(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118119507 A
(43)申请公布日 2024.05.31

(21)申请号 202280070292.9
(22)申请日 2022.10.20
(30)优先权数据
2021-175463 2021.10.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/039172 2022.10.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/074536 JA 2023.05.04
(71)申请人 东洋纺株式会社
地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(72)发明人 德田桂也 奥山哲雄 前田乡司
(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 汤国华
(51)Int.Cl.
B32B 27/00(2006.01)
B32B 7/022(2006.01)
C09J 7/38(2006.01)

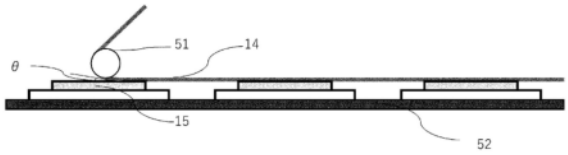
权利要求书1页 说明书27页 附图4页

(54)发明名称

附有保护膜的无机基板与耐热高分子膜的层叠体

(57)摘要

提供一种可以在不剥离耐热高分子膜和无机基板的情况下从附有保护膜的耐热高分子膜与无机基板的层叠体上剥离保护膜的层叠体及其方法。一种层叠体,其是依次包含保护膜、耐热高分子膜、无机基板的层叠体,其特征在于,所述无机基板与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1、从所述耐热高分子膜剥离所述保护膜时的所述保护膜与所述耐热高分子膜所成的角θ、施加至所述保护膜的张力T和所述保护膜的弹性模量E为Tsinθ<F1(1),并且E>2GPa(2)。



CN 118119507 A

1.一种层叠体,其是依次包含保护膜、耐热高分子膜和无机基板的层叠体,其特征在于,

所述无机基板与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1、

从所述耐热高分子膜剥离所述保护膜时的所述保护膜与所述耐热高分子膜所成的角θ、

施加至所述保护膜的张力T和

所述保护膜的弹性模量E为$T\sin\theta<F1$(1),

并且

$E>2GPa$(2)。

2.根据权利要求1所述的层叠体,其特征在于,所述F1为0.02～0.3N/cm的范围。

3.根据权利要求1或2所述的层叠体,其特征在于,所述保护膜与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度为(1/3)×F1以上。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的层叠体,其特征在于,所述θ为30°以下。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的层叠体,其特征在于,满足$0.2\leqslant ET\sin\theta\leqslant 4$。

6.一种剥离方法,其是从依次包含保护膜、耐热高分子膜和无机基板的层叠体中剥离所述保护膜的方法,其特征在于,

所述无机基板与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1、

从所述耐热高分子膜剥离所述保护膜时的所述保护膜与所述耐热高分子膜所成的角θ、

施加至所述保护膜的张力T和

所述保护膜的弹性模量E为$T\sin\theta<F1$(1),

并且

$E>2GPa$(2)。

7.根据权利要求6所述的剥离方法,其特征在于,具有用于辅助所述保护膜的剥离的辊。

附有保护膜的无机基板与耐热高分子膜的层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种附有保护膜的无机基板与耐热高分子膜的层叠体。

背景技术

[0002] 作为用于制造柔性电子器件的基板材料,正在研究使用聚酰亚胺等耐热高分子膜。由于这样的聚酰亚胺等高分子膜按照长条的辊状制造,因此通常认为在柔性器件的制造中,理想的也是基于辊对辊(roll to roll)方式的生产线。

另一方面,以往的显示装置、传感器阵列、触摸屏、印刷线路基板等电子设备中多数使用玻璃基板、半导体晶片或玻璃纤维增强环氧树脂基板等硬质的刚性基板,关于制造装置,也是以使用这样的刚性基板为前提而构成。

[0003] 基于这样的背景,作为使用现有的制造装置来制造柔性电子器件的手段方法,已知有下述手段方法:通过将玻璃基板等刚性无机基板用作临时支撑体,在将高分子膜暂时贴附在临时支撑体的状态下操作,在高分子膜上进行电子器件加工后,从临时支撑体中剥离形成有电子器件的高分子膜这样的程序,制造柔性电子器件。(专利文献1)

[0004] 另外,作为使用现有的制造装置来制造柔性电子器件的手段方法,已知有下述手段方法:通过将玻璃基板等刚性基板用作临时支撑体,将高分子溶液或高分子前体溶液涂布在临时支撑体上,进行干燥,形成前体膜,然后发生化学反应,通过将前体转化为高分子膜,得到临时支撑体与高分子膜的层叠体,以下同样地在高分子膜上形成电子器件,然后剥离,制造柔性电子器件。(专利文献2)

[0005] 然而,在将高分子膜和由无机物形成的支撑体贴合的层叠体中形成所期望的功能元件的工艺中,该层叠体暴露在高温下的情况较多。例如,多晶硅、氧化物半导体等功能元件的形成中,需要在200℃～600℃左右的温度区域内的工序。另外,在氢化非晶硅薄膜的制作中,存在对膜施加200～300℃左右的温度的情况,进一步地,存在为了将非晶硅加热、脱氢以形成低温多晶硅,需要450℃～600℃左右的加热的情况。因此,构成层叠体的高分子膜中要求耐热性,但是,作为现实问题,在这样的高温区域中可以耐受实际使用的高分子膜有限,在许多情况下选择聚酰亚胺。

[0006] 即,在任何手段方法中,均会经过刚性临时支撑体与最终被剥离而成为柔性电子器件的基材的耐热高分子膜重叠的形态的层叠体。由于这样的层叠体可以作为刚性板材来操作,因此可以使用以往的用于制造使用玻璃基板的液晶显示器、等离子体显示器、或者有机EL显示器等的装置,与玻璃基板同样地操作。

[0007] 以往的玻璃基板等刚性无机基板在保管或运输时,以重叠多张的堆栈物(stack)的形式处理。堆栈时,在无机基板间夹持发泡聚合物片材或纸等缓冲材料,以使得保管后或运输后从堆栈中取出无机基板这一事项变得容易。这样的方法可以适用于具有充分的表面硬度的玻璃基板,但是,在本发明所处理的无机基板(临时支撑基板)与耐热高分子膜的层叠体中,由于耐热高分子膜的表面的硬度不足,因此在堆栈层叠体时,层叠体的耐热高分子膜表面与无机基板表面摩擦,柔软的耐热高分子膜表面上产生伤痕。进一步地,在放入发泡

聚合物片材、纸等缓冲材料的情况下,由于混入的异物等,在耐热高分子膜表面上也容易产生伤痕。

[0008] 作为解决这样的问题的手段方法而常规使用的方法是通过保护膜来保护耐热高分子膜表面的手段方法。通常,保护膜是在聚乙烯、聚丙烯、聚酯等比较廉价的高分子膜的单面上涂布弱粘接性的粘接材料而得到的微粘接膜。另外,从可以削减成本的角度考虑,可为聚烯烃系树脂等具有自吸附性的树脂膜。

[0009] 通过使用这样的保护膜,可以防止耐热高分子膜表面的伤痕产生,可以维持适合于形成微细的柔性电子器件的高分子膜表面。另外,也可以与玻璃基板同样地并用发泡聚合物片材、纸等缓冲材料。

[现有技术文献]

[专利文献]

[0010] 专利文献1:日本专利第5152104号公报

专利文献2:日本专利第5699606号公报

发明内容

[发明所要解决的问题]

[0011] 然而,上述方法中,除保护膜以外还进一步使用辅助材料,成本变高,同时导致废弃物增加,因此缓冲材料的使用不能说是理想的方法。另外,在通过在无机基板上涂布高分子溶液或高分子前体溶液(以下,也称为高分子等溶液。)、将其转化成高分子膜来制造层叠体时,层叠体制造工序为间歇加工过程(batch process),但是如果在其后的工序中考虑生产性的话,则优选成为将单片的层叠体连接而成的连续片状。从防止耐热高分子膜表面的损伤、防止无机基板的损伤、提高运输性的方面考虑,通过如图1所示地在层叠体的耐热高分子膜表面连续贴附长条的保护膜,可以将单片的层叠体处理为连续片材。在这种情况下,有时会出现在如图2、图3所示地折叠保护膜的堆栈状态下保管、运输的情况。

[0012] 本发明人等面临着下述问题:在从这样的连续片材剥离保护膜时,难以在不剥离无机基板与耐热高分子膜的情况下从耐热高分子膜剥离保护膜。本发明的附有保护膜的耐热高分子膜与无机基板的层叠体(以下,也简称为层叠体。)中,为了最终在耐热高分子膜表面制作器件后从无机基板剥离,耐热高分子膜与无机基板以弱的粘接力层叠。另外,已知在从单片的层叠体剥离保护膜时,在保护膜的剥离开始端,保护膜以面升起的情况较多,理论上,只要选择保护膜以使得耐热高分子膜与保护膜之间的剥离强度比无机基板与耐热高分子膜之间的剥离强度低即可,但是实际上,在耐热高分子膜与保护膜之间的剥离强度为无机基板与耐热高分子膜之间的剥离强度的1/3以上时,难以仅剥离保护膜。

[0013] 本发明所要解决的问题在于提供一种可以在不剥离耐热高分子膜和无机基板的情况下从附有保护膜的耐热高分子膜与无机基板(刚性的临时支撑体)的层叠体中剥离保护膜的层叠体及其方法。

[用于解决问题的手段]

[0014] 即,本发明具有以下构成。

[1]一种层叠体,其是依次包含保护膜、耐热高分子膜和无机基板的层叠体,其特征在于,

所述无机基板与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1、

从所述耐热高分子膜剥离所述保护膜时的所述保护膜与所述耐热高分子膜所成的角θ、

施加至所述保护膜的张力T和

所述保护膜的弹性模量E为

$T\sin\theta<F1$ (1),

并且

$E>2GPa$ (2)。

[2]根据[1]所述的层叠体,其特征在于,所述F1为0.02～0.3N/cm的范围。

[3]根据[1]或[2]所述的层叠体,其特征在于,所述保护膜与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度为(1/3)×F1以上。

[4]根据[1]～[3]中任一项所述的层叠体,其特征在于,所述θ为30°以下。

[5]根据[1]～[4]中任一项所述的层叠体,其特征在于,满足$0.2\leqslant ET\sin\theta\leqslant 4$。

[6]一种剥离方法,其是从依次包含保护膜、耐热高分子膜和无机基板的层叠体中剥离所述保护膜的方法,其特征在于,

所述无机基板与所述耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1、

从所述耐热高分子膜剥离所述保护膜时的所述保护膜与所述耐热高分子膜所成的角θ、

施加至所述保护膜的张力T和

所述保护膜的弹性模量E为

$T\sin\theta<F1$ (1),

并且

$E>2GPa$ (2)。

[7]根据[6]所述的剥离方法,其特征在于,具有用于辅助所述保护膜的剥离的辊。

[发明的效果]

[0015] 在附有保护膜的耐热高分子膜与无机基板(刚性的临时支撑体)的层叠体中,在耐热高分子膜与保护膜之间的剥离强度为无机基板与耐热高分子膜之间的剥离强度的1/3以上时,难以仅剥离保护膜。特别是,在无机基板与耐热高分子膜之间的剥离强度低的情况下,在提起保护膜端部时,无机基板与耐热高分子膜容易剥离。在层叠体的尺寸小的情况下,可以使用保护膜剥离带手动制作剥离端,或者用镊子等夹具仅使保护膜端部剥离,因此不会成为大问题,但是如果设想用显示器制造装置进行操作的话,则无机基板与耐热高分子膜的层叠体的尺寸最大为2×3m左右的大小。在这样的尺寸的层叠体中,保护膜的剥离设想在机械中实施,难以如手动剥离的情况那样通过微妙的力加减在不剥离无机基板与保护膜的情况下仅剥离保护膜。

通过设定为本发明的构成,可以避免这样的问题,本发明的层叠体在手动、自动中的任一种情况下都可以在不剥离无机基板与耐热高分子膜的情况下仅剥离保护膜。

附图说明

[0016] [图1]图1(a)是在无机基板12上涂布高分子等溶液11、制作无机基板12/耐热高分

子膜15的层叠体、通过贴附在耐热高分子膜15表面上的保护膜14加工成连续片状的层叠体的工艺的一例。图1(b)是在无机基板12上涂布高分子等溶液11、制作无机基板12/耐热高分子膜15的层叠体、通过贴附在耐热高分子膜15表面上的保护膜14以及无机基板12的与耐热高分子膜15相反的一侧的表面上的第2保护膜16加工成连续片状的层叠体的工艺的一例。需要说明的是,为了将保护膜14与第2保护膜16区别开,有时将保护膜14称为第1保护膜。

[图2]图2是表示层叠有4片本发明的层叠体(保护膜14/耐热高分子膜15/无机基板12)的堆栈物的截面结构的示意图。层叠体呈连续片状,并且按每一层叠体折叠。

[图3]图3是表示层叠有4片本发明的层叠体与第2保护膜16(保护膜14/耐热高分子膜15/无机基板12/第2保护膜16)的堆栈物的截面结构的示意图。含有第2保护膜的层叠体呈连续片状,并且按每一层叠体折叠。

[图4]图4是示意性地表示本发明中的气相沉积法中使用的硅烷偶联剂处理装置的一例的图。

[图5]图5是表示本发明中的保护膜剥离工序的一例的示意图。

[图6]图6是图5中的剥离部分(剥离辅助辊51附近)的放大图。

[附图标记]

11:高分子等溶液(高分子溶液或高分子前体溶液(聚酰胺酸溶液))

12:无机基板

13:层压辊

14:保护膜(第1保护膜)

15:耐热高分子膜

16:第2保护膜

41:流量计

42:气体导入口

43:化学液罐(硅烷偶联剂槽)

44:温水槽(热水浴)

45:加热器

46:处理室(腔室)

47:基材

48:排气口

5:剥离辅助辊

62:输送机。

具体实施方式

[0017] 以下,对于本发明的一实施方式(以下,简称为“实施方式”),进行详细说明。需要说明的是,本发明不限于以下的实施方式,可以在本发明的主旨的范围内进行各种变形并且实施。

[0018] <耐热高分子膜>

本发明的耐热高分子膜(以下,也简称为高分子膜)是包含耐热高分子膜的层,通过加热高分子溶液使溶剂挥发而得到,或者通过加热高分子前体溶液使溶剂挥发、固化而

得到。作为高分子溶液,可以举出例如可溶性聚酰亚胺,作为高分子前体溶液,可以举出例如聚酰胺酸溶液。耐热高分子膜可为单层结构,或者可为2层以上的多层(层叠)结构。在耐热高分子膜为多层结构时,各耐热高分子膜可为相同的组成,或者可为不同的组成。在耐热高分子膜为单层结构时,耐热高分子膜的物性(熔点、玻璃化转变温度、黄度指数、总透光率、雾度、CTE等)是指耐热高分子膜整体的值。在耐热高分子膜具有多层结构时,耐热高分子膜的物性也是指耐热高分子膜整体的值。

[0019] 作为耐热高分子膜,可以例示:聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、氟化聚酰亚胺之类的聚酰亚胺系树脂(例如,芳香族聚酰亚胺树脂、脂环族聚酰亚胺树脂);聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯之类的共聚聚酯(例如,全芳香族聚酯、半芳香族聚酯);以聚甲基丙烯酸甲酯为代表的共聚(甲基)丙烯酸酯;聚碳酸酯;聚酰胺;聚砜;聚醚砜;聚醚酮;乙酸纤维素;硝酸纤维素;芳香族聚酰胺;聚氯乙烯;多酚;聚芳酯;聚苯硫醚;聚苯醚;聚苯乙烯等的膜。

但是,由于前提是所述高分子膜将用于伴随300℃以上的热处理的工艺,因此从所例示的高分子膜中实际可以适用物受到限制。所述高分子膜中,优选地,使用所谓超级工程塑料的膜,更具体地,可以举出芳香族聚酰亚胺膜、芳香族酰胺膜、芳香族酰胺酰亚胺膜、芳香族苯并噁唑膜、芳香族苯并噻唑膜、芳香族苯并咪唑膜等。

所述耐热高分子膜优选含有选自聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺构成的组中的至少1种。

[0020] 以下,对作为所述高分子膜的一例的聚酰亚胺系树脂膜(有时也称为聚酰亚胺膜)进行详细说明。通常,聚酰亚胺系树脂膜通过下述方法得到:在溶剂中使二胺类和四羧酸类反应而得到聚酰胺酸(聚酰亚胺前体,也称为聚酰胺酸。)溶液,将聚酰胺酸溶液涂布在聚酰亚胺膜制作用支撑体上,干燥而制成生膜,进一步地在聚酰亚胺膜制作用支撑体上或在从该支撑体剥离的状态下对生膜进行高温热处理,进行脱水闭环反应。

[0021] 本发明的高分子膜优选为单片形状。具体地,优选为正方形或长方形,相对于耐热高分子膜的短边的长度,长边的长度优选为1倍以上,更优选为2倍以上,进一步优选为3倍以上。另外,优选为20倍以下,更优选为15倍以下,进一步优选为10倍以下。另外,高分子膜的外接圆的半径优选为330mm以上,更优选为350mm以上,进一步优选为400mm以上。另外,在工业上,30000mm以下就足够了,可为20000mm以下。

[0022] <聚酰胺酸>

本发明的聚酰胺酸可以通过公知的制造方法来制造。即,使用作为原料的1种或2种以上的四羧酸酐成分以及1种或2种以上的二胺成分,在有机溶剂中聚合,获得聚酰胺酸溶液。用于合成聚酰胺酸的优选溶剂是酰胺系溶剂,即,N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等,特别优选使用N,N-二甲基乙酰胺。反应装置中,优选具备用于控制反应温度的温度调节装置,作为反应温度,出于抑制聚酰胺酸的水解(其为聚合的逆反应),并且聚酰胺酸的粘度容易上升的角度考虑,优选为0℃以上、80℃以下,进一步优选为15℃以上、60℃以下。

[0023] 作为构成聚酰胺酸的二胺类,没有特别限制,可以使用聚酰亚胺合成中常用的芳香族二胺类、脂肪族二胺类、脂环式二胺类等。从耐热性的角度考虑,优选芳香族二胺类。二胺类可单独使用,或者可并用2种以上。

[0024] 作为二胺类,没有特别限定,可以举出例如氧联二苯胺(oxydianiline)(双(4-氨

基苯基)醚)、对苯二胺(1,4-苯二胺)等。

[0025] 作为构成聚酰胺酸的四羧酸类,可以使用聚酰亚胺合成中常用的芳香族四羧酸类(包括其酸酐)、脂肪族四羧酸类(包括其酸酐)、脂环族四羧酸类(包括其酸酐)。在它们为酸酐时,在分子内酸酐结构可为1个或者可为2个,优选地,具有2个酸酐结构的物质(二酐)为宜。四羧酸类可单独使用,或者可并用2种以上。

[0026] 作为四羧酸,没有特别限定,可以举出例如均苯四甲酸二酐(pyromellitic dianhydride)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐等。

[0027] 聚酰胺酸的热固化物优选为聚酰亚胺,可为无色透明的聚酰亚胺。

[0028] 对作为本发明的聚酰胺酸的热固化物的一例的无色透明聚酰亚胺进行说明。以下为了避免复杂化,也简称为透明聚酰亚胺。作为透明聚酰亚胺的透明性,总透光率(total transmittance)优选为75%以上,更优选为80%以上,进一步优选为85%以上,更进一步优选为87%以上,特别优选为88%以上。所述透明聚酰亚胺的总透光率的上限没有特别限制,但为了用作柔性电子器件,优选为98%以下,更优选为97%以下。本发明中的无色透明聚酰亚胺优选为总透光率为75%以上的聚酰亚胺。

[0029] 本发明中用于得到无色透明性高的聚酰亚胺的芳香族四羧酸类可单独使用,或者可并用2种以上。在重视耐热性时,芳香族四羧酸类的共聚量例如优选为全部四羧酸类的50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,还进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,可为100质量%。

[0030] 作为本发明中的用于获得无色透明性高的聚酰亚胺的芳香族四羧酸类,可以举出:4,4'-(2,2-六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸、4,4'-氧二邻苯二甲酸、双(1,3-二氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-5-羧酸)1,4-亚苯酯、双(1,3-二氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-5-基)苯-1,4-二羧酸酯、4,4'-[4,4'-(3-氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、4,4'-[(3-氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[(3-氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3-氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(4-异丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3-氧代-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧杂硫醇(benzoxathiol)-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-二苯甲酮四羧酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧杂硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧杂硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧杂硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(4-异丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧杂硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸、3,3',4,4'-联苯四羧酸、2,3,3',4'-联苯四羧酸、均苯四甲酸、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-2,6-二基双(氧基羰基)]二邻苯二甲酸、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-3,6-二基双(氧基羰基)]二邻苯二甲酸等四羧酸以及它们的酸酐。其中,优选具有2个酸酐结构的二酐,特别优选4,4'-(2,2-六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐。需要说明的是,芳香族四羧酸类可单独使用,或者

可并用两种以上。在重视耐热性的情况下,芳香族四羧酸类的共聚量例如优选为全部四羧酸类的50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,可为100质量%。

[0031] 作为脂环式四羧酸类,可以举出:1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1,2,3,4-环己烷四羧酸、1,2,4,5-环己烷四羧酸、3,3',4,4'-二环己基四羧酸、双环[2,2,1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、四氢蒽-2,3,6,7-四羧酸、十四氢-1,4:5,8:9,10-三桥亚甲基(trimethano)蒽-2,3,6,7-四羧酸、十氢萘-2,3,6,7-四羧酸、十氢-1,4:5,8-二桥亚甲基萘-2,3,6,7-四羧酸、十氢-1,4-桥亚乙基(ethano)-5,8-桥亚甲基萘-2,3,6,7-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸(别名"降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸")、甲基降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2"-(甲基降冰片烷)-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环己酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸(别名"降冰片烷-2-螺-2'-环己酮-6'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸")、甲基降冰片烷-2-螺-α-环己酮-α'-螺-2"-(甲基降冰片烷)-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环丙酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环丁酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环庚酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环辛酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环壬酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环癸酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十一烷酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十二烷酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十三烷酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十四烷酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十五烷酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-(甲基环戊酮)-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-(甲基环己酮)-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸等四羧酸以及它们的酸酐、或者5,5-(1,4-亚苯基)-外-双(六氢-4,7-桥亚甲基异苯并呋喃-顺式-外-1,3-二酮)等。其中,优选具有2个酸酐结构的二酐,特别是,优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环己烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐,更优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐,进一步优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。需要说明的是,这些可单独使用,或者可并用两种以上。在重视透明性的情况下,脂环式四羧酸类的共聚量例如优选为全部四羧酸类的50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,可为100质量%。

[0032] 作为三羧酸类,可以举出:偏苯三[甲]酸(trimellitic acid)、1,2,5-萘三羧酸、二苯基醚-3,3',4'-三羧酸、二苯基砜-3,3',4'-三羧酸等芳香族三羧酸、或六氢偏苯三[甲]酸等上述芳香族三羧酸的氢化物、乙二醇双偏苯三[甲]酸酯、丙二醇双偏苯三[甲]酸酯、1,4-丁二醇双偏苯三[甲]酸酯、聚乙二醇双偏苯三[甲]酸酯等亚烷基二醇双偏苯三[甲]酸酯以及它们的单酐、酯化物。其中,优选具有1个酸酐结构的单酐,特别地,优选偏苯三[甲]酸酐、六氢偏苯三[甲]酸酐。需要说明的是,这些可单独使用,或者可组合使用多种。

[0033] 作为二羧酸类,可以举出:对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-

氧基二苯羧酸等芳香族二羧酸、或者1,6-环己烷二羧酸等上述芳香族二羧酸的氢化物、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸以及它们的酰氯(acid chloride)或酯化物等。其中,优选芳香族二羧酸及其氢化物,特别地,优选对苯二甲酸、1,6-环己烷二羧酸、4,4'-氧基二苯羧酸。需要说明的是,二羧酸类可单独使用,或者可组合使用多种。

[0034] 作为本发明中的用于获得无色透明性高的聚酰亚胺的二胺类或异氰酸酯类,没有特别限制,可以使用聚酰亚胺合成、聚酰胺酰亚胺合成、聚酰胺合成中常用的芳香族二胺类、脂肪族二胺类、脂环式二胺类、芳香族二异氰酸酯类、脂肪族二异氰酸酯类、脂环式二异氰酸酯类等。从耐热性的角度考虑,优选芳香族二胺类,从透明性的角度考虑,优选脂环式二胺类。另外,在使用具有苯并噁唑(benzoxazole)结构的芳香族二胺类时,能够呈现出高耐热性以及高弹性模量、低热收缩性、低线膨胀系数。二胺类以及异氰酸酯类可单独使用,或者可并用2种以上。

[0035] 作为芳香族二胺类,例如,可以举出:2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、1,4-双[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯、1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间氨基苄胺、对氨基苄胺、4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯甲酰胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基亚砜、3,4'-二氨基二苯基亚砜、4,4'-二氨基二苯基亚砜、3,3'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]亚砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4'-双[(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙

烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砜、4,4'-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯基砜、双[4-{4-(4-氨基苯氧基)苯氧基}苯基]砜、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-三氟甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氟苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氰基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-联苯氧基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、2,6-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]苯腈、4,4'-[9H-芴-9,9-二基]双苯胺(别名“9,9-双(4-氨基苯基)芴”)、螺(呫吨-9,9'-芴)-2,6-二基双(氧基羰基)]双苯胺、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-2,6-二基双(氧基羰基)]双苯胺、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-3,6-二基双(氧基羰基)]双苯胺等。此外,上述芳香族二胺的芳香环上的氢原子的一部分或全部可被卤素原子、碳原子数为1～3的烷基或烷氧基、或氰基取代,进一步地,所述碳原子数为1～3的烷基或烷氧基的氢原子的一部分或者全部可被卤素原子取代。另外,作为上述具有苯并噁唑结构的芳香族二胺类,没有特别限定,例如,可以举出:5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑、5-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑、2,2'-对亚苯基双(5-氨基苯并噁唑)、2,2'-对亚苯基双(6-氨基苯并噁唑)、1-(5-氨基苯并噁唑基(benzoxazolo))-4-(6-氨基苯并噁唑基)苯、2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑、2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑、2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑、2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑、2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑、2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑等。其中,特别地,优选2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯甲酰胺、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯甲酮。需要说明的是,芳香族二胺类可单独使用,或者可组合使用多种。

[0036] 作为脂环式二胺类,例如,可以举出:1,4-二氨基环己烷、1,4-二氨基-2-甲基环己烷、1,4-二氨基-2-乙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丙基环己烷、1,4-二氨基-2-异丙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丁基环己烷、1,4-二氨基-2-异丁基环己烷、1,4-二氨基-2-仲丁基环己烷、1,4-二氨基-2-叔丁基环己烷、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基环己基胺)等。其中,特别地,优选1,4-二氨基环己烷、1,4-二氨基-2-甲基环己烷,更优选1,4-二氨基环己烷。需要说

明的是,脂环式二胺类可单独使用,或者可组合使用多种。

[0037] 作为二异氰酸酯类,例如,可以举出:二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二乙基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲氧基二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二异氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲酮-4,4'-二异氰酸酯、二苯基砜-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯(m-xylylene diisocyanate)、对苯二亚甲基二异氰酸酯、萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-(2,2双(4-苯氧基苯基)丙烷)二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二甲基联苯基-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二乙基联苯基-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基联苯基-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二乙氧基联苯基-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯类,以及将它们中的任一者进行氢化而得到的二异氰酸酯(例如,异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯)等。其中,从低吸湿性、尺寸稳定性、价格以及聚合性的方面考虑,优选二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯基-4,4'-二异氰酸酯或萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯。需要说明的是,二异氰酸酯类可单独使用,或者可组合使用多种。

[0038] 耐热高分子膜的从30℃到250℃之间的平均线膨胀系数(CTE)优选为50ppm/K以下,更优选为45ppm/K以下,进一步优选为40ppm/K以下,更进一步优选为30ppm/K以下,特别优选为20ppm/K以下。另外,其优选为-5ppm/K以上,更优选为-3ppm/K以上,进一步优选为1ppm/K以上。在CTE在上述范围内时,与一般的支撑体(无机基板)之间的线膨胀系数之差可以保持较小,即使当供给至施加热的工艺时也可以避免耐热高分子膜与无机基板发生剥离、或者与支撑体一起翘曲。此处,CTE是表示相对于温度可逆的伸缩的因子。需要说明的是,所述耐热高分子膜的CTE是指,高分子溶液或高分子前体溶液的涂布方向(MD方向)的CTE和宽度方向(TD方向)的CTE的平均值。

[0039] 所述耐热高分子膜优选为聚酰亚胺膜,可为透明聚酰亚胺膜。在所述耐热高分子膜为透明聚酰亚胺膜(以下,也称为透明耐热高分子膜。)时,其黄度指数(以下,也称为"黄色指数(yellowness index)"或"YI")优选为10以下,更优选为7以下,进一步优选为5以下,更进一步优选为3以下。所述透明聚酰亚胺的黄度指数的下限没有特别限制,但为了用作柔性电子器件,优选为0.1以上,更优选为0.2以上,进一步优选为0.3以上。

[0040] 本发明中的透明耐热高分子膜的波长400nm下的透光率优选为70%以上,更优选为72%以上,进一步优选为75%以上,更进一步优选为80%以上。所述透明耐热高分子膜的波长400nm下的透光率的上限没有特别限制,但为了用作柔性电子器件,优选为99%以下,更优选为98%以下,进一步优选为97%以下。

[0041] 本发明中的透明耐热高分子膜的雾度优选为1.0以下,更优选为0.8以下,进一步优选为0.5以下,更进一步优选为0.3以下。下限没有特别限定,工业上只要为0.01以上就没有问题,可为0.05以上。

[0042] 耐热高分子膜的熔点优选为250℃以上,更优选为300℃以上,进一步优选为400℃

以上。另外,玻璃化转变温度优选为200℃以上,更优选为320℃以上,进一步优选为380℃以上。本说明书中,熔点以及玻璃化转变温度通过差示热分析(DSC:差示扫描量热分析法)求取。需要说明的是,在熔点大于500℃时,可通过目视观察在该温度下加热时的热变形行为来判断是否已经达到熔点。

[0043] 本发明中的耐热高分子膜的厚度优选为5μm以上,更优选为8μm以上,进一步优选为15μm以上,更进一步优选为20μm以上。所述耐热高分子膜的厚度的上限没有特别限制,但为了用作柔性电子器件,优选为200μm以下,更优选为150μm以下,进一步优选为90μm以下。在过薄时,有时会出现器件形成后的操作变得困难的情况,在过厚时,有时会出现柔性被损害的情况。

[0044] 所述耐热高分子膜的厚度斑优选为20%以下,更优选为12%以下,进一步优选为7%以下,特别优选为4%以下。在厚度斑大于20%时,存在难以适用于狭小部的倾向。需要说明的是,耐热高分子膜的厚度斑例如可以通过下述方法求取:从无机基板上剥离耐热高分子膜后,有意地抽出10个点左右的耐热高分子膜的位置,使用接触式膜厚计测定耐热高分子膜厚度,基于下述式,求取。

聚酰胺酸的热固化物的厚度斑(%)

=100×(最大厚度-最小厚度)÷平均厚度

[0045] 耐热高分子膜中,可根据需要含有反应催化剂(酰亚胺化催化剂)、无机微粒等。所述反应催化剂、无机微粒等优选根据需要预先加入所述高分子溶液或高分子前体溶液中。

[0046] 作为酰亚胺化催化剂,优选使用叔胺。作为叔胺,进一步优选杂环式的叔胺。作为杂环式的叔胺的优选的具体示例,可以举出吡啶、2,5-二乙基吡啶、甲基吡啶(picoline)、喹啉、异喹啉等。相对于聚酰胺酸(聚酰亚胺前体)的反应部位,酰亚胺化催化剂的使用量优选为0.01~2.00当量,特别优选为0.02~1.20当量。在酰亚胺化催化剂小于0.01当量时,由于无法充分得到催化剂的效果,因此是不优选的。在大于2.00当量时,由于不参与反应的催化剂的比例增大,因此从费用方面考虑是不优选的。

[0047] 作为无机微粒,可以举出微粒状的二氧化硅(silica)粉末、氧化铝粉末等无机氧化物粉末、以及微粒状的碳酸钙粉末、磷酸钙粉末等无机盐粉末。在本发明的领域中,由于存在这些无机微粒的粗大颗粒成为在后续工序以后中的缺陷的原因的可能性,因此这些无机微粒优选均匀地分散。

[0048] <无机基板>

作为所述无机基板,只要是可以用作由无机物形成的基板的板状无机基板即可,可以举出例如,其中以玻璃板、陶瓷板、半导体晶片、金属等作为主体的无机基板,以及其中作为这些玻璃板、陶瓷板、半导体晶片、金属的复合材料而层叠有这些玻璃板、陶瓷板、半导体晶片、金属的无机基板、分散有这些的无机基板、含有这些的纤维的无机基板等。另外,本发明中的无机基板可为多孔或无纺布状的无机基板,例如可为在玻璃板上层叠有多孔的陶瓷的无机基板、或将金属纤维无纺布化的无机基板。

[0049] 作为所述玻璃板,包括石英玻璃、高硅酸盐玻璃(high silicate glass)(96%二氧化硅)、钠钙玻璃(soda lime glass)、铅玻璃、铝硼硅酸盐玻璃(alumino borosilicate glass)、硼硅酸盐玻璃(borosilicate glass)(Pyrex(注册商标))、硼硅酸盐玻璃(无碱)、硼硅酸盐玻璃(microsheet)、铝硅酸盐玻璃(aluminosilicate glass)等。其中,优选线膨

胀系数为5ppm/K以下的玻璃板,在市售品的情况下,优选作为液晶用玻璃的康宁公司制造的“Corning(注册商标)7059”和“Corning(注册商标)1737”、“EAGLE”、旭硝子株式会社制造的“AN100”、日本电气硝子株式会社制造的“OA10、OA11G”、SCHOTT公司制造的“AF32”等。

[0050] 作为所述半导体晶片,没有特别限定,可以举出硅晶片、锗、硅-锗、镓-砷、铝-镓-铟、氮-磷-砷-锑、SiC、InP(磷化铟)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化锌)、CdTe(碲化镉)、ZnSe(硒化锌)等的晶片。其中,优选使用的晶片为硅晶片,特别优选为8英寸以上的尺寸的镜面研磨硅晶片。

[0051] 作为所述金属,包括W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au之类的单一元素金属;Inconel(因科耐尔)、Monel(莫奈尔)、Nimonic(尼蒙尼克)、碳-铜、Fe-Ni系因瓦合金(Fe-Ni-based Invar alloy)、超因瓦合金(super Invar alloy)之类的合金等。此外,还包括在这些金属上附加其它金属层、陶瓷层而成的多层金属板。在这种情况下,在与附加层的整体线膨胀系数(CTE)低时,在主金属层也使用Cu、Al等。作为用作附加金属层的金属,只要是会加强与聚酰胺酸的热固化物的密接性的那些金属、具有无扩散、耐化学品性和耐热性良好等特性的那些金属,就没有限定,但作为适合的示例,可以举出Cr、Ni、TiN、含有Mo的Cu等。

[0052] 作为本发明中的陶瓷板,包括Al_2O_3、莫来石(Mullite)、ALN、SiC、晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、锂辉石(Spodumene)、Pb-BSG+$CaZrO_3$+Al_2O_3、晶化玻璃(Crystallized glass)+Al_2O_3、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz、BSG+Al_2O_3、Pb-BSG+Al_2O_3、玻璃陶瓷(Glass-ceramic)、Zerodur材料等基板用陶瓷。

[0053] 所述无机基板的厚度没有特别限制,从处理性的角度考虑,优选10mm以下的厚度,更优选为3mm以下,进一步优选为1.3mm以下。关于厚度的下限没有特别限制,优选为0.07mm以上,更优选为0.15mm以上,进一步优选为0.3mm以上。在过薄时,有时会出现下述情况:容易破损,操作变得困难。此外,在过厚时,有时会出现下述情况:变重,操作变得困难。

[0054] 出于改善无机基板的湿润性、粘接性的目的,可进行表面处理。作为所使用的表面处理剂,可以使用硅烷偶联剂、铝系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等偶联剂。特别是,在使用硅烷偶联剂时,可以得到优异的特性。

[0055] <硅烷偶联剂(SCA)>

层叠体中,优选在耐热高分子膜和无机基板之间具有硅烷偶联剂层(也称为硅烷偶联剂缩合层)。本发明中,硅烷偶联剂是指,含有10质量%以上的Si(硅)的成分的化合物。通过使用硅烷偶联剂层,可以使聚酰胺酸的热固化物层和无机基板之间的中间层变薄,因此起到下述效果:加热中的脱气成分少,即使在湿法工艺(wet process)中也难以溶出,即使发生溶出,也限于微量。为了提高耐热性,硅烷偶联剂优选为含有大量的氧化硅(silicon oxide)成分的硅烷偶联剂,特别优选为具有在400℃左右的温度下的耐热性的硅烷偶联剂。硅烷偶联剂层的厚度优选为200nm以下(0.2μm以下)。作为用作柔性电子器件的范围,优选为100nm以下(0.1μm以下),更优选为50nm以下,进一步优选为10nm以下。在常规制作时,成为0.10μm以下左右。另外,在希望硅烷偶联剂尽可能少的工艺中,也可以在5nm以下使用。在小于0.1nm时,存在剥离强度降低或者出现部分不附着的部分的风险,因此优选为0.1nm以上,更优选为0.5nm以上。

[0056] 本发明中的硅烷偶联剂没有特别限定,优选具有氨基或环氧基的硅烷偶联剂。在工艺中要求耐热性时,优选通过芳香族连接Si和氨基等之间的硅烷偶联剂。

[0057] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,优选包括具有氨基的偶联剂。作为具体示例,可以举出N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯乙基三甲氧基硅烷、氨基苯基氨基甲基苯乙基三甲氧基硅烷等。

[0058] 另外,也包括在硅烷偶联剂中适当添加其它的烷氧基硅烷类(例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等)的情况、或者不添加的情况,可施加混合、加热操作,使反应稍微进行后使用。

[0059] 另外,可使用预先进行水解的硅烷偶联剂。具体地,可以使用信越有机硅(Shin-Etsu Silicone)制造的KBP-90和KBP-64等。

[0060] <保护膜>

[0061] 本发明的层叠体包括贴合至上述耐热高分子膜的保护膜。贴合至耐热高分子膜的保护膜通常是用于临时性保护耐热高分子膜的表面的膜,只要是可以保护耐热高分子膜表面的可剥离的膜就没有特别限定。例如,除PET膜、PEN膜、聚乙烯膜、聚丙烯膜、尼龙膜等以外,还可以使用PPS膜、PEEK膜、芳香族聚酰胺膜、聚酰亚胺膜、聚酰亚胺吲哚膜(polyimide benzazole film)等耐热性超级工程塑料膜。其中,优选PET膜。

[0062] 本发明的层叠体中,与耐热高分子膜接触的保护膜表面的算术平均波纹度Wa优选为30nm以下。算术平均波纹度Wa是表示波纹度的高度方向的大小(振幅)的参数。由于与耐热高分子膜的密接性有关的波纹度由数十μm周期的波纹度构成,因此,干涉显微镜的测定区域的范围优选在x方向、y方向上均为60μm以上。在保护膜具有粘合剂层时,粘合剂层柔软,追随耐热高分子膜表面的凹凸,因此Wa不受限制。

[0063] 在本发明中,关于耐热高分子膜,由于假定在其表面形成器件,因此其具有非常平滑的表面。在与耐热高分子膜接触的保护膜表面的算术平均波纹度Wa为30nm以下时,可以充分确保与耐热高分子膜的密接性。因此,在本发明中,保护膜的算术平均波纹度Wa优选为29nm以下,更优选为28nm以下,进一步优选为27nm以下。保护膜的算术平均波纹度Wa的下限值没有特别限制,通常为5nm以上。

[0064] 保护膜的算术平均波纹度Wa可以通过保护膜的成形时的制造条件(温度、线速、捏合辊的表面波纹度、捏合压力等)来控制。例如,在降低成形温度时,算术平均波纹度Wa存在变小的倾向,通过提高线速、或者降低捏合压力,算术平均波纹度Wa也存在变小的倾向。另外,也可以通过成形后的保护膜的保存条件(温度、湿度、保存时间)来控制。在使用市售的保护膜的情况下,通过在与透明树脂膜贴合前测定所使用的保护膜的算术平均波纹度Wa,也可以筛选出适当的保护膜。

[0065] 优选地,保护膜在与耐热高分子膜接触的表面上具有粘合剂层。通过在保护膜上具有粘合剂层,可以呈现出吸附性。作为粘合剂层,没有特别限定,例如,可以使用聚氨酯系、聚硅氧烷系、丙烯酸系的粘合剂层。粘合剂层可以通过涂布溶解在溶剂中的粘合剂,使其干燥来制作。

[0066] 在本发明中,保护膜的与耐热高分子膜相反的面的表面粗糙度Ra优选为0.02μm~1.2μm的范围,进一步优选为0.025μm~0.6μm,更优选为0.03μm~0.3μm。如图2和图3所示,

在堆栈附有长条的保护膜的耐热高分子膜/无机基板层叠体时,空气从层叠体间排出而成为真空状态,难以一张一张地取出层叠体。通过将Ra设定在上述范围内,在保护膜的与耐热高分子膜接触的面上形成空气层,可以从堆栈状态一张一张地取出层叠体。

[0067] 作为将保护膜基材的表面粗糙度控制在规定范围的方法,可以例示在保护膜基材的膜制造时,向原料树脂中添加无机颗粒而控制表面粗糙度的方法。作为无机颗粒,只要添加规定量的二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、磷酸钙、磷酸镁、硫酸钡、滑石、高岭土等公知的无机颗粒即可。添加量虽然根据基材膜制作时的延伸倍率、最终的基材膜厚度、添加无机颗粒的粒度分布等而不一样,但是相对于基材膜树脂的质量以质量比计,通常为500ppm以上,优选为1000ppm以上,进一步优选为2000ppm以上,关于上限,为10质量%以下,优选为3质量%以下,进一步优选为10000ppm以下的范围。作为将保护膜基材的表面粗糙度控制在规定范围的方法,可以例示将膜基材的表面进行研磨或研削而设定为规定的表面粗糙度的方法。进一步地,作为将保护膜基材的表面粗糙度控制在规定范围的方法,可以例示将膜原料流延在预先成为规定的表面粗糙度地制作的支撑基材上来得到保护膜基材的方法。另外,也可以例示通过对加工成规定的表面形状的压花辊等进行按压来控制保护膜基材的表面粗糙度的方法。

[0068] 从可以削减成本的角度考虑,可使用聚烯烃系树脂等具有自粘合性的树脂膜。具体地,优选聚烯烃系树脂膜。从容易获得且廉价方面考虑,更优选为聚丙烯系树脂膜或聚乙烯系树脂膜,进一步优选为聚乙烯系树脂膜。另外,作为聚乙烯系树脂,例如,可以举出:高压法低密度聚乙烯(LDPE)、线型短链支化聚乙烯(LLDPE)、中低压法高密度聚乙烯(HDPE)、超低密度聚乙烯(VLDPE)等,作为与耐热高分子膜相邻的面的树脂,从与耐热高分子膜的粘接性、以及加工性的角度考虑,优选为LLDPE。

[0069] 在本发明中,保护膜的基材的拉伸弹性模量E优选为2GPa以上,进一步优选为2.5GPa以上。在E小于2GPa时,由于剥离长条的保护膜时的张力,保护膜伸长,产生纵褶皱,存在产生无机基板和耐热高分子膜的剥离的可能性。另外,在E小于2GPa时,张力不能良好地传播到剥离端,存在保护膜的剥离不均匀地进行的可能性。

[0070] 本发明的保护膜优选为长条状。相对于保护膜的短边的长度,长边的长度优选为50倍以上,更优选为100倍以上,进一步优选为200倍以上。另外,优选100000倍以下,更优选为10000倍以下,进一步优选为5000倍以下。短边的长度优选与所述耐热高分子膜和无机基板的一边的长度相同的程度。

[0071] 所述耐热高分子膜与所述保护膜的基于90°剥离试验的剥离强度(以下,也称为90°剥离强度。)优选为(1/3)×F1以上。通过所述耐热高分子膜与所述保护膜的基于90°剥离试验的剥离强度为(1/3)×F1以上,可以抑制操作中保护膜剥离这一情况。耐热高分子膜与保护膜的90°剥离强度优选为0.002N/cm以上、0.2N/cm以下,进一步优选为0.003N/cm以上、0.15N/cm以下。在所述90°剥离强度为0.2N/cm以下时,使用耐热高分子膜时,可以适当地剥离保护膜。另外,在所述90°剥离强度为0.002N/cm以上时,在使用耐热高分子膜的前阶段(例如,运输中等),可以抑制保护膜无意地从耐热高分子膜剥离这一情况。

[0072] 在从耐热高分子膜剥离保护膜时,优选设定各层间的粘接力,以使得耐热高分子膜不会从无机基板剥离。根据粘合剂的种类,由于具有剥离速度依赖性,因此根据剥离速度,所述各层间的粘接力不同。特别地,如果提速剥离速度的话,则存在提高剥离强度的倾

向。但是,从缩短工艺时间的角度考虑,优选所述剥离时的剥离速度较快,但优选调整为取得各层的粘接力的平衡。

[0073] 保护膜可根据需要在基材层或粘合剂层中含有各种添加剂。作为所述添加剂,例如,可以举出:填充材料、抗氧化剂、耐光剂(light resistant agent)、抗胶凝化剂、有机湿润剂、抗静电剂、表面活性剂、颜料、染料等。其中,优选地,保护膜在紫外线透射率测定中,设定在满足下述数值范围的范围内。优选地,在保护膜包含基材和粘合剂层的情况下,基材优选不含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,可以举出后述的紫外线吸收剂。

[0074] 关于所述保护膜,在紫外线透射率测定(UV透射率测定)中,紫外线透射率的50%截止波长优选为240nm以上,更优选为270nm以上,进一步优选为300nm以上,特别优选为340nm以上。在所述保护膜的紫外线透射率的50%截止波长为240nm以上时,可以通过紫外线激光更合适地切断保护膜和耐热高分子膜。因此,可以从无机基板/耐热高分子膜/保护膜层叠体的状态用激光将耐热高分子膜切割成任意的大小,或者用激光将附有保护膜的耐热高分子膜切割成任意的大小。

[0075] 作为所述有机系紫外线吸收剂,可以举出苯并三唑系、二苯甲酮系、环状亚氨酸酯(cyclic imino ester)系等以及它们的组合。其中,从耐久性的角度考虑,特别优选苯并三唑系、环状亚氨酸酯系。

[0076] 作为所述苯并三唑系紫外线吸收剂,可以举出:2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基丙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基己基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-叔丁基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-叔丁基-3'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-甲氧基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-氰基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-叔丁基-2H-苯并三唑、2-[2'-羟基-5'-(甲基丙烯酰氧基乙基)苯基]-5-硝基-2H-苯并三唑等。

[0077] 作为所述二苯甲酮系紫外线吸收剂,可以举出:2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-乙酰氧基乙氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基-5,5'-二磺基二苯甲酮•2钠盐等。

[0078] 作为所述环状亚氨酸酯系紫外线吸收剂,可以举出:2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2-甲基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-丁基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-(1-或2-萘基)-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-(4-联苯基)-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-对硝基苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-间硝基苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-对苯甲酰基苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-对甲氧基苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-邻甲氧基苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-环己基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2-对(或间)苯二甲酰亚氨基苯基-3,1-苯并噁嗪-4-酮、2,2'-(1,4-亚苯基)双(4H-3,1-苯并噁嗪(benzoxazinone)-4-酮)、2,2'-双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-亚乙基双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-四亚甲基双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-十亚甲基双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-对亚苯基双(3,1-苯并噁嗪-4-

酮)、2,2'-间亚苯基双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(4,4'-二亚苯基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(2,6-或1,5-亚萘基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(2-甲基-对亚苯基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(2-硝基-对亚苯基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(2-氯-对亚苯基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、2,2'-(1,4-亚环已基)双(3,1-苯并噁嗪-4-酮)、1,3,5-三(3,1-苯并噁嗪-4-酮-2-基)苯等。

[0079] 另外,作为环状亚氨酸酯系紫外线吸收剂,也可以使用1,3,5-三(3,1-苯并噁嗪-4-酮-2-基)萘以及2,4,6-三(3,1-苯并噁嗪-4-酮-2-基)萘、2,8-二甲基-4H,6H-苯并(1,2-d;5,4-d')双-(1,3)-噁嗪-4,6-二酮、2,7-二甲基-4H,9H-苯并(1,2-d;5,4-d')双-(1,3)-噁嗪-4,9-二酮、2,8-二苯基-4H,8H-苯并(1,2-d;5,4-d')双-(1,3)-噁嗪-4,6-二酮、2,7-二苯基-4H,9H-苯并(1,2-d;5,4-d')双-(1,3)-噁嗪-4,6-二酮、6,6'-双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-双(2-乙基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-亚甲基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-亚甲基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-亚乙基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-亚乙基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-亚丁基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-亚丁基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-氧基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-氧基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-磺酰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-磺酰基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-羰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,6'-羰基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-亚甲基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-亚甲基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-亚乙基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-氧基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-磺酰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、7,7'-羰基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,7'-双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,7'-双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,7'-亚甲基双(2-甲基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)、6,7'-亚甲基双(2-苯基-4H,3,1-苯并噁嗪-4-酮)等。

[0080] 本发明的层叠体的无机基板与耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1、从耐热高分子膜剥离保护膜时的保护膜与耐热高分子膜所成的角θ、施加至保护膜的张力T和保护膜的弹性模量E需要满足下述式(1)和(2)。

$$T\sin\theta<F1 \quad (1)$$

$$E>2GPa \quad (2)$$

通过满足上述式(1)和(2),可以容易地在不剥离耐热高分子膜与无机基板的情况下从层叠体中剥离保护膜。

[0081] 无机基板与耐热高分子膜的基于90°剥离试验的剥离强度F1优选为0.02N/cm以上,更优选为0.05N/cm以上,进一步优选为0.1N/cm以上。另外,优选为0.3N/cm以下,更优选为0.25N/cm以下,进一步优选为0.2N/cm以下。

[0082] 从耐热高分子膜剥离保护膜时的保护膜与耐热高分子膜所成的角θ优选为30°以下,更优选为28°以下,进一步优选为25°以下。在从耐热高分子膜剥离保护膜时,在保护膜的曲率半径与保护膜基材的厚度相比充分薄的情况下,θ越小,剥离所需的力越小。如图5(图6)所示地通过设置剥离辅助辊51,可以将θ控制在优选的范围内。剥离辅助辊优选可以调整位置,以使得可以将θ控制在适当的值。剥离角度θ可以通过保护膜的剥离开始位置(剥

离开始点)处的剥离辅助辊51的切线与耐热高分子膜的角度求出。具体地,剥离角度θ的测定可以使用数字角钟进行测定,例如,可以使用Wixey制造的WR300、新潟精机制造的Bevel Box等。

[0083] 另外,在本发明中,从耐热高分子膜剥离保护膜时,施加至保护膜的张力T优选为0.1N/cm～2.5N/cm的范围,进一步优选为0.5N/cm～2N/cm的范围。另外,保护膜的弹性模量E大于2GPa,优选为2.1GPa以上,更优选为2.2GPa以上,优选为10GPa以下,更优选为8GPa以下,进一步优选为6GPa以下。Tsinθ小于剥离强度F1,优选为0.95×F1以下,更优选为0.9×F1以下,进一步优选为0.85×F1以下。另外,优选地,将张力T、保护膜基材的弹性模量E、剥离角度θ调整至成为0.2≤ETsinθ≤4的范围。在ETsinθ在该范围内时,可以适当地从耐热高分子膜剥离保护膜。ETsinθ的更优选范围为0.21以上、3.9以下,进一步优选为0.22以上、3.8以下。通过取得张力T、影响张力T向剥离部位的传播的E、剥离角度θ的平衡,特别是即使在保护膜与耐热高分子膜的剥离强度大于(1/3)×F1的情况下,也可以适当地从耐热高分子膜剥离保护膜。

[0084] <层叠体的制造方法>

无机基板与耐热高分子膜的层叠体可以通过下述方法制造:将所述高分子溶液或高分子前体溶液流延在无机基板上,进行加热。

[0085] 作为高分子溶液或高分子前体溶液的流延方法,可以使用公知的方法。例如,可以举出凹版涂布法、旋涂法、丝网印刷法(silk screening method)、浸涂法、棒涂法(bar coating method)、刮涂法、辊涂法、模涂法(die coating method)等公知的流延方法。

[0086] 在高分子前体溶液为聚酰胺酸溶液的情况下,作为聚酰胺酸溶液,可直接使用上述聚合溶液,但可根据需要去除或添加溶剂。作为可以在聚酰胺酸溶液中使用的溶剂,除N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮以外,还可以举出例如二甲基亚砜、六甲基磷酰胺(Hexamethyl phosphoramide)、乙腈、丙酮、四氢呋喃。另外,作为辅助溶剂,可并用二甲苯、甲苯、苯、二甘醇乙醚、二甘醇二甲醚、1,2-双-(2-甲氧基乙氧基)乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、丁基溶纤剂、丁基溶纤剂乙酸酯、丙二醇甲醚以及丙二醇甲醚乙酸酯。

[0087] 本发明的聚酰胺酸优选在300℃以上、450℃以下进行热酰亚胺化(热固化)。即,本发明的聚酰亚胺优选为将所述聚酰胺酸在300～450℃下进行热酰亚胺化(热固化)而得到的聚酰亚胺。

[0088] 热酰亚胺化是一种在没有脱水闭环剂(cyclodehydrating agent)等的作用下仅通过加热进行酰亚胺化反应的方法。此时的加热温度以及加热时间可以适当地设定,例如,按照下述设定即可。首先,为了使溶剂挥发,在温度90～200℃下加热3～120分钟。加热气氛可以在空气下、在减压下或在氮等不活泼气体中进行。另外,作为加热装置,可以使用热风烘箱、红外烘箱、真空烘箱、电热板等公知的装置。其次,为了进一步推进酰亚胺化,在温度200～450℃下加热3～240分钟。此时的加热条件优选从低温起缓慢升至高温。另外,最高温度优选为300～450℃的范围。在最高温度低于300℃时,热酰亚胺化变得难以进行,所得到的聚酰亚胺膜的力学特性变差,因此是不优选的。在最高温度高于450℃时,聚酰亚胺的热劣化发展,特性变差,因此是不优选的。另外,根据聚酰胺酸的种类和厚度、无机基板的种类和表面状态、以及加热时的加热条件、加热方法,有时会出现加热处理时膜从无机基板自然

剥离的情况。在发生自然剥离时,得到具有优异特性的层叠体变得困难,因此是不优选的。通常,由于膜的厚度越厚则越容易发生自然剥离,因此优选根据厚度调整上述条件。另外,为了抑制自然剥离,可分成多次进行聚酰胺酸溶液的流延和热酰亚胺化的作业。

[0089] 聚酰亚胺中含有的溶剂的含量优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下。由于溶剂的含量优选少,因此对于下限没有特别限定,工业上只要为0.01质量%以上即可,可为0.05质量%以上。

[0090] 关于本发明中的向无机基板涂布聚酰胺酸溶液,可将不同的多种聚酰胺酸溶液逐次涂布或者同时多层涂布。此处所述的不同的多种聚酰胺酸溶液是指,具体组成不同的聚酰胺酸溶液、酰亚胺化率不同的聚酰胺酸溶液、添加的无机颗粒和添加剂的种类、量不同的聚酰胺酸溶液。除与无机基板直接接触的聚酰胺酸溶液以外,还可为热酰亚胺化结束后的聚酰亚胺溶液。

[0091] 关于向无机基板多次涂布聚酰胺酸溶液,例如可以使用2层模涂机(two-layer die coater)等进行。通过使用多层模涂机、逐次涂布,可以得到无机基板与具有2层以上的多层结构的耐热高分子膜(聚酰亚胺膜)的层叠体。

[0092] 关于本发明中的向无机基板涂布聚酰胺酸溶液,可在将第1层涂布于无机基板后,通过在温度100~200℃下加热3~120分钟来使溶剂挥发,在其上涂布第2层的聚酰胺酸溶液。

[0093] 关于本发明中的无机基板与聚酰亚胺膜的层叠体,可在无机基板上涂布聚酰胺酸溶液后,在加热前贴合聚酰亚胺膜后进行加热,最终制成无机基板与聚酰亚胺膜的层叠体。

[0094] 为了得到本发明中的无机基板与聚酰亚胺膜的层叠体,也可以通过下述方法获得:将在其它支撑体上预先以单层或多层涂布的聚酰胺酸溶液进行加热,在制成具有自支撑性的膜之后与无机基板贴合,将其进行加热。

[0095] 本发明中的无机基板与聚酰亚胺膜的层叠体也可以通过下述方法获得:将预先制成单层或者多层的膜状的聚酰胺酸的热固化物贴合在无机基板上。单层或者多层的聚酰亚胺膜可以通过下述方法获得:在金属带、树脂膜之类的支撑体上涂布聚酰胺酸溶液、使之干燥,制成具有自支撑性的膜之后,进行热酰亚胺化。关于在支撑体上的聚酰胺酸溶液的涂布,可同时涂布多层,或者可涂布第1层、使之干燥,在其上涂布聚酰胺酸溶液,进行干燥,进行酰亚胺化。在将聚酰胺酸溶液层叠为3层以上的情况下,同样地,通过同时或者逐次重复涂布、加热,可以得到多层膜。

[0096] 本发明的无机基板与耐热高分子膜的层叠体,例如也可以通过以下步骤制作。预先将无机基板的至少一个表面进行硅烷偶联剂处理,将经过硅烷偶联剂处理后的表面与制成膜状的聚酰亚胺重叠,通过加压将两者层叠,可以得到层叠体。另外,预先将制成膜状的聚酰亚胺的至少一个表面进行硅烷偶联剂处理,将经过硅烷偶联剂处理后的表面与无机基板重叠,通过加压将两者层叠,也可以得到层叠体。作为加压方法,可以举出在大气中的通常的加压或层压,或者在真空中的加压或层压,但为了得到整个表面稳定的剥离强度,在为大尺寸的层叠体(例如大于200mm)的情况下,优选在大气中的层压。与之相对地,在为200mm以下左右的小尺寸的层叠体的情况下,优选在真空中的加压。关于真空度,通过通常的油旋转泵得到的真空即可,只要10Torr以下左右就足够了。作为优选的压力,为1MPa~20MPa,进一步优选为3MPa~10MPa。在压力高时,存在使基板破损的可能性,在压力低时,有时会出现

出现未密接的部分的情况。作为优选的温度,为90℃～300℃,进一步优选为100℃～250℃,在温度高时,有时会出现对聚酰亚胺物造成损害的情况,在温度低时,有时会出现密接力弱的情况。

[0097] 层叠体的形状没有特别限定,可为正方形,或者可为长方形。优选为长方形,长边的长度优选为300mm以上,更优选为500mm以上,进一步优选为1000mm以上。上限没有特别限定,工业上,只要20000mm以下就足够,可为10000mm以下。另外,无机基板的外接圆的半径优选为330mm以上。关于本发明的层叠体,从即使是大型的层叠体也能够以堆栈物的形态捆包而进行保管和运输的角度考虑,更优选为350mm以上,进一步优选为400mm以上。另外,工业上,只要30000mm以下就足够,可为20000mm以下。

[0098] 〈粘接剂〉

优选地,在本发明的无机基板与耐热高分子膜之间,实质上不存在粘接剂层。此处,本发明中所称的粘接剂层是指,Si(硅)的成分以质量比计小于10%(小于10质量%)的粘接剂层。另外,实质上不使用(不存在)是指,在无机基板与耐热高分子膜之间存在的粘接剂层的厚度优选为0.4μm以下,更优选为0.3μm以下,进一步优选为0.2μm以下,特别优选为0.1μm以下,最优选为0μm。

[0099] 本发明中,在制作无机基板与耐热高分子膜的层叠体后,在耐热高分子膜的表面,贴合长条的保护膜。

[0100] 本发明中,在制作无机基板与耐热高分子膜的层叠体后,出于无机基板的保护等的目的,可在无机基板的与耐热高分子膜相反的一侧的表面,贴合第2保护膜。第2保护膜可按每个无机基板/耐热高分子膜的层叠体切断分开而独立,或者可通过第2保护膜使得层叠体成为连续片状地连续。

[0101] 将第1保护膜和第2保护膜贴合于无机基板/耐热高分子膜的贴合时机如图1(b)所示地可为同时,或者可为逐次。关于贴合顺序,没有特别限制,从保护耐热高分子膜表面的角度考虑,优选首先贴合第1保护膜。

[0102] 作为耐热高分子膜,在层叠体中使用预先进行了固化的聚酰胺酸的热固化物(具体地,聚酰亚胺膜等)时,第1保护膜和/或第2保护膜可预先贴合于聚酰胺酸的热固化物。在这种情况下,可以使用预先切割成单片的膜,制作层叠体,或者,可以通过将长条辊状的膜卷开并贴合于无机基板,在贴合的前后切割膜,制成单片的层叠体。即使是暂时成为单片的层叠体,也可以通过贴合第1保护膜和/或第2保护膜来制成连续片状。

[0103] 本发明中,可以重叠多片以上所述的层叠体,优选4片以上,进一步优选10片以上来制成堆栈物。在重叠时,层叠体的方向可相同或者可不同,但优选相同方向。在本发明中,由于在制成堆栈物时接触的表面彼此之间的动摩擦系数在规定的范围内,因此能够容易地从堆栈物中单独取出层叠体。另外,成组的层叠体可仅使用相同种类的层叠体,或者可随机使用不同种类的层叠体。

[0104] 在本发明中,可以在如上所述得到的堆栈状态下保管层叠体。在保管时,优选地在堆栈状态下捆包所述层叠体。本发明的堆栈物在保管时可以应对下述任一情况:以堆栈物的无机基板呈水平方向的方式进行保管的情况、以呈垂直方向的方式进行保管的情况、以接近垂直地倾斜75～89度左右的方式进行保管的情况。

实施例

[0105] 以下列举实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于以下实施例。以下的实施例中的物性的评价方法如下所述。

[0106] 保护膜PF4、PF5使用市售品。

PF4:TORETEC(注册商标)7832C(东丽株式会社制造的保护膜)

PF5:TORETEC(注册商标)7332(东丽株式会社制造的保护膜)

[0107] <聚酰胺酸溶液A1的制作>

对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加223质量份的5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑(DAMBO)和4416质量份的N,N-二甲基乙酰胺并使其完全溶解,接着,添加217质量份的均苯四[甲]酸二酐(PMDA)和将作为滑剂的胶态二氧化硅分散在二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制造的“Snowtex(注册商标)DMAC-ST30”),以使得二氧化硅(滑剂)按聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量计为0.12质量%),在25℃的反应温度下搅拌24小时,得到褐色且粘稠的聚酰胺酸溶液A。

[0108] <聚酰胺酸溶液A2的制作>

对具备氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加22.73质量份的4,4’-二氨基苯甲酰苯胺(DABAN)、201.1质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和将胶态二氧化硅(滑剂)分散在二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制造的“Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL”),以使得胶态二氧化硅(滑剂)按聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量计为0.4质量%,使其完全溶解。接着,将22.73质量份的3,3’,4,4’-联苯四甲酸二酐(BPDA)以固体状态分批添加后,在室温下搅拌24小时。然后,添加173.1质量份的DMAc进行稀释,得到固体成分(NV)为12质量%、比浓粘度(ηsp/C)为3.10dl/g的聚酰胺酸溶液A2。

[0109] <聚酰胺酸溶液A3的制作>

对具备氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加22.0质量份的2,2’-双三氟甲基-4,4’-二氨基联苯(TFMB)、252.1质量份的DMAc和将作为滑剂的胶态二氧化硅分散在二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制造的“Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL”)以使得二氧化硅(滑剂)按聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量计为0.4质量%),使其完全溶解,接着,将22.0质量份的3,3’,4,4’-联苯四甲酸二酐(BPDA)以固体状态分批添加后,在室温下搅拌24小时。然后,添加165.7质量份的DMAc进行稀释,得到固体成分(NV)为11质量%、比浓粘度为3.5dl/g的聚酰胺酸溶液A3。

[0110] <聚酰亚胺溶液B1的制作>

通过将KPI-MX300F(河村产业制造)溶解在DMAc中,以使得固体成分(NV)为12%,进行搅拌,得到聚酰亚胺溶液B1。

[0111] <聚酰胺酸溶液A4的制作>

对具备氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加33.36质量份的2,2’-双三氟甲基-4,4’-二氨基联苯(TFMB)、270.37质量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和将胶态二氧化硅分散在二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制造的“Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL”),以使得二氧化硅按聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量计为0.3质量%,使其完全溶解,接着,将9.81质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、11.34质量份的3,3’,4,4’-联苯四甲酸二酐(BPDA)、4.85质量份的4,4’-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)以固体状态分批添加后,在室温下搅拌24小时。然后,添加165.7质量

份的DMAc进行稀释,得到固体成分为18质量%、比浓粘度为2.7dl/g的聚酰胺酸溶液A4。

[0112] <聚酰胺酸溶液A5的制作>

对具备氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加470.8质量份的2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、6766质量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和将作为滑剂的胶态二氧化硅分散在二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制造的"Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL"),以使得二氧化硅(滑剂)按聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量计为0.3质量%,使其完全溶解,接着,将192.4质量份的均苯四[甲]酸二酐(PMDA)、173.0质量份的3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)以固体状态分批添加后,在室温下搅拌24小时。然后,得到固体成分为11质量%、比浓粘度为3.50dl/g的聚酰胺酸溶液A5。

[0113] <聚酰胺酸溶液A6的制作>

按照国际公开WO第2011/099518号的合成例1、实施例1和实施例2中记载的方法,合成降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(CpODA)。

接着,对具备氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加22.73质量份的4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DABAN)、371.1质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和将胶态二氧化硅(滑剂)分散在二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制造的"Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL"),以使得胶态二氧化硅(滑剂)按聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量为0.4质量%,使其完全溶解。接着,将38.43质量份的降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(CpODA)以固体状态分批添加后,在室温下搅拌24小时。然后,添加173.1质量份的DMAc进行稀释,得到固体成分(NV)为12质量%、比浓粘度(ηsp/C)为3.20dl/g的聚酰胺酸溶液A6。

[0114] <聚酰胺酰亚胺溶液B2的制作>

对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,在氮气气氛下,向反应容器中添加450.0重量份的2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)和7680重量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),在室温下一边搅拌一边使TFMB溶解在DMAc中。接着,添加180.9重量份的4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐(6FDA),在室温下搅拌3小时。然后,添加41.9重量份的4,4'-氧基双(苯甲酰氯)(OBBC),接着添加172.9重量份的对苯二甲酰氯(TPC),在室温下搅拌1小时。接着,添加作为酰亚胺化促进剂的46.3重量份的甲基吡啶和作为酰亚胺化剂的130.4重量份的乙酸酐,在室温下搅拌30分钟后,升温至70℃,进一步搅拌3.5小时,得到聚酰胺酰亚胺溶液b2-1。

接着,将所得到的含有酰亚胺化剂和酰亚胺化促进剂的聚酰胺酰亚胺溶液b2-1的4000质量份转移变更到具备搅拌装置和搅拌叶片的反应容器中,一边以120rpm的速度搅拌,一边保持在15~25℃的温度,在其中以400质量份/分钟的速度滴加60000质量份的甲醇。投入约3200质量份的甲醇后,确认聚酰胺酰亚胺溶液混浊,确认粉体状的聚酰胺酰亚胺的析出。接着投入剩余的甲醇,完成聚酰胺酰亚胺的析出。接着,通过抽滤装置过滤分离反应容器的内容物,进一步用4000质量份的甲醇洗涤/过滤分离。然后,使用带有局部排气装置的干燥机,在50℃下对经过过滤分离后的聚酰胺酰亚胺粉体2000质量份进行干燥24小时,进一步在260℃下干燥2小时,除去残留的挥发成分,得到聚酰胺酰亚胺粉体b2-2。所得到的聚酰胺酰亚胺粉体b2-2的比浓粘度为4.50dl/g。

接着,相对于3000质量份的DMAc,添加将作为滑剂的胶态二氧化硅分散在DMAc中而成的分散体(日产化学工业制造的“Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL”),以使得二氧化硅(滑剂)按聚酰胺酰亚胺溶液中的聚合物固体成分总量计为0.3质量%,使其完全溶解,接着,使400质量份的聚酰胺酰亚胺粉体b2-2溶解,得到聚酰胺酰亚胺溶液B2。

[0115] <保护膜PF1的制作>

混合下述,得到粘合剂组合物C1。

仅在两末端具有乙烯基的直链状聚有机硅氧烷(无溶剂型,Mw:80,000):68.30质量份

有机氢化聚硅氧烷(无溶剂型,Mw:2,000):0.41质量份

铂催化剂(信越化学工业制造,PL-56):1.00质量份

紫外线吸收剂(Cyasorb UV-3638(CYTEC公司制造)):0.3质量份

反应控制剂(3-甲基-1-丁炔-3-醇):0.10质量份

甲苯:30.19质量份

对东洋纺株式会社制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(A4100,厚度50μm)进行电晕处理作为基底处理,电晕处理后立即在PET膜上涂布粘合剂组合物C1。涂布在25℃、85%RH的环境下进行,进行涂布以使得干燥后的厚度为10μm。然后,连续地在烘箱中在150℃、100秒的条件下加热,使其交联,在粘合层侧一边贴合一边卷绕剥离膜(涂有有机硅树脂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,厚度25μm),据此得到具有“PET膜/粘合剂层/剥离膜”的层叠结构的长条的保护膜PF1。

[0116] <保护膜PF2的制作>

相对于丙烯酸系聚合物(丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸-4-羟基丁酯的共聚物(共聚比例100:8、重均分子量:20万)100重量份,添加作为多官能异氰酸酯的CORONATE HX(东曹株式会社制造,涂料用聚异氰酸酯)1.5重量份和作为改性有机硅氧烷的KP-341(商品名,信越化学工业制造,聚醚改性有机硅氧烷)0.3重量份,搅拌混合,据此得到粘合剂组合物C2。

将所得到的粘合剂组合物C2涂布在预先实施了电晕处理的Naniwa纸工株式会社制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯(A-PET,150μm)膜上,连续地在100℃下干燥,除去溶剂,据此在PET膜上形成厚度10μm的粘合剂层,在粘合层侧一边贴合一边卷绕剥离膜(涂有有机硅树脂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,厚度25μm),据此得到具有“PET膜/粘合剂层/剥离膜”的层叠结构的长条的保护膜PF2。

[0117] <保护膜PF3的制作>

一边搅拌100质量份的聚氨酯系的溶剂型粘合剂US-902-50(狮王特殊化学株式会社(Lion Specialty Chemicals)制造,乙酸乙酯溶剂,固体成分50质量%),一边添加交联剂N(狮子特殊化学株式会社制造)5.4质量份、紫外线吸收剂(Cyasorb UV-3638(CYTEC公司制造))2质量份,在40℃下反应20分钟。将所得到的溶液用PTFE筒式过滤器(0.45μm)过滤后,涂布在预先进行电晕处理的Naniwa纸工株式会社制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯(A-PET,150μm)膜上,以使得最终膜厚为10μm,连续地在100℃下加热2分钟,在粘合层侧一边贴合一边卷绕剥离膜(涂有有机硅树脂的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,厚度25μm),据此得到具有“PET膜/粘合剂层/剥离膜”的层叠结构的长条的保护膜PF3。

[0118] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L1的制作>

用棒涂机将聚酰胺酸溶液A1流延在500mm×400mm、厚度0.7mm的长方形的无碱玻璃(NEG制造,OA11G)上,以使得干燥厚度为15μm,在热风烘箱内在110℃下干燥1小时。将这样得到的玻璃和聚酰胺酸溶液的干燥物的层叠体进一步在5℃/min下逐渐升温至450℃,进一步加热10min,使溶剂蒸发,据此得到厚度为约15μm的聚酰亚胺膜与无碱玻璃板的层叠体。同样地制作10片层叠体,如图1(a)所示地贴附PF1,据此得到连续片状的层叠体L1。具体地,通过在清洁环境中的层压实施贴合。关于层压,在金属辊和橡胶辊之间进行层压,层压时的温度为常温22℃、52%RH,在2MPa下进行层压。

[0119] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L2的制作>

除使用PF2代替PF1以外,其余与L1同样地进行,得到层叠体L2。

[0120] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L3的制作>

用棒涂机将聚酰胺酸溶液A2流延在500mm×400mm、厚度0.7mm的长方形的无碱玻璃(NEG制造,OA11G)上,以使得干燥厚度为15μm,在热风烘箱内在110℃下干燥1小时。将这样得到的玻璃与聚酰胺酸溶液的干燥物的层叠体进一步在5℃/min下逐渐升温至400℃,进一步加热10min,使溶剂蒸发,据此得到厚度为约15μm的聚酰亚胺膜与无碱玻璃板的层叠体。同样地制作10片层叠体,如图1(a)所示地贴附PF2,据此得到连续片状的层叠体L3。具体地,在清洁环境中通过层压实施贴合。关于层压,在金属辊和橡胶辊之间进行层压,层压时的温度为常温22℃、52%RH,在2MPa下进行层压。

[0121] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L4的制作>

用棒涂机将聚酰胺酸溶液B1流延在500mm×400mm、厚度0.7mm的长方形的无碱玻璃(NEG制造,OA11G)上,以使得干燥厚度为15μm,在热风烘箱内在110℃下干燥1小时。将这样得到的玻璃与聚酰胺酸溶液的干燥物的层叠体进一步在5℃/min下逐渐升温至350℃,进一步加热10min,使溶剂蒸发,据此得到厚度为约15μm的聚酰亚胺膜与无碱玻璃板的层叠体。同样地制作10片层叠体,如图1(a)所示地贴附PF2,据此得到连续片状的层叠体L4。具体地,通过在清洁环境中的层压实施贴合。关于层压,在金属辊和橡胶辊之间进行层压,层压时的温度为常温22℃、52%RH,在2MPa下进行层压。

[0122] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L5的制作>

除使用PF3代替PF1以外,其余与L1同样地进行,得到层叠体L5。

[0123] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L6的制作>

除使用PF4代替PF1以外,其余与L1同样地进行,得到层叠体L6。

[0124] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L7的制作>

除使用PF5代替PF1以外,其余与L1同样地进行,得到层叠体L7。

[0125] <无机基板与耐热高分子膜的层叠体L8的制作>

用棒涂机将聚酰胺酸溶液A3流延在500mm×400mm、厚度0.7mm的长方形的无碱玻璃(NEG制造,OA11G)上,以使得干燥厚度为15μm,在热风烘箱内在110℃下干燥1小时。将这样得到的玻璃与聚酰胺酸溶液的干燥物的层叠体进一步在5℃/min下逐渐升温至350℃,进一步加热10min,使溶剂蒸发,据此得到厚度为约15μm的聚酰亚胺膜与无碱玻璃板的层叠体。同样地制作10片层叠体,如图1(a)所示地贴附PF2,据此得到连续片状的层叠体L8。具体地,通过在清洁环境中的层压实施贴合。关于层压,在金属辊和橡胶辊之间进行层压,层压

时的温度为常温22℃、52％RH,在2MPa下进行层压。

[0126] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L9的制作〉

除使用聚酰胺酸溶液A4代替聚酰胺酸溶液A3以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L9。

[0127] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L10的制作〉

除使用聚酰胺酸溶液A5代替聚酰胺酸溶液A3以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L10。

[0128] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L11的制作〉

除使用聚酰胺酸溶液A5代替聚酰胺酸溶液A3、使用PF1代替PF2以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L11。

[0129] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L12的制作〉

除使用聚酰胺酸溶液A5代替聚酰胺酸溶液A3、使用PF3代替PF2以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L12。

[0130] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L13的制作〉

除使用聚酰胺酸溶液A6代替聚酰胺酸溶液A3以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L13。

[0131] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L14的制作〉

除使用聚酰胺酰亚胺溶液B2代替聚酰胺酸溶液A3以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L14。

[0132] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L15的制作〉

除使用聚酰胺酰亚胺溶液B2代替聚酰胺酸溶液A3、使用PF1代替PF2以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L15。

[0133] 〈无机基板与耐热高分子膜的层叠体L16的制作〉

除使用聚酰胺酰亚胺溶液B2代替聚酰胺酸溶液A3、使用PF3代替PF2以外,其余与L8同样地进行,得到层叠体L16。

[0134] 〈90°剥离试验(90°剥离强度)〉

在以下条件下实施如上所述获得的层叠体的各层的90°剥离强度测定。在仅无法剥离目的的层的情况下,通过用胶带牢固地固定下面的层来实施测定。结果示于表1～2中。

测定装置:日本计测系统(Measuring Technology Japan Instrumentation System Co.,Ltd.)制造的JSV-H1000

测定温度:室温(25℃)

剥离速度:100mm/min

气氛;大气

测定样品宽度:1cm

进行5次测定,将平均值作为测定值。

[0135] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
层叠体	L1	L2	L3	L4	L5	L8	L9	L10	L11	L12
保护膜	PF1	PF2	PF2	PF2	PF3	PF2	PF2	PF2	PF1	PF3
T（N/cm）	0.8	0.65	1.6	1.6	1.2	1.2	1.2	1.4	1.5	1.6
θ（°）	8	10	5	25	5	5	8	5	5	5
F1（N/cm）	0.15	0.15	0.2	0.4	0.15	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
保护膜／耐热高分子膜剥离强度（N/cm）	0.002	0.06	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07	0.07	0.008	0.09
Tsinθ	0.11	0.11	0.14	0.68	0.1	0.1	0.17	0.12	0.13	0.14
Tsinθ＜F1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
E（GPa）	3.2	2.2	2.2	5.5	2.2	2.2	2.2	2.2	3.2	2.2
ETsinθ	0.35	0.24	0.31	3.74	0.22	0.22	0.37	0.26	0.42	0.31
保护膜剥离	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0136] [表2]

	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
层叠体	L13	L14	L15	L16	L6	L6	L7	L3	L2
保护膜	PF2	PF2	PF1	PF3	PF4	PF4	PF5	PF2	PF2
T（N/cm）	1.6	1.6	1.7	2	1.6	1.6	0.65	0.65	2.6
θ（°）	5	8	8	8	5	5	10	20	10
F1（N/cm）	0.3	0.4	0.4	0.4	0.15	0.15	0.08	0.2	0.15
保护膜／耐热高分子膜剥离强度（N/cm）	0.07	0.07	0.01	0.11	0.042	0.042	0.06	0.06	0.06
Tsinθ	0.14	0.22	0.24	0.28	0.14	0.14	0.11	0.22	0.45
Tsinθ＜F1	○	○	○	○	○	○	×	×	×
E（GPa）	2.2	2.2	3.2	2.2	0.3	0.65	2.2	2.2	2.2
ETsinθ	0.48	0.48	0.77	0.62	0.04	0.09	0.24	0.48	0.99
保护膜剥离	○	○	○	○	×	×	×	×	×

[0137] 〈保护膜的拉伸弹性模量〉

将在保护膜的流动方向(涂布方向、MD方向)和宽度方向(与涂布垂直的方向、TD方向)上分别切成100mm×10mm的长条状者作为试验片。使用拉伸试验机(岛津制作所制造,Autograph(R),机型名称:AG-5000A),在拉伸速度50mm/分钟、卡盘间距离40mm的条件下,分

别对于MD方向、TD方向,测定拉伸弹性模量。结果示于表1～2中。

[0138] 〈保护膜剥离时的张力T的测定〉

保护膜的剥离例如如图5所示地进行。用输送机52输送通过长条的保护膜14制成连续片状的耐热高分子膜与无机基板的层叠体,通过剥离辅助辊51一边适当地调节剥离角度θ,一边卷取保护膜。从张力计读取此时的卷取张力,将其设定为张力T。在没有预先设置用于读取卷取张力的仪表的情况下,可使用手持式张力计,使用虚设膜进行测定。

[0139] 〈剥离角度θ的测定〉

在图5(图6)所示的状态下停止装置,使用数字式角度计测定剥离角度θ。作为数字式角度计,使用新泻精机制造的Bevel Box。具体地,在比较测定模式中,将耐热高分子膜15作为基准面,求出从保护膜14的剥离开始点起到剥离辅助辊51之间的倾斜度。此外,例如可以使用Wixey制造的WR300等。另外,当在保护膜上不能确保用于进行上述测定的充分的空间的情况下,可使用数字式量角器(信和测定(Shinwa Rules Co.,Ltd.))之类的角尺。

[0140] 〈保护膜可否剥离〉

目视观察保护膜剥离后的无机基板/耐热高分子膜层叠体。与保护膜剥离前相比较,将在无机基板/耐热高分子膜之间没有发生剥离的设定为○,将发生剥离的情况、或者由于保护膜的伸长而在耐热高分子膜中引入褶皱或者发生耐热高分子膜的位置偏离的设定为×。

实施例1～14中,可以在在无机基板/耐热高分子膜之间不发生剥离的情况下,剥离保护膜。另一方面,比较例1、2中,在保护膜剥离时,在保护膜中发生伸长,耐热高分子膜剥离的同时产生褶皱。比较例3～5中,耐热高分子膜与保护膜一起从无机基板剥离。

[产业上的可用性]

[0141] 如上所述,本发明的无机基板/耐热高分子膜/长条保护膜层叠体可以在通过保护膜保护耐热高分子膜面的状态下处理,并且在对耐热高分子膜面进行加工时,可以毫无问题地剥离保护膜。本发明可以有效地用于:使用这样的层叠体对高分子膜进行微细加工后,将高分子膜从无机基板剥离而得到的柔性器件等。特别地,在保护膜剥离的自动化是必须的、层叠体尺寸大的显示器用途等中,其可以有效地利用。

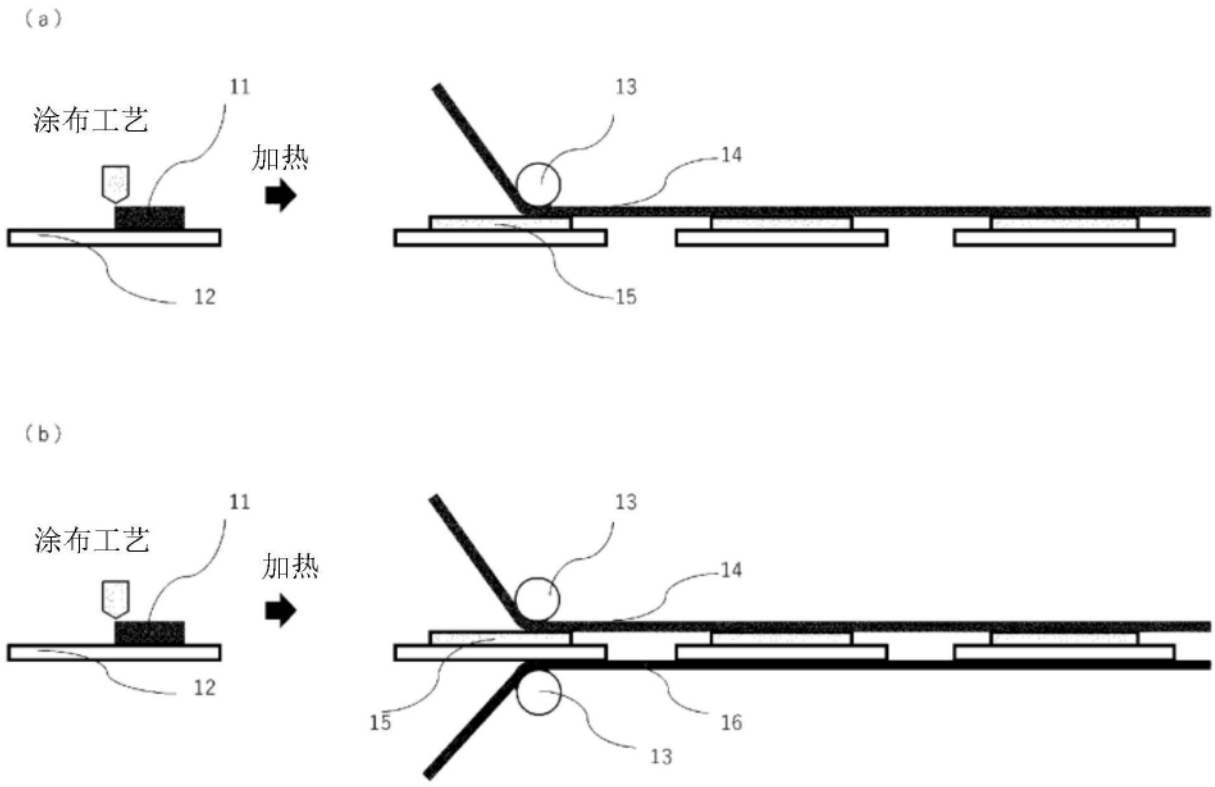


图1

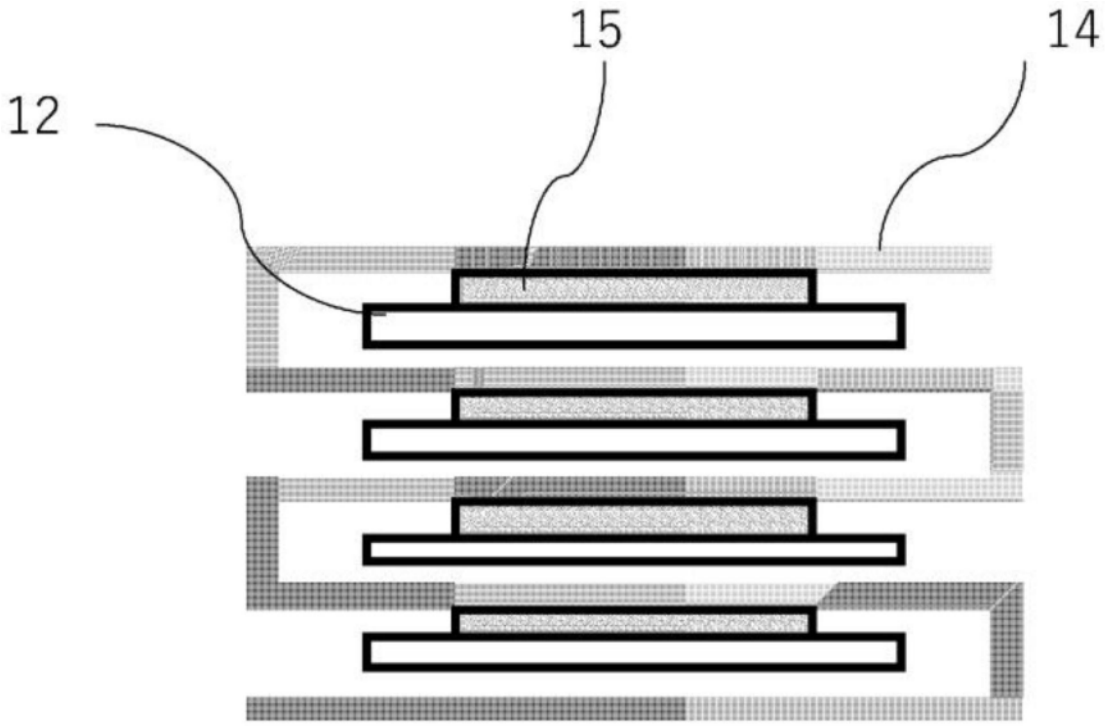


图2

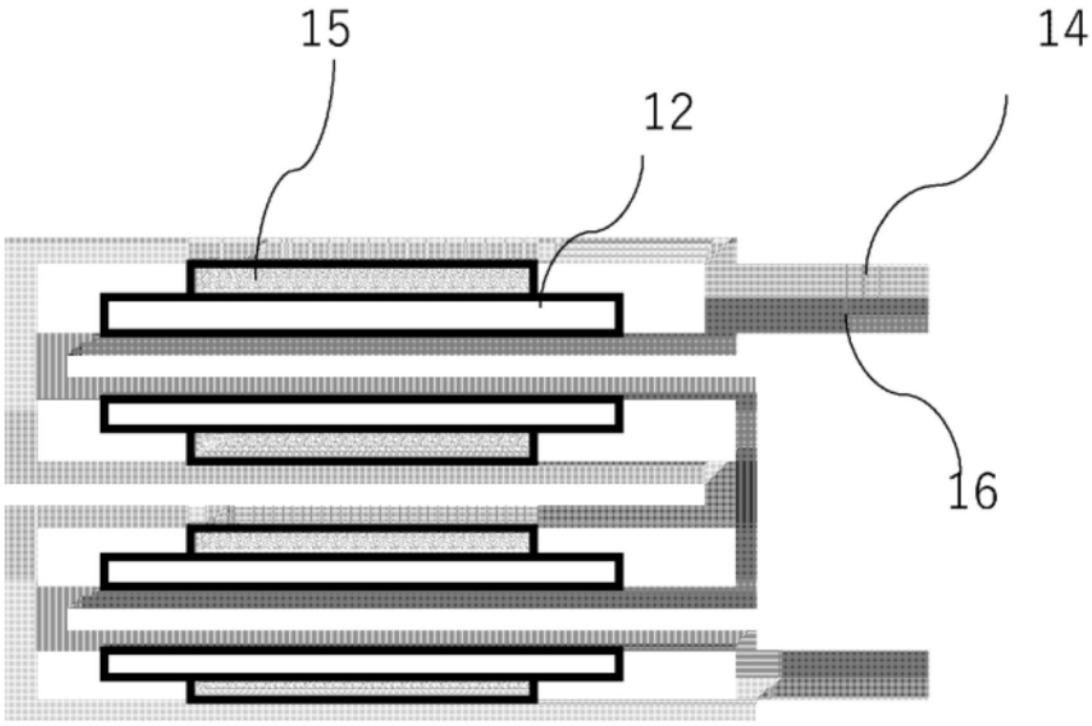


图3

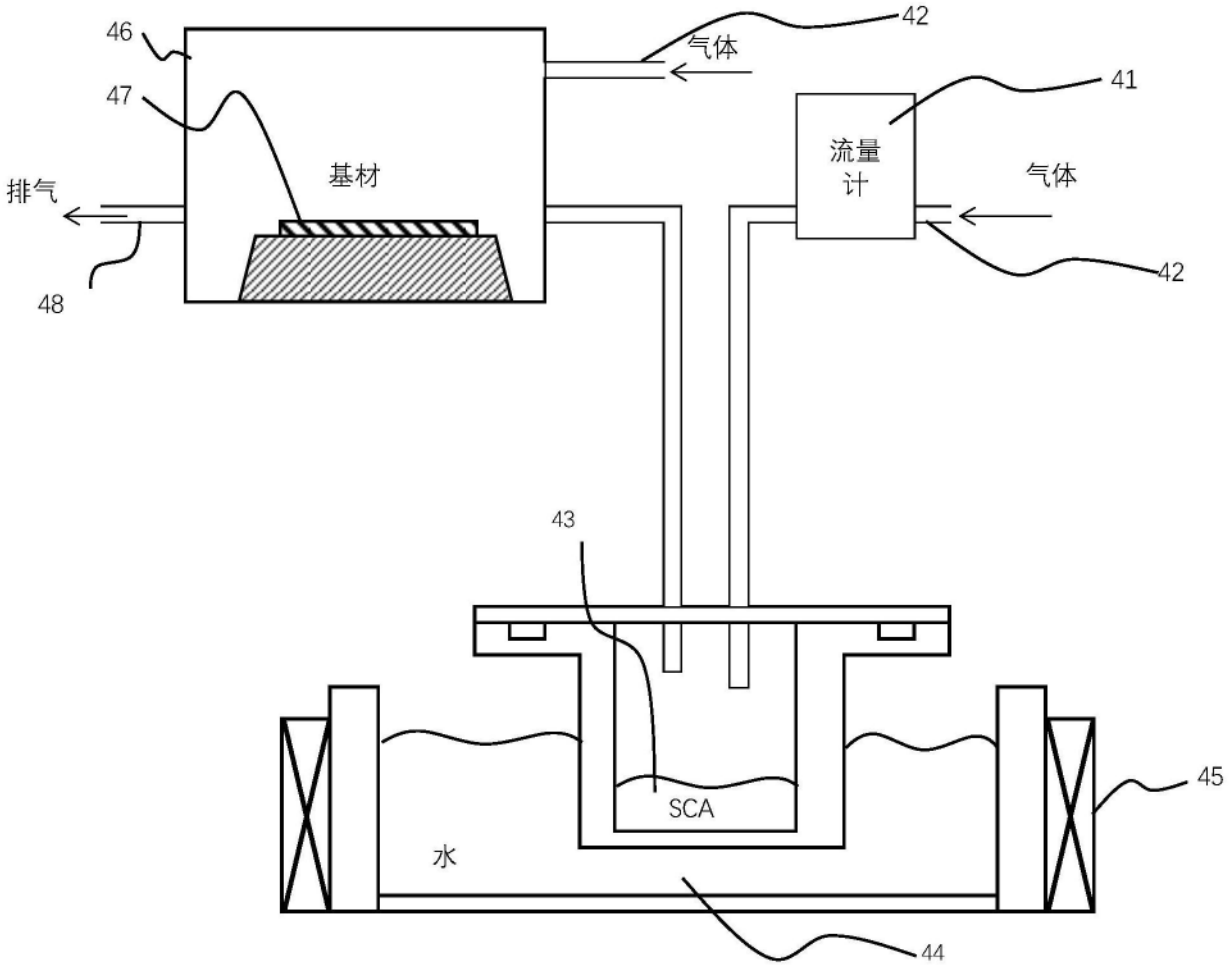


图4

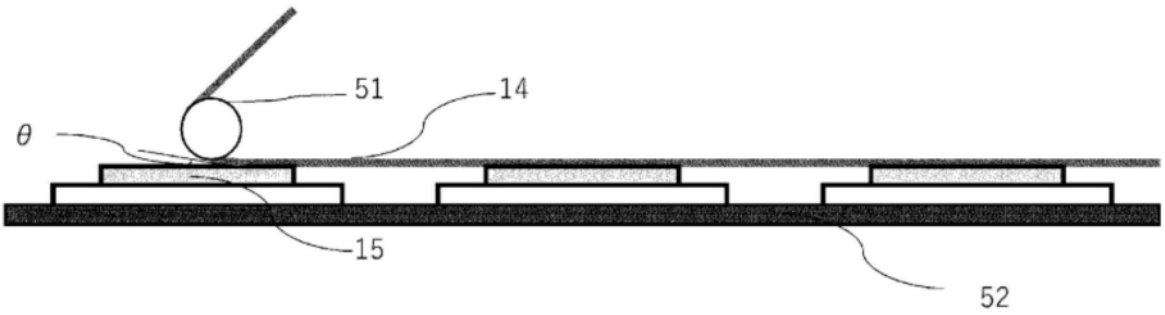


图5

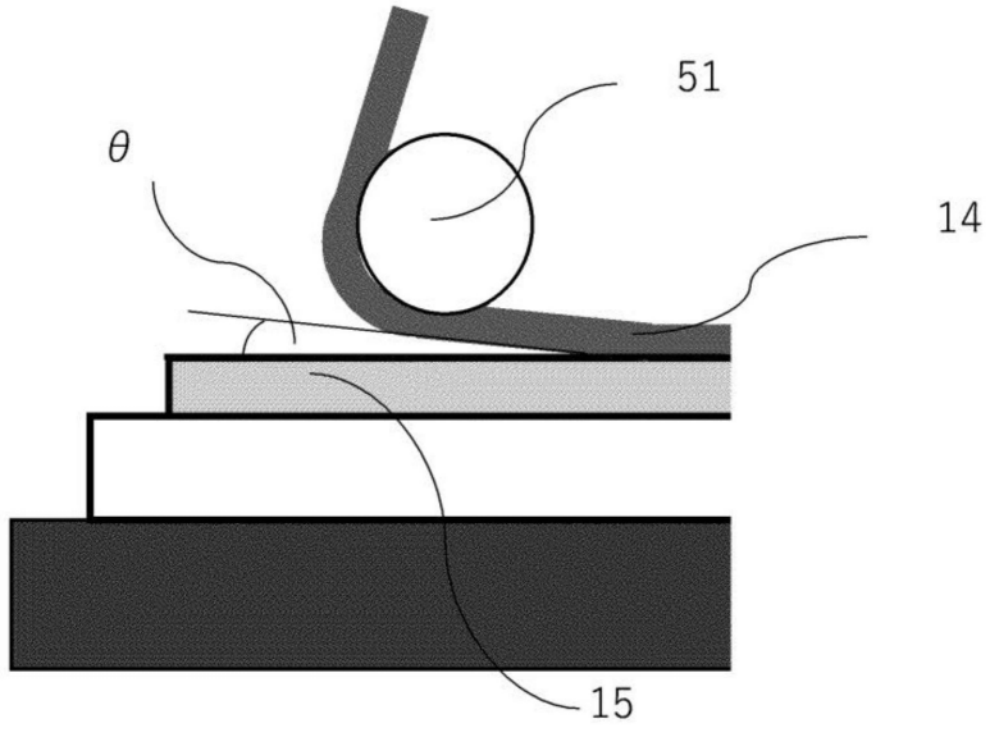


图6