



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103502005 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201280018634. 9

代理人 蒋亭

(22) 申请日 2012. 04. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011-091040 2011. 04. 15 JP

2011-239766 2011. 10. 31 JP

B32B 27/34(2006. 01)

B29C 65/02(2006. 01)

B29K 79/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 15

(56) 对比文件

CN 101550240 A, 2009. 10. 07,

WO 2010071145 A1, 2010. 06. 24,

CN 101274992 A, 2008. 10. 01,

JP 2011011455 A, 2011. 01. 20,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/060020 2012. 04. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/141248 JA 2012. 10. 18

审查员 聂萍萍

(73) 专利权人 东洋纺株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 奥山哲雄 应矢量之 土屋俊之

渡边直树 前田乡司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

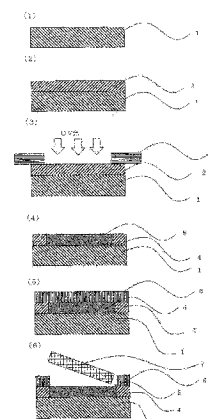
权利要求书1页 说明书40页 附图7页

(54) 发明名称

层叠体、其制造方法及使用其的器件结构体的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种层叠体,其是作为用于层叠各种器件的基材的聚酰亚胺膜与支撑体的层叠体,该层叠体即使在器件制作时的高温工艺中也不会剥离,并且在聚酰亚胺膜上制作器件后能够容易地将聚酰亚胺膜从支撑体剥离。本发明的层叠体的制造方法是至少由支撑体(1)和聚酰亚胺膜(6)构成的层叠体的制造方法,作为上述聚酰亚胺膜(6),使用至少对与上述支撑体(1)相对的面实施了等离子体处理的膜,对上述支撑体(1)和上述聚酰亚胺膜(6)的相对的面中的至少一面实施偶联剂处理而形成偶联处理层(2),接着,对偶联处理层(2)的一部分实施钝化处理而形成规定的图案后,将上述支撑体(1)与上述聚酰亚胺膜(6)重叠并进行加压加热处理。



CN 103502005 B

1. 一种层叠体的制造方法,其特征在于,其是至少由支撑体和聚酰亚胺膜构成的层叠体的制造方法,

作为所述聚酰亚胺膜,使用至少对与所述支撑体相对的面实施了等离子体处理的膜,对所述支撑体和所述聚酰亚胺膜的相对的面中的至少一面实施偶联剂处理而形成偶联处理层,接着,对偶联处理层的一部分实施钝化处理而形成规定的图案后,将所述支撑体与所述聚酰亚胺膜重叠并进行加压加热处理。

2. 根据权利要求1所述的层叠体的制造方法,其中,作为所述钝化处理,进行选自自由喷砂处理、真空等离子体处理、大气压等离子体处理、电晕处理、活性放射线照射处理、活性气体处理及药液处理组成的组中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的层叠体的制造方法,其中,作为所述钝化处理,至少进行UV照射处理。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述加压加热处理使用辊来进行。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述加压加热处理在真空下进行。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,所述加压加热处理分离成加压工艺和加热工艺来进行,在低于120℃的温度下加压后,以低压或常压在120℃以上的温度下进行加热。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,作为所述聚酰亚胺膜,使用在所述等离子体处理后实施了酸处理的膜。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,作为所述聚酰亚胺膜,使用通过二胺类与四羧酸类的反应而得到的膜,所述二胺类包含具有苯并噁唑结构的芳香族二胺。

9. 一种层叠体,其特征在于,其是隔着偶联处理层将支撑体和聚酰亚胺膜层叠而成的层叠体,该层叠体具有所述支撑体与所述聚酰亚胺膜之间的剥离强度不同的良好粘接部分和易剥离部分,该良好粘接部分与该易剥离部分形成规定的图案。

10. 根据权利要求9所述的层叠体,其中,所述易剥离部分中的支撑体与聚酰亚胺膜之间的180度剥离强度为所述良好粘接部分中的支撑体与聚酰亚胺膜之间的180度剥离强度的1/2以下。

11. 根据权利要求9或10所述的层叠体,其中,所述聚酰亚胺膜是通过二胺类与四羧酸类的反应而得到的膜,所述二胺类包含具有苯并噁唑结构的芳香族二胺。

12. 一种器件结构体的制造方法,其特征在于,其是制造在聚酰亚胺膜上形成器件而成的结构体的方法,该方法使用具有支撑体和聚酰亚胺膜的权利要求9~11中任一项所述的层叠体,且在该层叠体的聚酰亚胺膜上形成器件后,对所述层叠体的易剥离部分的聚酰亚胺膜设置切口,从而将该聚酰亚胺膜从所述支撑体剥离。

层叠体、其制造方法及使用其的器件结构体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由聚酰亚胺膜和由无机物形成的支撑体（以下有时也简称为“支撑体”）构成的层叠体的制造方法。详细而言，本发明涉及制造将聚酰亚胺膜一时地乃至半永久地贴合到作为支撑体的无机基板上而成的层叠体的方法，所述层叠体在将半导体元件、MEMS 元件、显示器元件等包含薄膜且需要微细加工的器件形成于聚酰亚胺膜表面时是有用的。进一步详细而言，本发明所述的层叠体是由耐热性和绝缘性优异的较薄的聚酰亚胺膜、和由具有与该聚酰亚胺膜大致相同程度的线膨胀系数的无机物（例如选自玻璃板、陶瓷板、硅片、金属板中的一种物质）形成的支撑体的层叠体，其为能够装配（mount）精细电路且尺寸稳定性、耐热性和绝缘性优异的层叠体。因而，本发明涉及这样的层叠体、其制造方法、及利用该层叠体的器件结构体的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来，以半导体元件、MEMS 元件、显示器元件等功能元件的轻量化、小型 / 薄型化、挠性（flexibility）化为目的，正在活跃地进行在分子膜上形成这些元件的技术开发。例如，作为信息通信设备（广播设备、无线移动设备、便携通信设备等）、雷达、高速信息处理装置等之类的电子部件的基材的材料，以往，使用具有耐热性且也能够应对信息通信设备的信号带域的高频化（达到 GHz 带）的陶瓷，但陶瓷由于不具挠性且也难以薄型化，所以存在能够应用的领域受到限制的缺点。

[0003] 在将半导体元件、MEMS 元件、显示器元件等功能元件形成于高分子膜表面时，通过利用高分子膜的特性即挠性的所谓卷对卷工艺（Roll-to-Roll Process / R2R）进行加工被认为是理想的。然而，在半导体产业、MEMS 产业、显示器产业界，迄今为止构建了以晶片基体或玻璃基板基体等刚性的平面基板为对象的工艺技术。因此，作为现实的选择，考虑将高分子膜贴合到例如由玻璃板、陶瓷板、硅片、金属板等无机物形成的刚性的支撑体上，并在形成所期望的元件后将其从支撑体剥离，由此能够利用现有基础设施得到形成于高分子膜上的功能元件。

[0004] 以往，由无机物形成的支撑体上的高分子膜的贴合广泛使用粘合剂或粘接剂来进行（专利文献 1）。然而，在将高分子膜和由无机物形成的支撑体贴合而成的层叠体上形成所期望的功能元件时，对该层叠体要求在进行功能元件的形成的方面没有障碍的水平的表面平滑性、尺寸稳定性、清洁性、对工艺温度的耐性、对微细加工中使用的药液的耐性等。特别是在多晶硅或氧化物半导体等功能元件的形成中需要在 200 ~ 500℃ 左右的温度区域下的工艺。例如在低温多晶硅薄膜晶体管的制作中，有时为了脱氢化而需要 450℃、2 小时左右的加热处理，在氢化非晶硅薄膜的制作中，有可能对膜施加 200℃ ~ 300℃ 左右的温度。像这样在功能元件的形成温度较高的情况下，自然需要使高分子膜具有耐热性，高分子膜与支撑体的接合面（即贴合用的粘接剂或粘合剂）必须耐受该加工温度。然而，由于以往的贴合用的粘接剂或粘合剂不具有充分的耐热性，所以现状是不能应用在功能元件的形成温度高的情况下。

[0005] 此外,在半导体薄膜中,将线膨胀系数非常小、为 3ppm / °C 左右的 Si 的薄膜形成于高分子膜上时,若膜与薄膜之间的线膨胀系数之差较大,则还存在以下问题:在薄膜中积存应力而成为导致性能的劣化、翘曲乃至剥离的原因。尤其在薄膜形成工艺中施加高温时,则在温度变化期间由膜与薄膜之间的线膨胀系数之差而导致应力变大。

[0006] 作为对由无机物形成的支撑体贴合的高分子膜,从耐热性的观点出发,不适合采用熔点低的膜,例如使用由聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚四氟乙烯形成的高分子膜、玻璃纤维强化环氧树脂等。特别是由聚酰亚胺形成的膜具有以下优点:耐热性优异、并且由于强韧而能够薄膜化。然而,对于聚酰亚胺膜而言,由于一般线膨胀系数大且因温度变化产生的尺寸变化显著,所以存在难以应用于具有微细布线的电路的制造等问题,能够使用的领域受到限制。由此尚未得到使用对于用作具备耐热性、高机械物性、挠性的基材而言充分物性的聚酰亚胺膜的器件。

[0007] 作为提高了拉伸弹性模量的聚酰亚胺膜,提出了由在主链上具有苯并噁唑环的聚酰亚胺形成的聚酰亚胺苯并噁唑膜(专利文献 2)。此外,还提出了以该聚酰亚胺苯并噁唑膜作为电介质层的印刷布线板(专利文献 3、专利文献 4)。但是,这些由主链上具有苯并噁唑环的聚酰亚胺形成的聚酰亚胺苯并噁唑膜虽然拉伸断裂强度、拉伸弹性模量得到改良且线膨胀系数处于能令人满意的范围,但是其优异机械物性的另一面,还具有越薄越难以处理、机械特性和力学特性不充分等课题。

[0008] 此外,还正在进行在这些聚酰亚胺膜上设置热塑性树脂等粘接剂层来设置其它结构增强物的尝试。但是,根据该尝试,即使在刚性改良的方面能够令人满意,作为粘接剂层的热塑性树脂等的耐热性的低下也具有浪费聚酰亚胺膜难得的耐热性的倾向。并且热塑性树脂由于一般线膨胀系数大、且减薄该层时存在限度,所以具有对实施加热时的尺寸稳定性也造成不良影响的倾向。

[0009] 另一方面,作为使用树脂基板的具有柔软性的显示装置,公开了进行以下工序来制作的上述使用树脂基板的具有柔软性的显示装置,所述工序包括:在固定基板上隔着作为剥离层的非晶硅膜而形成树脂基板的工序;在上述树脂基板上至少形成 TFT 元件的工序;以及通过对上述非晶硅膜照射激光,从而在上述非晶硅膜中将上述树脂基板从上述固定基板剥离的工序(专利文献 5)。但是,在剥离时需要粘接剂层使用激光照射或蚀刻方法,工序变得繁杂且成本变高。

[0010] 另外,已知利用 UV 照射将高分子膜彼此粘接,并公开了此时使用偶联剂是有效的(专利文献 6)。但是,该技术只涉及高分子膜彼此的粘接,并非通过 UV 光照射进行偶联剂自身的粘接剥离力的控制。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1:日本特开 2008-159935 号公报

[0014] 专利文献 2:日本特开平 06-056992 号公报

[0015] 专利文献 3:日本特表平 11-504369 号公报

[0016] 专利文献 4:日本特表平 11-505184 号公报

[0017] 专利文献 5:日本特开 2009-260387 号公报

[0018] 专利文献 6:日本特开 2008-19348 号公报

发明内容

[0019] 发明所要解决的课题

[0020] 本发明是着眼于上述情形而开发的,其目的在于提供一种层叠体,其是用于作为用于层叠各种器件的基材的聚酰亚胺膜与支撑体的层叠体,该层叠体即使在器件制作时的高温工艺中也不会剥离,并且在聚酰亚胺膜上制作器件后能够容易地将聚酰亚胺膜从支撑体剥离。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,若通过对支撑体和聚酰亚胺膜的相对的面中的至少一面实施偶联剂处理而形成偶联处理层,从而能够进行两者的粘接;并且通过在其后对偶联处理层的一部分进行钝化而形成规定的图案,从而使其存在剥离强度不同的良好粘接部分和易剥离部分,则在良好粘接部分中体现出即使在器件制作时的高温工艺中也不会剥离的充分的剥离强度,并在器件制作后对易剥离部分设置切口,从而能够将带器件的聚酰亚胺膜从支撑体容易地剥离,从而完成本发明。

[0023] 即本发明包含以下技术方案。

[0024] 1) 一种层叠体的制造方法,其特征在于,其是至少由支撑体和聚酰亚胺膜构成的层叠体的制造方法,作为上述聚酰亚胺膜,使用至少对与上述支撑体相对的面实施了等离子体处理的膜,对上述支撑体和上述聚酰亚胺膜的相对的面中的至少一面实施偶联剂处理而形成偶联处理层,接着,对偶联处理层的一部分实施钝化处理而形成规定的图案后,将上述支撑体与上述聚酰亚胺膜重叠并进行加压加热处理。

[0025] 2) 根据上述 1) 所述的层叠体的制造方法,其中,作为上述钝化处理,进行选自自由喷砂处理、真空等离子体处理、大气压等离子体处理、电晕处理、活性放射线照射处理、活性气体处理及药液处理组成的组中的至少 1 种。

[0026] 3) 根据上述 2) 所述的层叠体的制造方法,其中,作为上述钝化处理,至少进行 UV 照射处理。

[0027] 4) 根据上述 1) ~ 3) 中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,上述加压加热处理使用辊来进行。

[0028] 5) 根据上述 1) ~ 4) 中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,上述加压加热处理在真空下进行。

[0029] 6) 根据上述 1) ~ 5) 中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,上述加压加热处理分离成加压工艺和加热工艺来进行,在低于 120℃ 的温度下加压后,以低压或常压在 120℃ 以上的温度下进行加热。

[0030] 7) 根据上述 1) ~ 6) 中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,作为上述聚酰亚胺膜,使用在上述等离子体处理后实施了酸处理的膜。

[0031] 8) 根据上述 1) ~ 7) 中任一项所述的层叠体的制造方法,其中,作为上述聚酰亚胺膜,使用通过二胺类与四羧酸类的反应而得到的膜,所述二胺类包含具有苯并噁唑结构的芳香族二胺。

[0032] 9) 一种层叠体,其特征在于,其是隔着偶联处理层将支撑体和聚酰亚胺膜层叠而成的层叠体,该层叠体具有上述支撑体与上述聚酰亚胺膜之间的剥离强度不同的良好粘接

部分和易剥离部分,该良好粘接部分与该易剥离部分形成规定的图案。

[0033] 10) 根据上述 9) 所述的层叠体,其中,上述易剥离部分中的支撑体与聚酰亚胺膜之间的 180 度剥离强度为上述良好粘接部分中的支撑体与聚酰亚胺膜之间的 180 度剥离强度的 $1/2$ 以下。

[0034] 11) 根据上述 9) 或 10) 所述的层叠体,其中,上述聚酰亚胺膜是通过二胺类与四羧酸类的反应而得到的膜,所述二胺类包含具有苯并噁唑结构的芳香族二胺。

[0035] 12) 一种器件结构体的制造方法,其特征在于,其是制造在聚酰亚胺膜上形成器件而成的结构体的方法,该方法使用具有支撑体和聚酰亚胺膜的上述 9) ~ 11) 中任一项所述的层叠体,且在该层叠体的聚酰亚胺膜上形成器件后,对上述层叠体的易剥离部分的聚酰亚胺膜设置切口,从而将该聚酰亚胺膜从上述支撑体剥离。

[0036] 发明效果

[0037] 通过本发明的制造方法得到的层叠体是未借助粘接剂层将支撑体(玻璃板、陶瓷板、硅片、金属等)的一面和聚酰亚胺膜的一面贴合而成的层叠体,由于根据预先决定的图案分成支撑体与聚酰亚胺膜的粘接剥离强度不同的良好粘接部分和易剥离部分,所以通过在聚酰亚胺膜上制作器件后对易剥离部分的聚酰亚胺膜设置切口来进行剥离,从而能够容易地得到带器件的聚酰亚胺膜。

[0038] 根据本发明,能够在绝缘性且兼备挠性、耐热性的较薄的聚酰亚胺膜上形成电路等。进而在搭载电子部件而制作电子器件时,即使是较薄的聚酰亚胺膜,也能够通过层叠并固定在尺寸稳定性优异的支撑体上而进行精密的定位,从而能够多层地进行薄膜制作、电路形成等。并且本发明的层叠体即使在工艺中加热也不会剥离,在器件制作后根据需要从该支撑体剥离时,也能够顺利地实施聚酰亚胺膜与支撑体的剥离。进而本发明的层叠体由于是具有在工艺过程中不会发生剥离的剥离强度的层叠体,所以能够直接使用以往的电子器件制作工艺。尤其在聚酰亚胺膜上制作器件时,从聚酰亚胺膜的表面特性来看,密接性优异、平滑性也优异,因此能够稳定且精度良好地进行器件制作。由此,本发明的层叠体对于在绝缘性且兼备挠性、耐热性的较薄的聚酰亚胺膜上形成有电路等的电子器件制作等极其有意义。

[0039] 根据本发明,也可以对聚酰亚胺膜未加工卷材施加等离子体处理和酸处理。该部分的工序能够实现卷对卷的工序化,能够有效地处理。特别是进行至等离子体处理的聚酰亚胺膜卷具有润滑材料,所以作为卷的处理性与等离子体处理前相同。对于酸处理后的卷输送,通过对与进行酸处理的面相反侧的面赋予带粘合剂的保护膜,从而使卷输送变得容易。由于与进行酸处理的面相反侧的面成为进行器件制作等的面,所以为了防止划伤等有时也赋予保护膜,因此不会造成工序的增加,并且通过使该保护膜中具有润滑材料,从而使卷输送也可以完全没有问题地进行。此外,作为与其不同的工序构成,也可以以卷进行等离子体处理后,制成切片再进行酸处理,所以也能够进行简便的实施。使其成为生产率优异的处理,这在实施中很有意义。

[0040] 由于本发明的层叠体被由耐热性的无机物形成的支撑体支撑,所以在电路布线制作及半导体形成时,能够进行精密的定位而多层地进行膜制作、电路形成等,该层叠体即使在半导体制作时的高温工艺中也可没有剥离地进行膜堆积等。此外,由于该层叠体在附加半导体后只剥离图案的易剥离部分时能够容易地剥离,所以不会破坏所制作的半导体。而

且,通过将附加电路的层叠体及形成有半导体元件的附加半导体的层叠体中使用的聚酰亚胺膜层叠体剥离,从而能够提供带附加电路的器件的聚酰亚胺膜及带形成有半导体元件的附加有半导体的器件的聚酰亚胺膜。

[0041] 当通过在制作电路布线时进行精密的定位而多层地进行膜制作、电路形成等时,若单独将尺寸稳定性差且形状变化大的聚酰亚胺膜作为基板,则用于器件制作的定位变得困难。与此相对,在固定于尺寸稳定性优异的坚固的支撑体上、且在器件制作后将聚酰亚胺膜从坚固的支撑体剥离的本发明的方法中,用于器件制作的定位较为容易,可以直接使用以往电子器件制作工艺,并且能够稳定且精度良好地进行聚酰亚胺膜上的器件制作。本发明的层叠体是对于高温下进行电路形成等的情况或精细的电路形成特别有意义的层叠体。

[0042] 此外,利用单晶 Si 及多晶 Si 的太阳能电池等在推进薄型化的过程中,容易开裂,工艺中的处理、以及完成后的耐久性存在问题,但通过如本发明那样将作为基板的聚酰亚胺膜制成与支撑体的层叠体,从而也能够消除这些问题。此外,由于此时存在容易剥离的部分,所以可制作还能够提取电极的增强基板。

[0043] 此外,例如,在使用晶片作为支撑体并在该晶片上涂布聚酰亚胺清漆,之后将其剥离而进行聚酰亚胺膜化的情况下,存在以下问题:由于在晶片上形成同心圆状的膜厚分布或聚酰亚胺膜的表面和背面的结构的不同,所以成为在剥离时出现翘曲的聚酰亚胺膜;或者由于聚酰亚胺膜与晶片的粘接强度过强、且聚酰亚胺膜较脆,所以从支撑体上的剥离自身伴有困难,在剥离时经常损伤膜。与此相对,在如本发明那样粘贴另外制作的膜的情况下,相对于晶片或玻璃等支撑体而言较窄的面积中的膜厚同一性极高,可以先制作电路后进行贴附,也可以在贴附后制作电路,适合于电路制作。

附图说明

[0044] 图 1 是表示本发明的层叠体的制造方法的一个实施方式的示意图。

[0045] 图 2 是表示本发明的器件结构体的制造方法的一个实施方式的示意图。

[0046] 图 3 是表示图案例的示意图。

[0047] 图 4 是表示陷坑 (crater) 部的 AFM 图像。

[0048] 图 5 是图 4 所示的陷坑部的直线部分的剖面 AFM 图像。

[0049] 图 6 是包含陷坑部的 AFM 图像 (10 μm 见方)。

[0050] 图 7 是用于说明陷坑部的直径的测定方法的说明图。

[0051] 图 8 是用于说明陷坑数的测定方法的说明图。

具体实施方式

[0052] (层叠体的制造方法)

[0053] 本发明的层叠体的制造方法是至少使用支撑体和聚酰亚胺膜制造由它们构成的层叠体的方法。

[0054] <支撑体>

[0055] 本发明中的支撑体只要是由无机物形成且可以作为基板使用的板状物即可,例如,可列举出玻璃板、陶瓷板、硅片、以金属等为主体的板状物、及作为这些玻璃板、陶瓷板、

硅片、金属的复合体的将这些物质层叠而成的板状物、使这些物质分散而得的板状物、含有这些物质的纤维的板状物等。

[0056] 作为上述玻璃板,包含石英玻璃、高硅酸玻璃(96%二氧化硅)、钠钙玻璃、铅玻璃、铝硼硅酸玻璃、硼硅酸玻璃(Pyrex(注册商标))、硼硅酸玻璃(无碱)、硼硅酸玻璃(微片(microsheet))、铝硅酸盐玻璃等。其中,优选线膨胀系数为5ppm/°C以下的玻璃,若为市售品,则优选作为液晶用玻璃的康宁公司制的“Corning 7059”或“Corning 1737”、“EAGLE”、旭硝子公司制的“AN100”、日本电气硝子公司制的“OA10”、SCHOTT公司制的“AF32”等。

[0057] 作为上述陶瓷板,包含 Al_2O_3 、莫来石(Mullite)、AlN、SiC、 Si_3N_4 、BN、结晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、锂辉石(Spodumene)、 $\text{Pb-BSG+CaZrO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、结晶玻璃+ Al_2O_3 、结晶Ca-BSG、BSG+石英、BSG+石英、 $\text{BSG+Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb+BSG+Al}_2\text{O}_3$ 、玻璃-陶瓷、微晶玻璃材料(Zerodur material)等基板用陶瓷;TiO₂、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、氧化铝、MgO、滑石、 BaTi_4O_9 、 BaTiO_3 、 $\text{BaTi}_4+\text{CaZrO}_3$ 、 BaSrCaZrTiO_3 、 Ba(TiZr)O_3 、PMN-PT或PFN-PFN等电容器材料; PbNb_2O_6 、 $\text{Pb}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 、PZT、0.855PZT-95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZT等压电材料。

[0058] 作为上述硅片,包括所有的掺杂成n型或p型的硅片、本征(intrinsic)硅片等,此外,还包括在硅片的表面堆积有氧化硅层或各种薄膜的硅片,除了硅片以外,还经常使用锗、硅-锗、镓-砷、铝-镓-镉、氮-磷-砷-锑。进而,还包括InP(砷磷)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化锌)或CdTe(碲化镉)、ZnSe(硒化锌)等通用的半导体晶片。

[0059] 作为上述金属,包括W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au之类的单一元素金属、镍铬铁耐热耐蚀合金(Inconel)、蒙乃尔合金(Monel)、镍铬系耐热合金(Nimonic)、碳铜、Fe-Ni系因瓦合金(Invar alloy)、超级因瓦合金之类的合金等。此外,还包括在这些金属上附加其它的金属层、陶瓷层而成的多层金属板。此时,若与附加层的整体的CTE低,则在主金属层也可以使用Cu、Al等。作为用作附加金属层的金属,只要是与聚酰亚胺膜的密接性牢固的金属、具有不扩散、耐化学药品性或耐热性良好等特性的金属,就没有限定,作为优选的实例,可列举出铬、镍、TiN、含有Mo的Cu。

[0060] 优选使上述支撑体的平面部分足够平坦。具体而言,表面粗糙度的P-V值为50nm以下,更优选为20nm以下,进一步优选为5nm以下。若比其粗糙,则有可能使聚酰亚胺膜与支撑体的剥离强度变得不充分。

[0061] <聚酰亚胺膜>

[0062] 通常聚酰亚胺膜通过如下方式获得,即,将在溶剂中至少使二胺类与四羧酸类反应所得到的聚酰胺酸溶液(也称为“聚酰亚胺前体溶液”)涂布到聚酰亚胺膜制作用支撑体上并干燥而形成生坯膜(green film)(也称为“前体膜”或“聚酰胺酸膜”),进一步在聚酰亚胺膜制作用支撑体上或者以从该支撑体剥离的状态对生坯膜进行高温热处理而进行脱水闭环反应,由此得到聚酰亚胺膜。另外,这里所说的聚酰亚胺膜制作用支撑体与作为本发明的层叠体的构成构件的上述“支撑体”不同。

[0063] 作为构成聚酰胺酸的二胺类,没有特别限制,可以使用聚酰亚胺合成中通常使用的芳香族二胺类、脂肪族二胺类、脂环式二胺类等。从耐热性的观点出发,优选芳香族二胺类,进而更优选具有苯并噁唑结构的芳香族二胺。若使用具有苯并噁唑结构的芳香族二胺,

则能够体现较高的耐热性、以及高弹性模量、低热收缩性、低线膨胀系数。二胺类可以单独使用,也可以将两种以上并用。

[0064] 具有苯并噁唑结构的芳香族二胺没有特别限定,可列举出例如 5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑、5-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑、2,2'-对亚苯基双(5-氨基苯并噁唑)、2,2'-对亚苯基双(6-氨基苯并噁唑)、1-(5-氨基苯并噁唑并)-4-(6-氨基苯并噁唑并)苯、2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑、2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑、2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑、2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑、2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双噁唑、2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双噁唑等。

[0065] 其中,从合成的容易性的观点出发,优选氨基(氨基苯基)苯并噁唑的各异构体,更优选 5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑。在此,“各异构体”是指氨基(氨基苯基)苯并噁唑具有的 2 个氨基的键合位置不同的物质。例如,上述 5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑、6-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑、5-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑和 6-氨基-2-(间氨基苯基)苯并噁唑相当于异构体。

[0066] 在二胺类含有具有苯并噁唑结构的芳香族二胺时,其使用量优选为全部二胺类的 70 摩尔%以上,更优选为 75 摩尔%以上。

[0067] 作为二胺类,除了上述的具有苯并噁唑结构的二胺以外,也可以使用下述例示的其它二胺。作为其它二胺,可列举出例如 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、联苯胺、1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间氨基苄胺、对氨基苄胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯基亚砜、3,4'-二氨基二苯基亚砜、4,4'-二氨基二苯基亚砜、3,3'-二氨基二苯基砜、3,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基甲酮、3,4'-二氨基二苯基甲酮、4,4'-二氨基二苯基甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基

基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]亚砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4'-双[(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砜、4,4'-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯基醚、4,4'-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砜、双[4-{4-(4-氨基苯氧基)苯氧基}苯基]砜、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-三氟甲基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氟苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-甲基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氰基苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-联苯氧基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,3-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、1,4-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰基)苯、2,6-双[4-(4-氨基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]苯甲腈、及上述芳香族二胺的芳香环上的氢原子的一部分或全部被卤素原子、碳原子数为1~3的烷基或烷氧基、氰基、或者碳原子数为1~3的卤代烷基或卤代烷氧基取代的芳香族二胺等,其中,碳原子数为1~3的卤代烷基或卤代烷氧基是它们当中的烷基或烷氧基的氢原子的一部分或全部被卤素原子取代而得的。此外,也可以使用4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基环己基胺)等脂环式二胺。

[0068] 在使用其它二胺时,其使用量优选为全部二胺类的30摩尔%以下,更优选为25摩尔%以下。

[0069] 作为构成聚酰胺酸的四羧酸类,没有特别限制,可以使用聚酰亚胺合成中通常使用的芳香族四羧酸类、脂肪族四羧酸类、脂环族四羧酸类、或它们的酸酐等。其中,优选芳香族四羧酸酐类、脂环族四羧酸酐类,更优选芳香族四羧酸酐类。在它们为酸酐时,分子内的酐结构可以是1个,也可以是2个,但优选具有2个酐结构的物质(二酐)。四羧酸类可以单独使用,也可以将两种以上并用。

[0070] 作为脂环族四羧酸酐,可列举出例如环丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸

二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐等。

[0071] 作为芳香族四羧酸酐类,没有特别限定,但优选为具有苯均四酸残基、即来自苯均四酸的结构物质。作为这样的芳香族四羧酸,可列举出例如苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-氧二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙酸二酐等。

[0072] 聚酰胺酸特别优选由下述组合的二胺类和四羧酸类构成。

[0073] A. 具有苯均四酸残基的芳香族四羧酸与具有苯并噁唑结构的芳香族二胺的组合。

[0074] B. 具有苯二胺骨架的芳香族二胺与具有联苯四羧酸骨架的芳香族四羧酸的组合。

[0075] 此外,聚酰胺酸除了上述的二胺类及四羧酸类以外还可以包含例如环己烷-1,2,4-三羧酸酐等三羧酸类来构成。

[0076] 在使二胺类与四羧酸类反应(聚合)而得到聚酰胺酸时所使用的溶剂,只要是可溶解作为原料的单体及生成的聚酰胺酸中的任一者就没有特别限定,但优选极性有机溶剂,可列举出例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙酰基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砒、六甲基磷酰胺、乙基溶纤剂醋酸酯、二乙二醇二甲基醚、环丁砒、卤代苯酚类等。这些溶剂可单独使用也可以将两种以上并用。这些溶剂的使用量只要是对于溶解作为原料的单体而言充足的量即可,作为具体的使用量,可列举出使全部单体在反应液(溶解单体的溶液)中所占的量通常达到5~40质量%、优选10~30质量%的量。

[0077] 用于得到聚酰胺酸的聚合反应(以下,也简称为“聚合反应”)的条件只要应用以往公知的条件即可,可列举出例如在有机溶剂中在0~80℃的温度范围连续搅拌和/或混合10分钟~30小时。根据需要也可以将聚合反应分段进行、或使反应温度上下变动。对于单体的添加顺序没有特别限制,但优选将四羧酸类添加到二胺类的溶液中。

[0078] 此外,在聚合反应中进行真空脱泡对于制造优良品质的聚酰胺酸溶液也是有效的。进而也可以在聚合反应之前在二胺类中添加少量的封端剂来控制聚合。作为封端剂,可列举出二羧酸酐、三羧酸酐、苯胺衍生物等。在这些物质中,具体而言,优选邻苯二甲酸酐、马来酸酐、4-乙炔基邻苯二甲酸酐、4-苯基乙炔基邻苯二甲酸酐、乙炔基苯胺,特别优选马来酸酐。使用封端剂时的使用量相对于二胺类1摩尔优选为0.001~1.0摩尔。

[0079] 聚酰胺酸在利用聚合反应得到的聚酰胺酸溶液中所占的质量优选为5~40质量%,更优选为10~30质量%。从送液的稳定性的方面出发,上述聚酰胺酸溶液的粘度在利用布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度计的测定(25℃)中优选为10~2000Pa·s,更优选为100~1000Pa·s。

[0080] 在利用聚合反应得到的聚酰胺酸溶液中,出于进一步提高聚酰亚胺膜的性能的目的,也可以添加消泡剂、流平剂、阻燃剂等各种添加物。它们的添加方法、添加时期没有特别限定。

[0081] 想要由利用聚合反应得到的聚酰胺酸溶液形成聚酰亚胺膜,则可以采用以下方法:通过将聚酰胺酸溶液涂布到聚酰亚胺膜制作用支撑体上并进行干燥,从而得到生坯膜(自支撑性的前体膜),接着,通过将生坯膜供于热处理而进行酰亚胺化反应。支撑体上的聚酰胺酸溶液的涂布,例如除了旋涂、刮刀涂布、涂敷器、逗点涂布(comma coater)、丝网印刷法、狭缝涂布(slits coat)、反向涂布(reverse coat)、浸涂等以外,还包括从带狭缝的卡

口的流延、利用挤出机的挤出等,但并不限于这些涂布,可以适当采用以往公知的溶液的涂布方法。聚酰胺酸溶液的涂布量只要根据所期望的聚酰亚胺膜的膜厚适当设定即可。将所涂布的聚酰胺酸溶液干燥时的加热温度优选 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$,进一步优选 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。干燥时间优选 5 分钟 \sim 3 小时,进一步优选 15 分钟 \sim 2 小时。干燥后的生坯膜中的残余溶剂量优选 25 \sim 50 质量%,进一步优选 35 \sim 45 质量%。对生坯膜进行热处理时的温度优选为例如 150 \sim 550 $^{\circ}\text{C}$,更优选为 280 \sim 520 $^{\circ}\text{C}$ 。热处理时间优选 0.05 \sim 10 小时。

[0082] 聚酰亚胺膜的玻璃化转变温度为 250°C 以上、优选为 300°C 以上、进一步优选为 350°C 以上,或者优选在 500°C 以下的区域中观测不到玻璃化转变点。本发明中的玻璃化转变温度通过差示热分析 (DSC) 求出。

[0083] 聚酰亚胺膜的在 $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间的平均线膨胀系数优选为 $-5\text{ppm} / ^{\circ}\text{C} \sim +20\text{ppm} / ^{\circ}\text{C}$,更优选为 $-5\text{ppm} / ^{\circ}\text{C} \sim +15\text{ppm} / ^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $1\text{ppm} / ^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm} / ^{\circ}\text{C}$ 。若脱离该范围,则由于与支撑体的线膨胀系数之差变大,所以在加热的工艺中聚酰亚胺膜与由无机物形成的支撑体有可能变得容易剥离。另外,金属或陶瓷的线膨胀系数大多不会因温度范围而发生变化,但聚酰亚胺膜的 CTE 会因温度范围而发生变化。因此,也可以将测定下限置换成 0°C 、 30°C 、 50°C 这样的温度,也可以将测定上限置换成 200°C 、 300°C 、 400°C 。例如,在本发明中,聚酰亚胺膜的线膨胀系数使用的是在 $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间的平均值,但根据用途而受到注目的温度范围发生变化,在考虑高温下的工艺而对 $30^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的范围进行调查时,也有 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的范围的情况,在考虑回流工艺而对 $50^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ 的范围进行调查时,有时也可重视 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围作为使用温度范围。

[0084] 本发明中的聚酰亚胺膜的厚度没有特别限定,但优选为 $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$,进一步优选为 $3\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 。这些聚酰亚胺膜的厚度不均也优选为 20% 以下。在聚酰亚胺膜的厚度低于 $1\ \mu\text{m}$ 时,厚度的控制变得困难,并且有可能变得难以从支撑体剥离,若聚酰亚胺膜的厚度超过 $200\ \mu\text{m}$,则在从支撑体剥离时,有可能引起聚酰亚胺膜的折弯等。通过使用具有上述范围的厚度的聚酰亚胺膜,从而对传感器等元件的高性能化或电子部件的轻小短薄化大有贡献。

[0085] 聚酰亚胺膜优选在其制造时以缠绕成宽度 300mm 以上、长度 10m 以上的长条聚酰亚胺膜的形态获得,更优选缠绕到卷芯上的卷状聚酰亚胺膜的形态。

[0086] 对于聚酰亚胺膜而言,为了确保处理性及生产率,优选在构成膜的聚酰亚胺中添加并含有润滑材料(粒子),对聚酰亚胺膜表面赋予微细的凹凸来确保润滑性。

[0087] 上述润滑材料(粒子)是由无机物形成的微粒,可以使用由金属、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属酸盐、磷酸盐、碳酸盐、滑石、云母、粘土、其它粘土矿物等形成的粒子。可以优选使用氧化硅、磷酸钙、磷酸氢钙、磷酸二氢钙、焦磷酸钙、羟基磷灰石、碳酸钙、玻璃填料等金属氧化物、磷酸盐、碳酸盐。润滑材料可以为仅 1 种,也可以是 2 种以上。

[0088] 上述润滑材料(粒子)的体积平均粒径通常为 $0.001 \sim 10\ \mu\text{m}$,优选为 $0.03 \sim 2.5\ \mu\text{m}$,更优选为 $0.05 \sim 0.7\ \mu\text{m}$,进一步优选为 $0.05 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。所述体积平均粒径以利用光散射法得到的测定值作为基准。若粒径小于下限,则聚酰亚胺膜的工业生产变得困难;此外,若超过上限,则表面的凹凸变得过大而使贴附强度变弱,有可能出现实用上的障碍。

[0089] 上述润滑材料的添加量以相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分的添加量计为 0.05 \sim 50 质量%,优选为 0.1 \sim 3 质量%,更优选为 0.20 \sim 1.0 质量%。若润滑材料

的添加量过少,则有时难以期待添加润滑材料的效果,润滑性的确保并不那么良好,有时会给聚酰亚胺膜的制造带来障碍,若润滑材料的添加量过多,则有可能存在导致以下问题:膜的表面凹凸变得过大,即使见到润滑性的确保,也会导致平滑性的降低,或者导致聚酰亚胺膜的断裂强度和断裂伸长率的降低,或者导致 CTE 的上升等的课题。

[0090] 在聚酰亚胺膜中添加并含有润滑材料(粒子)时,可以制成均一地分散有润滑材料的单层的聚酰亚胺膜,但例如也可以制成一个面由含有润滑材料的聚酰亚胺膜构成、另一面由不含有润滑材料的聚酰亚胺膜或即使含有润滑材料含量也为少量的聚酰亚胺膜构成的多层聚酰亚胺膜。在这样的多层聚酰亚胺的膜中,可以通过对一个层(膜)表面赋予微细的凹凸而以该层(膜)来确保润滑性,可以确保良好的处理性或生产率。以下,对所述多层的聚酰亚胺膜的制造进行说明。

[0091] 关于多层的聚酰亚胺膜,例如作为聚酰胺酸溶液(聚酰亚胺的前体溶液),优选使用含有相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分为 0.05 质量%~50 质量%(优选 0.1~3 质量%,更优选 0.20~1.0 质量%)的润滑材料(优选平均粒径为 0.05~2.5 μm 左右)的聚酰胺酸溶液、和不含有润滑材料或其含量为少量(优选相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分为 0.3 质量%以下,更优选为 0.01 质量%以下)的聚酰胺酸溶液这两种聚酰胺酸溶液来制造。

[0092] 多层聚酰亚胺膜的多层化(层叠)方法只要使两层的密接不会产生问题,就没有特别限定,且只要是不借助粘接剂层等进行密接的方法即可。例如可列举出:i) 制作一个聚酰亚胺膜后,在该聚酰亚胺膜上连续地涂布另一聚酰胺酸溶液进行酰亚胺化的方法;ii) 流延一种聚酰胺酸溶液来制作聚酰胺酸膜后,在该聚酰胺酸膜上连续地涂布另一聚酰胺酸溶液后,进行酰亚胺化的方法;iii) 采用共挤出的方法;iv) 在由不含有润滑材料或其含量为少量的聚酰胺酸溶液形成的膜上,通过喷涂、T 模涂敷等涂布含有大量润滑材料的聚酰胺酸溶液进行酰亚胺化的方法等。优选上述 i) 或上述 ii) 的方法。

[0093] 多层的聚酰亚胺膜中的各层的厚度的比率没有特别限定,但若设由含有大量润滑材料的聚酰胺酸溶液形成的膜(层)为(a)层、设由不含有润滑材料或其含量为少量的聚酰胺酸溶液形成的膜(层)为(b)层,则(a)层/(b)层优选为 0.05~0.95。若(a)层/(b)层超过 0.95,则(b)层的平滑性变得容易丧失,另一方面在(a)层/(b)层低于 0.05 时,有时表面特性的改良效果不足而丧失易滑性。

[0094] 对于上述聚酰亚胺膜而言,至少对与上述支撑体相对的面实施等离子体处理是重要的。通过实施等离子体处理,从而聚酰亚胺膜表面被改性为存在官能团的状态(所谓的活化的状态),能够实现相对于支撑体的良好的粘接。

[0095] 等离子体处理没有特别限定,有在真空中的 RF 等离子体处理、微波等离子体处理、微波 ECR 等离子体处理、大气压等离子体处理、电晕处理等,还包括含有氟的气体处理、使用离子源的离子注入处理、使用 PBI 法的处理、火焰处理、ITRO 处理等。其中,优选在真空中的 RF 等离子体处理、微波等离子体处理、大气压等离子体处理。

[0096] 作为等离子体处理的适当的条件,优选利用氧等离子体、 CF_4 、 C_2F_6 等含有氟的等离子体等已知化学蚀刻效果高的等离子体、或像 Ar 等离子体那样将物理能量给予聚酰亚胺表面而进行物理蚀刻的效果高的等离子体的处理。此外,还优选 CO_2 、 H_2 、 N_2 等等离子体、及它们的混合气体、或进一步附加水蒸气。在意图以短时间时,优选等离子体的能量密度高、

等离子体中的离子所具有的运动能量高、活性种的数量密度高的等离子体。从该观点出发，还优选微波等离子体处理、微波 ECR 等离子体处理、利用容易注入高能离子的离子源的等离子体照射、PBII 法等。

[0097] 作为等离子体处理所具有的效果，除了上述的表面官能团的附加、及伴随其的接触角的变化、粘接性的提高、表面污染的除去等以外，还具有被称为胶渣 (desmear) 的伴随加工的不规则形状物的除去等表面的蚀刻效果。尤其在高分子和陶瓷中，因被蚀刻容易性完全不同，所以与陶瓷相比仅键合能量低的高分子被选择性地蚀刻。因此，在具有蚀刻作用的气体种或放电条件下，还产生仅高分子被选择性地蚀刻而露出润滑材料（也称为粒子、填料）这样的作用。

[0098] 另外，作为除上述等离子体处理以外的、可得到膜表面的蚀刻作用的方法，可列举出也包含并用药液的情况的利用垫 (pad) 的研磨、刷研磨、利用渗入药液的海绵的研磨、利用在研磨垫中加入有研磨粒子的垫的研磨、喷砂、湿喷砂等，也可以与等离子体处理同时采用这些方法。

[0099] 上述等离子体处理可以仅对聚酰亚胺膜的单面实施，也可以对两面实施。在对单面进行等离子体处理时，可以通过在利用并行平板型电极的等离子体处理中在单侧的电极上接触放置聚酰亚胺膜，从而仅对聚酰亚胺膜的不与电极接触一侧的面实施等离子体处理。此外，若在 2 片电极间的空间中以电漂浮的状态放置聚酰亚胺膜，则可对两面进行等离子体处理。此外，通过以在聚酰亚胺膜的单面粘贴有保护膜的状态进行等离子体处理，从而能够实现单面处理。另外，作为保护膜，可以使用带粘合剂的 PET 膜或烯烃膜等。

[0100] 优选对上述实施了等离子体处理的聚酰亚胺膜在等离子体处理之后实施酸处理。对于含有润滑材料（粒子）的聚酰亚胺膜表面而言，即使润滑材料在表面附近形成凸形状，在其表面也存在极薄的聚酰亚胺层。由于聚酰亚胺对酸的耐性强，所以即使是极薄的层，只要聚酰亚胺位于润滑材料表面，则在实施酸处理时酸也不会与润滑材料表面直接接触而被酸侵蚀，在利用由等离子体处理得到的蚀刻效果仅选择性地蚀刻高分子（聚酰亚胺）后，由于酸与润滑材料表面直接接触，所以若选择适当的酸的种类进行酸处理，则能够在极短时间内进行仅润滑材料的溶解除去，从而形成陷坑。

[0101] 该陷坑被认为是因等离子体处理从聚酰亚胺膜表面露出的润滑材料被酸溶离后的剩余部分，并非只是凹处，而是其边缘部隆起的状态的凹陷。作为参考，图 4 中示出表示陷坑部的 AFM 图像，图 5 中示出图 4 所示的陷坑部的直线部分中的剖面图像，图 6 中示出包含陷坑部的 AFM 图像（10 μm 见方）。陷坑的边缘部分与其中内含润滑材料粒子的状态的突起相比较柔软，在将聚酰亚胺膜与支撑体加压密接时在比较弱的力下就会发生变形。内含润滑材料的突起难以发生变形，阻碍聚酰亚胺膜与支撑体的密接，但通过将润滑材料部分制成这种类似陷坑的形状，从而使聚酰亚胺膜与支撑体的密接性提高，能够使聚酰亚胺膜与支撑体的剥离强度进一步提高。

[0102] 上述酸处理可以通过在含有酸的药液中浸渍实施了等离子体处理的聚酰亚胺膜、或在实施了等离子体处理的聚酰亚胺膜上涂布或喷雾该药液来进行，此时也可以并用超声波清洗等。此外，通过以在聚酰亚胺膜的单面粘贴有保护膜的状态进行酸处理，从而也能够实现仅单面的酸处理。作为保护膜，可以使用带粘合剂的 PET 膜或烯烃膜等。

[0103] 作为上述酸处理中使用的酸，只要是能够进行仅润滑材料的蚀刻的酸即可，可优

选列举出例如 HF、BHF 等,它们通常以水溶液的形式来使用。这是由于,一般已知 HF 水溶液或 BHF 水溶液具有溶解 SiO₂或玻璃的作用,在半导体业界被频繁地使用。例如,HF 的 SiO₂溶解效率已被充分研究过,已知 10 质量%的 HF 水溶液的 SiO₂蚀刻速率在常温下为 12Å/sec 左右,80nm 左右的 SiO₂润滑材料能够通过 1 分钟左右的与药液的接触而实现充分地处理。根据这样的见解、使用实际成果,在利用 HF 水溶液或 BHF 水溶液进行酸处理的情况下,优选将 SiO₂作为润滑材料,但当然润滑材料种类并不限定于 SiO₂。

[0104] 药液中的酸浓度优选为 20 质量%以下,更优选为 3 ~ 10 质量%。若药液中的酸浓度过稀,则耗费蚀刻时间,生产率降低;若药液中的酸浓度过浓,则蚀刻时间过快,造成所需以上地暴露于药液中。

[0105] 从处理的效率化的方面出发,对聚酰亚胺膜(未加工卷材)施加等离子体处理和酸处理的工序优选以卷对卷进行。由于进行了等离子体处理的聚酰亚胺膜卷中也存在润滑材料,所以作为卷的处理性与等离子体处理前相同。此外,以卷进行等离子体处理后,即使制成切片后再进行酸处理,在能够简便地实施的方面也是有用的。

[0106] 像以上那样实施了等离子体处理及酸处理的聚酰亚胺膜的表面形态优选在通过后述的 AFM 法观察其一面时,每 100 μm²具有 2 ~ 100 个直径为 10 ~ 500nm 的陷坑,另一面的 Ra 优选为 0.3nm ~ 0.95nm,由此,粘接性提高,且通过与支撑体的无粘接剂的接合、层叠而赋予适合的平滑程度的面。

[0107] 在单面每 100 μm²具有 2 ~ 100 个直径为 10 ~ 500nm 的陷坑的聚酰亚胺膜在与支撑体的无粘接剂的接合层叠中具有更为适合的剥离强度。优选使陷坑的数量为每 100 μm²5 ~ 30 个,陷坑的直径为 30 ~ 100nm。陷坑的直径低于 10nm 时,粘接性提高效果变小,在陷坑的直径超过 500nm 时,进行过度的蚀刻,对聚酰亚胺膜强度造成不良影响,对粘接性提高也难以体现出效果。在陷坑的数量低于 2 个时,粘接性提高效果变小,在陷坑的数量超过 100 个时,对聚酰亚胺膜强度造成不良影响且对粘接性提高也难以体现出效果。

[0108] 在制作精细的电路或半导体器件方面,特别优选使聚酰亚胺膜的另一面的 Ra 为 0.3nm ~ 0.95nm 的平滑面,例如在 Ra 超过 2.0nm 的情况下,有时变得不具有所需的平滑程度,而对在其上形成的金属箔膜等在粘接性、平滑性等方面造成不良影响。关于这样的表面平滑的聚酰亚胺膜,作为聚酰亚胺形成用聚酰胺酸溶液(聚酰亚胺前体溶液),可以通过同时使用添加有润滑材料的聚酰胺酸溶液、和不添加润滑材料或仅添加极少量润滑材料的聚酰胺酸溶液来制造,也可以通过赋予聚酰亚胺膜制作时的辊缠绕性或适当的滑动性,而使聚酰亚胺膜的制造变得容易。

[0109] < 偶联剂处理 >

[0110] 本发明的层叠体的制造方法中,对上述支撑体和上述聚酰亚胺膜的相对的面中的至少一面实施偶联剂处理而形成偶联处理层。本发明中的偶联剂是指以物理方式或化学方式夹杂于支撑体与聚酰亚胺膜之间并具有提高两者间的粘接力的作用的化合物,一般包括作为硅烷系偶联剂、磷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等而已知的化合物。

[0111] 偶联剂没有特别限定,但特别优选具有氨基或环氧基的硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂的优选的具体例子,可列举出 N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,

3-二甲基-亚丁基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、三-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯、氯甲基苯乙基三甲氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷等。

[0112] 作为本发明中使用的偶联剂,除了上述以外,还可以使用例如1-巯基-2-丙醇、3-巯基丙酸甲酯、3-巯基-2-丁醇、3-巯基丙酸丁酯、3-(二甲氧基甲基甲硅烷基)-1-丙硫醇、4-(6-巯基己酰基)苯甲醇、11-氨基-1-十一碳烯硫醇、11-巯基十一烷基膦酸、11-巯基十一烷基三氟醋酸、2,2'-(亚乙基二氧)二乙硫醇、11-巯基十一烷基三(乙二醇)、(1-巯基十一烷基-11-基)四(乙二醇)、1-(甲基羧基)十一烷基-11-基六(乙二醇)、羟基十一烷基二硫醚、羧基十一烷基二硫醚、羟基六(十二烷基)二硫醚、羧基十六烷基二硫醚、四(2-乙基己氧基)钛、二辛氧基双(亚辛基乙醇酸)钛、三丁氧基单乙酰丙酮锆、单丁氧基乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)合锆、三丁氧基单硬脂酸锆、乙酰烷氧基二异丙醇铝等。

[0113] 作为特别优选的偶联剂,可列举出N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯乙基三甲氧基硅烷、氨基苯基氨基甲基苯乙基三甲氧基硅烷等。当工艺中要求特别高的耐热性时,优选将Si与氨基之间以芳香族连接而成的偶联剂。

[0114] 作为实施偶联剂处理而形成偶联处理层的方法,可以采用以下方法:将偶联剂直接或用溶剂等稀释后涂布到支撑体和/或聚酰亚胺膜上,进行干燥和热处理的方法;在偶联剂本身中或用溶剂等将偶联剂稀释后的溶液中浸渍支撑体和/或聚酰亚胺膜后,进行干燥和热处理的方法;在聚酰亚胺膜制作时添加,并与聚酰亚胺膜制作同时地进行偶联剂处理的方法等。偶联剂的涂布量(附着量或含量)只要按照使所形成的偶联处理层的膜厚达到后述的厚度的方式适当设定即可。关于热处理时的条件,只要在优选50~250℃、更优选75~165℃、进一步优选95~155℃左右的温度下,加热优选30秒以上、更优选2分钟以上、进一步优选5分钟以上即可。若加热温度过高,则有时产生偶联剂的分解乃至钝化,若加热温度过低,则定影变得不充分。此外,即使加热时间过长,有时也会产生同样的问题,加热时间的上限优选为5小时,进一步优选为2小时左右。另外,由于已知在进行偶联剂处理时处理中的pH值对性能造成很大的影响,所以优选适当调节pH值。

[0115] <图案形成>

[0116] 本发明的层叠体的制造方法中,继上述偶联剂处理之后,利用蚀刻对偶联处理层的一部分进行钝化处理而形成规定的图案。由此,可意图制作出支撑体与聚酰亚胺膜之间的剥离强度强的部分和弱的部分。另外,对偶联处理层进行钝化处理包括:物理性地部分除去偶联处理层(所谓的蚀刻);物理性地微观遮蔽偶联处理层;将偶联处理层进行化学改性。

[0117] 作为对偶联处理层的一部分选择性地钝化处理而形成规定图案的方法,可以将与规定图案对应的部分用掩模暂时地覆盖或遮蔽后整面地实施蚀刻等,之后除去掩模;若可能的话,也可以通过直描方式根据规定的图案进行蚀刻等。作为掩模,一般只要根据蚀刻方法适当选择使用被用作抗蚀剂、光掩模、金属掩模等的物体即可。

[0118] 图案形状只要根据要层叠的器件的种类等适当设定即可,没有特别限定。若列举出一个例子,则如图3所示,可列举出如图3的(1)所示那样仅在层叠体的外周部配置良好粘接部分10、且在层叠体的内部配置易剥离部分20的图案;或者如图3的(2)所示那样在层叠体的外周部及内部均以线状配置良好粘接部分10的图案。

[0119] 作为上述钝化处理,优选进行自由喷砂处理、真空等离子体处理、大气压等离子体处理、电晕处理、活性放射线照射处理、活性气体处理及药液处理组成的组中的至少1种。

[0120] 上述喷砂处理是指将平均粒径为 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的粒子与气体乃至液体一起喷射到对象物的处理。本发明中,优选采用在可能的范围内使用平均粒径小的粒子的喷砂处理。

[0121] 上述真空等离子体处理是指:将对象物暴露在因经减压的气体中放电所产生的等离子体中的处理;或者使因该放电而产生的离子与对象物碰撞的处理。作为气体,可以单独使用氩气、氙气、氮气、氧气、氟化碳、二氧化碳、氢气等或者使用它们的混合气体。

[0122] 上述大气压等离子体处理是指:将对象物暴露在因处于大致大气压气氛下的气体中产生的放电所产生的等离子体中的处理;或者使因该放电而产生的离子与对象物碰撞的处理。作为气体,可以单独使用氩气、氙气、氮气、氧气、二氧化碳、氢气等或者使用它们的混合气体。

[0123] 上述电晕处理是指:将对象物曝露于在处于大致大气压气氛下的气体中产生的电晕放电气氛中的处理;或者使因该放电而产生的离子与对象物碰撞的处理。

[0124] 上述活性放射线照射处理是指照射电子线、 α 射线、X射线、 β 射线、红外线、可见光线、紫外线、激光照射处理等放射线的处理。另外,在进行激光照射处理的情况下,尤其容易利用直描方式来进行处理。另外,该情况下,即使是可见光激光,也会具有远远大于一般的可见光线的能量,所以在本发明中可以作为活性放射线的一种来进行处理。

[0125] 上述活性气体处理是指:将对象物曝露在具有使偶联处理层发生化学变化或物理变化的活性的气体例如卤素气体、卤化氢气体、臭氧、高浓度的氧气、氨气、有机碱、有机酸等气体中的处理。

[0126] 上述药液处理是指:将对象物曝露在具有使偶联处理层发生化学变化或物理变化的活性的液体例如碱溶液、酸溶液、还原剂溶液、氧化剂溶液等液体或溶液中的处理。

[0127] 尤其从生产率的观点出发,作为上述钝化处理,优选使用组合活性放射线和掩模的方法、或组合大气压等离子体处理和掩模的方法。从经济性、安全性的观点出发,作为活性放射线处理,优选紫外线照射处理、即UV照射处理。此外,若活性放射线处理为UV照射

处理,则也可以通过选择具有 UV 透过性的物质作为支撑体,对支撑体进行偶联剂处理后,从与进行该处理的面相反的面,以直接描绘的方式进行 UV 照射或者隔着掩模进行 UV 照射。根据以上内容,本发明中优选通过 UV 照射进行钝化处理,以下详细地进行说明。

[0128] 本发明中的 UV 照射处理是在产生 400nm 以下的波长的紫外线 (UV 光) 的装置中放入实施了偶联剂处理的聚酰亚胺膜和 / 或支撑体后进行 UV 照射的处理,UV 光波长优选为 260nm 以下,进一步优选为 200nm 以下的短波长。若在存在氧的环境下照射上述短波长的 UV 光,则能够对试样 (偶联处理层) 施加 UV 光的能量,同时在试样附近产生处于激发状态的活性的氧或臭氧,从而更有效地进行本发明的钝化处理。但是,在 170nm 以下的波长下,由于氧对 UV 光的吸收显著,所以需要考虑使 UV 光到达偶联处理层。在完全没有氧的气氛下的照射中,由于不会出现因活性氧或臭氧所致的表面改性 (钝化) 的效果,所以需要想办法在使 UV 光通过的同时、还会使活性氧或臭氧也到达。例如,除了通过下功夫在氮气气氛中放置 UV 光源,并透过石英玻璃照射 UV 光等的装置上,从而缩短从石英玻璃到偶联处理层为止的距离,抑制 UV 光的吸收这样的办法以外,使气氛不为通常的大气而为控制了氧量的气氛来控制 UV 光的氧吸收的方法、控制 UV 光源、偶联处理层间的气体的流动的方法等作为控制 UV 光的透过和臭氧的产生量的方法也是有效的。

[0129] 在使用至少在 150nm ~ 400nm 的波长范围内具有灵敏度的峰的紫外线光量计进行测定时,UV 光的照射强度优选 $5\text{mW} / \text{cm}^2$ 以上,为了防止支撑体的变质, $200\text{mW} / \text{cm}^2$ 以下是优选的。UV 光的照射时间优选为 0.1 分钟以上且 30 分钟以下;更优选为 0.5 分钟以上、进一步优选为 1 分钟以上、特别优选为 2 分钟以上,且更优选为 10 分钟以下,进一步优选为 5 分钟以下,特别优选为 4 分钟以下。若换算成累计光量,则优选为 $30\text{mJ} / \text{cm}^2 \sim 360000\text{mJ} / \text{cm}^2$,更优选为 $300\text{mJ} / \text{cm}^2 \sim 120000\text{mJ} / \text{cm}^2$,进一步优选为 $600\text{mJ} / \text{cm}^2 \sim 60000\text{mJ} / \text{cm}^2$ 。

[0130] UV 照射处理时的图案形成通过意图制作出照射光的部分和不照射光的部分来进行。作为形成图案的方法,可列举出:制作遮蔽 UV 光的部分和不遮蔽 UV 光的部分的方法;或者扫描 UV 光的方法等。为了使图案的端部明确,有效的是遮断 UV 光并用掩模覆盖支撑体。此外,通过 UV 激光的平行光线进行扫描也是有效的。

[0131] 作为 UV 照射处理中可用的光源,没有特别限制,可列举出例如准分子灯、低压汞灯、高压汞灯、Xe 准分子激光、ArF 准分子激光、KrF 准分子激光、Xe 灯、XeCl 准分子激光、XeF 准分子激光、Ar 激光、D2 灯等。其中,优选准分子灯、低压汞灯、Xe 准分子激光、ArF 准分子激光、KrF 准分子激光等。

[0132] 在按以上方式进行钝化处理后的偶联处理层中,通过是否进行钝化 (蚀刻),而形成由支撑体与聚酰亚胺膜的剥离强度强的部分即良好粘接部分、和支撑体与聚酰亚胺膜的剥离强度弱的部分即易剥离部分构成的图案。例如,如后述的实施例 1 ~ 4、实施例 6 ~ 15 中例示的那样,在将 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷涂布到玻璃上时,UV 未照射部变成剥离强度强的良好粘接部分,通过利用 UV 照射破坏氨基而使剥离强度减弱,UV 照射部变成易剥离部分。可以推测这是由于,如后述的测定例 1 ~ 5 中所示的那样,通过 UV 照射而氮 (N) 元素的原子百分数 (原子百分比) 降低,接着碳 (C) 也减少,由此意味着氨基、丙基被破坏。另一方面,例如在通过像正丙基三甲氧基硅烷那样没有官能团的偶联剂在支撑体上形成偶联处理层的情况下,相反,没有进行 UV 照射的部分变成易剥离部分,通过照射 UV 光而破坏丙

基部分,从而形成良好粘接部分。将玻璃制成基板来作为支撑体在工业上有利,此时,通过UV照射使剥离强度降低更为实用,但根据用途、使用基板、所需的剥离强度,也考虑将UV光照射部分制成良好粘接部分。

[0133] < 加压加热处理 >

[0134] 本发明的层叠体的制造方法中,在上述蚀刻之后,将上述支撑体与上述聚酰亚胺膜重叠而进行加压加热处理。由此,能够使支撑体与聚酰亚胺膜粘接。

[0135] 此外,一般作为得到支撑体与聚酰亚胺膜的层叠体的方法,也考虑在支撑体上直接涂布聚酰亚胺清漆(上述的聚酰胺酸溶液)而使其酰亚胺化来进行制膜的方法,而在本发明中将聚酰亚胺进行膜化后层叠到支撑体上。这是由于,在将聚酰胺酸溶液在支撑体上进行加热而使其酰亚胺化时,例如虽然也会视支撑体而定,但容易出现同心圆状的膜厚分布,或者聚酰亚胺膜的表面和背面的状态(热的传递方式等)不同,所以容易变成具有翘曲或自支撑体的浮起的膜,与此相对,若预先进行膜化,则能够避免这些问题。进而,通过在支撑体上重叠膜,从而也可以在后述的能够进行加压加热处理的范围,在重叠前预先在膜上形成器件(电路等)。

[0136] 作为加压加热处理的方法,例如只要边施加温度边进行压制、层压、辊层压等即可。此外,也可以应用在装入挠性袋的状态下进行加压加热的方法。特别优选使用辊来进行的方法(辊层压等)。

[0137] 作为加压加热处理时的压力,优选为1MPa~20MPa,进一步优选为3MPa~10MPa。若压力过高,则有可能损坏支撑体,若压力过低,则有时产生没有密接的部分、使粘接变得不充分。作为加压加热处理时的温度,为150°C~400°C,进一步优选为250°C~350°C。若温度过高,则有可能对聚酰亚胺膜造成损害,若温度过低,则存在密接力变弱的倾向。

[0138] 此外,加压加热处理也可以在大气中进行,但为了得到整面稳定的剥离强度,优选在真空下进行。此时真空度为通常由油旋转泵所致的真空度时是充分的,若真空度为10Torr以下左右,则是充分的。

[0139] 作为加压加热处理中可使用的装置,为了进行真空中的压制,可以使用例如井元制作所制的“11FD”等,为了使用真空中的辊式膜层压机、或者成为真空后利用较薄的橡胶膜对玻璃整面一次施加压力的膜层压机等进行真空层压,可以使用例如名机制作所制的“MVLP”等。

[0140] 上述加压加热处理可以分离成加压工艺和加热工艺来进行。该情况下,首先,在比较低的温度(例如低于120°C,更优选为95°C以下的温度)下对聚酰亚胺膜和支撑体进行加压(优选0.2~50MPa左右)而确保两者的密接,之后,以低压(优选低于0.2MPa、更优选0.1MPa以下)或常压比较高的温度(例如120°C以上、更优选120~250°C、进一步优选150~230°C)下进行加热,从而促进密接界面的化学反应,能够将聚酰亚胺膜与支撑体层叠。

[0141] < 应用 >

[0142] 在本发明的层叠体的制造方法中,作为应用例,根据需要可通过设置贯穿于层叠体中的聚酰亚胺膜或整个层叠体的膜厚方向的孔部分来设置非聚酰亚胺部分。作为该部分,没有特别限定,但优选可列举出:用以Cu、Al、Ag、Au等金属作为主要成分的金属进行填充的部分;利用机械式钻头或激光穿孔来形成空孔,并通过在空孔的壁面形成溅镀金属膜

或非电解镀晶种层等而形成的部分等。

[0143] (层叠体)

[0144] 本发明的层叠体是隔着偶联处理层将支撑体与聚酰亚胺膜层叠而成的层叠体,具有上述支撑体与上述聚酰亚胺膜之间的剥离强度不同的良好粘接部分和易剥离部分,该良好粘接部分和该易剥离部分形成规定的图案。由此,变成即使在器件制作时的高温工艺中也不会剥离、并且在聚酰亚胺膜上制作器件后能够容易地将聚酰亚胺膜从支撑体剥离的层叠体。本发明的层叠体可以通过本发明的层叠体的制造方法来得到,支撑体、聚酰亚胺膜、偶联处理层等的详细情况如上所述。

[0145] 本发明中的良好粘接部分是指通过利用 UV 光照射的有无来改变表面的性质,从而使支撑体与聚酰亚胺膜的剥离强度变强的部分。本发明中的易剥离部分是指通过利用 UV 光照射的有无来改变表面的性质,从而使由无机物形成的基板与聚酰亚胺膜的剥离强度变弱的部分。

[0146] 本发明中,支撑体与聚酰亚胺膜之间的 180 度剥离强度只要根据层叠于其上的器件的种类或工艺适当设定即可,没有特别限制,但优选使至少上述易剥离部分的 180 度剥离强度为良好粘接部分的 180 度剥离强度的 $1/2$ 以下,更优选为 $1/5$ 以下。一般而论,良好粘接部分的 180 度剥离强度优选为 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上且 $5\text{N}/\text{cm}$ 以下,更优选为 $0.8\text{N}/\text{cm}$ 以上且 $2\text{N}/\text{cm}$ 以下。上述易剥离部分的 180 度剥离强度优选为 $0.01\text{N}/\text{cm}$ 以上且 $0.40\text{N}/\text{cm}$ 以下,更优选为 $0.01\text{N}/\text{cm}$ 以上且 $0.2\text{N}/\text{cm}$ 以下。在此,易剥离部分的 180 度剥离强度的下限成为也参考聚酰亚胺膜的弯曲能量等而得的值。本发明中的 180 度剥离强度可以通过在实施例中后述的方法进行测定。此外,关于在实施例中后述的耐热剥离强度、耐酸剥离强度及耐碱剥离强度,也分别优选为 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上且 $5\text{N}/\text{cm}$ 以下,但根据工艺该要求的数字有时可以改变。

[0147] 本发明的层叠体中,在支撑体与聚酰亚胺膜之间不像以往那样夹杂粘接剂层等,而在支撑体与聚酰亚胺膜之间夹杂的只是例如含有来自偶联剂的 Si 多达 10 质量%以上的物质。而且,由于能够使支撑体与聚酰亚胺膜的中间层即偶联处理层非常薄,所以可得到加热中的脱气成分少、即使在湿法工艺中也难以溶离、即使产生溶离也仅限于微量的效果。此外,偶联处理层中通常具有耐热性的氧化硅成分较多,可得到 400°C 左右的温度下的耐热性。

[0148] 本发明的层叠体中的偶联处理层的膜厚与本发明中的支撑体、聚酰亚胺膜或者一般的粘接剂、粘合剂相比也极薄,就机械设计的观点而言是可被忽略的程度的厚度,只要具有理论上最低限度的厚度、单分子层级别的厚度即为充分。一般低于 400nm (低于 $0.4\ \mu\text{m}$), 优选为 200nm 以下 ($0.2\ \mu\text{m}$ 以下), 进一步在实用上优选为 100nm 以下 ($0.1\ \mu\text{m}$ 以下), 更优选为 50nm 以下, 进一步优选为 10nm 以下。在希望偶联剂尽可能少的工艺中,也可以为 5nm 以下。但是,在该膜厚小于 1nm 时,有可能使剥离强度降低、或出现在局部不附着的部分,所以优选 1nm 以上。另外,偶联处理层的膜厚可以由椭偏仪法 (ellipsometry method)、或涂布时的偶联剂溶液的浓度和涂布量计算而求出。

[0149] (器件结构体的制造方法)

[0150] 本发明的器件结构体的制造方法是使用具有支撑体和聚酰亚胺膜的本发明的层叠体来制造在作为基材的聚酰亚胺膜上形成器件而成的结构体的方法。

[0151] 本发明的器件结构体的制造方法中,在本发明的层叠体的聚酰亚胺膜上形成器件后,对上述层叠体的易剥离部分的聚酰亚胺膜设置切口而将该聚酰亚胺膜从上述支撑体剥离。

[0152] 作为对上述层叠体的易剥离部分的聚酰亚胺膜设置切口的方法,有以下方法:利用刀具切断聚酰亚胺膜的方法;通过将激光与该层叠体相对地扫描而切断聚酰亚胺膜的方法;通过将水柱(water jet)和该层叠体相对地扫描而切断聚酰亚胺膜的方法;通过半导体芯片的切割装置边切割至若干玻璃层边切断聚酰亚胺膜的方法等,但方法没有特别限定。

[0153] 在对上述层叠体的易剥离部分的聚酰亚胺膜设置切口时,设置切口的位置只要至少包含易剥离部分的一部分即可,通常基本上按照图案进行切断。但是,在想要准确地按照图案在良好粘接部分与易剥离部分的边界进行切断时,也会产生误差,所以在提高生产率的方面优选在比图案略靠近易剥离部分的一侧进行切割。此外,在防止剥离之前随意地剥离的方面,还可以具有在比该图案略靠近良好粘接部分的一侧进行切割的生产方式。进而,若较窄地设定良好粘接部分的宽度,则能够减少剥离时残存于良好粘接部分的聚酰亚胺膜,膜的利用效率提高,使相对于该层叠体面积的器件面积变多,生产率提高。进而,预先在层叠体的外周部的一部分设置易剥离部分,以该外周部作为切断位置,实际上不设置切口地进行剥离的方式也可成为本发明的极端的一种形式。

[0154] 作为将聚酰亚胺膜从支撑体剥离的方法,没有特别限制,但可以采用以下方法:用镊子等从端部卷起的方法;在带器件的聚酰亚胺膜的切口部分的1边上粘贴粘合带后从该胶带部分卷起的方法;将带器件的聚酰亚胺膜的切口部分的1边进行真空吸附后,从该部分卷起的方法等。另外,在剥离时,若在带器件的聚酰亚胺膜的切口部分产生曲率小的弯曲,则有可能对该部分的器件施加应力而破坏器件,因此优选在曲率尽可能大的状态下进行剥离。例如,优选边缠绕到曲率大的辊上边将其卷起、或使用具有曲率大的辊位于剥离部分这样的构成的机械进行卷起。

[0155] 另外,本发明的器件结构体(带器件的聚酰亚胺膜)可以预先在制成最终产品之前固定增强构件。此时,可以在从支撑体剥离后固定增强构件,但优选在固定增强构件后对聚酰亚胺膜设置切口而将其从支撑体剥离、或者在对聚酰亚胺膜设置切口后在该切口部分固定增强构件,之后将其剥离。在剥离前固定增强构件的情况下,考虑聚酰亚胺膜及增强构件的弹性模量和膜厚,从而可以制成尽可能地不易对器件部分施加应力的构成。

[0156] 在剥离前固定增强构件的情况下,作为增强构件,优选使用高分子膜、极薄玻璃、SUS等。高分子膜中具有可保持器件的轻量性的优点,进而还可列举出透明性、各种加工性、难以破裂等优点。极薄玻璃具有可得到气体阻隔性、对药品稳定性、透明性等优点。SUS具有能够进行电屏蔽、难以破裂等优点。另外,作为高分子膜,由于已经通过了需要高温的工艺,所以受耐热性的制约少,可选择各种高分子膜。这些增强构件的固定可以通过粘接或粘合来进行。

[0157] 本发明中,在作为基材的聚酰亚胺膜上形成器件的方法只要根据以往公知的方法适当进行即可。

[0158] 作为本发明中的器件,没有特别限制,例如除仅电子电路用布线、电阻以外,还有线圈、电容器之类的无源器件;包含半导体元件等的有源器件;及将它们组合而成的电子

电路系统。作为半导体元件,可列举出太阳能电池、薄膜晶体管、MEMS 元件、传感器、逻辑电路等。

[0159] 例如,使用本发明的层叠体的膜状太阳能电池是以本发明的层叠体的聚酰亚胺膜作为基材,在该基材上形成包含由半导体构成的光电转换层的层叠体 X 而成的。该层叠体 X 具有将太阳光的能量转换成电能的光电转换层作为必须的构成,通常其还具有用于提取所得到的电能的电极层等。

[0160] 以下,作为为了构成膜状太阳能电池而形成的上述层叠体 X 的典型例子,对以一对电极层夹持光电转换层而成的层叠结构进行说明。但是,若将几层光电转换层堆积而成的构成等也通过 PVD 或 CVD 来制作,则也可称为本发明的太阳能电池。当然,层叠体 X 的层叠结构并不限于以下记载的方式,可以适当参照现有技术的太阳能电池具有的层叠体的构成,也可以附加保护层或公知辅助单元。

[0161] 上述一对电极层中的一个电极层(以下,也记载为背面电极层)优选形成于聚酰亚胺膜基材的一个主面上。背面电极层通过利用以往公知的方法、例如 CVD(化学气相沉积)法或溅射法层叠导电性无机材料而得到。作为导电性无机材料,可列举出 Al、Au、Ag、Cu、Ni、不锈钢等金属薄膜;或者 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO(在 In_2O_3 中添加 Sn 而成的物质)等氧化物半导体的导电材料等。优选使背面电极层为金属薄膜。背面电极层的厚度没有特别限定,通常为 30 ~ 1000nm 左右。此外,也可以采用利用一部分电极提取物而不利用真空的 Ag 糊剂的膜形成法。

[0162] 将太阳光的能量转换成电能的光电转换层是由半导体形成的层,是由 I 族元素、III 族元素和 VI 族元素形成的化合物半导体薄膜(黄铜矿结构半导体薄膜)即 CuInSe_2 (CIS) 膜,或者在其中固溶有 Ga 的 $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 膜(以下,也将两者一并称为 CIS 系膜),由硅系半导体形成的层。对于硅系半导体,可列举出薄膜硅层、无定形硅层、多晶硅层等。光电转换层也可以是具有由不同的半导体构成的多层的层叠体。此外,也可以是使用色素的光电转换层。进而也可以是使用基于导电性聚合物或富勒烯等有机化合物的有机膜半导体的光电转换层。

[0163] 薄膜硅层是通过等离子体 CVD 法、热 CVD 法、溅射法、团簇离子束法、蒸镀法等得到的硅层。

[0164] 无定形硅层是由实质上不具有结晶性的硅形成的层。实质上不具有结晶性可以通过即使照射 X 射线也不能赋予衍射峰来进行确认。得到无定形硅层的方法是公知的,这样的方法中,包括例如等离子体 CVD 法或热 CVD 法等。

[0165] 多晶硅层是由硅形成的微小结晶的集合体所构成的层。其利用 X 射线的照射而能够赋予衍射峰,由此使多晶硅层与上述的无定形硅层进行区分。得到多晶硅层的方法是公知的,这样的方法中包括对无定形硅进行热处理的方法等。

[0166] 光电转换层不限于硅系半导体层,例如也可以是厚膜半导体层。厚膜半导体层是由氧化钛、氧化锌、碘化铜等糊剂形成的半导体层。

[0167] 作为用于将半导体材料构成为光电转换层的方法,只要适当采用公知的方法即可。例如,可以在 200 ~ 500°C 的温度下、 SiH_4 中添加有磷(PH_3)的气体中进行高频等离子体放电,由此形成约 20nm 的 a-Si(n 层),接着,在只有 SiH_4 的气体中形成约 500nm 的 a-Si(i 层),接着,在 SiH_4 中添加乙硼烷(B_2H_6)而形成约 10nm 的 p-Si(p 层)。

[0168] 在夹持光电转换层的一对电极层中,设置于与聚酰亚胺膜基材相反侧的电极层(以下,也称为集电电极层)可以是使包含导电填料和粘合剂树脂的导电性糊剂凝固而成的电极层,也可以是透明电极层。作为透明电极层,可以优选使用 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO(在 In_2O_3 中添加 Sn 而成的物质)等氧化物半导体系材料。

[0169] 因此,可得到作为本发明的适合形态例的、以透明电极 / p 型 a-Si / i 型 a-Si / n 型 a-Si / 金属电极 / 聚酰亚胺膜的顺序层叠而成的膜状太阳能电池。此外,也可以制成将 p 层作为 a-Si、将 n 层作为多晶硅并在两者之间插入较薄的无掺杂 a-Si 层的结构。尤其在制成 a-Si / 多晶硅系的混合型,可改善对于太阳光光谱的灵敏度。在太阳能电池的制作中,除了上述构成以外,也可以附加防反射层、表面保护层等。

[0170] 上述薄膜晶体管(TFT)是指使构成晶体管的半导体层及构成元件的绝缘膜、电极、保护绝缘膜等的薄膜堆积而制作出的器件。与通常使用硅片的硅作为半导体层的晶体管进行区分。通常利用真空蒸镀等 PVD(物理蒸镀)、等离子体 CVD 等 CVD(化学蒸镀)之类的利用真空的方法来制作薄膜。因此,像硅片那样包含非单晶的物质。即使使用 Si,也为微晶硅 TFT、高温多晶硅 TFT、低温多晶硅 TFT,并且包含氧化物半导体 TFT、有机半导体 TFT 等。

[0171] 上述 MEMS 元件是指利用 MEMS 技术制作的元件,包括喷墨打印机喷头、扫描型探针显微镜用探针、LSI 探测器(prober)用接触器、无掩模曝光用空间光制备器、光集成元件、红外线传感器、流量传感器、加速度传感器、MEMS 陀螺传感器、RF MEMS 开关、体内体外血压传感器、以及使用光栅光阀(grating light valve)、数字微镜器件(digital micromirror device)等的视频投影机(video projector)等。

[0172] 作为上述传感器,包括应变仪(strain gauge)、测力传感器(load cell)、半导体压力传感器、光传感器、光电元件、光电二极管、磁传感器、接触式温度传感器、热敏电阻温度传感器、电阻测温体温度传感器、热电偶温度传感器、非接触式温度传感器、放射温度计、麦克风、离子浓度传感器、气体浓度传感器、位移传感器、电位计、差动变压器式位移传感器、旋转角传感器、线性编码器、测速发电机(tacho generator)、回转式编码器、光位置传感器(PSD)、超声波距离计、静电容量位移计、激光多普勒振动速度计、激光多普勒流速计、陀螺传感器、加速度传感器、地震传感器、一维图像 / 线性图像传感器、二维图像 / CCD 图像传感器、CMOS 图像传感器、液体 / 漏液传感器(leak sensor)、液体检测传感器(液位传感器)、硬度传感器、电场传感器、电流传感器、电压传感器、电力传感器、红外线传感器、放射线传感器、湿度传感器、嗅觉传感器、流量传感器、倾斜传感器、振动传感器、时间传感器、及将这些传感器复合而成的复合传感器、或由通过这些传感器检测的值基于某些计算式输出别的物理量或感性值等的传感器等。

[0173] 作为上述逻辑电路,也包括基于 NAND、OR 的逻辑电路及根据时脉(clock)而取得同步的逻辑电路。

[0174] 对于以上详述的本发明的层叠体的制造方法及本发明的器件结构体的制造方法,若使用附图对各自的一个实施方式进行说明,则如图 1、图 2 所示。

[0175] 图 1 是表示本发明的层叠体的制造方法的一个实施方式的示意图,(1)表示玻璃基板 1,(2)表示在玻璃基板 1 上涂布偶联剂并进行干燥而形成偶联处理层 2 的阶段,(3)表示在设置 UV 光遮断掩模 3 后照射 UV 光的阶段,(4)表示在照射 UV 光后除去 UV 光遮断

掩模 3 的阶段。在此,偶联处理层 2 中的 UV 曝光部变成 UV 照射部 5,剩余的部分变成 UV 未照射部 4。(5) 表示贴附聚酰亚胺膜 6 的阶段,(6) 表示对 UV 照射部上的聚酰亚胺膜 7 设置切口而将该聚酰亚胺膜 7 从玻璃基板 1 剥离的阶段。

[0176] 图 2 是表示本发明的器件结构体的制造方法的一个实施方式的示意图,(1) 表示玻璃基板 1,(2) 表示在玻璃基板 1 上涂布偶联剂并进行干燥而形成偶联处理层 2 的阶段,(3) 表示在设置 UV 光遮断掩模 3 后照射 UV 光的阶段,(4) 表示在照射 UV 光后除去 UV 光遮断掩模 3 的阶段。在此,偶联处理层 2 中的 UV 曝光部变成 UV 照射部 5,剩余的部分变成 UV 未照射部 4。(5) 表示在贴附聚酰亚胺膜 6 后在 UV 照射部上的聚酰亚胺膜 7 表面制作器件 8 的阶段,(6) 表示对 UV 照射部上的聚酰亚胺膜 7 设置切口而将该聚酰亚胺膜 7 从玻璃基板 1 剥离的阶段。

[0177] 本申请要求基于 2011 年 4 月 15 日提出申请的日本专利申请第 2011-091040 号的优先权及基于 2011 年 10 月 31 日提出申请的日本专利申请第 2011-239766 号的优先权。2011 年 4 月 15 日提出申请的日本专利申请第 2011-091040 号的说明书的全部内容以及 2011 年 10 月 31 日申请的日本专利申请第 2011-239766 号的说明书的全部内容作为参考而援引于本申请中。

[0178] 实施例

[0179] 以下,示出实施例及比较例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不受以下的实施例的限定。另外,以下的实施例中的物性的评价方法如下所述。

[0180] < 聚酰亚胺膜等的厚度 >

[0181] 聚酰亚胺膜及构成其的各层(a层、b层)的厚度使用测微计(Feinpruf公司(フラインリユーブ社)制“Millitron1245D”)进行测定。

[0182] < 聚酰亚胺膜的拉伸弹性模量、拉伸强度及拉伸断裂伸长率 >

[0183] 从作为测定对象的聚酰亚胺膜切割流动方向(MD方向)及宽度方向(TD方向)分别为100mm×10mm的长条状的试验片,使用拉伸试验机(岛津制作所制“Autograph(R);机型名AG-5000A”),在拉伸速度为50mm/分钟、卡盘间距离为40mm的条件下,对于MD方向、TD方向分别测定拉伸弹性模量、拉伸强度及拉伸断裂伸长率。

[0184] < 聚酰亚胺膜的线膨胀系数(CTE) >

[0185] 对于作为测定对象的聚酰亚胺膜的流动方向(MD方向)及宽度方向(TD方向),在下述条件下测定伸缩率,测定15℃的间隔(30℃~45℃、45℃~60℃、...)下的伸缩率/温度,将该测定进行至300℃,算出全部测定值的平均值作为线膨胀系数(CTE)。

[0186] 机器名:MAC Science Co.,Ltd. 制“TMA4000S”

[0187] 试样长度:20mm

[0188] 试样宽度:2mm

[0189] 升温开始温度:25℃

[0190] 升温结束温度:400℃

[0191] 升温速度:5℃/分钟

[0192] 气氛:氩气

[0193] 初载荷:34.5g/mm²

[0194] < 聚酰亚胺膜的评价:润滑性 >

[0195] 在将 2 片聚酰亚胺膜以不同的面彼此重叠（即，并非相同的面彼此重叠，而是将卷绕成膜卷时的卷外表面和卷内表面重叠），将重叠的聚酰亚胺膜用拇指和食指夹持，轻轻地相互摩擦时，将聚酰亚胺膜与聚酰亚胺膜滑动的情况评价为“○”、将不滑动的情况评价为“×”。另外，也有卷外表面彼此不滑动或者卷内面彼此不滑动的情况，但其不作为评价项目。此外，在评价润滑性时，除去聚酰亚胺膜的单面的保护膜。

[0196] < 聚酰亚胺膜的评价：辊缠绕性 >

[0197] 在将长条状的聚酰亚胺膜以 2m / 分钟的速度缠绕到缠绕辊（芯轴的外径：15cm）上时，将不产生皱褶而能够顺利地缠绕的情况评价为“○”，将部分地产生皱褶的情况评价为“△”，将产生皱褶、或卷绕到辊上而不能顺利地缠绕的情况评价为“×”。

[0198] < 聚酰亚胺膜的评价：翘曲度 >

[0199] 从所得到的聚酰亚胺膜切割 50mm×50mm 的正方形作为膜试验片。在切割膜试验片时，设法使正方形的各边与膜的长度方向及宽度方向一致，且以使正方形的中心位于膜的宽度方向的 (a) 中央、(b) 从左端起相当于全宽长的 1 / 3 的点、(c) 从右端起相当于全宽长的 1 / 3 的点的点的方式，从 3 处进行切割。

[0200] 静置上述膜试验片 (a) ~ (c)，使其分别在平面上成为凹状，测定四个角的距平面的距离 (h1、h2、h3、h4：单位 mm)，将其平均值作为翘曲量 (mm)。将该翘曲量除以从试验片的各顶点到中心的距离 (35.36mm) 并以百分率 (%) 表示的值 ($100 \times (\text{翘曲量 (mm)}) / 35.36$) 作为翘曲度 (%)，将膜试验片 (a) ~ (c) 的翘曲度加以平均而求出。

[0201] < 聚酰亚胺膜的评价：卷曲度 >

[0202] 对与聚酰亚胺膜的翘曲度的测定中使用的同样的膜试验片 (a) ~ (c) 用 250℃ 的干燥用烘箱实施 30 分钟热处理，之后，对热处理后的膜与上述同样地测定翘曲度，将热处理后的膜的翘曲度 (%) 作为卷曲度。

[0203] < 聚酰亚胺膜表面的陷坑数及陷坑直径 >

[0204] 通过以下的 AFM 法进行测定。即，聚酰亚胺膜表面的陷坑数的测量使用带表面物性评价功能的扫描型探针显微镜 (SII Nano Technology Inc. 制“SPA300 / nanonavi”) 来进行。测量以 DFM 模式进行，悬臂使用 SII Nano Technology Inc. 制“DF3”或“DF20”，扫描器使用 SII Nano Technology Inc. 制“FS-20A”，扫描范围设为 10 μm 见方，测定分辨率设为 1024×512 像素。对于测量图像用装置附带的软件进行二次斜率修正后，观测陷坑部。如图 7 所示那样，陷坑呈现出从平坦部隆起的凸状部的中心发生凹陷的形状。因而，将隆起的最大高度的位置中的剖面的直径（最大高度间的距离）作为陷坑部的直径（图 7 中，(1) 为以颜色的浓淡表示聚酰亚胺膜的凹凸的高度的图（白为高的位置、黑为低的位置），(2) 为 (1) 的白线部的聚酰亚胺膜的凹凸的剖面表示例，(3) 表示陷坑部的直径）。然后，对任意的 3 个陷坑部进行测量而求出陷坑部的直径，采用它们的平均值。

[0205] 陷坑数通过对所得到的 10 μm 见方的测量图像 (AFM 图像) 用图像处理软件“ImageJ”进行粒子解析来测定。另外，“ImageJ”是由美国国立卫生研究所 (NIH) 开发的开源 (open source) 的公共域的图像处理软件。详细而言，首先，进行通过某阈值区分为位置比其高的部分和位置比其低的部分的 2 部分的 2 值化操作（参照图 8 的 (2)、(3)）。对于此时的阈值而言，就 AFM 图像的高度方向的信息，以分布的最大点为基准，将从此处使用的润滑材料的粒径的高 12% 的位置（润滑材料直径为 80nm 时为高 10nm 的位置）作为阈值。通

过该 2 值化而得到只有黑白的图像（参照图 8 的 (3)），通过图像处理求出其中的圆环形状的部分的数。即，关于圆环形状的识别，通过进行涂满所包围的圆环内的操作，求出涂满圆环内的图像（参照图 8 的 (4)）与将没有涂满的图像翻转而得到的图像（参照图 8 的 (5)）的图像逻辑积（参照图 8 的 (6)），从而能够仅提取圆环内（图 8 中，(1) 为以颜色的浓淡表示聚酰亚胺膜的凹凸的高度的图（白为高的位置、黑为低的位置），(2) 为 (1) 的白线部的聚酰亚胺膜的凹凸的剖面表示例（直线为阈值，(3) 是以阈值进行 2 值化的例子，(4) 是涂满圆环部的例子，(5) 是将 (3) 翻转的例子，(6) 是 (4) 与 (5) 的逻辑积）。从通过该操作得到的图像逻辑积的图像计数直径为 10 ~ 500nm 的陷坑并算出陷坑数。然后，对任意的 3 处进行测量，求出陷坑数，并采用它们的平均值。

[0206] < 聚酰亚胺膜表面的 Ra 值 >

[0207] 聚酰亚胺膜表面的 Ra 值（表面形态）的测量使用带表面物性评价功能的扫描型探针显微镜（SII Nano Technology Inc. 制“SPA300 / nanonavi”）进行。测量以 DFM 模式进行，悬臂使用 SII Nano Technology Inc. 制“DF3”或“DF20”，扫描器使用 SII Nano Technology Inc. 制“FS-20A”，扫描范围设为 10 μ m 见方，测定分辨率设为 512 \times 512 像素。对于测量图像用装置附带的软件进行二次斜率修正后，在包含伴随测定的噪音的情况下，适当使用其它的平坦化处理（例如平板（flat）处理），用装置附带的软件算出 Ra 值。对任意的 3 处进行测量，求出 Ra 值，采用它们的平均值。

[0208] < 玻璃化转变温度 >

[0209] 使用 DSC 差示热分析装置，根据有无因从室温到 500 $^{\circ}$ C 的范围内的结构变化所致的吸放热，求出聚酰亚胺膜的玻璃化转变温度。在任一聚酰亚胺膜中均未观察到玻璃化转变温度。

[0210] < 偶联处理层的厚度 >

[0211] 关于偶联处理层（SC 层）的厚度（nm），对形成于经清洗的 Si 晶片上的偶联处理层的膜厚，通过椭偏仪法，使用光谱椭偏仪（Photal 公司制“FE-5000”）在下述的条件下进行测定。另外，在使用玻璃作为支撑体的情况下，另外使用在经清洗的 Si 晶片上通过与各实施例、比较例同样的方法涂布偶联剂并干燥而得到的样品。

[0212] 反射角度范围：45 $^{\circ}$ ~ 80 $^{\circ}$

[0213] 波长范围：250nm ~ 800nm

[0214] 波长分辨率：1.25nm

[0215] 光点直径（spot diameter）：1mm

[0216] $\tan \Psi$ ：测定精度 ± 0.01

[0217] $\cos \Delta$ ：测定精度 ± 0.01

[0218] 测定方式：旋转检偏镜法

[0219] 偏光镜角度：45 $^{\circ}$

[0220] 入射角度：70 $^{\circ}$ 固定

[0221] 检偏镜：以 11.25 $^{\circ}$ 的刻度进行 0 ~ 360 $^{\circ}$

[0222] 波长：250nm ~ 800nm

[0223] 利用非线性最小 2 乘法进行拟合，由此算出膜厚。此时，作为模型，用 Air / 薄膜 / Si 的模型以下述式子求出波长关系（wavelength dependence）C1 ~ C6。

[0224] $n=C3 / \lambda 4+C2 / \lambda 2+C1$

[0225] $k=C6 / \lambda 4+C5 / \lambda 2+C4$

[0226] < 剥离强度 >

[0227] 剥离强度 (180 度剥离强度) 根据 JIS C6471 中记载的 180 度剥离法在下述条件下进行测定。另外,对于供于该测定的样品,相对于 100mm×1000mm 的支撑体 (玻璃),将聚酰亚胺膜的尺寸设计成 110mm×2000mm,由此在单侧设置聚酰亚胺膜的未粘接部分,将该部分作为“抓握处”。

[0228] 装置名:岛津制作所公司制“AutographAG-IS”

[0229] 测定温度:室温

[0230] 剥离速度:50mm / 分钟

[0231] 气氛:大气

[0232] 测定样品宽度:1cm

[0233] (1)UV 未照射部的剥离强度

[0234] 在 UV 未照射部的剥离强度的测定中,使用除了不进行 UV 照射以外与各实施例和比较例同样地分别制作的层叠体。

[0235] (2)UV 照射部的剥离强度

[0236] UV 照射部的剥离强度的测定对进行了 UV 照射的层叠体的 UV 照射部进行。

[0237] (3)耐热剥离强度

[0238] 耐热剥离强度的测定使用以如下方式得到的样品来进行,即,将层叠体 (进行了 UV 照射的层叠体) 放入氮气氛的马弗炉中,将其以 10℃ / 分钟的升温速度加热至 400℃,直接在 400℃ 下保持 1 小时后,打开马弗炉的门,在大气中自然冷却,由此得到样品。

[0239] (4)耐酸性剥离强度

[0240] 耐酸性剥离强度的测定使用以如下方式得到的样品来进行,即,将层叠体 (进行了 UV 照射的层叠体) 在 18 质量%的盐酸溶液中在室温 (23℃) 下浸渍 30 分钟,水洗 3 次后进行风干,由此得到样品。

[0241] (5)耐碱性剥离强度

[0242] 耐碱性剥离强度的测定使用以如下方式得到的样品来进行,即,将层叠体 (进行了 UV 照射的层叠体) 在 2.38 质量%的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液 (室温 (23℃)) 中浸渍 30 分钟,水洗 3 次后进行风干,由此得到样品。

[0243] < 剥离后的膜翘曲度 >

[0244] 对层叠体的 UV 照射部设置切口而将聚酰亚胺膜从支撑体剥离,从剥离后的聚酰亚胺膜的中央部分切割 50mm×50mm 的正方形作为膜试验片,与上述聚酰亚胺膜的翘曲度同样地测定该试验片的翘曲度 (%),作为剥离后的膜翘曲度。

[0245] < 润滑材料粒径 >

[0246] 对于制造例中使用的润滑材料 (无机粒子),在分散于溶剂 (二甲基乙酰胺) 而成的分散体的状态下,使用堀场制作所公司制的激光散射式粒度分布计“LB-500”求出粒径分布,算出体积平均粒径。

[0247] < 表面组成比 >

[0248] 表面组成比通过 X 射线光电子光谱分析 (ESCA) 进行测定。测定使用 Ulvac-Phi

公司制“ESCA5801MC”在下述的条件下进行。在测定时,首先进行全元素扫描,在确认有无其它元素后,进行存在的元素的窄扫描(narrow scan),测定存在比率。另外,供于测定的试样在充分地进行预排气后投入测定室中,根据离子照射等,而在测定前并未进行削去样品表面的操作。

[0249] 激发 X 射线 :Mg、K α 射线

[0250] 光电子脱离角度 :45°

[0251] 分析直径 : ϕ 800 μ m

[0252] 通行能量 :29.35eV(窄扫描)、187.75eV(全元素扫描)

[0253] 步长 :0.125eV(窄扫描)、1.6eV(全元素扫描)

[0254] 分析元素 :C、O、N、Si、全元素

[0255] 真空度 : 1×10^{-8} Torr 以下

[0256] (制造例 1 ~ 2)

[0257] (聚酰胺酸溶液 A1 ~ A2 的制备)

[0258] 对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,添加 5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并噁唑 223 质量份和 N,N-二甲基乙酰胺 4416 质量份,使其完全溶解,接着,与苯均四酸二酐 217 质量份一起添加将作为润滑材料的胶态二氧化硅分散到二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制“SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST30”),使二氧化硅(润滑材料)达到表 1 记载的添加量(相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量的质量%),在 25℃ 的反应温度下搅拌 24 小时,得到褐色且粘稠的聚酰胺酸溶液 A1 ~ A2。

[0259] [表 1]

[0260]

	单位	制造例 1	制造例 2
聚酰胺酸溶液		A1	A2
润滑材料种类		二氧化硅	-
润滑材料粒径	μ m	0.08	-
润滑材料添加量	质量%	0.4	0

[0261] (制造例 3 ~ 4)

[0262] (聚酰胺酸溶液 B1 ~ B2 的制备)

[0263] 对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,使苯均四酸酐 545 质量份和 4,4'-二氨基二苯基醚 500 质量份溶解于 8000 质量份的 N,N-二甲基乙酰胺后将其添加到该反应容器中,添加将作为润滑材料的胶态二氧化硅分散到二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制“SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST30”),使二氧化硅(润滑材料)达到表 2 记载的添加量(相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量的质量%),边将温度保持在 20℃ 以下边搅拌 24 小时,得到聚酰胺酸溶液 B1 ~ B2。

[0264] [表 2]

[0265]

	单位	制造例 3	制造例 4
聚酰胺酸溶液		B1	B2
润滑材料种类		二氧化硅	-
润滑材料粒径	μm	0.08	-
润滑材料添加量	质量%	0.4	0

[0266] (制造例 5 ~ 6)

[0267] (聚酰胺酸溶液 C1 ~ C2 的制备)

[0268] 对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,使 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 398 质量份和对苯二胺 147 质量份溶解于 4600 质量份的 N,N-二甲基乙酰胺后将其添加到该反应容器中,添加将作为润滑材料的胶态二氧化硅分散到二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制“SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST30”),使二氧化硅达到表 3 记载的添加量(相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量的质量%),在 25℃ 的反应温度下搅拌 24 小时,得到褐色且粘稠的聚酰胺酸溶液 C1 ~ C2。

[0269] [表 3]

[0270]

	单位	制造例 5	制造例 6
聚酰胺酸溶液		C1	C2
润滑材料种类		二氧化硅	-
润滑材料粒径	μm	0.08	-
润滑材料添加量	质量%	0.4	0

[0271] (制造例 7)

[0272] (聚酰胺酸溶液 D 的制备)

[0273] 对具备氮气导入管、温度计、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,投入 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺 16.1g(0.05mol) 和 N-甲基-2-吡咯烷酮 109g,使其溶解,接着,将 1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐 11.2g(0.05mol) 在室温下以固体的状态分次添加,在室温下搅拌 12 小时。接着,添加二甲苯 40.0g 作为共沸溶剂,升温至 180℃ 进行 3 小时反应,分离共沸的生成水。确认水的蒸馏结束后,用 1 小时升温至 190℃,由此除去二甲苯而得到反应溶液。在该反应溶液中添加将作为润滑材料的胶态二氧化硅分散到二甲基乙酰胺中而成的分散体(日产化学工业制“SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST30”),使二氧化硅的添加量相对于聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量达到 0.2 质量%,得到聚酰胺酸溶液 D。

[0274] 《膜制造例 1》

[0275] 将聚酰胺酸溶液 A1 使用逗点涂布机涂敷到作为制膜支撑体的由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制成的膜(东洋纺织株式会社制“A-4100”)的无润滑材料的面上,使其达到

表 4 中作为“(b 层)厚度”所示的干燥膜厚,在 110℃下干燥 5 分钟后,与由 PET 制成的膜一起(未从由 PET 制成的膜剥离)缠绕单层聚酰胺酸膜。

[0276] 将与制膜支撑体的由 PET 制成的膜一起缠绕的单层聚酰胺酸膜安装到制膜机的开卷部,将聚酰胺酸溶液 A2 使用逗点涂布机涂敷到单层聚酰胺酸膜的表面上,使其达到表 4 中作为“(a 层)厚度”所示的干燥膜厚,在 110℃下干燥 20 分钟,在制膜支撑体的由 PET 制成的膜上得到 2 层结构的多层聚酰胺酸膜。

[0277] 接着,将所得到的 2 层结构的多层聚酰胺酸膜从制膜支撑体的由 PET 制成的膜剥离,通过具有 3 个热处理区域的针板拉幅机(pin stenter),进行第一段 150℃×2 分钟、第 2 段 220℃×2 分钟、第 3 段 475℃×4 分钟的热处理,通过 500mm 宽狭缝,得到多层结构的聚酰亚胺膜 1。另外,在热处理后,将作为能够剥离的非聚酰亚胺保护膜的、在单面具备微粘合层的 PET 膜(保护膜 A)层压到 a 层侧(本实施例中为聚酰胺酸溶液 A2 侧)后进行缠绕。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 4 中。

[0278] 另外,上述保护膜 A 是出于防止膜表面上的异物附着或损坏等的目的而粘贴的物质,在比较低的温度下以卷对卷进行输送时、或进行人工的处理时,在粘贴有保护膜 A 的状态下进行操作。然而,例如在超过 130℃的条件下进行压制或层压等时、或者对粘贴有保护膜 A 的面实施各处理时,在将所述保护膜 A 剥离后进行各操作。

[0279] 《膜制造例 2》

[0280] 除了将聚酰胺酸溶液 A1、A2 的涂布量分别按照达到表 4 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 2。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 4 中。

[0281] 《膜制造例 3》

[0282] 除了改换聚酰胺酸溶液 A1 和 A2 的涂布顺序(即,由聚酰胺酸溶液 A2 形成 b 层,由聚酰胺酸溶液 A1 形成 a 层),并且将聚酰胺酸溶液 A1、A2 的涂布量分别按照达到表 4 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 3。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 4 中。

[0283] 《膜制造例 4》

[0284] 除了将聚酰胺酸溶液 A1、A2 的涂布量分别按照达到表 4 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 4。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 4 中。

[0285] 《膜制造例 5》

[0286] 除了不涂布聚酰胺酸溶液 A2(即,不形成 a 层),且将聚酰胺酸溶液 A1 的涂布量按照达到表 5 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 5。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 5 中。

[0287] 《膜制造例 6》

[0288] 除了将聚酰胺酸溶液 A1 变更为 B1、将聚酰胺酸溶液 A2 变更为 B2,并且将聚酰胺酸溶液 B1、B2 的涂布量分别按照达到表 5 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 6。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 5 中。

[0289] 《膜制造例 7》

[0290] 除了将聚酰胺酸溶液 A1 变更为 C1、将聚酰胺酸溶液 A2 变更为 C2,并且将聚酰胺

酸溶液 C1、C2 的涂布量分别按照达到表 5 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 7。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 5 中。

[0291] 《膜制造例 8》

[0292] 除了将聚酰胺酸溶液 A1 变更为 C1,并且不涂布聚酰胺酸溶液 A2(即,不形成 a 层)、将聚酰胺酸溶液 C1 的涂布量按照达到表 5 所示的干燥膜厚的方式进行变更以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 8。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 5 中。

[0293] 《膜制造例 9》

[0294] 除了将聚酰胺酸溶液 A1 变更为 D,并且不涂布聚酰胺酸溶液 A2(即,不形成 a 层)、将聚酰胺酸溶液 D 的涂布量按照达到表 5 所示的干燥膜厚的方式进行变更,进而将第 3 段的热处理中的温度设为 280°C 以外,与膜制造例 1 同样地操作,得到聚酰亚胺膜 9。将所得到的聚酰亚胺膜的特性示于表 5 中。

[0295] 《膜 10、11》

[0296] 将市售的东丽杜邦公司制“Kapton(注册商标)100H”作为膜 10,将市售的宇部兴产制“Upilex(注册商标)25S”作为膜 11。

[0297] [表 4]

	制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4
(a 层用) 聚酰胺酸溶液	A 2	A 2	A 1	A 2
(b 层用) 聚酰胺酸溶液	A 1	A 1	A 2	A 1
(a 层) 厚度 (μm)	2 8	5	2 8	5
(b 层) 厚度 (μm)	7	2 5	7	5
(a) / (b)	4	0. 2	4	1
膜 NO.	1	2	3	4
聚酰亚胺膜厚度 (μm)	3 5	3 0	3 5	1 0
聚酰亚胺膜 CTE (ppm/°C) *	3	3	3	2
聚酰亚胺膜拉伸弹性模量 (GPa) *	7. 5	7. 3	7. 7	7. 5
聚酰亚胺膜拉伸强度 (MPa) *	4 4 0	4 3 0	4 5 0	4 3 0
聚酰亚胺膜拉伸断裂伸长率 (%) *	3 2	3 5	3 3	3 6
评价: 润滑性	○	○	○	○
评价: 辊缠绕性	○	○	○	○
评价: 翘曲度 (%)	0. 0	0. 0	0. 1	0. 0
评价: 卷曲度 (%)	0. 0	0. 0	0. 1	0. 1

[0298]

[0299] * 表示流动方向 (MD 方向) 的值与宽度方向 (TD 方向) 的值的平均值。

[0300] [表 5]

	制造例 5	制造例 6	制造例 7	制造例 8	制造例 9
(a 层用) 聚酰胺酸溶液	-	B2	C2	-	-
(b 层用) 聚酰胺酸溶液	A1	B1	C1	C1	D
(a 层) 厚度 (μm)	0	7	7	0	0
(b 层) 厚度 (μm)	38	28	28	38	38
(a) / (b)	0	0.25	0.25	0	0
膜 NO.	5	6	7	8	9
聚酰亚胺膜厚度 (μm)	38	35	35	38	51
聚酰亚胺膜 CTE ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) *	3	15	13	15	55
聚酰亚胺膜 拉伸弹性模量 (GPa) *	7.5	4.1	8.2	8.1	3.6
聚酰亚胺膜拉伸强度 (MPa) *	490	360	520	500	280
聚酰亚胺膜 拉伸断裂伸长率 (%) *	35	65	52	49	54
评价: 润滑性	○	○	○	○	○
评价: 辊缠绕性	○	○	○	○	○
评价: 翘曲度 (%)	0.0	0.8	0.3	0.3	0.2
评价: 卷曲度 (%)	0.0	1.4	0.5	0.4	0.5

[0302] * 表示流动方向 (MD 方向) 的值与宽度方向 (TD 方向) 的值的平均值

[0303] 《膜处理例 1 ~ 4》

[0304] 对膜 1 ~ 4 的各聚酰亚胺膜的不含有润滑材料的聚酰亚胺侧 (由聚酰胺酸溶液 A2 形成的层侧) 的面实施真空等离子体处理。作为真空等离子体处理, 采用使用了平行平板型的电极的 RIE 模式、利用 RF 等离子体的处理, 向真空腔室内导入 O_2 气体、导入 13.56MHz 的高频电力, 处理时间设为 3 分钟。将所得到的处理后的各聚酰亚胺膜的特性示于表 6 中。另外, 由于没有对在此得到的处理后的各聚酰亚胺膜实施酸处理 (HF 处理), 所以未观察到陷坑。

[0305] 《膜处理例 5 ~ 7》

[0306] 对膜 3 ~ 5 的各聚酰亚胺膜的不含有润滑材料的聚酰亚胺侧 (由聚酰胺酸溶液 A1 形成的层侧) 的面实施真空等离子体处理, 接着对该面进行酸处理后, 风干, 通过在 110°C 的热板上载置 1 小时来进行脱水处理。作为真空等离子体处理, 采用使用了平行平板型的电极的 RIE 模式、利用 RF 等离子体的处理, 向真空腔室内导入 O_2 气体、导入 13.54MHz 的高频电力, 处理时间设为 3 分钟。接下来的酸处理通过在 10 质量% 的 HF 水溶液中浸渍 1 分钟后对其清洗并干燥来进行。将所得到的处理后的各聚酰亚胺膜的特性示于表 7 中。

[0307] 《膜处理例 8、9》

[0308] 对于膜 6、7, 与上述膜处理例 1 同样地实施真空等离子体处理。将所得到的处理后的各聚酰亚胺膜的特性示于表 7 中。另外, 由于没有对在此得到的处理后的各聚酰亚胺膜实施酸处理 (HF 处理), 所以未观察到陷坑。

[0309] 《膜处理例 10 ~ 14》

[0310] 对于膜 7 ~ 11, 与上述膜处理例 5 同样地实施真空等离子体处理、酸处理、风干及脱水处理。将所得到的处理后的各聚酰亚胺膜的特性示于表 8 中。

[0311] [表 6]

	膜处理例 1	膜处理例 2	膜处理例 3	膜处理例 4
膜 NO.	1	2	3	4
[0312] CTE (流动方向) (ppm/°C)	2.8	3.1	2.9	2.2
CTE (宽度方向) (ppm/°C)	3.0	3.0	3.1	2.0
拉伸弹性模量 (流动方向) (GPa)	7.1	7.5	7.7	7.1
拉伸弹性模量 (宽度方向) (GPa)	7.3	7.0	7.8	6.9

[0313] [表 7]

[0314]

	膜处理例 5	膜处理例 6	膜处理例 7	膜处理例 8	膜处理例 9
膜 NO.	3	4	5	6	7
CTE (流动方向) (ppm/°C)	3.7	1.4	2.3	15.7	12.5
CTE (宽度方向) (ppm/°C)	2.9	2.0	3.1	15.2	13.2
拉伸弹性模量 (流动方向) (GPa)	7.9	6.8	7.5	3.8	8.0
拉伸弹性模量 (宽度方向) (GPa)	7.5	7.7	7.2	3.3	7.7
表面的陷坑数 *	34	36	37	0	0
表面的陷坑直径 (nm) *	82	95	95	—	—
表面的 Ra 值 (nm)	0.6	0.7	0.5	—	—

[0315] * 陷坑数为每 100 μm^2 内的直径为 10nm ~ 500nm 的陷坑的平均数值,

[0316] 陷坑直径为其平均值。

[0317] [表 8]

	膜处理例 10	膜处理例 11	膜处理例 12	膜处理例 13	膜处理例 14
膜 NO.	7	8	9	10	11
[0318] CTE (流动方向) (ppm/°C)	12.9	15.4	3.9	16.3	13.5
CTE (宽度方向) (ppm/°C)	13.3	14.8	2.7	17.2	13.8
拉伸弹性模量 (流动方向) (GPa)	4.3	8.7	3.6	4.1	8.9
拉伸弹性模量 (宽度方向) (GPa)	3.7	8.5	3.5	3.9	8.7
表面的陷坑数 *	30	14	35	12	24
表面的陷坑直径 (nm) *	109	112	115	470	104
表面的 Ra 值 (nm)	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6

[0319] * 陷坑数为每 100 μm^2 内的直径为 10nm ~ 500nm 的陷坑的平均数值,

[0320] 陷坑直径为其平均值。

[0321] (实施例 1 ~ 4)

[0322] 在经氮气置换后的手套箱内, 边流入氮气, 边将作为硅烷偶联剂 (SC 剂) 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷用异丙基醇稀释成 0.5 质量% 后, 将作为由无机物形成的支撑体 (基板) 的预先另外清洗、干燥过的玻璃 (康宁公司制 "Corning EAGLE XG"; 100mm×100mm×0.7mm 厚) 设置在旋涂机上, 将硅烷偶联剂 (SC 剂) 滴加到旋转中央部, 使

其以 500rpm 旋转,接着以 2000rpm 旋转,由此涂布成支撑体整面处于润湿的状态后,制成干燥状态。将其在载置于洁净台(clean bench)内的加热至 110℃的热板上加热 1 分钟,得到具备厚度为 11nm 的偶联处理层的完成偶联剂处理的支撑体。

[0323] 接着,在上述得到的具备偶联处理层的支撑体的偶联处理层面上载置切除 70mm×70mm(70mm 见方)的图案后的聚酰亚胺膜作为掩模,保留层叠体的周边各 15mm,在 70mm×70mm(70mm 见方)的范围内进行 UV 照射处理。

[0324] 另外,使用 LAN TECHNICAL SERVICE CO., LTD. 制的 UV / O₃清洗改性装置(“SKB1102N-01”)和 UV 灯(“SE-1103G05”),从远离该 UV 灯 3cm 左右的距离进行 4 分钟的 UV 照射。照射时在 UV / O₃清洗改性装置内不加入特殊的气体,UV 照射在大气气氛、室温下进行。另外,UV 灯发出 185nm(可产生促进钝化处理的臭氧的短波长)和 254nm 的波长的明线(bright line),此时照度为 20mW / cm²左右(用照度计(“ORC UV-M03AUV”)在 254nm 的波长下测定)。

[0325] 接着,使 UV 照射处理后的支撑体的偶联剂处理和 UV 照射处理面与膜处理例 1~4 中得到的处理后的聚酰亚胺膜的各处理面(本实施例 1~4 中为由聚酰胺酸溶液 A2 形成的层侧的面)以相对的方式重叠,用回转泵设置成 10⁻²Pa 以下的真空度,在 300℃下以 10MPa 的压力进行 10 分钟真空压制,由此进行加压加热处理,得到本发明的层叠体。

[0326] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 9 中。

[0327] 此外,另行使上述得到的具备偶联处理层的支撑体的偶联剂处理面与膜处理例 1~4 中得到的处理后的聚酰亚胺膜的各处理面(本实施例 1~4 中为由聚酰胺酸溶液 A2 形成的层侧的面)以相对的方式重叠,利用与上述同样的真空压制来进行加压加热处理,制作 UV 未照射部的剥离强度测定用样品。

[0328] (实施例 5)

[0329] 除了使用厚度为 0.725 μm 的硅片(Si 晶片)作为由无机物形成的支撑体(基板)以外,与实施例 2 同样地操作,得到本发明的层叠体。

[0330] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 9 中。

[0331] 另外,关于该实施例 2 以外的各实施例,也除了使用硅片来代替玻璃作为由无机物形成的支撑体以外,同样地进行操作,得到层叠体,但所得到的层叠体的评价结果均分别与以玻璃作为支撑体时基本相同。

[0332] (实施例 6~15)

[0333] 除了使用处理例 5~14 中得到的处理后聚酰亚胺膜作为与支撑体重叠的膜处理后的聚酰亚胺膜,且使完成偶联剂处理的玻璃的偶联剂处理面与各处理后聚酰亚胺膜的各处理面以相对的方式重叠以外,与实施例 1 同样地操作,得到本发明的层叠体。

[0334] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 10、表 11 中。

[0335] (实施例 16~17)

[0336] 除了通过在 150℃下进行辊层压后,在大气中、300℃下以 8MPa 的压力进行 20 分钟压制来进行加压加热处理以外,与实施例 2 或实施例 10 同样地操作,得到本发明的层叠体。

[0337] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 12 中。

[0338] (实施例 18~20)

[0339] 除了通过在 100℃下以辊压(线压)20N / cm(加压有效宽度设为 5mm,有效推定

压力为 0.4Mpa 左右) 利用辊层压进行加压后, 在 200℃ 的干燥用烘箱中、以常压加热 1 小时来进行加压加热处理以外, 与实施例 2、实施例 9 或实施例 10 同样地操作, 得到本发明的层叠体。

[0340] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 12 中。

[0341] [表 9]

[0342]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
聚酰亚胺膜 NO.	1	2	3	4	2
膜处理	1	2	3	4	2
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	Si 晶片
SC 处理层厚度 (nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部剥离强度 (N / cm)	2.0	2.4	2.5	2.1	2.4
UV 照射部剥离强度 (N / cm)	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
耐热剥离强度 (N / cm)	2.1	2.0	2.6	2.1	2.2
耐酸性剥离强度 (N / cm)	1.8	2.0	2.0	2.4	1.6
耐碱性剥离强度 (N / cm)	1.9	1.8	2.3	1.5	2.1
剥离后的膜翘曲度 (%)	0.2	0.3	0.2	0.1	0.0

[0343] [表 10]

[0344]

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
聚酰亚胺膜 NO.	3	4	5	6	7
膜处理	5	6	7	8	9
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 处理层厚度 (nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部剥离强度 (N / cm)	2.4	1.5	1.8	3.0	1.9
UV 照射部剥离强度 (N / cm)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
耐热剥离强度 (N / cm)	1.6	1.5	1.4	2.4	1.4

耐酸性剥离强度 (N / cm)	1.5	1.2	1.6	3.0	1.9
耐碱性剥离强度 (N / cm)	1.8	1.8	1.9	3.1	2.1
剥离后的膜翘曲度 (%)	0.2	0.3	0.2	1.2	0.7

[0345] [表 11]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
聚酰亚胺膜 NO.	7	8	9	10	11
膜处理	10	11	12	13	14
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 处理层厚度 (nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部剥离强度 (N/cm)	2.1	1.9	2.6	2.2	1.7
[0346] UV 照射部剥离强度 (N/cm)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
耐热剥离强度 (N/cm)	2.2	1.5	1.7	1.9	1.9
耐酸性剥离强度 (N/cm)	1.9	2.2	1.2	2.2	2.3
耐碱性剥离强度 (N/cm)	1.6	1.7	1.6	1.9	1.6
剥离后的膜翘曲度 (%)	0.6	1.0	0.5	5.4	3.2

[0347] [表 12]

	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
聚酰亚胺膜 NO.	2	7	2	6	7
膜处理	2	9	2	8	9
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 处理层厚度 (nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部剥离强度 (N/cm)	2.4	2.9	2.8	3.5	2.2
[0348] UV 照射部剥离强度 (N/cm)	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
耐热剥离强度 (N/cm)	2.1	2.2	2.7	3.2	1.8
耐酸性剥离强度 (N/cm)	2.1	3.1	2.5	3.0	1.6
耐碱性剥离强度 (N/cm)	1.9	3.0	2.6	3.0	1.6
剥离后的膜翘曲度 (%)	0.3	4.5	0.1	5.4	2.4

[0349] (实施例 21)

[0350] 通过使用 JAPAN CREATE, LTD. 制的自动涂布式旋涂机“MSC800-C-AD 型”,在玻璃板(康宁公司制“Corning EAGLE XG”:370×470mm×0.7mm 厚)上涂布正丙基三乙氧基硅烷的 0.5 质量%异丙醇溶液,以 2000 次旋转甩掉(shake off)溶液后停止旋转,将取出的玻璃板在经干燥氮气置换的 120℃的干燥用烘箱中放置 15 分钟,进行硅烷偶联剂处理,形

成厚度为 40nm 的硅烷偶联处理层。

[0351] 在所得到的具有偶联处理层的完成处理的玻璃板上重叠不锈钢制的金属掩模（具有经由 5mm 宽的遮蔽部使 68mm×110mm 的长方形的开口部排列成阵列状的图案、且在表面施加了绝缘涂层的金属掩模），确认金属掩模与玻璃板之间没有间隙，利用与实施例 1 同样的方法进行 UV 照射。

[0352] 接着，将膜处理例 9 中得到的处理膜切成 350mm×450mm，将其按照膜处理面与玻璃板的处理面相对的方式与玻璃板一起设置于 MCK 公司制的辊层压机上，在将玻璃板加热至 80℃ 的状态下，进行线压 50N / cm（有效推定压力为 1Mpa 左右）的层压，得到膜 / 玻璃的暂时层叠体。将该膜 / 玻璃暂时层叠体在 125℃ 的干燥用烘箱中进行 10 分钟预热后，在 180℃ 的烘箱中加热 30 分钟，得到本发明的层叠体。

[0353] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 13 中。

[0354] （实施例 22）

[0355] 除了将钝化处理变更为以下的大气压等离子体处理以外，与实施例 21 同样地操作，得到本发明的层叠板。

[0356] 大气压等离子体处理使用大气压等离子体处理装置，其具有直线（direct）型且狭缝状的横向长的头可自动在工件上移动的类型机构，以流量比为氮气 / 氧气 = 95 / 5（常压体积比）的混合气体作为处理气体，以 2kW 的放电输出来进行。玻璃板曝露于等离子体的时间大约为 60 秒左右。

[0357] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 13 中。

[0358] （实施例 23）

[0359] 除了将钝化处理变更为以下的电晕处理以外，与实施例 21 同样地操作，得到本发明的层叠板。

[0360] 电晕处理使用春日电机公司制的传送带式处理装置，在大气中以 40w / m² 进行 3 分钟。

[0361] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 13 中。

[0362] （实施例 24）

[0363] 除了将实施例 22 中使用的聚酰亚胺膜变更为膜处理例 14 中得到的膜以外，与实施例 22 同样地操作，得到本发明的层叠板。

[0364] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 13 中。

[0365] （实施例 25）

[0366] 除了将实施例 23 中使用的聚酰亚胺膜变更为膜处理例 14 中得到的膜以外，与实施例 23 同样地操作，得到本发明的层叠板。

[0367] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 13 中。

[0368] [表 13]

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
聚酰亚胺膜 NO.	7	7	7	11	11
膜处理	9	9	9	14	14
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 处理层厚度 (nm)	40	40	40	40	40
钝化处理	UV 臭氧处理	大气压等离子体处理	电晕处理	大气压等离子体处理	电晕处理
[0369] 钝化未处理部的剥离强度 (N/cm)	3.2	3.0	2.7	2.8	3.1
钝化处理部的剥离强度 (N/cm)	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5
耐热剥离强度 (N/cm)	2.9	2.8	2.7	2.7	3.0
耐酸性剥离强度 (N/cm)	3.0	2.9	2.5	2.6	2.8
耐碱性剥离强度 (N/cm)	2.9	3.0	2.4	2.6	2.9

[0370] (实施例 26)

[0371] 使用实施例 1 中得到的层叠板,在层叠板的膜上模拟进行使用了低温多晶硅的薄膜晶体管阵列的制作。使用规定的测试图案,并层叠了利用反应性溅射形成的氧化硅层作为平坦化层兼阻气层、利用溅射法形成的钽层作为源电极层、漏电极层、利用 CVD 法形成的非晶硅层作为势垒金属 (barrier metal) 层、半导体层。接着,通过在 400℃ 下进行 75 分钟退火处理而使硅层微多晶化后,重叠作为栅绝缘层的 SiN 层、作为栅电极层的铝。另外,根据规定的测试图案,利用遮蔽或光刻法对各层进行图案化,制成模拟的器件:薄膜晶体管阵列。器件部分形成于钝化处理时的 UV 照射部(掩模的开口部分)。在以上的工艺中,层叠体在真空气氛、高温下曝露于光刻法中使用的抗蚀剂液、显影液、蚀刻液、剥离液中,但聚酰亚胺层没有从玻璃层剥离,工艺适应性良好。

[0372] 接着,根据钝化处理时使用的掩模的图案,在 UV 未照射部(掩模的遮蔽部)与 UV 照射部(掩模的开口部)的边界对聚酰亚胺膜设置切口,将形成有器件的部分剥离。剥离时,将端部用较薄的刀具稍稍掀起,将刀具的刃面以插入膜与玻璃的界面的方式推进,从而能够迅速地剥离。剥离时的玻璃与膜的角度设为大约 15~20 度左右。另外,对遮蔽的 5mm 宽的部分也同样地尝试剥离,但难以按照不破坏聚酰亚胺膜的方式将其剥离。

[0373] (比较例 1~3)

[0374] 除了使用膜制造例 1、2、7 中得到的膜 NO. 1、2、7 的各膜(没有实施等离子体处理的聚酰亚胺膜),且分别将没有加入润滑材料的一侧按照与玻璃相对的方式重叠以外,与实施例 1 同样地操作,得到比较用的层叠体。

[0375] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 14 中。

[0376] (比较例 4~5)

[0377] 除了没有对支撑体实施偶联剂处理以外,与实施例 2 或 10 同样地操作,得到比较用的层叠体。

[0378] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 14 中。另外,表中“不能测定”是指在处理乃至测定过程中聚酰亚胺膜剥离的情况。

[0379] [表 14]

[0380]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
聚酰亚胺膜 NO.	1	2	7	2	7
膜处理	无	无	无	2	9
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 处理层厚度 (nm)	11	11	11	无	无
UV 未照射部剥离强度 (N / cm)	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1
UV 照射部剥离强度 (N / cm)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
耐热剥离强度 (N / cm)	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定	不能测定
耐酸性剥离强度 (N / cm)	0.1	0.1	0.1	不能测定	不能测定
耐碱性剥离强度 (N / cm)	0.1	0.1	0.1	不能测定	不能测定

[0381] (比较例 6 ~ 7)

[0382] 除了不进行 UV 照射处理以外,与实施例 2 或 10 同样地操作,得到比较用的层叠体。

[0383] 将所得到的层叠体的评价结果示于表 15 中。另外,表中“不能测定”是指在处理乃至测定过程中聚酰亚胺膜剥离的情况。

[0384] 关于该层叠体,对聚酰亚胺膜设置切口,想要将该膜从支撑体剥离,但无法很好地剥离,若勉强地剥离,则膜被破坏。

[0385] [表 15]

[0386]

	比较例 6	比较例 7
聚酰亚胺膜 NO.	2	7
膜处理	2	9
无机物支撑体材质	玻璃	玻璃
SC 处理层厚度 (nm)	11	11
UV 未照射部剥离强度 (N / cm)	2.5	2.3
UV 照射部剥离强度 (N / cm)	无 UV 照射部	无 UV 照射部

耐热剥离强度 (N / cm)	2.8	1.2
耐酸性剥离强度 (N / cm)	1.7	2.2
耐碱性剥离强度 (N / cm)	1.9	2.0

[0387] (比较例 8)

[0388] 在玻璃 (康宁公司制“Corning EAGLE XG”;100mm×100mm×0.7mm 厚) 的中央部贴附有直径为 80mm 的圆形的由 PET 膜制成的保护膜的状态下将其设置到旋涂机上,将与实施例 1 相同的硅烷偶联剂滴加到旋转中央部,以 500rpm 旋转,接着,以 2000rpm 旋转,由此涂布成支撑体整面处于润湿的状态后,制成干燥状态。将其在载置于洁净台内的加热至 110℃ 的热板上加热 1 分钟后剥离保护膜,得到仅在周围涂布有硅烷偶联剂的玻璃基板。

[0389] 接着,在硅烷偶联剂涂布面上重叠膜处理例 1 中得到的处理后的聚酰亚胺膜的处理面,用回转泵设置为 10^{-2} Pa 以下的真空度,在 300℃ 下以 10MPa 的压力进行 10 分钟真空压制,由此进行加压加热处理,得到比较用的层叠体。在此不进行 UV 照射。

[0390] 所得到的层叠体的硅烷偶联剂处理部分的粘接强度为与实施例 1 的 UV 未照射部分同等的 2.1N / cm。玻璃基板中央部的硅烷偶联剂未涂布部分完全没有粘接。此外,进行该层叠体的耐热剥离强度试验,结果层叠体的中央部分的膜 / 玻璃间大幅膨胀。此外,耐酸性剥离强度试验、耐碱性剥离强度试验中也同样地在膜 / 玻璃间产生气泡 (blister)。

[0391] (测定例 1 ~ 5)

[0392] 准备 5 片将 Si 晶片切断成 50mm×50mm (50mm 见方) 的物质作为支撑体 (基板),将其充分清洗后,与实施例 1 同样地,在涂布硅烷偶联剂后用 110℃ 的热板进行加热,形成厚度为 11nm 的偶联处理层。接着,在除了变更 UV 照射时间以外与实施例 1 相同的条件下,对该偶联处理层的面进行进行 UV 照射,测定所得到的各样品的表面组成比。将结果示于表 16 中。另外,氮表面组成比率是在将 UV 照射前 (测定例 1) 的氮原子百分比设为 100% 时以百分率表示 UV 照射后的氮原子百分比 (%) 的值。

[0393] [表 16]

[0394]

	测定例 1	测定例 2	测定例 3	测定例 4	测定例 5
无机物支撑体材质	Si 晶片	Si 晶片	Si 晶片	Si 晶片	Si 晶片
SC 层厚度 (nm)	11	11	11	11	11
UV 照射时间 (sec)	0	10	30	120	1800
C 原子百分比 (%)	47	44	38	17	4
N 原子百分比 (%)	10	7	6	2	0.1
O 原子百分比 (%)	24	32	37	53	59

Si 原子百分比 (%)	19	18	19	28	37
氮表面组成比率 (%)	100	67	58	22	0.1

[0395] (应用例)

[0396] 将实施例 1 ~ 15 及各比较例中得到的各层叠体覆盖具有开口部的不锈钢制的框体后,固定到溅射装置内的基板支架上。将基板支架与层叠体的支撑体以密接的方式进行固定,通过在基板支架内流入致冷剂,从而能够设定层叠体的膜的温度,将层叠体的膜的温度设定为 2℃。首先,对膜表面实施等离子体处理。等离子体处理条件设定为氩气中、频率 13.56MHz、输出 200W、气压 1×10^{-3} Torr 的条件,处理时的温度设为 2℃、处理时间设为 2 分钟。接着,在频率 13.56MHz、输出 450W、气压 3×10^{-3} Torr 的条件下,使用镍-铬(铬 10 质量%)合金的靶材,在氩气气氛下利用 DC 磁控溅射法,以 1nm / 秒的速率形成厚度为 11nm 的镍-铬合金覆膜(基底层)。接着,制成基板的溅射面的背面与其中流通温度控制为 3℃ 的致冷剂的基板支架的 SUS 板接触的状态,由此将层叠体的膜的温度设定为 2℃,进行溅射。然后,以 10nm / 秒的速率蒸镀铜,形成厚度为 0.22 μm 的铜薄膜。这样操作,由各膜得到带由基底金属薄膜形成的膜的层叠板。另外,铜及 NiCr 层的厚度通过荧光 X 射线法来确认。

[0397] 接着,将带由来自各膜的基底金属膜形成的膜的层叠板固定在 Cu 制的框体中,使用硫酸铜镀敷浴,浸渍在电镀液(硫酸铜 80g/l、硫酸 210g/l、HCl、光泽剂少量)中,通过流通 1.5Adm²电气,从而形成厚度为 4 μm 的加厚铜镀层(加厚层)。接着在 120℃ 下进行 10 分钟热处理并干燥,得到金属化聚酰亚胺膜和支撑体的层叠体。

[0398] 对所得到的各金属化聚酰亚胺膜和支撑体的层叠体,涂布光致抗蚀剂(Shipley 公司制“FR-200”)并干燥后,用玻璃光掩模进行密接曝光,再用 1.2 质量% KOH 水溶液进行显影。接着,以包含 HCl 及过氧化氢的氯化铜的蚀刻线,在 40℃、2kgf / cm² 的喷压下进行蚀刻,形成线宽 / 线距 = 20 μm / 20 μm 的线列作为测试图案。接着,实施无电解镀锡至 0.5 μm 厚后,在 125℃ 下进行 1 小时的退火处理。然后,用光学显微镜观察所形成的图案,评价有无塌陷、图案残留、图案剥离等。

[0399] 在使用实施例 1 ~ 15 的聚酰亚胺膜层叠体的情况下,得到没有塌陷、图案残留、图案剥离等的良好的图案。此外,之后进一步在经氮气置换后的马弗炉内以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 400℃ 后,在 400℃ 下保持 1 小时,之后,即使自然降温也没有产生膨胀、剥离等。

[0400] 与此相对,使用各比较例的聚酰亚胺膜层叠体的情况均产生膜剥离,没有得到良好的图案。

[0401] 由以上的应用例的结果可以确认:利用本发明的制造方法适当地调整了支撑体与聚酰亚胺膜的剥离强的层叠体,可耐受金属化等各工序,在之后的图案制作中也可形成良好的图案。

[0402] 产业上的可利用性

[0403] 对于利用本发明的制造方法得到的层叠体而言,通过在层叠器件时切除易剥离部分的聚酰亚胺膜,从而能够容易地将其从支撑体剥离。并且,这些层叠体也可耐受金属化等工序,在之后的图案制作中也能够得到良好的图案。因此,本发明的层叠体能够有效地使用

于极小极薄的聚酰亚胺膜上的器件结构体等的制造过程中,能够在极薄的绝缘性、耐热性、尺寸稳定性优异的高分子膜上以良好的精度形成电路或器件。因此,在传感器、显示器件、探针、集成电路、及它们的复合器件、非晶 Si 薄膜太阳能电池、Se 或 CIGS 系化合物半导体膜太阳能电池基板及使用它们的太阳能电池等的器件结构体的制造中是有用的,对产业界的贡献大。

[0404] 符号说明

[0405] 1 :玻璃基板

[0406] 2 :偶联处理层

[0407] 3 :UV 光遮断掩模

[0408] 4 :偶联处理层 UV 未照射部

[0409] 5 :偶联处理层 UV 照射部

[0410] 6 :聚酰亚胺膜

[0411] 7 :偶联处理层 UV 照射部上的聚酰亚胺膜

[0412] 8 :器件

[0413] 10 :良好粘接部分

[0414] 20 :易剥离部分

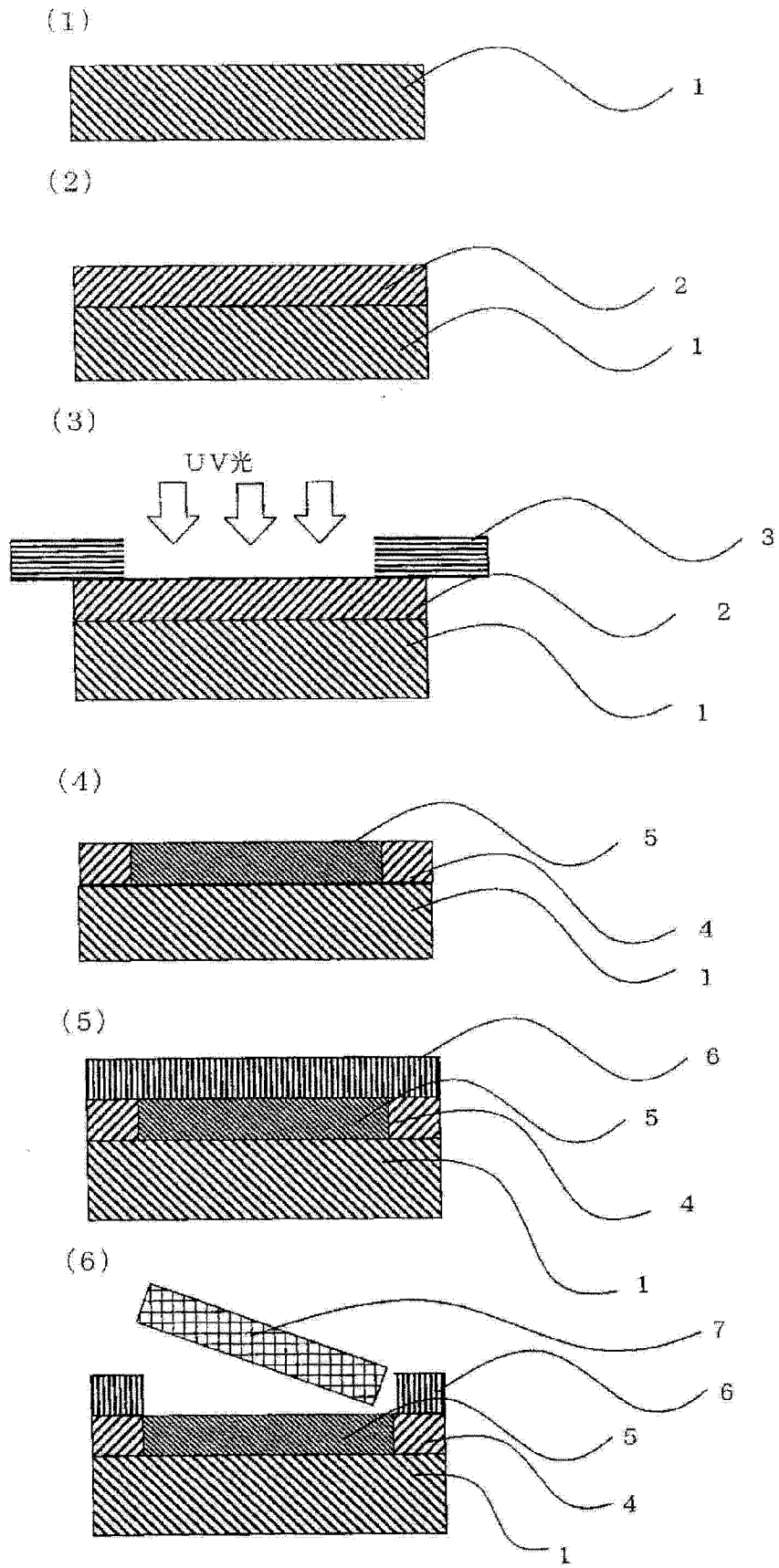


图 1

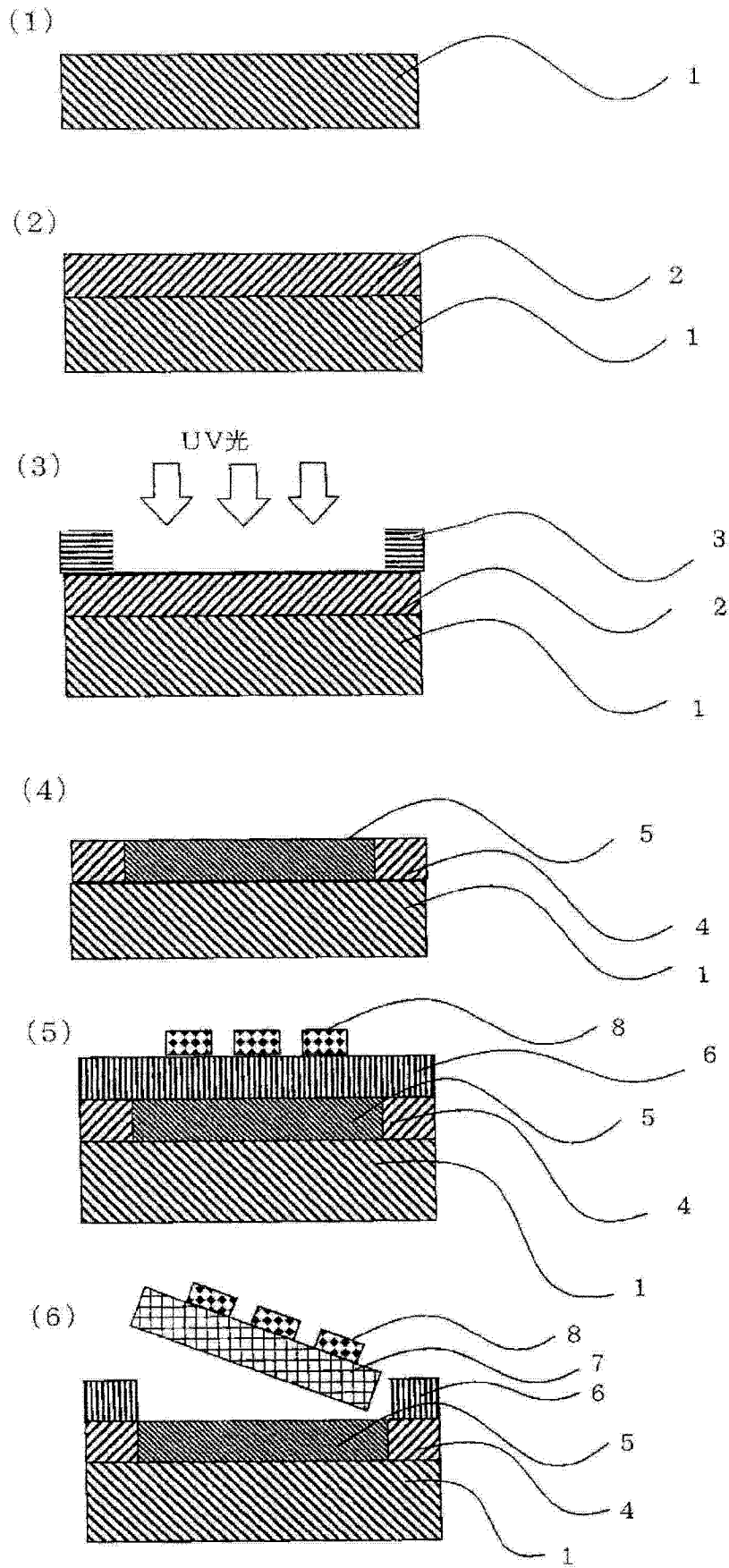


图 2

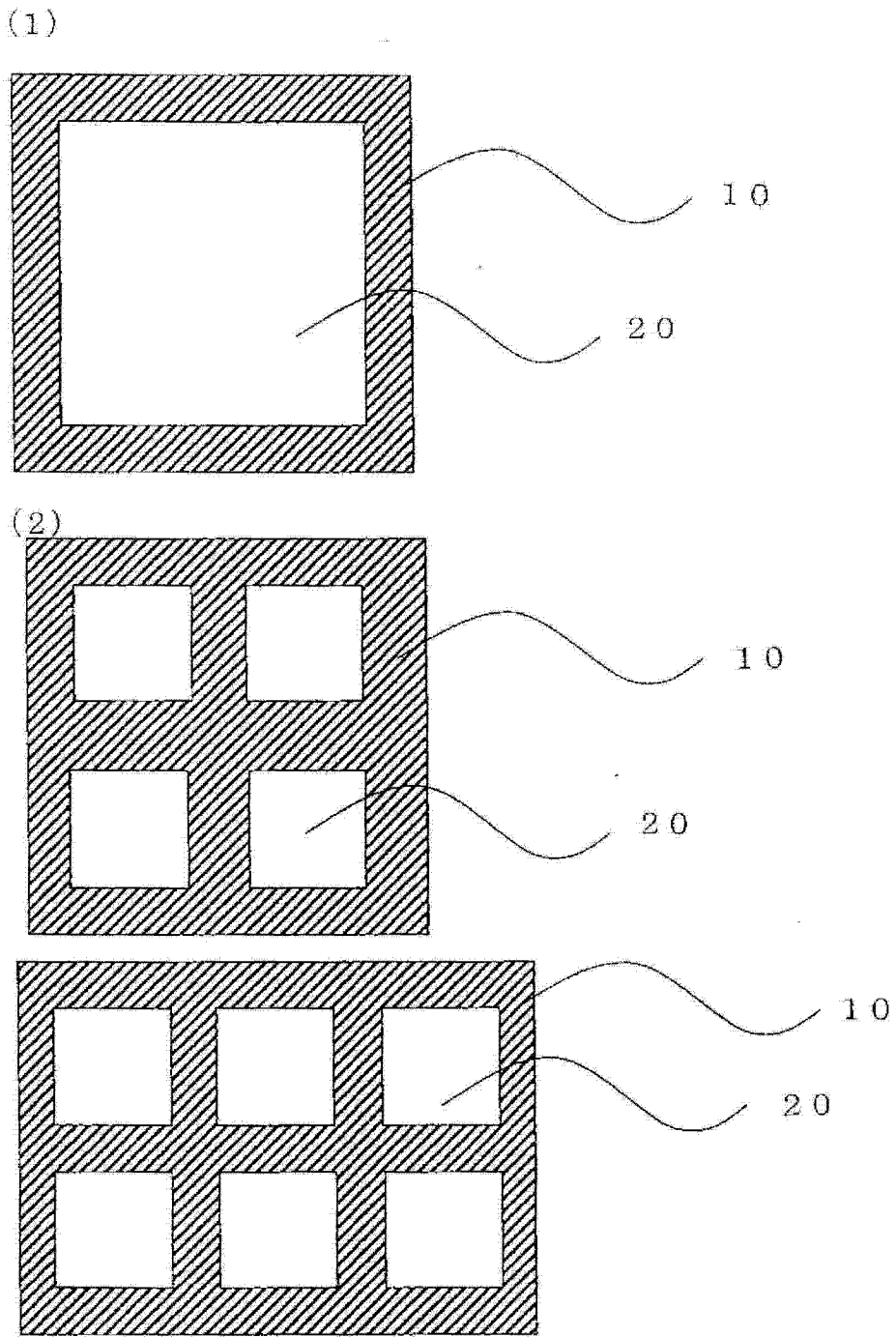


图 3

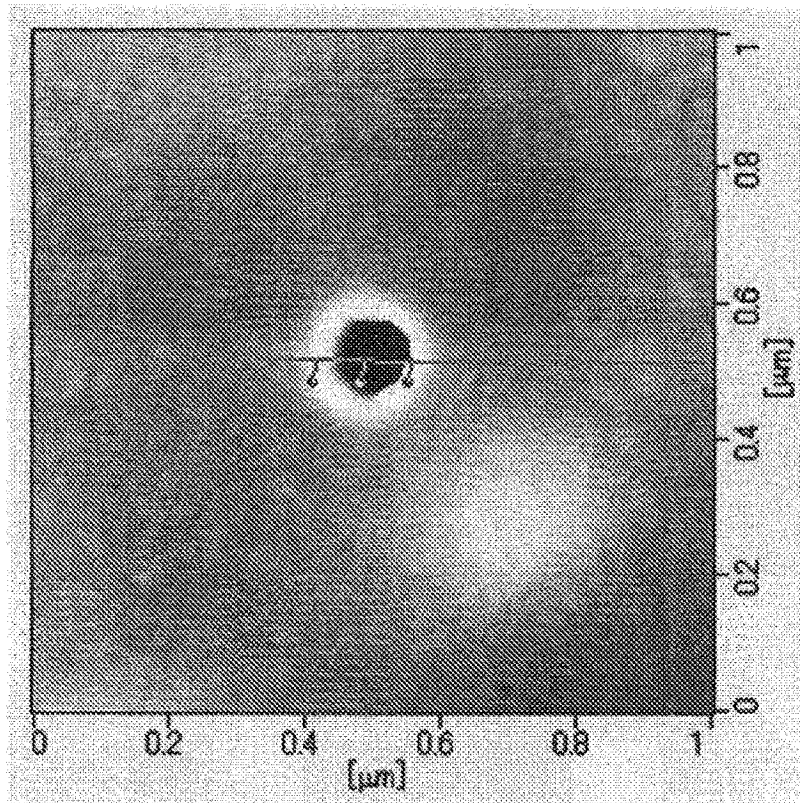


图 4

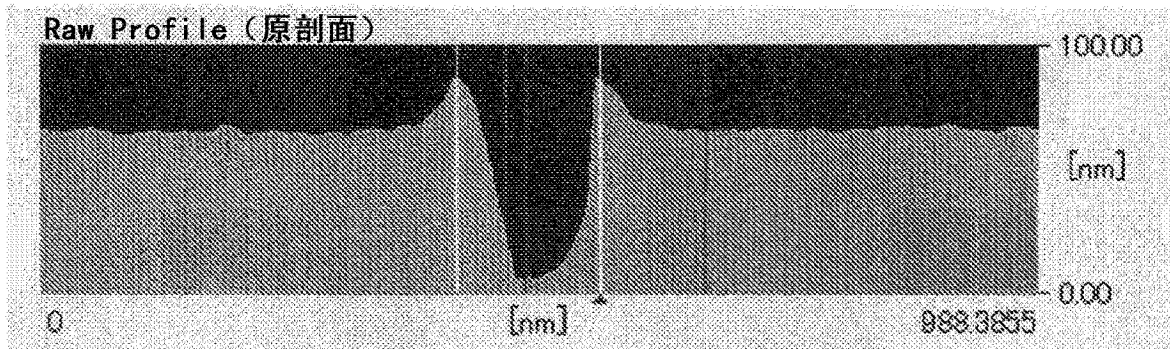


图 5

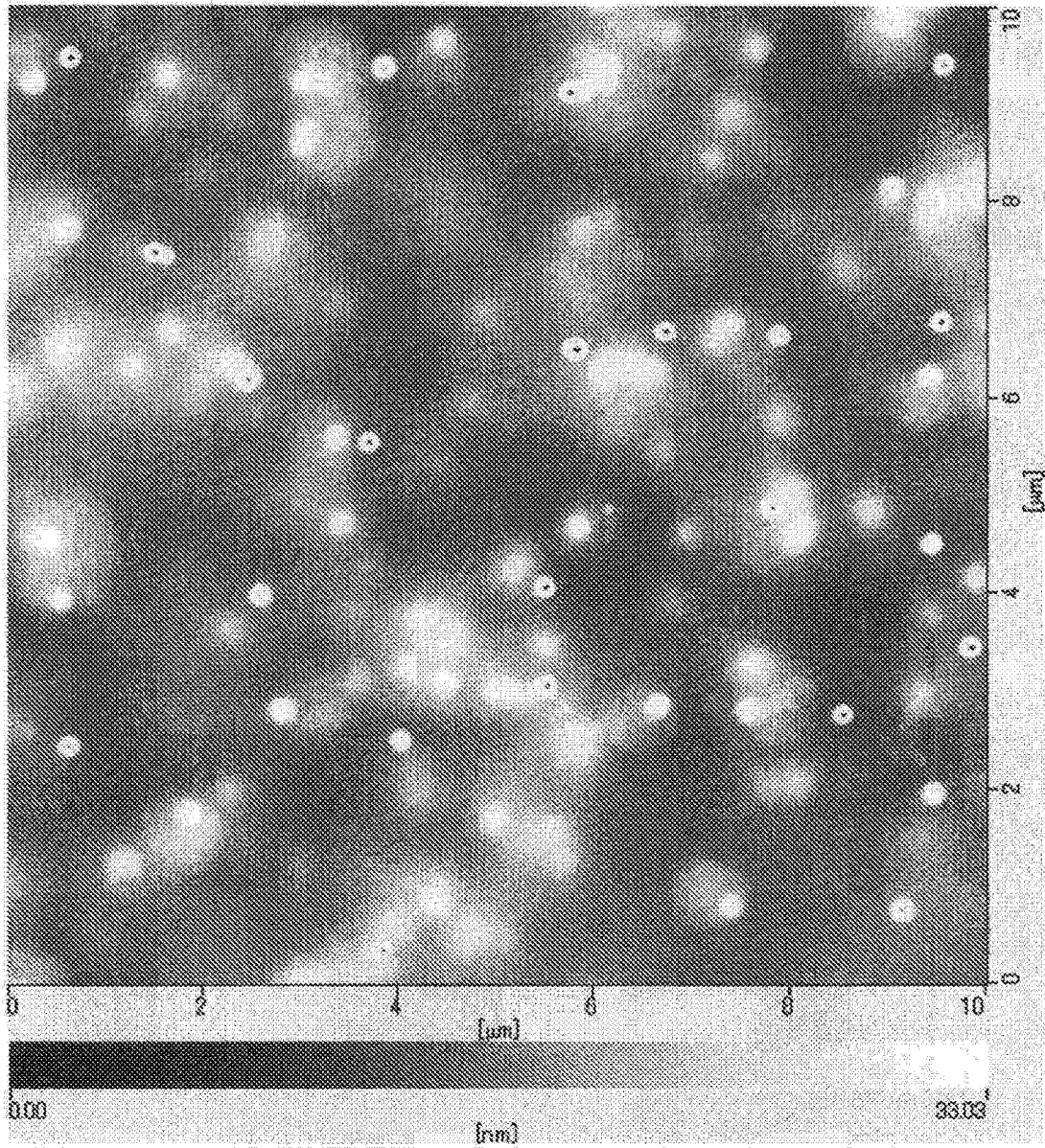
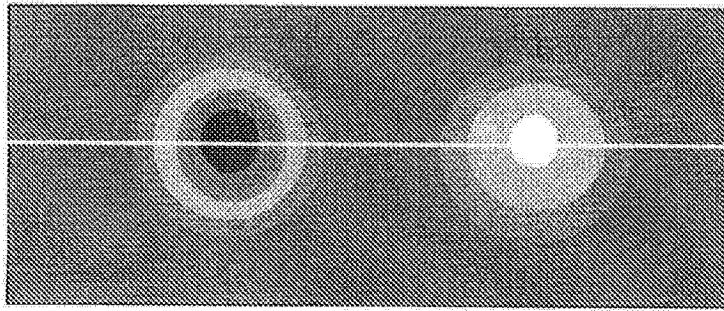
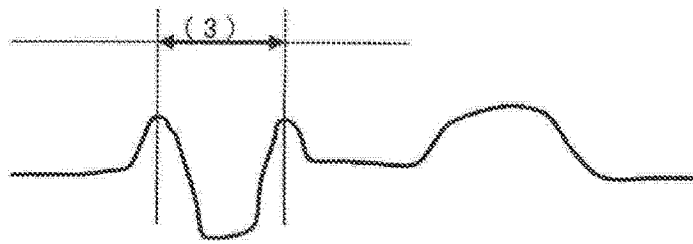


图 6



(1)



(2)

图 7

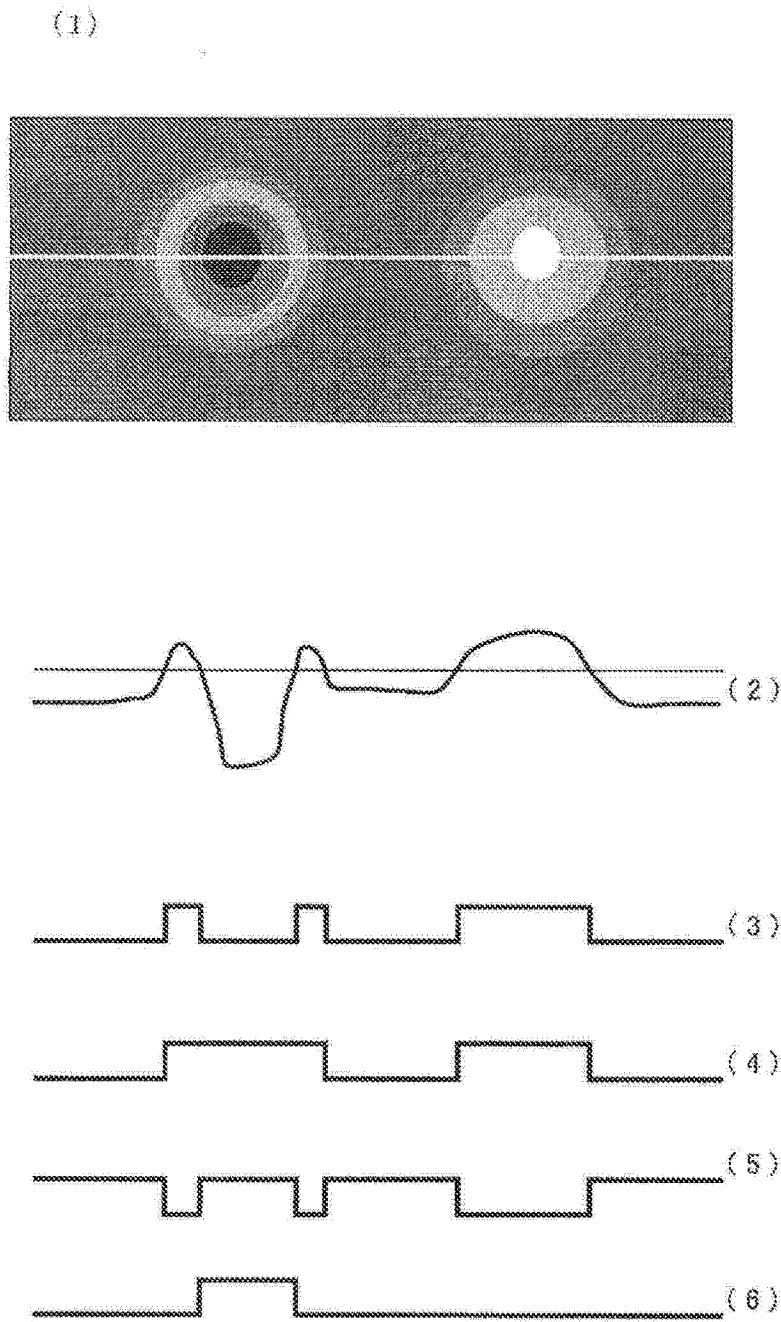


图 8