

(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  
2012年4月19日(19.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/050072 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 7/00 (2006.01) B29K 79/00 (2006.01)  
B29C 65/02 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)  
B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073295
- (22) 国際出願日: 2011年10月11日(11.10.2011)
- (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 2010-230353 2010年10月13日(13.10.2010) JP  
特願 2010-272793 2010年12月7日(07.12.2010) JP  
特願 2010-277933 2010年12月14日(14.12.2010) JP  
特願 2010-281261 2010年12月17日(17.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥山 哲雄 (OKUYAMA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大

津市堅田2丁目1番1号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 杉原 秀紀 (SUGIHARA, Hideki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 土屋 俊之 (TSUCHIYA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 玉田 政宏 (TAMADA, Masahiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 前田 郷司 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP).

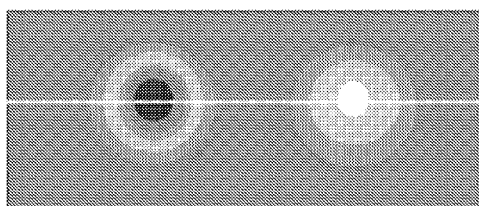
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

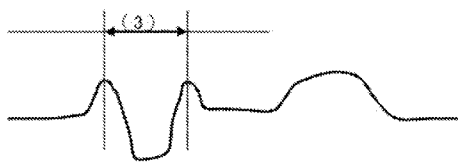
(54) Title: POLYIMIDE FILM, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルムとその製造方法、積層体の製造方法

[図4]



(1)



(2)

(57) Abstract: [Problem] To provide a heat-resistant polyimide film that has superior heat resistance and can be used in layered products, layered circuit boards, and other device manufacture applications. [Solution] The purpose is achieved by providing a film composed of a polyimide obtained through a reaction between an aromatic diamine and an aromatic tetracarboxylic acid, the film being obtained by using a lubricant-containing polyimide film, treating one side of the film with a plasma, exposing part of the lubricant on the surface, and treating the surface with an acid to dissolve out at least some of the lubricant particles in the vicinity of the film surface. In the polyimide film, the linear coefficient of expansion (both in the length direction and in the width direction of the film) is  $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  to  $+15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , and at least one surface of the film has 2—100 craters having diameters of 10—500 nm per  $100 \mu\text{m}^2$  when observed by AFM.

(57) 要約: 【課題】耐熱性に優れた、デバイス作成用の積層体および積層体回路板などに使用できる耐熱性ポリイミドフィルムを提供する。【解決手段】滑材含有ポリイミドフィルムを使用して、その片面をプラズマ処理して、その滑材の一部

を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去することで得られる、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドのフィルムであって、線膨張係数(フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも)が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ~ $+15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、かつその少なくとも片面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当たり2~100個の直径10~500nmのクレーターを有するポリイミドフィルムによって実現される。

WO 2012/050072 A1



(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, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, 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).

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：

ポリイミドフィルムとその製造方法、積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本願の第一の発明は、無機物からなる基板とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体の製造などに使用されるポリイミドフィルムとその製造方法であり、更に詳しくは、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など薄膜からなり、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にあたり、一時的ないし半永久的に、ポリイミドフィルムを支持体となる無機物からなる基板に貼り合わせた積層体などを得るためのポリイミドフィルムとその製造方法である。

好ましくは、線膨張係数が低めの特定範囲にある、耐熱性と絶縁性に優れた薄いポリイミドなどのフィルムと、それとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機物からなる基板とが積層された寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた積層体およびこれを利用した、半導体素子が形成された半導体付加積層体などを得るためのポリイミドフィルムとその製造方法に関するものである。

より好ましくは、無機化合物又は有機化合物からなる微粒子などの滑材の含有量を表裏で異なるように規制した、滑り性のある易滑性でかつ一方の面が極めて平滑な多層ポリイミドフィルムを使用して製造された特殊ポリイミドフィルムに関し、銅張積層基板、回路基板などに有効に使用できる多層ポリイミドフィルムに関するものである。

更に詳しくは、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など薄膜からなり、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にあたり、一時的（ないし必要により半永久的）に、ポリイミドフィルムを支持体となる無機物からなる基板に貼り合わせた積層体などを得るためのポリイミドフィルムとその製造方法である。

本願の第二の発明は、ポリイミドフィルムと無機物からなる基板から構成されてなる積層体の製造方法であり、更に詳しくは、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など薄膜からなり、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にあたり、一時的ないし半永久的に、ポリイミドフィルムを支持体となる無機物からなる基板に貼り合わせた積層体を得るための積層方法に関する物である。

好ましくは、線膨張係数が低めの特定範囲にある、耐熱性と絶縁性に優れた薄いポリイミドなどのフィルムとそれとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機物からなる基板とが積層された寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた積層体およびこれを利用した、半導体素子が形成された半導体付加積層体に関する物である。

### 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、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。

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当たっては、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、ウエハベースないしガラス基板ベース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。現実的な選択として、高分子フィルムを、金属板、ウエハ、ガラス基板などの無機物からなるリジッドな支持基板に貼り合わせし、所望の素子を形成した後に支持基板から剥離することで、既存インフラを利用して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。

ポリイミドフィルムと無機物からなる支持基板との貼り合わせにおいては、かかる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、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が求められる。特に機能素子の形成温度が高い場合には、高分子フィルムの耐熱性は勿論、積層体の接合面がその加工温度に耐えなければならない。

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

低温ポリシリコン薄膜トランジスターの作成においては、脱水素化工程において、 $450^{\circ}\text{C}$  2時間といった処理も必要な場合がある。また、水素化アモルファスシリコン薄膜作成には $200^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ 程度の温度を基板に加える事がありえる。このときに、熱可塑性樹脂で性能を満足するものではない。

従来粘着剤、接着剤を用いて高分子フィルムを無機基板に貼り合わせて加工することは広く行われてきた。しかしながら、ポリシリコン、酸化物半導体など、 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度の温度域でのプロセスが必要となる場合においては、十分に実用に足るだけの耐性を有する貼り合せ方法は知られていない。

[0003] 情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、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、従来、セラミックが用いられていた。セラミックからなる基材は耐熱性を有し、近年における情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得る。しかし、セラミックはフレキシブルでなく、薄くできないので使用できる分野が限定される。

そのため、有機材料からなる高分子フィルムを電子部品の基材として用いる検討がなされ、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリマーからなる高分子フィルム、ポリイミドからなるフィルム、ポ

リテトラフルオロエチレンからなるフィルムが提案されている。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるのでフィルムを薄くできるという長所を備えている。

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

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

これらのベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、引張破断強度、引張弾性率で改良され、線膨張係数において満足し得る範囲のものとなっているが、その優れた機械的物性の反面で、薄くすればするほど取り扱い上も困難となり、機械的、力学的に不十分であるなどの課題を有していた。

[0004] これらのポリイミドフィルム上に熱可塑性樹脂などの接着剤層を設け他の構造補強物を設ける試みもなされているが、構造上の改良においては満足し得ても、これら熱可塑性樹脂の耐熱性の低さは折角のポリイミドフィルムの耐熱性を台無しにする傾向を有していた。例えば固定基板上に、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（特許文献4）開示されているが、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ており、煩雑行程かつ高

コストを引き起こすことになる。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平 06-056992号公報  
特許文献2：特表平 11-504369号公報  
特許文献3：特表平 11-505184号公報  
特許文献4：特開2009-260387号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本願第一の発明においては、耐熱性無機層基板に支持された状態で、回路配線作成および半導体形成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、半導体作成時に高温のプロセスでも剥がれる事無く、薄膜堆積などが行なえ、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を提供する。
- 回路配線作成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なう際、寸法安定性に劣る形状の変わるフィルムではデバイス作成のための位置決め困難の為、寸法安定性に優れた固い基板に固定し、デバイス作成後にこの固い基板を剥がす方法において、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体が求められていた。これによって、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使い、フィルム上のデバイス作成が安定的に精度よく実施することができる。
- また、フィルムを剥がす事無くそのまま、金属放熱板付き基板として放熱機能を付け加えたもの、金属補強基板による耐久性、耐衝撃性向上した基板として、使用することも出来る。
- また、薄型化が進む単結晶および多結晶Siによる太陽電池には薄くなる為、割れ易く、プロセス中のハンドリング、そして、出来上がった後の耐久性

に問題があったが、ポリイミドフィルムを貼ることによる補強基板としての利用もできる。

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

また、回路配線作成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なう際、表面形状は、通常のフィルムのままで、クレーター形状などが無い場合、それまでのフィルムと同様の扱いが可能となる。

また、無機基板と貼り付けを行う側とは反対側フィルム面には回路などを作成する前処理として、平坦化層をつけることも多いが、該反対側フィルム面にクレーターを設けた場合、このクレーター形状は適度なアンカーとして平坦化層をつける時に役立つ。

また、該反対側フィルム面の平均表面粗さ  $R_a$  が小さい場合には、平坦化層を薄くすることができる。

本願第二の発明においては、回路配線作成および半導体形成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、半導体作成時に高温のプロセスでも剥がれる事無く、薄膜堆積などが行なえる、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を提供する。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、線膨張係数が低めの特定範囲にあり、耐熱性、フレキシブル性をより高いレベルで具備したポリイミドのフィルムとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された耐熱性と絶縁性に優れた積層体とが、電子デバイス作成などに使用される際に極めて有意であることを



見出し、それに使用できる無機層と接着剤を使用しないでも接着しうる、接着性に優れたポリイミドフィルムを見出した。

すなわち本願第一の発明は以下の構成からなる。

1. 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドのフィルムであって、線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、少なくともフィルム片面においてAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有することを特徴とするポリイミドフィルム。
2. フィルムの一面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有し、他の一面の平均表面粗さRaが1.0 nm～4.0 nmであることを特徴とする1.に記載のポリイミドフィルム。
3. フィルムの両面においてAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有することを特徴とする1.に記載のポリイミドフィルム。
4. フィルムの片面の平均表面粗さRaが0.2 nm～1.0 nmの平滑面であり、他の一方の面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有することを特徴とする1.に記載のポリイミドフィルム。
5. 芳香族ジアミン類がベンゾオキサゾール構造を70モル%以上含有する芳香族ジアミン類であり、芳香族テトラカルボン酸類がピロメリット酸残基を70モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸類である1.～4.のいずれかに記載のポリイミドフィルム。
6. 芳香族ジアミン類がフェニレンジアミン構造を70モル%以上含有する芳香族ジアミン類であり、芳香族テトラカルボン酸類がビフェニルテトラカルボン酸構造を70モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸類である1.～4.のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

7. 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドの前駆体溶液の一に平均粒子径 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を $0.05$ 質量%～ $50$ 質量%を含有させ、その溶液を使用して得たポリイミドフィルムの片面にプラズマ処理により、表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られることを特徴とする2.に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

8. 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドの前駆体溶液の一に平均粒子径 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を $0.05$ 質量%～ $50$ 質量%を含有させ、その溶液を使用して得たポリイミドフィルムの両面にプラズマ処理により、両表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その両面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られることを特徴とする3.に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

9. 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドの前駆体溶液（a）に平均粒子径 $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を $0.05$ 質量%～ $50$ 質量%を含有させ、他のポリイミドの前駆体溶液（b）に平均粒子径 $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を含有しないか又はその含有率が $0.01$ 質量%以下で含有するそれぞれ別の溶液を用いて製造した、滑材含有ポリイミド層（a層）と滑材を含有しないポリイミド層（b層）とが積層されたポリイミドフィルムを使用して、少なくとも該a層面にプラズマ処理により、該表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られることを特徴とする4.に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

さらに、本願第二の発明は以下の構成からなる。

10. 少なくとも、無機物からなる基板とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体の製造方法であって、下記（1）～（4）の工程を含むことを

特徴とする積層体の製造方法。

(1)表面付近に無機フィラーを含有するポリイミドフィルムの少なくとも片面の表面をプラズマ処理する工程

(2)同フィルムの少なくとも片面を酸処理する工程、

(3)ポリイミドフィルムの少なくとも片面、無機物からなる基板の少なくとも片面のいずれか、または両方をカップリング剤処理する工程

(4)前記ポリイミドフィルムと前記無機物からなる基板を重ね合わせ、加圧加熱処理することにより接合する工程

11. 前記プラズマ処理により、フィルム表面付近の無機フィラーの少なくとも一部を表面に露出させることを特徴とする10.に記載の積層体の製造方法。

12. 前記酸処理により、前記フィルム表面付近の無機フィラーの少なくとも一部が溶解除去されていることを特徴とする10. 又は11.に記載の積層体の製造方法。

13. 前記加圧加熱処理を、ロールにて行うことを特徴とする10. から12. のいずれかに記載の積層体の製造方法。

14. 前記加圧加熱処理が真空下で行われることを特徴とする、10. から13. のいずれかに記載の積層体の製造方法。

## 発明の効果

[0008] 本願第一の発明のポリイミドフィルムおよびその製造方法は、例えば、該ポリイミドフィルムを使用して得られる積層体は、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層物からなる基板の一面と、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドのフィルムであって、線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、かつその少なくとも一面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当たり2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有し、該ポリイミドフィルムのクレーター保有面とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であって、積層体

のフィルムと無機層との180度剥離強度が0.5 N/cm以上3 N/cm以下である。より好適な実施形態としては、該ポリイミドフィルムの反対側の面（基板と貼り合わせない面側）が、Raが1.0 nm~4.0 nmであるか、又はAFM法で観察したときに100  $\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500 nmのクレーターを有するか、又はRaが0.2 nm~1.0 nmの平滑面である。

本発明における前記クレーターはポリイミドフィルムと基材との接着を促進させる作用を有し、該作用は前記クレーターによる吸盤効果と推測される。本発明の積層体により、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成し、さらに電子部品を搭載して電子デバイスを作成する時に、薄いフィルムであっても寸法安定性に優れた無機基板に積層され固定されていることで精密な位置決めができ、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、プロセス中には熱が加わっても剥がれず、デバイス作成後に必要に応じてこの無機基板を剥がす際にも、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体であるため、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使うことが可能であり、特にフィルム上のデバイス作成がそのフィルムの表面特性から密着性に優れ滑平滑性にも優れているために、安定的に精度よく実施することができ、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成した電子デバイス作成などに極めて有意義である。

[0009] フィルム原反にプラズマ処理と酸処理を加えることで、この部分の工程はロールツーロールでの工程化が可能であり、効率的に処理が可能である。特にプラズマ処理まで行なったフィルムロールは滑材があるため、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、必要に応じて酸処理前に適当な保護フィルムを貼り付け面とは反対側に貼り付けておくことでロールツーロールの搬送性は確保され、かつ、貼り付けとは反対側は、デバイス作成面になる為、この面の傷つき防止の意味も持つ。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。

[0010] 本願第二の発明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、金属から選ばれた一種の無機層物からなる基板の一面と、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られる、好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の線膨張係数が（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも） $-3\text{ppm}/^{\circ}\text{C}\sim +20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であるポリイミドフィルムの一面とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であって、積層体のフィルムと無機層との $180$ 度剥離強度が $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $3\text{N}/\text{cm}$ 以下であり、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成し、さらに電子部品を搭載して電子デバイスを作成する時に、薄いフィルムであっても寸法安定性に優れた無機基板に積層され固定されていることで精密な位置決めができ、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、デバイス作成後に必要に応じてこの無機基板を剥がす際にも、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体であるため、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使うことが可能であり、フィルム上のデバイス作成が安定的に精度よく実施することができ、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成した電子デバイス作成などに極めて有意義である。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]クレーター部のAFM像の例

[図2]クレーター部のAFM像の例 図1の直線部分の断面像

[図3]クレーターを含むAFM像例  $10\mu\text{m}$ 四方

[図4]ポリイミドフィルム層の凹凸の断面表示例とクレーター部直径 (1) ポリイミドフィルム層の凹凸の高さを色の濃淡で表した図（白が高い位置、黒が低い位置） (2) (1)の白線部のポリイミドフィルム層の凹凸の断面表示例 (3) クレーター部直径

[図5]ポリイミドフィルム層の凹凸の断面表示 (1) ポリイミドフィルム層の凹凸の高さを色の濃淡で表した図（白が高い位置、黒が低い位置） (2) (

- 1) の白線部のポリイミドフィルム層の凹凸の断面表示例と直線はしきい値  
(3) しきい値にて2値化したもの(4) 円環部を塗りつぶしたもの(5)  
(3) を反転したもの(6) (4) と(5) の論理積

### 発明を実施するための形態

- [0012] 本発明で特に有用に用いられるポリイミドフィルムは後述の組成のポリイミドからなり、ガラス転移温度が250℃以上、好ましくは300℃以上更に好ましくは350℃以上であることが好ましい。
- [0013] 本発明におけるポリイミドフィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、1μm～200μmが好ましく、更に好ましくは、3μm～60μmである。これらのフィルムの厚さ斑も20%以下であることが好ましい。1μm以下では、厚さの制御が困難であり、無機層と剥がす事が困難となる。200μm以上では、フィルムを剥がすときに、フィルムの折れ曲がりなどがおきやすい。これらのフィルムを使用することで、センサーなどの素子の高性能化や電子部品の軽小短薄に大きく貢献できる。
- [0014] 本発明における滑材（粒子）あるいは無機フィラーとは、体積平均粒子径（以下平均粒子径ともいう）が0.001～10μm、好ましくは0.03～2.5μm、より好ましくは0.05～2.5μmの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、好ましくは、酸化珪素、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸2水素カルシウム、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。
- [0015] 本発明にさらに好ましく用いられる滑材（粒子）の体積平均粒子径は0.05～1μmであり、なおさらに好ましくは0.05～0.7μm、特に好ましくは0.05～0.3μm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実用

上の支障が出る。この滑材の溶液への添加含有量は、0.05質量%~5.0質量%であり、好ましくは0.1~3質量%の範囲、より好ましくは0.20~1.0質量%である。滑材の添加量が少なすぎるときは滑材添加の効果が期待し難く、滑り性の確保がそれほどなく好ましくない。多すぎるときは、フィルム製造に支障をきたし、表面凹凸が大きくなり過ぎ滑り性の確保が見られても平滑性の低下を招く、フィルムの破断強度、破断伸度の低下を招く、CTEの上昇を招くなどによる課題を残すことになる。

[0016] 本発明におけるポリイミドフィルムとは、その製造時において幅が300mm以上、長さが10m以上の長尺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フィルムの形態のものがより好ましい。

[0017] 本発明においては、用いるポリイミドフィルムの表面形態は、その製造時において、少なくとも一面の平均表面粗さRaが100nm以下であることが好ましい。

なお、突起高さと同数密度、平均表面粗さRaはAFMにより測定して得られる値を基準とする。

[0018] 本発明のポリイミドフィルムは、その製造方法として好ましくは原材としてのポリイミドフィルムの少なくとも片面を、プラズマ処理して、後酸処理することで得られる。酸処理後のポリイミドフィルムの表面形態は、酸によって滑材が溶出する為、フィルムのその一面がAFM法で観察したときに100 $\mu\text{m}^2$ 当たり2~100個の直径10~500nmのクレーターを有する。本願第一の発明の好ましい第一の実施形態は、滑材を含有するポリイミドフィルムの一面のみに前記プラズマ処理と酸処理を施すことにより得られるポリイミドフィルムであり、該処理面に100 $\mu\text{m}^2$ 当たり2~100個の直径10~500nmのクレーターを有し、他の一面のRaが1.0~4.0nmであるフィルムとなり、かつ該処理面においては製造時のポリイミドフィルムに比べ表面の凸部分が減少する。

本願第一の発明の好ましい第二の実施形態は、滑材を含有するポリイミドフ

ィルムの両面に前記プラズマ処理と前記酸処理を施すことにより得られるポリイミドフィルムであり、フィルムの両面をAFM法で観察したときに、いずれの面も $100\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有する。

本願第一の発明の好ましい第三の実施様態は、滑材含有ポリイミド層（a層）と滑材を含有しないポリイミド層（b層）とが積層された多層ポリイミドフィルムを使用して、例えば滑材含有ポリイミド層面にプラズマ処理により、該表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られるポリイミドフィルムであり、フィルムの片面の平均表面粗さRaが0.2nm~1.0nmの平滑面であり、他の一方の面がAFM法で観察したときに $100\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有する。（a）層が平均粒子径0.05~2.5 $\mu\text{m}$ の滑材（粒子）を0.5質量%~50質量%含有する、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とを反応させて得られるポリイミドを主成分とする層であり、（b）層が平均粒子径0.05~2.5 $\mu\text{m}$ の滑材（粒子）を全く含有しないか又はその含有率が0.1質量%以下で含有する、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類と反応させて得られるポリイミドを主成分とする層である多層ポリイミドフィルムを使用して得られるものである。

多層ポリイ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て、かつ他の層例えば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く、例えば、一方のポリイミドフィルムを作成後このポリイ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、一方のポリアミド酸溶液を流延しポリアミド酸前駆体フィルムを作成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た後、イミド化する方法、共押し出しによる方法、（b）層上に（a）のポリアミド酸溶液をスプレーコートなどで塗布してイミド化する方法などが挙げられるが本発明の主旨からして、一方のポリア



ミド酸溶液を流延しポリアミド酸前駆体フィルムを作成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て後イミド化する方法、一方のポリイミドフィルムを作成後このポリイ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が好ましい。

[0019] 本発明のポリイミドフィルムは、接着剤層を介さずに無機層と積層体を作成することが出来る。接着剤層の代わりに耐熱性の極めて薄い層すなわちシランカップリングを用い無機層と積層する。

本願第二の発明は、少なくとも、無機物からなる基板とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体の製造方法であって、下記(1)～(4)の工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法である。

(1)表面付近に無機フィラーを含有するポリイミドフィルムの少なくとも片面の表面をプラズマ処理する工程。

(2)同フィルムの少なくとも片面を酸処理する工程。

(3)ポリイミドフィルムの少なくとも片面、無機物からなる基板の少なくとも片面のいずれか、または両方をカップリング剤処理する工程。

(4)前記ポリイミドフィルムと前記無機物からなる基板を重ね合わせ、加圧加熱処理することにより接合する工程。

[0020] 無機層にポリイミドフィルムを積層する際に、カップリング剤は特に限定されるものではないが、シランカップリング剤が好ましく、中でもアミノ基或はエポキシ基を持ったものが、好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエト

キシシランビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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。このうち好ましいものとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで耐熱性を要求する場合、Siとアミノ基の間を芳香族でつないだものが望ましい。

- [0021] 本発明における、積層体製造時のシランカップリング剤の処理方法としては、シランカップリング剤の溶液を無機物からなる基板（無機層）に塗布乾燥し熱処理する方法、シランカップリング剤の溶液中にポリイミドフィルムを浸漬した後に乾燥し熱処理する方法、ポリイミドフィルム作成時に添加し、フィルム作成と同時にカップリング剤処理する方法を例示出来る。また、処理中のpHが性能に大きく影響する事が知られており、適宜pHを調整すればよい。
- [0022] 本発明におけるポリイミドフィルムを無機層に接着積層する際の無機物からなる基板（無機層）としては、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属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、これらの無機物が分散されているもの、これらの無機物繊維を含有しているものなどが上げられる。
- [0023] 本発明におけるポリイミドフィルムを無機層に接着積層する際の、無機物からなる基板（無機層）としてのガラス板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス（96%シリカ）、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス（パイレックス（登録商標））、ホウケイ酸ガラス（無アルカリ）、ホウケイ酸ガラス（マイクロシート）、アルミノケイ酸塩ガラスが含まれる。中でも線膨張係数が5ppm/°C以下のものが望ましく、液晶用ガラスのコーニング1753、旭硝子AN100などが望ましい。
- [0024] 本発明におけるポリイミドフィルムを無機層に接着積層する際の、無機物からなる基板（無機層）としてのセラミック板としては、 $Al_2O_3$ 、Mullite、AlN、SiC、 $Si_3N_4$ 、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG+CaZrO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Crystallized glass+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Crystallized Ca-BSG, BSG+Quartz、BSG+Quartz、BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb-BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Glass-ceramic、ゼロデュア材などの基盤用セラミックス、TiO<sub>2</sub>、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<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>+CaZrO<sub>3</sub>、BaSrCaZrTiO<sub>3</sub>、Ba(TiZr)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>、PMN-PT PFN-PFWなどのキャパシター材料、PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Pb<sub>0.5</sub>Be<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、PZT、0.855PZT-0.95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZTなどの圧電材料が含まれる。

[0025] 本発明におけるポリイミドフィルムを無機層に接着積層する際の無機物からなる基板（無機層）としてのシリコンウエハとしては、n型或はp型にドーピングされたシリコンウエハ、イントリンシックシリコンウエハ全てが含まれ、また、シリコンウエハの表面に酸化シリコン層や、各種薄膜が堆積されたシリコンウエハも含まれる。

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

[0026] 本発明におけるポリイミドフィルムを無機層に接着積層する際の無機物からなる基板（無機層）としての金属としては、W、Mo、Pt、Fe、Ni、Auといった単一元素金属、インコネル、モネル、ニモニック、炭素銅、Fe-Ni系インバー合金、スーパーインバー合金、といった合金が含まれる。また、上記の金属に、他の金属層、セラミック層を付加している、多層金属板も含まれる。この場合付加層との全体のCTEが低ければ、主金属層にCu、Alなども用いられる。付加金属層として使用される金属としては、ポリイミドフィルムとの密着性を強固にするもの、拡散がないこと、耐薬品性や耐熱性が良いこと等の特性を有するものであれば限定されるものではないが、クロム、ニッケル、TiN、Mo含有Cuが好適な例として挙げる事ができる。

[0027] 本発明におけるポリイミドフィルムを製造する際に好ましく使用されるプラズマ処理は、特に限定されるものではないが、真空中でのRFプラズマ処理

、マイクロ波プラズマ処理、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、PBII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。

プラズマ処理の持つ効果には、表面官能基の付加、これに伴う接触角の変化、接着性の向上表面汚染の除去、などと共に、デスマアと呼ばれる、加工に伴う不規則形状物の除去などの表面をエッチングする効果がある。特に高分子とセラミックではエッチングされやすさが全く異なる為、セラミックに比べて結合エネルギーの低い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主、放電条件では、選択的に高分子のみがエッチングされて滑材（粒子、滑材ともいう）を露出させるという作用が生じる。

本発明においては、滑材（粒子）を入れたポリイミドフィルム面では、滑材（粒子）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（粒子）表面にあると、酸は滑材（粒子）表面と直接接することは無い為、酸によって侵食されることは無いが、プラズマ処理によるエッチングする効果により選択的に高分子（ポリイミド層）のみがエッチングされた後では、酸は滑材（粒子）表面と直接接するため、適切な酸の種類を選べば、ごく短時間での滑材のみのエッチングが行なえる。滑材のエッチングによって、フィルム表面付近の滑材の少なくとも一部が溶解除去されてクレーターが生じると考えられる。このときポリイミドはエッチングされない。これによってポリイミドフィルムの少なくとも片面がAFM法で観察したときに、 $100\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有する本願第一の発明のポリイミドフィルムが得られる。

[0028] 滑材を含有するフィルムの片面のみを前記プラズマ処理と酸処理をすることにより、フィルムの片面がAFM法で観察したときに、 $100\mu\text{m}^2$ 当り2~

100個の直径10~500nmのクレーターを有し、他の一面のRaが1.0~4.0nmである、本願第一の発明の好ましい第一の実施様態のポリイミドフィルムが得られる。該ポリイミドフィルムは、クレーターを有する片面が無機層との接着剤なしでの接合・積層に必要な平滑度合いを付与されたものである。

また、滑材を含有するフィルムの両面を前記プラズマ処理と酸処理をすることにより、フィルム両面がAFM法で観察したときに100 $\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有する、本願第一の発明の好ましい第二の実施様態のポリイミドフィルムが得られる。該ポリイミドフィルムは、両面とも接着性に加えて微細な電気回路を作成する際に必要な平滑度合いを付与されたものである。

また、滑材含有ポリイミド層（a層）と滑材を含有しないポリイミド層（b層）とが積層された多層ポリイミドフィルムを使用して、滑材含有ポリイミド層面にプラズマ処理により、該表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、フィルムの片面の平均表面粗さRaが0.2nm~1.0nmの平滑面であり、他の一方の面がAFM法で観察したときに100 $\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有する、本願第一の発明の好ましい第三の実施様態のポリイミドフィルムが得られる。該ポリイミドフィルムは、クレーターを有する片面が無機層との接着剤なしでの接合・積層に必要な平滑度合いを付与されたものであり、もう片面をRaが0.2nm~1.0nmの平滑面とすることにより、精緻な電気回路を作成する際に必要な平滑度合いを付与するものである。Raが2.0nmを超える場合にはその上に形成された金属箔膜などに接着性、平滑性などで悪影響を及ぼすことになる。この平滑性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）に滑材を添加しないものを使用することで製造することが出来るが0.2nm未満の平滑度を得ることは困難であり、得られた場合においても接着性、平滑性などにさほどの効果を発揮しない。片面に滑材の入ったポリイミド形成用ポリアミド酸溶液を使用する

ことで、フィルム作成時のロール巻き取り性や適宜のすべり性が付与されフィルム製造が容易となる。

[0029] 本願発明の片面がAFM法で観察したときに $100\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有するポリイミドフィルムは、無機層との接着剤なしでの接合積層において、適正な剥離強度を有するものとなる。この $100\mu\text{m}^2$ 当り2~100個ののぞましくは $100\mu\text{m}^2$ 当り5~30個の直径10~500nmのクレーター、望ましくは直径30~100nmのクレーターは、直径が10nmに満たないものはこの接着性に効果が少なく、500nmを超えるものは過度なエッチングをすることとなり、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見られないものである。このクレーターの数も2個に満たない場合は、接着性に効果が少なく、100個を超える数は、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見られないものである。なお、本発明におけるクレーターとは、単なるへこみのような凹部ではなく、周辺部に盛り上がりがある窪みをいう。滑材を含有する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）に滑材を添加したものを使用することで製造することが出来、フィルム作成時のロール巻き取り性や適宜のすべり性が付与されフィルム製造が容易となるものである。

[0030] 本発明におけるプラズマ処理の適当な条件としては、酸素プラズマ、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 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事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、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、などプラズマおよび、これらの混合気体や更に水蒸気を付加することも好ましい。また短時間での処理を目指す場合、プラズマの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もの、活性種の数密度が高いプラズマが望ましい。このため、マイクロ波プラズマ、マイクロ波ECRプラズマ、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、PBII法なども望ましい。

[0031] 本発明のポリイミドフィルムを得る方法において、プラズマ処理以外の、酸が滑材（粒子）表面と直接接し得る手段として使用できる他の手段としては、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る。

[0032] 本発明における酸処理とはHF 或はBF<sub>3</sub>HF 薬液への浸漬、これら薬液の塗布が挙げられる。このとき超音波洗浄などを併用しても良い。HF については20%以下10%から3%の濃度が望ましい。これより薄いとエッチング時間がかかり生産性が落ち、これより濃いと、エッチング時間が早すぎて、必要以上に薬液にさらすことになる。酸処理、望ましくはHF 水溶液或はBF<sub>3</sub>HF 水溶液にはSiO<sub>2</sub>、ガラスを溶解する作用が有ることが、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。このため、HF のSiO<sub>2</sub>溶解の効率は良く研究されており、10%のHF のSiO<sub>2</sub>エッチングレートは常温で12 Å/sec程度である。このため、1分程度で80 nm程度のSiO<sub>2</sub>滑材は液体との接触と液の更新で充分に行ないうる事になる。このような知見、使用実績があることからSiO<sub>2</sub>は滑剤種類として好ましい。しかし、滑剤種類はSiO<sub>2</sub>に限られたものではない。

フィルム原反にプラズマ処理と酸処理を加えることで、この部分の工程はロールツーロールでの工程化が可能であり、効率的に処理が可能である。特にプラズマ処理まで行なったフィルムロールは滑材があるため、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、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。

プラズマ処理、酸処理の方法は、ポリイミドフィルムの片面にプラズマ処理して、両面の酸処理をする方法、ポリイミドフィルムの片面にプラズマ処理して、片面の酸処理をする方法、ポリイミドフィルムの両面にプラズマ処理して、片面の酸処理をする方法などが挙げられるが、適宜選択採用し得る。具体的には、片面へのプラズマ処理は、並行平板型電極でのプラズマ処理で



片側の電極上に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なすことができる。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ことで両面処理が行える。また、この配置でプラズマ処理を行うプラズマ処理機でも、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。また、酸処理はポリイミドフィルムを酸の中に浸漬処理する事や、両面にスプレーすることにより、両面処理が可能となる。また、このような処理装置を使う場合でもこの処理のときにポリイミドフィルムの片面に保護フィルムを貼り付けておくことにより片面のみの酸処理も実現される。なお保護フィルムとしては粘着剤付のPETフィルムやオレフィンフィルムなどがある。

[0033] 本発明におけるポリイミドフィルムを無機層に重ね合わせて、接合して積層する際に好ましく使用される加圧加熱処理とはプレス、ラミネート、ロールラミネートを指し、それぞれ温度を加えながら行なうもので、望ましくは真空中でこれらの操作を行なうものである。真空中でのプレス例えば井元製作所製11FDでのプレス、真空にして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ことに出来るフィルムラミネーター例えば名機製作所MVL Pによる真空ラミネートといった方式が使える。

[0034] 本発明のポリイミドフィルムは、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドのフィルムであって、線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、かつフィルムの少なくとも片面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当たり2~100個の直径10~500nmのクレーターを有し、ポリイミドフィルムであり、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類とが下記の組み合わせであるポリイミドフィルムが好ましい。

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

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

その製造方法としては、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドの前駆体溶液に滑材（粒子）を含有させ、ポリイミドフィルムを得て、そのポリイミドフィルムを使用して、滑材含有ポリイミド片面にプラズマ処理により、該表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得る方法である。

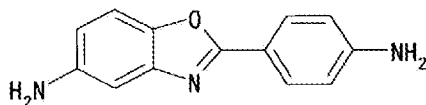
一般にポリイミドは、溶媒中でジアミン類とテトラカルボン酸無水物を反応して得られるポリアミド酸（ポリイミド前駆体）溶液を、支持体に塗布・乾燥してグリーンフィルム（前駆体フィルム、またはポリアミド酸フィルムともいう）と成し、さらに支持体上で、あるいは支持体から剥がした状態でグリーンフィルムを高温熱処理することにより脱水閉環反応を行うことによつて得られる。該溶液に用いられる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

本発明に好ましく使用される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、具体的には以下のものが挙げられ、該ジアミンは、単独であっても二種以上を用いることも可能である。

[0035] ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類の分子構造は特に限定されるものではなく、具体的には以下のものが挙げられる。

[0036] [化1]

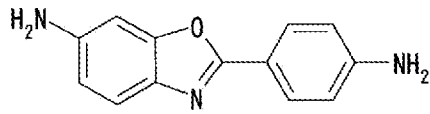
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



[0037]

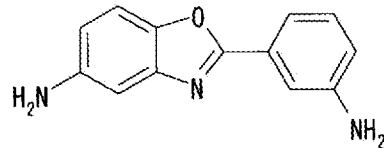
[化2]

6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



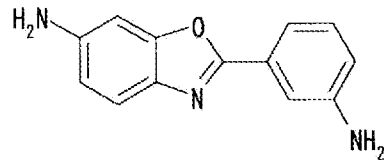
[0038] [化3]

5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



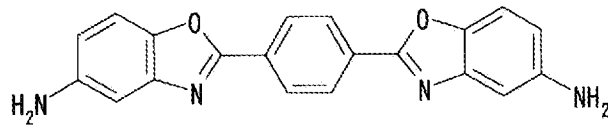
[0039] [化4]

6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



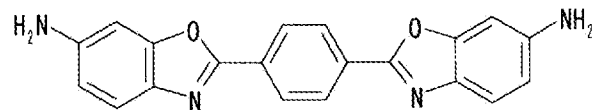
[0040] [化5]

2,2'-p-フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)



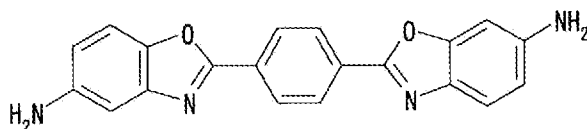
[0041] [化6]

2,2'-p-フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)



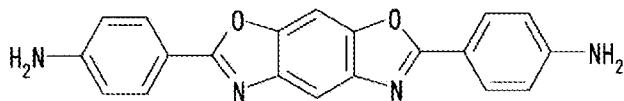
[0042] [化7]

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



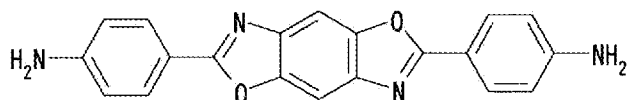
[0043] [化8]

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



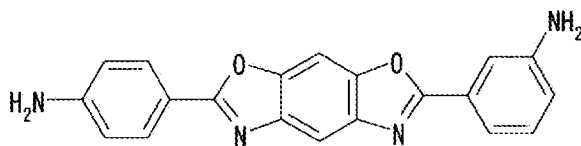
[0044] [化9]

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



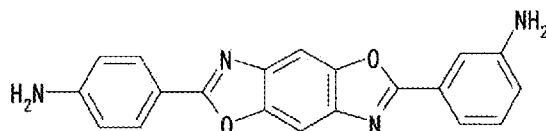
[0045] [化10]

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



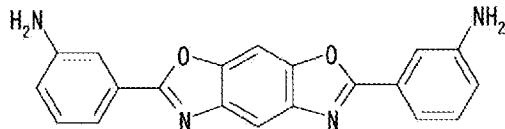
[0046] [化11]

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



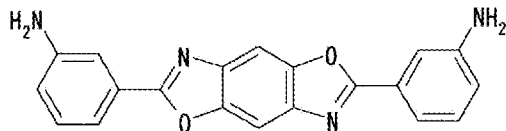
[0047] [化12]

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



[0048] [化13]

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



[0049] これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ（アミノフェニル）ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましく、5-アミノ-2-（p-アミノフェニル）ベンゾオキサゾールがより好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ（アミノフェニル）ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である（例；上記「化1」～「化4」に記載の各化合物）。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0050] 本発明においては、全ジアミンの30モル%以下であれば下記に例示されるジアミン類を一種または二種以上を併用しても構わない。そのようなジアミン類としては、例えば、4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）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- $\alpha$ ,  $\alpha$ -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- $\alpha$ ,  $\alpha$ -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- $\alpha$ ,  $\alpha$ -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- $\alpha$ ,  $\alpha$ -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) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -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) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -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) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -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) - $\alpha$ ,  $\alpha$ -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

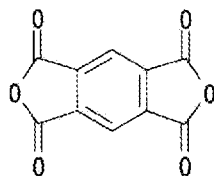
ノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル)ベンゼン、2, 6-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -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。

[0051] <芳香族テトラカルボン酸無水物類>

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

[0052] [化14]

ピロメリット酸無水物

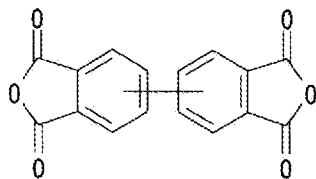


[0053]



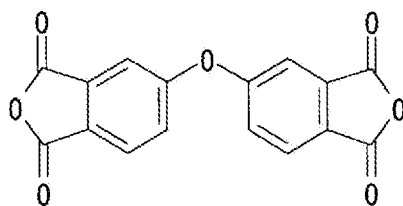
[化15]

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物



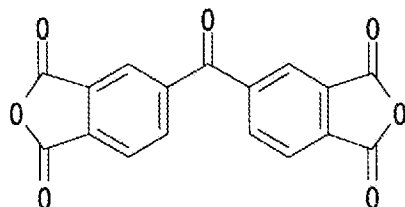
[0054] [化16]

4,4'-オキシジフタル酸無水物



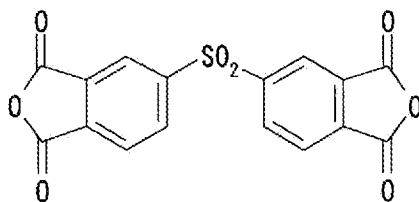
[0055] [化17]

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物



[0056] [化18]

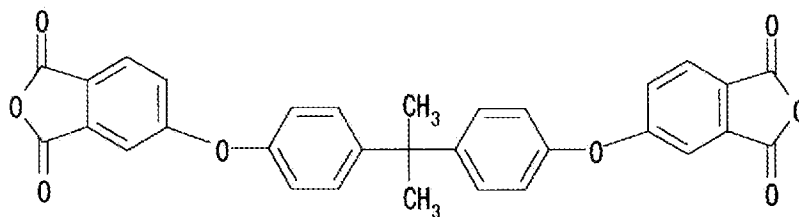
3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物



[0057]

[化19]

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



[0058] これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0059] 芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類とを反応（重合）させてポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等があげられる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの重量が、通常5～40重量%、好ましくは10～30重量%となるような量が挙げられる。

[0060] ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0～80℃の温度範囲で、10分～30時間連続して攪拌および／または混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリア

ミド酸の重量は、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25℃）で、送液の安定性の点から、好ましくは10～2000Pa・sであり、より好ましくは100～1000Pa・sである。

[0061] 重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸溶液を製造するのに有効である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封止剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封止剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001～1.0モルである。

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

[0062] 本発明におけるポリイミドのフィルムにおいては、ハンドリング性、生産性を確保する為、そのポリイミド中に前述の滑材を添加・含有せしめて、層（フィルム）表面に微細な凹凸を付与し層（フィルム）で滑り性を確保することが好ましい。

表面に微細な凹凸を付与しフィルムに滑り性を確保するためには、少なくとも一方のポリイミドに対して、0.05～50質量%の範囲で含有させることが必要であり、好ましくは0.1～3質量%の範囲、より好ましくは0.20～1.0質量%の範囲である。滑材の含有量が少ないときは、滑り性の確保がそれほどなく好ましくない。一方滑材の含有量が多すぎると表面凹凸が大きくなり過ぎ滑り性の確保が見られても平滑性の低下を招く、フィルムの破断強度、破断伸度の低下を招く、CTEの上昇を招くなどによる課題

を残し好ましくない。

[0063] 本発明におけるポリイミドフィルムの30から300℃の間の平均の線膨張係数は、より好ましくは $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ~ $+15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、最も好ましいのは $1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ~ $+10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である。この範囲から外れると、無機基板との線膨張係数の大きさの差が大きくなる為、熱を加えるプロセス中にフィルムと無機層が剥がれ易くなり、使用困難である。また、問題とする本発明におけるポリイミドフィルムの線膨張係数は30から200℃の間の平均の値を用いているが、用途によって、注目する温度範囲は変わり、高温でのプロセスを考慮して、30℃から400℃の範囲を調べる場合、100℃から400℃の範囲の場合もあり、リフロープロセスを念頭において、50℃から280℃の範囲を調べる場合、使用温度範囲として、 $-50^\circ\text{C}$ から $150^\circ\text{C}$ の範囲を重視する場合もありえる。

[0064] 本発明における線膨張係数は、30から300℃の間で測った平均値をCTEとして算出している。金属やセラミックスではこの温度範囲で変化がない事が多いが、ポリイミドフィルムではこの温度範囲で、CTEが変化する事があるが、測定下限を0℃、30℃、50℃といったものに置き換えてもよく、測定上限を200℃、300℃、400℃に置き換えることも可能である。

[0065] 本発明における線膨張係数が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ~ $+15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られるポリイミドフィルムであって、かつその一面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有し、他の一面のRaが1.0~4.0nmであるポリイミドフィルムの片面のクレーター保有面と、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層物からなる基板の少なくとも一面のいずれかをシランカップリング処理し、シランカップリング処理された面と、ポリイミドフィルムとを重ね合わせ、両者を加圧によって接合する積層体を製造することができる。加圧方法としては、大気中での通常のプレス或は真空中でのプレスが挙げられ

るが、全面の安定した剥離強度を得る為には、真空中でのプレスが好ましい。真空度は通常の油回転ポンプによる真空で充分であり、10 Torr以下程度あれば充分である。サンプルを押す好ましい圧力としては、1 MPaから20 MPa更に好ましくは3から10 MPaである。

圧力が高いと、基板を破損する恐れがあり、圧力が低いと、密着しない部分が出る場合がある。好ましい温度としては150℃から400℃、更に好ましくは250℃から350℃で温度が高いと、フィルムにダメージを与え、温度が低いと、密着力が弱い。前記の加熱加圧処理において、前述のロールを使用した方法が好適に用いられる。

[0066] 本発明での応用例としての積層体中のポリイミドフィルムの膜厚方向に貫通する孔部分を設けて非ポリイミド部分を設けてもよい。該部分としては、特に限定はされるものではないが、好ましくは、Cu, Al, Ag, Auなどの金属を主たる成分としている金属で充填されているもの、機械式のドリルやレーザー穴あけによって形成された空孔、および、空孔の壁面に、金属膜がスパッタリング、無電解めっきシード層形成、などにより形成されているものが挙げられる。

[0067] 本発明での応用例としての積層体において、無機層（無機物からなる基板）とポリイミドフィルムの間には接着剤層が介在しないことが好ましく、介在するのはシランカップリング剤に由来するSiを10重量%以上多く含むもののみである。シランカップリング剤層を用いることで中間層を薄くできるので加熱中の脱ガス成分が少なく、ウェットプロセスにおいても溶出しにくく、仮に溶出が起きても微量にとどまるという効果が出る。ただし、シランカップリング剤に由来する層は、耐熱性がある酸化ケイ素成分が多く、400度程度の温度での耐熱性があり、このシランカップリング剤由来する層は0.4 μm未満、通常作成すると、0.2 μm以下程度となり、使用する範囲として100 nm以下（0.1 μm以下）好ましくは、50 nm以下、更に好ましくは10 nmである。極力シランカップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、5 nm以下でも使用可能である。1 nm以下では、剥離強度

が低下或は、部分的に付かない部分が出る恐れがあるため、1 nm以上であることが好ましい。

[0068] 上記無機層（無機物からなる基板）の該平面部分は、十分に平坦である事が望ましく、表面粗さのP-V値で50 nm以下、更に望ましくは、20 nm以下である。これより粗いと剥離強度が落ちる。

[0069] 本発明での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、論理回路が挙げられる。

[0070] 本発明のフィルムを基板として使用する太陽電池は、上述した積層体のフィルム基材上に半導体からなる光電変換層を含む積層体が形成されてなる。前記積層体は、太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換層を必須の構成として有し、通常、得られた電気エネルギーを取出すための電極層などをさらに有するものである。

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

上記一对の電極層における一方の電極層（以下、裏面電極層とも記載する）は、好ましくは、フィルム基材の一主面上に形成される。裏面電極層は自体公知の方法、例えばCVD（ケミカル・ベーパー・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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、ITO（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnを添加したもの）などの酸化物半導体系の導電材料などが挙げられる。裏面電極層の厚さは特に限定はなく、通常、30～1000 nm程度である。好ましくは、裏面電極層は金属薄膜である。また、一部の電極引き出しで、Agペーストといった真空を利用しない膜形成を使用しても、本発明の太

陽電池といえる。

[0071] 太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換層は、半導体からなる層であり、I族元素とIII族元素とVI族元素とからなる化合物半導体薄膜（カルコパイライト構造半導体薄膜）であるCuInSe<sub>2</sub>（CIS）膜、またはこれにGaを固溶したCu（In，Ga）Se<sub>2</sub>（CIGS）膜（以下、両者をまとめてCIS系膜ともいう）、シリコン系半導体からなる層である。シリコン系半導体には、薄膜シリコン層、無定形シリコン層、多結晶シリコン層などが挙げられる。光電変換層は、異なる半導体からなる複数の層を有する積層体であってもよい。また、色素を用いた光電変換層であってもよい。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。

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。

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

半導体材料を光電変換層として構成する手段は公知の方法を適宜参照してよい。例えば、200～500℃の温度下で、SiH<sub>4</sub>にフォスフィン（PH<sub>3</sub>）を添加したガス中で高周波プラズマ放電を行うことで約20nmのa

-Si (n層) を形成し、続いてSiH<sub>4</sub> ガスのみで約500nmのa-Si (i層) を形成し、続いてSiH<sub>4</sub> にジボラン (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) を添加して、約10nmのp-Si (p層) を形成することができる。

[0072] 光電変換層を挟む一对の電極層のうち、フィルム基材とは反対側に設けられる電極層 (以下、集電電極層ともいう) は、導電フィラーとバインダー樹脂を含む導電性ペーストを固めてなる電極層であったり、透明電極層であってもよい。透明電極層としては、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnを添加したもの) などの酸化物半導体系の材料を好ましく用いることができる。

かくして、本発明の好適な態様例である、透明電極/p型a-Si/i型a-Si/n型a-Si/金属電極/高分子フィルムの順で積層されてなるフィルム状太陽電池が得られる。また、p層をa-Si、n層を多結晶シリコンとして、両者の間に薄いアンドープ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。

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

[0073] 薄膜トランジスター (TFT) としては、トランジスターを構成する半導体層および素子を構成する絶縁膜、電極、保護絶縁膜などが、薄膜を堆積させて作製されているものをいう。通常シリコンウ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。通常薄膜を真空蒸着などのPVD (物理的蒸着)、プラズマCVDなどのCVD (化学的蒸着) といった、真空を利用する手法によって作製する。このため、シリコンウエハのように単結晶ではないものを含む。Siを使っても、微結晶シリコンTFT、高温ポリシリコンTFT、低温ポリシリコンTFT、そして酸化物半導体TFT、有機半導体TFTなどを含む。

[0074] MEMS素子としては、MEMS技術を利用して作成した物をさし、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プロセス用コンタクタ、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。

[0075] 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、ポテンショメータ、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。

[0076] 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。

## 実施例

[0077] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

[0078] 1. ポリアミド酸の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ )

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

2. ポリイミドフィルムなどの厚さ

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

3. 高分子フィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

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

[0079] 4. 180度剥離強度

JIS C6471

の180度剥離法に従って、試料の剥離強度は下記条件で180度剥離試験を行

うことで求めた。

装置名 ; 島津製作所社製 オートグラフAG-1S

測定温度 ; 室温

剥離速度 ; 50 mm / min  
雰囲気 ; 大気  
測定サンプル幅 ; 1 cm

[0080] 5. 線膨張係数 (CTE)

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

機器名 ; MACサイエンス社製TMA4000S  
試料長さ ; 20 mm  
試料幅 ; 2 mm  
昇温開始温度 ; 25°C  
昇温終了温度 ; 400°C  
昇温速度 ; 5°C / min  
雰囲気 ; アルゴン  
初荷重 ; 34.5 g / mm<sup>2</sup>

6. Ra値測定

表面形態の計測は表面物性評価機能付走査型プローブ顕微鏡 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製SPA300 / nanonavi) を使用した。計測はDFMモードで行い、カンチレバーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製DF3又はDF20を使用した。スキャナーはFS-20Aを使用し、走査範囲は10 μm四方、測定分解能は512×512ピクセルとした。計測像については二次傾き補正を行った後、観察後に測定に伴うノイズが含まれる場合には、適宜その他の平坦化処理を使用する、例としてはフラット処理を行う。この後に装置付属のソフトウェアでRa値、PV値を算出して、同様の操作を、抽出 (撮影) エリアを3カ所変えて行い、その算出Ra値、PV値の平均値を採用した。

[0081] 7. 無機粒子の平均粒子径

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

#### 8. シランカップリング剤層厚さの測定法

シランカップリング剤層厚さはSiウエハに作成した膜厚を測定した。

膜厚測定法は、エリプソメトリーにて行い、測定器はPhotal社製FE-5000を使用した。

この測定器のハード仕様は以下の通りである。

反射角度範囲 45から80°、波長範囲 250から800nm、波長分解能1.25nm、スポット径 1mm、 $\tan \Psi$  測定精度±0.01、 $\cos \Delta$  測定精度±0.0

#### 1、方式回転検光子法。

測定は偏向子角度 45°、入射 70°固定、検光子は11.25°刻みで0~360°、250~800n

mの測定を行った。

非線形最小2乗法によるフィッティングで、膜厚を求めた。このとき、モデルとしては、Air/薄膜/Siのモデルで、

$$n = C3 / \lambda^4 + C2 / \lambda^2 + C1$$

$$k = C6 / \lambda^4 + C5 / \lambda^2 + C4$$

の式で波長依存C1~C6を求めた。

#### [0082] 9. クレーター数の測定

以下の測定法をAFM法という。

ポリイミドフィルム表面のクレーター測定は、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）を使用した。計測はDFMモードで行い、カンチレバーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製DF3又はDF20を使用した。スキャナーはFS-20Aを使用し、走査範囲は10μm四方の計測像を用いた。測定分解能1024×512ピクセルとした。計測像については装置付属のソフトウェアで二次傾き補正を行った後、クレーター部の形状を

求めた。クレーター形状は平坦部から一旦盛り上がった後に窪みがある。このため、直径の位置の断面でもりあがりの最大高さから、最大高さ間の距離をクレーター部の直径とした。同様の操作を、抽出（撮影）エリアを3カ所変えて行い、その算出クレーター部の直径の平均値を採用した。

得られた10 $\mu$ m四方のAFM像をソフトにて粒子解析を行い、クレーター部の数を測定した。方法としては、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つに分類する、2値化操作をまず行った。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、滑剤粒径の12%の位置、滑剤直径が80nmの場合10nm高い位置を閾値とした。2値化により白黒のみの画像を作り、これの中の円環形状の部分を取り出すことにより、この数を画像処理によって求めた。このとき円環形状の認識は、取り囲まれた円環内を塗りつぶす操作が可能のため、円環内を塗りつぶした画像と、塗りつぶさない画像の比較を行うことで求められる。円環内を塗りつぶした画像を反転したものと円環内を塗りつぶさない画像の画像論理積を求めることで、円環内のみが抽出される。今回は画像処理ソフトImageJによって以上の操作を実現した。これらの操作で得た画像論理積の画像から直径が10~500nmのクレーターを数えてクレーター数を算定し、同様の操作を、抽出（撮影）エリアを3カ所変えて行い、その算出クレーター数の平均値を採用した。

[0083] [製造例1~4]

(ポリアミド酸溶液A1~A4の作製)

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、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール223質量部、N,N-ジメチルアセトアミド4416質量部を加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物217質量部、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表1記載量になるように加え、25℃の反応温度で24時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液A1~A4が得られた。

## [0084] [表1]

項目	単位	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
ポリアミド酸溶液	—	A1	A2	A3	A4
滑材種	—	シリカ	—	シリカ	シリカ
滑材平均粒子径	$\mu\text{m}$	0.08	—	0.08	0.08
滑材添加量	質量%	0.7	0	0.03	0.4

## [0085] [製造例5～7]

(ポリアミド酸溶液B1～B2の作製)

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、ピロメリット酸無水物545質量部、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル500質量部を8000質量部のN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表2記載量になるよう加え、温度を20℃以下に保ちながら同様に反応させてポリアミド酸溶液B1～B3が得られた。

## [0086] [表2]

	単位	製造例5	製造例6	製造例7
ポリアミド酸溶液		B1	B2	B3
滑材種		シリカ	—	シリカ
滑材粒径	$\mu\text{m}$	0.08	—	0.08
滑材添加量	質量%	0.7	0	0.4

## [0087] [製造例8～10]

(ポリアミド酸溶液C1～C2の作製)

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、テトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物398質量部、パラフェニレンジアミン147質量部を4600質量部のN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表3記載量になるよう加え、25℃の反応温度で24時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液C1～C3が得られた。

。

[0088] [表3]

	単位	製造例8	製造例9	製造例10
ポリアミド酸溶液		C1	C2	C3
滑材種		シリカ	—	シリカ
滑材粒径	$\mu\text{m}$	0.08	—	0.08
滑材添加量	質量%	0.7	0	0.4

[0089] [製造例11～12]

(ポリアミド酸溶液D1～D2の作成)

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.0g(0.05mol)とN-メチル-2-ピロリドン85gを仕込んで溶解させた後、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)を室温にて固体のまま分割添加し、室温下12時間攪拌した。次に共沸溶媒としてキシレン30.0gを添加して180℃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。水の流出が終わったことを確認し、1hかけて190℃に昇温しながらキシレンを除去することで反応溶液を得た。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス (DMAC-ST30、日産化学工業製) をシリカが表1記載量になるように加え、溶液D1、D2が得られた。

[0090] [表4]

	単位	製造例11	製造例12
ポリアミド酸溶液		D1	D2
滑材種		シリカ	—
滑材粒径	$\mu\text{m}$	0.08	—
滑材添加量	質量%	0.7	0

[0091] [製造例11]

(ポリアミド酸溶液Eの作成)

(全脂環PI)

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、反応容器に窒素雰囲気下、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン7.1g(0.05mol)と1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)および

m-クレゾール73gを仕込み100°Cで3時間反応させた後、さらに200°Cで5時間反応させた。反応溶液を冷却した後、メタノール中に滴下、洗浄することで白色ポリマーを得た。乾燥させた白色ポリマー2gをN-メチル-2-ピロリドン18gに溶解させ、溶液が得られた。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（DMAC-ST30、日産化学工業製）をシリカが0.7重量%となるように加え、溶液Eが得られた。

[0092] [製造例12]

(ポリアミド酸溶液Fの作成)

(半脂環PI)

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、反応容器に窒素雰囲気下、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン16.1g(0.05mol)とN-メチル-2-ピロリドン109gを仕込んで溶解させた後、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)を室温にて固体のまま分割添加し、室温下12時間攪拌した。次に共沸溶媒としてキシレン40.0gを添加して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。水の流出が終わったことを確認し、1hかけて190°Cに昇温しながらキシレンを除去することで反応溶液を得た。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（DMAC-ST30、日産化学工業製）をシリカが0.7重量%となるように加え、溶液Fが得られた。

[0093] [製造例13]

(全脂環PI)

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、反応容器に窒素雰囲気下、トランス-1,4-ジアミノシクロヘキサン5.7g(0.05mol)とN-メチル-2-ピロリドン68gを仕込んで90°Cで溶解させた後、室温に冷却してから1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)を固体のまま分割添加し、室温下48時間攪拌した。溶液が得られた。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（DMAC-ST30、日産化学工業製）をシリカが0.7重量%となるように加え



、溶液Gが得られた。

[0094] [製造例14] N95H

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、無水トリメリット酸192g、O-トリジンジイソシアネート154質量部、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物22.5質量部、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物41質量部、トリエチレンジアミン1g、及びN-メチル-2-ピロリドン2.5kgを加え、攪拌しながら130℃まで1時間で昇温し、さらに130℃で5時間反応させ対数粘度が1.6dl/gのポリイミド系樹脂溶液を得た。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが0.7重量%となるように加え、溶液Hが得られた。

[0095] (フィルムの作製例1~5、7~9)

製造例で得たポリアミド酸溶液を、ダイコーターを用いて鏡面仕上げしたステンレススチール製の無端連続ベルト上に塗布し(塗工幅1240mm)、90~115℃にて10分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して両端をカットし、それぞれのグリーンフィルムを得た。

得られたこれらのグリーンフィルムを、ピンシートが並んだ際にピン間隔が一定となるようにピンを配置したピンシートを有するピンテーターに通し、フィルム端部をピンにさしこむ事により把持し、フィルムが破断しないように、かつ不必要なタルミ生じないようにピンシート間隔を調整し、最終ピンシート間隔が1140mm、となるように搬送し、第1段が170℃で2分、第2段として230℃で2分、第3段485℃で6分の条件で加熱を施して、イミド化反応を進行させた。その後、2分間で室温にまで冷却し、フィルムの両端部の平面性が悪い部分をスリッターにて切り落とし、ロール状に巻き上げ、褐色を呈するフィルム1~5、フィルム7~9のそれぞれのポリイミドフィルムを得た。得られた各ポリイミドフィルムの特性などの測定

結果を表5、表6に記載する。

[0096] [ポリイミドフィルムの作成6]

ポリアミド酸溶液A1を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA-4100（東洋紡績株式会社製）の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし、110℃にて5分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムA1層と支持体との積層体をロール状に巻き取った。得られたポリアミド酸フィルムA1層の厚みはポリイミドフィルムになった後30μmであった。

得られたポリアミド酸フィルムA1層と支持体との積層体のロール状物を製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液A2をポリイミドフィルムになった後8μmとなるように、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルムA1層面にコーティングし、110℃にて20分間乾燥することで、2層構成のポリアミド酸フィルムを得た。この多層ポリアミド酸フィルムを支持体から剥離後、3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目150℃×2分、二段目220℃×2分、三段目475℃×4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、多層ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムをフィルム6とした。

得られたポリイミドフィルムの特性などの測定結果を表5に記載する。

[0097] [ポリイミドフィルムの作成10]

ポリアミド酸溶液A1をC1に、ポリアミド酸溶液A2をC2に、変えた以外は、ポリイミドフィルムの作成6とまったく同じにして、多層ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムをフィルム10とした。

得られたポリイミドフィルムの特性などの測定結果を表6に記載する。

[0098] [表5]

フィルムNO.			1	2	3	4	5	6
ポリアミド酸			A1	A2	A1	B1	B2	A1,A2
厚み		μm	38	38	10	38	38	38
引張破断強度	MD	MPa	450	466	496	343	344	472
	TD		443	472	476	345	323	473
引張り弾性率	MD	GPa	7.1	7.3	6.8	2.9	3.2	7.8
	TD		7.1	6.9	7.1	3.4	2.8	7.8
伸度	MD	%	33	35	38	72.5	75.6	43.2
	TD		37	30	40	74.1	79.3	36
(CTE) 線膨張係数	MD	ppm/°C	2.2	2.9	1.9	21	25	2.3
	TD		2.8	3.1	2.8	20	24	3.4

[0099] [表6]

フィルムNO.		7	8	9	10	
ポリアミド酸		C1	C1	C2	C1, C2	
厚み		$\mu\text{m}$	25	38	25	27
引張破断強度	MD	MPa	508.4	508	515.4	514.1
	TD		506.5	505	510	532.6
引張り弾性率	MD	GPa	9.4	9.4	9	9.6
	TD		9.5	9.3	9.6	9.3
伸度	MD	%	42	45	45	45
	TD		48	45	47	44
(CTE) 線膨張係数	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	15.1	15	11.7	14.2
	TD		16.8	14	3.3	14.8

## [0100] 《フィルム作成例 1 1》

ポリアミド酸溶液 A 2 を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A-4 1 0 0（東洋紡績株式会社製）の無滑材面上に、コンマコーターを用いてコーティングし、110℃にて5分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリアミド酸フィルムを製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液 A 4 をポリアミド酸溶液 A 2 の塗布量を表 7 に示す厚さ比となるように、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルム面にコーティングし、110℃にて20分間乾燥することで、2層構成のポリアミド酸フィルムを得た。2層全体の厚さが熱処理後に表 7 に示す厚さとなるように、塗布厚さは調整した。

この多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテンターに通し、一段目150℃×2分、二段目220℃×2分、三段目475℃×4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、多層ポリアミド酸フィルムを得た。このとき、熱処理後巻き取る前に剥離可能な非ポリアミド保護フィルムとして、PETフィルムに微粘着層の付いたフィルム（フィルム A）をポリアミド酸溶液 A 2 側にラミネートしてから、巻き取った。得られたフィルムをフィルム 1 1 とした。

## [0101] 《フィルム作成例 1 2》

ポリアミド酸溶液 A 4 を A 1 に変えた以外は全く作成例 1 1 と同様にして、フィルム 1 2 を得た。その内容をフィルム 1 1 と同様に表 7 に示した。

## [0102] 《フィルム作成例 1 3》

フィルム各層厚さを変えた以外は全く作成例 1 1 と同様に、フィルム 1 3 を得た。その内容を作成例 1 1 と同様に表 7 に示した。

## [0103] 《フィルム作成例 1 4》

ポリアミド酸溶液 A 2 を A 3 に変えた以外は全く作成例 1 と同様に、フィルム 4 を得た。その内容を作成例 1 1 と同様に表 7 に示した。

## [0104] [表7]

	作成例 11	作成例 12	作成例 13	作成例 14
使用ポリアミド酸溶液(a)	A4	A1	A4	A4
使用ポリアミド酸溶液(b)	A2	A2	A2	A3
(a層)厚さ	33	33	5	33
(b層)厚さ	5	5	33	5
(a)/(b)	6.6	6.6	0.15	6.6
ポリイミドフィルムNO.	11	12	13	14
ポリイミドフィルム厚さ	38	38	38	38
ポリイミドフィルムCTE	3	3	2.5	3
ポリイミドフィルム引張弾性率	7.5	7.5	7.5	7.6
すべり性	○	○	○	○
ロール巻取り性	○	○	○	○

表中単位は、厚さは $\mu\text{m}$ 、CTEは $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は $\text{GPa}$ である。CTEと引張弾性率は流れ方向(MD方向)および幅方向(TD方向)の平均値を示す。

## [0105] 《比較フィルム作成例 1》

ポリアミド酸溶液 A 3 を、ポリエチレンテレフタレート製フィルム A-4100 (東洋紡績株式会社製) の無滑材面上に、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分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテンターに通し、一段目 $150^\circ\text{C}\times 2$ 分、二段目 $220^\circ\text{C}\times 2$ 分、三段目 $475^\circ\text{C}\times 4$ 分間の熱処理を行い、 $500\text{mm}$ 幅にスリットして、単層ポリイミドフィルム 1 5 を得た。その内容を同様に表 3 に示した。その内容を同様に表 8 に示した。

## [0106] 《比較フィルム作成例2》

ポリアミド酸溶液A3をポリアミド酸溶液A2に変えた以外は比較作成例1と同様にして、単層ポリイミドフィルム16を得た。その内容を同様に表8に示した。フィルムとしての収率、製品の性状共に満足したものと成らなかった。

## [0107] [表8]

	比較作成例1	比較作成例2
使用ポリアミド酸溶液(a)	A3	A2
使用ポリアミド酸溶液(b)	—	—
(a層)厚さ	33	33
(b層)厚さ	0	0
(a)/(b)	—	—
ポリイミドフィルムNO.	15	16
ポリイミドフィルム厚さ	33	33
ポリイミドフィルムCTE	3	3
ポリイミドフィルム引張弾性率	7.5	7.4
すべり性	×	×
ロール巻取り性	×	×

表中単位は、厚さは $\mu\text{m}$ 、CTEは $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は $\text{GPa}$ である。CTEと引張弾性率は流れ方向(MD方向)および幅方向(TD方向)の平均値を示す。

## [0108] (実施例1~4)

(ポリイミドフィルムの表面処理)

上記ポリイミドフィルム1を表面処理した。処理は真空プラズマ処理として平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、片面処理を行った。真空チャンバー内に $\text{O}_2$ ガスを導入して、 $13.54\text{MHz}$ の高周波電力を導入することで処理時間は表5に記載した。その後の酸処理は10質量%のHF水溶液中に3分間浸漬した。液温は室温である。その後に水洗を2槽順次行い、エアブローで乾燥させた後に、 $100^\circ\text{C}$ のホットプレート上で5分間乾燥した。得られたフィルムの評価結果を表9に示す。面の評価は処理面を(a層)とした評価であり、他のプラズマでの非処理面を(b層)として評価した評価結果である。

## [0109] [表9]

実施例NO.		1	2	3	4
使用フィルム		1	1	1	1
プラズマ処理時間 (秒)		300	150	60	10
処理後フィルム NO.		1A	1B	1C	1D
引張破断強度	MD	435	435	439	450
	TD	440	450	445	441
引張弾性率	MD	7	6.9	6.8	7.1
	TD	6.7	6.7	6.9	7
CTE	MD	2.4	2.2	2.3	2.2
	TD	2.3	2.5	2.4	2.7
(a層)クレータ数		31	15	7	3
(a層)クレータ直径 (nm)		137	103	123	113
(b層)Ra		3.2	3.2	3	3.1

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°C、Raはnmである。

## [0110] (実施例5～8)

(ポリイミドフィルムの表面処理)

上記ポリイミドフィルム8を表面処理した。処理は真空プラズマ処理として平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、片面処理を行った。真空チャンバー内にO<sub>2</sub>ガスを導入して、13.54MHzの高周波電力を導入することで処理時間は表に記載6した。その後の酸処理は10質量%のHF水溶液中に3分間浸漬した。液温は室温である。その後に水洗を2槽順次行い、エアブローで乾燥させた後に、100°Cのホットプレート上で5分間乾燥した。得られたフィルムの評価結果を表10に示す。面の評価は処理面を(a層)とした評価であり、他の非処理面を(b層)として評価した評価結果である。

## [0111]

[表10]

実施例NO.		5	6	7	8
使用フィルム		8	8	8	8
プラズマ処理時間(秒)		300	150	60	10
処理後フィルムNO.		8A	8B	8C	8D
引張破断強度	MD	495	495	489	508
	TD	480	500	495	500
引張弾性率	MD	8.7	8.8	8.8	9.3
	TD	9.1	9	8.9	9.2
CTE	MD	14	13	14	15
	TD	15	14	14	14
(a層)クレーター数		45	25	9	2
(a層)クレーター直径 (nm)		115	111	135	125
(b層)Ra		4	3.9	3.8	3.9

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°C、Raはnmである。

## [0112] (比較例1～4)

(ポリイミドフィルムの表面処理)

上記ポリイミドフィルム4を表面処理した。処理は真空プラズマ処理として平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、片面処理を行った。真空チャンバー内にO<sub>2</sub>ガスを導入して、13.54MHzの高周波電力を導入することで処理時間は表7に記載した。その後の酸処理は10質量%のHF水溶液中に3分間浸漬した。液温は室温である。その後に水洗を2槽順次行い、エアブローで乾燥させた後に、100°Cのホットプレート上で5分間乾燥した。得られたフィルムの評価結果を表11に示す。面の評価は処理面を(a層)とした評価であり、他の非処理面を(b層)として評価した評価結果である。

## [0113] (比較例5～8)

上記ポリイミドフィルム1を表面処理した。実施例1と同じ操作のうち、プラズマ処理をなくしたものを比較例5とする。実施例1と同じ操作のうち、HF浸漬処理をなくしたものを比較例2とする。

上記ポリイミドフィルム8を表面処理した。実施例5と同じ操作のうち、プラズマ処理をなくしたものを比較例7とする。実施例5と同じ操作のうち、HF浸漬処理をなくしたものを比較例8とする。表12に結果をまとめた

。

[0114] [表11]

比較例NO.		1	2	3	4
使用フィルム		4	4	4	4
プラズマ処理時間(秒)		300	150	60	10
処理後フィルムNO.		4A	4B	4C	4D
引張破断強度	MD	335	340	340	345
	TD	340	335	335	343
引張弾性率	MD	2.8	2.9	2.8	2.8
	TD	3.1	2.7	2.9	3.2
CTE	MD	19	23	20	21
	TD	21	21	22	21
(a層)クレーター数		65	35	20	3
(a層)クレーター直径 (nm)		102	137	110	124
(b層)Ra		3.2	3.3	3.2	3.1

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°C、Raはnmである。

[0115] [表12]

比較例NO.		5	6	7	8
使用フィルム		1	1	8	8
プラズマ処理時間(秒)		300	300	300	300
処理後フィルムNO.		1E	1F	8E	8F
引張破断強度	MD	440	445	505	490
	TD	430	455	505	490
引張弾性率	MD	6.8	7.2	9.5	9.1
	TD	6.9	7.1	8.8	9.5
CTE	MD	2.2	2.4	15	13
	TD	2.1	2.4	15	14
(a層)クレーター数		0	0	0	0
(a層)クレーター直径 (nm)		—	—	—	—
(b層)Ra		3.2	3.3	3.9	3.8

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°C、Raはnmである。クレーター直径についてはクレーターなかったため、測定値がない。

[0116] なお、上記実施例と比較例では、片面のプラズマ処理・両面酸処理での結果であるが、

両面プラズマ処理・片面酸処理（処理済フィルムの片面に酸を接触させる方法など）、片面プラズマ処理・片面酸処理を同様にして実施したが結果はほぼ同一のものであった。

[0117] （実施例9～12）



(ポリイミドフィルムの表面処理)

上記ポリイミドフィルム1を表面処理した。処理は真空プラズマ処理として平行平板型の電極を使ったR I EモードRFプラズマによる処理で、両面処理を行った。真空チャンバー内にO<sub>2</sub>ガスを導入して、13.56MHzの高周波電力を導入することで処理時間は表5に記載した。その後の酸処理は10質量%のHF水溶液中に3分間浸漬した。液温は室温である。その後に水洗を2槽順次行い、エアブローで乾燥させた後に、100℃のホットプレート上で5分乾燥した。得られたフィルムの評価結果を表13に示す。面の評価は片面のみ実施した評価であり、他の面の評価結果はほぼ同一であった。

[0118] [表13]

実施例NO.		9	10	11	12
使用フィルム		1	1	1	1
プラズマ処理時間 (秒)		300	150	60	10
処理後フィルム NO.		1A1	1B1	1C1	1D1
引張破断強度	MD	440	445	445	450
	TD	440	435	440	445
引張弾性率	MD	7.2	7.2	7	6.6
	TD	7.4	6.5	7.1	7.1
CTE	MD	2.5	2.2	2.5	2.2
	TD	2.8	2.7	2.5	2.6
クレーター数		37	24	13	5
クレーター直径(nm)		108	107	96	97

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°C、Raはnmである。

[0119] (実施例13~16)

(ポリイミドフィルムの表面処理)

上記ポリイミドフィルム8を表面処理した。処理は真空プラズマ処理として平行平板型の電極を使ったR I EモードRFプラズマによる処理で、両面処理を行った。真空チャンバー内にO<sub>2</sub>ガスを導入して、13.56MHzの高周波電力を導入することで処理時間は表に記載した。その後の酸処理は10質量%のHF水溶液中に3分間浸漬した。液温は室温である。その後に水洗を2槽順次行い、エアブローで乾燥させた後に、100℃のホットプレ

ート上で5分間乾燥した。得られたフィルムの評価結果を表14に示す。面の評価は片面のみ実施した評価であり、他の面の評価結果はほぼ同一であった。

[0120] [表14]

実施例NO.		13	14	15	16
使用フィルム		8	8	8	8
プラズマ処理時間(秒)		300	150	60	10
処理後フィルムNO.		8A1	8B1	8C1	8D1
引張破断強度	MD	490	510	475	525
	TD	510	500	490	495
引張弾性率	MD	9	9.5	9.6	9.3
	TD	9.2	9.4	9.5	9.3
CTE	MD	15	15	15	15
	TD	15	14	15	14
クレーター数		41	35	34	18
クレーター直径(nm)		106	95	83	94

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°Cである。

[0121] (比較例9~12)

(ポリイミドフィルムの表面処理)

上記ポリイミドフィルム4を表面処理した。処理は真空プラズマ処理として平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、両面処理を行った。真空チャンバー内にO<sub>2</sub>ガスを導入して、13.56MHzの高周波電力を導入することで処理時間は表15に記載した。その後の酸処理は10質量%のHF水溶液中に3分間浸漬した。液温は室温である。その後、水洗を2槽順次行い、エアブローで乾燥させた後に、100°Cのホットプレート上で5分乾燥した。得られたフィルムの評価結果を表15に示す。面の評価は片面のみ実施した評価であり、他の面の評価結果はほぼ同一であった。

[0122] (比較例13~16)

上記ポリイミドフィルム1を表面処理した。実施例9と同じ操作のうち、プラズマ処理をなくしたものを比較例13とする。実施例9と同じ操作のうち、HF浸漬処理をなくしたものを比較例14とする。

上記ポリイミドフィルム8を表面処理した。実施例13と同じ操作のうち、プラズマ処理をなくしたものを比較例15とする。実施例13と同じ操作のうち、HF浸漬処理をなくしたものを比較例16とする。表16に結果をまとめた。

[0123] [表15]

比較例NO.		9	10	11	12
使用フィルム		4	4	4	4
プラズマ処理時間(秒)		300	150	60	10
処理後フィルムNO.		4A1	4B1	4C1	4D1
引張破断強度	MD	345	355	350	340
	TD	350	350	340	350
引張弾性率	MD	2.8	3	2.8	3.2
	TD	3.5	3	2.9	3
CTE	MD	21	22	21	21
	TD	21	20	21	20
クレーター数		54	54	37	27
クレーター直径(nm)		115	107	85	88

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°Cである。

[0124] [表16]

比較例NO.		13	14	15	16
使用フィルム		1	1	8	8
プラズマ処理時間(秒)		300	300	300	300
処理後フィルムNO.		1E1	1F1	8E1	8F1
引張破断強度	MD	440	450	530	490
	TD	445	455	510	520
引張弾性率	MD	7	7.3	9.7	8.8
	TD	7.5	7.1	9	8.8
CTE	MD	2.5	2.2	15	14
	TD	3.1	2.8	14	14
クレーター数		0	0	0	0
クレーター直径(nm)		—	—	—	—

表中の単位は、厚みが $\mu\text{m}$ 、引張破断強度はMPa、引張弾性率はGPa、CTEはppm/°Cである。

なお、上記実施例と比較例では、両面同時のプラズマ処理・両面酸処理での結果であるが、片面プラズマ処理を交互に繰り返し両面を処理した後に、両面酸処理を同様にして実施したが結果はほぼ同一のものであった。

[0125] 《フィルム作成例15》

ポリアミド酸溶液C2を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA-41

00（東洋紡績株式会社製）の無滑材面上に、コンマコーターを用いてコーティングし、110℃にて5分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリアミド酸フィルムを製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液C3をポリアミド酸溶液C2の塗布量を表17に示す厚さ比となるように、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルム面にコーティングし、110℃にて20分間乾燥することで、2層構成のポリアミド酸フィルムを得た。2層全体の厚さが熱処理後に表5に示す厚さとなるように、塗布厚さは調整した。

この多層ポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテンターに通し、一段目150℃×2分、二段目220℃×2分、三段目475℃×4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、多層ポリアミド酸フィルムを得た。このとき、熱処理後巻き取る前に剥離可能な非ポリアミド保護フィルムとして、PETフィルムに微粘着層の付いたフィルム（フィルムA）をポリアミド酸溶液C2側にラミネートしてから、巻き取った。得られたフィルムをフィルム17とした。

[0126] 《フィルム作成例16》

ポリアミド酸溶液B1をC1にB2をC2に変えた以外は全く作成例15と同様にして、フィルム18を得た。その内容を作成例15と同様に表17に示した。

[0127] 《比較フィルム作成例3》

ポリアミド酸溶液C2を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA-4100（東洋紡績株式会社製）の無滑材面上に、コンマコーターを用いてコーティングし、110℃にて5分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムを巻き取った。

得られたポリアミド酸フィルムを3つの熱処理ゾーンを有するピンテンターに通し、一段目150℃×2分、二段目220℃×2分、三段目475℃×4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、単層ポリアミド酸フィルムを得た。

フィルム19を得た。このとき、熱処理後巻き取る前に剥離可能な非ポリイミド保護フィルムとして、PETフィルムに微粘着層の付いたフィルム（フィルムA）をラミネートしてから、巻き取った。得られたフィルムをフィルム19とした。その内容を同様に表17に示した。フィルムとしての収率、製品の性状共に満足したものと成らなかった。

[0128] 《比較フィルム作成例4》

ポリアミド酸溶液C2をポリアミド酸溶液B2に変えた以外は比較作成例3と同様にして、単層ポリイミドフィルム20を得た。その内容を同様に表17に示した。フィルムとしての収率、製品の性状共に満足したものと成らなかった。

[0129] [表17]

	作成例15	作成例16	比較作成例3	比較作成例4
使用ポリアミド酸溶液(a)	C3	B3	C2	B2
使用ポリアミド酸溶液(b)	C2	B2	—	—
(a層)厚さ	33	34	33	34
(b層)厚さ	5	5	—	—
(a)/(b)	6.6	6.6	—	—
ポリイミドフィルムNO.	17	18	19	20
ポリイミドフィルム厚さ	38	39	35	34
ポリイミドフィルムCTE	9.8	17	8.9	16
ポリイミドフィルム引張弾性率	9.1	3.5	8.5	3.2
すべり性	○	○	×	×
ロール巻取り性	○	○	×	×

表中単位は、厚さは $\mu\text{m}$ 、CTEは $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は $\text{GPa}$ である。CTEと引張弾性率は流れ方向（MD方向）および幅方向（TD方向）の平均値を示す。

[0130] 《実施例17》

ポリイミドフィルム11を使用して、このフィルムの滑材を含有しているポリイミド側（a層面）を真空プラズマ処理、その後に同面を酸処理、その後に風乾、 $110^\circ\text{C}$ のホットプレート上に1時間おいて脱水処理を行った。真空プラズマ処理は平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、真空チャンバー内に $\text{O}_2$ ガスを導入して、 $13.54\text{MHz}$ の高周波電力を導入することで処理時間は3分行なった。その後の酸処理は $10\text{wt}\%$ のHF水溶液中に1分間浸漬し、洗浄乾燥をして処理済フィルムを得た。得ら

れた処理後のフィルムの評価結果などを表 18 に示す。

[0131] 《実施例 18～21》

フィルムを 11 の代わりに 12～14 と 17 を使用する以外は実施例 17 と同様にして処理を行い各々の得られた処理後のフィルムの評価結果を表 18 に示す。

[0132] 《実施例 22～26》

フィルムのプラズマ処理をする時間を表 19 に記載のとおり変更する以外は実施例 17 と同様にして実施例 22～24 を行った。また、フィルム 17 を使い、同様にフィルムのプラズマ処理をする時間を表 19 に記載のとおり変更して実施例 25、26 を行った。

[0133] 《比較例 17～21》

フィルムの処理面を b 層として、非処理面を a 層とする以外は実施例 17 と同様にして処理を行い得られた処理後のフィルム（比較例 17）の評価結果を表 20 に示す。フィルム No. 15 と 19、20 のフィルムは、収率、製品の性状共に満足し得るものではない為処理を行わなかった。

なおフィルムが単層の場合は処理面を（a 層）と見做し、非処理面を（b 層）と見做して評価した（以下同じ）。

上記ポリイミドフィルム 11 を表面処理した。実施例 17 と同じ操作のうち、プラズマ処理をなくしたものを比較例 18 とする。実施例 17 と同じ操作のうち、HF 浸漬処理をなくしたものを比較例 19 とする。

上記ポリイミドフィルム 17 を表面処理した。実施例 21 と同じ操作のうち、プラズマ処理をなくしたものを比較例 20 とする。実施例 21 と同じ操作のうち、HF 浸漬処理をなくしたものを比較例 21 とする。表 20 に結果をまとめた。

[0134]

[表18]

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
ポリイミドフィルムNo.	11	12	13	14	17
CTE	2.8	3.2	3.5	3.5	9.7
引張弾性率	7.4	7.5	7.6	7.5	9.2
(a層)表面のクレーター数	37	28	42	47	14
(a層)表面のクレーター直径	95	91	94	89	85
(b層)表面のRa	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5

表中単位は、厚さは $\mu\text{m}$ 、CTEは $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は $\text{GPa}$ 、Raは $\text{nm}$ である。

クレーター数は $100\mu\text{m}^2$ 当り直径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ のクレーターの平均数値を、クレーター直径はその平均値を単位( $\text{nm}$ )で示す。CTE、引張弾性率は直交する2方向で測定したが、差異は認められなかった。

[0135] [表19]

	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
ポリイミドフィルムNo.	11	11	11	17	17
プラズマ処理時間 (秒)	300	60	10	60	10
CTE	2.9	2.7	3	9.8	9.7
引張弾性率	7.4	7.5	7.5	7.6	7.7
(a層)表面のクレーター数	87	62	64	72	49
(a層)表面のクレーター直径	96	87	93	94	91
(b層)表面のRa	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4

表中単位は、厚さは $\mu\text{m}$ 、CTEは $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は $\text{GPa}$ 、Raは $\text{nm}$ である。

クレーター数は $100\mu\text{m}^2$ 当り直径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ のクレーターの平均数値を、クレーター直径はその平均値を単位( $\text{nm}$ )で示す。CTE、引張弾性率は直交する2方向で測定したが、差異は認められなかった。

[0136] [表20]

	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21
ポリイミドフィルムNO.	11	11	11	17	17
CTE	3.1	2.8	3.4	10.1	9.7
引張弾性率	7	8.2	7.4	6.2	7
表面処理後のクレーター数	0	0	0	0	0
表面処理後のクレーター直径	—	—	—	—	—
表面処理と反対面のRa	1.7	0.6	0.7	0.5	0.7

表中単位は、厚さは $\mu\text{m}$ 、CTEは $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、引張弾性率は $\text{GPa}$ 、Raは $\text{nm}$ である。

クレーター数は $100\mu\text{m}^2$ 当り直径 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ のクレーターの平均数値を、クレーター直径はその平均値を単位（nm）で示す。CTE、引っ張り弾性率は直交する2方向で測定したが、差異は認められなかった。

[0137]（応用例1～12）

グローブボックス内を窒素置換した後、シランカップリング剤（3-アミノプロピルトリメトキシシラン）を、 $\text{N}_2$ を流しているグローブボックス内でイソプロピルアルコールによって0.5%に希釈した後、別に洗浄、乾燥済みの無機層としてのガラス（コーニング#1737  $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ ）をスピコーターに設置して、シランカップリング剤を回転中央部に滴下させて $500\text{rpm}$ にて回転させ、その後に $2000\text{rpm}$ にて回転させることで、全面を濡らした後に乾燥状態とした。これをクリーンベンチ内に置いた $120^\circ\text{C}$ に加熱したホットプレート上で1分おき、前記で得られた実施例の各処理済ポリイミドフィルムのクレーター保有面と無機層のシランカップリング剤処理面とを対向させて各々その後に真空プレスを行ないポリイミドフィルム・無機層の積層体を得た。真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 $10^{+2}\text{Pa}$ 以下の真空度にて、 $10\text{MPa}$ の圧力で、 $300^\circ\text{C}$ 、10分のプレスを行なった。得られた積層体の評価結果を表20～22に示す。また、ポリイミドフィルムNo. 1E, 1F, 3E, 3Fでは、剥離強度が $0.1\text{N}/\text{cm}$ 程度となり、貼り付け強度が極端に弱いため、プロセスを行うことができなかった。

[0138] [表20]

	単位	応用例1	応用例2	応用例3	応用例4
使用フィルムNo.		1A	1B	1C	1D
クレーター数		31	15	7	3
CTE	MD	2.4	2.2	2.3	2.2
	TD	2.3	2.5	2.4	2.7
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700
無機層CTE	$\text{ppm}/^\circ\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15
剥離強度	$\text{N}/\text{cm}$	2.3	1.4	0.8	0.6

表中SCはシランカップリング剤を示す。

[0139]



[表21]

	単位	応用例5	応用例6	応用例7	応用例8
使用フィルムNo.		3A	3B	3C	3D
クレーター数		45	25	9	2
CTE	MD	14	13	14	15
	TD	15	14	14	14
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700
無機層CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	2.4	1.3	0.9	0.5

表中SCはシランカップリング剤を示す。

[0140] [表22]

	単位	応用例9	応用例10	応用例11	応用例12
使用フィルムNo.		2A	2B	2C	2D
クレーター数		65	35	20	3
CTE	MD	19	23	20	21
	TD	21	21	22	21
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700
無機層CTE	$\text{Ppm}/^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	1.1	0.8	0.7	0.2

表中SCはシランカップリング剤を示す。

[0141] (応用例13)

実施例1～8、比較例1～4の各フィルムをA4サイズに切断後に、あらかじめ、CO<sub>2</sub>レーザーを電流値12A、周波数200Hz、ON時間24 $\mu\text{sec}$ 、ショット回数4回にて、照射して、 $\Phi 80\mu\text{m}$ の穴を開けてから各応用例1～12で作成した積層体と同様にして、積層体の作成を行なった。

得られた各積層体を、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、無機層面は密着するように固定する。このため、基板ホルダー内に冷媒を流すことによってフィルムの温度を設定できる。基板温度を2 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。次いでフィルム表面のプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件はアルゴンガス中で、周波数13.56MHz、出力200W、ガス圧 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ の条件であり、処理時の温度は2 $^{\circ}\text{C}$ 、処理時間は2分間であった。次いで、周波数13.56MHz、出力450W、ガス圧 $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ の条件、ニッケルクロム(クロム10質量%)合金のターゲットを用い、アルゴン雰囲気

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 $7\text{ nm}$ のニッケルクロム合金被膜（下地層）を形成し、次いで、基板の温度を $2^\circ\text{C}$ に設定するよう、基板のスパッタ面の裏面を $2^\circ\text{C}$ 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でスパッタリングを行った。 $10\text{ nm}/\text{秒}$ のレートで銅を蒸着し、厚さ $0.25\text{ }\mu\text{m}$ の銅薄膜を形成させた。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムを得た。銅およびNiCr層の厚さは蛍光X線法によって確認した。

その後、各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムをCu製の枠に固定し、硫酸銅めっき浴をもちいて、厚付銅層を形成した。電解めっき条件は電解めっき液（硫酸銅 $80\text{ g}/\text{l}$ 、硫酸 $210\text{ g}/\text{l}$ 、HCl、光沢剤少量）に浸漬、電気を $1.5\text{ Adm}^2$ 流した。これにより厚さ $4\text{ }\mu\text{m}$ の厚付け銅メッキ層（厚付け層）を形成し引き続き $120^\circ\text{C}$ で10分間熱処理乾燥し、金属化ポリイミドフィルム・ガラス積層体を得た。

得られた各金属化ポリイミドフィルム・ガラス積層体を使用し、フォトレジスト：FR-200、シプレー社製を塗布・乾燥後にガラスフォトマスクで密着露光し、さらに $1.2\text{ 質量}\% \text{ KOH}$ 水溶液にて現像した。次に、HClと過酸化水素を含む塩化第二銅のエッチングラインで、 $40^\circ\text{C}$ 、 $2\text{ kgf}/\text{cm}^2$ のスプレー圧でエッチングし、ライン/スペース= $100\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$ のライン列をテストパターンとして形成後、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚に無電解スズメッキを行った。その後、 $125^\circ\text{C}$ 、1時間のアニール処理を行った。光学顕微鏡で、だれ、パターン残り、パターン剥がれなどを観察して各ポリイミドフィルムからのパターンを評価した。

[0142] 実施例1～8のポリイミドフィルムNo. 1A～3Dは、だれ、パターン残り、パターン剥がれの無い良好なパターンが得られた。

比較例1～4のポリイミドフィルムNo. 2A～2Dは、だれ、パターン残り、パターン剥がれが見られ、いずれも良好なパターンが得られなかった。

比較例5～8のポリイミドフィルムNo. 1E, 1F, 3E, 3Fでは、

剥離強度が0.1 N/cm程度となり、貼り付け強度が極端に弱いため、プロセスを行うことができなかった。

応用例13の結果から、線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、かつその片面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500 nmのクレーターを有し、他の一面が1.0~4.0 nmであるフィルムは、無機層との積層体において適正な剥離強度を得ることが出来、かつこれらの積層体を使用しての金属化などの行程に耐え得る積層体となり、その後のパターン作成においても良好なパターンを得られることが判った。

[0143] (応用例14~25)

応用例1~12と同じ方法にて、実施例9~16と比較例9~12のフィルムを使用して、ポリイミドフィルム・無機層の積層体を得た。得られた積層体の評価結果を表23~25に示す。

[0144] [表23]

		単位	応用例14	応用例15	応用例16	応用例17
使用フィルムNo.			1A1	1B1	1C1	1D1
クレーター数			37	24	13	5
クレーター直径(nm)			108	107	96	97
CTE	MD		2.5	2.2	2.5	2.2
	TD		2.8	2.7	2.5	2.6
無機層厚さ	$\mu\text{m}$		700	700	700	700
無機層CTE	$\text{ppm}/^\circ\text{C}$		1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm		15	15	15	15
剥離強度	N/cm		2.3	2	1.9	0.6

表中SCはシランカップリング剤を示す。

[0145] [表24]

		単位	応用例18	応用例19	応用例20	応用例21
使用フィルムNo.			8A1	8B1	8C1	8D1
クレーター数			41	35	34	18
クレーター直径(nm)			106	95	83	94
CTE	MD		15	15	15	15
	TD		15	14	15	14
無機層厚さ	$\mu\text{m}$		700	700	700	700
無機層CTE	$\text{ppm}/^\circ\text{C}$		1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm		15	15	15	15
剥離強度	N/cm		2.4	2	1.9	0.5

表中SCはシランカップリング剤を示す。

[0146]

[表25]

	単位	応用例 22	応用例 23	応用例 24	応用例 25
使用フィルムNo.		4A1	4B1	4C1	4D1
クレーター数		65	35	20	3
クレーター直径(nm)		110	102	80	83
CTE	MD	19	23	20	21
	TD	20	21	22	21
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700
無機層CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	2.4	2	1.9	0.5

表中SCはシランカップリング剤を示す。

[0147] (応用例26)

応用例13と同じ方法にて、実施例9~16、比較例9~12のフィルムを使用して積層体の作成と評価を行った。

[0148] 実施例9~16のポリイミドフィルムは、だれ、パターン残り、パターン剥がれの無い良好なパターンが得られた。

比較例9~12のポリイミドフィルムは、だれ、パターン残り、パターン剥がれが一部または大半で見られ、いずれも良好なパターンが得られなかった。

応用例の結果から、線膨張係数(フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも)が $-5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +15\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつその両面がAFM法で観察したときに $100\mu\text{m}^2$ 当り2~100個の直径10~500nmのクレーターを有するフィルムは、無機層との積層体において適正な剥離強度を得ることが出来、かつこれらの積層体を使用しての金属化などの行程に耐え得る積層体となり、その後のパターン作成においても良好なパターンを得られることが判った。

[0149] (応用例27~31)

応用例1~12と同じ方法にて、実施例17~21のフィルムを使用して、ポリイミドフィルム・無機層の積層体を得た。なお、真空プレスは各処理済ポリイミドフィルムの(a層)と無機層のシランカップリング剤処理面とを対向させて行った。得られた積層体の評価結果を表26に示す。

## [0150] (応用例 3 2 ~ 3 6)

応用例 2 7 ~ 3 1 と同様にして、プラズマ処理、酸処理を施していないフィルムを使用して同様に積層体を得た。評価結果を表 2 7 に示す。

無機層としてガラスの代わりにシリコンウエハを使用する以外は上記応用を各フィルムについて実施したが、結果はガラスの場合とほぼ同一であった。

## [0151] [表26]

	単位	応用例 27	応用例 28	応用例 29	応用例 30	応用例 31
使用フィルムNo.		11	12	13	14	17
(a層)表面のクレーター数		15	27	16	47	14
(a層)表面のクレーター直径		98	107	116	127	134
(b層)表面のRa	nm	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700	700
無機層CTE	Ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	2.5	2.2	2.1	2.2	2

表中 S C はシランカップリング剤を示す。

## [0152] [表27]

	単位	応用例 32	応用例 33	応用例 34	応用例 35	応用例 36
使用フィルムNo.		1	2	3	4	7
(a層)表面のクレーター数		0	0	0	0	0
(a層)表面のクレーター直径		—	—	—	—	—
(b層)表面のRa	nm	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700	700
無機層CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	0.04	0.05	0.06	0.06	0.04

表中 S C はシランカップリング剤を示す。

## [0153] (応用例 3 7 ~ 4 1)

グローブボックス内を窒素置換した後、シランカップリング剤（3-アミノプロピルトリメトキシシラン）を、N<sub>2</sub>を流しているグローブボックス内でイソプロピルアルコールによって0.5%に希釈した後、別に洗浄、乾燥済みの無機層としてのガラス（コーニング#1737 100mm X 100mm）をスピンドーターに設置して、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、その後に2000rpmにて回転させることとで、全面を濡らした後に乾燥状態とした。これをクリーンベンチ内に置いた120°Cに加熱したホットプレート上で1分おき、前記で得られた表28に

記載の各比較例の各処理済ポリイミドフィルムの（a層）と無機層のシランカップリング剤処理面とを対向させて各々その後に真空プレスを行ないポリイミドフィルム・無機層の積層体を得た。

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 $10^{-2}$  Pa以下の真空度にて、10 MPaの圧力で、300℃、10分のプレスを行なった。得られた積層体の評価結果を表11に示す。

[0154] [表28]

	単位	応用例 37	応用例 38	応用例 39	応用例 40	応用例 41
使用フィルムNo.		15	16	18	19	20
(a層)表面のRa	nm	1.2	0.7	1.3	0.6	0.6
(a層)表面のクレーター数		16	0	16	0	0
(a層)表面のクレーター直径		96	—	106	—	—
(b層)表面のRa	nm	2.8	0.8	2.7	0.7	0.8
無機層厚さ	$\mu$ m	700	700	700	700	700
無機層CTE	ppm/°C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SC層厚さ	nm	15	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	2.3	2	1.9	2	2.1

[0155] (応用例42)

応用例13と同じ方法にて、実施例17～21、比較例17～21のフィルムを使用して積層体の作成と評価を行った。

[0156] 実施例17～21のポリイミドフィルムはだれ、パターン残り、パターン剥がれの無い良好なパターンが得られた。

比較例17～21のポリイミドフィルムは、だれ、パターン残り、パターン剥がれが見られ、いずれも良好なパターンが得られなかった。

[0157] 応用例の結果から、線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5$  ppm/°C $\sim$  $+15$  ppm/°Cであり、かつその片面のRaが $0.2$  nm $\sim$  $1.0$  nmの平滑面であり、かつ他の一方の面がAFM法で観察したときに $100$   $\mu$ m<sup>2</sup>当り $2\sim 100$ 個の直径 $10\sim 500$  nmのクレーターを有するフィルムは、無機層との積層体において適正な剥離強度を得ることが出来、かつこれらの積層体を使用しての金属化などの行程に耐え得る積層体となり、その後のパターン作成においても良好なパターンが得られることが判った。

[0158] (実施例27)

グローブボックス内を窒素置換した後、シランカップリング剤（3-アミノプロピルトリメトキシシラン）は、 $N_2$ を流しているグローブボックス内でイソプロピルアルコールによって0.5%に希釈後、洗浄、乾燥済みのガラス（コーニング#1737 100mm×100mm）をスピコートに設置して、回転中央部に滴下させて500rpmにて回転させその後に2000rpmにて回転させることとで、全面を濡らした後に乾燥状態とした。滴下後30秒後に回転を止めると、見た目乾燥していた。これをクリーンベンチ内に置いた120℃に加熱したホットプレート上で1分おき、その後に下記ポリイミドフィルム処理面と上記シランカップリング剤処理面を重ねて真空プレスを行ないポリイミドフィルム・無機層の積層体を作成した。

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 $10^{-2}$ Pa以下の真空度にて、10MPaの圧力で、300℃、10分のプレスを行なった。この真空プレスを行なう前に、ポリイミドフィルム1を使用して、このフィルムを真空プラズマ処理、その後に酸処理、その後に風乾、110℃のホットプレート上に1時間おいて脱水処理を行った。真空プラズマ処理は平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、真空チャンバー内に $O_2$ ガスを導入して、13.54MHzの高周波電力を導入することで処理時間は3分になった。その後の酸処理は10wt%のHF水溶液中に1min浸漬した。

評価結果などを表29に示す。加熱後剥離強度測定用サンプルは、積層体サンプルを $N_2$ 雰囲気での加熱炉内で400℃1時間加熱処理後に冷却しており、剥離強度の測定温度は室温である。

[0159]（実施例28）

無機層をシリコンウェハーにした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表29に示す。

[0160]（実施例29）ポリイミド層を10 $\mu$ mのポリイミドフィルム3にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表29に示す。

[0161]（実施例30）

ポリイミドフィルム1を使用して、このフィルムを真空プラズマ処理、その

後に酸処理、その後に風乾、 $110^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上に1時間おいて脱水処理その後に、シランカップリング剤処理を行った。真空プラズマ処理は平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、真空チャンバー内に $\text{O}_2$ ガスを導入して、 $13.54\text{MHz}$ の高周波電力を導入することで処理時間は3分行なった。その後の酸処理は $10\text{wt}\%$ のHF水溶液中に $1\text{min}$ 浸漬した。シランカップリング剤処理は、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 $1\%$ に希釈後、ポリイミドフィルム1をこの液に浸漬した。3分浸漬後に、フィルムを取り出し、概略乾かした後に $130^{\circ}\text{C}$ の熱風乾燥機にて5分更に加熱乾燥させた。

その後に洗浄して乾燥済みのSiウエハを、 $150^{\circ}\text{C}$ に加熱したヒーター付きのウエハ用真空吸着盤にて、真空吸着した後にシランカップリング剤液に浸漬後加熱乾燥させたポリイミドフィルム1を吸着盤上のウエハにローラーにて押さえつけ貼り付けを行い、ウエハ外周形状にポリイミドフィルムを切断した後、真空プレスを行なった。

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 $10^{-2}\text{Pa}$ 以下の真空度にて、 $10\text{MPa}$ の圧力で、 $300^{\circ}\text{C}$ 、 $10$ 分の条件にて行なった。評価結果などを表29に示す。

[0162] (実施例31)

シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)をN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランにした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表30に示す。

[0163] (実施例32)

ポリイミド層をフィルム6にしてA1面を貼付け面とした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表30に示す。

[0164] (実施例33)

Siウエハを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板鏡面磨き面とした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表30に示す。

[0165] (実施例34)



HFによる処理時間を0.5minとした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表30に示す。

[0166] (実施例35)

ポリイミド層をポリイミドフィルム4にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表31に示す。

[0167] (実施例36)

ポリイミド層をポリイミドフィルム7にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表31に示す。

[0168] (実施例37)

ポリイミド層をポリイミドフィルム10のC1面にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表31に示す。

[0169] (実施例38)

HFによる処理時間を0.5minとした以外は実施例36と同じようにして実施した。評価結果などを表31に示す。

[0170] (実施例39)

無機層をシリコンウェハーにした以外実施例36と同じようにして実施した。評価結果などを表32に示す。

[0171] (実施例40)

ポリイミド層をポリイミドフィルム7にした以外は実施例30と同じようにして実施した。評価結果などを表32に示す。

[0172] (実施例41)

ポリイミド層をポリイミドフィルム7にした以外は実施例31と同じようにして実施した。評価結果などを表32に示す。

[0173] [ポリイミドフィルムの作成例17~22]

ポリマー溶液それぞれE~Hを使いフィルムの作成1~5とまったく同様にして、ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムをフィルム17~20とした。また、市販フィルムである東レデュポン製カプトンHをフィルム21とし、同じく市販フィルムである宇部興産製ユープレックスSをフィルム

22とした。

[0174] (実施例43)

ポリイミド層をポリイミドフィルム17にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表33に示す。なお、加熱後剥離強度の加熱温度は200℃とした。

[0175] (実施例44)

ポリイミド層をポリイミドフィルム18にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表33に示す。なお、加熱後剥離強度の加熱温度は200℃とした。

[0176] (実施例45)

ポリイミド層をポリイミドフィルム19にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表33に示す。なお、加熱後剥離強度の加熱温度は200℃とした。

[0177] (実施例46)

ポリイミド層をポリイミドフィルム20にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表33に示す。なお、加熱後剥離強度の加熱温度は200℃とした。

[0178] (実施例47)

ポリイミド層をポリイミドフィルム21にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表34に示す。これ以後の実施例の加熱後剥離強度の加熱温度は400℃とした。

[0179] (実施例48)

ポリイミド層をポリイミドフィルム22にした以外は実施例27と同じようにして実施した。評価結果などを表34に示す。

[0180]

[表29]

	単位	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
使用フィルム No.		1	1	3	1
使用フィルムRa	nm	1.6	1.6	1.6	1.6
貼付け前フィルムRa	nm	1	1	1	1
無機層種		ガラス板	Si ウコンハ	ガラス	Si ウコンハ
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	725	700	725
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	3	1.5	3
シランカップリング 剤層厚さ	nm	15	15	14	15
初期剥離強度	N/cm	2.5	2.2	2.2	2.1
加熱後剥離強度	N/cm	0.9	0.6	0.5	0.8

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0181] [表30]

	単位	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34
使用フィルム No.		1	6	1	1
使用フィルムRa	nm	1.6	1.7	1.6	1.6
貼付け前フィルムRa	nm	1	0.9	1	1.3
無機層種		ガラス	ガラス	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700	700
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	4.5	1.5
シランカップリング 剤層厚	nm	13	12	15	13
初期剥離強度	N/cm	2.5	1.7	2.1	1.2
加熱後剥離強度	N/cm	0.9	0.6	0.5	0.8

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0182] [表31]

	単位	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38
使用フィルム No.		4	7	10	10
使用フィルムRa	nm	1.6	1.2	1.5	1.5
貼付け前フィルムRa	nm	1	0.7	0.7	1
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	14	13	13	20
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング 剤層厚さ	nm	15	15	14	15
初期剥離強度	N/cm	1.5	1.9	2	1.8
加熱後剥離強度	N/cm	0.9	0.9	1.2	0.9

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0183]

[表32]

	単位	実施例 39	実施例 40	実施例 41
使用フィルム No.		10	10	10
使用フィルムRa	nm	1.5	1.5	1.5
貼付け前フィルムRa	nm	1	0.8	0.8
無機層種		Siウエハ	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	16	15	9
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5
シランカップリング 剤層厚さ	nm	15	15	14
初期剥離強度	N/cm	1.8	1.8	1.5
加熱後剥離強度	N/cm	0.6	0.9	1

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0184] [表33]

	単位	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46
使用フィルム No.		17	18	19	20
使用フィルムRa	nm	1.6	1.5	2.1	1.6
貼付け前フィルムRa	nm	0.6	0.5	0.6	0.9
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	16	17	11	15
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング 剤層厚さ	nm	15	15	14	15
初期剥離強度	N/cm	1.9	2	1.5	1.9
加熱後剥離強度	N/cm	0.9	1	0.9	1

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0185] [表34]

	単位	実施例 47	実施例 48
使用フィルム No.		21	22
使用フィルムRa	nm	1.4	1.5
貼付け前フィルムRa	nm	0.4	0.4
無機層種		ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	11	15
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5
シランカップリング 剤層厚さ	nm	14	15
初期剥離強度	N/cm	2.5	2.3
加熱後剥離強度	N/cm	0.6	0.8

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0186] (貫通部、回路部作成例1)

実施例 27 で作成した積層体を作成に使うフィルム 1 を A4 サイズに切断後にあらかじめ、CO<sub>2</sub>レーザーを電流値 12 A、周波数 200 Hz、ON 時間 24  $\mu$ sec、ショット回数 4 回にて、照射して、 $\Phi 80 \mu$ m の穴を開けてから積層体の作成を行なった。貼付け時に特に問題なく、実施例 1 と同様のフィルム貼り付けが実施できた。

この後に、開口部を有するステンレス製の枠を被せてスパッタリング装置内の基板ホルダーに固定した。基板ホルダーと、無機層面は密着するように固定する。このため、基板ホルダー内に冷媒を流すことによってフィルムの温度を設定できる。基板温度を 2°C に設定した。次いでフィルム表面のプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件はアルゴンガス中で、周波数 13.56 MHz、出力 200 W、ガス圧  $1 \times 10^{-3}$  Torr の条件であり、処理時の温度は 2°C、処理時間は 2 分間であった。次いで、周波数 13.56 MHz、出力 450 W、ガス圧  $3 \times 10^{-3}$  Torr の条件、ニッケルクロム（クロム 10 質量%）合金のターゲットを用い、アルゴン雰囲気下にて DC マグネトロンスパッタリング法により、1 nm/秒のレートで厚さ 7 nm のニッケルクロム合金被膜（下地層）を形成し、次いで、基板の温度を 2°C に設定するよう、基板のスパッタ面の裏面を 2°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でスパッタリングを行った。10 nm/秒のレートで銅を蒸着し、厚さ 0.25  $\mu$ m の銅薄膜を形成させた。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムを得た。銅および NiCr 層の厚さは蛍光 X 線法によって確認した。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムを Cu 製の枠に固定し、硫酸銅めっき浴をもちいて、表記載厚さの厚付銅層を形成した。電解めっき条件は電解めっき液（硫酸銅 80 g/l、硫酸 210 g/l、HCl、光沢剤少量）に浸漬、電気を 1.5 A/dm<sup>2</sup> 流した。これにより厚さ 4  $\mu$ m の厚付け銅メッキ層（厚付け層）を形成し引き続き 120°C で 10 分間熱処理乾燥し、金属化ポリイミドフィルム・ガラス積層体を得た。

得られた金属化ポリイミドフィルム・ガラス積層体を使用し、フォトレジ

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

[0187] (貫通部作成例2)

実施例27で作成したと同じ作成法で、CO<sub>2</sub>レーザーを電流値12A、周波数200Hz、ON時間24μsec、ショット回数4回にて、照射して、Φ80μmの穴を開けてから積層体の作成を行なった。フィルム部のみ穴が開いた、積層体が作成できた。

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

[0188] (Si薄膜作成例)

真空プラズマCVD装置中に、実施例27で作成した積層体100mm×100mmのものを導入し、基板温度170℃にして反応ガスをSiH<sub>4</sub>を42sccmに対して、H<sub>2</sub>を14sccm導入して、真空プラズマCVD装置中の圧力を0.15Torrとして、放電を行ない、イントリンシックSi薄膜500nm厚を作成した。薄膜を、大気中に取り出しても、ガラスから剥がしても、反り、剥がれのない薄膜を得られていた。

同様にして、実施例28から34についてもSi薄膜を作製した。薄膜を、大気中に取り出しても、ガラスから剥がしても、反り、剥がれのない薄膜を得られていた。

これら、実施例1から8で作成した積層体を使ったSi薄膜付き積層体をN<sub>2</sub>雰囲気加熱炉にいれ、400℃1時間後に除冷して取り出しても、反り、剥

がれは生じていなかった。このことから、太陽電池薄膜、薄膜トランジスタ薄膜を作成するために反りの生じ積層体であると考えられる。

[0189] (比較例 5)

真空プレスを行なう前に、ポリイミドフィルムは、真空プラズマ処理を行わない以外は、実施例 27 と同様に実施した。評価結果などを表 35 に示す。

[0190] (比較例 6)

真空プレスを行なう前に、シランカップリング剤を Si ウエハ層に使わない以外は実施例 27 と同じにした。評価結果などを表 35 に示す。

[0191] (比較例 7)

無機層を Si ウエハにされた以外は比較例 5 と同様に実施した。評価結果などを表 35 に示す。

[0192] (比較例 8)

使用するフィルムを酸処理を行わない以外は実施例 27 と同様に実施した。評価結果などを表 35 に示す。

[0193] (比較例 9)

使用するフィルムをフィルム 2 として、ポリイミドフィルムは、酸処理を行わない以外は実施例 27 と同様に実施した。評価結果などを表 36 に示す。

[0194] (比較例 10)

真空プレスを室温で行なう以外は実施例 27 と同様に実施した。評価結果などを表 36 に示す。

[0195] (比較例 11)

ポリイミド層をフィルム 6 にして、酸処理を行わない以外は実施例 27 と同様に、フィルム 1 の A1 面で貼付けを実施した。評価結果などを表 36 に示す。

[0196] (比較例 12)

ポリイミド層をフィルム 3 にして、酸処理を行わない以外は実施例 27 と同

様にして、貼付けを実施した。評価結果などを表 3 6 に示す。

[0197] (比較例 1 3)

ポリイミド層をフィルム 4 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様に実施した。評価結果などを表 3 7 に示す。

[0198] (比較例 1 4)

ポリイミド層をフィルム 7 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様に実施した。評価結果などを表 3 7 に示す。

[0199] (比較例 1 5)

ポリイミド層をフィルム 1 0 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様にフィルム 1 0 の C 1 面で貼付けを実施した。実施した。評価結果などを表 3 7 に示す。

[0200] (比較例 1 6)

ポリイミド層をフィルム 9 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様に貼付けを実施した。実施した。評価結果などを表 3 7 に示す。

[0201] (比較例 1 8)

ポリイミド層をフィルム 1 7 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様に実施した。評価結果などを表 3 8 に示す。なお、加熱後剥離強度の加熱温度は 2 0 0 °C とした。

[0202] (比較例 1 9)

ポリイミド層をフィルム 1 8 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様に実施した。評価結果などを表 3 8 に示す。なお、加熱後剥離強度の加熱温度は 2 0 0 °C とした。

[0203] (比較例 2 0)

ポリイミド層をフィルム 1 9 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と同様に実施した。評価結果などを表 3 8 に示す。これ以後の加熱後剥離強度の加熱温度は 400 °C とした。

[0204] (比較例 2 1)

ポリイミド層をフィルム 2 0 にして、酸処理を行わない以外は実施例 2 7 と



同様にして実施した。評価結果などを表39に示す。

[0205] (比較例22)

ポリイミド層をフィルム21にして、酸処理を行わない以外は実施例27と同様にして実施した。評価結果などを表39に示す。

[0206] (比較例23)

ポリイミド層をフィルム22にして、酸処理を行わない以外は実施例27と同様にして実施した。評価結果などを表39に示す。

[0207] [表35]

	単位	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
使用フィルム No.		1	1	1	1
使用フィルムRa	nm	1.6	1.6	1.6	1.6
貼付け前フィルムRa	nm	1.6	1	1.6	1.5
無機層種		ガラス	ガラス	Siウエハ	ガラス
無機層厚さ	μm	700	700	725	700
無機層 CTE	ppm/°C	1.5	1.5	3	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	15	15
初期剥離強度	N/cm	0.05	0.04	0.02	0.1
加熱後剥離強度	N/cm	0.03	0.02	0.02	0.05

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0208] [表36]

	単位	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
使用フィルム No.		2	1	6	3
使用フィルムRa	nm	0.9	1.6	1.5	1.6
貼付け前フィルムRa	nm	0.9	1.7	1.5	1.6
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	μm	700	700	700	700
無機層 CTE	ppm/°C	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	14	16
初期剥離強度	N/cm	2.2	0.15	0.04	0.04
加熱後剥離強度	N/cm	0.9	0.06	0.03	0.02

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0209] [表37]

	単位	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
使用フィルム No.		4	7	10	9
使用フィルムRa	nm	1.6	1.2	1.5	0.5
貼付け前フィルムRa	nm	1.6	1.3	1.5	0.4
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	μm	700	700	700	700
無機層 CTE	ppm/°C	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	14	16
初期剥離強度	N/cm	0.13	0.11	0.09	2.1
加熱後剥離強度	N/cm	0.1	0.06	0.07	1.1

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0210] [表38]

	単位	比較例 18	比較例 19	比較例 20
使用フィルム No.		17	18	19
使用フィルムRa	nm	1.6	1.5	2.1
貼付け前フィルムRa	nm	1.7	1.5	2.1
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	14	16
初期剥離強度	N/cm	0.09	0.12	0.14
加熱後剥離強度	N/cm	0.04	0.06	0.04

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

[0211] [表39]

	単位	比較例 21	比較例 22	比較例 23
使用フィルム No.		20	21	22
使用フィルムRa	nm	1.6	1.6	1.6
貼付け前フィルムRa	nm	1.6	1.7	1.5
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	$\mu\text{m}$	700	700	700
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	14
初期剥離強度	N/cm	0.11	0.1	0.12
加熱後剥離強度	N/cm	0.04	0.05	0.05

貼付け前フィルムとは、プラズマ処理および、酸処理後のフィルムを指す。

### 産業上の利用可能性

[0212] 本発明のポリイミドフィルムは、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と貼り合わせた積層体の作成に有意なポリイミドフィルムであって、本発明のポリイミドフィルムを使用した積層体は、極小薄のデバイス構造体などに有効に使用でき、さらに必要に応じてこの無機基板を剥がすこともスムーズにでき、極薄の絶縁性、耐熱性、寸法安定性に優れた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、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などに有効である。線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ～

+15 ppm/°Cであり、かつ少なくとも一面がAFM法で観察したときに100 μm<sup>2</sup>当り2~100個の直径10~500 nmのクレーターを有するポリイミドフィルムは、無機層との積層体において適正な剥離強度を得ることが出来、かつこれらの積層体を使用しての金属化などの行程に耐え得る積層体にもなり、その後のパターン作成においても良好なパターンを得ることが出来る。

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

## 請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドのフィルムであって、線膨張係数（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも）が $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、少なくともフィルム片面においてAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有することを特徴とするポリイミドフィルム。
- [請求項2] フィルムの一面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有し、他の一面の平均表面粗さRaが1.0 nm～4.0 nmであることを特徴とする請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [請求項3] フィルムの両面においてAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有することを特徴とする請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [請求項4] フィルムの片面の平均表面粗さRaが0.2 nm～1.0 nmの平滑面であり、他の一方の面がAFM法で観察したときに $100 \mu\text{m}^2$ 当り2～100個の直径10～500 nmのクレーターを有することを特徴とする請求項1に記載のポリイミドフィルム。
- [請求項5] 芳香族ジアミン類がベンゾオキサゾール構造を70モル%以上含有する芳香族ジアミン類であり、芳香族テトラカルボン酸類がピロメリット酸残基を70モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸類である請求項1～4のいずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [請求項6] 芳香族ジアミン類がフェニレンジアミン構造を70モル%以上含有する芳香族ジアミン類であり、芳香族テトラカルボン酸類がビフェニルテトラカルボン酸構造を70モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸類である請求項1～4のいずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [請求項7] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得

られるポリイミドの前駆体溶液の一に平均粒子径 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を $0.05$ 質量%～ $50$ 質量%を含有させ、その溶液を使用して得たポリイミドフィルムの片面にプラズマ処理により、表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られることを特徴とする請求項2に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項8] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドの前駆体溶液の一に平均粒子径 $0.05 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を $0.05$ 質量%～ $50$ 質量%を含有させ、その溶液を使用して得たポリイミドフィルムの両面にプラズマ処理により、両表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その両面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られることを特徴とする請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項9] 芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸類との反応によって得られるポリイミドの前駆体溶液（a）に平均粒子径 $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を $0.05$ 質量%～ $50$ 質量%を含有させ、他のポリイミドの前駆体溶液（b）に平均粒子径 $0.03 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の滑材（粒子）を含有しないか又はその含有率が $0.01$ 質量%以下で含有するそれぞれ別の溶液を用いて製造した、滑材含有ポリイミド層（a層）と滑材を含有しないポリイミド層（b層）とが積層されたポリイミドフィルムを使用して、少なくとも該a層面にプラズマ処理により、該表面付近の滑材の少なくとも一部を表面に露出させ、その面を酸処理することによって、そのフィルム表面付近の滑材粒子の少なくとも一部を溶解除去して得られることを特徴とする請求項4に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項10] 少なくとも、無機物からなる基板とポリイミドフィルムから構成さ

れてなる積層体の製造方法であって、下記（１）～（４）の工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

（１）表面付近に無機フィラーを含有するポリイミドフィルムの少なくとも片面の表面をプラズマ処理する工程

（２）同フィルムの少なくとも片面を酸処理する工程、

（３）ポリイミドフィルムの少なくとも片面、無機物からなる基板の少なくとも片面のいずれか、または両方をカップリング剤処理する工程

（４）前記ポリイミドフィルムと前記無機物からなる基板を重ね合わせ、加圧加熱処理することにより接合する工程

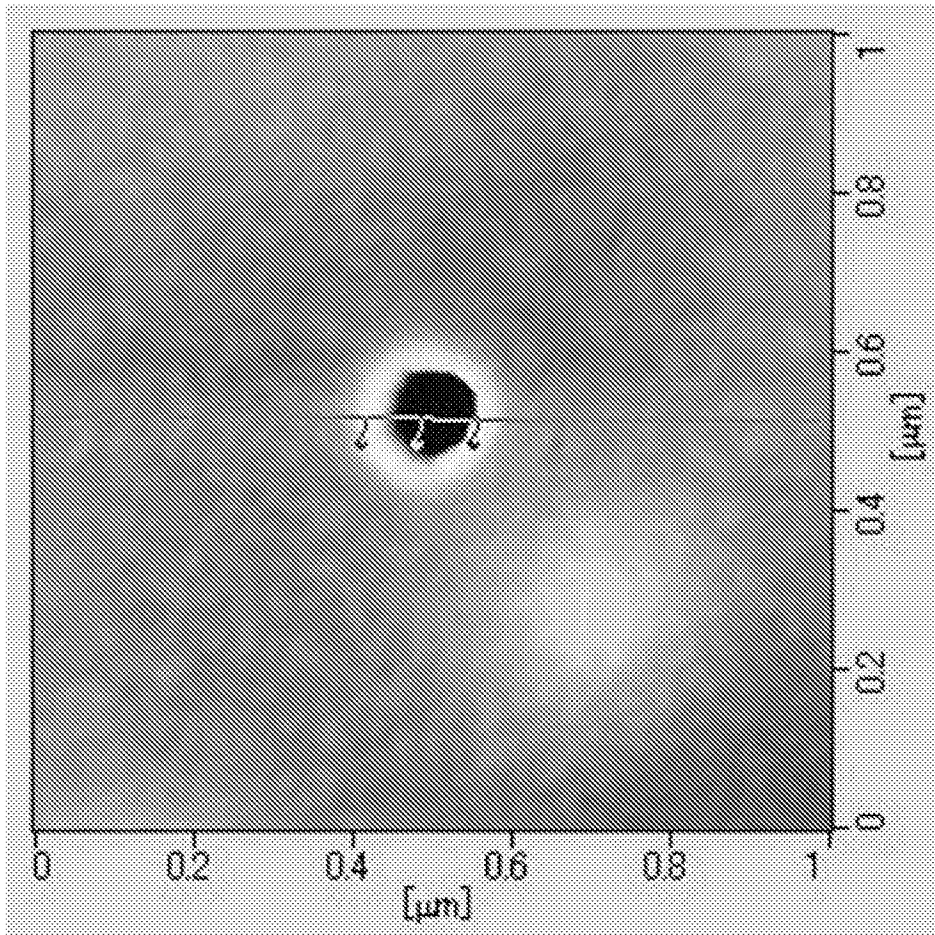
[請求項11] 前記プラズマ処理により、フィルム表面付近の無機フィラーの少なくとも一部を表面に露出させることを特徴とする請求項10に記載の積層体の製造方法。

[請求項12] 前記酸処理により、前記フィルム表面付近の無機フィラーの少なくとも一部が溶解除去されていることを特徴とする請求項10又は11に記載の積層体の製造方法。

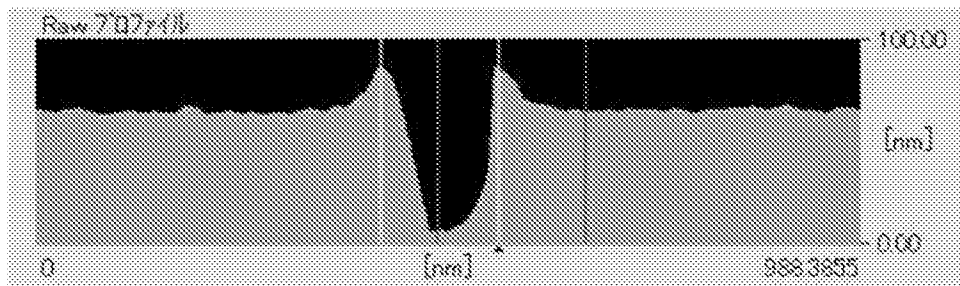
[請求項13] 前記加圧加熱処理を、ロールにて行うことを特徴とする請求項10から12のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[請求項14] 前記加圧加熱処理が真空下で行われることを特徴とする、請求項10から13のいずれかに記載の積層体の製造方法。

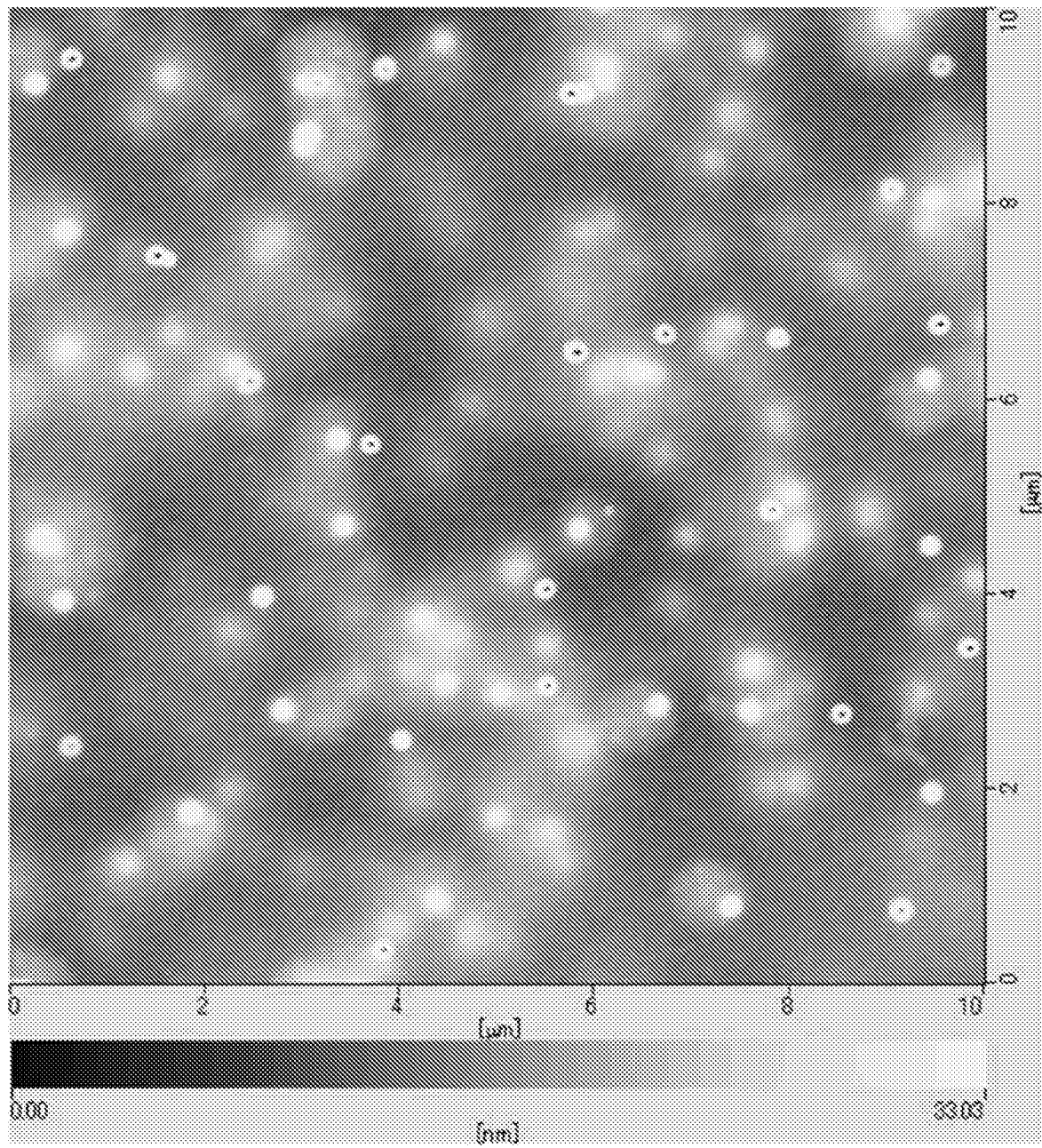
[図1]



[図2]

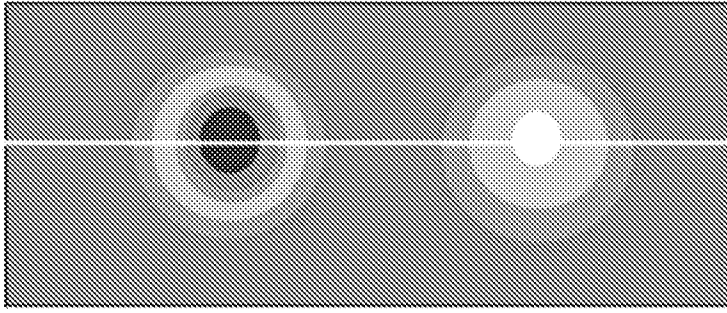


[図3]

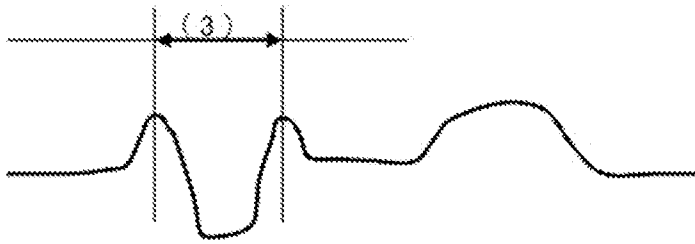




[図4]

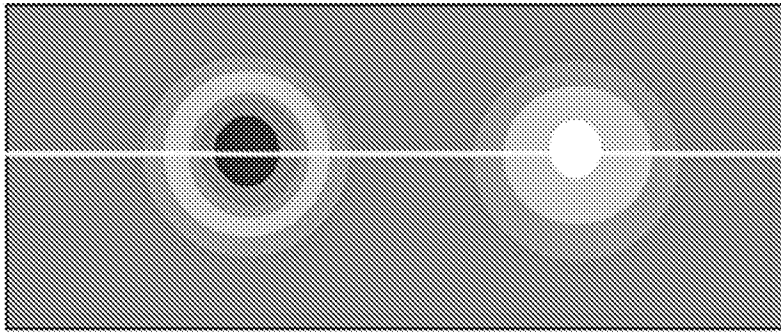


(1)

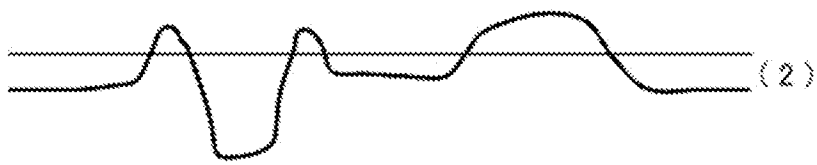


(2)

[図5]



(1)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073295

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/00(2006.01)i, B29C65/02(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B29K79/00  
(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n

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)

C08J7/00-02, 7/12-18, B32B

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2004-51972 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2006/093272 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 September 2006 (08.09.2006), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 8-259714 A (W.R. Grace & Co.-Conn.), 08 October 1996 (08.10.1996), entire text & WO 1996/028502 A1 & AU 5095696 A	1-14

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  
08 December, 2011 (08.12.11)

Date of mailing of the international search report  
20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/073295

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 8-150687 A (Industrial Technology Research Institute), 11 June 1996 (11.06.1996), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J7/00(2006.01)i, B29C65/02(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B29K79/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n

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. C08J7/00-02, 7/12-18, B32B

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
A	JP 2004-51972 A (積水化学工業株式会社) 2004.02.19, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2006/093272 A1 (株式会社村田製作所) 2006.09.08, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 8-259714 A (ダブリュー・アール・グレース・アンド・ カンパニーコーン) 1996.10.08, 全文 & WO 1996/028502 A1 & AU 5095696 A	1-14

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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.12.2011

国際調査報告の発送日

20.12.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 J

9 1 6 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 8-150687 A (インダストリアル・テクノロジー・リサーチ・インスティテュート) 1996.06.11, 全文 (ファミリーなし)	1-14