

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-35832  
(P2016-35832A)

(43) 公開日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/02 (2006.01)</b>	H05B 33/02	3K107
<b>B32B 17/10 (2006.01)</b>	B32B 17/10	4F100
<b>C03C 27/10 (2006.01)</b>	C03C 27/10	D 4G061
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14	A 5F151
<b>H05B 33/10 (2006.01)</b>	H05B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-158116 (P2014-158116)  
(22) 出願日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(71) 出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
(74) 代理人 100080159  
弁理士 渡辺 望稔  
(74) 代理人 100090217  
弁理士 三和 晴子  
(74) 代理人 100121393  
弁理士 竹本 洋一  
(72) 発明者 小森 敦  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内  
(72) 発明者 下田 博司  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

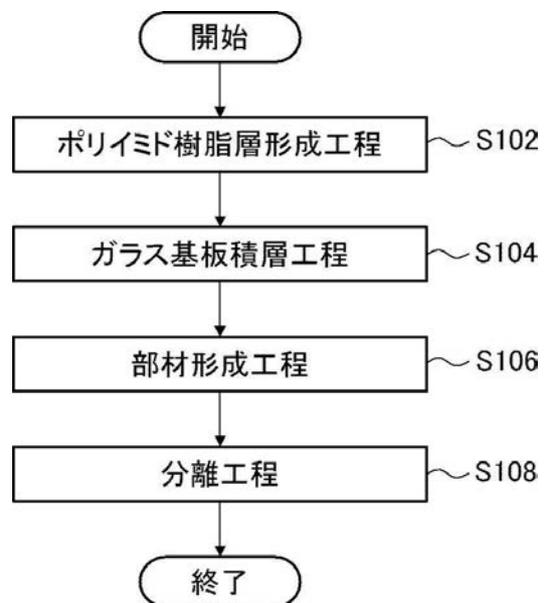
(54) 【発明の名称】 電子デバイスの製造方法、ガラス積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電子デバイス用部材とガラス基板と上記ガラス基板を補強するためのポリイミド樹脂層とを含む電子デバイスを簡便に製造することができ、得られた電子デバイス中においてガラス基板とポリイミド樹脂層との間での発泡の発生が抑制され、両者の密着性に優れる、電子デバイスの製造方法を提供する。

【解決手段】仮支持体上に、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成する工程(1)と、ポリイミド樹脂層上に厚み0.2mm以下のガラス基板を配置して、ガラス積層体を得る工程(2)と、ガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を配置して、部材付きガラス積層体を得る工程(3)と、部材付きガラス積層体から仮支持体を除去して、ポリイミド樹脂層とガラス基板と電子デバイス用部材とを含む電子デバイスを得る工程(4)とを備える、電子デバイスの製造方法

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

仮支持体上に、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成する工程（１）と、

前記ポリイミド樹脂層上に厚み 0.2 mm 以下のガラス基板を配置して、ガラス積層体を得る工程（２）と、

前記ガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を配置して、部材付きガラス積層体を得る工程（３）と、

前記部材付きガラス積層体から前記仮支持体を除去して、前記ポリイミド樹脂層と前記ガラス基板と前記電子デバイス用部材とを含む電子デバイスを得る工程（４）とを備える、電子デバイスの製造方法。

10

**【請求項 2】**

前記工程（１）が、仮支持体上にポリアミック酸を含む組成物を塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を形成する工程（Ａ）と、前記塗膜表面上にシランカップリング剤を付与する工程（Ｂ）と、前記塗膜に加熱処理を施し、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程（Ｃ）とを備える、請求項 1 に記載の電子デバイスの製造方法。

**【請求項 3】**

前記工程（１）が、仮支持体上にポリイミド樹脂層を形成する工程（Ｄ）と、前記ポリイミド樹脂層表面上にシランカップリング剤を付与して、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程（Ｅ）とを備える、請求項 1 に記載の電子デバイスの製造方法。

20

**【請求項 4】**

前記工程（２）が、前記ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、前記ポリイミド樹脂層に前記ガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、前記ポリイミド樹脂層上に積層する工程（２'）であり、

前記工程（２）と前記工程（３）との間に、前記ガラス基板の外周縁に沿って、前記ガラス積層体中の前記ポリイミド樹脂層および前記仮支持体を切断する工程（５）をさらに備える、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の電子デバイスの製造方法。

**【請求項 5】**

仮支持体と、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層と、ガラス基板とをこの順で有し、

前記ガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を配置して、その後、前記仮支持体を除去して、前記ポリイミド樹脂層と前記ガラス基板と前記電子デバイス用部材とを含む電子デバイスを得るために用いられる、ガラス積層体の製造方法において、

仮支持体上に、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成する工程（１）と、

前記ポリイミド樹脂層上に厚み 0.2 mm 以下のガラス基板を配置して、前記ガラス積層体を得る工程（２）とを備える、ガラス積層体の製造方法。

30

**【請求項 6】**

前記工程（１）が、仮支持体上にポリアミック酸を含む組成物を塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を形成する工程（Ａ）と、前記塗膜表面上にシランカップリング剤を付与する工程（Ｂ）と、前記塗膜に加熱処理を施し、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程（Ｃ）とを備える、請求項 5 に記載のガラス積層体の製造方法。

40

**【請求項 7】**

前記工程（１）が、仮支持体上にポリイミド樹脂層を形成する工程（Ｄ）と、前記ポリイミド樹脂層表面上にシランカップリング剤を付与して、前記仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程（Ｅ）とを備える、請求項 5 に記載のガラス積層体の製造方法。

50

**【請求項 8】**

前記工程(2)が、前記ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、前記ポリイミド樹脂層に前記ガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、前記ポリイミド樹脂層上に積層する工程(2')であり、

前記工程(2)の後に、前記ガラス基板の外周縁に沿って、前記ガラス積層体中の前記ポリイミド樹脂層および前記仮支持体を切断する工程(5)をさらに備える、請求項5~7のいずれか1項に記載のガラス積層体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電子デバイスの製造方法、および、ガラス積層体の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、太陽電池(PV)、液晶パネル(LCD)、有機ELパネル(OLED)などのデバイス(電子機器)の薄型化、軽量化が進行しており、これらのデバイスに用い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不足すると、デバイスの製造工程において、ガラス基板のハンドリング性が低下する。

そこで、樹脂層などをガラス基板上に配置して、ガラス基板を補強する技術が開示されている(例えば、特許文献1)。しかしながら、昨今、薄膜化したガラス基板のサイズがより拡大しており、このようなガラス基板上に性状に優れた樹脂層を形成することは困難である。例えば、ガラス基板上に、樹脂層形成用組成物を付与すると、ガラス基板がたわんでしまい、均一な厚みの塗膜を形成することが難しい。

**【0003】**

一方、ガラス基板上に樹脂層を形成する方法の一つとして、転写法が提案されている(特許文献2)。より具体的には、特許文献2の実施例欄においては、剥離性補助基板の易剥離性を示す表面上に、未硬化の硬化性樹脂組成物層およびガラス基板をこの順で有する硬化前積層体を形成し、その後、硬化前積層体中の未硬化の硬化性樹脂組成物層を硬化して、樹脂層を有する硬化後積層体を得て、さらに、硬化後積層体から、ガラス基板とその表面に接触している樹脂層とを有する樹脂層付きガラス基板を得る態様が開示されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特表2002-542971号公報

【特許文献2】国際公開第2013/054792号

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

近年、耐熱性に優れるという点から、ポリイミド樹脂層が注目を集めている。

本発明者ら、特許文献2に記載の転写法を参照して、ポリイミド樹脂の前駆体に該当するポリアミック酸を含む組成物を硬化性樹脂組成物として使用して、上記樹脂層付きガラス基板の製造を試みた。より具体的には、剥離性補助基板上に、ポリアミック酸を含む組成物を塗布して、未硬化の硬化性樹脂組成物層を形成し、その上にガラス基板を積層して、加熱処理を施したところ、得られた樹脂層(ポリイミド樹脂層)とガラス基板との界面で発泡が生じてしまった。発泡は、いわゆるイミド化の際に生じる水の揮発によるものと推測される。そのため、発泡が生じた部分のガラス基板表面が盛り上がり、ガラス基板表面の平坦性が損なわれた。このように、ガラス基板表面上の平坦性が劣化すると、ガラス基板表面上に各種の電子デバイス用部材を配置する際に位置ずれが生じやすく、結果として電子デバイスの生産性が劣ることとなる。

また、樹脂層(ポリイミド樹脂層)とガラス基板との界面で発泡が生じてしまうと、樹

10

20

30

40

50

脂層とガラス基板との密着性が損なわれる原因ともなる。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、電子デバイス用部材とガラス基板と上記ガラス基板を補強するためのポリイミド樹脂層とを含む電子デバイスを簡便に製造することができ、得られた電子デバイス中においてガラス基板とポリイミド樹脂層との間での発泡の発生が抑制され、両者の密着性に優れる、電子デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記電子デバイスの製造に好適使用することができる、仮支持体と、ポリイミド樹脂層と、ガラス基板とを含むガラス積層体の製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明の第1の態様は、仮支持体上に、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成する工程(1)と、ポリイミド樹脂層上に厚み0.2mm以下のガラス基板を配置して、ガラス積層体を得る工程(2)と、ガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を配置して、部材付きガラス積層体を得る工程(3)と、部材付きガラス積層体から仮支持体を除去して、ポリイミド樹脂層とガラス基板と電子デバイス用部材とを含む電子デバイスを得る工程(4)とを備える、電子デバイスの製造方法である。

第1の態様において、工程(1)が、仮支持体上にポリアミック酸を含む組成物を塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を形成する工程(A)と、塗膜表面上にシランカップリング剤を付与する工程(B)と、塗膜に加熱処理を施し、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程(C)とを備えることが好ましい。

第1の態様において、工程(1)が、仮支持体上にポリイミド樹脂層を形成する工程(D)と、ポリイミド樹脂層表面上にシランカップリング剤を付与して、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程(E)とを備えることが好ましい。

第1の態様において、工程(2)が、ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、ポリイミド樹脂層にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、ポリイミド樹脂層上に積層する工程(2')であり、工程(2)と工程(3)との間に、ガラス基板の外周縁に沿って、ガラス積層体中のポリイミド樹脂層および仮支持体を切断する工程(5)をさらに備えることが好ましい。

本発明の第2の態様は、仮支持体と、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層と、ガラス基板とをこの順で有し、ガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を配置して、その後、仮支持体を除去して、ポリイミド樹脂層とガラス基板と電子デバイス用部材とを含む電子デバイスを得るために用いられる、ガラス積層体の製造方法において、仮支持体上に、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成する工程(1)と、ポリイミド樹脂層上に厚み0.2mm以下のガラス基板を配置して、ガラス積層体を得る工程(2)とを備えるガラス積層体の製造方法の製造方法である。

第2の態様において、工程(1)が、仮支持体上にポリアミック酸を含む組成物を塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を形成する工程(A)と、塗膜表面上にシランカップリング剤を付与する工程(B)と、塗膜に加熱処理を施し、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程(C)とを備えることが好ましい。

第2の態様において、工程(1)が、仮支持体上にポリイミド樹脂層を形成する工程(D)と、ポリイミド樹脂層表面上にシランカップリング剤を付与して、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程(E)とを

10

20

30

40

50

備えることが好ましい。

第2の態様において、工程(2)が、ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、ポリイミド樹脂層にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、ポリイミド樹脂層上に積層する工程(2')であり、工程(2)の後に、ガラス基板の外周縁に沿って、ガラス積層体中のポリイミド樹脂層および仮支持体を切断する工程(5)をさらに備えることが好ましい。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、電子デバイス用部材とガラス基板と上記ガラス基板を補強するためのポリイミド樹脂層とを含む電子デバイスを簡便に製造することができ、得られた電子デバイス中においてガラス基板とポリイミド樹脂層との間での発泡の発生が抑制され、両者の密着性に優れる、電子デバイスの製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、上記電子デバイスの製造に好適使用することができる、仮支持体と、ポリイミド樹脂層と、ガラス基板とを含むガラス積層体の製造方法を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の電子デバイスの製造方法の第1実施形態の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】本発明の電子デバイスの製造方法の第1実施形態を工程順に示す模式的断面図である。

【図3】本発明の電子デバイスの製造方法の第2実施形態の製造工程を示すフローチャートである。

【図4】本発明の電子デバイスの製造方法の第2実施形態を工程順に示す模式的断面図である。

【図5】(A)工程(2')で得られたガラス積層体の上面図である。(B)ポリイミド樹脂層の周縁部付近の拡大断面図である。(C)図5(B)中のポリイミド樹脂層上にガラス基板を積層した際の拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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が、本発明は、以下の実施形態に制限されることなく、本発明の範囲を逸脱することなく、以下の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

【0011】

本発明の電子デバイスおよびガラス積層体の製造方法の特徴点の一つは、仮支持体上に表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を配置して、ガラス基板上に転写している点が挙げられる。

上述したように、薄膜化したガラス基板表面に何らかの層を設けようとして、その表面に各種材料を付与した場合、均一な塗膜を形成することが難しく、仮に、塗膜が形成されたとしてもその後の処理(例えば、乾燥処理)を施すためにガラス基板を搬送しようとする、ガラス基板がたわんでしまい、塗膜の厚みにムラが生じてしまい、樹脂層の割れの発生につながる。また、ガラス基板表面上に直接各種材料を付与する場合、通常、ガラス基板の材料を付与する側とは反対側の表面が、ガラス基板を支持するための部材と接触する。このような部材が接触すると、ガラス基板表面に傷がつくなど表面性状が悪化する要因となり、その後の電子デバイス用部材の製造の際に悪影響を及ぼすおそれもある。また、ガラス基板上への塗布時に真空吸着台に固定することが多いが、ガラス基板の板厚が薄いと、吸着孔と接触部との温度差により塗膜の液寄り、乾燥ムラが発生しやすい。

それに対して、本発明では、仮支持体上に一旦ポリイミド樹脂層を設けてガラス基板に転写するため、ガラス基板を取り扱う回数が少なくなり、ガラス基板表面へのダメージが低減できる。また、先に仮支持体上でポリイミド樹脂層を形成するために、ポリイミド樹脂

10

20

30

40

50

層の厚みの制御がより容易となる。さらに、ポリイミド樹脂層表面はシランカップリング剤で処理されているため、ガラス基板に対する密着性が優れる。そのため、後述するように、ガラス積層体中のガラス基板上に電子デバイス用部材を形成した後、仮支持体とポリイミド樹脂層との界面を剥離面として、仮支持体を容易に除去することができる。

このように、本発明によれば、簡便に所定の電子デバイスを製造することができる。また、本発明のガラス積層体は、薄いガラス基板の補強層として機能するポリイミド樹脂層とガラス基板とを含む電子デバイスを簡便に製造するために好適に使用できるともいえる。

## 【 0 0 1 2 】

### [ 第 1 実施形態 ]

図 1 は、本発明の電子デバイスの製造方法の第 1 実施形態における製造工程を示すフローチャートである。図 1 に示すように、電子デバイスの製造方法は、仮支持体上に所定のポリイミド樹脂層を配置するポリイミド樹脂層形成工程 S 1 0 2 (工程 ( 1 ) に該当)、ポリイミド樹脂層上にガラス基板を配置するガラス基板積層工程 S 1 0 4 (工程 ( 2 ) に該当)、ガラス基板上に電子デバイス用部材を配置する部材形成工程 S 1 0 6 (工程 ( 3 ) に該当)、および、電子デバイスを分離して得る分離工程 S 1 0 8 (工程 ( 4 ) ) を備える。

また、図 2 は、本発明の電子デバイスの製造方法の第 1 実施形態における各製造工程を順に示す模式的断面図である。

以下に、図 1 および図 2 を参照しながら、各工程で使用される材料およびその手順について詳述する。まず、ポリイミド樹脂層形成工程 S 1 0 2 について詳述する。

## 【 0 0 1 3 】

### < 工程 ( 1 ) : ポリイミド樹脂層形成工程 S 1 0 2 >

工程 ( 1 ) は、仮支持体上に、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成する工程である。図 2 ( A ) に示すように、本工程を実施することにより、仮支持体 1 0 上に、表面 1 2 a がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層 1 2 が配置された積層体を得られる。

以下では、まず、本工程で使用される部材・材料について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

## 【 0 0 1 4 】

### ( 仮支持体 )

仮支持体 1 0 は、後述する工程 ( 4 ) までポリイミド樹脂層を支持する基板であり、工程 ( 4 ) の際にポリイミド樹脂層 1 2 と分離される。つまり、仮支持体 1 0 は、ポリイミド樹脂層 1 2 と剥離可能に密着する。

仮支持体 1 0 としては、ポリイミド樹脂層 1 2 と剥離可能であれば特にその種類は制限されず、公知の基板を使用することができる。例えば、仮支持体としては、ガラス板、プラスチック板 (例えば、シリコン基板)、S U S 板などの金属板、またはこれらを積層した基板などが用いられる。

なお、後述するように、ポリイミド樹脂層 1 2 を製造する際に、レベリング剤 (表面調整剤) が使用される場合 (言い換えれば、ポリイミド樹脂層中にレベリング剤が含まれる場合)、レベリング剤の効果により、仮支持体の材料の種類によらず、仮支持体 1 0 とポリイミド樹脂層 1 2 との両者が剥離しやすくなる。

## 【 0 0 1 5 】

仮支持体 1 0 の厚みは特に制限されず、積層されるポリイミド樹脂層 1 2 よりも厚くてもよいし、薄くてもよい。仮支持体 1 0 の厚みは、現行の製造装置を使用できる点、および、取り扱い性の点から、0 . 3 ~ 3 . 0 m m であることが好ましく、0 . 5 ~ 1 . 0 m m であることがより好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

なお、必要に応じて、仮支持体 1 0 の表面をシリコン系離型剤 (例えば、ジメチルポリシロキサンのようなシリコンオイル) やその他の離型剤で処理して、ポリイミド樹脂

10

20

30

40

50

層 1 2 に対する剥離性を向上させてもよい。上記のような離型処理の具体的な方法としては、仮支持体 1 0 の表面上に上記シリコン系離型剤を接触させて、焼き付け処理（例えば、350 程度）を行う方法が挙げられる。

【0017】

（ポリイミド樹脂層）

ポリイミド樹脂層 1 2 は、上記仮支持体 1 0 上に配置される層であり、表面 1 2 a（仮支持体 1 0 側とは反対側の表面）がシランカップリング剤で処理されている。ポリイミド樹脂層 1 2 は、後述するように、ガラス基板積層工程 S 1 0 4 において、表面 1 2 a がガラス基板 1 4 と接することにより、ガラス基板 1 4 上に転写される。

【0018】

ポリイミド樹脂層 1 2 の厚みは特に制限されないが、工程（4）の際に、仮支持体 1 0 とポリイミド樹脂層 1 2 との間に刃が侵入させて剥離起点を生じさせやすい点から、1 μm 以上であることが好ましく、剥離性の点から、2 μm 以上がより好ましく、4 μm 以上がさらに好ましい。なお、上限は特に制限されないが、薄膜化の点から、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましい。

なお、上記厚みは、平均厚みを意図し、ポリイミド樹脂層 1 2 の任意の 5 点の厚みを測定して、それらを算術平均したものである。

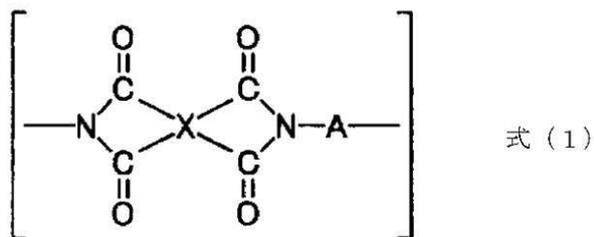
【0019】

ポリイミド樹脂層 1 2 はポリイミド樹脂を含む層であるが、ポリイミド樹脂の構造は特に制限されず、公知のポリイミド樹脂を使用することができ、耐熱性や取り扱い性の点から、下記式（1）で表される、テトラカルボン酸類の残基（X）とジアミン類の残基（A）とを有する繰り返し単位からなることが好ましい。なお、ポリイミド樹脂は、式（1）で表される繰り返し単位を主成分（全繰り返し単位に対して95モル%以上が好ましい）として含有するが、それ以外の他の繰り返し単位（例えば、後述する式（2-1）または（2-2）で表される繰り返し単位）を含んでいてもよい。

なお、テトラカルボン酸類の残基（X）とはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を意図し、ジアミン類の残基（A）とはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を意図する。

【0020】

【化1】



【0021】

式（1）中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表す。

【0022】

式（1）中、Xはテトラカルボン酸類からカルボキシ基を除いたテトラカルボン酸残基を表し、以下の式（X1）～（X4）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましい。なかでも、ポリイミド樹脂層 1 2 の耐熱性がより優れる点で、Xの総数の50モル%以上（好ましくは、80～100モル%）が以下の式（X1）～（X4）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがより好ましい。Xの総数の実質的に全数（100モル%）が以下の式（X1）～（X4）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがさらに好ましい。

また、Aはジアミン類からアミノ基を除いたジアミン残基を表し、以下の式（A1）～

10

20

30

40

50

(A8)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましい。なかでも、ポリイミド樹脂層12の耐熱性がより優れる点で、Aの総数の50モル%以上(好ましくは、80~100モル%)が以下の式(A1)~(A8)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがより好ましい。Aの総数の実質的に全数(100モル%)が以下の式(A1)~(A8)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがさらに好ましい。

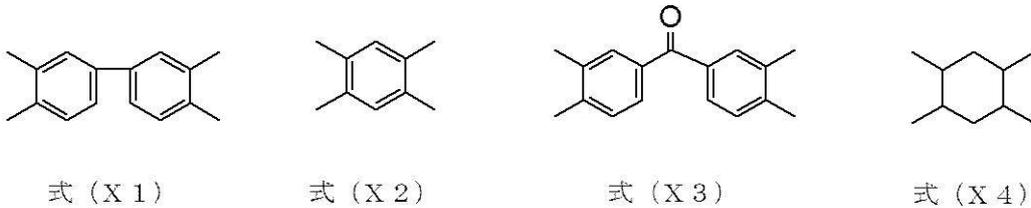
## 【0023】

なお、ポリイミド樹脂層12の耐熱性がより優れる点で、Xの総数の80~100モル%が以下の式(X1)~(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、かつ、Aの総数の80~100モル%が以下の式(A1)~(A8)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることが好ましく、Xの総数の実質的に全数(100モル%)が以下の式(X1)~(X4)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなり、かつ、Aの総数の実質的に全数(100モル%)が以下の式(A1)~(A8)で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなることがより好ましい。

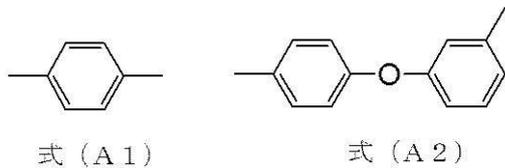
10

## 【0024】

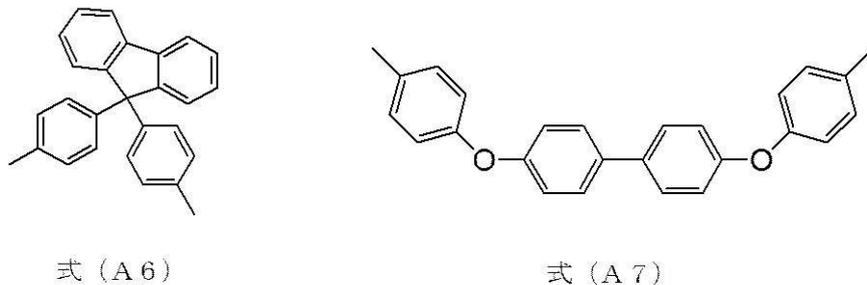
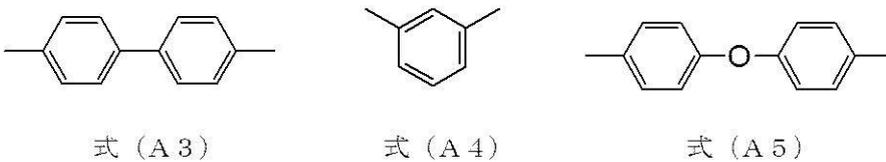
## 【化2】



20



30



40



## 【0025】

50

なかでも、ポリイミド樹脂層 1 2 の耐熱性がより優れる点で、X としては、式 ( X 1 ) で表される基および式 ( X 4 ) で表される基が好ましく、式 ( X 1 ) で表される基がより好ましい。

また、ポリイミド樹脂層 1 2 の耐熱性がより優れる点で、A としては、式 ( A 1 ) で表される基および式 ( A 6 ) で表される基が好ましく、式 ( A 1 ) で表される基がより好ましい。

【 0 0 2 6 】

式 ( X 1 ) ~ ( X 4 ) で表される基と式 ( A 1 ) ~ ( A 8 ) で表される基との好適な組み合わせからなるポリイミド樹脂としては、X が式 ( X 1 ) で表される基であり、A が式 ( A 1 ) で表される基であるポリイミド樹脂 1、および、X が式 ( X 4 ) で表される基であり、A が式 ( A 6 ) で表される基であるポリイミド樹脂 2 が好ましく挙げられる。ポリイミド樹脂 1 の場合、耐熱性により優れる。また、ポリイミド樹脂 2 の場合、無色透明性の点で好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

ポリイミド樹脂中における上記式 ( 1 ) で表される繰り返し単位の繰り返し数 ( n ) は特に制限されないが、2 以上の整数であることが好ましく、ポリイミド樹脂層 1 2 の耐熱性および塗膜の成膜性の点で、1 0 ~ 1 0 0 0 0 が好ましく、1 5 ~ 1 0 0 0 がより好ましい。

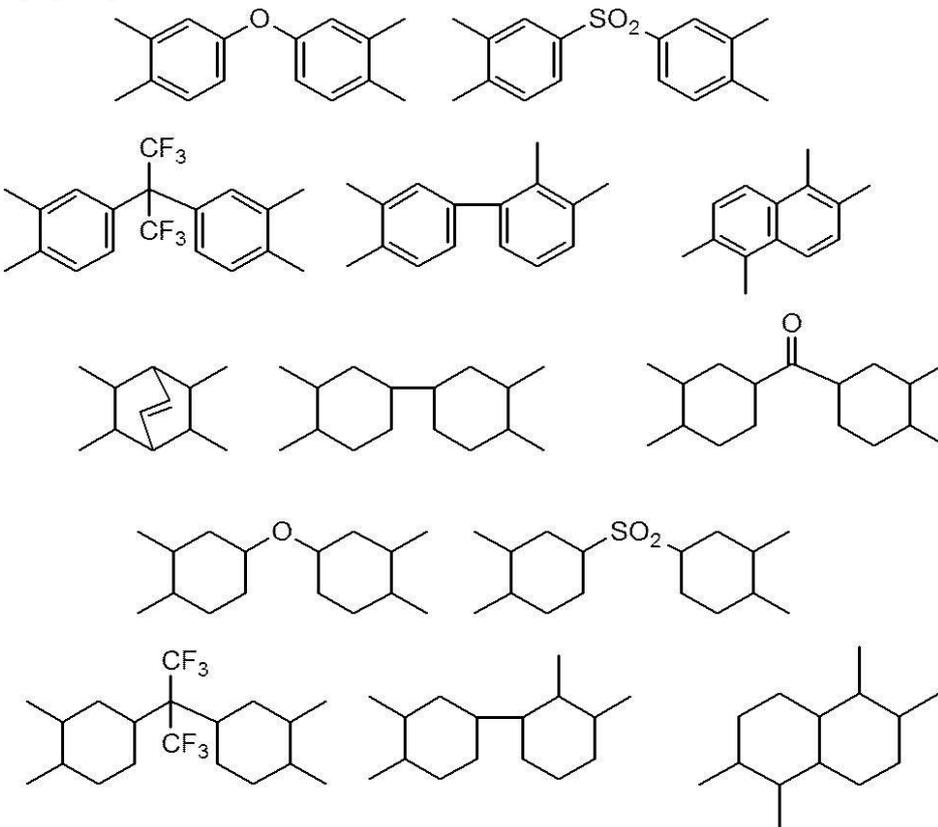
【 0 0 2 8 】

上記ポリイミド樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で、テトラカルボン酸類の残基 ( X ) として、下記に例示される基からなる群から選ばれる 1 種以上が含まれていてもよい。また、下記に例示される基を 2 種以上含んでもよい。

20

【 0 0 2 9 】

【 化 3 】



30

40

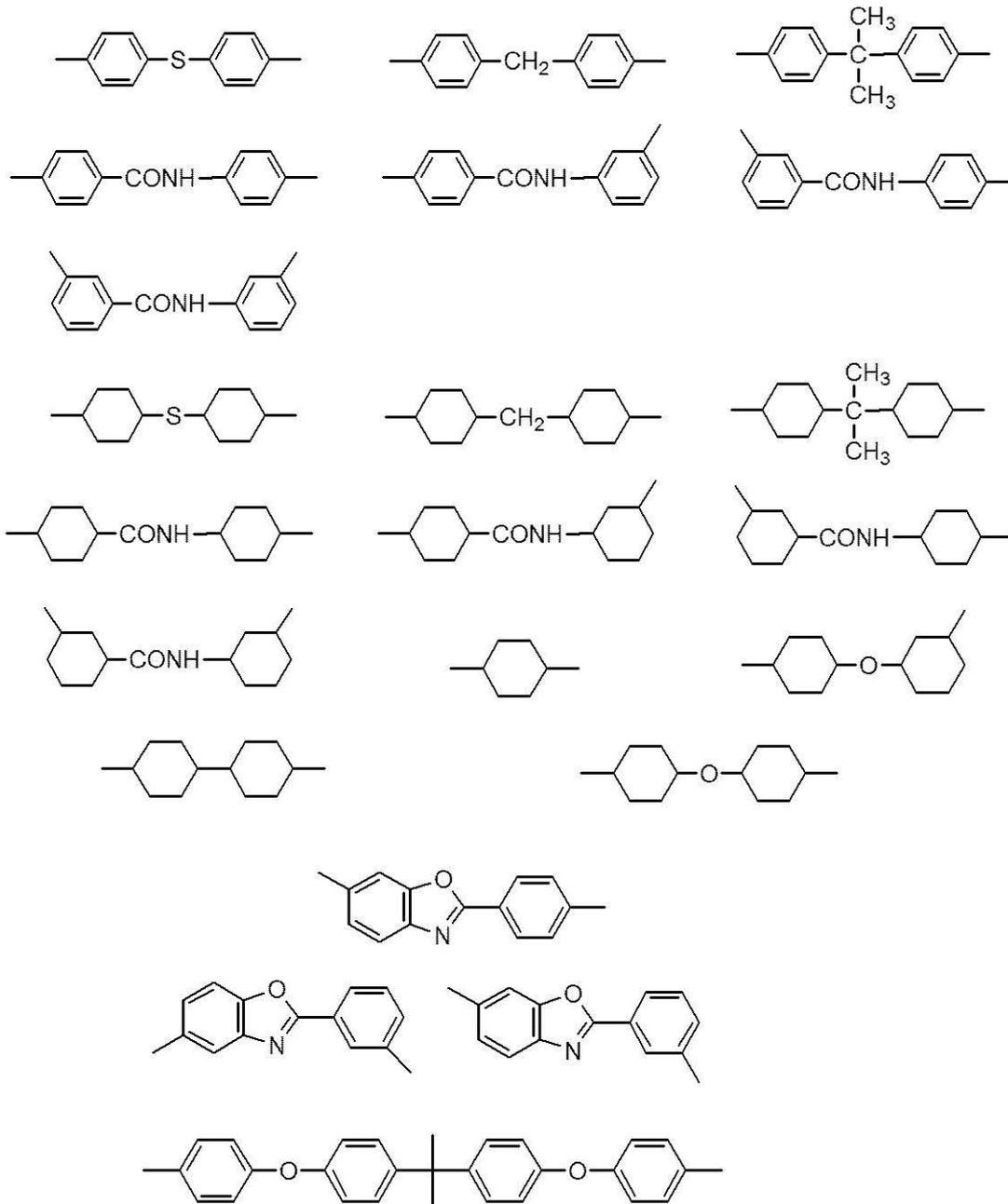
【 0 0 3 0 】

また、上記ポリイミド樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で、ジアミン類の残基 ( A ) として、下記に例示される基からなる群から選ばれる 1 種以上が含まれていてもよい。また、下記に例示される基を 2 種以上含んでもよい。

50

【 0 0 3 1 】

【 化 4 】



10

20

30

【 0 0 3 2 】

ポリイミド樹脂層 1 2 中におけるポリイミド樹脂の含有量は特に制限されないが、ポリイミド樹脂層 1 2 の耐熱性がより優れる点で、樹脂層全質量に対して、50 ~ 100 質量%が好ましく、75 ~ 100 質量%がより好ましく、90 ~ 100 質量%がさらに好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

ポリイミド樹脂層 1 2 中には、必要に応じて、上記ポリイミド樹脂以外の他の成分（例えば、耐熱性を阻害しないフィラーなど）が含まれていてもよい。

耐熱性を阻害しないフィラーとしては、繊維状、または、板状、鱗片状、粒状、不定形状、破砕品など非繊維状の充填剤が挙げられ、具体的には例えば、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、マ

50

イカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属酸化物、カーボン粉末、黒鉛、カーボンフレーク、鱗片状カーボン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては、銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

#### 【0034】

なお、ポリイミド樹脂層12は、膜厚や面状の制御がしやすい点で、ポリアミック酸（熱硬化によりポリイミド樹脂となる硬化性樹脂）を含む層から形成されることが好ましい。つまり、ポリイミド樹脂層12は、ポリアミック酸を含む層に、加熱処理を施すことにより形成された層であることが好ましく、さらには、熱硬化により上記式(1)で表されるテトラカルボン酸類の残基(X)とジアミン類の残基(A)とを有する繰り返し単位からなるポリイミド樹脂となる硬化性樹脂（ポリアミック酸）の層に、加熱処理を施すことにより形成された層であることがより好ましい。なお、加熱処理は、温度を変えて、段階的に実施してもよい。

10

#### 【0035】

また、ポリイミド樹脂層12の表面12a（仮支持体10側とは反対側の表面）は、シランカップリング剤で処理されている。言い換えれば、ポリイミド樹脂層12表面上にシランカップリング剤の層が配置される。なお、シランカップリング剤による処理は、ポリイミド樹脂層12の表面12a全面であっても、一部であってもよい。

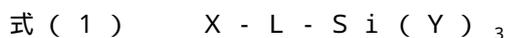
20

使用されるシランカップリング剤の種類は特に制限されないが、ポリイミド樹脂層を形成する際に使用されるポリアミック酸と反応し得る反応性基を有することが好ましい。シランカップリング剤が該反応性基を有すると、シランカップリング剤が該反応性基を介してポリイミド樹脂層12と結合を形成すると共に、シランカップリング剤に含まれるシラノール基を介してガラス基板14と結合を形成し、両者の密着性がより向上する。

上記反応性基としては、ポリアミック酸中の官能基を反応可能であれば特に制限されないが、例えば、ポリアミック酸中のカルボン酸基または2級アミノ基(-NH-)と反応可能な基が挙げられ、より具体的には、1級アミノ基、2級アミノ基、水酸基、カルボン酸基、エポキシ基などが挙げられる。

30

シランカップリング剤の好適態様としては、以下の式(1)で表される化合物が挙げられる。



Xは反応性基を表し、Lは単結合または2価の連結基を表し、Yはそれぞれ独立に水酸基または加水分解性基を表す。

反応性基の定義は、上述の通りである。

2価の連結基としては、例えば、-O-、-CO-、-NH-、-CO-NH-、-COO-、-O-COO-、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基（ヘテロアリーレン基）、および、それらの組み合わせた基が挙げられる。

加水分解性基は、シラノール基を生成することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を表し、具体的には、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、イソシアネート基などが挙げられる。なかでも、アルコキシ基（炭素数1~2が好ましい）が好ましく挙げられる。

40

#### 【0036】

（工程の手順）

工程(1)の手順は、仮支持体上に、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を形成することができれば、特に制限されず、公知の方法を採用できる。

なかでも、ポリイミド樹脂層とガラス基板との密着性がより優れる点で、以下の2つの態様が好ましく、態様Xがより好ましい。

50

( 態様 X ) 仮支持体上にポリアミック酸を含む組成物を塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を形成する工程 ( A ) と、塗膜表面上にシランカップリング剤を付与する工程 ( B ) と、塗膜に加熱処理を施し、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程 ( C ) とを備える態様

( 態様 Y ) 仮支持体上にポリイミド樹脂層を形成する工程 ( D ) と、ポリイミド樹脂層表面上にシランカップリング剤を付与して、仮支持体側とは反対側の表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程 ( E ) とを備える態様

態様 X と態様 Y との違いは、シランカップリング剤を付与する時期が異なる。態様 X は、ポリアミック酸を含む塗膜上にシランカップリング剤を付与して、その後、加熱処理 ( 閉環処理 ( イミド化処理 ) ) を施して塗膜を硬化させ、表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る態様である。一方、態様 Y は、一旦ポリイミド樹脂層を製造した後、そのポリイミド樹脂層上にシランカップリング剤を付与して、表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る態様である。

上記二つの態様を比較した際、態様 X のほうが、シランカップリング剤の層と、ポリアミック酸を含む塗膜との間の界面が混じり合いやすく、両者の密着性が優れ、結果としてポリイミド樹脂層とガラス基板との密着性がより優れる。また、シランカップリング剤が、ポリアミック酸と反応し得る反応性基を有する場合、特に、態様 X においてポリイミド樹脂層とガラス基板との密着性がより優れる。

以下、上記態様 X および Y の手順についてそれぞれ詳述する。

#### 【 0 0 3 7 】

( 態様 X )

態様 X では、まず、仮支持体上にポリアミック酸を含む組成物を塗布して、ポリアミック酸を含む塗膜を形成する工程 ( A ) が実施される。

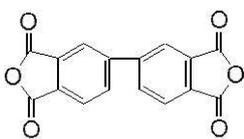
以下では、まず、本工程で使用される材料 ( ポリアミック酸など ) について詳述する。

#### 【 0 0 3 8 】

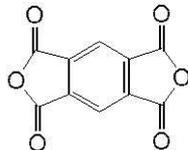
ポリアミック酸とは、熱硬化によりポリイミド樹脂となる硬化性樹脂であり、テトラカルボン酸二無水物とジアミン類とを反応させて得られるポリアミック酸が好ましく、テトラカルボン酸二無水物の少なくとも一部が下記式 ( Y 1 ) ~ ( Y 4 ) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のテトラカルボン酸二無水物からなり、ジアミン類の少なくとも一部が下記式 ( B 1 ) ~ ( B 8 ) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のジアミン類からなることがより好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

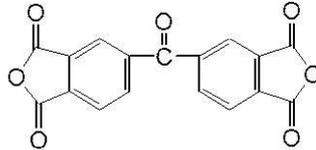
【 化 5 】



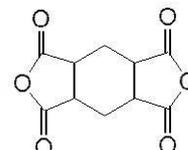
式 ( Y 1 )



式 ( Y 2 )



式 ( Y 3 )



式 ( Y 4 )

#### 【 0 0 4 0 】

10

20

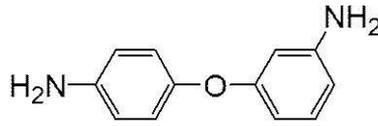
30

40

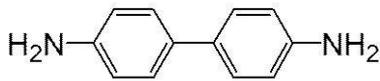
## 【化6】



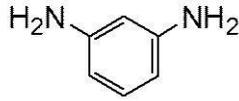
式 (B 1)



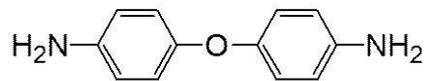
式 (B 2)



式 (B 3)

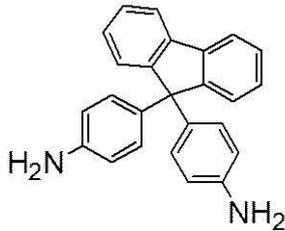


式 (B 4)

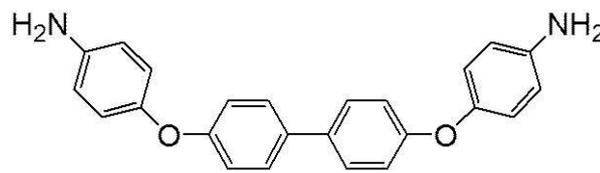


式 (B 5)

10

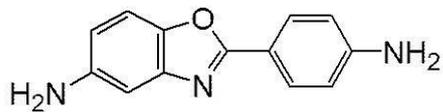


式 (B 6)



式 (B 7)

20



式 (B 8)

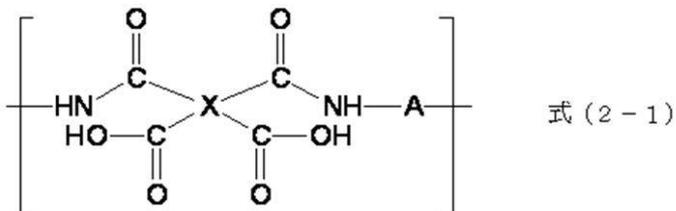
## 【0041】

なお、ポリアミック酸は、通常、以下式(2-1)および/または式(2-2)で表される繰り返し単位を含む構造式として表される。なお、式(2-1)および/または式(2-2)中、X、Aの定義は、上述の通りである。

30

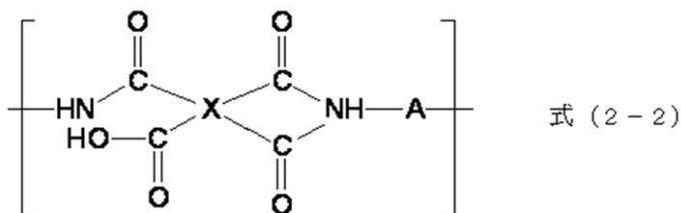
## 【0042】

## 【化7】



式 (2-1)

40



式 (2-2)

## 【0043】

テトラカルボン酸二無水物とジアミン類との反応条件は特に制限されず、ポリアミック酸を効率よく合成できる点で、 $-30 \sim 70$  (好ましくは $-20 \sim 40$ )で反応させ

50

ることが好ましい。

テトラカルボン酸二無水物とジアミン類との混合比率は特に制限されないが、ジアミン類 1 モルに対して、テトラカルボン酸二無水物を好ましくは 0.66 ~ 1.5 モル、より好ましくは 0.9 ~ 1.1 モル、さらに好ましくは 0.97 ~ 1.03 モル反応させることが挙げられる。

テトラカルボン酸二無水物とジアミン類との反応の際には、必要に応じて、有機溶媒を使用してもよい。使用される有機溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、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 - メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、ジメチルスルホキシド、m - クレゾール、フェノール、p - クロルフェノール、2 - クロル - 4 - ヒドロキシトルエン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、ジオキサン、 $\epsilon$  - ブチロラクトン、ジオキサラン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどが使用可能であり、2 種以上を併用してもよい。

10

#### 【0044】

上記反応の際には、必要に応じて、上記式 (Y1) ~ (Y4) で表される化合物からなる群から選択されるテトラカルボン酸二無水物以外の他のテトラカルボン酸二無水物を合わせて使用してもよい。

また、上記反応の際には、必要に応じて、上記式 (B1) ~ (B8) で表される化合物からなる群から選択されるジアミン類以外の他のジアミン類を合わせて使用してもよい。

20

#### 【0045】

ポリアミック酸を含む組成物には、必要に応じて、ポリアミック酸以外の成分が含まれていてもよい。

例えば、組成物には溶媒が含まれていてもよい。溶媒としては、特にポリアミック酸の溶解性の点から、有機溶媒が好ましい。使用される有機溶媒としては、上述したポリアミック酸の反応の際に使用される有機溶媒が挙げられる。

なお、組成物中に有機溶媒が含まれる場合、塗膜の厚みの調整、塗布性が良好にできる量であれば、有機溶媒の含有量は特に制限されないが、一般的に組成物全質量に対して、5 ~ 95 質量% が好ましく、10 ~ 90 質量% がより好ましい。

また、必要に応じて、ポリアミック酸の脱水閉環を促進するための脱水剤または脱水閉環触媒を合わせて使用してもよい。例えば、脱水剤としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、脱水閉環触媒としては、例えば、ピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの 3 級アミンを用いることができる。

30

さらに、必要に応じて、組成物にはレベリング剤が含まれていてもよい。レベリング剤とは、塗布物の表面張力を低下させ、被塗布物への濡れを改良する化合物である。レベリング剤としては、一般的なレベリング剤を使用できるが、例えば、フッ素系レベリング剤 (例えば、フッ素系界面活性剤)、アクリル系レベリング剤、シリコン系レベリング剤 (例えば、シリコン系界面活性剤) などが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を使用することができる。

40

#### 【0046】

仮支持体表面上に組成物を塗布する方法は特に限定されず、公知の方法を使用することができる。例えば、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、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、グラビアコート法などが挙げられる。

上記処理により得られる塗膜の厚みは特に制限されず、上述した好適厚みのポリイミド樹脂層が得られるように適宜調整される。

上記塗布後、必要に応じて、塗膜中に含まれる揮発成分 (例えば、溶媒) を除去するために、乾燥処理を施してもよい。乾燥処理の方法は、ポリアミック酸の閉環反応 (イミド化反応) が進行しない方法であれば、特に制限されない。例えば、加熱処理を施す方法や

50

、風乾処理を施す方法などが挙げられる。

加熱処理の条件は、使用されるポリアミック酸の構造によって異なるが、加熱温度としては、通常、40～200 が好ましく、樹脂層の発泡が抑制される点で、40～150 が好ましい。特に、上記加熱温度の範囲において、溶媒の沸点未満で加熱することが好ましい。加熱時間としては、使用されるポリアミック酸の構造により適宜最適な時間が選択されるが、ポリアミック酸の解重合をより防止できる点から、5～60分が好ましく、10～30分がより好ましい。

加熱の雰囲気は特に制限されず、例えば、大気中下、真空下または不活性ガス下にて実施される。真空下で実施すると、低い温度で加熱してもより短時間で揮発成分が除去でき、またポリアミック酸の解重合がより制御できるため好ましい。

なお、乾燥処理は、異なる温度条件で段階的に実施してもよい。

#### 【0047】

次に、上記工程(A)で得られた、ポリアミック酸を含む塗膜表面上にシランカップリング剤を付与する工程(B)が実施される。

シランカップリング剤を付与する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、シランカップリング剤を含む組成物を塗膜表面上に付与する方法(塗布方法)や、シランカップリング剤を含む組成物中に上記塗膜付き支持体を浸漬する方法(浸漬方法)が挙げられる。なかでも、シランカップリング剤の付与量の調整がしやすい点で、塗布方法が好ましい。塗布方法において、シランカップリング剤を含む組成物を塗布する方法は特に制限されず、上述した、ポリアミック酸を含む組成物を塗布する方法が挙げられる。

#### 【0048】

シランカップリング剤を含む組成物には、上述したシランカップリング剤が含まれる。

また、シランカップリング剤を含む組成物には、必要に応じて、溶媒が含まれていてもよい。溶媒の種類は、上記ポリアミック酸を含む組成物に含まれていてもよい溶媒が挙げられる。

なお、上記シランカップリング剤の付与後、必要に応じて、塗膜中に含まれる揮発成分(例えば、溶媒)を除去するために、乾燥処理を施してもよい。乾燥処理の方法は、ポリアミック酸の閉環反応(イミド化反応)が急速に進行しない方法であれば、特に制限されない。例えば、加熱処理を施す方法や、風乾処理を施す方法などが挙げられる。加熱処理の条件としては、上述した工程(A)で実施してもよい加熱処理の条件(加熱温度、加熱時間、雰囲気)が挙げられる。

#### 【0049】

次に、工程(B)で得られた、表面にシランカップリング剤が付与されたポリアミック酸を含む塗膜に加熱処理を施して、表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程(C)が実施される。本工程(C)においては、いわゆる閉環反応(イミド化反応)が進行する。

本工程(C)での加熱温度は特に制限されないが、250～500 であることが好ましく、残留溶媒率が低くなると共に、イミド化率がより上昇し、本発明の効果がより優れる点で、300～450 がより好ましい。

加熱時間は特に制限されず、使用されるポリアミック酸の構造により適宜最適な時間が選択されるが、残留溶媒率が低くなる共に、イミド化率がより上昇し、本発明の効果がより優れる点で、15～120分が好ましく、30～60分がより好ましい。

加熱の雰囲気は特に制限されず、例えば、大気中下、真空下または不活性ガス下にて実施される。

なお、加熱処理は、異なる温度で段階的に実施してもよい。

#### 【0050】

上記工程(C)を経ることにより、ポリイミド樹脂を含むポリイミド樹脂層が形成される。

ポリイミド樹脂のイミド化率は特に制限されないが、ポリイミド樹脂層の耐熱性がより優れる点で、99.0%以上が好ましく、99.5%以上がより好ましい。

10

20

30

40

50

イミド化率の測定方法は、ポリアミック酸を窒素雰囲気下で350℃の2時間加熱した場合を100%のイミド化率として、ポリアミック酸のIRによるスペクトルにおいて加熱処理前後で不変のピーク強度（例えば、ベンゼン環由来のピーク：約 $1500\text{ cm}^{-1}$ ）に対する、イミドカルボニル基由来のピーク：約 $1780\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の強度比により求める。

#### 【0051】

（態様Y）

態様Yでは、まず、仮支持体上にポリイミド樹脂層を形成する工程（D）が実施される。

ポリイミド樹脂層を形成する方法は特に制限されず、公知の方法が採用できる。例えば、上述したポリアミック酸を含む組成物を仮支持体上に塗布して塗膜を形成して、その後加熱処理を施してポリイミド樹脂層を得る方法（方法1）や、ポリイミド樹脂層を含む組成物を仮支持体上に塗布して、必要に応じて乾燥処理を施して、ポリイミド樹脂層を得る方法（方法2）などが挙げられる。なかでも、ポリイミド樹脂層の厚みの調整がより容易である点から、上記方法1が好ましい。なお、方法1は、上述した態様X中の工程（A）と工程（C）とを実施する態様に該当し、それぞれの手順・条件は上記工程（A）および工程（C）と同じである。

#### 【0052】

次に、工程（D）で得られたポリイミド樹脂層表面上にシランカップリング剤を付与して、表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得る工程（E）が実施される。

シランカップリング剤を付与する方法は特に制限されず、例えば、上述した態様Xでの工程（B）と同様の手順が挙げられる。

#### 【0053】

<工程（2）：ガラス基板積層工程S104>

工程（2）は、上記工程（1）で得られたポリイミド樹脂層上に厚み0.2mm以下のガラス基板を配置して、ガラス積層体を得る工程である。図2（B）に示すように、本工程を実施することにより、ポリイミド樹脂層12のシランカップリング剤で処理された表面12a上にガラス基板14が配置され、仮支持体10とポリイミド樹脂層12とガラス基板14とをこの順で有するガラス積層体100が得られる。なお、ポリイミド樹脂層12とガラス基板14とがシランカップリング剤を介して密着する。

以下では、まず、本工程で使用される部材・材料について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

#### 【0054】

（ガラス基板）

ガラス基板14は、第1主面14aがポリイミド樹脂層12と接し、ポリイミド樹脂層12側とは反対側の第2主面14bに電子デバイス用部材が設けられる。つまり、ガラス基板14は、後述する電子デバイスの形成するために使用される基板である。

ガラス基板14の種類は、一般的なものであってよく、例えば、LCD、OLEDといった表示装置用のガラス基板などが挙げられる。ガラス基板14は耐薬品性、耐透湿性に優れ、且つ、熱収縮率が低い。熱収縮率の指標としては、JIS R 3102（1995年改正）に規定されている線膨張係数が用いられる。

#### 【0055】

ガラス基板14の線膨張係数が大きいと、後述する部材形成工程は加熱処理を伴うことが多いので、様々な不都合が生じやすい。例えば、ガラス基板14上にTFEを形成する場合、加熱下でTFEが形成されたガラス基板14を冷却すると、ガラス基板14の熱収縮によって、TFEの位置ずれが過大になるおそれがある。

#### 【0056】

ガラス基板14は、ガラス原料を溶融し、溶融ガラスを板状に成形して得られる。このような成形方法は、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、

10

20

30

40

50

スロットダウンドロー法、フルコール法、ラバーズ法などが用いられる。また、特に厚みが薄いガラス基板 14 は、いったん板状に成形したガラスを成形可能温度に加熱し、延伸などの手段で引き伸ばして薄くする方法（リドロー法）で成形して得られる。

【0057】

ガラス基板 14 のガラスの種類は特に限定されないが、無アルカリホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、高シリカガラス、その他の酸化ケイ素を主な成分とする氧化物系ガラスが好ましい。氧化物系ガラスとしては、氧化物換算による酸化ケイ素の含有量が 40 ~ 90 質量% のガラスが好ましい。

【0058】

ガラス基板 14 のガラスとしては、電子デバイス用部材の種類やその製造工程に適したガラスが採用される。例えば、液晶パネル用のガラス基板は、アルカリ金属成分の溶出が液晶に影響を与えやすいことから、アルカリ金属成分を実質的に含まないガラス（無アルカリガラス）からなる（ただし、通常アルカリ土類金属成分は含まれる）。このように、ガラス基板 14 のガラスは、適用されるデバイスの種類およびその製造工程に基づいて適宜選択される。

【0059】

ガラス基板 14 の厚みは 0.2 mm 以下であり、ガラス基板 14 の薄型化および/または軽量化の観点から、0.15 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.10 mm 以下である。0.2 mm 以下の場合、ガラス基板 14 に良好なフレキシブル性を与えることが可能である。0.15 mm 以下の場合、ガラス基板 14 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 14 の厚みは、ガラス基板 14 の製造が容易であること、ガラス基板 14 の取り扱いが容易であることなどの理由から、0.03 mm 以上であることが好ましい。

【0060】

なお、ガラス基板 14 は 2 層以上からなってもよく、この場合、各々の層を形成する材料は同種材料であってもよいし、異種材料であってもよい。また、この場合、「ガラス基板 14 の厚み」は全ての層の合計の厚みを意味するものとする。

【0061】

（工程の手順）

ガラス基板 14 をポリイミド樹脂層 12 表面上（ポリイミド樹脂層 12 の仮支持体 10 側とは反対側の表面上）に積層する方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

例えば、常圧環境下でポリイミド樹脂層 12 の表面上にガラス基板 14 を重ねる方法が挙げられる。なお、必要に応じて、ポリイミド樹脂層 12 の表面上にガラス基板 14 を重ねた後、ロールやプレスを用いてポリイミド樹脂層 12 にガラス基板 14 を圧着させてもよい。ロールまたはプレスによる圧着により、ポリイミド樹脂層 12 とガラス基板 14 の層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。

【0062】

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の確保が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、ガラス基板 14 のゆがみ欠陥につながりにくいという利点もある。また真空加熱下で圧着することで、より気泡が残存しにくい。

ガラス基板 14 を積層する際には、ポリイミド樹脂層 12 に接触するガラス基板 14 の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。クリーン度が高いほど、ガラス基板 14 の平坦性は良好となるので好ましい。

【0063】

なお、ガラス基板 14 を積層した後、必要に応じて、プレアニール処理（加熱処理）を行ってもよい。該プレアニール処理を行うことにより、積層されたガラス基板 14 のポリ

10

20

30

40

50

イミド樹脂層 12 に対する密着性が向上し、後述する工程 (4) の際に電子デバイス用部材の位置ずれなどが生じにくくなり、電子デバイスの生産性が向上する。

プレアニール処理の条件は使用されるポリイミド樹脂層 12 の種類に応じて適宜最適な条件が選択されるが、ガラス基板 14 とポリイミド樹脂層 12 の間の剥離強度をより適切なものとする点から、200 以上 (好ましくは、200 ~ 400) で5分間以上 (好ましくは、5 ~ 30分間) 加熱処理を行うことが好ましい。

#### 【0064】

(ガラス積層体)

上記工程を経て得られる本発明のガラス積層体 100 は、種々の用途に使用することができ、例えば、後述する表示装置用パネル、P V、薄膜 2 次電池、表面に回路が形成された半導体ウェハ等の電子部品を製造する用途などが挙げられる。なお、該用途では、ガラス積層体 100 が高温条件 (例えば、400 以上) で曝される (例えば、1時間以上) 場合が多い。

ここで、表示装置用パネルとは、LCD、OLED、電子ペーパー、プラズマディスプレイパネル、フィールドエミッションパネル、量子ドットLEDパネル、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) シャッターパネル等が含まれる

#### 【0065】

このガラス積層体 100 は、工程 (4) まで使用される。即ち、このガラス積層体 100 は、そのガラス基板 14 の第 2 主面 14 b 表面上に液晶表示装置などの電子デバイス用部材が形成されるまで使用される。その後、電子デバイス用部材が形成されたガラス積層体は、仮支持体 10 と電子デバイスとに分離され、仮支持体 10 は電子デバイスを構成する部分とはならない。

#### 【0066】

なお、ガラス積層体 100 において、ポリイミド樹脂層 12 はガラス基板 14 上に固定されており、仮支持体 10 はポリイミド樹脂層 12 に剥離可能に密着する。本発明において、該固定と剥離可能な密着は剥離強度 (すなわち、剥離に要する応力) に違いがあり、固定は密着に対し剥離強度が大きいことを意味する。つまり、ポリイミド樹脂層 12 とガラス基板 14 との界面の剥離強度が、ポリイミド樹脂層 12 と仮支持体 10 との界面の剥離強度よりも大きくなる。言い換えると、剥離可能な密着とは、剥離可能であると同時に、固定されている面の剥離を生じさせることなく剥離可能であることも意味する。

より具体的には、ガラス基板 14 とポリイミド樹脂層 12 の界面は剥離強度 (x) を有し、ガラス基板 14 とポリイミド樹脂層 12 の界面に剥離強度 (x) を超える引き剥がし方向の応力が加えられると、ガラス基板 14 とポリイミド樹脂層 12 の界面が剥離する。ポリイミド樹脂層 12 と仮支持体 10 の界面は剥離強度 (y) を有し、ポリイミド樹脂層 12 と仮支持体 10 の界面に剥離強度 (y) を越える引き剥がし方向の応力が加えられると、ポリイミド樹脂層 12 と仮支持体 10 の界面が剥離する。

ガラス積層体 100 (後述の部材付きガラス積層体も意味する) においては、上記剥離強度 (x) は上記剥離強度 (y) よりも高い。したがって、ガラス積層体 100 に仮支持体 10 とガラス基板 14 とを引き剥がす方向の応力が加えられると、本発明のガラス積層体 100 は、仮支持体 10 とポリイミド樹脂層 12 の界面で剥離して、仮支持体 10 と、ポリイミド樹脂層 12 およびガラス基板 14 を含む積層体とに分離する。

なお、ポリイミド樹脂層 12 とガラス基板 14 との密着性は、上述したシランカップリング剤によって高められている。

#### 【0067】

<工程 (3) : 部材形成工程 S106 >

工程 (3) は、工程 (2) で得られたガラス積層体中のガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を配置して、部材付きガラス積層体を得る工程である。図 2 (C) に示すように、本工程を実施することにより、ガラス基板の第 2 表面 14 b 上 (ポリイミド樹脂層 12 とは反対側の表面上) に電子デバイス用部材 16 が配置され、仮支持体 10 とポリイミド樹脂層 12 とガラス基板 14 と電子デバイス用部材 16 とをこの順で有する部材付きガ

ラス積層体 110 が得られる。

以下では、まず、本工程で使用される電子デバイス用部材 16 について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

#### 【0068】

(電子デバイス用部材(機能性素子))

電子デバイス用部材 16 は、ガラス積層体 100 中のガラス基板 14 上に形成され電子デバイスの少なくとも一部を構成する部材である。より具体的には、電子デバイス用部材 16 としては、表示装置用パネル、太陽電池、薄膜 2 次電池、または、表面に回路が形成された半導体ウェハ等の電子部品などに用いられる部材(例えば、表示装置用部材、太陽電池用部材、薄膜 2 次電池用部材、電子部品用回路)が挙げられる。

10

#### 【0069】

例えば、太陽電池用部材としては、シリコン型では、正極の酸化スズなど透明電極、p 層 / i 層 / n 層で表されるシリコン層、および負極の金属等が挙げられ、その他に、化合物型、色素増感型、量子ドット型などに対応する各種部材等を挙げることができる。

また、薄膜 2 次電池用部材としては、リチウムイオン型では、正極および負極の金属または金属酸化物等の透明電極、電解質層のリチウム化合物、集電層の金属、封止層としての樹脂等が挙げられ、その他に、ニッケル水素型、ポリマー型、セラミックス電解質型などに対応する各種部材等を挙げることができる。

また、電子部品用回路としては、CCD や CMOS では、導電部の金属、絶縁部の酸化ケイ素や窒化珪素等が挙げられ、その他に圧力センサ・加速度センサなど各種センサやリジッドプリント基板、フレキシブルプリント基板、リジッドフレキシブルプリント基板などに対応する各種部材等を挙げることができる。

20

#### 【0070】

(工程の手順)

上述した部材付きガラス積層体 110 の製造方法は特に限定されず、電子デバイス用部材の構成部材の種類に応じて従来公知の方法にて、ガラス積層体 100 のガラス基板 14 の第 2 主面 14 b 表面上に、電子デバイス用部材 16 を形成する。

なお、電子デバイス用部材 16 は、ガラス基板 14 の第 2 主面 14 b に最終的に形成される部材の全部(以下、「全部材」という)ではなく、全部材の一部(以下、「部分部材」という)であってもよい。仮支持体 10 を剥離して得られる部分部材付きガラス基板を、その後の工程で全部材付きガラス基板(後述する電子デバイスに相当)とすることもできる。

30

また、全部材付き積層体を組み立て、その後、全部材付き積層体から仮支持体 10 を剥離して、電子デバイスを製造することもできる。さらに、全部材付き積層体を 2 枚用いて組み立て、その後、全部材付き積層体から 2 枚の仮支持体 10 を剥離して、2 枚のガラス基板を有する部材付きガラス基板を製造することもできる。

#### 【0071】

例えば、OLED を製造する場合を例にとると、ガラス積層体 100 のガラス基板 14 のポリイミド樹脂層 12 側とは反対側の表面上(ガラス基板 14 の第 2 主面 14 b に該当)に有機 EL 構造体を形成するために、透明電極を形成する、さらに透明電極を形成した面上にホール注入層・ホール輸送層・発光層・電子輸送層等を蒸着する、裏面電極を形成する、封止板を用いて封止する、等の各種の層形成や処理が行われる。これらの層形成や処理として、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。

40

#### 【0072】

また、例えば、TFT-LCD を製造する場合は、ガラス積層体 100 のガラス基板 14 の第 2 主面 14 b 上に、レジスト液を用いて、CVD 法およびスパッター法など、一般的な成膜法により形成される金属膜および金属酸化膜等にパターン形成して薄膜トランジスタ(TFT)を形成する TFT 形成工程と、別のガラス積層体 100 のガラス基板 14 の第 2 主面 14 b 上に、レジスト液をパターン形成に用いてカラーフィルタ(CF)を形

50

成するCF形成工程と、TFT形成工程で得られたTFT付き積層体とCF形成工程で得られたCF付き積層体とを積層する貼合わせ工程等の各種工程を有する。

【0073】

TFT形成工程やCF形成工程では、周知のフォトリソグラフィ技術やエッチング技術等を用いて、ガラス基板14の第2主面14bにTFTやCFを形成する。この際、パターン形成用のコーティング液としてレジスト液が用いられる。

なお、TFTやCFを形成する前に、必要に応じて、ガラス基板14の第2主面14bを洗浄してもよい。洗浄方法としては、周知のドライ洗浄やウェット洗浄を用いることができる。

【0074】

貼合わせ工程では、TFT付き積層体の薄膜トランジスタ形成面と、CF付き積層体のカラーフィルタ形成面とを対向させて、シール剤（例えば、セル形成用紫外線硬化型シール剤）を用いて貼り合わせる。その後、TFT付き積層体とCF付き積層体とで形成されたセル内に、液晶材を注入する。液晶材を注入する方法としては、例えば、減圧注入法、滴下注入法がある。

【0075】

<工程(4)：分離工程S108>

工程(4)は、工程(3)で得られた部材付きガラス積層体から仮支持体を除去して、ポリイミド樹脂層とガラス基板と電子デバイス用部材とを含む電子デバイスを得る工程である。図2(D)に示すように、上記工程(3)で得られた部材付きガラス積層体110から、仮支持体10とポリイミド樹脂層12との界面を剥離面として、仮支持体10を分離除去して、ポリイミド樹脂層12とガラス基板14と電子デバイス用部材16とを含む電子デバイス120を得る工程である。

剥離時のガラス基板14上の電子デバイス用部材16が必要な全構成部材の形成の一部である場合には、分離後、残りの構成部材をガラス基板14上に形成することもできる。

【0076】

仮支持体10と電子デバイス120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、仮支持体10とポリイミド樹脂層12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たりして剥離することができる。好ましくは、部材付きガラス積層体110の仮支持体10が上側、電子デバイス用部材16側が下側となるように定盤上に設置し、電子デバイス用部材16側を定盤上に真空吸着し、この状態でまず刃物を仮支持体10-ポリイミド樹脂層12界面に刃物を侵入させる。そして、その後に仮支持体10側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。そうすると仮支持体10とポリイミド樹脂層12との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、仮支持体10を容易に剥離することができる。

なお、仮支持体10と電子デバイス120とを分離する際には、仮支持体10とポリイミド樹脂層12との界面に剥離助剤を吹き付けながら剥離することが好ましい。剥離助剤とは、上述した水などの溶媒を意図する。使用される剥離助剤としては、水や有機溶媒（例えば、エタノール）またはそれらの混合物などが挙げられる。

【0077】

なお、部材付きガラス積層体110から仮支持体10を分離する際には、イオナイザによる吹き付けや湿度を制御することにより、ポリイミド樹脂層12の欠片が仮支持体10に静電吸着することをより抑制することができる。

【0078】

上述した電子デバイス120の製造方法は、携帯電話やPDAのようなモバイル端末に使用される小型の表示装置の製造に好適である。表示装置は主としてLCDまたはOLEDであり、LCDとしては、TN型、STN型、FE型、TFT型、MIM型、IPS型、VA型等を含む。基本的にパッシブ駆動型、アクティブ駆動型のいずれの表示装置の場合でも適用することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 9 】

上記方法で製造された電子デバイス 1 2 0 としては、ガラス基板と表示装置用部材を有する表示装置用パネル、ガラス基板と太陽電池用部材を有する太陽電池、ガラス基板と薄膜 2 次電池用部材を有する薄膜 2 次電池、ガラス基板と電子デバイス用部材を有する電子部品などが挙げられる。表示装置用パネルとしては、液晶パネル、有機 E L パネル、プラズマディスプレイパネル、フィールドエミッションパネルなどを含む。

## 【 0 0 8 0 】

## [ 第 2 実施形態 ]

図 3 は、本発明の電子デバイスの製造方法の第 2 実施形態における製造工程を示すフローチャートである。図 3 に示すように、電子デバイスの製造方法は、仮支持体上に所定のポリイミド樹脂層を配置するポリイミド樹脂層形成工程 S 1 0 2 ( 工程 ( 1 ) に該当)、ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、ポリイミド樹脂層にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、ポリイミド樹脂層上に積層するガラス基板積層工程 S 1 1 0 ( 工程 ( 2 ' ) に該当)、ガラス基板の外周縁に沿って、ポリイミド樹脂層および仮支持体を切断する切断工程 S 1 1 2 ( 工程 ( 5 ) に該当)、ガラス基板上に電子デバイス用部材を配置する部材形成工程 S 1 0 6 ( 工程 ( 3 ) に該当)、電子デバイスを分離して得る分離工程 S 1 0 8 ( 工程 ( 4 ) ) を備える。

10

また、図 4 は、本発明の電子デバイスの製造方法の第 2 実施形態における各製造工程を順に示す模式的断面図である。

図 3 に示す各工程は、ガラス基板積層工程 S 1 1 0 および切断工程 S 1 1 2 の点を除いて、図 1 に示す工程と同様の手順であり、同一の工程には同一の参照符号を付し、その説明を省略し、主としてガラス基板積層工程 S 1 1 0 および切断工程 S 1 1 2 について説明する。

20

## 【 0 0 8 1 】

## &lt; 工程 ( 2 ' ) : ガラス基板積層工程 S 1 1 0 &gt;

工程 ( 2 ' ) は、ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、ポリイミド樹脂層にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、ポリイミド樹脂層上に積層して、ガラス積層体を得る工程である。図 4 ( A ) に示すように、ポリイミド樹脂層形成工程 S 1 0 2 にて仮支持体 1 0 上にポリイミド樹脂層 1 2 を配置し、次に、図 4 ( B ) に示すように、本工程 S 1 1 0 を実施することにより、ポリイミド樹脂層 1 2 上にポリイミド樹脂層 1 2 の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板 1 4 を配置する。ガラス基板 1 4 は、ポリイミド樹脂層 1 2 にガラス基板 1 4 と接触しない周縁領域が残るように、ポリイミド樹脂層上に積層する。言い換えると、ガラス基板 1 4 は、ガラス基板 1 4 の外周にポリイミド樹脂層 1 2 が露出するように、ポリイミド樹脂層 1 2 上に積層される。

30

より具体的には、図 5 ( A ) に示すように、ポリイミド樹脂層 1 2 の周縁領域 1 2 b にガラス基板 1 4 が接触しないように、ガラス基板 1 4 をポリイミド樹脂層 1 2 上に積層する。

一般的に、ポリイミド樹脂層 1 2 の露出表面には、その表面張力の影響によって周縁部付近に凸部が生じやすい ( 図 5 ( B ) 参照 ) 。ガラス基板 1 4 を積層する際に、そのような凸部と接触すると、ガラス基板 1 4 の中央部が凹むように湾曲され、ガラス基板 1 4 の平坦性が損なわれる場合がある ( 図 5 ( C ) 参照 ) 。ガラス基板 1 4 の平坦性が損なわれることによって、ガラス基板 1 4 上に配置される電子デバイス用部材の位置ずれなどが生じるおそれがあり、結果として電子デバイスの歩留まりの低下を引き起こすおそれがある。

40

そこで、ポリイミド樹脂層 1 2 の外形よりも小さい外形を有するガラス基板 1 4 を使用することにより、該凸部と接触させることなく、ガラス基板 1 4 をポリイミド樹脂層 1 2 と接触させることができる。結果として、ガラス基板 1 4 のたわみの発生が抑制され、電子デバイスの低下が抑制される。

## 【 0 0 8 2 】

50

該態様において、ポリイミド樹脂層 12 の外形はガラス基板 14 の外形よりも大きい。ポリイミド樹脂層 12 のガラス基板 14 と接触する領域の面積 A とポリイミド樹脂層 12 の全面積 B との比 (面積 A / 全面積 B) は、0.98 以下であることが好ましく、0.95 以下であることがより好ましい。上記範囲内であれば、ガラス基板 14 のたわみの発生がより抑制される。下限は特に制限されないが、生産性などの点から、0.75 以上であることが好ましく、0.80 以上であることがより好ましい。

また、ガラス基板 14 の外周縁からポリイミド樹脂層 12 の外周縁までの長さは、10 mm 以上が好ましく、15 mm 以上がより好ましい。上記範囲内であれば、ポリイミド樹脂層 12 の厚みムラの発生がより抑制される。上限は特に制限されないが、生産性などの点から、100 mm 以下が好ましい。

#### 【0083】

なお、ガラス基板 14 の積層方法としては、上述した第 1 実施形態の工程 (2) の方法が挙げられる。

本工程を実施することにより、仮支持体 10 とポリイミド樹脂層 12 とガラス基板 14 とを備えるガラス積層体 200 が得られる。

#### 【0084】

<工程 (5) : 切断工程 S112 >

工程 (5) は、ガラス基板の外周縁に沿って、上記工程 (2') で得られたガラス積層体中のポリイミド樹脂層、および、仮支持体を切断する工程である。言い換えると、ガラス積層体中の仮支持体およびポリイミド樹脂層のそれぞれの外周部を切断して、仮支持体、ポリイミド樹脂層、および、ガラス基板のそれぞれの外周縁の全周を揃える工程である。より具体的には、図 4 (C) に示すように、本工程 S112 によって、ガラス基板 14 の外周縁に沿って、仮支持体 10 およびポリイミド樹脂層 12 が切断され、切断後積層体 300 (切断処理が施された積層体) が得られる。

仮支持体 10 およびポリイミド樹脂層 12 を切断する方法は特に制限されず、公知の方法 (カッターによる切断、レーザーによる切断、など) を採用できる。例えば、特開 2013-82182 号公報の段落 0079 ~ 0095 に記載の方法が挙げられる。

#### 【0085】

上記工程 (5) の後、上述した工程 (3) を実施することにより、図 4 (D) に示すように、ガラス基板 14 上に電子デバイス用部材 16 が配置されて部材付きガラス積層体 110 が形成される。さらに、上述した工程 (4) を実施することにより、図 4 (E) に示すように、部材付きガラス積層体 110 から仮支持体 10 が除去されて、ポリイミド樹脂層 12 とガラス基板 14 と電子デバイス用部材 16 とを備える電子デバイス 120 が得られる。

#### 【実施例】

#### 【0086】

以下に、実施例などにより本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

以下の実施例および比較例では、ガラス基板として、無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板 (縦 150 mm、横 150 mm、板厚 0.1 mm、線膨張係数  $3.8 \times 10^{-7}$  / °C、旭硝子社製商品名「AN100」) を使用した。また、仮支持体としては、同じく無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板 (縦 200 mm、横 200 mm、板厚 0.5 mm、線膨張係数  $3.8 \times 10^{-7}$  / °C、旭硝子社製商品名「AN100」) を使用した。

#### 【0087】

(ポリアミック酸溶液 (A) の製造)

パラフェニレンジアミン (10.8 g, 0.1 mol) を 1-メチル-2-ピロリドン (226.0 g) に溶解させ、室温下で攪拌した。これに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (29.4 g, 0.1 mol) を 1 分間で加え、室温下 2 時間攪拌し、上記式 (2-1) および / または式 (2-2) で表される繰り返し単位を有

10

20

30

40

50

するポリアミック酸を含む固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液(A)を得た。この溶液の粘度を測定したところ、20で3000センチポイズであった。

粘度は、(株)トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計(B型粘度計)を用い、20における回転粘度を測定したものである。

なお、ポリアミック酸中に含まれる式(2-1)および/または式(2-2)で表される繰り返し単位中のXは(X1)で表される基、Aは式(A1)で表される基であった。

【0088】

(シランカップリング剤溶液(B)の製造)

シランカップリング剤(信越化学工業株式会社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、銘柄KBM903)を、イソプロピルアルコール(IPA)に添加した後、ミックスローターで約1時間溶液の攪拌を実施して、溶液Bを作製した。なお、シランカップリング剤の含有量は、イソプロピルアルコール全質量に対して、0.1質量%となるように添加した。

【0089】

<実施例1>

洗浄を実施した仮支持体上にダイコーターで上記溶液Aを塗布し、その後90で10分間乾燥処理を実施し、さらに150で10分間乾燥処理を実施して、仮支持体上にポリアミック酸を含む塗膜を形成した。

次に、塗膜表面上に、ダイコーターで上記溶液Bを塗布し、その後120で10分間乾燥処理を実施して、シランカップリング剤が付与された塗膜を得た。

次に、塗膜に対して、窒素下にて、350で1時間加熱処理を実施して、ポリアミック酸の閉環反応を進行させ、表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得た。

次に、ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、ポリイミド樹脂層にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、互いの基板の中心位置合わせて積層し、ガラス積層体S1を得た。なお、ガラス積層体S1において、ガラス基板とポリイミド樹脂層の界面の剥離強度(x)が、ポリイミド樹脂層と仮支持体の界面の剥離強度(y)よりも高かった。

続いて、位置決め治具を取り付けた定盤上にガラス積層体S1のガラス基板を固定し、定盤の上面からガラス基板の外周縁のうち一つの辺と重なるように、仮支持体の第2主面上にダイヤモンドホイールカッターで切線を刻んだ後、挟持治具にて仮支持体の切線の外側を挟み込み、切断した。同様に、ガラス基板の外周縁の残りの3辺と重なる仮支持体の外側についても切断した後、曲面を有する砥石で仮支持体の切断面を研磨し面取を施して、切断処理が施されたガラス積層体SAを得た。

次に、電子デバイス用部材がガラス基板上に配置される際に実施される加熱処理450、1時間の加熱処理をガラス積層体SAに施した。加熱処理後、室温まで冷却したところ、ガラス積層体SAにおいてガラス基板および仮支持体の分離や、ポリイミド樹脂層の発泡や白化など外観上の変化は認められなかった。

そして、ガラス積層体SAの4箇所のうち1箇所のコーナー部における仮支持体とポリイミド樹脂層の界面に厚さ0.1mmのステンレス製刃物を挿入させて剥離の切欠部を形成しながら、ガラス基板と仮支持体それぞれの剥離面でない面に真空吸着パッドを吸着させ、仮支持体とポリイミド樹脂層の界面に水を吹き付けながら、互いにガラス基板と仮支持体が分離する方向に外力を加えて、ガラス積層体SAから仮支持体を破損すること無く分離した。ここで刃物の差し込みは、イオナイザ(キーエンス社製)から除電性流体を当該界面に吹き付けながら行った。

なお、ポリイミド樹脂層はガラス基板と共に仮支持体から分離された。上記結果からも、ガラス基板とポリイミド樹脂層の界面の剥離強度(x)が、ポリイミド樹脂層と仮支持体の界面の剥離強度(y)よりも高いことが確認された。

【0090】

<実施例2>

洗浄を実施した仮支持体上にダイコーターで上記溶液 A を塗布し、その後 90 で 10 分間乾燥処理を実施し、さらに 150 で 10 分間乾燥処理を実施して、仮支持体上にポリアミック酸を含む塗膜を形成した。

次に、塗膜に対して、窒素下にて、350 で 1 時間加熱処理を実施して、ポリアミック酸の閉環反応を進行させ、ポリイミド樹脂層を得た。

次に、ポリイミド樹脂層表面上に、ダイコーターで上記溶液 B を塗布し、その後 120 で 10 分間乾燥処理を実施して、表面がシランカップリング剤で処理されたポリイミド樹脂層を得た。

次に、ポリイミド樹脂層の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、ポリイミド樹脂層にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、互いの基板の中心位置合わせて積層し、ガラス積層体 S2 を得た。なお、ガラス積層体 S2 において、ガラス基板とポリイミド樹脂層の界面の剥離強度 (x) が、ポリイミド樹脂層と仮支持体の界面の剥離強度 (y) よりも高かった。

続いて、位置決め治具を取り付けた定盤上にガラス積層体 S2 のガラス基板を固定し、定盤の上面からガラス基板の外周縁のうち一つの辺と重なるように、仮支持体の第 2 主面上にダイヤモンドホイールカッターで切線を刻んだ後、挟持治具にて仮支持体の切線の外側を挟み込み、切断した。同様に、ガラス基板の外周縁の残りの 3 辺と重なる仮支持体の外側についても切断した後、曲面を有する砥石で仮支持体の切断面を研磨し面取を施して、切断処理が施されたガラス積層体 SB を得た。

次に、電子デバイス用部材がガラス基板上に配置される際に実施される加熱処理である 450、1 時間の加熱処理をガラス積層体 SB に施した。加熱処理後、室温まで冷却したところ、ガラス積層体 SB においてガラス基板および仮支持体の分離や、ポリイミド樹脂層の発泡や白化など外観上の変化は認められなかった。

その後、ガラス積層体 SA の代わりにガラス積層体 SB を用いた以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、仮支持体を除去した。

上記結果からも、ガラス基板とポリイミド樹脂層の界面の剥離強度 (x) が、ポリイミド樹脂層と仮支持体の界面の剥離強度 (y) よりも高いことが確認された。

#### 【0091】

上記実施例 1 および 2 に示すように、本発明の方法によれば、ポリイミド樹脂層とガラス基板との間に発泡が生じることなく、表面の平坦性に優れるガラス基板を含むガラス積層体を製造することができた。また、ガラス積層体に対して、電子デバイス用部材が製造される条件である 450、1 時間の加熱処理を施した後に、仮支持体とポリイミド樹脂層との界面にて剥離を行うことができ、ポリイミド樹脂層およびガラス基板からなる積層体を仮支持体から分離することができた。これらの結果より、ポリイミド樹脂層とガラス基板との間の密着性が優れることが確認された。また、所定の加熱処理によりガラス基板上に電子デバイスを製造した後であっても、部材付きガラス積層体から仮支持体を分離することができることが明らかとなった。

#### 【0092】

(密着性評価)

実施例 1 および 2 において、仮支持体を剥離する際に発生する浮き欠陥 (ポリイミド樹脂層の密着不良) の有無を比較することでガラス基板に対するポリイミド樹脂層の密着性を評価した。なお、「浮き欠陥」とは、仮支持体の剥離時に、仮支持体にポリイミド樹脂層の一部が引っ張られ、ガラス基板からポリイミド樹脂層が局所的に剥がれる欠陥を意図する。

密着性評価の方法としては、実施例 1 および 2 でそれぞれ 5 つのガラス積層体を用意し、それぞれのサンプルにおいて仮支持体を剥離して、浮き欠陥の観察を行った。なお、浮き欠陥の観察方法としては、蛍光灯下で 1 mm 以上の大きさの欠陥の有無を目視にて確認し、欠陥がある場合を「x」、欠陥がない場合を「 」とした。

実施例 1 の 5 つのサンプルにおいてはいずれも「浮き欠陥」は無かった。一方、実施例 2 の 5 つのサンプルのうち 2 つに関しては、仮支持体を剥離できるものの、浮き欠陥が発

10

20

30

40

50

見された。

これらの結果より、実施例 1 の態様（上述した態様 X に該当）のほうが、実施例 2 の態様（上述した態様 Y に該当）よりも、ガラス基板とポリイミド樹脂層との密着性がより優れることが確認された。

【 0 0 9 3 】

なお、実施例 1 および 2 で使用する仮支持体として、以下の手順によって得られる離型処理が施された仮支持体を使用した場合も、所望の効果が得られることが確認された。

（離型処理）

無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板の表面にジメチルポリシロキサンを接触させて、350 での焼き付け処理を施した。

【 0 0 9 4 】

< 比較例 1 >

洗浄を実施した仮支持体上にダイコーターで上記溶液 A を塗布し、その後 90 で 10 分間乾燥処理を実施し、さらに 150 で 10 分間乾燥処理を実施して、仮支持体上にポリアミック酸を含む塗膜を形成した。

次に、塗膜表面上に、ダイコーターで上記溶液 B を塗布し、その後 120 で 10 分間乾燥処理を実施して、シランカップリング剤が付与された塗膜を得た。

次に、塗膜の外形寸法よりも小さい外形寸法を有するガラス基板を、塗膜にガラス基板と接触しない周縁領域が残るように、互いの基板の中心位置合わせて積層した。

その後、塗膜に対して、窒素下にて、350 で 1 時間加熱処理を実施して、ポリアミック酸の閉環反応を進行させた。

加熱処理後、ポリイミド樹脂層とガラス基板との間には無数の発泡が発生し、ガラス基板表面の平坦性が損なわれた。

上記比較例 1 の形態は、特許文献 2 の形態に該当し、この方法では所定のガラス積層体および電子デバイスの製造はできなかった。

【 0 0 9 5 】

< 実施例 4 >

本例では、実施例 1 で得たガラス積層体 S A を用いて O L E D を製造した。

まず、ガラス積層体 S A におけるガラス基板の第 2 主面上に、プラズマ C V D 法により窒化シリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンの順に成膜した。次に、イオンドーピング装置により低濃度のホウ素をアモルファスシリコン層に注入し、窒素雰囲気下、加熱処理し脱水素処理を行った。次に、レーザアニール装置によりアモルファスシリコン層の結晶化処理を行った。次に、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングおよびイオンドーピング装置より、低濃度のリンをアモルファスシリコン層に注入し、N 型および P 型の T F T エリアを形成した。次に、ガラス基板の第 2 主面側に、プラズマ C V D 法により酸化シリコン膜を成膜してゲート絶縁膜を形成した後に、スパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりゲート電極を形成した。次に、フォトリソグラフィ法とイオンドーピング装置により、高濃度のホウ素とリンを N 型、P 型それぞれの所望のエリアに注入し、ソースエリアおよびドレインエリアを形成した。次に、ガラス基板の第 2 主面側に、プラズマ C V D 法による酸化シリコンの成膜で層間絶縁膜を、スパッタリング法によりアルミニウムの成膜およびフォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより T F T 電極を形成した。次に、水素雰囲気下、加熱処理し水素化処理を行った後に、プラズマ C V D 法による窒素シリコンの成膜で、パッシベーション層を形成した。次に、ガラス基板の第 2 主面側に、紫外線硬化性樹脂を塗布し、フォトリソグラフィ法により平坦化層およびコンタクトホールを形成した。次に、スパッタリング法により酸化インジウム錫を成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより画素電極を形成した。

続いて、蒸着法により、ガラス基板の第 2 主面側に、正孔注入層として 4 , 4 ' , 4 " - トリス ( 3 - メチルフェニルフェニルアミノ ) トリフェニルアミン、正孔輸送層としてビス [ ( N - ナフチル ) - N - フェニル ] ベンジジン、発光層として 8 - キノリノールア

10

20

30

40

50

ルミニウム錯体 ( $Alq_3$ ) に 2, 6 - ビス [ 4 - [ N - ( 4 - メトキシフェニル ) - N - フェニル ] アミノスチリル ] ナフタレン - 1, 5 - ジカルボニトリル ( BSN - BCN ) を 40 体積 % 混合したもの、電子輸送層として  $Alq_3$  をこの順に成膜した。次に、スパッタリング法によりアルミニウムを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより対向電極を形成した。次に、ガラス基板の第 2 主面側に、紫外線硬化型の接着層を介してもう一枚のガラス基板を貼り合わせて封止した。上記手順によって、ガラス基板上に有機 EL 構造体を形成した。ガラス基板上に有機 EL 構造体を有するガラス積層体 S1 (以下、パネル A という。) が、本発明の部材付きガラス積層体である。

続いて、パネル A の封止体側を定盤に真空吸着させたうえで、パネル A のコーナー部の仮支持体とポリイミド樹脂層との界面に、厚さ 0.1 mm のステンレス製刃物を差し込み、仮支持体とポリイミド樹脂層の界面に剥離のきっかけを与えた。そして、パネル A の支持ガラス表面を真空吸着パッドで吸着した上で、吸着パッドを上昇させた。ここで刃物の差し込みは、イオナイザ (キーエンス社製) から除電性流体を当該界面に吹き付けながら行った。次に、形成した空隙へ向けてイオナイザからは引き続き除電性流体を吹き付けながら、かつ、水を剥離前線に差しながら、真空吸着パッドを引き上げた。その結果、仮支持体を剥離することができ、電子デバイスが得られた。

続いて、分離されたガラス基板をレーザーカットまたはスクライブ - ブレイク法を用いて切断し、複数のセルに分断した後、有機 EL 構造体が形成されたガラス基板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 を作製した。こうして得られる OLED は、特性上問題は生じなかった。

なお、上記電子デバイスを製造する際の加熱処理の温度は最大でも 450 であった。

#### 【符号の説明】

#### 【0096】

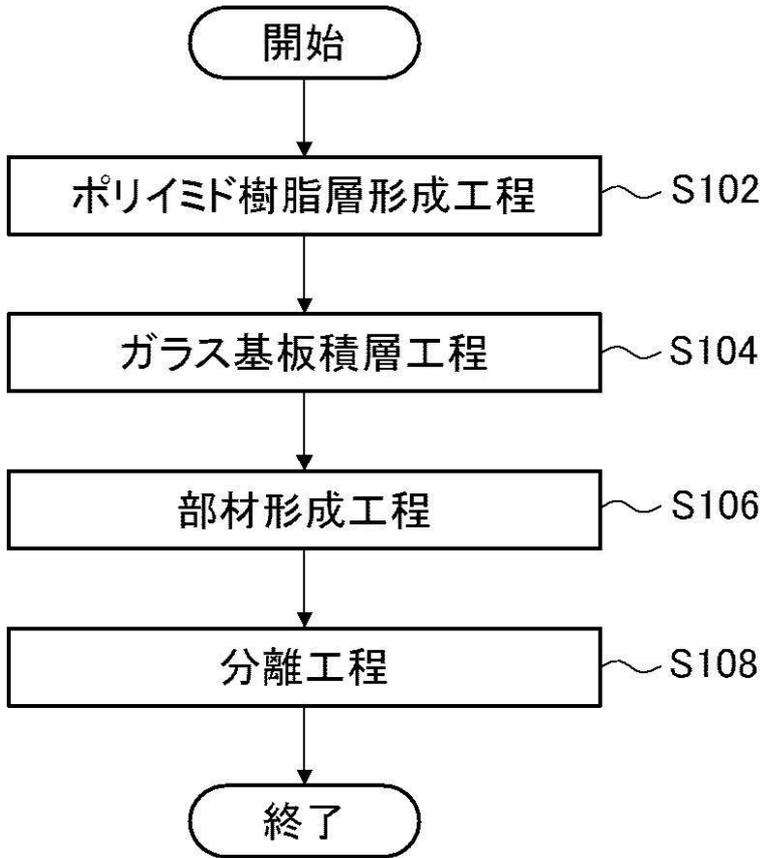
- 10 仮支持体
- 12 ポリイミド樹脂層
- 14 ガラス基板
- 16 電子デバイス用部材
- 100, 200 ガラス積層体
- 110 部材付きガラス積層体
- 120 電子デバイス
- 300 切断後積層体

10

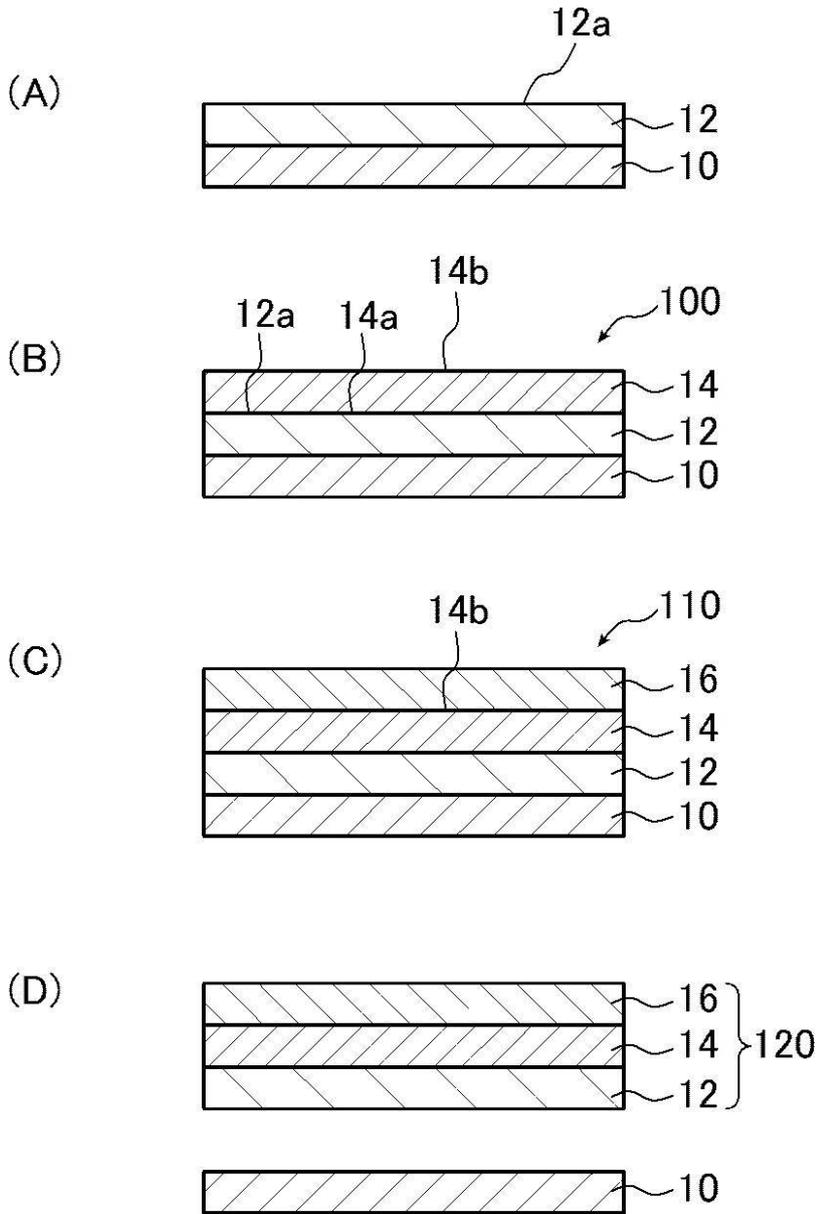
20

30

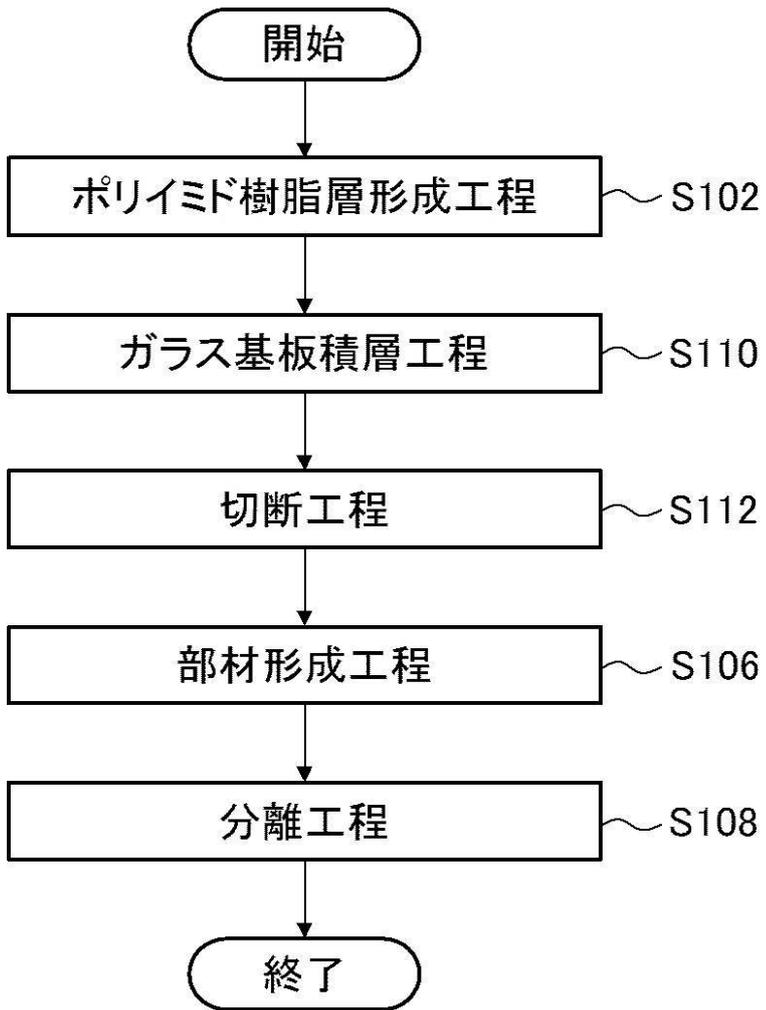
【図1】



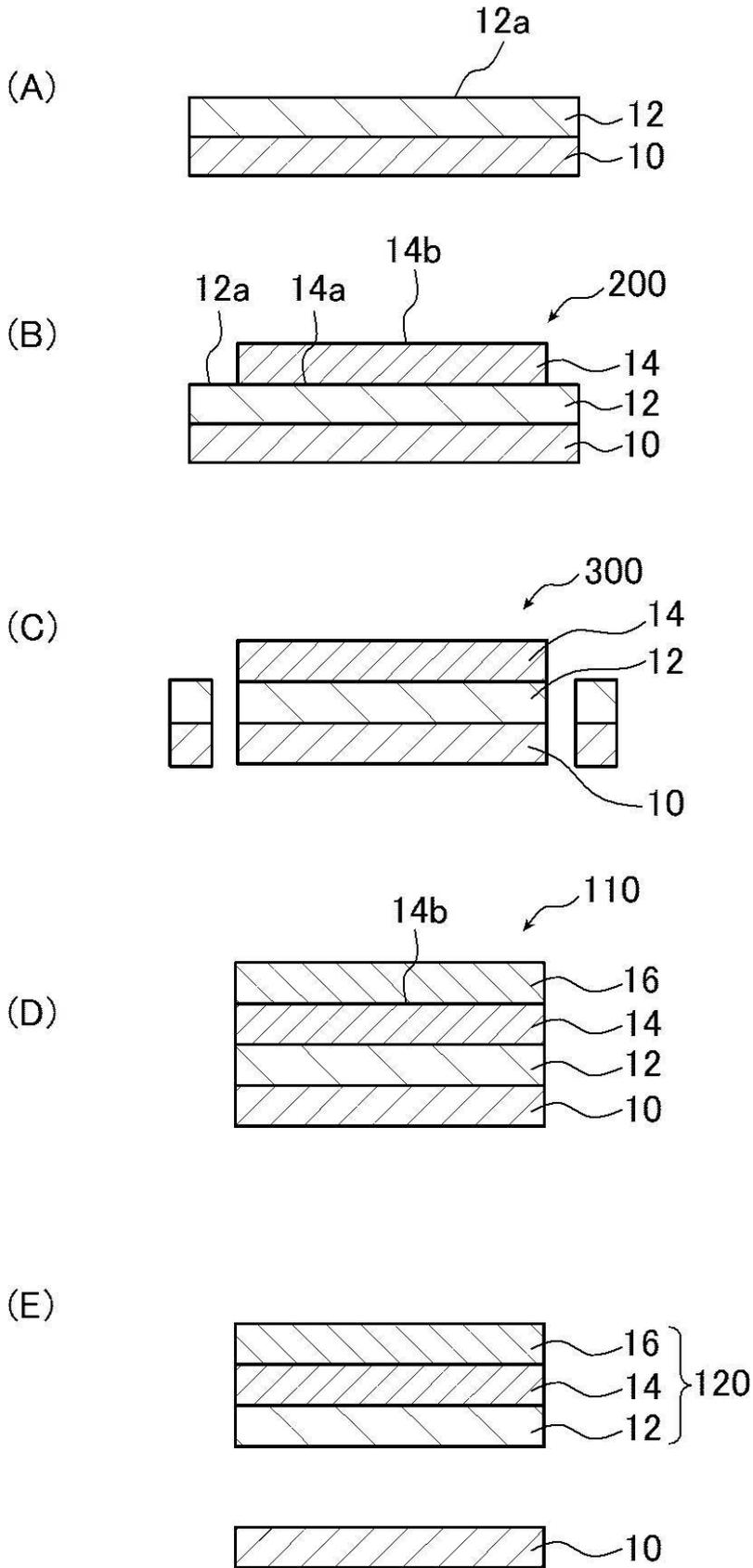
【 図 2 】



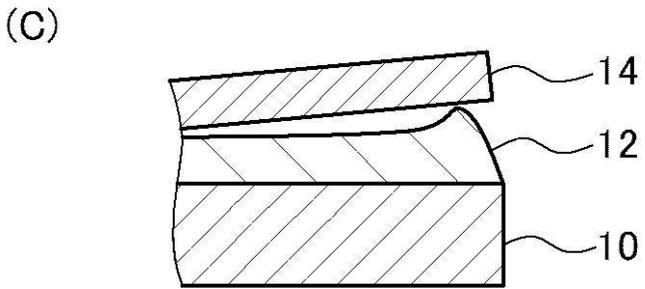
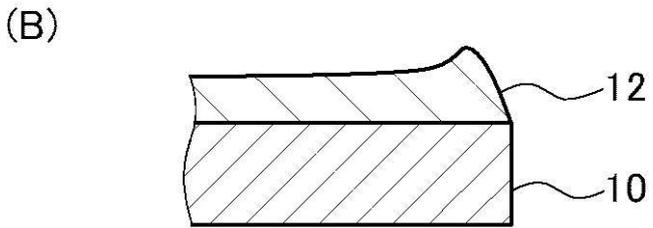
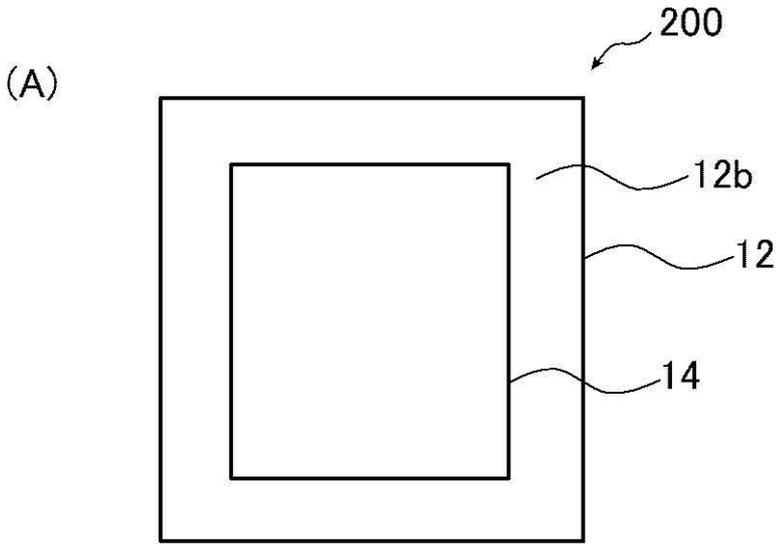
【図3】



【 図 4 】



【図5】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 L 31/0392 (2006.01)** H 0 1 L 31/04 2 8 4

(72)発明者 江畑 研一  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 角 田 純一  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC24 CC25 CC33 CC42 CC43 CC45 DD12 DD16  
DD18 FF15 GG22  
4F100 AG00C AH06B AK49B AT00A BA03 EH46B EJ30 EJ42B GB41 JL14A  
4G061 AA01 BA03 CA02 CB04 CB16 CD02  
5F151 GA03