

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5429375号
(P5429375)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.		F I	
B 3 2 B 7/06	(2006.01)	B 3 2 B	7/06
B 3 2 B 27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34
C 0 8 G 73/10	(2006.01)	C 0 8 G	73/10
H 0 1 L 21/312	(2006.01)	H 0 1 L	21/312

請求項の数 10 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2012-520613 (P2012-520613)	(73) 特許権者	000003160
(86) (22) 出願日	平成24年4月13日 (2012.4.13)		東洋紡株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/060141		大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(87) 国際公開番号	W02012/141293	(72) 発明者	玉田 政宏
(87) 国際公開日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
審査請求日	平成25年5月29日 (2013.5.29)		績株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2011-91041 (P2011-91041)	(72) 発明者	土屋 俊之
(32) 優先日	平成23年4月15日 (2011.4.15)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		績株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2011-120413 (P2011-120413)	(72) 発明者	奥山 哲雄
(32) 優先日	平成23年5月30日 (2011.5.30)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		績株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2011-164326 (P2011-164326)	(72) 発明者	應矢 量之
(32) 優先日	平成23年7月27日 (2011.7.27)		滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体とその製造方法および、この積層体を用いたデバイス構造体の作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、無機層と樹脂層から構成されてなる積層体の製造方法であって、下記(1)~(3)の工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

(1) 無機層の少なくとも片面の表面をカップリング剤処理する工程

(2) 上記(1)の工程によりカップリング剤処理された無機層の少なくとも片面に、無機層と樹脂層の間の接着剥離強度は異なり表面粗さは略同一である良好接着部分と易剥離部分を形成するパターン化処理を行う工程

(3) 上記(2)の工程によりパターン化処理を施した無機層のカップリング剤処理面上に樹脂溶液あるいは、樹脂前駆体溶液を塗布して得られた塗布溶液層を乾燥、次いで熱処理し前記樹脂層を形成する工程

【請求項2】

前記パターン化処理は、カップリング剤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】

前記不活性化処理が、所定部分を被覆ないし遮蔽した上で行われる、プラスト処理、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一種以上の処理を行う請求項2に記載の積層体の製造方法。

【請求項4】

前記活性放射線処理が、UV照射処理である請求項3に記載の積層体の製造方法。

【請求項5】

前記樹脂層が、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からなる、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】

前記樹脂層が、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からなり、該芳香族ジアミン類の70モル%以上が少なくともベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン、ジアミノジフェニルエーテル構造を有する芳香族ジアミンおよびフェレンジアミン構造を有する芳香族ジアミンの1種以上から選択されてなる芳香族ジアミン類からなり、該芳香族テトラカルボン酸類のうち70モル%以上が少なくともピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物の1種以上から選択されてなる芳香族テトラカルボン酸類からなる請求項1～5のいずれかに記載の積層体の製造方法。

10

【請求項7】

無機層と樹脂層がカップリング剤処理層を介して積層されてなる積層体であって、前記無機層と前記樹脂層との間の剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分を有しており、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請求項1～6のいずれかに記載の製造方法により得られた積層体。

【請求項8】

前記易剥離部分における無機層と樹脂層との間の180度剥離強度が、良好接着部分で1N/cm以上であり、前記易剥離部分における無機層と樹脂層との間の180度剥離強度が、前記良好接着部分における無機層と樹脂層との間の180度剥離強度の50%以下である請求項7に記載の積層体。

20

【請求項9】

前記樹脂層の厚さが0.5μm～50μmであり、前記樹脂層の面方向の線膨張係数が、-5ppm/～+35ppm/である請求項7～8のいずれかに記載の積層体。

【請求項10】

樹脂層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って、無機層と樹脂層を有する請求項7～9のいずれかに記載の積層体を用い、該積層体の樹脂層上にデバイスを形成した後、前記積層体の易剥離部分の樹脂層に切り込みを入れて該樹脂層を前記無機層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。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂層と無機層から構成されてなる積層体の製造方法に関し、更に詳しくは、あらかじめ決めたパターン通りに、強く接着している部分と、容易に剥離できる部分を有する該積層体の製造方法である。更に詳しくは、本発明はポリイミド層を無機基板に一時的ないし半永久的に積層した積層体を積層する方法に関し、かかる積層体は、半導体素子、MEMS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、樹脂層表面に形成する際に有用である。

40

さらに、本発明にかかる積層体は耐熱性と絶縁性に優れた薄い樹脂層とそれとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された積層体であって、精緻な回路がマウント可能な、寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた積層体である。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、デバイス構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、センサー素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など機能素子の軽量化、小型化、薄膜化、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、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯

50

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は、従来、耐熱性を有し且つ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、センサー素子、MEMS素子、ディスプレイ素子などの機能素子を樹脂フィルム表面に形成するに当たっては、樹脂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、センサー産業、MEMS産業界、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、樹脂フィルムを、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樹脂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。

10

【0004】

従来、無機物からなる支持体への樹脂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)。しかしながら樹脂フィルムと無機物からなる支持基板との貼り合わせた積層体に所望の機能素子を形成する場合、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、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温度が高い場合には、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、樹脂フィルムに耐熱性が必要であることは勿論、樹脂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。

20

また、半導体薄膜のなかでもSiについては、線膨張係数が3ppm/程と非常に小さい、Siの薄膜を樹脂フィルム上に形成する場合、フィルム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。

30

【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樹脂フィルム、ガラス繊維強化エポキシが用いられる。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるので樹脂フィルムを薄くでき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層は、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ポリイミド層を使ったデバイスは未だ得られていない。

40

【0006】

引張弾性率を高くしたポリイミドフィルム層として、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2参照)。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3、特許文献4参照)。

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

50

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。

【0007】

また、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など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。しかも熱可塑性樹脂は、一般に線膨張係数が大きく、かつこの層を薄くすることには限界があることから、加熱を施した際の寸法安定性にも悪影響を与える傾向を有していた。

10

【0008】

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5）。しかし、剥離に際して接着剤層への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になる。UV照射処理によって樹脂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も有効であることが示されている（特許文献6）。しかし、この技術はあくまで樹脂フィルム同士の接着に関するものであり、カップリング剤自体のUV光照射による、接着剥離力制御を行ったものではない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-159935号公報

【特許文献2】特開平 06-056992号公報

【特許文献3】特表平 11-504369号公報

【特許文献4】特表平 11-505184号公報

【特許文献5】特開2009-260387号公報

【特許文献6】特開2008-19348号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記のような事情に着目してなされたものであり、その目的は、各種デバイスを積層するための基材とするための樹脂層と無機層との積層体であって、デバイス作成時の高温のプロセスでも剥がれる事無く、しかもポリイミド層上のデバイスを作成した後は容易に無機層から樹脂層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】

【0011】

本発明者らは鋭意検討した結果、無機基板の少なくとも一方の面に、カップリング剤処理を行い、次いで接着剥離強度は異なり表面粗さは略同一である良好接着部分と易剥離部分を形成するパターン化処理を施して、該パターン化処理をした面上に樹脂層を形成して無機層と樹脂層とを接着させれば、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接着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、デバイス付き樹脂フィルムを支持体から容易に剥がすことができること、さらに樹脂層として特定組成のポリイミドを用いることにより、耐熱性をより一層向上させることができ、またポリイミド層の寸法安定性が支持体に近くなるため積層体の反りや変形が小さくなるという利点も見出し、本発明を完成した。

40

【0012】

50

すなわち本発明は以下の構成からなる。

1．少なくとも、無機層と樹脂層から構成されてなる積層体の製造方法であって、下記(1)～(3)の工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

(1) 無機層の少なくとも片面の表面をカップリング剤処理する工程

(2) 上記(1)の工程によりカップリング剤処理された無機層の少なくとも片面に、無機層と樹脂層の間の接着剥離強度は異なり表面粗さは略同一である良好接着部分と易剥離部分を形成するパターン化処理を行う工程

(3) 上記(2)の工程によりパターン化した無機層のカップリング剤処理面上に樹脂溶液あるいは、樹脂前駆体溶液を塗布して得られた塗布溶液層を乾燥、次いで熱処理し前記樹脂層を形成する工程

10

2．前記パターン化処理は、カップリング剤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1．に記載の積層体の製造方法。

3．前記不活性化処理が、所定部分を被覆ないし遮蔽した上で行われる、プラスト処理、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一種以上の処理を行う2．に記載の積層体の製造方法。

4．前記活性放射線処理が、UV照射処理である3．に記載の積層体の製造方法。

5．前記樹脂層が、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からなる、1．～4．のいずれかに記載の積層体の製造方法。

6．前記樹脂層が、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からなり、該芳香族ジアミン類の70モル%以上が少なくともベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン、ジアミノジフェニルエーテル構造を有する芳香族ジアミンおよびフェニレンジアミン構造を有する芳香族ジアミンの1種以上から選択されてなる芳香族ジアミン類からなり、該芳香族テトラカルボン酸類のうち70モル%以上が少なくともピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の1種以上から選択されてなる芳香族テトラカルボン酸類からなる1．～5．のいずれかに記載の積層体の製造方法。

20

7．無機層と樹脂層がカップリング剤処理層を介して積層されてなる積層体であって、前記無機層と前記樹脂層との間の剥離強度が異なる良好接着部分と易剥離部分を有しており、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1．～6．のいずれかに記載の製造方法により得られた積層体。

30

8．前記易剥離部分における無機層と樹脂層との間の180度剥離強度が、良好接着部分で1N/cm以上であり、前記易剥離部分における無機層と樹脂層との間の180度剥離強度が、前記良好接着部分における無機層と樹脂層との間の180度剥離強度の50%以下である7．に記載の積層体。

9．前記樹脂層の厚さが0.5 μ m～50 μ mであり、前記樹脂層の面方向の線膨張係数が、-5ppm/～+35ppm/である7．～8．のいずれかに記載の積層体。

10．樹脂層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って、無機層と樹脂層を有する7．～9．のいずれかに記載の積層体を用い、該積層体の樹脂層上にデバイスを形成した後、前記積層体の易剥離部分の樹脂層に切り込みを入れて該樹脂層を前記無機層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。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明の製造方法で得られる積層体は、無機層(ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属等)の一面と、樹脂層とが、カップリング剤層を介して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、無機層と樹脂層の接着剥離強度が異なり良好接着部分と易剥離部分のポリイミド表面にパターンに従って分かれているので、樹脂層の上にデバイスを作製した後、易剥離部分の樹脂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樹脂層を得ることができる。

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樹脂層に回路などを形成で

50

きる。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も、薄い樹脂層であっても寸法安定性に優れた無機層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、樹脂層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る。

【0014】

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、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層を本発明のように無機層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。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】UV照射工程例1(1)無機層(2)無機層上にシランカップリング剤塗布乾燥してシランカップリング剤層形成(3)UV光を遮断するマスク設置後にUV照射処理(4)UV照射処理後に、UV光を遮断するマスクの除去(5)樹脂層の作製(6)樹脂フィルムのシランカップリング剤層UV照射処理部周辺の切断とガラスからの剥離

【図2】UV照射工程例2(1)無機層(2)無機層上にシランカップリング剤塗布乾燥してシランカップリング剤層形成(3)UV光を遮断するマスク設置後にUV照射処理(4)UV照射処理後に、UV光を遮断するマスクの除去(5)樹脂層の作製と回路配線作成(6)樹脂フィルムのシランカップリング剤層UV照射処理部周辺の切断とガラスからの剥離

20

【図3】パターン例

【図4】図4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(1)および上面図(2)である。

【図5】図5は、デバイス構造体の他の一例である表示装置(表示用パネル)を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(積層体)

30

本発明の積層体の製造方法は、少なくとも無機層と樹脂層から構成される積層体を製造する方法である。

【0017】

(無機層)

本発明における無機層は、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。

【0018】

40

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5ppm/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。

【0019】

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+C

50

aZrO₃+Al₂O₃、Crystallized glass+Al₂O₃、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz、BSG+Quartz、BSG+Al₂O₃、Pb+BSG+Al₂O₃、Glass-ceramic、ゼロデュア材などの基板用セラミックス、TiO₂、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、BaTi₄O₉、BaTiO₃、BaTi₄+CaZrO₃、BaSrCaZrTiO₃、Ba(TiZr)O₃、PMN-PTやPFN-PFWなどのキャパシター材料、PbNb₂O₆、Pb_{0.5}Be_{0.5}Nb₂O₆、PbTiO₃、BaTiO₃、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。

【0020】

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-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、GaInAs、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。

【0021】

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。

【0022】

前記無機層の平面部分は、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、ポリイミド層と無機層との剥離強度が不十分となる虞がある。

【0023】

(樹脂層)

本発明での樹脂層としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、全芳香族ポリエステル、メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、フッ素樹脂、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルケトンケトン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアリレートに例示される耐熱性樹脂から構成される樹脂層であることが好ましい。前記のような耐熱性に優れ、かつ強靱である樹脂材料を適用することができ、このうちポリイミドから構成される樹脂層であることがより好ましい。耐熱性を持ち、寸法安定性が求められることから、芳香環を持ち、極性の大きな連結基として、-CONH-、-COO-、-CO-、-SO- に例示される基を持つことがさらに好ましい。更には、高分子主鎖中に2重鎖構造を導入して剛直な棒状構造を持つことも耐熱、寸法安定の観点から好ましい。別の考え方として、3次元網目構造を有することも、耐熱性を向上させる手段となる。

【0024】

(ポリアミド酸)

本発明におけるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、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アミド酸であり、ポリイミドの前駆体となるものである。該ポリアミド酸は溶媒中で、芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボ

10

20

30

40

50

ン酸類とを反応させることにより得ることができる。

【0025】

(芳香族ジアミン類)

ポリアミド酸を構成する芳香族ジアミン類は、その70モル%以上(すなわち全芳香族ジアミン類の70モル%以上)が、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル構造を有する芳香族ジアミンおよびパラフェニレンジアミン構造を有する芳香族ジアミンの少なくとも1種以上から選択されてからなる芳香族ジアミン類であることが重要である。当該ジアミンを所定量使用することにより剛直な分子が高度に配向した高弾性率、低熱収縮、低線膨張係数でかつ高い耐熱性を有するポリイミド層を得ることができる。前記ジアミン類のうち、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミンを使用することが好ましい。

10

なお、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル構造を有する芳香族ジアミンおよびパラフェニレンジアミン構造を有する芳香族ジアミンの少なくとも1種が、芳香族ジアミン類の80モル%以上であることが好ましく、より好ましくは90モル%以上である。

【0026】

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。ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミンは、単独で用いてもよいし二種以上を併用してもよい。

【0027】

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-アミノオキサゾール)ベンゼン、2,6-(4,4'-ジアミノフェニル)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'-ジアミノフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール。

20

30

【0028】

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。

【0029】

ジアミノジフェニルエーテル構造を有する芳香族ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-オキシジアニリン)、3,3'-ジアミノジフェニルエーテルおよび3,4'-ジアミノジフェニルエーテルが挙げられ、特に4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

40

フェニレンジアミン構造を有する芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン(1,4-ジアミノベンゼン)、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミンが挙げられ、p-フェニレンジアミンが特に好ましい。

【0030】

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

50

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

10

20

【 0 0 3 1 】

< 芳香族テトラカルボン酸類 >

ポリアミド酸を構成する芳香族テトラカルボン酸類としては、特に制限はなく、ポリイミド合成に通常用いられる芳香族テトラカルボン酸またはこれらの酸無水物を用いることができる。芳香族テトラカルボン酸類が酸無水物で有る場合、分子内に無水物構造は 1 個であつてもよいし 2 個であつてもよいが、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。芳香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。

30

本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。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。これらのうち、ピロメリット酸二無水物またはビフェニルテトラカルボン酸二無水物のいずれか 1 種以上を、全芳香族テトラカルボン酸のうち 7 0 モル % 以上含有することが好ましい。

【 0 0 3 2 】

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] プロパン酸二無水物。

40

【 0 0 3 3 】

また、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物の芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などで置換された芳香族テトラカルボン酸二無水物等を使用してもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明では、ピロメリット酸二無水物、及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物の骨

50

格を有する芳香族テトラカルボン酸類とベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類、4,4' ジアミノジフェニルエーテル骨格を有する芳香族ジアミン類の組み合わせで得られるポリイミドを用いることが特に好ましい。なぜなら、上記の組み合わせのポリイミドを使用すると、ポリイミド積層体から反りの小さいポリイミドフィルムが得られるためである。このようなポリイミド積層体のポリイミド層の易剥離部分にデバイスを作製すると、剥離した際にポリイミドフィルム表面に作製したデバイスの破壊が見られない。

【0035】

上記の好ましい組成において、ビフェニルテトラカルボン酸は全芳香族テトラカルボン酸中の1~50mol%が好ましく、さらに好ましくは5~30mol%、最も好ましくは10~20mol%である。

【0036】

上記の好ましい組成において、4,4' ジアミノジフェニルエーテルは全芳香族ジアミン類中の1~60mol%の範囲が好ましく、さらに好ましくは5~30mol%、最も好ましくは10~30mol%である。

【0037】

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。

【0038】

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~120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(20)で、取り扱いやすさの点から、好ましくは1~1000Pa・sであり、より好ましくは3~600Pa・sである。

【0039】

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、本発明の分子末端封鎖のために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の末端封止剤を用いることが出来る。本発明で好ましく用いられるのは、無水フタル酸、無水マレイン酸、4-エチル無水フタル酸、4-フェニルエチル無水フタル酸、エチルアニリン、であり、無水マレイン酸の使用がより好ましい。末端封止剤の使用量は、モノマー成分1モル当たり0.001~1.0モル比である。

【0040】

本発明では更に、ポリイミド層の性能向上を目的として、ポリアミド酸溶液に消泡剤、レベリング剤、難燃剤、架橋剤、撻変剤、分散剤などの添加物を加えても良い。これら添加物は、その目的によって様々であり、特に限定されるものではない。また、添加方法、添加時期においても特に限定されるものではない。

【0041】

10

20

30

40

50

本発明ではポリイミド層の性能向上を目的として、ポリアミド酸溶液にフィラーを加えても良い。本発明におけるフィラーとは、体積平均粒子径が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 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。

【0042】

(カップリング剤)

本発明におけるカップリング剤とは、無機層と樹脂層との間に物理的ないし化学的に介在し、両者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。

10

【0043】

カップリング剤層とはカップリング剤処理により形成される主としてカップリング剤で構成される層を意味する。カップリング剤層は、本発明における無機層、ポリイミド層、ならびに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る。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。厚さは好ましくは $0.1 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、より好ましくは $0.3 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $1 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ 、最も好ましくは $1 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ である。また、極力カップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、 5 nm 以下も可能である。ただし、 1 nm 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、 1 nm 以上が好ましい。

20

カップリング剤層の厚さは、エリブソメトリー法、ないし、塗布時のカップリング剤溶液の濃度と塗布量から計算的に求めることができる値である。

【0044】

カップリング剤は特に限定されるものではないが、アミノ基或はエポキシ基を持った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、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。

30

40

【0045】

50

本発明で用いることのできるカップリング剤としては、上記のほかに、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、11 -アミノ - 1 - ウンデセンチオール、11 -メルカプトウンデシルホスホン酸、11 -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、11 -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 - 11 -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 - 11 -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、n - プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、2 -シアノエチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、n - オクチルトリクロロシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、n - オクチルトリメトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルトリクロロシラン、トリアセトキシメチルシラン、トリクロロヘキシルシラン、トリクロロメチルシラン、トリクロロオクタデシルシラン、トリクロロプロピルシラン、トリクロロテトラデシルシラン、トリメトキシプロピルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス(2 -メトキシエトキシ)シラン、トリクロロ - 2 -シアノエチルシラン、ジエトキシ(3 -グリシジルオキシプロピル)メチルシラン、3 -グリシジルオキシプロピル(ジメトキシ)メチルシラン、3 -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、2, 3 -ブタンジチオール、1 -ブタンチオール、2 -ブタンチオール、シクロヘキサチオール、シクロペンタンチオール、1 -デカンチオール、1 -ドデカンチオール、3 -メルカプトプロピオン酸 - 2 -エチルヘキシル、3 -メルカプトプロピオン酸エチル、1 -ヘブタンチオール、1 -ヘキサデカンチオール、ヘキシルメルカプタン、イソアミルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、3 -メルカプトプロピオン酸、3 -メルカプトプロピオン酸 - 3 -メトキシブチル、2 -メチル - 1 -ブタンチオール、1 -オクタデカンチオール、1 -オクタンチオール、1 -ペンタデカンチオール、1 -ペンタンチオール、1 -プロパンチオール、1 -テトラデカンチオール、1 -ウンデカンチオール、1 - (12 -メルカプトドデシル)イミダゾール、1 - (11 -メルカプトウンデシル)イミダゾール、1 - (10 -メルカプトデシル)イミダゾール、1 - (16 -メルカプトヘキサデシル)イミダゾール、1 - (17 -メルカプトヘプタデシル)イミダゾール、1 - (15 -メルカプト)ドデカン酸、1 - (11 -メルカプト)ウンデカン酸、1 - (10 -メルカプト)デカン酸などを使用することもできる。

【0046】

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

10

20

30

40

50

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。

【0047】

(カップリング剤処理)

本発明におけるカップリング剤処理とは、無機層の表面にカップリング剤を存在せしめる処理であり、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、無機層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無機層を浸漬した後に乾燥し熱処理する方法、樹脂溶液ないし溶融樹脂中に添加し、樹脂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。

カップリング剤もしくはその希釈液の塗布方法としては、従来公知の方法を採用すればよい。また例えば、凸版材料凹版材料などの印刷用版材のような転写媒体、ないし「はんこ」にカップリング剤もしくはその希釈液を付着させてそれを転写した後、スピコートで全面に拡散させる方法、インクジェットによりカップリング剤もしくはその希釈液を全面印刷する方法、その他の既存の印刷手法を利用する方法を採用してもよい。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。

【0048】

(パターン化処理)

本発明におけるパターン化処理とは、カップリング剤処理層表面に、無機層とポリイミド層との接着強度は異なり表面粗さが略同一である、良好接着部分と易剥離部分を形成する処理をさす。

パターン化処理の一例としては、カップリング剤処理により形成される厚さ数nmから10nmというごく薄いカップリング処理層において、接着剥離強度が高い良好接着部分と、接着剥離強度が低い易剥離部分との2通りの領域を意図したパターンで形成する。好ましくはこの良好接着部分と易剥離部分とは、表面粗さは略同一である。

パターン化処理の手段としては、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又は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ことが好ましい。これにより、支持体と樹脂層の間の剥離強度(接着剥離強度)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。本発明においては、カップリング処理層の一部に不活性化処理を施すことが、より好ましい。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キングすること、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。

なお、表面粗さが略同一であるとは、良好接着部分の平均表面粗さ(Ra1)と易剥離部分における平均表面粗さ(Ra2)の測定値が、以下の式(1)を満足するものをさす。

$$|Ra1 - Ra2| \div Ra1 \times 100 \leq 50 \quad (1)$$

【0049】

カップリング剤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してもよいし、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してもよい。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。エッチングの手法としては薬液を用いるウェットエッチング、活性ガスやプラズマなどを用いるドライエッチングのいずれを用いてもよい。

【0050】

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。

10

【0051】

前記不活性処理としては、プラスト処理、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、薬液処理からなる群より選択される少なくとも一種以上の処理を使用することが出来る。

【0052】

前記プラスト処理とは、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プラスト処理を使用することが好ましい。

20

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对象物を暴露するか、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。

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对象物を暴露するか、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。

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中对象物を暴露するか、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。

30

【0053】

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。

前記活性ガス処理とは、カップリング剤処理層に化学的、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暴露する処理を云う。前記薬液処理とは、カップリング剤処理層に化学的、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暴露する処理を云う。

40

【0054】

本発明に於いて特に生産性の観点からは、このような処理の内、活性放射線とマスクを組み合わせた方法を、ないし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処理であれば、無機層がとしてUV透過性を有するものを選択する場合には、

50

無機層のカップリング剤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。

【0055】

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無機層を入れてUV光を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、更に好ましくは200nm以下の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、無機カップリング剤処理層に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に工夫を要する。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。

【0056】

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以下がガラス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。UV光の照射時間が長くなると、生産性が低下する虞があり、逆に短すぎると、より高強度の光源が必要となったり、照射時間のコントロールに精度が要求されることになるので、好ましくない。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。

【0057】

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ありえる。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遮蔽物でカップリング剤処理層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。

【0058】

UV照射処理に使える光源としては、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、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。

【0059】

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、無機層と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、無機層と樹脂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、-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。

10

【0060】

(応用)

本発明での応用例として、樹脂積層体中の樹脂層または積層体の膜厚方向に貫通する孔部分を設けて非樹脂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。

【0061】

以下、ポリイミド系樹脂を用いる場合について例示する。

20

(ポリイミド層の製造方法)

ポリイミド層は、パターン化処理を施したカップリング剤処理面上にポリアミド酸溶液を塗布し、乾燥後に加熱ないし化学処理によりイミド化してポリイミド層とすることで得られる。または、溶剤可溶性ポリイミド樹脂の場合は、パターン化処理を施したカップリング剤処理面上にポリイミド樹脂溶液を塗布し、乾燥してポリイミド層とすることで得られる。また、部分的にはイミド化が完了していないポリアミド酸溶液と溶剤可溶性ポリイミド樹脂の混合状態から乾燥と一部のイミド化を進めるといった、中間的な原料を使ってポリイミド層を形成してもよい。

【0062】

ポリアミド酸溶液またはポリイミド樹脂溶液の塗布は、例えば、スピンコート、ドクターブレード、アプリケーター、コンマコーター、スクリーン印刷法、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スリットコート、リバースコート、ディップコート等の手段により行うが、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。

30

【0063】

前記の塗布手段により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。処理時間は5分 ~ 3時間が好ましく、15分 ~ 2時間がさらに好ましい。乾燥後の残溶媒量は25% ~ 50%であることが好ましく、35% ~ 45%であることがさらに好ましい。

【0064】

乾燥後のポリアミド酸を加熱してポリイミド層を作製する際の加熱温度は、150 ~ 500 が好ましく、300 ~ 450 がさらに好ましい。加熱時間は0.05 ~ 10時間が好ましい。加熱処理は通常、段階的または連続的に昇温しながら行う。昇温速度は好ましく20 /分以下であり、さらに好ましくは10 /分以下であり、特に好ましくは5 /分以下である。また、昇温速度は0.5 /分以上が最も好ましい。

40

【0065】

加熱によるイミド化を連続的に昇温しながら行う場合、100 から昇温速度0.5 ~ 20 /分で最高到達温度150 ~ 500 まで連続的に昇温させ、最高到達温度で0.1分 ~ 120分保持する条件が好ましい。より好ましくは、昇温速度が1 ~ 10 /分、最高到達温度が300 ~ 480 、最高到達温度での保持時間が1 ~ 60分であ

50

り、最も好ましくは、昇温速度が2 ~ 5 /分、最高到達温度が400 ~ 450、最高到達温度での保持時間が5 ~ 30分である。なお、ここでは便宜上、乾燥工程とイミド化工程を分けて説明したが、実際には乾燥とイミド化は同時並行的に進行する。比較的低温の乾燥工程では乾燥が支配的に、比較的高温のイミド化工程ではイミド化反応が支配的に進行する。乾燥工程とイミド化工程を分けず、連続した熱処理として行うことは工業生産的には好ましい態様である。

【0066】

加熱による乾燥、及びイミド化における昇温条件については、80 で30分、ついで100 で90分の乾燥の後、400 まで5 /分の昇温速度で上昇させ、400 で5分間保持することが特に好ましい。

10

【0067】

本発明において樹脂層として溶剤可溶型のポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などを用いる場合において、樹脂溶液を塗布した後の乾燥温度としては、150 ~ 380 が好ましく、185 ~ 330 がさらに好ましい。加熱時間は0.05 ~ 10時間が好ましい。加熱処理は通常、段階的または連続的に昇温しながら行う。昇温速度は好ましく20 /分以下であり、さらに好ましくは10 /分以下であり、最も特に好ましくは5 /分以下である。また、昇温速度は0.5 /分以上が最も好ましい。

また、本発明において樹脂層としてポリイミド系樹脂以外の溶剤可溶型の樹脂を用いる場合においては、用いる溶剤の沸点 + 150 を越えない範囲の温度、好ましくは沸点 + 120 を越えない範囲の温度にて乾燥、熱処理することが好ましい。乾燥時間については少なくとも樹脂層の残存溶剤量が0.5質量%以下となるように適宜選択することが好ましい。

20

本発明において樹脂層として熱可塑性の樹脂材料を用いる場合においては、樹脂材料を融点ないし軟化温度より35 以上高い温度で溶融し、溶融状態で無機基板上に塗布し、室温まで20 /分より遅い速度で冷却することが好ましい。溶融時の温度がこの範囲に充たないと、塗布ムラが生じやすい。溶融温度の上限は特に設けられないが、300 以下、または融点ないし軟化温度より200 高い温度を超えないことが好ましい。この温度を超えると樹脂材料の劣化が顕著になり、できあがった製品の機械的強度が不十分となる場合がある。

【0068】

本発明におけるポリイミド層の30 から300 の間の平均の線膨張係数は、好ましくは、-5 ppm / ~ +35 ppm / であり、より好ましくは-5 ppm / ~ +20 ppm / であり、さらに好ましくは-2 ppm / ~ +12 ppm / であり、特に好ましくは+0 ppm / ~ +10 ppm / であり、最も好ましくは+1 ppm / ~ +8 ppm / である。この範囲から外れると、無機基板との線膨張係数の大きさの差が大きくなる為、熱を加えるプロセス中にポリイミド層と無機層が剥がれ易くなるおそれがある。なお、金属やセラミックスではこの線膨張係数は温度範囲で変化がない事が多いが、ポリイミド層では温度範囲でCTEが変化する事がある。したがって、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。例えば、本発明においてはポリイミドフィルムの線膨張係数は30 から300 の間の平均の値を用いているが、用途によって注目する温度範囲は変わり、高温でのプロセスを考慮して、30 から400 の範囲を調べる場合、100 から400 の範囲の場合もあり、リフロープロセスを念頭において、50 から280 の範囲を調べる場合、使用温度範囲として-50 から150 の範囲を重視する場合もありえる。

30

40

【0069】

本発明におけるポリイミド層の厚さは、特に限定されるものではないが、0.5 μm ~ 50 μmが好ましく、より好ましくは、1 μm ~ 40 μmであり、更に好ましくは5 μm ~ 30 μmであり、最も好ましくは7 ~ 15 μmである。これらのポリイミド層の厚さ斑も20%以下であることが好ましい。0.5 μm以下では、厚さの制御が困難であり、無

50

機層から剥がす事が困難となる。50 μm 以上では、ポリイミド層形成が困難であり、かつ、剥がすときに、該ポリイミド層の折れ曲がりなどがおきやすい。前記範囲の厚さを持ったポリイミド層とすることで、センサーなどの素子の高性能化や電子部品の軽小短薄化に大きく貢献できる。

【0070】

ポリイミド層の作製の際に、閉環触媒を用いても良い。本発明で使用される閉環触媒の具体例としては、安息香酸などの芳香族カルボン酸、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン、イソキノリン、ピリジン、ベータピコリンなどの複素環式第3級アミンなどが挙げられるが、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンを使用することが好ましい。閉環触媒の含有量は、閉環触媒の含有量(モル)/前駆体であるポリアミド酸中の含有量(モル)が0.01~10.00となる範囲が好ましい。

10

【0071】

ポリイミド層の作製の際に、脱水剤を用いても良い。例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などの脂肪族カルボン酸無水物、及び無水安息香酸などの芳香族カルボン酸無水物などが挙げられるが、効率よく脱水できるものであれば、特にこれらに限定されない。脱水剤の含有量は、脱水剤の含有量(モル)/ポリアミド酸の含有量(モル)が0.01~10.00となる範囲が好ましい。

【0072】

(積層体)

本発明の積層体は、無機層とポリイミド層とがカップリング剤処理層を介して積層される積層体であり、前記無機層と前記ポリイミド層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、しかもポリイミド層上にデバイスを作製した後は容易に無機層からポリイミド層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、無機層、カップリング剤処理層、ポリイミド層等の詳細については、上述した通りである。

20

【0073】

本発明における良好接着部分とは、例えばUV照射の有無によって表面の性質を変えることによって、無機層とポリイミド層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、例えばUV照射の有無によって表面の性質を変えることによって、無機層とポリイミド層の剥離強度が弱い部分を指す。

30

【0074】

本発明において、無機層とポリイミド層との間の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50%以下であることが好ましく、より好ましくは30%以下、特に好ましくは、20%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、0.60 N/cm以上であることが好ましく、より好ましくは1.0 N/cm以上、さらに好ましくは2.0 N/cm以上、特に好ましくは3.0 N/cm以上であり、上限値は特に限定されるものではないが、8 N/cm以下程度である。前記易剥離部分の180度剥離強度は、前述の良好接着部分に対する比率を満足すればよいが、1.5 N/cm以下であることが好ましく、より好ましくは1.0 N/cm以下、さらに好ましくは0.50 N/cm以下、特に好ましくは0.40 N/cm以下がより好ましく、最も好ましくは0.2 N/cm以下である。また、下限値は0.01 N/cm以上であることが好ましい。

40

ここで易剥離部分の180度剥離強度の下限は、ポリイミド層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。

【0075】

50

本発明の積層体においては、無機層とポリイミド層との間には、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。そして無機層とポリイミド層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。

【0076】

(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。

【0077】

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、刃物などの切断具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。例えば、上述した方法を採用するにあたり、切削具に超音波を重畳させたり、往復動作や上下動作などを付け加えて切削性能を向上させる等の手法を適宜採用することもできる。

【0078】

前記積層体の易剥離部分のポリイミド層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、良好接着部分の巾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層を減らすことができ、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。

本発明では、積層体のポリイミドフィルムのみに入り込みを入れて剥がすため、積層体の無機層部分については再利用が可能となる。

【0079】

ポリイミド層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層の切り込み部分の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層の切り込み部分の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層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。

【0080】

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

10

20

30

40

50

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、無機層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。補強部材としては、別途粘着剤付き高分子フィルムを接着あるいは粘着する方法などが例示できる。粘着剤付き高分子フィルムは、例えばPETフィルムが挙げられるが、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、該ポリイミドフィルムより耐熱性の制約は少なく、さまざまな高分子フィルムが選択しうる。また例えば、本発明の積層体の易剥離部分のみに補強部材として粘着剤付きPETフィルムを貼り付けておき、この粘着剤付きPETフィルムが貼りついた状態で易剥離部分に切り込みを入れてデバイス付きのポリイミド層を剥がすようにしてもよいし、本発明の積層体全体に補強部材として粘着剤付きPETフィルムを貼り付けておき、該積層体の易剥離部分に切り込みを入れて粘着剤付きPETフィルムが貼りついた状態でデバイス付きのポリイミド層を剥がすようにしてもよい。

10

【0081】

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、前述の高分子フィルムの他に、極薄ガラス、SUS、などが例示できる。高分子フィルムを使うことで、デバイスの軽量性が保たれる利点があり、透明性と各種加工性、割れにくいことが利点としてある。極薄ガラスを使うことで、ガスバリア性、対薬品安定性、透明性が得られることが利点としてある。SUSを使うことで、電氣的にシールドできる点、割れにくいことが利点としてある。

20

【0082】

本発明において、基材であるポリイミド層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。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。

30

【0083】

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層を基材とし、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。

40

【0084】

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、ポリイミド層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、3

50

0 ~ 1000 nm程度である。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法を採用してもよい。

【0085】

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CuInSe₂（CIS）膜、またはこれにGaを固溶したCu（In, Ga）Se₂（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

10

【0086】

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。

20

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。

【0087】

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、SiH₄にフォスフィン（PH₃）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20 nmのa-Si（n層）を形成し、続いてSiH₄ガスのみで約500 nmのa-Si（i層）を形成し、続いてSiH₄にジボラン（B₂H₆）を添加して約10 nmのp-Si（p層）を形成することができる。

30

【0088】

光電変換層を挟む一対の電極層のうち、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、In₂O₃、SnO₂、ZnO、Cd₂SnO₄、ITO（In₂O₃にSnを添加したもの）などの酸化物半導体系の材料を好ましく用いることができる。

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

40

【0089】

前記薄膜トランジスター（TFET）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

50

ではないものを含む。Si を使っても、微結晶シリコン T F T、高温ポリシリコン T F T、低温ポリシリコン T F T、そして酸化物半導体 T F T、有機半導体 T F T などを含む。

【 0 0 9 0 】

前記 M E M S 素子とは、M E M S 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、L S I 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、M E M S ジャイロセンサー、R F M E M S 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。

【 0 0 9 1 】

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。

【 0 0 9 2 】

本発明における、積層体のポリイミド層と無機層との良好接着部分の180度剥離強度は1 N / c m 以上が好ましく、2 N / c m 以上がさらに好ましい。また、易剥離部分の180度剥離強度は良好接着部分の50%以下であることが好ましく、30%以下がさらに好ましい。また、易剥離部分の180度剥離強度の値としては1 N / c m 以下より好ましくは0.5 N / c m、更に好ましくは0.05 N / c m 以下であるが、0.01 N / c m 以上はあることが好ましい。あまり接着力が弱いと、膜浮きの原因となりやすい。

【 0 0 9 3 】

以上、本発明の具体的態様として樹脂層にポリイミド系樹脂を用いた場合について例示してきたが、本発明においては、樹脂層はポリイミドに限定されることなく先に述べた様々な樹脂を用いて適用することが出来る。

【 0 0 9 4 】

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

10

20

30

40

50

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。

【実施例】

【 0 0 9 5 】

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の通りである。

1 . ポリアミド酸又はポリイミドの還元粘度 (s p / C)

ポリマー濃度が 0 . 2 g / d l となるように N - メチル - 2 - ピロリドン (又は、N , N - ジメチルアセトアミド) に溶解した溶液をウベローデ型の粘度管により 3 0 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 . ポリアミド酸溶液又はポリイミド溶液の溶液粘度

E 型粘度計 (東機産業株式会社製

R E 1 0 5 U 型) を用いて、2 0 で測定した。

3 . 樹脂層などの厚さ

マイクロメーター (ファインリ्यूフ社製、ミリトロン 1 2 4 5 D) を用いて測定した。

。

4 . 樹脂層反り測定

測定対象の樹脂層を 2 0 m m x 2 0 m m に切り出し、アルミホイル上に置き静電気を除去した。その後、平坦なガラス板上にフィルムを乗せ、4 端のガラス板からの距離を定規で測定しそれらの平均を取ることで樹脂層の反りとした。

【 0 0 9 6 】

5 . 1 8 0 度剥離強度

(1) 不活性化処理を行わない部分の剥離強度

無機層に所定のカップリング剤処理を行い、不活性化処理は行わずにポリイミド層を形成し、下記の手法に従って 1 8 0 度剥離強度を測定した。

(2) 不活性化部の剥離強度

無機層に所定のカップリング剤処理を行い、さらに不活性化処理を行った後にポリイミド層を形成し、下記の手法に従って 1 8 0 度剥離強度を測定した。

必要に応じて所定の処理を行った無機層 (一辺 1 0 0 m m の正方形) に、ポリアミド酸溶液をアプリケーションを用いてポリイミド層の膜厚が 2 5 μ m となるようにギャップ調整して、無機層の端から 1 0 m m 程度が余白となるように塗布し、マッフル炉にて窒素ガス雰囲気下、8 0 で 3 0 分、ついで 2 / 分で 1 0 0 まで昇温し、1 0 0 で 9 0 分保持することで乾燥を行い、さらに 5 / 分の昇温速度で 1 0 0 から 4 0 0 に昇温して、4 0 0 で、5 分温度を維持してポリアミド酸溶液をイミド化し、ポリイミド層 / 無機層からなる積層体を得て試料とした。試料のポリイミド層にニッカン工業製接着剤シート S A F W を重ね、更にその上に、大き目の市販ポリイミドフィルム 2 5 μ m 厚のものを重ねて 1 0 0 にてロールラミネート後に、1 6 0 1 時間のプレスを行い、室温冷却の後に S A F W を挟んだ両側の市販ポリイミドフィルムと無機層樹脂層積層体とを市販ポリイミドフィルムが 1 8 0 度折れ曲がる側として、JIS C6471 の 180 度剥離法に従って、N = 5 の測定を行い平均値を測定値とした。

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

なお、8 N / cm付近で市販ポリイミド層とSAFWの界面剥離或は、SAFWの材料破壊との混合破壊が起きる為、無機層とポリイミド層の剥離強度はそれ以上とのみ推定できる。

【0097】

6. 樹脂層の線膨張係数 (CTE)

10

測定対象の樹脂層を無機基板より剥離したものを、下記条件にて伸縮率を測定し、30 ~ 45、45 ~ 60、...と15の間隔での伸縮率 / 温度を測定し、この測定を300まで行い、全測定値の平均値を線膨張係数 (CTE) として算出した。

機器名 ; MACサイエンス社製TMA4000S
 試料長さ ; 20 mm
 試料幅 ; 2 mm
 昇温開始温度 ; 25
 昇温終了温度 ; 400
 昇温速度 ; 5 / min
 雰囲気 ; アルゴン
 初荷重 ; 34.5 g / mm²

20

7. カップリング剤処理層厚さ

カップリング剤処理層 (SC層) 厚さは、洗浄したシリコンウェハ上に作成したカップリング剤処理層の膜厚について、エリブソメトリー法にて、分光エリブソメータ (Photall社製「FE-5000」) 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Si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。

30

反射角度範囲 ; 45°から80°
 波長範囲 ; 250 nmから800 nm
 波長分解能 ; 1.25 nm
 スポット径 ; 1 mm
 tan ; 測定精度 ± 0.01
 cos ; 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 ; 250 nm ~ 800 nm

40

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、

$$n = C3 / 4 + C2 / 2 + C1$$

$$k = C6 / 4 + C5 / 2 + C4$$

の式で波長依存C1 ~ C6を求めた。

【0098】

8. 表面組成比測定

表面組成比測定は、X線光電子分光分析 (ESCA) にて行い、測定装置はアルバック

50

・ファイ社製 ESCA 5801MC を使用したて下記条件で行った。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ス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して測定を行った。測定前にサンプル表面にイオンを照射して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 線

光電子脱出角度： 45°

分析径： 800 μm

パスエネルギー： 29.35 eV (ナロスキャン)、

187.75 eV (全元素スキャン)

ステップ： 0.125 eV (ナロスキャン)、

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

10

9. 無機層表面の表面粗さ Ra

無機層表面 (カップリング処理層表面) の表面粗さ Ra (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 μm 四方とし、測定分解能は 512×512 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その他の平坦化処理 (例えばフラット処理) を使用し、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。

20

【0099】

[合成例 1]

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 (DAMBO) を 574 質量部、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を 9900 質量部導入し、完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) を 501 質量部、末端封止剤としてマレイン酸無水物 (MA) を 50 質量部となるように導入し、25 の反応温度で 96 時間攪拌すると、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 A を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 1 に示す。

30

[合成例 2]

合成例 1 と同様の手順に従って、4 - 4' オキシジアニリン (ODA) を 493 質量部、NMP を 9000 質量部、PMDA を 483 質量部、MA を 48 質量部導入し、120 時間攪拌することで、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 B を得た。

[合成例 3]

合成例 1 と同様の手順に従って、パラフェニレンジアミン (PDA) を 268 質量部、NMP を 8550 質量部、3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を 659 質量部、MA を 48.6 質量部導入し、120 時間攪拌することで、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 C を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 1 に示す。

40

[合成例 4]

合成例 1 と同様の手順に従って、パラフェニレンジアミン (PDA) を 133 質量部、4 - 4' オキシジアニリン (ODA) を 246 質量部、NMP を 8550 質量部、PMDA を 483 質量部、MA を 48 質量部導入し、120 時間攪拌することで、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 D を得た。

[合成例 5]

50

(エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物の製造)

攪拌機、分水器、温度計および窒素ガス導入管を備えた反応装置に、グリシドール200質量部およびテトラメトキシシラン部分縮合物(多摩化学(株)製、メチルシリケート51、Si平均個数4)1280質量部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90に昇温した後、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.3質量部を加え、反応させた。反応中、分水器を使って生成したメタノールを約90g留去した時点で冷却した。ついで、13kPaで約10分間、系内残存メタノール約10gを減圧除去し、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物を得た。

(シラン変性ポリアミド酸樹脂組成物の製造)

合成例4のポリアミド酸900質量部を80まで昇温し、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物26質量部と触媒として2-メチルイミダゾール0.15質量部を加え、80で4時間、反応した。室温まで冷却し、シラン変性ポリアミド酸溶液Eを得た。仕込み時の(エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)のエポキシ基の当量)/(ポリアミド酸に使用したテトラカルボン酸類のカルボン酸基の当量)=0.07。

【0100】

[合成例6]

乾燥窒素雰囲気中で、3,6-ジフェニル-ピロメリット酸無水物(DPPMDA)333質量部及び2,2'-ビス(ピフェニル)ベンジジン(BPBz)489質量部、末端封止剤としてマレイン酸無水物(MA)を10質量部をm-クレゾールに溶解し、4質量%の溶液とした。これを2時間室温で攪拌した後、イソキノリンを触媒として加え、窒素気流下、200で30分攪拌してポリイミド溶液とした。ポリイミド溶液を2-プロパノール中に再沈して黄色の粉状ポリマーを得た。得られたポリマーを2-プロパノールで洗浄、乾燥後N-メチル-2-ピロリドンに加熱溶解し、樹脂濃度10質量%のポリイミド溶液Fを得た。

[合成例7]

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、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とブチラクトンの50:50体積比率の混合溶液を8mL導入し、ビス(4-アミノフェニル)テレフタレート(BAPT)0.888g(2.55mmol)を完全に溶解させた後、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物(CBDA)0.500g(2.55mmol)を混合して攪拌したところ数分で激しく増粘したため、上記混合溶媒4mlで希釈して、更に1時間攪拌して、透明で黄色で粘調なポリアミド酸溶液Gを得た。この樹脂濃度は10wt%、溶液粘度は57Pa·s、還元粘度1.8dL/gであった。

[合成例8]

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5mmol(1.6012g)をモレキュラーシーブス4Aで十分に脱水したN,N-ジメチルアセトアミド15mLに溶解した後、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末5mmol(1.1208g)徐々に加えた。室温で48時間攪拌し透明で薄黄色で粘調なポリアミド酸溶液Hを得た。この樹脂濃度は15wt%、溶液粘度は52Pa·s、還元粘度1.73dL/gであった。

[合成例9]

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(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP)411質量部、N-メチル-2-ピロリドン750質量部、トリエチルアミン5.08質量部を加え、攪拌して溶液とした。

これに1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物(HPMDA)202質量部、ピロメリット酸二無水物21.8質量部、NMP204質量部を加えた後、マントルヒーターで200まで30分かけて加熱し、留去物を除去しつつ、200で5時間

10

20

30

40

50

保持した。

N,N-ジメチルアセトアミド1440質量部を添加後、130 で30分攪拌して均一溶液としてから100 まで空冷することにより、ポリイミド溶液Iを得た。この溶液の樹脂濃度は20wt%、溶液粘度は200Pa・s、還元粘度は1.11dL/gであった。

【0101】

(ポリアミド酸溶液)

【表1】

		合成例1	合成例2	合成例3
	単位			
ポリアミド酸溶液組成 (内はモル比)	芳香族ジアミン類	DAMBO (10)	ODA (10)	PDA (10)
	芳香族テトラカルボン酸無水物類	PMDA (9)	PMDA (9)	BPDA (9)
	末端封止剤	MA (2)	MA (2)	MA (2)
	溶剤	NMP	NMP	NMP
樹脂濃度	wt%	10	10	10
溶液粘度	Pa・s	17	15	23
還元粘度	dL/g	2.2	2.1	2.3
名称		ポリアミド酸溶液A	ポリアミド酸溶液B	ポリアミド酸溶液C

10

20

【0102】

(ポリアミド酸溶液、ポリイミド溶液)

【表 2】

		単位	合成例 4	合成例 5	合成例 6
ポリアミド酸溶液組成 () 内はモル比	芳香族ジアミン類		PDA (5)	PDA (5)	BPBz (10)
			ODA (5)	ODA (5)	
	芳香族テトラカルボン酸無水物類		PMDA (9)	PMDA (9)	DPPMDA (9)
			—	—	—
	末端封止剤		MA (2)	MA (2)	MA (2)
その他			エポキシ基含有アルコキシシラン (0.6当量)	(1)	
溶剤		NMP	NMP	NMP	
樹脂濃度	w t %	10	10	10	
溶液粘度	P a · s	25	50	90	
還元粘度	d L / g	2.3	2.3	1.4	
名称		ポリアミド酸溶液D	ポリアミド酸溶液E	ポリイミド溶液F	

10

20

【 0 1 0 3 】

[合成例 10]

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 (DAMBO) を 574 質量部、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を 9900 質量部導入し、完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) を 501 質量部、末端封止剤としてマレイン酸無水物 (MA) を 25 質量部となるように導入し、25 の反応温度で96時間攪拌すると、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 a を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 3 に示す。

30

[合成例 11]

合成例 10 と同様の手順に従って、パラフェニレンジアミン (PDA) を 268 質量部、NMP を 8550 質量部、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を 657 質量部、MA を 25 質量部導入し、120 時間攪拌することで、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 b を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 3 に示す。

[合成例 12]

合成例 10 と同様の手順に従って、4 - 4 ' オキシジアニン (ODA) を 493 質量部、NMP を 9000 質量部、PMDA を 483 質量部、MA を 24 質量部導入し、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 c を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 3 に示す。

40

[合成例 13]

合成例 10 と同様の手順に従って、DAMBO を 537 質量部、ODA を 84 質量部、NMP を 10800 質量部、PMDA を 580 質量部、MA を 28 質量部導入し、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 d を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 3 に示す。

[合成例 14]

製造例 1 と同様の手順に従って、DAMBO を 418 質量部、ODA を 66 質量部、NMP を 9000 質量部、PMDA を 401 質量部、BPDA を 95 質量部、MA を 21 質量部導入し、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 e を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 4 に示す。

[合成例 15]

50

製造例 1 と同様の手順に従って、ジアミンとして、DAMBO を 155 質量部、ODA を 322 質量部、NMP を 8550 質量部、PMDA を 451 質量部、MA を 22.5 質量部導入し、黄色で粘調なポリアミド酸溶液 f を得た。ポリアミド酸溶液の特性を表 4 に示す。

【0104】

【表 3】

			合成例10	合成例11	合成例12
		単位			
ポリアミド酸溶液組成()内はモル%	芳香族ジアミン類		DAMBO (100)	PDA (100)	ODA (100)
	芳香族テトラカルボン酸無水物類		PMDA (99)	BPDA (99)	PMDA (99)
	末端封止剤		MA (1)	MA (1)	MA (1)
溶剤			NMP	NMP	NMP
樹脂濃度		wt%	10	10	10
溶液粘度		Pa·s	17	15	23
還元粘度		dL/g	2.2	2.1	2.3
名称			ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液b	ポリアミド酸溶液c

【0105】

【表 4】

			合成例13	合成例14	合成例15
		単位			
ポリアミド酸溶液組成()内はモル%	芳香族ジアミン類		DAMBO (85)	DAMBO (85)	DAMBO (30)
			ODA (15)	ODA (15)	ODA (70)
	芳香族テトラカルボン酸無水物類		PMDA (99)	BPDA (84.2)	PMDA (99)
			-	BPDA (14.8)	-
末端封止剤		MA (1)	MA (1)	MA (1)	
溶剤			NMP	NMP	NMP
樹脂濃度		wt%	10	10	10
溶液粘度		Pa·s	25	27	28
還元粘度		dL/g	2.3	2.4	2.4
名称			ポリアミド酸溶液d	ポリアミド酸溶液e	ポリアミド酸溶液f

【0106】

[無機層処理例 1]

グローブボックス内を窒素置換した後、カップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン; 3-APS)を、N₂を流しているグローブボックス内でイソプロピルアル

10

20

30

40

50

コールによって0.5wt%に希釈したカップリング剤希釈液を作成した後、別に無機層として8インチシリコンウェハ(直径20cm、0.725mm厚)を純水による超音波洗浄5分、エタノールによる超音波洗浄5分、純水による超音波洗浄5分を行った後乾燥し、スピコートにセットして、イソプロピルアルコールをかけて1000rpmにて液の振り切りと乾燥を行い、引き続きこのカップリング剤希釈液を回転中央部に滴下させて15秒かけ3000rpmまで回転させ、その後15秒間3000rpmにて回転し、15秒かけて回転を止めることで、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100℃に加熱したホットプレート上に1分置き、無機層と反応させ処理済無機層1を得た。結果を表5に示す。また、カップリング剤層の膜厚は、上記の方法でエリブソメーターによって算出した。カップリング剤層の膜厚は11nmであった。

10

【無機層処理例2】

カップリング剤を3-APS、無機層をガラス(コーニングEAGLE XG 100mm×100mm 0.7mm厚)とした以外は全く処理例1と同様にして処理済無機層2を得た。結果を表5に示す。

【無機層処理例3】

カップリング剤をn-プロピルトリメトキシシラン(n-PS)、無機層をガラス(コーニングEAGLE XG 100mm×100mm 0.7mm厚)とした以外は全く処理例1と同様にして処理済無機層3を得た。結果を表5に示す。

【0107】

(無機層の処理結果)

20

【表5】

		無機層処理例1	無機層処理例2	無機層処理例3
	単位			
基板	—	シリコンウェハ	ガラス	ガラス
厚さ	mm	0.725	0.7	0.7
CTE	ppm/°C	3.0	3.2	3.2
カップリング剤	—	3-APS	3-APS	n-PS
SC剤層厚さ	nm	11	11	11
名称	—	処理済無機層1	処理済無機層2	処理済無機層3

30

【0108】

実施例 1

処理済無機層1のシリコンウェハに接するように、一辺が70mmの正方形がくり抜かれたSUS板をマスクとして置き、シリコンウェハの中央部のみにUV光が当たるようにして、2分間UV照射処理した。UV照射処理は、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)を使い、UVランプ(SE-1103G05)から3cm程度はなれた距離で、大気雰囲気下、室温で照射を行った。254nm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のUV光の照度は22mW/cm²であった。前記UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4nmであった。この後、ポリアミド酸溶液Aを、アプリケーションにて塗布した。ギャップはポリ

40

50

イミド層の膜厚が25 μmとなるように調整した。N₂を流しているマッフル炉に入れ、80℃で30分、ついで2℃/分で100℃まで昇温し、100℃で90分保持することで乾燥を行い、5℃/分の昇温速度で100℃から400℃に昇温して、400℃で、5分温度を維持してポリアミド酸溶液をイミド化し積層体1を得た。また、積層体1のポリイミド層の中のUV照射を行った70mm部分のうちの概略60mmをカッターで切り抜き、ピンセットで剥がすことにより、容易にはがすことができ、ポリイミドフィルム1を得た。得られた積層体の評価結果を表6に示す。また、UV照射処理後のカップリング剤層の膜厚は、2分間のUV照射処理後に上記の方法でエリプソメーターによって算出した。今回は測定不能であった。

【0109】

実施例 2

無機層を処理済無機層2とし、ポリイミド層の膜厚が10 μmとなるようにアプリケーションのギャップを調整した以外は全く実施例1と同様にして積層体2、及びポリイミドフィルム2を得た。UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nmであった。得られた積層体の評価結果を表6に示す。

実施例 3

無機層を処理済無機層3とし、ポリイミド層の膜厚が30 μmとなるようにアプリケーションのギャップを調整し、シリコンウェハの中心部分70mmをマスクし、それ以外の部分を1分間UV照射処理した以外は全く実施例1と同様にして積層体3、及びポリイミドフィルム3を得た。UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.3 nmであった。得られた積層体の評価結果を表6に示す。

実施例 4

無機層を処理済無機層2とし、ポリイミド層の膜厚が25 μmとなるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液Bとした以外は全く実施例1と同様にして積層体4、及びポリイミドフィルム4を得た。UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nmであった。得られた積層体の評価結果を表6に示す。

実施例 5

無機層を処理済無機層2とし、ポリイミド層の膜厚が25 μmとなるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液Cとした以外は全く実施例1と同様にして積層体5、及びポリイミドフィルム5を得た。UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nmであった。得られた積層体の評価結果を表6に示す。

【0110】

実施例 6

無機層を処理済無機層2とし、ポリイミド層の膜厚が25 μmとなるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液Dとした以外は全く実施例1と同様にして積層体6、及びポリイミドフィルム6を得た。UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.5 nmであった。得られた積層体の評価結果を表7に示す。

実施例 7

無機層を処理済無機層2、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液Eとした以外は全く実施例1と同様にして積層体7、及びポリイミドフィルム7を得た。UV照射処理後の無機層表面(SC層表面)のUV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.4 nm、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.5 nmであった。得られた積層体の評価結果を表7

10

20

30

40

50

に示す。

実施例 8

無機層を処理済無機層 2、ポリアミド酸溶液をポリイミド溶液 F とし、溶液を塗布した無機層を N₂ を流しているマッフル炉に入れ、80 で 30 分、ついで 2 / 分で 120 まで昇温し、120 で 15 分保持し、5 / 分の昇温速度で 120 から 350 に昇温して、350 で 1 時間温度を維持して乾燥させることにより積層体を得た以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 7、及びポリイミドフィルム 7 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm であった。得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。

10

実施例 9

無機層を処理済無機層 2、ポリアミド酸溶液をポリイミド溶液 G とし、ポリイミド層の膜厚が 25 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し溶液を塗布した無機層を N₂ を流しているマッフル炉に入れ、80 で 50 分、ついで、3 / 分の昇温速度で 80 から 300 に昇温して、300 で 1 時間温度を維持して乾燥させることにより積層体を得た以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 8、及びポリイミドフィルム 8 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm であった。得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。

20

実施例 10

無機層を処理済無機層 2、ポリアミド酸溶液をポリイミド溶液 H とし、ポリイミド層の膜厚が 15 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し溶液を塗布した無機層を N₂ を流しているマッフル炉に入れ、60 で 120 分、ついで、3 / 分の昇温速度で 60 から 330 に昇温して、300 で 2.5 時間温度を維持して乾燥させることにより積層体を得た以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 9、及びポリイミドフィルム 9 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm であった。得られた積層体の評価結果を表 7 に示す。

30

実施例 11

無機層を処理済無機層 2、ポリアミド酸溶液をポリイミド溶液 I とし、溶液を塗布した無機層を N₂ を流しているマッフル炉に入れ、100 で 60 分、ついで 5 / 分の昇温速度で 100 から 200 に昇温して、200 で 300 分温度を維持して乾燥させることにより積層体を得た以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 11、及びポリイミドフィルム 11 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm であった。得られた積層体の評価結果を表 8 に示す。

40

【0111】

実施例 12

[無機層処理例 4]

グローブボックス内を窒素置換した後、カップリング剤 (3 - アミノプロピルトリメトキシシラン; 3 - APS) を、N₂ 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 0.8 wt% に希釈したカップリング剤希釈液を作成した。無機層として 370 mm × 470 mm、厚さ 3 mm の白板ガラスをスピンコーターにセットして、イソプロピルアルコールをかけて 1000 rpm にて液の振り切りと乾燥を行い、引き続き、先に得られたカップリング剤希釈液を回転中央部に滴下させて 15 秒かけ 1800 rpm まで回転させ、その後 1800 回転にて 30 秒間回転を保持し、15 秒かけて回転を止めることで、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 100 に加熱したホットプレート上に 1 分置き、無機層と反応させ処理済無機層 4 を得た。エリブソメーターによって得られたカップリング剤層の厚さは 25 nm であった。前記 UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.6 n

50

m、UV未照射部における表面粗さ(Ra)は0.6nmであった。

得られた処理済み無機層に、200mm×300mmの開口部を2カ所有するメタルマスクを重ね、実施例1で使用した物と同じ発光特性を有するUVランプにて、積算照射エネルギーが3000mJ/cm²となるように露光した。

ビスフェノールAをビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量44,000)25質量部を1,3ジオキソラン50質量部とテトラヒドロフラン50質量部からなる混合溶媒に加えて、45℃で8時間加熱攪拌して溶解することにより、透明な溶液組成物を得た。

得られた溶液塑性物を、UV照射後の処理済み無機層上に、アプリケーションを用いて乾燥厚さが75μmとなるように塗布し、50℃にて10分、さらに温度を75℃に上げて15分、さらに温度を105℃として45分間乾燥を行い、本発明の積層体を得た。

本積層体のUV未照射部分の180度剥離強度は3.4N/cm、UV照射部分の180度剥離強度は0.8N/cmであった。

【0112】

実施例13

実施例12と同様に操作してUV照射を行った処理済み無機基板を得た。次いで得られた処理済み無機基板を240℃に加熱し、そこに窒素雰囲気中にて340℃で加熱溶融させたポリエチレンナフタレート樹脂を厚さ120μmとなるように押し出し、平均3℃/分の冷却速度にて室温まで冷却し、本発明の積層体を得た。本積層体のUV未照射部分の180度剥離強度は2.2N/cm、UV照射部分の180度剥離強度は0.4N/cmであった。

【0113】

実施例14

実施例12においてポリカーボネート樹脂溶液の代わりに、下記のメラミン硬化型共重合ポリエステル樹脂溶液を用い、乾燥条件を75℃にて15分、105℃にて15分、150℃にて30分とした以外は処理基板 同様に操作し、本発明の積層体を得た。

メラミン硬化型共重合ポリエステル樹脂溶液の調製：

共重合ポリエステル樹脂(商品名「パイロンV-200」、東洋紡製)100質量部、メラミン樹脂(商品名「スーパーベッカミンJ-820」、大日本インキ製)10質量部をトルエン300質量部を配合し、25℃にて4時間混合攪拌し、メラミン硬化型共重合ポリエステルを得た。

得られた積層体のUV未照射部分の180度剥離強度は2.7N/cm、UV照射部分の180度剥離強度は0.7N/cmであった。

【0114】

10

20

30

【表 6】

		単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
使用溶液			ポリアミド酸溶液 A	ポリアミド酸溶液 A	ポリアミド酸溶液 A	ポリアミド酸溶液 B	ポリアミド酸溶液 C
ポリイミド薄膜厚		μm	2.5	9	3.1	2.5	2.6
ポリイミドフィルム CTE		ppm/°C	1.2	1.2	1.2	2.5	8.0
使用無機層			処理済無機層 1	処理済無機層 2	処理済無機層 3	処理済無機層 2	処理済無機層 2
剥離強度	良好接着部分	N/cm	4.3	7.2	2.1	7.1	3.4
	易剥離部分	N/cm	0.1	0.5	0.2	0.3	0.4
ポリイミドフィルム反り		mm	0.5	0.4	0.5	1.2	0.8
名称			積層体 1	積層体 2	積層体 3	積層体 4	積層体 5

10

20

【0115】

【表 7】

		単位	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
使用溶液			ポリアミド酸溶液 D	ポリアミド酸溶液 E	ポリイミド溶液 F	ポリアミド酸溶液 G	ポリアミド酸溶液 H
ポリイミドフィルム膜厚		μm	2.1	2.6	2.5	2.3	1.6
ポリイミドフィルム CTE		ppm/°C	1.5	5.3	3.7	2.3	2.7
使用無機層			処理済無機層 2	処理済無機層 2	処理済無機層 2	処理済無機層 2	処理済無機層 2
剥離強度	良好接着部分	N/cm	7.0	7.5	7.11	6.4	5.7
	易剥離部分	N/cm	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2
ポリイミドフィルム反り		mm	1.2	0.4	0.1	0.3	0.6
名称			積層体 6	積層体 7	積層体 8	積層体 9	積層体 10

30

40

【0116】

【表 8】

		実施例 1 1
	単位	
使用溶液		ポリイミド溶液 I
ポリイミドフィルム 膜厚	μm	20
ポリイミドフィルム CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	21
使用無機層		処理済無機層 2
剥離強度	良好接着部分	N/cm 7.2
	易剥離部分	N/cm 0.8
ポリイミドフィルム反り	mm	0.6
名称		積層体 1 1

10

20

【0117】

比較例 1

無機層を未処理のガラス（コーニングEAGLE XG 100mm×100mm、0.7mm厚）とした以外は全く実施例1と同様にして積層体11、及びポリイミドフィルム11を得た。得られた積層体の評価結果を表9に示す。

比較例 2

無機層を未処理のシリコンウエハ（直径20cm、0.725mm厚）とした以外は全く実施例1と同様にして積層体12、及びポリイミドフィルム12を得た。得られた積層体の評価結果を表9に示す。

比較例 3

無機層へのUV照射処理を行わなかった以外は全く実施例1と同様にして積層体13を得た。得られた積層体の評価結果を表9に示す。

比較例 4

無機層を処理済無機層2とし、無機層へのUV照射処理を行わなかった以外は全く実施例1と同様にして積層体14を得た。得られた積層体の評価結果を表9に示す。

【0118】

30

40

【表 9】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
単位						
使用溶液		ポリアミド酸溶液 A	ポリアミド酸溶液 A	ポリアミド酸溶液 A	ポリアミド酸溶液 A	
ポリイミドフィルム 膜厚	μm	2.5	2.4	2.3	2.4	
ポリイミドフィルム CTE	ppm / °C	1.2	1.2	1.3	1.2	
使用無機層		ガラス	シリコンウエハ	処理済無機層 1	処理済無機層 2	
UV 光照射		あり	あり	なし	なし	
剥離強度	良好接着部分	N/cm	0.1	0.4	3.1	6.8
	易剥離部分	N/cm	0.1	0.4	3.1	6.8
ポリイミドフィルム 反り	mm	0.5	0.5	0.5	0.5	
名称		積層体 1 1	積層体 1 2	積層体 1 3	積層体 1 4	

10

20

【0119】

比較例 5

無機層への UV 照射処理を行わなかった以外は全く実施例 5 と同様にして積層体 1 5 を得た。得られた積層体の評価結果を表 10 に示す。

比較例 6

無機層への UV 照射処理を行わなかった以外は全く実施例 6 と同様にして積層体 1 6 を得た。得られた積層体の評価結果を表 10 に示す。

【0120】

【表 10】

30

		比較例 5	比較例 6
単位			
使用溶液		ポリアミド酸溶液 C	ポリアミド酸溶液 D
ポリイミドフィルム 膜厚	μm	2.6	2.2
ポリイミドフィルム CTE	ppm / °C	8.2	1.6
使用無機層		処理済無機層 2	処理済無機層 2
UV 光照射		なし	なし
剥離強度	良好接着部分	3.6	7.0
	易剥離部分	3.6	7.0
ポリイミドフィルム 反り	mm	0.5	0.7
名称		積層体 1 5	積層体 1 6

40

50

【 0 1 2 1 】

実施例 1 5

無機層を処理済み無機層 1 とし、ポリイミド層の膜厚が 2 5 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 a とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 1 7、及びポリイミドフィルム 1 2 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 1 1 に示す。

実施例 1 6

無機層を処理済み無機層 2 とし、ポリイミド層の膜厚が 1 0 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 a とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 1 8、及びポリイミドフィルム 1 3 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 1 1 に示す。

実施例 1 7

無機層を処理済み無機層 3 とし、ポリイミド層の膜厚が 3 0 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 a とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 1 9、及びポリイミドフィルム 1 4 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 3 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 1 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

実施例 1 8

無機層を処理済み無機層 2 とし、ポリイミド層の膜厚が 2 0 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 b とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 2 0、及びポリイミドフィルム 1 5 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 1 1 に示す。

実施例 1 9

無機層を処理済み無機層 2 とし、ポリイミド層の膜厚が 1 5 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 d とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 2 1、及びポリイミドフィルム 1 6 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 1 1 に示す。

【 0 1 2 3 】

実施例 2 0

無機層を処理済み無機層 1 とし、ポリイミド層の膜厚が 2 0 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 e とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 2 2、及びポリイミドフィルム 1 7 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 1 2 に示す。

実施例 2 1

無機層を処理済み無機層 2 とし、ポリイミド層の膜厚が 2 5 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 e とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 2 3、及びポリイミドフィルム 1 8 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0 . 4 nm、UV 未

10

20

30

40

50

照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 12 に示す。

【0124】

実施例 22

無機層を処理済み無機層 1 とし、ポリイミド層の膜厚が 25 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 c とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 24、及びポリイミドフィルム 19 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 12 に示す。

実施例 23

無機層を処理済み無機層 1 とし、ポリイミド層の膜厚が 25 μm となるようにアプリケーションのギャップを調整し、ポリアミド酸溶液をポリアミド酸溶液 f とした以外は全く実施例 1 と同様にして積層体 25、及びポリイミドフィルム 20 を得た。UV 照射処理後の無機層表面 (SC 層表面) の UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.4 nm、UV 未照射部における表面粗さ (Ra) は 0.5 nm であった。得られた積層体の評価結果を、表 12 に示す。

【0125】

【表 11】

			実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
		単位					
使用溶液			ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液b	ポリアミド酸溶液d
ポリイミド層厚さ		μm	25	9	30	20	15
ポリイミド層CTE		ppm/°C	1.2	1.2	1.2	11	4.1
使用無機層			処理済無機層1	処理済無機層2	処理済無機層3	処理済無機層2	処理済無機層2
剥離強度	良好接着部分	N/cm	4.3	7.2	2.1	7.1	7.0
	易剥離部分	N/cm	0.1	0.5	0.2	0.3	0.4
ポリイミド層反り		mm	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
名称			積層体17	積層体18	積層体19	積層体20	積層体21

【0126】

【表 12】

			実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
		単位				
使用溶液			ポリアミド酸溶液e	ポリアミド酸溶液e	ポリアミド酸溶液c	ポリアミド酸溶液f
ポリイミド層厚さ		μm	19	26	24	25
ポリイミド層CTE		ppm/°C	4.0	4.0	57	39
使用無機層			処理済無機層1	処理済無機層2	処理済無機層2	処理済無機層2
剥離強度	良好接着部分	N/cm	7.0	7.2	7.1	7.5
	易剥離部分	N/cm	0.4	0.5	0.5	0.4
ポリイミド層反り		mm	0.5	0	10	5.0
名称			積層体17	積層体18	積層体19	積層体20

【0127】

比較例 7

無機層を未処理のガラス（コーニングEAGLE XG 100mm×100mm 0.7mm厚）とした以外は全く実施例15と同様にして積層体26、及びポリイミドフィルム21を得た。得られた積層体の評価結果を表13に示す。

比較例 8

無機層を未処理のシリコンウェハ（直径20cm、0.725mm厚）とした以外は全く実施例15と同様にして積層体27、及びポリイミドフィルム22を得た。得られた積層体の評価結果を表13に示す。

比較例 9

無機層へのUV照射処理を行わなかった以外は全く実施例15と同様にして積層体28を得た。得られた積層体の評価結果を表13に示す。

10

比較例 10

無機層を処理済無機層2とし、無機層へのUV照射処理を行わなかった以外は全く実施例15と同様にして積層体29を得た。得られた積層体の評価結果を表13に示す。

【0128】

【表13】

		比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	
単位						
使用溶液		ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液a	ポリアミド酸溶液a	
ポリイミド層厚さ	μm	25	24	23	24	
ポリイミド層CTE	ppm/°C	1.2	1.2	1.3	1.2	
使用無機層		ガラス	シリコンウェハ	処理済無機層1	処理済無機層2	
UV光照射		あり	あり	なし	なし	
剥離強度	良好接着部分	N/cm	0.1	0.4	3.1	6.8
	易剥離部分	N/cm	0.1	0.4	3.1	6.8
ポリイミド層反り	mm	0.5	0.5	5.0	5.0	
名称		積層体17	積層体18	積層体19	積層体20	

20

30

【0129】

(測定例1~5)

無機層（基板）としてシリコンウェハを50mm×50mm（50mm）に切断したものを5枚を使い用意し、これを純水による超音波洗浄5min、エタノールによる超音波洗浄5min、純水による超音波洗浄5minを行った後、スピンドーターにセットして、イソプロピルアルコールをかけて1000rpmにて液の振り切りと乾燥を行い、引き続き無機層処理例1と同様にシランカップリング剤のを塗布した後に、110のホットプレートで加熱して、厚さ11mmのカップリング剤処理層を形成した。その後に、カップリング剤処理層の面にそれぞれUV照射時間を、0sec、10sec、30sec、120sec、1800sec照射したサンプルを作成した。このときの表面組成比率を表14に示す。

40

【0130】

【表 1 4】

	測定例 1	測定例 2	測定例 3	測定例 4	測定例 5
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

10

【0131】

シリコンウェハに、官能基を持つ3-アミノプロピルトリメトキシシランを塗布した場合、UV照射処理を行っていない部分が良好接着部となり、UV照射処理部分が易剥離部分となる(実施例1)。UV照射処理を行うと、オゾンおよび活性酸素が発生することが知られており、測定例1~5より、UV照射処理を行うと、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プロピル基の分解が示唆されている。官能基を有するカップリング剤処理を行うことで接着強度が高くなり良好接着部となるが、UV照射処理を行うことでオゾンや活性酸素原子による反応が進み、アミノプロピル基が分解し、無機層とポリイミド層との接着強度が低くなり、易剥離性が見られたものと考えられる。

20

一方で、n-プロピルトリメトキシシランのように官能基の無いものを無機層に塗布した場合、UV照射処理を行っていない部分が易剥離部分となり、UV照射処理を行っている部分が良好接着部となる(実施例3)。測定例1~5より、UV照射処理することで、酸素(O)が増加しており、プロピル基部分の酸化が示唆される。プロピル基のようなアルキル基へのポリイミド層の接着強度は低く易剥離部分となるが、UV照射処理によりアルキル基からアルデヒド基、カルボキシル基、もしくはカルボン酸基などの官能基が生成したため、UV照射部分が良好接着部分となったと考えられる。

30

【0132】

[応用例1]

実施例5及び比較例2で得られた積層体を、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、無機層は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フィルムの温度を設定できるようにし、積層体のポリイミド層の温度を2に設定した。次いでポリイミド層表面にプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件はアルゴンガス中で、周波数13.56MHz、出力200W、ガス圧 1×10^{-3} Torrの条件であり、処理時の温度は2、処理時間は2分間であった。次いで、周波数13.56MHz、出力450W、ガス圧 3×10^{-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、1nm/秒のレートで厚さ7nmのニッケル-クロム合金被膜(下地層)を形成し、次いで、積層体のスパッタ面の裏面を、2に温度コントロールした冷媒を中に流した基板ホルダーのSUSプレートと接する状態とすることで積層体のポリイミド層の温度を2に設定し、スパッタリングを行った。10nm/秒のレートで銅を蒸着し、厚さ0.25 μ 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積層体を得た。銅およびNiCr層の厚さは蛍光X線法によって確認した。

40

50

その後、各積層体からの下地金属薄膜形成積層体を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80g/l、硫酸210g/l、HCl、光沢剤少量）に浸漬、電気を1.5Adm²流した。これにより厚さ4μmの厚付け銅メッキ層（厚付け層）を形成し引き続き120で10分間熱処理乾燥し、金属化積層体を得た。

得られた金属化積層体を使用し、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/cm²のスプレー圧でエッチングし、ライン/スペース=20μm/20μmのライン列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、だれ、パターン残り、パターン剥がれなどを観察して樹脂層からのパターンを評価した。

10

【0133】

実施例5の樹脂フィルム積層体を用いた場合にはだれ、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。また、この積層体を窒素置換したマッフル炉内で昇温速度10/minで400に昇温後に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。

またその後、無機層から剥離を行っても、パターン剥離などは起きなかった。これにより配線パターン付きの樹脂フィルムが得られた。

比較例2の樹脂フィルム積層体を用いた場合には、フィルム剥がれ、だれ、パターン残り、パターン剥がれが見られ、良好なパターンが得られなかった。

20

【0134】

[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、TFT基板を作製した。図4(a)にはTFT基板の概略断面図を、図4(b)にはその上面図をそれぞれ示す。

まず実施例1で得られた本発明の積層体を基板101とし、該積層体のポリイミド層上に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。

30

次いでフォトレジストを3μm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Al₂O₃に変化させ、100nm程度のAl₂O₃膜（陽極化成膜）を形成した。レジストを除去した後、大気中、200で1時間加熱を行うことにより、Al₂O₃膜のリーク電流の低減を図った。次いでこのAl₂O₃膜の上に、プラズマCVD法によって300nmの第一の窒化シリコン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2の窒化シリコン106を製膜した。このとき基板101の温度は380とした。

40

その後、第2の窒化シリコン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%程度のリンをドーブした非晶質シリコン層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

50

D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。

次いで、ポリイミド層のUV照射部分にポリエステルフィルム基材の保護フィルムを貼り付け、UV照射エリアとUV未照射エリアの境界線に切り込みを入れ、UV照射エリアに形成されたTFT部分を剥離し、TFT基板を得た。

【0135】

また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、有機EL素子使用表示装置を作製した。図10には有機EL素子使用表示装置の概略断面図を示す。

まず実施例1で得られた本発明の積層体を基板201とし、該積層体のポリイミド層上に画素電極として第一電極202をモリブデンによりスパッタリング法にて形成した後、この第一電極202上に発光層203を形成した。発光層203は、第一電極202上に隔壁206を形成した後、発光物質としてドーブ処理していないポリ（パラ-フェニレンビニレン）を含む有機層をスクリーン印刷法にて印刷することにより形成した。このとき膜乾燥時の最高到達温度は180であった。次いで、発光層203上に第二電極204としてITOをスパッタリングし、その後、保護膜206としてフッ素樹脂層をコーティングして、応用例2と同様にUV照射部分とUV未照射部分の境界でポリイミドフィルムに切れ目を入れ、積層体からポリイミドフィルムごと発光部を剥離して有機EL素子使用表示装置（自発光型表示装置）を作製した。以上の作製プロセスの中で基板（積層体）に付与された熱の最高到達温度は350であった。この際基板温度を350まで加熱している。（図5）

上記の実施例1の積層体を用いた有機EL素子使用表示装置にピークトゥピークで60V、1000Hzの交番電圧を印可したところ、鮮やかな緑色に発光した。

また他の実施例の積層体を用いた有機EL素子使用表示装置についても、それぞれ上記と同様にして作製し、上記と同様に電圧を印加したところ、いずれも良好な発光が得られた。これに対し、各比較例の積層体を用いた有機EL素子使用表示装置を上記と同様にして作製し、上記と同様に電圧を印加したところ、十分な発光が得られなかった。これは、表示装置作製のプロセス中に負荷された熱によって、温度の上下により、積層体のポリイミド層の高温での平面維持性が損なわれ、に劣るための導電層、特に透明導電層がダメージを受けたためと推察される。

【0136】

（実施例24）

n-プロピルトリメトキシシランの0.2重量%イソプロピルアルコール溶液を満した容器に、無機層としてガラス板（コーニングEAGLE XG 650mm×830mm 0.7mm厚）を沈め、窒素置換した空間に毎秒10mmの速度で引き上げ、同時に乾燥窒素ガスをエアナイフで吹き付けて液切りを行った。ついで、ガラス板を乾燥窒素置換した120のドライオープンに15分間入れ、ここまでをシランカップリング剤処理とした。なお、同じ塗布条件にてシリコンウエハを処理した場合のエリブソメトリー法により測定されたシランカップリング剤層の厚さは40nmであった。

得られたカップリング剤処理ガラス板に68mm×110mmの長方形の開口部が、5mm幅の遮蔽部を介してアレイ状に配列されたステンレススチール製のメタルマスクを重ね、メタルマスクとガラス板に隙間がないことを確認して、流量比で窒素95/酸素5の混合ガスを用いた大気圧プラズマ処理装置にてパターン化処理として大気圧プラズマ処理を行った。大気圧プラズマ処理装置は、スリット状の横に長いヘッドが自動的にワーク上を移動するタイプの機構を持ち、ガラス板がプラズマに暴露されている時間は概ね45秒程度であった。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.4nmであった。

次いで、ダイコータを用いて合成例10で得られたポリアミド酸溶液aを塗布し、乾燥窒素ガスを流したドライオープンで80で30分、10090分乾燥し、次いで窒素置換したイナート熱処理炉に移し、5/分の昇温速度で100から200まで昇温

し、30分保持した後に5 /分にて450 まで昇温し、450 にて1分間保持した後、20 /分で室温まで冷却し、積層体を得た。積層体のポリイミド層の厚さは21 μmであった。

得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は2.8 N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.67 N/cmであった。

得られた積層板上に、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセスとして、所定のテストパターンを用いて、平坦化層兼ガスバリア層として反応性スパッタリング法にて酸化珪素層、ソース、ドレイン電極層としてスパッタリング法にて tantalum 層、バリアメタル層、半導体層としてCVD法にてアモルファスシリコン層を積層し、400 にて75分間アニール処理することによりシリコン層を微多結晶化させた後、ゲート絶縁層としてSiN層、ゲート電極層としてアルミニウムを重ねた。なお各々の層は所定のテストパターンに応じて、マスクングないしフォトリソ法にてパターン化され、模擬的なデバイス：薄膜トランジスタアレイとなっている。デバイス部分はパターン化処理時のメタルマスクの開口部分に形成されている。以上のプロセス中、真空雰囲気、高温下、フォトリソグラフ法に用いられるレジスト液、現像液、エッチング液、剥離液に暴露されたわけであるが、ポリイミド層はガラス層から剥離することなく、プロセス適性は良好であった。

次いで、パターン化処理時に用いたメタルマスクのパターンに応じて、マスクの遮蔽部と開口部の境目にてポリイミド層に切れ目を入れ、デバイスが形成されている部分を剥離した。剥離については端部を刃物で僅かに起こすことで容易に行うことが出来た。遮蔽されていた5mm幅の部分についても同様に剥離を試みたが、ポリイミド層を破壊しないように剥離することは困難であった。

【0137】

(実施例25)

実施例24におけるシランカップリング剤処理をスピコート法に変更し、さらに大気圧プラズマ処理を、ブラスト処理に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

スピコーターによるシランカップリング剤処理は以下の手順に従った。ジャパネクリエイト社製のスピコーターにガラス板(コーニングEAGLE XG 300mm×300mm 0.7mm厚)を装着し、シランカップリング剤としてn-プロピルトリメトキシシランを用い、濃度0.1重量%イソプロピルアルコール溶液を用いてガラス板にコーティングを行い、次いで、ガラス板を乾燥室素置換した100 のドライオープンに10分間入れて乾燥・熱処理を行った。なお、同じ塗布条件にてシリコンウエハを処理した場合のエリプソメトリー法により測定されたシランカップリング剤層の厚さは40nmであった。

ブラスト処理にはマコー社の小型のウエットブラスト処理機を用い、媒体には水を、研磨材には#2000のシリカ粒子を用いた。ブラストはマスクを介して行い、ブラスト終了後にガラス板を超純水にてリンスし、ドライエアで乾燥し、次工程であるダイコートによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進んだ。処理後、塗布工程前の無機層表面(SC層表面)の処理部における表面粗さ(Ra)は0.6nm、未処理部における表面粗さ(Ra)は0.5nmであった。

結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.3 N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は1.23 N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0138】

(実施例26)

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピコート法に変更し、ポリアミド酸溶液を合成例11で得られたポリアミド酸溶液bに変更し、大気圧プラズマ処理を真空プラズマ処理に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

真空プラズマ処理は枚葉ガラス用の装置を用い、ガラスのシランカップリング剤処理面にメタルマスクを重ねて装置にセットし、真空チャンバー内を 1×10^{-3} Pa以下になるまで真空排気し、真空チャンバー内にアルゴンガスを導入して、放電電力100 W、周波数15 kHzの条件で20秒間、ガラス板表面にアルゴンガスのプラズマ処理を行った。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6 nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5 nmであった。以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.1 N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.91 N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

10

【0139】

（実施例27）

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、大気圧プラズマ処理をコロナ処理に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。春日電機製のコロナ処理装置を用い、放電量1000 Wの電力を印加し $10 \text{ W/m}^2/\text{min}$ で処理を行った。なお、本実験に於いてはメタルマスクの代わりに、メタルマスクと同じ形状に加工した厚さ0.5 mmの亚克力板を用いた。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6 nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5 nmであった。以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.6 N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は1.5 N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

20

【0140】

（実施例28）

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、ポリアミド酸溶液を合成例12で得られたポリアミド酸溶液cに変更し、大気圧プラズマ処理を、活性放射線処理の一種としての電子線照射処理に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

30

電子線照射装置としてMin-EB装置（東洋インキ製造製）を用い、加速電圧30 kVで 10 kGy を照射した。なお、本実験に於いてはメタルマスクの代わりに、メタルマスクと同じ形状に加工した厚さ0.5 mmの亚克力板を用いた。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6 nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5 nmであった。以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.4 N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.97 N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

40

【0141】

（実施例29）

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、カップリング剤を3-アミノプロピルトリメトキシシランに変更し、ポリアミド酸溶液を合成例14で得られたポリアミド酸溶液eに変更し、大気圧プラズマ処理を、活性ガス処理（塩素ガス）に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

塩素ガスを用いた活性ガス処理は以下の手順で行った。まず、減圧可能なチャンバーにシランカップリング剤処理を行ったガラスにメタルマスクを重ねた状態でセットし、チャンバー内を減圧し、次いで窒素ガス95%、塩素ガス5%の混合ガスをチャンバー内に導

50

入し、流量計算上チャンバー内が一気圧の混合ガスで満たされた状態に達してから30秒間保持した後、塩素ガスの供給を止め、窒素ガスを60秒流し続けた後に窒素ガスの供給を止め、再びチャンバー内を減圧し、乾燥空気で常圧に一度戻し、再度減圧して再び常圧に戻す処理をへてチャンバー内からガラス板を取り出した。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nmであった。

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.0N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.8N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

10

【0142】

(実施例30)

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、ポリアミド酸溶液を合成例11で得られたポリアミド酸溶液bに変更し、大気圧プラズマ処理を、活性ガス処理（オゾンガス）に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

オゾンによる活性ガス処理は以下の手順とした。まず、減圧可能なチャンバーにシランカップリング剤処理を行ったガラスにメタルマスクを重ねた状態でセットし、チャンバー内を減圧し、次いでオゾン発生器（PSAオゾナイザーSGA-01-PSA2、住友精密工業社製）からオゾンガスをチャンバー内に導入し、流量計算上チャンバー内が一気圧のオゾンで満たされた状態に達してから60秒間保持した後、オゾンガスの供給を止め、再びチャンバー内を減圧し、乾燥空気で常圧に一度戻し、再度減圧して再び常圧に戻す処理をへてチャンバー内からガラス板を取り出した。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nmであった。

20

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は2.8N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は1.2N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0143】

(実施例31)

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、カップリング剤を3-アミノプロピルトリメトキシシランに変更し、さらに大気圧プラズマ処理を、薬液処理（過酸化水素処理）に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

薬液処理は以下の手順に従った。薬液としては5%の過酸化水素水を用いた。また、メタルマスクの代わりには、幅5mmにスリットしたポリイミド粘着テープ（粘着剤にシリコーン樹脂を使用）を用い、メタルマスクと同じ形状になるようにガラス板のシランカップリング剤処理面に貼り付けた。スプレー式のエッチング装置にマスクングしたガラス板を装着し、過酸化水素水をスプレーにて5分間吹きつけた後、超純水でリンスし、乾燥後にマスク代わりのポリイミドテープを剥離した。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nmであった。

40

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.1N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.8N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0144】

(実施例32)

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に

50

変更し、カップリング剤を3-アミノプロピルトリメトキシシランに変更し、さらに大気圧プラズマ処理を、薬液処理（硫酸処理）に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nmであった。

薬液処理は以下の手順に従った。薬液としては50%硫酸水溶液を用いた。また、メタルマスクの代わりには、幅5mmにスリットしたポリイミド粘着テープ（粘着剤にシリコーン樹脂を使用）を用い、メタルマスクと同じ形状になるようにガラス板のシランカップリング剤処理面に貼り付けた。次いで薬液を満たした処理層にガラス板を沈め、3分間、緩やかに揺動し、引き上げた後、イオン交換水、次いで超純水でリンスし、乾燥後にマスク代わりのポリイミドテープを剥離した。

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.3N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.5N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0145】

（実施例33）

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、カップリング剤を3-アミノプロピルトリメトキシシランに変更し、さらに大気圧プラズマ処理を、薬液処理（塩酸処理）に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

薬液処理は以下の手順に従った。薬液としては35%塩酸を用いた。また、メタルマスクの代わりには、幅5mmにスリットしたポリイミド粘着テープ（粘着剤にシリコーン樹脂を使用）を用い、メタルマスクと同じ形状になるようにガラス板のシランカップリング剤処理面に貼り付けた。次いで薬液を満たした処理層にガラス板を沈め、3分間、緩やかに揺動し、引き上げた後、イオン交換水、次いで超純水でリンスし、乾燥後にマスク代わりのポリイミドテープを剥離した。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nmであった。

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.2N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.7N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0146】

（実施例34）

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、カップリング剤を3-アミノプロピルトリメトキシシランに変更し、さらに大気圧プラズマ処理を、薬液処理（フッ化水素酸処理）に代えた以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

薬液処理は以下の手順に従った。薬液としては5%フッ化水素酸水溶液を用いた。また、メタルマスクの代わりには、幅5mmにスリットしたポリイミド粘着テープ（粘着剤にシリコーン樹脂を使用）を用い、メタルマスクと同じ形状になるようにガラス板のシランカップリング剤処理面に貼り付けた。次いで薬液を満たした処理層にガラス板を沈め、30秒間、緩やかに揺動し、速やかに引き上げた後、イオン交換水、次いで超純水でリンスし、乾燥後にマスク代わりのポリイミドテープを剥離した。処理後の無機層表面（SC層表面）の処理部における表面粗さ（Ra）は0.6nm、未処理部における表面粗さ（Ra）は0.5nmであった。

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.0N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.4N/cmで

10

20

30

40

50

あった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0147】

(実施例35)

実施例24におけるシランカップリング剤処理を実施例25に示したスピンコート法に変更し、さらに大気圧プラズマ処理を、レーザー光による直接描画に変更した以外は同様に処理を行い、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセス実験を行った。

レーザー光による直接描画装置としてはYAGレーザーマーキング装置を用い、メタルマスクの開口部に相当する部分をYAGレーザー光で走査することによりパターン化処理とした。なお、YAGレーザー光の出力は、ガラスへのマーキングが可能なパワーの1/10とした。処理後の無機層表面(SC層表面)の処理部における表面粗さ(Ra)は0.6nm、未処理部における表面粗さ(Ra)は0.5nmであった。

以後、次工程であるダイコータによるポリアミド酸溶液の塗布工程へと進み、所定のプロセスを通した。結果、得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は3.2N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.7N/cmであった。プロセス通過性には問題なく、弱接着部の剥離性も良好であった。

【0148】

(実施例36)

濃度0.2重量%の3-アミノプロピルトリメトキシシランのイソプロピルアルコール溶液を用いてガラス板(コーニングEAGLE XG 370mm×470mm 0.7mm厚)にスピンコーティングを行った。

フォトレジスト塗布用のスピンコーターに、ガラス板(コーニングEAGLE XG 370mm×470mm 0.7mm厚)を装着し、シランカップリング剤として3-アミノプロピルトリメトキシシランを用い、濃度0.2重量%イソプロピルアルコール溶液を用いてガラス板にスピンコーティングを行い、次いで、クリーン環境下に置かれた100のドライオープンに10分間入れて乾燥・熱処理を行った。エリブソメトリー法により測定されたシランカップリング剤層の厚さは中央部で50nm、端部で30nmであった。処理後の無機層表面(SC層表面)の処理部における表面粗さ(Ra)は0.6nm、未処理部における表面粗さ(Ra)は0.5nmであった。

得られたカップリング剤処理ガラス板に68mm×110mmの長方形の開口部が、5mm幅の遮蔽部を介してアレイ状に配列されたステンレススチール製のメタルマスクを重ね、メタルマスクとガラス板に隙間がないことを確認して、流量比で窒素90/酸素10の混合ガスを用いた大気圧プラズマ処理装置にてパターン化処理として大気圧プラズマ処理を行った。大気圧プラズマ処理装置は、スリット状の横に長いヘッドが自動式にワーク上を移動するタイプの機構を持ち、ガラス板がプラズマに暴露されている時間は概ね30秒程度である。

次いで、ダイコータを用いて合成例10で得られたポリアミド酸溶液aを塗布し、乾燥窒素ガスを流したドライオープンで80で30分、10090分乾燥し、次いで窒素置換したイナータ熱処理炉に移し、5/分の昇温速度で100から200まで昇温し、30分保持した後に5/分にて450まで昇温し、450にて1分間保持した後、20/分で室温まで冷却し、積層体を得た。積層体のポリイミド層の厚さは23μmであった。

得られた積層体のマスク部でのポリイミド層の180度剥離強度は4.5N/cmであった。一方、非マスク部での180度剥離強度は0.35N/cmであった。

得られた積層板上に、低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタアレイ製作の模擬プロセスとして、所定のテストパターンを用いて、平坦化層兼ガスバリア層として反応性スパッタリング法にて酸化珪素層、ソース、ドレイン電極層としてスパッタリング法にてタンタル層、バリアメタル層、半導体層としてCVD法にてアモルファスシリコン層を積層し、420にて40分間アニール処理することによりシリコン層を微多結晶化させた後、ゲート絶縁層としてSiN層、ゲート電極層としてアルミニウムを重ねた。なお各々の

10

20

30

40

50

層は所定のテストパターンに応じて、マスクがないしフォトリソ法にてパターンニングされ、模擬的なデバイス：薄膜トランジスタアレイとなっている。デバイス部分はパターン化処理時のメタルマスクの開口部分に形成されている。以上のプロセス中、真空雰囲気、高温下、フォトリソグラフィ法に用いられるレジスト液、現像液、エッチング液、剥離液に暴露されたわけであるが、ポリイミド層はガラス層から剥離することなく、プロセス適性は良好であった。

次いで、パターン化処理時に用いたメタルマスクのパターンに応じて、マスクの遮蔽部と開口部の境目にてポリイミド層に切れ目を入れ、デバイスが形成されている部分を剥離した。剥離については端部を刃物で僅かに起こすことで容易に行うことが出来た。遮蔽されていた5mm幅の部分についても同様に剥離を試みたが、ポリイミド層を破壊しないように剥離することは困難であった。

【産業上の利用可能性】

【0149】

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、シリコンウェハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、樹脂層とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であり、本発明の製造方法で得られるデバイス付きの樹脂フィルムは、前記積層体を使うことによって得られる、易剥離部分の樹脂層を切り込みを入れて該樹脂層を前記無機層から容易に剥離することによってデバイス付きの樹脂フィルムが作れる。

本発明の積層体は、極小薄の樹脂上の微細回路基板や、デバイス構造体などを製造する過程に有効に使用でき、金属化などの温度の上がる行程に耐え得る耐熱性のある積層体であり、その後のパターン作成においても寸法変化が小さい為、誤差の小さな回路パターンを得ることが出来る。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樹脂フィルム上に、精度よく回路やデバイス形成ができ、それ故に、微細回路板、センサーなどのデバイス製造に有効である。

【符号の説明】

【0150】

(図1)

- 1：ガラス基板
- 2：シランカップリング剤層
- 3：UV光遮断マスク
- 4：シランカップリング剤層UV照射未処理部
- 5：シランカップリング剤層UV照射処理部
- 6：樹脂層
- 7：シランカップリング剤層UV照射処理部上の樹脂フィルム

(図2)

- 1：ガラス基板
- 2：シランカップリング剤層
- 3：UV光遮断マスク
- 4：シランカップリング剤層UV光未照射部
- 5：シランカップリング剤層UV光照射部
- 6：樹脂層
- 7：シランカップリング剤層UV光照射部上の樹脂フィルム
- 8：回路

(図3)

- 1：シランカップリング剤層UV照射未処理部
- 2：シランカップリング剤層UV照射処理部

(図4)

1. 無機層
2. Al
3. 陽極化成膜 (Al₂O₃)

10

20

30

40

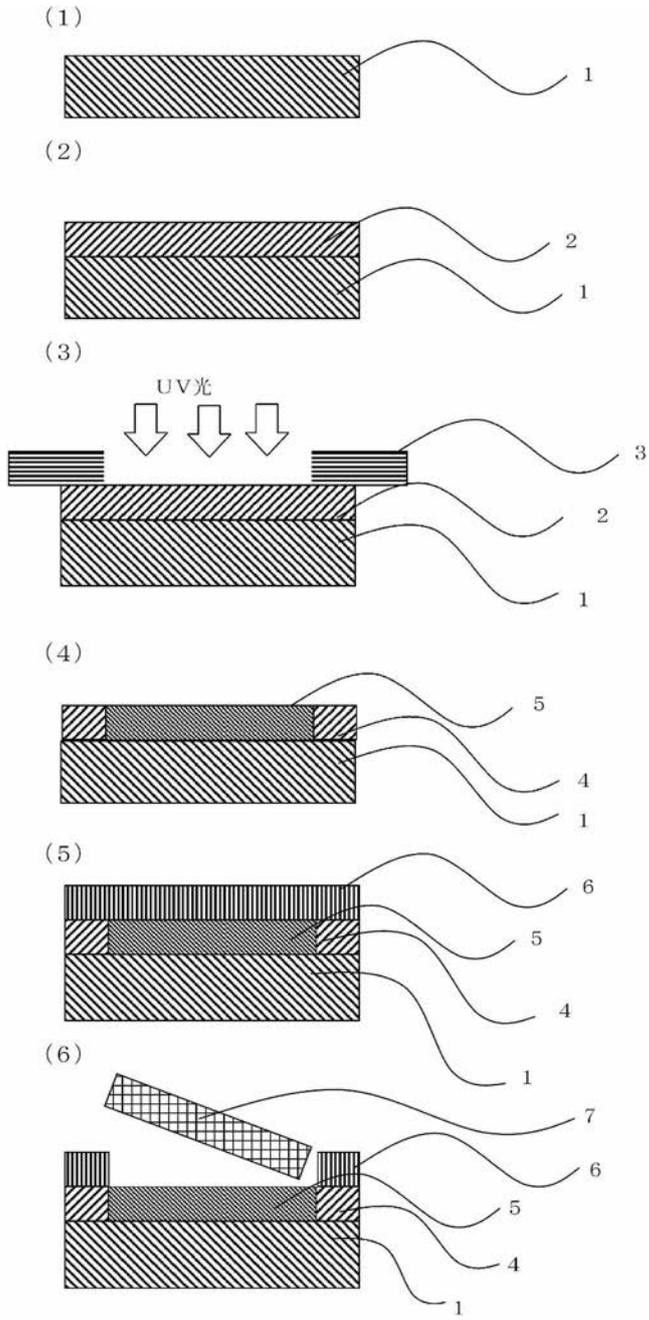
50

- 4 . 第一窒化シリコン
- 5 . 水素化非晶質シリコン
- 6 . 第二窒化シリコン
- 7 . 非晶質シリコン n 層
- 8 . Cr・Al 層
- 9 . ゲート配線
- 10 . 信号線
- 11 . ゲート配線バスライン
- 12 . 透明電極

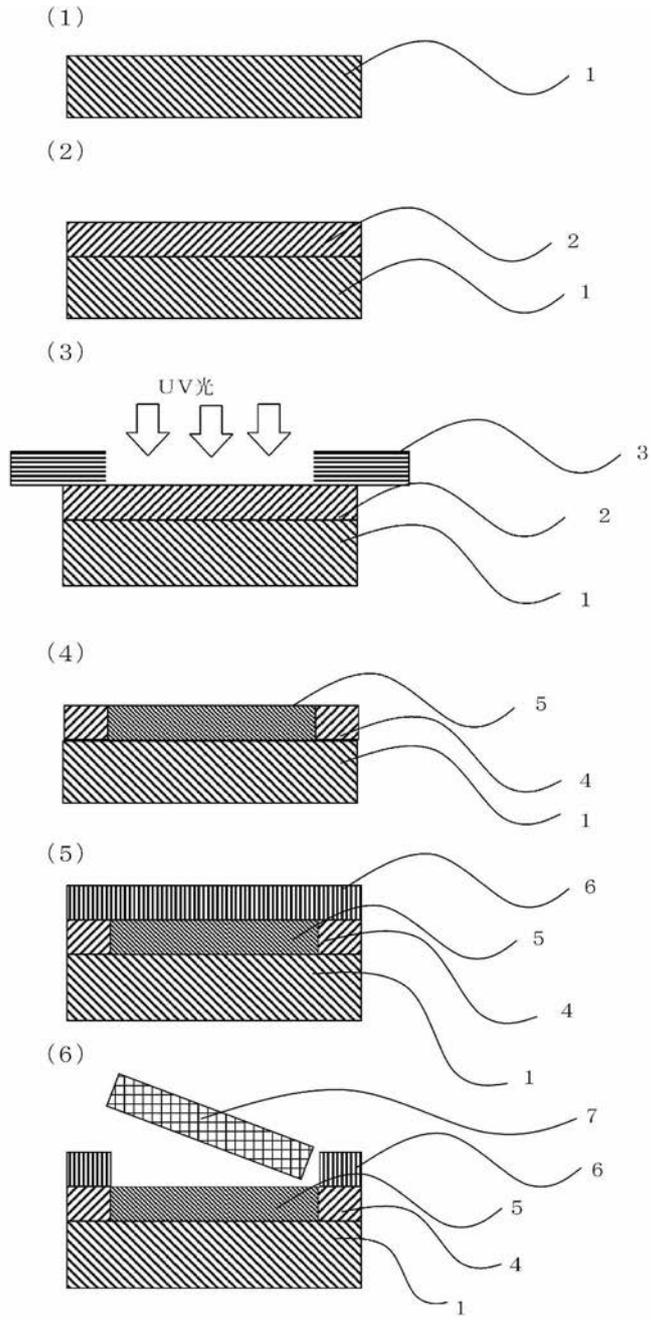
(図 5)

- 1 . 積層体 (無機層)
- 2 . 第一電極
- 3 . 発光層
- 4 . 第二電極
- 5 . 隔壁
- 6 . 保護膜

【図1】

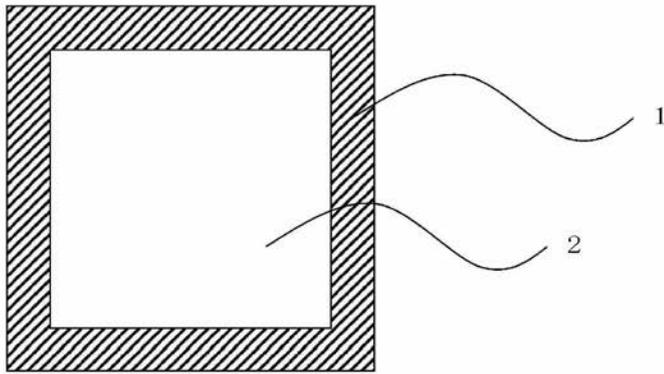


【図2】

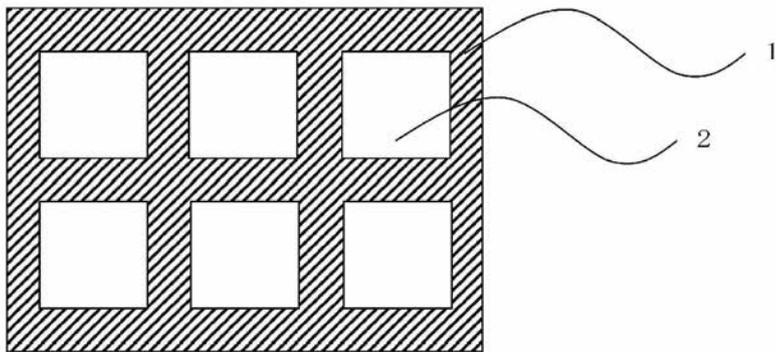
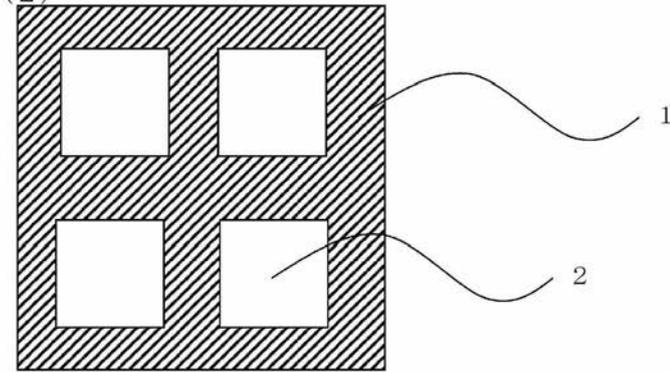


【 図 3 】

(1)

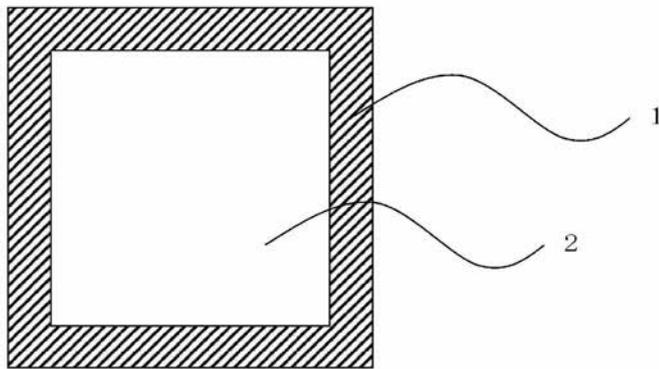


(2)

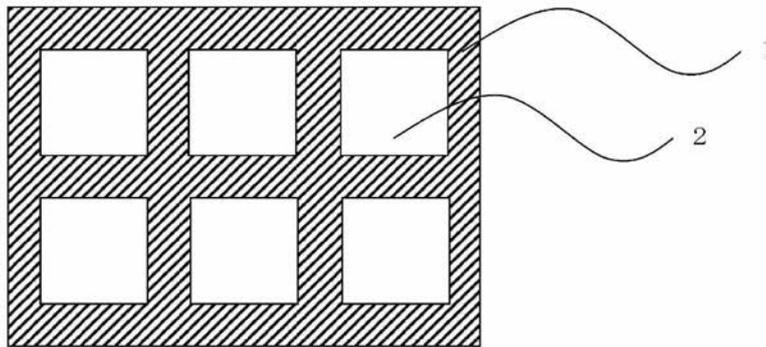
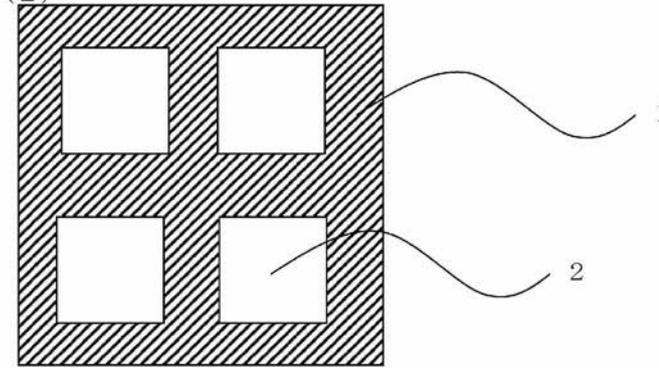


【 図 4 】

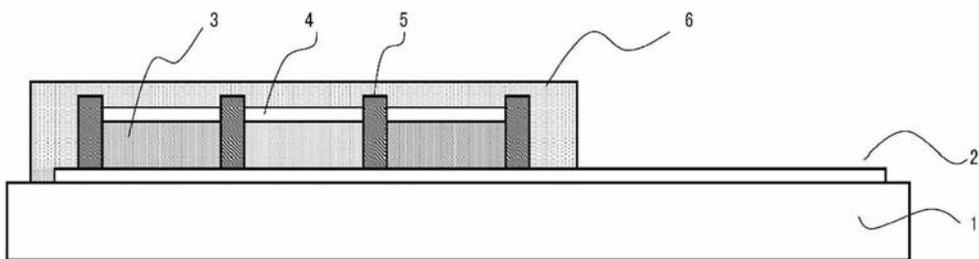
(1)



(2)



【 図 5 】



フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2012-42961(P2012-42961)
(32)優先日 平成24年2月29日(2012.2.29)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2012-65306(P2012-65306)
(32)優先日 平成24年3月22日(2012.3.22)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

- (72)発明者 前田 郷司
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特開2002-196337(JP,A)
特開2010-283262(JP,A)
国際公開第2010/071145(WO,A1)
特開2006-352156(JP,A)
特開平05-171458(JP,A)
特開2006-245303(JP,A)
特開2009-246212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00

H01L21/312-21/32; 21/47-21/4763