

(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
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/012339 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069526
- (22) 国際出願日: 2014年7月24日(24.07.2014)
- (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 2013-153635 2013年7月24日(24.07.2013) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 繁田 朗(SHIGETA, Akira); 〒6110021 京
都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会
社宇治事業所内 Kyoto (JP). 吉田 猛(YOSHIDA,
Takeshi); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23番
地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
山田 祐己(YAMADA, Yuki); 〒6110021 京都府宇
治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治

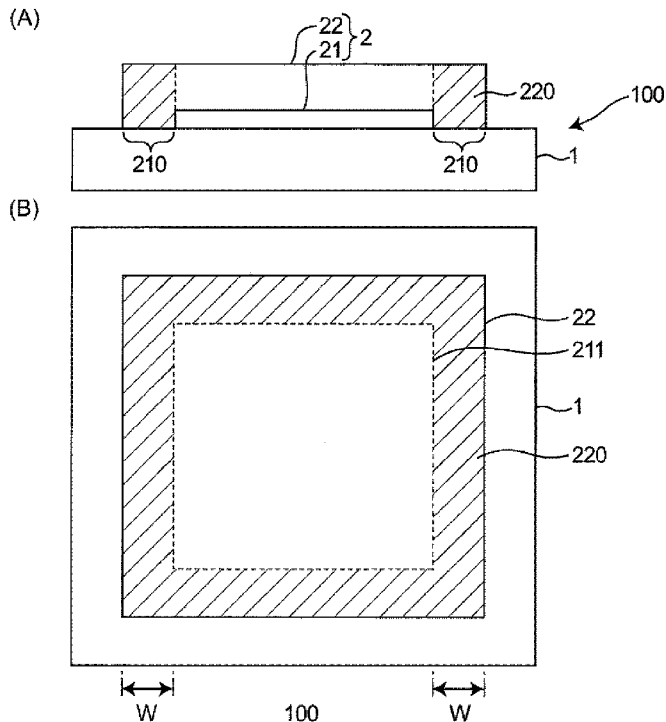
事業所内 Kyoto (JP). 森北 達弥(MORIKITA, Tat-
suya); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23番地
ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 山田
宗紀(YAMADA, Munenori); 〒6110021 京都府宇治
市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社宇治事
業所内 Kyoto (JP). 江口 寿史朗(EGUCHI,
Jushiro); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23番
地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
細田 雅弘(HOSODA, Masahiro); 〒6110021 京
都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会
社宇治事業所内 Kyoto (JP). 越後 良彰(ECHIGO,
Yoshiaki); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜23
番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto
(JP).

- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅
田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所
Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE, METHOD FOR PROCESSING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING FLEXIBLE DEVICE

(54) 発明の名称: 積層体およびその処理法ならびにフレキシブルデバイスの製造方法



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a laminate having good adhesion between a polyimide film and an inorganic substrate, and also allowing easy and quick separation of the polyimide film from the inorganic substrate. The present invention provides a laminate having an inorganic substrate, and a polyimide film formed on the inorganic substrate, wherein the laminate has the following characteristics: (1) the polyimide film is a layered film containing a polyimide resin layer (A) and a polyimide resin layer (B), the entire surface of the polyimide resin layer (A) contacting the inorganic substrate, and a part of the polyimide resin layer (B) formed on the surface of the polyimide resin layer (A) contacting the inorganic substrate; (2) the adhesive strength between the polyimide resin layer (A) and the inorganic substrate is 2N/cm or less; (3) the adhesive strength between the polyimide resin layer (B) and the inorganic substrate exceeds 2N/cm; and (4) the polyimide resin layer (B) contacting the inorganic substrate is hygroscopically treated and made capable of separating from the inorganic substrate.

(57) 要約:

[続葉有]



FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

本発明は、ポリイミド系フィルムと無機基板との密着性が良好であり、かつ、容易にかつ短時間でポリイミド系フィルムを無機基板から剥離できる積層体の提供を目的とする。本発明は、無機基板および該無機基板上に形成されたポリイミド系フィルムを有する積層体であって、以下の特徴を有する積層体を提供する：(1) ポリイミド系フィルムがポリイミド系樹脂層Aおよびポリイミド系樹脂層Bを含む積層フィルムであり、ポリイミド系樹脂層Aの全面が前記無機基板に接しており、かつポリイミド系樹脂層Aの表面に形成されたポリイミド系樹脂層Bの一部が前記無機基板に接している；(2) ポリイミド系樹脂層Aと前記無機基板との接着強度が 2 N/cm 以下である；(3) ポリイミド系樹脂層Bと前記無機基板との接着強度が 2 N/cm 超である；および(4) 前記無機基板に接しているポリイミド系樹脂層Bは、吸湿処理で、前記無機基板から剥離可能となる。

明 細 書

発明の名称：

積層体およびその処理法ならびにフレキシブルデバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機基板上にポリイミド系フィルムが形成された積層体およびその処理法ならびにフレキシブルデバイスの製造方法に関するものである。本発明の積層体およびその処理法は、例えば、フレキシブル基板の表面に電子素子を形成したフレキシブルデバイスやフレキシブル配線板を製造する際に有用である。

背景技術

[0002] 従来、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、有機ELディスプレイ（OLED）等のフラットパネルディスプレイ（FPD）や、電子ペーパー、等の電子デバイスの分野では、主としてガラス基板等の無機材料からなる基板（無機基板）上に電子素子を形成したものが用いられている。しかしながら、無機基板は剛直であり、しなやかさに欠けるため、フレキシブルになりにくいという問題がある。

[0003] そこで、フレキシブル性を有しかつ耐熱性を有するポリイミド等の有機高分子材料を基板として用いる方法が提案されている。すなわち、フレキシブル性を有する耐熱性のポリイミド系フィルムを、キャリアとして使用する無機基板上に積層し、このポリイミド系フィルムを電子素子形成のための基板や配線基板として利用する技術が実用化されている。ここで、例えば、無機基板として光透過性に優れたガラス基板を用いると、電子素子を形成する際や配線基板作成の際の検査工程が容易となる上、既存のガラス基板上に電子素子を形成するフレキシブルデバイス生産用の設備がそのまま転用できるという利点を有する。

[0004] このようなポリイミド系フィルムが積層された無機基板においては、無機基板をキャリア用の基板として利用するので、ポリイミド系フィルムの表面

に電子素子を形成後、最後にポリイミド系フィルムを無機基板から剥離する必要がある。しかしながら、電子素子の形成工程においてポリイミド系フィルムが無機基板から剥落してしまうのを防止する観点から、ポリイミド系フィルムを無機基板に強固に密着させなければならないために、剥離が容易ではない。この剥離を工業的に行う方法として、例えば、ガラス基板に接したポリイミド界面にレーザー光を照射する方法が提案されている（例えば特許文献1、2および非特許文献1）。また、レーザー光を用いずに、ガラス基板に接したポリイミド界面をジュール熱で加熱する方法（特許文献3）、誘導加熱する方法（特許文献4）、キセノンランプからのフラッシュ光を照射する方法（特許文献5）等により、剥離を行う方法が提案されている。このような方法において無機基板とポリイミド系フィルムとの剥離界面では1種の層が無機基板に接触しているだけである。しかしながら、これらの方法は、その工程が複雑で長時間を要し、設備が高価なため高コストであるだけでなく、無機基板の再利用が困難という問題点があった。

[0005] そこで、前記方法に代わる剥離方法として、特許文献6には加圧水蒸気中に長時間放置することにより、ポリイミド積層体の剥離性を向上させる方法が提案されている。また、特許文献7には、ポリイミド積層体の剥離性を向上させるために、水中に浸漬する方法が提案されている。これらの方法は、ポリイミドフィルム表面からの吸水や吸湿によりポリイミドフィルムが急激に膨張することより生じる応力が、ポリイミドフィルムと無機基板の界面に作用することを利用する。その結果として、この界面での密着性を低減させ剥離性を向上させるものである。このような方法においても無機基板とポリイミド積層体との剥離界面では、やはり1種の層が無機基板に接触しているだけである。さらに、特許文献8には、ガラス基板上に、パターン化された接着層を形成し、その接着層表面とガラス板表面の両方にポリイミド等のフレキシブル基板層を形成し、しかる後、接着層表面上のフレキシブル基板層のみを切り離した後、ガラス基板からフレキシブル基板層を剥離する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特表2007-512568号公報
特許文献2：特開2013-73001号公報
特許文献3：特開2012-189974号公報
特許文献4：特開2014-86451号公報
特許文献5：特開2014-120664号公報
特許文献6：特開2000-196243号公報
特許文献7：米国特許第7575983号明細書
特許文献8：ドイツ公開特許第102012102131A1号明細書

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Journal of Information Display、2014年、第15巻、No. 1、第1～4頁、（The Korean Information Display Society 発行）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、前記吸湿や吸水を利用する方法では、ポリイミド系フィルム表面からの吸湿や吸水を利用するので、例えば、ポリイミド系フィルム表面にガスバリア層（水蒸気や酸素の透過を阻止するための層であり、これによりOLED等でポリイミド系フィルム上に形成される電子素子の劣化を防止するための層である）を形成した場合、吸湿や吸水が充分に行われず、充分な剥離性向上の効果が得られないという問題があった。また、特許文献6に開示されているような加圧水蒸気中に長時間放置するような方法では、ポリイミドの加水分解が進行し、フィルムの劣化が起こるという問題があった。また、特許文献8に開示されているようなパターン化された接着層を用いる方法では、工程が複雑となる上、電子素子等の部材を形成する際の密着性と部材形成後のガラス基板からの剥離性を両立させることは困難であった。さらに、ガラス基板から接着層を剥離することが困難であり、ガラス基板を

再生利用することが難しかった。

[0009] そこで、本発明は前記課題を解決するものであって、ポリイミド系フィルムと無機基板との密着性が良好であり、容易にかつ短時間でポリイミド系フィルムを無機基板から剥離できる積層体の提供を目的とする。

[0010] 本発明はまた、ポリイミド系フィルムと無機基板との密着性が良好であり、かつ、ポリイミド系フィルム上にガスバリア層を形成しても、容易にかつ短時間でポリイミド系フィルムを無機基板から剥離できる積層体の提供を目的とする。

[0011] 本発明はまた、ポリイミド系フィルムと無機基板との密着性が良好であり、かつ、ポリイミド系フィルム上に電子素子、配線等の部材を形成しても、容易にかつ短時間でポリイミド系フィルムを無機基板から剥離できる積層体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、無機基板上にポリイミド系フィルムが形成された積層体（以下「積層体」と略記することがある）を特定の構成とすることにより、前記課題が解決されることを見出し、本発明の完成に至った。

[0013] 即ち、本発明は下記を趣旨とするものである。

無機基板および該無機基板上に形成されたポリイミド系フィルムを有する積層体であって、以下の特徴を有する積層体：

（１）ポリイミド系フィルムがポリイミド系樹脂層Ａおよびポリイミド系樹脂層Ｂを含む積層フィルムであり、ポリイミド系樹脂層Ａの全面が前記無機基板に接しており、かつポリイミド系樹脂層Ａの表面に形成されたポリイミド系樹脂層Ｂの一部が前記無機基板に接している；

（２）ポリイミド系樹脂層Ａと前記無機基板との接着強度が 2 N/cm 以下である；

（３）ポリイミド系樹脂層Ｂと前記無機基板との接着強度が 2 N/cm 超である；

(4) 前記無機基板に接しているポリイミド系樹脂層Bは、吸湿処理で、前記無機基板から剥離可能となる。

[0014] 無機基板がガラス基板であることを特徴とする前記積層体。

[0015] ポリイミド系樹脂層Bの表面にガスバリア層が形成されていることを特徴とする前記積層体。

[0016] 前記積層体を吸湿処理することにより、無機基板からポリイミド系フィルムを剥離することを特徴とする積層体の処理法。

[0017] 吸湿処理が、100℃以下の温度および70%以上の相対湿度の環境下で積層体を保持した後、減圧による脱湿を行う処理であることを特徴とする前記積層体の処理法。

[0018] 前記積層体のポリイミド系フィルムの表面に、電子素子および配線から選択される1以上の部材（以下「電子素子等の部材」と略記することがある）を形成した後、該積層体を吸湿処理することにより、無機基板から、前記部材を備えたポリイミド系フィルムを剥離し、その後、無機基板に接していたポリイミド系樹脂層Bの部分を切断除去することによりフレキシブルデバイスを得ることを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

[0019] 前記積層体のポリイミド系フィルムの表面に、電子素子および配線から選択される1以上の部材を形成し、前記部材を備えたポリイミド系フィルムの所定の部位に切り込みを入れて、ポリイミド系フィルムにおける前記部材の形成領域部分と、無機基板に接しているポリイミド系樹脂層Bの部分とを分割した後、ポリイミド系フィルムにおける前記部材の形成領域部分を剥離して、フレキシブルデバイスを得るとともに、無機基板に残存しているポリイミド系樹脂層Bを吸湿処理することにより無機基板から剥離して除去することを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

[0020] 吸湿処理が、100℃以下の温度および70%以上の相対湿度の環境下で積層体を保持した後、減圧による脱湿を行う処理であることを特徴とする前記フレキシブルデバイスの製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明の積層体は、ポリイミド系フィルムが無機基板上に強固に接着しているにも拘わらず、例えば吸湿処理により、ポリイミド系フィルムを無機基板から簡単に剥離できるようになるので、容易にフレキシブルデバイスやフレキシブル配線基板を製造することができる。また、このポリイミド系フィルム表面上にガスバリア層が形成されている場合であっても、吸湿処理により、容易に良好な剥離性を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] (A) は、本発明に係る一実施態様の積層体の模式図（断面図）であり、(B) は、図 1 (A) の積層体を、図中、上方から見たときの概略見取り図である。

[図2] (A) はガスバリア層を有する本発明に係る一実施態様の積層体の模式図（断面図）であり、(B) は、図 2 (A) の積層体を、図中、上方から見たときの概略見取り図である。

[図3] (A) および (B) は、図 1 (A) の積層体を用いて積層体の処理法 1 によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。

[図4] (A) および (B) は、図 2 (A) の積層体を用いて積層体の処理法 1 によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。

[図5] (A) および (B) は、図 1 (A) の積層体を用いて積層体の処理法 2 によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。

[図6] (A) および (B) は、図 2 (A) の積層体を用いて積層体の処理法 2 によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0024] [積層体]

本発明の積層体は、無機基板上にポリイミド系フィルムからなるフレキシブル基板層を有する。ここで用いられる無機基板としては、ガラス基板、銅、アルミ等の金属基板、アルミナ等のセラミック基板等制限はないが、光透過性に優れたガラス基板が好ましく用いられる。ガラス基板としては、例えば、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス等を用いることが出来、これらのなかで、無アルカリガラス基板を好ましく用いることが出来る。

[0025] 前記無機基板の厚みとしては、0.3～5.0mmが好ましい。厚みが0.3mmより薄いと基板のハンドリング性が低下することがある。また、厚みが5.0mmより厚いと生産性が低下することがある。これらの無機基板は、ポリイミド系フィルム層との密着性を制御するための表面処理、例えばシランカップラ処理等が施されていても良い。

[0026] 本発明の積層体100は、図1(A)および(B)に示すように、無機基板1上にポリイミド系フィルム2が積層されている。このポリイミド系フィルム2は、ポリイミド系樹脂層A(21)とポリイミド系樹脂層B(22)を含む積層フィルムであり、ポリイミド系樹脂層A(21)の全面が前記無機基板1に接しており、かつポリイミド系樹脂層A(21)の表面に形成されたポリイミド系樹脂層B(22)の一部が前記無機基板1に接している。図1(A)は、本発明に係る一実施態様の積層体の模式図(断面図)である。図1(B)は、図1(A)の積層体を、図中、上方から見たときの概略見取り図である。

[0027] ポリイミド系樹脂層Aの全面が前記無機基板に接しているとは、図1(A)に示すように、ポリイミド系樹脂層A(21)がその片面全体で無機基板1と接触している、という意味である。

[0028] ポリイミド系樹脂層Bの一部が前記無機基板に接しているとは、図1(A)および(B)に示すように、ポリイミド系樹脂層B(22)がポリイミド系樹脂層A(21)の表面全体および無機基板1の表面におけるポリイミド系樹脂層A(21)の外周領域210に形成されて、ポリイミド系樹脂層B

(22) がその外縁部 220 (図中の斜線部) で無機基板 1 と直接的に接触している、という意味である。ポリイミド系樹脂層 B が形成されない場合、およびポリイミド系樹脂層 B が形成されたとしても、その一部分も無機基板に接していない場合、ポリイミド系フィルムの無機基板 1 に対する密着性が低下する。このため、ポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離前にポリイミド系フィルム上に電子素子等の部材を形成するとき、ポリイミド系フィルムに剥離が生じて作業効率が低下する。ポリイミド系樹脂層 B の片面全体が無機基板に接する場合、すなわちポリイミド系樹脂層 A が形成されない場合、ポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離性が低下する。詳しくは、表面にガスバリア層が形成されたポリイミド系フィルム上に電子素子等の部材を形成した後、ポリイミド系フィルムを無機基板から剥離するとき、当該部材直下のポリイミド系フィルム部分が十分に吸湿処理されないため、ポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離が困難になる。

[0029] ポリイミド系樹脂層 B の面積は、ポリイミド系フィルムの無機基板への密着性の観点から、ポリイミド系樹脂層 A の面積に対し、110%以上とすることが好ましく、120%以上とすることがより好ましく、150%以上とすることがさらに好ましい。ポリイミド系樹脂層 B の面積の上限値は、特に限定されるものではないが、材料ロス低減の観点から、ポリイミド系樹脂層 B の面積はポリイミド系樹脂層 A の面積に対し、通常は200%以下であり、好ましくは180%以下であり、より好ましくは160%以下である。ポリイミド系樹脂層 A の面積とは、無機基板 1 の表面におけるポリイミド系樹脂層 A の形成領域の面積のことであり、図 1 (B) 中、破線領域 211 の面積に等しい。ポリイミド系樹脂層 B の面積とは、ポリイミド系樹脂層 A の面積と、無機基板 1 の表面においてポリイミド系樹脂層 B が直接的に形成されるポリイミド系樹脂層 A (21) の外周領域 210 の面積との和のことであり、図 1 (B) 中、ポリイミド系樹脂層 B を示す領域 22 の面積に等しい。

[0030] 図 1 (B) においてポリイミド系樹脂層 A (21) およびポリイミド系樹脂層 B (22) の形状はいずれも正形状を有しているが、本発明の積層体

において剥離されたポリイミド系フィルム2の用途に応じていかなる形状を有していても良い。ポリイミド系樹脂層Aおよびポリイミド系樹脂層Bは、例えば、円形状、長方形状を有していても良い。ポリイミド系フィルム2をフレキシブル基板として使用する場合、ポリイミド系樹脂層Aおよびポリイミド系樹脂層Bの形状は通常、正形状または長形状である。

[0031] ポリイミド系樹脂層B(22)において無機基板1と直接的に接触する外縁部220の幅W(図1(B)参照)は、通常は2mm以上、特に2mm以上100mm以下であり、ポリイミド系フィルム2の密着性と剥離性とのより一層良好なバランスの観点から、好ましくは3mm以上80mm以下、より好ましくは4mm以上50mm以下である。図1(A)および(B)においては、ポリイミド系樹脂層B(22)の外縁部220は、ポリイミド系樹脂層A(21)の外周領域210の全周にわたって、無機基板1と直接的に接触しているが、吸湿処理前においてポリイミド系フィルム2が所望の密着性を有する限り、外周領域210の一部において外縁部220が無機基板1と直接的に接触していなくてもよい。

[0032] ポリイミド系樹脂層Aの無機基板との接着強度は、 2 N/cm 以下であり、 1 N/cm 以下とすることが好ましく、 0.5 N/cm 以下であることがより好ましい。ポリイミド系樹脂層Aが、後述される本発明の吸湿処理の前からこのような接着強度を有することにより、ポリイミド系樹脂層Aと無機基板との良好な剥離性を確保することができる。ポリイミド系樹脂層Aの無機基板との接着強度が 2 N/cm を超えるとポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離が困難になる。ポリイミド系樹脂層Aの無機基板との接着強度の下限値は特に限定されず、低ければ低い程良い。

[0033] ポリイミド系樹脂層Bの無機基板との接着強度は、 2 N/cm 超であり、 5 N/cm 以上とすることが好ましく、 7 N/cm 以上であることがより好ましい。ポリイミド系樹脂層Bが、後述される本発明の吸湿処理の前においてこのような接着強度を有することにより、ポリイミド系樹脂層Bと無機基板との良好な密着性を確保することができるので、積層一体化されているポ

リイミド系フィルム全体の無機基板との密着性を確保することができる。ポリイミド系樹脂層Bの無機基板との接着強度が低すぎると、ポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離前にポリイミド系フィルム上に電子素子等の部材を形成するとき、ポリイミド系フィルムに剥離が生じて作業効率が低下する。ポリイミド系樹脂層Bの無機基板との接着強度の上限値は特に限定されないが、当該接触強度は通常 20 N/cm 以下であり、好ましくは 10 N/cm 以下である。

[0034] ポリイミド系樹脂層Bは、吸湿処理で、無機基板から剥離可能となる。詳しくは、ポリイミド系樹脂層Bは、後述の吸湿処理後において、手で端部から引きはがす方法等の後述の具体的な剥離方法により剥離可能となる。ポリイミド系樹脂層Bは、吸湿処理後において、例えば以下に示すような接着強度を示すようになる。ポリイミド系樹脂層Bの無機基板との吸湿処理後の接着強度は、通常、 2 N/cm 以下であり、 1 N/cm 以下とすることが好ましく、 0.5 N/cm 以下であることがより好ましい。ポリイミド系樹脂層Bは、吸湿処理により、このように低い接着強度で無機基板と接着するようになるので、ポリイミド系フィルムが無機基板から容易に剥離できるようになる。吸湿処理後においてポリイミド系樹脂層Bの無機基板との接着強度が 2 N/cm を超えると、ポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離が困難になる。ポリイミド系樹脂層Bの無機基板との吸湿処理後の接着強度の下限値は特に限定されず、低ければ低い程良い。

[0035] 本発明で言う接着強度とは、ポリイミド系樹脂層と無機基板の層間の接着強度をJIS K6854-2に基づいて 180° 剥離試験を行うことにより測定された値を言う。

[0036] ポリイミド系フィルムを構成するポリイミド系樹脂層Aおよびポリイミド系樹脂層Bは、ポリイミド系樹脂をフィルム化したものである。ポリイミド系樹脂は、主鎖にイミド結合を有する樹脂であり、具体例としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド等が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、主鎖にイミド結合を有する樹脂であれば如何なる樹

脂も使用することができる。これらの樹脂は通常は単独で用いられるが、2種以上を混合して用いてもよい。ポリイミド系樹脂層Aおよびポリイミド系樹脂層Bを構成するポリイミド系樹脂はそれぞれ独立して選択され、いずれのポリイミド系樹脂も好ましくはポリイミドを単独で用いる。

[0037] ポリイミドとしては、溶媒に溶解したポリアミック酸等のポリイミド前駆体を熱硬化してポリイミドとする前駆体型ポリイミドや溶媒可溶型のポリイミドを用いることができ、前駆体型ポリイミドを好ましく用いることが出来る。

[0038] 前記ポリイミド系樹脂としては、イミド結合に由来する構成単位を50モル%以上有する（但し、全構成単位を100モル%とする。）ことが好ましい。

[0039] 前記ポリイミド系樹脂としては、市販品を用いてもよい。即ち、例えば、「UIミドAR」、「UIミドAH」、「UIミドBH」、「UIミドCR」、「UIミドCH」（いずれもユニチカ社製）やUワニスA（宇部興産社製）等のポリアミック酸型ワニス、「リカコートSN-20」（新日本理化学社製）や「マトリミド5218」（ハンツマン社製）等を溶媒に溶解させた溶媒可溶型ポリイミドワニス、バイロマックスHR-11NN（東洋紡社製）等のポリアミドイミドワニスを使用することができる。

[0040] 前記前駆体型ポリイミドは、原料となるテトラカルボン酸やその二無水物とジアミンの略等モルを、溶媒中で反応させて得られるポリイミド前駆体溶液であり、これを塗布して、乾燥、熱硬化（イミド化）してポリイミド層を得ることができる。

[0041] このポリイミド前駆体溶液を製造する際の、反応温度としては、-30～60℃が好ましく、-15～40℃がより好ましい。またこの反応において、モノマー及び溶媒の添加順序は特に制限はなく、いかなる順序でもよい。

[0042] ここでテトラカルボン酸もしくはその二無水物としては、例えばピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニ

ルスルホンテトラカルボン、酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテル
テトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸
、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 7-ナフタ
レンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、3
、3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3
、4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボ
キシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4, 9, 10-テトラカルボ
キシペリレン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フ
ェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ
)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 2, 3, 4-シクロブタンテ
トラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2
、4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 2]オク
ト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸やこれらの二無水物等を
単体もしくは混合物として使用することが出来るがこれらに限定されるもの
ではない。

[0043] ここで、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボ
ン酸もしくはこれらの二無水物が特に好ましく用いられる。

[0044] ジアミンとしては例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジア
ミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェ
ニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル
-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ
フェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス(アニリノ)エタン、ジア
ミノジフェニルスルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノベンゾエート
、ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プ
ロパン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1
、5-ジアミノナフタレン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオ
ライド、1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス
(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノアントラキノン、4, 4'

ービス（3-アミノフェノキシフェニル）ジフェニルスルホン、1,3-ビス（アニリノ）ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス（アニリノ）オクタフルオロブタン、1,5-ビス（アニリノ）デカフルオロペンタン、1,7-ビス（アニリノ）テトラデカフルオロヘプタン、1,2-エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,7-ヘプタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、*cis*-1,4-ジアミノシクロヘキサン、*trans*-1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン異性体混合物、*cis-cis*-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、*cis-trans*-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、*trans-trans*-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン異性体混合物、*cis*-1,3-ビス（アミノエチル）シクロヘキサン、*trans*-1,3-ビス（アミノエチル）シクロヘキサン、1,3-ビス（アミノエチル）シクロヘキサン異性体混合物、*cis-trans*-4,4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキシルアミン）、*trans-trans*-4,4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキシルアミン）、4,4'-メチレンビス（2-メチルシクロヘキシルアミン）異性体混合物、*cis-cis*-4,4'-ジアミノジシクロヘキシレンプロパン、*cis-trans*-4,4'-ジアミノジシクロヘキシレンプロパン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシレンプロパン等を単体もしくは混合物として使用することが出来るがこれらに限定されるものではない。

[0045] ここで、*p*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンが特に好ましく用いられる。

[0046] ポリイミド前駆体の固形分濃度としては1～50質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。このポリアミック酸溶液は部分的にイミド化さ

れていても良い。

[0047] 本発明のポリイミド前駆体溶液の25℃に於ける粘度は1～150Pa・sが好ましく、5～100Pa・sがより好ましい。

[0048] ポリイミド前駆体溶液に用いられる溶媒としては、ポリイミド前駆体を溶解する溶媒であれば制限はないが、例えば、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、水溶性アルコール系溶媒が挙げられる。

[0049] アミド系溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）等が挙げられる。

[0050] エーテル系溶媒としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-（メトキシメトキシ）エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1，2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

[0051] 水溶性アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、2-ブテン-1，4-ジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール、ジアセトンアルコー

ル等が挙げられる。

[0052] これらの溶媒は2種以上を混合して用いることができる。これらの溶媒のうち、特に好ましい例としては、単独溶媒としてはN，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられ、また、混合溶媒としては、N，N-ジメチルアセトアミドとN-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンとメタノール、N-メチル-2-ピロリドンと2-メトキシエタノール等の組み合わせが挙げられる。

[0053] ポリイミド系樹脂層AおよびBを、ポリイミド前駆体溶液を用いて製造する方法について説明するが、ポリイミド系樹脂として前記したポリイミド以外の他のポリマーを用いる場合についても、以下の説明を準用することにより、ポリイミド系樹脂層AおよびBを製造できることは明らかである。

[0054] ポリイミド系樹脂層AおよびBの製造に際しては、まず、ポリイミド系樹脂層Aを製造するための「ポリイミド前駆体溶液A」およびポリイミド系樹脂層Bを製造するための「ポリイミド前駆体溶液B」（これらをそれぞれ「ポリイミド溶液A」および「ポリイミド溶液B」と略記することがある）を用意する。次いで、ポリイミド溶液Aを無機基板上に塗布し、乾燥後、乾燥塗膜および無機基板の表面上に、ポリイミド溶液Bを塗布し、乾燥する。しかる後、これらの塗膜を一括して熱硬化してイミド化する。ここでいう乾燥とは、加熱等の手段によりポリイミド前駆体溶液における溶媒量を減少させることをいう。この際、塗膜中の固形分濃度が50質量%以上、90質量%以下となるまで溶媒の除去を行うことが好ましい。このように乾燥することにより、ポリイミド系樹脂層Aとポリイミド系樹脂層Bとの界面の密着性が確保され、積層一体化することができる。乾燥には任意の装置を用いることができ、熱風乾燥機が好ましいが、赤外線加熱、電磁誘導加熱等を使用してもよい。乾燥のためには50～200℃の温度範囲が適当である。また、ここでいう熱硬化とは、ポリイミド前駆体をポリイミドに変換する工程をいう。熱硬化のためには300～450℃の温度範囲が適当である。ポリイミド溶液Bの塗布に際しては、ポリイミド系樹脂層Aの全面を全て被覆し、かつ

ポリイミド系樹脂層 A の面積よりもポリイミド系樹脂層 B の面積を大きくすることにより、前記した層構成とすることができる。

[0055] ポリイミド前駆体溶液 A には、ポリイミド系樹脂層 A の前記接着強度を得るために、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸や、そのアミド、金属塩等の離形剤を配合することができる。これらの中で、ステアリン酸が好ましい。離形剤の配合量が多いほど、ポリイミド系樹脂層の接着強度は小さくなる。一方、離形剤の配合量が少ないほど、ポリイミド系樹脂層の接着強度は大きくなる。

[0056] ポリイミド前駆体溶液 A における離形剤の配合量としては、ポリイミド系樹脂層が所定の接着強度を達成する限り特に限定されず、通常はポリイミド質量に対して 0.01 から 2 質量%添加することが好ましく、より好ましくは 0.1 から 1 質量%である。本明細書中、ポリイミド質量とは、ポリイミド前駆体溶液に含まれるポリイミド換算でのポリイミド全質量という意味である。

[0057] ポリイミド前駆体溶液 A には、ポリイミド系樹脂層 A の前記接着強度を得るために、後述する密着性向上剤を配合することもできる。密着性向上剤の配合による接着強度への影響は、ポリイミド前駆体溶液 B においてと同様である。

[0058] ポリイミド前駆体溶液 B には、前記接着強度を得るために、必要に応じ、シランカップラ等の密着性向上剤を溶液中に配合することができる。シランカップラとしては、アミン系、エポキシ系、アクリル系等その種類に制限は無いが、アミン系が好ましい。密着性向上剤の配合量が多いほど、ポリイミド系樹脂層の接着強度は大きくなる。一方、密着性向上剤の配合量が少ないほど、ポリイミド系樹脂層の接着強度は小さくなる。

[0059] ポリイミド前駆体溶液 B における密着性向上剤の配合量としては、ポリイミド質量に対して 0.05 から 0.5 質量%添加することが好ましく、より好ましくは 0.05 から 0.2 質量%、さらに好ましくは 0.1 から 0.2 質量%である。

[0060] ポリイミド前駆体溶液 B には、ポリイミド系樹脂層 B の前記接着強度を得るために、前記した離形剤を配合することもできる。離形剤の配合による接着強度への影響は、ポリイミド前駆体溶液 A においてと同様である。

[0061] ポリイミド前駆体溶液 A および B の塗布は、連続もしくは枚葉で行うことができる。

[0062] 連続塗布は、ダイコーター、リップコーター、コンマコーター、グラビアコーター、リバースロールコーター等の塗工機を用いておこなうことができる。

[0063] 連続塗布は、バーコータ、ドクターブレードコーター、スピンコーター等の塗工機を用いて行うこともできる。

[0064] ここで連続塗布は、無機基板が剛直であるため、困難を伴うことが多いので、工業生産の観点からは枚様での塗布が好ましい。

[0065] ポリイミド系樹脂層 A の塗布厚みとしては、熱硬化後の厚さを、0.5 から $10\ \mu\text{m}$ とすることが好ましく、1 から $5\ \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

また、ポリイミド系樹脂層 B の塗布厚みとしては、熱硬化後の厚さを、5 から $200\ \mu\text{m}$ とすることが好ましく、10 から $100\ \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。ポリイミド系樹脂層 B の厚みは、ポリイミド系樹脂層 A を含むポリイミド系フィルム全体の厚みであり、外縁部 220 の厚みに等しい。

[0066] 前記したように、フレキシブル基板としてポリイミド系フィルムを使用した電子デバイスでは、OLED 発光層等への水蒸気等の侵入を防ぐため、ガスバリア層を設けることが一般的である。本発明の積層体においては、ポリイミド系樹脂層 B の表面のポリイミド系樹脂層 A が積層（埋包）されている部分に、このガスバリア層を設けることができる。ガスバリア層としては、酸化珪素、酸化アルミニウム、炭化珪素、酸化炭化珪素、炭化窒化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素等の無機酸化物からなる被膜を用いることができるが、酸化珪素からなる被膜が好しい。これらの被膜を形成させる方法としては、スパッタ法、真空蒸着法、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法、光 CVD 法等

公知の方法挙げられるが、スパッタ法が好ましい。ガスバリア層の厚みとしては、10から100nmとすることが好ましく、20から50nmがより好ましい。

[0067] ガスバリア層3は、図2（A）および（B）に示すように、ポリイミド系樹脂層Bの表面においてポリイミド系樹脂層Aの位置と垂直方向で重複する位置（領域）に設ける。ガスバリア層3は、図2（A）および（B）に示すように、ポリイミド系樹脂層B（22）の表面における垂直方向でのポリイミド系樹脂層Aとの重複領域の全体に設けなければならないというわけではなく、当該重複領域内の一部に設けても良い。ポリイミド系樹脂層Bの表面における垂直方向でのポリイミド系樹脂層Aとの重複領域とは、図1（B）における符号211で示される領域である。当該重複領域211を超えてガスバリア層を形成すると、当該重複領域を超えた部分のガスバリア層の直下に位置するポリイミド系樹脂層Bの外縁部220が十分に後述の吸湿処理を受けることができない。このため、ポリイミド系フィルムの無機基板からの剥離が困難になる。図2（A）は、図1（A）の積層体のポリイミド系樹脂層B（22）の表面にガスバリア層3を形成した本発明に係る一実施態様の積層体の模式図（断面図）である。図2（B）は、図2（A）の積層体を、図中、上方から見たときの概略見取り図である。図2（A）および（B）において図1（A）および（B）と同様の符号は、図1においてと同様の部材、領域を示すものとする。

[0068] ガスバリア層3を、重複領域211の一部または全体に設けることにより、ポリイミド系樹脂層Bの大気に暴露している部分の面積を、ポリイミド系樹脂層Bの面積全体の10%以上とすることができる。すなわち、ポリイミド系樹脂層B表面にガスバリア層が設けられていても、ポリイミド系樹脂層Bの一部、特に外縁部220、が大気に露出しているので、吸湿処理による剥離が可能となる。ポリイミド系樹脂層Bの大気に暴露している部分の面積とは、ポリイミド系樹脂層Bの表面の面積から、ガスバリア層の表面の面積を差し引いた面積のことであり、図2（B）中、斜線領域220の面積に等

しい。ポリイミド系樹脂層Bの面積全体は、図2（B）中、ポリイミド系樹脂層Bを示す領域22（正形状）の面積に等しい。

[0069] 前記したように無機基板に接するポリイミド系樹脂層B（22）の単層部分（外縁部220）は、強固に無機基板と密着しているので、ポリイミド系フィルム2の無機基板との密着性が確保できる。

[0070] [積層体の処理法]

本発明の積層体100は、以下に示す処理法（積層体の処理法1または2）により、ポリイミド系フィルム2を無機基板から容易に剥離させることができる。剥離されたポリイミド系フィルム2はフレキシブル基板として有用である。このとき、積層体100のポリイミド系フィルム2表面に、電子素子等の部材を予め形成しておくことにより、剥離されたポリイミド系フィルム2をフレキシブルデバイスとすることができる。フレキシブルデバイスの製造に際し、電子素子等の部材形成前には、ポリイミド系フィルム2の表面に前記したガスバリア層3を形成しておくことが好ましい。

[0071] （積層体の処理法1）

まず、本発明の積層体100に対して後述の吸湿処理を行う。しかる後、ポリイミド系フィルム2を剥離する。具体的に剥離する方法としては、手で端部から引きはがす方法や、駆動ロール、ロボット等の機械装置を用いる方法を採用することができる。その後、無機基板1に接していたポリイミド系樹脂層B（22）の部分を切断除去することにより、フレキシブル基板としてのポリイミド系フィルム2を得る。無機基板1に接していたポリイミド系樹脂層B（22）の部分とは、ポリイミド系樹脂層B（22）における単層部分（外縁部220）のことである。

[0072] 本方法において、例えば図1（A）および（B）に示す積層体100を使用する場合、まず、吸湿処理を行った後、図3（A）に示すように、ポリイミド系フィルム2を剥離する。次いで、ポリイミド系樹脂層B（22）の単層部分（外縁部220）を余剰部分として切断除去することにより、図3（B）に示すようなフレキシブル基板としてのポリイミド系フィルム2を得る

。図3（A）および（B）は、図1（A）の積層体を用いて積層体の処理法1によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。図3において図1と同様の符号は、図1においてと同様の部材、領域を示すものとする。

[0073] 本方法において、例えば図2（A）および（B）に示す積層体100を使用する場合、まず、吸湿処理を行った後、図4（A）に示すように、ガスバリア層3を有するポリイミド系フィルム2を剥離する。次いで、ポリイミド系樹脂層B（22）の単層部分（外縁部220）を余剰部分として切断除去することにより、図4（B）に示すようなフレキシブル基板としてのガスバリア層3を有するポリイミド系フィルム2を得る。図4（A）および（B）は、図2（A）の積層体を用いて積層体の処理法1によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。図4において図2と同様の符号は、図2においてと同様の部材、領域を示すものとする。

[0074] 本方法においては、外縁部220は吸湿処理により剥離することが好ましいが、例えば、外縁部220に、レーザ光、赤外線光、紫外線光、フラッシュ光等を照射することにより剥離を行うこともできる。また、本発明の積層体100を水に浸漬することにより剥離を行うこともできる。

[0075] 本積層体の処理法1においても、積層体100のポリイミド系フィルム2表面に、電子素子等の部材（図示せず）を予め形成しておくことにより得られたポリイミド系フィルム2はフレキシブルデバイスとして有用である。

[0076] （積層体の処理法2）

まず、ポリイミド系フィルム2の所定の部位に切り込みを入れて、ポリイミド系フィルムにおける剥離予定領域部分と、無機基板1に接しているポリイミド系樹脂層B（22）の部分を含む部分とを分割する。切り込みを入れるポリイミド系フィルムの所定の部位とは、直下にポリイミド系樹脂層A（21）が存在する部位であり、通常は、図5（A）および図6（A）に示すように、ポリイミド系樹脂層A（21）の外周に沿って切り込み200を形

成する。切り込み方法は無機基板 1 まで到達する切り込み 200 を形成できる限り特に限定されず、例えば、市販のカッターを用いる方法やレーザ光の照射を用いる方法が挙げられる。図 5 (A) および (B) は、図 1 (A) の積層体を用いて積層体の処理法 2 によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。図 6 (A) および (B) は、図 2 (A) の積層体を用いて積層体の処理法 2 によりフレキシブル基板を製造する方法を説明するためのポリイミド系フィルムの模式図（断面図）である。

[0077] 剥離予定領域部分とは、この後、剥離される領域部分であり、具体的には、図 5 (B) および図 6 (B) に示すように剥離されるポリイミド系フィルム 2 に対応する部分 250 のことであり、例えば、ポリイミド系フィルム 2 の表面に、電子素子等の部材（図示せず）が形成される場合は、当該部材の形成領域を含む部分である。無機基板 1 に接しているポリイミド系樹脂層 B (22) の部分とは、本方法においても、ポリイミド系樹脂層 B (22) における単層部分（外縁部 220）のことである。

[0078] 本方法において切り込み 200 により分割を行った後は、図 5 (B) および図 6 (B) に示すように、剥離予定領域部分 250 を剥離して、フレキシブル基板を得る。剥離予定領域部分 250 は、ポリイミド系樹脂層 A (21) のみで無機基板 1 と接触していたために、分割により、容易に剥離可能となる。具体的に剥離する方法としては、本方法においても、手で端部から引きはがす方法や、駆動ロール、ロボット等の機械装置を用いる方法を採用することができる。本積層体の処理法 2 においても、積層体 100 のポリイミド系フィルム 2 表面に、電子素子等の部材（図示せず）を予め形成しておくことにより得られたポリイミド系フィルム 2 (250) はフレキシブルデバイスとして有用である。

[0079] 本方法においては、無機基板に残存しているポリイミド系樹脂層 B（外縁部 220）（図 5 (B) および図 6 (B) 参照）を後述の吸湿処理により無機基板から剥離して除去することができる。本方法においても、外縁部 22

0は吸湿処理により剥離することが好ましいが、例えば、外縁部220に、レーザ光、赤外線光、紫外線光、フラッシュ光等を照射することにより剥離を行うこともできる。また、水に浸漬することにより剥離を行うこともできる。外縁部220が剥離された無機基板は再利用が可能である。

[0080] (吸湿処理)

本発明において吸湿処理は少なくとも高温高湿環境下で積層体を保持する吸湿処理工程を含む。

[0081] 吸湿条件としては、特に限定されないが、好ましくは相対湿度70%以上、より好ましくは80%以上の条件下、吸湿温度は好ましくは70℃以上、より好ましくは、80℃以上で吸湿処理工程を行う。また、100℃超の加圧水蒸気を用いることもできるが、100℃以下で吸湿処理工程を行うことが好ましい。吸湿処理時間としては、好ましくは1時間以上、より好ましくは3時間以上、さらに好ましくは5時間以上行う。吸湿処理時間の上限は、ポリイミド系フィルム2の剥離が達成される限り特に限定されないが、通常は20時間以下、好ましくは15時間以下、より好ましくは12時間以下で吸湿処理工程を行う。

[0082] この吸湿処理においては、前記吸湿処理工程後、減圧による脱湿を行うことが好ましい。吸湿により体積が膨張したポリイミド系フィルムを、脱湿により急速に収縮させることができる。この吸脱湿操作により、膨張、収縮するポリイミド系フィルムに応力が発生し、吸脱湿で殆ど体積変化しない無機基板に接したポリイミド系フィルムの界面での強度を著しく低下させる。この作用により、ポリイミド系フィルムをより一層、簡単に剥離することができる。この吸脱湿は、2回以上繰り返すことにより、剥離性をさらに向上させることもできる。本発明においては通常、吸脱湿を1～3回行うことにより、ポリイミド系フィルムを簡単に剥離することができる。

[0083] 減圧条件としては、特に限定されないが、好ましくは減圧度を100 Torr以下、より好ましくは50 Torr以下、さらに好ましくは10 Torr以下、温度を好ましくは70℃以上、より好ましくは、80℃以上で減圧

処理を行う。なお、減圧処理の際の温度は前記吸湿処理温度と同じであっても異なっても良いが、同じであることが好ましい。減圧処理時間としては、好ましくは1時間以上、より好ましくは3時間以上、さらに好ましくは5時間以上行う。減圧処理時間の上限は、ポリイミド系フィルム2の剥離が促進される限り特に限定されないが、通常は20時間以下、好ましくは15時間以下、より好ましくは12時間以下で減圧処理工程を行う。

[0084] 前記の如く処理されたポリイミド積層体からポリイミド系フィルムを、具体的に剥離する方法としては、前記したような手で端部から引きはがす方法や、駆動ロール、ロボット等の機械装置を用いる方法を採用することができる。

[0085] なお、本発明のポリイミド系フィルムは、透明であることが好ましい。透明性の指標である500nmでの光線透過率としては、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

[0086] 以上のべたように、本発明の積層体は、例えば、吸湿処理という簡単なプロセスでポリイミド積層体からポリイミド系フィルムを容易に得ることができるので、フレキシブルデバイスやフレキシブル配線板デバイスの製造に好適に用いることができる。

[0087] 詳しくは、本発明の積層体のポリイミド系フィルムの表面に、電子素子等の部材を形成した後、無機基板から、前記部材を備えたポリイミド系フィルムを剥離する。これにより、フレキシブルデバイスやフレキシブル配線板デバイスとして、前記部材を備えたポリイミド系フィルムを容易に得ることができる。

[0088] 電子素子等の部材の形成方法は、ポリイミド系フィルムをフレキシブル基板として用いる電子デバイスの分野で公知の方法を採用することができる。ガスバリア層の形成方法は、前記した方法と同様である。

実施例

[0089] 以下、実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0090] [参考例 1]

ユニチカ社製 Uイミド AR (3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p-フェニレンジアミンとから得られるポリアミック酸型のポリイミド前駆体溶液であり、溶媒は NMP、固形分濃度は 18 質量%) を準備した。この溶液 (ポリイミド溶液 A-1 とする) を厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス板の表面上に、熱硬化後のフィルムの厚さが 30 μ m になるようにバーコータによって塗布し、130℃で10分間乾燥してポリイミド前駆体被膜を形成した。次いで、窒素ガス気流下で、100℃から350℃まで2時間かけて昇温した後、350℃で2時間熱処理し、ポリイミド前駆体を熱硬化させてイミド化した。これによって、ガラス基板と厚さ 30 μ m のポリイミドフィルム層を有する積層体 L-1 を得た。

[0091] [参考例 2]

ポリイミド溶液 A-1 に、アミン系シランカップラ (信越シリコン社製 KBE903) を、ポリイミド質量に対し 0.006 質量% を加え、均一に混合してポリイミド溶液 A-2 を得た。これを用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、ガラス基板と厚さ 30 μ m のポリイミドフィルム層を有する積層体 L-2 を得た。

[0092] [参考例 3]

ポリイミド溶液 A-1 に、参考例 2 においてと同様のシランカップラを、ポリイミド質量に対し 0.06 質量% を加え、均一に混合してポリイミド溶液 B-1 を得た。これを用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、ガラス基板と厚さ 30 μ m のポリイミドフィルム層を有する積層体 L-3 を得た。

[0093] [参考例 4]

ポリイミド溶液 A-1 に、参考例 2 においてと同様のシランカップラを、ポリイミド質量に対し 0.1 質量% を加え、均一に混合してポリイミド溶液 B-2 を得た。これを用いたこと以外、参考例 1 と同様にして、ガラス基板と厚さ 30 μ m のポリイミドフィルム層を有する積層体 L-4 を得た。

[0094] [参考例 5]

ユニチカ社製イミドCR (3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから得られるポリアミック酸型のポリイミド前駆体溶液であり、溶媒はNMP、固形分濃度は18質量%)を準備した。この溶液(ポリイミド溶液B-3とする)を厚さ0.7mmの無アルカリガラス板の表面上に、熱硬化後のフィルムの厚さが30 μ mになるようにバーコートによって塗布し、130℃で10分間乾燥してポリイミド前駆体被膜を形成した。次いで、窒素ガス気流下で、100℃から350℃まで2時間かけて昇温した後、350℃で2時間熱処理し、ポリイミド前駆体を熱硬化させてイミド化した。これによって、ガラス基板と厚さ30 μ mのポリイミドフィルム層を有する積層体L-5を得た。

[0095] [参考例6]

ポリイミド溶液B-1に、ステアリン酸を、ポリイミド質量に対し0.8質量%を加え、均一に混合してポリイミド溶液A-3を得た。これを用いたこと以外、参考例5と同様にして、ガラス基板と厚さ30 μ mのポリイミドフィルム層を有する積層体L-6を得た。

[0096] <密着性(吸湿処理前)の評価>

前記積層体L-1~L-6のガラス基板とポリイミド系フィルム層との層間の接着強度をJIS K6854に基づいて180°剥離試験により測定した。また、積層体のポリイミドフィルム端部に切り込みをいれ、そこから手で引っ張って容易にガラス板から剥離することができない場合、界面での密着性が「良好」、容易に剥離できる場合を密着性が「不良」と判定した。その結果を表1に示す。なお、表1において、接着強度が0.1N/cm以下の場合には正確な接着強度を特定することが困難なので、「0.1以下」と表記した。

[0097]

[表1]

	ポリイミド溶液	積層体	接着強度 (N/cm)	密着性
参考例 1	A-1	L-1	0.1 以下	不良
参考例 2	A-2	L-2	1.1	不良
参考例 3	B-1	L-3	2.7	良好
参考例 4	B-2	L-4	3.5	良好
参考例 5	B-3	L-5	7.2	良好
参考例 6	A-3	L-6	1.3	不良

[0098] 表 1 に示す様に、積層体 L-3、L-4、L-5 は、密着性が良好であった。これに対し、積層体 L-1、L-2、L-6 は、密着性が不良、すなわち、剥離性が良好であった。

[0099] <剥離性（吸湿処理後）の評価-1>

密着性が良好であった積層体 L-3、L-4、L-5 を、相対湿度 95%、温度 90℃ の条件で 10 時間処理し、ポリイミド系フィルムを吸湿させた。その後、同温度で、5 Torr の減圧下で 10 時間の減圧処理を行い、吸湿していたポリイミドを脱湿した。得られた積層体の層間の接着強度を JIS K6854 に基づいて 180° 剥離試験により測定した。また、切り込みをいれたポリイミドフィルム端部から手で引っ張って容易にガラス板から剥離することができる場合、界面での剥離性が「良好」、容易に剥離できない場合を剥離性が「不良」と判定した。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、接着強度が 0.1 N/cm 以下の場合には正確な接着強度を特定することが困難なので、「0.1 以下」と表記した。

[0100] [表2]

	ポリイミド溶液	積層体	接着強度 (N/cm)	剥離性
参考例 3	B-1	L-3	0.1 以下	良好
参考例 4	B-2	L-4	0.1 以下	良好
参考例 5	B-3	L-5	0.1 以下	良好

[0101] <剥離性（吸湿処理後）の評価－２>

密着性が良好であった積層体 L-3、L-4、L-5 を、相対湿度 80%、温度 50℃ の条件で 3 時間処理し、ポリイミド系フィルムを吸湿させた。その後、同温度で、5 Torr の減圧下で 10 時間の減圧処理を行い、吸湿していたポリイミドを脱湿した。得られた積層体の層間の接着強度を JIS K 6854 に基づいて 180° 剥離試験により測定した。また、切り込みをいれたポリイミドフィルム端部から手で引っ張って容易にガラス板から剥離することができる場合、界面での剥離性が「良好」、容易に剥離できない場合を剥離性が「不良」と判定した。その結果を表 3 に示す。

[0102] [表3]

	ポリイミド溶液	積層体	接着強度 (N/cm)	剥離性
参考例 3	B-1	L-3	0.2	良好
参考例 4	B-2	L-4	0.5	良好
参考例 5	B-3	L-5	0.6	良好

[0103] 表 2 および表 3 に示す様に、吸湿処理前は、密着性が良好であった積層体 L-3、L-4、L-5 は吸湿処理を行うことにより、剥離性が良好な積層体とすることができる。

[0104] [実施例 1]

図 1 (A) および (B) に示すように、厚さ 0.7 mm の無アルカリガラス板 1 の表面上に、ポリイミド層 A (21) 形成用溶液としてポリイミド溶液 A-1 を、熱硬化後のフィルムの厚さが 3 μm になるようにバーコートによって塗布し、130℃ で 10 分間乾燥してポリイミド前駆体被膜を形成した。ここで塗布面の面積は約 400 cm² (20 cm × 20 cm) とした。この被膜の表面に、ポリイミド層 B (22) 形成用溶液としてポリイミド溶液 B-1 を熱硬化後のフィルム全体の厚さが 30 μm になるようにバーコートによって塗布し、130℃ で 10 分間乾燥してポリイミド前駆体被膜を形成した。次いで、窒素ガス気流下で、100℃ から 360℃ まで 2 時間かけて

昇温した後、360℃で2時間熱処理し、ポリイミド前駆体を熱硬化させてイミド化することにより、ポリイミド層を積層一体化した。ここでポリイミド層B(22)の塗布面の面積は約576cm²(24cm×24cm)であり、ガラス板表面におけるポリイミド層A(21)の外周領域210において、ポリイミド層B(22)の外縁部220が単層として幅(W)2cm分で、ガラス基板1に直接接していた。次いで、図2(A)および(B)に示すように、得られたポリイミド積層フィルム2の表面の一部(面積約400cm²)にスパッタ法処理で、厚み30nmの酸化珪素被膜からなるガスバリア層3を形成して、積層体M-1を得た。ガスバリア層3の形成領域は、ポリイミド層B(22)の表面における垂直方向でのポリイミド層A(21)との重複領域211(図1(B)参照)の全体であった。

[0105] [実施例2]

ポリイミド溶液A-1をポリイミド溶液A-2としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-2を得た。

[0106] [実施例3]

ポリイミド溶液A-1をポリイミド溶液A-3としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-3を得た。

[0107] [実施例4]

ポリイミド溶液B-1をポリイミド溶液B-2としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-4を得た。

[0108] [実施例5]

ポリイミド溶液B-1をポリイミド溶液B-3としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-5を得た。

[0109] [実施例6]

ポリイミド溶液A-1をポリイミド溶液A-2とし、ポリイミド溶液B-1をポリイミド溶液B-3としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-6を得た。

[0110] [実施例7]

ポリイミド溶液A-1をポリイミド溶液A-3とし、ポリイミド溶液B-1をポリイミド溶液B-3としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-7を得た。

[0111] [実施例8]

ポリイミド溶液A-1をポリイミド溶液A-2とし、ポリイミド溶液B-1をポリイミド溶液B-2としたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-8を得た。

[0112] [実施例9]

ポリイミド層B塗布面の面積を約 484 cm^2 ($22\text{ cm} \times 22\text{ cm}$)とし、ポリイミド層Bの外縁部220が単層として幅(W)1 cm分で、ガラス基板に直接接するようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-9を得た。

[0113] [実施例10]

ポリイミド層B塗布面の面積を約 441 cm^2 ($21\text{ cm} \times 21\text{ cm}$)とし、ポリイミド層Bの外縁部220が単層として幅(W)0.5 cm分で、ガラス基板に直接接するようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、積層体M-10を得た。

[0114] [比較例1]

厚さ0.7 mmの無アルカリガラス板の表面上に、ポリイミド溶液A-1を、熱硬化後のフィルムの厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ になるようにバーコータによって塗布し、 130°C で10分間乾燥してポリイミド前駆体被膜を形成した。ここで塗布面の面積は約 400 cm^2 ($20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$)とした。次いで、窒素ガス気流下で、 100°C から 360°C まで2時間かけて昇温した後、 360°C で2時間熱処理し、ポリイミド前駆体を熱硬化させてイミド化することにより、ポリイミド層Aを形成した。得られたポリイミド層Aの表面全面(面積約 400 cm^2)にスパッタ法処理で、厚み 30 nm の酸化珪素被膜からなるガスバリア層を形成して、積層体N-1を得た。

[0115] [比較例2]

ポリイミド溶液 A-1 の代わりにポリイミド溶液 B-1 を用いてポリイミド層 B を形成したこと、およびガスバリア層を当該ポリイミド層 B の表面全面に形成したこと以外は、比較例 1 と同様にして、積層体 N-2 を得た。

[0116] [比較例 3]

ポリイミド溶液 A-1 の代わりにポリイミド溶液 B-3 を用いてポリイミド層 B を形成したこと、およびガスバリア層を当該ポリイミド層 B の表面全面に形成したこと以外は、比較例 1 と同様にして、積層体 N-3 を得た。

[0117] [比較例 4]

ポリイミド層 B 塗布面の面積を約 400 cm^2 ($20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$) とし、ポリイミド層 B とポリイミド層 A とがほぼ重なるようにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、積層体 N-4 を得た。

[0118] <密着性、剥離性の評価>

前記した実施例、比較例で得られた積層体について、吸湿処理前の密着性、吸湿処理後の剥離性を前記したような方法で評価した。特に吸湿処理後の剥離性の評価は「剥離性（吸湿処理後）の評価-1」の方法に従った。その結果を表 4 に示す。

[0119] [表4]

	積層体	ポリイミド溶液		密着性 (吸湿処理前)	剥離性 (吸湿処理後)
		ポリイミド層 A	ポリイミド層 B		
実施例 1	M-1	A-1	B-1	良好	良好
実施例 2	M-2	A-2	B-1	良好	良好
実施例 3	M-3	A-3	B-1	良好	良好
実施例 4	M-4	A-1	B-2	良好	良好
実施例 5	M-5	A-1	B-3	良好	良好
実施例 6	M-6	A-2	B-3	良好	良好
実施例 7	M-7	A-3	B-3	良好	良好
実施例 8	M-8	A-2	B-2	良好	良好
実施例 9	M-9	A-1	B-1	良好	良好
実施例 10	M-10	A-1	B-1	良好	良好
比較例 1	N-1	A-1	—	不良	良好
比較例 2	N-2	—	B-1	良好	不良
比較例 3	N-3	—	B-3	良好	不良
比較例 4	N-4	A-1	B-1	不良	良好

[0120] 表4に示す様に、実施例で得られた積層体は、いずれも、吸湿処理前の密着性、吸湿処理後の剥離性共に良好であった。これに対し、比較例で得られた積層体は、吸湿処理前の密着性、吸湿処理後の剥離性のどちらかが不良であった。

[0121] [実施例11]

実施例1で得られた積層体M-1においてガスバリア層3の形成領域の周囲四方に切り込み200を入れ（図2（A）および（B）および図6（A）参照）、ガラス基板1に直接接しているポリイミド層B（22）の外縁部220とガスバリア層3の形成領域の部分とを分割した。分割されたガスバリア層3の形成領域の部分の端部を手で引っ張った所、ガスバリア層3の形成領域の部分はガラス基板1から容易に剥離することができた。しかる後、ポリイミド層B（22）の外縁部220が残ったガラス基板（図6（B）参照）を、相対湿度95%、温度90℃の条件で10時間処理することにより、ポリイミド層Bを吸湿させた。その後、同温度で、5 Torrの減圧下で10時間の減圧処理を行い、吸湿していたポリイミドを脱湿したところ、ポリイミド層Bは手で容易に剥離できた。ポリイミド層Bが剥離されたガラス基板を用い、実施例1と同様の操作を行った所、実施例1と同様の積層体を得ることができた。

[0122] [実施例12]

ガスバリア層を形成しなかったこと以外は、実施例1と同様に行い、積層体M-12を得た。この積層体の重複領域211（図1（B）参照）の四方に切り込み200を入れ（図1（A）および（B）および図5（A）参照）、ガラス基板1に直接接しているポリイミド層B（22）の外縁部220と重複領域211の部分とを分割した。分割された重複領域211の部分の端部を手で引っ張った所、重複領域211の部分はガラス基板から容易に剥離することができた。しかる後、ポリイミド層B（22）の外縁部220が残ったガラス基板（図5（B）参照）を、相対湿度85%、温度80℃の条件で8時間処理することにより、ポリイミド層Bを吸湿させた。その後、常圧

下、１００℃で２時間乾燥を行い、吸湿していたポリイミドを脱湿したところ、ポリイミド層Ｂは手で容易に剥離できた。

[0123] [実施例１３]

実施例１２で得られたポリイミド層Ｂ（２２）の外縁部２２０が残ったガラス基板（図５（Ｂ）参照）を、３０℃の温水に１０時間浸漬した。その後、常圧下、１００℃で２時間乾燥を行ったところ、ポリイミド層Ｂは手で容易に剥離できた。

産業上の利用可能性

[0124] 以上述べたように、本発明の積層体は、ポリイミド系フィルムが無機基板上に強固に接着しているにも拘わらず、例えば吸湿処理により、ポリイミド系フィルムを無機基板から容易に剥離できるので、ポリイミド系フィルムからなる電子デバイス用フレキシブル基板の製造に有用である。本発明の積層体は、当該積層体を構成するポリイミド系フィルムの表面にガスバリア層が形成されている場合であっても、吸湿処理前の密着性、吸湿処理後の剥離性共に良好なので、フレキシブル基板としてのポリイミド系フィルムに電子素子等の部材を形成したフレキシブルデバイスやフレキシブル配線板を製造する際に有用である。

符号の説明

- [0125] １：無機基板
２：ポリイミド系フィルム
２１：ポリイミド系樹脂層Ａ（例えばポリイミド層Ａ）
２２：ポリイミド系樹脂層Ｂ（例えばポリイミド層Ｂ）
３：ガスバリア層
２１０：外周領域
２１１：ポリイミド系樹脂層Ｂ（２２）の表面における垂直方向でのポリイミド系樹脂層Ａ（２１）との重複領域
２２０：外縁部

請求の範囲

- [請求項1] 無機基板および該無機基板上に形成されたポリイミド系フィルムを有する積層体であって、以下の特徴を有する積層体：
- (1) ポリイミド系フィルムがポリイミド系樹脂層 A およびポリイミド系樹脂層 B を含む積層フィルムであり、ポリイミド系樹脂層 A の全面が前記無機基板に接しており、かつポリイミド系樹脂層 A の表面に形成されたポリイミド系樹脂層 B の一部が前記無機基板に接している；
 - (2) ポリイミド系樹脂層 A と前記無機基板との接着強度が 2 N/cm 以下である；
 - (3) ポリイミド系樹脂層 B と前記無機基板との接着強度が 2 N/cm 超である；
 - (4) 前記無機基板に接しているポリイミド系樹脂層 B は、吸湿処理で、前記無機基板から剥離可能となる。
- [請求項2] 無機基板がガラス基板であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。
- [請求項3] ポリイミド系樹脂層 B の表面にガスバリア層が形成されていることを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の積層体。
- [請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体を吸湿処理することにより、無機基板からポリイミド系フィルムを剥離することを特徴とする積層体の処理法。
- [請求項5] 吸湿処理が、 100°C 以下の温度および 70% 以上の相対湿度の環境下で積層体を保持した後、減圧による脱湿を行う処理であることを特徴とする請求項 4 に記載の積層体の処理法。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体のポリイミド系フィルムの表面に、電子素子および配線から選択される 1 以上の部材を形成した後、該積層体を吸湿処理することにより、無機基板から、前記部材を備えたポリイミド系フィルムを剥離し、その後、無機基板に接してい

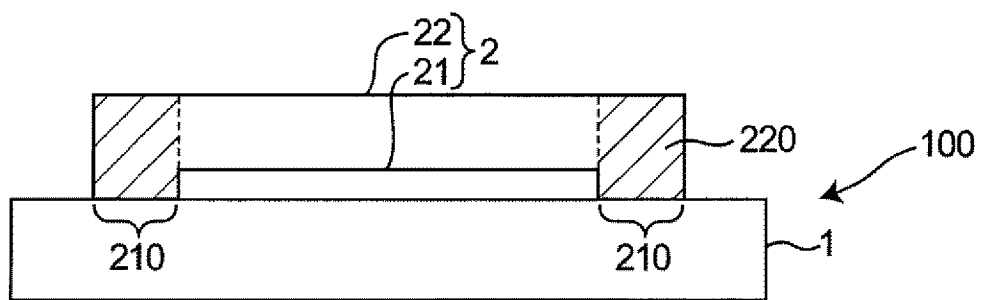
たポリイミド系樹脂層 B の部分を切断除去することによりフレキシブルデバイスを得ることを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

[請求項7] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の積層体のポリイミド系フィルムの表面に、電子素子および配線から選択される 1 以上の部材を形成し、前記部材を備えたポリイミド系フィルムの所定の部位に切り込みを入れて、ポリイミド系フィルムにおける前記部材の形成領域部分と、無機基板に接しているポリイミド系樹脂層 B の部分とを分割した後、ポリイミド系フィルムにおける前記部材の形成領域部分を剥離して、フレキシブルデバイスを得るとともに、無機基板に残存しているポリイミド系樹脂層 B を吸湿処理することにより無機基板から剥離して除去することを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

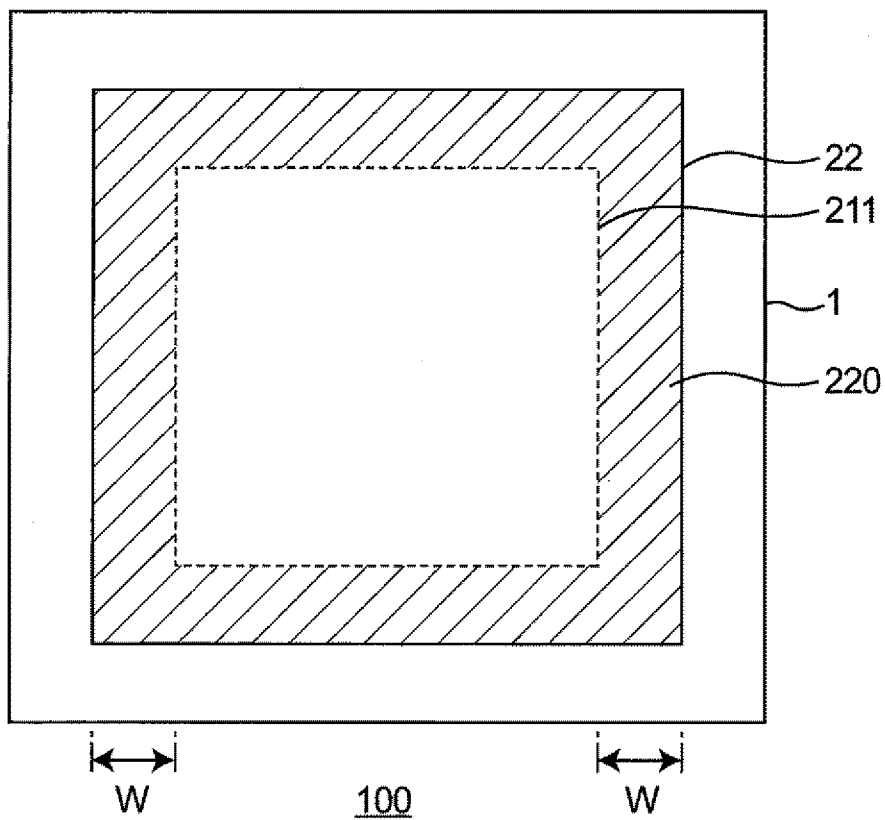
[請求項8] 吸湿処理が、100℃以下の温度および70%以上の相対湿度の環境下で積層体を保持した後、減圧による脱湿を行う処理であることを特徴とする請求項 6 もしくは 7 に記載のフレキシブルデバイスの製造方法。

[図1]

(A)

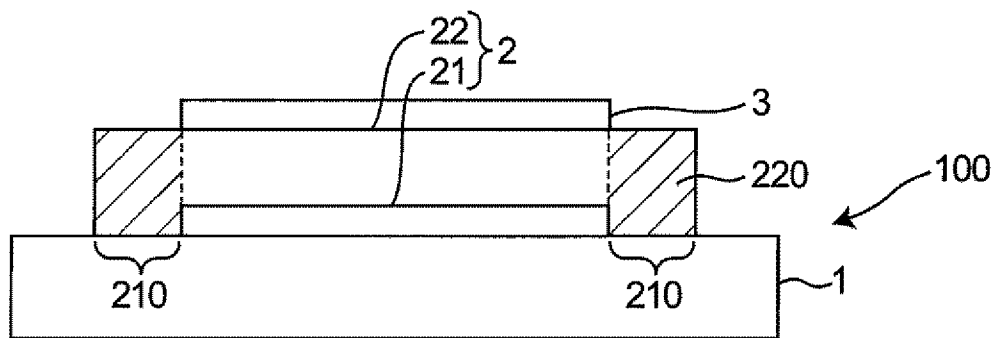


(B)

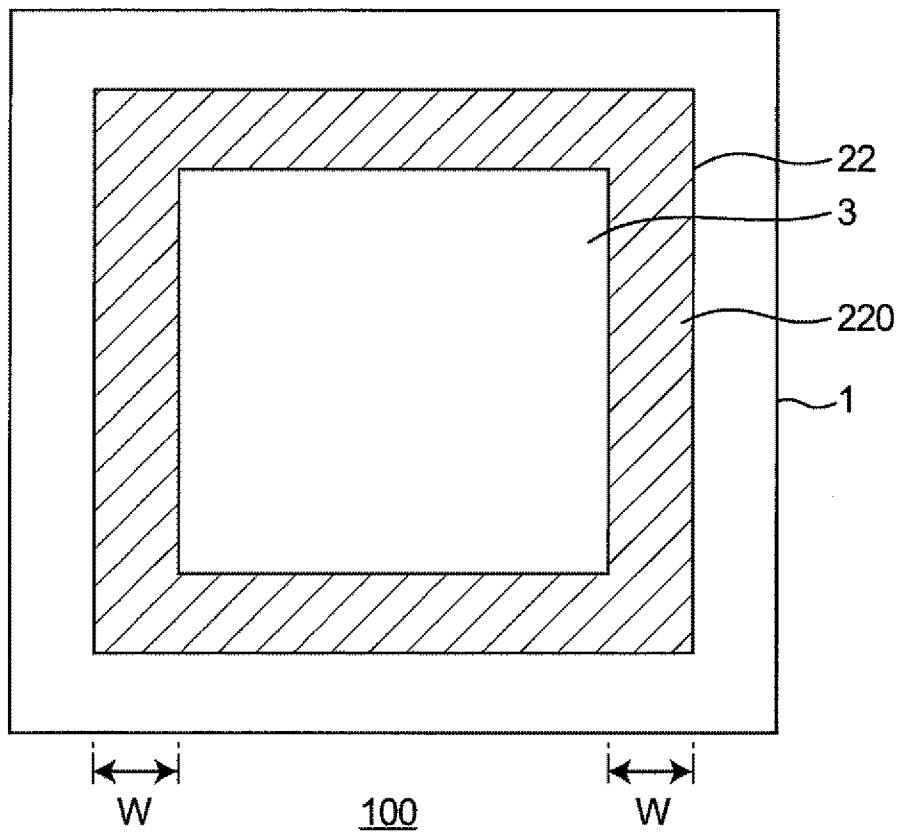


[図2]

(A)

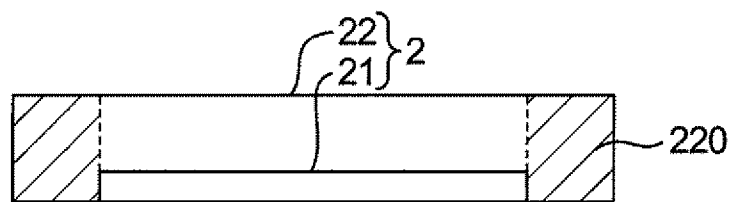


(B)



[図3]

(A)

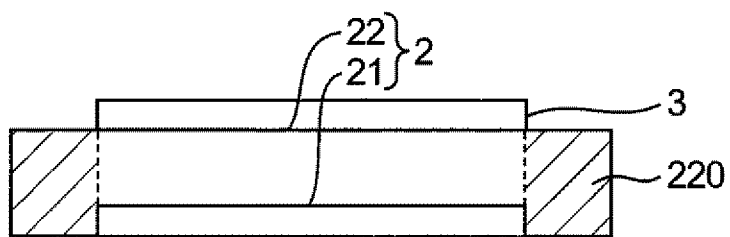


(B)

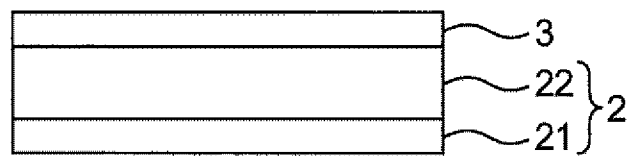


[図4]

(A)

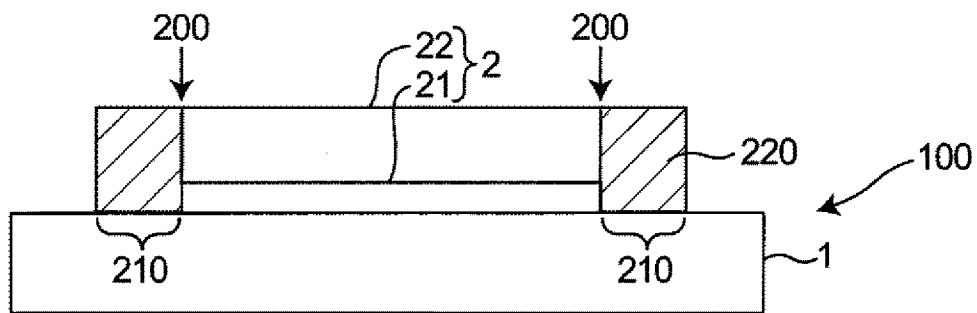


(B)

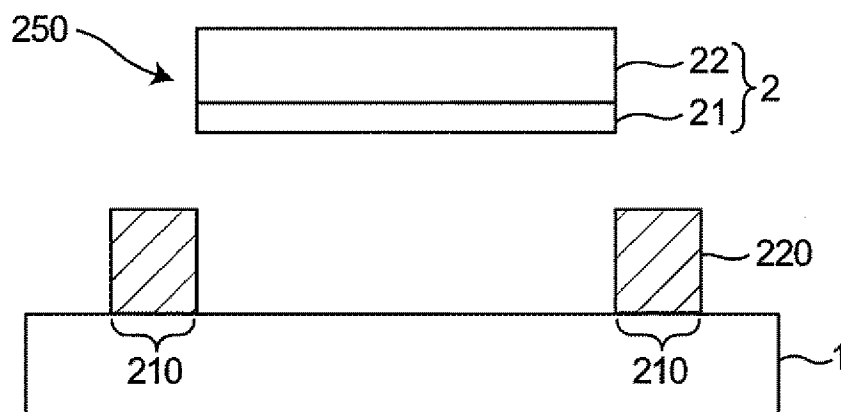


[図5]

(A)

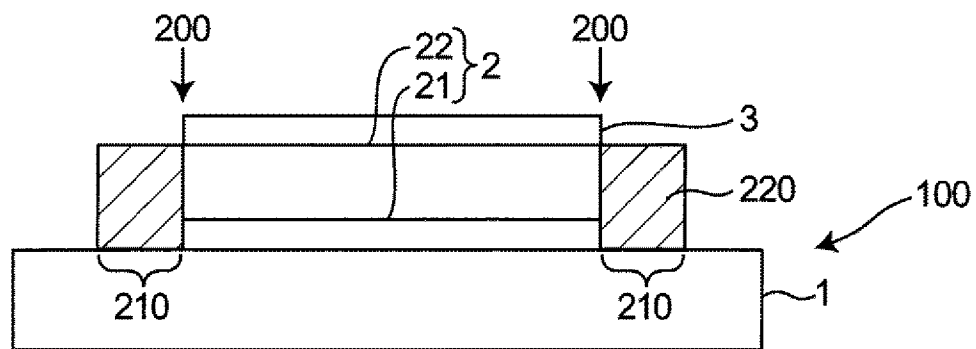


(B)

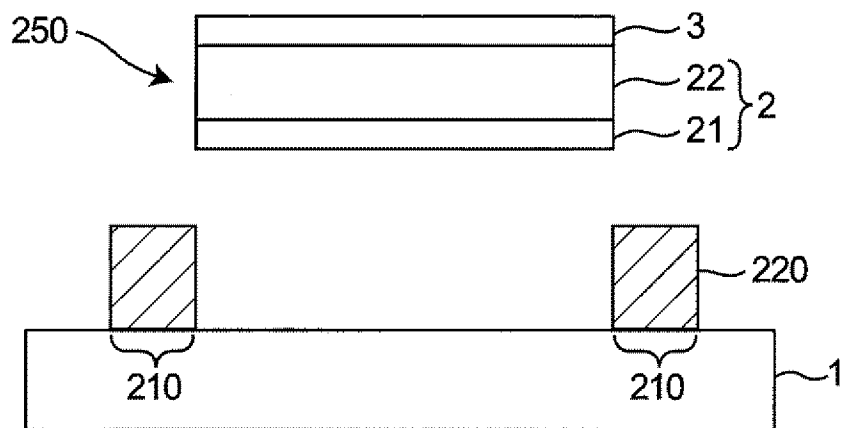


[図6]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/34(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H05K3/00(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, H05K3/00-3/08, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2007-251080 A (Fujifilm Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims 2, 3; paragraphs [0014] to [0037], [0043]; fig. 1, 2 & US 2008/0099134 A1	1-8
A	WO 2014/050933 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims; fig. 1 to 9 (Family: none)	1-8
A	JP 2010-067957 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; fig. 1, 2 & US 2010/0068483 A1 & TW 201011427 A	1-9

☒ 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
20 October, 2014 (20.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069526

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 2012-199546 A (Eternal Chemical Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims; fig. 2, 6 & US 2012/0235315 A1 & DE 102012102131 A & TW 201238762 A & CN 102231359 A & KR 10-2012-0106659 A	1-8
A	JP 2013-095851 A (Ube Industries, Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), paragraph [0042] (Family: none)	1-8
A	JP 2013-051180 A (Dexerials Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraph [0066] & CN 102983298 A & KR 10-2013-0024828 A	1-8
A	US 2007/0065993 A1 (Te-chi Wong), 22 March 2007 (22.03.2007), entire text & TW 265606 B	1-8
A	US 2007/0049064 A1 (Jia-Chong Ho), 01 March 2007 (01.03.2007), entire text & US 2009/0026678 A1 & TW 276191 B	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/34(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H05K3/00(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, H05K3/00-3/08, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2007-251080 A（富士フイルム株式会社）2007. 09. 27, 【請求項 2】, 【請求項 3】, 【0014】 - 【0037】, 【0043】, 【図 1】, 【図 2】 & US 2008/0099134 A1	1-8
A	WO 2014/050933 A1（新日鉄住金化学株式会社）2014. 04. 03, 請求の範囲, [図 1]-[図 9]（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

2 0 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

深谷 陽子

4 S

4 5 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 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	JP 2010-067957 A (財団法人工業技術研究院) 2010. 03. 25, 【特許請求の範囲】, 【図 1】, 【図 2】 & US 2010/0068483 A1 & TW 201011427 A	1-9
A	JP 2012-199546 A (長興化学工業股ふん有限公司) 2012. 10. 18, 【特許請求の範囲】, 【図 2】, 【図 6】 & US 2012/0235315 A1 & DE 102012102131 A & TW 201238762 A & CN 102231359 A & KR 10-2012-0106659 A	1-8
A	JP 2013-095851 A (宇部興産株式会社) 2013. 05. 20, 【0042】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-051180 A (デクセリアルズ株式会社) 2013. 03. 14, 【0066】 & CN 102983298 A & KR 10-2013-0024828 A	1-8
A	US 2007/0065993 A1 (Te-chi Wong) 2007. 03. 22, 全文 & TW 265606 B	1-8
A	US 2007/0049064 A1 (Jia-Chong Ho) 2007. 03. 01, 全文 & US 2009/0026678 A1 & TW 276191 B	1-8