

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/189719 A1

(51) 国際特許分類:  
*B32B 15/088* (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010563

(22) 国際出願日: 2023年3月17日(17.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2022-052773 2022年3月29日(29.03.2022) JP

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

(72) 発明者: 市村 俊介 (ICHIMURA, Shunsuke);  
〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 松尾 啓介 (MATSUO, Keisuke); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE);  
〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体、及び、積層体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a laminate in which a first substrate, a silane coupling agent layer, and a second substrate are laminated in this order, wherein:  $[B1] \geq [A1]$  is satisfied when A1 is the number of circular floats having a diameter of 0.5 mm or more prior to heating per area of 2,500 cm<sup>2</sup> and B1 is the number of circular floats having a diameter of 0.5 mm or more after heating at 200 °C for one hour;  $[B2] \geq [A2]$  is satisfied when A2 is the average diameter of A1 floats and B2 is the average diameter of B1 floats; B1 is 20 or fewer; and B2 is 4.0 mm or less.

(57) 要約: 第1の基板と、シランカップリング剤層と、第2の基板とがこの順で積層された積層体であって、面積2,500 cm<sup>2</sup>当たりの、加熱前の直径0.5 mm以上の円形の浮きの個数をA1とし、200 °C、1時間加熱後の直径0.5 mm以上の円形の浮きの個数をB1としたとき、 $[B1] \geq [A1]$  を満たし、A1個の浮きの直径の平均をA2、B1個の浮きの直径の平均をB2としたとき、 $[B2] \geq [A2]$  を満たし、B1が20個以下であり、B2が4.0 mm以下である積層体。



WO 2023/189719 A1

## 明 細 書

発明の名称：積層体、及び、積層体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層体、及び、積層体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など機能素子の軽量化、小型・薄型化、フレキシビリティ化を目的として、高分子フィルム上にこれらの素子を形成する技術開発が活発に行われている。すなわち、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料としては、従来、耐熱性を有し且つ情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得るセラミックが用いられていたが、セラミックはフレキシブルではなく薄型化もしにくいので、適用可能な分野が限定されるという欠点があったため、最近では高分子フィルムが基板として用いられている。

[0003] 前記高分子フィルム上に機能素子を形成した積層体の製造方法としては、（1）樹脂フィルム上に接着剤または粘着剤を介して金属層を積層する方法、（2）樹脂フィルム上に金属層を載せた後、加熱加圧し積層する方法、（3）高分子フィルムまたは金属層上に樹脂フィルム形成用のワニス塗布、乾燥させた後、金属層または高分子フィルムと積層する方法、（4）金属層に樹脂フィルム形成用の樹脂粉末を配置し、圧縮成形する方法、（5）樹脂フィルム上にスクリーン印刷やスパッタ法にて導電性材料を形成する方法などが知られている。また、3層以上多層の積層体を製造する場合は前記の方法などを種々組合せて行われる。

[0004] 一方、前記積層体を形成するプロセスにおいては、前記積層体は高温に曝されることが多い。例えば、低温ポリシリコン薄膜トランジスタの作製においては脱水素化のために450℃程度の加熱が必要になる場合があり、水素化アモルファスシリコン薄膜の作製においては200～300℃程度の温度

がフィルムに加わる場合がある。さらに、ヒーター用途やパワー半導体用途で該積層体を用いる場合にも150～500℃程度の温度に長時間曝されることになる。したがって、積層体を構成する高分子フィルムには耐熱性が求められるが、現実問題としてかかる高温域にて実用に耐える高分子フィルムは限られている。また、金属層への高分子フィルムの貼り合わせには前記のように粘着剤や接着剤を用いることが考えられるが、その際の高分子フィルムと金属層との接合面（すなわち貼り合せ用の接着剤や粘着剤）にも耐熱性が求められる。しかし、通常の貼り合せ用の接着剤や粘着剤は十分な耐熱性を有しておらず、プロセス中または実使用中に高分子フィルムの剥がれ（すなわち剥離強度の低下）、ブリストアの発生、炭化物の発生などの不具合が起き、適用できない。特に、長期間高温に曝された、もしくは長期間高温で使用した場合は顕著に剥離強度が低下してしまい、製品として使えなくなるといった問題がある。

[0005] このような事情に鑑み、フレキシブルな基板上に機能素子を形成した、いわゆるフレキシブル電子デバイスを製造するための、高分子フィルムと無機基板との積層体として、耐熱性に優れ強靱で薄膜化が可能なポリイミドフィルムを、シランカップリング剤を介して無機基板に貼り合わせた積層体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-2622号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 上述した積層体では、無機基板と耐熱高分子フィルムとの間にシランカップリング剤を含む層（以下、シランカップリング剤層ともいう）を介在させることにより、デバイス形成前や形成中に無機基板がポリイミドフィルムから剥がれてしまうことを防止するとともに、デバイス形成後には、容易に無

機基板をポリイミドフィルムから剥離することを意図している。

[0008] しかしながら、無機基板と耐熱高分子フィルムとの間にシランカップリング剤層を介在させた積層体を用いた場合であっても、シランカップリング剤水溶液を塗工することにより作製した積層体では、高温で加熱すると、部分的に接着強度が低下する場合があるといった問題があった。

また、本発明者らは、無機基板と耐熱高分子フィルムとの積層体に限らず、シランカップリング剤層を介して、2つの基板を接着させた場合にも同様の問題が生ずることを見出した。

[0009] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、高温加熱後も接着強度が充分である積層体を提供することにある。また、当該積層体の製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らはかかる状況に鑑み、鋭意研究を行った。その結果、加熱後の円形の浮きの数が加熱前と比較して大きく増加しておらず、且つ、加熱後の円形の浮きの直径の平均が加熱前と比較して大きく増加していなければ、加熱後も接着強度が大きく低下しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明に係る積層体は、

第1の基板と、シランカップリング剤層と、第2の基板とがこの順で積層された積層体であって、

面積2,500cm<sup>2</sup>当たりの、加熱前の直径0.5mm以上の円形の浮きの個数をA1とし、200℃、1時間加熱後の直径0.5mm以上の円形の浮きの個数をB1としたとき、 $[B1] \geq [A1]$ を満たし、

前記A1個の浮きの直径の平均をA2、前記B1個の浮きの直径の平均をB2としたとき、 $[B2] \geq [A2]$ を満たし、

前記B1が20個以下であり、

前記B2が4.0mm以下であることを特徴とする。

[0012]  $[B1] \geq [A1]$ を満たし、前記B1が20個以下であるため、加熱前と

比較して加熱後の浮きの個数は大きく増加していないといえる。また、 $[B2] \geq [A2]$  を満たし、前記B2が4.0mm以下であるため、加熱前と比較して加熱後の浮きの直径は大きく増加していないといえる。

このように、前記構成によれば、加熱前と比較して加熱後の浮きの個数が大きく増加しておらず、且つ、加熱前と比較して加熱後の浮きの直径が大きく増加していないため、加熱後も接着面積が確保されている。従って、加熱後も接着強度が大きく低下しない。

- [0013] 前記構成においては、前記第1の基板が耐熱高分子フィルムであり、前記第2の基板が金属基板であることが好ましい。
- [0014] 前記第1の基板が耐熱高分子フィルムであり、前記第2の基板が金属基板であると、例えば、金属基板上に耐熱高分子フィルムが接着された状態で、耐熱高分子フィルム上に機能素子等の電子デバイスを形成することが可能となる。また、金属基板自体をエッチング等で回路に形成することでフレキシブルヒーター等のヒーター用途に用いることも可能となる。また、耐熱高分子フィルムと金属基板とが貼り合わされた積層体は、パワー半導体用途に用いることができる。
- [0015] 前記構成において、前記シランカップリング剤層を構成するシランカップリング剤がアミノ基を有することが好ましい。
- [0016] 前記シランカップリング剤がアミノ基を有すると、前記第1の基板、前記第2の基板として有機材料を用いた場合に、第1の基板上、第2の基板上の反応基と結合する。その結果、第1の基板と第2の基板との接着強度を高くすることができる。また、シランカップリング剤を水溶液にした時の安定性も向上する。
- [0017] また、本発明に係る積層体の製造方法は、  
第1の基板、及び、第2の基板を準備する工程A、  
シランカップリング剤と水とを含み、且つ、アルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下である混合溶液を準備する工程B、  
前記混合溶液を前記第1の基板上及び／又は前記第2の基板上に供給する

工程C、及び、

前記混合溶液が供給された後の前記第1の基板と前記第2の基板とを貼り合わせる工程Dを含むことを特徴とする。

[0018] 前記構成によれば、前記混合溶液中のアルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下である。従って、前記混合溶液が供給された後の前記第1の基板と前記第2の基板とを貼り合わせると、積層体内に閉じ込められるアルコール量は少ない。その結果、前記浮きの量を減らすことができる。その結果、得られる積層体は、加熱後も接着強度が大きく低下しない。

この点につき、具体的に説明する。

本発明者らは、前記混合溶液中のアルコールの含有量をシランカップリング剤に対して1モル%以下にすると、前記浮きの量を好適に減らすことができることを見出した。

具体的に、本発明者らは、以下を見出した。

シランカップリング剤は、加水分解されるとシラノール基が生成される。シラノール基は、第1の基板上及び／又は第2の基板上の反応基（例えば、OH基）と結合することとなる。ここで、シランカップリング剤は、加水分解され、シラノール基が生成される際には、副生成物としてアルコールが生成する。

従来、積層体の製造においては、第1の基板と第2の基板とを接着した後も、シランカップリング剤の加水分解がある程度進行し、副生成したアルコールが積層体内に閉じ込められることとなっていた。そして、本発明者らは、このアルコールが浮きを生じさせる原因となっていることを発見した。

さらに、本発明者らは、第1の基板と第2の基板とを接着する前に、シランカップリング剤をある程度、先に加水分解させておき、シランカップリング剤を含む液（シランカップリング剤層を形成するための溶液）から予めアルコールを取り除いておくことにより、積層体内に閉じ込められるアルコールの量を減らせることを見出した。

以上より、前記混合溶液中のアルコールの含有量をシランカップリング剤に対して1モル%以下にすると、前記浮きの量を好適に減らすことができる。

このことは、実施例の結果からも明らかである。

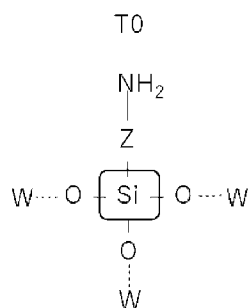
[0019] 前記構成において、前記工程Bは、シランカップリング剤と水とアルコールとを含む液からアルコールを取り除く工程を含むことが好ましい。

[0020] シランカップリング剤と水とアルコールとを含む液からアルコールを取り除く工程を実施することにより、アルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下の混合溶液を好適に得ることができる。

[0021] 前記構成において、前記混合液中のシランカップリング剤は、 $^{29}\text{Si}$ -NMR測定にて得られるスペクトルの積分値から算出される下記T2構造及び下記T3構造を有するSiの合計比率をX、下記T0構造、下記T1構造、下記T2構造及び下記T3構造を有するSiの合計比率をYとしたとき、 $X/Y$ が8以上であることが好ましい。

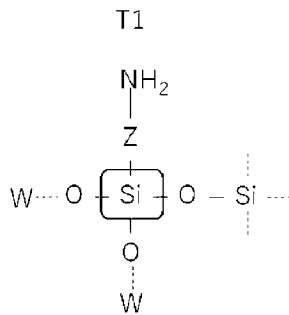
ただし、下記T0構造、下記T1構造、下記T2構造及び下記T3構造において、Zは $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ で表される2価のアルキル鎖であり、Wは $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で表される1価のアルキル基又は水素原子である（ただし、nは、1以上10以下の整数であり、mは、1以上10以下の整数である）。

[0022] [化1]

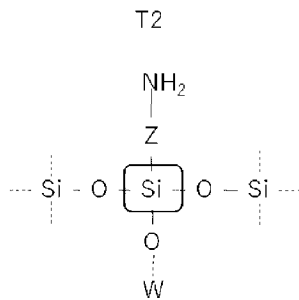


[0023]

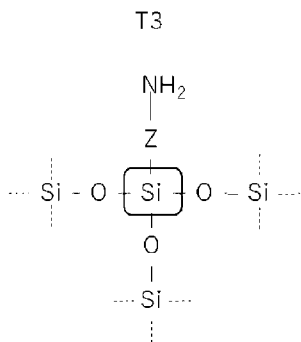
[化2]



[0024] [化3]



[0025] [化4]



[0026] 前記X/Yが81以上であると、シランカップリング剤の加水分解がある程度進行し、オリゴマー状態となっているとともに、シラノール基も生成されている。シラノール基は、第1の基板上及び/又は第2の基板上の反応基（例えば、OH基）と結合することとなる。その結果、前記浮きの量をさらに減らすことができる。

**発明の効果**



[0027] 本発明によれば、高温加熱後も部分的に接着強度が大きく低下しない積層体を提供することができる。また、当該積層体の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0029] <積層体>

本実施形態に係る積層体は、

第1の基板と、シランカップリング剤層と、第2の基板とがこの順で積層された積層体であって、

面積2, 500 cm<sup>2</sup>当たりの、加熱前の直径0.5 mm以上の円形の浮きの個数をA1とし、200℃、1時間加熱後の直径0.5 mm以上の円形の浮きの個数をB1としたとき、 $[B1] \geq [A1]$ を満たし、

前記A1個の浮きの直径の平均をA2、前記B1個の浮きの直径の平均をB2としたとき、 $[B2] \geq [A2]$ を満たし、

前記B1が20個以下であり、

前記B2が4.0 mm以下である。

本明細書において、「面積2, 500 cm<sup>2</sup>当たりの」とは、「50 cm×50 cmの正方形当たりの」を意味する。

[0030]  $[B1] \geq [A1]$ を満たし、前記B1が20個以下であるため、加熱前と比較して加熱後の浮きの個数は大きく増加していないといえる。また、 $[B2] \geq [A2]$ を満たし、前記B2が4.0 mm以下であるため、加熱前と比較して加熱後の浮きの直径は大きく増加していないといえる。

このように、前記積層体によれば、加熱前と比較して加熱後の浮きの個数が大きく増加しておらず、且つ、加熱前と比較して加熱後の浮きの直径が大きく増加していないため、加熱後も接着面積が確保されている。従って、加熱後も接着強度が大きく低下しない。

[0031]  $[B1] \geq [A1]$ 、 $[B2] \geq [A2]$ 、前記B1が20個以下、及び、前記B2が4.0 mm以下は、例えば、後述するように、シランカップリン

グ剤層を形成する際の混合溶液を適切に調整することにより達成することができる。

[0032] 前記 [A 1] は、好ましくは 10 個以下、より好ましくは 9 個以下、さらに好ましくは 5 個以下である。前記 [A 1] は、小さい方が好ましいが、例えば、0 個以上、1 個以上でも差し支えない。

[0033] 前記 [B 1] は、好ましくは 15 個以下、より好ましくは 7 個以下である。前記 [B 1] は、小さい方が好ましいが、例えば、0 個以上、1 個以上でも差し支えない。

[0034] 前記 [A 2] は、好ましくは 2.0 mm 以下、より好ましくは 1.0 mm 以下である。前記 [A 2] は、小さい方が好ましいが、例えば、0.5 mm 以上等である。

[0035] 前記 [B 2] は、好ましくは 4.0 mm 以下、より好ましくは 2.0 mm 以下である。前記 [B 2] は、小さい方が好ましいが、例えば、0.5 mm 以上等である。

[0036] 前記積層体は、[B 1] / [A 1] が 1.5 以下であり、[B 2] / [A 2] が 2.0 以下であることが好ましい。

[0037] 前記 [B 1] / [A 1] が 1.5 以下であると、加熱前と比較して加熱後の浮きの個数は大きく増加していないといえる。また、前記 [B 2] / [A 2] が 2.0 以下であると、加熱前と比較して加熱後の浮きの直径は大きく増加していないといえる。

[0038] 前記 [B 1] / [A 1]、及び、前記 [B 2] / [A 2] は、例えば、後述するように、シランカップリング剤層を形成する際の混合溶液を適切に調整することにより達成することができる。

[0039] 前記 [B 1] / [A 1] は、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.2 以下である。前記 [B 1] / [A 1] は、小さい方が好ましいが、例えば、1 以上である。

[0040] 前記 [B 2] / [A 2] は、好ましくは 1.8 以下、より好ましくは 1.5 以下である。前記 [B 2] / [A 2] は、小さい方が好ましいが、例えば

、1以上である。

[0041] 前記第1の基板としては、耐熱高分子フィルム、無機基板が挙げられる。前記第2の基板としては、耐熱高分子フィルム、無機基板が挙げられる。前記第1の基板と前記第2の基板との組み合わせは特に限定されない。

[0042] 前記第1の基板と前記第2の基板との組合せとしては、(a)前記第1の基板と前記第2の基板との両方が無機基板であってもよく、(b)前記第1の基板と前記第2の基板との両方が耐熱高分子フィルムであってもよく、(c)前記第1の基板と前記第2の基板との一方が無機基板であり、他方が耐熱高分子フィルムであってもよい。

前記第1の基板と前記第2の基板との組合せとしては、なかでも、前記第1の基板が耐熱高分子フィルムであり、前記第2の基板が金属基板であることが好ましい。前記第1の基板が耐熱高分子フィルムであり、前記第2の基板が金属基板であると、例えば、金属基板上に耐熱高分子フィルムが接着された状態で、耐熱高分子フィルム上に機能素子等の電子デバイスを形成することが可能となる。また、金属基板自体をエッチング等で回路に形成することでフレキシブルヒーター等のヒーター用途に用いることも可能となる。また、耐熱高分子フィルムと金属基板とが貼り合わされた積層体は、パワー半導体用途に用いることができる。

[0043] <シランカップリング剤層>

本実施形態に係るシランカップリング剤層は、特に限定されないが、シランカップリング剤と水とを含む混合溶液を前記第1の基板上及び／又は前記第2の基板上に供給されることにより形成された層であり、前記混合溶液中のアルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下であることが好ましい。

シランカップリング剤は、加水分解されるとシラノール基が生成される。シラノール基は、第1の基板上及び／又は第2の基板上の反応基（例えば、OH基）と結合することとなる。ここで、シランカップリング剤は、加水分解され、シラノール基が生成される際には、副生成物としてアルコールが生

成する。

従来、積層体の製造においては、第1の基板と第2の基板とを接着した後も、シランカップリング剤の加水分解がある程度進行し、副生成したアルコールが積層体内に閉じ込められることとなっていた。そして、本発明者らは、このアルコールが浮きを生じさせる原因となっていることを見出した。

本実施形態では、第1の基板と第2の基板とを接着する前に、シランカップリング剤をある程度、先に加水分解させておき、シランカップリング剤を含む液（シランカップリング剤層を形成するための溶液）から予めアルコールを取り除いておく。これにより、積層体内に閉じ込められるアルコールの量を減らすことができる。

なお、他の実施形態として、前記混合溶液として、予めアルコールが取り除かれた混合溶液を用いることとしてもよい。

前記混合溶液中のアルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下であると、 $[B1] \geq [A1]$ 、 $[B2] \geq [A2]$ 、前記B1が20個以下、及び、前記B2が4.0mm以下を達成しやすい。

また、前記混合溶液中のアルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下であると、「前記 $[B1] / [A1]$ が1.5以下」、及び、「前記 $[B2] / [A2]$ が2.0以下」を達成しやすい。

前記混合溶液中のアルコールの含有量は、より好ましくは0.8モル%以下、さらに好ましくは0.5モル%以下である。前記混合溶液中のアルコールの含有量は、少ないほど好ましいが、例えば、0.1モル%以上、0.2モル%以上等である。

[0044] 前記シランカップリング剤層の厚さは、1.0 $\mu$ m未満であることが好ましい。また、極力シランカップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、500nm以下でも使用可能である。前記シランカップリング剤層の厚さは、接着強度の観点から、1nm以上であることが望ましい。前記シランカップリング剤層の厚さは、前記混合溶液の濃度、基板（第1の基板、第2の基板）上への供給量、及び、基板（第1の基板、第2の基板）貼り合わせ時の

圧力によって調整することができる。

[0045] 前記混合液に含まれる前記シランカップリング剤は、特に限定されるものではないが、ある程度加水分解が進み、オリゴマーとなっている割合が多いことが好ましい。

加水分解前のモノマー状態の前記シランカップリング剤は、アミノ基或はエポキシ基を持ったものが、好ましい。加水分解前のモノマー状態のシランカップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネート

プロピルトリエトキシシラン、トリスー（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このうち好ましいものとしては、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン、2-（3, 4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで耐熱性を要求する場合、Siとアミノ基などの間を芳香族でつないだものが望ましい。

前記シランカップリング剤がアミノ基を有する場合、前記第1の基板、前記第2の基板として有機材料を用いた場合に、第1の基板上、第2の基板上の反応基と結合する。その結果、第1の基板と第2の基板との接着強度を高くすることができる。

[0046] その他、前記混合液の詳細については、積層体の製造方法の項にて説明する。

[0047] <耐熱高分子フィルム（高分子フィルム）>

前記高分子フィルムは、ガラス転移温度が115℃以上であることが好ましく、より好ましくは130℃以上、さらに好ましくは145℃以上である。

前記高分子フィルムとしては、非晶ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベン

ゾオキサゾール、ポリイミドベンゾオキサゾール、ポリエチレンナフタレート、シリコン樹脂、フッ素樹脂、液晶ポリマーなどのフィルムが挙げられる。

前記高分子フィルムとしては、特に、イミド結合を有する高分子フィルムを用いることが好ましい。イミド結合を有する高分子フィルムとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミドベンゾオキサゾール、ビスマレイミドトリアジンなどのフィルムを例示することができる。

[0048] 以下に前記高分子フィルムの一例であるポリイミド系樹脂フィルム（ポリイミドフィルムと称する場合もある）についての詳細を説明する。一般にポリイミド系樹脂フィルムは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（以下では「ポリアミド酸フィルム」ともいう）とし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。

[0049] ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の塗布は、例えば、スピンコート、ドクターブレード、アプリケーター、コンマコーター、スクリーン印刷法、スリットコート、リバースコート、ディップコート、カーテンコート、スリットダイコート等従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0050] ポリアミック酸を構成するジアミン類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類等を用いることができる。

耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、芳香族ジアミン類の中では、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類がより好ましい。ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性ととともに、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類は、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

[0051] ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、特に限定はなく、例えば、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2, 2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)、1-(5-アミノベンゾオキサゾール)-4-(6-アミノベンゾオキサゾール)ベンゼン、2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、2, 6-(4, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、2, 6-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール、2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:5, 4-d']ビスオキサゾール、2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール等が挙げられる。

[0052] 上述したベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類以外の芳香族ジアミン類としては、例えば、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスアニリン)、1, 4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フ



エニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、

1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチル

フェノキシ) -  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4 - (4-アミノ-6-フルオロフェノキシ) -  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4 - (4-アミノ-6-メチルフェノキシ) -  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4 - (4-アミノ-6-シアノフェノキシ) -  $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2, 6-ビス [4 - (4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリル、および前記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てが、ハロゲン原子、炭素数 1~3 のアルキル基またはアルコキシル基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換

された炭素数1～3のハロゲン化アルキル基またはアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

[0053] 前記脂肪族ジアミン類としては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオタン等が挙げられる。

前記脂環式ジアミン類としては、例えば、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルシクロヘキシルアミン)等が挙げられる。

芳香族ジアミン類以外のジアミン(脂肪族ジアミン類および脂環式ジアミン類)の合計量は、全ジアミン類の20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。換言すれば、芳香族ジアミン類は全ジアミン類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0054] ポリアミック酸を構成するテトラカルボン酸類としては、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族テトラカルボン酸類(その酸無水物を含む)、脂肪族テトラカルボン酸類(その酸無水物を含む)、脂環族テトラカルボン酸類(その酸無水物を含む)を用いることができる。これらが酸無水物である場合、分子内に無水物構造は1個であってもよいし2個であってもよいが、好ましくは2個の無水物構造を有するもの(二無水物)がよい。テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0055] 芳香族テトラカルボン酸類としては、特に限定されないが、ピロメリット酸残基(すなわちピロメリット酸由来の構造を有するもの)であることが好ましく、その酸無水物であることがより好ましい。このような芳香族テトラカルボン酸類としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物

等が挙げられる。

芳香族テトラカルボン酸類は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0056] 脂環族テトラカルボン酸類としては、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸等の脂環族テトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の無水物構造を有する二無水物（例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等）が好適である。なお、脂環族テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

脂環式テトラカルボン酸類は、透明性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0057] 前記ポリイミドフィルムは、透明ポリイミドフィルムであっても良い。

[0058] 前記高分子フィルムの一例である無色透明ポリイミドについて説明する。以下煩雑さを避けるために、単に透明ポリイミドとも記す。透明ポリイミドの透明性としては、全光線透過率が75%以上のものであることが好ましい。より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは85%以上であり、より一層好ましくは87%以上であり、特に好ましくは88%以上である。前記透明ポリイミドの全光線透過率の上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには98%以下であることが好ましく、より好ましくは97%以下である。本発明における無色透明ポリイミドとは、全光線透過率75%以上のポリイミドが好ましい。

[0059] 無色透明性の高いポリイミドを得るための芳香族テトラカルボン酸類としては、4, 4'-(2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸

、4, 4'-オキシジフタル酸、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-5-カルボン酸) 1, 4-フェニレン、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-5-イル) ベンゼン-1, 4-ジカルボキシレート、4, 4'-[4, 4'-(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(ベンゼン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4'-[(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(1, 4-キシレン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[4, 4'-(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(4-イソプロピル-トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[4, 4'-(3-オキソ-1, 3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1, 1-ジイル) ビス(ナフタレン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[4, 4'-(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス(ベンゼン-1, 4-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4'-[(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス(トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス(1, 4-キシレン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[4, 4'-(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオキシド-3, 3-ジイル) ビス(4-イソプロピル-トルエン-2, 5-ジイルオキシ)] ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、4, 4'-[4, 4'-(3H-2, 1-ベンズオキサチオール-1, 1-ジオ

キシドー3, 3-ジイル)ビス(ナフタレン-1, 4-ジイルオキシ)]ジベンゼン-1, 2-ジカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、4, 4'-[スピロ(キサントレン-9, 9'-フルオレン)-2, 6-ジイルビス(オキシカルボニル)]ジフタル酸、4, 4'-[スピロ(キサントレン-9, 9'-フルオレン)-3, 6-ジイルビス(オキシカルボニル)]ジフタル酸、などのテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の酸無水物構造を有する二無水物が好適であり、特に、4, 4'-(2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物が好ましい。なお、芳香族テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。芳香族テトラカルボン酸類の共重合量は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上であり、なおさらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

[0060] 脂環式テトラカルボン酸類としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、テトラヒドロアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、テトラデカヒドロ-1, 4:5, 8:9, 10-トリメタノアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、デカヒドロナフタレン-2, 3, 6

, 7-テトラカルボン酸、デカヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、デカヒドロ-1, 4-エタノ-5, 8-メタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロペンタノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸（別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸」）、メチルノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロペンタノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-（メチルノルボルナン）-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロヘキサノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸（別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸」）、メチルノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロヘキサノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-（メチルノルボルナン）-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロプロパノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロブタノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロヘプタノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロオクタノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロノナノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロデカノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロウンデカノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-ス



ピロ- $\alpha$ -シクロドデカノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロトリデカノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロテトラデカノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -シクロペンタデカノン- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -(メチルシクロペンタノン)- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ- $\alpha$ -(メチルシクロヘキサノン)- $\alpha'$ -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸、などのテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の酸無水物構造を有する二無水物が好適であり、特に、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が好ましく、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物がより好ましく、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物がさらに好ましい。なお、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。脂環式テトラカルボン酸類の共重合量は、透明性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上であり、なおさらに好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

[0061] トリカルボン酸類としては、トリメリット酸、1, 2, 5-ナフタレントリカルボン酸、ジフェニルエーテル-3, 3', 4'-トリカルボン酸、ジフェニルスルホン-3, 3', 4'-トリカルボン酸などの芳香族トリカルボン酸、或いはヘキサヒドロトリメリット酸などの上記芳香族トリカルボン

酸の水素添加物、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート、1, 4-ブタンジオールビストリメリテート、ポリエチレングリコールビストリメリテートなどのアルキレングリコールビストリメリテート、及びこれらの一無水物、エステル化物が挙げられる。これらの中でも、1個の酸無水物構造を有する一無水物が好適であり、特に、トリメリット酸無水物、ヘキサヒドロトリメリット酸無水物が好ましい。尚、これらは単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0062] ジカルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-オキシジベンゼンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、或いは1, 6-シクロヘキサンジカルボン酸などの上記芳香族ジカルボン酸の水素添加物、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、及びこれらの酸塩化物或いはエステル化物などが挙げられる。これらの中で芳香族ジカルボン酸及びその水素添加物が好適であり、特に、テレフタル酸、1, 6-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-オキシジベンゼンカルボン酸が好ましい。尚、ジカルボン酸類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0063] 無色透明性の高いポリイミドを得るためのジアミン類或いはイソシアネート類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成、ポリアミドイミド合成、ポリアミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類、芳香族ジイソシアネート類、脂肪族ジイソシアネート類、脂環式ジイソシアネート類等を用いることができる。耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、透明性の観点からは脂環式ジアミン類が好ましい。また、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性ととともに、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類及びイソシアネート類は、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

[0064] 芳香族ジアミン類としては、例えば、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 4-ビス [2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2'-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、4-アミノ-N-(4-アミノフェニル) ベンズアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-トリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 2-ビス [4-(4-アミノフ

エノキシ) フェニル] プロパン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -2- [4- (4-アミノフェノキシ) -3-メチルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3-メチルフェニル] プロパン、2- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -2- [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 1-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス [3- (3-アミノ

フェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、4, 4'-ビス [3-(4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4-{4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフ

エノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリル、4, 4'-[9H-フルオレン-9, 9-ジイル]ビスアニリン(別名「9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン」)、スピロ(キサントレン-9, 9'-フルオレン)-2, 6-ジイルビス(オキシカルボニル)]ビスアニリン、4, 4'-[スピロ(キサントレン-9, 9'-フルオレン)-2, 6-ジイルビス(オキシカルボニル)]ビスアニリン、4, 4'-[スピロ(キサントレン-9, 9'-フルオレン)-3, 6-ジイルビス(オキシカルボニル)]ビスアニリン等が挙げられる。また、上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てが、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基もしくはアルコキシル基、またはシアノ基で置換されても良く、さらに前記炭素数1~3のアルキル基もしくはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されても良い。また、前記ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、特に限定はなく、例えば、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2, 2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)、1-(5-

アミノベンゾオキサゾロ) - 4 - (6 - アミノベンゾオキサゾロ) ベンゼン、2, 6 - (4, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 5, 4 - d'] ] ビスオキサゾール、2, 6 - (4, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 4, 5 - d'] ] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 5, 4 - d'] ] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 4, 5 - d'] ] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 3' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 5, 4 - d'] ] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 3' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2 - d : 4, 5 - d'] ] ビスオキサゾール等が挙げられる。これらの中で、特に、2, 2' - ジトリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4 - アミノ - N - (4 - アミノフェニル) ベンズアミド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノンが好ましい。尚、芳香族ジアミン類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0065] 脂環式ジアミン類としては、例えば、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - エチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - n - プロピルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - イソプロピルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - n - ブチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - イソブチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - sec - ブチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - tert - ブチルシクロヘキサン、4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジメチルシクロヘキシルアミン) 等が挙げられる。これらの中で、特に、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルシクロヘキサンが好ましく、1, 4 - ジアミノシクロヘキサンがより好ましい。尚、脂環式ジアミン類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0066] ジイソシアネート類としては、例えば、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネート、3, 2' - または 3, 3' - または 4, 2' - または 4,

3' -または5, 2' -または5, 3' -または6, 2' -または6, 3' -ジメチルジフェニルメタン-2, 4' -ジイソシアネート、3, 2' -または3, 3' -または4, 2' -または4, 3' -または5, 2' -または5, 3' -または6, 2' -または6, 3' -ジエチルジフェニルメタン-2, 4' -ジイソシアネート、3, 2' -または3, 3' -または4, 2' -または4, 3' -または5, 2' -または5, 3' -または6, 2' -または6, 3' -ジメトキシジフェニルメタン-2, 4' -ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4' -ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 3' -ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 4' -ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4' -ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4' -ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4' -ジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-2, 6-ジイソシアネート、4, 4' - (2, 2ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン)ジイソシアネート、3, 3' -または2, 2' -ジメチルビフェニル-4, 4' -ジイソシアネート、3, 3' -または2, 2' -ジエチルビフェニル-4, 4' -ジイソシアネート、3, 3' -ジメトキシビフェニル-4, 4' -ジイソシアネート、3, 3' -ジエトキシビフェニル-4, 4' -ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、及びこれらのいずれかを水素添加したジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート）などが挙げられる。これらの中では、低吸湿性、寸法安定性、価格及び重合性の点からジフェニルメタン-4, 4' -ジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、3, 3' -ジメチルビフェニル-4, 4' -ジイソシアネートやナフタレン-2, 6-ジイソシアネート、4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-



シクロヘキサンジイソシアネートが好ましい。尚、ジイソシアネート類は単独で使用してもよいし複数を組み合わせて使用してもよい。

[0067] 本実施形態においては、前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルムであることが好ましい。前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルムであると、耐熱性に優れる。

[0068] 前記高分子フィルムの厚さは $3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $14\ \mu\text{m}$ 以上であり、より一層好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上である。前記高分子フィルムの厚さの上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには $250\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0069] 前記高分子フィルムの $30^\circ\text{C}$ から $250^\circ\text{C}$ の間の平均の線膨張係数（CTE）は、 $50\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $45\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、さらに好ましくは $40\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、よりさらに好ましくは $30\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、特に好ましくは $20\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下である。また $-5\ \text{ppm}/\text{K}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $-3\ \text{ppm}/\text{K}$ 以上であり、さらに好ましくは $1\ \text{ppm}/\text{K}$ 以上である。CTEが前記範囲であると、一般的な支持体（無機基板）との線膨張係数の差を小さく保つことができ、熱を加えるプロセスに供しても高分子フィルムと無機基板とが剥がれるあるいは、支持体ごと反ることを回避できる。ここにCTEとは温度に対して可逆的な伸縮を表すファクターである。なお、前記高分子フィルムのCTEとは、ポリアミック酸の塗工方向（MD方向）のCTE及び幅方向（TD方向）のCTEの平均値を指す。

[0070] 前記高分子フィルムが、透明ポリイミドフィルムである場合、その黄色度指数（以下、「イエローインデックス」または「YI」ともいう。）は10以下が好ましく、より好ましくは7以下であり、さらに好ましくは5以下であり、より一層好ましくは3以下である。前記透明ポリイミドの黄色度指数の下限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるため

には0.1以上であることが好ましく、より好ましくは0.2以上であり、さらに好ましくは0.3以上である。

[0071] 前記高分子フィルムが透明ポリイミドフィルムの場合、ヘイズは1.0以下が好ましく、より好ましくは0.8以下であり、さらに好ましくは0.5以下であり、より一層好ましくは0.3以下である。下限は特に限定されないが、工業的には、0.01以上であれば問題なく、0.05以上であっても差し支えない。

[0072] 前記高分子フィルムの30℃から500℃の間の熱収縮率は、±0.9%以下であることが好ましく、さらに好ましくは±0.6以下%である。熱収縮率は温度に対して非可逆的な伸縮を表すファクターである。

[0073] 前記高分子フィルムの引張破断強度は、60MPa以上が好ましく、より好ましくは80MPa以上であり、さらに好ましくは100MPa以上である。引張破断強度の上限は特に制限されないが、事実上1000MPa程度未満である。前記引張破断強度が60MPa以上であると、無機基板から剥離する際に前記高分子フィルムが破断してしまうことを防止することができる。なお、前記高分子フィルムの引張破断強度とは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）の引張破断強度及び幅方向（TD方向）の引張破断強度の平均値を指す。

[0074] 前記高分子フィルムの引張破断伸度は、1%以上が好ましく、より好ましくは5%以上であり、さらに好ましくは10%以上である。前記引張破断伸度が、1%以上であると、取り扱い性に優れる。なお、前記高分子フィルムの引張破断伸度とは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）の引張破断伸度及び幅方向（TD方向）の引張破断伸度の平均値を指す。

[0075] 前記高分子フィルムの引張弾性率は、2.5GPa以上が好ましく、より好ましくは3GPa以上であり、さらに好ましくは4GPa以上である。前記引張弾性率が、2.5GPa以上であると、無機基板から剥離する際の前記高分子フィルムの伸び変形が少なく、取り扱い性に優れる。前記引張弾性率は、20GPa以下が好ましく、より好ましくは15GPa以下であり、

さらに好ましくは12GPa以下である。前記引張弾性率が、20GPa以下であると、前記高分子フィルムをフレキシブルなフィルムとして使用できる。なお、前記高分子フィルムの引張弾性率とは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）の引張弾性率及び幅方向（TD方向）の引張弾性率の平均値を指す。

[0076] 前記高分子フィルムの厚さ斑は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは12%以下、さらに好ましくは7%以下、特に好ましくは4%以下である。厚さ斑が20%を超えると、狭小部へ適用し難くなる傾向がある。なお、フィルムの厚さ斑は、例えば接触式の膜厚計にて被測定フィルムから無作為に10点程度の位置を抽出してフィルム厚を測定し、下記式に基づき求めることができる。

フィルムの厚さ斑 (%)

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

[0077] 前記高分子フィルムは、その製造時において幅が300mm以上、長さが10m以上の長尺高分子フィルムとして巻き取られた形態で得られるものが好ましく、巻取りコアに巻き取られたロール状高分子フィルムの形態のものがより好ましい。前記高分子フィルムがロール状に巻かれていると、ロール状に巻かれた耐熱高分子フィルムという形態での輸送が容易となる。また、ロールトゥロールプロセスを用いた積層体の作製も可能となる。

[0078] 前記高分子フィルムにおいては、ハンドリング性および生産性を確保する為、高分子フィルム中に粒子径が10~1000nm程度の滑材（粒子）を、0.01~3質量%程度、添加・含有させて、高分子フィルム表面に微細な凹凸を付与して滑り性を確保することが好ましい。

[0079] <無機基板>

前記無機基板としては、ガラス板、半導体ウエハ、金属板、セラミック板などを用いることができる。前記ガラス板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス（96%シリカ）、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス（パイレックス（登録商標））、ホウケイ酸ガ

ラス（無アルカリ）、ホウケイ酸ガラス（マイクロシート）、アルミノケイ酸塩ガラス等が含まれる。これらの中でも、線膨張係数が $5\text{ ppm/K}$ 以下のものが望ましく、市販品であれば、液晶用ガラスであるコーニング社製の「コーニング（登録商標）7059」や「コーニング（登録商標）1737」、「EAGLE」、旭硝子社製の「AN100」、日本電気硝子社製の「OA10」、「OA11」、SCHOTT社製の「AF32」などが望ましい。前記半導体ウエハとしては、シリコンウエハ、ゲルマニウム、シリコン-ゲルマニウム、ガリウム-ヒ素、アルミニウム-ガリウム-インジウム、窒素-リン-ヒ素-アンチモン、SiC、InP（インジウム燐）、InGaAs、GalnNAs、LT、LN、ZnO（酸化亜鉛）やCdTe（カドミウムテルル）、ZnSe（セレン化亜鉛）などのウエハが挙げられる。前記金属板としてはW、Mo、Pt、Fe、Ni、Auといった単一元素金属や、インコネル、モネル、ニモニック、炭素銅、Fe-Ni系インバー合金、スーパーインバー合金、各種ステンレス鋼といった合金等が含まれる。また、これらの金属からなる不織布を用いても良い。本発明において金属板を用いる場合には各種ステンレス鋼を用いることが好ましい。さらに、これら金属に、他の金属層、セラミック層を付加してなる多層金属板も含まれる。前記セラミック板としてはアルミナ、マグネシア、カルシア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化ベリリウムなどの単一または複合焼結体を用いることができる。本発明においてセラミック基板を用いる場合には表面をガラスグレーズ処理して平滑化したセラミック基板を用いることが好ましい。これら無機基板に関しても幅が $300\text{ mm}$ 以上、長さが $10\text{ m}$ 以上の長尺品として巻き取られた形態のものを使用しても良い。ロール状に巻かれていると、輸送が容易になるだけでなく、ロールトゥロールプロセスを用いた積層体の作製が可能となる。

[0080] 前記無機基板の厚さは特に制限されないが、取扱性の観点より $10\text{ mm}$ 以下の厚さが好ましく、 $3\text{ mm}$ 如何より好ましく、 $1.3\text{ mm}$ 以下がさらに好ましい。厚さの下限については特に制限されないが、好ましくは $0.005$

mm以上、より好ましくは0.01mm以上、さらに好ましくは0.02mm以上である。

[0081] 本実施形態の積層体は、200℃、1時間加熱後の90°剥離強度（接着強度）が0.2N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.5N/cm以上、さらに好ましくは1.0N/cm以上である。

加熱後の90°剥離強度が0.2N/cm以上であると、第1の基板（例えば、高分子フィルム）上にデバイス形成した場合やそれぞれの基板をエッチング等で加工した場合に、意図せずに、第2の基板（例えば、無機基板）が剥離してしまうことを防止できる。

また、前記積層体は、200℃、1時間加熱後の90°剥離強度が10N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは8N/cm以下、さらに好ましくは6N/cm以下である。

加熱後の90°剥離強度が10N/cm以下であると、第1の基板（例えば、高分子フィルム）上にデバイス形成した後に、第2の基板（例えば、無機基板）を剥離したいときに、容易に剥離することが可能となる。

[0082] 本実施形態の積層体は、加熱前の90°剥離強度（接着強度）が0.1N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.2N/cm以上、さらに好ましくは0.3N/cm以上である。

加熱前の90°剥離強度が0.1N/cm以上であると、第1の基板と第2の基板とが剥離してしまうことを防止できる。

また、前記積層体は、加熱前の90°剥離強度が6N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは4N/cm以下、さらに好ましくは2N/cm以下である。

加熱前の90°剥離強度が6N/cm以下であると、加熱後に剥離したいときに、容易に剥離することが可能となる。

[0083] なお、加熱前の90°剥離強度とは、第1の基板と第2の基板とを貼り合わせた後、大気雰囲気下で110℃で60分間熱処理した後の積層体の値である（初期剥離強度）。

また、加熱後の90°剥離強度とは、前記加熱前の90°剥離強度測定時の積層体をさらに200℃、1時間熱処理した後の積層体の値である（200℃加熱処理後剥離強度）。

- [0084] 本実施形態に係る積層体の製造方法は、  
第1の基板、及び、第2の基板を準備する工程A、  
シランカップリング剤と水とを含み、且つ、アルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下である混合溶液を準備する工程B、  
前記混合溶液を前記第1の基板上及び／又は前記第2の基板上に供給する工程C、及び、  
前記混合溶液が供給された後の前記第1の基板と前記第2の基板とを貼り合わせる工程Dを含む。

- [0085] 前記積層体の製造方法では、まず、第1の基板、及び、第2の基板を準備する（工程A）。第1の基板、第2の基板については、積層体の項ですでに説明済みであるからここでの説明は省略する。

- [0086] また、シランカップリング剤と水とを含み、且つ、アルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下である混合溶液を準備する（工程B）。

シランカップリング剤溶液中のアルコール含有量は<sup>1</sup>H-NMRにて測定できる。シランカップリング剤中のアルキル鎖に由来するピークとアルコールに由来するピークの積分値の比を求め、シランカップリング剤に対するアルコール含有量（モル%）とした。

- [0087] 工程Bにおいては、まず、シランカップリング剤と水とを混合し、加水分解反応が終わるまで攪拌する。通常、攪拌時間は、常温で、1時間以上、5時間以下の範囲内である。混合溶液中のシランカップリング剤濃度としては、17wt%以上、80wt%以下であるが好ましい。前記混合比率で混合溶液を調製することにより、効果的にシランカップリング剤の反応を進めることができる。

攪拌後、シランカップリング剤と水とアルコールとを含む液からアルコー

ルを取り除く。シランカップリング剤と水とアルコールとを含む液からアルコールを取り除く方法としては、例えば、分留が挙げられる。具体的には、エバポレーター等を用いてシランカップリング剤と水とアルコールとを含む液からアルコールを取り除くことができる。

以上により、シランカップリング剤と水とを含み、且つ、アルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下である混合溶液を準備することができる。

[0088] ただし、本発明における工程Bは上記例に限定されない。前記工程Bにおいては、シランカップリング剤と水とを含む混合溶液として、予めアルコールが取り除かれた混合溶液を用いることとしてもよい。

[0089] 前記混合液中のシランカップリング剤は、 $^{29}\text{Si}$ -NMR測定にて得られるスペクトルの積分値から算出される下記T2構造及び下記T3構造を有するSiの合計比率をX、下記T0構造、下記T1構造、下記T2構造及び下記T3構造を有するSiの合計比率をYとしたとき、 $X/Y$ が8以上であることが好ましい。

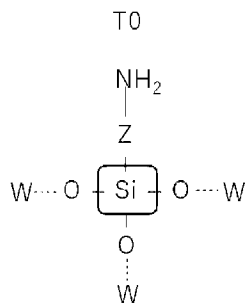
ただし、下記T0構造、下記T1構造、下記T2構造及び下記T3構造において、Zは $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ で表される2価のアルキル鎖であり、Wは $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ で表される1価のアルキル基又は水素原子である（ただし、nは、1以上10以下の整数であり、mは、1以上10以下の整数である）。

[0090] 前記nは、好ましくは1以上、より好ましくは2以上である。前記nは、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。

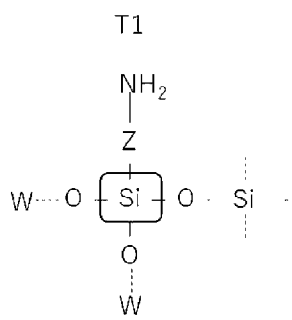
前記mは、好ましくは1以上、より好ましくは2以上である。前記mは、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。

[0091]

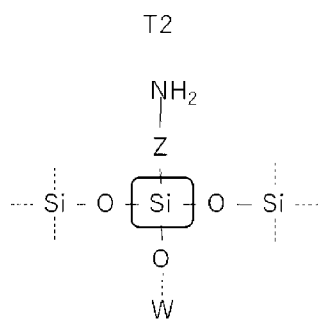
[化5]



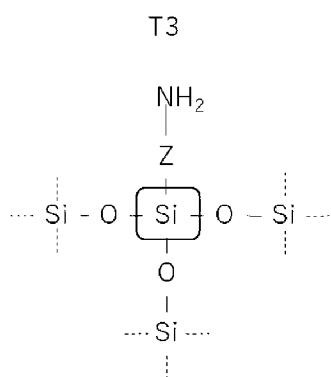
[0092] [化6]



[0093] [化7]



[0094] [化8]





[0095] 前記X/Yが81以上であると、シランカップリング剤の加水分解がある程度進行し、オリゴマー状態となっているとともに、シラノール基も生成されている。シラノール基は、第1の基板上及び/又は第2の基板上の反応基（例えば、OH基）と結合することとなる。その結果、前記浮きの量をさらに減らすことができる。

[0096] 前記X/Yは、より好ましくは82以上、さらに好ましくは85以上である。前記X/Yは、大きいほど好ましいが、例えば、99以下である。

前記X/Yは、実施例に記載の方法に求められる値である。

[0097] 次に、前記混合溶液を前記第1の基板上及び/又は前記第2の基板上に供給する（工程C）。前記混合溶液の前記第1の基板上、前記第2の基板上への供給方法としては、滴下や、バーコーター等を用いた各種溶液コート法等、の従来公知の方法を採用することができる。

[0098] 次に、前記混合溶液が供給された後の前記第1の基板と前記第2の基板とを貼り合わせる（工程D）。工程Dは、前記工程Cの後、前記混合溶液が液体の状態である間に行う。

[0099] 貼り合わせ方法としてはプレス法、ロールラミネータ法などを適用することができる。例えば、大気圧雰囲気下で、プレス、ラミネート、ロールラミネートで面状にないし線上加圧を行うことができる。また加圧の際に加熱することによりプロセスを促進することもできる。本実施形態では、大気雰囲気下でのプレスまたはロールラミネートが好ましく、特にロールを用いて行う方法（ロールラミネート等）が接着界面の余分な混合溶液を順次接着面から押し出しながら張り合わせができるため好ましい。

[0100] 貼り合わせ時の圧力としては、線圧で0.2kgf/cm以上であることが好ましく、0.4kgf/cm以上であることがより好ましい。線圧で0.2kgf/cm以上で貼り合わせることで基板同士を良好に密着させることができる。

さらに、貼り合わせ時の圧力としては、線圧で2.0kgf/cm以下であることが好ましく、1.8kgf/cm以下であることがより好ましい。

線圧で2.0kgf/cm以下で貼り合わせることで、基板間のシランカップリング剤溶分量が適切になり、良好な接着強度を得ることができる。

[0101] その後、加熱処理を行うことにより、シランカップリング剤の反応を進行させ、第1の基板と第2の基板とを接着する。

前記加熱処理は、第1の基板と第2の基板とを好適に接着できる範囲で適宜設定すればよい。前記加熱処理は、特に限定されないが、エージング処理と、反応処理との2段階に分けてもよい。

前記エージング処理としては、温度25℃以上65℃以下で、1時間以上48時間以下の処理が挙げられる。

前記反応処理としては、温度80℃以上110℃以下で、1時間以上48時間以下の処理が挙げられる。

[0102] 以上により、第1の基板と、シランカップリング剤層と、第2の基板とがこの順で積層された積層体を得られる。

前記積層体の製造方法によれば、前記混合溶液中のアルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下であるため、前記混合溶液が供給された後の前記第1の基板と前記第2の基板とを貼り合わせると、積層体内に閉じ込められるアルコール量は少ない。その結果、前記浮きの量を減らすことができる。その結果、得られる積層体は、加熱後も接着強度が大きく低下しない。

[0103] 以上、本実施形態に係る積層体の製造方法について説明した。

[0104] 上述した実施形態では、第1の基板と、シランカップリング剤層と、第2の基板とがこの順で積層された積層体について説明した。上記積層体は、さらに、第2のシランカップリング剤層と、第3の基板とを備えていてもよい。具体的には、上記積層体は、第1の基板と、第1のシランカップリング剤層と、第2の基板と、第2のシランカップリング剤層と、第3の基板がこの順で積層された積層体であってもよい。

前記第1のシランカップリング剤層、前記第2のシランカップリング剤層としては、上記にて説明した「シランカップリング剤層」と同様の構成を採

用することができる。前記第1のシランカップリング剤層の組成と前記第2のシランカップリング剤層の組成は、同一であってもよく、異なってもよい。前記第3の基板としては、上述した耐熱高分子フィルム、上述した無機基板が挙げられる。

[0105] 前記積層体が、第1の基板と、第1のシランカップリング剤層と、第2の基板と、第2のシランカップリング剤層と、第3の基板がこの順で積層された積層体である場合、第1の基板と第2の基板との間にある浮きが、 $[B1] \geq [A1]$ 、 $[B2] \geq [A2]$ 、前記B1が20個以下、及び、前記B2が4.0mm以下を満たすことが好ましい。

[0106] また、前記積層体が、第1の基板と、第1のシランカップリング剤層と、第2の基板と、第2のシランカップリング剤層と、第3の基板がこの順で積層された積層体である場合、第1の基板と第2の基板との間にある浮きが、「 $[B1] / [A1]$ が1.5以下」、且つ、「 $[B2] / [A2]$ が2.0以下」を満たし、且つ、第2の基板と第3の基板との間にある浮きが、「 $[B1] / [A1]$ が1.5以下」、且つ、「 $[B2] / [A2]$ が2.0以下」を満たすことが好ましい。

[0107] 前記積層体が、第1の基板と、第1のシランカップリング剤層と、第2の基板と、第2のシランカップリング剤層と、第3の基板がこの順で積層された積層体である場合、その製造方法は特に限定されない。例えば、第1の基板と、第1のシランカップリング剤層と、第2の基板とが積層された積層体を準備し、前記第2の基板上、及び／又は、別途準備した第3の基板上に、シランカップリング剤と水とを含む混合溶液を供給し、前記混合溶液が供給された後の前記第2の基板と前記第3の基板とを貼り合わせればよい。

## 実施例

[0108] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0109] (実施例1)

<シランカップリング剤溶液の調製>

シランカップリング剤20質量部（3-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業製：KBM-903）に純水6質量部を加え、室温（25℃）にて3時間攪拌した。その後、30℃の水浴を備えたエバポレーターを用い、1時間かけて、攪拌後の液から生成したアルコールの除去を行い、シランカップリング剤溶液1（混合溶液）を得た。

[0110] <積層体の作製>

SUS基板（材質：SUS304、厚み30 $\mu$ m、520mm $\times$ 520mm、表面の算術平均粗さ(Ra)：120nm)上に十分な量のシランカップリング剤溶液1を滴下した。次に、シランカップリング剤溶液1を滴下したSUS基板上にラミネーターを用いて、線圧1.5kgf/cmにてポリイミドフィルム（ゼノマックスジャパン株式会社製、製品名：XENOMAX、厚さ15 $\mu$ m、500mm $\times$ 500mm）をラミネートした。このラミネートにより、余分なシランカップリング剤溶液1は、押し出された。得られた積層物を、空气中、40℃で12時間、エージング処理を行い、さらに、空气中、110℃で60分熱処理を実施することで実施例1に係る積層体を得た。

なお、SUS基板は、本発明の第2の基板に相当し、ポリイミドフィルムは、本発明の第1の基板に相当する。

表面の算術平均粗さ(Ra)は、キーエンス製レーザーマイクロスコープ（製品名：OPTELICS HYBRID）を用いて測定した。測定は以下の条件で行った。基板の中央を観察領域とし、さらに観察領域の中央を評価領域として、基板の表面粗さを測定した。評価は試料1点につき、1つの観察領域で行った。以下の実施例の基板についても同様に測定した（ガラス基板を除く）。

観察領域：300 $\mu$ m $\times$ 300 $\mu$ m

評価領域：150 $\mu$ m $\times$ 150 $\mu$ m

観察倍率：50倍

[0111] （実施例2）

<シランカップリング剤溶液の調製>

純水 6 質量部を加える代わりに、純水 20 質量部を加えること以外は、実施例 1 と同様にして、シランカップリング剤溶液 2 を得た。

<積層体の作製>

シランカップリング剤溶液 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 に係る積層体を得た。

[0112] (実施例 3)

<シランカップリング剤溶液の調製>

純水 6 質量部を加える代わりに、純水 46 質量部を加えること以外は、実施例 1 と同様にして、シランカップリング剤溶液 3 を得た。

<積層体の作製>

シランカップリング剤溶液 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る積層体を得た。

[0113] (実施例 4)

<シランカップリング剤溶液の調製>

シランカップリング剤として 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業製：KBE-903（分子式： $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$ ）を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして、シランカップリング剤溶液 4 を得た。なお、実施例 3 と実施例 4 とで、[アルコール] / [シランカップリング剤] のモル比が異なるのは、シランカップリング剤の分子量が異なることによる。

<積層体の作製>

シランカップリング剤溶液 4 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 に係る積層体を得た。

[0114] (実施例 5)

<積層体の作製>

SUS 基板の代わりに、銅基板（古河電気工業株式会社製電解銅箔 GTS-SD、厚み  $105\ \mu\text{m}$ 、 $520\ \text{mm} \times 520\ \text{mm}$ 、表面の算術平均粗さ(R

a) : 400 nm)

を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、実施例5に係る積層体を得た。

[0115] (実施例6)

<シランカップリング剤溶液の調製>

純水6質量部を加える代わりに、純水60質量部を加えること以外は、実施例1と同様にして、シランカップリング剤溶液5を得た。

<積層体の作製>

SUS基板の代わりに、ガラス基板(厚さ0.7mm、520mm×520mm、表面の算術平均粗さ(Ra):0.2nm):日本電気硝子社製OA10G)を用いたこと、及び、シランカップリング剤溶液3の代わりに、シランカップリング剤溶液5を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、実施例6に係る積層体を得た。

ガラス表面の算術平均粗さ(Ra)は、表面物性評価機能付走査型プローブ顕微鏡(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「SPA300/nanonavi」)を用いて行った。計測はDFMモードで行い、カンチレバーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「DF3」又は「DF20」を使用し、スキャナーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「FS-20A」を使用し、走査範囲は10 $\mu$ m四方とし、測定分解能は512×512ピクセルとした。計測像について装置付属のソフトウェアで二次傾き補正を行った後、測定に伴うノイズが含まれる場合には適宜その他の平坦化処理(例えばフラット処理)を使用し、装置付属のソフトウェアでRa値を算出した。任意の3箇所について計測を行ってRa値を求め、それらの平均値を採用した。

[0116] (実施例7)

<積層体の作製>

SUS基板の代わりに、第2の基板としてSUS不織布(厚み35 $\mu$ m、520mm×520mm、繊維径5 $\mu$ m、目付5.1g/cm<sup>2</sup>)を用いたこ

と以外は、実施例 6 と同様にして、実施例 7 に係る積層体を得た。

[0117] (比較例 1)

<シランカップリング剤溶液の調製>

純水 6 質量部を加える代わりに、純水 100 質量部を加えること以外は、実施例 1 と同様にして、シランカップリング剤溶液 6 を得た。

<積層体の作製>

シランカップリング剤溶液 6 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 に係る積層体を得た。

[0118] (比較例 2)

<シランカップリング剤溶液の調製>

シランカップリング剤 20 質量部 (3-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業製: KBM-903) に純水 46 質量部を加え、室温 (25℃) にて 3 時間攪拌し、シランカップリング剤溶液 7 (混合溶液) を得た。

<積層体の作製>

シランカップリング剤溶液 7 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 に係る積層体を得た。

[0119] (比較例 3)

<積層体の作製>

シランカップリング剤溶液 6 を用いたこと以外は、実施例 7 と同様にして、比較例 3 に係る積層体を得た。

[0120] <シランカップリング剤溶液のアルコール量の測定>

シランカップリング剤溶液中のアルコール/シランカップリング剤比率は<sup>1</sup>H-NMR にて測定した。

シランカップリング剤溶液に 20 質量%の重水を加えた。重水での希釈後すぐに<sup>1</sup>H-NMR 測定を実施した。

シランカップリング剤由来の CH<sub>2</sub> の 1 つである 2.6 ppm 付近のピークとメタノール由来の CH<sub>3</sub> の 3.2~3.5 ppm 付近のピークの積分値の比

により、シランカップリング剤に対するアルコール含有量（モル％）を求めた。

具体的には下記式で求めた。

シランカップリング剤に対するアルコールの含有量（モル％）＝〔（メタノール由来の $\text{C H}_3$ のピークの積分値／3）〕／〔（シランカップリング剤中の $\text{C H}_2$ のピークの積分値）／2〕

実施例1のシランカップリング剤溶液の、シランカップリング剤に対するアルコール含有量は0.9モル％であった。

また、実施例4においてはエタノール由来の $\text{C H}_3$ の1.2ppm付近のピークを用いて比率を求めた。

結果を表1に示す。

（測定条件）

装置：フーリエ変換核磁気共鳴装置（ブルカージャパン株式会社 AVANCE NEO 600型）

測定溶液：試料液と重水を80／20vol比で混合

$^1\text{H}$ 共鳴周波数：600.134MHz

検出パルスのフリップ角：30°

データ取り込み時間：3～4秒

遅延時間：1秒

積算回数：10～40回

測定温度：30℃

[0121] <シランカップリング剤溶液の $^{29}\text{Si}$ -NMR測定>

シランカップリング剤溶液に20質量％の重水を加えた。重水での希釈後すぐに $^{29}\text{Si}$ -NMR測定を実施した。

得られるスペクトルの積分値の比からT0構造を有する $\text{Si}$ 、T1構造を有する $\text{Si}$ 、T2構造を有する $\text{Si}$ 、及び、T3構造を有する $\text{Si}$ の含有量（％）を算出した。結果を表1に示す。また、表1には、T0とT1の合計含有量（％）、及び、T2とT3の合計含有量（％）も合わせて示す。なお



、T2とT3の合計含有量(%)は、前記X/Yに相当する。

(測定条件)

装置：フーリエ変換核磁気共鳴装置（ブルカージャパン株式会社 AVANCE NEO 600型）

測定溶液：試料液と重水を80/20 vol比で混合

$^{29}\text{Si}$  共鳴周波数：119.22 MHz

検出パルスのフリップ角：90°

データ取り込み時間：2秒

遅延時間：13秒

プロトンデカップリング：インバースゲートデカップル

積算回数：30℃

積算回数：100～500回

[0122] <加熱前の浮きの測定>

実施例、比較例の積層体の幅方向の中央部を中心とし、2,500 cm<sup>2</sup> (50 cm×50 cm)の大きさに切り出した。切り出した積層体を、目視にて直径が0.5 mm以上の浮きの個数(気泡の個数)をカウントした。その個数をA1とした。次に、前記A1個の浮きの直径を、デジタルマイクロスコープ(機種名：VHX-970F 株式会社キーエンス製)を用いて測定し、その平均をA2 mmとした。

積層体のサイズが2,500 cm<sup>2</sup>よりも小さい場合は積層体の全面を測定し、浮きカウント後に、2,500 cm<sup>2</sup>換算の個数に再計算した。

[0123] <加熱後の浮きの測定>

加熱前の浮き測定に用いた積層体を空气中、200℃で1時間加熱した。加熱した積層体を、目視にて直径が0.5 mm以上の浮きの個数(気泡の個数)をカウントし、その個数をB1とした。次に、前記B1個の浮きの直径を、デジタルマイクロスコープ(機種名：VHX-970F 株式会社キーエンス製)を用いて測定し、その平均をB2 mmとした。

積層体のサイズが2,500 cm<sup>2</sup>よりも小さい場合は積層体の全面を測定

し浮きをカウント後に、2, 500 cm<sup>2</sup>換算の個数に再計算した。

[0124] A 1、A 2、B 1、B 2を表 1 に示す。

[0125] <90度剥離強度>

実施例、比較例の積層体を200℃、1時間加熱した。その後、90度剥離強度を、JIS K6854-1:1999に規定される90度剥離法に従って測定した。

装置名	:	島津製作所社製 オートグラフAG-1S
測定温度	:	室温
剥離速度	:	100mm/min
雰囲気	:	大気
測定サンプル幅	:	10mm

[0126]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
シランカップリング剤に対する アルコール含有量(モル%)	0.9	0.7	0.4	0.7	0.4	0.5	0.5	0.7	7.1	0.7
T0(%)	0.2	0.5	2.3	3.4	2.3	3.8	3.8	4.7	2.3	4.7
T1(%)	2.6	3.5	10.3	15.4	10.3	14.9	14.9	14.8	10.3	14.8
T2(%)	25.9	40.1	43.9	41.2	43.9	42.1	42.1	43.1	43.9	43.1
T3(%)	71.3	55.9	43.5	40	43.5	39.2	39.2	37.4	43.5	37.4
T0+T1(%)	2.8	4	12.6	18.8	12.6	18.7	18.7	19.5	12.6	19.5
X/Y	97.2	96	87.4	81.2	87.4	81.3	81.3	80.5	87.4	80.5
剥離強度(N/cm)	2.2	3.1	2.5	2.1	2	1.8	1.7	0.9	2.1	0.6
浮き個数(A1)	2	5	3	6	5	2	0	10	22	12
浮き個数(B1)	4	5	5	8	6	3	0	21	35	23
浮き平均直径(A2)	0.7	0.6	0.9	0.7	0.9	0.8	0	1.2	2.1	1.5
浮き平均直径(B2)	0.8	0.9	1.2	0.9	1.3	1.1	0	1.5	3.5	1.7

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1の基板と、シランカップリング剤層と、第2の基板とがこの順で積層された積層体であって、  
面積2,500 cm<sup>2</sup>当たりの、加熱前の直径0.5 mm以上の円形の浮きの個数をA1とし、200℃、1時間加熱後の直径0.5 mm以上の円形の浮きの個数をB1としたとき、 $[B1] \geq [A1]$ を満たし、  
前記A1個の浮きの直径の平均をA2、前記B1個の浮きの直径の平均をB2としたとき、 $[B2] \geq [A2]$ を満たし、  
前記B1が20個以下であり、  
前記B2が4.0 mm以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記第1の基板が耐熱高分子フィルムであり、  
前記第2の基板が金属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] 前記シランカップリング剤層を構成するシランカップリング剤がアミノ基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記第1の基板と前記第2の基板との90°初期剥離強度が、0.1 N/cm以上6 N/cm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1に記載の積層体。
- [請求項5] 200℃で1時間加熱した後の前記第1の基板と前記第2の基板との90°剥離強度が、0.2 N/cm以上10 N/cm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1に記載の積層体。
- [請求項6] 第1の基板、及び、第2の基板を準備する工程A、  
シランカップリング剤と水とを含み、且つ、アルコールの含有量がシランカップリング剤に対して1モル%以下である混合溶液を準備する工程B、  
前記混合溶液を前記第1の基板上及び／又は前記第2の基板上に供給する工程C、及び、

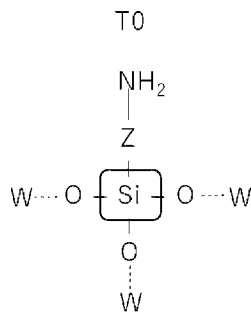
前記混合溶液が供給された後の前記第 1 の基板と前記第 2 の基板とを貼り合わせる工程 D を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項 7] 前記工程 B は、シランカップリング剤と水とアルコールとを含む液からアルコールを取り除く工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の積層体の製造方法。

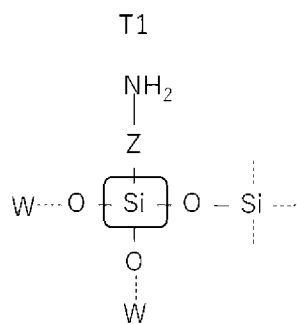
[請求項 8] 前記混合液中のシランカップリング剤は、 $^{29}\text{Si}$  - NMR 測定にて得られるスペクトルの積分値から算出される下記 T 2 構造及び下記 T 3 構造を有する Si の合計比率を X、下記 T 0 構造、下記 T 1 構造、下記 T 2 構造及び下記 T 3 構造を有する Si の合計比率を Y としたとき、 $X/Y$  が 8.1 以上であることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の積層体の製造方法。

ただし、下記 T 0 構造、下記 T 1 構造、下記 T 2 構造及び下記 T 3 構造において、Z は  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  で表される 2 価のアルキル鎖であり、W は  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  で表される 1 価のアルキル基又は水素原子である（ただし、n は、1 以上 10 以下の整数であり、m は、1 以上 10 以下の整数である）。

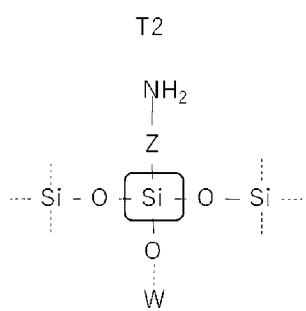
[化 1]



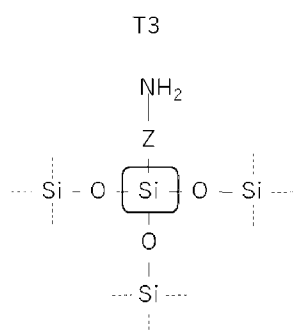
[化2]



[化3]



[化4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010563

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 15/088</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/12</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: B32B7/12; B32B15/088; H05K1/03 650; H05K1/03 630E		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B15/088; B32B7/12; H05K1/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-126922 A (TOYOBO CO., LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, paragraphs [0001], [0010], [0016], [0019], [0044]-[0050], examples	1-5
A	entire text	6-8
X	JP 2003-201293 A (DEGUSSA AG) 18 July 2003 (2003-07-18) claims, paragraphs [0001]-[0002], [0028], [0033]	6-7
A	entire text	1-5, 8
P, X	WO 2023/002920 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 26 January 2023 (2023-01-26) examples, claims	1-5
P, X	WO 2023/002919 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 26 January 2023 (2023-01-26) examples, claims	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>05 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>13 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/010563</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-126922 A	16 August 2018	(Family: none)	
JP 2003-201293 A	18 July 2003	US 2003/0072873 A1 paragraphs [0001]-[0002], [0040], [0045], claims EP 1304345 A2 DE 10151264 A1 AT 312868 T	
WO 2023/002920 A1	26 January 2023	(Family: none)	
WO 2023/002919 A1	26 January 2023	(Family: none)	



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/088(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: B32B7/12; B32B15/088; H05K1/03 650; H05K1/03 630E		
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）） B32B15/088; B32B7/12; H05K1/03 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
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 A	JP 2018-126922 A（東洋紡株式会社）16.08.2018（2018 - 08 - 16） 特許請求の範囲, 0001, 0010, 0016, 0019, 0044-0050, 実施例 全文	1-5 6-8
X A	JP 2003-201293 A（デグサ アクチエンゲゼルシャフト）18.07.2003（2003 - 07 - 18） 特許請求の範囲, 0001-0002, 0028, 0033 全文	6-7 1-5, 8
P, X	WO 2023/002920 A1（東洋紡株式会社）26.01.2023（2023 - 01 - 26） 実施例, 請求の範囲	1-5
P, X	WO 2023/002919 A1（東洋紡株式会社）26.01.2023（2023 - 01 - 26） 実施例, 請求の範囲	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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		
国際調査を完了した日	05.06.2023	国際調査報告の発送日 13.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  清水 晋治 4S 3535  電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010563

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-126922 A	16.08.2018	(ファミリーなし)	
JP 2003-201293 A	18.07.2003	US 2003/0072873 A1 0001-0002, 0040, 0045, CLAIMS EP 1304345 A2 DE 10151264 A1 AT 312868 T	
WO 2023/002920 A1	26.01.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/002919 A1	26.01.2023	(ファミリーなし)	