

ポリイミドフィルムの紫外線剥離（５）

（東邦大理）[○]高木菜摘，下出裕太，石井淳一，長谷川匡俊
（日産化学）江原和也

【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、最終工程でプラスチック基板からガラス支持基板を剥離・除去する際、レーザーリフトオフ（LLO）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に加え、透過レーザー光によりその上に形成され素子まで損傷を受けるため、これを回避する温和な剥離法が必要となる。本研究では、面光源である高圧水銀ランプまたは LED 光源より紫外線を照射することで、容易に剥離でき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）には無アルカリガラス基板が用いられているが、ガラス基板は、超低熱膨張性や高透明性、超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が求められている。一般的な透明スーパー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）等があるが、PES は耐熱性と熱寸法安定性（低熱膨張性）の点で本用途には適しておらず、製造工程時の熱プロセスに耐えられない。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透明ポリイミド（PI）が有望な候補として検討されている。

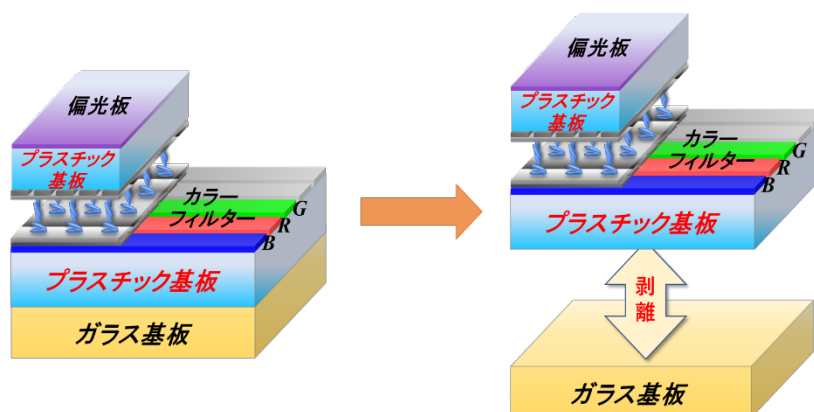


Fig. 1. Schematic diagram for the LLO method.

ガラス基板代替材料としてプラスチック基板を用いる場合、まずガラス支持基板上にプラスチック基板となる耐熱絶縁層を形成しておき、その上に透明電極や各種電子部品を実装し、最後にプラスチック基板からガラス支持基板を剥離・除去する必要があるが、現在剥離手段として LLO 法が用いられている（図 1）が、この方法ではプラスチック基板が激しく損傷（着色・焦げ）するのに加え、透過レーザー光によりその上に形成さ

れ素子まで損傷する恐れがある。さらに LLO 法では、レーザーが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った。本研究では、上記のような損傷の心配がない、LLO 法よりずっと温和な代替法として、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】

各種ジアミンとテトラカルボン酸二無水物より、2段階法、化学イミド化法改良ワンポット法で PI を重合し、単離・再溶解して均一な PI 溶液を得た。また、無アルカリガラス支持体にアナターゼ型 TiO_2 コーティング剤を塗布後、熱風乾燥器中、所定の条件で乾燥した。得られた表面改質ガラス支持体に各種 PI フィルムを製膜し、ガラス支持体の背面から高圧水銀灯または LED 光源より分光した紫外線を照射し、剥離試験（図 2）より照射エネルギーによる密着強度の変化を追跡した。

【結果と考察】

本研究で検討した UV 剥離法では、できるだけ短時間の紫外線照射により、剥離強度が劇的に減少することが望ましい。図 3 に一例として、6FDA/TFMB 系 PI フィルムの UV 剥離試験の結果を示す。UV 照射前は十分に密着していたが、波長 365 nm での照射光量の増加と共に剥離強度が減少した。一方、 TiO_2 のバンドギャップ (387 nm) 以下である 405 nm 光照射では、剥離強度の減少は見られなかった。これより、図 3 に見られた 365 nm 光照射による剥離強度の減少には PI/ガラス支持基板界面で TiO_2 の光触媒反応[1]が関与していると推定された。

6FDA/TFMB 系、s-BPDA/TFMB 系、6FDA/*p*-PDA 系、s-BPDA/*p*-PDA 系および H-PMDA/TFMB 系では、剥離強度の半減照射量 (D_{50}) は異なるが、UV 剥離の効果が見られた（表 1）。一方、CBDA/APAB 系と CBDA/TFMB 系では、UV 照射前の段階で密着が強すぎて、明瞭な UV 剥離効果を確認するには至っていない。

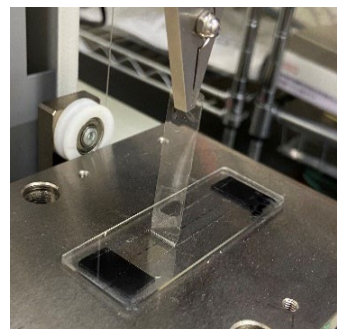


Fig. 2. Appearance of 90° peeling test.

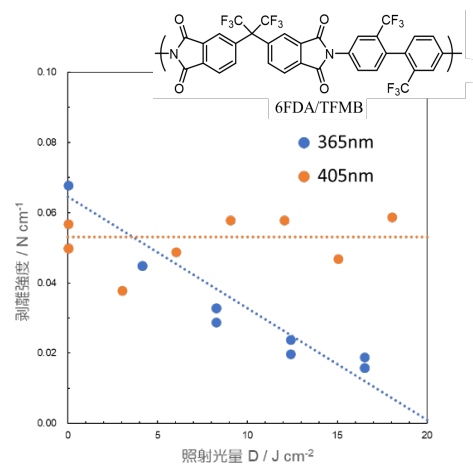
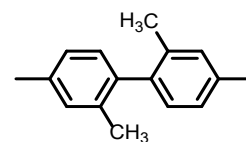
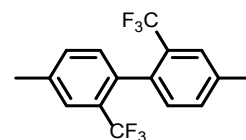


Fig 3. Changes in the adhesion strength between the 6FDA/TFMB cast film and surface-modified glass substrate during UV irradiation at 365 or 405 nm.



構造式(1)



構造式(2)

Fig. 4. The substructures of different diamine units.

Table 1. The peel strengths before UV irradiation and D_{50} for various PI systems.

系	構造式	UV 照射前の 剥離強度 / N cm^{-1}	※半減値 D_{50} / J cm^{-2}
6FDA/TFMB		0.068	9
s-BPDA/TFMB		0.093	44
6FDA/p-PDA		0.081	25
s-BPDA/p-PDA		0.073	17
H-PMDA/TFMB		0.056	26
CBDA/APAB		未測定	
CBDA/TFMB		3.516	未測定

※剥離強度が UV 照射前の 1/2 になるために要した照射光量

PI フィルム／TiO₂ 層付きガラス支持基板の剥離界面を XPS 測定した結果を図 5 に示す。UV 照射して剥離後、剥離界面のフィルム側には、UV 照射による XPS スペクトルの顕著な変化は見られず、また Ti 成分は観測されなかった。この結果は、TiO₂ 層がガラス支持基板表面に強固に結合しており、光剥離後も全く剥がれることなく、ガラス側に完全に留まり、無傷であったことを示唆している。一方、光剥離後、剥離界面のガラス支持基板側では、残留 F 成分が観測された（正確に言うと、光照射しないで剥離した場合でも F 成分がわずかに観測されたが、光剥離した時の方が残留 F 成分が増加した）。

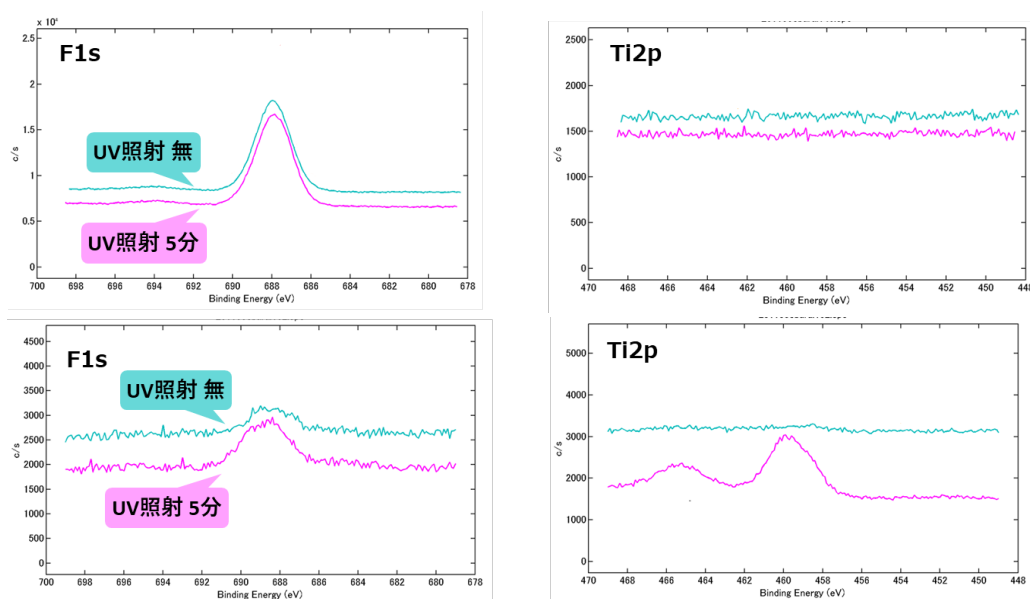


Fig.5. XPS spectra of the F and Ti components for the film side (upper) and glass substrate side (lower) at the peeling interface.

この結果は、剥離界面近傍において 6FDA/TFMB 系 PI フィルムの凝集破壊が UV 照射によって促進されたことを示唆している。これは恐らく以下のようなメカニズムによるものと推測される：通常 TiO₂ にバンドギャップ以上のエネルギーの UV 光を照射すると、TiO₂ から電子や正孔が生じ、更に近傍の水や酸素等と反応して強力な酸化力を持つ活性酸素が発生し、これが TiO₂ 近傍の有機物を分解すると考えられている[1]。一方、本研究で使用した試験片では、ガラス支持基板上に形成された TiO₂ 層の上に PI フィルムが密着して製膜されているので、光励起された TiO₂ 層の近傍には水や酸素が殆ど存在しない。そのため、TiO₂ から生じた電子や正孔は近傍にある有機物である PI と直接反応して、PI の界面近傍層が部分的に分解・脆弱化された結果、剥離試験時に凝集破壊が起こりやすくなったのではないかと考えられる。

【参考文献】

- [1] 埜田博史, *Synthesiology*, **1**, 287 (2008).