

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年2月17日(17.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/034809 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *B29C 65/48* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/028448
- (22) 国際出願日: 2021年7月30日(30.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-135726 2020年8月11日(11.08.2020) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 奥山 哲雄 (OKUYAMA, Tetsuo);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 應向量
之 (OUYA, Kazuyuki); 〒5200292 滋賀県大津
市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
Shiga (JP). ▲徳 ▼田 桂也 (TOKUDA, Kaya);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATE, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING FLEXIBLE ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 積層体、積層体の製造方法およびフレキシブル電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: Provided is a laminate that is useful as a temporary support for producing a large-area, high-definition, flexible electronic device, the laminate having stably low adhesive strength between a heat-resistant polymer film and an inorganic substrate even in the case of a large surface area, and having few blister defects. This laminate has an inorganic substrate, a silane coupling agent layer that includes amino groups, and a heat-resistant polymer film in the stated order, the laminate being characterized in that the elemental nitrogen component ratio in an inorganic-substrate-side peel surface after the heat-resistant polymer film has been peeled from the inorganic substrate at 90 ° is greater than 3.5 at% and no greater than 11 at%.

(57) 要約: 大面積であっても耐熱高分子フィルムと無機基板との間に安定して、低い接着力を有し、かつブリスター欠点が少ない、大面積高精細のフレキシブル電子デバイスを作製するための仮支持体として有用な積層体の提供。無機基板、アミノ基を含んだシランカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体であって、前記無機基板から前記耐熱高分子フィルムを90°剥離した後の無機基板側の剥離面の窒素元素成分比が3.5原子%を超えて11原子%以下であることを特徴とする積層体。



WO 2022/034809 A1

明 細 書

発明の名称：

積層体、積層体の製造方法およびフレキシブル電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、積層体の製造方法およびフレキシブル電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など機能素子の軽量化、小型・薄型化、フレキシビリティ化を目的として、高分子フィルム上にこれらの素子を形成する技術開発が活発に行われている。すなわち、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料としては、従来、耐熱性を有し且つ情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得るセラミックが用いられていたが、セラミックはフレキシブルではなく薄型化もしにくいので、適用可能な分野が限定されるという欠点があったため、最近では高分子フィルムが基板として用いられている。

[0003] 半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子などの機能素子を高分子フィルム表面に形成するにあたっては、高分子フィルムの特性であるフレキシビリティを利用した、いわゆるロール・ツー・ロールプロセスにて加工することが理想とされている。しかしながら、半導体産業、MEMS産業、ディスプレイ産業等の業界では、これまでウエハベースまたはガラス基板ベース等のリジッドな平面基板を対象としたプロセス技術が構築されてきた。そこで、既存インフラを利用して機能素子を高分子フィルム上に形成するために、高分子フィルムを、例えばガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属板などの無機物からなるリジッドな支持体（無機基板）に貼り合わせ、その上に所望の素子を形成した後に支持体から剥離するというプロセスが用いられている。

[0004] ところで、高分子フィルムと無機物からなる支持体とを貼り合わせた積層体に所望の機能素子を形成するプロセスにおいては、該積層体は高温に曝されることが多い。例えば、ポリシリコンや酸化物半導体などの機能素子の形成においては200℃～600℃程度の温度域での工程が必要である。また、水素化アモルファスシリコン薄膜の作製においては200～300℃程度の温度がフィルムに加わる場合あり、さらにアモルファスシリコンを加熱、脱水素化して低温ポリシリコンとするためには450℃～600℃程度の加熱が必要になる場合がある。したがって、積層体を構成する高分子フィルムには耐熱性が求められるが、現実問題としてかかる高温域にて実用に耐える高分子フィルムは限られている。また、支持体への高分子フィルムの貼り合わせには一般に粘着剤や接着剤を用いることが考えられるが、その際の高分子フィルムと支持体との接合面（すなわち貼り合せ用の接着剤や粘着剤）にも耐熱性が求められる。しかし、通常の貼り合せ用の接着剤や粘着剤は十分な耐熱性を有していないため、機能素子の形成温度が高い場合には接着剤や粘着剤による貼り合わせは適用できない。

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

このような事情に鑑み、フレキシブルな基板上に機能素子を形成した、いわゆるフレキシブル電子デバイスを製造するための、高分子フィルムと無機基板との積層体として、耐熱性に優れ強靱で薄膜化が可能なポリイミドフィルムを、シランカップリング剤を介して無機基板に貼り合わせた積層体が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第5 1 5 2 1 0 4号公報
特許文献2：特許第5 3 0 4 4 9 0号公報
特許文献3：特許第5 5 3 1 7 8 1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上述した積層体では、無機基板と耐熱高分子フィルムとの間にシランカップリング剤を含む層を介在させることにより、デバイス形成前や形成中に無機基板がポリイミドフィルムから剥がれてしまうことを防止するとともに、デバイス形成後には、容易に無機基板をポリイミドフィルムから剥離することを意図している。

しかしながら、高分子フィルムと無機基板との接着力はシランカップリング剤の厚さによって変動するため、大面積において均一な接着強度で両社の接着力をコントロールすることは極めて難しい。すなわち、大型基板においてシランカップリング剤を均一厚さになるように塗布することは困難であり、特に第4．5世代と呼ばれる730mm×920mm以上のサイズを有するガラス基板においては、第4世代（660mm×800mm）サイズに比較して非常に難易度が高く、工業生産上多くの問題を抱えていた。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らはかかる状況に鑑み、鋭意研究を続けた結果、第4．5世代サイズを超える大面積においても、容易にシランカップリング剤の厚さを、ごく薄くかつ均一に制御することが可能で、さらにブリストア欠点が少なく高品位な積層体を得ることができる製造方法を見出した。また本発明の製造方法により、きわめて均質な、極薄いシランカップリング剤層により耐熱高分子フィルムと無機基板が積層された積層体を実現するに至り、さらにかかる積層体を用いることにより、高品位なフレキシブル電子デバイスを製造する

ことができることを見出した。

すなわち、本発明は以下の構成を有する。

[1] 無機基板、アミノ基を含んだシランカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体であって、前記無機基板から前記耐熱高分子フィルムを90°剥離した後の無機基板側の剥離面の窒素元素成分比が3.5原子%を超えて11原子%以下であることを特徴とする積層体。

[2] 前記積層体から前記耐熱高分子フィルムを剥離する際の90°剥離法による接着強度が、0.06N/cm以上、0.25N/cm以下であることを特徴とする[1]に記載の積層体。

[3] 前記無機基板の表面粗さRaが1nm以上1000nm以下であることを特徴とする[1]または[2]に記載の積層体

[4] 前記耐熱高分子フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の積層体。

[5] ブリスター欠点密度が1平方mあたり5か所以下であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の積層体。

[6] 前記耐熱高分子フィルムが長方形であり、面積が0.65平方m以上であり、長方形の一辺が少なくとも700mm以上であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の積層体。

[7]

(1) 無機基板の少なくとも一方の面にアミノ基を含んだシランカップリング剤を塗布する工程、

(2) 前記無機基板のシランカップリング剤塗布面、及び/又は、耐熱高分子フィルムの接着面側に、水性媒体を供給する工程、

(3) 前記無機基板のシランカップリング剤塗布面と耐熱高分子フィルムとを重ねる工程、

(4) 前記水性媒体を無機基板のシランカップリング剤塗布面と耐熱高分子フィルムの接着面との間から押し出ししながら両者を加圧する工程、

を少なくとも有することを特徴とする、無機基板、アミノ基を含んだシラ

ンカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体の製造方法。

[8]

(1) 耐熱性高分子フィルムの少なくとも一方の面にアミノ基を含んだシランカップリング剤を塗布する工程、

(2) 無機基板の接着面側、及び／又は、耐熱高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面に、水性媒体を供給する工程、

(3) 前記無機基板と耐熱性高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面とを重ねる工程、

(4) 前記水性媒体を無機基板の接着面と耐熱高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面との間から押し出しながら両者を加圧する工程、

を少なくとも有することを特徴とする、無機基板、アミノ基を含んだシランカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体の製造方法。

[9] 前記[7]または[8]に記載の製造工程で得られた積層体の、耐熱高分子フィルムの無機基板との接着面とは反対側の面に機能素子を形成する工程を含むフレキシブル電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009] 従来技術にて説明した通り、フレキシブル電子デバイスを製造するための耐熱高分子フィルムと、主にガラス板などの無機基板との積層体においては、特に大面積において、シランカップリング剤を均質に塗布することが困難であり、結果として耐熱高分子フィルムと無機基板との接着強度を均一適正に制御することが困難であった。

しかしながら、本発明によれば、この接着強度を、 0.06 N/cm 以上、 0.25 N/cm 以下の範囲に制御可能であり、さらに前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板の間のブリストア欠点が生じにくく、面積が 0.65 平方m以上の長方形で、少なくとも一辺が 700 mm 以上ある大面積な積層体を実現でき、さらにこの積層体を用いることにより、大面積のフレキシブ

ル電子デバイスの製造方法を提供することができる。

[0010] 以下、煩雑さを避けるために耐熱高分子フィルムを単に高分子フィルムあるいはフィルム、無機基板を単に基板と記す場合がある。また単にシランカップリング剤はアミノ基含有シランカップリング剤である。

本発明は、高分子フィルムないし無機基板のいずれかにシランカップリング剤を塗布した後に両者を貼り合わせ（ラミネート）する点は従来技術と同じであるが、ラミネートの際に、両者の間に水性媒体（例えば純水ないし水と低級アルコールなどの水溶性溶剤と混合溶媒）を介在させ、該水性媒体を接着面から外に押し出しながらラミネートする点が大きく異なる。

かかる方法により、無機基板ないし高分子フィルム間の余分なシランカップリング剤を除去することができ、シランカップリング剤の量は、基板、フィルムの少なくともいずれかの表面に親和力で配意した必要最低限の量にコントロールされる。

基板と高分子フィルムとの接着力が経時的に、あるいは、高温プロセスを経た後などに変化するのは、過剰に存在し、未反応だったシランカップリング剤の反応が進むためであると推察されるが、本発明の方法によればこのような余剰の未反応物を基板とフィルムとの接着界面から排除することができるのである。

[0011] この方法により、フィルムを剥離した後の無機基板表面の、E S C Aで観察される窒素元素（N元素）成分比が3.5原子%を超えて11原子%以下である積層体を得ることができる。このN元素はアミノ基含有シランカップリング剤の存在を反映するものである。このため、例えばSUS基板やCu基板、 Al_2O_3 基板のように基板中にSi原子を含まない基板の場合でも、無機基板から前記耐熱高分子フィルムを90°剥離した後の無機基板側の剥離面のSi元素成分比が15原子%から25原子%程度検出される。

[0012] さらにこの貼り合わせ方法では、過剰なシランカップリング剤を排除するために、シランカップリング剤の縮合による異物が生成しにくくなり、同時に、接着面に混在したゴミ等も押し出されるため、接着界面の粒子径の異物

が激減し、結果としたそれら異物が核となるブリスター欠点（気泡、ウキなどとも呼ばれる）数が低減される。

[0013] 前記構成によれば、シランカップリング剤層が十分な接着強度を持つ厚さであり、かつ余分なシランカップリング剤がないため、接着強度が強すぎることにならず、初期接着強度が、 0.06 N/cm 以上、 0.25 N/cm 以下の範囲となる。このことは、実施例からも明らかである。この点、本発明者らは、無機基板上にシランカップリング剤を堆積させていく初期では、無機基板の表面にOH基が多く存在していることから、このOH基とシランカップリング剤層とが水素結合や化学反応などにより結びつく結果、強固なシランカップリング剤層が得られるが、シランカップリング剤堆積時間を長くすると、必ずしも結合が強固ではないシランカップリング剤層が、耐熱高分子フィルム中に入り込みやすく、また、入り込んだところでの結合の仕方によって接着強度が変わってくると推察している。

[0014] 前記構成においては、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との 90° （ 90 度）初期接着強度が、 0.06 N/cm 以上、 0.25 N/cm 以下であることが好ましい。

[0015] 前記 90 度初期接着強度が 0.06 N/cm 以上であると、デバイス形成前や形成中に耐熱高分子フィルムが無機基板から剥がれてしまうことを好適に防止することができる。前記 90 度初期接着強度が 0.25 N/cm 以下であると、機械剥離時にデバイスを破壊することなく剥離できる。

[0016] 前記構成においては、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板の間のブリスター欠点密度が 1 m^2 あたり5か所以下であることが好ましい。

[0017] 前記無機基板の表面粗さ R_a は 1 nm 以上 1000 nm 以下であることが好ましい。

[0018] 前記構成においては、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板の間の気泡が $500\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ あたり、1個以下であることが好ましい。

[0019] 前記気泡が $500\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ あたり、1個以下であるであると、耐熱高分子フィルム上にデバイスを作製する際に、気泡の成長によるデバイス

の破壊される可能性を著しく低減することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は無機基板にシランカップリング剤を塗布する装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本明細書において、耐熱高分子とは、融点が好ましくは400℃以上、より好ましくは500℃以上であり、ガラス転移温度が好ましくは250℃以上、より好ましくは320℃以上、さらに好ましくは380℃以上の高分子である。以下、煩雑さを避けるために単に高分子とも称する。本明細書において、融点、及び、ガラス転移温度は、示差熱分析(DSC)により求めるものである。なお、融点が500℃を越える場合には、該当温度にて加熱した際の熱変形挙動を目視観察することで融点に達しているか否かを判断して良い。

[0022] 前記耐熱高分子フィルム(以下、単に高分子フィルムとも称する)としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、フッ素化ポリイミドといったポリイミド系樹脂(例えば、芳香族ポリイミド樹脂、脂環族ポリイミド樹脂); ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートといった共重合ポリエステル(例えば、全芳香族ポリエステル、半芳香族ポリエステル); ポリメチルメタクリレートに代表される共重合(メタ)アクリレート; ポリカーボネート; ポリアミド; ポリスルホン; ポリエーテルスルホン; ポリエーテルケトン; 酢酸セルロース; 硝酸セルロース; 芳香族ポリアミド; ポリ塩化ビニル; ポリフェノール; ポリアリレート; ポリフェニレンスルフィド; ポリフェニレンオキシド; ポリスチレン等のフィルムを例示できる。

ただし、前記高分子フィルムは、450℃以上の熱処理を伴うプロセスに用いられることが前提であるため、例示された高分子フィルムの中から実際に適用できる物は限られる。前記高分子フィルムのなかでも好ましくは、所

謂スーパーエンジニアリングプラスチックを用いたフィルムであり、より具体的には、芳香族ポリイミドフィルム、芳香族アミドフィルム、芳香族アミドイミドフィルム、芳香族ベンゾオキサゾールフィルム、芳香族ベンゾチアゾールフィルム、芳香族ベンゾイミダゾールフィルム等が挙げられる。

[0023] 以下に前記高分子フィルムの一例であるポリイミド系樹脂フィルム（ポリイミドフィルムと称する場合もある）についての詳細を説明する。一般にポリイミド系樹脂フィルムは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（以下では「ポリアミド酸フィルム」ともいう）とし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。

[0024] ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の塗布は、例えば、スピンコート、ドクターブレード、アプリケーター、コンマコーター、スクリーン印刷法、スリットコート、リバースコート、ディップコート、カーテンコート、スリットダイコート等従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0025] ポリアミド酸を構成するジアミン類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類等を用いることができる。耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、芳香族ジアミン類の中では、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類がより好ましい。ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性ととともに、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類は、単独で用いてもよし二種以上を併用してもよい。

[0026] ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、特に限定はなく、例えば、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-

(*m*-アミノフェニル) ベンゾオキサゾール、2, 2' - *p*-フェニレンビス (5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2' - *p*-フェニレンビス (6-アミノベンゾオキサゾール)、1 - (5-アミノベンゾオキサゾール) - 4 - (6-アミノベンゾオキサゾール) ベンゼン、2, 6 - (4, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (4, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 4' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 3' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール、2, 6 - (3, 3' - ジアミノジフェニル) ベンゾ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール等が挙げられる。

[0027] 上述したベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類以外の芳香族ジアミン類としては、例えば、2, 2' - ジメチル-4, 4' - ジアミノビフェニル、1, 4-ビス [2 - (4-アミノフェニル) - 2-プロピル] ベンゼン (ビスアニリン)、1, 4-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、2, 2' - ジトリフルオロメチル-4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4' - ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4 - (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4 - (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2-ビス [4 - (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4 - (3-アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、*m*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、*p*-アミノベンジルアミン、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェ

ニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-
-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホ
ン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニ
ルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベン
ゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフ
フェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ
ジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン
、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-
-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[
4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス[4-(
4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(4-ア
ミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフ
フェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)
フェニル]ブタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェ
ニル]ブタン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブ
タン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2
、3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(
4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ
)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェ
フェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノ
キシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチ
ルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3
、5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェ
フェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、
1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミ
ノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン
、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-
アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ

) フェニル] スルフィド、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 3 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4' - ビス [(3 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 3 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス [3 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホキシド、4, 4' - ビス [3 - (4 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [3 - (3 - アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [4 - (4 - アミノ - α , α - ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4' - ビス [4 - (4 - アミノ - α , α - ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4 - {4 - (4 - アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン、1, 4 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェノキシ - α , α - ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェノキシ - α , α - ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3 - ビス [4 - (4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ) - α , α - ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3 - ビス [4 - (4 - アミノ - 6 - フルオロフェノキシ) - α , α - ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3 - ビス [4 - (4 - アミノ - 6 - メチルフェノキシ) - α , α - ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3 - ビス [4 - (4 - アミノ - 6 -

シアノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、3, 3' - ジアミノ-4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ-5, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ-4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ-5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ-4, 4' - ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ-5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ-4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ-5' - ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2, 6-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリル、および前記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てが、ハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基またはアルコキシル基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基またはアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

[0028] 前記脂肪族ジアミン類としては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサ

ン、1, 8-ジアミノオタン等が挙げられる。

前記脂環式ジアミン類としては、例えば、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルシクロヘキシルアミン)等が挙げられる。

芳香族ジアミン類以外のジアミン(脂肪族ジアミン類および脂環式ジアミン類)の合計量は、全ジアミン類の20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。換言すれば、芳香族ジアミン類は全ジアミン類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0029] ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸類としては、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族テトラカルボン酸類(その酸無水物を含む)、脂肪族テトラカルボン酸類(その酸無水物を含む)、脂環族テトラカルボン酸類(その酸無水物を含む)を用いることができる。中でも、芳香族テトラカルボン酸無水物類、脂環族テトラカルボン酸無水物類が好ましく、耐熱性の観点からは芳香族テトラカルボン酸無水物類がより好ましく、光透過性の観点からは脂環族テトラカルボン酸類がより好ましい。これらが酸無水物である場合、分子内に無水物構造は1個であってもよいし2個であってもよいが、好ましくは2個の無水物構造を有するもの(二無水物)がよい。テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0030] 脂環族テトラカルボン酸類としては、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸等の脂環族テトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の無水物構造を有する二無水物(例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等)が好適である。なお、脂環族テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

脂環式テトラカルボン酸類は、透明性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0031] 芳香族テトラカルボン酸類としては、特に限定されないが、ピロメリット酸残基（すなわちピロメリット酸由来の構造を有するもの）であることが好ましく、その酸無水物であることがより好ましい。このような芳香族テトラカルボン酸類としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物等が挙げられる。

芳香族テトラカルボン酸類は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0032] 前記高分子フィルムの厚さは3 μm 以上が好ましく、より好ましくは11 μm 以上であり、さらに好ましくは24 μm 以上であり、より一層好ましくは45 μm 以上である。前記高分子フィルムの厚さの上限は特に制限されないが、フレキシブル電子デバイスとして用いるためには250 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは150 μm 以下であり、さらに好ましくは90 μm 以下である。

[0033] 前記高分子フィルムの30°Cから300°Cの間の平均のCTEは、好ましくは、-5 ppm/°C~+20 ppm/°Cであり、より好ましくは-5 ppm/°C~+15 ppm/°Cであり、さらに好ましくは1 ppm/°C~+10 ppm/°Cである。CTEが前記範囲であると、一般的な支持体（無機基板）との線膨張係数の差を小さく保つことができ、熱を加えるプロセスに供しても高分子フィルムと無機基板とが剥がれることを回避できる。ここにCTEとは温度に対して可逆的な伸縮を表すファクターである。なお、前記高分

子フィルムのCTEとは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）のCTE及び幅方向（TD方向）のCTEの平均値を指す。前記高分子フィルムのCTEの測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0034] 前記高分子フィルムの30℃から500℃の間の熱収縮率は、±0.9%であることが好ましく、さらに好ましくは±0.6%である。熱収縮率は温度に対して非可逆的な伸縮を表すファクターである。

[0035] 前記高分子フィルムの引張破断強度は、60MPa以上が好ましく、より好ましくは120MPa以上であり、さらに好ましくは240MPa以上である。引張破断強度の上限は特に制限されないが、事実上1000MPa程度未満である。前記引張破断強度が60MPa以上であると、無機基板から剥離する際に前記高分子フィルムが破断してしまうことを防止することができる。なお、前記高分子フィルムの引張破断強度とは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）の引張破断強度及び幅方向（TD方向）の引張破断強度の平均値を指す。前記高分子フィルムの引張破断強度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0036] 前記高分子フィルムの引張破断伸度は、1%以上が好ましく、より好ましくは5%以上であり、さらに好ましくは20%以上である。前記引張破断伸度が、1%以上であると、取り扱い性に優れる。なお、前記高分子フィルムの引張破断伸度とは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）の引張破断伸度及び幅方向（TD方向）の引張破断伸度の平均値を指す。前記高分子フィルムの引張破断伸度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0037] 前記高分子フィルムの引張弾性率は、3GPa以上が好ましく、より好ましくは6GPa以上であり、さらに好ましくは8GPa以上である。前記引張弾性率が、3GPa以上であると、無機基板から剥離する際の前記高分子フィルムの伸び変形が少なく、取り扱い性に優れる。前記引張弾性率は、20GPa以下が好ましく、より好ましくは12GPa以下であり、さらに好ましくは10GPa以下である。前記引張弾性率が、20GPa以下であると、前記高分子フィルムをフレキシブルなフィルムとして使用できる。なお

、前記高分子フィルムの引張弾性率とは、高分子フィルムの流れ方向（MD方向）の引張弾性率及び幅方向（TD方向）の引張弾性率の平均値を指す。前記高分子フィルムの引張弾性率の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0038] 前記高分子フィルムの厚さ斑は、20%以下であることが好ましく、より好ましくは12%以下、さらに好ましくは7%以下、特に好ましくは4%以下である。厚さ斑が20%を超えると、狭小部へ適用し難くなる傾向がある。なお、フィルムの厚さ斑は、例えば接触式の膜厚計にて被測定フィルムから無作為に10点程度の位置を抽出してフィルム厚を測定し、下記式に基づき求めることができる。

フィルムの厚さ斑（%）

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

[0039] 前記高分子フィルムは、その製造時において幅が300mm以上、長さが10m以上の長尺高分子フィルムとして巻き取られた形態で得られるものが好ましく、巻取りコアに巻き取られたロール状高分子フィルムの形態のものがより好ましい。前記高分子フィルムがロール状に巻かれていると、ロール状に巻かれた耐熱高分子フィルムという形態での輸送が容易となる。

[0040] 積層体の形状は長方形以外に円形正方形など様々な形があり得る。長方形の積層体とする時点で耐熱高分子フィルムも多くは長方形であり、使用用途によってその大きさは小さいもの大きいもの様々なものに適用できる。面積が0.65平方m以上でも作製可能であり、長方形の一辺が少なくとも700mm以上であることも可能である。大面積のデバイス作製でのより好ましい面積は0.7平方m以上であり、さらに好ましくは1平方m以上、5平方m以下が作製しやすい。下限は特に限定されず、0.01平方m以上であることが好ましく、より好ましくは0.1平方m以上である。また、より好ましい長方形の一辺の長さは、800mmであり、さらに好ましくは900mm以上である。下限は特に限定されないが、50mm以上であることが好ましく、より好ましくは100mm以上である。

[0041] 前記高分子フィルムにおいては、ハンドリング性および生産性を確保する為、高分子フィルム中に粒子径が10~1000nm程度の滑材（粒子）を、0.03~3質量%程度、添加・含有させて、高分子フィルム表面に微細な凹凸を付与して滑り性を確保することが好ましい。

[0042] 本発明の無機基板は無機物からなる基板として用いることのできる板状のものであればよく、例えば、ガラス板、セラミック板、半導体ウエハ、金属等を主体としているもの、および、これらガラス板、セラミック板、半導体ウエハ、金属の複合体として、これらを積層したもの、これらが分散されているもの、これらの繊維が含有されているものなどが挙げられる。

本発明では構成元素として窒素を含まない無機基板が好ましく用いられる。

[0043] 前記ガラス板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス（96%シリカ）、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス（パイレックス（登録商標））、ホウケイ酸ガラス（無アルカリ）、ホウケイ酸ガラス（マイクロシート）、アルミノケイ酸塩ガラス等が含まれる。これらの中でも、線膨張係数が5ppm/K以下のものが望ましく、市販品であれば、液晶用ガラスであるコーニング社製の「コーニング（登録商標）7059」や「コーニング（登録商標）1737」、「EAGLE」、旭硝子社製の「AN100」、日本電気硝子社製の「OA10」、「OA11」、SCHOTT社製の「AF32」などが望ましい。

[0044] 前記半導体ウエハとしては、特に限定されないが、シリコンウエハ、ゲルマニウム、シリコン-ゲルマニウム、ガリウム-ヒ素、アルミニウム-ガリウム-インジウム、窒素-リン-ヒ素-アンチモン、SiC、InP（インジウム燐）、InGaAs、GalnAs、LT、LN、ZnO（酸化亜鉛）やCdTe（カドミウムテルル）、ZnSe（セレン化亜鉛）などのウエハが挙げられる。なかでも、好ましく用いられるウエハはシリコンウエハであり、特に好ましくは8インチ以上のサイズの鏡面研磨シリコンウエハである。

[0045] 前記金属としては、W、Mo、Pt、Fe、Ni、Auといった単一元素金属や、インコネル、モネル、ニモニック、炭素銅、Fe-Ni系インバー合金、スーパーインバー合金、鋼（炭素鋼）といった合金等が含まれる。また、これら金属に、他の金属層、セラミック層を付加してなる多層金属板も含まれる。この場合、付加層との全体の線膨張係数（CTE）が低ければ、主金属層にCu、Alなども用いられる。付加金属層として使用される金属としては、高分子フィルムとの密着性を強固にするもの、拡散がないこと、耐薬品性や耐熱性が良いこと等の特性を有するものであれば限定されるものではないが、Cr、Ni、TiN、Mo含有Cuなどが好適な例として挙げられる。

[0046] 前記無機基板の平面部分はある程度平坦であることが必要である。前記無機基板の表面の一部または全部の表面粗さRaは1nm以上であることが好ましく、より望ましくは3nm以上であればよく、また好ましくは1000nm以下であり、より望ましくは600nm以下、さらに望ましくは、1000nm以下である。前記範囲内であれば、安定して、前記高分子フィルムと貼り合わせをすることができる。これより粗いと、高分子フィルム層と無機基板との接着強度が不十分となる場合がある。前記無機基板の表面粗さRaは前記高分子フィルムと貼り合わせる前の値である。

[0047] 前記無機基板の厚さは特に制限されないが、取り扱い性の観点より10mm以下の厚さが好ましく、3mm以下がより好ましく、1.3mm以下がさらに好ましい。厚さの下限については特に制限されないが、好ましくは0.05mm以上、より好ましくは0.3mm以上、さらに好ましくは0.5mm以上である。

[0048] 本発明のシランカップリング剤（SCA）は、無機基板と金属含有層との間に物理的ないし化学的に介在し、無機基板と高分子フィルムとを接着する作用を有する。

本発明で用いられるシランカップリング剤は少なくともアミノ基を有するカップリング剤を含む。

シランカップリング剤の好ましい具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0049] 前記シランカップリング剤のなかでも、1つの分子中に1個のケイ素原子を有するシランカップリング剤が特に好ましく、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで特に高い耐熱性が要求される場合、Siとアミノ基の間を芳香族基でつないだものが望ましい。

前記カップリング剤としては、前記のほかに、1,1-アミノ-1-ウンデセンチオールも使用することができる。

[0050] シランカップリング剤層の形成方法としては、シランカップリング剤溶液を前記無機基板に塗布する方法や蒸着法などを用いることができる。なお、シランカップリング剤層の形成は、前記耐熱高分子の表面に行ってもよい。

[0051] シランカップリング剤溶液を塗布する方法としては、シランカップリング剤をアルコールなどの溶媒で希釈した溶液を用いて、スピンコート法、カー

テンコート法、ディップコート法、スリットダイコート法、グラビアコート法、バーコート法、コンマコート法、アプリケーション法、スクリーン印刷法、スプレーコート法等の従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

[0052] また、シランカップリング剤層を蒸着法によって形成することもでき、具体的には、前記無機基板をシランカップリング剤の蒸気、すなわち実質的に気体状態のシランカップリング剤に暴露して形成する。シランカップリング剤の蒸気は、液体状態のシランカップリング剤を40℃～シランカップリング剤の沸点程度までの温度に加熱することによって得ることができる。シランカップリング剤の沸点は、化学構造によって異なるが、概ね100～250℃の範囲である。ただし200℃以上の加熱は、シランカップリング剤の有機基側の副反応を招く恐れがあるため好ましくない。

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

前記無機基板をシランカップリング剤に暴露する時間は特に制限されないが、20時間以内が好ましく、より好ましくは60分以内、さらに好ましくは15分以内、最も好ましくは10分以内である。

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

[0053] シランカップリング剤層の膜厚は、無機基板、高分子フィルム等と比較しても極めて薄く、機械設計的な観点からは無機基板の最も高い部分と高分子フィルム面の間は無視される程度の厚さである。原理的には最低限、単分子層オーダーの厚さがあれば十分である。しかしながら、粗面を埋める必要があることから、実効的には膜厚が厚い必要がある。すなわち、無機基板の粗

面の体積程度のシランカップリング剤が必要となる。粗面上にごく薄いものが存在するため、膜厚の測定は困難である場合が多い。シランカップリング剤層の膜厚は無機基板の上端より一般には20nm未満であり、15nm以下が好ましく、さらに実用上は10nm以下が好ましく、より好ましくは7nm以下、さらに好ましくは5nm以下である。ただし、シランカップリング剤層が均一な塗膜としてではなく、クラスター状に存在する場合、高分子フィルムとの接着面積が減少するため、望ましくない。なお、シランカップリング剤層の膜厚は、塗布時のシランカップリング剤溶液の濃度と塗布量から計算して求めることができる。

[0054] 本発明における積層体は、無機基板と、アミノ基含有シランカップリング剤層と、耐熱高分子フィルムとがこの順で積層されており、前記無機基板から前記耐熱高分子フィルムを90°剥離した後の無機基板の剥離面の窒素元素比が3.5原子%を超える必要がある。好ましくは4原子%以上であり、さらに好ましくは5原子%以上である。また、11原子%以下である。好ましくは9原子%以下であり、さらに好ましくは8原子%以下である。窒素元素比が前記範囲内であると、前記耐熱高分子フィルムと前記無機基板との接着強度を均一適正に制御することができる。また、無機基板と高分子フィルム間に気泡が生じることを防いでいる。

[0055] 本発明の積層体はブリスター欠点密度が1平方mあたり5か所以下であることが好ましい。より好ましくは4か所以下であり、さらに好ましくは3か所以下である。下限は特に限定されないが、工業的には1か所以上であっても差し支えない。前記範囲内であれば、高品質の積層体を得ることができる。

[0056] かかる積層体は、

[A法]

(1) 無機基板の少なくとも一方の面にアミノ基を含んだシランカップリング剤を塗布する工程、

(2) 前記無機基板のシランカップリング剤塗布面、及び/又は、耐熱高

分子フィルムの接着面側に、水性媒体を供給する工程、

(3) 前記無機基板のシランカップリング剤塗布面と耐熱高分子フィルムとを重ねる工程、

(4) 前記水性媒体を無機基板のシランカップリング剤塗布面と耐熱高分子フィルムの接着面との間から押し出しながら両者を加圧する工程、

を好ましくはこの順で行うことを特徴とする積層法により得ることができる。

また本発明では、

[B法]

(1) 耐熱性高分子フィルムの少なくとも一方の面にアミノ基を含んだシランカップリング剤を塗布する工程、

(2) 無機基板の接着面側、及び／又は、耐熱高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面に、水性媒体を供給する工程、

(3) 前記無機基板と耐熱性高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面とを重ねる工程、

(4) 前記水性媒体を無機基板の接着面と耐熱高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面との間から押し出しながら両者を加圧する工程、

を好ましくはこの順で行うことを特徴とする積層法により得ることができる。

[0057] ここに水性媒体としては、水、水と水溶性溶剤との混合媒体を用いることができる。水溶性溶剤としては低級アルコール、低分子のケトン、あるいはテトラヒドロフランなどを用いることができ、好ましく用いられる水性媒体は純水、水とメタノールの混合溶媒、水とエタノールの混合溶媒、水、イソプロパノール、メチルエチルケトンの混合溶媒、水とテトラヒドロフランの混合溶媒などである。本発明で特に好ましく用いられる水性媒体は水、室温で液体の1価アルコール、2価アルコール、3価アルコール、あるいはこれらのうちの2以上の成分を有する混合物である。また水性媒体と無機基板ないし高分子フィルムとの濡れ性を改善するために水性媒体に微量の界面活性

剤を添加してもよい。

[0058] 水性媒体で基板またはフィルムの接着面を濡らす方法としては、スポイトやディスペンサーによる滴下、バルブからの吐出、スプレーノズルなどからミスト状にして噴射するなど既存の方法が適用できる。また、基板ないしフィルムを水性媒体に浸漬させることも濡らすための有効な手段である。

なお、水性媒体として水ないしアルコールを含んだ液体を用いた場合にはシランカップリング剤の反応促進にも寄与する。

[0059] 無機基板と耐熱高分子フィルムの貼り合わせ方法としてはプレス法、ロールラミネータ法などを適用することができる。例えば、大気圧雰囲気下あるいは真空中で、プレス、ラミネート、ロールラミネートで面状にないし線状に加圧を行うことができる。また加圧の際に加熱することによりプロセスを促進することもできる。本発明では、大気雰囲気下でのプレスまたはロールラミネートが好ましく、特にロールを用いて行う方法（ロールラミネート等）が接着界面の水性媒体を順次接着面から押し出しながら貼り合わせが出来るため好ましい。

[0060] 加圧（加圧処理）する際の圧力としては、0.1MPa～20MPaが好ましく、さらに好ましくは0.2MPa～3MPaである。20MPa以下であると、無機基板を破損することを抑制できる。また、0.1MPa以上であると、密着しない部分が生じることや、接着が不十分になることを防止できる。加圧処理の際に加熱（加圧加熱処理）することも好ましい。加圧加熱処理の際の温度としては、好ましくは80℃～400℃、より好ましくは100℃～200℃である。温度が高すぎると、高分子フィルムにダメージを与えるおそれがあり、温度が低すぎると、密着力が弱くなる傾向がある。

また加圧加熱処理は、上述のように大気圧雰囲気中で行うこともできるが、真空下で行ったほうが、接着力の均一性を得ることができる場合がある。真空度としては、通常の油回転ポンプによる真空度で充分であり、10 Torr以下程度あれば充分である。

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

[0061] 前記加圧加熱処理は加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行うことが可能である。この場合、まず、比較的低温（例えば120℃未満、より好ましくは80以上、110℃以下の温度）で高分子フィルムと無機基板とを加圧（好ましくは0.2～50MPa程度）して両者の密着確保し、その後、圧力下（好ましくは20MPa以下、0.2MPa以上）もしくは常圧にて比較的高温（例えば80℃以上、より好ましくは100～250℃、さらに好ましくは120～220℃）で加熱することにより、密着界面の化学反応が促進されて高分子フィルムと無機基板とを積層できる。

[0062] 以上により、前記無機基板と前記高分子フィルムとが貼り合わされた積層体を得ることができる。

ただし、本発明に係る積層体の製造方法は、この例に限定されない。他の例として、前記耐熱高分子フィルム側に純水を滴下することで、ラミネートした時にシランカップリング剤層が水と接することで望ましいシランカップリング剤層としたとほぼ同時に、無機基板を貼り合わせることとしてもよい。

また、記耐熱高分子フィルム側と無機基板の両方に純水を滴下することでシランカップリング剤の反応を促進させ、望む結合状態にする。という方法で無機基板を貼り合わせることとしてもよい。

[0063] かくして、本発明における積層体の好ましい態様としては、耐熱高分子フィルムと無機基板との90度初期接着強度が、0.06N/cm以上、0.25N/cm以下であり、ブリストア欠点密度が1平方mあたり5か所以下であり、このましくは面積が0.65平方m以上でありかつ少なくとも一辺の長さが700mm以上である積層体を得ることができる。

[0064] 前記積層体は、前記積層体から前記耐熱高分子フィルムを剥離する際の90°剥離法による接着強度（以下、90度初期接着強度ともいう）が、0.06 N/cm以上であることが好ましく、0.09 N/cm以上であることがより好ましく、0.1 N/cm以上であることがさらに好ましい。また、前記90度初期接着強度は、0.25 N/cm以下であることが好ましく、0.2 N/cm以下であることがより好ましい。前記90度初期接着強度が0.06 N/cm以上であると、デバイス形成前や形成中に耐熱高分子フィルムが無機基板から剥がれてしまうことを防止することができる。また、前記90度初期接着強度が0.25 N/cm以下であると、デバイス形成後、無機基板と耐熱高分子フィルムとを剥離しやすい。つまり、前記90度初期接着強度が0.25 N/cm以下であると、デバイス形成中に、無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の接着強度が多少上昇したとしても、両者を容易に剥離しやすい。

本明細書において、前記90度初期接着強度は、前記積層体を、大気雰囲気下、200℃1時間熱処理した後の無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の90度接着強度をいう。

[0065] 前記90度初期接着強度の測定条件は、下記の通りである。

無機基板に対して耐熱高分子フィルムを90度の角度で引き剥がす。

5回測定を行い、平均値を測定値とする。

測定温度 ; 室温 (25℃)

剥離速度 ; 100 mm/min

雰囲気 ; 大気

測定サンプル幅 ; 2.5 cm

より詳細には、実施例に記載の方法による。

[0066] 本明細書において、初期接着強度に加え、熱処理後接着強度も前記範囲内であることが好ましい。熱処理後接着強度とは、前記積層体を、大気雰囲気下、200℃1時間熱処理した後、さらに、450℃1時間熱処理した後の無機基板と耐熱高分子フィルムとの間の90度接着強度をいう。

- [0067] 本明細書において、「接着強度」とは、「初期接着強度」と「熱処理後接着強度」との両方を意味する。つまり、「接着強度が、 0.06 N/cm 以上、 0.25 N/cm 以下」とは、「初期接着強度が、 0.06 N/cm 以上、 0.25 N/cm 以下」、且つ、「熱処理後接着強度が、 0.06 N/cm 以上、 0.25 N/cm 以下」であることを意味する。
- [0068] 本発明では前記A法またはB法で得られた積層体の、耐熱高分子フィルムの接着面とは反対側の表面に機能素子を形成し、形成後に機能素子ごと前記耐熱高分子フィルムを無機基板から剥離することでフレキシブル電子デバイスを作製することができる。
- [0069] 本明細書において電子デバイスとは、電気配線を担う片面、両面、あるいは多層構造を有する配線基板、トランジスタ、ダイオードなどの能動素子や、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動デバイスを含む電子回路、他、圧力、温度、光、湿度などをセンシングするセンサー素子、バイオセンサー素子、発光素子、液晶表示、電気泳動表示、自発光表示などの画像表示素子、無線、有線による通信素子、演算素子、記憶素子、MEMS素子、太陽電池、薄膜トランジスタなどをいう。
- [0070] 本明細書におけるフレキシブル電子デバイスの製造方法では、上述した方法で作製された積層体の高分子フィルム面上に電子デバイスを形成した後、該高分子フィルムを前記無機基板から剥離する。
- [0071] 電子デバイスが形成された高分子フィルムを無機基板から剥離する方法としては、特に制限されないが、ピンセットなどで端から捲る方法、高分子フィルムに切り込みを入れ、切り込み部分の1辺に粘着テープを貼着させた後にそのテープ部分から捲る方法、高分子フィルムの切り込み部分の1辺を真空吸着した後にその部分から捲る方法等が採用できる。なお、剥離の際に、高分子フィルムの切り込み部分に曲率が小さい曲がりが生じると、その部分のデバイスに応力が加わることになりデバイスを破壊するおそれがあるため、極力曲率の大きな状態で剥がすことが望ましい。例えば、曲率の大きなロールに巻き取りながら捲るか、あるいは曲率の大きなロールが剥離部分に位

置するような構成の機械を使って捲ることが望ましい。

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

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

実施例

[0072] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0073] なお実施例、比較例における各測定値は、特に断りのない限り以下の方法で測定した。

[0074] <耐熱高分子フィルムの厚さ>

マイクロメーター（ファインリ्यूフ社製、ミリトロン1245D）を用いて測定した。

[0075] <耐熱高分子フィルムの引張弾性率、引張破断強度、及び、引張破断伸度>

高分子フィルムの流れ方向（MD方向）および幅方向（TD方向）にそれぞれ100mm×10mmの短冊状に切り出したものを試験片とした。試験片は、幅方向中央部分から切り出した。引張試験機（島津製作所製、オートグラフ（R）、機種名AG-5000A）を用い、温度25℃、引張速度5

0 mm/分、チャック間距離40 mmの条件で、MD方向、TD方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強度及び引張破断伸度を測定した。

[0076] <線膨張係数 (CTE)>

高分子フィルムの流れ方向 (MD方向) および幅方向 (TD方向) において、下記条件にて伸縮率を測定し、30℃~45℃、45℃~60℃のように15℃の間隔での伸縮率/温度を測定し、この測定を300℃まで行い、全測定値の平均値をCTEとして算出した。

機器名 ; MACサイエンス社製TMA4000S
試料長さ ; 20 mm
試料幅 ; 2 mm
昇温開始温度 ; 25℃
昇温終了温度 ; 400℃
昇温速度 ; 5℃/min
雰囲気 ; アルゴン

[0077] <接着強度の測定>

積層体の作製で得られた積層体から高分子フィルムを90度剥離法による接着強度を以下の方法で求めた。

無機基板に対してフィルムを90度の角度で引き剥がす。

測定装置 ; 島津製作所社製 オートグラフAG-1S
測定温度 ; 室温 (25℃)
剥離速度 ; 100 mm/min
雰囲気 ; 大気
測定サンプル幅 ; 2.5 cm

なお、測定は積層体の中央部分と、四角からの合計5点について測定し、その平均値を求めた。

[0078] <ブリスター欠点の計数>

本発明では長径が300 μm以上のものをブリスターとして計数した。ブリスターとはウキ欠点または気泡欠点とも呼ばれ、フィルムが基板に接着せ

ずにバブル状に浮き上がっている個所であって、比較的硬い異物を挟むことによりフィルムがテント状に持ち上げられて生じること多い。

本発明では、無機基板と高分子フィルムとの接着面に焦点を合わせて、積層体を拡大観察し、長径300 μ m以上のブリストアの個数を、少なくとも

G2 (370mm \times 470mm) サイズ積層体については4枚

G4.5 (730mm \times 920mm) サイズ積層体については2枚

G5 (1100mm \times 1250mm) サイズ積層体については1枚

について計数し、1平方mあたりの個数に換算した。

[0079] <窒素元素成分比>

積層体から高分子フィルムを90°剥離した剥離面50mm \times 50mmの範囲をESCAにて分析し、無機基板の剥離面に存在する窒素元素の割合を評価した。装置にはK-Alpha+ (Thermo Fisher Scientific社製)を用いた。測定条件は以下のとおりである。なお、解析の際、バックグラウンドの除去はshirley法にて行った。また、表面組成比は3箇所以上の測定結果の平均値とした。

・測定条件

励起X線：モノクロ化Al K α 線

X線出力：12kV、6mA

光電子脱出角度：90°

スポットサイズ：400 μ m ϕ

パスエネルギー：50eV

ステップ：0.1eV

[0080] <無機基板の表面粗さRa>

Raの測定は、コンフォーカル顕微鏡 (Lasertec製 HYBRID C3) にて行った。

対物レンズ50倍にてスキャン分解能0.06 μ m、色チャンネルBlueモードにて測定を実施した。

測定 (観察) した範囲はX, Yとも約300 μ mの正方形領域で観察を行った。S

US基板については、エッジが測定範囲に入らないようにしたが、特にそれ以上の位置依存でRaの値が変わらないことを確認したうえで、測定では特に位置を定めずに行った。

[0081] [ポリアミド酸溶液Aの調製]

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、前記反応容器内に5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(DAMBO) 223質量部と、N,N-ジメチルアセトアミド4416質量部とを加えて完全に溶解させた。次に、ピロメリット酸二無水物(PMDA) 217質量部とともに、コロイダルシリカ(平均粒径: 0.08 μ m)をジメチルアセトアミドに分散させたスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をコロイダルシリカがポリアミド酸溶液A中のポリマー固形分総量に対して0.7質量%になるように加え、25 $^{\circ}$ Cの反応温度で24時間攪拌して、褐色で粘調なポリアミド酸溶液Aを得た。

[0082] [ポリイミドフィルムの作製例1]

ポリアミド酸溶液Aを、ダイコーターを用いて、鏡面仕上げしたステンレススチール製の無端連続ベルト上に塗布し(塗工幅1240mm)、90~115 $^{\circ}$ Cにて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して両端をカットし、グリーンフィルムを得た。

得られたグリーンフィルムをピンテンターによって、最終ピンシート間隔が1140mmとなるように搬送し、1段目170 $^{\circ}$ Cで2分間、2段目230 $^{\circ}$ Cで2分間、3段目465 $^{\circ}$ Cで6分間として熱処理を施し、イミド化反応を進行させた。その後、2分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端部の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、表1に示すポリイミドフィルム1を得た。

[0083] [ポリイミドフィルムの作製例2]

出来上がりポリイミド膜厚38 μ mとなるようにダイコーターのギャップを変えたこと以外は、同様に操作し、表1に示すポリイミドフィルム2を得た。

[0084] [ポリイミドフィルム3]

宇部興産製の厚さ25 μ mのポリイミドフィルム Upilex 25 S (登録商標)をポリイミドフィルム3として用いた。

[0085] <積層体の作製>

(実施例1)

まず、作製例1で得たポリイミドフィルム1を370mm \times 500mm幅に切り出した。次に、フィルム表面処理としてUV/O₃照射器(LANテクニカル製SKR1102N-03)を用い、UV/O₃の照射を3分間行った。この時UV/O₃ランプとフィルムとの距離は30mmとした。

[0086] 図1に模式図を示す装置を用い、G2サイズの無機基板(370mm \times 470mm、厚さ0.7mmのSUS基板)にアミノ基含有シランカップリング剤を気相を介して塗布した。

無機基板は、純水洗浄、乾燥後にUV/O₃照射器(LANテクニカル製SKR1102N-03)で1分間照射してドライ洗浄したものをを用いた。

無機基板を装置のチャンバー内に静置し、容量1Lの薬液タンクの中に、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、KBM-903)を130g入れて、この外側の湯煎を42 $^{\circ}$ Cに温め、発生するシランカップリング剤蒸気をクリーンドライエアとともにチャンバーに、ガス流量22L/minで送り、シランカップリング剤蒸気に無機基板を暴露した。この際に、基板温度は21 $^{\circ}$ C、クリーンドライエアの温度は23 $^{\circ}$ C、湿度は1.2%RHとした。排気は負圧の排気口に接続したため、チャンバーは10Pa程度の負圧となっていることを差圧計によって確認している。

[0087] このようにしてアミノ基含有シランカップリング剤を塗布した無機基板を、シリコンゴムローラーを装備したロールミネータにセットし、まずシランカップリング剤塗布面にスポイトで100mlの純水を水性媒体として基板全体に広がるように滴下し、基板を濡らした。

[0088] 次いで、ポリイミドフィルムの表面処理面を、無機基板のシランカップリング剤塗布面、すなわち純水で濡らした面に対向するように重ね、無機基板

の一方の一辺から順次回転ロールでポリイミドフィルムと無機基板間の純水を押し出しながら加圧して無機基板とポリイミドフィルムをラミネートして仮積層体を得た。使用したラミネータは、MCK社製の有効ロール幅1350mmのラミネータであり、貼合条件は、エア一元圧力：0.5MPa、ラミネート速度：50mm/秒、ロール温度：22℃、環境温度22℃、湿度55%RHであった。

得られた仮積層体を、クリーンオープンにて200℃10分間加熱処理し、本発明における積層体を得た。同様の操作を4枚の無機基板について実施した。

得られた積層体の評価結果を表2に示す。

[0089] (実施例2～20、比較例1～4)

以下同様に表2～表5に示す条件にて積層体を作製し、積層体の特性を評価した。結果を表2～表5に示す。なお、表中のフィルム、無機基板、および水性媒体は下記のものを用いた。また、表中における注1は、フィルムと無機基板が接着しなかったため、剥離面が定義できず、窒素元素成分比が測定できなかったことを示す。

フィルム1：ポリイミドフィルムの作製例1で得られたポリイミドフィルム

フィルム2：ポリイミドフィルムの作製例2で得られたポリイミドフィルム

フィルム3：宇部興産社製ポリイミドフィルムUpilex25S（登録商標）

ガラス：日本電気硝子社製OA10G

無機基板のサイズは、以下の通りであり、SUS基材（表面粗さRaは45nm）、鋼（炭素鋼）基材（表面粗さRaは35nm）、Cu基材（表面粗さRaは14nm）およびガラス基材（表面粗さRaは0.6nm）のいずれも同じサイズである。

G2サイズ（370mm×470mm）

G4. 5サイズ (730mm×920mm)

G5サイズ (1100mm×1250mm)

水性媒体

純水：超純水

純水+MeOH：純水99／メタノール1（質量比）

純水+EtOH：純水99／エタノール1（質量比）

である。

[0090] [表1]

フィルムNo.			1	2	3
			作製例1	作製例2	宇部興産 Upilex 25S
厚さ		μm	12.5	38.0	25.0
フィルム幅		mm	1160	1160	500
引張破断強度	MD	MPa	446.0	428.0	515.0
	TD		438.0	435.0	520.0
引張弾性率	MD	GPa	7.3	7.7	9.0
	TD		7.2	7.2	9.1
引張破断伸度	MD	%	32.9	32.8	38.5
	TD		35.3	34.7	41.0
線膨張係数 (CTE)	MD	ppm/°C	2.3	2.1	15.4
	TD		2.7	2.6	16.8

[0091]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
フィルム	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 2	フィルム 2	フィルム 2
無機基板	SUS	SUS	SUS	SUS	鋼 (炭素鋼)	鋼 (炭素鋼)
無機基板サイズ	G 2	G 2	G 2	G 2	G 2	G 2
フィルム表面処理	UV/O ₃	UV/O ₃	大気圧 プラズマ	UV/O ₃	大気圧 プラズマ	UV/O ₃
SCA塗布	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側
SCA塗布時間 (min)	3.0	7.0	2.0	2.0	3.0	3.0
水性媒体	純水	純水	純水	純水	純水	純水
初期接着強度(N/cm)	0.09	0.08	0.11	0.12	0.10	0.12
熱処理後接着強度(N/cm)	0.13	0.13	0.08	0.12	0.11	0.14
プリスター密度 (ヶ所/平方m)	7.2	11.5	7.2	5.8	7.2	11.5
無機基板剥離面の窒素元素成分比 (元素%)	9.56	3.55	5.29	10.6	6.70	4.12

[0092] [表3]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
フィルム	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 2	フィルム 2	フィルム 3
無機基板	Cu	CU	Cu	CU	CU	CU
無機基板サイズ	G 2	G 2	G 2	G 2	G 2	G 2
フィルム表面処理	UV/O ₃	UV/O ₃	大気圧 プラズマ	UV/O ₃	大気圧 プラズマ	UV/O ₃
SCA塗布	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側
SCA塗布時間 (min)	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	10.0
水性媒体	純水	純水	純水	純水	純水	純水
初期接着強度(N/cm)	0.16	0.11	0.13	0.13	0.07	0.12
熱処理後接着強度(N/cm)	0.13	0.15	0.15	0.13	0.12	0.12
プリスター密度 (ヶ所/平方m)	7.2	5.8	10.1	7.2	8.6	10.1
無機基板剥離面の窒素元素成分比 (元素%)	7.67	9.49	6.54	4.89	4.84	3.01

[0093]

[表4]

	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
フィルム	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 1	フィルム 2	フィルム 3
無機基板	ガラス	ガラス	SUS	SUS	鋼 (炭素鋼)	Cu
無機基板サイズ	G 2	G 2	G 2	G 2	G 2	G 2
フィルム表面処理	UV/O ₃	UV/O ₃	人気圧 プラズマ	UV/O ₃	人気圧 プラズマ	UV/O ₃
SCA塗布	フィルム側	フィルム側	無機基板側	無機基板側	無機基板側	無機基板側
SCA塗布時間 (min)	3.0	7.0	3.0	10.0	3.0	30.0
水性媒体	純水	純水	なし	なし	なし	なし
初期接着強度 (N/cm)	0.09	0.08				0.33
熱処理後接着強度 (N/cm)	0.17	0.13	—	—	—	0.58
プリスター密度 (ヶ所/平方m)	5.8	10.1	—	—	—	20.2
無機基板剥離面の窒素元素成分比 (元素%)	8.70	4.52	注 1	注 1	注 1	24.70

[0094] [表5]

	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0
フィルム	フィルム 2	フィルム 2	フィルム 1	フィルム 2	フィルム 1	フィルム 2
無機基板	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS
無機基板サイズ	G4.5	G4.5	G 5	G 5	G 5	G 5
フィルム表面処理	UV/O ₃	UV/O ₃	UV/O ₃	UV/O ₃	UV/O ₃	UV/O ₃
SCA塗布	無機基板側	フィルム側	無機基板側	無機基板側	フィルム側	フィルム側
SCA塗布時間 (min)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水性媒体	純水	水 + EtOH	純水	純水	純水 + MeOH	純水 + EtOH
初期接着強度 (N/cm)	0.11	0.11	0.10	0.14	0.11	0.08
熱処理後接着強度 (N/cm)	0.11	0.15	0.12	0.14	0.13	0.10
プリスター密度 (ヶ所/平方m)	5.8	10.1	7.2	5.8	5.8	11.5
無機基板剥離面の窒素元素成分比 (元素%)	3.82	9.43	6.33	10.04	5.03	8.86

[0095] <応用実施例 (フレキシブル電子デバイスの作製)>

実施例 1 5 にて得られた積層体を用い、以下の工程により、ポリイミドフィルム上に真空蒸着法を用いてタングステン膜 (膜厚 75 nm) を形成し、さらに大気にふれることなく、絶縁膜として酸化シリコン膜 (膜厚 150 nm) を積層形成した。次いで、プラズマ CVD 法で下地絶縁膜となる酸化窒化シリコン膜 (膜厚 100 nm) を形成し、さらに大気にふれることなく、アモルファスシリコン膜 (膜厚 54 nm) を積層形成した。

[0096] 次いでアモルファスシリコン膜の水素元素を除去し結晶化を促進し、ポリ

シリコン膜を形成する為に500℃の熱処理を40分間行った。

得られたポリシリコン膜を用いてTF T素子を作製した。まず、ポリシリコン薄膜をパターニングを行って所定の形状のシリコン領域を形成し、適宜、ゲート絶縁膜の形成、ゲート電極の形成、活性領域へのドーピングによるソース領域またはドレイン領域の形成、層間絶縁膜の形成、ソース電極およびドレイン電極の形成、活性化処理を行い、ポリシリコンを用いたPチャンネルTF Tのアレイを作製した。

TF Tアレイ外周の0.5mm程度内側に沿ってUV-YAGレーザーにて高分子フィルム部を焼き切り、切れ目の端部から薄いカミソリ状の刃を用いてすくい上げるように剥離を行い、フレキシブルなA3サイズのTF Tアレイを得た。この時の剥離角度は3度である。剥離は極微力で可能であり、TF Tにダメージを与えることなく剥離することが可能であった。得られたフレキシブルTF Tアレイは3mmφの丸棒に巻き付けても性能劣化は見られず、良好な特性を維持した。

産業上の利用可能性

[0097] 以上述べてきたように、本発明の積層体の製造方法、およびそれから得られる積層体は、大面積であっても安定してムラなく低い接着強度を実現することができ、またブリスター欠点の発生が極めて低頻度であるため、高品質で大面積のフレキシブルデバイスを製造するための仮支持基板として極めて有用である。

符号の説明

- [0098] 1. フローメーター
2. ガス導入口
3. 薬液タンク（シランカップリング剤槽）
4. 温水槽（湯煎）
5. ヒーター
6. 処理室(チャンバー)
7. 被塗布基材

8. 排気口

請求の範囲

- [請求項1] 無機基板、アミノ基を含んだシランカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体であって、前記無機基板から前記耐熱高分子フィルムを90°剥離した後の無機基板側の剥離面の窒素元素成分比が3.5原子%を超えて11原子%以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記積層体から前記耐熱高分子フィルムを剥離する際の90°剥離法による接着強度が、0.06N/cm以上、0.25N/cm以下であることを特徴とする請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記無機基板の表面粗さRaが1nm以上1000nm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記耐熱高分子フィルムがポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の積層体。
- [請求項5] ブリスター欠点密度が1平方mあたり12か所以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の積層体。
- [請求項6] 前記積層体が長方形であり、面積が0.65平方m以上であり、長方形の一辺が少なくとも700mm以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の積層体。
- [請求項7] (1) 無機基板の少なくとも一方の面にアミノ基を含んだシランカップリング剤を塗布する工程、
(2) 前記無機基板のシランカップリング剤塗布面、及び/又は、耐熱高分子フィルムの接着面側に、水性媒体を供給する工程、
(3) 前記無機基板のシランカップリング剤塗布面と耐熱高分子フィルムとを重ねる工程、
(4) 前記水性媒体を無機基板のシランカップリング剤塗布面と耐熱高分子フィルムの接着面との間から押し出ししながら両者を加圧する工程、
を少なくとも有することを特徴とする、無機基板、アミノ基を含ん

だシランカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体の製造方法。

[請求項8]

(1) 耐熱性高分子フィルムの少なくとも一方の面にアミノ基を含んだシランカップリング剤を塗布する工程、

(2) 無機基板の接着面側、及び／又は、耐熱高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面に、水性媒体を供給する工程、

(3) 前記無機基板と耐熱性高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面とを重ねる工程、

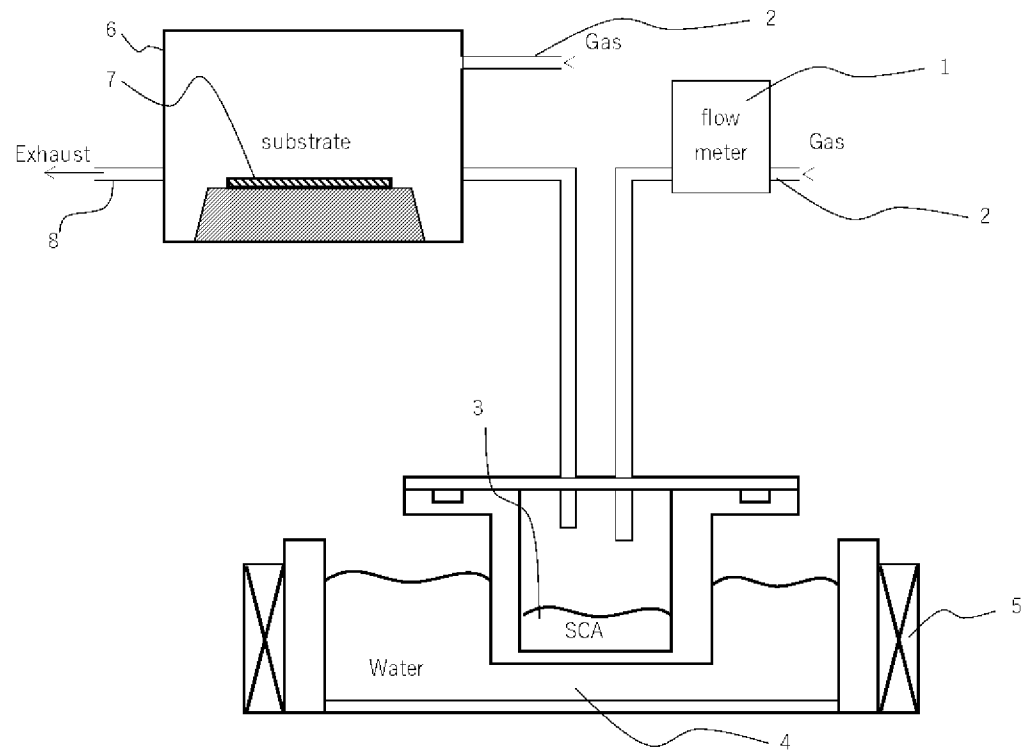
(4) 前記水性媒体を無機基板の接着面と耐熱高分子フィルムのシランカップリング剤塗布面との間から押し出しながら両者を加圧する工程、

を少なくとも有することを特徴とする、無機基板、アミノ基を含んだシランカップリング剤層、耐熱高分子フィルムを、この順で有する積層体の製造方法。

[請求項9]

請求項7または8に記載の製造方法で得られた積層体の、耐熱高分子フィルムの無機基板との接着面とは反対側の表面に機能素子を形成する工程を含むフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/34</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/02</i> (2006.01)i; <i>B29C 65/48</i> (2006.01)i FI: B32B9/00 A; B32B27/34; B29C65/48; H01L21/02 B; H01L21/02 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B1/00-43/00; H01L21/02; B29C65/48		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-59226 A (TOYOBO CO., LTD.) 16 April 2020 (2020-04-16) claims, paragraphs [0001], [0005], [0066], examples, for examples, table 2-4	1-4, 6
A	entire text	5, 7-9
A	JP 2011-63760 A (SEIKO EPSON CORP.) 31 March 2011 (2011-03-31) entire text	1-9
P, X	JP 2020-203961 A (TOYOBO CO., LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24) examples	1-6
P, X	WO 2021/065101 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) for example, examples	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October 2021		Date of mailing of the international search report 26 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/028448

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-59226	A	16 April 2020	(Family: none)	
JP	2011-63760	A	31 March 2011	(Family: none)	
JP	2020-203961	A	24 December 2020	(Family: none)	
WO	2021/065101	A1	08 April 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i; B29C 65/48(2006.01)i FI: B32B9/00 A; B32B27/34; B29C65/48; H01L21/02 B; H01L21/02 C		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B1/00-43/00; H01L21/02; B29C65/48 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2020-59226 A（東洋紡株式会社）16.04.2020（2020-04-16） 特許請求の範囲，0001，0005，0066，実施例，例えば、表2-4 全文	1-4, 6 5, 7-9
A	JP 2011-63760 A（セイコーエプソン株式会社）31.03.2011（2011-03-31） 全文	1-9
P, X	JP 2020-203961 A（東洋紡株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 実施例	1-6
P, X	WO 2021/065101 A1（東洋紡株式会社）08.04.2021（2021-04-08） 例えば、実施例	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 12.10.2021	国際調査報告の発送日 26.10.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/028448

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2020-59226 A	16.04.2020	(ファミリーなし)	
JP 2011-63760 A	31.03.2011	(ファミリーなし)	
JP 2020-203961 A	24.12.2020	(ファミリーなし)	
WO 2021/065101 A1	08.04.2021	(ファミリーなし)	