

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)

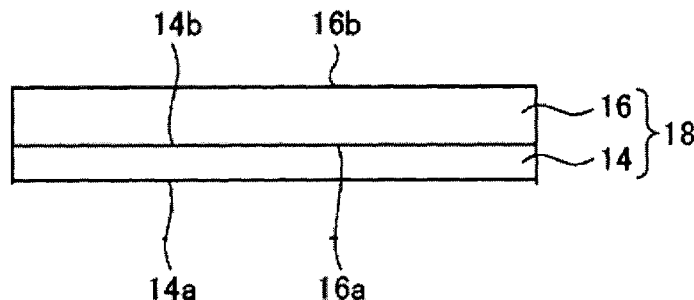


(10) 国際公開番号
WO 2014/192561 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 17/10 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063080
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 16 日(16.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-112319 2013 年 5 月 28 日(28.05.2013) JP
特願 2014-034438 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲角▼田 純一 (KAKUTA Junichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 江畑 研一 (EBATA Kenichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮嶋 達也 (MIYAJIMA Tatsuya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中島 陽司 (NAKAJIMA Youji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中村 有希 (NAKAMURA Yuki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLEXIBLE BASE MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, GLASS LAMINATE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND MANUFACTURING METHOD FOR ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: フレキシブル基材およびその製造方法、ガラス積層体およびその製造方法、電子デバイスの製造方法



(57) Abstract: The present invention pertains to a flexible base material, and particularly pertains to a flexible base material which comprises a resin layer of a polyimide resin manufactured by a prescribed method. Furthermore, the present invention pertains to: a manufacturing method for the flexible base material; a glass laminate which includes the flexible base material, and a manufacturing method for the glass laminate; and a manufacturing method for an electronic device.

(57) 要約: 本発明は、フレキシブル基材に関し、特に、所定の方法により製造されたポリイミド樹脂の樹脂層を備えたフレキシブル基材に関する。また、本発明は、上記フレキシブル基材の製造方法、上記フレキシブル基材を含むガラス積層体およびその製造方法、並びに、電子デバイスの製造方法に関する。



WO 2014/192561 A1

明 細 書

発明の名称：

フレキシブル基材およびその製造方法、ガラス積層体およびその製造方法、電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フレキシブル基材に関し、特に、所定の方法により製造されたポリイミド樹脂の樹脂層を備えたフレキシブル基材に関する。

また、本発明は、上記フレキシブル基材の製造方法、上記フレキシブル基材を含むガラス積層体およびその製造方法、並びに、電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、薄膜のガラス基板を使用するフレキシブル電子デバイスが注目されている。腕時計、人体装着型の表示装置、物体の曲面部に配置できる表示装置などが提案されている。そのようなフレキシブルデバイスは、デバイス自体を丸めて収納することができ、軽量かつ屈曲できることから、基本的には超薄型・軽量のモバイル用機器に適している。

また、用途が小型デバイスに制限されることはなく、大型ディスプレイ用としても利用できる。

一方、現在広く使用されている液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス・ディスプレイなどの表示装置などではガラス基板上に素子を形成する製造技術がすでに確立されている。しかし、フレキシブル電子デバイスを製造しようとする、その基材自体は剛性が低く、通常のガラス基板を前提として作られた製造工程を用いて製造することができない。

[0003] そこで、このような問題を解決する方法として、特許文献1においては、ガラス基板およびポリイミドフィルムを含むフレキシブル基材と補強板とを積層したガラス積層体を用意し、ガラス積層体のガラス基板上に表示装置などの電子デバイス用部材を形成した後、フレキシブル基材から補強板を分離

する方法が提案されている。なお、特許文献1においては、補強板は、支持ガラスと、支持ガラス上に固定されたシリコン樹脂層とを有し、シリコン樹脂層とフレキシブル基材とが剥離可能に密着される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2011/024690号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載のガラス基板を含むガラス積層体に関して、近年さらに高い耐熱性が要求されるようになってきた。ガラス積層体のガラス基板上に形成される電子デバイス用部材の高機能化や複雑化に伴い、電子デバイス用部材を形成する際の温度がさらに高温になると共に、その高温に曝される時間も長時間を要する場合が少なくない。

特許文献1に記載のガラス積層体は大気中350℃、1時間の処理に耐える。しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献1を参照して作製したガラス積層体に対して400℃、1時間の処理を行った場合、フレキシブル基材をシリコン樹脂層表面から剥離する際に、フレキシブル基材がシリコン樹脂層表面から剥がれずにその一部が破壊されたり、シリコン樹脂層の樹脂の一部がフレキシブル基材上に残存したりして、結果として電子デバイスの生産性の低下を招く場合があった。

また、上記加熱条件では、シリコン樹脂層の分解による発泡や白化が生じてしまう。このようなシリコン樹脂層の分解が生じると、ガラス基板上に電子デバイスを製造する際に、電子デバイス中に不純物が混入するおそれがあり、結果として電子デバイスの歩留りの低下を招くおそれがある。

[0006] 本発明者らは、さらにシリコン樹脂層を除いた支持ガラス上に、特許文献1に記載されるガラス基板およびポリイミドフィルムを含むフレキシブル基材を配置して、その特性を評価したところ、フレキシブル基材との支持ガ

ラスとの密着性が十分でないことを知見した。両者の密着性が十分でないこと、フレキシブル基材中のガラス基板上に電子デバイスを製造する際に、フレキシブル基材の位置ずれが生じ、結果として電子デバイスの歩留りの低下を招くおそれがある。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、高温加熱処理後であっても積層される支持ガラスから容易に剥離することができ、樹脂層の分解が抑制されたフレキシブル基材を提供することを目的とする。

また、本発明は、高温加熱処理後であってもフレキシブル基材を容易に剥離することができ、樹脂層の分解が抑制され、かつ、フレキシブル基材の位置ずれが生じにくいガラス積層体を提供することを目的とする。

また、本発明は、該フレキシブル基材の製造方法、該ガラス積層体の製造方法、および、電子デバイスの製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明の第1の態様は、ガラス基板、および、ガラス基板上に形成されたポリイミド樹脂の層を有するフレキシブル基材であって、フレキシブル基材はポリイミド樹脂の層上に支持ガラスを積層してガラス積層体を製造するために使用されるものであり、フレキシブル基材におけるポリイミド樹脂が、後述する式(1)で表される、テトラカルボン酸類の残基(X)とジアミン類の残基(A)とを有する繰り返し単位からなり、かつ、テトラカルボン酸類の残基(X)の総数の50モル%以上が後述する式(X1)～(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、ジアミン類の残基(A)の総数の50モル%以上が後述する式(A1)～(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基から選ばれる少なくとも1種の基を含むポリイミド樹脂であり、ガラス基板上のポリイミド樹脂の層が、ガラス基板上に形成された、(I)熱硬化により上記ポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層、または、(II)上記ポリイミド樹脂

および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層を、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と、250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で施すことにより形成されたポリイミド樹脂の層である、フレキシブル基材である。

[0009] 第1の態様において、ポリイミド樹脂において、テトラカルボン酸類の残基(X)の総数の80~100モル%が後述する式(X1)~(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、ジアミン類の残基(A)の総数の80~100モル%が後述する式(A1)~(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましい。

第1の態様において、ポリイミド樹脂の層の厚さが0.1~100μmであることが好ましい。

第1の態様において、ポリイミド樹脂の層の露出面の表面粗さRaが0~2.0nmであることが好ましい。

[0010] 本発明の第2の態様は、第1の態様のフレキシブル基材と、フレキシブル基材のポリイミド樹脂の層の表面に積層されている支持ガラスとを有する、ガラス積層体である。

[0011] 本発明の第3の態様は、ガラス基板上に熱硬化により下記ポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層を形成し、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で行うことにより硬化性樹脂を下記ポリイミド樹脂に変換して該ポリイミド樹脂の層とすることを特徴とするフレキシブル基材の製造方法である。

ポリイミド樹脂：後述する式(1)で表される、テトラカルボン酸類の残基(X)とジアミン類の残基(A)とを有する繰り返し単位からなり、かつ、テトラカルボン酸類の残基(X)の総数の50モル%以上が後述する式(X1)~(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、ジアミン類の残基(A)の総数の50モル%以上が後述する式(A1)~(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基

からなる、ポリイミド樹脂。

第3の態様において、ポリイミド樹脂において、テトラカルボン酸類の残基(X)の総数の80~100モル%が後述する式(X1)~(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、ジアミン類の残基(A)の総数の80~100モル%が後述する式(A1)~(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましい。

第3の態様において、ポリイミド樹脂の層の厚さが0.1~100 μ mであることが好ましい。

第3の態様において、ガラス基板上に硬化性樹脂の溶液を塗布して該溶液の塗膜を形成し、次いで第1の加熱処理において塗膜から溶媒を除去して硬化性樹脂の層を形成することが好ましい。

第3の態様において、硬化性樹脂がテトラカルボン酸二無水物とジアミン類とを反応させて得られるポリアミック酸を含み、テトラカルボン酸二無水物の少なくとも一部が後述する式(Y1)~(Y4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物からなり、ジアミン類の少なくとも一部が後述する式(B1)~(B7)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種のジアミン類からなることが好ましい。

[0012] 本発明の第4の態様は、ガラス基板上に下記ポリイミド樹脂および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層を形成し、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で行うことにより、ガラス基板およびガラス基板上に形成されたポリイミド樹脂の層を有するフレキシブル基材を製造する、フレキシブル基材の製造方法である。

ポリイミド樹脂：後述する式(1)で表される、テトラカルボン酸類の残基(X)とジアミン類の残基(A)とを有する繰り返し単位からなり、かつ、テトラカルボン酸類の残基(X)の総数の50モル%以上が後述する式(

X 1) ~ (X 4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなり、ジアミン類の残基 (A) の総数の 50 モル%以上が後述する式 (A 1) ~ (A 7) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなる、ポリイミド樹脂。

[0013] 本発明の第 5 の態様は、第 2 の態様のガラス積層体におけるガラス基板のポリイミド樹脂が積層されていない表面上に電子デバイス用部材を形成し、電子デバイス用部材付き積層体を得る部材形成工程と、

電子デバイス用部材付き積層体から支持ガラスを除去し、フレキシブル基材と電子デバイス用部材とを有する電子デバイスを得る分離工程と、を備える電子デバイスの製造方法である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高温加熱処理後であってもフレキシブル基材を容易に剥離することができ、樹脂層の分解が抑制され、かつ、フレキシブル基材の位置ずれが生じにくいガラス積層体を提供することができる。

また、本発明によれば、該ガラス積層体を製造するために使用されるフレキシブル基材を提供することができる。

また、本発明によれば、該ガラス積層体の製造方法、該フレキシブル基材の製造方法、および、電子デバイスの製造方法を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図 1 は、本発明に係るフレキシブル基材の一実施形態の模式的断面図である。

[図2]図 2 は、本発明に係るガラス積層体の一実施形態の模式的断面図である。

[図3]図 3 (A) ~ 図 3 (D) は、本発明に係る部材付きガラス基板の製造方法の一実施形態を工程順に示す模式的断面図である。

[図4]図 4 は、実施例においてロールラミネート装置を用いた貼り合せ手順の概略図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明するが、本発明は、以下の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、以下の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

[0017] 本発明のフレキシブル基材およびガラス積層体の特徴点の一つは、所定の構造を有するポリイミド樹脂の層（以後、単に「樹脂層」とも称する）を使用している点が挙げられる。なお、この樹脂層は、所定の加熱処理を施すことにより製造される。このような樹脂層を使用すると、加熱処理の際の耐熱性に優れ、支持ガラスとの密着性に優れると共に、加熱処理後においても支持ガラスと樹脂層との間の剥離強度の上昇などが起きにくく、フレキシブル基材の剥離を容易に実施することができる。また、樹脂層の支持ガラスに対する密着性にも優れる。

[0018] 図1は、本発明に係るフレキシブル基材18の一例の模式的断面図である。

図1に示すように、フレキシブル基材18は、ガラス基板16上に形成された所定の構造のポリイミド樹脂の層14を有する積層体である。ポリイミド樹脂の層14は、表面14bがガラス基板16の第1主面に接し、表面14aには他の材料は接していない。

このフレキシブル基材18は、通常、図2に示すように、ポリイミド樹脂の層の表面14aと支持ガラス12が直接接するように積層することにより、ガラス基板16上に液晶パネルなどの電子デバイス用部材を製造する部材形成工程に用いられる。

図2は、本発明に係るガラス積層体の一例の模式的断面図である。

図2に示すように、ガラス積層体10は、支持ガラス12の層とガラス基板16の層とそれらの間に樹脂層14が存在する積層体である。樹脂層14は、その一方の表面14aが支持ガラス12の層に接すると共に、その他方の表面14bがガラス基板16の第1主面16aに接している。

支持ガラス12は、液晶パネルなどの電子デバイス用部材を製造する部材

形成工程において、フレキシブル基材 18 を補強する。

[0019] このガラス積層体 10 は、後述する部材形成工程まで使用される。即ち、このガラス積層体 10 は、そのガラス基板 16 の第 2 主面 16 b 表面上に液晶表示装置などの電子デバイス用部材が形成されるまで使用される。その後、電子デバイス用部材が形成されたガラス積層体は、支持ガラス 12 と部材付きガラス基板に分離され、支持ガラス 12 は電子デバイスを構成する部分とはならない。支持ガラス 12 には新たなフレキシブル基材 18 が積層され、新たなガラス積層体 10 として再利用することができる。

[0020] なお、樹脂層 14 はガラス基板 16 上に固定されており、フレキシブル基材 18 は、フレキシブル基材 18 中の樹脂層 14 が支持ガラス 12 に直接接するように、支持ガラス 12 上に剥離可能に積層される（密着する）。本発明において、該固定と剥離可能な密着は剥離強度（すなわち、剥離に要する応力）に違いがあり、固定は密着に対し剥離強度が大きいことを意味する。つまり、樹脂層 14 とガラス基板 16 との界面の剥離強度が、樹脂層 14 と支持ガラス 12 との界面の剥離強度よりも大きくなる。言い換えると、剥離可能な積層（密着）とは、剥離可能であると同時に、固定されている面の剥離を生じさせることなく剥離可能であることも意味する。

より具体的には、ガラス基板 16 と樹脂層 14 の界面は剥離強度（ x ）を有し、ガラス基板 16 と樹脂層 14 の界面に剥離強度（ x ）を越える引き剥がし方向の応力が加えられると、ガラス基板 16 と樹脂層 14 の界面が剥離する。樹脂層 14 と支持ガラス 12 の界面は剥離強度（ y ）を有し、樹脂層 14 と支持ガラス 12 の界面に剥離強度（ y ）を越える引き剥がし方向の応力が加えられると、樹脂層 14 と支持ガラス 12 の界面が剥離する。

ガラス積層体 10（後述の電子デバイス用部材付き積層体も意味する）においては、上記剥離強度（ x ）は上記剥離強度（ y ）よりも高い。したがって、ガラス積層体 10 に支持ガラス 12 とガラス基板 16 とを引き剥がす方向の応力が加えられると、本発明のガラス積層体 10 は、樹脂層 14 と支持ガラス 12 の界面で剥離して、フレキシブル基材 18 と支持ガラス 12 とに

分離する。

[0021] 剥離強度（ x ）は、剥離強度（ y ）と比較して、充分高いことが好ましい。剥離強度（ x ）を高めることは、ガラス基板 16 に対する樹脂層 14 の付着力を高め、かつ加熱処理後において支持ガラス 12 に対してよりも相対的に高い付着力を維持できることを意味する。

ガラス基板 16 に対する樹脂層 14 の付着力を高めるためには、例えば、ガラス基板 16 上で樹脂層 14 を形成する方法（好ましくは、熱硬化により式（1）で表される繰り返し単位からなるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂をガラス基板 16 上で硬化させて、所定の樹脂層 14 を形成する方法）が実施される。硬化の際の接着力で、ガラス基板 16 に対して高い結合力で結合した樹脂層 14 を形成することができる。

一方、硬化後の樹脂層 14 の支持ガラス 12 に対する結合力は、上記硬化時に生じる結合力よりも低いのが通例である。したがって、ガラス基板 16 上で樹脂層 14 を形成し、その後樹脂層 14 の面に支持ガラス 12 を積層することにより、所望の剥離関係を満たすガラス積層体 10 を製造することができる。

[0022] 以下では、まず、フレキシブル基材 18 およびガラス積層体 10 を構成する各層（支持ガラス 12、ガラス基板 16、樹脂層 14）について詳述し、その後、ガラス積層体および部材付きガラス基板の製造方法について詳述する。

[0023] [支持ガラス]

支持ガラス 12 は、後述する樹脂層 14 を介してフレキシブル基材 18 を支持し、フレキシブル基材 18 の強度を補強するためのものであれば、特に限定されない。支持ガラス 12 の組成としては特に制限されないが、その組成は、例えば、アルカリ金属酸化物を含有すガラス（ソーダライムガラスなど）、無アルカリガラスなどの種々の組成のガラスを使用できる。中でも、熱収縮率が小さいことから無アルカリガラスであることが好ましい。樹脂層 14 と密着するまえに、汚れや異物などを除去するために、その表面を予め

洗浄することが好ましい。

[0024] 支持ガラス 12 の厚みは特に限定されないが、本発明のガラス積層体 10 を現行の電子デバイス用パネルの製造ラインで処理できる厚さであることが好ましい。例えば、現在 LCD に使用されているガラス基板の厚さは主に 0.4 ～ 1.2 mm の範囲にあり、特に 0.7 mm が多い。本発明ではこれよりも薄いフィルム製のフレキシブル基材を使用することを想定している。この際、ガラス積層体 10 の全体の厚さが、現行のガラス基板と同程度の厚さであれば、現行の製造ラインに容易に適合できる。

[0025] 例えば、現行の製造ラインが厚さ 0.5 mm の基板を処理するように設計されたものであって、フレキシブル基材 18 の厚さが 0.1 mm である場合、支持ガラス 12 の厚さを 0.4 mm とする。また、現行の製造ラインは厚さ 0.7 mm のガラス基板を処理するように設計されているものが最も一般的であるが、例えば、フレキシブル基材 18 の厚さが 0.2 mm ならば、支持ガラス 12 の厚さは 0.5 mm とする。

[0026] 本発明におけるフレキシブル基材 18 は液晶表示装置に限られるものではなく、太陽光発電パネルなどのフレキシブル化なども目的とする。したがって、支持ガラス 12 の厚さは限定されるものではないが、0.1 ～ 1.1 mm の厚さであることが好ましい。さらに、支持ガラス 12 の厚さは、剛性を確保するためフレキシブル基材 18 よりも厚いことが好ましい。また、支持ガラス 12 の厚さは 0.3 mm 以上であることが好ましく、その厚さは 0.3 ～ 0.8 mm であることがより好ましく、0.4 ～ 0.7 mm であることがさらに好ましい。

[0027] 支持ガラス 12 の表面は、機械的研磨または化学的研磨の処理がなされた研磨面でもよく、または研磨処理がされていない非エッチング面（生地面）であってもよい。生産性およびコストの点からは、非エッチング面（生地面）であることが好ましい。

[0028] 支持ガラス 12 は第 1 主面および第 2 主面を有しており、その形状は限定されないが、矩形であることが好ましい。ここで、矩形とは、実質的に略矩

形であり、周辺部の角を切り落とした（コーナーカットした）形状をも含む。支持ガラス12の大きさは限定されないが、例えば、矩形の場合100～2000mm×100～2000mmであってよく、500～1000mm×500～1000mmであることが好ましい。

[0029] [ガラス基板]

ガラス基板16は、第1主面16aが樹脂層14と接し、樹脂層14側とは反対側の第2主面16bに電子デバイス用部材が設けられる。つまり、ガラス基板16は、後述する電子デバイスの形成するために使用される基板である。

ガラス基板16の種類は、一般的なものであってよく、例えば、LCD、OLEDといった表示装置用のガラス基板などが挙げられる。ガラス基板16は耐薬品性、耐透湿性に優れ、且つ、熱収縮率が低い。熱収縮率の指標としては、JIS R 3102（1995年改正）に規定されている線膨張係数が用いられる。

[0030] ガラス基板16の線膨張係数が大きいと、部材形成工程は加熱処理を伴うことが多いので、様々な不都合が生じやすい。例えば、ガラス基板16上にTFTを形成する場合、加熱下でTFTが形成されたガラス基板16を冷却すると、ガラス基板16の熱収縮によって、TFTの位置ずれが過大になるおそれがある。

[0031] ガラス基板16は、ガラス原料を溶融し、溶融ガラスを板状に成形して得られる。このような成形方法は、一般的なものであってよく、例えば、フロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法、フルコール法、ラバーズ法などが用いられる。また、特に厚さが薄いガラス基板16は、いったん板状に成形したガラスを成形可能温度に加熱し、延伸などの手段で引き伸ばして薄くする方法（リドロー法）で成形して得られる。

[0032] ガラス基板16のガラスの種類は特に限定されないが、無アルカリホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、高シリカガラス、その他の酸化ケイ素を主な成分とする酸化物系ガラスが好ましい。酸化物系ガ

ラスとしては、酸化物換算による酸化ケイ素の含有量が40～90質量%のガラスが好ましい。

[0033] ガラス基板16のガラスとしては、電子デバイス用部材の種類やその製造工程に適したガラスが採用される。例えば、液晶パネル用のガラス基板は、アルカリ金属成分の溶出が液晶に影響を与えやすいことから、アルカリ金属成分を実質的に含まないガラス（無アルカリガラス）からなる（ただし、通常アルカリ土類金属成分は含まれる）。このように、ガラス基板16のガラスは、適用されるデバイスの種類およびその製造工程に基づいて適宜選択される。

[0034] ガラス基板16の厚さは、ガラス基板16の薄型化および／または軽量化の観点から、0.3mm以下であることが好ましく、より好ましくは0.15mm以下であり、さらに好ましくは0.10mm以下である。0.3mm以下の場合、ガラス基板16に良好なフレキシブル性を与えることが可能である。0.15mm以下の場合、ガラス基板16をロール状に巻き取ることが可能である。

また、ガラス基板16の厚さは、ガラス基板16の製造が容易であること、ガラス基板16の取り扱いが容易であることなどの理由から、0.03mm以上であることが好ましい。

[0035] なお、ガラス基板16は2層以上からなってもよく、この場合、各々の層を形成する材料は同種材料であってもよいし、異種材料であってもよい。また、この場合、「ガラス基板16の厚さ」は全ての層の合計の厚さを意味するものとする。

[0036] [樹脂層]

樹脂層14は、ガラス基板16と支持ガラス12とを分離する操作が行われるまでフレキシブル基材18の位置ずれを防止すると共に、フレキシブル基材18が分離操作によって破損するのを防止する。樹脂層14の支持ガラス12と接する表面14aは、支持ガラス12の第1主面に剥離可能に積層される（密着する）。樹脂層14は支持ガラス12の第1主面に弱い結合力

で結合しており、その界面の剥離強度（ y ）は、樹脂層 14 とガラス基板 16 との間の界面の剥離強度（ x ）よりも低い。

すなわち、ガラス基板 16 と支持ガラス 12 とを分離する際には、支持ガラス 12 の第 1 主面と樹脂層 14 との界面で剥離し、ガラス基板 16 と樹脂層 14 との界面では剥離し難い。このため、樹脂層 14 は支持ガラス 12 の第 1 主面と密着するが、支持ガラス 12 を容易に剥離することができる表面特性を有する。すなわち、樹脂層 14 は、支持ガラス 12 の第 1 主面に対してある程度の結合力で結合して、フレキシブル基材 18 の位置ずれなどを防止していると同時に、フレキシブル基材 18 を剥離する際には、フレキシブル基材 18 を破壊することなく、容易に剥離できる程度の結合力で結合している。本発明では、この樹脂層 14 表面の容易に剥離できる性質を剥離性という。一方、ガラス基板 16 の第 1 主面と樹脂層 14 とは相対的に剥離しがたい結合力で結合している。

なお、樹脂層 14 と支持ガラス 12 の界面の結合力は、ガラス積層体 10 のガラス基板 16 の面（第 2 主面 16 b）上に電子デバイス用部材を形成する前後に変化してもよい（すなわち、剥離強度（ x ）や剥離強度（ y ）が変化してもよい）。しかし、電子デバイス用部材を形成した後であっても、剥離強度（ y ）は、剥離強度（ x ）よりも低い。

[0037] 樹脂層 14 と支持ガラス 12 の層とは、弱い接着力やファンデルワールス力に起因する結合力で結合していると考えられる。樹脂層 14 を形成した後その表面に支持ガラス 12 を積層する場合、樹脂層 14 中のポリイミド樹脂が接着力を示さないほど十分にイミド化している場合はファンデルワールス力に起因する結合力で結合していると考えられる。しかし、樹脂層 14 中のポリイミド樹脂は、ある程度の弱い接着力を有することが少なくない。たとえ接着性が極めて低い場合であっても、ガラス積層体 10 製造後その積層体上に電子デバイス用部材を形成する際には、加熱操作などにより、樹脂層 14 中のポリイミドは支持ガラス 12 に接着し、樹脂層 14 と支持ガラス 12 の層との間の結合力は上昇すると考えられる。

場合により、積層前の樹脂層 1 4 の表面や積層前の支持ガラス 1 2 の第 1 主面に両者間の結合力を弱める処理を行って積層することもできる。積層する面に非接着性処理などを行い、その後積層することにより、樹脂層 1 4 と支持ガラス 1 2 の層の界面の結合力を弱め、剥離強度（ y ）を低くすることができる。

[0038] また、樹脂層 1 4 は、接着力や粘着力などの強い結合力でガラス基板 1 6 表面に結合されている。たとえば、上述したように、支持ガラス 1 2 上で樹脂層 1 4 を形成する（好ましくは、熱硬化により式（1）で表される繰り返し単位からなるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂をガラス基板 1 6 表面で硬化させる）ことにより、加熱硬化したポリイミド樹脂の層をガラス基板 1 6 表面に接着して、高い結合力を得ることができる。また、ガラス基板 1 6 表面と樹脂層 1 4 との間に強い結合力を生じさせる処理（例えば、カップリング剤を使用した処理）を施してガラス基板 1 6 表面と樹脂層 1 4 との間の結合力を高めることができる。

樹脂層 1 4 とガラス基板 1 6 の層とが高い結合力で結合していることは、両者の界面の剥離強度（ x ）が高いことを意味する。

[0039] 樹脂層 1 4 の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。樹脂層 1 4 の厚さがこのような範囲であると、樹脂層 1 4 と支持ガラス 1 2 との間に気泡や異物が介在することがあっても、ガラス基板 1 6 のゆがみ欠陥の発生を抑制することができる。また、樹脂層 1 4 の厚さが厚すぎると、形成するのに時間および材料を要するため経済的ではなく、耐熱性が低下する場合がある。また、樹脂層 1 4 の厚さが薄すぎると、樹脂層 1 4 と支持ガラス 1 2 との密着性が低下する場合がある。

なお、樹脂層 1 4 は 2 層以上からなってもよい。この場合「樹脂層 1 4 の厚さ」は全ての層の合計の厚さを意味するものとする。

[0040] 樹脂層 1 4 の支持ガラス 1 2 側表面の表面粗さ R_a は、 $0 \sim 2.0 \text{ nm}$ が好ましく、 $0 \sim 1.0 \text{ nm}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \text{ nm}$ がさらに

好ましい。表面粗さ R_a が上記範囲内であれば、フレキシブル基材 18 の支持ガラス 12 に対する密着性に優れ、フレキシブル基材 18 の位置ずれが生じにくい。

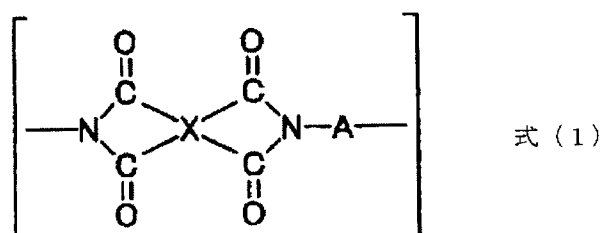
一般にポリイミド樹脂を層状に成形する方法は、熱可塑性のポリイミド樹脂を製造した後に押し出し成型する方法や、熱硬化によりポリイミド樹脂となる硬化性樹脂を含んだ溶液を基材上に塗工した後に基板表面で硬化させる方法がある。本発明は後者の方法で成形することで、表面粗さ R_a が上記範囲の樹脂層 14 が得られやすい。

ここで、表面粗さ R_a は、原子間力顕微鏡 (Pacific Nanotechnology 社製、Nano Scope IIIa; Scan Rate 1.0 Hz, Sample Lines 256, Off-line Modify Flatten order-2, Plane fit order-2) により測定する。(原子間力顕微鏡によるファインセラミック薄膜の表面粗さ測定方法 JIS R 1683:2007 準拠)

[0041] 樹脂層 14 のポリイミド樹脂は、下記式 (1) で表される、テトラカルボン酸類の残基 (X) とジアミン類の残基 (A) とを有する繰り返し単位からなる。なお、ポリイミド樹脂は、式 (1) で表される繰り返し単位を主成分 (全繰り返し単位に対して 95 モル%以上が好ましい) として含有するが、それ以外の他の繰り返し単位 (例えば、後述する式 (2-1) または (2-2) で表される繰り返し単位) を含んでいてもよい。

なお、テトラカルボン酸類の残基 (X) とはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を意図し、ジアミン類の残基 (A) とはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を意図する。

[0042] [化1]



[0043] (式(1)中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表す。)

[0044] 式(1)中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を表し、Xの総数の50モル%以上が以下の式(X1)～(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる。なかでも、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、または、樹脂層14の耐熱性がより優れる点で、Xの総数の80～100モル%が以下の式(X1)～(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましく、Xの総数の実質的に全数(100モル%)が以下の式(X1)～(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがより好ましい。

一方、Xの総数の50モル%未満が以下の式(X1)～(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる場合、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、および、樹脂層14の耐熱性の少なくとも一方が劣る。

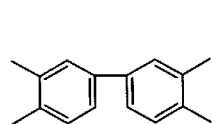
また、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表し、Aの総数の50モル%以上が(A1)～(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を表す。なかでも、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、または、樹脂層14の耐熱性がより優れる点で、Aの総数の80～100モル%が以下の式(A1)～(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましく、Aの総数の実質的に全数(100モル%)が以下の式(A1)～(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがより好ましい。

一方、Aの総数の50モル%未満が以下の式(A1)～(A7)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる場合、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、および、樹脂層14の耐熱性の少

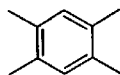
なくとも一方が劣る。

[0045] なお、フレキシブル基材 18 と支持ガラス 12 との剥離性、または、樹脂層 14 の耐熱性がより優れる点で、X の総数の 80 ～ 100 モル％が以下の式 (X 1) ～ (X 4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなり、かつ、A の総数の 80 ～ 100 モル％が以下の式 (A 1) ～ (A 7) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなることが好ましく、X の総数の実質的に全数 (100 モル％) が以下の式 (X 1) ～ (X 4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなり、かつ、A の総数の実質的に全数 (100 モル％) が以下の式 (A 1) ～ (A 7) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなることがより好ましい。

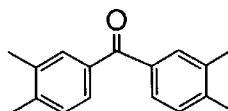
[0046] [化 2]



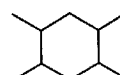
式 (X 1)



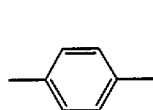
式 (X 2)



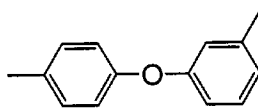
式 (X 3)



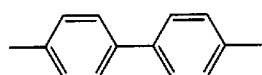
式 (X 4)



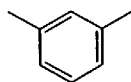
式 (A 1)



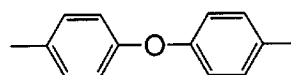
式 (A 2)



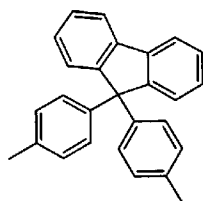
式 (A 3)



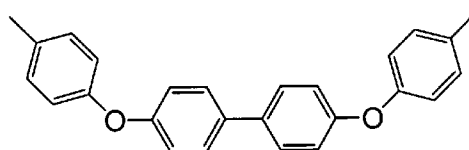
式 (A 4)



式 (A 5)



式 (A 6)



式 (A 7)

[0047] なかでも、フレキシブル基材 18 と支持ガラス 12 との剥離性、または、

樹脂層 1 4 の耐熱性がより優れる点で、X としては、式 (X 1) で表される基および式 (X 2) で表される基が好ましく、式 (X 1) で表される基がより好ましい。

また、フレキシブル基材 1 8 と支持ガラス 1 2 との剥離性、または、樹脂層 1 4 の耐熱性がより優れる点で、A としては、式 (A 1) ~ (A 4) で表される基からなる群から選ばれる基が好ましく、式 (A 1) ~ (A 3) で表される基からなる群から選ばれる基がより好ましい。

[0048] 式 (X 1) ~ (X 4) で表される基と式 (A 1) ~ (A 7) で表される基との好適な組み合わせからなるポリイミド樹脂としては、X が式 (X 1) で表される基および式 (X 2) で表される基からなる群から選択される基であり、A が式 (A 1) ~ (A 5) で表される基からなる群から選ばれる基であるポリイミド樹脂が挙げられ、なかでも、X が式 (X 1) で表される基であり、A が式 (A 1) で表される基であるポリイミド樹脂 1、および、X が式 (X 2) で表される基であり、A が式 (A 5) で表される基であるポリイミド樹脂 2 が好ましく挙げられる。ポリイミド樹脂 1 およびポリイミド樹脂 2 の場合、4 5 0℃の環境下における長時間の耐熱性の点で好ましく、ポリイミド樹脂 1 であると 5 0 0℃の環境下における長時間の耐熱性の点でより好ましい。

また、X が式 (X 4) で表される基、A が式 (A 6) および式 (A 7) で表わされる基である組合せである場合、透明性の点で好ましい。

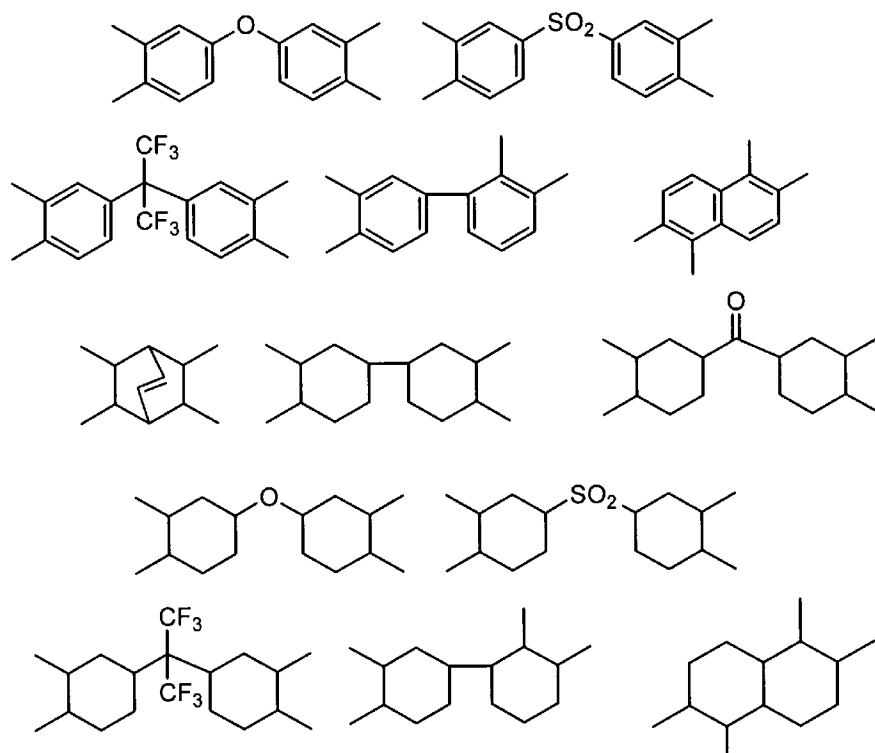
[0049] ポリイミド樹脂中における上記式 (1) で表される繰り返し単位の繰り返し数 (n) は特に制限されないが、2 以上の整数であることが好ましく、樹脂層 1 4 の耐熱性および塗膜の成膜性の点で、1 0 ~ 1 0 0 0 0 がより好ましく、1 5 ~ 1 0 0 0 がさらに好ましい。

ポリイミド樹脂の分子量は、塗工性、耐熱性の点で 5 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 が好ましい。

[0050] 上記ポリイミド樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で、テトラカルボン酸類の残基 (X) の総数の 5 0 モル%未満が、下記に例示される基からなる群か

ら選ばれる1種以上であってもよい。また、下記に例示される基を2種以上含んでいてもよい。

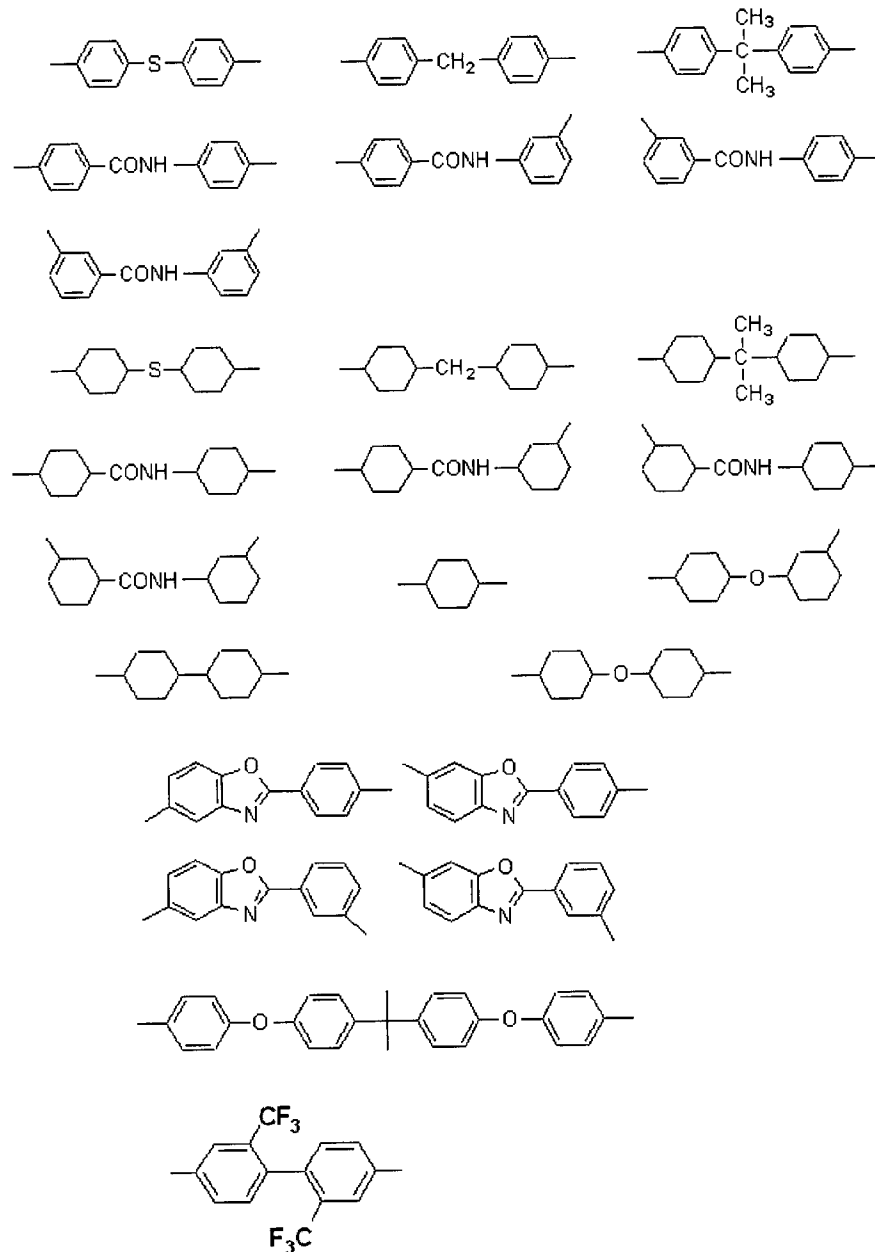
[0051] [化3]



[0052] また、上記ポリイミド樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で、ジアミン類の残基（A）の総数の50モル%未満が、下記に例示される基からなる群から選ばれる1種以上であってもよい。また、下記に例示される基を2種以上含んでいてもよい。

[0053]

[化4]



[0054] また、上記ポリイミド樹脂は分子末端にアルコキシシリル基を有していてもよい。

分子末端にアルコキシシリル基を導入する方法としては、後述するポリアミック酸が有するカルボキシル基またはアミノ基と、エポキシ基含有アルコキシシランまたはその部分縮合物を反応させる方法がある。エポキシ基含有アルコキシシランは、例えば分子中に水酸基を有するエポキシ化合物と、アルコキシシランまたはその部分縮合物とを反応させて得ることができる。水

酸基を有するエポキシ化合物は炭素数15以下が好ましく、例えばグリシドールなどが挙げられる。アルコキシシランとしては、炭素数が4以下のテトラアルコキシシランまたは、炭素数が4以下のアルコキシ基と炭素数が8以下のアルキル基を有するトリアルコキシシランが挙げられる。具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類や、メチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン等などが挙げられる。分子中に水酸基を有するエポキシ化合物とアルコキシシリル基との反応は、エポキシ化合物の水酸基当量／アルコキシシリル基当量＝0.001／1～0.5／1の範囲で反応させることが好ましい。

さらに、上記ポリイミド樹脂の分子末端のアルコキシシリル基を加熱処理または加水分解により、ゾルーゲル反応や脱アルコール縮合反応させたシリカ構造としてもよい。上記反応の際、アルコキシシランを加えてもよい。アルコキシシランとしては、前述の化合物を用いることができる。

分子末端をシリカ構造とすることで、耐熱性の向上が図れる。またポリイミド樹脂の線膨張係数を低下することができ支持基材の厚みが薄い場合であっても、樹脂層付き支持基材の反りを小さくできる。

[0055] 樹脂層14中におけるポリイミド樹脂の含有量は特に制限されないが、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、または、樹脂層14の耐熱性がより優れる点で、樹脂層全質量に対して、50～100質量%が好ましく、75～100質量%がより好ましく、90～100質量%がさらに好ましい。

[0056] 樹脂層14中には、必要に応じて、上記ポリイミド樹脂以外の他の成分（例えば、耐熱性を阻害しないフィラーなど）が含まれていてもよい。

耐熱性を阻害しないフィラーとしては、繊維状、または、板状、鱗片状、粒状、不定形状、破砕品など非繊維状の充填剤が挙げられ、具体的には、例えば、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ガラス繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アス

ベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカー、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属酸化物、カーボン粉末、黒鉛、カーボンフレーク、鱗片状カーボン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

[0057] 樹脂層 14 は、ガラス基板上に形成された、熱硬化により上記式 (1) で表されるテトラカルボン酸類の残基 (X) とジアミン類の残基 (A) とを有する繰り返し単位からなるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層、または、上記ポリイミド樹脂および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層を、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と、250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で施すことにより形成されたポリイミド樹脂の層である。

樹脂層 14 の製造方法に関しては、後段のガラス積層体の製造方法において詳述する。

[0058] [フレキシブル基材およびガラス積層体の製造方法]

本発明のフレキシブル基材 18 およびガラス積層体 10 の製造方法の第1状態様としては、後述する硬化性樹脂を用いてガラス基板 16 上に樹脂層 14 を形成し、次いで、樹脂層 14 上に支持ガラス 12 を積層して、ガラス積層体 10 を製造する。

硬化性樹脂をガラス基板 16 表面で硬化させると、硬化反応時のガラス基板 16 表面との相互作用により接着し、樹脂層 14 とガラス基板 16 表面との剥離強度は高くなると考えられる。したがって、ガラス基板 16 と支持ガ

ラス 12 とが同じ材質からなるものであっても、樹脂層 14 と両者間の剥離強度に差を設けることができる。

以下、後述する硬化性樹脂を用いてガラス基板 16 上に樹脂層 14 を形成する工程を樹脂層形成工程、樹脂層 14 上に支持ガラス 12 を積層してガラス積層体 10 とする工程を積層工程といい、各工程の手順について詳述する。

[0059] (樹脂層形成工程)

樹脂層 14 は、ガラス基板上に形成された、熱硬化により上記式 (1) で表されるテトラカルボン酸類の残基 (X) とジアミン類の残基 (A) とを有する繰り返し単位からなるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層を、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と、250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で施すことにより形成されたポリイミド樹脂の層である。なお、テトラカルボン酸類の残基 (X) の総数の50モル%以上が上記式 (X1) ~ (X4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、ジアミン類の残基 (A) の総数の50モル%以上が上記式 (A1) ~ (A7) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる。

樹脂層形成工程では、熱硬化により上記式 (1) で表されるテトラカルボン酸類の残基 (X) とジアミン類の残基 (A) とを有する繰り返し単位からなるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層を、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と、250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で施すことにより樹脂層を得る工程である。図3 (A) に示すように、該工程ではガラス基板 16 の少なくとも片面の表面上に樹脂層 14 が形成される。

以下、樹脂層形成工程を、以下の3つの工程に分けて説明する。

工程 (1) : 熱硬化により、上記式 (1) で表されるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂をガラス基板 16 上に塗布して、塗膜を得る工程

工程 (2) : 塗膜を60℃以上250℃未満で加熱する工程

工程（３）：塗膜をさらに２５０℃以上５００℃以下で加熱して、樹脂層を形成する工程

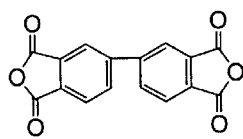
以下、それぞれの工程の手順について詳述する。

[0060]（工程（１）：塗膜形成工程）

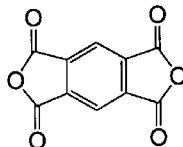
工程（１）は、熱硬化により、上記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂となる硬化性樹脂をガラス基板１６上に塗布して、塗膜を得る工程である。

なお、硬化性樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン類とを反応させて得られるポリアミック酸を含むことが好ましく、テトラカルボン酸二無水物の少なくとも一部が下記式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種のテトラカルボン酸二無水物からなり、ジアミン類の少なくとも一部が下記式（Ｂ１）～（Ｂ７）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも１種のジアミン類からなることが好ましい。

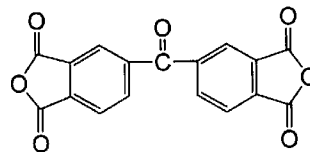
[0061] [化5]



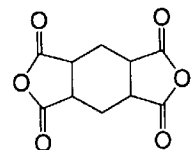
式（Ｙ１）



式（Ｙ２）



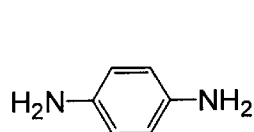
式（Ｙ３）



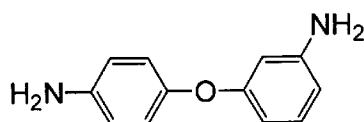
式（Ｙ４）

[0062]

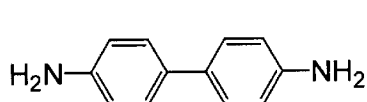
[化6]



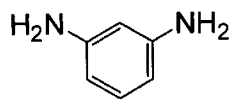
式 (B 1)



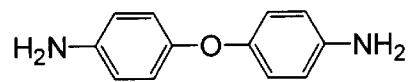
式 (B 2)



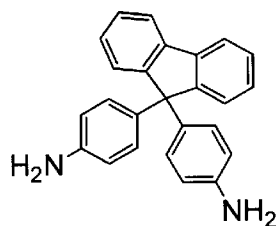
式 (B 3)



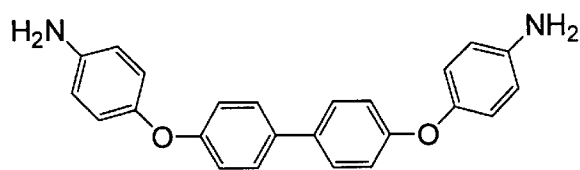
式 (B 4)



式 (B 5)



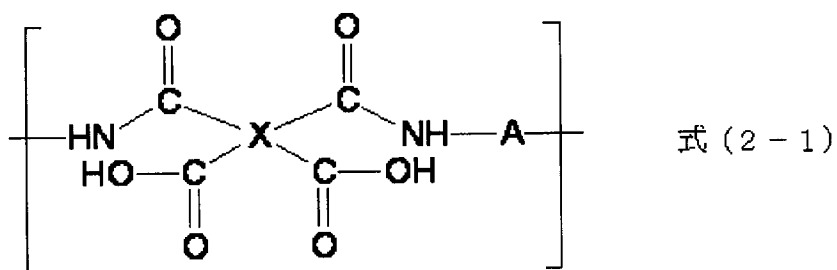
式 (B 6)



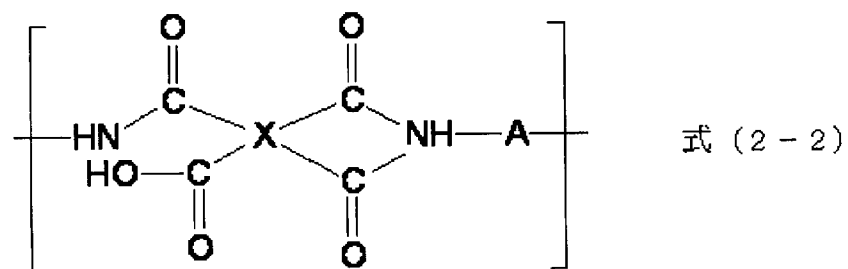
式 (B 7)

[0063] なお、ポリアミック酸は、通常、以下式 (2-1) および／または式 (2-2) で表される繰り返し単位を含む構造式として表される。なお、式 (2-1)、式 (2-2) 中、X、Aの定義は、上述の通りである。

[0064] [化7]



式 (2-1)



式 (2-2)

[0065] テトラカルボン酸二無水物とジアミン類との反応条件は特に制限されず、ポリアミック酸を効率よく合成できる点で、 $-30\sim 70^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で反応させることが好ましい。

テトラカルボン酸二無水物とジアミン類との混合比率は特に制限されないが、ジアミン類 1 モルに対して、テトラカルボン酸二無水物を好ましくは 0.66～1.5 モル、より好ましくは 0.9～1.1 モル、さらに好ましくは 0.97～1.03 モル反応させることが挙げられる。

テトラカルボン酸二無水物とジアミン類との反応の際には、必要に応じて、有機溶媒を使用してもよい。使用される有機溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジメチルスルホキシド、m-クレゾール、フェノール、p-クロルフェノール、2-クロル-4-ヒドロキシトルエン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ジオキサン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどが使用可能であり、2 種以上を併用してもよい。

[0066] 上記反応の際には、必要に応じて、上記式 (Y1)～(Y4) で表される化合物からなる群から選択されるテトラカルボン酸二無水物以外の他のテトラカルボン酸二無水物を合わせて使用してもよい。

また、上記反応の際には、必要に応じて、上記式 (B1)～(B7) で表される化合物からなる群から選択されるジアミン類以外の他のジアミン類を合わせて使用してもよい。

[0067] また、本工程において使用される硬化性樹脂は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン類とを反応させて得られるポリアミック酸の他に、ポリアミック酸と反応し得るテトラカルボン酸二無水物またはジアミン類を添加したものをを用いてもよい。ポリアミック酸の他に、テトラカルボン酸二無水物またはジアミン類を添加すると、式 (2-1) または式 (2-2) で表わされる

繰り返し単位を有する2以上のポリアミック酸分子をテトラカルボン酸二無水物またはジアミン類を介して結合させることができる。

ポリアミック酸の末端にアミノ基を有する場合は、テトラカルボン酸二無水物を添加して良く、ポリアミック酸の1モルに対して、カルボキシル基が0.9～1.1モルとなるように添加してよい。ポリアミック酸の末端にカルボキシル基を有する場合は、ジアミン類を添加してよく、ポリアミック酸の1モルに対し、アミノ基が0.9～1.1モルとなるように添加してよい。なお、ポリアミック酸の末端にカルボキシル基を有する場合、酸末端は水または任意のアルコールを加えて末端の酸無水物基を開環させたものを用いてもよい。

後から添加するテトラカルボン酸二無水物は、式(Y1)～(Y4)で表される化合物であることがより好ましい。後から添加するジアミン類は芳香環を有するジアミン類が好ましく、式(B1)～(B7)で表される化合物であることがより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物類、またはジアミン類を後から添加する場合、式(2-1)または式(2-2)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸の重合度(n)は1～20が好ましい。重合度(n)がこの範囲であると、硬化性樹脂溶液中のポリアミック酸濃度が30質量%以上としても硬化性樹脂溶液を低粘度にできる。

[0068] 本工程では、硬化性樹脂以外の成分を使用してもよい。

例えば、溶媒を用いてもよい。より具体的には、硬化性樹脂を溶媒に溶解させ、硬化性樹脂の溶液（硬化性樹脂溶液）として用いてもよい。溶媒としては、特にポリアミック酸の溶解性の点から、有機溶媒が好ましい。使用される有機溶媒としては、上述した反応の際に使用される有機溶媒が挙げられる。

なお、上記溶媒の好適態様の一つとして、沸点（1気圧下）が250℃未満の溶媒を使用することが好ましい。該溶媒であれば、第1加熱処理工程において溶媒が揮発しやすく、結果として膜の外観がより優れる。なお、上記

沸点の下限は特に制限されないが、取扱い性の点で、60℃以上が好ましい。
。

なお、硬化性樹脂溶液中に有機溶媒が含まれる場合、塗膜の厚みの調整、塗布性が良好にできる量であれば、有機溶媒の含有量は特に制限されないが、一般的に硬化性樹脂溶液全質量に対して、10～99質量%が好ましく、20～90質量%がより好ましい。

また、必要に応じて、ポリアミック酸の脱水閉環を促進するための脱水剤または脱水閉環触媒を合わせて使用してもよい。例えば、脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、脱水閉環触媒としては、例えば、ピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。

[0069] ガラス基板16表面上に硬化性樹脂（または硬化性樹脂溶液）を塗布する方法は特に限定されず、公知の方法を使用することができる。例えば、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、スクリーン印刷法、グラビアコート法などが挙げられる。

上記処理により得られる塗膜の厚みは特に制限されず、上述した所望の厚みの樹脂層14が得られるように適宜調整される。

[0070] （工程（2）：第1加熱処理工程）

工程（2）は、塗膜を60℃以上250℃未満で加熱する工程である。本工程を実施することにより、溶剤の突沸を防ぎながら除去でき、発泡やゆず肌状の膜欠点が形成されにくい。

加熱処理の方法は特に制限されず、公知の方法（例えば、塗膜付きガラス基板を加熱オープン中に静置して加熱する方法）が適宜使用される。

加熱温度は、60℃以上250℃未満であり、樹脂層の発泡がより抑制される点で、600～150℃が好ましく、60～120℃がより好ましい。特に、加熱温度の範囲において、溶媒の沸点未満で加熱することが好ましい

。

加熱時間は特に制限されず、使用される硬化性樹脂の構造により適宜最適な時間が選択されるが、ポリアミック酸の解重合をより防止できる点から、5～60分が好ましく、10～30分がより好ましい。

加熱の雰囲気は特に制限されず、例えば、大気中下、真空下または不活性ガス下にて実施される。真空下で実施すると、低い温度で加熱してもより短時間で揮発成分が除去でき、またポリアミック酸の解重合がより制御できるため好ましい。

また、第1加熱処理工程は、加熱温度および加熱時間を変えて、段階的（2段階以上）に実施してもよい。

[0071]（工程（3）：第2加熱処理工程）

工程（3）は、工程（2）で加熱処理が施された塗膜を250℃以上500℃以下で加熱して、樹脂層を形成する工程である。本工程を実施することにより、硬化性樹脂に含まれるポリアミック酸の閉環反応が進行し、所望の樹脂層が形成される。

加熱処理の方法は特に制限されず、公知の方法（例えば、塗膜付きガラス基板を加熱オーブン中に静置して加熱する方法）が適宜使用される。

加熱温度は、250℃以上500℃以下であり、残留溶媒率が低くなる共に、イミド化率がより上昇し、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、または、樹脂層14の耐熱性がより優れる点で、300～450℃が好ましい。

加熱時間は特に制限されず、使用される硬化性樹脂の構造などにより適宜最適な時間が選択されるが、残留溶媒率が低くなる共に、イミド化率がより上昇し、フレキシブル基材18と支持ガラス12との剥離性、または、樹脂層14の耐熱性がより優れる点で、15～120分が好ましく、30～60分がより好ましい。

加熱の雰囲気は特に制限されず、例えば、大気中下、真空下または不活性ガス下にて実施される。

[0072] 上記工程（３）を経ることにより、ポリイミド樹脂を含む樹脂層が形成される。

ポリイミド樹脂のイミド化率は特に制限されないが、フレキシブル基材１８と支持ガラス１２との剥離性、または、樹脂層１４の耐熱性がより優れる点で、９９．０％以上が好ましく、９９．５％以上がより好ましい。

イミド化率の測定方法は、硬化性樹脂を窒素雰囲気下で３５０℃の２時間加熱した場合を１００％のイミド化率とし、硬化性樹脂のＩＲによるスペクトルにおいて第２の加熱処理前後で不変のピーク強度（例えば、ベンゼン環由来のピーク：約１５００ cm^{-1} ）に対する、イミドカルボニル基由来のピーク：約１７８０ cm^{-1} のピーク強度の強度比により求める。

[0073] （積層工程）

積層工程は、上記の樹脂層形成工程で得られた樹脂層１４の面上に支持ガラス１２を積層し、支持ガラス１２の層と樹脂層１４とガラス基板１６の層とをこの順で備えるガラス積層体１０を得る工程である。より具体的には、図３（Ｂ）に示すように、樹脂層１４のガラス基板１６側とは反対側の表面１４ａと、第１主面１２ａおよび第２主面１２ｂを有する支持ガラス１２の第１主面１２ａとを積層面として、樹脂層１４と支持ガラス１２とを積層し、ガラス積層体１０を得る。

[0074] 支持ガラス１２を樹脂層１４上に積層する方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

例えば、常圧環境下で樹脂層１４の表面上に支持ガラス１２を重ねる方法が挙げられる。なお、必要に応じて、樹脂層１４の表面上に支持ガラス１２を重ねた後、ロールやプレスを用いて樹脂層１４に支持ガラス１２を圧着させてもよい。ロールまたはプレスによる圧着により、樹脂層１４と支持ガラス１２の層との間に混入している気泡が比較的容易に除去されるので好ましい。

[0075] 真空ラミネート法や真空プレス法により圧着すると、気泡の混入の抑制や良好な密着の確保が行われるのでより好ましい。真空下で圧着することによ

り、微小な気泡が残存した場合でも、加熱により気泡が成長することがなく、支持ガラス 12 のゆがみ欠陥につながりにくいという利点もある。また真空加熱下で圧着することで、より気泡が残存しにくい。

[0076] 支持ガラス 12 を積層する際には、樹脂層 14 に接触する支持ガラス 12 の表面を十分に洗浄し、クリーン度の高い環境で積層することが好ましい。クリーン度が高いほど、支持ガラス 12 の平坦性は良好となるので好ましい。

[0077] なお、支持ガラス 12 を積層した後、必要に応じて、プレアニール処理（加熱処理）を行ってもよい。該プレアニール処理を行うことにより、積層された支持ガラス 12 の樹脂層 14 に対する密着性が向上し、適切な剥離強度（ γ ）とすることができ、後述する部材形成工程の際に電子デバイス用部材の位置ずれなどが生じにくくなり、電子デバイスの生産性が向上する。

プレアニール処理の条件は使用される樹脂層 14 の種類に応じて適宜最適な条件が選択されるが、支持ガラス 12 と樹脂層 14 の間の剥離強度（ γ ）をより適切なものとする点から、200℃以上（好ましくは、200～400℃）で5分間以上（好ましくは、5～30分間）加熱処理を行うことが好ましい。

[0078] （ガラス積層体）

本発明のガラス積層体 10 は、種々の用途に使用することができ、例えば、後述する表示装置用パネル、P V、薄膜 2 次電池、表面に回路が形成された半導体ウェハ等の電子部品を製造する用途などが挙げられる。なお、該用途では、ガラス積層体 10 が高温条件（例えば、400℃以上）で曝される（例えば、1時間以上）場合が多い。

ここで、表示装置用パネルとは、L C D、O L E D、電子ペーパー、プラズマディスプレイパネル、フィールドエミッションパネル、量子ドット L E D パネル、M E M S（Micro Electro Mechanical Systems）シャッターパネル等が含まれる。

[0079] なお、上記においては、硬化性樹脂を用いて樹脂層付き支持基材を製造す

る態様について詳述したが、上記ポリイミド樹脂および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層を用いて、フレキシブル基材を製造してもよい（第２態様）。より具体的には、ガラス基板上に、上記ポリイミド樹脂および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層（塗膜）を形成し、 60°C 以上 250°C 未満で加熱する第１の加熱処理と 250°C 以上 500°C 以下で加熱する第２の加熱処理とをこの順で行うことにより、フレキシブル基材を製造してもよい。

使用されるポリイミド樹脂の種類は上述の通りである。また、使用される溶媒の種類は特に制限されず、例えば、上述した硬化性樹脂溶液中に含まれる溶媒が挙げられる。

また、第１の加熱処理および第２の加熱処理の方法は、上述の通りである。

[0080] [部材付きガラス基板およびその製造方法]

本発明においては、上述した積層体を用いて、ガラス基板と電子デバイス用部材とを含む部材付きガラス基板（電子デバイス用部材付きガラス基板）が製造される。

該部材付きガラス基板の製造方法は特に限定されないが、電子デバイスの生産性に優れる点から、上記ガラス積層体中のガラス基板上に電子デバイス用部材を形成して電子デバイス用部材付き積層体を製造し、得られた電子デバイス用部材付き積層体から樹脂層の支持ガラス側界面を剥離面として部材付きガラス基板と支持ガラスとに分離する方法が好ましい。

以下、上記ガラス積層体中のガラス基板上に電子デバイス用部材を形成して電子デバイス用部材付き積層体を製造する工程を部材形成工程、電子デバイス用部材付き積層体から樹脂層の支持ガラス側界面を剥離面として部材付きガラス基板と支持ガラスとに分離する工程を分離工程という。

以下に、各工程で使用される材料および手順について詳述する。

[0081] (部材形成工程)

部材形成工程は、上記積層工程において得られたガラス積層体１０中のガ

ラス基板 16 上に電子デバイス用部材を形成する工程である。より具体的には、図 3 (C) に示すように、ガラス基板 16 の第 2 主面 16 b 上に電子デバイス用部材 20 を形成し、電子デバイス用部材付き積層体 22 を得る。

まず、本工程で使用される電子デバイス用部材 20 について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

[0082] (電子デバイス用部材 (機能性素子))

電子デバイス用部材 20 は、ガラス積層体 10 中のガラス基板 16 上に形成され電子デバイスの少なくとも一部を構成する部材である。より具体的には、電子デバイス用部材 20 としては、表示装置用パネル、太陽電池、薄膜 2 次電池、または、表面に回路が形成された半導体ウェハ等の電子部品などに用いられる部材 (例えば、表示装置用部材、太陽電池用部材、薄膜 2 次電池用部材、電子部品用回路) が挙げられる。

[0083] 例えば、太陽電池用部材としては、シリコン型では、正極の酸化スズなど透明電極、p 層 / i 層 / n 層で表されるシリコン層、および負極の金属等が挙げられ、その他に、化合物型、色素増感型、量子ドット型などに対応する各種部材等を挙げることができる。

また、薄膜 2 次電池用部材としては、リチウムイオン型では、正極および負極の金属または金属酸化物等の透明電極、電解質層のリチウム化合物、集電層の金属、封止層としての樹脂等が挙げられ、その他に、ニッケル水素型、ポリマー型、セラミックス電解質型などに対応する各種部材等を挙げることができる。

また、電子部品用回路としては、CCD や CMOS では、導電部の金属、絶縁部の酸化ケイ素や窒化珪素等が挙げられ、その他に圧力センサ・加速度センサなど各種センサやリジッドプリント基板、フレキシブルプリント基板、リジッドフレキシブルプリント基板などに対応する各種部材等を挙げることができる。

[0084] (工程の手順)

上述した電子デバイス用部材付き積層体 22 の製造方法は特に限定されず

、電子デバイス用部材の構成部材の種類に応じて従来公知の方法にて、ガラス積層体 10 のガラス基板 16 の第 2 主面 16 b 表面上に、電子デバイス用部材 20 を形成する。

なお、電子デバイス用部材 20 は、ガラス基板 16 の第 2 主面 16 b に最終的に形成される部材の全部（以下、「全部材」という）ではなく、全部材の一部（以下、「部分部材」という）であってもよい。支持ガラス 12 から剥離された部分部材付きガラス基板を、その後の工程で全部材付きガラス基板（後述する電子デバイスに相当）とすることもできる。

また、全部材付き積層体を組み立て、その後、全部材付き積層体から支持ガラス 12 を剥離して、電子デバイスを製造することもできる。さらに、全部材付き積層体を 2 枚用いて組み立て、その後、全部材付き積層体から 2 枚の支持ガラス 12 を剥離して、2 枚のガラス基板を有する部材付きガラス基板を製造することもできる。

[0085] 例えば、O L E D を製造する場合を例にとると、ガラス積層体 10 のガラス基板 16 の樹脂層 14 側とは反対側の表面上（ガラス基板 16 の第 2 主面 16 b に該当）に有機 E L 構造体を形成するために、透明電極を形成する、さらに透明電極を形成した面上にホール注入層・ホール輸送層・発光層・電子輸送層等を蒸着する、裏面電極を形成する、封止板を用いて封止する、等の各種の層形成や処理が行われる。これらの層形成や処理として、具体的には、例えば、成膜処理、蒸着処理、封止板の接着処理等が挙げられる。

[0086] また、例えば、T F T - L C D を製造する場合は、ガラス積層体 10 のガラス基板 16 の第 2 主面 16 b 上に、レジスト液を用いて、C V D 法およびスパッター法など、一般的な成膜法により形成される金属膜および金属酸化物膜等にパターン形成して薄膜トランジスタ（T F T）を形成する T F T 形成工程と、別のガラス積層体 10 のガラス基板 16 の第 2 主面 16 b 上に、レジスト液をパターン形成に用いてカラーフィルタ（C F）を形成する C F 形成工程と、T F T 形成工程で得られた T F T 付き積層体と C F 形成工程で得られた C F 付き積層体とを積層する貼合わせ工程等の各種工程を有する。

[0087] TFT形成工程やCF形成工程では、周知のフォトリソグラフィ技術やエッチング技術等を用いて、ガラス基板16の第2主面16bにTFTやCFを形成する。この際、パターン形成用のコーティング液としてレジスト液が用いられる。

なお、TFTやCFを形成する前に、必要に応じて、ガラス基板16の第2主面16bを洗浄してもよい。洗浄方法としては、周知のドライ洗浄やウェット洗浄を用いることができる。

[0088] 貼合わせ工程では、TFT付き積層体の薄膜トランジスタ形成面と、CF付き積層体のカラーフィルタ形成面とを対向させて、シール剤（例えば、セル形成用紫外線硬化型シール剤）を用いて貼り合わせる。その後、TFT付き積層体とCF付き積層体とで形成されたセル内に、液晶材を注入する。液晶材を注入する方法としては、例えば、減圧注入法、滴下注入法がある。

[0089] （分離工程）

分離工程は、図3（D）に示すように、上記部材形成工程で得られた電子デバイス用部材付き積層体22から、樹脂層14と支持ガラス12との界面を剥離面として、電子デバイス用部材20が積層したガラス基板16（部材付きガラス基板）と、支持ガラス12とに分離して、電子デバイス用部材20、ガラス基板16および樹脂層14を含む部材付きガラス基板24を得る工程である。

剥離時のガラス基板16上の電子デバイス用部材20が必要な全構成部材の形成の一部である場合には、分離後、残りの構成部材をガラス基板16上に形成することもできる。

[0090] 部材付きガラス基板24と支持ガラス12とを剥離する方法は、特に限定されない。具体的には、例えば、支持ガラス12と樹脂層14との界面に鋭利な刃物状のものを差し込み、剥離のきっかけを与えた上で、水と圧縮空気との混合流体を吹き付けたりして剥離することができる。好ましくは、電子デバイス用部材付き積層体22の支持ガラス12が上側、電子デバイス用部材20側が下側となるように定盤上に設置し、電子デバイス用部材20側を

定盤上に真空吸着し、この状態でまず刃物を支持ガラス 12－樹脂層 14 界面に刃物を侵入させる。そして、その後に支持ガラス 12 側を複数の真空吸着パッドで吸着し、刃物を差し込んだ箇所付近から順に真空吸着パッドを上昇させる。そうすると樹脂層 14 と支持ガラス 12 との界面へ空気層が形成され、その空気層が界面の全面に広がり、支持ガラス 12 を容易に剥離することができる。

また、支持ガラス 12 は、新たなフレキシブル基材 18 と積層して、本発明のガラス積層体 10 を製造することができる。

なお、部材付きガラス基板 24 と支持ガラス 12 とを剥離する際には、支持ガラス 12 と樹脂層 14 との界面に剥離助剤を吹き付けながら剥離することが好ましい。剥離助剤とは、上述した水などの溶媒を意図する。使用される剥離助剤としては、水や有機溶媒（例えば、エタノール）またはそれらの混合物などが挙げられる。

[0091] なお、電子デバイス用部材付き積層体 22 から部材付きガラス基板 24 を分離する際には、イオナイザによる吹き付けや湿度を制御することにより、樹脂層 14 の欠片が支持ガラス 12 に静電吸着することをより抑制することができる。

[0092] 上述した部材付きガラス基板 24 の製造方法は、携帯電話や PDA のようなモバイル端末に使用される小型の表示装置の製造に好適である。表示装置は主として LCD または OLED であり、LCD としては、TN 型、STN 型、FE 型、TFT 型、MIM 型、IPS 型、VA 型等を含む。基本的にパッシブ駆動型、アクティブ駆動型のいずれの表示装置の場合でも適用することができる。

[0093] 上記方法で製造された部材付きガラス基板 24 としては、ガラス基板と表示装置用部材を有する表示装置用パネル、ガラス基板と太陽電池用部材を有する太陽電池、ガラス基板と薄膜 2 次電池用部材を有する薄膜 2 次電池、ガラス基板と電子デバイス用部材を有する電子部品などが挙げられる。表示装置用パネルとしては、液晶パネル、有機 EL パネル、プラズマディスプレイ

パネル、フィールドエミッションパネルなどを含む。

実施例

[0094] 以下に、実施例などにより本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

以下の実施例および比較例では、ガラス基板として、無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板（縦200mm、横200mm、板厚0.2mm、線膨張係数 $3.8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、旭硝子社製商品名「AN100」）を使用した。また、支持ガラスとしては、同じく無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板（縦200mm、横200mm、板厚0.5mm、線膨張係数 $3.8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、旭硝子社製商品名「AN100」）を使用した。

[0095] <製造例1：ポリアミック酸溶液（P1）の製造>

パラフェニレンジアミン（10.8g, 0.1mol）をN,N-ジメチルアセトアミド（198.6g）に溶解させ、室温下で攪拌した。これに（3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）（29.4g, 0.1mol）を1分間で加え、室温下2時間攪拌し、上記式（2-1）および／または式（2-2）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸を含む固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液（P1）を得た。この溶液の粘度を測定したところ、20℃で3000センチポイズであった。

粘度は、（株）トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計（B型粘度計）を用い、20℃における回転粘度を測定したものである。

なお、ポリアミック酸中に含まれる式（2-1）および／または式（2-2）で表される繰り返し単位中のXは（X1）で表される基、Aは式（A1）で表される基であった。

[0096] <製造例2：ポリアミック酸溶液（P2）の製造>

ジアミノジフェニルエーテル（20.0g, 0.1mol）をN,N-ジメチルアセトアミド（206.8g）に溶解させ、室温下で攪拌した。これにピロメリット酸二無水物（21.8g, 0.1mol）を1分間で加え、室温下2時間攪拌し、上記式（2-1）および／または式（2-2）で表さ

れる繰り返し単位を有するポリアミック酸を含む固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液(P2)を得た。この溶液の粘度を測定したところ、20℃で2800センチポイズであった。

なお、ポリアミック酸中に含まれる式(2-1)および/または式(2-2)で表される繰り返し単位中のXは式(X2)で表される基、Aは式(A5)で表される基であった。

[0097] <製造例3：脂環式ポリイミド樹脂溶液(P3)の製造>

9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(28g, 0.08mol)および4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(7.4g, 0.02mol)、溶剤としてγ-ブチロラクトン(69.3g)、および、N,N-ジメチルアセトアミド(140g)を混合して溶解させ、室温下で撹拌した。これに、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物(22.5g, 0.1mol)を1分間かけて加え、室温下2時間撹拌し、固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液(P3)を得た。この溶液の粘度を測定したところ、20℃で3300センチポイズであった。

なお、ポリアミック酸中に含まれる式(2-1)および/または式(2-2)で表される繰り返し単位中のXは式(X4)で表される基、Aは式(A6)および上記式(A7)で表される基であった。

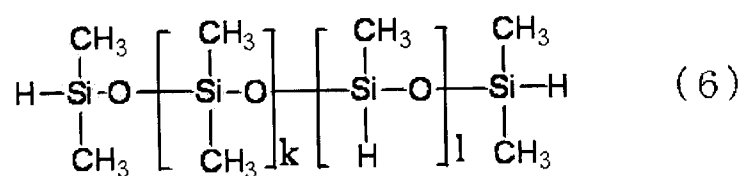
[0098] 次に、イミド化触媒としてトリエチルアミン(0.51g, 0.005mol)を一括で添加した。滴下終了後、180℃に昇温し、随時留出液を留去させながら5時間還流を行い反応終了とし、内温が120℃になるまで空冷した後、希釈溶剤としてN,N-ジメチルアセトアミド(130.7g)を加え、撹拌しながら冷却し、固形分濃度20質量%の脂環式ポリイミド樹脂溶液P3を得た。

[0099] <製造例4：シリコーン樹脂組成物(P4)の製造>

1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(5.4g)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(96.2g)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(118.6g)の混合物を5℃に冷却し、撹拌しながら濃硫酸(11

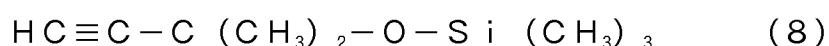
． 0 g) をゆっくり加えた後、さらに水 (3. 3 g) を 1 時間かけて滴下した。温度を 1 0 ～ 2 0 ℃ に保ちながら 8 時間攪拌した後トルエンを加え、シロキサン層が中性になるまで水洗および廃酸分離を行った。中性になったシロキサン層を減圧加熱濃縮してトルエン等の低沸点留分を除去し、下記式 (6) において、 $k = 40$ 、 $l = 40$ のオルガノハイドロジェンシロキサン A を得た。

[0100] [化8]



[0101] 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (3. 7 g)、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン (41. 4 g)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (355. 9 g) に水酸化カリウムのシリコネートを $\text{Si} / \text{K} = 20000 / 1$ (mol 比) 量加え、窒素雰囲気化で 150 ℃、6 時間平衡化反応させた後、エチレンクロロヒドリンを K に対して 2 mol 量添加し、120 ℃、2 時間中和した。その後、160 ℃、666 Pa で 6 時間加熱バブリング処理して揮発分をカットして、100 g あたりのアルケニル当量数 $L_a = 0. 9$ 、 $M_w : 26, 000$ のアルケニル基含有シロキサン D を得た。

オルガノハイドロジェンシロキサン A とアルケニル基含有シロキサン D を、全アルケニル基と全ケイ素原子に結合した水素原子とのモル比 (水素原子 / アルケニル基) が 0. 9 となるように混合し、このシロキサン混合物 100 質量部に、下記式 (8) で示されるアセチレン系不飽和基を有するケイ素化合物 1 質量部を混合し、白金金属濃度が 100 ppm となるように白金系触媒を加えて、樹脂分 100 質量部に対し 5 重量部添加しヘプタンを添加して架橋性オルガノポリシロキサンを含む溶液 (P4) を得た。

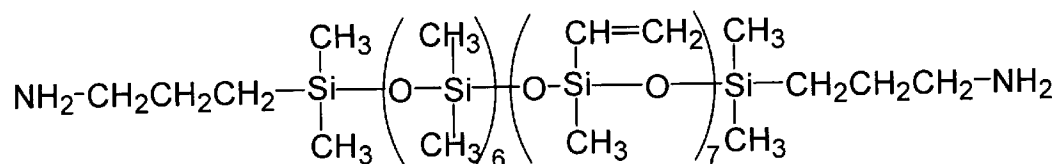


[0102] <製造例5：ポリイミドシリコーン樹脂溶液（P5）の製造>

4, 4'-ヘキサフルオロプロピリデンスフタル酸二無水物（44.4 g, 0.1 mol）およびシクロヘキサノン（250 g）を、フラスコ内に仕込んだ。ついで、下記式（9）で表されるジアミノビニルシロキサン（121.8 g, 0.09 mol）および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（2.0 g, 0.01 mol）をシクロヘキサノン（100 g）に溶解させた溶液を反応系の温度が50℃を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間攪拌した。次に、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン（70 g）を加え、150℃に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温（25℃）まで冷却した後、メタノール中に投じ、得られた沈降物を乾燥したところ、下記式（10-1）および（10-2）で表される繰返し単位からなるポリイミドシリコーン樹脂を得た。得られたポリイミドシリコーン樹脂をプロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタートで希釈し、固形分濃度20質量%のポリイミドシリコーン樹脂溶液（P5）を得た。

この溶液の粘度を測定したところ、20℃で1500センチポイズであった。

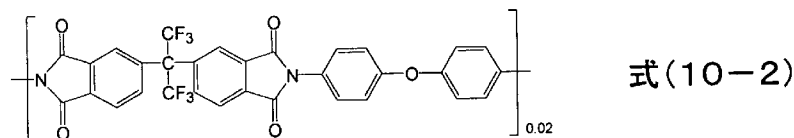
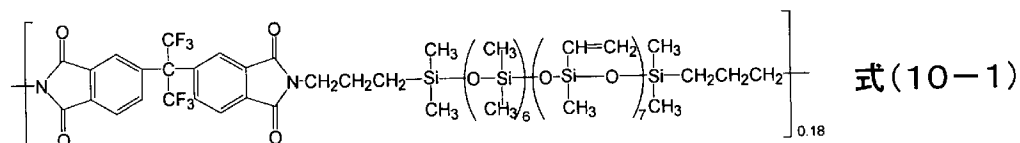
[0103] [化9]



式（9）

[0104]

[化10]



[0105] <実施例1>

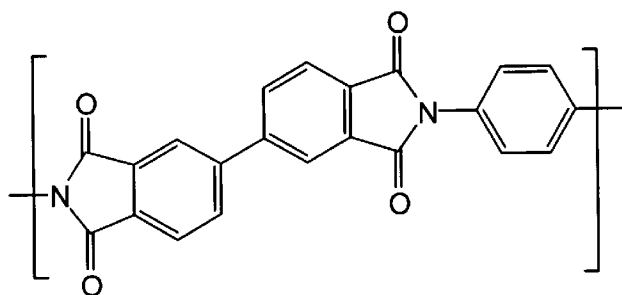
初めに、板厚0.2mmのガラス基板を純水洗浄した後、さらにUV洗浄して清浄化した。

次に、ポリアミック酸溶液(P1)をスピンコーター(回転数:1000rpm、15秒)にてガラス基板の第1主面上に塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜をガラス基板上に設けた(塗工量2g/m²)。

なお、上記ポリアミック酸は、上記式(Y1)で表される化合物と、式(B1)で表される化合物とを反応させて得られる樹脂である。

[0106] 次に、大気中、60℃で15分間、次いで120℃で15分間塗膜を加熱した後、さらに、350℃で15分間、塗膜を加熱して、樹脂層(厚み:25μm)を形成した。形成された樹脂層中には、以下の式で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂(式(1)中のXが(X1)で表される基、Aが式(A1)で表される基からなる)が含まれていた。

[0107] [化11]



[0108] なお、イミド化率は、99.7%であった。また、形成された樹脂層表面の表面粗さRaは、0.2nmであった。

なお、イミド化率の測定方法、および、表面粗さ R_a の測定方法は、上述の方法で実施した。

[0109] その後、支持ガラスと、フレキシブル基材中の樹脂層とを、室温下で真空プレスにより貼り合わせ、ガラス積層体 S 1 を得た。

得られたガラス積層体 S 1 においては、支持ガラスとガラス基板は、樹脂層と気泡を発生することなく密着しており、歪み状欠点もなく、平滑性も良好であった。なお、ガラス積層体 S 1 において、ガラス基板の層と樹脂層の界面の剥離強度 (x) が、樹脂層と支持ガラスの界面の剥離強度 (y) よりも高かった。

[0110] 次に、ガラス積層体 S 1 を大気下にて 400°C で 60 分間加熱処理を行い、室温まで冷却したところ、ガラス積層体 S 1 のフレキシブル基材と支持ガラスの分離や、樹脂層の発泡や白化など外観上の変化は認められなかった。

そして、ガラス積層体 S 1 の 4 箇所のうち 1 箇所のコーナー部における支持ガラスと樹脂層の界面に厚さ 0.1 mm のステンレス製刃物を挿入させて剥離の切欠部を形成しながら、ガラス基板と支持ガラスそれぞれの剥離面でない面に真空吸着パッドを吸着させ、支持ガラスと樹脂層の界面に水を吹き付けながら、互いにガラス基板と支持ガラスが分離する方向に外力を加えて、フレキシブル基材と支持ガラスを破損すること無く分離した。ここで刃物の差し込みは、イオナイザ（キーエンス社製）から除電性流体を当該界面に吹き付けながら行った。

なお、樹脂層はガラス基板と共に支持ガラスから分離された。上記結果からも、ガラス基板と樹脂層の界面の剥離強度 (x) が、樹脂層と支持ガラスの界面の剥離強度 (y) よりも高いことが確認された。

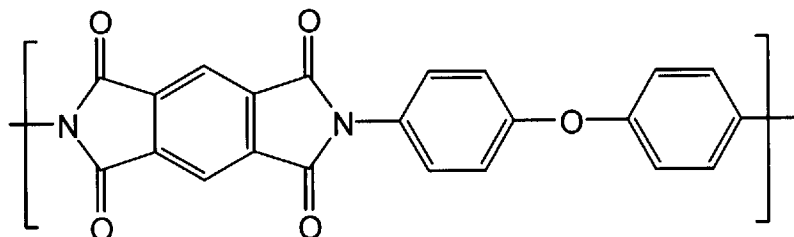
[0111] <実施例 2>

ポリアミックス酸溶液 (P 1) の代わりに、ポリアミックス酸溶液 (P 2) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ガラス積層体 S 2 を得た。

なお、上記ポリアミックス酸は、上記式 (Y 2) で表される化合物と、式 (B 5) で表される化合物とを反応させて得られる樹脂である。形成された樹

脂層中には、以下の式で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂（式（１）中のXが式（X 2）で表される基、Aが式（A 5）で表される基からなる）が含まれていた。

[0112] [化12]



[0113] なお、イミド化率は、99.5%であった。また、形成された樹脂層表面の表面粗さRaは、0.2nmであった。

[0114] 得られたガラス積層体S2においては、支持ガラスとガラス基板は、樹脂層と気泡を発生することなく密着しており、歪み状欠点もなく、平滑性も良好であった。

次に、ガラス積層体S2を実施例1と同様の加熱処理を行ったところ、ガラス積層体S2の支持ガラスとフレキシブル基材の分離や、樹脂層の発泡や白化など外観上の変化は認められなかった。

そして、ガラス積層体S2を実施例1と同様の方法で支持ガラスとフレキシブル基材との分離を行ったところ、支持ガラスとフレキシブル基材が破損すること無く分離した。なお、樹脂層はガラス基板と共に支持ガラスから分離された。

なお、ガラス基板と樹脂層の界面の剥離強度（x）は、樹脂層と支持ガラスの界面の剥離強度（y）よりも高いことが確認された。

[0115] <実施例3>

ポリアミック酸溶液（P1）の代わりに、脂環式ポリイミド樹脂溶液（P3）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、ガラス積層体S3を得た。

なお、上記ポリイミドは、上記式（Y4）で表される化合物と、式（B6

）および（B 7）で表される化合物とを反応させて得られる樹脂である。形成された樹脂層中には、式（1）中のXが上記式（X 4）で表される基、Aが上記式（A 6）および上記式（A 7）で表される基からなるポリイミド樹脂が含まれていた。（X 4）、（A 6）、および（A 7）で表わされる残基のそれぞれの含有比率は、モル比で1 : 0.8 : 0.2だった。

なお、イミド化率は、99.7%であった。また、形成された樹脂層表面の表面粗さR aは、0.2 nmであった。

得られたガラス積層体S 3においては、支持ガラスとガラス基板は、樹脂層と気泡を発生することなく密着しており、歪み状欠点もなく、平滑性も良好であった。

次に、ガラス積層体S 3を実施例1と同様の加熱処理を行ったところ、ガラス積層体S 3の支持ガラスとフレキシブル基材の分離や、樹脂層の発泡や白化など外観上の変化は認められなかった。

そして、ガラス積層体S 3を実施例1と同様の方法で支持ガラスとフレキシブル基材との分離を行ったところ、支持ガラスとフレキシブル基材が破損すること無く分離した。なお、樹脂層はガラス基板と共に支持ガラスから分離された。

[0116] <比較例1>

ポリアミック酸溶液（P 1）の代わりに、シリコーン樹脂溶液（P 4）を使用した以外は、実施例1と同様の方法で、ガラス積層体C 1を得た。なお、本態様は、特許文献1に示すような樹脂層としてシリコーン樹脂層を使用した態様に該当する。

得られたガラス積層体C 1を実施例1と同様の方法で支持ガラスとフレキシブル基材との分離を行ったところ、シリコーン樹脂層と支持ガラスとが剥離しやすく、フレキシブル基板が割れてしまった。

また、ガラス積層体C 1を大気下にて400℃で60分間加熱処理後、シリコーン樹脂層の発泡や白化がみられた。

[0117] <比較例2>

ポリアミック酸溶液（P 1）の代わりに、ポリイミドシリコン溶液（P 5）を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ガラス積層体 C 2 を得た。なお、本態様は、WO 2 0 1 2 / 0 5 3 5 4 8 号（以後、特許文献 2 とも称する）に示すような樹脂層としてポリイミドシリコンを含む樹脂層を使用した態様に該当する。

得られたガラス積層体 C 2 を実施例 1 と同様の方法で支持ガラスとフレキシブル基材との分離を行ったところ、シリコン樹脂層と支持ガラスとが剥離しづらく、フレキシブル基材が割れてしまった。

また、ガラス積層体 C 2 を大気下にて 4 0 0 °C で 6 0 分間加熱処理後、樹脂層の発泡や白化がみられた。

[0118] <比較例 3>

ポリイミドフィルム（カプトン H、東レ製、厚み：1 2 . 5 μm）と 0 . 2 mm 厚のガラス基板とを大気ラミネート（三共積層機）によって貼り合わせてフレキシブル基材の作製を試みたが、凹凸のため密着できなかった。

なお、樹脂層表面の表面粗さ R a は、1 0 nm であった。

また、支持ガラスと、ポリイミドフィルムと、ガラス基板とのこの順に積層して、室温下で後述するロールラミネート装置（三共製「HAL-TEC」）により貼り合わせを行ったが、密着させることができなかった。

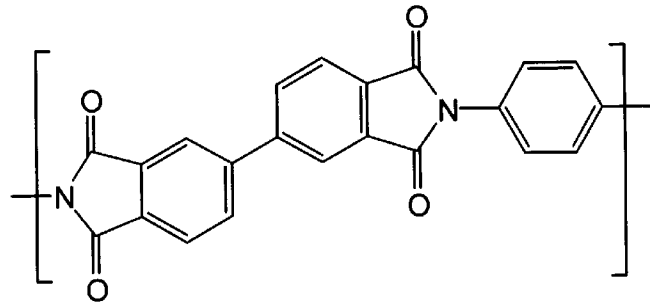
[0119] <比較例 4>

実施例 1 と同様にしてポリアミック酸溶液（P 1）をガラス基板上に塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を設けたガラス基板を用意した。

次に、大気中、6 0 °C で 1 5 分間、次いで 1 2 0 °C で 1 5 分間塗膜を加熱し、樹脂層を形成した。この際、2 5 0 °C 以上の加熱条件の第 2 加熱処理は実施しなかった。形成された樹脂層中には、以下の式で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂（式（1）中の X が（X 1）で表される基、A が式（A 1）で表される基からなる）が含まれていた。

[0120]

[化13]



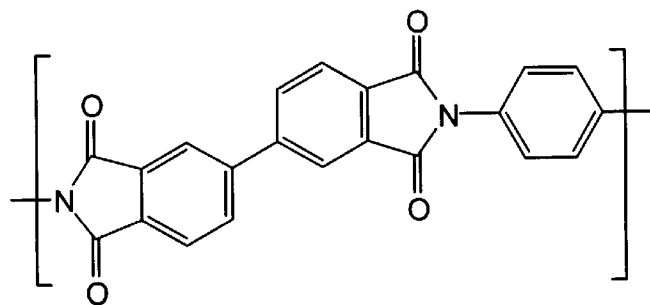
[0121] また、形成された樹脂層表面の表面粗さ R_a は、 0.2 nm であった。上記の熱処理で作製した樹脂層はイミド化が十分に進行せず、また残留溶媒も多いため、支持ガラスを積層した後の加熱試験（ 400°C 、 60 分間加熱）で全面発泡し、剥離試験は出来なかった。

[0122] <比較例5>

実施例1と同様にしてポリアミック酸溶液（P1）をガラス基板上に塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を設けたガラス基板を用意した。

次に、大気中、 350°C で 15 分間、塗膜を加熱して、樹脂層を形成した。この際、 250°C 未満の加熱条件の第1加熱処理は実施しなかった。形成された樹脂層中には、以下の式で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂（式（1）中のXが（X1）で表される基、Aが式（A1）で表される基からなる）が含まれていた。

[0123] [化14]



[0124] 上記の熱処理で作製した樹脂層は溶剤が樹脂層表面で突沸し、表面凹凸が出来たため支持ガラスを積層することができなかった。

[0125] <密着性評価>

フレキシブル基材と支持ガラスとを重ね合わせ、三共製「HAL-TEC」を用い、押し込み量を1mmとして大気下ロール積層した。HAL-TECは図4に示すロールラミネート装置である。図4に示すように、支持ガラス12を上盤1に固定し、樹脂メッシュ3を介してゴムロール2を樹脂層14およびガラス基板16を備えるフレキシブル基材に押しあてながら（押圧0.3MPa）、フレキシブル基材と支持ガラス12との貼り合せを行った。なお、比較例3では、上記方法で実施した。

フレキシブル基材と支持ガラスとが貼り合わされた場合を「○」、貼り合せられなかった場合を「×」と評価した。

[0126] 上記実施例1～3、および、比較例1～5の結果を、以下の表1にまとめて示す。

なお、表1中、「第1加熱処理工程の有無」欄は、塗膜を60℃以上250℃未満で加熱する工程の実施の有無を示し、実施した場合を「○」、実施していない場合を「×」とした。また、表1中、「第2加熱処理工程の有無」欄は、塗膜を250℃以上500℃以下で加熱する工程の実施の有無を示し、実施した場合を「○」、実施していない場合を「×」とした。なお、表1中、比較例1および2に関しては、それぞれ特許文献1および2に記載の方法で加熱処理を実施したため、「第1加熱処理工程の有無」欄および「第2加熱処理工程の有無」欄では「－」と表記する。

なお、表1中、「外観」欄においては、樹脂層の発泡および白化が観察されなかった場合を「○」、樹脂層の発泡または白化が観察された場合を「×」と評価した。

また、表1中、「剥離性」欄においては、フレキシブル基材の剥離の際にガラス基板の割れが生じなかった場合を「○」、ガラス基板の割れが生じた場合を「×」と評価した。

[0127]

[表1]

表1

	樹脂層中の成分	第1加熱処理 工程の有無	第1加熱処理 工程の有無	樹脂層の 表面粗さRa (nm)	外観	剥離性	密着性
実施例1	式(X1)で表される基および式(A1)で表される基を有するポリイミド	○	○	0.2	○	○	○
実施例2	式(X2)で表される基および式(A5)で表される基を有するポリイミド	○	○	0.2	○	○	○
実施例3	式(X4)で表される基、並びに、式(A6)および式(A7)で表される基を有するポリイミド	○	○	0.2	○	○	○
比較例1	シリコーン	—	—	0.1	×	×	○
比較例2	ポリイミドシリコーン	—	—	0.2	×	×	○
比較例3	カプトンフィルム	—	—	10	—	—	×
比較例4	式(X1)で表される基および式(A1)で表される基を有するポリイミド	○	×	0.2	×	—	—
比較例5	式(X1)で表される基および式(A1)で表される基を有するポリイミド	×	○	2.0超	×(積層不可)	—	—

[0128] 表1に示すように、所定の樹脂層を使用した実施例1～3においては、400℃、1時間の加熱処理後においても、樹脂層の分解がみられず、フレキシブル基材の剥離も容易に進行した。また、フレキシブル基材の支持ガラスに対する密着性も優れていた。

また、実施例3においては樹脂層の透明性が優れていた。

一方、特許文献1に記載のシリコーン樹脂層を使用した比較例1、および、特許文献2に記載の樹脂層を使用した比較例2では、所望の効果が得られなかった。

比較例3では、表面凹凸のため、積層することができなかった。

また、第2の加熱処理を所定の温度で実施しなかった比較例4、および第1の加熱処理を実施しなかった比較例5は、所望の効果が得られなかった。

[0129] なお、加熱温度を400℃から450℃に変更した場合、実施例1および2で使用した樹脂層であれば、樹脂層の発泡および白化は見られず、フレキシブル基材の剥離も容易に進行した。

さらに、加熱温度を450℃から500℃に変更した場合、実施例2では所定の効果は得られないが、実施例1で使用した樹脂層であれば、樹脂層の発泡および白化は見られず、フレキシブル基材の剥離も容易に進行した。

これらの結果より、実施例1～3の態様の中でも、実施例1の態様が最も優れることが確認された。

[0130] <実施例4>

本例では、実施例1で得たガラス積層体S1を用いてOLEDを製造する。

まず、ガラス積層体S1におけるガラス基板の第2主面上に、プラズマCVD法により窒化シリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンの順に成膜する。次に、イオンドーピング装置により低濃度のホウ素をアモルファスシリコン層に注入し、窒素雰囲気下、加熱処理し脱水素処理をおこなう。次に、レーザアニール装置によりアモルファスシリコン層の結晶化処理をおこなう。次に、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングおよびイオンドーピング装置より、低濃度のリンをアモルファスシリコン層に注入し、N型およびP型のTFTEリアを形成する。次に、ガラス基板の第2主面側に、プラズマCVD法により酸化シリコン膜を成膜してゲート絶縁膜を形成した後に、スパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりゲート電極を形成する。次に、フォトリソグラフィ法とイオンドーピング装置により、高濃度のホウ素とリンをN型、P型それぞれの所望のエリアに注入し、ソースエリアおよびドレインエリアを形成する。次に、ガラス基板の第2主面側に、プラズマCVD法による酸化シリコンの成膜で層間絶縁膜を、スパッタリング法によりアルミニウムの成膜およびフォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりTFTE電極を形成する。次に、水素雰囲気下、加熱処理し水素化処理をおこなった後に、プラズマCVD法による窒素シリコンの成膜で、パッシベーション層を形成する。次に、ガラス基板の第2主面側に、紫外線硬化性樹脂を塗布し、フォトリソグラフィ法により平坦化層およびコンタクトホールを形成する。次に、スパッタリ

ング法により酸化インジウム錫を成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより画素電極を形成する。

続いて、蒸着法により、ガラス基板の第2主面側に、正孔注入層として4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、正孔輸送層としてビス[(N-ナフチル)-N-フェニル]ベンジジン、発光層として8-キノリノールアルミニウム錯体(AIq₃)に2, 6-ビス[4-[N-(4-メトキシフェニル)-N-フェニル]アミノスチリル]ナフタレン-1, 5-ジカルボニトリル(BSN-BCN)を40体積%混合したもの、電子輸送層としてAIq₃をこの順に成膜する。次に、スパッタリング法によりアルミニウムを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより対向電極を形成する。次に、ガラス基板の第2主面側に、紫外線硬化型の接着層を介してもう一枚のガラス基板を貼り合わせて封止する。上記手順によって、ガラス基板上に有機EL構造体を形成する。ガラス基板上に有機EL構造体を有するガラス積層体S1(以下、パネルAという。)が、本発明の電子デバイス用部材付き積層体である。

続いて、パネルAの封止体側を定盤に真空吸着させたうえで、パネルAのコーナー部の支持ガラスと樹脂層との界面に、厚さ0.1mmのステンレス製刃物を差し込み、支持ガラスと樹脂層の界面に剥離のきっかけを与える。そして、パネルAの支持ガラス表面を真空吸着パッドで吸着した上で、吸着パッドを上昇させる。ここで刃物の差し込みは、イオナイザ(キーエンス社製)から除電性流体を当該界面に吹き付けながら行う。次に、形成した空隙へ向けてイオナイザからは引き続き除電性流体を吹き付けながら、かつ、水を剥離前線に差しながら、真空吸着パッドを引き上げる。その結果、定盤上に有機EL構造体が形成されたフレキシブル基材のみを残し、支持ガラスを剥離することができる。

続いて、実施例1と同様の方法で分離した樹脂層の剥離面を清浄化し、分離されたガラス基板をレーザーカッタまたはスクライブブレイク法を用いて切断し、複数のセルに分断した後、有機EL構造体が形成されたガラス基

板と対向基板とを組み立てて、モジュール形成工程を実施してOLEDを製作する。こうして得られるOLEDは、特性上問題は生じない。

[0131] <実施例5>

本例では、実施例1で得たガラス積層体S1を用いてOLEDを製造する。

まず、ガラス積層体S1におけるガラス基板の第2主面上に、スパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりゲート電極を形成する。次に、スパッタリング法により、ガラス基板の第2主面側にさらに酸化アルミニウムを成膜してゲート絶縁膜を形成し、続いてスパッタリング法により酸化インジウムガリウム亜鉛を成膜してフォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより酸化物半導体層を形成する。次に、スパッタリング法により、ガラス基板の第2主面側にさらに酸化アルミニウムを成膜してチャネル保護層を形成し、続いてスパッタリング法によりモリブデンを成膜してフォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりソース電極およびドレイン電極を形成する。

次に、大気中で加熱処理を行う。次に、ガラス基板の第2主面側にさらにスパッタリング法により酸化アルミニウムを成膜してパッシベーション層を形成し、続いてスパッタリング法により酸化インジウム錫を成膜してフォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより、画素電極を形成する。

続いて、蒸着法により、ガラス基板の第2主面側に、正孔注入層として4, 4', 4"-トリリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン、正孔輸送層としてビス[(N-ナフチル)-N-フェニル]ベンジン、発光層として8-キノリノールアルミニウム錯体(AIq₃)に2, 6-ビス[4-[N-(4-メトキシフェニル)-N-フェニル]アミノスチリル]ナフタレン-1, 5-ジカルボニトリル(BSN-BCN)を40体積%混合したもの、電子輸送層としてAIq₃をこの順に成膜する。次に、スパッタリング法によりアルミニウムを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより対向電極を形成する。次に、ガラス基板の第2主面側に

、紫外線硬化型の接着層を介してもう一枚のガラス基板を貼り合わせて封止する。上記手順によって、ガラス基板上に有機ＥＬ構造体を形成する。ガラス基板上に有機ＥＬ構造体を有するガラス積層体Ｓ１（以下、パネルＢという。）が、本発明の電子デバイス用部材付き積層体である。

続いて、パネルＢの封止体側を定盤に真空吸着させたうえで、パネルＢのコーナー部の支持ガラスと樹脂層との界面に、厚さ０．１ｍｍのステンレス製刃物を差し込み、支持ガラスと樹脂層の界面に剥離のきっかけを与える。そして、パネルＢの支持ガラス表面を真空吸着パッドで吸着した上で、吸着パッドを上昇させる。ここで刃物の差し込みは、イオナイザ（キーエンス社製）から除電性流体を当該界面に吹き付けながら行う。次に、形成した空隙へ向けてイオナイザからは引き続き除電性流体を吹き付けながら、かつ、水を剥離前線に差しながら、真空吸着パッドを引き上げる。その結果、定盤上に有機ＥＬ構造体が形成されたフレキシブル基材のみを残し、支持ガラスを剥離することができる。

続いて、樹脂層の剥離面を清浄化し、分離されたガラス基板をレーザーカッタまたはスクライブブレイク法を用いて切断し、複数のセルに分断した後、有機ＥＬ構造体が形成されたガラス基板と対向基板とを組み立てて、モジュール形成工程を実施してＯＬＥＤを作製する。こうして得られるＯＬＥＤは、特性上問題は生じない。

[0132] 本出願は、２０１３年５月２８日出願の日本特許出願２０１３－１１２３１９及び２０１４年２月２５日出願の日本特許出願２０１４－０３４４３８に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0133]
- １ 上盤
 - ２ ゴムロール
 - ３ 樹脂メッシュ
 - １０ ガラス積層体
 - １２ 支持ガラス

- 1 4 樹脂層
- 1 6 ガラス基板
- 1 8 フレキシブル基材
- 2 0 電子デバイス用部材
- 2 2 電子デバイス用部材付き積層体
- 2 4 部材付きガラス基板

請求の範囲

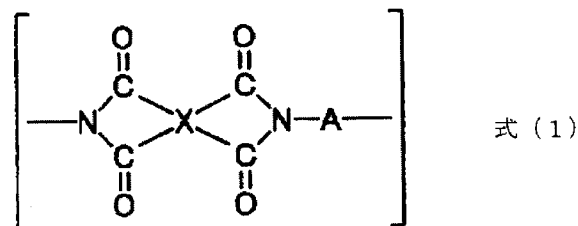
[請求項1]

ガラス基板、および、前記ガラス基板上に形成されたポリイミド樹脂の層を有するフレキシブル基材であって、前記フレキシブル基材は前記ポリイミド樹脂の層上に支持ガラスを積層してガラス積層体を製造するために使用されるものであり、

前記フレキシブル基材における前記ポリイミド樹脂が、下記式（１）で表される、テトラカルボン酸類の残基（X）とジアミン類の残基（A）とを有する繰り返し単位からなり、かつ、前記テトラカルボン酸類の残基（X）の総数の５０モル％以上が下記式（X１）～（X４）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基からなり、前記ジアミン類の残基（A）の総数の５０モル％以上が下記式（A１）～（A７）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基から選ばれる少なくとも１種の基を含むポリイミド樹脂であり、

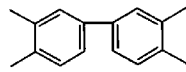
前記ガラス基板上の前記ポリイミド樹脂の層が、前記ガラス基板上に形成された、（Ⅰ）熱硬化により前記ポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層、または、（ⅠⅠ）前記ポリイミド樹脂および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層を、６０℃以上２５０℃未満で加熱する第１の加熱処理と、２５０℃以上５００℃以下で加熱する第２の加熱処理とをこの順で施すことにより形成されたポリイミド樹脂の層である、フレキシブル基材：

[化1]

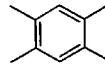


式（１）中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表す；

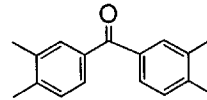
[化2]



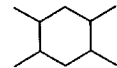
式 (X 1)



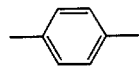
式 (X 2)



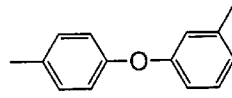
式 (X 3)



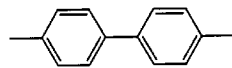
式 (X 4)



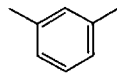
式 (A 1)



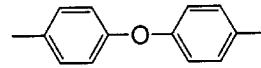
式 (A 2)



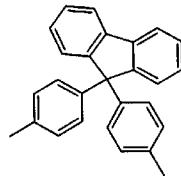
式 (A 3)



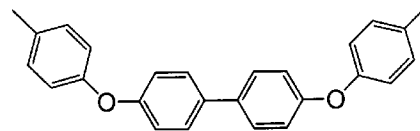
式 (A 4)



式 (A 5)



式 (A 6)



式 (A 7)

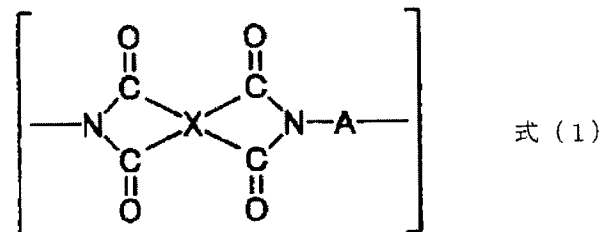
- [請求項2] 前記ポリイミド樹脂において、前記テトラカルボン酸類の残基 (X) の総数の 80～100 モル% が前記式 (X 1) ～ (X 4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなり、前記ジアミン類の残基 (A) の総数の 80～100 モル% が前記式 (A 1) ～ (A 7) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基からなる、請求項 1 に記載のフレキシブル基材。
- [請求項3] 前記ポリイミド樹脂の層の厚さが 0.1～100 μm である、請求項 1 または 2 に記載のフレキシブル基材。
- [請求項4] 前記ポリイミド樹脂の層の露出面の表面粗さ R_a が 0～2.0 nm である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフレキシブル基材。
- [請求項5] 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のフレキシブル基材と、前記フレキシブル基材のポリイミド樹脂の層の表面に積層されている支持ガラスとを有する、ガラス積層体。

[請求項6]

ガラス基板上に熱硬化により下記ポリイミド樹脂となる硬化性樹脂の層を形成し、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で行うことにより前記硬化性樹脂を下記ポリイミド樹脂に変換して該ポリイミド樹脂の層を形成することを特徴とするフレキシブル基材の製造方法：

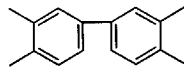
ポリイミド樹脂：下記式（1）で表される、テトラカルボン酸類の残基（X）とジアミン類の残基（A）とを有する繰り返し単位からなり、かつ、前記テトラカルボン酸類の残基（X）の総数の50モル%以上が下記式（X1）～（X4）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、前記ジアミン類の残基（A）の総数の50モル%以上が下記式（A1）～（A7）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる、ポリイミド樹脂：

[化3]

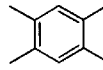


式（1）中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表す；

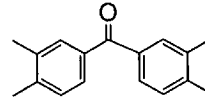
[化4]



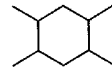
式 (X 1)



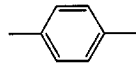
式 (X 2)



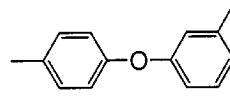
式 (X 3)



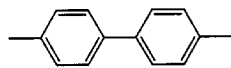
式 (X 4)



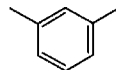
式 (A 1)



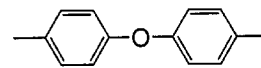
式 (A 2)



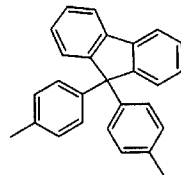
式 (A 3)



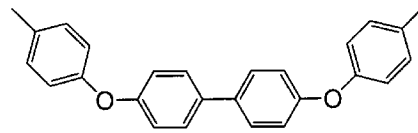
式 (A 4)



式 (A 5)



式 (A 6)



式 (A 7)

。

[請求項7] 前記ポリイミド樹脂において、前記テトラカルボン酸類の残基 (X) の総数の80～100モル%が前記式 (X 1) ～ (X 4) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、前記ジアミン類の残基 (A) の総数の80～100モル%が前記式 (A 1) ～ (A 7) で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる、請求項6に記載のフレキシブル基材の製造方法。

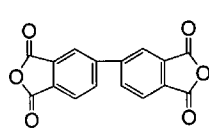
[請求項8] 前記ポリイミド樹脂の層の厚さが0.1～100 μ mである、請求項6または7に記載のフレキシブル基材の製造方法。

[請求項9] 前記ガラス基板上に前記硬化性樹脂の溶液を塗布して該溶液の塗膜を形成し、次いで前記第1の加熱処理において前記塗膜から溶媒を除去して前記硬化性樹脂の層を形成する、請求項6～8のいずれか一項に記載のフレキシブル基材の製造方法。

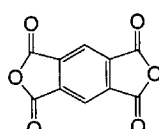
[請求項10] 前記硬化性樹脂がテトラカルボン酸二無水物とジアミン類とを反応

させて得られるポリアミック酸を含み、前記テトラカルボン酸二無水物の少なくとも一部が下記式（Y 1）～（Y 4）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物からなり、前記ジアミン類の少なくとも一部が下記式（B 1）～（B 7）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種のジアミン類からなる、請求項6～9のいずれか一項に記載のフレキシブル基材の製造方法：

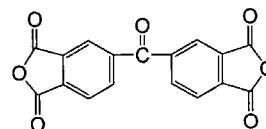
[化5]



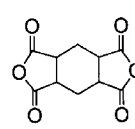
式（Y 1）



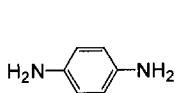
式（Y 2）



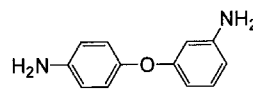
式（Y 3）



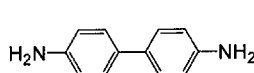
式（Y 4）



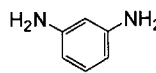
式（B 1）



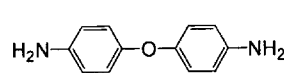
式（B 2）



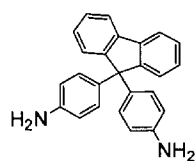
式（B 3）



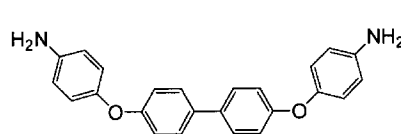
式（B 4）



式（B 5）



式（B 6）



式（B 7）

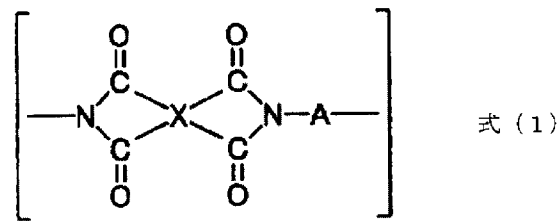
[請求項11]

ガラス基板上に下記ポリイミド樹脂および溶媒を含む組成物を塗布して得られる層を形成し、60℃以上250℃未満で加熱する第1の加熱処理と250℃以上500℃以下で加熱する第2の加熱処理とをこの順で行うことにより、前記ガラス基板および前記ガラス基板上に形成されたポリイミド樹脂の層を有するフレキシブル基材を製造する、フレキシブル基材の製造方法：

ポリイミド樹脂：下記式（1）で表される、テトラカルボン酸類の残基（X）とジアミン類の残基（A）とを有する繰り返し単位からな

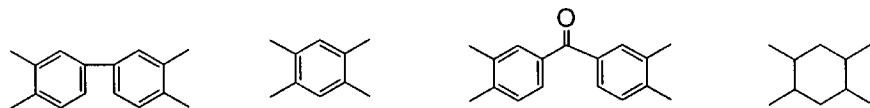
り、かつ、前記テトラカルボン酸類の残基（X）の総数の50モル%以上が下記式（X1）～（X4）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、前記ジアミン類の残基（A）の総数の50モル%以上が下記式（A1）～（A7）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなる、ポリイミド樹脂：

[化6]



式（1）中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表す；

[化7]

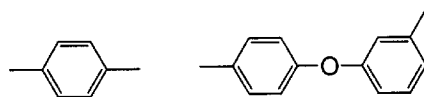


式（X1）

式（X2）

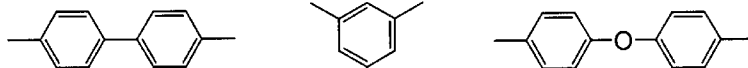
式（X3）

式（X4）



式（A1）

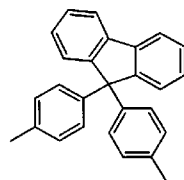
式（A2）



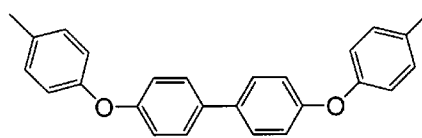
式（A3）

式（A4）

式（A5）



式（A6）

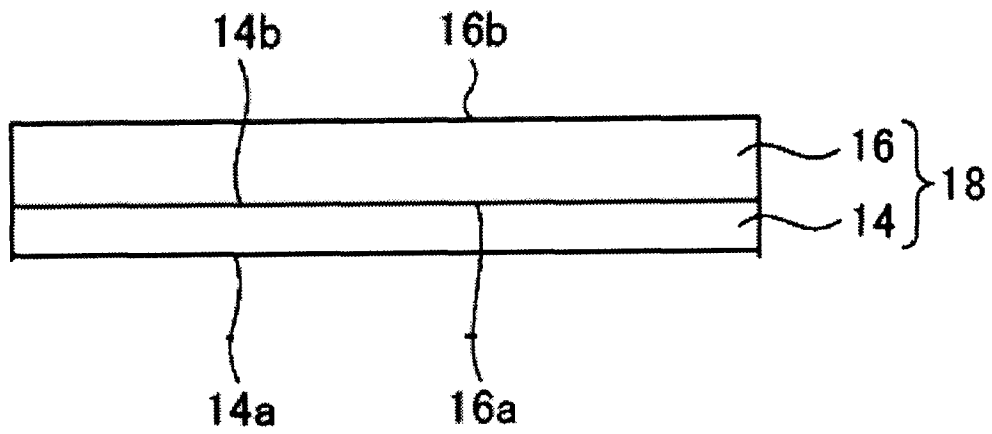


式（A7）

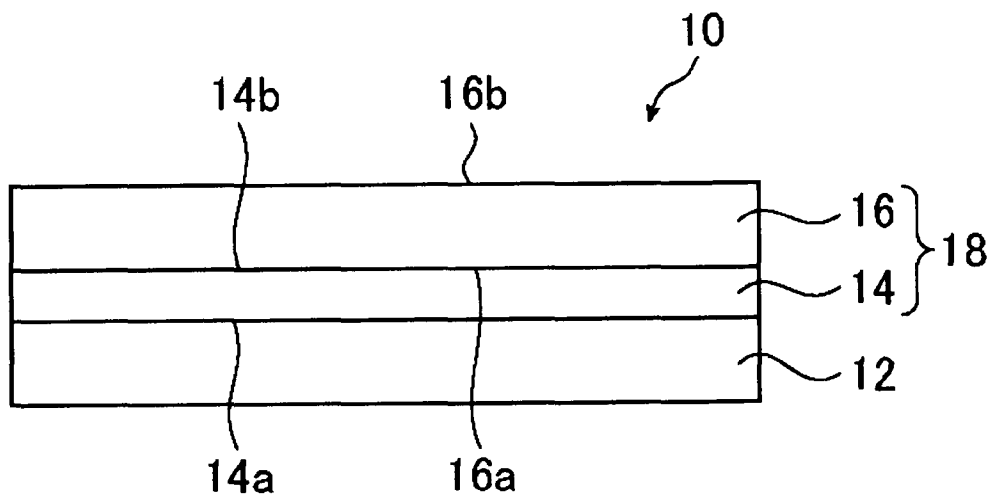
。

- [請求項12] 請求項5に記載のガラス積層体における前記ガラス基板の前記ポリイミド樹脂が積層されていない表面上に電子デバイス用部材を形成し、電子デバイス用部材付き積層体を得る部材形成工程と、
- 前記電子デバイス用部材付き積層体から前記支持ガラスを除去し、前記フレキシブル基材と前記電子デバイス用部材とを有する電子デバイスを得る分離工程と、を備える電子デバイスの製造方法。

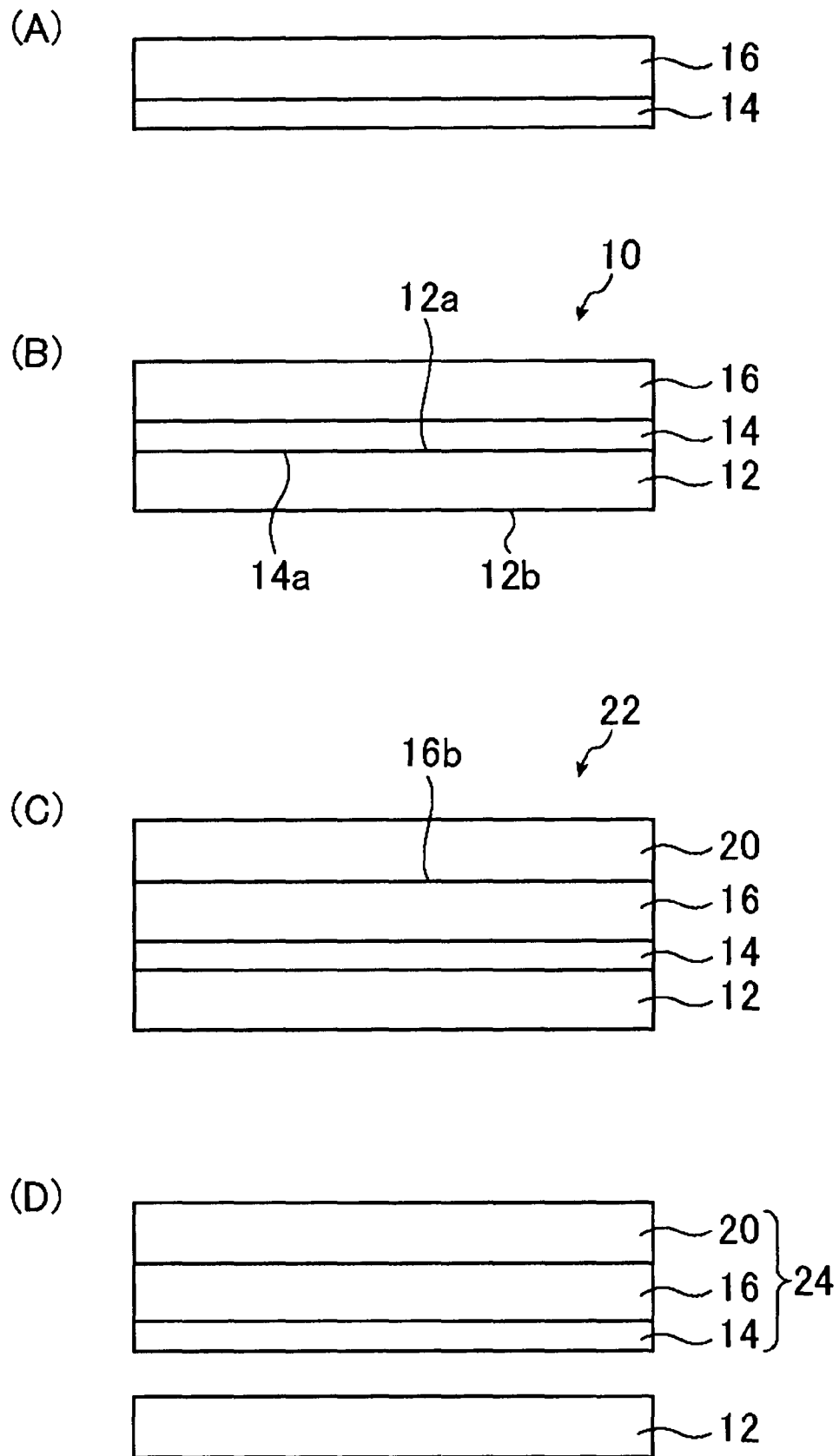
[図1]



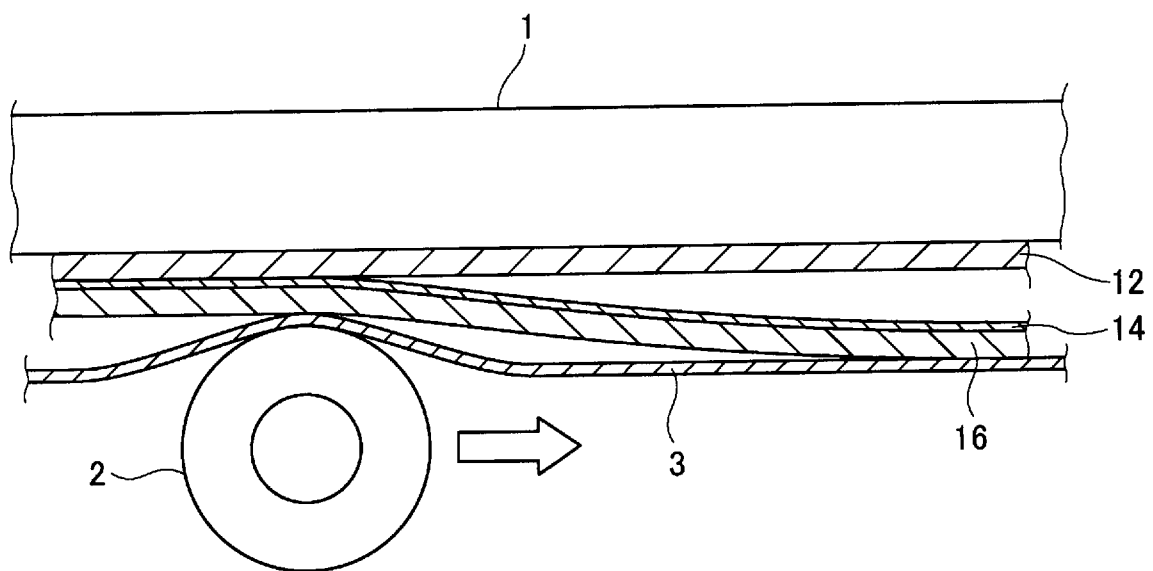
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B17/10(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 05-315630 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 November 1993 (26.11.1993), claim 1; paragraphs [0010] to [0012]; examples; fig. 2 (Family: none)	1-12
X Y A	WO 2012/011607 A1 (Ube Industries, Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1, 4 to 5; paragraphs [0022] to [0023], [0038], [0040] to [0041], [0045] & US 2013/0115473 A1 & EP 2596949 A1 & CN 103003069 A & KR 10-2013-0029805 A	6-10 1-10, 12 11
X Y A	JP 2012-035583 A (Kaneka Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; examples (Family: none)	6-10 1-10, 12 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2014 (29.07.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063080

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-117192 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), claim 1; paragraphs [0011] to [0013], [0016]; examples <particularly, paragraphs [0022] to [0023], [0030], [0036]> (Family: none)	1-10, 12 11
Y A	WO 2011/030716 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claim 1; paragraphs [0024] to [0036]; examples <particularly, paragraph [0150]> & US 2012/0171454 A1 & CN 102481764 A & KR 10-2012-0064676 A	1-10, 12 11
Y	JP 2002-164224 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 June 2002 (07.06.2002), claims 1, 5; paragraphs [0055] to [0076], [0079] (Family: none)	1-12
Y A	JP 2009-182073 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims 1 to 3; paragraph [0028]; examples (Family: none)	1-5, 11-12 6-10
Y A	JP 2011-140187 A (Teijin Chemicals Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 1, 7; paragraph [0040] (Family: none)	11 1-10, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B17/10(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 05-315630 A（三洋電機株式会社）1993. 11. 26 請求項 1, 【0010】 - 【0012】, 実施例, 図 2 (ファミリーなし)	1-12
X	WO 2012/011607 A1（宇部興産株式会社）2012. 01. 26	6-10
Y	請求項 1, 4-5, (0022)-(0023), (0038), (0040)-(0041), (0045)	1-10, 12
A	& US 2013/0115473 A1 & EP 2596949 A1 & CN 103003069 A & KR 10-2013-0029805 A	11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

岸 進

4 S

3 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-035583 A (株式会社カネカ) 2012.02.23 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	6-10 1-10, 12 11
Y A	JP 2009-117192 A (東洋紡績株式会社) 2009.05.28 請求項 1, 【0011】-【0013】, 【0016】, 実施例<特に, 【0022】-【0023】, 【0030】, 【0036】> (ファミリーなし)	1-10, 12 11
Y A	WO 2011/030716 A1 (旭硝子株式会社) 2011.03.17 請求項 1, [0024]-[0036], 実施例<特に, [0150]> & US 2012/0171454 A1 & CN 102481764 A & KR 10-2012-0064676 A	1-10, 12 11
Y A	JP 2002-164224 A (三井化学株式会社) 2002.06.07 請求項 1, 5, 【0055】-【0076】, 【0079】 (ファミリーなし)	1-12
Y A	JP 2009-182073 A (東洋紡績株式会社) 2009.08.13 請求項 1-3, 【0028】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 11-12 6-10
Y A	JP 2011-140187 A (帝人化成株式会社) 2011.07.21 請求項 1, 7, 【0040】 (ファミリーなし)	11 1-10, 12