



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110050013 A

(43)申请公布日 2019.07.23

(21)申请号 201780075575.1

(22)申请日 2017.12.07

(30)优先权数据

2016-238642 2016.12.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/043911 2017.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/105675 JA 2018.06.14

(71)申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 江原和也 进藤和也

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 贾成功

(51)Int.Cl.

*G08G 73/10*(2006.01)

*B05D 7/00*(2006.01)

*B05D 7/24*(2006.01)

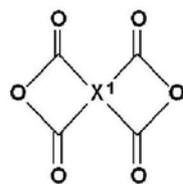
权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

剥离层的制造方法

(57)摘要

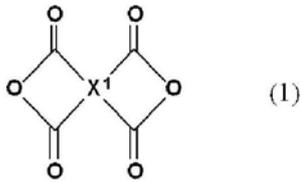
本发明提供剥离层的制造方法,其中,将包含聚酰胺酸及有机溶剂的剥离层形成用组合物涂布于基体、在最高温度400℃以上进行烧成,所述聚酰胺酸包含由式(1)表示的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含选自在至少一个氨基的邻位具有至少一个羟基的芳香族二胺、在至少一个氨基的邻位具有至少一个巯基的芳香族二胺、及具有羧基的芳香族二胺中的至少一种芳香族二胺的二胺成分反应而得到。



(1) (式(1)中, X<sup>1</sup>表示选自4

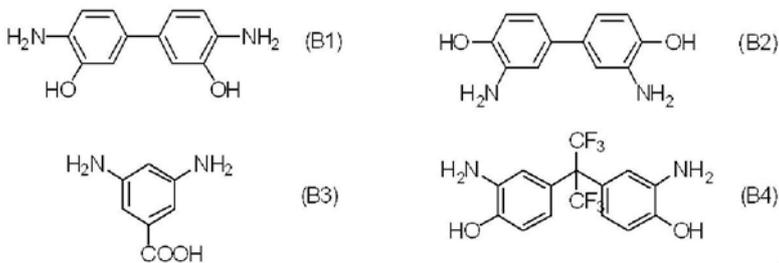
价的苯环、2个以上的苯环之间缩环而成的4价的基团、2个以上的苯环之间经由单键结合而成的4价的基团中的4价的基团。)

1. 一种剥离层的制造方法,其特征在于,包含如下工序:将包含聚酰胺酸及有机溶剂的剥离层形成用组合物涂布于基体、在最高温度400℃以上进行烧成,所述聚酰胺酸为使包含由下述式(1)表示的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含选自在至少一个氨基的邻位具有至少一个羟基的芳香族二胺、在至少一个氨基的邻位具有至少一个巯基的芳香族二胺、及具有羧基的芳香族二胺中的至少一种芳香族二胺的二胺成分反应,

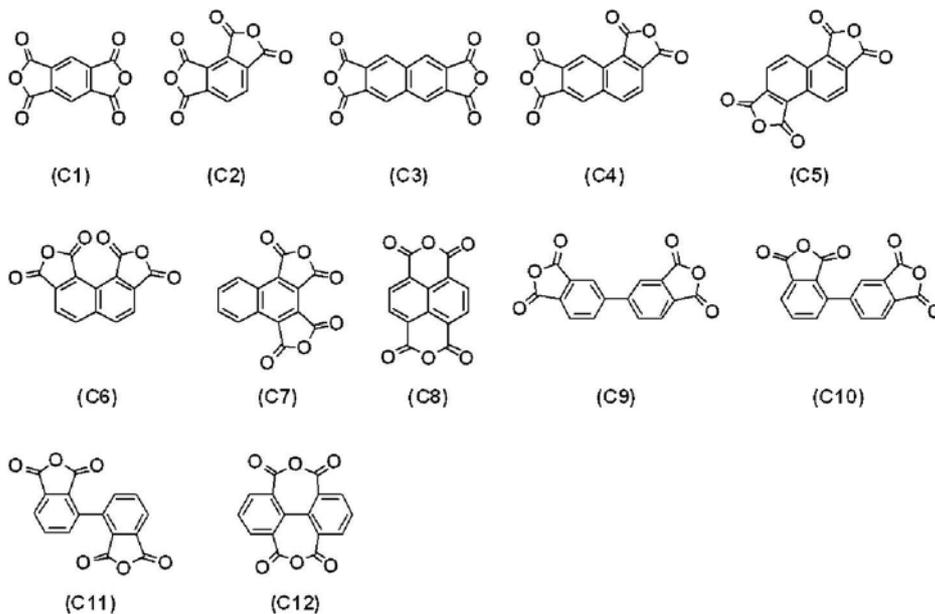


式(1)中, $X^1$ 表示选自4价的苯环、2个以上的苯环之间缩环而成的4价的基团、2个以上的苯环之间经由单键结合而成的4价的基团中的4价的基团。

2. 根据权利要求1所述的剥离层的制造方法,其中,所述芳香族二胺为选自由下述式(B1)~(B4)组成的组中的至少一种,



3. 根据权利要求1或2所述的剥离层的制造方法,其中,所述由式(1)表示的四羧酸二酐包含选自由式(C1)~(C12)组成的组中的至少一种,



4. 一种具备树脂基板的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,使用剥离层,所述剥离层为使用权利要求1~3中任一项所述的制造方法而形成的。

5. 一种柔性电子器件的制造方法,其包含如下工序:在使用权利要求1~3中任一项所述的制造方法而形成的剥离层上涂布树脂基板形成用组合物后,在最高温度400℃以上进

行烧成而形成树脂基板。

6. 根据权利要求4或5所述的柔性电子器件的制造方法,其中,所述树脂基板为聚酰亚胺树脂基板。

## 剥离层的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及剥离层的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,对于电子器件,除了要求薄型化及轻质化这样的特性以外,还需要赋予能够弯曲这样的功能。由此考虑,要求替代以往的重、脆弱、不能弯曲的玻璃基板而使用轻质的柔性塑料基板。

[0003] 特别地,对于新一代显示器而言,要求开发使用轻质的柔性塑料基板(以下标记为树脂基板)的有源矩阵型全色TFT显示器面板。对于与该新一代显示器有关的技术而言,期待向柔性显示器、柔性智能电话、镜像显示器等各种领域中转用。

[0004] 因此,开始研究各种以树脂膜作为基板的电子器件的制造方法,对于新一代显示器而言,在进行可转用现有的TFT显示器面板制造用的设备的工艺的研究。

[0005] 例如,在专利文献1、2及3中,公开有如下的方法:在玻璃基板上形成无定形硅薄膜层,在该薄膜层上形成塑料基板后,从玻璃基板侧照射激光而使无定形硅结晶化,通过与该结晶化相伴而产生的氢气将塑料基板从玻璃基板剥离。

[0006] 另外,在专利文献4中,公开有如下的方法:使用专利文献1~3中公开的技术将被剥离层(专利文献4中记载为“被转印层”)粘贴于塑料膜而完成液晶显示装置。

[0007] 但是,在专利文献1~4中公开的方法、特别是专利文献4中公开的方法中,存在如下问题:为了使激光透过,必须使用透光性高的基板;需要足以使其通过基板、进而使无定形硅中所含的氢放出的比较大的能量的激光的照射;由于激光的照射,有时对被剥离层造成损伤。

[0008] 并且,在被剥离层为大面积的情况下,激光处理需要长时间,因此难以提高器件制作的生产率。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平10-125929号公报

[0012] 专利文献2:日本特开平10-125931号公报

[0013] 专利文献3:国际公开第2005/050754号

[0014] 专利文献4:日本特开平10-125930号公报

### 发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供能够在不对柔性电子器件的树脂基板造成损伤地进行剥离的剥离层的制造方法。

[0017] 用于解决课题的手段

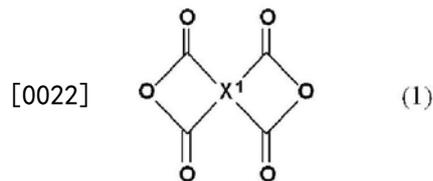
[0018] 本发明人为了解决上述课题反复认真研究,结果发现:在树脂基板的制造中,使

用:包含使含有特定的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分和含有特定的芳香族二胺的芳香族二胺成分反应而得到的聚酰胺酸、及有机溶剂的剥离层形成用组合物,在400℃以上的烧成温度下形成在基体上所形成的剥离层,由此得到具有与基体的优异的密合性、及与用作柔性电子器件的树脂基板的适度的密合性和适度的剥离性的剥离层,完成本发明。

[0019] 即,本发明提供:

[0020] 1.剥离层的制造方法,其特征在于,包含如下工序:将包含聚酰胺酸和有机溶剂的剥离层形成用组合物涂布于基体、在最高温度400℃以上进行烧成,所述聚酰胺酸为使包含由下述式(1)表示的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分、与包含选自在至少一个氨基的邻位具有至少一个羟基的芳香族二胺、在至少一个氨基的邻位具有至少一个巯基的芳香族二胺和具有羧基的芳香族二胺中的至少一种芳香族二胺的二胺成分反应而得到,

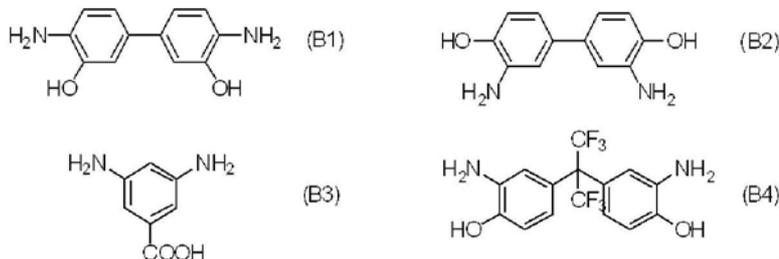
[0021] [化1]



[0023] (式(1)中, $X^1$ 表示选自4价的苯环、2个以上的苯环之间缩环而成的4价的基团、及2个以上的苯环之间经由单键结合而成的4价的基团中的4价的基团。)

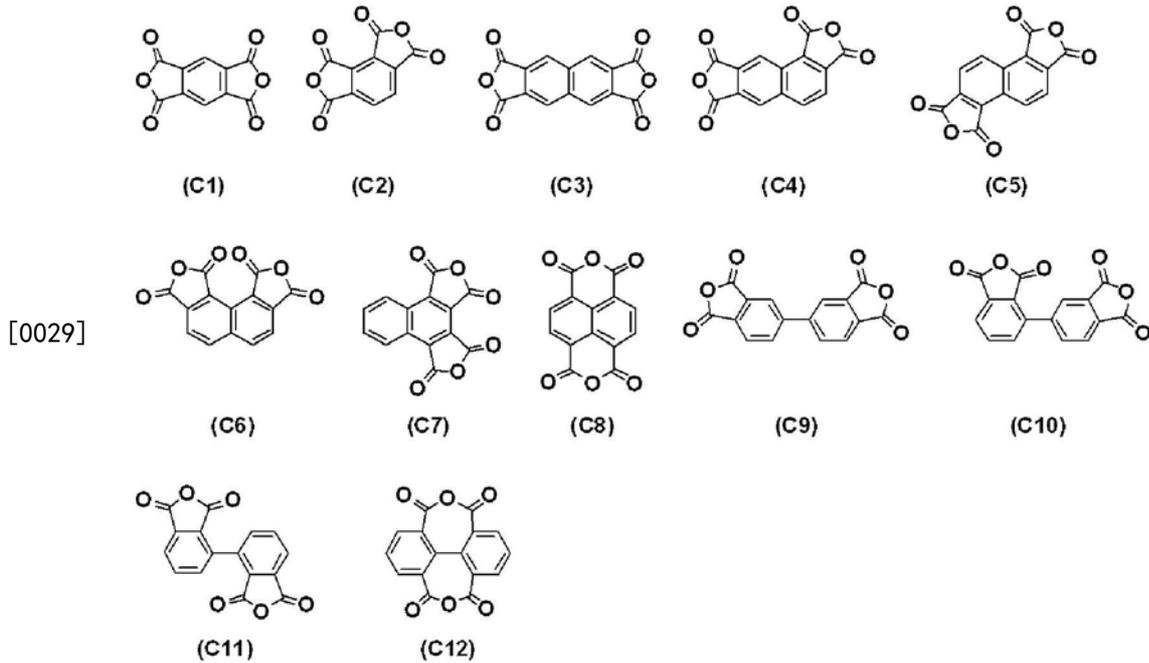
[0024] 2.1的剥离层的制造方法,其中,上述芳香族二胺为选自下述式(B1)~(B4)中的至少一种,

[0025] [化2]



[0027] 3.1或2的剥离层的制造方法,其中,上述由式(1)表示的四羧酸二酐包含选自式(C1)~(C12)中的至少一种,

[0028] [化3]



[0030] 4. 具备树脂基板的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,使用剥离层,所述剥离层为使用1~3中任一项的制造方法而形成的。

[0031] 5. 柔性电子器件的制造方法,其包含如下工序:在使用1~3中任一项的制造方法而形成的剥离层上涂布树脂基板形成用组合物后,在最高温度400℃以上进行烧成而形成树脂基板,

[0032] 6. 4或5的柔性电子器件的制造方法,其中,上述树脂基板为聚酰亚胺树脂基板。

[0033] 发明的效果

[0034] 通过采用本发明的剥离层的制造方法,能够再现性良好地得到具有与基体的优异的密合性以及树脂基板的适度的密合性和适度的剥离性的膜。通过实施本发明的制造方法,在柔性电子器件的制造工艺中,不会对在基体上形成的树脂基板、进而在其上设置的电路等造成损伤,与该电路等一起将该树脂基板从该基体分离成为可能。因此,本发明的制造方法可有助于具备树脂基板的柔性电子器件的制造工艺的简便化、其收率提高等。

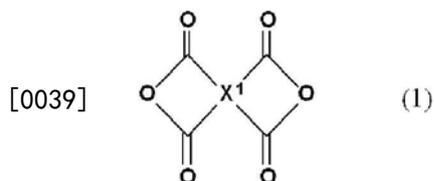
### 具体实施方式

[0035] 以下,对本发明更详细地说明。

[0036] 本发明涉及的剥离层的制造方法,其特征在于,将包含聚酰胺酸和有机溶剂的剥离层形成用组合物涂布于基体、在最高温度400℃以上进行烧成,所述聚酰胺酸为使包含由下述式(1)表示的四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含选自在至少一个氨基的邻位具有至少一个羟基的芳香族二胺、在至少一个氨基的邻位具有至少一个巯基的芳香族二胺、及具有羧基的芳香族二胺中的至少一种芳香族二胺的二胺成分反应而得到。

[0037] 所谓本发明中的剥离层,是根据规定的目的在玻璃基体正上方所设置的层,作为其典型例,可列举出在柔性电子器件的制造工艺中在基体与由聚酰亚胺这样的树脂构成的柔性电子器件的树脂基板之间为了将该树脂基板在规定的工艺中固定而设置、且在该树脂基板上形成电子电路等后为了使该树脂基板能够从该基体容易地剥离而设置的剥离层。

[0038] [化4]



[0040] 式(1)中,  $X^1$ 表示选自4价的苯环、2个以上的苯环之间缩环而成的4价的基团、及2个以上的苯环之间经由单键结合而成的4价的基团中的4价的基团。

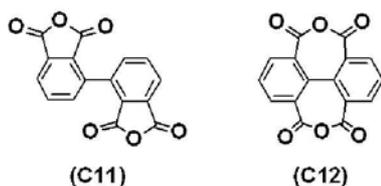
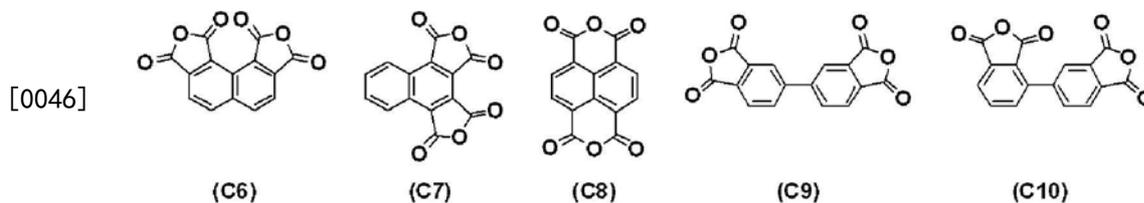
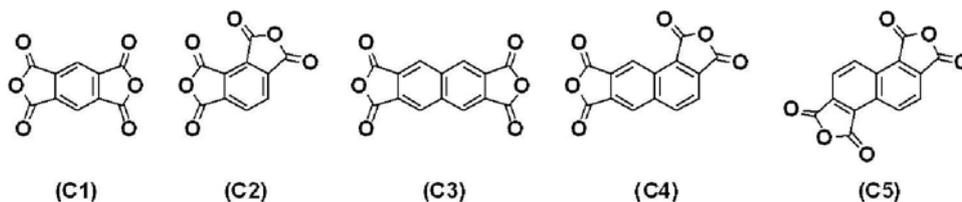
[0041] 作为2个以上的苯环之间缩环而成的4价的基团的具体例,可列举出4价的萘环、4价的蒽环、4价的菲环、4价的并四苯环等。

[0042] 作为2个以上的苯环之间经由单键结合而成的4价的基团的具体例,可列举出4价的联苯基、4价的三联苯基等。

[0043] 作为上述的由式(1)表示的芳香族四羧酸二酐的具体例,可列举出均苯四甲酸二酐、苯-1,2,3,4-四羧酸二酐、萘-1,2,3,4-四羧酸二酐、萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、萘-1,2,6,7-四羧酸二酐、萘-1,2,7,8-四羧酸二酐、萘-2,3,5,6-四羧酸二酐、萘-2,3,6,7-四羧酸二酐、萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、联苯-2,2',3,3'-四羧酸二酐、联苯-2,3,3',4'-四羧酸二酐、联苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、蒽-1,2,3,4-四羧酸二酐、蒽-1,2,5,6-四羧酸二酐、蒽-1,2,6,7-四羧酸二酐、蒽-1,2,7,8-四羧酸二酐、蒽-2,3,6,7-四羧酸二酐、菲-1,2,3,4-四羧酸二酐、菲-1,2,5,6-四羧酸二酐、菲-1,2,6,7-四羧酸二酐、菲-1,2,7,8-四羧酸二酐、菲-1,2,9,10-四羧酸二酐、菲-2,3,5,6-四羧酸二酐、菲-2,3,6,7-四羧酸二酐、菲-2,3,9,10-四羧酸二酐、菲-3,4,5,6-四羧酸二酐、菲-3,4,9,10-四羧酸二酐等,并不限于这些。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0044] 特别地,作为由上述式(1)表示的芳香族四羧酸二酐,从确保耐热性的观点考虑,优选选自由式(C1)~(C12)组成的组中的至少一种,更优选选自由式(C1)及式(C9)组成的组中的至少一种。

[0045] [化5]



[0047] 本发明中,能够与上述的由式(1)表示的芳香族四羧酸二酐一起使用其以外的四羧酸二酐。

[0048] 就这样的四羧酸二酐而言,优选为脂肪族四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐、且上述式(1)以外的芳香族四羧酸二酐。

[0049] 本发明中,在与上述的由式(1)表示的芳香族四羧酸二酐一起使用其以外的四羧酸二酐的情况下,就由式(1)表示的芳香族四羧酸二酐的使用量而言,在全部四羧酸二酐中,优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上。通过采用这样的使用量,能够再现性良好地得到具有良好的剥离性的膜。

[0050] 上述选自在氨基的邻位具有羟基的芳香族二胺、在氨基的邻位具有巯基的芳香族二胺、及具有羧基的芳香族二胺中的至少一种的芳香族二胺(以下也称为具有碱可溶性基团的芳香族二胺)是具有1个或多个选自酚性羟基、羧基、苯硫酚基中的至少一种以上的基团的芳香族二胺。

[0051] 以下示出具有酚性羟基、羧基、苯硫酚基的二胺和不具有这些基团的芳香族二胺的具体例,但本发明并不限于这些,另外,它们能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0052] 作为具有酚性羟基的芳香族二胺,可列举出2,4-二氨基苯酚、2,5-二氨基苯酚、4,6-二氨基间苯二酚、2,5-二氨基氢醌、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)甲烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)砜、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)酮、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)酮、2,2-双(4-氨基-3,5-二羟基苯基)酮、3-氨基-N-(3-氨基-4-羟基苯基)-4-羟基苯甲酰胺、4-氨基-N-(4-氨基-3-羟基苯基)-3-羟基苯甲酰胺、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基-5,5'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基-5,5'-二甲氧基联苯、1,4-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)苯、双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)苯基]六氟丙烷等。

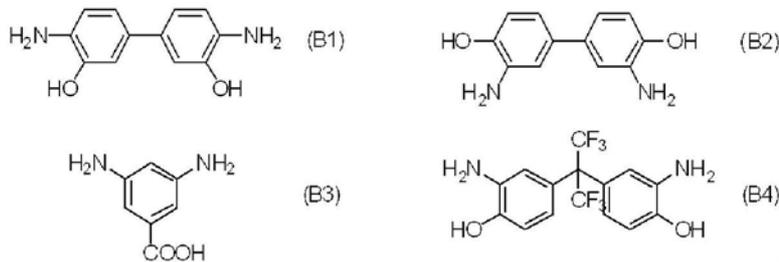
[0053] 作为具有羧基的芳香族二胺,可列举出2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、3,5-二氨基苯甲酸、4,6-二氨基-1,3-苯二甲酸、2,5-二氨基-1,4-苯二甲酸、双(4-氨基-3-羧基苯基)醚、双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)醚、双(4-氨基-3-羧基苯基)砜、双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)砜、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基-5,5'-二甲基联苯、4,4'-二氨基-3,3'-二羧基-5,5'-二甲氧基联苯、1,4-双(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]砜、双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基-3-羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羧基苯基)酮、2,2-双(4-氨基-3-羧基苯基)酮、2,2-双(4-氨基-3,5-二羧基苯基)酮、3-氨基-N-(3-氨基-4-羧基苯基)-4-羧基苯甲酰胺、4-氨基-N-(4-氨基-3-羧基苯基)-3-羧基苯甲酰胺等。

[0054] 作为具有苯硫酚基的芳香族二胺,可列举出1,3-二氨基-4-巯基苯、1,3-二氨基-5-巯基苯、1,4-二氨基-2-巯基苯、双(4-氨基-3-巯基苯基)醚、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷等。

[0055] 进而,作为具有2种以上的碱可溶性基团的芳香族二胺,可列举出双(4-氨基-4-羧基-5-羟基苯基)醚、双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)甲烷、双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)砜、2,2-双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羧基-5-羟基苯基)六氟丙烷等。

[0056] 这些芳香族二胺中,优选选自在氨基的邻位具有羟基的芳香族二胺、在氨基的邻位具有羧基的芳香族二胺中的至少一种的芳香族二胺,更优选选自下述式(B1)~(B4)中的1种或2种以上的芳香族二胺。

[0057] [化6]



[0059] 另外,为了得到可通过催化酰亚胺化来容易地制造的溶剂可溶性聚酰亚胺树脂,优选具有羧基的芳香族二胺。

[0060] 本发明中,能够与上述的含有碱可溶性基团的芳香族二胺一起使用其他的二胺。这样的二胺可以是脂肪族二胺、芳香族二胺中的任一种,从确保得到的薄膜的强度和耐热性的观点考虑,优选酯键及醚键都不含的芳香族二胺。

[0061] 作为上述其他的二胺,可列举出对苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、4,6-二甲基间苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、2,6-二甲基对苯二胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、5-三氟甲基苯-1,3-二胺、5-三氟甲基苯-1,2-二胺、3,5-双(三氟甲基)苯-1,2-二胺、1,2-萘二胺、1,3-萘二胺、1,4-萘二胺、1,5-萘二胺、1,6-萘二胺、1,7-萘二胺、1,8-萘二胺、2,3-萘二胺、2,6-萘二胺、4,4'-联苯二胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-N-苯甲酰苯胺、3,3'-二氯联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、3,3'-二氨基二苯基亚砜、3,4'-二氨基二苯基亚砜、4,4'-二氨基二苯基亚砜、3,3'-双(三氟甲基)联苯-4,4'-二胺、3,3',5,5'-四氟联苯-4,4'-二胺、4,4'-二氨基八氟联苯、1,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、9,10-二氨基萘、1,8-二氨基菲、2,7-二氨基菲、3,6-二氨基菲、9,10-二氨基菲、1,3-双(3-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-双(3-氨基苯基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(3-氨基苯基硫醚)苯、1,3-双(4-氨基苯基硫醚)苯、1,4-双(4-氨基苯基硫醚)苯、1,3-双(3-氨基苯基砜)苯、1,3-双(4-氨基苯基砜)苯、1,4-双(4-氨基苯基砜)苯、1,3-双[2-(4-氨基苯基)异丙基]苯、1,4-双[2-(3-氨基苯基)异丙基]苯、1,4-双[2-(4-氨基

苯基)异丙基]苯、4,4-亚甲基-双(2,6-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二异丙基苯胺)、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、邻-甲苯胺、间-甲苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双(4-苯胺基)六氟丙烷、2,2-双(3-苯胺基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲苯甲酰基)六氟丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等,它们可1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0062] 这些中,从聚酰亚胺的溶剂可溶性的方面考虑,优选4,4'-亚甲基-双(2,6-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2-异丙基-6-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基-双(2,6-二异丙基苯胺)、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等。

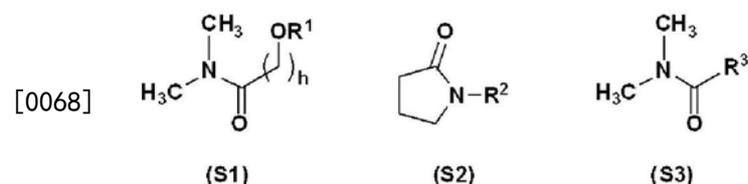
[0063] 本发明中,在与具有碱可溶性基团的芳香族二胺一起使用其以外的二胺的情况下,就具有碱可溶性基团的芳香族二胺的使用量而言,在全部二胺中,优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上。通过采用这样的使用量,能够再现性良好地得到具有良好的剥离性的膜。

[0064] 通过使以上说明的四羧酸二酐成分与二胺成分反应,能够得到本发明涉及的剥离层形成用组合中所含的聚酰胺酸。

[0065] 就在这样的反应中使用的有机溶剂而言,只要不对反应产生不良影响,则并无特别限定,作为其具体例,可列举出间甲酚、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-异丙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-仲-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-叔-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、 $\gamma$ -丁内酯等。予以说明,有机溶剂可1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0066] 特别地,就用于反应的有机溶剂而言,从充分地溶解二胺及四羧酸二酐以及聚酰胺酸考虑,优选选自由式(S1)表示的酰胺类、由(S2)表示的酰胺类及由式(S3)表示的酰胺类中的至少一种。

[0067] [化7]



[0069] 式中, $R^1$ 和 $R^2$ 相互独立地表示碳原子数1~10的烷基。 $R^3$ 表示氢原子或碳原子数1~10的烷基。h表示自然数,优选为1~3,更优选为1或2。

[0070] 作为碳原子数1~10的烷基,可列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。这些中,优选碳原子数1~3的烷基,更优选碳原子数1或2的烷基。

[0071] 就反应温度而言,可在使用的溶剂的熔点至沸点的范围中适当地设定,通常为0~100℃左右,为了防止得到的聚酰胺酸的溶液中的酰亚胺化、维持聚酰胺酸单元的高含量,优选为0~70℃左右,更优选为0~60℃左右,进一步优选为0~50℃左右。

[0072] 就反应时间而言,由于依赖于反应温度、原料物质的反应性,因此不能一概地规定,但通常为1~100小时左右。

[0073] 通过以上说明的方法,能够得到包含目标聚酰胺酸的反应溶液。

[0074] 就这样得到的、上述聚酰胺酸的重均分子量而言,通常为5,000~500,000左右,从使得到的膜的作为剥离层的功能提高的观点考虑,优选为6,000~200,000左右,更优选为7,000~150,000左右。应予说明,本发明中,重均分子量为采用凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的聚苯乙烯换算值。

[0075] 在本发明中,通常能够将上述反应溶液直接用作本发明的剥离层形成用组合物或者将其稀释或浓缩而得到的溶液用作本发明的剥离层形成用组合物。予以说明,对于上述反应溶液,根据需要可进行过滤。通过进行过滤,不仅能够减少可成为得到的剥离层的密合性、剥离性等的恶化的原因的杂质的混入,而且能够高效率地得到剥离层形成用组合物。另外,可从上述反应溶液将聚酰胺酸离析后,再次溶解于溶剂而制成剥离层形成用组合物。作为此时的溶剂,可列举出上述的反应中使用的有机溶剂等。

[0076] 对用于稀释的溶剂并无特别限定,作为其具体例,可列举出与上述反应的反应溶剂的具体例相同的溶剂。就用于稀释的溶剂而言,可1种单独地使用或者将2种以上组合使用。其中,从良好地将聚酰胺酸溶解考虑,优选N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯,更优选N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0077] 另外,即使是单独的情况下不将聚酰胺酸溶解的溶剂,只要是聚酰胺酸不析出的范围,也能够在本发明的剥离层形成用组合物中混合。特别地,能够适度地使乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙基醚-2-乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等具有低表面张力的溶剂混杂。已知由此向基板涂布时涂膜均一性提高,在本发明的剥离层形成用组合物中也优选使用。

[0078] 就本发明的剥离层形成用组合物中的聚酰胺酸的浓度而言,考虑制作的剥离层的厚度、组合物的粘度等适当地设定,通常为1~30质量%左右,优选为1~20质量%左右。通过使其成为这样的浓度,能够再现性良好地得到0.05~5 $\mu\text{m}$ 左右的厚度的剥离层。就聚酰胺酸的浓度而言,能够通过调整作为聚酰胺酸的原料的二胺和四羧酸二酐的使用量、将上述反应溶液过滤后将其滤液稀释或浓缩、使离析的聚酰胺酸在溶剂中溶解时调整其量等来进行调整。

[0079] 另外,就剥离层形成用组合物的粘度而言,考虑制作的剥离层的厚度等适当地设定,特别是以再现性良好地得到0.05~5 $\mu\text{m}$ 左右的厚度的膜为目的的情况下,通常,25℃下为10~10,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,优选为20~5,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。

[0080] 其中,就粘度而言,能够使用市售的液体的粘度测定用粘度计,例如参照JIS

K7117-2中记载的步骤,在组合物的温度25℃的条件下进行测定。优选地,作为粘度计,使用圆锥平板型(锥板型)旋转粘度计,优选地,在同型的粘度计中使用1°34'×R24作为标准锥形转子,能够在组合物的温度25℃的条件下进行测定。作为这样的旋转粘度计,例如可列举出东机产业(株)制TVE-25L。

[0081] 予以说明,就本发明涉及的剥离层形成用组合物而言,除了聚酰胺酸和有机溶剂以外,例如为了提高膜强度,可包含交联剂等成分。

[0082] 将以上说明的剥离层形成用组合物在基体上涂布后,采用包含在最高温度400℃以上进行烧成的工序的烧成法,将聚酰胺酸进行热酰亚胺化,由此能够得到具有与基体的优异的密合性以及树脂基板的适度的密合性和适度的剥离性的、由聚酰亚胺膜构成的剥离层。

[0083] 在本发明中,只要上述烧成时的最高温度为400℃以上、且聚酰亚胺的耐热温度以下的范围,则并无特别限定,如果考虑提高上述的与基体的密合性、与树脂基板的适度的密合性和剥离性,则优选450℃以上,更优选500℃以上。另外,其上限通常为550℃左右,优选510℃左右。通过使加热温度为上述范围,在防止得到的膜的脆弱化的同时,也可充分地进行酰亚胺化反应、使用有在氨基的邻位具有酚性羟基的二胺时的苯并噁唑的环化和脱碳酸反应。

[0084] 就加热时间而言,因加热温度而异,因此不能一概地规定,通常为5分钟~5小时。另外,酰亚胺化率可为50~100%的范围。

[0085] 另外,就上述烧成时的温度而言,只要最高温度成为上述范围,则可包含在其以下的温度进行烧成的工序。

[0086] 作为本发明中的加热方式的优选的一例,可列举出如下手法:在50~150℃下加热后,直接阶段性地使加热温度上升,最终在400℃以上加热。特别地,作为加热方式的更优选的一例,可列举出如下手法:在50~100℃下加热,在大于100℃且不到400℃加热,在400℃以上加热。进而,作为加热方式的更优选的另一例,可列举出如下手法:在50~150℃下加热后,在大于150℃且350℃以下加热,接着在大于350℃且400℃以下加热,最终在超过400℃且510℃以下加热。

[0087] 另外,作为考虑了烧成时间时的加热方式的优选的一例,可列举出如下的手法:在50~150℃下加热1分钟~2小时后,直接阶段性地使加热温度上升,最终在400℃以上加热30分钟~4小时。特别地,作为加热方式的更优选的一例,可列举出在50~100℃下加热1分钟~2小时,在大于100℃且不到400℃下加热5分钟~2小时,在400℃以上加热30分~4小时。进而,作为加热方式的更优选的另一例,可列举出如下的手法:在50~150℃下加热1分钟~2小时后,在大于150℃且350℃以下加热5分钟~2小时,接着在大于350℃且400℃以下加热30分钟~4小时,最后在大于400℃且510℃以下加热30分钟~4小时。

[0088] 在本发明的制造方法中,在基体上形成剥离层的情况下,剥离层可形成于基体的部分表面,也可形成于全部表面。作为在基体的部分表面形成剥离层的形态,有只在基体表面中的规定的范围形成剥离层的形态、在整个基体表面以点图案、线和间隙图案等图案状形成剥离层的形态等。予以说明,本发明中,所谓基体,意味着在其表面涂布本发明涉及的剥离层形成用组合物、用于柔性电子器件等的制造的构件。

[0089] 作为基体(基材),例如可列举出玻璃、金属(硅片等)、石板等,特别地,从使用本发

明涉及的剥离层形成用组合物而得到的剥离层具有对于其的充分的密合性考虑,优选玻璃。予以说明,基体表面可以由单一的材料构成,也可由2种以上的材料构成。作为由2种以上的材料构成基体表面的形态,有基体表面中的某范围由某种材料构成、其余的表面由其他材料构成的形态;在基体表面全体中某材料以点图案、线和间隙图案等图案状存在于其他材料中的形态等。

[0090] 对进行涂布的方法并无特别限定,例如可列举出流延涂布法、旋涂法、刮刀涂布法、浸涂法、辊涂法、棒涂法、口模式涂布法、喷墨法、印刷法(凸版、凹版、平版、丝网印刷等)等。

[0091] 作为用于加热的器具,例如可列举出热板、烘箱等。加热气氛可以为空气下,也可以为非活性气体下,另外,可以为常压下,也可以为减压下。

[0092] 就剥离层的厚度而言,通常为 $0.01\sim 50\mu\text{m}$ 左右,从生产率的观点考虑,优选为 $0.05\sim 20\mu\text{m}$ 左右,更优选为 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 左右,调整加热前的涂膜的厚度来实现所期望的厚度。

[0093] 以上说明的剥离层具有与基体、特别是玻璃的基体的优异的密合性及与树脂基板的适度的密合性和适度的剥离性。因此,就本发明中制作的剥离层而言,能够适合用于:在柔性电子器件的制造工艺中不会对该器件的树脂基板带来损伤地将该树脂基板与在该树脂基板上形成的电路等一起从基体剥离。

[0094] 以下,对使用本发明的制造方法制造柔性电子器件的方法的一例进行说明。

[0095] 使用本发明的剥离层形成用组合物,采用上述的方法在玻璃基体上形成剥离层。通过在该剥离层上涂布用于形成树脂基板的树脂基板形成用溶液、将该涂膜烧成,从而形成经由本发明的剥离层而固定于玻璃基体的树脂基板。

[0096] 就上述涂膜的烧成温度而言,根据树脂的种类等适当地设定,在本发明中,优选使该烧成时的最高温度为 $400^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选设为 $450^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选设为 $480^{\circ}\text{C}$ 以上,更进一步优选设为 $500^{\circ}\text{C}$ 以上。通过使树脂基板制作时的烧成时的最高温度为该范围,能够进一步提高作为基底的剥离层与基体的密合性、剥离层与树脂基板的适度的密合性和剥离性。

[0097] 这种情况下,也是只要最高温度成为上述范围,可包含在其以下的温度下烧成的工序。

[0098] 作为树脂基板制作时的加热方式的优选的一例,可列举出如下手法:在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热后,直接阶段性地使加热温度上升,最终在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上加热。特别地,作为加热方式的更优选的一例,可列举出如下手法:在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加热,在大于 $100^{\circ}\text{C}$ 且不到 $400^{\circ}\text{C}$ 加热,在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上加热。进而,作为加热方式的更优选的另一例,可列举出如下手法:在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加热后,在大于 $100^{\circ}\text{C}$ 且 $200^{\circ}\text{C}$ 以下加热,接着在大于 $200^{\circ}\text{C}$ 且不到 $300^{\circ}\text{C}$ 加热,在 $300^{\circ}\text{C}$ 以上且不到 $400^{\circ}\text{C}$ 加热,在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上且不到 $450^{\circ}\text{C}$ 加热,最后在 $450\sim 510^{\circ}\text{C}$ 加热。

[0099] 另外,作为考虑了烧成时间时的加热方式的优选的一例,可列举出如下的手法:在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下加热1分钟~2小时后,直接阶段性地使加热温度上升,最终在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上加热30分钟~4小时。特别地,作为加热方式的更优选的一例,可列举出在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加热1分钟~2小时,在大于 $100^{\circ}\text{C}$ 且不到 $400^{\circ}\text{C}$ 下加热5分钟~2小时,在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上加热30分钟~4小时。进而,作为加热方式的更优选的另一例,可列举出如下的手法:在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加热1分钟~2小时后,在大于 $100^{\circ}\text{C}$ 且 $200^{\circ}\text{C}$ 以下加热5分钟~2小时,接着在大于 $200^{\circ}\text{C}$ 且不到 $300^{\circ}\text{C}$

加热30分钟~4小时,在300℃以上且不到400℃加热30分钟~4小时,在400℃以上且不到450℃加热30分钟~4小时,最后在450~510℃加热30分钟~4小时。

[0100] 就树脂基板而言,以将剥离层全部覆盖的方式,以比剥离层的面积大的面积形成基板。作为树脂基板,可列举出作为柔性电子器件的树脂基板代表性的由聚酰亚胺制成的树脂基板,作为用于形成其的树脂溶液,可列举出聚酰亚胺溶液、聚酰胺酸溶液。该树脂基板的形成方法可按照常规方法。

[0101] 接着,在经由本发明涉及的剥离层而固定于基体的该树脂基板上,形成所要的电路,然后,例如沿着剥离层将树脂基板切割,与该电路一起将树脂基板从剥离层剥离,将树脂基板与基体分离。此时,可将基体的一部分与剥离层一起切割。

[0102] 予以说明,日本特开2013-147599号公报中报道了将目前为止在高亮度LED、三维半导体封装件等的制造中所使用的激光剥离法(LL0法)应用于柔性显示器的制造。上述LL0法的特征在于,从形成有电路等的面的相反面,从玻璃基体侧照射特定的波长的光线例如波长308nm的光线。所照射的光线透过玻璃基体,只有玻璃基体附近的聚合物(聚酰亚胺)吸收该光线而蒸发(升华)。其结果,可以不对决定显示器的性能的、在树脂基板上设置的电路等产生影响地从玻璃基体选择性地将树脂基板剥离。

[0103] 就本发明的剥离层而言,由于具有充分吸收可应用上述LL0法的特定波长(例如308nm)的光线的特征,因此能够用作LL0法的牺牲层。因此,在本发明中在经由使用组合物所形成的剥离层而固定于玻璃基体的树脂基板上,形成所期望的电路,然后,实施LL0法来照射308nm的光线,则只有该剥离层吸收该光线而蒸发(升华)。由此,上述剥离层牺牲(作为牺牲层来发挥功能),可从玻璃基体选择性地将树脂基板剥离。

[0104] 实施例

[0105] 以下,列举实施例对本发明更详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0106] [1]化合物的缩写

[0107] NMP:N-甲基吡咯烷酮

[0108] BCS:丁基溶纤剂

[0109] p-PDA:对苯二胺

[0110] TPDA:4,4'-二氨基-对-三联苯

[0111] DBA:3,5-二氨基苯甲酸

[0112] HAB:3,3'-二羟基联苯胺

[0113] 6FAP:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷

[0114] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺

[0115] BPDA:3,3'-4,4'-联苯四甲酸二酐

[0116] PMDA:均苯四甲酸二酐

[0117] PA:邻苯二甲酸酐

[0118] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸-1,2:3,4-二酐

[0119] [2]重均分子量及分子量分布的测定

[0120] 就聚合物的重均分子量(以下简称为Mw)和分子量分布而言,通过使用日本分光(株)制GPC装置(Shodex(注册商标)柱KF803L及KF805L),使作为溶出溶剂的二甲基甲酰胺的流量为1ml/分钟,在柱温度50℃的条件下测定。应予说明,Mw设为聚苯乙烯换算值。

[0121] [3]聚合物的合成

[0122] 通过以下的方法合成聚酰胺酸。

[0123] 应予说明,没有从得到的含有聚合物的反应液中将聚合物离析,如后所述,通过将反应液稀释来制备树脂基板形成用组合物或剥离层形成用组合物。

[0124] <合成例S1膜用聚酰胺酸(S1)的合成>

[0125] 将p-PDA20.261g (0.1875摩尔)和TPDA12.206g (0.0469摩尔)溶解于NMP617.4g中,冷却到15°C后,添加PMDA50.112g (0.2298摩尔),在氮气氛下、50°C下使其反应48小时。得到的聚合物的Mw为82100,分子量分布为2.7。

[0126] <合成例S2膜用聚酰胺酸(S2)的合成>

[0127] 将p-PDA3.176g (0.0294摩尔)溶解于NMP88.2g,添加BPDA8.624g (0.0293摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为107300,分子量分布为4.6。

[0128] <合成例L1聚酰胺酸(L1)的合成>

[0129] 将p-PDA1.413g (0.0131摩尔)和DBA0.221g (0.0015摩尔)溶解于NMP35.2g,在添加PMDA3.166g (0.0145摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为64400,分子量分布为2.9。

[0130] <合成例L2聚酰胺酸(L2)的合成>

[0131] 将p-PDA1.070g (0.0099摩尔)和DBA0.645g (0.0042摩尔)溶解于NMP35.2g,在添加PMDA3.084g (0.0141摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为57700,分子量分布为2.9。

[0132] <合成例L3聚酰胺酸(L3)的合成>

[0133] 将p-PDA1.404g (0.0124摩尔)和HAB0.312g (0.0014摩尔)溶解于NMP35.2g,添加PMDA3.084g (0.0141摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为32900,分子量分布为2.5。

[0134] <合成例L4聚酰胺酸(L4)的合成>

[0135] 将p-PDA1.025g (0.0095摩尔)和HAB0.879g (0.0041摩尔)溶解于NMP35.2g,添加PMDA2.896g (0.0133摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为22000,分子量分布为2.0。

[0136] <合成例L5聚酰胺酸(L5)的合成>

[0137] 将p-PDA1.5206g (0.0141摩尔)和6FAP0.105g (0.0029摩尔)溶解于NMP35.2g,添加PMDA3.004g (0.0138摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应22小时。然后,进一步添加PA0.170g (0.0012摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应22小时。得到的聚合物的Mw为22100,分子量分布为1.9。

[0138] <比较合成例B1聚酰胺酸(B1)的合成>

[0139] 将p-PDA1.29g (0.0011摩尔)溶解于NMP43.2g,在添加BPDA3.509g (0.0012摩尔)后,在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为34000,分子量分布为2.0。

[0140] <比较合成例B2聚酰胺酸(B2)的合成>

[0141] 将TFMB2.86g (0.0089摩尔)溶解于NMP35.2g,加入CBDA1.944g (0.0099摩尔),在氮气氛下、23°C下使其反应24小时。得到的聚合物的Mw为69200,分子量分布为2.2。得到的溶液在PGME中可溶。

[0142] [4]树脂基板形成用组合物的制备

[0143] 将合成例S1及S2中得到的反应液分别直接用作树脂基板形成用组合物。

[0144] [5]剥离层形成用组合物的制备

[0145] [实施例1-1]

[0146] 在合成例L1中得到的反应液中,加入BCS和NMP,进行稀释以使聚合物浓度成为5wt%,BCS成为20质量%,得到剥离层形成用组合物。

[0147] [实施例1-2~1-5]

[0148] 除了代替合成例L1中得到的反应液而分别使用合成例L2~L5中得到的反应液以外,采用与实施例1-1同样的方法得到剥离层形成用组合物。

[0149] [比较例1-1~1-2]

[0150] 除了代替合成例L1中得到的反应液而分别使用比较合成例B1和B2中得到的反应液以外,采用与实施例1-1同样的方法得到剥离层形成用组合物。

[0151] [6]剥离层及树脂基板的制作

[0152] [实施例2-1]

[0153] 使用旋涂器(条件:转数3000rpm、约30秒)将实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物在作为玻璃基体的100mm×100mm玻璃基板(下同)上涂布。

[0154] 然后,使用热板在80℃下将得到的涂膜加热10分钟,然后,使用烘箱,在300℃下加热30分钟,将加热温度升温(10℃/分钟)到400℃,进而在400℃下加热30分钟,在玻璃基板上形成厚约0.1μm的剥离层,得到带有剥离层的玻璃基板。予以说明,在升温期间,没有将带有膜的基板从烘箱中取出而是在烘箱内加热。

[0155] 使用棒涂器(间隙:250μm)在上述得到的玻璃基板上的剥离层(树脂薄膜)上涂布树脂基板形成用组合物S1。然后,使用热板在80℃下将得到的涂膜加热30分钟,然后,使用烘箱,形成氮气氛围后,在140℃下加热30分钟,将加热温度升温(2℃/分钟、下同)到210℃,在210℃下加热30分钟,将加热温度升温到300℃,在300℃下加热30分钟,将加热温度升温到400℃,在400℃下加热60分钟,在剥离层上形成厚约20μm的聚酰亚胺树脂基板,得到带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。在升温期间,没有将带有膜的基板从烘箱中取出而是在烘箱内加热。

[0156] [实施例2-2]

[0157] 除了代替树脂基板形成用组合物S1而使用树脂基板形成用组合物S2以外,采用与实施例2-1同样的方法形成剥离层及聚酰亚胺树脂基板,得到带有剥离层的玻璃基板及带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。

[0158] [实施例2-3]

[0159] 除了代替实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物而使用实施例1-2中得到的剥离层形成用组合物L2以外,采用与实施例2-2同样的方法形成剥离层及聚酰亚胺树脂基板,得到带有剥离层的玻璃基板及带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。

[0160] [实施例2-4]

[0161] 除了代替实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物而使用实施例1-3中得到的剥离层形成用组合物L3以外,采用与实施例2-1同样的方法形成剥离层及聚酰亚胺树脂基板,得到带有剥离层的玻璃基板及带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。

[0162] [实施例2-5]

[0163] 除了代替实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物而使用实施例1-3中得到的剥离层形成用组合物L3以外,采用与实施例2-2同样的方法形成剥离层及聚酰亚胺树脂基板,得到带有剥离层的玻璃基板及带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。

[0164] [实施例2-6]

[0165] 除了代替实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物而使用实施例1-4中得到的剥离层形成用组合物L4以外,采用与实施例2-1同样的方法形成剥离层及聚酰亚胺树脂基板,得到带有剥离层的玻璃基板及带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。

[0166] [实施例2-7]

[0167] 除了代替实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物而使用实施例1-4中得到的剥离层形成用组合物L4以外,采用与实施例2-2同样的方法形成剥离层及聚酰亚胺树脂基板,得到带有剥离层的玻璃基板及带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。

[0168] [实施例2-8]

[0169] 使用旋涂器(条件:转数3000rpm、约30秒)将实施例1-5中得到的剥离层形成用组合物L5在作为玻璃基体的100mm×100mm玻璃基板(下同)上涂布。

[0170] 然后,使用热板在100℃下将得到的涂膜加热2分钟,然后,使用烘箱,在300℃下加热30分钟,将加热温度升温(10℃/分钟)到400℃,在400℃下加热30分钟,进而升温(10℃/分钟)到500℃,在500℃下加热10分钟,在玻璃基板上形成厚约0.1μm的剥离层,得到带有剥离层的玻璃基板。予以说明,在升温期间,没有将带有膜的基板从烘箱中取出而是在烘箱内加热。

[0171] 使用棒涂器(间隙:250μm)在上述得到的玻璃基板上的剥离层(树脂薄膜)上涂布树脂基板形成用组合物S2。然后,使用热板在80℃下将得到的涂膜加热30分钟,然后,使用烘箱,形成氮气氛围后,在140℃下加热30分钟,将加热温度升温(2℃/分钟、下同)到210℃,在210℃下加热30分钟,将加热温度升温到300℃,在300℃下加热30分钟,将加热温度升温到400℃,在400℃下加热30分钟,将加热温度升温到500℃,在500℃下加热60分钟,在剥离层上形成厚约20μm的聚酰亚胺树脂基板,得到带有树脂基板·剥离层的玻璃基板。在升温期间,没有将带有膜的基板从烘箱中取出而是在烘箱内加热。

[0172] [比较例2-1~2-2]

[0173] 除了代替实施例1-1中得到的剥离层形成用组合物而分别使用比较例1-1~1-2中得到的剥离层形成用组合物以外,采用与实施例2-2同样的方法形成剥离层。

[0174] [7]剥离性的评价

[0175] 对于上述实施例2-1~2-8及比较例2-1~2-2中得到的带有剥离层的玻璃基板,采用下述手法确认剥离层与玻璃基板的剥离性。应予说明,下述的试验用同一玻璃基板进行。

[0176] <树脂薄膜的交叉切割试验剥离性评价>

[0177] 将实施例2-1~2-8及比较例2-1~2-2中得到的带有剥离层的玻璃基板上的剥离层交叉切割(纵横1mm间隔、下同),进行100个网格(マスカット)的切割。即,通过该交叉切割,形成100个1mm见方的网眼。

[0178] 然后,在该100个网格切割部分粘贴胶粘带,将该胶带剥离,基于以下的基准(5B~0B、B、A、AA)来评价剥离性。将结果示于表1中。

[0179] <判定基准>

[0180] 5B:0%剥离(无剥离)

[0181] 4B:不到5%的剥离

[0182] 3B:5~不到15%的剥离

[0183] 2B:15~不到35%的剥离

[0184] 1B:35~不到65%的剥离

[0185] 0B:65%~不到80%的剥离

[0186] B:80%~不到95%的剥离

[0187] A:95%~不到100%的剥离

[0188] AA:100%剥离(全部剥离)

[0189] <树脂基板的剥离性的评价>

[0190] 使用切削刀具将实施例2-1~2-8及比较例2-1~2-2中得到的带有树脂基板・剥离层的玻璃基板的树脂基板切割成25mm宽的长条状。然后,在切割的树脂基板的前端粘贴赛璐玢带,将其作为试验片。使用(株)アトニック制推拉测试仪以剥离角度成为90°的方式对该试验片进行剥离试验,基于下述的标准来评价剥离性。将结果示于表1。

[0191] <判定基准>

[0192] 5B:0%剥离(无剥离)

[0193] 4B:不到5%的剥离

[0194] 3B:5~不到15%的剥离

[0195] 2B:15~不到35%的剥离

[0196] 1B:35~不到65%的剥离

[0197] 0B:65%~不到80%的剥离

[0198] B:80%~不到95%的剥离

[0199] A:95%~不到100%的剥离

[0200] AA:100%剥离(全部剥离)

[0201] [表1]

[0202]

	剥离层	树脂基板	树脂基板与剥离层的剥离性	剥离层与玻璃基体的剥离性
实施例 2-1	L1	S1	AA	5B
实施例 2-2	L1	S2	AA	5B
实施例 2-3	L2	S2	AA	5B
实施例 2-4	L3	S1	AA	5B
实施例 2-5	L3	S2	AA	5B
实施例 2-6	L4	S1	AA	5B
实施例 2-7	L4	S2	AA	5B
实施例 2-8	L5	S2	AA	5B
比较例 2-1	B1	S2	5B	5B
比较例 2-1	B2	S2	5B	5B

[0203] 由表1的结果确认:就实施例2-1~2-8的剥离层而言,能够不将剥离层从玻璃基板

剥离地只将树脂基板剥离,但在比较例2-1和2-2中未能剥离。