

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124056 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 17/10 (2006.01) C03C 17/32 (2006.01)  
B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042661
- (22) 国際出願日: 2021年11月19日(19.11.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-204942 2020年12月10日(10.12.2020) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福川 健一 (FUKUKAWA, Kenichi). 久宗 穰 (HISAMUNE, Yutaka). 浦上 達宣 (URAKAMI, Tatsuhiko).
- (74) 代理人: 特許業務法人鷺田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウエスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: LAMINATE AND PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND POLYIMIDE FILM AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 積層体およびその製造方法、ならびにポリイミドフィルム、およびその製造方法

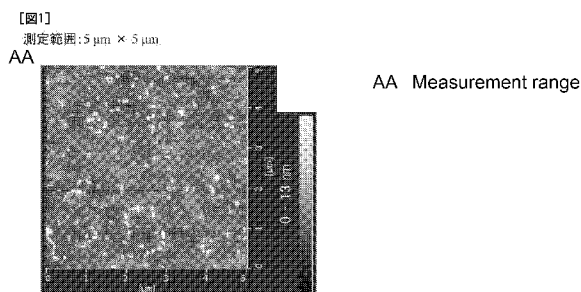


図1A

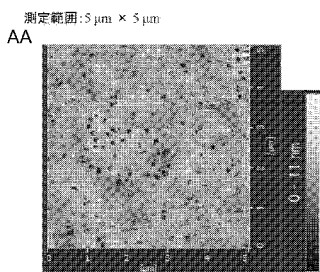


図1B

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a laminate that makes it possible for a polyimide film and a glass substrate to be peeled apart without damaging the polyimide film or an element part, even if a dedicated device or the like is not used. A laminate that has a glass substrate and a polyimide layer that is layered on the glass substrate. When the surface roughness of the glass substrate has been measured, the maximum height difference  $S_z$  is 4 – 20 nm, and, per 5  $\mu\text{m}$   $\times$  5  $\mu\text{m}$ , the glass substrate has 100 – 1000 protrusions that have a height of at least 1/2 of the maximum height difference  $S_z$ .

(57) 要約: 本発明は、専用の装置等を用いない場合でも、ポリイミドフィルムや素子部に損傷を生じさせることなく、ポリイミドフィルムとガラス基板との剥離が可能な積層体を提供することを課題とする。上記課題を解決する積層体は、ガラス基板と、前記ガラス基板に積層されたポリイミド層と、を有する。前記ガラス基板の表面粗さを測定したとき、最大高低差  $S_z$  が 4 nm 以上 20 nm 以下であり、前記ガラス基板は、5  $\mu\text{m}$   $\times$  5  $\mu\text{m}$  当たり、前記最大高低差  $S_z$  の 1/2 以上の高さの突起を 100 個以上 1000 個以下有する。

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

積層体およびその製造方法、ならびにポリイミドフィルム、およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層体およびその製造方法、ならびにポリイミドフィルム、およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、電子ペーパーの実用化にともない、ポリイミド等のフレキシブルな樹脂フィルム上にTFT素子等の半導体デバイスを形成することが試みられている。ただし、可撓性を有する樹脂フィルムだけでは撓んだりしやすく、搬送等が困難となることがある。そこで通常、ガラス基板上に樹脂層を形成し、樹脂層をガラス基板によって支持した状態で素子部を形成する。ガラス基板を支持体として使用すると、フラットパネルディスプレイ等を製造するための既存のプロセス技術および設備を流用できるとの観点でも好都合である。そして、素子部の形成後、樹脂層とガラス基板とを剥離することで、フレキシブルな素子が得られる。

[0003] しかしながら、一般的なガラス基板上に樹脂層、特にポリイミド層を形成すると、ガラス基板とポリイミド層との剥離が難しい、という課題があった。そして、剥離の際にかかる荷重によって、ポリイミド層が変形したり、損傷したり、さらには素子を損傷したりすること等があった。そこで、ポリイミド層とガラス基板との剥離技術が種々検討されている。

[0004] 例えば、ガラス基板とその上に配置された樹脂層との界面にレーザーを照射し、アブレーションを生じさせて剥離する技術が提案されている（例えば、特許文献1）。一方、ガラス基板と樹脂層との間に、フラッシュ光を照射し、これらの界面における密着性を弱める技術も提案されている（例えば、特許文献2）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2003-163338号公報  
特許文献2：特開2014-107314号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、レーザー光やフラッシュ光を照射するためには、専用の装置が必要である。またこれらの方法では、工程数が多く、ランニングコストが増大するという課題がある。
- [0007] 本発明は上記課題を鑑みてなされたものである。本発明は、専用の装置等を用いない場合でも、さらにはポリイミド層の損傷を抑制させつつ、ポリイミド層とガラス基板との剥離を容易に行うことが可能な積層体やその製造方法、当該積層体から得られるポリイミドフィルムやその製造方法等を提供する。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、以下の積層体を提供する。
- [1] ガラス基板と、前記ガラス基板に積層されたポリイミド層と、を有し、前記ガラス基板の表面粗さを測定したとき、最大高低差 $S_z$ が4nm以上20nm以下であり、前記ガラス基板は、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ あたりに、前記最大高低差 $S_z$ の $1/2$ 以上の高さの突起を100個以上1000個以下有する、積層体。
- [0009] [2] 前記ガラス基板表面の最も高い突起から2nm低い水平面に存在する領域の合計面積が、前記ガラス基板を平面視したときの面積に対して3%以下である、[1]に記載の積層体。
- [0010] 本発明は、以下の積層体の製造方法を提供する。
- [3] 表面粗さを測定したとき、最大高低差 $S_z$ が4nm以上20nm以下であり、かつ $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ あたりに、前記最大高低差 $S_z$ の $1/2$ 以上

の高さの突起を100個以上1000個以下有するガラス基板を準備する工程と、前記ガラス基板上に、ポリイミド前駆体および／またはポリイミドを含むワニス塗布する工程と、前記ワニスを硬化させて、ポリイミド層を形成する工程と、を含む、積層体の製造方法。

[0011] [4] 前記ガラス基板の25℃における水との接触角が、10°～90°である、[3]に記載の積層体の製造方法。

[0012] 本発明は、以下のポリイミドフィルムの製造方法、およびポリイミドフィルムも提供する。

[5] 上記積層体の、前記ガラス基板と前記ポリイミド層とを剥離し、ポリイミドフィルムを得る工程を有する、ポリイミドフィルムの製造方法。

[6] 前記ポリイミドフィルムを得る工程が、前記ガラス基板と前記ポリイミド層とを、機械的に剥離する工程である、[5]に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[7] 前記ポリイミドフィルムを得る工程後、前記ガラス基板を回収して第2のガラス基板とし、前記第2のガラス基板上に、ポリイミド前駆体および／またはポリイミドを含む第2のワニスを塗布する工程と、前記第2のワニスを硬化させて、第2のポリイミド層を形成する工程と、前記第2のガラス基板と前記第2のポリイミド層とを剥離し、第2のポリイミドフィルムを得る工程と、を有する、[5]または[6]に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[8] 表面粗さを測定したとき、最大高低差 $S_z$ が4nm以上20nm以下であり、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ あたりに、前記最大高低差 $S_z$ の1/2以上の深さの凹部を100個以上1000個以下有する、ポリイミドフィルム。

[9] 前記ポリイミドフィルムの最も深い凹部から2nm高い水平面に存在する開口部の合計面積が、前記ポリイミドフィルムを平面視したときの面積に対して3%以下である、[8]に記載のポリイミドフィルム。

[0013] 本発明は、以下のフレキシブル・エレクトロニクス素子の製造方法も提供する。

[10] 上記[1]または[2]に記載の積層体の、前記ポリイミド層上に、素子部を形成する工程と、前記素子部の形成後、前記ポリイミド層と前記ガラス基板とを剥離する工程と、を有する、フレキシブル・エレクトロニクス素子の製造方法。

### 発明の効果

[0014] 本発明の積層体によれば、専用の装置等を用いない場合でも、さらにはポリイミド層に損傷を抑制して、ポリイミド層とガラス基板との剥離を容易に行うことが可能である。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1Aは、実施例9で使用するガラス基板の表面をAFMで観察したときの $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の範囲の写真であり、図1Bは、実施例9で作製した積層体のガラス基板およびポリイミド層を剥離したときのポリイミド層の表面をAFMで観察したときの $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の範囲の写真である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。

[0017] 本発明の積層体は、ガラス基板とポリイミド層とを含む。当該ポリイミド層は、各種フレキシブル・エレクトロニクス素子用の基板等に用いられる。ただし、ポリイミド層や積層体の用途はフレキシブル・エレクトロニクス素子用の基板に限定されない。

[0018] 前述のように、従来、支持体となるガラス基板等の上にポリイミド層を形成し、ガラス基板によってポリイミド層を支持した状態でフレキシブル・エレクトロニクス素子の素子部等を形成することがあった。一方で、ポリイミド層をガラス基板から剥離して、各種フィルムとして使用することもあった。いずれの用途においても、ガラス基板上にポリイミド層を形成すると、こ

これらの密着性が高く、ガラス基板とポリイミド層との剥離が難しい、という課題があった。

[0019] なお、上記ガラス基板としては、硬度の高いアルカリガラス基板、または無アルカリガラスを使用することが一般的であった。一方、ガラス基板の一種に、硬度や剛性がアルカリガラスより低い白板ガラスと称する種類のガラスがある。ただし、白板ガラスは、生産工程やその管理方法が他のガラス基板と異なり、例えばガラス基板内に気泡等が含まれることがある。さらに、強度も他のガラス基板より低いことが多く、厳密な光学用途や大判ガラス化して生産するには適さない傾向にあった。

[0020] 本発明者らが検討したところ、従来、支持体として使用されてきたガラス基板は、表面が平滑であり、その上に形成したポリイミド層を形成すると、剥離が難しい。これに対し、表面に特定の突起を有するガラス基板によれば、特別な装置等を用いることなく、容易に剥離できることが見出された。具体的には、表面粗さを測定したとき、最大高低差  $S_z$  が  $4\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下であり、かつ、 $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$  当たり、前記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さの突起を  $100$  個以上  $1000$  個以下有するガラス基板によれば、ガラス基板とポリイミド層とを容易に剥離できることが明らかとなった。

[0021] その理由は、以下のように考えられる。ポリイミド層を形成する際、ガラス基板上にワニス塗布し、これを加熱して硬化させる。そして、これを冷却すると、ポリイミド層内に残留応力が発生する。このとき、支持体として平滑なガラス基板を用いると、当該残留応力がポリイミド層全体に発生する。一方、支持体として、特定の突起を有するガラス基板を用いると、残留応力が突起の周辺に集中する。そして、ガラス基板とポリイミド層とを剥離する際、当該突起の近傍で容易に剥離が生じる。またこのとき、ガラス基板が適度な数の突起を有するため、積層体全体で、剥離が生じやすくなる。以下、当該ガラス基板およびポリイミド層について、詳しく説明する。

[0022] ・ガラス基板

本発明の積層体におけるガラス基板は、表面粗さを測定したとき、最大高

低差  $S_z$  が  $4\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下であり、かつ、 $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$  当たりには、前記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さの突起を  $100$  個以上  $1000$  個以下有する。

[0023] ガラス基板は、全面に上記突起を有していてもよいが、例えばポリイミド層を積層する領域のみに、上記突起を有していてもよい。また、ガラス基板は、両面に突起を有していてもよく、ポリイミド層を積層する面のみに、突起を有していてもよい。さらに、ガラス基板は1層で構成されていてもよく、2層以上から構成されていてもよい。

[0024] 本明細書における最大高低差  $S_z$  とは、ガラス基板の突起を含む領域  $2\text{ }\mu\text{ m} \times 2\text{ }\mu\text{ m}$  について表面粗さを観察したときに、当該領域における最も高い山の頂部と、当該領域における最も低い谷の底部との高さの差である。なお、最も高い山および最も低い谷は、必ずしも隣り合っている必要はない。当該最大高低差  $S_z$  は、例えば原子間力顕微鏡（以下、「AFM」とも称する）で測定できる。

[0025] ここで、上記最大高低差  $S_z$  は、 $4\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下であればよいが、 $5\text{ nm}$  以上  $18\text{ nm}$  以下が好ましく、 $6\text{ nm}$  以上  $15\text{ nm}$  以下がより好ましい。最大高低差  $S_z$  が  $4\text{ nm}$  以上であると、上述のように、突起の近傍に、ポリイミド層の残留応力が集中しやすくなる。一方で最大高低差  $S_z$  が  $20\text{ nm}$  以下であると、ガラス基板とポリイミド層との間でアンカー効果が発現し難く、容易に剥離しやすくなる。

[0026] また、本明細書では、ガラス基板の表面に存在する、上記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さを有する凸部を突起とする。当該突起の形状は特に制限されず、例えば円錐状や角錐状であってもよく、円柱状や円錐台状、角柱状、角錐台状等であってもよい。また、柱状や錐台状の天面の一部に窪みを有する形状であってもよい。突起の数は、AFMでガラス基板表面の  $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$  当たりの写真を撮像し、当該写真中に存在する突起の数を数えて算出する。また、突起の数を数える際には、頂部の数を数えるのではなく、最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さを有する凸状の領域の数を数える。したがっ



て、1つの突起に複数の頂部があってもよい。

[0027] ここで、ガラス基板の表面  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  当たり存在する突起の数は、 $100$ 個以上 $1000$ 個以下であればよいが、 $120$ 個以上 $500$ 個以下が好ましく、 $140$ 個以上 $250$ 個以下がより好ましい。 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  当たり存在する突起の数が $100$ 個以上であると、ガラス基板とポリイミド層とを剥離しやすくなる。一方、 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  当たり存在する突起の数が $1000$ 個以下であると、ガラス基板とポリイミド層との間でアンカー効果が生じ難くなり、この場合も剥離しやすくなる。

[0028] また、上記ガラス基板では、最も高い突起から $2\ \text{nm}$ 低い水平面に存在する領域の合計面積が、ガラス基板を平面視したときの面積に対して $3\%$ 以下であることが好ましく、 $2\%$ 以下がより好ましく、 $1\%$ 以下がさらに好ましい。

[0029] 最も高い突起から $2\ \text{nm}$ 低い水平面に存在する領域の合計面積とは、最も高い突起から $2\ \text{nm}$ 低い位置で、水平にガラス基板を切断したとき、当該切断面に存在するガラス基板の面積の合計をいう。一方、ガラス基板を平面視したときの面積とは、突起の有無や高さに関係なく、ガラス基板を平面視したときの面積をいう。ただし、ガラス基板全体について、上記水平面に存在する領域の合計面積を算出することは難しい。そこで、本明細書では $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ の範囲で測定を行ったときの値とする。具体的には、AFMで $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ の領域内に存在する最も高い突起を特定する。そして、当該突起の高さから $2\ \text{nm}$ 低い水平面でガラス基板を切断したと仮定したときの断面面積の合計を算出する。そして、当該合計面積を、ガラス基板の平面視面積 ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) で除し、上記割合を算出する。

[0030] 当該数値は、個々の突起の太さと相関する。個々の突起が太い場合には、上記数値が大きくなりやすい。上記数値を $3\%$ 以下とすると、ポリイミド層の残留応力が突起周辺に集中しやすくなり、ポリイミド層がより剥離しやすくなる。

[0031] さらに、ガラス基板の $25\ ^\circ\text{C}$ における水との接触角は、 $10^\circ$ 以上 $90^\circ$

以下が好ましく、 $15^{\circ}$ 以上 $70^{\circ}$ 以下がより好ましい。 $15^{\circ}$ 以上 $45^{\circ}$ 以下がさらに好ましい。ガラス基板と水との接触角が大きすぎると、ポリイミドを形成する際に、ワニスをはじいてしまい、ポリイミド層の平滑性等が損なわれることがある。また、水との接触角が小さすぎると、ポリイミド層を剥離し難くなりやすい。

[0032] ここで、ガラス基板の種類は、上述の最大高低差 $S_z$ や所定の数の突起を有していれば特に制限されず、例えばアルカリガラス基板であってもよく、無アルカリガラス基板であってもよく、白板ガラス基板であってもよい。ただし、通常、一般的なアルカリガラス基板や無アルカリガラス基板で上記数値を満たすものは少ないことから、アルカリガラス基板や無アルカリガラス基板を使用する際には、表面に突起を設けるための加工が必要である。一方で、白板ガラス基板では、上述の最大高低差 $S_z$ や所定の数の突起を有するものがあり、これをそのまま使用してもよい。上述のように、白板ガラス基板の表面には、気泡由来の突起が生じやすく、他の種類のガラス基板より上述の最大高低差 $S_z$ や所定の突起の数を満たしやすいと考えられる。なお、白板ガラス基板においても、必要に応じて、表面を研磨して最大高低差 $S_z$ を調整したり、表面に突起を設けるための加工等を行ったりしてもよい。

[0033] 上記ガラス基板に突起を設けるための加工の一例として、フッ酸によるエッチング処理や、レーザー照射、フォトリソグラフィ、または、これらを複数組み合わせた方法等が含まれる。

[0034] ここで、ガラス基板の厚みは特に制限されず、 $50\mu\text{m}$ 以上 $5000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ガラス基板の厚みが $50\mu\text{m}$ 以上であると、ガラス基板が撓みにくくなったり、強度が高まったりする。一方、ガラス基板の厚みが $2000\mu\text{m}$ 以下であると、積層体の取り扱い性が良好になる。

[0035] また、ガラス基板の平面視形状は特に制限されず、例えば矩形とすることができるが、その他の形状であってもよい。また、その面積も特に制限されず、積層体の用途に合わせて適宜選択されるが、通常長さは $10\text{mm}$ 以上 $2$

000 mm以下が好ましく、30 mm以上500 mm以下がより好ましい。  
また、幅は10 mm以上2000 mm以下が好ましく、30 mm以上500 mm以下がより好ましい。

[0036] ・ポリイミド層

上記ガラス基板上に配置されるポリイミド層は、ポリイミドを主に含む層であれば特に制限されず、ポリイミド層を構成するポリイミドの構造は特に制限されない。ポリイミドの構造は、ポリイミド層の用途や所望の物性（例えば透明性や耐熱性等）に応じて適宜選択される。ただし、ポリイミド層は、ポリアミド酸を含むワニスや、ポリイミドを含むワニスから形成された層であることが特に好ましい。このようなポリイミド層は、ポリイミド層形成時に、上述のガラス基板の突起周辺に残留応力が生じやすく、上述のガラス基板から剥離しやすい。

[0037] ポリイミド層中には、ポリイミドを1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。また、本発明の目的および効果を損なわない範囲において、ポリイミド以外の成分を一部に含んでいてもよい。ポリイミド以外の成分の例には、他の樹脂や各種添加剤等が含まれる。ただし、ポリイミド層中のポリイミドの含有量は20質量%以上が好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。

[0038] 当該ポリイミド層の厚みは、1  $\mu$ m以上100  $\mu$ m以下が好ましく、5  $\mu$ m以上50  $\mu$ m以下がより好ましい。ポリイミド層の厚みが、1  $\mu$ m以上であると、ガラス基板から剥離した際に、十分な強度を維持できる。一方、ポリイミド層の厚みが50  $\mu$ m以下であると、ポリイミド層を基板とした素子の厚みを薄くできる。また、フレキシブル性等も高まる。

[0039] ポリイミド層は、ガラス基板の全面に配置されていてもよく、一部のみに配置されていてもよい。また、その平面視形状も特に制限されず、例えば矩形形状であってもよく、円形状等、所望の形状であってもよい。

[0040] ・積層体の製造方法

上述のポリイミド積層体の製造方法は特に制限されない。ただし、ガラス

基板の表面の最大高低差  $S_z$  が  $4\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下であり、かつ  $5\text{ }\mu\text{ m}$   $\times$   $5\text{ }\mu\text{ m}$  当たり、前記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さの突起を  $100$  個以上  $1000$  個以下有するガラス基板を準備する工程（以下、「ガラス基板準備工程」とも称する）と、当該ガラス基板上に、ポリイミド前駆体および／またはポリイミドを含むワニス塗布する工程（以下、「ワニス塗布工程」とも称する）と、当該ワニスを硬化させて、ポリイミド層とする工程（以下、「ワニス硬化工程」とも称する）と、を含む方法が好ましい。

[0041] 上述のように、このような方法でポリイミド層を形成すると、ワニス硬化工程後、ポリイミド層の残留応力がガラス基板の突起周辺に集中しやすくなり、ガラス基板とポリイミド層とを剥離しやすくなる。

[0042] 基板準備工程では、上述のガラス基板を準備する。なお、ガラス基板準備工程では、ガラス基板の表面における最大高低差  $S_z$  を特定したり、ガラス基板表面の突起の数を数えたりする検査を行ってもよい。また、検査の結果に基づき、最大高低差  $S_z$  が所定の範囲であり、かつ  $5\text{ }\mu\text{ m}$   $\times$   $5\text{ }\mu\text{ m}$  当たりにおける突起の数が所定の範囲であるガラス基板を選別したりする作業を行ってもよい。さらに、基準に満たないものに対して、例えばフッ酸によるエッチング処理やレーザー照射等を行ったりしてもよく、表面を研磨したりする作業を行ってもよい。

[0043] また基板準備工程では、ガラス基板の  $25\text{ }^\circ\text{ C}$  における水との接触角が、 $100^\circ$  以上  $90^\circ$  以下であるかを確認したり選別したりする工程を行ってもよい。ガラス基板と水との接触角が当該範囲であると、後述のワニス塗布工程で、ワニスをはじくことなく、均一に塗布できる。

[0044] ワニス塗布工程では、ポリアミド酸および／またはポリイミドを含むワニスを塗布する。当該ワニスは、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンを溶媒中で反応させて調製してもよく、ポリアミド酸やポリイミドを準備し、これを溶媒に溶解または分散させてもよい。

[0045] 使用する溶媒は、ポリアミド酸またはポリイミドを十分に溶解または分散させることが可能なものであれば特に制限されず、公知の溶媒を使用できる

- 。
- [0046] なお、ワニスは市販品であってもよい。ポリアミド酸を含む市販のワニスの例には、ECRIOS VICT-LA、ECRIOS VICT-Bnp、ECRIOS VICT-Cz、ECRIOS VICT-E（いずれも三井化学社製、ECRIOSは同社の登録商標）；UPIAシリーズ（宇部興産社製、UPIAは同社の登録商標）等が含まれる。
- [0047] 一方、ポリイミドを含む市販のワニスの例には、PIVAR MP17、PIVAR MP20A（いずれも三井化学社製、PIVARは同社の登録商標）；ネオプリムワニス（三菱瓦斯化学社製、ネオプリムは同社の登録商標）；PIAD（荒川工業社製）、Pyre-M. L.（I. S. T. 社製、Pyre-M. L. は同社の登録商標）；PIX-8144（HDマイクロシステムズ社製）等が含まれる。
- [0048] 上記ワニスの塗布方法は特に制限されず、例えばスピンコート法、バーコート法、ディップコート法、スリットコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、ダイコート法等が含まれる。
- [0049] ワニス硬化工程では、ワニス塗布工程で塗布したワニスを硬化させる。これにより、所望のポリイミド層が形成される。ワニスの硬化方法は、ワニスの種類に応じて適宜選択される。例えば、ワニス塗布工程でポリアミド酸を含むワニスを塗布した場合には、ポリイミド酸をイミド化させる温度まで加熱する。
- [0050] このときの平均昇温速度は、50～360℃の範囲で、例えば0.25～50℃/分とすることができ、好ましくは1～10℃/分、より好ましくは2～5℃/分である。昇温速度は、一定としてもよく、2段階以上に変えてもよい。2段階以上に変える場合は、各昇温速度を0.25～50℃/分とすることが好ましい。得られるポリイミド層の透明性が高くなる。さらに、昇温は、連続的でも段階的（逐次的）でもよいが、連続的とすることが、得られるポリイミド層の外観不良やイミド化反応に伴う白化を抑制できる点から好ましい。なお、塗膜は必ずしも300℃まで加熱する必要はない。昇温

終了温度が300℃未満である場合、150℃からその昇温終了温度までの範囲における平均昇温速度を0.25～50℃/分とすることが好ましい。

[0051] 昇温終了（到達最高）温度は、通常、高めの温度、具体的にはポリイミドのガラス転移温度 $T_g$ より10℃以上高い温度とすることが好ましい。昇温終了（到達最高）温度をポリイミドのガラス転移温度以上とすることで、塗膜に含まれる残存溶剤を除去しやすくなる。昇温終了後の加熱時間は、例えば1秒～10時間程度とすることができる。

[0052] 一方、ワニス塗布工程でポリイミドを含むワニスを塗布した場合には、ポリイミドワニス中の溶媒の沸点以上に加熱することが好ましく、ポリイミドのガラス転移温度 $T_g$ より10℃以上高い温度で一定時間維持することが特に好ましい。これにより、ワニス中の溶媒が十分に抜けやすくなる。加熱時間は、例えば1秒～10時間程度とすることができる。

[0053] 上記加熱によるワニスの硬化後（ポリイミド層の形成後）、通常当該積層体を室温まで冷却する。このとき、上述のようにポリイミド層に残留応力が生じやすく、当該残留応力がガラス基板の突起の周囲に集中しやすくなる。なお、冷却時の降温速度は特に制限されない。

[0054] ・積層体の用途

上記積層体は、ポリイミド上記ガラス基板からポリイミド層を剥離して使用してもよく、ガラス基板によってポリイミド層を支持したまま使用してもよい。例えば、ガラス基板とポリイミド層とを剥離後、ポリイミド層上に各種素子部を形成して、フレキシブル・エレクトロニクス素子を作製してもよい。一方、後述のように、積層体の状態、すなわちガラス基板とポリイミド層とを積層した状態で、ポリイミド層上に素子部を形成する工程を行ってもよい。

[0055] ガラス基板とポリイミド層とを剥離する方法は特に制限されず、ガラス基板とポリイミド層との間に化学的变化を生じさせて剥離する方法であってもよいが、ポリイミド層やガラス基板に化学的变化を生じさせることなく、ガラス基板とポリイミド層とを機械的に剥離する方法がより好ましい。本明細

書において、機械的に剥離するとは、ガラス基板およびポリイミド層の界面で剥離が生じるように、ガラス基板およびポリイミド層のいずれか一方、または両方から力を加えて、剥離することをいう。機械的に剥離する方法の一例には、ガラス基板を固定し、かつポリイミド膜の少なくとも一端にテープを貼り付けた後、当該テープをガラス基板から引き離す方向に移動させる方法が含まれる。なお、テープは一端だけでなく、より広い面積、例えば全面に貼り付けてもよい。

[0056] 一方、ガラス基板とポリイミド層との間に化学的変化を生じさせて剥離する方法の例には、レーザー照射処理やフラッシュ光照射処理が挙げられる。これらの方法では、ガラス基板およびポリイミド層の界面近傍の、ポリイミド層を一部分解したり変質させたりすることで、ガラス基板とポリイミド層とを剥離しやすくする。

[0057] 上記ガラス基板から剥離後のポリイミド層（以下、「ポリイミドフィルム」とも称する）は、上記ガラス基板の突起に対応する凹部を有している。具体的には、表面粗さを測定したとき、最大高低差  $S_z$  が 4 nm 以上 20 nm 以下であり、かつ  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  当たり、前記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の深さの凹部を 100 個以上 1000 個以下有する。最大高低差  $S_z$  は、5 nm 以上 18 nm 以下が好ましく、6 nm 以上 15 nm 以下がより好ましい。一方、凹部の数は、120 個以上 500 個以下が好ましく、140 個以上 250 個以下がより好ましい。最大高低差  $S_z$  の測定方法や、凹部の個数の算出方法は、上述のガラス基板の最大高低差  $S_z$  の測定方法や、凸部の個数の算出方法と同様である。

[0058] さらに、当該ポリイミドフィルムの最も深い凹部から 2 nm 高い水平面に存在する開口部の合計面積が、ポリイミドフィルムを平面視したときの面積に対して 3% 以下であることが好ましく、2% 以下がより好ましく、1% 以下がさらに好ましい。本明細書でいう「開口部」とは、上記水平面においてポリイミドが存在しない部分、つまり空隙となっている部分をいう。上記水平面に存在する開口部の合計面積についても、上述のガラス基板の表面形状

を測定する方法と同様に測定できる。具体的には、ポリイミドフィルムをAFMで観察し、 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ の領域内に存在する最も深い凹部を特定する。そして、当該凹部の深さから2nm高い水平面でポリイミドフィルムを切断したと仮定したときの開口部の面積の合計を算出する。そして、当該合計面積を、ポリイミドフィルムの平面視面積( $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ )で除し、割合を算出する。

[0059] ポリイミドフィルムが、このような凹部を有すると、当該ポリイミドフィルム上に素子部を形成する際、もしくは形成した後にポリイミドフィルムが光を反射し難くなり、ポリイミドフィルムを様々な用途に使用しやすくなる。

[0060] なお、ポリイミドフィルム（ポリイミド層）と剥離したガラス基板は、繰り返しポリイミド層を形成するための支持体として使用可能である。例えば、ポリイミドフィルム（ポリイミド層）を剥離したガラス基板を回収し、当該ガラス基板（本明細書では、「第2のガラス基板」とも称する）上に、ポリイミド前駆体および／またはポリイミドを含む第2のワニス塗布する工程と、当該第2のワニスを硬化させて、第2のポリイミド層を形成する工程と、上記第2のガラス基板と上記第2のポリイミド層とを剥離し、第2のポリイミドフィルムを得る工程と、を行ってもよい。上記第2のワニスは、上述の積層体の製造方法のワニス塗布工程で塗布するワニスと同一であってもよく、異なってもよい。また、当該第2のワニスの塗布方法や硬化方法は、上述の積層体の製造方法のワニス塗布工程やワニス硬化工程と同様である。また、第2のガラス基板と第2のポリイミド層との剥離方法も上述と同様であり、例えば機械的剥離によって行うことができる。なお、第2のポリイミド層を剥離したガラス基板を回収し、ポリイミドフィルム（ポリイミド層）の作製をさらに繰り返すことができる。

[0061] このように繰り返し、ガラス基板上にポリイミド層を作製してポリイミドフィルム（ポリイミド層）を得る場合、厚さや組成が同一である、一種類のポリイミドフィルムを繰り返し作製してもよく、厚さや組成等が互いに異なる



る、複数種類のポリイミドフィルムを作製してもよい。

[0062] ・積層体を用いたフレキシブル・エレクトロニクス素子の製造方法

上述の積層体をそのまま、フレキシブル・エレクトロニクス素子の製造に使用する場合、まず、積層体のポリイミド層上に素子部を形成する工程を行い、その後、ポリイミド層とガラス基板とを剥離する工程を行う。

[0063] 当該方法によれば、剛性を有するガラス基板によって支持しながら、素子部を形成することが可能である。したがって、素子部の形成時に、ポリイミド層が撓んだりすること等がなく、所望の位置に精度よく素子部を形成することが可能である。

[0064] 一方で、素子部を形成した後は、ポリイミド層からガラス基板を容易に剥離可能である。したがって、素子部を破損させること等なく、剥離を行うことが可能であり、フレキシブル・エレクトロニクス素子が容易に得られる。

### 実施例

[0065] 以下において、実施例を参照して本発明を説明する。実施例によって、本発明の範囲は限定されない。

[0066] [実施例 1]

・ガラス基板の準備

松浪硝子工業社製、型番 S 9 1 1 1 の白板ガラス 1 ( 5 2 m m × 7 6 m m 、厚み 1 m m ) をガラス基板として準備した。当該ガラス基板について、A F M 5 3 0 0 E ( 日立ハイテクサイエンス株式会社製 ) を用いて、表面の最大高低差  $S_z$ 、および  $5 \mu m \times 5 \mu m$  当たり存在する、最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さを有する突起の数を測定した。なお、測定の際、カンチレバーは背面 A I コートを有する S i 製カンチレバーを用いた。測定モードは D F M モード ( 表面形状象 ) とし、測定環境は室温、大気中で観測した。なお、最大高低差  $S_z$  は、 $2 \mu m \times 2 \mu m$  当たりの表面粗さを測定し、ガラス基板の表面において、最も高い点と最も低い点との高低差を算出して求めた。一方、 $5 \mu m \times 5 \mu m$  当たり存在する、最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さを有する突起の数は、A F M で撮影した画像 (  $5 \mu m \times 5 \mu m$  ) 中の突

起の数を数えた。結果を表1に示す。

[0067] さらに、AFM5300E（日立ハイテクサイエンス株式会社製）により、 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ の範囲について、ガラス基板表面の最も高い突起から2nm低い面に存在する、ガラス基板の合計面積を算出し、その割合（（最も高い突起から2nm低い面に存在するガラス基板の合計面積/ $4\mu\text{m}^2$ ） $\times 100$ ）を算出した。結果を表1に示す。

[0068] ・ポリイミド層の形成

上述のガラス基板の一部に幅10mm、長さ40mmの短冊状の開口部を有するようにマスキングテープ（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）テープ）を貼付した。そして、ポリアミド酸ワニス1（三井化学社製、ECRIOS（登録商標）VICT-LA）を約5g、上記ガラス基板上に滴下した。そして、回転数1300rpmで15秒間、続けて1500rpmで5秒間スピコートした。その後、速やかに、マスキングテープを剥離して強制排気型乾燥オーブンの中に置き、空気気流下、50℃から220℃まで、昇温速度2℃/分で加熱し、続けて220℃に保持したまま1.5時間焼成した。これにより、ポリアミド酸ワニス1中のポリアミド酸がイミド化し、ガラス基板と短冊状のポリイミド層とが積層された積層体を得られた。ポリイミド層の厚みは、11~13 $\mu\text{m}$ であった。

[0069] [実施例2]

上記実施例1で作製した積層体からガラス基板（白板ガラス1）を剥離し、再度当該ガラス基板上にポリアミド酸ワニス1を塗布して、同様の条件で積層体を作製した。

[0070] [実施例3]

実施例1と同様のガラス基板（白板ガラス1）を準備した。当該ガラス基板の一部にマスキングテープ（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）テープ）を貼付した。そして、ポリアミド酸ワニス2（三井化学社製、ECRIOS（登録商標）VICT-Bnp）を約5g、上記ガラス基板上に滴下した。そして、回転数1300rpmで15秒間、続けて1500rpm

mで5秒間スピコートした。その後、速やかに、マスキングテープを剥離して強制排気型乾燥イナートオープンの中に置き、窒素気流下、50℃から280℃まで、昇温速度2℃/分で加熱し、続けて280℃に保持したまま2時間焼成した。これにより、ポリアミド酸ワニス2中のポリアミド酸がイミド化され、ガラス基板とポリイミド層とが積層された積層体を得られた。ポリイミド層の厚みは、13μmであった。

[0071] [実施例4]

実施例1と同様のガラス基板（白板ガラス1）を準備した。当該ガラス基板の一部にマスキングテープ（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）テープ）を貼付した。そして、ポリアミド酸ワニス3（三井化学社製、ECRIOS（登録商標）VICT-Cz）を約5g、上記ガラス基板上に滴下した。そして、回転数1000rpmで15秒間、続けて1200rpmで5秒間スピコートした。その後、速やかに、マスキングテープを剥離して強制排気型乾燥イナートオープンの中に置き、窒素気流下、50℃から350℃まで、昇温速度2℃/分で加熱し、続けて350℃に保持したまま1時間焼成した。これにより、ポリアミド酸ワニス3中のポリアミド酸がイミド化され、ガラス基板とポリイミド層とが積層された積層体を得られた。ポリイミド層の厚みは、12μmであった。

[0072] [実施例5]

実施例1と同様のガラス基板（白板ガラス1）を準備した。当該ガラス基板の一部にマスキングテープ（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）テープ）を貼付した。そして、ポリアミド酸ワニス4（三井化学社製、ECRIOS（登録商標）VICT-E）を約5g、上記ガラス基板上に滴下した。そして、回転数1300rpmで15秒間、続けて1500rpmで5秒間スピコートした。その後、速やかに、マスキングテープを剥離して強制排気型乾燥イナートオープンの中に置き、窒素気流下、50℃から350℃まで、昇温速度2℃/分で加熱し、続けて350℃に保持したまま1時間焼成した。これにより、ポリアミド酸ワニス4中のポリアミド酸がイミド

化され、ガラス基板とポリイミド層とが積層された積層体を得られた。ポリイミド層の厚みは、 $8\ \mu\text{m}$ であった。

[0073] [実施例6]

実施例1と同様のガラス基板（白板ガラス1）を準備した。当該ガラス基板の一部にマスキングテープ（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）テープ）を貼付した。そして、ポリイミドワニス1（三井化学社製、PIVAR（登録商標）MPE308）を約5g、上記ガラス基板上に滴下した。そして、回転数1200rpmで15秒間、続けて1400rpmで5秒間スピコートした。その後、速やかに、マスキングテープを剥離して強制排気型乾燥オーブンの中に置き、空気気流下、 $50^{\circ}\text{C}$ から $180^{\circ}\text{C}$ まで、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱し、続けて $180^{\circ}\text{C}$ に保持したまま1時間焼成した。これにより、ポリイミドワニス1中の溶媒が除去され、ガラス基板とポリイミド層とが積層された積層体を得られた。ポリイミド層の厚みは、 $14\ \mu\text{m}$ であった。

[0074] [実施例7]

実施例1と同様のガラス基板（白板ガラス1）を準備した。当該ガラス基板の一部にマスキングテープ（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）テープ）を貼付した。そして、ポリイミドワニス2（三井化学社製、PIVAR（登録商標）MP20A）を約5g、上記ガラス基板上に滴下した。そして、回転数1200rpmで15秒間、続けて1400rpmで5秒間スピコートした。その後、速やかに、マスキングテープを剥離して強制排気型乾燥オーブンの中に置き、空気気流下、 $50^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ まで、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱し、続けて $250^{\circ}\text{C}$ に保持したまま1時間焼成した。これにより、ポリイミドワニス2中の溶媒が除去され、ガラス基板とポリイミド層とが積層された積層体を得られた。ポリイミド層の厚みは、 $13\ \mu\text{m}$ であった。

[0075] [実施例8]

上記実施例1と同様に積層体を形成後、当該積層体を真空オーブン中に載

置し、真空度 $0.2\text{ kPa}$ 、 $160^{\circ}\text{C}$ で1時間のアニーリングを行った。アニーリング終了後、速やかに減圧を解除し、常温に戻した。

[0076] [実施例9]

ガラス基板として、白板ガラス2 (Schott社製、B270、 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 、厚み $0.8\text{ mm}$ ) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作製した。

[0077] [実施例10]

ガラス基板として、白板ガラス3 (Schott社製、B270、 $210\text{ mm}\times 297\text{ mm}$ 、厚み $2.0\text{ mm}$ ) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作製した。図1Aに、ポリイミド層形成前のガラス基板の表面をAFMで観察したときの $5\text{ }\mu\text{ m}\times 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の写真を示す。また図1Bに、作製した積層体のガラス基板およびポリイミド層を剥離したときのポリイミド層の表面をAFMで観察したときの $5\text{ }\mu\text{ m}\times 5\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲の写真を示す。図1Aに示すように、白板ガラス3は、所望の高さの突起を有しており、かつ当該白板ガラス3から剥離したポリイミド層には当該突起に対応する凹部が形成された。

[0078] [実施例11]

ガラス基板として、白板ガラス4 (Schott社製、B270、 $210\text{ mm}\times 297\text{ mm}$ 、厚み $1.1\text{ mm}$ を $0.8\text{ mm}$ まで研磨したもの) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作製した。

[0079] [比較例1]

ガラス基板として、アルカリガラス (AGC社製、 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 、厚み $0.7\text{ mm}$ ) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作製した。

[0080] [比較例2]

ガラス基板として、アルカリガラス (AGC社製、 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 、厚み $0.7\text{ mm}$ ) を用いた以外は、実施例8と同様に積層体を作製した。

## [0081] [比較例3]

ガラス基板として、アルカリガラスにシリコン系成分を表面コーティングした基板（GDLAB合同会社製、100mm×100mm、厚み0.7mm）を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作製した。

## [0082] [評価]

各実施例または比較例で作製した積層体のガラス基板には、幅10mm、長さ40mmの短冊状のポリイミド層が形成されている。そして、当該短冊状のポリイミド層の端部1cm四方に、両面テープを折り返して貼り付け、掴み部位を補強した。そして、当該掴み部位を、粘着テープ引きはがし試験装置を備えた、小型卓上試験機（島津製作所社製、EZ-S）に挟み、ガラス基板とポリイミド層との界面に1mmカッター刃を入れ、剥離のきっかけを与えた。そして、JIS Z0237（2009年）に合わせた90°ピール試験を実施した。試験速度は、300mm/分、試験感度は0.01Nとした。そして、ガラス板からポリイミド層を剥離する際に必要な試験力を測定し、安定して剥離できている10mmの長さの試験力を平均して剥離強度とした。

[0083] また、得られた数値を以下の基準で評価した。

○：数値が0.2N/cm以下である場合

△：数値が0.2N/cm超1.5N/cm以下である場合

×：数値が1.5N/cm超である場合

[0084]

[表1]

	ガラス基板		ポリイミド層			剥離強度 数値	評価				
	種類	サイズ	5.4μm×5.4μm当たりの突起の数	最大高低差Sz (nm)	最も高い突起から2nm低い面に存在する割合(%)			水との接触角(°)	ワニス種類	硬化温度	厚み(μm)
実施例1	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	0.02N/cm	○
実施例2	白板ガラス1 (実施例1の再利用)	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	0.02N/cm	○
実施例3	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド 酸ワニス2	50→280(2°C/分) 280°C2時間	13	0.01N/cm	○
実施例4	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド 酸ワニス3	50→350(2°C/分) 350°C1時間	12	0.04N/cm	○
実施例5	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド 酸ワニス4	50→350(2°C/分) 350°C1時間	8	0.03N/cm	○
実施例6	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド ワニス1	50→180(5°C/分) 180°C1時間	14	0.02N/cm	○
実施例7	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド ワニス2	50→250(5°C/分) 250°C1時間	13	0.03N/cm	○
実施例8	白板ガラス1	52mm×76mm 厚み1mm	173	132	0.21	22	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間 0.2kPa160°C1時間	12	0.02N/cm	○
実施例9	白板ガラス2	100mm×100mm 厚み0.8mm	186	6.0	1.14	62	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	0.01N/cm	○
実施例10	白板ガラス3	210mm×297mm 厚み2.0mm	230	5.3	1.50	53	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	0.02N/cm	○
実施例11	白板ガラス4 (研磨)	100mm×100mm 厚み0.8mm	442	16.4	0.06	46	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	0.03N/cm	○
比較例1	7μmガラス	100mm×100mm 厚み0.7mm	0	2.1	99.95	13	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	0.90N/cm	△
比較例2	7μmガラス	100mm×100mm 厚み0.7mm	0	2.1	99.95	13	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間 0.2kPa160°C1時間	11~13	2.3N/cm	×
比較例3	7μmガラス 表面コーティング処理	100mm×100mm 厚み0.7mm	69	26.4	0.08	74	ポリイミド 酸ワニス1	50→220(2°C/分) 220°C1.5時間	11~13	>2.6N/cm (被膜)	×

[0085] 上記表1に示されるように、ガラス基板の最大高低差Szが4nm以上20nm以下であり、かつ5μm×5μm当たりの突起の数が100個以上1000個以下であると、積層体の形成後、各種条件で作製したポリイミド層を容易に剥離できた(実施例1~10)。またこのとき、ガラス基板の水との接触角が10°以上90°以下であると、ポリイミドワニスをはじくこと

なく表面に濡れ広がらせることができ、所望のポリイミド層が得られた。

[0086] これに対し、ガラス基板の最大高低差 $S_z$ が4 nm未満である場合、また最大高低差 $S_z$ が20 nm超である場合のいずれにおいても、ポリイミド層を剥離することが難しかった（比較例1～3）。また特に、最大高低差 $S_z$ が大きい場合には、突起の数が少ないにも関わらず、ポリイミド層が破断した（比較例3）。ガラス基板とポリイミド層との間でアンカー効果が生じたと考えられる。

[0087] 本出願は、2020年12月10日出願の特願2020-204942号に基づく優先権を主張する。これらの出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

### 産業上の利用可能性

[0088] 本発明の積層体によれば、専用の装置等を用いない場合でも、ポリイミド層に損傷を生じさせることなく、ポリイミド層からガラス基板を容易に剥離させることが可能である。したがって、各種フレキシブル・エレクトロニクス素子の作製に有用である。



## 請求の範囲

- [請求項1] ガラス基板と、前記ガラス基板に積層されたポリイミド層と、を有し、  
前記ガラス基板の表面粗さを測定したとき、最大高低差  $S_z$  が  $4\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下であり、  
前記ガラス基板は、 $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$  当たり、前記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さの突起を  $100$  個以上  $1000$  個以下有する、  
積層体。
- [請求項2] 前記ガラス基板表面の最も高い突起から  $2\text{ nm}$  低い水平面に存在する領域の合計面積が、前記ガラス基板を平面視したときの面積に対して  $3\%$  以下である、  
請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 表面粗さを測定したとき、最大高低差  $S_z$  が  $4\text{ nm}$  以上  $20\text{ nm}$  以下であり、かつ  $5\text{ }\mu\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{ m}$  当たり、前記最大高低差  $S_z$  の  $1/2$  以上の高さの突起を  $100$  個以上  $1000$  個以下有するガラス基板を準備する工程と、  
前記ガラス基板上に、ポリイミド前駆体および／またはポリイミドを含むワニス塗布する工程と、  
前記ワニスを硬化させて、ポリイミド層を形成する工程と、  
を含む、  
積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記ガラス基板の  $25\text{ }^\circ\text{C}$  における水との接触角が、 $10^\circ \sim 90^\circ$  である、  
請求項3に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の積層体の、前記ガラス基板と前記ポリイミド層とを剥離し、ポリイミドフィルムを得る工程を有する、  
ポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記ポリイミドフィルムを得る工程が、前記ガラス基板と前記ポリ

イミド層とを、機械的に剥離する工程である、

請求項5に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項7]

前記ポリイミドフィルムを得る工程後、前記ガラス基板を回収して第2のガラス基板とし、前記第2のガラス基板上に、ポリイミド前駆体および／またはポリイミドを含む第2のワニス塗布する工程と、

前記第2のワニスを硬化させて、第2のポリイミド層を形成する工程と、

前記第2のガラス基板と前記第2のポリイミド層とを剥離し、第2のポリイミドフィルムを得る工程と、

を有する、

請求項5または6に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項8]

表面粗さを測定したとき、最大高低差 $S_z$ が4 nm以上20 nm以下であり、

5  $\mu\text{m}$   $\times$  5  $\mu\text{m}$ あたりに、前記最大高低差 $S_z$ の1/2以上の深さの凹部を100個以上1000個以下有する、

ポリイミドフィルム。

[請求項9]

前記ポリイミドフィルムの最も深い凹部から2 nm高い水平面に存在する開口部の合計面積が、前記ポリイミドフィルムを平面視したときの面積に対して3%以下である、

請求項8に記載のポリイミドフィルム。

[請求項10]

請求項1または2に記載の積層体の前記ポリイミド層上に、素子部を形成する工程と、

前記素子部の形成後、前記ポリイミド層と前記ガラス基板とを剥離する工程と、

を有する、フレキシブル・エレクトロニクス素子の製造方法。

[図1]

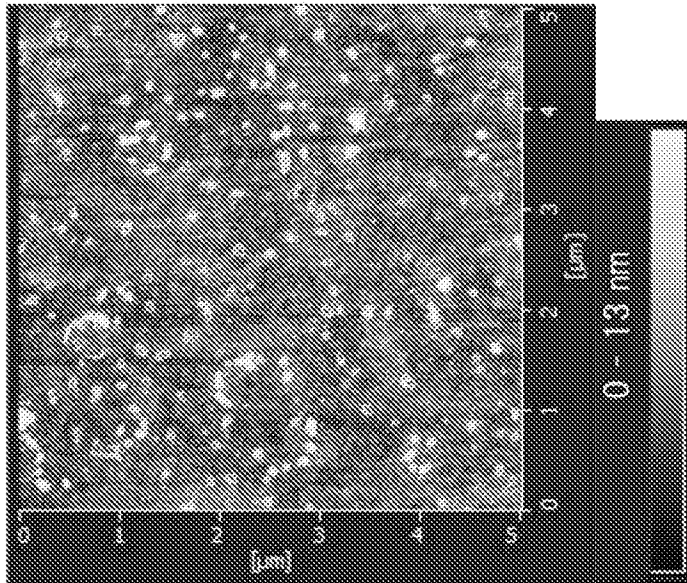
測定範囲:  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 

図1A

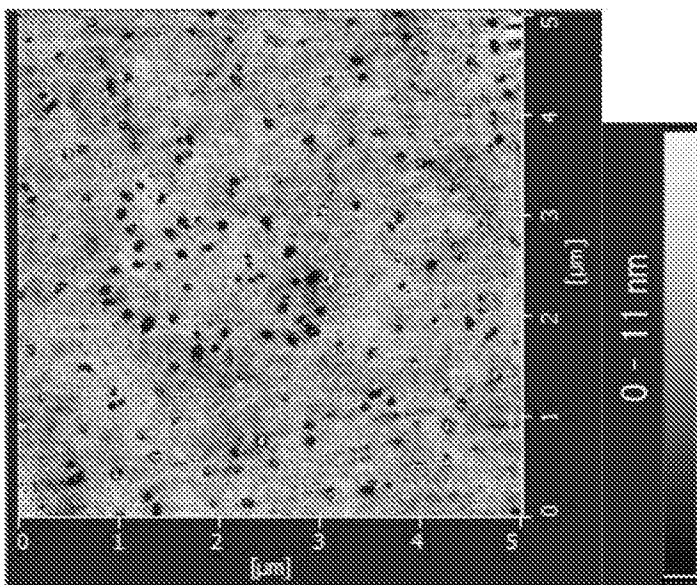
測定範囲:  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 

図1B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042661

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 17/10</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/34</i> (2006.01)i; <i>C03C 17/32</i> (2006.01)i FI: C03C17/32 A; B32B17/10; B32B27/34		
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) B32B17/10; C03C17/32; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<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 2015-198176 A (TOYOBO CO LTD) 09 November 2015 (2015-11-09) claims, paragraphs [0019]-[0057], [0064]-[0067]	1, 2, 5, 6, 8-10
Y		3, 4, 7
Y	JP 2018-193544 A (KYORITSU KAGAKU SANGYO) 06 December 2018 (2018-12-06) paragraphs [0067]-[0121]	3, 4, 7
Y	JP 2016-120663 A (DU PONT-TORAY CO LTD) 07 July 2016 (2016-07-07) claims, paragraphs [0001], [0004], [0015], [0044]	3, 4, 7
Y	JP 2016-50129 A (ASAHI GLASS CO LTD) 11 April 2016 (2016-04-11) paragraphs [0017]-[0099]	7
A	WO 2010/071145 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 24 June 2010 (2010-06-24) claims, paragraphs [0001], [0037]	1-10
A	WO 2015/098886 A1 (ASAHI GLASS CO LTD) 02 July 2015 (2015-07-02) claims, paragraphs [0001]-[0006], [0031], [0056]	1-10
<input checked="" 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>07 January 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 January 2022</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

International application No.

**PCT/JP2021/042661**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102548200 A (GUANGDONG SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 July 2012 (2012-07-04) paragraphs [0008], [0014], [0018], [0044], [0047], [0048]	1-10

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

International application No.

**PCT/JP2021/042661**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-198176	A	09 November 2015	(Family: none)	
JP	2018-193544	A	06 December 2018	(Family: none)	
JP	2016-120663	A	07 July 2016	(Family: none)	
JP	2016-50129	A	11 April 2016	(Family: none)	
WO	2010/071145	A1	24 June 2010	EP 2380732 A1 claims, paragraphs [0001], [0029], [0030]	
				CN 102256785 A	
				KR 10-2011-0095956 A	
				TW 201033005 A	
WO	2015/098886	A1	02 July 2015	KR 10-2016-0102429 A	
				CN 105848887 A	
				TW 201529299 A	
CN	102548200	A	04 July 2012	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  B32B 17/10(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C03C 17/32(2006.01)i                  FI: C03C17/32 A; B32B17/10; B32B27/34</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B32B17/10; C03C17/32; H05K1/03</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-198176 A (東洋紡株式会社) 09.11.2015 (2015 - 11 - 09) 特許請求の範囲, [0019]-[0057], [0064]-[0067]</td> <td>1, 2, 5, 6, 8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3, 4, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-193544 A (協立化学産業株式会社) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06) [0067]-[0121]</td> <td>3, 4, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-120663 A (東レ・デュポン株式会社) 07.07.2016 (2016 - 07 - 07) 特許請求の範囲, [0001], [0004], [0015], [0044]</td> <td>3, 4, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-50129 A (旭硝子株式会社) 11.04.2016 (2016 - 04 - 11) [0017]-[0099]</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/071145 A1 (東洋紡績株式会社) 24.06.2010 (2010 - 06 - 24) 特許請求の範囲, [0001], [0037]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/098886 A1 (旭硝子株式会社) 02.07.2015 (2015 - 07 - 02) 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0031], [0056]</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2015-198176 A (東洋紡株式会社) 09.11.2015 (2015 - 11 - 09) 特許請求の範囲, [0019]-[0057], [0064]-[0067]	1, 2, 5, 6, 8-10	Y		3, 4, 7	Y	JP 2018-193544 A (協立化学産業株式会社) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06) [0067]-[0121]	3, 4, 7	Y	JP 2016-120663 A (東レ・デュポン株式会社) 07.07.2016 (2016 - 07 - 07) 特許請求の範囲, [0001], [0004], [0015], [0044]	3, 4, 7	Y	JP 2016-50129 A (旭硝子株式会社) 11.04.2016 (2016 - 04 - 11) [0017]-[0099]	7	A	WO 2010/071145 A1 (東洋紡績株式会社) 24.06.2010 (2010 - 06 - 24) 特許請求の範囲, [0001], [0037]	1-10	A	WO 2015/098886 A1 (旭硝子株式会社) 02.07.2015 (2015 - 07 - 02) 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0031], [0056]	1-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2015-198176 A (東洋紡株式会社) 09.11.2015 (2015 - 11 - 09) 特許請求の範囲, [0019]-[0057], [0064]-[0067]	1, 2, 5, 6, 8-10																								
Y		3, 4, 7																								
Y	JP 2018-193544 A (協立化学産業株式会社) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06) [0067]-[0121]	3, 4, 7																								
Y	JP 2016-120663 A (東レ・デュポン株式会社) 07.07.2016 (2016 - 07 - 07) 特許請求の範囲, [0001], [0004], [0015], [0044]	3, 4, 7																								
Y	JP 2016-50129 A (旭硝子株式会社) 11.04.2016 (2016 - 04 - 11) [0017]-[0099]	7																								
A	WO 2010/071145 A1 (東洋紡績株式会社) 24.06.2010 (2010 - 06 - 24) 特許請求の範囲, [0001], [0037]	1-10																								
A	WO 2015/098886 A1 (旭硝子株式会社) 02.07.2015 (2015 - 07 - 02) 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0031], [0056]	1-10																								
<p><input checked="" 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。</p>																										
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&amp;" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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													
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																									
"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	"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																									
"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	"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																									
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																									
"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																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.01.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.01.2022</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>松本 瞳 4T 4435</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	CN 102548200 A (GUANGDONG SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 04.07.2012 (2012 - 07 - 04) [0008], [0014], [0018], [0044], [0047], [0048]	1-10



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/042661

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-198176 A	09.11.2015	(ファミリーなし)	
JP 2018-193544 A	06.12.2018	(ファミリーなし)	
JP 2016-120663 A	07.07.2016	(ファミリーなし)	
JP 2016-50129 A	11.04.2016	(ファミリーなし)	
WO 2010/071145 A1	24.06.2010	EP 2380732 A1 claims, [0001],[0029], [0030] CN 102256785 A KR 10-2011-0095956 A TW 201033005 A	
WO 2015/098886 A1	02.07.2015	KR 10-2016-0102429 A CN 105848887 A TW 201529299 A	
CN 102548200 A	04.07.2012	(ファミリーなし)	