

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6949507号
(P6949507)

(45) 発行日 令和3年10月13日(2021.10.13)

(24) 登録日 令和3年9月27日(2021.9.27)

(51) Int. Cl.	F I				
C 2 3 C 14/04 (2006.01)	C 2 3 C	14/04	A		
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B	33/14	A		
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B	33/10			
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G	73/10			

請求項の数 16 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2017-37434 (P2017-37434)	(73) 特許権者	000006644
(22) 出願日	平成29年2月28日 (2017.2.28)		日鉄ケミカル&マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2018-24932 (P2018-24932A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成30年2月15日 (2018.2.15)	(74) 代理人	100132230
審査請求日	令和1年12月6日 (2019.12.6)		弁理士 佐々木 一也
(31) 優先権主張番号	特願2016-154831 (P2016-154831)	(74) 代理人	100082739
(32) 優先日	平成28年8月5日 (2016.8.5)		弁理士 成瀬 勝夫
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100100192
			弁理士 原 克己
		(74) 代理人	100198269
			弁理士 久本 秀治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸着マスク及びその製造方法並びに蒸着マスク用積層体及びその製造方法

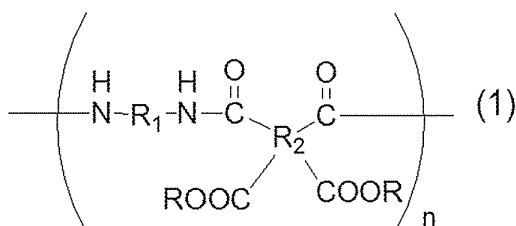
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

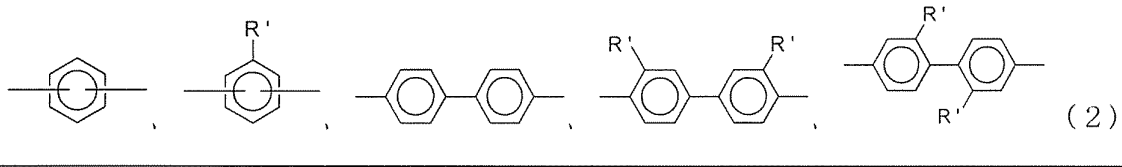
被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクであって、複数の開口部を有する金属層と、該開口部の開口範囲内に位置する貫通孔を有して、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを備えたポリイミド層との積層体からなり、

前記ポリイミド層は単層又は複数層のポリイミドにより形成され、該ポリイミド層を形成する主たるポリイミドが、下記式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化したものであり、かつ、該ポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / K$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / K$ 以下の面内方向に等方的なものであり、また、前記金属層がインパー又はインパー合金により形成されることを特徴とする蒸着マスク。

【化1】

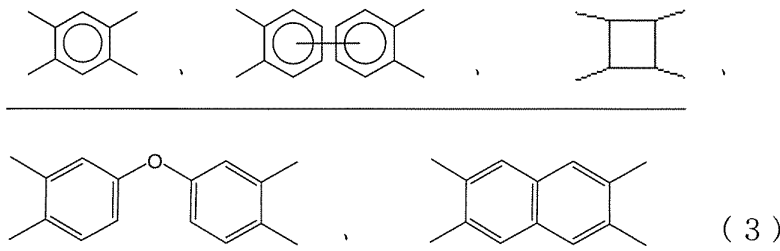


但し、 R_1 は、下記式 (2) で表わされる群より選択される 2 価の有機基であり、
【化 2】



(R' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。)、

R_2 は、下記式 (3) で表わされる群より選択される 4 価の有機基であり、
【化 3】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、 n は繰り返し数を表す正の整数である。

【請求項 2】

前記ポリイミド層を形成する主たるポリイミドが、前記式 (1) で表される構造単位を 60 モル%以上含んだポリイミド前駆体をイミド化したものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 3】

前記ポリイミド層は、波長 500 nm での光透過率が 60% 以上であり、かつ、波長 355 nm 及び / 又は波長 308 nm での光透過率が 50% 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 4】

前記ポリイミド層を構成する主たるポリイミドが、含フッ素ポリイミド又は脂環式ポリイミドであることを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 5】

前記金属層と前記ポリイミド層とが、接着剤を介すことなく積層されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 6】

前記ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、該ポリイミド層を形成する主たるポリイミドの熱膨張係数が、それ以外のポリイミドの熱膨張係数より小さいことを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 7】

前記ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、前記金属層に接するポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミドの熱膨張係数より大きいことを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 8】

前記ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、前記金属層に接するポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミドの熱膨張係数より小さいことを特徴とする、請求項 1 に記載の蒸着マスク。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記ポリイミド層が3つ以上の複数層のポリイミドからなり、表面と裏面を形成する最表面の2つのポリイミドの熱膨張係数が、これら最表面のポリイミドに挟まれた中間層を形成するポリイミドの熱膨張係数に比べて大きく、また、最表面を形成するいずれか一方のポリイミドが前記金属層に接することを特徴とする、請求項1に記載の蒸着マスク。

【請求項10】

前記ポリイミド層は、金属層の面内で2以上に分割して積層されていることを特徴とする、請求項1に記載の蒸着マスク。

【請求項11】

被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクの製造方法であって、熱膨張係数が面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下の面内方向に等方的な熱膨張係数を備えたポリイミド層と金属層とを積層して、金属層に複数の開口部を形成するか、又は、複数の開口部を有する金属層と熱膨張係数が面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下の面内方向に等方的な熱膨張係数を備えたポリイミド層とを積層させた後、金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを形成するにあたり、

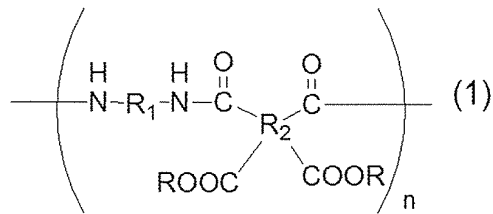
10

前記ポリイミド層は単層又は複数層のポリイミドにより形成され、該ポリイミド層を形成する主たるポリイミドが、下記式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化したものであり、

前記金属層がインパー又はインパー合金により形成されることを特徴とする蒸着マスクの製造方法。

20

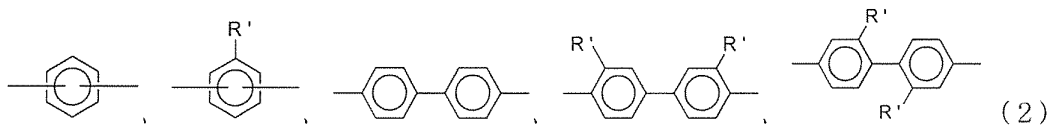
【化4】



但し、 R_1 は、下記式(2)で表わされる群より選択される2価の有機基であり、

30

【化5】

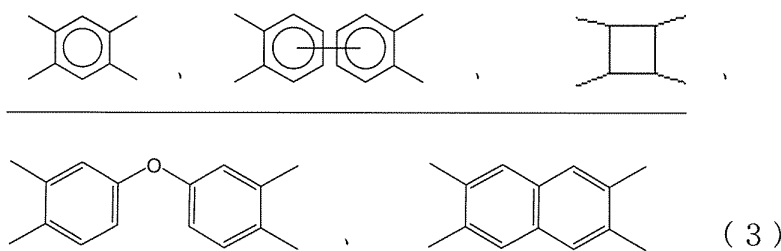


(R' は各々独立に炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数6~18の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。)

R_2 は、下記式(3)で表わされる群より選択される4価の有機基であり、

40

【化6】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、 n は繰り返し数を表す正の整数で

50

ある。

【請求項 1 2】

被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクの製造方法であって、

塗工基材上に下記式(1)で表わされる構造単位を有したポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、塗工基材上に熱膨張係数が面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / K$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / K$ 以下の面内方向に等方的な熱膨張係数を備えたポリイミド層を形成する工程、

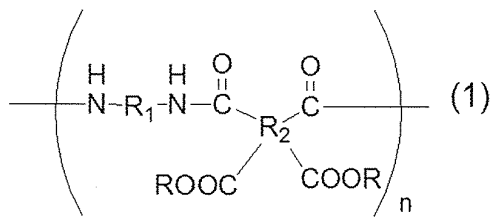
前記ポリイミド層上にインパー又はインパー合金により形成された金属層を積層して、金属層に複数の開口部を形成するか、又は、前記ポリイミド層上にインパー又はインパー合金により形成されて複数の開口部を有する金属層を積層させる工程、

前記ポリイミド層と前記塗工基材とを分離する工程、及び、

前記金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程、

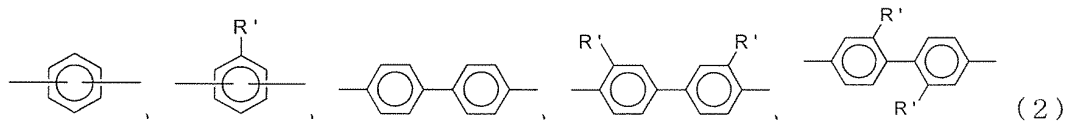
を含むことを特徴とする蒸着マスクの製造方法。

【化 7】



但し、 R_1 は、下記式(2)で表わされる群より選択される 2 価の有機基であり、

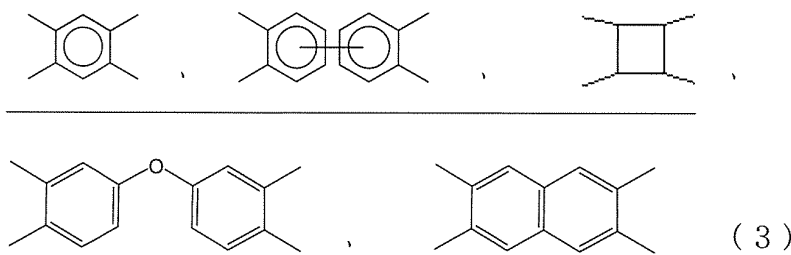
【化 8】



(R' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。)

R_2 は、下記式(3)で表わされる群より選択される 4 価の有機基であり、

【化 9】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、 n は繰り返し数を表す正の整数である。

【請求項 1 3】

被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクの製造方法であって、

固定部材上にインパー又はインパー合金により形成された金属層を固定する工程、

10

20

30

40

50

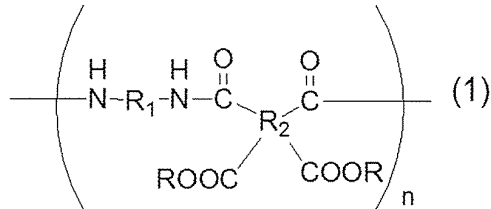
前記金属層の表面に下記式(1)で表わされる構造単位を有したポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、金属層上に熱膨張係数が面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / K$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / K$ 以下の面内方向に等方的な熱膨張係数を備えたポリイミド層を形成する工程、

前記金属層と前記固定部材とを分離する工程、

前記金属層に複数の開口部を形成する工程、及び、

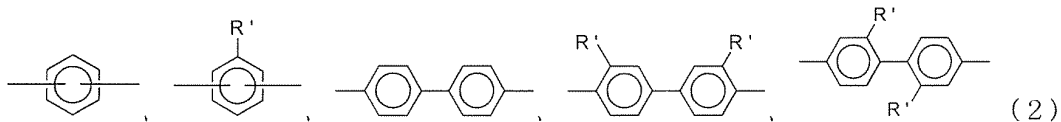
前記金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程、
を含むことを特徴とする蒸着マスクの製造方法。

【化10】



但し、 R_1 は、下記式(2)で表わされる群より選択される2価の有機基であり、

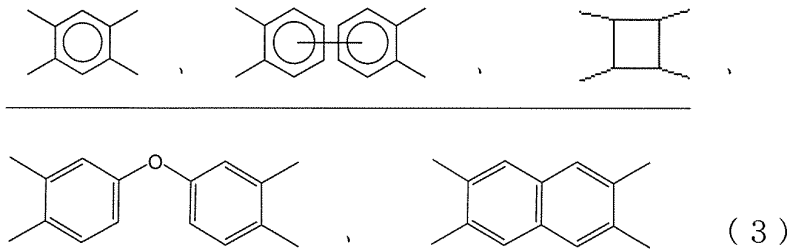
【化11】



(R' は各々独立に炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数6~18の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。)

R_2 は、下記式(3)で表わされる群より選択される4価の有機基であり、

【化12】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、 n は繰り返し数を表す正の整数である。

【請求項14】

磁性体からなる金属層とポリイミド層とが積層されて、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスク用の積層体であって、前記ポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / K$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / K$ 以下の面内方向に等方的なものであり、また、該ポリイミド層が単層又は複数層のポリイミドから形成されると共に、主たるポリイミドが、下記式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化したものであり、また、前記金属層がインバー又はインバー合金により形成されることを特徴とする蒸着マスク用積層体。

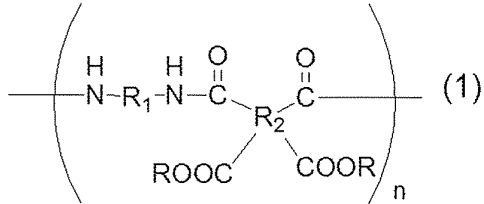
10

20

30

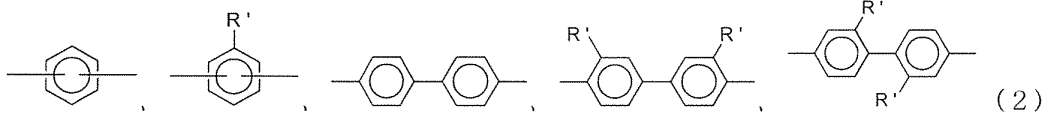
40

【化 1 3】



但し、 R_1 は、下記式 (2) で表わされる群より選択される 2 価の有機基であり、

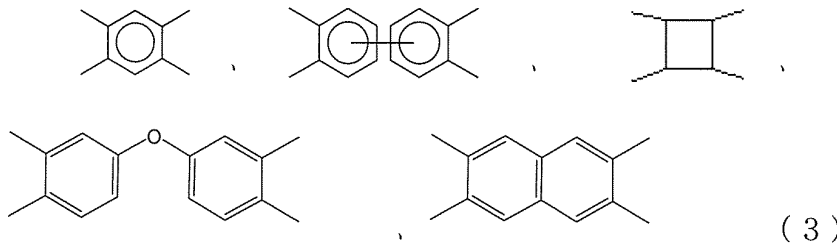
【化 1 4】



(R' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。)

R_2 は、下記式 (3) で表わされる群より選択される 4 価の有機基であり、

【化 1 5】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、 n は繰り返し数を表す正の整数である。

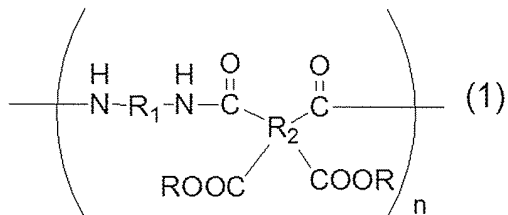
【請求項 15】

磁性体からなる金属層とポリイミド層とが積層されて、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスク用積層体の製造方法であって、

前記金属層の表面にポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布して塗布層を形成する工程、及び、

前記塗布層を加熱して、前記金属層上にポリイミド層を形成する工程、を含み、前記液状組成物が、下記式 (1) で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体を含んで、前記金属層上に形成されたポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下であると共に、直交する二軸方向での差が $2 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下の面内方向に等方的なものにし、また、前記金属層がインバー又はインバー合金により形成されることを特徴とする蒸着マスク用積層体の製造方法。

【化 1 6】



但し、 R_1 は、下記式 (2) で表わされる群より選択される 2 価の有機基であり、

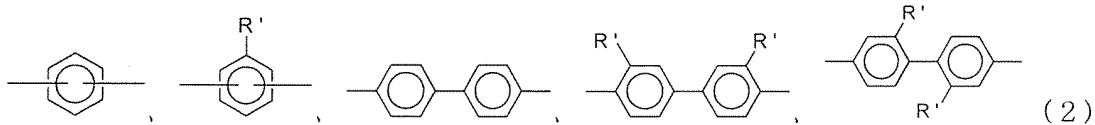
10

20

30

40

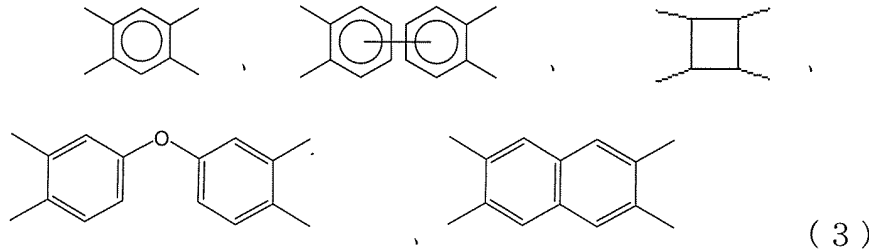
【化 17】



(R ' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。)、

R₂ は、下記式 (3) で表わされる群より選択される 4 価の有機基であり、

【化 18】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、n は繰り返し数を表す正の整数である。

【請求項 16】

前記金属層の表面に塗布層を形成する工程に先駆けて、固定部材上に金属層を固定する工程を含むことを特徴とする、請求項 15 に記載の蒸着マスク用積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクに係るものであって、例えば有機 EL 表示装置等で必要な高精細な薄膜パターンの形成を可能にする蒸着マスク及びその製造方法並びに蒸着マスク用積層体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、有機 EL 表示装置は、テレビのような大型ディスプレイをはじめ、携帯電話、パソコン、スマートフォンなどの小型ディスプレイや、照明等に使用されている。この有機 EL 表示装置では、支持基材であるガラスや樹脂からなる被蒸着体（被蒸着基板）上に薄膜トランジスタ（以下、TFT）を形成し、更に電極、発光層、電極を順次形成して、最後に別途ガラス基板や多層薄膜等で気密封止して作られる。

【0003】

従来、有機 EL 表示装置の発光層、カソード電極の形成には、被蒸着体に対して蒸着すべき領域には、例えば、多数の微細な開口部を配列してなる金属層のみからなる蒸着マスクが使用されていた。その際、一般には、薄膜パターンに対応した開口部が金属層のエッチング等により形成されるため、開口部を高精度に形成することは困難であった。また、近年の生産性の向上のために、被蒸着体の大型化による生産性の向上や、有機 EL 表示装置の大型化に対応する必要があるため、蒸着マスクにも大型化の要請が高まってきている。ところが、このような大型化に伴い蒸着マスクの重量も増大することなどから、精密な位置制御が困難になるといった問題がある。

【0004】

そこで、金属層単体での蒸着マスクの問題を解決するために種々の検討がなされており、例えば、特許文献 1 には、金属マスクと樹脂マスクを接着剤で張り合わせた蒸着マスクが開示されている。また、特許文献 2 には可視光を透過する樹脂製のフィルムと金属製板

10

20

30

40

50

体とを面接合した蒸着マスクが開示されている。このうち、特許文献1には、樹脂マスクの材料としては、レーザー加工等によって高精細な開口部を形成可能であり、熱や経時変化が小さく、軽量な材料が好ましいことが記載されており、このような材料として、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン等が例示されている。また、特許文献2には、ポリイミドは耐熱性が高く、かつ開口部を精度良く形成できる点で好ましいことが開示されている。しかしながら、いずれにおいても、樹脂マスクの特性に関する具体的な検討や、それを有する具体的な樹脂についてまでは開示されていない。

【0005】

樹脂マスクの特性に関しては、例えば、特許文献3には、厚みを10 μ m以下程度に薄くすることで、樹脂マスクを形成する樹脂層の熱膨張率の影響を小さくできることが開示されている。また、特許文献4には、熱膨張係数が直交二軸で異なる、異方性を有するポリイミドフィルムと磁性金属を用いた蒸着マスクが開示されている。しかしながら、これら特許文献3及び4を含めて、金属層に樹脂層が積層された従来の積層タイプの蒸着マスクでは、反りの抑制が困難であって、薄膜パターンの精度において問題が生じてしまうおそれがある。なお、例えば、特許文献5には、ポリイミド層と銅箔のような導体とからなるフレキシブルプリント配線板が開示されており、ポリイミド層を多層構造にして、その一部に低熱膨張性のポリイミドを含めることが記載されているが、フレキシブルプリント配線板のように可撓性が求められる積層体と、蒸着マスクのような薄膜パターンの蒸着精度が求められる積層体とでは設計事項や技術的思想が異なり、フレキシブルプリント配線板では、ポリイミドに可撓性が必要とされるため、柔軟な骨格のポリイミドを含み、また、銅箔との熱膨張係数を整合するために、熱膨張係数は $15 \times 10^{-6} / K$ 以上であることが求められる。一方で、フレキシブルプリント配線板は、その長さが数mmから数cmであるのに対し、蒸着マスクでは1mを超える距離での高い位置精度が求められているため、より低熱膨張性が要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-163864号公報

【特許文献2】特開2013-83704号公報

【特許文献3】特開2015-129333号公報

【特許文献4】特開2014-205870号公報

【特許文献5】特開平8-250860号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

薄膜パターンを蒸着形成するために用いられる蒸着マスクでは、高精細な薄膜パターンが求められている。例えば、テレビやデジタルサイネージといった表示装置の大型化が一種のトレンドであり、スマートフォン等で用いられる小型ディスプレイは生産効率の向上が追及される。そのため、高精細な薄膜パターンを得るための蒸着マスクについても大型化の要求が今後進むものと考えられる。そこで、本発明者らは、高精細な薄膜パターンを精度良く得ることができ、このような薄膜パターンの大型化にも対応可能な蒸着マスクについて鋭意検討した結果、所定のポリイミド層を金属層に積層した蒸着マスクとすることで、反りの抑制が可能となり、蒸着マスクの大型化に対応しながら高精細な薄膜パターンを形成することができるようになることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

したがって、本発明の目的は、薄膜パターンの高精細化、大型化に対応可能な蒸着マスクを提供するものである。また、本発明の別の目的は、このような蒸着マスクを得るための製造方法、並びに、蒸着マスク用の積層体及びその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

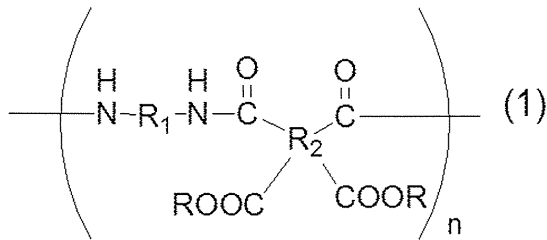
[1] 被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクであって、複数の開口部を有する金属層と、該開口部の開口範囲内に位置する貫通孔を有して、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを備えたポリイミド層との積層体からなり、

前記ポリイミド層は単層又は複数層のポリイミドにより形成され、該ポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であることを特徴とする蒸着マスク。

[2] 前記ポリイミド層が、面内方向に等方的な熱膨張係数を備えたものであることを特徴とする、[1] に記載の蒸着マスク。

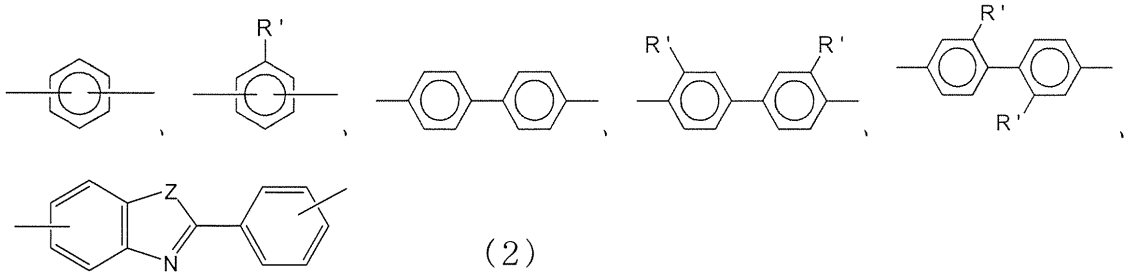
[3] 前記ポリイミド層を形成する主たるポリイミドが、下記式 (1) で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化したものであることを特徴とする、[1] 又は [2] に記載の蒸着マスク。

【化 1】



但し、 R_1 は、下記式 (2) で表わされる群より選択される 2 価の有機基であり、

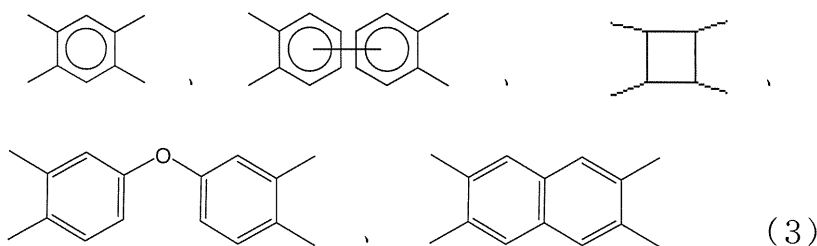
【化 2】



(R' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。Z は NH 又は O である。)、

R_2 は、下記式 (3) で表わされる群より選択される 4 価の有機基であり、

【化 3】



R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、 n は繰り返し数を表す正の整数で

10

20

30

40

50

ある。

[4] 前記ポリイミド層を形成する主たるポリイミドが、前記式(1)で表される構造単位を60モル%以上含んだポリイミド前駆体をイミド化したものであることを特徴とする、[3]に記載の蒸着マスク。

[5] 前記金属層が磁性体であることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

[6] 前記磁性体は、インバー又はインバー合金であることを特徴とする、[5]に記載の蒸着マスク。

[7] 前記ポリイミド層は、波長500nmでの光透過率が60%以上であり、かつ、波長355nm及びノ又は波長308nmでの光透過率が50%以下であることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

10

[8] 前記ポリイミド層を構成する主たるポリイミドが、含フッ素ポリイミド又は脂環式ポリイミドであることを特徴とする、[3]に記載の蒸着マスク。

[9] 前記金属層と前記ポリイミド層とが、接着剤を介すことなく積層されていることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

[10] 前記ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、該ポリイミド層を形成する主たるポリイミドの熱膨張係数が、それ以外のポリイミドの熱膨張係数より小さいことを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

[11] 前記ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、前記金属層に接するポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミドの熱膨張係数より大きいことを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

20

[12] 前記ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、前記金属層に接するポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミドの熱膨張係数より小さいことを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

[13] 前記ポリイミド層が3つ以上の複数層のポリイミドからなり、表面と裏面を形成する最表面の2つのポリイミドの熱膨張係数が、これら最表面のポリイミドに挟まれた中間層を形成するポリイミドの熱膨張係数に比べて大きく、また、最表面を形成するいずれか一方のポリイミドが前記金属層に接することを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

[14] 前記ポリイミド層は、金属層の面内で2以上に分割して積層されていることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の蒸着マスク。

30

【 0010 】

[15] 被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクの製造方法であって、熱膨張係数が面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるポリイミド層と金属層とを積層して、金属層に複数の開口部を形成するか、又は、複数の開口部を有する金属層と熱膨張係数が面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるポリイミド層とを積層させた後、金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを形成することを特徴とする蒸着マスクの製造方法。

[16] 被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクの製造方法であって、

40

塗工基材上に、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、塗工基材上に熱膨張係数が面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるポリイミド層を形成する工程、

前記ポリイミド層上に金属層を積層して、金属層に複数の開口部を形成するか、又は、前記ポリイミド層上に複数の開口部を有する金属層を積層させる工程、

前記ポリイミド層と前記塗工基材とを分離する工程、及び、

前記金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程、

を含むことを特徴とする蒸着マスクの製造方法。

50

〔 17 〕被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスクの製造方法であって、

固定部材上に金属層を固定する工程、

前記金属層の表面にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、金属層上にポリイミド層を形成する工程、

前記金属層と前記固定部材とを分離する工程、

前記金属層に複数の開口部を形成する工程、及び、

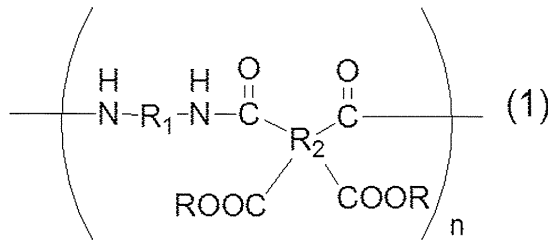
前記金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて、前記薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程、

を含むことを特徴とする蒸着マスクの製造方法。

10

〔 18 〕磁性体からなる金属層とポリイミド層とが積層されて、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスク用の積層体であって、前記ポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であり、該ポリイミド層が単層又は複数層のポリイミドから形成されると共に、主たるポリイミドが、下記式 (1) で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化したものであることを特徴とする蒸着マスク用積層体。

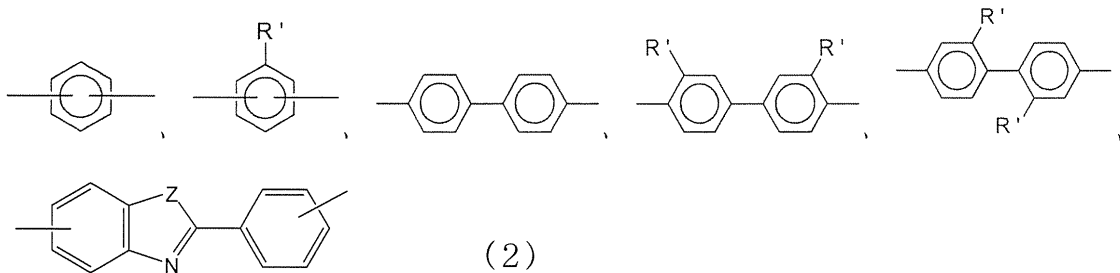
【化 4】



20

但し、 R_1 は、下記式 (2) で表わされる群より選択される 2 価の有機基であり、

【化 5】



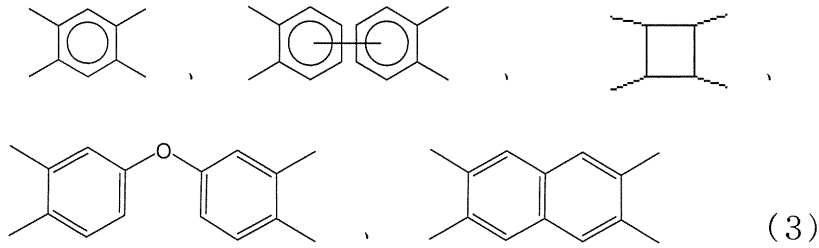
30

(R' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。Z は NH 又は O である。)、

40

R_2 は、下記式 (3) で表わされる群より選択される 4 価の有機基であり、

【化 6】



(3)

10

R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、n は繰り返し数を表す正の整数である。

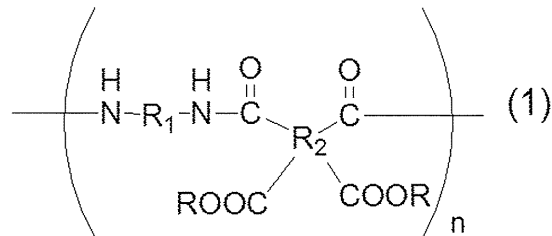
[19] 磁性体からなる金属層とポリイミド層とが積層されて、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスク用積層体の製造方法であって、

前記金属層の表面にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布して塗布層を形成する工程、及び、

前記塗布層を加熱して、前記金属層上にポリイミド層を形成する工程、
 を含み、前記液状組成物が、下記式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体又は当該ポリイミド前駆体がイミド化したポリイミドを含んで、前記金属層上に形成されたポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下にすることを特徴とする蒸着マスク用積層体の製造方法。

20

【化 7】

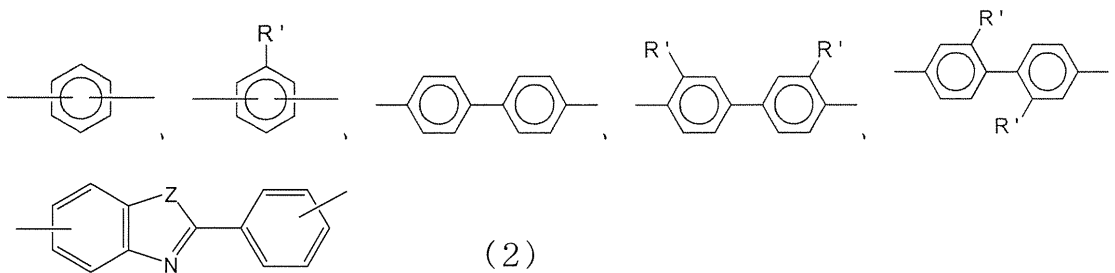


(1)

30

但し、R₁は、下記式(2)で表わされる群より選択される2価の有機基であり、

【化 8】



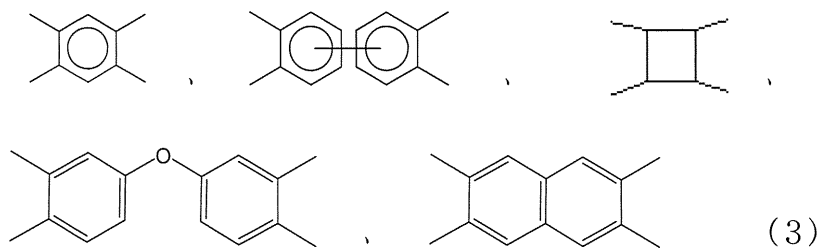
(2)

40

(R ' は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。Z は NH 又は O である。)、

R₂は、下記式(3)で表わされる群より選択される4価の有機基であり、

【化 9】



10

Rは、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、nは繰り返し数を表す正の整数である。

【20】前記金属層の表面に塗布層を形成する工程に先駆けて、固定部材上に金属層を固定する工程を含むことを特徴とする、【19】に記載の蒸着マスク用積層体の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ポリイミド層と金属層とが積層した積層体からなる蒸着マスクにおいて、反りの抑制が可能となり、蒸着マスクの大型化に対応しながら高精細な薄膜パターンを形成することができるようになる。そのため、本発明の蒸着マスクによれば、例えば有機EL表示装置といった表示装置の大画面化や、スマートフォン等で用いられる小型ディスプレイの生産効率の向上、更なる高精細化等にも対応することができるようになる。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、複数の開口部1aを有する金属層1〔図1(1)〕と、貫通孔2aを有したポリイミド層2〔図1(2)〕とを示す平面模式説明図である。

【図2】図2は、金属層1とポリイミド層2とが積層された積層体からなる蒸着マスクの平面図〔図2(1)〕と、この蒸着マスクのX-X'断面図〔図2(2)〕とを示す模式説明図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0013】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明における蒸着マスクでは、薄膜パターンに対応する開口パターンを備えたポリイミド層が単層又は複数層のポリイミドにより形成され、このポリイミド層の熱膨張係数は面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下となるようにする。熱膨張係数(CTE)が $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であれば、蒸着マスクに適した低熱膨張性の金属層との工程中の温度変化に伴う寸法のずれが小さくできることから、複数の開口部を備えた金属層と積層体を構成した際に、常温で平坦であるとともに、蒸着時に温度が上昇した際にも、その平坦性を維持することができる。好ましくは、CTEが $-10 \times 10^{-6} / K$ 以上、かつ、 $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であり、より好ましくは、CTEの上限が $8 \times 10^{-6} / K$ 以下、さらに好ましくは $5 \times 10^{-6} / K$ 以下である。また、ポリイミド層の面内全ての方向でこのようなCTEであるようにすることで、工程中の温度変化による蒸着マスクの反りや、蒸着マスク内の温度ばらつきによる部分的なうねり、たるみを抑えることができる。ここで、CTEが面内の全ての方向において $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるとは、ポリイミド層の一辺と平行な方向と直角な方向を含め、面内のいずれの方向においても熱膨張係数が $10 \times 10^{-6} / K$ 以下である状態を言うものとする。

40

【0014】

また、本発明における蒸着マスクは、開口部の設計の自由度を高めるという理由から、上記ポリイミド層のCTEは面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であり、かつこのCTEに異方性がなく、面内方向に等方的なCTEを備えたポリイミド層が金属層に積層

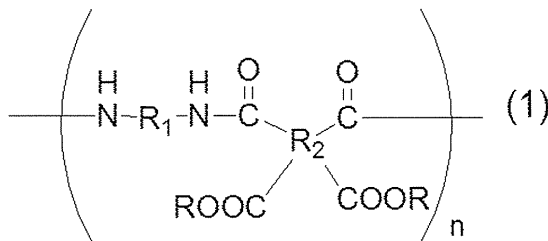
50

されたものであるのが好ましい。具体的には、直交二軸で異方性がないことが好ましい。「直交二軸で異方性がない」とは、直交する二軸方向におけるCTEの差が $2 \times 10^{-6} / K$ 以下のことである。面内方向に等方的なCTEを備えたポリイミド層とすることで開口部の長手方向、長手方向と交差する方向のいずれの方向の反りを抑えることができ、金属層の開口部の形状によらず、積層体の反りを抑えることができるようになる。なお、ポリイミド層のCTEについては、CTEを低くし過ぎるとポリイミドが脆くなり実用上問題があることなどから、実質的なCTEの下限は $-7 \times 10^{-6} / K$ である。

【0015】

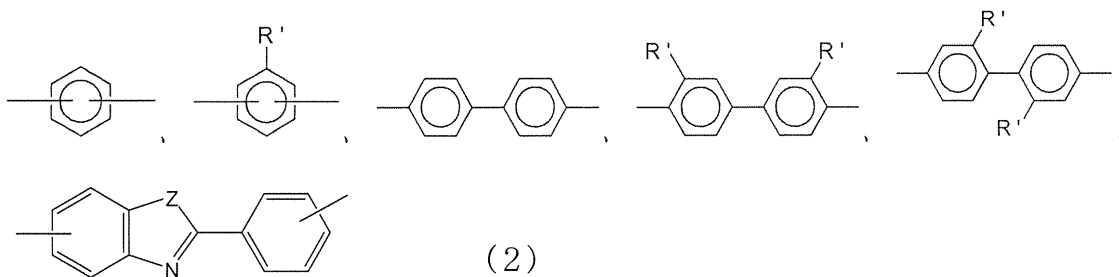
このようなCTEのポリイミド層とするには、好ましくは、ポリイミド層を形成する主たるポリイミドが下記式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体をイミド化したものであるのがよく、より好ましくは、式(1)で表される構造単位を60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上含んだポリイミド前駆体をイミド化したものとするのがよい。ここで、「主たるポリイミド」とは、ポリイミド層が単層である場合は、そのポリイミド層自体を指し、ポリイミド層が複数層のポリイミドからなる場合は、最も体積分率の大きい層のポリイミドを指す。この主たるポリイミドが式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体(ポリアミド酸)をイミド化したものとする事で、低熱膨張性のポリイミドが得られて、ポリイミド層のCTEを $10 \times 10^{-6} / K$ 以下にする点で好適である。また、式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体から得られたポリイミドは、ポリイミドとしては低吸湿性を示すことから、工程中の湿度環境の変化によっても寸法の変化を抑えられる点でも有利である。なお、主たるポリイミドについて、これを形成する一般式(1)とは別の残りのポリイミド前駆体については、特に制限はなく、一般的なポリイミド前駆体を用いることができる。

【化10】



但し、 R_1 は、下記式(2)で表わされる群より選択される2価の有機基であり、

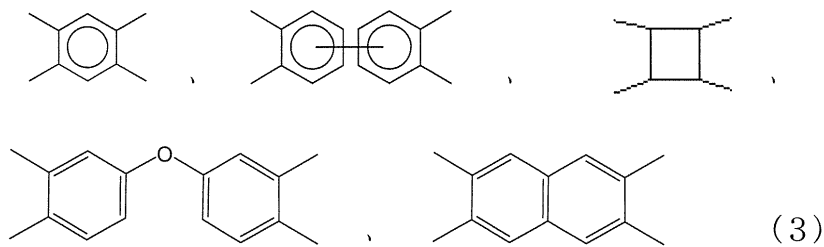
【化11】



(R' は各々独立に炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、炭素数6~18の芳香族基、またはハロゲン基であり、前記芳香族基の水素原子はハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、又はハロゲン化アルキル基で置換されてもよい。 Z はNH又はOである。)、

R_2 は、下記式(3)で表わされる群より選択される4価の有機基であり、

【化 1 2】



10

R は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を示し、n は繰り返し数を表す正の整数である。

【0016】

ところで、上記の式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体は、イミド化してポリイミドにした際に接着性に劣ることがある。このため、ポリイミド層を複数層のポリイミドからなるようにして、金属層に接する層を非低熱膨張性のポリイミドとしてもよい。すなわち、ポリイミド前駆体(又はポリイミド前駆体がイミド化したポリイミド)を含む液状組成物を金属層に塗布し、加熱してポリイミド層を形成するキャスト法の場合は、金属層上に、ポリイミド前駆体(又はポリイミド前駆体がイミド化したポリイミド)を含む第一の液状組成物を塗布した後、その上に式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体からなるポリイミドを塗布により形成すればよい。ポリイミドフィルムを金属層に熱圧着するラミネート法の場合には、ポリイミド層を複数層のポリイミドからなるようにして、式(1)で表される構造単位を有するポリイミド前駆体からなるポリイミド〔以下、単に式(1)に係るポリイミドと言う場合がある〕と金属層との間に非低熱膨張性のポリイミドが位置するようにすればよい。その際、非低熱膨張性のポリイミドは、一般にCTEが $50 \times 10^{-6} / K$ 程度であることから、金属層に接するポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミド〔すなわち式(1)に係るポリイミド〕の熱膨張係数より大きいことになる。言い換えれば、ポリイミド層が複数層のポリイミドからなる場合、該ポリイミド層を形成する主たるポリイミドの熱膨張係数は、それ以外のポリイミドの熱膨張係数より小さくなるのがよい。

20

30

【0017】

また、ポリイミド層を複数層とする場合、バリア層との接着力向上やポリイミド層の熱膨張係数の調整のため、非低熱膨張性のポリイミドを、前記ポリイミド層における、前記金属層に接する側の面と反対側の面に形成してもよい。この場合、前記ポリイミド層における、前記金属層に接する側の面と反対側の面を構成する、ポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミドの熱膨張係数より大きくなる。なお、ポリイミド層の熱膨張係数の調整とは、当該ポリイミドと隣接するポリイミドの熱膨張係数が金属層と比較し小さい場合、当該ポリイミドで熱膨張係数を微調整することである。

【0018】

また、金属層との接着力向上やポリイミド層の熱膨張係数の調整のため、例えば、ポリイミド層が複数層のポリイミドからなり、金属層に接するポリイミドの熱膨張係数が、当該ポリイミドと隣接する他のポリイミドの熱膨張係数より小さくなるようにしてもよい。或いは、バリア層との接着力向上やポリイミド層の熱膨張係数の調整のため、ポリイミド層が3つ以上の複数層のポリイミドからなり、表面と裏面を形成する最表面の2つのポリイミドの熱膨張係数が、これら最表面のポリイミドに挟まれた中間層を形成するポリイミドの熱膨張係数に比べて大きく、また、最表面を形成するいずれか一方のポリイミドが金属層に接するようにしてもよい。

40

【0019】

ポリイミド層を複数層とする場合、層数は特に限定はないが、生産性の観点から二層または三層が好ましい。塗布は複数層を同一のコーターで塗布する同時塗工でもよく、一層

50

ごと別々のコーターで塗布する逐次塗工でもよい。

【0020】

また、本発明の蒸着マスクは、金属層とポリイミド層との接着力が300N/m以上であることが好ましい。より好ましくは、600N/m以上である。金属層とポリイミド層の接着力が300N/m以上であれば、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成する作業を繰り返し行っても、金属層とポリイミド層が剥離しにくい。その観点で、ポリイミド層が式(1)に係るポリイミドである場合、キャスト法でポリイミド層を形成することが好ましい。一方で、ラミネート法でポリイミド層を形成する場合は、金属層とポリイミド層との間に非低熱膨張性のポリイミドが位置するようにすることが好ましい。この場合、非低熱膨張性のポリイミドは、ポリイミド層の一つとみなすことができる。ポリイミド層を上記の形態とすることで、上記金属層と上記ポリイミド層とが、接着剤を介すことなく、接着することができる。ただし、上記金属層と上記ポリイミド層と間に接着剤層を介することは排除しない。

10

【0021】

つまり、本発明において、ポリイミド層を形成する主たるポリイミドとは、ポリイミド層全体でのCTEを $10 \times 10^{-6} / K$ 以下にするためのポリイミドのことを意味し、好適には、上記のような式(1)に係る低熱膨張性のポリイミドがこれに相当する。前述したとおり、この式(1)に係るポリイミドの単層によりポリイミド層が形成される場合は、これが主たるポリイミドとなることは勿論のこと、ポリイミド層が複数層により形成される場合には、式(1)に係るポリイミド以外のポリイミドの影響を考慮してポリイミド層全体でのCTEを $10 \times 10^{-6} / K$ 以下にすればよい。

20

【0022】

ここで、非低熱膨張性のポリイミドとしては、ジアミンとして、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、酸無水物として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、無水ピロメリット酸、2,3,2',3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を原料とするポリイミドが例示される。

30

【0023】

本発明においては、ポリイミド層のCTEが面内の全ての方向において $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であることから、好適には、ポリイミド層はキャスト法により形成されたものであるのがよい。前述のようにポリイミドフィルムを金属層に熱圧着するラミネート法の場合には、ポリイミドフィルム自体がキャスト法により形成されたものを用いるようにすればよい。

【0024】

また、ポリイミド層は、金属層の面内で2以上に分割して積層されるようにしてもよい。その際、例えば、キャスト法の場合、液状組成物を分割して塗布するなどして、2以上に分割された異なる種類のポリイミド層が金属層の面内に積層されることで、積層体からなる蒸着マスクの反りを効果的に抑制することができ、また、蒸着マスクの軽量化の点でも有利である。

40

【0025】

また、ポリイミド層の厚みについては特に制限はないが、破断やピンホールの発生を抑制できる厚みにするのがよく、蒸着シャドウの発生を考慮した厚みにするのがよい。好ましくは2~25 μm である。このポリイミド層は、可視光が透過するような透明性であるのがよい場合と、可視光が透過しない非透明性であるのがよい場合との異なった特性が求められる。

【0026】

すなわち、ポリイミド層中の異物や微細気泡などの欠陥の検出のためには、ポリイミド

50

層が可視光を透過することが求められる。可視光を透過するとは、完全に透明なもの他、ポリイミド層を介してポリイミド層の反対側が視認できる程度に着色しているものも含まれる。一方、ポリイミド層の開口パターンの検出のためには、ポリイミド層が可視光を透過しない、あるいは可視光の透過率が低いことが求められる。これにより、開口パターンの陰影の濃淡のコントラストにより開口パターンの検査が行えるようになる。したがって、要求される特性に応じて、ポリイミド層を透明にしたり、非透明にしたりすればよい。

【0027】

ポリイミドは、それを構成する酸無水物やジアミン成分によっても異なるが、一般的には黄褐色から茶褐色に着色するものが多い。そのため、ポリイミド層中の異物や微細気泡などの欠陥の検出を重要視する場合には、少なくともポリイミド層を構成する主たるポリイミドが含フッ素ポリイミド又は脂環式ポリイミドであるようにして、ポリイミド層が透明となるようにするのがよい。このようなポリイミドとしては、ジアミンとして、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル、酸無水物として、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物を原料とするポリイミドが例示される。これらのポリイミドであれば、 $10 \times 10^{-6} / K$ 以下のCTEを満足することができると共に、波長500nmでの光透過率を60%以上とすることができる。

【0028】

一方で、開口パターンの陰影の濃淡のコントラストを高くするために、ポリイミド層を非透明にしてもよく、その際、ポリイミド層に染料、顔料等の色材を添加するようにしてもよい。色材成分の形状についても特に限定はなく、従来公知の形状、例えば、球状、棒状、鱗片状等の粒子を用いればよく、また、大きさについても、特に限定はないが、色材成分の大きさが $2 \mu m$ を超えると、色材による突起、色材の脱落等の欠陥が生じやすくなる。大きさの下限値について特に限定はないが約1nmである。ポリイミド層が複数層の場合は、その少なくとも一層に色材を添加し、他の層には色材を添加しない構成としてもよい。

【0029】

本発明において、ポリイミド層に貫通孔を設けて開口パターンを形成する方法については特に制限されず、例えば、ポリイミド層の表面に感光性レジストを塗布し、所定の箇所を露光し、現像後、エッチングにより貫通孔を形成する方法、レーザーを照射して貫通孔を形成する方法、メカニカルドリルで貫通孔を形成する方法等を挙げることができるが、精度や生産性等の観点から、好ましくはレーザー照射によるのがよい。レーザー照射により、薄膜パターンに対応した開口パターンを形成する場合、レーザーの波長でのポリイミド層の透過率が高いと良好な開口パターン形状を得られないことがある。そのため、レーザーの波長でのポリイミド層の光透過率は50%以下であるのがよく、好ましくは10%以下、より好ましくは0%であるのがよい。ここで、レーザー照射によりポリイミド層に貫通孔を設けて開口パターンを形成するのに用いられるレーザーとしては、例えば、UV-YAGレーザー(波長355nm)、エキシマレーザー(波長308nm)等を用いることができ、なかでも好ましくは、UV-YAGレーザー(波長355nm)であるのがよい。

【0030】

ところで、本発明の蒸着マスクの製造工程において、後述するように塗工基材からポリイミド層を分離する工程(以下、「レーザー剥離」ともいう)を含む場合、開口パターンの形成で使用する上記のようなレーザーを照射して分離させることもできる。そのため、308nmや355nmといったこれらのレーザーの波長に対するポリイミド層の光透過率が10%以下であると、このレーザー剥離における分離を簡便に行える点で好ましい。すなわち、開口パターン形成時のレーザーと、該分離時のレーザーは、同じ種類のものであってもよく、異なる種類のものであってもよい。開口パターン形成時のレーザーと、該分離時のレーザーが異なる場合には、前者のレーザーに対応する波長と、後者のレーザーに対応する波長的一方において、ポリイミド層の光透過率が50%以下であり、他方において、ポリイミド層の光透過率が10%以下であるのが好ましい。ここで、これらのレー

10

20

30

40

50

ザーとしては、開口パターン形成時、該分離時ともに、公知のものが使用でき、好ましくは、これらの作業効率に優れる、上述したUV-YAGレーザー（波長355nm）やエキシマレーザー（波長308nm）等を挙げることができる。

【0031】

また、ポリイミド層にレーザーを照射して貫通孔を設け、薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する際には、形成すべき開口パターンに対応するパターンを示す基準板を用意し、この基準板をポリイミド層のレーザー照射側と反対の面に配置して、基準板のパターンに対応するレーザー照射を行い、開口パターンを形成するようにしてもよい。ポリイミド層を透過して基準板のパターンを検出のためには、ポリイミド層は可視光を透過することが好ましい。そのため、基準板のパターン検出精度を向上させる観点から、上述したように、ポリイミド層の500nmでの透過率は60%以上であるのがよく、好ましくは80%以上であるのがよい。あわせて、ポリイミド層の400nmでの透過率は5%以上であるのがよく、より好ましくは10%以上であるのがよい。

10

【0032】

レーザー照射による開口パターンの形成において、良好な開口パターンが得られるように上記のような光学特性を備えたポリイミド層を得るにあたり、好ましいポリイミドとしては、前記式(1)で表される構造単位を60モル%以上含んだポリイミド前駆体からなるポリイミドである。後述するように、塗工基材上にポリイミド層を形成して、ポリイミド層をレーザー剥離する際のレーザー波長の光透過性を考慮すると、より好ましいポリイミドとしては、前記式(1)で表される構造単位を80モル%以上含んだポリイミド前駆体からなるポリイミドである。

20

【0033】

また、本発明において、複数の開口部を有した金属層の材料について特に制限はなく、公知の蒸着マスクで用いられるものと同様のものを使用することができる。具体的には、ステンレス、鉄ニッケル合金、アルミニウム合金等が例示されるが、なかでも鉄ニッケル合金であるインパー（又はインパー合金）は熱による変形が少ないため好適に使用される。また、被蒸着体に蒸着を行うにあたり、被蒸着体の後方に磁石等を設置し、蒸着マスクを磁力によって引き付ける場合には、金属層が磁性体で形成されるのが好ましい。このような磁性体の金属層としては、上記のようなインパー又はインパー合金を含む鉄ニッケル合金のほか、炭素鋼、タンゲステン鋼、クロム鋼、KS鋼、MK鋼、NKS鋼等が例として挙げられる。

30

【0034】

金属層の厚みについては特に制限はなく、破断や変形を抑制できる厚みにするのがよく、蒸着シャドウの発生を考慮した厚みにするのがよく、好ましくは2~100μmであるのがよい。

【0035】

図1には、複数の開口部1aを有する金属層1〔図1(1)〕と、貫通孔2aを有したポリイミド層2〔図1(2)〕とが示されており、これらが積層された積層体からなる蒸着マスク4は、図2(1)の平面図、及び図2(2)の断面図に示されるように、ポリイミド層2の貫通孔2aが金属層1の開口部1aの開口範囲内に位置して、図示外の被蒸着体上に形成される薄膜パターンに対応した開口パターン3となる。

40

【0036】

上記のような金属層1とポリイミド層2との積層体からなる蒸着マスクを形成する方法については特に制限はないが、例えば、金属層にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物（樹脂溶液）を塗布した後、加熱処理を行い、金属層上に直接ポリイミド層を形成する方法、接着剤を介すことなく、ポリイミド層をなすポリイミドフィルムと金属層とを直接熱圧着する方法、金属層とポリイミドフィルムとを接着剤、粘着剤等で貼り合わせる方法、ポリイミドフィルムにスパッタやメッキ等により金属層を形成する方法などが挙げられる。ここで、金属層1の開口部1aやポリイミド層の貫通孔2aについて、これらの一方又は両方は、金属層1とポリイミド層2との積層体を形成してから形成するようにし

50

ていてもよく、積層体を形成する前に、いずれか一方又は両方を設けておき、金属層1とポリイミド層2とが積層されるようにしてもよい。

【0037】

すなわち、本発明に係る蒸着マスクの製造方法の一例として、熱膨張係数が面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるポリイミド層（ポリイミドフィルム）と金属層とを積層して、金属層に複数の開口部を形成するか、又は、複数の開口部を有する金属層と熱膨張係数が面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるポリイミド層（ポリイミドフィルム）とを積層させた後、金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて貫通孔を設けて、薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する方法が挙げられる。なお、前述したように、ポリイミド層は単層のポリイミドから形成されてもよく、複数層のポリイミドから形成されるようにしてもよく、更には、金属層の面内で2以上に分割されたポリイミド層であってもよい（下記の例においても同様）。

10

【0038】

また、ガラスやポリイミドフィルム等の塗工基材上に、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、塗工基材上に熱膨張係数が面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であるポリイミド層を形成する工程、このポリイミド層上に金属層を積層して、金属層に複数の開口部を形成するか、又は、このポリイミド層上に複数の開口部を有する金属層を積層させる工程、ポリイミド層と塗工基材とを分離する工程、及び、この金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて貫通孔を設けて、薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程を含むようにしてもよい。上記の塗工基材は、金属層とポリイミド層との積層体を形成したときに、効果的に反りを低減する観点から、CTEが $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であることが好ましく、 $8 \times 10^{-6} / K$ 以下であることが、より好ましい。なお、ここで挙げた工程の一部は順番を入れ替えることも可能であり、例えば、金属層の開口部やポリイミド層の開口パターンを形成した後に、ポリイミド層と塗工基材とを分離する工程を行うようにしてもよい。

20

【0039】

或いは、ガラス基板や金属板、金属枠、ガイドロールといった固定部材上に金属層を固定する工程、この金属層の表面にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、金属層上にポリイミド層を形成する工程、金属層と固定部材とを分離する工程、及び、この金属層に複数の開口部を形成する工程、金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて貫通孔を設けて、薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程を含むようにしてもよい。このように固定部材上に金属層を固定した上で、液状組成物を塗布して加熱することで、金属層とポリイミド層との積層体を形成したときに、より効果的に反りの低減を図ることができるようになる。上記固定部材は、上記反りの低減の観点から、CTEが $10 \times 10^{-6} / K$ 以下であることが好ましく、 $8 \times 10^{-6} / K$ 以下であることが、より好ましい。この好ましいCTEを満たす固定部材として、ガラス、インパー、シリコンが好ましく例示できる。なお、この場合においても、例えば、金属層の開口部やポリイミド層の開口パターンを形成した後に、金属層と固定部材とを分離する工程を行うようにしてもよい。

30

【0040】

また、上記のような固定部材上に金属層を固定する工程、この金属層に複数の開口部を形成する工程、金属層の表面にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む液状組成物を塗布し、加熱して、金属層上にポリイミド層を形成する工程、金属層の開口部における開口範囲内のポリイミド層を貫通させて貫通孔を設けて、薄膜パターンに対応する開口パターンを形成する工程、及び、金属層と固定部材とを分離する工程を含むようにしてもよい。

40

【0041】

これら固定部材上に金属層を固定した後に液状組成物を塗布して複数層のポリイミドからなるポリイミド層を形成する場合には、例えば、金属層の表面にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む第一の液状組成物を塗布して第一の塗布層を形成した後、この第一の塗布層の上に、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含む第二の液状組成物を塗布して第二の

50

塗布層を形成する工程、及び、第一及び第二の塗布層を加熱して、金属層上に複数層のポリイミドからなるポリイミド層を形成する工程を含むようにすればよい。その際、好ましくは、上記第二の液状組成物が、先の式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体又は当該ポリイミド前駆体がイミド化したポリイミドを含むようにして、金属層上に形成されたポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下となるようにするのがよい。

【0042】

また、第一及び第二の塗布層の加熱温度は、それぞれの層を構成するポリイミド又はポリイミド前駆体の構造によって適宜設定できる。また、ポリイミド前駆体を塗布して加熱によりイミド化する場合、ポリイミド前駆体を塗布して加熱により(イミド化せず)乾燥する場合、ポリイミドを塗布して加熱により乾燥する場合によっても適宜設定できる。その一例として、加熱温度を200以下としてもよく、第一の塗布層の加熱温度を、第二の塗布層の加熱温度より低く設定してもよい。また、イミド化により第一の塗布層の硬化(300以上)を完了させてから、第二の塗布層を設けてもよく、或いは、第一の塗布層は乾燥(200以下)だけ行った後、第二の塗布層を設けて、その後、これらの硬化を完了させてもよい。

【0043】

本発明において、金属層に開口部を形成する方法については特に制限されないが、例えば、金属層の表面に感光性レジストを塗布し、所定の箇所を露光し、現像後、エッチングにより開口部を形成する方法、レーザー照射により開口部を形成する方法、ポリイミド層、または、他の基材上に感光性レジストを塗布し、所定の箇所を露光し、現像後、スパッタ、蒸着、メッキ等で金属層を形成する方法等が挙げられる。なかでもロールでの加工が可能であり、生産性に優れることから、好ましくはエッチングにより開口部を形成するのがよい。

【0044】

なお、上記の本発明に係る蒸着マスクの製造方法の、いくつかの例においては、金属層とポリイミド層とが積層されて、被蒸着体上に一定形状の薄膜パターンを蒸着形成するための蒸着マスク用積層体が形成される。この蒸着マスク用積層体を作製する場合は、前記金属層の表面にポリイミド又はポリイミド前駆体を含む第一の液状組成物を塗布して第一の塗布層を形成した後、該第一の塗布層の上に、ポリイミド又はポリイミド前駆体を含む第二の液状組成物を塗布して第二の塗布層を形成する工程、及び、前記第一及び第二の塗布層を加熱して、前記金属層上に複数層のポリイミドからなるポリイミド層を形成する工程、を含むようにすればよい。また、上記工程に先立ち、固定部材上に磁性体からなる金属層を固定する工程を加えても良い。その際、前記第二の液状組成物が、先の式(1)で表わされる構造単位を有するポリイミド前駆体又は当該ポリイミド前駆体がイミド化したポリイミドを含んで、前記金属層上に形成されたポリイミド層の熱膨張係数が、面内の全ての方向で $10 \times 10^{-6} / K$ 以下となるようにする。

【0045】

本発明において、ポリイミドから発生するアウトガスの低減や、蒸着マスクの洗浄時の耐溶剤性の向上のため、蒸着マスクのポリイミド表面や複数層のポリイミドの層間、ポリイミドの開口パターンの壁面にバリア層を形成してもよい。バリア層は無機酸化物、無機窒化物、金属の薄膜層または蒸着層を用いることができる。無機酸化物、および無機窒化物の場合はCDV法、PVD法によって形成することが好ましい。複数層のポリイミドの層間にバリア層を形成する場合は、金属層の表面に液状組成物を塗布し、この塗布層を加熱しポリイミド層を形成した後、バリア層を形成し、さらにバリア層上に液状組成物を塗布し、加熱するのが好ましい。

【0046】

本発明において、被蒸着体については特に制限はなく、公知の支持基材と同様のものを使用することができ、ガラス、シリコン、金属箔、樹脂が例示される。金属箔の場合、熱による変形が少ないためフェライト系ステンレスやインバーが好適に使用される。樹脂の

10

20

30

40

50

場合、熱による変形が少ないことや耐熱性の観点からポリイミドが好適に使用される。

【実施例】

【0047】

以下の合成例や実施例および比較例において取扱われるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液の合成に用いた原料、ジアミン、酸無水物、溶媒を以下に示す。

【0048】

〔ジアミン〕

- ・ 4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ピフェニル (TFMB)
- ・ 1, 4 - フェニレンジアミン (PPD)
- ・ 2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノピフェニル (mTB)
- ・ 1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン (TPE - R)
- ・ 2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP)
- ・ 5 - アミノ - 2 - (4 - アミノフェニル)ベンゾイミダゾール (AAPBZI)
- ・ 5 - アミノ - 2 - (4 - アミノフェニル)ベンゾオキサゾール (AAPBZO)

10

〔酸無水物〕

- ・ 無水ピロメリット酸 (PMDA)
- ・ 2, 3, 2', 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)
- ・ シクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物 (CBDA)
- ・ 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA)
- ・ 4, 4' - オキシジフタル酸無水物 (ODPA)
- ・ 2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物 (NTCDA)

20

〔溶媒〕

- ・ N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)
- ・ N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)

【0049】

<線膨張係数>

3 mm × 15 mmのサイズのポリイミド層を、熱機械分析 (TMA) 装置にて 5.0 g の荷重を加えながら一定の昇温速度 (10 /min) で 30 から 280 の温度範囲で昇温・降温させて引張り試験を行い、250 から 100 への温度変化に対するポリイミド層の伸び量の変化から熱膨張係数 (ppm/K) を測定した。

30

【0050】

<熱膨張係数等方性>

ポリイミド層の一辺と平行な方向と直角の方向の熱膨張係数をそれぞれ三回測定し、その平均値の差が 2 ppm/K 以下の状態を、2 ppm/K より大きい状態を × とした。

【0051】

<反り>

金属層とポリイミド層の積層体を、水平な平面上にポリイミド層を上にして静置し、積層体の 4 隅の平面からの浮きの高さの平均値を反りとした。

【0052】

<接着力>

テンシロンテスターを用いて、幅 1 mm の金属層とポリイミドの積層体のポリイミド層側を両面テープによりアルミ板に固定し、基材を 180° 方向に 50 mm/分の速度で、ポリイミド層と金属層を剥離するときの力を求め、1000 N/m 以上を、1000 N/m 未満、600 N/m 以上を、600 N/m 未満、300 N/m 以上を とした。

40

【0053】

<ポリイミド層の開口パターン形成性>

UV - YAG レーザー加工機 (波長 355 nm) を用いて、ポリイミド層を貫通させるように径 50 μm となるように開口形成を行い、良好な加工形状が形成された状態を、狙い加工径との差が ± 5 μm 以上、または、加工穴壁に凹凸が見られた状態を × と評価した。

50

【 0 0 5 4 】

< 塗工基材分離性 >

エキシマレーザー加工機（波長 308 nm）を用いて、ビームサイズ 14 mm × 1.2 mm、移動速度 6 mm / s のレーザーを支持体側から照射し、塗工基材とポリイミド層が完全に分離された状態を、塗工基材とポリイミド層の全面もしくは一部の分離が不可、または、ポリイミド層が変色した状態を × とした。

【 0 0 5 5 】

< 透過率 >

インパーとポリイミドの積層体から、インパーを塩化第二鉄水溶液でエッチングして除去し、ポリイミドフィルムを作製した。また、ガラス上にポリイミドを形成した場合は、ガラスからポリイミドを剥離して、ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルム（50 mm × 50 mm）を SHIMADZU UV - 3600 分光光度計にて、500 nm、400 nm、355 nm、308 nm における光透過率を測定した。各々の波長の透過率を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 6 】

[合成例 1]

(ポリイミド前駆体溶液 1)

窒素気流下で、300 ml のセパラブルフラスコに TFMB 8.49 g を溶媒 70 g の DMAc に溶解させた。次いで、この溶液に 6FDA 1.47 g を加え攪拌し、続けて PMDA 5.04 g を加え、固形分が 15 wt % になるように 15 g の DMAc を加えて、室温で 6 時間攪拌して重合反応を行った。反応後、粘稠な無色透明のポリイミド前駆体溶液 1 を得た。

20

【 0 0 5 7 】

[合成例 2]

(ポリイミド前駆体溶液 2)

窒素気流下で、200 ml のセパラブルフラスコの中で攪拌しながら TFMB 26.3 g を溶剤 DMAc に溶解させた。次いで、この溶液に PMDA 16.9 g と 6FDA 1.8 g を加えた。その後、溶液を室温で 6 時間攪拌して重合反応を行った。反応後、粘稠な無色透明のポリイミド前駆体溶液 2 を得た。

30

【 0 0 5 8 】

[合成例 3]

(ポリイミド前駆体溶液 3)

窒素気流下で、BAPP 29.1 g を 500 ml のセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤 DMAc 中に加え溶解させた。次いで、BPDA 3.23 g および PMDA 13.6 g を加えた。その後、溶液を室温で 3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な茶褐色のポリイミド前駆体溶液 3 を得た。

【 0 0 5 9 】

[合成例 4]

(ポリイミド前駆体溶液 4)

窒素気流下で、300 ml のセパラブルフラスコに TFMB 8.9334 g を溶媒 70 g の DMAc に溶解させた。次いで、この溶液に PMDA 6.0666 g を加え、固形分が 15 wt % になるように 15 g の DMAc を加えて、室温で 6 時間攪拌して重合反応を行った。反応後、粘稠な無色透明のポリイミド前駆体溶液 4 を得た。

40

【 0 0 6 0 】

[合成例 5]

(ポリイミド前駆体溶液 5)

窒素気流下で、PPD 8.0 g を 300 ml のセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤 DMAc 中に加え加温し、50 で溶解させた。次いで、BPDA 22.0 g を加えた。その後、溶液を室温で 3 時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な茶褐色のポリイミド前駆体溶液 5 を得た。

50

【 0 0 6 1 】

[合成例 6]

(ポリイミド前駆体溶液 6)

窒素気流下で、mTB20.3gおよびTPE-R3.1gを500mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤DMAc中に加え溶解させた。次いで、PMDA18.4およびBPDA6.2gを加えた。その後、溶液を室温で4時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な茶褐色のポリイミド前駆体溶液6を得た。

【 0 0 6 2 】

[合成例 7]

(ポリイミド前駆体溶液 7)

窒素気流下で、TFMB9.0756gを100mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤NMP中に加え溶解させた。次いで、PMDA4.3gおよびCBDA1.65gを加えた。その後、溶液を室温で4時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な透明のポリイミド前駆体溶液7を得た。

10

【 0 0 6 3 】

[合成例 8]

(ポリイミド前駆体溶液 8)

窒素気流下で、TFMB18.9gを500mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤DMAc中に加え溶解させた。次いで、6FDAを26.1g加えた。その後、溶液を室温で5時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な透明のポリイミド前駆体溶液8を得た。

20

【 0 0 6 4 】

[合成例 9]

(ポリイミド前駆体溶液 9)

窒素気流下で、TFMB9.34gを100mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤NMP中に加え溶解させた。次いで、CBDA5.66gを加えた。その後、溶液を室温で4時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な透明のポリイミド前駆体溶液9を得た。

【 0 0 6 5 】

[合成例 1 0]

(ポリイミド前駆体溶液 1 0)

窒素気流下で、TFMB9.30gを100mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤NMP中に加え溶解させた。次いで、PMDA0.63gおよびCBDA5.07gを加えた。その後、溶液を室温で4時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な透明のポリイミド前駆体溶液10を得た。

30

【 0 0 6 6 】

[合成例 1 1]

(ポリイミド前駆体溶液 1 1)

窒素気流下で、100mlのセパラブルフラスコの中に6.3458gのm-TBを入れて、85gのDMAcに溶解させた。次いで、この溶液に、8.6542gのBPDAを加えた。この溶液を、40℃で10分間加熱し、内容物を溶解させ、その後、溶液を室温で24時間攪拌を続けて重合反応を行い、粘稠な透明のポリイミド前駆体11を得た。

40

【 0 0 6 7 】

[合成例 1 2 ~ 1 8]

(ポリイミド前駆体溶液 1 2 ~ 1 8)

表2に示す酸無水物、ジアミン及び溶媒を用いたこと以外は、合成例1と同様の方法で、ポリイミド前駆体溶液12~18を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の状態を表2に示す。

【 0 0 6 8 】

[実施例 1]

50

シート状のインバー（厚さ100 μ m、100mm \times 100mm）の4辺を、耐熱テープで、ガラス（厚さ500 μ m、150 \times 150mm）に固定した。この場合、ガラスが固定部材である。このインバー上に、ポリイミド前駆体溶液1を、熱処理後のポリイミド層の厚みが10 μ mとなり、ポリイミド層が90mm \times 90mmの大きさを形成されるように、アプリケーターを用いて塗布し、熱風オーブンをを用いて、100 $^{\circ}$ Cで5分間の加熱後、360 $^{\circ}$ Cまで4 $^{\circ}$ C/分で昇温して加熱処理を行った。その後、耐熱テープを剥離してガラスを分離し、インバーとポリイミド層の試験用積層体（本発明における、「蒸着マスク用積層体」に相当。以下同じ。）を得た。この積層体の反りは0.3mmであった。

【0069】

得られた積層体のインバー表面にドライフィルムレジストをラミネートし、ドライフィルムレジストをパターニングし、そのパターンに沿ってインバーを塩化第二鉄水溶液でエッチングして、幅10mm、長さ30mmの金属層の開口部を形成した。また、この開口部内のポリイミド層にUV-YAGレーザー加工機により、径50 μ mの貫通孔となるように開口パターンを形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0070】

[実施例2]

インバーをガラスに固定しなかったこと以外は実施例1と同様にし、インバーとポリイミド層の試験用積層体を得た。この積層体の反りは0.4mmであった。そして、実施例1と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0071】

[実施例3]

インバー上にポリイミド前駆体溶液1を、アプリケーターを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが10 μ mとなり、ポリイミド層が80mm \times 35mmの大きさを左右に二分割して形成されるように塗布した以外は、実施例1と同様にして、インバーとポリイミドの試験用積層体を得た。この際、インバーの4辺の内側5mmはポリイミド層が形成されないようにし、尚且つ、二分割して形成したポリイミド層の隙間10mmには、ポリイミド層が形成されないようにした。この積層体の反りは0.1mmであった。そして、実施例1と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0072】

[実施例4]

ポリイミド前駆体溶液2を、熱処理後のポリイミド層の厚みが25 μ mとなるように塗布したこと以外は、実施例1と同様にして、インバーとポリイミド層の試験用積層体を得た。この積層体の反りは0.3mmであった。そして、実施例1と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0073】

[実施例5]

厚さ100 μ m、幅100mm、長さ30mの、ロール状に巻き取られた長尺状のインバーを、ロール・ツー・ロール方式の加熱炉に装着し、該長尺状のインバーを長手方向に繰り出し、インバー上にポリイミド前駆体溶液3を、アプリケーターを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが2 μ mとなるように、インバーの幅方向の全てに塗布すると共に長さ方向にも連続して塗布し、加熱炉に導入させて100 $^{\circ}$ Cで5分間の乾燥を行った。さらに、インバー上に形成されたポリイミド前駆体層上にポリイミド前駆体溶液2を、アプリケーターを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが25 μ mとなるように、インバーの幅方向の全てに塗布すると共に長さ方向にも連続して塗布し、加熱炉に導入させて100 $^{\circ}$ C、150 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、350 $^{\circ}$ Cでそれぞれ5分間の熱処理を行い、長尺状のインバーとポリイミド層の積層体を得た。この際、搬送中のインバーに張力をかけ、加熱炉中のガイドロールに押さえつけることにより、熱処理中のインバーを固定した。こ

10

20

30

40

50

の場合、ガイドロールが固定部材である。ガイドロールはインバーにのみ接触し、ポリイミド面には接触しないように配置した。この長尺状のインバーとポリイミド層の積層体を100 mm × 100 mmの大きさに切り出した試験用積層体の反りは0.4 mmであった。また、実施例1と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表1に示す。なお、ポリイミド前駆体溶液3をイミド化した単層ポリイミドフィルムの熱膨張係数は $56 \times 10^{-6} / K$ であり、ポリイミド前駆体溶液2をイミド化した単層ポリイミドフィルムの熱膨張係数は $0.5 \times 10^{-6} / K$ であった。

【0074】

[実施例6]

インバー上にポリイミド前駆体溶液4を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、インバーとポリイミドの試験用積層体を得た。この積層体の反りは0.1 mmであった。そして、実施例1と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0075】

[実施例7]

インバー上にポリイミド前駆体溶液5を、アプリケーションを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが10 μmとなるように塗布し、熱風オープンを用いて、100 で5分加熱した後、400 まで1 /分で昇温し加熱処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にし、インバーとポリイミドの試験用積層体を得た。この積層体の反りは0.2 mmであった。そして、実施例1と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0076】

[実施例8]

厚さ500 μm、150 × 150 mmのガラスの全面に、ポリイミド前駆体溶液2を、スピンコーターを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが25 μmとなるように塗布し、窒素オープンを用いて、100 で5分間加熱した後、360 まで4 /分で昇温して加熱処理を行い、ガラス上にポリイミド層を形成した。この場合、ガラスが塗工基材である。このポリイミド層上に幅10 mm、長さ30 mmのマスキングテープを貼った後、スパッタによりニッケルの厚み30 nmとなるように形成し、さらにガラスごとメッキ浴中に浸漬し、厚み5 μmとなるようにポリイミド層上に幅10 mm、長さ30 mmの開口部を有するニッケル層を形成した。続いて、マスキングテープを剥離した後、エキシマレーザー加工機（波長308 nm）をガラス側から照射するレーザーリフトオフにより、ポリイミド層をガラスから分離して、幅10 mm、長さ30 mm開口部を有するニッケル層とポリイミド層の試験用積層体を得た。次いで、ニッケル層の開口部内のポリイミド層をUV-YAGレーザー加工機により径50 μmの貫通孔で貫通させて、開口パターンを形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0077】

[実施例9]

ポリイミド前駆体溶液6を用いたこと、及び窒素オープンの代わりに熱風オープンを用いたこと以外は実施例8と同様にした。すなわち、ガラス上にポリイミド層を形成した後、開口部を有したニッケル層を形成して、開口部を有するニッケル層とポリイミド層の試験用積層体を得た。さらに、レーザーリフトオフによりポリイミド層をガラスから分離し、ポリイミド層に開口パターンを形成した。この積層体の特性を表1に示す。

【0078】

[実施例10]

ポリイミド前駆体溶液7を用いたこと以外は実施例8と同様にした。すなわち、ガラス上にポリイミド層を形成した後、開口部を有したニッケル層を形成して、開口部を有するニッケル層とポリイミド層の試験用積層体を得た。さらに、レーザーリフトオフによりポリイミド層をガラスから分離し、ポリイミド層に開口パターンを形成した。この積層体の

10

20

30

40

50

特性を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 1 ~ 1 8]

ポリイミド前駆体溶液 1 1 ~ 1 8 を用いたこと以外は実施例 8 と同様にした。すなわち、ガラス上にポリイミド層を形成した後、開口部を有したニッケル層を形成して開口部を有するニッケル層とポリイミド層の試験用積層体を得た。さらに、レーザーリフトオフによりポリイミド層をガラスから分離し、ポリイミド層に開口パターンを形成した。この積層体の特性及び使用したポリイミド前駆体を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

[実施例 1 9]

厚さ 1 0 0 μm 、幅 1 0 0 mm、長さ 3 0 m の、ロール状に巻き取られた長尺状のインバーを、ロール・ツー・ロール方式の加熱炉に装着し、該長尺状のインバーを長手方向に繰り出し、インバー上に、ポリイミド前駆体溶液 3 を、アプリケーションを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが 0 . 8 μm となるように塗布し、加熱炉に導入させて 1 0 0 で 5 分間の乾燥を行った。さらに、インバー上に形成されたポリイミド前駆体層上にポリイミド前駆体溶液 2 を、アプリケーションを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが 2 5 μm となるように塗布し、加熱炉に導入させて加熱炉に導入させて 1 0 0 で 5 分間の乾燥を行い、二層のポリイミド前駆体層を形成した。さらに、該二層のポリイミド前駆体層上にポリイミド前駆体溶液 3 を、アプリケーションを用いて、熱処理後のポリイミド層の厚みが 1 . 2 μm となるように塗布し、1 0 0 、 1 5 0 、 2 0 0 、 2 5 0 、 3 5 0

でそれぞれ 5 分間の熱処理を行い、長尺状のインバーとポリイミド層の積層体を得た。この際、搬送中のインバーに張力をかけ、加熱炉中のガイドロールに押さえつけることにより、熱処理中のインバーを固定した。この場合、ガイドロールが固定部材である。ガイドロールはインバーにのみ接触し、ポリイミド面には接触しないように配置した。この長尺状のインバーとポリイミド層の積層体を 1 0 0 mm \times 1 0 0 mm の大きさに切り出した試験用積層体の反りは 0 . 4 mm であった。また、実施例 1 と同様にして、金属層に開口部を形成すると共にポリイミド層に貫通孔（開口パターン）を形成した。この積層体の特性を表 1 に示す。なお、ポリイミド前駆体溶液 3 をイミド化した単層ポリイミドフィルムの熱膨張係数は $5 6 \times 1 0^{-6} / \text{K}$ であり、ポリイミド前駆体溶液 2 をイミド化した単層ポリイミドフィルムの熱膨張係数は $0 . 5 \times 1 0^{-6} / \text{K}$ であった。この積層体の特性を表 1

【 0 0 8 1 】

[比較例 1]

ポリイミド前駆体溶液 8 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、インバーとポリイミド層の積層体を得た。この積層体の反りは 1 . 9 mm であった。この積層体の特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

[比較例 2]

ポリイミド前駆体溶液 3 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、インバーとポリイミド層の積層体を得た。この積層体の反りは 1 . 4 mm であった。この積層体の特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

[比較例 3]

ポリイミド前駆体溶液 9 を用いたこと以外は実施例 8 と同様にして、ガラス上にポリイミド層を形成した。レーザーリフトオフを行ったところ、ポリイミド層が黒く変色し脆くなり、良好なポリイミドフィルムは得られなかった。この積層体の特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

[比較例 4]

ポリイミド前駆体溶液 1 0 を用いたこと以外は実施例 8 と同様にしたところ、この積層体の反りは 1 . 1 mm であった。この積層体の特性を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

[比較例 5]

シート状のインバー（厚さ 1 0 0 μm 、1 0 0 mm \times 1 0 0 mm）とポリイミドフィルム（カプトン EN - A、厚さ 2 5 μm 、9 0 mm \times 9 0 mm）を、エポキシ樹脂系接着剤を用いて接着し、バッチプレスで加圧しながら 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 0 分保持し、ポリイミドとインバーの積層体を得た。このポリイミドフィルムの熱膨張係数は異方性があり、一方は $6.2 \times 10^{-6} / \text{K}$ であり、これと直交する方向は $13.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ であった。この積層体はポリイミドの熱膨張係数が $13.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ の方向に沿って反りが発生しており、反りは 0.6 mm であった。この積層体の特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

得られた積層体のインバー表面にドライフィルムレジストをラミネートし、ドライフィルムレジストをパターニングし、そのパターンに沿ってインバーを塩化第二鉄水溶液でエッチングし、幅 3 mm、長さ 1 0 mm の金属層の開口部を形成した。また、この開口部内のポリイミドに UV - Y A G レーザー加工機により、径 5 0 μm の貫通孔となるように開口パターンの形成を試みたが、貫通孔内の壁面のポリイミド層と接着剤の界面で凹凸が発生し、良好な開口パターンは形成できなかった。

【 0 0 8 7 】

【 表 1 】

	ポリイミド 前駆体	ポリイミド層			反り (mm)	接着力	500nm 透過率 (%)	400nm 透過率 (%)	355nm 透過率 (%)	308nm 透過率 (%)	開口パターン 形成性	塗工基材 分離性
		分割 形成	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)	熱膨張係数 等方性								
実施例	1	なし	4.8	○	0.3	○	83.2	31.1	0.1	0.0	○	—
実施例	1	なし	5.0	○	0.5	○	83.1	31.0	0.1	0.0	○	—
実施例	1	あり	4.7	○	0.1	○	83.6	31.2	0.1	0.0	○	—
実施例	2	なし	3.8	○	0.2	○	82.0	12.5	0.0	0.0	○	—
参考例	3、2	なし	9.6	○	0.5	◎	33.3	0.0	0.0	0.0	○	—
実施例	4	なし	-1.8	○	0.0	○	81.0	6.4	0.0	0.0	○	—
参考例	5	なし	9.5	○	0.6	△	25.0	0.0	0.0	0.0	○	—
実施例	2	なし	3.5	○	0.1	△	82.6	12.6	0.0	0.0	○	○
参考例	6	なし	8.1	○	0.0	△	65.9	0.0	0.0	0.0	○	○
参考例	7	なし	7.8	○	0.1	△	85.0	34.1	0.4	0.1	○	○
参考例	11	なし	7.4	○	0.1	○	78.0	0.4	0.0	0.0	○	○
実施例	12	なし	10	○	0.7	△	84.0	78.2	0.0	0.0	○	○
実施例	13	なし	4	○	0.2	○					○	○
実施例	14	なし	-6.1	○	0.0	△					○	○
実施例	15	なし	-4.7	○	0.0	○					○	○
参考例	16	なし	6.2	○	0.5	○					○	○
実施例	17	なし	3.3	○	0.2	○					○	○
参考例	18	なし	7	○	0.5	△				0.0	○	○
参考例	3、2、3	なし	9.4	○	0.4	◎				0.0	○	—
比較例	1	なし	68.1	○	1.9	○	88.1	84.0	19.0	0.1	○	—
	2	なし	61.2	○	1.4	◎	29.0	0.0	0.0	0.0	○	—
	3	なし	18.9	○	—	—	89.9	88.0	84.0	19.0	×	×
	4	なし	21.0	○	1.1	△	88.8	77.8	46.3	0.1	○	○
	5	なし	6.2/13.0	×	0.6	◎	31.0	0.0	0.0	0.0	×	—

【 表 2 】

(単位:g)

	合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14	合成例 15	合成例 16	合成例 17	合成例 18
ポリイミド前駆体	11	12	13	14	15	16	17	18
ジアミン	6.3458		8.7693	7.4588	7.207			
TFMB								
AAPBZI							6.4992	
PPD						4.1617		
AAPBZO		8.0298						6.5153
BPDA	8.6542				1.9638		8.5008	8.4847
PMDA			5.1794	7.3844	5.8292	7.7915		
ODPA			1.0513					
NTCDA						3.0467		
CBDA		6.9702						
DMAC	85		85	85	85	85	85	85
NMP		85						
得られたポリイミド前駆体の状態	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体	粘稠な透明の液体

【 符号の説明 】

【 0 0 8 9 】

1 : 金属層、 1a : 開口部、 2 : ポリイミド層、 2a : 貫通孔、 3 : 開口パターン、 4 : 蒸着

10

20

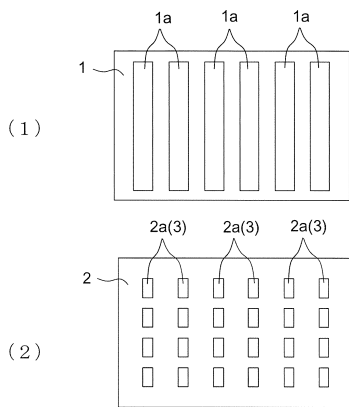
30

40

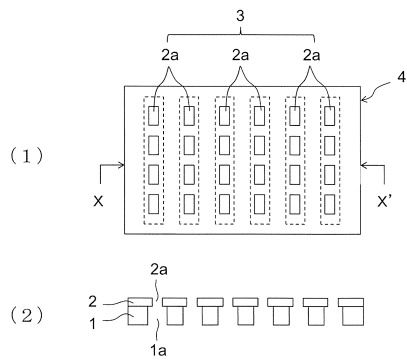
50

マスク。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 裕明
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 平石 克文
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 王 宏遠
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 石山 貴也
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 山本 一郎

- (56)参考文献 特開2015-145525(JP,A)
特開2010-283262(JP,A)
国際公開第2015/041190(WO,A1)
特開2016-074938(JP,A)
特開2008-255433(JP,A)
特開2008-255435(JP,A)
特開2016-106180(JP,A)
特開2015-059262(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/04
H01L 51/50
H05B 33/10
C08G 73/10