

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月8日(08.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/114685 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 37/00 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076648
- (22) 国際出願日: 2012年10月15日(15.10.2012)
- (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 2012-020371 2012年2月1日(01.02.2012) JP
特願 2012-051461 2012年3月8日(08.03.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[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: 奥山 哲雄 (OKUYAMA, Tetsuo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 渡辺 直樹 (WATANABE, Naoki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga

(JP). 應矢 量之 (OUYA, Kazuyuki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 土屋 俊之 (TSUCHIYA, Toshiyuki); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 前田 郷司 (MAEDA, Satoshi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING DEVICE STRUCTURE USING SAME

(54) 発明の名称: 積層体とその製造方法及びそれを用いたデバイス構造体の製造方法

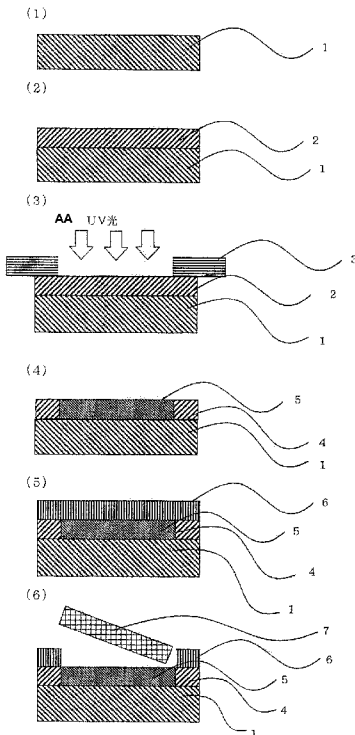


FIG. 1:
AA UV light

(57) Abstract: Provided is a laminate of a support (1) and a highly optically transparent polyimide film (6) serving as a base material on which a variety of devices are laminated, wherein the laminate does not delaminate even during a high-temperature process in the manufacture of a device but does allow for the polyimide film to be readily peeled from the support after a device has been manufactured on the polyimide film. A method for producing a laminate comprises: using a polyimide film (6) obtained by reacting together diamines and tetracarboxylic acids principally made of alicyclic tetracarboxylic acids, the polyimide film (6) having a mean light transmittance, glass transition temperature, and thickness within specific ranges; using a coupling agent on at least one of the surfaces where the support (1) and the polyimide film (6) face each other; implementing a patterning treatment for forming a favorably adhered portion and a readily delaminated portion of different peel strengths; and thereafter placing the support (1) and the polyimide film (6) on top of each other and applying heat and pressure.

(57) 要約: 各種デバイスを積層するための基材とする光透過性が高いポリイミドフィルム6と支持体1との積層体であって、デバイス作製時の高温プロセスにおいても剥がれることなく、しかもポリイミドフィルム上にデバイスを作製した後は容易に支持体からポリイミドフィルムを剥離することができる積層体を提供する。積層体の製造方法は、ジアミン類と脂環族テトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸類との反応によって得られ、かつ平均光線透過率、ガラス転移温度および厚さが特定範囲であるポリイミドフィルム6を用い、支持体1とポリイミドフィルム6とが対向する面の少なくとも一方に、カップリング剤を用いて、剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを形成するパターン化処理を施し、その後、支持体1とポリイミドフィルム6とを重ね合わせて加圧加熱処理する。

WO 2013/114685 A1



SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

積層体とその製造方法及びそれを用いたデバイス構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミドフィルムと無機物からなる支持体（以下単に「支持体」と称することもある）とから構成されてなる積層体の製造方法に関するものである。詳しくは、本発明は、ポリイミドフィルムを支持体となる無機基板に一時的ないし半永久的に貼り合わせた積層体を製造する方法に関し、かかる積層体は、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など、薄膜からなり且つ微細な加工が必要となるデバイスをポリイミドフィルム表面に形成する際に有用である。さらに詳しくは、本発明にかかる積層体は、耐熱性と絶縁性と光透過性に優れた薄いポリイミドフィルムと、無機物（例えば、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属板から選ばれた1種）からなる支持体との積層体であって、精緻な回路をマウントできる、寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた積層体である。よって、本発明は、このような積層体、その製造方法、および該積層体を利用したデバイス構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など機能素子の軽量化、小型・薄型化、フレキシビリティ化を目的として、高分子フィルム上にこれらの素子を形成する技術開発が活発に行われている。例えば、放送機器、移動体無線、携帯通信機器等の情報通信機器、レーダ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は、従来、耐熱性を有し且つ情報通信機器の信号帯域のGHz帯に達する高周波数化にも対応し得るセラミックが用いられていたが、セラミックはフレキシブルではなく薄型化もしにくいので、適用可能な分野が限定されるという欠点があった。

[0003] 半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子などの機能素子を高分子フ

ィルム表面に形成するにあたっては、高分子フィルムの特性であるフレキシビリティを利用した、いわゆるロール・トゥ・ロールプロセスにて加工することが理想とされている。しかしながら、半導体産業、MEMS産業、ディスプレイ産業界では、これまでウエハベースないしガラス基板ベース等のリジッドな平面基板を対象としたプロセス技術が構築されてきた。そのため、現実的な選択としては、高分子フィルムを、例えばガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属板などの無機物からなるリジッドな支持体に貼り合わせし、所望の素子を形成した後に支持体から剥離することが考えられ、これにより既存インフラを利用して高分子フィルム上に形成した機能素子を得ることが可能となる。

[0004] 従来、無機物からなる支持体への高分子フィルムの貼り合わせは、粘着剤や接着剤を用いて広く行われてきた（特許文献1）。しかしながら、高分子フィルムと無機物からなる支持体とを貼り合わせた積層体に所望の機能素子を形成する場合、機能素子の形成を行う上で支障ないレベルの表面平滑性、寸法安定性、クリーン性、プロセス温度への耐性、微細加工に用いられる薬液への耐性等が当該積層体に求められる。特にポリシリコンや酸化物半導体などの機能素子の形成においては200～500℃程度の温度域でのプロセスが必要となる。例えば低温ポリシリコン薄膜トランジスターの作製においては、脱水素化のために450℃、2時間程度の加熱処理が必要な場合があり、水素化アモルファスシリコン薄膜の作製においては、200℃から300℃程度の温度がフィルムに加わる可能性がある。このように機能素子の形成温度が高い場合には、高分子フィルムに耐熱性が必要であることは勿論、高分子フィルムと支持体との接合面、すなわち貼り合せ用の接着剤や粘着剤がその加工温度に耐えなければならない。しかしながら、従来の貼り合せ用の接着剤や粘着剤は十分な耐熱性を有していなかったため、機能素子の形成温度が高い場合には適用できないのが現状であった。

[0005] 無機物からなる支持体へ貼り合わせる高分子フィルムとしては、耐熱性の観点から融点の低いフィルムは適さず、例えば、ポリエチレンナフタレート、

ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレンからなる高分子フィルム、ガラス繊維強化エポキシ等が用いられる。特にポリイミドからなるフィルムは、耐熱性に優れ、しかも強靱であるので薄膜化が可能になるという長所を備えている。しかしながら、ポリイミドフィルムは、通常、光透過性が低いため、液晶表示素子、タッチパネル、ボトムエミッション型の発光素子、基板側受光の光電変換素子、カラーフィルター等の用途においては適用し難いという欠点がある。よって、耐熱性、高機械的物性、フレキシブル性、光透過性を具備した基材用として十分な物性のポリイミドフィルムを使ったデバイスは未だ得られていない。

[0006] なお無機物からなる支持体へ高分子フィルムを貼り合せる場合、高分子フィルムと支持体との線膨張係数の差が大きいと、加熱プロセス中に反りや剥がれを招くことがあるので、高分子フィルムは、支持体と同程度の線膨張係数を有していることが望ましい。ところが、一般に無機物は温度が変化しても線膨張係数が大きく変わることはないが、ポリイミドフィルムは温度によって線膨張係数が大きく変化する傾向がある。この点も、無機物からなる支持体へ貼り合せる高分子フィルムとしてポリイミドフィルムを適用する際には改良が求められる。

[0007] 他方、樹脂基板を用いた柔軟性を有する表示装置として、固定基板上に、剥離層となる非晶質シリコン膜を介して樹脂基板を形成する工程と、前記樹脂基板上に少なくともTFT素子を形成する工程と、前記非晶質シリコン膜にレーザー光を照射することにより、前記非晶質シリコン膜において前記固定基板から前記樹脂基板を剥離する工程とを行い、前記樹脂基板を用いた柔軟性を有する表示装置を作製することが開示されている（特許文献2）。しかし、剥離に際して接着剤層をレーザー照射やエッチング手段を用いる必要があり、工程が煩雑になり且つ高コストになる。

なお、UV照射によって高分子フィルム同士を接着することは知られており、このときにカップリング剤を使うことが有効であることは開示されている（特許文献3）。しかし、この技術は、あくまで高分子フィルム同士の接

着に関するものであり、UV光照射によりカップリング剤自体の接着剥離力の制御を行ったものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2008-159935号公報
特許文献2：特開2009-260387号公報
特許文献3：特開2008-19348号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、各種デバイスを積層するための基材とする光透過性が高いポリイミドフィルムを、支持体に積層した積層体であって、デバイス作製時の高温プロセスにおいても剥がれることなく、しかもポリイミドフィルム上にデバイスを作製した後は容易に支持体からポリイミドフィルムを剥離することができる積層体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討した結果、支持体とポリイミドフィルムとが対向する面の少なくとも一方に、カップリング剤処理を施してカップリング処理層を形成することにより両者の接着を可能にするとともに、その後カップリング処理層の一部を不活性化して所定のパターンを形成することにより、剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを存在させるようにすれば、良好接着部分にてデバイス作製時の高温プロセスにおいても剥がれることない十分な剥離強度を発現させ、デバイス作製後には易剥離部分に切り込みを入れることで、デバイス付きポリイミドフィルムを支持体から容易に剥がすことができること、さらに、脂環族テトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸類を用いて形成されるポリイミドフィルムであれば、耐熱性に加え高い光透過性をも発現しうることを見出し、本発

明を完成した。

[0011] すなわち本発明は以下の構成からなる。

(1) 少なくとも支持体とポリイミドフィルムとから構成されてなる積層体の製造方法であって、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとが対向する面の少なくとも一方に、カップリング剤を用いて、剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを形成するパターン化処理を施し、その後、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとを重ね合わせて加圧加熱処理することとし、前記ポリイミドフィルムとして、ジアミン類と、脂環族テトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸類との反応によって得られるフィルムであり、 $380\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の平均光線透過率が85%以上、ガラス転移点が 250°C 以上、厚さが $3 \sim 150\ \mu\text{m}$ であるフィルムを用いることを特徴とする積層体の製造方法。

(2) 前記パターン化処理は、カップリング剤処理を施してカップリング処理層を形成し、次いでカップリング処理層の一部に不活性化処理を施して所定のパターンを形成することにより行う前記(1)に記載の積層体の製造方法。

(3) 前記不活性化処理として、ブラスト処理、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、活性放射線照射処理、活性ガス処理および薬液処理からなる群より選択される少なくとも1種を行う前記(2)に記載の積層体の製造方法。

(4) 前記不活性化処理として、少なくともUV照射処理を行う前記(3)に記載の積層体の製造方法。

(5) 前記ポリイミドフィルムとして、少なくとも前記支持体に対向させる面にプラズマ処理が施されたフィルムを用いる前記(1)～(4)のいずれかに記載の積層体の製造方法。

(6) 前記ポリイミドフィルムとして、前記プラズマ処理の後に酸処理を施したフィルムを用いる前記(5)に記載の積層体の製造方法。

(7) 前記支持体として、前記ポリイミドフィルムと対向する面における

高さ $1\ \mu\text{m}$ 以上の欠点存在密度が 100 個 / 100 平方 cm 以下である支持体を用いる前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

(8) 前記ポリイミドフィルムとして、引張弾性率が $0.3 \sim 7.0\ \text{GPa}$ であるフィルムを用いる前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

(9) 前記加圧加熱処理はロールを用いて大気圧雰囲気下で行う前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

(10) 前記加圧加熱処理は加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行い、 125°C 未満の温度で加圧した後に、低圧もしくは常圧にて 125°C 以上の温度で加熱する前記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

(11) 前記ポリイミドフィルムの線膨張係数 (CTE) が $30\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である前記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[0012] (12) 支持体とポリイミドフィルムとがカップリング処理層を介して積層されてなる積層体であって、前記ポリイミドフィルムの $380\ \text{nm} \sim 700\ \text{nm}$ における平均光線透過率が 85% 以上であり、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとの間の剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを有しており、該良好接着部分と該易剥離部分とが所定のパターンを形成していることを特徴とする積層体。

(13) 前記易剥離部分における支持体とポリイミドフィルムとの間の 180 度剥離強度が、前記良好接着部分における支持体とポリイミドフィルムとの間の 180 度剥離強度の $1/2$ 以下である前記 (12) に記載の積層体。

(14) 前記ポリイミドフィルムの厚さ斑が 20% 以下である前記 (12) または (13) に記載の積層体。

[0013] (15) ポリイミドフィルム上に配線パターンおよび／またはデバイスが形成されてなる構造体を製造する方法であって、支持体とポリイミドフィルムとを有する前記 (12) ~ (14) のいずれかに記載の積層体を用いるこ

ととし、該積層体のポリイミドフィルム上に配線パターンおよび／またはデバイスを形成した後、前記積層体の易剥離部分のポリイミドフィルムに切り込みを入れて該ポリイミドフィルムを前記支持体から剥離することを特徴とするデバイス構造体の製造方法。

(16) 前記(15)に記載の製造方法で形成されたことを特徴とするデバイス構造体。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法で得られる積層体は、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属等の支持体の一面と、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、あらかじめ決めたパターンによって支持体とポリイミドフィルムの剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とに分かれているので、ポリイミドフィルムの上にデバイスを作製した後、易剥離部分のポリイミドフィルムに切り込みを入れて剥離することによって、容易にデバイス付きのポリイミドフィルムを得ることができる。さらに、本発明によれば、ポリイミドフィルムが脂環族テトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸類を用いて形成されるので、耐熱性に加え高い光透過性をも有するフィルム上にデバイスを形成することができ、例えば、液晶表示素子、タッチパネル、ボトムエミッション型の発光素子、基板側受光の光電変換素子、カラーフィルター等の用途にも好適に利用できる。

[0015] 本発明によれば、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いポリイミドフィルムに回路などを形成できる。さらに電子部品を搭載して電子デバイスを作製する時に、薄いポリイミドフィルムであっても、寸法安定性に優れた支持体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、多層に薄膜作製、回路形成などを行うことができる。しかも本発明の積層体は、プロセス中には熱が加わっても剥がれず、デバイス作製後に必要に応じてこの支持体から剥がす際には、ポリイミドフィルムと支持体との剥離がスムーズに実施できる。さらに本発明の積層体は、プロセス通過過程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製プロセスをそのまま使うことが可能である。特に、ポリイミドフィルム上にデバイスを作製するに際しては、ポリイミドフィルムの表面特性から、密着性に優れ、平滑性にも優れるので、安定的に精度よくデバイス作製を実施することができる。このように、本発明の積層体は、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた、薄いポリイミドフィルムに回路などを形成した電子デバイス作製などに極めて有意義である。

[0016] 本発明によれば、ポリイミドフィルム原反にプラズマ処理と酸処理を加えることも可能である。この部分の工程はロールトゥロールでの工程化が可能であり、効率的に処理が行える。特に、プラズマ処理まで行ったポリイミドフィルムロールは、滑材を含むと、ロールとしてのハンドリング性はプラズマ処理前と同等である。酸処理後のロール搬送についても、酸処理を行う面と反対側の面に粘着剤付の保護フィルムをつけることで、ロール搬送は容易になる。酸処理を行う面の反対側の面はデバイス作製などを行う面となるので、傷つきなどを防ぐため保護フィルムを付けることもあるため、工程の増加にはつながらない。この保護フィルムに滑材を含むことで、ロール搬送もまったく問題なく行える。また、これとは別の工程構成として、ロールでプラズマ処理を行った後、カットシートにしてから酸処理を行うことも出来るため、簡便な実施も可能となる。生産性に優れた処理であることは、実施において有意義である。

[0017] 本発明の積層体は、耐熱性の無機物からなる支持体に支持されているので、回路配線作製および半導体形成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作製、回路形成、デバイス形成などを行うことができ、半導体作製時に高温のプロセスでも剥がれる事無く、薄膜堆積などが行える。またこの積層体は、半導体付加後にパターンの易剥離部分のみを剥離する場合は容易に剥離できるため、作製した半導体を破壊することがない。そして、この回路付加積層体および半導体素子が形成された半導体付加積層体に使用されるポリイミドフィルム積層体を剥がす事により、回路付加したデバイス付きポリイミド

フィルムおよび半導体素子が形成された半導体付加したデバイス付きポリイミドフィルムを提供することができる。

[0018] 回路配線作製時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作製、回路形成などを行う際、寸法安定性に劣り形状変化の大きいポリイミドフィルムを単独で基板とすると、デバイス作製のための位置決めが困難になる。それに対して、剛性や寸法安定性に優れた固い支持体に固定し、デバイス作製後にポリイミドフィルムを固い支持体から剥がす本発明の方法においては、デバイス作製のための位置決めが容易であり、従来の電子デバイス作製プロセスをそのまま使い、ポリイミドフィルム上のデバイス作製を安定的に精度よく実施することができる。特に、本発明の積層体は、回路形成などが高温でなされる場合や精緻な回路形成に有意な積層体である。

[0019] また、単結晶および多結晶Siによる太陽電池などは、薄型化が進むなか、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、基板とするポリイミドフィルムを本発明のように支持体との積層体とすることにより、これら問題も解消できる。またこのときに容易に剥がせる部分があるため、電極引き出しも可能な補強基板を作製しうる。

[0020] また、例えば、ガラス板、ウエハなどの支持体にポリイミドワニス塗布、乾燥し、イミド化した後、ポリイミド膜上で加工を行いデバイス等を形成し、その後に支持体から剥がすことによりデバイス形成されたポリイミドフィルムを得た場合には、塗布方法に固有の膜厚分布、例えばスピコート法においては同心円上の膜厚分布が、ディップコートにおいては引き上げ方向と乾燥時の保持方向によっては傾斜した膜厚分布ができるという問題がある。また、ポリイミドフィルムの表と裏での分子配向度などの構造の違いから、剥がしたときにポリイミドフィルムに反りが生じたり、ポリイミドフィルムと支持体との接着強度が強すぎ、かつポリイミドフィルムが脆いために、支持体からの剥離自体に困難を伴い、剥離時にフィルムを損傷することが多いといった問題がある。これに対して、本発明のように、別途作製したフィ

ルムを貼る場合には、ウエハやガラスなどの支持体に対して狭い面積での膜厚はきわめて同一性が高く、先に回路やデバイスを作製した後で貼り付けることも、貼り付けた後で回路やデバイスを作製することも可能となり、配線基板や電子デバイスの製作に適している。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]図1は、本発明の積層体の製造方法の一実施態様を示す模式図である。
- [図2]図2は、本発明のデバイス構造体の製造方法の一実施態様を示す模式図である。
- [図3]図3は、パターン例を示す模式図である。
- [図4]図4は、クレーター部を示すAFM像である。
- [図5]図5は、図4に示すクレーター部の直線部分における断面AFM像である。
- [図6]図6は、クレーター部を含むAFM像（10 μ m四方）である。
- [図7]図7は、クレーター部の直径の測定方法を説明するための説明図である。
- [図8]図8は、クレーター数の測定方法を説明するための説明図である。
- [図9]図9は、デバイス構造体の一例である表示装置（表示用パネル）を示す断面図（a）および上面図（b）である。

発明を実施するための形態

[0022] （積層体の製造方法）

本発明の積層体の製造方法は、少なくとも支持体とポリイミドフィルムとを用いて、これらから構成される積層体を製造する方法である。

[0023] <支持体>

本発明における支持体は、無機物からなり基板として用いることのできる板状のものであればよく、例えば、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属等を主体としているもの、および、これらガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属の複合体として、これらを積層したもの、これらが分散されているもの、これらの繊維が含有されているものなどが挙げられる

。

[0024] 前記ガラス板としては、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等が含まれる。これらの中でも、線膨張係数が5 ppm/°C以下のものが望ましく、市販品であれば、液晶用ガラスであるコーニング社製の「コーニング7059」や「コーニング1737」、「EAGLE」、旭硝子社製の「AN100」、日本電気硝子社製の「OA10」、SCHOTT社製の「AF32」などが望ましい。

[0025] 前記セラミック板としては、 Al_2O_3 、Mullite、AlN、SiC、 Si_3N_4 、BN、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、 $Pb-BSG+CaZrO_3+Al_2O_3$ 、Crystallized glass+ Al_2O_3 、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz、BSG+ Al_2O_3 、 $Pb+BSG+Al_2O_3$ 、Glass-ceramic、ゼロデュア材などの基板用セラミックス、 TiO_2 、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、アルミナ、MgO、ステアタイト、 $BaTi_4O_9$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaTi_4+CaZrO_3$ 、 $BaSrCaZrTiO_3$ 、 $Ba(TiZr)O_3$ 、PMN-PTやPFN-PFWなどのキャパシター材料、 $PbNb_2O_6$ 、 $Pb_{0.5}Be_{0.5}Nb_2O_6$ 、 $PbTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、PZT、0.855PZT-95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZTなどの圧電材料が含まれる。

[0026] 前記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等の全てが含まれ、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、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

ーアンチモンがよく用いられている。さらに、 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も含まれる。

[0027] 前記金属としては、 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等が含まれる。また、これら金属に、他の金属層、セラミック層を付加してな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られる。

[0028] 前記支持体の平面部分は、十分に平坦である事が望ましい。具体的には、表面粗さの P-V 値が 50nm 以下、より好ましくは 20nm 以下、さらに好ましくは 5nm 以下である。これより粗いと、ポリイミドフィルムと支持体との剥離強度が不十分となる虞がある。

[0029] 本発明においては、前記支持体として、前記ポリイミドフィルムと対向する面における高さ $1\mu\text{m}$ 以上の欠点存在密度が 100 個/ 100 平方 cm 以下である支持体を用いることが好ましい。支持体のポリイミドフィルムと対向する面における高さ $1\mu\text{m}$ 以上の欠点存在密度は、 40 個/ 100 平方 cm 以下であることがより好ましく、 15 個/ 100 平方 cm 以下であることがさらに好ましく、 8 個/ 100 平方 cm 以下であることがなおさらに好ましく、 5 個/ 100 平方 cm 以下であることが最も好ましい。欠点存在密度がこの範囲を超えると、ポリイミドフィルムと支持体との実効的な接触面積が減少し、良好接着部分において必要な接着強度を得られないことがあり、また逆にアンカー効果により易剥離部分の接着性が強くなり、剥離時に支障が出る場合がある。また欠点存在密度がこの範囲を超えると、支持体表面で

の光の散乱度合いが大きくなり、パターン化処理によって形成される良好接着部分と易剥離部分との境界が不明瞭となり、剥離の際に適切に切り込みを入れることが難しくなるなどの不都合が起こる場合がある。また欠点存在密度がこの範囲を超えると、デバイス加工の際に積層体の温度が175℃以上に加熱された場合、欠点部分が核となって、フクレや浮き、ブリスターなどの部分的な剥離が生じる場合がある。さらに欠点存在密度がこの範囲を超えると、確率的に高さが高い欠点が増えることになり、その結果、フィルムのデバイス形成面の凹凸が大きくなり、先のフクレや浮きと相まって、デバイスを形成する際にデバイス微細パターン形成のための露光工程において画像のぼやけ等の原因となり、デバイス形成が阻害されることがある。

[0030] 本発明における支持体の欠点とは、キズ、窪み、突起などの、本来平面であるべき支持体表面の形状的な特異点、および、支持体表面に付着したゴミなどの異物により形成された凹凸を云う。また欠点の高さとは、支持体表面から、前記凹凸の頂点または底部までの垂直長さを意味する。本発明における欠点密度は実施例記載の方法によって測定される。

なお、本発明で規定される支持体の欠点密度は、支持体にパターン化処理を施す場合には、カップリング剤処理を施した後のカップリング処理層を備えた支持体表面の欠点密度であり、ポリイミドフィルムのみパターン化処理を施して、支持体にはパターン化処理を施さない場合には、パターン化処理を施さない状態における支持体の欠点密度である。

[0031] 支持体表面の欠点存在密度を所定範囲内に収めるには、元々欠点の存在密度が低い基板を用い、さらにクリーン環境下で取り扱うことが望ましく、具体的には、元々の欠点の存在密度が100個/100平方cm未満、好ましくは20個/100平方cm未満の基板を用い、米国連邦規格 (Federal Standard 209D (1988年)) でクラス1000以下、好ましくはクラス100以下に管理されたクリーン環境下でハンドリングすることが好ましい。また、元々の欠点の存在密度が100個/100平方cm未満、好ましくは20個/100平方cm未満の基板とするために、基板を洗浄することも好ましい

選択肢のひとつである。特に、支持体にパターン化処理を施す場合、カップリング処理層を備えた支持体表面の欠点存在密度を所定範囲内に収める方法としては、元々欠点の存在密度が低い基板を用い、クリーン環境下でハンドリングすることはもちろんであるが、さらには、シランカップリング剤溶液をフィルタリングすることが好ましい。この濾過はシランカップリング剤溶液の塗布直前に行うことが好ましく、例えば、フィルタリング後のシランカップリング剤溶液の塗布は5分以内に行うことが好ましく、1分以内に行うことがより好ましい。濾過の手法は特に限定されないが、メンブレンフィルターを用いることが好ましく、特にスピコート法で塗布する場合には、シリンジフィルターを装着したシリンジにて塗布液を滴下することにより、文字通り塗布直前のフィルタリングが可能となる。フィルター開口は1 μm 以下とすることが望ましい。

[0032] <ポリイミドフィルム>

本発明におけるポリイミドフィルムは、ジアミン類と、脂環族テトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸類との反応によって得られるフィルムである。このようなフィルムは、例えば、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸類とを少なくとも反応させて得られるポリアミド酸（「ポリイミド前駆体」ともいう）溶液を、ポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥してグリーンフィルム（「前駆体フィルム」または「ポリアミド酸フィルム」ともいう）となし、さらにポリイミドフィルム作製用支持体上で、あるいは該ポリイミドフィルム作製用支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理して脱水閉環反応を行わせることによって得られる。なお、ここで言う「ポリイミドフィルム作製用支持体」は、本発明の積層体の構成部材として上述した「支持体」とは異なる。また、ポリイミドフィルムは、ジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応させて得られたポリアミド酸溶液を、引き続き脱水閉環反応させてポリイミド溶液とし、該ポリイミド溶液をポリイミドフィルム作製用支持体に塗布、乾燥して製膜することによっても得られる。

[0033] ポリアミド酸を構成するジアミン類としては、特に制限はなく、ポリアミド合成に通常用いられる芳香族ジアミン類、脂肪族ジアミン類、脂環式ジアミン類等を用いることができる。耐熱性の観点からは、芳香族ジアミン類が好ましく、芳香族ジアミン類の中では、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類がより好ましい。ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いると、高い耐熱性ととも、高弾性率、低熱収縮性、低線膨張係数を発現させることが可能になる。ジアミン類は、単独で用いてもよし二種以上を併用してもよい。

[0034] ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、特に限定はなく、例えば、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、2, 2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)、2, 2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)、1-(5-アミノベンゾオキサゾール)-4-(6-アミノベンゾオキサゾール)ベンゼン、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、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、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、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、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、2, 6-(3, 3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1, 2-d:4, 5-d']ビスオキサゾール等が挙げられる。

[0035] 上述したベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類以外の芳香族ジアミン類としては、例えば、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニル、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(ビスアニリンP)、1, 4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロ

メチルフェノキシ) ベンゼン、2, 2' -ジトリフルオロメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル、4, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、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、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) ビフェニル、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 - α , α - 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 - α , α - 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 - α , α - 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 - α , α - 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) - α , α - 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) - α , α - 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) - α , α - 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) - α , α - 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' - ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' - ビ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

ーアミノー4ービフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4ービス (3ーアミノー4ービフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3ービス (4ーアミノー5ービフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4ービス (4ーアミノー5ービフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2, 6ービス [4ー (4ーアミノー α , α ージメチルベンジル) 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。

[0036] 前記脂肪族ジアミン類としては、例えば、1, 2ージアミノエタン、1, 4ージアミノブタン、1, 5ージアミノペンタン、1, 6ージアミノヘキサン、1, 8ージアミノオクタン等が挙げられる。

前記脂環式ジアミン類としては、例えば、1, 4ージアミノシクロヘキサン、4, 4'ーメチレンビス (2, 6ージメチルシクロヘキシルアミン)、ジアミノジシクロヘキシルメタン等が挙げられる。

芳香族ジアミン類以外のジアミン (脂肪族ジアミン類および脂環式ジアミン類) の合計量は、全ジアミン類の20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0037] ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸類は、光透過性の観点から、脂環族テトラカルボン酸類を主成分とする。具体的には、脂環族テトラカルボン酸類は、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは100質量%である。これにより、光線透過率が高いポリイミドフィルムとなり、本発明の積層体を、例えば液晶表示素子、タッチパネル、ボトムエミッション型の発光素子、基板側受光の光電変換素子、カラーフィルター等の光学用途に使用することが可能になる。

[0038] 脂環族テトラカルボン酸類としては、例えば、シクロブタンテトラカルボ

ン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、テトラシクロ[6.2.1.1.0^{2,7}]ドデカ-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸、等の脂環族テトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの酸無水物は、分子内に無水物構造が1個であるものであってもよいし、2個であるものであってもよい。好ましくは2個の無水物構造を有する二無水物が好適であり、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等が好ましい。なお、脂環族テトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0039] ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸類としては、前記脂環族テトラカルボン酸類のほかに、ポリイミド合成に通常用いられるその他のテトラカルボン酸類、例えば、芳香族テトラカルボン酸類、脂肪族テトラカルボン酸類、またはこれらの酸無水物等を用いることができる。これらの中では、耐熱性を向上させうる点で、芳香族テトラカルボン酸類またはその酸無水物が好ましい。その他のテトラカルボン酸類が酸無水物である場合、分子内に無水物構造は1個であってもよいし2個であってもよいが、好ましくは2個の無水物構造を有するもの（二無水物）がよい。その他のテトラカルボン酸類は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0040] 芳香族テトラカルボン酸類としては、特に限定されないが、ピロメリット酸残基、すなわちピロメリット酸由来の構造を有するものであることが好ましく、その酸無水物であることがより好ましい。このような芳香族テトラカルボン酸類としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,

2-ビス [4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物等が挙げられる。

[0041] 脂環式テトラカルボン酸類以外のテトラカルボン酸類の合計量、すなわち芳香族テトラカルボン酸類および脂肪族テトラカルボン酸類の合計量は、透明性を損なわない範囲であればよく、例えば、全テトラカルボン酸類の20質量%以下が好ましく、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0042] ポリアミド酸は、特に、下記の組み合わせのジアミン類とテトラカルボン酸類とから構成されるフィルムであることが好ましい。すなわち、

2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルと、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

ビスアニリンPと、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

1,4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼンと、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルと、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

フェニレンジアミンと、3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン)と、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物との組合せ。

ジアミノジシクロヘキシルメタンと、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物またはテトラシクロ[6.2.

1.1.0^{2,7}]ドデカ-4,5,9,10-テトラカルボン酸二無水物との組合せ。

[0043] ジアミン類とテトラカルボン酸類との割合は、ジアミン類1モルに対して、テトラカルボン酸類が、好ましくは0.9~1.1モル、より好ましくは0.95~1.05モル、さらに好ましくは0.98~1.02モルである。

[0044] ジアミン類とテトラカルボン酸類とを反応（重合）させてポリアミド酸を得る際に用いる溶媒は、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挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし二種以上を併用して用いてもよい。これら溶媒の使用量は、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、反応液（モノマーを溶解した溶液）に占める全モノマーの量が、通常5~40質量%、好ましくは10~30質量%となるような量が挙げられる。

[0045] 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、例えば、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て行ったり、反応温度を上下させてもかまわない。モノマーの添加順序には特に制限はないが、ジアミン類の溶液中にテトラカルボン酸類を添加するのが好ましい。

[0046] また重合反応中に真空脱泡することも、良質なポリアミド酸溶液を製造するのに有効である。さらに重合反応の前にジアミン類に少量の末端封止剤を添加して重合を制御してもよい。末端封止剤としては、ジカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物、アニリン誘導体などが挙げられる。これらの中でも具体的には、無水フタル酸、無水マレイン酸、4-エチニル無水フタル酸

、4-フェニルエチニル無水フタル酸、エチニルアニリンが好ましく、特に好ましくは無水マレイン酸がよい。末端封止剤を使用する場合の使用量は、ジアミン類1モルに対して、好ましくは0.001~1.0モルである。

[0047] 重合反応によって得られるポリアミド酸の還元粘度は1.6~7.0 dl/gの範囲が好ましく、1.8~5.8 dl/gの範囲がさらに好ましく、2.1~5.3 dl/gの範囲がなお好ましい。

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質量は、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~30質量%である。前記ポリアミド酸溶液の粘度は、送液の安定性の点から、ブルックフィールド粘度計による測定(25℃)においては10~2000 Pa·sであることが好ましく、100~1000 Pa·sであることがさらに好ましい。ポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の質量は、ポリアミド酸溶液の粘度が前記範囲に入るように、好ましい範囲を逸脱しない範囲で調整される。

[0048] 重合反応によって得られるポリアミド酸溶液には、さらにポリイミドフィルムの性能向上を目的として、消泡剤、レベリング剤、難燃剤などの各種添加物を加えてもよい。これらの添加方法、添加時期は特に限定されるものではない。

[0049] 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には、ポリアミド酸溶液をポリイミドフィルム作製用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、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好ましく採用される。ポリイミドフィルム作製用支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、例えば、スピコート、ドクターブレード、アプリケーション、コンマコーター、スクリーン印刷法、スリットコート、リバースコート、ディップコート等のほか、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。ポリアミド酸溶液の塗布量は、所望するポリイミドフィルムの膜厚に応じて適宜設定すればよい。塗布したポリアミド酸溶液を乾燥す

る際の加熱温度は、50℃～120℃が好ましく、80℃～100℃がさらに好ましい。乾燥時間は5分～3時間が好ましく、15分～2時間がさらに好ましい。乾燥後のグリーンフィルム中の残溶媒量は25～50質量%が好ましく、35～45質量%がさらに好ましい。グリーンフィルムを熱処理する際の温度は、例えば150～550℃が好ましく、より好ましくは280～520℃である。熱処理時間は、0.05～10時間が望ましい。

[0050] 本発明におけるポリイミドフィルムは、ガラス転移温度（ T_g ）が250℃以上である。フィルムのガラス転移温度が250℃未満であると、耐熱性が不足することになり、積層体の用途が制限されることになる。ポリイミドフィルムのガラス転移温度は、好ましくは270℃以上、より好ましくは310℃以上であり、さらに好ましくは360℃以上である。ポリイミドフィルムのガラス転移温度の上限は特に制限されないが、好ましくは520℃以下、より好ましくは480℃以下である。本発明におけるガラス転移温度は、示差熱分析（DSC）により求めるものである。

[0051] 本発明におけるポリイミドフィルムは、380nm～700nmの平均光線透過率（以下、単に「平均光線透過率」と称することもある）が85%以上である。本発明にかかるポリイミドフィルムは上述したように脂環族テトラカルボン酸類を主成分として構成されるので、透明性が高く、85%以上の平均光線透過率を有するものとなる。ポリイミドフィルムの平均光線透過率は、好ましくは87%以上、さらに好ましくは89%である。本発明における平均光線透過率は、例えば実施例で後述する方法により測定することができる。

[0052] 本発明におけるポリイミドフィルムは、ヘイズ値（HAZE）が1.0%以下であることが好ましく、より好ましくは0.8%以下、さらに好ましくは0.6%以下である。ヘイズ値が前記範囲であれば、良好な透明性を保持することができる。なお、フィルムのヘイズ値は、例えば実施例で後述する方法により測定することができる。

[0053] 本発明におけるポリイミドフィルムは、YI値（イエローインデックス）

が20以下であることが好ましく、さらに好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下、さらに好ましくは5以下、なおさらに好ましくは3以下である。YI値が前記範囲であれば、良好な透明性を保持することができる。なお、フィルムのYI値は、例えば実施例で後述する方法により測定することができる。

[0054] 本発明におけるポリイミドフィルムは、引張弾性率が0.3~7.0GPaであることが好ましい。より好ましくは0.6GPa以上、6.3GPa以下であり、さらに好ましくは1.2GPa以上、5.6GPa以下である。フィルムの引張弾性率が前記範囲より低いと、搬送機器等で加わる張力により変形が大きくなり、ハンドリング性やデバイス形成時に支障が出る虞があり、一方、前記範囲より高いと、フィルムの剛性が強くなりすぎ、引き裂き強度やフレキシビリティが低下する虞がある。なお、フィルムの引張弾性率は、例えば実施例で後述する方法により測定することができる。

[0055] ポリイミドフィルムの線膨張係数(CTE)は、好ましくは0ppm/°C以上、70ppm/°C以下であり、より好ましくは3ppm/°C以上、52ppm/°C以下であり、さらに好ましくは6ppm/°C以上、36ppm/°C以下であり、特に好ましくは30ppm/°C以下である。CTEが前記範囲、特に30ppm/°C以下であると、一般的な支持体との線膨張係数の差を小さく保つことができ、熱を加えるプロセスに供してもポリイミドフィルムと無機物からなる支持体とが剥がれることを回避できる。なお本発明における線膨張係数(CTE)は、30°Cから150°Cの間の平均の線膨張係数を意味する。

[0056] 本発明におけるポリイミドフィルムの厚さは、3~150μmである。ポリイミドフィルムの厚さが前記範囲であると、狭小部への適用が容易になり、センサーなどの素子の高性能化や電子部品の軽量化、小型化、薄型化に大きく貢献できる。ポリイミドフィルムの厚さが3μm未満では、厳密に厚さを制御することが難しく、また支持体からの剥離が困難になり、一方、150μmを超えると、支持体から剥がす際にポリイミドフィルムの折れ曲がり

などが起こり易くなる。ポリイミドフィルムの厚さは、好ましくは $6.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $11\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $120\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下である。

[0057] 本発明におけるポリイミドフィルムの厚さ斑は、 20% 以下であることが好ましく、より好ましくは 12% 以下、さらに好ましくは 7% 以下、特に好ましくは 4% 以下であり、最も好ましくは 2% 以下である。厚さ斑が 20% を超えると、狭小部へ適用し難くなる傾向がある。なお、フィルムの厚さ斑は、例えば接触式の膜厚計にて被測定フィルムから無作為に 10 点程度の位置を抽出してフィルム厚を測定し、下記式に基づき求めることができる。

フィルムの厚さ斑 (%)

$$= 100 \times (\text{最大フィルム厚} - \text{最小フィルム厚}) \div \text{平均フィルム厚}$$

[0058] ポリイミドフィルムは、その製造時において幅が 300mm 以上、長さが 10m 以上の長尺ポリイミドフィルムとして巻き取られた形態で得られるものが好ましく、巻取りコアに巻き取られたロール状ポリイミドフィルムの形態のものがより好ましい。

[0059] ポリイミドフィルムにおいては、ハンドリング性および生産性を確保する為、フィルムを構成するポリイミド中に滑材（粒子）を添加・含有させて、ポリイミドフィルム表面に微細な凹凸を付与して滑り性を確保することが好ましい。

前記滑材（粒子）とは、無機物からなる微粒子であり、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属酸塩、リン酸塩、炭酸塩、タルク、マイカ、クレイ、その他粘土鉱物等からなる粒子を用いることができる。好ましくは、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、ピロリン酸ジルコニウム、ピロリン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、ガラスフィラーなどの金属酸化物、リン酸塩、炭酸塩を用いることができる。滑材は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

- [0060] 前記滑材（粒子）の体積平均粒子径は、通常0.001～10 μm であり、好ましくは0.03 μm 以上、2.5 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以上、0.7 μm 以下、さらに好ましくは0.05 μm 以上、0.3 μm 以下である。かかる体積平均粒子径は光散乱法で得られる測定値を基準とする。粒子径が下限より小さいと、ポリイミドフィルムの工業的生産が困難となり、また上限を超えると、表面の凹凸が大きくなりすぎて貼り付け強度が弱くなり、実用上の支障が出る虞がある。
- [0061] 前記滑材の添加量は、ポリアミド酸溶液中のポリマー固形分に対する添加量として、0.05質量%以上、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以上、3質量%以下、さらに好ましくは0.20質量%以上、1.0質量%以下である。滑材の添加量が少なすぎると、滑材添加の効果が期待し難く、滑り性の確保が十分ではなくポリイミドフィルム製造に支障をきたす場合があり、一方、多すぎると、フィルムの表面凹凸が大きくなり過ぎて、滑り性の確保が見られても平滑性の低下を招いたり、ポリイミドフィルムの破断強度や破断伸度の低下を招いたり、CTEの上昇を招くなどの課題を招く虞がある。
- [0062] ポリイミドフィルムに滑材（粒子）を添加・含有させる場合、滑材が均一に分散した単層のポリイミドフィルムとしてもよいが、例えば、一方の面が滑材を含有させたポリイミドフィルムで構成され、他方の面が滑材を含有しないか含有していても滑材含有量が少量であるポリイミドフィルムで構成された多層のポリイミドフィルムとしてもよい。このような多層のポリイミドフィルムにおいては、一方の層（フィルム）表面に微細な凹凸が付与されて該層（フィルム）で滑り性を確保することができ、良好なハンドリング性や生産性を確保できる。以下、かかる多層のポリイミドフィルムの製造について説明する。
- [0063] 多層のポリイミドフィルムは、例えば、ポリアミド酸溶液（ポリイミドの前駆体溶液）として、滑材、好ましくは平均粒子径0.05～2.5 μm 程度の滑材をポリアミド酸溶液中のポリマー固形分に対して0.05質量%～

50質量%、好ましくは0.10質量%~3.0質量%、より好ましくは0.20質量%~1.0質量%含有したポリアミド酸溶液(i)と、滑材を含有しないか又はその含有量が前記ポリアミド酸溶液(i)中の滑材量の好ましくは60質量%以下、より好ましくは30質量%以下であるポリアミド酸溶液(ii)の2種を用いて製造することが好ましい。

[0064] 多層ポリアミドフィルムの多層化(積層)方法は、両層の密着に問題が生じなければ、特に限定されるものではなく、かつ接着剤層などを介することなく密着するものであればよい。例えば、i)一方のポリアミドフィルムを作製後、このポリアミドフィルム上に他方のポリアミド酸溶液を連続的に塗布してイミド化する方法、ii)一方のポリアミド酸溶液を流延しポリアミド酸フィルムを作製後、このポリアミド酸フィルム上に他方のポリアミド酸溶液を連続的に塗布し、その後イミド化する方法、iii)共押し出しによる方法、iv)滑材を含有しないか又はその含有量が少量であるポリアミド酸溶液で形成したフィルムの上に、滑材を多く含有するポリアミド酸溶液をスプレーコート、Tダイ塗工などで塗布してイミド化する方法などが挙げられる。好ましくは、上記i)や上記ii)の方法がよい。

[0065] 多層のポリアミドフィルムにおける各層の厚さの比率は、特に限定されないが、滑材を多く含有するポリアミド酸溶液で形成されたフィルム(層)を(a)層、滑材を含有しないか又はその含有量が少量であるポリアミド酸溶液で形成されたフィルム(層)を(b)層とすると、(a)層/(b)層は0.05~0.95が好ましい。(a)層/(b)層が0.95を超えると(b)層の平滑性が失われる傾向となり、一方0.05未満の場合、表面特性の改良効果が不足し易滑性が不十分になることがある。

[0066] 前記ポリアミドフィルムには、少なくとも前記支持体に対向させる面にプラズマ処理を施しておくことが好ましい。プラズマ処理を施すことにより、ポリアミドフィルム表面は官能基が存在する活性化した状態に改質され、支持体に対する良好な接着が可能になる。

[0067] 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、マイクロ波ECR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、PBI法を使った処理、フレイム処理、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。

[0068] プラズマ処理の適当な条件としては、酸素プラズマ、 CF_4 や C_2F_6 などフッ素を含むプラズマなど化学的にエッチング効果が高いことが知られるプラズマ、或はArプラズマのように物理的なエネルギーをポリイミド表面に与えて物理的にエッチングする効果の高いプラズマによる処理が望ましい。また、 CO_2 、 H_2 、 N_2 などのプラズマ、およびこれらの混合気体による処理や、さらに水蒸気を付加して行う処理も好ましい。短時間での処理を目指す場合、エネルギー密度が高く、プラズマ中のイオンの持つ運動エネルギーが高いプラズマ、活性種の数密度が高いプラズマによる処理が望ましい。この観点からは、マイクロ波プラズマ処理、マイクロ波ECRプラズマ処理、高いエネルギーのイオンを打ち込みやすいイオン源によるプラズマ照射、PBI法なども望ましい。

[0069] プラズマ処理の持つ効果としては、上述した表面官能基の付加、およびこれに伴う接触角の変化、接着性の向上、表面汚染の除去などのほか、デスマミアと呼ばれる、加工に伴う不規則形状物の除去などの表面のエッチング効果がある。特に有機高分子とセラミックなどの無機物ではエッチングされやすさが全く異なる為、無機物に比べて結合エネルギーの低い有機高分子のみが選択的にエッチングされることになる。このため、エッチング作用のあるガス種や放電条件を用いると、選択的に有機高分子のみがエッチングされて、滑材を露出させるという作用も生じる。

[0070] なお、前記プラズマ処理以外にフィルム表面のエッチング作用を得られる手段として、薬液を併用した場合も含めたパッドによる研磨、ブラシ研磨、薬液をしみこませたスポンジによる研磨、研磨パッド中に研磨粒子を入れたものによる研磨、サンドブラスト、ウェットブラストなどが挙げられ、これ

ら手段をプラズマ処理とともに採用してもよい。

[0071] 前記プラズマ処理は、ポリイミドフィルムの片面のみに施してもよいし、両面に施してもよい。片面にプラズマ処理を行う場合、並行平板型電極でのプラズマ処理で片側の電極上にポリイミドフィルムを接して置くことにより、ポリイミドフィルムの電極と接していない側の面のみにプラズマ処理を施すことができる。また2枚の電極間の空間に電氣的に浮かせる状態でポリイミドフィルムを置くようにすれば、両面にプラズマ処理が行える。また、ポリイミドフィルムの片面に保護フィルムを貼った状態でプラズマ処理を行うことで片面処理が可能となる。なお保護フィルムとしては粘着剤付のPETフィルムやポリオレフィンフィルムなどが使用できる。

[0072] 前記ポリイミドフィルムには、プラズマ処理の後に酸処理を施すことが好ましい。滑材（粒子）を含有したポリイミドフィルム表面では、滑材は表面付近で凸形状を形成していても、その表面にはごく薄いポリイミド層が存在する。ポリイミドは酸に対する耐性が強い為、極薄い層でもポリイミドが滑材表面にあると、酸処理を施した際に酸は滑材表面と直接接することはなく酸によって侵食されないが、プラズマ処理によるエッチング効果により選択的に有機高分子（ポリイミド）のみがエッチングされた後では、酸は滑材表面と直接接するため、適切な酸の種類を選んで酸処理を行えば、ごく短時間で滑材のみの溶解除去を行うことができ、クレーターが形成される。

[0073] このクレーターは、プラズマ処理によってポリイミドフィルム表面から露出した滑材が酸によって溶出された残部と考えられ、単なる凹みではなく、その縁部が盛り上がった状態の窪みである。参考として、図4に、クレーター一部を示すAFM像を、図5に、図4に示すクレーター一部の直線部分における断面像を、図6に、クレーター部を含むAFM像（10 μ m四方）を示す。クレーターの縁部分は、中に滑材粒子が内包された状態の突起に比較して柔らかく、ポリイミドフィルムと支持体とを加圧密着させる際に比較的弱い力で変形する。滑材を内包した突起は変形しがたく、ポリイミドフィルムと支持体との密着を阻害するが、滑材部分をこのようなクレーター様の形状に

することにより、ポリイミドフィルムと支持体との密着性が高まり、ポリイミドフィルムと支持体との剥離強度をより向上させることができる。

[0074] 前記酸処理は、酸を含む薬液中にプラズマ処理を施したポリイミドフィルムを浸漬するか、もしくはプラズマ処理を施したポリイミドフィルムに該薬液を塗布またはスプレーすることにより行うことができる、このとき超音波洗浄などを併用しても良い。またポリイミドフィルムの片面に保護フィルムを貼った状態で酸処理を行うことで片面のみの酸処理も可能となる。保護フィルムとしては粘着剤付のPETフィルムやポリオレフィンフィルムなどを使用できる。

[0075] 前記酸処理に用いる酸としては、滑材のみをエッチングできるものであればよく、例えば、HF、BHF等が好ましく挙げられ、これらは通常水溶液として用いられる。これは、HF水溶液やBHF水溶液はSiO₂やガラスを溶解する作用を有することが一般に知られており、半導体業界では頻繁に使われているからである。例えば、HFのSiO₂溶解効率は良く研究されており、10質量%のHF水溶液のSiO₂エッチングレートは常温で12 Å/s程度であることが知られており、80nm程度のSiO₂滑材は1分程度の薬液との接触で十分に処理できる事になる。このような知見、使用実績から、HF水溶液やBHF水溶液による酸処理を行う場合には、SiO₂を滑材とすることが好ましいが、勿論、滑材種類はSiO₂に限られたものではない。

薬液中の酸濃度は、20質量%以下が好ましく、より好ましくは3~10質量%である。薬液中の酸濃度が薄すぎるとエッチング時間がかかり生産性が落ち、濃すぎるとエッチング時間が早すぎて必要以上にフィルムを薬液に曝すことになる。

[0076] ポリイミドフィルム（原反）にプラズマ処理と酸処理を加える工程は、処理の効率化の点からはロールツーロールで行うことが好ましい。プラズマ処理を行ったポリイミドフィルムロールにも滑材が存在するので、ロールとしてのハンドリング性はプラズマ処理前と同等である。また、ロールでプラズ

マ処理を行った後、カットシートにしてから酸処理を行うことも、簡便な実施が可能となる点で有用である。

[0077] 以上のようにプラズマ処理および酸処理を施したポリイミドフィルムの表面形態は、その処理面を後述するAFM法で観察したときに、直径10～500nmのクレーターを100 μm^2 当り2～100個有していることが好ましい。これにより、接着性が向上し、支持体に接着剤なしで接合積層する場合に好適な平滑度合いが付与された面を有するフィルムとなる。

[0078] 片面に直径10～500nmのクレーターを100 μm^2 当り2～100個有しているポリイミドフィルムは、支持体との接着剤なしでの接合積層において、より適正な剥離強度を有するものとなる。クレーターの直径が10nmに満たない場合は、接着性向上効果が小さくなり、500nmを超える場合は、過度なエッチングをすることとなり、ポリイミドフィルム強度に悪影響を及ぼしたり、接着性向上にも効果が現れにくくなる。クレーターの数が2個に満たない場合は、接着性向上効果が小さくなり、100個を超える場合は、ポリイミドフィルム強度に悪影響を及ぼし、かつ接着性向上にも効果が現れにくくなる。好ましくは、クレーターの数は100 μm^2 当り5～30個であり、クレーターの直径は30～100nmである。

[0079] 本発明においてポリイミドフィルムは、支持体と対向する面と反対側の表面、例えば前記プラズマ処理および酸処理を施す場合には処理面の反対側の面が、Raが0.3nm～0.95nmの平滑面であることが好ましい。ポリイミドフィルムの一方向の面のRaが0.3nm～0.95nmの平滑面であることは、精緻な電気回路や半導体デバイスを作製するうえで特に好ましく、例えばRaが大きい場合には、必要な平滑度合いを有さないことになり、その上に形成された金属箔膜などに接着性、平滑性などの点で悪影響を及ぼすことがある。このような一方の表面が平滑なポリイミドフィルムは、ポリイミド形成用ポリアミド酸溶液（ポリイミド前駆体溶液）として、滑材を添加したものと、添加しないか極めて少量のみ添加したものとを併用使用することで製造することができ、ポリイミドフィルム作製時のロール巻き取り

性や適宜のすべり性も付与されポリイミドフィルム製造も容易となる。

[0080] 本発明のポリイミドフィルムにおける支持体と対向する面は、高さ $1\ \mu\text{m}$ 以上の凸欠点の存在密度が 100 個/平方 cm 以下である事が好ましい。本発明においては、ポリイミドフィルムの支持体と対向する面の、高さ $1\ \mu\text{m}$ 以上の凸欠点存在密度は、 50 個/平方 cm 以下であることが好ましく、 30 個/平方 cm 以下であることがより好ましく、 15 個/平方 cm 以下であることがさらに好ましく、 8 個/平方 cm 以下であることがなお好ましく、 5 個/平方 cm 以下であることがなおさらに好ましい。凸欠点存在密度がこの範囲を超えると、ポリイミドフィルムと支持体との実効的な接触面積が減少し、良好接着部分における必要な接着強度を得られないことがある。

なお、ポリイミドフィルムにおける「凸欠点」とは、キズ、バリ、突起などの、本来平面であるべきポリイミドフィルム表面に存在する凸形状の特異点、および、フィルム表面に付着したゴミなどの異物を云う。本発明におけるポリイミドフィルムの凸欠点密度の測定方法は、支持体面の欠点存在密度の測定方法と同じである。

[0081] <カップリング剤処理>

本発明の積層体の製造方法においては、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとが対向する面の少なくとも一方にカップリング剤処理を施してカップリング処理層を形成する。本発明においてカップリング剤とは、支持体とポリイミドフィルムとの間に物理的ないし化学的に介在し、両者間の接着力を高める作用を有する化合物を意味し、一般的にはシラン系カップリング剤、リン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等として知られている化合物を含む。

[0082] カップリング剤は、特に限定されるものではないが、特に、アミノ基あるいはエポキシ基を持ったシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤の好ましい具体例としては、 $\text{N}-2-(\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $\text{N}-2-(\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N}-2-(\text{アミノエチル})-3-\text{アミノプロ}$

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、ビス(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。

[0083] 本発明で用いられるカップリング剤としては、上記のほかにも、例えば、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプトプロピオン酸ブチル、3-(ジメトキシメチルシリル)-1-プロパンチオール、4-(6-メルカプトヘキサロイル)ベンジルアルコール、1,1-アミノ-1-ウンデセンチオール、1,1-メルカプトウンデシルホスホン酸、1,1-メルカプトウンデ

シルトリフルオロ酢酸、2, 2' - (エチレンジオキシ) ジエタンチオール、1, 1 -メルカプトウンデシルトリ (エチレングリコール)、(1 -メルカプトウンディック - 1, 1 -イル) テトラ (エチレングリコール)、1 - (メチルカルボキシ) ウンデック - 1, 1 -イル) ヘキサ (エチレングリコール)、ヒドロキシウンデシルジスルフィド、カルボキシウンデシルジスルフィド、ヒドロキシヘキサドデシルジスルフィド、カルボキシヘキサデシルジスルフィド、テトラキス (2 -エチルヘキシルオキシ) チタン、チタンジオクチロキシビス (オクチレングリコレート)、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどを使用することもできる。

[0084] 特に好ましいカップリング剤としては、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、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。プロセスで特に高い耐熱性が要求される場合、Si とアミノ基の間を芳香族でつないだものが望ましい。

[0085] カップリング剤処理を施してカップリング処理層を形成する方法としては、カップリング剤を直接もしくは溶剤などで希釈して、支持体および／またはポリイミドフィルムに塗布乾燥し熱処理する方法、カップリング剤そのも

のもしくは溶剤などで希釈した溶液中に支持体および／または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製時に添加し、ポリイミドフィルム作製と同時にカップリング剤処理する方法等を採用することができる。カップリング剤の塗布量（付着量または含有量）は、形成されるカップリング処理層の膜厚が後述する厚さになるよう適宜設定すればよい。熱処理の際の条件は、50～250℃が好ましく、より好ましくは75～165℃、さらに好ましくは95～155℃程度の温度で、好ましくは30秒以上、より好ましくは2分以上、さらに好ましくは5分以上、加熱すればよい。加熱温度が高すぎると、カップリング剤の分解ないし不活性化が生じる場合があり、低すぎると定着が不十分となる。また加熱時間が長すぎても同様の問題が生じる場合があり、加熱時間の上限は好ましくは5時間、さらに好ましくは2時間程度である。なお、カップリング剤処理を行う際には、処理中のpHが性能に大きく影響する事が知られているので、適宜pHを調整することが望ましい。

[0086] <パターン形成>

本発明の積層体の製造方法においては、前記カップリング剤処理に次いで、エッチングによりカップリング処理層の一部を不活性化して所定のパターンを形成する。これにより、支持体とポリイミドフィルムとの剥離強度が強い部分と弱い部分を意図的に作り出すことができる。なお、カップリング処理層を不活性化処理するとは、物理的にカップリング処理層を部分的に除去する（いわゆるエッチングすること）、物理的にカップリング処理層を微視的にマスクングすること、カップリング処理層を化学的に変性することを包含する。

カップリング処理層の一部を選択的に不活性化処理して所定のパターンを形成する手段としては、所定のパターンに応じた部分をマスクで一時的に被覆ないし遮蔽したうえで全面にエッチング等を施し、その後マスクを取り去るようによい、可能であれば直描方式で所定のパターンに応じてエッチング等を行うようによい。マスクとしては、一般的にレジスト、

フォトマスク、メタルマスクなどとして使われている物をエッチング方法に応じて適宜選択して用いればよい。

[0087] パターン形状は、積層するデバイスの種類等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。一例を挙げると図3に示す通りであり、図3の(1)に示すように、積層体の外周部のみに良好接着部分10が配置され、積層体の内部に易剥離部分20が配置されているパターンや、図3の(2)に示すように、積層体の外周部とともに内部にも線状に良好接着部分10が配置されたパターンが挙げられる。

[0088] 前記不活性化処理としては、ブラスト処理、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、活性放射線照射処理、活性ガス処理および薬液処理からなる群より選択される少なくとも1種を行うことが好ましい。

[0089] 前記ブラスト処理とは、平均粒子径が0.1~1000 μm の粒子を、気体ないし液体と共に対象物に吹き付ける処理を云う。本発明では、可能な範囲で平均粒子径が小さい粒子を用いたブラスト処理を使用することが好ましい。

[0090] 前記真空プラズマ処理とは、減圧されたガス中での放電によって生じるプラズマ中に対象物を曝露するか、ないしは、同放電によって生じたイオンを対象物に衝突させる処理を云う。ガスとしては、ネオン、アルゴン、窒素、酸素、フッ化炭素、二酸化炭素、水素等の単独、ないし混合ガスを用いることができる。

[0091] 前記大気圧プラズマ処理とは、概ね大気圧雰囲気下におかれた気体中で生じる放電によって生じるプラズマ中に対象物を曝露するか、ないしは、同放電によって生じたイオンを対象物に衝突させる処理を云う。気体としてはネオン、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素、水素等の単独ないし混合ガスを用いることができる。

[0092] 前記コロナ処理とは概ね大気圧雰囲気下におかれた気体中で生じるコロナ放電雰囲気に対象物を曝露するか、ないしは、同放電によって生じたイオンを対象物に衝突させる処理を云う。

- [0093] 前記活性放射線照射処理とは、電子線、アルファ線、X線、ベータ線、赤外線、可視光線、紫外線、レーザー光照射処理などの放射線を照射する処理を云う。なお、レーザー光照射処理を行う場合には、特に直描方式で処理を行うことが容易になる。なおこの場合、可視光レーザーであっても、一般の可視光線と比較して遙かに大きなエネルギーを有するため、本発明では活性放射線の一種として扱うことができる。
- [0094] 前記活性ガス処理とは、カップリング処理層に化学的ないし物理的变化を生じせしめる活性を有する気体、例えばハロゲンガス、ハロゲン化水素ガス、オゾン、高濃度の酸素ガス、アンモニア、有機アルカリ、有機酸などのガスに対象物を曝露する処理を云う。
- [0095] 前記薬液処理とは、カップリング処理層に化学的ないし物理的变化を生じせしめる活性を有する液体、例えばアルカリ溶液、酸溶液、還元剤溶液、酸化剤溶液などの液体ないし溶液に対象物を曝露する処理を云う。
- [0096] 特に、生産性の観点からは、前記不活性化処理としては、活性放射線とマスクを組み合わせた方法を、または大気圧プラズマ処理とマスクを組み合わせた方法が好ましく用いられる。活性放射線処理としては経済性、安全性の観点から、紫外線照射処理、すなわちUV照射処理が好ましい。またUV照射処理であれば、支持体としてUV透過性を有するものを選択することにより、支持体にカップリング剤処理を行った後、該処理を行った面とは逆の面から、直接描画ないしマスクを介してUV照射を行うこともできる。以上のことから、本発明においては、UV照射により不活性化処理を行うことが好ましく、以下詳細に説明する。
- [0097] 本発明におけるUV照射処理とは、400nm以下の波長の紫外線（UV光）を発生する装置中に、カップリング剤処理を施したポリイミドフィルムおよび／または支持体を入れて、UV照射する処理であり、UV光波長は、好ましくは260nm以下であり、さらに好ましくは200nm以下の短波長であるのがよい。かかる短波長のUV光を酸素が存在する環境下で照射すると、試料（カップリング処理層）にUV光のエネルギーが加わるとともに

、試料近傍に励起状態にある活性な酸素やオゾンが発生することとなり、本発明のカップリング処理層の不活性化処理をより効果的に行うことができる。ただし170nm以下の波長では、酸素によるUV光の吸収が著しいため、カップリング処理層にUV光を到達させるための考慮が必要となる。完全に酸素の無い雰囲気での照射では、活性酸素やオゾンによる表面改質（不活性化）の効果が現れないため、UV光が通過しつつ、活性酸素やオゾンも到達するような工夫を要する。例えば、窒素雰囲気中にUV光源を置き、石英ガラスを透過させてUV光を当てるといった装置上の工夫により、石英ガラスからカップリング処理層までの距離を短くして、UV光の吸収を抑えるといった工夫のほか、雰囲気を通常の大気ではなく酸素量をコントロールしたものとしてUV光の酸素吸収をコントロールする方法、UV光源、カップリング処理層間の気体の流れを制御することなども、UV光の透過とオゾンの発生量を制御する方法として有効である。

[0098] UV光の照射強度は、少なくとも150nm~400nmの波長範囲に感度のピークを持つ紫外線光量計を用いて測定した際に5mW/cm²以上が好ましく、200mW/cm²以下が支持体の変質防止のため望ましい。UV光の照射時間は、0.1分以上、30分以下が好ましく、より好ましくは0.5分以上、さらに好ましくは1分以上、特に好ましくは2分以上であり、より好ましくは10分以下、さらに好ましくは5分以下、特に好ましくは4分以下である。積算光量に換算すると、30mJ/cm²~360000mJ/cm²が好ましく、より好ましくは300mJ/cm²~120000mJ/cm²であり、さらに好ましくは600mJ/cm²~60000mJ/cm²である。

[0099] UV照射処理時のパターン形成は、光を照射する部分と、照射しない部分を意図的に作ることによって行う。パターンを形成する方法としてはUV光を遮蔽する部分と遮蔽しない部分を作るか、UV光をスキャンさせる方法などが挙げられる。パターンの端部を明確にするためには、UV光を遮断するとともにマスクで支持体を覆うことが有効である。また、UVレーザーの平

行光線によってスキャンすることも有効である。

[0100] UV照射処理に使える光源としては、特に制限はないが、例えば、エキシマランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、Xeエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、Xeランプ、XeClエキシマレーザー、XeFエキシマレーザー、Arレーザー、D2ランプなどが挙げられる。中でも、エキシマランプ、低圧水銀ランプ、Xeエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなどが好ましい。

[0101] 以上のように不活性化処理されたカップリング処理層には、不活性化（エッチング）されているか否かによって、支持体とポリイミドフィルムとの剥離強度が強い部分である良好接着部分と、支持体とポリイミドフィルムとの剥離強度が弱い部分である易剥離部分とからなるパターンが形成される。例えば、後述の実施例に例示するように、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランをガラスに塗布した場合は、UV未照射部が剥離強度の強い良好接着部分となり、UV照射によってアミノ基を壊してしまうことで剥離強度が弱まり、UV照射部が易剥離部分となる。これは、後述の測定例1～5に示すように、UV照射によって窒素（N）元素のAtomic percentは下がり、続いて炭素（C）も減ることから、アミノ基、プロピル基が壊れていることが示唆されることから推察できる。他方、例えばn-プロピルトリメトキシシランのように官能基のないカップリング剤により支持体にカップリング処理層を形成した場合には、逆に、UV照射していない部分が易剥離部分となり、UV光を照射してプロピル部分を壊してしまうことによって良好接着部分が形成される。支持体としてはガラスを基板とすることが工業的に有利であり、この場合、UV照射によって剥離強度を低下させることがより実用的であるが、用途、使用基板、必要とする剥離強度によっては、UV光照射部分を良好接着部分とすることも考えられる。

[0102] <加圧加熱処理>

本発明の積層体の製造方法においては、前記エッチングの後、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとを重ね合わせて加圧加熱処理する。これにより

、支持体とポリイミドフィルムとを接着させることができる。

また一般に、支持体とポリイミドフィルムとの積層体を得る方法としては、支持体の上にポリイミドワニス（上述したポリアミド酸溶液）を直接塗布しイミド化させて製膜する方法も考えられるが、本発明では、ポリイミドをフィルム化した後、支持体に積層する。これは、ポリアミド酸溶液を支持体上で加熱してイミド化すると、例えば、支持体にもよるが同心円状の膜厚分布ができやすくなったり、ポリイミドフィルムの表と裏の状態（熱の伝わり方等）が異なるために反りや支持体からの浮きがあるフィルムになりやすいのに対して、予めフィルム化しておけば、これらの問題を回避できるからである。さらに、支持体にフィルムを重ね合わせるようにすることで、後述する加圧加熱処理を行い得る範囲において、重ね合わせる前にフィルムにデバイス（回路等）を形成しておくことも可能になる。

[0103] 加圧加熱処理の方法としては、例えば、プレス、ラミネート、ロールラミネート等を、温度を加えながら行えばよい。またフレキシブルなバッグに入れた状態で加圧加熱する方法も応用できる。特にロールを用いて行う方法（ロールラミネート等）が好ましい。

加圧加熱処理の際の圧力としては、1 MPa～20 MPaが好ましく、さらに好ましくは3 MPa～10 MPaである。圧力が高すぎると、支持体を破損する虞があり、圧力が低すぎると、密着しない部分が生じ、接着が不十分になる場合がある。加圧加熱処理の際の温度としては、150℃～400℃、さらに好ましくは250℃～350℃である。温度が高すぎると、ポリイミドフィルムにダメージを与える虞があり、温度が低すぎると、密着力が弱くなる傾向がある。

また加圧加熱処理は、大気中で行うこともできるが、全面の安定した剥離強度を得る為には、真空下で行うことが好ましい。このとき真空度は、通常の油回転ポンプによる真空度で充分であり、10 Torr以下程度あれば充分である。

加圧加熱処理に使用することができる装置としては、真空中でのプレスを

行うには、例えば井元製作所製の「11FD」等を使用でき、真空中でのロール式のフィルムラミネーターあるいは真空にした後に薄いゴム膜によりガラス全面に一度に圧力を加えるフィルムラミネーター等の真空ラミネートを行うには、例えば名機製作所製の「MVL P」等を使用できる。

[0104] 前記加圧加熱処理は加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行うことが可能である。この場合、まず、比較的低温（例えば120℃未満、好ましくは110℃未満、より好ましくは95℃以下の温度）でポリイミドフィルムと支持体とを加圧（好ましくは0.2～50MPa程度）して両者の密着性を確保し、その後、低圧（好ましくは0.2MPa未満、より好ましくは0.1MPa以下）もしくは常圧雰囲気下にて比較的高温（例えば120℃以上、より好ましくは120～250℃、さらに好ましくは150～230℃）で加熱することにより、密着界面の化学反応が促進されてポリイミドフィルムと支持体とを積層できる。

[0105] <応用>

本発明の積層体の製造方法においては、応用例として、必要に応じて、積層体中のポリイミドフィルムまたは積層体全体の膜厚方向に貫通する孔部分を設けることにより、非ポリイミド部分を設けてもよい。該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や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等が挙げられる。

[0106] （積層体）

本発明の積層体は、支持体と380nm～700nmにおける平均光線透過率が85%以上であるポリイミドフィルムとがカップリング処理層を介して積層されてなる積層体であり、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとの間の剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを有しており、該良好接着部分と該易剥離部分とが所定のパターンを形成している。これにより、デ

バイス作製時の高温プロセスにおいても剥がれることなく、しかもポリイミドフィルム上にデバイスを作製した後は容易に支持体からポリイミドフィルムを剥離することができる積層体となる。本発明の積層体は、本発明の積層体の製造方法により得ることができ、支持体、ポリイミドフィルム、カップリング処理層等の詳細については、上述した通りである。

[0107] 本発明において、良好接着部分と易剥離部分は、UV照射等の不活性化処理の有無によって表面の性質を変えることで、形成される。つまり、本発明における良好接着部分とは、UV照射等の不活性化処理が施されていない部分であり、支持体とポリイミドフィルムの剥離強度が強い部分を指す。本発明における易剥離部分とは、UV照射等の不活性化処理が施された部分であり、支持体とポリイミドフィルムの剥離強度が弱い部分を指す。

[0108] 本発明において、支持体とポリイミドフィルムとの間の180度剥離強度は、この上に積層するデバイスの種類やプロセスに応じて適宜設定すればよく、特に制限されないが、少なくとも、前記易剥離部分の180度剥離強度は、良好接着部分の180度剥離強度の1/2以下であることが好ましく、より好ましくは、1/5以下である。一般論としては、良好接着部分の180度剥離強度は、0.5 N/cm以上、5 N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは0.8 N/cm以上、2 N/cm以下である。前記易剥離部分の180度剥離強度は、0.01 N/cm以上、0.40 N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは0.01 N/cm以上、0.2 N/cm以下である。ここで易剥離部分の180度剥離強度の下限は、ポリイミドフィルムの曲げエネルギーなども加味された値となっている。本発明における180度剥離強度は、実施例で後述する方法で測定することができる。また、実施例で後述する耐熱剥離強度、耐酸剥離強度および耐アルカリ剥離強度についても、それぞれ0.5 N/cm以上、5 N/cm以下であることが望ましいが、プロセスによってこの要請の数字は変わることがありえる。

[0109] 本発明の積層体においては、支持体とポリイミドフィルムとの間には、従

来のように接着剤層等は介在せず、介在するのは、例えばカップリング剤に由来するSiを10質量%以上多く含むもののみである。そして支持体とポリイミドフィルムとの中間層であるカップリング処理層は非常に薄くできるので、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得られる。またカップリング処理層は、通常、耐熱性がある酸化ケイ素成分が多く、400℃程度の温度での耐熱性が得られる。

[0110] 本発明の積層体におけるカップリング処理層の膜厚は、本発明における支持体、ポリイミドフィルムもしくは一般的な接着剤や粘着剤と比較しても極めて薄く、機械設計的な観点からは無視される程度の厚さであり、原理的には最低限、単分子層オーダーの厚さがあれば十分である。一般には400nm未満(0.4μm未満)であり、200nm以下(0.2μm以下)が好ましく、さらに実用上は100nm以下(0.1μm以下)が好ましく、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは10nm以下である。極力カップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、5nm以下も可能である。ただし、1nm未満では、剥離強度が低下するか、部分的に付かない部分が出る虞があるため、1nm以上が好ましい。なお、カップリング処理層の膜厚は、エリプソメトリー法または塗布時のカップリング剤溶液の濃度と塗布量から計算して求めることができる。

[0111] (デバイス構造体の製造方法)

本発明のデバイス構造体の製造方法は、支持体とポリイミドフィルムとを有する本発明の積層体を用いて、基材であるポリイミドフィルム上にデバイスが形成されてなる構造体を製造する方法である。

本発明のデバイス構造体の製造方法においては、本発明の積層体のポリイミドフィルム上にデバイスを形成した後、前記積層体の易剥離部分のポリイミドフィルムに切り込みを入れて該ポリイミドフィルムを前記支持体から剥離する。

[0112] 前記積層体の易剥離部分のポリイミドフィルムに切り込みを入れる方法と

しては、刃物によってポリイミドフィルムを切断する方法や、レーザーと該積層体を相対的にスキャンさせることによりポリイミドフィルムを切断する方法、ウェータージェットと該積層体を相対的にスキャンさせることによりポリイミドフィルムを切断する方法、半導体チップのダイシング装置により若干ガラス層まで切り込みつつポリイミドフィルムを切断する方法などがあるが、特に方法は限定されるものではない。

[0113] 前記積層体の易剥離部分のポリイミドフィルムに切り込みを入れるにあたり、切り込みを入れる位置は、少なくとも易剥離部分の一部を含んでいればよく、基本的にはパターンに従って切断するのが通常である。ただし、正確にパターンに従い良好接着部分と易剥離部分の境で切断しようとするすると誤差も生じることから、パターンより若干易剥離部分側に切り込むことが生産性を上げる点で好ましい。また、剥離させるまでに勝手に剥離してしまうことを防ぐうえでは、該パターンより若干良好接着部分に切り込む生産方式もありえる。更には、良好接着部分の中を狭く設定するようにすれば、剥離時に良好接着部分に残存するポリイミドフィルムを減らすことができ、フィルムの利用効率が向上し、該積層体面積に対するデバイス面積が多くなり、生産性が向上する。更には、積層体の外周部の一部に易剥離部分を設けるようにしておき、該外周部を切断位置として、実際には切り込みを入れずに剥がす方式も、本発明の極端な一形式となりえる。

[0114] ポリイミドフィルムを支持体から剥離する方法としては、特に制限されないが、ピンセットなどで端から捲る方法、デバイス付きのポリイミドフィルムの切り込み部分の1辺に粘着テープを貼着させた後にそのテープ部分から捲る方法、デバイス付きのポリイミドフィルムの切り込み部分の1辺を真空吸着した後にその部分から捲る方法等が採用できる。なお、剥離の際に、デバイス付きのポリイミドフィルムの切り込み部分に曲率が小さい曲がりが生じると、その部分のデバイスに応力が加わることになりデバイスを破壊する虞があるため、極力曲率の大きな状態で剥がすことが望ましい。例えば、曲率の大きなロールに巻き取りながら捲るか、あるいは曲率の大きなロールが

剥離部分に位置するような構成の機械を使って捲ることが望ましい。

[0115] なお、本発明のデバイス構造体（デバイス付きのポリイミドフィルム）は、最終製品とするまでに補強部材を固定しておくことができる。この場合、支持体から剥離した後に補強部材を固定してもよいが、補強部材を固定させた後にポリイミドフィルムに切り込みを入れて支持体から剥離するか、もしくはポリイミドフィルムに切り込みを入れた後に該切り込み部分に補強部材を固定させ、その後剥離することが好ましい。剥離する前に補強部材を固定させる場合には、ポリイミドフィルムおよび補強部材の弾性率や膜厚を考慮することにより、デバイス部分に極力応力が加わりにくい構成とすることが可能となる。

[0116] 剥離する前に補強部材を固定させる場合には、補強部材としては、高分子フィルム、極薄ガラス、SUSなどが好ましく用いられる。高分子フィルムには、デバイスの軽量性が保たれる利点があり、さらに透明性、各種加工性、割れ難さも利点として挙げられる。極薄ガラスには、ガスバリア性、対薬品安定性、透明性が得られるという利点がある。SUSには、電氣的にシールドできる点、割れ難さといった利点がある。なお、高分子フィルムとしては、既に高温を必要とするプロセスを通過した後であるため、耐熱性の制約は少なく、さまざまな高分子フィルムを選択しうる。これら補強部材の固定は、接着あるいは粘着により行うことができる。

[0117] 本発明において、基材であるポリイミドフィルム上にデバイスを形成する方法は、従来公知の方法に従い適宜行えばよい。

本発明におけるデバイスとしては、特に制限はなく、例えば、電子回路用配線のみ、電気抵抗のほか、コイル、コンデンサーといった受動デバイス、半導体素子などを含む能動デバイス、およびそれらを組み合わせてなる電子回路システムがある。半導体素子としては、太陽電池、薄膜トランジスター、MEMS素子、センサー、論理回路等が挙げられる。

[0118] 例えば、本発明の積層体を使用したフィルム状太陽電池は、本発明の積層体のポリイミドフィルムを基材とし、該基材上に半導体からなる光電変換層

を含む積層体Xが形成されてなる。この積層体X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。

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X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やCVDでの作製ならば、本発明の太陽電池といえる。勿論、積層体Xの積層構造は、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。

[0119] 前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、ポリイミドフィルム基材の一主面上に形成される。裏面電極層は従来公知の方法、例えばCVD（ケミカル・ベーパー・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_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO（ In_2O_3 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。好ましくは、裏面電極層は金属薄膜であるのがよい。裏面電極層の厚さは特に限定はなく、通常、30～1000nm程度である。また、一部の電極引き出しで、Agペーストの印刷といった真空を利用しない膜形成法を採用してもよい。

[0120] 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V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_2 （CIS）膜、またはこれにGaを固溶した $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （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

ってもよい。さらに導電性ポリマーやフラーレンなどの有機化合物による有機薄膜半導体を用いるものでもよい。

[0121] 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、クラスティオンビーム法、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。

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。

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。

[0122] 半導体材料を光電変換層として構成する手段としては、公知の方法を適宜採用すればよい。例えば、200～500℃の温度下で、 SiH_4 にフォスフィン(PH_3)を添加したガス中で高周波プラズマ放電を行うことにより約20nmのa-Si(n層)を形成し、続いて SiH_4 ガスのみで約500nmのa-Si(i層)を形成し、続いて SiH_4 にジボラン(B_2H_6)を添加して約10nmのp-Si(p層)を形成することができる。

[0123] 光電変換層を挟む一对の電極層のうち、ポリイミド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てもよいし、透明電極層であってもよい。透明電極層としては、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO(In_2O_3 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ープ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。太陽電池の作製においては、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。

[0124] 前記薄膜トランジスター(TFT)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、薄膜材料を堆積させて作製されているもの、および、有機半導体材料を用いた印刷法にて形成された印刷トランジスターをいう。通常シリコンウエ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。一般に薄膜材料は真空蒸着などの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されるもので、無定型シリコンTFT、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、化合物半導体TFT、酸化物半導体TFT、有機半導体TFTなどを含む。印刷法にて用いられる有機半導体材料には、ペンタセン、アントラセン、ルブレンなどの多環芳香族炭化水素、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などの低分子化合物、ポリアセチレン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)など有機高分子、有機電荷移動錯体、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリンのような直鎖状高分子等を例示することができる。

[0125] 前記MEMS素子とは、MEMS技術を利用して作製した物を意味し、インクジェットプリンターヘッド、走査型プローブ顕微鏡用プローブ、LSIプローバー用コンタクタ、マスクレス露光用光空間変調器、光集積化素子、赤外線センサー、流量センサー、加速度センサー、MEMSジャイロセンサー、RF MEMS スイッチ、体内・体外血圧センサーそして、グレーティングライトバルブ、デジタルマイクロミラーデバイスなどを使ったビデオ

プロジェクターなどを含む。

[0126] 前記センサーとしては、ストレインゲージ（ひずみゲージ）、ロードセル、半導体圧力センサー、光センサー、光電素子、フォトダイオード、磁気センサー、接触式温度センサー、サーミスタ温度センサー、抵抗測温体温度センサー、熱電対温度センサー、非接触式温度センサー、放射温度計、マイクロフォン、イオン濃度センサー、ガス濃度センサー、変位センサー、ポテンシオメータ、差動トランス変位センサー、回転角センサー、リニアエンコーダ、タコジェネレータ、ロータリエンコーダ、光位置センサー（PSD）、超音波距離計、静電容量変位計、レーザードップラー振動速度計、レーザードップラー流速計、ジャイロセンサー、加速度センサー、地震センサー、一次元画像・リニアイメージセンサー、二次元画像・CCDイメージセンサー、CMOSイメージセンサー、液・漏液センサー（リークセンサー）、液検知センサー（レベルセンサー）、硬度センサー、電場センサー、電流センサー、電圧センサー、電力センサー、赤外線センサー、放射線センサー、湿度センサー、においセンサー、流量センサー、傾斜センサー、振動センサー、時間センサー、およびこれらのセンサーを複合した複合センサーや、これらのセンサーで検出した値から何らかの計算式に基づき別の物理量や感性値などを出力するセンサーなどを含む。

[0127] 前記論理回路としては、NAND、ORを基本とした論理回路および、クロックにより、同期が取られたものも含む。

[0128] 以上に詳述した本発明の積層体の製造方法および本発明のデバイス構造体の製造方法について、各々の一実施態様を図面を用いて説明すると、図1、図2に示す通りである。

図1は、本発明の積層体の製造方法の一実施態様を示す模式図であり、（1）はガラス基板1を示し、（2）はガラス基板1上にカップリング剤を塗布乾燥してカップリング処理層2を形成した段階を示し、（3）はUV光遮断マスク3を設置した後にUV光を照射した段階を示し、（4）はUV光を照射後に、UV光遮断マスク3を除去した段階を示している。ここでカップ

リング処理層 2 のうち UV 露光部は UV 照射部 5 となり、残りの部分は UV 未照射部 4 となっている。(5) はポリイミドフィルム 6 を貼り付けした段階を示し、(6) は UV 照射部上のポリイミドフィルム 7 に切り込みを入れガラス基板 1 から剥離した段階を示す。

図 2 は、本発明のデバイス構造体の製造方法の一実施態様を示す模式図であり、(1) はガラス基板 1 を示し、(2) はガラス基板 1 上にカップリング剤を塗布乾燥してカップリング処理層 2 を形成した段階を示し、(3) は UV 光遮断マスク 3 を設置した後に UV 光を照射した段階を示し、(4) は UV 光を照射後に、UV 光遮断マスク 3 を除去した段階を示している。ここでカップリング処理層 2 のうち UV 露光部は UV 照射部 5 となり、残りの部分は UV 未照射部 4 となっている。(5) はポリイミドフィルム 6 を貼り付けし、その後に UV 照射部上のポリイミドフィルム 7 表面へデバイス 8 を作製した段階を示し、(6) は UV 照射部上のポリイミドフィルム 7 に切り込みを入れガラス基板 1 から剥離した段階を示す。

[0129] 本願は、2012年2月1日出願された日本国特許出願第2012-020371号に基づく優先権および2012年3月8日出願された日本国特許出願第2012-051461号に基づく優先権の利益を主張するものである。2012年2月1日出願された日本国特許出願第2012-020371号の明細書の全内容および2012年3月8日出願された日本国特許出願第2012-051461号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0130] 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下記の通りである。

[0131] <ポリアミド酸等の溶液の還元粘度>

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について、ウベローデ型

の粘度管を用いて30℃で測定した。このとき、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、それ以外の場合は、N-メチル-2-ピロリドンを使用してポリマーを溶解し、測定した。

[0132] <ポリイミドフィルムの厚さ>

ポリイミドフィルムの厚さは、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。

[0133] <ポリイミドフィルムの厚さ斑>

ポリイミドフィルムの厚さ斑は、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、被測定フィルムから無作為に10点を抽出してフィルム厚を測定し、得られた10個の値の最大値を「最大フィルム厚」とし、最小値を「最小フィルム厚」とし、および平均値を「平均フィルム厚」とし、それらから下記式に基づき算出した。

フィルムの厚さ斑 (%) = $100 \times (\text{最大フィルム厚} - \text{最小フィルム厚}) \div \text{平均フィルム厚}$

[0134] <ポリイミドフィルムの平均光線透過率>

分光光度計（日立製作所製「U-2001」）を用いて波長領域380nmから700nmにおける光線透過率をスキャン速度100nm/分で測定し、10nm毎の透過率値を算術平均し、得られた平均値をランベルト・ベールの法則に従うものとして20μmの厚みに換算し、得られた値をポリイミドフィルムの平均光線透過率とした。

[0135] <ポリイミドフィルムのヘイズ値 (HAZE)>

JIS K7105「プラスチックの光学的特性試験方法」ヘイズ（曇価）に準拠し、ヘイズメーター（日本電色工業社製「NDH-300A型濁度計」）を用いて測定した。

[0136] <ポリイミドフィルムのYI値（黄色度指数、イエローインデックス）>

色差計（東京電色工業（株）製「TC1500MC-88型」）およびC光源を使用して、ASTM D1925に準じてポリイミドフィルムの三刺

激値XYZ値を測定し、下記式により黄色度指数（YI）を算出した。

$$YI = 100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$$

[0137] <ポリイミドフィルムの線膨張係数（CTE）>

測定対象とするポリイミドフィルムの流れ方向（MD方向）および幅方向（TD方向）について、下記条件にて伸縮率を測定し、15℃の間隔（30℃～45℃、45℃～60℃、…）での伸縮率／温度を測定し、この測定を150℃まで行って、MD方向およびTD方向で測定した全測定値の平均値を線膨張係数（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℃／分
雰囲気	;	アルゴン
初荷重	;	34.5g／mm ²

[0138] <ポリイミドフィルムのガラス転移温度>

DSC示差熱分析装置を用いて、室温から500℃までの範囲での構造変化に起因する吸放熱の有無からガラス転移温度を求めた。

[0139] <ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張強度および引張破断伸度>

測定対象とするポリイミドフィルムから、流れ方向（MD方向）及び幅方向（TD方向）がそれぞれ100mm×10mmである短冊状の試験片を切り出し、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、引張強度および引張破断伸度を測定した。

[0140] <ポリイミドフィルムの評価：滑り性>

ポリイミドフィルム2枚を、異なる面同士で重ね合わせ、すなわち同じ面

同士ではなく、フィルムロールとして巻いた場合の巻き外面と巻き内面とを重ね合わせ、重ねたポリイミドフィルムを親指と人差し指で挟み、軽く摺り合わせたときに、ポリイミドフィルムとポリイミドフィルムが滑る場合を「○」、滑らない場合を「×」と評価した。なお、巻き外面同士あるいは巻き内面同士では滑らない場合もあるが、これは評価項目とはしない。また滑り性を評価する際には、ポリイミドフィルムの片面の保護フィルムは取り除くこととした。

[0141] <ポリイミドフィルムの評価：ロール巻取り性>

長尺状のポリイミドフィルムを、外径15cmの心棒を有する巻取りロールに2m/分の速度で巻取る際に、皺が生じず円滑に巻取りが可能である場合を「○」、部分的に皺が発生する場合を「△」、皺が発生したり、ロールに巻きついて円滑に巻取りができない場合を「×」と評価した。

[0142] <ポリイミドフィルムの評価：反り度>

得られたポリイミドフィルムから、50mm×50mmの正方形を切り出し、フィルム試験片とした。フィルム試験片を切り出す際には、正方形の各辺がフィルムの長手方向および幅方向と一致するようにし、かつ正方形の中心がフィルムの幅方向において（a）中央、（b）左端から全幅長の1/3に当たる点、（c）右端から全幅長の1/3に当たる点、に位置するように、3箇所から切り出した。

上記フィルム試験片（a）～（c）をそれぞれ平面上に凹状となるように静置し、四隅の平面からの距離（ h_1 、 h_2 、 h_3 、 h_4 ：単位mm）を測定して、その平均値を反り量（mm）とした。この反り量を試験片の各頂点から中心までの距離（35.36mm）で除して百分率（%）で表わした値（ $100 \times (\text{反り量 (mm)}) / 35.36$ ）を反り度（%）とし、フィルム試験片（a）～（c）の反り度を平均して求めた。

[0143] <ポリイミドフィルムの評価：カール度>

ポリイミドフィルムの反り度の測定に用いたのと同様のフィルム試験片（a）～（c）に250℃のドライオーブンにて30分間熱処理を施し、その

後、熱処理後のフィルムについて上記と同様に反り度を測定し、熱処理後のフィルムの反り度（％）をカール度とした。

[0144] <ポリイミドフィルム表面のクレーター数およびクレーター直径>

以下のAFM法により測定した。すなわち、ポリイミドフィルム表面のクレーター数の計測は、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/nanonavi」）を用いて行った。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、スキャナーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「FS-20A」を使用し、走査範囲は10 μ m四方とし、測定分解能は1024 \times 512ピクセルとした。計測像について装置付属のソフトウェアで二次傾き補正を行った後、クレーター部を観測した。図7に示すように、クレーターは平坦部から盛り上がった凸状部の中心が窪んだ形状をしている。よって、盛り上がりの最大高さの位置における断面の直径（最大高さ間の距離）をクレーター部の直径とした。図7において、（1）は、ポリイミドフィルムの凹凸の高さを色の濃淡で表した図であり、白が高い位置、黒が低い位置である。また図7において、（2）は、（1）の白線部のポリイミドフィルムの凹凸の断面表示例であり、（3）は、クレーター部の直径を示す。そして任意の3個のクレーター部について計測を行ってクレーター部の直径を求め、それらの平均値を採用した。

[0145] クレーター数は、得られた10 μ m四方の計測像（AFM像）を画像処理ソフト「ImageJ」にて粒子解析することにより測定した。なお「ImageJ」はアメリカ国立衛生研究所（NIH）で開発されたオープンソースでパブリックドメインの画像処理ソフトウェアである。詳しくは、まず、ある閾値によってそれより位置の高い部分と低い部分の2つに分別する2値化操作を行った（図8の（2）、（3）参照）。このとき閾値としては、AFM像の高さ方向の情報について分布の最大点を基準に、そこから使用した滑材の粒径の12%高い位置、例えば、滑材直径が80nmの場合には10

n m高い位置を閾値とした。この2値化により白黒のみの画像（図8の（3）参照）を得、この中の円環形状の部分の数を画像処理によって求めた。すなわち、円環形状の認識は、取り囲まれた円環内を塗りつぶす操作を行い、円環内を塗りつぶした画像（図8の（4）参照）と塗りつぶさない画像を反転したもの（図8の（5）参照）との画像論理積（図8の（6）参照）を求めることで、円環内のみが抽出できる。図8において、（1）は、ポリイミドフィルムの凹凸の高さを色の濃淡で表した図であり、白が高い位置、黒が低い位置である。また図8において、（2）は、（1）の白線部のポリイミドフィルムの凹凸の断面表示例であり、直線は閾値を示す。また図8において、（3）は、閾値にて2値化した例であり、（4）は、円環部を塗りつぶした例であり、（5）は、（3）を反転した例であり、（6）は、（4）と（5）の論理積である。この操作で得た画像論理積の画像から直径が10～500 nmのクレーターを数えてクレーター数を算出した。そして任意の3箇所について計測を行ってクレーター数を求め、それらの平均値を採用した。

[0146] <ポリイミドフィルム表面のRa値>

ポリイミドフィルム表面のRa値（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/nanonavi」）を用いて行った。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、スキャナーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「FS-20A」を使用し、走査範囲は10 μ m四方とし、測定分解能は512 \times 512ピクセルとした。計測像について装置付属のソフトウェアで二次傾き補正を行った後、測定に伴うノイズが含まれる場合には適宜、例えばフラット処理などのその他の平坦化処理を適用し、装置付属のソフトウェアでRa値を算出した。任意の3箇所について計測を行ってRa値を求め、それらの平均値を採用した。

[0147] <カップリング処理層の厚さ>

カップリング処理層（SC層）の厚さ（nm）は、洗浄したSiウエハ上

に形成したカップリング処理層の膜厚について、エリプソメトリー法にて、分光エリプソメータ（P h o t a l社製「F E - 5 0 0 0」）を用いて下記の条件で測定した。なお、支持体としてガラスを用いた場合には、別途、洗浄したS i ウエハ上に各実施例、比較例と同様の方法でカップリング剤を塗布乾燥させて得たサンプルを用いた。

反射角度範囲	;	45° から80°
波長範囲	;	250nmから800nm
波長分解能	;	1.25nm
スポット径	;	1mm
t a n Ψ	;	測定精度 ± 0.01
c o s Δ	;	測定精度 ± 0.01
測定	;	方式回転検光子法
偏向子角度	;	45°
入射角度	;	70° 固定
検光子	;	11.25° 刻みで0~360°
波長	;	250nm~800nm

非線形最小2乗法によるフィッティングで膜厚を算出した。このとき、モデルとしては、A i r / 薄膜 / S i のモデルで、

$$n = C 3 / \lambda 4 + C 2 / \lambda 2 + C 1$$

$$k = C 6 / \lambda 4 + C 5 / \lambda 2 + C 4$$

の式で波長依存C 1 ~ C 6 を求めた。

[0148] <支持体の欠点存在密度>

まず、支持体のポリイミドフィルムと対向する側の面から任意に一辺5cmの検査エリアを抽出し、座標の元となる基準点をマーキングした。次いで、検査エリア全面が観察可能なXYステージを有する微分干渉顕微鏡を用い、検査エリアを200倍にて観察し、欠点位置を目視にて検出して位置座標を記録した。この時点で目視認識された欠点個数が500個を超える場合には、その支持体は、実質的に、高さが1 μ m以上の欠点存在密度が100個

／100平方cm以上であると判別した。欠点個数が500個以下であった支持体については、さらに検査エリアに記録された欠点位置座標の近傍をレーザー顕微鏡（キーエンス社製「VK-9700」）にて再観察し、各欠点の平面方向の大きさと高さを求め、高さが1 μ m以上の欠点数をカウントし、得られた欠点数を4倍して100平方cmあたりの欠点数とした。

[0149] <剥離強度>

剥離強度（180度剥離強度）は、JIS C6471に記載の180度剥離法に従い、下記条件で測定した。なお、この測定に供するサンプルには、100mm×1000mmの支持体（ガラス）に対してポリイミドフィルムのサイズを110mm×2000mmに設計することにより片側にポリイミドフィルムの未接着部分を設け、この部分を“つかみしろ”（挟持部分）とした。

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/分
雰囲気 ; 大気
測定サンプル幅 ; 1cm

[0150] (1) UV未照射部の剥離強度

UV未照射部の剥離強度の測定には、UV照射を行わないこと以外は各実施例・比較例と同様にして別途作製した積層体を用いた。

(2) UV照射部の剥離強度

UV照射部の剥離強度の測定は、UV照射を行った積層体のUV照射部について行った。

(3) 耐熱剥離強度

耐熱剥離強度の測定は、積層体（UV照射を行った積層体）を窒素雰囲気としたマッフル炉に入れ、これを昇温速度10 $^{\circ}$ C/分で400 $^{\circ}$ Cまで加熱し、そのまま400 $^{\circ}$ Cで1時間保持した後、マッフル炉の扉を開放して大気中で放冷することにより得たサンプルを用いて行った。

(4) 耐酸性剥離強度

耐酸性剥離強度の測定は、積層体（UV照射を行った積層体）を18質量%の塩酸溶液中に室温（23℃）にて30分間浸漬し、3回水洗した後に風乾することにより得たサンプルを用いて行った。

(5) 耐アルカリ性剥離強度

耐アルカリ性剥離強度の測定は、積層体（UV照射を行った積層体）を2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液中に室温（23℃）にて30分間浸漬し、3回水洗した後に風乾することにより得たサンプルを用いて行った。

[0151] <剥離後のフィルム反り度>

易剥離部分に相当する積層体のUV照射部に切り込みを入れてポリイミドフィルムを支持体から剥離し、剥離したポリイミドフィルムの中央部分から50mm×50mmの正方形を切り出してフィルム試験片とし、該試験片の反り度（%）を上記ポリイミドフィルムの反り度と同様にして測定した。

[0152] <滑材粒子径>

各製造例で用いた滑材（シリカ）の粒子径は、溶媒（ジメチルアセトアミド）に分散させた分散体の状態で、堀場製作所社製のレーザー散乱式粒度分布計「LB-500」を用いて粒子径分布を求め、算出した体積平均粒子径を粒子径とした。

[0153] <表面組成比>

表面組成比は、X線光電子分光分析（ESCA）にて測定した。測定は、アルバック・ファイ社製「ESCA5801MC」を用いて下記の条件で行った。測定に際しては、まず全元素スキャンを行って他の元素の有無を確認した後に、存在する元素のナローズキャンを行って存在比率を測定した。なお、測定に供する試料は、予備排気を十分に行った後に測定室に投入するようしており、イオン照射等により測定前にサンプル表面を削り取るといった操作は行っていない。

励起X線：Mg、K α 線

光電子脱出角度：45°

分析径：φ800 μm

パスエネルギー：29.35 eV（ナロースキャン）、187.75 eV（全元素スキャン）

ステップ：0.125 eV（ナロースキャン）、1.6 eV（全元素スキャン）

分析元素：C, O, N, Si, 全元素

真空度： 1×10^{-8} Torr以下

[0154] [製造例1-1]

（ポリアミド酸溶液A1の調製）

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、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) 16.1 g (0.05 mol) と、N-メチル-2-ピロリドン109 gとを仕込んで溶解させ、次いで、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (PMDA-H) 11.2 g (0.05 mol) を室温にて固体のまま分割添加し、室温下で12時間攪拌した。次に、共沸溶媒としてキシレン40.0 gを添加し、180°Cに昇温して3時間反応を行い、共沸してくる生成水を分離した。水の留去が終わったことを確認した後、1時間かけて190°Cに昇温することによりキシレンを除去して反応溶液を得た。この反応溶液に、滑材として体積平均粒子径80 nmの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分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST30」）をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、ポリアミド酸溶液A1を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0155] [製造例2-1]

（ポリアミド酸溶液B1の調製）

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、ジアミン成分として2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル (m-TB-HG) 155.9質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド1200質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 142.9質量部 (ジアミン成分1モルに対して0.992モルに相当) を固体のまま分割添加し、室温で5時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) を、シリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、その後、N, N-ジメチルアセトアミド1000質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B1を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0156] [製造例2-2]

(ポリアミド酸溶液B2の調製)

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、ジアミン成分として1, 4-ビス [2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル] ベンゼン (ビスアニリンP: CAS No. 2716-10-1) (BAP) 191.2質量部とN, N-ジメチルアセトアミド1200質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 108.3質量部 (ジアミン成分1モルに対して1モルに相当) を固体のまま分割添加し、室温で10時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、得られた反応溶液をN, N-ジメチルアセトアミド500

質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液 B 2 を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表 1 に示す通りであった。

[0157] [製造例 2-3]

(ポリアミド酸溶液 B 3 の調製)

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、ジアミン成分として 1, 4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン(p-6FAPB) 205.8 質量部と N, N-ジメチルアセトアミド 1200 質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA) 93.8 質量部(ジアミン成分 1 モルに対して 0.995 モルに相当)を固体のまま分割添加し、室温で 12 時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径 80 nm のコロイダルシリカを N, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体(日産化学工業製「スノーテックス(登録商標)DMAC-ST30」)をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して 0.2 質量%となるように加え、得られた反応溶液を N, N-ジメチルアセトアミド 1000 質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液 B 3 を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表 1 に示す通りであった。

[0158] [製造例 2-4]

(ポリアミド酸溶液 B 4 の調製)

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、ジアミン成分として 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB) 176.5 質量部と N, N-ジメチルアセトアミド 1200 質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分として 1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(PMDA-H) 122.9 質量部(ジアミン成分 1 モルに対して 0.995 モルに相当

)を固体のまま分割添加し、室温で18時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN,N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体(日産化学工業製「スノーテックス(登録商標)DMAC-ST30」)をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、その後N,N-ジメチルアセトアミド500質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B4を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0159] [製造例2-5]

(ポリアミド酸溶液B5の調製)

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、ジアミン成分として4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(BAPB)186.5質量部とN,N-ジメチルアセトアミド1200質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分として1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(PMDA-H)112.9質量部(ジアミン成分1モルに対して0.995モルに相当)を固体のまま分割添加し、室温で15時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN,N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体(日産化学工業製「スノーテックス(登録商標)DMAC-ST30」)をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、その後N,N-ジメチルアセトアミド500質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B5を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0160] [製造例2-6]

(ポリアミド酸溶液B6の調製)

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、ジアミン成分としてフェニレンジアミン(PDA)78.3質量部とN,N-ジ

メチルアセトアミド1200質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA-H) 220.6質量部 (ジアミン成分1モルに対して0.995モルに相当) を固体のまま分割添加し、室温で15時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、その後、N, N-ジメチルアセトアミド250質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B6を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0161] [製造例2-7]

(ポリアミド酸溶液B7の調製)

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、ジアミン成分として1, 4-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン (p-6FAPB) 104.1質量部および2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル (m-TB-HG) 77.3質量部とN, N-ジメチルアセトアミド1200質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 118.6質量部 (ジアミン成分1モルに対して0.995モルに相当) を固体のまま分割添加し、室温で12時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、得られた反応溶液をN, N-ジメチルアセトアミド1000質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B7を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表 1 に示す通りであった。

[0162] [製造例 2-8]

(ポリアミド酸溶液 B 8 の調製)

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、ジアミン成分として 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) 143.1 質量部および 1, 4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン (p-6FAPB) 47.8 質量部と N, N-ジメチルアセトアミド 1200 質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 109.1 質量部 (ジアミン成分 1 モルに対して 0.995 モルに相当) を固体のまま分割添加し、室温で 12 時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径 80 nm のコロイダルシリカを N, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して 0.2 質量%となるように加え、得られた反応溶液を N, N-ジメチルアセトアミド 1000 質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液 B 8 を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表 1 に示す通りであった。

[0163] [製造例 2-9]

(ポリアミド酸溶液 B 9 の調製)

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、ジアミン成分として 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) 122.7 質量部および 1, 4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン (p-6FAPB) 70.3 質量部と N, N-ジメチルアセトアミド 1200 質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸

二無水物（CBDA）107.0質量部（ジアミン成分1モルに対して0.995モルに相当）を固体のまま分割添加し、室温で12時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN,N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST30」）をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、得られた反応溶液をN,N-ジメチルアセトアミド1000質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B9を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0164] [製造例2-10]

（ポリアミド酸溶液B10の調製）

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、ジアミン成分として2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン（TFMB）146.3質量部および4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル（BAPB）42.1質量部、とN,N-ジメチルアセトアミド1200質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物（CBDA）111.6質量部（ジアミン成分1モルに対して0.995モルに相当）を固体のまま分割添加し、室温で12時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN,N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST30」）をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、得られた反応溶液をN,N-ジメチルアセトアミド1000質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液B10を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0165] [製造例 2-11]

(ポリアミド酸溶液 B 1 1 の調製)

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、ジアミン成分として 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) 65.9 質量部、1, 4-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン (p-6FAPB) 75.6 質量部、および 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル (m-TB-HG) 43.6 質量部と N, N-ジメチルアセトアミド 1200 質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、テトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 114.9 質量部 (ジアミン成分 1 モルに対して 0.995 モルに相当) を固体のまま分割添加し、室温で 12 時間攪拌した。次いで、滑材として体積平均粒子径 80 nm のコロイダルシリカを N, N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) をシリカの添加量がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して 0.2 質量%となるように加え、得られた反応溶液を N, N-ジメチルアセトアミド 1000 質量部で希釈して、ポリアミド酸溶液 B 1 1 を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表 1 に示す通りであった。

[0166] [製造例 3-1]

(ポリイミド溶液 C 1 の調製)

窒素導入管、温度計、攪拌棒、滴下ロート、分縮器付き冷却管を備えた反応容器内を窒素置換した後、テトラカルボン酸成分として 1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (PMDA-H) 137.1 質量部 (ジアミン成分 1 モルに対して 0.995 モルに相当) と、 γ -ブチロラクトン 600 質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド 100 質量部とを仕込んで溶解させた後、反応容器を冷却しながら、ジアミン成分として 4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルシクロヘキシルアミン) (TMDC) 1

62. 1質量部を滴下し、室温で4時間攪拌した。次いで、メタキシレン150質量部と、トリエチルアミン3.09質量部（ジアミン成分1モルに対して0.05モルに相当）とを添加して180℃で生成する水を系外に除去しながら3時間反応させた。次いで、滑材として体積平均粒子径80nmのコロイダルシリカをN,N-ジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST30」）をシリカの添加量がポリイミド溶液中のポリマー固形分総量に対して0.2質量%となるように加え、その後、冷却してN,N-ジメチルアセトアミド500質量部で希釈して、ポリイミド溶液C1を得た。

得られたポリアミド酸溶液の固形分濃度および還元粘度は表1に示す通りであった。

[0167]

[表1]

ポリアミド酸溶液/ポリアミド溶液	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	C1
テトラカルボン酸 無水物類 (モル比)	PMDA-H	1.000			0.995	0.995							0.995
	CBDA		0.992	1.000	0.995			0.995	0.995	0.995	0.995	0.995	
	BPDA-H						0.995						
ジアミン類 (モル比)	TFMB	1.000			1.000				0.800	0.700	0.800	0.350	
	m-TB-HG		1.000					0.600				0.350	
	BAP			1.000									
	p-6FAPB				1.000			0.400	0.200	0.300		0.300	
	BAPB					1.000					0.200		
	PDA						1.000						
	TMDC												1.000
固形分濃度	20.00	12.00	20.00	12.00	15.00	15.00	17.10	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	20.00
還元粘度	3.12	4.20	2.23	5.28	3.26	2.42	2.62	4.38	4.23	2.82	3.22	4.92	2.21

[0168] 《フィルム作製例 1-1》

製造例 1-1 に記載の方法を質量比にて 50 倍スケールで実施して得たポリアミド酸溶液 A1 を、製膜支持体としてのポリエチレンテレフタレート (PET) 製フィルム (東洋紡績株式会社製「A-4100」) の無滑材面上に、イミド化後の膜厚が 38 μm となるようにコンマコーターを用いてコーティングし、110 $^{\circ}\text{C}$ にて 5 分間乾燥した後、PET 製フィルムとともに、換言すれば PET 製フィルムから剥がさずに、単層ポリアミド酸フィルムを巻き取った。

[0169] 次に、得られた単層ポリアミド酸フィルムを製膜支持体の PET 製フィルムから剥離し、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 150 $^{\circ}\text{C}$ \times 2 分、二段目 220 $^{\circ}\text{C}$ \times 2 分、三段目 280 $^{\circ}\text{C}$ \times 4 分間の熱処理を行い、500 mm 幅にスリットして、厚さ 38 μm のポリイミドフィルム AF1 を得た。なお、熱処理後、剥離可能な非ポリイミド保護フィルムとして、片面に微粘着層を備えた PET フィルム (保護フィルム) をラミネートしてから巻き取った。

得られたフィルムの特性を表 2 に示す。

なお、前記保護フィルムは、フィルム表面への異物付着や傷付き等を防止する目的で貼着しているものであり、比較的低温でロールトゥロールにて搬送する際や、人手によるハンドリングを行う際には、保護フィルムは貼着した状態で操作を行った。しかしながら、例えば 130 $^{\circ}\text{C}$ を超える条件下でプレスやラミネートなどを行う際、または、保護フィルムを貼着した面に各処理を施す際には、かかる保護フィルムを剥がした後に各操作を行った。

[0170] 《フィルム作製例 2-1~2-11》

製造例 2-1~2-11 で得られたポリアミド酸溶液 B1~B11 を用い、それぞれポリイミドフィルム BF1~BF11 を作製した。

各ポリアミド酸溶液を、スリットダイを用いて幅 1050 mm の長尺ポリエステルフィルム (東洋紡績株式会社製「A-4100」) の平滑面 (無滑材面) 上に、イミド化後の膜厚が表 2 に示す厚さとなるように塗布し、80

℃にて8分間乾燥した後、ポリエステルフィルムから剥離して、幅920mmの自己支持性のポリアミド酸フィルムを得た。

次いで、得られた自己支持性ポリアミド酸フィルムをテンターに固定した状態で、イナートオープンにて、窒素ガス雰囲気下、150℃～350℃の温度領域で段階的に昇温させて（1段目150℃×4分、2段目220℃×8分、3段目350℃×4分間）熱処理を施してイミド化させ、幅840mmの長尺ポリイミドフィルム（1000m巻き）を得た。

得られたフィルムの特性を表2に示す。

[0171] 《フィルム作製例3-1》

製造例3-1で得られたポリイミド溶液C1を用いたこと以外フィルム作製例2-1と同様に、ポリエステルフィルム上への塗布、乾燥、ポリエステルフィルムからの剥離を行い、幅920mmの自己支持性のポリイミドフィルムを得た。

次いで、得られた自己支持性ポリイミドフィルムをテンターに固定した状態で、イナートオープンにて、窒素ガス雰囲気下、150℃～300℃の温度領域で段階的に昇温させて（1段目150℃×4分、2段目180℃×4分、3段目300℃×10分間）熱処理を行い、幅840mmの長尺ポリイミドフィルムCF1（250m巻き）を得た。

得られたフィルムの特性を表2に示す。

[0172]

[表2]

フィルム		BF1	BF2	BF3	BF4	BF5	BF6	BF7	BF8	BF9	BF10	BF11	CF1
ポリアミド酸溶液/ポリアイミド溶液No	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	C1
フィルム厚さ	μm	26	36	31	26	25	25	20	21	24	26	21	25
フィルム厚さ斑	%	1.2	1.0	0.9	1.3	1.6	1.5	1.4	1.1	1.2	1.1	1.3	0.9
平均光線透過率	%	87.8	89.1	90.3	90.8	89.6	90.2	89.1	90.3	90.2	89.7	92.4	91.8
HAZE	%	0.3	0.3	0.2	0.4	0.6	0.2	0.2	0.5	0.1	0.4	0.2	0.3
YI	—	6.3	4.0	2.3	2.2	3.6	0.5	4.6	2.7	3.1	3.3	2.6	1.4
GTE	ppm/°C	64	62	67	64	66	58	53	32	45	30	28	58
Tg	°C	378	453	298	337	267	302	366	356	349	365	352	292
引張弾性率(MD/TD)	GPa	3.6/3.5	3.2/2.9	3.4/3.2	3.6/3.4	3.0/2.9	3.9/3.7	2.9/2.8	3.2/3.0	3.1/3.1	3.3/3.1	3.4/3.1	3.4/3.1
引張強度(MD/TD)	MPa	190/170	221/214	172/156	219/224	203/196	205/197	182/179	222/211	179/166	155/150	171/169	214/201
引張破断伸度(MD/TD)	%	66/56	47/59	98/84	99/94	46/36	55/58	84/71	99/101	75/68	91/87	85/73	62/57
滑り性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ロール巻き取り性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
反り度	%	0.2	0.5	1.4	0.0	1.1	0.9	0.3	1.4	1.3	0.8	1.4	1.2
カール度	%	1.3	2.1	3.1	0.3	1.4	1.8	1.0	2.7	2.3	1.3	2.6	1.9

[0173] 《フィルム処理例 1-1》

上記で得られたポリイミドフィルム A F 1 の片面に真空プラズマ処理を施し、続いて同面を酸処理した後、風乾し、110℃のホットプレート上に1時間載置することにより脱水処理を行った。真空プラズマ処理としては、平行平板型の電極を使った R I E モード、R F プラズマによる処理を採用し、真空チャンバー内に O₂ ガスを導入し、13.54 MHz の高周波電力を導入するようにし、処理時間は3分間とした。続く酸処理は、10質量%の H F 水溶液中に1分間浸漬した後、洗浄し、乾燥することにより行った。

得られた処理後の表面処理ポリイミドフィルム A T F 1 は、プラズマ・酸処理を施した表面のクレーター数が35個/10 μm 四方、プラズマ・酸処理を施した表面のクレーター直径が115 nm、プラズマ・酸処理面の反対側の表面の R a が0.6 nmであった。なお、クレーター数は、100 μm² 当りの直径10 nm~500 nmのクレーターの平均数値であり、クレーター直径はその平均値である。

[0174] 《フィルム処理例 2-1~2-12》

フィルム作製例 2-1~2-11 で得られたポリイミドフィルム B F 1 ~ B F 1 1 およびフィルム作製例 3-1 で得られたポリイミドフィルム C F 1 に対し、それぞれ、フィルムの片面に真空プラズマ処理を施して、表面処理ポリイミドフィルム B P F 1 ~ B P F 1 1 および C P F 1 を得た。

真空プラズマ処理としては、平行平板型の電極を使った R I E モード、R F プラズマによる処理を採用し、真空チャンバー内にアルゴンガスを導入し、13.54 MHz の高周波電力を導入するようにし、処理時間は3分間とした。

得られた表面処理ポリイミドフィルムのプラズマ処理を施した表面のクレーター数と、プラズマ処理面の反対側の表面の R a 値を表3に示す。なお、クレーター数は、100 μm² 当りの直径10 nm~500 nmのクレーターの平均数値である。

[0175] 《フィルム処理例 2-13~2-19》

フィルム作製例 2-1、2-3、および 2-7~2-11 で得られたポリイミドフィルム BF 1、BF 3、および BF 7~BF 11 に対し、それぞれ、フィルムの片面に真空プラズマ処理を施し、その後、プラズマ処理面に酸処理を施して、表面処理ポリイミドフィルム BTF 1、BTF 3、および BTF 7~BTF 11 を得た。

真空プラズマ処理は、フィルム処理例 2-1~2-12 と同様に行った。続く酸処理は、10質量%のHF水溶液中に1分間浸漬した後、洗浄し、乾燥することにより行った。乾燥は、風乾の後、110℃のホットプレート上に1時間載置することにより行った。

得られた表面処理ポリイミドフィルムのプラズマ・酸処理を施した表面のクレーター数と、プラズマ・酸処理面の反対側の表面のRa値を表3に示す。なお、クレーター数は、100 μm^2 当りの直径10nm~500nmのクレーターの平均数値である。

[0176]

[表3]

表面処理フィルム	ATF1	BPF1	BPF2	BPF3	BPF4	BPF5	BPF6	BPF7	BPF8	BPF9	BPF10	BPF11	CPF1
ポリアミド酸溶液/ポリイミド溶液No	A1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	C1
フィルムNo	AF1	BF1	BF2	BF3	BF4	BF5	BF6	BF7	BF8	BF9	BF10	BF11	CF1
プラズマ処理	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
酸処理	有り	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
表面クレーター	35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
表面Ra値	0.6	0.8	0.7	0.7	0.6	0.4	0.7	0.5	0.4	0.4	0.7	0.8	0.7
表面処理フィルム		BTF1		BTF3				BTF7	BTF8	BTF9	BTF10	BTF11	
ポリアミド酸溶液/ポリイミド溶液No		B1		B3				B7	B8	B9	B10	B11	
フィルムNo		BF1		BF3				BF7	BF8	BF9	BF10	BF11	
プラズマ処理		有り		有り				有り	有り	有り	有り	有り	
酸処理		有り		有り				有り	有り	有り	有り	有り	
表面クレーター		34		37				40	33	31	29	29	
表面Ra値		0.8		0.7				0.5	0.4	0.4	0.7	0.8	

[0177] (実施例 1-1)

窒素置換したグローブボックス内で窒素ガスを流しながら、シランカップリング剤 (SC 剤) である 3-アミノプロピルトリメトキシシランをイソプロピルアルコールによって 0.5 質量% に希釈した後、無機物からなる支持体 (基板) として予め別途洗浄、乾燥しておいたガラス (コーニング社製「コーニング EAGLE XG」; 100 mm × 100 mm × 0.7 mm 厚) をスピンドーターに設置して、シランカップリング剤 (SC 剤) を回転中央部に滴下させて 500 rpm にて回転させ、次いで 2000 rpm にて回転させることにより支持体全面を濡らした状態として塗布した後に、乾燥状態とした。これをクリーンベンチ内に載置した 110°C に加熱したホットプレート上で 1 分間加熱して、厚さ 11 nm のカップリング処理層を備えたカップリング剤処理済支持体を得た。

[0178] 次に、上記で得たカップリング処理層を備えた支持体のカップリング処理層面に、70 mm × 70 mm (□70 mm) のパターンに切り抜いたポリイミドフィルムをマスクとして載置し、積層体の周辺 15 mm ずつを残して 70 mm × 70 mm (□70 mm) の範囲内に UV 照射処理を行った。

なお、UV 照射は、ランテクニカルサービス株式会社製の UV/O₃ 洗浄改質装置 (「SKB1102N-01」) と UV ランプ (「SE-1103G05」) とを用い、該 UV ランプから 3 cm 程度離れた距離から 4 分間行った。照射時には UV/O₃ 洗浄改質装置内には特別な気体は入れず、UV 照射は、大気雰囲気、室温で行った。なお、UV ランプは 254 nm の波長および不活性化処理を促進するオゾンを発生させる 185 nm の短波長の輝線を出しており、このとき照度を照度計 (「ORC UV-M03AUV」) にて 254 nm の波長で測定したところ、20 mW/cm² 程度であった。

[0179] 次に、UV 照射処理後の支持体のカップリング剤処理・UV 照射処理面と、フィルム処理例 1-1 で得られた表面処理ポリイミドフィルム ATF 1 のプラズマ処理面とが対向するように重ね合わせ、ロータリーポンプにて 10⁺² Pa 以下の真空度とし 300°C で 10 MPa の圧力にて 10 分間真空プレス

することにより加圧加熱処理を行い、本発明の積層体 S 1 - 1 を得た。

得られた積層体の評価結果を表 4 に示す。

なお、別途、上記で得たカップリング処理層を備えた支持体のカップリング剤処理面と、フィルム処理例 1 - 1 で得られた表面処理ポリイミドフィルム A T F 1 のプラズマ処理面とが対向するように重ね合わせ、上記と同様の真空プレスにより加圧加熱処理を行い、UV 未照射部の剥離強度測定用サンプルを作製した。

[0180] (実施例 2 - 1 ~ 2 - 1 9)

表面処理ポリイミドフィルムとして、フィルム処理例 2 - 1 ~ 2 - 1 2 で得られた B P F 1 ~ B P F 1 1 および C P F 1、もしくはフィルム処理例 2 - 1 3 ~ 2 - 1 9 で得られた B T F 1、B T F 3、および B T F 7 ~ B T F 1 1 を用い、真空プレス条件（温度、圧力、時間）をそれぞれ表 4 に示す通りとしたこと以外、実施例 1 - 1 と同様にして、本発明の積層体 S 2 - 1 ~ S 2 - 1 9 を得た。

得られた積層体の評価結果を表 4 に示す。

[0181]

[表4]

実施例1-1		実施例2-1		実施例2-2		実施例2-3		実施例2-4		実施例2-5		実施例2-6		実施例2-7		実施例2-8		実施例2-9		実施例2-10		実施例2-11		実施例2-12	
S1-1		S2-1		S2-2		S2-3		S2-4		S2-5		S2-6		S2-7		S2-8		S2-9		S2-10		S2-11		S2-12	
ATF1		BPF1		BPF2		BPF3		BPF4		BPF5		BPF6		BPF7		BPF8		BPF9		BPF10		BPF11		CPF1	
積層体	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
表面処理フィルムNo	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ガラス基板へのSC剥塗布	300	300	300	300	300	300	280	300	300	250	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	280
真空プレス圧力	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
真空プレス温度	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C
真空プレス時間	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分	分
UV照射	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
UV未照射部剥離強度	N/cm	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	2.1	1.8	1.5	1.5	1.5	2.1	2.1	2.6	2.6	1.8	1.8	2.6	2.6
UV照射部剥離強度	N/cm	0.1	0.7	0.8	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.7	0.4	0.4	0.6	0.6	0.5	0.5	0.8	0.8	0.7	0.7	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6
耐熱剥離強度	N/cm	1.7	2.4	2.5	1.4	1.4	1.4	2.5	2.5	2.0	2.5	2.5	2.4	2.4	2.9	2.9	2.1	2.1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	2.2
耐酸性剥離強度	N/cm	1.2	2.1	1.3	2.0	2.0	2.0	2.4	2.4	3.0	2.2	2.2	1.9	3.1	3.1	3.1	3.0	3.0	1.7	1.7	1.6	1.6	1.6	2.5	2.5
耐アルカリ性剥離強度	N/cm	1.6	2.7	2.0	2.4	2.4	2.4	3.0	3.0	2.8	2.6	2.6	2.2	2.1	2.2	2.1	2.3	2.3	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9
剥離後フィルム反り度 (UV照射部)	%	0.5	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7
積層体																									
表面処理フィルムNo																									
ガラス基板へのSC剥塗布																									
真空プレス圧力																									
真空プレス温度																									
真空プレス時間																									
UV照射																									
UV未照射部剥離強度	N/cm																								
UV照射部剥離強度	N/cm																								
耐熱剥離強度	N/cm																								
耐酸性剥離強度	N/cm																								
耐アルカリ性剥離強度	N/cm																								
剥離後フィルム反り度 (UV照射部)	%																								

[0182] (比較例1-1 ~ 1-3)

支持体にカップリング剤処理を施さないこと以外は、実施例 1-1、2-3、2-19と同様にして、比較用の積層体CS 1-1~CS 1-3を得た。

得られた積層体の評価結果を表5に示す。なお、表中「測定不能」は、処理ないし測定途中でポリイミドフィルムが剥がれてしまった場合をさす。

[0183] (比較例 1-4~1-6)

UV照射処理を行わないこと以外は、実施例 1-1、2-3、2-19と同様にして、比較用の積層体CS 1-4~CS 1-6を得た。

得られた積層体の評価結果を表5に示す。なお、表中「測定不能」は、処理ないし測定途中でポリイミドフィルムが剥がれてしまった場合をさす。

これらの積層体について、ポリイミドフィルムに切り込みを入れ、該フィルムを支持体から剥がそうとしたが、上手く剥がすことができず、無理に剥がそうとしたらフィルムが破れてしまった。

[0184] (比較例 1-7)

ガラス(コーニング社製「コーニングEAGLE XG」; 100mm×100mm×0.7mm厚)の中央部に直径80mmの円形のPETフィルム製保護フィルムを貼り付けた状態でスピコーターに設置し、実施例 1-1と同じシランカップリング剤を回転中央部に滴下させて500rpmにて回転させ、次いで2000rpmにて回転させることにより支持体全面を濡らした状態として塗布した後に、乾燥状態とした。これをクリーンベンチ内に載置した110℃に加熱したホットプレート上で1分間加熱した後に保護フィルムを剥離し、周囲(外周部)にのみシランカップリング剤が塗布されたガラス基板を得た。

次いで、シランカップリング剤塗布面に、フィルム処理例 1-1で得られた表面処理ポリイミドフィルムATF 1のプラズマ処理面を重ね、ロータリーポンプにて 10^{-2} Pa以下の真空度とし300℃で10MPaの圧力にて10分間真空プレスすることにより加圧加熱処理を行い、比較用の積層体CS 1-7を得た。ここでUV照射は行っていない。

得られた積層体のシランカップリング剤処理部分の剥離強度は実施例 1-1 の UV 未照射部分と同等の 2.7 N/cm であった。ガラス基板中央部のシランカップリング剤未塗布部分については全く接着していなかった。またこの積層体の耐熱剥離強度試験を行ったところ、積層体の中央部分のフィルム／ガラス間が大きく膨んだ。また、耐酸性剥離強度試験、耐アルカリ性剥離強度試験についても同様にフィルム／ガラス間にフクレが生じた。

[0185] (比較例 1-8)

実施例 1-1 と同様にして、カップリング剤処理および UV 照射処理を施した支持体を作製し、この支持体のカップリング剤処理・UV 照射処理面に、製造例 1-1 で得たポリアミド酸溶液 A 1 を、イミド化後の膜厚が $25 \mu\text{m}$ 程度となるようにスピンドーターを用いて塗布した後、 110°C で 10 分間乾燥し、さらに 150°C にて 30 分間、 220°C にて 15 分間、 280°C にて 15 分間熱処理を行い、ポリイミド／ガラス積層体 CS 1-8 を得た。

得られた積層体の UV 未照射部剥離強度は 2.3 N/cm 、UV 照射部の剥離強度は 1.5 N/cm であった。なお、UV 照射部から剥離したポリイミド膜の反りは 24% と大きく、ポリイミド膜表裏の配向度合いが異なることを示唆する数値であった。また剥離部分のポリイミド膜の平均厚さは $24 \mu\text{m}$ 、厚さ斑は 22% であった。

[0186]

[表5]

	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4	比較例1-5	比較例1-6	比較例1-7	比較例1-8
積層体	CS1-1	CS1-2	CS1-3	CS1-4	CS1-5	CS1-6	CS1-7	CS1-8
表面処理フィルムNo	ATF1	BPF3	BTF11	ATF1	BPF3	BTF11	ATF1	*)
ガラス基板へのSC剤塗布	無し	無し	無し	有り	有り	有り	外周部	有り
真空プレス圧力 MPa	10	10	10	10	10	10	10	—
真空プレス温度 °C	300	280	300	300	280	300	300	—
真空プレス時間 分	10	10	10	10	10	10	10	—
UV照射	有り	有り	有り	無し	無し	無し	無し	有り
UV未照射部剥離強度 N/cm	0.0	0.0	0.0	2.8	2.4	3.5	2.7	2.3
UV照射部剥離強度 N/cm	0.0	0.0	0.0	—	—	—	—	1.5
耐熱剥離強度 N/cm	測定不能	測定不能	測定不能	—	—	—	—	—
耐酸性剥離強度 N/cm	測定不能	測定不能	測定不能	—	—	—	—	—
耐アルカリ性剥離強度 N/cm	測定不能	測定不能	測定不能	—	—	—	—	—
剥離後フィルム反り度 %	—	—	—	4.2	3.2	5.8	—	24

*)ポリアミド酸溶液A1をガラスに直接塗布して製膜

[0187] (実施例3-1)

窒素置換したグローブボックス内で窒素ガスを流しながら、シランカップリング剤 (SC剤) である3-アミノプロピルトリメトキシシランをイソプ

ロピルアルコールによって0.5質量%に希釈してシリンジに入れ、無機物からなる支持体（基板）として予め別途洗浄、乾燥しておいたガラス（コーニング社製「コーニングEAGLE XG」；100mm×100mm×0.7mm厚）をスピコートに設置して、前記シリンジに入れたシランカップリング剤（SC剤）溶液を、孔径0.45 μ mのシリンジフィルターを通して回転中央部に滴下させて500rpmにて回転させ、次いで2000rpmにて回転させることにより支持体全面を濡らした状態として塗布した後に、乾燥状態とした。これをクリーンベンチ内に載置した110℃に加熱したホットプレート上で1分間加熱して、厚さ11nmのカップリング処理層を備えたカップリング剤処理済支持体を得た。得られたガラス基板の欠点存在密度は24個/100平方cmであった。

[0188] 次に、上記で得たカップリング処理層を備えた支持体のカップリング処理層面に、実施例1-1と同様にしてUV照射処理を行った。

[0189] 次に、UV照射処理後の支持体のカップリング剤処理・UV照射処理面と、フィルム作成例1-1で得られたポリイミドフィルムAF1とを重ね合わせ、ロータリーポンプにて10⁻²Pa以下の真空度とし300℃で10MPaの圧力にて10分間真空プレスすることにより加圧加熱処理を行い、本発明の積層体S3-1を得た。

得られた積層体の評価結果を表6に示す。

[0190] （実施例3-2～3-13）

フィルム作製例2-1～2-11で得られたポリイミドフィルムBF1～BF11、フィルム作製例3-1で得られたポリイミドフィルムCF1を用い、実施例3-1においてUV照射時にマスクとして用いたポリイミドフィルムの代わりに、同じく70mm×70mmの正方形の開口部を有するステンレス板を用い、真空プレスによる加圧加熱処理を以下に示す加圧加熱処理とした以外、実施例3-1と同様にして、本発明の積層体S3-2～S3-13を得た。なお、ガラス基板表面の欠点存在密度については、都度、測定を行った。

本実施例で用いた加圧加熱処理は以下の通りである。予熱機能を有するプライムプロダクツ社製のラミネーター「SE650nH」のスクリーン面にポリイミドフィルムをセットし、100℃に設定されたヒーター面側にガラス基板をセットした。ガラス基板セット後に5分間保持することによりガラス基板の予熱を行った。次いで、ヒーター面をスクリーン面側に倒し、ガラス基板のシランカップリング剤処理面とポリイミドフィルムをギャップ1.5mmにて対向させ、スクリーンの裏側からロールを用いてポリイミドフィルムをガラス基板面に押しつけることで仮ラミネートを行った。仮ラミネート後のポリイミドフィルムはガラス基板に、極々弱いながらも、フィルムの自重は剥離しない程度に接着した。この仮ラミネート品を目視で状態を確認した後、クリーンオープン内に厚さ7mmの板ガラスを置き、その上にラミネート品をフィルム側が上になるように置き、さらにフィルム上にウエイトとして厚さ5mmの板ガラス置き、5℃/分の昇温速度で室温から80℃まで温度を上げ、15分間保持した後、温度を200℃まで上げて45分間保持し、その後、室温まで冷却して積層体を得た。

得られた積層体の評価結果を表6に示す。

なお、別途、上記で得たカップリング処理層を備えた支持体のカップリング剤処理面と、各ポリイミドフィルムとを重ね合わせ、上記と同様、ラミネートロールを用いた加圧加熱処理を行い、UV未照射部の剥離強度測定用サンプルを作製した。

[0191]

[表6]

	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4	実施例3-5	実施例3-6	実施例3-7	実施例3-8	実施例3-9	実施例3-10	実施例3-11	実施例3-12	実施例3-13
積層体	S3-1	S3-2	S3-3	S3-4	S3-5	S3-6	S3-7	S3-8	S3-9	S3-10	S3-11	S3-12	S3-13
表面処理フィルムNo	AF1	BF1	BF2	BF3	BF4	BF5	BF6	BF7	BF8	BF9	BF10	BF11	CF1
ガラス基板へのSOC剥塗布	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
ガラス基板の欠点存在密度 100平方cm	24	32	40	28	44	24	8	32	36	20	24	20	28
真空プレス圧力 MPa	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
真空プレス温度 ℃	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
真空プレス時間 分	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ラミネートロール温度 ℃	—	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
ラミネートロール圧力 MPa	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ラミネート速度 m/分	—	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
熱処理温度 ℃	—	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
熱処理時間 分	—	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
UV照射	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
UV未照射部剥離強度 N/cm	未測定	3.2	3.1	3.1	2.4	2.6	2.3	2.1	1.7	2.6	3.2	2.2	3.1
UV照射部剥離強度 N/cm	未測定	0.7	0.9	0.6	0.5	0.7	0.4	0.6	0.5	0.8	0.8	0.3	0.6
耐熱剥離強度 N/cm	未測定	2.8	2.8	1.7	2.9	2.3	2.9	2.7	3.5	2.5	2.6	2.7	2.6
耐酸性剥離強度 N/cm	未測定	2.6	1.4	2.5	2.5	3.6	2.5	2.3	3.6	3.6	2.0	2.0	2.9
耐アルカリ性剥離強度 N/cm	未測定	3.0	2.4	2.9	3.3	2.9	2.8	2.5	2.3	2.8	2.7	2.2	2.2
剥離後フィルム反り度 (UV照射部) %	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	0.8	0.7

[0192] (実施例 3-14)

実施例 3-1 において、シランカップリング剤溶液の塗布時にシリンジフィルターを使用しなかったこと以外は同様に操作し、積層体 S 3-14 を得た。なお、シランカップリング剤塗布後にガラス基板表面の欠点存在密度を測定したところ、132 個/100 平方 cm であった。

得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。なお耐熱剥離強度測定時には 3~5 mm 程度のフクレが生じ、ポリイミドフィルム面が大きく波打った。

[0193] (実施例 3-15)

実施例 3-2 において、シランカップリング剤溶液の塗布時にシリンジフィルターを装着しなかった以外は同様に操作し、積層体 S 3-15 を得た。なお、シランカップリング剤塗布後にガラス基板表面の欠点存在密度を測定したところ、184 個/100 平方 cm であった。

得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。なお耐熱剥離強度測定時には 10 mm を超えるサイズのフクレが全面に生じ、剥離強度を測定することが出来なかった。

[0194] (比較例 2-1~2-3)

支持体にカップリング剤処理を施さないこと以外は、実施例 3-1、3-4、3-12 と同様にして、比較用の積層体 CS 2-1~CS 2-3 を得た。なお、ガラス基板表面の欠点存在密度については、都度、測定を行った。

得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。なお、表中「測定不能」は、処理ないし測定途中でポリイミドフィルムが剥がれてしまった場合をさす。

[0195] (比較例 2-4~2-6)

UV 照射処理を行わないこと以外は、実施例 3-1、3-4、3-12 と同様にして、比較用の積層体 CS 2-4~CS 2-6 を得た。なお、ガラス基板表面の欠点存在密度については、都度、測定を行った。

得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。なお、表中「測定不能」は、処理ないし測定途中でポリイミドフィルムが剥がれてしまった場合をさす。

この積層体について、ポリイミドフィルムに切り込みを入れ、該フィルム

を支持体から剥がそうとしたが、上手く剥がすことができず、無理に剥がそうとしたらフィルムが破れてしまった。

[0196] (比較例 2-7)

ガラス(コーニング社製「コーニング EAGLE XG」; 100mm×100mm×0.7mm厚)の中央部に直径80mmの円形のPETフィルム製保護フィルムを貼り付けた状態でスピコーターに設置し、実施例 3-1と同じシランカップリング剤を回転中央部に滴下させて500rpmにて回転させ、次いで2000rpmにて回転させることにより支持体全面を濡らした状態として塗布した後に、乾燥状態とした。これをクリーンベンチ内に載置した110℃に加熱したホットプレート上で1分間加熱した後に保護フィルムを剥離し、周囲(外周部)にのみシランカップリング剤が塗布されたガラス基板を得た。

次いで、シランカップリング剤塗布面に、フィルム作製例 1-1で得られたポリイミドフィルムAF1を重ね、ロータリーポンプにて 10^{-2} Pa以下の真空度とし300℃で10MPaの圧力にて10分間真空プレスすることにより加圧加熱処理を行い、比較用の積層体CS2-7を得た。ここでUV照射は行っていない。なお、ガラス基板表面の欠点存在密度については、外周部のみについて測定を行った。

得られた積層体のシランカップリング剤処理部分の剥離強度は実施例 3-1のUV未照射部分と同等の 2.9 N/cm であった。ガラス基板中央部のシランカップリング剤未塗布部分については全く接着していなかった。この易剥離部分に相当するシランカップリング剤未塗布部分から剥離したフィルム試験片の反り度は0.2%であった。またこの積層体の耐熱剥離強度試験を行ったところ、積層体の中央部分のフィルム/ガラス間が大きく膨んだ。また、耐酸性剥離強度試験、耐アルカリ性剥離強度試験についても同様にフィルム/ガラス間にフクレが生じた。

[0197]

[表7]

	実施例3-14	実施例3-15	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3	比較例2-4	比較例2-5	比較例2-6	比較例2-7
積層体	S3-14	S3-15	CS2-1	CS2-2	CS2-3	CS2-4	CS2-5	CS2-6	CS2-7
表面処理フィルムNo	AF1	BF1	AF1	BF3	BF11	AF1	BF3	BF11	AF1
ガラス基板へのSC剤塗布	有り	有り	無し	無し	無し	有り	有り	有り	外周部
ガラス基板の欠点存在密度 個/100平方cm	132	184	36	32	32	28	48	32	40
真空プレス圧力 MPa	10	—	—	—	—	—	—	—	—
真空プレス温度 °C	300	—	—	—	—	—	—	—	—
真空プレス時間 分	10	—	—	—	—	—	—	—	—
ラミネートロール温度 °C	—	120	120	120	120	120	120	120	120
ラミネートロール圧力 MPa	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ラミネート速度 m/分	—	30	30	30	30	30	30	30	30
熱処理温度 °C	—	200	200	200	200	200	200	200	200
熱処理時間 分	—	45	45	45	45	45	45	45	45
UV照射	有り	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し	無し
UV未照射部剥離強度 N/cm	2.1	1.8	0.0	0.0	0.0	3.1	3.5	3.9	2.9
UV照射部剥離強度 N/cm	1.2	1.3	0.0	0.0	0.0	—	—	—	—
耐熱剥離強度 N/cm	0.4	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	—	—	—	—
耐酸性剥離強度 N/cm	1.6	1.3	測定不能	測定不能	測定不能	—	—	—	—
耐アルカリ性剥離強度 N/cm	1.4	1.1	測定不能	測定不能	測定不能	—	—	—	—
剥離後フィルム反り度 %	—	—	—	—	—	5.3	8.2	7.8	0.2

[0198] (測定例1~5)

支持体(基板)としてSiウエハを50mm×50mm(□50mm)に

切断したものを5枚用意し、これを十分に洗浄した後に、実施例1-1と同様にして、シランカップリング剤を塗布した後に110℃のホットプレートで加熱して、厚さ11nmのカップリング処理層を形成した。次いで、このカップリング処理層の面に、UV照射時間を変更したこと以外は実施例1-1と同じ条件でUV照射を行い、得られた各サンプルの表面組成比を測定した。結果を表6に示す。なお、窒素表面組成比率は、UV照射前（測定例1）の窒素Atomic percentを100%として、UV照射後の窒素のAtomic percent (%)の値をパーセント表示したものである。

[0199] [表8]

	測定例1	測定例2	測定例3	測定例4	測定例5
無機物支持体材質	Siウエハ	Siウエハ	Siウエハ	Siウエハ	Siウエハ
SC層厚さ (nm)	11	11	11	11	11
UV照射時間 (sec)	0	10	30	120	1800
Atomic Percent C (%)	47	44	38	17	4
Atomic Percent N (%)	10	7	6	2	0.1
Atomic Percent O (%)	24	32	37	53	59
Atomic Percent Si (%)	19	18	19	28	37
窒素表面組成比率 (%)	100	67	58	22	0.1

[0200] (応用例1)

各実施例および比較例で得られた積層体S1-1、S2-3、S2-9、S2-19、CS1-5、CS1-8、S3-1、S3-4、S3-10、S3-11、CS2-5の各々を、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。基板ホルダーと積層体の支持体とを密着するように固定して、基板ホルダー内に冷媒を流すことによって、積層体のフィルムの温度を設定できるようにし、積層体のフィルムの温度を2℃に設定した。まず、フィルム表面にプラズマ処理を施した。プラズマ処理条件は、アルゴンガス中で、周波数13.56MHz、出力20

0W、ガス圧 1×10^{-3} Torrの条件とし、処理時の温度は 2°C 、処理時間は2分間とした。次いで、周波数13.56MHz、出力450W、ガス圧 3×10^{-3} Torrの条件で、ニッケルクロム（クロム10質量%）合金のターゲットを用いて、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、 $1\text{nm}/\text{秒}$ のレートで厚さ 11nm のニッケルクロム合金被膜（下地層）を形成した。次いで、基板のスパッタ面の裏面が、 3°C 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とすることで、積層体のフィルムの温度を 2°C に設定し、スパッタリングを行った。そして、 $10\text{nm}/\text{秒}$ のレートで銅を蒸着させ、厚さ $0.22\mu\text{m}$ の銅薄膜を形成した。このようにして、各フィルムから下地金属薄膜形成フィルム付きの積層板を得た。なお、銅およびNiCr層の厚さは蛍光X線法によって確認した。

- [0201] 次に、各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルム付きの積層板をCu製の枠に固定し、硫酸銅めっき浴を用い、電解めっき液（硫酸銅 $80\text{g}/\text{l}$ 、硫酸 $210\text{g}/\text{l}$ 、HCl、光沢剤少量）に浸漬し、電気を 1.5Adm^2 流すことにより、厚さ $4\mu\text{m}$ の厚付け銅メッキ層（厚付け層）を形成した。引き続き 120°C で10分間熱処理して乾燥し、金属化ポリイミドフィルム・支持体積層体を得た。
- [0202] 得られた各金属化ポリイミドフィルム・支持体積層体に対して、フォトレジスト（シプレー社製「FR-200」）を塗布乾燥した後に、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および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 、 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ のスプレー圧でエッチングし、ライン/スペース= $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ のライン列をテストパターンとして形成した。次いで、 $0.5\mu\text{m}$ 厚に無電解スズメッキを施した後、 125°C で1時間のアニール処理を行った。そして、形成したパターンを光学顕微鏡で観察し、だれ、パターン残り、パターン剥がれなどの有無を評価した。
- [0203] いずれの積層体においても、だれ、パターン残り、パターン剥がれなどの

無い良好なパターンが得られた。また、この後、さらに窒素置換したマッフル炉内で昇温速度10℃/分で400℃まで昇温した後、400℃で1時間保持し、その後自然降温させても、膨れ、剥がれなど発生することは無かった。

さらに、積層体からパターンが形成されたポリイミドフィルムを剥がそうとしたところ、積層体S1-1、S2-3、S2-9、S2-19、S3-1、S3-4、S3-10、S3-11においては、UV照射部分で問題なくフィルムを剥がすことができた。一方、積層体CS1-5、CS2-5においては、フィルムの剥離時に力を要したために剥離後のフィルムのライン列の極一部に折れが生じた。積層体CS1-8においては、剥離のきっかけをつかむのが難しく、ライン列を形成した部分に破れが生じてしまった。

[0204] 以上の応用例1の結果から、本発明の製造方法により、支持体とポリイミドフィルムとの剥離強度が適正に調整された積層体は、金属化などの各工程に耐え得るものであり、その後のパターン作製においても良好なパターンを形成し得ることが確認できた。

[0205] (応用例2)

本発明のデバイス構造体の一例である表示装置(表示用パネル)の作製例として、実施例1-1で得られた本発明の積層体S1-1および実施例3-1で得られた本発明の積層体S3-1を用い、TFT基板を作製した。図9(a)にはTFT基板の概略断面図を、図9(b)にはその上面図をそれぞれ示す。

まず本発明の積層体を基板101とし、該積層体のポリイミドフィルム面のUV照射領域(ポリイミドフィルム作製時にUV照射処理を施した領域)の上に、Al(アルミニウム)102を200nmスパッタにてパターン化して蒸着させ、ゲート配線バスライン111、ゲート電極(図示せず)及びゲート配線109を形成した。この時点では、各ゲート配線109はゲート配線バスライン111に接続しておき、このゲート配線バスライン111は、陽極化成時に電源供給ラインとして使用することとした。次いでフォトレ

ジストを3 μm 塗布しフォトエッチングプロセスにより、TFTの部分（領域A）と配線交差部（領域B）をレジスト除去した。この状態で、基板全体101を化成液（3%酒石酸溶液をエチレングリコールで希釈し、アンモニア水を添加して、PH7.0に調整した液）に浸し、ゲート配線バスライン111に+72Vの電圧を30分間加えることにより、領域A、BにおけるAlのうち70nmを Al_2O_3 に変化させ、100nm程度の Al_2O_3 膜（陽極化成膜）103を形成した。レジストを除去した後、大気中、200°Cで1時間加熱を行うことにより、 Al_2O_3 膜103のリーク電流の低減を図った。次いでこの Al_2O_3 膜103の上に、プラズマCVD法によって300nmの第一窒化シリコン104を製膜し、引き続き、100nmの水素化非晶質シリコン（a-Si）105、200nmの第二窒化シリコン106を製膜した。このとき基板101の温度は380°Cとした。その後、第二窒化シリコン106をパターン化して、TFTのチャネル上を配線交差部のみとした。次いで、2%程度のリンをドーピングした非晶質シリコンn層107を50nm堆積させた後、パターン化して、TFTのソース・ドレイン部のみに残した。このとき水素化非晶質シリコン（a-Si）105も同時に除去した。次に、100nmのCr（クロム）と500nmのAl（アルミニウム）をスパッタリングにて堆積してCr・Al層108を形成した後、パターン化して、信号線110、TFTのドレイン、ソース電線（図示せず）などを形成した。ここで、先に形成したゲート配線バスライン111は除去して、各々のゲート配線109を分離した。その後、透明電極112として100nmのITOをスパッタリングにて形成して画素電極、端子等を形成し、最後に、プラズマCVDにて窒化シリコンを1 μm 程度堆積させ、フォトエッチングプロセスによって端子部上の窒化シリコンを除去した。

以上のようにして、本発明の積層体S1-1、S3-1のポリイミドフィルム面のUV照射領域の上にデバイス（TFT）を搭載した後、これを保護するためにポリイミドフィルム面のUV照射領域を覆うように保護フィルム（ポリエステルフィルム）を貼り付けておき、その後、UV照射領域とUV

未照射領域との境界線に切り込みを入れ、ポリイミドフィルムのTFT部分（デバイス搭載部分）を支持体から剥離して、TFT基板を得た。剥離に際しては、ポリイミドフィルムが破れたり、TFT部分が破損したりすることなく、良好に剥離できた。

産業上の利用可能性

[0206] 本発明の製造方法で得られる積層体は、デバイスを積層した際に易剥離部分のポリイミドフィルムを切り抜くことにより、容易に支持体から剥離することができる。しかも、これら積層体は、金属化などの工程にも耐え得るものであり、その後のパターン作製においても良好なパターンを得ることができる。したがって、本発明の積層体は、極小薄のポリイミドフィルム上のデバイス構造体などの製造過程に有効に使用でき、極薄の絶縁性、耐熱性、寸法安定性に優れた高分子フィルム上に、精度よく回路やデバイス形成ができる。それ故に、センサー、表示デバイス、プローブ、集積回路、およびこれらの複合デバイス、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、多結晶シリコンを用いた半導体デバイス、表示機器、酸化物半導体を用いた表示機器、その他タッチパネル、タッチスイッチ、などのデバイス構造体の製造に有用であり、産業界への寄与は大きい。

符号の説明

- [0207] 1：ガラス基板
2：カップリング処理層
3：UV光遮断マスク
4：カップリング処理層UV未照射部
5：カップリング処理層UV照射部
6：ポリイミドフィルム
7：カップリング処理層UV照射部上のポリイミドフィルム
8：デバイス
10：良好接着部分

- 20 : 易剥離部分
- 101 : 積層体 (基板)
- 102 : Al
- 103 : 陽極化成膜 (Al_2O_3)
- 104 : 第一窒化シリコン
- 105 : 水素化非晶質シリコン
- 106 : 第二窒化シリコン
- 107 : 非晶質シリコン n 層
- 108 : Cr · Al 層
- 109 : ゲート配線
- 110 : 信号線
- 111 : ゲート配線バスライン
- 112 : 透明電極

請求の範囲

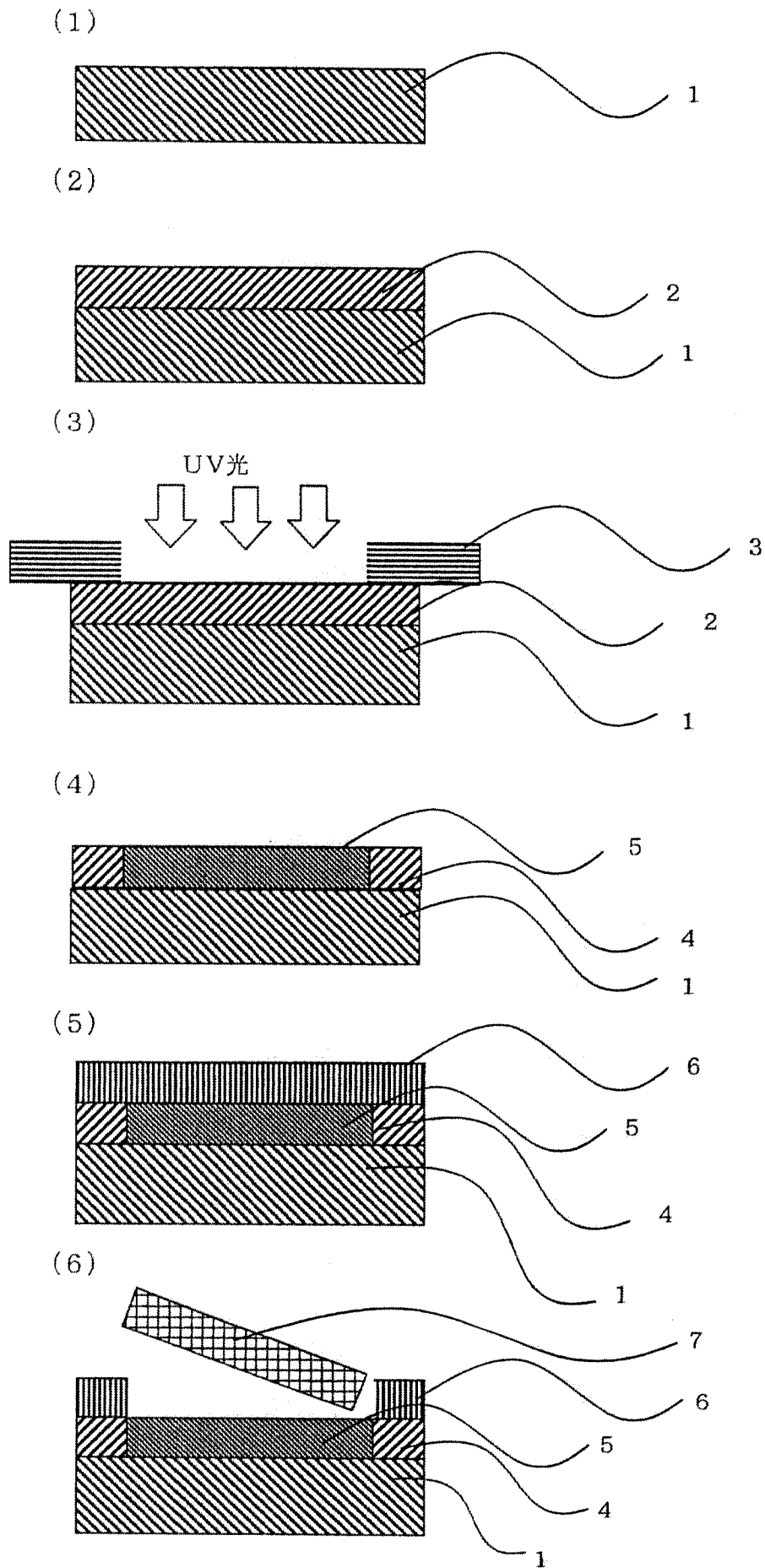
- [請求項1] 少なくとも支持体とポリイミドフィルムとから構成されてなる積層体の製造方法であって、
- 前記支持体と前記ポリイミドフィルムとが対向する面の少なくとも一方に、カップリング剤を用いて、剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを形成するパターン化処理を施し、その後、前記支持体と前記ポリイミドフィルムとを重ね合わせて加圧加熱処理することとし、
- 前記ポリイミドフィルムとして、ジアミン類と、脂環族テトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸類との反応によって得られるフィルムであり、380nm～700nmの平均光線透過率が85%以上、ガラス転移点が250℃以上、厚さが3～150μmであるフィルムを用いることを特徴とする積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記パターン化処理は、カップリング剤処理を施してカップリング処理層を形成し、次いでカップリング処理層の一部に不活性化処理を施して所定のパターンを形成することにより行う請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記不活性化処理として、ブラスト処理、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、活性放射線照射処理、活性ガス処理および薬液処理からなる群より選択される少なくとも1種を行う請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記不活性化処理として、少なくともUV照射処理を行う請求項3に記載の積層体の製造方法。
- [請求項5] 前記ポリイミドフィルムとして、少なくとも前記支持体に対向させる面にプラズマ処理が施されたフィルムを用いる請求項1～4のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記ポリイミドフィルムとして、前記プラズマ処理の後に酸処理を施したフィルムを用いる請求項5に記載の積層体の製造方法。

- [請求項7] 前記支持体として、前記ポリイミドフィルムと対向する面における高さ $1 \mu\text{m}$ 以上の欠点存在密度が 100 個 / 100 平方 cm 以下である支持体を用いる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項8] 前記ポリイミドフィルムとして、引張弾性率が $0.3 \sim 7.0 \text{ GPa}$ であるフィルムを用いる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項9] 前記加圧加熱処理はロールを用いて大気圧雰囲気下で行う請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項10] 前記加圧加熱処理は加圧プロセスと加熱プロセスとに分離して行い、 125°C 未満の温度で加圧した後に、低圧もしくは常圧にて 125°C 以上の温度で加熱する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項11] 前記ポリイミドフィルムの線膨張係数 (CTE) が $30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の積層体の製造方法。
- [請求項12] 支持体とポリイミドフィルムとがカップリング処理層を介して積層されてなる積層体であって、
前記ポリイミドフィルムの $380 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ における平均光線透過率が 85% 以上であり、
前記支持体と前記ポリイミドフィルムとの間の剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分とを有しており、該良好接着部分と該易剥離部分とが所定のパターンを形成していることを特徴とする積層体。
- [請求項13] 前記易剥離部分における支持体とポリイミドフィルムとの間の 180 度剥離強度が、前記良好接着部分における支持体とポリイミドフィルムとの間の 180 度剥離強度の $1/2$ 以下である請求項 12 に記載の積層体。
- [請求項14] 前記ポリイミドフィルムの厚さ斑が 20% 以下である請求項 12 または 13 に記載の積層体。

[請求項15] ポリイミドフィルム上に配線パターンおよび／またはデバイスが形成されてなる構造体を製造する方法であって、支持体とポリイミドフィルムとを有する請求項12～14のいずれかに記載の積層体を用いることとし、該積層体のポリイミドフィルム上に配線パターンおよび／またはデバイスを形成した後、前記積層体の易剥離部分のポリイミドフィルムに切り込みを入れて該ポリイミドフィルムを前記支持体から剥離することを特徴とするデバイス構造体の製造方法。

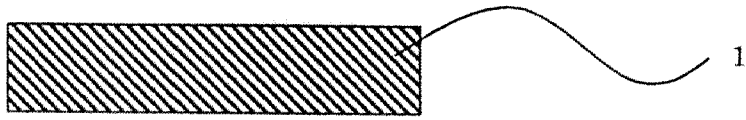
[請求項16] 請求項15に記載の製造方法で形成されたことを特徴とするデバイス構造体。

[図1]

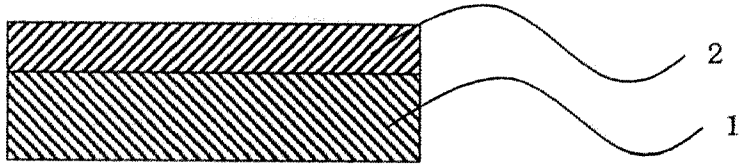


[図2]

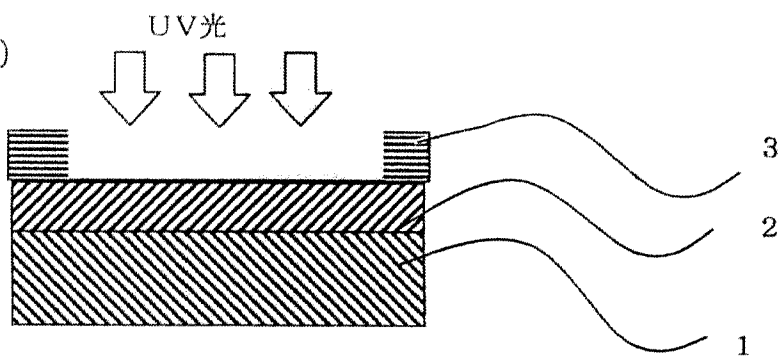
(1)



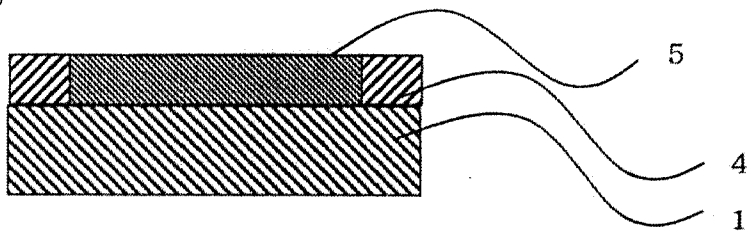
(2)



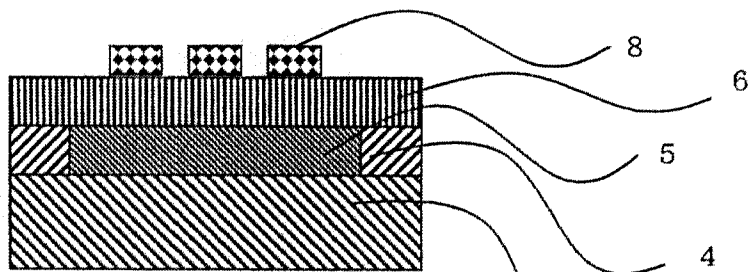
(3)



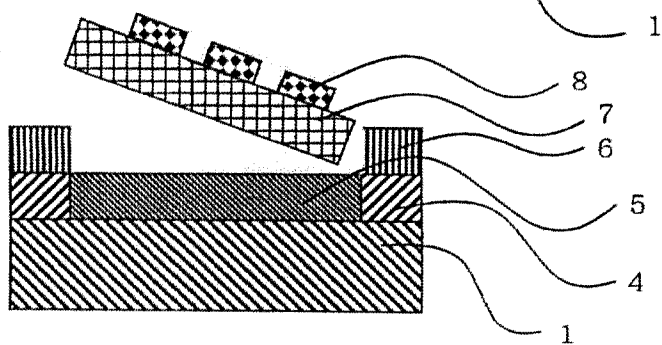
(4)



(5)

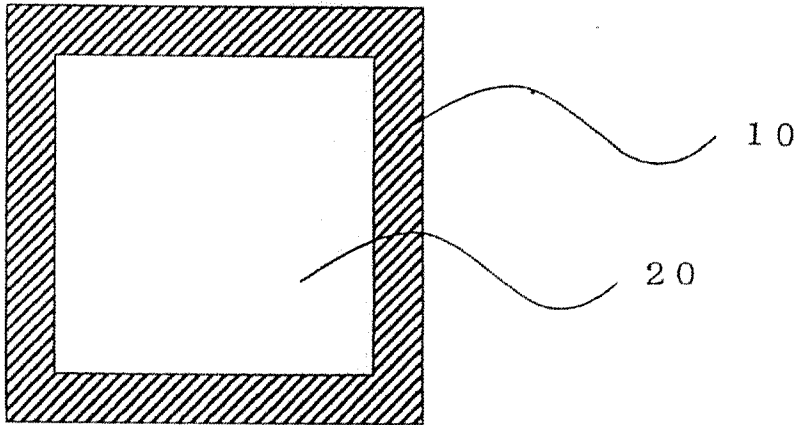


(6)

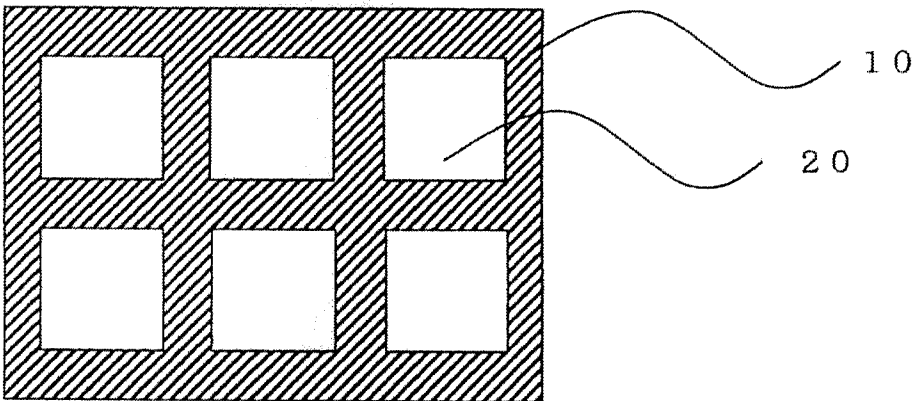
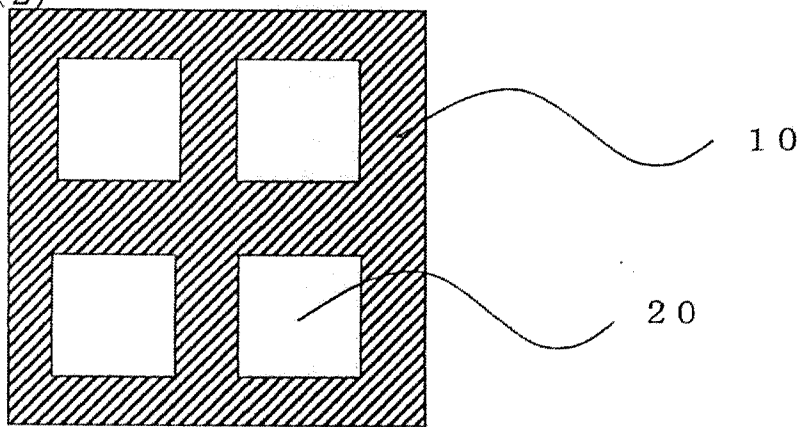


[図3]

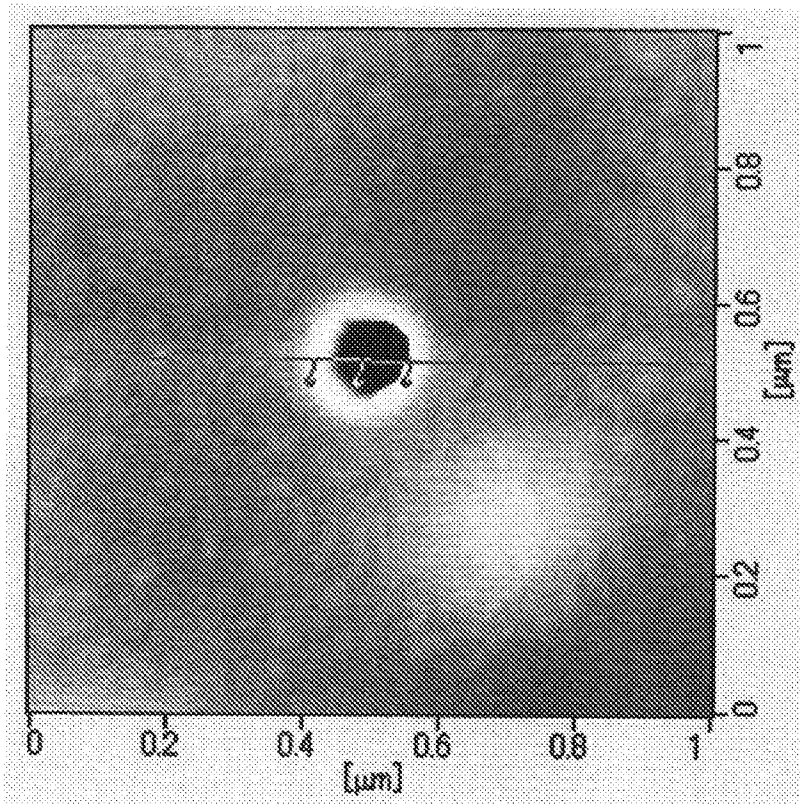
(1)



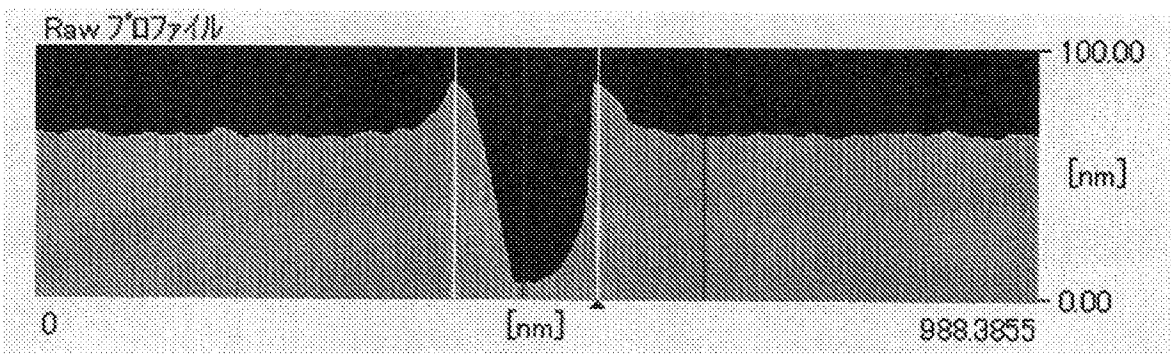
(2)



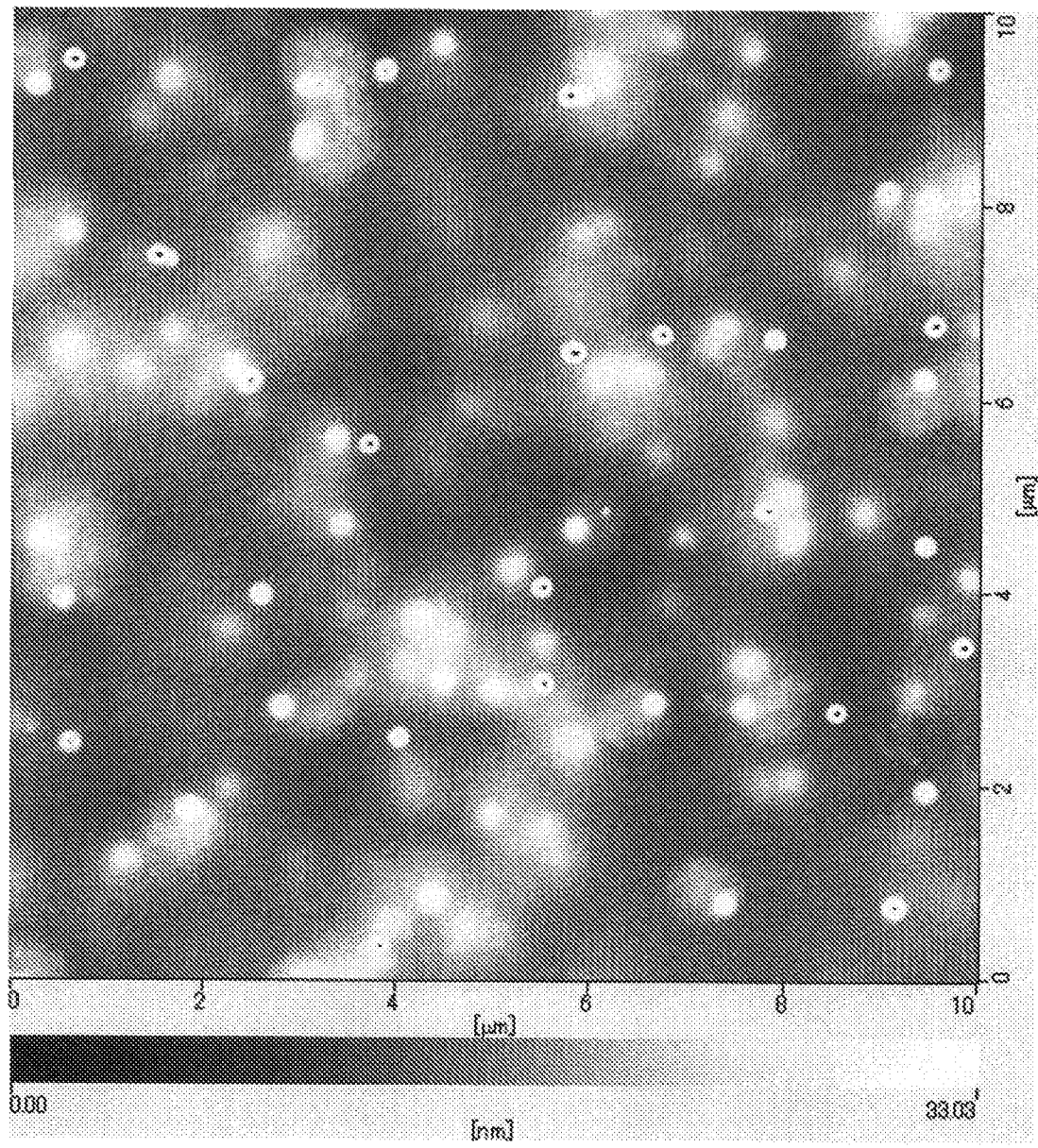
[図4]



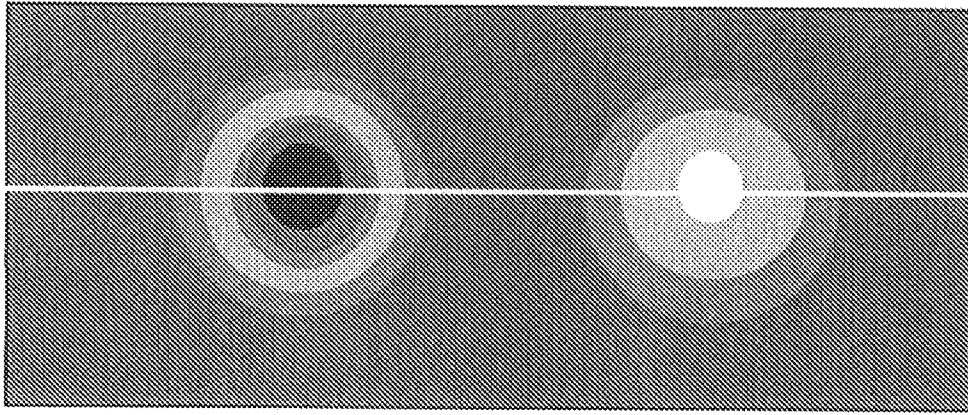
[図5]



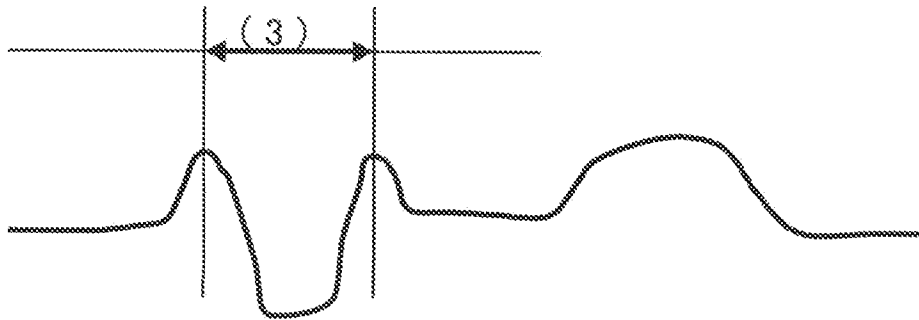
[図6]



[図7]



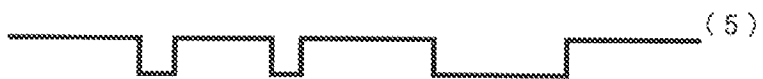
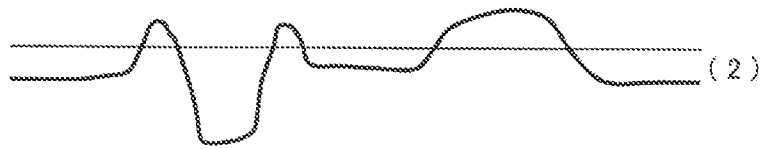
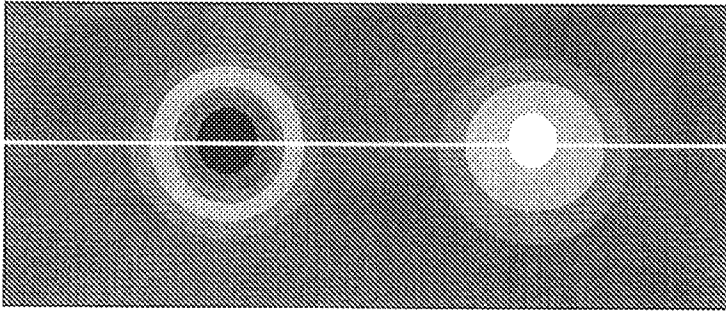
(1)



(2)

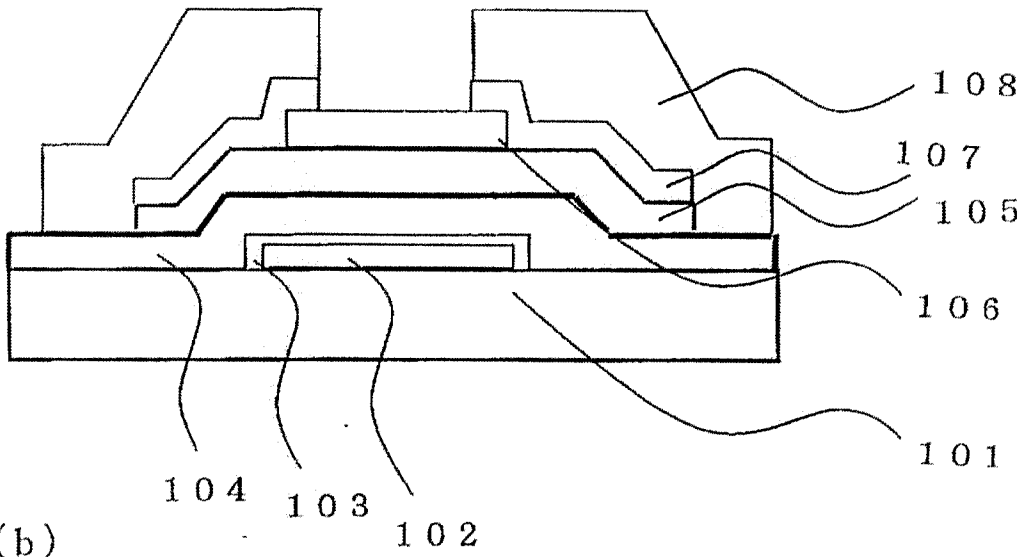
[図8]

(1)

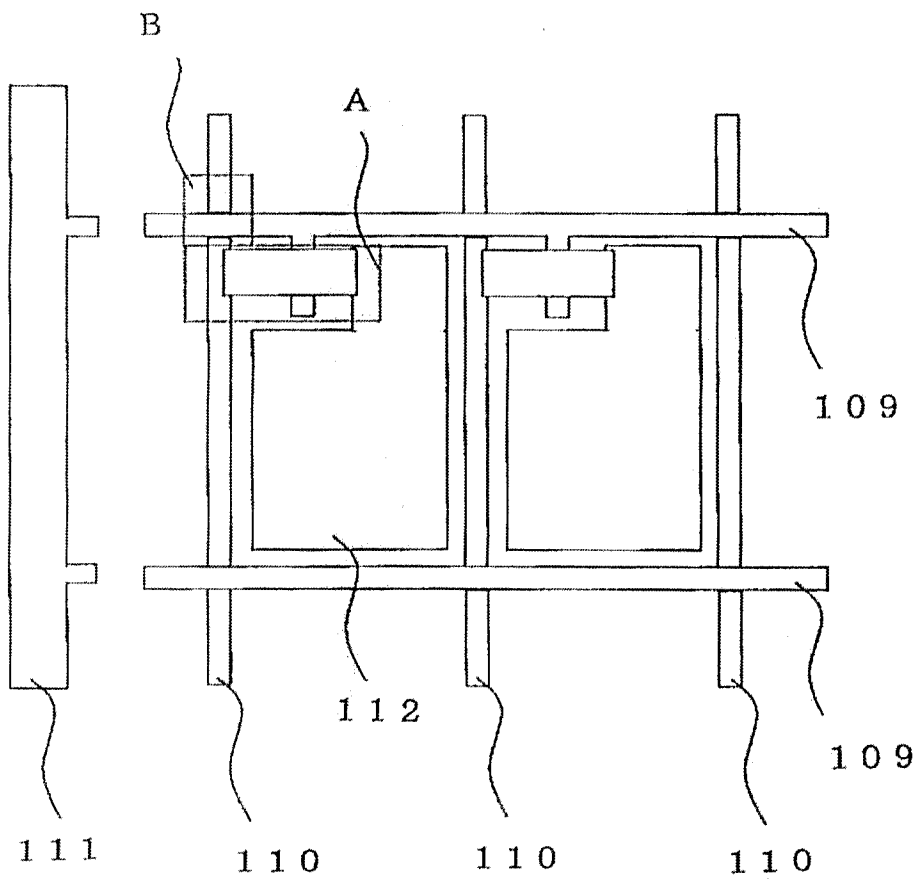


[図9]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B37/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C08G73/10-73/16, H01L31/00-31/20, H01B5/14, H05B33/00-33/28

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-11455 A (Toyobo Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraph [0010]; examples (Family: none)	16 1-15
A	JP 2011-245674 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text (Family: none)	1-16
A	WO 2010/071145 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text & EP 2380732 A1 & CN 102256785 A & TW 201033005 A & KR 10-2011-0095956 A	1-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 November, 2012 (01.11.12)Date of mailing of the international search report
15 January, 2013 (15.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-111152 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 April 2004 (08.04.2004), entire text & US 2003/0104232 A1 & KR 10-2003-0036097 A & CN 1417809 A & TW 282560 B	1-16
A	JP 2003-141936 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 16 May 2003 (16.05.2003), entire text & US 2003/0104232 A1 & KR 10-2003-0036097 A & CN 1417809 A & TW 282560 B	1-16
A	JP 2006-117903 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 May 2008 (11.05.2008), entire text & US 2008/0248273 A1 & WO 2006/033467 A1 & KR 10-2007-0056148 A & CN 101068853 A	1-16
A	JP 2006-232960 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2007-2023 A (Fujifilm Holdings Corp.), 11 January 2007 (11.01.2007), entire text (Family: none)	1-16
E,A	WO 2012/141293 A2 (Toyobo Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), entire text (Family: none)	1-16
E,A	WO 2012/141248 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 18 October 2012 (18.10.2012), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B37/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i

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. B32B1/00-43/00, C08G73/10-73/16, H01L31/00-31/20, H01B5/14, H05B33/00-33/28

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

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 請求項の番号
X A	JP 2011-11455 A (東洋紡績株式会社) 2011.01.20, 【特許請求の範囲】、段落【0010】【実施例】(ファミリーなし)	16 1-15
A	JP 2011-245674 A (東洋紡績株式会社) 2011.12.08, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2010/071145 A1 (東洋紡績株式会社) 2010.06.24, 全文 & EP 2380732 A1 & CN 102256785 A & TW 201033005 A & KR 10-2011-0095956 A	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 01.11.2012

国際調査報告の発送日
 15.01.2013

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)	4 F	9 4 4 6
細井 龍史		
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		

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 請求項の番号
A	JP 2004-111152 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004. 04. 08, 全文 & US 2003/0104232 A1 & KR 10-2003-0036097 A & CN 1417809 A & TW 282560 B	1-16
A	JP 2003-141936 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 05. 16, 全文 & US 2003/0104232 A1 & KR 10-2003-0036097 A & CN 1417809 A & TW 282560 B	1-16
A	JP 2006-117903 A (富士写真フイルム株式会社) 2008. 05. 11, 全文 & US 2008/0248273 A1 & WO 2006/033467 A1 & KR 10-2007-0056148 A & CN 101068853 A	1-16
A	JP 2006-232960 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 09. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2007-2023 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007. 01. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-16
E, A	WO 2012/141293 A2 (東洋紡績株式会社) 2012. 10. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-16
E, A	WO 2012/141248 A1 (東洋紡績株式会社) 2012. 10. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-16