(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087804
(43) 공개일자 2024년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/06 (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
B32B 9/04 (2006.01) *C09J 7/38* (2018.01)
H01L 31/048 (2014.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/06 (2019.01)
B32B 27/08 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2024-7011507
(22) 출원일자(국제) 2022년09월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년04월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033910
(87) 국제공개번호 WO 2023/058408
국제공개일자 2023년04월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-165880 2021년10월08일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13반 1고
(72) 발명자
도쿠다 가야
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
오쿠야마 데츠오
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
마에다 사토시
일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

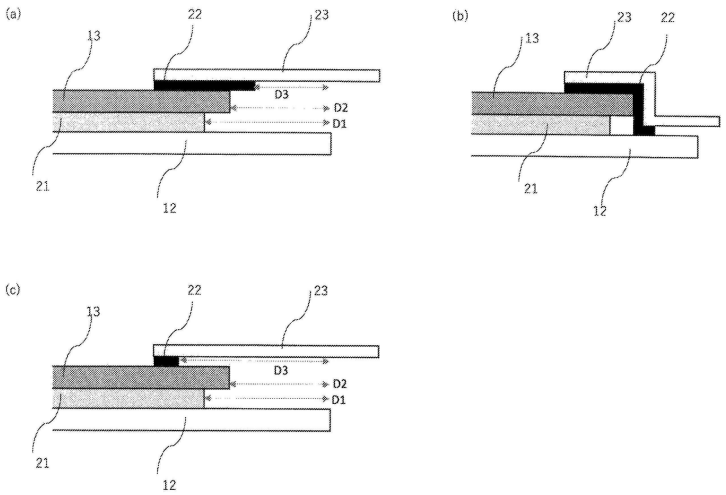
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체**

(57) 요 약

본 발명은, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판(리지드한 임시 지지체)의 적층체로부터 내열 고분자 필름과 무기 기판을 박리시키지 않고서 보호 필름과 내열 고분자 필름을 박리할 수 있는, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체를 제공한다. 무기 기판, 내열 고분자 필름, 보호 필름, 보호 필름 박리 보조 테이프를 이 순서로 포함하는 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체에 있어서는, 상기 무기 기판의 외접원의 반경이 330 ㎜ 이상이고, 상기 무기 기판, 상기 내열 고분자 필름 및 상기 보호 필름은 직사각형이고, 상기 보호 필름 박리 보조 테이프는 점착제층과 기재층을 포함하고, 상기 무기 기판과 상기 내열 고분자 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F1)와, 상기 내열 고분자 필름과 상기 보호 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F2)와, 상기 보호 필름과 상기 보호 필름 박리 보조 테이프의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F3)가 소정의 관계에 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B32B 27/281 (2013.01)
B32B 7/12 (2019.01)
B32B 9/045 (2013.01)
C09J 7/38 (2018.01)
H01L 31/048 (2013.01)
B32B 2379/08 (2013.01)
Y02E 10/50 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

무기 기판, 내열 고분자 필름, 보호 필름, 보호 필름 박리 보조 테이프를 이 순서로 포함하는 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체에 있어서,

상기 무기 기판의 외접원의 반경이 330 ㎜ 이상이고,

상기 무기 기판, 상기 내열 고분자 필름 및 상기 보호 필름은 직사각형이고,

상기 보호 필름 박리 보조 테이프는 점착제층과 기재층을 포함하고,

상기 무기 기판과 상기 내열 고분자 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F1)와,

상기 내열 고분자 필름과 상기 보호 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F2)와,

상기 보호 필름과 상기 보호 필름 박리 보조 테이프의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F3)가,

$F3 > F2$ (1)

$F1 > 0.08$ N/cm (2)

$F2 < 0.2$ N/cm (3)

의 관계에 있고,

상기 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체의 적어도 한 변에 있어서,

상기 내열 고분자 필름 단부로부터 상기 무기 기판 단부의 거리 D1(㎜),

상기 보호 필름 단부로부터 상기 무기 기판 단부의 거리 D2(㎜),

상기 보호 필름 박리 보조 테이프의 점착제층 단부로부터 상기 무기 기판 단부의 거리 D3(㎜)으로 했을 때에, 하기 (i) 또는 (ii)의 어느 하나를 만족하는, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체:

(i) $F2 > (1/3) \times F1$이며, $D3 < D2 \leq D1$ (4)이다.

(ii) $F2 \leq (1/3) \times F1$이며, $D3 < D2 + 10$ (5)이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (i)이며, 상기 F2와, 스프링백 값(S)과, 상기 보호 필름 박리 보조 테이프를 들어 올려 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 때의 박리 개시 10 ㎜에 있어서의 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(Θ)가 하기 식 (6)을 만족하는 것인, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체:

$0.02 < S \times F2 \times \sin\Theta < 1$ (6)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (ii)이며, 상기 F2와, 스프링백 값(S)과, 상기 보호 필름 박리 보조 테이프를 들어 올려 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 때의 박리 개시 10 ㎜에 있어서의 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(Θ)가 하기 식 (7)을 만족하는 것인, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체:

$0 < S \times F2 \times \sin\Theta < 0.1$ (7)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내열 고분자 필름이 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류를 포함하는 것을 특징으로 하는, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내열 고분자 필름이 투명 폴리이미드인 것을 특징으로 하는, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무기 기판과 보호 필름 구비 고분자 필름층, 보호 필름 박리 보조 테이프와의 적층체에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 플렉시블 전자 디바이스를 제조하기 위한 기판 재료로서 폴리이미드 등의 내열 고분자 필름의 사용이 검토되고 있다. 이러한 폴리이미드 등의 고분자 필름은 장척의 롤 형상으로 제조되기 때문에, 일반적으로는 플렉시블 디바이스의 제조에 있어서도 롤·투·롤 방식에 의한 제조 라인이 이상적이라고 받아들여지고 있다.

[0003] 한편, 종래의, 디스플레이 디바이스, 센서 어레이, 터치 스크린, 프린트 배선 기판 등의 전자 디바이스의 대부분은, 유리 기판, 반도체 웨이퍼, 혹은 유리 섬유 보강 에폭시 기판 등의 경질의 리지드(Rigid)한 기판이 사용되고 있고, 제조 장치에 관해서도 이러한 리지드한 기판을 사용하는 것을 전제로 하여 구성되어 있다.

[0004] 이러한 배경에서, 플렉시블 전자 디바이스를 기존의 제조 장치를 이용하여 제조하는 수법으로서, 유리 기판 등의 리지드한 무기 기판을 임시 지지체로서 이용하고, 임시 지지체에 고분자 필름을 임시로 붙인 상태에서 핸들링하여, 고분자 필름 상에 전자 디바이스 가공을 행한 후에 임시 지지체로부터 전자 디바이스가 형성된 고분자 필름을 박리한다고 하는 수순으로 플렉시블 전자 디바이스를 제조하는 수법이 알려져 있다.(특허문헌 1)

[0005] 또한, 플렉시블 전자 디바이스를 기존의 제조 장치를 이용하여 제조하는 수법으로서, 유리 기판 등의 리지드 기판을 임시 지지체로서 이용하고, 임시 지지체에 고분자 용액 또는 고분자 전구체 용액을 도포하고, 건조하여 전구체 필름을 형성한 후에 화학 반응을 일으켜 전구체를 고분자 필름으로 전환시킴으로써 임시 지지체와 고분자 필름의 적층체를 얻고, 이하 같은 식으로 고분자 필름에 전자 디바이스를 형성한 후에 박리하여 플렉시블 전자 디바이스를 제조하는 수법이 알려져 있다.(특허문헌 2)

[0006] 그런데, 고분자 필름과 무기물을 포함하는 지지체를 접합한 적층체에 원하는 기능 소자를 형성하는 프로세스에서는 상기 적층체는 고온에 노출되는 경우가 많다. 예컨대, 폴리실리콘이나 산화물 반도체 등의 기능 소자의 형성에 있어서는 200℃~600℃ 정도의 온도 영역에서의 공정이 필요하다. 또한, 수소화 아모르퍼스 실리콘 박막의 제작에 있어서는 200~300℃ 정도의 온도가 필름에 가해지는 경우가 있고, 더구나 아모르퍼스 실리콘을 가열, 탈수소화하여 저온 폴리실리콘으로 하기 위해서는 450℃~600℃ 정도의 가열이 필요하게 되는 경우가 있다. 따라서, 적층체를 구성하는 고분자 필름에는 내열성이 요구되지만, 현실 문제로서 이러한 고온 영역에서 실용에 견디는 고분자 필름은 한정되어 있고, 많은 경우 폴리이미드가 선택된다.

[0007] 즉, 어느의 수법에서나, 리지드한 임시 지지체와, 최종적으로는 박리되어 플렉시블 전자 디바이스의 기재가 되는 고분자 필름층이 겹쳐진 형태의 적층체를 거치게 된다. 이러한 적층체는 리지드한 판재로서 핸들링할 수 있기 때문에, 종래의 유리 기판을 이용한 액정 디스플레이나 플라즈마 디스플레이 혹은 유기 EL 디스플레이 등을 제조하기 위한 장치로 유리 기판과 같은 식으로 핸들링할 수 있다.

[0008] 종래의 유리 기판 등의 리지드한 무기 기판은, 보관 내지 수송 시에, 여러 장을 겹친 스택 형태로 취급된다. 스택될 때는, 보관 후 내지 수송 후에 스택으로부터 무기 기판을 취출하기가 용이하게 되도록, 무기 기판 사이에 발포 폴리머 시트나 종이 등의 완충재가 끼워진다. 이러한 방법은, 충분한 표면 경도를 갖고 있는 유리 기판에는 적용할 수 있지만, 본 발명이 취급하는 무기 기판(임시 지지 기판)과 내열 고분자 필름의 적층체에 있어서는, 내열 고분자 필름의 표면 경도가 부족하기 때문에, 적층체를 스택하면 적층체의 내열 고분자 필름면

과 무기 기판면이 서로 문질러져, 부드러운 내열 고분자 필름면에 상처가 생겨 버린다. 또한, 발포 폴리머 시트나 종이 등의 완충재를 넣은 경우라도, 혼입된 이물 등으로 인해서 내열 고분자 필름의 표면에는 상처가 생기기 쉽다.

[0009] 이러한 과제를 해결하는 수단으로서 상투적으로 이용되는 방법은 내열 고분자 필름면을 보호 필름에 의해 보호하는 수법이다. 일반적으로 보호 필름은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등의 비교적 저렴한 고분자 필름의 한 면에 약접착성의 점착재를 도포한 미점착 필름이다. 또한, 비용을 절감할 수 있다는 관점에서는, 폴리올레핀계 수지 등의 자기 흡착성을 갖는 수지 필름이라도 좋다.

[0010] 이러한 보호 필름을 이용함으로써 고분자 필름면에 상처가 생기는 것이 방지되어, 미세한 플렉시블 전자 디바이스의 형성에 적합한 고분자 필름 표면을 유지할 수 있게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 제5152104호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제5699606호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 그러나, 본 발명자들은, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판의 적층체(이하, 단순히 적층체라고도 한다.)로부터 보호 필름을 박리할 때, 무기 기판과 내열 고분자 필름을 박리시키지 않고서 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리하기가 어렵다고 하는 과제에 직면했다. 본 발명의 무기 기판과 내열 고분자 필름의 적층체는, 최종적으로 내열 고분자 필름 표면에 디바이스를 제작한 후에 박리하기 위해서 약한 접착력으로 적층되어 있다. 또한, 매엽(枚葉)의 적층체로부터 보호 필름을 박리하면, 보호 필름의 박리 개시 단부에서는 보호 필름이 면으로 일어나는 경우가 많아, 이론상은 무기 기판과 내열 고분자 필름의 접착 강도(박리 강도)보다도 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도가 낮아지도록 보호 필름을 선택하면 되지만, 실제로는 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도가 무기 기판과 내열 고분자 필름의 접착 강도의 1/3 이상이면, 보호 필름만을 박리하기가 어렵다는 것을 알 수 있다.

[0013] 본 발명의 해결해야 할 과제는, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판(리지드한 임시 지지체)의 적층체로부터 내열 고분자 필름과 무기 기판을 박리시키지 않고서 보호 필름과 내열 고분자 필름을 박리할 수 있는, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 즉, 본 발명은 이하의 구성을 포함한다.

[0015] [1] 무기 기판, 내열 고분자 필름, 보호 필름, 보호 필름 박리 보조 테이프를 이 순서로 포함하는 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체에 있어서,

[0016] 상기 무기 기판의 외접원의 반경이 330 ㎜ 이상이고,

[0017] 상기 무기 기판, 상기 내열 고분자 필름 및 상기 보호 필름은 직사각형이고,

[0018] 상기 보호 필름 박리 보조 테이프는 점착제층과 기재층을 포함하고,

[0019] 상기 무기 기판과 상기 내열 고분자 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F1)와,

[0020] 상기 내열 고분자 필름과 상기 보호 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F2)와,

[0021] 상기 보호 필름과 상기 보호 필름 박리 보조 테이프의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F3)가,

[0022] $F3 > F2$ (1)

[0023] $F1 > 0.08\ N/cm$ (2)

[0024] $F2 < 0.2\ N/cm$ (3)

[0025] 의 관계에 있고,

[0026] 상기 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체의 적어도 한 변에 있어서,

[0027] 상기 내열 고분자 필름 단부에서부터 상기 무기 기판 단부의 거리 D1(mm),

[0028] 상기 보호 필름 단부에서부터 상기 무기 기판 단부의 거리 D2(mm),

[0029] 상기 보호 필름 박리 보조 테이프의 점착제층 단부에서부터 상기 무기 기판 단부의 거리 D3(mm)으로 했을 때에, 하기 (i) 또는 (ii)의 어느 하나를 만족하는, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

[0030] (i) $F2 > (1/3) \times F1$이며, $D3 < D2 \leq D1$ (4)이다.

[0031] (ii) $F2 \leq (1/3) \times F1$이며, $D3 < D2 + 10$ (5)이다.

[0032] [2] 상기 (i)이며, 상기 F2와, 스프링백 값(S)과, 상기 보호 필름 박리 보조 테이프를 들어 올려 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 때의 박리 개시 10 mm에 있어서의 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(Θ)가 하기 식 (6)을 만족하는, [1]에 기재한 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

[0033] $0.02 < S \times F2 \times \sin\Theta < 1$ (6)

[0034] [3] 상기 (ii)이며, 상기 F2와, 스프링백 값(S)과, 상기 보호 필름 박리 보조 테이프를 들어 올려 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 때의 박리 개시 10 mm에 있어서의 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(Θ)가 하기 식 (7)을 만족하는, [1]에 기재한 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

[0035] $0 < S \times F2 \times \sin\Theta < 0.1$ (7)

[0036] [4] 상기 내열 고분자 필름이 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류를 포함하는 것을 특징으로 하는, [1]~[3]의 어느 하나에 기재한 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

[0037] [5] 상기 내열 고분자 필름이 투명 폴리이미드인 것을 특징으로 하는, [1]~[4]의 어느 하나에 기재한 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체.

발명의 효과

[0038] 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판(리지드한 임시 지지체)의 적층체에 있어서, 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도(박리 강도)가 무기 기판과 내열 고분자 필름의 1/3 이상이면, 보호 필름만을 박리하기가 어렵다. 특히, 무기 기판과 내열 고분자 필름의 접착 강도가 낮은 경우는, 보호 필름 단부를 들어 올릴 때에 쉽게 무기 기판과 고분자 필름이 박리되어 버린다. 적층체의 사이즈가 작은 경우는, 보호 필름 박리 테이프를 이용하여 수동으로 박리 단부를 만들거나, 핀셋 등 지그로 보호 필름 단부만을 박리시킬 수 있기 때문에 큰 문제가 되지는 않지만, 디스플레이 제조 장치에서 핸들링되는 것을 상정하면, 무기 기판과 내열 고분자 필름 적층체의 사이즈는 최대 2×3 m 정도의 크기가 된다. 이러한 사이즈의 적층체에서는, 보호 필름의 박리는 기계에 의한 실시를 상정하고 있어, 수동 박리의 경우와 같이 미묘한 힘의 가감으로 무기 기판과 내열 고분자 필름을 박리시키지 않고서 보호 필름만을 박리하기는 어렵다.

[0039] 본 발명의 구성으로 함으로써 이러한 문제는 피할 수 있으며, 본 발명의 적층체는 수동, 자동 어느 경우라도 무기 기판과 내열 고분자 필름을 박리시키지 않고서 보호 필름만을 박리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1 (a)~(e)는 본 발명에 있어서의 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체의 모식도이다.

도 2 (a)는 본 발명에 있어서의 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체에 있어서의 접착 위치를 도시하는 모식도이다. 도 2 (b)는 본 발명에 있어서의 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체의 단면 모식도이다. 도 2 (c)는 본 발명에 있어서의 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체에 있어서의 다른 접착 위치를 도시하는 모식도이다.

도 3은 본 발명에 있어서의 스프링 백 측정 장치의 모식도이다.

도 4는 본 발명에 있어서의 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 때의 박리 개시 10 ㎜에 있어서의 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(θ)를 도시하는 모식도이다.

도 5는 본 발명에 있어서의 기상증착법에서 사용하는 실란 커플링제 처리 장치의 일례를 모식적으로 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명의 일 실시형태(이하, 「실시형태」라고 약칭한다.)에 관해서 상세히 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.

[0042] <내열 고분자 필름>

[0043] 본 발명의 내열 고분자 필름(이하, 단순히 고분자 필름이라고도 칭한다)으로서는, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 불소화 폴리이미드와 같은 폴리이미드계 수지(예컨대, 방향족 폴리이미드 수지, 지환족 폴리이미드 수지); 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트와 같은 공중합 폴리에스테르(예컨대, 전방향족 폴리에스테르, 반방향족 폴리에스테르); 폴리메틸메타크릴레이트로 대표되는 공중합 (메트)아크릴레이트; 폴리카보네이트; 폴리아미드; 폴리술폰; 폴리에테르술폰; 폴리에테르케톤; 아세트산셀룰로오스; 질산셀룰로오스; 방향족 폴리아미드; 폴리염화비닐; 폴리페놀; 폴리아릴레이트; 폴리페닐렌술피드; 폴리페닐렌옥사이드; 폴리스티렌 등의 필름을 예시할 수 있다.

[0044] 단, 상기 고분자 필름은 300℃ 이상의 열처리를 동반하는 프로세스에 이용되는 것이 전제이기 때문에, 예시된 고분자 필름 중에서 실제로 적용할 수 있는 것은 한정된다. 상기 고분자 필름 중에서도, 바람직하게는 소위 수퍼 엔지니어링 플라스틱을 이용한 필름이며, 보다 구체적으로는 방향족 폴리이미드 필름, 방향족 아미드 필름, 방향족 아미드이미드 필름, 방향족 벤조옥사졸 필름, 방향족 벤조티아졸 필름, 방향족 벤조이미다졸 필름 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 내열 고분자 필름은 폴리이미드, 폴리아미드 및 폴리아미드이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류를 포함하는 것이 바람직하다.

[0046] 이하에 상기 고분자 필름의 일례인 폴리이미드계 수지 필름(폴리이미드 필름이라고 칭하는 경우도 있다)에 관해서 상세히 설명한다. 일반적으로 폴리이미드계 수지 필름은, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액을 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 그린 필름(이하에서는 「폴리아미드산 필름」이라고도 한다)으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서 혹은 상기 지지체로부터 벗겨낸 상태에서 그린 필름을 고온 열처리하여 탈수 폐환 반응을 행하게 함으로써 얻을 수 있다.

[0047] 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액은, 예컨대 스핀 코트, 닥터 블레이드, 애플리케이터, 콤마 코터, 스크린 인쇄법, 슬릿 코트, 리버스 코트, 딥 코트, 커튼 코트, 슬릿 다이 코트 등, 종래 공지된 용액의 도포 수단을 적절하게 이용하여 도포할 수 있다.

[0048] 폴리아믹산을 구성하는 디아민류로서는, 특별히 제한은 없고, 폴리이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는 방향족 디아민류가 바람직하다. 디아민류는 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0049] 디아민류로서 특별히 한정은 없고, 예컨대 옥시디아닐린(비스(4-아미노페닐)에테르), 파라페닐렌디아민(1,4-페닐렌디아민) 등을 들 수 있다.

[0050] 폴리아믹산을 구성하는 테트라카르복실산류로서는, 폴리이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 테트라카르복실산류(그 산 무수물을 포함한다), 지방족 테트라카르복실산류(그 산 무수물을 포함한다), 지환족 테트라카르복실산류(그 산 무수물을 포함한다)를 이용할 수 있다. 이들이 산 무수물인 경우, 분자 내에 무수물 구조는 1개라도 2개라도 좋지만, 바람직하게는 2개의 무수물 구조를 갖는 것(이무수물)이 좋다. 테트라카르복실산류는 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0051] 테트라카르복실산으로서 특별히 한정은 없고, 예컨대 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 폴리이미드 필름은 투명 폴리이미드 필름이라도 좋다.

[0053] 상기 고분자 필름의 일례인 무색 투명 폴리이미드에 관해서 설명한다. 이하, 번잡함을 피하기 위해서 단순히 투명 폴리이미드라고도 기재한다. 투명 폴리이미드의 투명성으로서는 전광선 투과율이 75% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 80% 이상이며, 더욱 바람직하게는 85% 이상이고, 한층 더 바람직하게는 87% 이상이고, 특히 바람직하게는 88% 이상이다. 상기 투명 폴리이미드의 전광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 98% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 97% 이하이다. 본 발명에서의 무색 투명 폴리이미드는 전광선 투과율 75% 이상의 폴리이미드가 바람직하다.

[0054] 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 방향족 테트라카르복실산류로서는, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산, 4,4'-옥시디프탈산, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-카르복실산)1,4-페닐렌, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-일)벤젠-1,4-디카르복실레이트, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 피로멜리트산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]디프탈산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]디프탈산 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산 무수물 구조를 갖는 이무수물이 적합하며, 특히 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물이 바람직하다. 또한, 방향족 테트라카르복실산류는 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 방향족 테트라카르복실산류의 공중합량은, 내열성을 중시하는 경우에는, 예컨대 전체 테트라카르복실산류의 40 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 또 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 더더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 100 질량%라도 지장이 없다.

[0055] 지환식 테트라카르복실산류로서는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산, 비시클로[2,2,1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산, 테트라히드로안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 테트라데카히드로-1,4:5,8:9,10-트리메타노안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4-에타노-5,8-메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로펜타논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산(별칭 「노르보르난-2-스피로-2'-시클로펜타논-5'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산」), 메틸노르보르난-2-스피로-α-시클로펜타논-α'-스피로-2"-(메틸노르보르난)-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로헥사논-α'-스피로-2"-노르보르난_-5,5",6,6"-테트라카르복실산(별칭 「노르보르난-2-스피로-2'-시클로헥사논-6'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산」), 메틸노르보르난-2-스피로-α-시클로헥사논-α'-스피로-2"-(메틸노르보르난)-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로프로파논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로부타논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로헵타논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로옥타논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로노나논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로데카논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로운데카논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로도데카논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시

클로트리데카논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로테트라데카논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-시클로펜타데카논-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-(메틸시클로펜타논)-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로-α-(메틸시클로헥사논)-α'-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산 무수물 구조를 갖는 이무수물이 적합하며, 특히 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물이 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물이 보다 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물이 더욱 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 지환식 테트라카르복실산류의 공중합량은, 투명성을 중시하는 경우에는, 예컨대 전체 테트라카르복실산류의 40 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 또 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 더더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이며, 100 질량%라도 지장이 없다.

[0056] 트리카르복실산류로서는, 트리멜리트산, 1,2,5-나프탈렌트리카르복실산, 디페닐에테르-3,3',4'-트리카르복실산, 디페닐술폰-3,3',4'-트리카르복실산 등의 방향족 트리카르복실산, 혹은 헥사히드로트리멜리트산 등의 상기 방향족 트리카르복실산의 수소 첨가물, 에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트, 프로필렌글리콜 비스트리멜리테이트, 1,4-부탄디올 비스트리멜리테이트, 폴리에틸렌글리콜 비스트리멜리테이트 등의 알킬렌글리콜 비스트리멜리테이트 및 이들의 일무수물, 에스테르화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1개의 산 무수물 구조를 갖는 일무수물이 적합하며, 특히 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로트리멜리트산 무수물이 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0057] 디카르복실산류로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 혹은 1,6-시클로헥산디카르복실산 등의 상기 방향족 디카르복실산의 수소 첨가물, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 헵탄이산, 옥탄이산, 아젤라인산, 세바신산, 운데카이산, 도데칸이산, 2-메틸숙신산 및 이들의 산염화물 혹은 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 방향족 디카르복실산 및 그 수소 첨가물이 적합하며, 특히 테레프탈산, 1,6-시클로헥산디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠카르복실산이 바람직하다. 또한, 디카르복실산류는 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0058] 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 디아민류 혹은 이소시아네이트류로서는, 특별히 제한은 없고, 폴리이미드 합성, 폴리아미드이미드 합성, 폴리아미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류, 방향족 디이소시아네이트류, 지방족 디이소시아네이트류, 지환식 디이소시아네이트류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는 방향족 디아민류가 바람직하고, 투명성의 관점에서는 지환식 디아민류가 바람직하다. 또한, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류를 이용하면, 높은 내열성과 함께 높은 탄성률, 낮은 열수축성, 낮은 선팽창 계수를 발현시키는 것이 가능하게 된다. 디아민류 및 이소시아네이트류는 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0059] 방향족 디아민류로서는, 예컨대 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술피드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술피드, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 4,4'-디아미노디페닐술피드, 3,3'-디아미노디페닐술폭시드, 3,4'-디아미노디페닐술폭시드, 4,4'-디아미노디페닐술폭시드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아

미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술피드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폭시드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,4'-디아미노디페닐술피드, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폭시드, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-{4-(4-아미노페녹시)페녹시}페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)-α,α-디메틸벤질]벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페녹시벤조페논, 1,3-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노-α,α-디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴, 4,4'-[9H-플루오렌-9,9-디일]비스아닐린(별칭 「9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌」), 스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 디아민의 방향환 상의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로겐 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기, 또는 시아노기로 치환되어도 좋고, 또한 상기 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로겐 원자로 치환되어도 좋다. 또한, 상기 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류로서는, 특별히 한정은 없고, 예컨대 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 2,2'-p-페닐렌비스(5-아미노벤조옥사졸), 2,2'-p-페닐렌비스(6-아미노벤조옥사졸), 1-(5-아미노벤조옥사졸로)-4-(6-아미노벤조옥사졸로)벤젠, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논이 바람직하다. 또한, 방향족 디아민류는 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0060] 지환식 디아민류로서는, 예컨대 1,4-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-에틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-sec-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-tert-부틸시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸시클로헥실아민) 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히 1,4-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로헥산이 바람직하고, 1,4-디아미노시클로헥산이 보다 바람직하다. 또한, 지환식 디아민류는 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0061] 디이소시아네이트류로서는, 예컨대 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디에틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메톡시디페

닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, m-크실릴렌 디이소시아네이트, p-크실릴렌 디이소시아네이트, 나프탈렌-2,6-디이소시아네이트, 4,4'-(2,2-비스(4-페녹시페닐)프로판) 디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디에틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디에톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류 및 이들의 어느 하나를 수소 첨가한 디이소시아네이트(예컨대, 이소포론디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트) 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 저흡습성, 치수 안정성, 가격 및 중합성의 점에서, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트나 나프탈렌-2,6-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트가 바람직하다. 또한, 디이소시아네이트류는 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0062] 본 실시형태에서는, 상기 고분자 필름이 폴리이미드 필름 혹은 폴리아미드이미드 필름인 것이 바람직하고, 폴리이미드 필름인 것이 보다 바람직하다. 상기 고분자 필름이 폴리이미드 필름 혹은 폴리아미드이미드 필름이면, 내열성이 우수하다. 또한, 상기 고분자 필름이 폴리이미드 필름 혹은 폴리아미드이미드 필름이면, 적합하게 자외선 레이저로 절단할 수 있다.

[0063] 상기 고분자 필름의 두께는 3 ㎛ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7 ㎛ 이상이며, 더욱 바람직하게는 14 ㎛ 이상이고, 한층 더 바람직하게는 20 ㎛ 이상이다. 상기 고분자 필름의 두께의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 250 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 ㎛ 이하이며, 더욱 바람직하게는 50 ㎛ 이하이다.

[0064] 상기 고분자 필름의 30℃부터 250℃ 사이의 평균 선팽창 계수(CTE)는 50 ppm/K 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 45 ppm/K 이하이며, 더욱 바람직하게는 40 ppm/K 이하이고, 보다 더욱 바람직하게는 30 ppm/K 이하이고, 특히 바람직하게는 20 ppm/K 이하이다. 또한, -5 ppm/K 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -3 ppm/K 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 ppm/K 이상이다. CTE가 상기 범위이면, 일반적인 지지체(무기 기판)와의 선팽창 계수의 차를 작게 유지할 수 있고, 열을 가하는 프로세스에 제공하여도 고분자 필름과 무기 기판이 벗겨지거나 혹은 지지체마다 휘는 것을 피할 수 있다. 여기서 CTE란, 온도에 대하여 가역적인 신축을 나타내는 펙터이다. 또한, 상기 고분자 필름의 CTE란, 고분자 용액 또는 고분자의 전구체 용액의 도공 방향(MD 방향)의 CTE 및 폭 방향(TD 방향)의 CTE의 평균치를 가리킨다.

[0065] 상기 고분자 필름이 투명 폴리이미드 필름인 경우, 그 황색도 지수(이하, 「옐로우 인덱스」 또는 「YI」라고도 한다.)는 10 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 이하이고, 한층 더 바람직하게는 3 이하이다. 상기 투명 폴리이미드의 황색도 지수의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 0.1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.3 이상이다.

[0066] 상기 고분자 필름이 투명 폴리이미드 필름인 경우, 헤이즈는 1.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5 이하이고, 한층 더 바람직하게는 0.3 이하이다. 하한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 0.01 이상이면, 문제가 없고, 0.05 이상이라도 지장이 없다.

[0067] 상기 고분자 필름의 30℃부터 500℃ 사이의 열수축률은 ±0.9% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 ±0.6% 이하이다. 열수축률은 온도에 대하여 비가역적인 신축을 나타내는 펙터이다.

[0068] 상기 고분자 필름의 인장 파단 강도는 60 MPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 MP 이상이며, 더욱 바람직하게는 100 MPa 이상이다. 인장 파단 강도의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 사실상 1000 MPa 정도 미만이다. 상기 인장 파단 강도가 60 MPa 이상이면, 무기 기판으로부터 박리할 때에 상기 고분자 필름이 파단되어 버리는 것을 방지할 수 있다. 여기서, 상기 고분자 필름의 인장 파단 강도란, 고분자 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 파단 강도 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 파단 강도의 평균치를 가리킨다.

[0069] 상기 고분자 필름의 인장 파단 신도는 1% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10% 이상이다. 상기 인장 파단 신도가 1% 이상이면, 취급성이 우수하다. 여기서, 상기 고분자 필름의 인장

파단 신도란, 고분자 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 파단 신도 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 파단 신도의 평균치를 가리킨다.

[0070] 상기 고분자 필름의 인장 탄성률은 2.5 GPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 GPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 4 GPa 이상이다. 상기 인장 탄성률이 2.5 GPa 이상이면, 무기 기판으로부터 박리할 때의 상기 고분자 필름의 신장 변형이 적고, 취급성이 우수하다. 상기 인장 탄성률은 20 GPa 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 GPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 12 GPa 이하이다. 상기 인장 탄성률이 20 GPa 이하이면, 상기 고분자 필름을 플렉시블한 필름으로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 고분자 필름의 인장 탄성률이란, 고분자 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 탄성률 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 탄성률의 평균치를 가리킨다.

[0071] 상기 고분자 필름의 두께 불균일은 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12% 이하, 더욱 바람직하게는 7% 이하, 특히 바람직하게는 4% 이하이다. 두께 불균일이 20% 초과하면, 협소부에 적용하기 어렵게 되는 경향이 있다. 또한, 필름의 두께 불균일은, 예컨대 접촉식 막후계로 피측정 필름으로부터 무작위로 10점 정도의 위치를 추출하여 필름 두께를 측정하고, 하기 식에 기초하여 구할 수 있다.

[0072] 필름의 두께 불균일(%)

[0073] =100 × (최대 필름 두께 - 최소 필름 두께) ÷ 평균 필름 두께

[0074] 상기 고분자 필름은 직사각형이다. 장변의 길이가 300 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000 ㎜ 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 20000 ㎜ 이하이면 충분하고, 10000 ㎜ 이하라도 지장이 없다. 또한, 고분자 필름의 외접원의 반경이 330 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 350 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 400 ㎜ 이상이다. 또한, 공업적으로는 30000 ㎜ 이하이면 충분하고, 20000 ㎜ 이하라도 지장이 없다.

[0075] 상기 고분자 필름은, 그 제조 시에 있어서 폭이 300 ㎜ 이상, 길이가 10 m 이상인 장척의 고분자 필름으로서 권취된 형태로 얻어지는 것이 바람직하고, 권취 코어에 권취된 롤 형상의 고분자 필름 형태인 것이 보다 바람직하다. 상기 고분자 필름이 롤 형상으로 감겨 있으면, 롤 형상으로 감긴 고분자 필름이라는 형태로 수송하기가 용이하게 된다.

[0076] 상기 고분자 필름에 있어서는, 핸들링성 및 생산성을 확보하기 위해서, 고분자 필름 중에 입자 지름이 5~1000 ㎚ 정도인 활재(입자)를 0.03~3 질량% 정도 첨가·함유시켜, 고분자 필름 표면에 미세한 요철을 부여함으로써 미끄러짐성을 확보하는 것이 바람직하다. 입자 지름을 5 ㎚ 이상으로 함으로써 충분한 미끄러짐성을 확보할 수 있다. 한편, 입자 지름을 1000 ㎚ 이하로 함으로써, 고분자 필름과 무기 기판 사이의 접착 강도를 적절하게 확보할 수 있다. 또한, 활재의 첨가량을 0.03 질량% 이상으로 함으로써 충분한 미끄러짐성을 확보할 수 있다. 한편, 활재의 첨가량을 3 질량% 이하로 함으로써, 고분자 필름과 무기 기판 사이의 접착 강도를 적절하게 확보할 수 있다.

[0077] <무기 기판>

[0078] 본 발명의 무기 기판은, 무기물로 이루어진 기판으로서 이용할 수 있는 판 형상인 것이면 좋고, 예컨대 유리판, 세라믹판, 반도체 웨이퍼, 금속 등을 주체로 하고 있는 것, 그리고 이들 유리판, 세라믹판, 반도체 웨이퍼, 금속의 복합체로서, 이들을 적층한 것, 이들이 분산되어 있는 것, 이들의 섬유가 함유되어 있는 것 등을 들 수 있다. 특히, 리지드한 기판인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 무기 기판은 다공질이나 부직포형인 것이라도 좋으며, 예컨대 유리판 상에 다공질의 세라믹이 적층되어 있는 것이나, 금속의 섬유가 부직포화된 것이라도 좋다.

[0079] 본 발명의 무기 기판은 직사각형이다. 장변의 길이가 300 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000 ㎜ 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 20000 ㎜ 이하이면 충분하고, 10000 ㎜ 이하라도 지장이 없다. 또한, 무기 기판의 외접원의 반경은 330 ㎜ 이상일 필요가 있다. 디스플레이 제조 장치에도 대응할 수 있기 때문에, 바람직하게는 350 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 400 ㎜ 이상이다. 또한, 공업적(디스플레이 제조 장치)으로는 30000 ㎜ 이하이면 충분하고, 20000 ㎜ 이하라도 지장이 없다.

[0080] 상기 유리판으로서는, 석영 유리, 고규산 유리(96% 실리카), 소다석회 유리, 납유리, 알루미노붕규산 유리, 붕규산 유리(파일렉스(등록상표)), 붕규산 유리(무알칼리), 붕규산 유리(마이크로시트), 알루미노규산염 유리 등이 포함된다. 이들 중에서도, 선팽창 계수가 5 ppm/K 이하인 것이 바람직하고, 시판 제품이라면, 액정용 유리인

코닝사 제조의 「코닝(등록상표) 7059」나 「코닝(등록상표) 1737」, 「EAGLE」, 아사히가라스사 제조의 「AN100」, 닛폰덴키가라스사 제조의 「OA10, OA11G」, SCHOTT사 제조의 「AF32」등이 바람직하다.

[0081] 상기 반도체 웨이퍼로서는, 특별히 한정되지 않지만, 실리콘 웨이퍼, 게르마늄, 실리콘-게르마늄, 갈륨-비소, 알루미늄-갈륨-인듐, 질소-인-비소-안티몬, SiC, InP(인듐인), InGaAs, GaInNAs, LT, LN, ZnO(산화아연)이나 CdTe(텔루르화카드뮴), ZnSe(셀레늄화아연) 등의 웨이퍼를 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게 이용되는 웨이퍼는 실리콘 웨이퍼이며, 특히 바람직하게는 8 인치 이상 사이즈의 경면 연마 실리콘 웨이퍼이다.

[0082] 상기 금속으로서는, W, Mo, Pt, Fe, Ni, Au와 같은 단일 원소 금속이나, 인코넬, 모넬, 니모닉, 탄소구리, Fe-Ni계 인바 합금, 수퍼 인바 합금과 같은 합금 등이 포함된다. 또한, 이들 금속에 다른 금속층, 세라믹층을 부가하여 이루어지는 다층 금속판도 포함된다. 이 경우, 부가층과의 전체 선팽창 계수(CTE)가 낮으면, 주(主)금속층에 Cu, Al 등도 사용된다. 부가 금속층으로서 사용되는 금속으로서는, 폴리아믹산의 열경화물과의 밀착성을 강고하게 하는 것, 확산이 없는 것, 내약품성이나 내열성이 좋은 것 등의 특성을 갖는 것이라면 한정되는 것이 아니지만, Cr, Ni, TiN, Mo 함유 Cu 등을 적합한 예로서 들 수 있다.

[0083] 본 발명에서의 세라믹판으로서는, Al_2O_3, 멀라이트, ALN, SiC, 결정화 유리, 코디에라이트, 스포듀민, Pb-BSG+$CaZrO_3$+Al_2O_3, 결정화 유리+Al_2O_3, 결정화 Ca-BSG, BSG+Quartz, BSG+Al_2O_3, Pb-BSG+Al_2O_3, 유리-세라믹, 제로듀어재 등의 기반용 세라믹스가 포함된다.

[0084] 상기 무기 기판의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 취급성의 관점에서 10 mm 이하의 두께가 바람직하고, 3 mm 이하가 보다 바람직하고, 1.3 mm 이하가 더욱 바람직하다. 두께의 하한에 관해서 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 0.07 mm 이상, 보다 바람직하게는 0.15 mm 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 mm 이상이다. 지나치게 얇으면, 파손되기 쉬워 핸들링이 곤란하게 된다. 또한, 지나치게 두꺼우면, 무거워져 핸들링이 곤란하게 된다.

[0085] 무기 기판의 습윤성, 접착성을 개선할 목적으로 표면 처리를 실시하여도 좋다. 이용하는 표면 처리제로서는 실란 커플링제, 알루미늄계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등의 커플링제를 이용할 수 있다. 특히, 실란 커플링제를 이용한 경우에 우수한 특성을 얻을 수 있다.

[0086] <실란 커플링제(SCA)>

[0087] 적층체에 있어서, 고분자 필름층과 무기 기판 사이에 실란 커플링제의 층(실란 커플링제 축합층이라고도 한다)을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 실란 커플링제란, Si(규소)의 성분을 10 질량% 이상 함유하는 화합물을 말한다. 실란 커플링제층을 이용함으로써 폴리아믹산의 열경화물층과 무기 기판의 중간층을 얇게 할 수 있기 때문에, 가열 중 탈가스 성분이 적고, 웨트 프로세스에서도 용출되기 어렵고, 설령 용출이 일어나더라도 미량에 머문다고 하는 효과가 생긴다. 실란 커플링제는, 내열성을 향상하기 위해서 산화규소 성분을 많이 포함하는 것이 바람직하고, 특히 400℃ 정도 온도에서의 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 실란 커플링제층의 두께는 200 nm 이하(0.2 ㎛ 이하)인 것이 바람직하다. 플렉시블 전자 디바이스로서 사용하는 범위로서는, 100 nm 이하(0.1 ㎛ 이하)가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 nm이다. 통상적으로 제작하면, 0.10 ㎛ 이하 정도로 된다. 또한, 최대한 실란 커플링제가 적을 것이 요구되는 프로세스에서는 5 nm 이하로도 사용할 수 있다. 0.1 nm 미만이면, 접착 강도가 저하하거나 혹은 부분적으로 붙지 않는 부분이 생길 우려가 있기 때문에, 0.1 nm 이상인 것이 바람직하고, 0.5 nm 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0088] 본 발명에서의 실란 커플링제는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아미노기 혹은 에폭시기를 가진 것이 바람직하다. 프로세스에서 내열성을 요구하는 경우, Si와 아미노기 등의 사이를 방향족으로 이은 것이 바람직하다.

[0089] 실란 커플링제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 아미노기를 갖는 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다. 구체예로서는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페네틸트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페네틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0090] 또한, 실란 커플링제 중에 다른 알콕시실란류, 예컨대 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등을 적절하게 첨가한 경우 혹은 첨가하지 않는 경우도 포함하여, 혼합, 가열 조작을 가하여 반응을 약간 진행시키고 나서 사용하여도 좋다.

[0091] 또한, 미리 가수분해를 진행시킨 실란 커플링제를 이용하여도 좋다. 구체적으로는 신에츠 실리콘 제조의 KBP-90

이나 KBP-64 등을 이용할 수 있다.

[0092] <보호 필름>

[0093] 본 발명의 적층체는 상기 내열 고분자 필름에 접합된 보호 필름을 포함한다. 내열 고분자 필름에 접합되는 보호 필름은, 통상 내열 고분자 필름의 표면을 일시적으로 보호하기 위한 필름이며, 내열 고분자 필름의 표면을 보호할 수 있는 박리 가능한 필름인 한, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, PET 필름, PEN 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 나일론 필름 등 외에, PPS 필름, PEEK 필름, 방향족 폴리아미드 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드벤자졸 필름 등의 내열성 수퍼 엔지니어링 플라스틱 필름을 이용할 수 있다. 그 중에서도, PET 필름인 것이 바람직하다.

[0094] 본 발명의 보호 필름은 직사각형이다. 장변의 길이가 300 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000 ㎜ 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 20000 ㎜ 이하이면 충분하고, 10000 ㎜ 이하라도 지장이 없다. 또한, 보호 필름의 외접원의 반경이 200 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 400 ㎜ 이상이다. 또한, 공업적으로는 30000 ㎜ 이하이면 충분하고, 20000 ㎜ 이하라도 지장이 없다.

[0095] 본 발명의 적층체에 있어서, 내열 고분자 필름과 접하는 보호 필름 표면의 산술 평균 파상도(Wa)는 30 ㎚ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 29 ㎚ 이하, 더욱 바람직하게는 28 ㎚ 이하, 또 더욱 바람직하게는 27 ㎚ 이하이다. 본 발명에 있어서, 내열 고분자 필름은 표면에 디바이스를 형성하는 것을 상정하고 있기 때문에 매우 평활한 표면을 갖는다. 투명 수지 필름과 접하는 보호 필름 표면의 산술 평균 파상도(Wa)는 30 ㎚ 이하이면, 내열 고분자 필름과의 밀착성을 충분히 확보할 수 있다. 보호 필름의 산술 평균 파상도(Wa)의 하한치는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상 5 ㎚ 이상이다. 이때, 산술 평균 파상도(Wa)는 기복의 높이 방향의 크기(진폭)를 나타내는 파라미터이다. 내열 고분자 필름과의 밀착성에 관여하는 기복은 수십 ㎛ 주기의 기복으로 이루어지므로, 간섭 현미경의 측정 영역의 범위는 x 방향, y 방향 모두 60 ㎛ 이상이다. 보호 필름이 점착제층을 갖는 경우는, 점착제층은 부드럽고, 내열 고분자 필름 표면의 요철에 추종하기 때문에, Wa는 제한되지 않는다.

[0096] 보호 필름의 산술 평균 파상도(Wa)는 보호 필름 성형 시의 제조 조건(온도, 선속, 닙롤의 표면 기복, 닙압 등)에 의해 제어할 수 있다. 예컨대, 성형 온도를 낮추면 산술 평균 파상도(Wa)는 작아지는 경향이 있고, 선속을 올리거나, 닙압을 낮추거나 하여도 산술 평균 파상도(Wa)가 작아지는 경향이 있다. 또한, 성형 후의 보호 필름의 보관 조건(온도, 습도, 보관 시간)에 의해서도 제어할 수 있다. 시판되는 보호 필름을 사용하는 경우에는, 투명 수지 필름과 접합하기 전에 이용하는 보호 필름의 산술 평균 파상도(Wa)를 측정함으로써 적당한 것을 선별하는 것도 가능하다.

[0097] 보호 필름은 내열 고분자 필름층과 접하는 면에 점착제층을 갖는 것이 바람직하다. 보호 필름에 점착제층을 가짐으로써 자기 흡착성을 발현할 수 있다. 점착제층으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 우레탄계, 실리콘계, 아크릴계의 점착제층을 사용할 수 있다. 점착제층은 용제에 용해된 점착제를 도포하여 건조시킴으로써 제작할 수 있다.

[0098] 비용을 절감할 수 있다는 관점에서는, 폴리올레핀계 수지 등의 자기 점착성을 갖는 수지 필름을 사용하여도 좋다. 구체적으로는 폴리올레핀계 수지 필름이 바람직하다. 입수하기 쉽고 저렴하므로, 보다 바람직하게는 폴리프로필렌계 수지 필름 또는 폴리에틸렌계 수지 필름이며, 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌계 수지 필름이다. 또한, 폴리에틸렌계 수지로서는, 예컨대 고압법 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 직쇄상 단쇄 분기 폴리에틸렌(LLDPE), 중저압법 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 등을 들 수 있지만, 내열 고분자 필름과 인접하는 면의 수지로서는, 내열 고분자 필름과의 접착성 및 가공성이라는 관점에서, LLDPE인 것이 바람직하다.

[0099] 상기 내열 고분자 필름과 상기 보호 필름의 90도 접착 강도(F2)는 0.2 N/cm 미만이다. 0.001 N/cm 이상 0.1 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.002 N/cm 이상 0.06 N/cm 이하이다. 상기 90도 접착 강도가 0.2 N/cm 미만이면, 내열 고분자 필름을 사용할 때에 적절하게 보호 필름을 박리할 수 있다. 또한, 상기 90도 접착 강도가 0.001 N/cm 이상이면, 내열 고분자 필름을 사용하기 전단계(예컨대, 반송중 등)에 있어서, 의도하지 않게 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름이 박리되어 버리는 것을 억제할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 특별히 기재가 없으면, 내열 고분자 필름과 보호 필름의 90도 접착 강도(F2)는 적층체를 110℃에서 10분 가열한 후의 값을 가리킨다.

[0100] 보호 필름은, 기재층 및 점착제층을 포함하고 있어도 좋고, 필요에 따라 기재층 또는 점착제층에 각종 첨가제를 함유시키더라도 좋다. 상기 첨가제로서는, 예컨대 충전재, 산화 방지제, 내광제, 겔화 방지제, 유기 습윤제, 대

전 방지제, 계면활성제, 안료, 염료 등을 들 수 있다. 단, 보호 필름이 자외선 투과율의 측정에 있어서 하기 수치 범위를 만족하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 보호 필름이 기재와 점착제층을 포함하는 경우, 기재는 자외선 흡수제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 자외선 흡수제로서는 후술하는 것을 들 수 있다.

[0101] 상기 보호 필름은, 자외선 투과율 측정(UV 투과율 측정)에 있어서, 자외선 투과율의 50% 컷오프 파장이 240 nm 이상인 것이 바람직하고, 270 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 300 nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 340 nm 이상인 것이 특히 바람직하다. 상기 보호 필름의 자외선 투과율의 50% 컷오프 파장이 240 nm 이상이면, 보호 필름과 내열 고분자 필름을 자외선 레이저에 의해 보다 적합하게 절단할 수 있다. 이로써, 무기 기판/내열 고분자 필름/보호 필름의 적층체 상태에서 내열 고분자 필름을 임의의 크기로 레이저로 컷트하거나, 보호 필름을 구비한 내열 고분자 필름을 임의의 크기로 레이저로 컷트할 수 있다.

[0102] 상기 유기계 자외선 흡수제로서는, 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 환상 이미노에스테르계 등 및 그 조합을 들 수 있다. 그 중에서도, 내구성의 관점에서는 벤조트리아졸계, 환상 이미노에스테르계가 특히 바람직하다.

[0103] 상기 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로서는, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시헥실)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-tert-부틸-3'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-메톡시-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-시아노-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-tert-부틸-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-니트로-2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있다.

[0104] 상기 벤조페논계 자외선 흡수제로서는, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-히드록시-4-아세톡시에톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시-5,5'-디술포벤조페논·이나트륨염 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 환상 이미노에스테르계 자외선 흡수제로서는, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스(4H-3,1-벤조옥사진-4-온), 2-메틸-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-부틸-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-(1- 또는 2-나프틸)-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-(4-비페닐)-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-니트로페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-m-니트로페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-벤조일페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-메톡시페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-o-메톡시페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-시클로헥실-3,1-벤조옥사진-4-온, 2-p-(또는 m-)프탈이미드페닐-3,1-벤조옥사진-4-온, 2,2'-(1,4-페닐렌)비스(4H-3,1-벤즈옥사디논-4-온), 2,2'-비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-에틸렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-테트라메틸렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-데카메틸렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-m-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(4,4'-디페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2,6- 또는 1,5-나프탈렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2-메틸-p-페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2-니트로-p-페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(2-클로로-p-페닐렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 2,2'-(1,4-시클로헥실렌)비스(3,1-벤조옥사진-4-온), 1,3,5-트리(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)벤젠 등을 들 수 있다.

[0106] 또한, 1,3,5-트리(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)나프탈렌 및 2,4,6-트리(3,1-벤조옥사진-4-온-2-일)나프탈렌, 2,8-디메틸-4H,6H-벤조(1,2-d;5,4-d')비스-(1,3)-옥사진-4,6-디온, 2,7-디메틸-4H,9H-벤조(1,2-d;5,4-d')비스-(1,3)-옥사진-4,9-디온, 2,8-디페닐-4H,8H-벤조(1,2-d;5,4-d')비스-(1,3)-옥사진-4,6-디온, 2,7-디페닐-4H,9H-벤조(1,2-d;5,4-d')비스-(1,3)-옥사진-4,6-디온, 6,6'-비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-비스(2-에틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-메틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-메틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-에틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-에틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-부틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-부틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-옥시비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-옥시비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-술포닐비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-술포닐비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-카르보닐비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,6'-카르보닐비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-메틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-메틸렌비스(2-페닐-

4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-에틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-옥시비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-술포닐비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 7,7'-카르보닐비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-메틸렌비스(2-메틸-4H,3,1-벤조옥사진-4-온), 6,7'-메틸렌비스(2-페닐-4H,3,1-벤조옥사진-4-온) 등도 환상 이미노에스테르계 자외선 흡수제로서 사용할 수 있다.

[0107] <적층체>

[0108] 본 발명의 적층체는, 상기 무기 기판, 상기 내열 고분자 필름 및 상기 보호 필름을 이 순서로 포함하는 것이며, 이 순서로 적층되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 상기 적층체의 보호 필름의 적어도 일부에 보호 필름 박리 보조 테이프가 적층되어 있는 것이 바람직하다.

[0109] <보호 필름 박리 보조 테이프>

[0110] 본 발명에 있어서, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체는, 무기 기판, 내열 고분자 필름, 보호 필름, 보호 필름 박리 보조 테이프를 이 순서로 포함하는 것이다. 보호 필름 박리 보조 테이프(이하, 단순히 박리 보조 테이프라고도 한다.)는, 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리하는 것을 보조하기 위한 것으로, 기본적으로는 기재층과 기재 표면에 형성된 점착제층을 포함하는 것이며, 기재층과 점착제층으로 이루어지는 것이 바람직하다. 박리 보조 테이프의 점착제층면이 상기 보호 필름면에 접합되어 있는 것이 바람직하다.

[0111] 박리 보조 테이프의 기재는, 예컨대 PET 필름, PEN 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 나일론 필름 등 외에, PPS 필름, PEEK 필름, 방향족 폴리아미드 필름, 폴리이미드 필름, 폴리이미드벤자졸 필름 등의 내열성 수퍼 엔지니어링 플라스틱 필름을 이용할 수 있다. 또한, 폴리올레핀계 수지 등의 자기 점착성을 갖는 수지 필름을 사용하여도 좋다.

[0112] 박리 보조 테이프의 점착제층은 후술하는 식 (1)의 관계를 만족하는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 우레탄계, 실리콘계, 아크릴계의 점착제층을 사용할 수 있다. 점착제층은 용제에 용해한 점착제를 도포하여 건조시킴으로써 제작할 수 있다. 시판되는 양면 테이프를 상기 기재에 접착한 것을 이용할 수도 있다.

[0113] 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체는, 상기 무기 기판과 상기 내열 고분자 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F1)와 상기 내열 고분자 필름과 상기 보호 필름의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F2)와 상기 보호 필름과 상기 보호 필름 박리 보조 테이프의 90도 박리법에 의한 접착 강도(F3)가, 하기 식 (1)~(3)의 관계를 만족할 필요가 있다.

[0114] $F3 > F2$ (1)

[0115] $F1 > 0.08$ N/cm (2)

[0116] $F2 < 0.2$ N/cm (3)

[0117] F3은 0.2 N/cm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 N/cm 이상이며, 더욱 바람직하게는 3 N/cm 이상, 특히 바람직하게는 5 N/cm 이상이다. 또한, 30 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 N/cm 이하이며, 더욱 바람직하게는 15 N/cm 이하이다. F3이 상기한 범위이면, 확실하게 보호 필름의 단부를 들어 올릴 수 있고, 또한 보호 필름을 박리한 후에 박리 보조 테이프를 보호 필름으로부터 벗겨낼 수 있다. 여기서, F3의 측정 방법은 실시예에 기재한 방법에 의한다.

[0118] F2는 0.2 N/cm 미만이며, 바람직하게는 0.1 N/cm 이하이고, 보다 바람직하게는 0.06 N/cm 이하이다. 또한, 0.001 N/cm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.002 N/cm 이상이다. 여기서, F2의 측정 방법은 실시예에 기재한 방법에 의한다.

[0119] F1은 0.08 N/cm 초과이고, 바람직하게는 0.09 N/cm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.1 N/cm 이상이다. 또한, 0.3 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 N/cm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.15 N/cm 이하이다. 여기서, F1의 측정 방법은 실시예에 기재한 방법에 의한다.

[0120] 본 발명의 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체(이하, 단순히 박리 보조 테이프를 구비한 적층체라고도 한다.)는 직사각형인 것이 바람직하다. 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체는, 적어도 한 변에 있어서, 내열 고분자 필름 단부부터 무기 기판 단부의 거리 D1(mm), 보호 필름 단부부터 무기 기판 단부의 거리 D2(mm), 보호 필름 박리 보조 테이프의 점착제층 단부부터 무기 기판 단부의 거리 D3(mm)으로 했을 때에, 하기

(i) 또는 (ii)의 어느 하나를 만족할 필요가 있다.

[0121] (i) F2 > (1/3) × F1이며, D3 < D2 ≤ D1 (4)이다.

[0122] (ii) F2 ≤ (1/3) × F1이며, D3 < D2 + 10 (5)이다.

[0123] 상기 (i) 또는 (ii)의 어느 하나를 만족함으로써, 상기 D1~D3은 박리 보조 테이프를 구비한 적층체의 같은 방향의 한쪽 끝의 한 변인 것이 바람직하다.

[0124] 상기 (i)은 F2의 접착 강도가 F1의 1/3 초과인 경우이다. 즉, 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도(F2)가 강한(강접착) 경우이다. 이 경우는, D3 < D2 ≤ D1 (4)를 만족할 필요가 있다. 즉, 박리 보조 테이프의 점착제층은 도 2(a)의 D2와 D3의 차(D2-D3)의 길이가 무기 기판 상에 접촉하게 된다. 상기 점착제층이 무기 기판에 접한 상태로부터 박리해 나감으로써, 보호 필름 박리 단부의 측면까지 박리 보조 테이프의 점착제가 접촉하여, 보다 확실하게 보호 필름의 박리 단부를 들어 올릴 수 있다. 한편, D2-D3이 지나치게 길면, 무기 기판과 박리 보조 테이프가 강하게 접착하여, 박리가 곤란하게 되거나, 박리 시에 무기 기판을 변형시켜 버릴 우려가 있다. 또한, D2-D3이 길면, 무기 기판 표면에 부착되는 점착제의 잔사도 많아지므로, 품위나 아웃가스의 관점에서 바람직하지 못하다. 그 때문에, D2-D3은 0.5 ㎜ 이상 10 ㎜ 이하인 것이 바람직하고, 1 ㎜ 이상 8 ㎜ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 ㎜ 이상 7 ㎜ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0125] 상기 (ii)는 F2의 접착 강도가 F1의 1/3 이하인 경우이다. 즉, 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도(F2)가 약한(약접착) 경우이다. 이 경우는, D3 < D2 + 10 (5)(단위는 ㎜)를 만족할 필요가 있다. 즉, 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도(F2)가 작기 때문에, 도 2(c)와 같이 박리 보조 테이프의 점착제층이 무기 기판 위로 비어져 나오지 않고서 보호 필름을 박리할 수 있다. 단, 보호 필름 단부보다 크게 내측에 접착하면 박리가 곤란하게 되는 경우가 있기 때문에, D3은 D2 + 9(㎜) 이하인 것이 바람직하고, D2 + 7(㎜) 이하인 것이 보다 바람직하고, D2 + (5 ㎜) 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0126] 박리 보조 테이프는 도 2(a) 또는 도 2(c)와 같이 적층체의 보호 필름 단부에 접착된다. 접착하는 변은 도 1의 (a)~(d)과 같이 한 변이라도 좋지만, 도 1(e)와 같이 2 이상에 접착하여, 2개 이상의 박리 단부로부터 보호 필름을 박리하여도 좋다.

[0127] 본 발명에서는, 박리 보조 테이프는 도 2(b)과 같이 일부 보호 필름으로부터 나오게 하여 접착할 수 있다. 이때, D2-D3의 바람직한 범위를 넘는 부분은 점착제층이 노출되지 않은 편이 바람직하다. 점착제층이 노출되어 있으면, 박리 보조 테이프의 점착제층이 보호 필름 이외의 장소, 예컨대 무기 기판에도 필요 이상으로 접촉하기 때문에, 적층체가 점착제로부터의 전사물로 오염될 우려나, 박리 보조 테이프와 무기 기판이 강하게 접착하여, 보호 필름 박리 시에 유리 기판을 변형시킬 우려가 있다. 필요 이상으로 점착제층을 노출시키지 않는 방법으로서는, D2-D3이 바람직한 범위가 되도록 점착제층을 형성하는 방법이나, 불필요한 부분에 피점착성의 필름을 접착하는 방법을 들 수 있다.

[0128] 박리 보조 테이프의 기재층의 두께 및 기재층의 종류는 박리 보조 테이프의 기재층의 스프링백 값(S)에 따라 선택할 수 있다. 스프링백 값(S)은 기재층을 구부리고 나서 응력을 제거했을 때에 튀어 오르는 힘이다. S는 2 gf 이상 45 gf 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7 gf 이상 43 gf 이하이다. S가 상기한 범위이면, 박리 개시 단부에 힘이 가해지기 쉽다. 실제의 박리 공정에 있어서, 박리 개시 시에는 어느 정도의 면적에서의 박리가 일어나기 때문에, S를 상기 범위로 함으로써 보다 작은 힘으로 박리의 개시 가능하고, 무기 기판을 들어 올려 파손될 가능성을 저감할 수 있다. 박리 보조 테이프 기재층의 두께는 S가 상기 범위 내이면 한정되지 않지만, 구체적으로는 30 ㎛ 이상이 바람직하고, 50 ㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70 ㎛ 이상이다. 기재층의 두께가 30 ㎛ 이상이면, 핸들링성이 양호하다. 박리 보조 테이프는 롤 형상으로 감겨 있는 쪽이 취급하기 쉬우므로, 기재층의 두께의 상한은 400 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 350 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 박리 보조 테이프가 자기 흡착성의 필름을 포함하는 경우의 바람직한 두께도 마찬가지다.

[0129] 박리 보조 테이프를 들어 올려 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 때의 박리 개시 10 ㎜에 있어서의 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(Θ)는 상기 (i)의 경우와 상기 (ii)의 경우에서 나누어 생각할 수 있다. 상기 (i)의 경우는 하기 식 (6)을 만족하는 것이 바람직하고, 상기 (ii)의 경우는 하기 식 (7)을 만족하는 것이 바람직하다.

[0130] $0.02 < S \times F2 \times \sin\Theta < 1$ (6)

[0131] $0 < S \times F2 \times \sin\Theta < 0.1$ (7)

[0132] Θ는 10° 이하인 것이 바람직하고, 8° 이하가 보다 바람직하다. 내열 고분자 필름으로부터의 보호 필름의 박리 시에는, 보호 필름의 곡률 반경이 보호 필름 기재의 두께보다 충분히 얇은 경우, Θ가 작을수록 박리에 필요한 힘은 작아진다. Θ는 박리 보조 테이프 기재의 S 값이나 박리 속도, 각도를 조정함으로써 제어할 수 있다. 본 발명에 있어서, S, F2 및 Θ은 식 (6) 또는 식 (7)을 만족하도록 박리 조건이나 보호 필름, 박리 보조 테이프를 선택하면 된다. 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도가 큰(상기 (i)) 경우라도 무기 기판으로부터 내열 고분자 필름을 박리시키는 일 없이 보호 필름을 박리할 수 있고, 내열 고분자 필름과 보호 필름의 접착 강도가 작은(상기 (ii)) 경우라도 무기 기판으로부터 내열 고분자 필름을 박리시키는 일 없이 보호 필름을 박리할 수 있다. 또한, 식 (6) 및 식 (7)을 만족함으로써, 박리 개시 시의 무기 기판에의 부하를 억제할 수 있어, 무기 기판(특히 유리 기판)에 크랙을 생기게 하지 않고서 보호 필름을 박리할 수 있다.

[0133] 박리 보조 테이프의 점착제층의 두께는 7 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 10 ㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 점착제층의 두께가 7 ㎛ 이상이면, 보호 필름과의 접착력을 확보하기 쉽다. 또한, 점착제층의 두께는 120 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 100 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 점착제층이 120 ㎛ 이하이면, 보호 필름에 접착했을 때의 압력에 의해 기재로부터 점착제층이 비어져 나오는 일이 없어, 적층체가 쉽게 오염되지 않는다.

[0134] 박리 보조 테이프의 면적(A2)은 보호 필름의 면적(A1)보다 작은 것이 바람직하다. A1 = A2인 경우라도 식 (1)의 관계를 만족하고 있으면 보호 필름을 박리할 수는 있지만, 보호 필름 박리 보조 테이프의 주된 효과는 보호 필름의 박리 단부를 들어 올리는 것에 있기 때문에, A1 = A2로 하는 효과는 작다. 또한, A1 < A2인 경우도 보호 필름을 박리할 수는 있지만, 박리 보조 테이프의 점착제층이 보호 필름 이외의 장소, 예컨대 무기 기판에도 접촉하기 때문에, 적층체가 점착제로부터의 전사물로 오염될 우려가 있다.

[0135] 본 발명에 있어서, 보호 필름과 보호 필름 박리 보조 테이프의 90도 접착 강도(F3)는, 보호 필름에 박리 보조 테이프를 접착한 후, 가열을 하지 않는 상태에서의 값을 가리킨다.

[0136] 보호 필름과 보호 필름 박리 보조 테이프의 90도 접착 강도(F3)는, 식 (1)을 만족하는 한, 특별히 한정되지 않는다.

[0137] <적층체의 제조 방법>

[0138] 도 2(b)는 본 실시형태에 따른 적층체를 모식적으로 도시하는 단면도이다.

[0139] 도 2(b)에 도시하는 것과 같이, 본 실시형태에 따른 박리 보조 테이프를 구비한 적층체는, 기재층(23)과 점착제층(22)으로 이루어진 박리 보조 테이프와 보호 필름(13)과 내열 고분자 필름(21)과 무기 기판(12)을 구비하고, 무기 기판(12)과 내열 고분자 필름(21)은 접하여 적층되어 있거나 또는 실란 커플링제층(도시하지 않음)만을 통해 적층되어 있다. 또한, 박리 보조 테이프의 점착제층(22)의 일부가 무기 기판(12)의 표면에 접촉해 있다.

[0140] 본 실시형태에 따른 박리 보조 테이프를 구비한 적층체는, 예컨대 이하의 수순으로 제작할 수 있다.

[0141] 우선, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판을 준비한다. 내열 고분자 필름의 양면에 보호 필름이 형성되어 있는 보호 필름 구비 내열 고분자 필름을 이용하는 경우에는, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름의 무기 기판과 접착하는 면에 형성되어 있는 보호 필름을 박리함으로써, 편면 보호 필름 구비 내열 고분자 필름을 얻을 수 있다. 적층체에 실란 커플링제층을 형성하는 경우에는, 무기 기판의 적어도 한쪽의 면에 실란 커플링제 처리를 실시해 두는 것이 바람직하다.

[0142] 이어서, 무기 기판의 한쪽의 면(실란 커플링제층을 형성한 경우는 실란 커플링제 처리된 면)과 보호 필름 구비 내열 고분자 필름을 겹치고, 양자를 가압, 가열함으로써, 적층체(보호 필름 구비 내열 고분자 필름/무기 기판 적층체)를 얻을 수 있다. 또한, 미리 내열 고분자 필름의 보호 필름이 형성되지 않은 측의 면을 실란 커플링제 처리하고, 해당 실란 커플링제 처리된 면과 무기 기판을 겹치고, 양자를 가압, 가열에 의해 적층하여도 적층체(보호 필름 구비 내열 고분자 필름/무기 기판 적층체)를 얻을 수 있다. 얻어진 적층체의 보호 필름의 면에 보호 필름 박리 보조 테이프를 접착함으로써 박리 보조 테이프를 구비한 적층체를 얻을 수 있다.

[0143] 실란 커플링제 처리 방법으로서는, 스핀 코트, 스프레이 코트, 딥 코트 등 기지의 방법을 이용할 수 있고, 실란 커플링제를 가열함으로써 발생하는 실란 커플링제 증기를 무기 기판에 증착함으로써 처리할 수도 있다(기상 증착법).

[0144] 본 발명에 있어서, 실란 커플링제는 용매에 희석하여 도포할 수 있다. 본 발명에서의 실란 커플링제 용액의 용매는, 물, 탄소수가 8 이하인 1가 알코올 및 탄소수가 4 이하인 2가 알코올로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 노르말 프로판올, 이소프로판올, 부탄올,

에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 용매인 것이 바람직하다. 본 발명에서는 2종 이상의 용매를 포함하는 혼합 용매를 이용할 수 있다. 본 발명에서는 물과 알코올의 혼합 용매, 물과 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜과의 혼합 용매, 또한 물, 탄소수가 3 이하인 알코올, 탄소수가 3 이하인 디올의 혼합 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제 용액의 농도는 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0145] 도 5는 기상 증착법에서 사용하는 실란 커플링제 처리 장치의 일례를 모식적으로 도시하는 도면이다.

[0146] 도 5에 도시하는 것과 같이, 실란 커플링제 처리 장치는, 가스 도입구(52)와 배기구(58)와 약액 탱크(실란 커플링제의 조(槽))(53)에 접속된 처리실(챔버)(56)을 구비한다. 약액 탱크(실란 커플링제의 조)(53)에는 실란 커플링제가 충전되어 있으며, 히터(55)를 구비한 온수조(중탕)(54)에 의해 온도 조절된다. 약액 탱크(실란 커플링제의 조)(53)에는 가스 도입구(59)가 접속되어 있어, 외부로부터 가스를 도입할 수 있다. 가스의 유량은 가스 도입구(59)에 접속된 플로우 미터(51)에 의해 조정된다. 가스 도입구(59)로부터 가스가 도입되면, 약액 탱크(53) 내의 기화된 실란 커플링제가 처리실(56)로 밀려 나와, 처리실(56) 내에 배치된 기판(57)(무기 기판, 내열 고분자 필름 등) 상에 실란 커플링제층으로서 부착된다.

[0147] 상기 가압 방법으로서는, 대기 중에서의 통상의 프레스 혹은 라미네이트, 또는 진공 중에서의 프레스 혹은 라미네이트를 들 수 있지만, 전면의 안정적인 접착 강도를 얻기 위해서는, 큰 사이즈의 적층체(예컨대, 200 ㎜ 초과)에서는 대기 중에서의 라미네이트가 바람직하다. 이에 대하여, 200 ㎜ 이하 정도의 작은 사이즈의 적층체라면, 진공 중에서의 프레스가 바람직하다. 진공도는 통상의 오일 회전 펌프에 의한 진공으로 충분하며, 10 Torr 이하 정도이면 충분하다. 바람직한 압력으로서는, 1 MPa 내지 20 MPa이며, 더욱 바람직하게는 3 MPa 내지 10 MPa이다. 압력이 높으면 기판을 파손할 우려가 있고, 압력이 낮으면 밀착하지 않는 부분이 나오는 경우가 있다. 바람직한 온도로서는 90℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 100℃ 내지 250℃에 있어서 온도가 높으면 필름에 손상을 주고, 온도가 낮으면 밀착력이 약한 경우가 있다.

[0148] 적층체의 형상은 직사각형이다. 바람직하게는 장방형이며, 장변의 길이가 300 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000 ㎜ 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 20000 ㎜ 이하이면 충분하고, 10000 ㎜ 이하라도 지장이 없다. 또한, 적층체의 외접원의 반경이 330 ㎜ 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 적층체는 대형인 것(예컨대, 디스플레이 제조 장치)이라도 스택 형태로 곤포하여 보관이나 수송할 수 있으므로, 보다 바람직하게는 350 ㎜ 이상이며, 더욱 바람직하게는 400 ㎜ 이상이다. 또한, 공업적으로는 30000 ㎜ 이하이면 충분하고, 20000 ㎜ 이하라도 지장이 없다.

[0149] <접착제>

[0150] 본 발명의 무기 기판과 내열 고분자 필름층 사이의 접착제층이란, Si(규소) 성분을 질량비로 10% 미만(10 질량% 미만)인 것을 가르킨다. 또한, 무기 기판과 고분자 필름층 사이에 개재하는 접착제층의 두께는 1 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.7 ㎛ 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.6 ㎛ 이하이고, 특히 바람직하게는 0.5 ㎛ 이하이다. 접착제층의 두께가 상기 범위에 있으면, 가열 시에 접착제층으로부터 생기는 아웃가스의 양이 적고, 무기 기판과 내열 고분자 필름 사이에서 들뜸이 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0151] 상기 적층체는, 상기 내열 고분자 필름과 상기 무기 기판의 90도 접착 강도(F1)가 0.08 N/cm 초과이고, 바람직하게는 0.09 N/cm 이상이며, 보다 바람직하게는 0.1 N/cm 이상이다. 또한, 상기 90도 접착 강도(F1)는 0.3 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 0.2 N/cm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.15 N/cm 이하가 더욱 바람직하다. 상기 90도 접착 강도(F1)가 0.08 N/cm 초과이면, 디바이스 형성 전이나 형성 중에 내열 고분자 필름이 무기 기판으로부터 벗겨져 버리는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 90도 접착 강도(F1)가 0.3 N/cm 이하이면, 디바이스 형성 후, 무기 기판과 내열 고분자 필름을 박리하기 쉽다. 즉, 상기 90도 접착 강도(F1)가 0.3 N/cm 이하이면, 디바이스 형성 중에 무기 기판과 내열 고분자 필름 사이의 접착 강도가 다소 상승했다고 해도 양자를 용이하게 박리하기 쉽다.

[0152] 본 명세서에 있어서, 상기 90도 접착 강도(F1)는, 상기 적층체를, 대기 분위기 하에, 110℃에서 10분간 열처리한 후의 무기 기판과 내열 고분자 필름 사이의 90도 접착 강도를 말한다.

[0153] 본 발명에 있어서의 적층체에 박리 보조 테이프를 접착하는 타이밍은, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판을 접합한 직후라도 좋고, 보호 필름 구비 내열 고분자 필름과 무기 기판의 적층체를 가열한 후라도 좋다.

[0154] **실시예**

[0155] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시예에서의 물성 평가 방법은 하기와 같다.

[0156] <내열 고분자 필름 G1>

[0157] 내열 고분자 필름 G1은 제노막스(등록상표) F15LR2(도요보 가부시키가이샤 제조의 폴리이미드 필름, 두께 15 ㎛)를 사용했다.

[0158] <내열 고분자 필름 G2>

[0159] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 33.36 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 270.37 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 콜로이드성 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조의 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST」)를 실리카가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 14 질량%가 되도록 가하여 완전 용해시키고, 이어서, 9.81 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 11.34 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산(BPDA), 4.85 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분 18 질량%, 환원 점도 2.7 dl/g의 폴리아미드산 용액 B2(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA의 몰비=1.00//0.48/0.37/0.15)를 얻었다.

[0160] 얻은 폴리아미드산 용액 B1을, 콤마 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시키가이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 25 ㎛가 되도록 도포했다. 이것을 110℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키고, 필름 단부를 핀에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록 또한 불필요한 느슨함이 생기지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하고, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안에 실온까지 냉각하고, 필름 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 G2를 500 m 얻었다.

[0161] <내열 고분자 필름 G3>

[0162] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 33.36 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 270.37 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 콜로이드성 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조의 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST」)를 실리카가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.3 질량%가 되도록 가하여 완전 용해시키고, 이어서, 9.81 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 11.34 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산(BPDA), 4.85 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분 18 질량%, 환원 점도 2.7 dl/g의 폴리아미드산 용액 B3(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA의 몰비=1.00//0.48/0.37/0.15)을 얻었다.

[0163] 얻은 폴리아미드산 용액 B3을, 콤마 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시키가이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 25 ㎛가 되도록 도포했다. 이것을 110℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키고, 필름 단부를 핀에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록 또한 불필요한 느슨함이 생기지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하고, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안에 실온까지 냉각하고, 필름 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 G3을 500 m 얻었다.

[0164] <내열 고분자 필름 G4>

[0165] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 470.8 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 6766 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 활제로서 콜로이드성 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조의 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(활제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.3 질량%가 되도록 가하여 완전 용해시키고, 이어서, 192.4 질량부의 피로멜리트산 이무수물(PMDA), 173.0 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 고형분 11 질량%, 환원 점도

3.50 dl/g의 폴리아미드산 용액 B4(TFMB//PMDA/BPDA의 몰비=1.000//0.600/0.400)를 얻었다.

[0166] 얻은 폴리아미드산 용액 B4를, 콤마 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시키가이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 25 ㎛가 되도록 도포했다. 이것을 110℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키고, 필름 단부를 핀에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록 또한 불필요한 느슨함이 생기지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하고, 200℃에서 15분, 250℃에서 15분, 300℃에서 15분, 400℃에서 15분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안에 실온까지 냉각하고, 필름 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 G4를 500 m 얻었다.

[0167] <내열 고분자 필름 G5>

[0168] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 반응 용기에 질소 분위기 하에 4610 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)와 640.0 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)을 넣어 교반하여, TFMB를 DMAC 중에 용해시켰다. 이어서, 반응 용기 내부를 교반하면서 질소 기류 하에 897.4 질량부의 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산에 무수물(6FDA)을 10분 정도 걸쳐 투입하고, 그대로 온도가 20~40℃의 온도 범위로 되도록 조정하면서 6시간 교반을 계속하여 중합 반응을 행함으로써 점조(粘稠)의 폴리아미드산 용액을 얻었다. 이어서, 얻은 폴리아미드산 용액에 4100 질량부의 DMAC를 가하여 희석한 후, 이미드화 촉진제로서 258.3 질량부의 이소퀴놀린을 가하고, 폴리아미드산 용액을 교반하면서 30~40℃의 온도 범위로 유지하고, 거기에 이미드화제로서 1225.0 질량부의 무수아세트산을 약 30분간 걸어 천천히 적하하면서 투입하고, 그 후 추가로 액온을 30~40℃로 유지하여 12시간 교반을 계속하여 화학 이미드화 반응을 행함으로써 폴리이미드 용액 b5-1을 얻었다.

[0169] 이어서, 얻은 이미드화제 및 이미드화 촉진제를 포함하는 폴리이미드 용액 b5-1의 4000 질량부를, 교반 장치와 교반 날개를 갖춘 반응 용기로 바꿔 옮겨, 120 rpm의 속도로 교반하면서 15~25℃의 온도로 유지하고, 거기에 60000 질량부의 메탄올을 400 질량부/분의 속도로 적하시켰다. 약 3200 질량부의 메탄올을 투입한 시점에서 폴리이미드 용액의 탁해짐이 확인되고, 분체형 폴리이미드의 석출이 확인되었다. 계속해서 나머지 메탄올을 투입하여 폴리이미드의 석출을 완료시켰다. 이어서, 반응 용기의 내용물을, 흡인 여과 장치에 의해 여과하여 분별하고, 또한 4000 질량부의 메탄올을 이용하여 세정·여과하여 분별했다. 그 후, 여과하여 분별한 폴리이미드 분체의 2000 질량부를 국소 배기 장치가 달린 건조기를 이용하여 50℃에서 24시간 건조시키고, 추가로 260℃에서 2시간 건조시켜 나머지 휘발 성분을 제거함으로써, 폴리이미드 분체 b5-2를 얻었다. 얻은 폴리이미드 분체 b5-2의 환원 점도는 5.40 dl/g였다.

[0170] 이어서, 3000 질량부의 DMAc에 대하여, 활제로서 콜로이드성 실리카를 DMAc에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조의 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(활제)가 폴리이미드 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.3 질량%가 되도록 가하여 완전 용해시키고, 이어서, 400 질량부의 폴리이미드 분체 b5-2를 용해시켜, 폴리이미드 용액 B5(TFMB/6 FDA의 몰비=1.00/1.01)를 얻었다.

[0171] 이어서, 얻은 폴리이미드 용액 D를, 콤마 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시키가이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 25 ㎛가 되도록 도포했다. 이것을 110℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리이미드 겔 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키고, 필름 단부를 핀에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록 또한 불필요한 느슨함이 생기지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하고, 150℃에서 3분, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분의 조건으로 가열하여, 용매를 건조시켰다. 그 후, 2분 동안에 실온까지 냉각하고, 필름 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 G5를 500 m 얻었다.

[0172] <내열 고분자 필름 G6>

[0173] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 반응 용기에 질소 분위기 하에 450.0 중량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB) 및 7680 중량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc에 용해시켰다. 이어서, 180.9 중량부의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물(6FDA)을 첨가하여, 실온에서 3시간 교반했다. 그 후, 41.9 중량부의 4,4'-옥시비스(벤조일클로리드)(OBBC), 이어서 172.9 중량부의 테레프탈로일클로리드(TPC)를 가하여, 실온에서 1시간 교반했

다. 이어서, 이미드화 촉진제로서 46.3 중량부의 -메틸피리딘과 이미드화제로서 130.4 중량부의 무수아세트산을 가하여, 실온에서 30분간 교반한 후, 70℃로 승온하고, 추가로 3.5시간 교반하여, 폴리아미드이미드 용액 b6-1을 얻었다.

[0174] 이어서, 얻은 이미드화제 및 이미드화 촉진제를 포함하는 폴리아미드이미드 용액 b6-1의 4000 질량부를, 교반 장치와 교반 날개를 갖춘 반응 용기로 바꿔 옮겨, 120 rpm의 속도로 교반하면서 15~25℃의 온도로 유지하고, 거기에 60000 질량부의 메탄올을 400 질량부/분의 속도로 적하시켰다. 약 3200 질량부의 메탄올을 투입한 시점에서 폴리아미드이미드 용액의 탁해짐이 확인되고, 분체형 폴리아미드이미드의 석출이 확인되었다. 계속해서 나머지 메탄올을 투입하여 폴리아미드이미드의 석출을 완료시켰다. 이어서, 반응 용기의 내용물을, 흡인 여과 장치에 의해 여과하여 분별하고, 추가로 4000 질량부의 메탄올을 이용하여 세정·여과하여 분별했다. 그 후, 여과하여 분별한 폴리아미드이미드 분체 2000 질량부를 국소 배기 장치가 달린 건조기를 이용하여, 50℃에서 24시간 건조시키고, 추가로 260℃에서 2시간 건조시켜 나머지 휘발 성분을 제거함으로써, 폴리아미드이미드 분체 b6-2를 얻었다. 얻은 폴리아미드이미드 분체 b6-2의 환원 점도는 4.50 dl/g이었다.

[0175] 이어서, 3000 질량부의 DMAc에 대하여, 활제로서 콜로이드성 실리카를 DMAc에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠고교 제조의 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(활제)가 폴리아미드이미드 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.3 질량%가 되도록 가하여 완전 용해시키고, 이어서, 400 질량부의 폴리아미드이미드 분체 b6-2를 용해시켜, 폴리아미드이미드 용액 B6(TFMB/6 FDA/OBBC/TPC의 몰비=0.995/0.302/0.100/0.603)을 얻었다.

[0176] 이어서, 얻은 폴리아미드이미드 용액 B6을, 콤마 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시키가이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 25 ㎛가 되도록 도포했다. 이것을 110℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리이미드 겔 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키고, 필름 단부를 핀에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록 또한 불필요한 느슨함이 생기지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하고, 150℃에서 3분, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분의 조건으로 가열하여 용매를 건조시켰다. 그 후, 2분 동안에 실온까지 냉각하고, 필름 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리아미드이미드 필름 G6을 500 m 얻었다.

[0177] <보호 필름 PF1>

[0178] 하기를 혼합하여 점착제 조성물 C1을 얻었다.

[0179] 양말단에만 비닐기를 갖는 직쇄상 폴리오르가노실록산(무용제형, Mw: 80,000): 68.30 질량부

[0180] 오르가노하이드로겐폴리실록산(무용제형, Mw: 2,000): 0.41 질량부

[0181] 백금 촉매(신에츠 가가쿠고교 제조, PL-56): 1.00 질량부

[0182] 자외선 흡수제(Cyasorb UV-3638(CYTEC사 제조)): 0.3 질량부

[0183] 반응 제어제(3-메틸-1-부틴-3-올): 0.10 질량부

[0184] 톨루엔: 30.19 질량부

[0185] 도요보(주) 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(A4100)에 하지 처리로서 코로나 처리를 행하고, 코로나 처리 직후에, PET 필름에 점착제 조성물 C1을 도포했다. 도포는 25℃ 85% RH의 환경 하에서 행하는데, 건조 후의 두께가 10 ㎛가 되도록 행했다. 그 후, 오븐에서 150℃, 100초 가열하여 가교시킴으로써, 점착제층을 얻었다. 이상에 의해 보호 필름 PF1을 얻었다.

[0186] <보호 필름 PF2>

[0187] 분리형 플라스크에 55.3 질량부의 폴리올(3작용성, 글리세린에 프로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드를 부가 중합시킨 폴리올, 산요가세이고교가부시키가이샤 제조의 산닉스(등록상표) GL3000), 4.7 질량부의 듀라네이트 D101(아사히가세이케미칼즈가부시키가이샤 제조의 폴리이소시아네이트), 39.7 질량부의 톨루엔 및 0.02 질량부의 디부틸주석디라우레이트(DBTDL)를 넣고, 교반하면서 45℃~55℃에서 2시간 가열하여 반응시켰다. 가열 개시부터 2시간 후, 40℃ 이하까지 냉각했다. 냉각 후, 0.28 질량부의 산화 방지제를 가하고, 균일하게 될 때까지 교반하여, 폴리우레탄 폴리올 함유 조성물 1을 얻었다. 100 질량부의 폴리우레탄 폴리올 함유 조성물 1에 대하여, 듀라네이트 D101 7.7 질량부, 자외선 흡수제(Cyasorb UV-3638(CYTEC사 제조)) 2 질량부 및 아세트산에틸 50 질량부를 배합하여, 잘 교반했다. 얻은 점착제 조성물을 PTFE 카트리지 필터(0.45 ㎛)로 여과함으로써 점착

제 조성물 C2를 얻었다.

[0188] 점착제 조성물 C1을, 미리 코로나 처리를 실시한 도요보(주) 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(A4100)에 건조 시의 점착제 막 두께가 10 ㎛가 되도록 도공했다. 그 후, 130℃에서 2분간 가열 건조하고, 추가로 40℃의 항온조 내에 3일간 정치하고(에이징 공정), 점착제를 경화(가교)시켜, 보호 필름 PF2를 제작했다.

[0189] <보호 필름 PF3>

[0190] 아크릴계 폴리머(2-에틸헥실아크릴레이트와 4-히드록시부틸아크릴레이트의 공중합체(공중합 비율 100:8), 중량평균 분자량: 20만) 100 질량부에 대하여, 다작용 이소시아네이트로서의 콜로네이트 HX(도소가부시키가이샤 제조, 도료용 폴리이소시아네이트) 1.5 질량부와 변성 오르가노실록산으로서의 KP-341(상품명, 신에츠 가가쿠고교 제조, 폴리에테르 변성 오르가노실록산) 0.3 질량부를 가하고, 교반 혼합함으로써 점착제 조성물 C3을 얻었다.

[0191] 얻은 점착제 조성물 C3을, 미리 코로나 처리를 실시한 도요보(주) 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(A4100) 상에 도포하고, 100℃에서 건조하여 용제를 제거함으로써, PET 필름 상에 두께 10 ㎛의 점착제층이 형성된 표면 보호 필름 PF3을 얻었다.

[0192] <보호 필름 PF4>

[0193] 린테크 제조의 SRL0504(두께 50 ㎛)를 표면 보호 필름 PF4로서 사용했다.

[0194] <보호 필름 박리 보조 테이프 S1>

[0195] 도요보 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 A4100(두께 188 ㎛)을 길이 300 ㎜×폭 150 m로 컷트했다. 니토덴코 제조의 양면 테이프 VR5300을 길이 300 ㎜×폭 100 ㎜로 컷트하고, A4100와 접합함으로써, 점착면이 길이 300 ㎜×폭 100 ㎜인 보호 필름 박리 보조 테이프 S1을 얻었다.

[0196] <보호 필름 박리 보조 테이프 S2>

[0197] PF1을 길이 300 ㎜×폭 150 ㎜로 컷트했다. 점착면에 길이 300 ㎜×폭 50 ㎜의 도요보(주) 제조의 PET 필름(12 ㎛, E5100)을 접합함으로써, 점착면이 길이 300 ㎜×폭 100 ㎜로 노출된 보호 필름 박리 보조 테이프 S2를 얻었다.

[0198] <보호 필름 박리 보조 테이프 S3>

[0199] 린테크 제조의 SRL0759(두께 50 ㎛)를 길이 300 ㎜×폭 150 ㎜로 컷트했다. 점착면에 길이 300 ㎜×폭 50 ㎜의 도요보(주) 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(12 ㎛, E5100)을 접합함으로써, 점착면이 길이 300 ㎜×폭 100 ㎜로 노출된 보호 필름 박리 보조 테이프 S3을 얻었다.

[0200] <보호 필름 박리 보조 테이프 S4>

[0201] A4100 대신에 도요보 제조의 PET 필름 A4160(두께 100 ㎛)을 이용한 것 이외에는 S1과 같은 식으로 하여 보호 필름 박리 보조 테이프 S4를 얻었다.

[0202] <보호 필름 박리 보조 테이프 S5>

[0203] A4100 대신에 나니와시코 제조의 A-PET 필름(두께 200 ㎛)을 이용한 것 이외에는 S1과 같은 식으로 하여 보호 필름 박리 보조 테이프 S5를 얻었다.

[0204] <보호 필름 박리 보조 테이프 S6>

[0205] A4100 대신에 도요보 제조의 PET 필름 E5100(두께 75 ㎛)을 이용한 것 이외에는 S1과 같은 식으로 하여 보호 필름 박리 보조 테이프 S6을 얻었다.

[0206] <보호 필름 박리 보조 테이프 S7>

[0207] 도요보 제조의 PET 필름 E5100(두께 125 ㎛)을 길이 300 ㎜×폭 150 ㎜로 컷트했다. 마찬가지로 길이 300 ㎜×폭 150 ㎜로 컷트한 니토덴코 제조의 양면 테이프 VR5300을 겹쳐 접합하고, 또한 길이 300 ㎜×폭 150 ㎜로 컷트한 린테크 제조의 SRL-0759를 점착면이 외측이 되도록 접합하고, 점착면에 길이 300 ㎜×폭 50 ㎜의 도요보(주) 제조의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(12 ㎛, E5100)을 접합함으로써, 점착면이 길이 300 ㎜×폭 100 ㎜로 노출된 보호 필름 박리 보조 테이프 S7을 얻었다.

[0208] <적층체의 제작>

[0209] (실시예 1)

[0210] 우선, 유리 기판을 준비했다. 상기 유리 기판은, 500 ㎜×500 ㎜ 사이즈(외접원의 반경은 353.6 ㎜)로 절단한 두께 0.7 ㎜의 OA10G 유리(NEG사 제조)이다. 상기 유리 기판은, 순수 세정, 건조 후에 UV/O_3 조사기(LAN테크니칼 제조의 SKR1102N-03)로 1분간 조사하여 세정한 것을 이용했다. 이어서, 상기 유리 기판 상에, 실란 커플링제(SCA)를 기상 도포법에 의해 도포함으로써 실란 커플링제층을 형성하여, 제1 적층체를 얻었다. 구체적으로 유리 기판에의 실란 커플링제의 도포는 도 5에 도시하는 실험 장치를 이용하여 실시했다. 도 5는 유리 기판에 실란 커플링제를 도포하는 실험 장치의 모식도이다. 용량 1 L의 약액 탱크 내에, 3-아미노프로필트리메톡시실란(신에츠 가가쿠고교사 제조, KBM-903)을 130 g 넣고, 이 외측의 중탕을 42℃로 가온했다. 그리고, 나오는 증기를 클린 드라이 에어와 함께 챔버로 보냈다. 가스 유량은 22 L/min, 기판 온도는 21℃로 했다. 클린 드라이 에어의 온도는 23℃, 1.2% RH였다. 배기는 부압의 배기구에 접속했기 때문에, 챔버는 2 Pa 정도의 부압으로 되어 있는 것을 차압계에 의해서 확인했다.

[0211] 우선, G1의 양면에 PF1을 접착하고, 300 ㎜×300 ㎜(외접원의 반경은 212.1 ㎜)로 재단했다. 지지체와 접합하는 면의 보호 필름을 박리했다. 유리 기판과의 접합면에 일차적으로 PF1을 접착한 것은 재단 공정에서의 상처, 이물의 부착을 막기 위해서이며, 다른 실시예 및 비교예에서도 재단 전의 접합면의 보호에는 G1 또는 G2를 이용했다. 상기 실란 커플링제 처리한 유리 기판의 실란 커플링제층과 상기 보호 필름 구비 내열 고분자 필름을 접합하여, 유리 기판과 실란 커플링제층과 내열 고분자 필름과 보호 필름이 이 순서로 적층된 적층체를 얻었다. 접합에는, 라미네이터(MCK사 제조 MRK-1000)를 이용하고, 접합 조건은, 에어원 압력: 0.7 MPa, 온도: 22℃, 습도: 55% RH, 라미네이트 속도: 50 ㎜/초로 했다.

[0212] 얻은 적층체(보호 필름 구비 내열 고분자 필름/유리 기판의 적층체)를 오븐을 이용하여 대기 중에서 110℃에서 10분 가열했다. 얻은 적층체에 도 1(b)과 같이 박리 보조 테이프를 접착함으로써, 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체(박리 보조 테이프/보호 필름/내열 고분자 필름/유리 기판의 적층체)를 얻었다.

[0213] 실시예 2~18, 비교예 1~4에 관해서, 사용하는 내열 고분자 필름, 보호 필름, 박리 보조 테이프의 조합을 변경하여, 동일 방식으로 샘플을 제작했다. 조합을 표 1, 2에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
내열 고분자 필름	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G3
보호 필름	PF1	PF1	PF2	PF1	PF3	PF4	PF3	PF3	PF3	PF4	PF1
보호 필름 박리 보조 테이프	S1	S3	S1	S1	S1	S1	S4	S5	S6	S7	S1
F1(N/cm)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
F2(N/cm)	0.002	0.002	0.01	0.002	0.055	0.12	0.055	0.055	0.055	0.12	0.002
F3(N/cm)	10	0.3	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D1(mm,무기 기판 단부-PI)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D2(mm,무기 기판 단부-PF)	10	10	10	10	10	10	8	10	10	10	10
D3(mm,무기 기판 단부-보조)	8	8	8	12	9	9	6	9	9	9	8
(i)F2 > (1/3) × F1 이며, D3<D2 ≦ D1	-	-	-	-	○	○	○	○	○	○	-
(ii)F2 ≦ (1/3) × F1 이며, D3<D2+10	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-	○
박리 각도 θ (°)	8	2	10	8	9	10	9	10	9	10	8
스프링백 값 S	40	1.98	40	40	40	40	32	20	2.3	50	40
S × F2 × sin θ	0.01	0.0001	0.07	0.01	0.34	0.83	0.28	0.19	0.019	1.04	0.01
PF 박리 가부	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0214]

표 2

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
내열 고분자 필름	G4	G4	G4	G5	G5	G6	G6	G1	G1	G1	G2
보호 필름	PF1	PF3	PF3	PF1	PF3	PF1	PF3	PF3	PF4	PF3	PF3
보호 필름 박리 보조 테이프	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,무기 기판 단부-PI)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D2(mm,무기 기판 단부-PF)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D3(mm,무기 기판 단부-보조)	8	9	9	8	9	8	9	9	9	12	9
(i)F2>(1/3)×F1 이며, D3<D2≤D1	-	○	○	-	○		○	○	○	×	○
(ii)F2≤(1/3)×F1 이며, D3<D2+10	○	-	-	○	-	○	-	-	-	-	-
박리 각도 θ (°)	8	9	10	8	9	8	9	13	10	10	9
스프링백 값 S	40	40	20	40	40	40	40	1.88	40	40	40
S×F2×sinθ	0.01	0.34	0.19	0.01	0.34	0.01	0.34	0.023	2.1	0.38	0.34
PF 박리 가부	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0215]

[0216] <90도 박리법에 의한 접착 강도(90도 접착 강도)>

[0217] 상기한 것과 같이 하여 얻은 적층체의 각 층의 90도 접착 강도는 이하의 조건으로 측정했다.

[0218] 무기 기판/내열 고분자 필름의 90도 접착 강도(F1), 내열 고분자 필름/보호 필름의 90도 접착 강도(F2)는 110℃에서 10분간 가열한 후에 실온까지 냉각하여 측정했다. 또한, 보호 필름/보호 필름 박리 보조 테이프에 관해서는 미가열 상태에서 박리를 실시했다. 목적으로 하는 층만 박리할 수 없는 경우는, 테이프를 이용하여 아래의 층을 강고히 고정함으로써 측정을 실시했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0219] 측정 장치; 니혼게이소쿠시스템 제조의 JSV-H1000

[0220] 측정 온도; 실온(25℃)

[0221] 박리 속도 ; 100 mm/min

[0222] 분위기; 대기

[0223] 측정 샘플 폭; 1 cm

[0224] 5회 측정하여 평균치를 측정치로 한다. 또한, 측정치가 10 N/cm 이상인 경우에는 측정 상한을 초과해 버렸기 때문에, 표 1, 2에는 10 N/cm로 기재했다.

[0225] <박리 각도(Θ)의 측정>

[0226] 제작한 적층체를 무기 기판 측을 아래로 하여 작업대에 놓고, 보호 필름이 10 mm 박리될 때까지 박리 보조 테이프 단부를 천천히 들어 올렸다. 이때, 무기 기판이 작업대로부터 일어나지 않도록 추를 얹어 고정했다. 미리 작업대의 상부판과 평행하게 되도록 카메라(기엔스 제조의 VH-Z20R)를 셋트해 두고서 박리 개시 10 mm에 있어서의, 보호 필름과 내열 고분자 필름이 이루는 각도(Θ)를 측정했다.

[0227] <스프링백 값(S)의 측정>

[0228] 보호 필름 박리 보조 테이프의 기재를 2 cm×12 cm의 세그먼트형으로 컷트했다. 기재와 점착제층이 일체화된 것에 관해서는 이소프로판올을 이용하여 점착제층을 제거하고 나서 사용했다. 도 3과 같은 장치를 이용하여, 세그먼트형의 기재를 슬라이드 글라스 기판 사이에 끼우고, 슬라이드 글라스 사이를 25 mm로 했을 때의 전자 천칭의 값을 판독하여, 스프링백 값(S)으로 했다.

[0229] <보호 필름(PF) 박리 가부>

[0230] 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체(박리 보조 테이프/보호 필름/내열 고분자 필름/유리 기판의 적층체)의 유리 기판을 양면 테이프를 이용하여 작업대에 고정했다. 박리 보조 테이프를 쥐고서 박리했다. 내열 고분자 필름과 유리 기판을 박리시키지 않고서 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 수 있었던 경우는 ○로 하고, 내열 고분자 필름과 유리 기판이 박리된 경우나 보호 필름 박리 보조 테이프만이 박리되어 버린 경우는 ×로 하여 평가를 실시했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다. 단, 실시예 10은, 내열 고분자 필름과 유리 기판을 박리시키지 않고서 내열 고분자 필름으로부터 보호 필름을 박리할 수 있었지만, 박리 개시 시의 유리 기판에의 부하가 커져, 유리 기판에 크랙이 생겼다.

산업상 이용가능성

[0231] 이상 설명한 것과 같이 본 발명의 보호 필름 박리 보조 테이프를 구비한 적층체(무기 기판/내열 고분자 필름/보호 필름/보호 필름 박리 보조 테이프의 적층체)는, 보호 필름에 의해 내열 고분자 필름면을 프로텍트한 상태에서 핸들링 가능하고, 게다가, 내열 고분자 필름의 면에 가공을 행하는 경우에는 보호 필름을 문제 없이 박리할 수 있다. 본 발명은, 이러한 적층체를 이용하여 고분자 필름에 미세 가공을 행한 후에 고분자 필름을 무기 기판으로부터 박리함으로써 플렉시블 디바이스 등을 제조할 때에 유용하게 이용할 수 있다. 특히, 보호 필름 박리의 자동화가 필수적인, 적층체 사이즈가 큰 디스플레이 용도 등에서 유효하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

[0232] 11: 보호 필름 박리 보조 테이프

12: 무기 기판

13: 보호 필름

21: 내열 고분자 필름

22: 보호 필름 박리 보조 테이프의 점착제층

23: 보호 필름 박리 보조 테이프의 기재층

31: 다이얼 게이지

33: 슬라이드 글라스

34: 전자 천칭

35: 마이크로미터 헤드

41: 보호 필름 단부로부터의 거리(10 ㎜)

51: 플로우 미터

52: 가스 도입구

53: 약액 탱크(실란 커플링제의 조)

54: 온수조(중탕)

55: 히터

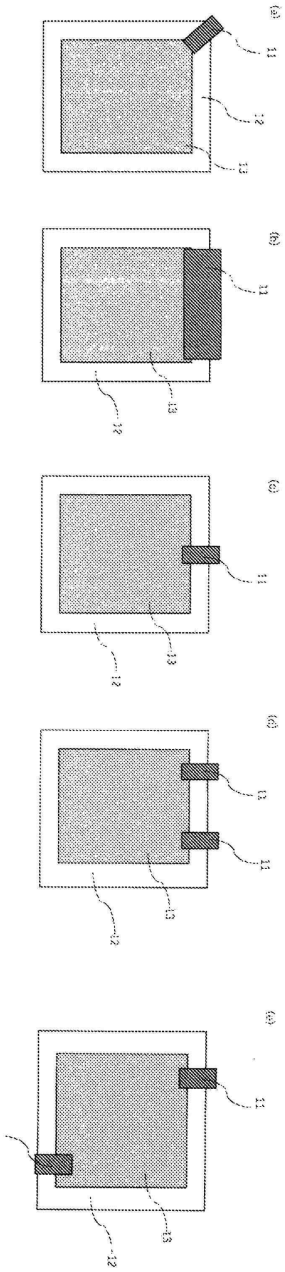
56: 처리실(챔버)

57: 기재

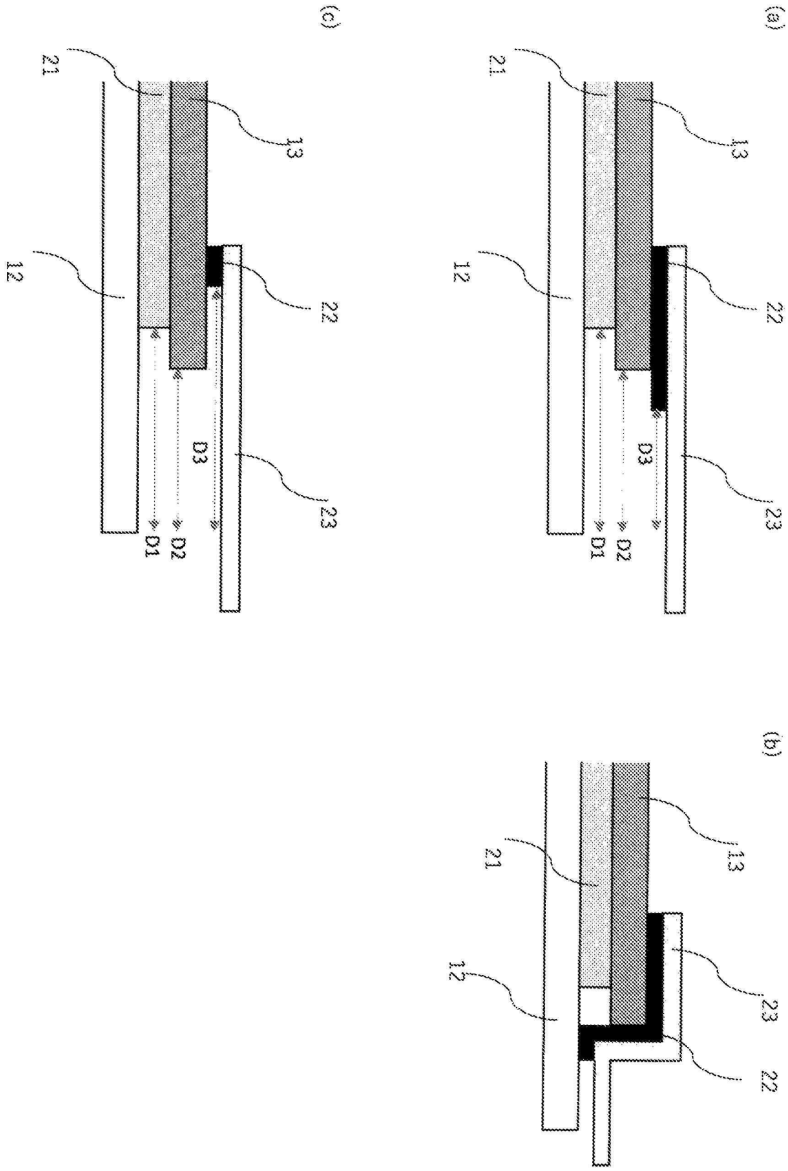
58: 배기구

도면

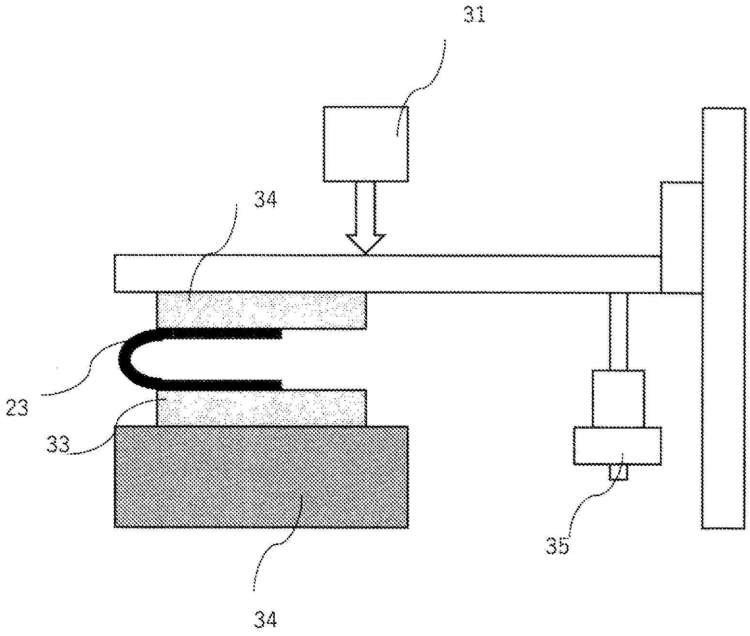
도면1



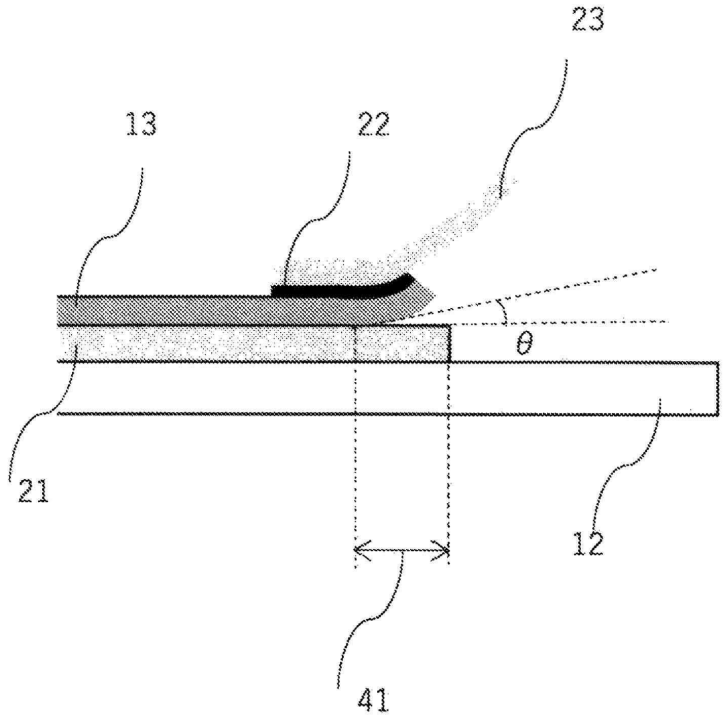
도면2



도면3



도면4



도면5

