



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0027264  
 (43) 공개일자 2014년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B32B 37/00 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01) B29C 65/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7030109 (22) 출원일자(국제) 2012년04월12일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년11월13일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/060020 (87) 국제공개번호 WO 2012/141248 국제공개일자 2012년10월18일 (30) 우선권주장 JP-P-2011-091040 2011년04월15일 일본(JP) JP-P-2011-239766 2011년10월31일 일본(JP)	(71) 출원인 도요보 가부시키키가이샤 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2초메 2반 8고 (72) 발명자 오쿠야마 데츠오 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보세키 가부시키키가이샤 나이 오우야 가즈유키 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보세키 가부시키키가이샤 나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 송승필, 강승욱
--	--

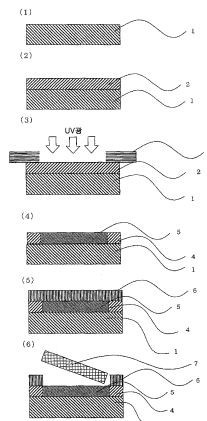
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **적층체와 그 제조 방법 및 그것을 이용한 디바이스 구조체의 제조 방법**

**(57) 요약**

각종 디바이스를 적층하기 위한 기재로 하기 위한 폴리이미드 필름과 지지체와의 적층체로서, 디바이스 제작시의 고온 프로세스에 있어서도 박리되는 일이 없고, 더구나 폴리이미드 필름 상에 디바이스를 제작한 후에는 용이하게 지지체로부터 폴리이미드 필름을 박리할 수 있는 적층체를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 적어도 지지체(1)와 폴리이미드 필름(6)으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법은, 상기 폴리이미드 필름(6)으로서, 적어도 상기 지지체(1)에 대향시키는 면에 플라즈마 처리가 실시된 필름을 이용하고, 상기 지지체(1)와 상기 폴리이미드 필름(6)이 대향하는 면의 적어도 한쪽에 커플링제 처리를 실시하여 커플링 처리층(2)을 형성하고, 이어서 커플링 처리층(2)의 일부에 불활성화 처리를 실시하여 소정의 패턴을 형성한 후, 상기 지지체(1)와 상기 폴리이미드 필름(6)을 서로 겹쳐 가압 가열 처리한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**츠치야 도시유키**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보  
세키 가부시키키가이샤 나이

**와타나베 나오키**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보  
세키 가부시키키가이샤 나이

**마에다 사토시**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요 보  
세키 가부시키키가이샤 나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

적어도 지지체와 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법으로서,

상기 폴리이미드 필름으로서, 적어도 상기 지지체에 대향시키는 면에 플라즈마 처리가 실시된 필름을 이용하고, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름이 대향하는 면의 적어도 한쪽에 커플링제 처리를 실시하여 커플링 처리층을 형성하고, 이어서 커플링 처리층의 일부에 불활성화 처리를 실시하여 소정의 패턴을 형성한 후, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름을 서로 겹쳐 가압 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 불활성화 처리로서, 블라스트 처리, 진공 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, 코로나 처리, 활성 방사선 조사 처리, 활성 가스 처리 및 약액 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 행하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 불활성화 처리로서, 적어도 UV 조사 처리를 행하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가압 가열 처리는 물을 이용하여 행하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가압 가열 처리는 진공 하에서 행하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가압 가열 처리는 가압 프로세스와 가열 프로세스로 분리하여 행하고, 120℃ 미만의 온도에서 가압한 후에, 저압 혹은 상압으로 120℃ 이상의 온도에서 가열하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름으로서, 상기 플라즈마 처리 후에 산 처리를 실시한 필름을 이용하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름으로서, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민을 포함하는 디아민류와 테트라카르복실산류와의 반응에 의해서 얻어지는 필름을 이용하는 적층체의 제조 방법.

### 청구항 9

지지체와 폴리이미드 필름이 커플링 처리층을 통해 적층되어 이루어지는 적층체로서, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름과의 사이의 박리 강도가 다른 양호 접착 부분과 박리 용이 부분을 갖고 있고, 상기 양호 접착 부분과 상기 박리 용이 부분이 소정의 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 적층체.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 박리 용이 부분에 있어서의 지지체와 폴리이미드 필름 사이의 180도 박리 강도가, 상기 양호 접착 부분에 있어서의 지지체와 폴리이미드 필름 사이의 180도 박리 강도의 1/2 이하인 적층체.

### 청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 폴리이미드 필름은 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민을 포함하는 디아민류와 테트라카르복실산류와의 반응에 의해서 얻어지는 필름인 적층체.

**청구항 12**

폴리이미드 필름 상에 디바이스가 형성되어 이루어지는 구조체를 제조하는 방법으로서, 지지체와 폴리이미드 필름을 갖는 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재한 적층체를 이용하는 것으로 하고, 이 적층체의 폴리이미드 필름 상에 디바이스를 형성한 후, 상기 적층체의 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름에 칼자국을 내어 상기 폴리이미드 필름을 상기 지지체로부터 박리하는 것을 특징으로 하는 디바이스 구조체의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리이미드 필름과 무기물로 이루어지는 지지체(이하 단순히 「지지체」라고 부르는 경우도 있음)로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법에 관한 것이다. 자세하게는, 본 발명은 폴리이미드 필름을 지지체가 되는 무기 기판에 일시적 내지 반영구적으로 접합시킨 적층체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 이러한 적층체는 반도체 소자, MEMS 소자, 디스플레이 소자 등, 박막으로 이루어지고 또한 미세한 가공이 필요하게 되는 디바이스를 폴리이미드 필름 표면에 형성할 때에 유용하다. 더욱 자세하게는, 본 발명에 따른 적층체는 내열성과 절연성이 우수한 얇은 폴리이미드 필름과, 그것과 거의 같은 정도의 선팅창 계수를 갖는 무기물(예컨대, 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속판에서 선택된 1종)로 이루어지는 지지체와의 적층체이며, 정밀한 회로를 마운트할 수 있는, 치수 안정성과 내열성과 절연성이 우수한 적층체이다. 따라서, 본 발명은 이러한 적층체, 그 제조 방법 및 이 적층체를 이용한 디바이스 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 반도체 소자, MEMS 소자, 디스플레이 소자 등 기능 소자의 경량화, 소형·박형화, 유연(flexibility)화를 목적으로 하여, 고분자 필름 상에 이들 소자를 형성하는 기술의 개발이 활발히 행해지고 있다. 예컨대, 정보 통신 기기(방송 기기, 이동체 무선, 휴대 통신 기기 등), 레이더나 고속 정보 처리 장치 등과 같은 전자 부품 기재(基材)의 재료로서는 종래 내열성을 지니고 또한 정보 통신 기기의 신호 대역의 고주파수화(GHz대에 달함)에도 대응할 수 있는 세라믹이 이용되고 있었지만, 세라믹은 플렉시블이 아니라 박형화하기도 어렵기 때문에, 적용 가능한 분야가 한정된다고 하는 결점이 있었다.

[0003] 반도체 소자, MEMS 소자, 디스플레이 소자 등의 기능 소자를 고분자 필름 표면에 형성함에 있어서는, 고분자 필름의 특성인 유연성을 이용한, 소위 롤투롤 프로세스로 가공하는 것이 이상적이라고 여겨지고 있다. 그러나, 반도체 산업, MEMS 산업, 디스플레이 산업계에서는 지금까지 웨이퍼 베이스 내지 유리 기판 베이스 등의 리지드(rigid)한 평면 기판을 대상으로 한 프로세스 기술이 구축되어 왔다. 그 때문에, 현실적인 선택으로서는, 고분자 필름을, 예컨대 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속판 등의 무기물로 이루어지는 리지드한 지지체에 접합하여, 원하는 소자를 형성한 후에 지지체로부터 박리하는 것을 생각할 수 있으며, 이에 따라 기존 인프라를 이용하여 고분자 필름 상에 형성한 기능 소자를 얻는 것이 가능하게 된다.

[0004] 종래, 무기물로 이루어지는 지지체에 고분자 필름의 접합은 점착제나 접착제를 이용하여 널리 행해져 왔다(특허문헌 1). 그러나, 고분자 필름과 무기물로 이루어지는 지지체를 접합시킨 적층체에 원하는 기능 소자를 형성하는 경우, 기능 소자를 형성함에 있어서 지장 없는 레벨의 표면 평활성, 치수 안정성, 클린성, 프로세스 온도 등의 내성, 미세 가공에 이용되는 약액에의 내성 등이 그 적층체에 요구된다. 특히 폴리실리콘이나 산화물 반도체 등의 기능 소자의 형성에 있어서는 200~500℃ 정도 온도 영역에서의 프로세스가 필요하게 된다. 예컨대 저온 폴리실리콘 박막 트랜지스터의 제작에서는 탈수소화를 위해 450℃, 2시간 정도의 가열 처리가 필요한 경우가 있고, 수소화 아모르퍼스 실리콘 박막의 제작에서는 200℃부터 300℃ 정도의 온도가 필름에 가해질 가능성이 있다. 이와 같이 기능 소자의 형성 온도가 높은 경우에는 고분자 필름에 내열성이 필요한 것은 물론, 고분자 필름과 지지체와의 접합면(즉 접합용 접착제나 점착제)이 그 가공 온도에 견디지 않으면 안 된다. 그러나, 종래의 접합용 접착제나 점착제는 충분한 내열성을 갖고 있지 않았기 때문에, 기능 소자의 형성 온도가 높은 경우에는 적용할 수 없는 것이 현재 실정이었다.

[0005] 또한, 반도체 박막 중에서도 선팅창 계수가 3 ppm/℃ 정도로 매우 작은 Si 박막을 고분자 필름 상에 형성하는 경우, 필름과 박막 사이의 선팅창 계수의 차가 크면, 박막 중에 응력이 모여, 성능의 열화나 휘어짐 내지 벗겨

짐을 초래하는 원인이 된다고 하는 문제도 있다. 특히 박막 형성 프로세스 중에 고온이 가해지면, 온도 변화 동안에 필름과 박막 사이의 선펡창 계수의 차에 기인하는 응력이 커진다.

[0006] 무기물로 이루어지는 지지체에 접합시키는 고분자 필름으로서는, 내열성의 관점에서 융점이 낮은 필름은 적합하지 않으며, 예컨대, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어지는 고분자 필름, 유리 섬유 강화 에폭시 등이 이용된다. 특히 폴리이미드로 이루어지는 필름은 내열성이 우수하고, 더구나 강인하기 때문에 박막화가 가능하게 된다고 하는 장점을 갖추고 있다. 그러나, 폴리이미드 필름은 일반적으로 선펡창 계수가 커 온도 변화에 의한 치수 변화가 현저하기 때문에, 미세한 배선을 갖는 회로의 제조에 적용하기 어려운 등의 문제가 있어, 사용할 수 있는 분야가 한정된다. 이와 같이, 내열성, 높은 기계적 물성, 유연성을 구비한 기재용으로서 충분한 물성의 폴리이미드 필름을 사용한 디바이스는 아직 얻지 못하고 있다.

[0007] 인장 탄성율을 높게 한 폴리이미드 필름으로서, 벤조옥사졸환을 주쇄에 갖는 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드벤조옥사졸 필름이 제안되어 있다(특허문헌 2). 또한, 이 폴리이미드벤조옥사졸 필름을 유전층으로 하는 프린트 배선판도 제안되어 있다(특허문헌 3, 특허문헌 4). 그러나, 이들 벤조옥사졸환을 주쇄에 갖는 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드벤조옥사졸 필름은 인장 과단 강도, 인장 탄성율이 개량되어, 선펡창 계수에 있어서 만족할 수 있는 범위의 것으로 되어 있지만, 그 우수한 기계적 물성 반면에, 얇게 하면 할수록 취급이 곤란하게 되어, 기계적, 역학적 특성이 불충분하다는 등의 과제를 갖고 있었다.

[0008] 또한, 이들 폴리이미드 필름 상에 열가소성 수지 등의 접착제층을 형성하여 다른 구조 보강물을 설치하는 시도도 이루어졌다. 그러나, 이에 의하면 강성 개량의 점에서는 만족할 수 있더라도, 접착제층으로 하는 열가소성 수지 등의 내열성의 낮음이 애써 만든 폴리이미드 필름의 내열성을 손상시키는 경향을 갖고 있었다. 더구나 열가소성 수지는 일반적으로 선펡창 계수가 크고, 또한 이 층을 얇게 하는 데에는 한계가 있으므로, 가열했을 때의 치수 안정성에도 악영향을 주는 경향을 갖고 있었다.

[0009] 다른 한편, 수지 기판을 이용한 유연성을 갖는 표시 장치로서, 고정 기판 상에, 박리층으로 되는 비정질 실리콘막을 통해 수지 기판을 형성하는 공정과, 상기 수지 기판 상에 적어도 TFT 소자를 형성하는 공정과, 상기 비정질 실리콘막에 레이저광을 조사함으로써, 상기 비정질 실리콘막에 있어서 상기 고정 기판으로부터 상기 수지 기판을 박리하는 공정을 행하여, 상기 수지 기판을 이용한 유연성을 갖는 표시 장치를 제작하는 것이 개시되어 있다(특허문헌 5). 그러나, 박리할 때에 있어서 접착제층을 레이저 조사나 에칭 수단을 이용할 필요가 있어, 공정이 번잡하게 되고 또한 고비용으로 된다.

[0010] 한편, UV 조사에 의해서 고분자 필름끼리 접착하는 것은 알려져 있으며, 이때에 커플링제를 사용하는 것이 유효하다는 것은 개시되어 있다(특허문헌 6). 그러나, 이 기술은 어디까지나 고분자 필름끼리의 접착에 관한 것으로, UV광 조사에 의해 커플링제 자체의 접착 박리력을 제어한 것은 아니다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 2008-159935호 공보  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개 평06-056992호 공보  
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공표 평11-504369호 공보  
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공표 평11-505184호 공보  
 (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허공개 2009-260387호 공보  
 (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허공개 2008-19348호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기한 것과 같은 사정에 착안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 각종 디바이스를 적층하기 위한 기

재로 하기 위한 폴리이미드 필름과 지지체와의 적층체로서, 디바이스 제작시의 고온 프로세스에 있어서도 벗겨지는 일이 없고, 더구나 폴리이미드 필름 상에 디바이스를 제작한 후에는 용이하게 지지체로부터 폴리이미드 필름을 박리할 수 있는 적층체를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 지지체와 폴리이미드 필름이 대향하는 면의 적어도 한쪽에, 커플링제 처리를 실시하여 커플링 처리층을 형성함으로써 양자의 접착을 가능하게 하는 동시에, 그 후 커플링 처리층의 일부를 불활성화하여 소정의 패턴을 형성함으로써, 박리 강도가 다른 양호 접착 부분과 박리 용이 부분을 존재시키도록 하면, 양호 접착 부분에서 디바이스 제작시의 고온 프로세스에서도 벗겨지지 않는 충분한 박리 강도를 발현시키고, 디바이스 제작 후에는 박리 용이 부분에 칼자국을 넣으로써 디바이스 달린 폴리이미드 필름을 지지체로부터 용이하게 박리할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 즉 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.
- [0015] 1) 적어도 지지체와 폴리이미드 필름으로 구성되어 이루어지는 적층체의 제조 방법으로서, 상기 폴리이미드 필름으로서, 적어도 상기 지지체에 대향시키는 면에 플라즈마 처리가 실시된 필름을 이용하고, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름이 대향하는 면의 적어도 한쪽에 커플링제 처리를 실시하여 커플링 처리층을 형성하고, 이어서 커플링 처리층의 일부에 불활성화 처리를 실시하여 소정의 패턴을 형성한 후, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름을 서로 겹쳐 가압 가열 처리하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.
- [0016] 2) 상기 불활성화 처리로서 블라스트 처리, 진공 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, 코로나 처리, 활성 방사선 조사 처리, 활성 가스 처리 및 약액 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 행하는 상기 1)에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0017] 3) 상기 불활성화 처리로서, 적어도 UV 조사 처리를 행하는 상기 2)에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0018] 4) 상기 가압 가열 처리는 롤을 이용하여 행하는 상기 1)~3) 중 어느 것에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0019] 5) 상기 가압 가열 처리는 진공 하에서 행하는 상기 1)~4) 중 어느 것에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0020] 6) 상기 가압 가열 처리는 가압 프로세스와 가열 프로세스로 분리하여 행하고, 120℃ 미만의 온도에서 가압한 후에, 저압 혹은 상압으로 120℃ 이상의 온도에서 가열하는 상기 1)~5) 중 어느 것에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0021] 7) 상기 폴리이미드 필름으로서, 상기 플라즈마 처리 후에 산 처리를 실시한 필름을 이용하는 상기 1)~6) 중 어느 것에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0022] 8) 상기 폴리이미드 필름으로서, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민을 포함하는 디아민류와 테트라카르복실산류와의 반응에 의해서 얻어지는 필름을 이용하는 상기 1)~7) 중 어느 것에 기재한 적층체의 제조 방법.
- [0023] 9) 지지체와 폴리이미드 필름이 커플링 처리층을 통해 적층되어 이루어지는 적층체로서, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름 사이의 박리 강도가 다른 양호 접착 부분과 박리 용이 부분을 갖고 있고, 상기 양호 접착 부분과 상기 박리 용이 부분이 소정의 패턴을 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0024] 10) 상기 박리 용이 부분에 있어서의 지지체와 폴리이미드 필름 사이의 180도 박리 강도가 상기 양호 접착 부분에 있어서의 지지체와 폴리이미드 필름 사이의 180도 박리 강도의 1/2 이하인 상기 9)에 기재한 적층체.
- [0025] 11) 상기 폴리이미드 필름은 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민을 포함하는 디아민류와 테트라카르복실산류와의 반응에 의해서 얻어지는 필름인 상기 9) 또는 10)에 기재한 적층체.
- [0026] 12) 폴리이미드 필름 상에 디바이스가 형성되어 이루어지는 구조체를 제조하는 방법으로서, 지지체와 폴리이미드 필름을 갖는 상기 9)~11) 중 어느 것에 기재한 적층체를 이용하는 것으로 하고, 상기 적층체의 폴리이미드 필름 상에 디바이스를 형성한 후, 상기 적층체의 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름에 칼자국을 내어 상기 폴리이미드 필름을 상기 지지체로부터 박리하는 것을 특징으로 하는 디바이스 구조체의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0027] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 적층체는, 지지체(유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속 등)의 일면과 폴리이미드 필름의 일면이 접착체층을 통하지 않고서 접합된 적층체로서, 미리 정한 패턴에 의해서 지지체와 폴리

이미드 필름의 접착 박리 강도가 다른 양호 접착 부분과 박리 용이 부분으로 나뉘어져 있기 때문에, 폴리이미드 필름 위에 디바이스를 제작한 후, 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름에 칼자국을 내어 박리함으로써, 용이하게 디바이스 달린 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.

[0028] 본 발명에 따르면, 절연성이며 가요성, 내열성을 겸비한 얇은 폴리이미드 필름에 회로 등을 형성할 수 있다. 또한 전자 부품을 탑재하여 전자 디바이스를 제작할 때에, 얇은 폴리이미드 필름이라도 치수 안정성이 우수한 지지체에 적층되어 고정되어 있으므로 정밀한 위치 결정을 할 수 있어, 다층으로 박막 제작, 회로 형성 등을 할 수 있다. 더구나 본 발명의 적층체는, 프로세스 중에는 열이 가해지더라도 박리되지 않으며, 디바이스 제작 후에 필요에 따라서 이 지지체로부터 벗겨낼 때에도 폴리이미드 필름과 지지체와의 박리를 스무스하게 실시할 수 있다. 또한 본 발명의 적층체는 프로세스 통과 과정에 있어서 박리되는 일이 없는 박리 강도를 갖는 적층체이기 때문에, 종래의 전자 디바이스 제작 프로세스를 그대로 사용하는 것이 가능하다. 특히, 폴리이미드 필름 위에 디바이스를 제작할 때에는, 폴리이미드 필름의 표면 특성 때문에 밀착성이 우수하고, 평활성도 우수하므로, 안정적으로 정밀도 좋게 디바이스 제작을 실시할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 적층체는 절연성이며, 가요성, 내열성을 겸비한, 얇은 폴리이미드 필름에 회로 등을 형성한 전자 디바이스 제작 등에 매우 의의가 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 폴리이미드 필름 원반에 플라즈마 처리와 산 처리를 가하는 것도 가능하다. 이 부분의 공정은 롤투롤에서의 공정화가 가능하여, 효율적으로 처리가 가능하다. 특히 플라즈마 처리까지 실시한 폴리이미드 필름 롤은 활재(滑材)가 있기 때문에, 롤로서의 핸들링성은 플라즈마 처리 전과 동등하다. 산 처리 후의 롤 반송에 있어서도, 산 처리를 하는 면과 반대쪽의 면에 접착제를 지닌 보호 필름을 붙임으로써 롤 반송은 용이하게 된다. 산 처리를 하는 면과는 반대쪽의 면은 디바이스 제작 등을 하는 면으로 되기 때문에, 흠이 가거나 하는 것을 막기 위해서 보호 필름을 붙이는 경우도 있으므로, 공정의 증가로는 이어지지 않고, 이 보호 필름에 활재가 있음으로써, 롤 반송도 전혀 문제없이 행할 수 있다. 또한, 이것과는 별도의 공정 구성으로서, 롤로 플라즈마 처리를 한 후, 컷트 시트로 하고나서 산 처리를 하는 것도 가능하기 때문에, 간편한 실시도 가능하게 된다. 생산성이 우수한 처리인 것은 실시에 있어서 의의가 있다.

[0030] 본 발명의 적층체는 내열성의 무기물로 이루어지는 지지체에 지지되어 있기 때문에, 회로 배선 제작 및 반도체 형성시에 정밀한 위치 결정을 하여, 다층으로 박막 제작, 회로 형성 등을 할 수 있어, 반도체 제작시에 고온의 프로세스에서도 벗겨지는 일없이 박막 퇴적 등을 행할 수 있다. 또한 이 적층체는 반도체 부가 후에 패턴의 박리 용이 부분만을 박리하는 경우는 용이하게 박리할 수 있기 때문에, 제작한 반도체를 파괴하는 일이 없다. 그리고, 이 회로 부가 적층체 및 반도체 소자가 형성된 반도체 부가 적층체에 사용되는 폴리이미드 필름 적층체를 벗김으로써, 회로 부가한 디바이스 달린 폴리이미드 필름 및 반도체 소자가 형성된 반도체 부가된 디바이스 달린 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

[0031] 회로 배선 제작시에, 정밀한 위치 결정을 하여, 다층으로 박막 제작, 회로 형성 등을 할 때, 치수 안정성이 뒤떨어지고 형상 변화가 큰 폴리이미드 필름을 단독으로 기관으로 하면, 디바이스 제작을 위한 위치 결정이 곤란하게 된다. 이에 대하여, 치수 안정성이 우수한 단단한 지지체에 고정하고, 디바이스 제작 후에 폴리이미드 필름을 단단한 지지체로부터 벗겨내는 본 발명의 방법에서는, 디바이스 제작을 위한 위치 결정이 용이하고, 종래의 전자 디바이스 제작 프로세스를 그대로 사용하여, 폴리이미드 필름 상의 디바이스 제작을 안정적으로 정밀도 좋게 실시할 수 있다. 특히, 본 발명의 적층체는 회로 형성 등이 고온에서 이루어지는 경우나 정밀한 회로 형성에 의미 있는 적층체이다.

[0032] 또한, 단결정 및 다결정 Si에 의한 태양전지 등은 박형화가 진행되는 가운데, 깨지기 쉽고, 프로세스 중의 취급, 그리고, 완성된 후의 내구성에 문제가 있었지만, 기관으로 하는 폴리이미드 필름을 본 발명과 같이 지지체와의 적층체로 함으로써 이들 문제도 해소할 수 있다. 또한 이때에 용이하게 벗겨낼 수 있는 부분이 있기 때문에, 전극 인출도 가능한 보강 기관을 제작할 수 있다.

[0033] 또한, 예컨대 지지체로서 웨이퍼를 이용하고, 이 웨이퍼 상에 폴리이미드 와니스를 칠하고, 그 후에 벗겨내어 폴리이미드 필름화한 경우에는, 웨이퍼에 동심원상의 막 두께 분포가 생기는 것이나, 폴리이미드 필름의 겉과 안에서의 구조의 차이 때문에, 벗겨냈을 때에 휘어지는 폴리이미드 필름으로 되거나, 폴리이미드 필름과 웨이퍼와의 접착 강도가 지나치게 강하고, 또한 폴리이미드 필름이 취약하기 때문에, 지지체로부터의 박리 자체에 곤란을 동반하여, 박리시에 필름을 손상하는 일이 많다고 하는 문제가 있다. 이에 대하여, 본 발명과 같이 별도 제작한 필름을 붙이는 경우에는, 웨이퍼나 유리 등의 지지체에 대하여 좁은 면적에서의 막 두께는 매우 동일성이 높아, 먼저 회로를 제작한 후에 접착하는 것도 접착한 후에 회로를 제작하는 것도 가능하게 되어, 회로 제작에 적합하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0034] 도 1은 본 발명 적층체의 제조 방법의 일 실시양태를 도시하는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명 디바이스 구조체의 제조 방법의 일 실시양태를 도시하는 모식도이다.
- 도 3은 패턴 예를 도시하는 모식도이다.
- 도 4는 크레이터부를 도시하는 AFM상이다.
- 도 5는 도 4에 도시하는 크레이터부의 직선 부분에 있어서의 단면 AFM상이다.
- 도 6은 크레이터부를 포함하는 AFM상(10 μm 사방)이다.
- 도 7은 크레이터부의 직경을 측정하는 방법을 설명하기 위한 설명도이다.
- 도 8은 크레이터의 수를 측정하는 방법을 설명하기 위한 설명도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] (적층체의 제조 방법)
- [0036] 본 발명 적층체의 제조 방법은 적어도 지지체와 폴리이미드 필름을 이용하여, 이들로 구성되는 적층체를 제조하는 방법이다.
- [0037] <지지체>
- [0038] 본 발명에 있어서의 지지체는 무기물로 이루어져 기판으로서 이용할 수 있는 판형인 것이면 되며, 예컨대, 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속 등을 주체로 하고 있는 것 및 이들 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속의 복합체로 하여 이들을 적층한 것, 이들이 분산되어 있는 것, 이들의 섬유가 함유되어 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 유리판으로서는 석영 유리, 고규산 유리(96% 실리카), 소다석회 유리, 납유리, 알루미늄붕규산 유리, 붕규산 유리(파일렉스(등록상표)), 붕규산 유리(무알칼리), 붕규산 유리(마이크로시트), 알루미늄규산염 유리 등이 포함된다. 이들 중에서도 선팅창 계수가 5 ppm/°C 이하인 것이 바람직하고, 시판 제품이라면, 액정용 유리인 코닝사 제조의 「코닝 7059」나 「코닝 1737」, 「EAGLE」, 아사히가라스사 제조의 「AN100」, 닛폰덴키가라스 제조의 「OA10」, SCHOTT사 제조의 「AF32」 등이 바람직하다.
- [0040] 상기 세라믹판으로서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mullite, AlN, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, 결정화 유리, Cordierite, Spodumene, Pb-BSG+CaZrO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Crystallized glass+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Crystallized Ca-BSG, BSG+Quartz, BSG+Quartz, BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb+BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Glass-ceramic, 제로듀어(Zerodur)재 등의 기판용 세라믹스, TiO<sub>2</sub>, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 알루미늄, MgO, 스테아타이트, BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>4</sub>+CaZrO<sub>3</sub>, BaSrCaZrTiO<sub>3</sub>, Ba(TiZr)O<sub>3</sub>, PMN-PT나 PFN-PFW 등의 캐패시터 재료, PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Pb<sub>0.5</sub>Be<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PZT, 0.855PZT-95PT-0.5BT, 0.873PZT-0.97PT-0.3BT, PLZT 등의 압전 재료가 포함된다.
- [0041] 상기 실리콘 웨이퍼로서는, n형 혹은 p형으로 도핑된 실리콘 웨이퍼, 진성(intrinsic) 실리콘 웨이퍼 등 모두가 포함되며, 또한, 실리콘 웨이퍼의 표면에 산화실리콘층이나 각종 박막이 퇴적된 실리콘 웨이퍼도 포함되고, 실리콘 웨이퍼 외에, 게르마늄, 실리콘-게르마늄, 갈륨-비소, 알루미늄-갈륨-인듐, 질소-인-비소-안티몬이 자주 이용되고 있다. 또한, InP(인듐인), InGaAs, GaInNAs, LT, LN, ZnO(산화아연)이나 CdTe(카드뮴텔루륨), ZnSe(셀렌화아연) 등의 범용의 반도체 웨이퍼도 포함된다.
- [0042] 상기 금속으로서는 W, Mo, Pt, Fe, Ni, Au와 같은 단일 원소 금속, 인코넬, 모넬, 니모닉, 탄소동, Fe-Ni계 인바 합금, 수퍼 인바 합금과 같은 합금 등이 포함된다. 또한, 이들 금속에, 다른 금속층, 세라믹층을 부가하여 이루어지는 다층 금속판도 포함된다. 이 경우, 부가층과의 전체 CTE가 낮으면, 메인 금속층에 Cu, Al 등도 이용된다. 부가 금속층으로서 사용되는 금속으로서는, 폴리이미드 필름과의 밀착성을 강고하게 하는 것, 확산이 없는 것, 내약품성이나 내열성이 좋은 것 등의 특성을 갖는 것이라면 한정되는 것은 아니지만, 크롬, 니켈, TiN, Mo 함유 Cu를 적합한 예로서 들 수 있다.
- [0043] 상기 지지체의 평면 부분은 충분히 평탄한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표면 거칠기의 P-V치가 50 nm 이하,



보다 바람직하게는 20 nm 이하, 더욱 바람직하게는 5 nm 이하이다. 이보다 거칠면, 폴리이미드 필름과 지지체와의 박리 강도가 불충분하게 될 우려가 있다.

- [0044] <폴리이미드 필름>
- [0045] 일반적으로 폴리이미드 필름은, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류를 적어도 반응시켜 얻어지는 폴리이미드산 용액(「폴리이미드 전구체 용액」이라고도 함)을 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조하여 그린 필름(「전구체 필름」 또는 「폴리이미드산 필름」이라고도 함)으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서 혹은 상기 지지체로부터 벗겨낸 상태에서 그린 필름을 고온 열처리하여 탈수 폐환 반응을 하게 함으로써 얻어진다. 한편, 여기서 말하는 폴리이미드 필름 제작용 지지체는 본 발명 적층체의 구성 부재로서 상술한 「지지체」와는 다르다.
- [0046] 폴리이미드산을 구성하는 디아민류로서는 특별히 제한은 없고, 폴리이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는, 방향족 디아민류가 바람직하고, 나아가서는 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민이 보다 바람직하다. 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민을 이용하면, 높은 내열성과 함께, 높은 탄성율, 낮은 열수축성, 낮은 선팅창 계수를 발현시킬 수 있게 된다. 디아민류는 단독으로 이용하더라도 좋고 2종 이상을 병용하더라도 좋다.
- [0047] 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예컨대 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 2,2'-p-페닐렌비스(5-아미노벤조옥사졸), 2,2'-p-페닐렌비스(6-아미노벤조옥사졸), 1-(5-아미노벤조옥사졸로)-4-(6-아미노벤조옥사졸로)벤젠, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸 등을 들 수 있다.
- [0048] 이들 중에서도 합성의 용이성이라는 관점에서, 아미노(아미노페닐)벤조옥사졸의 각 이성체가 바람직하고, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸이 보다 바람직하다. 여기서 「각 이성체」란, 아미노(아미노페닐)벤조옥사졸이 갖는 2개의 아미노기의 결합 위치가 다른 것을 의미한다. 예컨대, 상기 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸과, 6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸과, 5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸과, 6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸이 이성체에 상당한다.
- [0049] 디아민류가 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민을 함유하는 경우, 그 사용량은 전체 디아민류의 70 몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 75 몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 디아민류로서는 상술한 벤조옥사졸 구조를 갖는 디아민 외에, 하기에 예시되는 그 밖의 디아민을 이용할 수도 있다. 그 밖의 디아민으로서, 예컨대, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 비스아닐린, 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-

아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디비페옥시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페옥시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페옥시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페옥시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페옥시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페옥시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페옥시벤조페논, 1,3-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-비페옥시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페옥시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페옥시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페옥시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴 및 상기 방향족 디아민의 방향환 상의 수소 원자의 일부 혹은 모두가 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 알콕실기, 시아노기, 또는 알킬기 또는 알콕실기의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1~3의 할로젠화알킬기 또는 알콕실기로 치환된 방향족 디아민 등을 들 수 있다. 또한, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸시클로헥실아민) 등의 치환식 디아민을 이용할 수도 있다.

- [0051] 그 밖의 디아민을 이용하는 경우, 그 사용량은 전체 디아민류의 30 몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 25 몰% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 폴리아미드산을 구성하는 테트라카르복실산류로서는 특별히 제한은 없고, 폴리아미드 합성에 통상 이용되는 방향족 테트라카르복실산류, 지방족 테트라카르복실산류, 지환족 테트라카르복실산류 또는 이들의 산무수물 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도 방향족 테트라카르복실산 무수물류, 지환족 테트라카르복실산 무수물류가 바람직하고, 방향족 테트라카르복실산 무수물류가 보다 바람직하다. 이들이 산무수물인 경우, 분자 내에 무수물 구조는 1개라도 좋고 2개라도 좋지만, 바람직하게는 2개의 무수물 구조를 갖는 것(이무수물)이 좋다. 테트라카르복실산류는 단독으로 이용하더라도 좋고, 2종 이상을 병용하더라도 좋다.
- [0053] 지환족 테트라카르복실산무수물로서는 예컨대 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다.
- [0054] 방향족 테트라카르복실산 무수물류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 피로멜리트산 잔기, 즉 피로멜리트산 유래의 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 방향족 테트라카르복실산으로서, 예컨대, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판산 이무수물 등을 들 수 있다.
- [0055] 폴리아미드산은 특히 하기 조합의 디아민류와 테트라카르복실산류로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0056] A. 피로멜리트산 잔기를 갖는 방향족 테트라카르복실산과, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민과의 조합.
- [0057] B. 페닐렌디아민 골격을 갖는 방향족 디아민과, 비페닐테트라카르복실산 골격을 갖는 방향족 테트라카르복실산과의 조합.
- [0058] 또한 폴리아미드산은 상술한 디아민류 및 테트라카르복실산류 외에, 예컨대 시클로헥산-1,2,4-트리카르복실산 무수물 등의 트리카르복실산류를 포함하여 구성되어 있더라도 좋다.
- [0059] 디아민류와 테트라카르복실산류를 반응(중합)시켜 폴리아미드산을 얻을 때에 이용하는 용매는 원료가 되는 모노머 및 생성되는 폴리아미드산의 어느 것이나 용해하는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 극성 유기 용매가 바

람직하고, 예컨대, N-메틸-2-피롤리돈, N-아세틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포리드, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 술폴란, 할로겐화페놀류 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용하더라도 좋고 2종 이상을 병용하여 이용하더라도 좋다. 이들 용매의 사용량은 원료가 되는 모노머를 용해하는 데 충분한 양이면 되며, 구체적인 사용량은 반응액(모노머를 용해한 용액)에서 차지하는 전체 모노머의 양이 통상 5~40 질량%, 바람직하게는 10~30 질량%가 되는 양을 들 수 있다.

[0060] 폴리아미드산을 얻기 위한 중합 반응(이하, 단순히 「중합 반응」이라고도 함)의 조건은 종래 공지된 조건을 적용하면 되며, 예컨대, 유기 용매 중, 0~80℃의 온도 범위에서, 10분~30시간 연속하여 교반 및/또는 혼합하는 것을 들 수 있다. 필요에 따라 중합 반응을 분할하여 행하거나 반응 온도를 올리거나 내리거나 하여도 상관없다. 모노머의 첨가 순서에는 특별히 제한은 없지만, 디아민류의 용액 중에 테트라카복실산류를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0061] 또한 중합 반응 중에 진공 탈포하는 것도 양질의 폴리아미드산 용액을 제조하는 데 유효하다. 또한 중합 반응 전에 디아민류에 소량의 말단 밀봉제를 첨가하여 중합을 제어하더라도 좋다. 말단 밀봉제로서는 디카복실산 무수물, 트리카복실산 무수물, 아nil린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 구체적으로는 무수프탈산, 무수말레산, 4-에티닐무수프탈산, 4-페닐에티닐무수프탈산, 에티닐아nil린이 바람직하고, 특히 바람직하게는 무수말레산이 좋다. 말단 밀봉제를 사용하는 경우의 사용량은 디아민류 1 몰에 대하여 바람직하게는 0.001~1.0 몰이다.

[0062] 중합 반응에 의해서 얻어지는 폴리아미드산 용액에서 차지하는 폴리아미드산의 질량은 바람직하게는 5~40 질량%, 보다 바람직하게는 10~30 질량%이다. 상기 폴리아미드산 용액의 점도는, 용액의 안정성이라는 점에서, 브룩필드 점도계에 의한 측정(25℃)에 있어서 10~2000 Pa·s인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100~1000 Pa·s이다.

[0063] 중합 반응에 의해서 얻어지는 폴리아미드산 용액에는, 폴리아미드 필름의 성능 향상을 목적으로 하여, 소포제, 레벨링제, 난연제 등의 각종 첨가물을 더욱 가하더라도 좋다. 이들의 첨가 방법, 첨가 시기는 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0064] 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드산 용액으로부터 폴리아미드 필름을 형성하기 위해서는, 폴리아미드산 용액을 폴리아미드 필름 제작용 지지체 상에 도포하여 건조함으로써 그린 필름(자기 지지성의 전구체 필름)을 얻고, 이어서 그린 필름을 열처리에 제공함으로써 이미드화 반응시키는 방법을 채용할 수 있다. 지지체에서의 폴리아미드산 용액의 도포는 예컨대 스펀코트, 닥터블레이드, 애플리케이션, 콤파코터, 스크린인쇄법, 슬릿코트, 리버스코트, 딥코트 등 외에, 슬릿을 지닌 구멍으로부터의 유연(流延), 압출기에 의한 압출 등을 포함하지만, 이들에 한정되지 않고, 종래 공지된 용액의 도포 수단을 적절하게 이용할 수 있다. 폴리아미드산 용액의 도포량은 원하는 폴리아미드 필름의 막 두께에 따라서 적절하게 설정하면 된다. 도포한 폴리아미드산 용액을 건조할 때의 가열 온도는 50℃~120℃가 바람직하고, 80℃~100℃가 더욱 바람직하다. 건조 시간은 5분~3시간이 바람직하고, 15분~2시간이 더욱 바람직하다. 건조 후의 그린 필름 중의 잔류 용매량은 25~50 질량%가 바람직하고, 35~45 질량%가 보다 바람직하다. 그린 필름을 열처리할 때의 온도는 예컨대 150~550℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 280~520℃이다. 열처리 시간은 0.05~10시간이 바람직하다.

[0065] 폴리아미드 필름은 유리 전이 온도가 250℃ 이상, 바람직하게는 300℃ 이상, 더욱 바람직하게는 350℃ 이상이며, 혹은 500℃ 이하의 영역에 있어서 유리 전이점이 관측되지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 유리 전이 온도는 시차열 분석(DSC)에 의해 구하는 것이다.

[0066] 폴리아미드 필름의 30℃에서 300℃ 사이의 평균 선팽창 계수는 바람직하게는 -5 ppm/℃~+20 ppm/℃이며, 보다 바람직하게는 -5 ppm/℃~+15 ppm/℃이고, 더욱 바람직하게는 1 ppm/℃~+10 ppm/℃이다. 이 범위에서 벗어나면, 지지체와의 선팽창 계수의 차가 커지기 때문에, 열을 가하는 프로세스 중에 폴리아미드 필름과 무기물로 이루어지는 지지체가 벗겨지기 쉽게 될 우려가 있다. 한편, 금속이나 세라믹스에서는 이 선팽창 계수는 온도 범위에서 변화가 없는 경우가 많지만, 폴리아미드 필름에서는 온도 범위에서 CTE가 변화되는 경우가 있다. 따라서, 측정 하한을 0℃, 30℃, 50℃로 한 것으로 대체하더라도 좋고, 측정 상한을 200℃, 300℃, 400℃로 대체하는 것도 가능하다. 예컨대, 본 발명에서는 폴리아미드 필름의 선팽창 계수는 30℃에서 300℃ 사이의 평균의 값을 이용하고 있지만, 용도에 따라 주목하는 온도 범위는 변하며, 고온에서의 프로세스를 고려하여, 30℃부터 400℃의 범위를 조사하는 경우, 100℃부터 400℃의 범위인 경우도 있으며, 리플로우 프로세스를 염두에 두고서, 50℃부터 280℃의 범위를 조사하는 경우, 사용 온도 범위로서 -50℃부터 150℃의 범위를 중시하는 경우도 있을

수 있다.

- [0067] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3  $\mu\text{m}$ ~60  $\mu\text{m}$ 이다. 이들 폴리이미드 필름의 두께 편차도 20% 이하인 것이 바람직하다. 폴리이미드 필름의 두께가 1  $\mu\text{m}$  미만에서는, 두께의 제어가 곤란하고, 또한 지지체로부터 박리하기 어렵게 될 우려가 있으며, 200  $\mu\text{m}$ 를 넘으면, 지지체로부터 벗겨낼 때에 폴리이미드 필름의 꺾임 등이 발생할 우려가 있다. 상기 범위의 두께를 지닌 폴리이미드 필름을 사용함으로써, 센서 등의 소자의 고성능화나 전자 부품의 경소단박화에 크게 공헌할 수 있다.
- [0068] 폴리이미드 필름은 그 제조시에 있어서 폭이 300 mm 이상, 길이가 10 m 이상인 기다란 폴리이미드 필름으로서 권취된 형태로 얻어지는 것이 바람직하고, 권취 코어에 권취된 풀형 폴리이미드 필름의 형태인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 폴리이미드 필름에 있어서는, 취급성 및 생산성을 확보하기 위해서, 필름을 구성하는 폴리이미드 중에 활재(입자)를 첨가·함유시켜, 폴리이미드 필름 표면에 미세한 요철을 부여하여 미끄러짐성을 확보하는 것이 바람직하다.
- [0070] 상기 활재(입자)란, 무기물로 이루어지는 미립자이며, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄소화물, 금속 인산염, 인산염, 탄산염, 탈크, 운모, 클레이, 기타 점토 광물 등으로 이루어지는 입자를 이용할 수 있다. 바람직하게는 산화규소, 인산칼슘, 인산수소칼슘, 인산이수소칼슘, 피로인산칼슘, 히드록시아파타이트, 탄산칼슘, 유리 필러 등의 금속 산화물, 인산염, 탄산염을 이용할 수 있다. 활재는 1종만이라도 좋고, 2종 이상이라도 좋다.
- [0071] 상기 활재(입자)의 체적 평균 입자경은 통상 0.001~10  $\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 0.03~2.5  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.05~0.7  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.05~0.3  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 체적 평균 입자경은 광산란법으로 얻어지는 측정치를 기준으로 한다. 입자경이 하한보다 작으면 폴리이미드 필름의 공업적 생산이 곤란하게 되고, 또한 상한을 넘으면 표면의 요철이 지나치게 커져 접착 강도가 약해져, 실용상의 지장이 있을 우려가 있다.
- [0072] 상기 활재의 첨가량은 폴리이미드산 용액 중의 폴리머 고형분에 대한 첨가량으로서 0.05~50 질량%이고, 바람직하게는 0.1~3 질량%, 보다 바람직하게는 0.20~1.0 질량%이다. 활재의 첨가량이 지나치게 적으면 활재 첨가 효과를 기대하기 어려워, 미끄러짐성의 확보가 그다지 없어 폴리이미드 필름 제조에 지장을 초래하는 경우가 있고, 지나치게 많으면, 필름의 표면 요철이 지나치게 커져, 미끄러짐성 확보가 보이더라도 평활성의 저하를 초래하거나, 폴리이미드 필름의 파단 강도나 파단 신도의 저하를 초래하거나, CTE의 상승을 초래하는 등의 과제를 초래할 우려가 있다.
- [0073] 폴리이미드 필름에 활재(입자)를 첨가·함유시키는 경우, 활재가 균일하게 분산된 단층의 폴리이미드 필름이라도 좋지만, 예컨대, 한쪽의 면이 활재를 함유시킨 폴리이미드 필름으로 구성되고, 다른 쪽의 면이 활재를 함유하지 않거나 함유하더라도 활재 함유량이 소량인 폴리이미드 필름으로 구성된 다층의 폴리이미드 필름으로 하여도 좋다. 이러한 다층 폴리이미드 필름에 있어서는, 한쪽의 층(필름) 표면에 미세한 요철이 부여되어 그 층(필름)으로 미끄러짐성을 확보할 수 있어, 양호한 핸들링성이나 생산성을 확보할 수 있다. 이하, 이러한 다층 폴리이미드 필름의 제조에 관해서 설명한다.
- [0074] 다층의 폴리이미드 필름은 예컨대 폴리이미드산 용액(폴리이미드의 전구체 용액)으로서, 활재(바람직하게는 평균 입자경 0.05~2.5  $\mu\text{m}$  정도)를 폴리이미드산 용액 중의 폴리머 고형분에 대하여 0.05 질량%~50 질량%(바람직하게는 0.1~3 질량%, 보다 바람직하게는 0.20~1.0 질량%) 함유한 것과, 활재를 함유하지 않거나 또는 그 함유량이 소량(바람직하게는 폴리이미드산 용액 중의 폴리머 고형분에 대하여 0.3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이하)인 2개의 폴리이미드산 용액을 이용하여 제조하는 것이 바람직하다.
- [0075] 다층 폴리이미드 필름의 다층화(적층) 방법은 양 층의 밀착에 문제가 생기지 않으면, 특별히 한정되는 것은 아니며, 또한 접착제층 등을 개재하지 않고서 밀착하는 것이면 좋다. 예컨대, i) 한쪽의 폴리이미드 필름을 제작한 후, 이 폴리이미드 필름 상에 다른 쪽의 폴리이미드산 용액을 연속적으로 도포하여 이미드화하는 방법, ii) 한쪽의 폴리이미드산 용액을 유연하여 폴리이미드산 필름을 제작한 후, 이 폴리이미드산 필름 위에 다른 쪽의 폴리이미드산 용액을 연속적으로 도포한 후, 이미드화하는 방법, iii) 공압출에 의한 방법, iv) 활재를 함유하지 않거나 또는 그 함유량이 소량인 폴리이미드산 용액으로 형성한 필름 위에, 활재를 많이 함유하는 폴리이미드산 용액을 스프레이코트, T다이 도공 등으로 도포하여 이미드화하는 방법 등을 들 수 있다. 바람직하게는 상기 i)이나 상기 ii)의 방법이 좋다.
- [0076] 다층 폴리이미드 필름에 있어서의 각 층의 두께 비율은 특별히 한정되지 않지만, 활재를 많이 함유하는 폴리이

미드산 용액으로 형성된 필름(층)을 (a)층, 활재를 함유하지 않거나 또는 그 함유량이 소량인 폴리이미드산 용액으로 형성된 필름(층)을 (b)층이라고 하면, (a)층/(b)층은 0.05~0.95가 바람직하다. (a)층/(b)층이 0.95를 넘으면 (b)층의 평활성을 잃게 되는 경향이 있고, 한편 0.05 미만인 경우, 표면 특성의 개량 효과가 부족하여 이활성(易滑性)을 잃게 되는 경우가 있다.

- [0077] 상기 폴리이미드 필름에는, 적어도 상기 지지체에 대항시키는 면에 플라즈마 처리를 실시해 두는 것이 중요하다. 플라즈마 처리를 실시함으로써, 폴리이미드 필름 표면은 작용기가 존재하는 상태(소위 활성화된 상태)로 개질되어, 지지체에 대한 양호한 접착이 가능하게 된다.
- [0078] 플라즈마 처리는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 진공 중에서의 RF 플라즈마 처리, 마이크로파 플라즈마 처리, 마이크로파 ECR 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, 코로나 처리 등이 있고, 불소를 포함하는 가스 처리, 이온원을 사용한 이온 주입 처리, PBI법을 사용한 처리, 프레임 처리, 이트로 처리 등도 포함한다. 이들 중에서도 진공 중에서의 RF 플라즈마 처리, 마이크로파 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리가 바람직하다.
- [0079] 플라즈마 처리의 적당한 조건으로서, 산소 플라즈마, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 등 불소를 포함하는 플라즈마 등 화학적으로 에칭 효과가 높다는 것이 알려진 플라즈마, 혹은 Ar 플라즈마와 같이 물리적인 에너지를 폴리이미드 표면에 부여하여 물리적으로 에칭하는 효과가 높은 플라즈마에 의한 처리가 바람직하다. 또한, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등 플라즈마 및 이들의 혼합 기체나 또한 수증기를 부가하는 것도 바람직하다. 단시간의 처리를 목표로 하는 경우, 플라즈마의 에너지 밀도가 높고, 플라즈마 중의 이온이 갖는 운동 에너지가 높은 것, 활성종의 수밀도가 높은 플라즈마가 바람직하다. 이 관점에서는, 마이크로파 플라즈마 처리, 마이크로파 ECR 플라즈마 처리, 높은 에너지의 이온을 주입하기 쉬운 이온원에 의한 플라즈마 조사, PBI법 등도 바람직하다.
- [0080] 플라즈마 처리가 갖는 효과로서는, 상술한 표면 작용기의 부가 및 이에 따른 접촉각의 변화, 접착성의 향상, 표면 오염의 제거 등 외에, 디스미어라고 불리는, 가공에 따른 불규칙 형성물의 제거 등의 표면 에칭 효과가 있다. 특히 고분자와 세라믹에서는 에칭 용이성이 전혀 다르기 때문에, 세라믹에 비해서 결합 에너지가 낮은 고분자만이 선택적으로 에칭되게 된다. 이 때문에, 에칭 작용이 있는 가스종이나 방전 조건에서는 선택적으로 고분자만이 에칭되어 활재(입자, 필러라고도 함)를 노출시킨다고 하는 작용도 생긴다.
- [0081] 한편, 상기 플라즈마 처리 이외에 필름 표면의 에칭 작용을 얻을 수 있는 수단으로서, 약액을 병용한 경우도 포함한 패드에 의한 연마, 브러시 연마, 약액을 스며들게 한 스폰지에 의한 연마, 연마 패드 속에 연마 입자를 넣은 것에 의한 연마, 샌드 블라스트, 웨트 블라스트 등을 들 수 있으며, 이들 수단을 플라즈마 처리와 함께 채용하더라도 좋다.
- [0082] 상기 플라즈마 처리는 폴리이미드 필름의 한쪽 면에만 실시하더라도 좋고, 양면에 실시하더라도 좋다. 한쪽 면에 플라즈마 처리를 하는 경우, 평행 평판형 전극에서의 플라즈마 처리로 한쪽의 전극 상에 폴리이미드 필름을 접해 둠으로써, 폴리이미드 필름의 전극과 접하지 않은 쪽의 면에만 플라즈마 처리를 실시할 수 있다. 또한 2장의 전극 사이 공간에 전기적으로 부유하게 하는 상태에서 폴리이미드 필름을 놓도록 하면, 양면에 플라즈마 처리를 할 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름의 한쪽 면에 보호 필름을 붙인 상태에서 플라즈마 처리를 함으로써 한쪽 면 처리가 가능하게 된다. 한편 보호 필름으로서의 점착제를 지닌 PET 필름이나 올레핀 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 플라즈마 처리를 실시한 폴리이미드 필름에는 플라즈마 처리 후에 산 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 활재(입자)를 함유한 폴리이미드 필름 표면에서는, 활재는 표면 부근에서 불록 형상을 형성하고 있더라도, 그 표면에는 극히 얇은 폴리이미드층이 존재한다. 폴리이미드는 산에 대한 내성이 강하기 때문에, 매우 얇은 층이라도 폴리이미드가 활재 표면에 있으면, 산 처리를 실시했을 때에 산은 활재 표면과 직접 접하지 않아 산에 의해서 침식되지 않지만, 플라즈마 처리에 의한 에칭 효과에 의해 선택적으로 고분자(폴리이미드)만이 에칭된 후라면, 산은 활재 표면과 직접 접하기 때문에, 적절한 산의 종류를 선택하여 산 처리를 하면, 극히 단시간에 활재만의 용해 제거를 할 수 있어, 크레이터가 형성된다.
- [0084] 이 크레이터는 플라즈마 처리에 의해서 폴리이미드 필름 표면으로부터 노출된 활재가 산에 의해서 용출된 잔부라고 생각되며, 단순한 함몰이 아니라, 그 가장자리가 솟아오른 상태의 오목부이다. 참고로서, 도 4에 크레이터 부를 보이는 AFM상을, 도 5에 도 4에 도시하는 크레이터부의 직선 부분에 있어서의 단면상을, 도 6에 크레이터 부를 포함하는 AFM상(10 μm 사방)을 도시한다. 크레이터의 가장자리 부분은 안에 활재 입자가 내포된 상태의 돌기와 비교하여 부드럽어, 폴리이미드 필름과 지지체를 가압 밀착시킬 때에 비교적 약한 힘으로 변형된다. 활재를 내포한 돌기는 변형되기 어려워, 폴리이미드 필름과 지지체와의 밀착을 저해하지만, 활재 부분을 이러한 크

레이터와 같은 형상으로 함으로써, 폴리이미드 필름과 지지체와의 밀착성이 높아져, 폴리이미드 필름과 지지체와의 박리 강도를 보다 향상시킬 수 있다.

- [0085] 상기 산 처리는 산을 포함하는 약액 중에 플라즈마 처리를 실시한 폴리이미드 필름을 침지하거나 혹은 플라즈마 처리를 실시한 폴리이미드 필름에 상기 약액을 도포 또는 스프레이함으로써 처리할 수 있다, 이 때 초음파 세정 등을 병용하더라도 좋다. 또한 폴리이미드 필름의 한쪽 면에 보호 필름을 붙인 상태에서 산 처리를 함으로써 한쪽 면만의 산 처리도 가능하게 된다. 보호 필름으로서는 점착제를 지닌 PET 필름이나 올레핀 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0086] 상기 산 처리에 이용하는 산은 활재만의 에칭이 가능한 것이면 되며, 예컨대 HF, BHF 등을 바람직하게 들 수 있고, 이들은 통상 수용액으로서 이용된다. 이것은, HF 수용액이나 BHF 수용액에는 SiO<sub>2</sub>나 유리를 용해하는 작용이 있는 것이 일반적으로 알려져 있어, 반도체 업계에서는 빈번하게 사용되고 있기 때문이다. 예컨대, HF의 SiO<sub>2</sub> 용해 효율은 활발히 연구되고 있으며, 10 질량%의 HF 수용액의 SiO<sub>2</sub> 에칭율은 상온에서 12Å/sec 정도인 것이 알려져 있고, 80 nm 정도의 SiO<sub>2</sub> 활재는 1분 정도의 약액과의 접촉으로 충분히 처리할 수 있게 된다. 이러한 조건, 사용 실적으로 보아, HF 수용액이나 BHF 수용액에 의한 산 처리를 하는 경우에는, SiO<sub>2</sub>을 활재로 하는 것이 바람직하지만, 물론 활재 종류는 SiO<sub>2</sub>에 한정된 것은 아니다.
- [0087] 약액 중의 산 농도는 20 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~10 질량%이다. 약액 중의 산 농도가 지나치게 묽으면 에칭 시간이 걸려 생산성이 떨어지고, 지나치게 진하면 에칭 시간이 지나치게 빨라 필요 이상으로 약액에 노출되게 된다.
- [0088] 폴리이미드 필름(원반)에 플라즈마 처리와 산 처리를 가하는 공정은 처리의 효율화라는 점에서는 물론 행하는 것이 바람직하다. 플라즈마 처리를 행한 폴리이미드 필름 물에도 활재가 존재하기 때문에, 물로서의 취급성은 플라즈마 처리 전과 동등하다. 또한, 물로 플라즈마 처리를 한 후, 컷트 시트로 하고 나서 산 처리를 하는 것도 간편한 실시가 가능하게 된다는 점에서 유용하다.
- [0089] 이상과 같이 플라즈마 처리 및 산 처리를 실시한 폴리이미드 필름의 표면 형태는, 그 일면을 후술하는 AFM법으로 관찰했을 때에, 직경 10~500 nm의 크레이터를 100 μm<sup>2</sup>당 2~100개 갖고 있는 것이 바람직하고, 다른 일면의 Ra는 0.3 nm~0.95 nm인 것이 바람직하며, 이로써, 점착성이 향상되어, 지지체와의 점착제 없이 하는 접합·적층에 의해 알맞은 평활 정도가 부여된 면을 갖는 것이 된다.
- [0090] 한쪽 면에 직경 10~500 nm의 크레이터를 100 μm<sup>2</sup>당 2~100개 갖고 있는 폴리이미드 필름은, 지지체와의 점착제 없이 하는 접합 적층에 있어서, 보다 적절한 박리 강도를 갖는 것이 된다. 바람직하게는 크레이터의 수는 100 μm<sup>2</sup>당 5~30개이며, 크레이터의 직경은 30~100 nm이다. 크레이터의 직경이 10 nm에 이르지 않는 경우는 점착성 향상 효과가 작아지고, 500 nm를 넘는 경우는 과도한 에칭을 하게 되어, 폴리이미드 필름 강도에 악영향을 미치거나, 점착성 향상에도 효과가 나타나기 어렵게 된다. 크레이터의 수가 2개에 이르지 않는 경우는 점착성 향상 효과가 작아지고, 100개를 넘는 경우는 폴리이미드 필름 강도에 악영향을 미치고 점착성 향상에도 효과가 나타나기 어렵게 된다.
- [0091] 폴리이미드 필름의 다른 일면의 Ra가 0.3 nm~0.95 nm의 평활면인 것은 정밀한 전기 회로나 반도체 디바이스를 제작하는 데에 있어서 특히 바람직하며, 예컨대 Ra가 2.0 nm를 넘는 경우에는 필요한 평활 정도를 갖지 않게 되어, 그 위에 형성된 금속 박막 등에 점착성, 평활성 등의 점에서 악영향을 미치는 경우가 있다. 이러한 표면이 평활한 폴리이미드 필름은, 폴리이미드 형성용 폴리이미드산 용액(폴리이미드 전구체 용액)으로서, 활재를 첨가한 것과, 첨가하지 않거나 매우 소량만 첨가한 것을 병용 사용함으로써 제조할 수 있으며, 폴리이미드 필름 제작시의 롤 권취성이나 적절한 미끄럼성도 부여되어 폴리이미드 필름 제조도 용이하게 된다.
- [0092] <커플링제 처리>
- [0093] 본 발명 적층체의 제조 방법에서는, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름이 대향하는 면의 적어도 한쪽에 커플링제 처리를 실시하여 커플링 처리층을 형성한다. 본 발명에 있어서 커플링제란, 지지체와 폴리이미드 필름 사이에 물리적 내지는 화학적으로 개재하여, 양자 사이의 점착력을 높이는 작용을 갖는 화합물을 의미하며, 일반적으로는 실란계 커플링제, 인계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등으로 알려져 있는 화합물을 포함한다.
- [0094] 커플링제는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 특히 아미노기 혹은 에폭시기를 갖는 실란 커플링제가 바람직하다.

실란 커플링제의 바람직한 구체예로서는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리스-(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 클로로메틸페네틸트리메톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0095] 본 발명에서 이용되는 커플링제로서는 상기한 것 외에도 예컨대 1-머캅토-2-프로판올, 3-머캅토프로피온산메틸, 3-머캅토-2-부탄올, 3-머캅토프로피온산부틸, 3-(디메톡시메틸실릴)-1-프로판티올, 4-(6-머캅토헥사로일)벤질알코올, 11-아미노-1-운데센티올, 11-머캅토운데실포스포산, 11-머캅토운데실트리플루오로아세트산, 2,2'-(에틸렌디옥시)디에탄티올, 11-머캅토운데실트리(에틸렌글리콜), (1-머캅토운데익-11-일)테트라(에틸렌글리콜), 1-(메틸카르복시)운데-11-일)헥사(에틸렌글리콜), 히드록시운데실디술퍼드, 카르복시운데실디술퍼드, 히드록시헥사도데실디술퍼드, 카르복시헥사도데실디술퍼드, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)티탄, 티탄디옥틸옥시비스(옥틸렌글리콜레이트), 지르코늄트리부톡시모노아세틸아세토네이트, 지르코늄모노부톡시아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트), 지르코늄트리부톡시모노스테아레이트, 아세토알콕시알루미늄디이소프로필레이트 등을 사용할 수도 있다.

[0096] 특히 바람직한 커플링제로서는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페네틸트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페네틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 프로세스에서 특히 높은 내열성이 요구되는 경우, Si와 아미노기 사이를 방향족으로 연결한 것이 바람직하다.

[0097] 커플링제 처리를 실시하여 커플링 처리층을 형성하는 방법으로서, 커플링제를 직접 혹은 용제 등으로 희석하여, 지지체 및/또는 폴리이미드 필름에 도포 건조하여 열처리하는 방법, 커플링제 그 자체 혹은 용제 등으로 희석한 용액 중에 지지체 및/또는 폴리이미드 필름을 침지한 후에 건조하여 열처리하는 방법, 폴리이미드 필름 제작시에 첨가하여, 폴리이미드 필름 제작과 동시에 커플링제 처리하는 방법 등을 채용할 수 있다. 커플링제의 도포량(부착량 또는 함유량)은 형성되는 커플링 처리층의 막 두께가 후술하는 두께가 되도록 적절하게 설정하면 된다. 열처리할 때의 조건은 50~250℃가 바람직하고, 보다 바람직하게는 75~165℃, 더욱 바람직하게는 95~155℃ 정도의 온도에서, 바람직하게는 30초 이상, 보다 바람직하게는 2분 이상, 더욱 바람직하게는 5분 이상 가열하면 된다. 가열 온도가 지나치게 높으면, 커플링제의 분해 내지 불활성화가 일어나는 경우가 있고, 지나치게 낮으면 정착이 불충분하게 된다. 또한 가열 시간이 지나치게 길더라도 같은 문제가 생기는 경우가 있어, 가열 시간의 상한은 바람직하게는 5시간, 더욱 바람직하게는 2시간 정도이다. 한편, 커플링제 처리를 할 때에는 처리층의 pH가 성능에 크게 영향을 준다는 것이 알려져 있기 때문에, 적절하게 pH를 조정하는 것이 바람직하다.

[0098] <패턴 형성>

[0099] 본 발명 적층체의 제조 방법에서는, 상기 커플링제 처리에 이어서 에칭에 의해 커플링 처리층의 일부를 불활성화 처리하여 소정의 패턴을 형성한다. 이에 의해, 지지체와 폴리이미드 필름 사이의 박리 강도가 강한 부분과 약한 부분을 의도적으로 만들어낼 수 있다. 한편, 커플링 처리층을 불활성화 처리한다란, 물리적으로 커플링 처리층을 부분적으로 제거하는(소위 에칭하는) 것, 물리적으로 커플링 처리층을 미시적으로 마스킹하는 것, 커플링 처리층을 화학적으로 변성하는 것을 포함한다.

[0100] 커플링 처리층의 일부를 선택적으로 불활성화 처리하여 소정의 패턴을 형성하는 수단으로서, 소정의 패턴에 따른 부분을 마스크로 일시적으로 피복 내지 차폐한 다음에 전면 에칭 등을 실시하고, 그 후 마스크를 제거하

도록 하더라도 좋고, 가능하면 직묘 방식으로 소정의 패턴에 따라서 에칭 등을 행하도록 하더라도 좋다. 마스크로서는 일반적으로 레지스트, 포토마스크, 메탈 마스크 등으로서 사용되고 있는 것을 에칭 방법에 따라서 적절하게 선택하여 이용하면 된다.

- [0101] 패턴 형상은 적층하는 디바이스의 종류 등에 따라서 적절하게 설정하면 되며, 특별히 한정되지 않는다. 일례를 들면 도 3에 도시한 대로이며, 도 3의 (1)에 도시한 것과 같이, 적층체의 외주부에만 양호 접촉 부분(10)이 배치되고, 적층체의 내부에 박리 용이 부분(20)이 배치되어 있는 패턴이나, 도 3의 (2)에 도시한 것과 같이, 적층체의 외주부와 함께 내부에도 선형으로 양호 접촉 부분(10)이 배치된 패턴을 들 수 있다.
- [0102] 상기 불활성화 처리로서는 블라스트 처리, 진공 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, 코로나 처리, 활성 방사선 조사 처리, 활성 가스 처리 및 약액 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 행하는 것이 바람직하다.
- [0103] 상기 블라스트 처리란, 평균 입자경이 0.1~1000  $\mu\text{m}$ 인 입자를 기체 내지 액체와 함께 대상물에 분무하는 처리를 말한다. 본 발명에서는, 가능한 범위에서 평균 입자경이 작은 입자를 이용한 블라스트 처리를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0104] 상기 진공 플라즈마 처리란, 감압된 가스 중에서의 방전에 의해서 생기는 플라즈마 중에 대상물을 폭로(曝露)하거나 내지는 동 방전에 의해서 생긴 이온을 대상물에 충돌시키는 처리를 말한다. 가스로서는 네온, 아르곤, 질소, 산소, 불화탄소, 이산화탄소, 수소 등의 단독 내지 혼합 가스를 이용할 수 있다.
- [0105] 상기 대기압 플라즈마 처리란, 대략 대기압 분위기 하에 놓인 기체 중에서 생기는 방전에 의해서 발생하는 플라즈마 중에 대상물을 폭로하거나 내지는 동 방전에 의해서 생긴 이온을 대상물에 충돌시키는 처리를 말한다. 기체로서는 네온, 아르곤, 질소, 산소, 이산화탄소, 수소 등의 단독 내지 혼합 가스를 이용할 수 있다.
- [0106] 상기 코로나 처리란, 대략 대기압 분위기 하에 놓인 기체 중에서 생기는 코로나 방전 분위기에 대상물을 폭로하거나 내지는 동 방전에 의해서 생긴 이온을 대상물에 충돌시키는 처리를 말한다.
- [0107] 상기 활성 방사선 조사 처리란, 전자선, 알파선, X선, 베타선, 적외선, 가시광선, 자외선, 레이저광 조사 처리 등의 방사선을 조사하는 처리를 말한다. 한편, 레이저광 조사 처리를 하는 경우에는 특히 직묘 방식으로 처리를 하는 것이 용이하게 된다. 한편 이 경우, 가시광 레이저라도 일반적인 가시광선과 비교하여 훨씬 큰 에너지를 갖기 때문에, 본 발명에서는 활성 방사선의 일종으로서 다룰 수 있다.
- [0108] 상기 활성 가스 처리란, 커플링 처리층에 화학적 내지 물리적 변화를 생기게 하는 활성을 갖는 기체, 예컨대 할로젠 가스, 할로젠화수소 가스, 오존, 고농도의 산소 가스, 암모니아, 유기 알칼리, 유기산 등의 가스에 대상물을 폭로하는 처리를 말한다.
- [0109] 상기 약액 처리란, 커플링 처리층에 화학적 내지 물리적 변화를 생기게 하는 활성을 갖는 액체, 예컨대 알칼리 용액, 산 용액, 환원제 용액, 산화제 용액 등의 액체 내지 용액에 대상물을 폭로하는 처리를 말한다.
- [0110] 특히, 생산성의 관점에서는, 상기 불활성화 처리로서는, 활성 방사선과 마스크를 조합시킨 방법, 또는 대기압 플라즈마 처리와 마스크를 조합시킨 방법이 바람직하게 이용된다. 활성 방사선 처리로서는 경제성, 안전성의 관점에서, 자외선 조사 처리, 즉 UV 조사 처리가 바람직하다. 또한 UV 조사 처리라면, 지지체로서 UV 투과성을 갖는 것을 선택함으로써, 지지체에 커플링제 처리를 한 후, 그 처리를 한 면과는 반대의 면으로부터 직접 묘화 내지 마스크를 통해 UV 조사를 할 수도 있다. 이상의 점에서, 본 발명에서는 UV 조사에 의해 불활성화 처리를 실시하는 것이 바람직하며, 이하 상세히 설명한다.
- [0111] 본 발명에 있어서의 UV 조사 처리란, 400 nm 이하 파장의 자외선(UV광)을 발생하는 장치 중에, 커플링제 처리를 실시한 폴리이미드 필름 및/또는 지지체를 넣어, UV 조사하는 처리이며, UV광 파장은 바람직하게는 260 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 200 nm 이하의 단파장인 것이 좋다. 이러한 단파장의 UV광을 산소가 존재하는 환경 하에서 조사하면, 시료(커플링 처리층)에 UV광의 에너지가 가해지는 동시에, 시료 근방에 여기 상태에 있는 활성의 산소나 오존이 발생하게 되어, 본 발명의 불활성화 처리를 보다 효과적으로 행할 수 있다. 다만 170 nm 이하의 파장에서는, 산소에 의한 UV광의 흡수가 현저하기 때문에, 커플링 처리층에 UV광을 도달시키기 위한 고려가 필요하게 된다. 완전히 산소가 없는 분위기에서의 조사에서는, 활성 산소나 오존에 의한 표면 개질(불활성화) 효과가 나타나지 않기 때문에, UV광이 통과하면서 활성 산소나 오존도 도달하는 고안이 필요하다. 예컨대, 질소 분위기 중에 UV 광원을 놓고, 석영 유리를 투과시켜 UV광을 닿게 하는 장치상의 고안에 의해, 석영 유리에서부터 커플링 처리층까지의 거리를 짧게 하여, UV광의 흡수를 억제하는 것과 같은 고안 외에, 분위기를 통상의 대



기가 아니라 산소량을 컨트롤한 것으로 하여 UV 광의 산소 흡수를 컨트롤하는 방법, UV 광원, 커플링 처리층 사이의 기체의 흐름을 제어하는 것 등도 UV광의 투과와 오존의 발생량을 제어하는 방법으로서 유효하다.

- [0112] UV광의 조사 강도는 적어도 150 nm~400 nm의 파장 범위에 감도의 피크를 갖는 자외선 광량계를 이용하여 측정했을 때에 5 mW/cm<sup>2</sup> 이상이 바람직하고, 200 mW/cm<sup>2</sup> 이하가 지지체의 변질 방지를 위해 바람직하다. UV광의 조사 시간은 0.1분 이상, 30분 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5분 이상, 더욱 바람직하게는 1분 이상, 특히 바람직하게는 2분 이상이며, 보다 바람직하게는 10분 이하, 더욱 바람직하게는 5분 이하, 특히 바람직하게는 4분 이하이다. 적산 광량으로 환산하면, 30 mJ/cm<sup>2</sup>~360000 mJ/cm<sup>2</sup>가 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 mJ/cm<sup>2</sup>~120000 mJ/cm<sup>2</sup>이며, 더욱 바람직하게는 600 mJ/cm<sup>2</sup>~60000 mJ/cm<sup>2</sup>이다.
- [0113] UV 조사 처리시의 패턴은 빛을 조사하는 부분과 조사하지 않는 부분을 의도적으로 만듦으로써 형성한다. 패턴을 형성하는 방법으로서 UV광을 차폐하는 부분과 차폐하지 않는 부분을 만들거나, UV광을 스캔시키는 방법 등을 들 수 있다. 패턴의 단부를 명확하게 하기 위해서는, UV광을 차단하는 동시에 마스크로 지지체를 덮는 것이 유효하다. 또한, UV 레이저의 평행 광선에 의해서 스캔하는 것도 유효하다.
- [0114] UV 조사 처리에 쓸 수 있는 광원은 특별히 제한은 없지만, 예컨대 엑시머 램프, 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, Xe 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저, Xe 램프, XeCl 엑시머 레이저, XeF 엑시머 레이저, Ar 레이저, D2 램프 등을 들 수 있다. 그 중에서도 엑시머 램프, 저압 수은 램프, Xe 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, KrF 엑시머 레이저 등이 바람직하다.
- [0115] 이상과 같이 불활성화 처리된 커플링 처리층에는, 불활성화(에칭)되어 있는지 여부에 따라, 지지체와 폴리이미드 필름과의 박리 강도가 강한 부분인 양호 접착 부분과, 지지체와 폴리이미드 필름과의 박리 강도가 약한 부분인 박리 용이 부분으로 이루어지는 패턴이 형성된다. 예컨대, 후술하는 실시예 1~4, 실시예 6~15에 예시하는 것과 같이, γ-아미노프로필트리메톡시실란을 유리에 도포한 경우는, UV 미조사부가 박리 강도가 강한 양호 접착 부분으로 되고, UV 조사에 의해서 아미노기를 파괴함으로써 박리 강도가 약해져, UV 조사부가 박리 용이 부분으로 된다. 이것은, 후술하는 측정예 1~5에 나타내는 것과 같이, UV 조사에 의해서 질소(N) 원소의 Atomic percent는 내려가고, 이어서 탄소(C)도 감소하므로, 아미노기, 프로필이 파괴되어 있음이 시사되므로 추찰할 수 있다. 다른 한편, 예컨대 n-프로필트리메톡시실란과 같이 작용기가 없는 커플링제에 의해 지지체에 커플링 처리층을 형성한 경우에는, 반대로 UV 조사하지 않은 부분이 박리 용이 부분으로 되고, UV광을 조사하여 프로필 부분을 파괴함으로써 양호 접착 부분이 형성된다. 지지체로서는 유리를 기판으로 하는 것이 공업적으로 유리하며, 이 경우, UV 조사에 의해서 박리 강도를 저하시키는 것이 보다 실용적이지만, 용도, 사용 기판, 필요로 하는 박리 강도에 따라서는 UV광 조사 부분을 양호 접착 부분으로 하는 것도 생각할 수 있다.
- [0116] <가압 가열 처리>
- [0117] 본 발명 적층체의 제조 방법에서는, 상기 에칭 후, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름을 서로 겹쳐 가압 가열 처리한다. 이에 의해, 지지체와 폴리이미드 필름을 접착시킬 수 있다.
- [0118] 또한 일반적으로 지지체와 폴리이미드 필름과의 적층체를 얻는 방법으로서, 지지체 위에 폴리이미드 와니스(상술한 폴리이미드산 용액)를 직접 도포하여 이미드화시켜 제막하는 방법도 생각할 수 있지만, 본 발명에서는 폴리이미드를 필름화한 후, 지지체에 적층한다. 이것은, 폴리이미드산 용액을 지지체 상에서 가열하여 이미드화하면, 예컨대 지지체에 따라 다르기도 하지만 동심원상의 막 두께 분포가 생기기 쉽게 되거나, 폴리이미드 필름의 겹과 안의 상태(열전달 방식 등)가 다르기 때문에 휘어짐이나 지지체로부터의 들뜸이 있는 필름으로 되기 쉬운 데 대하여, 미리 필름화해 두면, 이들 문제를 피할 수 있기 때문이다. 또한, 지지체에 필름을 서로 겹치도록 함으로써, 후술하는 가압 가열 처리를 할 수 있는 범위에 있어서, 서로 겹치기 전에 필름에 디바이스(회로 등)를 형성해 두는 것도 가능하게 된다.
- [0119] 가압 가열 처리의 방법으로서, 예컨대, 프레스, 라미네이트, 롤 라미네이트 등을 온도를 가하면서 행하면 된다. 또한 플렉시블한 백에 넣은 상태에서 가압 가열하는 방법도 응용할 수 있다. 특히 롤을 이용하여 행하는 방법(롤 라미네이트 등)이 바람직하다.
- [0120] 가압 가열 처리할 때의 압력은 1 MPa~20 MPa가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3 MPa~10 MPa이다. 압력이 지나치게 높으면, 지지체를 파손할 우려가 있고, 압력이 지나치게 낮으면, 밀착되지 않는 부분이 생겨, 접착이 불충분하게 되는 경우가 있다. 가압 가열 처리할 때의 온도는 150℃~400℃, 더욱 바람직하게는 250℃~350℃이다. 온도가 지나치게 높으면, 폴리이미드 필름에 손상을 줄 우려가 있고, 온도가 지나치게 낮으면, 밀착력이 약해지는 경향이 있다.

- [0121] 또한 가압 가열 처리는 대기 중에서 행할 수도 있는데, 전면의 안정된 박리 강도를 얻기 위해서는 진공 하에서 처리하는 것이 바람직하다. 이때 진공도는 통상의 오일 회전 펌프에 의한 진공도로 충분하며, 10 Torr 이하 정도면 충분하다.
- [0122] 가압 가열 처리에 사용할 수 있는 장치로서는, 진공 중에서의 프레스를 행하기 위해서는 예컨대 이모토세이사쿠쇼 제조의 「11FD」 등을 사용할 수 있고, 진공 중에서의 몰식의 필름 라미네이터 혹은 진공으로 한 후에 얇은 고무막에 의해 유리 전면에 한 번에 압력을 가하는 필름 라미네이터 등의 진공 라미네이트를 행하기 위해서는 예컨대 메이키세이사쿠쇼 제조의 「MVLP」 등을 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 가압 가열 처리는 가압 프로세스와 가열 프로세스로 분리하여 실시하는 것이 가능하다. 이 경우, 우선, 비교적 저온(예컨대 120℃ 미만, 보다 바람직하게는 95℃ 이하의 온도)에서 폴리이미드 필름과 지지체를 가압(바람직하게는 0.2~50 MPa 정도)하여 양자의 밀착을 확보하고, 그 후, 저압(바람직하게는 0.2 MPa 미만, 보다 바람직하게는 0.1 MPa 이하) 혹은 상압에서 비교적 고온(예컨대 120℃ 이상, 보다 바람직하게는 120~250℃, 더욱 바람직하게는 150~230℃)에서 가열함으로써, 밀착 계면의 화학 반응이 촉진되어 폴리이미드 필름과 지지체를 적층할 수 있다.
- [0124] <응용>
- [0125] 본 발명의 적층체의 제조 방법에서는, 응용예로서, 필요에 따라서 적층체 중의 폴리이미드 필름 또는 적층체 전체의 막 두께 방향으로 관통하는 구멍 부분을 형성함으로써, 비(非)폴리이미드 부분을 형성하더라도 좋다. 이 부분은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 Cu, Al, Ag, Au 등의 금속을 주된 성분으로 하고 있는 금속으로 충전되어 있는 것, 기계식의 드릴이나 레이저 구멍뚫기에 의해서 형성된 빈 구멍 및 빈 구멍의 벽면에 금속막이 스퍼터링이나 무전해 도금 시드층 형성 등에 의해 형성되어 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0126] (적층체)
- [0127] 본 발명의 적층체는 지지체와 폴리이미드 필름이 커플링 처리층을 통해 적층되어 이루어지는 적층체이며, 상기 지지체와 상기 폴리이미드 필름 사이의 박리 강도가 다른 양호 접착 부분과 박리 용이 부분을 갖고 있고, 상기 양호 접착 부분과 상기 박리 용이 부분이 소정의 패턴을 형성하고 있다. 이에 의해, 디바이스 제작시의 고온 프로세스에 있어서도 벗겨지는 일이 없고, 더구나 폴리이미드 필름 위에 디바이스를 제작한 후에는 용이하게 지지체로부터 폴리이미드 필름을 박리할 수 있는 적층체로 된다. 본 발명의 적층체는 본 발명 적층체의 제조 방법에 의해 얻을 수 있으며, 지지체, 폴리이미드 필름, 커플링 처리층 등의 상세한 점에 관해서는 상술한 것과 같다.
- [0128] 본 발명에 있어서의 양호 접착 부분이란, UV광 조사의 유무에 의해서 표면의 성질을 바꿈으로써, 지지체와 폴리이미드 필름의 박리 강도가 강한 부분을 가리킨다. 본 발명에 있어서의 박리 용이 부분이란, UV광 조사의 유무에 의해서 표면의 성질을 바꿈으로써, 무기물로 이루어지는 기판과 폴리이미드 필름의 박리 강도가 약한 부분을 가리킨다.
- [0129] 본 발명에 있어서, 지지체와 폴리이미드 필름 사이의 180도 박리 강도는 이 위에 적층하는 디바이스의 종류나 프로세스에 따라서 적절하게 설정하면 되며, 특별히 제한되지는 않지만, 적어도 상기 박리 용이 부분의 180도 박리 강도는 양호 접착 부분의 180도 박리 강도의 1/2 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1/5 이하이다. 일반적으로는, 양호 접착 부분의 180도 박리 강도는 0.5 N/cm 이상, 5 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 N/cm 이상, 2 N/cm 이하이다. 상기 박리 용이 부분의 180도 박리 강도는 0.01 N/cm 이상, 0.40 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 N/cm 이상, 0.2 N/cm 이하이다. 여기서 박리 용이 부분의 180도 박리 강도의 하한은 폴리이미드 필름의 굽힘 에너지 등도 가미된 값으로 되어 있다. 본 발명에 있어서의 180도 박리 강도는 실시예에서 후술하는 방법으로 측정할 수 있다. 또한, 실시예에서 후술하는 내열 박리 강도, 내산 박리 강도 및 내알칼리 박리 강도에 대해서도 각각 0.5 N/cm 이상, 5 N/cm 이하인 것이 바람직하지만, 프로세스에 따라 이 요청 숫자는 변하는 경우가 있을 수 있다.
- [0130] 본 발명의 적층체에서는, 지지체와 폴리이미드 필름 사이에는 종래와 같이 접착제층 등은 개재하지 않으며, 개재하는 것은 예컨대 커플링제에 유래하는 Si를 10 질량% 이상 많이 포함하는 것뿐이다. 그리고 지지체와 폴리이미드 필름과의 중간층인 커플링 처리층은 매우 얇게 할 수 있기 때문에, 가열 중인 탈가스 성분이 적고, 웨트 프로세스에 있어서도 용출되기 어려우며, 가령 용출이 일어나더라도 미량에 머문다고 하는 효과를 얻을 수 있다. 또한 커플링 처리층은 통상 내열성이 있는 산화규소 성분이 많아, 400℃ 정도 온도에서의 내열성을 얻을 수 있다.

- [0131] 본 발명 적층체에 있어서의 커플링 처리층의 막 두께는 본 발명에 있어서의 지지체, 폴리이미드 필름 혹은 일반적인 접착제나 점착제와 비교하더라도 매우 얇아, 기계 설계적인 관점에서는 무시될 정도의 두께이며, 원리적으로는 최저한 단분자층 오더의 두께가 있으면 충분하다. 일반적으로는 400 nm 미만(0.4  $\mu\text{m}$  미만)이며, 200 nm 이하(0.2  $\mu\text{m}$  이하)가 바람직하고, 또한 실용상은 100 nm 이하(0.1  $\mu\text{m}$  이하)가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 nm 이하, 더욱 바람직하게는 10 nm 이하이다. 최대한 커플링제가 적을 것이 요망되는 프로세스에서는 5 nm 이하도 가능하다. 단, 1 nm 미만에서는, 박리 강도가 저하되거나 부분적으로 붙지 않는 부분이 나올 우려가 있기 때문에, 1 nm 이상이 바람직하다. 한편, 커플링 처리층의 막 두께는 엘립소메트리법 또는 도포시의 커플링제 용액의 농도와 도포량으로부터 계산하여 구할 수 있다.
- [0132] (디바이스 구조체의 제조 방법)
- [0133] 본 발명 디바이스 구조체의 제조 방법은 지지체와 폴리이미드 필름을 갖는 본 발명의 적층체를 이용하여, 기재인 폴리이미드 필름 상에 디바이스가 형성되어 이루어지는 구조체를 제조하는 방법이다.
- [0134] 본 발명의 디바이스 구조체의 제조 방법에 있어서는, 본 발명의 적층체의 폴리이미드 필름 상에 디바이스를 형성한 후, 상기 적층체의 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름에 칼자국을 내어 상기 폴리이미드 필름을 상기 지지체로부터 박리한다.
- [0135] 상기 적층체의 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름에 칼자국을 내는 방법으로서, 날붙이에 의해서 폴리이미드 필름을 절단하는 방법이나, 레이저와 상기 적층체를 상대적으로 스캔시킴으로써 폴리이미드 필름을 절단하는 방법, 웨터제트와 상기 적층체를 상대적으로 스캔시킴으로써 폴리이미드 필름을 절단하는 방법, 반도체 칩의 다이싱 장치에 의해 약간 유리층까지 베어 들어가 폴리이미드 필름을 절단하는 방법 등이 있지만, 특별히 방법이 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 상기 적층체의 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름에 칼자국을 냄에 있어서, 칼자국을 내는 위치는 적어도 박리 용이 부분의 일부를 포함하고 있으면 되며, 기본적으로는 패턴에 따라 절단하는 것이 통상이다. 단, 정확하게 패턴에 따라 양호 접착 부분과 박리 용이 부분의 경계에서 절단하고자 하면 오차도 생기므로, 패턴보다 약간 박리 용이 부분 측으로 베어 들어가는 것이 생산성을 올린다는 점에서 바람직하다. 또한, 박리시킬 때까지 멋대로 박리되어 버리는 것을 막는 데에 있어서는 상기 패턴보다 약간 양호 접착 부분으로 베어 들어가는 생산 방식도 있을 수 있다. 나아가서는, 양호 접착 부분의 폭을 좁게 설정하도록 하면, 박리시에 양호 접착 부분에 잔존하는 폴리이미드 필름을 줄일 수 있어, 필름의 이용 효율이 향상되고, 상기 적층체 면적에 대한 디바이스 면적이 많아져, 생산성이 향상된다. 나아가서는 적층체 외주부의 일부에 박리 용이 부분을 형성하도록 해 두고서, 그 외주부를 절단 위치로 하여, 실제로는 칼자국을 내지 않고 벗겨내는 방식도 본 발명의 극단적인 한 형식으로 될 수 있다.
- [0137] 폴리이미드 필름을 지지체로부터 박리하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 핀셋 등으로 끝에서부터 걷어올리는 방법, 디바이스 달린 폴리이미드 필름의 칼자국 부분의 한 변에 점착테이프를 점착시킨 후에 그 테이프 부분에서부터 걷어올리는 방법, 디바이스 달린 폴리이미드 필름의 칼자국 부분의 한 변을 진공 흡착한 후에 그 부분으로부터 걷어올리는 방법 등을 채용할 수 있다. 한편, 박리할 때에, 디바이스 달린 폴리이미드 필름의 칼자국 부분에 곡율이 작은 굴곡이 생기면, 그 부분의 디바이스에 응력이 가해지게 되어 디바이스를 파괴할 우려가 있기 때문에, 최대한 곡율이 큰 상태로 벗겨내는 것이 바람직하다. 예컨대, 곡율이 큰 롤에 권취하면서 걷어올리거나 혹은 곡율이 큰 롤이 박리 부분에 위치하는 구성의 기계를 사용하여 걷어올리는 것이 바람직하다.
- [0138] 한편, 본 발명의 디바이스 구조체(디바이스를 지닌 폴리이미드 필름)는 최종 제품으로 할 때까지 보강 부재를 고정해 둘 수 있다. 이 경우, 지지체로부터 박리한 후에 보강 부재를 고정하더라도 좋지만, 보강 부재를 고정시킨 후에 폴리이미드 필름에 칼자국을 내어 지지체로부터 박리하거나 혹은 폴리이미드 필름에 칼자국을 낸 후에 그 칼자국 부분에 보강 부재를 고정시키고, 그 후 박리하는 것이 바람직하다. 박리하기 전에 보강 부재를 고정시키는 경우에는, 폴리이미드 필름 및 보강 부재의 탄성율이나 막 두께를 고려함으로써, 디바이스 부분에 최대한 응력이 가해지기 어려운 구성으로 하는 것이 가능하게 된다.
- [0139] 박리하기 전에 보강 부재를 고정시키는 경우에는, 보강 부재로서는, 고분자 필름, 극박 유리, SUS 등이 바람직하게 이용된다. 고분자 필름에는 디바이스의 경량성이 유지된다는 이점이 있고, 또한 투명성, 각종 가공성, 깨지기 어려움도 이점으로서 들 수 있다. 극박 유리에는 가스 배리어성, 대약품 안정성, 투명성을 얻을 수 있다고 하는 이점이 있다. SUS에는 전기적으로 실드할 수 있다는 점, 깨지기 어려움과 같은 이점이 있다. 한편, 고분자 필름으로서, 이미 고온을 필요로 하는 프로세스를 통과한 후이기 때문에 내열성의 제약은 적으며, 여러 가지

고분자 필름을 선택할 수 있다. 이들 보강 부재는 접착 혹은 점착에 의해 고정할 수 있다.

- [0140] 본 발명에 있어서, 기재인 폴리이미드 필름 상에 디바이스를 형성하는 방법은 종래 공지된 방법에 따라서 적절하게 행하면 된다.
- [0141] 본 발명에 있어서의 디바이스로서는 특별히 제한은 없고, 예컨대 전자 회로용 배선 단독, 전기 저항 외에 코일, 콘덴서와 같은 수동 디바이스, 반도체 소자 등을 포함하는 능동 디바이스 및 이들을 조합시켜 이루어지는 전자 회로 시스템이 있다. 반도체 소자로서는 태양전지, 박막 트랜지스터, MEMS 소자, 센서, 논리 회로 등을 들 수 있다.
- [0142] 예컨대, 본 발명의 적층체를 사용한 필름형 태양전지는, 본 발명 적층체의 폴리이미드 필름을 기재로 하고, 이 기재 상에 반도체로 이루어지는 광전 변환층을 포함하는 적층체 X가 형성되어 이루어진다. 이 적층체 X는 태양광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 광전 변환층을 필수적인 구성으로서 지니며, 통상 얻어진 전기 에너지를 취출하기 위한 전극층 등을 더욱 갖는 것이다.
- [0143] 이하, 필름형 태양전지를 구성하도록 형성되는 상기 적층체 X의 전형예로서, 광전 변환층을 한 쌍의 전극층으로 사이에 끼워 이루어지는 적층 구조를 설명한다. 그러나, 광전 변환층을 몇 층이나 겹쳐 쌓은 구성 등도 PVD나 CVD에 의한 제작이라면, 본 발명의 태양전지라고 말할 수 있다. 물론, 적층체 X의 적층 구조는 이하에 기재되는 양태에 한정되지 않고, 종래 기술의 태양전지가 갖는 적층체의 구성을 적절하게 참조하여도 좋으며, 보호층이나 공지된 보조 수단을 부가하더라도 좋은 것이다.
- [0144] 상기 한 쌍의 전극층에 있어서의 한쪽의 전극층(이하, 이면 전극층이라고도 기재함)은 바람직하게는 폴리이미드 필름 기재의 일주면 상에 형성된다. 이면 전극층은 종래 공지된 방법, 예컨대 CVD(Chemical Vapor Deposition)법이나 스퍼터법에 의해서 도전성 무기 재료를 적층함으로써 얻어진다. 도전성 무기 재료로서는 Al, Au, Ag, Cu, Ni, 스테인리스강 등의 금속 박막이나 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Sn을 첨가한 것) 등의 산화물 반도체계의 도전 재료 등을 들 수 있다. 바람직하게는 이면 전극층은 금속 박막인 것이 좋다. 이면 전극층의 두께는 특별히 한정은 없고, 통상 30~1000 nm 정도이다. 또한, 일부의 전극 인출에서, Ag 페이스트와 같은 진공을 이용하지 않는 막 형성법을 채용하더라도 좋다.
- [0145] 태양광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 광전 변환층은 반도체로 이루어지는 층이며, I족 원소와 III족 원소와 VI족 원소로 이루어지는 화합물 반도체 박막(켈코파이라이트 구조 반도체 박막)인 CuInSe<sub>2</sub>(CIS)막 또는 이것에 Ga를 고용(固溶)한 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)막(이하, 양자를 통합하여 CIS계 막이라고도 함), 실리콘계 반도체로 이루어지는 층이다. 실리콘계 반도체에는 박막 실리콘층, 무정형 실리콘층, 다결정 실리콘층 등을 들 수 있다. 광전 변환층은 상이한 반도체로 이루어지는 복수의 층을 갖는 적층체라도 좋다. 또한, 색소를 이용한 광전 변환층이라도 좋다. 또한 도전성 폴리머나 풀러렌 등의 유기 화합물에 의한 유기 박막 반도체를 이용하는 것이라도 좋다.
- [0146] 박막 실리콘층은 플라즈마 CVD법, 열 CVD법, 스퍼터링법, 클러스터 이온빔법, 증착법 등에 의해서 얻어지는 실리콘층이다.
- [0147] 무정형 실리콘층은 실질적으로 결정성을 갖지 않는 실리콘으로 이루어지는 층이다. 실질적으로 결정성을 갖지 않는다는 것은 X선을 조사하더라도 회절 피크를 부여하지 않음으로써 확인할 수 있다. 무정형 실리콘층을 얻는 수단은 공지이며, 그와 같은 수단에는 예컨대 플라즈마 CVD법이나 열 CVD법 등이 포함된다.
- [0148] 다결정 실리콘층은 실리콘으로 이루어지는 미소 결정의 집합체로 이루어지는 층이다. 상술한 무정형 실리콘층이란, X선 조사에 의해 회절 피크를 부여함으로써 구별된다. 다결정 실리콘층을 얻는 수단은 공지이며, 그와 같은 수단에는 무정형 실리콘을 열처리하는 수단 등이 포함된다.
- [0149] 광전 변환층은 실리콘계 반도체층에 한정되지 않고, 예컨대 후막 반도체층이라도 좋다. 후막 반도체층이란, 산화티탄, 산화아연, 요오드화구리 등의 페이스트로 형성되는 반도체층이다.
- [0150] 반도체 재료를 광전 변환층으로서 구성하는 수단은 공지된 방법을 적절하게 채용하면 된다. 예컨대, 200~500℃의 온도 하에서, SiH<sub>4</sub>에 포스핀(PH<sub>3</sub>)을 첨가한 가스 중에서 고주파 플라즈마 방전을 함으로써 약 20 nm의 a-Si(n층)을 형성하고, 이어서 SiH<sub>4</sub> 가스만으로 약 500 nm의 a-Si(i층)을 형성하고, 이어서 SiH<sub>4</sub>에 디보란(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)을 첨가하여 약 10 nm의 p-Si(p층)을 형성할 수 있다.

- [0151] 광전 변환층을 사이에 끼우는 한 쌍의 전극층 중, 폴리이미드 필름 기재와는 반대쪽에 형성되는 전극층(이하, 집전 전극층이라고도 함)은 도전 필러와 바인더 수지를 포함하는 도전성 페이스트를 균히 이루어지는 전극층이라도 좋고, 투명 전극층이라도 좋다. 투명 전극층으로서 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Sn을 첨가한 것) 등의 산화물 반도체계의 재료를 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0152] 이렇게 하여, 본 발명의 적합한 양태의 예인 투명 전극/p형 a-Si/i형 a-Si/n형 a-Si/금속 전극/폴리이미드 필름의 순으로 적층되어 이루어지는 필름형 태양전지를 얻을 수 있다. 또한, p층을 a-Si, n층을 다결정 실리콘으로 하여, 양자 사이에 얇은 언도프 a-Si층을 삽입한 구조로 하여도 좋다. 특히, a-Si/다결정 실리콘계의 하이브리드형으로 하면, 태양광 스펙트럼에 대한 감도가 개선된다. 태양전지의 제작에 있어서는 상기 구성에 더하여 반사 방지층, 표면 보호층 등을 부가시켜도 좋다.
- [0153] 상기 박막 트랜지스터(TFT)는 트랜지스터를 구성하는 반도체층 및 소자를 구성하는 절연막, 전극, 보호 절연막 등이 박막을 퇴적시켜 제작되어 있는 것을 말한다. 통상 실리콘 웨이퍼의 실리콘을 반도체층으로서 사용하는 것과는 구별한다. 통상 박막을 진공 증착 등의 PVD(물리적 증착), 플라즈마 CVD 등의 CVD(화학적 증착)와 같은 진공을 이용하는 수법에 의해서 제작한다. 이 때문에, 실리콘 웨이퍼와 같이 단결정이 아닌 것을 포함한다. Si를 사용하더라도, 미결정 실리콘 TFT, 고온 폴리실리콘 TFT, 저온 폴리실리콘 TFT, 그리고 산화물 반도체 TFT, 유기 반도체 TFT 등을 포함한다.
- [0154] 상기 MEMS 소자란, MEMS 기술을 이용하여 제작한 것을 의미하며, 잉크젯 프린터 헤드, 주사형 프로브 현미경용 프로브, LSI 프로버용 콘택터, 마스크리스 노광용 광공간 변조기, 광집적화 소자, 적외선 센서, 유량 센서, 가속도 센서, MEMS 자이로 센서, RF MEMS 스위치, 체내·체외 혈압 센서, 그리고 그레이팅 라이트 밸브, 디지털 마이크로미러 디바이스 등을 사용한 비디오 프로젝터 등을 포함한다.
- [0155] 상기 센서로서는 스트레인 게이지(변형 게이지), 로드셀, 반도체 압력 센서, 광센서, 광전 소자, 포토다이오드, 자기 센서, 접촉식 온도 센서, 서미스터 온도 센서, 저항 측온 체온도 센서, 열전대 온도 센서, 비접촉식 온도 센서, 방사 온도계, 마이크로폰, 이온 농도 센서, 가스 농도 센서, 변위 센서, 포텐쇼미터, 차동 트랜스 변위 센서, 회전각 센서, 리니어 인코더, 타코제너레이터, 로터리 인코더, 광위치 센서(PSD), 초음파 거리계, 정전용량 변위계, 레이저 도플러 진동 속도계, 레이저 도플러 유속계, 자이로 센서, 가속도 센서, 지진 센서, 일차원 화상·리니어 이미지 센서, 이차원 화상·CCD 이미지 센서, CMOS 이미지 센서, 액·뉴액 센서(리크 센서), 액 검지 센서(레벨 센서), 경도(硬度) 센서, 전기장 센서, 전류 센서, 전압 센서, 전력 센서, 적외선 센서, 방사선 센서, 습도 센서, 냄새 센서, 유량 센서, 경사 센서, 진동 센서, 시간 센서 및 이들 센서를 복합한 복합 센서나, 이들 센서로 검출한 값으로부터 어떠한 계산식에 기초하여 다른 물리량이나 감성치 등을 출력하는 센서 등을 포함한다.
- [0156] 상기 논리 회로로서는 NAND, OR을 기본으로 한 논리 회로 및 클록에 의해, 동기가 잡힌 것도 포함한다.
- [0157] 이상에 상세히 설명한 본 발명 적층체의 제조 방법 및 본 발명 디바이스 구조체의 제조 방법에 관해서 각각의 일 실시양태를 도면을 이용하여 설명하면, 도 1, 도 2에 도시한 것과 같다.
- [0158] 도 1은 본 발명 적층체의 제조 방법의 일 실시양태를 도시하는 모식도로, (1)은 유리 기판(1)을 도시하고, (2)는 유리 기판(1) 상에 커플링제를 도포 건조하여 커플링 처리층(2)을 형성한 단계를 도시하고, (3)은 UV광 차단 마스크(3)를 설치한 후에 UV광을 조사한 단계를 도시하고, (4)는 UV광을 조사한 후에 UV광 차단 마스크(3)를 제거한 단계를 도시하고 있다. 여기서 커플링 처리층(2) 중 UV 노광부는 UV 조사부(5)로 되고, 나머지 부분은 UV 미조사부(4)로 되어 있다. (5)는 폴리이미드 필름(6)을 접합한 단계를 도시하고, (6)은 UV 조사부 상의 폴리이미드 필름(7)에 칼자국을 내어 유리 기판(1)으로부터 박리한 단계를 도시한다.
- [0159] 도 2는 본 발명 디바이스 구조체의 제조 방법의 일 실시양태를 도시하는 모식도로, (1)은 유리 기판(1)을 도시하고, (2)는 유리 기판(1) 상에 커플링제를 도포 건조하여 커플링 처리층(2)을 형성한 단계를 도시하고, (3)은 UV광 차단 마스크(3)를 설치한 후에 UV광을 조사한 단계를 도시하고, (4)는 UV광을 조사한 후에 UV광 차단 마스크(3)를 제거한 단계를 도시하고 있다. 여기서 커플링 처리층(2) 중 UV 노광부는 UV 조사부(5)로 되고, 나머지 부분은 UV 미조사부(4)로 되어 있다. (5)는 폴리이미드 필름(6)을 접합하고, 그 후에 UV 조사부 상의 폴리이미드 필름(7) 표면에 디바이스(8)를 제작한 단계를 도시하고, (6)은 UV 조사부 상의 폴리이미드 필름(7)에 칼자국을 내어 유리 기판(1)으로부터 박리한 단계를 도시한다.
- [0160] 본원은 2011년 4월 15일에 출원된 일본국 특허출원 제2011-091040호에 기초한 우선권 및 2011년 10월 31일에 출원된 일본국 특허출원 제2011-239766호에 기초한 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 2011년 4월 15일에 출원된

일본국 특허출원 제2011-091040호 명세서의 전체 내용 및 2011년 10월 31일에 출원된 일본국 특허출원 제2011-239766호 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해 인용된다.

- [0161] **실시예**
- [0162] 이하 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 실시예에 있어서의 물성 평가 방법은 하기와 같다.
- [0163] <폴리이미드 필름 등의 두께>
- [0164] 폴리이미드 필름 및 이것을 구성하는 각 층(a층, b층)의 두께는 마이크로미터(파인류프사 제조 「밀리트론 1245D」)를 이용하여 측정했다.
- [0165] <폴리이미드 필름의 인장 탄성율, 인장 강도 및 인장 파단 신도>
- [0166] 측정 대상으로 하는 폴리이미드 필름으로부터 유동 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)이 각각 100 mm×10 mm인 직사각형의 시험편을 잘라내어, 인장 시험기(시마즈세이사쿠쇼 제조 「오토그래프(R); 기종명 AG-5000A」)를 이용하여, 인장 속도 50 mm/분, 척 사이 거리 40 mm의 조건으로 MD 방향, TD 방향 각각에 대해서 인장 탄성율, 인장 강도 및 인장 파단 신도를 측정했다.
- [0167] <폴리이미드 필름의 선팽창 계수(CTE)>
- [0168] 측정 대상으로 하는 폴리이미드 필름의 유동 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)에 대해서 하기 조건으로 신축율을 측정하고, 15℃ 간격(30℃~45℃, 45℃~60℃, ...)에서의 신축율/온도를 측정하고, 이 측정을 300℃까지 실시하여, 전체 측정치의 평균치를 선팽창 계수(CTE)로서 산출했다.
- [0169] 기기명; MAC사이언스사 제조 「TMA4000S」
- [0170] 시료 길이; 20 mm
- [0171] 시료 폭; 2 mm
- [0172] 승온 개시 온도; 25℃
- [0173] 승온 종료 온도; 400℃
- [0174] 승온 속도 ; 5℃/분
- [0175] 분위기; 아르곤
- [0176] 초하중; 34.5 g/mm<sup>2</sup>
- [0177] <폴리이미드 필름의 평가: 미끄러짐성>
- [0178] 폴리이미드 필름 2장을 다른 면끼리 서로 겹치고(즉, 동일한 면끼리가 아니라, 필름 톨로서 감은 경우의 롤 외면과 롤 내면을 서로 겹쳐), 겹친 폴리이미드 필름을 엄지손가락과 집게손가락으로 사이에 끼워, 가볍게 맞대고 문질렀을 때에, 폴리이미드 필름과 폴리이미드 필름이 미끄러지는 경우를 「○」, 미끄러지지 않는 경우를 「×」로 평가했다. 한편, 롤 외면끼리 혹은 롤 내면끼리는 미끄러지지 않는 경우도 있지만, 이것은 평가 항목으로 하지는 않는다. 또한 미끄러짐성을 평가할 때에는, 폴리이미드 필름의 한쪽 면의 보호 필름은 제거하는 것으로 했다.
- [0179] <폴리이미드 필름의 평가: 롤 권취성>
- [0180] 기다란 형상의 폴리이미드 필름을 권취 롤(심봉 외경: 15 cm)에 2 m/분의 속도로 권취할 때에, 주름이 생기지 않고 원활하게 권취가 가능한 경우를 「○」, 부분적으로 주름이 발생하는 경우를 「△」, 주름이 발생하거나 롤에 감아 원활하게 권취할 수 없는 경우를 「×」라고 평가했다.
- [0181] <폴리이미드 필름의 평가: 휘어짐도>
- [0182] 얻어진 폴리이미드 필름으로부터 50 mm×50 mm의 정방형을 잘라내어, 필름 시험편으로 했다. 필름 시험편을 잘라낼 때에는, 정방형의 각 변이 필름의 길이 방향 및 폭 방향과 일치하도록 하고, 또한 정방형의 중심이 필름의 폭 방향에서 (a) 중앙, (b) 좌단에서부터 전체 폭 길이의 1/3에 맞는 점, (c) 우단에서부터 전체 폭 길이의 1/3에 맞는 점에 위치하도록 3곳에서 잘라냈다.

- [0183] 상기 필름 시험편 (a)~(c)를 각각 평면 상에 오목형이 되도록 정치하여, 네 구석의 평면으로부터의 거리(h1, h2, h3, h4: 단위 mm)를 측정하고, 그 평균치를 휘어짐량(mm)으로 했다. 이 휘어짐량을 시험편의 각 정점에서부터 중심까지의 거리(35.36 mm)로 나눠 백분율(%)로 나타낸 것( $100 \times (\text{휘어짐량(mm)}) / 35.36$ )을 휘어짐도(%)로 하여, 필름 시험편 (a)~(c)의 휘어짐도를 평균하여 구했다.
- [0184] <폴리이미드 필름의 평가: 컬도>
- [0185] 폴리이미드 필름의 휘어짐도 측정에 이용한 것과 같은 필름 시험편 (a)~(c)에 250℃의 드라이 오븐으로 30분간 열처리를 하고, 그 후, 열처리 후의 필름에 대해서 상기와 같은 식으로 휘어짐도를 측정하여, 열처리 후의 필름의 휘어짐도(%)를 컬(curl)도로 했다.
- [0186] <폴리이미드 필름 표면의 크레이터수 및 크레이터 직경>
- [0187] 이하의 AFM법에 의해 측정했다. 즉, 폴리이미드 필름 표면의 크레이터수의 계측은 표면 물성 평가 기능을 지닌 주사형 프로브 현미경(에스아이아이·나노테크놀로지주식회사 제조 「SPA300/nanonavi」)을 이용하여 계측했다. 계측은 DFM 모드로 하고, 캔틸레버는 에스아이아이·나노테크놀로지주식회사 제조 「DF3」 또는 「DF20」을 사용하고, 스캐너는 에스아이아이·나노테크놀로지주식회사 제조 「FS-20A」를 사용하고, 주사 범위는 10 μm 사방으로 하고, 측정 분해능은 1024×512 픽셀로 했다. 계측상에 대해서 장치 부속의 소프트웨어로 이차 기울기 보정을 한 후, 크레이터부를 관측했다. 도 7에 도시한 것과 같이, 크레이터는 평탄부로부터 솟아오른 볼록형부의 중심이 우묵하게 들어간 형상을 하고 있다. 따라서, 솟아오름부의 최대 높이의 위치에 있어서의 단면의 직경(최대 높이 사이의 거리)를 크레이터부의 직경으로 했다(도 7에서 (1)은 폴리이미드 필름의 요철의 높이를 색의 농담으로 나타낸 도면(백이 높은 위치, 흑이 낮은 위치)이고, (2)는 (1)의 백선부의 폴리이미드 필름의 요철의 단면 표시의 예이고, (3)은 크레이터부의 직경을 나타냄). 그리고 임의의 3개의 크레이터부에 대해서 계측을 하여 크레이터부의 직경을 구하여, 이들의 평균치를 채용했다.
- [0188] 크레이터수는 얻어진 10 μm 사방의 계측상(AFM상)을 화상 처리 소프트웨어 「ImageJ」로 입자 해석함으로써 측정했다. 한편 「ImageJ」는 미국국립위생연구소(NIH)에서 개발된 오픈 소스로 퍼블릭 도메인의 화상 처리 소프트웨어이다. 자세하게는, 우선 어떤 임계치에 의해서 그보다 위치가 높은 부분과 낮은 부분의 둘로 분별하는 2치화 조작을 했다(도 8의 (2), (3) 참조). 이때 임계치는, AFM상의 높이 방향의 정보에 관해서 분포의 최대점을 기준으로, 그로부터 사용한 활재의 입경의 12% 높은 위치(활재 직경이 80 nm인 경우 10 nm 높은 위치)를 임계치로 했다. 이 2치화에 의해 흑백만의 화상(도 8의 (3) 참조)을 얻고, 이 중 원환 형상 부분의 수를 화상 처리에 의해서 구했다. 즉, 원환 형상의 인식은 둘러싸인 원환 안을 전부 칠하는 조작을 하여, 원환 안을 전부 칠한 화상(도 8의 (4) 참조)과 전부 칠하지 않는 화상을 반전한 것(도 8의 (5) 참조)과의 화상 논리곱(도 8의 (6) 참조)을 구함으로써 원환 내부만을 추출할 수 있다(도 8에서 (1)은 폴리이미드 필름의 요철 높이를 색의 농담으로 나타낸 도면(백이 높은 위치, 흑이 낮은 위치)이며, (2)는 (1)의 백선부의 폴리이미드 필름의 요철의 단면 표시의 예(직선은 임계치)이고, (3)은 임계치로 2치화한 예이며, (4)는 원환부를 전부 칠한 예이고, (5)는 (3)을 반전한 예이며, (6)은 (4)와 (5)의 논리곱이다). 이 조작으로 얻은 화상 논리곱의 화상으로부터 직경이 10~500 nm인 크레이터를 세어 크레이터수를 산출했다. 그리고 임의의 3곳에 대해서 계측을 하여 크레이터수를 구하여, 이들의 평균치를 채용했다.
- [0189] <폴리이미드 필름 표면의 Ra치>
- [0190] 폴리이미드 필름 표면의 Ra치(표면 형태)의 계측은 표면 물성 평가 기능을 갖는 주사형 프로브 현미경(에스아이아이·나노테크놀로지주식회사 제조 「SPA300/nanonavi」)를 이용하여 계측했다. 계측은 DFM 모드로 하고, 캔틸레버는 에스아이아이·나노테크놀로지주식회사 제조 「DF3」 또는 「DF20」을 사용하고, 스캐너는 에스아이아이·나노테크놀로지주식회사 제조 「FS-20A」를 사용하고, 주사 범위는 10 μm 사방으로 하고, 측정 분해능은 512×512 픽셀로 했다. 계측상에 대해서 장치 부속의 소프트웨어로 이차 기울기 보정을 행한 후, 측정에 따른 노이즈가 포함되는 경우에는 적절하게 그 밖의 평탄화 처리(예컨대 플랫 처리)를 사용하여, 장치 부속의 소프트웨어로 Ra치를 산출했다. 임의의 3곳에 대해서 계측하여 Ra치를 구하고, 이들의 평균치를 채용했다.
- [0191] <유리 전이 온도>
- [0192] DSC 시차열 분석 장치를 이용하여, 실온부터 500℃까지 범위에서의 구조 변화에 기인한 흡방열(吸放熱)의 유무로부터 폴리이미드 필름의 유리 전이 온도를 구했다. 어느 폴리이미드 필름에 있어서도 유리 전이 온도는 관찰되지 않았다.

- [0193] <커플링 처리층의 두께>
- [0194] 커플링 처리층(SC층)의 두께(nm)는 세정한 Si 웨이퍼 상에 형성한 커플링 처리층의 막 두께에 대해서, 엘립소메트리법에 의해 분광 엘립소미터(Photol사 제조 「FE-5000」)를 이용하여 하기의 조건으로 측정했다. 한편, 지지체로서 유리를 이용한 경우에는, 별도로 세정한 Si 웨이퍼 상에 각 실시예, 비교예와 같은 방법으로 커플링제를 도포 건조시켜 얻은 샘플을 이용했다.
- [0195] 반사 각도 범위; 45° 부터 80°
- [0196] 파장 범위; 250 nm에서 800 nm
- [0197] 파장 분해능; 1.25 nm
- [0198] 스폿 직경; 1 mm
- [0199]  $\tan\Psi$ ; 측정 정밀도 $\pm 0.01$
- [0200]  $\cos\Delta$ ; 측정 정밀도 $\pm 0.01$
- [0201] 측정 방식; 회전 검광자법
- [0202] 편향자 각도; 45°
- [0203] 입사 각도; 70° 고정
- [0204] 검광자; 11.25° 피치로 0~360°
- [0205] 파장; 250 nm~800 nm
- [0206] 비선형 최소제곱법에 의한 피팅으로 막 두께를 산출했다. 이때, 모델은 Air/박막/Si의 모델로,
- [0207]  $n=C3/\lambda^4+C2/\lambda^2+C1$
- [0208]  $k=C6/\lambda^4+C5/\lambda^2+C4$
- [0209] 의 식으로 파장 의존 C1~C6을 구했다.
- [0210] <박리 강도>
- [0211] 박리 강도(180도 박리 강도)는 JIS C6471에 기재한 180도 박리법에 따라서 하기 조건으로 측정했다. 한편, 이 측정에 제공하는 샘플에는 100 mm×1000 mm의 지지체(유리)에 대하여 폴리이미드 필름의 사이즈를 110 mm×2000 mm로 설계함으로써 한쪽에 폴리이미드 필름의 미접착 부분을 두고, 이 부분을 "노출심(exposed core)"으로 했다.
- [0212] 장치명; 시마즈세이사쿠쇼사 제조 「오토그래프 AG-IS」
- [0213] 측정 온도; 실온
- [0214] 박리 속도 ; 50 mm/분
- [0215] 분위기; 대기
- [0216] 측정 샘플 폭; 1 cm
- [0217] (1) UV 미조사부의 박리 강도
- [0218] UV 미조사부의 박리 강도의 측정에는, UV 조사를 하지 않는 것 이외에는 각 실시예·비교예와 같은 식으로 하여 별도 제작한 적층체를 이용했다.
- [0219] (2) UV 조사부의 박리 강도
- [0220] UV 조사부의 박리 강도의 측정은 UV 조사를 한 적층체의 UV 조사부에 대해서 측정했다.
- [0221] (3) 내열 박리 강도
- [0222] 내열 박리 강도의 측정은 적층체(UV 조사를 한 적층체)를 질소 분위기로 한 머플로에 넣어, 이것을 승온 속도 10℃/분으로 400℃까지 가열하고, 그대로 400℃에서 1시간 유지한 후, 머플로의 도어를 개방하여 대기 중에서



방냉함으로써 얻은 샘플을 이용하여 측정했다.

- [0223] (4) 내산성 박리 강도
- [0224] 내산성 박리 강도의 측정은 적층체(UV 조사를 한 적층체)를 18 질량%의 염산 용액 중에 실온(23℃)에서 30분간 침지하고, 3회 수세한 후에 풍건(風乾)함으로써 얻은 샘플을 이용하여 측정했다.
- [0225] (5) 내알칼리성 박리 강도
- [0226] 내알칼리성 박리 강도의 측정은 적층체(UV 조사를 한 적층체)를 2.38 질량%의 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 수용액(실온(23℃)) 중에 30분간 침지하고, 3회 수세한 후에 풍건함으로써 얻은 샘플을 이용하여 행했다.
- [0227] <박리 후의 필름 휘어짐도>
- [0228] 적층체의 UV 조사부에 칼자국을 내어 폴리이미드 필름을 지지체로부터 박리하고, 박리한 폴리이미드 필름의 중앙 부분에서 50 mm×50 mm의 정방형을 잘라내어 필름 시험편으로 하여, 이 시험편의 휘어짐도(%)를 상기 폴리이미드 필름의 휘어짐도와 같은 식으로 측정하여, 박리 후의 필름 휘어짐도로 했다.
- [0229] <활재 입경>
- [0230] 제조예에서 이용한 활재(무기 입자)에 대해서, 용매(디메틸아세트아미드)에 분산시킨 분산체의 상태로, 호리바 세이사쿠쇼 제조의 레이저 산란식 입도 분포계 「LB-500」를 이용하여 입자경 분포를 구해, 체적 평균 입자경을 산출했다.
- [0231] <표면 조성비>
- [0232] 표면 조성비는 X선 광전자 분광 분석(ESCA)으로 측정했다. 측정은 알백·파이(ulvac-phi)사 제조 「ESCA5801MC」를 이용하여 하기의 조건으로 측정했다. 측정할 때에는, 우선 전체 원소 스캔을 하여 다른 원소의 유무를 확인한 후에, 존재하는 원소의 내로우 스캔(Narrow scan)을 하여 존재 비율을 측정했다. 한편, 측정에 제공하는 시료는 예비 배기를 충분히 한 후에 측정실에 투입하도록 하고 있으며, 이온 조사 등에 의해 측정 전에 샘플 표면을 깎아낸다고 하는 조작을 하지 않았다.
- [0233] 여기 X선: Mg, K α 선
- [0234] 광전자 탈출 각도: 45°
- [0235] 분석 직경: φ800 μm
- [0236] 패스 에너지: 29.35 eV(내로우 스캔), 187.75 eV(전체 원소 스캔)
- [0237] 스텝: 0.125 eV(내로우 스캔), 1.6 eV(전체 원소 스캔)
- [0238] 분석 원소: C, O, N, Si, 전체 원소
- [0239] 진공도: 1×10<sup>-8</sup> Torr 이하
- [0240] [제조예 1~2]
- [0241] (폴리아미드산 용액 A1~A2의 조제)
- [0242] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸 223 질량부와, N,N-디메틸아세트아미드 4416 질량부를 가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 피로멜리트산 이무수물 217 질량부와 함께, 활재로서 콜로이드 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST30」)를 실리카(활재)가 표 1에 기재한 첨가량(폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량에 대한 질량%)이 되도록 가하고, 25℃의 반응 온도에서 24시간 교반하여, 갈색이며 점조한 폴리아미드산 용액 A1~A2를 얻었다.

표 1

	단위	제조예1	제조예2
폴리아미드산 용액		A 1	A 2
활재 종류		실리카	—
활재 입경	μm	0. 0 8	—
활재 첨가량	질량%	0. 4	0

[0243]

[0244] [제조예 3~4]

[0245] (폴리아미드산 용액 B1~B2의 조제)

[0246] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 피로멜리트산 무수물 545 질량부와, 4,4'-디아미노디페닐에테르 500 질량부를 8000 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드에 용해시켜 가하고, 활재로서 콜로이드 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST30」)를 실리카(활재)가 표 2에 기재한 첨가량(폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량에 대한 질량%)이 되도록 가하고, 온도를 20℃ 이하로 유지하면서 24시간 교반하여, 폴리아미드산 용액 B1~B2를 얻었다.

표 2

	단위	제조예3	제조예4
폴리아미드산 용액		B 1	B 2
활재 종류		실리카	—
활재 입경	μm	0. 0 8	—
활재 첨가량	질량%	0. 4	0

[0247]

[0248] [제조예 5~6]

[0249] (폴리아미드산 용액 C1~C2의 조제)

[0250] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 398 질량부와, 파라페닐렌디아민 147 질량부를, 4600 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드에 용해시켜 가하고, 활재로서 콜로이드 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST30」)를 실리카가 표 3에 기재한 첨가량(폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량에 대한 질량%)이 되도록 가하고, 25℃의 반응 온도에서 24시간 교반하여, 갈색이며 점조한 폴리아미드산 용액 C1~C2를 얻었다.

표 3

	단위	제조예5	제조예6
폴리아미드산 용액		C 1	C 2
활재 종류		실리카	—
활재 입경	μm	0. 0 8	—
활재 첨가량	질량%	0. 4	0

[0251]

[0252] [제조예 7]

[0253] (폴리아미드산 용액 D의 조제)

[0254] 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘

16.1 g(0.05 mol)과, N-메틸-2-피롤리돈 109 g을 넣어 용해시키고, 이어서, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물 11.2 g(0.05 mol)을 실온에서 고체 그대로 분할 첨가하여, 실온 하에서 12시간 교반했다. 이어서, 공비 용매로서 크실렌 40.0 g을 첨가하고, 180℃로 승온하여 3시간 반응을 하여, 공비되어 나오는 생성수를 분리했다. 물의 유거가 끝났음을 확인한 후, 1시간 걸쳐 190℃로 승온함으로써 크실렌을 제거하여 반응 용액을 얻었다. 이 반응 용액에, 활재로서 콜로이드 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST30」)를 실리카의 첨가량이 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량에 대하여 0.2 질량%가 되도록 가하여, 폴리아미드산 용액 D를 얻었다.

- [0255] 《필름 제작예 1》
- [0256] 폴리아미드산 용액 A1을, 제막 지지체로서의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)제 필름(도요보세키주식회사 제조 「A-4100」)의 무활재면 상에, 표 4에서 「(b층) 두께」로서 나타내는 건조 막 두께가 되도록 콤팩터를 이용하여 코팅하고, 110℃에서 5분간 건조한 후, PET제 필름과 함께(PET제 필름으로부터 벗겨내지 않고서) 단층 폴리아미드산 필름을 권취했다.
- [0257] 제막 지지체의 PET제 필름과 함께 권취된 단층 폴리아미드산 필름을 제막기의 권출부에 부착하고, 폴리아미드산 용액 A2를, 표 4에서 「(a층) 두께」로서 나타내는 건조 막 두께가 되도록 콤팩터를 이용하여 단층 폴리아미드산 필름면에 코팅하고, 110℃에서 20분간 건조하여, 제막 지지체의 PET제 필름 상에 2층 구성의 다층 폴리아미드산 필름을 얻었다.
- [0258] 이어서, 얻어진 2층 구성의 다층 폴리아미드산 필름을 제막 지지체의 PET제 필름으로부터 박리하여, 3개의 열처리 존을 갖는 핀 텐터에 통과시켜, 1단계 150℃×2분, 2단계 220℃×2분, 3단계 475℃×4분간의 열처리를 하고, 500 mm 폭으로 슬릿하여, 다층 구조의 폴리아미드 필름 1을 얻었다. 한편, 열처리 후, 박리 가능한 비폴리아미드 보호 필름으로서, 한쪽 면에 미점착층을 갖춘 PET 필름(보호 필름 A)을 a층 측(본 실시예에서는 폴리아미드산 용액 A2 측)에 라미네이트하고 나서 권취했다. 얻어진 폴리아미드 필름의 특성을 표 4에 나타낸다.
- [0259] 한편, 상기 보호 필름 A는 필름 표면의 이물 부착이나 흠집 등을 방지할 목적으로 점착하고 있는 것으로, 비교적 저온에서 롤투롤로 반송할 때나, 사람 손에 의한 취급을 할 때는, 보호 필름 A는 점착한 상태로 조작을 했다. 그러나, 예컨대 130℃를 넘는 조건 하에서 프레스나 라미네이트 등을 할 때, 또는 보호 필름 A를 점착한 면에 각 처리를 실시할 때에는 이러한 보호 필름 A를 벗겨낸 후에 각 조작을 했다.
- [0260] 《필름 제작예 2》
- [0261] 폴리아미드산 용액 A1, A2의 도포량을 각각 표 4에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는, 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여, 폴리아미드 필름 2를 얻었다. 얻어진 폴리아미드 필름의 특성을 표 4에 나타낸다.
- [0262] 《필름 제작예 3》
- [0263] 폴리아미드산 용액 A1과 A2의 도포 순서를 바꾸는(즉, b층을 폴리아미드산 용액 A2로 형성하고, a층을 폴리아미드산 용액 A1로 형성하는) 동시에, 폴리아미드산 용액 A1, A2의 도포량을 각각 표 4에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여 폴리아미드 필름 3을 얻었다. 얻어진 폴리아미드 필름의 특성을 표 4에 나타낸다.
- [0264] 《필름 제작예 4》
- [0265] 폴리아미드산 용액 A1, A2의 도포량을 각각 표 4에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여 폴리아미드 필름 4를 얻었다. 얻어진 폴리아미드 필름의 특성을 표 4에 나타낸다.
- [0266] 《필름 제작예 5》
- [0267] 폴리아미드산 용액 A2를 도포하지 않도록(즉, a층을 형성하지 않도록) 하고, 폴리아미드산 용액 A1의 도포량을 표 5에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여 폴리아미드 필름 5를 얻었다. 얻어진 폴리아미드 필름의 특성을 표 5에 나타낸다.
- [0268] 《필름 제작예 6》
- [0269] 폴리아미드산 용액 A1을 B1로 변경하고, 폴리아미드산 용액 A2를 B2로 변경하는 동시에, 폴리아미드산 용액 B1, B2의 도포량을 각각 표 5에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로

하여 폴리이미드 필름 6을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 필름의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0270] 《필름 제작예 7》

[0271] 폴리이미드산 용액 A1을 C1로 변경하고, 폴리이미드산 용액 A2를 C2로 변경하는 동시에, 폴리이미드산 용액 C1, C2의 도포량을 각각 표 5에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여 폴리이미드 필름 7을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 필름의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0272] 《필름 제작예 8》

[0273] 폴리이미드산 용액 A1을 C1로 변경하는 동시에, 폴리이미드산 용액 A2를 도포하지 않도록(즉, a층을 형성하지 않도록) 하고, 폴리이미드산 용액 C1의 도포량을 표 5에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여 폴리이미드 필름 8을 얻었다. 얻어진 폴리이미드 필름의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0274] 《필름 제작예 9》

[0275] 폴리이미드산 용액 A1을 D로 변경하는 동시에, 폴리이미드산 용액 A2를 도포하지 않도록(즉, a층을 형성하지 않도록) 하고, 폴리이미드산 용액 D의 도포량을 표 5에 나타내는 건조 막 두께가 되도록 변경하고, 또한 3단계의 열처리에 있어서의 온도를 280℃로 한 것 이외에는 필름 제작예 1과 같은 식으로 하여 폴리이미드 필름 9를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 필름의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0276] 《필름 10, 11》

[0277] 시판되는 도레듀퐁 제조 「캡톤(등록상표) 100H」를 필름 10으로 하고, 시판되는 우베고산 제조 「유피렉스(등록상표) 25S」를 필름 11로 했다.

표 4

	제작예1	제작예2	제작예3	제작예4
(a층용) 폴리이미드산 용액	A 2	A 2	A 1	A 2
(b층용) 폴리이미드산 용액	A 1	A 1	A 2	A 1
(a층) 두께 (μm)	28	5	28	5
(b층) 두께 (μm)	7	25	7	5
(a) / (b)	4	0. 2	4	1
필름 NO	1	2	3	4
폴리이미드 필름 두께 (μm)	35	30	35	10
폴리이미드 필름 CTE (ppm/°C) *	3	3	3	2
폴리이미드 필름 인장 탄성율 (GPa) *	7. 5	7. 3	7. 7	7. 5
폴리이미드 필름 인장 강도 (MPa) *	440	430	450	430
폴리이미드 필름 인장 파단 신도 (%) *	32	35	33	36
평가: 미끄럼성	○	○	○	○
평가: 롤 권취성	○	○	○	○
평가: 휘어짐도 (%)	0. 0	0. 0	0. 1	0. 0
평가: 컬도 (%)	0. 0	0. 0	0. 1	0. 1

\* 유동 방향(MD 방향)의 값과 폭 방향(TD 방향)의 값의 평균치를 나타낸다.

[0278]

표 5

	제작예5	제작예6	제작예7	제작예8	제작예9
(a층용) 폴리아미드산 용액	-	B 2	C 2	-	-
(b층용) 폴리아미드산 용액	A 1	B 1	C 1	C 1	D
(a층) 두께 ( $\mu\text{m}$ )	0	7	7	0	0
(b층) 두께 ( $\mu\text{m}$ )	38	28	28	38	38
(a) / (b)	0	0. 25	0. 25	0	0
필름 NO	5	6	7	8	9
폴리아미드 필름 두께 ( $\mu\text{m}$ )	38	35	35	38	51
폴리아미드 필름 CTE ( $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ) *	3	15	13	15	55
폴리아미드 필름 인장 탄성률 (GPa) *	7. 5	4. 1	8. 2	8. 1	3. 6
폴리아미드 필름 인장 강도 (MPa) *	490	360	520	500	280
폴리아미드 필름 인장 파단 신도 (%) *	35	65	52	49	54
평가: 미끄럼성	○	○	○	○	○
평가: 롤 권취성	○	○	○	○	○
평가: 휘어짐도 (%)	0. 0	0. 8	0. 3	0. 3	0. 2
평가: 켈도 (%)	0. 0	1. 4	0. 5	0. 4	0. 5

\* 유동 방향(MD 방향)의 값과 폭 방향(TD 방향)의 값의 평균치를 나타낸다.

[0279]

[0280] 《필름 처리에 1~4》

[0281] 필름 1~4에 대하여, 각 폴리아미드 필름의 활재를 함유하지 않은 폴리아미드 층(폴리아미드산 용액 A2로 형성된 층)의 면에 진공 플라즈마 처리를 실시했다. 진공 플라즈마 처리로서는, 평행 평판형의 전극을 사용한 RIE 모드, RF 플라즈마에 의한 처리를 채용하고, 진공 챔버 내에  $\text{O}_2$  가스를 도입하여, 13.56 MHz의 고주파 전력을 도입하도록 하고, 처리 시간은 3분간으로 했다. 얻어진 처리 후의 각 폴리아미드 필름의 특성을 표 6에 나타낸다. 한편, 여기서 얻어진 처리 후의 각 폴리아미드 필름에는 산 처리(HF 처리)를 실시하지 않았기 때문에, 크레이터는 관찰되지 않았다.

[0282] 《필름 처리에 5~7》

[0283] 필름 3~5에 대하여, 각 폴리아미드 필름의 활재를 함유하고 있는 폴리아미드 층(폴리아미드산 용액 A1로 형성된 층)의 면에 진공 플라즈마 처리를 실시하고, 이어서 동일 면을 산 처리한 후, 풍건하고, 110°C의 핫플레이트 상에 1시간 얹어 놓음으로써 탈수 처리를 했다. 진공 플라즈마 처리로서는, 평행 평판형의 전극을 사용한 RIE 모드, RF 플라즈마에 의한 처리를 채용하여, 진공 챔버 내에  $\text{O}_2$  가스를 도입하고, 13.54 MHz의 고주파 전력을 도입하도록 하고, 처리 시간은 3분간으로 했다. 이어지는 산 처리는 10 질량%의 HF 수용액 중에 1분간 침지한 후, 세정하여 건조함으로써 처리했다. 얻어진 처리 후의 각 폴리아미드 필름의 특성을 표 7에 나타낸다.

[0284] 《필름 처리에 8, 9》

[0285] 필름 6, 7에 대하여, 상기 필름 처리에 1과 같은 식으로 하여 진공 플라즈마 처리를 실시했다. 얻어진 처리 후의 각 폴리아미드 필름의 특성을 표 7에 나타낸다. 한편, 여기서 얻어진 처리 후의 각 폴리아미드 필름에는 산 처리(HF 처리)를 실시하지 않았기 때문에, 크레이터는 관찰되지 않았다.

[0286] 《필름 처리에 10~14》

[0287] 필름 7~11에 대하여, 상기 필름 처리에 5와 같은 식으로 하여 진공 플라즈마 처리, 산 처리, 풍건 및 탈수 처리를 실시했다. 얻어진 처리 후의 각 폴리아미드 필름의 특성을 표 8에 나타낸다.

표 6

	필름 처리예1	필름 처리예2	필름 처리예3	필름 처리예4
필름 NO	1	2	3	4
CTE(유동 방향) (ppm/°C)	2.8	3.1	2.9	2.2
CTE(폭 방향) (ppm/°C)	3.0	3.0	3.1	2.0
인장 탄성율(유동 방향) (GPa)	7.1	7.5	7.7	7.1
인장 탄성율(폭 방향) (GPa)	7.3	7.0	7.8	6.9

[0288]

표 7

	필름 처리예5	필름 처리예6	필름 처리예7	필름 처리예8	필름 처리예9
필름 NO	3	4	5	6	7
CTE(유동 방향) (ppm/°C)	3.7	1.4	2.3	15.7	12.5
CTE(폭 방향) (ppm/°C)	2.9	2.0	3.1	15.2	13.2
인장 탄성율(유동 방향) (GPa)	7.9	6.8	7.5	3.8	8.0
인장 탄성율(폭 방향) (GPa)	7.5	7.7	7.2	3.3	7.7
표면의 크레이터수*	34	36	37	0	0
표면의 크레이터 직경 (nm) *	82	95	95	—	—
표면의 Ra치 (nm)	0.6	0.7	0.5	—	—

\* 크레이터수는 1000 μm<sup>2</sup>당 직경 10 nm~500 nm의 크레이터의 평균 수치이며, 크레이터 직경은 그 평균치이다.

[0289]

표 8

	필름 처리예10	필름 처리예11	필름 처리예12	필름 처리예13	필름 처리예14
필름 NO	7	8	9	10	11
CTE(유동 방향) (ppm/°C)	12.9	15.4	3.9	16.3	13.5
CTE(폭 방향) (ppm/°C)	13.3	14.8	2.7	17.2	13.8
인장 탄성율(유동 방향) (GPa)	4.3	8.7	3.6	4.1	8.9
인장 탄성율(폭 방향) (GPa)	3.7	8.5	3.5	3.9	8.7
표면의 크레이터수*	30	14	35	12	24
표면의 크레이터 직경 (nm) *	109	112	115	470	104
표면의 Ra치 (nm)	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6

\* 크레이터수는 1000 μm<sup>2</sup>당 직경 10 nm~500 nm의 크레이터의 평균 수치이며, 크레이터 직경은 그 평균치이다.

[0290]

(실시예 1~4)

[0291]

[0292] 질소 치환한 글로브 박스 내에서 질소 가스를 흘리면서, 실란 커플링제(SC제)인 3-아미노프로필트리메톡시실란을 이소프로필알코올에 의해서 0.5 질량%로 희석한 후, 무기물로 이루어지는 지지체(기판)로서 미리 별도 세정, 건조해 둔 유리(코닝사 제조 「코닝 EAGLE XG」; 100 mm×100 mm×0.7 mm 두께)를 스피너에 설치하고, 실란 커플링제(SC제)를 회전 중앙부에 적하시켜 500 rpm으로 회전시키고, 이어서 2000 rpm으로 회전시킴으로써 지지체 전면을 적신 상태로 하여 도포한 후에, 건조 상태로 했다. 이것을 클린 벤치 내에 얹어 놓은 110℃로 가열한 핫플레이트 상에서 1분간 가열하여, 두께 11 nm의 커플링 처리층을 갖춘 커플링제 처리가 끝난 지지체를 얻었다.

[0293]

이어서, 상기에서 얻은 커플링 처리층을 갖춘 지지체의 커플링 처리층의 면에 70 mm×70 mm(□70 mm)의 패턴으로 오려낸 폴리이미드 필름을 마스크로서 얹어 놓고, 적층체의 주변 15 mm씩을 남기고 70 mm×70 mm(□70 mm)의 범위 내에 UV 조사 처리를 했다.

[0294]

한편, UV 조사는 란테크니칼서비스주식회사 제조의 UV/O<sub>3</sub> 세정 개질 장치(「SKB1102N-01」)와 UV 램프(「SE-1103G05」)를 이용하여, 상기 UV 램프로부터 3 cm 정도 떨어진 거리에서 4분간 행했다. 조사시에는 UV/O<sub>3</sub> 세정 개질 장치 내에는 특별한 기체는 넣지 않고, UV 조사는 대기 분위기, 실온에서 행했다. 한편, UV 램프는 185 nm(불활성화 처리를 촉진하는 오존을 발생시킬 수 있는 단파장)와 254 nm 파장의 휘선을 내고 있으며, 이때 조

도는 20 mW/cm<sup>2</sup> 정도(조도계(「ORC UV-M03AUV」)로 254 nm의 파장에서 측정)였다.

- [0295] 이어서, UV 조사 처리 후의 지지체의 커플링제 처리·UV 조사 처리면과, 필름 처리에 1~4에서 얻어진 처리 후의 폴리이미드 필름의 각 처리면(본 실시예 1~4에서는 폴리이미드산 용액 A2로 형성된 층 측의 면)이 대향하도록 서로 겹치고, 로터리 펌프로 10<sup>+2</sup> Pa 이하의 진공도로 하여 300℃에서 10 MPa의 압력으로 10분간 진공 프레스함으로써 가압 가열 처리를 하여, 본 발명의 적층체를 얻었다.
- [0296] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0297] 한편, 별도로 상기에서 얻은 커플링 처리층을 갖춘 지지체의 커플링제 처리면과, 필름 처리에 1~4에서 얻어진 처리 후의 폴리이미드 필름의 각 처리면(본 실시예 1~4에서는 폴리이미드산 용액 A2로 형성된 층 측의 면)이 대향하도록 서로 겹치고, 상기와 같은 진공 프레스에 의해 가압 가열 처리를 하여, UV 미조사부의 박리 강도 측정용 샘플을 제작했다.
- [0298] (실시예 5)
- [0299] 무기물로 이루어지는 지지체(기판)로서 두께 0.725 μm의 실리콘 웨이퍼(Si 웨이퍼)를 이용한 것 이외에는 실시예 2와 같은 식으로 하여 본 발명의 적층체를 얻었다.
- [0300] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 9에 나타낸다.
- [0301] 한편, 이 실시예 2 이외의 각 실시예에 대해서도, 무기물로 이루어지는 지지체로서 유리 대신에 실리콘 웨이퍼를 사용하는 것 이외에는 같은 식으로 하여 적층체를 얻었는데, 얻어진 적층체의 평가 결과는 모두 각각 유리를 지지체로 했을 때와 거의 동일했다.
- [0302] (실시예 6~15)
- [0303] 지지체와 서로 겹치는 필름 처리 후의 폴리이미드 필름으로서 처리에 5~14에서 얻어진 처리 후 폴리이미드 필름을 이용하고, 커플링제 처리가 끝난 유리의 커플링제 처리면과 각 처리 후 폴리이미드 필름의 각 처리면이 대향하도록 서로 겹친 것 이외에는 실시예 1과 같은 식으로 하여 본 발명의 적층체를 얻었다.
- [0304] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 10, 표 11에 나타낸다.
- [0305] (실시예 16~17)
- [0306] 가압 가열 처리를 150℃에서 물 라미네이트를 행한 후, 대기 중, 300℃에서 8 MPa의 압력으로 20분간 프레스함으로써 행한 것 이외에는 실시예 2 또는 실시예 10과 같은 식으로 하여 본 발명의 적층체를 얻었다.
- [0307] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.
- [0308] (실시예 18~20)
- [0309] 가압 가열 처리를 100℃에서 물압(선압) 20 N/cm(가압 실효 폭 5 mm로 하여, 실효 추정압 0.4 MPa 정도)로 물 라미네이트에 의해 가압한 후에, 200℃의 드라이 오븐 중, 상압에서 1시간 가열함으로써 행한 것 이외에는 실시예 2, 실시예 9 또는 실시예 10과 같은 식으로 하여 본 발명의 적층체를 얻었다.
- [0310] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 12에 나타낸다.

표 9

	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5
폴리이미드 필름 NO.	1	2	3	4	2
필름 처리	1	2	3	4	2
무기물 지지체 재질	유리	유리	유리	유리	Si 웨이퍼
SC 처리층 두께 (nm)	11	11	11	11	11
UV 미조사부 박리 강도 (N/cm)	2.0	2.4	2.5	2.1	2.4
UV 조사부 박리 강도 (N/cm)	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
내열 박리 강도 (N/cm)	2.1	2.0	2.6	2.1	2.2
내산성 박리 강도 (N/cm)	1.8	2.0	2.0	2.4	1.6
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	1.9	1.8	2.3	1.5	2.1
박리 후의 필름 휘어짐도(%)	0.2	0.3	0.2	0.1	0.0

[0311]

표 10

	실시에6	실시에7	실시에8	실시에9	실시에10
폴리이미드 필름 NO.	3	4	5	6	7
필름 처리	5	6	7	8	9
무기물 지지체 재질	유리	유리	유리	유리	유리
SC 처리층 두께 (nm)	11	11	11	11	11
UV 미조사부 박리 강도 (N/cm)	2.4	1.5	1.8	3.0	1.9
UV 조사부 박리 강도 (N/cm)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
내열 박리 강도 (N/cm)	1.6	1.5	1.4	2.4	1.4
내산성 박리 강도 (N/cm)	1.5	1.2	1.6	3.0	1.9
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	1.8	1.8	1.9	3.1	2.1
박리 후의 필름 휘어짐도(%)	0.2	0.3	0.2	1.2	0.7

[0312]

표 11

	실시에11	실시에12	실시에13	실시에14	실시에15
폴리이미드 필름 NO.	7	8	9	10	11
필름 처리	10	11	12	13	14
무기물 지지체 재질	유리	유리	유리	유리	유리
SC 처리층 두께 (nm)	11	11	11	11	11
UV 미조사부 박리 강도 (N/cm)	2.1	1.9	2.6	2.2	1.7
UV 조사부 박리 강도 (N/cm)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
내열 박리 강도 (N/cm)	2.2	1.5	1.7	1.9	1.9
내산성 박리 강도 (N/cm)	1.9	2.2	1.2	2.2	2.3
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	1.6	1.7	1.6	1.9	1.6
박리 후의 필름 휘어짐도(%)	0.6	1.0	0.5	5.4	3.2

[0313]



표 12

	실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	실시예20
폴리이미드 필름 NO.	2	7	2	6	7
필름 처리	2	9	2	8	9
무기를 지지체 재질	유리	유리	유리	유리	유리
SC 처리층 두께(nm)	11	11	11	11	11
UV 미조사부 박리 강도 (N/cm)	2.4	2.9	2.8	3.5	2.2
UV 조사부 박리 강도 (N/cm)	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
내열 박리 강도(N/cm)	2.1	2.2	2.7	3.2	1.8
내산성 박리 강도 (N/cm)	2.1	3.1	2.5	3.0	1.6
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	1.9	3.0	2.6	3.0	1.6
박리 후의 필름 취어정도(%)	0.3	4.5	0.1	5.4	2.4

[0314]

[0315] (실시예 21)

[0316] 재팬크리에이츠사 제조의 자동 도포식 스핀코터 「MSC800-C-AD형」을 이용하고, 유리판(코닝사 제조 「코닝 EAGLE XG」: 370×470 mm×0.7 mm 두께) 상에, n-프로필트리에톡시실란의 0.5 질량% 이소프로판올 용액을 도포 하여, 2000 회전으로 용액을 흘려낸 후에 회전을 멈추고, 빼낸 유리판을 건조 질소 치환한 120℃의 드라이 오븐 중에 15분간 넣음으로써, 실란 커플링제 처리를 하여, 두께 40 nm의 실란 커플링 처리층을 형성했다.

[0317] 얻어진 커플링 처리층을 갖는 처리가 끝난 유리판에, 스테인리스스틸제의 메탈 마스크(68 mm×110 mm의 장방형의 개구부가 5 mm 폭의 차폐부를 통해 어레이형으로 배열된 패턴을 갖는 것으로, 표면에 절연 코팅이 실시된 것임)를 겹치고, 메탈 마스크와 유리판과의 사이에 간극이 없음을 확인하여, 실시예 1과 같은 방법으로 UV 조사를 했다.

[0318] 이어서, 필름 처리에 9에서 얻어진 처리 필름을 350 mm×450 mm로 컷트하고, 이것을 필름 처리면과 유리판의 처리면이 대향하도록 유리판과 함께 MCK사 제조의 롤 라미네이터에 셋트하고, 유리판을 80℃로 가열한 상태에서, 선압 50 N/cm(실효 추정압 1 MPa 정도) 라미네이트를 하여, 필름/유리의 가적층체를 얻었다. 이 필름/유리 가적층체를 125℃의 드라이 오븐 중에서 10분간 예비 가열한 후, 180℃의 오븐 중에서 30분간 가열하여, 본 발명의 적층체를 얻었다.

[0319] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0320] (실시예 22)

[0321] 불활성화 처리를 이하의 대기압 플라즈마 처리로 변경한 것 이외에는 실시예 21과 같은 식으로 하여 본 발명의 적층판을 얻었다.

[0322] 대기압 플라즈마 처리는, 다이렉트형이며 슬릿형인 가로로 긴 헤드가 자동식으로 워크 위를 이동하는 타입의 기구를 갖는 대기압 플라즈마 처리 장치를 이용하고, 유량비가 질소/산소=95/5(상압 체적비)인 혼합 가스를 처리 가스로 하고, 방전 출력을 2 kW로 하여 처리했다. 유리판이 플라즈마에 폭로되고 있는 시간은 대략 60초 정도였다.

[0323] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0324] (실시예 23)

[0325] 불활성화 처리를 이하의 코로나 처리로 변경한 것 이외에는 실시예 21과 같은 식으로 하여 본 발명의 적층판을 얻었다.

[0326] 코로나 처리는 가스가텐키사 제조의 컨베어식 처리 장치를 이용하여, 대기 중에서 40 w/m<sup>2</sup>로 3분간 행했다.

[0327] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0328] (실시예 24)

[0329] 실시예 22에 있어서, 사용한 폴리이미드 필름을 필름 처리에 14에서 얻어진 필름으로 변경한 것 이외에는 실시

예 22와 같은 식으로 하여 본 발명의 적층판을 얻었다.

[0330] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

[0331] (실시예 25)

[0332] 실시예 23에 있어서, 사용한 폴리이미드 필름을 필름 처리예 14에서 얻어진 필름으로 변경한 것 이외에는 실시예 23과 같은 식으로 하여 본 발명의 적층판을 얻었다.

[0333] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 13에 나타낸다.

표 13

	실시예21	실시예22	실시예23	실시예24	실시예25
폴리이미드 필름 NO.	7	7	7	11	11
필름 처리	9	9	9	14	14
무기물 지지체 재질	유리	유리	유리	유리	유리
SC 처리층 두께 (nm)	40	40	40	40	40
불활성화 처리	UV 오존 처리	대기압 플라즈마 처리	코로나 처리	대기압 플라즈마 처리	코로나 처리
불활성화 미처리부의 박리 강도 (N/cm)	3.2	3.0	2.7	2.8	3.1
불활성화 처리부의 박리 강도 (N/cm)	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5
내열 박리 강도 (N/cm)	2.9	2.8	2.7	2.7	3.0
내산성 박리 강도 (N/cm)	3.0	2.9	2.5	2.6	2.8
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	2.9	3.0	2.4	2.6	2.9

[0334]

[0335] (실시예 26)

[0336] 실시예 1에서 얻어진 적층판을 이용하여, 적층판의 필름 상에 저온 폴리실리콘을 이용한 박막 트랜지스터 어레이 제작을 모의적으로 행했다. 소정의 테스트 패턴을 이용하여, 평탄화층 겸 가스 배리어층으로서 반응성 스퍼터링법으로 형성한 산화규소층, 소스, 드레인 전극층으로서 스퍼터링법으로 형성한 탄탈층, 배리어 메탈층, 반도체층으로서 CVD법으로 형성한 아모르퍼스 실리콘층을 적층했다. 이어서, 400℃에서 75분간 어닐링 처리함으로써 실리콘층을 미세 다결정화시킨 후, 게이트 절연층으로서 SiN층, 게이트 전극층으로서 알루미늄을 겹쳤다. 한편, 각각의 층은 소정의 테스트 패턴에 따라서 마스크링 내지 포토리소법으로 패터닝하여, 모의적인 디바이스: 박막 트랜지스터 어레이로 했다. 디바이스 부분은 불활성화 처리시의 UV 조사부(마스크의 개구 부분)에 형성했다. 이상의 프로세스 중, 적층체는 진공 분위기, 고온 하에서, 포토리소그래프법에 이용되는 레지스트액, 현상액, 에칭액, 박리액에 폭로되었지만, 폴리이미드층은 유리층으로부터 박리되는 일없이 프로세스 적성은 양호했다.

[0337] 이어서, 불활성화 처리시에 이용한 마스크의 패턴에 따라서, UV 미조사부(마스크의 차폐부)와 UV 조사부(마스크의 개구부)의 경계선에서 폴리이미드 필름에 갈자국을 내어, 디바이스가 형성되어 있는 부분을 박리했다. 박리할 때에는, 단부를 얇은 날붙이로 약간 일으켜, 필름과 유리의 계면을 날붙이의 날의 면을 넣어서 뜨는 식으로 밀고 나감으로써 신속하게 박리할 수 있었다. 박리시의 유리와 필름의 각도는 대략 15~20도 정도로 했다. 한편, 차폐되어 있었던 5 mm 폭의 부분에 대해서도 같은 식으로 박리를 시도했지만, 폴리이미드 필름이 찢어지지 않도록 박리하는 것은 곤란했다.

[0338] (비교예 1~3)

[0339] 필름 제작예 1, 2, 7에서 얻어진 필름 NO. 1, 2, 7의 각 필름(플라즈마 처리를 실시하지 않은 폴리이미드 필름)을 사용하여, 각각 활재가 들어가 있지 않은 측을 유리에 대향하도록 서로 겹친 것 이외에는 실시예 1과 같은 식으로 하여 비교용의 적층체를 얻었다.

[0340] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 14에 나타낸다.

[0341] (비교예 4~5)

[0342] 지지체에 커풀링제 처리를 실시하지 않은 것 이외에는 실시예 2 또는 10과 같은 식으로 하여 비교용의 적층체를 얻었다.

[0343] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 14에 나타낸다. 한편, 표에서 「측정 불능」은 처리 내지 측정 도중에 폴리이

미드 필름이 박리되어 버린 경우를 가리킨다.

표 14

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
폴리이미드 필름 NO.	1	2	7	2	7
필름 처리	없음	없음	없음	2	9
무기물 지지체 재질	유리	유리	유리	유리	유리
SC 처리층 두께 (nm)	11	11	11	없음	없음
UV 미조사부 박리 강도 (N/cm)	0. 2	0. 2	0. 3	0. 1	0. 1
UV 조사부 박리 강도 (N/cm)	0. 1	0. 2	0. 1	0. 1	0. 1
내열 박리 강도 (N/cm)	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능	측정 불능
내산성 박리 강도 (N/cm)	0. 1	0. 1	0. 1	측정 불능	측정 불능
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	0. 1	0. 1	0. 1	측정 불능	측정 불능

[0344]

[0345] (비교예 6~7)

[0346] UV 조사 처리를 하지 않는 것 이외에는 실시예 2 또는 10과 같은 식으로 하여 비교용의 적층체를 얻었다.

[0347] 얻어진 적층체의 평가 결과를 표 15에 나타낸다. 한편, 표에서 「측정 불능」은 처리 내지 측정 도중에 폴리이미드 필름이 벗겨져 버린 경우를 가리킨다.

[0348] 이 적층체에 대해서, 폴리이미드 필름에 칼자국을 내어, 그 필름을 지지체로부터 벗겨내려고 했지만, 잘 벗겨낼 수 없어, 무리하게 벗겨내려고 하자 필름이 찢어져 버렸다.

표 15

	비교예6	비교예7
폴리이미드 필름 NO.	2	7
필름 처리	2	9
무기물 지지체 재질	유리	유리
SC 처리층 두께 (nm)	11	11
UV 미조사부 박리 강도 (N/cm)	2. 5	2. 3
UV 조사부 박리 강도 (N/cm)	UV 조사부 없음	UV 조사부 없음
내열 박리 강도 (N/cm)	2. 8	1. 2
내산성 박리 강도 (N/cm)	1. 7	2. 2
내알칼리성 박리 강도 (N/cm)	1. 9	2. 0

[0349]

[0350] (비교예 8)

[0351] 유리(코닝사 제조 「코닝 EAGLE XG」; 100 mm×100 mm×0.7 mm 두께)의 중앙부에 직경 80 mm의 원형 PET 필름 보호 필름을 접착한 상태에서 스핀코팅에 설치하고, 실시예 1과 동일한 실란 커플링제를 회전 중앙부에 적하시켜 500 rpm으로 회전시키고, 이어서 2000 rpm으로 회전시킴으로써 지지체 전면을 적신 상태로 하여 도포한 후에, 건조 상태로 했다. 이것을 클린 벤치 내에 얹어 놓은 110℃로 가열한 핫플레이트 상에서 1분간 가열한 후에 보호 필름을 박리하여, 주위에만 실란 커플링제가 도포된 유리 기판을 얻었다.

[0352] 이어서, 실란 커플링제 도포면에, 필름 처리예 1에서 얻어진 처리 후의 폴리이미드 필름의 처리면을 겹치고, 로터리 펌프로 10<sup>+2</sup> Pa 이하의 진공도로 하여 300℃에서 10 MPa의 압력으로 10분간 진공 프레스함으로써 가압 가열 처리를 하여, 비교용의 적층체를 얻었다. 여기서 UV 조사는 하지 않았다.

[0353] 얻어진 적층체의 실란 커플링제 처리 부분의 접착 강도는 실시예 1의 UV 미조사 부분과 동등한 2.1 N/cm였다. 유리 기판 중앙부의 실란 커플링제 미도포 부분에 대해서는 전혀 접착하지 않았다. 또한 이 적층체의 내열 박리 강도 시험을 한 바, 적층체의 중앙 부분의 필름/유리 사이가 크게 부풀었다. 또한, 내산성 박리 강도 시험, 내

알칼리성 박리 강도 시험에 대해서도 마찬가지로 필름/유리 사이에서 부품이 생겼다.

[0354] (측정예 1~5)

[0355] 지지체(기판)로서 Si 웨이퍼를 50 mm×50 mm(□50 mm)로 절단한 것을 5장 준비하여, 이것을 충분히 세정한 후에, 실시예 1과 같은 식으로 하여 실란 커플링체를 도포한 후에 110℃의 핫플레이트로 가열하여, 두께 11 nm의 커플링 처리층을 형성했다. 이어서, 이 커플링 처리층의 면에, UV 조사 시간을 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 UV 조사를 하여, 얻어진 각 샘플의 표면 조성비를 측정했다. 결과를 표 16에 나타낸다. 한편, 질소 표면 조성 비율은 UV 조사 전(측정예 1)의 질소 Atomic percent를 100%로 하여, UV 조사 후의 질소의 Atomic percent(%)의 값을 퍼센트 표시한 것이다.

표 16

	측정예1	측정예2	측정예3	측정예4	측정예5
무기물 지지체 재질	Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	Si 웨이퍼	Si 웨이퍼
SC층 두께 (nm)	11	11	11	11	11
UV 조사 시간 (sec)	0	10	30	120	1800
Atomic Percent C (%)	47	44	38	17	4
Atomic Percent N (%)	10	7	6	2	0.1
Atomic Percent O (%)	24	32	37	53	59
Atomic Percent Si (%)	19	18	19	28	37
질소 표면 조성 비율(%)	100	67	58	22	0.1

[0357] (응용예)

[0358] 실시예 1~15 및 각 비교예에서 얻어진 각 적층체를, 개구부를 갖는 스테인리스제의 프레임에 씌워 스퍼터링 장치 내의 기판 홀더에 고정했다. 기판 홀더와 적층체의 지지체를 밀착하도록 고정하고, 기판 홀더 내에 냉매를 흘림으로써, 적층체의 필름의 온도를 설정할 수 있도록 하여, 적층체의 필름의 온도를 2℃로 설정했다. 우선, 필름 표면에 플라즈마 처리를 실시했다. 플라즈마 처리 조건은 아르곤 가스 중에서, 주파수 13.56 MHz, 출력 200 W, 가스압 1×10<sup>-3</sup> Torr의 조건으로 하고, 처리시의 온도는 2℃, 처리 시간은 2분간으로 했다. 이어서, 주파수 13.56 MHz, 출력 450 W, 가스압 3×10<sup>-3</sup> Torr의 조건으로, 니켈-크롬(크롬 10 질량%) 합금의 타겟을 이용하여, 아르곤 분위기 하에서 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해, 1 nm/초의 레이트로 두께 11 nm의 니켈-크롬 합금 피막(하지층)을 형성했다. 이어서, 기판의 스퍼터면의 이면이, 3℃로 온도 컨트롤한 냉매를 속에 흘린 기판 홀더의 SUS 플레이트와 접하는 상태로 함으로써, 적층체의 필름의 온도를 2℃로 설정하여, 스퍼터링했다. 그리고, 10 nm/초의 레이트로 구리를 증착시켜, 두께 0.22 μm의 구리 박막을 형성했다. 이와 같이 하여, 각 필름으로부터 하지 금속 박막 형성 필름을 지닌 적층판을 얻었다. 한편, 구리 및 NiCr층의 두께는 형광 X선법에 의해서 확인했다.

[0359] 이어서, 각 필름으로부터의 하지 금속 박막 형성 필름을 지닌 적층판을 Cu 제의 프레임에 고정하고, 황산구리 도금욕을 이용하여, 전해 도금액(황산구리 80 g/l, 황산 210 g/l, HCl, 광택제 소량)에 침지하고, 전기를 1.5 Adm<sup>2</sup> 흘림으로써, 두께 4 μm의 두께가 붙은 구리 도금층(두께층)을 형성했다. 이어서 120℃에서 10분간 열처리 하고 건조하여, 금속화 폴리이미드 필름·지지체 적층체를 얻었다.

[0360] 얻어진 각 금속화 폴리이미드 필름·지지체 적층체에 대하여, 포토레지스트(시플레이사 제조 「FR-200」)를 도포 건조한 후에, 유리 포토마스크로 밀착 노광하고, 또한 1.2 질량% KOH 수용액으로 현상했다. 이어서, HCl 및 과산화수소를 포함하는 염화제2구리의 에칭 라인으로, 40℃, 2 kgf/cm<sup>2</sup>의 스프레이압으로 에칭하여, 라인/스페이스=20 μm/20 μm의 라인 열을 테스트 패턴으로서 형성했다. 이어서, 0.5 μm 두께로 무전해 주석 도금을 실시한 후, 125℃에서 1시간의 어닐링 처리를 했다. 그리고, 형성한 패턴을 광학현미경으로 관찰하여, 흘림, 패턴 잔류, 패턴 박리 등의 유무를 평가했다.

[0361] 실시예 1~15의 폴리이미드 필름 적층체를 이용한 경우에는 흘림, 패턴 잔류, 패턴 박리 등이 없는 양호한 패턴을 얻을 수 있었다. 또한, 이 후, 더욱 질소 치환한 머플로 내에서 승온 속도 10℃/분으로 400℃까지 승온한

후, 400℃까지 1시간 유지하고, 그 후 자연 강은시키더라도, 팽창, 박리 등이 발생하는 일은 없었다.

[0362] 이에 대하여, 각 비교예의 폴리이미드 필름 적층체를 이용한 경우는 모두 필름 박리가 생겨, 양호한 패턴을 얻을 수 없었다.

[0363] 이상의 응용예의 결과로부터, 본 발명의 제조 방법에 의해 지지체와 폴리이미드 필름과의 박리 강도가 적정히 조정된 적층체는 금속화 등의 각 공정에 견딜 수 있는 것이며, 그 후의 패턴 제작에 있어서도 양호한 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

**산업상 이용가능성**

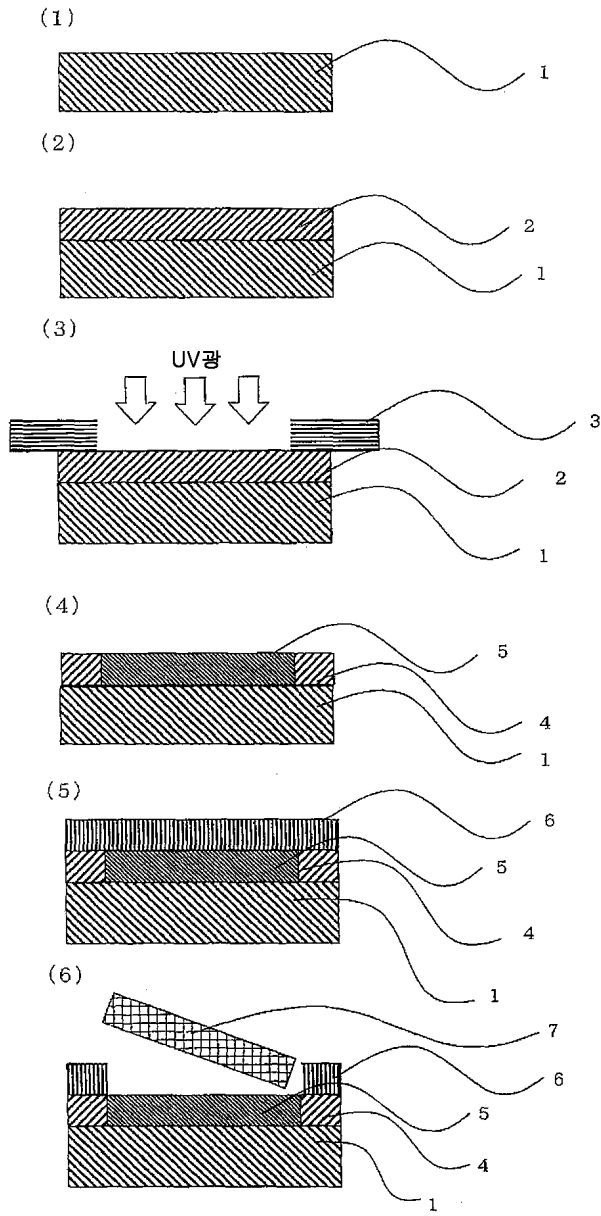
[0364] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 적층체는, 디바이스를 적층했을 때에 박리 용이 부분의 폴리이미드 필름을 잘라냄으로써, 용이하게 지지체로부터 박리할 수 있다. 더구나, 이들 적층체는 금속화 등의 공정에도 견딜 수 있는 것으로, 그 후의 패턴 제작에 있어서도 양호한 패턴을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 적층체는, 극소박(極小薄)의 폴리이미드 필름 상의 디바이스 구조체 등의 제조 과정에 유효하게 사용할 수 있고, 극박의 절연성, 내열성, 치수 안정성이 우수한 고분자 필름 위에 정밀도 좋게 회로나 디바이스 형성을 할 수 있다. 그 때문에, 센서, 표시 장치, 프로브, 집적 회로 및 이들의 복합 디바이스, 아모르퍼스 Si 박막 태양전지, Se나 CIGS계 화합물 반도체 박막 태양전지 기관 및 이들을 사용한 태양전지 등의 디바이스 구조체의 제조에 유용하여, 산업계에 기여하는 바가 크다.

**부호의 설명**

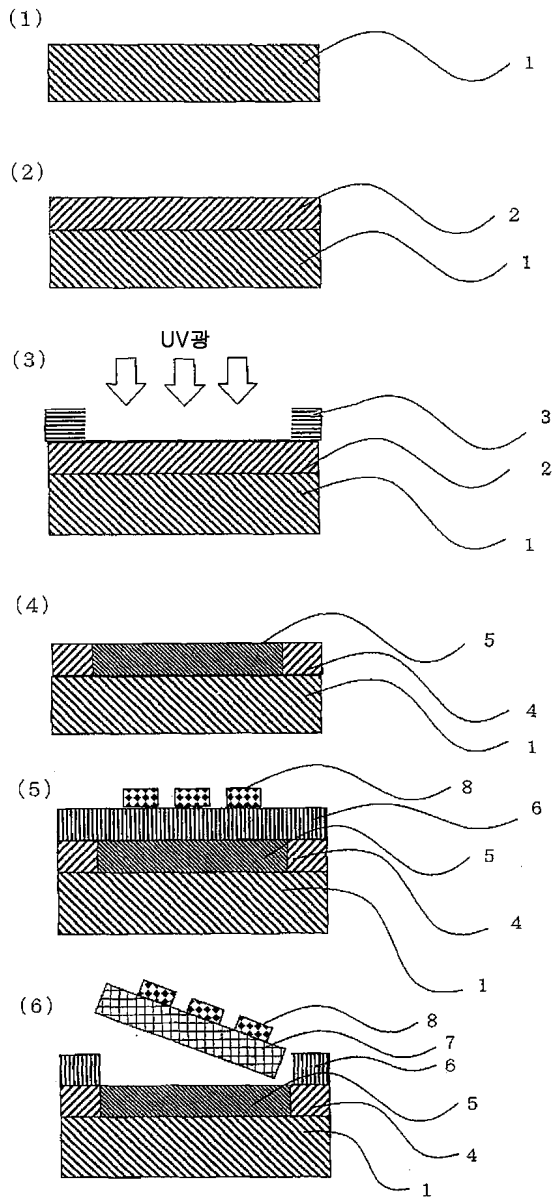
[0365] 1: 유리 기관, 2: 커플링 처리층, 3: UV광 차단 마스크, 4: 커플링 처리층 UV 미조사부, 5: 커플링 처리층 UV 조사부, 6: 폴리이미드 필름, 7: 커플링 처리층 UV 조사부 상의 폴리이미드 필름, 8: 디바이스, 10: 양호 접촉 부분, 20: 박리 용이 부분

도면

도면1

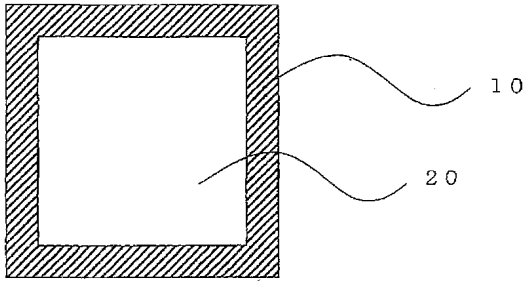


도면2

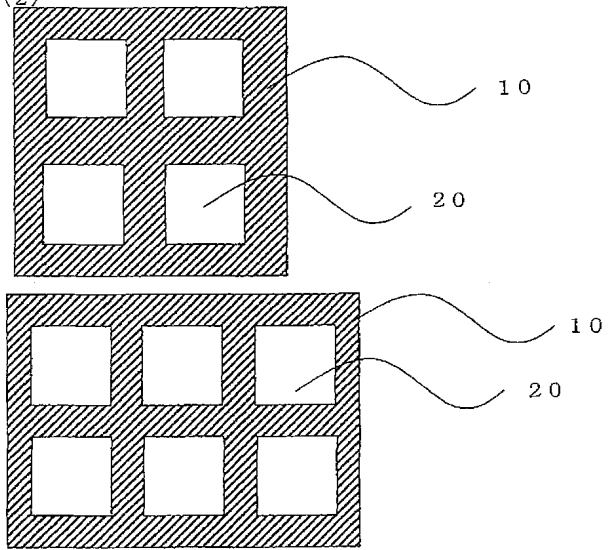


도면3

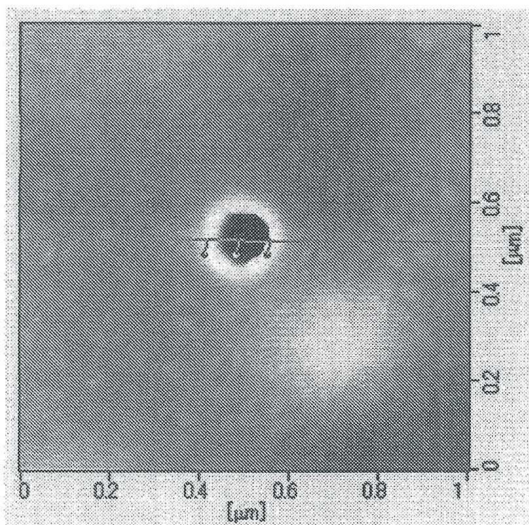
(1)



(2)

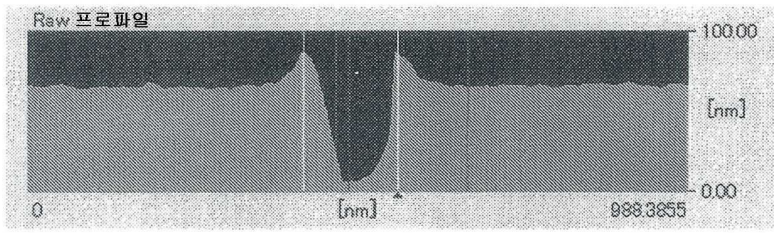


도면4

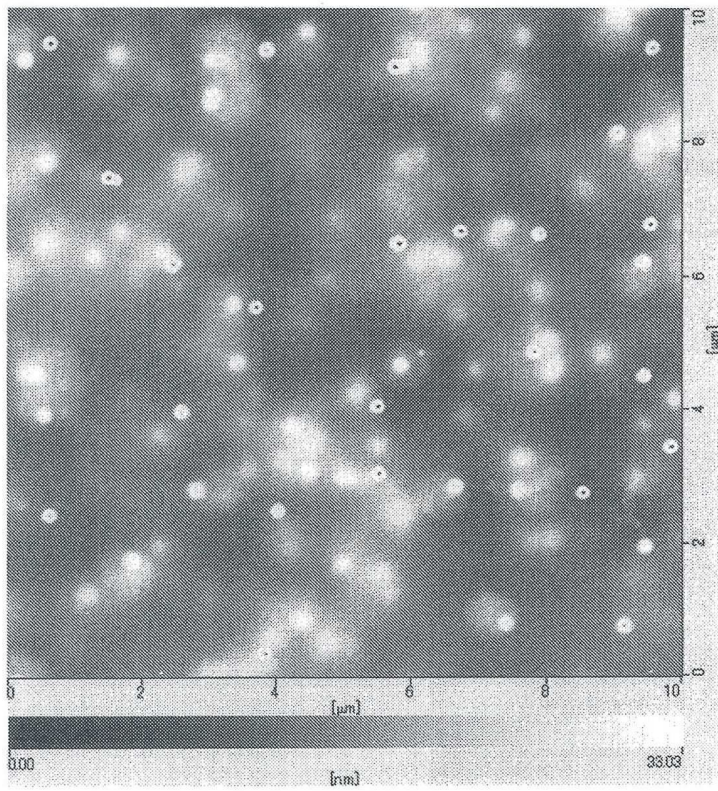




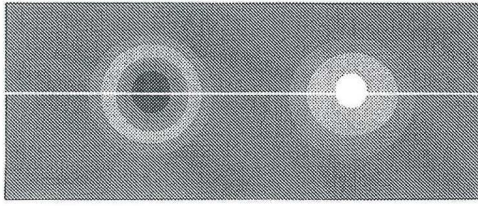
도면5



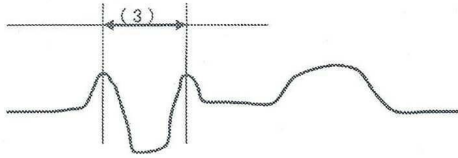
도면6



도면7



(1)



(2)

도면8

(1)

