

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-149040

(P2017-149040A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/34 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/34	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 9/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 9/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-33861 (P2016-33861)</p> <p>(22) 出願日 平成28年2月25日 (2016.2.25)</p>	<p>(71) 出願人 000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号</p> <p>(72) 発明者 原 彰太 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内</p> <p>(72) 発明者 奥山 哲雄 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 4F100 AA01A AG00A AH06A AK49B AT00A AT00B BA02 EJ61 GB41 JA02 JK02 JK06 JK08 JK15 JL04 JL11 JL14</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高分子フィルムを硬質基板に仮接着して積層板とし、フィルム上に電子デバイスを形成した後に硬質基板から剥離することによりフレキシブルな電子デバイスを作製する製造方法において、収率および品質の両面で良好なフレキシブル電子デバイスを得るための手段を提供する。

【解決手段】 高分子フィルムと無機基板の積層体において、フィルムと基板との接着強度が高い良好接着部と低い易剥離部との遷移領域幅Gが4mm以下の積層体を用いることにより、高収率で、かつ、エッジそりの小さいフレキシブル電子デバイスを得る。また、特定の大気圧プラズマで、シランカップリング剤処理した無機基板を直接描画的に部分処理することにより、遷移領域幅Gが小さい積層体を実現する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、無機物からなる基板とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体であって、基板に対するポリイミドフィルムの接着強度が高い良好接着部と、接着強度が低い易剥離部とを有しており、

良好接着部の平均接着強度を $T_1$ とし、

易剥離部の平均接着強度を $T_2$ とし、

接着強度差 $T = T_1 - T_2$ とした場合に、

接着強度が $T_1 - 0.1 \times T$ である位置から $T_1 - 0.9 \times T$ である位置との距離 $G$ が4 mm以下であることを特徴とする積層体。

10

## 【請求項 2】

前記良好接着部に対する前記易剥離部の接着強度の比が0.5以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

## 【請求項 3】

少なくとも、

(1)無機物からなる基板をカップリング剤処理する工程、

(2)前記カップリング剤処理された基板の表面に部分的に大気圧プラズマを照射する工程、

(3)ポリイミドフィルムと前記無機物からなる基板を重ね合わせ、加圧およびまたは加熱する工程、

20

を含み、前記大気圧プラズマ処理が、交番電界によってプラズマが生じている対向した一对の電極間を、前記カップリング剤処理された基板を通過させることにより基板面にプラズマを暴露する処理であり、該交番電界の周波数が8 kHz以上300 kHz以下であり、電界強度が45 kV/m以上240 kV/m以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

## 【請求項 4】

前記ポリイミドフィルムが真空プラズマ処理されていることを特徴とする請求項 3 に記載の積層体の製造方法。

## 【請求項 5】

前記大気圧プラズマ処理に用いる気体の露点が-5℃以下であることを特徴とする請求項 3 または 4 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリイミドフィルムと無機物からなる基板から構成されてなる積層体とその製造方法であり、更に詳しくは、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など薄膜からなり、微細な加工が必要となるデバイスを、ポリイミドフィルム表面に形成するにあたり、一時的に、ポリイミドフィルムを支持体となる無機物からなる基板に貼り合わせた積層体とし、デバイス形成後に剥離するフレキシブルデバイスの製造に用いられる積層体を得るための製造方法に関する発明である。

40

特に詳しくは、耐熱性と絶縁性に優れた薄いポリイミドなどのフィルムとそれとほぼ同程度の線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機物からなる基板とが積層された精緻な回路がマウント可能な、寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた積層体および積層体を得るための製造方法に関する発明である。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子など機能素子の軽量化、フレキシビリティ化を目的として、高分子フィルム上にこれらの素子を形成する技術開発が活発に行われている。

半導体素子、MEMS素子、ディスプレイ素子などの機能素子を高分子フィルム表面に形

50

成するに当たっては、高分子フィルムの特長であるフレキシビリティを利用した、いわゆるロール・トゥ・ロールプロセスにて加工することが理想とされている。しかしながら半導体産業、MEMS産業、ディスプレイ産業界では、ウエハベースないしガラス基板ベースのリジッドな平面基板を対象としたプロセス技術が構築されてきた。現実的な選択として、高分子フィルムを、金属板、ウエハ、ガラス基板などの無機物からなるリジッドな支持基板に貼り合わせし、所望の素子を形成した後に支持基板から剥離することで、既存インフラを利用して高分子フィルム上に形成した機能素子を得ることが可能となる。

高分子フィルムと無機物からなる支持基板との貼り合わせにおいては、かかる機能素子の形成を行う上で支障ないレベルの表面平滑性、クリーン性、プロセス温度への耐性、微細加工に用いられる薬液への耐性が求められる。特に機能素子の形成温度が高い場合には、高分子フィルムの耐熱性は勿論、積層体の接合面がその加工温度に耐えなければならない。

10

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

低温ポリシリコン薄膜トランジスタの作成においては、脱水素化工程において、4502時間といった処理も必要な場合がある。また、水素化アモルファスシリコン薄膜作成には200から300程度の温度を基板に加える事がありえる。このときに、高分子フィルムとして熱可塑性樹脂は性能を満足するものではない。

20

従来粘着剤、接着剤を用いて高分子フィルムを無機基板に貼り合わせて加工することは広く行われてきた(特許文献1)。しかしながら、ポリシリコン、酸化物半導体など、200~500程度の温度域でのプロセスが必要となる場合においては、十分に実用に足るだけの耐性を有する貼り合わせ用接着剤、粘着剤を使った方法は知られていない。

接着剤、粘着剤等を用いずに耐熱性の問題を回避するための手法として固定基板上に、剥離層となる非晶質シリコン膜を介して樹脂基板を形成する工程と、前記樹脂基板上に少なくともTFT素子を形成する工程と、前記非晶質シリコン膜にレーザー光を照射することにより、前記非晶質シリコン膜において前記固定基板から前記樹脂基板を剥離する工程とを行い、前記樹脂基板を用いた柔軟性を有する表示装置を作製することが(特許文献2)に開示されているが、剥離に際して接着剤層をレーザー照射やエッチング手段を用いており、煩雑工程かつ高コストを引き起こすことになる。

30

#### 【0003】

かかる状況に鑑み、本発明者らは、シランカップリング剤処理を用いてポリイミドフィルムとガラス基板などの無機基板とを400~500の高温プロセスに耐え得る貼り合わせ方法、およびその手法を用いた積層体に関する提案を行ってきた。(特許文献3~5)

また、かかる手法の応用として、無機基板側に表面処理と選択的な不活性化処理を併用して、ポリイミドフィルムと無機基板との接着強度が比較的強い良好接着部と比較的弱い易剥離部とを形成し、主に良好接着部を無機基板の外周部分に、易剥離部を内側エリアに設け、易剥離部に必要なデバイス形成加工などを行った後に、良好接着部と易剥離部との境目に切り込みを入れて、易剥離部に形成したデバイス部分をポリイミドフィルムごと低応力で剥離することが可能な技術を提案した。(特許文献6)

40

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】特開2008-159935号公報

【特許文献2】特開2009-260387号公報

【特許文献3】特許5152104号公報

【特許文献4】特許5126555号公報

50

【特許文献5】特許5152429号公報

【特許文献6】特開2015-37841号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献6にて開示された技術では、シランカップリング剤処理された無機基板面を部分的にマスクなどで覆い、プラスト処理、真空プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理、活性放射線照射処理、活性ガス処理、及び薬液処理からなる群より選択される少なくとも1種の不活性化処理を行うことにより、マスクで覆われた部分を良好接着部、不活性化処理が行われた部分を易剥離部とする。

10

本手法で得られた積層体は、真空プロセスや湿式処理プロセス、高温処理プロセスなどを含む半導体デバイス製造工程に十分な耐性を示し、かつ、易剥離部は容易に基板から剥離することができるため、デバイスを破壊すること無く、フレキシブルデバイスを製造することを可能とする産業上極めて有用なものである。

しかしながら、かかる技術では、マスクを用いるために、マスクと無機基板の表面処理面とが接触し、無機基板側に傷ないし異物付着といった汚染を生じることがあった。かかる汚染は、次工程のフィルム貼り付け時に両者の接着を阻害し、フィルムと基板面にエアが残ってプリスター状の欠点を生じ、それがために良好接着部の接着強度が不安定となり、良好接着部と易剥離部の境界が曖昧になることがあった。

また、マスクを無機基板に直接接触しないように浮かせた場合には、不活性化処理がマスクと無機基板の隙間に回り込み、やはり良好接着部と易剥離部との境界が曖昧で不鮮明となる問題が生じた。

20

良好接着部と易剥離部の境界が曖昧であると、本来強く接着しているべき周囲部分がプロセス中に剥離したり、あるいは、易剥離できるはずの部分の剥離操作時にデバイスに応力が加わりデバイス破壊を引き起こすなど、収率低下につながる問題となる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討した結果、耐熱性、フレキシブル性をより高いレベルで具備したポリイミドのフィルムとガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属等の無機基板とが積層された耐熱性と絶縁性に優れた積層体であり、かつ、明瞭な境界のある良好接着部と易剥離部を有し、フレキシブルデバイス形成に有用な積層体およびその製造方法を見出した。

30

すなわち本発明は以下の構成からなる。

[1] 少なくとも、無機物からなる基板とポリイミドフィルムから構成されてなる積層体であって、基板に対するポリイミドフィルムの接着強度が高い良好接着部と、接着強度が低い易剥離部とを有しており、

良好接着部の平均接着強度を $T_1$ とし、

易剥離部の平均接着強度を $T_2$ とし、

接着強度差 $T = T_1 - T_2$ とした場合に、

接着強度が $T_1 - 0.1 \times T$ である位置から $T_1 - 0.9 \times T$ である位置との距離 $G$ が4mm以下である事の特徴とする積層体。

40

[2] 前記良好接着部に対する前記易剥離部の接着強度の比が0.5以下であることを特徴とする前記[1]に記載の積層体。

[3] 少なくとも、

(1) 無機物からなる基板をカップリング剤処理する工程、

(2) 前記カップリング剤処理された基板の表面に部分的に大気圧プラズマを照射する工程、

(3) ポリイミドフィルムと前記無機物からなる基板を重ね合わせ、加圧およびまたは加熱する工程、

を含み、前記大気圧プラズマ処理が、交番電界によってプラズマが生じている対向した

50

一对の電極間を、前記カップリング剤処理された基板を通過させることにより基板面にプラズマを暴露する処理であり、該交番電界の周波数が8 kHz以上300 kHz以下であり、電界強度が45 kV/m以上240 kV/m以下であることを特徴とする前記[1]または[2]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

[4]前記ポリイミドフィルムが真空プラズマ処理されていることを特徴とする前記[3]に記載の積層体の製造方法。

[5]前記大気圧プラズマ処理に用いる気体の露点が-5以下であることを特徴とする前記[3]または[4]のいずれかに記載の積層体の製造方法。

#### 【発明の効果】

##### 【0007】

本発明では、ポリイミドフィルムとガラスなどの無機基板との接着状態に良好接着部と易剥離部を設け、両者の境界部分に存在する強接着から易剥離に至る遷移領域が極めて狭いことが特徴である。本発明は無機基板を仮支持体としてポリイミドフィルムを接着保持し、ポリイミドフィルム表面に微細回路、薄膜TFTなどの微細デバイス加工を行った後に無機基板からポリイミドフィルムを剥離してフレキシブル電子デバイスを得るために用いられる。遷移領域が狭く良好接着部と易剥離部との境界が明瞭であるため、デバイス形成領域の外側のマージンを小さくできるため、有効面積が広がり製品収率が上がり、生産性が改善される。さらに明瞭な境界を設けた結果、微細デバイスを形成した領域を剥離する際に、剥離のきっかけを得ることが容易になり、生産効率が向上する。

また、従来は易剥離部から剥離した部分のフィルム端部に若干のカールが見られることが多かったが、本発明の遷移領域が狭い積層体から剥離した場合にはこの端部のカールが目立たなくなっており、得られる製品の平面性が改善されていることが見出されている。

##### 【0008】

本発明の良好接着部/易剥離部境界の遷移領域が狭い積層体は、特定の大気圧プラズマ処理を用いて直接描画式に、無機基板表面の表面処理層を不活性化することにより得ることができ、特定の大気圧プラズマ処理としては、交番電界によってプラズマが生じている対向した一对の電極間を、前記カップリング剤処理された基板を通過させることにより基板面にプラズマを暴露する処理によって、直接描画式に、易剥離部としたい部分にプラズマ照射を行う処理であり、かかるプラズマ処理によって、接着強弱の潜像を形成し、ポリイミドフィルムをラミネートすることにより得ることができる。この際に、該交番電界の周波数が8 kHz以上300 kHz以下であり、電界強度が45 kV/m以上240 kV/m以下であることが好ましい。大気圧プラズマ処理は真空プラズマ処理に比べ、真空チャンバーを必要としないことから装置構成が簡便で済み、また大型物の処理や連続処理に優れ生産性が高い利点があるのは衆知であるが、本発明に用いる大気圧プラズマ処理はプラズマの収束度が高く、また放電が安定しているためにプラズマ領域の揺らぎが少なく、結果としてプラズマ照射部と被照射部との境界が明瞭になるため、マスクを用いずとも、強弱の境目がくっきりした積層体を実現することができる。

##### 【0009】

本発明はマスクなどを用いずに直接描画式にプラズマ処理部をスキャンすることによりパターンを形成するため、フィルム表面にキズや汚染、異物の付着が生じにくく、直接照射した部分と、間接的にプラズマが触れた部分との処理強度の差異が明確になり、本発明のような遷移領域が狭い明瞭な境界を形成できる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0010】

【図1】図1は、本発明で得られる、良好接着部と易剥離部の接着強度の差異を示す測定結果の一例を示す概念図である。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

本発明における無機物からなる基板としては、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属を主体としているもの、および、これらガラス板、セラミック板、シリコンウエ

10

20

30

40

50

八、金属の複合体として、これらを積層したもの、これらが分散されているもの、これらの繊維が含有しているもの、これらの材料からなる薄膜が表面に形成された基板、などを用いることができる。

【0012】

本発明における該無機物からなる基板としてのガラス板としては、石英ガラス、高ケイ酸ガラス(96%シリカ)、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス(パイレックス(登録商標))、ホウケイ酸ガラス(無アルカリ)、ホウケイ酸ガラス(マイクロシート)、アルミノケイ酸塩ガラスが含まれる。中でも線膨張係数が5ppm/以下のものが望ましく、液晶用ガラスのコーニング7059、1737、EAGLE、旭硝子AN100、日本電気硝子OA10、SCHOTT社AF32、などが望ましい。

10

【0013】

本発明における該無機物からなる基板としてのセラミック板としては、アルミナ、ムライト、AlN、SiC、Si3N4、BN、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG+CaZrO3+Al2O3、Crystallized glass+Al2O3、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz、BSG+Quartz、BSG+Al2O3、Pb+BSG+Al2O3、Glass-ceramic、ゼロデュア材などの基板用セラミックス、TiO2、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム。アルミナ、MgO、ステアタイト、BaTi4O9、BaTiO3、BaTi4+CaZrO3、BaSrCaZrTiO3、Ba(TiZr)O3、PMN-PT、PFN-PFWなどのキャパシター材料、PbNb2O6、Pb0.5Be0.5Nb2O6、PbTiO3、BaTiO3、PZT、0.855PZT-.95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZTなどの圧電材料が含まれる。

20

【0014】

本発明における該無機物からなる基板としてのシリコンウエハとしては、n型或はp型にドーピングされたシリコンウエハ、イントリンシックシリコンウエハ全てが含まれ、また、シリコンウエハの表面に酸化シリコン層や、各種薄膜が堆積されたシリコンウエハも含まれる。シリコンウエハのほか、ゲルマニウム、シリコン-ゲルマニウム、ガリウム-ヒ素、アルミニウム-ガリウム-インジウム、窒素-リン-ヒ素-アンチモンがよく用いられている。InP(インジウム燐)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(酸化亜鉛)やCdTe(カドミウムテルル)、ZnSe(セレン化亜鉛)などの汎用の半導体ウエハが含まれる。

30

【0015】

本発明における該無機物からなる基板としての金属としては、W、Mo、Pt、Fe、Ni、Auといった単一元素金属、インコネル、モネル、ニモニック、炭素銅、Fe-Ni系インバー合金、スーパーインバー合金、といった合金が含まれる。また、上記の金属に、他の金属層、セラミック層を付加している、多層金属板も含まれる。

【0016】

本発明の無機基板の少なくともポリイミドフィルムとの接着面側にはシランカップリング剤処理が必要である。

本発明において好ましく使用されるカップリング剤は、アミノ基またはエポキシ基を持ったものが、好ましい。カップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメト

40

50

キシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリス-(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

10

他にもカップリング剤として使いうるものとして、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプトプロピオン酸メチル、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプトプロピオン酸ブチル、3-(ジメトキシメチルシリル)-1-プロパンチオール、4-(6-メルカプトヘキサロイル)ベンジルアルコール、11-アミノ-1-ウンデセンチオール、11-メルカプトウンデシルホスホン酸、11-メルカプトウンデシルトリフルオロ酢酸、2,2'-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール、11-メルカプトウンデシルトリ(エチレングリコール)、(1-メルカプトウンデック-11-イル)テトラ(エチレングリコール)、1-(メチルカルボキシ)ウンデック-11-イル)ヘキサ(エチレングリコール)、ヒドロキシウンデシルジスルフィド、カルボキシウンデシルジスルフィド、ヒドロキシヘキサドデシルジスルフィド、カルボキシヘキサドデシルジスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、チタンジオクチロキシビス(オクチレングリコレート)、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

20

#### 【0017】

これらの中で好ましいものとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシランなどが挙げられる。プロセスで耐熱性を要求する場合、Siとアミノ基の間を芳香族でつないだものも好ましく用いることができる。本発明ではこれらのシランカップリング剤を単独で、または複数組み合わせ用いることができる。

30

#### 【0018】

本発明に於けるシランカップリング剤処理とは、シランカップリング剤からなる薄い層を基板表面に形成することを意味し、塗布と言い換えても良い。本発明におけるカップリング剤の処理方法としては、カップリング剤の溶液を無機物からなる基板に塗布乾燥し熱処理する方法、カップリング剤の溶液中に基板を浸漬した後に乾燥し熱処理する方法などを例示できる。塗布にスピンコーティングを用いる方法は、本発明における好ましい処理方法の一例である。

40

#### 【0019】

本発明ではシランカップリング剤処理方法として、気相を介して基板表面にシランカップリング剤を塗布する方法を好ましく用いることができる。すなわち、無機物からなる基板をシランカップリング剤の蒸気、つまり実質的に気体状態のシランカップリング剤に暴露することによる手法である。シランカップリング剤の蒸気はバブリング方式、ベーキン

50

グ方式などにより得ることができるが、200 以上の加熱を伴う場合は、シランカップリング剤の副反応を招く恐れがあるため、200 未満での使用が好ましい。より好ましくは100 以下、更に好ましくは40 以下においてシランカップリング剤蒸気を得ることが好ましい。

【0020】

またシランカップリング剤蒸気を得る際に用いるキャリアガスは、露点 - 5 以下の乾燥気体を使用することが好ましい。より好ましくは露点 - 30 以下、更に好ましくは露点 - 50 以下の乾燥気体の使用が好ましい。キャリアガスへの水分混入はシランカップリング剤の副反応を招き、安定したシランカップリング剤蒸気の供給の妨げとなると共に、装置内でのシランカップリング剤由来異物の発生原因ともなる。

10

【0021】

更に多くのシランカップリング剤は可燃性液体であるため、特に熱源を使用する場合などはキャリアガスに不活性気体を用いる事が好ましい。シランカップリング剤蒸気は無機物からなる基板が設置された装置内に導入することにより基板上にシランカップリング剤層を形成させる際、暴露させる時間は特に制限されないが、1時間以内、好ましくは20分以内、さらに好ましくは5分以内、なおさらに好ましくは1分以内である。

【0022】

無機物からなる基板上にシランカップリング剤層を形成させる間の基板温度は、シランカップリング剤の種類と、求めるシランカップリング剤層の厚さにより - 50 から200 の間の適正な温度に制御することが好ましい。但し作業効率の点からはシランカップリング剤蒸気を発生させた温度より低い温度に設定することが好ましい。好ましくは5 以上、更に好ましくは10 以上低い温度に設定することが好ましい。

20

【0023】

シランカップリング剤層を形成させた無機物からなる基板は、好ましくは、暴露後に、70 ~ 200 、さらに好ましくは75 ~ 150 に加熱される。かかる加熱によって、基板表面の水酸基などと、シランカップリング剤のアルコキシ基やシラザン基が反応し、シランカップリング剤処理が完了する。加熱に要する時間は0.1秒以上10分程度以内である。温度が高すぎたり、時間が長すぎる場合にはカップリング剤の劣化が生じる場合がある。また温度が低すぎたり、時間が短すぎると処理効果が得られない。なお、シランカップリング剤に暴露中の基板温度が既に80 以上である場合には、事後の加熱を省略することも出来る。

30

【0024】

シランカップリング剤処理前の無機基板表面を短波長UV / オゾン照射などの手段により清浄化すること、ないしは液体洗浄剤で清浄化すること等は、好ましい操作である。

【0025】

シランカップリング剤の塗布量、厚さについては理論上は1分子層あれば事足り、機械設計的には無視できるレベルの厚さで十分である。一般的には400nm未満であり、200nm以下が好ましいが、作業効率やリサイクル性を考慮すると実用上は50nm以下が好ましく、より好ましくは30nm以下、さらに好ましくは10nm以下である。ただし計算上5nm以下の領域になるとシランカップリング剤が均一な塗膜としてではなく、クラスター状に存在するケースが想定され、余り好ましくはない。なお、シランカップリング剤層の膜厚は、X線反射率法やエリプソメトリー法などで求めることができる。

40

【0026】

本発明では、無機基板に対するポリイミドフィルムの接着強度が比較的高い部分を良好接着部と、比較的接着強度が低い部分を易剥離部と云う。

図1は、本発明の積層体においてポリイミドフィルムの接着強度を測定した場合の典型的な測定結果の一例である。接着強度が高い領域Sが良好接着部、接着強度が低い領域Wが易剥離部、Gが両者の遷移領域である。

本発明では良好接着部の平均接着強度を  $T_1$  とし、易剥離部の平均接着強度を  $T_2$  とし、接着強度差  $T = T_1 - T_2$  とした場合に、接着強度が  $T_1 - 0.1 \times T$  である位置から  $T_1 - 0.9 \times$

50



Tである位置の距離G、すなわち遷移領域Gの幅が4mm以下であることが必須である。遷移領域の幅Gは3mm以下であることが好ましく、さらに2.4mm以下であることが好ましく、さらに1.5mm以下であることが好ましい。

**【0027】**

本発明では、無機基板に大気圧プラズマを照射した部分の接着強度が低下し易接着部となり、大気圧プラズマが照射されていない部分が良好接着部となる。本発明の大気圧プラズマ処理は処理部と未処理部との境界が非常に明瞭であるため、マスクを使用せずとも良好接着部と易剥離部との境界を明確にすることが可能である。またマスクを使用しないことで、フィルム表面にキズや汚染、異物の付着が生じる危険性を低くすることができる。必要とされる接着強度は、それぞれのプロセスによって要求値が異なる。しかし、一般論としては、積層体のポリイミドフィルムと無機物からなる基板との良好接着部の90度接着強度が0.5N/cm以上5N/cm以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.8N/cm以上2N/cm以下である。易剥離部の90度接着強度が良好接着部の1/2以下であることが好ましく、さらに良好接着部の接着強度が1N/cmである場合には易剥離部は0.01N/cm以上0.4N/cm以下であることが好ましく、易剥離部の接着強度は、さらに好ましくは良好接着部の1/2以下かつ0.01N/cm以上0.2N/cm以下である。ただし易剥離部の接着強度の下限はポリイミドフィルムの曲げエネルギーなども加味された値である。

10

**【0028】**

本発明における大気圧プラズマ処理とは、0.3気圧～3気圧の範囲の圧力下において交番電界によって発生するプラズマに被処理物を暴露する処理を云う。

20

本発明における大気圧プラズマ処理としては、ダイレクト式大気圧プラズマ処理、リモート式大気圧プラズマ処理、スポット式大気圧プラズマ処理などが挙げられる。

本発明で好ましい大気圧プラズマ処理はダイレクト式大気圧プラズマ処理である。ダイレクト式の大気圧プラズマ処理とは、プラズマを発生している2つの電極の間にプラズマを照射したいサンプルを通過させることによって、プラズマ処理を行う方式である。より具体的には、対向する二つの平行電極間の放電によってプラズマを生成させ、一方の電極がプラズマを照射したいサンプルの裏側になるように配置し、発生したプラズマを平行電極間より引き出してサンプルに照射する方法である。ダイレクト式大気圧プラズマ処理はリモート式やスポット式の大気圧プラズマ処理に比べ、プラズマ密度が高くより短時間で効率的に接着強度低下の効果を得ることができ、また一度に大面積の処理が可能な点で好ましい。

30

**【0029】**

本発明におけるダイレクト式大気圧プラズマ処理とは、対向して設置された一組の電極間にプラズマを発生させ、その間に被処理物を置く方法であり、言い換えれば強電界中の大気圧プラズマに被処理物を暴露する方法である。

本発明において好ましい電界強度は45kV/m以上、500kV/m以下の範囲であり、さらに好ましくは80kV/m以上、240kV/m以下の範囲である。電界強度がこの範囲を超えると異常放電が生じる場合があり、被処理物に放電跡が残るなどの問題が生じる場合がある。また、電界強度がこの範囲より小さい場合には処理効果が小さくなり、処理に時間を要するようになるため、生産性が低下する。なおここでいう電界強度は被処理物が電極間に入っていない場合の電界強度である。

40

本発明に於ける大気圧プラズマ処理においてプラズマを発生させるための交番電界の周波数は8kHz以上、300kHz以下である事が好ましく、さらに12kHz以上120kHz以下である事が好ましく、さらに20kHz以上、80kHz以下であることが好ましい。周波数がこの範囲を下回ると放電の安定性が低下してプラズマが立ちにくくなる。また周波数がこの範囲を超えると処理装置内の漏れ電流が増えるため、エネルギー効率が低下する。

**【0030】**

本発明におけるプラズマを発生する対向する電極間の距離は最小0.4mm、最大5.5

50

mmの範囲が好ましく、さらに最小0.8mm、最大4mmの範囲が好ましい。電極間距離がこの範囲より狭いと異常放電が生じやすくなり、この範囲を超えると、必要な電界強度を得るための印可電圧が高くなりすぎ、電源コストが大きくなってしまふ。

本発明における、少なくとも基板のカップリング剤処理面と対向する電極と、シランカップリング剤処理面との間隔は、0.3mm以上、5.0mm以下の距離を設けて処理を行うことが好ましく、さらに1.2mm以上3.7mm以下の範囲で処理を行うことが好ましい。電極と処理面との間隔がこの範囲を下回ると、場合によっては被処理物と電極が接触することで不具合が生じる場合がある。また両者の距離がこの範囲を超えると処理効果が小さくなり、処理に長時間必要となるため生産性が落ち、さらにプラズマの拡散が生じるため接着強度の強弱の遷移領域が広くなりやすくなる。

10

#### 【0031】

本発明で用いられるプラズマ処理用のガスには、水素、ヘリウム、窒素、酸素、アルゴン、四フッ化炭素や乾燥空気あるいはこれらの混合気体などが挙げられ、好ましくは窒素あるいは乾燥空気である。乾燥空気の露点は-5以下である事が好ましく、さらに-10以下である事が好ましく、なおさらに-20以下である事が好ましい。

本発明における基板の大気圧プラズマ処理に際しては、電極と基板の双方を動かさずに一定時間処理してもよいし、電極と基板のどちらか一方もしくは両方を一定速度で動かしながら処理してもよい。基板上の大気圧プラズマ照射範囲内の任意の一点にプラズマが照射され始めてから照射が終了するまでの時間を照射時間とすると、好ましい照射時間は0.5秒以上15.0秒以下であり、より好ましくは0.7秒以上12.0秒以下である。ここに、プラズマが照射され始めてから照射が終了するまでの時間とは、被処理物が、プラズマを発生させる対向する電極間を通過する時間を云う。さらに厳密には、被処理物の進行方向において、対向する電極の入り口側の電極エッジを結んだ面と、対向する電極の出口側の電極のエッジを結んだ面との間を通過する時間である。

20

#### 【0032】

本発明で用いられるポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られるポリアミド酸の溶液を基材に塗布し乾燥して自己支持性となったポリアミド酸フィルムを、さらに熱処理などにより脱水縮合反応させて得られる縮合物である。本発明で用いられるポリイミドは好ましくは芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミンから得られる縮合物である。

30

芳香族テトラカルボン酸類としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物等を用いることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。芳香族テトラカルボン酸類は、耐熱性を重視する場合には、例えば、全テトラカルボン酸類の80質量%以上が好ましく、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

#### 【0033】

本発明では脂環族テトラカルボン酸から成るポリイミドフィルムを用いることができる。脂環族テトラカルボン酸類としては、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸等の脂環族テトラカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも、2個の無水物構造を有する二無水物(例えば、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等)が好適である。

40

#### 【0034】

本発明に好ましく使用されるジアミンはフェニレンジアミン、ジフェニルアミノエーテル、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類を用いることができる。ベンゾオ

50

キサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、具体的には以下のものが挙げられ、該ジアミンは、単独であっても二種以上を用いることも可能である。

【0035】

ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類の分子構造は特に限定されるものではなく、具体的には以下のものが挙げられる。例えば、5 - アミノ - 2 - ( p - アミノフェニル ) ベンゾオキサゾール、6 - アミノ - 2 - ( p - アミノフェニル ) ベンゾオキサゾール、5 - アミノ - 2 - ( m - アミノフェニル ) ベンゾオキサゾール、6 - アミノ - 2 - ( m - アミノフェニル ) ベンゾオキサゾール、2, 2' - p - フェニレンビス ( 5 - アミノベンゾオキサゾール )、2, 2' - p - フェニレンビス ( 6 - アミノベンゾオキサゾール )、1 - ( 5 - アミノベンゾオキサゾール ) - 4 - ( 6 - アミノベンゾオキサゾール ) ベンゼン、2, 6 - ( 4, 4' - ジアミノジフェニル ) ベンゾ [ 1, 2 - d : 5, 4 - d' ] 10  
ビスオキサゾール、2, 6 - ( 4, 4' - ジアミノジフェニル ) ベンゾ [ 1, 2 - d : 4, 5 - d' ]  
ビスオキサゾール、2, 6 - ( 3, 4' - ジアミノジフェニル ) ベンゾ [ 1, 2 - d : 5, 4 - d' ]  
ビスオキサゾール、2, 6 - ( 3, 4' - ジアミノジフェニル ) ベンゾ [ 1, 2 - d : 4, 5 - d' ]  
ビスオキサゾール、2, 6 - ( 3, 3' - ジアミノジフェニル ) ベンゾ [ 1, 2 - d : 5, 4 - d' ]  
ビスオキサゾール、2, 6 - ( 3, 3' - ジアミノジフェニル ) ベンゾ [ 1, 2 - d : 4, 5 - d' ]  
ビスオキサゾール等が挙げられる。

【0036】

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

【0037】

本発明においては、全ジアミンの30モル%以下であれば下記に例示されるジアミン類を一種または二種以上を併用しても構わない。そのようなジアミン類としては、例えば、4, 4' - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル、ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ケトン、ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルフィド、ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、m - フェニレンジアミン、o - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - アミノベンジルアミン、p - アミノベンジルアミン、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] メタン、1, 1 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] エタン、1, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] エタン、1, 1 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、1, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、1, 1 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ブタン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ブタン、1, 4 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ブタン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ブタ  
40  
50

ン、2, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ブタン、2 - [ 4 - ( 4 -  
 アミノフェノキシ ) フェニル ] - 2 - [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) - 3 - メチルフェ  
 ニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) - 3 - メチルフェニル ]  
 プロパン、2 - [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] - 2 - [ 4 - ( 4 - アミノフ  
 ェノキシ ) - 3, 5 - ジメチルフェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフ  
 ェノキシ ) - 3, 5 - ジメチルフェニル ] プロパン、2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフ  
 ェノキシ ) フェニル ] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 4 - ビ  
 ス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン  
 、1, 4 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、4, 4' - ビス ( 4 - アミノフェノ  
 キシ ) ビフェニル、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ケトン、ビス [ 4 -  
 ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルフィド、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ )  
 フェニル ] スルホキシド、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、ビス  
 [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] エーテル、ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノ  
 キシ ) フェニル ] エーテル、1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ]  
 ベンゼン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、1, 4  
 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、4, 4' - ビス [ ( 3 -  
 アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、1, 1 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ  
 ) フェニル ] プロパン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパ  
 ン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2 - ビス [ 3 - ( 3 - アミノフェノ  
 キシ ) フェニル ] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス [ 4 - ( 3  
 - アミノフェノキシ ) フェニル ] メタン、1, 1 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ )  
 フェニル ] エタン、1, 2 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] エタン、ビス  
 [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホキシド、4, 4' - ビス [ 3 - ( 4  
 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [ 3 - ( 3 - ア  
 ミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ  
 - , - ジメチルベンジル ) フェノキシ ] ベンゾフェノン、4, 4' - ビス [ 4 - ( 4  
 - アミノ - , - ジメチルベンジル ) フェノキシ ] ジフェニルスルホン、ビス [ 4 - {  
 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェノキシ } フェニル ] スルホン、1, 4 - ビス [ 4 - ( 4  
 - アミノフェノキシ ) フェノキシ - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、1, 3 - ビ  
 ス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェノキシ - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、  
 1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - 6 - トリフルオロメチルフェノキシ ) - , - ジメ  
 チルベンジル ] ベンゼン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - 6 - フルオロフェノキシ )  
 - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - 6 - メチル  
 フェノキシ ) - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ  
 - 6 - シアノフェノキシ ) - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、3, 3' - ジアミノ  
 - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジフェノキ  
 シベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジフェノキシベンゾフェノン、3,  
 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - フェノキシ  
 ベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジア  
 ミノ - 5' - フェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジビフェノキ  
 シベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3  
 , 4' - ジアミノ - 4, 5' - ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノ - 4  
 - ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5 - ビフェノキシベンゾフェノン  
 、3, 4' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4' - ジアミノ - 5' -  
 ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル )  
 ベンゼン、1, 4 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - フェノキシベンゾイル ) ベンゼン、1, 3 -  
 ビス ( 4 - アミノ - 5 - フェノキシベンゾイル ) ベンゼン、1, 4 - ビス ( 4 - アミノ -  
 5 - フェノキシベンゾイル ) ベンゼン、1, 3 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベ  
 ンゾイル ) ベンゼン、1, 4 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - ビフェノキシベンゾイル ) ベンゼ  
 ン、1, 3 - ビス ( 4 - アミノ - 5 - ビフェノキシベンゾイル ) ベンゼン、1, 4 - ビス

10

20

30

40

50

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

#### 【0038】

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

10

#### 【0039】

本発明のポリイミドフィルムは、線膨張係数(フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも)が $-5\text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim +20\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。本発明のポリイミドフィルムはガラス転移温度が $250^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $300^\circ\text{C}$ 以上更に好ましくは $350^\circ\text{C}$ 以上あるいは、 $500^\circ\text{C}$ 以下の領域において、ガラス転移点が観測されないことが好ましい。本発明におけるガラス転移点温度は示差熱分析(DSC)により求めるものである。

20

#### 【0040】

本発明におけるポリイミドフィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは、 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 60\text{ }\mu\text{m}$ である。これらのポリイミドフィルムの厚さ斑も20%以下であることが好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下では、厚さの制御が困難であり、無機物からなる基板と剥がす事が困難となる。 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、ポリイミドフィルムを剥がすときに、該ポリイミドフィルムの折れ曲がりなどがおきやすい。これらのポリイミドフィルムを使用することで、センサーなどの素子の高性能化や電子部品の軽小短薄化に大きく貢献できる。

30

#### 【0041】

本発明におけるポリイミドのフィルムにおいては、ハンドリング性、生産性を確保する為、そのポリイミド中に滑剤を添加・含有せしめて、層(ポリイミドフィルム)表面に微細な突起を付与した層(ポリイミドフィルム)で滑り性を確保することが好ましい。かかる滑剤粒子による突起はフィルムの両面にあってもよいし、片面だけに存在しても良い。滑剤を含むポリアミド酸と、滑剤を含まないポリアミド酸が積層された多層ポリアミド酸を経ることにより、片面にのみ滑剤突起が存在するフィルムを得ることができる。

#### 【0042】

本発明においては、ポリイミドフィルムにプラズマ処理を行うことが好ましい。使用されるフィルム表面へのプラズマ処理は、特に限定されるものではないが、真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、マイクロ波ECRプラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理などがあり、フッ素を含むガス処理、イオン源を使ったイオン打ち込み処理、PBI法を使った処理、フレイム処理、イトロ処理なども含める。これらの中でも真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理が好ましい。

40

#### 【0043】

本発明において、ポリイミドフィルムを無機物からなる基板に積層する際に好ましく使用される加圧加熱処理とはプレス、ラミネート、ロールラミネートを指し、それぞれ温度

50

を加えながら行なうもので、望ましくは真空中でこれらの操作を行なうものである。真空中でのプレスには、例えば井元製作所製 11FD でのプレスや、真空にしてロール式のフィルムラミネーターあるいは真空にした後に薄いゴム膜によりガラス全面に一度に圧力を加えることが出来るフィルムラミネーター例えば名機製作所 MVL P による真空ラミネートといった方式が使える。また本発明では加圧行程と加熱工程を逐次に行ってもよい。たとえばロールラミネーターで貼り合わせてからドライオープンで加熱する等の方法を例示できる。

#### 【0044】

好ましい加圧方法としては、大気中での通常のプレスあるいは真空中でのプレスが挙げられるが、全面の安定した接着強度を得る為には、真空中でのプレスがより好ましい。真空度は通常の油回転ポンプによる真空で充分であり、10 Torr 以下程度あれば充分である。サンプルを押す好ましい圧力としては、1 MPa から 20 MPa 更に好ましくは 3 MPa から 10 MPa である。圧力が高いと、基板を破損する恐れがあり、圧力が低いと、密着しない部分が出る場合がある。本発明の好ましい加熱温度は 150 から 400、更に好ましくは 250 から 350 である。

#### 【実施例】

#### 【0045】

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

#### 【0046】

< ポリアミド酸溶液の還元粘度 >

ポリマー濃度が 0.2 g/dl となるように N, N - ジメチルアセトアミドに溶解した溶液についてウペローデ型の粘度管を用いて 30 で測定した。

#### 【0047】

< ポリイミドフィルムの厚さ >

ポリイミドフィルムの厚さは、マイクロメーター（ファインリユーフ社製「ミリトロン 1245D」）を用いて測定した。

#### 【0048】

< ポリイミドフィルムの引張弾性率、引張強度および引張破断伸度 >

測定対象とするフィルムから、流れ方向（MD 方向）及び幅方向（TD 方向）がそれぞれ 100 mm × 10 mm である短冊状の試験片を切り出し、引張試験機（島津製作所社製「オートグラフ（登録商標）；機種名 AG - 5000A」）を用い、引張速度 50 mm / 分、チャック間距離 40 mm の条件で、MD 方向、TD 方向それぞれについて、引張弾性率、引張強度および引張破断伸度を測定した。

#### 【0049】

< ポリイミドフィルムの線膨張係数（CTE） >

測定対象とする高分子フィルムの流れ方向（MD 方向）および幅方向（TD 方向）について、下記条件にて伸縮率を測定し、15 の間隔（30 ~ 45、45 ~ 60、...）での伸縮率 / 温度を測定し、この測定を 300 まで行って、MD 方向および TD 方向で測定した全測定値の平均値を線膨張係数（CTE）として算出した。

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

#### 【0050】

< ポリイミドフィルムの評価：滑り性 >

ポリイミドフィルム2枚を、異なる面同士で重ね合わせ（すなわち、同じ面同士ではなく、フィルムロールとして巻いた場合の巻き外面と巻き内面とを重ね合わせ）、重ねたポリイミドフィルムを親指と人差し指で挟み、軽く摺り合わせたときに、高分子フィルムと高分子フィルムが滑る場合を「○」又は「良好」、滑らない場合を「×」又は「不良」と評価した。なお、巻き外面同士あるいは巻き内面同士では滑らない場合もあるが、これは評価項目とはしない。

【0051】

< 積層体外観 >

視力1.0以上の成人検査員による積層体の目視検査を行い、基板表面の汚染、特に付着異物量に相関のあるプリスター（フィルム浮き：基板とフィルムとの間に異物が入ることによりフィルムがテント状に持ち上がり、基板とフィルムとの間に空間が生じた個所。「バブル」、「浮き」とも呼ばれる）の多少について判定した。100平方cmあたりの個数に換算し、直径が0.2mm以上のプリスターが0～3個の場合を極少、4～10個を少、10～20を多、21以上が多々とした。

10

【0052】

< 易剥離部、剥離後のフィルム外観、エッジのカーブ >

視力1.0以上の成人検査員による剥離後のフィルム外観の目視検査を行った。着目点はフィルムエッジのカーブの有無である。剥離したフィルムを除電ブラシで中性化し、基板への貼り付け面を下にして平らな金属製の定盤の上に置き、フィルムエッジの浮きの有無を目視観察し、カーブが認められなかった場合を「○」、エッジの浮き上がりが0.5mm未満である場合を「△」、0.5mm以上1.0mm未満を「△」、1.0mm以上を「×」とした。

20

< 接着強度、遷移領域幅 >

JIS K 6854 の90度剥離法に従って、積層体の基板とフィルムとを引き剥がし、剥離に要する力（チカラ）をチャートに記録した。実際に作製した試料の大きさは、基板によって異なるが、測定個所を良好接着部と易剥離部の境界が測定部分のほぼ中央になるように位置取りを行い、少なくとも境界を跨いで長さ40mmの距離の引きはがし測定を行った。

使用した測定装置は島津製作所社製のオートグラフAG-ISであり、測定環境は大気中の室温標準環境、剥離速度は100mm/min、測定サンプル幅は10mmである。得られたチャートは典型的には図1の様式を有しており、良好接着領域Sにおける接着強度を $T_1$ 、易剥離領域であるWにおける接着強度を $T_2$ とし、 $T = T_1 - T_2$ と置き、接着強度が「 $T_1 - 0.1 \times T$ 」となる個所から、接着強度が「 $T_1 - 0.9 \times T$ 」となる個所までの距離を遷移領域Gとした。

30

【0053】

< 無機物の前処理 >

無機物からなる基板はシランカップリング剤を塗布する前に、LANテクニカルサービス社製のUV/オゾン洗浄改質装置「SKR1102N-03」を用いて表面にUV光を2分間照射し、汚れを除去してから使用した。

40

【0054】

< 塗布例1 >

シランカップリング剤蒸気を発生させる装置を用い、以下の条件にて基板へシランカップリング剤層を形成させた。

基板には90mm×230mm×0.7mm tの無アルカリガラス(日本電気硝子製OA-10G)を用い、ガラス立てに垂直にセットし、シランカップリング剤蒸気を導入するチャンパー内に入れた。次いでシランカップリング剤の液面にキャリアガスを送り込む事でシランカップリング剤蒸気を発生させる装置にシランカップリング剤(信越化学工業株式会社製「KBM-903」:3-アミノプロピルトリメトキシシラン)100gを入れ、40℃に温調した後に窒素ガスを流量10L/minで送り込んだ。発生したシラン

50

カップリング剤蒸気を配管を通じてチャンバー内に導入し、20分間保持した。その後基板をチャンバーから取り出し、110のホットプレートで1分間熱処理を行うことで、シランカップリング剤層を形成した基板S1を得た。

【0055】

<塗布例2>

基板を直径200mm、厚さ0.775mmのシリコンウエハに変更した以外は塗布例1と同様の作業を実施し、基板S2を得た。

【0056】

<塗布例3>

シランカップリング剤（信越化学工業株式会社製「KBM-903」：3-アミノプロピルトリメトキシシラン）0.5質量部、イソプロピルアルコール99.5質量部を清浄なガラス容器内にて攪拌混合しシランカップリング剤溶液とした。一方300mm×350mm×0.7mmのピレックスガラス板をジャパソクリエイト社製スピコーターにセットし、まずイソプロピルアルコール50mlをガラス中央に滴下し、500rpmにて振り切ることにより洗浄を行い、次いで、先に準備したシランカップリング剤溶液約30mlをガラス板中央に滴下し、500mlにて10秒、次いで回転数を1500rpmまで上げて20秒間回転させ、シランカップリング剤溶液を振り切った。次いで停止させたスピコーターからガラス板を取り出し、クリーン環境下にて100のホットプレートに、シランカップリング剤塗布面を上にして乗せ、約3分間熱処理を行い、シランカップリング剤層を形成した無機基板S3を得た。

10

20

【0057】

<ポリイミドフィルムの製造>

〔製造例1〕

（ポリアミド酸溶液の調製）

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）398質量部と、パラフェニレンジアミン（PDA）147質量部とを、4600質量部のN, N-ジメチルアセトアミドに溶解させて加え、滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体（日産化学工業製「スノーテックス（登録商標）DMAC-ST30」）をシリカ（滑剤）がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量に対して0.15質量%になるように加え、25の反応温度で24時間攪拌して、表1に示す還元粘度を有する褐色で粘調なポリアミド酸溶液V1を得た。

30

【0058】

（ポリイミドフィルムの作製）

上記で得られたポリアミド酸溶液V1を、スリットダイを用いて幅1050mmの長尺ポリエステルフィルム（東洋紡株式会社製「A-4100」）の平滑面（無滑剤面）上に、最終膜厚（イミド化後の膜厚）が25μmとなるように塗布し、105にて20分間乾燥した後、ポリエステルフィルムから剥離して、幅920mmの自己支持性のポリアミド酸フィルムを得た。

次いで、得られた自己支持性ポリアミド酸フィルムをピンテンターによって、150~420の温度領域で段階的に昇温させて（1段目180×5分、2段目270×10分、3段目420×5分間）熱処理を施してイミド化させ、両端のピン把持部分をスリットにて落とし、幅850mmの長尺ポリイミドフィルムF1（1000m巻き）を得た。得られたフィルムF1の特性を表1に示す。

40

【0059】

〔製造例2〕

（ポリアミド酸溶液の調製）

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール（DAMBO）223質量部と、N, N-ジメチルアセトアミド4416質量部とを加えて完全に溶解させ、次いで、ピロメリット酸

50



二無水物 (PMDA) 217 質量部とともに、滑剤としてコロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) とをシリカ (滑剤) がポリアミド酸溶液中のポリマー固形分総量にて 0.12 質量% ) になるように加え、25 の反応温度で 24 時間攪拌して、表 1 に示す還元粘度を有する褐色で粘調なポリアミド酸溶液 V2 を得た。

**【0060】**

(ポリイミドフィルムの作製)

ポリアミド酸溶液 V1 に代えて、上記で得られたポリアミド酸溶液 V2 を用い、同様の手法でポリアミド酸フィルムを得た後、ピンテンターによって、1 段目 150 × 5 分、2 段目 220 × 5 分、3 段目 485 × 10 分間) 熱処理を施してイミド化させ、両端のピン把持部分をスリットにて落とし、幅 850 mm の長尺ポリイミドフィルム F2 (1000 m 巻き) を得た。得られたフィルム F2 の特性を表 1 に示す。

10

**【0061】**

[製造例 3]

(ポリアミド酸溶液の調製)

製造例 2 において、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなる分散体 (日産化学工業製「スノーテックス (登録商標) DMAC-ST30」) を添加しなかった以外は同様に操作し、ポリアミド酸溶液 V3 を得た。

**【0062】**

(ポリイミドフィルムの作製)

上記で得られたポリアミド酸溶液 V2 をコンマコーターを用いて幅 1050 mm の長尺ポリエステルフィルム (東洋紡株式会社製「A-4100」) の平滑面 (無滑剤面) 上に、最終膜厚 (イミド化後の膜厚) が 5 μm 相当となるように塗布し、次いでポリアミド酸溶液 V3 をスリットダイを用いて最終膜厚が V2 を含めて 38 μm となるように塗布し、105 にて 25 分間乾燥した後、ポリエステルフィルムから剥離して、幅 920 mm の自己支持性のポリアミド酸フィルムを得た。

20

次いで、得られた自己支持性ポリアミド酸フィルムをピンテンターによって、1 段目 180 × 5 分、2 段目 220 × 5 分、3 段目 495 × 10 分間) 熱処理を施してイミド化させ、両端のピン把持部分をスリットにて落とし、幅 850 mm の長尺ポリイミドフィルム F3 (1000 m 巻き) を得た。得られたフィルム F3 の特性を表 1 に示す。

30

**【0063】**

<プラズマ処理フィルムの製造>

得られたポリイミドフィルム F1 ~ F3 の片面に真空プラズマ処理を施して、プラズマ処理ポリイミドフィルムとし、プラズマ処理面を無機基板との接着面とした。なお、F3 においてはポリアミド酸溶液 V2 を用いた側に真空プラズマ処理を行った。真空プラズマ処理としては、平行平板型の電極を使った RIE モード、RF プラズマによる処理を採用し、真空チャンバー内に窒素ガスを導入し、13.54 MHz の高周波電力を導入するようにし、処理時間は 30 秒とした。また F1 については、真空プラズマ処理時間を 60 秒とした以外は上記と同様の条件で処理した水準も作製し、このフィルムを F1' とした。

**【0064】**

40

【表 1】

		製造例1	製造例2	製造例3
ポリアミド酸溶液		V1	V2	V2/V3
テトラカルボン酸 無水物類	PMDA	—	217	217
	BPDA	398	—	—
ジアミン類	PDA	147	—	—
	DAMBO	—	223	223
シリカ	[%]	0.15	0.12	0.12/0.00
還元粘度	$\eta_{sp}/c$	3.8	3.5	3.5
フィルム		F1	F2	F3
フィルム厚さ	$\mu m$	25	25	38
フィルム厚さ斑	%	1.7	1.0	1.1
CTE	ppm/°C	9	1	2
引張弾性率(MD/TD)	GPa	9.8/9.4	8.4/8.6	8.2/8.5
引張破断強度(MD/TD)	MPa	340/320	380/390	370/370
引張破断伸度(MD/TD)	%	47/52	42/40	34/33
滑り性	—	○	○	○

10

## 【0065】

## &lt; 実施例 1 &gt;

得られた基板 S 1 のシランカップリング剤層側を、積水化学工業株式会社製の常圧プラズマ表面処理装置「AP-T05-S320型」を用い、以下の手順で大気圧プラズマ処理した。すなわち一方の電極となるステージ上に基板 1 を載せ、その上に対となる電極の付属したヘッドを、基板のシランカップリング剤層側とヘッド付属の電極間のギャップ距離が 1.3 mm となるように配置した。露点が -20 の窒素ガスを 18 L/min の流量で流しつつ周波数 30 kHz で 240 V の電圧を電極間にかけてプラズマを発生させ、シランカップリング剤処理した基板上を 1000 mm/min の速度でヘッドが通過することによって、大気圧プラズマ処理を施した。なおプラズマの照射幅は 70 mm に設定し、照射範囲内の任意の一点にプラズマが照射され始めてから照射が終了するまでの時間（照射時間）は 1.8 秒であった。

20

こうして得られた大気圧プラズマ処理基板に、製造例 1 で得られたポリイミドフィルム 1 の真空プラズマ処理面を、精密枚葉貼合機（クライムプロダクツ社製 SE650nH）を用い、ロール圧力 8 kgf/cm<sup>2</sup>、ロール速度 5 mm/秒にてガラスの外周から 10 mm 内側にフィルムをラミネートすることによって、仮ラミネート基板を得た。その後、得られた仮ラミネート基板をクリーンオープンに入れ、窒素雰囲気下で 200 にて 1 時間加熱した後、室温まで放冷することによって、本発明の積層体 L 1 を得た。得られた積層体を評価した結果を表 2、表 3、表 4 に示す。

30

以下同様に条件を変えて積層体を作製し、評価した。結果を表 2、表 3、表 4 に示す。

表 2、表 3、表 4 における Dry N<sub>2</sub> は乾燥窒素、Dry Air は乾燥空気である。比較例に於けるマスクは、大気圧プラズマ処理時に、基板上の良好接着部とする範囲にフジコピアン社製の保護フィルム「FIXFILM HG1」（基材厚さ 50  $\mu m$ ）を貼り付けてマスクとした。比較例における不活性化処理の UV オゾン処理は、LAN テクニカルサービス社製の UV/オゾン洗浄改質装置「SKR1102N-03」を用いて UV 光を 2 分間照射することによって実施した。

40

## 【0066】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
基板	種類	S1	S2	S3	S1	S1	S1	S1	S1
カップリング剤処理	塗布例	1	2	3	1	1	1	1	1
不活性化方法	方式	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ
	マスク	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	電極間距離 [mm]	2.00	2.72	2.00	4.70	1.50	2.00	2.70	2.00
	周波数 [kHz]	30	30	30	30	30	30	30	30
	電界強度 [kV/m]	120	88	120	51	160	120	89	120
	電極／基板距離 [mm]	1.30	2.00	1.30	4.00	0.80	1.30	2.00	1.30
	照射時間 [秒]	1.8	1.8	1.8	6	1.8	12	0.9	1.8
	ガス種	Dry N2	Dry N2	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry N2
	ガスの露点 [°C]	-20	-20	-18	-18	-18	-18	-18	-20
ガス流量 [l/min]	18	18	18	18	18	18	18	18	
ポリイミドフィルム		F1	F1	F2	F2	F2	F2	F1	F1'
接着強度Tの領域の幅 [mm]		1.8	2.0	3.1	3.8	2.0	0.9	2.6	1.3
良好接着部の接着強度 [N/cm]		0.66	0.58	2.60	0.64	0.65	0.63	0.66	3.91
易剥離部の接着強度 [N/cm]		0.17	0.15	0.78	0.21	0.14	0.09	0.38	1.85
易剥離部／良好接着部 接着強度比		0.26	0.26	0.30	0.33	0.22	0.14	0.58	0.47
プリスター有無		極少	極少	極少	極少	極少	極少	極少	極少
剥離後のエッジのカール		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

【0067】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
基板	種類	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1
カップリング剤処理	塗布例	1	1	1	1	1	1	1	1
不活性化方法	方式	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	リモート プラズマ	ダイレクト プラズマ	UVオゾン	UVオゾン
	マスク	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり
	電極間距離 [mm]	6.00	0.75	2.00	2.00	—	2.00	—	—
	周波数 [kHz]	30	30	30	30	—	30	—	—
	電界強度 [kV/m]	40	320	120	120	—	120	—	—
	電極／基板距離 [mm]	5.30	0.15	1.30	1.30	—	1.30	—	—
	照射時間 [秒]	1.8	1.8	18	0.3	1.8	1.8	—	—
	ガス種	Dry Air	Dry N2	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air	—	—
	ガスの露点 [°C]	-18	-18	-18	-18	-18	-18	—	—
ガス流量 [l/min]	18	18	18	18	18	18	—	—	
ポリイミドフィルム		F1	異常放電	F1	F1	F1	F1	F1	F1
接着強度Tの領域の幅 [mm]		4.7		4.3	5.1	1.5	3.2	5.8	3.8
良好接着部の接着強度 [N/cm]		0.64		0.58	0.67	0.68	0.49	0.59	0.51
易剥離部の接着強度 [N/cm]		0.42		0.07	0.45	0.51	0.19	0.38	0.21
良好接着／易剥離 接着強度比		0.66		0.12	0.67	0.75	0.39	0.64	0.41
プリスター有無		極少		極少	極少	極少	多	極少	多
剥離後のエッジのカール		×		試験中止	△	×	◎	○	×

30

40

【0068】

【表 4】

		比較例9	実施例9	実施例10	実施例11	比較例10	比較例11	実施例12	実施例13	実施例14
基板	種類	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1
カップリング剤処理	塗布例	1	1	1	1	1	1	1	1	1
不活性化方法	方式	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ	ダイレクト プラズマ
	マスク	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	電極間距離[mm]	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	周波数[kHz]	5	10	120	280	400	30	30	30	30
	電界強度[kV/m]	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	電極/基板距離 [mm]	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
	照射時間 [秒]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	ガス種	Dry N2	Dry N2	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air	Dry Air
	ガスの露点[°C]	-20	-20	-8	-8	-20	-3	-18	-7	-18
	ガス流量[l/min]	18	18	18	18	18	5	5	12	36
ポリイミドフィルム		F1	F1	F1	F1	F1	F3	F3	F3	F3
接着強度Tの領域の幅 [mm]		4.7	2.4	2.3	3.1	4.4	3.2	3.2	5.8	3.8
良好接着部の接着強度 [N/cm]		0.54	0.72	0.60	0.66	0.58	0.57	0.57	0.54	0.56
易剥離部の接着強度 [N/cm]		0.43	0.23	0.14	0.21	0.49	0.41	0.21	0.16	0.15
良好接着/易剥離 接着強度比		0.80	0.32	0.23	0.32	0.84	0.72	0.37	0.30	0.27
プリスター有無		極少	極少	極少	極少	極少	極少	極少	極少	極少
剥離後のエッジのカーブ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

## &lt; 応用例 &gt;

実施例 1、2、3、比較例 1、7、8 で得られた各積層体を、開口部を有するステンレス製の枠を被せてスパッタリング装置内の基板ホルダーに固定した。基板ホルダーと積層体の無機基板側とを密着するように固定して、基板ホルダー内に冷媒を流すことによって、積層体のフィルムの温度を設定できるようにし、積層体のフィルムの温度を 2 に設定した。まず、フィルム表面にプラズマ処理を施した。プラズマ処理条件は、アルゴンガス中で、周波数 13.56 MHz、出力 200 W、ガス圧 1 × 10<sup>-3</sup> Torr の条件とし、処理時の温度は 2、処理時間は 2 分間とした。

## 【0069】

次いで、周波数 13.56 MHz、出力 450 W、ガス圧 3 × 10<sup>-3</sup> Torr の条件で、ニッケル-クロム(クロム 10 質量%)合金のターゲットを用いて、アルゴン雰囲気下にて DC マグネトロンスパッタリング法により、1 nm/秒のレートで厚さ 11 nm のニッケル-クロム合金被膜(下地層)をスパッタリング法にて形成した。次いで、10 nm/秒のレートで銅を蒸着させ、厚さ 0.22 μm の銅薄膜を形成した。このようにして、各フィルムから下地金属薄膜形成フィルム付きの積層板を得た。なお、銅およびニッケル-クロム合金層の厚さは蛍光 X 線法によって確認した。

30

次に、各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルム付きの積層板を Cu 製の枠に固定し、硫酸銅めっき浴を用い、電解めっき液(硫酸銅 80 g/l、硫酸 210 g/l、HCl、光沢剤少量)に浸漬し、電気を 1.5 A/dm<sup>2</sup> 流すことにより、厚さ 4 μm の厚付け銅メッキ層(厚付け層)を形成した。引き続き 120 で 10 分間熱処理して乾燥し、金属化されたポリイミドフィルム無機基板積層体を得た。

40

## 【0070】

得られた各金属化されたポリイミドフィルム無機基板積層体に対して、フォトレジスト(シプレー社製「FR-200」)を塗布乾燥した後に、ガラスフォトマスクで密着露光し、さらに 1.2 質量% KOH 水溶液にて現像した。次に、塩酸および過酸化水素を含む塩化第二銅のエッチングラインで、40、2 kgf/cm<sup>2</sup> のスプレー圧でエッチングし、ライン/スペース = 20 μm / 20 μm のライン列をテストパターンとして形成した。次いで、0.7 μm 厚に無電解スズメッキを施した後、125 で 1 時間のアニール処理を行った。

## 【0071】

50

テストパターン形成後の金属化されたポリイミドフィルム無機基板積層体の、良好接着部と易剥離部の遷移領域の中間点にて、フィルムにスリットを入れ、無機基板からテストパターンが形成されたポリイミドフィルムを剥離した。

実施例 1、2、3 の積層体を用いた場合には、良好な微細線が形成されており、フィルムエッジのカールもレベルであった。

一方、比較例 1、比較例 7 の積層体では微細線形成は良好に行えていたが、剥離が困難で、さらに剥離後にエッジのカールが著しかった。

比較例 8 の積層体では、微細線が部分的に断線ないし短絡している個所が多く見られた。これは、フィルム面のプリスターによる凹凸により露光マスクの密着が不十分で、レジストパターンの形成が阻害された結果である。

10

#### 【0072】

以上の応用例の結果から、本発明の製造方法により、支持体とポリイミドフィルムとの剥離強度が適正に調整された積層体は、金属化などの各工程に耐え得るものであり、その後のパターン作製においても良好なパターンの形成が可能で有り、さらにエッジカールも抑制されることが確認できた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0073】

本発明の積層板はガラス基板、シリコンウエハなどの硬質基板に対応した加工装置を用いてフレキシブルな電子デバイスの製造を行う場合に極めて有用であり、特に本発明によれば、良好接着部と易剥離部の境界が明瞭であり、剥離後のフィルムのカールが小さいことが、一枚の基板の中に多数のフレキシブル電子デバイスを割り付けて製造する場合に、極めて有用である。

20

【図 1】

