

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-60128

(P2016-60128A)

(43) 公開日 平成28年4月25日(2016.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00	B 4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36	4 F 2 1 1
<b>B 2 9 C 65/02 (2006.01)</b>	B 2 9 C 65/02	4 G 0 5 9
<b>C 0 3 C 17/32 (2006.01)</b>	C 0 3 C 17/32	C
	C 0 3 C 17/32	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-190524 (P2014-190524)	(71) 出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成26年9月18日 (2014.9.18)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
		(74) 代理人	100126505 弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100151596 弁理士 下田 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写フィルム及びそれを用いた樹脂／ガラス積層体の製造方法、並びに樹脂／ガラス積層体

## (57) 【要約】

【課題】厚さ数nm程度の薄膜を積層した場合であっても、品質の問題が生じない樹脂／ガラス積層体を提供することを課題とする。また、このような樹脂／ガラス積層体を製造するために有用な、転写フィルムを提供することを課題とする。

【解決手段】基材フィルム上に、樹脂組成物からなる転写層を積層した転写フィルムであって、前記基材フィルム表面が特定の平均面粗さを有し、前記転写層が特定の表面粘着力を有する転写フィルムにより課題を解決する。

また、ガラス基板上に樹脂層が積層した樹脂／ガラス積層体であって、樹脂層の表面が特定の平均面粗さを有し、かつ、特定の表面粘着力を有することで課題を解決する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基材フィルム上に、樹脂組成物からなる転写層を積層した転写フィルムであって、前記基材フィルムは、前記転写層側の表面の平均面粗さが10nm以下であり、前記転写層は、前記基材フィルムと反対面側の表面タック性をJIS Z0327に規定されたボールタック試験で測定した場合、最大ボール径が1/32インチ未満である、転写フィルム。

**【請求項 2】**

前記転写層を硬化処理して得られた樹脂層のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が150以上である、請求項1に記載の転写フィルム。

10

**【請求項 3】**

前記基材フィルムがポリエステル系樹脂を含む、請求項1又は2に記載の転写フィルム。

**【請求項 4】**

基材フィルム上に、樹脂組成物からなる転写層、及び接着剤層をこの順に積層した、請求項1～3のいずれか1項に記載の転写フィルム。

**【請求項 5】**

前記樹脂組成物がポリイミド前駆体を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の転写フィルム。

**【請求項 6】**

請求項1～5のいずれか1項に記載の転写フィルムがロール状に巻回されてなる、転写フィルムロール。

20

**【請求項 7】**

ガラス基板の少なくとも片面に、請求項1～5のいずれか1項に記載の転写フィルムを、前記転写層又は前記接着剤層とガラス基板とを対向させて積層し、転写させる転写ステップ、

前記ステップで得られた積層体から基材フィルムを剥離する剥離ステップ、及び前記転写層を硬化させる硬化ステップ、を含む樹脂/ガラス積層体の製造方法。

**【請求項 8】**

前記転写ステップは熱ラミネートを含み、該熱ラミネート温度が、前記硬化ステップ後に得られる樹脂層のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以下である、請求項7に記載の樹脂/ガラス積層体の製造方法。

30

**【請求項 9】**

ガラス基板上に樹脂層が積層した樹脂/ガラス積層体であって、前記樹脂層表面は、平均面粗さが10nm以下である、樹脂/ガラス積層体。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、転写フィルム、及びガラス基板に紫外線、熱等で硬化した硬化樹脂を積層した構成を有する樹脂/ガラス積層体の製造方法、並びに樹脂/ガラス積層体に関する。

40

**【背景技術】****【0002】**

近年、有機ELパネル、太陽電池、薄膜2次電池等の電子デバイス(電子部品)の薄型化、軽量化が進行しており、これらの電子デバイスに用いられるガラス基板の薄板化が進行している。しかしながら、薄板化によりガラス基板の強度が低下すると、ガラス基板のハンドリング性が悪化するという問題があった。また、ハンドリング性の観点から、ガラス基板の代わりに樹脂基板を用いることも可能であるが、樹脂基板は、耐薬品性、耐透湿性、耐熱性等に問題があった。

50

## 【0003】

そこで、最近では、薄板ガラスに透明樹脂を積層させて、ハンドリング性を向上させた樹脂/ガラス積層体が提案されている。

樹脂/ガラス積層体としては、例えば特許文献1において、溶液透過性を有する支持基材上に樹脂組成物溶液を塗布して塗布層を形成し、支持基材の塗布層側を、接着剤組成物を介して無機ガラスに貼り合せ、積層体を形成し、積層体を熱処理して、残留溶剤を所定量まで減少させた後、積層体から支持基材を剥離して、再び熱処理を行い、塗布層を乾燥させて、熱可塑性樹脂層を形成する工程を含む、透明基板の製造方法が開示されている。

## 【0004】

一方、特許文献2及び3には、電子部品などの回路基板の絶縁層を形成するための、イミド樹脂を含む転写シートが開示されており、離型材上に光感光性ポリアミック酸層及び接着性ポリアミック酸樹脂層を積層した転写フィルムを用いて、導電基板上にポリイミド樹脂層を転写する方法が開示されている。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】国際公開第11/136327号パンフレット

【特許文献2】特開2000-267276号公報

【特許文献3】特開2005-301072号公報

## 【発明の概要】

20

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

ところで、電子デバイスの高性能化、小型化にともない、導電性やガスバリア性を付与する目的で、電子デバイス用基板の表面に、炭素及び各種金属、並びにその酸化物や窒化物の薄膜を0.1nmから数十nm程度の厚みで積層する場合もある。膜厚が数nm程度の薄膜を積層する際には、基板の表面に微小な凹凸が存在すると、例えば、基板表面の平均面粗さが20nm程度であっても、薄膜の品質上問題となるようなケースが出てきている。

しかしながら特許文献1は、屈曲性、可撓性、耐衝撃性、及び外観に優れる透明基板を得るものであり、透明基板表面の凹凸に起因する薄膜の品質の問題については何ら触れられていない。また、表面上に樹脂組成物溶液を塗布して塗布層を形成した支持基材は、残留溶剤量が多く巻き取ることが出来ないため、全ての工程を一度に連続的に行う必要があり、製造装置が大型、複雑になってしまうという問題がある。

30

## 【0007】

また、特許文献2及び3では、ポリイミド樹脂層を含む転写フィルムの開示はあるものの、転写後のポリイミド樹脂層の表面粗さに関する記述はない。また開示されている転写シートの離型剤表面には剥離処理がされており、転写された樹脂層表面は平均面粗さが大きくなってしまいう傾向にある。

本発明はこのような状況下されたものであり、厚さ数nm程度の薄膜を積層した場合であっても、品質の問題が生じないような樹脂/ガラス積層体、及び当該積層体の製造に有用な転写フィルム、を提供することを課題とする。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、上記の課題に鑑みて鋭意検討した結果、特定の表面平滑性を有する基材フィルムの平滑面上に硬化樹脂の前駆体を含む樹脂層を形成した転写フィルムを用いることで、表面平滑性に優れた樹脂/ガラス積層体を得られることを見出した。該表面平滑性に優れた樹脂/ガラス積層体は、薄膜を積層しても均一に成膜が可能である。

すなわち本発明は以下の通りである。

## 【0009】

[1] 基材フィルム上に、樹脂組成物からなる転写層を積層した転写フィルムであって、

50

前記基材フィルムは、前記転写層側の表面の平均面粗さが10nm以下であり、前記転写層は、前記基材フィルムと反対面側の表面タック性をJIS Z 0327に規定されたボールタック試験で測定した場合、最大ボール径が1/32インチ未満である、転写フィルム。

[2] 前記転写層を硬化処理して得られた樹脂層のガラス転移温度(Tg)が150以上である、[1]に記載の転写フィルム。

[3] 前記基材フィルムがポリエステル系樹脂を含む、[1]又は[2]に記載の転写フィルム。

[4] 基材フィルム上に、樹脂組成物からなる転写層、及び接着剤層をこの順に積層した、[1]～[3]のいずれかに記載の転写フィルム。

[5] 前記樹脂組成物がポリイミド前駆体を含む、[1]～[4]に記載の転写フィルム。

[6] [1]～[5]のいずれかに記載の転写フィルムがロール状に巻回されてなる、転写フィルムロール。

【0010】

また、本発明は別の実施形態を含み、以下のとおりである。

[7] ガラス基板の少なくとも片面に、[1]～[5]のいずれかに記載の転写フィルムを、前記転写層又は前記接着剤層とガラス基板とを対向させて積層し、転写させる転写ステップ、前記ステップで得られた積層体から基材フィルムを剥離する剥離ステップ、及び前記樹脂層を硬化させる硬化ステップ、を含む樹脂/ガラス積層体の製造方法。

[8] 前記転写ステップは熱ラミネートを含み、該熱ラミネート温度が、前記硬化ステップ後に得られる樹脂層のガラス転移温度(Tg)以下である、[7]に記載の樹脂/ガラス積層体の製造方法。

【0011】

また、本発明は更に別の実施形態を含み、以下のとおりである。

[9] ガラス基板上に樹脂層が積層した樹脂/ガラス積層体であって、前記樹脂層表面は、平均面粗さが10nm以下である、樹脂/ガラス積層体。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、厚さ数nm程度の薄膜を積層した場合であっても、品質の問題が生じない樹脂/ガラス積層体を提供することができ、また、このような樹脂/ガラス積層体を製造するために有用な転写フィルムを提供することができる。加えて本発明の転写フィルムは、アンチブロッキング性にも優れるため、ロール保管が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に本発明の転写フィルム、及び樹脂/ガラス積層体の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施形態の一例(代表例)であり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

【0014】

本発明の第1の実施形態は転写フィルムであり、基材フィルム上に、樹脂組成物からなる転写層を積層させた転写フィルムである。基材フィルムは、前記転写層側の表面の平均面粗さが10nm以下であり、転写層は、前記基材フィルムと反対面側の表面タック性をJIS Z 0327に規定されたボールタック試験で測定した場合、最大ボール径が1/32インチ未満であることを特徴とする。

【0015】

<基材フィルム>

基材フィルムは、転写フィルムにおいて転写層を支持する支持体であり、また、他の部材に転写フィルムを積層させて転写層を転写した後、積層体から剥離する離型フィルムである。他の部材に積層させて転写層を転写する際に熱ラミネート等を行う場合には、基材フィルムは耐熱性を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0016】

本実施形態では、基材フィルムの転写層側表面の平均面粗さが10nm以下であることを特徴とする。平均面粗さは算術平均粗さ(Sa)であり、下記の測定方法にて算出できる。

算術平均粗さ(Sa)の測定方法：

非接触表面・層断面計測システムVertScan2.0(株式会社菱化システム製)を用い基材フィルムの表面観察(観察視野:93.97μm×71.30μm)を実施し、基材フィルムの表面について、平均面粗さ(算術平均粗さSa)を算出する。

## 【0017】

基材フィルムの、転写層側表面の平均面粗さが10nm以下であることで、転写フィルムの転写層を他の部材に転写して、基材フィルムを剥離した後の転写層表面が平滑となる。そのため、転写層上に更に薄膜を積層させた場合に均一な膜となりやすく、電子デバイス素子等を形成した際に性能の低下が生じ難い。

基材フィルムの、転写層側表面の平均面粗さは10nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがより好ましい。下限は特に限定されないが、通常0.1nm以上である。

## 【0018】

基材フィルムの転写層側表面の平均面粗さを調整する方法としては、平均面粗さが上記範囲のものを準備すればよく、既知の方法により平均面粗さを調整してもよく、当該範囲の市販品を購入してもよい。

## 【0019】

基材フィルムの具体例としては、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂及びポリカーボネート系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂の中でも、耐熱性や塗工性の観点からポリエステル系樹脂が好ましい。

## 【0020】

基材フィルムに使用可能なポリエステル系樹脂としては、各種多価カルボン酸と各種多価アルコールの共重合体や、各種ヒドロキシカルボン酸の単独重合体及び多価カルボン酸と多価アルコールとヒドロキシカルボン酸の共重合体などを例示することができる。

中でも、透明性が高く、適度な伸びと強度を有する観点から、テレフタル酸とエチレングリコールを主とする共重合体(いわゆるポリエチレンテレフタレート)や、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールを主とする共重合体(いわゆるポリエチレンナフタレート)が特に好ましい。また、これらの共重合体には、例えばイソフタル酸などの第三成分が共重合されていてもよい。

## 【0021】

基材フィルムは、転写フィルムのハンドリング性や、転写後の剥離性を向上させるという観点から、その厚みが通常20μm以上、150μm以下であり、30μm以上、130μm以下であることが好ましく、38μm以上、100μm以下であることがより好ましい。

基材フィルムの厚みが20μm以上であれば、転写フィルムのハンドリング性を向上させることが出来る一方、基材フィルムの厚みが150μm以下であれば、基材フィルムの曲げ弾性が大きくなり過ぎず、基材フィルムを剥離する際の離型性が良好となる。

## 【0022】

基材フィルム表面には、転写層側の表面の平均面粗さが上記範囲であれば、必要に応じて表面処理を施してもよい。

具体的には、例えば、塗工性の向上を目的として、コロナ処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、フレーム処理及び紫外線照射処理により表面処理を施してもよいし、平滑化処理を施してもよい。また、塗工性の向上や、表面平滑化を目的として、熱又は光硬化樹脂や熱可塑性樹脂を用いて別の樹脂層を設けてもよい。

一方で転写フィルムにおいては、転写フィルムを他の部材と積層し、転写層を他の部材に転写した後に基材フィルムを剥離する必要があることから、基材フィルムの転写層側表

10

20

30

40

50

面は良好な離型性が要求される。そのため、通常は離型性を向上させるため、シリコーン系樹脂などの離型剤による表面処理が行われる。

しかし、このような離型剤により表面処理を行うことで、表面の平均面粗さは大きくなる傾向にあるため、転写層の表面平滑性の観点からシリコーン系、長鎖アルキル系、フッ素系の離型剤で処理されていない基材フィルムが好ましい。

また、このような離型剤で処理された基材フィルム表面は、樹脂組成物をはじきやすいため、塗工性を改良するために樹脂組成物の固形分濃度を上げる必要がある。しかし、固形分濃度を上げると、塗布の際に気泡をかみ込むなどして塗工ムラが発生してしまい、転写層の平滑性が阻害される傾向にある。

#### 【0023】

< 転写層 >

本実施形態において転写層は樹脂組成物からなり、上記基材フィルム上に形成される。

樹脂組成物は通常、少なくとも樹脂、及び溶媒を含み、その他の成分を含んでもよく、その他の成分は特段限定されない。

樹脂組成物に含まれる樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂の前駆体、紫外線硬化樹脂の前駆体などがあげられる。なお、硬化樹脂の前駆体とは、硬化前の樹脂及び硬化性を示す樹脂を含むものである。

熱可塑性樹脂としては、ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリオレフィン、フッ素系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネートなどがあげられる。

熱硬化樹脂としては、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アラミド、ポリシリコーンなどがあげられる。

紫外線硬化樹脂としては、(メタ)アクリレート樹脂、エポキシ樹脂があげられる。

これらのうち、前駆体のガラス転移温度(Tg)が低く、かつ硬化後のガラス転移温度が高いことからポリイミドが好ましい。

#### 【0024】

また、樹脂組成物からなる転写層は、硬化処理して得られる樹脂層のガラス転移温度(Tg)が150以上であることが好ましく、170以上であることがより好ましい。Tgが上記下限以上であることで、転写フィルム転写後の樹脂層が耐熱性に優れる。

#### 【0025】

なお、硬化樹脂の前駆体とは、熱や紫外線などで硬化させる前の樹脂を意味し、例えば硬化樹脂がポリイミドである場合には、硬化樹脂の前駆体は、ポリアミック酸を意味する。

#### 【0026】

本実施形態において転写層は、基材フィルムと反対面側の表面タック性をJIS Z 0327に規定されたボールタック試験で測定した場合、最大ボール径が1/32インチ未満であることを特徴とする。最大ボール径が1/32インチ未満であることで、転写層が良好なアンチブロッキング性を有する。その結果、転写フィルムをロール状に巻回して保存することが可能となる。

#### 【0027】

転写層の表面タック性は、転写層が含む樹脂の種類、転写層を形成する際の、転写層中の残留溶媒量を適宜調整することで、上記範囲とすることができる。表面タック性を小さくするためには、例えば残留溶媒を最小限に抑えればよい。

なお、上記のとおり転写層表面の表面タック性が小さいため、また基材フィルムは良好な離型性を有することから、基材フィルムと転写層の積層面は粘着の影響をほとんど受けず、基材フィルムの表面粗さが小さい場合には、転写後の転写層の表面粗さも小さくなることを本発明者は確認している。

#### 【0028】

転写層の膜厚は特段限定されず、他の部材に転写層を転写させた後に要求される樹脂層の膜厚に応じて適宜設定すればよい。通常1nm以上、好ましくは3nm以上であり、ま

10

20

30

40

50

た通常25 μm以下、好ましくは20 μm以下である。本実施態様では、転写層の膜厚が、基材フィルムの膜厚よりも薄いことも好ましい形態である。

#### 【0029】

樹脂組成物中に含まれる溶媒は、樹脂を溶解できる溶媒であればよく、通常有機溶媒が用いられる。有機溶媒の種類は特段限定されず、用いられる樹脂の種類に応じて適宜選択できる。例えば樹脂としてポリイミド前駆体を用いる場合には、ピロリドン類、ケトン類、エーテル類、アミド類を用いればよく、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。固形分濃度は通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上であり、また通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

10

#### 【0030】

樹脂組成物中には、本発明の効果を阻害しない程度に、その他成分を含んでもよい。その他の成分としては、シランカップリング剤などのカップリング剤などがあげられ、樹脂が紫外線硬化樹脂の前駆体の場合は、光重合開始剤を含んでもよい。

#### 【0031】

##### < 転写フィルムの製造方法 >

転写フィルムの製造方法は特段限定されず、例えば特定の表面粗さを有する基材フィルムを準備し、転写層を形成する樹脂及び溶媒を含む樹脂組成物を該基材フィルム表面に塗工し、乾燥させることで製造することができる。

樹脂組成物を塗工する方法としては、例えば例えば、ダイコート塗工、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、ディップコートなどが挙げられる。また、ガラス板やポリエステルフィルム上で転写層をいったん形成した後、形成した転写層を基材フィルム上に転写させる方法を採用してもよい。

20

#### 【0032】

塗工した樹脂組成物を乾燥させるための乾燥手法は、必要な温度、時間を維持できる方法であれば特に限定されない。例えば、必要な温度に設定したオープンや恒温庫で保管する方法、熱風を吹き付ける方法、赤外線ヒーターで加熱する方法、ランプで光や紫外線を照射する方法、熱ロールや熱板と接触させて直接的に熱を付与する方法、マイクロ波を照射する方法などが使用できる。また、取扱いが容易な大きさに基材フィルムを切断してから乾燥処理してもよく、基材フィルムロールのまま乾燥処理してもよい。さらに、必要な時間と温度を得ることができる限りにおいては、コーター等の塗工装置の一部に乾燥装置を組み込むことで、塗工過程で乾燥処理を行うこともできる。

30

乾燥処理条件については、溶媒を乾燥させて転写層を形成できれば特に限定されないが、例えば、70 以上、150 以下、且つ、1分以上、10分以下の加熱処理を行うことで、溶媒を乾燥させ、転写層を形成することができる。

#### 【0033】

##### < 接着剤層 >

本実施形態の転写フィルムは、接着剤層を更に有してもよい。接着剤層を有する場合、基材フィルム、転写層及び接着剤層の順に積層される。接着剤層を有することで、転写フィルムを転写する部材と転写層の接着性を向上させることができる。

40

接着剤層としては、転写層が含む樹脂の種類に応じて適宜選択できるが、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂などがあげられる。

接着剤層の膜厚は特に限定されず、通常300 nm以上、好ましくは500 nm以上、また通常5 μm以下、好ましくは3 μm以下である。

接着剤層を形成する方法は特に限定されず、上記説明した塗工などの方法を用いることができる。

なお、本実施態様の転写フィルムが接着剤層を有する場合、転写フィルムの接着剤層上に保護フィルムを備えることで、ブロッキングを防ぎ、ロール状で保管することができる。

50

## 【0034】

## &lt;樹脂/ガラス積層体&gt;

本発明の別の実施形態は、ガラス基板上に樹脂層が積層した、樹脂/ガラス積層体である。本実施形態において樹脂層は、転写層が硬化した後の樹脂層又は転写層から溶媒を除去した後の樹脂層からなる。

樹脂/ガラス積層体は、ガラス基板の片面のみに樹脂層を有してもよく、両面に有していてもよい。

## 【0035】

本実施形態の積層体は、樹脂層の表面の平均面粗さが10nm以下であることを特徴とする。

平均面粗さは算術平均粗さ(Sa)であり、下記の測定方法にて算出できる。

算術平均粗さ(Sa)の測定方法：

非接触表面・層断面計測システムVertScan2.0(株式会社菱化システム製)を用い樹脂/ガラス積層体の樹脂層表面観察(観察視野:93.97 $\mu$ m $\times$ 71.30 $\mu$ m)を実施し、樹脂層表面について、平均面粗さ(算術平均粗さSa)を算出する。

## 【0036】

樹脂/ガラス積層体の樹脂層表面の平均面粗さが10nm以下であることで、更に薄膜を積層させた場合に均一な膜となりやすく、その上に電子デバイス素子などを形成した際に性能の低下が生じ難く、電子デバイス用の基板として好適である。

樹脂/ガラス積層体の、樹脂層表面の平均面粗さは10nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがより好ましい。下限は特に限定されないが、通常0.1nm以上である。

一般的にガラスの表面の平均面粗さSaは小さい数値となる傾向があるため、樹脂層表面の平均面粗さが上記値を満たすことが好ましい。特に、ガラス基板の両面に樹脂層を積層させた樹脂/ガラス積層体の場合には、少なくとも一方の樹脂層表面の平均面粗さSaが、上記値を満たすことが好ましい。

## 【0037】

樹脂/ガラス積層体の樹脂層表面の平均面粗さを調整する方法としては、例えば、基材フィルムの、転写層と積層する面の平均面粗さが上記範囲である転写フィルムを用いて、ガラス基板上に転写層を転写する方法、転写後の転写層を硬化させる際に、発泡が発生しないよう、乾燥条件、硬化条件を適宜調整する方法、などがあげられる。

## 【0038】

## &lt;ガラス基板&gt;

本実施形態では、ガラス基板は樹脂層を支持する支持基板であり、樹脂層を支持できる限りその種類や厚さは特段限定されない。

ガラス基板としては、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラスなどを例示できる。また、ガラス基板は可撓性を有することが好ましく、厚みが通常10 $\mu$ m以上、好ましくは15 $\mu$ m以上、より好ましくは20 $\mu$ m以上であり、一方で通常200 $\mu$ m以下、好ましくは150 $\mu$ m以下、より好ましくは100 $\mu$ m以下である。この範囲とすることで、ハンドリング性に優れ、且つ、ロール状に巻回できるため保管が有利である。

## 【0039】

本実施形態においてガラス基板は、樹脂層との接着性を向上する目的で、転写層を転写する前のガラス表面に、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などによるカップリング剤処理、酸処理、アルカリ処理、オゾン処理、イオン処理などの化成処理、プラズマ処理、グロー放電処理、アーク放電処理、コロナ処理などの放電処理、紫外線処理、X線処理、ガンマ線処理、レーザー処理などの電磁波照射処理、その他火炎処理などの各種表面処理を施してもよい。

## 【0040】

## &lt;樹脂層&gt;

10

20

30

40

50

本実施形態において樹脂層は、表面の平均面粗さが上記範囲内であればその種類は特段限定されないが、通常熱可塑性樹脂又は硬化樹脂である。

熱可塑性樹脂としては、ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、ポリオレフィン、フッ素系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネートなどがあげられる。これらのうち、透明性、耐熱性の観点から、ポリイミド、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン、フッ素系樹脂、ポリエーテルエーテルケトンが好ましい。

硬化樹脂としては、熱硬化樹脂、紫外線硬化樹脂などがあげられる。

熱硬化樹脂としては、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂 アラミドなどがあげられる。紫外線硬化樹脂としては、(メタ)アクリレート樹脂、エポキシ樹脂があげられる。これらのうち、耐熱性の観点からポリイミドが好ましい。

10

#### 【0041】

また、樹脂層は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が150以上であることが好ましく、170以上であることがより好ましい。T<sub>g</sub>が上記下限以上であることで、積層体が耐熱性に優れる。

#### 【0042】

<積層体の製造方法>

本実施形態に係る積層体の製造方法は、樹脂/ガラス積層体を製造できれば特に限定されないが、一例として転写フィルムを使用する方法があげられる。この際に使用する転写フィルムは、上記説明した本発明の実施形態に係る転写フィルムであることが好ましい。

20

転写フィルムを用いる場合であって転写層に硬化樹脂の前駆体を含む場合、ガラス基板の少なくとも片面に、上記転写フィルムを、前記転写層又は接着剤層を備える場合には接着剤層とガラス基板とを対向させて積層させ、転写層をガラス基板に転写させる転写ステップ、前記ステップで得られた積層体から基材フィルムを剥離させる剥離ステップ、及び前記転写層を硬化させる硬化ステップ、を含むことが好ましい。

#### 【0043】

転写ステップは、ガラス基板と転写フィルムを準備し、ガラス基板の少なくとも片面に転写フィルムを積層させ、転写層をガラス基板に転写させるステップである。この際転写フィルムは、転写層又は接着剤層とガラス基板とを対向させて積層させる。

転写フィルムは、ガラス基板のどちらか一方の面にのみ積層させてもよく、ガラス基板の両面に積層させてもよい。

30

また、転写ステップにおいて転写フィルムは、取扱いが容易な大きさに切断した枚葉の状態で使用してもよく、ロール状態から巻出して使用してもよい。

#### 【0044】

ガラス基板と転写フィルムを積層させた後、転写層をガラス基板に転写させる方法としては公知の方法を用いることができ、例えば熱ラミネートが挙げられる。

熱ラミネートする場合、既知の装置を用いればよいが、例えば熱ラミネート装置の一部に、樹脂組成物を基材フィルム上に塗工する塗工装置、及び塗工後の樹脂組成物を乾燥させる乾燥装置を組み込んだ熱ラミネート装置とし、転写フィルムの製造とガラス基板への転写を連続的に行ってもよい。

40

転写フィルムの転写層表面には、熱ラミネート前に、接着性を向上させるためにプラズマ処理やコロナ処理などの表面処理を行ってもよい。

#### 【0045】

熱ラミネートに際しガラス基板は、取扱いが容易な大きさに切断した枚葉の状態で使用してもよく、可撓性を有する薄膜ガラスである場合には、ロール状態から巻出して使用してもよい。

#### 【0046】

熱ラミネートは、通常ガラス基板の少なくとも片面に転写フィルムを積層させた積層体を、所定温度に加熱したニップロール間に通過させることで行う。加熱したニップロールの温度は、良好に転写を行う観点から、転写層に含まれる樹脂が硬化樹脂の前駆体である

50

場合には、硬化樹脂の前駆体のガラス転移温度以上、+50 以下が好ましい。

また、ニップロール圧は、ガラス基板の破損を防ぎ、かつ、ガラス基板と樹脂層との接着性の観点から通常0.5MPa・cm以上、5MPa・cm以下である。

【0047】

剥離ステップは、上記転写ステップで得られた積層体から、基材フィルムを剥離するステップである。通常転写フィルムの基材フィルムは、良好な離型性を有し、剥離の方法は特段限定されない。

【0048】

硬化ステップは、上記転写ステップで得られた積層体の転写層を硬化するステップである。硬化ステップは上記剥離ステップ前に行ってもよく、剥離ステップ後に行ってもよい。

10

硬化ステップにより、転写層に含まれる硬化樹脂前駆体の硬化反応が生じ、本実施態様に係る樹脂/ガラス積層体が製造される。なお、転写層に硬化樹脂の前駆体を含まない場合、上記硬化ステップは不要である。

【0049】

転写層に熱可塑性樹脂を含む場合は、基材フィルム剥離後、樹脂/ガラス積層体を加熱することで、転写層中に含まれる溶媒を除去することができる。溶媒を除去するための加熱温度は、溶媒を乾燥させるのに十分な温度であれば、特段限定されない。すなわち、転写フィルムを用いる場合であって転写層に熱可塑性樹脂を含む場合、上記硬化ステップの代わりに溶媒除去ステップを含むこととなる。

20

【0050】

転写層に紫外線硬化樹脂の前駆体を含む場合には、紫外線を照射させることで、転写層を硬化させることができる。この場合、紫外線照射は、基材フィルムを剥離する前に基材フィルム上から紫外線照射を行ってもよく、基材フィルム剥離後に紫外線照射を行ってもよい。

【0051】

紫外線照射量は、硬化させる樹脂の種類、また硬化させる官能基の当量により適宜設定すればよい。また照射時間についても、硬化させる樹脂の種類、また硬化させる官能基の当量により適宜設定すればよい。

【0052】

転写層に熱硬化樹脂の前駆体を含む場合には、基材フィルム剥離後の樹脂/ガラス積層体を加熱することで、転写層を硬化させることができる。硬化させるための加熱温度は、硬化樹脂前駆体を硬化させるのに十分な温度であれば特段限定されない。具体的には、通常硬化後の硬化樹脂のガラス転移温度以上、+100 以下であり、硬化樹脂のガラス転移温度+20 以上、+80 以下であることが好ましく、例えば硬化樹脂のガラス転移温度+50 であってもよい。

30

加熱時間は、硬化樹脂前駆体を硬化させるのに十分な時間であれば特段限定されず、通常10分以上2時間以下、好ましくは20分以上1.5時間以下、より好ましくは30分以上1時間以下である。

加熱雰囲気についても特段限定されないが、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

40

【実施例】

【0053】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に記載の具体的な形態に限定されるものではない。

なお、実施例で測定した物性等の測定法は以下のとおりである。

【0054】

樹脂層表面の平均面粗さは、以下の方法で測定した。

算術平均粗さ(Sa)の測定方法：

非接触表面・層断面計測システムVertScan2.0(株式会社菱化システム製)

50

を用い転写フィルム、又は、樹脂/ガラス積層体の表面観察（観察視野：93.97 μm × 71.30 μm）を実施し、平均面粗さ（算術平均粗さSa）を算出した。

【0055】

表面タック性は、JIS Z 0237に準じて、ボールタック試験で評価した。J・DOW法ボールタック試験器により、温度23、50%RH雰囲気下において傾斜板の角度30度で所定の径（1/32インチ）の鋼球を、10cm幅の転写フィルムの転写層上を転がして測定し、転写フィルム上で静止しなかった場合は、静止した場合は×とした。すなわち、評価の場合は、ボールタック試験において最大ボール径が1/32インチよりも小さい。

【0056】

樹脂層のガラス転移温度は、転写層を硬化させて、又は転写層から溶媒を除去して得られた樹脂シート単体で測定した。JIS K 7244に準じて、動的粘弾性測定における振動周波数10Hz、歪み0.1%、昇温速度3 /分の条件でシートの縦方向に測定した際の、損失弾性率（E''）のピーク温度で評価した。なお、損失弾性率（E''）のピーク温度が複数ある場合には、最も高い温度を樹脂層のガラス転移温度とした。

【0057】

[実施例1]

固形分濃度18%のポリアミック酸溶液である、ユニチカ製「UイミドCR」を基材フィルム（ポリエチレンテレフタレートの二軸延伸フィルム（東洋紡社製 製品名「A4100」 厚み125 μm）の非易接着面にパーコーターで塗布、100 で3分乾燥し、厚み3 μmのポリイミド前駆体層を有する転写フィルム1を得た。

得られた転写フィルム1はロール状に巻き取られ、転写フィルムロール1を得た。転写フィルムロール1は、1週間後もブロッキングが発生せず、巻出し可能であった。

ガラス基材（日本電気硝子株式会社製「OA-10G」、厚み100 μm）を準備し、転写フィルム1のポリイミド前駆体層とガラス基材が対向するように、150 で熱ラミネートした。

ラミネート後の積層体から基材フィルムを剥離した後、400、30分窒素雰囲気下で焼成し、ポリイミド/ガラス積層体1を作成した。

【0058】

[実施例2]

実施例1において、基材フィルムをポリエチレンナフタレートの二軸延伸フィルム（帝人デュポンフィルム社製 製品名「Q65HA」 厚み100 μm）に変更した以外は同様にして、転写フィルム2及びポリイミド/ガラス積層体2を作成した。

【0059】

[実施例3]

実施例1において、基材フィルムをポリエチレンナフタレートの二軸延伸フィルム（帝人デュポンフィルム社製 製品名「Q51」 厚み100 μm）に変更した以外は同様にして、転写フィルム3及びポリイミド/ガラス積層体3を作成した。

【0060】

[比較例1]

実施例1において、基材フィルムをポリエチレンテレフタレートの二軸延伸フィルム（三菱樹脂株式会社製 製品名「T100」厚み100 μm）に変更した以外は同様にして、転写フィルム4及びポリイミド/ガラス積層体4を作成した。

【0061】

[比較例2]

実施例1において、基材フィルムをポリエチレンテレフタレートの二軸延伸フィルム（三菱樹脂株式会社製 製品名「T-600H75」 厚み75 μm）に変更した以外は同様にして、転写フィルム5及びポリイミド/ガラス積層体5を作成した。

【0062】

<評価>

10

20

30

40

50

上記実施例及び比較例で使用した基材フィルムの平均面粗さ、上記実施例及び比較例で作成した転写フィルムの転写層の表面タック性、上記実施例及び比較例で作成したポリイミド/ガラス積層体の樹脂層表面の平均面粗さ、並びに硬化後の樹脂層のガラス転移温度を測定した。結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
基材フィルムの平均面粗さ (nm)	0.5	2	6	16	20
樹脂層表面の平均面粗さ (nm)	2	2	7	19	23
樹脂層のガラス転移温度 (°C)	285	285	285	285	285
ボールタック試験 (インチ)	○ (<1/32)	○ (<1/32)	○ (<1/32)	○ (<1/32)	○ (<1/32)

10

【0064】

表1から、特定の平均面粗さを有する基材フィルムからなる転写フィルムを用いて作成した樹脂/ガラス積層体は、樹脂層表面、ガラス表面にかかわらず平均面粗さが非常に小さい。そのため、該樹脂/ガラス積層体上に成膜した薄膜は、品質に優れる。よって、本発明に係る樹脂/ガラス積層体は、電子デバイス用の基板として、非常に有用である。

20

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明に係る樹脂/ガラス積層体は、表面平滑性に優れるため、その上に薄膜を積層させた場合に均一な膜となりやすく、電子デバイス素子などを形成した際に性能の低下が生じ難い。そのため、電子デバイス用の基板として好適である。

また、本発明に係る転写フィルムは、表面平滑性に優れる樹脂/ガラス積層体を製造するのに有用である。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 清水 梓

滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内

(72)発明者 若山 芳男

滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内

F ターム(参考) 4F100 AG00C AK01A AK01B AK41A AK49B AR00B AT00A BA02 BA03 BA07  
DD07A DD07B EC043 EH462 EJ083 EJ08B EJ862 GB41 JA05B JK06B  
JK15 JL11B JL13B YY00A YY00B  
4F211 AA40 AD04 AD10 AG03 TA16 TC02 TN09 TQ01 TQ03 TQ09  
4G059 AA01 AA08 AC16 FA11 FA14 FA17 FA18 FA19 FA20 FA22  
FB03 FB08 FB10