

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6495229号
(P6495229)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.	F I
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 302X
B32B 27/34 (2006.01)	B32B 27/34
B05D 7/04 (2006.01)	B05D 7/04

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-247978 (P2016-247978)	(73) 特許権者	000006644
(22) 出願日	平成28年12月21日(2016.12.21)		日鉄ケミカル&マテリアル株式会社
(62) 分割の表示	特願2013-39529 (P2013-39529) の分割		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
原出願日	平成25年2月28日(2013.2.28)	(74) 代理人	100132230 弁理士 佐々木 一也
(65) 公開番号	特開2017-94328 (P2017-94328A)	(74) 代理人	100082739 弁理士 成瀬 勝夫
(43) 公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)	(74) 代理人	100088203 弁理士 佐野 英一
審査請求日	平成29年1月13日(2017.1.13)	(74) 代理人	100100192 弁理士 原 克己
		(74) 代理人	100198269 弁理士 久本 秀治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材フィルムの製造方法

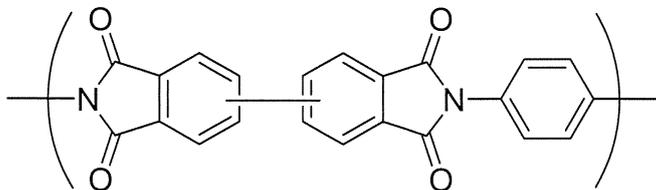
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持材上にポリイミド層を備えて、該ポリイミド層に機能層を形成するための長尺状の基材フィルムを製造する方法であって、

支持材は長尺であると共に、表面には下記構造単位を有するポリイミドから形成されたガラス転移温度が300以上の耐熱性ポリイミド面を有して、この支持材をロール・ツー・ロール方式で搬送しながら、該耐熱性ポリイミド面上に、ポリアミド酸の樹脂溶液を塗布し、熱処理してポリアミド酸をイミド化させて、耐熱性ポリイミド面上に440nmから780nmの波長領域での透過率が70%以上のポリイミド層を形成することを特徴とする基材フィルムの製造方法。

【化1】



【請求項 2】

前記ポリイミド層は単層又は複数層からなると共に、少なくとも前記支持材との界面が含フッ素ポリイミドにより形成されている請求項 1 に記載の基材フィルムの製造方法。

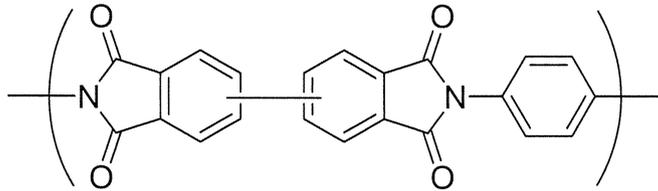
【請求項 3】

前記ポリイミド層は、ガラス転移温度が 300 以上のポリイミドにより形成される請求項 1 又は 2 に記載の基材フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記ポリイミド層が、下記構造単位を有するポリイミドにより形成される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の基材フィルムの製造方法。

【化 2】



10

【請求項 5】

前記ポリイミド層と支持材との界面における支持材の表面は、表面粗さ R a が 100 nm 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の基材フィルムの製造方法。

20

【請求項 6】

前記ポリイミド層と支持材との界面における接着強度が 1 N / m 以上 500 N / m 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の基材フィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記ポリイミド層の厚みが 2 ~ 100 μ m であるとと共に、前記支持材の厚みが 10 ~ 200 μ m であり、かつ、前記ポリイミド層の厚みは、前記支持材よりも薄いものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の基材フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材フィルムの製造方法に関し、詳しくは、ポリイミド層からなる薄い樹脂フィルム上に機能層を備えた積層部材を得るのに好適な基材フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、液晶表示装置や有機 E L 表示装置等の表示装置は、テレビのような大型ディスプレイや、携帯電話、パソコン、スマートフォンなどの小型ディスプレイをはじめ、各種のディスプレイ用途に使用されている。このうち、例えば、有機 E L 表示装置では、ガラス基板上に薄膜トランジスタ（以下、T F T）を形成し、電極、発光層、電極を順次形成して、最後に別途ガラス基板や多層薄膜等で気密封止して作られる。

40

【0003】

これらの表示装置において、ガラス基板を樹脂基板に置き換えることで、従来よりも薄型、軽量、フレキシブル化が実現でき、表示装置の用途やバリエーションを更に広げることができる。しかしながら、一般に、樹脂はガラスと比較して寸法安定性、透明性、耐熱性、耐湿性、ガスバリア性等に劣るため、これらを改善するための検討が種々行われている。

【0004】

例えば、特許文献 1 では、フレキシブルディスプレイ用の樹脂基板として有用なポリイ

50

ミド、及びその前駆体に係る発明が提案されており、シクロヘキシルフェニルテトラカルボン酸等のような脂環式構造を含んだテトラカルボン酸類を用いて、各種ジアミンと反応させたポリイミドが、透明性に優れることを開示している。また、非特許文献1及び2では、透明性の高い樹脂材料を支持基板に適用した有機EL表示装置が提案されている。

【0005】

一方で、フレキシブル性に優れる樹脂基板を用いることで、ロール・ツー・ロール方式での製造を可能にすることができる。例えば、特許文献2には、有機EL表示装置の製造において、ポリカーボネート等のような透明なプラスチック基板の両面にバリア層を有したロール状フィルム基板を用いて、ロール・ツー・ロール方式で搬送させ、スパッタ装置によりロール状フィルム基板上に薄膜トランジスタの活性層を形成することが記載されている(図6参照)。このような長尺の樹脂基材を用いることで連続操業が可能になり、表示装置の生産性向上が期待できる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-231327号公報

【特許文献2】特開2011-181590号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】S. An et al., "2.8-inch WQVGA Flexible AMOLED Using High Performance Low Temperature Polysilicon TFT on Plastic Substrates", SID2010 DIGEST, p706 (2010)

20

【非特許文献2】Oishi et al., "Transparent PI for flexible display", IDW '11 FLX2/FMC4-1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記のように、表示装置等で用いられているガラス基板を樹脂基板(樹脂フィルム)に置き換えることで、薄型、軽量、フレキシブル化が可能になる。特に、スマートフォンをはじめとしたモバイル機器では薄型・軽量化の開発競争が激しく、その要望は極めて強い。ところが、樹脂基板の厚みを薄くするにはハンドリング性を十分考慮する必要があり、とりわけロール・ツー・ロール方式のように長尺の樹脂フィルムを搬送する際には、フィルムが極端に薄いと巻取り時などにおいてその伸びが問題となり、場合によってはフィルムに皺が生じたり、破けが発生してしまうおそれがある。また、フィルム自体に皺や破けなどが発生しない場合であっても、TFTや電極、発光層といったフィルム上に形成される各種機能層が、フィルムの伸縮により製造過程で品質に影響を受けるおそれがある。

30

【0009】

そこで、本発明は、これらの問題を鑑みてなされたものであり、製造過程におけるハンドリング性を考慮しながら、機能層の品質への影響を抑えて、薄い樹脂フィルム上に機能層を備えた積層部材を製造するようにし、このような積層部材を得るにあたって好適な基材フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、表面に耐熱性ポリイミド面を有する支持材を用いて、耐熱性ポリイミド面に対してポリアミド酸溶液を塗布してイミド化させて、透明性に優れたポリイミド層を備えた基材フィルムを製造することで、支持材とポリイミド層との界面を利用して支持材を分離して薄肉化し、ポリイミド層を樹脂基材として用いることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は、支持材上にポリイミド層を備えて、該ポリイミド層に機能層を形

50

成するための長尺状の基材フィルムを製造する方法であって、支持材は、表面にガラス転移温度が300以上の耐熱性ポリイミド面を有し、該耐熱性ポリイミド面上に、ポリアミド酸の樹脂溶液を塗布し、熱処理してポリアミド酸をイミド化させて、耐熱性ポリイミド面上に440nmから780nmの波長領域での透過率が70%以上のポリイミド層を形成することを特徴とする基材フィルムの製造方法である。

【0012】

以下、本発明の基材フィルムの製造方法について説明する。なお、以下では、本発明に係る基材フィルムを積層部材における基材フィルムとして適用する例に基づき、説明する。

本発明では、ロール状に巻き取られた長尺状の基材フィルムを長手方向に繰り出して成膜処理し、必要に応じてその成膜をパターンニング処理するなどして、基材フィルム上に機能層を形成した後、基材フィルムの一部を分離して取り除き、薄肉化して、薄い樹脂フィルム（ポリイミド層）上に機能層を備えた積層部材を得るようにする。

【0013】

一般に、ロール・ツー・ロール方式を採用する場合には、送り出し側のロール巻機構に巻き取られた長尺の樹脂フィルムは、送出機構によって長手方向に繰り出されながらロール搬送されて、成膜等のプロセス処理がなされ、巻取機構を介して、巻き取り側のロール巻機構で巻き取られていく。

【0014】

ここで、上記特許文献2では、長尺の樹脂フィルムとして、ポリカーボネートのほかに、ポリスルホン系樹脂、オレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂等のような透明なプラスチックフィルムが使用できるとし、その厚みは50～200μm程度であるとする（段落0083参照）。ところが、少なくとも、樹脂フィルムが巻き取り側のロール巻機構で巻き取られていく際には引張応力が掛かる状態になることから、樹脂フィルムの厚みが薄くなると当然に伸びや縮みが問題となる。そのため、少なくとも100μm程度の厚みを有していないと、実際には、ロール巻機構で巻き取る際に皺が発生したり、フィルムが破けてしまうような不具合が発生してしまう。また、機能層を形成するために複数層の成膜を行ったり、成膜後に一旦巻き取られた樹脂フィルムを再度ロール・ツー・ロール方式により繰り出しながら、成膜した金属をパターンニング処理するなどして複数の工程を経るような場合には、フィルムの伸縮があると寸法精度が維持されず、得られる機能層の品質に影響を与えてしまうこともある。

【0015】

そこで、本発明においては、支持材上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化させたポリイミド層を備えた基材フィルムを用いるようにし、ロール・ツー・ロール方式等によって少なくとも機能層を形成する間は、基材フィルムの厚みによって機械的強度を確保するようにし、機能層を形成した後には、ポリイミド層と支持材との界面を利用して支持材を分離して取り除くことで、ポリイミド層からなる薄い樹脂フィルム上に機能層を備えた積層部材を得るようにする。なお、本発明における積層部材の製造方法は、送り出し側のロール巻機構と巻き取り側のロール巻機構とを備えたロール・ツー・ロール方式に適用できることは勿論、例えば、巻き取り側のロール巻機構の手前の巻取機構によってロール搬送された基材フィルムをシート状に裁断するような不完全なロール・ツー・ロール方式にも適用することができ、いずれかの場面でフィルムに張力が掛かるような場合に特に有効である。

【0016】

本発明において、ポリイミド層と支持材との界面を利用して支持材を分離して取り除き、基材フィルムを薄肉化できるようにするためには、ポリイミド層と支持材との界面を剥離し易い状態にする必要がある。その手段として、好適には、ポリイミド層と支持材との界面において、特定の化学構造を有するポリイミドを利用するのがよい。

【0017】

一般に、ポリイミドは、原料である酸無水物とジアミンとを重合して得られ、下記一般

10

20

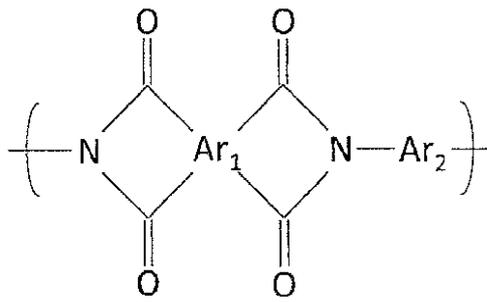
30

40

50

式(1)で表すことができる。

【化1】



(1)

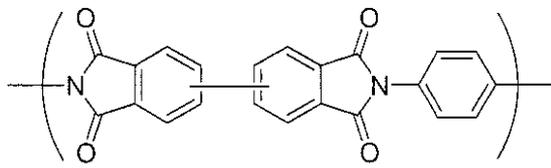
10

式中、 Ar_1 は酸無水物残基である4価の有機基を表し、 Ar_2 はジアミン残基である2価の有機基であり、耐熱性の観点から、 Ar_1 、 Ar_2 の少なくとも一方は、芳香族残基であるのが望ましい。

【0018】

本発明において好適に用いられるポリイミド(ポリイミド樹脂)は、その第1の例として、下記繰り返し構造単位(a)を有するポリイミドが挙げられる。より好ましくは、下記繰り返し単位を80モル%以上の割合で含有するものであるのがよい。

【化2】

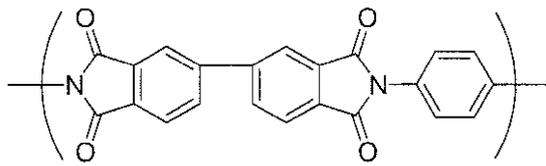


(a)

20

このような繰り返し構造単位のうち、更に好ましくは、下記繰り返し構造単位(b)を有するポリイミドである。

【化3】



(b)

30

【0019】

この第1の例のような繰り返し構造単位(a)又は(b)を有するポリイミドであれば、ガラス転移温度(T_g)が300以上の耐熱性ポリイミド面を形成することができるため、ポリイミド層がこのようなポリイミドにより形成されるようにするか、或いは、支持材の表面がこのようなポリイミドからなる耐熱性ポリイミド面を有するようにすることで、ポリイミド層と支持材との界面での分離を容易にすることができる。

40

【0020】

ここで、上記第1の例として示したポリイミドを利用する場合、そのポリイミド以外に最大20モル%未満の割合で添加されてもよいその他のポリイミドについては、特に制限されるものではなく、後述するような一般的な酸無水物とジアミンを使用することができる。

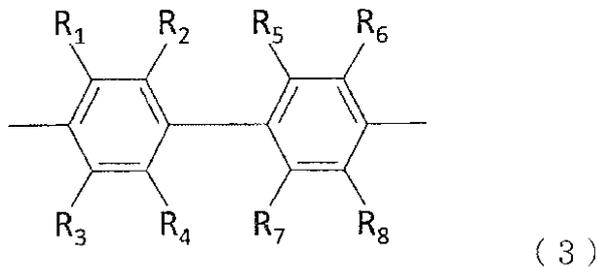
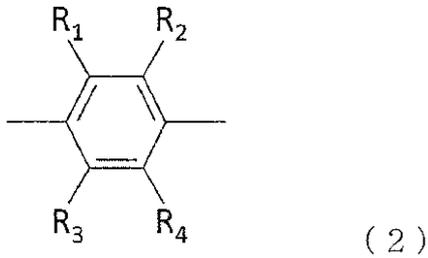
【0021】

また、好適に用いられるポリイミド(ポリイミド樹脂)の第2の例としては、含フッ素ポリイミドが挙げられる。すなわち、ポリイミド層がこのようなポリイミドにより形成さ

50

れるようにするか、或いは、支持材の表面がこのようなポリイミドからなる耐熱性ポリイミド面を有するようにすることで、ポリイミド層と支持材との界面での分離を容易にすることができる。ここで、含フッ素ポリイミドとは、ポリイミド構造中にフッ素原子を有するものを指し、ポリイミド原料である酸無水物、及びジアミンの少なくとも一方の成分において、フッ素含有基を有するものである。このような含フッ素ポリイミドとしては、例えば、上記一般式(1)で表されるもののうち、式中の $A r_1$ が4価の有機基であり、 $A r_2$ が下記一般式(2)又は(3)で表される2価の有機基で表されるものが例示される。

【化4】



【0022】

上記一般式(2)又は一般式(3)における $R_1 \sim R_8$ は、互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1~5までのアルキル基若しくはアルコキシ基、又はフッ素置換炭化水素基であり、一般式(2)にあつては、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも一つはフッ素原子又はフッ素置換炭化水素基であり、また、一般式(3)にあつては、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも一つはフッ素原子又はフッ素置換炭化水素基である。このうち、 $R_1 \sim R_8$ の好適な具体的としては、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ などが挙げられるが、式(2)又は式(3)において少なくとも一つの置換基が、 $-F$ 又は $-CF_3$ の何れかであるのが好ましい。

【0023】

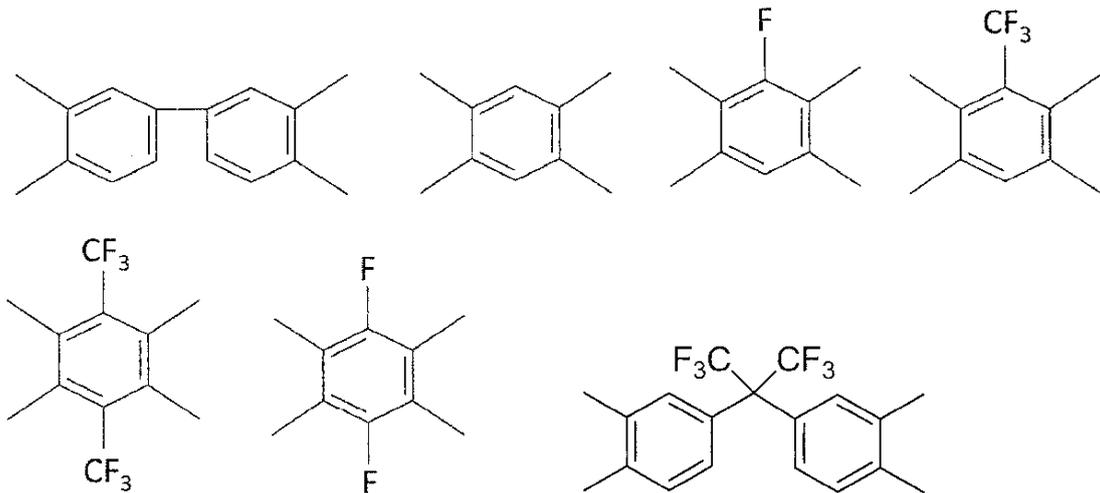
含フッ素ポリイミドを形成する際の一般式(1)中の $A r_1$ の具体例としては、例えば、以下のような4価の酸無水物残基が挙げられる。

10

20

30

【化5】



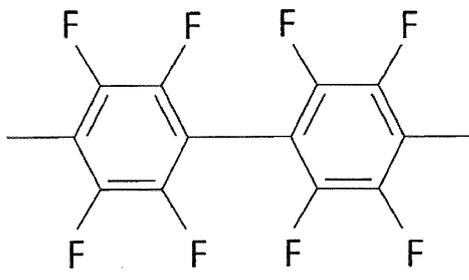
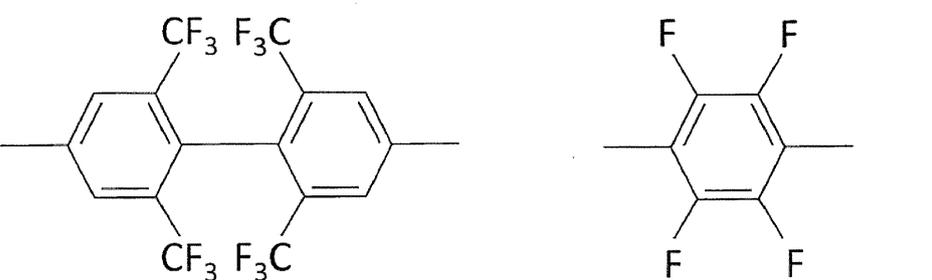
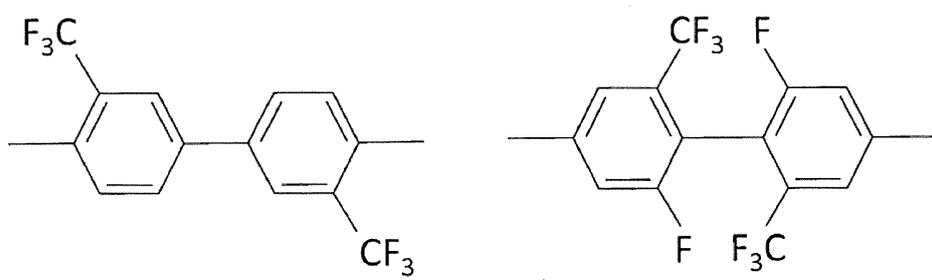
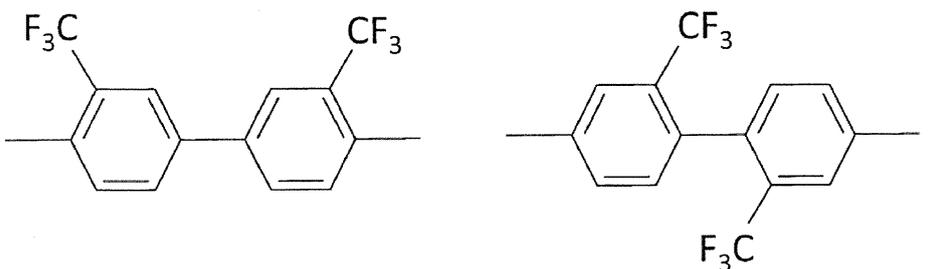
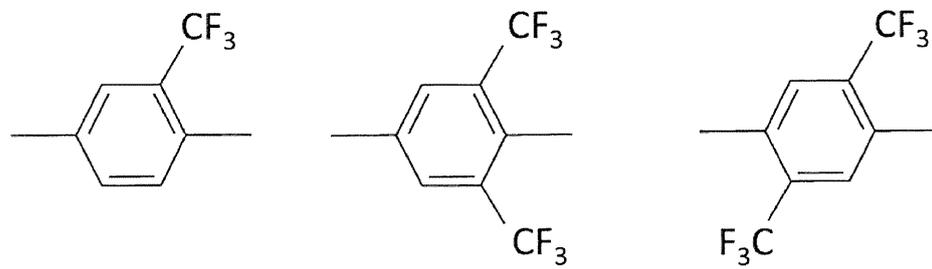
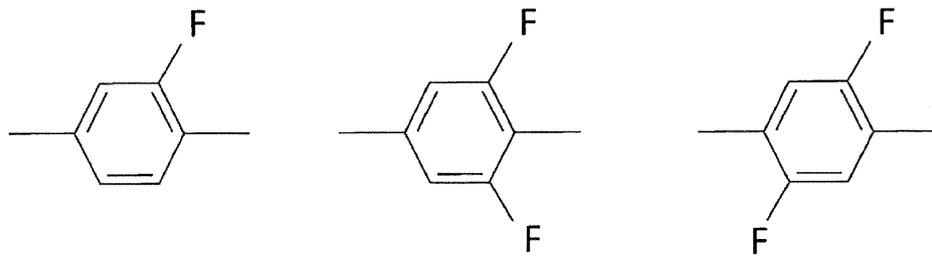
10

【0024】

上記のような含フッ素ポリイミドには透明性に優れたものが含まれ、例えば液晶表示装置や有機EL表示装置等の表示装置をはじめ、それらで使用されて透明性が要求される積層部材を得る場合には、ポリイミド層を形成するものとして好適であるが、その透明性をより優れたものとしたり、ポリイミド層と支持材との界面での剥離性をより向上させることなどを考慮すれば、一般式(1)におけるAr₂を与える具体的なジアミン残基として、好ましくは、以下のものを使用するのがよい。

20

【化6】



10

20

30

40

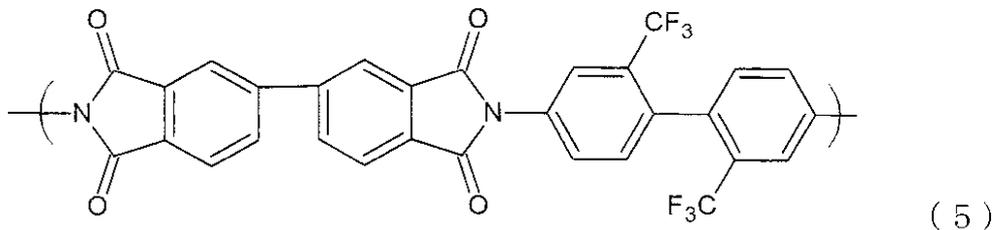
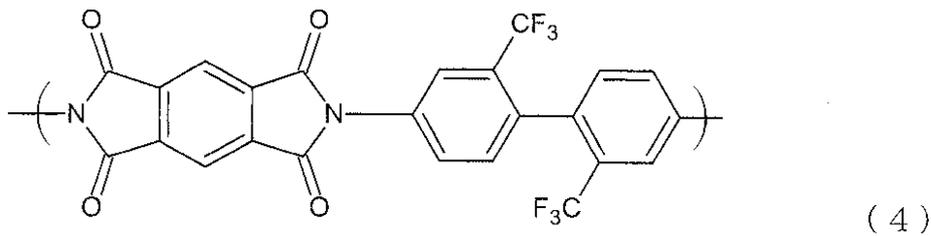
【0025】

50

また、このような含フッ素ポリイミドにおいて、次に挙げる一般式(4)又は(5)で表される構造単位のどちらか一方を80モル%以上の割合で有する場合には、透明性と剥離性が優れる他、熱膨張性が低く寸法安定性に優れることからより好ましい。すなわち、下記一般式(4)又は(5)で表される構造単位を有するポリイミドであれば、440nmから780nmの波長領域での透過率が70%以上、好適には80%以上を示すことから、表示装置等のように透明性が要求される積層部材におけるポリイミド層を形成するものとしてより有利である。また、300以上のガラス転移温度(Tg)を有するようになると共に、熱膨張係数は25ppm/K以下、好適には10ppm/K以下にすることができる。そのため、このようなポリイミドをポリイミド層と支持材との両方で使用することで、プロセス中に温度変化を受けても両者の熱膨係数が近いいため、反ったり皺が寄ったりすることを防止できる。

10

【化7】



20

【0026】

ここで、ポリイミドを一般式(4)又は(5)の構造に係るポリイミドとした場合、そのポリイミド以外に最大20モル%未満の割合で添加されてもよいその他のポリイミドについては、特に制限されるものではなく、一般的な酸無水物とジアミンを使用することができる。なかでも好ましく使用される酸無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。一方の、ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルサルフォン、トランス-1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン、2,2'-ビス(4-アミノシクロヘキシル)-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビスシクロヘキサン等が挙げられる。

30

【0027】

上記第1及び第2の例を含めて、各種ポリイミドは、ポリアミド酸をイミド化して得ることができる。ここで、ポリアミド酸の樹脂溶液は、原料であるジアミンと酸二無水物とを実質的に等モル使用し、有機溶媒中で反応させることによって得るのがよい。より具体的には、窒素気流下にN,N-ジメチルアセトアミドなどの有機極性溶媒にジアミンを溶解させた後、テトラカルボン酸二無水物を加えて、室温で5時間程度反応させることにより得ることができる。塗工時の膜厚均一化と得られるポリイミドフィルムの機械強度の観点から、得られたポリアミド酸の重量平均分子量は1万から30万が好ましい。なお、得られるポリイミド層の好ましい分子量範囲もこのポリアミド酸と同じ分子量範囲である。また、ポリイミド層は、単層で形成されていてもよく、複数層から形成されてもよい。複数層から形成される場合には、少なくとも支持材との界面を形成する層については、上記第1及び第2の例として挙げたようなポリイミドを用いるようにすればよい。

40

50

【0028】

そして、支持材上にポリイミド層を有した基材フィルムを得るには、支持材にポリアミド酸溶液を塗布した後、例えば、150～160 程度で加熱処理して樹脂溶液中に含まれる溶剤を除去し、更に高温で加熱処理してポリアミド酸をイミド化させる。イミド化に際して行う加熱処理は、例えば、160 程度の温度から350 程度の温度まで連続的又は段階的に昇温を行うようにすればよい。この際、長尺の支持材を用意しておき、これをロール・ツー・ロール方式で搬送しながら、ポリイミド層を形成するポリアミド酸の樹脂溶液を塗布するキャスト法を採用するのが好適である。

【0029】

本発明における基材フィルムを形成する支持材については、フレキシブル性を有すると共に、少なくともポリアミド酸溶液を塗布してイミド化させてポリイミド層を形成する際の熱処理に耐え得る耐熱性を備えたものであればよい。具体的には、銅箔やSUS箔などの金属箔、銅張積層体(CCL)などの金属箔-樹脂積層体、ポリイミド等の樹脂フィルム等が挙げられる。このうち、上述したように、支持材の表面が第1及び第2の例で挙げたようなポリイミドからなる耐熱性ポリイミド面を有するようにするには、これらのポリイミドを備えた金属箔-ポリイミド積層体のような支持材とするか、或いは、これらのポリイミドからなるポリイミドフィルムを単独で支持材として用いるようにしてもよい。また、ポリイミド層と支持材との界面での分離を最も容易にするには、ポリイミド層と支持材との界面がいずれも第1及び第2の例で挙げたポリイミドによって形成されるのがよい。

【0030】

また、本発明における支持材については、ポリイミド層と支持材との界面での分離を容易にできる観点から、好ましくは、ポリイミド層と支持材との界面における支持材の表面は、表面粗さRaが100nm以下であるのがよい。更には、支持材が電気導電性を有するか、又は、ポリイミド層とは反対側の背面に電気導電層を有すると、ロール・ツー・ロール方式のようにフィルムを繰り出し、それを巻き取る際に発生する静電気による帯電を防止できる利点がある。

【0031】

本発明においては、上記で例示したポリイミドを用いるなどすることにより、好適には、ポリイミド層と支持材との界面における接着強度が1N/m以上500N/m以下、より好適には5N/m以上300N/m以下、更に好適には10N/m以上200N/m以下にすることができ、例えば人の手で容易に剥離することができるようになる。

【0032】

本発明においては、前述したように、支持材の存在によって基材フィルムの厚みが確保されるため、ポリイミド層の厚みを薄くしても機能層を形成する際の機械的強度は維持される。ロール・ツー・ロール方式のようにフィルムを繰り出し、それを巻き取るような場合には、送出機構や巻取機構のロール、更には巻取り側のロール巻機構等でフィルムに対して引張応力が掛かるため、一般には100 μ m程度のフィルム厚みが必要になるが、本発明では支持材と合せて少なくともその厚みに達していればよい。そのため、ポリイミド層の厚みは100 μ m以下にすることができ、好適には50 μ m以下、より好適には30 μ m以下まで薄くすることができる。なお、機能層を備えた積層部材とする上で、絶縁性を担保することなどを考慮すれば、ポリイミド層の厚みの下限は2 μ m、好ましくは5 μ mにするのが望ましい。

【0033】

一方、支持材の厚みについては、ポリイミド層を含めて基材フィルムとして必要な厚さを保つことができればよく、任意に設定することができる。すなわち、支持材としての役割や巻取り性等を考慮すれば、例えば10～200 μ mの厚みを例示することができるが、特に制限はない。但し、ポリイミド層の方が支持材よりも薄くなるようにするのが望ましい。

【0034】

本発明における積層部材は、液晶表示装置や有機EL表示装置をはじめ、電子ペーパー

10

20

30

40

50

、タッチパネル等の表示装置又はその構成部品として用いることができるほか、有機EL照明装置で用いたり、ITO等が積層された導電性フィルム、水分や酸素等の浸透を防止するガスバリアフィルム、フレキシブル回路基板の構成部品などの各種機能を有した機能性材料として用いられるものである。すなわち、本発明で言う機能層とは、これら表示装置、照明装置、又はその構成部品をはじめ、各種機能性材料を構成するものであって、具体的には、電極層、発光層、ガスバリア層、接着層、薄膜トランジスタ、配線層、透明導電層等の1種又は2種以上を組み合わせたようなものを総称するものである。

【0035】

そして、これらの機能層は、金属等を成膜した後、必要に応じて所定の形状にパターンニングしたり、熱処理するなど、公知の方法を用いて得ることができる。すなわち、これら機能層を形成するための手段については特に制限されず、例えば、スパッタリング、蒸着、CVD、印刷、露光、浸漬など、適宜選択されたものであり、必要な場合には真空チャンパー内などでこれらのプロセス処理を行うようにしてもよい。そして、支持材を分離して取り除くのは、各種プロセス処理を経て機能層を形成した直後であってもよく、ある程度の期間で支持材と一体にしておき、例えば表示装置や機能性材料として利用する直前に分離して取り除くようにしてもよい。

10

【発明の効果】

【0036】

本発明のようにして、表面に耐熱性ポリイミド面を有する支持材を用いて、耐熱性ポリイミド面に対してポリアミド酸溶液を塗布してイミド化させて、透明性に優れたポリイミド層を備えた基材フィルムを製造すれば、支持材とポリイミド層との界面を利用して支持材を分離して薄肉化し、ポリイミド層を樹脂基材として用いることができるようになる。そして、このような基材フィルムを利用して薄い樹脂フィルム上に機能層を備えた積層部材を得る上で、そのひとつの形態として、少なくとも機能層を形成する間は基材フィルムの厚みによって機械的強度が確保され、機能層を形成した後は、基材フィルムにおけるポリイミド層と支持材との界面を利用して支持材を分離して取り除き、薄肉化することで、ポリイミド層からなる薄い樹脂フィルム上に機能層を備えた積層部材を不具合なく効率的に製造することができる。

20

【0037】

また、本発明によって得られた積層部材は、樹脂フィルムの厚みを薄くすることができるため、表示装置や各種機能性材料等に好適に用いられ、薄型化、軽量化、フレキシブル化を更に実現することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、長尺の基材フィルムに機能層を形成するためのロール・ツー・ロール装置を示す模式図である。

【図2】図2は、長尺ロール状の基材フィルムを示す模式図である。

【図3】図3は、基材フィルムの断面模式図を示す。

【図4】図4は、基材フィルム上に機能層を形成した後の断面模式図を示す。

【図5】図5は、基材フィルムから支持材を分離して取り除く様子を示す模式図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0039】

以下、本発明について、図面を用いながら具体的に説明する。なお、本発明はこれらの内容に制限されるものではない。

【0040】

図1には、ロール・ツー・ロール方式により、基材フィルム上に機能層を形成する様子が示されている。このロール・ツー・ロール装置は、送り出し側のロール巻機構14に巻き取られた長尺の基材フィルム10が、送出機構12により長手方向に繰り出されて、スパッタ装置等のプロセス処理部11で所定の金属を成膜して機能層が形成され、巻取機構13を介して、巻き取り側のロール巻機構15で巻き取られていく。ここで、プロセス処

50

理に真空環境が必要な場合は、ロール・ツー・ロール装置全体は真空チャンバー内に設置される。

【 0 0 4 1 】

また、図 2 には、長尺ロール状の基材フィルム 1 0 が示されている。この基材フィルム 1 0 は、図 3 ~ 図 5 の縦断面図に示されるように、支持材 1 上にポリイミド酸溶液を塗布してイミド化させたポリイミド層 2 を備えたものであり、ポリイミド層 2 の表面に機能層 3 を形成した後は、ポリイミド層 2 と支持材 1 との界面を利用して支持材 1 を分離し、取り除いて薄肉化することができる。

【 0 0 4 2 】

基材フィルム 1 0 上に形成される機能層については、本発明によって得られた積層部材 2 0 の用途に応じて適宜選択でき、例えば、電極層、発光層、ガスバリア層、接着層、薄膜トランジスタ、配線層、透明導電層等の 1 種又は 2 種以上を組み合わせたとしたものを例示することができる。以下、いくつかの積層部材の用途にあわせて、機能層を得るための具体例を説明する。

【 0 0 4 3 】

(透明導電フィルムの製造)

支持材 1 上にポリイミド層 2 を備えた長尺のロール状基材フィルム 1 0 に透明導電層を積層することで、透明導電フィルムを得ることができる。すなわち、この場合は透明導電層が機能層 3 に相当する。透明導電フィルムを得るにあたっては、例えば、上記第 2 の例で示した一般式 (4) 又は (5) で表される構造単位のどちらか一方を 8 0 モル % 以上の割合で有するポリイミドからなるポリイミドフィルムを支持材 1 とし、ポリイミド層 2 についても同様のポリイミドから形成されるようにして、ロール状に巻き取られた長尺の透明基材フィルム 1 0 を用意する。ここで、支持材 1 のポリイミドフィルムは、上記第 1 の例で示した構造単位 (a) を有するポリイミドであってもよい。

【 0 0 4 4 】

この透明基材フィルム 1 0 を図 1 に示されたようなロール・ツー・ロール装置にセットする。図 1 に示したように、透明基材フィルム 1 0 は、送り出し側のロール巻機構 1 4、送出機構 1 2、巻取機構 1 3、及び、巻き取り側のロール巻機構 1 5 に保持され、長手方向に繰り出された透明基材フィルム 1 0 のポリイミド層 2 の表面に対して、プロセス処理部 1 1 で蒸着法等の手段によって透明導電層が積層される。その際、透明導電層の積層のために真空環境が必要な場合には、ロール・ツー・ロール装置全体を真空チャンバー内に設置してプロセス処理を行うようにすればよい。

【 0 0 4 5 】

ここで、上記一般式 (4) 又は (5) で表される構造単位のどちらか一方を 8 0 モル % 以上の割合で有するポリイミドによってポリイミド層 2 を形成する場合、低熱膨張性でありながら、可視光領域における透過率が高く透明性に優れる。また、寸法安定性にも優れて、耐熱性が高く、更には、表面平滑性が良好であり、面内方向のリタレーションが小さいといった特徴を有する。しかも、支持材 1 についても同様のポリイミドからなるポリイミドフィルムを使用することで、キャスト法により形成されたポリイミド層 2 と支持材 1 とはある程度の接着力により一体化されて、ロール・ツー・ロール装置にて透明導電層を形成することができ、透明導電層を形成した後は、支持材 1 とポリイミド層 2 との界面を利用して容易に分離して薄肉化することができる。

【 0 0 4 6 】

ところで、透明導電層として I T O を使用すると、基材フィルム 1 0 上に蒸着した時点ではアモルファス状態であって、その抵抗値は高い。例えば、透明導電フィルムをタッチパネルに適用する場合、低抵抗化が必要である。そのため、タッチパネル用の電極パターンにパターンニング処理した後は 2 0 0 ~ 3 0 0 程度のアニール処理を施して抵抗値を下げるようにするが、本実施形態のような基材フィルム 1 0 であれば、このようなアニール温度に対して十分な耐熱性を有しており、アニール処理により十分な低抵抗化を図ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

また、透明導電フィルムをタッチパネル等に供することを考慮すると、できるだけその厚みは薄い方がよい。例えば厚み50 μm のフィルムを単独でロール・ツー・ロール装置に適用すると、ハンドリングのし難さや搬送過程でのフィルムの伸びが問題になる。ところが、本実施形態のような基材フィルム10を用いれば、例えば支持材1とポリイミド層2の厚みをそれぞれ50 μm とすれば、これらの問題を解決しながら、厚みがおよそ50 μm の透明導電フィルム（透明導電層の厚みは100nm程度）を工業的に生産性良く製造することができる。

【 0 0 4 8 】

（ガスバリアフィルムの製造）

例えば、有機EL装置の有機EL発光層に水分や酸素が侵入すると特性劣化を起すため、水分や酸素の侵入防止するためのガスバリア層が不可欠である。そこで、プロセス処理部11において、例えばCVD法により、酸化珪素、酸化アルミニウム、炭化珪素、酸化炭化珪素、炭化窒化珪素、窒化珪素、窒化酸化珪素等の無機酸化物膜を成膜して機能層とし、それ以外は上記透明導電フィルムの場合と同様にして、薄肉化されたガスバリアフィルムを得ることができる。

【 0 0 4 9 】

ところで、無機酸化物膜からなるガスバリア層の熱膨張係数（CTE）と、ポリイミド層2からなるポリイミドフィルムのCTEとの差が大きくなってしまうと、カールが発生してしまうほか、寸法安定性が悪化したり、場合によってはクラックが発生してしまうおそれがある。特に、大面積フィルムを製造した場合には、反りの問題はより顕著になる。ところが、上記一般式（4）又は（5）で表される構造単位のどちらか一方を80モル%以上の割合で有するポリイミドによってポリイミド層2を形成すれば、好適にはCTEを15ppm/K以下にすることができ、一般に10ppm/K以下のCTEを有する無機酸化物膜との差を小さくすることができるため、これらのような不具合発生は解消される。なお、ガスバリア層は上記のような無機膜の1種類から形成されても良く、2種以上を含むようにして形成してもよい。

【 0 0 5 0 】

（薄膜トランジスタの製造）

先ず、薄膜トランジスタ（TFT）は、アモルファスシリコンTFT（a-Si TFT）とポリシリコンTFTとに大別され、ポリシリコンTFTでは、プロセス温度の低温化が可能な低温ポリシリコンTFT（LTPS-TFT）が主流となっている。以下では、液晶表示装置のバックプレーン等に利用される薄膜トランジスタ（TFT）を得るにあたり、ボトムゲート構造のa-Si TFTを得る方法を説明する。

【 0 0 5 1 】

予め、基材フィルム10には、外部からの酸素や水蒸気等の侵入を防止するために、上述したガスバリアフィルムの製造方法と同様の方法でガスバリア層を設けておく。次いで、ゲート電極及び配線を形成するための材料を成膜する。成膜材料としては主にAl系材料が用いられ、スパッタリング等の手段によって積層される。成膜後はホトリソ工程でゲート及び配線のパターンを転写し、エッチング処理によって所定の形状に成形（パターンング）される。

【 0 0 5 2 】

次に、ゲート絶縁膜（SiN、SiO₂等）、半導体層（a-Si）が同様にCVD等の方法で成膜され、所定の形状に成形される。以下、同様に成膜工程、ホトリソ工程、エッチング工程等の加工プロセスを繰り返して、ドレイン配線及びソース電極、層間絶縁膜等が形成され、a-Si TFTを得ることができる。なお、上記のようなa-Si TFTを得るには、各種プロセス処理のためのプロセス処理部11をそれぞれ横並びにして、連続して基材フィルム10を処理するようにしてもよく、或いは、一旦巻き取られた樹脂フィルムを再度ロール・ツー・ロール方式により繰り出して、プロセス処理をいくつかの工程に分けて行うようにしてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

(有機EL表示装置の製造)

例えば、ボトムエミッション構造を有する有機EL表示装置を得るには、先ず、基材フィルム10のポリイミド層2側に対して、上述した方法と同様にしてガスバリア層を設けて、水分や酸素の透湿を阻止する構造にする。次に、ガスバリア層の上面には、やはり上述した薄膜トランジスタ(TFT)を含む回路構成層を形成する。この場合、薄膜トランジスタとしてLTFS-TFTが主に選択される。この回路構成層には、その上面にマトリックス状に配置された画素領域のそれぞれに対して、例えばITOの透明導電膜からなるアノード電極を形成して構成する。更に、アノード電極の上面には有機EL発光層を形成し、この発光層の上面にはカソード電極を形成する。このカソード電極は各画素領域に共通に形成される。そして、このカソード電極の面を被うようにして、再度ガスバリア層を形成し、更に最表面には、表面保護のため封止基板を設置する。この封止基板のカソード電極側の面にも水分や酸素の透湿を阻止するガスバリア層を積層しておくのが望ましい。

10

【 0 0 5 4 】

このように、有機EL表示装置では、上記順序で基材フィルム10のポリイミド層2に対して、各種薄膜を成膜し、最後に封止基板で封止するのが一般的である。なお、有機EL発光層は、正孔注入層-正孔輸送層-発光層-電子輸送層等の多層膜(アノード電極-発光層-カソード電極)で形成されるが、特に、有機EL発光層は水分や酸素により劣化するため真空蒸着で形成され、電極形成も含めて真空中で連続形成されるのが一般的である。

20

【 0 0 5 5 】

(有機EL照明装置の製造)

有機EL照明を得るにあたり、その機能層については、上述した有機EL表示装置におけるTFT層を除いたボトムエミッション構造が一般的である。ここで、アノード電極は一般にITO等の透明電極が用いられ、電極抵抗は高温処理をするほど低抵抗となる。上記でも述べたように、ITOの場合、200~300程度の熱処理が一般的である。なお、有機EL照明は大形化の方向にあり、ITO電極では抵抗値が不十分になりつつあり、様々な代替電極材料が探索されている。その場合、アニール処理の温度が200~300よりも更に高温になる可能性が高いが、上記のようなポリイミドを用いた基材フィルムであれば十分な耐熱性を有するため、様々な代替電極材料にも対応することができる。

30

【 0 0 5 6 】

(その他機能層の製造)

上記の例以外にも、例えば、電子ペーパーやタッチパネル等を得るために必要な各種機能層を基材フィルム10上に形成し、その後ポリイミド層2と支持材1との界面を利用して支持材1を分離して取り除き、薄肉化した積層部材とすれば、従来の物よりも薄型、軽量化を図ることができる。

【実施例】

【 0 0 5 7 】

以下、試験例に基づきながら、本発明について説明する。

先ず、下記においてポリイミドを合成する際の原料モノマーや溶媒の略語、及び、実施例中の各種物性の測定方法とその条件について以下に示す。

40

【 0 0 5 8 】

〔略語について〕

- ・DMAc : N, N - ジメチルアセトアミド
- ・PDA : 1, 4 - フェニレンジアミン
- ・TFMB : 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
- ・DADMB : 4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ジメチルビフェニル
- ・1, 3 - BAB : 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン
- ・BPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- ・6FDA : 2, 2' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

50

二無水物

・PMDA：ピロメリット酸二無水物

【0059】

〔表面粗さ(Ra)〕

ブルカー社製の原子間力顕微鏡(AFM)「Multi Mode8」を用いて表面観察をタッピングモードで行った。10 μ m角の視野観察を4回行い、それらの平均値を求めた。表面粗さ(Ra)は、算術平均粗さ(JIS B0601-1991)を表す。

【0060】

〔剥離強度〕

東洋精機製作所社製ストログラフR-1を用いて、ポリイミド積層体を幅10mmの短冊状に切断したサンプルにおける支持材とポリイミド層とにおける界面について、T字剥離試験法によるピール強度を測定することにより評価した。

10

【0061】

〔透過率(%)〕

機能層を形成するためのポリイミド層からなるポリイミドフィルム(50mm \times 50mm)について、U4000形分光光度計を使って440nmから780nmにおける光透過率の平均値を求めた。

【0062】

〔ガラス転移温度Tg〕

機能層を形成するためのポリイミド層からなるポリイミドフィルムのガラス転移温度を次のようにして測定した。粘弾性アナライザ(レオメトリックサイエンスエフィー株式会社製RSA-II)を使って、10mm幅のサンプルを用いて、1Hzの振動を与えながら、室温から400 $^{\circ}$ Cまで10 $^{\circ}$ C/分の速度で昇温した際の、損失正接(Tan δ)の極大から求めた。

20

【0063】

〔熱膨張係数(CTE)〕

機能層を形成するためのポリイミド層からなるポリイミドフィルム及び支持材について、それぞれ3mm \times 15mmのサンプルを切り出し、熱機械分析(TMA)装置にて5.0gの荷重を加えながら一定の昇温速度(20 $^{\circ}$ C/min)で30 $^{\circ}$ Cから260 $^{\circ}$ Cの温度範囲で引張り試験を行い、温度に対するサンプルの伸び量から熱膨張係数($\times 10^{-6}$ /K)を測定した。

30

【0064】

合成例1(ポリイミドA)

窒素気流下で、300mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながらPDA8.00gを溶剤DMAcに溶解させた。次いで、この溶液BPDA22.00gを加えた。その後、溶液を室温で5時間攪拌を続けて重合反応を行い、一昼夜保持した。粘稠なポリアミド酸溶液が得られ、高重合度のポリアミド酸Aが生成されていることが確認された。

【0065】

合成例2(ポリイミドB)

窒素気流下で、300mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながらTFMB12.08gを溶剤DMAcに溶解させた。次いで、この溶液にPMDA6.20gと6FDA4.21gを加えた。その後、溶液を室温で5時間攪拌を続けて重合反応を行い、一昼夜保持した。粘稠なポリアミド酸溶液が得られ、高重合度のポリアミド酸Bが生成されていることが確認された。

40

【0066】

合成例3(ポリイミドC)

窒素気流下で、300mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながらTFMB13.30gを溶剤DMAcに溶解させた。次いで、この溶液にPMDA9.20gを加えた。その後、溶液を室温で5時間攪拌を続けて重合反応を行い、一昼夜保持した。粘稠なポリアミド酸溶液が得られ、高重合度のポリアミド酸Cが生成されていることが確認された。

50

【 0 0 6 7 】

実施例 1 [積層部材 I の作製]

厚み 18 μm の長尺状の電解銅箔上に、合成例 1 で得たポリアミド酸 A の樹脂溶液を塗布した後、130 で加熱乾燥し溶剤を除去した。次に、160 から 360 まで約 4 / 分の昇温速度で熱処理することでイミド化し、厚み 25 μm のポリイミド (表面粗さ $R_a=1.3\text{nm}$ 、 $T_g=355$) を有する銅張積層板 (熱膨張係数 17.5 ppm/K) を得て、支持材とした。

【 0 0 6 8 】

得られた銅張積層板のポリイミド面に対して、合成例 2 で得たポリアミド酸 B の樹脂溶液を硬化後の厚みが 25 μm となるように均一に塗布した後、130 で加熱乾燥し、樹脂溶液中の溶剤を除去した。次に、160 から 360 まで約 20 / 分の昇温速度で熱処理することでポリアミド酸をイミド化させて、機能層を形成するためのポリイミド層を備えた長尺状の基材フィルム I を得た。

10

【 0 0 6 9 】

上記で得られた長尺状の基材フィルム I について、図 1 に示したロール・ツー・ロール装置を模した試験機に装着し、ロール状に巻き取られた長尺基材フィルム I を送り出しロールから長手方向に繰り出し、搬送ロールを經由して真空チャンパー内に設置されたプロセス処理部に導入させて、該プロセス処理部で長尺基材フィルム I のポリイミド層上にスパッタリング法により厚さ 100 nm の ITO を連続処理により成膜した。次いで、所定の長さで切り出した上で、250 でアニール処理を施して ITO 膜を結晶化させて、実施例 1 に係る試験片を完成させた。

20

【 0 0 7 0 】

上記で得られた試験片について、支持材である銅張積層板とポリイミド層との界面での剥離強度を測定しながら、支持材を分離して取り除き、厚さ 25 μm のポリイミド層上に ITO からなる透明導電層が形成された積層部材 I を得た。その際の剥離強度は 8.7 N/m であり、人の手で容易に剥離できる程度の値であった。また、この積層部材 I を得るにあたって使用した基材フィルム I におけるポリイミド層について、その透過率と熱膨張係数をまとめて表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

参考例 2 [積層部材 II の作製]

支持材として厚さ 25 μm の長尺状のポリイミドフィルム (カプトン H、東レ・デュボン株式会社製 : 表面粗さ $R_a=70\text{nm}$ 、 $T_g=428$ 、熱膨張係数 28.5 ppm/K) を使用し、この上に合成例 2 で得たポリアミド酸 B の樹脂溶液を硬化後の厚みが 25 μm となるように均一に塗布し、その後、130 で加熱乾燥することで樹脂溶液中の溶剤を除去した。次に、160 から 360 まで約 20 / 分の昇温速度で熱処理しポリアミド酸をイミド化させてポリイミド層を形成し、支持材 (ポリイミドフィルム) 上にポリイミド層を有する長尺状の基材フィルム II を得た。

30

【 0 0 7 2 】

得られた基材フィルム II を用いて、実施例 1 と同様にして ITO 膜を成膜し、アニール処理して参考例 2 に係る試験片を完成させた。この試験片における支持材 (ポリイミドフィルム) とポリイミド層との界面における剥離強度は 130 N/m であり、人の手で容易に剥離できる程度の値であった。また、この積層部材 II を得るにあたって使用した基材フィルム II におけるポリイミド層について、その透過率と熱膨張係数を、まとめて表 1 に示す。

40

【 0 0 7 3 】

実施例 3 [積層部材 III の作製]

支持材として厚さ 25 μm の長尺状のポリイミドフィルム (ユーピレックス S、宇部興産株式会社製 : 表面粗さ $R_a=15\text{nm}$ 、 $T_g=359$ 、熱膨張係数 12.5 ppm/K) を使用し、この上に合成例 3 で得たポリアミド酸 C の樹脂溶液を硬化後の厚みが 25 μm となるように均一に塗布した以外は参考例 2 と同様にして長尺状の基材フィルム III を得た。

50

【 0 0 7 4 】

得られた基材フィルムIIIを用いて、実施例1と同様にしてITO膜を成膜し、アニール処理して実施例3に係る試験片を完成させた。この試験片における支持材（ポリイミドフィルム）とポリイミド層との界面における剥離強度は53 N/mであり、人の手で容易に剥離できる程度の値であった。また、積層部材IIIを得るにあたって使用した基材フィルムIIIにおけるポリイミド層について、その透過率と熱膨張係数をまとめて表1に示す。

【 0 0 7 5 】

【表1】

基材フィルム	I	II	III
剥離強度 (N/m)	8.7	130	53
ポリイミド層の透過率 (%)	87.7	87.7	84.5
ポリイミド層の熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	30.2	30.3	2.7

10

20

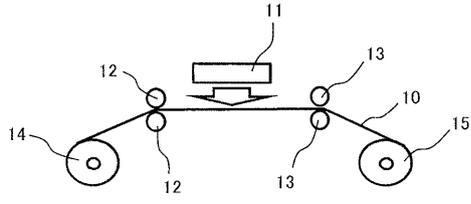
【符号の説明】

【 0 0 7 6 】

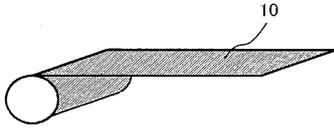
- 1 支持材
- 2 ポリイミド層
- 3 機能層
- 1 0 基材フィルム
- 1 1 プロセス処理部
- 1 2 送出機構
- 1 3 巻取機構
- 1 4 送り出し側のロール巻機構
- 1 5 巻き取り側のロール巻機構
- 2 0 積層部材

30

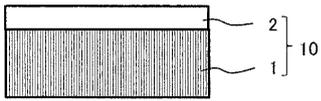
【図 1】



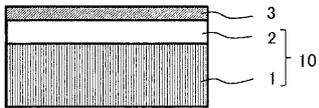
【図 2】



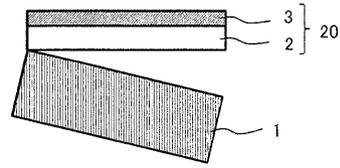
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 平石 克文
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 西澤 重喜
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 須藤 芳樹
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 高 吉 若菜
千葉県木更津市築地1番地 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 岡 崎 奈津子
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開2012-233083(JP, A)
特開2011-056825(JP, A)
特開2007-046054(JP, A)
国際公開第2010/071145(WO, A1)
特開2010-202729(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C08J 5/00 - 5/02
5/12 - 5/22
B29C41/00 - 41/52
70/00 - 70/68
C08G73/00 - 73/26