(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
2017年11月2日(02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/188281 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 17/10 (2006.01)　*C09J 11/04* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)　*C09J 183/04* (2006.01)
C03C 27/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/016437

(22) 国際出願日：　2017年4月25日(25.04.2017)

(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 2016-090438　2016年4月28日(28.04.2016)　JP

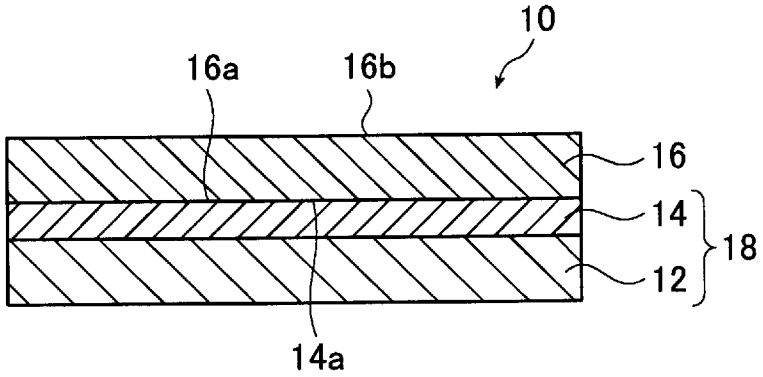
(71) 出願人：旭硝子株式会社 (**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**) [JP/JP]；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：佐々木 崇(**SASAKI Takashi**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山田 和夫(**YAMADA Kazuo**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 長尾 洋平(**NAGAO Yohei**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 内田 大輔(**UCHIDA Daisuke**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 下坂 鷹典(**SHIMOSAKA Takamichi**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**)；〒1050003 東京都港区

(54) **Title:** GLASS LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： ガラス積層体およびその製造方法



(57) **Abstract:** The present invention provides a glass laminate, in which cohesive failure of resin layers in high temperature heating is limited, and a manufacturing method therefor. The present invention is a glass laminate provided with a supporting base material, a silicone resin layer and a glass substrate, in said order. The glass laminate is characterized in that for the silicone resin layer, the stress difference $\Delta\sigma_{f1}$ between the stress $\sigma_{f(C)}$ at the curing temperature of the silicone resin layer and the stress $\sigma_{f(500)}$ at 500 ° C determined on the basis of the Stoney equation by performing a specified assessment is in a specified range.

(57) 要約：本発明は、高温加熱処理において樹脂層の凝集破壊が抑制されたガラス積層体およびその製造方法を提供する。本発明は、支持基材とシリコーン樹脂層とガラス基板とをこの順で備えたガラス積層体であって、前記シリコーン樹脂層は特定の評価を行いＳｔｏｎｅｙの式に基づいて求めたシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃における応力$\sigma_{f(500)}$との応力差$\Delta\sigma_{f1}$が特定範囲であることを特徴とする。

WO 2017/188281 A1

［続葉有］

西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ガラス積層体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 薄板化されたガラス基板のハンドリング性を向上させるため、ガラス基板と支持基板とを樹脂層（たとえば、シリコーン樹脂層）を介して積層したガラス積層体を用意し、ガラス基板上に表示装置などの電子デバイス用部材を形成した後、ガラス基板と支持基板とを分離する方法が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１３／０５８２１７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、形成される電子デバイス用部材の高機能化や複雑化に伴い、電子デバイス用部材を形成する際により高温条件下（例えば５５０℃）での処理の実施が望まれている。高温加熱処理によって、樹脂層に凝集破壊が生じると、ガラス基板が支持基板から剥がれる可能性があり、歩留まりが低下する。

[0005] 本発明者の知見によると、特許文献１に記載のガラス積層体は、４５０℃の熱処理では、樹脂層に凝集破壊が生じないため、ガラス基板が支持基板から剥がれるといった問題は生じないが、高温加熱処理（５５０℃）においては、樹脂層に凝集破壊が生じ、ガラス基板が支持基板から剥がれるといった問題が生じる。

[0006] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、高温加熱処理において、樹脂層の凝集破壊が抑制されたガラス積層体、および、その製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定のシリコーン樹脂層を採用することで高温加熱処理後でも樹脂層の凝集破壊が抑制されることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明の態様は、支持基材とシリコーン樹脂層とガラス基板とをこの順で備えたガラス積層体であって、

前記シリコーン樹脂層は、下記評価を行い、下記式（１）より求めたシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃における応力$\sigma_{f(500)}$との応力差$\Delta\sigma_{f1}$が１０～１０５ＭＰａであることを特徴とするガラス積層体に関する。

評価：シリコンウエハ（結晶方位１００面）の２５℃での反りの曲率半径R_0を求める。次にそのシリコンウエハ上にシリコーン樹脂層を形成し、２５℃から５００℃まで１０℃／分で加熱し、シリコーン樹脂層の硬化温度と、５００℃におけるそれぞれの反りの曲率半径R_1を求めた上で、Ｓｔｏｎｅｙの式に基づいて、シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$を算出し、これらの差$\Delta\sigma_{f1}$を得る。

$\Delta\sigma_{f1}$＝｜（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$）－（５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$）｜・・・（１）

$\sigma_{f(T)}=\{E_s t_s^2/6t_f(1-\nu_s)\}\times(1/R_1-1/R_0)$：温度Ｔ℃におけるシリコーン樹脂層の応力

Ｔ：　応力を測定した温度（℃）

Ｃ：　シリコーン樹脂層の硬化温度（℃）

t_f：シリコーン樹脂層の厚み（μｍ）

t_s：シリコンウエハの厚み（ｍｍ）

R_0：２５℃におけるシリコンウエハ（結晶方位１００面）の曲率半径（ｍ）

R_1：シリコンウエハとシリコーン樹脂層の曲率半径（ｍ）

E_S：シリコンウエハの弾性率（Ｐａ）

ν_s：シリコンウエハのポアソン比

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高温加熱処理において、樹脂層の凝集破壊が抑制されたガラス積層体、および、その製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明に係るガラス積層体の模式的断面図である。

[図2]図２（Ａ）～（Ｄ）は、本発明に係る部材付きガラス基板の製造方法の一実施形態を工程順に示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明するが、本発明は、以下の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、以下の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

[0012] 図１は、本発明に係るガラス積層体の模式的断面図である。

[0013] 図１に示すように、ガラス積層体１０は、支持基材１２とガラス基板１６とそれらの間にシリコーン樹脂層１４が存在する積層体である。シリコーン樹脂層１４は、その一方の面が支持基材１２に接すると共に、その他方の面がガラス基板１６の第１主面１６ａに接している。

[0014] ガラス積層体１０において、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６の第１主面１６ａとの界面の剥離強度が、シリコーン樹脂層１４と支持基材１２との界面の剥離強度より低く、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６とが剥離し、シリコーン樹脂層１４と支持基材１２との積層体と、ガラス基板１６とに分離する。言い換えれば、シリコーン樹脂層１４は支持基材１２上に固定されており、ガラス基板１６はシリコーン樹脂層１４上に剥離可能に積層されている。

[0015] 支持基材１２およびシリコーン樹脂層１４からなる２層部分は、液晶パネ

ルなどの電子デバイス用部材を製造する部材形成工程において、ガラス基板１６を補強する。なお、ガラス積層体１０の製造のためにあらかじめ製造される支持基材１２およびシリコーン樹脂層１４からなる２層部分を樹脂層付き支持基材１８という。

[0016] このガラス積層体１０は、後述する部材形成工程まで使用される。即ち、このガラス積層体１０は、そのガラス基板１６の第２主面１６ｂ表面上に液晶表示装置などの電子デバイス用部材が形成されるまで使用される。その後、電子デバイス用部材が形成されたガラス積層体は、樹脂層付き支持基材１８と部材付きガラス基板に分離され、樹脂層付き支持基材１８は電子デバイスを構成する部分とはならない。

[0017] ２５℃から高温（例えば５５０℃）までシリコーン樹脂層１４を加熱したときのシリコーン樹脂層１４の応力差（$\Delta\sigma_f$）を小さくすることで、高温条件下（例えば５５０℃）でガラス積層体を加熱したときのシリコーン樹脂層１４の凝集破壊を抑制することができる。

[0018] シリコーン樹脂層１４は、下記評価を行い、下記式（１）で求められるシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃における応力$\sigma_{f(500)}$との応力差（$\Delta\sigma_f$）が、１０～１０５ＭＰａである。シリコーン樹脂層１４の応力差（$\Delta\sigma_f$）は、特定の２点の温度での応力を求め、その差をとることで得られる。

[0019] 評価：シリコンウエハ（結晶方位１００面）の２５℃での反りの曲率半径R_0を求める。次にそのシリコンウエハ上にシリコーン樹脂層を形成し、２５℃から５００℃まで１０℃／分で加熱し、シリコーン樹脂層の硬化温度と、５００℃におけるそれぞれの反りの曲率半径R_1を求めた上で、Ｓｔｏｎｅｙの式に基づいて、シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$を算出し、これらの差$\Delta\sigma_{f1}$を得る。

$\Delta\sigma_{f1}$＝｜（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$）－（５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$）｜・・

・（１）

$\sigma_{f(T)} = \{E_s t_s^2 / 6 t_f (1-\nu_s)\} \times (1/R_1 - 1/R_0)$：温度Ｔ℃におけるシリコーン樹脂層の応力

Ｔ：　応力を測定した温度（℃）

Ｃ：　シリコーン樹脂層の硬化温度（℃）

t_f：シリコーン樹脂層の厚み（μｍ）

t_s：シリコンウエハの厚み（ｍｍ）

R_0：２５℃におけるシリコンウエハ（結晶方位１００面）の曲率半径（ｍ）

R_1：シリコンウエハとシリコーン樹脂層の曲率半径（ｍ）

E_S：シリコンウエハの弾性率（Ｐａ）

ν_s：シリコンウエハのポアソン比

[0020] 具体的には、例えば、シリコーン樹脂層１４の厚みt_fが１μｍのときのシリコーン樹脂層の硬化温度から５００℃まで加熱したときの応力差（$\Delta\sigma_{f1}$）は、１０～１０５ＭＰａであることが好ましい。

[0021] シリコーン樹脂層１４は、下記式（２）より求められる４０℃における応力$\sigma_{f(40)}$とシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$との応力差$\Delta\sigma_{f2}$が、１０～５０ＭＰａである。

$\Delta\sigma_{f2} = |$（４０℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(40)}$）－（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$）$|$・・・（２）

[0022] 具体的には、例えば、シリコーン樹脂層１４の厚みt_fが１μｍのときの４０℃からシリコーン樹脂層１４の硬化温度まで加熱したときの応力差（$\Delta\sigma_{f2}$）は、１０～５０ＭＰａであることが好ましい。

[0023] また、例えば、シリコーン樹脂層１４の厚みt_fが１μｍのときのシリコーン樹脂層の硬化温度から５００℃まで加熱したときの応力差（$\Delta\sigma_{f1}$）が、１０～１０５ＭＰａであることに加え、４０℃からシリコーン樹脂層の硬化温度まで加熱したときの応力差（$\Delta\sigma_{f2}$）が、１０～５０ＭＰａと小さいと

、高温条件下（例えば５５０℃）でのガラス積層体を加熱したときに、ガラス基板１６がシリコーン樹脂層１４から剥がれるのを抑制することができる。

[0024] シリコーン樹脂層１４を構成するシリコーン樹脂は、（Ｒ）ＳｉＯ$_{3/2}$（Ｒは水素原子または有機基を表す）で表されるオルガノシロキシ単位（Ｔ単位）を少なくとも含むことが好ましい。また、該単位を主な含ケイ素結合単位として含むことが好ましい。

[0025] シリコーン樹脂層１４は、（Ｒ）ＳｉＯ$_{3/2}$で表されるオルガノシロキシ単位（Ｔ単位）を少なくとも含むことに加え、無機微粒子を含んでいることがより好ましい。

[0026] 無機微粒子の粒子径としては、一次粒子径が１ｎｍ～１００ｎｍであることが好ましく、より好ましくは５ｎｍ～５０ｎｍ、さらに好ましくは１０ｎｍ～２５ｎｍである。無機微粒子の一次粒子径が１０ｎｍ～２５ｎｍであると、シリコーン樹脂層への分散性の観点で好ましい。

[0027] 無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、セリアおよびジルコニア等が挙げられる。中でもシリカを用いることが好ましい。これらは、無機微粒子が、水または有機溶剤中に分散されたものを用いることが好ましく、有機溶剤中に分散されたものを用いることがより好ましい。

[0028] シリコーン樹脂層１４の好適態様としては、シリコーン樹脂層に含まれるシリカの割合はシリコーン樹脂層の１～４０ｖｏｌ％が好ましく、２～３５ｖｏｌ％がより好ましく、３～３０ｖｏｌ％が最も好ましい。シリコーン樹脂層に含まれるシリカの割合が１～４０ｖｏｌ％であると、得られるシリコーン樹脂層において十分な耐熱性を確保することができ、高温加熱（例えば５５０℃）後にガラス基板が支持基板から剥がれる恐れがない。また、シリカの割合を４０ｖｏｌ％以下とすることにより、ガラス基板がシリコーン樹脂層から剥がれ、ガラス積層体とならないのを防ぐことができる。

[0029] シリコーン樹脂層１４の厚さは特に限定されないが、上限は１００μｍ（つまり、１００μｍ以下）であることが好ましく、５０μｍであることがよ

り好ましく、１０μｍであることがさらに好ましい。下限は剥離可能な厚さであれば、特に限定しないが、０．００１μｍ以上であることが好ましい。シリコーン樹脂層１４の厚さがこのような範囲であると、シリコーン樹脂層１４にクラックが生じにくく、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との間に気泡や異物が介在することがあっても、ガラス基板１６のゆがみ欠陥の発生を抑制することができる。

[0030] 上記厚さは平均厚さを意図し、５点以上の任意の位置におけるシリコーン樹脂層１４の厚みを接触式膜厚測定装置で測定し、それらを算術平均したものである。

[0031] なお、シリコーン樹脂層１４は２層以上からなっていてもよい。この場合「シリコーン樹脂層１４の厚さ」は全てのシリコーン樹脂層の合計の厚さを意味するものとする。

[0032] 支持基材１２とシリコーン樹脂層１４との界面は剥離強度（ｘ）を有し、支持基材１２とシリコーン樹脂層１４との界面に剥離強度（ｘ）を超える引き剥がし方向の応力が加えられると、支持基材１２とシリコーン樹脂層１４との界面が剥離する。シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との界面は剥離強度（ｙ）を有し、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との界面に剥離強度（ｙ）を超える引き剥がし方向の応力が加えられると、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との界面が剥離する。

[0033] ガラス積層体１０においては、上記剥離強度（ｘ）は上記剥離強度（ｙ）よりも高い。したがって、ガラス積層体１０に支持基材１２とガラス基板１６とを引き剥がす方向の応力が加えられると、ガラス積層体１０は、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との界面で剥離して、ガラス基板１６と樹脂層付き支持基材１８とに分離する。

[0034] 剥離強度（ｘ）は、剥離強度（ｙ）と比較して、充分高いことが好ましい。剥離強度（ｘ）を高めることは、支持基材１２に対するシリコーン樹脂層１４の付着力を高め、かつ加熱処理後においてガラス基板１６に対してよりも相対的に高い付着力を維持できることを意味する。

[0035] 支持基材１２に対するシリコーン樹脂層１４の付着力を高めるためには、後述する硬化性シリコーンを支持基材１２上で架橋硬化させてシリコーン樹脂層を形成することが好ましい。架橋硬化の際の接着力で、支持基材１２に対して高い結合力で結合したシリコーン樹脂層１４を形成することができる。

[0036] 一方、架橋硬化後のシリコーン樹脂層のガラス基板１６に対する結合力は、上記架橋硬化時に生じる結合力よりも低いのが通例である。したがって、支持基材１２上でシリコーン樹脂層１４を形成し、その後シリコーン樹脂層１４の面にガラス基板１６を積層することにより、ガラス積層体１０を製造することができる。

[0037] なお、上記のような特性を有するガラス積層体を得る方法としては、例えば、後段で詳述するように、所定のシリコーン樹脂層を用いる方法が挙げられるが、その方法は限定されない。

[0038] 以下で、まず、ガラス積層体１０を構成する各層（支持基材１２、ガラス基板１６、シリコーン樹脂層１４）について詳述し、その後、ガラス積層体の製造方法について詳述する。

[0039] ［支持基材］

支持基材１２は、ガラス基板１６を支持し、後述する部材形成工程（電子デバイス用部材を製造する工程）において電子デバイス用部材の製造の際にガラス基板１６の変形、傷付き、破損などを防止する。

[0040] 支持基材１２としては、例えば、ガラス板、プラスチック板、ＳＵＳ板などの金属板などが用いられる。通常、部材形成工程が熱処理を伴うため、支持基材１２はガラス基板１６との線膨張係数の差の小さい材料で形成されることが好ましく、ガラス基板１６と同一材料で形成されることがより好ましく、支持基材１２はガラス板であることが好ましい。特に、支持基材１２は、ガラス基板１６と同じガラス材料からなるガラス板であることが好ましい。

[0041] なお、後述するように支持基材１２は、２種以上の層からなる積層体であ

ってもよい。

[0042] 支持基材１２の材質としてガラスを採用する場合、その組成は、例えば、アルカリ金属酸化物を含有するガラス（ソーダライムガラス）、無アルカリガラスなどの種々の組成のガラスを使用できる。なかでも、熱収縮率が小さいことから無アルカリガラスであることが好ましい。

[0043] 支持基材１２の厚さは、ガラス基板１６よりも厚くてもよいし、薄くてもよい。好ましくは、ガラス基板１６の厚さ、シリコーン樹脂層１４の厚さ、およびガラス積層体１０の厚さに基づいて、支持基材１２の厚さが選択される。例えば、現行の部材形成工程が厚さ０．５ｍｍの基板を処理するように設計されたものであって、ガラス基板１６の厚さとシリコーン樹脂層１４の厚さとの和が０．１ｍｍの場合、支持基材１２の厚さを０．４ｍｍとする。支持基材１２の厚さは、通常の場合、０．２～５．０ｍｍであることが好ましい。

[0044] 支持基材１２がガラス板の場合、ガラス板の厚さは、扱いやすく、割れにくいなどの理由から、０．０８ｍｍ以上であることが好ましい。また、ガラス板の厚さは、電子デバイス用部材形成後に剥離する際に、割れずに適度に撓むような剛性が望まれる理由から、１．０ｍｍ以下であることが好ましい。

[0045] 支持基材１２とガラス基板１６との線膨張係数の差は、好ましくは１５０×１０$^{-7}$／℃以下であり、より好ましくは１００×１０$^{-7}$／℃以下であり、さらに好ましくは５０×１０$^{-7}$／℃以下である。差が大き過ぎると、部材形成工程における加熱冷却時に、ガラス積層体１０が激しく反ったり、支持基材１２とガラス基板１６とが剥離したりする可能性がある。支持基材１２の材料がガラス基板１６の材料と同じ場合、このような問題が生じるのを抑制することができる。

[0046] ［ガラス基板］

ガラス基板１６は、第１主面１６ａがシリコーン樹脂層１４と接し、シリコーン樹脂層１４側とは反対側の第２主面１６ｂに電子デバイス用部材が設

けられる。

[0047] ガラス基板１６の種類は、一般的なものであってよく、例えば、ＬＣＤ、ＯＬＥＤといった表示装置用のガラス基板などが挙げられる。ガラス基板１６は耐薬品性、耐透湿性に優れ、且つ、熱収縮率が低い。熱収縮率の指標としては、ＪＩＳ　Ｒ　３１０２（１９９５年改正）に規定されている線膨張係数が用いられる。

[0048] ガラス基板１６は、ガラス原料を溶融し、溶融ガラスを板状に成形して得られる。このような成形方法は、一般的なものであってよく、例えば、フロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法、フルコール法およびラバース法などが挙げられる。また、特に厚さが薄いガラス基板１６は、いったん板状に成形したガラスを成形可能温度に加熱し、延伸などの手段で引き伸ばして薄くする方法（リドロー法）で成形して得られる。

[0049] ガラス基板１６のガラスの種類は特に限定されないが、無アルカリホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、高シリカガラス、その他の酸化ケイ素を主な成分とする酸化物系ガラスが好ましい。酸化物系ガラスとしては、酸化物換算による酸化ケイ素の含有量が４０～９０質量％のガラスが好ましい。

[0050] ガラス基板１６のガラスとしては、電子デバイス用部材の種類やその製造工程に適したガラスが採用される。例えば、液晶パネル用のガラス基板は、アルカリ金属成分の溶出が液晶に影響を与えやすいことから、アルカリ金属成分を実質的に含まないガラス（無アルカリガラス）（ただし、通常アルカリ土類金属成分は含まれる）が挙げられる。このように、ガラス基板１６のガラスは、適用されるデバイスの種類およびその製造工程に基づいて適宜選択される。

[0051] ガラス基板１６の厚さは、ガラス基板１６の薄型化および／または軽量化の観点から、０．３ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは０．１５ｍｍ以下である。０．３ｍｍ以下の場合、ガラス基板１６に良好なフレキシブル性を与えることが可能である。０．１５ｍｍ以下の場合、ガラス基板

１６をロール状に巻き取ることが可能である。

[0052] また、ガラス基板１６の厚さは、ガラス基板１６の製造が容易であること、ガラス基板１６の取り扱いが容易であることなどの理由から、０．０３ｍｍ以上であることが好ましい。

[0053] なお、ガラス基板１６は２層以上からなっていてもよく、この場合、各々の層を形成する材料は同種材料であってもよいし、異種材料であってもよい。また、この場合、「ガラス基板１６の厚さ」は全ての層の合計の厚さを意味するものとする。

[0054] ［シリコーン樹脂層］

シリコーン樹脂層１４は、ガラス基板１６と支持基材１２とを分離する操作が行われるまでガラス基板１６の位置ずれを防止すると共に、ガラス基板１６などが分離操作によって破損するのを防止する。シリコーン樹脂層１４のガラス基板１６と接する表面１４ａは、ガラス基板１６の第１主面１６ａに密着する。シリコーン樹脂層１４はガラス基板１６の第１主面１６ａに弱い結合力で結合しており、その界面の剥離強度（ｙ）は、シリコーン樹脂層１４と支持基材１２との間の界面の剥離強度（ｘ）よりも低い。

[0055] シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６とは、弱い接着力やファンデルワールス力に起因する結合力で結合していると考えられる。また、シリコーン樹脂層１４は、接着力や粘着力などの強い結合力で支持基材１２表面に結合されており、両者の密着性を高める方法としては、公知の方法を採用できる。

[0056] シリコーン樹脂層１４は、所定のオルガノシロキシ単位を含むシリコーン樹脂からなる。例えば、後述するように、シリコーン樹脂層１４を支持基材１２表面上で形成する（より具体的には、所定のシリコーン樹脂を形成し得るシリコーン（オルガノポリシロキサン）を支持基材１２上で架橋硬化させる）ことにより、シリコーン樹脂層１４中のシリコーン樹脂を支持基材１２表面に接着させ、高い結合力を得ることができる。また、支持基材１２表面とシリコーン樹脂層１４との間に強い結合力を生じさせる処理（例えば、カ

ップリング剤を使用した処理）を施して支持基材１２表面とシリコーン樹脂層１４との間の結合力を高めることができる。

[0057] シリコーン樹脂層１４は、上述したようにガラス積層体が所定の性質を示すような、所定のオルガノシロキシ単位を含むシリコーン樹脂からなる。また、シリコーン樹脂は、通常、硬化処理により該シリコーン樹脂となり得るシリコーンを架橋硬化して得られる。

[0058] なお、本発明におけるシリコーンは、モノマーである加水分解性オルガノシラン化合物の混合物（モノマー混合物）であるか、または、モノマー混合物を部分加水分解縮合反応させて得られる部分加水分解縮合物（オルガノポリシロキサン）であることが好ましい。また、部分加水分解縮合物とモノマーの混合物であってもよい。本発明におけるシリコーンとしては、モノマー混合物の部分加水分解縮合物が好ましい。

[0059] シリコーンを架橋硬化させるためには、通常加熱により架橋反応を進めて硬化させる（すなわち、熱硬化させる）。そして、シリコーンを熱硬化させることにより、シリコーン樹脂が得られる。ただし、硬化に必ずしも加熱を必要としない場合もあり、室温硬化させることもできる。

[0060] オルガノシロキシ単位には、Ｍ単位と呼ばれる１官能オルガノシロキシ単位、Ｄ単位と呼ばれる２官能オルガノシロキシ単位、Ｔ単位と呼ばれる３官能オルガノシロキシ単位、および、Ｑ単位と呼ばれる４官能オルガノシロキシ単位がある。なお、Ｑ単位はケイ素原子に結合した有機基（ケイ素原子に結合した炭素原子を有する有機基）を有しない単位であるが、本発明においてはオルガノシロキシ単位（含ケイ素結合単位）とみなす。なお、Ｍ単位、Ｄ単位、Ｔ単位、Ｑ単位を形成するモノマーを、それぞれＭモノマー、Ｄモノマー、Ｔモノマー、Ｑモノマーともいう。

[0061] なお、全オルガノシロキシ単位とは、Ｍ単位、Ｄ単位、Ｔ単位、および、Ｑ単位の合計を意図する。Ｍ単位、Ｄ単位、Ｔ単位、および、Ｑ単位の数（モル量）の割合は、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲによるピーク面積比の値から計算できる。

[0062] オルガノシロキシ単位において、シロキサン結合は２個のケイ素原子が１個の酸素原子を介して結合した結合であることより、シロキサン結合におけるケイ素原子１個当たりの酸素原子は１／２個とみなし、式中$O_{1/2}$と表現される。より具体的には、例えば、１つのＤ単位においては、その１個のケイ素原子は２個の酸素原子と結合し、それぞれの酸素原子は他の単位のケイ素原子と結合していることより、その式は－$O_{1/2}$－（Ｒ）$_2$Ｓｉ－$O_{1/2}$－（Ｒは、水素原子または有機基を表す）となる。$O_{1/2}$が２個存在することより、Ｄ単位は（Ｒ）$_2$Ｓｉ$O_{2/2}$［言い換えると、（Ｒ）$_2$ＳｉＯ］と表現されるのが通常である。

[0063] なお、以下の説明において、他のケイ素原子に結合した酸素原子Ｏ*は、２個のケイ素原子間を結合する酸素原子であり、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉで表される結合中の酸素原子を意図する。したがって、Ｏ*は、２つのオルガノシロキシ単位のケイ素原子間に１個存在する。

[0064] Ｍ単位とは、（Ｒ）$_3$Ｓｉ$O_{1/2}$で表されるオルガノシロキシ単位を意図する。ここで、Ｒは、水素原子または有機基を表す。（Ｒ）の後に記載の数字（ここでは、３）は、水素原子または有機基が３つ接続すること意味する。つまり、Ｍ単位は、１個のケイ素原子と、３個の水素原子または有機基と、１個の酸素原子Ｏ*とを有する。より具体的には、Ｍ単位は、１個のケイ素原子に結合した３個の水素原子または有機基と、１個のケイ素原子に結合した酸素原子Ｏ*を有する。

[0065] Ｄ単位とは、（Ｒ）$_2$Ｓｉ$O_{2/2}$（Ｒは、水素原子または有機基を表す）で表されるオルガノシロキシ単位を意図する。つまり、Ｄ単位は、１個のケイ素原子を有し、そのケイ素原子に結合した２個の水素原子または有機基と、他のケイ素原子に結合した酸素原子Ｏ*を２個有する単位である。

[0066] Ｔ単位とは、（Ｒ）Ｓｉ$O_{3/2}$（Ｒは、水素原子または有機基を表す）で表されるオルガノシロキシ単位を意図する。つまり、Ｔ単位は、１個のケイ素原子を有し、そのケイ素原子に結合した１個の水素原子または有機基と、他のケイ素原子に結合した酸素原子Ｏ*を３個有する単位である。

[0067] Ｑ単位とは、SiO_2で表されるオルガノシロキシ単位を意図する。つまり、Ｑ単位は、１個のケイ素原子を有し、他のケイ素原子に結合した酸素原子Ｏ*を４個有する単位である。

[0068] なお、有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基などハロゲン置換の一価の炭化水素基が挙げられる。なお、有機基としては、好ましくは炭素数１～１２（より好ましくは炭素数１～１０程度）の、非置換またはハロゲン置換の一価の炭化水素基が好ましく挙げられる。

[0069] 上記シリコーン樹脂は、公知の材料を用いて製造することができる。例えば、硬化処理により上記シリコーン樹脂となり得るシリコーンとしては、モノマーである加水分解性オルガノシラン化合物の混合物（モノマー混合物）、および／または、モノマー混合物を部分加水分解縮合反応させて得られる部分加水分解縮合物（オルガノポリシロキサン）が使用される。

[0070] 使用されるモノマーの種類は、上述した所定のオルガノシロキシ単位を有するシリコーン樹脂が得られれば特に制限されない。

[0071] 上述したシリコーン樹脂層１４の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。シリコーン樹脂層１４の製造方法としては、後述するように、支持基材１２上に上記シリコーン樹脂となるシリコーンを含む組成物を塗布し、架橋硬化させてシリコーン樹脂層１４とすることが好ましい。

[0072] 前記組成物には溶媒が含まれていてもよく、その場合、溶媒の濃度の調整などによりシリコーン樹脂層１４の厚さを制御することができる。なかでも、取扱い性に優れ、シリコーン樹脂層１４の膜厚の制御がより容易である点から、該組成物中におけるシリコーンの含有量は、該組成物全質量に対して、１～１００質量％が好ましく、１～５０質量％がより好ましい。

[0073] 溶媒としては、作業環境下で組成物を容易に溶解でき、かつ、容易に揮発

除去できる溶媒であれば、特に限定されない。

[0074] 溶媒の沸点は特に制限されないが、除去が容易であり、加熱により該溶媒を除去する場合に樹脂層の劣化をより防止できる点で、２７０℃以下が好ましく、２５０℃以下がより好ましく、２３０℃以下がさらに好ましい。下限は特に制限されないが、搬送中に樹脂層の乾燥ムラの発生を抑える点から、５０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましく、１５０℃以上がさらに好ましい。

[0075] 溶媒のヒルデブラントパラメーター（以後、ＳＰ値）は特に限定されないが、組成物と容易に溶解できる点から、１０～２５が好ましく、１５～２０がより好ましい。

[0076] 溶媒の表面張力値は特に限定されないが、乾燥時塗布膜面内で濃度分布が生じた際に膜面の平滑性を維持しやすい点より、組成物の表面張力値に近い１０～４０ｍＮ／ｍが好ましく、１５～３０ｍＮ／ｍがより好ましい。

[0077] 塗布液のレオロジーとしては特に制限はないが、塗布時には粘度が低く溶媒除去時には粘度が高くなり平滑な塗布面を成形しやすい点から、チキソトロピーの性質を持つものが好ましい。

[0078] 具体的には、例えば、酢酸ブチル、２－ヘプタノンおよび１－メトキシ－２－プロパノールアセテート等が挙げられる。

[0079] また、前記組成物の硬化性を促進するためには、必要に応じて、硬化触媒が該組成物に含まれていてもよい。硬化触媒は、シリコーンの加水分解反応および／または縮合反応を促進させる触媒である。硬化触媒としては、例えば、酸性および塩基性触媒並びに有機金属系硬化触媒などが挙げられる。

[0080] 硬化触媒としては、有機金属系硬化触媒が好ましく、例えば、ジアセチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテートおよびオクチル酸錫などの有機錫化合物；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリ－ｎ－ブトキシドおよびアルミニウムトリス（アセトアセテートエチル）等の有機アルミニウム化合物；チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チ

タニウムテトラブトキシドおよびチタニウムテトライソプロポキシド等の有機チタン化合物；ジルコニウムテトラ（モノメチルエトキシド）、ジルコニウムテトラ（モノエチルエトキシド）およびジルコニウムテトラ（モノブチルエトキシド）等の有機ジルコニウム化合物等；が挙げられ、これらは単独でまたは２種以上併用して使用できる。

[0081] 硬化触媒の使用量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、前記組成物に含まれるシリコーン１００質量部に対して、０．０１～２０質量部が好ましく、０．０５～１０質量部がより好ましい。

[0082] また、前記組成物には、種々の添加剤が含まれていてもよい。例えば、レベリング剤が含まれていてもよい。レベリング剤としては、メガファックＦ５５８、メガファックＦ５６０、メガファックＦ５６１（いずれもＤＩＣ社製）などのフッ素系のレベリング剤が挙げられる。なかでも、０．１％ＰＧＭＥ溶液の表面張力（ｍＮ／ｍ）が、好ましくは１９（ｍＮ／ｍ）から２７（ｍＮ／ｍ）であるレベリング剤が好ましく、上記表面張力の範囲は、２０（ｍＮ／ｍ）から２５（ｍＮ／ｍ）がより好ましく、２２（ｍＮ／ｍ）から２４（ｍＮ／ｍ）がさらに好ましい。

[0083] なお、シリコーンを含む組成物を用いてシリコーン樹脂層を形成する手順に関しては、後段において詳述する。

[0084] ［ガラス積層体およびその製造方法］

本発明のガラス積層体１０は、上述したように、支持基材１２とガラス基板１６とそれらの間にシリコーン樹脂層１４が存在する積層体である。

[0085] 本発明のガラス積層体１０の製造方法は特に制限されないが、剥離強度（ｘ）が剥離強度（ｙ）よりも高い積層体を得るために、支持基材１２表面上でシリコーン樹脂層１４を形成する方法が好ましい。なかでも、シリコーンを含む組成物を支持基材１２の表面に塗布し、硬化処理を施して、支持基材１２表面上でシリコーン樹脂層１４を形成し、次いで、シリコーン樹脂層１４のシリコーン樹脂面にガラス基板１６を積層して、ガラス積層体１０を製造する方法が好ましい。

[0086] シリコーンを含む組成物を支持基材１２表面で硬化させると、硬化反応時の支持基材１２表面との相互作用により接着し、シリコーン樹脂層１４と支持基材１２表面との剥離強度は高くなると考えられる。したがって、ガラス基板１６と支持基材１２とが同じ材質からなるものであっても、シリコーン樹脂層１４と両者間の剥離強度に差を設けることができる。

[0087] 以下、支持基材１２表面上でシリコーン樹脂層１４を形成する工程を樹脂層形成工程、シリコーン樹脂層１４のシリコーン樹脂面にガラス基板１６を積層してガラス積層体１０とする工程を積層工程といい、各工程の手順について詳述する。

[0088] （樹脂層形成工程）

樹脂層形成工程では、支持基材１２表面上にシリコーン樹脂層１４を形成する。最初に、シリコーンを溶媒に溶解させた組成物を支持基材１２上に塗布し、次いで硬化処理を施してシリコーン樹脂層１４とすることが好ましい。

[0089] 支持基材１２表面上に組成物を塗布する方法は特に限定されず、公知の方法を使用することができる。例えば、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、スクリーン印刷法およびグラビアコート法などが挙げられる。

[0090] 図２（Ａ）に示すように、該工程では支持基材１２の少なくとも片面の表面上にシリコーン樹脂層１４が形成される。

[0091] 硬化の方法は特に制限されないが、通常、熱硬化処理により行われる。熱硬化させる温度条件は、１５０～５５０℃が好ましく、２００～４５０℃がより好ましい。また、加熱時間は、通常、１０～３００分が好ましく、２０～１２０分がより好ましい。なお、加熱条件は、温度条件を変えて段階的に実施してもよい。

[0092] なお、熱硬化処理においては、プレキュア（予備硬化）を行った後硬化（本硬化）を行って硬化させることが好ましい。プレキュアを行うことにより耐熱性に優れたシリコーン樹脂層１４を得ることができる。プレキュアは溶

媒の除去に引き続き行うことが好ましく、その場合、層から溶媒を除去して架橋物の層を形成する工程とプレキュアを行う工程とは特に区別されない。溶媒の除去は１００℃以上に加熱して行うことが好ましく、より好ましくは１５０℃以上に加熱することにより引き続きプレキュアを行うことができる。溶媒の除去とプレキュアを行う温度および加熱時間は、１００～４２０℃、５～６０分が好ましく、１５０～３００℃、１０～３０分がより好ましい。４２０℃以下であると剥離容易なシリコーン樹脂層が得られる。

[0093] （積層工程）

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

[0094] ガラス基板１６をシリコーン樹脂層１４上に積層する方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。例えば、常圧環境下でシリコーン樹脂層１４の表面上にガラス基板１６を重ねる方法が挙げられる。

[0095] なお、必要に応じて、シリコーン樹脂層１４の表面上にガラス基板１６を重ねた後、ロールやプレスを用いてシリコーン樹脂層１４にガラス基板１６を圧着させてもよい。ロールまたはプレスによる圧着により、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との間に混入している気泡が比較的容易に除去されるので好ましい。

[0096] 真空ラミネート法や真空プレス法により圧着すると、気泡の混入の抑制や良好な密着の確保が行われるのでより好ましい。真空下で圧着することにより、微小な気泡が残存した場合でも、加熱により気泡が成長することがなく、ガラス基板１６のゆがみ欠陥につながりにくいという利点もある。

[0097] ガラス基板１６をシリコーン樹脂層１４上に積層する際には、シリコーン樹脂層１４に接触するガラス基板１６の表面を十分に洗浄し、クリーン度の高い環境で積層することが好ましい。クリーン度が高いほど、ガラス基板１６の平坦性は良好となるので好ましい。

[0098] なお、ガラス基板１６をシリコーン樹脂層１４上に積層した後、必要に応じて、プレアニール処理（加熱処理）を行ってもよい。該プレアニール処理を行うことにより、積層されたガラス基板１６のシリコーン樹脂層１４に対する密着性が向上し、適切な剥離強度（ｙ）とすることができ、後述する部材形成工程の際に電子デバイス用部材の位置ずれなどが生じにくくなり、電子デバイスの生産性が向上する。

[0099] プレアニール処理の条件は使用されるシリコーン樹脂層１４の種類に応じて適宜最適な条件が選択されるが、ガラス基板１６とシリコーン樹脂層１４の間の剥離強度（ｙ）をより適切なものとする点から、好ましくは３００℃以上（より好ましくは、３００～４００℃）で好ましくは５分間以上（より好ましく、５～３０分間）加熱処理を行うことが好ましい。

[0100] なお、前記シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６の第１主面１６ａとの界面の剥離強度（ｙ）と、前記シリコーン樹脂層１４と支持基材１２との界面の剥離強度（ｘ）に差を設けたシリコーン樹脂層１４の形成方法は、上記方法に限られるものではない。

[0101] 例えば、シリコーン樹脂層１４表面に対する密着性がガラス基板１６よりも高い材質の支持基材１２を用いる場合には、上記硬化性シリコーンを何らかの剥離性表面上で硬化してシリコーン樹脂のフィルムを製造し、該フィルムをガラス基板１６と支持基材１２との間に介在させ同時に積層することができる。

[0102] また、硬化性シリコーンの硬化による接着性がガラス基板１６に対して充分低くかつその接着性が支持基材１２に対して充分高い場合は、ガラス基板１６と支持基材１２の間で架橋物を硬化させてシリコーン樹脂層１４を形成することができる。

[0103] さらに、支持基材１２がガラス基板１６と同様のガラス材料からなる場合であっても、支持基材１２表面の接着性を高める処理を施してシリコーン樹脂層１４に対する剥離強度を高めることもできる。例えば、シランカップリング剤のような化学的に固定力を向上させる化学的方法（プライマー処理）や、フレーム（火炎）処理のように表面活性基を増加させる物理的方法、サンドブラスト処理のように表面の粗度を増加させることにより引っかかりを増加させる機械的処理方法などが挙げられる。

[0104] （ガラス積層体）

本発明のガラス積層体１０は、種々の用途に使用することができ、例えば、後述する表示装置用パネル、太陽光発電パネル、薄膜２次電池、表面に回路が形成された半導体ウエハ等の電子部品を製造する用途などが挙げられる。なお、該用途では、ガラス積層体１０が高温条件（例えば、５５０℃以上）で曝される（例えば、１時間以上）場合が多い。

[0105] ここで、表示装置用パネルとしては、例えば、ＬＣＤ、ＯＬＥＤ、電子ペーパー、プラズマディスプレイパネル、フィールドエミッションパネル、量子ドットＬＥＤパネル、ＭＥＭＳ（Ｍｉｃｒｏ　Ｅｌｅｃｔｒｏ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）シャッターパネル等が挙げられる。

[0106] ［部材付きガラス基板およびその製造方法］

本発明においては、上述したガラス積層体を用いて、電子デバイスを製造することができる。以下では、上述したガラス積層体１０を用いた態様について詳述する。ガラス積層体１０を用いることにより、ガラス基板と電子デバイス用部材とを含む部材付きガラス基板（電子デバイス用部材付きガラス基板）が製造される。

[0107] 該部材付きガラス基板の製造方法は特に限定されないが、電子デバイスの生産性に優れる点から、上記ガラス積層体中のガラス基板上に電子デバイス用部材を形成して電子デバイス用部材付き積層体を製造し、得られた電子デバイス用部材付き積層体からシリコーン樹脂層のガラス基板側界面またはシリコーン樹脂層内部を剥離面として部材付きガラス基板と樹脂層付き支持基

材とに分離する方法が好ましい。なお、必要に応じて、次いで、部材付きガラス基板の剥離面を清浄化することがより好ましい。

[0108] 以下、上記ガラス積層体中のガラス基板上に電子デバイス用部材を形成して電子デバイス用部材付き積層体を製造する工程を部材形成工程、電子デバイス用部材付き積層体からシリコーン樹脂層のガラス基板側界面を剥離面として部材付きガラス基板と樹脂層付き支持基材とに分離する工程を分離工程、部材付きガラス基板の剥離面を清浄化する工程を清浄化処理工程という。なお、上述したように、清浄化処理工程は、必要に応じて実施される任意の工程である。

[0109] 以下に、各工程で使用される材料および手順について詳述する。

[0110] （部材形成工程）

部材形成工程は、上記積層工程において得られたガラス積層体１０中のガラス基板１６上に電子デバイス用部材を形成する工程である。より具体的には、図２（Ｃ）に示すように、ガラス基板１６の第２主面１６ｂ（露出表面）上に電子デバイス用部材２２を形成し、電子デバイス用部材付き積層体２４を得る。

[0111] まず、本工程で使用される電子デバイス用部材２２について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

[0112] （電子デバイス用部材（機能性素子））

電子デバイス用部材２２は、ガラス積層体１０中のガラス基板１６上に形成され電子デバイスの少なくとも一部を構成する部材である。より具体的には、電子デバイス用部材２２としては、表示装置用パネル、太陽電池、薄膜２次電池、または、表面に回路が形成された半導体ウエハ等の電子部品などに用いられる部材（例えば、表示装置用部材、太陽電池用部材、薄膜２次電池用部材、電子部品用回路）が挙げられる。

[0113] 例えば、太陽電池用部材としては、シリコン型では、正極の酸化スズなど透明電極、ｐ層／ｉ層／ｎ層で表されるシリコン層および負極の金属等が挙げられ、その他に、例えば、化合物型、色素増感型または量子ドット型など

に対応する各種部材等を挙げることができる。

[0114] また、例えば、薄膜２次電池用部材としては、リチウムイオン型では、正極および負極の金属または金属酸化物等の透明電極、電解質層のリチウム化合物、集電層の金属および封止層としての樹脂等が挙げられる。その他に、例えば、ニッケル水素型、ポリマー型またはセラミックス電解質型などに対応する各種部材等を挙げることができる。

[0115] また、例えば、電子部品用回路としては、ＣＣＤやＣＭＯＳでは、導電部の金属、絶縁部の酸化ケイ素や窒化珪素等が挙げられる。その他に、例えば、圧力センサ・加速度センサなど各種センサ、リジッドプリント基板、フレキシブルプリント基板またはリジッドフレキシブルプリント基板などに対応する各種部材等を挙げることができる。

[0116] （工程の手順）

上述した電子デバイス用部材付き積層体２４の製造方法は特に限定されず、電子デバイス用部材の構成部材の種類に応じて従来公知の方法にて、ガラス積層体１０のガラス基板１６の第２主面１６ｂ表面上に、電子デバイス用部材２２を形成する。

[0117] なお、電子デバイス用部材２２は、ガラス基板１６の第２主面１６ｂに最終的に形成される部材の全部（以下、「全部材」という）ではなく、全部材の一部（以下、「部分部材」という）であってもよい。シリコーン樹脂層１４から剥離された部分部材付きガラス基板を、その後の工程で全部材付きガラス基板（後述する電子デバイスに相当）とすることもできる。

[0118] また、シリコーン樹脂層１４から剥離された、全部材付きガラス基板には、その剥離面（第１主面１６ａ）に他の電子デバイス用部材が形成されてもよい。また、全部材付き積層体を組み立て、その後、全部材付き積層体から支持基材１２を剥離して、電子デバイスを製造することもできる。さらに、全部材付き積層体を２枚用いて組み立て、その後、全部材付き積層体から２枚の支持基材１２を剥離して、２枚のガラス基板を有する部材付きガラス基板を製造することもできる。

[0119] 例えば、ＯＬＥＤを製造する場合を例にとると、ガラス積層体１０のガラス基板１６のシリコーン樹脂層１４側とは反対側の表面上（ガラス基板１６の第２主面１６ｂに該当）に有機ＥＬ構造体を形成するために、透明電極を形成する、さらに透明電極を形成した面上にホール注入層・ホール輸送層・発光層・電子輸送層等を蒸着する、裏面電極を形成する、封止板を用いて封止する、等の各種の層形成や処理が行われる。これらの層形成や処理として、具体的には、例えば、成膜処理、蒸着処理、封止板の接着処理等が挙げられる。

[0120] また、例えば、ＴＦＴ－ＬＣＤを製造する場合は、ガラス積層体１０のガラス基板１６の第２主面１６ｂ上に、レジスト液を用いて、ＣＶＤ法およびスパッター法など、一般的な成膜法により形成される金属膜および金属酸化膜等にパターン形成して薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を形成するＴＦＴ形成工程と、別のガラス積層体１０のガラス基板１６の第２主面１６ｂ上に、レジスト液をパターン形成に用いてカラーフィルタ（ＣＦ）を形成するＣＦ形成工程と、ＴＦＴ形成工程で得られたＴＦＴ付き積層体とＣＦ形成工程で得られたＣＦ付き積層体とを積層する貼合わせ工程等の各種工程を有する。

[0121] ＴＦＴ形成工程やＣＦ形成工程では、周知のフォトリソグラフィ技術やエッチング技術等を用いて、ガラス基板１６の第２主面１６ｂにＴＦＴやＣＦを形成する。この際、パターン形成用のコーティング液としてレジスト液が用いられる。

[0122] なお、ＴＦＴやＣＦを形成する前に、必要に応じて、ガラス基板１６の第２主面１６ｂを洗浄してもよい。洗浄方法としては、周知のドライ洗浄やウェット洗浄を用いることができる。

[0123] 貼合わせ工程では、ＴＦＴ付き積層体の薄膜トランジスタ形成面と、ＣＦ付き積層体のカラーフィルタ形成面とを対向させて、シール剤（例えば、セル形成用紫外線硬化型シール剤）を用いて貼り合わせる。その後、ＴＦＴ付き積層体とＣＦ付き積層体とで形成されたセル内に、液晶材を注入する。液晶材を注入する方法としては、例えば、減圧注入法および滴下注入法が挙げ

られる。

[0124] （分離工程）

分離工程は、図２（Ｄ）に示すように、上記部材形成工程で得られた電子デバイス用部材付き積層体２４から、シリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との界面を剥離面として、電子デバイス用部材２２が積層したガラス基板１６（部材付きガラス基板）と、シリコーン樹脂層１４および支持基材１２とに分離して、電子デバイス用部材２２およびガラス基板１６を含む部材付きガラス基板２６を得る工程である。

[0125] 剥離時のガラス基板１６上の電子デバイス用部材２２が必要な全構成部材の形成の一部である場合には、分離後、残りの構成部材をガラス基板１６上に形成することもできる。

[0126] 部材付きガラス基板２６と樹脂層付き支持基材１８とを剥離する方法は、特に限定されない。具体的には、例えば、ガラス基板１６とシリコーン樹脂層１４との界面に鋭利な刃物状のものを差し込み、剥離のきっかけを与えた上で、水と圧縮空気との混合流体を吹き付けたりして剥離することができる。

[0127] 好ましくは、電子デバイス用部材付き積層体２４の支持基材１２が上側、電子デバイス用部材２２側が下側となるように定盤上に設置し、電子デバイス用部材２２側を定盤上に真空吸着する（両面に支持基材が積層されている場合は順次行う）。この状態で、まずガラス基板１６－シリコーン樹脂層１４界面に刃物を侵入させる。そして、その後に支持基材１２側を複数の真空吸着パッドで吸着し、刃物を差し込んだ箇所付近から順に真空吸着パッドを上昇させる。そうするとシリコーン樹脂層１４とガラス基板１６との界面へ空気層が形成され、該空気層が界面全面に広がり、樹脂層付き支持基材１８を容易に剥離することができる。

[0128] また、樹脂層付き支持基材１８は、新たなガラス基板と積層して、本発明のガラス積層体１０を製造することができる。

[0129] なお、電子デバイス用部材付き積層体２４から部材付きガラス基板２６を

分離する際においては、イオナイザによる吹き付けや湿度を制御することにより、シリコーン樹脂層１４の欠片が部材付きガラス基板２６に静電吸着することをより抑制することができる。

[0130] ［清浄化処理工程］

清浄化処理工程は、上記分離工程で得られた部材付きガラス基板２６中のガラス基板１６の剥離面（第１主面１６ａ）に清浄化処理を施す工程である。該工程を実施することにより、剥離面に付着したシリコーン樹脂やシリコーン樹脂層、剥離面に付着した上記部材形成工程で発生する金属片やホコリなどの不純物を除去することができ、剥離面の清浄性を維持することができる。結果として、ガラス基板１６の剥離面に貼り付けられる位相差フィルムや偏光フィルムなどの粘着性が向上する。

[0131] 清浄化処理の方法は、剥離面に付着した樹脂やホコリなどを除去することができれば、特にその方法は制限されない。例えば、付着物を熱的に分解する方法や、プラズマ照射または光照射（例えば、ＵＶ照射処理）によって剥離面上の不純物を除去する方法や、溶媒を用いて洗浄処理する方法などが挙げられる。

[0132] 上述した部材付きガラス基板２６の製造方法は、携帯電話やＰＤＡのようなモバイル端末に使用される小型の表示装置の製造に好適である。表示装置は主としてＬＣＤまたはＯＬＥＤである。ＬＣＤとしては、例えば、ＴＮ型、ＳＴＮ型、ＦＥ型、ＴＦＴ型、ＭＩＭ型、ＩＰＳ型およびＶＡ型等が挙げられる。基本的にパッシブ駆動型、アクティブ駆動型のいずれの表示装置の場合でも適用することができる。

[0133] 上記方法で製造された部材付きガラス基板２６としては、例えば、ガラス基板と表示装置用部材を有する表示装置用パネル、ガラス基板と太陽電池用部材を有する太陽電池、ガラス基板と薄膜２次電池用部材を有する薄膜２次電池およびガラス基板と電子デバイス用部材を有する電子部品などが挙げられる。表示装置用パネルとしては、例えば、液晶パネル、有機ＥＬパネル、プラズマディスプレイパネルおよびフィールドエミッションパネルなどが挙

げられる。

[0134] 上記においては、ガラス積層体１０を用いた態様について詳述したが、ガラス積層体１００を用いて上記と同様手順に従って電子デバイスを製造することもできる。なお、ガラス積層体１００を使用した場合は、上記分離工程の際に、支持基材１２とシリコーン樹脂層１４との界面を剥離面として、支持基材１２と、シリコーン樹脂層１４、ガラス基板１６、および、電子デバイス用部材２２を含む電子デバイスとに分離される。

実施例

[0135] 以下において、例１－１、１－２、１－３および２～５が実施例、例６～１０が比較例である。

[0136] ＜樹脂１合成＞

１リットルのフラスコに、トリエトキシメチルシラン１７９ｇ、トルエン３００ｇ、酢酸を５ｇ加えて２５℃で２０分間撹拌後６０℃に加熱して１２時間反応した。２５℃に冷却後、水を３００ｇ加えて反応粗液を３回洗浄した。反応粗液からトルエンを減圧留去しスラリー状態にした後、真空乾燥機で終夜乾燥することで白色のオルガノポリシロキサン固体である樹脂１が得られた。

[0137] ＜樹脂２合成＞

１リットルのフラスコに、トリエトキシメチルシラン１５０ｇ、ジエトキシジメチルシラン２１ｇ、トルエン２５０ｇ、酢酸を７ｇ加えて２５℃で２０分間撹拌後、１００℃に加熱して１２時間反応した。２５℃に冷却後、水を３００ｇ加えて反応粗液を３回洗浄した。反応粗液からトルエンを減圧留去しスラリー状態にした後、真空乾燥機で終夜乾燥することで白色のオルガノポリシロキサン固体樹脂２が得られた。

[0138] オルガノポリシロキサンはＴ単位を主とした結合構造（Ｔ単位の個数：Ｄ単位の個数＝８４：１４）をもつオルガノシロキサン化合物が得られた。

[0139] ＜樹脂３合成＞

１リットルのフラスコに、トリエトキシメチルシラン４１ｇ、トリエトキ

シフェニルシラン６９ｇ、ジエトキシメチルフェニルシラン１０５ｇ、トルエン３００ｇ、酢酸を５ｇ加えて２５℃で２０分間撹拌後、７０℃に加熱して１２時間反応した。２５℃に冷却後、水を３００ｇ加えて反応粗液を３回洗浄した。反応粗液からトルエンを減圧留去しスラリー状態にした後、真空乾燥機で終夜乾燥することで白色のオルガノポリシロキサン固体、樹脂３が得られた。

[0140] オルガノポリシロキサンはＴ単位を主とした結合構造（Ｔ単位の個数：Ｄ単位の個数＝５０：５０モル％）、メチル、フェニル基の比率はメチル基：フェニル基＝４８：５２モル％であるオルガノシロキサン化合物が得られた。

[0141] ＜樹脂４合成＞

１リットルのフラスコに、トリエトキシメチルシラン６４ｇ、トリエトキシフェニルシラン９４ｇ、ジエトキシメチルフェニルシラン５３ｇ、トルエン３００ｇ、酢酸を５ｇ加えて２５℃で２０分間撹拌後、７０℃に加熱して１２時間反応した。２５℃に冷却後、水を３００ｇ加えて反応粗液を３回洗浄した。反応粗液からトルエンを減圧留去しスラリー状態にした後、真空乾燥機で終夜乾燥することで白色のオルガノポリシロキサン固体、樹脂４が得られた。

[0142] オルガノポリシロキサンはＴ単位を主とした結合構造（Ｔ単位の個数：Ｄ単位の個数＝７５：２５モル％）、メチル、フェニル基の比率はメチル基：フェニル基＝４８：５２モル％であるオルガノシロキサン化合物が得られた。

[0143] ＜例１－１、１－２、１－３＞

樹脂１へ、ジイソブチルケトン（関東化学）、粒径１０ｎｍのシリカ粒子を濃度３０質量％でエチレングリコールモノプロピルエーテルに分散させたコロイダルシリカ分散溶液をシリカ粒子添加率が１３ｖｏｌ％となるようにジイソブチルケトン量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。アミン系分散助剤をシリカ粒子固形分量に対して３．４質量％、溶液安定化

剤として酢酸を分散助剤に対して５０ｍｏｌ％添加した。０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液１を得た。

[0144] ＜例２＞

樹脂１へ、ジイソブチルケトン（関東化学）、粒径１０ｎｍのシリカ粒子を濃度３０質量％でエチレングリコールモノプロピルエーテルに分散させたコロイダルシリカ分散溶液をシリカ粒子添加率が１９ｖｏｌ％となるようにジイソブチルケトン量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。アミン系分散助剤をシリカ粒子固形分量に対して３．４質量％、溶液安定化剤として酢酸を分散助剤に対して５０ｍｏｌ％添加した。０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液２を得た。

[0145] ＜例３＞

樹脂１へ、ジイソブチルケトン（関東化学）、粒径１０ｎｍのシリカ粒子を濃度３０質量％でエチレングリコールモノプロピルエーテルに分散させたコロイダルシリカ分散溶液をシリカ粒子添加率が２６ｖｏｌ％となるようにジイソブチルケトン量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。アミン系分散助剤をシリカ粒子固形分量に対して３．４質量％、溶液安定化剤として酢酸を分散助剤に対して５０ｍｏｌ％添加した。０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液３を得た。

[0146] ＜例４＞

樹脂２の５０質量％のトルエン溶液にシクロヘキサノン（関東化学）、粒子径１０ｎｍのシリカ微粒子をシリカ粒子添加率が５ｖｏｌ％となるようにシクロヘキサノンの量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。溶液には$Ti(OBu)_4$を樹脂２の固形分量の０．５質量％添加、０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液４を得た。

[0147] ＜例５＞

樹脂２の５０質量％のトルエン溶液にシクロヘキサノン（関東化学）、粒子径１０ｎｍのシリカ微粒子をシリカ粒子添加率が１５ｖｏｌ％となるようにシクロヘキサノンの量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た

。溶液にはＴｉ（ＯＢｕ）$_4$を樹脂２の固形分量の０．５質量％添加、０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液５を得た。

[0148] ＜例６＞

樹脂１へ、ジイソブチルケトン量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液６を得た。

[0149] ＜例７＞

１リットルのフラスコに、約１５ｎｍの平均粒子径をもつ水分散コロイダルシリカ（ｐＨ３．１、固形分３５質量％）２００ｇと酢酸０．２ｇを仕込み、メチルトリメトキシシラン１３８ｇを添加した。１時間撹拌した後、組成物のｐＨは４．５で安定化した。この組成物を２５℃で４日間熟成してシリカ・メタノール－水分散液中で部分加水分解縮合を確実に形成させた。この組成物は不揮発成分が４０質量％（１５０℃、４５分）で、得られたオルガノポリシロキサンはＴ単位を主とした結合構造（Ｔ単位の個数：Ｍ単位とＤ単位とＱ単位のそれぞれの個数の総量＝１００：０）をもつオルガノシロキサン化合物が得られた。希釈溶媒として１－ブタノール、イソプロパノールを用いて、不揮発成分が２５質量％（１５０℃、４５分）、粘度が４．４ｍＰａ・ｓのオルガノポリシロキサン組成物溶液ＰＳｉ－１（ＰＳｉ－１濃度：１６．８質量％）を調製し、０．２μｍのシリンジフィルターでろ過して塗布溶液７を得た。

[0150] ＜例８＞

樹脂３の５０質量％のトルエン溶液を０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液８を得た。

[0151] ＜例９＞

樹脂３の５０質量％のトルエン溶液に粒径１０ｎｍのシリカ粒子を濃度３０質量％でエチレングリコールモノプロピルエーテルに分散させたコロイダルシリカ分散溶液をシリカ粒子添加率が１９ｖｏｌ％となるようにジイソブチルケトン量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。アミン系分散助剤をシリカ粒子固形分量に対して３．４質量％、溶液安定化剤として

酢酸を分散助剤に対して５０ｍｏｌ％添加した。０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液９を得た。

[0152] ＜例１０＞

樹脂４の５０質量％のトルエン溶液に粒径１０ｎｍのシリカ粒子を濃度３０質量％でエチレングリコールモノプロピルエーテルに分散させたコロイダルシリカ分散溶液をシリカ粒子添加率が１９ｖｏｌ％となるようにジイソブチルケトン量を調整して混合し、固形分３０質量％の溶液を得た。アミン系分散助剤をシリカ粒子固形分量に対して３．４質量％、溶液安定化剤として酢酸を分散助剤に対して５０ｍｏｌ％添加した。０．２μｍのシリンジフィルターでろ過し塗布溶液１０を得た。

[0153] シリコーン樹脂組成解析

シリコーン樹脂組成は^{1}Ｈ　ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲ測定を行い決定した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ、^{29}Ｓｉ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲ測定はＢｒｕｋｅｒ　Ｂｉｏｓｐｉｎ　社製ＡＶＡＮＣＥ－３－ＨＤ４００を用いて測定した。測定用溶媒として重アセトンを用い、緩和試薬としてＣｒ（ａｃａｃ）３を試料に対して０．１質量％になるように調製および添加した。基準には、テトラメチルシランを用いた。サンプル濃度は約２０ｗｔ％に調整して測定した。

[0154] ［積層基板作製］

得られた塗布溶液１～１０を１００×１００ｍｍ、厚み０．５ｍｍのガラス基板（旭硝子株式会社製「ＡＮ１００」）にスピンコート法で塗布し、ホットプレートで１００℃で１０分加熱した。その後、例１－１と例２から例１０はオーブンで大気下２５０℃、３０分間加熱し、シリコーン樹脂層を得た（硬化温度２５０℃）。例１－２では大気下３００℃、３０分間加熱し、シリコーン樹脂層を得た（硬化温度３００℃）。例１－３では大気下３５０℃、３０分間加熱し、シリコーン樹脂層を得た（硬化温度３５０℃）。２５℃まで冷却し、膜厚２μｍのシリコーン樹脂層を得た。その後１００×１００ｍｍ、厚み０．２ｍｍのガラス基板（旭硝子株式会社製「ＡＮ１００」）

をシリコーン樹脂層上に置き貼合装置で貼り合わせ、積層基板を作製した。

[0155] ［耐熱発泡性評価］

得られた積層基板から２５ｍｍ×２５ｍｍの気泡欠陥の無い部分を切り出し、窒素下５５０℃にて１０分間加熱した。加熱後、２５℃まで冷却し、シリコーン樹脂層からの厚み０．２ｍｍのガラス基板の剥がれの存在有無（耐熱発泡性）を目視にて評価した。結果を表１および表２に示す。

[0156] 耐熱発泡性の評価基準は以下とした。

「○」：ガラス基板の剥がれ無し

「△」：ガラスの基板一部分剥がれが発生

「×」：ガラス基板の剥がれ発生

[0157] ［クラック性評価］

得られた積層基板から２５ｍｍ×２５ｍｍの気泡欠陥の無い部分を切り出し、窒素下５５０℃にて１０分間加熱した。加熱後、２５℃まで冷却し、積層基板の端部のシリコーン樹脂層のクラック有無（クラック性）を目視にて評価した。結果を表１および表２に示す。

[0158] クラック性の評価基準は以下とした。

「○」：シリコーン樹脂層にクラック発生無し

「△」：シリコーン樹脂層にクラック発生、内部伸展無し

「×」：シリコーン樹脂層から内部に向けてクラックが発生

[0159] ［応力評価］

例１－１～１－３にてそれぞれ塗布溶液１を、例２～１０にてそれぞれ塗布溶液２～１０を４インチのシリコンウエハ上にスピンコート法で塗布した。その後、ホットプレートにて１００℃で１０分間加熱硬化後、例１－１と例２から例１０はオーブンで大気下２５０℃、３０分加熱した（硬化温度２５０℃）。例１－２では大気下３００℃、３０分間加熱し、シリコーン樹脂層を得た（硬化温度３００℃）。例１－３では大気下３５０℃、３０分間加熱し、シリコーン樹脂層を得た（硬化温度３５０℃）。２５℃まで冷却し、シリコーン樹脂層を得た。膜厚は表面粗さ測定機　サーフコム１４００Ｇ－

１２（東京精密社製）で測定し膜厚１μｍであることを確認した。

[0160] 次に薄膜ストレス測定装置［ＬＸ－２３２０（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ製）］を用いて、下記評価を行い、下記式（１）、（２）より、シリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃における応力$\sigma_{f(500)}$との応力差$\Delta\sigma_{f1}$と、４０℃における応力$\sigma_{f(40)}$とシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(c)}$との応力差$\Delta\sigma_{f2}$とをそれぞれ求めた。結果を表１および表２に示す。表２において、「ｎ．ｄ．」はデータ無しであることを示す。

[0161] 評価：シリコンウエハ（結晶方位１００面）の２５℃での反りの曲率半径R_0を求める。次にそのシリコンウエハ上にシリコーン樹脂層を形成し、２５℃から５００℃まで１０℃／分で加熱し、それぞれ４０℃、シリコーン樹脂層の硬化温度（例１－１と例２から例１０は２５０℃、例１－２は３００℃、例１－３は３５０℃）および５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力である$\sigma_{f(40)}$、$\sigma_{f(C)}$および$\sigma_{f(500)}$を算出した。

$\Delta\sigma_{f1}$＝｜（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(c)}$）－（５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$）｜・・・（１）

$\Delta\sigma_{f2}$＝｜（４０℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(40)}$）－（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(c)}$）｜・・・（２）

$\sigma_{f(T)} = \{E_s t_s^2 / 6 t_f (1-\nu_s)\} \times (1/R_1 - 1/R_0)$：温度Ｔ℃におけるシリコーン樹脂層の応力

Ｔ：　応力を測定した温度（℃）

Ｃ：　シリコーン樹脂層の硬化温度（℃）

t_f：シリコーン樹脂層の厚み（μｍ）

t_s：シリコンウエハの厚み（ｍｍ）

R_0：２５℃におけるシリコンウエハ（結晶方位１００面）の曲率半径（ｍ）

R_1：シリコンウエハとシリコーン樹脂層の曲率半径（ｍ）

E_S：シリコンウエハの弾性率（Ｐａ）

ν_s：シリコンウエハのポアソン比

[0162] [表1]

表1

		例1－1	例1－2	例1－3	例2	例3	例4
シリコーン樹脂の組成	樹脂名	1	1	1	1	1	2
	T体(mol%)	100	100	100	100	100	86
	D体(mol%)	0	0	0	0	0	14
	Me基(mol%)	100	100	100	100	100	100
	Ph基(mol%)	0	0	0	0	0	0
添加剤	シリカ粒子(vol%)	13	13	13	19	26	5
	アミン系分散剤(g)	1.4	1.4	1.4	2.1	2.8	0
	酢酸(g)	0.18	0.18	0.18	0.26	0.36	0
	$Ti(OBu)_4$ (g)	0	0	0	0	0	0.14
硬化温度(℃)		250	300	350	250	250	250
評価	$\Delta\sigma_{f1}$ (MPa)	100	89	80	72	60	30
	$\Delta\sigma_{f2}$ (MPa)	45	47	50	35	31	35
	耐熱発泡性	○	○	○	○	○	○
	クラック性	○	○	○	○	○	△

[0163]

[表2]

表2

		例5	例6	例7	例8	例9	例10
シリコーン樹脂の組成	樹脂名	2	1	PSi	3	3	4
	T体(mol%)	86	100	100	50	50	75
	D体(mol%)	14	0	0	50	50	25
	Me基(mol%)	100	100	100	48	48	48
	Ph基(mol%)	0	0	0	52	52	52
添加剤	シリカ粒子(vol%)	15	0	0	0	19	19
	アミン系分散剤(g)	0	0	0	0	2.1	2.1
	酢酸(g)	0	0	0	0	0.26	0.26
	$Ti(OBu)_4$ (g)	0.12	0	0	0	0	0
硬化温度(℃)		250	250	250	250	250	250
評価	$\Delta\sigma_{f1}$ (MPa)	30	110	n.d. (クラック発生)	n.d. (クラック発生)	n.d. (クラック発生)	n.d. (クラック発生)
	$\Delta\sigma_{f2}$ (MPa)	38	60	68	70	70	75
	耐熱発泡性	○	○	×	×	×	×
	クラック性	○	×	×	×	×	×

[0164] 上記表１および表２に示すように、実施例である例１－１～１－３および２～５は、$\Delta\sigma_{f1}$が１０～１０５ＭＰａの範囲であり、$\Delta\sigma_{f2}$も１０～５０

ＭＰａの範囲であり、耐熱発泡性およびクラック性がともに良好であった。一方で、比較例である例６は、$\Delta\sigma_{f1}$が１０～１０５ＭＰａの範囲外であり、シリコーン樹脂層から内部に向けてクラックが発生した。比較例である例７～１０においては、$\Delta\sigma_{f1}$はクラック発生により測定できず、$\Delta\sigma_{f2}$も１０～５０ＭＰａの範囲外であり、耐熱発泡性およびクラック性が低かった。

[0165] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、２０１６年４月２８日付けで出願された日本特許出願（特願２０１６－０９０４３８）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

符号の説明

[0166] １０　ガラス積層体

１２　支持基材

１４　シリコーン樹脂層

１６　ガラス基板

１８　樹脂層付き支持基材

２２　電子デバイス用部材

２４　電子デバイス用部材付き積層体

２６　部材付きガラス基板

請求の範囲

[請求項1] 支持基材とシリコーン樹脂層とガラス基板とをこの順で備えたガラス積層体であって、

前記シリコーン樹脂層は、下記評価を行い、下記式（１）より求めたシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃における応力$\sigma_{f(500)}$との応力差$\Delta\sigma_{f1}$が１０～１０５ＭＰａであることを特徴とするガラス積層体。

評価：シリコンウエハ（結晶方位１００面）の２５℃での反りの曲率半径R_0を求める。次にそのシリコンウエハ上にシリコーン樹脂層を形成し、２５℃から５００℃まで１０℃／分で加熱し、シリコーン樹脂層の硬化温度と、５００℃におけるそれぞれの反りの曲率半径R_1を求めた上で、Ｓｔｏｎｅｙの式に基づいて、シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$と５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$を算出し、これらの差$\Delta\sigma_{f1}$を得る。

$\Delta\sigma_{f1}$＝｜（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$）－（５００℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(500)}$）｜・・・（１）

$\sigma_{f(T)} = \{E_s t_s^2 / 6 t_f (1-\nu_s)\} \times (1/R_1 - 1/R_0)$：温度Ｔ℃におけるシリコーン樹脂層の応力

Ｔ：　応力を測定した温度（℃）

Ｃ：　シリコーン樹脂層の硬化温度（℃）

t_f：　シリコーン樹脂層の厚み（μｍ）

t_s：　シリコンウエハの厚み（ｍｍ）

R_0：　２５℃におけるシリコンウエハ（結晶方位１００面）の曲率半径（ｍ）

R_1：　シリコンウエハとシリコーン樹脂層の曲率半径（ｍ）

E_S：　シリコンウエハの弾性率（Ｐａ）

ν_s：　シリコンウエハのポアソン比

[請求項2] 前記シリコーン樹脂層は、下記式（２）より求めた４０℃における応力$\sigma_{f(40)}$とシリコーン樹脂層の硬化温度における応力$\sigma_{f(C)}$との応力差$\Delta\sigma_{f2}$が１０～５０ＭＰａであることを特徴とする請求項１に記載のガラス積層体。

$\Delta\sigma_{f2}$＝｜（４０℃におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(40)}$）－（シリコーン樹脂層の硬化温度におけるシリコーン樹脂層の応力$\sigma_{f(C)}$）｜・・・（２）

[請求項3] 前記シリコーン樹脂層は、（Ｒ）$SiO_{3/2}$で表されるオルガノシロキシ単位（Ｔ単位）と、無機微粒子とを含むことを特徴とする請求項１または２に記載のガラス積層体。なお、Ｒは水素原子または有機基を表す。

[請求項4] 前記シリコーン樹脂層に含まれる前記無機微粒子の１次粒子径が１ｎｍ～１００ｎｍであることを特徴とする請求項３に記載のガラス積層体。

[請求項5] 前記シリコーン樹脂層に含まれる前記無機微粒子がシリカであることを特徴とする請求項３または４に記載のガラス積層体。

[請求項6] 前記シリコーン樹脂層に含まれる前記シリカの割合が、シリコーン樹脂層の１～４０ｖｏｌ％である請求項５に記載のガラス積層体。

[請求項7] 前記シリコーン樹脂層の厚さが０．００１μｍ～１００μｍである請求項１～６のいずれか１項に記載のガラス積層体。

[請求項8] 支持基材上に、（Ｒ）$SiO_{3/2}$で表されるオルガノシロキシ単位（Ｔ単位）と、無機微粒子とからなるシリコーン樹脂層を形成する工程と、前記シリコーン樹脂層上にガラス基板を積層する工程とを有する、ガラス積層体の製造方法。なお、Ｒは水素原子または有機基を表す。

[請求項9] 前記シリコーン樹脂層に含まれる前記無機微粒子の１次粒子径が１ｎｍ～１００ｎｍであることを特徴とする請求項８に記載のガラス積

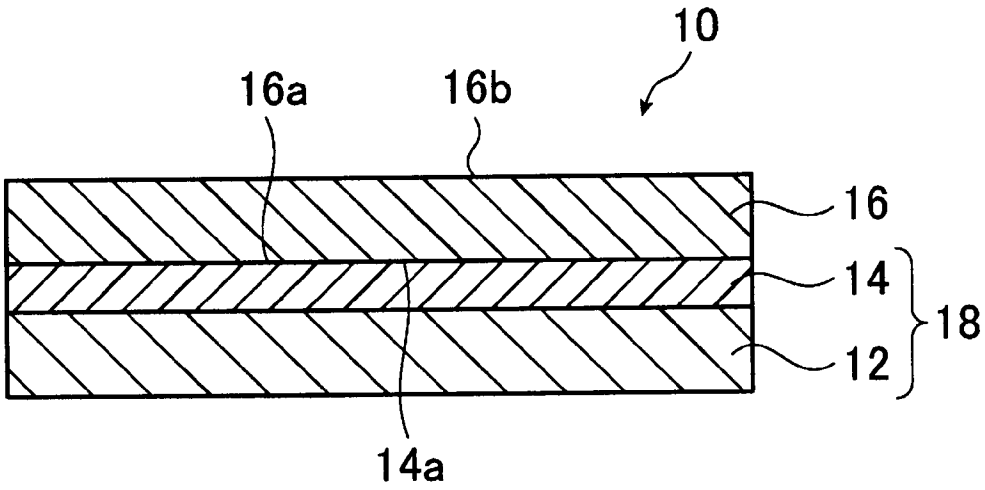
層体の製造方法。

[請求項10] 前記シリコーン樹脂層に含まれる前記無機微粒子がシリカであることを特徴とする請求項８または９に記載のガラス積層体の製造方法。

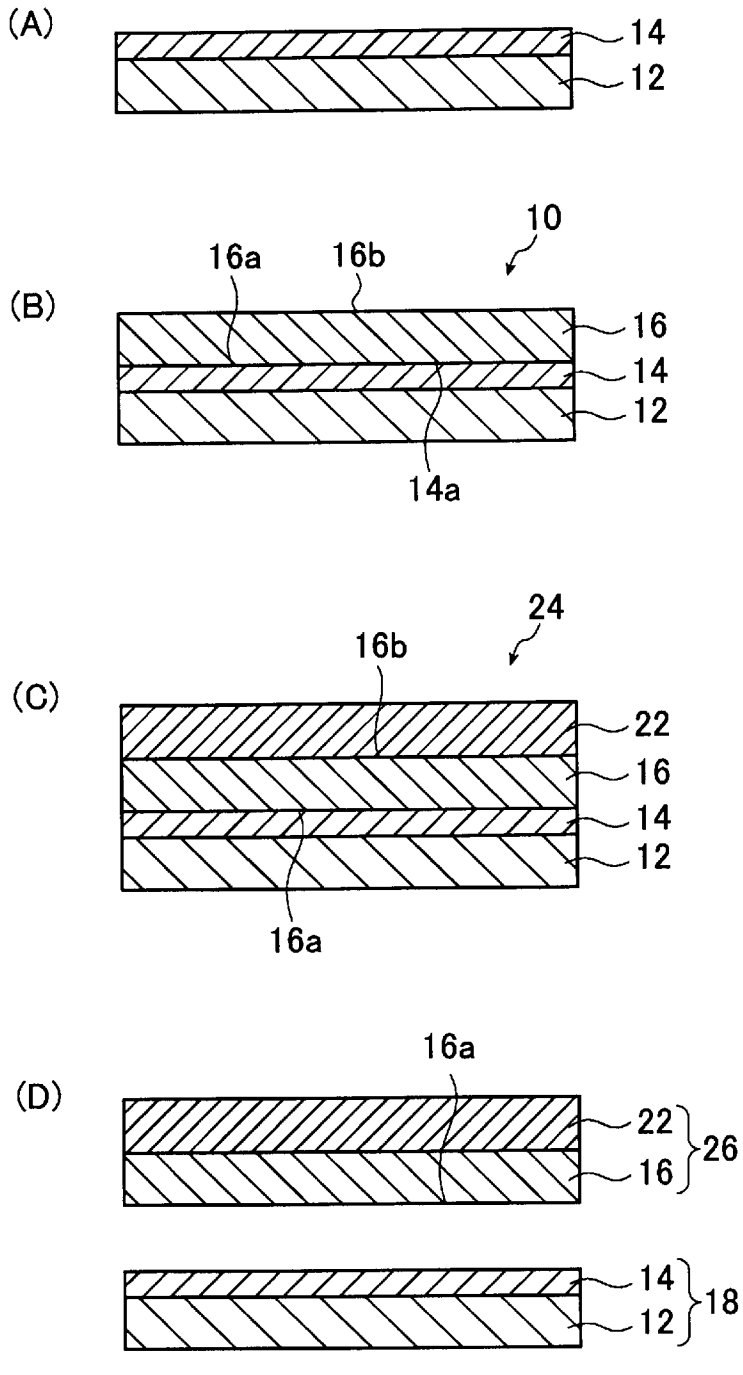
[請求項11] 前記シリコーン樹脂層に含まれる前記シリカの割合が、シリコーン樹脂層の１～４０ｖｏｌ％である請求項１０に記載のガラス積層体の製造方法。

[請求項12] 前記シリコーン樹脂層の厚さが０．００１μｍ～１００μｍである、請求項８から請求項１１のいずれか１項に記載のガラス積層体の製造方法。

[図1]



[図2]


(A)
14
12
(B)
10
16a
16b
16
14
12
14a
(C)
24
16b
22
16
14
12
16a
(D)
16a
22
16
26
14
12
18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B17/10(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *C03C27/10*(2006.01)i, *C09J11/04*(2006.01)i, *C09J183/04*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B17/10, B32B27/00, C03C27/10, C09J11/04, C09J183/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2015/119210 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 August 2015 (13.08.2015), claims; paragraphs [0028] to [0032], [0066] to [0067] & JP 15-119210 A1 & CN 105980150 A & KR 10-2016-0119080 A & TW 201534480 A	8-12
Y	JP 2012-509393 A (Dow Corning Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; paragraphs [0014] to [0016], [0021] to [0023], [0031] to [0034], [0037], [0060] & US 2011/0223421 A1 claims; paragraphs [0016] to [0018], [0023] to [0025], [0033] to [0036], [0062] & WO 2010/059710 A1 & EP 2350198 A1 & TW 201024377 A & KR 10-2011-0091869 A & CN 102272231 A	8-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 July 2017 (10.07.17)	18 July 2017 (18.07.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-168675 A (Nitto Denko Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims; paragraphs [0001], [0027], [0037], [0071] to [0080] (Family: none)	1-12
A	WO 2016/031728 A1 (Lintec Corp.), 03 March 2016 (03.03.2016), claims; paragraphs [0003], [0010], [0057] to [0063], [0128] to [0133], [0142] to [0145] & JP 16-31728 A1 & CN 106574115 A & KR 10-2017-0045213 A & TW 201609974 A	1-12
A	JP 2014-19790 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 February 2014 (03.02.2014), claims; paragraph [0023] (Family: none)	1-12
A	JP 2015-231668 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 December 2015 (24.12.2015), claims; paragraphs [0014], [0038] & WO 2014/050833 A1 & TW 201420335 A	1-12
A	WO 2014/093776 A1 (CORNING INC.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims; paragraphs [0036] to [0039], [0085] to [0086], [0089] to [0090] & JP 2016-507449 A & JP 2016-516657 A & US 2014/0170378 A1 & US 2014/0165654 A1 & US 2016/0221860 A1 & WO 2014/151353 A1 & KR 10-2015-0094742 A & CN 105683115 A & TW 201429897 A	1-12
P,A	JP 2017-30324 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 February 2017 (09.02.2017), claims; paragraphs [0008], [0038] to [0039], [0084] to [0088] & CN 106427137 A & KR 10-2017-0017729 A & TW 201710080 A	1-12
P,A	JP 2016-160368 A (Fujifilm Corp.), 05 September 2016 (05.09.2016), claims; paragraphs [0006] to [0007], [0026], [0033] (Family: none)	1-12
P,A	JP 2016-86158 A (Central Glass Co., Ltd.), 19 May 2016 (19.05.2016), claims; paragraphs [0049] to [0050], [0133] to [0137], [0200] to [0202] (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１６４３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B17/10(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C03C27/10(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J183/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B17/10, B32B27/00, C03C27/10, C09J11/04, C09J183/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2015/119210 A1 (旭硝子株式会社) 2015.08.13, 請求の範囲,[0028]-[0032],[0066]-[0067] & JP 15-119210 A1 & CN 105980150 A & KR 10-2016-0119080 A & TW 201534480 A	8-12
Y	JP 2012-509393 A (ダウ　コーニング　コーポレーション) 2012.04.19, 特許請求の範囲,[0014]-[0016],[0021]-[0023],[0031]-[0034],[0037],[0060] & US 2011/0223421 A1,クレーム,[0016]-[0018],[0023]-[0025],[0033]-[0036],[0062] & WO	8-12

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０７．２０１７	１８．０７．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｓ	９２６７
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	増田　亮子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４		

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	2010/059710 A1 & EP 2350198 A1 & TW 201024377 A & KR 10-2011-0091869 A & CN 102272231 A	
A	JP 2011-168675 A（日東電工株式会社）2011.09.01, 特許請求の範囲,[0001],[0027],[0037],[0071]-[0080]（ファミリーなし）	1-12
A	WO 2016/031728 A1（リンテック株式会社）2016.03.03, 請求の範囲,[0003],[0010],[0057]-[0063],[0128]-[0133],[0142]-[0145] & JP 16-31728 A1 & CN 106574115 A & KR 10-2017-0045213 A & TW 201609974 A	1-12
A	JP 2014-19790 A（積水化学工業株式会社）2014.02.03, 特許請求の範囲,[0023]（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2015-231668 A（旭硝子株式会社）2015.12.24, 特許請求の範囲,[0014],[0038] & WO 2014/050833 A1 & TW 201420335 A	1-12
A	WO 2014/093776 A1 (CORNING INCORPORATED) 2014.06.19, クレーム,[0036]-[0039],[0085]-[0086],[0089]-[0090] & JP 2016-507449 A & JP 2016-516657 A & US 2014/0170378 A1 & US 2014/0165654 A1 & US 2016/0221860 A1 & WO 2014/151353 A1 & KR 10-2015-0094742 A & CN 105683115 A & TW 201429897 A	1-12
P,A	JP 2017-30324 A（旭硝子株式会社）2017.02.09, 特許請求の範囲,[0008],[0038]ー[0039],[0084]-[0088] & CN 106427137 A & KR 10-2017-0017729 A & TW 201710080 A	1-12
P,A	JP 2016-160368 A（富士フイルム株式会社）2016.09.05, 特許請求の範囲,[0006]-[0007],[0026],[0033]（ファミリーなし）	1-12
P,A	JP 2016-86158 A（セントラル硝子株式会社）2016.05.19, 特許請求の範囲,[0049]-[0050],[0133]-[0137],[0200]-[0202]（ファミリーなし）	1-12