(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
2021年12月2日(02.12.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/241570 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 17/10 (2006.01)　*H05B 33/02* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)　*H05B 33/10* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)　*H01L 51/50* (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/019786

(22) 国際出願日：　2021年5月25日(25.05.2021)

(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 2020-094845　2020年5月29日(29.05.2020)　JP
特願 2020-186386　2020年11月9日(09.11.2020)　JP

(71) 出願人：東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

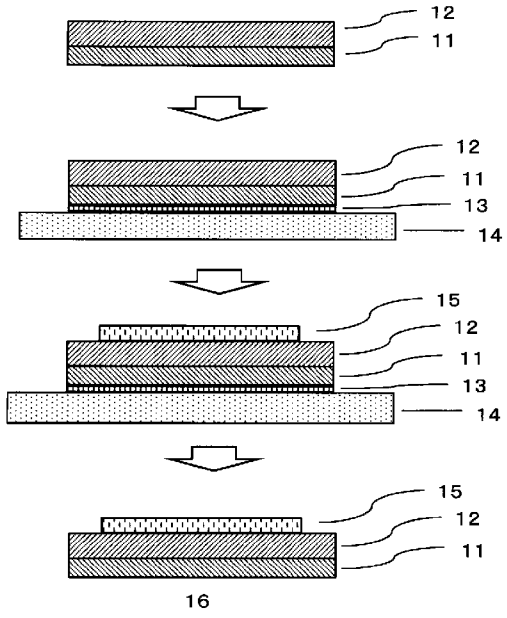
(72) 発明者：奥山　哲雄 (**OKUYAMA, Tetsuo**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 中村　誠 (**NAKAMURA, Makoto**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 水口　伝一朗 (**MIZUGUCHI, Denichirou**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 米虫　治美 (**YONEMUSHI, Harumi**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 涌井　洋行 (**WAKUI, Hiroyuki**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). ▲徳▼田　桂也 (**TOKUDA, Kaya**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (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,

(54) **Title:** MULTILAYER BODY COMPRISING HIGHLY HEAT-RESISTANT TRANSPARENT FILM

(54) 発明の名称：　透明高耐熱フィルムを含む積層体

[図2]



(57) **Abstract:** The present invention provides a multilayer body of an inorganic substrate and a highly heat-resistant transparent film which has sufficient heat resistance and is able to be mechanically separated from the inorganic substrate after being subjected to various processes on the inorganic substrate since the adhesion between the highly heat-resistant transparent film and the inorganic substance is adequately weak. A multilayer body of a highly heat-resistant transparent film and an inorganic substrate, wherein: an adhesive is not substantially used; the peel strength between the highly heat-resistant transparent film and the inorganic substrate is 0.3 N/cm or less; and the CTE of the highly heat-resistant transparent film is 50 ppm/K or less.

(57) 要約：充分な耐熱性を有し、且つ、透明高耐熱フィルムと無機基板との接着力が適度に弱いために、無機基板上で各種プロセスを行い、その後に無機基板と機械的に剥離することのできる透明高耐熱フィルムと無機基板との積層体を提供すること。 透明高耐熱フィルムと無機基板との接着剤を実質的に使わない積層体であって、前記透明高耐熱フィルムと前記無機基板との剥離強度が０．３Ｎ／ｃｍ以下であり、前記透明高耐熱フィルムのＣＴＥが５０ｐｐｍ／Ｋ以下である積層体。

WO 2021/241570 A1

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 透明高耐熱フィルムを含む積層体

技術分野

[0001] 本発明は、透明高耐熱フィルムを含む積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、複数のデバイスが間隔を置いて搭載されたシートであって、フレキシブル性と伸縮性とを兼ね備えたものの需要が高まっている。このようなシートは、例えば、身体のような曲面に装着して使用することが想定されている。また、折り曲げ部を有する電子機器や、巻き取ることが可能な電子機器に使用することが想定されている。これらのシートが透明であるとディスプレイ用途を中心に多様な使用法が有望であり、盛んに検討されている。

[0003] 特許文献１には、薄型・軽量・フレキシブル化が可能であって、熱応力によるクラックや剥離の問題がなく、寸法安定性等に優れた有機ＥＬ装置を製造するにあたって用いる支持基材用ポリイミドフィルムを製造する方法が開示されている。ベース基板上に、ポリイミド又はポリイミド前駆体の樹脂溶液をポリイミドフィルムの厚みが５０μｍ以下になるように塗布し、加熱処理を完了させてベース基板上にポリイミドフィルムを形成して、ベース基板からポリイミドフィルムを分離する表示装置支持基材用ポリイミドフィルムの製造方法であって、ポリイミドフィルムは、４４０ｎｍから７８０ｎｍの波長領域での透過率が８０％以上であると共に、４００ｎｍでの透過率が８０％以下であり、ポリイミドフィルムとベース基板とを分離するために、ベース基板を通してポリイミドフィルムの底面にレーザー光を照射して表示装置支持基材用ポリイミドフィルムを製造する方法である。

[0004] また、特許文献２には、無機層とポリイミドフィルム層との間にシランカップリング層を有する積層体として、耐熱性、フレキシブル性をより高いレベルで具備したポリイミドのフィルムとガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された耐熱性と絶縁性に優

れた積層体とが、電子デバイス、光学機能部品、電子部品作製などに使用される際に極めて有意であるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１８－１３２７６８号公報

特許文献2：特許５３０４４９０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載されているような回路基板の製造方法では、ベース基板を通して、ポリイミドフィルムの底面全面にレーザー光を照射する必要があり、生産性に劣る。特に、大面積になると、レーザー加工に高度の精度が必要となり、大量生産には向かない。また、レーザー加工に伴いスミヤが発生するため、このスミヤはパーティクルとなりデバイスに障害を発生させたり、配線を断線させる原因ともなる。また、特許文献２に記載の積層体は、無機層とポリイミドフィルムとの１８０度剥離強度が１Ｎ／ｃｍ以上と強く、ポリイミドフィルム層上にデバイスを形成し、その後に当該デバイス形成ポリイミドフィルムを機械的に剥がすことが困難であった。

[0007] 本発明は上述した課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、透明高耐熱フィルム上にデバイスを形成した後、当該透明高耐熱フィルムと無機基板との剥離が非常に容易であるため、電子デバイス付きフィルムの製造が容易であり、大量生産が可能なデバイス連結体の製造方法を提供することにある。また、本発明は、当該デバイス作製のための、透明高耐熱性フィルムと無機基板の積層体を提供することにある。

[0008] 本発明者らは、透明高耐熱フィルム上のデバイスの製造について鋭意検討を行った。その結果、下記構成物を採用すれば、透明高耐熱フィルム上のデバイスの製造が容易であり、大量生産が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係る積層体は以下の構成からなる。

[0009] 透明高耐熱フィルムと無機基板との接着剤を実質的に使わない積層体であって、

前記透明高耐熱フィルムと前記無機基板との剥離強度が０．３Ｎ／ｃｍ以下であり、前記透明高耐熱フィルムのＣＴＥが５０ｐｐｍ／Ｋ以下である積層体。

[0010] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層と、無機基板には接触せずに前記第１の透明高耐熱フィルム層と隣接する第２の透明高耐熱フィルム層との界面の混じり合いの厚さが８００ｎｍ以下であることが好ましい。

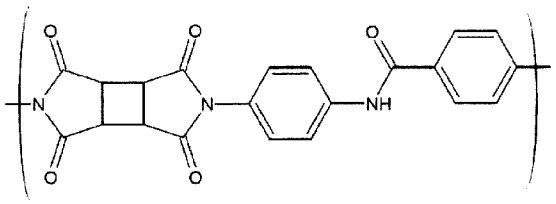
[0011] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層単独でのＣＴＥが２０ｐｐｍ／Ｋ以下であることが好ましい。

[0012] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層が透明ポリイミドであることが好ましい。

[0013] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触しない第２の透明高耐熱フィルム層の少なくとも１層が透明ポリイミドであることが好ましい。

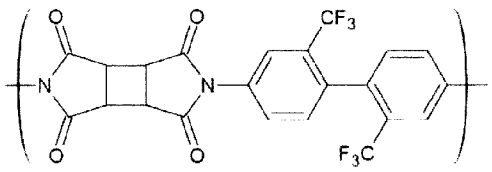
[0014] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層が式１の構造および／または式２の構造を含有することが好ましい。

[化1]



式1

[化2]



式2

[0015] 前記無機基板の長辺３００ｍｍ以上であることが好ましい。

[0016] 前記積層体の透明高耐熱フィルム上に電子デバイスを形成し、次いで無機基板から剥離する電子デバイス付きフィルムの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、デバイス形成後の透明高耐熱フィルムと無機基板との剥離が非常に容易であるため、電子デバイス付きフィルムの製造が容易であり、大量生産が可能なデバイス連結体の製造方法を提供することができる。また、当該透明高耐熱フィルムと無機基板との積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本特許に係るシランカップリング剤塗布方法を説明するための模式図である。

[図2]本特許に係る電子デバイス付きフィルムの製造方法を説明するための模式的断面図例である。

[図3]本特許に係る電子デバイス付きフィルムの製造方法を説明するための別の模式的断面図例である。

[図4]本特許に係る透明高耐熱フィルムと無機基板の積層体の反りの測定を説明するための模式的断面図例である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0020] ＜透明高耐熱フィルム＞

本明細書において、透明高耐熱フィルムとは、好ましくは融点が２５０℃以上であり、より好ましくは３００℃以上であり、さらに好ましくは４００

℃以上のフィルムである。また、ガラス転移温度が２００℃以上であることが好ましく、より好ましくは３２０℃以上であり、さらに好ましくは３８０℃以上の高分子によって作られているフィルムである。以下、煩雑さを避けるために単に高分子とも称する。本明細書において、融点、及び、ガラス転移温度は、示差熱分析（ＤＳＣ）により求めるものである。なお、融点が５００℃を超える場合には、該当温度にて加熱した際の熱変形挙動を目視観察することで融点に達しているか否かを判断して良い。

[0021] また、透明性としては、全光線透過率が７５％以上のものであることが好ましい。より好ましくは８０％以上であり、さらに好ましくは８５％以上であり、より一層好ましくは８７％以上であり、特に好ましくは８８％以上である。前記透明高耐熱フィルムの全光線透過率の上限は特に制限されないが、電子デバイス付きフィルム（以下、フレキシブル電子デバイスともいう。）として用いるためには９８％以下であることが好ましく、より好ましくは９７％以下である。

[0022] 前記透明高耐熱フィルム(以下、単に高分子フィルムとも称する）としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、フッ素化ポリイミドといったポリイミド系樹脂（例えば、芳香族ポリイミド樹脂、脂環族ポリイミド樹脂）；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレートといった共重合ポリエステル（例えば、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエステル）；ポリメチルメタクリレートに代表される共重合（メタ）アクリレート；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリスルフォン；ポリエーテルスルフォン；ポリエーテルケトン；酢酸セルロース；硝酸セルロース；芳香族ポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリフェノール；ポリアリレート；ポリアセタール；変性ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンオキシド；ポリスチレン；ポリベンゾオキサゾール；ポリベンゾチアゾール；ポリベンゾイミダゾール；環状ポリオレフィン；液晶ポリマー等のフィルムを例示できる。またこれらを、ガラスフィラー、ガラス繊維など

で補強したものが例示できる。

ただし、前記高分子フィルムは、２５０℃以上の熱処理を伴うプロセスに用いられることが前提であるため、例示された高分子フィルムの中から実際に適用できる物は限られる。前記高分子フィルムのなかでも好ましくは、所謂スーパーエンジニアリングプラスチックを用いたフィルムであり、より具体的には、芳香族ポリイミドフィルム、脂環族ポリイミドフィルム、芳香族アミドフィルム、芳香族アミドイミドフィルム、アミドイミドフィルム、芳香族ベンゾオキサゾールフィルム、芳香族ベンゾチアゾールフィルム、芳香族ベンゾイミダゾールフィルム、環状ポリオレフィン、液晶ポリマー、等が挙げられる。

[0023] 以下に前記高分子フィルムの一例であるポリイミド系樹脂フィルム（ポリイミドフィルムと称する場合もある）についての詳細を説明する。一般にポリイミド系樹脂フィルムは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（以下では「前駆体フィルム」または「ポリアミド酸フィルム」ともいう）とし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。ここで、グリーンフィルムとは、溶媒を含有し、自己支持性を有するポリアミド酸のフィルムである。グリーンフィルムの溶媒含有量は、自己支持性を有していれば特に限定されないが、１質量％以上であることが好ましく、より好ましくは５質量％以上であり、さらに好ましくは１０質量％以上であり、よりさらに好ましくは２０質量％以上であり、特に好ましくは３０質量％以上である。また、８０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは７０質量％以下であり、さらに好ましくは６０質量％以下であり、特に好ましくは５０質量％以下である。

[0024] ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の塗布は、例えば、スピンコート、ドクターブレード、アプリケーター、コンマコーター、スクリーン印刷法

、スリットコート、リバースコート、ディップコート、カーテンコート、スリットダイコート等従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。ポリアミド酸溶液を塗布してフィルムを作る方法では材料選択の幅が広いため、易剥離に好ましい材料を見つけるためには検討しやすい反面、イミド化反応の制御の必要がある。これに対して、イミド化反応を伴わないフィルム製膜では、製膜がしやすい利点があるため、適宜使い分けることが必要となる。

[0025] 本発明におけるポリイミドフィルムは、主鎖にイミド結合を有する高分子のフィルムであり、好ましくはポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルムであり、より好ましくはポリイミドフィルムである。また、ポリアミドフィルムも好ましい。

[0026] 一般的に、ポリイミドフィルムは、前述の通り、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類を反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルムとなし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、若しくは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることで得られる。また、別の方法として、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類との脱水閉環反応により得られるポリイミド溶液をポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥して、例えば１～５０質量％の溶媒を含むポリイミドフィルムとなし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、若しくは該支持体から剥がした状態で１～５０質量％の溶媒を含むポリイミドフィルムを高温処理して乾燥させることでも得られる。

[0027] また、一般的に、ポリアミドイミドフィルムは、溶媒中でジイソシアネート類とトリカルボン類とを反応させて得られるポリアミドイミド溶液を、ポリアミドイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥して、例えば１～５０質量％の溶媒を含むポリアミドイミドフィルムとなし、さらにポリアミドイミド作製用支持体上で、若しくは該支持体から剥がした状態で１～５０質量％の溶媒を含むポリアミドイミドフィルムを高温処理して乾燥させることで得

られる。

[0028] また、一般的に、ポリアミドフィルムは、溶媒中でジアミン類とジカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド溶液をポリアミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥して例えば１～５０質量％の溶媒を含むポリアミドフィルムとなし、さらにポリアミド作製用支持体上で、若しくは該支持体から剥がした状態で１～５０質量％の溶媒を含むポリアミドフィルムを高温処理して乾燥させることで得られる。

[0029] 前記テトラカルボン酸類、トリカルボン酸類、ジカルボン酸類としては、ポリイミド合成、ポリアミドイミド合成、ポリアミド合成に通常用いられる芳香族テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）、脂肪族テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）、脂環式テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）、芳香族トリカルボン酸類（その酸無水物を含む）、脂肪族トリカルボン酸類（その酸無水物を含む）、脂環式トリカルボン酸類（その酸無水物を含む）、芳香族ジカルボン類、脂肪族ジカルボン酸類、脂環式ジカルボン酸類等を用いることができる。中でも、芳香族テトラカルボン酸無水物類、脂肪族テトラカルボン酸無水物類が好ましく、耐熱性の観点からは芳香族テトラカルボン酸無水物類がより好ましく、光透過性の観点からは脂環式テトラカルボン酸類がより好ましい。テトラカルボン酸類が酸無水物である場合、分子内に無水物構造は１個であってもよいし２個であってもよいが、好ましくは２個の無水物構造を有するもの（二無水物）がよい。テトラカルボン酸類、トリカルボン酸類、ジカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0030] 本発明における無色透明性の高いポリイミドを得るための芳香族テトラカルボン酸類としては、４，４’－（２，２－ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸、４，４’－オキシジフタル酸、ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－５－カルボン酸）１，４－フェニレン、ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－５－イル）ベンゼン－１，４－ジカルボキシレート、４，４’－［４，４’－（

３－オキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－１，１－ジイル）ビス（ベンゼン－１，４－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、４，４’－［（３－オキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－１，１－ジイル）ビス（トルエン－２，５－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［（３－オキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－１，１－ジイル）ビス（１，４－キシレン－２，５－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［４，４’－（３－オキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－１，１－ジイル）ビス（４－イソプロピル－トルエン－２，５－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［４，４’－（３－オキソ－１，３－ジヒドロ－２－ベンゾフラン－１，１－ジイル）ビス（ナフタレン－１，４－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［４，４’－（３Ｈ－２，１－ベンズオキサチオール－１，１－ジオキシド－３，３－ジイル）ビス（ベンゼン－１，４－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、４，４’－［（３Ｈ－２，１－ベンズオキサチオール－１，１－ジオキシド－３，３－ジイル）ビス（トルエン－２，５－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［（３Ｈ－２，１－ベンズオキサチオール－１，１－ジオキシド－３，３－ジイル）ビス（１，４－キシレン－２，５－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［４，４’－（３Ｈ－２，１－ベンズオキサチオール－１，１－ジオキシド－３，３－ジイル）ビス（４－イソプロピル－トルエン－２，５－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、４，４’－［４，４’－（３Ｈ－２，１－ベンズオキサチオール－１，１－ジオキシド－３，３－ジイル）ビス（ナフタレン－１，４－ジイルオキシ）］ジベンゼン－１、２－ジカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸

、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，２’－ジフェノキシ－４，４’，５，５’－ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、４，４’－［スピロ（キサンテン－９，９’－フルオレン）－２，６－ジイルビス（オキシカルボニル）］ジフタル酸、４，４’－［スピロ（キサンテン－９，９’－フルオレン）－３，６－ジイルビス（オキシカルボニル）］ジフタル酸、などのテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、２個の酸無水物構造を有する二無水物が好適であり、特に、４，４’－（２，２－ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸二無水物が好ましい。なお、芳香族テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。芳香族テトラカルボン酸類の共重合量は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の５０質量％以上が好ましく、より好ましくは６０質量％以上であり、さらに好ましくは７０質量％以上であり、なおさらに好ましくは８０質量％以上である。

[0031] 脂環式テトラカルボン酸類としては、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸、１，２，３，４－シクロヘキサンテトラカルボン酸、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビシクロヘキシルテトラカルボン酸、ビシクロ［２，２、１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、ビシクロ［２，２，２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、ビシクロ［２，２，２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、テトラヒドロアントラセン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、テトラデカヒドロ－１，４：５，８：９，１０－トリメタノアントラセン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、デカヒドロナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、デカヒドロ－１，４－エタノ－５，８－メタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸、ノルボルナ

ン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸（別名「ノルボルナン－２－スピロ－２’－シクロペンタノン－５’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸」）、メチルノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－（メチルノルボルナン）－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロヘキサノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸（別名「ノルボルナン－２－スピロ－２’－シクロヘキサノン－６’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸」）、メチルノルボルナン－２－スピロ－α－シクロヘキサノン－α’－スピロ－２’’－（メチルノルボルナン）－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロプロパノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロブタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロヘプタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロオクタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロノナノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロデカノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロウンデカノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロドデカノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロトリデカノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，

６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロテトラデカノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタデカノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－（メチルシクロペンタノン）－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、ノルボルナン－２－スピロ－α－（メチルシクロヘキサノン）－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸、などのテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、２個の酸無水物構造を有する二無水物が好適であり、特に、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が好ましく、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物がより好ましく、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物がさらに好ましい。なお、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。脂環式テトラカルボン酸類の共重合量は、透明性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の５０質量％以上が好ましく、より好ましくは６０質量％以上であり、さらに好ましくは７０質量％以上であり、なおさらに好ましくは８０質量％以上である。

[0032] トリカルボン酸類としては、トリメリット酸、１，２，５－ナフタレントリカルボン酸、ジフェニルエーテル－３，３’，４’－トリカルボン酸、ジフェニルスルホン－３，３’，４’－トリカルボン酸などの芳香族トリカルボン酸、或いはヘキサヒドロトリメリット酸などの上記芳香族トリカルボン酸の水素添加物、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート、１，４－ブタンジオールビストリメリテート、ポリエチレングリコールビストリメリテートなどのアルキレングリコールビストリメリテート、及びこれらの一無水物、エステル化物が挙げられる。こ

れらの中でも、１個の酸無水物構造を有する一無水物が好適であり、特に、トリメリット酸無水物、ヘキサヒドロトリメリット酸無水物が好ましい。尚、これらは単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0033] ジカルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、４、４’－オキシジベンゼンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、或いは１，６－シクロヘキサンジカルボン酸などの上記芳香族ジカルボン酸の水素添加物、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸、２－メチルコハク酸、及びこれらの酸塩化物或いはエステル化物などが挙げられる。これらの中で芳香族ジカルボン酸及びその水素添加物が好適であり、特に、テレフタル酸、１，６－シクロヘキサンジカルボン酸、４、４’－オキシジベンゼンカルボン酸が好ましい。尚、ジカルボン酸類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0034] 本発明における無色透明性の高いポリイミドを得るためのジアミン類或いはイソシアネート類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成、ポリアミドイミド合成、ポリアミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類、芳香族ジイソシアネート類、脂肪族ジイソシアネート類、脂環式ジイソシアネート類等を用いることができる。耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、透明性の観点からは脂環式ジアミン類が好ましい。また、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性とともに、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類及びイソシアネート類は、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

[0035] 芳香族ジアミン類としては、例えば、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、１，４－ビス［２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル］ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン、２，２’－ジトリフルオロメチル－４，４’－ジアミノ

ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、ｍ－フェニレンジアミン、ｏ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－アミノベンジルアミン、ｐ－アミノベンジルアミン、４－アミノ－Ｎ－（４－アミノフェニル）ベンズアミド、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２’－トリフルオロメチル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホキシド、３，４’－ジアミノジフェニルスルホキシド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホキシド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、１，１－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、１，１－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，１－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ブタン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ブタン

、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ブタン、２，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ブタン、２－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－２－［４－（４－アミノフェノキシ）－３－メチルフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３－メチルフェニル］プロパン、２－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－２－［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－３，５－ジメチルフェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、４，４’－ビス［（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，１－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、２，２－ビス［３－（３－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、１，１－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エタン、ビス［４－（３－アミノフェノ

キシ）フェニル］スルホキシド、４，４’－ビス［３－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［３－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾフェノン、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ジフェニルスルホン、ビス［４－｛４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ｝フェニル］スルホン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノ－６－トリフルオロメチルフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノ－６－フルオロフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノ－６－メチルフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノ－６－シアノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジフェノキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノ－５，５’－ジフェノキシベンゾフェノン、３，４’－ジアミノ－４，５’－ジフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－フェノキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノ－５－フェノキシベンゾフェノン、３，４’－ジアミノ－４－フェノキシベンゾフェノン、３，４’－ジアミノ－５’－フェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジビフェノキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノ－５，５’－ジビフェノキシベンゾフェノン、３，４’－ジアミノ－４，５’－ジビフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－ビフェノキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノ－５－ビフェノキシベンゾフェノン、３，４’－ジアミノ－４－ビフェノキシベンゾフェノン、３，４’－ジアミノ－５’－ビフェノキシベンゾフェノン、１，３－ビス（３－アミノ－４－フェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノ－４－フェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（４－

アミノ－５－フェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－５－フェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノ－４－ビフェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノ－４－ビフェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノ－５－ビフェノキシベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－５－ビフェノキシベンゾイル）ベンゼン、２，６－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾニトリル、４，４’－［９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル］ビスアニリン（別名「９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン」）、スピロ（キサンテン－９，９’－フルオレン）－２，６－ジイルビス（オキシカルボニル）］ビスアニリン、４，４’－［スピロ（キサンテン－９，９’－フルオレン）－２，６－ジイルビス（オキシカルボニル）］ビスアニリン、４，４’－［スピロ（キサンテン－９，９’－フルオレン）－３，６－ジイルビス（オキシカルボニル）］ビスアニリン等が挙げられる。また、上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てが、ハロゲン原子、炭素数１～３のアルキル基もしくはアルコキシル基、またはシアノ基で置換されても良く、さらに前記炭素数１～３のアルキル基もしくはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されても良い。また、前記ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、特に限定はなく、例えば、５－アミノ－２－（ｐ－アミノフェニル）ベンゾオキサゾール、６－アミノ－２－（ｐ－アミノフェニル）ベンゾオキサゾール、５－アミノ－２－（ｍ－アミノフェニル）ベンゾオキサゾール、６－アミノ－２－（ｍ－アミノフェニル）ベンゾオキサゾール、２，２’－ｐ－フェニレンビス（５－アミノベンゾオキサゾール）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（６－アミノベンゾオキサゾール）、１－（５－アミノベンゾオキサゾロ）－４－（６－アミノベンゾオキサゾロ）ベンゼン、２，６－（４，４’－ジアミノジフェニル）ベンゾ［１，２－ｄ：５，４－ｄ’］ビスオキサゾール、２，６－（４，４’－ジアミノジフェニル）ベンゾ［１，２－ｄ：４，５－ｄ’］ビスオキサゾール、２，６－（３，４’

－ジアミノジフェニル）ベンゾ［１，２－ｄ：５，４－ｄ’］ビスオキサゾール、２，６－（３，４’－ジアミノジフェニル）ベンゾ［１，２－ｄ：４，５－ｄ’］ビスオキサゾール、２，６－（３，３’－ジアミノジフェニル）ベンゾ［１，２－ｄ：５，４－ｄ’］ビスオキサゾール、２，６－（３，３’－ジアミノジフェニル）ベンゾ［１，２－ｄ：４，５－ｄ’］ビスオキサゾール等が挙げられる。これらの中で、特に、２，２’－ジトリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４－アミノ－Ｎ－（４－アミノフェニル）ベンズアミド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノベンゾフェノンが好ましい。尚、芳香族ジアミン類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0036] 脂環式ジアミン類としては、例えば、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－メチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－エチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－プロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソプロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（２，６－ジメチルシクロヘキシルアミン）等が挙げられる。これらの中で、特に、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－メチルシクロヘキサンが好ましく、１，４－ジアミノシクロヘキサンがより好ましい。尚、脂環式ジアミン類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0037] ジイソシアネート類としては、例えば、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－または３，３’－または４，２’－または４，３’－または５，２’－または５，３’－または６，２’－または６，３’－ジメチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－または３，３’－または４，２’－または４，３’－または５，２’－または５，３’－または６，２’－または６，３’－ジエチルジフェニルメタン－

２，４’－ジイソシアネート、３，２’－または３，３’－または４，２’－または４，３’－または５，２’－または５，３’－または６，２’－または６，３’－ジメトキシジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’　－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、トリレン－２，６－ジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、４，４’－（２，２ビス（４－フェノキシフェニル）プロパン）ジイソシアネート、３，３’－または２，２’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－または２，２’－ジエチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメトキシビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジエトキシビフェニル－４，４’－ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、及びこれらのいずれかを水素添加したジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート）などが挙げられる。これらの中では、低吸湿性、寸法安定性、価格及び重合性の点からジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、トリレン－２，６－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネートやナフタレン－２，６－ジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネートが好ましい。尚、ジイソシアネート類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0038] 本発明の透明高耐熱フィルムは、単層構成であっても構わないし、２層以上の積層構成であっても構わない。透明高耐熱フィルムの物理的強度や無機

基板との易剥離性から、２層以上の積層構成であることが好ましく、３層以上の積層構成でも差し支えない。なお、本明細書では、透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成の場合の物性（黄色度指数、全光線透過率、ヘイズ等）は、特に断りのない限り、透明高耐熱フィルム全体の値をいう。

[0039] 本発明における透明高耐熱フィルムの黄色度指数（以下、「イエローインデックス」または「ＹＩ」ともいう。）は１０以下が好ましく、より好ましくは７以下であり、さらに好ましくは５以下であり、より一層好ましくは３以下である。前記透明高耐熱フィルムの黄色度指数の下限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには０．１以上であることが好ましく、より好ましくは０．２以上であり、さらに好ましくは０．３以上である。

[0040] 本発明における透明高耐熱フィルムの波長４００ｎｍにおける光線透過率は７０％以上が好ましく、より好ましくは７２％以上であり、さらに好ましくは７５％以上であり、より一層好ましくは８０％以上である。前記透明高耐熱フィルムの波長４００ｎｍの光線透過率の上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには９９％以下であることが好ましく、より好ましくは９８％以下であり、さらに好ましくは９７％以下である。

[0041] 本発明における透明高耐熱フィルムの全光線透過率は７５％以上が好ましく、より好ましくは８５％以上であり、さらに好ましくは８７％以上であり、より一層好ましくは８８％以上である。前記透明高耐熱フィルムの全光線透過率の上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには９８％以下であることが好ましく、より好ましくは９７％以下である。

[0042] 本発明における透明高耐熱フィルムのヘイズは１．０以下が好ましく、より好ましくは０．８以下であり、さらに好ましくは０．５以下であり、より一層好ましくは０．３以下である。

[0043] 本発明における透明高耐熱フィルムの厚さ方向位相差（Ｒｔｈ）は５００

ｎｍ以下が好ましく、より好ましくは３００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは２００ｎｍ以下であり、より一層好ましくは１００ｎｍ以下である。前記透明高耐熱フィルムのＲｔｈの下限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには０．１ｎｍ以上であることが好ましく、より好ましくは０．５ｎｍ以上である。

[0044] 本発明における透明高耐熱フィルムの厚さは５μｍ以上が好ましく、より好ましくは８μｍ以上であり、さらに好ましくは１５μｍ以上であり、より一層好ましくは２０μｍ以上である。前記透明高耐熱フィルムの厚さの上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには２００μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１５０μｍ以下であり、さらに好ましくは９０μｍ以下である。薄すぎるとフィルム作製、搬送が困難であり、厚すぎるとロール搬送などが困難となってくる。

なお、本発明の線膨張係数（ＣＴＥ）を示す無色透明性の高いポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムの成膜過程において、延伸を行うことでも実現することができる。かかる延伸操作は、ポリイミド溶液をポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥して１～５０質量％の溶媒を含むポリイミドフィルムとなし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、もしくは該支持体から剥がした状態で１～５０質量％の溶媒を含むポリイミドフィルムを高温処理して乾燥させる過程において、ＭＤ方向に１．５倍から４．０倍に、ＴＤ方向に１．４倍から３．０倍に延伸することによって実現できる。この際にポリイミドフィルム作製用支持体に未延伸の熱可塑性高分子フィルムを用い、熱可塑性高分子フィルムとポリイミドフィルムを同時に延伸した後に熱可塑性高分子フィルムから延伸後のポリイミドフィルムを剥離することにより、特にＭＤ方向の延伸時にポリイミドフィルムに入る傷を防止することができ、より高品位な無色透明性の高いポリイミドフィルムを得ることができる。

[0045] 前記透明高耐熱フィルムの３０℃から３００℃の間の平均の線膨張係数（ＣＴＥ）は、５０ｐｐｍ／Ｋ以下である。好ましくは４５ｐｐｍ／Ｋ以下で

あり、より好ましくは４０ｐｐｍ／Ｋ以下以下であり、さらに好ましくは３０ｐｐｍ／Ｋ以下以下であり、特に好ましくは２０ｐｐｍ／Ｋ以下である。また－５ｐｐｍ／Ｋ以上であることが好ましく、より好ましくは－３ｐｐｍ／Ｋ以上であり、さらに好ましくは１ｐｐｍ／Ｋ以上である。ＣＴＥが前記範囲であると、一般的な支持体（無機基板）との線膨張係数の差を小さく保つことができ、熱を加えるプロセスに供しても透明高耐熱フィルムと無機基板とが剥がれるあるいは、支持体ごと反ることを回避できる。ここにＣＴＥとは温度に対して可逆的な伸縮を表すファクターである。なお、前記透明高耐熱フィルムのＣＴＥとは、透明高耐熱フィルムの流れ方向（ＭＤ方向）のＣＴＥ及び幅方向（ＴＤ方向）のＣＴＥの平均値を指す。前記透明高耐熱フィルムのＣＴＥの測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0046] 前記透明高耐熱フィルムには、フィラーを含有することができる。フィラーとしては、特に限定されず、シリカ、カーボン、セラミック等が挙げられ、中でもシリカであることが好ましい。これらフィラーを単独で使用しても良いし、２種類以上を併用してもよい。フィラーを添加することで、透明高耐熱フィルム表面に突起が付与され、これによって透明高耐熱フィルム表面の滑り性が高くなる。また、フィラーを添加することで、透明高耐熱フィルムのＣＴＥ及びＲｔｈを低く抑えることもできる。フィラーの平均粒子径は１ｎｍ以上であることが好ましく、より好ましくは５ｎｍ以上であり、さらに好ましくは１０ｎｍ以上であり、特に好ましくは３０ｎｍ以上である。また、１μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは１００ｎｍ以下である。

[0047] 透明高耐熱フィルムにおけるフィラーの含有量は、フィラーの平均粒子径に応じて調整することが好ましい。フィラーの粒子径が３０ｎｍ以上の場合は、好ましくは０．０１～５質量％であり、より好ましくは０．０２～３質量％であり、さらに好ましくは０．０５～２質量％であり、特に好ましくは０．1～１質量％である。一方、平均粒子径が３０ｎｍ未満の場合は、好ましくは１～５０質量％であり、より好ましくは３～４０質量％であり、さらに

好ましくは５～３０質量％であり、特に好ましくは１０～２０質量％である。含有量を上記範囲で調整することで、透明高耐熱フィルムの透明性を損ねることなく、透明高耐熱フィルム表面の滑り性を高く保つことができ、さらに透明高耐熱フィルムのＣＴＥ及びＲｔｈを低く抑えることができる。

[0048] 透明高耐熱フィルムにおけるフィラーを添加する方法としては、特に限定されないが、前述のポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液、ポリイミド溶液、ポリアミドイミド溶液、ポリアミド溶液を作製する際、或いは作製した後に、粉体で添加する方法、フィラー／溶媒の形態（スラリー）で添加する方法などが挙げられ、中でも特に、スラリーで添加する方法が好ましい。スラリーとしては特に限定されないが、平均粒子径１０ｎｍのシリカが２０質量％の濃度でＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）に分散されたスラリー（例えば、日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ」や、平均粒子径８０ｎｍのシリカが２０質量％の濃度でＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）に分散されたスラリー（例えば、日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ－ＺＬ」）などが挙げられる。

[0049] また、透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成を有する場合、各層単独のＣＴＥの差が異なると反りの原因となるため、好ましくない。そのため無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層と、前記無機基板と接触せずに前記第１の透明高耐熱フィルムと隣接する第２の透明高耐熱フィルム層のＣＴＥ差は好ましくは、４０ｐｐｍ／Ｋ以下であり、より好ましくは、３０ｐｐｍ／Ｋ以下であり、さらに好ましくは、１５ｐｐｍ／Ｋ以下である。特に、前記第２の透明高耐熱フィルムのうち、最も膜厚の厚い層が前記範囲内であることが好ましい。また、透明高耐熱フィルムは膜厚方向に対称構造になっていると、反りが発生しにくく好ましい。

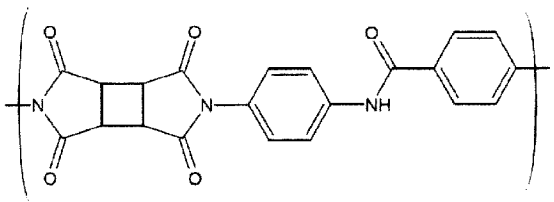
[0050] 前記第１の透明高耐熱フィルム単独のＣＴＥは２０ｐｐｍ／Ｋ以下であることが好ましい。無機基板とのＣＴＥ差が小さくなることから、より好ましくは１５ｐｐｍ／Ｋ以下であり、さらに好ましくは１０ｐｐｍ／Ｋ以下であ

る。また下限は限定されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには－１０ｐｐｍ／Ｋ以上であることが好ましく、より好ましくは－５ｐｐｍ／Ｋ以上であり、さらに好ましくは１ｐｐｍ／Ｋ以上である。第１の透明高耐熱フィルムのＣＴＥは、透明高耐熱フィルムの流れ方向（ＭＤ方向）のＣＴＥ及び幅方向（ＴＤ方向）のＣＴＥの平均値を指し、測定方法は実施例に記載の方法による。

[0051] 前記第１の透明高耐熱フィルムが透明ポリイミドであることが好ましい。また、前記第２の透明高耐熱フィルムが、さらに複数の積層構成を有する場合、第２の透明高耐熱フィルムの少なくとも１層が透明ポリイミドであることが好ましく、第２の透明高耐熱フィルムうち、最も膜厚の厚い層が透明ポリイミドであることがより好ましい。さらに好ましくは第２の透明高耐熱ポリイミドの全層が透明ポリイミドである。

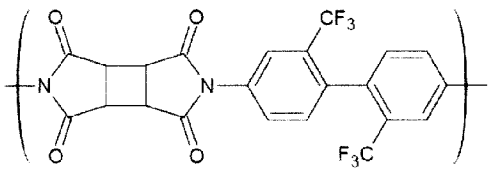
[0052] 前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層は、下記式１および／または下記式２の構造を有するポリイミドを含有することが好ましい。第１の透明高耐熱フィルム層のうち、式１および式２の構造を有するポリイミドの合計量が７０質量％以上であることが好ましく、より好ましくは８０質量％以上であり、さらに好ましくは９０質量％以上であり、特に好ましくは９５質量％以上であり、１００質量％以上であっても差し支えない。式１および／または式２の構造を有するポリイミドを前記範囲内で含有することで、第１の透明高耐熱フィルムが優れたＣＴＥを発現することができる。

[化1]



式1

[化2]



式2

[0053] 前記透明高耐熱フィルムの３０℃から５００℃の間の熱収縮率は、±０．９％であることが好ましく、さらに好ましくは±０．６％である。熱収縮率は温度に対して非可逆的な伸縮を表すファクターである。

[0054] 前記透明高耐熱フィルムの引張破断強度は、６０ＭＰａ以上が好ましく、より好ましくは１２０ＭＰａ以上であり、さらに好ましくは２４０ＭＰａ以上である。引張破断強度の上限は特に制限されないが、事実上１０００ＭＰａ程度未満である。前記引張破断強度が６０ＭＰａ以上であると、無機基板から剥離する際に前記透明高耐熱フィルムが破断してしまうことを防止することができる。なお、前記透明高耐熱フィルムの引張破断強度とは、透明高耐熱フィルムの流れ方向（ＭＤ方向）の引張破断強度及び幅方向（ＴＤ方向）の引張破断強度の平均値を指す。前記透明高耐熱フィルムの引張破断強度の測定方法は、実施例に記載の方法による。なおキャスティングアプリケーターを用いてガラス基板上に塗布してから作製した場合にもキャスティングアプリケーター塗布に平行方向と垂直方向の直交する２方向をそれぞれ（ＭＤ方向）、（ＴＤ方向）とした。以下引張破断伸度、引張弾性率も同様である。

[0055] 前記透明高耐熱フィルムの引張破断伸度は、１％以上が好ましく、より好ましくは５％以上であり、さらに好ましくは２０％以上である。前記引張破断伸度が、１％以上であると、取り扱い性に優れる。なお、前記透明高耐熱フィルムの引張破断伸度とは、透明高耐熱フィルムの流れ方向（ＭＤ方向）の引張破断伸度及び幅方向（ＴＤ方向）の引張破断伸度の平均値を指す。前記透明高耐熱フィルムの引張破断伸度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0056] 前記透明高耐熱フィルムの引張弾性率は、２ＧＰａ以上が好ましく、より好ましくは３ＧＰａ以上であり、さらに好ましくは４ＧＰａ以上である。前記引張弾性率が、３ＧＰａ以上であると、無機基板から剥離する際の前記透明高耐熱フィルムの伸び変形が少なく、取り扱い性に優れる。前記引張弾性率は、２０ＧＰａ以下が好ましく、より好ましくは１２ＧＰａ以下であり、さらに好ましくは１０ＧＰａ以下である。前記引張弾性率が、２０ＧＰａ以下であると、前記透明高耐熱フィルムをフレキシブルなフィルムとして使用できる。なお、前記透明高耐熱フィルムの引張弾性率とは、高耐熱フィルムの流れ方向（ＭＤ方向）の引張弾性率及び幅方向（ＴＤ方向）の引張弾性率の平均値を指す。前記透明高耐熱フィルムの引張弾性率の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0057] 前記透明高耐熱フィルムの厚さ斑は、２０％以下であることが好ましく、より好ましくは１２％以下であり、さらに好ましくは７％以下であり、特に好ましくは４％以下である。厚さ斑が２０％を超えると、狭小部へ適用し難くなる傾向がある。なお、透明高耐熱フィルムの厚さ斑は、例えば接触式の膜厚計にて被測定フィルムから無作為に１０点程度の位置を抽出してフィルム厚を測定し、下記式に基づき求めることができる。

フィルムの厚さ斑（％）

＝１００×（最大フィルム厚－最小フィルム厚）÷平均フィルム厚

[0058] 前記透明高耐熱フィルムは、その製造時において幅が３００ｍｍ以上、長さが１０ｍ以上の長尺透明高耐熱フィルムとして巻き取られた形態で得られるものが好ましく、巻取りコアに巻き取られたロール状透明高耐熱フィルムの形態のものがより好ましい。前記透明高耐熱フィルムがロール状に巻かれていると、ロール状に巻かれた透明高耐熱フィルムという形態での輸送が容易となる。

[0059] 前記透明高耐熱フィルムにおいては、ハンドリング性および生産性を確保する為、透明高耐熱フィルム中に粒子径が１０～１０００ｎｍ程度の滑材（粒子）を、０．０３～３質量％程度、添加・含有させて、透明高耐熱フィル

ム表面に微細な凹凸を付与して滑り性を確保することが好ましい。

[0060] 前記２層以上の積層構成の透明高耐熱フィルムにおいては、特に前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層と、前記第１の透明高耐熱フィルム層と隣接する第２の透明高耐熱フィルム層（以下、単に「第２の透明高耐熱フィルム層）ともいう。）との界面で混じり合いが少ないことが望ましい。混じり合いの厚みが小さいと透明高耐熱フィルムを薄膜化しやすくなることから、混じり合いの厚さは８００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは５００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは２００ｎｍ以下であり、よりさらに好ましくは１００ｎｍ以下であり、特に好ましくは５０ｎｍ以下である。混じり合いの厚みが大きすぎると、混じり合いが透明高耐熱フィルムの最表面に生じる可能性があり、薄膜化し難くなることがある。下限は特に限定されないが、工業的には、１０ｎｍ以上であれば問題なく、２０ｎｍ以上であっても差し支えない。

[0061] 混じり合いの少ない層を形成する手段は特に限定されないが、第１の透明高耐熱フィルム層と、第２の透明高耐熱フィルム層との２層を同時に溶液製膜で作製するより、第１の透明高耐熱フィルム層または第２の透明高耐熱フィルム層のいずれか１層を作製し、加熱工程を経たのちに次の層を作製することが好ましい。加熱工程が途中段階、完了する場合の両方を含む。加熱工程が完了してから次の層を作るほうが、まじりあいの少ないものができるが、完成したフィルム表面はすでに反応性を失っている場合が多く、表面に官能基が少ないため、2つの層の接着力が弱く実用上問題が起きることもある。このため、まじりあいが少ない場合も、10nm以上はまじりあいの起きる界面が望ましい。

[0062] 物性の異なる材料（樹脂）を２層構成のフィルムとすることで、さまざまな特性を併せ持つフィルムを作製することもできる。さらに、厚み方向に対称構造に積層（例えば、第１の透明高耐熱フィルム層／第２の透明高耐熱フィルム層／第１の透明高耐熱フィルム層）させることで、フィルム全体のＣＴＥのバランスが良好となり、反りの発生しにくいフィルムとすることがで

きる。また、いずれか一層を紫外や赤外に吸収を持つ層とすることで、分光特性に特徴を持たせることや、屈折率の異なる層によって光の入射出射を制御することなどが考えられる。

[0063] ２層以上の層構成のフィルムを作製する手段として、２層同時吐出可能なＴダイによる同時塗工、１層塗布したのちに次の層を塗布する逐次塗工、１層塗布したのちに乾燥を進めてから次の層を塗工する方法、１層のフィルム化を終えてから次の層を塗工する方法、あるいは熱可塑性の層を入れることによる、加熱ラミネートでの多層化など様々な方法が考えられるが、本特許では、既存の様々な塗布方法、多層化手法を適宜取り入れることができる。

[0064] 前記第１の透明高耐熱フィルムの厚さは０．１μｍ以上が好ましい。混じり合いの影響を受けにくくなることから、より好ましくは０．４μｍ以上であり、さらに好ましくは１μｍ以上であり、よりさらに好ましくは２μｍ以上であり、特に好ましくは３μｍ以上である。また、透明高耐熱フィルム全体の薄膜化の観点から、１０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは８μｍ以下であり、さらに好ましくは５μｍ以下である。

[0065] ＜無機基板＞

前記無機基板としては無機物からなる基板として用いることのできる板状のものであればよく、例えば、ガラス板、セラミック板、半導体ウエハ、金属等を主体としているもの、および、これらガラス板、セラミック板、半導体ウエハ、金属の複合体として、これらを積層したもの、これらが分散されているもの、これらの繊維が含有されているものなどが挙げられる。

[0066] 前記ガラス板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス（９６％シリカ）、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス（パイレックス（登録商標））、ホウケイ酸ガラス（無アルカリ）、ホウケイ酸ガラス（マイクロシート）、アルミノケイ酸塩ガラス等が含まれる。これらの中でも、線膨張係数が５ｐｐｍ／Ｋ以下のものが望ましく、市販品であれば、液晶用ガラスであるコーニング社製の「コーニング（登録商標）７０５９」や「コーニング（登録商標）１７３７」、「ＥＡＧＬＥ」、旭硝

子社製の「ＡＮ１００」、日本電気硝子社製の「ＯＡ１０、ＯＡ１１Ｇ」、ＳＣＨＯＴＴ社製の「ＡＦ３２」などが望ましい。

[0067] 前記半導体ウエハとしては、特に限定されないが、シリコンウエハ、ゲルマニウム、シリコン－ゲルマニウム、ガリウム－ヒ素、アルミニウム－ガリウム－インジウム、窒素－リン－ヒ素－アンチモン、ＳｉＣ、ＩｎＰ（インジウム燐）、ＩｎＧａＡｓ、ＧａＩｎＮＡｓ、ＬＴ、ＬＮ、ＺｎＯ（酸化亜鉛）やＣｄＴｅ（カドミウムテルル）、ＺｎＳｅ（セレン化亜鉛）などのウエハが挙げられる。なかでも、好ましく用いられるウエハはシリコンウエハであり、特に好ましくは８インチ以上のサイズの鏡面研磨シリコンウエハである。

[0068] 前記金属としては、Ｗ、Ｍｏ、Ｐｔ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ａｕといった単一元素金属や、インコネル、モネル、ニモニック、炭素銅、Ｆｅ－Ｎｉ系インバー合金、スーパーインバー合金、といった合金等が含まれる。また、これら金属に、他の金属層、セラミック層を付加してなる多層金属板も含まれる。この場合、付加層との全体の線膨張係数（ＣＴＥ）が低ければ、主金属層にＣｕ、Ａｌなども用いられる。付加金属層として使用される金属としては、高耐熱フィルムとの密着性を強固にするもの、拡散がないこと、耐薬品性や耐熱性が良いこと等の特性を有するものであれば限定されるものではないが、Ｃｒ、Ｎｉ、ＴｉＮ、Ｍｏ含有Ｃｕなどが好適な例として挙げられる。

[0069] 本発明におけるセラミック板としては、Al_2O_3、Mullite、AlN、ＳｉＣ、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG＋CaZrO3＋Al_2O_3、Crystallized glass＋Al_2O_3、 Crystallized Ca-BSG, BSG+Quartz、BSG+ Quartz, BSG+ Al2O3、 Pb-BSG+Al_2O_3、 Glass－ceramic、ゼロデュア材などの基盤用セラミックスが含まれる。

[0070] 前記無機基板の平面部分は、充分に平坦である事が望ましい。具体的には、表面粗さのＰ－Ｖ値が５０ｎｍ以下、より好ましくは２０ｎｍ以下、さらに好ましくは５ｎｍ以下である。これより粗いと、透明高耐熱フィルム層と無機基板との剥離強度が不充分となる場合がある。

前記無機基板の厚さは特に制限されないが、取り扱い性の観点より１０ｍｍ以下の厚さが好ましく、３ｍｍ以下がより好ましく、１．３ｍｍ以下がさらに好ましい。厚さの下限については特に制限されないが、好ましくは０．０７ｍｍ以上、より好ましくは０．１５ｍｍ以上、さらに好ましくは０．３ｍｍ以上である。薄すぎると破損しやすくハンドリングが困難となる。また厚すぎると重くなりハンドリングが困難となる。

[0071] ＜積層体＞

本発明の積層体は、前記透明高耐熱フィルムと前記無機基板とを接着剤を実質的に使わないで積層したものである。透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成を有する場合は、無機基板と接触する前記第１の透明高耐熱フィルムと、前記無機基板には接触せずに前記第１の透明高耐熱フィルム層と隣接する第２の透明高耐熱フィルム層を含有するものであることが好ましい。前記第２の透明高耐熱フィルムは、さらに複数の積層構成を有していても良い。また、積層体の厚み方向において、両端部が無機基板となる構成（例えば、無機基板／第１の透明高耐熱フィルム／第２の透明高耐熱フィルム／第１の透明高耐熱フィルム／無機基板）であっても差し支えない。この場合、両端部における透明高耐熱フィルムと無機基板は実質的に接着剤を使用しない。

[0072] 積層体の形状は、特に限定されず、正方形であっても長方形であっても差し支えない。好ましくは長方形であり、長辺の長さが３００ｍｍ以上であることが好ましく、より好ましくは５００ｍｍ以上であり、さらに好ましくは１０００ｍｍ以上である。上限は特に限定されないが、工業的に使用されている、サイズ、材質の基板を置き換えられることが望ましい。２００００ｍｍ以下であれば十分であり、１００００ｍｍ以下でも差し支えない。

[0073] 本発明の積層体は３００℃加熱時の反り量が１０ｍｍ以下であることが好ましい。耐熱性が良好となるため、より好ましくは８ｍｍ以下であり、さらに好ましくは６ｍｍ以下である。反り量の下限は特に限定されないが、工業的には０．０１ｍｍ以上であれば十分であり、０．１ｍｍ以上であっても差

し支えない。

[0074] ＜接着剤＞

本発明の無機基板と透明高耐熱フィルムの間には実質的に接着剤層が介在しない。ここで本発明でいう接着剤層とはＳｉ（ケイ素）の成分を質量比で１０％未満（１０質量％未満）のものをさす。また、実質的に使用しない（介在しない）とは、無機基板と透明高耐熱フィルムの間に介在する接着剤層の厚さが、０．４μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．１μｍ以下であり、さらに好ましくは０．０５μｍ以下であり、特に好ましくは０．０３μｍ以下であり、最も好ましくは０μｍである。

[0075] ＜シランカップリング剤（ＳＣＡ）＞

積層体において、透明高耐熱フィルムと無機基板との間にシランカップリング剤の層を有することが好ましい。本発明において、シランカップリング剤とは、Ｓｉ（ケイ素）の成分を１０質量％以上含有する化合物をいう。さらに構造中にアルコキシ基を有するものであることが好ましい。また、メチル基が入っていないことが望ましい。シランカップリング剤層を用いることで透明高耐熱フィルムと無機基板との中間層を薄くできるので加熱中の脱ガス成分が少なく、ウェットプロセスにおいても溶出しにくく、仮に溶出が起きても微量にとどまるという効果が出る。シランカップリング剤は、耐熱性が向上するため酸化ケイ素成分を多く含むもの好ましく、特に４００℃程度の温度での耐熱性を有するものであることが好ましい。シランカップリング剤層の厚さは０．２μｍ未満であることが好ましい。フレキシブル電子デバイスとして使用する範囲としては、１００ｎｍ以下（０．１μｍ以下）が好ましく、より望ましくは５０ｎｍ以下であり、更に望ましくは１０ｎｍである。通常に作製すると、０．１０μｍ以下程度となる。また、極力シランカップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、５ｎｍ以下でも使用可能である。１ｎｍ以下では、剥離強度が低下或は、部分的に付かない部分が出るおそれがあるため、１ｎｍ以上であることが望ましい。

[0076] 本発明におけるシランカップリング剤は、特に限定されるものではないが

、アミノ基或はエポキシ基を持ったものが、好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリルーＮ－（１，３－ジメチルーブチリデン）プロピルアミン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシランビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ｐ-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリス-（3- トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このうち好ましいものとしては、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、

３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリルー－Ｎ－（１，３－ジメチルーブチリデン）プロピルアミン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで耐熱性を要求する場合、Ｓｉとアミノ基などの間を芳香族でつないだものが望ましい。

[0077] 透明高耐熱フィルムと前記無機基板との剥離強度は０．３Ｎ／ｃｍ以下であることが必要である。これにより、透明高耐熱フィルム上にデバイスを形成した後、当該透明高耐熱フィルムと無機基板との剥離が非常に容易となる。そのため、大量生産が可能なデバイス連結体を製造することができ、フレキシブル電子デバイスの製造が容易となる。前記剥離強度は、０．２５Ｎ／ｃｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．２Ｎ／ｃｍ以下であり、さらに好ましくは０．１５Ｎ／ｃｍ以下であり、特に好ましくは０．１２Ｎ／ｃｍ以下である。また、０．０３Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましい。透明高耐熱フィルム上にデバイスを形成する際に積層体が剥離しなくなることから、より好ましくは０．０６Ｎ／ｃｍ以上であり、さらに好ましくは０．０８Ｎ／ｃｍ以上であり、特に好ましくは０．１Ｎ／ｃｍ以上である。前記剥離強度は、透明高耐熱フィルムと前記無機基板を貼り合わせた後、大気雰囲気下で１００℃１０分間熱処理した後の積層体の値である（初期剥離強度）。また、前記初期剥離強度測定時の積層体をさらに窒素雰囲気下で３００℃１時間熱処理した後の積層体でも剥離強度が前記範囲内であることが好ましい（３００℃加熱処理後剥離強度）。

[0078] 本発明の積層体は、例えば、以下の手順で作製することができる。あらかじめ無機基板の少なくとも一面をシランカップリング剤処理し、シランカップリング剤処理された面と、透明高耐熱フィルムとを重ね合わせ、両者を加

圧によって積層する積層体を得ることができる。また、あらかじめ透明高耐熱フィルムの少なくとも一面をシランカップリング剤処理し、シランカップリング剤処理された面と、無機基板とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層しても積層体を得ることができる。また、透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成を有する場合は、第１の透明高耐熱フィルムを無機基板に重ね合わせることが好ましい。加圧方法としては、大気中での通常のプレス或はラミネートあるいは真空中でのプレス或はラミネートが挙げられるが、全面の安定した剥離強度を得る為には、大きなサイズの積層体（例えば、２００ｍｍ超）では大気中でのラミネートが望ましい。これに対して２００ｍｍ以下程度の小サイズの積層体であれば真空中でのプレスが好ましい。真空度は通常の油回転ポンプによる真空で充分であり、１０Torr以下程度あれば充分である。好ましい圧力としては、１ＭＰａから２０ＭＰａであり、更に好ましくは３ＭＰａから１０ＭＰａである。圧力が高いと、基板を破損するおそれがあり、圧力が低いと、密着しない部分が出る場合がある。好ましい温度としては９０℃から３００℃、更に好ましくは１００℃から２５０℃で温度が高いと、フィルムにダメージを与え、温度が低いと、密着力が弱いことがある。

[0079] ＜電子デバイス付きフィルム（フレキシブル電子デバイス）の作製＞

前記積層体を用いると、既存の電子デバイス製造用の設備、プロセスを用いてフレキシブル電子デバイスを容易に作製することができる。具体的には、積層体の透明高耐熱フィルム上に電子デバイスを形成し、積層体から透明高耐熱フィルムごと剥離することで、フレキシブル電子デバイスを作製することができる。

本明細書において電子デバイスとは、電気配線を担う片面、両面、あるいは多層構造を有する配線基板、トランジスタ、ダイオードなどの能動素子や、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動デバイスを含む電子回路、他、圧力、温度、光、湿度などをセンシングするセンサー素子、バイオセンサー素子、発光素子、液晶表示、電気泳動表示、自発光表示などの画像表示素子

、無線、有線による通信素子、演算素子、記憶素子、ＭＥＭＳ素子、太陽電池、薄膜トランジスタなどをいう。

[0080] また、この配線基板の中にポリイミドを貫通する電極である、インターポーザー機能も含まれる。概略貫通させることにより、のちに無機基板を剥がしたのちに貫通電極を作製する工程は大幅に省略される。貫通孔の作製には既知の手法を使えばよい。例えば透明高耐熱フィルムに、ＵＶナノレーザーにより貫通孔が穿かれる。次いで、たとえば両面プリント配線板のスルーホール、ないしは多層プリント配線板におけるヴィアホールに用いられる定法を応用することにより前記貫通孔に導電性の金属が満たされ、加えて必要に応じた金属による配線パターンが形成される、といった手法がある。透明高耐熱フィルムでは上記のように貫通電極をあけたのちに無機基板に貼り合わせる事もあり得る。無機基板と透明高耐熱フィルムを貼り合わせたのちに貫通電極を作製する場合もあり得る。透明高耐熱フィルムを貫通させてそこを金属化することもあり得るが、透明高耐熱フィルムの片側から孔を開け反対側の表面に貫通しない状態でそこを金属化することもあり得る。

[0081] 本明細書におけるフレキシブル電子デバイスの製造方法では、上述した方法で作製された積層体の透明高耐熱フィルム上にデバイスを形成した後、該透明高耐熱フィルムを前記無機基板から剥離する。

[0082] ＜デバイス付き透明高耐熱フィルムの無機基板からの剥離＞

デバイス付きの透明高耐熱フィルムを無機基板から剥離する方法としては、特に制限されないが、ピンセットなどで端から捲る方法、透明高耐熱フィルムに切り込みを入れ、切り込み部分の１辺に粘着テープを貼着させた後にそのテープ部分から捲る方法、透明高耐熱フィルムの切り込み部分の１辺を真空吸着した後にその部分から捲る方法等が採用できる。なお、剥離の際に、透明高耐熱フィルムの切り込み部分に曲率が小さい曲がりが生じると、その部分のデバイスに応力が加わることになりデバイスを破壊するおそれがあるため、極力曲率の大きな状態で剥がすことが望ましい。例えば、曲率の大きなロールに巻き取りながら捲るか、あるいは曲率の大きなロールが剥離部

分に位置するような構成の機械を使って捲ることが望ましい。

前記透明高耐熱フィルムに切り込みを入れる方法としては、刃物などの切削具によって透明高耐熱フィルムを切断する方法や、レーザーと積層体を相対的にスキャンさせることにより透明高耐熱フィルムを切断する方法、ウォータージェットと積層体を相対的にスキャンさせることにより透明高耐熱フィルムを切断する方法、半導体チップのダイシング装置により若干ガラス層まで切り込みつつ透明高耐熱フィルムを切断する方法などがあるが、特に方法は限定されるものではない。例えば、上述した方法を採用するにあたり、切削具に超音波を重畳させたり、往復動作や上下動作などを付け加えて切削性能を向上させる等の手法を適宜採用することもできる。

また、剥離する部分に予め別の補強基材を貼りつけて、補強基材ごと剥離する方法も有用である。剥離するフレキシブル電子デバイスが、表示デバイスのバックプレーンである場合、あらかじめ表示デバイスのフロントプレーンを貼りつけて、無機基板上で一体化した後に両者を同時に剥がし、フレキシブルな表示デバイスを得ることも可能である。

実施例

[0083] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0084] 〔製造例１（ポリイミド溶液１の製造）〕

窒素導入管、ディーン・スターク管及び還流管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器に、窒素ガスを導入しながら、１９．８６質量部の４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４，４’－ＤＤＳ）、４．９７質量部の３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（３，３’－ＤＤＳ）、８０質量部のガンマブチロラクトン（ＧＢＬ）を加えた。続いて３１．０２質量部の４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）、２４質量部のＧＢＬ、１３質量部のトルエンを室温で加えた後、内温１６０℃まで昇温し、１６０℃で１時間加熱還流を行い、イミド化を行った。イミド化完了後、１８０℃まで昇温し、トルエンを抜き出しながら反応を続けた。１２時間反応後、オイルバスを

外して室温に戻し、固形分が２０質量％濃度となるようにＧＢＬを加え、還元粘度０．７０ｄｌ／ｇのポリイミド溶液１（４，４’－ＤＤＳ／３，３’－ＤＤＳ／／ＯＤＰＡのモル比＝０．８０／０．２０／／１．００）を得た。

[0085] 〔製造例２（ポリアミド酸溶液２の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、３２．０２質量部の２，２’－ジトリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル（ＴＦＭＢ）、２７９．９質量部のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）を加え完全に溶解させ、次いで、９．８１質量部の１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）及び１５．５１質量部の４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）をそれぞれ固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、固形分１７質量％、還元粘度３．６０ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液２（ＴＦＭＢ／／ＣＢＤＡ／ＯＤＰＡのモル比＝１．００／／０．５０／０．５０）を得た。

[0086] 〔製造例３（ポリアミド酸溶液３の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、２２．７３質量部の４，４’－ジアミノベンズアニリド（ＤＡＢＡＮ）、２０１．１質量部のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）と滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ－ＺＬ」）とをシリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて０．４質量％）になるように加え完全に溶解させ、次いで、１９．３２質量部の１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）を固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、１７３．１質量部のＤＭＡｃを加え希釈し、ＮＶ（固形分）１０質量％、還元粘度３．１０ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液３を得た（ＤＡＢＡＮ／ＣＢＤＡのモル比＝１．００／０．９８５）。

[0087] 〔製造例４（ポリアミド酸溶液４の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、３２．０２質量部の２，２’－ジトリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル（ＴＦＭＢ）、２５２．１質量部のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）と滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ－ＺＬ」）とをシリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて０．４質量％）になるように加え完全に溶解させ、次いで、１９．６１質量部の１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）を固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、１６５．７質量部のＤＭＡｃを加え希釈し、ＮＶ１１質量％、還元粘度３．５０ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液４を得た（ＴＦＭＢ／ＣＢＤＡのモル比＝１．００／１．００）。

[0088] 〔製造例５〕

１，４－ビス（４－アミノ－２－トリフルオロメチルフェノキシ）ベンゼン（ｐ－６ＦＡＰＢ）２０５．８質量部とＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１２００質量部を仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながらシクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）９３．８質量部を固体のまま分割添加し、 室温１２時間攪拌した。その後４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物（ＭＨＨＰＡ）１．０質量部を加え４時間攪拌した後、Ｎ，Ｎ－メチルアセトアミド１０００質量部で希釈し、 還元粘度５．２８ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液５を得た（ｐ－６ＦＡＰＢ／／ＣＢＤＡ／ＭＨＨＰＡのモル比＝０．４８０／／０．４７８／０．００５９）。

[0089] 〔製造例６（ポリアミド酸溶液６の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、２２．０質量部の２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（ＴＦＭＢ）、２５２．１質量部のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）と滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ－ＺＬ」）とを

シリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて０．４質量％）になるように加え完全に溶解させ、次いで、２２．０質量部の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）を固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、１６５．７質量部のＤＭＡｃを加え希釈し、固形分（ＮＶ）１１質量％、還元粘度３．５ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液６を得た（ＴＦＭＢ／ＢＰＤＡのモル比＝０．０７５／０．０６９）。

[0090] 〔製造例７（ポリアミド酸溶液７の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、２２．００質量部の２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（ＴＦＭＢ）、２５２．１質量部のＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）と滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ－ＺＬ」）とをシリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて０．４質量％）になるように加え完全に溶解させ、次いで、１１．０１質量部の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、１０．９８質量部の４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）を固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、１６５．７質量部のＤＭＡｃを加え希釈し、固形分（ＮＶ）１１質量％、還元粘度３．５ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液７を得た（ＴＦＭＢ／ＯＤＰＡ／ＢＰＤＡのモル比＝０．０６８／０．０３５／０．０３７）。

[0091] 〔製造例８（ポリアミド酸溶液８の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、３３．３６質量部の２，２’－ジトリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル（ＴＦＭＢ）、３３６・３１質量部のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を加え完全に溶解させ、次いで、９．８１質量部の１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）、１１．３４質量部の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）

、４．８５質量部の４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）をそれぞれ固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、固形分１５質量％、還元粘度３．５０ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液８（ＴＦＭＢ／／ＣＢＤＡ／ＢＰＤＡ／ＯＤＰＡのモル比＝１．００／／０．４８／０．３７／０．１５）を得た。

[0092] 〔製造例９（ポリアミド酸溶液９の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、３３．３６質量部の２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（ＴＦＭＢ）、２７０．３７質量部のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）とコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ」）とをシリカがポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて０．１４質量％になるように加え完全に溶解させ、次いで、９．８１質量部の１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）、１１．３４質量部の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、４．８５質量部の４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）を固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、１６５．７質量部のＤＭＡｃを加え希釈し、固形分１８質量％、還元粘度２．７ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液９（ＴＦＭＢ／／ＣＢＤＡ／ＢＰＤＡ／ＯＤＰＡのモル比＝１．００／／０．４８／０．３７／０．１５）を得た。

[0093] 〔製造例１０（ポリアミド酸溶液１０の製造）〕

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、３３．３６質量部の２，２’－ジトリフルオロメチル－４，４’－ジアミノビフェニル（ＴＦＭＢ）、３３６．３１質量部のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）と滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）ＤＭＡＣ－ＳＴ－ＺＬ」）とをシリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて０．３質量％になるように加え完全に溶解させ、次いで、９．８１質量

部の１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）、１１．３４質量部の３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、４．８５質量部の４，４’－オキシジフタル酸二無水物（ＯＤＰＡ）をそれぞれ固体のまま分割添加した後、室温で２４時間攪拌した。その後、固形分１５質量％、還元粘度３．５０ｄｌ／ｇのポリアミド酸溶液１０（ＴＦＭＢ／／ＣＢＤＡ／ＢＰＤＡ／ＯＤＰＡのモル比＝１．００／／０．４８／０．３７／０．１５）を得た。

[0094] 〔作製例１（ポリイミドフィルムＡとＡ２とＡ３の作製）〕

製造例３で得たポリアミド酸溶液３を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００（東洋紡株式会社製）の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が３μｍとなるよう調整してコーティングした。ポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００は、熱風炉内に通過して、巻き取られてゆき、この時に１００℃にて１０分間乾燥した。これを巻き取ったのちにコンマコーター側にセットしなおして続いて製造例１で得たポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液３の乾燥物上に最終膜厚が１５μｍとなるよう塗布した。これを１００℃にて１０分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で６分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅４５０ｍｍのポリイミドフィルムＡ１を５００ｍ得た。

[0095] 〔作製例２〕

製造例３で得たポリアミド酸溶液３を、コンマコーターを用いてポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００（東洋紡株式会社製）の無滑材面上に最終膜厚が３μｍとなるよう塗布し、続いて製造例１で得たポリイミド

溶液１をポリアミド酸溶液３の上に最終膜厚が１５μｍとなるようダイコーターによって塗布した。これを１１０℃にて１０分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体としてきたＡ４１００フィルムから剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で６分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅４５０ｍｍのポリイミドフィルムＡ２を５００ｍ得た。

[0096] 〔作製例３〕

ポリイミドフィルムＡ２の一部をポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００（東洋紡株式会社製）の無滑材面上にポリイミド製の粘着テープにて開始端を仮固定しておき、その上に製造例３で得たポリアミド酸溶液３を、ダイコーターを用いて最終膜厚が３μｍとなるよう塗布した。この時、ポリイミドフィルムＡ２のポリアミド酸溶液３側がポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００と接して、ポリイミド溶液１側に塗布を行った。ポリイミドフィルムＡ２のこれを９０℃にて１０分間乾燥した。乾燥後にポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００とは、ポリイミドテープを剥がして分離して、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で６分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅４００ｍｍのポリイミドフィルムＡ３を２００ｍ得た。

[0097] 〔作製例４（ポリイミドフィルムＢの作製）〕

製造例３で得たポリアミド酸溶液３を、製造例４で得たポリアミド酸溶液

４に変更したこと以外は、作製例１のポリイミドフィルムA１と同じ操作とし、ポリイミドフィルムＢを得た。

[0098]〔作製例５（ポリイミドフィルムＣの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、製造例２で得たポリアミド酸溶液２に変更し、また最終膜厚が１μｍとなるように調整したこと以外は作製例１のポリイミドフィルムA１作製時と同じ操作とし、ポリイミドフィルムＣを得た。

[0099]〔作製例６（ポリイミドフィルムＤの作製）〕

製造例３で得たポリアミド酸溶液３を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００（東洋紡株式会社製）の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が３μｍとなるよう調整してコーティングした。これを９０～１１０℃にて１０分間乾燥した。これを巻き取ったのちにコンマコーター側にセットしなおして続いて製造例１で得たポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液３の乾燥物上に最終膜厚が１５μｍとなるよう塗布した。これを９０～１１０℃にて１０分間乾燥した。これを巻き取ったのちにコンマコーター側にセットしなおして続いて製造例3で得たポリイミド溶液３をポリアミド酸溶液１の乾燥物上に最終膜厚が３μｍとなるよう塗布した。これを９０～１１０℃にて１０分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で６分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅４５０ｍｍのポリイミドフィルムＤ１を５００ｍ得た。

[0100]〔作製例７（ポリイミドフィルムＤ２の作製）〕

ポリイミド溶液１の最終膜厚が１９μｍとなるよう塗布厚を調整したこと以外は作製例６と同じ操作とし、ポリイミドフィルムＤ２を得た。

[0101] 〔作製例８（ポリイミドフィルムＥの作製）〕　製造例１で得たポリイミド溶液１を、キャスティングアプリケーターを用いてガラス基板上に塗布し、窒素雰囲気下で室温から３００℃まで加熱して１時間３００℃をキープして熱的にイミド化を行い、ポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで得られた積層体を水に浸漬した後に剥離し、乾燥させて膜厚１５μｍのポリイミドフィルムＥを得た。

[0102] 〔作製例９（ポリイミドフィルムＦの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、製造例２で得たポリアミド酸溶液２に変更したこと以外は作製例８と同じ操作とし、ポリイミドフィルムＦを得た。

[0103] 〔作製例１０（ポリイミドフィルムＧの作製）〕

ポリアミド酸溶液３をポリアミド酸溶液２に変更したこと以外は作製例１と同じように操作し、ポリイミドフィルムＧを得た。

[0104] 〔作製例１１（ポリイミドフィルムＨの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、ポリアミド酸溶液３に変更したこと以外は作製例８と同じように操作し、ポリイミドフィルムＨを得た。

[0105] 〔作製例１２（ポリイミドフィルムIの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、ポリアミド酸溶液４に変更したこと以外は作製例８と同じように操作し、ポリイミドフィルムＩを得た。

[0106] 〔作製例１３（ポリイミドフィルムＪの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、ポリアミド酸溶液２に変更して、設計膜厚を２５μmと変えたこと以外は作製例８と同じように操作し、ポリイミドフィルムＪを得た。

[0107] 〔作製例１４（ポリイミドフィルムＫの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、ポリアミド酸溶液５に変更したこと以外は作製例８と同じように操作し、ポリイミドフィルムＫを得た。

[0108] 〔作製例１５（ポリイミドフィルムＬの作製）〕

ポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液５に変更したこと以外は作製例１の

ポリイミドフィルムＡと同じように操作し、ポリイミドフィルムＬを得た。

[0109] 〔作製例１６（ポリイミドフィルムＭの作製）〕

製造例６で得たポリアミド酸溶液６を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００（東洋紡株式会社製）の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が０．５μｍとなるよう調整してコーティングした。ポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００は、熱風炉内に通過して、巻き取られてゆき、この時に１００℃にて１０分間乾燥した。これを巻き取ったのちにコンマコーター側にセットしなおして続いて製造例１で得たポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液６の乾燥物上に最終膜厚が１５μｍとなるよう塗布した。これを１００℃にて１０分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で６分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅４５０ｍｍのポリイミドフィルムＭを５００ｍ得た。

[0110] 〔作製例１７（ポリイミドフィルムＮの作製）〕　ポリアミド酸溶液６をポリアミド酸溶液７に変更した以外は作製例１６と同様にしてポリイミドフィルムＮを得た。

[0111] 〔作製例１８（ポリイミドフィルムＯの作製）〕

製造例１で得たポリイミド溶液１を、コンマコーターを用いてポリエチレンテレフタレート製フィルムＡ４１００（東洋紡株式会社製）の無滑材面上に最終膜厚が１５μｍとなるよう塗布し、続いて製造例３で得たポリイミド溶液３をポリアミド酸溶液１の上に最終膜厚が０．５μｍとなるようダイコーターによって塗布した。これを１１０℃にて１０分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体としてきたＡ４１００フィ

ルムから剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で６分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅４５０ｍｍのポリイミドフィルムＯを５００ｍ得た。

[0112] 〔作製例１９（ポリイミドフィルムＰの作製）〕

ポリアミド酸溶液６をポリアミド酸溶液３、ポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液８、イミド化反応の加熱条件を２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で３分、３５０℃で３分に変更した以外は作製例１６と同様にしてポリイミドフィルムＰを得た。

[0113] 〔作製例２０（ポリイミドフィルムＱの作製）〕

ポリアミド酸溶液６をポリアミド酸溶液３、ポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液９、イミド化反応の加熱条件を２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で３分、３５０℃で３分に変更した以外は作製例１６と同様にしてポリイミドフィルムＱを得た。

[0114] 〔作製例２１（ポリイミドフィルムＲの作製）〕

ポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液９に変更した以外は作製例１６と同様にしてポリイミドフィルムＲを得た。

[0115] 〔作製例２２（ポリイミドフィルムＳの作製）〕

ポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液８に変更した以外は作製例８と同様にしてポリイミドフィルムＳを得た。

[0116] 〔作製例２３（ポリイミドフィルムＴの作製）〕

ポリイミド溶液１をポリアミド酸溶液９に変更した以外は作製例８と同様にしてポリイミドフィルムＴを得た。

[0117] 〔作製例２４（ポリイミドフィルムＵの作製）〕

ポリアミド酸溶液６をポリアミド酸溶液１０、ポリイミド溶液１をポリア

ミド酸溶液８、イミド化反応の加熱条件を２００℃で３分、２５０℃で３分、３００℃で３分、３５０℃で３分に変更した以外は作製例１６と同様にしてポリイミドフィルムＵを得た。

[0118] ＜ポリイミドフィルムの厚さ測定＞

ポリイミドフィルムＡ～Ｕの厚さを、マイクロメーター（ファインリューフ社製、ミリトロン１２４５Ｄ）を用いて測定した。結果を表１、２に示す。

[0119] ＜ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度、及び、引張破断伸度＞

ポリイミドフィルムＡ～Ｕを、流れ方向（ＭＤ方向）および幅方向（ＴＤ方向）にそれぞれ１００ｍｍ×１０ｍｍの短冊状に切り出したものを試験片とした。引張試験機（島津製作所製、オートグラフ（Ｒ）　機種名ＡＧ－５０００Ａ）を用い、引張速度５０ｍｍ／分、チャック間距離４０ｍｍの条件で、ＭＤ方向、ＴＤ方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強度及び引張破断伸度を測定した。結果を表１、２に示す。

[0120] ＜ポリイミドフィルムの線膨張係数（ＣＴＥ）＞

ポリイミドフィルムＡ～Ｕを、流れ方向（ＭＤ方向）および幅方向（ＴＤ方向）において、下記条件にて伸縮率を測定し、３０℃～４５℃、４５℃～６０℃のように１５℃の間隔での伸縮率／温度を測定し、この測定を３００℃まで行い、全測定値の平均値をＣＴＥとして算出した。結果を表１、２に示す。

機器名　　；　ＭＡＣサイエンス社製ＴＭＡ４０００Ｓ
試料長さ　　；　２０ｍｍ
試料幅　　；　２ｍｍ
昇温開始温度　；　２５℃
昇温終了温度　；　３００℃
昇温速度　　；　５℃／ｍｉｎ
雰囲気　　；　アルゴン

[0121] ＜ポリイミドフィルムの厚さ方向位相差（Ｒｔｈ）＞

ポリイミドフィルムＡ～ＵのＸ軸方向の屈折率ｎｘとＹ軸方向の屈折率ｎｙと、Ｚ軸方向の屈折率ｎｚとを、大塚電子社製光学材料検査装置（型式ＲＥＴＳ－１００）にて、室温（２０～２５℃）、波長５５０ｎｍの光で測定した。光軸を検出して、進相遅相補正をかけたうえで、リターデーション測定方法は回転検光子法により測定した。ここでＸ軸、Ｙ軸は、フィルムの面方向で最も屈折率が大きい方向の屈折率（ｎｘ）、フィルムの面方向でＮｘ方向の垂直方向の屈折率（ｎｙ）を示す。そして、Ｘ軸方向の屈折率ｎｘ、Ｙ軸方向の屈折率ｎｙ、およびＺ軸方向の屈折率ｎｚとフィルムの厚さ（ｄ）から、以下の式に基づき、Ｒｔｈを算出した。結果を表１、２に示す。

Ｒｔｈ（ｎｍ）＝｜［ｎｚ－（ｎｘ＋ｎｙ）／２］×ｄ｜

[0122] ＜ポリイミドフィルムの熱収縮＞

前記のポリイミドフィルムの線膨張係数（ＣＴＥ）の測定時に３００℃昇温後に８０℃まで降温して、最初の昇温中の１００℃の時の長さと降温中の１００℃の時の長さの比の百分率を熱収縮率として算出した。結果を表１、２に示す。

[0123] ＜層間混じり合い測定＞

層間の混じり合いは、SAICAS　DN-20S型（ダイプラ・ウィンテス社）によってポリイミドフィルムの斜め切削面を作製する。次いでこの斜め切削面を顕微ＩＲCary 620 FTIR　(Agilent社）によって、ゲルマニウム結晶（入射角30°）を用いた顕微ATR法で測定した。これによって、フィルムＡ２以外のフィルムでのまじりあい層は０．８μｍ（８００ｎｍ）以下であることを確認した。また、フィルムＡ２では1.5μｍであった。

[0124]

[表1]

作製例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
フィルムNO.			A1	A2	A3	B	C	D1	D2	E	F	G	H	I
使用したポリアミド酸			1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	3	4
			3	3	3	4	3	3	3	—	—	2	—	—
厚み		μm	17.7	18.2	21.1	16.1	15.6	21.5	16.2	23.1	15.5	18.7	16.8	13
引張破断強度	MD	MPa	141	143	147	142	144	146	141	136	146	113	128	123
	TD		141	145	149	145	136	132	143	137	143	123	118	127
	平均		141	144	148	144	140	139	142	137	145	118	123	125
引張り弾性率	MD	GPa	3.5	3.4	3.4	3.5	3.4	3.4	3.6	3.2	3.4	3.3	4.3	4.4
	TD		3.3	3.6	3.7	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	2.9	4.1	4.3
	平均		3.4	3.5	3.6	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	3.1	4.2	4.4
引張破断伸度	MD	%	12.3	9.0	10.1	9.7	14.5	10.5	11.0	13.7	19.5	9.1	5.2	8.2
	TD		10.8	13.3	10.5	7.4	9.5	11.4	9.7	15.1	16.0	5.6	6.3	7.2
	平均		11.6	11.2	10.3	8.6	12.0	11.0	10.4	14.4	17.8	7.4	5.8	7.7
線膨張係数（CTE）	MD	ppm/K	43.5	45.3	44.5	43.4	34.3	38.4	35.2	48.8	38.4	38.2	16.7	19.4
	TD		44.5	46.3	45.1	44.7	34.1	42.0	36.0	48.5	39.5	39.2	17.6	15.8
	平均		44.0	45.8	44.8	44.1	34.2	40.2	35.6	48.7	39.0	38.7	17.2	17.6
厚さ方向位相差（Rth）		nm	247	249	255	179	278	256	244	52	78	50	1200	650
層のまじり合い		nm	520	1530	420	670	650	590	710	—	—	630	—	—

[0125] [表2]

作製例			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
フィルムNO.			J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
使用したポリアミド酸			2	5	5	1	1	3	8	9	9	8	9	8
			—	—	3	6	7	1	3	3	6	—	—	10
厚み		μm	24.8	14.7	17.8	15.2	15.7	18.1	16.1	17.3	17.8	15.1	15.7	17.6
引張破断強度	MD	MPa	114	168	146	144	142	142	151	175	215	155	221	156
	TD		114	165	147	143	144	141	153	176	213	151	219	160
	平均		114	167	147	144	143	142	152	177	214	153	220	158
引張り弾性率	MD	GPa	3.7	3.2	3.3	4.5	4.1	3.4	4.6	6.1	5.7	4.4	6.2	4.1
	TD		2.6	3.3	3.5	4.8	4.5	3.3	4.8	6.4	6.0	4.2	6.0	4.3
	平均		3.2	3.3	3.4	4.7	4.3	3.4	4.7	6.3	5.9	4.3	6.1	4.2
引張破断伸度	MD	%	5.7	97.0	10.0	12.3	13.1	12.4	12.5	4.2	5.5	12.8	5.8	13.9
	TD		4.9	96.0	13.0	12.5	11.1	12.1	11.3	4.1	5.4	12.5	5.7	12.9
	平均		5.3	96.5	11.5	12.4	12.1	12.3	11.9	4.1	5.5	12.7	5.8	13.4
線膨張係数 (CTE)	MD	ppm/K	37.4	57.3	52.4	38.5	38.4	43.2	37.3	28.5	30.1	37.9	28.8	39.1
	TD		38.0	58.2	51.7	38.3	38.3	44.5	35.1	27.9	29.7	37.1	28.6	37.9
	平均		37.7	57.8	52.1	38.4	38.4	43.9	36.7	28.2	29.9	37.5	28.7	38.5
厚さ方向位相差(Rth)		nm	125	23	488	62	59	1258	334	191	185	289	145	252
層のまじり合い		nm	—	—	590	230	180	180	250	180	240	—	—	250

[0126] （実施例１）

ガラス基板へのシランカップリング剤の塗布方法は、図１に示す実験装置を用いて行った。図１は、ガラス基板にシランカップリング剤を塗布する実験装置の模式図である。ガラス基板１（１００ｍｍ×１００ｍｍサイズに切断した、厚さ０．７ｍｍのＯＡ１１Ｇガラス（ＮＥＧ社製））を使用した。なおガラス基板１は、純水洗浄、乾燥後にＵＶ／Ｏ３照射器（ＬＡＮテクニカル製ＳＫＲ１１０２Ｎ－０３）で１分間照射してドライ洗浄したものを用いた。容量１Ｌの薬液タンクの中に３－アミノプロピルトリメトキシシラン（シランカップリング剤　信越化学KBM903）１５０ｇを入れて、この外側の湯煎を４３℃と温めた。そして出てくる蒸気をクリーンドライエアとともにチャンバーに送った。ガス流量は２５Ｌ／ｍｉｎ、基板温度は４２℃とした。クリーンドライエアの温度は２３℃、湿度は１．２％ＲＨであった。排気は負圧の排気口に接続したため、チャンバーは１０Ｐａ程度の負圧となっていることを差圧計によって確認している。得られたシランカップリング剤層の厚さは、表３に示す通りである。

[0127] 次に、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムＡ１（７０ｍｍ×７０ｍｍサイズ）を貼り合わせ、積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。貼り合わせには、ＭＣＫ社製ラミネーターを用い、貼合条件は、圧縮空気の圧力：０．６ＭＰａ、温度：２２℃、湿度：５５％ＲＨ、ラミネート速度：５０ｍｍ／ｓｅｃとした。この積層体を測定した結果は表３に示す通りである。

[0128] （実施例２）

使用する透明高耐熱フィルムをフィルムＡ１からフィルムＢに変更したこと以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液４からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表３に示す通りである。

[0129] （実施例３）

使用する透明高耐熱フィルムをフィルムＡ１からフィルムＣに変更したこ

と以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表３に示す通りである。

[0130] （実施例４）

使用する透明高耐熱フィルムをフィルムＡ１からフィルムＤ１に変更したこと以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表３に示す通りである。

[0131] （実施例５）

使用する透明高耐熱フィルムをフィルムＡ１からフィルムＤ２に変更したこと以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表３に示す通りである。

[0132] （実施例６）

シランカップリング剤の塗布方法を以下に変えた以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この塗布方法は、ガラス基板１（１００ｍｍ×１００ｍｍサイズに切断した、厚さ０．７ｍｍのＯＡ１１Ｇガラス（ＮＥＧ社製））をスピンコーター（ジャパンクリエイト社製、ＭＳＣ－５００Ｓ）に設置した。前記ガラス基板１にイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）を滴下させてから、５００ｒｐｍにて回転させてガラス基板全面に広げ、乾燥させた後、シランカップリング剤３－アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学KBM903）の１％ＩＰＡ溶液をガラス上に滴下して、２０００ｒｐｍにて回転させることで、シランカップリング剤希釈液の振り切りと乾燥を行った。滴下後３０秒後に回転を停止させた。以上により、ガラス基板にシランカップリング剤層を形成した。この積層体を測定した結果は表３に示す通りである。

[0133] （実施例７）

使用する透明高耐熱フィルムをフィルムＤ２からフィルムＡ１に変更したこと以外は実施例６と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面は

ポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表４に示す通りである。

[0134] （実施例８）

ＳＣＡ塗布のため、実施例１ではガラス基板１を図１の装置に入れたが、ガラス基板１にフィルムＡ１をテープ固定したものを図１の装置に入れてフィルムＡ１にＳＣＡを塗布したのちにガラス基板１から剥がして、ＳＣＡ塗布面をこの時使ったガラスとは別のガラス基板１のガラス側に接触させて、貼り付けを行ったこと以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。なおガラス基板は、純水洗浄、乾燥後にＵＶ／Ｏ３照射器（ＬＡＮテクニカル製ＳＫＲ１１０２Ｎ－０３）で１分間照射してドライ洗浄したものを用いた。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表４に示す通りである。

[0135] （実施例９）

使用する透明高耐熱フィルムをフィルムＡ１からフィルムＡ３に変更したことと図１の装置でのＳＣＡ塗布時間を５分に変えたこと以外は実施例３と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面は最後に塗布したポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表４に示す通りである。

[0136] （実施例１０）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＤ２からフィルムＡ３に変更したこと以外は実施例５と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面は最後に塗布したポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表４に示す通りである。

[0137] （実施例１１）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＤ２からフィルムＡ２に変更したこと以外は実施例５と同じようにして積層体を得た。得られた積層体の評価は、表４に示す通りである。

[0138] （実施例１２）

基板をガラス基板１からガラス基板２（７３０×９２０ｍｍ）に変更した。このため、シランカップリング剤の塗布、ラミネーターを大型の装置に変えた以外は実施例５と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。この積層体を測定した結果は表４に示す通りである。

[0139] （実施例１３）

基板をガラス基板１からシリコンウエハ（ダミーグレードの８インチウェーハ）を４分割したものに変更したこと以外は実施例３と同じようにして積層体を得た。この積層体を測定した結果は表４に示す通りである。

[0140] （実施例１４）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＭに変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液６を用いた面とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0141] （実施例１５）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＮに変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液７を用いた面とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0142] （実施例１６）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＯ変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液３を用いた面とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0143] （実施例１７）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＰに変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液３を用いた面とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0144] （実施例１８）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＱに変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液３を用いた面

とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0145] （実施例１９）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＲに変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液６を用いた面とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0146] （実施例２０）

使用する透明耐熱性フィルムをフィルムＵに変更した以外は実施例１と同様に実施した。ガラス基材に貼り合わせる面はポリアミド溶液１０を用いた面とした。この積層体を測定した結果は表５に示す通りである。

[0147] （回路作製例１）

上記で得られた各フィルムを５０ｃｍ幅のロールサイズにスリットし、ロールからの巻き出し／巻き取り部を有する連続式の真空装置にて以下の条件でプラズマ処理した。

プラズマ処理条件は酸素ガス中で、周波数１３．５６ＭＨｚ、出力１５０Ｗ、ガス圧０．７Ｐａの条件であり、処理時の温度は２５℃、処理時間は５分間であった。次いで、周波数１３．５６ＭＨｚ、出力５００Ｗ、ガス圧０．７Ｐａの条件、ニッケルークロム（１５質量％）合金のターゲットを用い、アルゴン雰囲気下にてＲＦスパッタ法により、１０Å／秒のレートで厚さ１２０Åのニッケルークロム合金被膜（下地層）を形成し、次いで、１５０Å／秒のレートで銅を蒸着し、厚さ０．２５μｍの銅薄膜を形成させて真空中にて巻き取った。こうして片面金属化フィルムとした。このフィルムの金属層側に波長３５５ｎｍのナノレーザーによって時間を調節して、貫通しない穴をあけた。

得られた片面金属薄膜付き非貫通孔を含んだフィルムをロールトゥロール方式の縦型の連続式電気めっき装置を用い、硫酸銅めっき浴をもちいて、厚さ３μｍの厚付け銅めっき層（厚付け層）を形成し、目的とする金属化ポリイミドフィルムを得た。得られた金属化ポリイミドフィルムを、幅４８ｍｍにスリットし、スプロケット孔を形成した後、無電解メッキ後に最大厚み６

μｍとなるように両面スルーホールめっきを行った。その後、フォトレジスト：ＦＲ－２００、シプレー社製を塗布・乾燥後にガラスフォトマスクで密着露光し、さらに１．２質量％ＫＯＨ水溶液にて現像した。次に、ＨＣｌと過酸化水素を含む塩化第二銅のエッチングラインで、４０℃、２ｋｇｆ／ｃｍ２のスプレー圧でエッチングし、フィルム間接続用電極付き透明耐熱性フィルムを作製した。こののちに、実施例と同様にして、無機基板との積層体を作製した。

[0148] （比較例１）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＡ１からフィルムＥに変更したこと以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液を塗布したときに支持体と接していたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表６に示す通りである。

[0149] （比較例２）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＡ１からフィルムＥに変更したこと以外は実施例７と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液を塗布したときに支持体と接していたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表６に示す通りである。

[0150] （比較例３）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＡ１からフィルムＦに変更したこと以外は実施例１と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液を塗布したときに支持体と接していたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表６に示す通りである。

[0151] （比較例４）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＡ１からフィルムＧに変更したこと以外は実施例５と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液２からできたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表６に示す通りである。

[0152] （比較例５）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＡ１からフィルムＫに変更したこと以外は実施例５と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液を塗布したときに支持体と接していたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表６に示す通りである。

[0153] （比較例６）

使用する透明高耐熱性フィルムをフィルムＡ１からフィルムＬに変更したこと以外は実施例５と同じようにして積層体を得た。この時貼り合わせ面はポリアミド酸溶液３からできたポリイミド面である。得られた積層体の評価は、表６に示す通りである。

[0154] ＜９０°初期剥離強度の測定＞

上記積層体の作製で得られた積層体を、大気雰囲気下、１００℃１０分間熱処理した。その後、無機基板（ガラス基板、又は、シリコンウエハ）とポリイミドフィルムとの間の９０°初期剥離強度を測定した。結果を表２～表６に示す。

９０°初期剥離強度の測定条件は、下記の通りである。

無機基板に対してフィルムを９０°の角度で引き剥がす。

５回測定を行い、平均値を測定値とする。

測定装置　　；　島津製作所社製　オートグラフＡＧ－ＩＳ

測定温度　　；　室温（２５℃）

剥離速度　　；　１００ｍｍ／ｍｉｎ

雰囲気　　；　大気

測定サンプル幅　；　２．５ｃｍ

[0155] ＜３００℃１時間加熱した後の９０°剥離強度の測定＞

上記積層体の作製で得られた積層体を、大気雰囲気下、１００℃１０分熱処理した。さらに、窒素雰囲気下で３００℃１時間加熱した。その後、無機基板とポリイミドフィルムとの間の９０°剥離強度を測定した。結果を表２～表６に示す。３００℃１時間加熱した後の９０°剥離強度の測定条件は、９０°初期剥離強度と同様とした。

[0156] ＜ポリイミドフィルムのヘイズ＞

ＨＡＺＥＭＥＴＥＲ（ＮＤＨ５０００、日本電色社製）を用いてポリイミドフィルムのヘイズを測定した。光源としてはＤ６５ランプを使用した。尚、同様の測定を３回行い、その算術平均値を採用した。

結果を表２～６に示す。

[0157] ＜ポリイミドフィルムの全光線透過率＞

ＨＡＺＥＭＥＴＥＲ（ＮＤＨ５０００、日本電色社製）を用いてポリイミドフィルムの全光線透過率（ＴＴ）を測定した。光源としてはＤ６５ランプを使用した。尚、同様の測定を３回行い、その算術平均値を採用した。

結果を表２～６に示す。

[0158] ＜ポリイミドフィルムの色＞

イエローインデックスを測定した。カラーメーター（ＺＥ６０００、日本電色社製）およびＣ２光源を使用して、ＡＳＴＭ　Ｄ１９２５に準じてポリイミドフィルムの三刺激値ＸＹＺ値を測定し、下記式により黄色度指数（ＹＩ）を算出した。尚、同様の測定を３回行い、その算術平均値を採用した。

ＹＩ＝１００×（１．２８Ｘ－１．０６Ｚ）／Ｙ

結果を表２～６に示す。

[0159] ＜透明高耐熱フィルムと無機基板との積層体の反り＞

透明高耐熱フィルムと無機基板との積層体の反り（μｍ）とは、下記の所定の熱処理を行った前後の積層体の面方向に対する厚さ方向への変形度合を意味し、具体的には、図４に示すように、１００ｍｍ×１００ｍｍの試験片を、室温で定盤上に試験片を凹状となるように静置し、四隅の平面からの距離（ｈ１ｒｔ、ｈ２ｒｔ、ｈ３ｒｔ、ｈ４ｒｔ：単位ｍｍ）の平均値を元の反り量（ｍｍ）とし、３００℃で１時間加熱処理した後に、平面上に試験片を凹状となるように静置し、四隅の平面からの距離（ｈ１、ｈ２、ｈ３、ｈ４：単位ｍｍ）の平均値を反り量（ｍｍ）とし、これの元の反り量からの差を３００℃での反り量とした。測定値は１０点の平均値とする。

但し、１０点のサンプリングをするに十分な積層体がない場合も、３枚以

上で測定する。　具体的には、次式によって算出される。

元の反り量（μｍ）＝（ｈ１ｒｔ＋ｈ２ｒｔ＋ｈ３ｒｔ＋ｈ４ｒｔ）／４

反り量（μｍ）＝（ｈ１＋ｈ２＋ｈ３＋ｈ４）／４

３００℃の反り量（μｍ）＝反り量－元の反り量

結果を表２～６に示す。

[0160] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
フィルム	フィルムA1	フィルムB	フィルムC	フィルムD1	フィルムD2	フィルムD2
無機基板種類	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1
SCA塗布法	気相法	気相法	気相法	気相法	気相法	スピンコート
SCA塗布基材	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1
SCA塗布時間	5	7	5	5	10	0.5
初期剥離強度(N/cm)	0.09	0.08	0.15	0.09	0.19	0.08
300℃加熱後剥離強度(N/cm)	0.12	0.18	0.12	0.09	0.13	0.12
ヘイズ(初期)	0.3	0.5	0.9	0.3	0.7	0.5
ヘイズ(300℃加熱後)	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9
全光線透過率(初期)	87.6	87.6	87.3	85.0	86.6	85.9
全光線透過率(300℃加熱後)	86.9	85.0	85.3	84.1	85.7	85.7
色(初期)	4.7	3.2	3.5	6.5	6.3	5.9
色(300℃加熱後)	5.6	5.9	6.7	7.5	7.2	6.7
反り(300℃加熱後)(%)	2.7	3.6	2.8	3	4.6	2.5

[0161]

[表4]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
フィルム	フィルムA1	フィルムA1	フィルムA3	フィルムA3	フィルムA2	フィルムD2	フィルムD2
無機基板種類	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス2	Siウェハ
SCA塗布法	スピンコート	気相法	気相法	気相法	気相法	気相法	気相法
SCA塗布基材	ガラス1	フィルムA	フィルムA3	ガラス1	ガラス1	ガラス2	Si
SCA塗布時間	0.5	10	5	10	10	5	10
初期剥離強度(N/cm)	0.10	0.10	0.09	0.1	0.09	0.14	0.16
300℃加熱後剥離強度(N/cm)	0.14	0.12	0.1	0.14	0.27	0.15	0.08
ヘイズ(初期)	0.6	0.7	0.5	1.0	0.7	0.8	0.5
ヘイズ(300℃加熱後)	0.5	0.8	1.2	0.9	0.9	0.7	0.6
全光線透過率(初期)	87.1	87.5	87.5	86.3	87.4	86.4	86.5
全光線透過率(300℃加熱後)	84.8	85.9	86.4	84.2	87.3	86.3	85.9
色(初期)	3.5	3.6	3.5	7.1	5.5	5.2	6.0
色(300℃加熱後)	5.0	5.1	4.2	7.5	8.4	7.4	7.6
反り(300℃加熱後)	0.5	2.3	1.5	2.8	7.2	3.4	3.4

[0162]

[表5]

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
フィルム	フィルムM	フィルムN	フィルムO	フィルムP	フィルムQ	フィルムR	フィルムU
無機基板種類	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1
SCA塗布法	気相法	気相法	気相法	気相法	気相法	気相法	気相法
SCA塗布基材	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1
SCA塗布時間	5	5	5	5	5	5	5
初期剥離強度(N/cm)	0.09	0.07	0.1	0.09	0.09	0.09	0.1
300℃加熱後剥離強度(N/cm)	0.11	0.15	0.17	0.12	0.12	0.11	0.21
ヘイズ(初期)	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4
ヘイズ(300℃加熱後)	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.8	0.5
全光線透過率(初期)	86.2	87.1	88.1	88.1	87.2	86.1	89.1
全光線透過率(300℃加熱後)	84.5	84.3	84.4	86.9	85.1	84.4	86.9
色(初期)	3.3	3.7	3.4	3.9	4.1	3.5	3.3
色(300℃加熱後)	4.9	5.2	5.1	4.9	5.3	5.1	4.9
反り(300℃加熱後)	2.7	2.9	0.7	0.5	0.4	0.4	2.1

[0163]

[表6]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
フィルム	フィルムE	フィルムE	フィルムF	フィルムG	フィルムK	フィルムL
無機基板種類	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1
フィルム処理法	気相法	スピンコート	気相法	気相法	気相法	気相法
SCA塗布基材	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1	ガラス1
SCA塗布時間	5	0.5	5	10	10	10
初期剥離強度(N/cm)	0.82	0.90	1.60	0.77	1.9	1.2
300℃加熱後剥離強度(N/cm)	2.9	2.5	4.7	3.4	4.1	6.1
ヘイズ(初期)	0.3	0.3	0.2	0.6	0.4	0.6
ヘイズ(300℃加熱後)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.6
全光線透過率(初期)	87	87	87	88	86	88
全光線透過率(300℃加熱後)	86	85	84	86	85	86
色(初期)	2.0	2.0	3.6	2.9	3.3	4.2
色(300℃加熱後)	6.3	5.8	5.4	6.2	5.5	5.0
反り(300℃加熱後)	6.7	9.6	9.3	10.4	11.4	10.1

符号の説明

[0164] 1 フローメーター

2 ガス導入口

3 薬液タンク（シランカップリング剤槽）

4 温水槽（湯煎）

5 ヒーター

6 処理室（チャンバー）

7 基材

8 排気口

１１ 第１の透明高耐熱フィルム層

１２ 第２の透明高耐熱フィルム層

１３ シランカップリング剤層

１４　無機基板

１５　電子デバイス

１６　電子デバイス付きフィルム

１７　積層体

１８　定盤

請求の範囲

[請求項1] 透明高耐熱フィルムと無機基板との接着剤を実質的に使わない積層体であって、

前記透明高耐熱フィルムと前記無機基板との剥離強度が０．３Ｎ／ｃｍ以下であり、前記透明高耐熱フィルムのＣＴＥが５０ｐｐｍ／Ｋ以下である積層体。

[請求項2] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層と、無機基板には接触せずに前記第１の透明高耐熱フィルム層と隣接する第２の透明高耐熱フィルム層との界面の混じり合いの厚さが８００ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１記載の積層体。

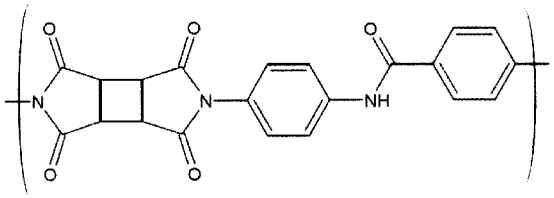
[請求項3] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層単独でのＣＴＥが２０ｐｐｍ／Ｋ以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の積層体。

[請求項4] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層が透明ポリイミドであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の積層体。

[請求項5] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触しない第２の透明高耐熱フィルム層の少なくとも１層が透明ポリイミドであることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の積層体。

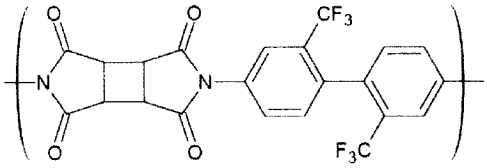
[請求項6] 前記透明高耐熱フィルムが２層以上の積層構成であり、前記無機基板と接触する第１の透明高耐熱フィルム層が式１の構造および／または式２の構造を含有する請求項１～５のいずれかに記載の積層体。

[化1]



式1

[化2]

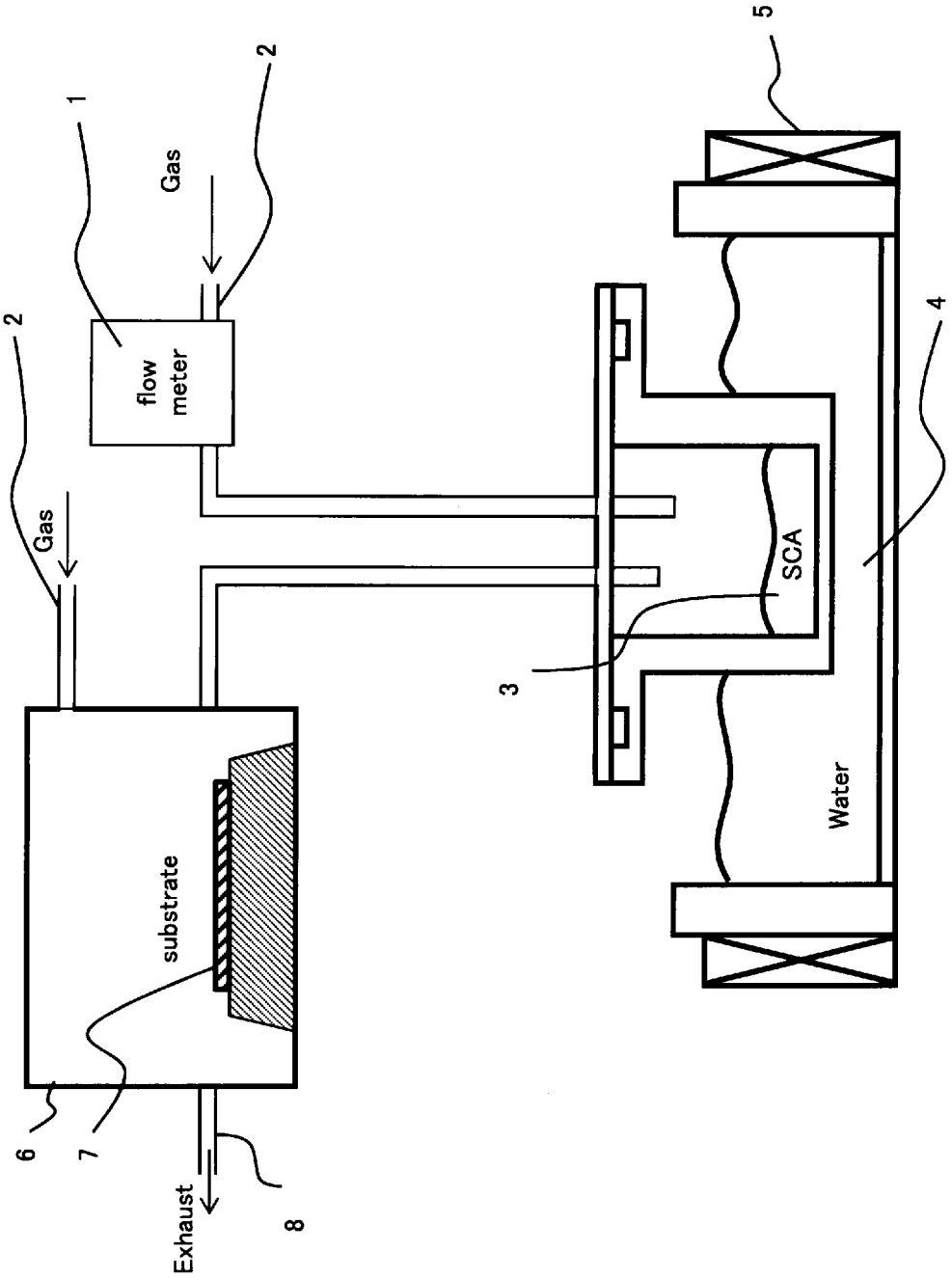


式2

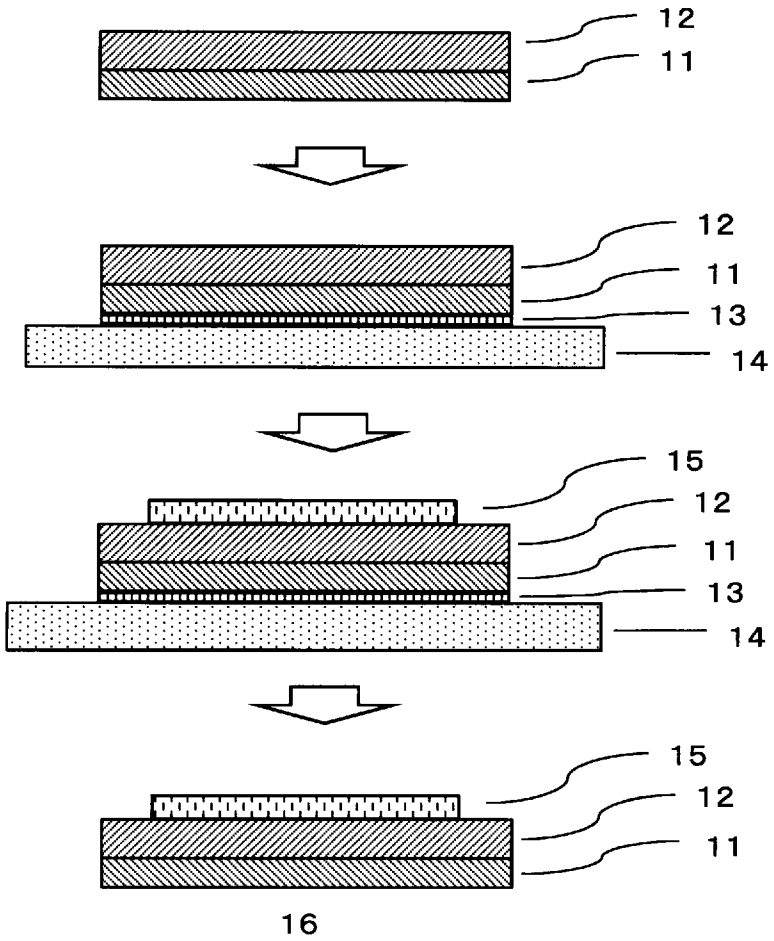
[請求項7] 前記無機基板の長辺が３００ｍｍ以上である請求項１～６のいずれかに記載の積層体。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載の積層体の透明高耐熱フィルム上に電子デバイスを形成し、次いで無機基板から剥離する電子デバイス付きフィルムの製造方法。

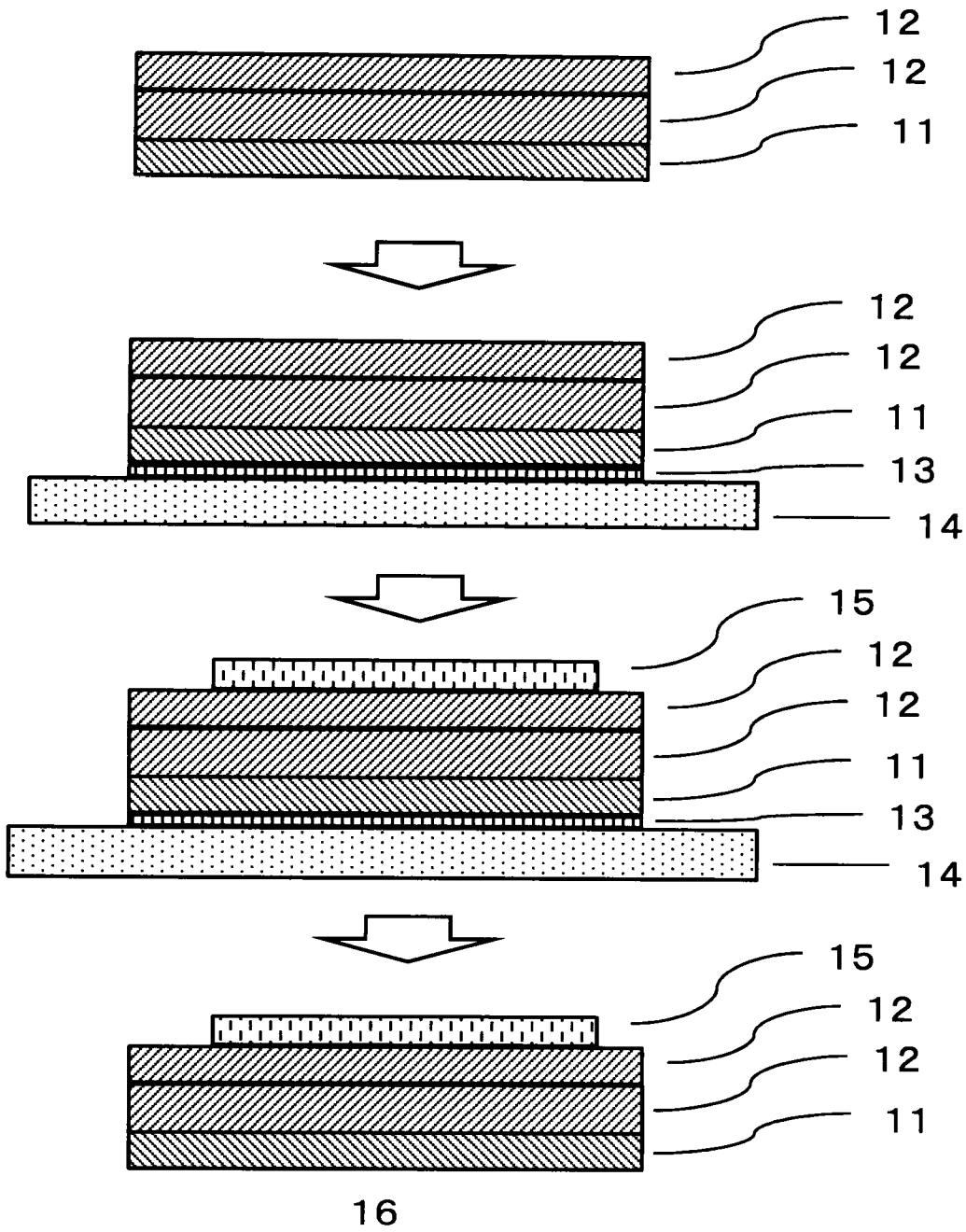
[図1]



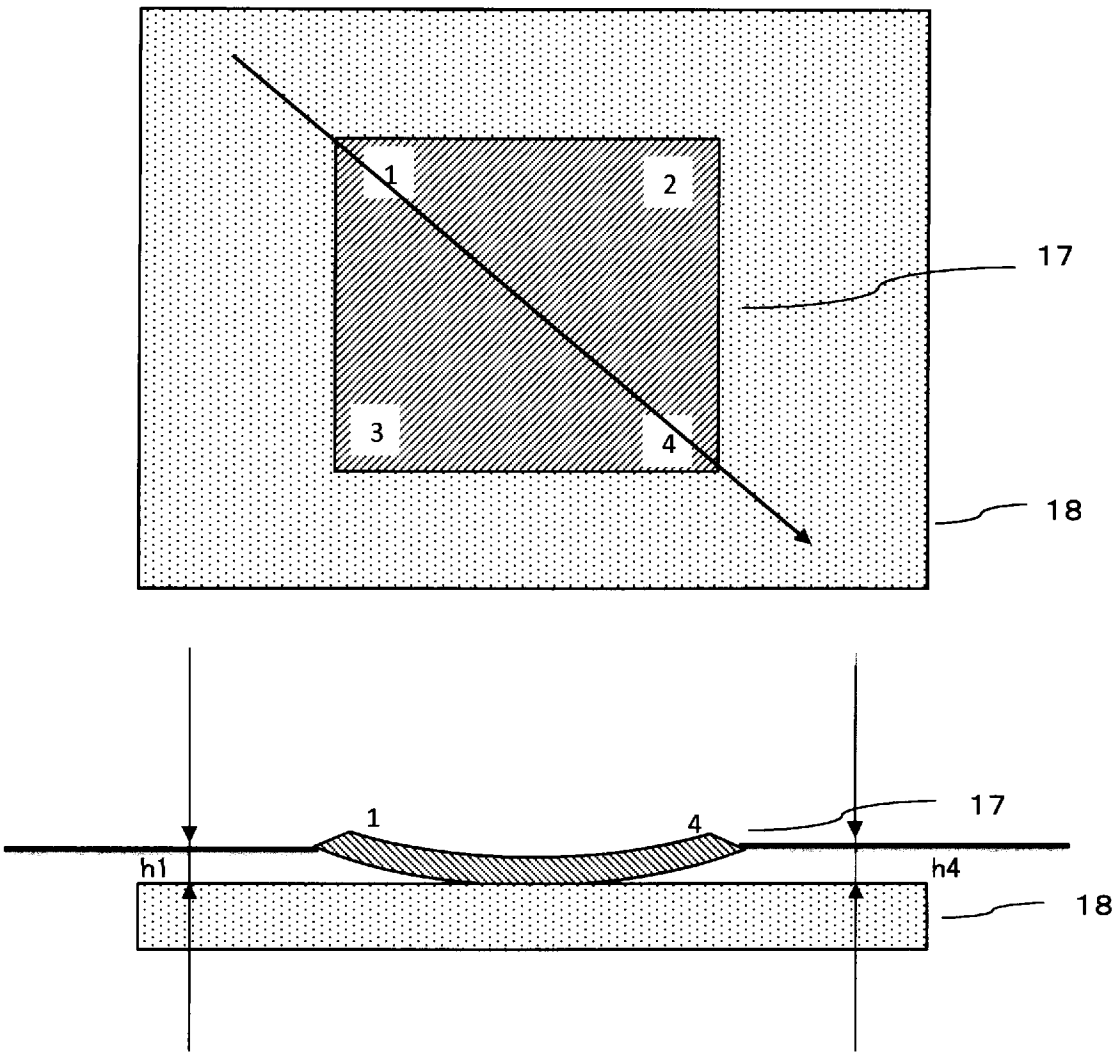
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/019786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B 17/10(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i
FI: B32B27/34; B32B17/10; C08L79/08 B; C08L79/08 C; H05B33/10; H05B33/14 A; H05B33/02; G09F9/00 342
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)
B32B17/10; B32B27/34; C08L79/08; G09F9/00; H05B33/02; H05B33/10; H01L51/50

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X	JP 2013-226784 A (TOYOBO CO., LTD.) 07 November 2013 (2013-11-07) claims 1, 9, paragraphs [0016], [0045], [0060], [0078], tables 2, 5	1-8
X	WO 2015/182419 A1 (KANEKA CORP.) 03 December 2015 (2015-12-03) claims 1, 10-14, paragraph [0064], tables 1, 2	1-5, 7-8
X	KR 10-2097431 B1 (SKCKOLONPI INC.) 07 April 2020 (2020-04-07) claims 1, 11, paragraphs [0051]-[0073], table 2	1-5, 7-8
A	JP 2010-283262 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 16 December 2010 (2010-12-16) entire text	1-8
A	WO 2012/050072 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 19 April 2012 (2012-04-19) entire text	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 July 2021 (08.07.2021)	20 July 2021 (20.07.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/019786

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/141293 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 18 October 2012 (2012-10-18) entire text	1-8
A	WO 2019/131294 A1 (KANEKA CORP.) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-8
A	WO 2015/012339 A1 (UNITIKA LTD.) 29 January 2015 (2015-01-29) entire text	1-8
A	KR 10-2013534 B1 (SKCKOLONPI INC.) 22 August 2019 (2019-08-22) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/019786

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-226784 A	07 Nov. 2013	(Family: none)	
WO 2015/182419 A1	03 Dec. 2015	US 2017/0190910 A1 claims 1, 10-14, paragraph [0076], tables 1, 2 KR 10-2017-0010380 A CN 106471065 A TW 201602185 A	
KR 10-2097431 B1	07 Apr. 2020	(Family: none)	
JP 2010-283262 A	16 Dec. 2010	(Family: none)	
WO 2012/050072 A1	19 Apr. 2012	TW 201223356 A	
WO 2012/141293 A1	18 Oct. 2012	US 2014/0042662 A1 CN 103619591 A KR 10-2014-0027265 A TW 201307061 A	
WO 2019/131294 A1	04 Jul. 2019	CN 111527150 A TW 201930402 A	
WO 2015/012339 A1	29 Jan. 2015	CN 105408115 A TW 201509682 A	
KR 10-2013534 B1	22 Aug. 2019	WO 2020/138743 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/019786

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 17/10(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G09F 9/00(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i
FI: B32B27/34; B32B17/10; C08L79/08 B; C08L79/08 C; H05B33/10; H05B33/14 A; H05B33/02; G09F9/00 342

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（ＩＰＣ））

B32B17/10; B32B27/34; C08L79/08; G09F9/00; H05B33/02; H05B33/10; H01L51/50

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
X	JP 2013-226784 A (東洋紡株式会社) 07.11.2013 (2013-11-07) 請求項１，９、［００１６］，［００４５］，［００６０］，［００７８］、表２，５	1-8
X	WO 2015/182419 A1 (株式会社カネカ) 03.12.2015 (2015-12-03) 請求項１，１０～１４、［００６４］、表１，２	1-5,7-8
X	KR 10-2097431 B1 (SKCKOLONPI INC.) 07.04.2020 (2020-04-07) Claim 1,11, [0051]-[0073], Table 2	1-5,7-8
A	JP 2010-283262 A (東洋紡績株式会社) 16.12.2010 (2010-12-16) 全文	1-8
A	WO 2012/050072 A1 (東洋紡株式会社) 19.04.2012 (2012-04-19) 全文	1-8
A	WO 2012/141293 A1 (東洋紡株式会社) 18.10.2012 (2012-10-18) 全文	1-8

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
08.07.2021	20.07.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
團野　克也 4S 5279
電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
A	WO 2019/131294 A1 (株式会社カネカ) 04.07.2019 (2019-07-04) 全文	1-8
A	WO 2015/012339 A1 (ユニチカ株式会社) 29.01.2015 (2015-01-29) 全文	1-8
A	KR 10-2013534 B1 (SKCKOLONPI INC.) 22.08.2019 (2019-08-22) 全文	1-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/019786

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-226784 A	07.11.2013	（ファミリーなし）	
WO 2015/182419 A1	03.12.2015	US 2017/0190910 A1 Claim 1,10-14, [0076], Table 1,2 KR 10-2017-0010380 A CN 106471065 A TW 201602185 A	
KR 10-2097431 B1	07.04.2020	（ファミリーなし）	
JP 2010-283262 A	16.12.2010	（ファミリーなし）	
WO 2012/050072 A1	19.04.2012	TW 201223356 A	
WO 2012/141293 A1	18.10.2012	US 2014/0042662 A1 CN 103619591 A KR 10-2014-0027265 A TW 201307061 A	
WO 2019/131294 A1	04.07.2019	CN 111527150 A TW 201930402 A	
WO 2015/012339 A1	29.01.2015	CN 105408115 A TW 201509682 A	
KR 10-2013534 B1	22.08.2019	WO 2020/138743 A1	