



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115668460 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 31

(21) 申请号 202180036802.6

(22) 申请日 2021.07.16

(30) 优先权数据

2020-128548 2020.07.29 JP

2020-128549 2020.07.29 JP

2020-128550 2020.07.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/026826 2021.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/024820 JA 2022.02.03

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号

(72) 发明人 德田桂也 渡边直树 奥山哲雄
前田乡司

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

柔性电子器件的制造方法

(57) 摘要

通过使柔性电子器件的制造工序中的临时支撑基板的再利用成为可能,从而降低柔性电子器件的制造成本。一种柔性电子器件的制造方法,其特征在于,包括:(a)用水溶液A清洗无机基板的工序,(b)在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜而得到层叠体的工序,(c)在所述层叠体的高分子膜上形成电子器件的工序,(d)将所述电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序,所述水溶液A为下述(1)~(3)中的任一项:(1)水溶液A为碱性水溶液,所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下,(2)是含有选自自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液,(3)是含有选自自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液。

1. 一种柔性电子器件的制造方法,其特征在于,包括:
 - (a) 用水溶液A清洗无机基板的工序,
 - (b) 在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜而得到层叠体的工序,
 - (c) 在所述层叠体的高分子膜上形成电子器件的工序,
 - (d) 将所述电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序,所述水溶液A为下述(1)~(3)中的任一项:
 - (1) 水溶液A为碱性水溶液,所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下,
 - (2) 是含有选自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液,
 - (3) 是含有选自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液。
2. 根据权利要求1所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(1)中的碱性水溶液为氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液。
3. 根据权利要求1或2所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,在所述(1)中的(a)用碱性水溶液清洗无机基板的工序后,具有用二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下的中性清洗水冲洗的工序。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(1)中的碱性水溶液中的氢氧化物浓度大于碳酸盐浓度。
5. 根据权利要求1所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的有机碱化合物是由通式(4)表示的氢氧化铵化合物,
$$\text{通式(4)} \{ (\text{R}^1)_3\text{-N}^+\text{-R}^2 \} \cdot \text{OH}^-$$
通式(4)中, R^1 表示H或C1~8的烷基, R^2 表示H、C1~8的烷基或C1~8的羟烷基, R^1 相同或不同。
6. 根据权利要求1或5所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的水溶液A进一步含有碱金属氢氧化物。
7. 根据权利要求1、5或6所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的(a)清洗工序包括:将无机基板、尿素及水装入密闭容器,加热至60℃以上、150℃以下的温度范围的工序。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(d)将电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序后,包括:
 - (a)' 用水溶液A清洗所述无机基板的工序,
 - (b)' 在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜而得到层叠体的工序,
 - (c)' 在所述层叠体的高分子膜上形成电子器件的工序,
 - (d)' 将所述电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序,所述水溶液A为下述(1)~(3)中的任一种:
 - (1) 水溶液A为碱性水溶液,所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量

为10ppm以下，

(2) 是含有选自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液，

(3) 是含有选自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的柔性电子器件的制造方法，其特征在于，所述层叠体通过将高分子溶液涂布于无机基板并干燥形成高分子膜而得到。

10. 根据权利要求9所述的柔性电子器件的制造方法，其特征在于，所述高分子溶液为聚酰亚胺溶液，所述层叠体通过将聚酰亚胺溶液涂布于无机基板上并干燥而形成聚酰亚胺膜而得到。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的柔性电子器件的制造方法，其特征在于，所述层叠体通过将聚酰胺酸溶液涂布在无机基板后进行干燥和化学反应形成聚酰亚胺膜而得到。

12. 根据权利要求1~8中任一项所述的柔性电子器件的制造方法，其特征在于，所述层叠体通过将高分子膜和无机基板介由硅烷偶联剂粘合而得到。

13. 根据权利要求1~8中任一项所述的柔性电子器件的制造方法，其特征在于，所述层叠体通过使用粘合剂将高分子膜和无机基板粘合而得到。

14. 根据权利要求1~8中任一项所述的柔性电子器件的制造方法，其特征在于，所述层叠体通过将含有溶剂和聚酰胺酸的膜粘合在无机基板，然后进行干燥及化学反应形成聚酰亚胺膜而得到。

柔性电子器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柔性的显示器、柔性传感器阵列、可拉伸的电子器件等柔性电子器件的制造方法。

背景技术

[0002] 作为信息通信设备(广播设备、移动无线电、便携式通信设备等)、雷达、高速信息处理装置等中的电子部件,使用半导体元件、MEMS元件、显示器元件等功能元件(器件, devise),但这些以往通常是在玻璃、硅晶圆、陶瓷基材等无机基板上形成或搭载。但是,近年来,随着对电子部件要求轻量化、小型・薄型化、灵活化,已经尝试在分子膜上形成各种功能元件。

[0003] 在分子膜表面形成各种功能元件时,理想的是通过利用了作为分子膜特性的柔韧性(flexibility)的所谓卷对卷工艺进行加工。然而,在半导体产业、MEMS产业、显示器产业等行业中,将晶圆或玻璃基板等刚性平面基板作为对象的工艺技术是主流。因此,为了利用现有的基础设施,在分子膜表面形成各种功能元件,开发有:将由无机物(玻璃板、陶瓷板、硅晶圆、金属板、金属箔等)形成的刚性基板作为临时支撑体使用,将分子的溶液或前体溶液进行涂布干燥进行膜化,在其上形成期望的元件(功能元件)后从支撑体上剥离这样的工艺;在由无机物形成的支撑体上将膜暂时固定,将期望的元件形成为膜状后从支撑体上剥离这样的工艺(专利文献1~3)。

[0004] 通常,在形成功能元件的工序中多使用相对较高的温度。例如,在形成多晶硅和氧化物半导体等功能元件时,使用120~500℃左右的温度范围。在低温多晶硅薄膜晶体管的制作中,为了脱氢化,有时需要加热到约450℃。在制作氢化非晶硅薄膜中也需要150~250℃左右的温度范围。这里示例的温度范围对于无机材料不是很高的温度,但是对于分子膜和一般利用于分子膜的贴合的粘合剂,不能不说是相当高的温度。在上述将分子膜贴合于无机基板而形成功能元件后将其剥离这样的方法中,使用的分子膜及用于贴合的粘合剂、粘接剂也需要足够的耐热性,但是作为现实的问题,能够在如此高的温度范围内经受住实用的高分子膜是有限的。此外,现状是提到现有的贴合用的粘合剂、粘接剂,具有充分的耐热性的粘合剂、粘接剂很少。

[0005] 以上例示的在由无机物形成的支撑体上涂布分子的溶液或前体溶液进行干燥进行膜化,并在其上形成期望的元件后从支撑体剥离的工艺是由于无法得到将分子膜暂时贴合在无机基板的耐热粘合手段而设计的技术。但是,通过这样的手段得到的高分子膜,由于牢固地粘合在无机基板上,因此即使想要从无机基板剥离,也会容易脆化开裂,所以从无机基板剥离时破坏功能元件的情况多。特别是剥离大面积的器件,难度极高,生产率不充分。

[0006] 本发明人鉴于上述情况,作为用以形成功能元件的高分子膜和支撑体的层叠体,提出一种将耐热性优异、坚韧且能够薄膜化的聚酰亚胺膜通过偶联剂贴合在由无机物形成的支撑体(无机层)而得到的层叠体(专利文献4)。

[0007] 高分子膜本来就是柔软的材料,稍微进行伸缩或弯曲并无问题。另一方面,高分子膜上形成的电子器件大多情况下具有将由无机物形成的导电体、半导体以规定的图案组合的微细结构,由于微小的伸缩或弯曲拉伸这样的应力,其结构被破坏,作为器件的特性被损坏。这样的应力在将电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离时容易产生。

[0008] 因此,本发明人进一步重复改进,提出了如下的技术:对进行偶联剂处理的无机基板进行部分失活处理,形成偶联剂的活性度高的部分和低的部分。贴合高分子膜时,制作比较难剥离的良粘合部和比较容易剥离的易剥离部,在易剥离部形成电子器件,在高分子膜的易剥离部/良粘合部的边界处切入切口,通过仅剥离易剥离部,由此能够在降低施加于电子设备的应力的状态下进行剥离(专利文献5)。

[0009] 另一方面,提出有若干关于在这些工艺中使用的无机基板、玻璃基板的再利用的方案。例如,公开有如下技术:若将具有特定化学结构的聚酰亚胺膜形成为玻璃状,将该聚酰亚胺膜从玻璃基板剥离后,将玻璃基板进行碱洗,则可以进行玻璃再利用(专利文献6)。

另外,提出有如下的技术:若将聚酰亚胺前体涂布在玻璃基板,以特定的条件进行聚酰亚胺膜化,则将聚酰亚胺膜从玻璃基板剥离后,对玻璃基板进行溶剂清洗、碱液清洗、UV清洗、臭氧清洗、超声波清洗、通过清洗剂的清洗、氢氟酸清洗、灰化处理、加热热处理或膨化处理,来对玻璃进行再利用(专利文献7)。

进一步地,也提出有如下技术:将聚酰亚胺和玻璃基板通过特定的方法贴合,通过将使用后的玻璃基板用10%氢氧化钠溶液清洗,由此可以再利用(专利文献8)。

现有技术文献

专利文献

- [0010] 专利文献1:日本特开昭58-91446号公报
专利文献2:日本特开平10-125930号公报
专利文献3:日本特开2000-243943号公报
专利文献4:日本特开2010-283262号公报
专利文献5:日本特开2013-010342号公报
专利文献6:日本专利6259028号公报
专利文献7:日本特开2015-199350号公报
专利文献8:日本专利6447135号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0011] 根据上述的专利文献1~3中记载的技术,高分子膜的剥离难易度高、剥离高分子膜后的无机基板上,高分子膜的端部、或粘合剂等残渣以牢固地粘合在无机基板的状态残留,因此难以对无机基板进行再利用。

另外,根据上述的专利文献4、专利文献5所记载的层叠体,不使用所谓粘合剂、粘接剂而可以进行高分子膜与无机基板的贴合,进一步地该层叠体即使在制作薄膜器件时暴露在必要的高温中,也不会产生高分子膜的剥离。因此,可以将该层叠体供于在现有的玻璃板或硅晶圆等无机物的基板上直接形成电子器件的工艺。但是,说起来,在作为临时支撑板使用的无机物的基板上,由于残留有用于粘合高分子膜而使用的处理等痕迹、未剥离而

残留的高分子膜的残渣,因此难以再利用。

[0012] 专利文献6~8是包含这样的无机基板、主要是玻璃基板的再利用的技术方案。专利文献6中虽然通过碱清洗使玻璃基板的再利用变得可能,但是未示出具体的碱清洗条件。专利文献7中也记载了通过包含碱清洗的各种清洗处理、以及加热处理、抛光处理,玻璃基板可以再利用的主旨,但是同样地完全没有记载具体的处理条件等。另外,示例了加热处理、灰化处理,虽然这些处理对有机成分的除去有效,但对于无机成分的处理而言效果小。进一步地,原来附着的有机成分碳化而牢固地附着的情况较多。对于抛光处理而言,对玻璃面产生伤痕的可能性高,可再利用的用途变窄,至少难以沿用于相同的用途。关于专利文献8中公开的在10%氢氧化钠溶液中室温下浸渍20小时的处理,除去由有机成分形成的残渣是充分的,但该水平的强碱具有连玻璃基板表面也溶解的能力,对玻璃表面进行过度的蚀刻的可能性高,存在玻璃基板丧失平面性的可能性。特别是待处理的表面上存在有机、无机的残渣时,玻璃表面的溶解变得不均匀,产生微裂纹的微小缺陷,由此有时玻璃本身容易破裂。

用以解决问题的手段

[0013] 本发明人为了解决这样的课题,对作为临时支撑基板的无机基板进行再利用的方法继续深入研究,结果发现,可有效地除去残留在无机基板的上次工序的残渣、且可以将处理面加工成可再利用的品质的无机基板的处理技术,完成了本发明。

[0014] 即,本发明具有以下构成。

[1]一种柔性电子器件的制造方法,其特征在于,包括:

(a) 用水溶液A清洗无机基板的工序、

(b) 在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜而得到层叠体的工序、

(c) 在所述层叠体的高分子膜上形成电子器件的工序、

(d) 将所述电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序

所述水溶液A为下述(1)~(3)中的任一项,

(1) 水溶液A为碱性水溶液,所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下,

(2) 是含有选自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液,

(3) 是含有选自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液。

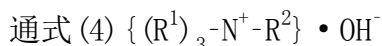
[2]根据[1]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(1)中的碱性水溶液为氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液。

[3]根据[1]或[2]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,在所述(1)中的(a)用水溶液A清洗无机基板的工序后,具有用二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下的中性清洗水冲洗的工序。

[4]根据[1]~[3]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(1)中的碱性水溶液中的氢氧化物浓度大于碳酸盐浓度。

[5]根据[1]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的有机碱化

合物是由通式(4)表示的氢氧化铵化合物,



[通式(4)中, R^1 表示H或C1~8的烷基, R^2 表示H、C1~8的烷基或C1~8的羟烷基, R^1 可以相同,也可以不同。]

[6]根据[1]或[5]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的水溶液A进一步含有碱金属氢氧化物。

[7]根据[1]、[5]或[6]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的(a)清洗工序包括:将无机基板、尿素及水装入密闭容器,加热至60℃以上、150℃以下的温度范围的工序。

[8]根据[1]~[7]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述(d)将电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序后,包括:

(a)'用水溶液A清洗所述无机基板的工序,

(b)'在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜得到层叠体的工序,

(c)'在所述层叠体的高分子膜上形成电子器件的工序,

(d)'将所述电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序,

所述水溶液A为下述(1)~(3)中的任一种:

(1)水溶液A为碱性水溶液,所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下,

(2)是含有选自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液,

(3)是含有选自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液。

[9]根据[1]~[8]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述层叠体通过将高分子溶液涂布于无机基板并干燥形成高分子膜而得到。

[10]根据权利要求[9]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述高分子溶液为聚酰亚胺溶液,所述层叠体通过将聚酰亚胺溶液涂布于无机基板上并干燥而形成聚酰亚胺膜而得到。

[11]根据[1]~[10]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述层叠体通过将聚酰胺酸溶液涂布在无机基板后进行干燥和化学反应形成聚酰亚胺膜而得到。

[12]根据[1]~[8]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述层叠体通过将高分子膜和无机基板介由硅烷偶联剂粘合而得到。

[13]根据[1]~[8]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述层叠体通过使用粘合剂将高分子膜和无机基板粘合而得到。

[14]根据[1]~[8]中任一项所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,

所述层叠体通过将含有溶剂和聚酰胺酸的膜粘合在无机基板,然后进行干燥及化学反应形成聚酰亚胺膜而得到。

[0015] 本发明优选进一步包含以下构成。

[15]根据[1]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的有机碱化合物为氨基醇。

[13]根据[1]所述的柔性电子器件的制造方法,其特征在于,所述(2)中的水溶液A至少包含单氨基乙醇和氢氧化钠。

发明的效果

[0016] 根据本发明,通过对无机基板、优选对玻璃基板进行用包含规定的水溶液A进行的清洗的规定的处理,从而可以反复使用玻璃基板,可以大幅削减柔性电子器件的制造成本中的变动费用。

如上所述,关于通过用水溶液A对玻璃基板等无机基板进行清洗处理,除去无机基板表面残留的有机物对无机基板进行再利用的技术,提出有各种提案。在此,通过水溶液A的清洗是将有机物、特别是高分子化合物水解,主要通过形成羧酸的碱盐进行水溶性化而使无机基板表面清洁化。

[0017] 但是,本发明人看到清洗后的冲洗工序中清洗槽的内壁面上异物附着,分析的结果,查明了附着的异物是由有机物与具有二价以上的价数的金属形成的水不溶物。即,异物是体系内存在的具有二价以上的价数的多价金属离子与通过碱清洗处理而水溶化的有机物形成不溶盐而析出在槽内的物质。

也许在过量强碱存在时,这些不溶化作用理应不会表现出,或者即使表现出也没有问题,但推测:通过清洗后的冲洗工序中的稀释,碱浓度降低时,这样的现象会表现出。当然,这些清洗槽的内壁上的附着异物,附着于作为清洗对象物的无机基板表面而引起再污染的可能性高。

[0018] 即,本发明中水溶液A是所述(1)~(3)中的任一种。(1)中,将清洗处理中使用的碱性水溶液中的二价以上的阳离子的浓度、优选为金属离子的浓度控制在规定范围,具有可以抑制这样的有机物和多价金属的不溶盐的生成、防止清洗的机基板的再污染的作用。

在此容易混入到体系内的多价金属是碱土金属离子,尤其钙离子、镁离子在碱化合物中也作为杂质存在,因此需要有意识地除去。

[0019] 作为本发明中使用的碱性水溶液中使用的无机碱化合物,优选氢氧化钠、氢氧化钾。它们作为工业用原料可廉价地获得。

[0020] 已知通常这些氢氧化物的水溶液吸收空气中的二氧化碳而生成碳酸钠、碳酸钾。本发明中,为了维持通过碱性水溶液进行的有机物的水解作用,优选以清洗体系内的氢氧化物浓度大于碳酸盐浓度的方式进行管理。碳酸盐浓度与氢氧化物浓度相比过剩时,水解作用降低,容易形成水溶化的有机物与多价金属离子的不溶盐,容易产生清洗物的再污染。因此,本发明优选与多价金属离子浓度一起适当地管理碳酸盐浓度,由此实现用于得到清洁度高的无机基板的制造方法。

[0021] 另外,(2)中二价以上的金属离子以无机碱的杂质的形式存在,通过纯化等可以使它们的含量降低,但从成本方面难以完全地去除,因此是用含有选自自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性溶液进行清洁的方法。若为该方法,则阻止杂质形式的二价金属离子的混入是比较容易的。

即,组合无机碱和有机碱化合物构成清洗液时,难以完全地防止二价金属的混入,但通过有机碱化合物的作用,由于具有防止溶解的有机物的不溶化的作用,因此得以防止

再污染。

作为本发明的一个实施方式,可以示例包括将无机基板、尿素及水装入密闭容器,加热至60℃以上、150℃以下的温度范围的工序。尿素在水的存在下进行加热时,分解形成氨,该氨发挥强清洗作用。根据该方法,至少在装入时可以使用无臭无害的尿素,并且由于氨在回收时几乎成为水溶液,因此例如可以通过用盐酸等中和以氯化铵等固体的形式回收。若使用该方法,则氨、盐酸和氯化铵均可以通过加热进行蒸发或升华而去除,因此用于基板的再利用的处置变得容易。当然与元素组成上非常相似的胂相比较,大为安全。

结果,通过将本发明所特定的含有选自氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性溶液用于使用过一次的无机基板的清洗处理中,可以反复使用无机基板、优选玻璃基板,可以大幅削减柔性电子器件的制造成本中的变动费用。所述加热温度优选为70℃以上,更优选为80℃以上。另外,优选为140℃以下,更优选为130℃以下。

[0022] 另外,(3)中,是用选自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液进行清洗的方法。(3)的方法中,看不到来自二价金属离子的不溶盐的析出。推测这可能是由于高氯酸盐、高锰酸盐具有的强氧化作用,有机物被充分地分解直到成为成低分子量,无法发挥仅附着于槽壁及无机基板的粘着力。结果,通过将本发明所特定的这些化学试剂溶液用于使用过一次的无机基板的清洗处理,可以重复使用无机基板、优选玻璃基板,可以大幅削减柔性电子器件的制造成本中的变动费用。

具体实施方式

[0023] 本发明是规定在由高分子膜和无机基板构成的层叠体的高分子膜面上形成电子器件,然后将电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离得到柔性电子器件的制造方法中的无机基板的处理方法的发明。

[0024] <电子器件>

本发明是电子器件的制造方法。本发明中的电子器件是指晶体管、二极管等电子有源元件、电阻、电容器、电感器等无源元件、将外部刺激转换为电信号或将电信号转换为其他能量的换能器以及电源元件、储能元件等的单一或是组合多种不同种类来实现某些功能的电子电路模块及系统的总称。但是,本发明是柔性的电子器件的制造方法,因此优选具有平面形状,特别是对于有源元件,优选使用了薄膜晶体管等薄膜半导体的器件。此外,各电子器件可以是通过柔性或可拉伸的电接合相互连接得到的器件。更具体地说,是柔性的显示元件、柔性传感器阵列、柔性光电转换元件、柔性热电转换元件、柔性换能器、MEMS元件、演算元件、存储元件等。作为柔性的显示装置,包括有机EL显示装置、液晶显示装置、微型发光二极管显示装置、电泳显示装置、量子点显示装置等,此外还包括使用于这些显示装置的滤色器阵列、导光膜等。

[0025] <无机基板>

本发明中作为高分子膜的支撑体使用无机基板。无机基板只要是可以用作由无机物形成的基板的板状的基板即可,例如可列举玻璃基板、陶瓷基板、半导体晶圆、金属板、金属箔等、及将它们层叠的物质或复合化得到的物质、含有这些纤维的物质等。

[0026] 作为可以用作无机基板的玻璃基板,包括石英玻璃、高硅酸玻璃(96%二氧化硅)、碱石灰玻璃、铅玻璃、铝硼硅酸玻璃、硼硅酸玻璃(Pyrex(注册商标))、硼硅酸玻璃(无碱)、

硼硅酸玻璃(微片材)、铝硅酸盐玻璃等。它们之中,优选线膨胀系数为5ppm/°C以下的玻璃板,若是市售品,则理想的是作为液晶用玻璃的康宁公司制造的“Corning(注册商标)7059”、“Corning(注册商标)1737”、“EAGLE”、旭硝子公司制造的“AN100”、日本电气硝子公司制造的“OA10”、SCHOTT公司制造的“AF32”等。

另外,也可以使用在这些玻璃基板的表面形成有铬、镍、镍铬合金、钼、钨等的金属、金属氧化物、金属氮化物、氮化硅、氮化铝、碳化硅等的薄膜的基板。

[0027] 所述无机基板的平面部分理想的是充分地平坦。具体而言,表面粗糙度Ra例如为10nm以下,优选为3nm以下,更优选为0.9nm以下。另外,表面粗糙度的P-V值例如为50nm以下,优选为20nm以下,更优选为5nm以下。如果比此粗糙,则有高分子膜和无机基板之间的粘合强度不充分的情况。

所述无机基板的厚度没有特别限定,从操作性的观点,优选为10mm以下的厚度,更优选为3mm以下,进一步优选为1.3mm以下。对于厚度的下限,没有特别限制,可以使用例如0.07mm以上,优选使用0.15mm以上,更优选使用0.3mm以上。

[0028] 作为本发明中的无机基板,理想的是将至少面积为4900cm²以上的尺寸作为对象。本发明的无机基板优选为至少短边侧为700mm以上的实质上的长方形。本发明中无机基板的面积优选为5000cm²以上,更优选为10000cm²以上,进一步优选为18000cm²以上。另外,本发明中的无机基板的长方形的短边侧长度,优选为730mm以上,更优选为840mm以上,进一步优选为1000mm以上。另外,在此“实质上的长方形”是指允许长方形的角的R、凹槽、缺口、定向平面等。

[0029] <高分子膜>

作为本发明中的高分子膜,可以使用聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、全芳族聚酯、其他共聚聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯、其他共聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、芳香族聚酰亚胺、脂环族聚酰亚胺、氟化聚酰亚胺、乙纤维素、硝酸纤维素、芳香族聚酰胺、聚氯乙烯、多酚、聚芳酯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚苯乙烯、聚苯并唑、聚酰亚胺苯并唑、液晶聚合物等的膜。

在本发明中,这些高分子膜中,优选通过缩聚反应得到的高分子膜(缩合系的高分子膜)。在本发明中效果特别有效和有用的是耐热性优选为100°C以上、更优选为150°C以上的高分子、所谓工程塑料的膜。这里,术语“耐热性”是指玻璃化转变温度或热变形温度为100°C以上(优选150°C以上)的性质。本发明中优选使用的缩聚高分子膜(缩聚系高分子膜)为聚酯、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚苯并唑、聚酰亚胺苯并唑、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、液晶聚合物膜,更优选为聚酰亚胺膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜或液晶高分子膜。

[0030] 本发明中优选使用的高分子膜为聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、聚酰胺酰亚胺膜、聚苯并噁唑膜、聚酰亚胺苯并噁唑膜,可以使用芳香族聚酰亚胺、脂环族聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等。在将本发明特别是在用于制造柔性显示器元件时,优选使用具有无色透明性的聚酰亚胺系树脂膜,在形成反射型或自发光型的显示器的背面元件时,尤其没有这些限定。

[0031] 通常聚酰亚胺膜如下而得到:将使二胺类与四羧酸类在溶剂中反应得到的聚酰胺酸(聚酰亚胺前体)溶液涂布于聚酰亚胺膜制作用支撑体上,进行干燥形成生膜(也称为

“前体膜”或“聚酰胺酸膜”),进一步地以在聚酰亚胺膜制作用支撑体上、或从该支撑体剥离的状态对生膜进行高温热处理,使之进行脱水闭环反应。

作为本发明中优选使用的聚酰亚胺膜,可以示例由含有以下化学组成的聚酰亚胺树脂得到的聚酰亚胺膜。

- 由均苯四酸和二氨基二苯醚制得的聚酰亚胺树脂、
- 由联苯四甲酸和苯二胺制得的聚酰亚胺树脂、
- 由均苯四酸和苯二胺制得的聚酰亚胺树脂、
- 使用了具有苯并噁唑骨架的二胺化合物作为二胺成分的聚酰亚胺树脂、
- 使用了环己基四甲酸或环丁烷四甲酸的聚酰亚胺树脂、
- 使用了脂环式四羧酸和具有酰胺键的芳香族二胺的聚酰亚胺树脂、
- 使用了含氟的单体的聚酰亚胺树脂、
- 使用了含硫的单体的聚酰亚胺树脂。

这些示例了四羧酸或二胺各自的主要成分,可以使用混合第二成分和第三成分并进行共聚得到的聚酰亚胺树脂、或者是通过组合多种组成的聚酰亚胺聚合物共混 (polymer blend) 化、或聚合物合金 (polymer alloy) 化的聚酰亚胺树脂、以及导入无机填料或聚二甲基硅氧烷成分的聚酰亚胺树脂等。另外还可以使用具有不同组成的聚酰亚胺树脂在厚度方向上层叠的结构聚酰亚胺膜。

[0032] 在本发明中,可以通过将高分子膜贴合于无机基板而得到本发明的层叠体。贴合可以使用公知的粘合剂、粘接剂。另外可以通过高分子膜和/或无机基板的表面处理将两者接合而形成层叠体。

另外,本发明中,可以通过将高分子溶液或高分子前体的溶液涂布于无机基板进行干燥,或根据需要加热或使催化剂发生作用等发生化学反应,将高分子前体转变为作为目标的高分子来得到本发明的层叠体。作为高分子前体,可列举例如作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸

[0033] 另外,作为两者的折衷的方法,可以使用如下方法:将高分子溶液或高分子前体溶液做成具有自支撑性的半干燥膜的状态,即将含有溶剂和高分子、或含有溶剂和高分子前体的膜粘合于无机基板,然后进行干燥或进行干燥和化学反应,制成高分子膜和无机基板的层叠体。

[0034] 高分子膜的厚度优选厚度为 $3\mu\text{m}$ 以上、 $120\mu\text{m}$ 以下。从机械特性变得良好出发,优选为 $4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以上。另外,从透明性变得良好出发,优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $80\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $60\mu\text{m}$ 以下。

[0035] 本发明的层叠体优选通过硅烷偶联剂或粘合剂将高分子膜和无机基板粘合。

[0036] <硅烷偶联剂(SCA)>

在本发明中,硅烷偶联剂是指含有10质量%以上的Si(硅)成分的化合物。此外,优选为在结构中具有烷氧基的化合物。另外,理想的是不含有甲基。通过使用硅烷偶联剂层,可以使高分子膜与无机基板之间的中间层变薄,因此加热时的脱气成分较少,可以得到即使在湿法中也难以溶出、即使发生溶出也仅为微量这样的效果。为了提高耐热性,硅烷偶联剂优选含有大量的氧化硅成分,特别优选具有在 400°C 左右的温度下的耐热性。硅烷偶联剂层的厚度优选小于 $0.2\mu\text{m}$ 。作为用作柔性电子器件使用的范围,优选为 100nm 以下($0.1\mu\text{m}$ 以

下),更优选为50nm以下,进一步优选为10nm。通常在制作时,为0.10 μ m以下左右。此外,在希望硅烷偶联剂尽可能少的工艺中,也可以以5nm以下使用。为1nm以下时,则可能剥离强度降低或出现局部未附着的部分,因此优选为1nm以上。

[0037] 本发明中的硅烷偶联剂没有特别限定,但优选具有氨基或环氧基。作为硅烷偶联剂的具体例子,可列举N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、三-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、氯甲基苯乙基三甲氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷等。其中作为优选的例子,可列举N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯乙基三甲氧基硅烷、氨基苯基氨基甲基苯乙基三甲氧基硅烷等。工艺中要求耐热性时,理想的是Si和氨基等之间由芳香族连接。

[0038] <粘合剂>

本发明中的粘合剂是指以粘合高分子膜和无机基板的目的所使用的粘合剂,优选可耐受电子器件的形成工序的粘合剂。具体地,可示例为环氧系粘合剂、丙烯酸系粘合剂、酚醛树脂系粘合剂、聚酯-三聚氰胺系粘合剂、聚氨酯树脂系粘合剂、聚酰胺系粘合剂、聚酰亚胺系粘合剂、硅酮系粘合剂、氟树脂系粘合剂等。这样粘合剂要求至少在150℃的温度下不会容易地热变形,不会放出阻碍电子器件形成工艺的气体、湿法工艺时不会有杂质等溶出,另外要求在电子器件形成后容易地剥离。另外,此时的剥离手段,可使用从无机基板侧照射强光的所谓激光剥离等公知方法。本发明中特别优选硅酮系粘合剂。关于粘合剂层的厚度,作为用作柔性电子器件的范围,优选为大于100nm(大于0.1 μ m),更优选为0.5 μ m以上,进一步优选为1 μ m以上。另外,优选为50 μ m以下,更优选为20 μ m以下,进一步优选为10 μ m以下。

[0039] <柔性电子器件的制造手段>

使用本发明的层叠体时,使用现有的电子器件制造用设备、工艺,在层叠体的高分子膜上形成电子器件,与高分子膜一起从层叠体剥离,由此可以制作柔性的电子器件。

[0040] <从无机基板剥离高分子膜的手段>

关于将高分子膜从支撑体剥离的手段,没有特别限定,只要使用公知的方法即可。

作为从层叠体剥离高分子膜的方法,可示例为从无机基板侧照射强光,使无机基板与高分子膜之间的粘合部位热分解,或使其光分解而剥离的方法;预先弱化粘合强度,以小于高分子膜的弹性强度限界值的力剥下高分子膜的方法;暴露于加热水、加热蒸汽等,弱化无机基板和高分子膜界面的结合强度而剥离的方法等。

[0041] 作为其他剥离方法,可以采用如下的方法:用镊子等从边缘卷起的方法;用使胶带贴到带器件的高分子膜的切入部分的一边然后从胶带部分卷起的方法;将带器件的高分子膜的切入部分的一边真空吸附后从该部分卷起的方法;或者预先使高分子膜的一部分不粘附到无机板上,或者使一部分高分子膜从无机基板伸出,从而得到夹持余量(掴みシロ)的方法等。

[0042] <清洗>

在本发明中,无机基板用水溶液A进行清洗处理。在此,清洗是指将作为被清洗物无机基板在作为清洗液的水溶液A中暴露一定时间以上。暴露是指使无机基板与处理液直接接触,简单而言在处理液中浸渍即可。在浸渍于处理液中的状态下适度搅拌处理液是优选的实施方式。使处理液一边流动一边与基板接触也是优选的方式之一。例如,可以将处理液从喷出孔以淋浴状或喷淋状喷出,使处理液与无机基板接触。

[0043] <水溶液A>

本发明中的水溶液A为下述(1)~(3)的任一种。

[0044] <水溶液A(1)>

首先对(1)进行说明。(1)中,水溶液A是碱性水溶液(以下又简称为碱性水溶液),所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下(以下又称为水溶液A(1))。碱性水溶液是指碱化合物的水溶液。作为碱化合物优选无机碱,更具体而言,优选作为碱金属的氢氧化物的氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯。

碱性水溶液的优选的浓度的下限为0.01mol/L以上,优选为0.03mol/L,进一步优选为0.1mol/L。另外,浓度的上限为2.5mol/L,优选为1.2mol/L,进一步优选为0.5mol/L。通过将碱浓度控制在规定的范围,可以将无机基板表面的有机物适当地分解除去,另外,也可以回避对无机基板的表面过度地蚀刻而造成伤害。

[0045] <水溶液A(2)>

下面对(2)进行说明。(2)中,水溶液A是含有选自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液(以下简称为水溶液A(2))。在此,作为有机碱化合物,优选为以通式(4)表示的氢氧化铵化合物。

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

通式(4)中, R^1 优选为H(氢)或C1~8(碳原子数1~8)的烷基。 R^1 的更优选的C(碳)数为2~7,进一步优选为3~6。另外, R^2 优选为H(氢)、C1~8(碳原子数1~8)的烷基、或C1~8(碳原子数1~8)的羟烷基。 R^2 的更优选的C(碳)数为2~7,进一步优选为3~6。多个 R^1 可以相同也可以不同。其中, R^1 及 R^2 不会全部为氢。

作为氢氧化铵化合物,可以示例四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四辛基氢氧化铵。

在本发明中,作为有机碱化合物,也可以使用单氨基乙醇、二氨基乙醇、三氨基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺等具有氨基的低级醇化合物。

[0046] 此外,在本发明中,可以并用有机碱化合物和无机碱化合物。更具体而言,作为无机碱化合物,可以使用作为碱金属的氢氧化物的氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯等。当有机碱化合物和无机碱化合物并用时,优选使用过量的有机碱化合物。有机碱化合物和无机碱性化合物的优选的比率(质量比)为有机碱化合物/无机碱化合物=大于50~小于100/小于50~大于0,更优选为60~90/40~10,更优选为70~80/30~20。

在本发明中,可以举出含有单乙醇胺和氢氧化钠的碱性溶液作为一个优选的实施方式。

碱性溶液的优选的浓度的下限,以全部碱性化合物的含量计,优选为0.01mol/L以上,更优选为0.03mol/L,进一步优选为0.1mol/L。另外,浓度的优选的上限为2.5mol/L,更优选为1.2mol/L,进一步优选为0.5mol/L。通过将碱浓度控制在规定的范围,可以适当地分解除去无机基板表面的有机物,另外也避免对无机基板表面过度蚀刻而造成损伤。

[0047] <水溶液A(3)>

接下来对(3)进行说明。(3)中,水溶液A是含有选自高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液(以下也称为水溶液A(3))。(3)中,将无机基板用水溶液A(3)进行清洗处理。

选自高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液的优选的浓度的下限为0.01mol/L以上,优选为0.03mol/L,进一步优选为0.1mol/L。另外,浓度的优选的上限为2.5mol/L,优选为1.2mol/L,进一步优选为0.5mol/L。通过将化合物的浓度控制在规定的范围,可以适当地分解除去无机基板表面的有机物,另外也避免对无机基板表面过度蚀刻而造成损伤。

[0048] 高氯酸碱金属盐的水溶液可通过对碱金属氯酸盐的水溶液进行电解而得到。伴随电解的高氯酸碱金属盐的水溶液的配制使用现有的方法即可,例如使用公表专利公报2019-524991号公报、公开专利公报2013-91829号公报、公开专利公报2011-58043号公报等中公开的技术即可。另外作为碱金属盐,由于钠盐的水溶性高,故优选使用。

[0049] 当使用高锰酸碱金属盐时,优选使高锰酸碱金属盐在水中的饱和溶解度的9%成以下的浓度,且添加可以保持pH在10-14左右的量的氢氧化钠或氢氧化钾。作为碱金属盐,优选使用钾盐。作为一例,可以示例高锰酸钾20~80g/L、氢氧化钠10~60g/L的混合水溶液。

[0050] <多价金属离子>

本发明中的水溶液A中包含的二价以上的多价金属离子的含量优选为10ppm(mg/L)以下,更优选为5ppm(mg/L)以下。另外,关于下限,由于有检测界限,因此不特别设置下限。

在此,作为多价金属离子,是碱土金属、过渡金属的2价~6价离子,可示例铍、镁、钙、锶、钡、钪、铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、钇、锆、铌、钼、镉、铟、锡、锑、钨、铊、铅、铋等离子。

其中,应特别注意的多价离子是容易被作为水或碱金属的杂质带入的钙、镁、来自管道和浴缸的材料的铁、镍、铬、钒、锰、钼的离子。

这些多价金属离子的浓度可以通过对未离子化(即未溶解)而以固体状态存在于碱性水溶液中的金属成分用离心沉降法使其沉降,加热上清液部分而得到的蒸发干固物的

吸光分析而求出。

另外,本发明的多价金属离子浓度是通过上述分析方法检测出的金属元素中具有2价以上的价数的所有金属的总和。

[0051] 为了减少所述多价金属离子,例如,通过离子交换树脂对自来水进行去离子处理,然后通过超纯水用柱过滤器过滤,以制作超纯水。然后,可列举添加纯化至期望的浓度的高纯度碱性化合物并溶解的方法。

[0052] 本发明的水溶液A优选以温度5~90℃使用。由于处理效果依赖于温度,因此通过根据处理工序的线速度调整温度,可以调整与其他工艺之间的时间。其中,高温中水的挥发速度变快,有时难以管理碱性水溶液的浓度。

本发明的碱性水溶液中的暴露时间,在浸渍清洗时为10秒~1小时左右,暴露于喷出等等流动状态的碱性水溶液中时优选为5秒~10分钟。

[0053] <酸中和>

在本发明中,优选在用水溶液A清洗后,通过水洗除去附着在无机基板上的碱性水溶液,进一步用稀酸水溶液进行中和处理(称为酸中和工序),然后再次进行水洗。尤其,由于水溶液A(1)和水溶液A(2)是碱性水溶液,因此优选进行酸中和。作为稀酸水溶液,可以优选使用稀硫酸、稀盐酸、乙酸水溶液、柠檬酸水溶液。稀酸浓度优选为0.0001mol/L~0.05mol/L。

[0054] <水洗(冲洗)>

在本发明中,作为在用水溶液A清洗后、优选在酸中和工序后的清洗水,优选使用二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下的水性清洗水进行冲洗。即使将清洗工序中使用的碱性水溶液中的多价金属离子浓度控制在规定的范围,在后续的水洗工序中存在多价金属离子时,也存在有可能残留在无机基板表面上的有机物的水解物不溶盐化而在基板表面生成固着物的可能性,因此多价金属离子的含量优选为5ppm以下。

冲洗是指将所述清洗工序中使用的碱性水溶液和酸中和工序中使用的稀酸水溶液洗去(水洗)的操作。因此,冲洗优选在所述(a)用碱性水溶液A清洗无机基板的工序之后且(b)在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜而得到层叠体的工序之前进行。

另外,清洗液(冲洗)例如可以通过离子交换树脂对自来水进行脱离子处理,进一步用超纯水用柱过滤器过滤来制备超纯水冲洗液。清洗液的pH优选为6.5以上、7.5以下,更优选为6.8以上、7.2以下,进一步优选为6.9以上、7.1以下。

[0055] <碳酸盐浓度>

如上所述,碱性水溶液中的碳酸盐浓度与氢氧化物浓度相比过剩时,水解作用降低,水溶化的有机物容易与多价金属离子形成不溶性盐,容易发生洗涤物的再污染。

用碱性水溶液进行的处理在密闭系统中进行在抑制碳酸盐浓度方面是优选的实施方式,但在浸渍清洗、喷淋清洗等任意种清洗方法中均需要将被清洗物带进带出,因此很难完全密闭。因此,定期进行取样,管理碳酸盐浓度是优选的实施方式。碳酸盐浓度可以通过基于电位滴定法的逐次分别滴定法来求出。

作为氢氧化物浓度与碳酸盐浓度的质量比(氢氧化物/碳酸盐),优选为100/0~大于50/小于50,更优选为99.9/0.1~90/10,进一步优选为99.8/0.2~99/1。

[0056] <无机基板的再利用>

本发明的无机基板在剥离包含柔性电子器件的高分子膜后,通过再次进行上述(a)~(d)的工序,能够再利用。即,通过对使用过一次的无机基板进行再次清洗处理,可以在无机基板的同一表面或背面形成高分子膜,再次用于柔性电子设备的制造。

具体地,所述(d)将电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序后,经过包括下述的工序,能够再次制造柔性电子设备:

(a)' 用水溶液A清洗所述无机基板的工序,

(b)' 在所述无机基板的至少一个表面的一部分或全部形成高分子膜而得到层叠体的工序,

(c)' 在所述层叠体的高分子膜上形成电子器件的工序,

(d)' 将所述电子器件与高分子膜一起从无机基板剥离的工序,

所述水溶液A为下述(1)~(3)中的任一种,

(1) 水溶液A为碱性水溶液,所述碱性水溶液中包含的二价以上的多价金属离子的含量为10ppm以下,

(2) 是含有选自由氨、尿素及有机碱化合物形成的组中的1种以上的化合物的碱性水溶液,

(3) 是含有选自由高氯酸碱金属盐及高锰酸碱金属盐形成的组中的一种以上的化合物的水溶液。

实施例

[0057] 以下,示出实施例和比较例更详细地说明本发明,但是本发明不受以下实施例的限定。以下实施例中的物性评价方法如下所述。

[0058] <高分子膜的厚度>

关于高分子膜的厚度,使用测微计(micrometer)(ファインリ्यूフ公司制“Millitron1245D”)进行测定,求出10个点的平均值。

[0059] <高分子膜的拉伸模量、拉伸断裂强度以及拉伸断裂伸长率>

从作为测定对象的高分子膜切出流动方向(MD方向)以及宽度方向(TD方向)上分别为100mm×10mm的短条状的试验片,使用拉伸试验机(岛津制作所株式会社制“Autograph(注册商标);机型名AG-5000A”),在拉伸速度50mm/分钟、卡盘间距40mm的条件下,分别在MD方向、TD方向上测定拉伸模量、拉伸断裂强度以及拉伸断裂伸长率,得到MD方向及TD方向上测定的全部测定值的平均值。

[0060] <高分子膜的线膨胀系数(CTE)>

关于作为测定对象的高分子膜的流动方向(MD方向)以及宽度方向(TD方向),在下述条件下测定伸缩率,测定15℃的间隔(30℃~45℃、45℃~60℃、…)下的伸缩率/温度,将该测定进行至300℃为止,算出在MD方向以及TD方向上测定的全部测定值的平均值作为线膨胀系数(CTE)。

设备名:MAC Science(MACサイエンス)公司制“TMA4000S”

试样长度:20mm

试样宽度:2mm

升温起始温度:25℃

升温结束温度:400℃

升温速度:5℃/分钟

气氛:氩

初载荷:34.5g/mm²

[0061] <多价金属离子浓度>

将作为测定对象的液体在离心机中以转速2500rpm(离心加速度900G)离心60分钟,去除上清液,置于陶瓷制的蒸发皿中,150℃加热30分钟进行干燥固化而制作试样。使用该试样,进行基于原子吸光法的定量分析,从检测出的金属成分中去除碱金属和银,将余量合计,求出多价金属离子的浓度。校准曲线使用林纯药工业株式会社制造的原子吸光分析用金属标准液AR级来制作。

另外,由于有意添加的成分K和Na的峰过大,因此检测下限值为0.1ppm左右。此外,在碱性水溶液制备中使用的原料水中未检测到的元素被排除在测定之外。

[0062] <氢氧化物浓度、碳酸盐浓度>

通过使用0.1mol/L的盐酸标准溶液和自动滴定装置(平沼产业株式会社制)的逐次分别滴定法求出氢氧化物浓度和碳酸盐浓度。另外,分析对象物的浓度高时,用超纯水稀释至成为1g/L以下后进行分析。

[0063] <外观检查、发泡(blister)缺陷密度>

通过缺陷检查装置对尺寸为30μm以上的发泡缺陷的个数计数,通过每100平方厘米对应的个数如下进行分级。

◎:0~1个/100平方厘米

○:2个以上、5个以下

△:6个以上、15个以下

×:16个以上、100个以下

××:101个以上

另外,观察并记录膜的剥离性等操作性和有无褶皱等外观品质。

[0064] <酰胺酸(PAA)溶液(清漆)Va的配制>

将配备有氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内部用氮气置换后,添加223质量份的5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑(DAMBO)和4416质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),并使其完全溶解,然后与217质量份的均苯四酸二酐(PMDA)一起加入将作为润滑剂的胶态二氧化硅分散在二甲基乙酰胺中形成的分散体(由日产化学工业株式会社制造“Snowtex(注册商标)DMAC-ST30”),以使二氧化硅(润滑剂)在聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分的总量中成为0.09质量%,在25℃的反应温度下,中搅拌36小时,得到表1所示的具有比浓粘度的棕色粘稠的聚酰胺酸(PAA)溶液Va。

[0065] <聚酰胺酸膜GFa和聚酰亚胺薄膜IFa的制作>

使用上述得到的聚酰胺酸溶液Va,使用狭缝模头,以最终膜厚(酰亚胺化后的膜厚成为18μm的方式涂布在宽800mm的长条聚酯膜(东洋纺株式会社制造的“A-4100”)的平滑表面(无润滑剂的表面)上,在105℃下干燥15分钟,得到具有自支撑性的聚酰胺酸膜GFa。在此,将聚酰胺酸膜GFa的一部分与聚酯膜一起卷绕形成聚酰胺酸膜卷。

接着,将剩余的聚酰胺酸膜GFa从聚酯膜上剥离,用针板拉幅机以第1阶段150℃×

5分钟、第2阶段220℃×5分钟、第3阶段495℃×10分钟实施热处理,使之进行酰亚胺化,将两端的针把持部分用切割机切掉,得到宽645mm的长条聚酰亚胺薄膜IF1(1000m卷)。所得的膜IFa的特性如表1所示。

[0066] <聚酰胺酸(PAA)溶液(清漆)Vb的配制>

将配备有氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内部用氮气置换后,在氮气气氛下,在反应容器中加入176.5质量份的1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(CBDA)、31.0质量份的4,4'-氧二邻苯二甲酸(ODPA)、160.1质量份的2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、113.6质量份的4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯甲酰胺(DABAN)、2000质量份N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)并使其完全溶解,然后在室温下搅拌24小时。然后,用1000g的N,N-二甲基乙酰胺稀释,得到比浓粘度为4.50dl/g的聚酰胺酸溶液(清漆)Vb。

[0067] <聚酰胺酸膜GFb、聚酰亚胺膜IFb制作>

使用模涂机将聚酰胺酸溶液Vb涂布在作为聚酰亚胺薄膜制作支撑体的1300mm宽的聚酯膜(东洋纺株式会社制造的“A-4100”)的平滑面(无润滑剂表面)上(涂布宽度1200mm),在90~115℃下干燥10分钟。将干燥后成为自支撑性的聚酰胺酸膜从支撑体剥离,切断两端,得到聚酰胺酸膜GFb。在此,将聚酰胺酸膜GFb的一部分与聚酯膜一起卷绕,作为聚酰胺酸膜卷。

接着,将剩余的聚酰胺酸膜GFb用针板拉幅机输送,以使最终针间距成为1140mm,以第1阶段170℃下2分钟、第2阶段230℃下2分钟、第3阶段350℃下6分钟实施热处理,然后以2分钟冷却至室温,用切割机将膜两端部的平面性差的部分切掉,卷成卷状,得到厚度为25μm的聚酰亚胺薄膜IFb。所得的膜IFb的特性如表1所示。

[0068] [表1]

聚酰胺酸(PAA)溶液		V a	V b
P A A 溶液组成	四羧酸	P M D A	C B D A
		—	O D P A
	二胺	D A M B O	T F M B
		—	D A B A N
	润滑剂(S i O 2)	D M A C - S T 3 0	D M A C - S T 3 0
	溶剂	D M A C	D M A C
聚酰胺酸膜(G F)		G F a	G F b
聚酰亚胺膜(I F)		I F a	I F b
I F 特性	厚度[μm]	18	25
	拉伸强度[M P a]	420	340
	拉伸断裂伸长率[%]	38	24
	拉伸弹性模量[G P a]	8.1	3.8
	线膨胀系数(C T E) [p p m/K]	2.3	34.5
	外观	褐色	无色透明

[0069] <碱性水溶液的配制A(1)-1(实施例)>

用超纯水用柱过滤器进一步过滤用离子交换树脂进行了脱离子处理的水,得到的超纯水作为原料水,放入聚乙烯(PE)容器中,小心地逐渐添加到纯化的高纯度氢氧化钾,使液温不会因为水合热超过50℃,得到1mol/L的氢氧化钾水溶液。将其作为碱性水溶液KQ1。

[0070] <碱性水溶液的制备A(1)-2(比较例)>

除使用未进行离子交换处理和超纯水柱处理的自来水作为原料水以外,与碱性水溶液的配制A(1)-1同样地操作,得到碱性水溶液KQ2。

[0071] <碱性水溶液的配制A(1)-3(比较例)>

将碱性水溶液KQ1从聚乙烯制容器调换到不锈钢(SUS)制容器中,在25℃保持48小时后,再次返回至聚乙烯容器中,将其作为碱性水溶液KQ3。

[0072] <碱性水溶液的配制A(1)-4(实施例)>

除了使用将碱性水溶液的配制1中使用的超纯水和自来水以5/1的比例(质量比)混合得到的水以外,同样地操作,得到碱性水溶液KQ4。

[0073] <碱性水溶液的配制A(1)-5(实施例)>

除了将高纯度氢氧化钠溶解至0.2mol/L的浓度来代替碱性水溶液的配制1中使用的氢氧化钾以外,同样地操作,得到碱性水溶液NQ1。

得到的碱性水溶液的分析结果示于表2。由于K或Na的峰过大,因此测定界限为0.1ppm左右。为方便起见,KQ1的多价金属离子浓度为总计值。满足本发明的必要条件(1)的碱性水溶液为KQ1和KQ4、NQ1。

[0074] [表2]

碱性水溶液		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
碱性化合物		KOH	KOH	KOH	KOH	NaOH
原料水		超纯水	自来水	超纯水	超纯水+自来水	超纯水
浓度	mol/L	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2
容器		PE	PE	SUS→PE	PE	PE
金属 (离子) 浓度 [ppm]	Na	1200	1200	1200	1200	(过量)
	K	(过量)	(过量)	(过量)	(过量)	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
多价金属离子合计 [ppm]		(<0.9)	41	22.5	7.8	0.5
氢氧化物/碳酸盐(质量比)		99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5	99.5/0.5

[0075] <碱性溶液的配制A (2) - 1 (实施例) >

将Kishida化学株式会社制的氨水(28质量%)原液用超纯水稀释至15质量%,作为碱性溶液A (2) - 1使用。

[0076] <碱性溶液的配制A (2) - 2 (实施例) >

将昭和电工株式会社制的工业用TMAH(四甲基氢氧化铵)的25质量%溶液用超纯水稀释至20质量%,作为碱性溶液A (2) - 2使用。

[0077] <碱性溶液的配制A (2) - 3 (实施例) >

将45质量份单乙醇胺和25质量份氢氧化钠与30质量份超纯水混合作为碱性溶液A (2) - 3。

[0078] <清洗液A (3) - 1 (含有高氯酸钠的水溶液) 的配制>

将通过用超纯水用柱过滤器过滤用离子交换树脂进行脱离子水获得的超纯水作为原料水。接着,将所述原料水放入至聚乙烯(PE)容器中,加入纯化的氯酸钠,将浴温控制在 $40^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$,得到1mol/L的氯酸钠水溶液。将得到的氯酸钠水溶液移至具有铂电极的电解槽中,通过离子色谱法监测高氯酸根的量,同时进行电解操作直至高氯酸根/氯酸根(摩尔比)成为1以上,得到含有高氯酸钠的清洗液A (3) - 1。

[0079] <清洗液A (3) - 2 (含高锰酸钾的水溶液) 的配制>

将通过用超纯水用柱过滤器过滤用离子交换树脂进行了脱离子水获得的超纯水作为原料水。接着,将所述原料水放入至聚乙烯(PE)容器中,小心缓慢地添加纯化的高锰酸钾和高纯度氢氧化钾,使液温不会因水合热超过 50°C 。得到0.5mol/L锰酸钾、0.3mol/L氢氧化钠的水溶液。将其作为清洗液A (3) - 2。

[0080] <实施例1基于IF层压法的层叠体(A (1)) >

(基于IF层压法的第一代层叠体)

作为无机基板,使用玻璃基板(370×470mm,厚度0.7mm的由Corning株式会社制造的Lotus Glass)用。作为无机基板的清洗处理,浸渍在温度调整为 40°C 的碱性水溶液KQ1

中,摇动10分钟后,在碱性水溶液的配制中使用的超纯水中一边摇动一边浸渍冲洗,然后在0.05mol/L的稀盐酸中浸渍1分钟,再次用超纯水冲洗(浸渍),然后通过120℃的清洁干燥空气使之干燥。

将清洗后的无机基板在调温为40℃的密闭室中暴露于硅烷偶联剂:N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷的蒸气中5分钟,然后在清洁氮气中进行100℃下15分钟的加热,进行无机基板的表面处理。

[0081] 在氮气气氛中,对聚酰亚胺膜IFa的一个表面进行大气压等离子体处理,作为等离子体处理膜。然后,用热辊层压机以该等离子处理面和进行了表面处理的无机基板重叠地进行贴合,贴合后,在150℃下加热10分钟,形成第一代层叠体MLia-KQ1-1G。将这里所示的层叠体制造工序作为IF层压法。在IF层压法中,无机基板和膜之间实质上不存在粘合剂层,因此基板或膜的平面性差时,或有异物进入到基板/膜间时,有时会产生膜的一部分帐篷状浮起的发泡缺陷,但在得到的层叠体中却未看到肉眼可检测到的尺寸(10μm以上)的发泡缺陷。

作为电子器件制作的模拟操作,通过CVD装置在所获得的层叠体的膜表面上制造非晶硅膜。工艺最高温度为320℃。在模拟操作之后,通过将刀具插入到膜端制作切口,将非晶硅薄膜堆积而成的膜从层叠体上剥离。在剥离过程中没有观察到特别的异常。

[0082] (基于IF层压法的第二代层叠体)

在电子器件制作模拟操作之后,使用从所述第一代层叠体MLia-KQ1-1G上将膜剥离后获得的玻璃基板来代替第一代层叠体制作中的初始玻璃基板,除此以外与第一代同样地操作,得到第二代层叠体MLia-KQ1-2G。使用得到的第二代层叠体,同样地进行电子器件制作的模拟操作。

[0083] (基于IF层压法的第三代、第四代层叠体)

以下同样地反复进行从上一代的层叠体上剥离了膜的基板的再利用,对各代的异物密度、品质操作性等进行评价。于表3显示结果。经确认,至少第四代为止可以反复进行基板的再利用。

[0084] <比较例1、2、实施例2、3>

如表3所示,分别用碱性水溶液KQ2、KQ3、KQ4、NQ1清洗玻璃基板,通过IF层压法进行层叠体制作,到第四代为止反复进行进行与实施例1相同的电子器件制作模拟操作和膜剥离后的玻璃基板的再利用,评价和观察层叠体的状态。结果示于表3。在使用含有过量的Ca、Mg离子的碱性水溶液的比较例1中,在层叠体观察到发泡缺陷逐渐增加的情况。比较例2也同样。另一方面,实施例2、实施例3中显示出至少到第四代为止可以反复进行再利用。

[0085] <实施例4>

除了使用聚酰亚胺膜IFb代替聚酰亚胺膜IFa之外,进行与实施例1相同的操作,评价了第四代为止的基板的可回收性。结果示于表3。得到与实施例1同样良好的结果。

[0086] [表3]

		实施例1	比较例1	比较例2	实施例2	实施例3	实施例4
第一代	层叠体	MLia-KQ1-1G	MLia-KQ2-1G	MLia-KQ3-1G	MLia-KQ4-1G	MLia-NQ1-1G	MLib-KQ1-1G
	无机基板	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
	洗净碱性水溶液	KQ1 浸渍	KQ2 浸渍	KQ3 浸渍	KQ4 浸渍	NQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	使用膜	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	层叠板制法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法
	发泡缺陷密度	◎	◎	◎	◎	◎	◎
第二代	品质・其他	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	层叠体	MLia-KQ1-2G	MLia-KQ2-2G	MLia-KQ3-2G	MLia-KQ4-2G	MLia-KQ4-2G	MLib-KQ1-2G
	无机基板	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	KQ1 浸渍	KQ2 浸渍	KQ3 浸渍	KQ4 浸渍	NQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	使用膜	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	层叠板制法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法
第三代	发泡缺陷密度	◎	○	◎	◎	◎	◎
	品质・其他	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	层叠体	MLia-KQ1-3G	MLia-KQ2-3G	MLia-KQ3-3G	MLia-KQ4-3G	MLia-KQ4-3G	MLib-KQ1-3G
	无机基板	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	KQ1 浸渍	KQ2 浸渍	KQ3 浸渍	KQ4 浸渍	NQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	使用膜	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
第四代	层叠板制法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法
	发泡缺陷密度	◎	△	○	◎	◎	◎
	品质・其他	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	层叠体	MLia-KQ1-4G	MLia-KQ2-4G	MLia-KQ3-4G	MLia-KQ4-4G	MLia-KQ4-4G	MLib-KQ1-4G
	无机基板	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	KQ1 浸渍	KQ2 浸渍	KQ3 浸渍	KQ4 浸渍	NQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	使用膜	IFa	IFa	IFa	IFa	IFa	IFb
	层叠板制法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法	IF层压法
	发泡缺陷密度	◎	×	△	○	◎	◎
	品质・其他	良好	模拟操作中 发泡扩大	良好	良好	良好	良好

[0087] <实施例5、6、比较例3基于清漆法的层叠体>

(基于清漆法的第一代层叠体)

作为无机基板,使用了玻璃基板(370×470mm、厚度0.7mm的由Corning株式会社制造的Lotus Glass)。作为无机基板的清洗处理,使用辊输送式喷淋清洗机,喷淋5分钟的60℃的碱性水溶液NQ1,然后用超纯水喷淋冲洗,然后用0.05mol/L稀盐酸喷淋1分钟,再次用超纯水喷淋冲洗后,用80℃清洁干燥空气使之干燥。

接着,用棒涂机将聚酰胺酸溶液(清漆)Va涂布在基板上,使最终膜厚成为15μm,放入惰性烘箱(inert oven)中,以120℃加热7分钟、以250℃加热5分钟、以450℃加热5分钟,得到基于清漆法的第一代层叠体Mva-NQ1s-1G。

以下使用表4所示的聚酰胺酸溶液(清漆)和用于清洗的碱性水溶液,得到清漆用第一代层叠体Mvb-NQ1s-1G和Mvb-KQ2s-1G。另外,在使用聚酰胺酸溶液(清漆)Vb时,将涂布于无机基板后的热处理条件设为第1阶段150℃下10分钟、第2阶段280℃下10分钟。

接着,将各层叠体模仿实施例1反复进行电子器件制作模拟操作、膜的剥离、基板的再利用直至第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果示于表4。在将NQ1用于基板清洗的实施例5、实施例6中,确认了至少直到第五代为止可以进行基板的再利用。然而,在使用了碱性水溶液KQ2的比较例3中,发泡密度逐代增加,在第四代中观察到发泡缺陷(×级)成为大多数。另外,在第五代的制作过程中,当对高分子膜进行层压的时刻,发泡缺陷密度达到××级(每100平方厘米101个以上),因此中断了试验。在进行发泡中被确认的异物粒子的组成鉴定时,检测到碳酸钙和碳酸镁。

[0088] <实施例7、8、基于GF法的层叠体>

首先,对无机基板进行与实施例1相同的清洗处理。接着,将与聚酯膜一起卷绕的聚酰胺酸膜GFa的卷反卷,在聚酰胺酸膜的表面上重叠无机基板,用辊温度设为80℃的辊层压机使两者贴合。之后,将聚酰胺酸膜切割成与聚酯膜基板相同的尺寸,然后将聚酯膜从聚酰胺酸膜上剥离,得到由无机基板和聚酰胺酸膜构成的GFa层叠体。接着,将该GFa层叠体进

行在250℃8分钟、在450℃8分钟的热处理,得到基于GF法的层叠体Mga-KQ1-1G。

同样地,将聚酰胺酸膜GFb层叠在清洗处理后的无机基板上,剥离聚酯膜后,在氮气中进行150℃下10分钟、280℃下10分钟的热处理,得到基于GF法的层叠体Mgb-KQ1-1G。

接着,将各层叠体模仿实施例1反复进行电子器件制作模拟操作、膜的剥离、基板再利用直至第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果示于表4。均直到第五代为止可以毫无问题地重复进行基板的再利用。

[0089] [表4]

		实施例5	实施例6	比较例3	实施例7	实施例8
第一代	层叠体	Mva-NQ1s-1G	Mvb-NQ1s-1G	Mvb-KQ2s-1G	Mga-KQ1-1G	Mgb-KQ1-1G
	无机基板	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
	洗净碱性水溶液	NQ1 喷淋	NQ1 喷淋	KQ2 喷淋	KQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	层叠板制法	清漆法	清漆法	清漆法	GF法	GF法
	使用清漆/GF	Va	Vb	Vb	GFa	GFb
	发泡缺陷密度	◎	◎	◎	◎	◎
第二代	品质・其他	良好	良好	良好	良好	良好
	层叠体	Mva-NQ1s-2G	Mvb-NQ1s-2G	Mvb-KQ2s-2G	MLia-KQ1-2G	MLia-KQ1-2G
	无机基板	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃	1G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	NQ1 喷淋	NQ1 喷淋	KQ2 喷淋	KQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	层叠板制法	清漆法	清漆法	清漆法	GF法	GF法
	发泡缺陷密度	◎	◎	○	◎	◎
第三代	品质・其他	良好	良好	良好	良好	良好
	层叠体	Mva-NQ1s-3G	Mvb-NQ1s-3G	Mvb-KQ2s-3G	MLia-KQ1-3G	MLia-KQ1-3G
	无机基板	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃	2G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	NQ1 喷淋	NQ1 喷淋	KQ2 喷淋	KQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	层叠板制法	清漆法	清漆法	清漆法	GF法	GF法
	发泡缺陷密度	◎	◎	△	◎	◎
第四代	品质・其他	良好	良好	良好	良好	良好
	层叠体	Mva-NQ1s-4G	Mvb-NQ1s-4G	Mvb-KQ2s-4G	MLia-KQ1-4G	MLia-KQ1-4G
	无机基板	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	NQ1 喷淋	NQ1 喷淋	KQ2 喷淋	KQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	层叠板制法	清漆法	清漆法	清漆法	GF法	GF法
	发泡缺陷密度	◎	◎	×	◎	◎
第五代	品质・其他	良好	良好	剥离时膜破裂	良好	良好
	层叠体	Mva-NQ1s-5G	Mvb-NQ1s-5G	中止	MLia-KQ1-5G	MLia-KQ1-5G
	无机基板	3G再利用玻璃	3G再利用玻璃		3G再利用玻璃	3G再利用玻璃
	洗净碱性水溶液	NQ1 喷淋	NQ1 喷淋		KQ1 浸渍	KQ1 浸渍
	层叠板制法	清漆法	清漆法		GF法	GF法
	发泡缺陷密度	◎	◎		◎	◎
	品质・其他	良好	良好		良好	良好

[0090] <实施例9基于IF层压法的层叠体(A(2))>

(基于IF层压法的第一代层叠体(A(2)1-1G))

作为无机基板,使用尺寸为370×470mm、厚度为0.7mm的Corning株式会社制造的Lotus Glass。作为清洗处理,将无机基板浸渍于密闭并调温至30℃的碱性溶液A(2)-1中,振摇30分钟,然后用超纯水喷淋冲洗,然后在0.1质量%的稀盐酸中浸渍3分钟,进一步通过2次喷淋超纯水进行冲洗后,通过120℃的清洁空气干燥。

将清洗后的无机基板在调温至40℃的密闭室中暴露于硅烷偶联剂:N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷的蒸气中5分钟,然后通过清洁氮气中在100℃下加热15分钟,进行无机基板的表面处理。

[0091] 在聚酰亚胺膜IFa的一个表面在氮气气氛下进行大气压等离子体处理,制成等离子体处理膜,以等离子体处理表面和进行了表面处理的无机基板重合地通过热辊层压机进行贴合,贴合后在150℃加热10分钟,得到第一代层叠体A(2)1-1G。将这里所示的层叠体制作工序设为IF层压法。在IF层压法中,无机基板和膜之间实质上不存在粘合剂层,因此基板或膜的平面性差时,或有异物进入到基板/膜间时,有时会产生膜的一部分帐篷状浮起的发

泡缺陷,但在得到的层叠体中却未看到肉眼可检测到的尺寸(10 μ m以上)的发泡缺陷。

作为电子器件制作的模拟操作,通过CVD装置在所获得的层叠体A(2)1-1G的膜表面上制造非晶硅膜。工艺最高温度为320℃。在模拟操作之后,通过将刀具插入到膜端制作切口,将非晶硅薄膜堆积而成的膜从层叠体A(2)1-1G上剥离。在剥离时未看到特别的异常。

[0092] (基于IF层压法的第二代层叠体(A(2)1-2G))

在电子器件制作制造模拟操作之后,使用(2)将膜剥离后的无机基板代替第一代层叠体A(2)1-1G制作中的初始玻璃基板,除此以外与第一代同样地操作,得到第二代层叠体A(2)1-2G。使用得到的第二代层叠体A(2)1-2G,同样地进行电子器件制作的模拟操作。

[0093] (基于IF层压法的第三代(A(2)1-3G)、第四代层叠体(A(2)1-4G))

以下同样地重复从上一代的层叠体剥离了膜的基板的再利用,制作第三代(A(2)1-3G)、第四代(A(2)1-4G)、第五代(A(2)1-5G)的层叠体,对各代的异物密度、品质操作性等进行评价。结果,发泡密度均为◎水平,确认到至少到五代为止可以反复进行基板的再利用。

[0094] <实施例10(A(2)2-1G~5G)>

除了将实施例9中的碱性溶液A(2)-1替换为碱性溶液A(2)-2之外,进行相同的操作。进行使用碱性溶液A(2)-2清洗的玻璃基板和基于IF层压法的层叠体A(2)2-1G的制作,直到第五代为止重复进行与实施例9同样的电子器件制作模拟操作和膜剥离后的玻璃基板的再利用,评价观察层叠体的状态。结果,可以确认:发泡密度为◎水平或○水平,至少第五代为止可以重复进行再利用。

[0095] <实施例11(A(2)3-1G~5G)>

除了将实施例9中的碱性溶液A(2)-1替换为碱性溶液A(2)-3、将碱性溶液A(2)-3的温度设为60℃以外,同样地进行操作。进行使用碱性溶液A(2)-3清洗的玻璃基板和基于IF层压法的层叠体A(2)3-1G的制作,直到第五代为止重复进行与实施例9同样的电子器件制作模拟操作和膜剥离后的玻璃基板的再利用,评价观察层叠体的状态。结果,可以确认:发泡密度为◎水平或○水平,至少第五代为止可以重复进行再利用。

[0096] <实施例12(A(2)4-1G~5G)>

除了使用聚酰胺膜IFb代替聚酰胺膜IFa以外与实施例9进行同样的操作,评价了第五代为止的无机基板的可回收性。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,为与实施例9同样良好的结果。

[0097] <实施例13(A(2)5-1G~5G)>

相同地,除了使用聚酰胺膜IFb代替聚酰胺膜IFa以外与实施例10同样地操作,评价第五代为止的无机基板的可回收性。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,得到与实施例10同样良好的结果。

[0098] <实施例14(A(2)6-1G~5G)>

相同地,除了使用聚酰胺膜IFb代替聚酰胺膜IFa以外与实施例11同样地操作,评价第五代为止的无机基板的可回收性。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,得到与实施例11同样良好的结果。

[0099] <实施例15基于清漆法的层叠体(A(2)7-1G~5G)>

(基于清漆法的第一代层叠体(A(2)7-1G))

作为无机基板,使用尺寸为 $370 \times 470\text{mm}$ 、厚度为 0.7mm 的Corning株式会社制造的Lotus Glass。作为无机基板的清洗处理,用辊输送式喷淋清洗机,喷淋5分钟的 30°C 的碱性水溶液2,然后用超纯水喷淋冲洗2次,然后用 80°C 清洁干燥空气干燥。

接着,用棒涂机将聚酰胺酸溶液(清漆)Va涂布在基材上,使最终膜厚成为 $15\mu\text{m}$,然后放入惰性烘箱中,以 120°C 7分钟、以 250°C 5分钟、以 450°C 5分钟进行加热,得到基于清漆法的第一代层叠体A(2)7-1G。

接着,使用得到的层叠体A(2)7-1G模仿实施例11反复进行电子器件制作模拟操作、膜的剥离、基板的再利用直至第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果,任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,在任意一代均可以得到发泡缺陷少的良好的层叠体,可以同样地提供于电子器件操作。

[0100] <实施例16GF法(A(2)8-1G~5G)>

首先,使用与实施例9相同的碱性溶液A(2)-1对无机基板进行清洗处理。接着,将与聚酯膜一起卷绕的聚酰胺酸膜GFa的卷倒卷,在聚酰胺酸膜的表面与无机基板重叠,用辊温度设为 80°C 的辊层压机使两者贴合。其后,将聚酰胺酸膜与聚酯膜一起切割成与无机基板相同的尺寸,然后将聚酯膜从聚酰胺酸膜剥离,得到由无机基板和聚酰胺酸膜构成的GFa层叠体。然后,将GFa层叠体在 250°C 下热处理8分钟,在 450°C 下热处理8分钟,得到基于GF法的层叠体A(2)8-1G。

接着,使用得到的叠层体A(2)8-1G,模仿实施例9反复进行电子器件制作模拟操作、膜的剥离、基板的再利用直至第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果,任意一代中均可以得到发泡缺陷非常少至为◎水平的良好的叠层体,可以同样地提供于电子器件操作。

[0101] <实施例17(A(2)9-1G~5G)>

在不锈钢制高压釜中装入与实施例9同样的玻璃基板和水1000质量份、尿素50质量份,密闭,然后升温至 121°C ,保持60分钟后,冷却至室温,换气下打开,取出玻璃基板。另外打开时有强烈的氨臭味,表明尿素分解成氨。到此为止称为高压釜处理。

其后,与实施例9同样地进行冲洗、用稀盐酸进行的中和、再冲洗、干燥,然后进行与实施例7相同的基于清漆法的层叠体的制作和电子器件制作模拟操作、膜的剥离,将本实施例的基于高压釜处理的基板的再利用重复进行至第五代为止,观察发泡缺陷密度。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,直到第五代为止可以毫无问题地重复进行基板的再利用。

[0102] <实施例18基于IF层压法的层叠体(A(3))>

(基于IF层压法的第一代层叠体(A(3)1-1G))

作为无机基板,使用尺寸为 $370 \times 470\text{mm}$ 、厚度为 0.7mm 的Corning株式会社制造的Lotus Glass。作为清洗处理,将无机基板浸渍在调温至 70°C 的清洗液A(3)-1中,摇动10分钟,然后用超纯水喷淋冲洗2次后,用 120°C 的清洁空气干燥。

将清洗后的无机基板在调温至 40°C 的密闭室中暴露于硅烷偶联剂:N-2-(氨基乙基)-3-氨基氯甲基二甲氧基硅烷的蒸汽5分钟,然后通过清洁氮气中在 100°C 下加热15分钟,进行无机基板的表面处理。

[0103] 聚酰亚胺膜IFa的一个表面在氮气气氛中进行大气压等离子体处理,制成等离子体处理膜,以该等离子体处理面和进行了表面处理的无机基板重合地用热辊层压机进行贴

合,贴合后在150℃加热10分钟,得到第一代层叠体A(3) 1-1G。将这里所示的层叠体制作工序设为IF层压法。在IF层压法中,无机基板和膜之间实质上不存在粘合剂层,因此基板或膜的平面性差时,或有异物进入到基板/膜间时,有时会产生膜的一部分帐篷状浮起的发泡缺陷,但在得到的层叠体中却未看到肉眼可检测到的尺寸(10μm以上)的发泡缺陷

作为电子器件制作的模拟操作,通过CVD装置在所获得的层叠体A(3) 1-1G的膜面上制造非晶硅膜。工艺最高温度为320℃。在模拟操作之后,通过将刀具插入到膜端制作切口,将非晶硅薄膜堆积而成的膜从层叠体上剥离。在剥离过程中未看到特别的异常。

[0104] (基于IF层压法的第二代层叠体(A(3) 1-2G))

除了在电子器件制作模拟操作后,使用将膜剥离的无机基板代替第一代层叠体制作中的初始玻璃基板以外,进行同样的操作,得到第二代层叠体A(3) 1-2G。使用得到的第二代层叠体A(3) 1-2G,同样地进行电子器件制作的模拟操作。

[0105] (基于IF层压法的第三代(A(3) 1-3G)、第四代的层叠体(A(3) 1-4G))

以下同样地反复进行从上一代的层叠体上剥离了膜的无机基板的再利用,制作第三代(A(3) 1-3G)、第四代(A(3) 1-4G)、第五代(A(3) 1-5G)的层叠体,对各代的异物密度、品质操作性等进行评价。结果,发泡密度均为◎水平或○水平,确认到至少到五代为止可以反复进行基板的再利用。

[0106] <实施例19(A(3) 2-1G)>

除了将实施例18中的清洗液A(3) -1替换为清洗液A(3) -2以外,同样地操作。进行使用清洗液A(3) -2清洗的玻璃基板和基于IF层压法的层叠体的制作,直到第五代为止反复进行与实施例18相同的电子器件制作模拟操作和膜剥离后的玻璃基板的再利用,评价观察层叠体的状态。结果,可以确认:发泡密度为◎水平或○水平,至少第五代为止可以重复进行再利用。

[0107] <实施例20(A(3) 3-1G)>

除了使用聚酰胺膜IFb代替聚酰胺膜IFa以外,与实施例18同样地操作,评价第五代为止的无机基板的可回收性。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,得到与实施例18同样良好的结果。

[0108] <实施例21(A(3) 4-1G)>

相同地,除了使用聚酰胺膜IFb代替聚酰胺膜IFa以外,与实施例19同样地操作,评价第五代为止的无机基板的可回收性。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,得到与实施例19同样良好的结果。

[0109] <实施例21基于清漆法的层叠体(A(3) 5-1G~5G)>

(基于清漆法的第一代层叠体(A(3) 5-1G))

作为无机基板,使用尺寸为370×470mm、厚度为0.7mm的Corning株式会社制造的Lotus Glass。作为清洗处理,将无机基板通过辊输送式喷淋清洗机,喷淋5分钟的60℃的清洗液A(3) -1,然后用超纯水喷淋冲洗2次,然后用80℃的清洁干燥空气进行干燥。

接着,用棒涂机将聚酰胺酸溶液(清漆)Va涂布在基材上,使最终膜厚成为15μm,然后放入惰性烘箱中,以120℃7分钟、以250℃5分钟、以450℃5分钟进行加热,得到基于清漆法的第一代层叠体(A(3) 5-1G)。

接着,使用得到的层叠体(A(3) 5-1G)模仿实施例18反复进行电子器件制作模拟操

作、膜的剥离、基板的再利用直至第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果,任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,任意一代均可以得到发泡缺陷少的良好的层叠体,可以同样地提供于电子器件操作。

[0110] <实施例22(A(3)6-1G~5G)>

除了使用清洗液A(3)-2代替实施例21的清洗液A(3)-1以外同样地操作,评价第一代~第五代为止的无机基板的可回收性。任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,得到与实施例21同样良好的结果。

[0111] <实施例23GF法(A(3)7-1G~5G)>

首先,对基板使用与实施例19相同的清洗液A(3)-2进行清洗处理。接着,将与聚酯膜一起卷绕的聚酰胺酸膜GFa的卷倒卷,在聚酰胺酸膜面上重叠无机基板,用辊温度设为80℃的辊层压机使两者贴合。之后,将聚酰胺酸膜与聚酯膜一起切割成与无机基板相同的尺寸,然后将聚酯膜从聚酰胺酸膜上剥离,得到由无机基板和聚酰胺酸膜构成的GFa层叠体。接着,对GFa层叠体进行在250℃下8分钟、在450℃下8分钟的热处理,得到基于GF法的层叠体A(3)7-1G。

接着,使用得到的层叠体模仿实施例18反复进行电子器件制作模拟操作、膜的剥离、基板的再利用直至第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果,任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,任意一代均可以得到发泡缺陷少的良好的层叠体,可以同样地提供于电子器件操作。

[0112] <实施例24(A(3)8-1G~5G)>

与实施例23同样地将聚酰胺酸膜GFb层压在清洗处理后的无机基板上,将聚酯膜剥离后在氮气中进行150℃下10分钟、280℃下10分钟的热处理,得到基于GF法的层叠体A(3)8-1G。

接着,使用得到的层叠体A(3)8-1G模仿实施例18反复进行电子器件制作模拟操作、膜的剥离、无机基板的再利用直到第五代为止,观察发泡缺陷密度。结果,任意一代的发泡密度均为◎水平或○水平,第五代为止可以毫无问题地重复进行基板的再利用。

产业上的可利用性

[0113] 如上所述,根据本发明的制造方法,通过对基板实施满足特定条件的清洗处理,可以进行基板的再利用,因此柔性电子器件的制造中可以大幅削减变动费用。