



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102256785 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 200980151211. 2

代理人 蒋亭

(22) 申请日 2009. 12. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2008-323766 2008. 12. 19 JP

2009-090997 2009. 04. 03 JP

2009-107489 2009. 04. 27 JP

B32B 17/10 (2006. 01)

B32B 7/06 (2006. 01)

B32B 15/088 (2006. 01)

B32B 18/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/070961 2009. 12. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/071145 JA 2010. 06. 24

(71) 申请人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 奥山哲雄 涌井洋行 吉田武史

堤正幸 冈本淳 土屋俊之

前田乡司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

权利要求书 2 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

层叠体及其制造方法、层叠体电路板

(57) 摘要

本发明提供能够进行精密的位置确定, 制作后的剥离顺利, 并且制作过程中不会剥离的用于器件制作的层叠体。一种层叠体, 其为玻璃板、硅晶片等无机层, 与通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺的线膨胀系数在规定的范围内的膜在不介由粘接剂层的情况下层叠而成的层叠体, 层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度在规定范围内。

1. 一种层叠体,其特征在于,其是选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层与聚酰亚胺膜在不介由粘接剂层的情况下层叠而成的层叠体,该聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到的,且聚酰亚胺膜的线膨胀系数在膜的长度方向和宽度方向均为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $3\text{N}/\text{cm}$ 以下。

2. 如权利要求 1 所述的层叠体,其中,聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应而得到的聚酰亚胺膜。

3. 如权利要求 1~2 中任一项所述的层叠体,其中,聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,对线膨胀系数为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜的面进行等离子体处理,另一方面,对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层进行硅烷偶联处理,使聚酰亚胺膜的等离子体处理面与无机层的硅烷偶联处理面重合,并通过对两者加压来层叠。

5. 一种层叠体,其特征在于,其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体,该层叠体是无机层的一个面与聚酰亚胺膜的一个面在不介由粘接剂层的情况下贴合而成的层叠体,所述无机层为选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种,聚酰亚胺膜为通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应而得到、且线膨胀系数在膜的长度方向和宽度方向均为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的聚酰亚胺膜,层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $3\text{N}/\text{cm}$ 以下,贴合有聚酰亚胺膜的面的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下。

6. 如权利要求 5 所述的层叠体,其特征在于,在无机层与聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层,该硅烷偶联层的厚度为 100nm 以下。

7. 如权利要求 5~6 中任一项所述的层叠体,其特征在于,聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应而得到的聚酰亚胺膜。

8. 如权利要求 5~7 中任一项所述的层叠体,其特征在于,聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

9. 如权利要求 5~8 中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体的制造方法,该聚酰亚胺膜通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到,且 $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的线膨胀系数在膜的长度方向和宽度方向均为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,并且至少一个面的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下,

该无机层通过对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层的至少一个面进行硅烷偶联处理而成,

使该聚酰亚胺膜的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下的一个面与该无机层的硅烷偶联处理过的面重合,并通过两者进行加压来层叠。

10. 一种层叠体,其特征在于,其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体,该聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜,在该无机层与该聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层,该硅烷偶联层的厚度为 100nm 以下,该层叠体是将选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层的一个面与至少 1 张该聚酰亚胺膜介由该硅烷偶联层贴合而成的层叠体,该膜的长度方向与宽度方向的

线膨胀系数均为 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 $1.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $10\text{N}/\text{cm}$ 以下, 且存在沿该聚酰亚胺膜的膜厚方向贯通的非聚酰亚胺部分。

11. 如权利要求 10 所述的层叠体, 其中, (无机层的长度方向的线膨胀系数 - 膜的长度方向的线膨胀系数) 的值与 (无机层的宽度方向的线膨胀系数 - 膜的宽度方向的线膨胀系数) 的值均为 $-10\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

12. 如权利要求 10 ~ 11 中任一项所述的层叠体, 其特征在于, 该聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$, 与无机层相接侧的聚酰亚胺层的至少距离表面 $3\mu\text{m}$ 的表层部分中不含有具有 20nm 以上的长径的粒子。

13. 一种层叠体电路板, 其特征在于, 其是包括:

至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体的层叠体电路板, 该聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构 (骨架) 的芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜, 在该无机层与该聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层, 该硅烷偶联层的厚度为 100nm 以下, 该层叠体是选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层的一个面与至少 1 张该聚酰亚胺膜介由该硅烷偶联层贴合而成的层叠体, 膜的长度方向与宽度方向的线膨胀系数均为 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 $1.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $10\text{N}/\text{cm}$ 以下。

14. 如权利要求 13 所述的层叠体电路板, 其特征在于, 存在沿该层叠体中的聚酰亚胺膜的膜厚方向贯通的非聚酰亚胺部分。

15. 如权利要求 13 ~ 14 中任一项所述的层叠体电路板, 其中, (无机层的长度方向的线膨胀系数 - 膜的长度方向的线膨胀系数) 的值与 (无机层的宽度方向的线膨胀系数 - 膜的宽度方向的线膨胀系数) 的值均为 $-10\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

16. 如权利要求 13 ~ 15 中任一项所述的层叠体电路板, 其中, 该聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$, 在与无机层相接侧的聚酰亚胺层的至少距离表面 $3\mu\text{m}$ 的表层部分中不含有具有 20nm 以上的长径的粒子。

17. 如权利要求 10 ~ 12 中任一项所述的层叠体的制造方法, 其特征在于, 其是至少由无机层与聚酰亚胺膜构成的层叠体的制造方法, 该聚酰亚胺膜通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到, 且线膨胀系数在膜的长度方向与宽度方向均为 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 并且至少一个面的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下,

该无机层通过对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层的至少一个面进行硅烷偶联处理而成,

使该聚酰亚胺膜的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下的一个面与该无机层的经硅烷偶联处理过的面重合, 通过对两者进行加压来层叠, 在洁净室内进行从上述硅烷偶联处理直至加压层叠的工序。

层叠体及其制造方法、层叠体电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及在电子器件制作等中使用的层叠体,其为线膨胀系数在较低的特定范围的、耐热性和绝缘性优异的薄的聚酰亚胺的膜和具有与其大致相同程度的线膨胀系数的选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层层叠而成的尺寸稳定性、耐热性和绝缘性优异的层叠体。

背景技术

[0002] 由于聚酰亚胺膜在 $-269^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的较宽温度范围内的物性变化极小,因此在电气和电子领域中的应用、用途正在扩大。在电气领域中,已在例如车辆用马达、产业用马达等的线圈绝缘、航空器电线和超导电线的绝缘等中使用。另一方面,在电子领域中,已在例如柔性版印刷基板、半导体安装用膜载体的基膜等中利用。这样,聚酰亚胺膜即便在各种功能性聚合物膜中,也作为可靠性极高的膜,被广泛利用于电气和电子领域中。

[0003] 此外,作为信息通信设备(广播设备、无线移动设备、便携通信设备等)、雷达、高速信息处理装置等之类的电子部件的基材的材料,以往使用了陶瓷。由陶瓷构成的基材具有耐热性,也能够应对近年来的信息通信设备的信号带宽的高频率化(到达 GHz 带)。但是,陶瓷为非柔性,且不能较薄地形成,因此能够使用的领域受到限制。

[0004] 因此,进行了使用由有机材料形成的膜作为电子部件的基材的研究,提出了由聚酰亚胺形成的膜、由聚四氟乙烯形成的膜。由聚酰亚胺形成的膜的耐热性优异,而且由于强韧,因此具有能够使膜较薄地形成的优点。

[0005] 这些聚酰亚胺膜的问题是,通常线膨胀系数大,由温度变化引起的尺寸变化显著,不适合具有微细的配线的电路的制造等方面,能够使用的领域受到限制。这样,作为具备耐热性、高机械物性、柔性的基材使用,还尚未得到充分的物性的膜。

[0006] 作为使拉伸弹性模量提高的聚酰亚胺膜,提出了在主链具有苯并噁唑环的聚酰亚胺形成的聚酰亚胺苯并噁唑膜(参照专利文献 1)。也提出了以该聚酰亚胺苯并噁唑膜作为介电层的印刷配线板(参照专利文献 2、专利文献 3)。

[0007] 这些在主链具有苯并噁唑环的聚酰亚胺形成的聚酰亚胺苯并噁唑膜,在拉伸断裂强度、拉伸弹性模量上得到改善,在线膨胀系数上成为能够满足的范围的膜,但在其优异的机械物性的反面,越使其变薄处理上也越困难,具有在机械上、力学上不充分等问题。

[0008] 还尝试了在这些聚酰亚胺膜上设置热塑性树脂等粘接剂层,并设置其他的结构补强物,尽管在结构上的改进方面能够满足,但这些热塑性树脂的耐热性低,具有使难得的聚酰亚胺膜的耐热性受损的倾向。

[0009] 专利文献 1:日本特开平 06-056992 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特表平 11-504369 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特表平 11-505184 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明提供电子器件制作时,进行精密的位置确定,能够以多层进行薄膜制作、电路形成等的层叠体。

[0014] 电子器件制作时进行精密的位置确定,以多层进行薄膜制作、电路形成等时,对于尺寸稳定性差的形状变化的膜,由于用于器件制作的位置确定困难,所以固定于尺寸稳定性优异的硬的基板,并在器件制作后剥离该硬的基板的方法中,要求具有膜与基板的剥离能够顺利实施并且工艺过程中不会剥离的剥离强度的层叠体。由此,能够直接使用以往的电子器件制作工艺,且稳定地、高精度地实施膜上的器件制作。

[0015] 此外,在晶片上涂布清漆,然后剥离而膜化时,在晶片上出现同心圆状的膜厚分布,但当贴合另外制作的膜时,在晶片、玻璃等在狭窄的面积下的膜厚的同一性极高,适合电路制作。进而,由于膜的表面和背面的结构的不同,所以剥离时成为产生翘曲的膜,难以维持适度的剥离强度而保持剥离,且作为膜难以保持物性,而粘贴另外制作的膜时,在晶片、玻璃等在狭窄的面积下的膜厚的同一性极高,能够先制作电路后再粘贴,也可粘贴后制作电路,所以适合电路制作。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人等进行深入研究,结果发现:线膨胀系数在较低的特定范围,且以更高水平具备耐热性、柔性的聚酰亚胺的膜与具有大致相同程度的线膨胀系数的选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层(第3方式中,选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层)层叠而成的耐热性和绝缘性优异的层叠体,在电子器件制作等中使用极其有意义。

[0018] 即,本申请第1方式包括以下的构成。

[0019] 1. 一种层叠体,其特征在于,是将选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层与聚酰亚胺膜在不介由粘接剂层的情况下层叠而成的层叠体,该聚酰亚胺膜通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到,且线膨胀系数在膜的长度方向和宽度方向均为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,层叠体的膜与无机层的180度剥离强度为 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $3\text{N}/\text{cm}$ 以下。

[0020] 2. 如1.的层叠体,其中,聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应而得到的聚酰亚胺膜。

[0021] 3. 如1.~2.任一项的层叠体,其中,聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0022] 4. 如权利要求1.~3.任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,对线膨胀系数为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜的面进行等离子体处理,另一方面,对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层进行硅烷偶联处理,使聚酰亚胺膜的等离子体处理面与无机层的硅烷偶联处理面重合,并通过对两者进行加压来层叠。

[0023] 本申请第2方式包括以下的构成。

[0024] 5. 一种层叠体,其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体,该层叠体是将选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层的一个面与聚酰亚胺膜的一个面在不介由粘接剂层的情况下贴合而成的层叠体,该聚酰亚胺膜通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到的、且线膨胀系数在膜的长度方向与宽度方向均为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,层叠体

的膜与无机层的 180 度剥离强度为 0.5N/cm 以上 3N/cm 以下,聚酰亚胺膜的贴合面的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下。

[0025] 6. 如 5. 的层叠体,其中,在无机层与聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层,该硅烷偶联层的厚度为 100nm 以下。

[0026] 7. 如 5. ~6. 任一项所述的层叠体,其中,聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜。

[0027] 8. 如 5. ~7. 任一项所述的层叠体,其中,聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

[0028] 9. 如 5. ~8. 任一项所述的层叠体的制造方法,其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体的制造方法,该聚酰亚胺膜通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应得到,且 $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的线膨胀系数在膜的长度方向和宽度方向均为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,并且至少一个面的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下,该无机层通过对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层的至少一个面进行硅烷偶联处理而成,使该聚酰亚胺膜的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下的一个面与该无机层的硅烷偶联处理过的面重合,并通过对两者进行加压来层叠。

[0029] 本申请第 3 方式包括以下的构成。

[0030] 10. 一种层叠体,其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体,其特征在于,该聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类与具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜,在该无机层和该聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层,该硅烷偶联层的厚度为 100nm 以下,该层叠体是将选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层的一个面与至少 1 张该聚酰亚胺膜介由该硅烷偶联层贴合而成的层叠体,膜的长度方向和宽度方向的线膨胀系数均为 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 1.5N/cm 以上 10N/cm 以下,并存在沿该聚酰亚胺膜的膜厚方向贯通的非聚酰亚胺部分。

[0031] 11. 如 10. 所述的层叠体,其中,(无机层的长度方向的线膨胀系数 - 膜的长度方向的线膨胀系数)的值与(无机层的宽度方向的线膨胀系数 - 膜的宽度方向的线膨胀系数)的值均为 $-10\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0032] 12. 如 10. ~11. 任一项所述的层叠体,其特征在于,该聚酰亚胺膜的厚度为 $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,在与无机层相接侧的聚酰亚胺层的至少距离表面 $3\mu\text{m}$ 的表层部分不含有具有 20nm 以上的长径的粒子。

[0033] 13. 一种层叠体电路板,其是包括至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体的层叠体电路板,该聚酰亚胺膜是通过芳香族四羧酸类和具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜,在该无机层与该聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层,该硅烷偶联层的厚度为 100nm 以下,该层叠体是将选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层的一个面与至少 1 张该聚酰亚胺膜介由该硅烷偶联层贴合而成的层叠体,膜的长度方向和宽度方向的线膨胀系数均为 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 1.5N/cm 以上 10N/cm 以下。

[0034] 14. 如 13. 所述的层叠体电路板,其特征在于,存在沿该层叠体中的聚酰亚胺膜的膜厚方向贯通的非聚酰亚胺部分。

[0035] 15. 如 13. ~14. 任一项所述的层叠体电路板,其中,(无机层的长度方向的线膨胀系数 - 膜的长度方向的线膨胀系数)的值与(无机层的宽度方向的线膨胀系数 - 膜的宽

度方向的线膨胀系数) 的值均为 $-10\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0036] 16. 如 13. ~ 15. 任一项所述的层叠体电路板, 其中, 该聚酰亚胺膜的厚度为 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$, 在与无机层相接侧的聚酰亚胺层的至少距离表面 $3\ \mu\text{m}$ 的表层部分不含有具有 20nm 以上的长径的粒子。

[0037] 17. 如 10. ~ 12. 任一项所述的层叠体的制造方法, 其是至少由无机层和聚酰亚胺膜构成的层叠体的制造方法, 其特征在于, 该聚酰亚胺膜通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应得到, 且线膨胀系数在膜的长度方向和宽度方向均为 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 并且至少一个面的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下, 该无机层通过对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层的至少一个面进行硅烷偶联处理而成, 使该聚酰亚胺膜的表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下的一个面与该无机层的硅烷偶联处理过的面重合, 通过对两者进行加压来层叠, 在洁净室内进行从上述硅烷偶联处理直至加压层叠的工序。

[0038] 发明的效果

[0039] 本申请第 1 方式的层叠体是, 选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层与通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺的线膨胀系数为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的膜在不介由粘接剂层的情况下层叠而成, 层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $3\text{N}/\text{cm}$ 以下的层叠体; 进而以 P-V 值计为 15nm 以下的本申请第 2、第 3 发明中的层叠体, 是在绝缘性、且兼具挠性、耐热性的薄的膜中形成电路等, 进而搭载电子部件而制作电子器件时, 即使是薄的膜, 也能通过层叠于尺寸稳定性优异的无机基板并固定, 由此进行精密的位置确定, 并能够以多层进行薄膜制作、电路形成等, 在器件制作后将该无机基板剥离时, 也能够顺利地实施膜与基板的剥离, 并且具有在工艺过程中不会剥离的剥离强度的层叠体, 因此能够直接使用以往的电子器件制作工序, 能够稳定地高精度实施膜上的器件制作, 在绝缘性、且兼具挠性、耐热性的薄的膜中形成了电路等的电子器件制作等方面是极其有意义的。

具体实施方式

[0040] 本发明的层叠体中的聚酰亚胺的膜中的聚酰亚胺的种类, 只要是通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺的膜、且膜的线膨胀系数(膜的长度方向和宽度方向均)为 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的聚酰亚胺, 并无特别限定, 但聚酰亚胺膜是使芳香族四羧酸类(将酐、酸和酰胺键合性衍生物总称为类, 下同)与芳香族二胺类(将胺和酰胺键合性衍生物总称为类, 下同)反应而得到的聚酰胺酸溶液, 并对该溶液进行流延、干燥、热处理(酰亚胺化)而成膜的方法得到。作为这些溶液中使用的溶剂, 可以列举 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。

[0041] 本发明中的聚酰亚胺, 可列举下述的芳香族二胺类与芳香族四羧酸(酐)类的组合作为优选的实例。

[0042] A. 具有均苯四甲酸残基的芳香族四羧酸类、具有苯并噁唑结构(骨架)的芳香族二胺类的组合。

[0043] B. 具有苯二胺骨架的芳香族二胺类与具有联苯四羧酸骨架的芳香族四羧酸类的组合。

[0044] 其中, 特别优选 A. 的包含具有苯并噁唑结构的芳香族二胺残基的聚酰亚胺的组

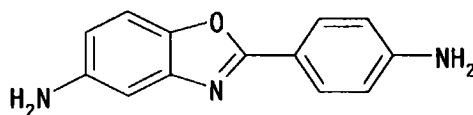
合。

[0045] 具有苯并噁唑结构的芳香族二胺类的分子结构并无特别限定,具体地可以列举以下的物质。

[0046]

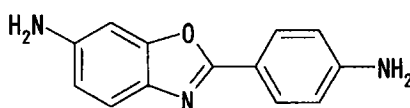
[化 1]

5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑



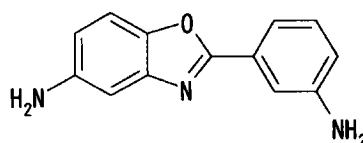
[化 2]

6-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑



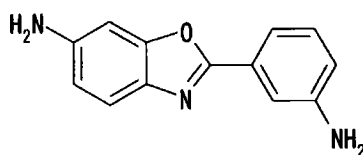
[化 3]

5-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑



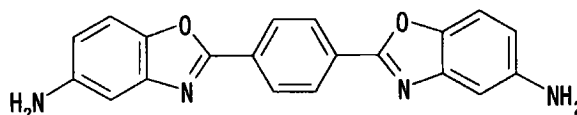
[化 4]

6-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑



[化 5]

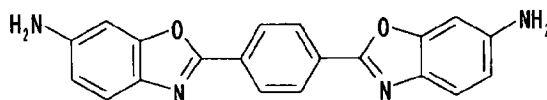
2,2'-对-亚苯基双(5-氨基苯并噁唑)



[化 6]

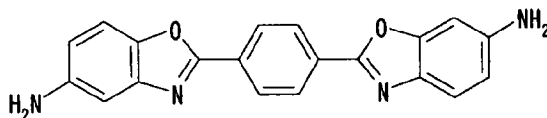
2,2'-对-亚苯基双(6-氨基苯并噁唑)

[0047]



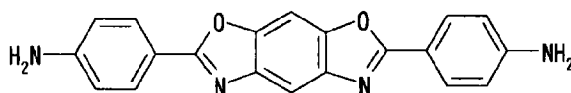
[化 7]

1-(5-氨基苯并噁唑基)-4-(6-氨基苯并噁唑基)苯



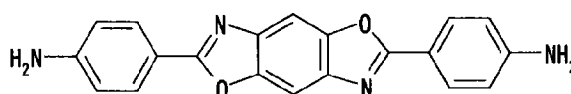
[化 8]

2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑



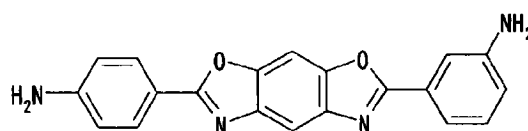
[化 9]

2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑



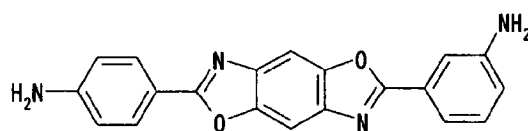
[化 10]

2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑



[化 11]

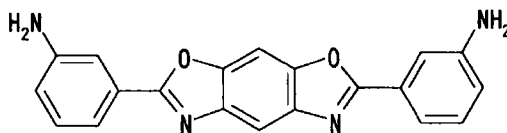
2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑



[化 12]

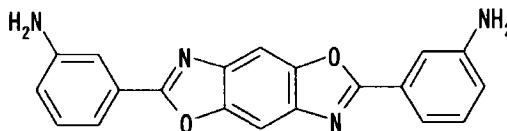
2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑

[0048]



[化 13]

2,6- (3,3'-二氨基二苯基) 苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑



[0049] 这些中,从合成的容易性的观点出发,优选氨基(氨基苯基)苯并噁唑的各异构体,更优选 5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑。其中,所谓“各异构体”,是氨基(氨基苯基)苯并噁唑具有的 2 个氨基根据配位位置而确定的各异构体(例如上述“化 1”~“化 4”中记载的各化合物)。这些二胺可单独使用,也可将二种以上并用。

[0050] 本发明中,如果为全部二胺的 30 摩尔%以下,则可以将下述例示的二胺类的一种或二种以上并用也无妨。作为这样的二胺类,可以列举例如 4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间-氨基苄胺、对-氨基苄胺、3,3'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯硫醚、3,3'-二氨基二苯基亚砜、3,4'-二氨基二苯基亚砜、4,4'-二氨基二苯基亚砜、3,3'-二氨基二苯砜、3,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]亚砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4'-双[(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)

苯基]丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砷、4,4'-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯砷、双[4-{4-(4-氨基苯氧基)苯氧基}苯基]砷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-三氟甲基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氟苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氰基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-联苯氧基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、2,6-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]苯甲腈和上述芳香族二胺的芳香环上的氢原子的一部分或全部被卤素原子、碳数1~3的烷基或烷氧基、氰基、或者烷基或烷氧基的氢原子的一部分或全部被卤素原子取代的碳数1~3的卤代烷基或卤代烷氧基取代的芳香族二胺等。

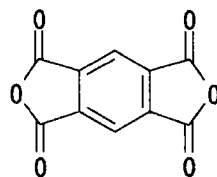
[0051] <芳香族四羧酸酐类>

[0052] 作为本发明中使用的芳香族四羧酸酐类,具体地,可以列举以下的物质。

[0053]

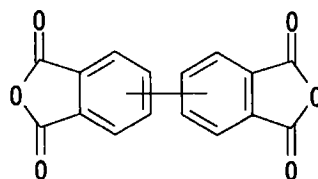
[化 14]

均苯四甲酸酐



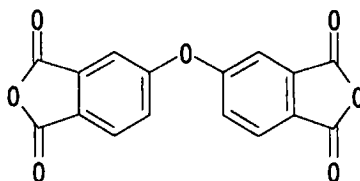
[化 15]

3,3',4,4'-联苯四甲酸酐



[化 16]

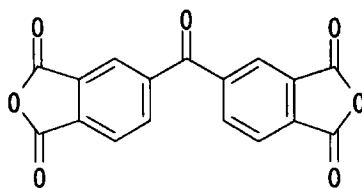
4,4'-氧联二邻苯二甲酸酐



[化 17]

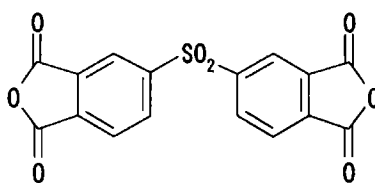
[0054]

3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸酐



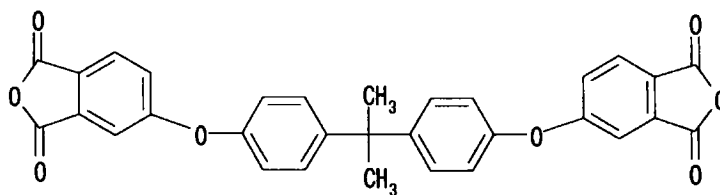
[化 18]

3,3',4,4'-二苯砜四甲酸酐



[化 19]

2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷酸酐



[0055] 这些四羧酸二酐可单独使用,也可将二种以上并用。

[0056] 使芳香族四羧酸类与芳香族二胺类反应(聚合)得到聚酰胺酸时使用的溶剂,只要是将作为原料的单体和生成的聚酰胺酸均溶解,则并无特别限定,优选极性有机溶剂,可以列举例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙酰基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、六甲基磷酰胺、乙基溶纤剂醋酸酯、二甘醇二甲醚、环丁砜、卤代酚类等。这些溶剂可单独使用或者混合使用。溶剂的使用量,只要是对作为原料的单体进行溶解为足够的量即可,作为具体的使用量,可以列举将在单体溶解了的溶液中单体所占的重量通常为 5~40 重量%、优选为 10~30 重量%的量。

[0057] 用于得到聚酰胺酸的聚合反应(以下也简称为“聚合反应”)的条件应用以往公知的条件即可,作为具体例,可以列举在有机溶剂中,在 0~80℃ 的温度范围内,连续搅拌和/或混合 10 分钟~30 小时。根据需要可将聚合反应分割,或者使温度上升下降也无妨。这种情况下,两单体的添加顺序并无特别限制,优选在芳香族二胺类的溶液中添加芳香族四羧酸酐类。在通过聚合反应得到的聚酰胺酸溶液中聚酰胺酸所占的重量优选为 5~40 重量%,更优选为 10~30 重量%,上述溶液的粘度在采用布鲁克菲尔德粘度计(Brookfield viscometer)的测定(25℃)中,从送液的稳定性方面出发,优选为 10~2000Pa·s,更优选为 100~1000Pa·s。

[0058] 在聚合反应中进行真空脱泡对于制造质量良好的聚酰胺酸溶液是有效的。此外,在聚合反应前可进行向芳香族二胺类中添加少量的封端剂来控制聚合。作为封端剂,可以

列举马来酸酐等之类的具有碳-碳双键的化合物。使用马来酸酐时的使用量,每1摩尔芳香族二胺类,优选为0.001~1.0摩尔。

[0059] 为了从利用聚合反应得到的聚酰胺酸溶液形成聚酰亚胺膜,可以列举如下的方法:通过将聚酰胺酸溶液涂布到支撑体上并进行干燥,从而得到生膜(green film)(自支撑性的前体膜),接下来,将生膜供给热处理,从而使其进行酰亚胺化反应的方法。聚酰胺酸溶液在支撑体上的涂布,包括从带狭缝的口模的流延、采用挤出机的挤出等,但并不限于这些,可适当采用以往公知的溶液的涂布手段。

[0060] 本发明中的聚酰亚胺的膜中,优选在其聚酰亚胺中添加/含有润滑剂,赋予层(膜)表面微细的凹凸,改善层(膜)的粘合性等。作为润滑剂,可以使用无机、有机的具有 $0.03\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ 左右的平均粒径的微粒,作为具体例,可以列举氧化钛、氧化铝、二氧化硅、碳酸钙、磷酸钙、磷酸氢钙、焦磷酸钙、氧化镁、氧化钙、粘土矿物等。

[0061] 这些微粒相对于膜优选需要在0.20~2.0质量%的范围内含有。微粒的含量小于0.20质量%时,粘合性的改善不那么好,因此不优选。另一方面,如果超过2.0质量%,则表面凹凸过大,即使看到粘合性的改善,但也残留有导致平滑性的降低等产生的课题,因此不优选。

[0062] 为了使后述的粘接剂层变薄,润滑材料的粒径与粘接剂层厚相比,优选为相同程度或其以下。不过,在与无机层相接侧的聚酰亚胺层的至少 $3\mu\text{m}$ 的部分中不存在具有20nm以上的长径的粒子。这样,与无机层相接侧的聚酰亚胺层变平滑,与平滑的无机层在原子水平上的表观接触概率上升,变得适合于粘合。此外,优选地,与无机层相接侧的聚酰亚胺层的 $5\mu\text{m}$ 以上的部分不存在具有20nm以上的长径的粒子。

[0063] 本发明中的聚酰亚胺的膜的厚度,并无特别限定,优选 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $39\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。这些膜的厚度不均也优选为20%以下。如果为 $1\mu\text{m}$ 以下,厚度的控制困难,与无机层剥离变得困难。如果为 $50\mu\text{m}$ 以上,膜的制作困难,剥离时,容易产生膜的湾曲等。通过使用这些膜,能够对传感器等元件的高性能化、电子部件的轻小短薄作出大贡献。

[0064] 本申请第1、第2方式中的聚酰亚胺的膜在 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 之间的平均的线膨胀系数为 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$,优选为 $-3\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。本申请第3方式的聚酰亚胺膜在 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 之间的平均的线膨胀系数为 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$,优选为 $-2\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +3\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。如果为该范围以外,则与无机基板的线膨胀系数的大小之差变大,因此在施加热工艺的膜与无机层容易剥离,难以使用。

[0065] 本发明中的硅烷偶联剂,并无特别限定,优选具有氨基或环氧基的硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂的具体例,可以列举N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、对-苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基

甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、三-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯等。

[0066] 作为其中优选的物质,可以列举 N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯乙基三甲氧基硅烷、氨基苯基氨基甲基苯乙基三甲氧基硅烷等。

[0067] 作为本发明中的偶联剂的处理方法,可以例示将偶联剂的溶液涂布于基体并干燥,进行热处理的方法;在聚酰亚胺膜制作时添加,与膜制作同时进行偶联剂处理的方法。

[0068] 作为本发明中的玻璃板,包括石英玻璃、高硅酸玻璃(96%二氧化硅)、钠钙玻璃、铅玻璃、铝硼硅酸玻璃、硼硅酸玻璃(Pyrex(注册商标))、硼硅酸玻璃(无碱)、硼硅酸玻璃(microsheet)、铝硅酸盐玻璃。其中,优选线膨胀系数为5ppm/°C以下的玻璃,优选液晶用玻璃的Corning's 1753、旭硝子AN100等。

[0069] 作为本发明中的陶瓷板,包含 Al_2O_3 、多铝红柱石(Mullite)、AlN、SiC、结晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、锂辉石(Spodumene)、Pb-BSG+CaZrO₃+Al₂O₃、结晶的玻璃+Al₂O₃、结晶的Ca-BSG,BSG+石英、BSG+石英,BSG+Al₂O₃、Pb-BSG+Al₂O₃、玻璃-陶瓷、微晶玻璃材料(Zerodur material)等基板用陶瓷。

[0070] 作为本发明中的硅晶片,包括掺杂为n型或p型的硅晶片、全部的本征(intrinsic)硅晶片,此外,还包含在硅晶片的表面堆积氧化硅层、各种薄膜堆积而成的硅晶片。

[0071] 除了硅晶片以外,经常使用锗、硅-锗、镓-砷、铝-镓-铟、氮-磷-砷-锑。包括InP(磷化铟)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化锌)、CdTe(碲化镉)、ZnSe(硒化锌)等通用的半导体晶片。

[0072] 作为本申请第3方式中的金属,包括W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au这样的单一元素金属、铬镍铁合金(Inconel)、蒙乃尔合金(Monel)、镍铬钛耐热合金(Nimonic)、碳铜、Fe-Ni系因瓦合金(Invar alloy)、超级因瓦合金这样的合金。此外,也包括对于上述金属附加了其他的金属层、陶瓷层的多层金属板。这种情况下,如果与附加层的整体的CTE低,在主金属层也可使用Cu、Al等。作为附加金属层使用的金属,只要是与聚酰亚胺膜的密合性牢固的金属,无扩散、具有耐化学药品性、耐热性好等特性的金属,就没有限定,作为优选的实例可列举铬、镍、TiN、含有Mo的Cu。

[0073] 本发明中的等离子体处理,并无特别限定,有在真空中的RF等离子体处理、微波等离子体处理、大气压等离子体处理、电晕处理等,也包括含氟气体处理、使用了离子源的离子注入处理(ion implantation treatment)、使用了PBI法处理、火焰处理、ITRO处理等。这些中,优选在真空中的RF等离子体处理、微波等离子体处理、大气压等离子体处

理。

[0074] 作为本发明中的加压方法,可以列举在大气中的通常的压制或在真空中的压制,为了获得全面的稳定的剥离强度,优选在真空中的压制。真空度在由通常的油旋转泵产生的真空下是充分的,只要具有 10Torr 以下左右就是充分的。作为压样品的优选的压力,为 1MPa ~ 20MPa,更优选为 3 ~ 10MPa。

[0075] 如果压力高,有可能使基板破损,如果压力低,有时产生没有密合的部分。作为优选的温度,为 150°C ~ 400°C,更优选为 250°C ~ 350°C,如果温度高,对膜产生损害,如果温度低,密合力差。

[0076] 本申请第 1、第 2 方式的层叠体的层叠方法,并没有特别的限定,所述层叠体为选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层(本申请第 3 方式中选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种无机层),与通过芳香族四羧酸类和芳香族二胺类的反应得到的聚酰亚胺膜、且线膨胀系数为 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的膜(本申请第 3 方式中为 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的膜)在没有介由粘接剂层的情况下层叠而成的层叠体,层叠体的膜与无机层的 180 度剥离强度为 0.5N/cm 以上 3N/cm 以下的层叠体(本申请第 3 方式中上述 180 度剥离强度为 1.5N/cm 以上 10N/cm 以下的层叠体)的层叠方法,优选的方法为,将通过芳香族四羧酸类与芳香族二胺类的反应得到的上述线膨胀系数的聚酰亚胺膜的面进行等离子体处理,另一方面,对选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片中的一种无机层进行硅烷偶联处理,使聚酰亚胺膜的等离子体处理面与无机层的硅烷偶联处理面重合,通过真空压制将两者层叠的方法。本申请第 2、第 3 方式中,通过用聚酰亚胺膜的、表面粗糙度以 P-V 值计为 15nm 以下、更优选 10nm 以下的面进行层叠,由此两者更牢固地密合。由于难以制作、维持表面粗糙度以 P-V 值计为 2nm 以下的聚酰亚胺膜的贴合的面,因此实质的聚酰亚胺膜的贴合的面的表面粗糙度以 P-V 值计为 2nm 以上。

[0077] 玻璃板、陶瓷板、硅晶片的线膨胀系数为 $0\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 左右,通过与聚酰亚胺的线膨胀系数为 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的膜层叠,几乎不存在两者的线膨胀系数的偏离,因此,在层叠于无机基板的状态下,即使暴露于电子器件制作时的高温时也不产生两者的剥离、膜的变形,能够高精度地制作器件。此外,本申请第 1、第 2 方式中,无机基板与聚酰亚胺膜的两者的 180 度剥离强度为 0.5N/cm 以上 3N/cm 以下,由此不会因器件制作时的热、应力而剥离,并且剥离无机基板时能够不需要过度的力而实施,能够实施稳定的器件制作。本申请第 3 方式中,优选无机基板与聚酰亚胺膜的两者的 180 度剥离强度为 1.5N/cm 以上 10N/cm 以下。通过使 180 度剥离强度为 1.5N/cm 以上、更优选 2N/cm 以上、进一步优选 3N/cm 以上,由此不会因器件制作时的热、应力而剥离,并且通过使 180 度剥离强度为 10N/cm 以下、更优选 5N/cm 以下、进一步优选 3N/cm 以下,由此不会对聚酰亚胺膜施加过度的应力,也能够进行剥离利用。能够实施稳定的器件制作。此外,由于异物的存在对剥离强度产生影响,因此为了提高 180 度剥离强度,优选将从硅烷偶联剂的涂布和干燥、膜的等离子体处理、膜的重合、到真空压制的工序在洁净室内、更优选在等级 1000 的洁净室内实施来防止异物的附着的方法;事先使用旋涂器将基板用乙醇等有机溶剂洗涤的方法等将附着的异物除去的方法是有效的。

[0078] 本发明的无机层与聚酰亚胺膜之间存在与无机层、聚酰亚胺层的组成均不同的层,但无粘接剂层。本发明中所说的粘接剂层是指 Si 的成分重量比为 15% 以下的层。此

外,本发明中,无机层与聚酰亚胺膜之间,作为对象不存在具有 $0.4\mu\text{m}$ 以上的层。存在的只是来自硅烷偶联剂的以10重量%以上大量含有Si的层。由于通过使用硅烷偶联剂层,能够使中间层薄,所以产生加热中的脱气成分少,湿法中也难以溶出,即使产生溶出也停留在微量的效果。不过,来自硅烷偶联剂的层,具有耐热性的氧化硅成分多,在 400 度左右的温度下具有耐热性,该来自硅烷偶联剂的层通常作成小于 $0.4\mu\text{m}$,为 $0.2\mu\text{m}$ 以下左右,作为使用的范围,为 100nm 以下($0.1\mu\text{m}$ 以下),优选为 50nm 以下,更优选为 10nm 。对于极力希望硅烷偶联剂少的工艺中,在 5nm 以下也能够使用。如果为 1nm 以下,有可能产生剥离强度降低,或者部分没有粘上的部分,因此希望为 1nm 以上。

[0079] 实施例

[0080] 以下示出实施例和比较例对本发明更具体地说明,但本发明并不受以下的实施例限定。应予说明,以下的实施例中的物性的评价方法如下所述。

[0081] 1. 聚酰胺酸的比浓粘度 (Reduced viscosity) (η_{sp}/C)

[0082] 采用乌伯娄德粘度管 (Ubbelohde-type viscometer tube) 在 30°C 下对溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(或N,N-二甲基乙酰胺)以使聚合物浓度为 $0.2\text{g}/\text{dl}$ 的溶液进行了测定。(聚酰胺酸溶液的调制中使用的溶剂为N,N-二甲基乙酰胺时,使用N,N-二甲基乙酰胺溶解聚合物、并进行测定。)

[0083] 2. 聚酰亚胺膜等的厚度

[0084] 使用测微计 (micrometer, FeinPruf Perthen GmbH 制, Millitron 1245D) 进行测定。

[0085] 3. 聚酰亚胺膜的拉伸弹性模量、拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率

[0086] 将测定对象的聚酰亚胺膜在流动方向 (MD 方向) 和宽度方向 (TD 方向) 分别切割成 $100\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的长条状的物品作为试验片。使用拉伸试验机 (岛津制作所制、Autograph (R) 机种名 AG-5000A), 在拉伸速度 $50\text{mm}/\text{分}$ 、夹具间距离 40mm 的条件下, 对于MD方向、TD方向分别测定拉伸弹性模量、拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率。

[0087] 4. 180 度剥离强度

[0088] 按照 JIS C6471 的 180 度剥离法, 试料的剥离强度在下述条件下进行 180 度剥离试验而求出。

[0089] 装置名: 岛津制作所社制 Autograph AG-IS

[0090] 测定温度: 室温

[0091] 剥离速度: $50\text{mm}/\text{分钟}$

[0092] 气氛: 大气

[0093] 测定样品宽度: 1cm

[0094] 5. 线膨胀系数 (CTE)

[0095] 对于测定对象的聚酰亚胺膜, 在流动方向 (MD 方向) 和宽度方向 (TD 方向), 在下述条件下测定伸缩率, 测定 $30^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ 、 $45^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、…这样的 15°C 的间隔的伸缩率/温度, 将该测定进行到 300°C , 算出全部测定值的平均值作为 CTE。

[0096] 设备名: Mac Sciences Ltd. 制 TMA4000S

[0097] 试料长度: 20mm

[0098] 试料宽度: 2mm

[0099] 初始荷重 :34.5g/mm²

[0100] 升温开始温度 :25℃

[0101] 升温结束温度 :400℃

[0102] 升温速度 :5℃ /min

[0103] 气氛 :氩气

[0104] 6. PV 值测定

[0105] 表面形态的测定使用了带有表面物性评价功能的扫描型探针显微镜 (SII Nanotechnology Inc., 制 SPA300/SPI3800N)。以 DFM 模式进行测定, 悬臂使用了 SII Nanotechnology Inc., 制 DF3 或 DF20。扫描仪使用 FS-20A, 扫描范围为 2 μ m 见方, 测定分解能力为 512×512 像素。对于测定图像, 进行二次倾斜校正后, 用装置附带的软件算出 PV 值。

[0106] 7. 硅烷偶联剂层厚度的测定法

[0107] 硅烷偶联剂层厚度是测定在 Si 晶片上制作的膜厚。

[0108] 膜厚测定法采用椭偏仪法进行, 测定器使用了 Photal 公司制 FE-5000。该测定器的硬件规格如下所述。

[0109] 反射角度范围 45 ~ 80°、波长范围 250 ~ 800nm、波长分解能力 1.25nm、斑点直径 1mm、tan Ψ 测定精度 ±0.01、cos Δ 测定精度 ±0.01、方式旋转检偏振器法。

[0110] 测定是以偏光镜 (deflector) 角度 45°、入射 70° 固定, 检偏振器以 11.25° 刻度进行 0 ~ 360°、250 ~ 800nm 的测定。

[0111] 利用非线性最小 2 乘法进行拟合, 求出膜厚。此时, 作为模型, 以空气 / 薄膜 / Si 的模型、用

$$[0112] \quad n = C_3/\lambda^4 + C_2/\lambda^2 + C_1$$

$$[0113] \quad k = C_6/\lambda^4 + C_5/\lambda^2 + C_4$$

[0114] 的式子求出波长依存 $C_1 \sim C_6$ 。

[0115] [参考例 1]

[0116] (无机粒子的预分散)

[0117] 将无定形二氧化硅的球状粒子 Seahostar KE-P10 (日本触媒株式会社制) 1.22 质量份、N-甲基-2-吡咯烷酮 420 质量份装入容器的接液部和输液用配管为奥氏体系不锈钢 SUS316L 的容器中, 使用均化器 T-25basic (IKALabor technik 公司制), 以转速 1000 转/分钟搅拌 1 分钟, 得到了预分散液。预分散液中的平均粒径为 0.11 μ m。

[0118] (聚酰胺酸溶液的调制)

[0119] 将具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的容器的接液部和输液用配管为奥氏体系不锈钢 SUS316L 的反应容器内进行氮气置换后, 放入 223 质量份的 5-氨基-2-(对-氨基苯基) 苯并噁唑。接着, 加入 4000 质量份的 N-甲基-2-吡咯烷酮, 完全使其溶解后, 加入前面得到的预分散液 420 质量份和 217 质量份的均苯四甲酸二酐, 在 25℃ 下搅拌 24 小时, 则得到褐色的粘稠的聚酰胺酸溶液 A。其比浓粘度 (η_{sp}/C) 为 3.8。

[0120] [参考例 2]

[0121] (无机粒子的预分散)

[0122] 将无定形二氧化硅的球状粒子 Seahostar KE-P10 (日本触媒株式会社制) 3.7 质

量份、N-甲基-2-吡咯烷酮 420 质量份装入容器的接液部和输液用配管为奥氏体系不锈钢 SUS316L 的容器中,用均化器 T-25 basic(IKALabor technik 公司制)以转速 1000 转/分钟搅拌 1 分钟,得到了预分散液。

[0123] (聚酰胺酸溶液的调制)

[0124] 将具有氮气导入管、温度计、搅拌棒的容器的接液部和输液用配管为奥氏体系不锈钢 SUS316L 的反应容器内进行氮气置换后,装入 108 质量份的苯二胺。接下来,加入 3600 质量份的 N-甲基-2-吡咯烷酮,完全溶解后,加入前面得到的预分散液 420 质量份和 292.5 质量份的联苯四甲酸二酐,在 25℃ 下搅拌 12 小时,得到了褐色的粘稠的聚酰胺酸溶液 B。其比浓粘度 (η_{sp}/C) 为 4.5。

[0125] [制造例 1 ~ 2]

[0126] (聚酰胺酸溶液 A1 ~ A2 的制作)

[0127] 对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入 5-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并噁唑 223 质量份、N,N-二甲基乙酰胺 4416 质量份,完全溶解后,以二氧化硅为表 1 中记载的量加入使均苯四甲酸二酐 217 质量份、胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺中而成的 Snowtex (DMAC-ST30、日产化学工业制),在 25℃ 的反应温度下搅拌 24 小时,得到了褐色、粘稠的聚酰胺酸溶液 A1 ~ A2。

[0128] [表 1]

[0129]

	单位	制造例 1	制造例 2
聚酰胺酸溶液		A1	A2
润滑材料种类		-	二氧化硅
润滑材料粒径	μm	-	0.08
润滑材料添加量	质量%	0	0.7

[0130] [制造例 3 ~ 4]

[0131] (聚酰胺酸溶液 B1 ~ B2 的制作)

[0132] 对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,装入 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯 (BPDA),导入 N,N-二甲基乙酰胺,充分搅拌使其均一后,以与 BPDA 当量的方式装入均苯四甲酸二酐 (PMDA),以二氧化硅为表 2 中记载的量加入使胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺而成的 Snowtex (DMAC-ST30、日产化学工业制),在 25℃ 的反应温度下搅拌 24 小时,得到了褐色、粘稠的聚酰胺酸溶液 B1 ~ B2。

[0133] [制造例 5]

[0134] (聚酰胺酸溶液 C 的制作)

[0135] 将具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,以当量装入均苯四甲酸二酐 (PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA),溶解于 N,N-二甲基乙酰胺,以二氧化硅为表 2 中记载的量加入使胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺而成的 Snowtex (DMAC-ST30、日产化学工业制),在 25℃ 的反应温度下搅拌 24 小时,得到了褐色、粘

稠的聚酰胺酸溶液 C。

[0136] [表 2]

[0137]

	单位	制造例 3	制造例 4	制造例 5
聚酰胺酸溶液		B1	B2	C
润滑材料种类		-	二氧化硅	-
润滑材料粒径	μm	-	0.08	-
润滑材料添加量	质量%	0	0.7	0

[0138] [聚酰亚胺膜的制作]

[0139] 将参考例 1 ~ 2 中得到的聚酰胺酸溶液,使用模涂器涂布到镜面精加工过的不锈钢制的环形连续带上(涂布宽度 1240mm),在 90 ~ 115℃下干燥 10 分钟。干燥后,从支撑体剥离成为了自支撑性的聚酰胺酸膜,将两端剪切,得到了各自的生膜。

[0140] 将得到的这些生膜,通入具有针板并列时以针间隔恒定的方式配置有针的针板的针板拉幅机,通过将膜端部插入针中而固定,并调节针板间隔以使膜不破裂,并且避免产生不必要的下垂,以最终针板间隔为 1140mm 的方式进行输送,在第 1 段为 170℃、2 分钟,第 2 段为 230℃、2 分钟,第 3 段为 485℃、6 分钟的条件实施加热,进行酰亚胺化反应。然后,在 2 分钟冷却到室温,将膜的两端部的平面性差的部分用纵断器(slitter)切掉,卷成筒状,得到了呈褐色的膜 1 ~ 膜 4 的各聚酰亚胺膜。将得到的各聚酰亚胺膜的特性的测定结果记载于表 3。

[0141] [表 3]

膜 No.			1	2	3	4
聚酰胺酸			A	B	A	B
厚度		μm	5	5	38	38
拉伸断裂强度		MD MPa	338	336	330	336
		TD	323	290	325	290
拉伸弹性模量		MD GPa	7.1	8.3	6.8	8.3
		TD	6.7	9.8	6.6	9.8
伸长率		MD %	34.4	38.8	34.0	38.8
		TD	31.9	50.4	32.3	50.4
(CTE) 线膨胀系数		MD ppm/°C	0.9	9.8	1.3	10.0
		TD	1.0	9.9	1.1	9.9

[0144] [聚酰亚胺膜的制作 5 ~ 10]

[0145] 将制造例中得到的聚酰胺酸溶液,使用模涂器涂布到镜面精加工过的不锈钢制的环形连续带上(涂布宽度 1240mm),在 90 ~ 115℃下干燥 10 分钟。干燥后,从支撑体剥离

成为了自支撑性的聚酰胺酸膜,将两端剪切,得到了各自的生膜。

[0146] 将得到的这些生膜,通入具有针板 (pin sheets) 并列时以针间隔恒定的方式配置有针的针板的针板拉幅机,通过将膜端部插入针中而固定,并调节针板间隔以使膜不破裂,并且避免产生不必要的下垂,以最终针板间隔为 1140mm 的方式进行输送,且在第 1 段为 170°C、2 分钟,第 2 段为 230°C、2 分钟,第 3 段为 485°C、6 分钟的条件实施加热,进行酰亚胺化反应。然后,在 2 分钟冷却到室温,将膜的两端部的平面性差的部分用纵断器切掉,卷成筒状,得到了呈褐色的膜 5 ~ 膜 10 的各聚酰亚胺膜。将得到的各聚酰亚胺膜的特性等的测定结果记载于表 4。

[0147] [聚酰亚胺膜的制作 11]

[0148] 将聚酰胺酸溶液 A1,使用逗点式涂布器涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜 A-4100(东洋纺织株式会社制)的无润滑剂面上,在 110°C 下干燥 5 分钟后,不从支撑体剥离而是将聚酰胺酸膜 A1 层与支撑体的层叠体卷绕成筒状。得到的聚酰胺酸膜 A1 层的厚度成为了聚酰亚胺膜后为 30 μm。

[0149] 将得到的聚酰胺酸膜 A1 层与支撑体的层叠体的筒状物安装于制膜机的开卷部,使用逗点式涂布器 (comma coater) 在聚酰胺酸膜 A1 层面涂布,以使上述的聚酰胺酸溶液 A2 成为了聚酰亚胺膜后为 8 μm,在 110°C 下干燥 20 分钟,从而得到了 2 层构成的聚酰胺酸膜。将该多层聚酰胺酸膜从支撑体剥离后,通入具有 3 个热处理区的针板拉幅机,进行第一段 150°C × 2 分钟、第 2 段 220°C × 2 分钟、第 3 段 475°C × 4 分钟的热处理,纵切为 500mm 宽,得到了多层聚酰亚胺膜。将得到的膜作为膜 11。

[0150] 将得到的聚酰亚胺膜的特性等测定结果记载于表 4。

[0151] [表 4]

[0152]

膜 No.			5	6	7	8	9	10	11
聚酰胺酸			A1	A2	A1	B1	B2	C	A1,A2
厚度		μm	38	38	5	38	38	38	38
拉伸断裂强度	MD	MPa	466	450	437	521	511	339	521
	TD		472	443	434	512	535	371	462
拉伸弹性模量	MD	GPa	7.3	7.1	6.9	9.4	8.4	3.2	5.9
	TD		6.9	7.1	7.2	9.2	8.3	4.1	4.1
伸长率	MD	%	35.1	33.4	31.5	46.4	38.7	75.6	35.5
	TD		30.2	36.7	38.2	41.6	41.8	87.7	42.2
(CTE) 线膨胀系数	MD	ppm/°C	2.9	2.2	1.5	9.6	9.1	14	5
	TD		3.1	2.8	1.4	9.7	8.9	16	5

[0153] 表中膜 NO. 11 的 PV 值,上段表示 A1 面的结果,下段表示 A2 面的结果。

[0154] <实施例 1 ~ 5>

[0155] (1) 等离子体处理

[0156] 在剪切为 A4 大小的各聚酰亚胺膜上贴合厚为 $50\ \mu\text{m}$ 的带粘合剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材的膜, 并将上述得到的产品安装于日放电子制的等离子体处理机中, 排气为真空后, 导入氧气, 进行放电, 进行了 $5\ \mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺膜的等离子体处理。处理条件为真空度 $3 \times 10\text{Pa}$ 、气体流量 1.5SLM (每分钟标准升, Standard litter per Minute)、放电功率 12KW 。

[0157] (2) 无机基板的硅烷偶联处理

[0158] 在无机基板的一个面, 将硅烷偶联剂 ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$) 用异丙醇稀释到 0.5% 后, 滴加到洗涤、干燥过的无机基板面, 将整个面润湿后将基板立起, 流下的部分落下后, 在下流 (down-flow) 的洁净小室内、室温下放置 1 分钟使其干燥后, 在 105°C 的热板上进行了 1 分钟的硅烷偶联处理。

[0159] 将此时已涂布的硅烷偶联剂 ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$) 用异丙醇稀释到 0.5% 的液体在 $1 \sim 6\text{mg}/\text{cm}^2$ 的范围内。因此, 认为硅烷偶联剂 ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$) 的涂布量在 $5 \sim 30\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0160] (3) 真空压制 (Vacuum press)

[0161] 在镜面 SUS 板上, 对等离子体处理过的各聚酰亚胺膜剥离带粘合剂的 PET 基材的膜, 事先使等离子体处理过的面以不与 SUS 板相接触的面相对向, 再在其上重叠硅烷偶联处理过的无机基板的面, 并放入真空压制机中。

[0162] 形成用压制定盘挤压上述重叠的产品 (样品) 的状态后, 抽真空后升温以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 300°C , 将真空度保持在 $10\text{Pa} \sim 1\text{Pa}$, 并将该温度保持 10 分钟。最后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却使温度下降。成为 100°C 以下后, 返回到大气压, 也去除压制压力。使用的真空压制机为井元制作所制 (11FD)。

[0163] 将得到的层叠体的评价示于下述表 5。

[0164] 表中的模拟评价, 是对各实施例、各比较例中得到的层叠体采用溅射堆积 Si 薄膜, 制成模拟的器件层来进行评价的。

[0165] 薄膜制作采用高频磁控溅射进行。将膜切成 A5 大小, 盖上具有开口部的不锈钢制的框, 固定于溅射装置内的基板支架上。以基板支架与膜面密合的方式固定。因此, 通过在基板支架内流入致冷剂, 能够设定膜的温度。接下来, 进行膜表面的等离子体处理。等离子体处理条件为氩气中、频率 13.56MHz 、输出功率 200W 、气体压力 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 的条件, 处理时的温度为 2°C , 处理时间 2 分钟。其次, 在频率 13.56MHz 、输出功率 450W 、气体压力 $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 的条件, 使用硅金属的靶, 在氩气气氛下采用 RF 磁控溅射法以 $10\text{nm}/\text{秒}$ 的速率溅射硅, 形成了厚 $0.1\ \mu\text{m}$ 的硅薄膜。

[0166] 然后, 边使氮气流入马弗炉, 边放置样品, 1 小时后升温至 300°C , 然后在 300°C 下放置 1 小时, 切断加热器电源, 通过自然冷却返回到室温。通过该操作, 得到了模拟地经过了温度工艺时的稳定性。

[0167] 将没有确认到剥离、膨胀, 也无翘曲的样品记为 \odot , 将没有确认到剥离、膨胀的样品记为 \circ , 将相当少但确认到剥离、膨胀的样品记为 \triangle , 将确认到了剥离、膨胀的样品记为 \times 。

[0168] [表 5]

[0169]

实施例 No.			1	2	3	4	5
膜 No.			1	2	3	4	1
聚酰胺酸			A	B	A	B	A
厚度		μm	5	5	38	38	5
(CTE) 线膨胀系数	MD	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	0.9	9.8	1.3	10.0	0.9
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9	1.0
无机基板			Si 晶片	Si 晶片	玻璃	玻璃	玻璃
无机基板厚度			725	725	700	700	700
无机基板线膨胀系数		$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3.0	3.0	1.5	1.5	1.5
剥离强度		N/cm	1.1	0.6	1.2	0.6	1.3
模拟评价			◎	○	◎	○	◎

[0170] < 比较例 1 ~ 4 >

[0171] 使用剪切为 A4 大小的各聚酰亚胺膜, 没有对该聚酰亚胺膜进行等离子体处理, 而且没有对无机基板进行硅烷偶联处理, 与上述实施例同样地, 在镜面 SUS 板上, 对等离子体处理过的各聚酰亚胺膜剥离带粘合剂的 PET 基材的膜, 放置在 SUS 板上, 再在其上重叠无机基板, 装入真空压制机。

[0172] 形成用压制定盘挤压上述重叠的产品 (样品) 的状态后, 抽真空后升温, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 升温到 300°C , 将真空度保持在 $10\text{Pa} \sim 1\text{Pa}$ 之间, 将该温度保持 10 分钟。然后, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 冷却使温度下降。成为 100°C 以下后, 返回到大气压, 也去除压制压力。使用的真空压制机为井元制作所制 (11FD)。将得到的层叠体的评价示于下述表 6 中。

[0173] [表 6]

比较例 No.			1	2	3	4
膜 No.			1	2	3	4
聚酰胺酸			A	B	A	B
厚度		μm	5	5	38	38
(CTE) 线膨胀系数	MD	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	0.9	9.8	1.3	10.0
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9
无机基板			Si 晶片	Si 晶片	玻璃	玻璃
无机基板厚度			725	725	700	700
无机基板线膨胀系数		$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3.0	3.0	1.5	1.5
剥离强度		N/cm	0.05	0.06	0.03	0.04
模拟评价			×	×	×	×

[0174] < 比较例 5 ~ 8 >

[0175] 比较例 5

[0176] 除了在进行真空压制前, 对聚酰亚胺层不进行真空等离子体处理以外, 与实施例 1

相同。

[0179] 比较例 6

[0180] 除了不进行无机基板的硅烷偶联处理以外,与实施例 1 相同。

[0181] 比较例 7

[0182] 除了在进行真空压制前,对聚酰亚胺层不进行真空等离子体处理以外,与实施例 5 相同。

[0183] 将得到的层叠体的评价示于下述表 7。

[0184] [表 7]

比较例 No.		5	6	7
膜 No.		1	1	3
聚酰胺酸		A	A	A
厚度		μm	5	5
(CTE) 线膨胀系数	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	0.9	0.9
	TD		1.0	1.0
无机基板		Si 晶片	Si 晶片	玻璃
无机基板厚度		725	725	700
无机基板线膨胀系数		ppm/ $^{\circ}\text{C}$	3.0	3.0
剥离强度		N/cm	0.40	0.15
模拟评价		\triangle	\times	\triangle

[0185] < 实施例 6 ~ 11 >

[0186] 《实施例 6》

[0187] 硅烷偶联剂 (3-氨基丙基三甲氧基硅烷) 用异丙醇稀释到 1% 后,用旋涂器以 3000rpm 使洗涤、干燥过的 Si 晶片旋转,并滴加到其上,从而将整个面润湿。滴加后 30 秒后停止旋转时,外表干燥。将其在 130 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上放置 1 分钟,然后进行真空压制。真空压制是使用旋转泵抽真空,在 10^{-2}Pa 以下的真空度、在 10MPa 的压力、300 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 10 分钟的压制。进行真空压制前,使用聚酰亚胺膜 5,对该膜进行真空等离子体处理。真空等离子体处理是利用使用了平行平板型的电极的 RIE 模式 RF 等离子体进行的处理,向真空腔内导入氧气,导入 13.54MHz 的高频电力而进行,处理时间为 3 分钟。将评价结果等示于表 8。

[0188] 《实施例 7》

[0189] 除了使无机层为玻璃板以外,与实施例 6 同样地实施。将评价结果等示于表 8。

[0190] 《实施例 8》

[0191] 使聚酰亚胺层为 5 μm 的膜 7 以外,与实施例 6 同样地实施。将评价结果等示于表 8。

[0192] 《实施例 9》

[0193] 硅烷偶联剂 (3-氨基丙基三甲氧基硅烷),用异丙醇稀释到 1% 后,将聚酰亚胺膜 1 浸渍于该溶液中。浸渍 3 分钟后,将膜取出,大致干燥后,用 130 $^{\circ}\text{C}$ 的热风干燥机再加热干燥 5 分钟。然后洗涤,接下来,用加热到 200 $^{\circ}\text{C}$ 的带有加热器的晶片用真空吸附盘,将干燥后的 Si 晶片真空吸附后,用辊将在硅烷偶联剂液中浸渍后加热干燥的聚酰亚胺膜 5 压接于吸

附盘上的晶片,并进行粘贴,将聚酰亚胺膜剪切为晶片外周形状后,进行真空压制。真空压制是用旋转泵抽真空,在 10^{-2} Pa以下的真空度下,在10MPa的压力、300℃下,进行10分钟的压制。进行真空压制前,对聚酰亚胺层进行了真空等离子体处理。将评价结果等示于表9。

[0195] 《实施例10》

[0196] 除了使聚酰亚胺层为膜8以外,与实施例6同样地实施。将评价结果等示于表9。

[0197] 《实施例11》

[0198] 除了使聚酰亚胺层为膜11,使A1面为贴合面以外,与实施例6同样地实施。将评价结果等示于表9。

[0199] [表8]

[0200]

	单位	实施例6	实施例7	实施例8
使用膜		5	5	7
无机层种类		Si 晶片	玻璃板	Si 晶片
无机层厚度	μm	725	700	725
无机层 CTE	ppm/℃	3	1.5	3
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15	4
剥离强度	N/cm	1.7	1.5	1.6

[0201] [表9]

[0202]

	单位	实施例9	实施例10	实施例11
使用膜		5	8	11
无机层种类		Si 晶片	Si 晶片	Si 晶片
无机层厚度	μm	725	725	725
无机层 CTE	ppm/℃	3	3	3
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15	15
剥离强度	N/cm	1.9	1.3	0.9

[0203] <比较例9~15>

[0204] 《比较例9》

[0205] 除了在进行真空压制前,聚酰亚胺层不进行真空等离子体处理以外,与实施例6同样地实施。将评价结果等示于表10。

[0206] 《比较例 10》

[0207] 除了在进行真空压制前,不将硅烷偶联剂用于 Si 晶片层以外,与实施例 6 相同。将评价结果等示于表 10。

[0208] 《比较例 11》

[0209] 除了使无机层为玻璃板以外,与比较例 9 同样地实施。将评价结果等示于表 10。

[0210] 《比较例 12》

[0211] 除了所使用的膜为膜 6 以外,与比较例 9 同样地实施。将评价结果等示于表 11。

[0212] 《比较例 13》

[0213] 除了所使用的膜为膜 9 以外,与比较例 9 同样地实施。将评价结果等示于表 11。

[0214] 《比较例 14》

[0215] 除了使无机层为玻璃板,所使用的膜为膜 10 以外,与比较例 9 同样地实施。将评价结果等示于表 11。

[0216] 《比较例 15》

[0217] 除了使聚酰亚胺层为膜 11,使 A2 面为粘贴面以外,与实施例 6 同样地实施。将评价结果等示于表 11。

[0218] [表 10]

[0219]

	单位	比较例 9	比较例 10	比较例 11
使用膜		5	5	5
无机层种类		Si 晶片	Si 晶片	玻璃板
无机层厚度	μm	725	725	700
无机层 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	0	15
剥离强度	N/cm	0.05	0.05	0.03

[0220] [表 11]

[0221]

	单位	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15
使用膜		6	9	10	11
无机层种类		Si 晶片	Si 晶片	玻璃板	Si 晶片
无机层厚度	μm	725	725	700	725
无机层 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5	3

硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15	15	15
剥离强度	N/cm	0.04	0.05	0.03	0.09

[0222] < 实施例 12 ~ 19 >

[0223] 实施例 12 ~ 19 的工序全部在等级 10000 的洁净室内进行, 尤其是用热板的加热后迅速地进行聚酰亚胺膜的重叠来防止异物的附着。此外, 在硅烷偶联剂的旋涂前, 在旋涂器上设置的基板上洒乙醇, 以 1000rpm 使其旋转并干燥, 从而进行洗涤, 然后立即进行硅烷偶联剂的涂布。此外, 对旋涂器盖上盖, 并将清洁干燥空气导入其中, 防止异物的附着。

[0224] 应予说明, 比较例 16 ~ 23 中没有采用上述方法。

[0225] 《实施例 12》

[0226] 将硅烷偶联剂 (3-氨基丙基三甲氧基硅烷) 用异丙醇稀释到 1% 后, 用旋涂器使洗涤、干燥后的 Si 晶片以 500rpm 旋转, 滴加到其上, 从而使整面润湿。滴加后 30 秒后停止旋转, 外表干燥。将其在 130℃ 的热板上放置 1 分钟, 然后进行真空压制。真空压制是使用旋转泵抽真空, 在 10^{-2} Pa 以下的真空度下、在 10MPa 的压力、300℃ 下进行 10 分钟的压制。进行真空压制前, 使用聚酰亚胺层膜 5, 对该膜进行真空等离子体处理。真空等离子体处理是采用使用了平行平板型的电极的 RIE 模式 RF 等离子体的处理, 在真空腔内导入 Ar 气, 导入 13.54MHz 的高频电力而进行, 处理时间为 3 分钟。将评价结果等示于表 12。

[0227] 《实施例 13》

[0228] 除了使无机层为玻璃板以外, 与实施例 12 同样地实施。将评价结果等示于表 12。

[0229] 《实施例 14》

[0230] 除了使聚酰亚胺层为 5 μ m 的膜 7 以外, 与实施例 12 同样地实施。将评价结果等示于表 12。

[0231] 《实施例 15》

[0232] 将硅烷偶联剂 (3-氨基丙基三甲氧基硅烷) 用异丙醇稀释到 1% 后, 将聚酰亚胺膜浸渍于该液体中。浸渍 3 分钟后, 将膜取出, 大致干燥后用 130℃ 的热风干燥机再加热干燥 5 分钟。然后洗涤, 接着用带有加热到 200℃ 的加热器的晶片用真空吸附盘, 将干燥后的 Si 晶片真空吸附后, 将在硅烷偶联剂液中浸渍后并使其加热干燥的聚酰亚胺膜 5 用辊在吸附盘上的晶片上进行挤压, 并粘贴, 将聚酰亚胺膜剪切成晶片外周形状后, 进行真空压制。真空压制是使用旋转泵抽真空, 在 10^{-2} Pa 以下的真空度下, 在 10MPa 的压力、300℃ 下, 进行 10 分钟的压制。进行真空压制前, 对聚酰亚胺层进行了真空等离子体处理。将评价结果等示于表 13。

[0233] 《实施例 16》

[0234] 除了使硅烷偶联剂 (3-氨基丙基三甲氧基硅烷) 为 N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷以外, 与实施例 12 同样地实施。将评价结果等示于表 13。

[0235] 《实施例 17》

[0236] 除了使聚酰亚胺层为膜 11, 使 A1 面为粘贴面以外, 与实施例 1 同样地实施。将评价结果等示于表 13。

[0237] 《实施例 18》

[0238] 除了使 Si 晶片为 SUS403 的 3mm 厚板以外,与实施例 12 同样地实施。将评价结果等示于表 14。

[0239] 《实施例 19》

[0240] 除了使 Si 晶片为 Al₂O₃ 基板镜面研磨面以外,与实施例 12 同样地实施。将评价结果等示于表 14。

[0241] [表 12]

[0242]

	单位	实施例 12	实施例 13	实施例 14
使用膜		5	5	7
无机层种类		Si 晶片	玻璃板	Si 晶片
无机层厚度	μ m	725	700	725
无机层 CTE	ppm/°C	3	1.5	3
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15	4
剥离强度	N/cm	4.1	2.9	3.2

[0243] [表 13]

[0244]

	单位	实施例 15	实施例 16	实施例 17
使用膜		5	5	11
无机层种类		Si 晶片	Si 晶片	Si 晶片
无机层厚度	μ m	725	725	725
无机层 CTE	ppm/°C	3	3	3
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15	15
剥离强度	N/cm	3.9	2.7	2.9

[0245] [表 14]

[0246]

	单位	实施例 18	实施例 19
使用膜		5	5
无机层种类		SUS304	Al ₂ O ₃

无机层厚度	μm	1000	1000
无机层 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	9.9	7.9
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15
剥离强度	N/cm	2.8	3.2

[0247] 《贯通部、电路部制作例 1》

[0248] 将实施例 12 中制作的层叠体剪切成制作中使用的膜 A4 大小后,预先以电流值 12A、频率 200Hz、ON 时间 24 μsec 、照射次数 4 次来照射 CO_2 激光,开 $\Phi 80\ \mu\text{m}$ 的孔后,进行层叠体的制作。粘贴时无特别问题,能够实施与实施例 12 同样的膜粘贴。

[0249] 然后,盖上具有开口部的不锈钢制的框,固定于溅射装置内的基板支架上。以基板支架与膜面密合的方式固定。因此,通过向基板支架内流入致冷剂,由此能够设定膜的温度。接下来,进行膜表面的等离子体处理。等离子体处理条件为氩气中、频率 13.56MHz、输出功率 200W、气体压力 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 的条件,处理时的温度为 2°C ,处理时间为 2 分钟。其次,在频率 13.56MHz、输出功率 450W、气体压力 $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 的条件下,使用镍-铬(铬 10 质量%)合金的靶,在氩气气氛下采用 DC 磁控溅射法以 1nm/秒的速率形成了厚 7nm 的镍-铬合金被膜(基底层),接下来,对基板的溅射面的背面向其中流入了温度控制为 2°C 的致冷剂,以使基板的温度设定为 2°C ,并在与基板支架的 SUS 板相接的状态下进行溅射。以 10nm/秒的速率蒸镀铜,形成了厚 $0.25\ \mu\text{m}$ 的铜薄膜。得到了来自各膜的基底金属薄膜形成膜。铜和 NiCr 层的厚度采用荧光 X 射线法确认。将来自各膜的基底金属薄膜形成膜固定于塑料制的框上,使用硫酸铜镀浴,形成了表记载的厚度的厚覆铜层。电镀条件是浸渍于电镀液(硫酸铜 80g/l、硫酸 210g/l、HCl、光泽剂少量)中,流入 1.5Adm^2 的电流。接着,在 120°C 下热处理干燥 10 分钟,得到了来自各膜的金属化聚酰亚胺膜。

[0250] 接下来,在该铜薄膜上实施铜的电镀。将得到的金属化膜再次固定于塑料制的框中,使用硫酸铜镀浴,形成了厚 $4\ \mu\text{m}$ 的厚覆铜镀层(厚覆层),接着在 80°C 下干燥 1 分钟,得到了目标的金属化聚酰亚胺膜。

[0251] 使用得到的金属化聚酰亚胺膜,将 Shipley 公司制光致抗蚀剂:FR-200 涂布、干燥后,用玻璃光掩模进行密合曝光,进而用 1.2 质量% KOH 水溶液进行显影。接下来,用含 HCl 和过氧化氢的氯化铜的蚀刻线,以 40°C 、 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的喷射压进行蚀刻,形成线/间隔 = $100\ \mu\text{m}/100\ \mu\text{m}$ 的线列作为测试图案,然后进行化学镀锡至 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚。然后,在 125°C 、进行 1 小时的退火处理。用光学显微镜观察,得到了无塌陷(だれ)、无图案残留的良好图案。

[0252] 《贯通部、电路部制作例 2》

[0253] 对实施例 12 中制作的层叠体的聚酰亚胺侧,以电流值 12A、频率 200Hz、ON 时间 24 μsec 、照射次数 4 次照射 CO_2 激光,开 $\Phi 80\ \mu\text{m}$ 的孔后进行层叠体的制作。制作仅膜部开孔的层叠体。然后,与贯通部、电路部制作例 1 同样地,制作线/间隔 = $100\ \mu\text{m}/100\ \mu\text{m}$ 的线列作为测试图案。用光学显微镜观察,得到了无塌陷、无图案残留的良好图案。

[0254] 《贯通部、电路部作成例 3》

[0255] 对实施例 12 中制作的层叠体的聚酰亚胺侧,以电流值 12A、频率 200Hz、ON 时间 24 μ sec、照射次数 4 次照射 CO₂ 激光,开 Φ 80 μ m 的孔后,通过溅射和电镀在单面覆以 2 μ m 的 Cu。通过溅射堆积 20nm 的基底 NiCr 层,在不破坏真空的情况下在其上堆积 200nm 的 Cu 层,然后通过电镀使膜厚为 2 μ m。之后,通过带粘合剂的 PET 膜,粘贴到不带有 Cu 的一侧的面,然后通过化学镀敷,对激光孔部分覆以化学镀敷层后,再进行电镀,用 Cu 填充激光孔。

[0256] 然后,与贯通部、电路部制作例 1 同样地,制作线 / 间隔 = 50 μ m/50 μ m 的线列作为测试图案。用光学显微镜观察,得到了无塌陷、无图案残留的良好的图案。

[0257] < 比较例 16 ~ 23 >

[0258] 《比较例 16》

[0259] 除了在进行真空压制前,对聚酰亚胺层不进行真空等离子体处理以外,与《实施例 12》同样地实施。将评价结果等示于表 15。

[0260] 《比较例 17》

[0261] 除了在进行真空压制前,不将硅烷偶联剂用于 Si 晶片层以外,与《实施例 12》相同。将评价结果等示于表 15。

[0262] 《比较例 18》

[0263] 除了使无机层为玻璃板以外,与比较例 16 同样地实施。将评价结果等示于表 15。

[0264] 《比较例 19》

[0265] 除了使用的膜为膜 6 以外,与比较例 16 同样地实施。将评价结果等示于表 15。

[0266] 《比较例 20》

[0267] 除了使用的膜为膜 8 以外,与比较例 16 同样地实施。将评价结果等示于表 16。

[0268] 《比较例 21》

[0269] 除了使用的膜为膜 9 以外,与比较例 16 同样地实施。将评价结果等示于表 16。

[0270] 《比较例 22》

[0271] 除了使无机层为玻璃板,使用的膜为膜 10 以外,与比较例 16 同样地实施。将评价结果等示于表 16。

[0272] 《比较例 23》

[0273] 除了使聚酰亚胺层为膜 11,使 A2 面为粘贴面以外,与《实施例 12》同样地实施。将评价结果等示于表 16。

[0274] [表 15]

[0275]

	单位	比较例 16	比较例 17	比较例 18	比较例 19
使用膜		5	5	5	6
无机层种类		Si 晶片	Si 晶片	玻璃板	Si 晶片
无机层厚度	μ m	725	725	700	725
无机层 CTE	ppm/ $^{\circ}$ C	3	3	1.5	3

硅烷偶联剂层厚度	nm	15	0	15	15
剥离强度	N/cm	0.05	0.05	0.03	0.04

[0276] [表 16]

[0277]

	单位	比较例 20	比较例 21	比较例 22	比较例 23
使用膜		8	9	10	11
无机层种类		Si 晶片	Si 晶片	玻璃板	Si 晶片
无机层厚度	μm	725	725	700	725
无机层 CTE	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5	3
硅烷偶联剂层厚度	nm	15	15	15	15
剥离强度	N/cm	0.05	0.05	0.04	0.07

[0278] 产业上的利用可能性

[0279] 本发明的层叠体能够有效地用于极小且薄的器件结构体等,在无机基板上层叠聚酰亚胺膜的状态下,在极薄的绝缘性、耐热性、尺寸稳定性优异的聚酰亚胺膜上能够高精度地形成电路、器件,因此,能够有效地用于 TAB、COF、内插器 (interposer)、传感器基板、显示器件基板、探针、集成电路用基板、陶瓷基板和聚酰亚胺基板的复合基板、带金属放热板的基板、金属补强基板、玻璃基基板、利用玻璃基板的显示元件的附加基板以及通过这些的电路附加薄膜器件、薄膜传感器、电子元件而形成的复合器件等。

[0280] 此外,根据需要,通过与无机基板剥离,能够得到微细的电路作成的聚酰亚胺膜,因此能够有效地用于 TAB、COF、内插器、传感器基板、显示器件基板、探针、集成电路用基板、陶瓷基板和聚酰亚胺基板的复合基板、带金属放热板的基板、金属补强基板、玻璃基基板、利用玻璃基板的显示元件的附加基板以及通过这些的电路附加薄膜器件、薄膜传感器、电子元件而形成的复合器件等。

[0281] 对于这些极小且薄的传感器等器件结构体的制造极有意义,并且对产业界的贡献大。