

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年11月2日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/114901 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012623
- (22) 国際出願日: 2005年7月1日 (01.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-119994 2005年4月18日 (18.04.2005) JP  
特願2005-119995 2005年4月18日 (18.04.2005) JP  
特願2005-121179 2005年4月19日 (19.04.2005) JP  
特願2005-121180 2005年4月19日 (19.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 郷司 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒5200292 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 Shiga (JP). 河原 恵造 (KAWAHARA, Keizo) [JP/JP]; 〒5200292 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 Shiga (JP). 堤 正幸 (TSUTSUMI, Masayuki) [JP/JP]; 〒5200292 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 Shiga (JP). 吉田 武史 (YOSHIDA, Takeshi)
- (74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THIN FILM-LAMINATED POLYIMIDE FILM AND FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 薄膜積層ポリイミドフィルム及びフレキシブルプリント配線板

(57) Abstract: Disclosed is a thin film-laminated polyimide film which comprises a base film and a thin film layer formed on at least one side of the base film. The base film is composed of a polyimide film whose degree of curling is not more than 10% after a heat treatment at 300°C. By using such a thin film-laminated polyimide film as a base material for an electronic device such as a solar cell or capacitor which is exposed to high temperatures, the quality and yield of the electronic device can be improved since warping or strain hardly occurs during production of the device.

(57) 要約: 薄膜積層ポリイミドフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも片面に形成された薄膜層とを備える。基材フィルムは300°C熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムからなる。この薄膜積層ポリイミドフィルムを高温に曝される太陽電池やキャパシタなどの電子部品の基材として使用すれば、その製造時に反りや歪みが発生し難いため、電子部品の品質や歩留まりが向上する。

## 明細書

## 薄膜積層ポリイミドフィルム及びフレキシブルプリント配線基板

## 技術分野

- 5 本発明は電子機器、部品の小型化、軽量化を担うフレキシブルプリント配線基板などに用いられる薄膜積層ポリイミドフィルムに関する。さらに詳しくは、半導体パッケージングなどにおけるTAB、COF、PGA等で利用されるフレキシブルプリント配線基板用の薄膜積層ポリイミドフィルムであって、特定性能を有するポリイミドフィルムを基材フィルムとし、導電化後の薄膜積層ポリイミド
- 10 フィルムが反りやカールの少ないことを特徴とする薄膜積層ポリイミドフィルムに関する。

## 背景技術

- 従来、ポリイミドフィルムに銅箔、アルミニウム箔等の金属箔を接着剤で貼り
- 15 合わせた、いわゆる貼り合わせタイプのフレキシブルプリント配線基板に用いられる金属化ポリイミドフィルムが知られている。このものは使用する接着剤に起因すると考えられる次のような問題点がある。

- まずフィルムの熱的性能が劣ることによる寸法精度低下、不純物イオン汚染による電気特性が低下する欠点があり、高密度配線には限界がある。また接着剤層
- 20 の厚さや、両面用のスルホール穴あけ等の加工性が低下する欠点もある。よって、小型、軽量化対応に極めて不都合な点が多いといえる。

- 一方、ポリイミドフィルム上に接着剤を用いず、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの乾式めっき法による方法で金属層を形成させた、いわゆる薄膜タイプの接着剤層の無いフレキシブルプリント配線基板用の
- 25 導電化（金属化）ポリイミドフィルムが提案されている。

また、近年、これら薄膜積層体である可撓性機能材を使用して、電子機器などに代表される全ての機器が小型化、軽量化の方向にあり、上記の乾式めっきを使用したより薄い薄膜を利用する方法が多用されるようになった。乾式めっきにおいては、より高温の方が薄膜の基材フィルムへの密着性や薄膜性能向上などが達

成され易く、より耐熱性であるポリイミドフィルムが、乾式めっき法により高機能薄膜形成積層フィルムとして多く使用されている。

たとえば、絶縁性フィルムにクロム系セラミック蒸着層、銅又は銅合金蒸着層および銅メッキ層を順次設けたフレキシブルな電気回路用キャリアが提案されている（特開平04-329690号公報）。また、基材フィルムとして5～500 μmのポリイミドフィルムを用い、そのフィルムの表面に銅スパッタリング法などで銅箔を設けて電極を形成し、この銅箔電極を外部端子として用い、銅箔電極の一部を露出させ、ポリイミドなどで電極保護カバーを形成したフレキシブルフィルムコンデンサもある（特開平09-017691号公報）。さらに、重合体フィルムにプラズマによる金属酸化物をランダム配置させ、次いで金属蒸着層、および金属メッキ層を具備する金属-フィルム積層板の製造方法が提案されている（特開平04-290742号公報）。また、電気絶縁性支持体フィルム上に25～150オングストロームの厚さのクロム/酸化クロムスパッタリング層、1ミクロン未満の厚さの銅スパッタリング層を付与し、銅層にフォトレジスト組成物を塗布する回路材料の製造方法が提案されている（特開昭62-293689号公報）。

これらの例からも解るように従来の薄膜タイプの金属化ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムに、まず、何らかの下地層を形成し、その上に良導電材である銅を形成することにより作製されている。導電化層である金属層と、基材であるポリイミドフィルムの間には、化学的な結合力はなく、ミクロの下地層がミクロに基材表面に投錨され、一方で銅とは金属/金属接合により、下地層を介することにより接着力が発現されている。

下地層に非金属、ないし金属酸化物を用いた場合には下地層をエッチングにより除去することが困難であり、なおかつ無電解メッキ工程などでの還元作用により、線間に残された金属酸化物が還元され、導電性金属異物となって線間の絶縁不良を生じる可能性があった。

また下地層としてよく使用されるクロム酸化物は環境衛生上好ましくない化合物であるとされている。下地層に銅以外の金属を用いる場合には、下地層が銅のエッチング液で除去できるかどうかの問題となる。銅より、耐食性の良い金属を

用いると、下地金属の除去が不十分となり、線間の絶縁性を低下せしめる恐れがある。また銅よりエッチングしやすい金属の場合、下地部分がオーバーエッチされやすく、導体の実効的な接着強度が低下しやすくなる。またさらに、下地金属自体による絶縁性低下が問題にならないレベルであったとしても、後工程の無電解メッキ時に残存した金属が触媒活性を示し、線間にメッキ金属が析出し短絡を生じる場合がある。またさらに、配線間に残存した下地材料が配線間の耐マイグレーション性を低下せしめることが懸念されている。

かかる観点より、近年、ニッケルクロム系合金を下地として使用した金属化ポリイミドフィルムが注目されており、一般のポリイミドフィルムにニッケルクロム系の合金層を下地層に用い、さらに銅にて厚付けした金属化ポリイミドフィルムの例示がある（特開2002-252257号公報）。

また、ポリイミドフィルムとして、酸成分としての3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸と、ジアミン成分としてのp-フェニレンジアミン、p-ジアミノジフェニルエーテル（4, 4'-オキシジアニリン）とを構成単位として主鎖に有するポリイミドからなるポリイミド長尺フィルムが提案されている（特開平09-328544号公報）。芳香族テトラカルボン酸成分としてビフェニルテトラカルボン酸二無水物および／又はピロメリット酸二無水物を用い、芳香族ジアミン成分として、p-フェニレンジアミンおよび／又はジアミノジフェニルエーテルを用いて重合・脱水させて得たポリイミド長尺フィルムも提案されている（特開平09-188763号公報）。

また、弾性率の高いポリイミド長尺フィルムとして、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（特開平06-056992号公報）。

さらに、ポリイミド長尺フィルム表裏の配向の比を所定値以下にすることで25℃におけるカールの少ないポリイミド長尺フィルムも提案されている（特開2000-085007号公報）。

### 発明の開示

従来公知のポリイミドフィルムやポリイミドベンゾオキサゾールフィルムから

なる基材フィルムは、セラミックからなる基材に比べて形状維持性、スティフネスの点で劣るうえ、フィルム内の物性差による電子部品化の際に反りや歪みが生じやすいといった問題があり、特に乾式めっきにより薄膜を基材フィルム上に積層する際にフィルムの反りや歪が生じやすかった。またフィルムの反りや歪を解消すべく、延伸下で熱処理すること等により見かけ上のフィルムの反りを軽減する方策が採られていた。しかし、見かけ上のフィルムの反り、即ち顕在化したフィルムの反り等は解消できたとしても、特に電子部品として応用される際に高温での加工が必要となるが、かかる高温処理によって潜在的に存在する歪が顕在化してカールが発生するといった問題は解決されていなかった。従って、たとえ見かけ上の反りが少ないフィルムであっても加工する際にカールが生じるフィルムは生産上の歩留まり低下につながり、また高品質な電子部品が得難い場合が多かった。

本発明は、電子部品の基材として好適である平面性および均質性に優れ、しかも高温処理しても反りやカールの少ない耐熱性に優れたポリイミドフィルムを基材フィルムとして使用した薄膜積層ポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

本発明者らは鋭意検討した結果、300℃でのカール度が10%以下であるポリイミドフィルムをFPC（フレキシブルプリント配線板）、TABテープ、COFテープフィルム、太陽電池、キャパシタ、ディスプレイ、反射防止材などの基材フィルムとして使用したとき、高品質で均一なFPC（フレキシブルプリント配線板）、TABテープ、COFテープフィルム、太陽電池、キャパシタ、ディスプレイ、反射防止材が得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 300℃熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムを基材フィルムとし、当該基材フィルムの少なくとも片面に薄膜層が形成されてなることを特徴とする薄膜積層ポリイミドフィルム。
2. 300℃熱処理後のカール度が8%以下であることを特徴とする上記1記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
3. ポリイミドフィルムが芳香族テトラカルボン酸類と、芳香族ジアミン類とを

反応させて得られるポリイミドからなることを特徴とする上記 1 又は 2 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

4. ポリイミドが芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基を少なくとも有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてジアミノジフェニルエーテ

5 ル残基を少なくとも有することを特徴とする上記 3 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

5. 芳香族テトラカルボン酸類の残基としてさらにビフェニルテトラカルボン酸残基を有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてさらに p-フェニレンジアミン残基を有することを特徴とする上記 4 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

10 6. ポリイミドが芳香族テトラカルボン酸類の残基としてビフェニルテトラカルボン酸残基を少なくとも有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてフェニレンジアミン残基を少なくとも有することを特徴とする上記 3 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

7. 薄膜層が金属薄膜層であることを特徴とする上記 1～6 のいずれかに記載の  
15 薄膜積層ポリイミドフィルム。

8. 金属薄膜層が乾式めっき法により形成されてなることを特徴とする上記 7 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

9. 金属薄膜層が下地層を介して形成されてなることを特徴とする上記 7 又 8 に記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

20 10. 金属薄膜層に金属厚膜層が積層されてなることを特徴とする上記 7～9 のいずれかに薄膜積層ポリイミドフィルム。

11. 金属厚膜層が湿式めっき法により形成されてなることを特徴とする上記 10 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

12. 薄膜層が非金属層からなることを特徴とする上記 1～6 のいずれかに記載の  
25 薄膜積層ポリイミドフィルム。

13. 非金属層が乾式めっき法により形成されてなることを特徴とする上記 12 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

14. 非金属層が高誘電体層である上記 12 又は 13 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。

15. 非金属層が透明導電層であることを特徴とする上記12又は13記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
16. 非金属層が光電変換層であることを特徴とする上記12又は13記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 5 17. 上記7～11のいずれかに記載の薄膜積層ポリイミドフィルムの金属層の一部を除去してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板。
18. 上記17記載のフレキシブルプリント配線板に半導体チップが実装されてなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板。
19. 上記17記載のフレキシブルプリント配線板に半導体チップが実装されて
- 10 なることを特徴とする半導体デバイス。

#### 図面の簡単な説明

図1は、ポリイミド長尺フィルムのカール度の測定方法を示した模式図である。

- 15 (a)は平面図であり、(b)は熱風処理前の(a)におけるa-aで示される断面図であり、(c)は熱風処理後の(a)におけるa-aで示される断面図である。なお、(a)におけるハッチングは、試験片1とアルミナ・セラミック板2との領域を区別するために施したものである。

#### 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の薄膜積層ポリイミドフィルムについて説明する。

本発明の薄膜積層ポリイミドフィルムは、基材フィルムと、当該基材フィルムの少なくとも片面に形成された薄膜層とを有しており、基材フィルムが300℃で熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムで構成されている

25 ことを第一の特徴とする。

本発明において、ポリイミドフィルムの300℃におけるフィルムのカール度とは、所定の熱処理を行った後のフィルムの面方向に対する厚さ方向への変形度合を意味し、具体的には、図1に示すように、50mm×50mmの試験片1を、300℃で10分間熱風処理した後に、平面（アルミナ・セラミック板2）上

に試験片 1 を凹状となるように静置し、試験片 1 の各頂点から平面までの距離（ $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$ 、 $h_4$ ：単位 mm）の平均値をカール量（mm）とし、試験片 1 の各頂点から中心（試験片 1 の対角線上の中心）までの距離（35.36 mm）に対するカール量の百分率（%）で表される値である。

- 5 試験片 1 は、ポリイミドフィルムに対して 5 分の 1 の長さピッチで幅方向における 2 点（幅長の  $1/3$  と  $2/3$  の点）を試験片の中心点として  $n=10$  の計 10 点をサンプリングし（取れないときは最大  $n$  点をもってサンプリングし）、測定値は 10 点（又は  $n$ ）の平均値とする。

具体的には、次式によって算出される。

$$10 \quad \begin{aligned} \text{カール量 (mm)} &= (h_1 + h_2 + h_3 + h_4) / 4 \\ \text{カール度 (\%)} &= 100 \times (\text{カール量}) / 35.36 \end{aligned}$$

- 本発明において、ポリイミドフィルムの 300℃ 熱処理後のカール度は 10% 以下であるが、より好ましくは 8% 以下、更に好ましくは 5% 以下である。また、10% を超えると、本発明にかかるポリイミドフィルムを基材とする電子部品を製造する際（特に、高温で処理する電子部材をはんだ付けする工程）、フィルムに内在する歪が発現してカールが発生し、電子部材の位置ズレや浮きなどの問題が生じ、さらに筐体との組み立て、コネクタ接続などに支障を生じる場合がある。

- 20 基材フィルムとしては、芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸類とを反応させて得られるポリイミドからなるものが好ましい。ポリイミドとしては、芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基を少なくとも有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてジアミノジフェニルエーテル残基を少なくとも有するもの、あるいは芳香族テトラカルボン酸類の残基としてビフェニルテトラカルボン酸残基を少なくとも有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてフェニレンジアミン残基を少なくとも有するものが好ましく、芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基およびビフェニルテトラカルボン酸残基を有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてジアミノジフェニルエーテル残基およびフェニレンジアミン残基を有するものであってもよい。なお、ポリイミドは、上記以外のその他芳香族テトラカルボン酸残基およびその他芳香族ジアミン残基を



有していてもよい。

本発明において、ピロメリット酸残基とは、ピロメリット酸、その無水物またはこれらのハロゲン化物などの官能性誘導体と、芳香族ジアミンとの反応によって得られるポリアミド酸もしくはポリイミドにおけるピロメリット酸由来の基をいう。ジアミノジフェニルエーテル残基とは、ジアミノジフェニルエーテルまたはその各種誘導体と、芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリアミド酸もしくはポリイミドにおけるジアミノジフェニルエーテル由来の基をいう。

また、本発明において、ビフェニルテトラカルボン酸残基とは、ビフェニルテトラカルボン酸、その無水物またはこれらのハロゲン化物などの官能性誘導体と、芳香族ジアミンとの反応によって得られるポリアミド酸もしくはポリイミドにおけるビフェニルテトラカルボン酸由来の基をいう。フェニレンジアミン残基とは、フェニレンジアミンまたはその各種誘導体と、芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリアミド酸もしくはポリイミドにおけるフェニレンジアミン由来の基をいう。本発明においては、その他芳香族テトラカルボン酸残基、およびその他芳香族ジアミン残基ともに、上述と同様の意味を表すものである。

上述の「反応」は、まず、溶媒中で芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類とを開環重付加反応などに供して芳香族ポリアミド酸溶液を得て、次いで、この芳香族ポリアミド酸溶液からグリーンフィルムを成形した後に高温熱処理もしくは脱水縮合（イミド化）することによりなされる。

芳香族ポリアミド酸は、上記芳香族テトラカルボン酸類（酸、無水物、官能性誘導体を総称する。以下、芳香族テトラカルボン酸ともいう）と、芳香族ジアミン類（ジアミン、ジアミン誘導体を総称する。以下、芳香族ジアミンともいう）との実質的に等モル量を好ましくは90℃以下の重合温度において1分～数日間不活性有機溶媒中で反応・重合させることにより製造される。芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンは混合物としてそのままあるいは溶液として有機溶媒に加えてもよいし、あるいは有機溶媒を上記混合物に加えてもよい。

有機溶媒は重合成分の一部又は全部を溶解すればよく、好ましくはコポリアミ

ド酸重合物を溶解するものである。

- 好ましい溶媒には、N，N-ジメチルホルムアミドおよびN，N-ジメチルアセトアミドがある。この種の溶媒のうちで他の有用な溶媒は、N，N-ジエチルホルムアミドおよびN，N-ジエチルアセトアミドである。用いることのできる
- 5 他の溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドンなどが挙げられる。溶媒は単独で、お互いに組み合わせるあるいはベンゼン、ベンゾニトリル、ジオキサンのような貧溶媒と組み合わせる用いることができる。

- 溶媒の使用量は、芳香族ポリアミド酸溶液の75～90質量%の範囲にあることが好ましい。この濃度範囲は最適の分子量を与えるからである。芳香族テトラ
- 10 カルボン酸成分と芳香族ジアミン成分は絶対的に等モル量で用いる必要はない。分子量を調整するために、芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンとのモル比（芳香族テトラカルボン酸/芳香族ジアミン）は0.90～1.10の範囲にある。

- 15 上述したようにして製造した芳香族ポリアミド酸溶液は5～40質量%、好ましくは10～25質量%のポリアミド酸重合体を含有する。

- 本発明においては、芳香族ジアミン類の中でジアミノジフェニルエーテル、フェニレンジアミンが好適なジアミンである。ジアミノジフェニルエーテルの具体例としては、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）、3，3'-
- 20 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が挙げられる。フェニレンジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミンが挙げられ、好ましくはp-フェニレンジアミンが使用できる。

- 好ましい態様として、ジアミノジフェニルエーテルに加えてフェニレンジアミン類（好ましくはp-フェニレンジアミン）を使用できる。さらに、これらの芳香族ジアミン類に加えて他の芳香族ジアミンを適宜選択使用してもよい。
- 25

本発明においては、芳香族テトラカルボン酸類の中でピロメリック酸類（ピロメリット酸、その二無水物（PMDA）ならびにそれらの低級アルコールエステル）、ビフェニルテトラカルボン酸類（ビフェニルテトラカルボン酸、その二無水

物（PMDA）ならびにそれらの低級アルコールエステル）が好ましい。ビフェニルテトラカルボン酸類としては、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸類が好ましい。

好ましい態様として、ピロメリット酸に加えてビフェニルテトラカルボン酸類  
5 （好ましくは3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸類）を使用できる。さらに、これらの芳香族テトラカルボン酸類に加えて他の芳香族テトラカルボン酸類を適宜選択使用してもよい。

本発明においては、フェニレンジアミン類を全芳香族ジアミン類に対して50  
10 ~100モル%、フェニレンジアミン類以外の芳香族ジアミンを全芳香族ジアミン類に対して0~50モル%、前二者以外の他のジアミン類を全芳香族ジアミン類に対して0~50モル%使用することが好ましい。また、ジアミノジフェニルエーテル類を全芳香族ジアミン類に対して50~100モル%、フェニレンジアミン類を全芳香族ジアミン類に対して0~50モル%、前二者以外の他の芳香族  
15 ジアミン類は全芳香族ジアミン類に対して0~50モル%使用してもよい。これらのモル%比がこの範囲を超える場合、可撓性、剛直性、強度、弾性率、吸水率性、吸湿膨脹係数、伸度などの耐熱性ポリイミドフィルムとしてのバランスが崩れ好ましくない。

本発明においては、ビフェニルテトラカルボン酸無水物を全芳香族テトラカル  
20 ボン酸類に対して50~100モル%、ビフェニルテトラカルボン酸類以外の芳香族テトラカルボン酸を全芳香族テトラカルボン酸類に対して0~50モル%、前二者以外の芳香族テトラカルボン酸類を全芳香族テトラカルボン酸類に対して0~50モル%使用することが好ましい。また、ピロメリット酸類を全芳香族テ  
25 トラカルボン酸類に対して50~100モル%、ビフェニルテトラカルボン酸類（好ましくは3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸無水物）を全芳香族テトラカルボン酸類に対して0~50モル%、前二者以外の芳香族テトラカルボン酸類を全芳香族テトラカルボン酸類に対して0~50モル%使用してもよい。これらのモル%比がこの範囲を超える場合、可撓性、剛直性、強度、伸度、弾性率、吸水率性、吸湿膨脹係数などの耐熱性ポリイミドフィルムとしてのバランスが崩れ好ましくない。

前記の芳香族ジアミン類、芳香族テトラカルボン酸類以外に使用できるものは特に限定されないが、例えば以下に示すものである。

前記以外の芳香族ジアミン類としては、5 - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾオキサゾール、6 - アミノ - 2 - (p - アミノフェニル) ベンゾオキサゾール、5 - アミノ - 2 - (m - アミノフェニル) ベンゾオキサゾール、6 - アミノ - 2 - (m - アミノフェニル) ベンゾオキサゾール、4, 4' - ビス (3 - アミノフェノキシ) ビフェニル、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、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] 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] プロパンなどが挙げられる。

上記芳香族ジアミンにおける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 のアルキル基もしくはアルコキシル基、シアノ基、又はアルキル基もしく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もしく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。

また、前記以外の芳香族テトラカルボン酸類としては、ビスフェノールA ビス  
 (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、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、3, 3', 4, 4'-ベンゾフ  
 5 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、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物  
 、2, 3, 6, 7-ナフタレ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、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン  
 酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス  
 10 ' (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン酸二無水物、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などが挙げられる。

本発明においては、芳香族ポリアミド酸溶液からグリーンフィルムを成形した  
 後に高温熱処理もしくは脱水縮合 (イミド化) することによりポリイミドフィル  
 ムが製造される。

好ましい製造例として、ポリイミド前駆体フィルム (グリーンフィルム) の一  
 15 方面側 (A面側) のイミド化率  $IM_A$  と他方面側 (B面側) のイミド化率  $IM_B$  と  
 を下記式の関係を満たすポリイミド前駆体フィルム (グリーンフィルム) を製造  
 し、次いで該ポリイミド前駆体フィルム (グリーンフィルム) をイミド化するこ  
 とが挙げられる。

$$\text{式1 ; } |IM_A - IM_B| \leq 5$$

20 本発明において、グリーンフィルムのイミド化率の測定は下記の方法による。  
 <イミド化率の測定方法>

2 cm × 2 cmの大きさの測定対象フィルムを採取し、測定対象面をATR結  
 晶と密着させてIR測定装置にセットし下記特定波長吸光度を測定して下記  
 の式によって、測定フィルム対象面のイミド化率を得る。

25 イミド特定波長として  $1778 \text{ cm}^{-1}$  (付近) を採用しその波長における測定  
 面の吸光度を  $\lambda_{1778}$  とする。基準として芳香族環特定波長  $1478 \text{ cm}^{-1}$  付近  
 を採用しその波長における測定面の吸光度を  $\lambda_{1478}$  とする。

装置 ; FT-IR FTS60A/896 (株式会社デジラボジャパン)

測定条件 ; 1回反射ATRアタッチメント (SILVER GATE)

A T R 結 晶    G e

入 射 角      4 5 °

検 出 器      D T G S

分 解 能      4 c m<sup>-1</sup>

5            積 算 回 数    1 2 8 回

$$\text{式 2} \quad ; \quad I M = \{ I_{\lambda} / I (450) \} \times 100$$

式 2 において、 $I_{\lambda} = (\lambda_{1778} / \lambda_{1478})$  であり、 $I (450)$  は同一組成のポリイミド前駆体フィルムを 450°C で 15 分間熱閉環イミド化したフィルムを同様にして測定した  $(\lambda_{1778} / \lambda_{1478})$  の値である。

10          A 面のイミド化率  $I M$  を  $I M_A$  とし、B 面のイミド化率  $I M$  を  $I M_B$  として式 2 からこれらの値を測定し得る。 $I M_A$  と  $I M_B$  との差は、絶対値を以って示すものである。

測定位置は、フィルムの長手方向の任意の箇所であって、幅方向における 2 点 (幅長の 1/3 と 2/3 の点) とし、測定値は 2 点の平均値とする。

15          上記の特定グリーンフィルムを製造する方法は、特に限定されるものではないが、好適な例としては下記の方法が挙げられる。

グリーンフィルムが自己支持性を有する程度にまで乾燥する際に、溶媒の揮発する方向が空気に接する面に限られるためにグリーンフィルムの空気に接している面のイミド化率が、支持体に接する面のイミド化率より小さくなる傾向にある

20          。表裏面の配向差が小さいポリイミドフィルムを得るためには、グリーンフィルムの表裏のイミド化率差が許容範囲内であることが必要である。グリーンフィルムのイミド化率は、溶媒量が多く、ポリアミド酸分子の自由度が高い状態の内に熱エネルギーが必要以上に加えられると高くなる。表裏のイミド化率の差を許容範囲内に抑えるには、必要最低限の加熱により溶媒を、表裏から極力均一に除去

25          することが求められる。そのために、ポリアミド酸溶液を支持体上にコーティングし、乾燥して自己支持性となったグリーンフィルムを得る際の乾燥条件については加える熱量、溶媒の揮発速度、表裏の溶媒量差等を管理しつつ乾燥条件を制御する必要があり、この制御によって、グリーンフィルム表裏面のイミド化率とその差が所定範囲にあるグリーンフィルムを得ることができる。

これらのグリーンフィルムにおける表裏面のイミド化率の差は、好ましくは5以下であり、より好ましくは4以下であり、さらに好ましくは3以下である。さらに、これらのイミド化率が表裏共に1～15の範囲に制御することが好ましい。

- 5 グリーンフィルム表裏面のイミド化率の差が5を超えるときは、潜在的に存在するフィルム内部の歪が残存し、300℃に熱処理した後にカールが発生し、製品化に不向きなポリイミド長尺フィルムとなる。

- また、グリーンフィルムが自己支持性を有する程度に塗膜を乾燥する際に、乾燥後のグリーンフィルムの全質量に対する残留溶媒量を制御することにより表裏面のイミド化率とその差とが所定の範囲のグリーンフィルムを得ることができる。具体的には、乾燥後のグリーンフィルムの全質量に対する残留溶媒量は、好ましくは25～50質量%であり、より好ましくは35～50質量%とすることが肝要である。当該残留溶媒量が25質量%より低い場合は、グリーンフィルム一方の側のイミド化率が相対的に高くなりすぎ、表裏面のイミド化率の差が小さいグリーンフィルムを得ることが困難になるばかりか、分子量低下により、グリーンフィルムが脆くなりやすい。また、50質量%を超える場合は、自己支持性が不十分となり、フィルムの搬送が困難になる場合が多い。
- 10
- 15

- このような条件を達成するためには熱風、熱窒素、遠赤外線、高周波誘導加熱などの乾燥装置を使用することができるが、乾燥条件として以下の温度制御が要求される。
- 20

- 熱風乾燥を行う場合は、グリーンフィルムが自己支持性を有する程度に塗膜を乾燥する際に、グリーンフィルム表裏面のイミド化率の範囲およびその差を所定範囲にするために、定率乾燥条件を長くし、塗膜全体から均一に溶剤が揮発するように操作することが好ましい。定率乾燥とは塗膜表面が自由液面からなり、溶剤の揮発が外界の物質移動で支配される乾燥領域である。塗膜表面が乾燥固化し、塗膜内での溶剤拡散が律速となる乾燥条件では、表裏の物性差が出やすくなる。かかる好ましい乾燥状態は、支持体の種類や厚みによっても異なってくるが、温度設定および風量設定において、通常支持体上の塗膜（グリーンフィルム）の上側（塗膜面側）の雰囲気温度よりも反対側（塗膜面の反対面側）の雰囲気温度
- 25

が1～55℃高い条件下で塗膜を乾燥する。雰囲気温度の説明においては、塗膜から支持体へ向う方向を下方向、その逆を上方向として方向を定義する。このような上下方向の記載は着目すべき領域の位置を簡潔に表現するためになされるものであり、実際の製造における塗膜の絶対的な方向を特定するためのものではない。

「塗膜面側の雰囲気温度」とは、塗膜の直上から塗膜面の上方30mmに至る領域（通常は空間部分）の温度であり、塗膜から上方向に5～30mm離れた位置の温度を熱電対などで計測することで、塗膜面側の雰囲気温度を求めることができる。

10 「反対側の雰囲気温度」とは、塗膜の直下（支持体部分）から塗膜の下方30mmに至る領域（支持体および支持体の下方の部分を含むことが多い）の温度であり、塗膜から下方向に5～30mm離れた位置の温度を熱電対などで計測することで、反対側の雰囲気温度を求めることができる。

15 乾燥時に、塗膜面側の雰囲気温度よりも反対面側の雰囲気温度を1～55℃高くすれば、乾燥温度自体を高くして塗膜の乾燥速度を高めても高品質なフィルムを得ることができる。塗膜面側の雰囲気温度よりも反対面側の雰囲気温度が低いか、あるいは、塗膜面側の雰囲気温度と反対側の雰囲気温度の差が1℃未満であると、塗膜面付近が先に乾燥してフィルム化して「蓋」のようになってしまい、その後、支持体付近から蒸発すべき溶剤の蒸散を妨げて、フィルムの内部構造

20 に歪が生じることが懸念される。反対側の雰囲気温度が塗膜面側の雰囲気温度よりも高く、その温度差が55℃より大きくすることは、装置上、経済上に不利となり望ましくない。好ましくは、乾燥時に、塗膜面側の雰囲気温度よりも前記反対側の雰囲気温度を好ましくは5～55℃高くし、より好ましくは10～50℃高くし、更に好ましくは15～45℃高くする。

25 塗膜面側の雰囲気温度は、具体的には、好ましくは80～105℃であり、より好ましくは90～105℃である。

反対面側の雰囲気温度は、具体的には、好ましくは85～105℃であり、より好ましくは100～105℃である。

上記のような雰囲気温度の設定は、塗膜の乾燥の全工程にわたってなされても



よいし、塗膜乾燥の一部の工程でなされてもよい。塗膜の乾燥をトンネル炉等の連続式乾燥機で行う場合、乾燥有効長の、好ましくは10～100%、より好ましくは15～100%の長さにおいて、上述の雰囲気温度を設定すればよい。

乾燥時間は、トータルで10～90分、望ましくは15～45分である。

- 5 乾燥工程を経たグリーンフィルムは、次いでイミド化工程に供せられるが、インライン及びオフラインのいずれの方法でもよい。

オフラインを採用する場合はグリーンフィルムを一旦巻取るが、その際、グリーンフィルムが内側（支持体が外側）となるようにして管状物に巻取ることによりカールの軽減を図ることができる。

- 10 いずれの場合も曲率半径が30mm以下とならないように搬送、ないし巻き取りを行うことが好ましい。

- 本発明において、「前駆体フィルム（グリーンフィルム）」とは、厚みや分子量により左右されるが、残留溶媒量が約50質量%以下のフィルムであり、具体的には、支持体上の塗膜を乾燥して得られるフィルムであって、支持体から剥離後  
15 50℃以上に加熱されるまでの間のフィルムをいう。また剥離する雰囲気が既に50℃以上の場合には、剥離直後から剥離雰囲気温度+30℃以上に加熱されるまでの間のフィルムをいう。

- このような方法で得られた表裏面のイミド化率とその差が所定の範囲に制御されたグリーンフィルムを所定の条件でイミド化することで、本発明に係る300  
20 ℃熱処理後のカール度の低いポリイミド長尺フィルムが得られる。ここで、長尺フィルムとは、30m以上、好ましくは100m以上の長さを有するフィルムを意味する。

- その具体的なイミド化方法としては、従来公知のイミド化反応を適宜用いることが可能である。例えば、閉環触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、加熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法（所謂、熱閉環法）  
25 やポリアミド酸溶液に閉環触媒および脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒および脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができるが、300℃熱処理後のカール度が10%以下のポリイミド長尺フィルムを得るためには、熱閉環法が好ましい。

熱閉環法の加熱最高温度は、100～500℃が例示され、好ましくは200～480℃である。加熱最高温度がこの範囲より低いと十分に閉環されづらくなり、またこの範囲より高いと劣化が進行し、フィルムが脆くなりやすくなる。より好ましい態様としては、150～250℃で3～20分間処理した後に350～500℃で3～20分間処理する2段階熱処理が挙げられる。

化学閉環法では、ポリアミド酸溶液を支持体に塗布した後、イミド化反応を一部進行させて自己支持性を有するフィルムを形成し、次いで加熱によってイミド化を完全に行わせることができる。この場合、イミド化反応を一部進行させる条件としては、好ましくは100～200℃による3～20分間の熱処理であり、イミド化反応を完全に行わせるための条件は、好ましくは200～400℃による3～20分間の熱処理である。

上述の乾燥処理及びイミド化処理は、フィルム両端をピンテンターやクリップで把持して実施される。その際、フィルムの均一性を保持するためには、可能な限りフィルムの幅方向及び長手方向の張力を均一にすることが望ましい。

具体的には、フィルムをピンテンターに供する直前に、フィルム両端部をブラシで押さえ、ピンが均一にフィルムに突き刺さるような工夫を挙げることができる。ブラシは、剛直で耐熱性のある繊維状のものが望ましく、高強度高弾性率モノフィラメントを採用することができる。

上述したイミド化処理の条件（温度、時間、張力）を満たすことにより、フィルム内部（表裏や平面方向）の配向歪の発生を抑制することができる。

閉環触媒をポリアミド酸溶液に加えるタイミングは特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどといった脂肪族第3級アミンや、イソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどといった複素環式第3級アミンなどが挙げられ、中でも、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンが好ましい。ポリアミド酸1モルに対する閉環触媒の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.5～8モルである。

脱水剤をポリアミド酸溶液に加えるタイミングも特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。脱水剤の具体例と

しては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などといった脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などといった芳香族カルボン酸無水物などが挙げられ、中でも、無水酢酸、無水安息香酸あるいはそれらの混合物が好ましい。また、ポリアミド酸 1 モルに対する脱水剤の使用量は特に限定はないが、好ましくは 0.

5 1～4 モルである。脱水剤を用いる場合には、アセチルアセトンなどといったゲル化遅延剤を併用してもよい。

ポリイミド長尺フィルムの厚さは特に限定されないが、後述するプリント配線基板用ベース基板などの電子基板に用いることを考慮すると、通常 1～150  $\mu$ m、好ましくは 3～50  $\mu$ m である。この厚さはポリイミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリイミド酸溶液の濃度によって容易に制御し得る。

10 上記製造方法によって得られるポリイミド長尺フィルムは、好ましくは吸収比が B 面より大きい傾向にある A 面を巻内にして管状物に巻き取ることで、更にカール度の小さいポリイミド長尺フィルムを得ることができる。A 面を巻内にして管状物に巻き取る場合、その曲率半径は 30 mm から 600 mm の範囲とすることが好ましい。曲率半径がこの範囲を超えるとポリイミド長尺フィルムのカール度が大きくなる場合がある。

20 なお、上述の吸収比とは、フィルム表面（又は裏面、以下同）から 3  $\mu$ m 程度の深さまでのポリイミド分子のイミド環面のフィルム面に対する配向度合を意味する。具体的には、FT-IR（測定装置：Digilab社製、FTS-60A/896等）により偏光ATR測定を、一回反射ATRアタッチメントをgolden gate MkII（SPECAC社製）、IREをダイヤモンド、入射角を 45°、分解能を 4  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 128 回の条件でフィルム表面について測定を行った場合の 1480  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるピーク（芳香環振動）における各方向の吸収係数（ $K_x$ 、 $K_y$  および  $K_z$ ）を求め、次式により定義されるものである。（但し、 $K_x$  は MD 方向、 $K_y$  は TD 方向、 $K_z$  は厚み方向の吸収係数をそれぞれ示す。）

$$\text{吸収比} = (K_x + K_y) / 2 \times K_z$$

測定位置は、フィルムの長手方向の任意の箇所であって、幅方向に 2 点（幅長の 1/3 と 2/3 の点）とし、測定値は 2 点の平均値とする。

そして、本発明におけるA面とは吸収比が大きい方の面を、B面とは吸収比が小さい方の面をいう。

更に、巻き張力は100N以上、好ましくは150N以上500N以下とすることが望ましい。

- 5 従って、ポリイミド長尺フィルムをロール巻きする際に、カール改善を図るための好適態様としてA面を巻内にし、曲率半径を30～600mm、好ましくは80～300mmと比較的大きくし、更に巻き張力を100N以上とする方法が採用できる。

- 10 また、巻き取られたフィルムの巻き芯側（ロール内層部側）と巻き外側（ロール外層部側）の物性差を極力軽減させるために、フィルムの曲率半径が大きくなればなるほど巻き張力を大きく（巻き芯側の巻き張力を小さく、巻き外側の巻き張力を大きく）していくことが望ましい。

- 15 更に、グリーンフィルムのイミド化をオフラインで行う場合には、当該グリーンフィルムが内側（支持体が外側）となるようにして巻き取る方法が採用できる。

ポリイミド長尺フィルムは、グリーンフィルムの乾燥工程やイミド化工程で熱による処理が施されている。その際、フィルムの幅方向に処理斑があると、フィルムの幅方向における物性差が生じ、カールの発生原因となる。

- 20 そこで、本発明では、乾燥機内における雰囲気温度の幅方向のムラを中心温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内、さらに好ましくは $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することが望ましい。

ここで、雰囲気温度とは、支持体の表面から5mm～30mmの等距離だけ離れた位置において、熱電対、サーモラベルなどで測定した温度をいう。また本発明では幅方向に温度検出端を8ないし64ポイント設けることが好ましい。

- 25 特に幅方向の検出端と検出端の間隔は5cm～10cm程度にすることが好ましい。検出端としては、公知のアルメルクロメル等の熱伝対を用いれば良い。

本発明においては、塗布面側の雰囲気温度に対し、反対側の雰囲気温度を5～55 $^{\circ}\text{C}$ 高く設定することができる。この場合も、支持体の各々の側での温度の中心温度から $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが肝要である。中心温度は各検出端にて測定

された摂氏温度の算術平均値であり、支持体の走行する方向と直交する幅方向における各検出端にて測定された温度が±5℃の範囲であることは、該中心値の数値に基づいて算定された範囲となる。

5 このような条件で製造されたポリイミド長尺フィルムは、前記の条件で測定したカール度が10%以下の極めて高温における平面性に優れたものとなる。

本発明の基材としてのポリイミドフィルムには、滑剤をポリイミド中に添加含有せしめるなどしてフィルム表面に微細な凹凸を付与しフィルムの滑り性を改善することが好ましい。

10 滑剤としては、無機や有機の0.03～3μm程度の平均粒子径を有する微粒子を使用でき、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。

15 本発明の薄膜積層ポリイミドフィルムは、金属化ポリイミドフィルムとすることができる。金属化ポリイミドフィルムは、基本的に芳香族ジアミン類の残基と、芳香族テトラカルボン酸類の残基とを有するポリイミドからなり、かつフィルム  
20 の300℃熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルム（IF）を基材として、乾式めっき法によるところの、必要によって形成される下地金属層（UM）と、必ず形成される金属薄膜層によって構成される導電性薄膜層（dM）と、その導電性薄膜層上に適宜形成される金属厚膜層（DM）で構成されている。ポリイミドとしては、ピロメリット酸残基とジアミノジフェニルエーテル残基とを少なくとも有するもの、あるいはビフェニルテトラカルボン酸残基と、フェニレンジアミン残基とを少なくとも有するものが好ましく、ピロメリット酸残基、ビフェニルテトラカルボン酸残基、ジアミノジフェニルエーテル残基およびフェニレンジアミン残基を有するものであってもよい。ここで、金属薄膜層  
25 とは蒸着、スパッタリングなどの真空薄膜技術で形成される金属層を意味し、金属厚膜層とは厚膜技術、即ち湿式めっき技術、焼成厚膜技術で形成される金属層を意味する。

基材としてのポリイミドフィルムの表面に導電性の金属層（導電性薄膜層）を形成するに際し、まず下地層としてニッケルクロム合金のスパッタによる層を

形成することが好ましく、その下地層の厚さは20～2000 Å、好ましくは40～1000 Å、さらに好ましくは80～500 Åである。ニッケルクロム合金のスパッタによる層の厚さが20 Å未満では、基材フィルムとの接着性が十分でなく、2000 Åを超えるとその後には施される無電解メッキなどにおける金属の異常析出が著しく発生することになる。ニッケルクロム合金中のクロム含有量は、1～10質量%であることが望ましく、2～8質量%がさらに好ましく、3～6質量%がなお好ましい。クロム含有量が1質量%未満では耐マイグレーション性の向上効果がなく、10質量%を超えても耐マイグレーション性の向上効果はほぼ同一で、かえって、金属薄膜層などの導電性が阻害され、かつパターン形成時の例えば銅の足残りが多くなるという問題が生ずる。ニッケルクロム合金のスパッタによる層の上に設けられる導電化層である例えば銅層は、その厚さが1～12 μmであることが好ましく、さらには1～9 μm、なおさらには2～5 μm程度が適当である。ここで、下地層とはポリイミド層と直接接触する金属層を意味し、適度な硬度によりアンカー効果を得ると共に、金属薄膜層を構成する金属（例えば、銅）がポリイミド層に拡散しないようにブロックする役割を果たす。

本発明においては、ビフェニルテトラカルボン酸残基と、フェニレンジアミン残基とを少なくとも有するポリイミドからなり、かつフィルムの300℃熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムの表面を、プラズマ処理した後、下地金属層としての例えばニッケルクロム合金をスパッタリングにより厚さ20～2000 Åとなるように付着させ、次いで銅などの金属薄膜層をスパッタ法および/又は蒸着法などの乾式メッキ法により付着させ、その後、さらに金属厚膜層を電解メッキや無電解メッキなどで形成し、さらに200～350℃の熱処理を行うことが好ましい。

ポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理によって表面処理を行うことが好ましく、かかるプラズマは不活性ガスプラズマであり、不活性ガスとしては窒素ガス、Ne、Ar、Kr、Xeが用いられる。プラズマを発生させる方法に格別な制限はなく、不活性気体をプラズマ発生装置内に導入し、プラズマを発生させればよい。プラズマ処理の方法に格別な制限はなく、基材フィルム上に金属層を形

成する際に用いるプラズマ処理装置を用いて行えばよい。プラズマ処理に要する時間は特に限定されず、通常1秒～30分、好ましくは10秒～10分である。プラズマ処理時のプラズマの周波数と出力、プラズマ発生のためのガス圧、処理温度に関しても格別な制限はなく、プラズマ処理装置で扱える範囲であれば良い。

5。周波数は通常13.56MHz、出力は通常50W～1000W、ガス圧は通常0.01Pa～10Pa、温度は、通常20℃～250℃、好ましくは20℃～180℃である。出力が高すぎると、基材フィルム表面に亀裂の入るおそれがある。また、ガス圧が高すぎるとポリイミドフィルム（電気絶縁層）表面の平滑性が低下するおそれがある。

10 次いで、この表面処理した面に、下地金属層としての例えばニッケルクロム合金をスパッタリングにより付着させ、厚さ20～2000Åのニッケルクロム合金のスパッタ層を形成する。スパッタリング条件は任意である。なお、ニッケルクロム合金のスパッタ層は、ニッケルクロムの合金ターゲットを用いる方法、二元同時スパッタリングを行う方法、あるいはニッケルとクロムを独立に

15 スパッタリングし、後工程で両者を拡散させる方法など用いることができる。

次に、金属薄膜層を形成する。この金属薄膜層は導電層であり、金属薄膜層はスパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法などの所謂乾式めっき法で形成されるが、好ましいのはスパッタ法、蒸着法である。

20 下地金属層の形成や金属薄膜層の形成における好ましい方法としてのスパッタリングの方法に格別な制限はなく、直流2極スパッタリング、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、対向ターゲットスパッタリング、ECRスパッタリング、バイアススパッタリング、プラズマ制御型スパッタリング、マルチ・ターゲットスパッタリングなどを用いることができる。これらのうち、直流2極スパッタリング、又は高周波スパッタリングが好適である。スパッタリング

25 処理時の出力、プラズマ発生のためのガス圧、処理温度に関しても格別な制限はなく、スパッタリング装置で扱える範囲であれば良い。出力は通常10W～1000W、ガス圧は通常0.01Pa～10Pa、温度は、通常20℃～250℃、好ましくは20℃～180℃である。また、成膜レートは0.1Å/秒～1000Å/秒、好ましくは1Å/秒～100Å/秒である。成膜レートが高すぎる

と、形成した金属薄膜層に亀裂の入るおそれがある。また、ガス圧が高すぎると密着性が低下するおそれがある。

本発明では、下地層としてのニッケルクロム合金スパッタ層の後に、導電層としてスパッタ法、蒸着法などの乾式めっきの何れかで、まず0.1～3μm程  
5 度の金属薄膜層例えば銅層を形成した後に、さらに金属厚膜層（厚膜層）として電気メッキ法などの湿式めっきで、さらに銅層の厚さを稼ぐ方法を好ましく用いることができる。

本発明に係る下地金属層、金属薄膜層や金属厚膜層としての金属は、銀、銅、  
10 金、白金、ロジウム、ニッケル、アルミニウム、鉄、クロム、亜鉛、錫、黄銅、白銅、青銅、モネル、錫鉛系半田、錫銅系半田、錫銀系半田等の単独又はそれらの合金が用いられるが、下地金属層としてはニッケルクロム合金、金属薄膜層や金属厚膜層としては、銅を用いるのが性能と経済性のバランスにおいて好ましい実施態様である。

乾式めっきにおいて、蒸着中のフィルムは100℃～400℃、好ましくは1  
15 50℃～350℃に保持されることにより、下地金属層と金属薄膜層（例えば銅薄膜層）との接着性はより堅牢なものになる。かかる工程において、下地合金の一部と蒸着される金属が相互に拡散し、界面に組成傾斜した領域が形成されるものと推察される。

本発明の金属厚膜層として好ましく用いられる銅厚膜層の形成は、電気メッキ  
20 や無電解メッキを用いることができる。電気メッキ法としては、ピロリン酸銅メッキ、あるいは硫酸銅メッキを好ましく用いることができる。

本発明においては、上記方法で得られたポリイミドフィルムと金属との複合体  
25 である金属化ポリイミドフィルムを、さらに200～350℃で熱処理することが好ましい態様である。この熱処理は、220～330℃が好ましく、240～310℃がより好ましい。該熱処理により基材フィルムの有している歪や金属化ポリイミドフィルムの製造過程で生ずる歪が緩和され、本発明の効果をより一層効果的に発現することができ、前記した半導体パッケージなどの耐久性や信頼性を向上することができる。200℃未満では歪を緩和する効果が小さくなり、逆に350℃を超えた場合は、基材のポリイミドフィルムの劣化が起こるので好ま



しくない。

このようにして得られた本発明の金属化ポリイミドフィルムは、通常の方法によって、導電性の金属薄膜層及び／又は金属厚膜層側にフォトレジストを塗布し乾燥後、露光、現像、エッチング、フォトレジスト剥離の工程により、配線回路  
5 パターンを形成し、さらに必要に応じてソルダーレジスト塗布、硬化および無電解スズメッキを行い、フレキシブルプリント配線板、それらを多層化した多層プリント配線板、また半導体チップを直接この上に実装したプリント配線板が得られる。

本発明で使用する金属薄膜層及び／又は金属厚膜層（銅層）の表面には、金属  
10 単体や金属酸化物などといった無機物の塗膜を形成してもよい。また金属薄膜層及び／又は金属厚膜層の表面を、カップリング剤（アミノシラン、エポキシシランなど）による処理、サンドブラスト処理、ホーリング処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などに供してもよい。

以上述べてきたように、特定物性のポリイミドフィルムを基材として使用した  
15 金属化ポリイミドフィルムは、平面性に優れたものであり、例えばプリント配線板などに加工した場合であっても反りや歪みのないものとなり平面維持性に優れるばかりでなく金属薄膜層の密着性においても優れたものである。また多層化した際にも均質な積層加工が行われるため、反り、変形の小さい、特に高密度な微細配線が要求されるディスプレイドライバー、高速の演算装置、グラフィックコントロール  
20 ーラ、大容量のメモリー素子等を搭載する基板として有用である。

さらに高温に曝されるフィルムを基材として使用するスパッタリングやイオン  
プレーティングや蒸着用の乾式めっきで各種金属薄膜層を形成するものにも有用であり、アルミニウムなどの薄膜形成装飾フィルム、アルミニウムなどの薄膜形成反射フィルム、金属薄膜多層形成反射防止フィルム、金属薄膜多層形成特定波  
25 長透過フィルムなどとしても有用である。

また、本発明の薄膜積層ポリイミドフィルムは、基本的に芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸類とを有するポリイミドからなり、かつ300℃熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルム（IF）を基材として、乾式めっき法によるところの、非金属の薄膜層（dM）と、その非金属薄膜層の

上下に適宜形成される層 (DM) で構成されていてもよい。ポリイミドとしては、ピロメリット酸残基とジアミノジフェニルエーテル残基とを少なくとも有するもの、あるいはビフェニルテトラカルボン酸残基と、フェニレンジアミン残基とを少なくとも有するものが好ましく、ピロメリット酸残基、ビフェニルテトラカルボン酸残基、ジアミノジフェニルエーテル残基およびフェニレンジアミン残基を有するものであってもよい。

本発明においては、この非金属の薄膜層 (dM) は単一の層でなく複数の層で構成されてもよく、その複数の層のうち少なくとも1つの層は非金属の層であり、IF/非金属層、IF/非金属層/金属層、IF/非金属層/非金属層/金属層、IF/金属層/非金属層/金属層、IF/金属層/非金属層/非金属層/金属層、などの構成をもとり得るものである。

また、前記のIF/dMにさらに形成される非金属薄膜層の上下に適宜形成される層 (DM) は乾式めっきで形成してもよく、乾式めっき以外の方法で形成されてもよいものである。

本発明における非金属とは、炭素、珪素、金属の酸化物などの化合物、有機化合物などであり、これらを主成分とするものであればよく、単独でも混合でもよく、添加成分を含んでもよいものであるが、必ず乾式めっき法で形成されるものである。

非金属の具体例として、グラファイト、無定形カーボン、無定形シリコン、多結晶シリコン、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3$  にSnを添加したもの) など、さらにロッシェル塩、酒石酸リチウムアンモニウム、酒石酸リチウムタリウム等のロッシェル塩系強誘電体、リン酸二水素カリウム、ヒ酸二水素カリウム、リン酸二水素ルビジウム、ヒ酸二水素ルビジウム、ヒ酸二水素セシウム、リン酸二水素セシウム、等のリン酸 (ヒ酸) 二水素アルカリ塩系強誘電体、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、ニオブ酸ナトリウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸ナトリウム、タンタル酸カリウム、ガリウム酸ランタン等のペロブスカイト型強誘電体、三酸化タングステン等の変形ペロブスカイト型強誘電体、ニオブ酸カドミウム、ピロニオブ酸鉛等のピロクロライト型強誘電体、チタン酸カドミウム、チタン酸コバルト、チタン酸鉄、ニオブ酸リチウム、チタ

ン酸マグネシウム、チタン酸マンガン、チタン酸ニッケル、チタン酸リチウム等のイルメナイト型強誘電体、グアニジン・アルミニウム・サルフェート六水和物、グアニジン・ガリウム・サルフェート、グアニジン・クロム・サルフェート、グアニジン・ヴァナジウム・サルフェート、グアニジン・クロム・セレン酸塩、

5 グアニジン・アルミニウム・セレン酸塩、グアニジン・ガリウム・セレン酸塩等のグアニジン系強誘電体、トリグリシン・サルフェート、トリグリシン・フルオベリレート、トリグリシン・セレン酸塩、ジグリシン硝酸塩、ジグリシン塩化マンガン二水和物、グリシン硝酸銀等のグリシン系強誘電体、 $Pb_2MgWO_3$ 、 $Pb_3Fe_2WO_6$ 、 $Pb_2FeTaO_6$ 、 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 、 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 、 $Pb_2KNb_5O_{15}$ 系、 $Pb_5Ge_3O_{11}$ 、 $Gd_2(MoO_4)_3$ 系、メチルアンモニウム・アルミニウムサルフェート・十二水和物、尿素クロムサルフェート、硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム・カドミウム、リチウム・ヒドラジン・サルフェート、硫酸水素アンモニウム、リチウム・ヒドロオキシド・セレン酸、モノクロム酢酸アンモニウム、二カルシウム・ストロンチウム・プロピオン酸、

15 尿素、フッ化ベリリウム酸アンモニウム、等々のその他の化合物系、さらにペロブスカイト系、ピロクロライト系、イルメナイト系等の無機系強誘電体の混合体、固溶体からなるセラミック系強誘電体、具体的には、PZT系 {チタン酸鉛/ジルコン酸鉛固溶体： $Pb(Zr, Ti)O_3$ }、PLT系 {チタン酸鉛/チタン酸ランタン固溶体： $(Pb, La)TiO_3$ }、PLZT系  $\{(Pb, La)(Zr, Ti)O_3\}$ 、ニオブ酸鉛/ニオブ酸バリウム固溶体系、ニオブ酸ストロンチウム/ニオブ酸バリウム固溶体系、PTS系  $\{Pb(Ti, Sn)O_3\}$ 、PST系  $\{(Pb, Sr)TiO_3\}$ 、BPT系  $\{(Ba, Pb)TiO_3\}$ 、BST系  $\{(Ba, Sr)TiO_3\}$ 、BMT系  $\{(Ba, Mg)TiO_3\}$ 、BCT系  $\{(Ba, Ca)TiO_3\}$  などが挙げられる。

20

25 本発明における非金属薄膜層上に適宜形成される層 (DM) とは、色材、高分子化合物、および前記した非金属および金属であってもよく、その形成手段も限定されるものではない。

本発明においては、ビフェニルテトラカルボン酸残基と、フェニレンジアミン残基とを少なくとも有するポリイミドからなり、かつフィルムの300℃熱処理

後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理した後、次いで非金属などの薄膜をスパッタ法や蒸着法などの乾式めっきにより付着させ、その前後に非金属薄膜層の上下に適宜形成される層(DM)を種々の手段で形成してもよい。また、少なくともピロメリット酸残基とジアミノジフェニルエーテル残基を少なくとも有するポリイミドからなり、かつフィルムの300℃熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理した後、次いで非金属などの薄膜をスパッタ法や蒸着法などの乾式めっきにより付着させ、その前後に非金属薄膜層の上面及び/又は下面に適宜形成される層(DM)を種々の手段で形成してもよい。

ポリイミドフィルムの表面をプラズマ処理によって表面処理を行う場合において、プラズマの発生方法および処理方法は上記説明のとおりである。

非金属の薄膜(層)はスパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法などの所謂乾式めっき法で形成されるが、好ましいのはスパッタ法、蒸着法である。

非金属の薄膜の形成における好ましい方法としてのスパッタリングの方法に格別な制限はなく、直流2極スパッタリング、高周波スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、対向ターゲットスパッタリング、ECRスパッタリング、バイアスパッタリング、プラズマ制御型スパッタリング、マルチ・ターゲットスパッタリングなどを用いることができる。これらのうち、直流2極スパッタリング、又は高周波スパッタリングが好適である。

スパッタリング処理時の出力、プラズマ発生のためのガス圧、処理温度に関しても格別な制限はなく、スパッタリング装置で扱える範囲であれば良い。出力は通常10W~1000W、ガス圧は通常0.01Pa~10Pa、温度は、通常20℃~250℃、好ましくは20℃~180℃である。また、成膜レートは0.1Å/秒~1000Å/秒、好ましくは1Å/秒~100Å/秒である。成膜レートが高すぎると、形成した薄膜に亀裂の入るおそれがある。また、ガス圧が高すぎると密着性が低下するおそれがある。

金属層の材質は特に限定されないが、銀、銅、金、白金、ロジウム、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、錫、黄銅、白銅、青銅、モネル、錫鉛系半田、錫銅

系半田、錫銀系半田等が用いられる。

乾式めっきにおいて、スパッタ法や蒸着法において、基材としてのポリイミドフィルムは100℃～400℃、好ましくは150℃～350℃に保持されることにより、フィルムと薄膜との密着性はより堅牢なものになる。

- 5 本発明においては、上記方法で得られたポリイミドフィルムと非金属の薄膜との複合体である薄膜積層ポリイミドフィルムを、さらに200～350℃で熱処理してもよい。220～330℃が好ましく、240～310℃がより好ましい。

- 10 該熱処理により基材フィルムの有している歪や薄膜積層ポリイミドフィルムの薄膜形成過程で生ずる歪が緩和され、本発明の効果をより効果的に発現することができ、機能材としての品質向上や耐久性や信頼性を向上することができる。200℃未満では歪を緩和する効果が小さくなり、逆に350℃を超えた場合は、基材のポリイミドフィルムの劣化が起こるので好ましくない。

- 15 本発明において、好ましい態様の例として非金属の薄膜が高誘電体層である薄膜積層ポリイミドフィルムが挙げられる。高誘電体層は以下に記す高誘電体層に限定されるものではない。ここで、高誘電体層とは、比誘電率が5以上（好ましくは7以上、さらに好ましくは15以上）の特性を有する層を意味する。

- 20 その具体例としては、ポリイミドフィルムをプラズマ処理し、その上にスパッタ法で厚さ150Åのニッケルクロム合金薄膜、厚さ3000Åの銅薄膜を形成し、その上に厚さ4μmの銅メッキ層を形成し第一電極層とし、第一電極層の上に、スパッタ法によってバリア層として酸化チタン薄膜を50Å、高誘電体層として厚さ2000nmのBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>薄膜、さらにその上に厚さ500nmのニッケル薄膜、厚さ500nmの銅薄膜を形成し、さらに厚さ4μmの銅メッキ層を形成し第二電極層を形成してなる高誘電体層積層ポリイミドフィルムからなるキャパシタが挙げられる。

- 25 本発明において、好ましい他の態様の例として非金属の薄膜が透明導電層である薄膜積層ポリイミドフィルムが挙げられる。透明導電層は以下に記す透明導電層に限定されるものではない。ここで、透明導電層とは、光線透過率が50%以上であり、かつ比抵抗が10<sup>4</sup>Ω・cm以下の特性を有する層を意味し、例えば酸

化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO等の導電性金属酸化物から構成される。

その具体例としては、ポリイミドフィルムに、スパッタ法でITO薄膜（透明導電層）、アルミニウム層を形成（第一電極）し、その上に発光物質としてポリ（  
5 パラーフェニレンビニレン）を含む有機層をスクリーン印刷法で形成し、乾燥後  
その上にスパッタ法でITO薄膜を形成して第二電極とし、さらにフッ素樹脂コーティング保護膜を形成してなる透明導電層積層ポリイミドフィルムからなる緑色有機EL素子が挙げられる。

本発明において、好ましい他の態様の例として非金属の薄膜が光電変換層である  
10 薄膜積層ポリイミドフィルムが挙げられる。光電変換層は以下に記す光電変換層に限定されるものではない。ここで、光電変換層とは、光刺激を電気信号に変換する機能を有する層を意味し、一般的な半導体、酸化物半導体、有機半導体、OPC（有機光導電体）等から構成される。

その具体例としては、ポリイミドフィルム上に、スパッタ法で厚さ1000 nm  
15 mのステンレス層を形成し、厚さ25 nmのn型アモルファスシリコン層を形成し、厚さ500 nmのi型アモルファスシリコン層を積層し、さらに厚さ25 nmのp型アモルファスシリコン層（以上シリコン系光電変換層）を形成し、厚さ100 nmの酸化インジウム錫（ITO）層を蒸着し、厚さ100 nmのパラジウム層を楕形に真空蒸着してなる光電変換層積層ポリイミドフィルムからなるフ  
20 イルム状太陽電池が挙げられる。

以上述べてきたように、特定物性のポリイミドフィルムを基材として使用した薄膜積層ポリイミドフィルムは、平面性に優れたものであり、例えば太陽電池、  
キャパシタ、ディスプレイなどに加工した場合であっても反りや歪みのないもの  
となり平面維持性に優れるばかりでなくフィルムと薄膜層の密着性においても優  
25 れたものである。

高温に曝されるフィルムを基材として使用し、スパッタリング、イオンプレーティングや蒸着用の乾式めっきで各種薄膜層を基材上に形成するものにも有用であり、薄膜多層形成反射防止フィルム、薄膜多層形成特定波長透過フィルムなどとしても有用である。

## [実施例]

以下、実施例およ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り、300℃熱処理後のカール度は前記した方法の通りである。

## 1. ポリイミドフィルムの厚さ

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

## 2. フィルムの反り度（見かけ上の反り度）

10 図1（C）に示すように、50mm×50mmのフィルム試験片を平面上に凹状となるように静置し、試験片の各頂点から平面までの距離（h1、h2、h3、h4：単位mm）の平均値を反り量（mm）とし、試験片の各頂点から中心までの距離（35.36mm）に対する反り量の百分率（%）で表される値である。

15 具体的には、次式によって算出される。

$$\text{反り量 (mm)} = (h1 + h2 + h3 + h4) / 4$$

$$\text{反り度 (\%)} = 100 \times (\text{反り量}) / 35.36$$

試験片のサンプリングは、フィルムの幅方向、長さ方向共に2点（幅長の1/3と2/3の点からを原則にし、取れない場合はできるだけ中央部からの点から

20 取る）計4点としその平均値をもって表すものとする。

実施例などで使用する化合物の略称を下記する。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

TMHQ：p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）

ODA：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

25 P-PDA：パラフェニレンジアミン

BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

DMF：ジメチルホルムアミド

DMAC：ジメチルアセトアミド

AA：無水酢酸

I Q : イソキノリン

また、略称GFはポリイミド前駆体フィルム（グリーンフィルム）を、略称IFはポリイミドフィルムを示す。

（製造例1～3）

- 5 窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器を窒素置換した後、P-PDAを入れた。次いで、DMACを加えて完全に溶解してから、BPDAを加えて、モノマーとしてのP-PDAとBPDAとが1/1のモル比でDMAC中重合し、モノマー仕込濃度が15質量%となるようにし、25℃にて5時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液が得られた。得られたポリアミド酸溶液100質量部に対してAAを15質量部、IQを3質量部の割合で混合し、これを厚さ188ミクロン、幅800mmのポリエステルフィルム（コスモシャイン（登録商標）A4100、東洋紡績株式会社製）の滑剤を含まない面に幅740mmとなるようにコーティングし（スキージ/ベルト間のギャップは、430μm）、4つの乾燥ゾーンを有する連続式乾燥炉に通して乾燥した。各ゾーンはフィルムを挟んで上下に各3列のスリット状吹き出し口を有し、各吹き出し口間の熱風温度はプラスマイナス1.5℃、風量差はプラスマイナス3%の範囲で制御できるように設定されている。また幅方向については、フィルム有効幅の1.2倍に相当する幅までの間、プラスマイナス1℃以内となるように制御されている。

フィルムから上下30mm離れた温度を以下の通り設定した。

## 20 乾燥条件A

レベリングゾーン 温度25℃、風量なし

第1ゾーン 上側温度 105℃、下側温度 105℃

風量 上下とも20～25m<sup>3</sup>/分

第2ゾーン 上側温度 100℃、下側温度 100℃

25 風量 上下とも30～35m<sup>3</sup>/分

第3ゾーン 上側温度 95℃、下側温度 100℃

風量 上下とも20～25m<sup>3</sup>/分

第4ゾーン 上側温度 90℃、下側温度 100℃

上側風量 15m<sup>3</sup>/分、下側風量 20m<sup>3</sup>/分



各ゾーンの長さは同じであり、総乾燥時間は18分である。

また風量は各ゾーンの吹き出し口からの風量の総計であり、製造例1、製造例2、製造例3においては上記範囲内で変更した。

かかる乾燥条件において、第3ゾーンまでは塗膜表面が指触乾燥状態には至らず、ほぼ定率乾燥条件となっていることが確認されている。

塗膜表面は第4ゾーンに入ってもなく指触乾燥に至り以後は減率乾燥的に乾燥が進行している。この際に下側の温度、風量を上側より多めに設定し、塗膜内の溶媒の拡散を促進している。

なお、各ゾーン中央の吹き出し口の真下に当たる部分でフィルム上10mmの位置に支持された熱電対により、10cm間隔でモニターがなされプラスマイナス1.5℃以内であることが確認されている。

乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをポリエステルフィルムから剥離して、各グリーンフィルム、すなわち製造例1、製造例2、製造例3を得た。剥離雰囲気温度は27℃であった。なお、以下の製造例においても同様の条件で剥離した。

得られた各グリーンフィルムを、ピンテンターにて両端を把持した状態で窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1段が180℃で5分、昇温速度4℃/秒で昇温して第2段として400℃で5分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する各ポリアミドフィルム、すなわちIF製造例1、IF製造例2、IF製造例3を得た。

なお、グリーンフィルムを熱処理する際に、芳香族ポリアミド製モノフィラメントストランドからなるブラシをフィルム両端部に接するように設け、ピンテンターのピンにフィルム両端が均一に突き刺さるようにした。

得られた各ポリアミドフィルムの厚さ、カール度は、IF製造例1で25μm、1.8%、IF製造例2で25.1μm、3.8%、IF製造例で25μm、6.5%であった。

(製造例4～6)

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器を窒素置換した後、P-PDAを入

れた。次いで、DMACを加えて完全に溶解させてから、BPDAを加えて、モノマーとしてのP-PDAとBPDAとが1/1のモル比でDMAC中重合し、モノマー仕込濃度が15質量%となるようにし、25℃にて5時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液が得られた。得られたポリアミド酸溶液をステン  
5 レスベルト上にコーティングし（スキージ/ベルト間のギャップは、450μm）、製造例1～3と同様の方法で乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して各グリーンフィルム、すなわち製造例4、製造例5、製造例6を得た。

得られたグリーンフィルムを、窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1  
10 段が180℃で3分、昇温速度4℃/秒で昇温して第2段として460℃で2分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する厚さ25μmの各ポリイミドフィルム、すなわちIF製造例4、IF製造例5、IF製造例6を得た。

なお、グリーンフィルムを熱処理する際に、芳香族ポリアミド製モノフィラメントストランドからなるブラシをフィルム両端部に接するように設け、ピンテン  
15 ターのピンにフィルム両端が均一に突き刺さるようにした。

得られた各ポリイミドフィルムの厚さ、カール度は、IF製造例4で25μm、4.5%、IF製造例5で25.1μm、5.8%、IF製造例6で25μm、8.5%であった。

20 （製造例7～9）

製造例1で得られたポリアミド酸溶液100質量部に対してAAを15質量部、IQを3質量部の割合で混合し、これをステンレスベルト上にコーティングし（スキージ/ベルト間のギャップは、430μm）、製造例1～3と同様の乾燥装置にて乾燥を行った、なお乾燥条件（温度はフィルムから上下30mm離れた温  
25 度）は以下の通りである。

レベリングゾーン 温度25℃、風量なし

第1ゾーン 温度 上下とも110℃

風量 上下とも20～25m<sup>3</sup>/分

第2ゾーン 温度 上下とも120℃

風量 上下とも 20～25 m<sup>3</sup>/分

第3ゾーン 温度 上下とも 120℃

風量 上下とも 20～25 m<sup>3</sup>/分

第4ゾーン 温度 上下とも 120℃

5 風量 上下とも 20～25 m<sup>3</sup>/分

各ゾーンの長さは同じであり、総乾燥時間は9分である。

また風量は各ゾーンの吹き出し口からの風量の総計であり、製造例7、製造例8、製造例9においては上記範囲内で変更した。

10 かかる乾燥条件においては、第2ゾーン中央で塗膜表面が指触乾燥状態に至り、以後は減率乾燥的な乾燥が行われているものと推察できる。

乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、各グリーンフィルム3種、すなわち製造例7、製造例8、製造例9を得た。

15 得られた各グリーンフィルムを、ピンテンターにて両端を把持した状態で窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1段が180℃で5分、昇温速度4℃/秒で昇温して第2段として400℃で5分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する各ポリアミドフィルム、IF製造例7、IF製造例8、IF製造例9を得た。

20 得られた各ポリアミドフィルムの厚さ、カール度は、IF製造例7で25 μm、10.5%、IF製造例8で25.1 μm、13.1%、IF製造例7で25 μm、20.5%であった。

(製造例10～12)

25 窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた容器を窒素置換した後、ODAを入れた。次いで、DMACを加えて完全に溶解させてから、PMDAを加えて、モノマーとしてのODAとPMDAとが1/1のモル比でDMAC中重合し、モノマー仕込濃度が15質量%となるようにし、25℃にて5時間攪拌すると、褐色の粘調なポリアミド酸溶液が得られた。

得られたポリアミド酸溶液100質量部に対してAAを15質量部、IQを3

質量部の割合で混合し、これを厚さ188 $\mu$ m、幅800mmのポリエステルフィルム（コスモシャイン（登録商標）A4100、東洋紡績株式会社製）の滑剤を含まない面に幅740mmとなるようにコーティングし（スキージ/ベルト間のギャップは、430 $\mu$ m）、4つの乾燥ゾーンを有する連続式乾燥炉に通して乾燥した。各ゾーンはフィルムを挟んで上下に各3列のスリット状吹き出し口を有し、各吹き出し口間の熱風温度はプラスマイナス1.5 $^{\circ}$ C、風量差はプラスマイナス3%の範囲で制御できるよう設定されている。また幅方向についてはフィルム有効幅の1.2倍に相当する幅までの間、プラスマイナス1 $^{\circ}$ C以内となるように制御がなされている。

10 乾燥炉の設定は以下の通りである。なお、乾燥条件において、温度はフィルムから上下30mm離れた温度である。

レベリングゾーン 温度25 $^{\circ}$ C、風量なし

第1ゾーン 上側温度 105 $^{\circ}$ C、下側温度 105 $^{\circ}$ C

風量 上下とも20~25 $\text{m}^3$ /分

15 第2ゾーン 上側温度 100 $^{\circ}$ C、下側温度 100 $^{\circ}$ C

風量 上下とも30~35 $\text{m}^3$ /分

第3ゾーン 上側温度 95 $^{\circ}$ C、下側温度 100 $^{\circ}$ C

風量 上下とも20~25 $\text{m}^3$ /分

第4ゾーン 上側温度 90 $^{\circ}$ C、下側温度 100 $^{\circ}$ C

20 上側風量 15~18 $\text{m}^3$ /分、下側風量 20~25 $\text{m}^3$ /分

各ゾーンの長さは同じであり、総乾燥時間は18分である。

また風量は各ゾーンの吹き出し口からの風量の総計であり、製造例10、製造例11、製造例12においては上記範囲内で変更した。

25 かかる乾燥条件において、第3ゾーンまでは塗膜表面が指触乾燥状態には至らず、ほぼ定率乾燥条件となっていることが確認されている。

塗膜表面は第4ゾーンに入ってもなく指触乾燥に至り以後は減率乾燥的に乾燥が進行している。この際に下側の温度、風量を上側より多めに設定し、塗膜内の溶媒の拡散を促進している。

なお、各ゾーン中央の吹き出し口の真下に当たる部分でフィルム上10mmの

位置に支持された熱電対により、10 cm間隔でモニターがなされプラスマイナス1.5℃以内であることが確認されている。

乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをポリエステルフィルムから剥離して、各グリーンフィルム、すなわち製造例10、製造例11、製造例12を得た。

得られた各グリーンフィルムを、ピンテンターにて両端を把持した状態で窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1段が180℃で5分、昇温速度4℃/秒で昇温して第2段として400℃で5分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する各ポリアミドフィルム、IF製造例10、IF製造例11、IF製造例12を得た。

なお、グリーンフィルムを熱処理する際に、芳香族ポリアミド製モノフィラメントストランドからなるブラシをフィルム両端部に接するように設け、ピンテンターのピンにフィルム両端が均一に突き刺さるようにした。

得られた各ポリアミドフィルムの厚さ、カール度は、IF製造例10で25μm、2.8%、IF製造例11で25.1μm、4.1%、IF製造例12で25μmと7.5%であった。

(製造例13～15)

芳香族テトラカルボン酸二無水物成分としてPMDAとBPDAを用い、ジアミン成分としてODAとP-PDAの4種のモノマーをPMDA/BPDA/ODA/P-PDAとが1/0.5/1/0.5のモル比でDMF中重合し、モノマー仕込濃度が16質量%となるようにして、ポリアミド酸のDMF溶液を作製した。得られたポリアミド酸溶液をステンレスベルト上にコーティングし（スキージ/ベルト間のギャップは、400μm）、製造例10～12と同様の方法で乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、厚さ49.5μmの各グリーンフィルム、すなわち製造例13、製造例14、製造例15を得た。

得られたグリーンフィルムを、窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1段が180℃で3分、昇温速度4℃/秒で昇温して第2段として460℃で2分

の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する厚さ25 $\mu$ mの各ポリイミドフィルム、すなわちIF製造例13、IF製造例14、IF製造例15を得た。

5 なお、グリーンフィルムを熱処理する際に、芳香族ポリアミド製モノフィラメントストランドからなるブラシをフィルム両端部に接するように設け、ピンテンターのピンにフィルム両端が均一に突き刺さるようにした。

得られた各ポリイミドフィルムの厚さ、カール度は、IF製造例13で25 $\mu$ m、4.8%、IF製造例14で25.1 $\mu$ m、7.8%、IF製造例15で25 $\mu$ m、9.5%であった。

10 (製造例16~18)

製造例10で得られたポリアミド酸溶液100質量部に対してAAを15質量部、IQを3質量部の割合で混合し、これをステンレスベルト上にコーティングし(スキージ/ベルト間のギャップは、430 $\mu$ m)、製造例10~12と同様の乾燥装置にて乾燥を行った、なお乾燥条件(温度はフィルムから上下30mm離れた温度)は以下の通りである。

レベリングゾーン 温度25 $^{\circ}$ C、風量なし

第1ゾーン 温度 上下とも110 $^{\circ}$ C  
風量 上下とも20~25 $\text{m}^3$ /分

第2ゾーン 温度 上下とも120 $^{\circ}$ C  
20 風量 上下とも20~25 $\text{m}^3$ /分

第3ゾーン 温度 上下とも120 $^{\circ}$ C  
風量 上下とも20~25 $\text{m}^3$ /分

第4ゾーン 温度 上下とも120 $^{\circ}$ C  
風量 上下とも20~25 $\text{m}^3$ /分

25 各ゾーンの長さは同じであり、総乾燥時間は9分である。

また風量は各ゾーンの吹き出し口からの風量の総計であり、製造例16、製造例17、製造例18においては上記範囲内で変更した。

かかる乾燥条件においては、第2ゾーン中央で塗膜表面が指触乾燥状態に至り、以後は減率乾燥的な乾燥が行われているものと推察できる。

乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離して、各グリーンフィルム3種、すなわち製造例16、製造例17、製造例18を得た。

5 得られた各グリーンフィルムを、ピンテンターにて両端を把持した状態で窒素置換された連続式の熱処理炉に通し、第1段が180℃で5分、昇温速度4℃/秒で昇温して第2段として400℃で5分の条件で2段階の加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、5分間で室温にまで冷却することで、褐色を呈する各ポリアミドフィルム、IF製造例16、IF製造例17、IF製造例18を得た。

10 得られた各ポリアミドフィルムの厚さ、カール度は、IF製造例16で25μm、10.8%、IF製造例17で25.1μm、14.1%、IF製造例18で25μm、22.5%であった。

#### <金属化ポリアミドフィルムの製造法>

(実施例1~6、比較例1~3)

15 製造例1~9で得られたフィルムを25cm×25cmの正方形に切り取り、それぞれ5枚ずつ使用した。

各フィルムを、直系24cmの開口部を有するステンレス製の枠に挟んで固定した。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キセノンガス中で、周波数13.56MHz、出力100W、ガス圧0.8Paの条件  
20 であり、処理時の温度は25℃、処理時間は5分間であった。次いで、周波数13.56MHz、出力400W、ガス圧0.8Paの条件、ニッケルクロム(3%)合金のターゲットを用い、キセノン雰囲気下にてRFスパッタ法により、10Å/秒のレートで厚さ50Åのニッケルクロム下地金属層を形成した。次いで、基板の温度を250℃に上げ、100Å/秒のレートで銅を蒸着し、厚さ  
25 0.5μmの銅薄膜層を形成させ、薄膜層形成金属化ポリアミドフィルムを得た。

得られた薄膜層形成金属化ポリアミドフィルムをプラスチック製の枠に固定し直し、硫酸銅メッキ浴を用いて、厚さ5μmの厚膜銅層を形成し、引き続き300℃で10分間熱処理し目的とする金属化ポリアミドフィルムを得た。

なお、製造例 1～6 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例 1～6 とした。また、製造例 7～9 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例 1～3 とした。

- 5 各フィルムから得られた各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを、各 5 枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が 10% を超えるものを×、反り度が 7% を超え～10% までのものを△、5～7% を○、5% 未満のものを◎とした。

その結果、実施例 1、実施例 2、実施例 4 が全て◎、実施例 3、実施例 5 が○  
10 、実施例 6 が△、比較例 1、比較例 2、比較例 3 は全て×であった。

同様にして得られた各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、HC1 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℃、2 kgf/cm<sup>2</sup> のスプレー圧  
15 でエッチングし、テストパターンを形成後、0.5 μm 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い、各金属化ポリイミドフィルムから、配線パターンとフリップチップ実装用の電極パッドを有するモデル基板を得た。

さらに得られたモデル基板にモデルチップをフリップチップ実装した。

- 20 実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6 の配線パターンは導体金属パターンの剥がれが全く見られないかつ反りのないものであったが、比較例 1、比較例 2、比較例 3 の配線パターンにおいては、導体金属パターンの剥がれが見られかつ反りのみられるものであった。

また、実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、実施例 5、実施例 6 で得られたモデル基板に実装したモデルチップにおいては全接点数 512 カ所に接合不良は生じなかったが、比較例 1 では 512 カ所中 5 カ所、比較例 2 では 512 カ所中 11 カ所、比較例 3 では 512 カ所中 25 カ所の接合不良が生じた。

(実施例 7～12、比較例 4～6)

製造例 1～9 において得られた各フィルムを 6 枚ずつ用い、実施例 1～6、比



較例 1 ~ 3 と同様のプラズマ処理を、フィルムの表裏に行った。次いで、プラズマ処理後のフィルムを、同じスパッタリングエリアを有する真空装置内にセットし、周波数 13.56 MHz、出力 400 W、ガス圧 0.8 Pa の条件、ニッケルクロム（クロム 7%）ターゲットを用い、キセノン雰囲気下にて RF スパッタ法により、150 Å のニッケルクロム合金の下地金属層を形成した。次いで、銅ターゲットを用いてスパッタリングにより厚さ 3000 オングストローム銅薄膜層を形成させた。さらにフィルムを裏返しにセットし、裏面にも同様の処理を行い表裏とも金属化された各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを得た。

なお、製造例 1 ~ 6 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例 7 ~ 12 とした。また、製造例 7 ~ 9 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例 4 ~ 6 とした。

得られた各両面薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを 200 mm × 200 mm のサイズに裁断し、YAG レーザーにより所定の場所にスルホールを空け、次いで、通常の塩化銀/塩化パラジウム触媒付与の後活性化を経て、湿式無電解銅メッキによりスルホール部および銅薄膜層表面に無電解銅めっき被膜を形成し、次いでプラスチック製の枠に固定した状態で硫酸銅メッキにより銅厚膜層厚が 4.5 μm になるまでパネルメッキを行い、各金属化ポリイミドフィルムを得た。

各フィルムから得られた各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを、各 5 枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が 10% を超えるものを ×、反り度が 7% を超え 10% までのものを △、5 ~ 7% を ○、5% 未満のものを ◎ とした。

その結果、実施例 7、実施例 8、実施例 10 が全て ◎、実施例 9、実施例 11 は共に ○、実施例 12 が △、比較例 4、比較例 5、比較例 6 は全て × であった。

得られたパネルメッキ後の金属化ポリイミドフィルムにて線幅/線間 = 7/7 μm の両面細線加工を行った。具体的には、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% 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°C、2 kgf/cm<sup>2</sup> のスプレー圧で金属層をエッチング

し、エッチング後にレジスト剥離を行い、各両面回路パターンを得た。

製造例 1～製造例 6 の基材フィルムを使用した各両面回路パターンにおいては、ネガよりやや細目の寸法にて、バラツキ少なく線幅線間の加工が行われ、かつパターン剥がれの少ないもので反りのないものであったが、製造例 7～製造例 9 の  
5 基材フィルムを使用した各両面回路パターンにおいては線幅の変動が大きく、パターン剥がれが見られ、回路パターンに反りが見られるものであった。

(実施例 13～18、比較例 7～9)

製造例 1～9 で得られた各ポリイミドフィルム各 6 枚を、 $25\text{ cm} \times 25\text{ cm}$  の正方形に切り取り、直径  $24\text{ cm}$  の開口部を有するステンレス製の枠に挟んで  
10 固定した。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キセノンガス中で、周波数  $13.56\text{ MHz}$ 、出力  $100\text{ W}$ 、ガス圧  $0.8\text{ Pa}$  の条件であり、処理時の温度は  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、処理時間は 5 分間であった。次いで、周波数  $13.56\text{ MHz}$ 、出力  $400\text{ W}$ 、ガス圧  $0.8\text{ Pa}$  の条件、ニッケルクロム (3 質量%) 合金のターゲットを用い、キセノン雰囲気下にて RF スパッタ法  
15 により、 $10\text{ \AA}/\text{秒}$  のレートで厚さ  $50\text{ \AA}$  のニッケルクロム合金下地金属層の被膜を形成した。次いで、基板の温度を  $250\text{ }^\circ\text{C}$  に上げ、 $100\text{ \AA}/\text{秒}$  のレートで銅を蒸着し、厚さ  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  の銅薄膜層を形成させ、各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを得た。

なお、製造例 1～6 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミド  
20 フィルムを、それぞれ実施例 13～18 とした。また、製造例 7～9 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例 7～9 とした。

各フィルムから得られた各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを、各 5 枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が  $10\%$  を  
25 超えるものを  $\times$ 、反り度が  $7\%$  を超え～ $10\%$  までのものを  $\triangle$ 、 $5\sim 7\%$  を  $\circ$ 、 $5\%$  未満のものを  $\odot$  とした。

その結果、実施例 13、実施例 14、実施例 16 が全て  $\odot$ 、実施例 15、実施例 17 が共に  $\circ$ 、実施例 18 が  $\triangle$ 、比較例 7、比較例 8、比較例 9 は全て  $\times$  であった。

得られた各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムをプラスチック製の枠に固定し直し、硫酸銅メッキ浴を用いて、厚さ10 $\mu$ mの厚膜銅層を形成し、引き続き300 $^{\circ}$ Cで10分間熱処理し、各金属化ポリイミドフィルムを得た。

得られた同一のポリイミドフィルムからの各金属化ポリイミドフィルムを用い  
5、一括積層方式による多層プリント配線板を作製した。

銅メッキ層が形成された反対の面には、接着剤が乾燥膜厚12 $\mu$ mとなるように塗布され、乾燥された。ビア穴開けにはYAGレーザーを用い、ビア径は150 $\mu$ mである。ビアフィルメッキには硫酸銅浴、半田メッキには錫-銅-銀系合金メッキを用いた。またビアフィルおよび半田バンプ形成中の銅メッキ層表面保護には、UV硬化型のエッチングレジストインキを用いた。パターン形成には、  
10 フォトレジスト：FR-200、シプレー社製を用い、レジストの塗布・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、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 $^{\circ}$ C、  
2kgf/cm<sup>2</sup>のスプレー圧でエッチングを行った。パターン形成後の基板を  
15 6層重ね合わせ、最外層には18 $\mu$ m厚のロープロファイル電解銅箔を用い、真空プレスにて加圧接着した。その後最外層のパターン加工を行い、最外層を含め、7層の導体層（金属層）を有する多層配線板を得た。

製造例1～製造例6の基材フィルムを使用した多層配線板においては、全てパターン剥がれのないものであったが、製造例7～製造例9の基材フィルムを使用した多層配線板においては、パターン剥がれが見られた  
20

(実施例19～24、比較例10～12)

製造例10～18で得られた各フィルムを25cm $\times$ 25cmの正方形に切り取り、それぞれ5枚ずつ使用した。

各フィルムを、直径24cmの開口部を有するステンレス製の枠に挟んで固定  
25 した。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キセノンガス中で、周波数13.56MHz、出力100W、ガス圧0.8Paの条件であり、処理時の温度は25 $^{\circ}$ C、処理時間は5分間であった。次いで、周波数13.56MHz、出力400W、ガス圧0.8Paの条件、ニッケルクロム（3%）合金のターゲットを用い、キセノン雰囲気下にてRFスパッタ法により、

10 Å/秒のレートで厚さ50 Åのニッケルクロム合金下地層を形成した。次いで、基板の温度を250°Cに上げ、100 Å/秒のレートで銅を蒸着し、厚さ0.5 μmの銅薄膜層を形成させ各金属薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを得た。

- 5 得られた各金属薄膜層形成金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5 μmの厚付け銅メッキ層（厚膜銅層）を形成し、引き続き300°Cで10分間熱処理し目的とする各厚膜金属化ポリイミドフィルムを得た。

- 10 なお、製造例10～15で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例19～24とした。また、製造例16～18で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例10～12とした。

- 15 各フィルムから得られた各金属薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを、各5枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が7%を超え10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎とした。

その結果、実施例19、実施例20、実施例22が全て◎、実施例23が○、実施例21、実施例24が△、比較例10、比較例11、比較例12は全て×であった。

- 20 さらに、得られた各厚膜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°C、2 kgf/cm<sup>2</sup>のスプレー圧でフィルム上に形成された全ての層（導体金属の層；導体金属ともいう）の一部をエッチングし、テストパターンを形成後、0.5 μm厚に無電解スズメッキを行った。その後、125°C、1時間のアニール処理を行い、各厚膜金属化ポリイミドフィルムから、配線パターンとフリップチップ実装用の電極パッドを有するモデル基板を得た。

さらに得られたモデル基板にモデルチップをフリップチップ実装した。

実施例 19、実施例 20、実施例 21、実施例 22、実施例 23、実施例 24 の配線パターンは導体金属パターンの剥がれが全く見られないかつ反りのないものであったが、比較例 10、比較例 11、比較例 12 の配線パターンにおいては、導体金属パターンの剥がれが見られかつ反りのみられるものであった。

5 また、実施例 19、実施例 20、実施例 21、実施例 22、実施例 23、実施例 24 で得られたモデル基板に実装したモデルチップにおいては全接点数 512 カ所に接合不良は生じなかったが、比較例 10 では 512 カ所中 3 カ所、比較例 11 では 512 カ所中 7 カ所、比較例 12 では 512 カ所中 24 カ所の接合不良が生じた。

0 (実施例 25～30、比較例 13～15)

製造例 10～18 において得られた各フィルムを 6 枚ずつ用い、実施例 19～24、比較例 10～12 と同様のプラズマ処理を、フィルムの表裏に行った。次いで、プラズマ処理後のフィルムを、同じスパッタリングエリアを有する真空装置内にセットし、周波数 13.56 MHz、出力 400 W、ガス圧 0.8 Pa の条件、ニッケルクロム（クロム 7%）ターゲットを用い、キセノン雰囲気下にて RF スパッタ法により、150 Å のニッケルクロム合金下地層を形成した。次いで、銅ターゲットを用いてスパッタリングにより厚さ 3000 オングストローム銅薄膜層を形成させた。さらにフィルムを裏返しにセットし、裏面にも同様の処理を行い表裏とも金属化された金属薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを得た。

10 得られた両面金属薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを 200 mm × 200 mm のサイズに裁断し、YAG レーザーにより所定の場所にスルホールを空け、次いで、通常の塩化銀/塩化パラジウム触媒付与の後活性化を経て、湿式無電解銅メッキによりスルホール部および金属化表面に無電解銅めっき被膜を形成し、

15 次いでプラスチック製の枠に固定した状態で硫酸銅メッキにより導体銅層厚が 4.5 μm になるまでパネルメッキを行い、各厚膜金属化ポリイミドフィルムを得た。

なお、製造例 10～15 で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例 25～30 とした。また、製造例 16～18 で

得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例 13～15 とした。

各フィルムから得られた各金属薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを、各 5 枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が 10 % を超えるものを×、反り度が 7 % を超え～10 % までのものを△、5～7 % を○、5 % 未満のものを◎とした。

その結果、実施例 25、実施例 26、実施例 28 が全て◎、実施例 29 が○、実施例 27、実施例 30 が△、比較例 13、比較例 14、比較例 15 は全て×であった。

10 得られたパネルメッキ後の各厚膜金属化ポリイミドフィルムにて線幅／線間＝7／7 μm の両面細線加工を行った。具体的には、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 % 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℃、2 kgf/cm<sup>2</sup> のスプレー圧でエッチングし、エッチング後にレジスト剥離を行い、各両面回路パターンを得た。

15 実施例 25～実施例 30 の各両面回路パターンにおいては、ネガよりやや細目の寸法にて、バラツキ少なく線幅線間の加工が行われ、かつパターン剥がれのないもので反りのないものであったが、比較例 13～比較例 15 の各両面回路パターンにおいては線幅の変動が大きく、パターン剥がれが見られ、反りも見られるものであった。

(実施例 31～36、比較例 16～18)

25 製造例 10～18 で得られた各ポリイミドフィルム各 6 枚を、25 cm×25 cm の正方形に切り取り、直径 24 cm の開口部を有するステンレス製の枠に挟んで固定した。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キセノンガス中で、周波数 13.56 MHz、出力 100 W、ガス圧 0.8 Pa の条件であり、処理時の温度は 25℃、処理時間は 5 分間であった。次いで、周波数 13.56 MHz、出力 400 W、ガス圧 0.8 Pa の条件、ニッケルクロム（3 質量%）合金のターゲットを用い、キセノン雰囲気下にて RF スパッタ法により、10 Å/秒のレートで厚さ 50 Å のニッケルクロム合金下地層を

形成した。次いで、基板の温度を250℃に上げ、100Å/秒のレートで銅を蒸着し、厚さ0.5μmの銅薄膜層を形成させ、各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを得た。

5 なお、製造例10～15で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例31～36とした。また、製造例16～18で得られたフィルムを使用して製造した金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例16～18とした。

10 各フィルムから得られた各薄膜層形成金属化ポリイミドフィルムを、各5枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が7%を超え～10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎とした。

その結果、実施例31、実施例32、実施例34が全て◎、実施例35が○、実施例33、実施例36が△、比較例16、比較例17、比較例18は全て×であった。

15 得られた各薄膜層形成金属化ポリイミド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10μmの厚付け銅メッキ層を形成し、引き続き300℃で10分間熱処理し、各厚膜金属化ポリイミドフィルムを得た。

20 得られた同一のポリイミドフィルムからの各厚膜金属化ポリイミドフィルムを用い、一括積層方式による多層プリント配線板を作製した。

25 銅メッキ層が形成された反対の面には、接着剤が乾燥膜厚12μmとなるように塗布され、乾燥された。ビア穴開けにはYAGレーザーを用い、ビア径は150μmである。ビアフィルメッキには硫酸銅浴、半田メッキには錫-銅-銀系合金メッキを用いた。またビアフィルおよび半田バンプ形成中の銅メッキ層保護には、UV硬化型のエッチングレジストインキを用いた。パターン形成には、フォトレジスト：FR-200、シプレー社製を用い、レジストの塗布・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、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を行った。パターン形成後の基板を6層

重ね合わせ、最外層には18  $\mu\text{m}$ 厚のロープロファイル電解銅箔を用い、真空プレスにて加圧接着した。その後最外層のパターン加工を行い、最外層を含め、7層の導体層を有する多層配線板を得た。

5 製造例10～製造例15のポリイミドフィルムからの多層配線板においては、全てパターン剥がれのないものであったが、製造例16～製造例18のポリイミドフィルムからの多層配線板においては、パターン剥がれが見られた。

(実施例37～42、比較例19～21)

10 製造例1～9で得られた各フィルムを使用し、それぞれ巻き出し装置、巻き取り装置、プラズマ処理装置を備えた真空装置内にセットし、次いでフィルム表面のプラズマ処理を行った。

15 プラズマ処理条件はキセノンガス中で、周波数13.56 MHz、出力80 W、ガス圧0.9 Paの条件であり、処理時の温度は24°C、プラズマ雰囲気での滞留時間約45秒であった。次いで、プラズマ処理後のフィルムを、同じく巻き出し装置装置、巻き取り装置、スパッタリングエリアを有する真空装置内にセットし、周波数13.56 MHz、出力400 W、ガス圧0.8 Paの条件、ニッケルクロム(クロム7%)ターゲットを用い、キセノン雰囲気下にてRFスパッタ法により、150 Åのニッケルクロム合金被膜を形成した。次いで、銅ターゲットを用いてスパッタリングにより厚さ3000 Å銅薄膜を形成させ、硫酸銅めっき浴をもちいて、厚さ4  $\mu\text{m}$ の厚付け銅メッキ層を形成し第一電極層とした。

20 続いて、基板温度を450°Cとし、第一電極層の上に、バリア層として酸化チタン層を50 Å、さらに誘電層として $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ のターゲットを用いて、高周波スパッタリング法によって2000 nmの薄膜高誘電体層を形成した。さらに、薄膜高誘電体層上に、スパッタリングにより500 nmのニッケル、同じく500 nmの銅を形成し、最期に、硫酸銅めっき浴をもちいて、厚さ4  $\mu\text{m}$ の厚付け銅メッキ層を形成し第二電極層とし、高誘電体積層フィルムを得た。

なお、製造例1～6で得られたフィルムを使用して製造した高誘電体積層ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例37～42とした。また、製造例7～9で得



られたフィルムを使用して製造した高誘電体積層ポリイミドフィルムを、それぞれ比較例19～21とした。

各高誘電体積層ポリイミドフィルムを、各5枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が5%を超え～10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎とした。

その結果、実施例37、実施例38、実施例40が全て◎、実施例39、実施例41、実施例42が○、比較例19、比較例20、比較例21は全て×であった。

10 また、得られた各高誘電体積層ポリイミドフィルムの容量密度と耐電圧との評価で、実施例37、実施例38、実施例39、実施例40、実施例41、実施例42の高誘電体積層ポリイミドフィルムにおいては、それぞれ変動のない安定した容量密度であり、実用性十分な耐電圧(100kV/m以上)を有する物が得られたが、比較例19、比較例20、比較例21の高誘電体積層ポリイミドフィルムにおいては、それぞれ容量密度に斑が見られ、また耐電圧も10kV/mに満たないものであった。さらに、変動が見られるものであった。

(実施例43～48、比較例22～24)

製造例1～9で得られた各ポリイミドフィルムを使用して、ポリイミドフィルム上に、スパッタリング装置を使用して、100nm厚さの酸化インジウム錫(I20 ITO)薄膜層、500nm厚さのアルミニウム層を形成し第一電極とした。第一電極はマスクングにより所定の電極形状を与えられている。また素子外に相当する部分に引き回された、駆動回路搭載用の電極も形成されている。次いで第一電極上に発光層を形成する。ここでは発光物質として未ドープのポリ(パラフェニレンビニレン)を含む有機層をスクリーン印刷法により形成した。膜の乾燥25 温度は最高180℃である。最後に第二電極としてITO薄膜層を発光層上にスパッタリングして形成、その上にフッ素樹脂コーティングを行って保護膜とした。

なお、製造例1～6で得られたフィルムを使用して製造した有機EL素子を、それぞれ実施例43～48とした。また、製造例7～9で得られたフィルムを使

用して製造した有機EL素子を、それぞれ比較例22～24とした。

各有機EL素子にピークトゥピーク60Vの1000Hzの交番電圧を印可したところ、実施例43、実施例44、実施例45、実施例46、実施例47、実施例48のものは鮮やかな緑色に発光したが、比較例22、比較例23、比較例24のものは発光が不安定なものであった。

各フィルムポリイミドフィルムから得られた各透明導電層積層ポリイミドフィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が7%を超え～10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎として、評価したところ、実施例43、実施例44、実施例46が全て◎、実施例45、実施例46、  
10 実施例47が全て○、比較例22、比較例23、比較例24は全て×であった。  
(実施例49～54、比較例25～27)

製造例1～9で得られた各ポリイミドフィルムを使用し、それぞれスパッタリング装置でステンレスのターゲットを使用して、上記各ポリイミドフィルム上に厚さ1000nmのステンレス層を形成した。次いで、真空反応器中の対向電極と支持電極の間にステンレス層を形成したフィルムを設置して、反応器内を一旦  
15  $1 \times 10^{-5}$  Torrに排気し、支持電極の温度を350℃に高めた。その後、対向電極と支持電極に30Wの15MHzの高周波電圧を印加しつつ、アルゴンガスを反応器内に導入して1Torrのアルゴン雰囲気下でプレスパッタし、次いで水素ガスで10%に希釈したSiH<sub>4</sub>、同様に水素ガスで1%に希釈したPH<sub>3</sub>  
20 ガスを同時に導入して、1Torrの雰囲気下で上記ステンレス層上に25nmのn型アモルファスシリコン層を形成した。次いで、SiH<sub>4</sub>のみを導入して、前記n型アモルファスシリコン層の上に、厚さ500nmのi型アモルファスシリコン層を積層し、さらにSiH<sub>4</sub>ガス中に1%のB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>を含有する混合ガスを導入することで、前記i型アモルファスシリコン層の上に、厚さ25nmのp型  
25 アモルファスシリコン層を形成した。

次いでこのpin型アモルファスシリコン層を形成したフィルムを真空蒸着装置内に装着し、電子ビーム法で100nmの厚さの酸化インジウム錫層を蒸着してヘテロ電極層とした。最後にその上に100nmのパラジウム層を楕形に真空蒸着した。

以上のようにして得られた各光電変換層積層ポリイミドフィルムからなるフィルム状太陽電池を得た。フィルム状太陽電池の製造工程において、製造例1～6のポリイミドフィルム基材を使用した場合は熱での反りの発生や、シワの発生などの問題はなく、平面性の優れた太陽電池が得られたが、製造例7～9のポリイミドフィルム基材を使用した場合は熱で変形したり、反りが生じたりする問題が発生して、平面性の優れた太陽電池を得ることが困難であった。

各ポリイミドフィルムから得られた各光電変換層積層ポリイミドフィルムの、各5枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が7%を超え～10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎とした。なお、製造例1～6で得られたフィルムを使用して製造した太陽電池を、それぞれ実施例49～54とした。また、製造例7～9で得られたフィルムを使用して製造した太陽電池を比較例25～27とした。

その結果、実施例49、実施例50、実施例52が全て◎、実施例51、実施例53、実施例54全てが○、比較例25、比較例26、比較例27は全て×であった。

(実施例55～60、比較例28～30)

製造例10～18で得られた各フィルムを使用し、それぞれ巻き出し装置、巻き取り装置、プラズマ処理装置を備えた真空装置内にセットし、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キセノンガス中で、周波数13.56MHz、出力80W、ガス圧0.9Paの条件であり、処理時の温度は24℃、プラズマ雰囲気での滞留時間約45秒であった。次いで、プラズマ処理後のフィルムを、同じく巻き出し装置装置、巻き取り装置、スパッタリングエリアを有する真空装置内にセットし、周波数13.56MHz、出力400W、ガス圧0.8Paの条件、ニッケルクロム(クロム7%)ターゲットを用い、キセノン雰囲気下にてRFスパッタ法により、150Åのニッケルクロム合金被膜を形成した。次いで、銅ターゲットを用いてスパッタリングにより厚さ3000Åの銅薄膜を形成させ、硫酸銅めっき浴をもちいて、厚さ4μmの厚付け銅メッキ層を形成し第一電極層と

した。

続いて、基板温度を450℃とし、第一電極層の上に、バリア層として酸化チタン層を50Å、さらに誘電層として $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ のターゲットを用いて、高周波スパッタリング法によって2000nmの薄膜高誘電体層を形成した。さらに、薄膜高誘電体層上に、スパッタリングにより500nmのニッケル、同じく500nmの銅を形成し、最後に、硫酸銅めっき浴をもちいて、厚さ4μmの厚付け銅メッキ層を形成し第二電極層とし、高誘電体積層フィルムを得た。

10 なお、製造例10～15で得られたフィルムを使用して得た高誘電体積層ポリイミドフィルムを、順に実施例55～60とした。また、製造例16～18で得られたフィルムを使用して得た高誘電体積層ポリイミドフィルムを比較例28～30とした。

15 各フィルムから得られた各高誘電体積層ポリイミドフィルムを、各5枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が7%を超え10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎とした。

その結果、実施例55、実施例56、実施例58が全て◎、実施例59が○、実施例57、実施例60が△、比較例28、比較例29、比較例30は全て×であった。

20 また、得られた各高誘電体積層ポリイミドフィルムの容量密度と耐電圧との評価で、実施例55、実施例56、実施例57、実施例58、実施例58、実施例60の高誘電体積層ポリイミドフィルムにおいては、それぞれ変動のない安定した容量密度であり、実用性十分な耐電圧(100kV/m以上)を有する物が得られたが、比較例28、比較例29、比較例30の高誘電体積層ポリイミドフィルムにおいては、それぞれ容量密度に斑が見られ、また耐電圧も10kV/mに満たないものであった。さらに、変動が見られるものであった。

(実施例61～66、比較例31～33)

25 製造例10～18で得られた各ポリイミドフィルムを使用して、ポリイミドフィルム上に、スパッタリング装置を使用して、100nm厚さの酸化インジウム

5 錫（ITO）薄膜層、500nm厚さのアルミニウム層を形成し第一電極とした。第一電極はマスクングにより所定の電極形状を与えられている。また素子外に相当する部分に引き回された、駆動回路搭載用の電極も形成されている。次いで第一電極上に発光層を形成する。ここでは発光物質として未ドープのポリ（パラ

5 ーフェニレンビニレン）を含む有機層をスクリーン印刷法により形成した。膜の乾燥温度は最高180℃である。最後に第二電極としてITO薄膜層を発光層上にスパッタリングして形成、その上にフッ素樹脂コーティングを行って保護膜とした。

10 得られた各ポリイミドフィルムからなる透明導電層積層ポリイミドフィルムからなる有機EL素子にピークトピーク60Vの1000Hzの交番電圧を印可したところ、実施例61、実施例62、実施例63、実施例64、実施例65、実施例66のものは鮮やかな緑色に発光したが、比較例31、比較例32、比較例33のものは発光が不安定なものであった。

15 各フィルムポリイミドフィルムから得られた各透明導電層積層ポリイミドフィルムにおける反り度平均値が10%を超えるものを×、反り度が7%を超え～10%までのものを△、5～7%を○、5%未満のものを◎として、評価したところ、実施例61、実施例62、実施例64が全て◎、実施例65が○、実施例63、実施例66が△、比較例31、比較例32、比較例33は全て×であった。（実施例67～72、比較例34～36）

20 製造例10～18で得られた各ポリイミドフィルムを使用し、それぞれスパッタリング装置でステンレスのターゲットを使用して、上記各ポリイミドフィルム上に厚さ1000nmのステンレス層を形成した。次いで、真空反応器中の対向電極と支持電極の間にステンレス層を形成したフィルムを設置して、反応器内を一旦 $10^{-5}$ Torrに排気し、支持電極の温度を350℃に高めた。その後、対

25 向電極と支持電極に30W、15MHzの高周波電圧を印加しつつ、アルゴンガスを反応器内に導入して1Torrのアルゴン雰囲気下でプレスパッタし、次いで水素ガスで10%に希釈した $\text{SiH}_4$ 、同様に水素ガスで1%に希釈した $\text{PH}_3$ ガスを同時に導入して、1Torrの雰囲気下で上記ステンレス層上に25nmのn型アモルファスシリコン層を形成した。次いで、 $\text{SiH}_4$ のみを導入して、

前記 n 型アモルファスシリコン層の上に、厚さ 500 nm の i 型アモルファスシリコン層を積層し、さらに  $\text{SiH}_4$  ガス中に 1% の  $\text{B}_2\text{H}_6$  を含有する混合ガスを導入することで、前記 i 型アモルファスシリコン層の上に、厚さ 25 nm の p 型アモルファスシリコン層を形成した。

- 5 次いでこの p i n 型アモルファスシリコン層を形成したフィルムを真空蒸着装置内に装着し、電子ビーム法で 100 nm の厚さの酸化インジウム錫層を蒸着してヘテロ電極層とした。最後にその上に 100 nm のパラジウム層を楕形に真空蒸着した。

- 10 以上のようにして得られた各光電変換層積層ポリイミドフィルムからなるフィルム状太陽電池を得た。フィルム状太陽電池の製造工程において、製造例 10～15 のポリイミドフィルム基材を使用した場合は熱での反りの発生や、シワの発生などの問題はなく、平面性の優れた太陽電池が得られたが、製造例 16～18 のポリイミドフィルム基材を使用した場合は熱で変形したり、反りが生じたりする問題が発生して、平面性の優れた太陽電池を得ることが困難であった。

- 15 各ポリイミドフィルムから得られた各各光電変換層積層ポリイミドフィルムの、各 5 枚の反り度の平均値をもって判定した。各フィルムにおける反り度平均値が 10% を超えるものを ×、反り度が 7% を超え～10% までのものを △、5～7% を ○、5% 未満のものを ◎ とした。なお、製造例 10～15 で得られたフィルムを使用して得た金属化ポリイミドフィルムを、それぞれ実施例 67～72 とした。
- 20 また、製造例 16～18 で得られたフィルムを使用して得た金属化ポリイミドフィルムを比較例 34～36 とした。

その結果、実施例 67、実施例 68、実施例 70 が全て ◎、実施例 71 が ○、実施例 69、実施例 72 が △、比較例 34、比較例 35、比較例 36 は全て × であった。

- 25 また、太陽電池としての性能をみると、各実施例のものは変換効率が 3～5% と、実用に足るレベルの光電変換能力を有するものが得られたが、各比較例のものは光電変換効率は 1% に満たず、実用性の低いものしか得ることはできなかった。

## 産業上の利用可能性

本発明の薄膜積層ポリイミドフィルムは、電子部品の基材フィルムとして使用  
することができ、例えばプリント配線板においては、ポリイミドフィルムの片面  
又は両面に、金属薄膜層および金属厚膜層を形成し、これから例えば線幅5〜3  
5 0  $\mu\text{m}$ 、線間5〜30  $\mu\text{m}$ 、厚さが3〜40  $\mu\text{m}$ 程度の配線パターンが形成され  
たものである。また、例えば太陽電池やキャパシタなどにおいては、ポリイミド  
フィルムの片面又は両面に、例えばシリコン系光電変換層や高誘電体層が形成さ  
れたものである。この金属薄膜層、シリコン系光電変換層または高誘電体層形成  
10 積層時形成時において蒸着やスパッタリング、その他の熱処理、化学薬品処理が  
基材フィルムに施され、この各種処理時に片面がまずそれら処理を受ける場合  
が殆どである。ポリイミドフィルムの表裏面の物性差、特に300℃熱処理後のカ  
ール度を所定値以下とすることで、特に高温処理に対してポリイミドフィルムが  
反りや歪みを殆ど生じず、その結果、得られたプリント配線板などの品質や歩留  
まりが向上する。加えて、その後、これらプリント配線板などが受けるアニール  
15 処理や半田処理などの高温処理に対しても平面性を維持し得るため、これらの製  
品歩留まりが向上する。

この様に耐熱性フィルムとしてのポリイミドフィルムは熱に曝される場合が多く、  
その熱に対するフィルムの300℃熱処理後におけるカール度の低さが工業  
製品の基材などに使用される際に極めて重要な品質となる。

20 特定のポリイミドフィルムを使用した薄膜積層ポリイミドフィルムは、高温に  
曝される電子部品などの基材として使用すれば、その製造時に該基材の反りや歪  
みが発生し難く、電子部品の品質や歩留まりの向上が実現できるため産業上極め  
て有意義である。

25 なお、本出願は、日本で出願された特願2005-119994、特願200  
5-119995、特願2005-121179および特願2005-1211  
80を基礎としており、その内容は本明細書にすべて包含されるものである。

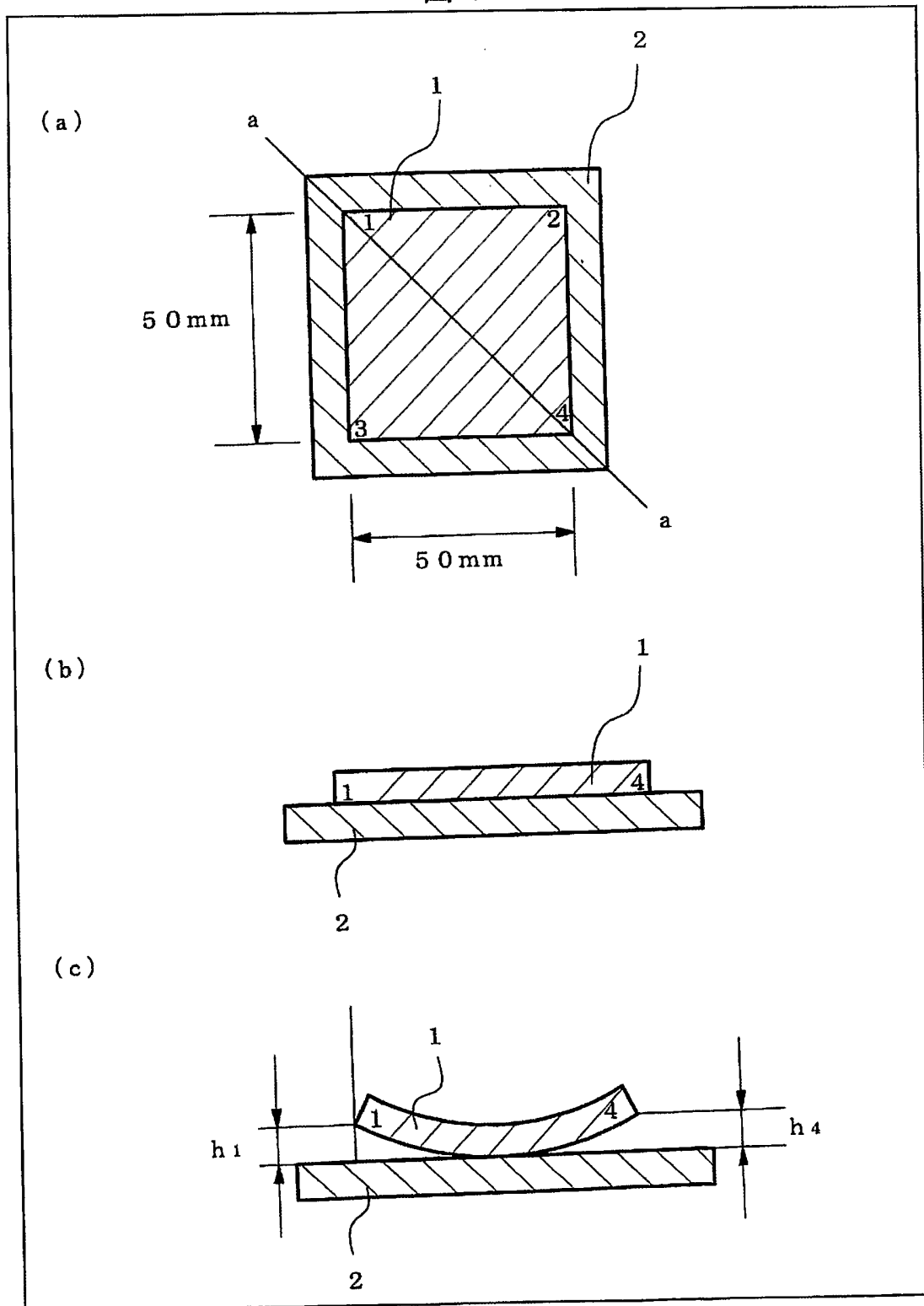
## 請求の範囲

1. 300℃熱処理後のカール度が10%以下であるポリイミドフィルムを基材フィルムとし、当該基材フィルムの少なくとも片面に薄膜層が形成されてなることを特徴とする薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 5 2. 300℃熱処理後のカール度が8%以下であることを特徴とする請求項1記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
3. ポリイミドフィルムが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させて得られるポリイミドからなることを特徴とする請求項1又は2記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 10 4. ポリイミドが芳香族テトラカルボン酸類の残基としてピロメリット酸残基を少なくとも有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてジアミノジフェニルエーテル残基を少なくとも有することを特徴とする請求項3記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 5 5. 芳香族テトラカルボン酸類の残基としてさらにビフェニルテトラカルボン酸残基を有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてさらにp-フェニレンジアミン残基を有することを特徴とする請求項4記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 20 6. ポリイミドが芳香族テトラカルボン酸類の残基としてビフェニルテトラカルボン酸残基を少なくとも有し、かつ芳香族ジアミン類の残基としてフェニレンジアミン残基を少なくとも有することを特徴とする請求項3記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
7. 薄膜層が金属薄膜層であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
8. 金属薄膜層が乾式めっき法により形成されてなることを特徴とする請求項7記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 25 9. 金属薄膜層が下地層を介して形成されてなることを特徴とする請求項7又は8記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
10. 金属薄膜層に金属厚膜層が積層されてなることを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に薄膜積層ポリイミドフィルム。
11. 金属厚膜層が湿式めっき法により形成されてなることを特徴とする請求項



- 1 0 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 1 2. 薄膜層が非金属層からなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 1 3. 非金属層が乾式めっき法により形成されてなることを特徴とする請求項 1
- 5 2 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 1 4. 非金属層が高誘電体層である請求項 1 2 又は 1 3 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 1 5. 非金属層が透明導電層であることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 10 1 6. 非金属層が光電変換層であることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載の薄膜積層ポリイミドフィルム。
- 1 7. 請求項 7 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の薄膜積層ポリイミドフィルムの金属層の一部を除去してなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板。
- 1 8. 請求項 1 7 記載のフレキシブルプリント配線板に半導体チップが実装されてなることを特徴とするフレキシブルプリント配線板。
- 15 1 9. 請求項 1 7 記載のフレキシブルプリント配線板に半導体チップが実装されてなることを特徴とする半導体デバイス。

図 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/012623

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <b>B32B27/34</b> (2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <b>B32B1/00-35/00</b> (2006.01)</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                  Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005                  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  WPI</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-211071 A (E.I. Du Pont De Nemours &amp; Co.),</td> <td>1-4, 7, 8,</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>29 July, 2004 (29.07.04), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004], [0015], [0078]; examples &amp; US 2004/0126600 A1</td> <td>17-19 5, 6, 9-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2000-85007 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Par. No. [0025] (Family: none)</td> <td>5, 6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-252257 A (Mitsui Mining &amp; Smelting Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Par. Nos. [0004], [0005] (Family: none)</td> <td>9-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2004-211071 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.),	1-4, 7, 8,	Y	29 July, 2004 (29.07.04), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004], [0015], [0078]; examples & US 2004/0126600 A1	17-19 5, 6, 9-16	Y	JP 2000-85007 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Par. No. [0025] (Family: none)	5, 6	Y	JP 2002-252257 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Par. Nos. [0004], [0005] (Family: none)	9-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 2004-211071 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.),	1-4, 7, 8,															
Y	29 July, 2004 (29.07.04), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004], [0015], [0078]; examples & US 2004/0126600 A1	17-19 5, 6, 9-16															
Y	JP 2000-85007 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Par. No. [0025] (Family: none)	5, 6															
Y	JP 2002-252257 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Par. Nos. [0004], [0005] (Family: none)	9-11															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed						
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family																
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
<p>Date of the actual completion of the international search                  25 October, 2005 (25.10.05)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  08 November, 2005 (08.11.05)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-206326 A (Japan Aviation Electronics Industry Ltd.), 28 July, 2000 (28.07.00), Par. Nos. [0013], [0014] (Family: none)	12, 14
Y	JP 2001-26085 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 January, 2001 (30.01.01), Par. Nos. [0005], [0011] (Family: none)	13, 15, 16
A	JP 9-328544 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 22 December, 1997 (22.12.97), Full text & EP 0491307 A1                      & US 5196500 A	1-19
A	JP 4-186891 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 03 July, 1992 (03.07.92), Full text (Family: none)	1-19
A	JP 2005-93771 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 07 April, 2005 (07.04.05), Full text (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> <b>B32B27/34</b> (2006.01)										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> <b>B32B1/00-35/00</b> (2006.01)										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2005年									
日本国実用新案登録公報	1996-2005年									
日本国登録実用新案公報	1994-2005年									
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	JP 2004-211071 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー)	1-4, 7, 8, 17-19								
Y	2004.07.29, 特許請求の範囲、【0001】～【0004】、【0015】、【0078】、 実施例 & US 2004/0126600 A1	5, 6, 9-16								
Y	JP 2000-85007 A (東レ・デュポン株式会社) 2000.03.28, 【0025】 (ファミリーなし)	5, 6								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 25.10.2005	国際調査報告の発送日 08.11.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 3340								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-252257 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.09.06, 【0004】、【0005】 (ファミリーなし)	9-11
Y	JP 2000-206326 A (日本航空電子工業株式会社) 2000.07.28, 【0013】、【0014】 (ファミリーなし)	12, 14
Y	JP 2001-26085 A (三菱化学株式会社) 2001.01.30, 【0005】、【0011】 (ファミリーなし)	13, 15, 16
A	JP 9-328544 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・ カンパニー) 1997.12.22, 全文 & EP 0491307 A1 & US 5196500 A	1-19
A	JP 4-186891 A (住友金属鉱業株式会社) 1992.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2005-93771 A (東レ・デュポン株式会社) 2005.04.07, 全文 (ファミリーなし)	1-19