

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月21日(21.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/243693 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022319

(22) 国際出願日: 2023年6月15日(15.06.2023)

(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 2022-097550 2022年6月16日(16.06.2022) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中村 誠 (Nakamura Makoto);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体

(57) Abstract: [Problem] To provide a laminate of a polyimide film and a protective film, the laminate having favorable strength, handling properties, die-cutting processability, and winding-up performance. [Solution] Provided is a laminate comprising a polyimide film and a protective film which is layered on at least one surface of the polyimide film. The yellowness index of the polyimide film is 10 or less. The protective film includes a polyethylene terephthalate structure. The product of the tensile modulus of elasticity E1 (GPa) and the film thickness T1 (μm) of the laminate is 200-340.

(57) 要約: 【課題】 コシおよび搬送性(ハンドリング性)、打ち抜き加工適性、巻き取り性が良好なポリイミドフィルムと保護フィルムとの積層体を提供すること。【解決手段】 ポリイミドフィルムと、前記ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に保護フィルムが積層された積層体であって、前記ポリイミドフィルムの黄色度指数が10以下であり、前記保護フィルムがポリエチレンテレフタレート構造を含み、前記積層体の引張弾性率E1(GPa)と膜厚T1(μm)との積が200以上340以下である積層体。

WO 2023/243693 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体

技術分野

[0001] 本発明は、積層体に関する。特に、ポリイミドフィルムと該ポリイミドフィルムを保護する保護フィルムとの積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、各種画像表示装置のディスプレイの薄型化、軽量化及びフレキシブル化等に伴い、従来用いられてきたガラスに代わる材料として、ポリイミドフィルムやポリアミドフィルム等の透明樹脂フィルムが広く用いられている。透明樹脂フィルムは、その一方の面に保護フィルムを積層して透明樹脂フィルムに傷がついたりするのを防止し、他方の面には、機能層、例えばハードコート層が形成されて、最後に保護フィルムを剥離して、種々の用途に使用されている。

[0003] 透明樹脂フィルムと保護フィルムとの積層体が記載されている文献としては、例えば、特許文献1～3等が例示される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6376271号公報

特許文献2：特許第6450048号公報

特許文献3：特許第6400875号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、透明樹脂フィルムは、優れた透明性や着色抑制の観点から、フィルムの薄膜化が望ましい。一方、薄膜の透明樹脂フィルムはコシが弱く、必要以上に柔らかいため、保護フィルムと積層した場合でも、そのコシが十分でなかった。そのため、積層体をフィルムロールにすると、皺がしやすいなど搬送性に難点があった。しかも薄膜の透明樹脂フィルムは傷が付きや

すいことから慎重な取り扱いが求められ、ハンドリングしにくいという課題があった。また、積層体をトムソン型加工等を用いて打ち抜き加工をする際にも皺や傷ができやすいという課題があった。一方、保護フィルムの厚みや弾性率を大きくすることで積層体としてのコシを増強することはできるものの、必要以上にコシを増強すると積層体を巻き取りローラに追従させづらくなり、積層体が密に詰まったフィルムロールを得難くなるという課題もあった。特許文献1～3に開示されている積層体は、コシや搬送性（ハンドリング性）、打ち抜き加工適性、巻き取り性について検討されておらず、改善の余地がある。

[0006] そこで、本発明は前記課題を解決するものであって、ポリイミドフィルムと保護フィルムとの積層体において、コシ及び搬送性（ハンドリング性）、打ち抜き加工適性、巻き取り性が改善された積層体、および該積層体のフィルムロールの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリイミドフィルムと保護フィルムとの積層体の弾性率と厚さの積を一定の範囲以内とすることで、積層体、および該積層体のフィルムロールのコシと搬送性、打ち抜き加工適性、巻き取り性を改善できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の構成を含むものである。

[0009] [1] ポリイミドフィルムと、前記ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に保護フィルムが積層された積層体であって、前記積層体の引張弾性率 E_1 (GPa) と膜厚 T_1 (μm) との積が200以上340以下である積層体。

[2] 前記保護フィルムの弾性率 E_{pf} が1.0GPa以上である [1] に記載の積層体。

[3] 前記保護フィルムがポリエステルフィルムと粘着剤層を有する [1] または [2] に記載の積層体。

〔４〕 前記ポリイミドフィルムの引張弾性率 E_p が 3.0 GPa 以上である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の積層体。

〔５〕 前記ポリイミドフィルムの黄色度指数が 10.0 以下である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の積層体。

〔６〕 前記積層体の膜厚 T_1 が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下である〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の積層体。

発明の効果

〔００１０〕 本発明のポリイミドフィルムと保護フィルムとの積層体は、コシが良好である。また、該積層体をフィルムロールとした場合であっても、搬送性（ハンドリング性）や巻き取り性、打ち抜き加工適性に優れる。

発明を実施するための形態

〔００１１〕 以下、本発明の実施形態について説明する。

〔００１２〕 ＜ポリイミドフィルム＞

本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミド構造を有するフィルムであれば特に限定されない。例えば、芳香族ポリイミドフィルム、脂肪族ポリイミドフィルム、脂環族ポリイミドフィルム、芳香族ポリアミドイミドフィルム、脂肪族ポリアミドイミドフィルム、脂環族ポリアミドイミドフィルム、および、これらを混合したフィルムが挙げられる。好ましくは、芳香族ポリイミドフィルム、脂肪族ポリイミドフィルム、または、脂環族ポリイミドフィルムである。一般にポリイミドフィルムは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（以下では「ポリアミド酸フィルム」ともいう）とし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。

〔００１３〕 ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の塗布は、例えば、スピンコート、ドクターブレード、アプリケーター、コンマコーター、スクリーン印刷法、スリットコート、リバーコート、ディップコート、カーテンコート、ス

リットダイコート等従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0014] 本発明のポリイミドフィルムは、黄色度指数（以下、「イエローインデックス」または「YI」ともいう。）が10以下であることが必要である。透明性が良好となることから、好ましくは8以下であり、より好ましくは7以下であり、さらに好ましくは6以下であり、よりさらに好ましくは5以下であり、より一層好ましくは4以下であり、特に好ましくは3以下である。ポリイミドフィルムの黄色度指数の下限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには0.1以上であることが好ましく、より好ましくは0.2以上であり、さらに好ましくは0.3以上である。本発明のポリイミドフィルムの黄色度指数を上記範囲内にすることで、透明性が良好（透明ポリイミドフィルム）となる。前記ポリイミドフィルムの黄色度指数の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0015] 無色透明性の高いポリイミドを得るための芳香族テトラカルボン酸類としては、4, 4' - (2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸、4, 4' - オキシジフタル酸、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-5-カルボン酸) 1, 4-フェニレン、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-5-イル) ベンゼン-1, 4-ジカルボキシレート、4, 4' - [4, 4' - (3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(ベンゼン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4' - [(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(1, 4-キシレン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [4, 4' - (3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(4-イソプロピル-トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [

4, 4' - (3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス (ナフタレン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [4, 4' - (3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス (ベンゼン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4' - [(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス (トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス (1, 4-キシレン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [4, 4' - (3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス (4-イソプロピルトルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4' - [4, 4' - (3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス (ナフタレン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、4, 4' - [スピロ (キサンテン-9, 9' -フルオレン) -2, 6-ジイルビス (オキシカルボニル)] ジフタル酸、4, 4' - [スピロ (キサンテン-9, 9' -フルオレン) -3, 6-ジイルビス (オキシカルボニル)] ジフタル酸、などのテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の酸無水物構造を有する二無水物が好適であり、特に、4, 4' - (2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸二無水物、4, 4' -オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物が好ましい。なお、芳香族テトラカルボン酸類は単独で用

いてもよいし、二種以上を併用してもよい。芳香族テトラカルボン酸類の共重合量は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上であり、なおさらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

[0016] 脂環式テトラカルボン酸類としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、テトラヒドロアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、テトラデカヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、デカヒドロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、デカヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、デカヒドロ-1, 4-エタノ-5, 8-メタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸（別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸」）、メチルノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-（メチルノルボルナン）-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロヘキサノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸（別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2''-ノルボルナン

-5, 5', 6, 6' -テトラカルボン酸」)、メチルノルボルナン-
 2-スピロ- α -シクロヘキサノン- α' -スピロ-2'- (メチルノル
 ボルナン)-5, 5', 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-
 2-スピロ- α -シクロプロパノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン
 -5, 5', 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ
 - α -シクロブタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5',
 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロ
 ヘプタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'
 ' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロオクタノン
 - α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6' -テトラ
 カルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロノナノン- α' -スピ
 ロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6' -テトラカルボン酸、
 ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロデカノン- α' -スピロ-2'-
 ノルボルナン-5, 5', 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン
 -2-スピロ- α -シクロウンデカノン- α' -スピロ-2'-ノルボル
 ナン-5, 5', 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-ス
 ピロ- α -シクロドデカノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5,
 5', 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -
 シクロトリデカノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5',
 6, 6' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロテ
 トラデカノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'
 ' -テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタデ
 カノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6' -
 テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α - (メチルシクロペンタ
 ノン)- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6' -
 テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- α - (メチルシクロヘキサ
 ノン)- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6' -
 テトラカルボン酸、などのテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げら

れる。これらの中でも、2個の酸無水物構造を有する二無水物が好適であり、特に、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が好ましく、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物がより好ましく、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物がさらに好ましい。なお、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。脂環式テトラカルボン酸類の共重合量は、透明性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上であり、なおさらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

[0017] トリカルボン酸類としては、トリメリット酸、1, 2, 5-ナフタレントリカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸などの芳香族トリカルボン酸、或いはヘキサヒドロトリメリット酸などの上記芳香族トリカルボン酸の水素添加物、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート、1, 4-ブタンジオールビストリメリテート、ポリエチレングリコールビストリメリテートなどのアルキレングリコールビストリメリテート、及びこれらの一無水物、エステル化物が挙げられる。これらの中でも、1個の酸無水物構造を有する一无水物が好適であり、特に、トリメリット酸無水物、ヘキサヒドロトリメリット酸無水物が好ましい。尚、これらは単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0018] ジカルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-オキシジベンゼンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、或いは1, 6-シクロヘキサンジカルボン酸などの上記芳香族ジカルボン酸の水素添加物、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウン

デカ二酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、及びこれらの酸塩化物或いはエステル化物などが挙げられる。これらの中で芳香族ジカルボン酸及びその水素添加物が好適であり、特に、テレフタル酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-オキシジベンゼンカルボン酸が好ましい。尚、ジカルボン酸類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0019] 無色透明性の高いポリイミドを得るためのジアミン類或いはイソシアネート類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成、ポリアミドイミド合成、ポリアミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類、芳香族ジイソシアネート類、脂肪族ジイソシアネート類、脂環式ジイソシアネート類等を用いることができる。耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、透明性の観点からは脂環式ジアミン類が好ましい。また、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性ととともに、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類及びイソシアネート類は、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

[0020] 芳香族ジアミン類としては、例えば、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミ

ノベンジルアミン、4-アミノ-N-(4-アミノフェニル)ベンズアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチル

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

4-アミノフェノキシ) フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-メチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-シアノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2, 6-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリル、4, 4'- [9H-フルオレン-9, 9-ジイル] ビスアニリン (別名「9, 9-ビス (4-アミノフェニ

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

ージアミノベンゾフェノンが好ましい。尚、芳香族ジアミン類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0021] 脂環式ジアミン類としては、例えば、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-メチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-エチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-n-プロピルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-イソプロピルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-n-ブチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-イソブチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-sec-ブチルシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-tert-ブチルシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルシクロヘキシルアミン)等が挙げられる。これらの中で、特に、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノ-2-メチルシクロヘキサンが好ましく、1, 4-ジアミノシクロヘキサンがより好ましい。尚、脂環式ジアミン類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0022] ジイソシアネート類としては、例えば、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-または3, 3'-または4, 2'-または4, 3'-または5, 2'-または5, 3'-または6, 2'-または6, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-または3, 3'-または4, 2'-または4, 3'-または5, 2'-または5, 3'-または6, 2'-または6, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、3, 2'-または3, 3'-または4, 2'-または4, 3'-または5, 2'-または5, 3'-または6, 2'-または6, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレン-2, 4'-ジイソシアネート、トリレン-2, 6'-ジイ

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

[0023] 本実施形態においては、ポリイミドフィルムを用いることで、耐熱性に優れる。また、ポリイミドフィルムであることで、好適に紫外線レーザーで切断することができる。

[0024] 本発明のポリイミドフィルムのガラス転移温度は300℃以上であることが好ましい。耐熱性が良好となることから、より好ましくは350℃以上であり、さらに好ましくは375℃以上であり、より一層好ましくは400℃以上である。ガラス転移温度が前記の範囲内であると、フレキシブル電子デバイス製造時における300℃以上の熱処理プロセスに耐えることができるため好ましい。上限は特に限定されないが、工業的には500℃以下であってもよい。ポリイミドフィルムのガラス転移温度の測定方法は、実施例に記

載の方法による。

[0025] 前記ポリイミドフィルムの膜の厚さは $3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $14\mu\text{m}$ 以上であり、より一層好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である。前記ポリイミドフィルムの膜の厚さの上限は優れた光学特性を発揮するためには $40\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。前記範囲内とすることで、ポリイミドフィルムの透明性とコシが良好となる。

[0026] 前記ポリイミドフィルムの 30°C から 250°C の間の平均の線膨張係数（CTE）は、 $65\text{ppm}/\text{K}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $55\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、さらに好ましくは $45\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、より一層好ましくは $35\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、ことさらに好ましくは $25\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、なおさらに好ましくは $15\text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、特に好ましくは $10\text{ppm}/\text{K}$ 以下である。また $-5\text{ppm}/\text{K}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $-3\text{ppm}/\text{K}$ 以上であり、さらに好ましくは $1\text{ppm}/\text{K}$ 以上である。CTEが前記範囲であると、一般的な支持体（例えば、ガラス基板）との線膨張係数の差を小さく保つことができ、熱を加えるプロセスに供してもポリイミドフィルムと支持体とが剥がれる、あるいは、支持体ごと反ることを回避できる。ここにCTEとは温度に対して可逆的な伸縮を表すファクターである。なお、前記ポリイミドフィルムのCTEとは、ポリイミド溶液またはポリイミドの前駆体溶液の塗工方向（MD方向）のCTE及び幅方向（TD方向）のCTEの平均値を指す。前記ポリイミドフィルムのCTEの測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0027] 本発明のポリイミドフィルムは、全光線透過率が 75% 以上であることが好ましい。透明性が良好となることから、より好ましくは 80% 以上であり、さらに好ましくは 85% 以上であり、より一層さらに好ましくは 87% 以上であり、特に好ましくは 88% 以上である。ポリイミドフィルムの全光線透過率の上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには 98% 以下であることが好ましく、より好ましくは 97% 以下で

ある。本発明のポリイミドフィルムの全光線透過率を上記範囲にすることで、透明性が良好（透明ポリイミドフィルム）となる。ポリイミドフィルムの全光線透過率の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0028] 本発明のポリイミドフィルムのヘイズは1.0以下が好ましく、より好ましくは0.8以下であり、さらに好ましくは0.5以下であり、より一層好ましくは0.3以下である。下限は特に限定されないが、工業的には、0.01以上であれば問題なく、0.05以上であっても差し支えない。本発明のポリイミドフィルムのヘイズを上記範囲にすることで、透明性が良好（透明ポリイミドフィルム）となる。前記ポリイミドフィルムのヘイズの測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0029] 本発明のポリイミドフィルムの引張破断強度は、60MPa以上が好ましく、より好ましくは80MPa以上であり、さらに好ましくは100MPa以上である。引張破断強度の上限は特に制限されないが、事実上1000MPa程度未満である。前記引張破断強度が60MPa以上であると、保護フィルムから剥離する際に前記ポリイミドフィルムが破断してしまうことを防止することができる。なお、前記ポリイミドフィルムの引張破断強度とは、ポリイミドフィルムの流れ方向（MD方向）の引張破断強度及び幅方向（TD方向）の引張破断強度の平均値を指す。

[0030] 本発明のポリイミドフィルムの引張破断伸度は、1%以上が好ましく、より好ましくは5%以上であり、さらに好ましくは10%以上である。前記引張破断伸度が、1%以上であると、取り扱い性に優れる。なお、前記ポリイミドフィルムの引張破断伸度とは、ポリイミドフィルムの流れ方向（MD方向）の引張破断伸度及び幅方向（TD方向）の引張破断伸度の平均値を指す。

[0031] 本発明のポリイミドフィルムの引張弾性率は、3.0GPa以上が好ましく、より好ましくは4.0GPa以上であり、さらに好ましくは5.0GPa以上であり、より一層好ましくは6.0GPa以上である。前記引張弾性率が、3.0GPa以上であると、保護フィルムから剥離する際の前記ポリ

イミドフィルムの伸び変形が少なく、取り扱い性に優れる。また、ポリイミドフィルムの引張弾性率が3.0 GPa以上であると、保護フィルムとの積層体において積層体の搬送時やハンドリグ時のブレ幅を小さく保つことができる。前記引張弾性率は、9.0 GPa以下が好ましく、より好ましくは8.8 GPa以下であり、さらに好ましくは8.5 GPa以下である。前記引張弾性率が、9.0 GPa以下であると、前記ポリイミドフィルムをフレキシブルなフィルムとして使用できる。また、ポリイミドフィルムの引張弾性率が9.0 GPa以下であると、保護フィルムとポリイミドフィルムの積層体において、加熱後の積層体の反りを抑制することができる。さらにポリイミドフィルムの引張弾性率が9.0 GPa以下であると、前記ポリイミドフィルムの280℃における貯蔵弾性率を9.0 GPa以下にしやすい。ポリイミドフィルムの280℃における貯蔵弾性率は9.0 GPa以下であることが好ましく、より好ましくは8.0 GPa以下であり、さらに好ましくは7.0 GPa以下である。また、0.1 GPa以上であることが好ましく、より好ましくは0.5 GPa以上であり、さらに好ましくは1.0 GPa以上である。なお、前記ポリイミドフィルムの引張弾性率、および貯蔵弾性率とは、ポリイミドフィルムの流れ方向（MD方向）の引張弾性率及び幅方向（TD方向）の引張弾性率の平均値を指す。

[0032] 本発明のポリイミドフィルムの厚さ斑は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは12%以下、さらに好ましくは7%以下、特に好ましくは4%以下である。厚さ斑が20%を超えると、狭小部へ適用し難くなる傾向がある。なお、フィルムの厚さ斑は、例えば接触式の膜厚計にて被測定フィルムから無作為に10点程度の位置を抽出してフィルム厚を測定し、下記式に基づき求めることができる。

フィルムの厚さ斑（％）

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

保護フィルムおよび積層体の厚さ斑の好ましい範囲および厚さ斑の測定方法については、前記ポリイミドフィルムの好ましい範囲および測定方法と同

様である。

[0033] 本発明のポリイミドフィルムは、その製造時において幅が300mm以上、長さが10m以上の長尺ポリイミドフィルムとして巻き取られた形態で得られるものが好ましく、巻取りコアに巻き取られたロール状ポリイミドフィルムの形態のものがより好ましい。前記ポリイミドフィルムがロール状に巻かれていると、ロール状に巻かれたポリイミドフィルムという形態での輸送が容易となる。

[0034] 前記ポリイミドフィルムにおいては、ハンドリング性および生産性を確保する為、ポリイミドフィルム中に粒子径が10～1000nm程度の滑剤（粒子）を、0.03～3質量%程度、添加・含有させて、ポリイミドフィルム表面に微細な凹凸を付与して滑り性を確保することが好ましい。滑剤の粒子径は好ましくは20～500nmであり、より好ましくは30～300nmであり、さらに好ましくは50～200nmである。滑剤の粒子径を10nm以上とすることで添加量に対して十分な滑り性を発現することができる。また、滑剤の粒子径を1000nm以下とすることで機械強度の低下や、フィルムの白濁などの問題を低減させることができる。ポリイミドフィルム表面の前記微細な凹凸は保護フィルムとは反対側の面（保護フィルムと接しない面）に設けることが好ましく、保護フィルムと接する面は前記微細な凹凸がないことが好ましい。

[0035] ポリイミドフィルムは、保護フィルムと接する面に粘着剤層を有してもよいし、有さなくてもよい。一方、保護フィルムとは反対側の面（保護フィルムと接しない面）は粘着剤層を有さないことが好ましい。

[0036] ポリイミドフィルムは、保護フィルムとは接しない面の算術平均高さ S_a が0.001 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは0.003 μm 以上であり、さらに好ましくは0.005 μm 以上である。また、0.100 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは0.050 μm 以下であり、さらに好ましくは0.020 μm 以下である。前記範囲内とすることで保護フィルムとの静摩擦係数 μ_s および動摩擦係数 μ_d を小さくすること

ができる。ポリイミドフィルムの算術平均高さ S_a は成形時の製造条件（温度、線速、ニップロールの表面うねり、ニップ圧等）により制御し得る。例えば、成形温度を低くすると算術平均高さは小さくなる傾向にあり、線速を上げたり、ニップ圧を低くしたりすることによっても、算術平均高さが小さくなる傾向にある。また、成形後のポリイミドフィルムの保管条件（温度、湿度、保管時間）によっても制御することができる。

[0037] <保護フィルム>

本発明の保護フィルムは、ポリイミドフィルムの表面を保護できる剥離可能なフィルムであれば特に限定されないが、ポリエステルフィルムであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート構造（以下、PET構造ともいう）を含むことがより好ましく、PET構造を80質量%以上含むことがさらに好ましく、よりさらに好ましくは90質量%以上であり、より一層好ましくは95質量%以上であり、特に好ましくは100質量%である。前記範囲内とすることで、保護フィルムが適度な引張弾性率を発現することができる。ここで、適度な引張弾性率は、本発明の効果を損ねないものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは1.0 GPa以上であり、より好ましくは2.0 GPa以上であり、さらに好ましくは3.0 GPa以上であり、より一層好ましくは3.5 GPa以上である。また、ポリイミドフィルムと積層した際に、柔らかすぎずかつ固すぎないほどよいコシを有した積層体を得ることができ、搬送性（ハンドリグ性）も良好となる。すなわち、保護フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムであることが特に好ましい。保護フィルムに含んでもよいPET構造以外の構造としては、ポリプロピレンテレフタレート構造、ポリブチレンテレフタレート構造、ポリエチレンナフタレート構造、ポリプロピレンナフタレート構造、ポリブチレンナフタレート構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリアミドイミド構造等が挙げられる。

[0038] 保護フィルムは、ポリイミドフィルムと接する面に粘着剤層を有しても良いし、有さなくても良いが、粘着剤層を有することが好ましい。すなわち、

ポリイミドフィルムと保護フィルムの間に粘着剤層を有することが好ましい。保護フィルムに粘着剤層を有することで自己吸着性を発現することができる。粘着剤層としては、特に限定されないが、たとえばウレタン系、シリコーン系、アクリル系の粘着剤層を使用することができ、好ましくはシリコーン系またはアクリル系の粘着剤層である。粘着剤層は溶剤に溶解した粘着剤を塗布し、乾燥させることで作製することができる。一方、ポリイミドフィルムとは反対側の面（ポリイミドフィルムと接しない面）は粘着剤層を有さないことが好ましい。

[0039] 保護フィルムの膜の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上であり、より一層好ましくは $40\mu\text{m}$ 以上であり、ことさらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上であり、なおさらに好ましくは $60\mu\text{m}$ 以上である。また、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。前記範囲内とすることで、ポリイミドフィルムと積層した際に、該積層体のコシおよび搬送性（ハンドリグ性）が良好となる。保護フィルムが粘着剤層を有する場合の保護フィルムの厚さは、粘着剤層を含めた厚さとする。

[0040] 保護フィルムの膜の厚さは、ポリイミドフィルムの膜の厚さと、同じかそれよりも厚いことが好ましい。保護フィルムの膜厚とポリイミドフィルムの膜厚の比率（保護フィルムの膜厚／ポリイミドフィルムの膜厚）は、 1.0 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.1 以上であり、さらに好ましくは 1.5 以上であり、より一層好ましくは 2.0 以上であり、特に好ましくは 2.5 以上である。また、 10 以下であることが好ましく、より好ましくは 8 以下であり、さらに好ましくは 6 以下である。前記範囲内とすることで、積層体のコシおよび搬送性（ハンドリグ性）が良好となる。

[0041] 保護フィルムは、必要に応じて、保護フィルムおよび／または粘着剤層に各種添加剤を含有させてもよい。前記添加剤としては、例えば、充填材、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機湿潤剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、染料などが挙げられる。

[0042] 保護フィルムは、ポリイミドフィルムとは接しない面の算術平均高さ S_a が $0.005\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.010\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.020\ \mu\text{m}$ 以上である。また、 $1.000\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.500\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.200\ \mu\text{m}$ 以下である。前記範囲内とすることで保護フィルムとの静摩擦係数 μ_s および動摩擦係数 μ_d を小さくすることができる。保護フィルムの算術平均高さ S_a は、保護フィルムの成形時の製造条件（温度、線速、ニップロールの表面うねり、ニップ圧等）により制御し得る。例えば、成形温度を低くすると算術平均高さは小さくなる傾向にあり、線速を上げたり、ニップ圧を低くしたりすることによっても、算術平均高さが小さくなる傾向にある。また、成形後の保護フィルムの保管条件（温度、湿度、保管時間）によっても制御することができる。市販の保護フィルムを使用する場合には、ポリイミドフィルムと貼合する前に用いる保護フィルムの算術平均高さを測定することで、適当なものを選別することも可能である。

[0043] <積層体>

本発明の積層体は、前記ポリイミドの少なくとも一方の面に前記保護フィルムが積層された積層体である。ポリイミドの両面に保護フィルムが積層されても構わない。本発明の積層体は、該積層体の引張弾性率 E_1 （単位：GPa）と積層体の膜厚 T_1 （単位： μm ）との積が 200 以上 340 以下である。下限値は、好ましくは 220 以上であり、より好ましくは 240 以上であり、さらに好ましくは 260 以上であり、特に好ましくは 280 以上である。また、上限値は、好ましくは 335 以下であり、より好ましくは 330 以下であり、さらに好ましくは 325 以下であり、特に好ましくは 320 以下である。 E_1 と T_1 の積を前記範囲内に調整することで、積層体のコシおよび搬送性（ハンドリグ性）が良好となる。前記範囲内への調整は、ポリイミドフィルムと保護フィルムの組み合わせを適切に行うことで行うことができる。 E_1 と T_1 との積が前記下限値を上回ると、積層体のコシが十分に

強いので搬送時や打ち抜き加工時などに皺が発生しにくくなる。一方、前記上限値を下回ると積層体のコシが強すぎず適度に柔軟であるため、積層体を巻取る工程でローラによく追従し、芯材と積層体の間或いは積層体同士の間隙が入ることがなく、均等かつ密に詰まった積層体フィルムロールを得ることができる。

[0044] 本発明の積層体の膜厚 T_1 （単位： μm ）は、特に限定されるものではないが、 $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $125\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。積層体の膜厚 T_1 を $150\mu\text{m}$ 以下とすることで、積層体を巻き取りローラに追従させやすくなり、積層体が密に詰まったフィルムロールを得やすくなる。

[0045] 本発明の積層体は、前記ポリイミドフィルムの前記保護フィルムとは反対側の面と、前記保護フィルムの前記ポリイミドフィルムとは反対側の面との静摩擦係数 μ_s が 0.70 以下であることが好ましく、動摩擦係数 μ_d が 0.60 以下の積層体であることが好ましい。静摩擦係数 μ_s は 0.65 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは 0.60 以下であり、特に好ましくは 0.55 以下である。静摩擦係数 μ_s の下限は特に限定されず、工業的には 0.10 以上であってもよく、 0.20 以上であっても差し支えない。動摩擦係数 μ_d は 0.55 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは 0.50 以下であり、特に好ましくは 0.45 以下である。動摩擦係数 μ_d の下限は特に限定されず、工業的には 0.10 以上であってもよく、 0.20 以上であっても差し支えない。静摩擦係数 μ_s および動摩擦係数 μ_d を上記上限値以下にすることで、前記積層体をフィルムロールとして巻取る時に前記ポリイミドフィルムの前記保護フィルムとは反対側の面と、前記保護フィルムの前記ポリイミドフィルムとは反対側の面の摩擦によるキズの発生を抑制することが出来る。

[0046] 前記静摩擦係数 μ_s を 0.70 以下且つ前記動摩擦係数 μ_d を 0.60 以下にするためには、特に限定されないが、例えば、ポリイミドフィルムに滑剤を添加する方法が挙げられる。一般に表面粗さが小さいほど摩擦係数の値

は大きくなる。これは表面が滑らかになるほど摩擦は大きくなることを意味しており、摩擦係数を低減させる手法としてはポリイミドフィルムに滑剤を添加することによって表面に微細な粗さを付与することが考えられる。

[0047] 前記静摩擦係数 μ_s 及び前記動摩擦係数 μ_d は、ポリイミドフィルムや保護フィルム表面の程度や性質によっても変化するため、例えば、表面に適切な皮膜をコーティングして改質することでも制御が可能である。本発明においては、例えば粘着剤層を持たないポリエチレンテレフタレートフィルム表面に、粘着剤層を形成することによって静摩擦係数 μ_s を0.70以下且つ動摩擦係数 μ_d を0.60以下に制御することもできる。

[0048] 本発明の積層体において、前記ポリイミドフィルムの算術平均高さ S_a と保護フィルムの算術平均高さ S_a の和が0.030 μm 以上1.000 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは0.050 μm 以上0.800 μm 以下、さらに好ましくは0.100 μm 以上0.700 μm 以下である。前記範囲内とすることで、静摩擦係数 μ_s および動摩擦係数 μ_d を小さくすることができる。

[0049] 静摩擦係数 μ_s 及び動摩擦係数 μ_d を所定値以下にするためには、上記方法の他にポリイミドフィルムと保護フィルムの相性もあり、これらの組み合わせも重要である。

実施例

[0050] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0051] <重合例1：ポリアミド酸溶液A1の作製>

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、9.61gの2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、3.91gのピロメリット酸二無水物(PMDA)、3.51gの3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を固体のまま添加した後、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc、96.65g)がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.15質量%になるよう

に加え完全に溶解させ、室温で24時間攪拌した。0.03gの無水マレイン酸(MAA)を攪拌停止の2時間前に加え、その後固形分15質量%、還元粘度2.7dl/gのポリアミド酸溶液A1(TFMB//PMDA/BPDAのモル比=1.00//0.60/0.40)を得た。

[0052] <製造例1：ポリアミドフィルムF1の作製>

ポリアミド酸溶液A1を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA4100(東洋紡株式会社製)の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が23μmとなるよう調整してコーティングした。これを90~110℃にて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、250℃で3分、300℃で3分、370℃で6分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、2分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、幅450mmのポリアミドフィルムF1を500m得た。

[0053] <製造例2：ポリアミドフィルムF2の作製>

最終膜厚を15μmに変更した以外はポリアミドフィルムF1と同様にしてポリアミドフィルムF2を得た。

[0054] <重合例2：ポリアミド酸溶液A2の作製>

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、11.26gの2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、3.43gの1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)、3.60gの3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、1.63gの4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)を固体のまま添加した後、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc、112.93g)がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.15質量%になるように加え完全に溶解させ、室温で24時間攪拌し

た。0.03 gの無水マレイン酸（MAA）を攪拌停止の2時間前に加え、その後固形分15質量%、還元粘度2.7 dl/gのポリアミド酸溶液A2（TFMB//CBDA/BPDA/ODPAのモル比=1.00//0.50/0.35/0.15）を得た。

[0055] <製造例3：ポリイミドフィルムF3の作製>

ポリイミド溶液A2を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA4100（東洋紡株式会社製）の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が24 μmとなるよう調整してコーティングした。ポリエチレンテレフタレート製フィルムA4100は、熱風炉内に通過して、巻き取られてゆき、この時に100℃にて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテーターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、200℃で3分、250℃で3分、300℃で6分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、2分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、幅450 mmのポリイミドフィルムF3を500 m得た。

[0056] <製造例4：ポリイミドフィルムF4の作製>

最終膜厚を25 μmに変更した以外はポリイミドフィルムF3と同様にし、てポリイミドフィルムF4を得た。

[0057] <製造例5：ポリイミドフィルムF5の作製>

最終膜厚を41.5 μmに変更した以外はポリイミドフィルムF3と同様にし、てポリイミドフィルムF5を得た。

[0058] <製造例6：ポリイミドフィルムF6の作製>

最終膜厚を42 μmに変更した以外はポリイミドフィルムF1と同様にし、てポリイミドフィルムF6を得た。

[0059] <保護フィルム>

保護フィルムB1及びB2は下記の通り作製し、用いた。保護フィルムB

3～B5は市販のものを用いた。B1～B3はPET系保護フィルムであり、B4～B5はPE（ポリエチレン）系保護フィルムである。

[0060] <保護フィルムの作製>

以下の基材を準備した。

PETフィルム：東洋紡株式会社製、A4100、25 μ m、50 μ m（ポリエチレンテレフタレートフィルム）

[0061] <保護フィルムB1の作製>

下記を混合し、粘着剤組成物C1を得た。

具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート：85質量部、メチルメタアクリレート：15質量部、アクリル酸：3質量部、触媒（2，2'-アゾビスイソブチロニトリル）：1質量部を用いて、窒素雰囲気下、酢酸エチル溶媒中で重合し、アクリル系樹脂（酢酸エチル溶媒、固形分30質量%、重量平均分子量：70万～80万）を得た。前記アクリル系樹脂：100質量部と、コロネートL（東ソー株式会社製、塗料用ポリイソシアネート）：3質量部を混合し、粘着剤組成物C1を得た。

得られた粘着性組成物C1を、予めコロナ処理を施した東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（A4100、厚さ25 μ m）上に塗布し、100℃で乾燥して溶剤を除去することで、PETフィルム上に厚さ25 μ mの粘着剤層が形成された保護フィルムB1を得た。

[0062] <保護フィルムB2の作製>

下記を混合し、粘着剤組成物C2を得た。

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

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

白金触媒（信越化学工業製、PL-56）：1.00質量部

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

反応制御剤（３－メチルー１－ブチン－３－オール）：０．１０質量部
トルエン：３０．１９質量部

得られた粘着性組成物Ｃ２を、予めコロナ処理を施した東洋紡（株）製ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（Ａ４１００、厚さ５０μｍ）上に塗布し、１００℃で乾燥して溶剤を除去することで、ＰＥＴフィルム上に厚さ１０μｍの粘着剤層が形成された保護フィルムＢ２を得た。

[0063] ＜市販の保護フィルム＞

保護フィルムＢ３，Ｂ４，Ｂ５は市販のものを使用した。

Ｂ３：フジコピアン株式会社製工業用ＦＩＸＦＩＬＭ（登録商標）ＨＧ２（ＰＥＴフィルム的一方の面にシリコン系の粘着剤が積層されている）

Ｂ４：東レフィルム加工株式会社製トレテック（登録商標）７８３２Ｃ（ＰＥフィルム的一方の面にシリコン系の粘着剤が積層されている）

Ｂ５：東レフィルム加工株式会社製トレテック（登録商標）Ｎ７１１Ａ（ＰＥフィルム的一方の面にシリコン系の粘着剤が積層されている）

[0064] （積層体ロールの作製）

実施例１

上記製造例１で作製したポリイミドフィルムＦ１に、剥離フィルムを剥がした保護フィルムＢ１を、粘着層がポリイミドフィルムに接するように貼合し、積層体にして、外形１７５ｍｍの巻き芯に５０Ｎの巻き取り張力でロール状に巻き取ることで、積層体ロール１を取得した。結果を表１に示す。

[0065] 実施例２～６、比較例１～４

上記製造例２～６で作製したポリイミドフィルムＦ２～Ｆ６、および、保護フィルムＢ１～Ｂ５を用いて、表１に記載の組み合わせで、実施例１と同様の手順で積層体にして、積層体ロール２～１０を取得した。結果を表１に示す。

[0066] ＜積層体の厚さ（Ｔ１（μｍ））測定＞

積層体の厚さ（Ｔ１）は高精度デジマチックマイクロメーター（株式会社ミットヨ製、ＭＤＨ－２５Ｍ）を用いて測定した。幅方向の両端２ヶ所と中

中央部1ヶ所を、流れ方向に10mm間隔で全幅測定し、その平均値を結果として表1に示す。

[0067] <保護フィルムの厚さ T_{pf} (μm) 測定>

保護フィルムの厚さは高精度デジマチックマイクロメーター（株式会社ミットヨ製、MDH-25M）を用いて測定した。幅方向の両端2ヶ所と中央部1ヶ所を、流れ方向に10mm間隔で全幅測定し、その平均値を結果として表1に示す。

[0068] <ポリイミドフィルムの厚さ T_{pi} (μm) 測定>

ポリイミドフィルムの厚さは高精度デジマチックマイクロメーター（株式会社ミットヨ製、MDH-25M）を用いて測定した。幅方向の両端2ヶ所と中央部1ヶ所を、流れ方向に10mm間隔で全幅測定し、その平均値を結果として表1に示す。

[0069] <積層体の引張弾性率 (E_1 (GPa)) 測定>

保護フィルムとポリイミドフィルムの積層体を、それぞれ100mm×10mmの短冊状にカッターナイフを用いて切り出したものを積層体の試験片とした。引張試験機（島津製作所製、オートグラフ 機種名AG-5000A）を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmの条件で、引張弾性率 (E_1) を測定した。結果を表1に示す。

[0070] <保護フィルムの引張弾性率 (E_{pf} (GPa)) 測定>

保護フィルムを、それぞれ100mm×10mmの短冊状にカッターナイフを用いて切り出したものを保護フィルムの試験片とした。引張試験機（島津製作所製、オートグラフ 機種名AG-5000A）を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmの条件で、引張弾性率を測定した。結果を表1に示す。

[0071] <ポリイミドフィルムの引張弾性率 (E_{pi} (GPa)) 測定>

ポリイミドフィルムを、それぞれ100mm×10mmの短冊状にカッターナイフを用いて切り出したものをポリイミドフィルムの試験片とした。引張試験機（島津製作所製、オートグラフ 機種名AG-5000A）を用い

、引張速度 50 mm/分、チャック間距離 40 mm の条件で、引張弾性率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0072] <積層体の搬送性>

積層体の搬送性を積層体ロール 1～9 の外観を確認することで評価した。出来上がった積層体ロールに傷や皺がないものを○とし、傷や皺が生じたものを×とした。

[0073] <積層体の打ち抜き加工適性>

積層体 1～9 のコシを次の方法で評価した。積層体の試験片（トムソン型加工により打ち抜いた 100 mm×100 mm の試験片）作製時に傷や皺が生じず円滑に作製できたものを○とし、作製時に傷や皺が生じたものを×とした。

[0074] <積層体の巻き取り性>

積層体の巻き取り性を積層体ロール 1～9 の外観を目視で観察し、下記の基準に従って「○」か「×」を判定した。

○：積層体間の空気の噛みこみ（膨れ）が確認されなかった。

×：積層体間の空気の噛みこみ（膨れ）が確認された。

[0075] <ガラス転移温度>

ポリイミドフィルムの試験片を 3 個準備し、それぞれの試験片について、下記条件にて貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）、および損失弾性率を貯蔵弾性率で除した値である $\tan \delta$ （ $=E''/E'$ ）の温度依存曲線を得てピーク温度を求めた。3 個の試験片の平均値を算出し、ガラス転移温度とした。

機器名	:	TA インスツルメンツ社製 DMA Q800
試料長さ	:	20 mm
試料幅	:	5 mm
昇温開始温度	:	25 °C
昇温終了温度	:	500 °C

昇温速度 : 10℃/min

測定周波数 : 10Hz

[0076] <黄色度指数（イエローインデックス）YIの測定方法>

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

$$YI = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

[0077] <線膨張係数（CTE）>

ポリイミドフィルムを、下記条件にて伸縮率を測定し、30℃～45℃、45℃～60℃のように15℃の間隔での伸縮率/温度を測定し、この測定を300℃まで行い、全測定値の平均値をCTE（ppm/K）として算出した。

機器名 ; MACサイエンス社製TMA4000S

試料長さ ; 20mm

試料幅 ; 2mm

昇温開始温度 ; 25℃

昇温終了温度 ; 300℃

昇温速度 ; 5℃/min

雰囲気 ; アルゴン

[0078] <全光線透過率>

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

[0079] <ヘイズ>

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

[0080] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリイミドフィルム	F1	F2	F3	F4	F3	F5	F1	F2	F6
樹脂組成	A1	A1	A2	A2	A2	A2	A1	A1	A1
YI	7.6	5.4	3.8	3.8	3.8	5.9	7.6	5.4	13.0
膜厚Tpi(μm)	23	15	24	25	24	41.5	23	15	42
引張弾性率Epi(GPa)	6.9	6.9	4.0	4.0	4.0	4.0	6.9	6.9	6.9
ガラス転移温度(°C)	410	410	375	375	375	375	410	410	410
CTE(ppm/K)	7	7	52	52	52	60	7	7	7
全光線透過率(%)	86	86	88	88	88	86	86	86	86
ヘイズ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
保護フィルム	B1	B2	B1	B2	B3	B1	B3	B5	B1
膜厚Tpf(μm)	50	60	50	60	61	50	61	30	50
引張弾性率Epf(GPa)	3.5	3.7	3.5	3.7	3.6	3.5	3.6	0.4	3.5
積層体(フィルムロール)	1	2	3	4	5	6	7	9	10
膜厚T1(μm)	73	75	74	85	85	91.5	84	45	92
引張弾性率E1(GPa)	4.5	4.4	3.7	4.0	3.8	3.7	4.5	3.7	4.5
E1とT1の積	326	330	270	337	320	339	381	167	414
搬送性(ハンドリング性)	○	○	○	○	○	○	○	×	○
打ち抜き加工性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
巻き取り性	○	○	○	○	○	○	×	○	×

産業上の利用可能性

[0081] 本発明は、コシ及び搬送性（ハンドリング性）、打ち抜き加工適性、巻き取り性が改善された積層体を提供することができる。左記積層体は、例えば、各種画像表示装置のディスプレイにおいて従来用いられてきたガラスに代わる材料として用いることが期待でき、各種画像表示装置のディスプレイの薄型化、軽量化及びフレキシブル化等に寄与することが期待できる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミドフィルムと、前記ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に保護フィルムが積層された積層体であって、
- 前記積層体の引張弾性率 E_1 (GPa) と膜厚 T_1 (μm) との積が200以上340以下である積層体。
- [請求項2] 前記保護フィルムの引張弾性率 E_{pf} が1.0 GPa以上である請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記保護フィルムがポリエステルフィルムと粘着剤層とを有する請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記ポリイミドフィルムの引張弾性率 E_{pi} が3.0 GPa以上である請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項5] 前記ポリイミドフィルムの黄色度指数が10.0以下である請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項6] 前記積層体の膜厚 T_1 が150 μm 以下である請求項1または2に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/34**(2006.01)i; **B32B 7/022**(2019.01)i; **B32B 27/36**(2006.01)i

FI: B32B27/34; B32B27/36; B32B7/022

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)

B32B7/022; B32B7/06; B32B27/00; B32B27/34; B32B27/36; G06F3/041; G09F9/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-24283 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 22 February 2021 (2021-02-22) paragraphs [0140]-[0167], fig. 1	1, 4-6
P, X	WO 2022/185607 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) claims, paragraphs [0151]-[0192]	1-6
A	JP 2007-320058 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 13 December 2007 (2007-12-13) entire text	1-6
A	JP 2020-100026 A (TOYOBO CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) entire text	1-6
A	WO 2013/191052 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 27 December 2013 (2013-12-27) entire text	1-6
A	WO 2020/261775 A1 (NITTO DENKO CORP.) 30 December 2020 (2020-12-30) entire text	1-6

☒ 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

01 August 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022319**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-5954 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 12 January 1999 (1999-01-12) entire text	1-6
A	WO 2021/124865 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) entire text	1-6
A	JP 2020-93534 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18) entire text	1-6
A	WO 2021/045557 A1 (SKC CO., LTD.) 11 March 2021 (2021-03-11) entire text	1-6
A	WO 2021/066516 A1 (SKC CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/022319

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-24283	A	22 February 2021	CN	112339378	A	
				KR	10-2021-0018123	A	
				TW	202112542	A	
WO	2022/185607	A1	09 September 2022	TW	202243900	A	
JP	2007-320058	A	13 December 2007	(Family: none)			
JP	2020-100026	A	02 July 2020	TW	202033374	A	
WO	2013/191052	A1	27 December 2013	US	2015/0125665	A1	
				EP	2865523	A1	
				CN	104395080	A	
				KR	10-2015-0023046	A	
				TW	201412551	A	
WO	2020/261775	A1	30 December 2020	CN	114025956	A	
				KR	10-2022-0027076	A	
				TW	202128441	A	
JP	11-5954	A	12 January 1999	(Family: none)			
WO	2021/124865	A1	24 June 2021	CN	113950409	A	
				JP	2022-180528	A	
JP	2020-93534	A	18 June 2020	CN	111267433	A	
				KR	10-2020-0067098	A	
				TW	202028004	A	
WO	2021/045557	A1	11 March 2021	US	2022/0276411	A1	
				KR	10-2021-0028961	A	
				CN	114341675	A	
WO	2021/066516	A1	08 April 2021	US	2022/0315702	A1	
				CN	114466900	A	
				KR	10-2147342	B1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/34(2006.01)i; B32B 7/022(2019.01)i; B32B 27/36(2006.01)i FI: B32B27/34; B32B27/36; B32B7/022														
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）） B32B7/022; B32B7/06; B32B27/00; B32B27/34; B32B27/36; G06F3/041; G09F9/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2021-24283 A（住友化学株式会社）22.02.2021（2021 - 02 - 22） [0140]-[0167], 図1	1, 4-6												
P, X	WO 2022/185607 A1（東洋紡株式会社）09.09.2022（2022 - 09 - 09） 請求の範囲, 段落[0151]-[0192]	1-6												
A	JP 2007-320058 A（東洋紡績株式会社）13.12.2007（2007 - 12 - 13） 全文	1-6												
A	JP 2020-100026 A（東洋紡株式会社）02.07.2020（2020 - 07 - 02） 全文	1-6												
A	WO 2013/191052 A1（東洋紡株式会社）27.12.2013（2013 - 12 - 27） 全文	1-6												
A	WO 2020/261775 A1（日東電工株式会社）30.12.2020（2020 - 12 - 30） 全文	1-6												
A	JP 11-5954 A（宇部興産株式会社）12.01.1999（1999 - 01 - 12） 全文	1-6												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 01.08.2023	国際調査報告の発送日 15.08.2023													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松岡 美和 4S 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2021/124865 A1 (東洋紡株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 全文	1-6
A	JP 2020-93534 A (住友化学株式会社) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18) 全文	1-6
A	WO 2021/045557 A1 (SKC CO., LTD.) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 全文	1-6
A	WO 2021/066516 A1 (SKC CO., LTD.) 08.04.2021 (2021 - 04 - 08) 全文	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/022319

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-24283	A	22.02.2021	CN	112339378	A	
				KR	10-2021-0018123	A	
				TW	202112542	A	
WO	2022/185607	A1	09.09.2022	TW	202243900	A	
JP	2007-320058	A	13.12.2007	(ファミリーなし)			
JP	2020-100026	A	02.07.2020	TW	202033374	A	
WO	2013/191052	A1	27.12.2013	US	2015/0125665	A1	
				EP	2865523	A1	
				CN	104395080	A	
				KR	10-2015-0023046	A	
				TW	201412551	A	
WO	2020/261775	A1	30.12.2020	CN	114025956	A	
				KR	10-2022-0027076	A	
				TW	202128441	A	
JP	11-5954	A	12.01.1999	(ファミリーなし)			
WO	2021/124865	A1	24.06.2021	CN	113950409	A	
				JP	2022-180528	A	
JP	2020-93534	A	18.06.2020	CN	111267433	A	
				KR	10-2020-0067098	A	
				TW	202028004	A	
WO	2021/045557	A1	11.03.2021	US	2022/0276411	A1	
				KR	10-2021-0028961	A	
				CN	114341675	A	
WO	2021/066516	A1	08.04.2021	US	2022/0315702	A1	
				CN	114466900	A	
				KR	10-2147342	B1	