

(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2日(02.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/113415 A1

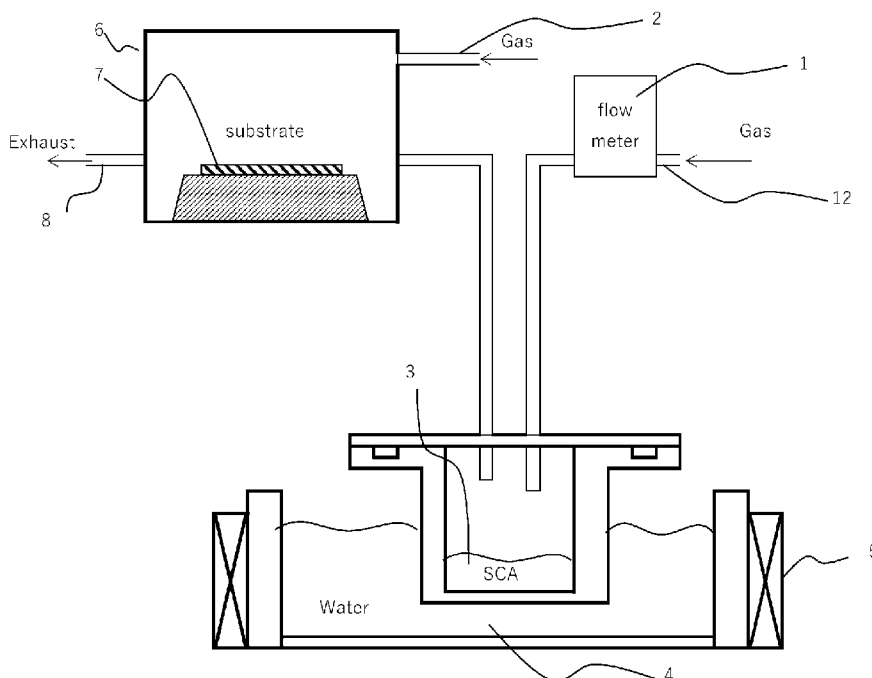
- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025411
- (22) 国際出願日: 2021年7月6日(06.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-196640 2020年11月27日(27.11.2020) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ▲徳 ▼田 桂也 (TOKUDA, Kaya);
〒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). 奥山 哲

雄(OKUYAMA, Tetsuo); 〒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). 渡辺 直樹(WATANABE, Naoki); 〒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). 横山 正幸(YOKOYAMA, Masayuki); 〒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). 米虫 治美(YONEMUSHI, Harumi); 〒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). 水口 伝一朗(MIZUGUCHI, Denichirou); 〒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: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE);

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体



(57) Abstract: This laminate comprises an inorganic substrate, a silane coupling agent layer, and an easily peelable layer in this order. The easily peelable layer has a structural unit derived from biphenyltetracarboxylic dianhydride and diamino benzanilide.

(57) 要約: 無機基板と、シランカップリング剤層と、易剥離層とをこの順で備え、易剥離層は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有する積層体。



〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目1
3-9 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, 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, 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

技術分野

[0001] 本発明は、積層体に関する。

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] 半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子などの機能素子を高分子フィルム表面に形成するにあたっては、高分子フィルムの特性であるフレキシビリティを利用した、いわゆるロール・ツー・ロールプロセスにて加工することが理想とされている。しかしながら、半導体産業、MEMS産業、ディスプレイ産業等の業界では、これまでウエハベースまたはガラス基板ベース等のリジッドな平面基板を対象としたプロセス技術が構築されてきた。そこで、既存インフラを利用して機能素子を高分子フィルム上に形成するために、高分子フィルムを、例えばガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属板などの無機物からなるリジッドな支持体に貼り合わせ、その上に所望の素子を形成した後に支持体から剥離するというプロセスが用いられている。

[0004] ところで、高分子フィルムと無機物からなる支持体とを貼り合わせた積層体に所望の機能素子を形成するプロセスにおいては、該積層体は高温に曝されることが多い。例えば、ポリシリコンや酸化物半導体などの機能素子の形

成においては200℃～600℃程度の温度域での工程が必要である。また、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あり、さらにアモルファスシリコンを加熱、脱水素化して低温ポリシリコンとするためには450℃～600℃程度の加熱が必要になる場合がある。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、支持体への高分子フィルムの貼り合わせには一般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支持体との接合面（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いないため、機能素子の形成温度が高い場合には接着剤や粘着剤による貼り合わせは適用できない。

[0005] 十分な耐熱性を有する粘着剤や接着剤が存在しないと考えられていたため、従来、上述した用途においては、高分子溶液または高分子の前駆体溶液を無機基板上に塗布して無機基板上で乾燥・硬化させてフィルム化し、当該用途に使用する技術が採用されていた。しかしながら、かかる手段により得られる高分子フィルムは、脆く裂けやすいため、高分子フィルム表面に形成された機能素子は無機基板から剥離する際に破壊してしまう場合が多い。特に無機基板から大面積のフィルムを剥離するのは極めて難しく、およそ工業的に成り立つ歩留まりを得ることはできない。

このような事情に鑑み、機能素子を形成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1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5152104号公報

特許文献2：特許第5304490号公報

特許文献3：特許第5531781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、無機基板とポリイミド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可能としている。すなわち、上述した積層体では、シランカップリング剤が、無機基板とポリイミドフィルムとの間に物理的ないし化学的に介在し、両者間の初期の接着力を高めている。また、シランカップリング剤を用いることにより、デバイス形成時の熱によって、両者間の接着力が高まることを抑制している。

[0008] しかしながら、本発明者らは、無機基板とポリイミド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場合であっても、高分子フィルムの種類によっては、シランカップリング剤層（無機基板）との剥離性が充分ではない場合があるといった課題を見出した。

[0009] この点につき、本発明者らはさらに鋭意研究を行った。その結果、高分子フィルムとシランカップリング剤層との間に、特定の組成を有する易剥離層を設ければ、驚くべきことに、高分子フィルムの種類に関わらず、デバイス形成後に、容易に無機基板を高分子フィルムから剥離することが可能となることを見出した。また、特定の組成を有する易剥離層自体をデバイス形成用のフィルムとすれば、デバイス形成後に、容易に無機基板を当該易剥離層（デバイス形成用のフィルム）から剥離することが可能となることを見出した。以上より、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は以下を提供する。

(1) 無機基板と、シランカップリング剤層と、易剥離層とをこの順で備え

、

前記易剥離層は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有することを特徴とする積層体。

[0011] 前記構成によれば、シランカップリング剤層上に易剥離層を備えるため、当該易剥離層自体をデバイス形成用のフィルムとすれば、デバイス形成後に、容易に無機基板を当該易剥離層（デバイス形成用のフィルム）から剥離することが可能となる。また、易剥離層上にさらに耐熱高分子フィルムを備える構成とした場合には、耐熱高分子フィルムとシランカップリング剤層との間に、前記易剥離層が存在する構成となるため、耐熱高分子フィルム（デバイス形成用のフィルム）の種類に関わらず、デバイス形成後に、容易に無機基板を耐熱高分子フィルムから剥離することが可能となる。このことは、実施例の結果からも明らかである。本発明者は、その理由として、易剥離層がビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有するため、シートとした際に前記構造単位が高配向し、剥離の際にへき開が起りやすくなるためと推察している。

[0012] (2) 前記(1)の構成においては、450℃で1時間加熱した後の前記易剥離層と前記無機基板との90°剥離強度が、0.3N/cm以下であることが好ましい。

[0013] 前記90°剥離強度が0.3N/cm以下であると、当該易剥離層上にデバイスを形成した後に、無機基板を易剥離層から剥離しやすい。

[0014] (3) 前記(1)又は(2)の構成においては、前記易剥離層と前記無機基板との90°初期剥離強度が、0.03N/cm以上であることが好ましい。

[0015] 前記90°初期剥離強度が0.03N/cm以上であると、当該易剥離層上にデバイスを形成する前や形成中に易剥離層が無機基板から剥がれてしまうことを防止することができる。

[0016] (4) 前記(1)の構成においては、さらに、前記易剥離層上に、耐熱高分子フィルムを備えることも好ましい。

[0017] 前記易剥離層上に、耐熱高分子フィルムを備えると、耐熱高分子フィルム

とシランカップリング剤層との間に、前記易剥離層が存在する構成となるため、耐熱高分子フィルム（デバイス形成用のフィルム）の種類に関わらず、デバイス形成後に、容易に無機基板を耐熱高分子フィルムから剥離することが可能となる。

[0018] (5) 前記(4)の構成においては、450℃で1時間加熱した後の前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90°剥離強度が、0.3N/cm以下であることが好ましい。

[0019] 前記90°剥離強度が0.3N/cm以下であると、デバイス形成後に、無機基板と耐熱高分子フィルムとを剥離しやすい。

[0020] (6) 前記(4)又は(5)の構成においては、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90°初期剥離強度が、0.03N/cm以上であることが好ましい。

[0021] 前記90°初期剥離強度が0.03N/cm以上であると、デバイス形成前や形成中に耐熱高分子フィルムが無機基板から剥がれてしまうことを防止することができる。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、デバイス形成後に、容易に無機基板をデバイス形成用のフィルムから剥離することが可能な積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]ガラス基板にシランカップリング剤を塗布する実験装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0025] 本実施形態に係る積層体は、
無機基板と、シランカップリング剤層と、易剥離層とをこの順で備え、
前記易剥離層は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有する。

[0026] 前記積層体は、シランカップリング剤層上に易剥離層を備えるため、当該

易剥離層自体をデバイス形成用のフィルムとすれば、デバイス形成後に、容易に無機基板を当該易剥離層（デバイス形成用のフィルム）から剥離することが可能となる。また、易剥離層上にさらに耐熱高分子フィルムを備える構成とした場合には、耐熱高分子フィルムとシランカップリング剤層との間に、前記易剥離層が存在する構成となるため、耐熱高分子フィルム（デバイス形成用のフィルム）の種類に関わらず、デバイス形成後に、容易に無機基板を耐熱高分子フィルムから剥離することが可能となる。

[0027] 前記積層体は、450℃で1時間加熱した後の前記易剥離層と前記無機基板との90°剥離強度が、0.3N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは0.29N/cm以下、さらに好ましくは0.28N/cm以下である。また、前記90°剥離強度は、0.03N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05N/cm以上、さらに好ましくは0.07N/cm以上である。前記90°剥離強度が0.3N/cm以下であると、デバイス形成後に、無機基板と易剥離層とを剥離しやすい。また、前記90°剥離強度が0.03N/cm以上であると、デバイス形成の途中等、意図していない段階での無機基板と易剥離層との剥離を防止することができる。

前記90°剥離強度は、前記易剥離層の構成として、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有する構成を採用することや、シート化する際の条件（特に、イミド化条件）によりコントロールすることができる。

前記90°剥離強度の測定条件は、実施例記載の方法による。

[0028] 前記積層体は、前記易剥離層と前記無機基板との90°初期剥離強度が、0.03N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05N/cm以上、さらに好ましくは0.07N/cm以上である。また、前記90°初期剥離強度は、0.3N/cm以下が好ましく、より好ましくは0.29N/cm以下、さらに好ましくは0.28N/cm以下である。前記90°初期剥離強度が0.03N/cm以上であると、デバイス形成前や形成中に易剥離層が無機基板から剥がれてしまうことを防止することができる。ま

た、前記90°初期剥離強度が0.3N/cm以下であると、デバイス形成後、無機基板と易剥離層とを剥離しやすい。つまり、前記90°初期剥離強度が0.3/cm以下であると、デバイス形成中に、無機基板と易剥離層との間の剥離強度が多少上昇したとしても、両者を容易に剥離しやすい。

前記90°初期剥離強度は、前記易剥離層の構成として、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有する構成を採用することや、シート化する際の条件（特に、イミド化条件）によりコントロールすることができる。

前記90°初期剥離強度の測定条件は、前記90°剥離強度の測定条件と同様である。

本明細書において、前記90°初期剥離強度は、前記積層体を、大気雰囲気下、100℃10分間熱処理した後の無機基板と易剥離層との間の90°剥離強度をいう。

[0029] 前記積層体は、さらに、前記易剥離層上に、耐熱高分子フィルムを備えることが好ましい。前記易剥離層上に、耐熱高分子フィルムを備えると、耐熱高分子フィルムとシランカップリング剤層との間に、前記易剥離層が存在する構成となるため、耐熱高分子フィルム（デバイス形成用のフィルム）の種類に関わらず、デバイス形成後に、容易に無機基板を耐熱高分子フィルムから剥離することが可能となる。

[0030] 耐熱高分子フィルムを備える場合、前記積層体は、450℃で1時間加熱した後の前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90°剥離強度が、0.3N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは0.29N/cm以下、さらに好ましくは0.28N/cm以下である。また、前記90°剥離強度は、0.03N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05N/cm以上、さらに好ましくは0.07N/cm以上である。前記90°剥離強度が0.3N/cm以下であると、デバイス形成後に、無機基板と耐熱高分子フィルムとを剥離しやすい。また、前記90°剥離強度が0.03N/cm以上であると、デバイス形成の途中等、意図していない段階

での無機基板と耐熱高分子フィルムとの剥離を防止することができる。

前記90°剥離強度は、前記易剥離層の構成として、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有する構成を採用することや、シート化する際の条件（特に、イミド化条件）によりコントロールすることができる。

前記90°剥離強度の測定条件は、実施例記載の方法による。

[0031] 耐熱高分子フィルムを備える場合、前記積層体は、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90°初期剥離強度が、0.03N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは0.05N/cm以上、さらに好ましくは0.07N/cm以上である。また、前記90°初期剥離強度は、0.3N/cm以下が好ましく、より好ましくは0.29N/cm以下、さらに好ましくは0.28N/cm以下である。前記90°初期剥離強度が0.03N/cm以上であると、デバイス形成前や形成中に耐熱高分子フィルムが無機基板から剥がれてしまうことを防止することができる。また、前記90°初期剥離強度が0.3N/cm以下であると、デバイス形成後、無機基板と耐熱高分子フィルムとを剥離しやすい。つまり、前記90°初期剥離強度が0.3N/cm以下であると、デバイス形成中に、無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の剥離強度が多少上昇したとしても、両者を容易に剥離しやすい。

前記90°初期剥離強度は、前記易剥離層の構成として、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有する構成を採用することや、シート化する際の条件（特に、イミド化条件）によりコントロールすることができる。

前記90°初期剥離強度の測定条件は、前記90°剥離強度の測定条件と同様である。

本明細書において、前記90°初期剥離強度は、前記積層体を、大気雰囲気下、100℃10分間熱処理した後の無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の90°剥離強度をいう。

[0032] <易剥離層>

前記易剥離層は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有するポリイミドフィルムである。

[0033] 一般的に、ポリイミドフィルムは、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「前駆体フィルム」、「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、若しく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で得られる。ここで、グリーンフィルムとは、溶媒を含有し、自己支持性を有するポリアミド酸のフィルムをいう。グリーンフィルムの溶媒含有量は、自己支持性を有していれば特に限定されないが、1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上であり、よりさらに好ましくは20質量%以上であり、特に好ましくは30質量%以上である。また、80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは70質量%以下であり、さらに好ましくは60質量%以下であり、特に好ましくは50質量%以下である。

また、別の方法として、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類との脱水閉環反応により得られるポリイミド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、例えば1～50質量%の溶媒を含むポリイミドフィルムとなし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、若しくは該支持体から剥がした状態で1～50質量%の溶媒を含むポリイミドフィルムを高温処理して乾燥させることでも得られる。

[0034] 本実施形態では、前記易剥離層を得るためのジアミン類として、ジアミノベンズアニリドを用いる。前記ジアミノベンズアニリドとしては、4, 4'-ジアミノベンズアニリド（以下、DABANともいう）が好ましい。

[0035] 前記ジアミノベンズアニリド（特に、DABAN）の含有量は、全ジアミン成分を100質量%としたとき、80質量%以上であることが好ましく、

より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、特別に好ましくは、100質量%である。

[0036] 前記ジアミノベンズアニリド以外の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。より好ましくは、後述する耐熱性高分子フィルムに用いられるジアミン類を用いることができる。

[0037] また、本実施形態では、前記易剥離層を得るためのテトラカルボン酸類として、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いる。前記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAともいう）が好ましい。より好ましくは、後述する耐熱性高分子フィルムに用いられるテトラカルボン酸類を用いることができる。

[0038] 前記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（特に、BPDA）の含有量は、全テトラカルボン酸成分を100質量%としたとき、80質量%以上であることが好ましく、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、特別に好ましくは、100質量%である。

[0039] 前記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物以外のテトラカルボン酸類としては、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。

[0040] 上述の通り、前記易剥離層は、前記易剥離層を得るためのジアミン類としてジアミノベンズアニリドを用い、テトラカルボン酸類としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いるため、前記易剥離層は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有することとなる。

[0041] 前記易剥離層は、なかでも、BPDA、及び、DABANに由来する構造単位を有するものであることが好ましい。前記易剥離層に含まれる全構造単位を100質量%としたとき、BPDA、及び、DABANに由来する構造単位の合計が80質量%以上であることが好ましく、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、特に好ましくは、100質量%である。

[0042] 前記易剥離層は、BPDA、及び、DABANに由来する構造単位を有するポリイミド以外の組成を含有していてもよい。前記易剥離層に含まれる前記ポリイミド（BPDA、及び、DABANに由来する構造単位を有するポリイミド）の含有量は、80質量%以上であることが好ましく、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。

BPDA、及び、DABANに由来する構造単位を有するポリイミド以外の組成としては、本発明の趣旨に反しない限りにおいて特に限定されない。

[0043] 前記易剥離層は、好ましくは融点が250℃以上であり、より好ましくは300℃以上であり、さらに好ましくは400℃以上である。融点が250℃以上であると、耐熱性により優れる。また、前記易剥離層は、ガラス転移温度が200℃以上であることが好ましく、より好ましくは320℃以上であり、さらに好ましくは380℃以上である。ガラス転移温度が200℃以上であると、耐熱性により優れる。本明細書において、融点、及び、ガラス転移温度は、示差熱分析（DSC）により求めるものである。なお、融点が500℃を超える場合には、該当温度にて加熱した際の熱変形挙動を目視観察することで融点に達しているか否かを判断する。

[0044] 上述した通り、前記易剥離層は、溶媒中でピフェニルテトラカルボン酸二無水物（テトラカルボン酸類）、及び、ジアミノベンズアニリド（ジアミン類）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（「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。

また、別の方法として、溶媒中でビフェニルテトラカルボン酸二無水物（テトラカルボン酸類）、及び、ジアミノベンズアニリド（ジアミン類）との脱水閉環反応により得られるポリイミド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、例えば1～50質量%の溶媒を含むポリイミドフィルムとなし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、若しくは該支持体から剥がした状態で1～50質量%の溶媒を含むポリイミドフィルムを高温処理して乾燥させることでも得られる。

[0045] ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とジアミノベンズアニリドとを重合して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およ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。なかでもN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドが好ましく適用される。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質量が、通常5～40質量%、好ましくは10～20質量%となるような量が挙げられる。

[0046] 前記ポリアミド酸は公知の製造方法により製造可能である。すなわち、原料である1種または2種以上のテトラカルボン酸無水成分（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む）、及び、1種または2種以上のジアミン成分（ジアミノベンズアニリドを含む）を使用し、前記溶媒中で重合してポリアミド酸溶液を得る。反応装置には、反応温度を制御するための温度調整装置

を備えていることが好ましく、反応温度としては0℃以上80℃以下が好ましく、さらに15℃以上60℃以下であることが重合の逆反応であるポリアミド酸の加水分解を抑制し、しかもポリアミド酸の粘度が上昇しやすいことから好ましい。

[0047] 前記ポリアミド酸溶液には、必要に応じてイミド化触媒、無機微粒子等を加えてもよい。

[0048] 前記イミド化触媒としては、3級アミンを用いることが好ましい。前記3級アミンとしては複素環式の3級アミンが好ましい。前記複素環式の3級アミンの好ましい具体例としては、ピリジン、2,5-ジエチルピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリンなどを挙げることができる。前記イミド化触媒の使用量は、ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）の反応部位に対して0.01～2.00当量が好ましく、0.02～1.20当量がより好ましい。前記イミド化触媒の使用量を0.01当量以上にすると、触媒の効果を十分に得ることができる。また、前記イミド化触媒の使用量を2.00当量以下にすると、反応に関与しない触媒の割合を減らすことができ、費用の面で好適である。

[0049] 前記無機微粒子としては、微粒子状の二酸化ケイ素（シリカ）粉末、酸化アルミニウム粉末等の無機酸化物粉末；微粒子状の炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末等の無機塩粉末を挙げることができる。前記無機微粒子が粗大な粒として存在していると、次工程以降での欠陥の原因となる可能性があるため、前記無機微粒子は、前記ポリアミド酸溶液中に、均一に分散されることが好ましい。

[0050] ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液、又は、ポリイミド溶液の塗布は、例えば、スピンコート、ドクターブレード、アプリケーション、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。

[0051] 前記ポリアミド酸溶液、又は、ポリイミド溶液の還元粘度（ η_{sp}/C ）

は、0.1以上であることが好ましく、より好ましくは1以上であり、さらに好ましくは2以上である。また5以下であることが好ましく、より好ましくは4.5以下であり、さらに好ましくは4以下である。

[0052] グリーンフィルムを得るための乾燥条件（塗布したポリアミド酸の乾燥条件）としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミドを溶媒として用いる場合は、乾燥温度は、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～125℃であり、さらに好ましくは85～120℃である。前記乾燥温度を130℃以下とすることにより、分子量低下がおこり、グリーンフィルムが脆くなることを防止することができる。また、前記乾燥温度を130℃以下とすることにより、グリーンフィルム製造時にイミド化が一部進行し、イミド化工程時に所望の物性が得られにくくなることを防止することができる。また、前記乾燥温度を70℃以上とすることにより、乾燥時間が長くなること、分子量低下がおこりやすくなること、及び、乾燥不十分によるハンドリング性の低下を抑制することができる。また、乾燥時間としては、乾燥温度にもよるが、好ましくは5～90分間であり、より好ましくは15～80分間である。乾燥時間を90分以下とすることにより、分子量低下やフィルムが脆くなることを抑制することができる。また、乾燥時間を5分以上とすることにより、乾燥不十分によるハンドリング性の低下を抑制することができる。

乾燥装置は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。

[0053] グリーンフィルムをイミド化する具体的な方法としては、加熱処理を複数ステップで行いイミド化させることが好ましい。ステップ数としては、2以上であることが好ましく、より好ましくは3以上である。またステップ数としては、10以下が好ましく、より好ましくは5以下である。

ステップ数を2以上（より好ましくは3以上）とすることにより、急激な加熱による溶媒の急激な蒸発を防止することができる。その結果、表面平滑性を良好とすることができる。また、ステップ数を2以上（より好ましくは

3以上) とすることにより、分子が動き易くなり、テンションコントロールにより分子配向を高め易くすることができる。

一方でステップ数が多すぎると逆反応が起こりやすい温度帯を使用することになり、得られるポリイミドフィルムの力学物性が低下するおそれがある。そこで、ステップ数を10以下とすることにより、得られるポリイミドフィルムの力学物性が低下することを抑制することができる。

イミド化(加熱処理)を3ステップで行う場合、各ステップにおける温度や時間は、以下の観点で設定する。

第1ステップ: 残存溶媒を好適に除去することにより、フィルムの厚さ斑を少なくする。

第1~第2ステップ: ある程度溶媒が残った状態でイミド化とテンションコントロールを行い、高配向とする。また、逆反応の起こりやすい温度域を避ける。

第3ステップ: イミド化を完了させ、逆反応により生じた末端を再結合させる。

具体的に、イミド化(加熱処理)を3ステップで行う場合の各ステップにおける温度や時間の好ましい範囲は、以下の通りである。

第1ステップのイミド化温度としては、残存溶媒を除去することにより、フィルムの厚さ斑を少なくすることができることから、150℃以上であることが好ましく、より好ましくは180℃超であり、さらに好ましくは185℃以上であり、特に、好ましくは190℃以上である。また、第1ステップのイミド化温度は、220℃以下であることが好ましく、より好ましくは210℃以下である。

第1ステップのイミド化時間としては、1分以上であることが好ましく、より好ましくは2分以上である。また、第1ステップのイミド化時間としては、10分以下であることが好ましく、より好ましくは5分以下である。

第1ステップ終了後、第2ステップのイミド化反応(加熱処理)を行う。第2ステップのイミド化温度としては、220℃超であることが好ましく、

より好ましくは230℃以上であり、さらに好ましくは240℃以上である。また、第2ステップのイミド化温度としては、280℃以下であることが好ましく、より好ましくは270℃以下である。

第2ステップのイミド化時間としては、1分以上であることが好ましく、より好ましくは2分以上である。また、第2ステップのイミド化時間としては、10分以下であることが好ましく、より好ましくは5分以下である。

第2ステップ終了後、第3ステップのイミド化反応（加熱処理）を行う。第3ステップのイミド化温度としては、280℃超であることが好ましく、より好ましくは290℃以上であり、さらに好ましくは295℃以上である。また、第3ステップのイミド化温度としては、フィルムの厚さ斑を少なくすることができることから、480℃未満であることが好ましく、より好ましくは400℃以下であり、さらに好ましくは350℃以下である。

第3ステップのイミド化時間としては、2分以上であることが好ましく、より好ましくは4分以上である。また、第3ステップのイミド化時間としては、20分以下であることが好ましく、より好ましくは10分以下である。

上記複数ステップを経由することで、フィルムの厚さ斑の少ない易剥離層を得ることができる。

[0054] イミド化（加熱処理）は、フィルム両端をピンテナーやクリップで把持して実施される。その際、フィルムの均一性を保持するためには、可能な限りフィルムの幅方向及び長手方向の張力を均一にすることが好ましい。具体的には、フィルムをピンテナーに供する直前に、フィルム両端部をブラシで押さえ、ピンが均一にフィルムに突き刺さるような工夫を挙げることができる。ブラシは、剛直で耐熱性のある繊維状のものが望ましく、高強度高弾性率モノフィラメントを採用することができる。これらイミド化の条件（温度、時間、張力）を満たすことにより、フィルム内部（表裏や平面方向）の配向歪の発生を抑制し、厚さ斑等が所定範囲となり、かつ機械的な物性（特に、引張弾性率、引張破断強度等）を十分に維持した易剥離層（ポリイミドフィルム）を得ることができる。

[0055] 前記易剥離層は、ポリアミド酸のグリーンフィルムを経由して製造されることが好ましい。すなわち、グリーンフィルムをイミド化反応することで、より剥離性や耐熱性に優れた剥離シートを得ることができる。

[0056] 前記易剥離層は、通常は無延伸のシートであることが好ましいが、1軸または2軸に延伸されたシートであっても構わない。ここで、無延伸のシートとは、テンター延伸、ロール延伸、インフレーション延伸などによってフィルムの面拡張方向に機械的な外力を意図的に加えずに得られるフィルムをいう。

[0057] 高分子フィルムと積層して使用する場合の易剥離層の厚さは5 μm 以下が好ましく、より好ましくは3 μm 以下であり、さらに好ましくは1 μm 以下である。易剥離層の厚さの下限は特に制限されないが、実質的には0.01 μm 以上である。易剥離層が5 μm 以下であると、高分子フィルムとのCTE、力学物性差による反りの発生を抑制することができる。

また、易剥離層を、高分子フィルムと積層せずに、デバイス形成用のフィルムとして使用する場合、易剥離層の厚さは3 μm 以上が好ましく、より好ましくは11 μm 以上であり、さらに好ましくは13 μm 以上であり、より一層好ましくは15 μm 以上である。前記易剥離層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 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは150 μm 以下であり、さらに好ましくは90 μm 以下である。

[0058] 前記易剥離層の30°Cから300°Cの間の平均のCTEは、好ましくは、 $-5\text{ ppm}/^\circ\text{C}\sim+20\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $-5\text{ ppm}/^\circ\text{C}\sim+15\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $1\text{ ppm}/^\circ\text{C}\sim+10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 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易剥離層と無機基板とが剥がれることを回避できる。特に、高分子フィルムと積層して使用する場合には、高分子フィルムとのCTE差も小さいため、反りを抑制できる。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、前記易剥離層のCTEとは、易剥離層と同組成の単膜フィルムについて測定した値であり、塗工の流れ方向（MD方向）のCTE及び幅方向（TD方向）のCTEの平均値を指す。

[0059] 前記易剥離層の30℃から500℃の間の熱収縮率は、±0.9%であることが好ましく、さらに好ましくは±0.6%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。易剥離層の熱収縮率は、易剥離層と同一組成の単層フィルムの測定により求める。

[0060] <耐熱高分子フィルム>

本明細書において、耐熱高分子とは、融点が400℃以上、好ましくは500℃以上であり、ガラス転移温度が250℃以上、好ましくは320℃以上、さらに好ましくは380℃以上の高分子である。以下、煩雑さを避けるために単に高分子とも称する。本明細書において、融点、及び、ガラス転移温度は、示差熱分析（DSC）により求めるものである。なお、融点が500℃を越える場合には、該当温度にて加熱した際の熱変形挙動を目視観察することで融点に達しているか否かを判断して良い。

[0061] 前記耐熱高分子フィルム（以下、単に高分子フィルムとも称する）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、フッ素化ポリイミドといったポリイミド系樹脂（例えば、芳香族ポリイミド樹脂、脂環族ポリイミド樹脂）；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートといった共重合ポリエステル（例えば、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエステル）；ポリメチルメタクリレートに代表される共重合（メタ）アクリレート；ポリカーボネート；ポリアミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；酢酸セルロース；硝酸セルロース；芳香族ポリアミド；ポリ塩化ビニル；ポリフェノール；ポリアリレート；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンオキシド；ポリスチレン等のフィルムを例示できる。

ただし、前記高分子フィルムは、450℃以上の熱処理を伴うプロセスに

用いられることが前提であるため、例示された高分子フィルムの中から実際に適用できる物は限られる。前記高分子フィルムのなかでも好ましくは、所謂スーパーエンジニアリングプラスチックを用いたフィルムであり、より具体的には、芳香族ポリイミドフィルム、芳香族アミドフィルム、芳香族アミドイミドフィルム、芳香族ベンゾオキサゾールフィルム、芳香族ベンゾチアゾールフィルム、芳香族ベンゾイミダゾールフィルム等が挙げられる。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] ポリアミド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。

[0065] 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-

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。

[0066] 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- 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]スルホン、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、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。

[0067] 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。

[0068] ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸類としては、ポリア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。中でも、芳香族テトラカルボン酸無水物類、脂環族テトラカルボン酸無水物類が好ましく、耐熱性の観点からは芳香族テトラカルボン酸無水物類がより好ましく、光透過性の観点からは脂環族テトラカルボン酸類がより好ましい。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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 前記高分子フィルムの厚さは3 μm 以上が好ましく、より好ましくは11 μm 以上であり、さらに好ましくは24 μm 以上であり、より一層好ましくは45 μm 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 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは150 μm 以下であり、さらに好ましくは90 μm 以下である。

[0072] 前記高分子フィルムの30°Cから300°Cの間の平均のCTEは、好ましくは、-5 ppm/°C~+20 ppm/°Cであり、より好ましくは-5 ppm/°C~+15 ppm/°Cであり、さらに好ましくは1 ppm/°C~+10 ppm/°C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、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）のCTE及び幅方向（TD方向）のCTEの平均値を指す。前記高分子フィルムのCTEの測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0073] 前記高分子フィルムの30℃から500℃の間の熱収縮率は、±0.9%であることが好ましく、さらに好ましくは±0.6%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。

[0074] 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120MPa以上であり、さらに好ましくは240MPa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。前記高分子フィルムの引張破断強度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0075] 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20%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。前記高分子フィルムの引張破断伸度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0076] 前記高分子フィルムの引張弾性率は、3GPa以上が好ましく、より好ましくは6GPa以上であり、さらに好ましくは8GPa以上である。前記引張弾性率が、3GPa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12GPa以下であり、さらに好

ましくは10GPa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。前記高分子フィルムの引張弾性率の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0077] 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（%）

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

[0078] 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。

[0079] 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、0.03~3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。

[0080] <無機基板>

前記無機基板としては無機物からなる基板として用いることのできる板状のものであればよく、例えば、ガラス板、セラミック板、半導体ウエハ、金属等を主体としているもの、および、これらガラス板、セラミック板、半導体ウエハ、金属の複合体として、これらを積層したもの、これらが分散され

ているもの、これらの繊維が含有されているものなどが挙げられる。

[0081] 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 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」、SCHOTT社製の「AF32」などが望ましい。

[0082] 前記半導体ウエハとしては、特に限定されないが、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、GaInNAs、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。なかでも、好ましく用いられるウエハはシリコンウエハであり、特に好ましくは8インチ以上のサイズの鏡面研磨シリコンウエハである。

[0083] 前記金属としては、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、といった合金等が含まれる。また、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。この場合、付加層との全体の線膨張係数（CTE）が低ければ、主金属層にCu、Alなども用いられる。付加金属層として使用される金属としては、高分子フィルムとの密着性を強固にするもの、拡散がないこと、耐薬品性や耐熱性が良いこと等の特性を有するものであれば限定されるものではないが、Cr、Ni、TiN、Mo含有Cuなどが好適な例として挙げられる。

[0084] 前記無機基板の平面部分は、十分に平坦である事が望ましい。具体的には

、表面粗さのP-V値が50nm以下、より好ましくは20nm以下、さらに好ましくは5nm以下である。これより粗いと、高分子フィルム層と無機基板との剥離強度が不十分となる場合がある。

[0085] 前記無機基板の厚さは特に制限されないが、取り扱い性の観点より10mm以下の厚さが好ましく、3mm以下がより好ましく、1.3mm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0.07mm以上、より好ましくは0.15mm以上、さらに好ましくは0.3mm以上である。

[0086] <シランカップリング剤層>

前記無機基板には、シランカップリング剤を含有するシランカップリング剤層が設けられている。

[0087] 前記シランカップリング剤は、無機基板と易剥離層との間に物理的ないし化学的に介在し、無機基板と易剥離層との間の接着力を高める作用を有する。

前記カップリング剤は、特に限定されるものではないが、アミノ基あるいはエポキシ基を持ったシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤の好ましい具体例としては、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-(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、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。

[0088] 前記シランカップリング剤としては、前記のほかに、n-プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリクロロシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルトリクロロシラン、トリアセトキシメチルシラン、トリクロロヘキシルシラン、トリクロロメチルシラン、トリクロロオクタデシルシラン、トリクロロプロピル

シラン、トリクロロテトラデシルシラン、トリメトキシプロピルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、トリクロロ-2-シアノエチルシラン、ジエトキシ（3-グリシジルオキシプロピル）メチルシラン、3-グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランなどを使用することもできる。

[0089] 前記シランカップリング剤のなかでも、1つの分子中に1個のケイ素原子を有するシランカップリング剤が特に好ましく、例えば、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、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。プロセスで特に高い耐熱性が要求される場合、Siとアミノ基の間を芳香族基でつないだものが望ましい。

前記カップリング剤としては、前記のほかに、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプトプロピオン酸ブチル、3-（ジメトキシメチルシリル）-1-プロパンチオール、4-（6-メルカプトヘキサロイル）ベンジルアルコール、11-アミノ-1-ウンデセンチオール、11-メルカプトウンデシルホスホン酸、11-メルカプトウンデシルトリフルオロ酢酸、2

、 2' - (エチレンジオキシ) ジエタンチオール、 11-メルカプトウンデシトリ (エチレングリコール)、 (1-メルカプトウンディック-11-イル) テトラ (エチレングリコール)、 1- (メチルカルボキシ) ウンデック-11-イル) ヘキサ (エチレングリコール)、 ヒドロキシウンデシルジスルフィド、 カルボキシウンデシルジスルフィド、 ヒドロキシヘキサドデシルジスルフィド、 カルボキシヘキサデシルジスルフィド、 テトラキス (2-エチルヘキシルオキシ) チタン、 チタンジオクチロキシビス (オクチレングリコレート)、 ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、 ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、 ジルコニウムトリブトキシモノステアレート、 アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 2, 3-ブタンジチオール、 1-ブタンチオール、 2-ブタンチオール、 シクロヘキサンチオール、 シクロペンタンチオール、 1-デカンチオール、 1-ドデカンチオール、 3-メルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシル、 3-メルカプトプロピオン酸エチル、 1-ヘプタンチオール、 1-ヘキサデカンチオール、 ヘキシルメルカプタン、 イソアミルメルカプタン、 イソブチルメルカプタン、 3-メルカプトプロピオン酸、 3-メルカプトプロピオン酸-3-メトキシブチル、 2-メチル-1-ブタンチオール、 1-オクタデカンチオール、 1-オクタンチオール、 1-ペンタデカンチオール、 1-ペンタンチオール、 1-プロパンチオール、 1-テトラデカンチオール、 1-ウンデカンチオール、 1- (12-メルカプトドデシル) イミダゾール、 1- (11-メルカプトウンデシル) イミダゾール、 1- (10-メルカプトデシル) イミダゾール、 1- (16-メルカプトヘキサデシル) イミダゾール、 1- (17-メルカプトヘプタデシル) イミダゾール、 1- (15-メルカプト) ドデカン酸、 1- (11-メルカプト) ウンデカン酸、 1- (10-メルカプト) デカン酸などを使用することもできる。

[0090] <シランカップリング剤層の形成方法>

シランカップリング剤層の形成方法としては、シランカップリング剤溶液

を前記無機基板に塗布する方法や蒸着法などを用いることができる。なお、シランカップリング剤層の形成は、前記易剥離層の表面に行ってもよい。

[0091] シランカップリング剤溶液を塗布する方法としては、シランカップリング剤をアルコールなどの溶媒で希釈した溶液を用いて、スピンコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スリットダイコート法、グラビアコート法、バーコート法、コンマコート法、アプリケーター法、スクリーン印刷法、スプレーコート法等の従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0092] また、シランカップリング剤層を蒸着法によって形成することもでき、具体的には、前記無機基板をシランカップリング剤の蒸気、すなわち実質的に気体状態のシランカップリング剤に暴露して形成する。シランカップリング剤の蒸気は、液体状態のシランカップリング剤を40℃～シランカップリング剤の沸点程度までの温度に加温することによって得ることができる。シランカップリング剤の沸点は、化学構造によって異なるが、概ね100～250℃の範囲である。ただし200℃以上の加熱は、シランカップリング剤の有機基側の副反応を招く恐れがあるため好ましくない。

シランカップリング剤を加温する環境は、加圧下、常圧下、減圧下のいずれでも構わないが、シランカップリング剤の気化を促進する場合には常圧下ないし減圧下が好ましい。多くのシランカップリング剤は可燃性液体であるため、密閉容器内にて、好ましくは容器内を不活性ガスで置換した後に気化作業を行うことが好ましい。

前記無機基板をシランカップリング剤に暴露する時間は特に制限されないが、20時間以内が好ましく、より好ましくは60分以内、さらに好ましくは15分以内、最も好ましくは1分以内である。

前記無機基板をシランカップリング剤に暴露する間の前記無機基板の温度は、シランカップリング剤の種類と、求めるシランカップリング剤層の厚さにより-50℃から200℃の間の適正な温度に制御することが好ましい。

[0093] シランカップリング剤層の膜厚は、無機基板、易剥離層、高分子フィルム

等と比較しても極めて薄く、機械設計的な観点からは無視される程度の厚さであり、原理的には最低限、単分子層オーダーの厚さがあれば十分である。一般には400nm未満であり、200nm以下が好ましく、さらに実用上は100nm以下が好ましく、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは10nm以下である。ただし、計算上5nm以下の領域になるとシランカップリング剤層が均一な塗膜としてではなく、クラスター状に存在するおそれがある。なお、シランカップリング剤層の膜厚は、エリプソメトリー法または塗布時のシランカップリング剤溶液の濃度と塗布量から計算して求めることができる。

[0094] <積層体の製造方法>

以下、本実施形態に係る積層体の製造方法について説明する。

本実施形態に係る積層体の製造方法は、

無機基板に、シランカップリング剤層を形成して第1積層体を得る工程Aと、

易剥離層を準備する工程Bと、

前記第1積層体上に前記易剥離層を形成する工程Cとを少なくとも有する。

[0095] 前記構成において、前記工程Bは、易剥離層と耐熱高分子フィルムとが積層された第2積層体を準備する工程であり、

前記工程Cは、前記第1積層体と前記第2積層体とを貼り合わせる工程であってもよい。

[0096] <工程A>

工程Aにおいては、無機基板に、シランカップリング剤層を形成して第1積層体を得る。無機基板に、シランカップリング剤層を形成する方法の詳細についてはすでに説明したのでここでの説明は省略する。

[0097] <工程B>

工程Bにおいては、易剥離層を準備する。易剥離層を単体で準備する方法についてはすでに説明したのでここでの説明は省略する。

ここで、前記工程Bは、易剥離層と耐熱高分子フィルムとが積層された第2積層体を準備する工程であってもよい。前記第2積層体を準備する方法としては、まず、イミド化前の易剥離層（ポリアミド酸フィルム）を作成した後、前記イミド化前の易剥離層上に、高分子フィルム形成用のポリアミド酸溶液を塗布、乾燥してイミド化前的高分子フィルム（ポリアミド酸フィルム）を形成し、最後に、イミド化（加熱処理）を行うことにより、イミド化前の易剥離層とイミド化前的高分子フィルムとを共にイミド化させて、易剥離層と耐熱高分子フィルムとが積層された第2積層体を得る方法が挙げられる。

また、他の方法として、支持体上に易剥離層形成用のポリアミド酸溶液を塗布した後、乾燥させずに（溶液状態のまま）、前記易剥離層形成用のポリアミド酸溶液塗布面上に、高分子フィルム形成用のポリアミド酸溶液を塗布し、両者を乾燥させて、イミド化前の易剥離層とイミド化前的高分子フィルムとが積層された状態とし、最後に、イミド化（加熱処理）を行うことにより、イミド化前の易剥離層とイミド化前的高分子フィルムとを共にイミド化させて、易剥離層と耐熱高分子フィルムとが積層された第2積層体を得る方法が挙げられる。

[0098] <工程C>

工程Cにおいては、前記第1積層体と前記易剥離層とを貼り合わせる。前記工程Cは、前記第1積層体と前記第2積層体とを貼り合わせる工程であってもよい。具体的には、前記無機基板上に形成された前記シランカップリング剤層と、前記易剥離層又は前記第2積層体とを貼り合わせ面として、加圧して、貼り合わせる。

[0099] 加圧処理は、例えば、大気圧雰囲気下あるいは真空中で、プレス、ラミネート、ロールラミネート等を、加熱しながら行えばよい。またフレキシブルなバッグに入れた状態で加圧加熱する方法も応用できる。生産性の向上や、高い生産性によりもたらされる低加工コスト化の観点からは、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）が好ましい。

[0100] 加圧と加熱を同時に行う場合の圧力としては、1 MPa～20 MPaが好ましく、さらに好ましくは3 MPa～10 MPaである。20 MPa以下であると、無機基板を破損することを抑制できる。また、1 MPa以上であると、密着しない部分が生じることや、接着が不十分になることを防止できる。加圧と加熱を同時に行う場合の温度としては、好ましくは80℃～300℃、より好ましくは100℃～250℃である。高分子フィルムがポリイミドフィルムである場合には、温度が高すぎると、ポリイミドフィルムにダメージを与える虞があり、温度が低すぎると、密着力が弱くなる傾向がある。加熱と加圧を同時に行う処理として、たとえば高温ロールラミネートが挙げられる。この場合、無機基板とフィルムが加熱・加圧される時間が短いため、上記範囲の中でも高温であることが好ましい。加圧と加熱を同時に行う場合の加熱・加圧の時間としては、好ましくは1～60秒、より好ましくは1～30秒である。

また加圧処理は、上述のように大気圧雰囲気中で行うこともできるが、全面の安定した剥離強度を得る為には、真空下で行うことが好ましい。このとき真空度は、通常の油回転ポンプによる真空度で充分であり、10 Torr以下程度あれば充分である。

加圧処理に使用することができる装置としては、真空中でのプレスを行うには、例えば井元製作所製の「11FD」等を使用でき、真空中でのロール式のフィルムラミネーターあるいは真空にした後に薄いゴム膜によりガラス全面に一度に圧力を加えるフィルムラミネーター等の真空ラミネートを行うには、例えば名機製作所製の「MVL P」等を使用できる。

[0101] 前記加圧処理は加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行うことが可能である。この場合、加圧プロセスのみ行い、加熱プロセスを行わなくてもよい。加圧処理を加圧プロセスと加熱プロセスとに分離する場合の加圧プロセスとしては、比較的低温（例えば120℃未満、より好ましくは95℃以下の温度）で高分子フィルムと無機基板とを加圧（好ましくは0.2～50 M

Pa程度)して両者の密着確保することが好ましい。加熱プロセスを行う場合、加熱プロセスとしては、低圧(好ましくは0.2MPa未満、より好ましくは0.1MPa以下)もしくは常圧にて比較的高温(例えば100℃以上、より好ましくは120~250℃、さらに好ましくは150~250℃)で加熱することが好ましい。これにより、密着界面の化学反応が促進されて高分子フィルムと無機基板とを積層できる。加圧処理と加熱処理を分離して行う場合には、加圧処理の主な目的は無機基板とフィルムを密着させることであるため、加圧と加熱を同時に行う場合に対して低温でも良い。その場合、加熱工程としてはバッチ式オープンなど長時間加熱可能な装置の使用が想定されるため、加熱温度は加圧と加熱を同時に行う場合に対して低温でも処理が可能である。加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行う場合の加熱の時間としては、好ましくは1分~120分、より好ましくは5分~90分である。

[0102] 以上により、前記第1積層体と前記易剥離層とが貼り合わされた積層体、又は、前記第1積層体と前記第2積層体とが貼り合わされた積層体を得ることができる。ただし、本発明に係る積層体の製造方法は、この例に限定されない。他の例としては、無機基板上にシランカップリング剤層を形成した後、シランカップリング剤層上に易剥離層形成用のポリアミド酸溶液を塗布、乾燥させ、さらに、必要に応じて、高分子フィルム形成用のポリアミド酸溶液を塗布、乾燥させ、その後、イミド化して、積層体を得る方法が挙げられる。

[0103] <フレキシブル電子デバイスの製造方法>

前記積層体を用いると、既存の電子デバイス製造用の設備、プロセスを用いて積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成し、積層体から高分子フィルム又は易剥離層ごと剥離することで、フレキシブルな電子デバイスを作製することができる。

本明細書において電子デバイスとは、電気配線を担う片面、両面、あるいは多層構造を有する配線基板、トランジスタ、ダイオードなどの能動素子や

、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動デバイスを含む電子回路、他、圧力、温度、光、湿度などをセンシングするセンサー素子、バイオセンサー素子、発光素子、液晶表示、電気泳動表示、自発光表示などの画像表示素子、無線、有線による通信素子、演算素子、記憶素子、MEMS素子、太陽電池、薄膜トランジスタなどをいう。

[0104] 本明細書におけるデバイス構造体の製造方法では、上述した方法で作製された積層体の高分子フィルム又は易剥離層上にデバイスを形成した後、該高分子フィルムを前記無機基板から剥離する。

[0105] デバイス付きの高分子フィルム又は易剥離層を無機基板から剥離する方法としては、特に制限されないが、ピンセットなどで端から捲る方法、高分子フィルムに切り込みを入れ、切り込み部分の1辺に粘着テープを貼着させた後にそのテープ部分から捲る方法、高分子フィルム又は易剥離層の切り込み部分の1辺を真空吸着した後にその部分から捲る方法等が採用できる。なお、剥離の際に、高分子フィルム又は易剥離層の切り込み部分に曲率が小さい曲がりが生じると、その部分のデバイスに応力が加わることになりデバイスを破壊するおそれがあるため、極力曲率の大きな状態で剥がすことが望ましい。例えば、曲率の大きなロールに巻き取りながら捲るか、あるいは曲率の大きなロールが剥離部分に位置するような構成の機械を使って捲ることが望ましい。

前記高分子フィルム又は易剥離層に切り込みを入れる方法としては、刃物などの切削具によって高分子フィルム又は易剥離層を切断する方法や、レーザーと積層体を相対的にスキャンさせることにより高分子フィルム又は易剥離層を切断する方法、ウォータージェットと積層体を相対的にスキャンさせることにより高分子フィルム又は易剥離層を切断する方法、半導体チップのダイシング装置により若干ガラス層まで切り込みつつ高分子フィルム又は易剥離層を切断する方法などがあるが、特に方法は限定されるものではない。例えば、上述した方法を採用するにあたり、切削具に超音波を重畳させたり、往復動作や上下動作などを付け加えて切削性能を向上させる等の手法を適

宜採用することもできる。

また、剥離する部分に予め別の補強基材を貼りつけて、補強基材ごと剥離する方法も有用である。剥離するフレキシブル電子デバイスが、表示デバイスのバックプレーンである場合、あらかじめ表示デバイスのフロントプレーンを貼りつけて、無機基板上で一体化した後に両者を同時に剥がし、フレキシブルな表示デバイスを得ることも可能である。

実施例

[0106] 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。

[0107] <作製例1：ポリアミド酸溶液1の作製>

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、22.73質量部の4,4'-ジアミノベンズアニリド(DABAN)と、201.1質量部のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)と、コロイダルシリカ(滑剤)をジメチルアセトアミドに分散してなる分散体(日産化学工業製「スノーテックス(登録商標)DMAC-ST-ZL」)とを、コロイダルシリカ(滑剤)がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.4質量%になるように加え完全に溶解させた。次いで、22.73質量部の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を固体のまま分割添加した後、室温で24時間攪拌した。その後、173.1質量部のDMAcを加え希釈し、固形分(NV)12質量%、還元粘度(η_{sp}/C)3.10dl/gのポリアミド酸溶液1を得た。

[0108] <作製例2：ポリアミド酸溶液2の作製>

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、11.36質量部の4,4'-ジアミノベンズアニリド(DABAN)と、11.32質量部の2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)と、201.1質量部のN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)と、コロイダルシリカ(滑剤)をジメチルアセトアミドに分散してなる分散体(日産化学工業製「スノーテックス(登録商標)DMAC-ST-ZL」)

とを、シリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.4質量%になるように加え完全に溶解させた。次いで、22.73質量部の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）を固体のまま分割添加した後、室温で24時間攪拌した。その後、173.1質量部のDMAcを加え希釈し、固形分（NV）12質量%、還元粘度（ η_{sp}/C ）3.28dl/gのポリアミド酸溶液2を得た。

[0109] <作製例3：ポリアミド酸溶液3の作製>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器を窒素置換した後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）を入れた。次いで、DMAcを加えて完全に溶解させてから、ピロリメット酸無水物（PMDA）を加えて、モノマーとしてのODAとPMDAとが1/1のモル比でDMAc中で重合し、モノマー仕込濃度が15質量%となるようにし、25℃にて5時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液3を得た。還元粘度（ η_{sp}/C ）は2.1dl/gであった。

[0110] <作製例4：ポリアミド酸溶液4の作製>

窒素導入管、還流管、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、22.72質量部の2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）と、201.1質量部のN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）と、コロイダルシリカ（滑剤）をジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST-ZL」）とを、シリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.4質量%になるように加え完全に溶解させた。次いで、22.73質量部の1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸無二水物（CBDA）を分割添加した後、室温で24時間攪拌した。その後、173.1質量部のDMAcを加え希釈し、固形分（NV）12質量%、還元粘度（ η_{sp}/C ）3.28dl/gのポリアミド酸溶液4を得た。

[0111] <作製例5：ポリアミド酸溶液1の作製>

窒素導入管、ディーン・スターク管及び還流管、温度計、攪拌棒を備えた

反応容器に、窒素ガスを導入しながら、19.86質量部の4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、4.97質量部の3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、80質量部のガンマブチロラクトン(GBL)を加えた。続いて31.02質量部の4,4'-オキシジフタル酸無二水物(OPDA)、24質量部のGBL、13質量部のトルエンを室温で加えた後、内温160℃まで昇温し、160℃で1時間加熱還流を行い、イミド化を行った。イミド化完了後、180℃まで昇温し、トルエンを抜き出しながら反応を続けた。12時間反応後、オイルバスを外して室温に戻し、固形分が20質量%濃度となるようにGBLを加え、還元粘度0.70(η_{sp}/C) dl/gのポリイミド溶液1を得た。

[0112] <製造例1:ポリイミドフィルムF1の製造>

ポリアミド酸溶液1を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA4100(東洋紡株式会社製の支持体)の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が15 μ mとなるように調整してコーティングした。ポリエチレンテレフタレート製フィルムA4100は、熱風炉内に通過して、巻き取られてゆき、この時に100℃にて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルム(グリーンフィルム)を支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、200℃で3分、250℃で3分、300℃で6分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後、2分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅450mmのポリイミドフィルムF1を500m得た。

[0113] <製造例2:ポリイミドフィルムF2の製造>

ポリアミド酸溶液1をポリアミド酸溶液2に変更した以外は製造例1と同様にしてポリイミドフィルムF2を得た。

[0114] <製造例3:ポリイミドフィルムF3の製造>

ポリアミド酸溶液 1 を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A 4 1 0 0（東洋紡株式会社製）の無滑材面上にコンマコーターを用いて最終膜厚が 0.5 μm となるように調整してコーティングした。ポリエチレンテレフタレート製フィルム A 4 1 0 0 は、熱風炉内を通過して巻き取られてゆき、この時に 100°C にて 10 分間乾燥した。これを巻き取った後にコンマコーター側にセットしなおして、続いて作製例 3 で得たポリアミド酸溶液 3 をポリアミド酸溶液 1 の乾燥物上に最終膜厚が 15 μm になるように塗布した。これを 100°C にて 10 分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体から剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテーターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、200°C で 3 分、250°C で 3 分、400°C で 6 分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後 2 分間で室温まで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅 450 mm のポリイミドフィルム F 3 を 100 m 得た。

[0115] <製造例 4 : ポリイミドフィルム F 4 の製造>

ポリアミド酸溶液 1 をポリアミド酸溶液 2 にした以外は製造例 3 と同様にしてポリイミドフィルム F 4 を 100 m 得た。

[0116] <製造例 5 : ポリイミドフィルム F 5 の製造>

ポリアミド酸溶液 3 の代わりにポリイミド溶液 1 を使用し、ピンシートで把持後の熱処理を 200°C で 3 分、250°C で 2 分、320°C で 3 分とした以外は製造例 3 と同様にしてポリイミドフィルム F 5 を 100 m 得た。

[0117] <製造例 6 : ポリイミドフィルム F 6 の製造>

ポリイミド溶液 1 の代わりにポリアミド酸溶液 4 を用いた以外は製造例 5 と同様にしてポリイミドフィルム F 6 を 100 m 得た。

[0118] <製造例 7 : ポリイミドフィルム F 7 の製造>

作製例 1 で得たポリアミド酸溶液 1 を、コンマコーターを用いてポリエチレンテレフタレート製フィルム A 4 1 0 0（東洋紡株式会社製）の無滑材面

上に最終膜厚が0.5 μm となるように塗布し、続いて作製例3で得たポリアミド酸溶液3をポリアミド酸溶液1の上に最終膜厚が15 μm となるようにダイコーターによって塗布した。これを110°Cにて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性を得たポリアミド酸フィルムを支持体としてきたA4100フィルムから剥離し、ピンを配置したピンシートを有するピンテンターに通し、フィルム端部をピンに差し込むことにより把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なたるみが生じないようにピンシート間隔を調整して搬送し、200°Cで3分、250°Cで3分、400°Cで6分の条件で加熱し、イミド化反応を進行させた。その後2分間で室温まで冷却し、フィルムの両端の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、幅450mmのポリイミドフィルムF7を100m得た。

[0119] <製造例8：ポリイミドフィルムF8の製造>

ポリアミド酸溶液1の代わりにポリアミド酸溶液2を用いた以外は製造例7と同様にしてポリイミドフィルムF8を100m得た。

[0120] <製造例9：ポリイミドフィルムF9の製造>

ポリアミド酸溶液1を、ポリアミド酸溶液3に変更し、ピンシートで把持後の熱処理を200°Cで3分、250°Cで2分、400°Cで3分とした以外は製造例1と同様にしてポリイミドフィルムF9を100m得た。

[0121] <製造例10：ポリイミドフィルムF10の製造>

ポリアミド酸溶液1を、ポリイミド酸溶液1に変更し、ピンシートで把持後の熱処理を200°Cで3分、250°Cで2分、320°Cで3分とした以外は製造例1と同様にしてポリイミドフィルムF10を100m得た。

[0122] <製造例11：ポリイミドフィルムF11の製造>

ポリアミド酸溶液1をポリアミド酸溶液4に変更した以外は製造例1と同様にしてポリイミドフィルムF11を100m得た。

[0123] [積層体の作製]

<実施例1、2、及び、比較例1、2、3>

まず、ガラス基板を準備した。前記ガラス基板は、100mm×100mm

mサイズに切断した、厚さ0.7mmのOA10Gガラス（NEG社製）である。前記ガラス基板は、純水洗浄、乾燥後にUV/O₃照射器（LANテクニカル製SKR1102N-03）で1分間照射してドライ洗浄したものを用了。

次に、前記ガラス基板上にシランカップリング剤層を形成した。前記ガラス基板へのシランカップリング剤の塗布方法は、図1に示す実験装置を用いて行った。図1は、ガラス基板にシランカップリング剤を塗布する実験装置の模式図である。図1に示すように、前記実験装置は、ガス導入口2と排気口8と薬液タンク（シランカップリング剤槽）3とに接続された処理室（チャンバー）6を備える。薬液タンク（シランカップリング剤槽）3には、シランカップリング剤が充填されており、ヒーター5を備える温水槽（湯煎）4により調温されている。薬液タンク（シランカップリング剤槽）3には、ガス導入口12が接続されており、外部からガスを導入することかできる。ガスの流量は、ガス導入口12に接続されたフローメーター1により調整されている。ガス導入口12からガスが導入されると、薬液タンク3内の気化されたシランカップリング剤が処理室6に押し出され、処理室6内に配置されたガラス基板7上にシランカップリング剤層として付着する。

容量1Lの薬液タンク3の中に3-アミノプロピルトリメトキシシラン（シランカップリング剤 信越化学KBM903）を150gを入れて、この外側の湯煎を41℃に温めた。そして出てくる蒸気をクリーンドライエアとともにチャンバーに送った。ガス流量は25L/min、基板温度23℃、ガラス基板の暴露時間は5分間とした。クリーンドライエアの温度は23℃、湿度は1.2%RHであった。排気は負圧の排気口に接続したため、チャンバーは10Pa程度の負圧となっていることを差圧計によって確認している。

次に、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF1を貼り合わせ、実施例1に係る積層体を得た。また、同様に、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF2を貼り合わせ、実施例2に係る積層

体を得た。また、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 9を貼り合わせ、比較例1に係る積層体を得た。また、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 10を貼り合わせ、比較例2に係る積層体を得た。また、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 11を貼り合わせ、比較例3に係る積層体を得た。貼り合わせるポリイミドフィルムのサイズは、70mm×70mmサイズとした。貼り合わせには、MCK社製ラミネーターを用い、貼合条件は、圧縮空気の圧力：0.6MPa、温度：23℃、湿度：55%RH、ラミネート速度：50mm/secとした。

なお、実施例1におけるポリイミドフィルムF 1、及び、実施例2におけるポリイミドフィルムF 2は、本発明における易剥離層に相当する。

[0124] <実施例3～8>

上記の実施例1、2、及び、比較例1、2、3に係る積層体の製造方法と同様の方法にて、実施例3～8に係る積層体を得た。なお、実施例3では、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 3を貼り合わせ、実施例3に係る積層体を得た。実施例4では、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 4を貼り合わせ、実施例4に係る積層体を得た。実施例5では、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 5を貼り合わせ、実施例5に係る積層体を得た。また、実施例6では、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 6を貼り合わせ、実施例6に係る積層体を得た。また、実施例7では、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 7を貼り合わせ、実施例7に係る積層体を得た。また、実施例8では、前記シランカップリング剤層上に、ポリイミドフィルムF 8を貼り合わせ、実施例8に係る積層体を得た。貼り合わせは、2層構成のポリイミドフィルムのポリアミド酸溶液1または2からできたポリイミド面を、シランカップリング剤層との貼り合わせ面として行った。

なお、実施例3のポリイミドフィルムF 3のうち、ポリアミド酸溶液1から形成された層は本発明の易剥離層に相当し、ポリアミド酸溶液3から形成

された層は本発明の高分子フィルムに相当する。

また、実施例4のポリイミドフィルムF4のうち、ポリアミド酸溶液2から形成された層は本発明の易剥離層に相当し、ポリアミド酸溶液3から形成された層は本発明の高分子フィルムに相当する。

また、実施例5のポリイミドフィルムF5のうち、ポリアミド酸溶液1から形成された層は本発明の易剥離層に相当し、ポリイミド溶液1から形成された層は本発明の高分子フィルムに相当する。

また、実施例6のポリイミドフィルムF6のうち、ポリアミド酸溶液1から形成された層は本発明の易剥離層に相当し、ポリアミド酸溶液4から形成された層は本発明の高分子フィルムに相当する。

また、実施例7のポリイミドフィルムF7のうち、ポリアミド酸溶液1から形成された層は本発明の易剥離層に相当し、ポリアミド酸溶液3から形成された層は本発明の高分子フィルムに相当する。

また、実施例8のポリイミドフィルムF8のうち、ポリアミド酸溶液2から形成された層は本発明の易剥離層に相当し、ポリアミド酸溶液3から形成された層は本発明の高分子フィルムに相当する。

[0125] <90° 初期剥離強度の測定>

上記積層体の作製で得られた積層体を、大気雰囲気下、100℃10分間熱処理した。その後、無機基板（ガラス基板、又は、シリコンウエハ）とポリイミドフィルムとの間の90° 初期剥離強度を測定した。結果を表1に示す。

90° 初期剥離強度の測定条件は、下記の通りである。

無機基板に対してフィルムを90° の角度で引き剥がす。

5回測定を行い、平均値を測定値とする。

測定装置	;	島津製作所社製	オートグラフAG-1S
測定温度	;	室温	(25℃)
剥離速度	;	100mm	/min
雰囲気	;	大気	

測定サンプル幅 ; 2.5 cm

[0126] <450℃1時間加熱した後の90°剥離強度の測定>

上記積層体の作製で得られた積層体を、窒素雰囲気下、100℃10分熱処理した。さらに、窒素雰囲気下で450℃1時間加熱した。その後、無機基板とポリイミドフィルムとの間の90°剥離強度を測定した。結果を表1に示す。450℃1時間加熱した後の90°剥離強度の測定条件は、90°初期剥離強度と同様とした。

[0127]

[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	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
易剥離層	BPDA/DABAN	BPDA/TFMB/DA BAN	BPDA/DABAN	BPDA/TFMB/DA BAN	BPDA/DABAN	BPDA/DABAN	BPDA/DABAN	BPDA/TFMB/DA BAN	-	-	-
高分子フィルム	-	-	PMDA/ODA	PMDA/ODA	ODPA/4,4'- DDS/3,3'-DDS	CBDA/TFMB	PMDA/ODA	PMDA/ODA	PMDA/ODA	ODPA/4,4'- DDS/3,3'-DDS	CBDA/TFMB
初期剥離強度 (N/cm)	0.07	0.08	0.09	0.1	0.1	0.08	0.1	0.09	4.1	0.08	0.21
450°C加熱後の剥離強度 (N/cm)	0.15	0.21	0.18	0.26	0.18	0.15	0.2	0.28	剥離できない	剥離できない	2.9

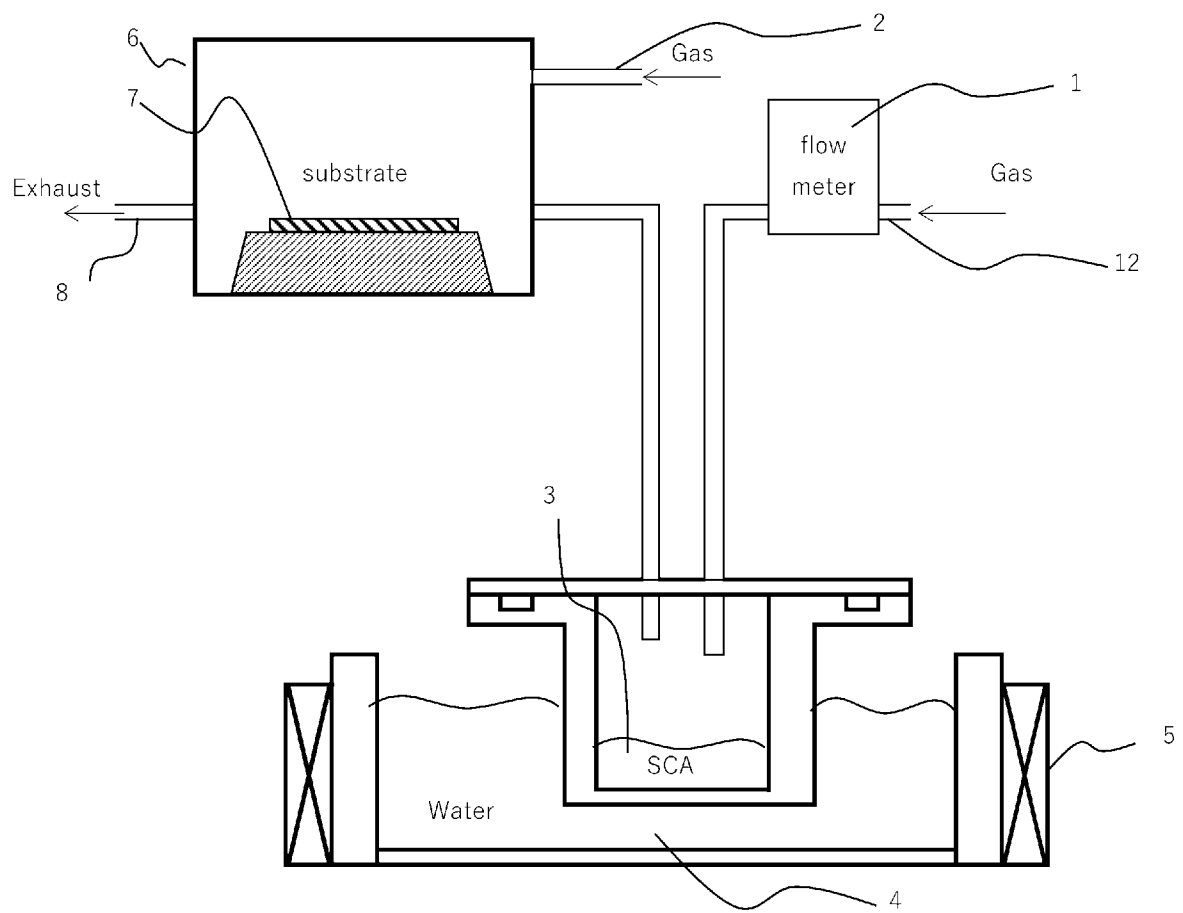
符号の説明

- [0128] 1 フローメーター
2 ガス導入口
3 薬液タンク（シランカップリング剤槽）
4 温水槽（湯煎）
5 ヒーター
6 処理室（チャンバー）
7 ガラス基板
8 排気口
1 2 ガス導入口

請求の範囲

- [請求項1] 無機基板と、シランカップリング剤層と、易剥離層とをこの順で備え、
- 前記易剥離層は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び、ジアミノベンズアニリドに由来する構造単位を有することを特徴とする積層体。
- [請求項2] 450℃で1時間加熱した後の前記易剥離層と前記無機基板との90°剥離強度が、0.3N/cm以下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] 前記易剥離層と前記無機基板との90°初期剥離強度が、0.03N/cm以上であ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] さらに、前記易剥離層上に、耐熱高分子フィルムを備えることを特徴とする請求項1に記載の積層体。
- [請求項5] 450℃で1時間加熱した後の前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90°剥離強度が、0.3N/cm以下であることを特徴とする請求項4に記載の積層体。
- [請求項6] 前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との90°初期剥離強度が、0.03N/cm以上であることを特徴とする請求項4又は5に記載の積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B 27/00 (2006.01) i; B32B 27/34 (2006.01) i FI: B32B27/00 A; B32B27/34 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 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-068986 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 March 2006 (2006-03-16) claims, paragraphs [0007], [0027], [0042], [0056], [0065], [0078], [0082], [0095]-[0127]	1-6
A	WO 2005/084948 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 September 2005 (2005-09-15) claims, paragraphs [0012], [0024]-[0028], [0036], [0060], [0106]-[0161]	1-6
A	JP 2020-125466 A (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 20 August 2020 (2020-08-20) entire text	1-6
A	JP 2020-500111 A (LG CHEM, LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) entire text	1-6
A	JP 2019-203117 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 November 2019 (2019-11-28) entire text	1-6
<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 26 August 2021 (26.08.2021)		Date of mailing of the international search report 07 September 2021 (07.09.2021)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-319421 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 21 November 2000 (2000-11-21) entire text	1-6
A	JP 2009-172941 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 August 2009 (2009-08-06) entire text	1-6
A	JP 2013-222520 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 October 2013 (2013-10-28) entire text	1-6
A	US 2008/0214777 A1 (SRS TECHNOLOGIES) 04 September 2008 (2008-09-04) entire text	1-6
A	CN 102816431 A (JIANGXI XIANCAI NANOFIBERS TECHNOLOGIES CO., LTD.) 12 December 2012 (2012-12- 12) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/025411

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-068986 A WO 2005/084948 A1	16 Mar. 2006 15 Sep. 2005	(Family: none) US 2007/0169886 A1 claims, paragraphs [0015], [0031]- [0032], [0039], [0063], [0108]-[0169] EP 1721740 A1	
JP 2020-125466 A JP 2020-500111 A	20 Aug. 2020 09 Jan. 2020	(Family: none) US 2020/0062906 A1 entire text WO 2018/143588 A1 entire text EP 3578361 A1 entire text	
JP 2019-203117 A JP 2000-319421 A JP 2009-172941 A JP 2013-222520 A US 2015/0214777 A1 CN 102816431 A	28 Nov. 2019 21 Nov. 2000 06 Aug. 2009 28 Oct. 2013 04 Sep. 2008 12 Dec. 2012	(Family: none) (Family: none) (Family: none) (Family: none) WO 2007/016516 A2 entire text (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i FI: B32B27/00 A; B32B27/34		
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）） B32B1/00 - 43/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	JP 2006-068986 A (東レ株式会社) 16.03.2006 (2006 - 03 - 16) 特許請求の範囲, 段落 [0007], [0027], [0042], [0056], [0065], [0078], [0082], [0095] - [0127]	1-6
A	WO 2005/084948 A1 (東レ株式会社) 15.09.2005 (2005 - 09 - 15) 請求の範囲, 段落 [0012], [0024] - [0028], [0036], [0060], [0106] - [0161]	1-6
A	JP 2020-125466 A (JXTGエネルギー株式会社) 20.08.2020 (2020 - 08 - 20) 全文	1-6
A	JP 2020-500111 A (エルジー・ケム・リミテッド) 09.01.2020 (2020 - 01 - 09) 全文	1-6
A	JP 2019-203117 A (東レ株式会社) 28.11.2019 (2019 - 11 - 28) 全文	1-6
A	JP 2000-319421 A (鐘淵化学工業株式会社) 21.11.2000 (2000 - 11 - 21) 全文	1-6
<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。		
* 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 26.08.2021	国際調査報告の発送日 07.09.2021	
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） 松浦 裕介 4S 5579 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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	JP 2009-172941 A (東レ株式会社) 06.08.2009 (2009 - 08 - 06) 全文	1-6
A	JP 2013-222520 A (東レ株式会社) 28.10.2013 (2013 - 10 - 28) 全文	1-6
A	US 2008/0214777 A1 (SRS TECHNOLOGIES) 04.09.2008 (2008 - 09 - 04) 全文	1-6
A	CN 102816431 A (JIANGXI XIANCAI NANOFIBERS TECHNOLOGIES CO LTD) 12.12.2012 (2012 - 12 - 12) 全文	1-6

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/JP2021/025411

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-068986 A	16.03.2006	(ファミリーなし)	
WO 2005/084948 A1	15.09.2005	US 2007/0169886 A1 特許請求の範囲, 段落 [0 015], [0031] - [0032], [003 9], [0063], [0 108] - [0169] EP 1721740 A1	
JP 2020-125466 A	20.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-500111 A	09.01.2020	US 2020/0062906 A1 全文 WO 2018/143588 A1 全文 EP 3578361 A1 全文	
JP 2019-203117 A	28.11.2019	(ファミリーなし)	
JP 2000-319421 A	21.11.2000	(ファミリーなし)	
JP 2009-172941 A	06.08.2009	(ファミリーなし)	
JP 2013-222520 A	28.10.2013	(ファミリーなし)	
US 2008/0214777 A1	04.09.2008	WO 2007/016516 A2 全文	
CN 102816431 A	12.12.2012	(ファミリーなし)	