

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-37513
(P2020-37513A)

(43) 公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

(51) Int.Cl.

C03C 27/10 (2006.01)
C03C 23/00 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)

F 1

C03C 27/10
C03C 23/00
B32B 17/10

テーマコード(参考)

D 4 F 1 O O
A 4 G O 5 9
4 G O 6 1

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 82 頁)

(21) 出願番号 特願2019-218246 (P2019-218246)
(22) 出願日 令和1年12月2日 (2019.12.2)
(62) 分割の表示 特願2016-547182 (P2016-547182)
の分割
原出願日 平成27年1月27日 (2015.1.27)
(31) 優先権主張番号 61/931,924
(32) 優先日 平成26年1月27日 (2014.1.27)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(71) 出願人 397068274
コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
31 コーニング リヴァーフロント ブ
ラザ 1
(74) 代理人 100073184
弁理士 柳田 征史
(72) 発明者 ロバート アラン ベルマン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
70ペインティッド ポスト ウエストン
レイン 108
(72) 発明者 ロバート ジョージ マンリー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 138
50 ヴェスター ウエスト ヒル ロー^ド 29

最終頁に続く

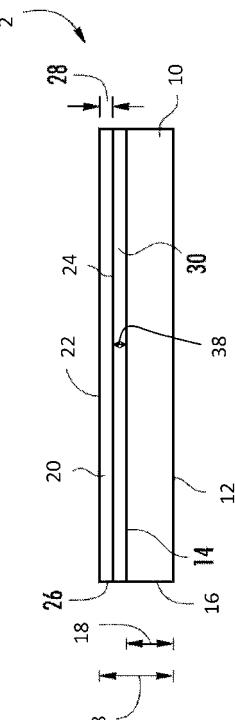
(54) 【発明の名称】高分子表面の担体との制御された結合のための物品および方法

(57) 【要約】

【課題】F P D加工に耐えられ且つ担体の再利用可能な物品形成のための基板と担体の制御された結合方法を提供する。

【解決手段】基板を担体に制御可能に結合し物品を形成する方法は、第1の表面エネルギーを持つ基板結合表面を有するガラス基板を得て、第2の表面エネルギーを持つ担体結合表面を有するガラス担体を得て、担体結合表面の表面エネルギーを低下させるように担体結合表面上に表面改質層を堆積させ、表面改質層を介して基板結合表面を担体結合表面に結合させる。表面改質層はエッティングガスおよび高分子形成ガスを含む混合物のプラズマ重合によって堆積されたプラズマ重合フルオロポリマーであり、高分子形成ガスは混合物の40%未満である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を担体に制御可能に結合し物品を形成する方法であって、
 第1の表面エネルギーを持つ基板結合表面を有するガラス基板を得る工程、
 第2の表面エネルギーを持つ担体結合表面を有するガラス担体を得る工程、
 前記担体結合表面の表面エネルギーを低下させるように、該担体結合表面上に表面改質層を堆積させる工程であって、当該表面改質層はエッチングガスおよびフルオロポリマー形成ガスを含む混合物のプラズマ重合によって堆積されたプラズマ重合フルオロポリマーであり、前記フルオロポリマー形成ガスは前記混合物の40%未満を構成することを特徴とする、工程、および

10

前記表面改質層を介して前記基板結合表面を前記担体結合表面に結合させる工程であって、当該表面化質層は、前記担体結合表面が前記基板結合表面にそれらの間の前記表面改質層により結合されたときに、槽内で毎分9.2の速度で室温から600まで加熱され、10分間に亘り600の温度に保持され、次いで毎分1で300まで冷却される温度サイクルに物品を施し、次いで前記槽から前記物品を取り出し、当該物品を室温まで冷ました後、一方が保持され他方が重力にさらされた場合に、前記ガラス担体および前記ガラス基板が互いから分離せず、前記温度サイクル中に前記表面改質層からガス放出がなく、前記ガラス担体および前記ガラス基板のうちの薄い方が2片以上に割れずに前記ガラス基板を前記ガラス担体から分離できるように構成されたものである、工程、を有することを特徴とする、方法。

20

【請求項 2】

前記混合物に含まれる前記エッチングガスがCF₄である、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記混合物に含まれる前記フルオロポリマー形成ガスはCHF₃、C₃F₆、およびC₄F₈のうち少なくとも1つから選択されるものである、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記混合物に含まれる前記エッチングガスはCF₄を含み、前記混合物に含まれる前記フルオロポリマー形成ガスがC₄F₈を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

C₄F₈が前記混合物の30%未満である、請求項4記載の方法。

30

【請求項 6】

CF₄が前記混合物の50%を超える、請求項4記載の方法。

【請求項 7】

前記混合物がさらにH₂を含む、請求項4記載の方法。

【請求項 8】

前記混合物に含まれる前記エッチングガスはCF₄を含み、前記混合物に含まれる前記フルオロポリマー形成ガスはCHF₃を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 9】

CHF₃が前記混合物の30%未満である、請求項8記載の方法。

【請求項 10】

CF₄が前記混合物の50%を超える、請求項8記載の方法。

40

【請求項 11】

前記表面改質層は1nmから10nmの範囲の厚みを有する、請求項1記載の方法。

【請求項 12】

前記表面改質層は0.1nmから2nmの範囲の厚みを有する、請求項1記載の方法。

【請求項 13】

堆積された前記表面改質層は40mJ/m²より大きい表面エネルギーを有する、請求項1記載の方法。

【請求項 14】

前記ガラス担体は200μmから3mmの厚さを有し、前記ガラス基板は300μm以

50

下の厚さを有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の表面エネルギーを提供するように、前記基板結合表面を洗浄する工程をさらに有する、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【優先権】

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、ここに全て引用される、2014年1月27日に出願された米国仮特許出願第 61/931924 号の優先権の恩恵を主張するものである。

10

【技術分野】

【0002】

本発明は、担体上の軟質シートを処理するための物品および方法に関し、より詳しくは、ガラス担体上の軟質ガラスシートを処理するための物品および方法に関する。

【背景技術】

【0003】

フレキシブル基板は、ロール・ツー・ロール加工法を使用したより安価なデバイスの見込み、およびより薄く、より軽く、よりフレキシブルで、耐久性のあるディスプレイを製造する可能性を提示する。しかしながら、高品質ディスプレイのロール・ツー・ロール加工法に要求される技術、設備、およびプロセスは、また十分には開発されていない。パネルメーカーはすでに、大型ガラスシートを加工するための機械工具に大きい投資をしてきたので、シート・ツー・シート加工法により、フレキシブル基板を担体に積層し、ディスプレイ装置を製造することは、より薄く、より軽く、よりフレキシブルなディスプレイの価値提案を発展させるためのより短期的な解決策を提示する。ディスプレイは高分子シート、例えば、ポリエチレンナフタレート (PEN) 上に実証され、その場合、デバイス製造は、PEN がガラス担体に積層されるシート・ツー・シートであった。PEN の上限温度により、デバイスの品質および使用できるプロセスが制限される。その上、高分子基板の高い透過性は、ほぼ密閉包装が要求される OLED 装置の環境劣化をもたらす。薄膜被包は、この制限を克服する見込みを提示するが、大量で許容できる収率を提示することは、まだ実証されていない。

20

【0004】

同様に、ディスプレイ装置は、1枚以上の薄いガラス基板に積層されたガラス担体を使用して製造することができる。この薄いガラスの低い透過性および改善された耐温度性と耐薬品性のために、より高性能であり寿命がより長いフレキシブルディスプレイが可能になることが予測される。

30

【0005】

しかしながら、熱、真空、溶媒および酸性、並びに超音波の、フラットパネルディスプレイ (FPD) プロセスには、担体に結合された薄いガラスの丈夫な結合が要求される。FPD プロセスは、典型的に、真空蒸着（金属、透明導電性酸化物および酸化物半導体のスパッタリング、アモルファスシリコン、窒化ケイ素、および二酸化ケイ素の化学蒸着 (CVD)）、並びに金属および絶縁体のドライエッティング）、熱プロセス（約 300 ~ 400 の CVD、600 までの p-Si 結晶化、350 ~ 450 の酸化物半導体のアニーリング、650 までのドーパントアニーリング、および約 200 ~ 350 の接触アニーリングを含む）、酸エッティング（金属エッティング、酸化物半導体エッティング）、溶剤曝露（フォトレジストの除去、高分子被包材の堆積）、および超音波曝露（フォトレジストの溶剤除去および典型的に、アルカリ性溶液中での水洗浄）を含む。

40

【0006】

微小電気機械システム (MEMS) およびプロセスがそれほど苛酷ではないバックエンド工程に関する半導体加工に、接着ウエハー結合が広く使用されている。Brewer Science and Henkel による市販の接着剤は、典型的に、5 ~ 200 マイクロメートル厚の厚い高分子接着剤層である。これらの層の大きい厚さは、FPD プロ

50

セスを汚染する多量の揮発性物質、捕捉された溶剤、および吸着種の可能性を作り出す。これらの材料は、約 250 を超えると熱分解し、ガス放出する。これらの材料は、ガス、溶剤および酸（その後のプロセスにおいてガス放出し得る）のシンクとして働くことにより、下流の工程に汚染を生じることもある。

【0007】

Processing Flexible Glass with a Carrier と題する、2012年2月8日に出願された特許文献1に、その概念が、薄いシート、例えば、軟質ガラスシートを担体に、最初にファンデルワールス力によって結合し、次いで、薄いシート／担体の加工後に薄いシートの部分を除去する能力を維持しつつ、特定の領域における結合強度を増加させて、その上にデバイス（例えば、電子またはディスプレイ装置、電子またはディスプレイ装置の構成部品、有機発光デバイス（OLED）材料、光起電（PV）構造、または薄膜トランジスタ）を形成する各工程を含むことが開示されている。薄いガラスの少なくとも一部が、デバイス処理流体が薄いシートと担体との間にに入るのを防ぎ、それにより、下流のプロセスを汚染する機会が減少するように、担体に結合されている、すなわち、薄いシートと担体との間の結合されたシール部分は気密であり、いくつかの好ましい実施の形態において、このシールは物品の外側を包み込み、それによって、封止された物品のいずれの領域からのまたはいずれの領域への液体または気体の侵入も防がれる。

10

【0008】

特許文献1は、次に、低温ポリシリコン（LTPS）（約750まであり得る固相結晶化処理法と比べて低温である）デバイス製造プロセスにおいて、600以上に達する温度、真空、およびウェットエッティング環境が使用されることがあることを開示している。これらの条件は、使用してよい材料を制限し、担体／薄いシートに高い要求を出す。したがって、望ましいことは、製造業者の既存の資本インフラストラクチャーを利用し、より高い加工温度で薄いガラスと担体との間の結合強度の損失がなく、または汚染がなく、薄いガラス、すなわち、厚さが0.3mm以下のガラスの加工を可能にし、その薄いガラスが、プロセスの終わりに担体から容易に剥離する担体手法である。

20

【0009】

特許文献1に開示された手法に対する1つの商業上の利点は、特許文献1に言及されたように、製造業者は、例えば、PV、OLED、LCDおよびパターンが形成された薄膜トランジスタ（TFT）電子機器のための薄いガラスシートの利点を得ながら、加工設備に既存の資本投資を利用できることである。その上、その手法により：結合を促進するために、薄いガラスシートおよび担体の洗浄および表面処理に関する融通性；結合区域での薄いシートと担体との間の結合の強化に関する融通性；非結合（または減／低強度結合）区域での担体からの薄いシートの剥離性の維持に関する融通性；および担体からの取り出しを容易にするための薄いシートの切断に関する融通性；を含むプロセスの融通性が可能になる。

30

【0010】

ガラス対ガラスの結合プロセスにおいて、ガラス表面を洗浄して、全ての金属、有機および微粒子残留物を除去し、ほとんどがシラノール末端の表面を残す。それらのガラス表面を最初に密接に接触させ、そこで、ファンデルワールス力および／または水素結合力によりそれらが一緒に引き付けられる。熱および随意的な圧力により、表面のシラノール基が縮合して、界面に亘って強力なSi-O-Si共有結合を形成し、永久的にガラス片を結合する。金属、有機および微粒子残留物は、表面を覆い隠し、結合に必要な密接な接触を防ぐことによって、結合を阻む。単位面積当たりの結合の数は、対向する表面上の2つのシラノール種が反応して脱水縮合する確率によって決まるので、強力な結合を形成するためにも、高いシラノール表面濃度が必要である。Zhuravlevは、十分に水和したシリカについて、nm²当たりのヒドロキシルの平均数が4.6から4.9であると報告した（非特許文献1）。特許文献1において、結合した外周内に非結合領域が形成され、そのような非結合区域を形成するために記載された主要な様式は、表面粗さを増加させ

40

50

ことである。2 nm超のRaの平均表面粗さは、結合プロセスの高温の最中に、ガラス対ガラスの結合が形成されるのを防ぎ得る。Facilitated Processing for Controlling Bonding Between Sheet and Carrierと題する、同じ発明者により2012年12月13日に出願された特許文献2において、担体と薄いガラスシートとの間のファンデルワールスおよび/または水素結合を制御することによって、制御された結合区域が形成されるが、共有結合区域もまだ同様に使用される。このように、特許文献1および2における担体を有する薄いシートを処理するための物品および方法は、FPD加工法の苛酷な環境に耐えられるが、いくつかの用途にとって望ましくないことに、ガラスの破壊強度と同程度の、約1000~2000 mJ/m²の接着力で共有結合、例えば、Si-O-Si共有結合される結合領域における薄いガラスとガラス担体との間の強力な共有結合によって、担体の再利用が阻まれる。担体から薄いガラスの共有結合した部分を分離するために、引き離し(Prying)または剥離は使用できず、それゆえ、薄いシート全体を担体から除去することができない。そうせずに、上にデバイスを備えた非結合区域を書き、取り出して、担体上に薄いガラスシートの結合外周を残す。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国仮特許出願第61/596727号明細書

20

【特許文献2】米国仮特許出願第61/736880号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Zhuravlev, L. T., The Surface Chemistry of Amorphous Silica, Zhuravlev Model, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 173 (2000) 1-38

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記に鑑みて、高温処理（それが使用される半導体またはディスプレイ製造プロセスに不適合であろうガス発生のない）を含むFPD加工の厳しさに耐えられ、その上、別の薄いシートを加工するために担体を再利用できるように、薄いシートの全区域を担体から除去できる（一度に全て、または区域ずつのいずれかで）、薄いシート・担体物品が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本明細書は、FPD加工（LTPS加工を含む）に耐えるほど十分に強力であるが、高温処理後でさえ、シートを担体から剥離できるほど十分に弱い一時的結合を形成するために、担体と薄いシートとの間の接着を制御する方法を記載する。再利用できる担体を有する物品、あるいは、担体とシートとの間の制御された結合および共有結合のパターン区域を有する物品を形成するために、そのような制御された結合を利用することができる。より詳しくは、本開示は、薄いシートと担体との間の、室温のファンデルワールス結合および/または水素結合、および高温の共有結合の両方を制御するために、薄いシート、担体、またはその両方の上に設けられる表面改質層（様々な材料および関連する表面熱処理を含む）を提供する。またさらに詳しくは、室温結合は、真空処理、湿式処理、および/または超音波洗浄処理の最中に、薄いシートおよび担体と一緒に保持するのに十分であるように制御されることがある。それと同時に、高温共有結合は、高温処理中の薄いシートと担体との間の永久結合を防ぎ、並びに高温処理中の剥離を防ぐのに十分な結合を維持するように制御されることがある。代わりの実施の形態において、表面改質層は、さらなる加工選択肢を提供するために、例えば、追加のデバイス処理のために物品をより小さい小片に切断した後でさえも、担体とシートとの間の気密性を維持するために、共有結合領域と

40

50

共に、様々な制御された結合区域（担体およびシートは、真空処理、湿式処理、および／または超音波洗浄処理を含む様々なプロセス中ずっと、十分に結合したままである）を形成するために使用されることがある。さらにまた、ある表面改質層は、担体とシートとの間の結合の制御を提供すると同時に、例えば、高温および／または真空処理を含む、F P D（例えば、L T P S）加工環境における苛酷な条件の最中のガス放出を低下させる。さらにより、代わりの実施の形態において、高分子結合表面を有する薄いシートを制御可能に結合するために、ガラス結合表面を有する担体上にいくつかの表面改質層を使用してもよい。その高分子結合表面は、電子または他の構造が上に形成される高分子の薄いシートの一部であってもよく、あるいは、高分子結合表面は、電子または他の構造が上に形成されるガラス層を備えた複合シートの一部であってもよい。

10

【0015】

追加の特徴および利点が、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者に容易に明白となるか、または記載された説明および添付図面に例示されたように様々な態様を実施することにより、認識されるであろう。先の一般的な説明および以下の詳細な説明は、様々な態様の单なる例示であり、特許請求の範囲に記載された本発明の性質および特徴を理解するための概要または骨子を提供することが意図されているのが理解されよう。

【0016】

添付図面は、本発明の原理のさらなる理解を与えるために含まれ、本明細書に包含され、その一部を構成する。図面は、1つ以上の実施の形態を図示しており、説明と共に、一例により、本発明の原理および作動を説明する働きをする。本明細書および図面に開示された様々な特徴は、任意の組合せおよび全ての組合せで使用できることを理解すべきである。非限定的例により、様々な特徴は、付随の特許請求の範囲に述べられたように、互いに組み合わせてよい。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】間の表面改質層より薄いシートに結合した担体を有する物品の概略側面図

【図2】図1の物品の分解図であって、一部切り欠き図

【図3】温度の関数としてのシリカ上の表面ヒドロキシル濃度のグラフ

【図4】アニール温度の関数としてのS C 1洗浄されたガラスシートの表面エネルギーのグラフ

30

【図5】膜を製造した成分材料の内の1つの割合の関数としてのガラスシート上に堆積された薄膜フルオロポリマーの表面エネルギーのグラフ

【図6】結合区域により担体に結合された薄いシートの概略平面図

【図7】ガラスシートの積層体の概略側面図

【図8】図7の積層体の1つの実施の形態の分解図

【図9】試験配置の概略図

【図10】異なる条件下での様々な材料に関する時間に対する表面エネルギー（図9の試験配置の異なる部分の）のグラフの一群

40

【図11】様々な材料に関する温度に対する気泡面積%の変化のグラフ

【図12】様々な材料に関する温度に対する気泡面積%の変化の別のグラフ

【図13】堆積中に使用したガスの内の1つの割合の関数としてのガラスシート上に堆積されたフルオロポリマー膜の表面エネルギーのグラフ

【図13A】堆積中に使用したガスの内の1つの割合の関数としてのガラスシート上に堆積されたフルオロポリマー膜の表面エネルギーのグラフ

【図14】表面改質層に関する堆積時間に対する表面エネルギーのグラフ

【図15】表面改質層に関する、対数・対数目盛での堆積時間に対する厚さのグラフ

【図16】異なる表面改質層に関する処理温度に対する表面エネルギーのグラフ

【図17】表面改質層の表面被覆率のグラフ

【図18】ガラス担体に結合した200マイクロメートルのP E N膜上に製造された有機

50

トランジスタの性能の纏め

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下の詳細な説明において、限定ではなく説明の目的で、本発明の様々な原理の完全な理解を与えるために、特定の詳細を開示する例示の実施の形態が述べられている。しかしながら、本開示の恩恵を受けた当業者には、本発明は、この中に開示された特定の詳細から逸脱した他の実施の形態において実施してもよいことが明白であろう。さらに、公知のデバイス、方法および材料の説明は、本発明の様々な原理の説明を分かりにくくしないように、省かれていることがある。最後に、適用できるときはいつでも、同様の参照数字が同様の要素を指す。

10

【0019】

範囲は、「約」1つの特定の値から、および／または「約」別の値までと、ここに表現することができます。そのような範囲が表現された場合、別の実施の形態は、その1つの特定値から、および／または他方の特定の値までを含む。同様に、値が、「約」という先行詞を使用して、近似として表されている場合、特定の値は別の実施の形態を形成すると理解される。その範囲の各々の端点は、他方の端点に関してと、他方の端点とは関係なくの両方で有意であることがさらに理解されよう。

20

【0020】

ここに使用される方向の用語、例えば、上、下、右、左、前、後、上部、下部は、描かれた図面に関してのみ使用され、絶対的な向きを暗示することは意図されていない。

【0021】

ここに用いたように、名詞は、特に明記のない限り、複数の対象を指す。それゆえ、例えば、「構成部品」への言及は、特に明記のない限り、そのような構成部品を2つ以上有する態様を含む。

【0022】

特許文献1および2において、担体上の薄いガラスシートの加工を可能にし、それによって、薄いガラスシート上で加工されたデバイスが担体から除去できるように、薄いガラスシートの少なくとも複数の部分が、「非結合」状態のままとなる解決策が提供される。しかしながら、その薄いガラスの外周は、Si-O-Si共有結合の形成により、担体ガラスに永久的に（または共有、もしくは気密）結合されている。この共有結合された外周のために、担体の再利用が阻まれる。何故ならば、薄いガラスは、その薄いガラスおよび担体を損傷させずに、この永久的に結合した区域において除去できないからである。

30

【0023】

都合よい表面形状特徴を維持するために、担体は、典型的に、ディスプレイグレードのガラス基板である。したがって、ある状況において、担体を1回使用した後に単に廃棄することは、無駄遣いであり、費用がかかる。それゆえ、ディスプレイ製造の費用を削減するために、複数の薄いシート基板を加工するために、担体を再利用できることが望ましい。本開示は、高温加工（高温加工は、400以上の温度での加工であり、製造されているデバイスのタイプに応じて様々である、例えば、アモルファスシリコンまたはアモルファスインジウムガリウム亜鉛酸化物（IGZO）バックプレーン加工におけるような約450までの温度、結晶質IGZO加工におけるような、約500～550まで、またはLTPSプロセスに典型的なように、約600～650までであってよい）を含むFPD加工ラインの苛酷な環境を通じて薄いシートを加工できるようにし、それでも、薄いシートまたは担体に損傷（例えば、担体および薄いシートの一方が、2つ以上の小片に割れたり欠けたりする）を与えずに、薄いシートを担体からより容易に取り外すことができ、それによって、担体を再利用できる物品および方法を述べる。

40

【0024】

図1および2に示されるように、物品2は、厚さ8を有し、厚さ18を有する担体10、厚さ28を有する薄いシート20（すなわち、以下に限られないが、例えば、10～50マイクロメートル、50～100マイクロメートル、100～150マイクロメートル

50

、 150 ~ 300 マイクロメートル、 300 、 250 、 200 、 190 、 180 、 170 、 160 、 150 、 140 、 130 、 120 、 110 、 100 、 90 、 80 、 70 、 60 、 50 、 40 、 30 、 20 、 または 10 マイクロメートルの厚さを含む 300 マイクロメートル以下の厚さを有するもの）、および厚さ 38 を有する表面改質層 30 を備える。物品 2 は、薄いシート 20 自体は 300 マイクロメートル以下であるが、より厚いシート（すなわち、およそ 0.4 mm 以上、例えば、 0.4 mm 、 0.5 mm 、 0.6 mm 、 0.7 mm 、 0.8 mm 、 0.9 mm 、または 1.0 mm のもの）のために設計された装置内で薄いシート 20 を加工できるように設計されている。すなわち、厚さ 18 、 28 、および 38 の合計である、厚さ 8 は、装置の一部（例えば、基板シート上に電子デバイス部品を配置するように設計された装置）が加工するように設計されたより厚いシートの厚さと同等であるように設計されている。例えば、加工装置が 700 マイクロメートルのシートのために設計され、薄いシートが 300 マイクロメートルの厚さ 28 を有する場合、厚さ 38 が取るに足らないとすると、厚さ 18 は、 400 マイクロメートルとして選択されるであろう。すなわち、表面改質層 30 は、一定の縮尺で示されていない；そうではなく、説明のためだけに、大幅に誇張されている。その上、表面改質層は、切り欠きで示されている。実際には、表面改質層は、再利用できる担体を提供する場合、結合表面 14 上に均一に配置されるであろう。典型的に、厚さ 38 は、ナノメートル程度、例えば、 0.1 から 2.0 、または 10 nm であり、ある場合には、 100 nm までであることもある。厚さ 38 は、エリプソメータにより測定してもよい。その上、表面改質層の存在は、表面化学分析、例えば、 ToF-SIMS 質量分析法により検出されるであろう。したがって、物品の厚さ 8 への厚さ 38 の寄与は、取るに足らないものであり、厚さ 28 を有する所定の薄いシート 20 を加工するために、担体 10 の適切な厚さ 18 を決定するための計算においては、無視してよい。しかしながら、表面改質層 30 が任意の有意の厚さ 38 を有する限りにおいて、薄いシート 20 の所定の厚さ 28 、および加工装置がそのため設計された所定の厚さについて、担体 10 の厚さ 18 を決定するために、その厚さを計上してもよい。

10

20

30

40

50

【 0025 】

担体 10 は、第 1 の表面 12 、結合表面 14 、外周 16 、および厚さ 18 を有する。さらに、担体 10 は、例えば、ガラスを含むどの適切な材料のものであってもよい。担体は、ガラスである必要はないが、代わりに、セラミック、ガラスセラミック、または金属であって差し支えない（表面エネルギーおよび / または結合が、ガラス担体に関して下記に記載された様式と類似の様式で制御されるであろうから）。担体 10 が、ガラスから製造されている場合、アルミニケイ酸塩、ホウケイ酸塩、アルミニホウケイ酸塩、ソーダ石灰ケイ酸塩を含むどの適切な組成のものであってもよく、最終的な用途に応じて、アルカリを含有しても、アルカリを含まなくてもよい。厚さ 18 は、約 0.2 から 3 mm 、またはそれより厚い、例えば、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6 、 0.65 、 0.7 、 1.0 、 2.0 、または 3 mm 、またはそれより厚くてもよく、厚さ 28 、および上述したように取るに足らなくない場合、厚さ 38 に依存する。その上、担体 10 は、図示されたように、一層から、または互いに結合した多層（同じまたは異なる材料の多数の薄いシートを含む）から製造されてもよい。さらに、担体は、第一世代のサイズまたはそれより大きい、例えば、第二世代、第三世代、第四世代、第五世代、第八世代またはそれより大きいものであってよい（例えば、 100 mm × 100 mm から 3 メートル × 3 メートルまたはそれより大きいシートサイズ）。

【 0026 】

薄いシート 20 は、第 1 の表面 22 、結合表面 24 、外周 26 、および厚さ 28 を有する。外周 16 および 26 は、どの形状のものであってもよく、互いに同じであっても、互いに異なっていてもよい。さらに、その薄いシート 20 は、例えば、ガラス、セラミック、またはガラスセラミックを含むどの適切な材料のものであってもよい。ある場合には、薄いシート 20 は、高分子シートまたは高分子および / またはガラス結合表面を有する複合シートであってよい。薄いシート 20 が、ガラスから製造されている場合、アルミニケ

イ酸塩、ホウケイ酸塩、アルミノホウケイ酸塩、ソーダ石灰ケイ酸塩を含むどの適切な組成のものであってもよく、最終的な用途に応じて、アルカリを含有しても、アルカリを含まなくてもよい。その薄いシートの熱膨張係数は、高温での加工中の物品の反りを防ぐために、担体のものと比較的密接に合わせることができるようである。C T E の一致がそのような懸念ではないより低温で、物品 2 が処理される場合、高分子の薄いシートをガラス担体と共に使用できる。もちろん、高分子シートをガラス担体と共に使用してよい他の例もあるであろう。薄いシート 20 の厚さ 28 は、上述したように、300 マイクロメートル以下である。さらに、その薄いシートは、第一世代のサイズまたはそれより大きい、例えば、第二世代、第三世代、第四世代、第五世代、第八世代またはそれより大きいものであってよい（例えば、100 mm × 100 mm から 3 メートル × 3 メートルまたはそれより大きいシートサイズ）。

10

【0027】

物品 2 は、既存の設備内で加工されるべき正確な厚さを有する必要があるだけでなく、ときには、その加工が行われる苛酷な環境に耐えることができる必要もある。例えば、フラットパネルディスプレイ（F P D）加工は、ウェット、超音波、真空、およびある場合には、高温（例えば、400 以上）の処理を含むであろう。あるプロセスについて、上述したように、温度は、500 以上、または 600 以上、かつ 650 までであろう。

20

【0028】

例えば、F P D 製造中などで、物品 2 が加工される苛酷な環境に耐えるために、結合表面 14 は、薄いシート 20 が担体 10 から分離しないように十分な強度で結合表面 24 に結合されるべきである。そして、この強度は、加工中に薄いシート 20 が担体 10 から分離しないように、加工中ずっと維持されるべきである。さらに、（担体 10 を再利用できるように）薄いシート 20 を担体 10 から取り外せるためには、結合表面 14 は結合表面 24 に、最初に設計された結合力、および／または例えば、物品が高温、例えば、400 以上の温度で加工される場合に生じるような、最初に設計された結合力の変更により生じる結合力のいずれかによって、強すぎて結合されるべきではない。表面改質層 30 は、これらの目的の両方を達成するように、結合表面 14 と結合表面 24 との間の結合の強度を制御するために使用してよい。制御された結合力は、薄いシート 20 および担体 10 の極性および非極性の表面エネルギー成分を調節することにより制御される、全付着エネルギーに対するファンデルワールス（および／または水素結合）エネルギーおよび共有引力エネルギーを制御することによって、達成される。この制御された結合は、F P D 加工（ウェット、超音波、真空、および 400 以上の温度、ある場合には、500 以上、または 600 以上、かつ 650 までの処理温度を含む熱プロセスを含む）に耐えるのに十分な強力であり、十分な分離力の印加により、さらに、薄いシート 20 および／または担体 10 に壊滅的な損傷を生じない力により、剥離可能なままである。そのような剥離は、薄いシート 20 およびその上に製造されたデバイスの除去を可能にし、また担体 10 の再利用を可能にする。

30

【0029】

表面改質層 30 は、薄いシート 20 と担体 10 との間の中実層として示されているが、その必要はない。例えば、層 30 は、およそ 0.1 から 2 nm の厚さであってよく、結合表面 14 の全てを完全に覆っていなくてもよい。例えば、被覆率は、100% 以下、1% から 100%、10% から 100%、20% から 90%、または 50% から 90% であってよい。他の実施の形態において、層 30 は、10 nm までの厚さ、または他の実施の形態において、100 nm までの厚さでさえあってよい。表面改質層 30 は、たとえ担体 10 および薄いシート 20 の一方または他方と接触していなくてもよいが、担体 10 と薄いシート 20 との間に配置されると考えてよい。いずれにしても、表面改質層 30 の重要な特徴は、結合表面 14 の結合表面 24 に結合する能力を変え、それによって、担体 10 と薄いシート 20 との間の結合強度を制御することである。表面改質層 30 の材料と厚さ、並びに結合前の結合表面 14、24 の処理を使用して、担体 10 と薄いシート 20 との間

40

50

の結合強度（付着エネルギー）を制御することができる。

【0030】

一般に、2つの表面間の付着エネルギーは：

【0031】

【数1】

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

【0032】

（“A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension”, L. A. Girifalco and R. J. Good, J. Phys. Chem., V 61, p904）により与えられ、式中、 γ_1 、 γ_2 および γ_{12} は、それぞれ、表面1、表面2の表面エネルギーおよび表面1と2の界面エネルギーである。個々の表面エネルギーは、通常、2つの項：分散成分 γ^d 、および極性成分 γ^p の組合せである：

【0033】

【数2】

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

【0034】

付着が、主に、ロンドン分散力（ γ^d ）および極性力、例えば、水素結合（ γ^p ）によるものである場合、界面エネルギーは：

【0035】

【数3】

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (3)$$

【0036】

（上述した、Girifalco and R. J. Good）により与えられるであろう。

【0037】

（1）に（3）を代入すると、付着エネルギーは：

【0038】

【数4】

$$W \sim 2 \left[\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right] \quad (4)$$

【0039】

として近似計算できるであろう。上記式（4）において、付着エネルギーのファンデルワールス（および／または水素結合）成分のみが考慮されている。これらは、極性・極性相互作用（ケーソム）、極性・非極性相互作用（デバイ）および非極性・非極性相互作用（ロンドン）を含む。しかしながら、他の引力エネルギー、例えば、共有結合および静電結合も存在するであろう。そのため、さらなる一般化形式において、先の式は：

【0040】

【数5】

$$W \sim 2 \left[\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right] + W_c + W_e \quad (5)$$

【0041】

として記載され、式中、 W_c および W_e は、共有および静電付着エネルギーである。この共有付着エネルギーは、ウエハーの初期水素結合対が、シラノール・シラノール水素結合の

10

20

30

40

50

多くまたは全てを Si - O - Si 共有結合に転換させるほど高温に加熱される、シリコンウエハー結合におけるように、かなり一般的である。初期の室温での水素結合は、結合表面の分離を可能にする約 100 ~ 200 mJ / m² 程度の付着エネルギーを生じるのに対し、高温加工（およそ 400 から 800 ）中に達成されるような完全に共有結合したウエハー対は、結合表面の分離をできなくする約 1000 ~ 3000 mJ / m² の付着エネルギーを有する；代わりに、それら 2 つのウエハーはモノリスとして機能する。他方で、両方の表面が、下にある基板の影響を遮蔽するのに十分に大きい厚さで、表面エネルギーの低い材料、例えば、フルオロポリマーで完全に被覆されている場合、その付着エネルギーは、その被覆材料のものであろうし、非常に小さく、結合表面 14、24 の間の低付着をもたらすか、または全く付着をもたらさず、それにより、薄いシート 20 が担体 10 上で加工できなくなるであろう。2 つの極端な場合を考える：(a) 水素結合により（それにより、付着エネルギーは、約 100 ~ 200 mJ / m² 程度である）室温で互いに結合したシラノール基で飽和した 2 つのスタンダード・クリーン 1 （当該技術分野で SC1 として知られている）洗浄されたガラス表面、これは後で、シラノール基を Si - O - Si 共有結合に転換する（それにより、付着エネルギーは、1000 ~ 3000 mJ / m² になる）高温に加熱される。この後者の付着エネルギーは、ガラス表面の対が取り外し可能であるのに高すぎる；(2) 室温で結合し、高温に加熱される、低表面付着エネルギー（表面当たり約 12 mJ / m² ）を有するフルオロポリマーで完全に被覆された 2 つのガラス表面。この後者（ b ）の場合、表面が結合しない（表面がくっつけられたときの、約 24 mJ / m² の全付着エネルギーは、低すぎるので）だけでなく、極性反応基がまったくない（または少なすぎる）ので、高温でも結合しない。これらの 2 つの極端な場合の間で、所望の程度の制御された結合を生じることができる、ある範囲の、例えば、50 ~ 1000 mJ / m² の間の付着エネルギーが存在する。したがって、本出願の発明者等は、これら 2 つの極端な場合の間にある付着エネルギーをもたらし、F P D 加工の厳しさを通じて互いに結合されたガラス基板の対（例えば、ガラス担体 10 および薄いガラスシート 20 ）を維持するのに十分であるだけでなく、加工が完了した後、担体 10 から薄いシート 20 を取り外せる程度の（例えば、400 以上の高温加工後でさえ）制御された結合を生じることができるように、調整可能な表面改質層 30 を提供する様々な方法を見出した。さらに、担体 10 からの薄いシート 20 の取り外しは、少なくとも薄いシート 20 に壊滅的な損傷がないような様式で、また好ましくは担体 10 に壊滅的な損傷がないように、機械力により行うことができる。

【 0042 】

式（ 5 ）は、付着エネルギーが、共有および静電エネルギーに加え（もしあれば）、4 つの表面エネルギーパラメータの関数であることを記述している。

【 0043 】

適切な付着エネルギーは、表面改質剤、すなわち、表面改質層 30 の賢明な選択、および／または結合前の表面の熱処理によって、達成することができる。適切な付着エネルギーは、結合表面 14 および結合表面 24 のいずれか一方または両方の化学修飾剤の選択により得られるであろう。その化学修飾剤は、次に、ファンデルワールス（および／または水素結合、これらの用語は、明細書に亘り交換可能に使用される）付着エネルギー並びに高温加工（例えば、およそ 400 以上）から生じる起こり得る共有結合付着エネルギーの両方を制御する。例えば、SC1 洗浄ガラスの結合表面（表面エネルギーの高極性成分を持つシラノール基で最初に飽和している）を選び、これを低エネルギーのフルオロポリマーで被覆すると、極性基および非極性基によって、その表面の部分被覆率が制御される。これは、室温での初期のファンデルワールス（および／または水素）結合の制御を提示するだけでなく、高温での共有結合の程度／度合いも制御する。室温での初期のファンデルワールス（および／または水素）結合の制御は、真空および／またはスピニ・リンス・ドライ（ S R D ）タイプの処理を可能にする、一方の表面の他方の表面への結合、およびある場合には、一方の表面の他方の表面への容易に形成された結合を提供するに行われる。ここで、容易に形成された結合は、スキージにより、または減圧環境により、薄い

10

20

30

40

50

シート 20 を担体 10 に押し付ける際に行われるように、薄いシート 20 の全面積に亘り外部から印加された力の適用なく、室温で行うことができる。すなわち、この初期ファンデルワールス結合は、薄いシートおよび担体が、一方が保持され、他方が重力に曝されることが可能な場合に分離しないように、それらを一緒に保持する、少なくとも最小の程度の結合を提供する。ほとんどの場合、初期ファンデルワールス（および／または水素）結合は、前記物品が、薄いシートが担体から剥離せずに、真空、S RD、および超音波処理を経験するような程度のものである。表面改質層 30（それが製造される材料および／またはそれが施される表面の表面処理を含む）により、および／または結合表面を互いに結合する前のそれらの熱処理により、ファンデルワールス（および／または水素結合）および共有相互作用の両方の適切なレベルでのこの正確な制御は、F PDスタイルの加工中ずっと薄いシート 20 を担体 10 に結合するのを可能にすると同時に、F PDスタイルの加工後に薄いシート 20 を担体 10 から分離する（薄いシート 20 および／または担体への損傷を避ける適切な力により）のを可能にする所望の付着エネルギーを達成する。その上、適切な状況において、一方または両方のガラス表面を帯電させて、付着エネルギーの別のレベルの制御を与えることができるであろう。

10

【0044】

F PD加工、例えば、p-Si および酸化物 TFT 製造は、典型的に、表面改質層 30 のない状態での、薄いガラスシート 20 のガラス担体 10 とのガラス対ガラスの結合を生じるであろう、400 超、500 超、およびある場合には、600 以上、650 までの温度での熱加工を含む。したがって、Si-O-Si 結合の形成を制御することにより、再利用できる担体がもたらされる。高温での Si-O-Si 結合の形成を制御する方法の 1 つは、結合すべき表面上の表面ヒドロキシルの濃度を減少させることである。

20

【0045】

温度の関数としてのシリカ上の表面ヒドロキシル濃度の Ille's のプロット (R. K. Ille: The Chemistry of Silica (Wiley-Interscience, New York, 1979) である、図 3 に示されるように、平方 nm当たりのヒドロキシル (OH 基) の数は、表面温度の上昇と共に減少する。このように、シリカ表面（および例示として、ガラス表面、例えば、結合表面 14 および／または結合表面 24）を加熱すると、表面ヒドロキシルの濃度が減少し、2つのガラス表面上のヒドロキシルが相互作用する確率が低下する。表面ヒドロキシルの濃度のこの減少は、次に、単位面積当たりに形成される Si-O-Si 結合を減少させ、接着力を低下させる。しかしながら、表面ヒドロキシルをなくすには、高温（表面ヒドロキシルを完全になくすためには、750 超）での長いアニール時間が必要である。そのような長いアニール時間および高いアニール温度は、高価なプロセスとなり、典型的なディスプレイ用ガラスの歪み点を超えるので、実用的ではないプロセスとなる。

30

【0046】

先の分析から、本発明者等は、F PD加工（LTPS 加工を含む）に適した、薄いシートおよび担体を備えた物品を、以下の 3 つの概念を釣り合わせることによって、製造できることを発見した：

(1) 初期の室温結合を促進し、非高温 F PD プロセス、例えば、真空処理、S RD 処理、および／または超音波処理に耐えるのに十分な適度の付着エネルギー（例えば、表面を結合させる前に、表面当たり 40 mJ/m^2 超の表面エネルギーを有する）を生じるために、ファンデルワールス（および／または水素）結合を制御することにより行うことのできる、初の期室温結合を制御することによる、担体および／または薄いシートの結合表面の改質；

40

(2) 剥離および／またはデバイス製造における許容できない汚染、例えば、物品が使用されるであろう半導体および／またはディスプレイ製造プロセスに許容できない汚染を生じ得るガス放出なく、F PD プロセスに耐えられるほど熱的に安定な様式での、担体および／または薄いシートの表面改質；および

(3) 担体表面のヒドロキシル濃度、および高温（例えば、400 以上の温度）で強力な共有結合を形成できる他の種の濃度を制御することにより行うことができ、それによ

50

り、高温加工後でさえ（特に、F P D プロセスにおけるような、500～650 の範囲での熱プロセスを通じて）、担体と薄いシートとの間の接着力が、少なくとも薄いシートを損傷しない（および好ましくは薄いシートまたは担体のいずれも損傷しない）分離力で薄いシートを担体から剥離できるが、それでも、担体および薄いシートが加工中に剥離しないようにそれらの間の結合を維持するのに十分である範囲内に維持されるように、担体および薄いシートの結合表面間の結合エネルギーを制御できる、高温での結合の制御。

【0047】

さらに、本発明者等は、必要に応じて、結合表面の処理と共に、表面改質層30を使用して、制御された結合区域、すなわち、物品2をF P D タイプのプロセス（真空およびウェットプロセスを含む）において加工できるように、薄いシート20と担体10との間に十分な室温結合を提供するが、それでも、物品2が高温加工、例えば、F P D タイプの加工またはL T P S 加工を終えた後に、薄いシート20を担体10から除去できる（少なくとも薄いシートに損傷を与えることなく、そして好ましくは担体にも損傷を与えることなく）ように、薄いシート20と担体10との間の共有結合を制御する（400 以上的高温でさえも）結合区域を容易に達成するように、上述した概念を釣り合わせることができることを見出した。F P D 加工に適した再利用できる担体を提供するであろう、潜在的な結合表面処理、および表面改質層を評価するために、一連の試験を使用した。異なるF P D 分野は異なる要件を有するが、L T P S および酸化物T F T プロセスは、この時点で最も厳しいようであり、それゆえ、これらのプロセスは、物品2の望ましい用途であるので、これらのプロセスにおける工程を代表する試験を選択した。真空プロセス、ウェット洗浄（S R D および超音波タイプのプロセスを含む）およびウェットエッティングは、多くのF P D 分野に共通している。典型的なa S i T F T 製造は、320 までの加工を必要とする。酸化物T F T プロセスにおいては400 でのアニールが使用されるのにに対し、L T P S 加工においては600 を超える結晶化工程およびドーパント活性化工程が使用される。したがって、特定の結合表面処理および表面改質層30が、F P D 加工中ずっと薄いシート20を担体10に結合したままにできる一方で、そのような加工（400 以上の温度での加工を含む）後に薄いシート20を担体10から取り外せる（薄いシート20および/または担体10に損傷を与えることなく）であろう傾向を評価するために、以下の5つの試験を使用した。それらの試験を順番に行い、サンプルは、それに続く試験を行えないであろうタイプの破損がない限り、ある試験から次の試験に進めた。

【0048】

(1) 真空試験。真空適合性試験は、S T S M u l t i p l e x P E C V D ロードロック（英国、ニューポート所在のS P T S 社から入手した）内で行った - このロードロックは、軟質ポンプ弁を備えたE b a r a A 1 0 S ドライポンプ（カリフォルニア州、サクラメント所在のE b a r a T e c h n o l o g i e s I n c . 社から入手した）によりポンプで吸い出した。サンプルをロードロックに入れ、次いで、ロードロックを、45秒で大気圧から70ミリトル（約9.3 P a ）まで吸い出した。（a）担体と薄いシートとの間の付着の損失（裸眼による目視検査により、薄いシートが担体から剥がれ落ちた、またはそこから部分的に剥離した場合に、不具合が生じたと考えた）；（b）担体と薄いシートとの間の気泡発生（裸眼による目視検査により決定した - サンプルを処理の前後に写真撮影し、次いで、比較し、肉眼で見える寸法で欠陥のサイズが増加した場合に、不具合が生じたと決定した）；または（c）担体に対する薄いシートの移動（裸眼による目視観測により決定 - サンプルを試験の前後に写真撮影し、接着欠陥、例えば、気泡が移動した場合、またはエッジが剥離した場合、または担体上で薄いシートが移動した場合、不具合が生じたと考えた）がある場合、下記の表の「真空」の列に「F」の表記により示される不可となったと考えた。下記の表において、「真空」の列の「P」の表記は、サンプルが、上述した基準により不可とならなかつたことを示す。

【0049】

(2) ウェットプロセス試験。ウェットプロセス適合性試験は、S e m i t o o l モデルS R D - 4 7 0 S （カリフォルニア州、サンタクララ所在のA p p l i e d M a t e

10

20

30

40

50

rial社から入手した)を使用して行った。その試験は、60秒間の500rpmでのリンス、500rpmでの15M·cmへのQリンス、10秒間の500rpmでのページ、90秒間の1800rpmでの乾燥、および180秒間の温かい窒素流動下での2400rpmでの乾燥からなった。(a)担体と薄いシートとの間の付着の損失(裸眼による目視検査により、薄いシートが担体から剥がれ落ちた、またはそこから部分的に剥離した場合に、不具合が生じたと考えた);(b)担体と薄いシートとの間の気泡発生(裸眼による目視検査により決定した-サンプルを処理の前後に写真撮影し、次いで、比較し、肉眼で見える寸法で欠陥のサイズが増加した場合に、不具合が生じたと決定した);または(c)担体に対する薄いシートの移動(裸眼による目視観測により決定-サンプルを試験の前後に写真撮影し、接着欠陥、例えば、気泡が移動した場合、またはエッジが剥離した場合、または担体上で薄いシートが移動した場合、不具合が生じたと考えた);もしくは(d)薄いシートの下への透水(50倍の光学顕微鏡による目視検査により決定、液体または残留物が観察できた場合、不具合が生じたと決定した)がある場合、下記の表の「SRD」の列の「F」の表記により表される不可となつたと考えた。下記の表において、「真空」の列の「P」の表記は、サンプルが、上述した基準により不可とならなかつたことを示す。

【0050】

(3) 400までの温度試験。400プロセスの適合性試験は、Alwin 21 Accuthermo 610 RTP(カリフォルニア州、サンタクララ所在のAlwin 21社から入手した)を使用して行った。薄いシートを結合させた担体を、6.2/分で室温から400に槽内で加熱し、600秒間に亘り400で保持し、300まで1/分で冷却した。次いで、担体および薄いシートを室温まで冷ました。(a)担体と薄いシートとの間の付着の損失(裸眼による目視検査により、薄いシートが担体から剥がれ落ちた、またはそこから部分的に剥離した場合に、不具合が生じたと考えた);(b)担体と薄いシートとの間の気泡発生(裸眼による目視検査により決定した-サンプルを処理の前後に写真撮影し、次いで、比較し、肉眼で見える寸法で欠陥のサイズが増加した場合に、不具合が生じたと決定した);または(c)担体と薄いシートとの間の増加した付着、そのような増加した付着により、薄いシートまたは担体に損傷を与ない、薄いシートの担体からの剥離が妨げられる(薄いシートと担体との間のカミソリの刃の挿入により、および/または薄いシートにKapton(商標)テープ(ニューヨーク州、フージック所在のSaint Gobain Performance Plastic社からのK102シリーズ)の一片(100平方ミリメートルの薄いガラスに2~3インチ(約5~7.5cm)貼り付けた1インチ(約2.5cm)幅×6インチ(約15cm)長)を貼り付け、そのテープを引っ張ることにより)、薄いシートまたは担体を分離する試みをした際に、それらに損傷があった場合、または剥離方法のいずれを行っても、薄いシートおよび担体が剥離できなかつた場合、不具合が生じたと考えた:がある場合、下記の表の「400」の列の「F」の表記により表される不可となつたと考えた。その上、薄いシートを担体に結合した後であつて、熱サイクル前に、代表的なサンプルに剥離試験を行つて、いずれの関連した表面処理も含む、特定の材料が、熱サイクル前に薄いシートを担体から剥離できることを判定した。下記の表において、「400」の列の「P」の表記は、サンプルが、上述した基準により不可とならなかつたことを示す。

【0051】

(4) 600までの温度試験。600プロセスの適合性試験は、Alwin 21 Accuthermo 610 RTPを使用して行った。薄いシートを有する担体を、9.5/分で室温から600に槽内で加熱し、600秒間に亘り600で保持し、300まで1/分で冷却した。次いで、担体および薄いシートを室温まで冷ました。(a)担体と薄いシートとの間の付着の損失(裸眼による目視検査により、薄いシートが担体から剥がれ落ちた、またはそこから部分的に剥離した場合に、不具合が生じたと考えた);(b)担体と薄いシートとの間の気泡発生(裸眼による目視検査により決定した-サンプルを処理の前後に写真撮影し、次いで、比較し、肉眼で見える寸法で欠陥のサイズが

10

20

30

40

50

増加した場合に、不具合が生じたと決定した) ; または(c) 担体と薄いシートとの間の増加した付着、そのような増加した付着により、薄いシートまたは担体に損傷を与えずに、薄いシートの担体からの剥離が妨げられる(薄いシートと担体との間のカミソリの刃の挿入により、および/または薄いシートに上述した「Kapton」テープの一片を貼り付け、そのテープを引っ張ることにより)、薄いシートまたは担体を分離する試みをした際に、それらに損傷があった場合、または剥離方法のいずれを行っても、薄いシートおよび担体が剥離できなかっ場合、不具合が生じたと考えた: がある場合、下記の表の「600」の列の「F」の表記により表される不可となつたと考えた。その上、薄いシートを担体に結合した後であつて、熱サイクル前に、代表的なサンプルに剥離試験を行つて、いずれの関連した表面処理も含む、特定の材料が、熱サイクル前に薄いシートを担体から剥離できることを判定した。下記の表において、「600」の列の「P」の表記は、サンプルが、上述した基準により不可とならなかつたことを示す。

10

【0052】

(5) 超音波試験。超音波適合性試験は、4つのタンクのラインで物品を洗浄することにより行つた。ここでは、タンク#1からタンク#4の連続したタンクの各々の中で物品を処理した。4つのタンクの各々に関するタンク寸法は、18.4インチ(約47cm)長×10インチ(約25cm)幅×15インチ(約38cm)深さであった。2つの洗浄タンク(#1および#2)は、50の脱イオン水中の日本国、横浜市所在の横浜油脂工業株式会社から入手した1% Semiclean KGを収容していた。洗浄タンク#1は、NEY prosnik 2 104kHz超音波発生装置(ニューヨーク州、ジェームズタウン所在のBlackstone-NEY Ultrasonics社から入手した)により搅拌し、洗浄タンク#2も、NEY prosnik 2 104kHz超音波発生装置により搅拌した。2つの濯ぎタンク(タンク#3およびタンク#4)は、50の脱イオン水を収容していた。洗浄タンク#3は、NEY sweepsonik 2D 72kHz超音波発生装置により搅拌し、洗浄タンク#4は、NEY sweepsonik 2D 104kHz超音波発生装置により搅拌した。プロセスは、タンク#1~4の各々で10分間に亘り行い、その後、サンプルをタンク#4から取り出した後に、スピンドライ(SRD)を行つた。(a) 担体と薄いシートとの間の付着の損失(裸眼による目視検査により、薄いシートが担体から剥がれ落ちた、またはそこから部分的に剥離した場合に、不具合が生じたと考えた); (b) 担体と薄いシートとの間の気泡発生(裸眼による目視検査により決定した - サンプルを処理の前後に写真撮影し、次いで、比較し、肉眼で見える寸法で欠陥のサイズが増加した場合に、不具合が生じたと決定した); または(c) 他の巨視的(gross)欠陥の形成(50倍の光学顕微鏡による目視検査により決定、薄いガラスと担体との間に、前に観察されなかつた粒子が捕捉された場合、不具合が生じたと考えた); もしくは(d) 薄いシートの下への透水(50倍の光学顕微鏡による目視検査により決定、液体または残留物が観察できた場合、不具合が生じたと決定した)がある場合、下記の表の「超音波」の列に「F」の表記により示される不可となつたと考えた。下記の表において、「超音波」の列の「P」の表記は、サンプルが、上述した基準により不可とならなかつたことを示す。その上、下記の表において、「超音波」の列の空欄は、サンプルがこの様式で試験されなかつたことを示す。

20

30

40

【0053】

結合エネルギー試験

結合エネルギーは、薄いシートを担体から分離するためにかかるエネルギーである。結合エネルギーは、様々な異なる様式で測定してよい。しかしながら、ここに用いたように、結合エネルギーは以下のように測定した。

【0054】

結合エネルギーは、二重片持ち梁法(ウェッジ法としても知られている)を使用して測定した。この方法において、公知の厚さの楔を、結合された薄いシートと担体ガラスとの間に、ある角度で配置する。その楔により、特徴剥離距離Lが生じる。この剥離距離を測定し、使用して、式6の結合エネルギー_{BE}を計算する:

50

【0055】

【数6】

$$\gamma_{BE} = \frac{3t_w^2 E_1 t_{s1}^3 E_2 t_{s2}^3}{16L(E_1 t_{s1}^3 + E_2 t_{s2}^3)} \quad (6)$$

【0056】

E X G 組成物の担体(1)および薄いシート(2)の両方に関するヤング率Eは、73.6 GPaであった。担体の典型的な厚さ t_{s1} は、0.7 mmであり、薄いシートの厚さ t_{s2} は、0.13 mmであった。95 μmの厚さ t_w からなる楔に、Marstor 37010.20 カミソリの刃を使用した。結合エネルギーが非常に高いサンプルは、別の楔で予め割った。これにより、楔の挿入および特徴剥離長さの形成が容易になった。報告された結合エネルギーデータについて、2500の値は、試験限界条件を表し、その特定のサンプルについては、薄いシートが担体から剥離できなかったことを示す。

【0057】

加熱によるヒドロキシル減少を通じての結合表面の処理

物品2がF P D加工をうまく経験できるように（すなわち、薄いシート20が、加工中に担体10に結合したままであるが、それでも高温加工を含む加工後に担体10から分離できる場合）表面改質層30で結合表面14、24の1つ以上を改質する恩恵が、間に表面改質層30を持たないガラス担体10および薄いガラスシート20を有する物品2を処理することによって示された。詳しくは、最初に、表面改質層30を持たないが、加熱して、ヒドロキシル基を減少させることによる、結合表面14、24の処理を試した。担体10および薄いシート20を洗浄し、結合表面14および24を互いに結合し、次いで、物品2を試験した。結合のためにガラスを処理するための典型的な洗浄プロセスは、ガラスを希釈過酸化水素および塩基（通常は、水酸化アンモニウムであるが、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液、例えば、J T Baker J T B - 100またはJ T B - 111も使用してよい）中で洗浄する、S C 1洗浄プロセスである。洗浄により、結合表面から粒子が除去され、表面エネルギーが分かる、すなわち、表面エネルギーの基準が与えられる。洗浄様式でS C 1である必要はなく、洗浄のタイプは、表面上のシラノール基に極わずかな影響しかないようにあるので、他のタイプの洗浄を使用してもよい。様々な試験の結果が、下記の表1に述べられている。

【0058】

強力であるが、分離可能な初期の室温での結合、またはファンデルワールスおよび/または水素結合を、各々Eagle X G（登録商標）ディスプレイ用ガラス（ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した平均表面粗さR aが0.2 nm程度の無アルカリアルミニオホウケイ酸塩ガラス）から構成された、100平方mm × 100マイクロメートル厚の薄いガラスシート、および0.50または0.63 mm厚の直径150 mmのシングル・ミーン・フラット(single mean flat) (SMF) ウエハーのガラス担体を洗浄するだけで生じさせた。この例において、400:1:2の脱イオン水:J T B - 111:過酸化水素の65浴中でガラスを10分間に亘り洗浄した。この薄いガラスまたはガラス担体は、残留水を除去するために、400で10分間に亘り窒素中でアニールされていてもよい - 下記の表1の「担体」の列または「薄いガラス」の列における「400」の表記は、サンプルを、400で10分間に亘り窒素中でアニールしたことを表す。F P Dプロセス適合性試験は、このS C 1 - S C 1 初期、室温、結合が、真空、S R Dおよび超音波試験に合格するのに十分に機械的に強力であることを示している。しかしながら、400以上の加熱は、薄いガラスと担体との間に永久的な結合を形成した、すなわち、薄いガラスシートは、薄いガラスシートおよび担体のいずれか一方または両方を損傷せずに、担体から除去できなかった。そして、これは、表面ヒドロキシルの濃度を減少させるために、担体および薄いガラスの各々にアニール工程を行った、例1cについてさえも、そうであった。したがって、加

10

20

30

40

50

熱のみによる、結合表面 14、24 の上述した処理、次いで表面改質層 30 を用いない、担体 10 および薄いシート 20 の結合は、温度が 400 以上になる FPD プロセスにとって、適切に制御された結合ではない。

【0059】

【表 1】

表1—SC1処理したガラス結合表面のプロセス適合性試験

例	担体	薄いガラス	真空	SRD	400C	600C	超音波
1a	SC1	SC1	P	P	F	F	P
1b	SC1, 400C	SC1	P	P	F	F	P
1c	SC1, 400C	SC1, 400C	P	P	F	F	P

10

【0060】

ヒドロキシルの減少および表面改質層による結合表面の処理

例えば、熱処理によるような、ヒドロキシルの減少、および表面改質層 30 を一緒に使用して、結合表面 14、24 の相互作用を制御してもよい。例えば、結合表面 14、24 の結合エネルギー（極性 / 分散エネルギー成分による、室温でのファンデルワールスおよび / または水素結合、並びに共有エネルギー成分による高温での共有結合の両方）は、室温での結合が難しい強度から、- 高温加工後に - 損傷なく表面を分離するのを妨げる強度まで、様々な結合強度を提供するように、制御することができる。いくつかの用途において、結合が非常に弱いか全くない（表面が「非結合」領域内にある場合、「非結合」領域が特許文献 1 の薄いシート / 担体の概念に記載され、下記に記載されているような場合）ことが望ましいであろう。他の用途において、例えば、FPD プロセスなど（500 以上、または 600 以上、かつ 650 までのプロセス温度となることがある）のための再利用できる担体を提供する場合、最初に薄いシートおよび担体を一緒にくっつけるのに十分な、室温でのファンデルワールスおよび / または水素結合を有し、それでも、高温での共有結合を防ぐまたは制限することが望ましい。さらに他の用途について、最初に薄いシートおよび担体を一緒にくっつけるのに十分な室温での結合を有し、また高温で強力な共有結合を生じる（表面が、「結合領域」内にある場合、「結合領域」が、特許文献 1 の薄いシート / 担体の概念に記載され、下記に記載されているような）ことが望ましいことがある。理論により束縛する意図はないが、ある場合には、それにより薄いシートおよび担体が最初に互いにくっつけられる室温での結合を制御するために、表面改質層を使用してもよいのに対し、共有結合、特に高温での共有結合を制御するために、表面上のヒドロキシル基の減少（例えば、表面の加熱により、またはヒドロキシル基の表面改質層との反応により）を使用してもよい。

20

【0061】

表面改質層 30 の材料は、それによって表面が弱い結合しか生じないエネルギー（例えば、一表面について測定して、40 mJ / m² 未満のエネルギー、極性および分散成分を含む）を結合表面 14、24 に与えるであろう。一例において、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）を使用して、表面のヒドロキシルと反応させて、トリメチルシリル（TMS）末端表面を残すことによって、この低エネルギー表面を形成してもよい。表面改質層としての HMDS を、ヒドロキシル濃度を減少させるための表面加熱と共に使用して、室温と高温両方の結合を制御してもよい。各結合表面 14、24 について適切な結合表面処理を選択することにより、様々な範囲の能力を有する物品を達成することができる。より詳しくは、LTPS 加工のために再利用できる担体を提供することによって興味深いことには、真空、SRD、400（項目 a および c）、および 600（項目 a および c）の処理試験の各々に耐える（合格する）ように、薄いガラスシート 20 とガラス担体 10 との間に適切な結合を達成することができる。

30

【0062】

一例において、薄いガラスシートおよびガラス担体の両方の SC1 洗浄と、それに続く HMDS 処理は、弱く結合される表面を作り出し、それは、ファンデルワールス（および

40

50

/または水素結合)力により室温で結合することが難しい。薄いガラスを担体に結合させるために、機械力を印加する。表2の例2aに示したように、この結合は、担体の反りが、真空試験およびS RD処理において観察され、400および600の熱プロセスにおいて、気泡発生(ガス放出のためであろう)が観察され、粒状欠陥が、超音波処理後に観察されたほど十分に弱い。

【0063】

別の例において、一表面だけ(言及された例においては担体)のH M D S処理により、真空およびS RD処理に耐えるより強力な室温での付着が生じる。しかしながら、400

以上での熱プロセスにより、薄いガラスが担体に永久的に結合した。完全にヒドロキシル化されたシリカについての $4.6 \sim 4.9 / nm^2$ のヒドロキシル濃度に対して、シリカ上のトリメチルシリル基の最大表面被覆が $2.8 / nm^2$ であるとSindorf and Maciel in J. Phys. Chem. 1982, 86, 5208-5219により計算され、 $2.7 / nm^2$ であるとSuratwala et. al. in Journal of Non-Crystalline Solids 316 (2003) 349-363により測定されたので、このことは、予期せぬことではない。すなわち、トリメチルシリル基はいくらかの表面ヒドロキシルと結合するが、いくらかの未結合のヒドロキシルが残る。それゆえ、所定の十分な時間および温度が与えられれば、薄いガラスおよび担体を永久的に結合する表面シラノール基の縮合が予測されるであろう。

【0064】

H M D S曝露の前に、ガラス表面を加熱して表面ヒドロキシル濃度を減少させることにより、変更された表面エネルギーを作り出し、表面エネルギーの極性成分を増加させることができる。この両方により、高温でのSi-O-Si共有結合を形成するための推進力が減少し、より強力な室温での結合、例えば、ファンデルワールス(および/または水素)結合がもたらされる。図4は、アニール後、およびH M D S処理後の、「Eagle X G」ディスプレイ用ガラスの表面エネルギーを示している。H M D S曝露前の上昇したアニール温度は、極性の寄与(線404)を増加させることによって、H M D S曝露後の全(極性および分散)表面エネルギー(線402)を増加させる。また、全表面エネルギーに対する分散の寄与(線406)は、熱処理により大幅に変わらないままであることも分かる。理論により束縛する意図はないが、H M D S処理後の表面におけるエネルギーの極性成分、それにより、全エネルギーの増加は、H M D Sによる副単分子層のT M S被覆率のために、H M D S処理後でさえ、いくらかの曝露されたガラス表面積があるためであるように思える。

【0065】

例2bにおいて、薄いガラスシートを、H M D Sのコーティングを有する非熱処理担体との結合前に、1時間に亘り真空中において150の温度で加熱した。薄いガラスシートのこの熱処理は、400以上の温度でこの薄いガラスシートが担体に永久的に結合するのを防ぐのに十分ではなかった。

【0066】

表2の例2c~2eに示されるように、H M D S曝露前のガラス表面のアニール温度を変えると、ガラス担体と薄いガラスシートとの間の結合を制御するように、ガラス表面の結合エネルギーを変えることができる。

【0067】

例2cにおいて、担体を1時間に亘り真空中において190の温度でアニールし、その後、H M D S曝露を行って、表面改質層30を提供した。その上、薄いガラスシートを、担体との結合前に、1時間に亘り真空中において450の温度でアニールした。結果として得られた物品は、真空、S RD、および400の試験(項目aおよびc、しかし、気泡発生が増加したので、項目bには合格しなかった)に耐えたが、600の試験には不可であった。したがって、例2bと比べて、高温結合に対する耐性は増加したが、これは、担体が再利用できる、600以上の加工(例えば、L T P S加工)のための物品を製造するのに十分ではなかった。

【0068】

10

20

30

40

50

例 2 dにおいて、担体を1時間に亘り真空中において340 の温度でアニールし、その後、H M D S 曝露を行って、表面改質層30を提供した。重ねて、薄いガラスシートを、担体との結合前に、1時間に亘り真空中において450 の温度でアニールした。結果は、2cの結果と似ており、物品は、真空、S R D 、および400 の試験（項目aおよびc、しかし、気泡発生が増加したので、項目bには合格しなかった）に耐えたが、600 の試験には不可であった。

【0069】

例 2 e に示されるように、薄いガラスおよび担体の両方を1時間に亘り真空中において450 でアニールし、その後、担体をH M D S に曝露し、次いで、担体および薄いガラスシートを結合すると、永久的な結合に対する温度耐性が改善される。両表面の450 へのアニールにより、10分間に亘る600 でのR T P アニール後に永久的な結合が防がれる、すなわち、このサンプルは、600 処理試験に合格した（項目aおよびc、しかし、気泡発生が増加したので、項目bには合格しなかった；400 の試験について、同様の結果が見られた）。

10

【0070】

【表2】

表2—HMDS表面改質層のプロセス適合性試験

例	担体	薄いガラス	真空	SRD	400C	600C	超音波
2a	SC1, HMDS	SC1, HMDS	F	F	P	P	F
2b	SC1, HMDS	SC1, 150C	P	P	F	F	
2c	SC1, 190C, HMDS	SC1, 450C	P	P	P	F	
2d	SC1, 340C, HMDS	SC1, 450C	P	P	P	F	
2e	SC1, 450C, HMDS	SC1, 450C	P	P	P	P	

20

【0071】

先の例 2 a から 2 e において、担体および薄いシートの各々は、「Eagle X G」ガラスであり、担体は、厚さが630マイクロメートル、直径150mmのSMFウエハーであり、薄いシートは、100平方mm×100マイクロメートル厚であった。H M D S は、Y E S - 5 H M D S オーブン（カリフォルニア州、サンノゼ所在のY i e l d Engineering Systems社から入手した）内においてパルス蒸着法により施し、1原子層厚（すなわち、約0.2から1nm）であったが、表面被覆率は、1未満の単分子層であろう、すなわち、表面ヒドロキシルのいくらかが、M a c i e l により示され、先に論じられたように、H M D S によって覆われていない。表面改質層の小さい厚さのために、デバイス製造において汚染を生じ得るガス放出のリスクがほとんどない。また、「S C 1」の表記により表2に示されるように、担体および薄いシートの各々は、熱処理または任意のその後のH M D S 処理の前に、S C 1 プロセスを使用して洗浄した。

30

【0072】

例 2 a を例 2 b と比べると、薄いシートと担体との間の結合エネルギーが、表面改質層を含む表面の数を変えることによって、制御できることが示される。そして、結合エネルギーの制御を使用して、2つの結合表面の間の結合力を制御することができる。また、例 2 b ~ 2 e の比較は、表面の結合エネルギーが、表面改質層の施用の前に結合表面に施される熱処理のパラメータを変えることによって、制御できることを示す。重ねて、熱処理を使用して、表面ヒドロキシルの数を減少させ、共有結合の程度、特に、高温での程度を制御することができる。

40

【0073】

結合表面上の表面エネルギーを制御するために異なる様式で機能するであろう他の材料を、2つの表面の間の室温および高温での結合力を制御するように、表面改質層30に使用してもよい。例えば、一方または両方の結合表面が、担体と薄いシートとの間の強力な永久的な共有結合の高温での形成を防ぐために、化学種、例えば、ヒドロキシルを覆うか、または立体障害する表面改質層で、適度の結合力を作り出すように改質される場合、再

50

利用できる担体も作製することができる。調製可能な表面エネルギーを作り出し、表面ヒドロキシルを覆って共有結合の形成を防ぐための1つの方法は、プラズマ高分子膜、例えば、フルオロポリマー膜の堆積である。プラズマ重合は、供給ガス、例えば、フッ化炭素源(CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_2F_2 、 CH_3F 、 C_4F_8 、クロロフルオロカーボン、またはヒドロクロロフルオロカーボンを含む)、炭化水素、例えば、アルカン(メタン、エタン、プロパン、ブタンを含む)、アルケン(エチレン、プロピレンを含む)、アルキン(アセチレンを含む)、および芳香族化合物(ベンゼン、トルエンを含む)、水素、および他のガス源、例えば、 SF_6 からの大気圧または減圧下でのプラズマ励起(DCまたはRF平行平板、誘導結合プラズマ(ICP)、電子サイクロトロン共鳴(ECR)、下流マイクロ波またはRFプラズマ)で高分子膜を堆積させる。プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を生じさせる。反応条件および供給ガスの制御を使用して、膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるための化学的性質を制御することができる。

【0074】

図5は、Oxford ICP380エッティング機器(英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した)により、 $\text{CF}_4 - \text{C}_4\text{F}_8$ 混合物から堆積したプラズマ重合フルオロポリマー(PPFP)膜の全(線502)表面エネルギー(極性(線504)および分散(線506)成分を含む)を示している。膜は、「Eagle XG」ガラスのシート上に堆積され、分光偏光解析法は、それらの膜が1~10nm厚であることを示した。図5から分かるように、40%未満の C_4F_8 を含有するプラズマ重合フルオロポリマー膜で処理したガラス担体は、40mJ/m²超の表面エネルギーを示し、ファンデルワールスまたは水素結合により、室温で薄いガラスと担体との間に制御された結合を生じる。室温で担体および薄いガラスを最初に結合したときに、促進された結合が観察される。すなわち、薄いシートを担体上に配置し、ある地点でそれらを一緒に加圧した場合、表面改質層をその上に持たない、SC1処理した表面について観察されるよりも遅い速度であるが、担体に渡り波面が移動する。この制御された結合は、真空、ウェット、超音波、および600までの熱プロセスを含む標準的なFPDプロセスの全てに耐えるのに十分である、すなわち、この制御された結合は、担体から薄いガラスが動かさずには剥離せずに、600処理試験に合格した。剥離は、上述のように、カミソリの刃および/または「Kapton」テープによる剥がしによって行った。2つの異なるPPFP膜(先に記載したように堆積した)のプロセス適合性が、表3に示されている。例3aのPPFP1は、 $\text{C}_4\text{F}_8 / (\text{C}_4\text{F}_8 + \text{CF}_4) = 0$ で形成した、すなわち、 C_4F_8 ではなく、 CF_4 / H_2 で形成し、例3bのPPFP2は、 $\text{C}_4\text{F}_8 / (\text{C}_4\text{F}_8 + \text{CF}_4) = 0.38$ で堆積した。両方のタイプのPPFP膜は、真空、SRD、400および600処理試験に耐えた。しかしながら、PPFP2の20分間の超音波洗浄後に剥離が観察され、そのような処理に耐えるのに不十分な接着力を示す。それにもかかわらず、PPFP2の表面改質層は、超音波処理が必要ない場合のように、ある用途にとって有用であろう。

【0075】

【表3】

表3-PPFP表面改質層のプロセス適合性試験

例	担体	薄いガラス	真空	SRD	400C	600C	超音波
3a	PPFP1	SC1, 150C	P	P	P	P	P
3b	PPFP2	SC1, 150C	P	P	P	P	F

【0076】

先の例3aおよび3bにおいて、担体および薄いシートの各々は、「Eagle XG」ガラスであり、担体は、厚さが630マイクロメートル、直径150mmのSMFウエハーであり、薄いシートは、100平方mm×100マイクロメートル厚であった。表面改質層の小さい厚さのために、デバイス製造において汚染を生じ得るガス放出のリスクがほとんどない。さらに、表面改質層は劣化しないように見えたので、重ねて、ガス放出の

10

20

30

40

50

リスクはさらに少ない。また、表3に示されるように、薄いシートの各々は、真空中における1時間に亘る150¹⁰での熱処理前に、SC1プロセスを使用して洗浄した。

【0077】

表面エネルギーを制御するために異なる様式で機能するであろうさらに他の材料を、薄いシートと担体との間の室温および高温での結合力を制御するための表面改質層として使用してもよい。例えば、制御された結合を生じることのできる結合表面は、ガラス担体および/またはガラスの薄いシートをシラン処理することによって、形成することができる。シランは、適切な表面エネルギーを生じるように、またその用途にとって十分な熱安定性を有するように、選択される。処理すべき担体または薄いガラスは、シランが表面シラノール基と反応するのを干渉するであろう有機物質および他の不純物（例えば、金属）を除去するために、あるプロセス、例えば、O₂プラズマまたはUV-オゾン、およびSC1またはスタンダード・クリーン2（当該技術分野でSC2として知られている）により洗浄してもよい。他の化学物質に基づく洗浄液、例えば、HF、またはH₂SO₄洗浄化学物質を使用してもよい。担体または薄いガラスは、シランの施用の前に表面ヒドロキシル濃度を制御するために加熱してよい（HMDSの表面改質層に関して先に述べたように）、および/または表面ヒドロキシルとのシラン縮合を完了するために、シランの施用後に加熱してもよい。シラン処理後の未反応のヒドロキシル基の濃度は、400²⁰以上の温度で薄いガラスと担体との間の永久的な結合を防ぐように、すなわち、制御された結合を形成するように、結合前に十分に低くしてもよい。この手法が下記に記載されている。

【0078】

例4a

次いで、結合表面をO₂プラズマおよびSC1処理したガラス担体を、トルエン中の1%のドデシルトリエトキシシラン（DDTS）で処理し、1時間に亘り真空中において150³⁰でアニールして、縮合を完了した。DDTS処理表面は、45mJ/m²の表面エネルギーを示す。表4に示されるように、ガラスの薄いシート（SC1洗浄し、1時間に亘り真空中において400³⁰で加熱された）を、上にDDTS表面改質層を有する担体の結合表面に結合した。この物品は、ウェットおよび真空プロセス試験に耐えたが、シランの熱分解のために、担体の下に気泡を形成せずに、400⁴⁰超での熱プロセスに耐えられなかった。この熱分解は、良好な熱安定性のコーティングを生じるメチル、ジメチル、およびトリメチルシラン（x=1から3、R1=CH₃）を除いて、全ての直鎖アルコキシおよびクロロアルキルシランR₁_xSi(OR₂)_y(Cl)_z（x=1から3、y+z=4-x）について予測される。

【0079】

例4b

次いで、結合表面をO₂プラズマおよびSC1処理したガラス担体を、トルエン中の1%の3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン（TFTS）で処理し、1時間に亘り真空中において150⁴⁰でアニールして、縮合を完了した。TFTS処理表面は、47mJ/m²の表面エネルギーを示す。表4に示されるように、ガラスの薄いシート（SC1洗浄し、次いで1時間に亘り真空中において400⁴⁰で加熱された）を、上にTFTS表面改質層を有する担体の結合表面に結合した。この物品は、ガラスの薄いシートがガラス担体に永久的には結合せずに、真空、SRD、および400⁴⁰プロセス試験に耐えた。しかしながら、600⁴⁰試験では、シランの熱分解のために担体の下で気泡が形成された。プロピル基の限られた熱安定性のために、これは、予測されなくはなかった。このサンプルは、気泡発生のために600⁴⁰試験には不可であったが、この例の材料および熱処理は、気泡およびその悪影響、例えば、表面平坦性の低下、または増加した波むらが許容され得る、いくつかの用途に使用してもよい。

【0080】

例4c

次いで、結合表面をO₂プラズマおよびSC1処理したガラス担体を、トルエン中の1%のフェニルトリエトキシシラン（PTS）で処理し、1時間に亘り真空中において20⁵⁰

0でアニールして、縮合を完了した。PTS処理表面は、 54mJ/m^2 の表面エネルギーを示す。表4に示されるように、ガラスの薄いシート(SC1洗浄し、次いで1時間に亘り真空中において400で加熱された)を、PTS表面改質層を有する担体の結合表面に結合した。この物品は、ガラスの薄いシートがガラス担体に永久的には結合せずに、真空、SRD、および600までの熱プロセスに耐えた。

【0081】

例4d

次いで、結合表面をO₂プラズマおよびSC1処理したガラス担体を、トルエン中の1%のジフェニルジエトキシシラン(DPDS)で処理し、1時間に亘り真空中において200でアニールして、縮合を完了した。DPDS処理表面は、 47mJ/m^2 の表面エネルギーを示す。表4に示されるように、ガラスの薄いシート(SC1洗浄し、次いで1時間に亘り真空中において400で加熱された)を、DPDS表面改質層を有する担体の結合表面に結合した。この物品は、ガラスの薄いシートがガラス担体に永久的には結合せずに、真空およびSRD試験、並びに600までの熱プロセスに耐えた。

10

【0082】

例4e

次いで、結合表面をO₂プラズマおよびSC1処理したガラス担体を、トルエン中の1%の4-ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン(PFPTS)で処理し、1時間に亘り真空中において200でアニールして、縮合を完了した。PFPTS処理表面は、 57mJ/m^2 の表面エネルギーを示す。表4に示されるように、ガラスの薄いシート(SC1洗浄し、次いで1時間に亘り真空中において400で加熱された)を、PFPTS表面改質層を有する担体の結合表面に結合した。この物品は、ガラスの薄いシートがガラス担体に永久的には結合せずに、真空およびSRD試験、並びに600までの熱プロセスに耐えた。

20

【0083】

【表4】

表4—シラン表面改質層のプロセス適合性試験

例	担体	薄いガラス	真空	SRD	400C	600C
4a	SC1, DOTS	SC1, 400C	P	P	F	F
4b	SC1, TFTS	SC1, 400C	P	P	P	F
4c	SC1, PTS	SC1, 400C	P	P	P	P
4d	SC1, DPDS	SC1, 400C	P	P	P	P
4e	SC1, PFPTS	SC1, 400C	P	P	P	P

30

【0084】

先の例4aから4eにおいて、担体および薄いシートの各々は、「Eagle XG」ガラスであり、担体は、厚さが630マイクロメートル、直径150mmのSMFウエハーであり、薄いシートは、100平方mm×100マイクロメートル厚であった。シラン層は、自己組織化単分子層(SAM)であり、それゆえ、厚さが約2nm未満程度であった。上記例において、SAMは、アリールまたはアルキル非極性尾部およびモノ、ジ、またはトリ-アルコキシド頭部基を有するオルガノシランを使用して形成した。これらは、ガラス上のシラノール表面と反応して、有機官能基に直接付着する。非極性頭部基間の弱い相互作用により、有機層が組織化される。表面改質層の厚さが小さいために、デバイス製造において汚染を生じ得るガス放出のリスクがほとんどない。さらに、表面改質層は例4c、4d、および4eにおいて劣化しないように見えたので、重ねて、ガス放出のリスクはさらに少ない。また、表4に示されるように、ガラスの薄いシートの各々は、真空中における1時間に亘る400での熱処理前に、SC1プロセスを使用して洗浄した。

40

【0085】

例4a～4eの比較から分かるように、初期の室温での結合を促進するように、結合表面の表面エネルギーを 40mJ/m^2 超となるように制御することは、FPD加工に耐え

50

、それでも損傷せずに薄いシートを担体から除去できる制御された結合を形成することに対する唯一の検討事項ではない。具体的には、例 4 a ~ 4 e から分かるように、各担体は、 40 mJ/m^2 超の表面エネルギーを有し、これにより、物品が真空および S R D 处理に耐えるように初期の室温での結合が促進された。しかしながら、例 4 a および 4 b は、 600 处理試験に合格しなかった。上述したように、特定の用途について、結合が、薄いシートおよび担体と一緒に保持するのに不十分な点まで劣化させずに、結合が高温（例えば、物品が使用されるように設計されたプロセスに見合った、 400 以上、 500 以上、または 600 以上、 650 まで）までの加工に耐え、また薄いシートと担体との間に永久的な結合がないように、そのような高温で生じる共有結合を制御することも重要である。表 4 の例により示されるように、芳香族シラン、特に、フェニルシランは、初期の室温での結合を促進し、F P D 加工に耐え、それでも、損傷せずに薄いシートを担体から除去できる制御された結合を提供するのに有用である。

10

【0086】

フッ化炭素表面改質層、およびその処理

プラズマ重合膜を使用して、結合表面の表面エネルギーを調整し、その上の代わりの極性結合部位を作り出す別の例は、フッ化炭素ガス源の混合物から表面改質層の薄膜を堆積させ、次いで、様々な方法を使用することによって、その表面改質層上に窒素系極性基を形成することである。

【0087】

その表面改質層は、S. Wu (1971) により開発された理論モデルを 3 つの異なる試験液体（この場合、脱イオン水（水）、ヘキサデカン（H D）、およびジヨードメタン（D I M））の接触角（C A）に合わせることにより計算した、約 50 mJ/m^2 超の表面エネルギーを含む、様々な表面エネルギーを提供するように、フッ化炭素ガス源の様々な混合物のプラズマ重合により形成してよい（文献：S. Wu, J. Polym. Sci. C, 34, 19, 1971；以後、「Wu モデル」と称する）。担体の結合表面上の約 50 mJ/m^2 超の表面エネルギーは、担体を薄いガラスシートに結合させるのに有益である。何故ならば、それにより、担体の薄いガラスシートへの初期の室温での結合が促進され、プロセス中にそれらを剥離させずに、担体 / 薄いガラスシートの F P D 加工が可能になるからである。ある場合には、表面改質層の組成および堆積条件に応じて、この表面エネルギーを有する表面改質層は、担体および薄いガラスシートを約 600 までの温度で、ある場合には、さらに高い温度で処理した後でさえも、剥がし(peeling)により剥離することができる。一般に、供給ガスは、エッティングガスおよび高分子形成ガスの混合物を含む。図 5 に関して先に論じたように、エッティングガスは C F₄ であってよく、一方で、高分子形成ガスは C₄ F₈ であってよい。あるいは、図 13 に示されるように、エッティングガスは C F₄ であってよく、一方で、高分子形成ガスは C H F₃ であってよい。図 5 および図 13 の両方に示されるように、一般に、高分子形成ガスの割合が低いほど、結果として得られる結合表面の全表面エネルギー - 502、1312 は大きくなり、ここで、全表面エネルギーは、極性成分 504、1314（三角形のデータ点）および分散成分 506、1316（正方形のデータ点）の組合せである。プラズマ重合中の高分子形成ガス（例えば、C H F₃）の割合は、 mJ/m^2 で全表面エネルギーを示す、図 13 A に示されるように、不活性ガス（例えば、A r）を使用することにより、結果としての表面エネルギーを制御するために、同様に制御されるであろう。理論により束縛する意図はないが、不活性ガスは、エッチャント、希釈剤、またはその両方として働くことがある。いずれにせよ、ガス流中に C F₄ を含まずに、C H F₃ のみにより、担体ガラスの表面エネルギーを変えられることが明らかである。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で行われてもよく、プラズマ励起、例えば、D C または R F 平行平板、誘導結合プラズマ（I C P）、電子サイクロトロン共鳴（E C R）、下流マイクロ波または R F プラズマにより行われる。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の上に堆積させてよい。表 3 の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせ

20

30

40

50

るための化学的性質を制御することができる。そして、膜の性質を制御することにより、担体の結合表面の表面エネルギーを調整することができる。しかしながら、表面エネルギーは、結合の程度を制御するまでの1つの検討事項にすぎない。

【0088】

制御された結合の程度、または適度の結合は、所望の表面エネルギーを達成するのに使用した極性結合を制御することによって、さらに調整することができる。極性結合を制御する方法の1つは、表面改質層（先のように形成された）に、極性基を含ませるためのさらに別の処理、例えば、窒素含有プラズマによる処理を施すことである。この処理は、薄い表面改質層上の窒素系極性官能基の形成により、接着力を増加させる。この続いての処理中に形成された窒素系極性基は、シラノール基と縮合して永久的な共有結合を生じることがなく、それゆえ、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の結合の程度を制御することができる。窒素系極性基を形成する方法の例としては、窒素プラズマ処理（例5b～d、k、l）、アンモニアプラズマ処理（例5e、f、h～j）、および窒素／水素プラズマ処理（例5m）が挙げられる。

10

【0089】

窒素含有プラズマで処理された表面改質層により結合した薄いガラスシートおよびガラス担体は、600でのアニール後に、永久的には付着しないことが観察される、すなわち、それらは、600の温度試験の項目（c）に合格する。また、この適度の結合は、FPD加工（上述した真空試験（1）、ウェットプロセス試験（2）、および超音波試験（5）を含む）に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加によって剥離可能なままである。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取り外し、および担体の再利用が可能である。表面改質層の窒素プラズマ処理は、以下の利点の内の1つ以上を得るであろう：最初の結合後の気泡欠陥が最小で、薄いシートと担体との間の強力な付着をもたらす、高い表面エネルギーおよび低い水接触角（例5b～f、およびi～lを参照のこと）；表面改質層の改善された熱安定性による、熱処理されたときの欠陥形成の低減（例5c、5d、5k、5l、すなわち、N₂により処理されたサンプルは、目視観測して、低下した気泡形成を示した）；および/または表面改質層の形成と処理の分離により、担体/表面改質層並びに表面改質層/薄いガラスの界面を最適化するための異なるプロセスが可能になるので、より容易なプロセスウインドウ（例5f～fおよびh～m）。すなわち、表面改質層自体の基礎材料および堆積プロセスは、表面改質層と担体の結合表面との間の相互作用を最適化するように考案されるであろう。次いで、それとは別に、表面改質層を担体上に堆積した後、表面改質層の性質は、表面改質層の、その上に配置すべき薄いシートとの相互作用を最適化するための処理によって変えてよい。

20

【0090】

下記の表5の例において、ガラス担体上にプラズマ重合膜を堆積させるために様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミノホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、Corning（登録商標）「Eagle XG」（ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した）から製造された基板であった。表面改質層の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。膜は、コイルおよびプラテン両方の、13.56MHz RF源を備えたOxford PlasmaLab 380誘電結合プラズマ（ICP）システム内で堆積させ、プラテンの温度は30に固定した。三極管電極配置モードのSTS Multiplex PECD装置（英国、ニューポート所在のSPTS社から入手した）内で、サンプル5a～5jについて表面改質層の窒素およびアンモニアプラズマ処理を行った。特定のワット数の380kHzのRFエネルギーが印加される、200に加熱されたプラテン上に担体を置き、プラテンの上にシャワー・ヘッドを配置し、これに特定のワット数の13.5MHzのRFエネルギーを印加した。Oxford ICPおよびSTS PECDの両方に印加したエネルギーについて、数値は#/#Wと示され、ここで、スラッシュの前の数字は、上部電極（ICP上のコイルまたはPECD

30

40

50

D 上のシャワー ヘッド) に印加されたワット数であり、スラッシュ後 の数字は、 プラテンに印加されたワット数である。1つの数字だけが示されている場合、これは、上部電極のものである。槽内への気体の流量は、表5に示されたようなものであった(流量は、標準条件下の毎分立方センチメートル - s c c m である)。それゆえ、例えば、例5gについて表5の「表面処理」の列における表記は、以下のように読める: O x f o r d I C P 装置において、圧力が5ミリトル(約0.67Pa)の槽内に、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、および20sccmのH₂を一緒に流し込んだ; 1000Wの13.5MHzのRFエネルギーを、担体が上に置かれた30のプラテンに印加した; 堆積時間は60秒であった。残りの例に関する表面処理の列の表記は、同様に読むことができる。さらに別の例として、「プラズマ処理」の列において、例5hの処理の表記は、以下のように読める: 例5hの表面処理の列のパラメータにより、表面改質層を形成した後、次いで、圧力が1トル(約133Pa)であり、温度が200のSTSPECVD槽に100sccmのNH₃を供給する; 100Wの13.56MHzをシャワー ヘッドに印加し; 処理を30秒間に亘り行う。残りの例に関する「プラズマ処理」の列の表記は、同様に読める。極性成分および分散成分両方の表面エネルギーは、Wuモデルを3つの異なる試験液体(この場合、脱イオン水(水)、ヘキサデカン(HD)、およびジヨードメタン(DIM))の接触角(CA)に合わせることにより、mJ/m²(平方メートル当たりのミリジュール)で計算した。表面エネルギーについて、極性(P)および分散(D)成分、並びに合計(T)が示されている。

10

20

30

40

【0091】

【表5】

表5—フッ化炭素表面改質層、およびその処理			接触角			表面エネルギー		
例	表面改質層(SML)を形成するための表面処理	SMLのプラズマ処理	水CA	HDCA	DIMCA	D(mJ/m ²)	P(mJ/m ²)	T(mJ/m ²)
5a	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1500/50W 60s	なし	65.96	48	67.2	26.99	18.5	45.49
5b	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1500/50W 60s	50N2 5mT 1000/50W 25C 10s + 50H2 5mT 1000/50W 25C 10s	13.5	20.4	48.4	36.24	39.59	75.83
5c	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1500/50W 60s	50N2 5mT 1000/50W 25C 30s	12.4	20.1	45.6	37.5	39.3	76.8
5d	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1500/50W 60s	50N2 5mT 1000/50W 25C 10s	13.87	22.27	48.13	36.33	40.12	76.45
5e	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1500/50W 60s	100NH3 1000He 1torr 50W 200C 60s	4.2	15.27	39.1	40.57	39.23	79.8
5f	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1500/50W 60s	100NH3 1torr 300W 200C 60s	4.8	5.6	37	41.51	38.83	80.34
5g	30CF4 10C4F8 20H2 5mT 1000/50W 60s	なし	79.8	60.1	73.1	23.3	12.9	36.2
5h	30CF4 10C4F8 5mT 1000/50W 60s	100NH3 1torr 100W 200C 30s	31.35	2		27.6	37.37	64.95
5i	30CF4 10C4F8 5mT 1000/50W 60s	100NH3 1torr 300W 200C 60s	15.4	16.8	40.8	39.8	37.7	77.5
5j	30CF4 10C4F8 5mT 1000/50W 60s	100NH3 1000He 1torr 50W 200C 60s	15.2	19.9	42	39.2	37.9	77.1
5k	30CF4 10C4F8 5mT 1000/50W 60s	50N2 5mT 800/50W 25C 10s	13.4	12.1	46.4	37.1	39.2	76.3
5l	30CF4 10C4F8 5mT 1000/50W 60s	50N2 5mT 800/50W 25C 60s	16.3	7.9	51	34.9	39.4	74.3
5m	30CF4 10C4F8 5mT 1000/50W 60s	12N2 50H2 10mT 800/50W 25C 60s	72.8	57.4	69.2	26.1	15.2	41.3

【0092】

50

表5の例5b～5fおよび5h～5lにおいて、表面改質層上に窒素系極性基が形成される。ここで、これらの極性基は、FPD加工に耐えるのに十分に強いが、剥離を可能にするのに十分に弱い、一時的結合を形成するために、担体と薄いシート（例えば、ガラス担体とガラスの薄いシート）との間に適度な付着を生じる。処理後、表面改質層の表面上の極性基の濃度は、表面改質層の内部の濃度よりも大きい。

【0093】

NH₃プラズマによる処理の例（5e、f、およびh～j）

適度な表面エネルギーのSMLを、1500Wのコイルおよび50WのプラテンのRF出力により、5ミリトル（約0.67Pa）で、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、20sccmのH₂からICPプラズマシステム内で堆積し（対照例5a）、別のものを、1000Wのコイルおよび50WのプラテンのRF出力により、5ミリトル（約0.67Pa）で、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、20sccmのH₂から堆積した（対照例5g）。未処理のフルオロポリマー膜の表面エネルギーが、表5に示されている。サンプルをSTS PECVDシステムに移し、表5に列挙された条件でアンモニアプラズマに曝露した（例5e、5f、5h～j）。Wuの式によって脱イオン水およびヘキサデカンで測定した表面張力が、アンモニアプラズマ条件に応じて、約40から約65～80mJ/m²に増加した。これらのNH₃プラズマ改質サンプルの各々に、薄いガラスシートを結合させた。600の温度試験後、気泡面積において、目視でほとんど変化は観察されず（正式なガス放出試験は行わなかった）、これらのサンプルの全てにおいて、薄いガラスシートは手で容易に剥離した。

10

20

30

40

50

【0094】

N₂プラズマによる処理の例（5c、d、k、l）

適度な表面エネルギーのSMLを、1500Wのコイルおよび50WのプラテンのRF出力により、5ミリトル（約0.67Pa）で、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、20sccmのH₂からICPプラズマシステム内で堆積し（対照例5a）、別のものを、1000Wのコイルおよび50WのプラテンのRF出力により、5ミリトル（約0.67Pa）で、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、20sccmのH₂から堆積した（対照例5g）。未処理のフルオロポリマー膜の表面エネルギーが、表5に示されている。サンプル5c、d、k、lを、表5に列挙された条件でICPシステム内でその場でN₂プラズマ処理した。表面エネルギーが、アンモニアプラズマ条件に応じて、約40から70mJ/m²超に増加した。これらのサンプルの各々に、薄いガラスシートを結合させた。600の温度試験後、これらのサンプル全ての薄いガラスシートは手で容易に剥離した。

30

【0095】

同時N₂およびH₂プラズマによる処理の例（5m）

適度な表面エネルギーのSMLを、1000Wのコイルおよび50WのプラテンのRF出力により、5ミリトル（約0.67Pa）で、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、20sccmのH₂からICPプラズマシステム内で堆積した（対照例5g）。未処理のフルオロポリマー膜の表面エネルギーが、表5に示されている。サンプル5mに、表5に列挙された条件でICPシステム内でその場で同時にN₂+H₂プラズマ処理を行った。表面エネルギーは、未処理のフルオロポリマー膜と異なるのが示されなかった。

【0096】

連続N₂およびH₂プラズマによる処理の例（5b）

適度な表面エネルギーのSMLを、1500Wのコイルおよび50WのプラテンのRF出力により、5ミリトル（約0.67Pa）で、30sccmのCF₄、10sccmのC₄F₈、20sccmのH₂からICPプラズマシステム内で堆積した（対照例5a）。未処理のフルオロポリマー膜の表面エネルギーが、表5に示されている。次いで、このサンプルに、表5に列挙された条件でICPシステム内でその場で連続してN₂およびH₂プラズマ処理を行った。表面エネルギーは、70mJ/m²超に上昇した。この値は、アンモニアまたは窒素プラズマにより得られた値と同程度である。薄いガラスシートをこのサ

ンブルに結合させ、600の温度試験を行い、その後、薄いガラスシートは、担体から剥離できた、すなわち、このサンプルは、600処理試験の項目(c)に合格した。

【0097】

XPSデータは、表面改質層に対するアンモニアおよび窒素プラズマ処理の影響を明らかにした。特に、アンモニアプラズマ処理は、表面改質層の炭素含有量をおおよそ半分にし、フッ素濃度を約1/4減少させ、約0.4at%の窒素を加える。ケイ素、酸素、および他のガラス成分も、表面上に少量の窒素種を加えながら、フルオロポリマーを除去するアンモニアプラズマに一致して、同様に増加するのが見られる。窒素プラズマ処理は、窒素含有量を2at%まで増加させるが、アンモニアと同様に、炭素およびフッ素の含有量も減少させる。ケイ素、酸素および他のガラス成分も、膜厚の減少と一致して増加する。このように、アンモニアおよび窒素プラズマ処理は、表面改質層に極性基を加えるが、表面層の厚さを減少させることも示される。表面改質層の結果として厚さは、一般に、20nm未満であった。それゆえ、効果的な表面改質層は、一般に、制御された結合を達成するためのその後の表面処理時間との、表面改質層の厚さのバランスをとる。

10

【0098】

上述したように、表5の例のように担体に結合した薄いガラスシートは、アルミニウムケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」Willow(登録商標)Glass(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された、100、130、および150マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「Willow」Glassは、酸素プラズマと、その後のSC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

20

【0099】

表5の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であってよい。

【0100】

ガラスの結合表面の結合エネルギーを制御するための、厚さが20nm未満のプラズマ重合フルオロポリマー表面改質層の使用が、表3および5の例において示された。上に表面改質層を有するそのようなガラス担体へのガラスの薄いシートの最初の結合は、ガラスとガラスの結合に似ている：薄いシートと被覆されたガラス担体との間の強力な引力相互作用のために、結合フロントが急激に移動する。この引力相互作用の物理的原因は、水素結合分子水の有無にかかわらずに、薄いガラスシート上の極性基(主にシラノール基)と、担体の表面改質層上の極性基との間の双極子間(ケーソム(Keesom))相互作用である。しかしながら、フルオロポリマー表面改質処理が、デバイス製造に関連する600までの温度で、薄いシートが担体に永久的に結合するのを防ぐ。より厚いガラスの低収率酸薄化(acid thinning)に対する圧倒的な費用優位を提供するために、担体を再利用する必要がある。フルオロポリマー堆積プロセスは、担体の表面をエッチングするので、フッ素化された表面改質層を使用する場合、このことは懸念である。それらの表面改質層を有する担体の再利用が示されているが、表面粗さは0.3nmから約1.2nmのRaに増加する。粗さのこの増加は、結合面積が制限されたために、結合エネルギー(表面改質層の堆積、除去、および再堆積後に再利用された担体上の)を減少させることによって、担体の再利用可能性に影響し得る。また、表面粗さの増加は、新規のガラスの粗さに関する仕様を満たさないことにより、ディスプレイ用基板としての担体自体の使用などの他の用途における担体の再利用を制限し得る。薄いガラスシートおよび担体の結合対を300超の温度でアニールした後、薄いガラスシートの結合表面側に粗さが導入されたことも観察された。薄いシートの結合表面上の増加した粗さは、表面改質層処理された担体の結合表面から脱着されたフッ素含有ガスによる薄いガラスの結合表面のエッチングのためであろう。ある場合には、結合表面のこの粗さの増加は、必然ではない。他の場合には、粗さの増

30

40

50

加は小さいが、この増加により、例えば、担体の再利用が制限されるかもしれない。これは許容できないであろう。その上、特定の製造作業においてフッ素化ガスを使用することには、望ましくない理由、例えば、健康および安全性の理由があるかもしれない。

【0101】

このように、制御された結合、すなわち、F P D 加工に耐えるのに十分に強いが、それでも、損傷せずに薄いシートを担体から分離できる（高温加工、例えば、400または600超の温度での加工の後でさえも）結合を形成するために、代わりの極性結合を使用して、十分な表面エネルギー（例えば、表5の例に関して先に論じたように、 50 mJ/m^2 超）を形成することが望ましい場合があるであろう。したがって、本出願の発明者等は、薄いシートを担体に制御して結合させるのに使用できる適切な極性結合を形成する代わりの方法を研究した。

10

【0102】

本願の発明者等は、ガラスをエッチングするのにフッ素がほとんどまたは全く利用されないような、炭化水素高分子、またはより一般には、炭素質層の使用を研究した。しかしながら、いくつかの重要な課題を克服しなければならなかった。炭素質層の表面エネルギーは、この炭素質層がガラスと結合するためには、約 50 mJ/m^2 超でなければならない。薄いシートと担体との間に液体浸透がなくウェット処理に耐えるのに十分に強い結合を提供するために、ある場合には、炭素質表面改質層は、 65 mJ/m^2 以上の表面エネルギーを有すべきである。 65 mJ/m^2 で、担体の表面エネルギー（薄いガラスシートに結合するための）は、その後の加工中に、担体と薄いシートとの間の液体（例えば、水）浸透を防ぐのに十分である。約 50 mJ/m^2 の表面エネルギーでは、薄いガラスシートに対する結合は、ほとんどのF P D 加工にとって十分であろうが、液体浸透を防ぐために熱処理を必要とすることがある。具体的には、炭化水素層の極性成分は、薄いガラスシートのシラノール基と直接強力な双極子間結合を達成するために、増加させる、または水素結合分子水により媒介される必要がある。この炭素質層は、少なくともアモルファスシリコン（aSi）TFT、カラーフィルタ（CF）、または容量タッチデバイスの製造プロセスを経験する担体・薄いシートの物品に有用であるように、熱、化学、および真空適合性も示すべきである。このことは、ポリエチレンのような脂肪族炭化水素は、不活性雰囲気中で大きい熱安定性を示すので、可能と思われた。特定の状況下で解重合することもあるフルオロポリマーと異なり、H D P Eは単に焦げる。H D P Eは焦げるかもしれないが、高分子の厚さが十分に小さい場合、それでも、そこを通して見ることができる。最終的な懸念は、機械的安定性およびウェットプロセスの適合性が、ファンデルワールス力のみによって達成できる付着よりも高い付着を必要とすると思われることであった。約250から約275 mJ/m^2 の結合エネルギーが、使用されるガラスの薄いシートに関する湿式超音波処理に耐えるのに有益であることが分かった。この大きい結合エネルギーは、結合プロセスの基本要件ではなく、粒子およびエッジ欠陥によるものであろう。よくても、2つの清浄なガラス表面を結合することで、約 150 mJ/m^2 の結合エネルギーを生じることができる。 $250 \sim 275\text{ mJ/m}^2$ の結合強度を達成するには、ある程度の共有結合が必要である。

20

30

【0103】

表6～12の例において研究した表面改質層は、フッ素を含有しない材料源に基づく有機層である。下記により詳しく説明するように、非晶質炭化水素層（または単に炭素質層）をガラス担体上に製造することができた（表6）が、表面エネルギーは、F P D 加工に耐えるのに、きれいなガラス表面に対する十分な付着を生じなかった。メタンおよび水素に基づく有機表面改質層は、強い極性基を含有しなかつたので、このことは意外ではなかつた。薄いガラスシートへの結合に利用できる極性基を増加させるために、追加の気体を、プラズマ重合中に加え、十分な表面エネルギーを達成することができた（表7）。しかしながら、ある場合には、十分な表面エネルギーを達成できたが、この一段階プロセスは、材料源の適切な混合物を得る上で、ある程度の複雑さを伴う。したがって、二段階プロセスを開発した：第一段階において、表面改質層を形成した（例えば、表6の例において

40

50

行った方法と同様に、2種類の気体から) ; 次いで、第二段階において、表面改質層を様々な様式で処理して、薄いガラスシートへの結合に利用できる極性基および表面エネルギーを増加させた。段階が多くなったが、このプロセスは、所望の結果をなんとかして得るのにそれほど複雑ではなかった。これらの処理により、薄いシートに結合される表面改質層の表面にある極性基が増加する。このように、表面改質層の内部は、ある場合には、極性基を含まないかもしれないが、炭素質層を薄いシートに結合するために、極性基が利用できる。初期表面改質層を処理する様々な方法が、表8～12の例において研究されている：表8の例において、表面改質層はNH₃により処理される；表9の例において、表面改質層はN₂により処理される；表10の例において、表面改質層はN₂により、次いで、H₂により連続的に処理される；表11の例において、表面改質層は、N₂-O₂により、次いで、N₂により連続的に処理される；表12の例において、表面改質層は、N₂-O₂により処理される；表12に続く代わりの例において、表面改質層は、O₂のみにより処理される。これらの例は、窒素および酸素の極性基の使用を示しているが、他の極性基も可能であろう。

10

【0104】

炭化水素(例えば、メタンCH₄)、および必要に応じて水素(例えば、H₂)による炭素質表面改質層の形成

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上を表面ヒドロキシルで覆うためにプラズマ重合膜を使用する別の例は、プラズマ重合中に、必要に応じて、別のガス(例えば、水素H₂)と共に、炭素含有ガス、例えば、炭化水素ガス、例えば、メタンからの、表面改質層の薄膜の堆積である。けれども、ほとんどの場合、そうでなければ堆積された材料が黒鉛状であり、黒い傾向にあり、低いバンドギャップを有するので、水素流が好ましい。このことは、表6～12および16の炭素質表面改質層の例を通じて同じである。表面改質層は、大気圧または減圧で形成してもよく、プラズマ励起、例えば、DCまたはRF平行平板、誘導結合プラズマ(ICP)、電子サイクロトロン共鳴(ECR)、下流マイクロ波またはRFプラズマにより行われる。プラズマ重合された表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方に堆積させてもよい。表3の例に関して先に述べたように、プラズマ重合により、高度に架橋した材料の層が形成される。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるために化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。表面エネルギーは、結合の程度を制御するように、すなわち、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の永久的な共有結合を防ぐように、調整することができる。

20

30

40

50

【0105】

下記の表6の例において、様々な条件を使用して、ガラス担体上にプラズマ重合膜を堆積させた。表6の例において研究した堆積パラメータは：ガス比(メタン：水素)；圧力、ICPコイルおよびRFバイアス出力であった。ガラス担体は、アルミノホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された基板であった。膜の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。膜は、誘電結合プラズマ(ICP)機器である、Oxford Plasmalab 380 ICP(英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した)内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、特定のワット数(「RFバイアス」の列に記載)の13.56MHzのRFエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、特定のワット数(「コイル」の列に記載)の13.5MHzのRFエネルギーを印加した。槽内へのメタン(CH₄)源および水素(H₂)源の流量は、それぞれ、CH₄およびH₂の列に示されているようなものであった(流量は、標準条件下の毎分立方センチメートル·sccmである)。CH₄およびH₂ガスを一緒に流した。「H₂/CH₄」の列にH₂:CH₄の供給ガスの比率、および「圧力」の列に槽の圧力(ミリトル)も示され

ている。このように、例えば、例 6 a の表 6 における表記は、以下のように読める：O x f o r d I C P 装置において、6.7 sccm の CH₄ および 33.3 sccm の H₂ を、圧力が 20 ミリトル（約 2.67 Pa）の槽内に一緒に流した；1500 W の 13.5 MHz の RF エネルギーをコイルに印加し、300 W の 13.56 MHz の RF エネルギーを、担体を置いたプラテンに印加した。プラテンの温度は、全ての堆積について 30 であった。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。表面エネルギーは、3 つの異なる試験液体（この場合、脱イオン水（「W」の列に示されている）、ヘキサデカン（「H」の列に示されている）、およびジヨードメタン（「DIM」の列に示されている））の接触角（CA）および Wu モデルを使用することにより、mJ/m²（平方メートル当たりのミリジュール）で計算した。表面エネルギーについて、極性（P）および分散（D）成分、並びに合計（T）が示されている。

【0106】

【表 6】

表6—メタンおよびメタン／水素供給ガスからの表面改質層の形成												
例	供給ガス			槽条件			接触角			表面エネルギー (mJ/m ²)		
	H ₂ /CH ₄	CH ₄	H ₂	圧力 (mTorr)	RF パワーアップ (W)	コイル (W)	W	H	DIM	D	P	T
6a	5	6.7	33.3	20	300	1500	85.2	4.6	40.9	32.87	7.61	40.48
6b	0	40.0	0.0	5	300	1500	72	4.47	35.33	33.92	13.31	47.23
6c	0	40.0	0.0	20	300	750	79.7	3.8	40.63	32.95	9.97	42.92
6d	5	6.7	33.3	20	50	750	82.37	3.47	40.6	32.95	8.82	41.77
6e	0	40.0	0.0	20	50	1500	82.27	4.5	44.07	32.24	9.03	41.27
6f	2.5	11.4	28.6	12.5	175	1125	81.67	4.67	38.53	33.33	9	42.33
6g	2.5	11.4	28.6	12.5	175	1125	72.5	4.37	41.53	32.76	13.36	46.12
6h	5	6.7	33.3	5	50	1500	72	4.8	34.97	33.97	13.3	47.27
6i	0	40.0	0.0	5	50	750	73.17	3.73	34.57	34.06	12.71	46.77
6j	5	6.7	33.3	5	300	750	66.3	3.7	36.07	33.79	16.15	49.94

【0107】

例 6 a ~ 6 j に関する表面エネルギーは、約 40 から約 50 mJ/m² まで様々であった。しかしながら、概して、これらの例の表面エネルギーは、約 50 mJ/m² 未満であった（ガラス担体をガラスの薄いシートに制御可能に結合するのに適切であると考えられる）。表面改質層の厚さは約 6 nm であった。これらの例は、FPD 加工に耐えるのに、担体と薄いシートとの間に十分な付着を生じなかった、すなわち、それらは、真空試験中に気泡が生じるのが観察され、ウェットプロセス試験中に温水浸透が生じたのが観察された。

【0108】

これらの表面改質層自体は、薄いガラスシートに結合するのに適切ではなかったが、それらは、他の用途、例えば、下記に記載するように、薄い高分子シート上に電子または他の構造を加工するためにガラス担体に高分子の薄いシートを施すのに使用してもよい。あるいは、薄いシートは、ガラス担体に結合してよい高分子表面を有する複合シートであってもよい。この場合、その複合シートは、電子または他の構造を堆積してよいガラス層を備えることがあるのに対し、その高分子部分は、ガラス担体と制御結合するための結合表

10

20

30

40

50

面を形成する。

【0109】

表6の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であつてよい。

【0110】

非フッ素化源の混合物による表面改質層の一段階形成

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上を表面ヒドロキシルで覆うためにプラズマ重合膜を使用する別の例は、炭素含有ガス、例えば、炭化水素を含む、非フッ素化ガス源の混合物からの表面改質層の薄膜の堆積である。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧で行ってよく、プラズマ励起、例えば、DCまたはRF平行平板、誘導結合プラズマ(ICP)、電子サイクロトロン共鳴(ECR)、下流マイクロ波またはRFプラズマにより行われる。プラズマ重合された表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方に堆積させてもよい。表3の例に関して先に述べたように、プラズマ重合により、高度に架橋した材料の層が形成される。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるために化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。表面エネルギーは、結合の程度を制御するように、すなわち、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の永久的な共有結合を防ぐように、調整することができる。

10

20

30

40

50

【0111】

下記の表7の例において、様々な条件を使用して、ガラス担体上にプラズマ重合膜を堆積させた。ガラス担体は、アルミニノホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された基板であった。膜の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。膜は、誘電結合プラズマ(ICP)構成モードの、Oxford Plasma lab 380 ICP(英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した)内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、特定のワット数(「RFバイアス」の列に記載)の13.56MHzのRFエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、特定のワット数(「コイル」の列に記載)の13.5MHzのRFエネルギーを印加した。槽内へのメタン(CH₄)、窒素(N₂)および水素(H₂)の供給ガスの流量は、それぞれ、CH₄、N₂およびH₂の列に示されているようなものであった(流量は、標準条件下の毎分立方センチメートル - sccmである)。CH₄、N₂およびH₂ガスを一緒に流した。「N₂ / CH₄」の列にN₂ : CH₄の供給ガスの比率、および「圧力」の列に槽の圧力(ミリトル)も示されている。このように、例えば、例7gの表7における表記は、以下のように読める: Oxford 380 ICP装置において、15.4 sccmのCH₄、3.8 sccmのN₂および30.8 sccmのH₂を、圧力が5ミリトル(約0.67Pa)の槽内に一緒に流した; 1500Wの13.5MHzのRFエネルギーをシャワーヘッドに印加し、50Wの13.56MHzのRFエネルギーを、担体を置いたプラテンに印加した。プラテンの温度は、表7の全てのサンプルについて30°であった。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。表面エネルギーは、3つの異なる試験液体(この場合、脱イオン水(「W」の列に示されている)、ヘキサデカン(「H」の列に示されている)、およびジヨードメタン(「DIM」の列に示されている))の接触角(CA)およびWuモデルを使用することにより、mJ/m²(平方メートル当たりのミリジュール)で計算した。表面エネルギーについて、極性(P)および分散(D)成分、並びに合計(T)が示されている。さらに、「厚さ」の列に、その特定の例について記載した条件により堆積した表面改質層の厚さ値(オングストローム)が示されている。

【0 1 1 2】

【表 7】

表7—メタン、窒素および水素による表面改質層の形成															
例	供給ガス				槽条件			接触角			表面エネルギー(mJ/m ²)				
	N ₂ /CH ₄	CH ₄	N ₂	H ₂	圧力 (mTorr)	RFAイテス (W)	コイル(W)	W	H	DIM	D	P	T	厚さ (Å)	粗さ (Å)
7a	0	50.0	0.0	0.0	5	50	1500	77.93	3.93	37.1	33.61	10.63	44.24	70.4	108
7b	0.25	40.0	10.0	0.0	5	50	1500	42.53	4.03	36.27	33.75	28.73	62.48	50.3	12.6
7c	0.5	33.3	16.7	0.0	5	50	1500	41.7	4.27	35.73	33.85	29.11	62.96	60.5	0.1
7d	1	25.0	25.0	0.0	5	50	1500	36.07	4.43	51.17	30.76	33.36	64.12	58.6	0.62
7e	4	10.0	40.0	0.0	5	50	1500	41.77	23.03	45.83	30.58	30.39	60.97	59.4	2.3
7f	0	16.6	0.0	33.2	5	50	1500	75.87	4.57	29.23	34.94	11.24	46.18	52.2	14.5
7g	0.25	15.4	3.8	30.8	5	50	1500	44.4	3.63	59.97	28.87	29.74	58.61	51.47	13.2
7h	0.5	14.3	7.1	28.6	5	50	1500	34	4.33	34.37	34.08	32.88	66.96	52.6	9
7i	1	12.5	12.5	25.0	5	50	1500	38.63	3.93	34.33	34.11	30.55	64.66	58	0.434
7j	4	7.1	28.7	14.2	5	50	1500	33.7	4.57	33.6	34.22	32.98	67.2	58.6	1.86

【0 1 1 3】

10

20

例 7 a は、メタンのみから製造された表面改質層を示している。これらの堆積条件下で、メタンから形成された表面改質層は、担体上で、たった約 4.4 mJ / m² の表面エネルギーしか達成しなかった。これは、ガラスとガラスの制御された結合にとって望ましいレベルにないが、これは、高分子結合表面をガラス担体に結合するのに有用であるかもしれない。

【0 1 1 4】

30

例 7 b から 7 e は、N₂ : CH₄ の様々な比率での、メタンおよび窒素のプラズマ重合から製造された表面改質層を示している。これらの堆積条件下で、メタンと窒素から形成された表面改質層は、担体上で、約 6.1 mJ / m² (例 7 e) から約 6.4 mJ / m² (例 7 d) までの表面エネルギーを達成した。これらの表面エネルギーは、薄いガラスシートをガラス担体に制御可能に結合するのに十分である。

【0 1 1 5】

例 7 f は、メタンおよび水素 (H₂) のプラズマ重合から製造された表面改質層を示している。これらの堆積条件下で、メタンと水素から製造された表面改質層は、担体上で、約 6.0 mJ / m² の表面エネルギーを達成した。これは、薄いガラスシートをガラス担体に制御可能に結合するのに十分である。

【0 1 1 6】

40

例 7 g から 7 j は、メタン、窒素、および水素のプラズマ重合から製造された表面改質層を示している。これらの堆積条件下で、メタンと窒素と水素から製造された表面改質層は、担体上で、約 5.8 mJ / m² (例 7 g) から約 6.7 mJ / m² (例 7 j) までの表面エネルギーを達成した。これは、薄いガラスシートをガラス担体に制御可能に結合するのに十分である。

【0 1 1 7】

例 7 b から 7 j により形成された表面改質層で結合された薄いガラスおよび担体は、450 でのアニール後に永久的には付着しないことが観察された、すなわち、それらは、400 温度試験の項目 (c) に合格する。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

【0 1 1 8】

50

表 7 の例 (7 b から 7 j) のように担体の各々に結合した薄いガラスシートは、アルミニウムホウケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」、「Willow」Glass

s (ニューヨーク州、コーニング所在の Corning Incorporated 社から入手した) から製造された、 100 、 130 、および 150 マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「 Willow 」 Glass は、酸素プラズマと、その後の SC1 および / または SC2 化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

【 0119 】

表 7 の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であってよい。

【 0120 】

表 7 の例の表面改質層は、一段階プロセスで形成される。すなわち、適切な表面エネルギーおよび極性基の包有は、適切な条件下でガスの選択された混合物から表面改質層を堆積させることによって達成される。適切なガスおよび条件が達成されたが、そのプロセスは、適切なガス混合物を達成するのにある程度の複雑さを伴う。それゆえ、より簡単なプロセスが求められた。適切な表面エネルギーおよび適切な極性基は、各工程が簡単かつ安定であろう、二段階プロセスから達成できると仮定した。詳しくは、第一段階において、炭素質表面改質層を堆積させる、一方で、第二段階において、その表面改質層を処理して、表面エネルギーを増加させ、制御された結合に適切な極性基を生じさせると仮定した。その極性基は、バルク材料中よりも、薄いシートが結合する表面改質層の表面でより高濃度であろう。表 6 の例から、圧力およびコイル出力が、表面エネルギーに最大の影響を有することが分かった。また、膜厚が、バイアスを増加させ、圧力を減少させると増加することが分かった。それゆえ、これらの結果から、表面エネルギーを増加させ、極性基を含ませるための処理をさらに研究するために、厚さ約 6.5 nm の炭素質表面改質層を形成した、 20 sccm の CH₄ 、 40 sccm の H₂ 、 5 ミリトル (約 0.67 Pa) 、 1500 / 50 W および 60 秒の非晶質炭化水素高分子表面改質層の堆積プロセスを出発点として選択した。この基礎表面改質層に、薄いシートを結合する表面改質層の表面で、極性基、およびその濃度を変えるために、表 8 ~ 11 の例に述べられたように、様々な処理を第二工程で行った。表面改質層の出発材料および処理材料の特定の例が下記に論じられているが、一般に、炭素質層は炭素含有源から形成され、次いで、その後の処理により極性基が加えられる。同様に、特定の極性基が例を通じて示されているが、他の極性基も可能であろう。

【 0121 】

NH₃ 处理による、炭素質表面改質層への極性基の導入

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上に代わりの極性基結合部位を作り出すためにプラズマ重合膜を使用する別の例は、炭素源、例えば、メタン (炭素含有ガス源) から、および水素 H₂ からの表面改質層の薄膜の堆積と、それに続く、形成したばかりの表面改質層の窒素処理である。窒素処理は、例えば、アンモニアプラズマ処理により行ってよい。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で、プラズマ励起、例えば、 DC または RF 平行平板、誘導結合プラズマ (ICP) 、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 、下流マイクロ波または RF プラズマにより行ってよい。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の上に堆積させてもよい。表 3 の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるために化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。その続いてのアンモニアプラズマ処理中に形成される窒素系極性基は、シラノール基と縮合して永久的な共有結合を生じることがなく、それゆえ、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の結合の程度を制御することができる。

【 0122 】

下記の表 8 の例において、ガラス担体上にプラズマ重合表面改質層の膜を堆積させるた

10

20

30

40

50

めに様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミニノホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された基板であった。膜の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。表面改質層は、誘電結合プラズマ(ICP)構成モードの、Oxford Plasmalab 380 ICP(英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した)内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、特定のワット数の13.56MHzのRFエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、特定のワット数の13.5MHzのRFエネルギーを印加した。印加したエネルギーについて、より一般的に、数値は#/#Wと示され、ここで、スラッシュ前の数字は、コイル(シャワー・ヘッド)に印加されたワット数であり、スラッシュ後の数字は、プラテンに印加されたワット数である。1つの数字だけが示されている場合、これは、コイルのものである。槽内への気体の流量は、表8に示されたようなものであった(流量は、標準条件下の毎分立方センチメートル-secである)。表面改質層(SML)のプラズマ処理中、層の温度は30度であった。それゆえ、例えば、例8aについて表8の「表面層堆積」の列における表記は、以下のように読める: Oxford ICP装置において、圧力が5ミリトル(約0.67Pa)の槽内に、40secのCH₄を流し込んだ; 1500Wの13.56MHzのRFエネルギーをシャワー・ヘッドに印加し、50Wの13.56MHzのRFエネルギーを、担体が置かれたプラテンに印加した; 槽の温度は30度であった; 堆積時間は60秒であった。残りの例に関する表面処理の列の表記は、表面処理がSTS Multipeel PECD(英国、ニューポート所在のSPTS社から入手した)内で行われたことを除いて、同様に読むことができる。接地電極上に置いた担体を200度に維持し、13.56MHzのRF駆動シャワー・ヘッドを通じて気体を導入した。さらなる例として、「プラズマ処理」の列において、例8aにおける処理の表記は、以下のように読める: 例8aの表面層堆積の例におけるパラメータのように表面改質層を形成した後、次いで、100secのNH₃を、圧力が1トル(約133Pa)であり、温度が200度の槽に供給する; 300Wの13.56MHzのRFをシャワー・ヘッドに印加し、処理を60秒間に亘り行う。残りの例に関する「プラズマ処理」の列の表記は、同様に読める。表面エネルギーは、3つの異なる試験液体(この場合、脱イオン水(W)、ヘキサデカン(H)、およびジヨードメタン(DIM))の接触角およびWuモデルを使用することにより、mJ/m²(平方メートル当たりのミリジュール)で計算した。表面エネルギーについて、極性(P)および分散(D)成分、並びに合計(T)が示されている。

【0123】

【表8】

表8-メタン、およびメタン/水素から形成された表面改質層のアンモニア処理

例	表面層堆積	プラズマ処理	接触角			表面エネルギー (mJ/m ²)		
			W	H	DIM	D	P	T
8a	40CH4 5mT 1500/50W 60s	100NH3 1torr 300W 200C 60s	13.4	3.77	42.2	32.63	41.36	73.99
8b	40CH4 5mT 1500/50W 60s	100NH3 1000He 1torr 50W 200C 60s	38.63	3.33	24.27	35.69	29.95	65.64
8c	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	100NH3 1torr 300W 200C 60s	20.93	3.07	37.07	33.62	38.63	72.25
8d	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	100NH3 1000He 1torr 50W 200C 60s	43.9	3.37	28.47	35.08	27.51	62.59

【0124】

10

20

30

40

50

例 8 a および 8 b は、続いて窒素含有ガス（アンモニア）で処理された、プラズマ重合した炭化水素の表面改質層を示している。例 8 a の場合、アンモニアは、300W の出力で単独で使用されたが、例 8 b において、アンモニアはヘリウムで希釈され、重合は 50 W のより低い出力で行った。けれども、各場合において、担体の結合表面上に十分な表面エネルギーが達成されて、薄いガラスシートに制御可能に結合することができた。例 8 c および 8 d は、炭化水素含有（メタン）および水素含有（H₂）ガスにより形成され、続いて、窒素含有ガス（アンモニア）で処理された、プラズマ重合した炭化水素の表面改質層を示している。例 8 c の場合、アンモニアは、300W の出力で単独で使用されたが、例 8 d において、アンモニアはヘリウムで希釈され、重合は 50 W のより低い出力で行った。例 8 a ~ 8 d のように形成された表面改質層により結合した薄いガラスおよび担体は、450° でのアニール後に永久的には付着しないことが観察された、すなはち、それらは、400° 温度試験の項目（c）に耐えることができた。これらのサンプルについて、ガス放出試験は行わなかった。また、これらの例は、FPD 加工（上述した真空試験（1）、ウェットプロセス試験（2）、および超音波試験（5）を含む）に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

10

【0125】

表 8 の例のように担体の各々に結合した薄いガラスシートは、アルミノホウケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」「Willow Glass」（ニューヨーク州、コーニング所在の Corning Incorporated 社から入手した）から製造された、100、130、および 150 マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「Willow Glass」は、酸素プラズマと、その後の SC1 および / または SC2 化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

20

【0126】

表 8 の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であつてよい。

【0127】

N₂処理による、炭素質表面改質層への極性基の導入

30

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上に代わりの極性基結合部位を作り出すためにプラズマ重合膜を使用する別の例は、炭素源（例えば、炭素含有ガス、例えば、メタン）から、および水素 H₂からの表面改質層の薄膜の堆積と、それに続く、形成したばかりの表面改質層の窒素処理である。表面改質層上に窒素系極性基を形成するための窒素処理は、N₂ガスによるプラズマ処理により行ってよい。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で、プラズマ励起、例えば、DC または RF 平行平板、誘導結合プラズマ（ICP）、電子サイクロトロン共鳴（ECR）、下流マイクロ波または RF プラズマにより行ってよい。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の上に堆積させてもよい。表 3 の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるための化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。その続いてのプラズマ処理中に形成される窒素系極性基は、シラノール基と縮合して永久的な共有結合を生じることなく、それゆえ、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の結合の程度を制御することができる。

40

【0128】

下記の表 9 の例において、ガラス担体上に堆積したプラズマ重合膜を窒素処理するために様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミノホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」（ニューヨーク州、コーニング所在の Corning Incorporated 社から入手した）から製造された基

50

板であった。表面改質層の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。表面改質層は、誘電結合プラズマ（ICP）構成モードの、Oxford Plasmalab 380 ICP（英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した）内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、50Wの13.56MHzのエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、1500Wの13.5MHzのRFエネルギーを印加した。圧力が5ミリトル（約0.67Pa）の槽内に、20sccmのメタン（CH₄）および40sccmの水素（H₂）を流し込んだ。表9に列挙された全てのサンプルについて、表面処理時間は60秒であり、プラテンの温度は30度であった。上述した堆積後、表面改質層を窒素で処理した。詳しくは、処理中、特定のワット数（「RFバイアス」の列に記載）の13.56MHzのRFエネルギーをプラテンに印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、特定のワット数（「コイル」の列に記載）の13.5MHzのRFエネルギーを印加した。N₂を、この表に列挙された時間（秒（s））に亘り40sccmの流量で槽内に流した。このように、例えば、例9aについて表9における窒素処理の表記は、以下のように読める：Oxford ICP装置において、40sccmのN₂を、圧力が5ミリトル（約0.67Pa）である槽に流し込んだ；1500Wの13.5MHzのRFエネルギーをシャワーヘッドに印加し；300Wの13.56MHzのRFエネルギーを、担体を上に置いたプラテンに印加した。その温度は30度に制御され、処理は10秒間に亘り行った。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。表面エネルギーは、3つの異なる試験液体（この場合、脱イオン水（「W」の列に示されている）、ヘキサデカン（「HD」の列に示されている）、およびジヨードメタン（「DIM」の列に示されている））の接触角（CA）およびWuモデルを使用することにより、mJ/m²（平方メートル当たりのミリジュール）で計算した。表面エネルギーについて、極性（P）および分散（D）成分、並びに合計（T）が示されている。

【0129】

【表9】

表9—メタン／水素から形成された表面改質層の窒素処理

例	槽条件				接触角			表面エネルギー (mJ/m ²)		
	時間 (s)	圧力 (mTorr)	RFバイアス (W)	コイル (W)	W	HD	DIM	D	P	T
9a	10.0	5	300	1500	42.67	4.8	37.83	33.46	28.73	62.19
9b	60.0	5	50	1500	40.43	4.8	37.57	33.51	29.91	63.42
9c	60.0	5	300	750	40.87	4.87	35.47	33.87	29.51	63.38
9d	35.0	12.5	175	1125	48.07	5.23	37.03	33.59	25.86	59.45
9e	35.0	12.5	175	1125	41.23	5.33	35.87	33.79	29.39	63.18
9f	60.0	20	300	1500	41.67	4.93	44.93	32.05	29.87	61.92
9g	10.0	20	50	1500	43.7	5.37	35.5	33.86	28.06	61.92
9h	10.0	5	50	750	54.13	4.67	36.33	33.73	22.54	56.27
9i	60.0	20	50	750	57.6	5.3	39.7	33.08	20.88	53.96
9j	10.0	20	300	750	52.6	4.43	37.77	33.47	23.43	56.9

【0130】

例9a～9jは、メタン／水素により形成された表面改質層の窒素処理に、様々な条件を使用してよく、それにより、薄いガラスシートへの結合に適している様々な表面エネルギー、すなわち、約53mJ/m²（例9i）から約63mJ/m²（例9b）が得られることがあることを示している。窒素処理後に得られたこれらの表面エネルギーは、約42

10

20

30

40

50

mJ/m^2 (メタンと水素のプラズマ重合から形成された基礎層から得られた) から増加した。例 9 a ~ 9 j のように形成された表面改質層により結合した薄いガラスおよび担体は、450 °C のアニール後に永久的には付着しないことが観察された、すなはち、それらは、400 °C 温度試験の項目 (c) に合格する。これらのサンプルについて、ガス放出試験は行わなかった。また、これらの例は、FPD 加工 (上述した真空試験 (1)、ウェットプロセス試験 (2)、および超音波試験 (5) を含む) に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

【0131】

表 9 の例のように担体の各々に結合した薄いガラスシートは、アルミニウムホウケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」「Willow Glass」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated 社から入手した) から製造された、100、130、および 150 マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「Willow Glass」は、酸素プラズマと、その後の SC1 および / または SC2 化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

10

【0132】

表 9 の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であつてよい。

20

【0133】

 N_2 次いで H_2 の連続処理による、炭素質表面改質層への極性基の導入

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上に代わりの極性基結合部位を作り出すためにプラズマ重合膜を使用する別の例は、炭素源、例えば、メタン (炭素含有ガス) から、および水素 H_2 からの表面改質層の薄膜の堆積と、それに続く、形成したばかりの表面改質層の窒素と次いで水素の連続処理である。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で行ってよく、プラズマ励起、例えば、DC または RF 平行平板、誘導結合プラズマ (ICP)、電子サイクロトロン共鳴 (ECR)、下流マイクロ波または RF プラズマにより行われる。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の上に堆積させてもよい。表 3 の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるために化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。その続いてのプラズマ処理中に形成される窒素系極性基は、シラノール基と縮合して永久的な共有結合を生じることがなく、それゆえ、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の結合の程度を制御することができる。

30

【0134】

下記の表 10 の例において、ガラス担体上に堆積したプラズマ重合膜を処理する (窒素およびそれに続いて水素により) ために様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミニウムホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated 社から入手した) から製造された基板であった。膜の堆積前に、担体は、SC1 および / または SC2 化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。これらの膜は、誘電結合プラズマ (ICP) 構成モードの、Oxford Plasmalab 380 ICP (英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments 社から入手した) 内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、50W の 13.56 MHz のエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、1500 W の 13.5 MHz の RF エネルギーを印加した。圧力が 5 ミリトル (約 0.67 Pa) の槽内に、20 sccm のメタン (CH_4) および 40 sccm の水素 (H_2) を流し込んだ。表 10 に列挙された全てのサンプルについて、表面処理時間は 60 秒であり、プラテ

40

50

ンの温度は 30 であった。上述した堆積後、表面改質層を窒素と、次いで、水素により連続的に処理した。詳しくは、各場合において、窒素処理について、40 s c c m の N₂ を槽に流し、その槽に、1500 W の 13.5 M H z の R F エネルギーを印加した；槽の圧力は 5 ミリトル（約 0.67 P a）であり；50 W の 13.56 M H z の R F エネルギーをプラテンに印加し；処理は 60 秒間に亘り行った。次いで、水素処理中、特定のワット数（表 10 の「R F」の列に記載）の 13.56 M H z の R F エネルギーをプラテンに印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、特定のワット数（「コイル」の列に記載）の 13.5 M H z の R F エネルギーを印加した。H₂を、この表に列挙された時間（秒（s））に亘り 40 s c c m の流量で槽内に流した。このように、例えば、例 10 a について表 10 における水素処理（先に記載したような、薄膜堆積、およびその N₂ 処理の後に行われる）の表記は、以下のように読める：O x f o r d I C P 装置において、40 s c c m の H₂を、圧力が 20 ミリトル（約 2.67 P a）である槽に流し込んだ；750 W の 13.5 M H z の R F エネルギーをシャワーヘッドに印加し；50 W の 13.56 M H z の R F エネルギーを、担体を上に置いたプラテンに印加し、その処理を 15 秒間に亘り行った。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。表面エネルギーは、3 つの異なる試験液体（この場合、脱イオン水（「W」の列に示されている）、ヘキサデカン（「H」の列に示されている）、およびジヨードメタン（「D I M」の列に示されている））の接触角（C A）および W u モデルを使用することにより、m J / m²（平方メートル当たりのミリジュール）で計算した。表面エネルギーについて、極性（P）および分散（D）成分、並びに合計（T）が示されている。

【0135】

【表10】

例	槽条件			接触角			表面エネルギー (mJ/m ²)			
	時間 (s)	圧力 (mT)	コイル(W)	RF (W)	W	H	DIM	D	P	T
10a	15.0	20.0	750.0	50.0	36.67	14.63	45.73	31.39	32.71	64.1
10b	15.0	5.0	750.0	300.0	41.57	4.73	40.8	32.89	29.53	62.42
10c	60.0	5.0	750.0	300.0	43.1	3.7	36.53	33.72	28.42	62.14
10d	60.0	5.0	2000.0	50.0	46.53	3.07	37.9	33.47	26.65	60.12
10e	15.0	5.0	2000.0	50.0	39.97	3.7	36.03	33.81	30.05	63.86
10f	15.0	20.0	2000.0	300.0	43	3.8	46.3	31.81	29.22	61.03
10g	60.0	5.0	750.0	50.0	43.37	4.23	39.5	33.15	28.48	61.63
10h	60.0	20.0	750.0	300.0	44.93	3.9	37.53	33.53	27.54	61.07
10i	60.0	5.0	2000.0	300.0	42	3.67	37.1	33.61	29.04	62.65
10j	60.0	20.0	2000.0	300.0	43.63	3.67	38	33.45	28.26	61.71
10k	15.0	20.0	750.0	300.0	41.13	4.27	38.37	33.36	29.61	62.97
10l	60.0	20.0	750.0	50.0	40.2	3.87	39.6	33.14	30.17	63.31
10m	60.0	20.0	2000.0	50.0	43.73	3.4	37.33	33.51	28.18	61.69
10n	15.0	20.0	2000.0	50.0	37.47	3.73	44.73	32.14	31.97	64.11
10o	15.0	5.0	750.0	50.0	38.8	3.73	37.8	33.48	30.75	64.23
10p	15.0	5.0	2000.0	300.0	39.27	3.47	38.77	33.3	30.57	63.87

【0136】

メタンと水素から形成されたプラズマ重合表面改質層のN₂と次いでH₂の連続プラズマ処理を、様々な表面エネルギーを達成するために、様々な条件下で行うことができる。表10から分かるように、表面エネルギーは、約60mJ/m²(例10d)から約64mJ/m²(例10a、10n、10o、および10p)まで様々であった。これは、薄いガラスシートに結合するのに適している。例10a～10pのように形成された表面改質層により結合した薄いガラスおよび担体は、450でのアニール後に永久的には付着しないことが観察された、すわなち、それらは、400温度試験の項目(c)に合格することができた。また、これらの例は、FPD加工(上述した真空試験(1)、ウェットプロセス試験(2)、および超音波試験(5)を含む)に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

【0137】

表10の例のように担体の各々に結合した薄いガラスシートは、アルミニノホウケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」「Willow」Glass(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された、100、130、および150マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「Willow」Glassは、酸素プラズマと、その後のSC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

【0138】

10

20

30

40

50

表10の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であってよい。

【0139】

表10の例の変更例として、メタンから形成された表面改質層に、窒素とそれに続く水素の連続処理も行った。この場合、ガラス担体上に最初の表面改質層をプラズマ重合により形成したときに、メタンを単独で（水素を含まずに）使用した。詳しくは、40 sccmのメタンを5ミリトル（約0.67 Pa）の圧力で、60秒間に亘り1500/50Wの出力下で流した。その表面エネルギーは約42 mJ/m²であると測定された。窒素（15秒間に亘る、5ミリトル（約0.67 Pa）の圧力、1500/50Wの出力で、40 sccmのN₂）と、次いで、水素（15秒間に亘る、5ミリトル（約0.67 Pa）の圧力、1500/50Wの出力で、40 sccmのH₂）による連続処理の際に、担体の結合表面上で達成された表面エネルギーは、薄いガラスシートをガラス担体に結合するのに適した、約64 mJ/m²まで増加した。

10

【0140】

上述したような、炭素質表面改質層のN₂およびH₂連続処理は、約64 mJ/m²の表面エネルギーを達成し、フッ素化表面改質層に典型的な結合フロント速度よりわずかに遅い速度で、薄いガラスシートに最初の室温での結合を形成する。表10の例に関して、これらのサンプルは、450 でのアニール後に永久的には付着しないことが観察された、すわなち、それらは、400 温度試験の項目（c）に合格することができた。また、これらの例は、FPD加工（上述した真空試験（1）、ウェットプロセス試験（2）、および超音波試験（5）を含む）に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

20

【0141】

N₂ - O₂次いでN₂の連続処理による、炭素質表面改質層への極性基の導入

表面上により多くの極性イミド基を作り出して結合フロント速度を増加させようと試みる発想に基づいて、炭素質表面改質層のN₂ - O₂次いでN₂の連続プラズマ処理を研究した。

30

【0142】

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上に代わりの極性基結合部位を作り出すためにプラズマ重合膜を使用するこの例は、炭素源、例えば、炭素含有ガス（例えば、メタン）から、および水素H₂からの炭素質表面改質層の薄膜の堆積と、それに続く、形成したばかりの表面改質層のN₂ - O₂次いでN₂の連続処理である。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で、プラズマ励起、例えば、DCまたはRF平行平板、誘導結合プラズマ（ICP）、電子サイクロトロン共鳴（ECR）、下流マイクロ波またはRFプラズマにより行ってよい。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の上に堆積させてもよい。表3の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるために化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。その続いてのプラズマ処理中に形成される窒素系極性基は、シラノール基と縮合して永久的な共有結合を生じることがなく、それゆえ、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の結合の程度を制御することができる。

40

【0143】

下記の表11の例において、ガラス担体上に堆積したプラズマ重合膜を処理して、表面エネルギーを増加させ、極性基を含ませるために様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミニウムケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「E

50

a g l e X G」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された基板であった。表面改質層の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

【0144】

工程1において、表面改質層は、誘電結合プラズマ(ICP)構成モードの、Oxford Plasmalab 380 ICP(英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した)内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、50Wの13.56MHzのエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、1500Wの13.5MHzのRFエネルギーを印加した。圧力が5ミリトル(約0.67Pa)の槽内に、20sccmのメタン(CH₄)および40sccmの水素(H₂)を流し込んだ。表11に列挙された全てのサンプルについて、表面処理時間は60秒であり、プラテンの温度は30°であった。
10

【0145】

工程1の上述した堆積後、工程2において、表面改質層を窒素および酸素で処理した。詳しくは、工程2の処理中に、プラテンに、50Wの13.56MHzのRFエネルギーをプラテンに印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、800Wの13.5MHzのRFエネルギーを印加した。N₂およびO₂を、この表に列挙された時間(秒(s))に亘り特定の流量(scsm)で槽内に流した。このように、例えば、例11aについて表11における工程2の表記は、以下のように読める：工程1における表面改質層の堆積後、Oxford ICP装置において、35scsmのN₂を、5scsmのO₂と共に、圧力が15ミリトル(約2.0Pa)である槽に流し込んだ；800Wの13.5MHzのRFエネルギーをシャワーヘッドに印加し；50Wの13.56MHzのRFエネルギーを、担体を上に置いたプラテンに印加し、その担体は30°に温度制御され、その処理は5秒間に亘り行った。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。
20

【0146】

工程2の上述した処理後、工程3において、表面改質層を窒素で処理した。詳しくは、工程3の処理中に、プラテンに、50Wの13.56MHzのRFエネルギーをプラテンに印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、1500Wの13.5MHzのRFエネルギーを印加した。N₂を、この表に列挙された時間(秒(s))に亘り特定の流量(scsm)で槽内に流した。このように、例えば、例11aについて表11における工程3の表記は、以下のように読める：工程1における表面改質層の堆積後であって、工程2における窒素-酸素処理後、Oxford ICP装置において、40scsmのN₂を、圧力が5ミリトル(約0.67Pa)である槽に流し込んだ；1500Wの13.5MHzのRFエネルギーをシャワーヘッドに印加し；50Wの13.56MHzのRFエネルギーを、担体を上に置いたプラテンに印加し、その担体は30°に温度制御され、その処理は15秒間に亘り行った。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。
30

【0147】

表面エネルギーは、3つの異なる試験液体(この場合、脱イオン水、ヘキサデカン、およびジヨードメタン)の接触角(CA)およびWuモデルを使用することにより、mJ/m²(平方メートル当たりのミリジュール)で計算した。表面エネルギーについて、合計(T、極性成分および分散成分の両方を含む)が示されている。結合エネルギーは、上述したように、mJ/m²で計算した。最初の結合後の気泡の数は、「23C面積%」と題する列に示され、一方で、400°温度試験後の気泡の数は、「400C面積%」と題する列に示されている。気泡の数は、「ガス放出」に関して下記に記載したように、オプティカルスキャナによって決定した。最後に、最初の23°でのものから、400°温度試験後までの気泡面積の変化が、「差分面積%」と題する列に示されている。
40

【0148】

【表11】

表11-表面改質層のN₂-O₂、次いでN₂の連続処理

	工程1	工程2	工程3	T	結合エネルギー	23C 面積%	400C 面積%	差分 面積%
11a	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	35N2 502 15mT 800/50W 5s	40N2 5mT 1500/50W 25C 15s	64.74	298.14	1.17	3.02	1.85
11b	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	35N2 502 15mT 800/50W 15s	40N2 5mT 1500/50W 25C 15s	69.42	229.88	1.12	3.55	2.43
11c	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	35N2 502 15mT 800/50W 5s	40N2 5mT 1500/50W 25C 60s	68.3	274.53	1.04	1.15	0.11
11d	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	38N2 202 15mT 800/50W 5s	40N2 5mT 1500/50W 25C 15s	69.4	236.03	1.22	1.20	-0.01
11e	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	30N2 1002 15mT 800/50W 5s	40N2 5mT 1500/50W 25C 15s	65.59	221.79	1.35	1.81	0.46
11f	20CH4 40H2 5mT 1500/50W 60s	35N2 502 15mT 800/50W 5s		65.62	88.09	1.53	16.36	14.83

【0149】

例11a～11eは、メタン／水素により形成された表面改質層の窒素・酸素、次いで窒素の連続処理に、様々な条件を使用してよく、それにより、薄いガラスシートへの結合に適している、薄いガラスシートへの結合に適している様々な表面エネルギー、すなわち、約65mJ/m²（例11aおよび11e）から約70mJ/m²（例11bおよび11d）が得られることがあることを示している。窒素・酸素、次いで窒素の連続処理後に得られたこれらの表面エネルギーは、約40～50mJ/m²（メタンと水素のプラズマ重合から形成された基礎層から得られた）から増加した。例11a～11fのように形成された表面改質層により結合した薄いガラスおよび担体は、400でのアニール後に永久的には付着しないことが観察された、すなわち、それらは、400温度試験の項目（c）に合格する。例11a～11eに示されるように、400でのアニール中の気泡面積%の変化は、ガス放出のないことに一致する。他方で、例11fに関する400でのアニール中の気泡面積%の変化は、表面改質層における材料のある程度のガス放出に一致する。それゆえ、表11の条件にしたがって堆積した表面改質層にガス放出がないためには、工程3が重要である。しかしながら、工程1および2に関する他の堆積／処理条件下で、工程3は、例11a～eに関して工程3により得られるのと同様なガス放出がない結果を得る必要はないであろう。また、これらの例は、FPD加工（上述した真空試験（1）、ウェットプロセス試験（2）、および超音波試験（5）を含む）に耐えるのに十分に強力であり、400温度試験後に、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

【0150】

表面エネルギー、結合エネルギー、および気泡発生に対するこれらの連続工程の影響が、表11に示されている。N₂-O₂工程において酸素分率を増加させると、表面エネルギーが減少し、ガス放出試験中の気泡発生が増加した。短い（約5秒）低酸素分率（38/2）のN₂-O₂工程およびそれに続く短い（15秒）N₂プラズマ処理（例11d）に関する性能により、400温度試験中に69mJ/m²の表面エネルギーおよび1.2%の気泡面積が生じる（23からの気泡面積%の変化は-0.01であり、ガス放出がないことを示す）。例11a～eの性能は、400温度試験までの用途でのフッ素化表面改質層に匹敵する。

【0151】

表11の例のように担体の各々に結合した薄いガラスシートは、アルミニウムケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」「Willow」Glass（ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した）から製造された、100、130、および150マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「Willow」Glassは、酸素プラズマと、その後のSC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

【0152】

10

20

30

40

50

表11の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であつてよい。

【0153】

上述した例は、デバイス加工のために薄いガラスシートをガラス担体に制御可能に結合するのに適した薄い有機表面改質層を堆積させるために、誘導結合プラズマ（ICP）システムをどのように利用できるかを例示している。しかしながら、ディスプレイ用途（面積が大きい基板が有利である）に関するこの解決策の拡張性が懸念である。ICP機器は、電流を誘導結合して、イオンを循環させる時間依存性磁場を作り出すために、平面コイル、円筒コイル、または半球コイルを利用する。典型的に、基板が上に載るプラテンに、第2のRF源が接続されている。ICPプラズマの利点は、ICP源が、プラテンRF源により制御される基板のバイアスと関係なく、高レベルのイオン化を達成できることである。現行の平行板反応性イオンエッチング（RIE）システムは、高レベルのイオン化を達成できない。その上、バイアスおよびイオン化は、RF電力および圧力によりカップリングされる。TELなどは、ICPエッチング装置を第五世代まで拡張したが、均一なICPプラズマ源を製造するために、より大きく拡張することは難題である。他方で、RIEモードプロセスは、第十世代まで拡張した平行板機器に適している。それゆえ、本願の発明者等は、RIEモードプロセスにおいて、上述したようなICP機器により達成された結果と類似の結果を達成する様式を研究した。

10

20

30

【0154】

単に、RIEモード（コイル出力なし）および200Wのバイアス出力で（フッ素化表面改質層の堆積に使用したものと同等）Oxford装置を使用することにより、非フッ素化供給材料からRIEモードの表面改質層を製造する最初の試験により、黒ずんだ厚い層が生じ、これは、窒素改質して、薄いガラスシートに結合することができた。しかしながら、この黒ずんだ材料は、400処理試験を経た後、結合面積の約25%を覆う多くの気泡を生じた。分光偏光解析法によるこの黒ずんだ堆積物の特徴付けは、その膜の厚さが約100nmであることを示し、ICP堆積した表面改質層についての1.7eVに対して、ずっと狭い光学バンドギャップ0.6eVを示した。この結果から、その材料は黒鉛であるようであり、水素含有量を増やすことが、気泡発生を減少させるための検討事項であろうと結論付けられた。

【0155】

RIEプロセスの変数、H₂/CH₄比、RF出力、および圧力をマッピングするために、発光分光法（OES）スペクトルを獲得する実験を行った。しかしながら、使用されているOxford機器のプロセスウインドウ内では、これらの比に一致できなかった。けれども、この実験は、そのプロセスが、高分子形成ガスの非常に高い水素希釈、高いRF出力、および低圧から恩恵を受けるであろうことを示した。

【0156】

ICPモードからRIEモードへのプロセス転換を導くOESに加えて、RIEモードにおける水素/メタン比、RF出力、および圧力の関数としてのOxford機器内に存在する気相種をマッピングするために、残留ガス分析（RGA）を使用した。m/e = / 16対圧力およびH₂/CH₄ガス比の等高線図は、再び、高い水素希釈が約44のICP比に適合するのに有益であることを示した。より高級なアルカンは、H₂/CH₄ガス比の減少および圧力の増加と相關する。この等高線図は、RFおよびH₂/CH₄ガス比の両方と共に増加するm/e = 28/16を示す。RGA応答表面のフィッティングは、H₂/CH₄比およびC₂H₆/CH₄比は、40:1のH₂/CH₄、25ミリトル（約3.3Pa）、275WのRFで一致させられるであろうことを示唆している。この条件で堆積された炭素質RIEモード表面改質層は、ICPモード炭素質表面改質層の約6nmの厚さおよび1.6eVの光学バンドギャップと一致した。炭素質RIE表面改質層の窒素プラズマ処理による最初の実験も、少ない気泡発生を示した。

40

50

【0157】

このRGA実験により特定されるプロセスを使用したRIEモード炭素質表面改質層の堆積の反応速度論が、図14および15に示されている。合計(T)並びに極性(P)および分散(D)成分を含む、表面エネルギーが、図14に示されている。60秒間の堆積時間でわずかなピークを有し、表面エネルギーは比較的不变あり、一方で、図15において、膜厚は、対数・対数目盛でほぼ線形に増加するのが分かる。これは、水素からのエッチバックが、高分子堆積についていけないための、自己限定的プロセスではない。

【0158】

上述したように、経験から、約50mJ/m²以上または約65mJ/m²以上の表面エネルギーは、最初の室温での結合、並びに熱サイクル中の両方で、気泡面積を最小にするのに有益であることが分かった。図14から、表面エネルギーはちょうど境界線上にあることが分かる。ある場合には、経験する時間-温度サイクルに応じて、並びに耐えなければならない他のFPDプロセスに応じて、薄いシートを担体に結合するのに適しているであろう。けれども、他方で、この表面改質層の表面エネルギーを上昇させることが有益であろう。上述したその後の処理、例えば、アンモニア処理、窒素処理、窒素と次いで水素の連続処理、窒素-酸素処理、窒素-酸素と次いで窒素の連続処理のいずれを使用しても差し支えない。一例として、窒素-酸素処理が、表12に関して記載されている。

10

【0159】

N₂-O₂処理による、炭素質表面改質層への極性基の導入

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上に代わりの極性基結合部位を作り出すためにプラズマ重合膜を使用する別の例は、炭素源(例えば、メタン、炭素含有ガス)から、および水素(H₂)からのRIEモードでの表面改質層の薄膜の堆積と、それに続く、形成したばかりの表面改質層の窒素-酸素処理である。その窒素-酸素処理は、例えば、窒素-酸素プラズマ処理によって行っててもよい。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で行ってもよい。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の上に堆積させてもよい。表3の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるための化学的性質を制御することができ、膜の性質を制御することにより、結合表面の表面エネルギーを調整することができる。その続いての窒素-酸素処理中に形成される窒素系極性基は、シラノール基と縮合して永久的な共有結合を生じることがなく、それゆえ、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に、薄いシートと担体との間の結合の程度を制御することができる。

20

【0160】

下記の表12の例において、ガラス担体上にプラズマ重合した表面改質層の膜を堆積させるために様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミニウム酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された基板であった。膜の堆積前に、担体は、SC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。表面改質層は、RIE構成モードの、Oxford Plasmalab 380 ICP(英国、オックスフォードシャー州所在のOxford Instruments社から入手した)内で堆積させた。ここで、担体をプラテン上に置き、それに、275WのRFエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これにはエネルギーを印加しなかった。工程1において、圧力が25ミリトル(約3.3Pa)の槽内に、2sccmのメタン(CH₄)および38scmの水素(H₂)を流し込んだ。表12に列挙された全てのサンプルについて、表面処理時間は60秒であり、プラテンの温度は30度であった。上述した堆積後、工程2において、表面改質層を窒素および酸素で処理した。詳しくは、工程2の処理中に、プラテンに、特定のワット数(「RF」の列に記載)の13.56MHzのRFエネルギーを印加し、プラテンの上にコイルを配置し、これに、エネルギーを印加しなかった。この表の「時間(s)」の列に列挙された時間(秒(s))に亘り、N₂を、「N2」の列に列挙されたscmの流量

30

40

50

で槽内に流し、O₂を、「O₂」の列に列挙されたs c c mの流量で槽内に流した。槽は、「P r」の列に列挙されたような、ミリトルで表された圧力であった。このように、例えば、例12bについて表12における工程2の窒素および酸素処理に関する表記は、以下のように読める：O x f o r d I C P 装置において、25 s c c mのN₂を、25 s c c mのO₂と共に、圧力が10ミリトル（約1.3 Pa）である槽に流し込んだ；300 Wの13.56 MHzのRFエネルギーを、担体を上に置いたプラテンに印加し、その担体を30℃に温度制御し、その処理は10秒間に亘り行った。残りの例に関する表記は、同様に読むことができる。

【0161】

表面エネルギーは、3つの異なる試験液体（この場合、脱イオン水（W）、ヘキサデカン（HD）、およびジヨードメタン（DIM））の接触角およびWuモデルを使用することにより、mJ/m²（平方メートル当たりのミリジュール）で計算した。表面エネルギーについて、極性（P）および分散（D）成分、並びに合計（T）が示されている。表面改質層の厚さ（オングストロームで表された「t h」）、表面改質層の堆積およびそのN₂-O₂処理後の担体の平均表面粗さ（オングストロームで表された「Ra」）、結合エネルギー（mJ/m²で表された「BE」）および気泡面積%変化（室温で表面改質層を介して薄いガラスシートを担体に最初に結合した後の気泡面積と、400℃プロセス試験により担体を加熱した後の気泡面積との間の「気泡%」）も示されている。

【0162】

【表12】

表12-表面改質層のN2-O2処理																	
	工程1		工程2														
	aCH層	%O2	N2	O2	RF	Pt	時間(s)	t(h)	Ra(Å)	W	HD	DIM	D	P	T	BE	△気泡%
12a	20H4 38H2 25mT 275W 60s	5	47.5	2.5	300	10	10	84.1	8.44	29.53	5.53	40.8	32.87	35.52	68.39	437.86	1.272
12b	20H4 38H2 25mT 275W 60s	50	25	25	300	10	10	82.6	12.3	32.6	6.67	42.97	32.41	34.28	68.69	373.19	0.626
12c	20H4 38H2 25mT 275W 60s	5	47.5	2.5	50	10	10	88.2	23.4	36.8	4.23	38.8	33.28	31.83	65.11	492.05	0.4
12d	20H4 38H2 25mT 275W 60s	27.5	36.3	13.8	175	40	10	93.1	13.3	29.67	6.37	43.4	32.33	35.68	68.01	2500	0.722
12e	20H4 38H2 25mT 275W 60s	5	47.5	2.5	50	70	10	86.4	24.1	30.17	5.93	43.77	32.26	35.48	67.74	2500	0.542
12f	20H4 38H2 25mT 275W 60s	50	25	25	300	70	10	79	4.6	30.37	5.7	43.47	32.33	35.36	67.69	2500	0.922
12g	20H4 38H2 25mT 275W 60s	50	25	25	50	10	10	86	16.2	29.13	5.33	42.77	32.48	35.88	68.36	458.81	1.503
12h	20H4 38H2 25mT 275W 60s	50	25	25	50	70	10	85.9	21.1	26.8	5.37	42.57	32.52	36.86	69.38	2500	0.703
12i	20H4 38H2 25mT 275W 60s	5	47.5	2.5	300	70	10	83.2	8.2	30.67	4.63	42.43	32.58	35.1	67.68	2500	0.72
12j	20H4 38H2 25mT 275W 60s							86.7	32.6	61.47	3.17	35.3	33.77	18.62	52.39	349.89	0.484

【0163】

表12の例のように担体の各々に結合した薄いガラスシートは、アルミニノホウケイ酸塩無アルカリガラスである、「Corning」「Willow」Glass（ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した）から製造された、100、130、および150マイクロメートルの厚さを有する基板であった。結合前に、この「Willow」Glassは、酸素プラズマと、その後のSC1および/またはSC2化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。

【0164】

表12の例において、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であってよい。

【0165】

表12の例における処理から、400℃の処理後：例12aから12jの全ては、2未満の気泡面積パーセントの変化を示し、これは、この温度でのガス放出がないことと一致する（表12の「気泡%」の列を参照）こと、およびサンプル12a、12b、12c、12g、および12jの各々は、この温度試験後に薄いシートの担体からの剥離が可能である結合エネルギーを有した（表12のBEの列を参照）が、例12d、12e、12f、

10

20

30

40

50

12h、および12iは、表12のB Eの列の2500の値により示されるように、400プロセス試験後に剥離できなかつたことが分かる。

【0166】

表面エネルギー、気泡面積、結合エネルギー、および偏光解析法による厚さが、表12の例のように、%O₂、RF、および圧力の関数としてマッピングされている。厚さの減少が、増加するRF出力（例12gを例12bと比較）および%O₂（例12aを例12bと比較）と相関するのが分かり、これは、炭化水素層の灰化と一致する。結合エネルギーは、圧力のみに依存した：10ミリトル（約1.3Pa）で処理したサンプルは、400でのアニール後に剥離できた（例12a、12b、12c、12gを参照）。35ミリトル（約4.7Pa）以上で処理したものはできなかつた。例えば、40ミリトル（約5.3Pa）で処理した、2500の結合エネルギーを有する例12d、および70ミリトル（約9.3Pa）の圧力および2500の結合エネルギーを有する例12eも参照のこと。「B E」の列の2500の結合エネルギーは、薄いガラスシートが担体から剥離できなかつたことを示す。処理した膜の全ての表面エネルギーは、厚さに関係なく、65~72mJ/m²であった。例12aから12i、および12kを参照のこと。これらの結果は、高圧のN₂-O₂プラズマ処理により不連続な膜が生じることを示唆している。実際に、高圧は膜を急激に取り除き、それにより、低圧が有益である。気泡発生に関して、その量は、%O₂*RFが増加するにつれて減少するようであった。さらに、H₂Oの分圧は、増加する%O₂および増加するRFと共に減少し；表面改質層の厚さは、増加する工程2における圧力と共に減少すること、および 気泡%は、増加する圧力と共に増加し（したがつて、工程2中に、より低い圧力が有益である）；処理時間が増加するにつれて、表面改質層の厚さは減少すること、並びに極性基が減少し、したがつて、より短い処理時間が有益となることが分かった。
10
20

【0167】

適切な結合エネルギーおよび気泡発生のバランスを求めた。窒素-酸素処理の出発点は、50%のO₂、10ミリトル（約1.3Pa）、300Wおよび様々な処理時間であつた。3組のサンプルを、20秒、60秒および180秒のRIE CH₄-H₂堆積と、続いて、0秒、5秒、15秒、および60秒のN₂-O₂プラズマ処理により調製した。表面エネルギーおよび結合エネルギーの両方とも、CH₄-H₂堆積時間に関係なく、5~15秒のN₂-O₂プラズマ処理時間でピークとなる。薄い20秒のCH₄-H₂層は、取り除かれ、薄いガラスシートは担体に永久的に結合する。その高分子層が取り除かれる前に、ピークが生じ、これは、単にガラス基板を露出するアブレーションよりもむしろ、高分子膜上の極性基の形成に矛盾しない。気泡面積は、増加する表面改質層の堆積時間と共に増加し、よつて、その後のN₂-O₂表面処理中の多すぎるアブレーションを避けるために単に表面改質層の厚さを増すことは、有益ではない。したがつて、結合と気泡面積との間の良好な折衷は、表面改質層の堆積時間とN₂-O₂処理時間のバランスである。表面改質層の堆積時間（ガス放出の増加をもたらすより大きい厚さにつながるであろうから、長すぎない）と、N₂-O₂処理時間（-表面改質層を取り除くまたは除去する（担体の薄いシートへの永久的な結合をもたらす）ように長すぎないが、表面改質層に極性基を含ませるのに十分に長いもの）とバランスをとることに基づく。良好な折衷は、炭素質層の60秒のRIE堆積と、それに続く5~10秒の短いN₂-O₂処理時間である。RIEモードについて、例12a、12b、12c、12g、および12kがうまく働く。
30
40

【0168】

表面改質層上への極性基の組み込み

XPS N1sスペシエーションを使用して、N₂-O₂プラズマ処理が高極性表面を形成する機構を研究した。これらの表面改質層のスペシエーションを研究し、確認するために、ガラスを完全に覆うように「Eagle XG」ガラスウエハー上に堆積し、続いて、様々な期間に亘りN₂/O₂プラズマで処理した、CH₄/H₂の比較的厚い膜の表面化学を研究した。厚い炭化水素膜の利点は、炭化水素膜上のみに生じる窒素種を識別し、これらを、露出されたガラス上に生じるものとは区別することができるることである。
50

【0169】

「Eagle XG」ガラスウェハーの表面組成物を最初に600秒のCH₄/H₂プラズマに曝露して、厚い炭化水素膜を堆積させ、続いて、5、15、60および600秒に亘りN₂/O₂プラズマに曝露する。ガラス中に存在する元素(A1およびCaなど)は、5秒および15秒の処理について検出されず、それらの場合、炭素質膜層は、約10nmであるXPSのプローブ深さよりも厚いことを示している。

【0170】

この炭素質膜の60秒および600秒のN₂/O₂プラズマへの曝露により、それらの場合、XPSがガラス中に生じる元素を検出できるので、炭素質層のある程度の薄化がもたらされる。この観察は、炭素の表面濃度を検討することにより、さらに確認される。60秒および600秒の処理について、C濃度は、10at%未満であり、それらの場合、表面が炭素質層により部分的に覆われていることを強く示唆している。10

【0171】

NH₃⁺種は、相当な量の炭素質膜がエッティングで除去された場合のみに検出される。このことは、NH₃⁺種が、ガラス上のみに存在するようであり、他の種は、窒素と炭素質層との間の反応を主に含むことを非常に強く示唆している。表面上の全ての元素の百分率(すなわち、種の分率×検出された窒素の分率)としての窒素種のスペシエーションが、下記の表13に示されている。

【0172】

【表13】

表13 N ₂ -O ₂ 時間(秒)	炭素上の窒素化合物						ガラス上の窒素 NH ₃ ⁺
	N-C	N=C	N=C=C	N≡C	NNC=O		
5	1.68	0.00	1.42	1.43	0.42		0.02
15	1.34	1.21	0.07	2.08	0.29		0.13
60	0.10	0.06	0.00	0.19	0.25		0.36
600	0.12	0.00	0.00	0.08	0.14		1.05

【0173】

このN₂-O₂処理の主要な作用は、炭素質表面改質層のエッティングであるのが分かる。実際に、60および600秒の処理について、表面上にはごくわずかしか炭素質材料は存在しない。他の観察は、非常に短いN₂-O₂処理時間、例えば、5および15秒の後でさえも、表面改質層上に窒素種が存在することである。その後、窒素種は急激に減少するのに対し、アンモニア種(下にあるガラス表面の存在を示す)は急激に増加する。炭素質表面改質層の5秒のN₂-O₂プラズマ処理に関する炭素スペシエーションのXPS評価により、酸素および窒素を含有するいくつかの異なる種が表面改質層上に存在することも明らかになった。酸素含有種が存在したことは、表面改質層に極性基を与えるためには、O₂プラズマのみで十分であろうという考えに至る。実際に、このことが、そうであることが分かり、下記に論じられる。30

【0174】

NH₃⁺種がガラス上のみに生じ、炭素質層上には生じないという仮定に基づいて、NH₃⁺/(全窒素化合物)の比を計算することによって、表面被覆率を推定することができる。この表面被覆率の推定の結果が、図17に与えられている。5秒と15秒との間には、ほとんど変化はない。最大の変化は、15秒と60秒のN₂-O₂プラズマ処理時間の間に現れる。40

【0175】

炭素質表面改質層のN₂-O₂プラズマ処理のモデルは、以下のとおりである。CH₄-H₂堆積により、連続した炭化水素層が生じる。N₂-O₂プラズマ処理の最初の数秒において、炭化水素層が酸化され、アブレーションされるので、極性-NH₂基が高分子表面上に形成される。イミドまたはアミド基も、このときに形成されるかもしれないが、その50

XPSは不確定である。 $N_2 - O_2$ プラズマ処理が長くなると、高分子除去がガラス表面に到達し、そこで、 $N_2 - O_2$ プラズマとガラス表面との相互作用から、極性- NH_3^+ 基が形成される。

【0176】

表面改質層の表面処理として単独の O_2

炭素質層の $N_2 - O_2$ 処理の代わりとして、表面エネルギーを増加させ、炭素質層上に極性基を形成するために、 O_2 単独の使用も研究した。上述したように、炭素質層の5秒の $N_2 - O_2$ プラズマ処理のXPS炭素スペシエーションにより、酸素含有種は、実際に、表面改質層上に存在することが示された。それゆえ、その炭素質層の O_2 処理を試みた。 O_2 処理は、ICPモード、およびRIEモードの両方で行った。

10

【0177】

ICPモードにおいて、先の表11の工程1のように、基礎炭素質層を形成した。次いで、工程2の表面処理を、15ミリトル(約2.0Pa)の圧力下において800/50Wの出力で、40sccmの O_2 、0sccmの N_2 を流すことによって行い、これにより、表面エネルギーが所望のように増加し、炭素質層の表面に所望の極性基が生成された。その薄いガラスシートは、室温で、表面改質層に容易に結合した。また、このサンプルは、450でのアニール後に、永久的には結合しないことが観察された、すなわち、このサンプルは、400処理試験の項目(c)に合格することができた。このサンプルは、FPD加工(上述した真空試験(1)、ウェットプロセス試験(2)、および超音波試験(5)を含む)に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

20

【0178】

RIEモードにおいて、先の表12の工程1のように、基礎炭素質層を形成した。次いで、工程2の表面処理を、50ミリトル(約6.7Pa)の圧力下において200Wの出力で、50sccmの O_2 、0sccmの N_2 を流すことによって行った。ICPモードと同様に、これらの条件により、表面エネルギーが所望のように増加し、炭素質層の表面に所望の極性基が生成された。その薄いガラスシートは、室温で、表面改質層に容易に結合した。また、このサンプルは、450でのアニール後に、永久的には結合しないことが観察された、すなわち、このサンプルは、400処理試験の項目(c)に合格することができた。また、このサンプルは、FPD加工(上述した真空試験(1)、ウェットプロセス試験(2)、および超音波試験(5)を含む)に耐えるのに十分に強力であり、十分な剥離力の印加で剥離可能なままであった。剥離により、薄いガラス上に製造されたデバイスの取外し、および担体の再利用が可能である。

30

【0179】

このように、 O_2 処理は、 $N_2 - O_2$ 処理と同様に挙動することが分かった。最初の表面改質層の堆積時間(厚さを増す)および O_2 処理のバランスに関して、同様な考察が当てはまる。

【0180】

少量のフッ素

40

ICPモードで炭化水素高分子が堆積した炭素質層のXPS分析において、いくらかのアトミック%のF、約2.2%のFが見つけられた。これは、Oxfordが、ガラス、誘電体、および金属のフッ素および塩素エッチングに使用されるという事実に帰着する。炭化水素が堆積した表面改質層の性質にとって少量のフッ素が有益であることが分かった。典型的な反応装置の洗浄プロセスは、 $SF_6 - O_2$ 洗浄と、それに続く、 O_2 洗浄および H_2 プラズマ洗浄である。各工程は、30分の長さであり、工程の間にポンプ/ページ工程を含む。炭化水素高分子のエッチング速度は O_2 単独よりも著しく速いので、最初の洗浄に、 $SF_6 - O_2$ が使用される。 H_2 プラズマ洗浄工程は、反応装置の壁上の堆積物から混入量のフッ素のほとんどを除去するであろう。 H_2 プラズマ洗浄を省略する場合、炭化水素の表面改質層においてより多量のフッ素を含むことが予期されるであろう。図16は、炭

50

化水素の表面改質層に関するH₂プラズマ洗浄を省略する影響を示している。結合エネルギーが低下し、気泡発生の大幅な増加がなく、600まで永久的な結合がなくなる。このように、炭化水素の表面改質層中の少量のフッ素、すなわち、少なくとも約3%までのフッ素が有益である。

【0181】

表面粗さ

炭化水素で形成された表面改質層の堆積によるガラスの結合表面の表面粗さの変化を研究した。詳しくは、後で窒素と、次いで、水素で処理されるメタン・水素から形成された表面改質層を選択した。メタン・水素から表面改質層を形成し、続いて、連続したその場のN₂と、次いでH₂プラズマ処理(60秒間に亘る、20CH₄ 40H₂ 5ミリトル(約0.67Pa)、1500/50W、次いで、15秒間に亘る、40N₂ 5ミリトル(約0.67Pa)、1500/50W、次いで、15秒間に亘る、40H₂ 15ミリトル(約2.0Pa)、1500/50W)を行うことにより、2つの担体を調製した。¹⁰ 第1の担体(例14a)の表面改質層を、O₂プラズマ洗浄と、それに続くSC1洗浄により除去した。第2の担体(例14b)の表面改質層は、適所に残した。第3の担体(例14c)は、基準として使用し、そこに表面改質層は施されていなかった。AFMを使用して、表面改質層を施し、次いで、取り去った担体(例14a)、上にまだ表面改質層を有する担体(例14b)、および基準担体(例14c)の表面粗さを評価した。AFM測定からのRq、Ra、およびRz範囲が、表14にnm(ナノメートル)の単位で示されている。例14aおよび14bの粗さは、例14cのものと区別できない。例14cについて、5×5マイクロメートルの走査における過剰なz範囲は、走査された区域における粒子によるものであったことを留意すべきである。このように、本開示の炭化水素により形成された表面改質層は、ガラスの結合表面の表面粗さを変えないことが分かる。特定の環境において、結合表面の不变の表面粗さは、例えば、担体の再利用のために有益であろう。これらの例におけるガラス担体は、アルミニウムケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」(ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した)から製造された基板であった。²⁰

【0182】

【表14】

例	R _q (nm)			R _a (nm)			Z範囲 (nm)		
	5x5 μm	3x2 μm	1x1 μm	5x5 μm	3x2 μm	1x1 μm	5x5 μm	3x2 μm	1x1 μm
14a	0.22	0.18	0.17	0.18	0.14	0.13	1.8	1.36	1.3
14b	0.21	0.16	0.16	0.17	0.13	0.13	1.9	1.4	1.4
14c	0.23	0.19	0.13	0.18	0.15	0.1	5.6	2.2	1.0

【0183】

全般的な考察

例2～12における担体からの薄いシートの上述した分離は、薄いシートと担体との間の結合界面を変えるために、どのようなさらなる熱または化学エネルギーも加えずに、室温で行われる。唯一のエネルギー入力は、機械的牽引力および/または剥離力である。⁴⁰

【0184】

10

20

30

40

50

例 3 および 5 ~ 1 2 の表面改質層は薄い有機層であるので、それらは、熱およびプラズマ処理において酸素に対して敏感である。したがって、これらの表面改質層は、デバイス製造中に保護すべきである。その表面改質層は、熱加工中に、非酸素含有環境（例えば、N₂環境）の使用によって、保護してもよい。あるいは、結合した薄いガラスシートと担体との間の界面の縁を越えて、保護コーティング、例えば、薄い金属層を堆積させることができ、高温での酸素環境の影響から表面改質層を保護するのに十分である。

【 0 1 8 5 】

薄いシートおよび担体の両方がガラスの結合表面を有する場合、例 3 から 1 2 において先に記載された表面改質層は、担体、薄いシート、または共に結合される担体と薄いシートの表面の両方に施すことができる。あるいは、一方の結合表面が高分子の結合表面であり、他方の結合表面がガラスの結合表面（下記にさらに記載されるように）である場合、例 3 から 1 2 において先に記載された適切な表面改質層（高分子の結合表面の表面エネルギーに基づく）が、ガラスの結合表面に施される。さらに、担体または薄いシートの全体が、同じ材料で製造される必要はないが、その結合表面が、関心のある表面改質層を受け取るのに適している限り、その中に異なる層および／または材料を含んでもよい。例えば、結合表面は、ガラス、ガラスセラミック、セラミック、シリコン、または金属であってよく、担体および／または薄いシートの残りは、異なる材料のものであってもよい。例えば、薄いシート 2 0 の結合表面は、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、サファイア、石英、ガラス、セラミック、またはガラスセラミックを含むどのような適切な材料のものであってよい。例えば、担体 1 0 の結合表面は、ガラス基板、またはガラスと同様の表面エネルギーを有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であってよい。

10

20

30

【 0 1 8 6 】

ここに述べた例から分かるように、表面改質層は、その続いての処理と共に、ガラスの結合表面上の表面エネルギーを幅広く変える方法を提供する。例えば、先の例の全てから、ガラスの結合表面の表面エネルギーは、約 3 6 m J / m²（例 5 g におけるように）から約 8 0 m J / m²（例 5 f ）まで変えられることが分かる。続いての表面処理を行わずに、一段階プロセスにおいて、非フッ素化表面材料を使用すると、ガラスの結合表面の表面エネルギーは、約 3 7 m J / m²（例 1 6 b ）から約 6 7 m J / m²（例 7 h から 7 j ）まで変えられることが分かる。極性基を増加させるためのその後の処理と共に炭素質表面改質層を使用すると、ガラスの結合表面の表面エネルギーは、約 5 2 m J / m²（例 1 2 j ）から約 7 4 m J / m²（例 8 a ）まで変えられることが分かる。一段階プロセス、または二段階プロセスのいずれにおいて非フッ素化供給材料を使用しても、ガラスの結合表面の表面エネルギーは、約 3 7 m J / m²（例 1 6 b ）から約 7 4 m J / m²（例 8 a ）まで変えられることが分かる。その続いての処理と共に、表面改質層を堆積させるためにフッ素含有、または非フッ素含有供給材料のいずれを使用しても、ガラスの結合表面の表面エネルギーは、約 4 1 m J / m²（例 5 m ）から約 8 0 m J / m²（例 5 f ）まで変えられることが分かる。

【 0 1 8 7 】

その上、ここに述べた例から分かるように、表面改質層の厚さは、幅広く変えることができる。望ましい結果が、約 2 n m（例 3 におけるような）から約 8 . 8 n m（例 1 2 c におけるような）の範囲の表面改質層の厚さにより得られた。

40

【 0 1 8 8 】

制御された結合の使用

再利用できる担体

表面改質層（材料および関連する結合表面の熱処理を含む）による制御された結合の使用の1つは、例えば、L T P S 加工におけるような、6 0 0 以上的温度を必要とするプロセスを経験する物品における担体の再利用を提供することである。先の例 2 e、3 a、3 b、4 c、4 d、および 4 e、並びに表 5 の例により示されるような、表面改質層（材料および結合表面の熱処理を含む）を使用して、そのような温度条件下での担体の再利

50

用を提供してもよい。詳しくは、これらの表面改質層を使用して、薄いシート（ガラスの結合表面を有する）および担体（ガラスの結合表面を有する）の結合区域間の重複区域の表面エネルギーを変え、それによって、加工後に、薄いシート全体を担体から分離してもよい。この薄いシートは、一度に全て分離されても、または例えば、薄いシートの部分上に製造されたデバイスを取り外したときに、部分的に分離し、その後、残りの部分を取り外して、再利用のために担体を洗浄してもよい。薄いシート全体が担体から取り外される場合、その担体は、その上に別の薄いシートを単に配置することなどによって、再利用することができる。あるいは、担体は、洗浄し、表面改質層をもう一度形成することによって、薄いシートを担持するためにもう一度準備してもよい。表面改質層は、薄いシートの担体との永久的な結合を防ぐので、温度が 600 以上であるプロセスに使用できる。もちろん、これらの表面改質層は、600 以上の温度での加工中に結合表面のエネルギーを制御するであろうが、より低い温度での加工に耐える薄いシートと担体との組合せを製造するために使用してもよく、結合を制御するために、そのようなより低い温度での用途に使用してもよい。さらに、物品の熱加工が 400 を超えない場合、例 2c、2d、4b、および表 7～11 の例（表 10 の例の代替案として論じられた例を含む）、例 12a、12b、12c、12g、12g、並びに O₂のみによる表面処理の例により例示された表面改質層も、同様に使用してもよい。

10

【0189】

ここに記載された表面改質層、例えば、表 3 の例、例 4b、4c、4d、4e、表 5 および 7～11 の例、例 12a、12b、12c、12g、12j、並びに O₂のみによる表面処理の例を含む表面改質層を使用する利点の 1 つは、担体と同じサイズで再利用できることである。すなわち、薄いシートを担体から除去し、表面改質層を非破壊的様式（例えば、O₂または他のプラズマ洗浄）により物品から除去し、担体を任意の様式で（例えば、そのエッジで）切断する必要なく、担体を再利用してよい。

20

【0190】

制御された結合区域を提供すること

表面改質層（材料および関連する結合表面の熱処理を含む）による制御された結合の第 2 の使用は、ガラス担体とガラスの薄いシートとの間に制御された結合区域を提供することである。より詳しくは、表面改質層を使用することにより、制御された結合の区域を形成することができ、ここで、結合により生じる、薄いシートまたは担体いずれかに対する損傷がなく、十分な分離力が薄いシート部分を担体から分離することができ、それでも、担体に対して薄いシートを保持するための十分な結合力が、加工中ずっと維持される。図 6 を参照すると、ガラスの薄いシート 20 が、結合区域 40 によりガラス担体 10 に結合されることがある。結合区域 40 において、担体 10 および薄いシート 20 は、それらがモノリスとして働くように互いに共有結合している。その上、周囲 52 を有する制御された結合区域 50 があり、ここで、担体 10 および薄いシート 20 は、接続されているが、高温加工、例えば、600 以上の温度での加工の後でさえ、互いから分離されるであろう。図 6 に 10 個の制御された結合区域 50 が示されているが、1 つを含むいくつの適切な数を提供してもよい。先の例 2a、2e、3a、3b、4c、4d、および 4e、表 5 の例により例示されるように、材料および結合表面の熱処理を含む、表面改質層 30 を使用して、ガラスの結合表面を有する担体 10 と、ガラスの結合表面を有する薄いシート 20 との間に制御された結合区域 50 を提供してもよい。詳しくは、これらの表面改質層は、担体 10 上または薄いシート 20 上のいずれかの制御された結合区域 50 の周囲 52 以内に形成してもよい。したがって、物品 2 が、結合区域 40 に共有結合を形成するため、またはデバイス加工中のいずれかで、高温で加工される場合、周囲 52 により囲まれた区域内に、担体 10 と薄いシート 20 との間に制御された結合が提供することができ、それによって、分離力が（薄いシートまたは担体に壊滅的な損傷なく）、この領域において薄いシートおよび担体を分離するであろうが、それでも、薄いシートおよび担体は、超音波処理を含む処理中に剥離しない。このように、表面改質層およびいずれか関連する熱処理によって提供されるような、本願の制御された結合は、特許文献 1 における担体の概念を

30

40

50

改良することができる。詳しくは、特許文献1の担体は、それらの結合された周囲および非結合中央領域に関する約600以上の中温加工を含むFPD加工に耐えることが示されているが、超音波プロセス、例えば、ウェット洗浄およびレジスト除去処理が、依然として難題のままであった。詳しくは、非結合領域には薄いガラスおよび担体を結合する接着力がほとんどまたは全くなかったので、溶液中の圧力波が、非結合領域（非結合は、特許文献1に記載されていた）における薄いガラスに共振を導入することが分かった。薄いガラスに定在波を形成することができ、ここで、これらの波は、超音波搅拌が十分な強度のものである場合、結合領域と非結合領域との間の界面で薄いガラスの破損をもたらし得る振動を生じることがある。この問題は、薄いガラスと担体との間の空隙を最小にすることにより、またこれらの区域50において担体20と薄いガラス10との間に十分な接着を、または制御された結合を提供することにより、なくすことができる。結合表面の、例2a、2e、3a、3b、4c、4d、4e、および表5の例により示されるような表面改質層（材料およびいずれか関連する熱処理を含む）は、制御された結合領域におけるこれらの望ましくない振動を避けるために、薄いシート20上のガラスの結合表面と担体10上のガラスの表面との間に十分な結合を提供するように、結合エネルギーを制御する。

【0191】

次いで、周囲57を有する所望の部分56の採取中、周囲52以内の薄いシート20の部分が、加工後、および周囲57に沿った薄いシートの分離後に、担体10から簡単に分離されるであろう。表面改質層が、薄いシートの担体との永久的な結合を防ぐために結合エネルギーを制御するので、それらは、温度が600以上であるプロセスを使用してよい。もちろん、これらの表面改質層は、600以上の温度での加工中に結合表面エネルギーを制御するであろうが、それらは、より低い温度での加工に耐える、薄いシートおよび担体の組合せを製造するためにも使用してよく、そのようなより低い温度の用途に使用してもよい。さらに、物品の熱加工が400を超えない場合、例2c、2d、4b、表7～11の例（表10の例の代替案として論じられた例を含む）、例12a、12b、12c、12g、12g、並びにO₂のみによる表面処理の例により示された表面改質層を、-ある場合には、他のプロセス要件に応じて-結合表面エネルギーを制御するように同様に使用してもよい。

【0192】

結合区域を提供すること

表面改質層（材料およびいずれか関連する結合表面の熱処理を含む）による制御された結合の第3の使用は、ガラス担体とガラスの薄いシートとの間に結合区域を提供することである。図6を参照すると、ガラスの薄いシート20は、結合区域40によりガラス担体10に結合されることがある。

【0193】

第3の使用の1つの実施の形態において、結合区域40、担体10および薄いシート20は、それらがモノリスとして働くように、互いに共有結合されることがある。その上、周囲52を有する制御された結合区域50があり、ここで、担体10および薄いシート20は、加工に耐えるのに十分に互いに結合されており、それでも、高温加工、例えば、600以上の温度での加工の後でさえ、薄いシートの担体からの分離が可能である。したがって、先の例1a、1b、1c、2b、2c、2d、4a、4b、12d、12e、12f、12h、および12iにより示されるような、表面改質層30（材料および結合表面の熱処理を含む）を使用して、担体10と薄いシート20との間に結合区域40を提供してもよい。詳しくは、これらの表面改質層および熱処理は、担体10上または薄いシート20上いずれかの制御された結合区域50の周囲52の外側に生じることがある。したがって、物品2が、高温で加工される場合、または共有結合を形成するために高温で処理される場合、担体および薄いシート20は、周囲52により囲まれた区域の外側の結合区域40内で互いに結合する。次いで、周囲57を有する所望の部分56の採取中、薄いシート20および担体10をさいの目に切ることが望ましい場合、これらの表面改質層お

より熱処理は、薄いシート 20 および担体 10 がこの区域においてモノリスとして働くようにそれらを共有結合させるので、薄いシート 20 および担体 10 を線 5 に沿って分離してよい。表面改質層は、薄いシートの担体との永久的な共有結合を与えるので、それらは、温度が 600 以上であるプロセスに使用してもよい。さらに、物品の熱加工、または結合区域 40 の最初の形成が、400 以上であるが、600 未満である場合、例 4a における材料および熱処理により例示されるような、表面改質層を同じように使用してもよい。

【0194】

第 3 の使用の第 2 の実施の形態において、結合区域 40 では、担体 10 および薄いシート 20 は、上述した様々な表面改質層を通じて、制御された結合によって互いに結合してもよい。その上、周囲 52 を有する制御された結合区域 50 があり、ここで、担体 10 および薄いシート 20 は、加工に耐えるのに十分に互いに結合されており、それでもまだ、高温加工、例えば、600 以上の温度での加工の後でさえ、薄いシートの担体からの分離が可能である。したがって、加工が 600 までの温度で行われ、区域 40 に永久的な結合または共有結合を持たないことが望ましい場合、先の例 2e、3a、3b、4c、4d、4e、および表 5 の例により例示されるような表面改質層 30（材料および結合表面の熱処理を含む）を使用して、担体 10 のガラスの結合表面と薄いシート 20 のガラスの結合表面との間に結合区域 40 を提供してもよい。詳しくは、これらの表面改質層および熱処理は、制御された結合区域 50 の周囲 52 の外側に形成されてもよく、担体 10 上または薄いシート 20 上のいずれかに形成されてもよい。制御された結合区域 50 は、結合区域 40 において形成されたのと同じまたは異なる表面改質層で形成してもよい。あるいは、加工が、400 までの温度でしか行われず、区域 40 に永久的な結合または共有結合を持たないことが望ましい場合、先の例 2c、2d、2e、3a、3b、4b、4c、4d、4e、表 5 の例、表 7～11 の例（表 10 の例の代替案として論じられた例を含む）、例 12a、12b、12c、12g、12g、および O₂のみによる表面処理の例により例示されたような表面改質層 30（材料および結合表面の熱処理を含む）を使用して、担体 10 のガラスの結合表面と薄いシート 20 のガラスの結合表面との間に結合区域 40 を提供してもよい。

10

20

30

40

50

【0195】

区域 50 における制御された結合の代わりに、区域 50 に非結合領域があってもよく、ここで、その非結合領域は、特許文献 1 に記載されたような表面粗さが増加した区域であっても、または例 2a により例示されるような表面改質層により提供されてもよい。

【0196】

バルクアニールまたはバルク加工について

上述した様式の制御された結合の第 4 の使用は、ガラスシートの積層体のバルクアニールに関する。アニールは、ガラスの圧密を達成するための熱プロセスである。圧密は、ガラス体を、ガラスの軟化点未満であるが、その後の加工工程中に到達する最高温度を超えた温度まで再加熱する工程を含む。これにより、その後の加工中よりもむしろ、加工前に、ガラスにおける構造再配列および寸法緩和が達成される。その後の加工前のアニールは、多くの層から製造された構造体が、高温環境に曝露された後でさえも、非常に厳しい精度で揃えられる必要がある、フラットパネルディスプレイ装置の製造におけるように、その後の加工中にガラス体において正確なアライメントおよび／または平坦度を維持するのに有益である。ガラスが 1 つの高温プロセスで圧密される場合、その高温プロセスの前にガラス上に堆積された構造体の層が、高温プロセス後に堆積される構造体の層と正確に揃わないかもしれない。

【0197】

ガラスシートを積層体において圧密することは、経済的に魅力的である。しかしながら、これにより、粘着を避けるために、隣接するシートの間に何かを挟む、またはそれらを分離する必要が生じる。それと同時に、それらのシートを極めて平らに、かつ光学的品質、または清浄な表面仕上げに維持することが有益である。その上、ガラスシート、例えば

、表面積が小さいシートの特定の積層体について、ガラスシートが、分離の必要なくユニットとして容易に動かせるようにアニールプロセス中にガラスシートが互いに「粘着」するが、シートが個別に使用できるようにアニールプロセス後にガラスシートを互いから分離する（例えば、剥離により）ことが有益であろう。あるいは、ガラスシートの選択されたシートが、互いと永久的に結合するのが防がれるのと同時に、ガラスシートの他のシート、またはそれら他のガラスシートの部分、例えば、その周囲を互いに永久的に結合する、ガラスシートの積層体をアニールすることが有益なことがある。さらに別の代替例として、積層体内のシートの選択された隣接対の周囲をまとめて選択的に永久的に結合させるように、ガラスシートを積層することが有益なことがある。ガラスシート間の結合を制御する上述した様式を使用して、前述のバルクアニールおよび／または選択的結合が達成されるであろう。隣接するシート間のいずれかの特定の界面で結合を制御するために、その界面に面する主面の少なくとも一方の上に表面改質層を使用してもよい。

10

【0198】

選択された区域（例えば、周囲の）におけるバルクアニールまたはバルク永久的結合に適した、ガラスシートの積層体の1つの実施の形態を、図7および8を参照して説明する。図7は、ガラスシート770～772の積層体760の側面図であり、図8は、さらなる説明の目的のための分解図である。

20

【0199】

ガラスシートの積層体760は、ガラスシート770～772、およびガラスシート770～772の間の結合を制御するための表面改質層790を備えることがある。その上、積層体760は、積層体の上部と下部に配置されたカバーシート780、781を備えることがあり、そのカバーと隣接するガラスシートとの間に表面改質層790を備えることがある。

20

【0200】

図8に示されるように、ガラスシート770～772の各々は、第1の主面776および第2の主面778を有する。ガラスシートはどのような適切なガラス材料、例えば、アルミニオケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス、またはアルミニオホウケイ酸塩ガラスから製造されてもよい。その上、そのガラスは、アルカリを含有しても、無アルカリであってもよい。ガラスシート770～772の各々は同じ組成のものであっても、またはそれらのシートは異なる組成のものであってもよい。さらに、ガラスシートは、どのような適切なタイプのものであってもよい。すなわち、例えば、ガラスシート770～772は、全てが上述したような担体であっても、全てが上述したような薄いシートであっても、あるいは交互に担体および薄いシートであってもよい。バルクアニールが、担体に、薄いシートと異なる時間-温度サイクルを必要とする場合、担体の積層体、および薄いシートの別個の積層体を有することが有益である。あるいは、適正な表面改質層の材料および配置により、交互の担体および薄いシートの積層体を有し、それによって、担体および薄いシートの望ましい対、すなわち、物品を形成する対が、後での加工のためにまとめて互いに共有結合されると同時に、隣接する物品を互いから分離する能力を維持することが望ましいであろう。さらにまた、積層体においていくつの適切な数のガラスシートがあってもよい。すなわち、図7および8には、3枚のガラスシート770～772しか示されていないが、いくつの適切な数のガラスシートが積層体760に含まれてもよい。

30

【0201】

どの特定の積層体760においても、いずれか1つのガラスシートが、表面改質層を持たない、1つの表面改質層を有する、または2つの表面改質層を有することもある。例えば、図8に示されるように、シート770は表面改質層を持たず、シート771は第2の主面778上に1つの表面改質層を有し、シート772は、1つの表面改質層が主面776、778の各々にあるように2つの表面改質層790を有する。

40

【0202】

カバーシート780、781は、所定のプロセスについての時間-温度サイクルに適切に耐える（時間および温度に関してだけではなく、例えば、ガス放出のような他の関連す

50

る検討事項に関して)どのような材料であってもよい。カバーシートが、加工されているガラスシートと同じ材料から製造されることが都合よいこともある。カバーシート780、781が存在し、積層体を所定の時間・温度サイクルにかけた際に、ガラスシートと望ましくなく結合する材料のものである場合、必要に応じて、ガラスシート771とカバーシート781との間、および/またはガラスシート772とカバーシート780との間に、表面改質層790が設けられてもよい。表面改質層は、カバーとガラスシートとの間に存在する場合、カバー上(カバー781および隣接するシート771に関して示されるような)にあっても、ガラスシート上(カバー780および隣接するシート772に関して示されるような)にあっても、またはカバーおよび隣接するシートの両方の上に(図示せず)あってもよい。あるいは、カバーシート780、781が存在するが、隣接するシート772、771と結合しない材料のものである場合、ひいては、表面改質層790がそれらの間に存在する必要はない。

10

【0203】

積層体中の隣接するシート間に、界面がある。例えば、ガラスシート770～772の隣接するものの間に、界面が画成される、すなわち、シート770とシート771との間に界面791が、シート770とシート772との間に界面792がある。その上、カバーシート780、781が存在する場合、カバー781とシート771との間に界面793が、シート772とカバー780との間に界面794がある。

20

【0204】

隣接するガラスシートの間の所定の界面791、792での、またはガラスシートとカバーシートとの間の所定の界面793、794での結合を制御するために、表面改質層790を使用してもよい。例えば、図示されるように、各界面791、792で、その界面に面する主面の少なくとも一方に、表面改質層790が存在する。例えば、界面791について、ガラスシート771の第2の主面778は、シート771と隣接するシート770との間の結合を制御するために、表面改質層790を備えている。図示されていないが、シート770の第1の主面776も、シート771との結合を制御するために、その上に表面改質層790を備えても差し支えない、すなわち、いずれか特定の界面に面する主面の各々の上に表面改質層があつてもよい。

30

【0205】

いずれか所定の界面791～794での特定の表面改質層790(およびいずれか関連する表面改質処理-例えば、特定の表面に特定の表面改質層を施す前のその表面への熱処理、または表面改質層が接触するであろう表面の表面熱処理)は、隣接するシート間の結合を制御し、それによって、積層体760が施される所定の時間・温度サイクルに関する所望の結果を達成するために、その所定の界面791～794に面する主面776、778のために選択してもよい。

30

【0206】

ガラスシート770～772の積層体を400までの温度でバルクアニールし、そのアニールプロセス後にガラスシートの各々を互いから分離することが望ましい場合、ひいては、いずれか特定の界面、例えば、界面791での結合が、いずれか関連する表面処理と共に、例2a、2c、2d、2e、3a、3b、4b～4e、表5の例、表7～11の例(表10の例の代替案として論じられた例を含む)、例12a、12b、12c、12g、12g、またはO₂のみによる表面処理の例のいずれか1つによる材料を使用して制御できるであろう。より詳しくは、シート770の第1の主面776は、表2～4における「薄いガラス」として処理されるであろうが、シート771の第2の主面778は、表2～4の「担体」として処理されるであろう。またその逆もそうである。次いで、400

40

までの温度を有する適切な時間・温度サイクルは、積層体の全体に必須の時間・温度を達成するように、圧密の所望の程度、積層体中のシートの数、並びに、シートのサイズおよび厚さに基づいて選択できるであろう。

【0207】

同様に、ガラスシート770～772の積層体を600までの温度でバルクアニール

50

し、そのアニールプロセス後にガラスシートの各々を互いから分離することが望ましい場合、ひいては、いずれか特定の界面、例えば、界面 791 の結合が、いずれか関連する表面処理と共に、例 2a、2e、3a、3b、4c、4d、4e、または表 5 の例のいずれか 1 つによる材料を使用して制御できるであろう。より詳しくは、シート 770 の第 1 の正面 776 は、表 2~4 における「薄いガラス」として処理されるであろうが、シート 771 の第 2 の正面 778 は、表 2~4 の「担体」として処理されるであろう。またその逆もそうである。次いで、600 までの温度を有する適切な時間・温度サイクルは、積層体の全体に必須の時間・温度を達成するように、圧密の所望の程度、積層体中のシートの数、並びに、シートのサイズおよび厚さに基づいて選択できるであろう。

【0208】

さらに、シートの積層体およびシートの各対の間の表面改質層を適切に構成することにより、バルクアニール、およびバルク物品の形成を行うことが可能である。ガラスシート 770~772 の積層体を 400 までの温度でバルクアニールし、次いで、物品 2 を形成するために隣接するシートの対を互いにまとめて共有結合することが望ましい場合、結合を制御するために、適切な材料および関連する表面処理を使用することができるであろう。例えば、周囲に（または他の所望の結合区域 40 で）、物品 2 に形成すべきガラスシートの対、例えば、シート 770 および 771 の間の界面での結合は、(i) シート 770、771 の周囲に（または他の所望の結合区域 40 で）、いずれか関連する表面処理と共に、例 2c、2d、4b、表 7~11 の例（表 10 の例の代替案として論じられた例を含む）、例 12a、12b、12c、12g、または O₂ のみによる表面処理の例のいずれか 1 つによる材料；および (ii) シート 770、771 の内部区域（すなわち、(i) において処理した周囲の内部区域、または一方のシートの他方のシートからの分離が望ましい、所望の制御された結合区域 50 において）、いずれか関連する表面処理と共に、例 2a、2e、3a、3b、4c、4d、4e、または表 5 の例のいずれか 1 つによる材料；を使用して制御できるであろう。この場合、次いで、制御された結合区域 50 におけるデバイス加工が 600 までの温度で行えるであろう。

【0209】

材料および熱処理は、互いの適合性について、適切に選択できるであろう。例えば、材料 2c、2d、または 4b のいずれを、制御された結合区域のための例 2a による材料と共に、結合区域 40 に使用しても差し支えない。あるいは、結合区域および制御された結合区域の熱処理は、隣接区域における所望の程度の結合に悪影響を及ぼす、一区域における熱処理の影響を最小にするために、適切に制御できるであろう。

【0210】

積層体中のガラスシートに関して表面改質層 790 および関連する熱処理を適切に選択した後、それらのシートを積層体へと適切に配列し、次いで、400 まで加熱して、それらを互いに永久的に結合せずに、積層体中のシートの全てをバルクアニールすることができるであろう。次いで、積層体を 600 まで加熱して、隣接するシートの対の所望の結合区域において共有結合を形成して、結合区域および制御された結合区域のパターンを有する物品 2 を形成することができるであろう。物品 2 を形成するために結合区域 40 により共有結合すべきシートの一対と、別の隣接する物品 2 を形成するそのようなシートの別の対との間の界面での結合は、隣接する物品 2 が互いに共有結合しないように、例 2a、2e、3a、3b、4c、4d、4e、表 5 の例の材料および関連する熱暑により制御できるであろう。隣接する物品間の結合を制御するこの同じ様式で、物品と、積層体中に存在するいずれかのカバーシートとの間の結合を制御することができるであろう。

【0211】

さらにまた、上記と同様に、積層体 760 から、その同じ積層体 760 を事前にアニールせずに、物品 2 をまとめて形成することも可能である。代わりに、シートは、物品をまとめて製造するためにシートを積層体において所望のように制御された結合のために構成する前に、別々にアニールするか、または異なる積層体においてアニールし、そこから分離することができるであろう。バルクアニールと、次いで、1 つの同じ積層体から物品を

10

20

30

40

50

まとめて形成する、直前に記載した様式から、バルクアニールが単に省かれている。

【0212】

界面791での結合を制御する様式のみを先に詳しく説明したが、もちろん、同じことを界面792に行ってよい、または-積層体中に4以上のガラスシートがある場合、またはガラスシートに望ましくなく結合するであろうカバーシートがある場合などのように-特定の積層体に存在するであろういすれか他の界面について、同じことを行ってよい。さらに、結合を制御する同じ様式を、存在するいすれの界面791、792、793、794に使用してよいが、結合を制御する上述した様式の異なるものを、異なる界面に使用して、所望の結合のタイプに関して、同じまたは異なる結果を生じてもよい。

【0213】

バルクアニールの上記プロセスにおいて、または物品2をまとめて形成する上で、HMDSが界面での結合を制御するための材料として使用され、HMDSが積層体の外周に露出される場合、HMDSの区域において共有結合を防ぐことが望ましいのであれば、約400超の加熱は、無酸素雰囲気中で行うべきである。すなわち、HMDSが、HMDSを酸化させるのに十分な、雰囲気中の酸素量に（約400超の温度で）曝露される場合、HMDSが酸化されているそのように区域のいすれにおける結合も、隣接するガラスシート間で共有結合になる。他のアルキル炭化水素シラン、例えば、エチル、プロピル、ブチル、またはステリル、シランは、同様に、より高い温度、例えば、約400超の温度で酸素に曝露されることにより、影響を受け得る。同様に、表面改質層に他の材料を使用する場合、バルクアニールのための環境は、それらの材料を、アニールの時間-温度サイクルに亘り劣化しないように選択すべきである。ここに用いたように、無酸素は、1000体積ppm未満、より好ましくは100体積ppm未満の酸素濃度を意味するであろう。

【0214】

シートの積層体を一旦バルクアニールしたら、個々のシートを積層体から分離してもよい。個々のシートは、表面改質層790を除去するために処理（例えば、酸素プラズマ、400以上の中での酸素環境中の加熱、または化学酸化、SC1、またはSC2により）することができる。個々のシートは、所望のように（例えば、電子デバイス、例えば、OLED、FPD、またはPVデバイスのための基板として）使用して差し支えない。

【0215】

バルクアニールまたはバルク加工の上述した方法には、経済的な様式で、清浄なシート表面を維持するという利点がある。より詳しくは、シートは、クリーンルームの徐冷窯内におけるように、始めから終わりまで、汚染されていない環境内に維持する必要がない。代わりに、積層体を汚染されていない環境内で形成し、次いで、シート表面が粒子による汚れを得ずに、標準的な徐冷窯（すなわち、清浄度が制御されていないもの）内で加工することができる。何故ならば、シート間に流体の流動がないからである。したがって、シート表面は、シートの積層体がアニールされる環境から保護されている。アニール後、シートはある程度の接着を維持し、それでも、シートを損傷せずに、十分な力が印加された際に互いから分離可能のままであるので、シートの積層体は、さらなる加工区域（同じくまたは異なる設備内の）に容易に移送できる。すなわち、ガラスの製造業者（例えば）は、ガラスシートの積層体を組み立て、アニールし、次いで、シートを、出荷中一緒のままである積層体として（運送中にシートが分離するおそれなく）出荷することができ、その目的地に到着した際に、シートを個別にまたはより小さい群として使用するであろう顧客によって、シートを積層体から分離できるであろう。一旦、分離が望まれたら、シートの積層体は、再び、汚染されていない環境内で加工することができる（必要に応じて積層体を洗浄した後）。

【0216】

バルクアニールの例

ガラス基板は、フュージョンドロー法から受け取ったままの状態で使用した。フュージ

10

20

30

40

50

ヨンドロー法により製造されたガラス組成物は（モル%で表して）： SiO_2 （67.7）、 Al_2O_3 （11.0）、 B_2O_3 （9.8）、 CaO （8.7）、 MgO （2.3）、 SrO （0.5）であった。7つの0.7mm厚×直径150mmのフュージョンドロー法により製造されたガラス基板に、HFを使用した200nmの深さの基準／バーニヤによるリソグラフィー法によってパターンを形成した。全てのガラス基板の全結合表面上に、表面改質層として、2nmのプラズマ堆積フルオロポリマーを被覆した、すなわち、別の基板に面する基板の各表面を被覆し、その際に、各シート表面の結果としての表面エネルギーは約35mJ/m²であった。7つの被覆ガラス基板の各々を、一緒に配置して、単一の厚い基板（「ガラス積層体」と称する）を形成した。このガラス積層体を、窒素バージした管型炉内で、15分の期間で30から590まで昇温し、590で30分間保持し、次いで、50分の期間で約230まで降温し、次いで、その炉からガラス積層体を取り出し、約10分間で約30の室温まで冷却することによって、アニールした。冷却後、基板を炉から取り出し、カミソリのウェッジを使用して、個々のシートに容易に分離された（すなわち、サンプルは、全体的にまたは局所的に、永久に結合していなかった）。ガラスの基準を、アニールしていない石英対照と比べることにより、各個別の基板に、圧縮を測定した。個々の基板は、約185ppm圧縮したことが分かった。個別のサンプル（一緒に積層されていない）としての2つの基板に、上述した第2のアニールサイクル（590/30分間の保持）を行った。再び圧縮を測定し、それらの基板が、第2の熱処理のために10ppm未満（実際には0から2.5ppm）さらに圧縮することが分かった（第2の熱処理後の-元のガラスの寸法と比べた-ガラス寸法の変化から、第1の熱処理後のガラス寸法の変化を引いた）。このように、発明者等は、個々のガラスシートは、被覆し、積層し、圧縮を達成するために高温で熱処理し、冷却し、個々のシートに分離させることができ、第2の熱処理後に10ppm未満、さらには5ppm未満の寸法変化（第1の熱処理後のサイズと比べて）を有することを示した。

【0217】

上述したアニールの例における炉に窒素をバージしたが、徐冷炉は、アニール温度、および特定の環境におけるこれらの温度での表面改質層の材料の安定性に応じて、空気、アルゴン、酸素、CO₂、またはそれらの組合せを含む他の気体でバージしてもよい。不活性雰囲気の代わりに、上述したアニールにおける炉は、真空環境であっても差し支えない。

【0218】

その上、図示されていないが、ガラスは、シート形態の代わりに、スプール形態でアニールされてもよい。すなわち、ガラスリボンの片面または両面に適切な表面改質層を形成し、次いで、そのリボンを巻き付けてもよい。そのロール全体に、シートについて先に記載したのと同じ処理を施し、その際に、全スプールのガラスが、一巻きのガラスが隣接するものと粘着せずに、アニールされるであろう。ロールからほどく際に、表面改質層は、どの適切なプロセスにより除去してもよい。

【0219】

ガス放出

典型的なウエハー結合用途に使用される高分子接着剤は、概して、10~100マイクロメートル厚であり、その温度限界でまたはその辺りで、質量の約5%を失う。厚い高分子膜から放出されるそのような材料について、質量分析法によって、質量損失、またはガス放出の量を定量化することは容易である。他方で、10nm厚以下程度の薄い表面処理、例えば、上述したプラズマ高分子または自己組織化单分子層の表面改質層、並びに熱分解シリコーン油の薄層からガス放出を測定することは、より困難である。そのような材料について、質量分析法は十分な感度ではない。しかしながら、ガス放出を測定する他の方法が数多くある。

【0220】

少量のガス放出を測定する第1の方法は、表面エネルギー測定に基づき、図9を参照して説明される。この試験を行うために、図9に示された構成を使用してよい。上に試験さ

10

20

30

40

50

れるべき表面改質層、すなわち、試験されるべき表面改質層 30 に組成と厚さが相当する表面改質層を有する第 1 の基板または担体 900 が、表面 902 を示す。第 2 の基板またはカバー 910 は、その表面 912 が、担体 900 の表面 902 と近接しているが、それと接触していないように配置される。表面 912 は非被覆表面、すなわち、そのカバーを構成する材料の裸の表面である。スペーサ 920 が、担体 900 とカバー 910 との間の様々な地点に配置されて、それらを互いから離隔した状態に保持している。スペーサ 920 は、カバー 910 を担体 900 から離れて、一方から他方への材料の移動を可能にするのに十分に厚いが、試験中に、槽雰囲気から表面 902 および 912 上への汚染の量が最小となるように十分に薄いべきである。担体 900、スペーサ 920、およびカバー 910 が、一緒に、試験物品 901 を形成する。

10

【0221】

試験物品 901 を組み立てる前に、裸の表面 912 の表面エネルギーを、表面 902、すなわち、その上に表面改質層が設けられた担体 900 の表面の表面エネルギーのように、測定する。極性成分および分散成分両方の、図 10 に示された表面エネルギーは、Wu モデルを 3 つの試験液体：水、ジヨードメタンおよびヘキサデカンの接触角にフィッティングすることにより測定した。

【0222】

組立て後、試験物品 901 を加熱槽 930 内に入れ、時間 - 温度サイクルを通じて加熱した。加熱は、大気圧において、流動する、すなわち、標準条件下での毎分 2 リットルの流量で矢印 940 の方向に流れる N₂ ガス下で行う。

20

【0223】

加熱サイクル中、表面 902 の変化（例えば、蒸発、熱分解、分解、重合、担体との反応、およびディウェッティングによる、表面改質層に対する変化を含む）は、表面 902 の表面エネルギーの変化により証明される。表面 902 自体の表面エネルギーの変化は、必ずしも、表面改質層がガス放出を生じたことを意味するものではないが、その性質は、例えば、上述した機構のために変化するので、その温度での材料の一般的な不安定性を示す。それゆえ、表面 902 の表面エネルギーの変化が少ないほど、表面改質層がより安定である。他方で、表面 912 が表面 902 に近接しているので、表面 902 からのガス放出されたどの材料も、表面 912 上で収集され、表面 912 の表面エネルギーを変化させる。したがって、表面 912 の表面エネルギーの変化は、表面 902 上に存在する表面改質層のガス放出の代用となる。

30

【0224】

このように、ガス放出の 1 つの試験では、カバー表面 912 の表面エネルギーの変化を使用する。詳しくは、10 mJ / m² 以上の - 表面 912 の - 表面エネルギーの変化がある場合、ひいては、ガス放出がある。この大きさの表面エネルギーの変化は、膜密着性の損失または材料特性およびデバイス性能の劣化をもたらし得る汚染と一致する。5 mJ / m² 以下の表面エネルギーの変化は、表面エネルギー測定の再現性および表面エネルギーの不均等性に近い。この小さい変化は、最小のガス放出と一致する。

【0225】

図 10 の結果を生じた試験中、担体 900、カバー 910、およびスペーサ 920 は、ニューヨーク州、コーニング所在の Corning Incorporated 社から入手した、無アルカリのアルミニノホウケイ酸塩ディスプレイ用ガラスである、「Eagle XG」ガラスから製造されたが、その必要はない。担体 900 およびカバー 910 は、直径 150 mm であり、厚さ 0.63 mm であった。一般に、担体 910 およびカバー 920 は、それぞれ、担体 10 および薄いシート 20 と同じ材料から製造され、それについて、ガス放出試験を行うことが望ましい。この試験中、シリコンスペーサは、厚さが 0.63 mm、幅が 2 mm、長さが 8 cm であり、それによって、表面 902 および 912 の間に 0.63 mm の隙間が形成される。この試験中、槽 930 は、MPT-RTP 600 s 高速熱処理装置内に組み込まれ、この装置は、毎分 9.2 の速度で室温から試験限界温度まで周期的に温度が昇降され、グラフの「アニール時間」に示された様々な時間に

40

50

亘り試験限界温度に保持され、次いで、200まで炉の速度で冷却された。炉が200まで冷めた後、試験物品を取り出し、試験物品が室温まで冷めた後、各表面902および912の表面エネルギーを再び測定した。このように、一例として、材料#1について、線1003で、450の限界温度まで試験された、カバーの表面エネルギーの変化に関するデータを使用して、データを以下のように収集した。0分でのデータ点は、75mJ/m²(平方メートル当たりのミリジュール)の表面エネルギーを示し、裸のガラスの表面エネルギーである、すなわち、時間-温度サイクルがまだ行われていない。1分でのデータ点は、以下のように行った時間-温度サイクル後に測定した表面エネルギーを示す：物品901(表面902を表す担体900上の表面改質層として使用した材料#1を有する)を、室温および大気圧で加熱槽930内に入れた；この槽を、標準条件下で毎分2リットルのN₂ガスを流しながら、毎分9.2の速度で450の試験限界温度まで加熱し、1分間に亘り450の試験限界温度に保持した；次いで、この槽を、毎分1の速度で300まで冷却し、次いで、物品901を槽930から取り出した；次いで、物品を室温まで冷ました(N₂流動雰囲気ではない)；次いで、表面912の表面エネルギーを測定し、線1003で1分の点としてプロットした。次いで、材料#1(線1003、1004)に関する残りのデータ点、並びに材料#2(線1203、1204)、材料#3(線1303、1304)、材料#4(線1403、1404)、材料#5(線1503、1504)、材料#6(線1603、および1604)、および材料#7(線1703、1704)に関するデータ点を、それぞれに見合うように、450、または600いずれかの試験限界温度での保持時間に相当するアニール時間の分数で同様に決定した。対応する表面改質層の材料(材料#1～7)に関する表面902の表面エネルギーを表す線1001、1002、1201、1202、1301、1302、1401、1402、1501、1502、1601、1602、1701、および1702を、各時間-温度サイクル後に表面902の表面エネルギーを測定したことを除いて、同様に決定した。

10

20

30

【0226】

下記に述べる7種類の異なる材料について、上述の組立てプロセス、および時間-温度サイクルを行った。その結果が図10にグラフで示されている。7種類の材料の内、材料#1～4および7は、上述した表面改質層の材料に相当する。材料#5および#6は、比較例である。

【0227】

材料#1は、CHF₃-CH₄プラズマ重合フルオロポリマーである。この材料は、先の例3bにおける表面改質層と一致する。図10に示されるように、線1001および1002は、担体の表面エネルギーが著しく変わらなかったことを示している。それゆえ、この材料は、450から600の温度で非常に安定である。その上、線1003および1004に示されるように、カバーの表面エネルギーも著しく変わらなかった、すなわち、変化は5mJ/m²以下である。したがって、450から600までこの材料に関するガス放出はなかった。

【0228】

材料#2は、フェニルトリエトキシランの1%トルエン溶液から堆積し、190で30分間に亘り真空オーブン内で硬化させたフェニルシランの自己組織化单分子層(SAM)である。この材料は、先の例4cにおける表面改質層と一致する。図10に示されるように、線1201および1202は、担体上の表面エネルギーがいくらか変化することを示している。上述したように、このことは、表面改質層におけるいくらかの変化を示し、比較的、材料#2は材料#1よりもいくぶん不安定である。しかしながら、線1203および1204に示されるように、カバーの表面エネルギーの変化は5mJ/m²以下であり、表面改質層に対する変化により、ガス放出がもたらされなかったことを示す。

40

【0229】

材料#3は、ペンタフルオロフェニルトリエトキシランの1%トルエン溶液から堆積し、190で30分間に亘り真空オーブン内で硬化させたペンタフルオロフェニルシラ

50

ンの S A M である。この材料は、先の例 4 e における表面改質層と一致する。図 1 0 に示されるように、線 1 3 0 1 および 1 3 0 2 は、担体上の表面エネルギーがいくらか変化することを示している。上述したように、このことは、表面改質層におけるいくらかの変化を示し、比較的、材料 # 3 は材料 # 1 よりもいくぶん不安定である。しかしながら、線 1 3 0 3 および 1 3 0 4 に示されるように、カバーの表面エネルギーの変化は 5 mJ/m^2 以下であり、表面改質層に対する変化により、ガス放出がもたらされなかつことを示す。

【 0 2 3 0 】

材料 # 4 は、1 4 0 で Y E S H M D S オープン内で蒸気から堆積したヘキサメチルジシラザン (H M D S) である。この材料は、先の表 2 の例 2 b における表面改質層と一致する。図 1 0 に示されるように、線 1 4 0 1 および 1 4 0 2 は、担体上の表面エネルギーがいくらか変化することを示している。上述したように、このことは、表面改質層におけるいくらかの変化を示し、比較的、材料 # 4 は材料 # 1 よりもいくぶん不安定である。その上、材料 # 4 に関する担体の表面エネルギーの変化は、材料 # 2 および # 3 のいずれの変化よりも大きく、比較的、材料 # 4 は材料 # 2 および # 3 よりもいくぶん不安定であることを示す。しかしながら、線 1 4 0 3 および 1 4 0 4 に示されるように、カバーの表面エネルギーの変化は 5 mJ/m^2 以下であり、表面改質層に対する変化により、カバーの表面エネルギーに影響するガス放出がもたらされなかつことを示す。しかしながら、これは、H M D S がガス放出する様式と一致する。すなわち、H M D S は、アンモニアおよび水をガス放出し、これらは、カバーの表面エネルギーに影響を与えず、いくつかの分子部品の製造設備および / または加工に影響しないであろう。他方で、ガス放出の生成物が薄いシートと担体との間に捕捉された場合、第 2 のガス放出試験に関して下記に示されるように、他の問題があるかもしれない。

10

20

30

【 0 2 3 1 】

材料 # 5 はグリシドキシプロピルトリエトキシシランの 1 % トルエン溶液から堆積し、1 9 0 で 3 0 分間に亘り真空オープン内で硬化させたグリシドキシプロピルシランの S A M である。これは、比較例の材料である。線 1 5 0 1 および 1 5 0 2 により示されるように、担体の表面エネルギーの変化は比較的わずかしかないが、線 1 5 0 3 および 1 5 0 4 により示されるように、カバーの表面エネルギーに著しい変化がある。すなわち、材料 # 5 は担体表面上で比較的安定であるが、それは、実際に、カバー表面上に著しい量の材料をガス放出し、それにより、カバーの表面エネルギーは 10 mJ/m^2 以上変化した。
6 0 0 での 1 0 分の終了時の表面エネルギーは最初から 10 mJ/m^2 以内であるが、その期間中の変化は、 10 mJ/m^2 を超える。例えば、1 および 5 分のデータ点を参照のこと。理論により束縛する意図はないが、5 分から 1 0 分の表面エネルギーのわずかな上昇は、ガス放出した材料のいくらかが分解し、カバー表面から剥がれ落ちたことによると思われる。

40

【 0 2 3 2 】

材料 # 6 は、5 ml の D o w C o r n i n g 7 0 4 拡散ポンプ油のテトラメチルテトラフェニルトリシロキサン (D o w C o r n i n g から入手した) を担体上に分配し、それを 8 分間に亘り空気中の 5 0 0 のホットプレート上に置くことにより調製された D C 7 0 4 のシリコーンコーティングである。サンプル調製の完了は、目に見える発煙の終わりにより示される。上述した様式でサンプルを調製した後、上述したガス放出試験を行った。これは、比較例の材料である。図 1 0 に示されるように、線 1 6 0 1 および 1 6 0 2 は、担体上の表面エネルギーのいくらかの変化を示している。上述したように、このことは、表面改質層におけるいくらかの変化を示し、比較的、材料 # 6 は材料 # 1 よりも不安定である。その上、線 1 6 0 3 および 1 6 0 4 により示されるように、カバーの表面エネルギーの変化は 10 mJ/m^2 以上であり、著しいガス放出を示している。より詳しくは、4 5 0 の試験限界温度で、1 0 分のデータ点は、約 15 mJ/m^2 の表面エネルギーの減少、および 1 分と 5 分での時点での表面エネルギーのより大きい減少を示している。同様に、6 0 0 の試験限界温度でのサイクル中のカバーの表面エネルギーの変化に

50

ついて、カバーの表面エネルギーの減少は、10分のデータ点で約 25 mJ/m^2 であり、5分ではいくぶん大きく、1分ではいくぶん小さかった。けれども、要するに、試験の全範囲に亘りこの材料に、著しい量のガス放出が示された。

【0233】

材料#7は、 $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ プラズマ堆積ポリマーであって、その後、短時間 $\text{N}_2 - \text{O}_2$ および N_2 プラズマにより処理されたポリマーである。この材料は、先の表11の例における表面改質層と似ている。図10に示されるように、線1701および1702は、担体の表面エネルギーが著しく変わらなかつことを示している。それゆえ、この材料は、450から600の温度で非常に安定である。その上、線1703および1704に示されるように、カバーの表面エネルギーも著しく変わらなかつた、すなわち、変化は 5 mJ/m^2 以下である。したがつて、450から600までこの材料に関するガス放出はなかつた。

【0234】

重要なことには、材料#1～4および7に関して、時間-温度サイクル全体に亘る表面エネルギーは、カバー表面が、裸のガラスの表面エネルギーと一致した表面エネルギーのままである、すなわち、担体表面からガス放出された材料は採取されないことを示している。表2に関して示されたように、材料#4の場合、担体および薄いシートの表面が調製された様式は、物品（表面改質層により担体と一緒に結合された薄いシート）がF PD加工に耐えるか否かの大きな違いをもたらす。このように、図10に示された材料#4の例はガス放出しないかもしれないが、この材料は、表2の議論に関して述べたように、400または600試験に耐えるかもしれないし耐えないかもしれない。

【0235】

少量のガス放出を測定する第2の方法は、組み立てられた物品、すなわち、薄いシートが表面改質層を介して担体に結合された物品に基づき、ガス放出を決定するために気泡面積パーセントの変化を使用する。すなわち、物品の加熱中、担体と薄いシートとの間に形成された気泡は、表面改質層のガス放出を示す。第1のガス放出試験に関して先に述べたように、非常に薄い表面改質層のガス放出を測定することは難しい。この第2の試験において、薄いシートの下でのガス放出は、薄いシートと担体との間の強力な接着により制限されるであろう。それにもかかわらず、 10 nm 厚以下の層（例えば、プラズマ重合材料、SAM、および熱分解シリコーン油表面処理）は、それでも、より小さい絶対質量損失にもかかわらず、熱処理中に気泡を生じるであろう。薄いシートと担体との間の気泡の形成は、パターンの生成、フォトリソグラフィー加工、および/または薄いシート上のデバイス加工中のアライメントに関する問題を生じるであろう。その上、薄いシートと担体との間の結合区域の境界での気泡発生は、下流のプロセスを汚染するあるプロセスからのプロセス流体に関する問題を生じるであろう。5以上の気泡面積%の変化が重大であり、ガス放出を示し、望ましくない。他方で、1以下の気泡面積%の変化は、取るに足らず、ガス放出がなかつたことを示す。

【0236】

手作業による結合に関するクラス1000のクリーンルーム内の結合された薄いガラスの平均気泡面積は1%である。結合された担体中の気泡%は、担体、薄いガラスシート、および表面処理の清浄度の関数である。これらの初期欠陥は、熱処理後の気泡成長の核形成部位として働くので、1%未満の熱処理の際の気泡面積のどの変化も、サンプル調製のばらつきの範囲内にある。この試験を行うために、透明ユニットを備えた市販のデスクトップ型スキヤナ（Epson Expression 10000XL Photo）を使用して、結合直後の薄いシートおよび担体を結合する区域の第1の走査画像を作成した。 508 dpi （ 50 マイクロメートル/画素 ）および 24 bit RGB を使用した標準的なEpsonソフトウェアを使用して、部品を走査した。画像処理ソフトウェアは、最初に、必要に応じて、サンプルの異なる区画の画像を单一画像にまとめ、スキヤナのアーチファクトを除去する（スキヤナにおいて、サンプルを用いずに走査した検定基準走査を使用することにより）ことによって、画像を調製する。次いで、結合区域を、閾値化、穴

埋め、浸食 / 拡張、およびプロブ解析などの標準的な画像処理技法を使用して解析する。最新の E p s o n E x p r e s s i o n 1 1 0 0 0 X L P h o t o を同様に使用してもよい。透過モードにおいて、結合区域の気泡は、走査画像において目に見え、気泡面積の値を決定できる。次いで、気泡面積を、全結合面積（すなわち、薄いシートと担体との間の全重複面積）と比べて、全結合面積に対する結合区域における気泡の面積 % を計算する。次いで、サンプルを 10 分までに亘り、300、450、および 600 の試験限界温度で、N₂ 霧囲気下において、M P T - R T P 6 0 0 s R a p i d T h e r m a l P r o c e s s i n g システム内で熱処理する。詳しくは、実施した時間・温度サイクルは、以下を含んだ：室温および大気圧で物品を加熱槽に入れた；次いで、その槽を、毎分 9 の速度で試験限界温度に加熱した；その槽を 10 分間に亘り試験限界温度に保持した；次いで、槽を 200 まで炉の速度で冷却した；物品を槽から取り出し、室温まで冷ませた；次いで、物品にオプティカルスキナで二回目の走査をした。次いで、第 2 の走査からの気泡面積 % を先のように計算し、第 1 の走査からの気泡面積 % と比較して、気泡面積 % の変化（気泡面積 %）を決定した。上述したように、5 % 以上の気泡面積の変化は、重大であり、ガス放出を示す。気泡面積 % のある変化を、元の気泡面積 % におけるばらつきのために、測定基準として選択した。すなわち、ほとんどの表面改質層は、薄いシートおよび担体が調製された後であって、結合される前の、取扱いおよび清浄度のために、第 1 の走査において、約 2 % の気泡面積を有する。しかしながら、ばらつきは、材料間で生じることもある。第 1 のガス放出試験方法に関して述べた同じ材料 # 1 ~ 7 のセットを、この第 2 のガス放出試験方法に再び使用した。これらの材料の内、材料 # 1 ~ 4 は、第 1 の走査において約 2 % の気泡面積を示したのに対し、材料 # 5 および # 6 は、第 1 の走査において、著しく大きい気泡面積、すなわち、約 4 % を示した。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 7 】

第 2 のガス放出試験の結果を、図 1 1 および 1 2 を参照して説明する。材料 # 1 ~ 3 および # 7 のガス放出試験結果が図 1 1 に示されているのに対し、材料 # 4 ~ 6 のガス放出試験結果が図 1 2 に示されている。

【 0 2 3 8 】

材料 # 1 の結果が、図 1 1 に正方形のデータ点として示されている。図面から分かるように、気泡面積 % の変化は、300、450、および 600 の試験限界温度についてほぼゼロであった。したがって、材料 # 1 はこれらの温度でガス放出を示さない。

【 0 2 3 9 】

材料 # 2 の結果が、図 1 1 に菱形のデータ点として示されている。図面から分かるように、気泡面積 % の変化は、450 および 600 の試験限界温度について 1 未満である。したがって、材料 # 2 はこれらの温度でガス放出を示さない。

【 0 2 4 0 】

材料 # 3 の結果が、図 1 1 に三角形のデータ点として示されている。図面から分かるように、材料 # 1 の結果と同様に、気泡面積 % の変化は、300、450、および 600 の試験限界温度についてほぼゼロであった。したがって、材料 # 3 はこれらの温度でガス放出を示さない。

【 0 2 4 1 】

材料 # 7 の結果が、図 1 1 に十字のデータ点として示されている。図面から分かるように、気泡面積 % の変化は、300 および 450 の試験限界温度についてほぼゼロである。したがって、材料 # 7 はこれらの温度でガス放出を示さない。600 の試験限界温度について、材料 # 7 は、2 未満の気泡面積 % の変化を示す。したがって、材料 # 7 は、多くても、この温度で最小のガス放出しか示さない。

【 0 2 4 2 】

材料 # 4 の結果が、図 1 2 に円形のデータ点として示されている。図面から分かるように、気泡面積 % の変化は、300 の試験限界温度についてほぼゼロであるが、450 および 600 の試験限界温度でいくつかのサンプルについて 1 % 近く、同じ材料の他のサンプルについては、450 および 600 の試験限界温度で約 5 % である。材料 # 4

の結果は、非常に一貫性がなく、薄いシートおよび担体の表面が、H M D S 材料との結合にために調製された様式に依存する。サンプルが調製される様式に依存している、サンプルが機能する様式は、先の表 2 に関して述べたこの材料の例、および関連議論に一致する。この材料について、450 および 600 の試験限界温度について、1% 近い気泡面積 % の変化を有するサンプルは、上述した分離試験により、薄いシートを担体から分離することができなかったことに留意した。すなわち、薄いシートと担体との間の強力な接着が、気泡の発生を制限したようである。他方で、5% 近い気泡面積 % の変化を有するサンプルは、薄いシートを担体から分離することができた。それゆえ、ガス放出をしなかったサンプルは、担体および薄いシートと一緒に粘着する温度処理後の増加した接着の望ましくない結果（薄いシートの担体からの取外しを妨げる）を有するのに対し、薄いシートおよび担体の取外しを可能にしたサンプルは、ガス放出の望ましくない結果を有した。

10

【0243】

材料 # 5 の結果が、図 12 に三角形のデータ点として示されている。図面から分かるように、気泡面積 % の変化は、300 の試験限界温度について約 15% であり、450 および 600 のより高い試験限界温度についてそれを大幅に上回る。したがって、材料 # 5 は、これらの温度で著しいガス放出を示す。

【0244】

材料 # 6 の結果が、図 12 に正方形のデータ点として示されている。図面から分かるように、気泡面積 % の変化は、300 の試験限界温度について 2.5% を超え、450 および 600 の試験限界温度について 5% を超える。したがって、材料 # 6 は、450 および 600 の試験限界温度で著しいガス放出を示す。

20

【0245】

高分子表面のガラス表面への結合

ディスプレイは、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリエチレンテレフタレート (P E T) およびポリイミド (P I) などの高分子シート上に実証され、この場合、デバイス製造は、ガラス担体に積層された P E N によるシート・ツー・シートであった。10 0 マイクロメートル厚までの高分子接着剤の層が、シート・ツー・シート加工のために P E N および P E T をガラス担体上に積層するのに一般に使用されている。デバイス加工中のこれらの接着剤の質量損失は、一般に 1% を超え、これにより、溶媒のガス放出による汚染に関する難題が生じる。その上、接着剤の完全な除去は難しく、それゆえ、ガラス担体は一般に再利用されない。

30

【0246】

本願では、T F T 加工に耐えるのに十分に強いが、剥離を可能にするのに十分に弱い、制御された一時的結合を形成するために、薄い表面改質層を使用して、ガラス担体と高分子シートとの間に適度な接着を形成することを記載している。熱、真空、溶媒および酸性、並びに超音波のフラットパネルディスプレイ (F P D) プロセスには、担体に結合した薄い高分子シートの丈夫な結合を必要とするが、ここに論じた本発明の表面改質層の様々なものは、ガラス担体上の高分子の薄いシートを加工するためのそのような制御された結合を達成することができた。さらに、制御された結合により、高分子の薄いシートまたはガラス担体のいずれにも壊滅的な損傷を生じずに、高分子の薄いシートを担体から除去することができ、それにより、再利用できるガラス担体を提供することができた。

40

【0247】

F P D バックプレーン製造のための大量生産に、3つのトランジスタ技術がある：アモルファスシリコン (a S i) ボトムゲート型 T F T、多結晶シリコン (p S i) トップゲート型 T F T、およびアモルファス酸化物 (I G Z O) ボトムゲート型 T F T。これらの技術は全て、300 を超える高温加工工程を要する。高温プロセスを可能にする基板のこの要件、並びに化学的、機械的および真空の適合性に関する要件が、高分子などの既存のフレキシブル基板上のフレキシブルディスプレイの産業化に対する主な制限であった。一般プロセスは、典型的に、超音波またはメガソニック攪拌による高温アルカリ性溶液中の、高分子基板の清浄で始まり、それに脱イオン水による濯ぎが続く。素子構造が、材料

50

の堆積およびフォトリソグラフィーパターニングと、それに続く材料のエッチングの数多くの減法サイクルで製造される。金属、誘電体、および半導体材料が、真空プロセス、例えば、金属、透明導電性酸化物および酸化物半導体のスペッタリング、高温でのアモルファスシリコン、窒化ケイ素、および二酸化ケイ素の化学蒸着(CVD)により堆積される。レーザおよびストロボアニールにより、基板を過剰に加熱せずに、p-Si結晶化が可能になるが、均一性は難題であり、ガラス基板と比べて、性能が不十分である。複数の層に、高分子レジストのフォトリソグラフィーパターニング、エッチング、それに続くレジスト除去によってパターンが形成される。真空プラズマ(ドライ)エッチングおよび酸性ウェットエッチングプロセスの両方が使用される。FPD加工において、フォトレジストは、典型的に、超音波またはメガソニック搅拌を行いながら、一般に、高温溶媒により除去される。

10

【0248】

接着剤の厚い層を除去すると、担体の再利用可能性が阻まれる。FPD加工に有用な高分子接着剤について、その接着剤は、溶媒、強酸、および強塩基中において良好な化学的耐久性を持たなければならない。しかしながら、これらの同じ性質のために、除去が難しくなる。100マイクロメートルまでの厚さを有する層について、プラズマプロセスは、それらの層を除去するのに現実的ではない。有機薄膜トランジスタ製造にとって大きな課題は、薄い高分子シートの担体への積層である。

20

【0249】

本願には、FPDプロセスのために高分子シートをガラス担体に制御して一時的に結合する方法が記載され、薄い高分子基板のシート・ツー・シート加工のための再利用可能なガラス担体が記載されている。ガラス担体上の表面改質層の形成により、薄い高分子シートと担体との間に適度な付着力の一時的結合が生じる。この適度な付着力は、薄いシートおよび担体の極性および非極性表面エネルギー成分を調節することによって制御される全付着エネルギーに対するファンデルワールスおよび共有引力エネルギーの寄与を最適にすることにより達成される。この適度な結合は、FPD加工(ウェット、超音波、真空、および熱プロセスを含む)に耐えるのに十分に強力であり、それでも高分子シートを、十分な剥離力の印加により担体から剥離可能なままにできる。表面改質層は、厚さが1マイクロメートル未満であり、酸素プラズマ中で容易に除去されるので、剥離により、薄い高分子シート上に製造されたデバイスの除去、担体の再利用が可能である。

30

【0250】

薄い高分子シートとガラス担体との間に適度な結合を生じさせるために、薄い表面改質層を使用する以下の利点が得られるであろう。

【0251】

(1) 薄い高分子シートを担体に結合するために使用される材料の量が、市販の接着剤と比べて約100倍減少するために、ガス放出および汚染物質を吸収する可能性と下流のプロセスを汚染する可能性が減少する。

40

【0252】

(2) 高度に架橋したプラズマ高分子表面改質層は、不揮発性かつ不溶性であり、ガス放出およびプロセス汚染の可能性が低下する。

【0253】

(3) 表面改質層は、酸素プラズマまたは高温での下流の酸素プラズマ中で容易に除去される。

【0254】

(4) 表面改質層は、薄くかつ容易に除去されるので、ガラス担体は再利用できる。

【0255】

PENおよびPETは、電子部品製造のためのロール形態で得られる一般に選択される高分子基板の内である。ほとんどの高分子と比べて、それらは、比較的化学的に不活性であり、吸水率が低く、低膨張であり、耐温度性である。しかしながら、これらの性質は、ガラスの性質より劣っている。例えば、非熱安定化PENの最高温度は155度あり、

50

一方でP E Tの最高温度はたった120である。これらの温度は、p S i加工に適したディスプレイ用ガラスの600超の使用温度と比べて低い。熱膨張は、ディスプレイ用ガラスに関して3.5 ppmであるのに対し、P E Nについて約20 ppmである。そして、温度収縮は、150での30分後に約0.1%であり、これは、著しく高い温度でのガラスにおける緩和および圧縮をはるかに超えている。高分子基板のこれらの劣った物理的性質は、高品質のデバイスを高収率で堆積させるためにプロセスの適合が必要である。例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素およびアモルファスシリコンの堆積温度は、高分子基板の限度内にとどまるように低下させなければならない。

【0256】

高分子の上述した物理的性質のために、シート・ツー・シート加工のための剛性担体への結合が難しくなる。例えば、高分子シートの熱膨張は、典型的に、ディスプレイ用ガラスのものの6倍超である。温度の上限が低いにもかかわらず、熱応力が、反りおよび湾曲を生じ、従来の結合技法を使用した場合に剥離を生じるのに十分に大きい。ソーダ石灰などの高膨張ガラスまたはより高膨張の金属担体を使用することは、反りの難題を管理するのに役立つが、これらの担体には、典型的に、汚染、適合性または粗さ(熱転写)に関する課題がある。

【0257】

P E NおよびP E Tの表面エネルギーも、ガラスのものよりも著しく低い。下記の表16に示されるように、「Corning」「Eagle X G」ガラスは、SC1化学作用および標準洗浄技法による洗浄後に、約77 mJ/m²の表面エネルギーを示す。例16eを参照のこと。表面処理を行わないと、P E NおよびP E Tは、43~45 mJ/m²(43~45 ダイン)の表面エネルギーを有し、非極性である。“Remote Atmospheric-Pressure Plasma Activation of the Surfaces of Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Naphthalate” by E. Gonzalez, II, M. D. Barankin, P. C. Guschl, and R. F. Hicks, Langmuir 2008 24 (21), 12636-12643からの表2である、下記の表15を参考のこと。プラズマ洗浄処理(例えば、酸素プラズマによる)は、極性成分を増加させることにより、表面エネルギーを55~65 mJ/m²(55~65 ダイン、「プラズマ」)まで大幅に増加させる。また、高分子を洗浄し、その表面エネルギーを一時的に上昇させるために、UVオゾン処理、またはコロナ放電を使用してもよい。しかしながら、時間の経過とともに、表面エネルギーは低下して、以前の値に戻る(「経時変化」)。

【0258】

【表15】

表15—プラズマ処理および経時変化の前後の高分子の表面エネルギー

高分子	実験	表面エネルギー (dyn/cm)	分散 (dyn/cm)	極性 (dyn/cm)
PET	対照	43.5	39.3	4.2
	プラズマ	55.4	30.9	24.5
	経時変化	43.7	29.4	14.3
PEN	対照	44.7	40.5	4.1
	プラズマ	64.9	25.7	39.2
	経時変化	46.7	28.5	18.1

"プラズマ処理から約4000時間後

【0259】

高分子の結合表面に関するこれらの表面エネルギー(約55から約65 mJ/m²)、およびガラス担体の結合表面に関する約77 mJ/m²により、高分子シートは、シート上で構造体の加工を可能にするのに十分にガラス担体にくっつかないであろうが、最初にガラス担体上に固定され、次いで、中程度の温度に加熱された場合、高分子は、ガラス担

10

20

30

40

50

体から剥がすことができなかった。それゆえ、最初に P E N または P E T をガラスに室温で結合させるために、ガラス担体の表面エネルギーを、P E N または P E T の表面エネルギーにほぼ一致させることができることが有益であることが分かった。その上、上述した表面改質層の様々なものが、有機 - T F T 加工サイクル（1時間の 120 での真空アニールおよび1分間の 150 のポストベイク工程を含む）後でさえも、高分子層をガラス担体から剥離できるように結合エネルギーを制御することが分かった。

【 0 2 6 0 】

ガラス担体の表面エネルギーを適切に調節するために適切な表面改質層を選択することにより、高分子、例えば、P E N または P E T をガラス担体に、有機 - T F T 加工（1時間の 120 での真空アニールおよび1分間の 150 のポストベイク工程を含む）に適した様式で制御可能に結合しつつ、加工後に高分子を担体から除去可能にするために、適切な湿潤および接着強度を達成することができる。高分子シートは、担体からうまく取り外すことができる、すなわち、高分子シートは、上記処理後でさえ、高分子シート上の O T F T と、それを製造するために使用したマスク上の O T F T との間のトランジスタの配置における顕著な相違が見られない場合、高分子シートは担体に制御可能に結合されている。表面改質層は、明細書中に亘り例示された様々な材料および処理から選択してよい。高分子材料は、結合前にプラズマ洗浄されることが都合よい（初期結合を促進するように表面エネルギーの極性成分を増加させるため）であろうが、現状の高分子（すなわち、受け取ったまま、洗浄した状態、または経時変化した状態）との制御された結合のために適したレベルを達成するように、ガラス担体の表面エネルギーを大幅に変えることができる。10 20 200 の必要はない。上述した例および下記の表 16 の例に基づいて、約 36 m J / m²（例 5 g）から約 80 m J / m²（例 5 f）までの範囲の表面エネルギーを、ガラス担体の結合表面に実現することができる。

【 0 2 6 1 】

炭素源、例えば、炭化水素ガスのプラズマ重合から形成されたものを含む、上述した表面改質方法のいくつかが、高分子シートのガラス担体への接着に適している。例えば、フッ化炭素ガスから堆積したプラズマ高分子膜（例 5 a および 5 g）；フッ化炭素ガスから堆積され、続いて、窒素および水素により同時に処理されたプラズマ高分子膜（例 5 m）；様々な非フッ素含有ガスから堆積されたプラズマ高分子膜（例 6 a ~ 6 j）；炭化水素、必要に応じての窒素ガス、および水素ガスの様々な混合物から堆積されたプラズマ高分子膜（例 7 a ~ g、12 j）；様々な非フッ素含有ガスから堆積され、その後、窒素により処理されたプラズマ高分子膜（例 9 a ~ 9 j）、ここで、これらの表面エネルギーは、清浄度および/または経時変化の様々な状態の高分子に有用であろう；および様々な非フッ素含有ガスから堆積され、その後、窒素、次いで水素により連続して処理された（例 10 a ~ 10 p）、または希釈アンモニアにより処理された（例 8 b、8 d）、またはその後、N₂ - O₂、次いでN₂によりされた（例 11 a、11 e）、またはN₂ - O₂により処理された（例 11 f、12 c）プラズマ高分子膜、その全ては、プラズマ洗浄 P E N に特にうまく働くであろう。P E T または P E N 以外の高分子について、洗浄の程度および経時変化の程度により影響するかもしれないが、結合の直前に存在する高分子の表面エネルギーに応じて、他の表面処理が適しているであろう。高分子シートの表面エネルギーにほぼ一致するガラス担体の表面エネルギーが、有機 - T F T タイプの加工（1時間の 120 での真空アニールおよび1分間の 150 のポストベイク工程を含む）後に、高分子シートを容易に剥離できるように、最初の結合および結合の制御の両方においてうまく機能することが分かった。

【 0 2 6 2 】

その上、以下のように、高分子シートの表面エネルギーの前記範囲内の表面エネルギーを達成して、高分子の薄いシートをガラス担体に結合するために、表面改質層の他の配合を研究した。

【 0 2 6 3 】

ガスの混合物から形成された表面改質層

10

20

30

40

50

結合表面の表面エネルギーを調整し、その上を表面ヒドロキシルで覆うおよび／またはその上の極性結合のタイプを制御するためにプラズマ重合膜を使用する一例は、炭化水素（例えば、メタン）を含む、供給ガスの混合物からの表面改質層の薄膜の堆積である。表面改質層の堆積は、大気圧または減圧下で行われてもよく、プラズマ励起、例えば、D C またはR F 平行平板、誘導結合プラズマ（I C P）、電子サイクロトロン共鳴（E C R）、下流マイクロ波またはR F プラズマにより行われる。プラズマ重合表面改質層は、担体、薄いシート、またはその両方の結合表面上に堆積させてもよい。表3の例について先に述べたように、プラズマ重合は、高度に架橋した材料の層を形成する。反応条件および供給ガスの制御を使用して、表面改質層の膜厚、密度、および官能基を所望の用途に合わせるための化学的性質を制御することができる。被覆される表面ヒドロキシルの量を含む、膜の性質を制御することにより、担体の結合表面の表面エネルギーを調整することができる。表面エネルギーは、薄いシート上に膜または構造体を堆積させるために行われるその後の処理中に薄いシートと担体との間の結合の程度を制御するように、すなわち、永久的な共有結合を防ぐように、調整することができる。

10

【0264】

下記の表16の例において、ガラス担体上にプラズマ重合膜を堆積させるために様々な条件を使用した。ガラス担体は、アルミニノホウケイ酸塩無アルカリディスプレイ用ガラスである、「Corning」「Eagle XG」（ニューヨーク州、コーニング所在のCorning Incorporated社から入手した）から製造された基板であった。膜の堆積前に、担体は、S C 1 および／またはS C 2 化学作用および標準洗浄技法を使用して洗浄した。膜は、三極管電極配置モードのSTS Multiple PEC V D 装置（英国、ニューポート所在のS P T S 社から入手した）内で堆積させ、ここで、担体をプラテン上に置き、これに、50Wの380kHzのR F エネルギーを印加し、プラテンの上にコイル（シャワー・ヘッド）を配置し、これに300Wの13.5MHzのR F エネルギーを印加し、プラテンの温度は200 であり、シャワー・ヘッドを通るガスの流量は、表16に示されたようなものであった（流量は、標準条件下の毎分立方センチメートル - s c c m である）。このように、例えば、例16bに関する表16の「表面改質層の堆積プロセス」の列の表記は、以下のように読める：STS Multiple PEC V D 装置において、200 のプラテン温度で、圧力が300ミリトル（約40Pa）の槽内に、シャワー・ヘッドを通じて、200sccmのH₂、50sccmのC H₄、および50sccmのC₂F₆を一緒に流した；300Wの13.5MHzのR F エネルギーをシャワー・ヘッドに印加した；50Wの380kHzのR F エネルギーを、担体が置かれたプラトンに印加した；堆積時間は120秒であった。残りの例に関する表面処理の列の表記は、同様に読むことができる。表面エネルギーは、3つの異なる試験液体（この場合、水（W）、ヘキサデカン（H D）、およびジヨードメタン（D I M））の接触角（C A）およびW u モデルを使用することにより、m J / m²（平方メートル当たりのミリジュール）で計算した。表面エネルギーについて、極性（P）および分散（D）成分、並びに合計（T）が示されている。これらの例について、オングストロームで表された表面改質層の厚さ「T h (A)」も示されている。

20

【0265】

【表16】

30

40

表16-異なる表面改質層に関する様々な表面エネルギー		接触角			表面エネルギー			
例	表面改質層の堆積プロセス	W	H D	D I M	D	P	T	T h (A)
16a	200C 200H ₂ 50CH ₄ 300mTorr 300/50W 600s	69.17	2.53	32.67	34.41	14.55	48.96	330.7
16b	200C 50C ₂ F ₆ 200H ₂ 50CH ₄ 300mT 300/50W 120s	90.67	5.4	48.77	31.27	5.71	36.98	399.2
16c	200C 3CN ₂ 200H ₂ 50CH ₄ 300mT 300/50W 120s	46.37	3.2	32.87	34.37	26.45	60.82	56.8
16d	200C 100CH ₄ 25NH ₃ 300mT 300/50W 120s	53.8	3.7	34.73	34.05	22.6	56.65	9.6
16e	EXG SC1 cleaned	2.67	4.27	27.07	35.29	41.59	76.88	

50

【0266】

例16aは、SC1化学作用および標準洗浄技法により洗浄された後の「Eagle XG」ガラスの裸のものである。例16eは、洗浄後、そのガラスの表面エネルギーは約77mJ/m²であったことを示す。

【0267】

例16aから16dは、表面改質層をガラス表面上に堆積させて、その表面エネルギーを変え、よって、ガラスの表面が特定の結合用途に合わせられることを示す。表16の例は、所望の表面エネルギーおよび極性基を有する表面改質層を堆積させるための、表6および7の例のような、一段階プロセスの例である。

【0268】

例16aは、表面改質層が、水素およびメタン（炭化水素）ガスの混合物から堆積されたプラズマ重合膜であってよいことを示す。これらの例において、表面改質層は、洗浄されたガラス担体に堆積された。したがって、表面改質層の堆積は、表面エネルギーを約77から約49mJ/m²（これは典型的な高分子の結合表面上の表面エネルギーの範囲内にある）に減少させることができることを示している。

10

【0269】

例16bは、表面改質層が、水素、メタン（炭化水素）、およびフッ素含有ガス（例えば、C₂F₆、フッ化炭素）の混合物から堆積されたプラズマ重合膜であってよいことを示す。これらの例において、表面改質層は、洗浄されたガラス担体に堆積された。したがって、表面改質層の堆積は、表面エネルギーを約77から約37mJ/m²（典型的な高分子の結合表面上の表面エネルギーの範囲内にほぼある）に減少させることができる。例16bにおいて達成された表面エネルギーは、例16aにおいて達成されたものより低く、堆積ガスにフッ素を添加すると、そうでなければ同様の表面改質層の堆積条件により達成される表面エネルギーを低下させられることを示している。

20

【0270】

例16cは、表面改質層が、水素、メタン（炭化水素）、および窒素含有ガス（例えば、N₂）の混合物から堆積されたプラズマ重合膜であってよいことを示す。この例において、表面改質層は、洗浄されたガラス担体に堆積された。したがって、表面改質層の堆積は、表面エネルギーを約77から約61mJ/m²（これは、高分子シートの洗浄中などの、O₂プラズマ処理された典型的な高分子の結合表面上の表面エネルギーの範囲内にある）に減少させることができる。この表面エネルギーは、薄いガラスシートを担体に結合させる適合性範囲内にもある。

30

【0271】

例16dは、表面改質層が、メタン（炭化水素）、および窒素含有ガス（例えば、NH₃）の混合物から堆積されたプラズマ重合膜であってよいことを示す。この例において、表面改質層は、洗浄されたガラス担体に堆積された。したがって、表面改質層の堆積は、表面エネルギーを約77から約57mJ/m²（これは、重ねて、典型的な高分子の結合表面上の表面エネルギーの範囲内にある）に減少させることができる。また、ある用途について、これは、担体を薄いガラスシートに結合させるのに適しているであろう。

40

【0272】

例16aにより達成された表面エネルギーと比べた、例16cおよび16dにより達成された表面エネルギーは、堆積ガスに窒素（N₂またはNH₃いずれかにより）を添加すると、そうでなければ同様の堆積ガスにより達成される表面エネルギーを増加させられることを示す。

【0273】

例16bの表面改質層により得られる表面エネルギーは50mJ/m²未満（ガラスの薄いシートをガラス担体に制御して結合するのに適していると考えられる）であった。しかしながら、この表面改質層は、高分子の結合表面をガラスの結合表面に結合するのに適している。その上、例16cおよび16dの表面改質層（炭化水素（メタン）、必要に応じての水素含有ガス（H₂）、および窒素含有ガス（N₂またはアンモニア）のプラズマ重

50

合から形成された)により生じた表面エネルギーは、約 50 mJ / m²より大きく、それゆえ、ある場合には、薄いガラスシートをガラス担体に結合させるのに適合していることがあることに留意すべきである。

【0274】

表 16 の例 16 a から 16 d のように上に表面改質層が堆積された担体に結合された薄いシートは、TEONEX(登録商標) Q65 PEN(DuPont社から入手した)から製造され、200マイクロメートルの厚さを有する基板であった。

【0275】

表 16 の例におけるように、表面改質層が上に配置された結合表面はガラスであったが、その必要はない。代わりに、結合表面は、ガラスと同様の表面エネルギーおよび性質を有する別の適切な材料、例えば、シリコン、ポリシリコン、単結晶シリコン、セラミック、ガラスセラミック、サファイア、または石英であってよい。

10

【0276】

プラズマ重合炭化水素高分子膜は、三極管モードのSTS Multipeel CV D内で、随意的なフッ化炭素(例 16 b)、随意的な窒素(例 16 c)、または随意的なアンモニア(例 16 d)を添加して、メタンおよび水素(例 16 a)から堆積させてもよい。フッ化炭素、または窒素の添加により、37 mJ / m²(例 16 b)ほど低い表面エネルギー、およびより高い表面エネルギー(約 61 mJ / m²、例 16 c)を達成できる。例 16 b および 16 c のレベル間の表面エネルギー(すなわち、例 16 a における約 49 mJ / m²、および例 16 d における約 57 mJ / m²)も達成することができ、それゆえ、堆積ガスを含む堆積条件に基づいて、表面改質層の表面エネルギーを調整する能力が示される。

20

【0277】

反例として、高分子膜を、SC1洗浄された裸のガラス担体(例 16 e)上に堆積させた。しかしながら、高分子シートは、高分子シート上に構造体を加工できるほど十分に担体にくっつかなかった。

30

【0278】

有機-TFT加工に適するには、湿潤および結合強度以上のことことが求められる。高分子膜と担体との間の非常に異なる熱膨張は、膨張差を最小にするように高膨張ガラスを選択することにより、また加熱および冷却工程の速度を減少させることにより、もっともうまく管理される。加工中の吸水が最小の、滑らかかつ清浄な基板表面の必要性は、適切な有機誘電体の薄層をスピニング加工し、硬化させることによって達成されるであろう。この両方により、表面が平坦化され、水分および他の汚染物質のバリアが形成される。

40

【0279】

表面改質層プロセスを使用して、PEN(DuPont社からの「TEONEX」Q65の200マイクロメートル厚シート)を「Corning」「Eagle XG」ガラス担体に結合させた。以下の条件で堆積させたアモルファス炭素層に、非常に良好な結合性能が見られた:シャワーヘッドに50 sccmのCH₄、200 sccmのH₂、300 Wの13.56 MHzのRFエネルギー、200 のプラテンへの50 Wの380 kHzのRFエネルギーおよび2分間の堆積時間。結合前に、PENを5分間に亘りUV-Oゾンクリーナに曝露した。何故ならば、このことが、接着を改善することが分かったからである。テフロン(登録商標)スクイージーを使用して、PENを塗布した。約150 nm厚の脂環式エポキシ層をPEN上でスピニングし、硬化させて、表面欠陥を平坦化させた。有機ゲート絶縁体(OGI)は、光パターン形成可能な(photopatternable)脂環式エポキシであった。

40

【0280】

ボトムゲート型のボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタのアレイを以下のプロセスにより形成した。100 nmのAlゲート金属をAJA内でのスパッタリングにより堆積させ、Fuji 6512レジストでリソグラフィーによりパターン形成し、A型のAlエッチング液内のウェットエッチングによりゲートにパターンを形成した。室温のPGM

50

E A 浴内において、3分間でフォトレジストを除去し、その後、I P A / D Iで濯いだ(N M P 系剥離剤は、エポキシ層には不適合であった)。第2のエポキシゲート絶縁体層を、パターン形成されたゲート上にスピニングし、硬化させた。100 nm厚のA g S / D金属をスパッタリングし、F u j i 6 5 1 2でリソグラフィーによりパターン形成し、T r a n s e n e T F S : p H 1 0の緩衝液の1:1混合物でエッチングした。A gのエッチング速度は速いが、エッチング生成物の溶解は遅いので、エッチングは難しかった。5秒間のエッチング、脱イオン水の噴霧によるエッチング生成物の除去、およびその4から5回の繰り返しにより、非常に良好な結果が得られた。テトラチエノニアセン-D P Pコポリマー(P T D P P T F T 4)有機半導体(O S C)層の湿潤が難しかった。O S C接着は、120°でのY E Sオーブン内のH M D S処理により促進した。O S C高分子は、5 mg / m Lの濃度での6部のデカリン:4部のトルエン中に溶けた。O S Cは、手動分配、20秒間の休止、30秒間の500 r p m、60秒間の1000 r p mにより、L a u r e lスピナー内のスピニングにより施した。O S C膜は、ホットプレート上で2分間に亘り90°でソフトベイクを行い、低真空下のS a l v i sオーブン内で1時間に亘り120°で真空アニールして、残留デカリンを除去した。付着力を改善するためにB r a n s o n内で手短な5秒のO₂プラズマを使用して、第3のO G I層をO S C上にスピニングし、2.5秒の曝露、1分の休止、および1分の150°のポストベイクにより直接、光パターン形成した。1分の休止後、1分間に亘りP G M E A中においてアクティブパターンをトレイ現像し、その後、I P AおよびD I濯ぎを行った。15秒に亘り、30 s c c mのO₂、10 s c c mのA r、20 s c c mのC H F₃、50ミリトル(約6.7 P a)、200 Wを使用したU n a x i s 7 9 0 R I E 内でのドライエッチングを使用して、アクティブパターンを形成し、ゲート金属を露出した。75 / 75 μmのT F Tの性能が、図18に示された表に纏められている。この表は、上述したガラス担体に制御可能に結合したP E N上に製造されたボトムゲート型でボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタである、75マイクロメートルのチャンネル幅および75マイクロメートルのチャンネル長の典型的なトランジスタに関するドレイン電流対ゲート電流および性能を示している。カミソリの刃を使用して、亀裂を形成し、次いで、剥がすことによって、P E Nは容易に剥離した。高分子シート上のO T F Tと、それを製造するために使用したマスク上のO T F Tとの間のトランジスタの配置における顕著な相違が見られなかったので、高分子シートは、上述した加工後でさえ、担体からうまく除去された。

【0281】

ボトムゲート型でボトムコンタクト型の有機薄膜トランジスタのアレイを形成する上述したプロセスを、ここに記載したものから選択した適切な表面改質層で、「C o r n i n g」G o r i l l a(登録商標)G l a s s(ニューヨーク州、コーニング所在のC o r n i n g I n c o r p o r a t e d社から入手した、アルカリ含有の化学強化可能なカバーガラス)から製造した担体に制御可能に結合したP E Nシート(D u P o n t社からの「T E O N E X」Q 6 5の200マイクロメートル厚のシート)にもうまく行えた。

【0282】

上述したように、高分子自体が、その上に他のデバイスを製造できる基板であってよい。あるいは、高分子は、複合材基板、例えば、ガラス/高分子複合体上の高分子表面であってよい。この場合、ガラス/高分子複合体の高分子表面は、担体に面し、上述のようにそこに結合されるであろう。一方で、ガラス/高分子複合体のガラス表面は、電子または他の構造体をその上に製造できる表面として露出されるであろう。ガラス/高分子複合体のガラス表面上に電子または他の構造体を製造した後、その複合体の高分子表面を、担体上の表面改質層から剥がしてもよい。この実施の形態は、ガラス/高分子複合体におけるガラス層が特に薄く、例えば、厚さが50マイクロメートル以下、40マイクロメートル以下、30マイクロメートル以下、20マイクロメートル以下、10マイクロメートル以下、または5マイクロメートル以下となるときに、都合よいであろう。そのような場合、ガラス/高分子複合体の高分子部分は、その複合体を担体に取り付けるための結合表面として働くだけでなく、複合体が担体上にない場合に、複合体にいくつかの取扱いの

10

20

30

40

50

利点を与えるであろう。

【0283】

結論

本発明の上述した実施の形態、特に、いずれの「好ましい」実施の形態も、単なる実施の可能な例であり、本発明の様々な原理の明白な理解を単に述べていることが強調されるべきである。本発明の精神および様々な原理から実質的に逸脱せずに、本発明の上述した実施の形態に、多くの変更および改変を行ってよい。そのような改変および変更の全ては、本開示および本発明の範囲内に含まれ、以下の特許請求の範囲により保護されることが意図されている。

【0284】

例えば、多くの実施の形態の表面改質層30が、担体10上に形成されていると示され、論じられているが、代わりに、または加えて、薄いシート20上に形成されてもよい。すなわち、必要に応じて、表3～12および16の例に述べられたような材料を、担体10、薄いシート20、または互いに結合される面の担体10と薄いシート20の両方に施されてもよい。

10

【0285】

さらに、いくつかの表面改質層30が、400または600の温度で物品2を加工した後でさえも、薄いシート20を担体10から取り外せるように結合強度を制御すると記載したが、もちろん、物品2を、その物品が合格した特定の試験の温度より低い温度で加工し、それでも、薄いシート20または担体10のいずれも損傷せずに、薄いシート20を担体10から取り外す同じ能力を達成することも可能である。

20

【0286】

さらにまた、制御された結合の概念が、担体および薄いシートに使用されると、ここに記載してきたが、特定の状況において、それらの概念は、シート（またはそれらの部分）を互いから引き離すことがある、ガラス、セラミック、またはガラスセラミックのより厚いシート間の結合を制御することにも適用できる。

20

【0287】

またさらに、ここで制御された結合の概念は、ガラス担体およびガラスの薄いシートに有用であると記載してきたが、担体は、他の材料、例えば、セラミック、ガラスセラミック、または金属から製造されてもよい。同様に、担体に制御可能に結合されたシートは、他の材料、例えば、セラミックまたはガラスセラミックから製造されてもよい。

30

【0288】

さらにまた、先の例3および3～12の表面改質層は、プラズマ重合により形成されていると記載したが、他の技法、例えば、熱蒸発、スパッタリング、結合表面と反応するガス種のUV活性化、または湿式化学によっても可能なこともある。

【0289】

さらにまた、例6～12のプラズマ重合により形成された炭素質表面改質層は、高分子形成ガスとしてメタンを使用して形成されたが、他の炭素含有供給材料も可能なことがある。例えば、炭素含有源は、1)炭化水素（アルカン、アルケン、アルキンまたは芳香族化合物。アルカンとしては、以下に限られないが、メタン、エタン、プロパンおよびブタンが挙げられ；アルケンとしては、以下に限られないが、エチレン、プロピレンおよびブチレンが挙げられ；アルキンとしては、以下に限られないが、アセチレン、メチルアセチレン、エチルアセチレンおよびジメチルアセチレンが挙げられ；芳香族化合物としては、以下に限られないが、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンが挙げられる）；2)アルコール（メタノール、エタノール、プロパノールを含む）；3)アルデヒドまたはケトン（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびアセトンを含む）；4)アミン（メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンおよびエチルアミンを含む）；5)有機酸（ギ酸および酢酸を含む）；6)ニトリル（アセトニトリルを含む）；7)CO；および8)CO₂：の内の少なくとも1つを含み得る。あるいは、炭素含有源は、以下の1つ以上を含み得る：1)飽和または不飽和炭化水素、もしくは2)窒素含有または3)酸

40

50

素含有飽和または不飽和炭化水素、もしくは C_O または CO_2 。いくつかの一般に典型的な炭素含有供給材料としては、炭素含有ガス、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、プロピン、アセチレン、MAPP、 CO および CO_2 が挙げられる。

【0290】

さらにまた、表面改質層を処理し、それによって、例5および8～12の例におけるように表面エネルギーを増加させるために使用された、または例7、16c、16dにおけるように表面改質層自体の形成に使用される極性基が窒素および酸素であったが、他の極性基、例えば、硫黄および／またはリンも可能なことがある。

【0291】

その上、 N_2 および NH_3 が窒素含有ガスとして使用されたが、他の窒素含有材料、例えば、ヒドラジン、 N_2O 、 NO 、 N_2O_4 、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミンおよびエチルアミン、アセトニトリルが、場合により使用されることがある。

【0292】

また、使用した酸素含有ガスは $\text{N}_2 - \text{O}_2$ および O_2 であったが、他の酸素含有ガス、例えば、 O_3 、 H_2O 、メタノール、エタノール、プロパノール、 N_2O 、 NO 、および N_2O_4 を使用することも可能なことがある。

【0293】

ここに論じた例から分かるように、後で処理されたものを含む、表面改質層は、約1nm（例16b）または2nm（例3、4）から約10nm（例12c、8.8nm）の厚さを達成できる。その上、図15に関して説明したように、より厚い表面改質層も可能である。しかしながら、厚さが約70nmを超えるようになると、表面改質層は不透明になり始め、このことは、光学的透明度から恩恵を受ける用途にとって望ましくないであろう。

【0294】

本願による様々なる上述した概念は、任意のおよび全ての異なる様式の組合せで、互いと組み合わされてもよい。一例として、様々な概念を、以下の態様にしたがって組み合わせてもよい。

【0295】

第1の態様によれば、基板を担体に制御可能に結合する方法であって、
第1の表面エネルギーを持つ高分子結合表面を有する基板を得る工程、
第2の表面エネルギーを持つガラス結合表面を有する担体を得る工程、
ガラス結合表面の表面エネルギーを低下させるように、ガラス結合表面上に表面改質層を堆積させる工程、および

表面改質層を介して高分子結合表面をガラス結合表面に結合させる工程であって、前記基板が、120の温度を有する環境内の1時間に亘る真空アニールに施された後に、担体から非破壊的に剥離可能である、工程、
を有してなる方法が提供される。

【0296】

第2の態様によれば、前記表面改質層が、
炭素含有ガスのプラズマ重合、
炭化水素含有ガスのプラズマ重合、
炭化水素含有およびフッ化炭素含有ガスのプラズマ重合、
炭化水素含有および水素含有ガスのプラズマ重合、
層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素含有ガスによる層の処理が行われる、プラズマ重合、
層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、一方のガスが窒素を含有し、他方のガスが水素を含有する、2種類の別のガスによる層の連続処理が行われる、プラズマ重合、
層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、一方のガスが

10

20

30

40

50

窒素および酸素を含有し、他方のガスが窒素を含有する、2種類の別のガスによる層の連続処理が行われる、プラズマ重合、

層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素および酸素含有ガスによる層の処理が行われる、プラズマ重合、

炭化水素含有、窒素含有、および水素含有ガスのプラズマ重合、

層を形成するための炭化水素含有および水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素含有ガスによる層の処理が行われる、プラズマ重合、

フッ化炭素含有ガスのプラズマ重合、

フッ化炭素含有および水素含有ガスのプラズマ重合、および

層を形成するためのフッ化炭素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素含有および水素含有ガスによる層の同時処理が行われる、プラズマ重合、
10 の内の1つによって堆積される、態様1の方法が提供される。

【0297】

第3の態様によれば、前記表面改質層が、メタン、アンモニア、および水素のガスのプラズマ重合により堆積される、態様1の方法が提供される。

【0298】

第4の態様によれば、前記炭素含有ガスが、炭化水素、アルカン、アルケン、アルキン、または芳香族化合物の少なくとも1つを含む、態様2の方法が提供される。

【0299】

第5の態様によれば、前記炭素含有ガスが、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、プロピン、アセチレン、CO、およびCO₂の少なくとも1つを含む、態様2の方法が提供される。
20

【0300】

第6の態様によれば、水素含有ガスが使用される場合、その水素含有ガスはH₂を含み、窒素含有ガスが使用される場合、その窒素含有ガスは、アンモニア、N₂、ヒドラジン、N₂O、NO、N₂O₄、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、およびアセトニトリルの少なくとも1つを含む、態様2、4、5のいずれか1つの方法が提供される。

【0301】

第7の態様によれば、水素含有ガスが使用される場合、その水素含有ガスはH₂を含み、酸素含有ガスが使用される場合、その酸素含有ガスは、O₂、O₃、H₂O、メタノール、エタノール、プロパノール、N₂O、NO、およびN₂O₄の少なくとも1つを含む、態様2、4～6のいずれか1つの方法が提供される。
30

【0302】

第8の態様によれば、前記表面改質層の厚さが1から70nmである、態様1～7のいずれか1つの方法が提供される。

【0303】

第9の態様によれば、前記表面改質層の厚さが2から10nmである、態様1～7のいずれか1つの方法が提供される。

【0304】

第10の態様によれば、第1の表面エネルギーを提供するように、高分子結合表面を洗浄する工程をさらに有する、態様1～9のいずれか1つの方法が提供される。
40

【0305】

第11の態様によれば、前記洗浄工程が、酸素プラズマ洗浄、UVオゾン処理、およびコロナ放電の内の1つを含む、態様10の方法が提供される。

【0306】

第12の態様によれば、前記基板が、高分子およびガラスを含む複合体である、態様1～11のいずれか1つの方法が提供される。

【0307】

第13の態様によれば、前記ガラス結合表面が、前記表面改質層の堆積前に、1nm以
50

下の平均表面粗さ R_a を有する、態様 1 ~ 12 のいずれか 1 つの方法が提供される。

【0308】

第 14 の態様によれば、前記基板の厚さが 300 マイクロメートル以下である、態様 1 ~ 13 のいずれか 1 つの方法が提供される。

【0309】

第 15 の態様によれば、前記担体の厚さが 200 マイクロメートルから 3 mm である、態様 1 ~ 14 のいずれか 1 つの方法が提供される。

【0310】

第 16 の態様によれば、物品であって、
高分子結合表面を有する基板、
ガラス結合表面を有する担体、および
高分子結合表面をガラス結合表面に解放可能に結合するプラズマ重合表面改質層、
を備えた物品が提供される。

【0311】

第 17 の態様によれば、前記表面改質層の厚さが 1 から 70 nm である、態様 16 の物品が提供される。

【0312】

第 18 の態様によれば、前記表面改質層の厚さが 2 から 10 nm である、態様 16 の物品が提供される。

【0313】

第 19 の態様によれば、前記表面改質層が、
プラズマ重合炭化水素、および
プラズマ重合フッ化炭素、
の少なくとも 1 つを含む、態様 16 ~ 18 のいずれか 1 つの物品が提供される。

【0314】

第 20 の態様によれば、前記基板が、高分子およびガラスを含む複合体である、態様 16 ~ 19 のいずれか 1 つの物品が提供される。

【0315】

第 21 の態様によれば、前記ガラス結合表面が、その上に表面改質層が配置されていないときに、1 nm 以下の平均表面粗さ R_a を有する、態様 16 ~ 20 のいずれか 1 つの物品が提供される。

【0316】

第 22 の態様によれば、前記ガラス結合表面が、その上に表面改質層が配置されていないときに、0.2 nm 以下の平均表面粗さ R_a を有する、態様 16 ~ 20 のいずれか 1 つの物品が提供される。

【0317】

第 23 の態様によれば、前記基板の厚さが 300 マイクロメートル以下である、態様 16 ~ 22 いずれか 1 つの物品が提供される。

【0318】

第 24 の態様によれば、前記担体の厚さが 200 マイクロメートルから 3 mm である、態様 16 ~ 23 のいずれか 1 つの物品が提供される。

【0319】

態様 A によれば、ガラス物品において、
担体結合表面を有する担体と、
その担体結合表面上に配置された表面改質層であって、担体結合表面が、ガラスシート
結合表面に、それらの間の表面改質層により結合されたときに、槽内で毎分 9.2 の速
度で室温から 600 まで加熱され、10 分間に亘り 600 の温度に保持され、次いで、
毎分 1 で 300 まで冷却される、温度サイクルに物品を施し、次いで、槽から物品
を取り出し、物品を室温まで冷ました後、一方が保持され、他方が重力に曝された場合、
担体およびシートが互いから分離せず、温度サイクル中に表面改質層からガス放出がなく

10

20

30

40

50

、担体およびシートの薄い方が2片以上に割れずに、シートを担体から分離できるように構成されている、表面改質層と、を備えたガラス物品が提供される。

【0320】

態様Bによれば、ガラス物品において、
担体結合表面を有する担体と、
シート結合表面を有するシートと、
担体結合表面およびシート結合表面の一方の上に配置された表面改質層と、
を備え、

担体結合表面が、シート結合表面に、それらの間の表面改質層により結合されており、
シートを担体に結合する表面エネルギーが、槽内で毎分9.2の速度で室温から600まで加熱され、10分間に亘り600の温度に保持され、次いで、毎分1で300まで冷却される、温度サイクルに物品を施し、次いで、槽から物品を取り出し、物品を室温まで冷ました後、一方が保持され、他方が重力に曝された場合、担体およびシートが互いから分離せず、温度サイクル中に表面改質層からガス放出がなく、担体およびシートの薄い方が2片以上に割れずに、シートを担体から分離できるような特徴のものである、ガラス物品が提供される。

【0321】

態様Cによれば、前記表面改質層の厚さが0.1から100nmである、態様AまたはBのいずれか1つのガラス物品が提供される。

【0322】

態様Dによれば、前記表面改質層の厚さが0.1から10nmである、態様AまたはBのいずれか1つのガラス物品が提供される。

【0323】

態様Eによれば、前記表面改質層の厚さが0.1から2nmである、態様AまたはBのいずれか1つのガラス物品が提供される。

【0324】

態様Fのいずれか1つによれば、前記担体が、ヒ素およびアンチモンの各々を0.05質量%以下のレベルで有する、無アルカリのアルミニノケイ酸塩またはホウケイ酸またはアルミニホウケイ酸塩を含むガラスである、態様AからEまたは1~24のいずれか1つのガラス物品が提供される。

【0325】

態様Gによれば、前記担体および前記シートの各々が、100mm×100mm以上のサイズのものである、態様AからFまたは1~24のいずれか1つのガラス物品が提供される。

【0326】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0327】

実施形態1

基板を担体に制御可能に結合する方法であって、
第1の表面エネルギーを持つ高分子結合表面を有する基板を得る工程、
第2の表面エネルギーを持つガラス結合表面を有する担体を得る工程、
前記ガラス結合表面の表面エネルギーを低下させるように、該ガラス結合表面上に表面改質層を堆積させる工程、および

前記表面改質層を介して前記高分子結合表面を前記ガラス結合表面に結合させる工程であって、前記基板が、120の温度を有する環境内の1時間に亘る真空アニールに施された後に、前記担体から非破壊的に剥離可能である、工程、
を有してなる方法。

【0328】

実施形態2

10

20

30

40

50

前記表面改質層が、
 炭素含有ガスのプラズマ重合、
 炭化水素含有ガスのプラズマ重合、
 炭化水素含有およびフッ化炭素含有ガスのプラズマ重合、
 炭化水素含有および水素含有ガスのプラズマ重合、
 層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素含有ガスによる前記層の処理が行われる、プラズマ重合、
 層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、一方のガスが窒素を含有し、他方のガスが水素を含有する、2種類の別のガスによる前記層の連続処理が行われる、プラズマ重合、
 層を形成するための炭化水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、一方のガスが窒素および酸素を含有し、他方のガスが窒素を含有する、2種類の別のガスによる前記層の連続処理が行われる、プラズマ重合、
 炭化水素含有、窒素含有、および水素含有ガスのプラズマ重合、
 層を形成するための炭化水素含有および水素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素含有ガスによる前記層の処理が行われる、プラズマ重合、
 フッ化炭素含有ガスのプラズマ重合、
 フッ化炭素含有および水素含有ガスのプラズマ重合、および
 層を形成するためのフッ化炭素含有ガスのプラズマ重合であって、その後、窒素含有および水素含有ガスによる前記層の同時処理が行われる、プラズマ重合、
 の内の1つによって堆積される、実施形態1の方法。

【0329】

実施形態3

前記表面改質層が、メタン、アンモニア、および水素のガスのプラズマ重合により堆積される、実施形態1の方法。

【0330】

実施形態4

前記表面改質層の厚さが1から70nmである、実施形態1の方法。

【0331】

実施形態5

前記第1の表面エネルギーを提供するように、前記高分子結合表面を洗浄する工程をさらに有する、実施形態1の方法。

【0332】

実施形態6

前記基板が、高分子およびガラスを含む複合体である、実施形態1の方法。

【0333】

実施形態7

前記ガラス結合表面が、前記表面改質層の堆積前に、1nm以下の平均表面粗さRaを有する、実施形態1の方法。

【0334】

実施形態8

前記基板の厚さが300マイクロメートル以下である、実施形態1の方法。

【0335】

実施形態9

物品であつて、

高分子結合表面を有する基板、

ガラス結合表面を有する担体、および

前記高分子結合表面を前記ガラス結合表面に解放可能に結合するプラズマ重合表面改質

10

20

30

40

50

層、
を備えた物品。

【0336】

実施形態10

前記表面改質層の厚さが1から70nmである、実施形態9の物品。

【0337】

実施形態11

前記表面改質層が、
プラズマ重合炭化水素、および
プラズマ重合フッ化炭素、

の少なくとも1つを含む、実施形態9の物品。

【0338】

実施形態12

前記基板が、高分子およびガラスを含む複合体である、実施形態9の物品。

【0339】

実施形態13

前記ガラス結合表面が、その上に前記表面改質層が配置されていないときに、1nm以下の平均表面粗さRaを有する、実施形態9の物品。

【0340】

実施形態14

20

前記基板の厚さが300マイクロメートル以下である、実施形態9の物品。

【符号の説明】

【0341】

2 物品

10、900 担体

20 薄いシート

30、790 表面改質層

40 結合区域

50 制御された結合区域

760 積層体

30

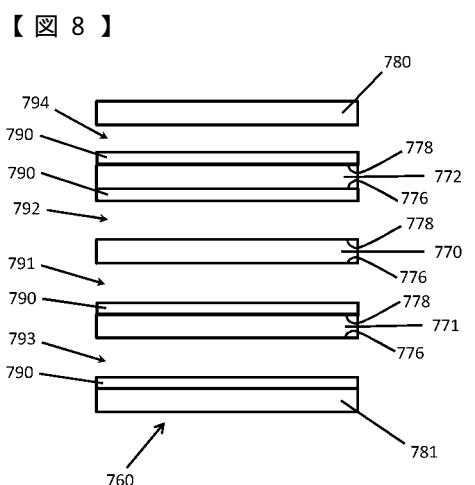
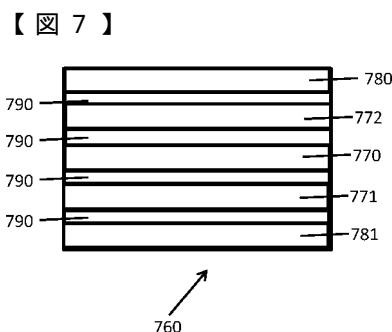
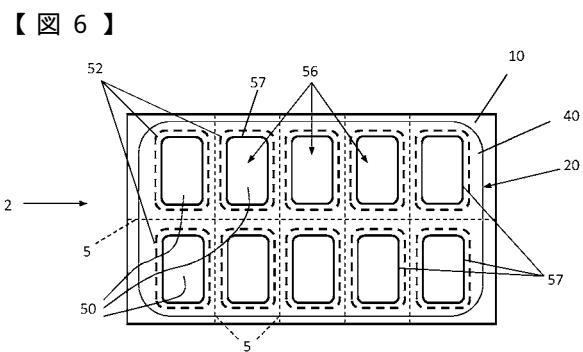
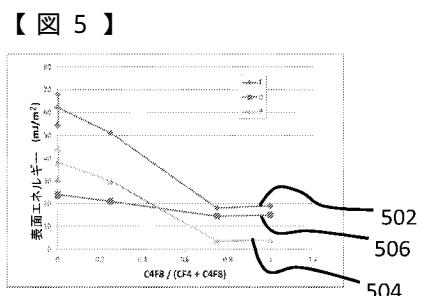
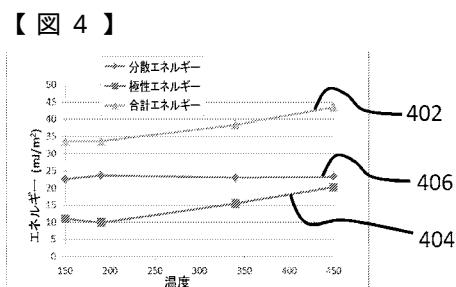
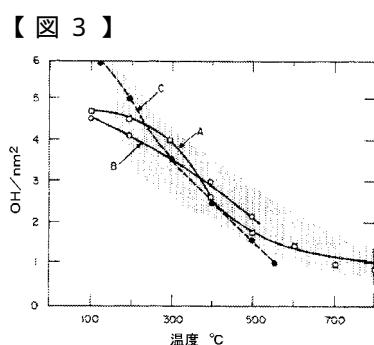
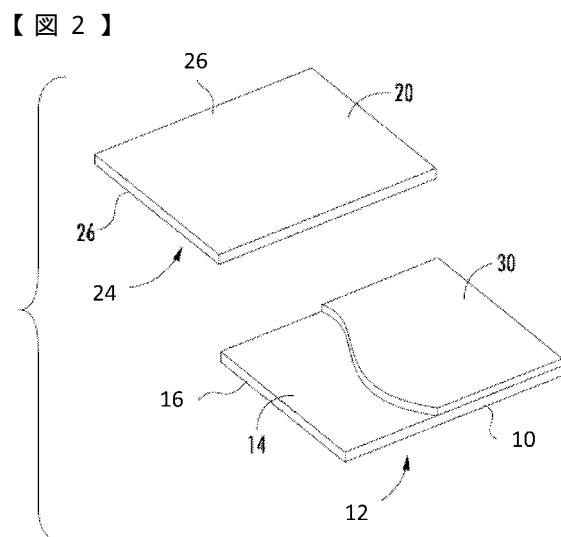
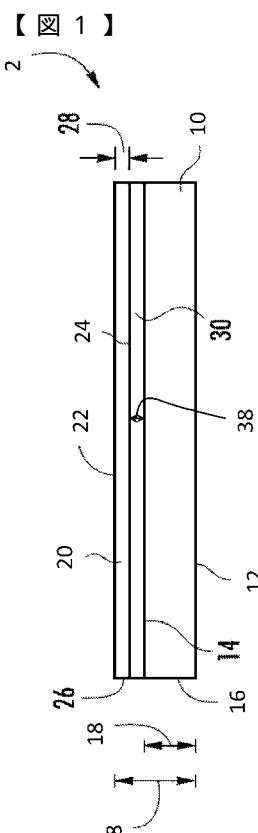
770～772 ガラスシート

780、781 カバーシート

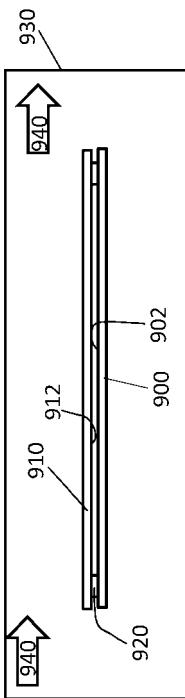
910 カバー

920 スペーサ

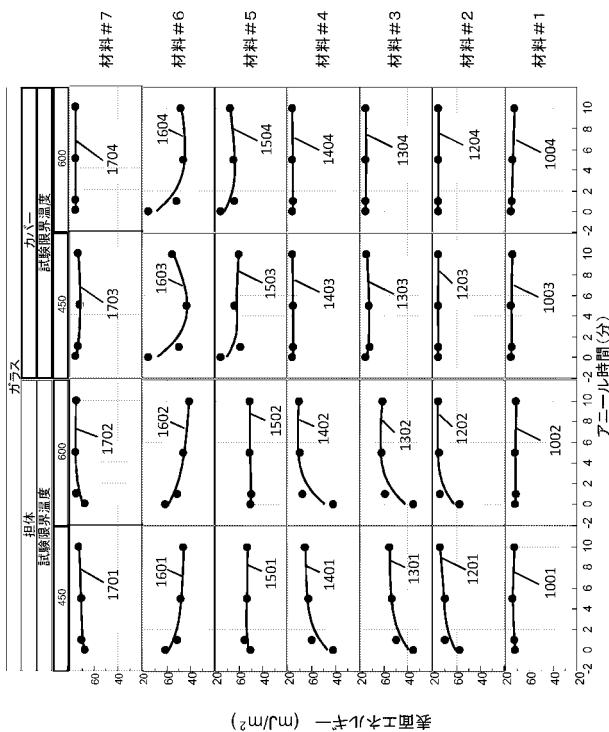
930 加熱槽



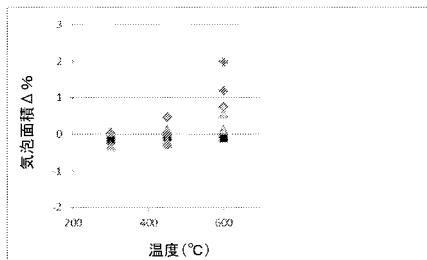
【図 9】



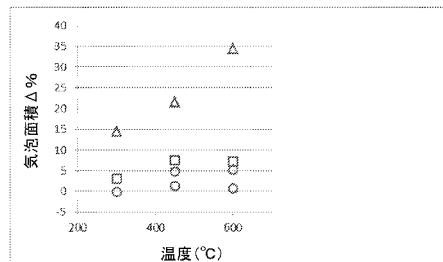
【図 10】



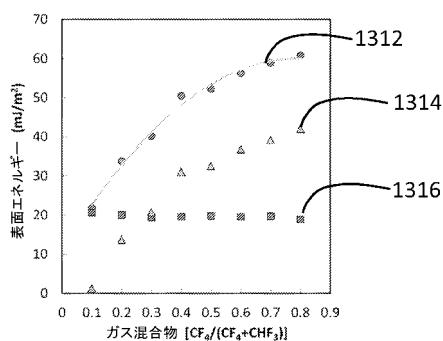
【図 11】



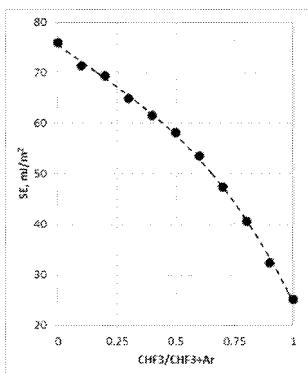
【図 12】



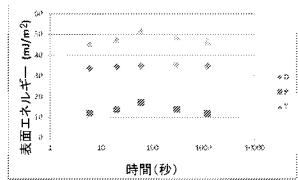
【図 13】



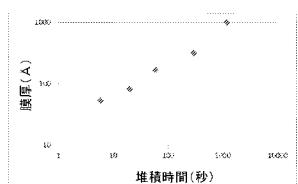
【図 13A】



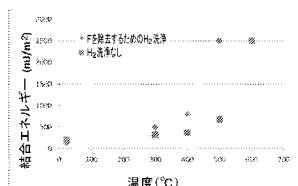
【図14】



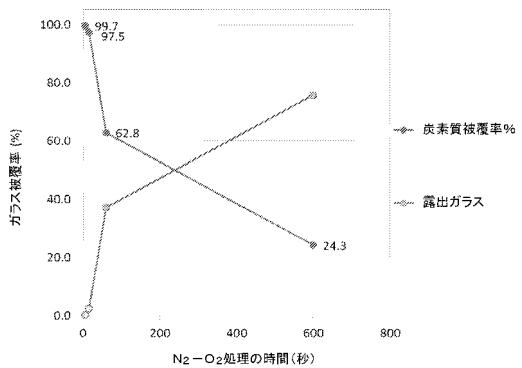
【図15】



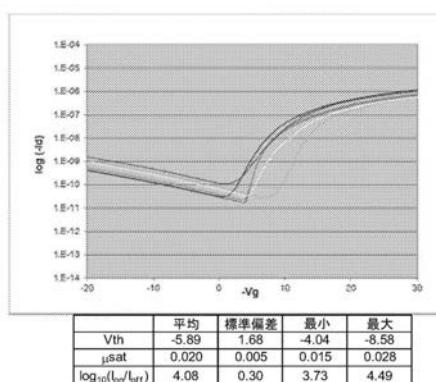
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 プランティク マズムダー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14850 イサカ イースト フォールズ ストリート 3
16

(72)発明者 クリストイ リン サイモントン

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14838 エリン チャップマン ロード 208 ビー
F ターム(参考) 4F100 AG00A AG00C AK17B BA03 BA07 BA10A BA10C EJ15C EJ42B EJ50B
EJ61B EJ85A GB41 GB43 JB04A JB04C YY00A YY00B YY00C
4G059 AA08 AB01 AC30
4G061 AA25 BA05 CA02 CB04 CB16