

(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
2022年5月19日(19.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/102778 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
B32B 27/34 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *B32B 7/02* (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/041955

(22) 国際出願日: 2021年11月15日(15.11.2021)

(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 2020-190564 2020年11月16日(16.11.2020) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 谷山 香(TANIYAMA, Kaori); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 松井 純(MATSUI, Jun); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 濱 陽輔(HAMA, Yosuke); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外(TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル8階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 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: A laminate comprising a silicone layer and a polyimide layer, wherein the weight reduction rate of the silicone layer at 380°C, measured by thermogravimetry, is no more than 9 mass%.

(57) 要約: シリコン層とポリイミド層を備える積層体であって、前記シリコン層の熱重量測定による380°Cにおける重量減少率が9質量%以下である積層体。

WO 2022/102778 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂層を少なくとも2層有する積層体であって、例えば、離型材、緩衝材、滑り止め材などに使用され、シリコーン層及びポリイミド層を有する積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、シリコーンゴムやシリコーンレジンに代表されるシリコーン、中でもミラブル型等のシリコーンゴムは、耐熱性や電氣的性質に優れていることから、離型材、緩衝材、滑り止め材等の用途に広く使用されている。例えば、フレキシブル回路基板（FPC）、全固体電池、半導体などの製造において、プレス成形などの離型材、又は緩衝材などとして使用されることが知られている。また、リフロー工程などにおける搬送キャリアの滑り止め材として使用されることもある。

[0003] シリコーンゴム等のシリコーン層単体からなるシリコーンをそのままプレス成形の離型材等として使用すると、変形が生じ、組みつけ寸法精度が悪くなったり、しわが生じたりして、作業性に問題がある。そのため、シリコーンは、プラスチックフィルムを複合一体化して積層体として使用されることが知られている。この際、プラスチックフィルムとしては、例えば特許文献1に開示されるように、ポリエステル樹脂フィルムなどが使用される。また、シリコーンは、接着性向上のために、ポリエステル樹脂フィルムに対して、下塗り層などを介して積層されることが多い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-20082号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、全固体電池、半導体等において行われるプレス成形は、成形温度、成形圧力が高くなる傾向にあり、例えば温度100～300℃程度、圧力50～1000MPa程度でプレス加工される場合もある。また、シリコンフィルムは、FPCの製造工程において離型材として使用されることも検討されているが、FPCの製造工程でもプレス成型温度が高くなる傾向にある。

[0006] しかし、シリコンフィルム（シリコン層）は、ポリエステルフィルムなどの他のプラスチックフィルムに一体化され積層体としても、高温環境下でプレス成型などにより繰り返し使用されると、シリコンフィルム自体が脆化してクッション性が維持できなくなり、長期にわたって繰り返し使用できないなどの不具合が生じる。

[0007] また、リフロー工程における搬送キャリアとして使用される場合、金属板の上にシリコンフィルムが積層されたものが使用されることが多いが、重量削減などの観点から、金属板の代わりに樹脂シートを使用することも検討されており、例えば、上記したシリコンフィルムとポリエステルフィルムの積層体を使用することも考えられる。

しかし、リフロー工程では、搬送キャリアも高温に加熱されるため、シリコンフィルムが脆化したり、ポリエステルフィルムに寸法変化が生じるなどして、長期にわたって使用することが困難であり実用化が難しい。

[0008] そこで、本発明においては、高温環境下で使用しても、シリコン層の脆化が抑えられ、長期にわたって使用可能である、シリコン層を有する積層体を提供することを課題とする。

また、本発明においては、高温環境下で使用しても脆化が抑えられ、長期にわたって使用可能であり、かつ特定の用途に好適に使用できる、積層体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、シリコン層に一体化する樹脂層としてポリイミド層を使用し、或いは、特定の用途において好適に使用できる

引張貯蔵弾性率を有する樹脂層（Ａ），（Ｂ）を使用するとともに、高温で加熱されても重量減少率が低いシリコン層又は樹脂層（Ａ）を使用することで、上記課題を解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔１６〕を提供する。

〔１〕シリコン層とポリイミド層を備える積層体であって、

前記シリコン層の熱重量測定による３８０℃における重量減少率が９質量％以下である積層体。

〔２〕前記シリコン層の両面にポリイミド層が設けられる上記〔１〕に記載の積層体。

〔３〕前記シリコン層の片面のみに前記ポリイミド層を備え、該シリコン層のもう一方側にカバーフィルムを備える上記〔１〕に記載の積層体。

〔４〕前記シリコン層は酸化チタンを０．１～１０質量％含む、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の積層体。

〔５〕前記シリコン層の２３℃における引張貯蔵弾性率よりも前記ポリイミド層の２３℃における引張貯蔵弾性率が多い、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の積層体。

〔６〕前記シリコン層の３００℃で３時間熱処理した後の引張破壊応力保持率が１０％以上である上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の積層体。

〔７〕前記シリコン層の３００℃で３時間熱処理した後の引張破壊ひずみ保持率が１０％以上である上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の積層体。

〔８〕シリコン層：ポリイミド層の厚み比が、９９：１～２０：８０である上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の積層体。

〔９〕離型材、緩衝材、及び滑り止め材のいずれかとして用いる上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体。

〔１０〕プレス成形、真空成形、及び圧空成形のいずれかに用いる上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体。

〔１１〕キャリアフィルムとして用いる上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体。

〔１２〕 ２３℃における引張貯蔵弾性率が１００ＭＰａ以下である樹脂層（Ａ）と、２３℃における引張貯蔵弾性率が１ＧＰａ以上である樹脂層（Ｂ）を備える積層体であって、

前記樹脂層（Ａ）の熱重量測定による３８０℃における重量減少率が９質量％以下であり、離型材、緩衝材、及び滑り止め材のいずれかとして用いる積層体。

〔１３〕 ２３℃における引張貯蔵弾性率が１００ＭＰａ以下である樹脂層（Ａ）と、２３℃における引張貯蔵弾性率が１ＧＰａ以上である樹脂層（Ｂ）を備える積層体であって、

前記樹脂層（Ａ）の熱重量測定による３８０℃における重量減少率が９質量％以下であり、プレス成形、真空成形、及び圧空成形のいずれかに用いる積層体。

〔１４〕 ２３℃における引張貯蔵弾性率が１００ＭＰａ以下である樹脂層（Ａ）と、２３℃における引張貯蔵弾性率が１ＧＰａ以上である樹脂層（Ｂ）を備える積層体であって、

前記樹脂層（Ａ）の熱重量測定による３８０℃における重量減少率が９質量％以下であり、キャリアフィルムとして用いる積層体。

〔１５〕 成形時の離型材または緩衝材として使用する、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体の使用方法。

〔１６〕 成形時の離型材または緩衝材として使用する際、カバーフィルムを剥がして、ポリイミド層側を成形型側に配置し、シリコーン層側を成形体側に配置する、上記〔３〕～〔８〕のいずれかに記載の積層体の使用方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明によれば、高温環境下で使用してもシリコーン層の脆化が抑えられ、長期にわたって使用可能である、シリコーン層を有する積層体を提供できる。

また、本発明によれば、高温環境下で使用しても脆化が抑えられ、長期にわたって使用可能であり、かつ特定の用途に好適に使用される、積層体を提

供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳しく説明するが、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。なお、本発明において「主成分」と表現した場合、特に記載しない限り、当該主成分の機能を妨げない範囲で他の成分を含有することを許容する意を包含する。この際、当該主成分の含有割合を特定するものではないが、主成分は組成物中の50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上（100%含む）を占めるものである。

[0012] また、本発明において、「X～Y」（X，Yは任意の数字）と表現した場合、特に断らない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」及び「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

また、本発明において、「X以上」（Xは任意の数字）と表現した場合、特に断らない限り「好ましくはXより大きい」の意を包含し、「Y以下」（Yは任意の数字）と表現した場合、特に断らない限り「好ましくはYより小さい」の意を包含する。

[0013] <積層体>

本発明の積層体は、シリコーン層とポリイミド層を備える積層体である。本発明では、シリコーン層に加えて、ポリイミド層を有することで、しわや折れ曲がりが生じにくく、耐熱性が向上する。そのため、例えば、プレス成形、真空成形、圧空成形等の離型材、緩衝材として使用した際の成形体の生産性が向上する。また、例えば、搬送用のキャリアフィルムとして使用すると、高温環境下で使用してもワークを適切に搬送することが可能である。さらに、積層体は、高温環境下で長期にわたって繰り返し使用できるようになる。

[0014] [シリコーン層]

本発明のシリコーン層は、熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下である。380℃における重量減少率が9質量%を超えると

、積層体を高温環境下で使用するとシリコン層が脆化して、クッション性などの性能が維持できなくなり、寸法変化なども生じやすくなる。そのため、積層体を高温環境下で長期にわたって繰り返し使用できないなどの不具合が生じる。高温環境下におけるシリコン層の脆化を抑え、積層体をより長期で使えるようにする観点から、上記 380℃における重量減少率は、7 質量%以下が好ましく、6 質量%以下がより好ましく、5 質量%以下がさらに好ましい。380℃における重量減少率は、低ければ低いほどよく、0 質量%以上であればよいが、シリコン層を形成するシリコンの特性からすると一定値以上となり、例えば 1 質量%以上である。

なお、熱重量測定による 380℃における重量減少率は、シリコン層から採取した試料を大気下で一定の昇温速度で加熱し、初期重量に対する 380℃における重量減少の比率をパーセントで示すものであり、詳しくは実施例に記載の方法で測定できる。

[0015] シリコン層は、300℃で3時間熱処理した後の引張破壊応力保持率が10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上、さらに好ましく30%以上、よりさらに好ましくは35%、特に好ましくは40%以上であり、最も好ましくは45%以上である。高温加熱時の引張破壊応力保持率が上記のとおり高くなると、長期間高温で加熱した際のシリコン層の脆化などが抑えられ、積層体を長期間にわたって使用できるようになる。上記引張破壊応力保持率は、高ければ高いほどよく、100%以下であればよいが、通常は70%以下程度である。

[0016] また、シリコン層は、300℃で3時間熱処理した後の引張破壊ひずみ保持率が10%以上であることが好ましく、より好ましくは30%以上、さらに好ましく40%以上、よりさらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは60%以上、最も好ましくは70%以上である。高温加熱時の引張破壊ひずみ保持率が上記のとおり高くなると、長期間高温で加熱した後でもシリコン層のクッション性などが維持され、積層体を長期間にわたって使用できるようになる。上記引張破壊ひずみ保持率は、高ければ高いほどよく

、１００％以下であればよいが、通常は９５％以下程度である。

[0017] なお、引張破壊応力保持率及び引張破壊ひずみ保持率は、熱処理前の初期、及び３００℃で３時間熱処理した後、それぞれにおいて引張試験を行い、熱処理前後の引張破壊時の応力及び伸びを測定し、熱処理前の初期破壊応力及び初期破壊ひずみそれぞれに対する、熱処理後の破壊応力及び破壊ひずみの割合をパーセントで示したものである。なお、引張方向は、樹脂の流れ方向（ＭＤ）を採用すればよいが、ＭＤが不明である場合には、初期の破壊応力が最も高くなる方向に引っ張って、破壊応力及び破壊ひずみを測定するとよい。また、測定は積層体のシリコン層から切り出した試験片について行ってもよいし、切り出しが難しい場合には、積層体におけるシリコン層の成形方法と同等の方法で作製した試料（厚みも積層体のシリコン層と同じ）に対して測定してもよい。後述する引張貯蔵弾性率などについても同様に測定してもよい。

[0018] シリコン層は、初期破壊応力が、特に限定されないが、３ＭＰa以上が好ましく、５ＭＰa以上がより好ましく、８ＭＰa以上がさらに好ましく、また、例えば２５ＭＰa以下、好ましくは２０ＭＰa以下、より好ましくは１５ＭＰa以下である。

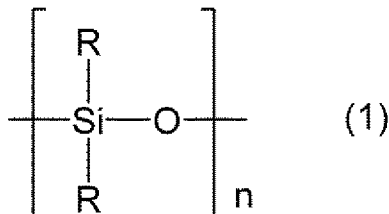
また、シリコン層は、初期破壊ひずみが、特に限定されないが、２００％以上が好ましく、２５０％以上がより好ましく、３００％以上がさらに好ましく、３５０％以上が特に好ましく、また、例えば１４００％以下、好ましくは１３００％以下である。

シリコン層は、初期破壊応力及び初期破壊ひずみが一定値以上であることで、良好なクッション性を確保でき、機械強度も優れたものとなる。

[0019] 本発明のシリコン層は、シリコンを主成分として含有する層である。シリコンとしては、下記式（１）で示されるシロキサン骨格を有するシリコンを含有することが好ましい。下記式（１）において、式中のＲの全てがメチル基であるポリジメチルシロキサンの他に、メチル基の一部（例えば、３０モル％以下程度、好ましくは２０モル％以下程度）が他のアルキル基

、ビニル基、フェニル基、フルオロアルキル基等の1種又は2種以上で置換された各種ポリジメチルシロキサンを適宜選択することもできる。また、式中のnは1以上の正の整数であり、好ましくは3～5000である。

[0020] [化1]



[0021] 上記シリコーンは、好ましくはシリコーンエラストマー樹脂である。したがって、シリコーン層は、シリコーンエラストマー樹脂を含有することが好ましく、シリコーンエラストマー樹脂を主成分として含有することがさらに好ましい。シリコーンエラストマー樹脂の例としては、ポリジメチルシロキサンを主成分とするシリコーンエラストマー樹脂が好ましく挙げられる。

[0022] 上記シリコーンエラストマー樹脂、特にポリジメチルシロキサンは、ビニル基を含有することも好ましい。ビニル基を含有することで圧縮永久歪みが小さくなり、プレス成形時等で繰り返し使用されても厚みに変化しにくい傾向となり、十分なクッション性が維持され耐久性に優れる傾向となる。

ビニル基を含有する場合、シリコーンエラストマー樹脂全量に対するビニル基の含有量は、0.05～5モル%であることが好ましく、0.5～4モル%であることがより好ましく、1～3モル%であることがさらに好ましい。ビニル基の含有量が前記下限値以上であれば、シリコーンエラストマー樹脂の架橋密度を調整しやすくなり、所望の圧縮永久歪みを有するシリコーンエラストマー樹脂を得やすい傾向がある。一方、前記上限値以下であれば、シリコーンエラストマー樹脂が過度に架橋されることがないため好ましい。

[0023] また、シリコーンエラストマー樹脂は、架橋点を調整するという観点から、ビニル基を含有しないシリコーンエラストマー樹脂を含有してもよく、ビニル基を含有するシリコーンエラストマー樹脂と、ビニル基を含有しないシリコーンエラストマー樹脂を併用してもよい。

[0024] シリコンエラストマー樹脂は、ミラブル型であることが好ましい。ミラブル型のシリコンエラストマー樹脂は、未架橋状態において、室温（25℃）で自己流動性がない非液状（例えば、固体状又はペースト状）ではあるが、混練機などにおいては他の成分と混合することができ、後述する添加剤などと均一に混合させることができる。また、シリコンエラストマー樹脂は、ミラブル型であることで生産性が良好となる。

[0025] また、シリコン層において、シリコンエラストマー樹脂は架橋されていることが好ましい。シリコンエラストマー層は、架橋されることで、クッション性などが付与されやすく、また、圧縮永久歪みなどが向上して、プレス成形時の離型材、緩衝材などとして好適に使用できる。また、シリコン層は、後述する通り、放射線により架橋された放射線架橋体であることがより好ましい。

[0026] 本発明のシリコン層は、金属酸化物を含有することが好ましい。シリコン層は、金属酸化物を含有することで、耐熱性が向上し、上記した380℃における重量減少率が低くなる。そして、上記した熱処理した後の引張破壊応力保持率及び引張破壊ひずみ保持率を高くできる。

金属酸化物としては、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム等が挙げられ、これらの中では、酸化チタン及び酸化鉄が好ましい。また、特に、引張破壊ひずみ保持率を高く維持する観点からは酸化鉄がより好ましく、着色等の外観性などの観点からは酸化チタンがより好ましい。金属酸化物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0027] シリコン層における金属酸化物の含有量は、0.1～10質量%が好ましく、0.3～7質量%がより好ましく、0.5～5質量%がさらに好ましく、0.7～3質量%が特に好ましい。上記下限値以上とすることで、耐熱性が適切に向上して、上記した380℃における重量減少率が十分に低くなる。一方で、上限値以下とすることで、シリコン層のクッション性などの性能を損なうことなく、耐熱性を向上させることができる。

[0028] さらに、本発明のシリコン層は、カーボンブラックを含有することも好

ましい。シリコン層は、カーボンブラックを含有することで、耐熱性が向上し、上記した380℃における重量減少率が低くなる。そして、上記した熱処理した後の引張破壊応力保持率及び引張破壊ひずみ保持率を高くできる。また、耐燃性も向上させることができる。

カーボンブラックとしては、黒鉛化カーボン、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられ、これらの中では、入手性、価格の点から、ファーネスブラックが好ましい。カーボンブラックは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0029] シリコン層におけるカーボンブラックの含有量は、0.05～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましく、0.2～3質量%がさらに好ましく、0.3～2質量%が特に好ましい。上記下限値以上とすることで、耐熱性が適切に向上して、上記した380℃における重量減少率が十分に低くなる。一方で、上限値以下とすることで、シリコン層のクッション性などの性能を損なうことなく、耐熱性、耐燃性を向上させることができる。

[0030] また、シリコン層には、フュームドシリカ、沈殿シリカ、ケイソウ土、石英粉等の補強性充填剤や各種加工助剤、耐熱性向上剤等の他、エラストマーに機能性を持たせる各種添加剤を含有させてもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。添加剤としては、例えば、難燃性付与剤、放熱性フィラー、導電性フィラー等が挙げられる。

[0031] シリコン層は、タイプAデュロメータ硬さが3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、15以上であることがさらに好ましく、25以上であることが特に好ましく、35以上であることがとりわけ好ましく、45以上であることが最も好ましい。また、タイプAデュロメータ硬さは90以下であることが好ましく、80以下であることより好ましく、70以下であることがさらに好ましく、60以下であることが特に好ましい。タイプAデュロメータ硬さを前記下限値以上とすることにより、例えばプレス成形時等で繰り返し使用してもシリコン成形体の厚みに変化しにくい

傾向となり、十分なクッション性が維持され耐久性に優れる。また、シリコーン成形体表面のタック性が適度に抑制され取扱い性が向上しやすい傾向となる。一方、タイプAデュロメータ硬さを前記上限値以下とすることにより、プレス成形時等のプレス製品への追従性、密着性が向上しやすい傾向となる。

なお、タイプAデュロメータ硬さは、JIS K6253-3:2012に準拠して測定することができる。

タイプAデュロメータ硬さを調整する方法としては、例えば、シリコーン層に充填剤として配合するシリカ等のフィラーの充填量を調整する方法、原料のシリコーンの種類を適宜選択する方法等が挙げられる。

また、シリコーン層は、プレス成形時等の成形体への追従性、密着性、さらにはシリコーン層の表面タック性などの観点から、23℃における引張貯蔵弾性率が例えば100MPa以下であり、好ましくは70MPa以下であり、より好ましくは50MPa以下であり、さらに好ましくは30MPa以下であり、特に好ましくは10MPa以下である。また、好ましくは0.1MPa以上であり、より好ましくは0.5MPa以上であり、さらに好ましくは1MPa以上である。

[0032] シリコーンエラストマー樹脂としては、耐熱性向上剤として金属酸化物を含有する、市販品のシリコーンエラストマー樹脂も使用可能である。市販品としては、金属酸化物として酸化鉄を1～3質量%程度含有する信越化学工業社製の「X-30-3888-U」や、金属酸化物として酸化チタンを1～10質量%程度含有するモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「TSE2323-5U」、酸化チタンを0.1～1質量%程度含有するモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「TSE2323-7U」などが挙げられる。

[0033] シリコーン層の厚みは、用途により適宜選択すればよいが、3mm以下であることが好ましく、1mm以下であることがより好ましく、800μm以下であることがさらに好ましく、600μm以下であることが特に好ましく

、400 μm 以下であることが殊に好ましい。また、適度な弾性、長時間の使用や繰り返し使用の点から、下限は、10 μm であることが好ましく、20 μm であることがより好ましく、30 μm であることがさらに好ましく、50 μm であることが特に好ましい。

[0034] [ポリイミド層]

本発明のポリイミド層は、ポリイミドを主成分として含有する。本発明のポリイミド層は、熱重量測定による2%重量減少の温度が260℃以上であることが好ましい。該温度が260℃以上であることで、ポリイミド層の耐熱性が向上し、上記したシリコーン層と併用することで、積層体の耐熱性がより一層向上する。そのため、高温環境下で使用される各種用途において、積層体の性能を低下させることなく、積層体を長期にわたって繰り返し使用できるようになる。熱重量測定による2%重量減少の温度は、耐熱性、耐久性などの観点から、275℃以上がより好ましく、350℃以上がさらに好ましく、400℃以上がよりさらに好ましく、450℃以上がよりさらに好ましく、500℃以上が特に好ましく、540℃以上が最も好ましい。

ポリイミド層の熱重量測定による2%重量減少の温度は、特に限定されないが、例えば750℃以下であり、700℃以下であってもよい。

熱重量測定による2%重量減少の温度は、ポリイミド層から採取した試料を大気下で加熱し、初期重量に対する重量減少が2%となる温度であり、詳しくは実施例に記載の方法で測定できる。

[0035] 本発明のポリイミド層は、300℃における引張貯蔵弾性率が2 GPa以上であることが好ましい。300℃における引張貯蔵弾性率が2 GPa以上となると、高温下においてプレス成形などにより積層体に圧力が作用されても、積層体が面方向に伸びるなどの寸法変化が抑制される。そのため、シリコーン層との間で歪みが発生しても剥がれず、積層体をより一層高温環境下で繰り返し使用しやすくなる。高温環境下において、圧力が作用されても寸法変化を少なくする観点から、300℃における引張貯蔵弾性率は、好ましくは2.3 GPa以上、より好ましくは2.6 GPa以上、さらに好ましく

は3 GPa以上、特に好ましくは3.5 GPa以上である。

上記300℃における引張貯蔵弾性率は、上限に関しては限定されず、例えば10 GPa以下であればよく、7 GPa以下であってもよく、6 GPa以下であってもよい。

[0036] ポリイミド層は、23℃における引張貯蔵弾性率が、シリコン層の23℃における引張貯蔵弾性率よりも大きいことが好ましい。また、ポリイミド層は、23℃における引張貯蔵弾性率が、3.7 GPa以上であることが好ましい。このように常温時のポリイミド層の引張貯蔵弾性率が高いと、ハンドリング性が良好となり、例えば成形加工時に成形体に対してセッティングがしやすくなる。また、ラミネート法等により積層体を製造する際には、薄くても張力が作用しやすく、製造が容易となり、得られる積層体もしわ等の発生が少ないものとなりやすい。

ハンドリング性及び製造容易性の観点から、23℃における引張貯蔵弾性率は、好ましくは4 GPa以上、より好ましくは4.5 GPa以上、さらに好ましくは5 GPa以上、特に好ましくは6 GPa以上、最も好ましくは7 GPa以上である。

23℃における引張貯蔵弾性率は、上限に関しては限定されず、例えば15 GPa以下であればよく、13 GPa以下であってもよく、11 GPa以下であってもよい。

なお、ポリイミド層の23℃及び300℃における引張貯蔵弾性率は、ポリイミド層単層に対する引張貯蔵弾性率を、粘弾性スペクトロメーターを用いて測定すればよい。シリコン層の23℃における引張貯蔵弾性率も、シリコン層単層に対する引張貯蔵弾性率を、粘弾性スペクトロメーターを用いて測定すればよい。また、引張貯蔵弾性率は、樹脂の流れ方向（MD：Machine Direction）に測定した値を採用すればよいが、MDが不明である場合には、引張貯蔵弾性率が最も高くなる方向の値を採用すればよい。

[0037] ポリイミド層は、線膨張係数が $33 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。ポリイミド層の線膨張係数が $33 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることで、低温

から高温に温度変化させて繰り返し使用した後でも寸法変化が少なくなり、寸法安定性が高くなる。したがって、高温環境下で使用される各種用途に好適に使用できるようになる。ポリイミド層の線膨張係数は、 $27 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $22 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下がさらに好ましく、 $18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下がよりさらに好ましく、 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。ポリイミド層の線膨張係数は、特に限定されないが、例えば $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上であり、 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上であってもよい。

[0038] ポリイミド層により構成される積層体の最表面は、算術平均粗さ (R_a) が 26 nm 以下であることが好ましい。ポリイミド層は、例えばプレス成形ではプレス板などの成形型側に接触するが、上記算術平均粗さ (R_a) が 26 nm 以下であると、初期圧が掛かるときなどにおいてプレス板などの成形型に対してズレにくくなり、離型材、緩衝材などとして使用する場合の成形性が良好となる。

また、後述するように、シリコーン層の両面にポリイミド層が設けられ、かつ積層体の両方の最表面がポリイミド層である場合には、両方の最表面の算術平均粗さ (R_a) が 26 nm 以下であることが好ましい。積層体は、両最表面がポリイミド層である場合、例えば、一方がプレス板などの成形型、他方が成形体に接触する。したがって、両最表面の算術平均粗さが小さくなると、プレス板などの成形型のみならず、成形体に対してもズレにくくなり、離型材、緩衝材などとして使用する場合の成形性がより一層良好となる。

成形体又はプレス板などの成形型に対するズレを防止する観点から、上記算術平均粗さ (R_a) は、より好ましく 20 nm 以下、さらに好ましくは 17 nm 以下、よりさらに好ましくは 13 nm 以下、特に好ましくは 10 nm 以下である。

また、上記算術平均粗さ (R_a) の下限は特に限定されないが、例えば 0.5 nm であり、 1 nm であることが好ましく、 1.5 nm であることがより好ましく、 2 nm であることがさらに好ましい。算術平均粗さが 0.5 nm 以上であると、本発明の積層体同士を重ねた際、凸部が点接触することによ

り積層体同士の付着が抑制され、剥離性に優れた積層体が得られやすい。また、積層体を1枚ずつ取り出す際等の取扱い性にも優れる傾向となる。また、プレス成形後、プレス板等の成形型を開いて成形体を取り出す際に、積層体がプレス板等の成形型側に付着する問題も改善され、生産性も向上する傾向となる。さらに、積層体の両最表面がポリイミド層である場合は、成形体への接触状態を適度に良好にでき、成形体上での位置合わせがしやすくなるといった利点もある。

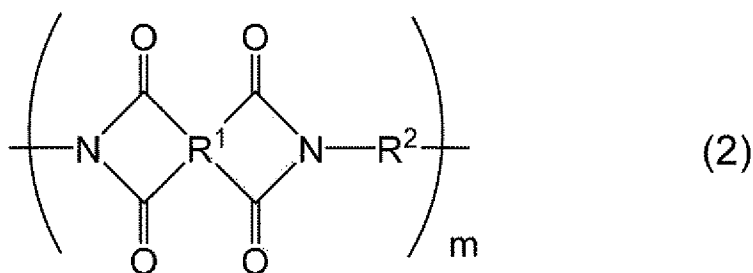
なお、表面粗さ（ R_a ）は、三次元非接触表面形状計測機により測定されたものであり、実施例記載の測定条件により測定されるとよい。

[0039] 算術平均粗さの調整方法は特に限定されないが、例えば、ポリイミド層を支持体上に塗布、乾燥、熱処理することによる流延工程においては、支持体として用いる鏡面研磨した金属ロール、エンドレス金属ベルト、高分子フィルム等の表面粗さを適宜調整する方法が好ましく挙げられる。

[0040] 本発明のポリイミド層に含有されるポリイミドは、テトラカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを重合して得られるものであればよく、好ましくは芳香族ポリイミドが使用され、具体的には、芳香族テトラカルボン酸又は芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン及び／又は脂肪族ジアミンとを重合して得られるものなどが挙げられる。なお、脂肪族ジアミンは、脂環族ジアミンを含むものである。

[0041] 本発明のポリイミド層に含有されるポリイミドとしては、例えば、以下の一般式（2）で表されるポリイミドを使用する。

[化2]

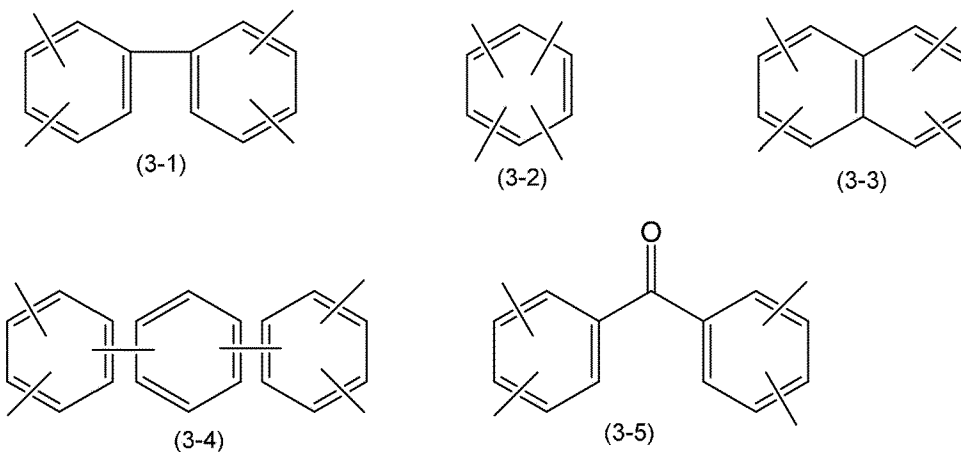


（なお、式（2）において、 R^1 が芳香環を含む4価の有機基、 R^2 が芳香環

を含む２価の有機基、 m は１以上の整数である。）

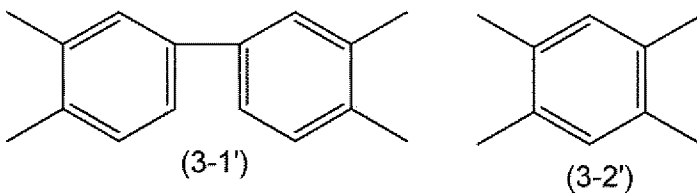
[0042] R^1 の４価の有機基は、芳香族環を有すればよく、例えば炭素数６～２４、好ましくは炭素数６～１８、より好ましくは炭素数６～１２の有機基が挙げられる。 R^1 としては、芳香族を有するテトラカルボン酸残基が挙げられ、具体的には、以下の式（３－１）～（３－５）が挙げられる。

[0043] [化３]



[0044] 上記の中では、式（３－１）、（３－２）のいずれかが好ましく、中でも、以下の（３－１'）及び（３－２'）のいずれかで表される有機基が好ましく、以下の（３－１'）で表される有機基であることがより好ましい。

[化４]

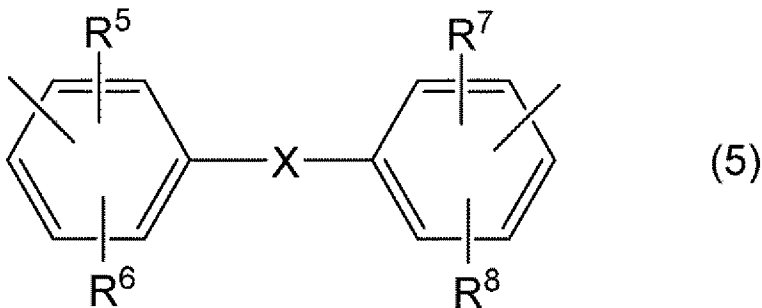
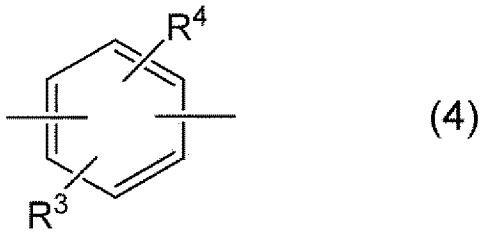


[0045] 一般式（２）で表されるポリイミドは、 R^1 のうち、上記（３－１'）及び（３－２'）のいずれかで表される有機基を例えば５０モル％以上、好ましくは７０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上、最も好ましくは１００モル％の割合で含有する。

[0046] R^2 の２価の有機基は、芳香族環を有すればよく、例えば炭素数６～２４、好ましくは炭素数６～１８、より好ましくは炭素数６～１５の有機基が挙げられる。 R^2 の２価の有機基は、好ましくは以下の式（４）及び式（５）のい

ずれかで表される有機基である。

[0047] [化5]

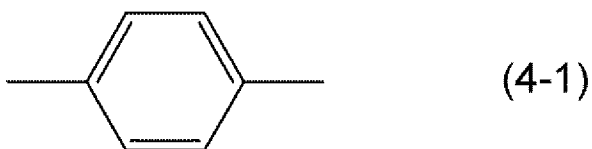


(なお、式(4)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、及びハロゲン原子のいずれかである。式(5)において、 X で示される基は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $C=O$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-C(CF_3)_2-$ のいずれかである。 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、及びハロゲン原子のいずれかである。)

[0048] 一般式(2)で表されるポリイミドは、 R^2 のうち少なくとも一部が式(4)で表される有機基であることが好ましい。上記一般式(2)で表されるポリイミドは、 R^2 のうち少なくとも一部が式(4)で表される有機基であることで、耐熱性が高くなり、2%重量減少の温度も高くなる。また、300℃における引張貯蔵弾性率が高くなり、さらに、ポリイミド層の線膨張係数を低くしやすくなる。

式(2)において、上記式(4)は、耐熱性、低線膨張係数の観点から、結合位置が1, 4位であることが好ましく、また、 R^3 、 R^4 はいずれも水素原子であることが好ましい。したがって、式(2)における R^2 の少なくとも一部は以下の式(4-1)で表される有機基であることがより好ましい。

[化6]



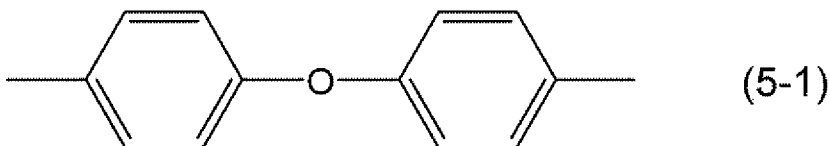
[0049] 一般式(2)で表されるポリイミドは、 R^2 のうち、上記式(4-1)で表される有機基を例えば10モル%以上、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上の割合で含有し、また、70モル%以上含有してもよいし、100モル%の割合で含有してもよい。

[0050] 式(2)においては、 R^2 の少なくとも一部が上記式(4)（好ましくは式(4-1)）で表される有機基であるとともに、 R^2 の一部は、上記式(4)以外の芳香族環を有する有機基であってもよい。上記式(4)以外の R^2 は、例えば炭素数12～24、好ましくは炭素数12～18、より好ましくは炭素数12～15の2価の有機基が挙げられる。具体的には、上記式(5)で示される有機基が好ましい。

[0051] 式(5)においてXは酸素原子が好ましく、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はいずれも水素原子が好ましい。また、式(5)における結合位置は、4, 4'位であることが好ましい。したがって、式(5)で表される有機基は、以下の式(5-1)で表される有機基であることがより好ましい。

そして、式(2)の化合物の好ましい一態様は、 R^2 の少なくとも一部が上記式(4)（好ましくは式(4-1)）で表される有機基であるとともに、残りが以下の式(5-1)で表される有機基である。

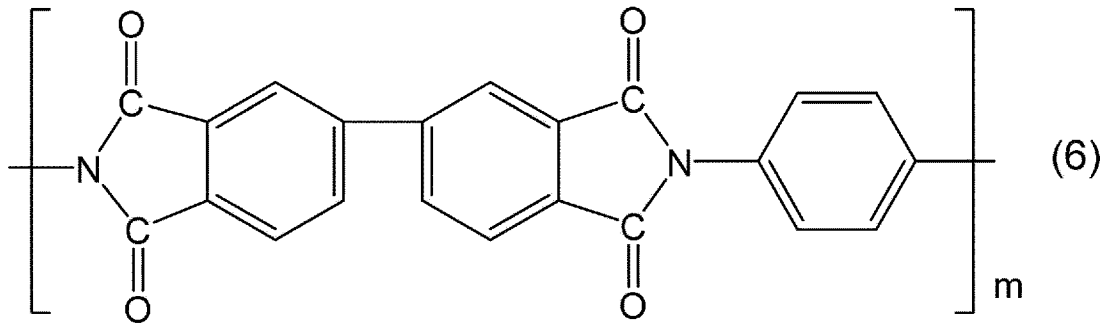
[0052] [化7]



[0053] ポリイミドは、好ましくは3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸又はその酸二無水物と1, 4-フェニレンジアミンとを重合して得られたポリイミドが好ましく、具体的には、以下の式(6)で表されるポリイミドが好ましい。以下の式(6)で表されるポリイミドを使用することで、耐

熱性が良好で、ポリイミド層の2%重量減少の温度が高くなる。また、線膨張係数が低く、かつ300℃における引張貯蔵弾性率が高いポリイミド層を得やすくなる。式(6)で表されるポリイミドは、市販品も使用可能であり、具体的には宇部興産社製の「ユープレックス-S」が挙げられる。

[0054] [化8]



なお、式(6)においてmは上記と同様である。

[0055] また、ポリイミドは、ピロメリット酸又はその酸二無水物と、パラフェニレンジアミン、及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを共重合体して得られたポリアミドも好ましく、具体的には、上記式(2)において、R¹が式(3-2')の有機基であり、かつR²の一部が式(4-1)の有機基、残りが式(5-1)の有機基である共重合体ポリイミドであることが好ましい。

該共重合体ポリイミドは、モノマーの組み合わせを制御(シーケンスコントロール)することにより、線膨張係数を低くしつつ、耐熱性などが比較的良好なポリイミドとすることができる。具体的には、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物を予め反応させておき、その後パラフェニレンジアミンを添加する手順を取ることで、線膨張係数が低く、耐熱性などに優れるポリイミドを得ることができる。そのため、ポリイミド層の300℃における引張貯蔵弾性率や、2%重量減少の温度も高くしやすくなる。該共重合体ポリイミドとしては、市販品を使用することもでき、例えばカネカ社製の「アピカルNP1」が挙げられる。

[0056] また、ポリイミドは、R²の少なくとも一部が上記式(4)で示される有機基である必要はなく、R²が上記式(5)、好ましくは上記式(5-1)から

なるポリイミドであってもよく、その場合、 R^1 が式(3-2')であるとより好ましい。そのようなポリイミドとしては市販品でよく、具体的には、カネカ社製の「アピカルAH」や、を東レ・デュポン社製の「カプトン」などが挙げられる。

[0057] 本発明のポリイミド層は、ポリイミド以外に、本発明の趣旨を超えない範囲で、その他の樹脂や充填材、各種添加剤、例えば、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、核剤、着色剤、滑剤、難燃剤等を適宜配合してもよい。その他の樹脂の含有量は、特に限定されないが、ポリイミド100質量部に対して、例えば50質量部以下程度であればよいし、30質量部以下であってもよく、10質量部以下であってもよいが、ポリイミド層における樹脂は、ポリイミドからなることが好ましい。

[0058] ポリイミド層の厚みは、用途により適宜選択すればよいが、シリコーン層によって付与されるクッション性などを損なわずに所望の耐熱性、寸法安定性を積層体に付与する観点から、150 μ m以下であることが好ましく、130 μ m以下であることがより好ましく、100 μ m以下であることがさらに好ましく、80 μ m以下であることが特に好ましく、60 μ m以下であることが特に好ましく、また、3 μ m以上であることが好ましく、5 μ m以上であることがより好ましく、10 μ m以上であることがさらに好ましく、15 μ m以上であることが特に好ましい。なお、ポリイミド層の厚みとは、シリコーン層の両面にポリイミド層が設けられる場合には、シリコーン層の両面それぞれに設けられる、各ポリイミド層の厚みである。

[0059] また、本発明の積層体において、シリコーン層：ポリイミド層の厚み比は、99：1～20：80であることが好ましい。積層体は、厚み比が上記範囲内であることで、耐熱性が良好になりつつ、適度な弾性が得られて離型材、緩衝材として好適に使用できるようになる。これら観点から、厚み比は、95：5～30：70であることがより好ましく、90：10～40：60であることがさらに好ましく、85：15～50：50であることが特に好ましい。

なお、ここでいうポリイミド層の厚みは、シリコン層の片面に設けられるポリイミド層の厚みを意味し、シリコン層の両面にポリイミド層が設けられる場合には、シリコン層の両面それぞれに設けられる、各ポリイミド層の厚みが上記範囲内であるとよい。

[0060] [積層構造]

本発明の積層体は、ポリイミド層とシリコン層とを備えるるとよく、シリコン層の片面のみにポリイミド層が設けられた積層構造を有してもよい。すなわち、本発明の積層体は、ポリイミド層／シリコン層の積層構造を有してもよい。該積層構造においては、ポリイミド層が積層体の一方の最外面を構成し、シリコン層が他方の最外面を構成するとよい。より具体的には、積層体は、2種2層構造であってもよいし、2種2層構造に加え、ポリイミド層とシリコン層の間に後述するプライマー層がある構造であってもよい。以上の積層構造においては、積層体がプレス成形などによる成形時の離型材、緩衝材として使用する場合には、ポリイミド層側をプレス板などの成形型側に配置し、シリコン層側を成形体側に配置するとよい。このような配置によると、積層体は、ポリイミド層によって成形型に対するズレが生じにくくなる一方で、シリコン層によって成形体に対する離型性が良好となる。

[0061] また、本発明の積層体は、シリコン層の両面にポリイミド層が設けられた積層構造を有してもよい。すなわち、本発明の積層体は、ポリイミド層／シリコン層／ポリイミド層の積層構造を有してもよい。該積層構造においては、ポリイミド層が積層体の両最外面を構成するとよい。より具体的には、積層体は、2種3層構造であってもよいし、2種3層構造に加え、ポリイミド層とシリコン層の間のいずれか一方又は両方に後述するプライマー層がある構造であってもよい。以上のような積層構造によると、積層体は、プレス成形などによる成形時の離型材、緩衝材として使用される場合には、ポリイミド層によって成形型及び成形体に対するズレが生じにくくなり、表面平滑性の高い成形体を得られやすくなる。また、シリコン層は、加熱によ

り、低分子量環状シロキサンなどの低分子量シロキサン成分が析出して、成形型や得られる成形体等に付着して汚染することがあるが、両面にポリイミド層を設けることで、低分子量シロキサン成分の析出を防止して、低分子量シロキサン成分による汚染を抑制する。また、シリコーンフィルムを、離型材や緩衝材として使用する場合には、熱処理などをして、成形型に付着した低分子量シロキサン成分を除去させることがあるが、両面にポリイミド層が設けられることで熱処理を行う頻度を減らしたりすることもできる。

[0062] 上述したような低分子量シロキサン成分の析出により成形体が汚染することを抑制し、表面平滑性の高い成形体を容易に得る方法として、シリコーン層の片面のみにポリイミド層が設けられた積層体を使用し、シリコーン層側をプレス板などの成形型側に配置し、ポリイミド層側を成形体側に配置する方法を採用してもよい。

[0063] (プライマー層)

また、各積層構造において、ポリイミド層は、シリコーン層に直接積層されてもよいが、プライマー層を介して積層されてもよい。プライマー層は、シリコーン層に対する接着性を確保する観点から、シリコーン樹脂を含むことが好ましく、シリコーン樹脂を主成分として含むことがより好ましい。

プライマー層に使用可能なシリコーン樹脂の例として、例えば、付加型シリコーン樹脂、縮合型シリコーン樹脂、UV硬化型シリコーン樹脂等が挙げられ、なかでも、付加型シリコーン樹脂が好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0064] 付加型シリコーン樹脂としては、ビニル基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとし、架橋剤としてポリメチルヒドロジェンシロキサンを配合し、白金触媒の存在下で反応硬化させて得られるものが挙げられる。

縮合型シリコーン樹脂としては、末端にシラノール基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとし、架橋剤としてポリメチルヒドロジェンシロキサンを配合し、有機スズ触媒存在下で加熱硬化して得られるもの

が挙げられる。

UV硬化型シリコン樹脂としては、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとするもの、メルカプト基とビニル基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとするもの、前述の付加型シリコン樹脂、あるいはカチオン硬化機構で硬化するエポキシ基を含有するポリジメチルシロキサンをベースポリマーとするもの等に光重合開始剤を配合し、UV光を照射することによって硬化させるものが挙げられる。

また、プライマー層は、必要に応じて、シランカップリング剤、密着向上剤などを適宜含んでいてもよい。

[0065] シランカップリング剤は、例えば、一般式 $Z-SiX_3$ で表される化合物が挙げられる。

なお、上記一般式においてZはビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等の官能基を有する、炭素数1～20程度の有機基であり、Xはメトキシ基、エトキシ基等の加水分解性官能基又はアルキル基である。

また、シランカップリング剤は、一般式 $Y-R-SiX_3$ で表される化合物であることが好ましく、Yはビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基等の官能基、Rはメチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、Xはメトキシ基、エトキシ基等の加水分解性官能基又はアルキル基であることが好ましい。

[0066] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0067] 密着向上剤としては、分子鎖末端や側鎖にエポキシ基を有するシロキサン

が好ましく挙げられる。

[0068] プライマー層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 0.7 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。厚みが前記下限値以上であれば、均一な厚みの硬化被膜が得られ、かつ、シリコン層との接着力も十分に得られる傾向がある。また、プライマー層を構成するシリコン樹脂は一般に膜強度がそれほど強くないが、厚みが前記上限値以下であれば、プライマー層の凝集破壊を抑制し、積層体の強度を高くしやすい。

[0069] (カバーフィルム)

本発明の積層体は、シリコン層の片面のみにポリイミド層が設けられる積層構造の場合には、ポリイミド層が設けられないシリコン層の表面にカバーフィルムが取り付けられてもよい。カバーフィルムは、ポリイミド層、シリコン層以外の樹脂フィルムからなるとよい。カバーフィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリールエーテルケトン系樹脂、液晶ポリマー樹脂等が挙げられる。これらの中では、耐熱性や機械的強度の観点から、ポリエステル樹脂を含有することが好ましく、ポリエステル樹脂を主成分として含有することがより好ましい。

[0070] ポリエステル樹脂の中でも、結晶性ポリエステル樹脂を用いることが好ましく、結晶性ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。なかでも、耐熱性、フィルムのこし、平滑性、商業的入手のしやすさ等の観点から、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0071] また、カバーフィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、核剤、滑剤、顔料、染料等の添加剤を

含んでいてもよい。機械的強度の観点から、少なくとも1軸に延伸されていることが好ましく、2軸に延伸されていることがより好ましい。

カバーフィルムは、製造時にシリコン層を形成する際に使用される工程フィルムであってもよいし、運送時、保管時などにおいてシリコン層を保護する保護フィルムであってもよい。カバーフィルムは、積層体が離型材、緩衝材、滑り止め材、キャリアフィルムなどとして使用される前に積層体から取り外されるとよい。

[0072] カバーフィルムの厚みは、特に限定されないが、 $10 \sim 350 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0073] <積層体の製造方法>

本発明の積層体の製造方法は、シリコン層の少なくとも一方の面に、ポリイミド層を積層できる方法であれば特に限定はなく、その積層方法は公知の方法を用いることができる。

[0074] 例えば、ポリイミド層を作製し、これとは別にシリコン層を作製し、これらを積層してもよく、ポリイミド層を作製し、このポリイミド層上にシリコン層を作製すると共にこれらを積層してもよく、逆にシリコン層を作製し、このシリコン層上にポリイミド層を作製すると共に積層してもよく、ポリイミド層とシリコン層を作製しつつこれらを積層してもよい。また、ポリイミド層がシリコン層の片面に設けられる場合には、シリコン層のポリイミド層が設けられない面には、カバーフィルムが適宜積層されてもよい。

[0075] ポリイミド層とシリコン層は、シリコン層を未架橋のまま積層し、積層体とした後に、シリコン層を架橋することが好ましい。シリコン層とポリイミド層とを積層した後に、シリコン層を架橋すると、ポリイミド層をシリコン層に対して、高い接着強度で積層一体化することができる。

[0076] ポリイミド層とシリコン層は、共押出法、ラミネート法等により積層することができる。共押出法においては、フィードブロック方式又はマルチマ

ニホールド方式等によりポリイミド層とシリコーン層を同時に混練、共押出して積層するとよい。

また、ラミネート法としては、ポリイミド層とシリコーン層の作製をそれぞれ別々に行いポリイミド層とシリコーン層とを得た後、それらをラミネートして積層する方法が挙げられる。また、予め作製したポリイミド層上に、シリコーン層を形成しつつラミネートしてもよい。

[0077] また、ポリイミド層と、シリコーン層の間には、上記の通りプライマー層が設けられてもよく、その場合、ポリイミド層にプライマー剤を塗布して、プライマー剤を、適宜乾燥し、かつ硬化することでプライマー層を形成するとよい。そして、プライマー層が形成されたポリイミド層の上に、シリコーン層が積層されるとよい。

プライマー剤は、プライマー層を形成するためのベースポリマーと、必要に応じて配合される、架橋剤、光重合開始剤、触媒、シランカップリング剤、密着向上剤などを含み、溶剤により希釈されるとよい。プライマー剤のレベリング性や密着性を向上させる目的で、シリコーン層及び／又はポリイミド層のプライマー剤塗布面に予めコロナ処理等の表面処理を施してもよい。また、プライマー剤は、特に限定されないが、例えば50～150℃程度の温度で加熱されることで硬化されるとよい。

[0078] 本発明の積層体は、ラミネート法で製造することが好ましい。ラミネート法では、混練機などで必要に応じて金属酸化物、その他の添加剤などと混合されたシリコーン、好ましくはシリコーンエラストマー樹脂が、好ましくは未架橋の状態、二方向から繰り出した、それぞれがポリイミド層となる一対のポリイミドフィルム、又はポリイミドフィルムとカバーフィルムの間に投入する。ここで、シリコーンは、例えば、押出機などを使用してTダイなどから押し出すことで、フィルム間に投入するとよい。その後、必要に応じてロールの間隙にて厚みを調整し、フィルム間にシリコーン層、好ましくは未架橋状態のシリコーン層が形成された、積層体を得る。ただし、この際、カバーフィルムは、適宜省略してもよい。

[0079] また、未架橋状態のシリコンに対しては、シリコンを架橋するとよいが、架橋は、上記の通りシリコン層とポリイミド層とを積層した後に行うことが好ましい。架橋する方法としては、シリコンに架橋剤等を予め添加しておき、熱や紫外線等の光、空気中の水分等により架橋する方法、放射線照射により架橋する方法等が挙げられる。

[0080] なかでも、シリコン層は、放射線照射によって架橋することが好ましい。放射線照射による架橋は、架橋剤の残渣等による耐熱性を損なう懸念がなく、また、加熱による架橋のように架橋時に皸などが発生したりすることもないため好ましい。また、シリコン層とポリイミド層との密着性を確保するためにも好ましい。

放射線としては、例えば、電子線、X線、 γ 線等が挙げられる。これらの放射線は工業的にも広く利用されているものであり、容易に利用可能であり、エネルギー効率の良い方法である。なかでも、吸収損失がほとんどなく、透過性が高いという観点から、 γ 線を利用することが好ましい。

[0081] γ 線の照射線量は、樹脂種や架橋基の量、そして線源の種類により、適宜選択して決定することができる。例えば、 γ 線の照射線量は、20～150 kGyであることが好ましく、30～120 kGyであることがより好ましく、40～110 kGyであることがさらに好ましく、50～100 kGyであることが特に好ましい。照射線量が前記下限値以上であれば、シリコン層を十分に架橋させることができ、結果として所望の圧縮永久歪みやデュロメータ硬さを得やすい傾向がある。一方、照射線量が前記上限値以下であれば、分解反応が生じず、低分子量シロキサン成分の増加を抑制できる。

[0082] <用途>

本発明の積層体は、シリコンの特性、例えば、シリコンエラストマー樹脂の場合には各種部品への適度な密着性と追従性等の特性を活かして、様々な用途に使用することができる。本発明の積層体は、例えば、各種成形体の製造工程、特にプレス成形、真空成形、圧空成形等において使用することが好ましく、その際、離型材、緩衝材、滑り止め材（シール材）などとして

使用するとよい。

また、積層体は、ワークの搬送のためのキャリアフィルム、ワークの保護のための保護フィルム等にも使用できる。

[0083] 積層体は、上記した中では、プレス成形、真空成形、圧空成形等の各種成形工程において、離型材、緩衝材として使用することが好ましい。具体的には、成形工程において、成形型（金型）と成形体の間に配置され、成形体に作用される圧力を均等に分散させる緩衝材として使用したり、成形体の成形型からの離型性を確保したりする用途に使用するとよい。

また、積層体は、上記の中では、プレス成形の緩衝材、離型材として使用することがより好ましい。プレス成形において、積層体は、成形体（ワーク）をプレス板によりプレスする際に、ワークとプレス板の間に配置されるとよい。この際、例えば、ポリイミド層がシリコン層の片面のみに設けられる場合には、ポリイミド層側がプレス板側に配置され、シリコン層側がワーク側に配置されるとよい。

プレス成形時の温度は、特に限定されないが、例えば50～350℃であるが、好ましくは100～350℃、より好ましくは200～350℃、さらに好ましくは250～320℃である。また、プレス成形としては、水圧・油圧プレス成形、ロールプレス成形、ベルトプレス成形などが挙げられる。

[0084] また、本発明の積層体は、電気ないし電子製品に組み込まれる、回路基板、半導体、その他の電子部品等を成形体として成形する際に使用することが好ましい。また、プレス成形は、特に限定されないが、例えばFPC、さらには、全固体電池を構成する部品などを製造する過程で行われる工程であることが好ましく、また、ACF（異方導電性フィルム）を回路基板に圧着させる際に行われる工程であることも好ましい。

[0085] 本発明の積層体は、ポリイミド層を有することで、しわや折れ曲がりが生じにくく、耐熱性も高いため、各種の成形工程に使用されることで成形体の生産性が向上する。また、シリコン層は、耐熱性が高く、脆化などしにく

く、高温加熱下で長期にわたって良好なクッション性を維持でき、寸法変化も抑制できる。そのため、本発明の積層体は、離型材、緩衝材などとして、長期にわたって繰り返し使用することができる。

[0086] 本発明の積層体は、キャリアフィルムとして使用されることも好ましい。積層体は、キャリアフィルムとして使用される場合には、シリコン層／ポリイミド層の積層構造を有することが好ましく、最表面を構成するシリコン層の上に搬送物を載せて、搬送物を搬送させるとよい。シリコン層は、特にシリコンがシリコンエラストマー樹脂であると、微粘着性を有するので、キャリアフィルムの最表面として使用することで滑り止め材として使用できる。積層体（キャリアフィルム）は、特に限定されないが、例えばベルトコンベヤにて搬送される。

[0087] キャリアフィルムにおいて、ポリイミド層は、シリコン層の支持体として使用するとよい。シリコン層を最表面とするキャリアフィルムは一般的に金属板を支持体とすることが多いが、金属板の代わりにポリイミド層を使用することで、搬送キャリアの軽量化が図れる。また、ポリイミド層は、剛性が高いので、金属板の代わりに支持体として適切に使用できる。さらに、本発明のポリイミド層として、上述のような、耐熱性が高く加熱により変形が生じにくく、かつ線膨張係数も低くできるものを使用すれば、高温環境下（例えば、200～350℃程度、好ましくは250～320℃程度）で使用されても、熱劣化しにくく、かつシリコン層がポリイミド層から剥がれるなどの不具合も生じにくく、より長期にわたって繰り返し使用が可能になる。

[0088] 搬送物は、電気ないし電子製品に組み込まれる、回路基板、半導体、その他の電子部品等が挙げられるが、特に限定されない。また、キャリアフィルムは、搬送物（ワーク）を載せた状態で、リフロー工程を行うリフローキャリアであることが好ましい。リフロー工程では、例えば200℃以上に加熱されることがあるが、本発明の積層体は、上記のとおり、高温環境下でも繰り返し使用が可能であり、リフローキャリアとして特に好適に使用できる。

[0089] [離型材、緩衝材、滑り止め材]

本発明は、別の態様として、離型材、緩衝材、及び滑り止め材のいずれかとして用いる積層体（X1）を提供する。該積層体（X1）は、23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下である樹脂層（A）と、23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上である樹脂層（B）を備える積層体であって、該樹脂層（A）の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下である。

[0090] 本積層体（X1）においては、樹脂層（A）が23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下であることで、プレス成形時等の成形体への追従性、密着性、表面タック性が良好となる。また、樹脂層（B）の23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上であることで、ハンドリング性が良好となる。そのため、本積層体（X1）は、離型材、緩衝材、及び滑り止め材として好適に使用できる。なお、離型材、緩衝材、及び滑り止め材の詳細は、上記のとおりであり、シリコーン層の代わりに樹脂層（A）を、ポリイミド層の代わりに樹脂層（B）を使用するとよい。

そして、本積層体（X1）では、樹脂層（A）の380℃における重量減少率が9質量%以下であることで、樹脂層（A）が脆化などすることが防止され、上記各用途において、積層体（X1）を高温環境下で長期にわたって繰り返し使用できるようになる。

樹脂層（A）の380℃における上記重量減少率は、7質量%以下が好ましく、6質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、また、380℃における重量減少率は、低ければ低いほどよく、0質量%以上であればよいが、例えば1質量%以上である。

[0091] 樹脂層（A）は、プレス成形時等の成形体への追従性、密着性や樹脂層（A）の表面タック性の観点から、23℃における引張貯蔵弾性率が好ましくは70MPa以下であり、より好ましくは50MPa以下であり、さらに好ましくは30MPa以下であり、特に好ましくは10MPa以下である。また、好ましくは0.1MPa以上であり、より好ましくは0.5MPa以上

であり、さらに好ましくは1 MPa以上である。

[0092] 樹脂層（A）を構成する樹脂は特に限定されるものではなく、例えば、シリコン、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フッ素系エラストマー等を使用することができるが、耐熱性、絶縁性等の電気的特性、離型性に優れる点から、樹脂層（A）においては、シリコンを主成分として使用することが好ましい。

シリコンを使用する場合、シリコンとしては上記で説明したとおりのものを使用するとよく、樹脂層（A）は上記したシリコン層と同様である。

[0093] 樹脂層（B）は、プレス成形時、離型材等として使用する際の積層体変形抑制等のハンドリング性や寸法精度を向上させる観点から、23℃における引張貯蔵弾性率が、好ましくは3 GPa以上であり、より好ましくは3.7 GPa以上、さらに好ましくは4.5 GPa以上、特に好ましくは5 GPa以上、とりわけ好ましくは6 GPa以上、最も好ましくは7 GPa以上である。また、好ましくは15 GPa以下であり、より好ましくは13 GPa以下、さらに好ましくは11 GPa以下である。

[0094] 樹脂層（B）を構成する樹脂は、特に限定されるものではなく、例えば、ポリイミド、ビスマレイミド、ベンゾオキサジン等の硬化性樹脂、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテルケトン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（PTFE）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体樹脂（PFA）、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂が挙げられる。中でも、耐熱性や機械的強度の観点から、ポリイミド、ビスマレイミド、ベンゾオキサジン等の硬化性樹脂、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド等のガラス転移温度（T_g）が300℃以上の非結晶性熱可塑性樹

脂、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテルケトン系樹脂、ポリテトラフロロエチレン樹脂（PTFE）、四フッ化エチレン・パーフロロアルコキシエチレン共重合体樹脂（PFA）、液晶ポリマー等の結晶融解温度（ T_m ）が 300°C 以上の結晶性熱可塑性樹脂が好ましく、中でも、耐熱性、剛性等に優れる点から、ポリイミドを主成分樹脂として使用することがより好ましい。なお、 T_g 、 T_m は、JIS K7121：2012に準じて、示差走査熱量計にて測定される再昇温時のDSC曲線から求める値を言う。

ポリイミドを使用する場合、ポリイミドとしては上記で説明したとおりのものを使用するとよく、樹脂層（B）は上記したポリイミド層と同様である。

[0095] そして、樹脂層（B）における熱重量測定による2%重量減少の温度、 23°C 、 300°C における引張貯蔵弾性率、線膨張係数、樹脂層（B）により構成される積層体の最表面の算術平均粗さ（ R_a ）、及び厚みなどの各種特性は、上記で述べたポリイミド層と同じであり、その説明は省略する。また、樹脂層（A）における、 300°C で3時間熱処理した後の引張破壊応力保持率、 300°C で3時間熱処理した後の引張破壊ひずみ保持率、初期破壊応力、初期破壊ひずみ、タイプAデュロメータ硬さ、厚みなどの各種特性は、上記で述べたシリコーン層と同じであり、樹脂層（A）：樹脂層（B）の厚み比は、シリコーン層：ポリイミド層の厚み比と同じであり、これらの説明も省略する。

[0096] また、樹脂層（B）は、樹脂層（A）に直接積層されてもよいが、プライマー層などの他の層を介して積層されてもよい。なお、プライマー層は、樹脂層（A）がシリコーン層である場合には、プライマー層（A）に対する接着性を確保する観点から、シリコーン樹脂を含むことが好ましく、シリコーン樹脂を主成分として含むことがより好ましい。なお、シリコーン樹脂を含むプライマー層の詳細は上記のとおりである。また、積層体（X1）において、樹脂層（B）は、樹脂層（A）の一方の面のみに設けられてもよいし、両面に設けられてもよい。樹脂層（B）が、樹脂層（A）の一方の面のみに

設けられる場合には、他方の面に上述したカバーフィルムが設けられてもよい。

[0097] [プレス成形、真空成型、及び圧空成形用積層体]

本発明は、さらに別の態様として、プレス成形、真空成型、及び圧空成形のいずれかに用いる積層体（X2）を提供する。該積層体（X2）は、23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下である樹脂層（A）と、23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上である樹脂層（B）を備える積層体であって、該樹脂層（A）の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下である。

[0098] 本積層体（X2）においては、樹脂層（A）が23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下であることで、プレス成形、真空成型、及び圧空成形における成形体への追従性、密着性、表面タック性が良好となる。また、樹脂層（B）の23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上であることで、ハンドリング性が良好となり、これら各成形において離型材又は緩衝材として好適に使用できる。なお、プレス成形、真空成形、又は圧空成形や、離型材又は緩衝材の詳細は、上記のとおりであり、シリコーン層の代わりに樹脂層（A）を、ポリイミド層の代わりに樹脂層（B）を使用するとよい。

そして、本積層体（X2）では、樹脂層（A）の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下であることで、樹脂層（A）が脆化などすることが防止され、積層体を高温環境下で長期にわたって繰り返し使用できるようになる。

本態様における積層体（X2）の構成は、上記の積層体（X1）において説明したとおりであり、その詳細の説明は省略する。

[0099] [キャリアフィルム]

本発明は、さらに別の態様として、キャリアフィルムに用いる積層体（X3）を提供する。該積層体（X3）は、23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下である樹脂層（A）と、23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上である樹脂層（B）を備える積層体であって、前記樹脂層（A）

の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下である。

[0100] 本積層体(X3)においては、樹脂層(A)が23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下であることで、樹脂層(A)の表面タック性が良好となるとともに、樹脂層(B)の引張貯蔵弾性率が1GPa以上であることで一定の強度を確保でき、キャリアフィルムとして好適に使用できる。キャリアフィルムの詳細は上記のとおりであり、シリコン層の代わりに樹脂層(A)を、ポリイミド層の代わりに樹脂層(B)を使用するとよい。

そして、本積層体(X3)では、樹脂層(A)の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下であることで、樹脂層(A)が脆化などすることが防止され、積層体(X)を高温環境下で長期にわたって繰り返し使用できるようになり、リフローキャリアなどとしても好適となる。

本態様における積層体(X3)の構成は、上記の積層体(X1)において説明したとおりであり、その詳細の説明は省略する。

実施例

[0101] 以下に実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

[0102] 本実施例、比較例では以下のように評価を行った。

[0103] (1) 380℃における重量減少率

シリコン層から採取した試料を、以下の条件で示差熱重量同時測定装置(TG-DSC)を用いて加熱して、380℃における重量減少を測定して、初期重量に対する、380℃における重量減少の割合を算出した。

測定装置:「STA200RV」、株式会社日立ハイテクサイエンス製
測定条件:35℃から20℃/minで800℃まで昇温して測定。大気雰囲気下で実施。

[0104] (2) 引張破壊応力保持率及び引張破壊ひずみ保持率

下記記載の方法で作製した積層体のシリコン層を形成するシリコン原料からなるフィルムについて、JIS K7127:1999を参考に、10mm幅の短冊状試験片をつかみ具間距離20mmで固定し、23℃、50

RH%の環境下で、引張試験機（島津製作所社製、オートグラフAGS-X）にて500mm／分の引張速度で引っ張り、初期の引張破壊応力と引張破壊ひずみを測定した。

また、同様に試料片について、300℃に温調した恒温槽にて、3時間加熱することで熱処理して、熱処理後の試験片に対しても同様に引張破壊応力、及び引張破壊ひずみを測定して、熱処理後の引張破壊応力、及び引張破壊ひずみとした。なお、測定はMDについて行った。

初期の引張破壊応力に対する、熱処理後の引張破壊応力の割合を、300℃で3時間熱処理した後の引張破壊応力保持率とした。また、初期の引張破壊ひずみに対する、熱処理後の引張破壊ひずみの割合を、300℃で3時間熱処理した後の引張破壊ひずみ保持率とした。

[0105] （3）低分子量環状シロキサン成分の転写量
（プレス成形）

得られた実施例1及び4の積層体にクリーン紙を重ね、温度100℃、圧力10MPaの条件でプレス機にて10分間プレスし、クリーン紙への低分子量環状シロキサンの転写量を評価した。片面ポリイミド層の積層体の場合は、シリコーン層面にクリーン紙を重ね、両面ポリイミド層の積層体の場合は、一方の面のポリイミド層にクリーン紙を重ねて行った。

[0106] （低分子量環状シロキサンの定量）

内部標準溶液として、デカメチルシクロペンタシロキサン（環状シロキサン5量体（D5シロキサン））5mgを精秤し、100mLのメスフラスコに入れてアセトンでメスアップしたものを用いた。

プレス後のクリーン紙25cm²を切り出して試料を精秤し、それをサンプル瓶に入れた。そこへ上記の内部標準溶液10mLを秤り入れた。サンプル瓶に蓋をした後パラフィルムを瓶の周りに巻いて、室温の温度条件で16時間浸漬して抽出処理を行った。その後、サンプル瓶内のアセトン溶液について、ガスクロマトグラフィー（GC）で以下の測定条件で、低分子量環状シロキサンの含有量を測定した。なお、カラム温度は70℃で1分間保持した

のち、 $25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して 320°C まで上げ5分間保持した後に測定を行った。

[0107] (測定条件)

- ・測定装置：GC-2010 Plus (島津製作所社製)
- ・カラム：Ultra ALLOY Capillary Column- UA1 (MS/HT) (100%ジメチルポリシロキサン、長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.1 μm)
- ・キャリアガス：ヘリウム
- ・流速： $1\text{ mL}/\text{分}$
- ・検出器：FID

[0108] (環状シロキサン含有量の計算方法)

内部標準のD5シロキサン量とGCピーク面積を基準とし、各環状シロキサンDn (DnはD4～D20シロキサンで、ジメチルシロキサン単位を有する環状シロキサン) 由来のピーク面積から、各環状シロキサンD4～D20のそれぞれの定量を行い、その合計含有量で評価した。なお、D5シロキサンについては、内部標準のD5シロキサン分を減算して定量を行った。また、含有量が30質量ppm未満を検出限界値「ND」とした。

[0109] (4) プレス後の厚み変化

得られた実施例1及び比較例1の積層体から切り出した大きさ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の試験片について、高温真空プレス機(北川精機社製)を用いて、真空下、温度 300°C 、プレス圧 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、保持時間10分の条件でプレス成形を行い、プレス前の厚みとプレス後の厚みをそれぞれ任意の5点で測定し、5点の平均値を用いて厚み変化の値を算出した。

[0110] (5) 引張貯蔵弾性率

ポリイミド層を形成するポリイミドフィルム、又は下記記載の方法で作製したシリコーン層を形成するシリコーン樹脂原料からなるフィルム(厚み $100\mu\text{m}$)に対して、JIS K7244-4:1999に準拠し、粘弾性スペクトロメーターを用いて以下の条件で、 23°C 、及び 300°C における

引張貯蔵弾性率を測定した。

測定装置名：「DVA-200」、アイティ計測制御株式会社製

チャック間距離：25 mm 歪み：0.07% 幅：約4 mm

温度：-50～350℃ 周波数：1 Hz

測定法：引張 昇温速度：3℃/min

測定方向：MD

[0111] (6) 熱重量測定 (2%重量減少の温度)

熱重量測定は、ポリイミド層から採取した試料を、以下の条件で示差熱重量同時測定装置 (TG-DSC) を用いて加熱して、初期重量に対する重量減少が2%となる温度を読み取った。

測定装置：「STA200RV」、株式会社日立ハイテクサイエンス製

測定条件：35℃から20℃/minで800℃まで昇温して測定。大気雰囲気下で実施。

[0112] (7) 線膨張係数

ポリイミド層を形成するポリイミドフィルムに対して、熱機械分析装置を用いて以下の測定条件により測定した。

測定装置：「TMA/SS7100」、株式会社日立ハイテクサイエンス製

試験片幅：3 mm チャック間距離：10 mm

モード：引張 測定方向：MD

温度条件：15～330℃まで速度5℃/分で昇温し、その後、速度5℃/分で15℃まで降温した際の、降温時の300℃と30℃のサンプル長を計測して、線膨張係数(1/℃)を算出した。なお、測定方向はMDとした。

[0113] (8) ポリイミド層の算術平均粗さ (Ra)

積層体の最外面を構成するポリイミド層の算術平均粗さ (Ra) は、三次元非接触表面形状計測機 (菱化システム社製の商品名「VertScan 2.0 R5200G」) を用いて、5倍対物レンズ、測定範囲948.76 μm×711.61 μmの条件で測定した。

[0114] (引張破壊応力保持率、引張破壊ひずみ及び引張貯蔵弾性率評価用シリコーンフィルムの作製方法)

直径100mmの2本カレンダーに沿って供給された2枚のカバーフィルム(二軸延伸PETフィルム、三菱ケミカル社製「ダイアホイルT-100」、厚み:100 μ m)の間に表1に記載のシリコーン樹脂層の各原料を供給し、ロール温度80℃の条件でロールにバンクを形成させ、カバーフィルム/シリコーン層/カバーフィルムからなる積層体を作製した。

得られたカバーフィルム付き積層体に、吸収線量が50kGyとなるように γ 線を照射してシリコーン層のシリコーンエラストマー樹脂を架橋させ、架橋後の積層体からカバーフィルムを剥離し、評価用のシリコーンフィルムとした。

[0115] 実施例1

ポリイミドフィルム(宇部興産社製「ユーピレックス-S」、厚み:25 μ m)に、付加型シリコーン樹脂、密着性向上剤、及び硬化触媒を含み、溶媒トルエンで希釈したプライマー剤をロールコート方式により、乾燥後の厚みが0.3 μ mになるように塗工した後、120℃で30秒乾燥して熱処理することにより、片面にプライマー層を有するポリイミドフィルムを得た。

[0116] シリコーン樹脂層の原料として、ミラブル型シリコーンエラストマー樹脂(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSE2323-5U」、金属酸化物として酸化チタンを含有(1.1質量%)、引張貯蔵弾性率が2.6MPa(23℃)、タイプAデュロメータ硬さは50(メーカー公称値))を使用し、直径100mmの2本カレンダーに沿って供給された、ポリイミドフィルムのプライマー層上と、カバーフィルムとしての二軸延伸PETフィルム(三菱ケミカル社製「ダイアホイルT-100」、厚み:100 μ m)との間に上記シリコーンエラストマー樹脂を供給し、ロール温度80℃の条件でロールにバンクを形成させ、ポリイミド層/シリコーン層からなる積層体を作製した。なお、シリコーン層には、カバーフィルムが貼付されていた。

[0117] 得られたカバーフィルム付き積層体に、吸収線量が50kGyとなるように γ 線を照射し、シリコンエラストマー樹脂を架橋させ、ポリイミド層とシリコン層とが一体化された積層体を得た。シリコン層の厚みは100 μ mであった。

得られた積層体からカバーフィルムを剥離し、評価用の積層体とした。積層体について、380℃での重量減少率、300℃で3時間熱処理後の引張破壊応力保持率及び引張破壊ひずみ保持率を評価した。結果を表1に示す。

また、ポリイミド層について評価したところ、300℃における引張貯蔵弾性率が4.0GPa、23℃における引張貯蔵弾性率が9.7GPa、2%重量減少の温度が588℃であり、線膨張係数が $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、積層体のポリイミド層により構成される最表面の算術平均粗さ(Ra)は2.6nmであった。

[0118] 実施例2

シリコン樹脂層の原料として、ミラブル型シリコンエラストマー樹脂（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSE2323-7U」、金属酸化物として酸化チタンを含有（0.8質量%）、引張貯蔵弾性率が5.7MPa（23℃）、タイプAデュロメータ硬さは70（メーカー公称値））を使用した点を除いて実施例1と同様に積層体を作製した。

[0119] 実施例3

シリコン樹脂層の原料として、ミラブル型シリコンエラストマー樹脂（信越化学工業社製「X-30-3888-U」（金属酸化物として酸化鉄（2.4質量%）、カーボンブラックを0.3~1質量%含有）、引張貯蔵弾性率が5.2MPa（23℃）、タイプAデュロメータ硬さは60（メーカー公称値））を使用した点を除いて実施例1と同様に積層体を作製した。

[0120] 実施例4

カバーフィルムの代わりに、実施例1と同様に形成したプライマー層を片面に有するポリイミドフィルムを使用し、2枚のポリイミドフィルムのプライマー層間にシリコン層を形成し、ポリイミド層／シリコン層／ポリイ

ミド層からなる積層体を得た点を除いて実施例 1 と同様に実施した。

[0121] 実施例 5

シリコン樹脂層の原料として、ミラブル型シリコンエラストマー樹脂（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSE2323-7U」、酸化チタン 0.8 質量%含有）を使用した点を除いて実施例 4 と同様に積層体を作製した。

[0122] 実施例 6

シリコン樹脂層の原料として、ミラブル型シリコンエラストマー樹脂（信越化学工業社製「X-30-3888-U」、酸化鉄 2.4 質量%、カーボンプラック 0.3～1 質量%含有）を使用した点を除いて実施例 4 と同様に積層体を作製した。

[0123] 比較例 1

シリコン樹脂層の原料として、ミラブル型シリコンエラストマー樹脂（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSE2571-5U」、金属酸化物なし）を使用した点を除いて実施例 1 と同様に積層体を作製した。

[0124] [表1]

		単位	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
シリコン層	2323-5U		100 μ m			100 μ m			
	2323-7U			100 μ m			100 μ m		
	X-30-3888-U				100 μ m			100 μ m	
	2571-5U								100 μ m
ポリイミド層			片面	片面	片面	両面	両面	両面	片面
TGA(380°Cでの重量減少率)	%		4.1	4.0	4.3	4.1	4.0	4.3	9.6
引張破壊応力(初期)	MPa		10.9	11.9	10.2	10.9	11.9	10.2	10.0
引張破壊応力(300°C,3hr後)	MPa		4.9	6.0	5.7	4.9	6.0	5.7	—
引張破壊応力保持率(300°C,3hr熱処理後)	%		45	50	56	45	50	56	—
引張破壊ひずみ(初期)	%		800	574	364	800	574	364	545
引張破壊ひずみ(300°C,3hr後)	%		372	273	317	372	273	317	—
引張破壊ひずみ保持率(300°C,3hr熱処理後)	%		47	48	87	47	48	87	—
環状シロキサン転写量	質量ppm		10484			ND			
プレス成形後の厚み変化	μ m		2.6						5.2

※比較例 1 における “—” は測定できなかったことを示す。

[0125] 表 1 に記載の通り、実施例 1～6 では、シリコン層の 380°C における

重量減少率が低く耐熱性が高いため、熱処理後の破壊応力保持率及び破壊ひずみ保持率が高くなり、高温環境下において、長期にわたって繰り返し使用しても高い性能が維持される。そのため、積層体は、離型材、緩衝材、キャリアフィルムなどとして高温環境下で繰り返し使用されても、シリコーン層のクッション性が失われず、また、脆化したりすることも防止される。

また、実施例4～6で示したように、ポリイミド層が両面に設けられる場合、プレス試験においてプレス機への低分子量シロキサンが付着量が少なくなり、成形体や成形型を汚染しにくいことが理解できる。

さらに、プレス成形による厚み変化（寸法変化）が抑えられており、プレス成形時等で繰り返し使用されても厚みが変わりにくく、十分なクッション性が維持され耐久性に優れるものであることが理解できる。

一方で、比較例1では、シリコーン層の380℃における重量減少率が高く耐熱性が低いため、熱処理後に脆化して、破壊応力及び破壊ひずみが測定できなかった。また、プレス成形による厚み（寸法変化）が実施例に比べ大きいものであった。そのため、離型材、緩衝材や、キャリアフィルムなどとして高温環境下で長期にわたって繰り返し使用することが難しい。

請求の範囲

- [請求項1] シリコン層とポリイミド層を備える積層体であって、
前記シリコン層の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下である積層体。
- [請求項2] 前記シリコン層の両面にポリイミド層が設けられる請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記シリコン層の片面のみに前記ポリイミド層を備え、該シリコン層のもう一方側にカバーフィルムを備える請求項1に記載の積層体。
- [請求項4] 前記シリコン層は酸化チタンを0.1～10質量%含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記シリコン層の23℃における引張貯蔵弾性率よりも前記ポリイミド層の23℃における引張貯蔵弾性率が多い、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記シリコン層の300℃で3時間熱処理した後の引張破壊応力保持率が10%以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] 前記シリコン層の300℃で3時間熱処理した後の引張破壊ひずみ保持率が10%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項8] シリコン層：ポリイミド層の厚み比が、99：1～20：80である請求項1～7のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項9] 離型材、緩衝材、及び滑り止め材のいずれかとして用いる請求項1～8のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項10] プレス成形、真空成形、及び圧空成形のいずれかに用いる請求項1～8のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項11] キャリアフィルムとして用いる請求項1～8のいずれか1項に記載の積層体。

- [請求項12] 23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下である樹脂層（A）と、23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上である樹脂層（B）を備える積層体であって、
前記樹脂層（A）の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下であり、
離型材、緩衝材、及び滑り止め材のいずれかとして用いる積層体。
- [請求項13] 23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下である樹脂層（A）と、23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上である樹脂層（B）を備える積層体であって、
前記樹脂層（A）の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下であり、
プレス成形、真空成形、及び圧空成形のいずれかに用いる積層体。
- [請求項14] 23℃における引張貯蔵弾性率が100MPa以下である樹脂層（A）と、23℃における引張貯蔵弾性率が1GPa以上である樹脂層（B）を備える積層体であって、
前記樹脂層（A）の熱重量測定による380℃における重量減少率が9質量%以下であり、
キャリアフィルムとして用いる積層体。
- [請求項15] 成形時の離型材または緩衝材として使用する、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層体の使用方法。
- [請求項16] 成形時の離型材または緩衝材として使用する際、カバーフィルムを剥がして、ポリイミド層側を成形型側に配置し、シリコーン層側を成形体側に配置する、請求項3～8のいずれか1項に記載の積層体の使用方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/34</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/04</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C23C 26/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/02</i> (2019.01)i FI: B32B27/00 101; B32B7/02; B32B27/34; C08K3/013; C08L83/04; C23C26/00 A 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) B32B27/00; B32B27/34; C08L83/04; C08K3/013; C23C26/00; B32B7/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																													
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-214501 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 December 2017 (2017-12-07) claims, examples, fig. 1, paragraphs [0048], [0076]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-136600 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, examples, paragraphs [0027], [0060]</td> <td>1-8, 11, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9, 10, 12, 13, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017/073507 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 May 2017 (2017-05-04) claims, examples, paragraph [0064]</td> <td>1-8, 11, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9, 10, 12, 13, 15, 16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-053260 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, examples, paragraph [0023]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9, 12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-170690 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 September 2015 (2015-09-28) claims, examples, fig. 1-5</td> <td>1-9, 11, 12, 14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2017-214501 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 December 2017 (2017-12-07) claims, examples, fig. 1, paragraphs [0048], [0076]	1-8	X	JP 2020-136600 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, examples, paragraphs [0027], [0060]	1-8, 11, 14	Y		9, 10, 12, 13, 15, 16	X	WO 2017/073507 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 May 2017 (2017-05-04) claims, examples, paragraph [0064]	1-8, 11, 14	Y		9, 10, 12, 13, 15, 16	X	JP 2018-053260 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, examples, paragraph [0023]	1-8	Y		9, 12	X	JP 2015-170690 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 September 2015 (2015-09-28) claims, examples, fig. 1-5	1-9, 11, 12, 14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																											
X	JP 2017-214501 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 December 2017 (2017-12-07) claims, examples, fig. 1, paragraphs [0048], [0076]	1-8																											
X	JP 2020-136600 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, examples, paragraphs [0027], [0060]	1-8, 11, 14																											
Y		9, 10, 12, 13, 15, 16																											
X	WO 2017/073507 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 May 2017 (2017-05-04) claims, examples, paragraph [0064]	1-8, 11, 14																											
Y		9, 10, 12, 13, 15, 16																											
X	JP 2018-053260 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, examples, paragraph [0023]	1-8																											
Y		9, 12																											
X	JP 2015-170690 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 September 2015 (2015-09-28) claims, examples, fig. 1-5	1-9, 11, 12, 14																											
☒ 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 06 January 2022		Date of mailing of the international search report 25 January 2022																											
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																											

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041955

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-077128 A (UNITIKA LTD.) 19 April 2012 (2012-04-19) claims, examples, paragraph [0048]	1-8
Y	WO 2017/195711 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 16 November 2017 (2017-11-16) paragraph [0063]	9, 12, 15, 16
Y	JP 2017-100397 A (MITSUI CHEMICALS TOHCELLO INC.) 08 June 2017 (2017-06-08) paragraph [0064], examples, fig. 3	10, 13
Y	WO 2018/016564 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC) 25 January 2018 (2018-01-25) paragraph [0006]	9, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/041955

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-214501	A	07 December 2017	(Family: none)	
JP	2020-136600	A	31 August 2020	(Family: none)	
WO	2017/073507	A1	04 May 2017	US 2018/0281361 A1 claims, examples, paragraph [0060] SG 11201907190S A CN 108138013 A KR 10-2018-0077185 A TW 201734165 A	
JP	2018-053260	A	05 April 2018	(Family: none)	
JP	2015-170690	A	28 September 2015	CN 104890330 A written claims, examples, fig. 1-5	
JP	2012-077128	A	19 April 2012	(Family: none)	
WO	2017/195711	A1	16 November 2017	CN 109328219 A paragraph [0079] TW 201742132 A	
JP	2017-100397	A	08 June 2017	CN 108349122 A paragraph [0227], examples, fig. 3 TW 201726385 A KR 10-2018-0072716 A	
WO	2018/016564	A1	25 January 2018	US 2021/0147738 A1 paragraph [0009] EP 3489306 A1 CN 109415566 A KR 10-2019-0032509 A TW 201816071 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C23C 26/00(2006.01)i; B32B 7/02(2019.01)i FI: B32B27/00 101; B32B7/02; B32B27/34; C08K3/013; C08L83/04; C23C26/00 A		
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）） B32B27/00; B32B27/34; C08L83/04; C08K3/013; C23C26/00; B32B7/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
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
X	JP 2017-214501 A（東レ株式会社）07.12.2017（2017-12-07） [特許請求の範囲] [実施例] [図1] [0048] [0076]	1-8
X	JP 2020-136600 A（東レ株式会社）31.08.2020（2020-08-31） [特許請求の範囲] [実施例] [0027] [0060]	1-8, 11, 14
Y		9, 10, 12, 13, 15, 16
X	WO 2017/073507 A1（東レ株式会社）04.05.2017（2017-05-04） [特許請求の範囲] [実施例] [0064]	1-8, 11, 14
Y		9, 10, 12, 13, 15, 16
X	JP 2018-053260 A（信越化学工業株式会社）05.04.2018（2018-04-05） [特許請求の範囲] [実施例] [0023]	1-8
Y		9, 12
X	JP 2015-170690 A（信越化学工業株式会社）28.09.2015（2015-09-28） [特許請求の範囲] [実施例] [図1-5]	1-9, 11, 12, 14
☒ 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	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“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		
“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		
国際調査を完了した日 06.01.2022	国際調査報告の発送日 25.01.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小石 真弓 4S 9727 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
X	JP 2012-077128 A (ユニチカ株式会社) 19.04.2012 (2012 - 04 - 19) [特許請求の範囲] [実施例] [0048]	1-8
Y	WO 2017/195711 A1 (住友ベークライト株式会社) 16.11.2017 (2017 - 11 - 16) [0063]	9, 12, 15, 16
Y	JP 2017-100397 A (三井化学東セロ株式会社) 08.06.2017 (2017 - 06 - 08) [0064] [実施例] [図3]	10, 13
Y	WO 2018/016564 A1 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同 会社) 25.01.2018 (2018 - 01 - 25) [0006]	9, 12

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/JP2021/041955

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-214501	A	07.12.2017	(ファミリーなし)	
JP	2020-136600	A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
WO	2017/073507	A1	04.05.2017	US 2018/0281361 A1	
				Claims, Examples, [0060]	
				SG 11201802510S A	
				CN 108138013 A	
				KR 10-2018-0077185 A	
				TW 201734165 A	
JP	2018-053260	A	05.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	2015-170690	A	28.09.2015	CN 104890330 A	
				権利要求書, 実施例, 図 1 - 5	
JP	2012-077128	A	19.04.2012	(ファミリーなし)	
WO	2017/195711	A1	16.11.2017	CN 109328219 A	
				[0079]	
				TW 201742132 A	
JP	2017-100397	A	08.06.2017	CN 108349122 A	
				[0227], 実施例, 図 3	
				TW 201726385 A	
				KR 10-2018-0072716 A	
WO	2018/016564	A1	25.01.2018	US 2021/0147738 A1	
				[0009]	
				EP 3489306 A1	
				CN 109415566 A	
				KR 10-2019-0032509 A	
				TW 201816071 A	