



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0044351
(43) 공개일자 2023년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/78 (2006.01) C11D 7/06 (2006.01)
C11D 7/10 (2006.01) C11D 7/32 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/84 (2006.01)
H10K 71/80 (2023.01) H10K 77/10 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/7813 (2013.01)
C11D 7/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7016119
(22) 출원일자(국제) 2021년07월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/026826
(87) 국제공개번호 WO 2022/024820
국제공개일자 2022년02월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-128548 2020년07월29일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
도요보 가부시카가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1고
(72) 발명자
도쿠다 가야
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시카가이샤 나이
와타나베 나오키
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시카가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법

(57) 요약

플렉시블 전자 디바이스 제조 공정에 있어서의 임시 지지 기관의 재이용을 가능하게 함으로써 플렉시블 전자 디바이스 제조 비용을 저감한다. (a) 무기 기관을 수용액 A로 세정하는 공정, (b) 상기 무기 기관의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정, (c) 상기 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하는 공정, (d) 상기 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정을 포함하고, 상기 수용액 A가 하기 (1)~(3)의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법. (1) 수용액 A가 알칼리성 수용액이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하이다, (2) 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액이다, (3) 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액이다.

(52) CPC특허분류

C11D 7/10 (2013.01)
C11D 7/3218 (2022.08)
H01L 21/02052 (2013.01)
H01L 21/02079 (2013.01)
H01L 21/84 (2013.01)
H10K 71/80 (2023.02)
H10K 77/111 (2023.02)

(72) 발명자

오쿠야마 데츠오

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키키가이샤 나이

마에다 사토시

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2020-128549 2020년07월29일 일본(JP)

JP-P-2020-128550 2020년07월29일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 무기 기판을 수용액 A로 세정하는 공정,
 (b) 상기 무기 기판의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정,
 (c) 상기 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하는 공정,
 (d) 상기 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기판으로부터 박리하는 공정을 포함하고,
 상기 수용액 A가 하기 (1)~(3) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- (1) 수용액 A가 알칼리성 수용액이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하임.
- (2) 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액임.
- (3) 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (1)에 있어서의 알칼리성 수용액이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 수용액인 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (1)에 있어서의 (a) 무기 기판을 알칼리 수용액으로 세정하는 공정 후에, 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하인 중성의 세정수로 린스하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (1)에 있어서의 알칼리 수용액 중의 수산화물 농도가 탄산염 농도보다 큰 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (2)에 있어서의 유기 알칼리 화합물이 일반식 (4)로 표시되는 수산화암모늄 화합물인 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

일반식 (4) $\{(R^1)_3-N^+-R^2\} \cdot OH^-$

[일반식 (4) 중, R^1 은 H 또는 C1~8의 알킬기, R^2 는 H, C1~8의 알킬기 또는 C1~8의 히드록시알킬기를 나타내고, R^1 은 동일하더라도 다르더라도 좋음.]

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 (2)에 있어서의 수용액 A가 알칼리 금속 수산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 7

제1항, 제5항, 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (2)에 있어서의 (a) 세정하는 공정은,

무기 기관, 요소 및 물을 밀폐 용기에 주입하여 60℃ 이상 150℃ 이하의 온도 범위로 가온하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (d) 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정 후,

(a)' 상기 무기 기관을 수용액 A로 세정하는 공정,

(b)' 상기 무기 기관의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정,

(c)' 상기 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하는 공정,

(d)' 상기 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정을 포함하고,

상기 수용액 A가 하기 (1)~(3) 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

(1) 수용액 A가 알칼리성 수용액이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하임.

(2) 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액임.

(3) 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액임.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층체는 고분자 용액을 무기 기관에 도포 건조하여 고분자 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고분자 용액은 폴리이미드 용액이며, 무기 기관에 도포 건조하여 폴리이미드 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층체는 폴리아미드산 용액을 무기 기관에 도포한 후에 건조와 화학 반응을 행하여 폴리이미드 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층체는 고분자 필름과 무기 기관을 실란 커플링제를 통해 접착함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층체는 고분자 필름과 무기 기판을 접착제를 이용하여 접착함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층체는 용제 및 폴리이미드산을 포함하는 필름을 무기 기판에 접착한 후에, 건조 및 화학 반응을 행하여 폴리이미드 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 플렉시블 디스플레이, 플렉시블 센서 어레이, 스트레처블(Stretchable) 전자 디바이스 등의 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 정보 통신 기기(방송 기기, 이동체 무선, 휴대 통신 기기 등), 레이더, 고속 정보 처리 장치 등에 있어서의 전자 부품으로서, 반도체 소자, MEMS 소자, 디스플레이 소자 등의 기능 소자(디바이스)가 이용되지만, 이들은 종래 유리, 실리콘 웨이퍼, 세라믹 기재 등의 무기 기판 상에서 형성 내지 탑재되는 것이 일반적이었다. 그러나, 최근 전자 부품의 경량화, 소형·박형화, 유연(Flexibility)화가 요구되는 가운데, 고분자 필름 상에 각종 기능 소자를 형성하는 시도가 이루어지고 있다.
- [0003] 각종 기능 소자를 고분자 필름 표면에 형성함에 있어서는, 고분자 필름의 특성인 유연성을 이용한, 소위 롤투롤 프로세스로 가공하는 것이 이상적이라고 여겨진다. 그러나, 반도체 산업, MEMS 산업, 디스플레이 산업 등의 업계에서는, 지금까지 웨이퍼 또는 유리 기판 등의 강직(Rigid)한 평면 기판을 대상으로 한 프로세스 기술이 주류였다. 그래서, 기존 인프라를 이용하여 각종 기능 소자를 고분자 필름 표면에 형성하기 위해서, 무기물(유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속판, 금속박 등)을 포함하는 강직한 기판을 임시 지지체로서 이용하여, 고분자 용액 내지 전구체 용액을 도포 건조하여 필름화하고, 그 위에 원하는 소자(기능 소자)를 형성한 후에 지지체로부터 박리한다고 하는 프로세스나, 무기물을 포함하는 지지체에 필름을 임시 고정하여, 필름형으로 원하는 소자를 형성한 후에 지지체로부터 박리한다고 하는 프로세스가 개발되어 있다(특허문헌 1~3).
- [0004] 일반적으로 기능 소자를 형성하는 공정에서는 비교적 고온이 이용되는 경우가 많다. 예컨대 폴리실리콘이나 산화물 반도체 등의 기능 소자의 형성에 있어서는 120~500℃ 정도의 온도역(溫度域)이 이용된다. 저온 폴리실리콘 박막 트랜지스터의 제작에 있어서는 탈수소화를 위해서 450℃ 정도의 가열이 필요하게 되는 경우가 있다. 수소화 아모르퍼스 실리콘 박막의 제작에 있어서는 150~250℃ 정도의 온도역이 필요하게 된다. 여기에 예시한 온도역은 무기 재료에 있어서는 그다지 높은 온도가 아니지만, 고분자 필름이나, 일반적으로 고분자 필름의 맞붙이기에 이용되는 접착제에 있어서는 상당히 높은 온도라고 말하지 않을 수 없다. 앞서 말한 고분자 필름을 무기 기판에 맞붙이고, 기능 소자를 형성한 후에 박리한다고 하는 수법에 있어서, 이용되는 고분자 필름이나 맞붙이기에 이용되는 접착제, 접착제에도 충분한 내열성이 요구되는 방법이지만, 현실적인 문제로서 이러한 고온역에서 실용에 견디는 고분자 필름은 한정되어 있다. 또한, 종래의 맞붙임용 접착제, 접착제에 이르러서는 충분한 내열성을 가진 것은 극히 적다는 것이 현재 실정이었다.
- [0005] 앞서 예시한, 무기물로 이루어지는 지지체에, 고분자의 용액 내지 전구체 용액을 도포 건조하여 필름화하고, 그 위에 원하는 소자를 형성한 후에 지지체로부터 박리하는 프로세스는, 고분자 필름을 무기 기판에 임시 접착하는 내열 접착 수단을 얻지 못하여 고안된 기술이다. 그러나, 이러한 수단에 의해 얻어지는 고분자막은, 무기 기판에 강고하게 접착되어 있으므로, 무기 기판으로부터 박리하려고 해도 약하여 찢어지기 쉽기 때문에, 무기 기판으로부터 박리할 때에 기능 소자를 파괴해 버리는 경우가 많다. 특히 대면적의 디바이스를 박리하는 것은 매우 난도가 높고, 생산성은 충분하지 않다.
- [0006] 본 발명자들은, 이러한 사정에 감안하여, 기능 소자를 형성하기 위한 고분자 필름과 지지체의 적층체로서, 내열성이 우수하고 강인하며 박막화가 가능한 폴리이미드 필름을, 커플링제를 통해 무기물을 포함하는 지지체(무기층)에 맞붙여 이루어지는 적층체를 제안하고 있다(특허문헌 4).

- [0007] 고분자 필름은 원래 유연한 소재로, 다소의 신축이나 굽히기와 펴기에 지장은 없다. 한편 고분자 필름 상에 형성된 전자 디바이스는, 많은 경우, 무기물로 이루어지는 도전체, 반도체를 소정의 패턴으로 조합한 미세한 구조를 가지고 있어, 미소한 신축이나 굽히고 펴고 하는 스트레스에 의해 그 구조는 파괴되어, 디바이스로서의 특성은 손상되어 버린다. 이러한 스트레스는 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리할 때에 생기기 쉽다.
- [0008] 그래서 본 발명자들은 더욱 개량을 거듭하여, 커플링제 처리가 이루어진 무기 기관에, 부분적으로 불활성화 처리를 행하여 커플링제의 활성도가 높은 부분과 낮은 부분을 형성하여, 고분자 필름을 맞붙였 때에 비교적 박리하기 어려운 접착 양호부와, 비교적 박리하기 쉬운 박리 용이부를 만들어, 박리 용이부에 전자 디바이스를 형성하고, 고분자 필름의 박리 용이부/접착 양호부의 경계선에 절입을 넣어, 박리 용이부만을 박리함으로써, 전자 디바이스에 주는 스트레스를 줄인 상태에서 박리 가능하게 하는 기술을 제안하고 있다(특허문헌 5).
- [0009] 한편, 이들 프로세스에서 사용된 무기 기관, 유리 기관의 재이용에 관해 몇가지가 제안되어 있다. 예컨대 특정 화학 구조를 갖는 폴리이미드 필름을 유리형으로 형성하고, 상기 폴리이미드 필름을 유리 기관으로부터 벗겨낸 후에 유리 기관을 알칼리 세정하면 유리를 재이용할 수 있는 기술이 개시되어 있다(특허문헌 6).
- [0010] 또한, 폴리이미드 전구체를 유리 기관에 도포하고, 특정 조건으로 폴리이미드 필름화를 행하면, 유리 기관으로부터 폴리이미드 필름을 벗겨낸 후에, 유리 기관을 용제 세정, 알칼리액 세정, UV 세정, 오존 세정, 초음파 세정, 세정제에 의한 세정, 불산 세정, 애싱 처리, 가열 처리 또는 퍼핑 처리하여 유리를 재이용하는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 7).
- [0011] 또한, 폴리이미드와 유리 기관을 특정 수법으로 맞붙이고, 사용 후의 유리 기관을 10% 수산화나트륨 용액으로 세정함으로써 재이용을 가능하게 하는 기술도 제안되어 있다(특허문헌 8).

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 소58-91446호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개 평10-125930호 공보
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공개 2000-243943호 공보
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공개 2010-283262호 공보
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허공개 2013-010342호 공보
(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허 6259028호 공보
(특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 특허공개 2015-199350호 공보
(특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 특허 6447135호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 상술한 특허문헌 1~3에 기재된 기술에 의하면, 고분자 필름의 박리는 난이도가 높고, 고분자 필름을 박리한 후의 무기 기관에는 고분자 필름의 단부 혹은 접착제 등의 잔재가 무기 기관에 강고하게 접착한 상태로 잔존하기 때문에, 무기 기관을 재이용하기는 곤란하다.
- [0014] 또한, 상술한 특허문헌 4, 특허문헌 5에 기재된 적층체에 의하면, 소위 접착제, 점착제를 이용하지 않고서 고분자 필름과 무기 기관의 맞붙이기가 가능하게 되고, 또한 그 적층체는 박막 디바이스를 제작할 때에 필요한 고온에 노출되어도 고분자 필름의 박리는 생기지 않는다. 따라서 상기 적층체를, 종래의 유리판이나 실리콘 웨이퍼 등의 무기물의 기관 상에 직접 전자 디바이스를 형성하는 프로세스에 제공하는 것이 가능하게 된다. 그러나, 소위 임시 지지 기관으로서 사용된 무기물의 기관에는, 고분자 필름을 접착하기 위해서 이용된 처리 등의 흔적이나, 박리되지 않고서 남은 고분자 필름의 잔재가 남기 때문에 재이용이 곤란하다.

[0015] 특허문헌 6~8은 이러한 무기 기관, 주로 유리 기관의 재이용을 포함하는 기술 제안이다. 특허문헌 6에서는 알칼리 세정에 의해 유리 기관의 재이용이 가능하게 되었지만, 구체적인 알칼리 세정 조건은 나와 있지 않다. 특허문헌 7에도 알칼리 세정을 포함하는 각종 세정 처리, 나아가서는 가열 처리, 퍼핑 처리로 유리 기관 재이용이 가능하다는 취지가 기재되어 있지만, 마찬가지로 구체적인 처리 조건 등에 관해서는 전혀 기재되어 있지 않다. 또한, 가열 처리, 애싱 처리가 예시되어 있는데, 이들 처리는 유기 성분의 제거에는 효과가 있지만, 무기 성분의 처리에는 효과가 적다. 더구나 원래 부착되어 있었던 유기 성분이 탄화하여 강고하게 달라붙은 경우가 많다. 퍼핑 처리에 이르러서는, 유리면에 상처를 낼 가능성이 높아, 재이용할 수 있는 용도가 좁아지고, 적어도 동일한 용도로 유용하기는 어렵게 된다. 특허문헌 8에서 개시되어 있는 10% 수산화나트륨 용액에 실온에서 20시간 침지하는 처리에 관해서는, 유기 성분을 포함하는 잔재를 제거하기 위해서는 충분하지만, 이 레벨의 강알칼리는 유리 기관 표면도 용해하는 능력을 가져, 유리 표면을 과잉으로 에칭해 버릴 가능성이 높아, 유리 기관의 평면성을 잃게 될 가능성이 있다. 특히, 처리하는 표면에 유기, 무기의 잔재가 존재하는 경우, 유리 표면의 용해가 불균질하게 되어, 마이크로크랙과 같은 미소 결함이 발생함으로써 유리 자체가 깨지기 쉽게 되는 경우가 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명자들은 이러한 과제를 해결하기 위해서, 임시 지지 기관이 되는 무기 기관을 재이용하는 방법에 관해서 예의 연구를 계속한 결과, 무기 기관에 잔존하는 전회 공정의 잔재를 효율적으로 제거할 수 있으면서 또한 처리면을 재이용할 수 있는 품질로 마무리할 수 있는 무기 기관의 처리 기술을 알아내어 어떠한 발명을 완성하였다.

[0017] 즉, 본 발명은 이하의 구성을 포함한다.

[0018] [1] (a) 무기 기관을 수용액 A로 세정하는 공정,

[0019] (b) 상기 무기 기관의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정,

[0020] (c) 상기 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하는 공정,

[0021] (d) 상기 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정을 포함하고,

[0022] 상기 수용액 A가 하기 (1)~(3)의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

[0023] (1) 수용액 A가 알칼리성 수용액이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하이다.

[0024] (2) 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액이다.

[0025] (3) 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액이다.

[0026] [2] 상기 (1)에 있어서의 알칼리성 수용액이 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 수용액인 것을 특징으로 하는 [1]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

[0027] [3] 상기 (1)에 있어서의 (a) 무기 기관을 알칼리 수용액으로 세정하는 공정 후에, 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하인 중성의 세정수로 린스하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

[0028] [4] 상기 (1)에 있어서의 알칼리 수용액 중의 수산화물 농도가 탄산염 농도보다 큰 것을 특징으로 하는 [1]~[3]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

[0029] [5] 상기 (2)에 있어서의 유기 알칼리 화합물이 일반식 (4)로 표시되는 수산화암모늄 화합물인 것을 특징으로 하는 [1]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

[0030] 일반식 (4) $\{(R^1)_3-N^+-R^2\} \cdot OH^-$

[0031] [일반식 (4) 중, R^1 은 H 또는 C1~8의 알킬기, R^2 는 H, C1~8의 알킬기 또는 C1~8의 히드록시알킬기를 나타내고, R^1 은 동일하더라도 다르더라도 좋다.]

- [0032] [6] 상기 (2)에 있어서의 수용액 A가 알칼리 금속 수산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [5]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0033] [7] 상기 (2)에 있어서의 (a) 세정하는 공정은,
- [0034] 무기 기관, 요소 및 물을 밀폐 용기에 주입하여 60℃ 이상 150℃ 이하의 온도 범위로 가온하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 [1], [5] 또는 [6]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0035] [8] 상기 (d) 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정 후,
- [0036] (a)' 상기 무기 기관을 수용액 A로 세정하는 공정,
- [0037] (b)' 상기 무기 기관의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정,
- [0038] (c)' 상기 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하는 공정,
- [0039] (d)' 상기 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정을 포함하고,
- [0040] 상기 수용액 A가 하기 (1)~(3)의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 [1]~[7]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0041] (1) 수용액 A가 알칼리성 수용액이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하이다.
- [0042] (2) 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액이다.
- [0043] (3) 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액이다.
- [0044] [9] 상기 적층체는 고분자 용액을 무기 기관에 도포 건조하여 고분자 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 [1]~[8]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0045] [10] 상기 고분자 용액이 폴리이미드 용액이며, 무기 기관에 도포 건조하여 폴리이미드 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 [9]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0046] [11] 상기 적층체는 폴리아미드산 용액을 무기 기관에 도포한 후에 건조와 화학 반응을 행하여 폴리이미드 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 [1]~[10]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0047] [12] 상기 적층체는 고분자 필름과 무기 기관을 실란커플링제를 통해 접착함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 [1]~[8]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0048] [13] 상기 적층체는 고분자 필름과 무기 기관을 접착제를 이용하여 접착함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 [1]~[8]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0049] [14] 상기 적층체는 용제 및 폴리아미드산을 포함하는 필름을 무기 기관에 접착한 후에 건조 및 화학 반응을 행하여 폴리이미드 필름을 형성함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 [1]~[8]의 어느 하나에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0050] 본 발명에서는 또한 이하의 구성을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0051] [15] 상기 (2)에 있어서의 유기 알칼리 화합물이 아미노알코올인 것을 특징으로 하는 [1]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.
- [0052] [16] 상기 (2)에 있어서의 수용액 A는 적어도 모노아미노에탄올과 수산화나트륨을 포함하는 것을 특징으로 하는 [1]에 기재한 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

- [0053] 본 발명에 의하면, 소정의 수용액 A에 의한 세정을 포함하는 소정의 처리를 무기 기관, 바람직하게는 유리 기관에 행함으로써, 유리 기관을 반복하여 사용할 수 있어, 플렉시블 전자 디바이스의 제조 비용에 있어서의 변동비(變動費)를 대폭 줄일 수 있다.

- [0054] 앞서 말한 것과 같이, 수용액 A로 유리 기관 등의 무기 기관을 세정 처리함으로써 무기 기관 표면에 잔존하는 유기물을 제거하여 무기 기관을 재이용하는 기술에 관해서는 여러 가지가 제안되어 있다. 여기서 수용액 A에 의한 세정은, 유기물, 특히 고분자 화합물을 가수분해하여, 주로 카르복실산의 알칼리염으로서 수용성화함으로써 무기 기관 표면을 청정화하는 것이다.
- [0055] 그러나, 본 발명자들은, 세정 후의 린스 공정에 있어서 세정조의 내벽면의 이물 부착을 인정하고서 분석한 결과, 부착 이물은 유기물과 2가 이상의 가수를 갖는 금속으로 이루어지는 불용물(水不溶物)임을 밝혀냈다. 즉, 이물은 계 내에 존재하는 2가 이상의 가수를 갖는 다가 금속 이온이, 알칼리 세정 처리에 의해 수용화한 유기물과 불용염을 형성하여 조 내에 석출된 것으로 생각된다.
- [0056] 아마도 과잉의 강알칼리가 존재하는 경우에는, 이들 불용화 작용은 현재화하지않거나 현재화하더라도 문제가 되지 않겠지만, 세정 후의 린스 공정에서의 회석에 의해 알칼리 농도가 저하하면 이러한 현상이 현재화한 것으로 추찰된다. 이들 세정조의 내벽의 부착 이물은, 당연히 세정 대상물인 무기 기관 표면에 부착되어 재오염을 야기할 가능성이 높다.
- [0057] 즉, 본 발명에 있어서 수용액 A는 상기 (1)~(3)의 어느 하나이다. (1)에서는, 세정 처리에 이용되는 알칼리 수용액 중의 2가 이상의 양이온, 바람직하게는 금속 이온의 농도를 소정 범위에 들어가게 하는 것은, 이러한 유기물과 다가 금속이 불용염을 생성하는 것을 억제하여, 세정된 무기 기관의 재오염을 방지하는 작용을 갖는다.
- [0058] 여기에, 계 내에 혼입하기 쉬운 다가 금속 이온은 알칼리 토류 금속 이온이며, 특히 칼슘 이온, 마그네슘 이온은 알칼리 화합물 중에도 불순물로서 존재하기 때문에 의도적으로 제거할 필요가 있다.
- [0059] 본 발명에서 이용되는 알칼리 수용액에 이용되는 무기 알칼리 화합물로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨이 바람직하다. 이들은 공업용 원료로서 저렴하게 입수할 수 있다.
- [0060] 이들 수산화물의 수용액은 공기 중의 이산화탄소를 흡수하여 탄산나트륨, 탄산칼륨을 생성하는 것은 일반적으로 알려져 있다. 본 발명에서는 알칼리 수용액에 의한 유기물의 가수분해 작용을 유지하기 위해서, 세정계 내의 수산화물 농도가 탄산염 농도보다 커지도록 관리하는 것이 바람직하다. 탄산염 농도가 수산화물 농도보다 과잉으로 되면, 가수분해 작용이 저하하여, 수용화한 유기물이 다가 금속 이온과 불용염을 형성하기 쉽게 되어, 세정수의 재오염이 생기기 쉽게 된다. 따라서 본 발명은, 바람직하게는 다가 금속 이온 농도와 함께 탄산염 농도를 적절하게 관리함으로써, 청정도가 높은 무기 기관을 얻기 위한 제조 방법을 실현하는 것이다.
- [0061] 또한 (2)에서는, 2가 이상의 금속 이온은 무기 알칼리의 불순물로서 존재하여, 정제 등으로 이들의 함유율을 저감시킬 수 있지만, 완전히 제거하는 것은 비용면에서 어려우므로, 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 용액으로 청정화하는 방법이다. 이 방법이라면, 불순물로서의 2가 금속 이온의 혼입을 저지하기가 비교적 쉽다.
- [0062] 즉, 무기 알칼리와 유기 알칼리 화합물을 조합하여 세정액을 구성한 경우에는, 2가 금속의 혼입을 완전히 방지하기는 어렵지만, 유기 알칼리 화합물의 작용에 의해, 용해된 유기물의 불용화를 방지하는 작용을 갖기 때문에, 재오염은 방지된다.
- [0063] 본 발명의 하나의 형태로서, 무기 기관, 요소 및 물을 밀폐 용기에 주입하여, 60℃ 이상, 150℃ 이하의 온도 범위로 가온하는 공정을 포함하는 것을 예시할 수 있다. 요소는 물의 존재 하에 가열하면 분해하여 암모니아로 되고, 이 암모니아는 강한 세정 작용을 발휘한다. 이 방법에 의하면, 적어도 주입 시에는 무취무해한 요소를 사용할 수 있고, 회수 시에는 암모니아는 거의 수용액으로 되어 있기 때문에, 예컨대 염산 등으로 중화함으로써 염화암모늄 등의 고체로서 회수할 수 있다. 이 방법을 이용하면, 암모니아, 염산 및 염화암모늄은 모두 가열에 의해 증발 내지 승화하여 제거할 수 있기 때문에, 기관의 재이용을 위한 처치가 용이하게 된다. 당연하지만, 원소 구성적으로 매우 값싼 히드라진과 비교하여 훨씬 안전하다.
- [0064] 결과적으로 본 발명이 특정하는 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 용액을 한 번 사용한 무기 기관의 세정 처리에 이용함으로써, 무기 기관, 바람직하게는 유리 기관을 반복하여 사용할 수 있어, 플렉시블 전자 디바이스의 제조 비용에 있어서의 변동비를 대폭 줄일 수 있다. 상기 가온 온도는 70℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80℃ 이상이다. 또한 140℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 130℃ 이하이다.
- [0065] 또한 (3)은, 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물의 수용액으로 세정하는 방법이다. (3)의 방법에서는, 2가 금속 이온에 유래한 불용염의 석출이 보이지

않는다. 이것은, 아마도 과염소산염, 과망간산염이 갖는 강한 산화 작용에 의해 유기물이 충분히 저분자량화할 때까지 분해되고 있어, 조벽(槽壁)이나 무기 기판에 재부착할 만큼의 점착력을 발휘할 수 없었던 것으로 추찰된다. 결과적으로 본 발명이 특정하는 이들 화학 약품 용액을 한 번 사용한 무기 기판의 세정 처리에 이용함으로써, 무기 기판, 바람직하게는 유리 기판을 반복하여 사용할 수 있어, 플렉시블 전자 디바이스의 제조 비용에 있어서의 변동비를 대폭 줄일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 본 발명은, 고분자 필름과 무기 기판으로 구성되는 적층체의 고분자 필름면 상에 전자 디바이스를 형성한 후에, 무기 기판으로부터 전자 디바이스를 고분자 필름마다 박리하여 플렉시블 전자 디바이스를 얻는 제조 방법에 있어서의, 무기 기판의 처리 방법을 규정한 것이다.
- [0067] <전자 디바이스>
- [0068] 본 발명은 전자 디바이스의 제조 방법이다. 본 발명에 있어서의 전자 디바이스란, 트랜지스터, 다이오드 등의 전자적 능동 소자, 저항, 커패시터, 인덕터 등의 수동 소자, 외부 자극을 전기 신호로 변환 내지는 전기 신호를 다른 에너지로 변환하는 트랜스듀서, 전원 소자, 축전 소자 등의 단일 내지는 이종의 복수를 조합하여 어떠한 기능을 실현한 전자 회로 모듈, 시스템의 총칭이다. 단, 본 발명은 플렉시블한 전자 디바이스의 제조 방법이기 때문에, 평면 형상을 갖는 것이 바람직하고, 특히 능동 소자에 관해서는 박막 트랜지스터 등의 박막 반도체를 이용한 디바이스가 바람직하다. 또한, 각 전자 디바이스는 서로 플렉시블한 혹은 스트레처블한 전기적 접합을 통해 연결된 것이라도 좋다. 보다 구체적으로는 플렉시블 표시 소자, 플렉시블 센서 어레이, 플렉시블 광전 변환 소자, 플렉시블 열전 변환 소자, 플렉시블 트랜스듀서, MEMS 소자, 연산 소자, 기억 소자 등이다. 플렉시블한 표시 장치로서는 유기 EL 표시 장치, 액정 표시 장치, 마이크로 발광 다이오드 표시 장치, 전기 영동 표시 장치, 양자 도트 표시 장치 등이 포함된다. 또한 이들 표시 장치에 이용되는 컬러 필터 어레이, 도광 필름 등도 포함된다.
- [0069] <무기 기판>
- [0070] 본 발명에서는 고분자 필름의 지지체로서 무기 기판을 이용한다. 무기 기판이란, 무기물을 포함하는 기판으로서 이용할 수 있는 관형으로 된 것이면 되며, 예컨대 유리 기판, 세라믹 기판, 반도체 웨이퍼, 금속판, 금속박 등 및 이들을 적층한 것이나 복합화시킨 것, 이들의 섬유가 함유되어 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0071] 무기 기판에 이용할 수 있는 유리 기판으로서, 석영 유리, 고규산 유리(96% 실리카), 소다석회 유리, 납 유리, 알루미늄붕규산 유리, 붕규산 유리(파이렉스(등록상표)), 붕규산유리(무알칼리), 붕규산유리(마이크로시트), 알루미늄규산염 유리 등이 포함된다. 이들 중에서도 선팡창 계수가 5 ppm/℃ 이하인 것이 바람직하고, 시판 제품이라면, 액정용 유리인 코닝사 제조의 「코닝(등록상표) 7059」이나 「코닝(등록상표) 1737」, 「EAGLE」, 아사히가라스사 제조의 「AN100」, 닛폰덴키가라스사 제조의 「OA10」, SCHOTT사 제조의 「AF32」 등이 바람직하다.
- [0072] 또한, 이들 유리 기판의 표면에, 크롬, 니켈, 니크롬, 몰리브덴, 텅스텐 등의 금속이나, 금속 산화물, 금속 질화물, 질화규소, 질화알루미늄, 탄화규소 등의 박막을 형성한 기판을 이용하여도 좋다.
- [0073] 상기 무기 기판의 평면 부분은 충분히 평탄한 것이 바람직하다. 구체적으로는 표면거칠기(Ra)가 예컨대 10 nm 이하, 바람직하게는 3 nm 이하, 보다 바람직하게는 0.9 nm 이하이다. 또한, 표면거칠기의 P-V 값이 예컨대 50 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 이하, 보다 바람직하게는 5 nm 이하이다. 이보다 거칠면, 고분자 필름과 무기 기판과의 접착 강도가 불충분하게 되는 경우가 있다.
- [0074] 상기 무기 기판의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 취급성의 관점에서 10 mm 이하의 두께가 바람직하고, 3 mm 이하가 보다 바람직하고, 1.3 mm 이하가 더욱 바람직하다. 두께의 하한에 관해서는 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 0.07 mm 이상, 바람직하게는 0.15 mm 이상, 보다 바람직하게는 0.3 mm 이상이 이용된다.
- [0075] 본 발명에 있어서의 무기 기판으로서의 바람직하게는 적어도 면적이 4900 cm² 이상인 사이즈를 대상으로 한다. 본 발명의 무기 기판은 적어도 단변 측이 700 mm 이상인 실질적으로 장방형인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 무기 기판의 면적은 바람직하게는 5000 cm² 이상이며, 보다 바람직하게는 10000 cm² 이상, 더욱 바람직하게는 18000 cm² 이상이다. 또한, 본 발명에 있어서의 무기 기판의 장방형의 단변 측의 길이는 바람직하게는 730 mm 이상이며, 보다 바람직하게는 840 mm 이상이고, 더욱 바람직하게는 1000 mm 이상이다. 또한, 여기서 「실질적으로 장방형」이란, 장방형의 모서리의 R, 절결, 노치, 오리엔테이션 플랫(orientation flat) 등이 허용되는 것을 의

미한다.

[0076] <고분자 필름>

[0077] 본 발명에 있어서의 고분자 필름으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 전방향족 폴리에스테르, 그 밖의 공중합 폴리에스테르, 폴리메틸메타크릴레이트, 그 밖의 공중합 아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 방향족 폴리아미드, 지환족 폴리아미드, 불소화폴리아미드, 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 방향족 폴리아미드, 폴리염화비닐, 폴리페놀, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리스티렌, 폴리벤자졸, 폴리아미드벤자졸, 액정 폴리머 등의 필름을 이용할 수 있다.

[0078] 본 발명에서는, 이들 고분자 필름 중, 축중합 반응에 의해 얻어지는 고분자 필름(축합계의 고분자 필름)이 바람직하다. 본 발명에 있어서 특히 효과가 현저·유용한 것은, 내열성이 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 150℃ 이상의 고분자, 소위 엔지니어링 플라스틱의 필름이다. 여기서 내열성이란, 유리 전이 온도 내지는 열변형 온도가 100℃ 이상(바람직하게는 150℃ 이상)인 성질을 말한다. 본 발명에서 바람직하게 이용되는 축중합 고분자 필름(축합계의 고분자 필름)은 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리벤자졸, 폴리아미드벤자졸, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 액정 폴리머 필름이며, 보다 바람직하게는 폴리아미드 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 또는 액정 폴리머 필름이다.

[0079] 본 발명에서 바람직하게 이용되는 고분자 필름은 폴리아미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리아미드이미드 필름, 폴리벤조옥사졸 필름, 폴리아미드벤조옥사졸 필름이며, 방향족 폴리아미드, 지환족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등을 이용할 수 있다. 본 발명을 특히 플렉시블 디스플레이 소자의 제조에 이용하는 경우에는, 무색 투명성을 갖는 폴리아미드계 수지 필름을 이용하는 것이 바람직하지만, 반사형 내지 자발광형의 디스플레이의 배면 소자를 형성하는 경우에는, 특별히 이에 한하지 않는다.

[0080] 일반적으로 폴리아미드 필름은, 용매 내에서 디아민류와 테트라카르복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산(폴리아미드 전구체) 용액을, 폴리아미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 그린 필름(「전구체 필름」 또는 「폴리아미드산 필름」이라고도 한다)으로 되고, 또한 폴리아미드 필름 제작용 지지체 상에서 혹은 상기 지지체로부터 벗겨낸 상태에서 그린 필름을 고온 열처리하여 탈수 폐환 반응을 행하게 함으로써 얻어진다.

[0081] 본 발명에 있어서 바람직하게 이용되는 폴리아미드 필름으로서의 이하의 화학 조성을 포함하는 폴리아미드 수지로부터 얻어지는 폴리아미드 필름을 예시할 수 있다.

[0082] · 피로멜리트산과 디아미노디페닐에테르로부터 얻어지는 폴리아미드 수지,

[0083] · 비페닐테트라카르복실산과 페닐렌디아민으로부터 얻어지는 폴리아미드 수지,

[0084] · 피로멜리트산과 페닐렌디아민으로부터 얻어지는 폴리아미드 수지,

[0085] · 디아민 성분은 벤조옥사졸 골격을 갖는 디아민 화합물을 이용한 폴리아미드 수지,

[0086] · 시클로헥신테트라카르복실산 또는 시클로부탄테트라카르복실산을 이용한 폴리아미드 수지,

[0087] · 지환족 테트라카르복실산과 아미드 결합을 갖는 방향족 디아민을 이용한 폴리아미드 수지

[0088] · 불소를 함유하는 단량체를 이용한 폴리아미드 수지

[0089] · 황을 함유하는 단량체를 이용한 폴리아미드 수지

[0090] 이들은 테트라카르복실산 또는 디아민 각각에 있어서 주된 성분을 예시한 것이며, 제2, 제3의 성분을 배합하여 공중합화한 폴리아미드 수지, 혹은 복수 조성의 폴리아미드를 조합하여 폴리머 블렌드 또는 폴리머 열로이화한 폴리아미드 수지, 추가로 무기 필러나 폴리디메틸실록산 성분을 도입한 폴리아미드 수지 등을 이용하여도 좋다. 또한, 다른 조성의 폴리아미드 수지가 두께 방향에 적층된 구조를 갖는 폴리아미드 필름을 이용할 수도 있다.

[0091] 본 발명에서는 고분자 필름을 무기 기관에 맞붙임으로써 본 발명의 적층체를 얻을 수 있다. 맞붙이기에는 공지된 접착제, 점착제를 이용할 수 있다. 또한, 고분자 필름 및/또는 무기 기관의 표면 처리에 의해 양자를 접합하여 적층체로 할 수 있다.

[0092] 또한, 본 발명에서는, 고분자 용액 혹은 고분자 전구체의 용액을 무기 기관에 도포하여 건조함으로써, 혹은 필요에 따라서 가열 혹은 촉매를 작용시키거나 하여 화학 반응을 일으켜, 고분자 전구체를 목적으로 하는 고분자

로 변환시킴으로써 본 발명의 적층체를 얻을 수 있다. 고분자 전구체로서는 예컨대 폴리이미드 전구체로서의 폴리아미드산을 들 수 있다.

[0093] 또한, 양자의 절충적인 수법으로서, 고분자 용액 내지 고분자 전구체 용액을 자기 지지성이 있는 반건조 필름 상태, 즉 용제와 고분자 혹은 용제와 고분자 전구체를 포함하는 필름을 무기 기판에 접착하고, 그 후에 건조 혹은 건조와 화학 반응을 생기게 하여 고분자 필름과 무기 기판의 적층체로 하는 방법을 이용할 수도 있다.

[0094] 고분자 필름의 두께는 바람직하게는 두께 3 μm 이상 120 μm 이하이다. 기계 특성이 양호하게 되므로 바람직하게는 4 μm 이상이며, 보다 바람직하게는 5 μm 이고, 더욱 바람직하게는 8 μm 이상이다. 또한, 투명성이 양호하게 되므로 100 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 60 μm 이하이다.

[0095] 본 발명의 적층체는 고분자 필름과 무기 기판을 실란커플링제 또는 접착제를 통해 접착하는 것도 바람직하다.

[0096] <실란커플링제(SCA)>

[0097] 본 발명에 있어서, 실란커플링제란 Si(규소) 성분을 10 질량% 이상 함유하는 화합물을 말한다. 구조 중에 알콕시기를 더 갖는 것이 바람직하다. 또한, 메틸기가 들어가 있지 않은 것이 바람직하다. 실란커플링제층을 이용함으로써 고분자 필름과 무기 기판의 중간층을 얇게 할 수 있기 때문에 가열 중의 탈가스 성분이 적고, 웨트 프로세스에 있어서도 용출하기 어렵고, 설령 용출이 일어나더라도 미량에 머문다고 하는 효과가 나온다. 실란커플링제는, 내열성이 향상되기 때문에 산화규소 성분을 많이 포함하는 것이 바람직하고, 특히 400℃ 정도의 온도에서의 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 실란커플링제층의 두께는 0.2 μm 미만인 것이 바람직하다. 플렉시블 전자 디바이스로서 사용하는 범위로서는, 100 nm 이하(0.1 μm 이하)가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 nm이다. 통상으로 제작하면, 0.10 μm 이하 정도가 된다. 또한, 최대한 실란커플링제가 적을 것이 요구되는 프로세스에서는 5 nm 이하라도 사용 가능하다. 1 nm 이하라면, 박리 강도가 저하하거나 혹은 부분적으로 붙지 않는 부분이 나올 우려가 있기 때문에, 1 nm 이상인 것이 바람직하다.

[0098] 본 발명에 있어서의 실란커플링제는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아미노기 혹은 에폭시기를 가진 것이 바람직하다. 실란커플링제의 구체예로서는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란비닐트리클로르실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설피드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이드, 클로로메틸페네틸트리메톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이 중 바람직한 것으로서는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페네틸트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페네틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 프로세스에서 내열성을 요구하는 경우, Si와 아미노기 등의 사이를 방향족으로 이은 것이 바람직하다.

[0099] <접착제>

[0100] 본 발명에 있어서의 접착제란, 고분자 필름과 무기 기판을 접착할 목적으로 이용되는 접착제이며, 전자 디바이스의 형성 공정에 건딜 수 있는 접착제가 바람직하다. 구체적으로는 에폭시계 접착제, 아크릴계 접착제, 페놀 수지계 접착제, 폴리에스테르-멜라민계 접착제, 폴리우레탄 수지계 접착제, 폴리아미드계 접착, 폴리이미드계 접착제, 실리콘계 접착제, 불소 수지계 접착제 등을 예시할 수 있다. 이러한 접착제는, 적어도 150℃의 온도에서 쉽게 열변형하지 않을 것, 전자 디바이스 형성 프로세스를 저해하는 가스 방출이 없을 것, 웨트 프로세스 시에

불순물 등의 용출이 없을 것이 요구되며, 또한 전자 디바이스 형성 후에는 용이하게 박리될 것이 요구된다. 또한, 이때의 박리 수단에는, 무기 기판 측에서 강한 빛을 조사하는 소위 레이저 박리 등의 공지된 수법을 이용할 수 있다. 본 발명에서는 특히 실리콘계 접착제가 바람직하다. 접착제층의 두께는, 플렉시블 전자 디바이스로서 사용하는 범위로서는 100 nm(0.1 μm)를 넘는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 μm 이상이다. 또한, 50 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 μm 이하이다.

[0101] <플렉시블 전자 디바이스의 제조 수단>

[0102] 본 발명의 적층체를 이용하면, 기존의 전자 디바이스 제조용 설비, 프로세스를 이용하여 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하고, 적층체로부터 고분자 필름마다 박리함으로써, 플렉시블한 전자 디바이스를 제작할 수 있다.

[0103] <무기 기판으로부터의 고분자 필름의 박리 수단>

[0104] 고분자 필름을 지지체로부터 박리하는 수단에 관해서는 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용하면 된다. 적층체로부터 고분자 필름을 박리하는 방법으로서, 무기 기판 측에서 강한 빛을 조사하여, 무기 기판과 고분자 필름 사이의 접착 부위를 열분해 내지 광분해시켜 박리하는 방법, 미리 접착 강도를 약하게 해 두고, 고분자 필름의 탄성 강도 한계치 미만의 힘으로 고분자 필름을 떼내는 방법, 가열수, 가열 증기 등에 노출시켜, 무기 기판과 고분자 필름 계면의 결합 강도를 약하게 하여 박리시키는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0105] 다른 박리 방법으로서, 핀셋 등으로 끝에서부터 건어 올리는 방법, 디바이스를 가진 고분자 필름의 절입 부분의 한 변에 점착 테이프를 붙인 후에 그 테이프 부분으로부터 건어 올리는 방법, 디바이스를 가진 고분자 필름의 절입 부분의 한 변을 진공 흡착한 후에 그 부분으로부터 건어 올리는 방법, 혹은 미리 고분자 필름의 일부를 무기판에 접착하지 않거나 내지는 고분자 필름의 일부를 무기 기판으로부터 밀려 나오게 함으로써 노출 심선부(exposed core)를 얻는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0106] <세정>

[0107] 본 발명은 무기 기판을 수용액 A로 세정 처리한다. 여기서 세정이란, 세정액인 수용액 A에 피세정수인 무기 기판을 일정 시간 이상 노출하는 것을 말한다. 노출이란, 무기 기판과 처리액을 직접적으로 접촉시키는 것을 의미하며, 간접하게는 처리액에 침지하면 된다. 처리액에 침지한 상태에서 처리액을 적절히 교반하는 것은 바람직한 양태이다. 처리액을 유동시키면서 기판에 접촉시키는 것도 바람직한 양태의 하나이다. 예컨대 토출 구멍으로부터 처리액을 샤워형 혹은 스프레이형으로 토출하여 무기 기판에 처리액을 접촉시킬 수 있다.

[0108] <수용액 A>

[0109] 본 발명에 있어서의 수용액 A는 하기 (1)~(3)의 어느 하나이다.

[0110] <수용액 A(1)>

[0111] 우선 (1)에 관해서 설명한다. (1)은 수용액 A가 알칼리성 수용액(이하, 단순히 알칼리 수용액이라고도 한다.)이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하이다(이하 수용액 A(1)이라고도 한다.). 알칼리 수용액이란 알칼리 화합물의 수용액을 의미한다. 알칼리 화합물로서는 무기 알칼리가 바람직하고, 보다 구체적으로는 알칼리 금속의 수산화물인 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘이 바람직하다.

[0112] 알칼리 수용액의 바람직한 농도의 하한은 0.01 mol/L 이상이며, 바람직하게는 0.03 mol/L이고, 더욱 바람직하게는 0.1 mol/L이다. 또한, 농도의 상한은 2.5 mol/L이며, 바람직하게는 1.2 mol/L이고, 더욱 바람직하게는 0.5 mol/L이다. 알칼리 농도를 소정의 범위에 들어가게 함으로써, 무기 기판 표면의 유기물의 적절한 분해 제거가 가능하고, 또한 무기 기판의 표면을 과도하게 에칭하여 손상을 주는 것도 피할 수 있다.

[0113] <수용액 A(2)>

[0114] 이어서 (2)에 관해서 설명한다. (2)는 수용액 A가 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액이다(이하, 수용액 A(2)라고도 한다.). 여기서 유기 알칼리 화합물로서는 일반식 (4)로 표시되는 수산화암모늄 화합물인 것이 바람직하다.

[0115] 일반식 (4) $\{(R^1)_3N^+-R^2\} \cdot OH^-$

- [0116] 일반식 (4) 중, R^1 은 H(수소) 또는 C1~8(탄소수 1~8)의 알킬기인 것이 바람직하다. R^1 의 보다 바람직한 C(탄소)수는 2~7이며, 더욱 바람직하게는 3~6이다. 또한, R^2 는 H(수소), C1~8(탄소수 1~8)의 알킬기 또는 C1~8(탄소수 1~8)의 히드록시알킬기인 것이 바람직하다. R^2 의 보다 바람직한 C(탄소)수는 2~7이며, 더욱 바람직하게는 3~6이다. 복수의 R^1 은 동일하더라도 다르더라도 좋다. 단, 모든 R^1 및 R^2 가 수소인 경우는 없다.
- [0117] 수산화암모늄 화합물로서는 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화테트라옥틸암모늄을 예시할 수 있다.
- [0118] 본 발명에서는 유기 알칼리 화합물로서, 모노아미노에탄올, 디아미노에탄올, 트리아미노에탄올, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 아미노기를 갖는 저급 알코올 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0119] 또한, 본 발명에서는 유기 알칼리 화합물과 무기 알칼리 화합물을 병용할 수 있다. 보다 구체적으로는 무기 알칼리 화합물로서 알칼리 금속의 수산화물인 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐, 수산화세슘 등을 사용할 수 있다. 유기 알칼리 화합물과 무기 알칼리 화합물을 병용하는 경우, 유기 알칼리 화합물을 과잉 이용하는 것이 바람직하다. 유기 알칼리 화합물과 무기 알칼리 화합물의 바람직한 비율(질량비)은 유기 알칼리 화합물/무기 알칼리 화합물=50 초과~100 미만/50 미만~0 초과이며, 보다 바람직하게는 60~90/40~10이고, 더욱 바람직하게는 70~80/30~20이다.
- [0120] 본 발명에서는 모노에탄올아민과 수산화나트륨을 포함하는 알칼리성 용액을 하나의 바람직한 양태로서 들 수 있다.
- [0121] 알칼리성 용액의 바람직한 농도의 하한은 전체 알칼리 화합물의 함유량으로서 0.01 mol/L 이상이며, 보다 바람직하게는 0.03 mol/L이고, 더욱 바람직하게는 0.1 mol/L이다. 또한, 농도의 바람직한 상한은 2.5 mol/L이며, 보다 바람직하게는 1.2 mol/L이고, 더욱 바람직하게는 0.5 mol/L이다. 알칼리 농도를 소정의 범위에 들어가게 함으로써, 무기 기관 표면의 유기물의 적절한 분해 제거가 가능하고, 또한 무기 기관의 표면을 과도하게 에칭하여 손상을 주는 것도 피할 수 있다.
- [0122] <수용액 A(3)>
- [0123] 이어서 (3)에 관해서 설명한다. (3)은 수용액 A가 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액이다(이하, 수용액 A(3)이라고도 한다.). (3)에서는 무기 기관을 수용액 A(3)으로 세정 처리한다.
- [0124] 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물의 수용액의 바람직한 농도의 하한은 0.01 mol/L 이상이며, 바람직하게는 0.03 mol/L이고, 더욱 바람직하게는 0.1 mol/L이다. 또한, 농도의 바람직한 상한은 2.5 mol/L이며, 바람직하게는 1.2 mol/L이고, 더욱 바람직하게는 0.5 mol/L이다. 화합물의 농도를 소정의 범위에 들어가게 함으로써, 무기 기관 표면의 유기물의 적절한 분해 제거가 가능하고, 또한 무기 기관의 표면을 과도하게 에칭하여 손상을 주는 것도 피할 수 있다.
- [0125] 과염소산 알칼리 금속염의 수용액은 염소산 알칼리 금속염의 수용액을 전기 분해함으로써 얻을 수 있다. 전기 분해를 동반하는 과염소산 알칼리 금속염의 수용액의 조제에는 기존의 방법을 이용하면 되며, 예컨대 일본 공표 특허공보 2019-524991호 공보, 일본 공개특허공보 2013-91829호 공보, 일본 공개특허공보 2011-58043호 공보 등에서 개시되어 있는 기술을 이용하면 된다. 이때, 알칼리 금속염으로서 나트륨염이 수용성이 높기 때문에 바람직하게 이용된다.
- [0126] 과망간산 알칼리 금속염을 이용하는 경우에는, 과망간산 알칼리 금속염의 물에의 포화 용해도의 9할 이하의 농도로 하며 또한 pH를 10~14 정도로 유지할 수 있는 양의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 첨가하는 것이 바람직하다. 알칼리염으로서 칼륨염이 바람직하게 이용된다. 일례로서 과망간산칼륨 20~80 g/리터, 수산화나트륨 10~60 g/리터의 혼합 수용액을 예시할 수 있다.
- [0127] <다가 금속 이온>
- [0128] 본 발명에 있어서의 수용액 A에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량은 10 ppm(mg/L) 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 ppm(mg/L) 이하이다. 또한, 하한에 관해서는 검출 한계가 있기 때문에 특별히 두지 않는다.
- [0129] 여기서 다가 금속 이온으로서, 알칼리 토류 금속, 천이 금속의 2가~6가의 이온이며, 베릴륨, 마그네슘,

칼슘, 스트론튬, 바륨, 스칸듐, 알루미늄, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 비소, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 텅스텐, 탈륨, 납, 비스무트 등의 이온을 예시할 수 있다.

[0130] 이들 중에서도 특히 주목해야 할 다가 이온은, 물 내지 알칼리 금속의 불순물로서 가지고 반입되기 쉬운 칼슘, 마그네슘, 배관이나 욕조 재질 유래의 철, 니켈, 크롬, 바나듐, 망간, 몰리브덴의 이온이다.

[0131] 이들 다가 금속 이온의 농도는, 이온화하지 않고서(즉 용해하지 않고서) 고체 상태에서 알칼리 수용액 내에 존재하고 있었던 금속분을 원심 침강법으로 침강시키고, 옷물 부분을 가열하여 얻어진 증발 건조물(乾固物)의 원자 흡광 분석에 의해서 구할 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명의 다가 금속 이온 농도는, 상기한 분석 방법에 의해 검출된 금속 원소 중, 2가 이상의 가수를 갖는 전체 금속의 총화이다.

[0133] 상기 다가 금속 이온을 저감시키기 위해서는, 예컨대 수돗물을 이온 교환 수지에 의해 탈이온 처리를 행하고, 또한 초순수용 컬럼 필터로 여과하여 초순수를 제작한다. 이어서, 원하는 농도가 되도록 정제된 고순도 알칼리 화합물을 첨가하여 용해시키는 것을 들 수 있다.

[0134] 본 발명의 수용액 A는 바람직하게는 온도 5~90℃에서 이용된다. 처리 효과는 온도에 의존하기 때문에, 처리 공정의 라인 속도에 따라서 온도를 조정함으로써 다른 프로세스와의 사이의 시간 조정이 가능하게 된다. 단, 고온에서는 물의 휘발 속도가 빨라져, 알칼리 수용액의 농도 관리가 곤란하게 되는 경우가 있다.

[0135] 본 발명의 알칼리 수용액에의 노출 시간은, 침지 세정의 경우에는 10초부터 1시간 정도, 스프레이 등 유동 상태의 알칼리 수용액에 노출시키는 경우에는 5초부터 10분간이 바람직하다.

[0136] <산 중화>

[0137] 본 발명에서는, 수용액 A에 의한 세정 후에, 수세에 의해서 무기 기판에 부착된 알칼리 수용액을 제거하고, 추가로 희산(稀酸) 수용액에 의해 중화 처리(산 중화 공정이라고 부른다)를 행하고, 그런 다음 또 한번 수세하는 것이 바람직하다. 특히 수용액 A(1) 및 수용액 A(2)는 알칼리성의 수용액이기 때문에 산 중화를 행하는 것이 바람직하다. 여기서 희산 수용액으로서는 희황산, 희염산, 아세트산 수용액, 시트르산 수용액을 바람직하게 이용할 수 있다. 희산 농도는 바람직하게는 0.0001 mol/L~0.05 mol/L이다.

[0138] <수세(린스)>

[0139] 본 발명에서는, 수용액 A에 의한 세정 후, 바람직하게는 산 중화 공정 후의 세정수로서, 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하인 중성의 세정수를 이용하여 린스하는 것이 바람직하다. 세정 공정에 이용되는 알칼리 수용액 중의 다가 금속 이온 농도를 소정 범위로 관리했다고 해도, 그 후의 수세 공정에서 다가 금속 이온이 존재하면, 무기 기판 표면에 잔존할 가능성이 있는 유기물의 가수 분해물이 불용 염화하여 기판 표면에 고착물을 생성할 가능성이 있으므로, 다가 금속 이온의 함유량은 5 ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0140] 린스란, 상기 세정 공정에서 사용한 알칼리 수용액 및 산 중화 공정에서 사용한 희산 수용액을 씻어 버리는(수세) 조작을 말한다. 그 때문에, 린스는 상기 (a) 무기 기판을 알칼리 수용액으로 세정하는 공정 후이면서 또한 (b) 상기 무기 기판의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정 전에 행하는 것이 바람직하다.

[0141] 또한, 세정액(린스액)은, 예컨대 수돗물을 이온 교환 수지에 의해 탈이온 처리를 행하고, 추가로 초순수용 컬럼 필터로 여과하여 초순수의 린스액을 제작할 수 있다. 세정액의 pH는 6.5 이상 7.5 이하인 것이 바람직하고, 6.8 이상 7.2 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.9 이상 7.1 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0142] <탄산염 농도>

[0143] 앞서 말한 것과 같이, 알칼리 수용액 중의 탄산염 농도가 수산화물 농도보다 과잉으로 되면, 가수분해 작용이 저하하여, 수용화한 유기물이 다가 금속 이온과의 불용염을 형성하기 쉽게 되어, 세정수의 재오염이 생기기 쉽게 된다.

[0144] 알칼리 수용액에 의한 처리를 밀폐계에서 행하는 것은 탄산염 농도를 억제함에 있어서 바람직한 양태이지만, 침지 세정, 스프레이 세정, 어느 세정법에서나 피세정물을 출납할 필요가 있기 때문에 완전히 밀폐하기는 어렵다. 따라서 정기적으로 샘플링을 행하여 탄산염 농도를 관리하는 것은 바람직한 양태이다. 탄산염 농도는 전위차 적

정법에 의한 측차 분별 적정법에 의해서 구할 수 있다.

- [0145] 수산화물 농도와 탄산염 농도의 질량비(수산화물/탄산염)로서는, 100/0~50 초과/50 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 99.9/0.1~90/10이며, 더욱 바람직하게는 99.8/0.2~99/1이다.
- [0146] <무기 기관의 재이용>
- [0147] 본 발명의 무기 기관은, 플렉시블 전자 디바이스를 포함하는 고분자 필름을 박리한 후, 재차 상기 (a)~(d) 공정을 거침으로써 재이용할 수 있다. 즉, 한 번 사용한 무기 기관을 재차 세정 처리함으로써, 무기 기관의 동일한 면 내지 안쪽의 면에 고분자 필름을 형성하여, 다시 플렉시블 전자 디바이스의 제조에 이용하는 것이 가능하게 된다.
- [0148] 구체적으로는 상기 (d) 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정 후,
- [0149] (a)' 상기 무기 기관을 수용액 A로 세정하는 공정,
- [0150] (b)' 상기 무기 기관의 적어도 한 쪽의 면의 일부 또는 전부에 고분자 필름을 형성하여 적층체를 얻는 공정,
- [0151] (c)' 상기 적층체의 고분자 필름 상에 전자 디바이스를 형성하는 공정,
- [0152] (d)' 상기 전자 디바이스를 고분자 필름마다 무기 기관으로부터 박리하는 공정을 포함하고,
- [0153] 상기 수용액 A가 하기 (1)~(3)의 어느 하나인 공정을 거침으로써 재차 플렉시블 전자 디바이스를 제조할 수 있다. 또한 상기 (d)' 공정에서 박리한 무기 기관을 마찬가지로 재이용할 수 있다.
- [0154] (1) 수용액 A가 알칼리성 수용액이며, 상기 알칼리성 수용액에 포함되는 2가 이상의 다가 금속 이온의 함유량이 10 ppm 이하이다.
- [0155] (2) 암모니아, 요소 및 유기 알칼리 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 알칼리성 수용액이다.
- [0156] (3) 과염소산 알칼리 금속염 및 과망간산 알칼리 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 수용액이다.
- [0157] 실시예
- [0158] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에 있어서의 물성 평가 방법은 하기와 같다.
- [0159] <고분자 필름의 두께>
- [0160] 고분자 필름의 두께는, 마이크로미터(파인루프사 제조 「밀리트론 1245D」)를 이용하여 측정하여, 10점의 평균치를 구했다.
- [0161] <고분자 필름의 인장 탄성률, 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도>
- [0162] 측정 대상으로 하는 고분자 필름으로부터 진행 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)이 각각 100 mm×10 mm인 단채형의 시험편을 잘라내고, 인장 시험기(시마즈세이사쿠쇼사 제조 「오토그래프(등록상표); 기종명 AG-5000A」)를 이용하여, 인장 속도 50 mm/분, 척 사이 거리 40 mm의 조건으로, MD 방향, TD 방향 각각에 관해서 인장 탄성률, 인장 파단 강도 및 인장 파단 신도를 측정하여, MD 방향 및 TD 방향에서 측정한 전체 측정치의 평균치를 얻었다.
- [0163] <고분자 필름의 선팽창 계수(CTE)>
- [0164] 측정 대상으로 하는 고분자 필름의 진행 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)에 관해서 하기 조건으로 신축률을 측정하고, 15℃의 간격(30℃~45℃, 45℃~60℃, ...)에서의 신축률/온도를 측정하고, 이 측정을 300℃까지 행하여, MD 방향 및 TD 방향에서 측정한 전체 측정치의 평균치를 선팽창 계수(CTE)로서 산출했다.
- [0165] 기기명; MAC사이언스사 제조 「TMA4000S
- [0166] 시료 길이; 20 mm
- [0167] 시료 폭; 2 mm

- [0168] 승온 개시 온도; 25℃
- [0169] 승온 종료 온도; 400℃
- [0170] 승온 속도; 5℃/분
- [0171] 분위기; 아르곤
- [0172] 초하중; 34.5 g/mm²
- [0173] <다가 금속 이온 농도>
- [0174] 측정 대상의 액체를, 원심분리기로 회전수 2500 rpm(원심 가속도 900G)으로 60분간 원심 분리를 행하고, 옷물부를 빼내고, 도기로 만든 증발 접시에 넣어, 150℃ 30분간 가열하고, 건조 고화하여 시료를 제작했다. 이 시료를 이용하여, 원자흡광법에 의한 정량 분석을 행하여, 검출된 금속분으로부터 알칼리 금속과 은을 제거하고, 나머지를 합계하여 다가 금속 이온 농도로 했다. 검량선은 하야시준야쿠고교가부시킴이샤 제조의 원자 흡광 분석용 금속 표준액 AR 그레이드를 이용하여 작성했다.
- [0175] 이때, 의도적으로 첨가한 성분인 K, Na의 피크가 과대하기 때문에, 검출 하한치는 0.1 ppm 정도이다. 또한, 알칼리 수용액 조제에서 이용한 원료수로부터 검출되지 않은 원소는 측정에서 제외하고 있다.
- [0176] <수산화물 농도, 탄산염 농도>
- [0177] 0.1 mol/L의 염산 표준액과 자동 적정 장치(히라누마산교가부시킴이샤 제조)를 이용한 측차 분별 적정법에 의해 수산화물 농도와 탄산염 농도를 구했다. 또한, 분석 대상의 농도가 높은 경우에는, 1 g/L 이하가 되도록 초순수로 희석하여 분석을 행했다.
- [0178] <외관 검사, 블리스터 결점 밀도>
- [0179] 결점 검사 장치에 의해 크기 30 μm 이상의 블리스터 결점의 개수를 카운트하여, 100 평방센치미터 당 개수로 이하와 같이 랭크를 매겼다.
- [0180] ◎: 0~1개/100 평방센치미터
- [0181] ○: 2개 이상 5개 이하
- [0182] △: 6개 이상 15개 이하
- [0183] ×: 16개 이상 100개 이하
- [0184] ××: 101개 이상
- [0185] 또한, 필름의 박리성 등의 핸들링성과 주름 유무 등의 외관 품위를 관찰하여 기록했다.
- [0186] <폴리아미드산(PAA) 용액(바니시) Va의 조제>
- [0187] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸(DAMBO) 223 질량부와 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC) 4416 질량부를 가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 피로멜리트산이무수물(PMDA) 217 질량부와 함께, 윤활제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산되어 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST30」)를 실리카(윤활제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.09 질량%가 되도록 첨가하고, 25℃의 반응 온도에서 36시간 교반하여, 표 1에 나타내는 환원 점도를 갖는 갈색이며 점성이 있는 폴리아미드산(PAA) 용액 Va를 얻었다.
- [0188] <폴리아미드산 필름 GFa 및 폴리이미드 필름 IFa의 제작>
- [0189] 위에서 얻어진 폴리아미드산 용액 Va를 이용하고, 슬릿다이를 이용하여, 폭 800 mm의 장척 폴리에스테르 필름(도요보가부시킴이샤 제조 「A-4100」)의 평화면(무윤활제면) 상에, 최종 막 두께(이미드화 후의 막 두께)가 18 μm가 되도록 도포하고, 105℃에서 15분간 건조하여, 자기 지지성이 있는 폴리아미드산 필름 GFa를 얻었다. 여기서, 폴리아미드산 필름 GFa의 일부를 폴리에스테르 필름마다 권취하여 폴리아미드산 필름 물로 했다.
- [0190] 이어서, 나머지 폴리아미드산 필름 GFa를 폴리에스테르 필름으로부터 박리하고, 핀 텐터에 의해서, 1번째 단계 150℃×5분, 2번째 단계 220℃×5분, 3번째 단계 495℃×10분으로 열처리를 행하여 이미드화시키고, 양단의 핀과지 부분을 슬릿으로 떨어뜨려, 폭 645 mm의 장척 폴리이미드 필름 IF1(1000 m 감기)을 얻었다. 얻어진 필름

IFa의 특성을 표 1에 나타낸다.

[0191] <폴리아미드산(PAA) 용액(바니시) Vb의 조제>

[0192] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 반응 용기에 질소 분위기 하에, 176.5 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA), 31.0 질량부의 4,4'-옥시디프탈산(ODPA), 160.1 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 113.6 질량부의 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드(DABAN), 2000 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)를 주입하여 용해시킨 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 1000 g의 N,N-디메틸아세트아미드로 희석하여, 환원 점도 4.50 d1/g의 폴리아미드산 용액(바니시) Vb를 얻었다.

[0193] <폴리아미드산 필름 GFb, 폴리아미드 필름 IFb의 제작>

[0194] 상기 폴리아미드산 용액 Vb를, 다이코터를 이용하여, 폴리아미드 필름 제작 지지체인 1300 mm 폭의 폴리에스테르 필름(도요보가부시키가이샤 제조 「A-4100」)의 평활면(무윤활재면) 상에 도포하여(도공 폭 1200 mm), 90~115℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성으로 된 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리하고 양단을 컷트하여, 폴리아미드산 필름 GFb를 얻었다. 여기서 폴리아미드산 필름 GFb의 일부를 폴리에스테르 필름마다 권취하여 폴리아미드산 필름 롤로 했다.

[0195] 이어서, 나머지 폴리아미드산 필름 GFb를 핀 텐터에 의해서, 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하여, 1번째 단계 170℃에서 2분간, 2번째 단계 230℃에서 2분간, 3번째 단계 350℃에서 6분간으로 하여 열처리를 행하고, 그 후, 2분 동안 실온까지 냉각하여, 필름 양단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤형으로 감아 올려, 두께 25 μm의 폴리아미드 필름 IFb를 얻었다. 얻어진 필름 IFb의 특성을 표 1에 나타낸다.

표 1

폴리아미드산 (PAA) 용액		Va	Vb
PAA 용액 조성	테트라카르복실산	PMDA	CBDA
		-	ODPA
	디아민	DAMBO	TFMB
		-	DABAN
	윤활제(SiO ₂)	DMAC-ST30	DMAC-ST30
용제		DMAC	DMAC
폴리아미드산 필름 (GF)		GFa	GFb
폴리아미드 필름 (IF)		IFa	IFb
IF 특성	두께 [μm]	18	25
	인장 강도 [MPa]	420	340
	인장 파단 신도 [%]	38	24
	인장 탄성률 [GPa]	8.1	3.8
	선팅창 계수(CTE) [ppm/K]	2.3	34.5
	외관	갈색	무색 투명

[0196]

[0197] <알칼리 수용액의 조제 A(1)-1(실시예)>

[0198] 이온 교환 수지에 의해 탈이온 처리를 행한 물을 또한 초순수용 컬럼 필터로 여과하여 얻어진 초순수를 원료수로 하여, 폴리에틸렌(PE) 용기에 넣고, 정제된 고순도 수산화칼륨을, 수화열(水和熱)에 의해서 액온이 50℃를 넘지 않도록 주의 깊게 서서히 첨가하여, 1 mol/L의 수산화칼륨 수용액을 얻었다. 이것을 알칼리 수용액 KQ1로 한다.

- [0199] <알칼리 수용액의 조제 A(1)-2(비교예)>
- [0200] 이온 교환 처리 및 초순수 컬럼 처리를 행하지 않은 수돗물을 원료수로서 이용한 것 이외에는 알칼리 수용액의 조제 A(1)-1과 같은 식으로 조작하여 알칼리 수용액 KQ2를 얻었다.
- [0201] <알칼리 수용액의 조제 A(1)-3(비교예)>
- [0202] 알칼리 수용액 KQ1을, 폴리에틸렌제 용기에서 스테인리스강(SUS)제 용기로 교체하고, 25℃에서 48시간 유지한 후에 다시 폴리에틸렌제 용기로 복귀시켜, 이것을 알칼리 수용액 KQ3으로 했다.
- [0203] <알칼리 수용액의 조제 A(1)-4(실시예)>
- [0204] 알칼리 수용액의 조제 1에서 이용한 초순수와 수돗물을 5/1(질량비)의 비율로 혼합한 물을 이용한 것 이외에는 같은 식으로 조작하여 알칼리 수용액 KQ4를 얻었다.
- [0205] <알칼리 수용액의 조제 A(1)-5(실시예)>
- [0206] 알칼리 수용액의 조제 1에서 이용한 수산화칼륨 대신에 고순도 수산화나트륨을 농도가 0.2 mol/L가 되도록 용해한 것 이외에는 같은 식으로 조작하여 알칼리 수용액 NQ1을 얻었다.
- [0207] 얻어진 알칼리 수용액의 분석 결과를 표 2에 나타낸다. K 내지 Na의 피크가 과대하기 때문에 측정 한계는 0.1 ppm 정도가 되었다. KQ1의 다가 금속 이온 농도는 편의상의 합계치이다. 본 발명의 요건 (1)을 만족하는 알칼리 수용액은 KQ1과 KQ4, NQ1이다.

표 2

알칼리 수용액		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
알칼리 화합물		K O H	K O H	K O H	K O H	N a O H
원료수		초순수	수돗물	초순수	초순수+수돗물	초순수
농도	mol / L	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2
용기		P E	P E	S U S → P E	P E	P E
금속 (이온) 농도 [ppm]	N a	1200	1200	1200	1200	(over)
	K	(over)	(over)	(over)	(over)	80
	M g	<0.1	8	<0.1	1.5	<0.1
	C a	<0.1	32	<0.1	6.2	0.5
	F e	<0.1	1	14	<0.1	<0.1
	N i	<0.1	<0.1	3	<0.1	<0.1
	C r	<0.1	<0.1	5	<0.1	<0.1
	V	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	<0.1
	Z n	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	A s	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	P b	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
다가 금속 이온 합계[ppm]		(<0.9)	41	22.5	7.8	0.5
수산화물/탄산염(질량비)		99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5

- [0208]
- [0209] <알칼리성 용액의 조제 A(2)-1(실시예)>
- [0210] 키시다가가쿠부시키가이샤 제조 암모니아수(28 질량%)의 원액을 초순수로 15 질량%까지 희석하여 알칼리성 용액 A(2)-1로서 이용했다.
- [0211] <알칼리성 용액의 조제 A(2)-2(실시예)>
- [0212] 쇼와덴코가부시키가이샤 제조 공업용 TMAH(수산화테트라메틸암모늄) 25 질량% 용액을 초순수로 20 질량%로 희석하여 알칼리성 용액 A(2)-2로서 이용했다.
- [0213] <알칼리성 용액의 조제 A(2)-3(실시예)>
- [0214] 모노에탄올아민 45 질량부 및 수산화나트륨 25 질량부를 초순수 30 질량부를 혼합하여 알칼리성 용액 A(2)-3으로

로 했다.

[0215] <세정액 A(3)-1(과염소산나트륨을 포함하는 수용액)의 조제>

[0216] 이온 교환 수지에 의해 탈이온 처리를 행한 물을 또한 초순수용 컬럼 필터로 여과하여 얻어진 초순수를 원료수로 했다. 이어서, 상기 원료수를 폴리에틸렌(PE) 용기에 넣고, 정제된 염소산나트륨을 욕온(浴溫)이 $40^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 제어하고 첨가하여, 1 mol/L의 염소산나트륨 수용액을 얻었다. 얻어진 염소산나트륨 수용액을, 백금전극을 갖는 전해조로 옮기고, 이온 크로마토그래피에 의해 과염소산 이온량을 모니터링하면서 과염소산 이온/염소산 이온(몰비)이 1 이상이 될 때까지 전해 조작을 행하여, 과염소산나트륨을 포함하는 세정액 A(3)-1을 얻었다.

[0217] <세정액 A(3)-2(과망간산칼륨을 포함하는 수용액)의 조제>

[0218] 이온 교환 수지에 의해 탈이온 처리를 행한 물을 또한 초순수용 컬럼 필터로 여과하여 얻어진 초순수를 원료수로 했다. 이어서, 상기 원료수를 폴리에틸렌(PE) 용기에 넣고, 정제된 과망간산칼륨과 고순도 수산화칼륨을, 수화열에 의해 액온이 50°C 를 넘지 않도록 주의 깊게 서서히 첨가하여, 과망간산칼륨 0.5 mol/L, 수산화나트륨 0.3 mol/L의 수용액을 얻었다. 이것을 세정액 A(3)-2로 한다.

[0219] <실시예 1: IF 라미네이트법에 의한 적층체(A(1))>

[0220] (IF 라미네이트법에 의한 제1 세대의 적층체)

[0221] 무기 기판으로서 유리 기판(370×470 mm, 두께 0.7 mm의 코닝사 제조 LotusGlass)을 이용했다. 무기 기판의 세정 처리로서, 40°C 로 온도 조절된 알칼리 수용액 KQ1에 침지하여, 10분간 요동한 후에, 알칼리 수용액의 조제에서 이용한 초순수에 요동시키면서 침지하여 린스한 후, 0.05 mol/L의 회염산에 1분간 침지하고, 재차 초순수로 린스(침지)한 후, 120°C 의 클린 드라이 에어로 건조시켰다.

[0222] 세정 후의 무기 기판을, 40°C 로 온도 조절된 밀폐 챔버 내에서, 실란커플링제: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란의 증기에 5분간 노출하고, 그 후에 클린 질소 중에서 100°C 에서 15분간 가열을 행하여 무기 기판의 표면 처리를 행했다.

[0223] 폴리이미드 필름 IFa의 한 면에 질소 분위기 하에서 대기압 플라즈마 처리를 행하여 플라즈마 처리 필름으로 했다. 이어서, 상기 플라즈마 처리면과 표면 처리를 행한 무기 기판이 겹치도록 핫롤 라미네이터로 맞붙이고, 맞붙인 후에 150°C 에서 10분간 가열하여, 제1 세대의 적층체 MLia-KQ1-1G를 얻었다. 여기에 기재한 적층체 제작 프로세스를 IF 라미네이트법으로 한다. IF 라미네이트법에서는, 무기 기판과 필름의 사이에 실질적으로 접착층이 존재하지 않기 때문에, 기판 내지 필름의 평면성이 나쁜 경우, 혹은 기판/필름 사이에 이물 등이 들어간 경우에는, 필름의 일부분이 텐트 모양으로 부유된 블리스터 결점이 생기는 경우가 있지만, 얻어진 적층체에는 눈으로 보아 검출할 수 있는 사이즈($10\ \mu\text{m}$ 이상)의 블리스터 결점은 보이지 않았다.

[0224] 전자 디바이스 제작의 모의 조작으로서, 얻어진 적층체의 필름면에 CVD 장치에 의해 아모르퍼스 실리콘막을 제작했다. 프로세스 최고 온도는 320°C 이다. 모의 조작 후, 적층체로부터 아모르퍼스 실리콘 박막이 퇴적된 필름을, 필름 끝에 날붙이를 넣어 틈을 만들어 박리했다. 박리 시에 특별히 이상은 인정되지 않았다.

[0225] (IF 라미네이트법에 의한 제2 세대의 적층체)

[0226] 전자 디바이스 제작 모의 조작 후, 상기 제1 세대의 적층체 MLia-KQ1-1G로부터 필름을 박리한 유리 기판을, 제1 세대의 적층체 제작에 있어서의 깨끗한 유리 기판 대신에 이용한 것 이외에는, 제1 세대와 같은 식으로 조작하여, 제2 세대의 적층체 MLia-KQ1-2G를 얻었다. 얻어진 제2 세대 적층체를 이용하여, 같은 식으로 전자 디바이스 제작의 모의 조작을 행했다.

[0227] (IF 라미네이트법에 의한 제3 세대, 제4 세대의 적층체)

[0228] 이하 같은 식으로 한 세대 앞의 적층체로부터 필름을 박리한 기판의 재이용을 반복하여, 각각의 세대에 있어서의 이물 밀도, 품위 핸들링성 등을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 적어도 제4 세대까지는 반복하여 기판의 재이용이 가능하다는 것이 확인되었다.

[0229] <비교예 1, 2, 실시예 2, 3>

[0230] 표 3에 나타내는 것과 같이, 알칼리 수용액 KQ2, KQ3, KQ4, NQ1을 각각 이용하여 세정한 유리 기판과 IF 라미네이트법에 의한 적층체를 제작하여, 실시예 1과 같은 전자 디바이스 제작 모의 조작과, 필름 박리 후의 유리 기

판의 재이용을 제4 세대까지 반복하여, 적층체의 상태를 평가, 관찰했다. 결과를 표 3에 나타낸다. Ca, Mg 이온을 과잉으로 포함하는 알칼리 수용액을 이용한 비교예 1에서는, 적층체에 점차 블리스터 결점이 증가하는 모습이 관찰되었다. 비교예 2에 관해서도 마찬가지다. 한편 실시예 2, 실시예 3에서는, 적어도 제4 세대까지는 반복하여 재이용이 가능하다는 것이 드러났다.

[0231] <실시예 4>

[0232] 폴리이미드 필름 IFa 대신에 폴리이미드 필름 IFb를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같은 식으로 조작하여, 제4 세대까지의 기관의 리사이클성을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 실시예 1과 마찬가지로 양호한 결과였다.

표 3

		실시예 1	비교예 1	비교예 2	실시예 2	실시예 3	실시예 4
제1 세대	적층체	MLia-KQ1-1G	MLia-KQ2-1G	MLia-KQ3-1G	MLia-KQ4-1G	MLia-NQ1-1G	MLib-KQ1-1G
	무기 기관	유리	유리	유리	유리	유리	유리
	세정 알칼리 수용액	KQ1 침지	KQ2 침지	KQ3 침지	KQ4 침지	NQ1 침지	KQ1 침지
	사용 필름	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	적층판 제작법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법
	블리스터 결점 밀도	◎	◎	◎	◎	◎	◎
제2 세대	품위 외	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	적층체	MLia-KQ1-2G	MLia-KQ2-2G	MLia-KQ3-2G	MLia-KQ4-2G	MLia-KQ4-2G	MLib-KQ1-2G
	무기 기관	1G재이용 유리	1G재이용 유리	1G재이용 유리	1G재이용 유리	1G재이용 유리	1G재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	KQ1 침지	KQ2 침지	KQ3 침지	KQ4 침지	NQ1 침지	KQ1 침지
	사용 필름	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	적층판 제작법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법
제3 세대	블리스터 결점 밀도	◎	○	◎	◎	◎	◎
	품위 외	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	적층체	MLia-KQ1-3G	MLia-KQ2-3G	MLia-KQ3-3G	MLia-KQ4-3G	MLia-KQ4-3G	MLib-KQ1-3G
	무기 기관	2G재이용 유리	2G재이용 유리	2G재이용 유리	2G재이용 유리	2G재이용 유리	2G재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	KQ1 침지	KQ2 침지	KQ3 침지	KQ4 침지	NQ1 침지	KQ1 침지
	사용 필름	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
제4 세대	적층판 제작법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법
	블리스터 결점 밀도	◎	△	○	◎	◎	◎
	품위 외	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	적층체	MLia-KQ1-4G	MLia-KQ2-4G	MLia-KQ3-4G	MLia-KQ4-4G	MLia-KQ4-4G	MLib-KQ1-4G
	무기 기관	3G재이용 유리	3G재이용 유리	3G재이용 유리	3G재이용 유리	3G재이용 유리	3G재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	KQ1 침지	KQ2 침지	KQ3 침지	KQ4 침지	NQ1 침지	KQ1 침지
제5 세대	사용 필름	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	적층판 제작법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법	IF 라미네이트법
	블리스터 결점 밀도	◎	×	△	○	◎	◎
	품위 외	양호	모의 제작 중에 블리스터 확대	양호	양호	양호	양호

[0233]

[0234] <실시예 5, 6, 비교예 3: 바니시법에 의한 적층체>

[0235] (바니시법에 의한 제1 세대의 적층체)

[0236] 무기 기관으로서 유리 기관(370×470 mm, 두께 0.7 mm의 코닝사 제조 LotusGlass)을 이용했다. 무기 기관의 세정 처리로서, 롤러 반송식의 스프레이 세정기로 60℃의 알칼리 수용액 NQ1을 5분간 스프레이하고, 그 후에 초순수로 스프레이 린스한 후, 0.05 mol/L의 회염산을 1분간 스프레이하고, 제차 초순수로 스프레이 린스한 후, 80℃의 클린 드라이 에어로 건조시켰다.

[0237] 이어서, 기관 상에 폴리이미드산 용액(바니시) Va를 바코터로 최종 필름 두께가 15 μm가 되도록 도포하고, 이너트 오븐 안에서 120℃에서 7분간, 250℃에서 5분간, 450℃에서 5분간 가열하여, 바니시법에 의한 제1 세대의 적층체 Mva-NQ1s-1G를 얻었다.

[0238] 이하, 표 4에 나타내는 폴리이미드산 용액(바니시)과 세정에 이용하는 알칼리 수용액을 이용하여, 바니시법에 의한 제1 세대의 적층체 Mvb-NQ1s-1G와 Mvb-KQ2s-1G를 얻었다. 또한, 폴리이미드산 용액(바니시) Vb를 이용한 경우에는, 무기 기관에 도포한 후의 열처리 조건을, 1번째 단계 150℃에서 10분간, 2번째 단계 280℃에서 10분간으로 했다.

[0239] 이어서, 각각의 적층체를, 실시예 1에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 기관의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 기관 세정에 NQ1을 이용한 실시예 5, 실시예 6에서는 적어도 제5 세대까지 기관의 재이용이 가능하다는 것이 확인되었다. 그러나, 알칼리 수용액 KQ2를 이용한 비교예 3에서는, 블리스터 밀도가 세대를 거칠 때마다 증가하여, 제4 세대에 있어서 블리스터 결점 다수(× 레벨)가 되었다. 또한, 제5 세대의 제작 도중에, 고분자 필름을 라미네이트한 시점에서, 블리스터 결점 밀도가 XX(100 평방센치미터 당 101개 이상) 레벨로 되었기 때문에 시험을 중단했다. 블리스터

내에 확인된 이물 입자의 조성을 감정한 바, 탄산칼슘과 탄산마그네슘이 검출되었다.

[0240] <실시예 7, 8: GF법에 의한 적층체>

[0241] 우선 무기 기판에 실시예 1과 동일한 세정 처리를 행했다. 이어서, 폴리에스테르 필름과 함께 감겨 있는 폴리아미드산 필름 GFa의 물을 풀어내고, 폴리아미드산 필름면에 무기 기판을 겹쳐, 물 온도를 80℃로 한 물 라미네이터로 양자를 맞붙였다. 그 후, 폴리아미드산 필름을 폴리에스테르 필름 기판과 같은 사이즈로 컷트한 후에, 폴리에스테르 필름을 폴리아미드산 필름으로부터 박리하여, 무기 기판과 폴리아미드산 필름으로 이루어지는 GFa 적층체를 얻었다. 이어서, GFa 적층체를 250℃에서 8분, 450℃에서 8분간 열처리하여, GF법에 의한 적층체 Mga-KQ1-1G를 얻었다.

[0242] 마찬가지로, 폴리아미드산 필름 GFb를 세정 처리 후의 무기 기판에 라미네이트하고, 폴리에스테르 필름을 박리한 후에 질소 내에서 150℃에서 10분간, 280℃에서 10분간 열처리를 행하여, GF법에 의한 적층체 Mgb-KQ1-1G를 얻었다.

[0243] 이어서, 각각의 적층체를, 실시예 1에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 모두 제5 세대까지 문제 없이 기판의 재이용이 가능했다.

표 4

		실시예 5	실시예 6	비교예 3	실시예 7	실시예 8
제1 세대	적층체	Mva-NQ1s-1G	Mvb-NQ1s-1G	Mvb-KQ2s-1G	Mga-KQ1-1G	Mgb-KQ1-1G
	무기 기판	유리	유리	유리	유리	유리
	세정 알칼리 수용액	NQ1 스프레이	NQ1 스프레이	KQ 2 스프레이	KQ1 침지	KQ1 침지
	적층판 제작법	바나시법	바나시법	바나시법	GF법	GF법
	사용 바나스 /GF	Va	Vb	Vb	GFa	GFb
	블리스터 결점 밀도	◎	◎	◎	◎	◎
제2 세대	품위 외	양호	양호	양호	양호	양호
	적층체	Mva-NQ1s-2G	Mvb-NQ1s-2G	Mvb-KQ2s-2G	MLia-KQ1-2G	MLia-KQ1-2G
	무기 기판	1G 재이용 유리	1G 재이용 유리	1G 재이용 유리	1G 재이용 유리	1G 재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	NQ1 스프레이	NQ1 스프레이	KQ 2 스프레이	KQ1 침지	KQ1 침지
	적층판 제작법	바나시법	바나시법	바나시법	GF법	GF법
	블리스터 결점 밀도	◎	◎	○	◎	◎
제3 세대	품위 외	양호	양호	양호	양호	양호
	적층체	Mva-NQ1s-3G	Mvb-NQ1s-3G	Mvb-KQ2s-3G	MLia-KQ1-3G	MLia-KQ1-3G
	무기 기판	2G 재이용 유리	2G 재이용 유리	2G 재이용 유리	2G 재이용 유리	2G 재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	NQ1 스프레이	NQ1 스프레이	KQ 2 스프레이	KQ1 침지	KQ1 침지
	적층판 제작법	바나시법	바나시법	바나시법	GF법	GF법
	블리스터 결점 밀도	◎	◎	△	◎	◎
제4 세대	품위 외	양호	양호	양호	양호	양호
	적층체	Mva-NQ1s-4G	Mvb-NQ1s-4G	Mvb-KQ2s-4G	MLia-KQ1-4G	MLia-KQ1-4G
	무기 기판	3G再利用ガラス	3G 재이용 유리	3G 재이용 유리	3G 재이용 유리	3G 재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	NQ1 스프레이	NQ1 스프레이	KQ 2 스프레이	KQ1 침지	KQ1 침지
	적층판 제작법	바나시법	바나시법	바나시법	GF법	GF법
	블리스터 결점 밀도	◎	◎	x	◎	◎
제5 세대	품위 외	양호	양호	박리 시에 필름 파단	양호	양호
	적층체	Mva-NQ1s-5G	Mvb-NQ1s-5G	中止	MLia-KQ1-5G	MLia-KQ1-5G
	무기 기판	3G 재이용 유리	3G 재이용 유리		3G 재이용 유리	3G 재이용 유리
	세정 알칼리 수용액	NQ1 스프레이	NQ1 스프레이		KQ1 침지	KQ1 침지
	적층판 제작법	7ニス法	7ニス法		GF법	GF법
	블리스터 결점 밀도	◎	◎		◎	◎
제5 세대	품위 외	良好	良好		良好	良好

[0244]

[0245] <실시예 9: IF 라미네이트법에 의한 적층체(A(2))>

[0246] (IF 라미네이트법에 의한 제1 세대의 적층체(A(2)1-1G))

[0247] 무기 기판으로서 370×470 mm, 두께 0.7 mm의 코닝사 제조 LotusGlass를 이용했다. 무기 기판을, 세정 처리로서, 밀폐되고 30℃로 온도 조절한 알칼리성 용액 A(2)-1에 침지하여, 30분간 요동한 후에, 초순수로 스프레이 린스한 후, 0.1 질량%의 회염산에 3분간 침지하고, 또한 2회 스프레이 초순수에 의한 린스를 행한 후, 120℃의 클린 드라이 에어로 건조시켰다.

[0248] 세정 후의 무기 기판을, 40℃로 온도 조절된 밀폐 챔버 내에서, 실란커플링제: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란의 증기에 5분간 노출하고, 그 후에 클린 질소 내에서 100℃에서 15분간 가열을 행하여 무기

기판의 표면 처리를 행했다.

- [0249] 폴리이미드 필름 IFa의 한 면에 질소 분위기 하에서 대기압 플라즈마 처리를 행하여 플라즈마 처리 필름으로 하고, 상기 플라즈마 처리면과 표면 처리를 행한 무기 기판을 겹치도록 핫롤 라미네이터로 맞붙이고, 맞붙인 후에 150℃에서 10분간 가열하여, 제1 세대의 적층체 A(2)1-1G를 얻었다. 여기에 기재한 적층체 제작 프로세스를 IF 라미네이트법으로 한다. IF 라미네이트법에서는, 무기 기판과 필름의 사이에 실질적으로 접착제층이 존재하지 않기 때문에, 기판 내지 필름의 평면성이 나쁜 경우, 혹은 기판/필름 사이에 이물 등이 들어간 경우에는, 필름의 일부분이 텐트 모양으로 부유된 블리스터 결점이 생기지만, 얻어진 적층체에는 눈으로 보아 검출할 수 있는 사이즈(10 μ m 이상)의 블리스터 결점은 보이지 않았다.
- [0250] 전자 디바이스 제작의 모의 조작으로서, 얻어진 적층체 A(2)1-1G의 필름면에 CVD 장치에 의해 아모르퍼스 실리콘막을 제작했다. 프로세스 최고 온도는 320℃이다. 모의 조작 후, 적층체 A(2)1-1G로부터 아모르퍼스 실리콘 박막이 퇴적된 필름을, 필름 끝에 날붙이를 넣어 틈을 만들어 박리했다. 박리 시에 특별히 이상은 인정되지 않았다.
- [0251] (IF 라미네이트법에 의한 제2 세대의 적층체(A(2)1-2G))
- [0252] 전자 디바이스 제작 모의 조작 후, 필름을 박리한 무기 기판을, 제1 세대의 적층체 A(2)1-1G 제작에 있어서의 깨끗한 유리 기판 대신에 이용한 것 이외에는 같은 식으로 조작하여, 제2 세대의 적층체 A(2)1-2G를 얻었다. 얻어진 제2 세대 적층체 A(2)1-2G를 이용하여, 같은 식으로 전자 디바이스 제작의 모의 조작을 행했다.
- [0253] (IF 라미네이트법에 의한 제3 세대(A(2)1-3G), 제4 세대의 적층체(A(2)1-4G))
- [0254] 이하 같은 식으로 한 세대 앞의 적층체로부터 필름을 박리한 무기 기판의 재이용을 반복하여, 제3 세대(A(2)1-3G), 제4 세대(A(2)1-4G), 제5 세대(A(2)1-5G)의 적층체를 제작하여, 각각의 세대에 있어서의 이물 밀도, 품위 핸들링성 등을 평가했다. 그 결과, 블리스터 밀도는 모두 ◎ 레벨이며, 적어도 5세대까지는 반복하여 기판의 재이용이 가능하다는 것이 확인되었다.
- [0255] <실시에 10(A(2)2-1G~5G)>
- [0256] 실시예 9에 있어서의 알칼리성 용액 A(2)-1을 알칼리성 용액 A(2)-2로 바꾼 것 이외에는 같은 식으로 조작했다. 알칼리성 용액 A(2)-2를 이용하여 세정한 유리 기판과 IF 라미네이트법에 의한 적층체 A(2)2-1G를 제작하고, 실시예 9와 같은 식의 전자 디바이스 제작 모의 조작과, 필름 박리 후의 유리 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여, 적층체의 상태를 평가, 관찰했다. 그 결과, 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 적어도 제5 세대까지는 반복하여 재이용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0257] <실시에 11(A(2)3-1G~5G)>
- [0258] 실시예 9에 있어서의 알칼리성 용액 A(2)-1을 알칼리성 용액 A(2)-3으로 바꾸고, 알칼리성 용액 A(2)-3의 온도를 60℃로 한 것 이외에는 같은 식으로 조작했다. 알칼리성 용액 A(2)-3을 이용하여 세정한 유리 기판과 IF 라미네이트법에 의한 적층체 A(2)3-1G를 제작하고, 실시예 9와 같은 식의 전자 디바이스 제작 모의 조작과, 필름 박리 후의 유리 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여, 적층체의 상태를 평가, 관찰했다. 그 결과, 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 적어도 제5 세대까지는 반복하여 재이용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0259] <실시에 12(A(2)4-1G~5G)>
- [0260] 폴리이미드 필름 IFa 대신에 폴리이미드 필름 IFb를 이용한 것 이외에는 실시예 9와 같은 식으로 조작하여, 제5 세대까지의 무기 기판의 리사이클성을 평가했다. 어느 세대에서도 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 실시예 9와 마찬가지로 양호한 결과였다.
- [0261] <실시에 13(A(2)5-1G~5G)>
- [0262] 마찬가지로 폴리이미드 필름 IFa 대신에 폴리이미드 필름 IFb를 이용한 것 이외에는 실시예 10과 같은 식으로 조작하여, 제5 세대까지의 무기 기판의 리사이클성을 평가했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 실시예 10과 마찬가지로 양호한 결과였다.
- [0263] <실시에 14(A(2)6-1G~5G)>
- [0264] 마찬가지로 폴리이미드 필름 IFa 대신에 폴리이미드 필름 IFb를 이용한 것 이외에는 실시예 11과 같은 식으로 조작하여, 제5 세대까지의 무기 기판의 리사이클성을 평가했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○

레벨로, 실시예 11과 마찬가지로 양호한 결과였다.

[0265] <실시예 15: 바니시법에 의한 적층체(A(2)7-1G~5G)>

[0266] (바니시법에 의한 제1 세대의 적층체(A(2)7-1G))

[0267] 무기 기판으로서 370×470 mm, 두께 0.7 mm의 코닝사 제조 LotusGlass를 이용했다. 무기 기판의 세정 처리로서, 롤러 반송식의 스프레이 세정기로 30℃의 알칼리성 용액 2를 5분간 스프레이하고, 그 후에 초순수로 2회 스프레이 린스한 후에 80℃의 클린 드라이 에어로 건조시켰다.

[0268] 이어서, 기판 상에 폴리아미드산 용액(바니시) Va를 바코터로 최종 필름 두께가 15 μm 가 되도록 도포하고, 이너트 오븐 안에서 120℃에서 7분간, 250℃에서 5분간, 450℃에서 5분간 가열하여, 바니시법에 의한 제1 세대의 적층체 A(2)7-1G를 얻었다.

[0269] 이어서, 얻어진 적층체 A(2)7-1G를 이용하여 실시예 11에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복해서 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 그 결과, 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 어느 세대에서도나 블리스터 결점이 적은 양호한 적층체를 얻을 수 있어, 마찬가지로 전자 디바이스 조작에 제공하는 것이 가능했다.

[0270] <실시예 16: GF법(A(2)8-1G~5G)>

[0271] 우선 무기 기판에 실시예 9와 동일한 알칼리성 용액 A(2)-1을 이용한 세정 처리를 행했다. 이어서, 폴리에스테르 필름과 함께 감겨 있는 폴리아미드산 필름 GFa의 물을 풀어내고, 폴리아미드산 필름면에 무기 기판을 겹쳐, 물 온도를 80℃로 한 롤 라미네이터로 양자를 맞붙였다. 그 후 폴리아미드산 필름을 폴리에스테르 필름마다 무기 기판과 같은 사이즈로 컷트한 후에, 폴리에스테르 필름을 폴리아미드산 필름으로부터 박리하여, 무기 기판과 폴리아미드산 필름으로 이루어지는 GFa 적층체를 얻었다. 이어서, GFa 적층체를 250℃에서 8분, 450℃에서 8분간 열처리하여, GF법에 의한 적층체 A(2)8-1G를 얻었다.

[0272] 이어서, 얻어진 적층체 A(2)8-1G를 이용하여, 실시예 9에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 그 결과, 어느 세대에서도나 블리스터 결점은 ◎ 레벨로, 매우 적은 수준의 양호한 적층체를 얻을 수 있고, 마찬가지로 전자 디바이스 조작에 제공할 수 있었다.

[0273] <실시예 17(A(2)9-1G~5G)>

[0274] 스테인리스제의 오토크레이브에, 실시예 9와 동일한 유리 기판과 물 1000 질량부, 요소 50 질량부를 주입하고, 밀폐한 후, 온도를 121℃까지 올려, 60분간 유지한 후에 실온까지 냉각하고, 환기 하에 개방하여 유리 기판을 빼냈다. 또한, 개방 시에는 강한 암모니아 냄새가 있어, 요소가 암모니아로 분해되었음이 시사되었다. 여기까지를 오토크레이브 처리라고 부른다.

[0275] 이후, 실시예 9와 같은 식으로 린스, 회염산에 의한 중화, 재린스, 건조 후에 실시예 7과 같은 식의 바니시법에 의한 적층체 제작과 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리를 행하고, 본 실시예의 오토크레이브 처리에 의한 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 제5 세대까지 문제 없이 기판의 재이용이 가능했다.

[0276] <실시예 18: IF 라미네이트법에 의한 적층체(A(3))>

[0277] (IF 라미네이트법에 의한 제1 세대의 적층체(A(3)1-1G))

[0278] 무기 기판으로서 370×470 mm, 두께 0.7 mm의 코닝사 제조 LotusGlass를 이용했다. 무기 기판을, 세정 처리로서, 70℃로 온도 조절한 세정액 A(3)-1에 침지하고, 10분간 요동한 후에, 초순수로 2회의 스프레이 린스한 후, 120℃의 클린 드라이 에어로 건조시켰다.

[0279] 세정 후의 무기 기판을, 40℃로 온도 조절된 밀폐 챔버 내에서, 실란커플링제: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란의 증기에 5분간 노출하고, 그 후에 클린 질소 내에서 100℃에서 15분간 가열을 행하여 무기 기판의 표면 처리를 행했다.

[0280] 폴리아미드 필름 IFa의 한 면에 질소 분위기 하에서 대기압 플라즈마 처리를 행하여 플라즈마 처리 필름으로 하고, 상기 플라즈마 처리면과 표면 처리를 행한 무기 기판이 겹치도록 핫롤 라미네이터로 맞붙이고, 맞붙인 후에 150℃에서 10분간 가열하여, 제1 세대의 적층체 A(3)1-1G를 얻었다. 여기에 기재한 적층체 제작 프로세스를 IF

라미네이트법으로 한다. IF 라미네이트법에서는, 무기 기판과 필름의 사이에 실질적으로 접착층이 존재하지 않기 때문에, 기판 내지 필름의 평면성이 나쁜 경우, 혹은 기판/필름 사이에 이물 등이 들어간 경우에는, 필름의 일부분이 텐트 모양으로 부유된 블리스터 결점이 생기지만, 얻어진 적층체에는 눈으로 보아 검출할 수 있는 사이즈($10\ \mu\text{m}$ 이상)의 블리스터 결점은 보이지 않았다.

- [0281] 전자 디바이스 제작의 모의 조작으로서, 얻어진 적층체 A(3)1-1G의 필름면에 CVD 장치에 의해 아모르퍼스 실리콘막을 제작했다. 프로세스 최고 온도는 320°C 이다. 모의 조작 후, 적층체로부터 아모르퍼스 실리콘 박막이 퇴적된 필름을, 필름 끝에 날붙이를 넣어 틈을 만들어 박리했다. 박리 시에 특별히 이상은 인정되지 않았다.
- [0282] (IF 라미네이트법에 의한 제2 세대의 적층체(A(3)1-2G))
- [0283] 전자 디바이스 제작 모의 조작 후, 필름을 박리한 무기 기판을, 제1 세대의 적층체 제작에 있어서의 깨끗한 유리 기판 대신에 이용한 것 이외에는 같은 식으로 조작하여, 제2 세대의 적층체 A(3)1-2G를 얻었다. 얻어진 제2 세대 적층체 A(3)1-2G를 이용하여, 같은 식으로 전자 디바이스 제작의 모의 조작을 행했다.
- [0284] (IF 라미네이트법에 의한 제3 세대(A(3)1-3G), 제4 세대의 적층체(A(3)1-4G))
- [0285] 이하 같은 식으로 한 세대 앞의 적층체로부터 필름을 박리한 무기 기판의 재이용을 반복하고, 제3 세대(A(3)1-3G), 제4 세대(A(3)1-4G), 제5 세대(A(3)1-5G)의 적층체를 제작하여, 각각의 세대에 있어서의 이물 밀도, 품위 핸들링성 등을 평가했다. 그 결과, 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 적어도 5세대까지는 반복하여 기판의 재이용이 가능하다는 것이 확인되었다.
- [0286] <실시에 19(A(3)2-1G)>
- [0287] 실시예 18에 있어서의 세정액 A(3)-1을 세정액 A(3)-2로 바꾼 것 이외에는 같은 식으로 조작했다. 세정액 A(3)-2를 이용하여 세정한 유리 기판과 IF 라미네이트법에 의한 적층체를 제작하고, 실시예 18과 같은 식의 전자 디바이스 제작 모의 조작과, 필름 박리 후의 유리 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여, 적층체의 상태를 평가, 관찰했다. 그 결과, 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 적어도 제5 세대까지는 반복하여 재이용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0288] <실시에 20(A(3)3-1G)>
- [0289] 폴리이미드 필름 IFa 대신에 폴리이미드 필름 IFb를 이용한 것 이외에는 실시예 18과 같은 식으로 조작하여, 제5 세대까지의 무기 기판의 리사이클성을 평가했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 실시예 18과 마찬가지로 양호한 결과였다.
- [0290] <실시에 21(A(3)4-1G)>
- [0291] 마찬가지로 폴리이미드 필름 IFa 대신에 폴리이미드 필름 IFb를 이용한 것 이외에는 실시예 19와 같은 식으로 조작하여, 제5 세대까지의 무기 기판의 리사이클성을 평가했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 실시예 19와 마찬가지로 양호한 결과였다.
- [0292] <실시에 21: 바니시법에 의한 적층체(A(3)5-1G~5G)>
- [0293] (바니시법에 의한 제1 세대의 적층체(A(3)5-1G))
- [0294] 무기 기판으로서 $370\times 470\ \text{mm}$, 두께 $0.7\ \text{mm}$ 의 코닝사 제조 LotusGlass를 이용했다. 무기 기판의 세정 처리로서, 롤러 반송식의 스프레이 세정기로 60°C 의 세정액 A(3)-1을 5분간 스프레이하고, 그 후에 초순수로 2회 스프레이 린스한 후에 80°C 의 클린 드라이 에어로 건조시켰다.
- [0295] 이어서, 기판 상에 폴리이미드산 용액(바니시) Va를 바코터로 최종 필름 두께가 $15\ \mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 이너트 오븐 안에서 120°C 에서 7분간, 250°C 에서 5분간, 450°C 에서 5분간 가열하여, 바니시법에 의한 제1 세대의 적층체(A(3)5-1G)를 얻었다.
- [0296] 이어서, 얻어진 적층체(A(3)5-1G)를 이용하여 실시예 18에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 기판의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 결과, 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 어느 세대에서도 블리스터 결점이 적은 양호한 적층체를 얻을 수 있어, 마찬가지로 전자 디바이스 조작에 제공할 수 있었다.
- [0297] <실시에 22(A(3)6-1G~5G)>

[0298] 실시예 21의 세정액 A(3)-1 대신에 세정액 A(3)-2를 이용한 것 이외에는 같은 식으로 조작하여, 제1 세대~제5 세대까지의 무기 기관의 리사이클성을 평가했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 실시예 21과 마찬가지로 양호한 결과였다.

[0299] <실시예 23: GF법(A(3)7-1G~5G)>

[0300] 우선 기관에 실시예 19와 동일한 세정액 A(3)-2를 이용하여 세정 처리를 행했다. 이어서, 폴리에스테르 필름과 함께 감겨 있는 폴리아미드산 필름 GFa의 물을 풀어내고, 폴리아미드산 필름면에 무기 기관을 겹쳐, 물 온도를 80℃로 한 물 라미네이터로 양자를 맞붙였다. 그 후 폴리아미드산 필름을 폴리에스테르 필름마다 무기 기관과 같은 사이즈로 컷트한 후에, 폴리에스테르 필름을 폴리아미드산 필름으로부터 박리하여, 무기 기관과 폴리아미드산 필름으로 이루어지는 GFa 적층체를 얻었다. 이어서, GFa 적층체를 250℃에서 8분, 450℃에서 8분간 열처리하여, GF법에 의한 적층체 A(3)7-1G를 얻었다.

[0301] 이어서, 얻어진 적층체를 이용하여 실시예 18에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 기관의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 그 결과, 어느 세대에서도 블리스터 결점이 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로 적은 양호한 적층체를 얻을 수 있어, 마찬가지로 전자 디바이스 조작에 제공할 수 있었다.

[0302] <실시예 24(A(3)8-1G~5G)>

[0303] 실시예 23과 같은 식으로 폴리아미드산 필름 GFb를 세정 처리 후의 무기 기관에 라미네이트하고, 폴리에스테르 필름을 박리한 후에 질소 내에서 150℃에서 10분간, 280℃에서 10분간 열처리를 행하여, GF법에 의한 적층체 A(3)8-1G를 얻었다.

[0304] 이어서, 얻어진 적층체 A(3)8-1G를 이용하여 실시예 18에 따라 전자 디바이스 제작 모의 조작, 필름의 박리, 무기 기관의 재이용을 제5 세대까지 반복하여 행하여, 블리스터 결점 밀도를 관찰했다. 어느 세대나 블리스터 밀도는 ◎ 레벨 내지 ○ 레벨로, 제5 세대까지 문제 없이 무기 기관의 재이용이 가능했다.

산업상 이용가능성

[0305] 이상 설명한 것과 같이 본 발명의 제조 방법에 의하면, 특정 조건을 만족하는 세정 처리를 기관에 실시함으로써, 기관의 재이용이 가능하게 되기 때문에, 플렉시블 전자 디바이스의 제조에 있어서 변동비의 대폭적인 삭감이 가능하게 된다.