



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년10월16일  
 (11) 등록번호 10-1319170  
 (24) 등록일자 2013년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B32B 27/06** (2006.01) **B32B 17/10** (2006.01)  
**C08G 73/10** (2006.01) **H05K 1/03** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-7016488  
 (22) 출원일자(국제) 2009년12월16일  
 심사청구일자 2011년07월15일  
 (85) 번역문제출일자 2011년07월15일  
 (65) 공개번호 10-2011-0095956  
 (43) 공개일자 2011년08월25일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/070961  
 (87) 국제공개번호 WO 2010/071145  
 국제공개일자 2010년06월24일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2008-323766 2008년12월19일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005131918 A  
 JP2007076231 A  
 JP2007242851 A  
 JP2008227209 A  
 전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자  
**도요보 가부시키키가이샤**  
 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2쵸메  
 2반 8고  
 (72) 발명자  
**오쿠야마, 데즈오**  
 일본 520-0292 시가켄 오쓰시 가따따 2쵸메 1반  
 1고 도요 보세키 가부시키키가이샤 소고 켄꾸쇼 내  
**와쿠이, 히로유키**  
 일본 520-0292 시가켄 오쓰시 가따따 2쵸메 1반  
 1고 도요 보세키 가부시키키가이샤 소고 켄꾸쇼 내  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**이석재, 김성완, 장수길**

심사관 : 이정학

**(54) 발명의 명칭 적층체, 그의 제조 방법 및 적층체 회로판**

**(57) 요약**

본 발명은 정밀한 위치 정렬이 가능하고, 제조 후 박리가 순조로우며, 제조 과정에서 박리하지 않는 디바이스 제조용 적층체를 제공한다.

본 발명의 적층체는, 유리판, 실리콘 웨이퍼 등의 무기층과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해 얻어지는 폴리이미드의 선펡창계수가 소정의 범위 내인 필름이 접착제층을 통하지 않고 적층된 적층체이며, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가 소정 범위 내이다.

(72) 발명자

**요시다, 다케후미**

일본 520-0292 시가켄 오쯔시 가따따 2쵸메 1반 1  
고 도요 보세키 가부시키가이샤 소고 켄꾸쇼 내

**츠쯔미, 마사유키**

일본 520-0292 시가켄 오쯔시 가따따 2쵸메 1반 1  
고 도요 보세키 가부시키가이샤 소고 켄꾸쇼 내

**오카모토, 준**

일본 520-0292 시가켄 오쯔시 가따따 2쵸메 1반 1  
고 도요 보세키 가부시키가이샤 소고 켄꾸쇼 내

**츠미야, 도시유키**

일본 520-0292 시가켄 오쯔시 가따따 2쵸메 1반 1  
고 도요 보세키 가부시키가이샤 소고 켄꾸쇼 내

**마에다, 사토시**

일본 520-0292 시가켄 오쯔시 가따따 2쵸메 1반 1  
고 도요 보세키 가부시키가이샤 소고 켄꾸쇼 내

(30) 우선권주장

JP-P-2009-090997 2009년04월03일 일본(JP)

JP-P-2009-107489 2009년04월27일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어진, 선펡창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두  $-5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  내지  $+10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 인 폴리이미드 필름이 접착제층을 통하지 않고 적층된 적층체이며, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $0.5 \text{ N/cm}$  이상  $3 \text{ N/cm}$  이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름인 적층체.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리이미드 필름의 두께가  $1 \mu\text{m}$  내지  $50 \mu\text{m}$ 인 적층체.

### 청구항 4

선펡창계수가  $-5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  내지  $+10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 인 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름의 면을 플라즈마 처리하고, 한편으로 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층을 실란 커플링 처리하고, 폴리이미드 필름의 플라즈마 처리면과 무기층의 실란 커플링 처리면을 중첩하고, 양자를 가압에 의해서 적층하는 것을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 적층체의 제조 방법.

### 청구항 5

적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체로서, 상기 적층체는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층의 일면과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어진, 선펡창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두  $-5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  내지  $+10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 인 폴리이미드 필름의 일면이 접착제층을 통하지 않고 접합된 적층체이며, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $0.5 \text{ N/cm}$  이상  $3 \text{ N/cm}$  이하이고, 폴리이미드 필름이 접합된 면의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 무기층과 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖고, 상기 실란 커플링층의 두께가  $100 \text{ nm}$  이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, 폴리이미드 필름의 두께가  $1 \mu\text{m}$  내지  $50 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 9

적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법으로서, 상기 폴리이미드 필름은 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지고,  $30^{\circ}\text{C}$  내지  $300^{\circ}\text{C}$ 의 선펡창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두  $-5 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  내지  $+10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 이며, 적어도 일면의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하이고, 상기 무기층은 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층의 적어도 일면을 실란 커플링 처리하여 이루어지며, 상기 폴리이미드 필름의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하인 일면과, 상기 무기층의 실란 커플링 처리된 면을 중첩하고, 양자를 가압에 의해서 적층하는 것을 특징으로 하는, 제5항 또는 제6항에 기재된 적층체의 제조 방법.

**청구항 10**

적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체로서, 상기 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름이고, 상기 무기층과 상기 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖고, 상기 실란 커플링층의 두께가 100 nm 이하이며, 상기 적층체는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층의 일면과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 1매가 상기 실란 커플링층을 통해 접합된 적층체로서, 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모든 선팅창계수가  $-4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이고, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $1.5 \text{ N/cm}$  이상  $10 \text{ N/cm}$  이하이며, 상기 폴리이미드 필름의 막 두께 방향으로 관통하는 비폴리이미드 부분이 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 11**

제10항에 있어서, (무기층의 길이 방향의 선팅창계수-필름의 길이 방향의 선팅창계수)의 값과, (무기층의 폭 방향의 선팅창계수-필름의 폭 방향의 선팅창계수)의 값이 모두  $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 적층체.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체를 포함하는 적층체 회로판으로서, 상기 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름이고, 상기 무기층과 상기 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖고, 상기 실란 커플링층의 두께가 100 nm 이하이며, 상기 적층체는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층의 일면과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 1매가 상기 실란 커플링층을 통해 접합된 적층체로서, 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모든 선팅창계수가  $-4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이고, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $1.5 \text{ N/cm}$  이상  $10 \text{ N/cm}$  이하인 것을 특징으로 하는 적층체 회로판.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 적층체 중 폴리이미드 필름의 막 두께 방향으로 관통하는 비폴리이미드 부분이 있는 것을 특징으로 하는 적층체 회로판.

**청구항 15**

제13항 또는 제14항에 있어서, (무기층의 길이 방향의 선팅창계수-필름의 길이 방향의 선팅창계수)의 값과, (무기층의 폭 방향의 선팅창계수-필름의 폭 방향의 선팅창계수)의 값이 모두  $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 적층체 회로판.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법으로서, 상기 폴리이미드 필름은 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지고, 선팅창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두  $-4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이며, 적어도 일면의 표면조도가 P-V값으로 15 nm 이하이고, 상기 무기층은 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층의 적어도 일면을 실란 커플링 처리하여 이루어지고, 상기 폴리이미드 필름의 표면조도가 P-V값으로 15 nm 이하인 일면과, 상기 무기층의 실란 커플링 처리된 면을 중첩하고, 양자를 가압에 의해서 적층하고, 상기 실란 커플링 처리로부터 가압 적층까지의 공정을 청정실 내에서 행하는 것을 특징으로 하는, 제10항 또는 제11항에 기재된 적층체의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 전자 디바이스 제조 등에 사용되는 적층체로서, 선폽창계수가 낮은 특정 범위에 있는, 내열성과 절연성이 우수한 얇은 폴리이미드의 필름과 그것과 거의 동일한 정도의 선폽창계수를 갖는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층이 적층된 치수 안정성과 내열성과 절연성이 우수한 적층체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 폴리이미드 필름은 -269 ℃ 내지 300 ℃까지의 넓은 온도 범위에서의 물성 변화가 매우 적기 때문에, 전기 및 전자 분야에서의 응용, 용도가 확대되고 있다. 전기 분야에서는, 예를 들면 차량용 모터나 산업용 모터 등의 코일 절연, 항공기 전선 및 초도전선의 절연 등에 사용되고 있다. 한편, 전자 분야에서는, 예를 들면 플렉시블 인쇄 기판이나, 반도체 실장용 필름 캐리어의 베이스 필름 등에 이용되고 있다. 이와 같이 폴리이미드 필름은 다양한 기능성 중합체 필름 중에서도 매우 신뢰성이 높은 것으로서, 전기 및 전자 분야에서 널리 이용되고 있다.

[0003] 또한, 정보 통신 기기(방송 기기, 이동체 무선, 휴대 통신 기기 등), 레이더나 고속 정보 처리 장치 등과 같은 전자 부품의 기재의 재료로서, 종래 세라믹이 이용되고 있었다. 세라믹으로 이루어지는 기재는 내열성을 갖고, 최근의 정보 통신 기기의 신호 대역의 고주파수화(GHz대에 도달함)에도 대응할 수 있다. 그러나, 세라믹은 플렉시블하지 않고, 얇게 할 수 없기 때문에 사용할 수 있는 분야가 한정된다.

[0004] 이 때문에, 유기 재료로 이루어지는 필름을 전자 부품의 기재로서 이용하는 검토가 이루어져, 폴리이미드로 이루어지는 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어지는 필름이 제안되어 있다. 폴리이미드로 이루어지는 필름은 내열성이 우수하고, 또한 강인하기 때문에 필름을 얇게 할 수 있다는 장점을 구비하고 있다.

[0005] 이들 폴리이미드 필름은, 일반적으로 선폽창계수가 크고 온도 변화에 의한 치수 변화가 현저하여 미세한 배선을 갖는 회로의 제조에 적합하지 않다는 점 등이 문제가 되어, 사용할 수 있는 분야가 한정된다. 이와 같이 내열성, 고기계적 물성, 플렉시블성을 구비한 기재용으로서 충분한 물성의 필름은 아직 얻어지지 않았다.

[0006] 인장 탄성률을 높게 한 폴리이미드 필름으로서, 벤조옥사졸환을 주쇄에 갖는 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드벤조옥사졸 필름이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 이 폴리이미드벤조옥사졸 필름을 유전층으로 하는 인쇄 배선판도 제안되어 있다(특허문헌 2, 특허문헌 3 참조).

[0007] 이들 벤조옥사졸환을 주쇄에 갖는 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드벤조옥사졸 필름은, 인장 과단 강도, 인장 탄성률로 개선되어, 선폽창계수에서 만족할 수 있는 범위의 것으로 되어 있지만, 그의 우수한 기계적 물성의 반면에, 얇게 하면 할수록 취급상도 곤란해져, 기계적, 역학적으로 불충분하다는 등의 과제를 갖고 있었다.

[0008] 이들 폴리이미드 필름 상에 열가소성 수지 등의 접착제층을 설치하여 다른 구조 보강물을 설치하는 시도도 이루어져 있지만, 구조상의 개선에서는 만족할 수 있어도, 이들 열가소성 수지의 내열성이 낮은 것은 폴리이미드 필름의 내열성을 손상시키는 경향이 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 (평)06-056992호 공보
- (특허문헌 0002) 특허 공표 (평)11-504369호 공보
- (특허문헌 0003) 특허 공표 (평)11-505184호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 전자 디바이스 제조시에, 정밀한 위치 결정을 하여, 다층으로 박막 제조, 회로 형성 등을 행할 수 있는 적층체를 제공한다.

[0011] 전자 디바이스 제조시에, 정밀한 위치 결정을 하여, 다층으로 박막 제조, 회로 형성 등을 행할 때, 치수 안정성이 떨어져 형상이 변하는 필름에서는 디바이스 제조를 위한 위치 결정이 곤란하기 때문에, 치수 안정성이 우수한 단단한 기관에 고정시키고, 디바이스 제조 후에 이 단단한 기관을 박리하는 방법에 있어서, 필름과 기관과의 박리를 손조롭게 실시할 수 있으며, 공정 통과에서 박리하지 않는 박리 강도를 갖는 적층체가 요구되고 있었다. 이에 따라, 종래의 전자 디바이스 제조 공정을 그대로 사용하고, 필름상의 디바이스 제조가 안정적으로 정밀도 있게 실시할 수 있다.

[0012] 또한, 웨이퍼 상에 바니시를 도포하고, 그 후에 박리하여 필름화한 경우에는, 웨이퍼에 동심원상의 막 두께 분포가 가능하지만, 별도 제조한 필름을 붙이는 경우에는 웨이퍼, 유리 등의 좁은 면적에서의 막 두께는 매우 동일성이 높아, 회로 제작에 적합하다. 또한, 필름의 표면과 이면에서의 구조 차이로부터 박리하였을 때 휘어짐이 발생하는 필름이 되며, 적절한 박리 강도를 유지하여 박리하고 필름으로서 물성을 유지시키는 것이 어렵고, 별도 제조한 필름을 붙이는 경우에는 웨이퍼, 유리 등의 좁은 면적에서의 막 두께는 매우 동일성이 높아, 먼저 회로를 만든 후에 첩부하는 것도, 첩부한 후에 회로를 제조하는 것도 가능해져 회로 제작에 적합하다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 선펡창계수가 낮은 특정 범위에 있고, 내열성, 플렉시블성을 보다 높은 수준으로 구비한 폴리이미드의 필름과 거의 동일한 정도의 선펡창계수를 갖는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층(제3 발명에서는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층)이 적층된 내열성과 절연성이 우수한 적층체가, 전자 디바이스 제조 등에 사용될 때 매우 유의하다는 것을 발견하였다.

[0014] 즉 본원 제1 발명은, 이하의 구성으로 이루어진다.

[0015] 1. 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는, 선펡창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두 -5 ppm/℃ 내지 +10 ppm/℃인 폴리이미드 필름이 접착제층을 통하지 않고 적층된 적층체이며, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가 0.5 N/cm 이상 3 N/cm 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

[0016] 2. 상기 1에 있어서, 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름인 적층체.

[0017] 3. 상기 1 또는 2에 있어서, 폴리이미드의 필름의 두께가 1 μm 내지 50 μm인 적층체.

[0018] 4. 선펡창계수가 -5 ppm/℃ 내지 +10 ppm/℃인 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름의 면을 플라즈마 처리하고, 한편으로 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층을 실란 커플링 처리하고, 폴리이미드 필름의 플라즈마 처리면과 무기층의 실란 커플링 처리면을 중첩하고, 양자를 가압에 의해서 적층하는 것을 특징으로 하는, 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.

[0019] 본원 제2 발명은, 이하의 구성으로 이루어진다.

[0020] 5. 적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체로서, 상기 적층체는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층의 일면과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어진, 선펡창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두 -5 ppm/℃ 내지 +10 ppm/℃인 폴리이미드 필름의 일면이 접착제층을 통하지 않고 접합된 적층체이며, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가 0.5 N/cm 이상 3 N/cm 이하이고, 폴리이미드 필름이 접합된 면의 표면조도가 P-V값으로 15 nm 이하인 적층체.

[0021] 6. 상기 5에 있어서, 무기층과 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖고, 상기 실란 커플링층의 두께가 100 nm 이하인 적층체.

[0022] 7. 상기 5 또는 6에 있어서, 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름인 적층체.

[0023] 8. 상기 5 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 폴리이미드 필름의 두께가 1 μm 내지 50 μm인 적층체.

[0024] 9. 적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법으로서, 상기 폴리이미드 필름은 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지고, 30 ℃ 내지 300 ℃의 선펡창

계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두  $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이며, 적어도 일면의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하이고, 상기 무기층은 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층의 적어도 일면을 실란 커플링 처리하여 이루어지고, 상기 폴리이미드 필름의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하인 일면과, 상기 무기층의 실란 커플링 처리된 면을 중첩하고, 양자를 가압에 의해서 적층하는, 상기 5 내지 8 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.

- [0025] 본원 제3 발명은, 이하의 구성으로 이루어진다.
- [0026] 10. 적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체로서, 상기 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름이고, 상기 무기층과 상기 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖고, 상기 실란 커플링층의 두께가  $100 \text{ nm}$  이하이며, 상기 적층체는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층의 일면과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 1매가 상기 실란 커플링층을 통해 접합된 적층체로서, 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모든 선팅창계수가  $-4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이고, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $1.5 \text{ N/cm}$  이상  $10 \text{ N/cm}$  이하이며, 상기 폴리이미드 필름의 막 두께 방향으로 관통하는 비폴리이미드 부분이 있는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0027] 11. 상기 10에 있어서, (무기층의 길이 방향의 선팅창계수-필름의 길이 방향의 선팅창계수)의 값과, (무기층의 폭 방향의 선팅창계수-필름의 폭 방향의 선팅창계수)의 값이 모두  $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 적층체.
- [0028] 12. 상기 10 또는 11에 있어서, 상기 폴리이미드 필름의 두께가  $1 \mu\text{m}$  내지  $50 \mu\text{m}$ 이고, 무기층과 접하고 있는 층의 폴리이미드층의 적어도 표면으로부터  $3 \mu\text{m}$ 의 표층 부분에는  $20 \text{ nm}$  이상 장경을 갖는 입자를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0029] 13. 적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체를 포함하는 적층체 회로판으로서, 상기 폴리이미드 필름이 방향족 테트라카르복실산류와 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름이고, 상기 무기층과 상기 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖고, 상기 실란 커플링층의 두께가  $100 \text{ nm}$  이하이며, 상기 적층체는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층의 일면과, 상기 폴리이미드 필름의 적어도 1매가 상기 실란 커플링층을 통해 접합된 적층체로서, 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모든 선팅창계수가  $-4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이고, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $1.5 \text{ N/cm}$  이상  $10 \text{ N/cm}$  이하인 것을 특징으로 하는 적층체 회로판.
- [0030] 14. 상기 13에 있어서, 상기 적층체 중 폴리이미드 필름의 막 두께 방향으로 관통하는 비폴리이미드 부분이 있는 것을 특징으로 하는 적층체 회로판.
- [0031] 15. 상기 13 또는 14에 있어서, (무기층의 길이 방향의 선팅창계수-필름의 길이 방향의 선팅창계수)의 값과, (무기층의 폭 방향의 선팅창계수-필름의 폭 방향의 선팅창계수)의 값이 모두  $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 적층체 회로판.
- [0032] 16. 상기 13 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리이미드 필름의 두께가  $1 \mu\text{m}$  내지  $50 \mu\text{m}$ 이고, 무기층과 접하고 있는 층의 폴리이미드층의 적어도 표면으로부터  $3 \mu\text{m}$ 의 표층 부분에는  $20 \text{ nm}$  이상 장경을 갖는 입자를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 적층체 회로판.
- [0033] 17. 적어도 무기층과 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법으로서, 상기 폴리이미드 필름은 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지고, 선팅창계수가 필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두  $-4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이며, 적어도 일면의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하이고, 상기 무기층은 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층의 적어도 일면을 실란 커플링 처리하여 이루어지고, 상기 폴리이미드 필름의 표면조도가 P-V값으로  $15 \text{ nm}$  이하인 일면과, 상기 무기층의 실란 커플링 처리된 면을 중첩하고, 양자를 가압에 의해서 적층하고, 상기 실란 커플링 처리로부터 가압 적층까지의 공정을 청정실 내에서 행하는 것을 특징으로 하는, 상기 10 내지 12 중 어느 하나에 기재된 적층체의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0034] 본원 제1 발명은, 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드의 선팅창계수가  $-5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  내지  $+10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 인 필름이, 접착제층을 통하지 않고 적층된 적층체로서, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가  $0.5 \text{ N/cm}$  이상

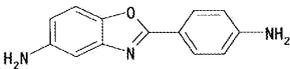
3 N/cm 이하인 적층체, 추가로 P-V값으로 15 nm 이하인 본원 제2·제3 발명에서의 적층체는, 절연성에 가요성, 내열성을 겸비한 얇은 필름에 회로 등을 형성하고, 추가로 전자 부품을 탑재하여 전자 디바이스를 제조할 때에, 얇은 필름이어도 치수 안정성이 우수한 무기 기판에 적층되어 고정되어 있음으로써 정밀한 위치 결정이 가능하며, 다층으로 박막 제조, 회로 형제 등을 행할 수 있고, 디바이스 제조 후에 이 무기 기판을 박리할 때에도, 필름과 기판과의 박리를 순조롭게 실시할 수 있으며 공정 통과에서 박리하지 않는 박리 강도를 갖는 적층체이기 때문에, 종래의 전자 디바이스 제조 공정을 그대로 사용하는 것이 가능하며, 필름 상의 디바이스 제조가 안정적으로 정밀도 있게 실시할 수 있어, 절연성에 가요성, 내열성을 겸비한 얇은 필름에 회로 등을 형성한 전자 디바이스 제조 등에 매우 의의가 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] 본 발명의 적층체에서의 폴리이미드의 필름에서의 폴리이미드의 종류는, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드의 필름이 선펡창계수(필름의 길이 방향과 폭 방향에서 모두)가 -5 ppm/℃ 내지 +10 ppm/℃가 되는 폴리이미드이면 특별히 한정되지 않지만, 방향족 테트라카르복실산류(무수물, 산 및 아미드 결합성 유도체를 총칭하여 류라 함, 이하 마찬가지로)와 방향족 디아민류(아민 및 아미드 결합성 유도체를 총칭하여 류라 함, 이하 마찬가지로)를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산 용액을 유연, 건조, 열 처리(이미드화)하여 필름으로 이루는 방법으로 얻어지는 폴리이미드 필름이다. 이들 용액에 이용되는 용제는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.
- [0036] 본 발명에서의 폴리이미드는, 하기의 방향족 디아민류와 방향족 테트라카르복실산(무수물)류와의 조합을 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0037] A. 피로멜리트산 잔기를 갖는 방향족 테트라카르복실산류, 벤조옥사졸 구조(골격)를 갖는 방향족 디아민류와의 조합.
- [0038] B. 페닐렌디아민 골격을 갖는 방향족 디아민류와 비페닐테트라카르복실산 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산류와의 조합.
- [0039] 그 중에서도 특히 A.의 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민 잔기를 갖는 폴리이미드의 조합이 바람직하다.
- [0040] 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류의 분자 구조는 특별히 한정되는 것은 아니고, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

**화학식 1**

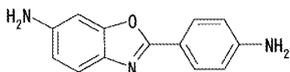
5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸



[0041]

**화학식 2**

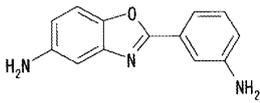
6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸



[0042]

**화학식 3**

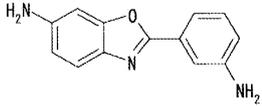
5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸



[0043]

**화학식 4**

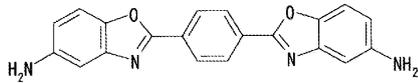
6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸



[0044]

**화학식 5**

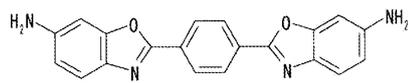
2,2'-p-페닐렌비스(5-아미노벤조옥사졸)



[0045]

**화학식 6**

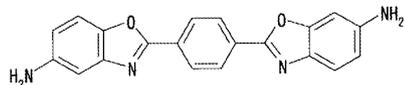
2,2'-p-페닐렌비스(6-아미노벤조옥사졸)



[0046]

**화학식 7**

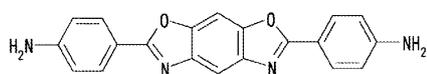
1-(5-아미노벤조옥사졸로)-4-(6-아미노벤조옥사졸로)벤젠



[0047]

**화학식 8**

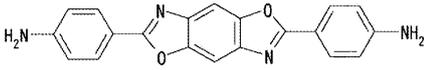
2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸



[0048]

**화학식 9**

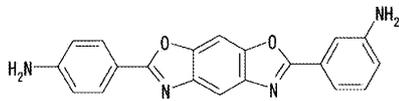
2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸



[0049]

**화학식 10**

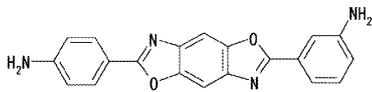
2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸



[0050]

**화학식 11**

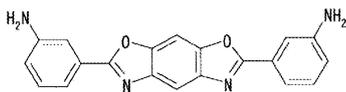
2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸



[0051]

**화학식 12**

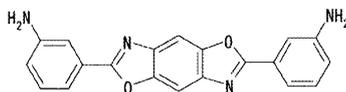
2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸



[0052]

**화학식 13**

2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸



[0053]

[0054] 이들 중에서도, 합성이 용이하다는 측면에서, 아미노(아미노페닐)벤조옥사졸의 각 이성체가 바람직하고, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸이 보다 바람직하다. 여기서 "각 이성체"란, 아미노(아미노페닐)벤조옥사졸이 갖는 2개 아미노기가 배위 위치에 따라 정해지는 각 이성체이다(예; 상기 "화학식 1" 내지 "화학식 4"에 기재된 각 화합물). 이들 디아민은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0055] 본 발명에서는, 전체 디아민의 30 몰% 이하이면 하기에 예시되는 디아민류를 1종 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 그러한 디아민류로는, 예를 들면 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰

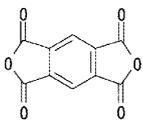
시드, 3,4'-디아미노디페닐술폰시드, 4,4'-디아미노디페닐술폰시드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰시드, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페녹시벤조페논, 1,3-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴 및 상기 방향족 디아민의 방향환 상의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 알콕실기, 시아노기, 또는 알킬기 또는 알콕실기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1 내지 3의 할로젠화알킬기 또는 알콕실기로 치환된 방향족 디아민 등을 들 수 있다.

[0056] <방향족 테트라카르복실산 무수물류>

[0057] 본 발명에서 이용되는 방향족 테트라카르복실산 무수물류로는, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다.

**화학식 14**

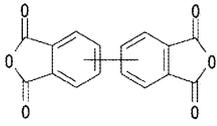
피로멜리트산 무수물



[0058]

**화학식 15**

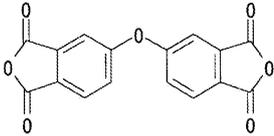
3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 무수물



[0059]

**화학식 16**

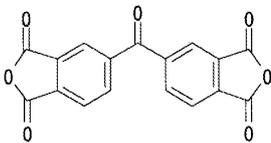
4,4'-옥시디프탈산 무수물



[0060]

**화학식 17**

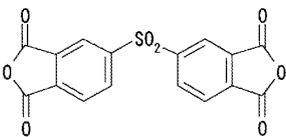
3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 무수물



[0061]

**화학식 18**

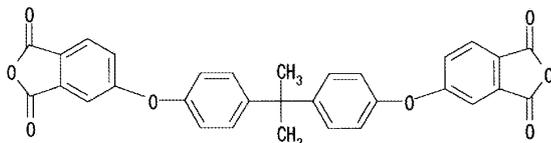
3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 무수물



[0062]

**화학식 19**

2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판산 무수물



[0063]

[0064] 이들 테트라카르복실산 이무수물은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0065] 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류를 반응(중합)시켜 폴리아미드산을 얻을 때에 이용하는 용매는, 원료가 되는 단량체 및 생성하는 폴리아미드산을 모두 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 극성 유기

용매가 바람직하고, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N-아세틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포리드, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 술폴란, 할로젠화제놀류 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 원료가 되는 단량체를 용해시키는 데에 충분한 양이면 되고, 구체적인 사용량으로는 단량체를 용해시킨 용액에 차지하는 단량체의 중량이, 통상 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%가 되는 양을 들 수 있다.

[0066] 폴리아미드산을 얻기 위한 중합 반응(이하, 단순히 "중합 반응"이라고도 함)의 조건은 종래 공지된 조건을 적용할 수 있고, 구체예로서 유기 용매 중 0 내지 80 °C의 온도 범위에서, 10 분 내지 30 시간 동안 연속하여 교반 및/또는 혼합하는 것을 들 수 있다. 필요에 따라 중합 반응을 분할하거나, 온도를 상하시켜도 관계없다. 이 경우, 양 단량체의 첨가 순서에는 특별히 제한은 없지만, 방향족 디아민류의 용액 내에 방향족 테트라카르복실산 무수물류를 첨가하는 것이 바람직하다. 중합 반응에 의해서 얻어지는 폴리아미드산 용액에 차지하는 폴리아미드산의 중량은, 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 30 중량%이고, 상기 용액의 점도는 부록필드 점도계에 의한 측정(25 °C)에서, 용액의 안정성의 측면에서, 바람직하게는 10 내지 2000 Pa·s이고, 보다 바람직하게는 100 내지 1000 Pa·s이다.

[0067] 중합 반응 중에 진공 탈포하는 것은, 양질의 폴리아미드산 용액을 제조하는 데에 유효하다. 또한, 중합 반응 전에 방향족 디아민류에 소량의 말단 밀봉제를 첨가하여 중합을 제어하는 것을 행할 수도 있다. 말단 밀봉제로는, 무수 말레산 등과 같은 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다. 무수 말레산을 사용하는 경우의 사용량은, 방향족 디아민류 1 몰당 바람직하게는 0.001 내지 1.0 몰이다.

[0068] 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드산 용액으로부터, 폴리아미드 필름을 형성하기 위해서는, 폴리아미드산 용액을 지지체 상에 도포하여 건조함으로써 그린 필름(자기 지지성의 전구체 필름)을 얻고, 이어서 그린 필름을 열 처리에 제공함으로써 이미드화 반응시키는 방법을 들 수 있다. 지지체에 폴리아미드산 용액의 도포는, 슬릿이 부착된 구름으로부터의 유연, 압출기에 의한 압출 등을 포함하지만, 이들로 한정되지 않으며, 종래 공지된 용액의 도포 수단을 적절하게 사용할 수 있다.

[0069] 본 발명에서의 폴리아미드 필름에서는, 그의 폴리아미드 중에 윤활제를 첨가·함유시켜, 층(필름) 표면에 미세한 요철을 부여하여 층(필름)의 접착성 등을 개선하는 것이 바람직하다. 윤활제로는 무기나 유기 0.03 μm 내지 0.8 μm 정도의 평균 입경을 갖는 미립자를 사용할 수 있으며, 구체예로서 산화티탄, 알루미늄, 실리카, 탄산칼슘, 인산칼슘, 인산수소칼슘, 피로인산칼슘, 산화마그네슘, 산화칼슘, 점토광물 등을 들 수 있다.

[0070] 이들 미립자는 필름에 대하여 바람직하게는, 0.20 내지 2.0 질량%의 범위에서 함유시키는 것이 필요하다. 미립자의 함유량이 0.20 질량% 미만일 때는, 접착성의 향상이 그 정도는 아니어서 바람직하지 않다. 한편 2.0 질량%를 초과하면 표면 요철이 지나치게 커져 접착성의 향상이 보여도 평활성의 저하를 초래하는 등에 의한 과제를 남겨 바람직하지 않다.

[0071] 후술하는 접착제층을 얇게 하기 위해서는, 윤활제의 입경은 접착제층 두께에 비하여 동일한 정도나 그것 이하인 것이 바람직하다. 다만, 무기층과 접하고 있는 층의 폴리아미드층의 적어도 3 μm의 부분에는 20 nm 이상 장경을 갖는 입자는 포함되지 않는다. 이에 따라, 무기층과 접하고 있는 층의 폴리아미드층은 평활해지고, 평활한 무기층과의 원자 수준에서 본 접촉 확률이 상승하여, 접착에 바람직해진다. 또한 바람직하게는, 무기층과 접하고 있는 층의 폴리아미드층의 5 μm 이상인 부분이 20 nm 이상 장경을 갖는 입자는 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0072] 본 발명에서의 폴리아미드 필름의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1 μm 내지 50 μm가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 39 μm 내지 3 μm이다. 이들 필름의 두께 불균일도 20 % 이하인 것이 바람직하다. 1 μm 이하이면, 두께의 제어가 곤란하고, 무기층과 박리하는 것이 곤란해진다. 50 μm 이상이면, 필름의 제조가 곤란하고, 박리할 때에, 필름의 절곡 등이 발생하기 쉽다. 이들 필름을 사용함으로써, 센서 등의 소자의 고성능화나 전자 부품의 경소단박에 크게 공헌할 수 있다.

[0073] 본원 제1·제2 발명에서의 폴리아미드 필름의 30 내지 300 °C 사이의 평균 선폽창계수는 -5 ppm/°C 내지 +10 ppm/°C이고, 바람직하게는 -3 ppm/°C 내지 +5 ppm/°C이다. 본원 제3 발명의 폴리아미드 필름의 30 내지 300 °C 사이의 평균 선폽창계수는 -4 ppm/°C 내지 +4 ppm/°C이고, 바람직하게는 -2 ppm/°C 내지 +3 ppm/°C이다. 이 범위에서 벗어나면, 무기 기판과의 선폽창계수의 크기의 차가 커지기 때문에, 열을 가하는 공정 중에 필름과 무기층이 박리되기 쉬워져 사용이 곤란하다.

- [0074] 본 발명에서의 실란 커플링제는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아미노기 또는 에폭시기를 갖는 것이 바람직하다. 실란 커플링제의 구체예로는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란 염산염, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리스-(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0075] 이 중 바람직한 것으로는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페닐메틸트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페네틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0076] 본 발명에서의 커플링제의 처리 방법으로는, 커플링제의 용액을 기체에 도포 건조하고, 열 처리하는 방법, 폴리이미드 필름 제조시에 첨가하고, 필름 제조와 동시에 커플링제 처리하는 방법을 예시할 수 있다.
- [0077] 본 발명에서의 유리판으로는, 석영 유리, 고규산 유리(96 % 실리카), 소다석회 유리, 납 유리, 알루미늄붕규산 유리, 붕규산 유리(파이렉스(등록상표)), 붕규산 유리(무알칼리), 붕규산 유리(마이크로 시트), 알루미늄규산염 유리가 포함된다. 그 중에서도 선팅창계수가 5 ppm/°C 이하인 것이 바람직하고, 액정용 유리의 코닝 1753, 아사히 글래스 AN100 등이 바람직하다.
- [0078] 본 발명에서의 세라믹판으로는,
- [0079] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 멀라이트(Mullite), AlN, SiC, 결정화 유리, 근청석(Cordierite), 스포듀민(Spodumene), Pb-BSG+CaZrO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 결정화 유리+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 결정화 Ca-BSG, BSG+석영, BSG+석영, BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb-BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 유리-세라믹, 제로듀어재 등의 기반용 세라믹이 포함된다.
- [0080] 본 발명에서의 실리콘 웨이퍼로는, n형 또는 p형에 도핑된 실리콘 웨이퍼, 내재성(intrinsic) 실리콘 웨이퍼가 모두 포함되고, 또한 실리콘 웨이퍼의 표면에 산화규소층이나 각종 박막이 퇴적된 실리콘 웨이퍼도 포함된다.
- [0081] 실리콘 웨이퍼 이외에, 게르마늄, 실리콘-게르마늄, 갈륨-비소, 알루미늄-갈륨-인듐, 질소-인-비소-안티몬이 자주 이용되고 있다. InP(인듐인), InGaAs, GaInNAs, LT, LN, ZnO(산화아연)나 CdTe(카드뮴텔루륨), ZnSe(셀레늄화아연) 등의 범용의 반도체 웨이퍼가 포함된다.
- [0082] 본원 제3 발명에서의 금속으로는 W, Mo, Pt, Fe, Ni, Au과 같은 단일 원소 금속, 인코넬, 모넬, 니모닉, 탄소구리, Fe-Ni계 인바 합금, 수퍼 인바 합금과 같은 합금이 포함된다. 또한, 상기한 금속에 다른 금속층, 세라믹층을 부가하고 있는 다층 금속판도 포함된다. 이 경우 부가층과의 전체 CTE가 낮으면, 주 금속층에 Cu, Al 등도 이용된다. 부가 금속층으로서 사용되는 금속으로는, 폴리이미드 필름과의 밀착성을 견고하게 하는 것, 확산이 없는 것, 내약품성이나 내열성이 양호한 것 등의 특성을 갖는 것이면 한정되는 것은 아니지만, 크롬, 니켈, TiN, Mo 함유 Cu의 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0083] 본 발명에서의 플라즈마 처리는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 진공 중에서의 RF 플라즈마 처리, 마이크로파 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, 코로나 처리 등이 있고, 불소를 포함하는 가스 처리, 이온원을 사용한 이온 주입 처리, PBII법을 사용한 처리, 프레임 처리, 이트로 처리 등도 포함시킨다. 이들 중에서도 진공 중에서의 RF 플라즈마 처리, 마이크로파 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리가 바람직하다.
- [0084] 본 발명에서의 가압 방법으로는, 대기 중에서의 통상의 프레스 또는 진공 중에서의 프레스를 들 수 있지만, 전체면의 안정된 박리 강도를 얻기 위해서는, 진공 중에서의 프레스가 바람직하다. 진공도는 통상의 오일 회전

펌프에 의한 진공으로 충분하고, 10 Torr 이하 정도이면 충분하다. 샘플을 누르는 바람직한 압력으로는, 1 MPa 내지 20 MPa, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 MPa이다.

[0085] 압력이 높으면, 기판을 파손시킬 우려가 있고, 압력이 낮으면, 밀착되지 않은 부분이 발생하는 경우가 있다. 바람직한 온도로는 150 °C 내지 400 °C, 더욱 바람직하게는 250 °C 내지 350 °C에서, 온도가 높으면 필름에 손상을 입히고, 온도가 낮으면 밀착력이 약하다.

[0086] 본원 제1·제2 발명의 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층(본원 제3 발명에서는 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속으로부터 선택된 1종의 무기층)과, 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 폴리이미드 필름의 선폽창계수가 -5 ppm/°C 내지 +10 ppm/°C인 필름(본원 제3 발명에서는 -4 ppm/°C 내지 +4 ppm/°C인 필름)이, 접착제층을 통하지 않고 적층된 적층체이며, 적층체의 필름과 무기층과의 180도 박리 강도가 0.5 N/cm 이상 3 N/cm 이하인 적층체(본원 제3 발명에서는 상기 180도 박리 강도가 1.5 N/cm 이상 10 N/cm 이하인 적층체)의 적층 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 방향족 테트라카르복실산류와 방향족 디아민류와의 반응에 의해서 얻어지는 상기 선폽창계수의 폴리이미드 필름의 면을 플라즈마 처리하고, 한편으로 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼로부터 선택된 1종의 무기층을 실란 커플링 처리하고, 폴리이미드 필름의 플라즈마 처리면과 무기층의 실란 커플링 처리면을 중첩하여, 양자를 진공 프레스에 의해서 적층하는 방법이다. 본원 제2·제3 발명에서는 폴리이미드 필름의 표면조도가 P-V값으로 15 nm 이하, 보다 바람직하게는 10 nm 이하인 면에서 적층함으로써, 보다 견고하게 양자가 밀착된다. 폴리이미드 필름의 접합된 면이 표면조도에서, P-V값으로 2 nm 이하인 것을 제조하고, 유지하는 것은 곤란하기 때문에, 실질적인 폴리이미드 필름의 접합된 면은 표면조도에서, P-V값으로 2 nm 이상이 된다.

[0087] 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼의 선폽창계수가 0 ppm/°C 내지 +5 ppm/°C 정도이고, 폴리이미드의 선폽창계수가 -5 ppm/°C 내지 +10 ppm/°C인 필름과 적층함으로써, 양자의 선폽창계수의 괴리가 거의 없고, 이 때문에 무기 기판에 적층된 상태에서 전자 디바이스 제조시 고온에 노출되었을 때에도 양자의 박리나 필름의 왜곡이 발생하지 않아, 정밀도 있게 디바이스를 제조할 수 있다. 또한 본원 제1·제2 발명에서는, 무기 기판과 폴리이미드 필름과의 양자 사이의 180도 박리 강도가 0.5 N/cm 이상 3 N/cm 이하임으로써, 디바이스 제조시 열이나 응력에 의해서 박리되지 않거나 무기 기판을 박리할 때에 무리한 힘을 요하지 않고 실시할 수 있어, 안정적인 디바이스 제조를 실시할 수 있다. 본원 제3 발명에서는, 무기 기판과 폴리이미드 필름의 양자 사이의 180도 박리 강도가 1.5 N/cm 이상 10 N/cm 이하인 것이 바람직하다. 180도 박리 강도를 1.5 N/cm 이상, 보다 바람직하게는 2 N/cm 이상, 더욱 바람직하게는 3 N/cm 이상으로 함으로써, 디바이스 제조시 열이나 응력에 의해서 박리되지 않고, 또한 180도 박리 강도를 10 N/cm 이하, 보다 바람직하게는 5 N/cm 이하, 더욱 바람직하게는 3 N/cm 이하로 함으로써, 폴리이미드 필름을 무리한 응력을 모으지 않고, 박리하여 이용할 수도 있다. 안정적인 디바이스 제조를 실시할 수 있다. 또한, 이물질의 존재가 박리 강도에 영향을 미치기 때문에, 180도 박리 강도를 향상시키기 위해서는, 바람직하게는 실란 커플링제의 도포·건조·필름의 플라즈마 처리·필름의 중첩·진공 프레스까지의 공정을 청정실 내에서, 보다 바람직하게는 클래스 1000의 청정실 내에서 실시하여 이물질의 부착을 방지하는 방법이나, 사전에 스핀 코터를 사용하여 기판을 에탄올 등의 유기 용제로 세정하는 방법 등, 부착된 이물질을 제거하는 방법을 취하는 것이 효과적이다.

[0088] 본 발명의 무기층과 폴리이미드 필름 사이에는 무기층 모두, 폴리이미드층 모두 조성이 다른 층이 존재하지만, 접착제층은 아니다. 본 발명에서 말하는 접착제층은 Si의 성분 중량비가 15 % 이하인 것을 가리킨다. 또한, 본 발명에서는 무기층과 폴리이미드 필름 사이가 0.4 μm 이상인 것은 대상으로 하고 있지 않다. 어떤 것은 실란 커플링제에서 유래되는 Si를 10 중량% 이상 많이 포함하는 것뿐이다. 실란 커플링제층을 이용함으로써 중간층을 얇게 할 수 있기 때문에, 가열 중 탈가스 성분이 적어, 웨트 공정에서도 용출하기 어려우며, 만일 용출이 발생해도 미량에 그친다는 효과가 발생한다. 다만, 실란 커플링제에서 유래되는 층은 내열성이 있는 산화규소 성분이 많고, 400도 정도의 온도에서의 내열성이 있으며, 이 실란 커플링제 유래하는 층은 0.4 μm 미만, 통상 제조하면, 0.2 μm 이하 정도가 되고, 사용하는 범위로서 100 nm 이하(0.1 μm 이하), 바람직하게는 50 nm 이하, 더욱 바람직하게는 10 nm이다. 최대한 실란 커플링제가 적은 것을 원하는 공정에서는, 5 nm 이하에서도 사용 가능하다. 1 nm 이하이면 박리 강도가 저하 또는 부분적으로 부착되지 않는 부분이 발생할 우려가 있기 때문에, 1 nm 이상인 것이 바람직하다.

[0089] <실시예>

[0090] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예에서의 물성의 평가 방법은 이하와 같다.

- [0091] 1. 폴리아미드산의 환원 점도( $\eta_{sp}/C$ )
- [0092] 중합체 농도가 0.2 g/dl가 되도록 N-메틸-2-피롤리돈(또는 N,N-디메틸아세트아미드)에 용해시킨 용액을 우벨로 데형의 점도관에 의해 30 ℃에서 측정하였다(폴리아미드산 용액의 제조에 사용한 용매가 N,N-디메틸아세트아미드인 경우에는, N,N-디메틸아세트아미드를 사용하여 중합체를 용해시키고 측정함).
- [0093] 2. 폴리아미드 필름 등의 두께
- [0094] 마이크로미터(페인 프루프(Fein Prof)사 제조, 밀리트론 1245D)를 이용하여 측정하였다.
- [0095] 3. 폴리아미드 필름의 인장 탄성률, 인장 파단 강도 및 인장 파단 신장도
- [0096] 측정 대상의 폴리아미드 필름을 유동 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)으로 각각 100 mm×10 mm의 직사각형으로 잘라낸 것을 시험편으로 하였다. 인장 시험기(시마즈 세이사쿠쇼 제조, 오토그래프(R) 기종명 AG-5000A)를 이용하고, 인장 속도 50 mm/분, 척간 거리 40 mm의 조건으로, MD 방향, TD 방향 각각에 대하여 인장 탄성률, 인장 파단 강도 및 인장 파단 신장도를 측정하였다.
- [0097] 4. 180도 박리 강도
- [0098] JIS C6471의 180도 박리법에 따라, 시료의 박리 강도는 하기 조건으로 180도 박리 시험을 행함으로써 구하였다.
- [0099] 장치명; 시마즈 세이사쿠쇼사 제조 오토그래프 AG-IS
- [0100] 측정 온도; 실온
- [0101] 박리 속도; 50 mm/분
- [0102] 분위기; 대기
- [0103] 측정 샘플 폭; 1 cm
- [0104] 5. 선팅창계수(CTE)
- [0105] 측정 대상의 폴리아미드 필름을 유동 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)에서, 하기 조건으로 신축률을 측정하고, 30 ℃ 내지 45 ℃, 45 ℃ 내지 60 ℃ ...로 15 ℃의 간격에서의 신축률/온도를 측정하고, 이 측정을 300 ℃까지 행하여, 전체 측정값의 평균값을 CTE로서 산출하였다.
- [0106] 기기명; MAC 사이언스사 제조 TMA4000S
- [0107] 시료 길이; 20 mm
- [0108] 시료 폭; 2 mm
- [0109] 최초 하중; 34.5 g/mm<sup>2</sup>
- [0110] 승온 개시 온도; 25 ℃
- [0111] 승온 종료 온도; 400 ℃
- [0112] 승온 속도; 5 ℃/분
- [0113] 분위기; 아르곤
- [0114] 6. PV값 측정
- [0115] 표면 형태의 계측은 표면 물성 평가 기능이 부가된 주사형 프로브 현미경(SII 나노테크놀로지 가부시끼가이샤 제조 SPA300/SPI3800N)을 사용하였다. 계측은 DFM 모드에서 행하고, 캔틸레버는 SII 나노테크놀로지 가부시끼가이샤 제조 DF3 또는 DF20을 사용하였다. 스캐너는 FS-20A를 사용하고, 주사 범위는 2 μm 사방, 측정 분해능은 512×512 픽셀로 하였다. 계측상에 대해서는 이차 기울기 보정을 행한 후, 장치 부속의 소프트웨어로 PV값을 산출하였다.
- [0116] 7. 실란 커플링제층 두께의 측정법
- [0117] 실란 커플링제층 두께는 Si 웨이퍼에 제조한 막 두께를 측정하였다.
- [0118] 막 두께 측정법은 평판 분석으로 행하고, 측정기는 포탈(Photal)사 제조 FE-5000을 사용하였다. 이 측정기의

하드 사양은 이하와 같다.

- [0119] 반사 각도 범위 45 내지 80°, 파장 범위 250 내지 800 nm, 파장 분해능 1.25 nm, 스폿 직경 1 mm, tanΨ 측정 정밀도 ±0.01, cosΔ 측정 정밀도 ±0.01, 방식 회전 검광자법.
- [0120] 측정은 편향자 각도 45°, 입사 70° 고정, 검광자는 11.25° 간격으로 0 내지 360°, 250 내지 800 nm의 측정을 행하였다.
- [0121] 비선형 최소 제곱법에 의한 피팅으로 막 두께를 구하였다. 이 때, 모델로는 Air/박막/Si의 모델로,
- [0122]  $n=C_3/\lambda^4+C_2/\lambda^2+C_1$
- [0123]  $k=C_6/\lambda^4+C_5/\lambda^2+C_4$
- [0124] 의 식으로 파장 의존 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>을 구하였다.
- [0125] [참고예 1]
- [0126] (무기 입자의 예비 분산)
- [0127] 비정질 실리카의 구상 입자 시호스타 KE-P10(니혼 쇼쿠바이 가부시끼가이샤 제조)을 1.22 질량부, N-메틸-2-피롤리돈 420 질량부를, 용기의 접액부 및 수액용(輸液用) 배관은 오스테나이트계 스테인리스강 SUS316L인 용기에 넣어 균질기 T-25 베이직(IKA 레이버 테크닉사(IKA Labor technik) 제조)으로, 회전수 1000 회전/분으로 1 분간 교반하여 예비 분산액을 얻었다. 예비 분산액 중의 평균 입경은 0.11 μm였다.
- [0128] (폴리아미드산 용액의 제조)
- [0129] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 용기의 접액부 및 수액용 배관은 오스테나이트계 스테인리스강 SUS316L인 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 223 질량부의 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸을 넣었다. 이어서, 4000 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈을 가하여 완전히 용해시킨 후, 먼저 얻은 예비 분산액을 420 질량부와 217 질량부의 피로멜리트산 이무수물을 가하여, 25 °C에서 24 시간 동안 교반하면, 갈색의 점조한 폴리아미드산 용액 A가 얻어졌다. 이 환원 점도(η<sub>sp</sub>/C)는 3.8이었다.
- [0130] [참고예 2]
- [0131] (무기 입자의 예비 분산)
- [0132] 비정질 실리카의 구상 입자 시호스타 KE-P10(니혼 쇼쿠바이 가부시끼가이샤 제조)을 3.7 질량부, N-메틸-2-피롤리돈 420 질량부를 용기의 접액부 및 수액용 배관은 오스테나이트계 스테인리스강 SUS316L인 용기에 넣어 균질기 T-25 베이직(IKA 레이버 테크닉사 제조)으로, 회전수 1000 회전/분으로 1 분간 교반하여 예비 분산액을 얻었다.
- [0133] (폴리아미드산 용액의 제조)
- [0134] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 용기의 접액부 및 수액용 배관은 오스테나이트계 스테인리스강 SUS316L인 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 108 질량부의 페닐렌디아민을 넣었다. 이어서, 3600 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈을 가하여 완전히 용해시킨 후, 먼저 얻은 예비 분산액을 420 질량부와 292.5 질량부의 비페닐테트라카르복실산 이무수물을 가하여, 25 °C에서 12 시간 동안 교반하면, 갈색의 점조한 폴리아미드산 용액 B가 얻어졌다. 이 환원 점도(η<sub>sp</sub>/C)는 4.5였다.
- [0135] [제조예 1 내지 2]
- [0136] (폴리아미드산 용액 A1 내지 A2의 제조)
- [0137] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸 223 질량부, N,N-디메틸아세트아미드 4416 질량부를 가하여 완전히 용해시킨 후, 피로멜리트산 이무수물 217 질량부, 콜로이드 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 스노텍스(DMAC-ST30, 닛산 가가꾸 고교 제조)를 실리카가 하기 표 1에 기재한 양이 되도록 가하고, 25 °C의 반응 온도에서 24 시간 동안 교반하면, 갈색으로 점조한 폴리아미드산 용액 A1 내지 A2가 얻어졌다.

표 1

	단위	제조예 1	제조예 2
폴리아미드산 용액		A 1	A2
윤활제 종류		—	실리카
윤활제 입경	μm	—	0. 0 8
윤활제 첨가량	질량%	0	0. 7

[0138]

[0139] [제조예 3 내지 4]

[0140] (폴리아미드산 용액 B1 내지 B2의 제조)

[0141] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (BPDA)을 넣고, N,N-디메틸아세트아미드를 도입하여 균일해지도록 충분히 교반한 후, 피로멜리트산 이무수물 (PMDA)을 BPDA에 당량이 되도록 넣고, 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 스노텍스 (DMAC-ST30, 닛산 가가꾸 고교 제조)를 실리카가 하기 표 2에 기재한 양이 되도록 가하고, 25 °C의 반응 온도에 서 24 시간 동안 교반하면, 갈색으로 점조한 폴리아미드산 용액 B1 내지 B2가 얻어졌다.

[0142] [제조예 5]

[0143] (폴리아미드산 용액 C의 제조)

[0144] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 피로멜리트산 무수물(PMDA), 4,4'-디아미노디페닐에테르(ODA)를 당량으로 넣고, N,N-디메틸아세트아미드에 용해시키고, 콜로이달 실리카를 디메틸 아세트아미드에 분산하여 이루어지는 스노텍스(DMAC-ST30, 닛산 가가꾸 고교 제조)를 실리카가 표 2에 기재한 양이 되도록 가하고, 25 °C의 반응 온도에서 24 시간 동안 교반하면, 갈색으로 점조한 폴리아미드산 용액 C가 얻어졌다.

표 2

	단위	제조예 3	제조예 4	제조예 5
폴리아미드산 용액		B 1	B 2	C
윤활제 종류		—	실리카	—
윤활제 입경	μm	—	0. 0 8	—
윤활제 첨가량	질량%	0	0. 7	0

[0145]

[0146] [폴리아미드 필름의 제조]

[0147] 참고예 1 내지 2에서 얻은 폴리아미드산 용액을, 다이 코터를 이용하여 경면 마무리한 스테인레스 스틸 제조의 무단 연속 벨트 상에 도포하고(도공 폭 1240 mm), 90 내지 115 °C에서 10 분간 건조하였다. 건조 후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리하여 양끝을 절단하고, 각각의 그린 필름을 얻었다.

[0148] 얻어진 이들 그린 필름을, 핀 시트가 나열되었을 때에 핀 간격이 일정해지도록 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시켜, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록, 또한 불필요한 처짐이 발생 하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여, 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 제1단이 170 °C에서 2 분, 제2단이 230 °C에서 2 분, 제3단이 485 °C에서 6 분의 조건으로 가열을 실시하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2 분간 실온까지 냉각하고, 필름의 양단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤상으로 감아 올려, 갈색을 나타내는 필름 1 내지 필름 4의 각각의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 각 폴리아미드 필름의 특성의 측정 결과를 하기 표 3에 기재한다.

표 3

필름 번호			1	2	3	4
폴리아미드산			A	B	A	B
인장 파단 강도	MD	MPa	338	336	330	336
	TD		323	290	325	290
인장 탄성률	MD	GPa	7.1	8.3	6.8	8.3
	TD		6.7	9.8	6.6	9.8
신도	MD	%	34.4	38.8	34.0	38.8
	TD		31.9	50.4	32.3	50.4
(CTE) 선팽창계수	MD	ppm/°C	0.9	9.8	1.3	10.0
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9

[0149]

[0150] [폴리아미드 필름의 제조 5 내지 10]

[0151] 제조예에서 얻은 폴리아미드산 용액을, 다이 코터를 이용하여 경면 마무리한 스테인레스 스틸 제조의 무단 연속 벨트 상에 도포하고(도공 폭 1240 mm), 90 내지 115 °C에서 10 분간 건조하였다. 건조 후에 자기 지지성이 된 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리하여 양끝을 절단하고, 각각의 그린 필름을 얻었다.

[0152] 얻어진 이들 그린 필름을, 핀 시트가 나열되었을 때에 핀 간격이 일정해지도록 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시켜, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않도록, 또한 불필요한 치짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여, 최종 핀 시트 간격이 1140 mm가 되도록 반송하고, 제1단이 170 °C에서 2 분, 제2단이 230 °C에서 2 분, 제3단이 485 °C에서 6 분의 조건으로 가열을 실시하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2 분간 실온까지 냉각하고, 필름의 양단부의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤상으로 감아 올려, 갈색을 나타내는 필름 5 내지 필름 10의 각각의 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 각 폴리아미드 필름의 특성 등의 측정 결과를 하기 표 4에 기재한다.

[0153] [폴리아미드 필름의 제조 11]

[0154] 폴리아미드산 용액 A1을, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A-4100(도요 보세끼 가부시끼가이샤 제조)의 무윤활 제면 상에 코머 코터를 이용하여 코팅하고, 110 °C에서 5 분간 건조한 후, 지지체로부터 박리하지 않고 폴리아미드산 필름 A1층과 지지체와의 적층체를 롤상으로 권취하였다. 얻어진 폴리아미드산 필름 A1층의 두께는 폴리아미드 필름이 된 후 30 μm였다.

[0155] 얻어진 폴리아미드산 필름 A1층과 지지체와의 적층체의 롤상물을 제막기의 권취부에 부착하고, 상기한 폴리아미드산 용액 A2를 폴리아미드 필름이 된 후 8 μm가 되도록, 코머 코터를 이용하여 폴리아미드산 필름 A1층면에 코팅하고, 110 °C에서 20 분간 건조시킴으로써, 2층 구성의 폴리아미드산 필름을 얻었다. 이 다층 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리한 후, 3개의 열 처리존을 갖는 핀 텐터에 통과시켜, 1단계 150 °C×2 분, 2단계 220 °C×2 분, 3단계 475 °C×4 분간 열 처리를 행하고, 500 mm 폭으로 슬릿하여 다층 폴리아미드 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 필름 11로 하였다.

[0156] 얻어진 폴리아미드 필름의 특성 등의 측정 결과를 표 4에 기재한다.

표 4

필름 번호			5	6	7	8	9	10	11
폴리아미드산			A 1	A 2	A 1	B1	B2	C	A1, A2
인장 파단 강도	MD	MPa	38	38	5	38	38	38	38
	TD		466	450	437	521	511	339	521
인장 탄성률	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
신도	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) 선팽창계수	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

[0157]

- [0158] 표 중 필름 NO. 11의 PV값에서 상단은 A1면을 하단은 A2면의 결과를 나타낸다.
- [0159] <실시에 1 내지 5>
- [0160] (1) 플라즈마 처리
- [0161] A4 크기로 절단한 각 폴리이미드 필름에, 두께 50  $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기재의 점착제가 부착된 필름을 접합한 것을 넛포 텐시제 플라즈마 처리기에 세팅하고, 진공으로 배기한 후에, 산소 가스를 도입하고, 방전을 일으켜 5  $\mu\text{m}$  두께의 폴리이미드 필름의 플라즈마 처리를 행하였다. 처리 조건은 진공도  $3 \times 10$  Pa, 가스 유량 1.5 SLM(분당 표준 리터) 방전 전력 12 KW이다.
- [0162] (2) 무기 기관의 실란 커플링 처리
- [0163] 무기 기관의 한쪽면에 실란 커플링제( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ )를, 이소프로필알코올에 의해 0.5 %로 희석한 후, 세정, 건조 완료된 무기 기관면에 적하하고, 전체면을 적신 후에 기관을 세워 흘러내리는 것은 제거한 후, 다운플로우의 크린부스 내에서 실온에서 1 분간 방치하여 건조시킨 후에, 105  $^\circ\text{C}$ 의 핫 플레이트 상에서 1 분간 두고 실란 커플링 처리를 행하였다.
- [0164] 이 때 코팅한 실란 커플링제( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ )를, 이소프로필알코올에 의해 0.5 %로 희석한 액체는 1 내지 6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위에 있었다. 이 때문에, 실란 커플링제( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ )의 도포량은 5 내지 30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 범위에 있다고 생각된다.
- [0165] (3) 진공 프레스
- [0166] 경면 SUS판 상에 플라즈마 처리 완료된 각 폴리이미드 필름을 PET 기재의 점착제가 부착된 필름을 박리하여, 플라즈마 처리된 면을 SUS판과는 접하지 않은 쪽을 향하여 놓고, 추가로 그 위에 실란 커플링 처리된 무기 기관의 면을 중첩하여, 진공 프레스기에 넣었다.
- [0167] 프레스 정반에서 상기 중첩된 것(샘플)을 누르는 상태로 한 후, 진공이 발생한 후 승온은 5  $^\circ\text{C}/\text{분}$ 에서 300  $^\circ\text{C}$ 까지 승온하여, 진공도를 10 Pa 내지 1 Pa로 유지하고, 10 분간 이 온도를 유지하였다. 나중에 5  $^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 냉각하여 온도를 낮췄다. 100  $^\circ\text{C}$  이하가 된 후, 대기압으로 복귀하여 프레스 압력도 제거하였다. 사용한 진공 프레스기는 이모토 세이사꾸쇼 제조(11FD)이다.
- [0168] 얻어진 적층체의 평가를 하기 표 5에 나타내었다.
- [0169] 표 중 모의 평가는, 각 실시예, 각 비교예에서 얻어진 적층체에 스퍼터링에 의해서 Si 박막을 퇴적시켜 모의적인 디바이스층으로 하여, 평가를 행하였다.
- [0170] 박막 제조는, 고주파 마그네트론 스퍼터링에 의해서 행하였다. 필름을 A5 크기로 자르고, 개구부를 갖는 스테인리스제의 프레임에 씌워 스퍼터링 장치 내의 기관 홀더에 고정시켰다. 기관 홀더와, 필름면은 밀착되도록 고정시킨다. 이 때문에, 기관 홀더 내에 냉매를 흘림으로써, 필름의 온도를 설정할 수 있다. 이어서 필름 표면의 플라즈마 처리를 행하였다. 플라즈마 처리 조건은 아르곤 가스 중에서, 주파수 13.56 MHz, 출력 200 W, 가스압  $1 \times 10^{-3}$  Torr의 조건이고, 처리시의 온도는 2  $^\circ\text{C}$ , 처리 시간은 2 분간이었다. 이어서, 주파수 13.56 MHz, 출력 450 W, 가스압  $3 \times 10^{-3}$  Torr의 조건, 실리콘 금속의 타겟을 이용하여, 아르곤 분위기하에서 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 10 nm/초의 레이트로 실리콘을 스퍼터링하고, 두께 0.1  $\mu\text{m}$ 의 실리콘 박막을 형성시켰다.
- [0171] 그 후에, 머플로에 질소 가스를 흘리면서 샘플을 놓고, 1 시간 후에 300  $^\circ\text{C}$ 가 되도록 승온하고, 그 후 300  $^\circ\text{C}$  1 시간 동안 놓고, 히터 전원을 끈 후 자연 냉각에 의해 실온으로 복귀시켰다. 이 조작에 의해, 온도가 가해진 공정을 모의적으로 거친 경우의 안정성으로 하였다.
- [0172] 박리, 팽창이 인정되지 않고, 휘어짐도 없는 것을  $\odot$ , 박리, 팽창이 인정되지 않는 것을  $\circ$ , 매우 근소하지만 박리, 팽창이 인정되는 것을  $\triangle$ , 박리, 팽창이 인정된 것을  $\times$ 로 하였다.

표 5

실시예 번호			1	2	3	4	5
필름 번호			1	2	3	4	1
폴리아미드산			A	B	A	B	A
두께		μm	5	5	38	38	5
(CTE) 선팽창계수	MD	ppm/°C	0.9	9.8	1.3	10.0	0.9
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9	1.0
무기기판			Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리	유리	유리
무기기판 두께			725	725	700	700	700
무기기판 선팽창계수			ppm/°C		3.0	1.5	1.5
			3.0				
박리강도		N/cm	1.1	0.6	1.2	0.6	1.3
모의평가			◎	○	◎	○	◎

[0173]

[0174] <비교예 1 내지 4>

[0175] A4 크기로 절단한 각 폴리아미드 필름을 사용하고, 이 폴리아미드 필름을 플라즈마 처리하지 않고, 또한 무기 기판을 실란 커플링 처리하지 않고, 상기 실시예와 동일하게 하여 경면 SUS판 상에 플라즈마 처리 완료된 각 폴리아미드 필름을 PET 기재의 점착제가 부착된 필름을 박리하여, SUS판 상에 놓고, 추가로 그 위에 무기 기판을 중첩하여 진공 프레스기에 넣었다.

[0176] 프레스 정반에서 상기 중첩된 것(샘플)을 누르는 상태로 한 후, 진공이 발생한 후 승온은 5 °C/분으로 300 °C까지 승온하고, 진공도를 10 Pa 내지 1 Pa 사이로 유지하고, 10 분간 이 온도를 유지하였다. 나중에 5 °C/분으로 냉각하여 온도를 낮췄다. 100 °C 이하가 된 후, 대기압으로 복귀시켜 프레스 압력도 제거하였다. 사용한 진공 프레스기는 이모토 세이사꾸쇼 제조(11FD)이다. 얻어진 적층체의 평가를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

비교예 번호			1	2	3	4
필름 번호			1	2	3	4
폴리아미드산			A	B	A	B
두께		μm	5	5	38	38
(CTE) 선팽창계수	MD	ppm/°C	0.9	9.8	1.3	10.0
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9
무기기판			Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리	유리
무기기판 두께			725	725	700	700
무기기판 선팽창계수			ppm/°C		3.0	1.5
			3.0	3.0	1.5	1.5
박리강도		N/cm	0.05	0.06	0.03	0.04
모의평가			×	×	×	×

[0177]

[0178] <비교예 5 내지 8>

[0179] 비교예 5

[0180] 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리아미드층은 진공 플라즈마 처리를 행하지 않는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0181] 비교예 6

[0182] 무기 기판의 실란 커플링 처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0183] 비교예 7

[0184] 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리아미드층은 진공 플라즈마 처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하였다.

[0185] 얻어진 적층체의 평가를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

비교예 번호			5	6	7
필름 번호			1	1	3
폴리아미드산			A	A	A
두께		$\mu\text{m}$	5	5	38
(CTE) 선팽창계수	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	0.9	0.9	1.3
	TD		1.0	1.0	1.1
무기기판			Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리
무기기판 두께			725	725	700
무기기판 선팽창계수		ppm/ $^{\circ}\text{C}$	3.0	3.0	1.5
박리강도		N/cm	0.40	0.15	0.35
모의평가			$\Delta$	x	$\Delta$

[0186]

[0187] <실시예 6 내지 11>

[0188] 《실시예 6》

[0189] 실란 커플링제(3-아미노프로필트리메톡시실란)는, 이소프로필알코올에 의해서 1 %로 희석한 후, 세정, 건조 완료된 Si 웨이퍼를 스핀 코터로 3000 rpm으로 회전시켜 거기에 적하시킴으로써, 전체면을 적셨다. 적하 후 30 초 후에 회전을 중지하면, 외관 건조되어 있었다. 이를 130  $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트 상에서 1 분간 놓고, 그 후에 진공 프레스를 행하였다. 진공 프레스는, 로터리 펌프로 진공이 발생하고,  $10^{+2}$  Pa 이하의 진공도로, 10 MPa의 압력으로, 300  $^{\circ}\text{C}$ , 10 분간 프레스를 행하였다. 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리아미드 필름 5를 사용하여, 이 필름을 진공 플라즈마 처리를 행하였다. 진공 플라즈마 처리는 평행 평판형의 전극을 사용한 RIE 모드 RF 플라즈마에 의한 처리로, 진공 챔버 내에 산소 가스를 도입하여, 13.54 MHz의 고주파 전력을 도입함으로써, 처리 시간은 3 분간 행하였다. 평가 결과 등을 하기 표 8에 나타내었다.

[0190] 《실시예 7》

[0191] 무기층을 유리판으로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 8에 나타내었다.

[0192] 《실시예 8》

[0193] 폴리아미드층을 5  $\mu\text{m}$ 의 필름 7로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 8에 나타내었다.

[0194] 《실시예 9》

[0195] 실란 커플링제(3-아미노프로필트리메톡시실란)는, 이소프로필알코올에 의해서 1 %로 희석한 후, 폴리아미드 필름 1을 이 액에 침지하였다. 3 분간 침지한 후에 필름을 취출하고, 개략 건조시킨 후에 130  $^{\circ}\text{C}$ 의 열풍 건조기로 5 분간 더 가열 건조시켰다. 그 후에 세정하고, 이어서 200  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 히터가 장착된 웨이퍼용 진공 흡착반으로, 건조가 완료된 Si 웨이퍼를 진공 흡착한 후에 실란 커플링제액에 침지한 후 가열 건조시킨 폴리아미드 필름 5를 흡착반 위의 웨이퍼에 볼러로 가압 접부를 행하고, 웨이퍼 외주 형상으로 폴리아미드 필름을 절단한 후, 진공 프레스를 행하였다. 진공 프레스는, 로터리 펌프로 진공이 발생하고,  $10^{+2}$  Pa 이하의 진공도로, 10 MPa의 압력으로, 300  $^{\circ}\text{C}$ , 10 분간 프레스를 행하였다. 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리아미드층은 진공 플라즈마 처리를 행하였다. 평가 결과 등을 하기 표 9에 나타내었다.

[0196] 《실시예 10》

[0197] 폴리아미드층을 필름 8로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 9에 나타내었다.

[0198] 《실시예 11》

[0199] 폴리아미드층을 필름 11로 하여 A1면을 접부면으로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 9에 나타내었다.

표 8

	단위	실시에 6	실시에 7	실시에 8
사용 필름		5	5	7
무기층 종류		Si 웨이퍼	유리판	Si 웨이퍼
무기층 두께	$\mu\text{m}$	725	700	725
무기층 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	1.5	3
실란커플링제층 두께	$\text{nm}$	15	15	4
박리 강도	$\text{N}/\text{cm}$	1.7	1.5	1.6

[0200]

표 9

	단위	실시에 9	실시에 10	실시에 11
사용 필름		5	8	11
무기층 종류		Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	Si 웨이퍼
무기층 두께	$\mu\text{m}$	725	725	725
무기층 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	3
실란커플링제층 두께	$\text{nm}$	15	15	15
박리 강도	$\text{N}/\text{cm}$	1.9	1.3	0.9

[0201]

[0202] <비교예 9 내지 15>

[0203] 《비교예 9》

[0204] 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리이미드층은 진공 플라즈마 처리를 행하지 않는 것 이외에는, 실시에 6과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 하기 표 10에 나타내었다.

[0205] 《비교예 10》

[0206] 진공 프레스를 행하기 전에, 실란 커플링제를 Si 웨이퍼층에 사용하지 않는 것 이외에는, 실시에 6과 동일하게 하였다. 평가 결과 등을 표 10에 나타내었다.

[0207] 《비교예 11》

[0208] 무기층을 유리판으로 한 것 이외에는, 비교예 9와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 10에 나타내었다.

[0209] 《비교예 12》

[0210] 사용하는 필름을 필름 6으로 한 것 이외에는, 비교예 9와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 하기 표 11에 나타내었다.

[0211] 《비교예 13》

[0212] 사용하는 필름을 필름 9로 한 것 이외에는, 비교예 9와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 11에 나타내었다.

[0213] 《비교예 14》

[0214] 무기층을 유리판으로 하여, 사용하는 필름을 필름 10으로 한 것 이외에는, 비교예 9와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 11에 나타내었다.

[0215] 《비교예 15》

[0216] 폴리이미드층을 필름 11로 하여 A2면을 첩부면으로 한 것 이외에는, 실시에 6과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 11에 나타내었다.

표 10

	단위	비교예 9	비교예 10	비교예 11
사용 필름		5	5	5
무기층 종류		Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리판
무기층 두께	μm	725	725	700
무기층 CTE	ppm/°C	3	3	1.5
실란커플링제층 두께	nm	15	0	15
박리 강도	N/cm	0.05	0.05	0.03

[0217]

표 11

	단위	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15
사용 필름		6	9	10	11
무기층 종류		Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리판	Si 웨이퍼
무기층 두께	μm	725	725	700	725
무기층 CTE	ppm/°C	3	3	1.5	3
실란커플링제층 두께	nm	15	15	15	15
박리 강도	N/cm	0.04	0.05	0.03	0.09

[0218]

[0219] <실시예 12 내지 19>

[0220] 실시예 12 내지 19의 공정은 모두 클래스 10000의 청정실 내에서 행하고, 특히 핫 플레이트에서의 가열 후에는 빠르게 폴리이미드 필름의 증착을 행하여 이물질의 부착을 방지하였다. 또한, 실란 커플링제의 스핀 코팅 전에, 스핀 코터 상에 설치한 기관에 에탄올을 가하여 1000 rpm으로 회전시켜 건조시킴으로써 세정을 행하고, 그 후에 곧 실란 커플링제의 도포를 행하였다. 또한, 스핀 코터에는 커버를 씌워 그 중에 클린 드라이 에어를 도입하여 이물질의 부착을 방지하였다.

[0221] 또한, 비교예 16 내지 23에서는 상기 방법은 취하지 않았다.

[0222] 《실시예 12》

[0223] 실란 커플링제(3-아미노프로필트리메톡시실란)를, 이소프로필알코올에 의해서 1 %로 희석한 후, 세정, 건조 완료된 Si 웨이퍼를 스핀 코터로 500 rpm으로 회전시켜 거기에 적하시킴으로써, 전체면을 적셨다. 적하 후 30 초 후에 회전을 중지하면, 외관 건조되어 있었다. 이를 130 °C의 핫 플레이트 상에서 1 분간 놓고, 그 후에 진공 프레스를 행하였다. 진공 프레스는 로터리 펌프로 진공이 발생하고, 10<sup>-2</sup> Pa 이하의 진공도로, 10 MPa의 압력으로, 300 °C, 10 분간 프레스를 행하였다. 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리이미드층 필름 5를 사용하여, 이 필름을 진공 플라즈마 처리를 행하였다. 진공 플라즈마 처리는 평행 평판형의 전극을 사용한 RIE 모드 RF 플라즈마에 의한 처리로, 진공 챔버 내에 Ar 가스를 도입하여, 13.54 MHz의 고주파 전력을 도입함으로써, 처리 시간은 3 분간 행하였다. 평가 결과 등을 하기 표 12에 나타내었다.

[0224] 《실시예 13》

[0225] 무기층을 유리판으로 한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 12에 나타내었다.

[0226] 《실시예 14》

[0227] 폴리이미드층을 5 μm의 필름 7로 한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 12에 나타내었다.

[0228] 《실시예 15》

[0229] 실란 커플링제(3-아미노프로필트리메톡시실란)를 이소프로필알코올에 의해서 1 %로 희석한 후, 폴리이미드 필름을 이 액에 침지하였다. 3 분간 침지한 후, 필름을 취출하고, 개략 건조시킨 후에 130 °C의 열풍 건조기로 5

분간 더 가열 건조시켰다. 그 후에 세정하고, 이어서 200 °C로 가열한 히터가 장착된 웨이퍼용 진공 흡착반으로, 건조 완료된 Si 웨이퍼를 진공 흡착한 후에 실란 커플링제액에 침지한 후, 가열 건조시킨 폴리이미드 필름 5를 흡착반 위의 웨이퍼에 롤러로 가압 접부를 행하고, 웨이퍼 외주 형상으로 폴리이미드 필름을 절단한 후, 진공 프레스를 행하였다. 진공 프레스는, 로터리 펌프로 진공이 발생하고,  $10^{+2}$  Pa 이하의 진공도로, 10 MPa의 압력으로, 300 °C, 10 분간 프레스를 행하였다. 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리이미드층은 진공 플라즈마 처리를 행하였다. 평가 결과 등을 하기 표 13에 나타내었다.

[0230] 《실시예 16》

[0231] 실란 커플링제(3-아미노프로필트리메톡시실란)를 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 13에 나타내었다.

[0232] 《실시예 17》

[0233] 폴리이미드층을 필름 11로 하여 A1면을 접부면으로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 13에 나타내었다.

[0234] 《실시예 18》

[0235] Si 웨이퍼를 SUS403의 3 mm 두께판으로 한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 하기 표 14에 나타내었다.

[0236] 《실시예 19》

[0237] Si 웨이퍼를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 경면 마찰면으로 한 것 이외에는, 실시예 12와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 14에 나타내었다.

표 12

	단위	실시예 1 2	실시예 1 3	실시예 1 4
사용 필름		5	5	7
무기층 종류		Si 웨이퍼	유리판	Si 웨이퍼
무기층 두께	μm	725	700	725
무기층 CTE	ppm/°C	3	1.5	3
실란커플링제층 두께	nm	15	15	4
박리 강도	N/cm	4.1	2.9	3.2

[0238]

표 13

	단위	실시예 15	실시예 16	실시예 17
사용 필름		5	5	11
무기층 종류		Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	Si 웨이퍼
무기층 두께	μm	725	725	725
무기층 CTE	ppm/°C	3	3	3
실란커플링제층 두께	nm	15	15	15
박리 강도	N/cm	3.9	2.7	2.9

[0239]

표 14

	단위	실시예 18	실시예 19
사용 필름		5	5
무기층 종류		SUS304	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
무기층 두께	μm	1000	1000
무기층 CTE	ppm/°C	9.9	7.9
실란커플링제층 두께	nm	15	15
박리 강도	N/cm	2.8	3.2

[0240]

[0241] 《관통부, 회로부 제조예 1》

[0242] 실시예 12에서 제조한 적층체를 제조에 사용하는 필름 A4 크기로 절단 후에, 미리 CO<sub>2</sub> 레이저를 전류값 12 A, 주파수 200 Hz, ON 시간 24 μsec, 쇼트 횟수 4회로 조사하여, Φ 80 μm의 구멍을 뚫은 후 적층체의 제조를 행하였다. 첩부시에 특별히 문제가 없어, 실시예 12와 마찬가지로의 필름 첩부를 실시할 수 있었다.

[0243] 이 후에, 개구부를 갖는 스테인리스제의 프레임을 썬 스퍼터링 장치 내의 기관 홀더에 고정시켰다. 기관 홀더와, 필름면은 밀착되도록 고정시킨다. 이 때문에, 기관 홀더 내에 냉매를 흘림으로써, 필름의 온도를 설정할 수 있다. 이어서 필름 표면의 플라즈마 처리를 행하였다. 플라즈마 처리 조건은 아르곤 가스 중에서, 주파수 13.56 MHz, 출력 200 W, 가스압 1×10<sup>-3</sup> Torr의 조건이고, 처리시 온도는 2 °C, 처리 시간은 2 분간이었다. 이어서, 주파수 13.56 MHz, 출력 450 W, 가스압 3×10<sup>-3</sup> Torr의 조건, 니켈-크롬(크롬 10 질량%) 합금의 타겟을 이용하여, 아르곤 분위기하에서 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해, 1 nm/초의 레이트로 두께 7 nm의 니켈-크롬 합금 피막(바탕층)을 형성하고, 이어서 기관의 온도를 2 °C로 설정하도록, 기관의 스퍼터면의 이면을 2 °C로 온도 조절한 냉매를 내부에 흘린, 기관 홀더의 SUS 플레이트와 접하는 상태에서 스퍼터링을 행하였다. 10 nm/초의 레이트로 구리를 증착하고, 두께 0.25 μm의 구리 박막을 형성시켰다. 각 필름으로부터의 바탕 금속 박막 형성 필름을 얻었다. 구리 및 NiCr층의 두께는 형광 X선법에 의해서 확인하였다. 각 필름으로부터의 바탕 금속 박막 형성 필름을 플라스틱제의 프레임에 고정시키고, 황산구리 도금욕을 이용하여, 표에 기재된 두께의 두께부 구리층을 형성하였다. 전해 도금 조건은 전해 도금액(황산구리 80 g/l, 황산 210 g/l, HCl, 광택제 소량)에 침지, 전기를 1.5 A/dm<sup>2</sup> 흘렸다. 계속해서 120 °C에서 10 분간 열 처리 건조하고, 각 필름으로부터의 금속화 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0244] 이어서, 해당 구리 박막 위에 구리의 전해 도금을 실시하였다. 얻어진 금속화 필름을 플라스틱제의 프레임에 다시 고정시키고, 황산구리 도금욕을 이용하여 두께 4 μm의 두께로 부착하여 구리 도금층(두께 부착층)을 형성하고, 계속해서 80 °C에서 1 분간 건조하여 목적으로 하는 금속화 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0245] 얻어진 금속화 폴리이미드 필름을 사용하여, 포토레지스트: FR-200, 시플레이사제를 도포·건조 후에 유리 포토 마스크로 밀착 노광하고, 추가로 1.2 질량% KOH 수용액으로 현상하였다. 이어서, HCl과 과산화수소를 포함하는 염화제2구리의 에칭 라인에서, 40 °C, 2 kgf/cm<sup>2</sup>의 스프레이압으로 에칭하고, 라인/스페이스=100 μm/100 μm의 라인열을 테스트 패턴으로 형성한 후, 0.5 μm 두께로 무전해 주석 도금을 행하였다. 그 후, 125 °C, 1 시간 동안 어닐링 처리를 행하였다. 광학 현미경으로 관찰하여, 풀림, 패턴 잔류물이 없는 양호한 패턴이 얻어졌다.

[0246] 《관통부, 회로부 제조예 2》

[0247] 실시예 12에서 제조한 적층체의 폴리이미드층에, CO<sub>2</sub> 레이저를 전류값 12 A, 주파수 200 Hz, ON 시간 24 μsec, 쇼트 횟수 4회로 조사하여, Φ 80 μm의 구멍을 뚫은 후 적층체의 제조를 행하였다. 필름부만 구멍이 뚫린 적층체를 제조할 수 있었다. 그 후에 관통부, 회로부 제조예 1과 마찬가지로 라인/스페이스=100 μm/100 μm의 라인열을 테스트 패턴으로 제조하였다. 광학 현미경으로 관찰하여, 풀림, 패턴 잔류물이 없는 양호한 패턴이 얻어졌다.

[0248] 《관통부, 회로부 제조예 3》

[0249] 실시예 12에서 제조한 적층부 적층체의 폴리이미드층에, CO<sub>2</sub> 레이저를 전류값 12 A, 주파수 200 Hz, ON 시간 24

$\mu$  sec, 쇼트 횟수 4회로 조사하여,  $\Phi$  80  $\mu$ m의 구멍을 뚫은 후, 스퍼터링과 도금에 의해 한쪽면에 Cu를 2  $\mu$ m 부착하였다. 스퍼터링에 의해 바탕 NiCr층을 20 nm 퇴적시키고, 진공을 파괴하지 않고 그 위에 Cu층을 200 nm 퇴적시키고, 그 후에 전해 도금에 의해서 막 두께를 2  $\mu$ m로 하였다. 그 후에, 접착제가 부착된 PET 필름에 의해, Cu가 부착되지 않은 측의 면에 첩부하고, 그 후에 무전해 도금에 의해 레이저 구멍 부분에 무전해 도금층을 부착한 후에 추가로 전해 도금을 행하고, 레이저 구멍을 Cu에 의해서 충전시켰다.

- [0250] 이 후에 관통부, 회로부 제조에 1과 동일하게 하여 라인/스페이스=50  $\mu$ m/50  $\mu$ m의 라인열을 테스트 패턴으로서 제조하였다. 광학 현미경으로 관찰하여, 폴립, 패턴 잔류물이 없는 양호한 패턴이 얻어졌다.
- [0251] <비교예 16 내지 23>
- [0252] 《비교예 16》
- [0253] 진공 프레스를 행하기 전에, 폴리이미드층은 진공 플라즈마 처리를 행하지 않은 것 이외에는, 《실시에 12》와 동일하게 실시하였다. 평가 결과 등을 하기 표 15에 나타내었다.
- [0254] 《비교예 17》
- [0255] 진공 프레스를 행하기 전에, 실란 커플링제를 Si 웨이퍼층에 사용하지 않은 것 이외에는, 《실시에 12》와 동일하게 하였다. 평가 결과 등을 표 15에 나타내었다.
- [0256] 《비교예 18》
- [0257] 무기층을 유리판으로 한 것 이외에는, 비교예 16과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 15에 나타내었다.
- [0258] 《비교예 19》
- [0259] 사용하는 필름을 필름 6으로 한 것 이외에는, 비교예 16과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 15에 나타내었다.
- [0260] 《비교예 20》
- [0261] 사용하는 필름을 필름 8로 한 것 이외에는, 비교예 16과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 하기 표 16에 나타내었다.
- [0262] 《비교예 21》
- [0263] 사용하는 필름을 필름 9로 한 것 이외에는, 비교예 16과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 16에 나타내었다.
- [0264] 《비교예 22》
- [0265] 무기층을 유리판으로 하여, 사용하는 필름을 필름 10으로 한 것 이외에는, 비교예 16과 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 16에 나타낸다.
- [0266] 《비교예 23》
- [0267] 폴리이미드층을 필름 11로 하여 A2면을 첩부면으로 한 것 이외에는, 《실시에 12》와 동일하게 하여 실시하였다. 평가 결과 등을 표 16에 나타내었다.

표 15

	단위	비교예 16	비교예 17	비교예 18	비교예 19
사용 필름		5	5	5	6
무기층 종류		Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리판	Si 웨이퍼
무기층 두께	$\mu$ m	725	725	700	725
무기층 CTE	ppm/ $^{\circ}$ C	3	3	1.5	3
실란커플링제층 두께	nm	15	0	15	15
박리 강도	N/cm	0.05	0.05	0.03	0.04

[0268]

표 16

	단위	비교예 20	비교예 21	비교예 22	비교예 23
사용 필름		8	9	10	11
무기층 종류		Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	유리판	Si 웨이퍼
무기층 두께	μm	725	725	700	725
무기층 CTE	ppm/°C	3	3	1.5	3
실란커플링제층 두께	nm	15	15	15	15
박리 강도	N/cm	0.05	0.05	0.04	0.07

[0269]

**산업상 이용가능성**

[0270]

본 발명의 적층체는 극소박의 디바이스 구조체 등에 유효하게 사용할 수 있고, 무기 기판 상에 폴리이미드 필름을 적층한 상태에서 극박의 절연성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 폴리이미드 필름 상에, 정밀도 있게 회로나 디바이스 형성이 가능하고, 이 때문에 TAB, COF, 인터포저, 센서 기판, 표시 장치 기판, 프로브, 집적 회로용 기판, 세라믹 기판과 폴리이미드 기판의 복합 기판, 금속 방열판이 부착된 기판, 금속 보강 기판, 유리 베이스 기판, 유리 기판 이용의 표시 소자에의 부가 기판 및 이들 회로 상에 박막 디바이스, 박막 센서, 전자 소자를 가함으로써 할 수 있는 복합 디바이스 등에 유효하게 사용할 수 있다.

[0271]

또한, 필요에 따라 무기 기판과 박리함으로써, 미세한 회로가 제조된 폴리이미드 필름을 얻을 수 있기 때문에, TAB, COF, 인터포저, 센서 기판, 표시 장치 기판, 프로브, 집적 회로용 기판, 세라믹 기판과 폴리이미드 기판의 복합 기판, 금속 방열판이 부착된 기판, 금속 보강 기판, 유리 베이스 기판, 유리 기판 이용의 표시 소자에의 부가 기판 및 이들 회로 상에 박막 디바이스, 박막 센서, 전자 소자를 가함으로써 할 수 있는 복합 디바이스 등에 유효하게 사용할 수 있다.

[0272]

이들 극소박의 센서 등의 디바이스 구조체의 제조에서 매우 의의가 있어, 산업계에의 기여는 크다.