

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5152104号  
(P5152104)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl. F I  
**H O 1 L 23/14 (2006. 01)** H O 1 L 23/14 R  
**B 3 2 B 9/04 (2006. 01)** B 3 2 B 9/04  
**C O 8 G 73/10 (2006. 01)** C O 8 G 73/10

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-137090 (P2009-137090)	(73) 特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(22) 出願日	平成21年6月8日 (2009. 6. 8)	(72) 発明者	奥山 哲雄 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(65) 公開番号	特開2010-283262 (P2010-283262A)	(72) 発明者	涌井 洋行 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(43) 公開日	平成22年12月16日 (2010. 12. 16)	(72) 発明者	岡本 淳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
審査請求日	平成24年5月17日 (2012. 5. 17)	(72) 発明者	土屋 俊之 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機層とポリイミドフィルムから少なくとも構成されてなる積層体の該ポリイミドフィルム上に半導体素子が形成され、該ポリイミドフィルムが芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造（骨格）を有する芳香族ジアミン類との反応によって得られるポリイミドフィルムであり、該無機層と該ポリイミドフィルム層の間にシランカップリング層を有し、該シランカップリング層の厚さが100nm以下であり、該積層体は、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、該ポリイミドフィルムが、該シランカップリング層を介して貼り合わされた積層体であって、フィルムの長さ方向と幅方向でいずれもの線膨張係数が、 $-5 \text{ ppm} / \sim +6 \text{ ppm} /$  であり、積層体のフィルムと無機層との180度剥離強度が1N/cm以上10N/cm以下であることを特徴とする半導体素子付加積層体。

10

【請求項 2】

該ポリイミドフィルムの厚さが1μm～50μmであり、無機層と接している側のポリイミド層少なくとも3μmの部分には20nm以上長径を持つ粒子を含有しないことを特徴とする請求項1に記載の半導体素子付加積層体。

【請求項 3】

半導体素子が太陽電池であることを特徴とする請求項1又は2いずれかに記載の半導体素子付加積層体。

【請求項 4】

20

半導体素子が薄膜トランジスターを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 いずれかに記載の半導体素子付加積層体。

【請求項 5】

少なくとも無機層とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体の該ポリイミドフィルム上に半導体素子が形成された半導体素子付加積層体の製造方法であって、該ポリイミドフィルムは芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られ、線膨張係数が、フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも  $-5 \text{ ppm} / \sim +6 \text{ ppm} /$  であり、かつ少なくとも一面の表面粗さがP-V値で  $15 \text{ nm}$  以下であり、該無機層はガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理してなり、該ポリイミドフィルムの表面粗さがP-V値で  $15 \text{ nm}$  以下である一面と、該無機層のシランカップリング処理された面とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層することを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の半導体素子付加積層体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイス作成などに使用される積層体であって、線膨張係数が低めの特定範囲にある、耐熱性と絶縁性に優れた薄いポリイミドのフィルムとそれとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた半導体形成用積層体およびこれを利用した、半導体素子が形成された半導体素子付加積層体に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、 $-269 \sim 300$  までの広い温度範囲での物性変化が極めて少ないために、電気および電子分野での応用、用途が拡大している。電気分野では、例えば車両用モーターや産業用モーター等のコイル絶縁、航空機電線および超導電線の絶縁等に使用されている。一方、電子分野では、例えばフレキシブルプリント基板や、半導体実装用フィルムキャリアのベースフィルム等に利用されている。このようにポリイミドフィルムは、種々の機能性ポリマーフィルムの中でも極めて信頼性の高いものとして、電気および電子分野で広く利用されている。

30

【0003】

また、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーザーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料として、従来、セラミックが用いられていた。セラミックからなる基材は耐熱性を有し、近年における情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得る。しかし、セラミックはフレキシブルでなく、薄くできないので使用できる分野が限定される。

そのため、有機材料からなるフィルムを電子部品の基材として用いる検討がなされ、ポリイミドからなるフィルム、ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムが提案されている。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるのでフィルムを薄くできるという長所を備えている。

40

これらのポリイミドフィルムは、一般的に線膨張係数が大きく温度変化による寸法変化が著しくて微細な配線をもつ回路の製造に適さない点等が問題となり、使用できる分野が限定される。このように、耐熱性、高機械的物性、フレキシブル性を具備した基材用として十分な物性のフィルムは未だ得られていない。

引張弾性率を高くしたポリイミドフィルムとして、ベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムが提案されている（特許文献 1 参照）。このポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを誘電層とするプリント配線板も提案されている（特許文献 2、特許文献 3 参照）。

これらのベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、引張破断強度、引張弾性率で改良され、線膨張係数において満足

50

し得る範囲のものとなっているが、その優れた機械的物性の反面で、薄くすればするほど取り扱い上も困難となり、機械的、力学的に不十分であるなどの課題を有していた。

【 0 0 0 4 】

これらのポリイミドフィルム上に熱可塑性樹脂などの接着剤層を設け他の構造補強物を設ける試みもなされているが、構造上の改良においては満足し得ても、これら熱可塑性樹脂の耐熱性の低さは折角のポリイミドフィルムの耐熱性を台無しにする傾向を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 0 6 - 0 5 6 9 9 2 号公報

【特許文献 2】特表平 1 1 - 5 0 4 3 6 9 号公報

【特許文献 3】特表平 1 1 - 5 0 5 1 8 4 号公報

【 0 0 0 6 】

半導体薄膜のなかでも Si については、線膨張係数が 3 ppm / 程度であり、この薄膜を基板上に堆積させる場合、基板と薄膜の間の線膨張係数の差が大きいと、薄膜中に応力が溜まり、性能の劣化や、薄膜の反り、剥がれをもたらす原因となる。特に薄膜作成プロセス中に高温が加わる場合、温度変化の間に、基板と薄膜の間の線膨張係数の差に起因する応力が大きくなることになる。

低温ポリシリコン薄膜トランジスタの作成においては、脱水素化工程において、450 2 時間といった処理も必要な場合がある。また、水素化アモルファスシリコン薄膜作成には 2 0 0 から 3 0 0 程度の温度を基板に加える事がありえる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

回路配線作成および半導体形成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、半導体作成時に高温のプロセスでも剥がれる事無く、薄膜堆積などが行なえる、半導体素子が形成された半導体素子付加積層体を提供する。

回路配線作成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なう際、寸法安定性に劣る形状の変わるフィルムではデバイス作成のための位置決め困難の為、寸法安定性に優れた固い基板に固定し、デバイス作成後にこの固い基板を剥がす方法において、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体が求められていた。これによって、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使い、フィルム上のデバイス作成が安定的に精度よく実施することができる。

また、フィルムを剥がす事無くそのまま、金属放熱板付き基板として放熱機能を付け加えたもの、金属補強基板による耐久性、耐衝撃性向上した基板として、使用することも出来る。

また、薄型化が進む単結晶および多結晶 Si による太陽電池には薄くなる為、割れ易く、プロセス中のハンドリング、そして、出来上がった後の耐久性に問題があったが、ポリイミドフィルムを貼ることによる補強基板としての利用もできる。

また、ウエハ上にワニス塗り、その後剥がしてフィルム化した場合は、ウエハに同心円状の膜厚分布が出来ることや、フィルムの表と裏での構造の違いから、剥がしたときに反りのでるフィルムとなること、適度な剥離強度を維持し剥離を持ち、フィルムとして物性を保たせる事が難しく、別途作成したフィルムを貼る場合にはウエハ、ガラスなどの狭い面積での膜厚はきわめて同一性が高く、先に回路を作った後で貼り付けることも、貼り付けた後で、回路を作成することも可能となり、回路製作に適している。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは鋭意検討した結果、線膨張係数が低めの特定範囲にあり、耐熱性、フレキ

10

20

30

40

50

シブル性をより高いレベルで具備したポリイミドのフィルムとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された耐熱性と絶縁性に優れた積層体とが、電子デバイス作成などに使用される際に極めて有意であることを見出した。

すなわち本発明は以下の構成からなる。

1. 無機層とポリイミドフィルムから少なくとも構成されてなる積層体の該ポリイミドフィルム上に半導体素子が形成され、該ポリイミドフィルムが芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造(骨格)を有する芳香族ジアミン類との反応によって得られるポリイミドフィルムであり、該無機層と該ポリイミドフィルム層の間にシランカップリング層を有し、該シランカップリング層の厚さが100nm以下であり、該積層体は、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、該ポリイミドフィルムが、該シランカップリング層を介して貼り合わされた積層体であって、フィルムの長さ方向と幅方向でいずれもの線膨張係数が、 $-5\text{ ppm} / \sim +6\text{ ppm} /$ であり、積層体のフィルムと無機層との180度剥離強度が1N/cm以上10N/cm以下であることを特徴とする半導体素子付加積層体。

10

2. 該ポリイミドフィルムの厚さが $1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、無機層と接している側のポリイミド層少なくとも $3\text{ }\mu\text{m}$ の部分には20nm以上長径を持つ粒子を含有しないことを特徴とする1.に記載の半導体素子付加積層体。

3. 半導体素子が太陽電池であることを特徴とする1.又は2.いずれかに記載の半導体素子付加積層体。

20

4. 半導体素子が薄膜トランジスターを含むことを特徴とする1.又は2.いずれかに記載の半導体素子付加積層体。

5. 少なくとも無機層とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体の該ポリイミドフィルム上に半導体素子が形成された半導体素子付加積層体の製造方法であって、該ポリイミドフィルムは芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られ、線膨張係数が、フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも $-5\text{ ppm} / \sim +6\text{ ppm} /$ であり、かつ少なくとも一面の表面粗さがP-V値で15nm以下であり、該無機層はガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理してなり、該ポリイミドフィルムの表面粗さがP-V値で15nm以下である一面と、該無機層のシランカップリング処理された面とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層することを特徴とする1.~4.いずれかに記載の半導体素子付加積層体の製造方法。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明のガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られる100~200の線膨張係数が(フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも) $-5\text{ ppm} / \sim +6\text{ ppm} /$ であるポリイミドフィルムの一面とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であって、積層体のフィルムと無機層との180度剥離強度が1N/cm以上10N/cm以下であり、ポリイミドフィルムの貼り合わされた面が表面粗さ、P-V値で15nm以下である積層体は、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成し、さらに電子部品を搭載して電子デバイスを作成する時に、薄いフィルムであっても寸法安定性に優れた無機基板に積層され固定されていることで精密な位置決めができ、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、デバイス作成後に必要に応じてこの無機基板を剥がす際にも、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体であるため、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使うことが可能であり、フィルム上のデバイス作成が安定的に精度よく実施することができ、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成した電子デバイス作成などに極めて有意義である。

40

【発明を実施するための形態】

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明の積層体におけるポリイミドのフィルムにおけるポリイミドの種類は、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られるポリイミドのフィルムの線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が  $-5 \text{ ppm} / \sim +6 \text{ ppm} /$  となるポリイミドであれば特に限定されないが、芳香族テトラカルボン酸類（無水物、酸、およびアミド結合性誘導体を総称して類という、以下同）と芳香族ジアミン類（アミン、およびアミド結合性誘導体を総称して類という、以下同）とを反応させて得られるポリアミド酸溶液を流延、乾燥、熱処理（イミド化）してフィルムとなす方法で得られるポリイミドフィルムである。これらの溶液に用いられる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

10

本発明におけるポリイミドは、下記の芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸（無水物）類との組み合わせが好ましい例として挙げられる。

A．ピロメリット酸残基を有する芳香族テトラカルボン酸類、ベンゾオキサゾール構造（骨格）を有する芳香族ジアミン類との組み合わせ。

B．フェニレンジアミン骨格を有する芳香族ジアミン類とビフェニルテトラカルボン酸骨格を有する芳香族テトラカルボン酸類との組み合わせ。

中でも特にA．のベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン残基を有するポリイミドの組み合わせが好ましい。

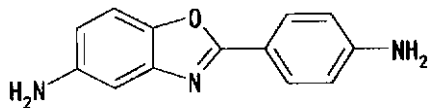
ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類の分子構造は特に限定されるものではなく、具体的には以下のものが挙げられる。

20

## 【 0 0 1 1 】

## 【化1】

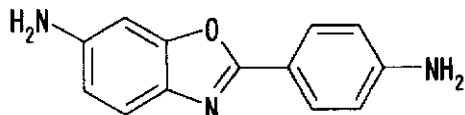
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



## 【 0 0 1 2 】

## 【化2】

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

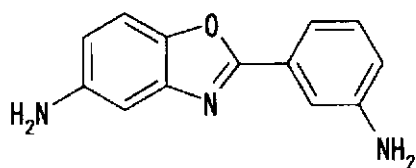


30

## 【 0 0 1 3 】

## 【化3】

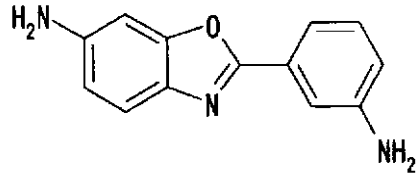
5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



40

## 【 0 0 1 4 】

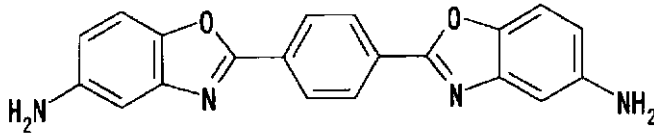
【化4】

6-アミノ-2-(*m*-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール

【0015】

10

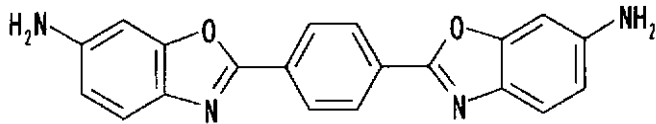
【化5】

2,2'-*p*-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)

【0016】

20

【化6】

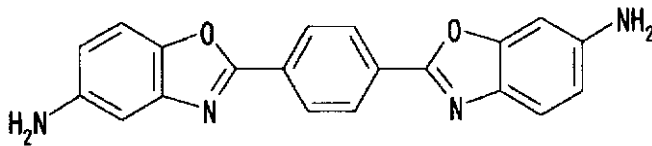
2,2'-*p*-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)

【0017】

30

【化7】

1-(5-アミノベンゾオキサゾロ)-4-(6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン

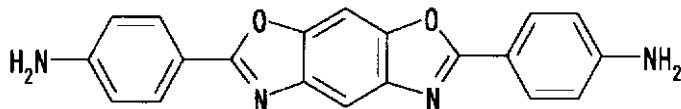


【0018】

40

【化8】

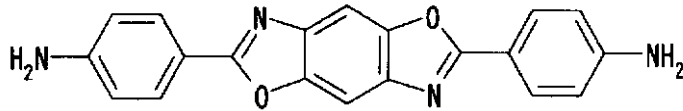
2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



【0019】

## 【化9】

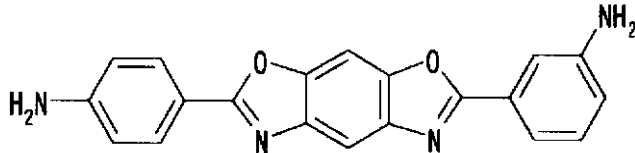
2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



## 【0020】

## 【化10】

2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール

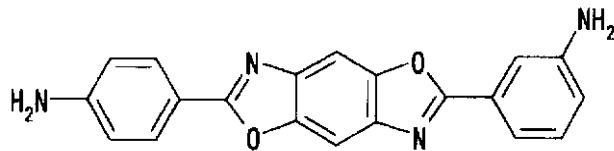


10

## 【0021】

## 【化11】

2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール

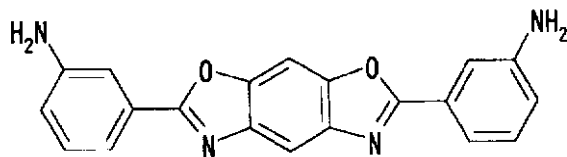


20

## 【0022】

## 【化12】

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール

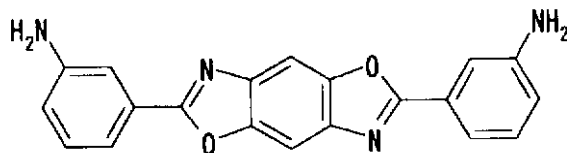


30

## 【0023】

## 【化13】

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



40

## 【0024】

これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましく、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾールがより好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ(アミノフェニル)ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である(例;上記「化1」~「化4」に記載の各化合物)。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

50

## 【 0 0 2 5 】

本発明においては、全ジアミンの30モル%以下であれば下記に例示されるジアミン類を一種または二種以上を併用しても構わない。そのようなジアミン類としては、例えば、

4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、m - フェニレンジアミン、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - アミノベンジルアミン、p - アミノベンジルアミン、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - メチルフェニル]プロパン、2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 2 - [4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - 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、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4' - ビス[(3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4' - ビス[3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス[4 - (4 - アミノ

10

20

30

40

50



- , -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)-, -ジメチルベンジル]ベンゼン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5,5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4,5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジピフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5,5'-ジピフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4,5'-ジピフェノキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4-ピフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5-ピフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4-ピフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-5'-ピフェノキシベンゾフェノン、1,3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-4-ピフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-4-ピフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-5-ピフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-5-ピフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2,6-ビス[4-(4-アミノ-, -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾニトリルおよび上記芳香族ジアミンの芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数1~3のアルキル基またはアルコキシル基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数1~3のハロゲン化アルキル基またはアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

10

20

30

【0026】

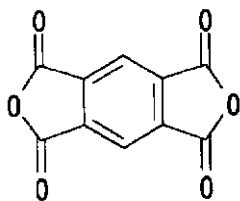
<芳香族テトラカルボン酸無水物類>

本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

【0027】

【化14】

ピロメリット酸無水物

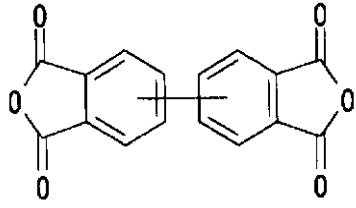


40

【0028】

【化15】

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物

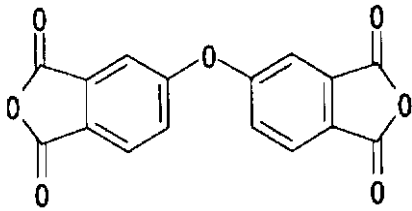


【0029】

10

【化16】

4,4'-オキシジフタル酸無水物

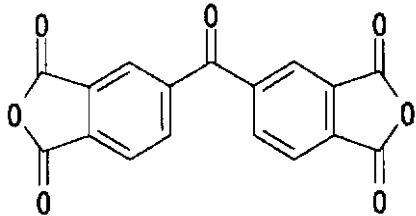


【0030】

20

【化17】

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

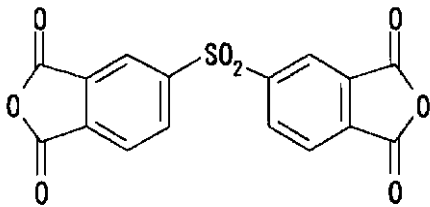


30

【0031】

【化18】

3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物

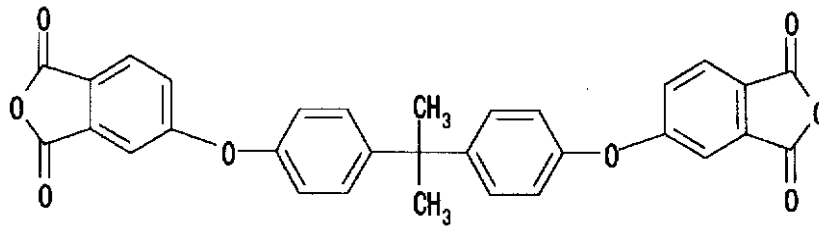


40

【0032】

## 【化19】

## 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



10

## 【0033】

これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

## 【0034】

芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とを反応（重合）させてポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの重量が、通常5～40重量%、好ましくは10～30重量%となるような量が挙げられる。

20

## 【0035】

ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0～80の温度範囲で、10分～30時間連続して攪拌および/または混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の重量は、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25）で、送液の安定性の点から、好ましくは10～2000 Pa・sであり、より好ましくは100～1000 Pa・sである。

30

## 【0036】

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸溶液を製造するのに有効である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封止剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001～1.0モルである。

40

重合反応により得られるポリアミド酸溶液から、ポリイミドフィルムを形成するためには、ポリアミド酸溶液を支持体上に塗布して乾燥することによりグリーンフィルム（自己支持性の前駆体フィルム）を得て、次いで、グリーンフィルムを熱処理に供することでイミド化反応させる方法が挙げられる。支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

## 【0037】

本発明におけるポリイミドのフィルムにおいては、そのポリイミド中に滑剤を添加・含

50

有せしめて、層（フィルム）表面に微細な凹凸を付与し層（フィルム）の接着性などを改善することが好ましい。滑剤としては、無機や有機の  $0.03 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$  程度の平均粒子径を有する微粒子が使用でき、具体例として、酸化チタン、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、燐酸水素カルシウム、ピロ燐酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、粘土鉱物などが挙げられる。

これらの微粒子はフィルムに対して好ましくは、 $0.20 \sim 2.0$  質量%の範囲で含有させることが必要である。微粒子の含有量が  $0.20$  質量%未満であるときは、接着性の向上がそれほどなく好ましくない。一方  $2.0$  質量%を超えると表面凹凸が大きくなり過ぎ接着性の向上が見られても平滑性の低下を招くなどによる課題を残し好ましくない。

後述する接着剤層を薄くするためには、滑材の粒子径は接着剤層厚に比べ同程度かそれ以下である事が望ましい。ただし、無機層と接している側のポリイミド層少なくとも  $3 \mu\text{m}$  の部分には  $20 \text{ nm}$  以上長径を持つ粒子は入っていない。このことにより、無機層と接している側のポリイミド層は平滑となり、平滑な無機層との原子レベルで見た接触確率が上がり、接着に好適となる。また好ましくは、無機層と接している側のポリイミド層の  $5 \mu\text{m}$  以上の部分が  $20 \text{ nm}$  以上長径を持つ粒子は入っていない事が好ましい。

#### 【0038】

本発明におけるポリイミドフィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましく、更に好ましくは、 $39 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  である。これらのフィルムの厚さ斑も  $20\%$  以下であることが好ましい。 $1 \mu\text{m}$  以下では、厚さの制御が困難であり、無機層と剥がす事が困難となる。 $50 \mu\text{m}$  以上では、フィルムの作成が困難であり、剥がすときに、フィルムの折れ曲がりなどがおきやすい。これらのフィルムを使用することで、

センサーなどの素子の高性能化や電子部品の軽小短薄に大きく貢献できる。

本発明におけるポリイミドフィルムの  $30$  から  $300$  の間の平均の線膨張係数は、 $-5 \text{ ppm}/$   $\sim +10 \text{ ppm}/$  であり、好ましくは、 $-3 \text{ ppm}/$   $\sim +5 \text{ ppm}/$  である。この範囲から外れると、無機基板との線膨張係数の大きさの差が大きくなる為、熱を加えるプロセス中にフィルムと無機層が剥がれ易くなり、使用困難である。また、問題とする本発明におけるポリイミドフィルムの線膨張係数は  $30$  から  $300$  の間の平均の値を用いているが、用途によって、注目する温度範囲は変わり、高温でのプロセスを考慮して、 $30$  から  $400$  の範囲を調べる場合、 $100$  から  $400$  の範囲の場合もあり、リフロープロセスを念頭において、 $50$  から  $280$  の範囲を調べる場合、使用温度範囲として、 $-50$  から  $150$  の範囲を重視する場合もありえる。

#### 【0039】

本発明におけるシランカップリング剤は、特に限定されるものではないが、アミノ基或はエポキシ基を持ったものが、好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、

2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、

N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチ

ル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、  
 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メル  
 カプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ピ  
 ス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエ  
 トキシシラン、トリス-(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、クロロメ  
 チルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン  
 などが挙げられる。

このうち好ましいものとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチ  
 ルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラ  
 ン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロ  
 ピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシ  
 シリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキ  
 シクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシ  
 シラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル  
 トリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメト  
 キシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン  
 などが挙げられる。

プロセスで耐熱性を要求する場合、Siとアミノ基の間を芳香族でつないだものが望ま  
 しい。

#### 【0040】

本発明におけるシランカップリング剤の処理方法としては、シランカップリング剤の溶  
 液を無機層に塗布乾燥し熱処理する方法、シランカップリング剤の溶液中にポリイミドフ  
 ィルムを浸漬した後に乾燥し熱処理する方法、ポリイミドフィルム作成時に添加し、フィ  
 ルム作成と同時にカップリング剤処理する方法を例示出来る。また、処理中のpHが性能  
 に大きく影響する事が知られており、適宜pHを調整すればよい。

#### 【0041】

本発明におけるガラス板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス(96%シリカ)、ソ  
 ーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス(パイレック  
 ス：登録商標)、ホウケイ酸ガラス(無アルカリ)、ホウケイ酸ガラス(マイクロシート  
 )、アルミノケイ酸塩ガラスが含まれる。中でも線膨張係数が5ppm/以下のものが  
 望ましく、液晶用ガラスのコーニング1753、旭硝子AN100などが望ましい。

#### 【0042】

本発明におけるセラミック板としては、  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mullite、AlN、SiC、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG+C  
 aZrO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Crystallized glass+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz  
 、BSG+Quartz、BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb-BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Glass-ceramic、ゼロデュア材な  
 どの基盤用セラミックスが含まれる。

#### 【0043】

本発明におけるシリコンウエハとしては、n型或はp型にドーピングされたシリコンウ  
 エハ、イントリンシックシリコンウエハ全てが含まれ、また、シリコンウエハの表面に  
 酸化シリコン層や、各種薄膜が堆積されたシリコンウエハも含まれる。

シリコンウエハのほか、ゲルマニウム、シリコン-ゲルマニウム、ガリウム-ヒ素、アル  
 ミニウム-ガリウム-インジウム、窒素-リン-ヒ素-アンチモンがよく用いられてい  
 る。InP(インジウム燐)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(酸化亜鉛)やCdTe(カドミウム  
 テルル)、ZnSe(セレン化亜鉛)などの汎用の半導体ウエハが含まれる。

#### 【0044】

本発明における金属としては、W、Mo、Pt、Fe、Ni、Auといった単一元素金  
 属、インコネル、モネル、ニモニック、炭素銅、Fe-Ni系インバー合金、スーパーイ  
 ンバー合金、といった合金が含まれる。また、上記の金属に、他の金属層、セラミック層  
 を付加している、多層金属板も含まれる。この場合付加層との全体のCTEが低ければ、

主金属層にCu、Alなども用いられる。付加金属層として使用される金属としては、ポリイミドフィルムとの密着性を強固にするもの、拡散がないこと、耐薬品性や耐熱性が良いこと等の特性を有するものであれば限定されるものではないが、クロム、ニッケル、TiN、Mo含有Cuが好適な例として挙げることができる。

【0045】

本発明における線膨張係数は、30から300の間で測った平均値をCTEとして算出している。金属やセラミックスではこの温度範囲で変化がない事が多いが、ポリイミドフィルムではこの温度範囲で、CTEが変化する事があるが、測定下限を0、30、50といったものに置き換えてもよく、測定上限を200、300、400に置き換えることも可能である。

10

【0046】

本発明における線膨張係数が $-5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  ~  $+6\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られる芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造(骨格)ポリイミドフィルムの張り合わされた面の表面粗さが、P-V値で15nm以下である面と、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理し、シランカップリング処理された面と、ポリイミドフィルムとを重ね合わせ、両者を加圧によって積層する積層体の製造方法における、加圧方法としては、大気中での通常のプレス或は真空中でのプレスが挙げられるが、全面の安定した剥離強度を得る為には、真空中でのプレスが好ましい。真空度は通常油回転ポンプによる真空で充分であり、10Torr以下程度あれば充分である。サンプルを押す好ましい圧力としては、1MPaから20MPa更に好ましくは3から10MPaである。

20

圧力が高いと、基板を破損する恐れがあり、圧力が低いと、密着しない部分が出る場合がある。好ましい温度としては150から400、更に好ましくは250から350で温度が高いと、フィルムにダメージを与え、温度が低いと、密着力が弱い。

本発明におけるプラズマ処理は、特に限定されるものではないが、真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理などがあり、フッ素を含むガス処理、イオン源を使ったイオン打ち込み処理、PBII法を使った処理、フレーム処理、イトロ処理なども含める。これらの中でも真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理が好ましい。

30

【0047】

本発明の積層体中のポリイミドフィルムの膜厚方向に貫通する非ポリイミド部分としては、特に限定はされるものではないが、好ましくは、Cu、Al、Ag、Auなどの金属を主たる成分としている金属で充填されているもの、機械式のドリルやレーザー穴あけによって形成された空孔、および、空孔の壁面に、金属膜がスパッタリング、無電解めっきシード層形成、などにより形成されているものが挙げられる。

【0048】

本発明の積層体の製造方法は、特に限定はされるものではないが、好ましくは、少なくとも無機層とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体の製造方法であって、該ポリイミドフィルムは芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られ、30~300の線膨張係数が、フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも $-5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  ~  $+6\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、かつ少なくとも一面の表面粗さがP-V値で15nm以下であり、該無機層はガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理してなり、該ポリイミドフィルムの表面粗さがP-V値で15nm以下である一面と、該無機層のシランカップリング処理された面とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層する積層体の製造方法である。

40

ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属の線膨張係数とポリイミドの線膨張係数の差が $-10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  ~  $+10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であるポリイミドフィルムの張り合わされた面が表面粗さで、P-V値で15nm以下より好ましくは10nm以下である面と積層することで、張り合わされた面の表面粗さがP-V値で15nm以下であることでより強固

50

に両者が密着し、さらに両者の線膨張係数の乖離が殆ど無く、そのため無機基板に積層された状態で電子デバイス作成時の高温に曝された際にも両者の剥離やフィルムの歪みが発生せず、精度よくデバイスを作成し得る。ポリイミドフィルムの張り合わされた面が表面粗さで、P-V値で2 nm以下のものを、作成して、維持することは困難である為に、実質のポリイミドフィルムの張り合わされた面が表面粗さで、P-V値で2 nm以上となる。

さらに無機基板とポリイミドフィルムとの両者間の180度剥離強度が1 N/cm以上10 N/cm以下であることが好ましい。180度剥離強度を1.5 N/cm以上より好ましくは2 N/cm以上更に好ましくは3 N/cm以上とすることによって、デバイス作成時の熱や応力によって剥がれず、かつ180度剥離強度を10 N/cm以下より好ましくは5 N/cm以下とすることにより無機基板に、無理な応力をためる事無く、安定的なデバイス作成が実施できる。

10

#### 【0049】

本発明の無機層とポリイミドフィルムの間には接着剤層が介在しない。ここで本発明という接着剤層はSiの成分重量比10%未満のものをさす。本発明では、無機層とポリイミドフィルムの間介在する層が、0.4 μm以上あるものは対象としていない。あるのはシランカップリング剤に由来するSiを10重量%以上多く含むもののみである。シランカップリング剤層を用いることで中間層を薄くできるので加熱中の脱ガス成分が少なく、ウェットプロセスにおいても溶出しにくく、仮に溶出が起きても微量にとどまるという効果が出る。

ただし、シランカップリング剤に由来する層は、耐熱性がある酸化ケイ素成分が多く、400度程度の温度での耐熱性があり、このシランカップリング剤由来する層は0.4 μm未満、通常作成すると、0.2 μm以下程度となり、使用する範囲として100 nm以下(0.1 μm以下)望ましくは、50 nm以下、更に望ましくは10 nmである。極力シランカップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、5 nm以下でも使用可能である。1 nm以下では、剥離強度が低下或は、部分的に付かない部分が出る恐れがあるため、1 nm以上であることが望ましい。

20

#### 【0050】

本発明の好ましい実施態様である本発明のフィルムを基板として使用する太陽電池は、上述した積層体のフィルム基材上に半導体からなる光電変換層を含む積層体が形成される。前記積層体は、太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換層を必須の構成として有し、通常、得られた電気エネルギーを取出すための電極層などをさらに有するものである。

30

以下、フィルム状太陽電池を構成するよう形成される上記積層体の典型例として、光電変換層を一对の電極層で挟んでなる積層構造を説明する。しかし光電変換層を何層か積み重ねた構成なども、PVD,CVDでの作製ならば、本発明の太陽電池といえる。本発明で形成される積層構造は以下に記載される態様に限定されず、従来技術の太陽電池が有する積層体の構成を適宜参照してよく、保護層や公知補助手段を付加してもよいものである。

上記一对の電極層における一方の電極層(以下、裏面電極層とも記載する)は、好ましくは、フィルム基材の一主面上に形成される。裏面電極層は自体公知の方法、例えばCVD(ケミカル・ベ-パ-・デポジション)法やスパッタ法によって、導電性無機材料を積層することによって得られる。導電性無機材料としては、Al、Au、Ag、Cu、Ni、ステンレス鋼などの金属薄膜や、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnを添加したもの)などの酸化物半導体系の導電材料などが挙げられる。裏面電極層の厚さは特に限定はなく、通常、30~1000 nm程度である。好ましくは、裏面電極層は金属薄膜である。また、一部の電極引き出しで、Agペーストといった真空を利用しない膜形成を使用しても、本発明の太陽電池といえる。

40

#### 【0051】

太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換層は、半導体からなる層であり、I族元素とIII族元素とVI族元素とからなる化合物半導体薄膜(カルコパイライト構造半導体薄膜)であるCuInSe<sub>2</sub>(CIS)膜、またはこれにGaを固溶したCu(

50

In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS)膜(以下、両者をまとめてCIS系膜ともいう)、シリコン系半導体からなる層である。シリコン系半導体には、薄膜シリコン層、無定形シリコン層、多結晶シリコン層などが挙げられる。光電変換層は、異なる半導体からなる複数の層を有する積層体であってもよい。また、色素を用いた光電変換層であっても良い。

薄膜シリコン層は、プラズマCVD法、熱CVD法、スパッタリング法、クラスターイオンビーム法、蒸着法などによって得られるシリコン層である。

無定形シリコン層は、実質的に結晶性をもたないシリコンからなる層である。実質的に結晶性をもたないことは、X線を照射しても回折ピークを与えないことによって確かめることができる。無定形シリコン層を得る手段は公知であり、そのような手段には、例えば、プラズマCVD法や熱CVD法などが含まれる。

10

多結晶シリコン層は、シリコンからなる微小結晶の集合体からなる層である。上述の無定形シリコン層とは、X線の照射により回折ピークを与えることによって区別される。多結晶シリコン層を得る手段は公知であり、そのような手段には、無定形シリコンを熱処理する手段などが含まれる。

本発明で用いる光電変換層は、シリコン系半導体層に限られず、例えば、厚膜半導体層であってもよい。厚膜半導体層とは酸化チタン、酸化亜鉛、ヨウ化銅などのペーストから形成される半導体層である。

半導体材料を光電変換層として構成する手段は公知の方法を適宜参照してよい。例えば、200~500の温度下で、SiH<sub>4</sub>にフォスフィン(PH<sub>3</sub>)を添加したガス中で高周波プラズマ放電を行うことで約20nmのa-Si(n層)を形成し、続いてSiH<sub>4</sub>ガスのみで約500nmのa-Si(i層)を形成し、続いてSiH<sub>4</sub>にジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)を添加して、約10nmのp-Si(p層)を形成することができる。

20

#### 【0052】

光電変換層を挟む一对の電極層のうち、フィルム基材とは反対側に設けられる電極層(以下、集電電極層ともいう)は、導電フィラーとバインダー樹脂を含む導電性ペーストを固めてなる電極層であったり、透明電極層であったりしてもよい。透明電極層としては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnを添加したもの)などの酸化物半導体系の材料を好ましく用いることができる。

かくして、本発明の好適な態様例である、透明電極/p型a-Si/i型a-Si/n型a-Si/金属電極/ポリイミドフィルムの順で積層されてなるフィルム状太陽電池が得られる。また、p層をa-Si、n層を多結晶シリコンとして、両者の間に薄いアンド-プa-Si層を挿入した構造にしてもよい。特に、a-Si/多結晶シリコン系のハイブリッド型にすると、太陽光スペクトルに対する感度が改善される。

30

太陽電池の作成においては、上記構成に加えて、反射防止層、表面保護層などを付加せしめてもよい。

#### 【0053】

本発明の薄膜トランジスター(TFT)としては、トランジスターを構成する半導体層および素子を構成する絶縁膜、電極、保護絶縁膜などが、薄膜を堆積させて作製されているものをいう。通常シリコンウェハのシリコンを半導体層として使用するものとは、区別する。通常薄膜を真空蒸着などのPVD(物理的蒸着)、プラズマCVDなどのCVD(化学的蒸着)といった、真空を利用する手法によって作製する。このため、シリコンウェハのように単結晶ではないものを含む。Siを使っても、微結晶シリコンTFT、高温ポリシリコンTFT、低温ポリシリコンTFT、酸化物半導体TFT、有機半導体TFTなどを含む。

40

#### 【実施例】

#### 【0054】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

#### 【0055】

1. ポリアミド酸の還元粘度 ( sp / C )

50



ポリマー濃度が0.2 g/dlとなるようにN-メチル-2-ピロリドン(又は、N,N-ジメチルアセトアミド)に溶解した溶液をウベローデ型の粘度管により30 で測定した。(ポリアミド酸溶液の調製に使用した溶媒がN,N-ジメチルアセトアミドの場合は、N,N-ジメチルアセトアミドを使用してポリマーを溶解し、測定した。)

## 2. ポリイミドフィルムなどの厚さ

マイクロメーター(ファインリ्यूフ社製、ミリトロン1245D)を用いて測定した。

## 3. ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

測定対象のポリイミドフィルムを、流れ方向(MD方向)および幅方向(TD方向)にそれぞれ100mm×10mmの短冊状に切り出したものを試験片とした。引張試験機(島津製作所製、オートグラフ(R) 機種名AG-5000A)を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmの条件で、MD方向、TD方向それぞれについて、引張弾性率、引張破断強度及び引張破断伸度を測定した。

### 【0056】

#### 4. 180度剥離強度

JIS C6471の180度剥離法に従って、試料の剥離強度は下記条件で180度剥離試験を行うことで求めた。

装置名	;	島津製作所社製	オートグラフAG-IS
測定温度	;	室温	
剥離速度	;	50mm/min	
雰囲気	;	大気	
測定サンプル幅	;	1cm	

### 【0057】

#### 5. 線膨張係数(CTE)

測定対象のポリイミドフィルムを、流れ方向(MD方向)および幅方向(TD方向)において、下記条件にて伸縮率を測定し、30~45、45~60、...と15の間隔での伸縮率/温度を測定し、この測定を300まで行い、全測定値の平均値をCTEとして算出した。

機器名	;	MACサイエンス社製	TMA4000S
試料長さ	;	20mm	
試料幅	;	2mm	
昇温開始温度	;	25	
昇温終了温度	;	400	
昇温速度	;	5/min	
雰囲気	;	アルゴン	

#### 6. PV値測定

表面形態の計測は表面物性評価機能付走査型プローブ顕微鏡(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製SPA300/SPI3800N)を使用した。計測はDFMモードで行い、カンチレバーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製DF3又はDF20を使用した。スキャナーはFS-20Aを使用し、走査範囲は2μm四方、測定分解能は512×512ピクセルとした。計測像については二次傾き補正を行った後、装置付属のソフトウェアでPV値を算出した。

#### 7. 無機粒子の平均粒子径

測定対象の無機粒子を後述のように溶媒に分散し、堀場製作所社製のレーザー散乱式粒度分布計LB-500により粒子径分布を求め、重量(体積)平均粒子径とCV値を算出した。

### 【0058】

#### [製造例1~2]

(ポリアミド酸溶液A1~A2の作成)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-

10

20

30

40

50

(*p*-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール 2 2 3 質量部、*N,N*-ジメチルアセトアミド 4 4 1 6 質量部を加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物 2 1 7 質量部、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス (DMAC-ST30、日産化学工業製) をシリカが表 1 記載量になるように加え、25 の反応温度で 2 4 時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液 A 1 ~ A 2 が得られた。

【0059】

【表 1】

	単位	製造例 1	製造例 2
ポリアミド酸溶液		A 1	A 2
滑材種		—	シリカ
滑材粒径	μm	—	0.08
滑材添加量	質量%	0	0.7

10

【0060】

〔製造例 3 ~ 4〕

(ポリアミド酸溶液 B 1 ~ B 2 の作成)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (BPDA) を入れ、*N,N*-ジメチルアセトアミドを導入し、均一になるようによく攪拌した後、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) を BPDA に当量になるように入れ、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス (DMAC-ST30、日産化学工業製) をシリカが表 2 記載量になるよう加え、25 の反応温度で 2 4 時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液 B 1 ~ B 2 が得られた。

20

【0061】

〔製造例 5〕

(ポリアミド酸溶液 C の作成)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、ピロメリット酸無水物 (PMDA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を当量で入れ、*N,N*-ジメチルアセトアミドに溶解し、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス (DMAC-ST30、日産化学工業製) をシリカが表 2 記載量になるよう加え、25 の反応温度で 2 4 時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液 C が得られた。

30

【0062】

【表 2】

	単位	製造例 3	製造例 4	製造例 5
ポリアミド酸溶液		B 1	B 2	C
滑材種		—	シリカ	—
滑材粒径	μm	—	0.08	—
滑材添加量	質量%	0	0.7	0

40

【0063】

〔ポリアミドフィルムの作成 1 ~ 6〕

50

製造例で得たポリアミド酸溶液を、ダイコーターを用いて鏡面仕上げしたステンレスチール製の無端連続ベルト上に塗布し（塗工幅 1 2 4 0 mm）、9 0 ~ 1 1 5 にて 1 0 分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して両端をカットし、それぞれのグリーンフィルムを得た。

得られたこれらのグリーンフィルムを、ピンシートが並んだ際にピン間隔が一定となるようにピンを配置したピンシートを有するピンテーターに通し、フィルム端部をピンにさしこむ事により把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なタルミ生じないようにピンシート間隔を調整し、最終ピンシート間隔が 1 1 4 0 mm、となるように搬送し、第 1 段が 1 7 0 で 2 分、第 2 段として 2 3 0 で 2 分、第 3 段 4 8 5 で 6 分の条件で加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、2 分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端部の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、褐色を呈するフィルム 1 ~ フィルム 6 のそれぞれのポリイミドフィルムを得た。得られた各ポリイミドフィルムの特性などの測定結果を表 3 に記載する。

【 0 0 6 4 】

〔ポリイミドフィルムの作成 7〕

ポリアミド酸溶液 A 1 を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A - 4 1 0 0（東洋紡績株式会社製）の無滑削面上に、コンマコーターを用いてコーティングし、1 1 0 にて 5 分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルム A 1 層と支持体との積層体をロール状に巻き取った。得られたポリアミド酸フィルム A 1 層の厚みはポリイミドフィルムになった後 3 0  $\mu\text{m}$  であった。

得られたポリアミド酸フィルム A 1 層と支持体との積層体のロール状物を製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液 A 2 をポリイミドフィルムになった後 8  $\mu\text{m}$  となるように、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルム A 1 層面にコーティングし、1 1 0 にて 2 0 分間乾燥することで、2 層構成のポリアミド酸フィルムを得た。この多層ポリアミド酸フィルムを支持体から剥離後、3 つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目 1 5 0  $\times$  2 分、二段目 2 2 0  $\times$  2 分、三段目 4 7 5  $\times$  4 分間の熱処理を行い、5 0 0 mm 幅にスリットして、多層ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムをフィルム 7 とした。

得られたポリイミドフィルムの特性などの測定結果を表 3 に記載する。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

フィルムNO.			1	2	3	4	5	6	7
ポリアミド酸			A1	A2	A1	B1	B2	C	A1,A2
厚み		$\mu\text{m}$	38	38	5	38	38	38	38
引張破断強度	MD	MPa	466	450	437	521	511	339	521
	TD		472	443	434	512	535	371	462
引張り弾性率	MD	GPa	7.3	7.1	6.9	9.4	8.4	3.2	5.9
	TD		6.9	7.1	7.2	9.2	8.3	4.1	4.1
伸度	MD	%	35.1	33.4	31.5	46.4	38.7	75.6	35.5
	TD		30.2	36.7	38.2	41.6	41.8	87.7	42.2
(CTE) 線膨張係数	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	2.9	2.2	1.5	9.6	9.1	14	5
	TD		3.1	2.8	1.4	9.7	8.9	16	5
PV値		nm	6.7	60.1	6.1	7.9	59.3	8.6	7.5 59.7

表中フィルムNO. 7 の PV 値で上段は A 1 面を下段は A 2 面の結果を示す。

【 0 0 6 6 】

《 実施例 1 》

シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)は、イソプロピルアルコールによって1%に希釈後、洗浄、乾燥済みのガラスコーティング#(100mm X 100mm)をスピコーターにて500rpmにて回転させそこに滴下させることで、全面を濡らした。滴下後30秒後に回転を止めると、見た目乾燥していた。これを130のホットプレート上で1分おき、その後真空プレスを行なった。

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 $10 + 2 \text{ Pa}$ 以下の真空度にて、 $10 \text{ MPa}$ の圧力で、300、10分のプレスを行なった。真空プレスを行なう前に、ポリイミド層フィルム1を使用して、このフィルムを真空プラズマ処理を行った。真空プラズマ処理は平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、真空チャンバー内にArガスを導入して、13.54MHzの高周波電力を導入することで処理時間は3分を行なった。

10

評価結果などを表4に示す。

【0067】

《実施例2》

無機層をシリコンウェハにした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表4に示す。

【0068】

《実施例3》

ポリイミド層を $5 \mu\text{m}$ のフィルム3にした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表4に示す。

20

【0069】

《実施例4》

シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)は、イソプロピルアルコールによって1%に希釈後、ポリイミドフィルムをこの液に浸漬した。3分浸漬後に、フィルムを取り出し、概略乾かした後に130の熱風乾燥機にて5分更に加熱乾燥させた。その後洗浄し、次に200に加熱したヒーター付きのウエハ用真空吸着盤にて、乾燥済みのSiウエハを真空吸着した後にシランカップリング剤液に浸漬後加熱乾燥させたポリイミドフィルム1を吸着盤上のウエハにローラーにて押さえつけ貼り付けを行い、ウエハ外周形状にポリイミドフィルムを切断した後、真空プレスを行なった。

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 $10 + 2 \text{ Pa}$ 以下の真空度にて、 $10 \text{ MPa}$ の圧力で、300、10分のプレスを行なった。真空プレスを行なう前に、ポリイミド層は、真空プラズマ処理を行った。評価結果などを表5に示す。

30

【0070】

《実施例5》

シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)をN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランにした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表5に示す。

【0071】

《実施例6》

ポリイミド層をフィルム7にしてA1面を貼付け面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表5に示す。

40

【0072】

《実施例7》

SiウエハをSUS403の3mm厚板とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表6に示す。

【0073】

《実施例8》

Siウエハを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板鏡面磨き面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表6に示す。

【0074】

50

【表 4】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3
使用フィルム		1	1	3
無機層種		ガラス板	Siウエハ	Siウエハ
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	725	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	1.5	3	3
シランカップリング 剤層厚さ	$\text{nm}$	15	15	4
剥離強度	$\text{N}/\text{cm}$	4.1	2.9	3.2

10

【0075】

【表 5】

	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6
使用フィルム		1	11	7
無機層種		Siウエハ	Siウエハ	Siウエハ
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	725	725	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	3
シランカップリング 剤層厚	$\text{nm}$	15	15	15
剥離強度	$\text{N}/\text{cm}$	3.9	2.7	2.9

20

【0076】

【表 6】

	単位	実施例 7	実施例 8	
使用フィルム		1	1	
無機層種		SUS304	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	1000	1000	
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	9.9	7.9	
シランカップリング 剤層厚	$\text{nm}$	15	15	
剥離強度	$\text{N}/\text{cm}$	2.8	3.2	

30

40

【0077】

《貫通部、回路部作成例 1》

実施例 1 で作成した積層体を作成に使うフィルム A 4 サイズに切断後にあらかじめ、CO<sub>2</sub>レーザーを電流値 12 A、周波数 200 Hz、ON 時間 24  $\mu\text{s}$ 、ショット回数 4 回にて、照射して、80  $\mu\text{m}$  の穴を開けてから積層体の作成を行なった。貼付け時に特に問題なく、実施例 1 と同様のフィルム貼り付けが実施できた。

50

この後に、開口部を有するステンレス製の枠を被せてスパッタリング装置内の基板ホルダーに固定した。基板ホルダーと、フィルム面は密着するように固定する。このため、基板ホルダー内に冷媒を流すことによってフィルムの温度を設定できる。次いでフィルム表面のプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件はアルゴンガス中で、周波数13.56MHz、出力200W、ガス圧1×10<sup>-3</sup>Torrの条件であり、処理時の温度は2、処理時間は2分間であった。次いで、周波数13.56MHz、出力450W、ガス圧3×10<sup>-3</sup>Torrの条件、ニッケル-クロム(クロム10質量%)合金のターゲットを用い、アルゴン雰囲気下にてDCマグネトロンスパッタリング法により、1nm/秒のレートで厚さ7nmのニッケル-クロム合金被膜(下地層)を形成し、次いで、基板の温度を2に設定するよう、基板のスパッタ面の裏面を2に温度コントロールした冷媒を中に流した、基板ホルダーのSUSプレートと接する状態でスパッタリングを行った。10nm/秒のレートで銅を蒸着し、厚さ0.25μmの銅薄膜を形成させた。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムを得た。銅およびNiCr層の厚さは蛍光X線法によって確認した。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムをプラスチック製の枠に固定し、硫酸銅めっき浴をもちいて、表記載厚さの厚付銅層を形成した。電解めっき条件は電解めっき液(硫酸銅80g/l、硫酸210g/l、HCl、光沢剤少量)に浸漬、電気を1.5Adm<sup>2</sup>流した。引き続き120で10分間熱処理乾燥し、各フィルムからの金属化ポリイミドフィルムを得た。

10

次に、当該銅薄膜の上に銅の電解メッキを施した。得られた金属化フィルムをプラスチック製の枠に固定し直し、硫酸銅メッキ浴をもちいて、厚さ4μmの厚付け銅メッキ層(厚付け層)を形成し、引き続き80で1分間乾燥し目的とする金属化ポリイミドフィルムを得た。

20

得られた金属化ポリイミドフィルムを使用し、フォトレジスト:FR-200、シプレー社製を塗布・乾燥後にガラスフォトマスクで密着露光し、さらに1.2質量%KOH水溶液にて現像した。次に、HClと過酸化水素を含む塩化第二銅のエッチングラインで、40、2kgf/cm<sup>2</sup>のスプレー圧でエッチングし、ライン/スペース=100μm/100μmのライン列ををテストパターンとして形成後、0.5μm厚に無電解スズメッキを行った。その後、125、1時間のアニール処理を行った。光学顕微鏡で観察して、だれ、パターン残りの無い良好なパターンが得られた。

【0078】

30

《貫通部作成例2》

実施例1で作成した積層体に、CO<sub>2</sub>レーザーを電流値12A、周波数200Hz、ON時間24μsec、ショット回数4回にて、照射して、80μmの穴を開けてから積層体の作成を行なった。フィルム部のみ穴が開いた、積層体が作成できた。

この後に貫通部、回路部作成例1と同様に、ライン/スペース=100μm/100μmのライン列ををテストパターンとして作成した。光学顕微鏡で観察して、だれ、パターン残りの無い良好なパターンが得られた。

【0079】

《貫通部作成例3》

実施例1で作成した積層体のポリイミド側に、CO<sub>2</sub>レーザーを電流値12A、周波数200Hz、ON時間24μsec、ショット回数4回にて、照射して、80μmの穴を開けてから、スパッタリングとめっきにより片面にCuを2μm付けた。スパッタリングにより下地NiCr層を20nm堆積させ、真空を破る事無くその上にCu層を200nm堆積させ、その後に電解めっきによって膜厚を2μmとした。その後に、粘着剤付きPETフィルムにより、Cuの付いていない側の面に貼り付け、その後に無電解めっきによりレーザー穴部分に無電解めっき層を付けた後に更に電解めっきを行ない、レーザー穴をCuによって充填させた。

40

この後に貫通部、回路部作成例1と同様にして、ライン/スペース=50μm/50μmのライン列ををテストパターンとして作成した。光学顕微鏡で観察して、だれ、パターン残りの無い良好なパターンが得られた。

50

## 【 0 0 8 0 】

## 《Si薄膜作成例》

真空プラズマCVD装置中に、実施例1で作成した積層体100mmX100mmのものを導入し、基板温度170℃にして反応ガスをSiH<sub>4</sub>を42sccmに対して、H<sub>2</sub>を14sccm導入して、真空プラズマCVD装置中の圧力を0.15Torrとして、放電を行ない、イントリンシックSi薄膜を作成した。薄膜を、大気中に取り出しても、反り、剥がれのない薄膜を得られていた。

同様にして、実施例2から8についてもSi薄膜を作製した。薄膜を、大気中に取り出しても、反り、剥がれのない薄膜を得られていた。

これら、実施例1から8で作成した積層体を使ったSi薄膜付き積層体をN<sub>2</sub>雰囲気加熱炉に入れ、400℃1時間後に除冷して取り出しても、反り、剥がれは生じていなかった。このことから、太陽電池薄膜、薄膜トランジスタ薄膜を作成するために十分な積層体であると考えられる。

10

## 【 0 0 8 1 】

## 《比較例1》

真空プレスを行なう前に、ポリイミド層は、真空プラズマ処理を行わない以外は、実施例1と同様にして実施した。評価結果などを表7に示す。

## 【 0 0 8 2 】

## 《比較例2》

真空プレスを行なう前に、シランカップリング剤をSiウエハ層に使わない以外は実施例1と同じにした。評価結果などを表7に示す。

20

## 【 0 0 8 3 】

## 《比較例3》

無機層をガラス板にした以外は比較例1と同様にして実施した。評価結果などを表7に示す。

## 【 0 0 8 4 】

## 《比較例4》

使用するフィルムをフィルム2にした以外は比較例1と同様にして実施した。評価結果などを表7に示す。

## 【 0 0 8 5 】

## 《比較例5》

使用するフィルムをフィルム4にした以外は比較例1と同様にして実施した。評価結果などを表8に示す。

30

## 【 0 0 8 6 】

## 《比較例6》

使用するフィルムをフィルム5にした以外は比較例1と同様にして実施した。評価結果などを表8に示す。

## 【 0 0 8 7 】

## 《比較例7》

無機層をガラス板にして、使用するフィルムをフィルム6にした以外は比較例1と同様にして実施した。評価結果などを表8に示す。

40

## 【 0 0 8 8 】

## 《比較例8》

ポリイミド層をフィルム7にしてA2面を貼付け面とした以外は実施例1と同様にして実施した。評価結果などを表8に示す。

## 【 0 0 8 9 】

【表 7】

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
使用フィルム		1	1	1	2
無機層種		Siウエハ	Siウエハ	ガラス板	Siウエハ
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	725	725	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5	3
シランカップリング剤層厚	$\text{nm}$	15	15	15	15
剥離強度	$\text{N}/\text{cm}$	0.05	0.05	0.03	0.04

10

【0090】

【表 8】

	単位	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 7
使用フィルム		4	5	6	7
無機層種		Siウエハ	Siウエハ	ガラス板	Siウエハ
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	725	725	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5	3
シランカップリング剤層厚	$\text{nm}$	15	15	15	15
剥離強度	$\text{N}/\text{cm}$	0.05	0.05	0.04	0.07

20

30

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明のガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られる線膨張係数が（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも） $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +6\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であるポリイミドフィルムの一面とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であって、積層体のフィルムと無機層との180度剥離強度が $1\text{N}/\text{cm}$ 以上 $10\text{N}/\text{cm}$ 以下であり、ポリイミドフィルムの貼り合わされた面が表面粗さ、P-V値で $15\text{nm}$ 以下である積層体は、極小薄のデバイス構造体などに有効に使用でき、さらに必要に応じてこの無機基板を剥がすこともスムーズにでき、極薄の絶縁性、耐熱性、寸法安定性に優れたポリイミドフィルム上に、精度よく回路やデバイス形成ができ、それ故に、アモルファスSi薄膜太陽電池、SeやCIGS系化合物半導体薄膜太陽電池基板およびこれらを使った太陽電池、また、薄型化が進む単結晶および多結晶Siによる太陽電池にポリイミドフィルムを貼ることによる補強基板としての利用、アモルファスシリコンや低温ポリシリコンによる薄膜トランジスターにより駆動および、その他の演算を行なう表示デバイス基板、およびこれらを利用した表示デバイス、上記を更に、無機基板から剥がすことによる、ポリイミド単体化した太陽電池や、表示デバイス。これらへの金属放熱板付き基板として放熱機能を付け加えたもの、金属補強基板による耐久性、耐衝撃性向上した、太陽電池や、表示デバイス。ガラス基板利用の表示素子への付加基板およびこれらの回路上に薄膜デ

40

50



バイス、薄膜センサー、電子素子を付け加えることで出来る複合デバイスなどに有効に使用できる。

これらの極小薄のセンサーなどのデバイス構造体の製造にとってきわめて有意義であり、産業界への寄与は大きい。

---

フロントページの続き

(72)発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

審査官 坂本 薫昭

(56)参考文献 特開平02-049475(JP,A)  
特開平06-056992(JP,A)  
特表平11-504369(JP,A)  
特開平11-505184(JP,A)  
特開2008-184558(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 23/14  
B32B 9/04  
C08G 73/10