

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年2月3日(03.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/024820 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026826

(22) 国際出願日: 2021年7月16日(16.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-128548 2020年7月29日(29.07.2020) JP
特願 2020-128549 2020年7月29日(29.07.2020) JP
特願 2020-128550 2020年7月29日(29.07.2020) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: ▲ 徳 ▼ 田 桂 也 (TOKUDA, Kaya);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1
号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 渡辺 直
樹 (WATANABE, Naoki); 〒5200292 滋賀県大
津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社

内 Shiga (JP). 奥山 哲雄 (OKUYAMA, Tetsuo);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東
洋紡株式会社内 Shiga (JP). 前田 郷司 (MAEDA,
Satoshi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目
1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR FLEXIBLE ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: フレキシブル電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: The present invention makes it possible to reuse a provisional support substrate for the production of a flexible electronic device and thereby reduces production costs. A production method for a flexible electronic device, the production method being characterized by including (a) a step for cleaning an inorganic substrate with an aqueous solution A, (b) a step for forming a polymer film on all or a part of at least one surface of the inorganic substrate to produce a laminate, (c) a step for forming an electronic device on the polymer film of the laminate, and (d) a step for peeling the electronic device and the polymer film off the inorganic substrate, the aqueous solution A being one of (1)–(3). (1) The aqueous solution A is an alkaline aqueous solution that contains no more than 10 ppm of polyvalent metal ions that have a valence of two or more. (2) An alkaline aqueous solution that includes at least one compound selected from the group that consists of ammonia, urea, and organic alkali compounds. (3) An aqueous solution that includes at least one compound selected from the group that consists of perchlorate alkali metal salts and permanganate alkali metal salts.

(57) 要約: フレキシブル電子デバイスの製造工程における仮支持基板の再利用を可能とすることで、フレキシブル電子デバイス製造コストを低減する。(a) 無機基板を水溶液Aで洗浄する工程、(b) 前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程、(c) 前記積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成する工程、(d) 前記電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程を含み、前記水溶液Aが下記(1)～(3)のいずれかであることを特徴とするフレキシブル電子デバイスの製造方法。(1) 水溶液Aがアルカリ性水溶液であり、前記アルカリ性水溶液に含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量が10 ppm以下である(2) アンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択される1種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である(3) 過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：フレキシブル電子デバイスの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明はフレキシブルなディスプレイ、フレキシブルセンサーアレイ、ストレッチャブルな電子デバイスなどのフレキシブル電子デバイスの製造方法に関する。
- [0002] 情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダー、高速情報処理装置等における電子部品として、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子などの機能素子（デバイス）が用いられるが、これらは従来、ガラス、シリコンウエハ、セラミック基材等の無機基板上にて形成ないし搭載されるのが一般的であった。しかし、近年、電子部品の軽量化、小型・薄型化、フレキシビリティ化が求められるなか、高分子フィルム上に各種機能素子を形成する試みがなされている。
- [0003] 各種機能素子を高分子フィルム表面に形成するにあたっては、高分子フィルムの特性であるフレキシビリティを利用した、いわゆるロール・トゥ・ロールプロセスにて加工することが理想とされる。しかしながら、半導体産業、MEMS産業、ディスプレイ産業等の業界においては、これまでウエハまたはガラス基板等のリジッドな平面基板を対象としたプロセス技術が主流であった。そこで、既存インフラを利用して各種機能素子を高分子フィルム表面に形成するために、無機物（ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属板、金属箔など）からなるリジッドな基板を仮支持体として用い、高分子の溶液ないし前駆体溶液を塗布乾燥してフィルム化し、その上に、所望の素子（機能素子）を形成した後に支持体から剥離するというプロセスや、無機物からなる支持体にフィルムを仮固定し、フィルム状に所望の素子を形成した後に支持体から剥離するというプロセスが開発されている（特許文献１～３）。
- [0004] 一般に機能素子を形成する工程においては、比較的高温が用いられることが多い。例えば、ポリシリコンや酸化物半導体などの機能素子の形成におい

ては120～500℃程度の温度域が用いられる。低温ポリシリコン薄膜トランジスタの作製においては脱水素化のために450℃程度の加熱が必要になる場合がある。水素化アモルファスシリコン薄膜の作製においても150～250℃程度の温度域が必要になる。ここに例示した温度域は、無機材料にとってはさほど高い温度ではないが、高分子フィルムや、一般に高分子フィルムの貼り合わせに利用される接着剤にとっては、相当に高い温度であると云わざるを得ない。先に述べた高分子フィルムを無機基板に貼り合わせ、機能素子形成後に剥離するという手法に於いて、用いられる高分子フィルムや貼り合わせに用いられる接着剤、粘着剤にも十分な耐熱性が求められる所以であるが、現実問題としてかかる高温域にて実用に耐える高分子フィルムは限られている。また、従来の貼り合わせ用接着剤、粘着剤に至っては十分な耐熱性を有したものは、きわめて少ないのが現状であった。

[0005] 先に例示した、無機物からなる支持体に、高分子の溶液ないし前駆体溶液を塗布乾燥してフィルム化し、その上に、所望の素子を形成した後に支持体から剥離するプロセスは、高分子フィルムを無機基板に仮貼り付けする耐熱接着手段が得られないために考案された技術である。しかしながら、かかる手段により得られる高分子膜は、無機基板に強固に接着されていることから、無機基板から剥離しようとしても、脆く裂けやすいため、無機基板から剥離する際に機能素子を破壊してしまう場合が多い。特に大面積のデバイスを剥離することは極めて難度が高く、生産性は十分ではない。

[0006] 本発明者らは、このような事情に鑑み、機能素子を形成するための高分子フィルムと支持体との積層体として、耐熱性に優れ強靱で薄膜化が可能なポリイミドフィルムを、カップリング剤を介して無機物からなる支持体（無機層）に貼り合わせてなる積層体を提案している（特許文献4）。

[0007] 高分子フィルムは元来、柔軟な素材であり、多少の伸縮や曲げ伸ばしに支障はない。一方で高分子フィルム上に形成された電子デバイスは、多くの場合、無機物からなる導電体、半導体を所定のパターンにて組み合わせた微細な構造を有しており、微小な伸縮や曲げ伸ばしといったストレスによって、

その構造は破壊され、デバイスとしての特性は損なわれてしまう。このようなストレスは、電子デバイスを高分子フィルムごと、無機基板から剥離するときに生じやすい。

[0008] そこで本発明者らは、さらに改良を重ね、カップリング剤処理を行った無機基板に、部分的に不活性化処理を行い、カップリング剤の活性度の高い部分と低い部分を形成し、高分子フィルムを貼り合わせた際に、比較的剥離しにくい良接着部と、比較的剥離しやすい易剥離部とを作り、易剥離部に電子デバイスを形成し、高分子フィルムの易剥離部／良接着部との境目に切り込みを入れて、易剥離部のみを剥離することにより、電子デバイスに与えるストレスを減じた状態にて剥離可能とする技術を提案している（特許文献５）。

[0009] 一方で、これらのプロセスにて使用された無機基板、ガラス基板の再利用に関する提案がいくつかなされている。例えば特定化学構造を有するポリイミドフィルムをガラス状に形成し、該ポリイミドフィルムをガラス基板から剥がした後、ガラス基板をアルカリ洗浄すればガラス再利用が可能である技術が開示されている（特許文献６）。

また、ポリイミド前駆体をガラス基板に塗布し、特定の条件でポリイミドフィルム化を行えば、ガラス基板からポリイミドフィルムを剥がした後に、ガラス基板を溶剤洗浄、アルカリ液洗浄、UV洗浄、オゾン洗浄、超音波洗浄、洗浄剤による洗浄、フッ酸洗浄、アッシャー処理、加熱処理又はパフリング処理してガラスを再利用する技術が提案されている（特許文献７）。

さらに、ポリイミドとガラス基板を特定の手法で貼り合わせるにより、使用後のガラス基板を１０％水酸化ナトリウム溶液で洗浄することにより再利用を可能とする技術も提案されている（特許文献８）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献１：特開昭５８－９１４４６号公報

特許文献２：特開平１０－１２５９３０号公報

特許文献3：特開2000-243943号公報

特許文献4：特開2010-283262号公報

特許文献5：特開2013-010342号公報

特許文献6：特許6259028号公報

特許文献7：特開2015-199350号公報

特許文献8：特許6447135号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述した特許文献1～3に記載の技術によれば、高分子フィルムの剥離は難易度が高く、高分子フィルムを剥離した後の無機基板には高分子フィルムの端部、あるいは接着剤などの残滓が無機基板に強固に接着した状態で残存するため、無機基板を再利用するのは困難である。

また、上述した特許文献4、特許文献5に記載の積層体によれば、所謂接着剤、粘着剤を用いることなく、高分子フィルムと無機基板との貼り合わせが可能となり、さらにその積層体は薄膜デバイスを製作する際に必要な高温に暴露されても、高分子フィルムの剥離は生じない。従って当該積層体を、従来のガラス板やシリコンウエハなどの無機物の基板上に直接電子デバイスを形成するプロセスに供することが可能となる。しかしながら、云わば、仮支持基板として使用された無機物の基板には、高分子フィルムを接着するために用いられた処理などの痕跡や、剥離されずに残った高分子フィルムの残滓が残るため再利用が困難である。

[0012] 特許文献6～8は、かかる無機基板、主にはガラス基板の再利用を含む技術提案である。特許文献6ではアルカリ洗浄によりガラス基板の再利用が可能とされているが、具体的なアルカリ洗浄条件は示されていない。特許文献7にもアルカリ洗浄を含む各種洗浄処理、さらには加熱処理、バフイング処理にてガラス基板再利用が可能である旨が記載されているが、同様に具体的な処理条件などにはついては全く記載されていない。また加熱処理、アッシャー処理が例示されているが、これらの処理は有機成分の除去には効果があ

るが、無機成分の処理には効果が薄い。さらに元々付着していた有機成分が炭化して強固なこびり付きになる場合が多い。パフイング処理に至っては、ガラス面に傷をつける可能性が高く、再利用できる用途が狭くなり、少なくとも同じ用途に流用することは困難となる。特許文献8にて開示されている10%水酸化ナトリウム溶液に室温で20時間浸漬する処理については、有機成分からなる残滓を除去するには十分であるが、このレベルの強アルカリは、ガラス基板表面をも溶解する能力を有し、ガラス表面を過剰にエッチングしてしまう可能性が高く、ガラス基板の平面性が失われる可能性がある。特に、処理する表面に有機、無機の残滓が存在する場合、ガラス表面の溶解が不均質になり、マイクロクラック的な微小欠陥が発生することによりガラス自体が割れやすくなることがある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らはかかる課題を解決するために、仮支持基板となる無機基板を再利用する方法について鋭意研究を続けた結果、無機基板に残存する前回工程の残滓の効率的な除去が可能であり、かつ処理面を再利用可能な品質に仕上げるができる無機基板の処理技術を見出し、いかなる発明を完成した。

[0014] すなわち本発明は以下の構成からなる。

[1] (a) 無機基板を水溶液Aで洗浄する工程、

(b) 前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程、

(c) 前記積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成する工程、

(d) 前記電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程を含み、前記水溶液Aが下記(1)～(3)のいずれかであることを特徴とするフレキシブル電子デバイスの製造方法。

(1) 水溶液Aがアルカリ性水溶液であり、前記アルカリ性水溶液に含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量が10ppm以下である

(2) アンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択

される１種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である

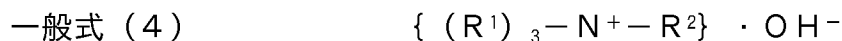
（３）過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である

〔２〕 前記（１）におけるアルカリ性水溶液が、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液であることを特徴とする〔１〕に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

〔３〕 前記（１）における（ａ）無機基板をアルカリ水溶液で洗浄する工程の後に、二価以上の多価金属イオンの含有量が１０ppm以下である中性の洗浄水にてリンスする工程を有することを特徴とする〔１〕または〔２〕に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

〔４〕 前記（１）におけるアルカリ水溶液中の水酸化物濃度が炭酸塩濃度より大きいことを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

〔５〕 前記（２）における有機アルカリ化合物が一般式（４）で示される水酸化アンモニウム化合物であることを特徴とする〔１〕に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。



〔一般式（４）中、 R^1 はH、又はC１～８のアルキル基、 R^2 はH、C１～８のアルキル基、又はC１～８のヒドロキシアルキル基を示し、 R^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。〕

〔６〕 前記（２）における水溶液Aが、さらにアルカリ金属水酸化物を含むことを特徴とする〔１〕または〔５〕に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

〔７〕 前記（２）における、（ａ）洗浄する工程が、

無機基板、尿素、および水を密閉容器に仕込み、６０℃以上、１５０℃以下の温度範囲に加温する工程を含むことを特徴とする〔１〕、〔５〕または〔６〕に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

〔８〕 前記（ｄ）電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離す

る工程の後、

(a)' 前記無機基板を水溶液 A で洗浄する工程、

(b)' 前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程、

(c)' 前記積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成する工程、

(d)' 前記電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程

を含み、前記水溶液 A が下記 (1) ~ (3) のいずれかであることを特徴とする [1] ~ [7] のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

(1) 水溶液 A がアルカリ性水溶液であり、前記アルカリ性水溶液に含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量が 10 ppm 以下である

(2) アンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択される 1 種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である

(3) 過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である

[9] 前記積層体が、高分子溶液を無機基板に塗布乾燥して高分子フィルムを形成することにより得られることを特徴とする [1] ~ [8] のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[10] 前記高分子溶液がポリイミド溶液であり、無機基板に乾燥塗布してポリイミドフィルムを形成することにより得られることを特徴とする [9] に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[11] 前記積層体がポリアミド酸溶液を無機基板に塗布後に乾燥と化学反応を行ってポリイミドフィルムを形成することにより得られることを特徴とする [1] ~ [10] のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[12] 前記積層体が、高分子フィルムと無機基板とをシランカップリング剤を介して接着することにより得られることを特徴とする [1] ~ [8]

のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[13] 前記積層体が、高分子フィルムと無機基板とを接着剤を用いて接着することにより得られることを特徴とする[1]～[8]のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[14] 前記積層体が、溶剤およびポリアミド酸を含むフィルムを無機基板に接着後、乾燥および化学反応を行ってポリイミドフィルムを形成することにより得られることを特徴とする[1]～[8]のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[0015] 本発明では、さらに以下の構成を含むことが好ましい。

[15] 前記(2)における有機アルカリ化合物がアミノアルコールであることを特徴とする[1]に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[13] 前記(2)における水溶液Aが、少なくとも、モノアミノエタノールと水酸化ナトリウムを含むことを特徴とする[1]に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、所定の水溶液Aによる洗浄を含む所定の処理を無機基板、好ましくはガラス基板に行うことで、ガラス基板を繰り返し使用することができ、フレキシブル電子デバイスの製造コストにおける変動費を大幅に削減することができる。

先に述べた通り、水溶液Aでガラス基板などの無機基板を洗浄処理することにより、無機基板表面に残存する有機物を除去し無機基板を再利用する技術については種々提案されている。ここで水溶液Aによる洗浄は、有機物、特に高分子化合物を加水分解し、主にはカルボン酸のアルカリ塩として水溶性化することにより無機基板表面を清浄化するものである。

[0017] しかし、本発明者らは、洗浄後のリンス工程において洗浄槽の内壁面に異物の付着を認め、分析の結果、付着異物は有機物と二価以上の価数を持つ金属からなる水不溶物であることを突き止めた。すなわち、異物は、系内に存在した二価以上の価数を有する多価金属イオンが、アルカリ洗浄処理により

水溶化した有機物と不溶塩を形成して槽内に析出したものと考えられる。

おそらくは、過剰な強アルカリが存在する場合には、これら不溶化作用は顕在化しないか、顕在化しても問題にならなかったわけであるが、洗浄後のリンス工程での希釈によりアルカリ濃度が低下するとこのような現象が顕在化したものと推察される。これら洗浄槽の内壁への付着異物は、当然ながら洗浄対象物である無機基板表面に付着して再汚染を引き起こす可能性が高い。

[0018] すなわち本発明において、水溶液 A は、前記 (1) ~ (3) のいずれかである。(1) では、洗浄処理に用いられるアルカリ水溶液中の二価以上の陽イオン、好ましくは金属イオン濃度を所定範囲に収めることは、かかる有機物と多価金属との不溶塩の生成を抑制し、洗浄された無機基板の再汚染を防止する作用を有する。

ここに系内に混入しやすい多価金属イオンは、アルカリ土類金属イオンであり、特にカルシウムイオン、マグネシウムイオンはアルカリ化合物中にも不純物として存在するため意図的に除去する必要がある。

[0019] 本発明で用いられるアルカリ水溶液に用いられる無機アルカリ化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。これらは工業用原料として安価に入手可能である。

[0020] これら水酸化物の水溶液は、空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを生成することは一般に知られている。本発明ではアルカリ水溶液による有機物の加水分解作用を維持するために、洗浄系内の水酸化物濃度が炭酸塩濃度より大きくなるように管理することが好ましい。炭酸塩濃度が水酸化物濃度より過剰になると、加水分解作用が低下し、水溶化した有機物が多価金属イオンとの不溶塩を形成しやすくなり、洗浄物の再汚染が生じやすくなる。よって本発明は、好ましくは、多価金属イオン濃度とともに、炭酸塩濃度を適切に管理することにより、清浄度の高い無機基板を得るための製造方法を実現するものである。

[0021] また (2) では、二価以上の金属イオンは、無機アルカリの不純物として

存在し、精製などでこれらの含有率を低減せしめることは可能であるが、完全に取り除くことはコスト面から難しいことから、アンモニア、尿素および有機アルカリ化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を含むアルカリ性溶液で洗浄する方法である。この方法であれば、不純物としての二価金属イオンの混入を阻止することは比較的容易い。

すなわち、無機アルカリと有機アルカリ化合物を組み合わせることで洗浄液を構成した場合には二価金属の混入を完全に防止することは難しいが、有機アルカリ化合物の作用により、溶解した有機物の不溶化を防止する作用を有するため、再汚染は防止される。

本発明の一つの形態として、無機基板、尿素、および水を密閉容器に仕込み、 60°C 以上、 150°C 以下の温度範囲に加温する工程を含むことを例示できる。尿素は水の存在下に加熱すると分解してアンモニアとなり、このアンモニアが強い洗浄作用を発揮する。この方法によれば少なくとも仕込みの際には無臭無害の尿素を使うことができ、回収時にはアンモニアはほぼ水溶液になっているため、例えば塩酸などで中和することにより塩化アンモニウムなどの固体として回収することができる。この方法を用いればアンモニア、塩酸、および塩化アンモニウムはいずれも加熱により蒸発ないし昇華して取り除くことができるため、基板の再利用のための処置が容易となる。当然のことながら元素構成的に酷似しているヒドラジンに比較して、はるかに安全である。

結果として本発明が特定するアンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を含むアルカリ性溶液を一度使用した無機基板の洗浄処理に用いることで、無機基板、好ましくはガラス基板を繰り返し使用することができ、フレキシブル電子デバイスの製造コスト工ストにおける変動費を大幅に削減することができる。前記加温温度は 70°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 80°C 以上である。また 140°C 以下が好ましく、より好ましくは 130°C 以下である。

[0022] また（３）では、過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金

属塩からなる群より選択される一種以上の化合物の水溶液にて洗浄する方法である。(3)の方法では、二価金属イオンに由来する不溶塩の析出が見られない。これは、おそらくは過塩素酸塩、過マンガン酸塩の有する強い酸化作用により有機物が、十分に低分子量化するまで分解されており、槽壁や無機基板に再付着するだけの粘着力を発揮できなかったものと推察される。結果として本発明が特定するこれらの化学薬品溶液を一度使用した無機基板の洗浄処理に用いることで、無機基板、好ましくはガラス基板を繰り返し使用することができ、フレキシブル電子デバイスの製造コストコストにおける変動費を大幅に削減することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明は、高分子フィルムと無機基板から構成される積層体の高分子フィルム面上に電子デバイスを形成した後に、無機基板から電子デバイスを高分子フィルムごと剥離してフレキシブル電子デバイスを得る製造方法における、無機基板の処理方法を規定したものである。

[0024] <電子デバイス>

本発明は電子デバイスの製造方法である。本発明における電子デバイスとは、トランジスタ、ダイオードなどの電子的能動素子、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動素子、外部刺激を電気信号に変換、ないし電気信号を他のエネルギーに変換するトランスデューサ、電源素子、蓄電素子、などの単一、ないしは異種複数を組み合わせて、なんらかの機能を実現した電子回路モジュール、システムの総称である。ただし、本発明はフレキシブルな電子デバイスの製造方法であるため、平面形状を有すること好ましく、特に能動素子については薄膜トランジスタなどの薄膜半導体を用いたデバイスが好ましい。さらに各電子デバイスは、互いにフレキシブルあるいはストレッチャブルな電氣的接合を介して連結されたものであっても良い。より具体的にはフレキシブルな表示素子、フレキシブルセンサーアレイ、フレキシブル光電変換素子、フレキシブル熱電変換素子、フレキシブルなトランスデューサ、MEMS素子、演算素子、記憶素子などである。フレキシブルな表示装置としては

有機EL表示装置、液晶表示装置、マイクロ発光ダイオード表示装置、電気泳動表示装置、量子ドット表示装置などが含まれる、またこれら表示装置に用いられるカラーフィルターアレイ、導光フィルム、なども含まれる。

[0025] <無機基板>

本発明においては高分子フィルムの支持体として無機基板を用いる。無機基板とは無機物からなる基板として用いることのできる板状のものであればよく、例えば、ガラス基板、セラミック基板、半導体ウエハ、金属板、金属箔など、および、これらを積層したものや複合化したもの、これらの繊維が含有されているものなどが挙げられる。

[0026] 無機基板として用いることができるガラス基板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス（96%シリカ）、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス（パイレックス（登録商標））、ホウケイ酸ガラス（無アルカリ）、ホウケイ酸ガラス（マイクロシート）、アルミノケイ酸塩ガラス等が含まれる。これらの中でも、線膨張係数が $5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下のものが望ましく、市販品であれば、液晶用ガラスであるコーニング社製の「コーニング（登録商標）7059」や「コーニング（登録商標）1737」、「EAGLE」、旭硝子社製の「AN100」、日本電気硝子社製の「OA10」、SCHOTT社製の「AF32」などが望ましい。

またこれらガラス基板の表面に、クロム、ニッケル、ニクロム、モリブデン、タングステンなどの金属や、金属酸化物、金属窒化物、窒化ケイ素、窒化アルミ、炭化ケイ素などの薄膜を形成した基板を用いても良い。

[0027] 前記無機基板の平面部分は、十分に平坦である事が望ましい。具体的には、表面粗さ R_a が例えば 10 nm 以下、好ましくは 3 nm 以下、より好ましくは 0.9 nm 以下である。また、表面粗さの $P-V$ 値が例えば 50 nm 以下、好ましくは 20 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以下である。これより粗いと、高分子フィルムと無機基板との接着強度が不十分となる場合がある。

前記無機基板の厚さは特に制限されないが、取り扱い性の観点より 10 m

m以下の厚さが好ましく、3 mm以下がより好ましく、1.3 mm以下がさらに好ましい。厚さの下限については特に制限されないが、例えば0.07 mm以上、好ましくは0.15 mm以上、より好ましくは0.3 mm以上が用いられる。

[0028] 本発明における無機基板としては、望ましくは、少なくとも面積が4900 cm²以上のサイズを対象とする。本発明の無機基板は、少なくとも短辺側が700 mm以上の実質的に長方形であることが好ましい。本発明において無機基板の面積は好ましくは5000 cm²以上であり、より好ましくは10000 cm²以上、さらに好ましくは18000 cm²以上である。また本発明における無機基板の長方形の短辺側長さは、好ましくは730 mm以上であり、より好ましくは840 mm以上であり、さらに好ましくは1000 mm以上である。なお、ここで「実質的に長方形」とは長方形の角のR、切り欠き、ノッチ、オリフラなどが許容されることを意味する。

[0029] <高分子フィルム>

本発明における高分子フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、全芳香族ポリエステル、その他の共重合ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、その他の共重合アクリレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、芳香族ポリイミド、脂環族ポリイミド、フッ素化ポリイミド、酢酸セルロース、硝酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリフェノール、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスチレン、ポリベンザゾール、ポリイミドベンザゾール、液晶ポリマー等のフィルムを用いることが出来る。

本発明ではこれら高分子フィルムのうち、縮重合反応により得られる高分子フィルム（縮合系の高分子フィルム）が好ましい。本発明において特に効果が顕著・有用であるものは、耐熱性が好ましくは100℃以上、より好ま

しくは150℃以上の高分子、所謂エンジニアリングプラスチックのフィルムである。ここに耐熱性とはガラス転移温度ないしは熱変形温度が100℃以上（好ましくは150℃以上）である性質を云う。本発明で好ましく用いられる縮重合高分子フィルム（縮合系の高分子フィルム）はポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリベンザゾール、ポリイミドベンザゾール、ポリエチレンナフタレートフィルム、液晶ポリマーフィルムであり、より好ましくはポリイミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム又は液晶ポリマーフィルムである。

[0030] 本発明で好ましく用いられる高分子フィルムはポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリベンゾオキサゾールフィルム、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムであり、芳香族ポリイミド、脂環族ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどを用いることが出来る。本発明を特にフレキシブルディスプレイ素子製造に用いる場合には、無色透明性を有するポリイミド系樹脂フィルムを用いることが好ましいが、反射型、ないし自発光型のディスプレイの背面素子を形成する場合においては、特にこの限りではない。

[0031] 一般にポリイミドフィルムは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（「前駆体フィルム」または「ポリアミド酸フィルム」ともいう）となし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。

本発明において好ましく用いられるポリイミドフィルムとしては、以下の化学組成を含むポリイミド樹脂から得られるポリイミドフィルムを例示できる。

・ピロメリット酸とジアミノジフェニルエーテルから得られるポリイミド樹脂、

- ・ ビフェニルテトラカルボンとフェニレンジアミンから得られるポリイミド樹脂、
- ・ ピロメリット酸とフェニレンジアミンから得られるポリイミド樹脂、
- ・ ジアミン成分にベンゾオキサゾール骨格を有するジアミン化合物を用いたポリイミド樹脂、
- ・ シクロヘキシルテトラカルボン酸、またはシクロブタンテトラカルボン酸を用いたポリイミド樹脂、
- ・ 脂環族テトラカルボン酸と、アミド結合を有する芳香族ジアミンを用いたポリイミド樹脂
- ・ フッ素を含有する単量体を用いたポリイミド樹脂、
- ・ イオウを含有する単量体を用いたポリイミド樹脂

これらはテトラカルボン酸またはジアミンのそれぞれにおいて主たる成分を例示したものであって、第二第三の成分を配合して共重合化したポリイミド樹脂、あるいは複数組成のポリイミドを組み合わせるポリマーブレンド、またはポリマーアロイ化したポリイミド樹脂、さらに無機フィラーやポリジメチルシロキサン成分を導入したポリイミド樹脂などを用いても良い。また異なる組成のポリイミド樹脂が厚さ方向に積層された構造を有するポリイミドフィルムを用いることもできる。

[0032] 本発明では高分子フィルムを無機基板に貼り合わせるにより、本発明の積層体を得ることができる。貼り合わせには公知の接着剤、粘着剤を利用することができる。また高分子フィルムおよび／または無機基板の表面処理により両者を接合して積層体とすることができる。

また、本発明では、高分子溶液あるいは高分子前駆体の溶液を無機基板に塗布し、乾燥することにより、あるいは必要に応じて加熱あるいは触媒を作用させるなどして化学反応を生じせしめ、高分子前駆体を目的とする高分子に変換させることにより本発明の積層体を得ることができる。高分子前駆体としては、例えば、ポリイミドの前駆体としてのポリアミド酸が挙げられる。

[0033] また両者の折衷的な手法として、高分子溶液ないし高分子前駆体溶液を自己支持性のある半乾燥フィルムの状態、すなわち溶剤と高分子、あるいは溶剤と高分子前駆体を含むフィルムを無機基板に接着して、その後に乾燥あるいは乾燥と化学反応を生じさせて高分子フィルムと無機基板の積層体とする方法を用いることもできる。

[0034] 高分子フィルムの厚さは、好ましくは厚さ $3\ \mu\text{m}$ 以上 $120\ \mu\text{m}$ 以下である。機械特性が良好となることから好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以上である。また、透明性が良好となることから $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $80\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $60\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0035] 本発明の積層体は、高分子フィルムと無機基板とをシランカップリング剤または接着剤を介して接着することも好ましい。

[0036] <シランカップリング剤 (SCA)>

本発明において、シランカップリング剤とは、Si (ケイ素) の成分を10質量%以上含有する化合物をいう。さらに構造中にアルコキシ基を有するものであることが好ましい。また、メチル基が入っていないことが望ましい。シランカップリング剤層を用いることで高分子フィルムと無機基板との中間層を薄くできるので加熱中の脱ガス成分が少なく、ウェットプロセスにおいても溶出しにくく、仮に溶出が起きても微量にとどまるという効果が出る。シランカップリング剤は、耐熱性が向上するため酸化ケイ素成分を多く含むものが好ましく、特に 400°C 程度の温度での耐熱性を有するものであることが好ましい。シランカップリング剤層の厚さは $0.2\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。フレキシブル電子デバイスとして使用する範囲としては、 $100\ \text{nm}$ 以下 ($0.1\ \mu\text{m}$ 以下) が好ましく、より望ましくは $50\ \text{nm}$ 以下であり、更に望ましくは $10\ \text{nm}$ である。通常に作製すると、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以下程度となる。また、極力シランカップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、 $5\ \text{nm}$ 以下でも使用可能である。 $1\ \text{nm}$ 以下では、剥離強度が低下或は、部分的に付かない部分が出るおそれがあるため、 $1\ \text{nm}$ 以上であるこ

とが望ましい。

[0037] 本発明におけるシランカップリング剤は、特に限定されるものではないが、アミノ基或はエポキシ基を持ったものが好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリス-(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このうち好ましいものとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシ

ラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで耐熱性を要求する場合、Siとアミノ基などの間を芳香族でつないだものが望ましい。

[0038] <接着剤>

本発明における接着剤とは、高分子フィルムと無機基板を接着する目的で用いられる接着剤であって、電子デバイスの形成工程に耐えうる接着剤が好ましい。具体的にはエポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、ポリエステル-メラミン系接着剤、ポリウレタン樹脂系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、シリコーン系接着剤、フッ素樹脂系接着剤などを例示できる。かかる接着剤は、少なくとも150℃の温度にて容易に熱変形しないこと、電子デバイス形成プロセスを阻害するガス放出が無い事、ウェットプロセス時に不純物などの溶出が無い事が求められ、また電子デバイス形成後には、容易に剥離することが求められる。なおこの際の剥離手段には、無機基板側から強い光を照射するいわゆるレーザー剥離などの公知の手法を利用することができる。本発明では特にシリコーン系接着剤が好ましい。接着剤層の厚さは、フレキシブル電子デバイスとして使用する範囲としては、100nm超(0.1μm超)であることが好ましく、より好ましくは0.5μm以上であり、さらに好ましくは1μm以上である。また、50μm以下であることが好ましく、より好ましくは20μm以下であり、さらに好ましくは10μm以下である。

[0039] <フレキシブル電子デバイスの製造手段>

本発明の積層体を用いると、既存の電子デバイス製造用の設備、プロセスを用いて積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成し、積層体から高分子フィルムごと剥離することで、フレキシブルな電子デバイスを作製することができる。

[0040] <無機基板からの高分子フィルムの剥離手段>

高分子フィルムを支持体から剥離する手段については特に限定されず、公知の方法を用いればよい。積層体から高分子フィルムを剥離する方法としては、無機基板側から強い光を照射し、無機基板と高分子フィルム間の接着部位を熱分解、ないし光分解させて剥離する方法、あらかじめ接着強度を弱めておき、高分子フィルムの弾性強度限界値未満の力で高分子フィルムを引きはがす方法、加熱水、加熱蒸気などに晒し、無機基板と高分子フィルム界面の結合強度を弱めて剥離させる方法などを例示することが出来る。

[0041] 他の剥離方法としては、ピンセットなどで端から捲る方法、デバイス付きの高分子フィルムの切り込み部分の1辺に粘着テープを貼着させた後にそのテープ部分から捲る方法、デバイス付きの高分子フィルムの切り込み部分の1辺を真空吸着した後にその部分から捲る方法、あるいは予め高分子フィルムの一部を無機板に接着しない、ないし高分子フィルムの一部を無機基板からはみ出させることにより掴みシロを得る方法等を採用できる。

[0042] <洗浄>

本発明は、無機基板を、水溶液Aにて洗浄処理する。ここに洗浄とは洗浄液である水溶液Aに被洗浄物である無機基板を一定時間以上暴露することを云う。暴露とは、無機基板と処理液を直接的に接触させることを意味し、簡便には、処理液に浸漬すればよい。処理液に浸漬した状態で処理液を適度に攪拌することは好ましい態様である。処理液を流動させながら基板に接触させるのも好ましい態様のひとつである。例えば吐出穴から処理液をシャワー状、あるいはスプレー状に吐出して無機基板に処理液を接触させることができる。

[0043] <水溶液 A>

本発明における水溶液 A は、下記 (1) ~ (3) のいずれかである。

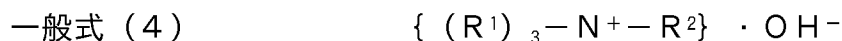
[0044] <水溶液 A (1)>

まず (1) について説明する。(1) は、水溶液 A がアルカリ性水溶液 (以下、単にアルカリ水溶液ともいう。) であり、前記アルカリ性水溶液に含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量が 10 ppm 以下である (以下水溶液 A (1) ともいう。)。アルカリ水溶液とはアルカリ化合物の水溶液を意味する。アルカリ化合物としては無機アルカリが好ましく、より具体的にはアルカリ金属の水酸化物である水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムが好ましい。

アルカリ水溶液の好ましい濃度の下限は 0.01 mol/L 以上であり、好ましくは 0.03 mol/L であり、さらに好ましくは 0.1 mol/L である。また濃度の上限は 2.5 mol/L であり、好ましくは 1.2 mol/L であり、さらに好ましくは 0.5 mol/L である。アルカリ濃度を所定の範囲に収めることにより、無機基板表面の有機物の適切な分解除去が可能であり、また無機基板の表面を過度にエッチングしてダメージを与えることも回避される。

[0045] <水溶液 A (2)>

次に (2) について、説明する。(2) は、水溶液 A がアンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択される 1 種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である (以下、水溶液 A (2) ともいう。)。ここに有機アルカリ化合物としては一般式 (4) で示される水酸化アンモニウム化合物であることが好ましい。



一般式 (4) 中、 R^1 は H (水素)、又は C 1 ~ 8 (炭素数 1 ~ 8) のアルキル基であることが好ましい。 R^1 のより好ましい C (炭素) 数は 2 ~ 7 であり、さらに好ましくは 3 ~ 6 である。また、 R^2 は H (水素)、C 1 ~ 8 (炭素数 1 ~ 8) のアルキル基、又は C 1 ~ 8 (炭素数 1 ~ 8) のヒドロキシア

ルキル基であることが好ましい。R²のより好ましいC（炭素）数は2～7であり、さらに好ましくは3～6である。複数あるR¹は、同一であってもよいし異なってもよい。ただし、全てのR¹およびR²が水素であることはない。

水酸化アンモニウム化合物としては水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラオクチルアンモニウムを例示することができる。

本発明では有機アルカリ化合物として、モノアミノエタノール、ジアミノエタノール、トリアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノ基を有する低級アルコール化合物を用いることもできる。

[0046] さらに本発明では有機アルカリ化合物と無機アルカリ化合物を併用することが可能である。より具体的には無機アルカリ化合物としてアルカリ金属の水酸化物である水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどを使用することができる。有機アルカリ化合物と無機アルカリ化合物を併用する場合、有機アルカリ化合物を過剰に用いることが好ましい。有機アルカリ化合物と無機アルカリ化合物の好ましい比率（質量比）は、有機アルカリ化合物／無機アルカリ化合物＝50超～100未満／50未満～0超であり、より好ましくは60～90／40～10であり、さらに好ましくは70～80／30～20である。

本発明ではモノエタノールアミンと水酸化ナトリウムを含むアルカリ性溶液を一つの好ましい態様として示すことができる。

アルカリ性溶液の好ましい濃度の下限は全アルカリ化合物の含有量として、0.01mol/L以上であり、より好ましくは0.03mol/Lであり、さらに好ましくは0.1mol/Lである。また濃度の好ましい上限は2.5mol/Lであり、より好ましくは1.2mol/Lであり、さらに好ましくは0.5mol/Lである。アルカリ濃度を所定の範囲に収めることにより、無機基板表面の有機物の適切な分解除去が可能であり、また無機

基板の表面を過度にエッチングしてダメージを与えることも回避される。

[0047] <水溶液 A (3)>

次に (3) について、説明する。(3) は、水溶液 A が過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である（以下、水溶液 A (3) ともいう。）。(3) では、無機基板を、水溶液 A (3) にて洗浄処理する。

過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物の水溶液の好ましい濃度の下限は、 0.01 mol/L 以上であり、好ましくは 0.03 mol/L であり、さらに好ましくは 0.1 mol/L である。また濃度の好ましい上限は 2.5 mol/L であり、好ましくは 1.2 mol/L であり、さらに好ましくは 0.5 mol/L である。化合物の濃度を所定の範囲に収めることにより、無機基板表面の有機物の適切な分解除去が可能であり、また無機基板の表面を過度にエッチングしてダメージを与えることも回避される。

[0048] 過塩素酸アルカリ金属塩の水溶液は塩素酸アルカリ金属塩の水溶液を電気分解することにより得ることができる。電気分解を伴う過塩素酸アルカリ金属塩の水溶液の調製には既存の方法を用いれば良く、例えば公表特許公報 2019-524991 号公報、公開特許公報 2013-91829 号公報、公開特許公報 2011-58043 号公報などにて開示されている技術を用いれば良い。なおアルカリ金属塩としてはナトリウム塩が水溶性が高いために好ましく用いられる。

[0049] 過マンガン酸アルカリ金属塩を用いる場合には、過マンガン酸アルカリ金属塩の水への飽和溶解度の 9 割以下の濃度とし、かつ、pH を 10-14 程度に保てる量の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを添加することが好ましい。アルカリ塩としてはカリウム塩が好ましく用いられる。一例として、過マンガン酸カリウム 20-80 g/リットル、水酸化ナトリウム 10-60 g/リットルの混合水溶液を例示できる。

[0050] <多価金属イオン>

本発明における水溶液Aに含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量は10ppm(mg/L)以下であることが好ましく、より好ましくは5ppm(mg/L)以下である。なお、下限については検出限界があるため、特には設けない。

ここに多価金属イオンとしては アルカリ土類金属、遷移金属の二価～六価のイオンであり、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ヒ素、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、タングステン、タリウム、鉛、ビスマスなどのイオンを例示できる。

これらの中でも特に注目すべき多価イオンは、水ないしアルカリ金属の不純物として持ち込まれやすいカルシウム、マグネシウム、配管や浴槽材質由来の鉄、ニッケル、クロム、バナジウム、マンガン、モリブデンのイオンである。

これら多価金属イオンの濃度は、イオン化せず（すなわち溶解せず）に固体状態でアルカリ水溶液内に存在していた金属分を遠心沈降法で沈降させ、上澄み部分を加熱して得られた蒸発乾固物の原子吸光分析によって求めることができる。

なお、本発明の多価金属イオン濃度は、上記の分析方法により検出された金属元素の内、二価以上の価数を有する全金属の総和である。

[0051] 前記多価金属イオンを低減させるためには、例えば、水道水をイオン交換樹脂により脱イオン処理を行い、さらに超純水用カラムフィルターでろ過して超純水を作製する。次いで、所望の濃度となるように精製された高純度アルカリ化合物を添加し、溶解させることが挙げられる。

[0052] 本発明の水溶液Aは、好ましくは温度5～90℃で用いられる。処理効果は温度に依存するため、処理工程のライン速度に応じて温度を調整することで、他のプロセスとの間の時間調整が可能となる。ただし、高温では水の揮

発速度が早くなり、アルカリ水溶液の濃度管理が困難になる場合がある。

本発明のアルカリ水溶液への暴露時間は、浸漬洗浄の場合には10秒から1時間程度、スプレーなど流動状態のアルカリ水溶液に暴露させる場合には5秒から10分間が好ましい。

[0053] <酸中和>

本発明では、水溶液Aによる洗浄の後に、水洗によって無機基板に付着したアルカリ水溶液を除去し、さらに希酸水溶液により中和処理（酸中和工程と呼ぶ）を行い、その上でもう一度水洗することが好ましい。特に、水溶液A（1）および水溶液A（2）はアルカリ性の水溶液であるため、酸中和を行うことが好ましい。ここに希酸水溶液としては希硫酸、希塩酸、酢酸水溶液、クエン酸水溶液を好ましく用いることができる。希酸濃度は好ましくは $0.0001\text{ mol/L} \sim 0.05\text{ mol/L}$ である。

[0054] <水洗（リンス）>

本発明においては、水溶液Aでの洗浄後、好ましくは酸中和工程後の洗浄水として、二価以上の多価金属イオンの含有量が10ppm以下である中性の洗浄水を用いてリンスすることが好ましい。洗浄工程に用いられるアルカリ水溶液中の多価金属イオン濃度を所定範囲に管理したとしても、その後の水洗工程で多価金属イオンが存在すると、無機基板表面に残存する可能性がある有機物の加水分解物が不溶塩化して基板表面に固着物を生成する可能性があることから、多価金属イオンの含有量は5ppm以下であることが好ましい。

リンスとは、前記洗浄工程で使用したアルカリ水溶液、および酸中和工程で使用した希酸水溶液を洗い流す（水洗）操作をいう。そのため、リンスは、前記（a）無機基板をアルカリ水溶液で洗浄する工程の後、かつ、（b）前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程の前に行うことが好ましい。

また、洗浄液（リンス液）は、例えば、水道水をイオン交換樹脂により脱イオン処理を行い、さらに超純水用カラムフィルターでろ過して超純水のリ

ンス液を作製することができる。洗浄液のpHは6.5以上7.5以下であることが好ましく、6.8以上7.2以下であることがより好ましく、6.9以上7.1以下であることがさらに好ましい。

[0055] <炭酸塩濃度>

先に述べたように、アルカリ水溶液中の炭酸塩濃度が水酸化物濃度より過剰になると、加水分解作用が低下し、水溶化した有機物が多価金属イオンとの不溶塩を形成しやすくなり、洗浄物の再汚染が生じやすくなる。

アルカリ水溶液による処理を密閉系で行うことは炭酸塩濃度を抑えるうえで好ましい態様であるが、浸漬洗浄、スプレー洗浄、何れの洗浄法においても、被洗浄物を出し入れする必要があるため、完全に密閉することは困難である。したがって定期的にサンプリングを行い、炭酸塩濃度を管理することは好ましい態様である。炭酸塩濃度は、電位差滴定法による逐次分別滴定法によって求めることができる。

水酸化物濃度と炭酸塩濃度の質量比（水酸化物／炭酸塩）としては、100／0～50超／50未満であることが好ましく、より好ましくは99.9／0.1～90／10であり、さらに好ましくは99.8／0.2～99／1である。

[0056] <無機基板の再利用>

本発明の無機基板は、フレキシブル電子デバイスを含む高分子フィルムを剥離した後、再度前記（a）～（d）工程を経ることで再利用することができる。すなわち一度使用した無機基板を再度洗浄処理することにより、無機基板の同じ面、ないし裏側の面に高分子フィルムを形成して、再びフレキシブル電子デバイスの製造に用いることが可能となる。

具体的には、前記（d）電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程の後、

（a）' 前記無機基板を水溶液Aで洗浄する工程、

（b）' 前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程、

(c)' 前記積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成する工程、
(d)' 前記電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程

を含み、前記水溶液Aが下記(1)～(3)のいずれかである工程を経ること
で、再度フレキシブル電子デバイスを製造することができる。さらに前記
(d)' 工程で剥離した無機基板を同様に再利用することができる。

(1) 水溶液Aがアルカリ性水溶液であり、前記アルカリ性水溶液に含ま
れる二価以上の多価金属イオンの含有量が10ppm以下である。

(2) アンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択
される1種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である。

(3) 過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からな
る群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である。

実施例

[0057] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発
明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例に
おける物性の評価方法は下記の通りである。

[0058] <高分子フィルムの厚さ>

高分子フィルムの厚さは、マイクロメーター（ファインリ्यूフ社製「ミ
リトロン1245D」）を用いて測定し、10点の平均値を求めた。

[0059] <高分子フィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度>

測定対象とする高分子フィルムから、流れ方向（MD方向）及び幅方向（
TD方向）がそれぞれ100mm×10mmである短冊状の試験片を切り出
し、引張試験機（島津製作所社製「オートグラフ（登録商標）；機種名AG
ー5000A」）を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mm
の条件で、MD方向、TD方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強
度および引張破断伸度を測定し、MD方向およびTD方向で測定した全測定
値の平均値を得た。

[0060] <高分子フィルムの線膨張係数（CTE）>

測定対象とする高分子フィルムの流れ方向（MD方向）および幅方向（TD方向）について、下記条件にて伸縮率を測定し、15℃の間隔（30℃～45℃、45℃～60℃、…）での伸縮率／温度を測定し、この測定を300℃まで行って、MD方向およびTD方向で測定した全測定値の平均値を線膨張係数（CTE）として算出した。

機器名 ; MACサイエンス社製「TMA4000S」
試料長さ ; 20 mm
試料幅 ; 2 mm
昇温開始温度 ; 25℃
昇温終了温度 ; 400℃
昇温速度 ; 5℃／分
雰囲気 ; アルゴン
初荷重 ; 34.5 g／mm²

[0061] ＜多価金属イオン濃度＞

測定対象の液体を、遠心分離機にて回転数2500 rpm（遠心加速度 900G）にて60分間遠心分離を行い、上澄み部を取り出して、陶器製の蒸発皿に入れ、150℃30分間加熱して乾燥固化して試料を作製した。当該試料を用い、原子吸光法による定量分析を行い、検出された金属分からアルカリ金属と銀を除き、残りを合計して多価金属イオン濃度とした。検量線は林純薬工業株式会社製の原子吸光分析用金属標準液ARグレードを用いて作成した。

なお、意図的に添加している成分であるK、Naとピークが過大であるため、検出下限値は0.1 ppm程度である。さらに、アルカリ水溶液調製で用いた原料水から検出されなかった元素は、測定から除外している。

[0062] ＜水酸化物濃度、炭酸塩濃度＞

0.1 mol/Lの塩酸標準液と自動滴定装置（平沼産業株式会社製）を用いた逐次分別滴定法により水酸化物濃度と炭酸塩濃度を求めた。なお、分析対象の濃度が高い場合には、1 g／L以下となるように、超純水にて希釈して分

析を行った。

[0063] <外観検査、ブリスター欠点密度>

欠点検査装置により大きさ $30\mu\text{m}$ 以上のブリスター欠点の個数をカウントし、 100cm^2 あたりの個数にて以下の様にランク分けを行った。

◎：0～1個/ 100cm^2

○：2個以上5個以下

△：6個以上15個以下

×：16個以上100個以下

××：101個以上

また、フィルムの剥離性などのハンドリング性とシワ有無などの外観品位を観察して記録した。

[0064] <ポリアミド酸（PAA）溶液（ワニス）Vaの調製>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール（DAMBO）223質量部と、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）4416質量部とを加えて完全に溶解させ、次いで、ピロメリット酸二無水物（PMDA）217質量部とともに、滑材としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST30」）とをシリカ（滑材）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて0.09質量%になるように加え、 25°C の反応温度で36時間攪拌して、表1に示す還元粘度を有する褐色で粘調なポリアミド酸（PAA）溶液Vaを得た。

[0065] <ポリアミド酸フィルムGFaおよびポリイミドフィルムIFaの作製>

上記で得られたポリアミド酸溶液Vaを用い、スリットダイを用いて幅800mmの長尺ポリエステルフィルム（東洋紡株式会社製「A-4100」）の平滑面（無滑材面）上に、最終膜厚（イミド化後の膜厚）が $18\mu\text{m}$ となるように塗布し、 105°C にて15分間乾燥し、自己支持性のあるポリアミド酸フィルムGFaを得た。ここでポリアミド酸フィルムGFaの一部をポリ

エステルフィルムごと巻き取りポリアミド酸フィルムロールとした。

次いで、残りのポリアミド酸フィルムGFaをポリエステルフィルムから剥離して、ピンテンターによって、1段目150℃×5分、2段目220℃×5分、3段目495℃×10分、熱処理を施してイミド化させ、両端のピン把持部分をスリットにて落とし、幅645mmの長尺ポリイミドフィルムIF1（1000m巻き）を得た。得られたフィルムIFaの特性を表1に示す。

[0066] <ポリアミド酸（PAA）溶液（ワニス）Vbの調製>

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、176.5質量部の1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（CBDA）、31.0質量部の4,4'-オキシジフタル酸（ODPA）、160.1質量部の2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル（TFMB）、113.6質量部の4-アミノ-N-（4-アミノフェニル）ベンズアミド（DABAN）、2000質量部のN,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）を仕込んで溶解させた後、室温で24時間攪拌した。その後、1000gのN,N-ジメチルアセトアミドで希釈し、還元粘度4.50dl/gのポリアミド酸溶液（ワニス）Vbを得た。

[0067] <ポリアミド酸フィルムGFb、ポリイミドフィルムIFb作製>

前記ポリアミド酸溶液Vbを、ダイコーターを用いて、ポリイミドフィルム作製支持体である1300mm幅のポリエステルフィルム（東洋紡株式会社製「A-4100」）の平滑面（無滑材面）上に塗布し（塗工幅1200mm）、90～115℃にて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して両端をカットし、ポリアミド酸フィルムGFbを得た。ここでポリアミド酸フィルムGFbの一部をポリエステルフィルムごと巻き取りポリアミド酸フィルムロールとした。

次いで、残りのポリアミド酸フィルムGFbをピンテンターによって、最終ピンシート間隔が1140mmとなるように搬送し、1段目170℃で2

分間、２段目２３０℃で２分間、３段目３５０℃で６分間として熱処理を施し、その後、２分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端部の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、厚さ２５μmのポリイミドフィルムＩＦbを得た。得られたフィルムＩＦbの特性を表１に示す。

[0068] [表1]

ポリアミド酸（PAA）溶液		V a	V b
PAA 溶液組成	テトラカルボン酸	PMDA	CBDA
		—	ODPA
	ジアミン	DAMBO	TFMB
		—	DABAN
	滑剤（S i O 2）	DMAC—ST30	DMAC—ST30
	溶剤	DMAC	DMAC
ポリアミド酸フィルム（GF）		GFa	GFb
ポリイミドフィルム（IF）		IFa	IFb
IF特性	厚さ [μm]	18	25
	引張強度 [MPa]	420	340
	引張破断伸度 [%]	38	24
	引張弾性率 [GPa]	8.1	3.8
	線膨張係数（CTE） [ppm/K]	2.3	34.5
	外観	褐色	無色透明

[0069] ＜アルカリ水溶液の調製A（１）－１（実施例）＞

イオン交換樹脂により脱イオン処理を行った水をさらに超純水用カラムフィルターでろ過して得られた超純水を原料水とし、ポリエチレン（PE）容器に入れ、精製された高純度水酸化カリウムを、水和熱により液温が５０℃を超えないように注意深く徐々に添加し、１mol/Lの水酸化カリウム水溶液を得た。これをアルカリ水溶液KQ1とする。

[0070] ＜アルカリ水溶液の調製A（１）－２（比較例）＞

イオン交換処理ならびに超純水カラム処理を行っていない水道水を原料水

として用いた以外はアルカリ水溶液の調製 A (1) - 1 と同様に操作し、アルカリ水溶液 K Q 2 を得た。

[0071] <アルカリ水溶液の調製 A (1) - 3 (比較例)>

アルカリ水溶液 K Q 1 を、ポリエチレン製容器からステンレス鋼 (S U S) 製の容器に入れ代えて、25℃にて48時間保持した後に再びポリエチレン製容器に戻し、これをアルカリ水溶液 K Q 3 とした。

[0072] <アルカリ水溶液の調製 A (1) - 4 (実施例)>

アルカリ水溶液の調製 1 で用いた超純水と水道水を 5 / 1 (質量比) の割合で混合した水を用いた以外は同様に操作し、アルカリ水溶液 K Q 4 を得た。

[0073] <アルカリ水溶液の調製 A (1) - 5 (実施例)>

アルカリ水溶液の調製 1 で用いた水酸化カリウムの代わりに高純度水酸化ナトリウムを、濃度を 0.2 mol / L となるように溶解した以外は同様に操作して、アルカリ水溶液 N Q 1 を得た。

得られたアルカリ水溶液の分析結果を表 2 に示す。K ないし N a のピークが過大であるため測定限界は 0.1 ppm 程度となった。K Q 1 の多価金属イオン濃度は便宜上の合計値である。本発明の要件 (1) を満たすアルカリ水溶液は K Q 1 と K Q 4、N Q 1 である。

[0074]

[表2]

アルカリ水溶液		A (1) - 1	A (1) - 2	A (1) - 3	A (1) - 4	A (1) - 5
		K Q 1	K Q 2	K Q 3	K Q 4	N Q 1
アルカリ化合物		KOH	KOH	KOH	KOH	NaOH
原料水		超純水	水道水	超純水	超純水+水道水	超純水
濃度	mol / L	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2
容器		PE	PE	SUS→PE	PE	PE
金属 (イオン) 濃度 [ppm]	Na	1200	1200	1200	1200	(over)
	K	(over)	(over)	(over)	(over)	80
	Mg	<0.1	8	<0.1	1.5	<0.1
	Ca	<0.1	32	<0.1	6.2	0.5
	Fe	<0.1	1	14	<0.1	<0.1
	Ni	<0.1	<0.1	3	<0.1	<0.1
	Cr	<0.1	<0.1	5	<0.1	<0.1
	V	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1
	Zn	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	As	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
多価金属イオン合計 [ppm]		(<0.9)	41	22.5	7.8	0.5
水酸化物／炭酸塩 (質量比)		99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5

[0075] <アルカリ性溶液の調製A (2) - 1 (実施例)>

キシダ化学株式会社製アンモニア水 (28質量%) の原液を、超純水にて

15質量%まで希釈し、アルカリ性溶液A(2)-1として用いた。

[0076] <アルカリ性溶液の調製A(2)-2(実施例)>

昭和電工株式会社製工業用TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)25質量%溶液を、超純水にて20質量%に希釈し、アルカリ性溶液A(2)-2として用いた。

[0077] <アルカリ性溶液の調製A(2)-3(実施例)>

モノエタノールアミン45質量部、および水酸化ナトリウム25質量部を、超純水30質量部を混合し、アルカリ性溶液A(2)-3とした。

[0078] <洗浄液A(3)-1(過塩素酸ナトリウムを含む水溶液)の調製>

イオン交換樹脂により脱イオン処理を行った水をさらに超純水用カラムフィルターでろ過して得られた超純水を原料水とした。次いで、前記原料水をポリエチレン(PE)容器に入れ、精製された塩素酸ナトリウムを、浴温が $40^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ となるように制御し添加し、 1mol/L の塩素酸ナトリウム水溶液を得た。得られた塩素酸ナトリウム水溶液を、白金電極を有する電解槽に移し、イオンクロマトグラフィにより過塩素酸イオン量をモニターしつつ、過塩素酸イオン/塩素酸イオン(mol比)が1以上となるまで電解操作を行い、過塩素酸ナトリウムを含む洗浄液A(3)-1を得た。

[0079] <洗浄液A(3)-2(過マンガン酸カリウムを含む水溶液)の調製>

イオン交換樹脂により脱イオン処理を行った水をさらに超純水用カラムフィルターでろ過して得られた超純水を原料水とした。次いで、前記原料水をポリエチレン(PE)容器に入れ、精製された過マンガン酸カリウムと高純度水酸化カリウムを、水和熱により液温が 50°C を超えないように注意深く徐々に添加し、過マンガン酸カリウム 0.5mol/L 、水酸化ナトリウム 0.3mol/L の水溶液を得た。これを洗浄液A(3)-2とする。

[0080] <実施例1 IFラミ法による積層体(A(1))>

(IFラミ法による第一世代の積層体)

無機基板として、ガラス基板($370 \times 470\text{mm}$ 、厚さ 0.7mm のコーニング社製LotusGlass)を用いた。無機基板の洗浄処理として

、40℃に調温したアルカリ水溶液KQ1に浸漬し、10分間揺動した後に、アルカリ水溶液の調製で用いた超純水に揺動させながら浸漬してリンスした後、0.05mol/Lの希塩酸に1分間浸漬し、再度超純水でリンス（浸漬）の後120℃のクリーンドライエアにて乾燥させた。

洗浄後の無機基板を、40℃に調温された密閉チャンバー内で、シランカップリング剤：N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランの蒸気に5分間暴露し、その後にクリーン窒素中にて100℃にて15分間加熱を行い無機基板の表面処理を行った。

[0081] ポリイミドフィルムI Faの片面に窒素雰囲気下にて大気圧プラズマ処理を行い、プラズマ処理フィルムとした。次いで、該プラズマ処理面と表面処理を行った無機基板とが重なるようにホットロールラミネータで貼り合わせを行い、貼り合わせ後に150℃にて10分間加熱し、第一世代の積層体MLia-KQ1-1Gを得た。ここに示した積層体作製プロセスをI Fラミ法とする。I Fラミ法では、無機基板とフィルムの間に実質的に接着剤層が存在しないため、基板ないしフィルムの平面性が悪い場合、あるいは基板／フィルム間に異物などが入った場合には、フィルム的一部分がテント状に浮いたブリスター欠点が生じることがあるが、得られた積層体には目視で検出できるサイズ（10μm以上）のブリスター欠点は見られなかった。

電子デバイス作製の模擬操作として、得られた積層体のフィルム面にCVD装置によりアモルファスシリコン膜を作製した。プロセス最高温度は320℃である。模擬操作の後、積層体からアモルファスシリコン薄膜が堆積したフィルムを、フィルム端に刃物を入れて切っ掛けを作り剥離した。剥離時に特に異常は認められなかった。

[0082] （I Fラミ法による第二世代の積層体）

電子デバイス作製模擬操作の後、前記第一世代の積層体MLia-KQ1-1Gからフィルムを剥離したガラス基板を、第一世代の積層体作製におけるヴァージンのガラス基板の代わりに用いた以外は、第一世代と同様に操作し、第二世代の積層体MLia-KQ1-2Gを得た。得られた第二世代積層体を用いて、同様に

電子デバイス作製の模擬操作を行った。

[0083] (I F ラミ法による第三世代、第四世代の積層体)

以下同様に、一世代前の積層体からフィルムを剥離した基板の再利用を繰り返し、それぞれの世代での異物密度、品位ハンドリング性などを評価した。結果を表3に示す。少なくとも第四世代までは繰り返し基板の再利用が可能であることが確認された。

[0084] <比較例1、2、実施例2、3>

表3に示すように、アルカリ水溶液KQ2、KQ3、KQ4、NQ1をそれぞれ用いて洗浄したガラス基板とI F ラミ法による積層体作製を行い、実施例1と同様の電子デバイス作製模擬操作と、フィルム剥離後のガラス基板の再利用を第四世代まで繰り返し、積層体の状態を評価、観察した。結果を表3に示す。Ca、Mgイオンを過剰に含むアルカリ水溶液を用いた比較例1では、積層体に次第にブリスター欠点が増える様子が観察された。比較例2についても同様である。一方の実施例2、実施例3では、少なくとも第四世代までは繰り返し再利用が可能であることが示された。

[0085] <実施例4>

ポリイミドフィルムI F aの代わりにポリイミドフィルムI F bを用いた以外は実施例1と同様に操作し、第四世代までの基板のリサイクル性を評価した。結果を表3に示す。実施例1と同様に良好な結果であった。

[0086]

[表3]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	積層体 無機基板 洗浄アルカリ水溶液 使用フィilm 積層板作製法 ブリストア欠点密度	MLia-KQ1-1G ガラス KQ1 浸漬 IFa IFラミ法 ◎	MLia-KQ2-1G ガラス KQ2 浸漬 IFa IFラミ法 ◎	MLia-KQ3-1G ガラス KQ3 浸漬 IFa IFラミ法 ◎	MLia-KQ4-1G ガラス KQ4 浸漬 IFa IFラミ法 ◎	MLib-KQ1-1G ガラス KQ1 浸漬 IFb IFラミ法 ◎
第一世代	品位・他	良好	良好	良好	良好	良好
	積層体	MLia-KQ1-2G 1G再利用ガラス	MLia-KQ2-2G 1G再利用ガラス	MLia-KQ3-2G 1G再利用ガラス	MLia-KQ4-2G 1G再利用ガラス	MLib-KQ1-2G 1G再利用ガラス
	無機基板	KQ1 浸漬	KQ2 浸漬	KQ3 浸漬	KQ4 浸漬	KQ1 浸漬
	洗浄アルカリ水溶液	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	使用フィilm	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法
第二世代	積層板作製法	◎	◎	◎	◎	◎
	ブリストア欠点密度	◎	◎	◎	◎	◎
	品位・他	良好	良好	良好	良好	良好
	積層体	MLia-KQ1-3G 2G再利用ガラス	MLia-KQ2-3G 2G再利用ガラス	MLia-KQ3-3G 2G再利用ガラス	MLia-KQ4-3G 2G再利用ガラス	MLib-KQ1-3G 2G再利用ガラス
	無機基板	KQ1 浸漬	KQ2 浸漬	KQ3 浸漬	KQ4 浸漬	KQ1 浸漬
第三世代	洗浄アルカリ水溶液	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	使用フィilm	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法
	積層板作製法	◎	◎	◎	◎	◎
	ブリストア欠点密度	◎	◎	◎	◎	◎
	品位・他	良好	良好	良好	良好	良好
第四世代	積層体	MLia-KQ1-4G 3G再利用ガラス	MLia-KQ2-4G 3G再利用ガラス	MLia-KQ3-4G 3G再利用ガラス	MLia-KQ4-4G 3G再利用ガラス	MLib-KQ1-4G 3G再利用ガラス
	無機基板	KQ1 浸漬	KQ2 浸漬	KQ3 浸漬	KQ4 浸漬	KQ1 浸漬
	洗浄アルカリ水溶液	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	使用フィilm	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法	IFラミ法
	積層板作製法	◎	◎	◎	◎	◎
第四世代	ブリストア欠点密度	◎	×	△	○	◎
	品位・他	良好	模倣作中に ブリストア拡大	良好	良好	良好
	積層体	MLia-KQ1-5G 4G再利用ガラス	MLia-KQ2-5G 4G再利用ガラス	MLia-KQ3-5G 4G再利用ガラス	MLia-KQ4-5G 4G再利用ガラス	MLib-KQ1-5G 4G再利用ガラス
	無機基板	KQ1 浸漬	KQ2 浸漬	KQ3 浸漬	KQ4 浸漬	KQ1 浸漬
	洗浄アルカリ水溶液	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb

[0087] <実施例 5、6、比較例 3 ワニス法による積層体>

(ワニス法による第一世代の積層体)

無機基板として、ガラス基板（370×470mm、厚さ0.7mmのコーニング社製LotusGlass）を用いた。無機基板の洗浄処理として、ローラー搬送式のスプレー洗浄機にて、60℃のアルカリ水溶液NQ1を

5分間スプレーし、その後に超純水にてスプレーリンスした後、0.05 m o l / L の希塩酸を1分間スプレーし、再度超純水でスプレーリンスの後80℃のクリーンドライエアにて乾燥させた。

次いで基板上にポリアミド酸溶液（ワニス）V a をバーコーターで最終フィルム厚さが15 μ m となるように塗布し、イナートオープン内にて120℃にて7分間、250℃にて5分間、450℃にて5分間加熱し、ワニス法による第一世代の積層体Mva-NQ1s-1Gを得た。

以下、表4に示すポリアミド酸溶液（ワニス）と洗浄に用いるアルカリ水溶液を用いてワニス用による第一世代の積層体Mvb-NQ1s-1GとMvb-KQ2s-1Gを得た。なお、ポリアミド酸溶液（ワニス）V b を用いた場合には、無機基板に塗布した後の熱処理条件を1段目150℃で10分間、2段目280℃にて10分間とした。

次いでそれぞれの積層体を実施例1に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリスター欠点密度を観察した。結果を表4に示す。基板洗浄にNQ1を用いた実施例5、実施例6においては少なくとも第五世代まで基板の再利用が可能であることが確認された。しかしながらアルカリ水溶液KQ2を用いた比較例3においては、ブリスター密度が世代を経るごとに増加し、第四世代においてブリスター欠点多数（×レベル）となった。また、第五世代の作製途中、高分子フィルムをラミネートした時点で、ブリスター欠点密度がXX（100平方cmあたり101個以上）レベルとなったため試験を中断した。ブリスター内に確認された異物粒子の組成鑑定を行ったところ炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムが検出された。

[0088] <実施例7、8、GF法による積層体>

まず無機基板に実施例1と同じ洗浄処理を行った。次いで、ポリエステルフィルムと伴巻きしてあるポリアミド酸フィルムGF a のロールを巻き出し、ポリアミド酸フィルム面に無機基板を重ねて、ロール温度を80℃としたロールラミネータにて両者を貼り合わせた。その後ポリアミド酸フィルムを

ポリエステルフィルム基板と同サイズにカットした後に、ポリエステルフィルムをポリアミド酸フィルムから剥離し、無機基板とポリアミド酸フィルムからなるGFa積層体を得た。次いで、GFa積層体を250℃にて8分、450℃にて8分間熱処理し、GF法による積層体 Mga-KQ1-1Gを得た。

同様に、ポリアミド酸フィルムGFbを洗浄処理後の無機基板にラミネートし、ポリエステルフィルムを剥離後に窒素中にて150℃で10分間、280℃にて10分間熱処理を行いGF法による積層体Mgb-KQ1-1Gを得た。

次いでそれぞれの積層体を実施例1に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリストア欠点密度を観察した。結果を表4に示す。いずれも第五世代まで問題なく基板の再利用が可能であった。

[0089]

[表4]

	実施例 5	実施例 6	比較例 3	実施例 7	実施例 8
	積層体	Mvb-NQ1s-1G	Mvb-KQ2s-1G	Mga-KQ1-1G	Mgb-KQ1-1G
第一世代	無機基板	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
	洗浄アルカリ水溶液	NQ1 スプレー	KQ2 スプレー	KQ1 浸漬	KQ1 浸漬
	積層板作製法	ワニス法	ワニス法	GF法	GF法
	使用ワニス/GF	Va	Vb	GFa	GFb
	ブリストア欠点密度	◎	◎	◎	◎
第二世代	品位・他	良好	良好	良好	良好
	積層体	Mva-NQ1s-2G	Mvb-NQ1s-2G	MLia-KQ1-2G	MLia-KQ1-2G
	無機基板	1G再利用ガラス	1G再利用ガラス	1G再利用ガラス	1G再利用ガラス
	洗浄アルカリ水溶液	NQ1 スプレー	NQ1 スプレー	KQ1 浸漬	KQ1 浸漬
	積層板作製法	ワニス法	ワニス法	GF法	GF法
第三世代	ブリストア欠点密度	◎	○	◎	◎
	品位・他	良好	良好	良好	良好
	積層体	Mva-NQ1s-3G	Mvb-NQ1s-3G	MLia-KQ1-3G	MLia-KQ1-3G
	無機基板	2G再利用ガラス	2G再利用ガラス	2G再利用ガラス	2G再利用ガラス
	洗浄アルカリ水溶液	NQ1 スプレー	NQ1 スプレー	KQ1 浸漬	KQ1 浸漬
第四世代	積層板作製法	ワニス法	ワニス法	GF法	GF法
	ブリストア欠点密度	◎	△	◎	◎
	品位・他	良好	良好	良好	良好
	積層体	Mva-NQ1s-4G	Mvb-NQ1s-4G	MLia-KQ1-4G	MLia-KQ1-4G
	無機基板	3G再利用ガラス	3G再利用ガラス	3G再利用ガラス	3G再利用ガラス
第五世代	洗浄アルカリ水溶液	NQ1 スプレー	KQ2 スプレー	KQ1 浸漬	KQ1 浸漬
	積層板作製法	ワニス法	ワニス法	GF法	GF法
	ブリストア欠点密度	◎	x	◎	◎
	品位・他	良好	訓練時にフィルム破断	良好	良好
	積層体	Mva-NQ1s-5G	Mvb-NQ1s-5G	MLia-KQ1-5G	MLia-KQ1-5G
第五世代	無機基板	3G再利用ガラス	3G再利用ガラス	3G再利用ガラス	3G再利用ガラス
	洗浄アルカリ水溶液	NQ1 スプレー	NQ1 スプレー	KQ1 浸漬	KQ1 浸漬
	積層板作製法	ワニス法	ワニス法	GF法	GF法
	ブリストア欠点密度	◎	中止	◎	◎
	品位・他	良好	中止	良好	良好

[0090] <実施例9 I Fラミ法による積層体 (A (2))>

(I Fラミ法による第一世代の積層体 (A (2) 1-1G))

無機基板として370×470mm、厚さ0.7mmのコーニング社製LotusGlassを用いた。無機基板を洗浄処理として、密閉され、30℃に調温したアルカリ性溶液A (2) - 1に浸漬し、30分間揺動した後に

、超純水にてスプレーリンスした後、0.1質量%の希塩酸に3分間浸漬し、さらに二回スプレー超純水によるリンスの後、120℃のクリーンドライエアにて乾燥させた。

洗浄後の無機基板を、40℃に調温された密閉チャンバー内で、シランカップリング剤：N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランの蒸気に5分間暴露し、その後にクリーン窒素中にて100℃にて15分間加熱を行い無機基板の表面処理を行った。

[0091] ポリイミドフィルムI Faの片面に窒素雰囲気下にて大気圧プラズマ処理を行い、プラズマ処理フィルムとし、該プラズマ処理面と表面処理を行った無機基板とが重なるようにホットロールラミネータで貼り合わせを行い、貼り合わせ後に150℃にて10分間加熱し、第一世代の積層体A(2)1-1Gを得た。ここに示した積層体作製プロセスをIFラミ法とする。IFラミ法では、無機基板とフィルムの間に実質的に接着剤層が存在しないため、基板ないしフィルムの平面性が悪い場合、あるいは基板／フィルム間に異物などが入った場合には、フィルム的一部分がテント状に浮いたブリスター欠点が生じるが、得られた積層体には目視で検出できるサイズ(10μm以上)のブリスター欠点は見られなかった。

電子デバイス作製の模擬操作として、得られた積層体A(2)1-1Gのフィルム面にCVD装置によりアモルファスシリコン膜を作製した。プロセス最高温度は320℃である。模擬操作の後、積層体A(2)1-1Gからアモルファスシリコン薄膜が堆積したフィルムを、フィルム端に刃物を入れて切っ掛けを作り剥離した。剥離時に特に異常は認められなかった。

[0092] (IFラミ法による第二世代の積層体(A(2)1-2G))

電子デバイス作製模擬操作の後、フィルムを剥離した無機基板を、第一世代の積層体A(2)1-1G作製におけるヴァージンのガラス基板の代わりに用いた以外は同様に操作し、第二世代の積層体A(2)1-2Gを得た。得られた第二世代積層体A(2)1-2Gを用いて、同様に電子デバイス作製の模擬操作を行った。

[0093] (I F ラミ法による第三世代 (A (2) 1-3 G)、第四世代の積層体 (A (2) 1-4 G))

以下同様に、一世代前の積層体からフィルムを剥離した無機基板の再利用を繰り返し、第三世代 (A (2) 1-3 G)、第四世代 (A (2) 1-4 G)、第五世代 (A (2) 1-5 G) の積層体を作製し、それぞれの世代での異物密度、品位ハンドリング性などを評価した。結果、ブリストア密度はいずれも◎レベルであり、少なくとも五世代までは繰り返し基板の再利用が可能であることが確認された。

[0094] <実施例 10 (A (2) 2-1 G~5 G)>

実施例 9 におけるアルカリ性溶液 A (2) -1 をアルカリ性溶液 A (2) -2 に代えた以外は同様に操作した。アルカリ性溶液 A (2) -2 を用いて洗浄したガラス基板と I F ラミ法による積層体 A (2) 2-1 G 作製を行い、実施例 9 と同様の電子デバイス作製模擬操作と、フィルム剥離後のガラス基板の再利用を第五世代まで繰り返し、積層体の状態を評価、観察した。結果、ブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、少なくとも第五世代までは繰り返し再利用が可能であることが確認できた。

[0095] <実施例 11 (A (2) 3-1 G~5 G)>

実施例 9 におけるアルカリ性溶液 A (2) -1 をアルカリ性溶液 A (2) -3 に代え、アルカリ性溶液 A (2) -3 の温度を 60℃とした以外は同様に操作した。アルカリ性溶液 A (2) -3 を用いて洗浄したガラス基板と I F ラミ法による積層体 A (2) 3-1 G 作製を行い、実施例 9 と同様の電子デバイス作製模擬操作と、フィルム剥離後のガラス基板の再利用を第五世代まで繰り返し、積層体の状態を評価、観察した。結果、ブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、少なくとも第五世代までは繰り返し再利用が可能であることが確認できた。

[0096] <実施例 12 (A (2) 4-1 G~5 G)>

ポリイミドフィルム I F a の代わりにポリイミドフィルム I F b を用いた以外は実施例 9 と同様に操作し、第五世代までの無機基板のリサイクル性を

評価した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、実施例9と同様に良好な結果であった。

[0097] <実施例13 (A(2)5-1G~5G)>

同じく ポリイミドフィルムI F aの代わりにポリイミドフィルムI F bを用いた以外は実施例10と同様に操作し、第五世代までの無機基板のリサイクル性を評価した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、実施例10と同様に良好な結果であった。

[0098] <実施例14 (A(2)6-1G~5G)>

同じく ポリイミドフィルムI F aの代わりにポリイミドフィルムI F bを用いた以外は実施例11と同様に操作し、第五世代までの無機基板のリサイクル性を評価した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、実施例11と同様に良好な結果であった。

[0099] <実施例15 ワニス法による積層体(A(2)7-1G~5G)>

(ワニス法による第一世代の積層体(A(2)7-1G))

無機基板として370×470mm、厚さ0.7mmのコーニング社製LotusGlassを用いた。無機基板の洗浄処理として、ローラー搬送式のスプレー洗浄機にて、30℃のアルカリ性溶液2を5分間スプレーし、その後超純水にて2回スプレーリンスした後に80℃のクリーンドライエにて乾燥させた。

次いで基板上にポリアミド酸溶液(ワニス)Vaをバーコーターで最終フィルム厚さが15μmとなるように塗布し、イナートオープン内にて120℃にて7分間、250℃にて5分間、450℃にて5分間加熱し、ワニス法による第一世代の積層体A(2)7-1Gを得た。

次いで得られた積層体A(2)7-1Gを用いて実施例11に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリストア欠点密度を観察した。結果いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、いずれの世代においてもブリストア欠点が少ない良好な積層体を得ることができ、同様に電子デバイス操作に供

することが可能であった。

[0100] <実施例 16 GF法 (A (2) 8-1 G~5 G)>

まず無機基板に実施例 9 と同じアルカリ性溶液 A (2) - 1 を用いた洗浄処理を行った。次いで、ポリエステルフィルムと伴巻きしてあるポリアミド酸フィルム GF a のロールを巻き出し、ポリアミド酸フィルム面に無機基板を重ねて、ロール温度を 80℃としたロールラミネータにて両者を貼り合わせた。その後ポリアミド酸フィルムをポリエステルフィルムごと無機基板と同サイズにカットした後に、ポリエステルフィルムをポリアミド酸フィルムから剥離し、無機基板とポリアミド酸フィルムからなる GF a 積層体を得た。次いで、GF a 積層体を 250℃にて 8 分、450℃にて 8 分間熱処理し、GF 法による積層体 A (2) 8-1 G を得た。

次いで得られた積層体 A (2) 8-1 G を用いて 実施例 9 に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリストア欠点密度を観察した。結果、いずれの世代においてもブリストア欠点は◎レベルと非常に少ないレベルの良好な積層体を得ることができ、同様に電子デバイス操作に供することが可能であった。

[0101] <実施例 17 (A (2) 9-1 G~5 G)>

ステンレス製のオートクレーブに、実施例 9 と同じガラス基板と水 1000 質量部、尿素 50 質量部を仕込み、密閉した後、温度を 121℃まで上げ、60 分間保持後に室温まで冷却し、換気下に開放しガラス基板を取り出した。なお開放時には強いアンモニア臭があり、尿素がアンモニアに分解していることが示唆された。ここまですオートクレーブ処理と呼ぶ。

以後、実施例 9 と同様にリンス、希塩酸による中和、再リンス、乾燥後に実施例 7 と同様のワニス法による積層体作製と電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離を行い、本実施例のオートクレーブ処理による基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリストア欠点密度を観察した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、第五世代まで問題なく基板の再利用が可能であった。

[0102] <実施例 18 I F ラミ法による積層体 (A (3)) >

(I F ラミ法による第一世代の積層体 (A (3) 1-1 G))

無機基板として 370×470 mm、厚さ 0.7 mm のコーニング社製 L o t u s G l a s s を用いた。無機基板を洗浄処理として、70℃に調温した洗浄液 A (3) -1 に浸漬し、10 分間揺動した後に、超純水にて 2 回のスプレーリンスした後 120℃のクリーンドライエアにて乾燥させた。

洗浄後の無機基板を、40℃に調温された密閉チャンバー内で、シランカップリング剤：N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランの蒸気に 5 分間暴露し、その後にクリーン窒素中にて 100℃にて 15 分間加熱を行い無機基板の表面処理を行った。

[0103] ポリイミドフィルム I F a の片面に窒素雰囲気下にて大気圧プラズマ処理を行い、プラズマ処理フィルムとし、該プラズマ処理面と表面処理を行った無機基板とが重なるようにホットロールラミネータで貼り合わせを行い、貼り合わせ後に 150℃にて 10 分間加熱し、第一世代の積層体 A (3) 1-1 G を得た。ここに示した積層体作製プロセスを I F ラミ法とする。I F ラミ法では、無機基板とフィルムの間に実質的に接着剤層が存在しないため、基板ないしフィルムの平面性が悪い場合、あるいは基板／フィルム間に異物などが入った場合には、フィルム的一部分がテント状に浮いたブリスター欠点が生じるが、得られた積層体には目視で検出できるサイズ（10 μm 以上）のブリスター欠点は見られなかった。

電子デバイス作製の模擬操作として、得られた積層体 A (3) 1-1 G のフィルム面に C V D 装置によりアモルファスシリコン膜を作製した。プロセス最高温度は 320℃である。模擬操作の後、積層体からアモルファスシリコン薄膜が堆積したフィルムを、フィルム端に刃物を入れて切っ掛けを作り剥離した。剥離時に特に異常は認められなかった。

[0104] (I F ラミ法による第二世代の積層体 (A (3) 1-2 G))

電子デバイス作製模擬操作の後、フィルムを剥離した無機基板を、第一世代の積層体作製におけるヴァージンのガラス基板の代わりに用いた以外は同

様に操作し、第二世代の積層体 A (3) 1-2 G を得た。得られた第二世代積層体 A (3) 1-2 G を用いて、同様に電子デバイス作製の模擬操作を行った。

[0105] (I F ラミ法による第三世代 (A (3) 1-3 G)、第四世代の積層体 (A (3) 1-4 G))

以下同様に、一世代前の積層体からフィルムを剥離した無機基板の再利用を繰り返し、第三世代 (A (3) 1-3 G)、第四世代 (A (3) 1-4 G)、第五世代 (A (3) 1-5 G) の積層体を作製し、それぞれの世代での異物密度、品位ハンドリング性などを評価した。結果、ブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、少なくとも五世代までは繰り返し基板の再利用が可能であることが確認された。

[0106] <実施例 19 (A (3) 2-1 G) >

実施例 18 における洗浄液 A (3) -1 を洗浄液 A (3) -2 に代えた以外は同様に操作した。洗浄液 A (3) -2 を用いて洗浄したガラス基板と I F ラミ法による積層体作製を行い、実施例 18 と同様の電子デバイス作製模擬操作と、フィルム剥離後のガラス基板の再利用を第五世代まで繰り返し、積層体の状態を評価、観察した。結果、ブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、少なくとも第五世代までは繰り返し再利用が可能であることが確認できた。

[0107] <実施例 20 (A (3) 3-1 G) >

ポリイミドフィルム I F a の代わりにポリイミドフィルム I F b を用いた以外は実施例 18 と同様に操作し、第五世代までの無機基板のリサイクル性を評価した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、実施例 18 と同様に良好な結果であった。

[0108] <実施例 21 (A (3) 4-1 G) >

同じく ポリイミドフィルム I F a の代わりにポリイミドフィルム I F b を用いた以外は実施例 19 と同様に操作し、第五世代までの無機基板のリサイクル性を評価した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レ

ベルであり、実施例 19 と同様に良好な結果であった。

[0109] <実施例 21 ワニス法による積層体 (A (3) 5-1 G~5 G)>

(ワニス法による第一世代の積層体 (A (3) 5-1 G))

無機基板として 370×470 mm、厚さ 0.7 mm のコーニング社製 Lotu s G l a s s を用いた。無機基板の洗浄処理として、ローラー搬送式のスプレー洗浄機にて、60℃の洗浄液 A (3) -1 を 5 分間スプレーし、その後に超純水にて 2 回スプレーリンスした後に 80℃のクリーンドライエアにて乾燥させた。

次いで基板上にポリアミド酸溶液 (ワニス) V a をバーコーターで最終フィルム厚さが 15 μm となるように塗布し、イナートオープン内にて 120℃にて 7 分間、250℃にて 5 分間、450℃にて 5 分間加熱し、ワニス法による第一世代の積層体 (A (3) 5-1 G) を得た。

次いで得られた積層体 (A (3) 5-1 G) を用いて実施例 18 に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリスター欠点密度を観察した。結果、いずれの世代もブリスター密度は◎レベルないし○レベルであり、いずれの世代においてもブリスター欠点が少ない良好な積層体を得ることができ、同様に電子デバイス操作に供することが可能であった。

[0110] <実施例 22 (A (3) 6-1 G~5 G)>

実施例 21 の洗浄液 A (3) -1 に代えて洗浄液 A (3) -2 を用いた以外は同様に操作し、第一世代~第五世代までの無機基板のリサイクル性を評価した。いずれの世代もブリスター密度は◎レベルないし○レベルであり、実施例 21 と同様に良好な結果であった。

[0111] <実施例 23 GF 法 (A (3) 7-1 G~5 G)>

まず基板に実施例 19 と同じ洗浄液 A (3) -2 を用いて洗浄処理を行った。次いで、ポリエステルフィルムと伴巻きしてあるポリアミド酸フィルム G F a のロールを巻き出し、ポリアミド酸フィルム面に無機基板を重ねて、ロール温度を 80℃としたロールラミネータにて両者を貼り合わせた。その

後ポリアミド酸フィルムをポリエステルフィルムごと無機基板と同サイズにカットした後に、ポリエステルフィルムをポリアミド酸フィルムから剥離し、無機基板とポリアミド酸フィルムからなるGFa積層体を得た。次いで、GFa積層体を250℃にて8分、450℃にて8分間熱処理し、GF法による積層体A(3)7-1Gを得た。

次いで得られた積層体を用いて 実施例18に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリストア欠点密度を観察した。結果、いずれの世代においてもブリストア欠点が◎レベルないし○レベルと少ない良好な積層体を得ることができ、同様に電子デバイス操作に供することが可能であった。

[0112] <実施例24 (A(3)8-1G~5G)>

実施例23と同様に、ポリアミド酸フィルムGFbを洗浄処理後の無機基板にラミネートし、ポリエステルフィルムを剥離後に窒素中にて150℃で10分間、280℃にて10分間熱処理を行いGF法による積層体A(3)8-1Gを得た。

次いで得られた積層体A(3)8-1Gを用いて実施例18に倣い、電子デバイス作製模擬操作、フィルムの剥離、無機基板の再利用を第五世代まで繰り返し行い、ブリストア欠点密度を観察した。いずれの世代もブリストア密度は◎レベルないし○レベルであり、第五世代まで問題なく無機基板の再利用が可能であった。

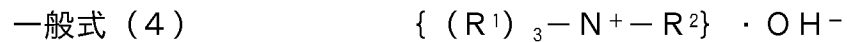
産業上の利用可能性

[0113] 以上述べてきたように本発明の製造方法によれば、特定条件を満たす洗浄処理を基板に施すことにより、基板の再利用が可能となるため、フレキシブル電子デバイスの製造において変動費の大幅な削減が可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 無機基板を水溶液 A で洗浄する工程、
 (b) 前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程、
 (c) 前記積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成する工程、
 (d) 前記電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程
 を含み、前記水溶液 A が下記 (1) ～ (3) のいずれかであることを特徴とするフレキシブル電子デバイスの製造方法。
 (1) 水溶液 A がアルカリ性水溶液であり、前記アルカリ性水溶液に含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量が 10 ppm 以下である
 (2) アンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択される 1 種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である
 (3) 過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である
- [請求項2] 前記 (1) におけるアルカリ性水溶液が、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。
- [請求項3] 前記 (1) における (a) 無機基板をアルカリ水溶液で洗浄する工程の後に、二価以上の多価金属イオンの含有量が 10 ppm 以下である中性の洗浄水にてリンスする工程を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。
- [請求項4] 前記 (1) におけるアルカリ水溶液中の水酸化物濃度が炭酸塩濃度より大きいことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。
- [請求項5] 前記 (2) における有機アルカリ化合物が一般式 (4) で示される

水酸化アンモニウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。



[一般式 (4) 中、 R^1 は H、又は C 1 ～ 8 のアルキル基、 R^2 は H、C 1 ～ 8 のアルキル基、又は C 1 ～ 8 のヒドロキシアルキル基を示し、 R^1 は、同一であってもよいし異なってもよい。]

[請求項 6] 前記 (2) における水溶液 A が、さらにアルカリ金属水酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 または 5 に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項 7] 前記 (2) における、(a) 洗浄する工程が、
無機基板、尿素、および水を密閉容器に仕込み、60℃以上、150℃以下の温度範囲に加温する工程を含むことを特徴とする請求項 1、5 または 6 に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項 8] 前記 (d) 電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程の後、

(a)' 前記無機基板を水溶液 A で洗浄する工程、

(b)' 前記無機基板の少なくとも片方の面の一部または全部に高分子フィルムを形成して積層体を得る工程、

(c)' 前記積層体の高分子フィルム上に電子デバイスを形成する工程、

(d)' 前記電子デバイスを高分子フィルムごと無機基板から剥離する工程

を含み、前記水溶液 A が下記 (1) ～ (3) のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

(1) 水溶液 A がアルカリ性水溶液であり、前記アルカリ性水溶液に含まれる二価以上の多価金属イオンの含有量が 10 ppm 以下である

(2) アンモニア、尿素、および有機アルカリ化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を含むアルカリ性水溶液である

(3) 過塩素酸アルカリ金属塩および過マンガン酸アルカリ金属塩からなる群より選択される一種以上の化合物を含む水溶液である

[請求項9] 前記積層体が、高分子溶液を無機基板に塗布乾燥して高分子フィルムを形成することにより得られることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項10] 前記高分子溶液がポリイミド溶液であり、無機基板に乾燥塗布してポリイミドフィルムを形成にすることにより得られることを特徴とする請求項９に記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項11] 前記積層体がポリアミド酸溶液を無機基板に塗布後に乾燥と化学反応を行ってポリイミドフィルムを形成することにより得られることを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項12] 前記積層体が、高分子フィルムと無機基板とをシランカップリング剤を介して接着することにより得られることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項13] 前記積層体が、高分子フィルムと無機基板とを接着剤を用いて接着することにより得られることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

[請求項14] 前記積層体が、溶剤およびポリアミド酸を含むフィルムを無機基板に接着後、乾燥および化学反応を行ってポリイミドフィルムを形成することにより得られることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のフレキシブル電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/02 (2006.01) i; H01L 21/304 (2006.01) i
FI: H01L21/304 647Z; H01L21/02 B; H01L21/02 C

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/02; H01L21/304

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-137346 A (TOYOCO CO., LTD.) 30 August 2018 (2018-08-30) paragraphs [0016]-[0063]	1-14
Y	WO 2017/126554 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 27 July 2017 (2017-07-27) paragraphs [0085]-[0098]	1-4, 8-14
Y	JP 2007-141888 A (MUROMACHI CHEMICALS INC.) 07 June 2007 (2007-06-07) paragraphs [0010]-[0039]	2-4, 8-14
Y	JP 2006-63201 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 March 2006 (2006-03-09) paragraphs [0005]-[0061]	1-14
Y	JP 5-283839 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 29 October 1993 (1993-10-29) paragraphs [0011]-[0058]	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September 2021 (10.09.2021)

Date of mailing of the international search report
21 September 2021 (21.09.2021)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026826

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-36323 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 25 February 1985 (1985-02-25) page 1, lower left column, line 10 to page 2, lower left column, line 16	4, 8-14
Y	JP 2009-114268 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 28 May 2009 (2009-05-28) paragraphs [0001], [0008]-[0034]	1, 5-14
Y	JP 2009-51958 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 12 March 2009 (2009-03-12) paragraphs [0007]-[0046]	1, 5-14
Y	JP 2002-290013 A (TORAY ENGINEERING CO.) 04 October 2002 (2002-10-04) paragraphs [0014]-[0069], fig. 1-4	1, 8-14
Y	JP 2001-277424 A (MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.) 09 October 2001 (2001-10-09) paragraphs [0010]-[0040], fig. 1-4	1, 8-14
Y	JP 2017-124586 A (TOYOBO CO., LTD.) 20 July 2017 (2017-07-20) paragraphs [0018]-[0126]	13
Y	JP 2017-126728 A (TOYOBO CO., LTD.) 20 July 2017 (2017-07-20) paragraphs [0020]-[0127]	13
A	JP 2007-157750 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 21 June 2007 (2007-06-21) entire text all drawings	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026826

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-137346 A	30 Aug. 2018	(Family: none)	
WO 2017/126554 A1	27 Jul. 2017	KR 10-2018-0088441 A	
		TW 201739909 A	
JP 2007-141888 A	07 Jun. 2007	(Family: none)	
JP 2006-63201 A	09 Mar. 2006	(Family: none)	
JP 5-283839 A	29 Oct. 1993	US 5227008 A	
		column 2, line 11 to	
		column 9, line 11	
		DE 4301737 A1	
JP 60-36323 A	25 Feb. 1985	(Family: none)	
JP 2009-114268 A	28 May 2009	KR 10-2009-0045859 A	
JP 2009-51958 A	12 Mar. 2009	(Family: none)	
JP 2002-290013 A	04 Oct. 2002	(Family: none)	
JP 2001-277424 A	09 Oct. 2001	US 2003/0148078 A1	
		paragraphs [0014]-	
		[0066], fig. 1-4	
		WO 2001/074585 A1	
JP 2017-124586 A	20 Jul. 2017	(Family: none)	
JP 2017-126728 A	20 Jul. 2017	(Family: none)	
JP 2007-157750 A	21 Jun. 2007	WO 2007/063746 A1	
		KR 10-2008-0015477 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/02(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i FI: H01L21/304 647Z; H01L21/02 B; H01L21/02 C		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/02; H01L21/304		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-137346 A（東洋紡株式会社）30.08.2018（2018-08-30） 段落[0016]-[0063]	1-14
Y	WO 2017/126554 A1（富士フイルム株式会社）27.07.2017（2017-07-27） 段落[0085]-[0098]	1-4, 8-14
Y	JP 2007-141888 A（室町ケミカル株式会社）07.06.2007（2007-06-07） 段落[0010]-[0039]	2-4, 8-14
Y	JP 2006-63201 A（三洋化成工業株式会社）09.03.2006（2006-03-09） 段落[0005]-[0061]	1-14
Y	JP 5-283839 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー） 29.10.1993（1993-10-29） 段落[0011]-[0058]	1-14
Y	JP 60-36323 A（宇部興産株式会社）25.02.1985（1985-02-25） 第1頁左下欄第10行-第2頁左下欄第16行	4, 8-14
Y	JP 2009-114268 A（ナガセケムテックス株式会社）28.05.2009（2009-05-28） 段落[0001], [0008]-[0034]	1, 5-14
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.09.2021		国際調査報告の発送日 21.09.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 今井 聖和 5F 4666 電話番号 03-3581-1101 内線 3516

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-51958 A (東洋紡績株式会社) 12.03.2009 (2009 - 03 - 12) 段落[0007]-[0046]	1, 5-14
Y	JP 2002-290013 A (東レエンジニアリング株式会社) 04.10.2002 (2002 - 10 - 04) 段落[0014]-[0069], 図1-4	1, 8-14
Y	JP 2001-277424 A (三菱伸銅株式会社) 09.10.2001 (2001 - 10 - 09) 段落[0010]-[0040], 図1-4	1, 8-14
Y	JP 2017-124586 A (東洋紡株式会社) 20.07.2017 (2017 - 07 - 20) 段落[0018]-[0126]	13
Y	JP 2017-126728 A (東洋紡株式会社) 20.07.2017 (2017 - 07 - 20) 段落[0020]-[0127]	13
A	JP 2007-157750 A (東京エレクトロン株式会社) 21.06.2007 (2007 - 06 - 21) 全文全図	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026826

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-137346	A	30.08.2018	(ファミリーなし)	
WO	2017/126554	A1	27.07.2017	KR 10-2018-0088441	A
				TW 201739909	A
JP	2007-141888	A	07.06.2007	(ファミリーなし)	
JP	2006-63201	A	09.03.2006	(ファミリーなし)	
JP	5-283839	A	29.10.1993	US 5227008	A
				第2欄第11行-第9欄第11行	
				DE 4301737	A1
JP	60-36323	A	25.02.1985	(ファミリーなし)	
JP	2009-114268	A	28.05.2009	KR 10-2009-0045859	A
JP	2009-51958	A	12.03.2009	(ファミリーなし)	
JP	2002-290013	A	04.10.2002	(ファミリーなし)	
JP	2001-277424	A	09.10.2001	US 2003/0148078	A1
				段落[0014]-[0066], 図1-4	
				WO 2001/074585	A1
JP	2017-124586	A	20.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-126728	A	20.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	2007-157750	A	21.06.2007	WO 2007/063746	A1
				KR 10-2008-0015477	A