

(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
2023年4月13日(13.04.2023)



(10) 国際公開番号

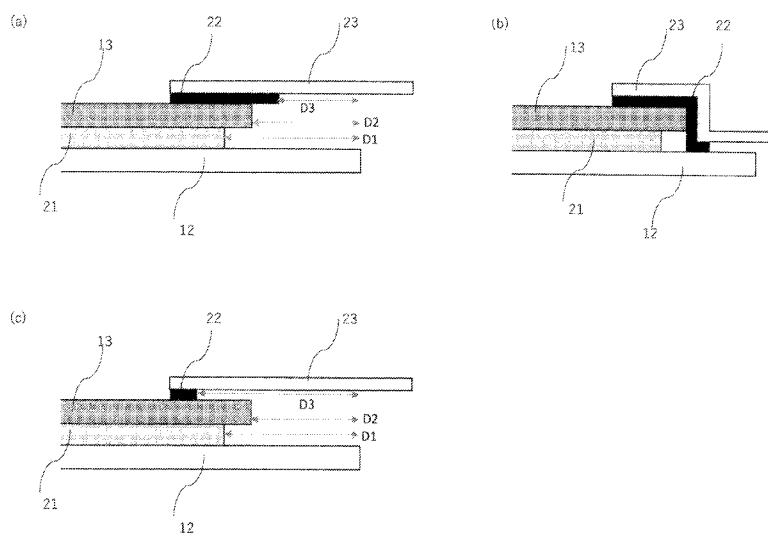
WO 2023/058408 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *H01L 21/683* (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033910
- (22) 国際出願日: 2022年9月9日(09.09.2022)
- (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 2021-165880 2021年10月8日(08.10.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ▲ 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). 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). 前田 郷司 (MAEDA, Satoshi); 〒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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: LAMINATE EQUIPPED WITH PROTECTIVE-FILM-RELEASE-ASSISTING TAPE

(54) 発明の名称: 保護フィルム剥離補助テープ付き積層体

[図2]



(57) Abstract: Provided is a laminate equipped with a protective-film-release-assisting tape, the laminate being formed from a protective-film-equipped heat-resistant polymer film and an inorganic substrate (rigid temporary support body), and being such that it is possible to separate the heat-resistant polymer film from the protective film without separating the inorganic substrate from the heat-resistant polymer film. A laminate equipped with a protective-film-release-assisting tape, the laminate including an inorganic substrate, a heat-resistant polymer film, a protective film, and a protective-film-re-



WO 2023/058408 A1

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))

lease-assisting tape in the stated order, wherein: the radius of a circumscribed circle of the inorganic substrate is 330 mm or greater; the inorganic substrate, the heat-resistant polymer film, and the protective film are rectangular; the protective-film-release-assisting tape includes a pressure-sensitive adhesive layer and a base material layer; and the adhesive strength F1 between the inorganic substrate and the heat-resistant polymer film according to a 90-degree peeling method, the adhesive strength F2 between the heat-resistant polymer film and the protective film according to the 90-degree peeling method, and the adhesive strength F3 between the protective film and the protective-film-release-assisting tape according to the 90-degree peeling method satisfy a prescribed relationship.

(57) 要約 : 保護フィルム付きの耐熱高分子フィルムと無機基板 (リジッドな仮支持体) の積層体から耐熱高分子フィルムと無機基板を剥離させずに保護フィルムと耐熱高分子フィルムをすることができる、保護フィルム剥離補助テープ付きの積層体の提供。無機基板、耐熱高分子フィルム、保護フィルム、保護フィルム剥離補助テープをこの順に含む保護フィルム剥離補助テープ付き積層体において、前記無機基板の外接円の半径が330mm以上であり、前記無機基板、前記耐熱高分子フィルムおよび前記保護フィルムは矩形であり、前記保護フィルム剥離補助テープは粘着剤層と基材層を含み、前記無機基板と前記耐熱高分子フィルムとの90度剥離法による接着強度F1と、前記耐熱高分子フィルムと前記保護フィルムとの90度剥離法による接着強度F2と、前記保護フィルムと前記保護フィルム剥離補助テープとの90度剥離法による接着強度F3とが、所定の関係にある。

明 細 書

発明の名称：保護フィルム剥離補助テープ付き積層体

技術分野

[0001] 本発明は、無機基板と保護フィルム付き高分子フィルム層、保護フィルム剥離補助テープとの積層体に係わる発明である。

背景技術

[0002] フレキシブル電子デバイスを製造するための基板材料としてポリイミドなどの耐熱高分子フィルムの使用が検討されている。このようなポリイミドなどの高分子フィルムは長尺のロール状で製造されるため、一般にはフレキシブルデバイスの製造においてもロール・トゥ・ロール方式による製造ラインが理想的であると受け止められている。

一方で、従来の、ディスプレイデバイス、センサーアレイ、タッチスクリーン、プリント配線基板などの電子デバイスの多くは、ガラス基板、半導体ウエハ、あるいはガラス繊維補強エポキシ基板などの硬質なりジッド基板が使われており、製造装置についても、このようなりジッドな基板を使用することを前提に構成されている。

[0003] このような背景から、フレキシブル電子デバイスを既存の製造装置を用いて製造する手法として、ガラス基板などのりジッドな無機基板を仮支持体として用い、仮支持体に高分子フィルムを仮貼り付けした状態でハンドリングし、高分子フィルム上に電子デバイス加工を行った後に仮支持体から電子デバイスが形成された高分子フィルムを剥離する、という手順でフレキシブル電子デバイスを製造する手法が知られている。（特許文献1）

[0004] また、フレキシブル電子デバイスを既存の製造装置を用いて製造する手法として、ガラス基板などのりジッド基板を仮支持体として用い、仮支持体に高分子溶液または高分子前駆体溶液を塗布し、乾燥して前駆体フィルムを形成した後に化学反応を起こして前駆体を高分子フィルムに転化させることにより、仮支持体と高分子フィルムの積層体を得て、以下同様に高分子フィル

ムに電子デバイスを形成した後に剥離してフレキシブル電子デバイスを製造する手法が知られている。（特許文献2）

[0005] ところで、高分子フィルムと無機物からなる支持体とを貼り合わせた積層体に所望の機能素子を形成するプロセスにおいては、該積層体は高温に曝されることが多い。例えば、ポリシリコンや酸化物半導体などの機能素子の形成においては200℃～600℃程度の温度域での工程が必要である。また、水素化アモルファスシリコン薄膜の作製においては200～300℃程度の温度がフィルムに加わる場合があり、さらにアモルファスシリコンを加熱、脱水素化して低温ポリシリコンとするためには450℃～600℃程度の加熱が必要になる場合がある。したがって、積層体を構成する高分子フィルムには耐熱性が求められるが、現実問題としてかかる高温域にて実用に耐える高分子フィルムは限られており、多くの場合ポリイミドが選択される。

[0006] すなわち、いずれの手法においてもリジッドな仮支持体と、最終的には剥離されてフレキシブル電子デバイスの基材となる高分子フィルム層が重ね合わされた形態の積層体を経ることになる。かかる積層体はリジッドな板材としてハンドリング出来るため、従来のガラス基板を用いた液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、あるいは有機ELディスプレイなどを製造するための装置にてガラス基板と同様にハンドリングが可能である。

[0007] 従来のガラス基板などのリジッドな無機基板は、保管ないし輸送の際に、複数枚を重ねたスタックの形で取り扱われる。スタックされる際には、保管後ないし輸送後にスタックからの無機基板の取り出しが容易となるように、無機基板間に発泡ポリマーシートや紙などの緩衝材が挟まれる。かかる方法は、十分な表面硬度を有しているガラス基板には適用可能であるが、本発明が取り扱う無機基板（仮支持基板）と耐熱高分子フィルムの積層体においては、耐熱高分子フィルムの表面の硬度が不足するために、積層体をスタックすると積層体の耐熱高分子フィルム面と無機基板面が擦れあって、軟らかい耐熱高分子フィルム面に傷が入ってしまう。さらに発泡ポリマーシートや紙などの緩衝材を入れた場合でも、混入した異物などにより耐熱高分子フィル

ム表面には傷が生じやすい。

[0008] このような課題を解決する手段として常套的に用いられる方法は、耐熱高分子フィルム面を保護フィルムにより保護する手法である。一般に保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの比較的廉価な高分子のフィルムの片面に弱接着性の粘着材を塗布した微粘着フィルムである。また、コストを削減し得る観点からは、ポリオレフィン系樹脂等の自己吸着性を有する樹脂フィルムであっても良い。

[0009] かかる保護フィルムを用いることにより高分子フィルム面の傷付きは防止され、微細なフレキシブル電子デバイス形成に好適な高分子フィルム表面を維持することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第5 1 5 2 1 0 4 号公報

特許文献2：特許第5 6 9 9 6 0 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、本発明者らは、保護フィルム付きの耐熱高分子フィルムと無機基板の積層体（以下、単に積層体ともいう。）から保護フィルムを剥離する際、無機基板と耐熱高分子フィルムを剥離させずに、耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離することが困難であるという課題に直面した。本発明の無機基板と耐熱高分子フィルムの積層体は、最終的に耐熱高分子フィルム表面にデバイスを作製後に剥離するために弱い接着力で積層されている。また、枚葉の積層体からの保護フィルムの剥離では、保護フィルムの剥離開始端では保護フィルムが面で持ち上がる事が多く、理論上は無機基板と耐熱高分子フィルムの接着強度（剥離強度）よりも耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度が低くなるよう保護フィルムを選択すればよいが、実際には耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度が、無機基板と耐熱高

分子フィルムの接着強度の1/3以上だと保護フィルムのみを剥離することが困難であることが分かった。

[0012] 本発明の解決すべき課題は、保護フィルム付きの耐熱高分子フィルムと無機基板（リジッドな仮支持体）の積層体から耐熱高分子フィルムと無機基板を剥離させずに保護フィルムと耐熱高分子フィルムをすることができる、保護フィルム剥離補助テープ付きの積層体の提供にある。

課題を解決するための手段

[0013] すなわち、本発明は以下の構成を含む。

[1] 無機基板、耐熱高分子フィルム、保護フィルム、保護フィルム剥離補助テープをこの順に含む保護フィルム剥離補助テープ付き積層体において、

前記無機基板の外接円の半径が330mm以上であり、

前記無機基板、前記耐熱高分子フィルムおよび前記保護フィルムは矩形であり、

前記保護フィルム剥離補助テープは粘着剤層と基材層を含み、

前記無機基板と前記耐熱高分子フィルムとの90度剥離法による接着強度F1と、

前記耐熱高分子フィルムと前記保護フィルムとの90度剥離法による接着強度F2と、

前記保護フィルムと前記保護フィルム剥離補助テープとの90度剥離法による接着強度F3とが

$$F3 > F2 \quad (1)$$

$$F1 > 0.08 \text{ N/cm} \quad (2)$$

$$F2 < 0.2 \text{ N/cm} \quad (3)$$

の関係にあり、

前記保護フィルム剥離補助テープ付き積層体の少なくとも1辺において、

前記耐熱高分子フィルム端部から前記無機基板端部の距離D1（mm）、

前記保護フィルム端部から前記無機基板端部の距離D2（mm）、

前記保護フィルム剥離補助テープの粘着剤層端部から前記無機基板端部の距離 D_3 (mm)としたときに、下記 (i) または (ii) のいずれかを満足する保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

(i) $F_2 > (1/3) \times F_1$ であり、

$$D_3 < D_2 \leq D_1 \quad (4)$$

である。

(ii) $F_2 \leq (1/3) \times F_1$ であり、

$$D_3 < D_2 + 10 \quad (5)$$

である。

[2] 前記 (i) であり、前記 F_2 と、スプリングバック値 S と、前記保護フィルム剥離補助テープを持ち上げて耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離する際の剥離開始10mmにおける保護フィルムと耐熱高分子フィルムのなす角 θ が式(6)を満たす[1]に記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

$$0.02 < S \times F_2 \times \sin \theta < 1 \quad (6)$$

[3] 前記 (ii) であり、前記 F_2 と、スプリングバック値 S と、前記保護フィルム剥離補助テープを持ち上げて耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離する際の剥離開始10mmにおける保護フィルムと耐熱高分子フィルムのなす角 θ が式(7)を満たす[1]に記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

$$0 < S \times F_2 \times \sin \theta < 0.1 \quad (7)$$

[4] 前記耐熱高分子フィルムがポリイミド、ポリアミド、およびポリアミドイミドからなる群から選択される少なくとも1種類を含むことを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

[5] 前記耐熱高分子フィルムが透明ポリイミドであることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

。

発明の効果

[0014] 保護フィルム付き耐熱高分子フィルムと無機基板（リジッドな仮支持体）の積層体において、耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度（剥離強度）が、無機基板と耐熱高分子フィルムの1/3以上だと保護フィルムのみを剥離することが困難である。特に、無機基板と耐熱高分子フィルムの接着強度が低い場合は保護フィルム端部を持ち上げる際に容易に無機基板と高分子フィルムが剥離してしまう。積層体のサイズが小さい場合は保護フィルム剥離テープを用いて手動で剥離端を作ったり、ピンセットなど治具で保護フィルム端部のみを剥離させることができるので大きな問題にはならないが、ディスプレイ製造装置でハンドリングされることを想定すると無機基板と耐熱高分子フィルムの積層体のサイズは最大2×3 m程度の大きさとなる。このようなサイズの積層体では、保護フィルムの剥離は機械での実施を想定しており、手動剥離の場合のように微妙な力加減で無機基板と耐熱高分子フィルムを剥離させずに保護フィルムのみを剥離するのは難しい。

本発明の構成とすることにより、このような問題は回避でき、本発明の積層体は手動、自動いずれの場合でも無機基板と耐熱高分子フィルムを剥離させずに保護フィルムのみを剥離することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1（a）～（e）は、本発明における保護フィルム剥離補助テープ付きの積層体の模式図である。

[図2]図2（a）は、本発明における保護フィルム剥離補助テープ付きの積層体における貼り付け位置を表す模式図である。図2（b）は、本発明における保護フィルム剥離補助テープ付きの積層体の断面模式図である。図2（c）は、本発明における保護フィルム剥離補助テープ付きの積層体における別の貼り付け位置を表す模式図である。

[図3]図3は、本発明におけるスプリングバック測定の装置の模式図である。

[図4]図4は、本発明における耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離する際の剥離開始10 mmにおける保護フィルムと耐熱高分子フィルムがなす

角 θ を表す模式図である。

[図5]図5は、本発明における気相蒸着法にて使用するシランカップリング剤処理装置の一例を模式的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の一実施の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0017] <耐熱高分子フィルム>

本発明の耐熱高分子フィルム（以下、単に高分子フィルムとも称する）としては、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、フッ素化ポリアミドといったポリアミド系樹脂（例えば、芳香族ポリアミド樹脂、脂環族ポリアミド樹脂）；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；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；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；ポリスチレン等のフィルムを例示できる。

ただし、前記高分子フィルムは、300℃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、芳香族ポリアミドフィルム、芳香族アミドフィルム、芳香族アミドイミドフィルム、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等が挙げられる。

記耐熱高分子フィルムは、ポリアミド、ポリアミド、およびポリアミドイ

ミドからなる群から選択される少なくとも1種類を含むことが好ましい。

[0018] 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「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。

[0019] 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。

[0020] ポリアミック酸を構成するジアミン類としては、特に制限はなく、ポリイ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い。ジアミン類は、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

[0021] ジアミン類としては特に限定はなく、例えばオキシジアニリン（ビス（4-アミノフェニル）エーテル）、パラフェニレンジアミン（1,4-フェニレンジアミン）等が挙げられる。

[0022] ポリアミック酸を構成するテトラカルボン酸類としては、ポリイ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）、脂環族テトラカルボン酸類（その酸無水物を含む）を用いることができる。これら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は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

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' - [(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' -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、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、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット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40質量%以上が好ましく、より好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは60質量%以上であり、なおさらに好ましくは70質量%以上であり、ことさらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

[0027] 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-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[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-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサント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-シクロヘキサント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40質量%以上が好ましく、より好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは60質量%以上であり、なおさらに好ましくは70質量%以上であり、ことさらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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

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ール)-4-(6-アミノベンゾオキサゾール)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'

ー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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 本実施形態においては、前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルム或いはポリアミドイミドフィルムであることが好ましく、ポリイミドフィルムであることがより好ましい。前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルム或いはポリアミドイミドフィルムであると、耐熱性に優れる。また、前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルム或いはポリアミドイミドフィルムであると、好適に紫外線レーザーに切断することができる。

[0035] 前記高分子フィルムの厚さは3 μm 以上が好ましく、より好ましくは7 μm 以上であり、さらに好ましくは14 μm 以上であり、より一層好ましくは20 μm 以上である。前記高分子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250 μm 以下である

ことが好ましく、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

[0036] 前記高分子フィルムの 30°C から 250°C の間の平均の線膨張係数（CTE）は、 $50\text{ppm}/\text{K}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $45\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、さらに好ましくは $40\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $30\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、特に好ましくは $20\text{ppm}/\text{K}$ 以下である。また $-5\text{ppm}/\text{K}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $-3\text{ppm}/\text{K}$ 以上であり、さらに好ましくは $1\text{ppm}/\text{K}$ 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高分子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、前記高分子フィルムのCTEとは、高分子溶液または高分子の前駆体溶液の塗工方向（MD方向）のCTE及び幅方向（TD方向）のCTEの平均値を指す。

[0037] 前記高分子フィルムが、透明ポリイミドフィルムである場合、その黄色度指数（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。前記透明ポリイミド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。

[0038] 前記高分子フィルムが透明ポリイミドフィルムの場合、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。下限は特に限定されないが、工業的には、0.01以上であれば問題なく、0.05以上であっても差し支えない

[0039] 前記高分子フィルムの 30°C から 500°C の間の熱収縮率は、 $\pm 0.9\%$

以下であることが好ましく、さらに好ましくは±0.6以下%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。

[0040] 前記高分子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80MPa以上であり、さらに好ましくは100MPa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高分子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、前記高分子フィルムの引張破断強度とは、高分子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。

[0041] 前記高分子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10%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、前記高分子フィルムの引張破断伸度とは、高分子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。

[0042] 前記高分子フィルムの引張弾性率は、2.5GPa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、2.5GPa以上であると、無機基板から剥離する際の前記高分子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15GPa以下であり、さらに好ましくは12GPa以下である。前記引張弾性率が、20GPa以下であると、前記高分子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、前記高分子フィルムの引張弾性率とは、高分子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。

[0043] 前記高分子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、さらに好ましくは7%以下、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、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 (%)

$$= 100 \times (\text{最大フィルム厚} - \text{最小フィルム厚}) \div \text{平均フィルム厚}$$

[0044] 前記高分子フィルムは矩形である。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、工業的には20000mm以下であれば十分であり、10000mm以下でも差し支えない。また、高分子フィルムの外接円の半径が330mm以上であることが好ましく、より好ましくは350mm以上であり、さらに好ましくは400mm以上である。また工業的には30000mm以下であれば十分であり、20000mm以下でも差し支えない。

[0045] 前記高分子フィルムは、その製造時において幅が300mm以上、長さが10m以上の長尺高分子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高分子フィルムの形態のものがより好ましい。前記高分子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高分子フィルムという形態での輸送が容易となる。

[0046] 前記高分子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、高分子フィルム中に粒子径が5~1000nm程度の滑材（粒子）を、0.03~3質量%程度、添加・含有させて、高分子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。粒子径を5nm以上とすることで十分な滑り性を確保することができる。一方で粒子径を1000nm以下とすることで高分子フィルムと無機基板との間の接着強度を適度に確保することができる。また、滑材添加量を0.03質量%以上とすることで十分な滑り性を確保することができる。一方で、滑材添加量を3質量%以下とすることで高分子フィルムと無機基板との間の接着強度を適度に確保することができる。

[0047] <無機基板>

本発明の無機基板としては、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。特にリジッドな基板であることが好ましい。また、本発明における無機基板は多孔質や不織布状のものであってもよく、例えばガラス板の上に多孔質のセラミックが積層されているものや、金属の繊維が不織布化されたものでもよい。

[0048] 本発明の無機基板は矩形である。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、工業的には20000mm以下であれば十分であり、10000mm以下でも差し支えない。また、無機基板の外接円の半径は330mm以上であることが必要である。ディスプレイ製造装置にも対応することができるため、好ましくは350mm以上であり、さらに好ましくは400mm以上である。また工業的（ディスプレイ製造装置）には30000mm以下であれば十分であり、20000mm以下でも差し支えない。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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、ポリアミク酸の熱硬化物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。

[0052] 本発明におけるセラミック板としては、Al₂O₃、Mullite、ALN、SiC、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG+CaZrO₃+Al₂O₃、Crystallized glass+Al₂O₃、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz、BSG+Al₂O₃、Pb-BSG+Al₂O₃、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。

[0053] 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0.3

mm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。

[0054] 無機基板の濡れ性、接着性を改善する目的で表面処理を行っても良い。用いる表面処理剤としてはシランカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などのカップリング剤を用いることができる。特に、シランカップリング剤を用いた場合に優れた特性を得ることができる。

[0055] <シランカップリング剤 (SCA)>

積層体において、高分子フィルム層と無機基板との間にシランカップリング剤の層 (シランカップリング剤縮合層ともいう) 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。シランカップリング剤層を用いることでポリアミック酸の熱硬化物層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°C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200nm以下 (0.2μm以下) 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。0.1nm未満では、接着強度が低下或は、部分的に付かない部分が出るおそれがあるため、0.1nm以上であることが好ましく、0.5nm以上であることがより望ましい。

[0056] 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。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

。

[0057] シランカップリング剤としては、特に限定されないが、アミノ基を有するカップリング剤を含むことが好ましい。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-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、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、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。

[0058] また、シランカップリング剤の中に他のアルコキシラン類、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどを適宜加えた場合、あるいは、加えない場合も含めて、混合、加熱操作を加えて、反応を若干進めてから、使用しても良い。

[0059] また、予め加水分解を進行させたシランカップリング剤を用いても良い。具体的には信越シリコーン製のKBP-90やKBP-64等を用いることができる。

[0060] <保護フィルム>

[0061] 本発明の積層体は、上記耐熱高分子フィルムに貼合された保護フィルムを含む。耐熱高分子フィルムに貼合される保護フィルムは、通常、耐熱高分子フィルムの表面を一時的に保護するためのフィルムであり、耐熱高分子フィルムの表面を保護できる剥離可能なフィルムである限り特に限定されない。例えば、PETフィルム、PENフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルム等の他、PPSフィルム、PEEKフィルム、芳香族ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリイミドベンザソールフィルム等の耐熱性スーパーエンジニアリングプラスチックフィル

ムを用いることができる。なかでもPETフィルムであることが好ましい。

[0062] 本発明の保護フィルムは矩形である。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、工業的には20000mm以下であれば十分であり、10000mm以下でも差し支えない。また、保護フィルムの外接円の半径が200mm以上であることが好ましく、より好ましくは300mm以上であり、さらに好ましくは400mm以上である。また工業的には30000mm以下であれば十分であり、20000mm以下でも差し支えない。

[0063] 本発明の積層体において、耐熱高分子フィルムと接する保護フィルム表面の算術平均うねり W_a は30nm以下であることが好ましく、より好ましくは29nm以下、さらに好ましくは28nm以下、なおさらに好ましくは27nm以下である。本発明において、耐熱高分子フィルムは表面にデバイスを形成することを想定しているため、非常に平滑な表面を有する。透明樹脂フィルムと接する保護フィルム表面の算術平均うねり W_a が30nm以下であると、耐熱高分子フィルムとの密着性を十分に確保できる。保護フィルムの算術平均うねり W_a の下限値は、特に制限されるものではないが、通常、5nm以上である。尚、算術平均うねり W_a は、うねりの高さ方向の大きさ（振幅）を表すパラメータである。耐熱高分子フィルムとの密着性に関するうねりは数十 μ m周期のうねりから成ることから、干渉顕微鏡の測定領域の範囲はx方向、y方向ともに60 μ m以上である。保護フィルムが粘着剤層を有する場合は、粘着剤層は柔らかく、耐熱高分子フィルム表面の凹凸に追従するため、 W_a は制限されない。

[0064] 保護フィルムの算術平均うねり W_a は、保護フィルムの成形時の製造条件（温度、線速、ニップロールの表面うねり、ニップ圧等）により制御し得る。例えば、成形温度を低くすると算術平均うねり W_a は小さくなる傾向にあり、線速を上げたり、ニップ圧を低くしたりすることによっても、算術平均うねり W_a が小さくなる傾向にある。また、成形後の保護フィルムの保管条

件（温度、湿度、保管時間）によっても制御することができる。市販の保護フィルムを使用する場合には、透明樹脂フィルムと貼合する前に用いる保護フィルムの算術平均うねり W_a を測定することで、適当なものを選別することも可能である。

[0065] 保護フィルムは、耐熱高分子フィルム層と接する面に粘着剤層を有することが好ましい。保護フィルムに粘着剤層を有することで自己吸着性を発現することができる。粘着剤層としては、特に限定されないが、たとえばウレタン系、シリコン系、アクリル系の粘着剤層を使用することができる。粘着剤層は溶剤に溶解した粘着剤を塗布し、乾燥させることで作製することができる。

[0066] コストを削減し得る観点からは、ポリオレフィン系樹脂等の自己粘着性を有する樹脂フィルムを使用しても良い。具体的には、ポリオレフィン系樹脂フィルムが好ましい。入手しやすく安価であることから、より好ましくはポリプロピレン系樹脂フィルムまたはポリエチレン系樹脂フィルムであり、さらに好ましくはポリエチレン系樹脂フィルムである。また、ポリエチレン系樹脂としては、例えば高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状短鎖分岐ポリエチレン（LLDPE）、中低圧法高密度ポリエチレン（HDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）などが挙げられるが、耐熱高分子フィルムと隣り合う面の樹脂としては、耐熱高分子フィルムとの接着性、ならびに加工性の観点から、LLDPEであることが好ましい。

[0067] 前記耐熱高分子フィルムと前記保護フィルムとの90度接着強度 F_2 は、 0.2 N/cm 未満である。 0.001 N/cm 以上 0.1 N/cm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.002 N/cm 以上 0.06 N/cm 以下である。前記90度接着強度が、 0.2 N/cm 未満であると、耐熱高分子フィルムを使用する際に、好適に保護フィルムを剥離することができる。また、前記90度接着強度が、 0.001 N/cm 以上であると、耐熱高分子フィルムを使用する前段階（例えば、搬送中等）において、意図せずに耐熱高分子フィルムから保護フィルムが剥離してしまうことを抑制す

ることができる。本明細書において、特に記載がなければ耐熱高分子フィルムと保護フィルムの90度接着強度F2は積層体を110℃10分加熱後の値を指す。

[0068] 保護フィルムは、基材層および粘着剤層を含んでいてもよく、必要に応じて、基材層または粘着剤層に各種添加剤を含有させてもよい。前記添加剤としては、例えば、充填材、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機湿潤剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、染料などが挙げられる。ただし、保護フィルムが紫外線透過率測定において、下記数値範囲を満たす範囲内とすることが好ましい。保護フィルムが基材と粘着剤層からなる場合、基材は、紫外線吸収剤を含有しないことが好ましい。紫外線吸収剤としては、後述するものが挙げられる。

[0069] 前記保護フィルムは、紫外線透過率測定（UV透過率測定）において、紫外線透過率の50%カットオフ波長が240nm以上であることが好ましく、270nm以上であることよりも好ましく、300nm以上であることがさらに好ましく、340nm以上であることが特に好ましい。前記保護フィルムの紫外線透過率の50%カットオフ波長が240nm以上であると、保護フィルムと耐熱高分子フィルムとを紫外線レーザーにより、より好適に切断できる。よって、無機基板／耐熱高分子フィルム／保護フィルム積層体の状態から耐熱高分子フィルムを任意の大きさにレーザーでカットしたり、保護フィルム付きの耐熱高分子フィルムを任意の大きさにレーザーでカットすることができる。

[0070] 前記有機系紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、環状イミノエステル系等、及びその組み合わせが挙げられる。なかでも、耐久性の観点からはベンゾトリアゾール系、環状イミノエステル系が特に好ましい。

[0071] 前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル

) フェニル] - 2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシヘキシル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0072] 前記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5, 5'-ジスルホベンゾフェノン・2ナトリウム塩などが挙げられる。

[0073] 前記環状イミノエステル系紫外線吸収剤としては、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2-メ

チル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ピフェニル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-m-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ベンゾイルフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-o-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-シクロヘキシル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-(又はm-)フタルイミドフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(4H-3, 1-ベンゾオキサジノン-4-オン) 2, 2'-ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-エチレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-テトラメチレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-デカメチレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-m-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2, 6-又は1, 5-ナフタレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-メチル-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-ニトロ-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(2-クロロ-p-フェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(1, 4-シクロヘキシレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、1, 3, 5-トリ(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼン等が挙げられる。

[0074] また、1, 3, 5-トリ(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ナフタレン、および2, 4, 6-トリ(3, 1-ベンゾオキサジン-4

−オン−2−イル) ナフタレン、2, 8−ジメチル−4 H, 6 H−ベンゾ (1, 2−d ; 5, 4−d′) ビス− (1, 3) −オキサジン−4, 6−ジオン、2, 7−ジメチル−4 H, 9 H−ベンゾ (1, 2−d ; 5, 4−d′) ビス− (1, 3) −オキサジン−4, 9−ジオン、2, 8−ジフェニル−4 H, 8 H−ベンゾ (1, 2−d ; 5, 4−d′) ビス− (1, 3) −オキサジン−4, 6−ジオン、2, 7−ジフェニル−4 H, 9 H−ベンゾ (1, 2−d ; 5, 4−d′) ビス− (1, 3) −オキサジン−4, 6−ジオン、6, 6′ −ビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −ビス (2−エチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −ビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −メチレンビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −メチレンビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −エチレンビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −エチレンビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −ブチレンビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −ブチレンビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −オキシビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −オキシビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −スルホニルビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −スルホニルビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −カルボニルビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、6, 6′ −カルボニルビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、7, 7′ −メチレンビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、7, 7′ −メチレンビス (2−フェニル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、7, 7′ −ビス (2−メチル−4 H, 3, 1−ベンゾオキサジン−4−オン)、7

、7'-エチレンビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-オキシビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-スルホニルビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-カルボニルビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)なども、環状イミノエステル系紫外線吸収剤として使用可能である。

[0075] <積層体>

本発明の積層体は、前記無機基板、前記耐熱高分子フィルムおよび前記保護フィルムをこの順に含むものであり、この順に積層されていることが好ましい。本発明では、前記積層体の保護フィルムの少なくとも一部に保護フィルム剥離補助テープが積層されていることが好ましい。

[0076] <保護フィルム剥離補助テープ>

本発明において、保護フィルム剥離補助テープ付き積層体は、無機基板、耐熱高分子フィルム、保護フィルム、保護フィルム剥離補助テープをこの順に含むものである。保護フィルム剥離補助テープ(以下、単に剥離補助テープともいう。)は、耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離するのを補助するためのもので、基本的には基材層と、基材表面に設けられた粘着剤層を含むものであり、基材層と粘着剤層からなるものであることが好ましい。剥離補助テープの粘着剤層面が前記保護フィルム面に貼合していることが好ましい。

[0077] 剥離補助テープの基材は例えば、PETフィルム、PENフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルム等の他、PPSフィルム、PEEKフィルム、芳香族ポリアミドフィルム、ポリイミド

フィルム、ポリイミドベンザソールフィルム等の耐熱性スーパーエンジニアリングプラスチックフィルムを用いることができる。また、ポリオレフィン系樹脂等の自己粘着性を有する樹脂フィルムを使用しても良い。

[0078] 剥離補助テープの粘着剤層は後述する式(1)の関係を満たすものであればとくに限定されないが、たとえばウレタン系、シリコン系、アクリル系の粘着剤層を使用することができる。粘着剤層は溶剤に溶解した粘着剤を塗布し、乾燥させることで作製することができる。市販の両面テープを前記基材に貼り付けたものを用いることもできる。

[0079] 保護フィルム剥離補助テープ付き積層体は、前記無機基板と前記耐熱高分子フィルムとの90度剥離法による接着強度F1と、前記耐熱高分子フィルムと前記保護フィルムとの90度剥離法による接着強度F2と、前記保護フィルムと前記保護フィルム剥離補助テープとの90度剥離法による接着強度F3とが、下記式(1)～(3)の関係を満たす必要がある。

$$F3 > F2 \quad (1)$$

$$F1 > 0.08 \text{ N/cm} \quad (2)$$

$$F2 < 0.2 \text{ N/cm} \quad (3)$$

[0080] F3は0.2 N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは1 N/cm以上であり、さらに好ましくは3 N/cm以上、特に好ましくは5 N/cm以上である。また、30 N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは20 N/cm以下であり、さらに好ましくは15 N/cm以下である。F3が上記の範囲であれば、確実に保護フィルムの端部を持ち上げることができ、また保護フィルムを剥離した後に剥離補助テープを保護フィルムから剥がすことができる。なお、F3の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0081] F2は0.2 N/cm未満であり、好ましくは0.1 N/cm以下であり、より好ましくは0.06 N/cm以下である。また、0.001 N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.002 N/cm以上である。なお、F2の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0082] F 1 は 0.08 N/cm 超であり、好ましくは 0.09 N/cm 以上であり、より好ましくは 0.1 N/cm 以上である。また、 0.3 N/cm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.2 N/cm 以下であり、さらに好ましくは 0.15 N/cm 以下である。なお、F 1 の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0083] 本発明の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体（以下、単に剥離補助テープ付き積層体ともいう。）は、矩形であることが好ましい。保護フィルム剥離補助テープ付き積層体は、少なくとも 1 辺において、耐熱高分子フィルム端部から無機基板端部の距離 $D 1$ (mm)、保護フィルム端部から無機基板端部の距離 $D 2$ (mm)、保護フィルム剥離補助テープの粘着剤層端部から無機基板端部の距離 $D 3$ (mm) としたときに、下記 (i) または (i i) のいずれかを満足することが必要である。

(i) $F 2 > (1/3) \times F 1$ であり、 $D 3 < D 2 \leq D 1$ (4) である。

(i i) $F 2 \leq (1/3) \times F 1$ であり、 $D 3 < D 2 + 10$ (5) である。

前記 (i) または (i i) のいずれかを満足することで

前記 $D 1 \sim D 3$ は、剥離補助テープ付き積層体の同方向の一方端の 1 辺であることが好ましい。

[0084] 前記 (i) は、F 2 の接着強度が F 1 の $1/3$ 超の場合である。すなわち、耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度 F 2 が強い（強接着）場合である。この場合は、 $D 3 < D 2 \leq D 1$ (4) を満たす必要がある。すなわち、剥離補助テープの粘着剤層は図 2 (a) の $D 2$ と $D 3$ の差 ($D 2 - D 3$) の長さが無機基板上に接触することになる。前記粘着剤層が無機基板に接した状態から剥離していくことで、保護フィルム剥離端の側面まで剥離補助テープの粘着剤が接触し、より確実に保護フィルムの剥離端を持ち上げることができる。一方で、 $D 2 - D 3$ が長すぎると無機基板と剥離補助テープが強く接着し、剥離が困難になったり、剥離時に無機基板を变形させてしまうおそれがある。また、 $D 2 - D 3$ が長いと無機基板表面に付着する粘着剤の残渣も多くなるため、品位やアウトガスの観点から好ましくない。そのため

、 $D2 - D3$ は0.5 mm以上10 mm以下であることが好ましく、1 mm以上8 mm以下であることがより好ましく、1.5 mm以上7 mm以下であることがさらに好ましい。

[0085] 前記 (i i) は、 $F2$ の接着強度が $F1$ の $1/3$ 以下の場合である。すなわち、耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度 $F2$ が弱い（弱接着）場合である。この場合は、 $D3 < D2 + 10$ (5) (単位はmm) を満たす必要がある。すなわち、耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度 $F2$ が小さいため、図2 (c) のように剥離補助テープの粘着剤層を無機基板の上にはみ出させずに保護フィルムを剥離することができる。但し、保護フィルム端よりも大きく内側に貼り付けると剥離が困難となることがあるため、 $D3$ は $D2 + 9$ (mm) 以下であることが好ましく、 $D2 + 7$ (mm) 以下であることがより好ましく、 $D2 + (5 \text{ mm})$ 以下であることがさらに好ましい。

[0086] 剥離補助テープは図2 (a) または図2 (c) のように、積層体の保護フィルム端に貼り付けられる。貼り付ける辺は図1 (a) ~ (d) のように1辺でも良いが、図1 (e) のように2以上に貼り付け、2つ以上の剥離端から保護フィルムを剥離しても良い。

[0087] 本発明では、剥離補助テープは図2 (b) のように一部保護フィルムからはみ出させて貼り付けることができる。このとき、 $D2 - D3$ の好ましい範囲を超える部分は粘着剤層が露出していない方が好ましい。粘着剤層が露出していると、剥離補助テープの粘着剤層が保護フィルム以外の場所、例えば無機基板にも必要以上に接触するため、積層体が粘着剤からの転写物で汚染されるおそれや、剥離補助テープと無機基板が強く接着し、保護フィルム剥離時にガラス基板を变形させるおそれがある。必要以上に粘着剤層を露出させない方法としては、 $D2 - D3$ が好ましい範囲となるように粘着剤層を形成する方や、不要な部分に被粘着性のフィルムを貼り付ける方法が挙げられる。

[0088] 剥離補助テープの基材層厚さおよび基材層の種類は、剥離補助テープの基

材層のスプリングバック値 S に応じて選択することができる。スプリングバック値 S は基材層を曲げてから応力を取り除いた際に跳ね返る力である。 S は 2 g f 以上 45 g f で以下あることが好ましく、さらに好ましくは 7 g f 以上 43 g f 以下である。 S が上記の範囲であると、剥離開始端に力が加わりやすい。実際の剥離工程において、剥離開始時にはある程度の面積での剥離が起こるため、 S を上記範囲とすることでより小さな力で剥離開始可能であり、無機基板を持ち上げて破損する可能性を低減できる。剥離補助テープ基材層の厚さは S が上記範囲内であれば限定されないが、具体的には $30 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、さらに好ましくは $70 \mu\text{m}$ 以上である。基材層の厚さが $30 \mu\text{m}$ 以上であると、ハンドリング性が良好である。剥離補助テープはロール状に巻かれている方が扱いやすいことから、基材層の厚さの上限は $400 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $350 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、剥離補助テープが自己吸着性のフィルムからなる場合の好ましい厚さも同様である。

[0089] 剥離補助テープを持ち上げて耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離する際の剥離開始 10 mm における保護フィルムと耐熱高分子フィルムのなす角 θ は、前記 (i) の場合と、前記 (ii) の場合とで分けて考えることができる。前記 (i) の場合は下記式 (6) を満足することが好ましく、前記 (ii) の場合は下記式 (7) を満足することが好ましい。

$$0.02 < S \times F_2 \times \sin \theta < 1 \quad (6)$$

$$0 < S \times F_2 \times \sin \theta < 0.1 \quad (7)$$

θ は、 10° 以下であることが好ましく、 8° 以下がより好ましい。耐熱高分子フィルムからの保護フィルムの剥離時には、保護フィルムの曲率半径が保護フィルム基材の厚さよりも十分に薄い場合、 θ が小さいほど剥離に必要な力は小さくなる。 θ は剥離補助テープ基材の S 値や剥離速度、角度を調整することで制御することができる。本発明において、 S 、 F_2 および θ は式 (6) または式 (7) を満たすように剥離条件や保護フィルム、剥離補助テープを選択すればよい。耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度が

大きい（前記（i））場合でも無機基板から耐熱高分子フィルムを剥離させることなく保護フィルムを剥離することができるし、耐熱高分子フィルムと保護フィルムの接着強度が小さい（前記（ii））場合でも無機基板から耐熱高分子フィルムを剥離させることなく保護フィルムを剥離することができる。また、式（6）および式（7）を満足することで、剥離開始時の無機基板への負荷を抑えることができ、無機基板（特にガラス基板）にクラックを生じさせることなく、保護フィルムを剥離することができる。

[0090] 剥離補助テープの粘着剤層の厚さは 7μ 以上であることが好ましく、さらに 10μ m以上であることが好ましい。粘着剤層の厚さが 7μ m以上であると、保護フィルムとの接着力を確保しやすい。また、粘着剤層の厚さは 120μ m以下であることが好ましく、 100μ m以下であることがより好ましい。粘着剤層が 120μ m以下であると、保護フィルムに貼り付けた際の圧力によって、基材から粘着剤層がはみ出ることがなく、積層体が汚れにくい。

[0091] 剥離補助テープの面積 A_2 は保護フィルムの面積 A_1 よりも小さいことが好ましい。 $A_1 = A_2$ の場合でも式（1）の関係を満たしていれば保護フィルムを剥離することはできるが、保護フィルム剥離補助テープの主な効果は保護フィルムの剥離端を持ち上げることにあるため、 $A_1 = A_2$ とする効果は小さい。また、 $A_1 < A_2$ の場合も保護フィルムを剥離することはできるが、剥離補助テープの粘着剤層が保護フィルム以外の場所、例えば無機基板にも接触するため、積層体が粘着剤からの転写物で汚染されるおそれがある。

[0092] 本発明において、保護フィルムと保護フィルム剥離補助テープの 90 度接着強度 F_3 は保護フィルムに剥離補助テープを貼り付け後、加熱を行わない状態での値を指す。

[0093] 保護フィルムと保護フィルム剥離補助テープの 90 度接着強度 F_3 は式（1）を満たす限りは特に限定されない。

[0094] <積層体の製造方法>

図2(b)は、本実施形態に係る積層体を模式的に示す断面図である。

[0095] 図2(b)に示すように、本実施形態に係る剥離補助テープ付き積層体は、基材層23と粘着剤層22からなる剥離補助テープと、保護フィルム13と、耐熱高分子フィルム21と、無機基板12とを備え、無機基板12と耐熱高分子フィルム21とは、接して積層されているか、又は、シランカップリング剤層(図示せず)のみを介して積層されている。また、剥離補助テープの粘着剤層22の一部が無機基板12の表面に接触している。

[0096] 本実施形態に係る剥離補助テープ付き積層体は、例えば、以下の手順で作製することができる。

まず、保護フィルム付き耐熱高分子フィルムと、無機基板とを準備する。耐熱高分子フィルムの両面に保護フィルムが設けられている保護フィルム付き耐熱高分子フィルムを用いる場合には、保護フィルム付き耐熱高分子フィルムの無機基板と貼り付ける面に設けられている保護フィルムを剥離することにより、片面保護フィルム付き耐熱高分子フィルムを得ることができる。積層体にシランカップリング剤層を設ける場合には、無機基板の少なくとも一方の面に、シランカップリング剤処理をしておくことが好ましい。

[0097] 次に、無機基板の一方の面(シランカップリング剤層を設けた場合は、シランカップリング剤処理された面)と、保護フィルム付き耐熱高分子フィルムとを重ね合わせ、両者を加圧、加熱することによって、積層体(保護フィルム付き耐熱高分子フィルム/無機基板積層体)を得ることができる。なお、あらかじめ耐熱高分子フィルムの保護フィルムが設けられていない側の面をシランカップリング剤処理し、当該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、加熱によって積層しても積層体(保護フィルム付き耐熱高分子フィルム/無機基板積層体)を得ることができる。得られた積層体の保護フィルム面に保護フィルム剥離補助テープを貼り付けることで、剥離補助テープ付き積層体を得ることができる。

[0098] シランカップリング剤処理方法としては、スピンコート、スプレーコート、ディップコートなど既知の方法を用いることができ、シランカップリング

剤を加熱することで発生するシランカップリング剤蒸気を無機基板に蒸着することでも処理が可能である（気相蒸着法）。

[0099] 本発明において、シランカップリング剤は溶媒に希釈して塗布することができる。本発明におけるシランカップリング剤溶液の溶媒は、水、炭素数が8以下の一価のアルコール、および炭素数が4以下の二価のアルコールからなる群より選択される一種以上の溶媒であることが好ましい。より好ましくは、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、および水からなる群より選択される一種以上の溶媒である事が好ましい。本発明では2種以上の溶媒を含む混合溶媒を用いる事ができる。本発明では水とアルコールの混合溶媒、水とエチレングリコールまたはプロピレングリコールとの混合溶媒、さらに水、炭素数が3以下のアルコール、炭素数が3以下のジオールの混合溶媒の使用が好ましい。シランカップリング剤溶液の濃度は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることがさらに好ましい。

[0100] 図5は、気相蒸着法にて使用するシランカップリング剤処理装置の一例を模式的に示す図である。

図5に示すように、シランカップリング剤処理装置は、ガス導入口52と排気口58と薬液タンク（シランカップリング剤槽）53とに接続された処理室（チャンバー）56を備える。薬液タンク（シランカップリング剤槽）53には、シランカップリング剤が充填されており、ヒーター55を備える温水槽（湯煎）54により調温されている。薬液タンク（シランカップリング剤槽）53には、ガス導入口59が接続されており、外部からガスを導入することかできる。ガスの流量は、ガス導入口59に接続されたフローメーター51により調整されている。ガス導入口59からガスが導入されると、薬液タンク53内の気化されたシランカップリング剤が処理室56に押し出され、処理室56内に配置された基板57（無機基板、耐熱高分子フィルム等）上にシランカップリング剤層として付着する。

[0101] 前記加圧の方法としては、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、全面の安定した接着強度を得る為には、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、10 Torr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。

[0102] 積層体の形状は、矩形である。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、工業的には20000mm以下であれば十分であり、10000mm以下でも差し支えない。また、積層体の外接円の半径が330mm以上であることが好ましい。本発明の積層体は大型のもの（例えば、ディスプレイ製造装置）であってもスタックの形態で梱包して保管や輸送ができることから、より好ましくは350mm以上であり、さらに好ましくは400mm以上である。また工業的には30000mm以下であれば十分であり、20000mm以下でも差し支えない。

[0103] <接着剤>

本発明の無機基板と耐熱高分子フィルム層の間の接着剤層とは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、無機基板と高分子フィルム層の間に介在する接着剤層の厚さは、1μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.7μm以下であり、さらに好ましくは0.6μm以下であり、特に好ましくは0.5μm以下である。接着剤層の厚さが上記範囲であれば、加熱時に接着剤層から生じるアウトガスの

量が少なく、無機基板と耐熱高分子フィルム間の浮きの発生を抑制することができる。

- [0104] 前記積層体は、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90度接着強度F1が、0.08N/cm超であり、好ましくは0.09N/cm以上であり、より好ましくは0.1N/cm以上である。また、前記90度接着強度F1は、0.3N/cm以下であることが好ましく、0.2N/cm以下であることがより好ましく、0.15N/cm以下がさらに好ましい。前記90度接着強度F1が0.08N/cm超であると、デバイス形成前や形成中に耐熱高分子フィルムが無機基板から剥がれてしまうことを防止することができる。また、前記90度接着強度F1が0.3N/cm以下であると、デバイス形成後、無機基板と耐熱高分子フィルムとを剥離しやすい。つまり、前記90度接着強度F1が0.3N/cm以下であると、デバイス形成中に、無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の接着強度が多少上昇したとしても、両者を容易に剥離しやすい。

本明細書において、前記90度接着強度F1は、前記積層体を、大気雰囲気下、110℃10分間熱処理した後の無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の90度接着強度をいう。

- [0105] 本発明における積層体への剥離補助テープの貼り付けタイミングは、保護フィルム付き耐熱高分子フィルムと無機基板を貼り合わせた直後でも良いし、保護フィルム付き耐熱高分子フィルムと無機基板の積層体を加熱した後でも良い。

実施例

- [0106] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではない。以下の実施例における物性の評価方法は下記の通りである。

- [0107] <耐熱高分子フィルムG1>

耐熱高分子フィルムG1はゼノマックス（登録商標）F15LR2（東洋紡株式会社製ポリイミドフィルム、厚さ15μm）を使用した。

[0108] <耐熱高分子フィルムG2>

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無二水物(CBDA)、11.34質量部の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸(BPDA)、4.85質量部の4,4'-オキシジフタル酸二無水物(OPDA)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B2(TFMB//CBDA/BPDA/OPDAのモル比=1.00//0.48//0.37//0.15)を得た。

得られたポリアミド酸溶液B1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25 μ mとなるよう塗布した。これを110 $^{\circ}$ C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ーターに通し、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 $^{\circ}$ Cで3分、250 $^{\circ}$ Cで3分、300 $^{\circ}$ Cで3分、350 $^{\circ}$ Cで3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G2を500m得た。

[0109] <耐熱高分子フィルムG3>

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0.3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無二水物(CBDA)、11.34質量部の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸(BPDA)、4.85質量部の4,4'-オキシジフタル酸二無水物(OPDA)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B3(TFMB//CBDA/BPDA/OPDAのモル比=1.00//0.48/0.37/0.15)を得た。

得られたポリアミド酸溶液B3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25 μ mとなるよう塗布した。これを110 $^{\circ}$ C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トナーに通し、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 $^{\circ}$ Cで3分、250 $^{\circ}$ Cで3分、300 $^{\circ}$ Cで3分、350 $^{\circ}$ Cで3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G3を500m得た。

[0110] <耐熱高分子フィルムG4>

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、47

0.8質量部の2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、6766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、192.4質量部のピロメリット酸二無水物(PMDA)、173.0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、固形分11質量%、還元粘度3.50dl/gのポリアミド酸溶液B4(TFMB//PMDA/BPDAのモル比=1.000//0.600/0.400)を得た。

得られたポリアミド酸溶液B4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25 μ mとなるよう塗布した。これを110 $^{\circ}$ C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ーターに通し、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 $^{\circ}$ Cで15分、250 $^{\circ}$ Cで15分、300 $^{\circ}$ Cで15分、400 $^{\circ}$ Cで15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G4を500m得た。

[0111] <耐熱高分子フィルムG5>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、4610質量部のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)と640.0質量部の2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)を入れて攪拌し、TFMBをDMAC中に溶解させた。

次いで、反応容器内を攪拌しながら、窒素気流下で、897.4質量部の4,4'-(2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸に無水物(6FDA)を10分程度かけて投入し、そのまま温度が20~40℃の温度範囲となるように調整しながら6時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠なポリアミド酸溶液を得た。次いで、得られたポリアミド酸溶液に4100質量部のDMACを加えて希釈した後、イミド化促進剤として258.3質量部のイソキノリンを加えて、ポリアミド酸溶液を攪拌しながら30~40℃の温度範囲に保ち、そこにイミド化剤として、1225.0質量部の無水酢酸を約30分間かけてゆっくりと滴下しながら投入し、その後更に液温を30~40℃に保って12時間攪拌を続けて化学イミド化反応を行って、ポリイミド溶液b5-1を得た。

次に、得られたイミド化剤およびイミド化促進剤を含むポリイミド溶液b5-1の4000質量部を、攪拌装置と攪拌翼を備えた反応容器に移し換え、120rpmの速度で攪拌しながら15~25℃の温度に保ち、そこに6000質量部のメタノールを400質量部/分の速度で滴下させた。約3200質量部のメタノールを投入したところでポリイミド溶液の濁りが確認され、粉体状のポリイミドの析出が確認された。引き続き残りのメタノールを投入し、ポリイミドの析出を完了させた。続いて、反応容器の内容物を、吸引濾過装置により濾別し、更に4000質量部のメタノールを用いて洗浄・濾別した。その後、濾別したポリイミド粉体の2000質量部を局所排気装置のついた乾燥機を用いて、50℃で24時間乾燥させ、更に260℃で2時間乾燥させて、残りの揮発成分を除去して、ポリイミド粉体b5-2を得た。得られたポリイミド粉体b5-2の還元粘度は5.40dl/gであった。

次に、3000質量部のDMACに対して、滑剤としてコロイダルシリカをDMAC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」)をシリカ(滑剤)がポリイミド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、400質量部のポリイミド粉体b5-2を溶解させて、ポリイミド溶液B5（TFMB/6FDAのモル比=1.00/1.01）を得た。

次に、得られたポリイミド溶液D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25 μ mとなるよう塗布した。これを110 $^{\circ}$ Cにて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリイミドゲル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、150 $^{\circ}$ Cで3分、200 $^{\circ}$ Cで3分、250 $^{\circ}$ Cで3分、300 $^{\circ}$ Cで3分の条件で加熱し、溶媒を乾燥させた。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G5を500m得た。

[0112] <耐熱高分子フィルムG6>

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、450.0重量部の2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）及び7680重量部のN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を加え、室温で攪拌しながらTFMBをDMAcに溶解させた。次に、180.9重量部の4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（6FDA）を添加し、室温で3時間攪拌した。その後、41.9重量部の4,4'-オキシビス（ベンゾイルクロリド）（OBBC）、次いで172.9重量部のテレフタロイルクロリド（TPC）を加え、室温で1時間攪拌した。次いで、イミド化促進剤として46.3重量部のN-メチルピリジンとイミド化剤として130.4重量部の無水酢酸を加え、室温で30分間攪拌後、70 $^{\circ}$ Cに昇温し、さらに3.5時間攪拌し、ポリアミドイミド溶液b6-1を得た。

次に、得られたイミド化剤およびイミド化促進剤を含むポリアミドイミド

溶液 b 6 - 1 の 4 0 0 0 質量部を、攪拌装置と攪拌翼を備えた反応容器に移し換え、1 2 0 r p m の速度で攪拌しながら 1 5 ~ 2 5 ° C の温度に保ち、そこに 6 0 0 0 0 質量部のメタノールを 4 0 0 質量部 / 分の速度で滴下させた。約 3 2 0 0 質量部のメタノールを投入したところでポリアミドイミド溶液の濁りが確認され、粉体状のポリアミドイミドの析出が確認された。引き続き残りのメタノールを投入し、ポリアミドイミドの析出を完了させた。続いて、反応容器の内容物を、吸引濾過装置により濾別し、更に 4 0 0 0 質量部のメタノールを用いて洗浄・濾別した。その後、濾別したポリアミドイミド粉体 2 0 0 0 質量部を局所排気装置のついた乾燥機を用いて、5 0 ° C で 2 4 時間乾燥させ、更に 2 6 0 ° C で 2 時間乾燥させて、残りの揮発成分を除去して、ポリアミドイミド粉体 b 6 - 2 を得た。得られたポリアミドイミド粉体 b 6 - 2 の還元粘度は 4 . 5 0 d l / g であった。

次に、3 0 0 0 質量部の DMA c に対して、滑剤としてコロイダルシリカを DMA c 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」）をシリカ（滑剤）がポリアミドイミド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、4 0 0 質量部のポリアミドイミド粉体 b 6 - 2 を溶解させて、ポリアミドイミド溶液 B 6 （TFMB / 6 FDA / OBBC / TPC のモル比 = 0 . 9 9 5 / 0 . 3 0 2 / 0 . 1 0 0 / 0 . 6 0 3 ）を得た。

次に、得られたポリアミドイミド溶液 B 6 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 A 4 1 0 0 （東洋紡株式会社製）の無滑材面上に最終膜厚が 2 5 μ m となるよう塗布した。これを 1 1 0 ° C にて 1 0 分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリイミドゲルフィルムを支持体としてきた A 4 1 0 0 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、1 5 0 ° C で 3 分、2 0 0 ° C で 3 分、2 5 0 ° C で 3 分、3 0 0 ° C で 3 分の条件で加熱して溶媒を乾燥させた。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のポリアミドイミドフィルムG6を500m得た。

[0113] <保護フィルムPF1>

下記を混合し、粘着剤組成物C1を得た。

両末端にのみビニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサン（無溶剤型、Mw：80,000）：68.30質量部

オルガノハイドロジェンポリシロキサン（無溶剤型、Mw：2,000）：0.41質量部

白金触媒（信越化学工業製、PL-56）：1.00質量部

紫外線吸収剤（Cyasorb UV-3638（CYTEC社製））：0.3質量部

反応制御剤（3-メチル-1-ブチン-3-オール）：0.10質量部

トルエン：30.19質量部

東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（A4100）に下地処理としてコロナ処理を行い、コロナ処理の直後に、PETフィルムに粘着剤組成物C1を塗布した。塗布は、25℃85%RHの環境下で行い、乾燥後の厚さが10μmとなるように行った。その後、オーブンにて150℃、100秒で加熱し、架橋させて、粘着剤層を得た。以上により、保護フィルムPF1を得た。

[0114] <保護フィルムPF2>

セパラブルフラスコに55.3質量部のポリオール（3官能、グリセリンにプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを付加重合させたポリオール、三洋化成工業株式会社製サンニックス（登録商標）GL3000）、4.7質量部のデュラネートD101（旭化成ケミカルズ株式会社製ポリイソシアネート）、39.7質量部のトルエン、および、0.02質量部のジブチルスズジラウレート（DBTDL）を入れ、攪拌しながら45℃～55℃で2時間加熱し、反応させた。加熱開始から2時間後、40℃以下まで冷却した

。冷却後、0.28質量部の酸化防止剤を加え、均一になるまで攪拌し、ポリウレタンポリオール含有組成物1を得た。100質量部のポリウレタンポリオール含有組成物1に対し、デュラネートD101を7.7質量部、紫外線吸収剤(Cyasorb UV-3638(CYTEC社製))2質量部、および酢酸エチル50質量部を配合し、よく攪拌した。得られた粘着剤組成物をPTFEカートリッジフィルター(0.45 μ m)で濾過することで粘着剤組成物C2を得た。

着剤組成物C1を、予めコロナ処理を施した東洋紡(株)製ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(A4100)に乾燥時の粘着剤膜厚が10 μ mとなるように塗工した。その後、130 $^{\circ}$ Cで2分間加熱乾燥し、さらに40 $^{\circ}$ Cの恒温槽内に3日間静置し(エージング工程)、粘着剤を硬化(架橋)させ、保護フィルムPF2を作製した。

[0115] <保護フィルムPF3>

アクリル系ポリマー(2-エチルヘキシルアクリレートと4-ヒドロキシブチルアクリレートの共重合体(共重合比率100:8)、重量平均分子量:20万)100質量部に対して、多官能イソシアネートとしてのコロネートHX(東ソー株式会社製、塗料用ポリイソシアネート)1.5質量部と、変性オルガノシロキサンとしてのKP-341(商品名、信越化学工業製、ポリエーテル変性オルガノシロキサン)0.3質量部を加え、攪拌混合することで、粘着剤組成物C3を得た。

得られた粘着剤組成物C3を、予めコロナ処理を施した東洋紡(株)製ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(A4100)上に塗布し、100 $^{\circ}$ Cで乾燥して溶剤を除去することで、PETフィルム上に厚さ10 μ mの粘着剤層が形成された表面保護フィルムPF3を得た。

[0116] <保護フィルムPF4>

リンテック製SRL0504(厚さ50 μ m)を表面保護フィルムPF4として使用した。

[0117] <保護フィルム剥離補助テープS1>

東洋紡製のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムA4100（厚さ188 μ m）を長さ300mm \times 幅150mmにカットした。日東電工製の両面テープVR5300を長さ300mm \times 幅100mmにカットし、A4100と貼り合わせることで粘着面が長さ300mm \times 幅100mmの保護フィルム剥離補助テープS1を得た。

[0118] <保護フィルム剥離補助テープS2>

PF1を長さ300mm \times 幅150mmにカットした。粘着面に長さ300mm \times 幅50mmの東洋紡（株）製PETフィルム（12 μ m、E5100）を貼り合わせることで、粘着面が長さ300mm \times 幅100mmで露出した保護フィルム剥離補助テープS2を得た。

[0119] <保護フィルム剥離補助テープS3>

リンテック製のSRL0759（厚さ50 μ m）を長さ300mm \times 幅150mmにカットした。粘着面に長さ300mm \times 幅50mmの東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（12 μ m、E5100）を貼り合わせることで、粘着面が長さ300mm \times 幅100mmで露出した保護フィルム剥離補助テープS3を得た。

[0120] <保護フィルム剥離補助テープS4>

A4100の代わりに東洋紡製のPETフィルムA4160（厚さ100 μ m）を用いた以外はS1と同様にして保護フィルム剥離補助テープS4を得た。

[0121] <保護フィルム剥離補助テープS5>

A4100の代わりにナニワ紙工製のA-PETフィルム（厚さ200 μ m）を用いた以外はS1と同様にして保護フィルム剥離補助テープS5を得た。

[0122] <保護フィルム剥離補助テープS6>

A4100の代わりに東洋紡製のPETフィルムE5100（厚さ75 μ m）を用いた以外はS1と同様にして保護フィルム剥離補助テープS6を得た。

[0123] <保護フィルム剥離補助テープS7>

東洋紡製のPETフィルムE5100（厚さ125 μ m）を長さ300mm \times 幅150mmにカットした。同じく長さ300mm \times 幅150mmにカットした日東電工製の両面テープVR5300を重ねて貼り合わせ、さらに長さ300mm \times 幅150mmにカットしたリンテック製のSRL-0759を粘着面が外側になるように貼り合わせ、粘着面に長さ300mm \times 幅50mmの東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（12 μ m、E5100）を貼り合わせることで、粘着面が長さ300mm \times 幅100mmで露出した保護フィルム剥離補助テープS7を得た

[0124] <積層体の作製>

（実施例1）

まず、ガラス基板を準備した。前記ガラス基板は、500mm \times 500mmサイズ（外接円の半径は353.6mm）に切断した厚さ0.7mmのOA10Gガラス（NEG社製）である。前記ガラス基板は、純水洗浄、乾燥後にUV/O₃照射器（LANテクニカル製SKR1102N-03）で1分間照射して洗浄したものを用いた。次に、前記ガラス基板上に、シランカップリング剤（SCA）を気相塗布法により塗布してシランカップリング剤層を形成し、第1積層体を得た。具体的に、ガラス基板へのシランカップリング剤の塗布は、図5に示す実験装置を用いて行った。図5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。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（信越化学工業社製、KBM-903）を130g入れて、この外側の湯煎を42 $^{\circ}$ Cに温めた。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22L/min、基板温度は21 $^{\circ}$ Cとした。クリーンドライエアの温度は23 $^{\circ}$ C、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2Pa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。

[0125] まず、G1の両面にPF1を貼り付け、300mm \times 300mm（外接円

の半径は212.1mm)への裁断を行った。支持体と貼り合わせる面の保護フィルムを剥離した。ガラス基板との貼り合わせ面に一次的にPF1を貼り付けたのは裁断工程でのキズ、異物付着を防ぐためであり、他の実施例および比較例においても裁断前の貼り合わせ面の保護にはG1またはG2を用いた。前記シランカップリング剤処理したガラス基板のシランカップリング剤層と前記保護フィルム付き耐熱高分子フィルムとを貼り合わせて、ガラス基板と、シランカップリング剤層と、耐熱高分子フィルムと、保護フィルムとがこの順で積層された積層体を得た。貼り合わせには、ラミネーター(MCK社製MRK-1000)を用い、貼合条件は、エア一元圧力:0.7MPa、温度:22℃、湿度:55%RH、ラミネート速度:50mm/秒とした。

[0126] 得られた積層体(保護フィルム付き耐熱高分子フィルム/ガラス基板の積層体)をオープンを用いて、大気中にて110℃10分加熱した。得られた積層体に図1(b)のように剥離補助テープを貼り付けることで、保護フィルム剥離補助テープ付き積層体(剥離補助テープ/保護フィルム/耐熱高分子フィルム/ガラス基板の積層体)を得た。

[0127] 実施例2~18、比較例1~4について、使用する耐熱高分子フィルム、保護フィルム、剥離補助テープの組み合わせを変更し、同様にサンプルを製作した。組み合わせを表1、2に示す。

[0128]

[0129] [表2]

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
耐熱高分子フィルム	G4	G4	G4	G5	G5	G6	G6	G1	G1	G1	G2
保護フィルム	PF1	PF3	PF3	PF1	PF3	PF1	PF3	PF3	PF4	PF3	PF3
保護フィルム剥離補助テープ	S1	S1	S5	S1	S1	S1	S1	S2	S1	S1	S1
F1(N/cm)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.07
F2(N/cm)	0.002	0.055	0.055	0.002	0.055	0.002	0.055	0.055	0.3	0.055	0.055
F3(N/cm)	10	10	10	10	10	10	10	0.003	10	10	10
D1(mm,無機基板端-PI)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D2(mm,無機基板端-PF)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D3(mm,無機基板端-補助)	8	9	9	8	9	8	9	9	9	12	9
(i)F2 > (1/3) × F1であり、D3 < D2 ≤ D1	-	○	○	-	○	-	○	○	○	×	○
(ii)F2 ≤ (1/3) × F1であり、D3 < D2 + 10	○	-	-	○	-	○	-	-	-	-	-
剥離角度 θ (°)	8	9	10	8	9	8	9	13	10	10	9
スプリングバック値S	40	40	20	40	40	40	40	1.88	40	40	40
S × F2 × sin θ	0.01	0.34	0.19	0.01	0.34	0.01	0.34	0.023	2.1	0.38	0.34
PF剥離可否	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0130] <90剥離法による接着強度（90度接着強度）>

上記のようにして得られた積層体の各層の90度接着強度測定は以下の条件で実施した。

無機基板／耐熱高分子フィルムの90度接着強度F1、耐熱高分子フィルム／保護フィルムの90度接着強度F2は110℃で10分間加熱した後に室温まで冷却して測定した。また、保護フィルム／保護フィルム剥離補助テープについては未加熱の状態剥離を実施した。目的の層のみが剥離できない場合は、テープを用いて下の層を強固に固定することで測定を実施した。結果を表1、2に示す。

測定装置	;	日本計測システム製 JSV-H1000
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	;	1cm

5回測定を行い、平均値を測定値とする。また、測定値が10N/cm以上の場合には測定上限を超えてしまったため、表1、2には10N/cmと記載した。

[0131] <剥離角度（ θ ）の測定>

作製した積層体を無機基板側を下にして作業台に置き、保護フィルムが10mm剥離するまで剥離補助テープの端をゆっくりと持ち上げた。この時、無機基板が作業台から持ち上がらないよう重りを乗せて固定した。予め作業台の天板と平行となるようにカメラ（キーエンス製VH-Z20R）をセットしておき、剥離開始10mmにおける。保護フィルムと耐熱高分子フィルムのなす角 θ を測定した。

[0132] <スプリングバック値Sの測定>

保護フィルム剥離補助テープ基材を2cm×12cmの短冊状にカットした。基材と粘着剤層が一体化しているものについてはイソプロパノールを用いて粘着剤層を除去してから使用した。図3のような装置を用いて、短冊状

の基材をスライドガラス基板に挟み込み、スライドガラス間を25mmとしたときの電子天秤の値を読み取り、スプリングバック値Sとした。

[0133] <保護フィルム（PF）剥離可否>

保護フィルム剥離補助テープ付き積層体（剥離補助テープ／保護フィルム／耐熱高分子フィルム／ガラス基板の積層体）のガラス基板を両面テープを用いて作業台に固定した。剥離補助テープを掴み、剥離を行った。耐熱高分子フィルムとガラス基板を剥離させずに耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離できた場合は○、耐熱高分子フィルムとガラス基板が剥離した場合や保護フィルム剥離補助テープのみが剥離してしまった場合は×として評価を実施した。結果を表1、2に示す。ただし、実施例10は、耐熱高分子フィルムとガラス基板を剥離させずに耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離できたものの、剥離開始時のガラス基板への負荷が大きく、ガラス基板にクラックが生じた。

産業上の利用可能性

[0134] 以上述べてきたように本発明の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体（無機基板／耐熱高分子フィルム／保護フィルム／保護フィルム剥離補助テープの積層体）は、保護フィルムにより耐熱高分子フィルム面をプロテクトした状態でハンドリング可能であり、なおかつ、耐熱高分子フィルム面に加工を行う場合には保護フィルムを問題なく剥離できる。本発明は、このような積層体を用いて高分子フィルムに微細加工を行った後に高分子フィルムを無機基板から剥離することによるフレキシブルデバイスなどの製造に、有用に利用することができる。特に、保護フィルム剥離の自動化が必須な、積層体サイズが大きなディスプレイ用途などで有効に利用することができる。

符号の説明

- [0135] 1 1 保護フィルム剥離補助テープ
1 2 無機基板
1 3 保護フィルム
2 1 耐熱高分子フィルム

- 2 2 保護フィルム剥離補助テープの粘着剤層
- 2 3 保護フィルム剥離補助テープの基材層
- 3 1 ダイヤルゲージ
- 3 3 スライドガラス
- 3 4 電子天秤
- 3 5 マイクロメーターヘッド
- 4 1 保護フィルム端からの距離 (10 mm)
- 5 1 フローメーター
- 5 2 ガス導入口
- 5 3 薬液タンク (シランカップリング剤槽)
- 5 4 温水槽 (湯煎)
- 5 5 ヒーター
- 5 6 処理室 (チャンバー)
- 5 7 基材
- 5 8 排気口

請求の範囲

[請求項1]

無機基板、耐熱高分子フィルム、保護フィルム、保護フィルム剥離補助テープをこの順に含む保護フィルム剥離補助テープ付き積層体において、

前記無機基板の外接円の半径が330mm以上であり、

前記無機基板、前記耐熱高分子フィルムおよび前記保護フィルムは矩形であり、

前記保護フィルム剥離補助テープは粘着剤層と基材層を含み、

前記無機基板と前記耐熱高分子フィルムとの90度剥離法による接着強度F1と、

前記耐熱高分子フィルムと前記保護フィルムとの90度剥離法による接着強度F2と、

前記保護フィルムと前記保護フィルム剥離補助テープとの90度剥離法による接着強度F3とが

$$F3 > F2 \quad (1)$$

$$F1 > 0.08 \text{ N/cm} \quad (2)$$

$$F2 < 0.2 \text{ N/cm} \quad (3)$$

の関係にあり、

前記保護フィルム剥離補助テープ付き積層体の少なくとも1辺において、

前記耐熱高分子フィルム端部から前記無機基板端部の距離D1 (mm)、

前記保護フィルム端部から前記無機基板端部の距離D2 (mm)、

前記保護フィルム剥離補助テープの粘着剤層端部から前記無機基板端部の距離D3 (mm)としたときに、下記(i)または(ii)のいずれかを満足する保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

(i) $F2 > (1/3) \times F1$ であり、

$$D3 < D2 \leq D1 \quad (4)$$

である。

(i i) $F_2 \leq (1/3) \times F_1$ であり、

$$D_3 < D_2 + 10 \quad (5)$$

である。

[請求項2] 前記(i)であり、前記 F_2 と、スプリングバック値 S と、前記保護フィルム剥離補助テープを持ち上げて耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離する際の剥離開始10mmにおける保護フィルムと耐熱高分子フィルムのなす角 θ が式(6)を満たす請求項1に記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

$$0.02 < S \times F_2 \times \sin \theta < 1 \quad (6)$$

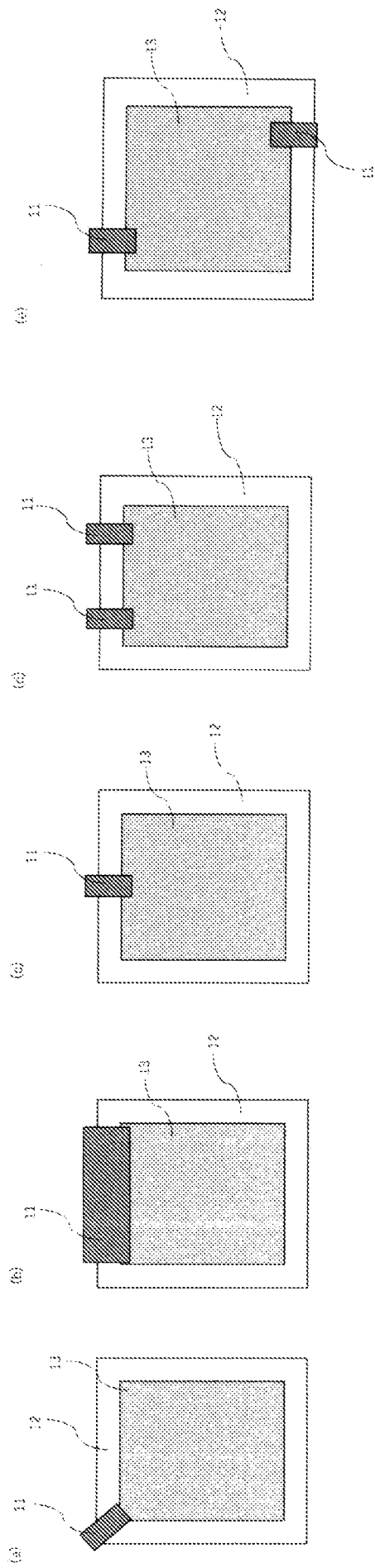
[請求項3] 前記(i i)であり、前記 F_2 と、スプリングバック値 S と、前記保護フィルム剥離補助テープを持ち上げて耐熱高分子フィルムから保護フィルムを剥離する際の剥離開始10mmにおける保護フィルムと耐熱高分子フィルムのなす角 θ が式(7)を満たす請求項1に記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

$$0 < S \times F_2 \times \sin \theta < 0.1 \quad (7)$$

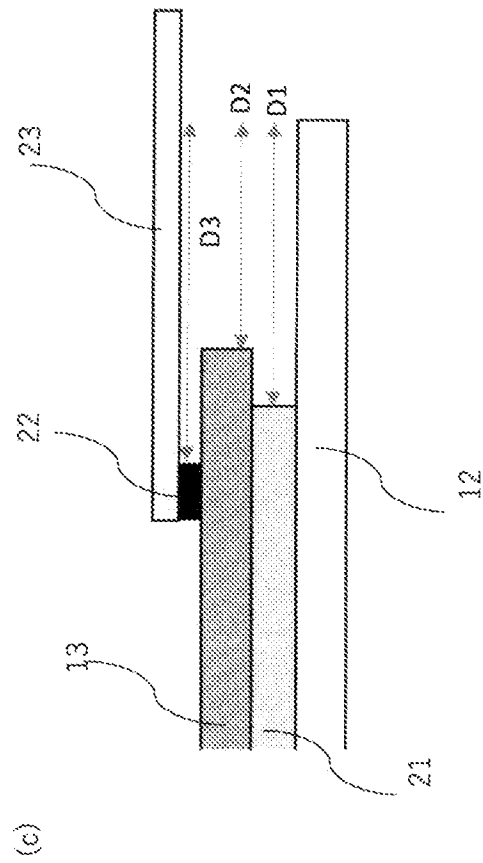
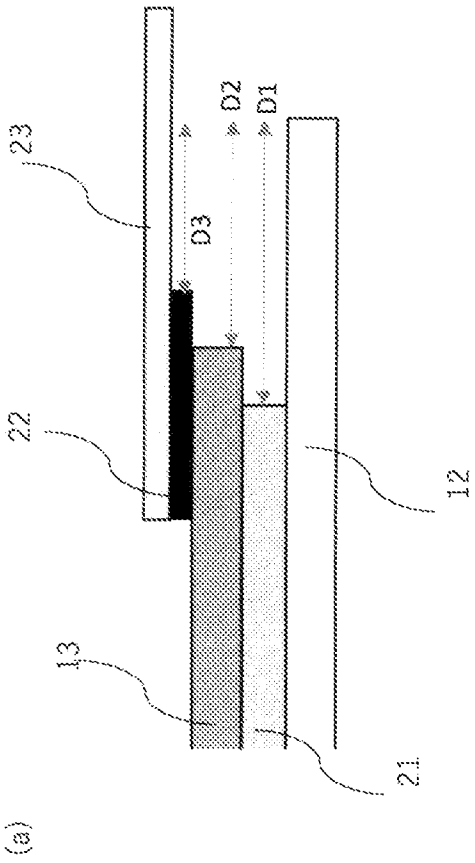
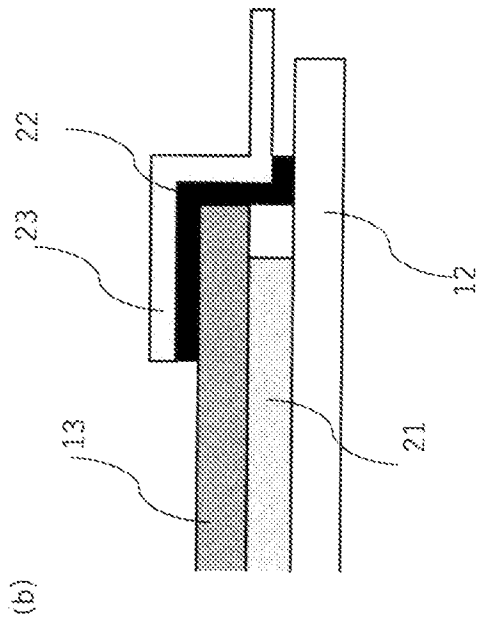
[請求項4] 前記耐熱高分子フィルムがポリイミド、ポリアミド、およびポリアミドイミドからなる群から選択される少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

[請求項5] 前記耐熱高分子フィルム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保護フィルム剥離補助テープ付き積層体。

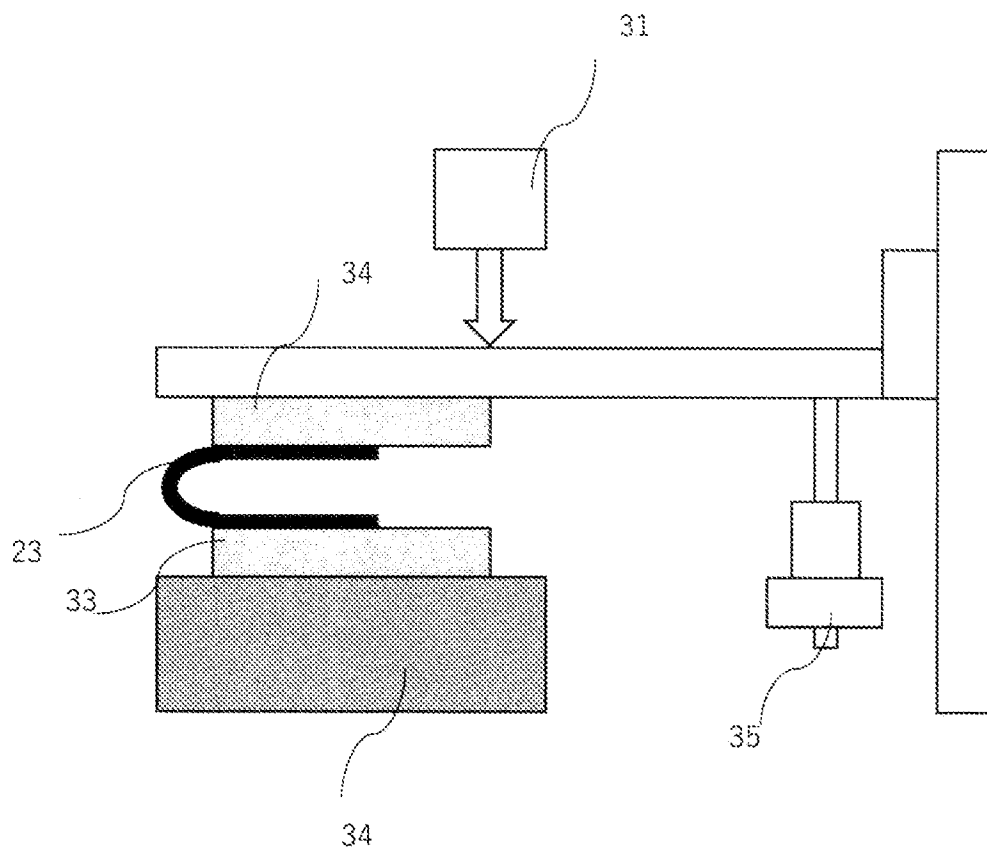
[図1]



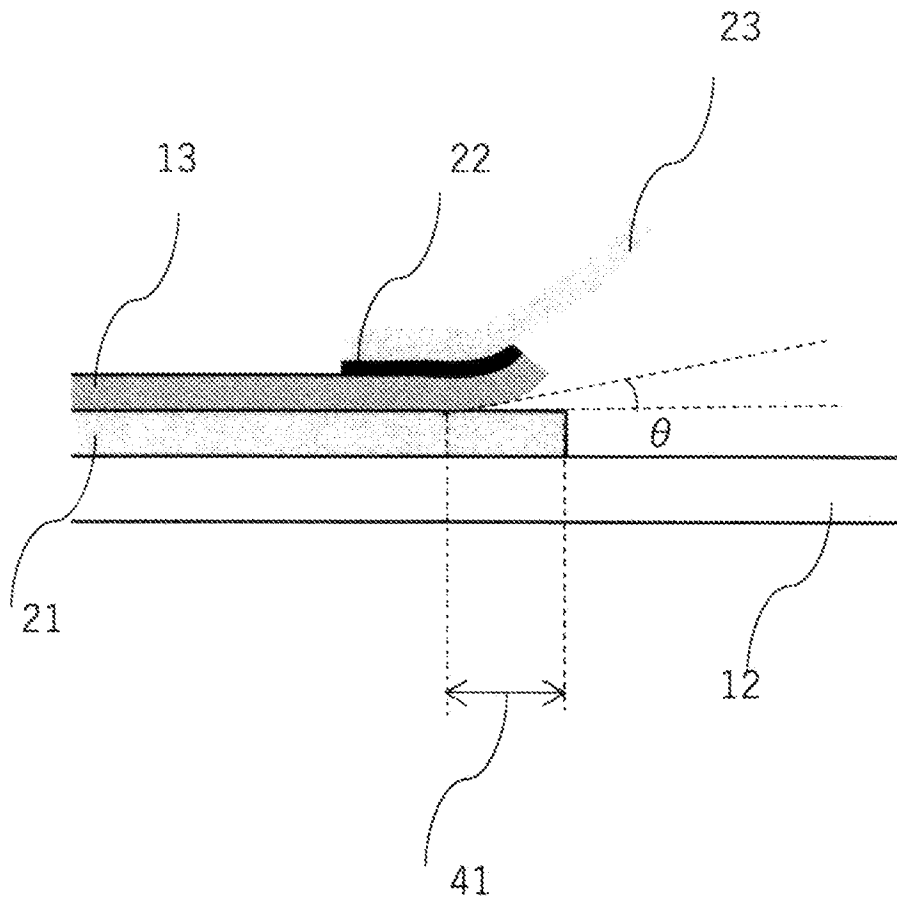
[図2]



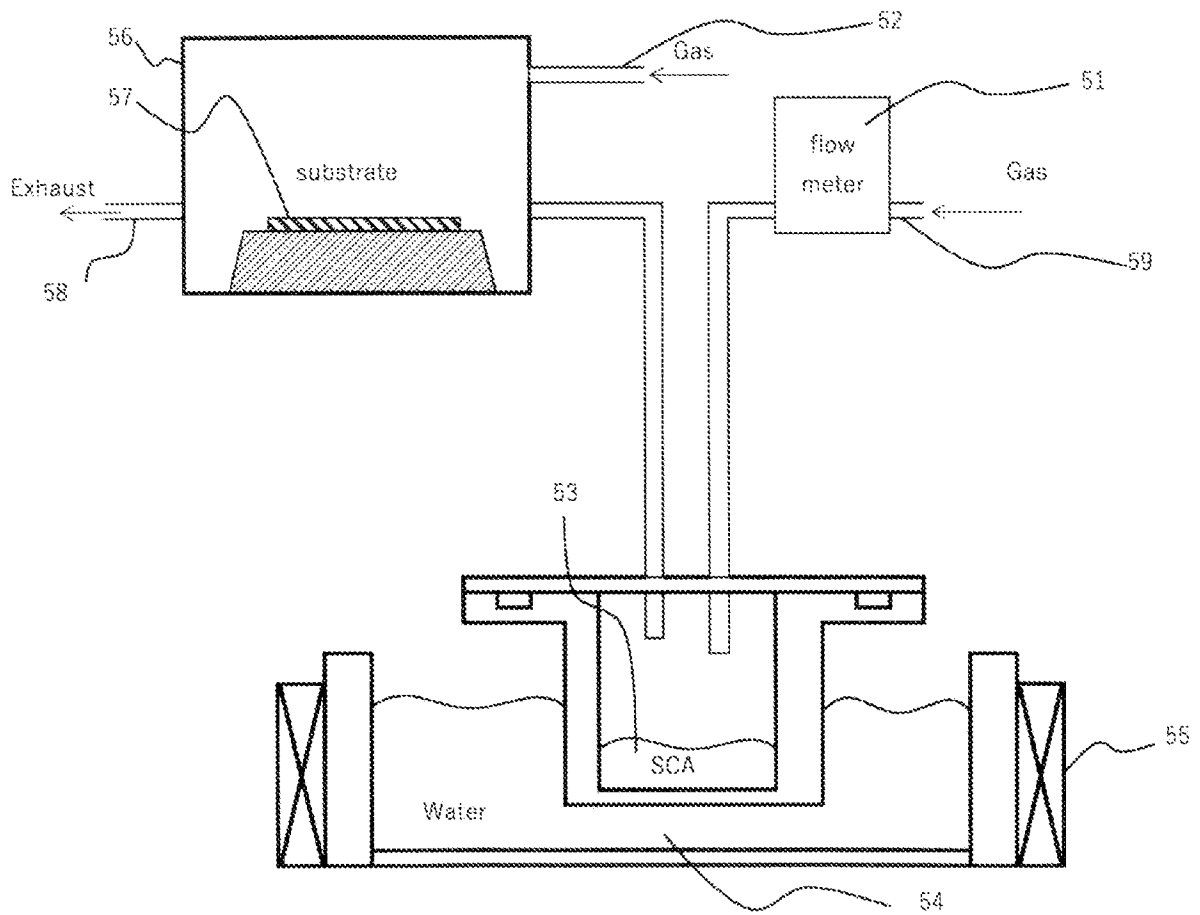
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i; <i>H01L 21/683</i> (2006.01)i FI: B32B27/00 M; B32B27/00 B; C09J7/38; H01L21/68 N		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B1/00-43/00, C09J7/00-7/50		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-100026 A (TOYOBO CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) claim 6, paragraphs [0027], [0035], [0112]	1-5
Y	JP 2013-227533 A (NITTO DENKO CORP.) 07 November 2013 (2013-11-07) paragraph [0168]	1-5
Y	JP 2003-163338 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB. CO., LTD.) 06 June 2003 (2003-06-06) paragraphs [0098], [0099]	1-5
Y	JP 2002-18997 A (NITTO DENKO CORP.) 22 January 2002 (2002-01-22) paragraphs [0003], [0004]	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 21 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/033910

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-100026	A	02 July 2020	TW	202033374	A	

JP	2013-227533	A	07 November 2013	US	2013/0251971	A1	
					no correspondence		
				EP	2644671	A2	
				KR	10-2013-0109052	A	
				CN	103360968	A	
				TW	201345719	A	

JP	2003-163338	A	06 June 2003	US	2003/0047280	A1	
					paragraphs [0124], [0125]		
				TW	558743	B	
				KR	10-2003-0017393	A	
				CN	1409374	A	

JP	2002-18997	A	22 January 2002	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; H01L 21/683(2006.01)i FI: B32B27/00 M; B32B27/00 B; C09J7/38; H01L21/68 N</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B1/00-43/00, C09J7/00-7/50</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y	JP 2020-100026 A（東洋紡株式会社）02.07.2020（2020 - 07 - 02） 請求項6、[0027]、[0035]、[0112]	1-5								
Y	JP 2013-227533 A（日東電工株式会社）07.11.2013（2013 - 11 - 07） [0168]	1-5								
Y	JP 2003-163338 A（株式会社半導体エネルギー研究所）06.06.2003（2003 - 06 - 06） [0098] - [0099]	1-5								
Y	JP 2002-18997 A（日東電工株式会社）22.01.2002（2002 - 01 - 22） [0003] - [0004]	1-5								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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</p>										
国際調査を完了した日	21.10.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022								
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） 市村 脩平 4S 6192 電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

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/JP2022/033910

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-100026	A	02.07.2020	TW	202033374	A	

JP	2013-227533	A	07.11.2013	US	2013/0251971	A1	
				No Correspondence			
				EP	2644671	A2	
				KR	10-2013-0109052	A	
				CN	103360968	A	
				TW	201345719	A	

JP	2003-163338	A	06.06.2003	US	2003/0047280	A1	
				[0124]-[0125]			
				TW	558743	B	
				KR	10-2003-0017393	A	
				CN	1409374	A	

JP	2002-18997	A	22.01.2002	(ファミリーなし)			
