

(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
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065336 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 37/00 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070835
- (22) 国際出願日: 2010年11月22日(22.11.2010)
- (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 2009-266054 2009年11月24日(24.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 泰則 (ITO, Yasunori) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 野尻 裕 (NOJIRI, Yu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 馬場 建郎 (BABA, Tateo) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区

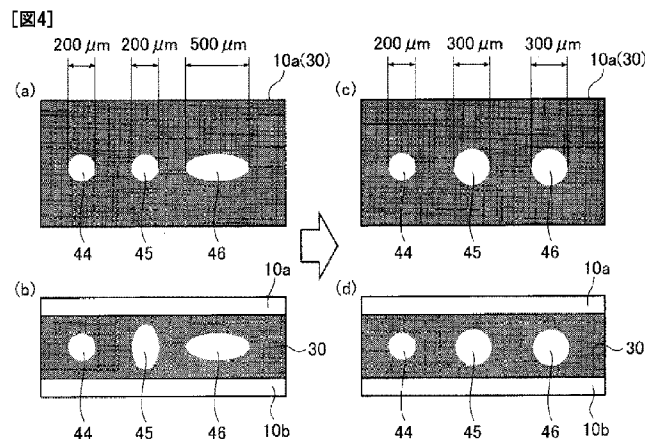
有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LAMINATE BODY

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a laminate body by curing a curable resin composition held and sealed between a pair of base plates, by which a laminate body free from foam disadvantage can be produced. The method for producing a laminate body comprises holding and sealing a curable resin composition between a pair of base plates under a reduced-pressure atmosphere to obtain a laminate precursor, thereafter, placing the laminate precursor under a second pressure atmosphere having an atmospheric pressure higher than the reduced-pressure atmosphere, and curing the curable resin composition under the second pressure atmosphere, wherein the method comprises a step of observing diameters and shapes of air bubbles which are present in the curable resin composition layer after the laminate precursor is placed under the second pressure atmosphere, and a step of leaving the laminate precursor for a predetermined time period on the basis of the result obtained by the step of observing diameters and shapes of air bubbles, and the curable resin composition is cured after these steps.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/065336 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, 添付公開書類:
NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

一対の基板間に挟持され、密閉された硬化性樹脂組成物を硬化させて積層体を製造する方法において、泡欠点のない積層体を製造することができる新規の方法の提供。減圧雰囲気下にて一対の基板間に硬化性樹脂組成物を挟持して密封して積層前駆体を得た後、該積層前駆体を前記減圧雰囲気よりも雰囲気圧力が高い第2の圧力雰囲気下に置き、該第2の圧力雰囲気下にて硬化性樹脂組成物を硬化させる積層体の製造方法であって、前記積層前駆体を前記第2の圧力雰囲気下に置いた後、前記硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察する工程、および、前記気泡の径および形状を観察する工程によって得られた結果に基づいて前記積層前駆体を所定時間放置する工程を実施した後に、前記硬化性樹脂組成物を硬化させることを特徴とする積層体の製造方法。

明 細 書

発明の名称： 積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一対の基板と、該一対の基板間に存在する硬化性樹脂組成物の硬化物の層とを有する積層体の製造方法に関する。

本発明の方法で製造される積層体は、合わせガラス、画像表示装置の前面パネル板、より具体的には、液晶表示装置（LCD）、有機ELや無機ELといったEL（エレクトロルミネッセンス）表示装置、プラズマ表示装置、電子インク型画像表示装置といったフラットパネルディスプレイ（FPD）の前面パネル板、薄層太陽電池デバイス、タッチパネルの保護板等の用途に好適である。

背景技術

[0002] 一対のガラス基板を、接着層を介して一体化した合わせガラスは、破損したガラス破片がフィルムに付着して飛散しないことから自動車の風防ガラスとして使用され、また、貫通し難く強度に優れることから建物の窓ガラス（安全ガラス、防犯ガラス）として使用されている（特許文献1，2参照）。

また、液晶パネルの破損防止および光反射の防止の観点から、透明な保護板と偏光板との間に透明な中間膜を封入した前面パネルを該液晶パネルの前面に設けた液晶表示装置が知られている（特許文献3参照）。

また、受光面となる透明な表面材と裏面材との間に樹脂等の封止材にて封止された太陽電池デバイスを有する太陽電池モジュールが知られている（特許文献4参照）。

このように、一対の基板と、該一対の基板間に存在する硬化性樹脂組成物の硬化物の層とを有する積層体には、様々な技術分野で需要が存在する。

[0003] このような積層体の製造方法は多数提案されているが、特許文献1，2に記載されている方法が、使用する基板の種類が限定されず、基板間に挟持されて、中間層をなす硬化性樹脂組成物の種類の自由度が大きく、中間層を形

成するための資源を有効に利用でき、生産性に優れ、環境負荷が小さいという点から優れている。

この方法では、一方の基板上の周辺部に硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成した後、基板上のシール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給する。次に、減圧雰囲気下にて一方の基板上に他方の基板を重ね合わせるにより、一对の基板間に硬化性樹脂組成物を挟持して密封する。

次いで、硬化性樹脂組成物が挟持され、密封された一对の基板を前述した減圧雰囲気よりも高い圧力雰囲気下（例えば、大気圧下）に置く。雰囲気圧力の上昇により、一对の透明基板同士が密着する方向に押圧されると同時に、密閉された空間に残留する気泡の体積がその雰囲気の差圧に応じて縮減することから、一对の基板とシール部で密閉された密閉空間における減圧の空間に硬化性樹脂組成物が流動していき、密閉空間全体が硬化性樹脂組成物によって均一に充填される。この後、硬化性樹脂組成物を硬化させることにより積層体を得る。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開WO2008/081838号公報

特許文献2：国際公開WO2009/016943号公報（米国公開2010-0189932号公報）

特許文献3：特開2009-205065号公報

特許文献4：特開平11-87743号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように、特許文献1、2に記載の積層体の製造方法は、減圧雰囲気下で一对の透明基板間に硬化性樹脂組成物を挟持して、密封した後、前述した減圧雰囲気よりも高い雰囲気圧力下（例えば、大気圧下）に置くことで

、密閉空間全体が硬化性樹脂組成物によって均一に充填された状態にした後、硬化性樹脂組成物を硬化させることにより積層体を得るものである。しかし、硬化性樹脂組成物を硬化する時点で該硬化性樹脂組成物中に気泡が存在すると、該硬化性樹脂組成物を硬化させた樹脂層中に気泡が残留することとなる。積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が樹脂層中に残留すると、積層体の泡欠点となるので問題となる。

また、発生する泡径などは積層体の微妙な製造条件により左右されることが多い。また、樹脂をある程度の厚さで塗布する場合、その粘度等の理由から、塗布時点ですべての泡を消失させて規格外の泡のない状態にすることは難しい。

[0006] 本発明は、上記した従来技術の問題点を解決するため、泡欠点のない積層体を製造することができる新規の方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するため、本発明は、
少なくとも一つが透明基板である2枚の基板を準備し、
前記一方の基板上の周辺部に硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成し、
前記一方の基板上の前記シール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給し、
減圧雰囲気下にて前記硬化性樹脂組成物および前記シール部の少なくとも一方の上に他方の基板を重ね合わせるにより形成された一対の基板間に、前記硬化性樹脂組成物を挟持して密封して積層前駆体を得た後、
該積層前駆体を前記減圧雰囲気よりも雰囲気圧力が高い第2の圧力雰囲気下に置き、
前記硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察し、
前記気泡の径および形状を観察することによって得られた結果に基づいて前記積層前駆体を所定時間放置した後、前記硬化性樹脂組成物を硬化させることを特徴とする積層体の製造方法を提供する。

- [0008] 本発明は、少なくとも一方が透明基板である２枚の基板を準備し、
前記一方の基板上の周辺部に樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成し、
前記一方の基板上の前記シール部で囲まれた領域に樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を供給し、
減圧雰囲気下にて前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層および前記シール部の少なくとも一方の上に他方の基板を重ね合わせるにより形成された一対の基板間に、前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を挟持して密封して積層前駆体を得た後、該積層前駆体を前記減圧雰囲気よりも雰囲気圧力が高い第２の圧力雰囲気下において前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を硬化させる硬化処理を施して積層体を製造する方法であって、
前記積層前駆体に対し硬化処理を施す前に、予め、前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状、ならびに前記硬化性樹脂組成物の粘度に応じて設定された気泡消滅予測時間、前記積層前駆体を放置することを特徴とする積層体の製造方法を提供する。
本発明の積層体の製造方法においては、予め前記積層前駆体の前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層に存在する浮遊気泡のうち、円相当径が最も大きいものについて気泡消滅予測時間を予測し、この予測結果に基づいて設定された気泡消滅予測時間を放置することが好ましい。
本発明の積層体の製造方法においては、前記積層前駆体を前記第２の圧力雰囲気下において予め設定された気泡消滅予測時間を放置することが好ましい。
本発明の積層体の製造方法において、前記積層前駆体を前記第２の圧力雰囲気下に置いた後、前記硬化性樹脂組成物の粘度に応じて前記積層前駆体を所定時間放置した後に、前記気泡の径および形状を観察する工程を実施することが好ましい。
- [0009] 本発明の積層体の製造方法において、前記一方の基板上の周辺部にシール部を形成した後、該シール部の欠点検査を実施することが好ましい。

発明の効果

- [0010] 本発明の積層体の製造方法では、硬化性樹脂組成物を硬化する時点で該硬化性樹脂組成物中に、該積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が存在しない状態とすることができるため、泡欠点が存在しない高品質の積層体を製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1] 図1は、基板の平面図であり、基板上の周辺部にシール部が形成されている状態を示している。
- [図2] 図2は、積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の形状を模式的に説明するための図である。
- [図3] 図3は、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の円相当径と、該浮遊気泡が消滅するまでの経過時間と、の関係を示したグラフである。
- [図4] 図4（a）～（d）は、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の形状変化を模式的に説明するための図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、図面を参照して本発明の積層体の製造方法について説明する。
- [0013] 本発明の積層体の製造方法では、一対の基板のうち、一方の基板上の周辺部に樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成する。図1は、基板の平面図であり、基板10上の周辺部にシール部20が形成されている状態を示している。

- [0014] [基板]

本発明に積層体の製造方法では、後述する手順にしたがって積層前駆体を第2の圧力雰囲気下に置いた後に、樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を基板表面から観察するため、一対の基板のうち、少なくとも1つが透明基板であることが必要となる。この場合、一対の基板のうち、一方のみが透明基板で他方が不透明な基板であってもよく、両方の基板が透明基板であってもよい。ここで、一方が透明基板で他方が不透明な基板とする場合、透明基板の周辺部にシール部を形成してもよく、不透明

な基板の周辺部にシール部を形成してもよい。

なお、透明基板は、基板表面から樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察できる程度の透明性を有する基板である限り特に限定されない。透明基板の具体例としては、ガラス基板および透明樹脂基板が例示される。これらの中でも、ガラス基板が、透明性、耐光性、低複屈折性、高い平面精度、耐表面傷付性、高い機械的強度を有する点から好ましい。

ガラス基板の材料としては、ソーダライムガラスの他、より鉄分が低く青みの小さい高透過ガラス（白板）、ホウケイ酸ガラス等が挙げられる。

透明樹脂基板の材料としては、透明性の高い樹脂材料（ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等）が挙げられる。

[0015] 透明基板が複数枚貼り合わせてあるものや、光学フィルムなどが貼合されている透明基板を一体の透明基板として用いることもできる。

また、透明基板を構成要素の一部として含む構造体も透明基板として用いることができる。このような透明基板を構成要素の一部として含む構造体の具体例としては、液晶表示装置（LCD）、有機ELや無機ELといったEL（エレクトロルミネッセンス）表示装置、プラズマ表示装置、電子インク型画像表示装置といったフラットパネルディスプレイ（FPD）、薄層太陽電池デバイス、タッチパネル等が挙げられる。

[0016] 一对の基板のうち、一方を不透明な基板とする場合、不透明な基板の具体例としては、ステンレス等の金属材料製の基板、セラミックス材料製の基板、可視光を吸収する充填剤を基板中に分散することによって遮光された樹脂基板等が例示される。

[0017] なお、一对の基板の両方を透明基板とする場合、一对の透明基板は、同一の材料で形成されていてもよいし、異なる材料で形成されていてもよい。すなわち、一对の透明基板の両方がガラス基板または透明樹脂基板であってもよく、一对の透明基板のうち、一方がガラス基板で他方が透明樹脂基板であってもよい。

[0018] 基板の厚さは、特に限定されないが、透明基板の場合、機械的強度、透明性の点から、ガラス基板の場合は通常 1 ～ 6 mm であり、透明樹脂基板の場合は通常 0.1 ～ 3 mm である。

一方、不透明な基板の場合、機械的強度、薄型軽量化の点から通常 0.8 ～ 4 mm である。

なお、一对の基板の厚さは互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0019] 基板の表面、より具体的には、周辺部にシール部を形成する側の表面は、該シール部との界面接着力を向上させるために表面処理が施されていてもよい。ここで、表面処理は基板の周縁部のみに施してもよく、基板の表面全体に施してもよい。

表面処理の方法としては、基板の表面をシランカップリング剤で処理する方法等が挙げられる。

[0020] [シール部]

シール部は、基板上の該シール部に囲まれた領域に供給された樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を堰止し、その後、減圧雰囲気下にて一对の基板間に挟持され密封される樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を封じ込める目的で設けられることから、本発明の積層体の製造過程において該シール部で囲まれた領域に供給された硬化性樹脂組成物が漏れ出さない程度以上の界面接着力を有し、かつ、本発明の積層体の製造過程において形状を維持できる程度の固さを有することが求められる。

このような要求を満足するシール部は、表面に接着剤または粘着剤を有するシール部材を一方の基板の周辺部に設けることで形成することができる。

このようなシール部材の具体例としては、下記のものが挙げられる。

- ・あらかじめ表面に粘着剤層または接着剤層が設けられたテープ状または棒状の長尺体（両面接着テープ等）。

- ・一方の基板の表面の周縁部に接着剤層または粘着剤層を形成し、これに長尺体を貼着したもの。

・ シール部形成用硬化性樹脂組成物を用いて一方の基板の表面の周縁部にダム状のシール前駆体を印刷やディスペンス等で形成し、シール部形成用硬化性樹脂組成物を硬化させた後、該表面に接着剤層または粘着剤層を形成したもの。

[0021] また、上記の要求を満足するシール部は、第2の硬化性樹脂組成物として、高粘度の硬化性樹脂組成物を一方の基板の周辺部に所定の厚さになるように、ディスペンサを用いて塗布することによっても形成することができる。以下、本明細書において、シール部を形成するために用いられる硬化性樹脂組成物を第2の硬化性樹脂組成物ともいう。なお、この第2の硬化性樹脂組成物に対し、樹脂層形成用硬化性樹脂組成物は、第1の硬化性樹脂組成物に相当する。

ここで、第2の硬化性樹脂組成物は、後述する手順において、一对の基板間に挟持され、密封された硬化性樹脂組成物を硬化させる際に同時に硬化させてもよく、密封された硬化性樹脂組成物を硬化させる前に硬化させてもよい。なお、本発明の積層体の製造方法における構成要件の一つとして、「一方の基板上の周辺部に硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成すること」を有しているが、ここにおける「シール部」は、シール部形成のために、硬化性樹脂組成物が一方の基板の表面の周縁部にダム状に形成された硬化前のシール前駆体も含むものである。

第2の硬化性樹脂組成物は、粘度が $200 \sim 3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $500 \sim 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。かかる粘度範囲とすることにより、シール部に囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給した際に該硬化性樹脂組成物を封じ込める強度を持たせることができ、未硬化のシール部の形状を比較的長時間維持できシール部の高さを十分に維持することができ、後述する手順にしたがって真空積層および減圧雰囲気での解除を実施した際に一对の基板とシール部とで密封された空間内に存在する硬化性樹脂組成物の層の厚さにあわせて該シール部が変形することができる。また、後述する手順にしたがって真空積層および減圧雰囲気の解除を実施

した際にシール部が大気圧に耐える強度を持たせることができ、さらにディスプレイなどを用いて工業的に高速で塗布できることなどの点から、上記粘度範囲が好ましい。

ここで、一对の基板同士の間隔を保持するために、所定の粒子径のスペーサ粒子を第2の硬化性樹脂組成物に配合してもよい。

なお、第2の硬化性樹脂組成物としては、後述する光硬化性樹脂組成物であって、上記の粘度を満たすものを用いることが好ましい。

[0022] シール部は、基板上の該シール部で囲まれた領域に供給された樹脂層形成用硬化性樹脂組成物が漏れ出さないようにするため、該シール部で囲まれた領域に供給された硬化性樹脂組成物がなす層（以下、本明細書において、単に「硬化性樹脂組成物層」と言う場合もある。）の所定厚さよりも若干厚く形成することが好ましい。例えば、シール部の厚さは、硬化性樹脂組成物層の所定厚さの1.1倍以上2倍以下であることが好ましい。

また、シール部の幅は、硬化性樹脂組成物層の厚さによっても異なるが、0.5～5mm、特に0.8～3mmが好ましい。

[0023] 前記した第2の硬化性樹脂組成物の塗布によりシール部を形成する場合には、シール部の形成に使用する第2の硬化性樹脂組成物は高粘度であることから、シール部で囲まれた基板上の領域に供給される硬化性樹脂組成物のように塗布後にその形状が経時変化することがない。したがって、形成されたシール部に部分的な欠損や、シール部の幅が部分的に細くなる細化が生じた場合、これらの欠点は経時的には解消されることはない。そのため、形成されたシール部に部分的な欠損や細化が生じた場合、後述する手順で真空積層を実施する前に、あるいは真空積層の実施時に、シール部で囲まれた領域に供給された硬化性樹脂組成物が該シール部よりも外側にはみ出すことによって、一对の基板とシール部とで密閉された空間内に存在する硬化性樹脂組成物中に大きな気泡が生じるおそれがある。また、シール部で囲まれた領域に供給された硬化性樹脂組成物が該シール部よりも外側にはみ出すことによって、製造される積層体の意匠性が損なわれるおそれがある。

また、形成されたシール部に部分的な欠損や細化が生じた場合、後述する手順で減圧雰囲気気の解除を実施した際に、一对の基板とシール部とで密閉された空間内に気体が侵入することによって、密閉空間内に存在する硬化性樹脂組成物に大きな気泡が生じるおそれがある。

また、シール部を形成する際、塗布の始終点部分で硬化性樹脂組成物に重なりが生じた場合、経時的には解消されることはないので、後述する手順で真空積層を実施した際に、シール部の厚さが部分的に不均一になることによって、一对の基板とシール部とで密閉された空間内に存在する硬化性樹脂組成物に大きな気泡が生じるおそれがある。また、重なりが生じた部分のシール部の幅が太くなることによって、製造される積層体の意匠性が損なわれるおそれがある。

[0024] したがって、第2の硬化性樹脂組成物の塗布によりシール部を形成する場合は、前記したような問題点が発生しないように、第2の硬化性樹脂組成物を塗布した後、部分的な欠損、細化、重なりのような欠点の有無を検査することが好ましい。但し、欠点の大きさによっては、上述した問題を生じない場合もあるので、予め定めた許容範囲を超える大きさの欠点の有無を検査することが好ましい。

なお、許容可能な欠点基準としては以下の基準が考えられる。但し、許容可能な欠点の基準はこれに限定されず、必要に応じて適宜選択することができる。

[0025] (基準例)

第2の硬化性樹脂組成物の塗布によりシール部が、以下の基準を満たす場合、積層体の製造上問題なしとする。

- ・欠損：塗布線方向長さで欠損部の長さが、0.5mm未満、または塗布高さの70%未満のうち小さい方。

- ・細化：基準塗布幅に対し、塗布幅が80%未満の部分の長さ（塗布線方向長さ）が連続10mm未満。

- ・重なり：塗布線方向長さの重なりが5mm未満。

[0026] 欠点の検査方法は特に限定されない。具体例としては、例えば、塗布後の硬化性樹脂組成物における欠点の有無を目視により検査する方法、塗布後の硬化性樹脂組成物における欠点の有無を画像処理によって確認する方法が挙げられる。

[0027] 欠点検査で基準値を超える欠点が見つからなかった場合、後述する手順にしたがって、基板上のシール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給する。

一方、欠点検査で基準値を超える欠点が見つかった場合、欠点が存在する個所に硬化性樹脂組成物を塗布して欠点を補修した後、後述する手順にしたがって、基板上のシール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給すればよい。この場合、欠点の補修後、欠点検査を再度実施してもよい。

また、欠点の補修がコスト的に見合わない場合、欠点検査で基準値を超える欠点が見つかったものについては、補修を行うことなく廃棄してもよい。

なお、第2の硬化性樹脂組成物の塗布以外の方法でシール部を形成する場合も、シール部の形成後、欠点検査を実施することが好ましい。

[0028] 次に、基板上のシール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給する。

硬化性樹脂組成物の供給量は、後述する手順で一对の基板間に硬化性樹脂組成物を挟持し密封した際に、一对の基板とシール部とで密閉された空間が硬化性樹脂組成物によって充填されるだけの量にあらかじめ設定する。この際、硬化性樹脂組成物の硬化収縮による体積減少をあらかじめ考慮して、硬化性樹脂組成物の供給量を定めることができる。

本発明の積層体の製造方法では、後述する手順で一对の基板間に硬化性樹脂組成物を挟持し密封した際に、一对の基板とシール部とで密封された空間内に存在する硬化性樹脂組成物層の厚さが30～3000 μ mであることが好ましい。その理由は、硬化性樹脂組成物層は、一对の基板間の接着剤としての機能だけでなく、該層に機械的強度を持たせる機能を付与するために厚みが必要である一方、一般的には開口部材や表示部材に代表されるように薄型軽量化が要求されることから無用に厚くすることは好ましくないからであ

る。

後述する手順で一对の基板間に硬化性樹脂組成物を挟持し密封した際に、一对の基板とシール部とで密封された空間内に存在する硬化性樹脂組成物層の厚さは、 $30 \sim 800 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $100 \sim 400 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、場合によっては硬化性樹脂組成物の厚さが薄い方が好ましい場合があり、この場合、 $30 \sim 400 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、更に $100 \sim 160 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0029] 硬化性樹脂組成物の供給方法としては、上記の手順でシール部が形成された基板を平置きにし、ディスペンサ等の供給手段によって、点状または線状に滴下させて供給する方法が挙げられる。

[0030] 本発明の製造方法においては、予め形成した積層体の間隙に硬化性樹脂を注入する従来の方法（例えば、特開昭57-165411号公報、特開2001-339088号公報に記載の方法）に比べ、比較的高粘度の硬化性樹脂組成物を用いることができる。これにより、硬化性樹脂組成物を硬化させる際の硬化収縮の低減、および、硬化後の樹脂層の機械的強度の向上を図ることができる。

使用する樹脂膜形成用の硬化性樹脂組成物の粘度が $0.2 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが、工業的に大量の硬化性樹脂組成物を製造、移送、塗布する工程で扱いやすいことから好ましい。

なお、ここで言う樹脂膜形成用の硬化性樹脂組成物の粘度とは、本発明の積層体の製造方法の実施時の温度領域における粘度であり、特に、シール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給した後、後述する手順にしたがって真空積層を実施するまでの温度領域における粘度である。たとえば、これらの手順を常温で実施する場合、常温における硬化性樹脂組成物の粘度である。したがって、これらの手順を実施する際の温度によって異なるが、いずれの場合であっても、 $5 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲内である。この点については、上述したシール部の形成に用いる第2の硬化性樹脂組成物の粘度も同様である。

使用する硬化性樹脂組成物の粘度は、 $1 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、特に $0.2 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。

[0031] 上記の粘度を満たす硬化性樹脂組成物としては、以下に述べるような高分子量の硬化性化合物（オリゴマー等）を含む硬化性樹脂組成物を用いることができる。

高分子量の硬化性化合物は、硬化性樹脂組成物中の化学結合の数を少なくできることから、硬化性樹脂組成物を硬化させる際の硬化収縮が小さくなり、また、硬化後の樹脂層の機械的強度が向上する。一方で、高分子量の硬化性化合物の多くは、粘性が高い。そのため、硬化後の樹脂層の機械的強度を確保しつつ気泡の残存を抑制する点からは、高分子量の硬化性化合物に、より分子量の小さい硬化性モノマーを溶解させて粘度を調整することが好ましい。ただし、分子量の小さい硬化性モノマーを用いることによって、硬化性樹脂組成物の粘度は下がるが、硬化性樹脂組成物を硬化させる際の硬化収縮が大きく、また、硬化後の樹脂層の機械的強度が低下しやすい。

[0032] 使用する硬化性樹脂組成物は光硬化性樹脂組成物が好ましい。光硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物に比べ、少ない熱エネルギーにより短時間で硬化する。よって、本発明において光硬化性樹脂組成物を用いることによって、積層体を製造する際の環境負荷が小さくなる。また、光硬化性樹脂組成物を数分ないし数10分程度で実質的に硬化できることから積層体の生産効率が低い。

[0033] 光硬化性樹脂組成物とは、光の作用により硬化して樹脂層を形成する材料である。光硬化性樹脂組成物としては、たとえば、下記のもの挙げられ、硬化後の樹脂層の硬度が高くなり過ぎない範囲で用いることができる。

- ・付加重合性の不飽和基を有する化合物と光重合開始剤とを含む組成物。
- ・1～6個の不飽和基を有するポリエン化合物（トリアリルイソシアヌレート等）と、1～6個のチオール基を有するポリチオール化合物（トリエチレングリコールジメルカプタン）とを、不飽和基とチオール基のモル数がおおむね等しくなる割合で含み、かつ光重合開始剤を含む組成物。

・エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物と光カチオン発生剤とを含む組成物。

[0034] 光硬化性樹脂組成物としては、硬化速度が速く、硬化後の樹脂層の透明性が高い点から、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基からなる群から選ばれる1種以上の基（以下、（メタ）アクリロイルオキシ基と記す。）を有する化合物の少なくとも1種と、光重合開始剤とを含むものがより好ましい。

[0035] （メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物（以下、（メタ）アクリレート系化合物とも記す。）としては、1分子あたり（メタ）アクリロイルオキシ基を1～6個有する化合物が好ましく、硬化後の樹脂層が硬くなり過ぎない点から、1分子あたり（メタ）アクリロイルオキシ基を1～3個有する化合物が特に好ましい。

（メタ）アクリレート系化合物としては、硬化後の樹脂層の耐光性の点からは、芳香環をできるだけ含まない脂肪族または脂環式の化合物が好ましい。

また、（メタ）アクリレート系化合物としては、基板との界面接着力の向上の点からは、水酸基を有する化合物がより好ましい。水酸基を有する（メタ）アクリレート系化合物の含有量は、全（メタ）アクリレート系化合物のうち、25質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましい。一方、水酸基を有する化合物は、硬化後の樹脂層の弾性率が高くなりやすく、特に水酸基を有する（メタ）アクリレートを用いる場合には、積層体の用途によっては、硬化後の樹脂層が硬くなり過ぎるおそれがある。例えば、フラットパネルディスプレイ（FPD）の前面パネル板に使用する場合は、硬化後の樹脂層が低弾性率であることが好ましいため、水酸基を有する（メタ）アクリレートの含有量は、全（メタ）アクリレート系化合物のうち、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

また、ガラス基板とポリカーボネートなどの樹脂基板との積層のように異種材料製の基板同士の積層においては、異なる表面エネルギーの基板表面に

において、樹脂層がいずれの基板に対しても好適に密着力を発現できるように低弾性率の粘着様態を示す樹脂層を用いることができる。

一方、薄いガラス基板と厚いガラス基板を積層する場合に、高弾性率で、かつ0.1 mm以下の薄い樹脂層を設けることで積層体の機械的強度を高めることもでき、その場合には、水酸基を有する（メタ）アクリレートの含有量を60質量%以上とすることもできる。

[0036] （メタ）アクリレート系化合物は、比較的 low molecular weight の化合物（以下、アクリレート系モノマーと記す。）であってもよく、繰り返し単位を有する比較的高分子量の化合物（以下、（メタ）アクリレート系オリゴマーと記す）であってもよい。

（メタ）アクリレート系化合物としては、（メタ）アクリレート系モノマーの1種以上からなるもの、（メタ）アクリレート系オリゴマーの1種以上からなるもの、（メタ）アクリレート系モノマーの1種以上と（メタ）アクリレート系オリゴマーの1種以上とからなるものが挙げられ、アクリレート系オリゴマーの1種以上からなるもの、またはアクリレート系オリゴマーの1種以上と（メタ）アクリレート系モノマーの1種以上とからなるものが好ましい。基板との密着性を高める目的では、アクリロイルオキシ基とメタクロイルオキシ基の一方または両方からなる硬化性官能基を1分子あたり平均1.8～4個有するウレタン系オリゴマーと、水酸基の数が1個または2個である炭素数3～8のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートを含む硬化性樹脂組成物が特に好ましい。

[0037] また、積層体の用途が、フラットパネルディスプレイ（FPD）の前面パネル板の場合、硬化過程の樹脂の収縮などがフラットパネルディスプレイ（FPD）の表示性能に悪影響を及ぼさないように、硬化後の樹脂層がより低弾性率であることが好ましい。このため、（メタ）アクリロイルオキシ基からなる硬化性官能基を1分子あたり平均1.8～4個有するオリゴマーと、水酸基の数が1個または2個である炭素数3～8のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートと、水酸基を有さない（メタ）アクリ

レート系モノマーの1種以上を含有する硬化性樹脂組成物が好ましい。更には、水酸基を有さない（メタ）アクリレート系モノマーの総含有量が上記水酸基を有する（メタ）アクリレート系モノマーの含有量より質量比で大きいことがより好ましい。また、水酸基を有さない（メタ）アクリレート系モノマーの代わりに水酸基が1個である炭素数12～22のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート水酸基を用いることもできる。

[0038] （メタ）アクリレート系モノマーとしては、硬化性樹脂組成物が減圧装置内での減圧雰囲気下に置かれることを考慮すると、揮発性を充分抑制できる程度に低い蒸気圧を有する化合物が好ましい。硬化性樹脂組成物が、水酸基を有さない（メタ）アクリレート系モノマーを含有する場合、炭素数が8～22のアルキル（メタ）アクリレート、比較的分子量のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリエーテルジオールモノ（メタ）アクリレートやジ（メタ）アクリレートなどを用いることができ、炭素数が8～22のアルキルメタクリレートが好ましい。

[0039] （メタ）アクリレート系オリゴマーとしては、繰り返し単位を2個以上有する鎖（ポリウレタン鎖、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖、ポリカーボネート鎖等）と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する分子構造の（メタ）アクリレート系オリゴマーが好ましい。

該（メタ）アクリレート系オリゴマーとしては、たとえば、ウレタンアクリレートオリゴマーと呼ばれる、ウレタン結合（通常さらにポリエステル鎖やポリエーテル鎖を含む。）と2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する（メタ）アクリレート系オリゴマーが挙げられる。ウレタンアクリレートオリゴマーは、ウレタン鎖の分子設計により、硬化後の樹脂層の機械的性能や基板との密着性などを幅広く調整できるためより好ましい。

[0040] （メタ）アクリレート系オリゴマーの数平均分子量は、1000～100000が好ましく、10000～70000がより好ましい。数平均分子量が1000より小さいと、硬化後の樹脂層の架橋密度が高くなり樹脂層の柔

軟性が損なわれるおそれがある。また数平均分子量が100000より大きいと未硬化の硬化性樹脂組成物の粘度が大きくなりすぎるおそれがある。（メタ）アクリレート系オリゴマーの粘度が高すぎる場合、（メタ）アクリレート系モノマーと併用して、硬化性樹脂組成物全体としての粘度を低下させることが好ましい。

一方、シール部の形成に使用する第2の硬化性樹脂組成物として使用する場合、粘度を上述した200～3000Pa・sの範囲に調整しやすいことから、硬化性を有し、かつ数平均分子量が30000～100000である硬化性オリゴマーの1種以上と、硬化性を有し、かつ（メタ）アクリレート系モノマーの1種以上とを含み、モノマーの割合が、オリゴマーとモノマーとの合計（100質量%）のうち、15～50質量%であるものが好ましい。

（メタ）アクリレート系オリゴマーは、硬化において反応性が高めることができるアクリレート系オリゴマーがより好ましい。

[0041] 光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ケタール系、ベンゾインまたはベンゾインエーテル系、フォスフィンオキサイド系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、キノン系等の光重合開始剤が挙げられ、アセトフェノン系またはフォスフィンオキサイド系の光重合開始剤が好ましい。短波長の可視光による硬化を行う場合は、光重合開始剤の吸収波長域からフォスフィンオキサイド系の光重合開始剤がより好ましい。吸収波長域の異なる2種以上の光重合開始剤を併用することでより硬化時間を速めたり、シール部の形成に使用する第2の硬化性樹脂組成物においては表面硬化性を高めることができより好ましい。

光カチオン発生剤としては、オニウム塩系の化合物等が挙げられる。

[0042] 硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、重合禁止剤、光硬化促進剤、連鎖移動剤、光安定剤（紫外線吸収剤、ラジカル捕獲剤等）、酸化防止剤、難燃化剤、接着性向上剤（シランカップリング剤等）、顔料、染料等の各種添加剤を含んでいてもよく、重合禁止剤、光安定剤を含むことが好ましい。特に、

重合禁止剤を重合開始剤より少ない量含むことによって、硬化性樹脂組成物の安定性を改善でき、硬化後の樹脂層の分子量を調整することもできる。

ただし、積層体の用途によっては、硬化後の樹脂層における光線の透過を妨げるおそれのある添加剤を含むことが好ましくない。一例を挙げると、積層体の用途が、フラットパネルディスプレイ（FPD）の前面パネル板や、薄層太陽電池デバイスの場合、前者については表示画像を形成するフラットパネルディスプレイ（FPD）からの出射光や反射光、後者については太陽光が硬化後の樹脂層を透過するため、それらの光線の透過を妨げるおそれのある添加剤を含むことが好ましくない。たとえば、紫外線吸収剤は、樹脂層を透過する太陽光の紫外線成分を吸収して薄層太陽電池デバイスに入射する光の量を低下させたり、フラットパネルディスプレイ（FPD）の表示画像の色調に悪影響を与えるおそれがある。しかし一方で、太陽光が透過する樹脂層には、耐光性、特に紫外線等の短波長の光に対する耐久性が要求される。よって、紫外線吸収剤等を含ませる場合は、その吸収特性、配合量等を適宜調整することが好ましい。

また、基板との密着性を高めたり、硬化後の樹脂層の弾性率を調整するためには、連鎖移動剤を含むことが好ましく、分子内にチオール基を有する連鎖移動剤が特に好ましい。

[0043] 重合禁止剤としては、ハイドロキノン系（2，5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン等）、カテコール系（*p*-*t*-ブチルカテコール等）、アンスラキノン系、フェノチアジン系、ヒドロキシトルエン系等の重合禁止剤が挙げられる。

光安定剤としては、紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチレート系等）、ラジカル捕獲剤（ヒンダードアミン系）等が挙げられる。

酸化防止剤としては、リン系、イオウ系の化合物が挙げられる。

光重合開始剤および各種添加剤としては、硬化性樹脂組成物が減圧雰囲気下に置かれることから、比較的分子量の大きい、減圧下での蒸気圧の小さい

化合物が好ましい。

- [0044] 次に、減圧雰囲気下において、上記の手順により基板上のシール部で囲まれた領域に供給された硬化性樹脂組成物の上に他方の基板を重ね合わせる。これを達成するためには、一方の基板の表面のうち、上記の手順で硬化性樹脂組成物が供給された側の表面が他方の基板の側に向いた状態で、一對の基板と他方の基板とを重ね合わせればよい。これにより、一對の基板間に硬化性樹脂組成物が挟持されて密封された積層体前駆体が得られる。

以下、本明細書において、減圧雰囲気下において、シール部で囲まれた領域に供給された硬化性樹脂組成物の上に他方の基板を重ね合わせる手順のことを単に「真空積層」と言う場合がある。

- [0045] 本発明の積層体の製造方法において、真空積層は以下の手順で実施することができる。以下、本明細書において、一對の基板のうち、表面上にシール部および硬化性樹脂組成物の層を形成した側の基板を一方の基板と言い、表面上にこれらを形成しなかった側の基板を他方の基板と言う。

- [0046] 一方の基板を減圧装置に入れ、減圧装置内の固定支持盤の上に硬化性樹脂組成物の面が上になるように、該基板を平置きする。

減圧装置内の上部には、上下方向に移動可能な移動支持機構が設けられ、移動支持機構に他方の基板が取り付けられる。ここで、他方の基板の表面に薄膜系太陽電池デバイスが形成されている場合、薄膜系太陽電池デバイスが形成された側の表面を下に向ける。また、積層体の用途がフラットパネルディスプレイ（FPD）の場合、画像を表示する側の表面を下に向ける。また、他方の基板の表面に反射防止層が設けられている場合、反射防止層が形成されていない側の表面を下に向ける。

他方の基板は、一方の基板の上方かつ硬化性樹脂組成物と接しない位置に置く。すなわち、一方の基板の上の硬化性樹脂組成物と他方の基板とを接触させることなく対向させる。

- [0047] なお、上下方向に移動可能な移動支持機構を減圧装置内の下部に設け、移動支持機構の上に一方の基板を置いてよい。この場合、他方の基板は、減

圧装置内の上部に設けられた固定支持盤に取り付けて、一方の基板と他方の基板とを対向させる。

また、一方の基板および他方の基板の両方を、減圧装置内の上下に設けた移動支持機構で支持してもよい。

[0048] 一方の基板および他方の基板を所定の位置に配置した後、減圧装置の内部を減圧して所定の減圧雰囲気とする。可能であれば、減圧操作中または所定の減圧雰囲気とした後に、減圧装置内で一方の基板および他方の基板を所定の位置に位置させてもよい。

減圧装置の内部が所定の減圧雰囲気となった後、移動支持機構で支持された他方の基板を下方に移動し、一方の基板の上の硬化性樹脂組成物の上に他方の基板を重ね合わせる。

[0049] 重ね合わせにより、一方の基板の表面、他方の基板の下面、およびシール部で囲まれた空間内に、硬化性樹脂組成物が密封される。

重ね合わせの際、他方の基板の自重、移動支持機構からの押圧等によって、硬化性樹脂組成物が押し広げられ、上述した空間内に硬化性樹脂組成物が充満する。

[0050] 重ね合わせの際の減圧雰囲気の雰囲気圧力は、 1000 Pa 以下であり、 0.1 Pa 以上が好ましい。減圧雰囲気の雰囲気圧力があまりに低圧であると、硬化性樹脂組成物に含まれる各成分（硬化性化合物、光重合開始剤、重合禁止剤、光安定剤等）に悪影響を与えるおそれがある。たとえば、減圧雰囲気があまりに低圧であると、各成分が気化するおそれがあり、また、減圧雰囲気を提供するために時間がかかることがある。減圧雰囲気の雰囲気圧力は、 $1\sim100\text{ Pa}$ がより好ましい。 $3\sim30\text{ Pa}$ がさらに好ましい。

[0051] 次いで、真空積層によって得られた積層体前駆体を、真空積層を実施した減圧雰囲気の雰囲気圧力よりも高い圧力雰囲気下に置く。前記した高い圧力雰囲気下は、より具体的に言えば、例えば、大気圧下である。本明細書において真空積層を実施した減圧雰囲気よりも高い当該圧力雰囲気を、前記減圧雰囲気に対し、第2の圧力雰囲気という。なお、前記減圧雰囲気は、第2の

圧力雰囲気に対し、第１の圧力雰囲気に相当する。以下、本明細書において、この手順のことを「減圧雰囲気の解除」と言う場合がある。この減圧雰囲気の解除による雰囲気圧力の上昇によって、一对の基板同士が密着する方向に押圧されると同時に、硬化性樹脂組成物層中に残留する気泡の体積がその雰囲気の差圧に応じて縮減することによって、一对の基板とシール部で密閉された密閉空間全体が硬化性樹脂組成物によって均一に充填されることとなる。

[0052] ここで、第２の圧力雰囲気は、真空積層を実施した減圧雰囲気の雰囲気圧力よりも５０ｋＰａ以上高いことが好ましい。第２の圧力雰囲気の圧力は、通常８０ｋ～１２０ｋＰａであることが好ましい。第２の圧力雰囲気は、大気圧雰囲気であってもよく、それよりも高い圧力であってもよい。硬化性樹脂組成物の硬化等の操作を、特別な設備を要することなく行うことができる点から、大気圧雰囲気が最も好ましい。

上記した第２の圧力雰囲気下での一方の基板と他方の基板との押圧による密着積層工程は、上記真空積層が行なわれた減圧装置において、減圧装置の減圧室の減圧を解除し、当該減圧室を８０ｋ～１２０ｋＰａの圧力に調整（たとえば、大気圧となるように）し、この圧力雰囲気下において前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を硬化させる処理を施しても良いし、あるいはまた真空積層が行なわれた減圧装置から別の硬化処理装置に移して、この硬化処理装置内を８０ｋ～１２０ｋＰａの圧力に調整して、この圧力雰囲気下において前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を硬化させる処理を施しても良い。

[0053] 一方の基板と他方の基板とを重ね合わせた時点から減圧雰囲気を解除するまでの時間は、特に限定されず、硬化性樹脂組成物の密封後、直ちに減圧雰囲気を解除してもよく、硬化性樹脂組成物の密封後、減圧状態を所定時間維持してもよい。減圧状態を所定時間維持することによって、硬化性樹脂組成物が密閉空間内を流れて一方の基板と他方の基板との間の間隔が均一となり、減圧雰囲気の解除により、真空積層を実施した減圧雰囲気より高い第２の圧力雰囲気下に置かれても密封状態を維持しやすくなる。減圧状態を維持す

る時間は、数時間以上の長時間であってもよいが、生産効率の点から、1時間以内が好ましく、10分以内がより好ましい。

[0054] 次に、減圧雰囲気気の解除後の積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察する。

本発明では、積層前駆体を構成する一对の基板のうち、少なくとも1つは透明基板であるので、該透明基板の表面から硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察することができる。

[0055] 上述したように、減圧雰囲気気の解除による雰囲気気圧力の上昇によって、一对の基板同士が密着する方向に押圧されると同時に、硬化性樹脂組成物層中に残留する気泡の体積がその雰囲気気の差圧に応じて縮減することによって、一对の基板とシール部で密閉された密閉空間全体が硬化性樹脂組成物によって均一に充填されることとなる。しかし、硬化性樹脂組成物層中に残留する気泡がその雰囲気気の差圧に応じて縮減して消滅するまでに要する時間は、硬化性樹脂組成物層中に残留する気泡の大きさや形状、使用した硬化性樹脂組成物の粘度等によって異なり、減圧雰囲気気の解除後の積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に気泡が残留している場合がある。積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に気泡が残留している状態で硬化性樹脂組成物を硬化させると、硬化後の樹脂層中に気泡が残留する。該樹脂層中に積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が残留すると、積層体の泡欠点となるので問題となる。このような基準値の一例を挙げると、積層体の用途がフラットパネルディスプレイ（FPD）の前面パネル板の場合、硬化後の樹脂層中に円相当径が50 μm 以上の気泡が存在すると、積層体の泡欠点となる可能性がある。また、積層体の用途が建物の窓ガラス（安全ガラス、防犯ガラス）や薄層太陽電池デバイスの場合、硬化後の樹脂層中に円相当径が500 μm 以上の気泡が存在すると、積層体の泡欠点となる可能性がある。

本発明の積層体の製造方法では、減圧雰囲気気の解除後の積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察し、得られた観察結果に基づいて積層前駆体を所定時間放置することによって、積層体の用途に

応じた基準値以上の大きさの気泡が硬化性樹脂組成物層中に存在しない状態とした後に硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、泡欠点のない積層体を製造することができる。

[0056] 図2は、積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の形状を模式的に説明するための図であり、積層前駆体の側面図（断面図）に相当する。

図2において、一对の基板10a, 10b間に挟持された硬化性樹脂組成物層30中には気泡41, 42, 43, 44が存在している。気泡41は、硬化性樹脂組成物層30中に浮遊した状態で存在しており、その周囲が全て該層30を形成する硬化性樹脂組成物で囲まれている。このように、硬化性樹脂組成物層30中に浮遊した状態で存在しており、その周囲が全て該層30を形成する硬化性樹脂組成物で囲まれている気泡のことを、以下、本明細書において、「浮遊気泡」という。

これに対し、気泡42, 43, 44は、その周囲の一部が基板10a, 10bのいずれか、または両方と接触している。気泡42は、その円相当径が硬化性樹脂組成物層30の厚みよりも大きく、その周囲の一部が基板10a, 10bと接触している。気泡43は、その周囲の一部が基板10aと接触している。気泡44は、その周囲の一部が基板10bと接触している。このように、その周囲の一部が積層前駆体を構成する一对の基板の少なくとも一方と接触した状態で存在する気泡のことを、以下、本明細書において、「接触気泡」という。

本願発明者らは、硬化性樹脂組成物層中に残留する気泡の形状と、該気泡が消滅するまでに要する時間と、の関係について鋭意検討した結果、（１）接触気泡に比べて浮遊気泡は短時間で消滅すること、および、（２）浮遊気泡の場合、その大きさ、具体的には、浮遊気泡の径と、気泡が消滅するまでに要する時間と、の間に関連性があること、を実験的に確認している。

[0057] 本発明の積層体の製造方法では、上記（１）、（２）の知見に基づいて、以下の観点（（a）、（b））で積層前駆体の放置時間を設定する。

なお、図2では、積層前駆体を側面方向から見た場合の形状を示している

が、硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡が、浮遊気泡であるか、それとも、接触気泡であるかという点は、透明基板の表面からの観察によって確認することができる。

[0058] (a) 積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に接触気泡が観察された場合

浮遊気泡に比べて接触気泡は消滅に長時間を要すること、および、気泡の大きさと、該気泡が消滅するまでに要する時間と、の関連性が低いことを実験的に確認している。

積層前駆体中に接触気泡が観察された場合は、その観察結果に応じて積層前駆体を所定時間放置する。ここで、硬化性樹脂組成物層中に残留する接触気泡が消滅するまでに要する時間は、硬化性樹脂組成物の粘度によっても異なるが、硬化性樹脂組成物の粘度が $0.2 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の場合、積層前駆体を 6 時間以上放置すれば、硬化性樹脂組成物層中に残留する接触気泡が消滅することを実験的に確認しているので、積層前駆体を 6 時間以上放置すればよい。

但し、硬化性樹脂組成物層中に残留する接触気泡が消滅するまでに要する時間は、接触気泡が存在する位置（例えば、接触気泡が積層前駆体の中心付近に存在するか、それとも、積層前駆体の端部付近に存在するか）や、接触気泡の大きさによって多少異なるので、積層前駆体を 12 時間以上放置することが好ましい。

[0059] (b) 積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に浮遊気泡のみが観察された場合

上述したように、(1) 接触気泡に比べて浮遊気泡は短時間で消滅すること、および、(2) 浮遊気泡の径と、該浮遊気泡が消滅するまでに要する時間と、の間に関連性があること、を実験的に確認している。

このため、硬化性樹脂組成物層中に浮遊気泡のみが観察された場合は、該硬化性樹脂組成物層中に浮遊気泡の径を測定し、その測定結果に基づいて積層前駆体を所定時間放置する。

本発明の積層体の製造方法では、透明基板の表面から硬化性樹脂組成物層中の気泡を観察するので、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の径とは、透明

基板表面への投影形状における浮遊気泡の円相当径を指す。以下、本明細書において、透明基板表面への投影形状における浮遊気泡の円相当径のことを、単に「浮遊気泡の円相当径」と言う。

[0060] 図3は、硬化性樹脂組成物の粘度が実施例の硬化性樹脂組成物層と同一の条件の硬化性樹脂組成物層、すなわち、後述する樹脂層形成用光硬化性樹脂組成物Yを用いて形成された厚みが0.8mm、粘度が14Pa・sの硬化性樹脂組成物層について、該硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の円相当径と、該浮遊気泡が消滅するまでの経過時間と、の関係を示したグラフである。

本願発明者らは、硬化性樹脂組成物の成分、粘度、および、厚みが同一の場合、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の円相当径と、該浮遊気泡が消滅するまでの経過時間と、の間には、図3に示す関係が成立することを実験的に確認している。

したがって、製造する積層体に使用する硬化性樹脂組成物と粘度が同一の硬化性樹脂組成物について、図3に示すようなグラフを予め作成しておけば、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の円相当径の測定結果から、該浮遊気泡が消滅するまでに要する時間を予測することができる。以下、本明細書において、上記の手順で得られる浮遊気泡が消滅するまでの予測時間を「気泡消滅予測時間」という。

そして、積層前駆体を少なくとも気泡消滅予測時間に相当する時間放置すれば、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡が消滅すると考えられる。

硬化性樹脂組成物層中に複数の浮遊気泡が存在する場合、少なくとも、各浮遊気泡の気泡消滅予測時間のうち最も長い時間に相当する時間、積層前駆体を放置すれば硬化性樹脂組成物層中の全ての浮遊気泡が消滅と考えられる。ここで、図3から明らかなように、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡のうち、円相当径が最も大きいものの泡消滅予測時間が最も長くなるので、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡のうち、円相当径が最も大きいものの泡消滅予測時間を特定し、少なくとも該泡消滅予測時間に相当する時間、積層前駆体を放置すればよい。

[0061] なお、硬化性樹脂組成物層中に存在する全ての浮遊気泡の円相当径が、積層体の用途に応じた基準値よりも小さい場合は、硬化後の樹脂層中に気泡が残留しても積層体の泡欠点とはならないので、積層前駆体の放置を行うことなしに、後述する手順にしたがって、ただちに硬化性樹脂組成物を硬化させることができる。たとえば、積層体の用途がフラットパネルディスプレイ（FPD）の前面パネル板の場合、硬化性樹脂組成物層中に存在する全ての浮遊気泡の円相当径が $50\mu\text{m}$ 未満の場合、硬化後の樹脂層中に気泡が残留しても積層体の泡欠点とはならないので、積層前駆体の放置を行うことなしに、後述する手順にしたがって、ただちに硬化性樹脂組成物を硬化させることができる。この点については、硬化性樹脂組成物層中に接触気泡が存在する場合も同様である。

但し、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡の円相当径が、積層体の用途に応じた基準値よりも小さいか否かという判断をする際には、次段落に述べる浮遊気泡の形状の経時的な変化に留意する必要がある。

[0062] 上記の手順で気泡消滅予測時間を特定するうえで、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の形状が経時的に変化する場合がある点に留意する必要がある。

図4（a）～（d）は、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の形状変化を模式的に説明するための図であり、図4（a）、（b）は減圧雰囲気気の解除を実施した直後の積層前駆体を示した図であり、図4（a）は積層前駆体の平面図であり、図4（b）は積層前駆体の側面図（断面図）である。一方、図4（c）、（d）は減圧雰囲気気の解除を実施してからある程度時間が経過した後の積層前駆体を示した図であり、図4（c）は積層前駆体の平面図であり、図4（d）は積層前駆体の側面図（断面図）である。

[0063] 図4（a）、（b）に示すように、減圧雰囲気気の解除を実施した直後の積層前駆体では、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡の形状が、浮遊気泡44のように真球状の場合もあれば、浮遊気泡45、46のように楕円状の場合もある。

これら楕円状の浮遊気泡45、46は、周囲に存在する硬化性樹脂組成物

からの圧力によって、その形状が経時的に変化し、ある程度時間が経過すると、図4(c)、(d)に示すように、その形状が真球状となり、浮遊気泡の円相当径、すなわち、透明基板表面への投影形状における浮遊気泡の円相当径が変化する。

[0064] 上述したように、本発明の積層体の製造方法では、透明基板表面への投影形状における浮遊気泡の円相当径に基づいて気泡消滅予測時間を特定する。よって、このような浮遊気泡の形状変化による円相当径の変化は、該浮遊気泡の円相当径に基づいて特定される気泡消滅予測時間と、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡が消滅するまでに実際に要する時間と、の不一致を生じる可能性がある。例えば、浮遊気泡45の場合、減圧雰囲気気の解除を実施した直後の円相当径は $200\mu\text{m}$ であるのに対して、ある程度時間が経過した後の円相当径は $300\mu\text{m}$ となる。減圧雰囲気気の解除を実施した直後の浮遊気泡45の円相当径($200\mu\text{m}$)に基づいて気泡消滅予測時間を特定し、該気泡消滅時間に相当する時間、積層前駆体を放置する。すると、円相当径が $300\mu\text{m}$ の浮遊気泡の気泡予測時間よりも積層前駆体の放置時間が短くなるので、積層前駆体の放置が終了した時点で、硬化性樹脂組成物層中の気泡が消滅することができず、該硬化性樹脂組成物層中に気泡が残留している可能性がある。

一方、浮遊気泡45の場合、減圧雰囲気気の解除を実施した直後の円相当径は $500\mu\text{m}$ であるのに対して、ある程度時間が経過した後の円相当径は $300\mu\text{m}$ となる。減圧雰囲気気の解除を実施した直後の浮遊気泡45の円相当径($500\mu\text{m}$)に基づいて気泡消滅予測時間を特定し、該気泡消滅時間に相当する時間、積層前駆体を放置する。すると、円相当径が $300\mu\text{m}$ の浮遊気泡の気泡予測時間よりも積層前駆体の放置時間が長くなるので、積層前駆体の放置が終了した時点で、硬化性樹脂組成物層中の気泡は消滅しているが、硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡が消滅するのに要する時間に対して、積層前駆体の放置時間が長すぎることから、タクト時間の増加により生産効率が低下する、あるいは設備のコンパクト化を阻害するために好ましく

ない。

[0065] したがって、本発明の積層体の製造方法では、減圧雰囲気解除を実施した直後ではなく、積層前駆体を所定時間放置して、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の形状が真球状となった後で、硬化性樹脂組成物層中の気泡を観察することが好ましい。

硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の形状が真球状となるのに要する時間は、該硬化性樹脂組成物層を構成する硬化性樹脂組成物の粘度によって異なること、および、以下の真球化予測時間が経過した場合、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡のうち、95%以上が真球状になることを、本願発明者は実験的に確認している。

・硬化性樹脂組成物の粘度	・真球化予測時間
3 Pa・s 以下	15 sec
3 Pa・s 超 10 Pa・s 以下	30 sec
10 Pa・s 超	60 sec

したがって、使用する硬化性樹脂組成物の粘度に応じて、積層前駆体を、少なくとも上記の真球化予測時間に相当する時間、放置した後で硬化性樹脂組成物層中の気泡を観察することが好ましい。

[0066] 本発明の積層体の製造方法において、硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察する方法は特に限定されず、例えば、透明基板の表面から硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を目視により観察することができる。また、該硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を画像処理によって観察することも可能である。

[0067] 上述した (a), (b) いずれの場合においても、積層前駆体を所定時間放置した後、透明基板の表面から硬化性樹脂組成物層を観察して、積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡の有無を確認することが好ましい。硬化性樹脂組成物層中に積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が存在する場合は、上述した (a), (b) の手順にしたがって、積層前駆体を所定時間放置して、硬化性樹脂組成物層中の気泡を消滅させる。

上述した（b）の手順を例にとると、図3に示すグラフの傾きは、浮遊気泡の円相当径によって異なり、浮遊気泡の円相当径が $400\mu\text{m}$ よりも小さい領域は、該円相当径が $400\mu\text{m}$ よりも大きい領域に比べてグラフの傾きはるかに小さくなっている。ここから、浮遊気泡の円相当径が $400\mu\text{m}$ よりも小さい領域と、該円相当径が $400\mu\text{m}$ よりも大きい領域と、を比較した場合、円相当径が $400\mu\text{m}$ よりも小さい領域のほうが、浮遊気泡の円相当径に基づいて特定される気泡消滅予測時間の精度が高くなると考えられる。

前述した樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察あるいは検査し、前記気泡の径および形状を観察あるいは検査することによって得られた結果に基づいて適宜設定される気泡消滅予測時間は、上記積層体を製造する基板、シール部形成硬化性樹脂組成物および樹脂層形成用硬化性樹脂組成物の材料や物性、塗布条件、真空積層条件、減圧雰囲気解除条件、その他種々の条件と同等の条件のもとで、別途、予め求めてもよい。そして、このように別途、予め求められた気泡消滅予測時間をもって、真空積層後の積層前駆体を放置し、ついで積層前駆体の硬化処理を施してもよい。

本発明において、気泡消滅予測時間とは、積層前駆体の樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層中の気泡が完全に消滅するまでの時間を意味することではなく、積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が硬化性樹脂組成物層中に存在しない状態となるまでの時間を意味するものである。

[0068] 積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が積層前駆体の硬化性樹脂組成物層中に存在しないことを確認した後、硬化性樹脂組成物を硬化させる。これにより、一对の基板と、該一对の基板間に存在する硬化性樹脂組成物の硬化物の層とを有する積層体が製造される。

硬化性樹脂組成物を硬化させる手段は、硬化性樹脂組成物の種類に応じて熱硬化または光硬化のいずれかを用いる。但し、上述したように、使用する硬化性樹脂組成物は光硬化性樹脂組成物が好ましい。

光硬化性樹脂組成物の場合、たとえば、光源（紫外線ランプ、高圧水銀灯等）から紫外線または短波長の可視光を照射して、該光硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、一对の基板と、該一对の基板間に存在する硬化性樹脂組成物の硬化物の層とを有する積層体が製造される。

[0069] 光は、一对の基板のうち、透明基板の側から照射する。両方が透明基板の場合、両側から照射してもよい。

製造される積層体がフラットパネルディスプレイ（FPD）の場合、該フラットパネルディスプレイが透過型の表示デバイスを用いている場合、該デバイスを動作させることで光透過性を得ることはできるが、動作させない状態では光透過性を有さないものが多いため、保護板となる透明基板から光硬化性樹脂組成物を硬化させる光を照射する。一方、該フラットパネルディスプレイが非動作時に透明状態を呈する透過－散乱型の表示デバイスを用いている場合は、表示デバイス側からの光を利用することもできる。

[0070] 光としては、紫外線または450nm以下の可視光が好ましい。特に、透明基板上に反射防止層が設けられ、反射防止層または反射防止層の形成に用いた樹脂フィルムが紫外線を透過しない場合には、可視光による硬化が必要となる。

[0071] 本発明の製造方法により得られる積層体は、薄層太陽電池デバイスや画像表示装置などに好適に用いられる。薄層太陽電池デバイスの具体例としては、薄膜シリコン太陽電池デバイス、カルコパイライト系やCdTe系等の化合物半導体太陽電池デバイスなどが挙げられる。一方、画像表示装置の具体例としては、液晶表示装置（LCD）、有機ELや無機ELといったEL（エレクトロルミネッセンス）表示装置、プラズマ表示装置、電子インク型画像表示装置といったフラットパネルディスプレイ（FPD）が挙げられる。

薄層太陽電池デバイスの場合、積層体を構成する一对の基板のうち、一方の基板にのみ薄層太陽電池デバイスを形成してもよく、両方の基板に薄層太陽電池デバイスを形成してもよい。

実施例

[0072] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。なお、例 1、例 2 が実施例であり、例 3、4 は比較例であり、例 5 ～ 8 は参考例である。

[0073] (例 1)

(シール部形成用光硬化性樹脂組成物 (第 2 の硬化性樹脂組成物) の作製)

分子末端をエチレンオキシドで変性した 2 官能のポリプロピレングリコール (水酸基価より算出した数平均分子量: 4000) と、ヘキサメチレンジイソシアネートとを、6 対 7 となるモル比で混合し、ついでイソボルニルアクリレート (大阪有機化学工業社製、IBXA) で希釈した後、錫化合物の触媒存在下で反応させて得られたプレポリマーに、2-ヒドロキシエチルアクリレートをほぼ 1 対 2 となるモル比で加えて反応させることによって、30 質量%のイソボルニルアクリレートで希釈されたウレタンアクリレートオリゴマー (以下、UC-1 と記す。) 溶液を得た。UC-1 の硬化性基数は 2 であり、数平均分子量は約 55000 であった。UC-1 溶液の 60℃における粘度は約 580 Pa・s であった。

UC-1 溶液の 90 質量部および 2-ヒドロキシブチルメタクリレート (共栄社化学社製、ライトエステル HOB) の 10 質量部を均一に混合して混合物を得た。該混合物の 100 質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (光重合開始剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、IRGACURE 184) の 1 質量部、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキサイド (光重合開始剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、IRGACURE 819) の 0.1 質量部、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン (重合禁止剤) の 0.04 質量部、および紫外線吸収剤 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、TINUVIN 109) の 0.3 質量部を均一に混合し、シール部形成用光硬化性樹脂組成物 X (すなわち第 2 の硬化性樹脂組成物) を得た。

シール部形成用光硬化性樹脂組成物 X を容器に入れたまま開放状態で減圧装置内に設置して、減圧装置内を約 20 Pa に減圧して 10 分保持すること

で脱泡処理を行った。シール部形成用光硬化性樹脂組成物 X の 25℃における粘度を測定したところ、約 1400 Pa・s であった。

長さ 1100 mm、幅 900 mm、厚み 2 mm のソーダライムガラス製の基板（以下、基板 A と呼ぶ。本発明における一方の基板に相当する。）の外周部から 5 mm 内側の位置に沿って全周に渡り、上記のシール部形成用光硬化性樹脂組成物 X を塗布して、厚さ 1 mm のシール部を形成した。

[0074] （樹脂層形成用光硬化性樹脂組成物の作製）

2 官能のポリプロピレングリコール（水酸基価より算出した数平均分子量：2000）1 モルと、分子末端をエチレンオキシドで変性した 2 官能のポリプロピレングリコール（水酸基価より算出した数平均分子量：4000）1 モル、およびエチレングリコール 1 モルを均一に混合して、ポリオール混合物を得た。該ポリオール混合物と、イソホロンジイソシアネートとを、5 対 6 となるモル比で混合し、錫化合物の触媒存在下で反応させて得られたプレポリマーに、2-ヒドロキシエチルアクリレートをはぼ 1 対 2 となるモル比で加えて反応させることによって、ウレタンアクリレートオリゴマー（以下、UA-2 と記す。）を得た。UA-2 の硬化性基数は 2 であり、数平均分子量は約 19000 であり、25℃における粘度は約 1300 Pa・s であった。

[0075] UA-2 の 60 質量部、および 2-ヒドロキシブチルメタクリレート（共栄社化学社製、ライトエステル HOB）の 40 質量部を均一に混合し、該混合物の 100 質量部に、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（光重合開始剤、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、IRGACURE 819）の 0.2 質量部、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン（重合禁止剤）の 0.04 質量部、紫外線吸収剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、TINUVIN 109）の 0.3 質量部を均一に溶解させて、樹脂層形成用光硬化性樹脂組成物 Y を得た。

上記の樹脂層形成用光硬化性樹脂組成物 Y を容器に入れたまま開放状態で

減圧装置内に設置して、減圧装置内を約20Paに減圧して10分保持することで脱泡処理を行った。樹脂層形成用光硬化性樹脂組成物Yの25℃における粘度を測定したところ、14Pa・sであった。

[0076] 次に、ディスペンサを用いて、基板面のシール部で囲まれた領域に上記の樹脂層形成用光硬化性樹脂組成物Yを以下の条件で分散滴下した。

(分散滴下の条件)

- ・滴下のピッチ：15mm
- ・硬化性樹脂組成物の層の厚さ：0.8mm（滴下量：0.18cc／点）
- ・滴下ヘッド：8×8＝64点の多点ノズル（分岐ノズル）を長辺方向に3台並べたものを使用
- ・滴下時間：滴下タクト3.3sec×24点＝79.2sec

[0077] 樹脂層形成用硬化性樹脂組成物の分散滴下後の基板Aを減圧装置の真空チャンバ内の昇降装置の下側の下定盤の上面に載置した。基板Aで用いたものと同形状かつ同厚のソーダライムガラス板（基板Bと呼ぶ。本発明における他方の基板に相当する。）を昇降装置の上側の上定盤の下面に静電吸着した。

次いで、真空チャンバを密封状態としてチャンバ内が30Paとなるまで排気した。この後、真空チャンバ内の昇降装置にて上下の定盤を接近させ、基板Aと基板Bとを真空積層させた。ここで、樹脂層形成用硬化性樹脂組成物の滴下完了から真空積層までの時間は120秒であった。その後、真空チャンバ内を大気圧に戻した（すなわち減圧雰囲気の解除を行なった）。

次に、昇降装置によって上下の定盤を離間させ、上側の上定盤の吸着パッドに貼着している、基板Aと基板Bとからなる積層前駆体（積層前駆体Cと呼ぶ）を、上側の上定盤から剥離させた。

この後、積層前駆体Cを水平に保ち、樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層内の気泡及びその形状の観察のため、面光源からの光を基板Bの下面から透過させた。

この状態で、基板Aの上方にCCDカメラを設置して受光し、散乱光により硬化性樹脂組成物層中の気泡の輪郭を判別し、画像処理により気泡の形状および円相当径を判定する検査を実施した。

この検査手順を100枚のサンプル（積層前駆体C）について実施したが、すべてのサンプルにおいて、硬化性樹脂組成物中には接触気泡は存在しなかった。また、硬化性樹脂組成物層中の全て浮遊気泡の円相当径が $50\mu\text{m}$ 未満のものについては、積層前駆体Cを放置することなく、直ちに硬化性樹脂組成物を光硬化させることができるが、これらサンプルにおいて存在する浮遊気泡の円相当径は、いずれも $50\mu\text{m}$ 以上であった。

そのため、すべてのサンプルについて、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡のうち、円相当径が最も大きいものについて、予め図3を用いて気泡消滅予測時間を特定し、該気泡消滅予測時間に相当する時間として設定された放置時間の440秒間、積層体前駆体Cを放置した後、上述した手順にしたがって、硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の円相当径を判定する再検査を実施した。再検査の結果、硬化性樹脂組成物層中に円相当径が $50\mu\text{m}$ 以上の浮遊気泡が存在しなかったものを良品とした。

例1に係る真空積層後の積層前駆体を、第2の圧力雰囲気下（大気圧下）において440秒間、放置したサンプルのそれぞれについて、かかる放置前の検査時と、放置後の再検査時の良品の占める割合（良品率）を表1に示した。

このように、良品の積層前駆体Cに対し光源から光を照射して樹脂層形成用の光硬化性樹脂組成物を硬化させて積層体が製造される。

[0078] （例2）

減圧雰囲気の解除を実施した後、大気圧下において積層前駆体Cを120秒間放置してから上述した検査を実施した点を除いて例1と同様の手順を実施した。

本例でも100枚のサンプル（積層前駆体C）について検査を実施したが、すべてのサンプルにおいて、硬化性樹脂組成物中には接触気泡は存在しな

かった。また、硬化性樹脂組成物層中の全て浮遊気泡の円相当径が $50\mu\text{m}$ 未満のものについては、積層前駆体Cを放置することなく、直ちに硬化性樹脂組成物を光硬化させることができるが、これらサンプルにおいて存在する浮遊気泡の円相当径は、いずれも $50\mu\text{m}$ 以上であった。

真空積層後の積層前駆体を、大気圧下において120秒、放置後のサンプルについて良品の可否を検査した結果と、その後、この積層前駆体を更に320秒、再放置後のサンプルについて良品の可否を再検査した結果とを比較し、かかる再放置後の再検査時の良品の占める割合（良品率）を表1に示した。

このように、良品の積層前駆体Cに対し光源から光を照射して樹脂層形成用の光硬化性樹脂組成物を硬化させて積層体が製造される。

[0079] （例3）

積層前駆体Cの放置時間を気泡消滅予測時間よりも30秒短くした点を除いて例2と同様の手順を実施した。

本例でも100枚のサンプル（積層前駆体C）について検査を実施したが、すべてのサンプルにおいて、硬化性樹脂組成物中には接触気泡は存在しなかった。また、硬化性樹脂組成物層中の全て浮遊気泡の円相当径が $50\mu\text{m}$ 未満のものについては、積層前駆体Cを放置することなく、直ちに硬化性樹脂組成物を光硬化させることができるが、これらサンプルにおいて存在する浮遊気泡の円相当径は、いずれも $50\mu\text{m}$ 以上であった。

真空積層後の積層前駆体を、大気圧下において120秒、放置後のサンプルについて良品の可否を検査した結果と、その後、この積層前駆体を更に290秒、再放置後のサンプルについて良品の可否を再検査した結果とを比較し、かかる再放置後の再検査時の良品の占める割合（良品率）を表1に示した。

[0080] （例4）

上記の検査を実施することなしに、積層前駆体Cを300秒間放置した後、上記の再検査を実施した点を除いて例1と同様の手順を実施した。

全てのサンプルにおける再検査時の良品率を表 1 に示した。

[0081] (例 5)

上記の検査を実施することなしに、積層前駆体 C を 900 秒間放置した後に上記の再検査を実施した点を除いて例 1 と同様の手順を実施した。

全てのサンプルにおける再検査時の良品率を表 1 に示した。

[0082] [表 1]

	検査前放置時間(sec)	検査後放置時間(sec)	再検査時の良品率(%)
例1	0	440	90
例2	120	320	100
例3	120	290	85
例4	0	300	40
例5	0	900	98

[0083] 硬化性樹脂組成物層中の浮遊気泡の円相当径から特定される気泡消滅予測時間に相当する時間、積層前駆体 C を放置した例 1, 2 は、硬化性樹脂組成物層中に存在する浮遊気泡が消滅するのに要する時間に対して積層前駆体 C の放置時間が十分であったため、再検査時の良品率が 90%以上と優れていた。特に、減圧雰囲気解除を実施してから 120 秒間放置してから検査を実施した例 2 は再検査時の良品率が 100%であった。

一方、積層前駆体 C の放置時間を気泡消滅予測時間より 30 秒短くした例 3 は、放置時間が不十分であったため、再検査時の良品率が 85%と劣っていた。

気泡消滅予測時間を特定することなしに、積層前駆体 C を一律に 300 秒間放置した例 4 は放置時間が不十分であったため、再検査時の良品率が 40%と著しく劣っていた。

気泡消滅予測時間を特定することなしに、積層前駆体 C を一律に 900 秒間放置した例 5 は、再検査時の良品率は 98%と優れていたが、同様の手順で積層前駆体 C を作成した例 1, 2 に比べると放置時間が若干過剰であったと考えられる。

[0084] (例 6)

例 1 と同様の手順で積層前駆体 C を作成した。本例では、基板 A の外周部にシール部を形成した後に、このシール部の欠点検査を目視により実施した。結果は以下の通りであった。

- ・欠損：塗布線方向長さで欠損部の長さが 0.5 mm 未満。
- ・細化：基準塗布幅に対し、塗布幅が 80 % 未満の部分の長さ（塗布線方向長さ）が連続 10 mm 未満。
- ・重なり：塗布線方向長さの重なりが 5 mm 未満。

欠損、細化、重なりのいずれも、段落 [0025] に記載のシール部の基準を満たしており、作成される積層前駆体 C には何ら問題は生じなかった。

[0085] （例 7）

例 1 と同様の手順で積層前駆体 C を作成した。本例では、基板 A の外周部にシール部を形成した後に、このシール部の欠点検査を目視により実施した。結果は以下の通りであった。

- ・欠損：塗布線方向長さで欠損部の長さが 0.5 mm 以上。
- ・細化：基準塗布幅に対し、塗布幅が 80 % 未満の部分の長さ（塗布線方向長さ）が連続 10 mm 未満。
- ・重なり：塗布線方向長さの重なりが 5 mm 未満。

欠損が段落 [0025] に記載のシール部の基準を満たしておらず、真空積層実施時にシール部で囲まれた領域から硬化性樹脂組成物がはみ出すことによって、硬化性樹脂組成物層中に大きな気泡（円相当径が 500 μ m 以上の気泡）が生じた。

[0086] （例 8）

例 1 と同様の手順で積層前駆体 C を作成した。本例では、基板 A の外周部にシール部を形成した後にシール部の欠点検査を目視により実施した。結果は以下の通りであった。

- ・欠損：塗布線方向長さで欠損部の長さが 0.5 mm 未満。
- ・細化：基準塗布幅に対し、塗布幅が 80 % 未満の部分の長さ（塗布線方向長さ）が連続 10 mm 未満。

- ・重なり：塗布線方向長さの重なりが5 mm以上。

重なりが段落〔0025〕に記載のシール部の基準を満たしておらず、真空積層実施時にシール部の厚さが部分的に不均一になることによって、硬化性樹脂組成物層に大きな気泡（円相当径が500 μ m以上の気泡）が生じた。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の積層体の製造方法によれば、硬化性樹脂組成物を硬化する時点で該硬化性樹脂組成物中に、該積層体の用途に応じた基準値以上の大きさの気泡が存在しない状態とすることができるため、泡欠点が存在しない高品質の積層体を製造することができる。

なお、2009年11月24日に出願された日本特許出願2009-266054号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

[0088] 10, 10a, 10b : 基板
20 : シール部
30 : 硬化性樹脂組成物層
41, 42, 43, 44, 45, 46 : 気泡

請求の範囲

[請求項1]

少なくとも一方が透明基板である2枚の基板を準備し、
前記一方の基板上の周辺部に硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成し、
前記一方の基板上の前記シール部で囲まれた領域に硬化性樹脂組成物を供給し、
減圧雰囲気下にて前記硬化性樹脂組成物および前記シール部の少なくとも一方の上に他方の基板を重ね合わせるることにより形成された一対の基板間に、前記硬化性樹脂組成物を挟持して密封して積層前駆体を得た後、
該積層前駆体を前記減圧雰囲気よりも雰囲気圧力が高い第2の圧力雰囲気下に置き、
前記硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状を観察し、
前記気泡の径および形状を観察することによって得られた結果に基づいて前記積層前駆体を所定時間放置した後、前記硬化性樹脂組成物を硬化させることを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項2]

少なくとも一方が透明基板である2枚の基板を準備し、
前記一方の基板上の周辺部に樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を封じ込めるためのシール部を形成し、
前記一方の基板上の前記シール部で囲まれた領域に樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を供給し、
減圧雰囲気下にて前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層および前記シール部の少なくとも一方の上に他方の基板を重ね合わせるることにより形成された一対の基板間に、前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を挟持して密封して積層前駆体を得た後、該積層前駆体を前記減圧雰囲気よりも雰囲気圧力が高い第2の圧力雰囲気下において前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物を硬化させる硬化処理を施して積層体を製造する

方法であって、

前記積層前駆体に対し硬化処理を施す前に、予め、前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層中に存在する気泡の径および形状、ならびに前記硬化性樹脂組成物の粘度に応じて設定された気泡消滅予測時間、前記積層前駆体を放置することを特徴とする積層体の製造方法。

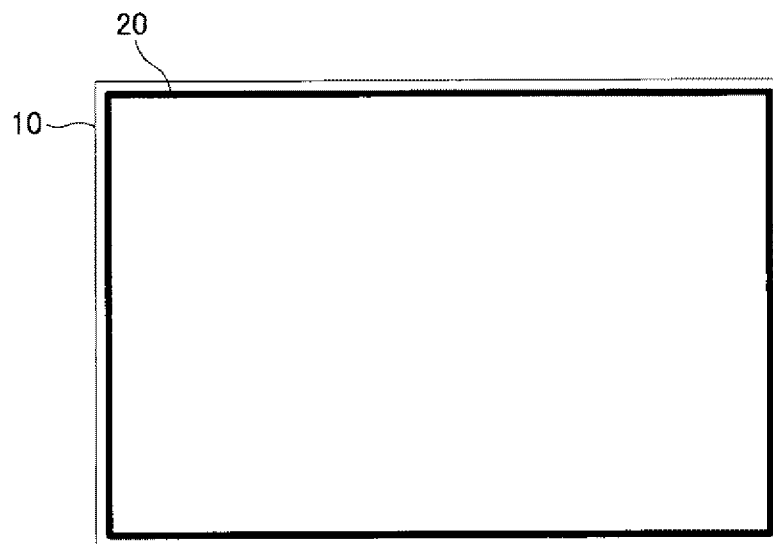
[請求項3] 予め前記積層前駆体の前記樹脂層形成用硬化性樹脂組成物層に存在する浮遊気泡のうち、円相当径が最も大きいものについて気泡消滅予測時間を予測し、この予測結果に基づいて設定された気泡消滅予測時間を放置することを特徴とする請求項2に記載の積層体の製造方法。

[請求項4] 前記積層前駆体を前記第2の圧力雰囲気下において予め設定された気泡消滅予測時間を放置する特徴とする請求項3に記載の積層体の製造方法。

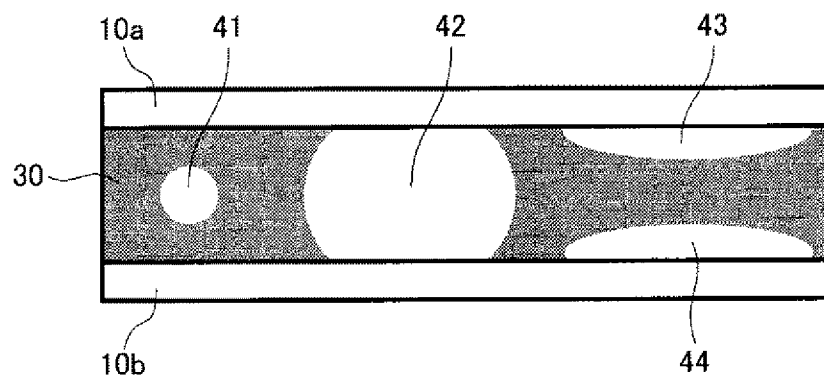
[請求項5] 前記積層前駆体を前記第2の圧力雰囲気下に置いた後、前記硬化性樹脂組成物の粘度に応じて前記積層前駆体を所定時間放置した後に、前記気泡の径および形状を観察する工程を実施することを特徴とする請求項1に記載の積層体の製造方法。

[請求項6] 前記一方の基板上の周辺部にシール部を形成した後、該シール部の欠点検査を実施することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。

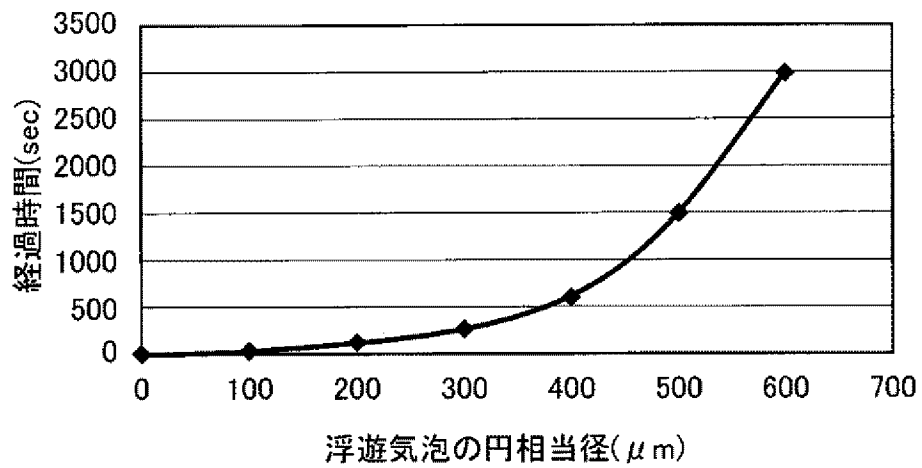
[図1]



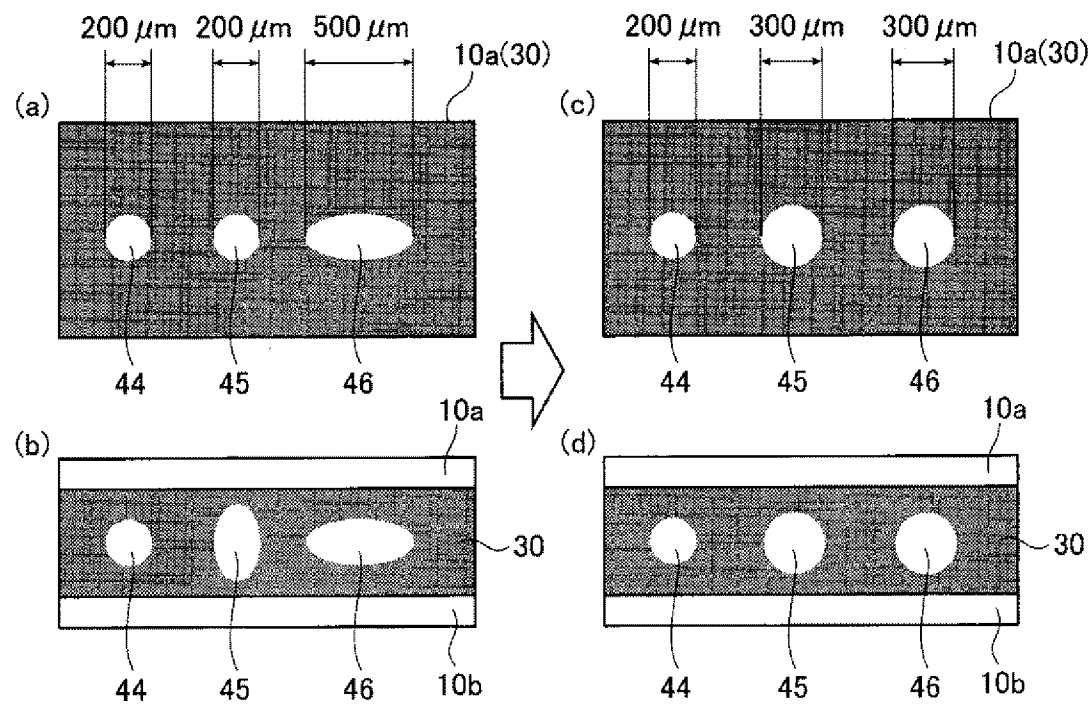
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B37/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C03C15/00-23/00, C03C27/00-29/00, G09F9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
A	WO 2009/016943 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims 9 to 11; paragraphs [0006], [0035] & US 2010/0189932 A1 & EP 2174781 A1 & CN 101765497 A & KR 10-2010-0044141 A	1-6
A	JP 2-226151 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 07 September 1990 (07.09.1990), claim 1; page 8, lower left column, lines 9 to 13 & EP 374876 A2 & CN 1043798 A	1-6
A	WO 2009/060875 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims & CN 101855182 A & KR 10-2010-0086471 A	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

31 January, 2011 (31.01.11)

Date of mailing of the international search report

15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070835

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-305781 A (Fujikura Ltd.), 01 November 1994 (01.11.1994), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2005-201785 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B37/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C03C15/00-23/00, C03C27/00-29/00, 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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/016943 A1 (旭硝子株式会社) 2009.02.05, 請求項 9-11、[0006]、[0035] & US 2010/0189932 A1 & EP 2174781 A1 & CN 101765497 A & KR 10-2010-0044141 A	1-6
A	JP 2-226151 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1990.09.07, 請求項 1、第 8 頁左下欄 9-13 行目 & EP 374876 A2 & CN 1043798 A	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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河原 肇

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

3 7 5 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/060875 A1 (旭硝子株式会社) 2009. 05. 14, 請求の範囲 & CN 101855182 A & KR 10-2010-0086471 A	1-6
A	JP 6-305781 A (株式会社フジクラ) 1994. 11. 01, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-201785 A (凸版印刷株式会社) 2005. 07. 28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-6