

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5531781号
(P5531781)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00 A
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18 C F G
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B	27/34
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K	1/03 6 3 0 J
H 0 1 L 31/06 (2012.01)	H 0 1 L	31/04 E
請求項の数 9 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-119206 (P2010-119206)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成22年5月25日(2010.5.25)	(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 績株式会社総合研究所内
(65) 公開番号	特開2011-245675 (P2011-245675A)	(72) 発明者	岡本 淳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(43) 公開日	平成23年12月8日(2011.12.8)	(72) 発明者	土屋 俊之 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
審査請求日	平成25年5月15日(2013.5.15)	(72) 発明者	前田 郷司 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 積層体、電気回路付加積層板、半導体付加積層体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機層と高分子フィルム層との間にシランカップリング層を有する積層体であって、該無機層は、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ及び金属からなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、該無機層は該高分子フィルムと貼り合わせる面側が平面部分と凹となった部分からなり、

該平面部分を20%以上有し、該面側には凸部は無く、該無機層の該平面部分と該高分子フィルム層がシランカップリング剤を介して接着しており、該高分子フィルムは厚さが100μm以下で、該シランカップリング層の厚さが100nm以下であり、該無機層と該高分子フィルムとの180度剥離強度が1N/cm以上10N/cm以下であることを特徴とする積層体。

10

【請求項2】

該高分子フィルムの該無機層と接している側の高分子フィルム層厚さ方向に少なくとも3μmの部分には30nm以上の長径を持つ粒子を2000ppm以上含有しないことを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

該高分子フィルムが、窒素元素を2個持つ脂肪族ジアミン類、芳香族ジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種と、芳香族テトラカルボン酸類、脂肪族テトラカルボン酸類からなる群から選ばれる少なくとも一種類との反応によって得られるポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の積層体。

20

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、電気回路配線のみが付加された、電気回路付加積層板。

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、電気回路を含む半導体素子が形成されてなる半導体素子付加積層体。

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、半導体素子が形成されてなり、該半導体素子が薄膜トランジスタ、センサー、或は論理回路を含むことを特徴とする半導体付加積層体。

10

【請求項7】

請求項1～3のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、半導体素子が形成されてなり、該半導体素子が太陽電池であることを特徴とする半導体付加積層体。

【請求項8】

該無機層の該凹となった部分に、請求項5～7のいずれかに記載の半導体素子が形成されてなる半導体付加積層体。

【請求項9】

少なくとも無機層と高分子フィルムから構成されてなる積層体の該高分子フィルム上に半導体素子が形成された半導体付加積層体の製造方法であって、該高分子フィルムの少なくとも一面の表面粗さがP-V値で20nm以下であり、該無機層はガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理してなり、該高分子フィルムの表面粗さがP-V値で15nm以下である一面と、該無機層のシランカップリング処理された面とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層することを特徴とする請求項1～8いずれかに記載の積層体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイス作成などに使用される積層体であって、耐熱性と絶縁性に優れた薄いポリイミドなどの高分子フィルムと低い線膨張係数を有するガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された寸法安定性と耐熱性と絶縁性に優れた積層体およびこれを利用した、半導体素子が形成された半導体付加積層体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリイミドフィルムは、-269～300までの広い温度範囲での物性変化が極めて少ないために、電気および電子分野での応用、用途が拡大している。電気分野では、例えば車両用モーターや産業用モーター等のコイル絶縁、航空機電線および超導電線の絶縁等に使用されている。一方、電子分野では、例えばフレキシブルプリント基板や、半導体実装用フィルムキャリアのベースフィルム等に利用されている。このようにポリイミドフィルムは、種々の機能性ポリマーフィルムの中でも極めて信頼性の高いものとして、電気および電子分野で広く利用されている。

40

【0003】

また、情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料として、従来、セラミックが用いられていた。セラミックからなる基材は耐熱性を有し、近年における情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得る。しかし、セラミックはフレキシブルでなく、薄くできないので使用できる分野が限定される。

そのため、有機材料からなるフィルムを電子部品の基材として用いる検討がなされ、ポリイミドからなるフィルム、ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムが提案されて

50

いる。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるのでフィルムを薄くできるという長所を備えている。

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

【0004】

これらのポリイミドフィルム上に熱可塑性樹脂などの接着剤層を設け他の構造補強物を設ける試みもなされているが、構造上の改良においては満足し得ても、これら熱可塑性樹脂の耐熱性の低さは折角のポリイミドフィルムの耐熱性を台無しにする傾向を有していた。

10

【0005】

また、片面若しくは両面をアルミニウム酸化物、チタン酸化物及びシリコン酸化物より選ばれる成分により変性されたポリイミドフィルムの変性した表面に、湿式めっきプロセスにより金属層を形成したポリイミド金属積層体についても提案されているが、(特許文献2)めっき法によるため、任意の厚さ、形状精度を持つ様々な材質の金属板との積層体を作成することは出来ない。また、金属以外のガラス板、セラミック板、シリコンウエハとの貼り合せについては記述されない。

【0006】

ポリイミドフィルムを60 以上、450 以下の温度条件下にて真空乾燥させた後に、ポリイミドフィルムの少なくとも片面にシランカップリング剤を塗布し、次いで、このシランカップリング剤の塗布層表面に金属層を形成するフレキシブル基材の製造方法についても提案されているが、(特許文献3)金属層の形成方法はスパッタリングおよびめっきによる薄膜形成であり、ほぼニッケルクロムバリア層上の5 μmから20 μm厚のCu薄膜層形成に限られる。任意の厚さ、形状精度を持つ様々な材質の金属板との積層体を作成することは出来ない。また、金属以外のガラス板、セラミック板、シリコンウエハとの貼り合せについては記述されない。

20

【0007】

ポリイミドフィルムと熱可塑性ポリイミド系接着剤層と金属箔の少なくとも1種類以上の両面又は片面にシランカップリング剤、特にシランカップリング剤としてアミノシラン系のカップリング剤を付着させたものを積層してフレキシブル金属箔張り積層体を製造が提案されているが、(特許文献4)しかしこれは熱可塑性ポリイミド層を接着剤層として使ったものであり、シランカップリング剤層以外の接着剤層がない構成とは異なる。シランカップリング剤層は極めて薄い為、積層体のCTEなどの物性に対する影響はほぼ無視できる程度であるが、熱可塑性ポリイミド層があることによって、この熱可塑性ポリイミド層のCTEなどの物性が積層体の物性に影響を持ち、また、耐熱性などにも影響を及ぼすことになる。また、金属以外のガラス板、セラミック板、シリコンウエハとの貼り合せについては記述されない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0008】

【特許文献1】特開平06-056992号公報

【特許文献2】特開2009-285995号公報

【特許文献3】特開2010-42564号公報

【特許文献4】特開平7-137196号公報

【0009】

半導体薄膜のなかでもSiについては、線膨張係数が3 ppm / 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

50

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、450 2時間といった処理も必要な場合がある。また、水素化アモルファスシリコン薄膜作成には200 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、熱可塑性樹脂で性能を満足するものではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

回路配線作成および半導体形成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、半導体作成時に高温のプロセスでも剥がれる事無く、薄膜堆積などが行なえる、回路付加積層体および半導体素子が形成された半導体付加積層体を提供する。

10

回路配線作成時に、精密な位置決めをして、多層に薄膜作成、回路形成など行なう際、寸法安定性に劣る形状の変わるフィルムではデバイス作成のための位置決め困難の為、寸法安定性に優れた固い基板に固定し、デバイス作成後にこの固い基板を剥がす方法において、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体が求められていた。これによって、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使い、フィルム上のデバイス作成が安定的に精度よく実施することができる。

また、フィルムを剥がす事無くそのまま、金属放熱板付き基板として放熱機能を付け加えたもの、金属補強基板による耐久性、耐衝撃性向上した基板として、使用することも出来る。

20

高分子フィルムの熱伝導率の低さを利用し、凹部において、高分子フィルムより熱伝導性の良い無機層と接することなく、支持される部分に素子の発熱を測定しやすく出来る。無機層内の凹部と高分子フィルムによってできた流路に気体や液体を通過させる役割を持たせる応用もある。この流路の流体に対する、センサー素子を形成することも出来る。またこの流路を冷却媒体通路とすることもできる。

簡便に、無機層内の凹部と高分子フィルムによって複雑な空洞形状を一括製作する方法として、利用できる。

また、薄型化が進む単結晶および多結晶Siによる太陽電池には薄くなる為、割れ易く、プロセス中のハンドリング、そして、出来上がった後の耐久性に問題があったが、ポリイミドフィルムを貼ることによる補強基板としての利用もできる。

30

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

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は鋭意検討した結果、線膨張係数が低めの特定範囲にあるガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層とが積層された耐熱性と絶縁性に優れた積層体とが、電子デバイス作成などに使用される際に極めて有意であることを見出した。

40

すなわち本発明は以下の構成からなる。

1. 無機層と高分子フィルム層との間にシランカップリング層を有する積層体であって、該無機層は、ガラス板、セラミック板、シリコンウエハ及び金属からなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、該無機層は該高分子フィルムと貼り合わせる面側が平面部分と凹となった部分からなり、該平面部分を20%以上有し、該面側には凸部は無く、該無機層の該平面部分と該高分子フィルム層がシランカップリング剤を介して接着しており、該高

50

分子フィルムは厚さが100 μ m以下で、該シランカップリング層の厚さが100nm以下であり、該無機層と該高分子フィルムとの180度剥離強度が1N/cm以上10N/cm以下である積層体。

2. 該高分子フィルムの該無機層と接している側の高分子フィルム層厚さ方向に少なくとも3 μ mの部分には30nm以上の長径を持つ粒子を2000ppm以上含有しない1.に記載の積層体。

3. 該高分子フィルムが、窒素元素を2個持つ脂肪族ジアミン類、芳香族ジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種と、芳香族テトラカルボン酸類、脂肪族テトラカルボン酸類からなる群から選ばれる少なくとも一種類との反応によって得られるポリイミドフィルムである1.~2.のいずれかに記載の積層体。

4. 1.~3.のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、電気回路配線のみが付加された、電気回路付加積層板。

5. 1.~3.のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、電気回路を含む半導体素子が形成されてなる半導体素子付加積層体。

6. 1.~3.のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、半導体素子が形成されてなり、該半導体素子が薄膜トランジスター、センサー、或は論理回路を含む半導体付加積層体。

7. 1.~3.のいずれかに記載の該積層体の該高分子フィルム上に、半導体素子が形成されてなり、該半導体素子が太陽電池である半導体付加積層体。

8. 該無機層の該凹となった部分に、5.~7.のいずれかに記載の半導体素子が形成されてなる半導体付加積層体。

9. 少なくとも無機層と高分子フィルムから構成されてなる積層体の該高分子フィルム上に半導体素子が形成された半導体付加積層体の製造方法であって、該高分子フィルムの少なくとも一面の表面粗さがP-V値で20nm以下であり、該無機層はガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理してなり、該高分子フィルムの表面粗さがP-V値で15nm以下である一面と、該無機層のシランカップリング処理された面とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層することを特徴とする1.~8.いずれかに記載の積層体の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明のガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、高分子フィルムの一面とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であって、積層体のフィルムと無機層との180度剥離強度が1N/cm以上10N/cm以下であり、高分子フィルムの貼り合わされた面が表面粗さ、P-V値で15nm以下である積層体は、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成し、さらに電子部品を搭載して電子デバイスを作成する時に、薄いフィルムであっても寸法安定性に優れた無機基板に積層され固定されていることで精密な位置決めができ、多層に薄膜作成、回路形成など行なうことができ、デバイス作成後に必要に応じてこの無機基板を剥がす際にも、フィルムと基板との剥離がスムーズに実施できかつプロセス通過において剥離することのない剥離強度を有する積層体であるため、従来の電子デバイス作成プロセスをそのまま使うことが可能であり、フィルム上のデバイス作成が安定的に精度よく実施することができ、絶縁性で可撓性、耐熱性を兼ね備えた薄いフィルムに回路などを形成した電子デバイス作成などに極めて有意義である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】高分子フィルムを無機層に貼り付けた、積層体の一つの凹部の断面図

【図2】高分子フィルムを無機層に貼り付けた、積層体の一つの凹部の断面図

【図3】高分子フィルムを貼り付ける無機層の凹部の断面図

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明の積層体における高分子フィルムは、アイオノマーフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム)、ポリビニルアルコールフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム (PET又はPEN)、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、エチレン-メタクリル酸共重合体フィルム、ナイロンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、アラミドフィルム、シクロオレフィンフィルム、ポリアリレートフィルム、オレフィルマレイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、液晶ポリマーなどあるが、中でも耐熱性があるものが好ましく、透明性があるものは、応用分野によっては好ましい。このことから、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、アラミドフィルム、シクロオレフィンフィルム、ポリアリレートフィルム、オレフィルマレイミドフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、液晶ポリマー、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムなどが望ましい。中でもポリイミドフィルムやポリアミドイミドフィルム、アラミドフィルムなどが、特に望ましい。本発明の中では、ポリイミドフィルムとポリアミドイミドフィルムを含めてポリイミドフィルムとして取り扱う。

10

【0015】

本発明の積層体におけるポリイミドのフィルムにおけるポリイミドの種類は、窒素元素を2個のみ持つ脂肪族ジアミン類、芳香族ジアミン類からなる群から選ばれる少なくとも1種と、芳香族テトラカルボン酸類、脂肪族テトラカルボン酸類からなる群から選ばれる少なくとも一種類との反応によって得られるポリイミドフィルムであれば特に限定されないが、主には芳香族テトラカルボン酸類(無水物、酸、およびアミド結合性誘導体を総称して類という、以下同)と芳香族ジアミン類(アミン、およびアミド結合性誘導体を総称して類という、以下同)とを反応させて得られるポリアミド酸溶液を流延、乾燥、熱処理(イミド化)してフィルムとなす方法で得られるポリイミドフィルムである。これらの溶液に用いられる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

20

本発明におけるポリイミドは、下記の芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸(無水物)類との組み合わせが好ましい例として挙げられる。

30

【0016】

A. ピロメリット酸残基を有する芳香族テトラカルボン酸類、オキシジアニリン骨格を有する芳香族ジアミン類との組み合わせ。

上記組み合わせでは、比較的弾性率が低いため貼りあわせ時に追従性がよく、良好な貼りあわせ特性を示し、フィルムを剥がして使う場合も折れ跡が付きにくく剥がしたフィルムを使用しやすいので好ましい。

【0017】

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

40

上記組み合わせでは、比較的弾性率高いことから、貼りあわせ時の追従性が若干悪く、貼りあわせ強度はやや劣るが、平面性が高い状態を維持でき、用途によっては好適となる。線膨張係数の低いものを作りうるため、基板と貼り合わせることで、基板のCTEにほぼあわせることは出来るが、反りの少ないものを作りやすいので好ましい。

【0018】

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。

【0019】

本発明のポリイミドに係る好ましい脂環式の場合のジアミン成分は、1,4-ジアミノシ

50

クロヘキサンである。また、1, 4-ジアミノシクロヘキサンに加えて、共重合成分として2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンを用いてもよい。

【0020】

1, 4-ジアミノシクロヘキサンは、下記の式(3)に示すように、シクロヘキサン環とアミノ基との関係でトランス体、シス体の2つの構造異性体が存在する。

【0021】

本発明において、トランス体、シス体、トランス/シス混合体の何れの1, 4-ジアミノシクロヘキサンも使用できるが、より高活性な重合反応性とより高いガラス転移温度が得られる点で、特にトランス体が好ましい。

【0022】

本発明においては、ジアミン類を一種または二種以上を用いても構わない。そのようなジアミン類としては、例えば、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1-ビス

10

20

30

40

50

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

【 0 0 2 3 】

この他に、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、 1 , 1 - ジアミノブタン、 1 , 2 - ジアミノブタン、 1 , 3 - ジアミノブタン、 1 , 4 - ジアミノブタン、 1 , 1 - ジアミノペンタン、 1 , 2 - ジアミノペンタン、 1 , 3 - ジアミノペンタン、 1 , 4 - ジアミノペンタン、 1 , 5 - ジアミノペンタン、 2 , 3 - ジアミノペンタン、 2 , 4 - ジアミノペンタン、 1 , 1 - ジアミノヘキサン、 1 , 2 - ジアミノヘキサン、 1 , 3 - ジアミノヘキサン、 1 , 4 - ジアミノヘキサン、 1 , 5 - ジアミノヘキサン、 1 , 6 - ジアミノヘキサン、 2 , 3 - ジアミノヘキサン、 2 , 4 - ジアミノヘキサン、 2 , 5 - ジアミノヘキサン、 1 , 1 - ジアミノヘプタン、 1 , 2 - ジアミノヘプタン、 1 , 3 - ジアミノヘプタン、 1 , 4 - ジアミノヘプタン、 1 , 5 - ジアミノヘプタン、 1 , 6 - ジアミノヘプタン、 1 , 7 - ジアミノヘプタン

10

20

30

40

50

、 1, 1-ジアミノオクタン、 1, 2-ジアミノオクタン、 1, 3-ジアミノオクタン、 1, 4-ジアミノオクタン、 1, 5-ジアミノオクタン、 1, 6-ジアミノオクタン、 1, 7-ジアミノオクタン、 1, 8-ジアミノオクタン、 1, 1-ジアミノノナン、 1, 2-ジアミノノナン、 1, 3-ジアミノノナン、 1, 4-ジアミノノナン、 1, 5-ジアミノノナン、 1, 6-ジアミノノナン、 1, 7-ジアミノノナン、 1, 8-ジアミノノナン、 1, 9-ジアミノノナン、 1, 1-ジアミノデカン、 1, 2-ジアミノデカン、 1, 3-ジアミノデカン、 1, 4-ジアミノデカン、 1, 5-ジアミノデカン、 1, 6-ジアミノデカン、 1, 7-ジアミノデカン、 1, 8-ジアミノデカン、 1, 9-ジアミノデカン、 1, 10-ジアミノデカン、 1, 4-ジアミノシクロヘキサン、 1, 3-ジアミノシクロヘキサン、 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパン、 2, 3-ジアミノピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 2, 5-ジアミノピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 2, 6-ジアミノピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 2, 7-ジアミノピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 2, 5-ビス(アミノメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 2, 6-ビス(アミノメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 2, 3-ビス(アミノメチル)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、 3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[5, 2, 1, 0 2, 6]デカン等の脂肪族又は脂環式ジアミン、

10

【0024】

1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 -ビス(3-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等のシリコン系ジアミンなどが例示される。これらの他のジアミンは2種類以上併用することも可能である。これらの他のジアミンの配合量は、使用する全ジアミン成分の50モル%以下であることが好ましい。

20

【0025】

本発明の脂肪族ポリイミドの合成に用いられる脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、 1, 2, 4, 5-シクロペン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、 ピシクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物などが例示されるが、特に好ましいのは 1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物である。

30

これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの他のテトラカルボン酸類の配合量は、使用する全テトラカルボン酸類の50モル%以下であることが好ましい。

【0026】

<芳香族テトラカルボン酸無水物類>

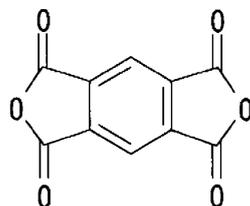
本発明で用いられる芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

【0027】

【化1】

40

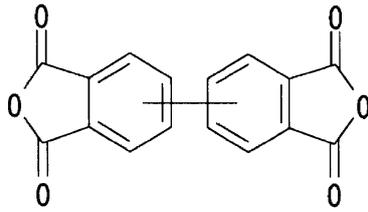
ピロメリット酸無水物



【0028】

【化2】

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物

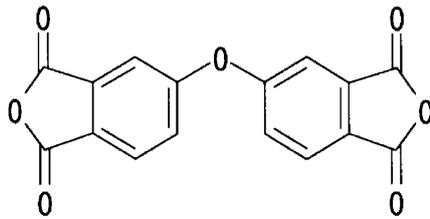


【0029】

10

【化3】

4,4'-オキシジフタル酸無水物

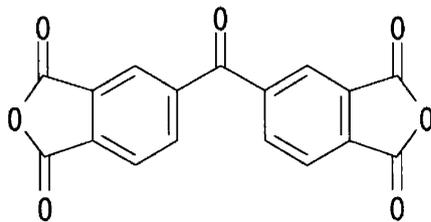


【0030】

20

【化4】

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

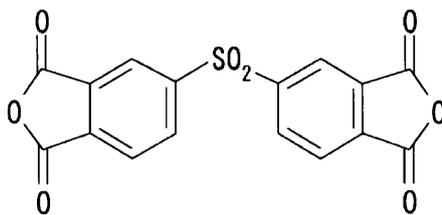


30

【0031】

【化5】

3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物

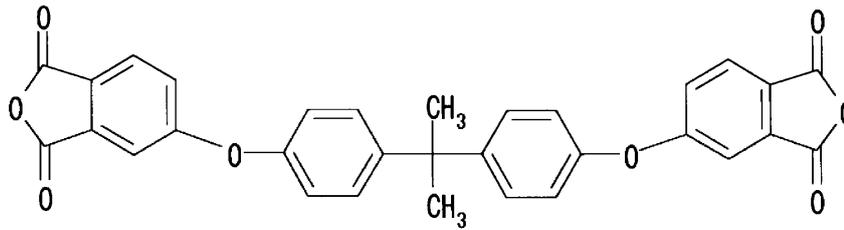


40

【0032】

【化6】

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



10

【0033】

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。

【0034】

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。

20

【0035】

ポリアミド酸を得るための重合反応（以下、単に「重合反応」ともいう）の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、0～80の温度範囲で、10分～30時間連続して攪拌および/または混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の重量は、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定（25）で、送液の安定性の点から、好ましくは10～2000 Pa・sであり、より好ましくは100～1000 Pa・sである。

30

【0036】

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

40

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

【0037】

本発明における高分子のフィルムにおいては、その高分子中に滑剤を添加・含有せしめて

50

、層（フィルム）表面に微細な凹凸を付与し層（フィルム）の接着性などを改善することが好ましい。滑剤としては、無機や有機の $0.03 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有する微粒子が使用でき、具体例として、酸化チタン、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、燐酸水素カルシウム、ピロ燐酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、粘土鉱物などが挙げられる。

これらの微粒子はフィルムに対して好ましくは、 $0.20 \sim 2.0$ 質量%の範囲で含有させることが必要である。微粒子の含有量が 0.20 質量%未満であるときは、接着性の向上がそれほどなく好ましくない。一方 2.0 質量%を超えると表面凹凸が大きくなり過ぎ接着性の向上が見られても平滑性の低下を招くなどによる課題を残し好ましくない。

後述する接着剤層を薄くするためには、滑材の粒子径は接着剤層厚に比べ同程度かそれ以下である事が望ましい。ただし、無機層と接している側の高分子層少なくとも $3 \mu\text{m}$ の部分には 20 nm 以上長径を持つ粒子は入っていない。このことにより、無機層と接している側の高分子層は平滑となり、平滑な無機層との原子レベルで見た接触確率が上がり、接着に好適となる。また好ましくは、無機層と接している側の高分子層の $5 \mu\text{m}$ 以上の部分が 20 nm 以上長径を持つ粒子は入っていない事が好ましい。

【0038】

本発明における高分子フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは、 $39 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である。これらのフィルムの厚さ斑も 20% 以下であることが好ましい。 $1 \mu\text{m}$ 以下では、厚さの制御が困難であり、無機層と剥がす事が困難となる。 $50 \mu\text{m}$ 以上では、フィルムの作成が困難であり、剥がすとき

に、フィルムの折れ曲がりなどがおきやすい。これらのフィルムを使用することで、センサーなどの素子の高性能化や電子部品の軽小短薄に大きく貢献できる。本発明における高分子フィルムの 30 から 200 の間の平均の線膨張係数は、 $-3 \text{ ppm} / \sim +50 \text{ ppm} /$ であり、好ましくは、 $1 \text{ ppm} / \sim +35 \text{ ppm} /$ である。この範囲から外れると、無機基板との線膨張係数の大きさの差が大きくなる為、熱を加えるプロセス中にフィルムと無機層が剥がれ易くなり、使用困難である。また、問題とする本発明における高分子フィルムの線膨張係数は 30 から 200 の間の平均の値を用いているが、用途によって、注目する温度範囲は変わり、高温でのプロセスを考慮して、 30 から 400 の範囲を調べる場合、 100 から 400 の範囲の場合もあり、リフロープロセスを念頭において、 50 から 280 の範囲を調べる場合、使用温度範囲として、 -50 から 150 の範囲を重視する場合もありえる。前記いずれの温度範囲で調べる場合においても、高分子フィルムの線膨張係数は前記範囲内であることが好ましい。

【0039】

本発明におけるシランカップリング剤は、特に限定されるものではないが、アミノ基或はエポキシ基を持ったものが、好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルト

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

このうち好ましいものとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン
 などが挙げられる。

プロセスで耐熱性を要求する場合、Siとアミノ基の間を芳香族でつないだものが望ましい。

【0040】

本発明におけるシランカップリング剤の処理方法としては、シランカップリング剤の溶液を無機層に塗布乾燥し熱処理する方法、シランカップリング剤の溶液中に高分子フィルムを浸漬した後に乾燥し熱処理する方法、高分子フィルム作成時に添加し、フィルム作成と同時にカップリング剤処理する方法を例示出来る。また、処理中のpHが性能に大きく影響する事が知られており、適宜pHを調整すればよい。

【0041】

本発明における無機層としては、ガラス板、セラミック板、シリコンウェハー、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、シリコンウェハー、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などが上げられる。

【0042】

本発明におけるガラス板としては、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1753、旭硝子AN100などが望ましい。

【0043】

本発明におけるセラミック板としては、
 Al_2O_3 、Mullite、AlN、SiC、 Si_3N_4 、結晶化ガラス、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG+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盤用セラミックス、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、BaTi₃O₇、BaTi₃O₇+CaZrO₃、BaSrCaZrTiO₃、Ba(TiZr)O₃、PMN-PT PFN-PFWなどのキャパシター材料、PbNb₂O₆、Pb_{0.5}Be_{0.5}Nb₂O₆、PbTiO₃、BaTiO₃、PZT、0.855PZT-.95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZTなどの圧電材料が含まれる。

【0044】

本発明における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

10

20

30

40

50

八、イントリンシックシリコンウェハ全てが含まれ、また、シリコンウェ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ェハも含まれる。

シリコンウェハのほか、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ェハが含まれる。

【0045】

本発明における金属としては、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系インパー合金、スーパーインパー合金、といった合金が含まれる。また、上記の金属に、他の金属層、セラミック層を付加している、多層金属板も含まれる。この場合付加層との全体のCTEが低ければ、主金属層にCu、Alなども用いられる。付加金属層として使用される金属としては、高分子フィルムとの密着性を強固にするもの、拡散がないこと、耐薬品性や耐熱性が良いこと等の特性を有するものであれば限定されるものではないが、クロム、ニッケル、TiN、Mo含有Cuが好適な例として挙げることができる。

10

【0046】

本発明における高分子フィルムの表面粗さが、P-V値で15nm以下である面と、ガラス板、セラミック板、シリコンウェハ、金属から選ばれた一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理し、シランカップリング処理された面と、ポリイミドフィルムとを重ね合わせ、両者を加圧によって積層する積層体の製造方法における、加圧方法としては、大気中での通常のプレス或は真空中でのプレスが挙げられるが、全面の安定した剥離強度を得る為には、真空中でのプレスが好ましい。真空度は通常の油回転ポンプによる真空で充分であり、10Torr以下程度あれば充分である。サンプルを押し好ましい圧力としては、1MPaから20MPa更に好ましくは3から10MPaである。

20

圧力が高いと、基板を破損する恐れがあり、圧力が低いと、密着しない部分が出る場合がある。好ましい温度としては150 から400、更に好ましくは250 から350 で温度が高いと、フィルムにダメージを与え、温度が低いと、密着力が弱い。

【0047】

本発明におけるプラズマ処理は、特に限定されるものではないが、真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理などがあり、フッ素を含むガス処理、イオン源を使ったイオン打ち込み処理、PBII法を使った処理、フレイム処理、イトロ処理なども含める。これらの中でも真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理が好ましい。

30

【0048】

本発明の積層体中の高分子フィルムの膜厚方向に貫通する非高分子部分としては、特に限定はされるものではないが、好ましくは、Cu、Al、Ag、Auなどの金属を主たる成分としている金属で充填されているもの、機械式のドリルやレーザー穴あけによって形成された空孔、および、空孔の壁面に、金属膜がスパッタリング、無電解めっきシード層形成、などにより形成されているものが挙げられる。

【0049】

本発明の積層体の製造方法は、特に限定はされるものではないが、好ましくは、少なくとも無機層と高分子フィルムから構成されてなる積層体の製造方法であって、該高分子フィルムは、30 ~ 300 の線膨張係数が、フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも - 4 ppm / ~ + 4 ppm / であり、かつ少なくとも一面の表面粗さがP-V値で15nm以下であり、該無機層はガラス板、セラミック板、シリコンウェハ、金属から選ばれた一種の無機層の少なくとも一面をシランカップリング処理してなり、該高分子フィルムの表面粗さがP-V値で15nm以下である一面と、該無機層のシランカップリング処理された面とを重ね合わせ、両者を加圧によって積層する積層体の製造方法である。

40

ガラス板、セラミック板、シリコンウェハ、金属の線膨張係数と高分子の線膨張係数の差が - 10 ppm / ~ + 10 ppm / である高分子フィルムの張り合わされた面が表

50

面粗さで、P-V値で15 nm以下より好ましくは10 nm以下である面と積層することで、張り合わされた面の表面粗さがP-V値で15 nm以下であることでより強固に両者が密着し、さらに両者の線膨張係数の乖離が殆ど無く、そのため無機基板に積層された状態で電子デバイス作成時の高温に曝された際にも両者の剥離やフィルムの歪みが発生せず、精度よくデバイスを作成し得る。高分子フィルムの張り合わされた面が表面粗さで、P-V値で2 nm以下のものを、作成して、維持することは困難である為に、実質の高分子フィルムの張り合わされた面が表面粗さで、P-V値で2 nm以上となる。

さらに無機基板と高分子フィルムとの両者間の180度剥離強度が1 N/cm以上10 N/cm以下であることが好ましい。180度剥離強度を1.5 N/cm以上より好ましくは2 N/cm以上更に好ましくは3 N/cm以上とすることによって、デバイス作成時の熱や応力によって剥がれず、かつ180度剥離強度を10 N/cm以下より好ましくは5 N/cm以下とすることにより無機基板に、無理な応力をためる事無く、安定的なデバイス作成が実施できる。

【0050】

本発明の無機層と高分子フィルムの間には接着剤層が介在しない。ここで本発明でいう接着剤層はSiの成分重量比10%未満のものをさす。本発明では、無機層と高分子フィルムの中に介在する層が、0.4 μm以上あるものは対象としていない。あるのはシランカップリング剤に由来するSiを10重量%以上多く含むもののみである。シランカップリング剤層を用いることで中間層を薄くできるので加熱中の脱ガス成分が少なく、ウェットプロセスにおいても溶出しにくく、仮に溶出が起きても微量にとどまるといった効果が出る。

ただし、シランカップリング剤に由来する層は、耐熱性がある酸化ケイ素成分が多く、400度程度の温度での耐熱性があり、このシランカップリング剤由来する層は0.4 μm未満、通常作成すると、0.2 μm以下程度となり、使用する範囲として100 nm以下(0.1 μm以下)望ましくは、50 nm以下、更に望ましくは10 nmである。極力シランカップリング剤が少ないことを望むプロセスでは、5 nm以下でも使用可能である。1 nm以下では、剥離強度が低下或は、部分的に付かない部分が出る恐れがあるため、1 nm以上であることが望ましい。

【0051】

本発明の好ましい実施態様である該無機層の該平面部分より凹となった部分の該平面への投影形状は矩形、三角形、六角形、円、楕円から選ばれた一種またはこれらの組み合わせによってなる所定パターンの凹構造を付与するものであり、表面凹構造は無機層全面に付与してもよく、部分的に付与してもよい。表面凹構造は無機層全面に貫通するものの場合と、無機層の反対側には貫通せず無機層と高分子フィルムによって閉じた空間を形成する場合とがある。また、凹部が流路を形成し、無機層と高分子フィルムによってできた流路に気体や液体を通過させる役割を持たせる作用もある。この場合一部貫通部分と一部非貫通部分を併せ持つものもある。

表面凹構造が無機層全面に貫通するもの場合は、加工精度として可能なら平面部分と直角となることもある。

表面凹構造が無機層の反対側には貫通しない場合、凹部の断面形状として、概ね台形になり、台形の底辺が無機層の平面部分となる。

表面凹構造のサイズとしては、数μmから数10mmの範囲であり、望ましくは10μmから1000μmの範囲である。これより小さいものは加工が困難であり、これより大きいものでは、高分子フィルムを無機層の平面部に平坦に貼る事が困難となってくる。

【0052】

本発明における該無機層の該平面部分より凹となった部分の作成法としては、特に限定するものではないが、ウェットエッチング、プラズマエッチング、レーザー加工、サンドブラスト、研削加工、研磨加工、切削加工例えばトムソン刃などが挙げられる。これらの中で好ましいものはウェットエッチング、レーザー加工などが挙げられる。

【0053】

本発明における該無機層の該平面部分は、十分に平坦である事が望ましく、表面粗さの P - V 値で 50 nm 以下、更に望ましくは、20nm 以下である。これより粗いと剥離強度が落ちる。

また、平坦面部分を面積率で表すとき、本特許では、該無機層の該平面部分の面積が、該平面部分を水平としたときの投影面積に対しての比率を示す。この平面部分の面積率は、20%以上、望ましくは50%以上ある事が望ましい。20%以下となると、剥離しやすくなる。図3の場合は、外径 L の円盤に直径 X の凹部があるとすると、平坦部分の率は $\{ (L/2)^2 - (X/2)^2 \} / (L/2)^2$ で求められる。

【0054】

本発明における電気回路とは、銅、Al、Ni、Au、Ag、Cr、Mo、Tiなどを主成分とする金属配線および、受動素子のことを言う。望ましくは銅配線にポリイミドフィルムとの間にバリア層として、NiCr合金やTi合金が入っている物が挙げられる。半導体素子はこの電気回路によって電氣的に接続されていることで、電氣的な機能を果たすことになる。

【0055】

本発明における半導体素子とは、薄膜トランジスタ、センサー、太陽電池或は論理回路、MEMS素子、発光素子、受光素子、アクチュエーター素子、および、市販の半導体素子チップを貼り付けるものも含む。

【0056】

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

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

上記一对の電極層における一方の電極層（以下、裏面電極層とも記載する）は、好ましくは、フィルム基材の一主面上に形成される。裏面電極層は自体公知の方法、例えばCVD（ケミカル・ベ・パ・デポジション）法やスパッタ法によって、導電性無機材料を積層することによって得られる。導電性無機材料としては、Al、Au、Ag、Cu、Ni、ステンレス鋼などの金属薄膜や、In₂O₃、SnO₂、ZnO、Cd₂SnO₄、ITO（In₂O₃にSnを添加したもの）などの酸化物半導体系の導電材料などが挙げられる。裏面電極層の厚さは特に限定はなく、通常、30～1000nm程度である。好ましくは、裏面電極層は金属薄膜である。また、一部の電極引き出しで、Agペーストといった真空を利用しない膜形成を使用しても、本発明の太陽電池といえる。

【0057】

太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換層は、半導体からなる層であり、I族元素とIII族元素とVI族元素とからなる化合物半導体薄膜（カルコパイライト構造半導体薄膜）であるCuInSe₂（CIS）膜、またはこれにGaを固溶したCu（In，Ga）Se₂（CIGS）膜（以下、両者をまとめてCIS系膜ともいう）、シリコン系半導体からなる層である。シリコン系半導体には、薄膜シリコン層、無定形シリコン層、多結晶シリコン層などが挙げられる。光電変換層は、異なる半導体からなる複数の層を有する積層体であってもよい。また、色素を用いた光電変換層であっても良い。

薄膜シリコン層は、プラズマCVD法、熱CVD法、スパッタリング法、クラスターイオンビーム法、蒸着法などによって得られるシリコン層である。

無定形シリコン層は、実質的に結晶性をもたないシリコンからなる層である。実質的に結晶性をもたないことは、X線を照射しても回折ピークを与えないことによって確かめる

10

20

30

40

50

ことができる。無定形シリコン層を得る手段は公知であり、そのような手段には、例えば、プラズマCVD法や熱CVD法などが含まれる。

多結晶シリコン層は、シリコンからなる微小結晶の集合体からなる層である。上述の無定形シリコン層とは、X線の照射により回折ピークを与えることによって区別される。多結晶シリコン層を得る手段は公知であり、そのような手段には、無定形シリコンを熱処理する手段などが含まれる。

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

半導体材料を光電変換層として構成する手段は公知の方法を適宜参照してよい。例えば、200～500の温度下で、 SiH_4 にフォスフィン(PH_3)を添加したガス中で高周波プラズマ放電を行うことで約20nmのa-Si(n層)を形成し、続いて SiH_4 ガスのみで約500nmのa-Si(i層)を形成し、続いて SiH_4 にジボラン(B_2H_6)を添加して、約10nmのp-Si(p層)を形成することができる。

【0058】

光電変換層を挟む一対の電極層のうち、フィルム基材とは反対側に設けられる電極層(以下、集電電極層ともいう)は、導電フィラーとバインダー樹脂を含む導電性ペーストを固めてなる電極層であったり、透明電極層であってもよい。透明電極層としては、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO(In_2O_3 にSnを添加したもの)などの酸化物半導体系の材料を好ましく用いることができる。

かくして、本発明の好適な態様例である、透明電極/p型a-Si/i型a-Si/n型a-Si/金属電極/高分子フィルムの順で積層されてなるフィルム状太陽電池が得られる。

また、p層をa-Si、n層を多結晶シリコンとして、両者の間に薄いアンド-プa-Si層を挿入した構造にしてもよい。特に、a-Si/多結晶シリコン系のハイブリッド型にすると、太陽光スペクトルに対する感度が改善される。

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

【0059】

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

【0060】

本発明のMEMS素子としては、MEMS技術を利用して作成した物をさし、インクジェットプリンターヘッド、走査型プローブ顕微鏡用プローブ、LSIフローバー用コンタクタ、マスクレス露光用光空間変調器、光集積化素子、赤外線センサー、流量センサー、加速度センサー、MEMSジャイロセンサー、RF MEMSスイッチ、体内、体外血圧センサーそして、グレーティングライトバルブ、デジタルマイクロミラーデバイスなどを使ったビデオプロジェクター、などを含む。

【0061】

本発明のセンサーとしては、ストレインゲージ(ひずみゲージ)、ロードセル、半導体圧力センサー、光センサー、光電素子、フォトダイオード、磁気センサー、接触式温度センサー、サーミスタ温度センサー、抵抗測温体温度センサー、熱電対温度センサー、非接触式温度センサー、放射温度計、マイクロフォン、イオン濃度センサー、ガス濃度センサー、変位センサー、ポテンショメータ、差動トランス変位センサー、回転角センサー、リニアエンコーダ、タコジェネレータ、ロータリエンコーダ、光

10

20

30

40

50

位置センサー (PSD) , 超音波距離計 , 静電容量変位計 , レーザードップラー振動速度計 , レーザードップラー流速計 , ジャイロセンサー , 加速度センサー , 地震センサー , 一次元画像 , リニアイメージセンサー , 二次元画像 , CCDイメージセンサー , CMOSイメージセンサー , 液 , 漏液センサー (リークセンサー) , 液検知センサー (レベルセンサー) , 硬度センサー , 電場センサー , 電流センサー , 電圧センサー , 電力センサー , 赤外線センサー , 放射線センサー , 湿度センサー , においセンサー , 流量センサー , 傾斜センサー , 振動センサー , 時間センサーおよび、これらのセンサーを複合した複合センサーや、これらのセンサーで検出した値から何らかの計算式に基づき別の物理量や感性値などを出力するセンサーなどがを含む

【 0 0 6 2 】

10

本発明の論理回路としては、NAND、ORを基本とした論理回路および、クロックにより、同期が取られたものも含む。

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

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

【 0 0 6 4 】

1 . ポリアミド酸の還元粘度 (η_{sp} / C)

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

20

2 . 高分子フィルムなどの厚さ

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

3 . 高分子フィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

測定対象の高分子フィルムを、流れ方向 (MD 方向) および幅方向 (TD 方向) にそれぞれ $100 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の短冊状に切り出したものを試験片とした。引張試験機 (島津製作所製、オートグラフ (R) 機種名 AG - 5000A) を用い、引張速度 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、引張破断強度及び引張破断伸度を測定した。

30

【 0 0 6 5 】

4 . 180 度剥離強度

JIS C6471 の 180 度剥離法に従って、試料の剥離強度は下記条件で 180 度剥離試験を行うことで求めた。

装置名	;	島津製作所社製 オートグラフ AG - I S
測定温度	;	室温
剥離速度	;	50 mm / min
雰囲気	;	大気
測定サンプル幅	;	1 cm

40

【 0 0 6 6 】

5 . 線膨張係数 (C T E)

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

機器名	;	M A C サイエンス社製 T M A 4 0 0 0 S
試料長さ	;	20 mm
試料幅	;	2 mm

50

初荷重	;	34.5 g / mm ²
昇温開始温度	;	25
昇温終了温度	;	400
昇温速度	;	5 / min
雰囲気	;	アルゴン

6. PV値測定

表面形態の計測は表面物性評価機能付走査型プローブ顕微鏡（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製SPA300/SPI3800N）を使用した。計測はDFMモードで行い、カンチレバーはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製DF3又はDF20を使用した。スキャナーはFS-20Aを使用し、走査範囲は2 μm四方、測定分解能は512 × 512ピクセルとした。計測像については二次傾き補正を行った後、装置付属のソフトウェアでPV値を算出した。

10

7. 無機粒子の平均粒子径

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

8. シランカップリング剤層厚さの測定法（他の明細書より転記しました）

シランカップリング剤層厚さはSiウエハーに作成した膜厚を測定した。

膜厚測定法は、エリプソメトリーにて行い、測定器はPhotal社製FE-5000を使用した。この測定器のハード仕様は以下の通りである。

20

反射角度範囲 45から80°、波長範囲 250から800 nm、波長分解能1.25 nm、スポット径 1mm、tan 測定精度±0.01、cos 測定精度±0.01、方式回転検光子法。測定は偏向子角度 45°、入射 70°固定、検光子は11.25°刻みで0~360°、250~800nmの測定を行った。

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

$$n = C_3 / \lambda^4 + C_2 / \lambda^2 + C_1$$

$$k = C_6 / \lambda^4 + C_5 / \lambda^2 + C_4$$

の式で波長依存C₁~C₆を求めた。

【0067】

30

〔製造例1~2〕 PMDA-ODA

（ポリアミド酸溶液A1~A2の作成）

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、ピロメリット酸無水物545質量部、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル500質量部を8000質量部のN，N-ジメチルアセトアミドに溶解し、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス（DMAC-ST30、日産化学工業製）をシリカが表1記載量になるよう加え、温度を20以下に保ちながら同様に反応させてポリアミド酸溶液A1~A2が得られた。

【0068】

【表1】

40

	単位	製造例1	製造例2
ポリアミド酸溶液		A1	A2
滑材種		—	シリカ
滑材粒径	μm	—	0.08
滑材添加量	質量%	0	0.7

【0069】

50

〔製造例 3～4〕 B P D A - P D A

(ポリアミド酸溶液B1～B2の作成)

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(BPDA)を入れ、N,N-ジメチルアセトアミドを導入し、均一になるようによく攪拌した後、ピロメリット酸二無水物(PMDA)をBPDAに当量になるように入れ、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表2記載量になるよう加え、25の反応温度で24時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液B1～B2が得られた。

【0070】

〔製造例 5～6〕

(ポリアミド酸溶液C1～C2の作成) P M D A / P D A , O D A

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/パラフェニレンジアミンを、それぞれモル比1/0.75/0.25の比率で、N,N'-ジメチルアセトアミド溶媒下、固形分が18%になるように重合した。

具体的には、全ジアミン成分に対して75モル%の4,4'-オキシジアニリンをN,N'-ジメチルアセトアミド溶媒に溶かし、次にピロメリット酸二無水物を全量投入する(すなわち、すでに投入されているジアミン成分に対して133%の酸無水物を投入する)ことで、酸末端プレポリマーを得る。次いでこの酸末端プレポリマー溶液に、残りのジアミン成分(すなわちパラフェニレンジアミン)を、全酸成分と実質的に等モルになるように、不足分のジアミンを添加し、コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表2記載量になるよう加え、反応させて重合溶液を得た。

この重合溶液を約0に冷却した上で、約0に冷却したポリアミド酸有機溶媒溶液のアミック酸1モルに対して2.0モル%の無水酢酸及び0.5モル%のイソキノリンを添加し、十分に攪拌し、C1, C2を得た。

【0071】

【表2】

	単位	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
ポリアミド酸溶液		B 1	B 2	C 1	C 2
滑材種		—	シリカ	—	シリカ
滑材粒径	μm	—	0.08	—	0.08
滑材添加量	質量%	0	0.7	0	0.7

【0072】

〔製造例 7～8〕

(ポリイミド溶液D1～D2の作成)

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.0g(0.05mol)とN-メチル-2-ピロリドン85gを仕込んで溶解させた後、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)を室温にて固体のまま分割添加し、室温下12時間攪拌した。次に共沸溶媒としてキシレン30.0gを添加して180に昇温して3時間反応を行い、共沸してくる生成水を分離した。水の流出が終わったことを確認し、1hかけて190に昇温しながらキシレンを除去することで反応溶液を得た。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表3記載量になるよう

に加え、溶液D1、D2が得られた。

【0073】

【表3】

	単位	製造例7	製造例8
ポリアミド酸溶液		D1	D2
滑材種		—	シリカ
滑材粒径	μm	—	0.08
滑材添加量	質量%	0	0.7

10

【0074】

〔製造例9～10〕

(ポリイミド溶液E1～E2の作成)

(全脂環PI)

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン7.1g(0.05mol)と1,2,4,5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)およびm-クレゾール73gを仕込み100 で3時間反応させた後、さらに200 で5時間反応させた。反応溶液を冷却した後、メタノール中に滴下、洗浄することで白色ポリマーを得た。乾燥させた白色ポリマー2gをN-メチル-2-ピロリドン18gに溶解させ、溶液が得られた。コロイダルシリカをジメチルアセトアミドに分散してなるスノーテックス(DMAC-ST30、日産化学工業製)をシリカが表2記載量になるように加え、溶液B1,B2が得られた。

20

【0075】

〔製造例11〕

(ポリイミド溶液Fの作成)

(半脂環PI)

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰囲気下、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン16.1g(0.05mol)とN-メチル-2-ピロリドン109gを仕込んで溶解させた後、1,2,4,5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)を室温にて固体のまま分割添加し、室温下12時間攪拌した。次に共沸溶媒としてキシレン40.0gを添加して180 に昇温して3時間反応を行い、共沸してくる生成水を分離した。水の流出が終わったことを確認し、1hかけて190 に昇温しながらキシレンを除去することで反応溶液を得た。溶液Fが得られた。

30

【0076】

【表4】

	単位	製造例9	製造例10	製造例11
ポリアミド酸溶液		E1	E2	F
滑材種		—	シリカ	—
滑材粒径	μm	—	0.08	—
滑材添加量	質量%	0	0.7	0

40

〔製造例12〕

(全脂環PI)

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器に窒素雰

50

雰囲気下、トランス-1,4-ジアミノシクロヘキサン5.7g(0.05mol)とN-メチル-2-ピロリドン68gを仕込んで90 で溶解させた後、室温に冷却してから1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物11.2g(0.05mol)を固体のまま分割添加し、室温下48時間攪拌した。溶液が得られた。溶液Gが得られた。

【0077】

〔製造例13〕

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器にシクロヘキサントリカルボン酸無水物17.8g(0.09モル)、テレフタル酸1.7g(0.01モル)、0-トリジンジイソシナネート26.4g(0.1モル)、トリエチレンジアミン0.15gを入れ、N-メチル-2-ピロリドン150gに溶解した後、窒素気流下、攪拌しながら、80~150 で8時間反応させることにより、透明で粘調なポリアミドイミド溶液を得た。得られたポリアミドイミドの対数粘度は0.8dl/gであった。溶液Hが得られた。

10

【0078】

〔製造例14〕

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、反応容器にシクロヘキサトリカルボン酸無水物41.9g(0.1モル)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシナネート52.3g(0.1モル)、1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン0.34gを入れ、ブチロラクトン107gに溶解した後、窒素気流下、攪拌しながら、150~200 で2時間反応させた後、N-メチル-2-ピロリドン213gを加えて、200 で1時間反応を継続させることにより、透明で粘調なポリアミドイミド溶液を得た。得られたポリアミドイミドの対数粘度は0.8dl/gであった。の溶液Iが得られた。

20

【0079】

【表5】

	単位	製造例12	製造例13	製造例14
ポリアミド酸溶液		G	H	I
滑材種		—	—	—
滑材粒径	μm	—	—	—
滑材添加量	質量%	0	0	0

30

【0080】

〔製造例15〕

窒素導入管，温度計，攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノピフェニル(和歌山精化株式会社製「TFMB」)6.40g、N-メチル-2-ピロリドン119mlを入れ窒素雰囲気下、0 に冷却、攪拌しながら30分かけてテレフタル酸ジクロライド(東京化成社製)2.84g、4,4'-ピフェニルジカルボニルクロライド(東京化成社製)1.67gを5回に分けて添加した。ポリマーが析出したためさらにN-メチル-2-ピロリドン100ml、臭化リチウム5gを追加したところ、ポリマーは溶解した。1時間攪拌した後、反応で発生した塩化水素を炭酸リチウムで中和してポリマー溶液を得た。また、このポリマー溶液は2週間放置後も流動性を保っていた。

40

【0081】

〔ポリイミドフィルムの作成1~6〕

製造例で得たポリアミド酸溶液を、ダイコーターを用いて鏡面仕上げしたステンレススチール製の無端連続ベルト上に塗布し(塗工幅1240mm)、90~115 にて10

50

分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムを支持体から剥離して両端をカットし、それぞれのグリーンフィルムを得た。

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

【0082】

〔ポリイミドフィルムの作成7〕

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

得られたポリアミド酸フィルムA1層と支持体との積層体のロール状物を製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド酸溶液A2をポリイミドフィルムになった後8μmとなるように、コンマコーターを用いてポリアミド酸フィルムA1層面にコーティングし、110にて20分間乾燥することで、2層構成のポリアミド酸フィルムを得た。この多層ポリアミド酸フィルムを支持体から剥離後、3つの熱処理ゾーンを有するピンテーターに通し、一段目150 × 2分、二段目220 × 2分、三段目475 × 4分間の熱処理を行い、500mm幅にスリットして、多層ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムをフィルム7とした。

得られたポリイミドフィルムの特性などの測定結果を表6に記載する。

【0083】

【表6】

フィルムNO.			1	2	3	4	5	6	7
ポリアミド酸			A1	A2	A1	B1	B2	C	A1,A2
厚み		μm	38	38	5	38	38	38	38
引張破断強度	MD	MPa	466	450	437	521	511	339	521
	TD		472	443	434	512	535	371	462
引張り弾性率	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
伸度	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) 線膨張係数	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
PV値		nm	6.7	60.1	6.1	7.9	59.3	8.6	7.5 59.7

表中フィルムNO. 7のPV値で上段はA1面を下段はA2面の結果を示す。

表中フィルムNO. 7のPV値で上段はA1面を下段はA2面の結果を示す。

【0084】

ポリイミドフィルムの作成 8

ポリイミド溶液D1を、ポリエチレンテレフタレート製フィルムA-4100（東洋紡績株式会社製）の無滑剤面上に、コンマコーターを用いてコーティングし、80にて10

分間乾燥後、支持体から剥がさずにポリアミド酸フィルムD 1層と支持体との積層体をロール状に巻き取った。得られたポリアミドフィルムD 1層の厚みはポリアミドフィルムになった後30 μmであった。

得られたポリアミドフィルムD 1層と支持体との積層体のロール状物を製膜機の巻きだし部に取り付け、上記のポリアミド溶液D 2をポリアミドフィルムになった後8 μmとなるように、コンマコーターを用いてポリアミドフィルムD 1層面にコーティングし、80にて10分間乾燥することで、2層構成のポリアミドフィルムを得た。ポリアミドフィルムより剥離した。剥離したフィルムをステンレス製の固定治具に固定してイナートオープン中、窒素気流下、200で1時間、250で1時間、300で1時間、段階的に熱処理をしてフィルムを得た。その後、自然冷却で室温にまで冷却し、ステンレス製の固定治具からはずして、透明なポリアミドフィルム8を得た。得られたポリアミドフィルムの特性などの測定結果を表7に記載する。

10

【0085】

ポリアミドフィルムの作成 9

製造例で得られた溶液D2を厚み100 μmのポリアミドフィルムA - 4100（東洋紡績株式会社製）の無滑剤面上に最終乾燥厚みが30 μmになるようコーティングし、熱風乾燥機で80、10分間乾燥させた後、ポリアミドフィルムより剥離した。剥離したフィルムをステンレス製の固定治具に固定してイナートオープン中、窒素気流下、200で1時間、250で1時間、300で1時間、段階的に熱処理をしてフィルムを得た。その後、自然冷却で室温にまで冷却し、ステンレス製の固定治具からはずして、透明なポリアミドフィルム9を得た。得られたポリアミドフィルムの特性などの測定結果を表7に記載する。

20

【0086】

ポリアミドフィルムの作成 10

ポリアミド溶液D 1をE 1に ポリアミド溶液D 2をE 2に変えた以外はポリアミドフィルムの作成8と同じにして、ポリアミドフィルム9を得た。得られたポリアミドフィルムの特性などの測定結果を表7に記載する。

【0087】

ポリアミドフィルムの作成 11

ポリアミド溶液D 2をE 2に変えた以外はポリアミドフィルムの作成9と同じにして、ポリアミドフィルム11を得た。得られたポリアミドフィルムの特性などの測定結果を表7に記載する。

30

【0088】

ポリアミドフィルムの作成 12 ~ 15

製造例で得られた溶液を厚み100 μmのポリアミドフィルム上に最終乾燥厚みが30 μmになるようコーティングし、熱風乾燥機で80、10分間乾燥させた後、ポリアミドフィルムより剥離した。剥離したフィルムをステンレス製の固定治具に固定してイナートオープン中、窒素気流下、200で1時間、250で1時間、300で1時間、段階的に熱処理をしてフィルムを得た。その後、自然冷却で室温にまで冷却し、ステンレス製の固定治具からはずして、透明なフィルム12 ~ フィルム15のそれぞれのポリアミドフィルムを得た。得られたポリアミドフィルムの特性などの測定結果を表7、8に記載する。

40

【0089】

ポリアミドフィルムの作成 16

ポリマー溶液の一部をガラス板上に取り、バーコーターを用いて均一な膜を形成せしめた。これを120で7分間加熱し、自己保持性のフィルムを得た。得られたフィルムをガラス板から剥がして金枠に固定して、流水中10分間水洗し、さらに280 1分で熱処理を行い芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたポリアミドフィルムの特性などの測定結果を表8に記載する。

【0090】

50

【表 7】

フィルムNO.			8	9	10	11	12	13	14
ポリアミド酸			D1/D2	D2	E1/E2	E2	F	G	H
厚み		μm	38	30	38	30	38	38	38
(CTE) 線膨張係数	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	40.1	39.3	34.2	31.5	38.5	34.7	34
	TD		35.8	33.1	38.5	36.8	37.0	35.5	31
PV値		nm	7.5 59.7	60.1	8.6 72.5	59.3	8.6	60.1	6.1

表中フィルムNO. 8, 10のPV値で上段はA1面を下段はA2面の結果を示す。

10

表中フィルムNO. 8, 10のPV値で上段はA1面を下段はA2面の結果を示す。

【0091】

【表 8】

フィルムNO.			15	16
ポリアミド酸			I	J
厚み		μm	38	38
(CTE) 線膨張係数	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	63	2.5
	TD		64	3.1
PV値		nm	7.9	8.3

20

【0092】

《実施例1》

ガラスコーニング#1737(100mm×100mm)に、レジストによって2の円を3mm毎の 8° ターンを作り、その穴部分のみをサンドブラストすることにより円形のくぼみを作った。窪みの一番深い部分で100 μm あった。このため、平面部の面積率は65%となる。このガラスを洗浄乾燥させた。

グローブボックス内を窒素置換した後、シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)は、 N_2 を流しているグローブボックス内でイソプロピルアルコールによって0.5%に希釈後、洗浄、乾燥済みのガラスコーニング#1737(100mm×100mm)を窪みの無い側を真空吸着させる側として、スピンコーターに設置して、窪みのある側に回転中央部に滴下させて500rpmにて回転させその後に2000rpmにて回転させることとで、全面を濡らした後に乾燥状態とした。滴下後30秒後に回転を止めると、見た目乾燥していた。これをクリーンベンチ内に置いた120 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したホットプレート上で1分おき、その後に真空プレスを行なった。

30

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 1.0×10^{-2} Pa以下の真空度にて、1.0 MPaの圧力で、300、10分のプレスを行なった。この真空プレスを行なう前に、フィルム1を使用して、このフィルムを真空プラズマ処理を行った。真空プラズマ処理は平行平板型の電極を使ったRIEモードRFプラズマによる処理で、真空チャンバー内にArガスを導入して、13.54MHzの高周波電力を導入することで処理時間は3分行なった。

40

評価結果などを表9に示す。

【0093】

《実施例2》

無機層をシリコンウェハーにして、レジスト後にエッチング処理することで、100 μm の正方形の窪みを正方形の間隔2mmごとに作った以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表9に示す。平面の面積率は99.75%となる。

【0094】

《実施例3》

50

使用フィルムを5 μm のフィルム3にした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表9に示す。

【0095】

《実施例4》

シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)は、イソプロピルアルコールによって1%に希釈後、ポリイミドフィルム1をこの液に浸漬した。3分浸漬後に、フィルムを取り出し、概略乾かした後に130の熱風乾燥機にて5分更に加熱乾燥させた。その後洗淨し、次に200に加熱したヒーター付きのウエハ用真空吸着盤にて、乾燥済みのSiウエハを真空吸着した後にシランカップリング剤液に浸漬後加熱乾燥させたポリイミドフィルム1を吸着盤上のウエハにローラーにて押さえつけ貼り付けを行い、ウエハ外周形状にポリイミドフィルムを切断した後、真空プレスを行なった。

10

真空プレスは、ロータリーポンプにて真空に引き、 10^{-2} Pa以下の真空度にて、10 MPaの圧力で、300、10分のプレスを行なった。真空プレスを行なう前に、ポリイミド層は、真空プラズマ処理を行った。評価結果などを表10に示す。

【0096】

《実施例5》

シランカップリング剤(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)をN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランにした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表10に示す。

【0097】

20

《実施例6》

使用フィルムをフィルム4とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表10に示す。

【0098】

《実施例7》

使用フィルムをフィルム6とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表11に示す。

【0099】

《実施例8》

使用フィルムをフィルム7にしてA1面を貼付け面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表11に示す。

30

【0100】

《実施例9》

SiウエハをAl₂O₃基板鏡面磨き面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表11に示す。

【0101】

《実施例10》

使用フィルムをフィルム8としてD1面を貼付け面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表12に示す。

【0102】

40

《実施例11》

使用フィルムをフィルム10としてE1面を貼付け面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表12に示す。

【0103】

《実施例12》

使用フィルムをフィルム12とし、ガラス基板をAl₂O₃基板鏡面磨き面とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果などを表12に示す。

【0104】

《実施例13》

使用フィルムをフィルム13とした以外は実施例1と同じようにして実施した。評価結果

50

などを表 13 に示す。

【 0 1 0 5 】

《 実施例 1 4 》

使用フィルムをフィルム 1 4 とした以外は実施例 1 と同じようにして実施した。評価結果などを表 13 に示す。

【 0 1 0 6 】

《 実施例 1 5 》

使用フィルムをフィルム 1 5 とした以外は実施例 1 と同じようにして実施した。S i ウエハを A l ₂ O ₃ 基板鏡面磨き面とした以外は実施例 1 と同じようにして実施した。評価結果などを表 13 に示す。

10

【 0 1 0 7 】

《 実施例 1 6 》

使用フィルムをフィルム 1 6 とし、S i ウエハを A l ₂ O ₃ 基板鏡面磨き面とした以外は実施例 1 と同じようにして実施した。評価結果などを表 1 4 に示す。

【 0 1 0 8 】

【 表 9 】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3
使用フィルム		1	1	3
無機層種		ガラス板	S i ウエハ	ガラス
無機層厚さ	μ m	7 0 0	7 2 5	7 2 5
無機層 CTE	ppm/°C	1. 5	3	3
シランカップリング剤層厚さ	n m	1 5	1 5	4
剥離強度	N / c m	4. 2	3. 1	3. 3

20

【 0 1 0 9 】

【 表 1 0 】

	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6
使用フィルム		1	1	4
無機層種		S i ウエハ	ガラス	S i ウエハ
無機層厚さ	μ m	7 2 5	7 2 5	7 2 5
無機層 CTE	ppm/°C	3	1. 5	3
シランカップリング剤層厚	n m	1 5	1 3	1 2
剥離強度	N / c m	3. 7	2. 6	2. 8

30

40

【 0 1 1 0 】

【表 1 1】

	単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9
使用フィルム		6	7	1
無機層種		ガラス	ガラス	Al_2O_3
無機層厚さ	μm	700	700	330
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}C$	1.5	1.5	7.3
シランカップリング 剤層厚	nm	15	18	16
剥離強度	N/cm	3.7	3.2	2.2

10

【0 1 1 1】

【表 1 2】

	単位	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2
使用フィルム		8	10	12
無機層種		ガラス	ガラス	Al_2O_3
無機層厚さ	μm	700	700	1000
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}C$	1.5	1.5	7.3
シランカップリング 剤層厚	nm	13	15	14
剥離強度	N/cm	3.5	2.8	2.1

20

【0 1 1 2】

【表 1 3】

	単位	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
使用フィルム		13	14	15
無機層種		ガラス	ガラス	Si ウェハー
無機層厚さ	μm	700	700	725
無機層 CTE	ppm/ $^{\circ}C$	1.5	1.5	3
シランカップリング 剤層厚	nm	8	14	9
剥離強度	N/cm	3.7	2.4	3.7

30

40

【0 1 1 3】

【表 1 4】

	単位	実施例 1 6
使用フィルム		1 6
無機層種		ガラス
無機層厚さ	μm	7 0 0
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	1. 5
シランカップリング 剤層厚	nm	1 5
剥離強度	N/cm	3. 1

10

【 0 1 1 4】

《貫通部、回路部作成例 1》

実施例 1 で作成した積層体を作成に使うフィルム 1 を A 4 サイズに切断後にあらかじめ、CO₂レーザーを電流値 1 2 A、周波数 200 H z、ON 時間 24 μs e c、ショット回数 4 回にて、照射して、8 0 μm の穴を開けてから積層体の作成を行なった。貼付け時に特に問題なく、実施例 1 と同様のフィルム貼り付けが実施できた。

20

この後に、開口部を有するステンレス製の枠を被せてスパッタリング装置内の基板ホルダーに固定した。基板ホルダーと、無機層面は密着するように固定する。このため、基板ホルダー内に冷媒を流すことによってフィルムの温度を設定できる。基板温度を 2 に設定した。次いでフィルム表面のプラズマ処理を行った。プラズマ処理条件はアルゴンガス中で、周波数 1 3 . 5 6 M H z、出力 2 0 0 W、ガス圧 $1 \times 1 0^{-3}$ T o r r の条件であり、処理時の温度は 2 、処理時間は 2 分間であった。次いで、周波数 1 3 . 5 6 M H z、出力 4 5 0 W、ガス圧 $3 \times 1 0^{-3}$ T o r r の条件、ニッケル - クロム (クロム 1 0 質量%) 合金のターゲットを用い、アルゴン雰囲気下にて DC マグネトロンスパッタリング法により、1 n m / 秒のレートで厚さ 7 n m のニッケル - クロム合金被膜 (下地層) を形成し、次いで、基板の温度を 2 に設定するよう、基板のスパッタ面の裏面を 2 に温度

30

コントロールした冷媒を中に流した、基板ホルダーの SUS プレートと接する状態でスパッタリングを行った。1 0 n m / 秒のレートで銅を蒸着し、厚さ 0 . 2 5 μm の銅薄膜を形成させた。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムを得た。銅および Ni Cr 層の厚さは蛍光 X 線法によって確認した。各フィルムからの下地金属薄膜形成フィルムを Cu 製の枠に固定し、硫酸銅めっき浴をもちいて、表記載厚さの厚付銅層を形成した。電解めっき条件は電解めっき液 (硫酸銅 8 0 g / l、硫酸 2 1 0 g / l、H C l、光沢剤少量) に浸漬、電気を 1 . 5 A d m² 流した。これにより厚さ 4 μm の厚付け銅メッキ層 (厚付け層) を形成し引き続き 1 2 0 で 1 0 分間熱処理乾燥し、金属化ポリイミドフィルム・ガラス積層体を得た。

40

得られた金属化ポリイミドフィルム・ガラス積層体を使用し、フォトレジスト : F R - 2 0 0、シプレー社製を塗布・乾燥後にガラスフォトマスクで密着露光し、さらに 1 . 2 質量% K O H 水溶液にて現像した。次に、H C l と過酸化水素を含む塩化第二銅のエッチングラインで、4 0 、2 k g f / c m² のスプレー圧でエッチングし、ライン / スペース = 1 0 0 μm / 1 0 0 μm のライン列ををテストパターンとして形成後、0 . 5 μm 厚に無電解スズメッキを行った。その後、1 2 5 、1 時間のアニール処理を行った。光学顕微鏡で観察して、だれ、パターン残りの無い良好なパターンが得られた。

【 0 1 1 5】

《貫通部作成例 2》

実施例 1 で作成した積層体に、CO₂レーザーを電流値 1 2 A、周波数 200 H z、ON 時間 24 μs e c、ショット回数 4 回にて、照射して、8 0 μm の穴を開けてから積層体の

50

作成を行なった。フィルム部のみ穴が開いた、積層体が作成できた。

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

【0116】

《Si 薄膜作成例》

真空プラズマ CVD 装置中に、実施例 1 で作成した積層体 100 mm X 100 mm のものを導入し、基板温度 170 °C にして反応ガスを SiH₄ を 42 sccm に対して、H₂ を 14 sccm 導入して、真空プラズマ CVD 装置中の圧力を 0.15 Torr として、放電を行ない、イントリンシック Si 薄膜 500 nm 厚を作成した。薄膜を、大気中に取り出して、ガラスから剥がしても、反り、剥がれのない薄膜を得られていた。

10

同様にして、実施例 2 から 8 についても Si 薄膜を作製した。薄膜を、大気中に取り出しても、ガラスから剥がしても、反り、剥がれのない薄膜を得られていた。

これら、実施例 1 から 8 で作成した積層体を使った Si 薄膜付き積層体を N₂ 雰囲気加熱炉にいれ、400 °C 1 時間後に除冷して取り出しても、反り、剥がれは生じていなかった。このことから、太陽電池薄膜、薄膜トランジスタ薄膜、薄膜センサー、論理回路、を作成するために反りの生じ積層体であると考えられる。

【0117】

《比較例 1》

真空プレスを行なう前に、使用フィルムは、真空プラズマ処理を行わない以外は、実施例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 15 に示す。

20

【0118】

《比較例 2》

真空プレスを行なう前に、シランカップリング剤を Si ウエハ層に使わない以外は実施例 1 と同じにした。評価結果などを表 15 に示す。

【0119】

《比較例 3》

無機層を Si ウエハにされた以外は比較例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 15 に示す。

【0120】

《比較例 4》

使用するフィルムをフィルム 2 にした以外は比較例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 15 に示す。

30

【0121】

《比較例 5》

使用するフィルムをフィルム 5 にした以外は比較例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 16 に示す。

【0122】

《比較例 6》

使用フィルムをフィルム 7 にして A 2 面を貼付け面とした以外は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 16 に示す。

40

【0123】

《比較例 7》

使用フィルムをフィルム 8 にして D 2 面を貼付け面とした以外は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 16 に示す。

【0124】

《比較例 8》

使用するフィルムをフィルム 9 にした以外は比較例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 16 に示す。

【0125】

50

《比較例 9》

使用フィルムをフィルム 10 にして E 2 面を貼付け面とした以外は実施例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 17 に示す。

【0126】

《比較例 10》

使用するフィルムをフィルム 11 にした以外は比較例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 17 に示す。

【0127】

《比較例 11》

使用するフィルムをフィルム 16 にした以外は比較例 1 と同様にして実施した。評価結果などを表 17 に示す。

【0128】

【表 15】

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
使用フィルム		1	1	1	2
無機層種		ガラス	ガラス	Si ウェハ	ガラス
無機層厚さ	μm	700	700	725	700
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	3.0	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	0.05	0.04	0.02	0.1

10

20

【0129】

【表 16】

	単位	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
使用フィルム		5	7	8	9
無機層種		ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
無機層厚さ	μm	700	700	700	700
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	15	15
剥離強度	N/cm	0.03	0.15	0.20	0.08

30

40

【0130】

【表 17】

	単位	比較例 9	比較例 10	比較例 11
使用フィルム		10	11	16
無機層種		ガラス	ガラス	Siウエハ
無機層厚さ	μm	700	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	1.5	1.5	3.0
シランカップリング剤層厚	nm	15	15	15
剥離強度	N/cm	0.05	0.04	0.02

10

【産業上の利用可能性】

【0131】

本発明のガラス板、セラミック板、シリコンウエハ、金属から選ばれた一種の無機層の一面と、芳香族テトラカルボン酸類と芳香族ジアミン類との反応によって得られる線膨張係数が（フィルムの長さ方向と幅方向でいずれも） $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ~ $+4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であるポリイミドフィルム的一面とが、接着剤層を介することなく貼り合わされた積層体であって、積層体のフィルムと無機層との180度剥離強度が $1.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $5\text{N}/\text{cm}$ 以下であり、ポリイミドフィルムの貼り合わされた面が表面粗さ、P-V値で 15nm 以下である積層体は、極小薄のデバイス構造体などに有効に使用でき、さらに必要に応じてこの無機基板を剥がすこともスムーズにでき、極薄の絶縁性、耐熱性、寸法安定性に優れたポリイミドフィルム上に、精度よく回路やデバイス形成ができ、それ故に、アモルファスSi薄膜太陽電池、SeやCIGS系化合物半導体薄膜太陽電池基板およびこれらを使った太陽電池、また、薄型化が進む単結晶および多結晶Siによる太陽電池にポリイミドフィルムを貼ることによる補強基板としての利用、アモルファスシリコンや低温ポリシリコンによる薄膜トランジスターにより駆動および、その他の演算を行なう表示デバイス基板、およびこれらを利用した表示デバイス、上記を更に、無機基板から剥がすことによる、ポリイミド単体化した太陽電池や、表示デバイス。これらへの金属放熱板付き基板として放熱機能を付け加えたもの、金属補強基板による耐久性、耐衝撃性向上した、太陽電池や、表示デバイス。ガラス基板利用の表示素子への付加基板およびこれらの回路上に薄膜デバイス、薄膜センサー、電子素子を付け加えることで出来る複合デバイスなどに有効に使用できる。

20

30

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

【符号の説明】

【0132】

(図1)

- 1：高分子フィルム
- 2：シランカップリング剤層
- 3：無機層

(図2)

- 1：高分子フィルム
- 2：シランカップリング剤層
- 3：無機層

(図3)

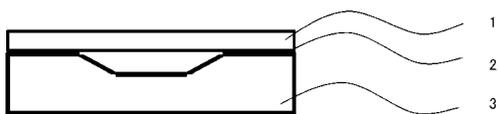
- 3：無機層

40

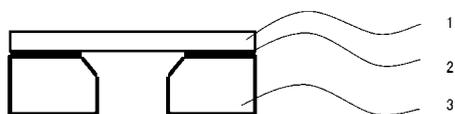
50

4 : 無機層平面部

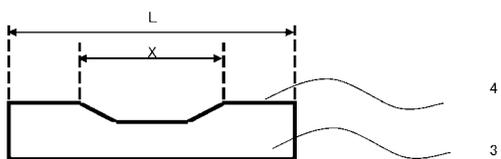
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 31/04 (2014.01) H 0 1 L 31/04 M

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開2011-184682(JP,A)
国際公開第03/009557(WO,A1)
特開2007-076231(JP,A)
特開2010-024389(JP,A)
特開2004-338393(JP,A)
特開平11-029645(JP,A)
特開2009-267056(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 J 5 / 1 8
H 0 1 L 3 1 / 0 4
H 0 1 L 3 1 / 0 6
H 0 5 K 1 / 0 3