

ポリイミドフィルムの紫外線剥離(2)

東邦大理 高木菜摘, 下出裕太, 石井淳一, 長谷川匡俊

【要旨】ガラス基板代替プラスチック基板を用いたフレキシブルディスプレイが検討されているが、最終工程でガラス基板を剥離・除去する際、レーザーリフト・オフ法を用いると、レーザーアブレーションにより透明プラスチック基板が激しく損傷を受けるため、これを回避する剥離法が必要となる。そこで本研究では、面光源である高圧水銀ランプより紫外線を照射することで、容易に剥離する新規な剥離方法について提案する。

【緒言】現在、フラットパネルディスプレイ(FPD)にはガラス基板が用いられており、基板の薄型化・軽量化が求められている。ガラス基板は、低熱膨張性や高透明性、高耐熱性を有する反面、重く、厚く、割れやすいという欠点がある。そこで、ガラス基板代替材料として透明プラスチック基板の開発が求められている。一般的な透明エンジニアリングプラスチックとしてポリエーテルスルホン(PES)やポリカーボネート(PC)があるが、耐熱性と熱寸法安定性(低熱膨張性)が不十分であり、製造工程時の熱プロセスに耐えられないという欠点がある。この欠点を克服するために、高耐熱性・優れた寸法安定性を有するポリイミド(PI)が候補として挙げられる。

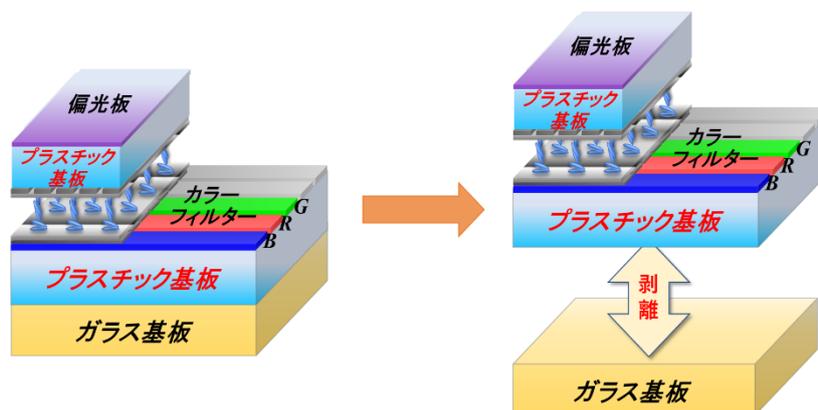


Fig 1. Schematic diagram of laser ablation method.

ガラス基板代替材料としてプラスチック基板を用いた場合、支持基板となるガラスの上にプラスチック基板を形成し、そこに透明電極などを積層する。最後に支持基板からプラスチック基板を剥離する必要がある。剥離手段として現在は、レーザーリフトオフ(LLO)がある(図1)が、この方法ではプラスチック基板の損傷が激しく、透明プラスチック基板が強く着色する(焦げる)だけでなく、レーザーは点光源であるために剥離にはレーザーをスキャンする必要があり効率が非常に悪いといった欠点があった。

本研究ではこれらの欠点のない代替法として、ガラス支持体の表面処理と紫外線照射を組み合わせた新規な剥離法の開発を試みた。

【実験】まず、各種ジアミンとテトラカルボン酸二無水物より、均一なポリイミド(PI)溶液を得た。一方で、ガラス支持体に表面処理剤を塗布した後、熱風乾燥機中、所定の条件で乾燥させ、ガラス表面上に表面改質層を形成した。その後、表面改質ガラス支持体に各種PIフィルムをキャスト製膜し、ガラス支持体の背面から紫外線(面光源)を照射し、剥離試験(図2)より密着強度を評価した。

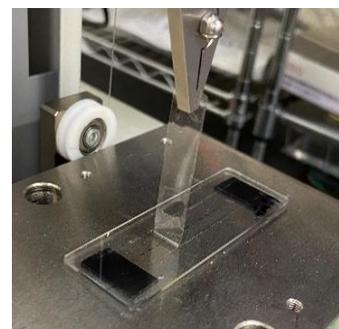


Fig 2. Appearance of 90° peeling test.

【結果と考察】

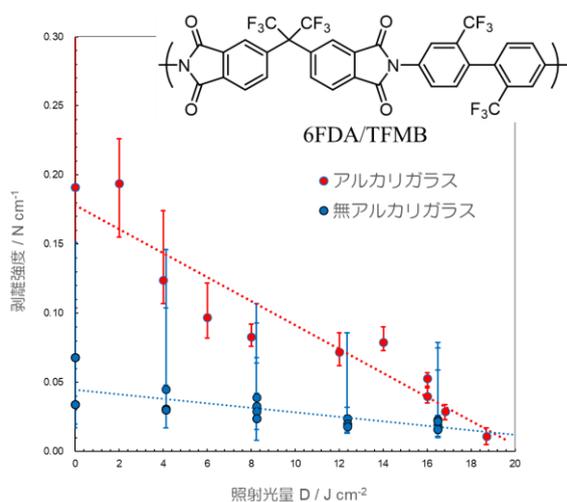


Fig 3. Change in the adhesion strength between the 6FDA/TFMB cast film and surface-modified glass plate during UV irradiation.

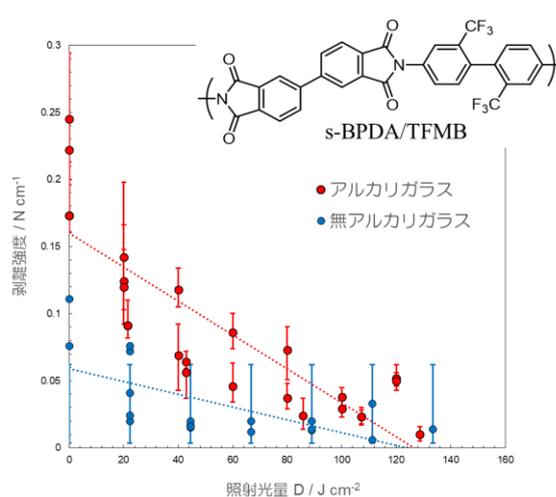


Fig 4. Change in the adhesion strength between the s-BPDA/TFMB cast film and surface-modified glass plate during UV irradiation.

本研究で検討した UV 剥離法では、紫外線照射前後で大きく剥離強度が変化することが望ましい。図3および図4に例として 6FDA/TFMB 系と s-BPDA/TFMB 系 PI フィルムの剥離試験結果を示す。UV 照射前は十分に密着していたが、UV 照射光量の増加と共に剥離強度が明らかに減少し、易剥離状態になることがわかった。一方、ガラス支持体の表面処理を行わなかった場合は、このような剥離強度の減少は見られなかった。このことから、図3及び図4の結果 (UV 照射による剥離強度の減少) は PI/ガラス基板界面における何らかの光反応によるものであることは間違いないと考えられる。また、PI のイミド化方法やキャスト溶媒、熱処理条件等の製膜条件が及ぼす効果についても検討した。

Table 1. PI systems in which the UV lift-off phenomenon was observed.

| 系 | 還元粘度 [dL/g] | イミド化法 | 重合溶媒 | UV 照射による剥離強度の 減少の有無 |
|--------------------------------|----------------|-------|------|------------------------|
| 6FDA/TFMB | 0.90 (PI) | 化学 | DMAc | ○ |
| | 1.23 (PAA) | 熱 | NMP | ○ |
| <i>s</i> -BPDA/TFMB | 2.01 (PAA) | 熱 | NMP | ○ |
| 6FDA/ <i>p</i> -PDA | 1.73 (PAA) | 熱 | NMP | ○ |
| H-PMDA/TFMB | 2.00 (PI) | 溶液還流 | GBL | ○ |
| | 1.39 (PI) | 溶液還流 | DMAc | ○ |
| <i>s</i> -BPDA/ <i>t</i> -CHDA | 0.69 (PAA) | 熱 | DMAc | ○ |

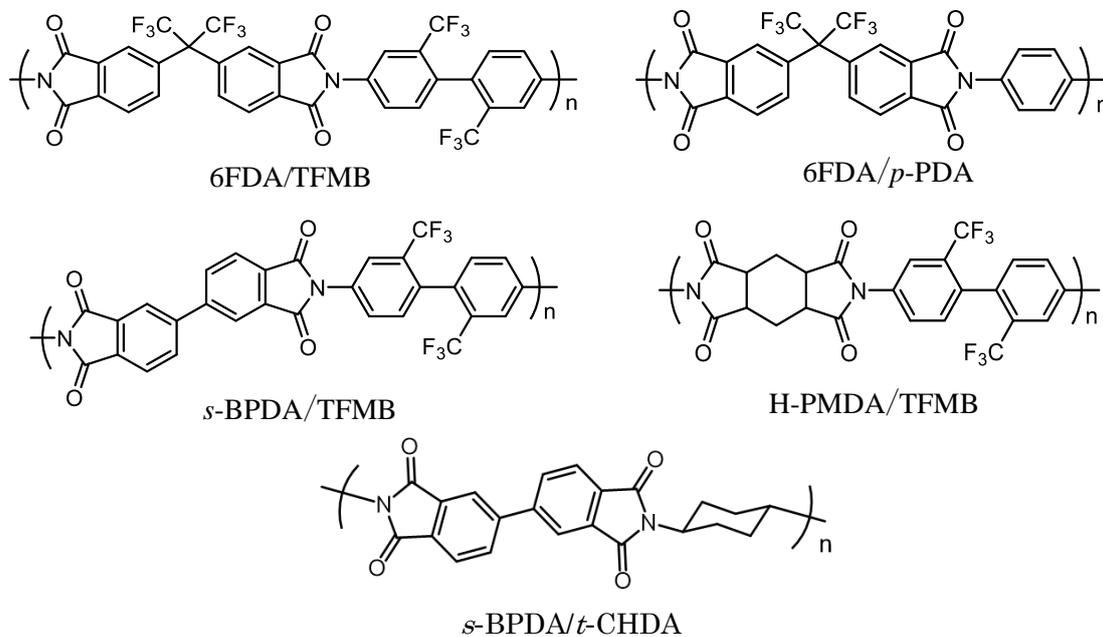
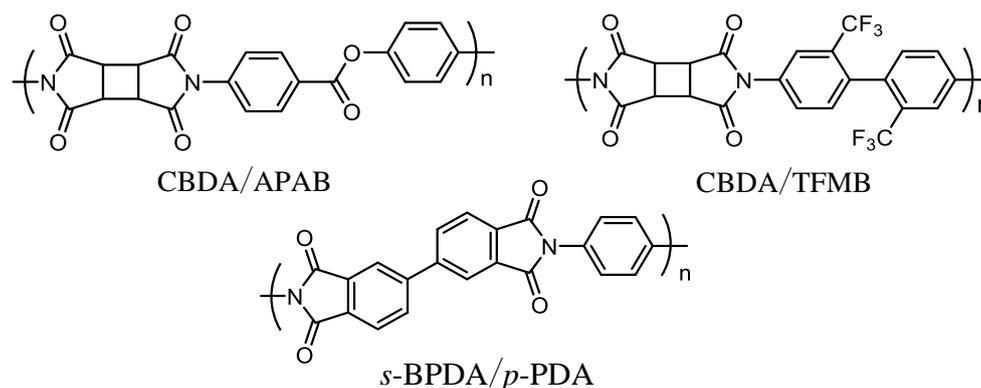


Table 2. PI systems in which the UV lift-off phenomenon was not observed.

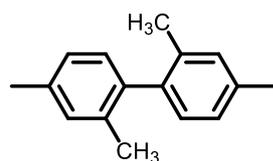
| 系 | 還元粘度 [dL/g] | イミド化法 | 重合溶媒 | UV 照射による剥離強度の 減少の有無 |
|-------------------------------|----------------|-------|------|------------------------|
| CBDA/APAB | 1.69 (PAA) | 熱 | DMAc | × |
| | 2.20 (PAA) | 熱 | NMP | × |
| CBDA/TFMB | 1.24 (PAA) | 熱 | DMAc | × |
| <i>s</i> -BPDA/ <i>p</i> -PDA | 1.92 (PAA) | 熱 | NMP | × |
| | 3.76 (PAA) | 熱 | DMAc | × |



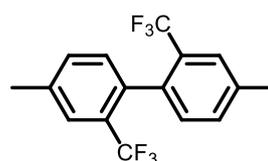
次の5つの PI 系即ち、6FDA/TFMB 系、s-BPDA/TFMB 系、6FDA/p-PDA 系、H-PMDA/TFMB 系および s-BPDA/t-CHDA 系(表1)では、UV 剥離の効果が見られた。しかしながら、CBDA/APAB 系、CBDA/TFMB 系、s-BPDA/p-PDA 系(表2)では、UV 照射前の段階で、ガラス支持体に強固に密着しており、且つ UV 照射による剥離強度の減少は全く起こらなかった。一方、H-PMDA/TFMB 系では、上記の CBDA 系と同様に、UV 照射前は強固に密着していたが、短時間 UV 照射することで剥離可能になり、理想的な挙動を示した。

UV 照射による剥離強度の減少が見られた系の多くは、TFMB を用いていることがわかる。このことから、当初は CBDA/TFMB 系についても UV 照射による剥離強度の減少が見られると期待していたが、予想に反して UV 照射による剥離強度の減少は全く見られなかった。CBDA/APAB 系も同様であった。CBDA/TFMB 系と H-PMDA/TFMB 系で UV 剥離挙動がこれほど異なった結果を合理的に説明するメカニズムについては現在まだよくわかっていない。

もし表1に示した5つの系で見られた本 UV 剥離現象が、照射した紫外線による接着界面でのポリイミドの何らかの光分解反応によるものであるならば、結合エネルギーが低い分子構造を有するポリイミドを用いた方が、より短期間の UV 照射で剥離できるようになるであろうと予想される。ベンゼン核上の水素は、結合エネルギーが極めて高いため ($D = 460 \text{ kJ/mol}$)、ラジカルにより引き抜かれにくく極めて安定であるので、これを除外して考え、それ以外の PI 構造中の置換基の結合エネルギーを比較してみた。結合エネルギーの低いメチル基(脂肪族 C-H 結合: $D = 431 \text{ kJ/mol}$)を含む下記構造式(1)：



構造式(1)



構造式(2)

で表される構造単位を有するポリイミドは、結合エネルギーのずっと高いトリフルオロメチル基 (C-F 結合: $D = 483 \text{ kJ/mol}$)を含む上記構造式(2)で表されるものよりも、高い UV 剥離効果が観測されると予想されたが、実際には、その逆であった。このことより、本 UV 剥離現象は、その結合エネルギーの違いだけで単純に説明することは困難であった。