

(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
2011年3月17日(17.03.2011)

PCT

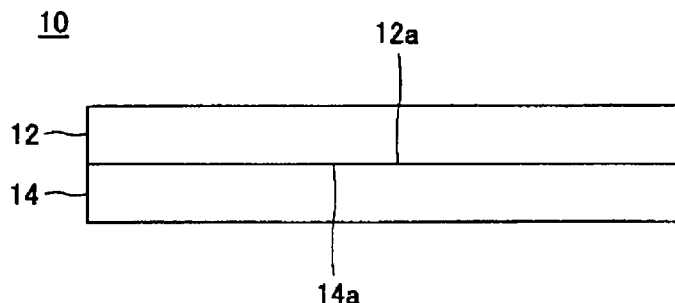
(10) 国際公開番号
WO 2011/030716 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 17/10 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065067
- (22) 国際出願日: 2010年9月2日(02.09.2010)
- (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 2009-207411 2009年9月8日(08.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 聡 (KONDO Satoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS/RESIN LAMINATE, AND ELECTRONIC DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: ガラス/樹脂積層体、及びそれを用いた電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a glass/resin laminate comprising a glass substrate and a resin layer, wherein the resin layer contains a polyimide that is obtained by polycondensing an aromatic diamine having a benzoxazole structure and an aromatic tetracarboxylic acid anhydride, the difference between the average linear expansion coefficient of the glass substrate and the average linear expansion coefficient of the resin layer for the range of 25-300°C is from $-100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ to $+100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, and the glass substrate forms at least one outermost layer of the laminate.

(57) 要約: 本発明は、ガラス基板と樹脂層とを有するガラス/樹脂積層体において、前記樹脂層は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含み、前記ガラス基板と前記樹脂層との、25~300°Cにおける平均線膨張係数の差が $-100 \times 10^{-7} \sim +100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、積層体の少なくとも一方の最外層が前記ガラス基板であるガラス/樹脂積層体に関する。



WO 2011/030716 A1

明 細 書

発明の名称：

ガラス／樹脂積層体、及びそれを用いた電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板と樹脂層とを有するガラス／樹脂積層体、及びそれを用いた電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、有機ELパネル、太陽電池、薄膜2次電池等の電子デバイス（電子部品）の薄型化、軽量化が進行しており、これらの電子デバイスに用いられるガラス基板の薄板化が進行している。薄板化によりガラス基板の強度が低下すると、ガラス基板のハンドリング性が悪化する。なお、ハンドリング性の観点から、ガラス基板の代わりに、樹脂基板を用いることも可能であるが、樹脂基板は、耐薬品性、耐透湿性等に問題がある。

[0003] そこで、最近では、2枚のガラス基板（ガラスフィルム）の間に樹脂層（樹脂基板）を設けたガラス／樹脂積層体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。このガラス／樹脂積層体は、ガラス基板と同等の耐薬品性、耐透湿性を有すると共に、樹脂基板と同等のハンドリング性（耐衝撃性、フレキシブル性）を有する。

[0004] また、最近では、ガラス／樹脂積層体において、樹脂層として、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含むフィルムを用いることが提案されている（例えば、特許文献2参照）。上記ポリイミドは、一般的なポリイミドに比較して、耐熱性が高く、ガラス基板との線膨張係数の差が小さい。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開2003-39597号公報
特許文献2：日本国特開2009-60024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、特許文献1記載のガラス／樹脂積層体では、樹脂層の耐熱性、及び、樹脂層とガラス基板との線膨張係数の差について言及がない。樹脂層の耐熱性が十分でないと、電子デバイスの製造工程等における加熱時に樹脂層が劣化することが考えられる。また、樹脂層とガラス基板との線膨張係数の差が過大になると、加熱冷却時にガラス／樹脂積層体が激しく反ったり、ガラス基板と樹脂層とが剥離したりすることが考えられる。
- [0007] また、特許文献2記載のガラス／樹脂積層体は、プリント配線基板に適用されるものであり、ガラス基板の両側に樹脂層が積層されるので、その表面平坦性が十分ではない。このため、ガラス／樹脂積層体の表面上に電子デバイス用部材（例えば、有機EL素子）を精度良く形成することが困難である。
- [0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、表面平坦性及び耐熱性に優れ、加熱冷却時の反りや剥離を抑制することができるガラス／樹脂積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を解決するため、本発明は、ガラス基板と樹脂層とを有するガラス／樹脂積層体において、
- 前記樹脂層は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含み、
- 前記ガラス基板と前記樹脂層との、 $25\sim 300^{\circ}\text{C}$ における平均線膨張係数の差が $-100\times 10^{-7}\sim +100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、
- 積層体の少なくとも一方の最外層が前記ガラス基板であるガラス／樹脂積層体に関する。
- [0010] また、本発明は、
- 本発明のガラス／樹脂積層体、支持板、ならびに剥離性表面を有する剥離性樹脂層、を有し、

前記ガラス／樹脂積層体の他方の最外層の最外面と、前記支持板の表面（第1主面）に固定された前記剥離性樹脂層の剥離性表面とが密着するように、前記ガラス／樹脂積層体と前記支持板とが前記剥離性樹脂層を介して積層された、ガラス基板積層体及びその製造方法に関する。

[0011] さらに本発明は、本発明のガラス／樹脂積層体を備える電子デバイス及びその製造方法に関する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、表面平坦性及び耐熱性に優れ、加熱冷却時の反りや剥離を抑制することができるガラス／樹脂積層体を提供することができる。また、ガラス／樹脂積層体を、剥離性表面を有する剥離性樹脂層が固定された支持板に積層することで、ガラス／樹脂積層体のハンドリング性が向上し、従来の一般的な枚葉シートの電子デバイス製造工程に投入することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1は、本発明に係るガラス／樹脂積層体の一実施形態を示す側面図である。

[図2] 図2は、本発明に係るガラス／樹脂積層体の別の実施形態を示す側面図である。

[図3] 図3は、本発明に係るガラス基板積層体の一実施形態を示す側面図である。

[図4] 図4は、本発明に係るガラス基板積層体の製造方法の一実施形態を示す工程図である。

[図5] 図5は、本発明に係る電子デバイスの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明する。なお、各図面において、図を見やすくするため、ガラス／樹脂積層体の形状の比例関係を誇張して描いている。

- [0015] 図1は、本発明に係るガラス／樹脂積層体の一実施形態を示す側面図である。ガラス／樹脂積層体10は、ガラス基板12と樹脂層14とが積層されたものであり、積層体の一方の最外層がガラス基板12である。これにより、ガラス／樹脂積層体10の表面平坦性を高めることができる。図1に示す例では、ガラス基板12と樹脂層14とが直接接触している。
- [0016] 先ず、ガラス基板12について説明する。
- [0017] ガラス基板12は、ガラス原料を溶融し、溶融ガラスを板状に成形して得ることができる。成形方法は、一般的なものであってよく、例えばフロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法、リドロ法、引上げ法等が用いられる。
- [0018] ガラス基板12は、例えば従来知られているアルカリ金属酸化物を含有するアルカリガラス基板であってもよいし、無アルカリガラス基板であってもよく、適用される電子デバイス及びその製造工程に基づいて適宜選択されるが、熱収縮率が小さいことから、無アルカリガラス基板であることが好ましい。
- [0019] ガラス基板12の熱収縮率が大きいと、加熱されたガラス基板12上に形成された電子デバイスの構成部材（例えば、有機EL素子）の冷却時の位置ずれが過大になる。熱収縮率の指標としては、JIS R 3102-1995に規定されている線膨張係数が用いられる。
- [0020] ガラス基板12の25～300℃における平均線膨張係数（以下、単に「平均線膨張係数」という）は、好ましくは $0\sim 200\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $0\sim 100\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $0\sim 50\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。
- [0021] ガラス基板12の厚さは、特に限定されないが、軽量化、薄板化の観点から、好ましくは0.3mm以下であり、より好ましくは0.2mm以下であり、さらに好ましくは0.15mm以下である。0.3mm以下の場合、ガラス基板12に良好なフレキシブル性を与えることが可能である。0.15mm以下の場合、ガラス基板12をロール状に巻き取ることが可能である。

また、ガラス基板 1 2 の厚さは、ガラス基板 1 2 の製造が容易であること、ガラス基板 1 2 の取り扱いが容易であること等の理由から、0. 0 2 mm 以上であることが好ましい。

[0022] ガラス基板 1 2 の形状は、特に限定されないが、矩形状であってもよいし、帯状であってもよい。いずれの場合も、ガラス基板 1 2 の幅方向寸法（短手方向寸法）は 2 0 0 0 mm 以下であることが好ましい。2 0 0 0 mm を超えると、ガラス基板 1 2 に積層する樹脂層 1 4 の製造が困難になる。

[0023] 次に、樹脂層 1 4 について説明する。

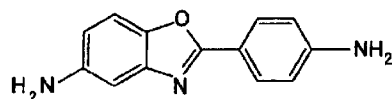
[0024] 樹脂層 1 4 は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含む。好ましくは、樹脂層 1 4 は、上記ポリイミドのみからなる。上述の「縮重合」は、例えば、まず、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸無水物類とを開環重付加反応に供してポリアミド酸溶液を得て、次いで、このポリアミド酸溶液から必要に応じてグリーンフィルムなどを成形した後に脱水縮合（イミド化）することによりなされる。

[0025] <芳香族ジアミン類>

本実施形態で用いられるベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類の分子構造は、特に限定されるものではないが、合成し易さの観点から、アミノ（アミノフェニル）ベンゾオキサゾールの各異性体（例えば、下記式（1）～式（4）で表される各化合物）が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ（アミノフェニル）ベンゾオキサゾールが有する 2 つのアミノ基の配位位置に応じて定められる各異性体である。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0026] [化1]

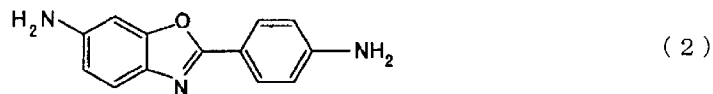
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



(1)

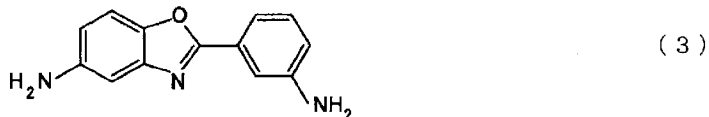
[0027] [化2]

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



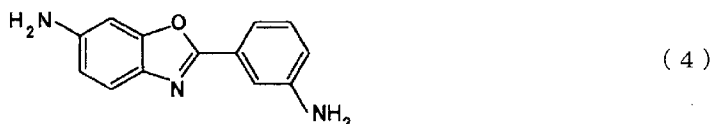
[0028] [化3]

5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



[0029] [化4]

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



[0030] 本実施形態では、全ジアミンのうち、30モル%未満であれば下記に例示されるベンゾオキサゾール構造を有しないジアミン類を一種又は二種以上、併用してもよい。そのようなジアミン類としては、例えば、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、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] スルフォン、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- α , α -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- α , α -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] スルフォン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ- α , α -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- α , α -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) - α , α -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) - α , α -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) - α , α -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) - α , α -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- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリルが挙げられる。さらに、上記芳香族ジアミンにおける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のアルキル基又はアルコキシル基、シアノ基、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、又は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。

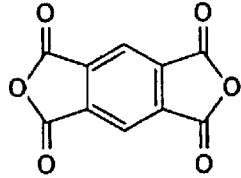
[0031] <芳香族テトラカルボン酸無水物類>

本実施形態で用いられるテトラカルボン酸無水物類は芳香族テトラカルボン酸二無水物類である。芳香族テトラカルボン酸二無水物類としては、具体

的には、以下のものが挙げられる。

[0032] [化5]

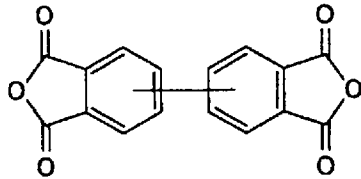
ピロメリット酸無水物



(5)

[0033] [化6]

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物



(6)

[0034] これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0035] 本実施形態では、全テトラカルボン酸二無水物のうち、30モル%未満であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種又は二種以上を併用しても構わない。そのようなテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサー-1-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサー-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサー-1-エン-3-(1, 2), 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサン-1-(1, 2), 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、

1-プロピルシクロヘキサン-1-(2,3), 3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2,3), 3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2,3), 3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2,3), 3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0036] ジアミン類とテトラカルボン酸無水物類とを重合し、ポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマー及び生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの合計の質量が、通常5~40質量%、好ましくは10~30質量%となるような量が挙げられる。

[0037] ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0~80℃の温度範囲で、10分~30時間連続して攪拌及び/又は混合する

ことが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、2種のモノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の重量は、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25℃）で、送液の安定性の点から、好ましくは10～2000 Pa・sであり、より好ましくは100～1000 Pa・sである。

[0038] 重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封止剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001～1.0モルである。

[0039] 重合反応により得られるポリアミド酸溶液から、ポリイミドフィルムを形成する方法としては、ポリアミド酸溶液を支持体上に塗布して乾燥することによりグリーンフィルムを得て、次いで、グリーンフィルムを熱処理に供することでイミド化反応させる方法が挙げられる。

[0040] ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器などからなるドラム又はベルト状回転体などが挙げられる。中でも、支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びにくく耐腐食に優れるステンレスである。支持体の表面にはCr、Ni、Snなどの金属メッキを施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スキージコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、アプリケーションコーティング、ワイヤーバーコーティング等を含むが、これらに限られず、従

来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0041] 支持体上に塗布したポリアミド酸溶液を乾燥してグリーンフィルムを得る条件は特に限定はなく、温度としては60～150℃が例示され、好ましくは80～120℃であり、乾燥時間としては、5～180分間が例示され、好ましくは10～120分間、より好ましくは30～90分間である。そのような条件を達する乾燥装置も従来公知のものを適用でき、熱風、熱窒素、遠赤外線、高周波誘導加熱などを挙げることができる。次いで、得られたグリーンフィルムから目的のポリイミドフィルムを得るために、イミド化反応を行わせる。一般には上記乾燥よりも高温での処理によりイミド化反応が進行して、ポリイミドフィルムを得ることができる。

[0042] 上記イミド化反応に際しては、ポリアミド酸溶液に閉環触媒及び脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒及び脱水剤の作用によって当該イミド化反応を促進しても構わない。この方法では、ポリアミド酸溶液を支持体に塗布した後、イミド化反応を一部進行させて自己支持性を有するフィルムを形成した後に、加熱によってイミド化を完全に行わせることができる。

[0043] 閉環触媒をポリアミド酸溶液に加えるタイミングは特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどといった脂肪族第3級アミンや、イソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどといった複素環式第3級アミンなどが挙げられ、中でも、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンが好ましい。ポリアミド酸1モルに対する閉環触媒の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.5～8モルである。

[0044] 脱水剤をポリアミド酸溶液に加えるタイミングも特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などといった脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などといった芳香族カルボン酸無水物などが挙げられ、中でも、無水酢酸、無水安息香酸あるいはそれらの混合物

が好ましい。また、ポリアミド酸 1 モルに対する脱水剤の使用量は特に限定はないが、好ましくは 0.1 ~ 4 モルである。脱水剤を用いる場合には、アセチルアセトンなどといったゲル化遅延剤を併用してもよい。

[0045] 支持体に形成されたポリイミドフィルムの前駆体（グリーンフィルム）を完全にイミド化する前に支持体から剥離してもよいし、イミド化後に剥離してもよい。

[0046] ポリイミドフィルムの厚さを制御するために、ポリアミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリアミド酸溶液の濃度を適宜調節し得る。

[0047] このような、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含む樹脂層 14 は、一般的なポリイミドからなる樹脂層に比較して、耐熱性が高く、且つ、平均線膨張係数が小さい。

[0048] 樹脂層 14 の平均線膨張係数は、好ましくは $0 \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $0 \sim 50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $0 \sim 30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。上記範囲内であれば、ガラス基板 12 と樹脂層 14 との平均線膨張係数の差が過大にならない。

[0049] ガラス基板 12 と樹脂層 14 との平均線膨張係数の差は、好ましくは $-100 \times 10^{-7} \sim +100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、より好ましくは $-50 \times 10^{-7} \sim +50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、さらに好ましくは $-30 \times 10^{-7} \sim +30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下である。上記範囲内であれば、加熱冷却時にガラス基板 12 と樹脂層 14 との間に発生する応力を抑制することができ、反りや剥離を抑制することができる。

[0050] ガラス基板 12 や樹脂層 14 の平均線膨張係数の測定方法は実施例の欄で詳述する。樹脂層 14 としてのポリイミドフィルムの平均線膨張係数は、その前駆体（ポリアミド酸）の分子量や熱処理の条件によって容易に制御し得る。また、樹脂層 14 の形成においては、分子方向の乱れを抑制し、均一な構造を取るように、乾燥、イミド化工程の条件を制御する必要がある。

[0051] 樹脂層 14 の厚さは、特に限定されないが、軽量化、薄板化の観点から、

好ましくは0.1 mm以下である。また、樹脂層14の厚さは、耐衝撃性の観点から、好ましくは0.02 mm以上である。

[0052] 次に、ガラス／樹脂積層体10の製造方法について説明する。

[0053] ガラス／樹脂積層体10の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ガラス基板12と樹脂層14であるポリイミドフィルムとを別々に用意してガラス基板12とポリイミドフィルムとを熱融着等により積層する方法、ガラス基板12上に樹脂層14を直接形成する方法等がある。

[0054] 前者の場合、層間の密着性を高めることを目的として、積層前に予め、ガラス基板12及び樹脂層14であるポリイミドフィルムの互いに接触する側の面12a、14aのうち少なくとも一方の面に、洗浄処理及び／又は表面処理を施すことが好ましい。

[0055] 洗浄処理は、ガラスや樹脂の洗浄に用いられる一般的な処理であってよい。例えば、ガラスの洗浄としては、超音波洗浄、セリア砥粒を用いたセリア研磨、フッ酸や硝酸等を用いた酸洗浄、アンモニアや水酸化カリウムを用いたアルカリ洗浄、界面活性剤（洗剤を含む）を用いた洗浄、紫外光やオゾンを用いた光化学洗浄、プラズマを用いた物理洗浄等がある。これらの洗浄処理は、単独で又は組み合わせて用いられる。洗浄終了後は、必要に応じて、洗浄剤が残留しないように乾燥を行う。

[0056] 表面処理は、ガラスや樹脂の表面処理に用いられる一般的な処理であってよく、例えばコロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、シランカップリング処理等がある。これらの表面処理は、単独で又は組み合わせて用いられる。

[0057] シランカップリング剤としては、例えば、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0058] ガラス基板12と樹脂層14であるポリイミドフィルムとを別々に用意し

てガラス基板 12 とポリイミドフィルムとを熱融着等により積層する方法の場合、ラミネート装置やプレス装置を用いてガラス基板 12 にポリイミドフィルムを積層してもよい。これにより、ガラス基板 12 とポリイミドフィルムとの密着性を高めることができる。

[0059] ガラス基板 12 上に樹脂層 14 を直接形成する方法の場合、ガラス基板 12 上にポリアミド酸溶液を塗布して乾燥することによりグリーンフィルムを形成し、次いで、上記グリーンフィルムのイミド化反応と同様に、ガラス基板 12 上にグリーンフィルムを形成した状態で加熱を行い、グリーンフィルムをイミド化反応させることにより樹脂層 14 を形成してもよい。

[0060] 図 2 は、本発明に係るガラス／樹脂積層体の別の実施形態を示す側面図である。以下、図 2 に示すガラス／樹脂積層体 20 の構成について説明するが、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 と同一構成については、同一符号を付して説明を省略する。

[0061] 図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 は、ガラス基板 12 と樹脂層 14 とが直接接触している構成のものである。

[0062] これに対し、図 2 に示すガラス／樹脂積層体 20 は、ガラス基板 12 と樹脂層 14 とが接着剤層 22 を介して積層されている構成のものである。接着剤層 22 の接着力によりガラス基板 12 と樹脂層 14 とを確実に固定することができる。

[0063] なお、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 では、接着剤層 22 がないので、図 2 に示すガラス／樹脂積層体 20 と比較して、耐熱性を高めることができると共に、加熱冷却時の反りや剥離を抑制することができる。

[0064] 接着剤層 22 の材料は、周知の材料を適宜用いることができるが、例えば、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリイミドシロキサン、熱可塑性ポリアミドイミドシロキサン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、ポリフェニレンオキシド、エポキシ系樹脂が挙げられる。これらの材料の中でも、耐熱性の観点から、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミドが好ましい。熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポ

リイミドを主成分とする接着剤層 22 は、5%加熱重量減温度が 400°C 以上であり、高い耐熱性を有する。なお、本明細書において、5%加熱重量減温度とは、試料約 10mg を示差熱天秤により、昇温速度 10°C/分で加熱した場合に 5%の重量減少が起きる温度のことをいう。これらの材料は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。また、これらの材料に、有機、無機のフィラー、難燃剤などを添加してもよい。

[0065] 接着剤層 22 のガラス転移点 T_g は、130~400°C であることが好ましい。接着剤層 22 のガラス転移点 T_g が 130°C よりも低いと、電子デバイスの製造工程における加熱処理時に接着剤層 22 が変形する虞がある。一方、接着剤層 22 のガラス転移点 T_g が 400°C よりも高いと、後述の多層フィルムの形成が困難になる。より好ましいガラス転移点 T_g は、240~400°C である。

[0066] 次に、ガラス/樹脂積層体 20 の製造方法について説明する。

[0067] ガラス/樹脂積層体 20 の製造方法は、特に限定されないが、例えばガラス基板 12 の樹脂層 14 側の面 12a に接着剤層 22 を形成した後に、接着剤層 22 の樹脂層 14 と接触する側の面に樹脂層 14 としてのポリイミドフィルムを積層する方法、樹脂層 14 と接着剤層 22 とが一体化された多層フィルムの接着剤層 22 のガラス基板 12 と接触する側の面にガラス基板 12 を積層する方法等がある。以下、接着剤層 22 が熱可塑性ポリイミドからなる場合について説明する。

[0068] 前者の場合、ガラス基板 12 上に熱可塑性ポリイミドとなるポリアミド酸溶液を塗布して乾燥することにより前駆体層を形成し、次いで、前駆体層をイミド化反応させることにより接着剤層 22 を形成する。

[0069] 後者の場合、多層フィルムの形成方法としては、共押し出しによる方法、一方の層 14 (22) であるポリイミドフィルム上に他方のポリアミド酸溶液を流延してこれをイミド化する方法、一方の層 14 (22) であるポリイミドフィルムの前駆体フィルム (グリーンフィルム) 上に他方の層 22 (14) であるポリイミドフィルムの前駆体フィルムを積層し共にイミド化する

方法、一方の層 1 4 (2 2) であるポリイミドフィルム上に他方のポリイミドのポリアミド酸溶液をスプレーコートなどで塗布してイミド化する方法等がある。

[0070] 両者の場合、ラミネート装置やプレス装置を用いて、ガラス基板 1 2 / 接着剤層 2 2 / 樹脂層 1 4 を積層してもよい。これにより、密着性を高めることができる。

[0071] 以上説明したように、本実施形態のガラス / 樹脂積層体 1 0 (2 0) によれば、樹脂層 1 4 がベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含むので、樹脂層 1 4 が一般的なポリイミドからなる場合に比較して、樹脂層 1 4 の耐熱性が高く、樹脂層 1 4 とガラス基板 1 2 との平均線膨張係数の差が $-100 \times 10^{-7} \sim +100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以内である。このため、耐熱性を高めることができると共に、加熱冷却時の反りや剥離を抑制することができる。また、少なくとも一方の最外層がガラス基板 1 2 であるので、両方の最外層が樹脂層である場合に比較して、表面平坦性を高めることができる。その結果、ガラス / 樹脂積層体 1 0 (2 0) のガラス基板 1 2 側の表面に電子デバイスの構成部材（例えば、有機 EL 素子）を精度良く形成することができる。

[0072] なお、図 1、図 2 に示す実施形態では、ガラス / 樹脂積層体の一方の最外層がガラス基板 1 2 であるとしたが、本発明はこれに限定されず、両方の最外層がガラス基板であってもよい。

また、ガラス / 樹脂 / ガラス / 樹脂や、ガラス / 樹脂 / ガラス / 樹脂 / ガラスのように、ガラスと樹脂層が交互に複数積層されたガラス / 樹脂積層体であってもよい。この場合、ガラスと樹脂層の繰り返し回数は特に限定されない。また、ガラスと樹脂層を交互に複数積層したガラス / 樹脂積層体を製造する方法は特に限定されない。例えば、複数のガラスと複数のポリイミドフィルムとを交互に重ねて熱融着する方法、もしくは接着剤層を介して積層する方法、複数のガラスの間に複数のグリーンフィルムを形成した後、加熱

によりイミド化反応を行う方法、これらを組み合わせた方法、などの方法で、ガラス／樹脂積層体を製造することができる。

[0073] このようにして得られたガラス／樹脂積層体 10 (20) は、直接トップエミッション型の有機 EL パネル、太陽電池、薄膜 2 次電池等の電子デバイスに好適に用いられる。

[0074] 次に、ガラス／樹脂積層体 10 (20) を用いた有機 EL パネル (OLED) の製造方法について説明する。

[0075] 有機 EL パネルの製造方法は、ガラス／樹脂積層体 10 (20) のガラス基板 12 上に有機 EL 素子を形成する工程を有する。この工程では、周知の蒸着技術、封止技術等が用いられる。有機 EL 素子は、一般的な構成であってよく、例えば、ガラス基板 12 上に順次積層された電極層、発光層を含む有機層、透明電極層等からなる。

[0076] 次に、ガラス／樹脂積層体 10 (20) を用いた太陽電池の製造方法について説明する。

[0077] 太陽電池の製造方法は、ガラス／樹脂積層体 10 (20) のガラス基板 12 上に太陽電池素子を形成する工程を有する。この工程では、周知のフォトリソグラフィ技術、成膜技術、蒸着技術、封止技術等が用いられる。太陽電池素子は、一般的な構成であってよく、例えば、ガラス基板 12 上に順次積層された電極層、p 型半導体及び n 型半導体からなる半導体層、透明電極層等により構成される。

[0078] 次に、ガラス／樹脂積層体 10 (20) を用いた薄膜 2 次電池の製造方法について説明する。

[0079] 薄膜 2 次電池の製造方法は、ガラス／樹脂積層体 10 (20) のガラス基板 12 上に薄膜 2 次電池素子を形成する工程を有する。この工程では、周知のフォトリソグラフィ技術等が用いられる。薄膜 2 次電池素子は、一般的な構成であってよく、例えば、ガラス基板 12 上に順次積層された第 1 集電体層、正極層、固体電解質層、負極層、第 2 集電体層等からなる。

[0080] また、得られたガラス／樹脂積層体 10 (20) が、帯状の場合はそのま

まロール・トゥ・ロールの製造工程において電子デバイスをそのガラス基板 12 上に形成する事ができる。

[0081] 一方、帯状のガラス／樹脂積層体 10 (20) を矩形状に切断したガラス／樹脂積層体 10 (20)、矩形状のガラス基板 12 と矩形状の樹脂層 14 である樹脂フィルムとを積層したガラス／樹脂積層体 10 (20)、及び、矩形状のガラス基板 12 上に樹脂層 14 を形成したガラス／樹脂積層体 10 (20) について、ガラス／樹脂積層体 10 (20) の厚さが薄い場合は、以下のような課題がある。

[0082] ガラス／樹脂積層体 10 (20) の厚さが薄い場合、ガラス／樹脂積層体 10 (20) はフレキシブル性を有するため、一般的な枚葉シートの電子デバイス製造工程に投入した際、ガラス／樹脂積層体 10 (20) が撓んでしまい、ガラス／樹脂積層体 10 (20) のガラス基板 12 上に電子デバイスの構成部材を精度良く形成することができない虞がある。

[0083] これに対し、ガラス／樹脂積層体 10 (20) に後述の支持板を貼り付けて、ガラス基板積層体とすることで、ガラス／樹脂積層体 10 (20) が撓むのを抑制することができ、一般的な枚葉シートの電子デバイス製造工程にてガラス／樹脂積層体 10 (20) のガラス基板 12 上に電子デバイスの構成部材を精度良く形成することができる。この効果は、ガラス／樹脂積層体 10 (20) の厚さが薄いほど顕著であり、特にガラス／樹脂積層体 10 (20) の厚さが $400\ \mu\text{m}$ 以下の場合に顕著である。なお、ガラス／樹脂積層体 10 (20) の厚さは、ハンドリング性の観点から、 $50\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0084] 次に、ガラス基板積層体について説明する。

[0085] 図 3 は、本発明に係るガラス基板積層体の一実施形態を示す側面図である。

[0086] 図 3 に示すように、ガラス基板積層体 30 は、ガラス／樹脂積層体 10、支持板 32 及び剥離性表面を有する剥離性樹脂層 34 (以下、「剥離性樹脂層 34」という) を有する。このガラス基板積層体 30 は、矩形状であって

、ガラス／樹脂積層体 10 の他方の最外層の最外面と、剥離性樹脂層 34 の剥離性表面とを密着したものである。なお、本明細書において、「ガラス／樹脂積層体の他方の最外層」とは、ガラス／樹脂積層体における、ガラス基板で形成される一方の最外層とは反対側の最外層を意味する。

[0087] なお、図 3 に示すガラス基板積層体 30 は、剥離性樹脂層 34 を介して、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 と支持板 32 とを積層した構成であるが、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 に代えて、図 2 に示すガラス／樹脂積層体 20 を用いることも当然に可能である。

[0088] なお、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 に代えて、両方の最外層がガラス基板であるガラス／樹脂積層体を用いた場合、ガラス／樹脂積層体の他方の最外層も、ガラス基板である。従って、この場合、ガラス基板と剥離性樹脂層 34 とが密着している。

[0089] 次に、支持板 32 及び剥離性樹脂層 34 について説明する。

<支持板>

支持板 32 は、後述する剥離性樹脂層 34 を介してガラス／樹脂積層体 10 を支持し、ガラス／樹脂積層体 10 の強度を補強するためのものであれば、特に限定されない。

[0090] 支持板 32 の材質としては特に制限されないが、工業的な入手の容易性の観点より、ガラス板、シリコンウエハ、金属板、プラスチック板等が好適な例として例示される。

[0091] 支持板 32 としてガラス板を採用する場合、その組成は、例えばアルカリ金属酸化物を含有するガラス、無アルカリガラスと同様であってよい。中でも、熱収縮率が小さいことから無アルカリガラスであることが好ましい。

[0092] ガラス／樹脂積層体 10 と支持板 32 に用いるガラスとの線膨張係数の差は、 $-150 \times 10^{-7} \sim +150 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-100 \times 10^{-7} \sim +100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましく、 $-50 \times 10^{-7} \sim +50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0093] 支持板 32 としてプラスチック板を採用する場合、その種類は特に制限さ

れず、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアラミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリアクリル樹脂、各種液晶ポリマー樹脂、ポリシリコン樹脂などが例示される。

[0094] 支持板 32 として金属板を採用する場合、その種類は特に制限されず、例えば、ステンレス鋼板、銅板等が例示される。

[0095] 支持板 32 の耐熱性は特に制限されないが、該支持板 32 上にガラス／樹脂積層体 10 を積層した上で、電子デバイスの構成部材である TFT アレイなどを形成する場合は耐熱性が高いことが好ましい。具体的には上記 5% 加熱重量減温度（昇温速度：10°C/分）が 300°C 以上であることが好ましい。さらに 350°C 以上であることがより好ましい。

[0096] この場合、耐熱性の点では上記したガラス板はどれも当てはまる。

[0097] 耐熱性の観点から、好ましいプラスチック板としては、ポリアイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアラミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、各種液晶ポリマー樹脂等が例示される。

[0098] 支持板 32 の厚さは特に限定されないが、ガラス／樹脂積層体 10 の強度を補強する観点から、0.3mm 以上であることが好ましい。

[0099] また、支持板 32 の厚さは、一般的な枚葉シートの電子デバイス製造工程に投入できる厚さであることが好ましい。

[0100] 例えば、0.1~1.1mm の厚さであることが好ましく、0.3~0.8mm であることがより好ましく、0.4~0.7mm であることがさらに好ましい。

[0101] 例えば、現行の電子デバイス製造工程が厚さ 0.5mm の基板を処理するように設計されたものであって、ガラス／樹脂積層体 10 の厚さが 0.1mm である場合、支持板 32 の厚さと剥離性樹脂層 34 の厚さとの和を 0.4mm とする。

- [0102] 支持板 3 2 の厚さは、ガラス／樹脂積層体 1 0 よりも厚いことが好ましい。
- [0103] 上述した各種材料で構成される支持板 3 2 の表面は、支持板 3 2 としてガラス板を採用する場合は、研磨処理された研磨面でもよく、又は研磨処理されていない非エッチング面（生地面）であってもよい。生産性及びコストの点からは、非エッチング面（生地面）であることが好ましい。
- [0104] 支持板 3 2 の形状は限定されないが、矩形であることが好ましい。ここで、矩形とは、実質的に略矩形であり、周辺部の角を切り落とした（コーナーカットした）形状をも含む。
- [0105] 支持板 3 2 の大きさは限定されないが、例えば矩形の場合は 1 0 0 ~ 2 0 0 0 mm × 1 0 0 ~ 2 0 0 0 mm であってよく、5 0 0 ~ 1 0 0 0 mm × 5 0 0 ~ 1 0 0 0 mm であることが好ましい。
- [0106] <剥離性樹脂層>
- 剥離性樹脂層 3 4 は、上述した支持板 3 2 上に固定され、ガラス／樹脂積層体 1 0 を積層する。なお、剥離性樹脂層 3 4 の剥離性表面は、ガラス／樹脂積層体 1 0 の他方の最外層の最外面と密着するが、ガラス／樹脂積層体 1 0 を容易に剥離することができる表面特性を有する。すなわち、剥離性樹脂層 3 4 の剥離性表面は、ガラス／樹脂積層体 1 0 の他方の最外層の最外面に対してある程度の結合力で結合して、ガラス／樹脂積層体 1 0 の位置ずれなどを防止していると同時に、ガラス基板積層体 3 0 からガラス／樹脂積層体 1 0 を剥離する際には、ガラス／樹脂積層体 1 0 を破壊することなく、容易に剥離できる程度の結合力で結合している。本発明では、この樹脂層表面の容易に剥離できる性質を剥離性という。
- [0107] ガラス基板積層体 3 0 において、剥離性樹脂層 3 4 の剥離性表面とガラス／樹脂積層体 1 0 の他方の最外層の最外面とは粘着剤が有するような粘着力によっては付いておらず、固体分子間におけるファンデルワールス力に起因する力、すなわち、密着力によって付いていることが好ましい。
- [0108] 一方、剥離性樹脂層 3 4 の支持板 3 2 表面に対する結合力は、剥離性樹脂

層 3 4 の剥離性表面のガラス／樹脂積層体 1 0 の他方の最外層の最外面に対する結合力よりも相対的に高い。本発明では、剥離性樹脂層 3 4 の、ガラス／樹脂積層体 1 0 に対する結合を密着といい、支持板 3 2 に対する結合を固定という。

[0109] 剥離性樹脂層 3 4 の厚さは特に制限されない。5～50 μm であることが好ましく、5～30 μm であることがより好ましく、7～20 μm であることがさらに好ましい。剥離性樹脂層 3 4 の厚さがこのような範囲であると、ガラス／樹脂積層体 1 0 と剥離性樹脂層 3 4 との密着が十分になるからである。また、気泡や異物が介在しても、ガラス／樹脂積層体 1 0 のゆがみ欠陥の発生を抑制することができるからである。また、樹脂層の厚さが厚すぎると、形成するのに時間及び材料を要するため経済的ではない。

[0110] なお、剥離性樹脂層 3 4 は 2 層以上からなってもよい。この場合「剥離性樹脂層の厚さ」は全ての剥離性樹脂層 3 4 の合計の厚さを意味するものとする。

[0111] また、剥離性樹脂層 3 4 が 2 層以上からなる場合は、各々の層を形成する樹脂の種類が異なってもよい。

[0112] 剥離性樹脂層 3 4 は表面張力が 30 mN/m 以下であることが好ましく、25 mN/m 以下であることがより好ましく、22 mN/m 以下であることがさらに好ましい。また、15 mN/m 以上であることが好ましい。このような範囲の表面張力であると、より容易にガラス／樹脂積層体 1 0 と剥離することができ、同時にガラス／樹脂積層体 1 0 との密着も十分になるからである。

[0113] また、剥離性樹脂層 3 4 のガラス転移点は室温（25 $^{\circ}\text{C}$ 程度）よりも低い、又はガラス転移点を有しない材料からなることが好ましい。この条件を満たすことで、非粘着性の樹脂層となり、より剥離性を有し、より容易にガラス／樹脂積層体 1 0 と剥離することができ、同時にガラス／樹脂積層体 1 0 との密着も十分になる傾向があるからである。

[0114] また、剥離性樹脂層 3 4 は耐熱性を有していることが好ましい。例えばガ

ラス／樹脂積層体 10 のガラス基板 12 上に電子デバイスの構成部材を形成する場合に、ガラス／樹脂積層体 10 を電子デバイス製造工程の熱処理に供し得るからである。求められる耐熱性は、電子デバイス製造工程により異なるが、180℃以上が好ましく、300℃以上が特に好ましい。

[0115] また、剥離性樹脂層 34 の弾性率が高すぎるとガラス／樹脂積層体 10 との密着性が低くなる傾向にある。また弾性率が低すぎると剥離性が低くなる。

[0116] 剥離性樹脂層 34 を形成する樹脂の種類は特に制限されない。例えばアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂及びシリコン樹脂が挙げられる。いくつかの種類を混合して用いることもできる。中でもシリコン樹脂が好ましい。シリコン樹脂は耐熱性に優れ、かつ、ガラス／樹脂積層体 10 に対する剥離性に優れるためである。また、支持板 32 がガラス板である場合、表面のシラノール基との縮合反応によって、支持ガラス板に固定し易いからである。シリコン樹脂層は例えば300～400℃程度で1時間程度処理しても、剥離性がほぼ劣化しない点も好ましい。

[0117] また、剥離性樹脂層 34 はシリコン樹脂の中でも剥離紙用に使用されるシリコン樹脂（硬化物）からなることが好ましい。剥離紙用シリコン樹脂となる硬化性樹脂組成物を支持板 32 の表面に硬化させて形成した剥離性樹脂層 34 は、優れた剥離性を有するので好ましい。また、柔軟性が高いため、ガラス／樹脂積層体 10 と剥離性樹脂層 34 との間へ気泡や塵介等の異物が混入してもガラス／樹脂積層体 10 のゆがみ欠陥の発生を抑制することができる。

[0118] このような剥離紙用シリコン樹脂となる硬化性シリコンは、その硬化機構により縮合反応型シリコン、付加反応型シリコン、紫外線硬化型シリコン及び電子線硬化型シリコンに分類されるが、いずれも使用することができる。これらの中でも付加反応型シリコンが好ましい。付加反応型シリコンは、硬化反応のしやすさ、剥離性樹脂層 34 を形成した際に剥離性の程度が良好で、耐熱性も高いからである。付加反応型シリコンは、ビ

ニル基などの不飽和基を有するオルガノアルケニルポリシロキサンとケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと白金系触媒などの触媒との組み合わせからなる硬化性樹脂組成物であり、常温下でまたは加熱により硬化して硬化したシリコーン樹脂となるものである。

- [0119] また、剥離紙用シリコーン樹脂となる硬化性シリコーンは形態的に溶剤型、エマルジョン型及び無溶剤型があり、いずれの型も使用可能である。これらの中でも無溶剤型が好ましい。無溶剤型は、生産性、安全性、環境特性の面が優れるからである。また、樹脂層を形成する際の硬化時、すなわち、加熱硬化、紫外線硬化又は電子線硬化の時に発泡を生じる溶剤を含まないため、剥離性樹脂層 3 4 中に気泡が残留しにくいからである。
- [0120] また、剥離紙用シリコーン樹脂となる硬化性シリコーンとして、具体的には市販されている商品名又は型番として KNS-320A, KS-847 (いずれも信越シリコーン社製)、TPR6700 (GE 東芝シリコーン社製)、ビニルシリコーン「8500」(荒川化学工業株式会社製)とメチルヒドロジェンポリシロキサン「12031」(荒川化学工業株式会社製)との組み合わせ、ビニルシリコーン「11364」(荒川化学工業株式会社製)とメチルヒドロジェンポリシロキサン「12031」(荒川化学工業株式会社製)との組み合わせ、ビニルシリコーン「11365」(荒川化学工業株式会社製)とメチルヒドロジェンポリシロキサン「12031」(荒川化学工業株式会社製)との組み合わせ等が挙げられる。
- [0121] なお、KNS-320A、KS-847 及び TPR6700 は、あらかじめ主剤と架橋剤とを含有している硬化性シリコーンである。
- [0122] また、剥離性樹脂層 3 4 を形成するシリコーン樹脂は、シリコーン樹脂層中の成分がガラス/樹脂積層体 10 に移行しにくい性質、すなわち低シリコーン移行性を有することが好ましい。
- [0123] 次に、本実施形態のガラス基板積層体の製造方法について説明する。
- [0124] 本実施形態のガラス基板積層体の製造方法は特に制限されないが、例えば

図4に示すように、支持板32上に剥離性樹脂層34を形成し固定する剥離性樹脂層形成工程（ステップS10）と、ガラス／樹脂積層体10の他方の最外層の最外面と、剥離性樹脂層34の剥離性表面とを密着する密着工程（ステップS12）とを備える、ガラス基板積層体の製造方法であることが好ましい。このような製造方法を、以下では「本実施形態の製造方法」ともいう。

- [0125] はじめに、剥離性樹脂層形成工程（ステップS10）について説明する。
- [0126] 支持板32上に剥離性樹脂層34を形成する方法は、特に制限されない。例えばフィルム状の剥離性樹脂を支持板の表面に固定する方法が挙げられる。具体的には、フィルムの表面と高い固定力（高い剥離強度）を付与するために、支持板の表面に表面改質処理（プライミング処理）を行い、支持板上に固定する方法が挙げられる。例えば、シランカップリング剤のような化学的に固定力を向上させる化学的方法（プライマー処理）や、フレイム（火炎）処理のように表面活性基を増加させる物理的方法、サンドブラスト処理のように表面の粗度を増加させることにより引っかかりを増加させる機械的処理方法などが例示される。
- [0127] また、例えば公知の方法によって剥離性樹脂層34となる硬化性樹脂組成物を、支持板32上にコートする方法が挙げられる。公知の方法としてはスプレーコート法、ダイコート法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、スクリーン印刷法、グラビアコート法が挙げられる。このような方法の中から、樹脂組成物に種類に応じて適宜選択することができる。
- [0128] また、剥離性樹脂層34となる硬化性樹脂組成物を支持板32上にコートする場合、その塗工量は1～100 g/m²であることが好ましく、5～20 g/m²であることがより好ましい。
- [0129] 例えば付加反応型シリコーンの硬化性樹脂組成物から樹脂層を形成する場合、アルケニルポリシロキサンとオルガノヒドロジェンポリシロキサンと触媒との混合物からなる硬化性樹脂組成物を、上記のスプレーコート法等の

公知の方法により支持板 3 2 上に塗工し、その後に加熱硬化させることができる。加熱硬化条件は、触媒の配合量によっても異なるが、例えば、アルケニルポリシロキサンとオルガノヒドロジェンポリシロキサンの合計量 1 0 0 質量部に対して、白金系触媒を 2 質量部配合した場合、大気中で 5 0 °C ~ 2 5 0 °C、好ましくは 1 0 0 °C ~ 2 0 0 °C で反応させる。また、この場合の反応時間は 5 ~ 6 0 分間、好ましくは 1 0 ~ 3 0 分間とする。低シリコーン移行性を有するシリコーン樹脂層とするためには、シリコーン樹脂層中に未反応のシリコーン成分が残らないように、硬化反応をできるだけ進行させることが好ましい。上記のような反応温度及び反応時間であると、シリコーン樹脂層中に未反応のシリコーン成分がほとんど残らないようにすることができるので好ましい。上記した反応時間よりも長すぎたり、反応温度が高すぎる場合には、シリコーン樹脂の酸化分解が同時に起こり、低分子量のシリコーン成分が生成して、シリコーン移行性が高くなる可能性がある。シリコーン樹脂層中に未反応のシリコーン成分がほとんど残らないように硬化反応をできるだけ進行させることは、加熱処理後の剥離性を良好にするためにも好ましい。

[0130] また、例えば剥離性樹脂層 3 4 を、剥離紙用シリコーン樹脂となる硬化性樹脂組成物を用いて製造した場合、支持板 3 2 上に塗工した硬化性樹脂組成物を加熱硬化してシリコーン樹脂層を形成する。硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることによって、硬化反応の際にシリコーン樹脂が支持板 3 2 と化学的に結合する。また、アンカー効果によってシリコーン樹脂層が支持板 3 2 と結合する。これらの作用によって、シリコーン樹脂層が支持板 3 2 に強固に固定される。

[0131] 次に、密着工程（ステップ S 1 2）について説明する。

[0132] 密着工程は、ガラス／樹脂積層体 1 0 の他方の最外層の最外面と、剥離性樹脂層 3 4 の剥離性表面とを密着させる工程である。ガラス／樹脂積層体 1 0 の他方の最外層の最外面と、剥離性樹脂層 3 4 の剥離性表面とは、非常に近接した、相対する固体分子間におけるファンデルワールス力に起因する力

、すなわち、密着力によって密着することが好ましい。この場合、支持板 32 とガラス／樹脂積層体 10 とを積層させた状態に保持することができる。

[0133] 支持板 32 に固定された剥離性樹脂層 34 の剥離性表面にガラス／樹脂積層体 10 を積層させる方法は特に制限されない。例えば公知の方法を用いて実施することができる。例えば、常圧環境下で剥離性樹脂層 34 の剥離性表面にガラス／樹脂積層体 10 を重ねた後、ロールやプレスを用いて剥離性樹脂層 34 とガラス／樹脂積層体 10 とを圧着させる方法が挙げられる。ロールやプレスで圧着することにより剥離性樹脂層 34 とガラス／樹脂積層体 10 とがより密着するので好ましい。また、ロール又はプレスによる圧着により、剥離性樹脂層 34 とガラス／樹脂積層体 10 との間に混入している気泡が比較的容易に除去されるので好ましい。真空ラミネート法や真空プレス法により圧着すると、気泡の混入の抑制や良好な密着性の確保がより好ましく行われるのでより好ましい。真空下で圧着することにより、微小な気泡が残存した場合でも、加熱により気泡が成長することがなく、ガラス／樹脂積層体 10 のゆがみ欠陥につながりにくいという利点もある。

[0134] 密着工程では、支持板 32 上の剥離性樹脂層 34 にガラス／樹脂積層体 10 を積層させる際には、ガラス／樹脂積層体 10 の他方の最外層の最外面及び剥離性樹脂層 34 の剥離性表面を十分に洗浄し、クリーン度の高い環境で積層することが好ましい。剥離性樹脂層 34 とガラス／樹脂積層体 10 との間に異物が混入しても、剥離性樹脂層 34 が変形するのでガラス／樹脂積層体 10 の表面の平坦性に影響を与えることはないが、クリーン度が高いほどその平坦性は良好となるので好ましい。

[0135] このような本実施形態の製造方法によって、ガラス基板積層体 30 を製造することができる。

<電子デバイスの製造方法>

電子デバイスの製造方法は特に限定されないが、例えば図 5 に示すように、ガラス基板積層体 30 のガラス基板 12 の表面上に、電子デバイスの構成部材の少なくとも一部を形成する構成部材形成工程（ステップ S20）と、

構成部材形成工程（ステップS20）後に、ガラス／樹脂積層体10と剥離性樹脂層34とを分離する分離工程（ステップS22）とを備える方法で製造することが好ましい。

- [0136] はじめに、構成部材形成工程（ステップS20）について説明する。
- [0137] ガラス／樹脂積層体のガラス基板12の表面上に、電子デバイスの構成部材の少なくとも一部を形成する方法は特に限定されず、電子デバイスの構成部材の種類に応じて従来公知の方法が実施される。
- [0138] 例えば、OLEDを製造する場合を例にとると、ガラス／樹脂積層体10のガラス基板12上に有機EL構造体を形成するための工程として、透明電極を形成する工程、ホール注入層・ホール輸送層・発光層・電子輸送層等を蒸着する工程、封止工程等の各種工程が挙げられる。これらの工程で実施される処理として、具体的には、例えば、成膜処理、蒸着処理、封止板の接着処理等が挙げられる。これらの構成部材の形成は、電子デバイスに必要な全構成部材の形成の一部であってよい。
- [0139] 次に、分離工程（ステップS22）について説明する。
- [0140] ガラス／樹脂積層体10と剥離性樹脂層34とを分離する方法は特に限定されない。具体的には、例えば、ガラス／樹脂積層体10の他方の最外層の最外面と剥離性樹脂層34の剥離性表面との界面に鋭利な刃物状のものを差し込み、剥離のきっかけを与えた上で、水と圧縮空気との混合流体を吹き付けることで、ガラス／樹脂積層体10と剥離性樹脂層34とを分離することができる。好ましくは、剥離性樹脂層34が上側、ガラス／樹脂積層体10が下側となるように定盤上に設置し、ガラス／樹脂積層体10側を定盤上に真空吸着し、この状態でまず刃物をガラス／樹脂積層体10の他方の最外層の最外面と剥離性樹脂層34の剥離性表面との界面に刃物を侵入させる。そして、その後に剥離性樹脂層34を複数の真空吸着パッドで吸着し、刃物を差し込んだ箇所付近から順に真空吸着パッドを上昇させる。そうすると上記界面へ空気層が形成され、その空気層が界面の全面に広がり、ガラス／樹脂積層体10と剥離性樹脂層34とを容易に分離することができる。

[0141] 以上の製造方法によって、ガラス／樹脂積層体 10 のガラス基板 12 上に電子デバイスの構成部材の少なくとも一部が形成された電子デバイスが得られる。上記のように、分離時のガラス基板 12 上の構成部材が電子デバイスに必要な全構成部材の形成の一部である場合には、その後残りの構成部材をガラス／樹脂積層体 10 のガラス基板 12 上に形成して電子デバイスを製造する。

実施例

[0142] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は、以下の通りである。

1. ポリアミド酸の還元粘度 (η_{sp}/C)

ポリマー濃度が 0.2 g/dl となるように N-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液をウベローデ型の粘度管により 30°C で測定した。

2. ガラス基板 12 及び樹脂層 14 であるポリイミドフィルムの厚さ

マイクロメータ (ミットヨ社製、MDC25J) を用いて測定した。

3. ガラス基板 12 及び樹脂層 14 であるポリイミドフィルムの平均線膨張係数

下記条件で伸縮率を測定し、平均線膨張係数を求めた。

[0143] 装置名 ; MACサイエンス社製 TMA4000S

試料長さ ; 20 mm

試料幅 ; 2 mm

昇温開始温度 ; 20°C

昇温終了温度 ; 310°C

昇温速度 ; 5°C/分

雰囲気 ; アルゴン

4. 試験片の反り

試験片 (50 mm × 300 mm) を定盤上に載置し、定盤と試験片の長手方向中央部及び長手方向両端部との間のそれぞれの隙間の最大値を隙間ゲー

ジにより測定した。

5. 試験片の最小曲げ半径

試験片（50mm×200mm）を23℃、50%RHの環境下で48時間放置した後にステンレス鋼製の円柱体に巻き付けて屈曲させ、外観を観察して破損がないときの最小曲げ半径を測定した。

6. 試験片の水蒸気透過量

水蒸気透過率測定装置（DKSH社製、Model 7001）を用い、38℃、90%RHの環境下で、ASTM E-96-63Tに準拠した方法で測定した。

[0144] （実施例1）

実施例1では、試験片として、図1に示すガラス／樹脂積層体10を製造した。

[0145] （ガラス基板12の洗浄処理）

ガラス基板12は、フロート法により得られた幅500mm×厚さ70μmの無アルカリガラス基板（旭硝子社製、AN100）を用いた。このガラス基板12の平均線膨張係数は、 $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。

[0146] このガラス基板12の両面をUV洗浄により活性化した。次いで、ガラス基板12の両面にそれぞれ保護フィルムを積層しながら、ガラス基板12をロール状に巻き取った。

[0147] （ガラス基板12の表面処理）

ロール状に巻き取られたガラス基板12を巻き出しながら、ガラス基板12の両面に積層された保護フィルムを剥離し、ガラス基板12の樹脂層14に接触する側の面12aにシランカップリング処理を施した。具体的には、ガラス基板12の樹脂層14に接触する側の面12aに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-403）1質量%のエタノール溶液をスプレーし、次いで温風乾燥を行った。

[0148] （ポリアミド酸溶液の調製）

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、50

0質量部の5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールを入れた。次いで、8000質量部のN,N-ジメチルアセトアミドを加えて完全に溶解させてから、485質量部のピロメリット酸二無水物を加えて、25°Cにて48時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた。得られた溶液の還元粘度(η_{sp}/C)は4.0dl/gであった。

[0149] (ポリアミド酸フィルムの製造)

このポリアミド酸溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡績社製、A-4100)の無滑剤面上にコンマコーターを用いて塗布し、110°Cにて5分間乾燥してポリアミド酸フィルム(グリーンフィルム)を得た。

[0150] (樹脂層14である耐熱性ポリイミドフィルムの製造)

このポリアミド酸フィルムを、ピンテンタで保持して、連続式の熱処理炉に通し、150°Cにて2分間熱処理し、次いで220°Cにて2分間熱処理し、次いで475°Cにて4分間熱処理した後、冷却し切断して幅500mm×厚さ30 μ mの耐熱性ポリイミドフィルムを得た。得られた耐熱性ポリイミドフィルムは、平均線膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、ガラス基板12との平均線膨張係数との差が $8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、5%加熱重量減温度は、550°Cであった。

[0151] (耐熱性ポリイミドフィルムの表面処理)

この耐熱性ポリイミドフィルムをロール状に巻き取った後、巻き出しながら、耐熱性ポリイミドフィルムのガラス基板12に接触する側の面に、常圧リモートプラズマ装置(積水化学社製)を用いてプラズマを照射した。ここで処理条件は、出力3kw、窒素/空気流量比=600slm/750scm、搬送速度1m/min.とした。

[0152] (ガラス基板12と樹脂層14である耐熱性ポリイミドフィルムとの積層)

上記シランカップリング処理後のガラス基板12、及び上記プラズマ処理後の耐熱性ポリイミドフィルムを、表面温度315°Cの金属ローラ(直径200mm)の間に5m/分の速度で通し、図1に示すガラス/樹脂積層体1

0を得た。

[0153] (実施例2)

実施例2では、試験片として、図2に示すガラス／樹脂積層体20を製造した。

[0154] (ガラス基板12)

ガラス基板12は、フロート法により得られた縦500mm×横500mm×厚さ45 μ mの無アルカリガラス基板(旭硝子社製、AN100)を用いた。このガラス基板12の平均線膨張係数は、 $38 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であった。

[0155] (樹脂層14)

樹脂層14は、実施例1と同様にして作製した縦500mm×横500mm×厚さ30 μ mの耐熱性ポリイミドフィルムを用いた。この耐熱性ポリイミドフィルムは、平均線膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、ガラス基板12との平均線膨張係数との差が $8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であった。

[0156] (接着剤層22である熱可塑性ポリイミドフィルムの製造)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、368.4質量部の4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、59.24質量部の無水フタル酸、174.5質量部の無水ピロメリット酸、及び172質量部のm-クレゾール2を入れ、200 $^{\circ}\text{C}$ にて6時間攪拌した。この攪拌溶液にトルエンを加えた後、析出物を濾別し、さらにトルエンによる洗浄を3回行った後、窒素雰囲気下250 $^{\circ}\text{C}$ にて6時間乾燥して、510質量部(収率90.1%)のポリイミド粉を得た。

[0157] このポリイミド粉を、二軸押出機を用いて380~410 $^{\circ}\text{C}$ において混練、熔融して押出して造粒しペレットとした。得られたペレットを径50mmの単軸押出機(成形温度420 $^{\circ}\text{C}$)に供給し、Tダイ前部に装着した10 μ mのリーフディスクタイプのフィルターを通過させ、1100mm幅Tダイより押し出し、接着剤層22である厚さ25 μ mの熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。熱可塑性ポリイミドフィルムの5%加熱重量減温度(昇温速度:

10°C/分)は580°Cであり、ガラス転移点T_gは270°Cであった。

[0158] (接着剤層22を介した、ガラス基板12と樹脂層14との積層)

ガラス基板12と、耐熱ポリイミドフィルムとの間に熱可塑性ポリイミドフィルムをセットし、加熱プレス装置により300°C、1MPaにて5分間加圧し、図2に示すガラス/樹脂積層体20を得た。

[0159] (比較例1)

比較例1では、樹脂層14として厚さ30μmのポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、カプトンH)を用いた以外は、実施例2と同様にして、ガラス/樹脂積層体を得た。上記ポリイミドフィルム(カプトンH)は、ピロメリット酸無水物とジアミノジフェニルエーテルとを縮重合してなるものであり、平均線膨張係数が270×10⁻⁷/°Cであり、ガラス基板12との平均線膨張係数の差が232×10⁻⁷/°Cであった。

[0160] (比較例2)

比較例2では、試験片として、上記ポリイミドフィルム(カプトンH)を用いた。

[0161] (比較例3)

比較例3では、試験片として、厚さ100μmの無アルカリガラスフィルム(旭硝子社製、AN100)を用いた。

[0162] 各実施例、比較例についての上述の評価結果を表1にまとめる。

[0163] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
最小曲げ半径		25	25	25	25	10 以下	40
反り (表面)	端部 (mm)	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
	中央部 (mm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
反り (裏面)	端部 (mm)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	中央部 (mm)	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0
水蒸気透過量 (g/m ² /24時間/ mm)		0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0

[0164] 表 1 より、実施例 1 及び 2 のガラス／樹脂積層体は、比較例 1 に比べて、積層後冷却する過程における反りが小さいことが分かる。また、表 1 より、実施例 1 及び 2 のガラス／樹脂積層体は、比較例 2 に比べて、耐透湿性に優れていることが分かる。また、表 1 より、実施例 1 及び 2 のガラス／樹脂積層体は、比較例 3 に比べて、フレキシブル性に優れていることが分かる。

[0165] (実施例 3)

実施例 3 では、試験片として、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 を実施例 1 とは別の方法で製造した。

[0166] (ガラス基板 12 の洗浄処理)

ガラス基板 12 は、フロート法により得られた幅 500 mm × 厚さ 70 μ m の無アルカリガラス基板（旭硝子社製、AN100）を用いた。このガラス基板 12 の平均線膨張係数は、 $38 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった。

[0167] このガラス基板 12 の両面を UV 洗浄により活性化した。次いで、ガラス基板 12 の両面にそれぞれ保護フィルムを積層しながら、ガラス基板 12 をロール状に巻き取った。

[0168] (ガラス基板 12 の表面処理)

ロール状に巻き取られたガラス基板 12 を巻き出しながら、ガラス基板 12 の両面に積層された保護フィルムを剥離し、ガラス基板 12 の樹脂層 14 に接触する側の面 12 a にシランカップリング処理を施した。具体的には、ガラス基板 12 の樹脂層 14 に接触する側の面 12 a に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-403）1 質量%のエタノール溶液をスプレーし、次いで温風乾燥を行った。

[0169] (ポリアミド酸溶液の調製)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、500 質量部の 5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールを入れた。次いで、8000 質量部の N,N-ジメチルアセトアミドを加えて完全に溶解させてから、485 質量部のピロメリット酸二無水物を加えて、25 $^\circ\text{C}$ にて 48 時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液が得られた

。得られた溶液の還元粘度 (η_{sp}/C) は 4.0 dl/g であった。

[0170] (ガラス／樹脂積層体の製造)

このポリアミド酸溶液を、上記シランカップリング処理後のガラス基板 12 上にコンマコーターを用いて塗布し、連続式の熱処理炉に通し、 110°C にて 2 分間熱処理し、 150°C にて 2 分間熱処理し、次いで 220°C にて 2 分間熱処理し、次いで 475°C にて 4 分間熱処理し、図 1 に示すガラス／樹脂積層体 10 を得た。

[0171] (実施例 4)

初めに縦 500 mm 、横 500 mm 、板厚 0.6 mm 、線膨張係数 $38 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の支持ガラス板 (旭硝子株式会社製、AN100) を純水洗浄、UV 洗浄して表面を清浄化し、支持板として用意した。

[0172] 次に剥離性樹脂層を形成するための樹脂として、両末端にビニル基を有する直鎖状ジメチルポリシロキサンと、分子内にヒドロシリル基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサンとを用いた。そして、これを白金系触媒と混合して混合物を調製し、上記支持ガラス板の第 1 主面上に縦 499 mm 、横 499 mm の大きさでダイコート装置にて塗工し (塗工量 20 g/m^2)、 210°C にて 30 分間大気中で加熱硬化して厚さ $20 \mu\text{m}$ のシリコーン樹脂層を形成し、表面にシリコーン樹脂が固定された支持ガラス板を得た。ここで、ヒドロシリル基とビニル基のモル比は $0.9/1$ となるように、直鎖状ジメチルポリシロキサンとメチルヒドロジェンポリシロキサンとの混合比を調整した。白金系触媒は、直鎖状ジメチルポリシロキサンとメチルヒドロジェンポリシロキサンとの合計 100 質量部に対して 5 質量部添加した。

[0173] 次に、実施例 1 で得られたガラス／樹脂積層体 10 を用いて、支持ガラス板表面に固定されたシリコーン樹脂層の剥離性表面とガラス／樹脂積層体 10 の樹脂層 14 の最外面とを、室温下、真空プレスにて両基板の重心が重なるように貼り合わせガラス基板積層体 A (本発明のガラス基板積層体 A) を得た。

- [0174] このような実施例 4 に係るガラス基板積層体 A において、ガラス／樹脂積層体 10 の樹脂層 14 とシリコン樹脂層の剥離性表面は、気泡を発生することなく密着しており、凸状欠点もなく平滑性も良好であった。
- [0175] (実施例 5)
- 本例では、実施例 4 で得たガラス基板積層体 A を用いて OLED を製造する。
- [0176] 透明電極を形成する工程、補助電極を形成する工程、ホール注入層・ホール輸送層・発光層・電子輸送層等を蒸着する工程、これらを封止する工程に供して、ガラス基板積層体 A のガラス基板 12 の表面に有機 EL 構造体を形成する。
- [0177] 続いて、有機 EL 構造体側を定盤に真空吸着させたうえで、ガラス基板積層体 A のコーナー部のガラス／樹脂積層体 10 の樹脂層 14 の最外面とシリコン樹脂層の剥離性表面との界面に、厚さ 0.1 mm のステンレス製刃物を差し込み、ガラス／樹脂積層体 10 の樹脂層 14 の最外面とシリコン樹脂の剥離性表面との剥離のきっかけを与える。そして、ガラス基板積層体 A の支持ガラス板表面を 24 個の真空吸着パッドで吸着した上で、ステンレス製刃物を差し込んだガラス基板積層体 A のコーナー部に近い吸着パッドから順に上昇させる。その結果、定盤上に有機 EL 構造体が形成されたガラス／樹脂積層体 10 のみを残し、シリコン樹脂が固定された支持ガラス板を剥離することが出来る。
- [0178] 続いて、ガラス／樹脂積層体 10 をレーザーカッター又はスクライブブレイク法を用いて切断し、縦 41 mm × 横 30 mm の 80 個のセルに分断した後、有機 EL 構造体が形成されたガラス／樹脂積層体 10 と対向基板とを組み立てて、モジュール形成工程を実施して OLED を作成する。こうして得られる OLED は、特性上問題は生じない。
- [0179] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2009年9月8日出願の日本国特許出願2009-207411に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0180] 10、20 ガラス／樹脂積層体
- 12 ガラス基板
- 14 樹脂層
- 22 接着剤層
- 30 ガラス基板積層体
- 32 支持板
- 34 剥離性樹脂層

請求の範囲

- [請求項1] ガラス基板と樹脂層とを有するガラス／樹脂積層体において、
前記樹脂層は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを縮重合させてなるポリイミドを含み、
前記ガラス基板と前記樹脂層との、 $25 \sim 300^{\circ}\text{C}$ における平均線膨張係数の差が $-100 \times 10^{-7} \sim +100 \times 10^{-7} / ^{\circ}\text{C}$ であり、
積層体の少なくとも一方の最外層が前記ガラス基板であるガラス／樹脂積層体。
- [請求項2] 前記ガラス基板と前記樹脂層とが直接接触している請求項1記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項3] 前記ガラス基板及び前記樹脂層の互いに接触する側の面のうち少なくともいずれか一方の面が、表面処理されたものである請求項2記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項4] 前記表面処理が、少なくともコロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、及びシランカップリング処理のいずれか1種を含む請求項3記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項5] 前記ガラス基板と前記樹脂層とが接着剤層を介して積層されている請求項1記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項6] 前記接着剤層が、熱可塑性ポリイミド、及び熱可塑性ポリアミドイミドから選ばれた一種以上の材料で形成される請求項5記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項7] 前記ガラス基板は矩形状又は帯状であり、
前記ガラス基板の幅方向寸法が 2000mm 以下である請求項1～6いずれか一項記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項8] 前記ガラス基板の厚さが 0.3mm 以下である請求項1～7いずれか一項記載のガラス／樹脂積層体。
- [請求項9] 前記樹脂層の厚さが 0.1mm 以下である請求項1～8いずれか一

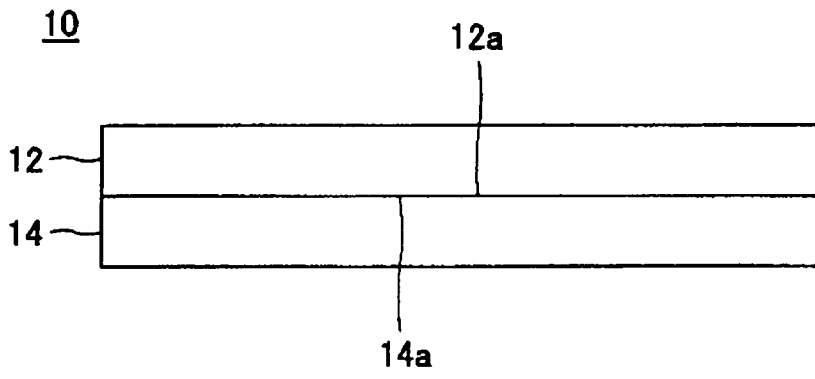
項記載のガラス／樹脂積層体。

- [請求項10] 請求項 1～9 いずれか一項記載のガラス／樹脂積層体を備える電子デバイス。
- [請求項11] 請求項 1～9 のいずれか一項記載のガラス／樹脂積層体、支持板、ならびに剥離性表面を有する剥離性樹脂層、を有し、
前記ガラス／樹脂積層体の他方の最外層の最外面と、前記支持板の表面に固定された前記剥離性樹脂層の剥離性表面とが密着するように、前記ガラス／樹脂積層体と前記支持板とが前記剥離性樹脂層を介して積層された、ガラス基板積層体。
- [請求項12] 前記剥離性樹脂層が、少なくともアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、及びシリコン樹脂のいずれか一種を含む請求項 1 1 記載のガラス基板積層体。
- [請求項13] 前記ガラス／樹脂積層体の厚さが $50 \sim 400 \mu\text{m}$ である請求項 1 1 又は 1 2 記載のガラス基板積層体。
- [請求項14] 前記支持板の材料が、5%加熱重量減温度が 300°C 以上の材料を含む請求項 1 1～1 3 のいずれか一項記載のガラス基板積層体。
- [請求項15] 前記支持板は、厚さが 0.3mm 以上であり、ガラス板、シリコンウエハ、プラスチック板、又は金属板からなる請求項 1 1～1 4 のいずれか一項記載のガラス基板積層体。
- [請求項16] 請求項 1 1～1 5 のいずれか一項記載のガラス基板積層体の製造方法であって、
前記支持板上に前記剥離性樹脂層を形成し固定する剥離性樹脂層形成工程と、
前記ガラス／樹脂積層体の他方の最外層の最外面と、前記剥離性樹脂層の剥離性表面とを密着する密着工程とを備える、ガラス基板積層体の製造方法。
- [請求項17] 請求項 1 1～1 5 のいずれか一項記載のガラス基板積層体の前記ガラス基板表面上に、電子デバイスの構成部材の少なくとも一部を形成

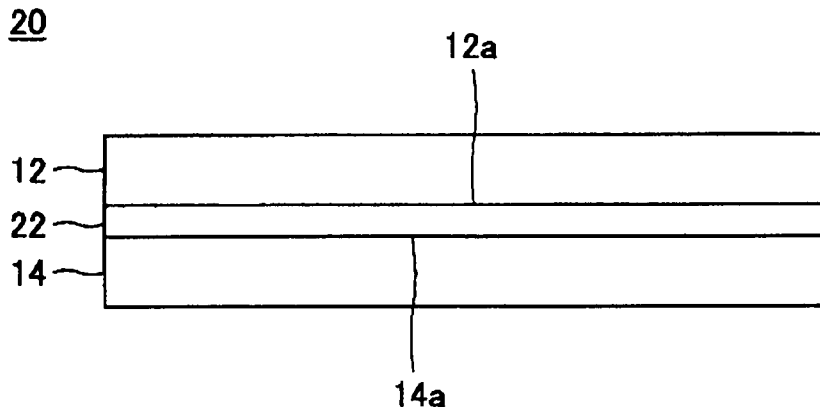
してなる、電子デバイス製造用のガラス基板積層体。

[請求項18] 請求項11～15のいずれか一項記載のガラス基板積層体の前記ガラス基板表面上に、電子デバイスの構成部材の少なくとも一部を形成し、その後、前記ガラス／樹脂積層体と前記剥離性樹脂層とを分離する、ガラス／樹脂積層体を有する電子デバイスの製造方法。

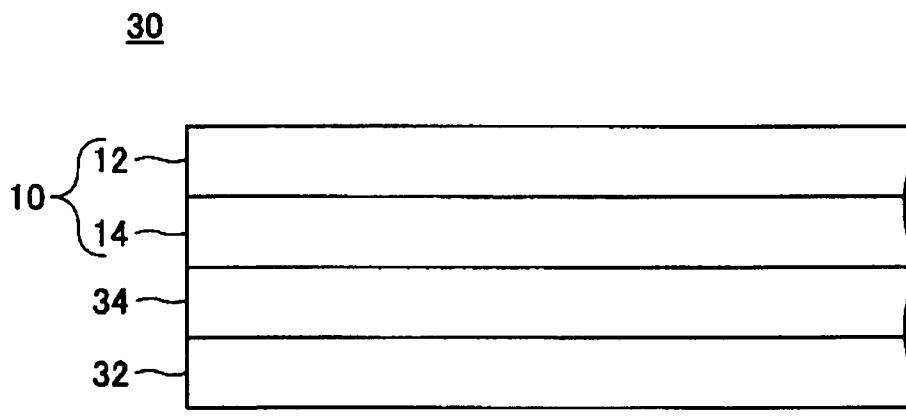
[図1]



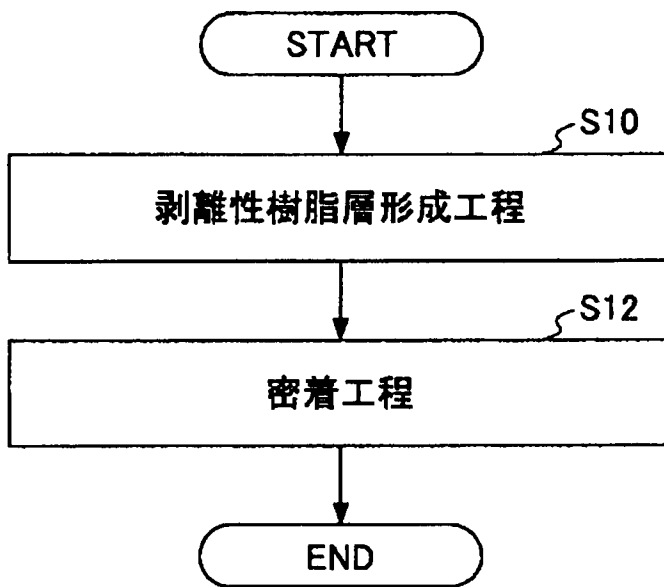
[図2]



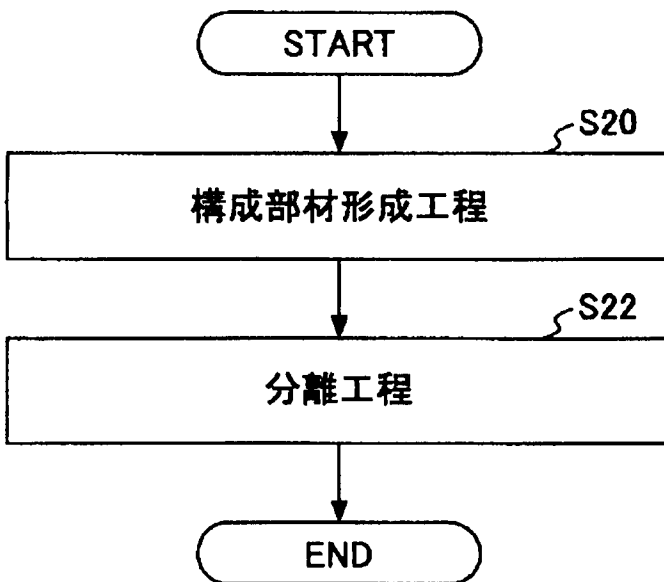
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B17/10(2006.01) i, H05B33/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2010</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2010</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2010</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-60024 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 March 2009 (19.03.2009), claims; paragraphs [0030], [0032]; examples (Family: none)	1,5-10 2-4,11-18
X Y	JP 2009-182073 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims; paragraphs [0028], [0030]; examples (Family: none)	1,5-10 2-4,11-18
Y	JP 2007-505973 A (Brewer Science, Inc.), 15 March 2007 (15.03.2007), claims; paragraph [0018] & CN 1852941 A & EP 1664175 A2 & KR 10-2006-0065716 A & US 2005/0065278 A1 & WO 2005/045475 A2	2-4,11-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 October, 2010 (28.10.10)	Date of mailing of the international search report 09 November, 2010 (09.11.10)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-101193 A (Toray Industries, Inc.), 04 April 2003 (04.04.2003), claims; paragraphs [0006], [0013]; examples & CN 1465215 A & CN 101330800 A & EP 1333708 A1 & TW 595276 B & US 2004/0026363 A1 & US 2006/0237133 A1 & WO 2003/009657 A1	11-18
Y	JP 2007-76231 A (Toyobo Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraphs [0044] to [0045]; examples (Family: none)	11-18
Y	WO 2008/007622 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; examples & CN 101489949 A & KR 10-2009-0037856 A & US 2009/0148682 A1	11-18
P,X P,Y	WO 2010/071145 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; examples (Family: none)	1-4,7-10 11-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B17/10(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B1/00-43/00, H05B33/00-33/28

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 Y	JP 2009-60024 A (東洋紡績株式会社) 2009.03.19, 特許請求の範囲, [0030], [0032], 実施例 (ファミリーなし)	1, 5-10 2-4, 11-18
X Y	JP 2009-182073 A (東洋紡績株式会社) 2009.08.13, 特許請求の範囲, [0028], [0030], 実施例 (ファミリーなし)	1, 5-10 2-4, 11-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28.10.2010	国際調査報告の発送日 09.11.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 昌広 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-505973 A (ブルーワー サイエンス アイ エヌ シー.) 2007.03.15, 特許請求の範囲, [0018] & CN 1852941 A & EP 1664175 A2 & KR 10-2006-0065716 A & US 2005/0065278 A1 & WO 2005/045475 A2	2-4, 11-18
Y	JP 2003-101193 A (東レ株式会社) 2003.04.04, 特許請求の範囲, [0006], [0013], 実施例 & CN 1465215 A & CN 101330800 A & EP 1333708 A1 & TW 595276 B & US 2004/0026363 A1 & US 2006/0237133 A1 & WO 2003/009657 A1	11-18
Y	JP 2007-76231 A (東洋紡績株式会社) 2007.03.29, 特許請求の範囲, [0044]-[0045], 実施例 (ファミリーなし)	11-18
Y	WO 2008/007622 A1 (旭硝子株式会社) 2008.01.17, 請求の範囲, 実施例 & CN 101489949 A & KR 10-2009-0037856 A & US 2009/0148682 A1	11-18
P, X P, Y	WO 2010/071145 A1 (東洋紡績株式会社) 2010.06.24, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7-10 11-18