

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140238 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056347
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (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 2015-042875 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江原 和也(EBARA Kazuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 進藤和也(SHINDO Kazuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PEELING LAYER FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 剥離層形成用組成物

(57) Abstract: A peeling layer forming composition is provided which contains polyamic acid, a carbon-based filler, and an organic solvent.

(57) 要約: ポリアミック酸と、炭素系フィラーと、有機溶媒とを含む剥離層形成用組成物を提供する。



WO 2016/140238 A1

明 細 書

発明の名称：剥離層形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、剥離層形成用組成物に関し、詳述すれば、基体上に設ける剥離層を形成するための剥離層形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子デバイスには曲げるという機能付与や薄型化及び軽量化といった性能が求められている。このことから、従来の重く脆弱で曲げることができないガラス基板に代わって、軽量なフレキシブルプラスチック基板を用いることが求められる。また、新世代ディスプレイでは、軽量なフレキシブルプラスチック基板を用いる、アクティブフルカラー（active full-color）T F Tディスプレイパネルの開発が求められている。そこで、樹脂フィルムを基板とした電子デバイスの製造方法が各種検討され始めており、新世代ディスプレイでは、既存のT F T設備を転用可能なプロセスで製造検討が進められている。

[0003] 特許文献1、2及び3は、ガラス基板上にアモルファスシリコン薄膜層を形成し、その薄膜層上にプラスチック基板を形成した後に、ガラス面側からレーザーを照射して、アモルファスシリコンの結晶化に伴い発生する水素ガスによりプラスチック基板をガラス基板から剥離する方法を開示する。また、特許文献4は、特許文献1～3開示の技術を用いて被剥離層（特許文献4において「被転写層」と記載される）をプラスチックフィルムに貼りつけて液晶表示装置を完成させる方法を開示する。

[0004] しかし、特許文献1～4開示の方法、特に特許文献4開示の方法は、透光性の高い基板を使用することが必須であり、基板を通過させ、更に非晶質シリコンに含まれる水素を放出させるのに十分なエネルギーを与えるため、比較的大きなレーザー光の照射が必要とされ、被剥離層に損傷を与えてしまうという問題がある。また、レーザー処理に長時間を要し、大面積を有する被

剥離層を剥離するのは困難であるため、デバイス作製の生産性を挙げることは難しいという問題もある。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平 1 0－1 2 5 9 2 9 号公報
特許文献2：特開平 1 0－1 2 5 9 3 1 号公報
特許文献3：国際公開第 2 0 0 5／0 5 0 7 5 4 号
特許文献4：特開平 1 0－1 2 5 9 3 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、フレキシブル電子デバイスの樹脂基板に損傷を与えることなく剥離することができる剥離層形成用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリアミク酸と、炭素系フィラーと、有機溶媒とを含む組成物から、基体との優れた密着性及びフレキシブル電子デバイスに用いられる樹脂基板との適度な密着性と適度な剥離性を有する剥離層を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

- [0008] すなわち、本発明は、

1. ポリアミク酸と、炭素系フィラーと、有機溶媒とを含む剥離層形成用組成物、
2. 前記ポリアミク酸が、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られたポリアミク酸である 1 の剥離層形成用組成物、
3. 前記芳香族ジアミンが、ベンゼン核を 1～5 つ含む芳香族ジアミンであることを特徴とする 2 の剥離層形成用組成物、

4. 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、ベンゼン核を1～5つ含む芳香族テトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする2又は3の剥離層形成用組成物、
 5. 前記炭素系フィラーが、カーボンナノチューブ又はグラフェンである1～4のいずれかの剥離層形成用組成物、
 6. 1～5のいずれかの剥離層形成用組成物を用いて形成される剥離層、
 7. 6の剥離層を用いることを特徴とする、樹脂基板を備えるフレキシブル電子デバイスの製造方法、
 8. 前記樹脂基板が、ポリイミドからなる基板であることを特徴とする7の製造方法
- を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の剥離層形成用組成物を用いることで、基体との優れた密着性及び樹脂基板との適度な密着性と適度な剥離性とを有する膜を再現性よく得ることができる。このような組成物を用いることで、フレキシブル電子デバイスの製造プロセスにおいて、基体上に形成された樹脂基板や、更にその上に設けられる回路等に損傷を与えることなく、当該回路等とともに当該樹脂基板を、当該基体から分離することが可能となる。したがって、本発明の剥離層形成用組成物は、樹脂基板を備えるフレキシブル電子デバイスの製造プロセスの簡便化やその歩留り向上等に寄与し得る。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明の剥離層形成用組成物は、ポリアミック酸と、炭素系フィラーと、有機溶媒とを含む。ここで、本発明における剥離層とは、所定の目的でガラス基体直上に設けられる層であって、その典型例としては、フレキシブル電子デバイスの製造プロセスにおいて、基体と、ポリイミドといった樹脂からなるフレキシブル電子デバイスの樹脂基板との間に当該樹脂基板を所定のプロセス中において固定するために設けられ、且つ、当該樹脂基板上に電子回

路等の形成した後において当該樹脂基板が当該基体から容易に剥離できるようにするために設けられる剥離層が挙げられる。

[0011] 本発明で用いるポリアミック酸は、特に限定されるものではなく、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得ることができるものであるが、得られる膜の剥離層としての機能性を向上させる観点から、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られるポリアミック酸が好ましい。

[0012] 芳香族ジアミンとしては、分子内に2つのアミノ基を有し、かつ、芳香環を有する限り特に限定されるものではないが、ベンゼン核を1～5つ含む芳香族ジアミンが好ましい。

[0013] その具体例としては、1, 4-ジアミノベンゼン (p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン (m-フェニレンジアミン)、1, 2-ジアミノベンゼン (o-フェニレンジアミン)、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、5-トリフルオロメチルベンゼン-1, 3-ジアミン、5-トリフルオロメチルベンゼン-1, 2-ジアミン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン-1, 2-ジアミン等のベンゼン核が1つのジアミン；1, 2-ナフタレンジアミン、1, 3-ナフタレンジアミン、1, 4-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、1, 7-ナフタレンジアミン、1, 8-ナフタレンジアミン、2, 3-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ビフェニルジアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチ

ル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、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'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2-(3-アミノフェニル)-5-アミノベンズイミダゾール、2-(4-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキゾール等のベンゼン核が2つのジアミン；1, 5-ジアミノアントラセン、2, 6-ジアミノアントラセン、9, 10-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノフェナントレン、2, 7-ジアミノフェナントレン、3, 6-ジアミノフェナントレン、9, 10-ジアミノフェナントレン、1, 3-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェニルスルフィド)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニルスルフィド)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルフィド)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(3-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)イソプロピル]ベンゼン、4, 4'-'-ジアミノ

ーpターフェニル、4, 4' 'ージアミノーmターフェニル等のベンゼン核が3つのジアミン等を挙げることができるが、これらに限定されない。これらは単独でも、2種以上を組み合わせることもできる。

[0014] 中でも、得られる膜の剥離層としての機能性を向上させる観点から、芳香環及びそれに縮合する複素環上にメチル基等の置換基を有しない芳香族環及び複素芳香族環のみから構成される芳香族ジアミンが好ましい。具体的には、pーフェニレンジアミン、mーフェニレンジアミン、2ー(3ーアミノフェニル)ー5ーアミノベンズイミダゾール、2ー(4ーアミノフェニル)ー5ーアミノベンゾオキゾール、4, 4' 'ージアミノーpターフェニル等が好ましい。

[0015] 本発明において、芳香族ジアミンの使用量は、全ジアミン中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、より一層好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、最も好ましくは100モル%である。このような使用量を採用することで、基体との優れた密着性及び樹脂基板との適度な密着性と適度な剥離性を有する膜を再現性よく得ることができる。

[0016] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、分子内に2つのジカルボン酸無水物部位を有し、かつ、芳香環を有する限り特に限定されるものではないが、ベンゼン核を1～5つ含む芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

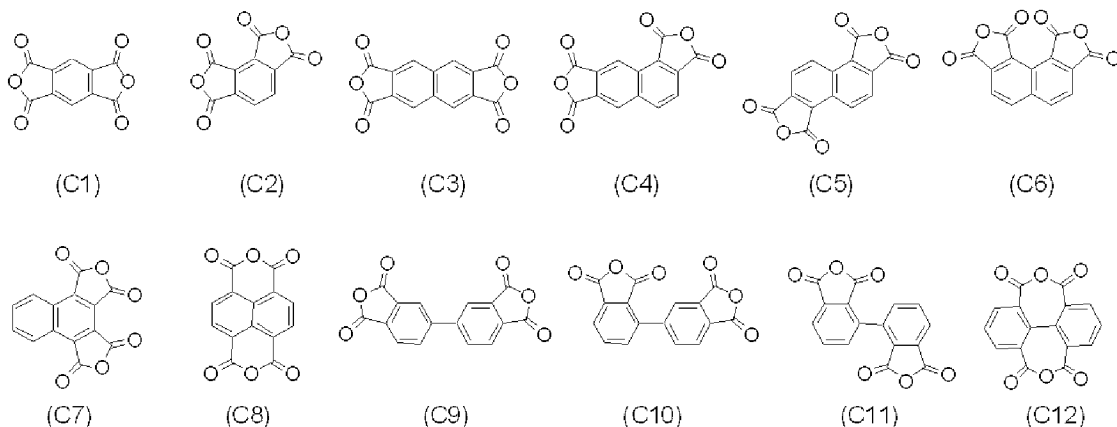
[0017] その具体例としては、ピロメリット酸二無水物、ベンゼンー1, 2, 3, 4ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー1, 2, 3, 4ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー1, 2, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー1, 2, 6, 7ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー1, 2, 7, 8ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー2, 3, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー2, 3, 6, 7ーテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンー1, 4, 5, 8ーテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルー2, 2', 3, 3'ーテトラカルボン酸二無水物、ビフェニル

ー2, 3, 3', 4'ーテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルー3, 3', 4, 4'ーテトラカルボン酸二無水物、アントラセンー1, 2, 3, 4ーテトラカルボン酸二無水物、アントラセンー1, 2, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物、アントラセンー1, 2, 6, 7ーテトラカルボン酸二無水物、アントラセンー1, 2, 7, 8ーテトラカルボン酸二無水物、アントラセンー2, 3, 6, 7ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー1, 2, 3, 4ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー1, 2, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー1, 2, 6, 7ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー1, 2, 7, 8ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー1, 2, 9, 10ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントラセンー2, 3, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー2, 3, 6, 7ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー2, 3, 9, 10ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー3, 4, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物、フェナントレンー3, 4, 9, 10ーテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができるが、これらに限定されない。これらは単独でも、2種以上を組み合わせ用いることもできる。

[0018] 中でも、得られる膜の剥離層としての機能性を向上させる観点から、ベンゼン核が1つ又は2つの芳香族カルボン酸二無水物が好ましい。具体的には、式(C1)～(C12)のいずれかで示される芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、式(C1)～(C7)及び(C9)～(C11)のいずれかで示される芳香族テトラカルボン酸二無水物がより好ましい。

[0019]

[化1]



[0020] 本発明において、芳香族テトラカルボン酸二無水物の使用量は、全テトラカルボン酸二無水物中、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、より一層好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、最も好ましくは100モル%である。このような使用量を採用することで、基体との優れた密着性及び樹脂基板との適度な密着性と適度な剥離性を有する膜を再現性よく得ることができる。

[0021] 以上説明したジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることで、本発明の剥離層形成用組成物が含むポリアミック酸を得ることができる。

[0022] 前記ポリアミック酸の重量平均分子量は、5,000~1,000,000が好ましく、10,000~500,000がより好ましく、ハンドリング性の観点から15,000~200,000がより一層好ましい。なお、本発明において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。

[0023] このような反応に用いる有機溶媒は、反応に悪影響を及ぼさない限り特に限定されるものではないが、その具体例としては、m-クレゾール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-プロポキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-イソプロポキシ-N,N-ジメチルプロピルア

ミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピルアミド、3-sec-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピルアミド、3-tert-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピルアミド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。なお、有機溶媒は1種類単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0024] 反応温度は、用いる溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定すればよく、通常0～100℃程度であるが、得られるポリアミック酸の溶液中でのイミド化を防いでポリアミック酸単位の高含有量を維持するためには、好ましくは0～70℃程度であり、より好ましくは0～60℃程度であり、より一層好ましくは0～50℃程度である。

[0025] 反応時間は、反応温度や原料物質の反応性に依存するため一概に規定できないが、通常1～100時間程度である。

[0026] 本発明で用いる炭素系フィラーは、炭素原子を主成分としてなるものである限り特に限定されるものではないが、繊維状カーボン材料、層状カーボン材料、粒子状カーボン材料が好ましい。なお、これらの炭素系フィラーは、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0027] 繊維状カーボン材料の具体例としては、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)等が挙げられるが、分散性、入手性等の観点からCNTが好ましい。CNTは、一般的に、アーク放電法、化学気相成長法(CVD法)、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、本発明に使用されるCNTはいずれの方法で得られたものでもよい。また、CNTには1枚の炭素膜(グラフェン・シート)が円筒状に巻かれた単層CNT(以下、SWCNTとも略記する)と、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT(以下、DWCNTとも略記する)と、複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNT(MWCNT)とがあるが、本発明においては、SWCNT、DWCNT、MWCNTをそれぞれ単体で、又は複数を組み合わせて使用できる。

[0028] なお、上記の方法でSWCNT、DWCNT又はMWCNTを作製する際には、ニッケル、鉄、コバルト、イットリウム等の触媒金属も残存すること

があるため、この不純物を除去するための精製を必要とする場合がある。不純物の除去には、硝酸、硫酸等による酸処理とともに超音波処理が有効である。しかし、硝酸、硫酸等による酸処理ではCNTを構成する π 共役系が破壊され、CNT本来の特性が損なわれてしまう可能性があるため、適切な条件で精製して使用することが望ましい。

[0029] 層状カーボン材料の具体例としては、グラファイト、グラフェン等が挙げられる。グラファイトについては、特に制限はなく、市販の各種グラファイトを用いることができる。グラフェンは、1原子の厚さの sp^2 結合炭素原子のシートであって、炭素原子とその結合からできた蜂の巣のような六角形格子構造をとっており、その厚さは、0.38 nm程度と言われている。また、市販の酸化グラフェンの他に、グラファイトをHummers法により処理して得られる酸化グラフェンを用いてもよい。

[0030] 粒子状カーボン材料の具体例としては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック等が挙げられる。カーボンブラックについては、特に制限はなく、市販の各種カーボンブラックを用いることができ、その粒子径は5～500 nmが好ましい。

[0031] 本発明の剥離層形成用組成物におけるポリアミック酸と炭素系フィラーとの比は、質量比で、ポリアミック酸1に対して、炭素系フィラー0.001～0.1程度であるが、好ましくは0.005～0.05程度、より好ましくは0.01～0.02程度である。

[0032] 本発明の剥離層形成用組成物は、有機溶媒を含むものである。この有機溶媒としては、上記反応の反応溶媒の具体例と同様のものが挙げられる。中でも、ポリアミック酸をよく溶解し、均一性の高い組成物が調製し易いことから、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンが好ましく、N-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。

[0033] なお、単独ではポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、ポリアミック酸が析出しない範囲であれば、組成物の調製に用いることができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソアミル等の低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることができる。これにより、基板への塗布時に塗膜均一性が向上することが知られており、本発明においても好適に用い得る。

[0034] 本発明の剥離層形成用組成物の調製方法は任意である。調製方法の好ましい一例としては、上記説明した方法によって得られた目的とするポリアミック酸を含む反応溶液をろ過し、得られたろ液に炭素系フィラーを加えて分散処理を施す方法が挙げられる。この際、濃度調整等を目的として必要があればろ液を希釈又は濃縮してもよい。このような方法を採用することで、得られる組成物から製造される剥離層の密着性、剥離性等の悪化の原因となり得る不純物の混入を低減できるだけでなく、効率よく剥離層形成用組成物を得ることができる。

[0035] 分散処理としては、機械的処理である、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル等を用いる湿式処理や、バス型やプローブ型のソニケータを用いる超音波処理が挙げられる。分散処理の時間は任意であるが、1分間から10時間程度が好ましく、5分間から5時間程度がより好ましい。なお、分散処理の際、必要に応じて加熱処理を施してもよい。また、希釈に用いる溶媒としては、特に限定されるものではなく、その具体例としては、上記反応の反応

溶媒の具体例と同様のものが挙げられる。希釈に用いる溶媒は、１種単独で又は２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0036] 本発明の剥離層形成用組成物におけるポリアミック酸の濃度は、作製する剥離層の厚み、組成物の粘度等を勘案して適宜設定するものではあるが、通常１～３０質量％程度、好ましくは１～２０質量％程度である。このような濃度とすることで、０．０５～５μm程度の厚さの剥離層を再現性よく得ることができる。ポリアミック酸の濃度は、ポリアミック酸の原料であるジアミンとテトラカルボン酸二無水物の使用量を調整する、単離したポリアミック酸を溶媒に溶解させる際にその量を調整する等して調整することができる。

[0037] また、本発明の剥離層形成用組成物の粘度は、作製する剥離層の厚み等を勘案して適宜設定するものではあるが、特に０．０５～５μm程度の厚さの膜を再現性よく得ること目的とする場合、通常、２５℃で１０～１０，０００mPa・s程度、好ましくは２０～５，０００mPa・s程度である。ここで、粘度は、市販の液体の粘度測定用粘度計を使用して、例えば、JIS K 7117-2に記載の手順を参照して、組成物の温度２５℃の条件にて測定することができる。好ましくは、粘度計としては、円錐平板型（コーンプレート型）回転粘度計を使用し、好ましくは同型の粘度計で標準コーンロータとして１° 34' × R 24を使用して、組成物の温度２５℃の条件にて測定することができる。このような回転粘度計としては、例えば、東機産業株式会社製TVE-25Lが挙げられる。

[0038] なお、本発明の剥離層形成用組成物は、ポリアミック酸と有機溶媒の他に、例えば膜強度を向上させるために、架橋剤等を含んでいてもよい。

[0039] 以上説明した本発明の剥離層形成組成物を基体に塗布し、得られた塗膜を加熱してポリアミック酸を熱イミド化することで、基体との優れた密着性及び樹脂基板との適度な密着性と適度な剥離性を有する、ポリイミド膜からなる剥離層を得ることができる。

[0040] このような本発明の剥離層を基体上に形成する場合、剥離層は基体の一部

表面に形成されていてもよいし、全面に形成されていてもよい。基体の一部表面に剥離層を形成する態様としては、基体表面のうち所定の範囲にのみ剥離層を形成する態様、基体表面全面にドットパターン、ラインアンドスペースパターン等のパターン状に剥離層を形成する態様等がある。なお、本発明において、基体とは、その表面に本発明の剥離層形成用組成物が塗られるものであって、フレキシブル電子デバイス等の製造に用いられるものを意味する。

[0041] 基体（基材）としては、例えば、ガラス、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属（シリコンウエハ等）、木材、紙、スレート等が挙げられるが、特に、本発明の剥離層がそれに対する十分な密着性を有することから、ガラスが好ましい。なお、基体表面は、単一の材料で構成されていてもよく、2以上の材料で構成されていてもよい。2以上の材料で基体表面が構成される態様としては、基体表面のうちのある範囲はある材料で構成され、その余の表面はその他の材料で構成されている態様、基体表面全体にドットパターン、ラインアンドスペースパターン等のパターン状にある材料がその他の材料中に存在する態様等がある。

[0042] 塗布する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、キャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等）等が挙げられる。

[0043] イミド化するための加熱温度は、通常50～550℃の範囲内で適宜決定されるものではあるが、好ましくは150℃超～510℃である。加熱温度をこのようにすることで、得られる膜の脆弱化を防ぎつつ、イミド化反応を十分に進行させることが可能となる。加熱時間は、加熱温度によって異なるため一概に規定できないが、通常5分～5時間である。また、イミド化率は、50～100%の範囲であればよい。

[0044] 本発明における加熱態様の好ましい一例としては、50～150℃で5分間～2時間加熱した後に、そのまま段階的に加熱温度を上昇させて最終的に150℃超～510℃で30分～4時間加熱する手法が挙げられる。特に、50～150℃で5分間～2時間加熱した後に、150℃超～350℃で5分間～2時間、次いで350℃超～450℃で30分～4時間、最後に450℃超～510℃で30分～4時間加熱することが好ましい。

[0045] 加熱に用いる器具は、例えばホットプレート、オーブン等が挙げられる。加熱雰囲気は、空気下であっても不活性ガス下であってもよく、また、常圧下であっても減圧下であってもよい。

[0046] 剥離層の厚さは、通常0.01～50μm程度、生産性の観点から、好ましくは0.05～20μm程度である。なお、所望の厚さは、加熱前の塗膜の厚さを調整することによって実現する。

[0047] 以上説明した剥離層は、基体、特にガラスの基体との優れた密着性及び樹脂基板との適度な密着性と適度な剥離性を有する。それ故、本発明に係る剥離層は、フレキシブル電子デバイスの製造プロセスにおいて、当該デバイスの樹脂基板に損傷を与えることなく、当該樹脂基板を、その樹脂基板上に形成された回路等とともに、基体から剥離させるために好適に用いることができる。

[0048] 以下、本発明の剥離層を用いたフレキシブル電子デバイスの製造方法の一例について説明する。

本発明の剥離層形成用組成物を用いて、上述の方法によって、ガラス基体上に剥離層を形成する。この剥離層の上に、樹脂基板を形成するための樹脂溶液を塗布し、この塗膜を加熱することで、本発明の剥離層を介して、ガラス基体に固定された樹脂基板を形成する。この際、剥離層を全て覆うようにして、剥離層の面積と比較して大きい面積で、基板を形成する。前記樹脂基板としては、フレキシブル電子デバイスの樹脂基板として代表的なポリイミドからなる樹脂基板が挙げられ、それを形成するための樹脂溶液としては、ポリイミド溶液やポリアミック酸溶液が挙げられる。当該樹脂基板の形成方

法は、常法に従えばよい。

[0049] 次に、本発明の剥離層を介して基体に固定された当該樹脂基板の上に、所望の回路を形成し、その後、例えば剥離層に沿って樹脂基板をカットし、この回路とともに樹脂基板を剥離層から剥離して、樹脂基板と基体とを分離する。この際、基体の一部を剥離層とともにカットしてもよい。

実施例

[0050] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[1] 化合物の略語

p-PDA : p-フェニレンジアミン (東京化成工業 (株) 製)

DATP : 4, 4' -ジアミノ-p-ターフェニル (東京化成工業 (株) 製)

ABO : 2-(4-アミノフェニル)-5-アミノベンゾオキゾール (Changzhou Sunlight Pharmaceutical Co., Ltd. 製)

PMDA : ピロメリット酸二無水物 (東京化成工業 (株) 製)

CNT : カーボンナノチューブ、製品名 NC7000 (Nanocyl 社製)

GRA : グラフェン、製品名 iGrafen- α ((株) アイテック製)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

[0051] <重量平均分子量及び分子量分布の測定>

ポリマーの重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の測定は、日本分光(株)製GPC装置 (カラム : 昭和電工(株)製0Hpak SB803-HQ、及び0Hpak SB804-HQ ; 溶離液 : ジメチルホルムアミド/LiBr $\cdot$ H₂O (29.6 mM) /H₃PO₄ (29.6 mM) /THF (0.1 質量%) ; 流量 : 1.0 mL / 分 ; カラム温度 : 40℃ ; M_w : 標準ポリスチレン換算値) を用いて行った (以下の実施例及び比較例において、同じ)。

[0052] [2] 樹脂基板用組成物の調製例

<調製例 1-1 ポリアミック酸の合成>

p-PDA 20.3 g (188 mmol) と DATP 12.2 g (47 mmol) を NMP 617.4 g に溶解させた。得られた溶液を 15℃ に冷却し、そこへ PMDA 50.1 g (230 mmol) を加え、窒素雰囲気下、50℃ まで昇温し 48 時間反応させた。得られたポリマーの Mw は 82,100、分子量分布は 2.7 であった。なお、得られた反応液からポリアミック酸を単離せず、当該反応液をそのまま樹脂基板形成用組成物として用いた。

[0053] [3] フィラー分散液の調製

<調製例 2-1>

p-PDA 2.49 g (23.0 mmol) を NMP 63 g に溶解させた。その後、PMDA 4.51 g (20.7 mmol) を加え、窒素雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した。そして、得られた溶液に CNT 0.07 g を加え、室温にて更に 30 分攪拌した後、得られた混合物を攪拌させながら超音波発生装置 (UIP1000hd (Transducer 製)、以下同様) にて 500w の超音波処理を 10 分間行い、フィラー分散液を得た。

[0054] <調製例 2-2>

p-PDA 1.72 g (15.9 mmol) と DATP 1.03 g (3.97 mmol) を NMP 63 g に溶解させた。その後、PMDA 4.25 g (19.5 mmol) を加え、窒素雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した。

そして、得られた溶液に CNT 0.07 g を加え、室温にて更に 30 分攪拌した後、得られた混合物を攪拌させながら超音波発生装置にて 500w の超音波処理を 10 分間行い、フィラー分散液を得た。

[0055] <調製例 2-3>

ABO 3.59 g (15.9 mmol) を NMP 63 g に溶解させた。その後、PMDA 3.40 g (15.6 mmol) を加え、窒素雰囲気下、室温で 24 時間攪拌した。そして、得られた溶液に CNT 0.07 g

を加え、室温にて更に30分撹拌した後、得られた混合物を撹拌させながら超音波発生装置にて500wの超音波処理を10分間行い、フィラー分散液を得た。

[0056] <調製例2-4>

ABO 3.59g (15.9mmol)をNMP 63gに溶解させた。得られた溶液に、PMDA 3.40g (15.6mmol)を加え、窒素雰囲気下、室温で24時間撹拌した。そして、得られた溶液にGRA 0.07gを加え、室温にて更に30分撹拌した後、得られた混合物を撹拌させながら超音波発生装置にて500wの超音波処理を10分間行い、フィラー分散液を得た。

[0057] [4] 剥離層形成用組成物の調製

<調製例3-1>

調製例2-1で得られたフィラー分散液10gと、NMPとを混合して、固形分濃度5質量%の剥離性形成用組成物を得た。なお、ここでの固形分とは、ポリアミク酸及びフィラーを合せたものを意味する。

[0058] <調製例3-2～3-4>

調製例2-1で得られた分散液の代わりに、それぞれ調製例2-2～2-4で得られた分散液を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法によって、固形分濃度5質量%の剥離層形成用組成物を得た。

[0059] [5] 剥離層の形成

<実施例1-1>

スピンコータ（条件：回転数3000rpm×30秒）を用いて、調製例3-1で得られた剥離用形成組成物を、100mm×100mmの無アルカリガラス基板上に塗布し、得られた塗膜を、ホットプレートを用いて80℃で10分間加熱した。

そして、得られた膜を、真空ガス置換炉（KDF-900GL（デンケン・ハイデンタル（株）製））の中に入れ、室温下で炉内を60分間減圧してから窒素置換した。

その後、室温から300℃まで昇温し、300℃で30分間、400℃で60分間、500℃で10分間順次加熱し、ガラス基板上に厚さ約0.1 μmの剥離層を作製した。

なお、室温～300℃、300～400℃、400～500℃の昇温速度は10℃/分とした。

[0060] <実施例1-2～1-4>

調製例3-1で得られた剥離層形成用組成物を用いた以外は、実施例1-1と同様の方法で剥離層を形成した。

[0061] [6] 剥離層の評価

作製した剥離層について、以下の手法により剥離層としての機能を評価した。

<ガラス基板と剥離層との密着性評価>

ガラス基板上に形成された剥離層のクロスカット（縦横1mm間隔、以下同様）、100マスカットを行った。すなわち、このクロスカットにより、1mm四方のマス目を100個形成した。

そして、この100マスカット部分に粘着テープを張り付けて、そのテープを剥がし、以下の基準（5B～0B，B，A，AA）に基づき、剥離の程度を評価した。

5B：0%剥離（剥離なし）

4B：5%未満の剥離

3B：5～15%未満の剥離

2B：15～35%未満の剥離

1B：35～65%未満の剥離

0B：65～80%未満の剥離

B：80～95%未満の剥離

A：95～100%未満の剥離

AA：100%剥離（すべて剥離）

[0062] <剥離層と樹脂基板との密着性評価>

バーコーター（ギャップ：250 μ m）を用いて、実施例1-1で得られた剥離層の上に、調製例1-1で得られた樹脂基板形成用組成物を塗布した。その後、得られた塗膜を、ホットプレートを用いて80℃で30分間加熱した。

そして、得られた膜を、真空ガス置換炉（KDF-900GL（デンケン・ハイデンタル（株）製））の中に入れ、室温下で炉内を60分間減圧してから窒素置換した。

その後、室温から300℃まで昇温し、300℃で30分間、400℃で30分間、500℃で60分間順次加熱し、ガラス基板上に厚さ約10 μ mの樹脂基板を形成した。

なお、室温～300℃、300～400℃、400～500℃の昇温速度は10℃/分とした。同様にして、実施例1-2～1-4で得られた剥離層上に樹脂基板を作製した。

そして、樹脂基板・剥離層のクロスカットのクロスカット（縦横1mm間隔、以下同様）を行うことにより、100マスカットを行い、この100マスカット部分に粘着テープを張り付けて、そのテープを剥がし、上記の基準（5B～0B，B，A，AA）に基づき、剥離の程度を評価した。

[0063] 剥離性評価の結果を表1に示す。表1に示される通り、本発明の剥離層は、ガラス基板との密着性に優れ、かつ、樹脂基板との剥離性に優れていることがわかった。

[0064] [表1]

	ガラス基板と剥離層との密着性	剥離層と樹脂基板との剥離性
実施例1-1	5 B	A A
実施例1-2	5 B	A A
実施例1-3	5 B	A A
実施例1-4	5 B	A A

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミック酸と、炭素系フィラーと、有機溶媒とを含む剥離層形成用組成物。
- [請求項2] 前記ポリアミック酸が、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを反応させて得られたポリアミック酸である請求項1記載の剥離層形成用組成物。
- [請求項3] 前記芳香族ジアミンが、ベンゼン核を1～5つ含む芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項2記載の剥離層形成用組成物。
- [請求項4] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が、ベンゼン核を1～5つ含む芳香族テトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする請求項2又は3記載の剥離層形成用組成物。
- [請求項5] 前記炭素系フィラーが、カーボンナノチューブ又はグラフェンである請求項1～4のいずれか1項記載の剥離層形成用組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の剥離層形成用組成物を用いて形成される剥離層。
- [請求項7] 請求項6に記載の剥離層を用いることを特徴とする、樹脂基板を備えるフレキシブル電子デバイスの製造方法。
- [請求項8] 前記樹脂基板が、ポリイミドからなる基板であることを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/08(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i

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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G73/00-73/26, C09D1/00-201/10, C08J5/00-5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	US 2013/0161864 A1 (Chi Mei Corp.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims 1 to 16 & TW 201328444 A & CN 103171214 A	1-8
A	WO 2013/125194 A1 (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims 1 to 8 & WO 2013/125193 A1 & TW 201335239 A & TW 201338978 A	1-8
A	JP 2006-225577 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims 1 to 11 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
09 May 2016 (09.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-255640 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), claims 1 to 6 (Family: none)	1-8
A	JP 2008-280479 A (Nitto Denko Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1 to 4 (Family: none)	1-8
P,A	JP 2015-074783 A (Industrial Technology Research Institute), 20 April 2015 (20.04.2015), claims 1 to 13 & US 2015/0099088 A1 claims 1 to 13 & TW 201514007 A & CN 104512075 A & KR 10-2015-0040200 A	1-8
P,A	WO 2015/152120 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), claims 1 to 14 (Family: none)	1-8
P,A	WO 2015/152121 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 08 October 2015 (08.10.2015), claims 1 to 6 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G73/00-73/26, C09D1/00-201/10, C08J5/00-5/22

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	US 2013/0161864 A1 (Chi Mei Corporation) 2013.06.27, Claims1-16 & TW 201328444 A & CN 103171214 A	1-8
A	WO 2013/125194 A1 (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2013.08.29, 請求項1-8 & WO 2013/125193 A1 & TW 201335239 A & TW 201338978 A	1-8
A	JP 2006-225577 A (三菱化学株式会社) 2006.08.31, 請求項1-1 1 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

09.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井津 健太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4164

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-255640 A (富士ゼロックス株式会社) 2003.09.10, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-280479 A (日東電工株式会社) 2008.11.20, 請求項 1-4 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2015-074783 A (財団法人工業技術研究院) 2015.04.20, 請求項 1-13 & US 2015/0099088 A1:Claims1-13 & TW 201514007 A & CN 104512075 A & KR 10-2015-0040200 A	1-8
P, A	WO 2015/152120 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.10.08, 請求項 1-14 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2015/152121 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.10.08, 請求項 1-6 (ファミリーなし)	1-8