

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2012/056697 A1

PCT

(43) 国際公開日

2012年5月3日(03.05.2012)

- (51) 国際特許分類:
G01N 25/16 (2006.01) G01N 21/41 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/005987
- (22) 国際出願日: 2011年10月26日(26.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-243757 2010年10月29日(29.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 陽介 (ONO, Yosuke).
- (74) 代理人: 鷲田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

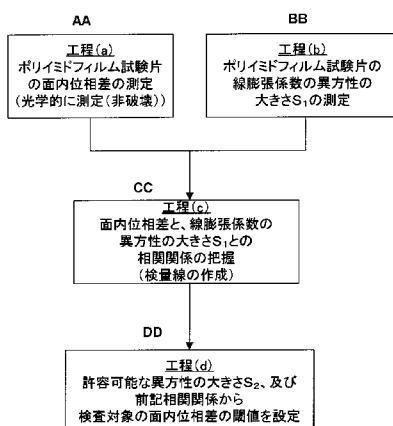
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INSPECTION METHOD FOR POLYIMIDE FILM, POLYIMIDE FILM MANUFACTURING PROCESS USING SAME, AND POLYIMIDE FILM MANUFACTURING EQUIPMENT

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルムの検査方法、これを用いたポリイミドフィルムの製造方法、及びポリイミドフィルム製造装置

[図1]



AA Step (a): Measurement of in-plane retardations of polyimide film specimens (optical (nondestructive) measurement)
BB Step (b): Measurement of scales (S_1) of linear expansion coefficient anisotropy of polyimide film specimens
CC Step (c): Grasp of the correlation between in-plane retardation and scale (S_1) of linear expansion coefficient anisotropy (preparation of a calibration curve)
DD Step (d): Establishment of the threshold in-plane retardation of an object to be inspected on the basis of both an acceptable scale (S_2) of the anisotropy and the correlation

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an inspection method by which the scale of linear expansion coefficient anisotropy of a polyimide film can be determined speedily, easily and non-destructively. In order to achieve the purpose, this inspection method for polyimide film includes: a step (A) of measuring optically the in-plane retardation (R_e) of a polyimide film; a step (B) of measuring the scales (S_1) of linear expansion coefficient anisotropy of film specimens consisting of a polyimide having the same composition as that of the polyimide film; a step (C) of grasping the correlation between in-plane retardation (R_e) and scale (S_1) of linear expansion coefficient anisotropy; and a step (D) of estimating the scale (S_2) of linear expansion coefficient anisotropy of the polyimide film on the basis of the grasped correlation from the in-plane retardation (R_e).

(57) 要約: 本発明は、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを迅速かつ簡便に非破壊で測定することが可能な検査方法を提供することを目的とする。上記目的の達成のため、ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を光学的に測定する工程 (A) と、ポリイミドフィルムと同一組成のポリイミドからなるフィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさ S_1 を測定する工程 (B) と、面内位相差 R_e と線膨張係数の異方性の大きさ S_1 との相関関係を把握する工程 (C) と、把握した相関関係に基づき、面内位相差 R_e から、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさ S_2 を予測する工程 (D) と、を有するポリイミドフィルムの検査方法とする。

WO 2012/056697 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミドフィルムの検査方法、これを用いたポリイミドフィルムの製造方法、及びポリイミドフィルム製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミドフィルムの検査方法、これを利用したポリイミドフィルムの製造方法、及びポリイミドフィルム製造装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型携帯化により、フレキシブル回路基板の薄型、高密度配線化が進行している。更に、部品実装において鉛フリー半田の使用割合が増加しているため、部品実装時やリペアー時の温度が高温となる場合がある。このため、フレキシブル回路基板には高耐熱性も要求される。フレキシブル回路基板の薄型化、高密度配線、及び高耐熱性の要求に伴い、回路基板材料としてのポリイミド金属積層板に対しても薄型化、高寸法安定性、高耐熱性の要求が増している。

[0003] 回路基板材料としてのポリイミド金属積層板としては、銅箔とポリイミドフィルムとを積層してなるフレキシブル回路基板が知られている（例えば、特許文献1参照）。このようなポリイミド金属積層板は、ラミネート方式等によりポリイミドフィルム上に金属箔を積層して得られる。

[0004] ポリイミドフィルムを製造するには、その製膜工程において、フィルムの両端をクリップテンターやピンテンター等で挟んだ状態で加熱し、乾燥或いはイミド化させる。このため、フィルムが一時的に軟化して延伸してしまい、配向異方性が生ずる場合がある。特に、フィルムの端部が強く分子配向してしまう、いわゆるボーイング現象等が発生すると、得られるポリイミドフィルムの端部には著しい配向異方性が生じることがある。

[0005] ポリイミドフィルムの線膨張係数は、ポリイミド分子鎖の配向度と密接に関連していることが知られている（例えば、非特許文献1参照）。このため

、フィルム内に配向異方性が生じた場合には、線膨張係数異方性も同時に生じることになる。

[0006] 線膨張係数の異方性や異方性分布が大きいポリイミドフィルムをフレキシブルプリント回路基板（FPC）のベースフィルムとして用いると、銅箔との線膨張係数差に起因して反りが生ずる、或いは配線形成工程の加熱時に歪みや熱応力が生ずる等の不具合が生じ易くなる。このため、FPCのベースフィルムとして用いられるポリイミドフィルムに対しては、線膨張係数が銅箔と概ね一致すること、並びにその全幅方向において線膨張係数の異方性及び異方性分布が小さいことが要求される。

[0007] 線膨張係数とポリイミド分子鎖の配向度との関連性に基づき、分子配向度及び分子配向の向きを調べることで、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性を推定することが可能である。しかしながら、一般的な分子配向度の測定方法は高精度である反面、簡便な方法であるとは言えない。そこで、操作をより簡便にすべく、超音波伝播速度、又はマイクロ波吸収等、分子配向度に依存する物性値を測定することで、線膨張係数異方性を推定する方法が提案されている（例えば、特許文献2～4参照）。

[0008] また、ポリイミドフィルムの二色比を測定し、熱膨張率異方性を推定する方法も提案されている（特許文献5）。さらに、熱可塑性樹脂フィルムの特定期長の位相差を単色光で測定し、当該熱可塑性樹脂フィルムの製造条件を調整する方法も提案されている（例えば特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2001-270037号公報

特許文献2：特許第3006752号公報

特許文献3：特許第3202935号公報

特許文献4：特開2002-154168号公報

特許文献5：特開平07-63611号公報

特許文献6：特開平9-218307号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1: M. Hasegawa and T. Matano, *Macromolecules*, 29, 7897 (1996)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、特許文献2～4等で提案された方法によれば、測定対象となるポリイミドフィルムを所定のサイズに切断する等の操作が必要である。このため、ポリイミドフィルムの製造工程の途中において、インラインでポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性を検査することは極めて困難であった。
- [0012] また、特許文献5で提案された方法では、吸光度を測定しているため、感度が非常に低く、実用的ではなかった。さらに、特許文献6で提案された方法では、単色光で位相差を測定しているため、広い範囲に位相差を有し得る熱可塑性樹脂フィルムには適用できなかった。
- [0013] また、ポリイミドフィルムの線膨張係数は、一般的には熱機械分析（TMA）試験により、100～200℃の温度範囲で、10℃/min以下（望ましくは5℃/min以下）の昇温速度で測定される。線膨張係数の異方性を測定するためには、少なくとも二点以上の測定点においてTMA試験を行う必要がある。従って、フィルムの幅方向と流れ方向にわたって線膨張係数の異方性分布を調べる場合には、線膨張係数の測定を多数回行う必要がある。このように時間と労力がかかるという問題がある。このような問題を解消するために、ポリイミドフィルムの配向異方性を迅速かつ高精度に評価する方法を開発することが要求されている。更には、ポリイミドフィルムの製造工程中においてインラインで配向異方性を評価し、分子配向の分布を制御したポリイミドフィルムを製造することが要求されている。
- [0014] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを迅速かつ簡便に非破壊で測定することが可能な検査方法を提供する

ことにある。また、本発明の課題とするところは、線膨張係数の異方性が生ずるのを制御しつつ、ポリイミドフィルムを製造可能な方法、さらには、その製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者は上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、ポリイミドフィルムの面内位相差と、線膨張係数の異方性の大きさとの間には高い相関性が存在することを見出した。そして、ポリイミドフィルムの面内位相差を白色光にて光学的に測定することで、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを迅速かつ簡便に非破壊で予測することができ、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0016] 即ち、本発明によれば、以下に示すポリイミドフィルムの検査方法、ポリイミドフィルムの製造方法、及びポリイミドフィルムの製造装置が提供される。
- [0017] [1] ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさと、前記ポリイミドフィルムの面内位相差との関係から、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を設定する工程（A）と、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を、白色光にて分光学的に測定する工程（B）と、前記閾値と、前記工程（B）で測定された面内位相差 R_e とを比較し、検査対象のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、規格の範囲内であるかを判定する工程（C）とを有する、ポリイミドフィルムの検査方法。
- [0018] [2] 前記工程（A）が、ポリイミドフィルム試験片の面内位相差を白色光にて分光学的に測定する工程（a）と、前記ポリイミドフィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさ S_1 を測定する工程（b）と、前記試験片の面内位相差と前記異方性の大きさ S_1 との相関関係を把握する工程（c）と、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な線膨張係数の異方性の大きさ S_2 、及び前記工程（c）で把握した相関関係に基づき、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を設定する工程（d）とを含む、[1] に

記載のポリイミドフィルムの検査方法。

[0019] [3] 前述の [1] または [2] に記載のポリイミドフィルムの検査方法が、ポリイミドフィルムの製膜過程で行われ、前記検査対象のポリイミドフィルムが、製膜過程におけるポリイミドフィルムである、ポリイミドフィルムの製造方法。

[4] 前記工程 (B) で、検査対象のポリイミドフィルムの配向角も算出する、[3] に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[5] 前記工程 (B) で、ロールフィルム状のポリイミドフィルムの、流れ方向及び幅方向に、前記面内位相差 R_e を複数箇所測定する、[3] または [4] に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[0020] [6] 検査対象のポリイミドフィルムが、ロールフィルム又はカットフィルムである [3] または [4] に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[7] 前記工程 (B) の分光学的測定を、500～800 nm の波長範囲の白色光で行う、[3] ～ [6] のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[8] 前記工程 (B) の分光学的測定が、白色光の透過率スペクトル測定を含み、予め、検査対象のポリイミドフィルムの透過率スペクトルを測定し、前記工程 (B) で測定される透過率スペクトルを補正する、[3] ～ [7] のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[9] 前記工程 (C) で判定された結果を、ポリイミドフィルムの製造過程にフィードバックし、ポリイミドフィルムの製造条件を調整する工程 (D) を含む、[3] ～ [8] のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[0021] [10] 検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を記憶する記憶機構と、ポリイミドフィルムを一定方向に搬送する搬送機構と、前記ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定する測定機構とを有するポリイミドフィルム製造装置。

[11] 前記測定機構により測定された前記面内位相差 R_e と、前記記憶機

構に記憶された閾値とを比較し、検査対象のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、規格の範囲内であるかを判定する判定機構を有する、[10]に記載のポリイミドフィルム製造装置。

[12] 前記判定機構により判定された結果に基づき、ポリイミドフィルムの製造条件を制御する制御機構を有する、[11]に記載のポリイミドフィルム製造装置。

[13] 前記制御機構で制御する製造条件が、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体に負荷される張力、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の延伸倍率、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の加熱温度、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の加熱速度、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体に吹き付ける乾燥風の風量、及び前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の搬送速度からなる群より選択される少なくとも一種である、[2]に記載のポリイミドフィルム製造装置。

[0022] [14] 前記測定機構が、前記搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送方向に対して、垂直方向に配置された複数の光学系位相差測定装置を有する、[10]～[13]のいずれかに記載のポリイミドフィルム製造装置。

[15] 前記測定機構が、前記搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送方向に対して、垂直方向に走査可能な光学系位相差測定装置を有する、[10]～[13]のいずれかに記載のポリイミドフィルム製造装置。

発明の効果

[0023] 本発明のポリイミドフィルムの検査方法によれば、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを迅速かつ簡便に非破壊で測定することができる。ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを非破壊で検査可能であることから、本発明の検査方法は、ポリイミドフィルムの製造工程中に組み込むことができる。これにより、検査結果を製造工程に直ちにフィードバックすることができるので、線膨張係数の異方性の発生が抑制されたポリイミドフィルムを効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明のポリイミドフィルムの検査方法の閾値決定工程の一例を示すフロー図である。

[図2]図2は、ポリイミドフィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさ S_1 を測定する際の、サンプル切り出し方法の一例を示す模式図である。

[図3]図3は、フィルム試験片1の線膨張係数楕円体を示す第一の図である。

[図4]図4は、フィルム試験片1の線膨張係数楕円体を示す第二の図である。

[図5]図5は、ポリイミドフィルム試験片について、分光学的手法により測定された面内位相差 R_e と、線膨張係数測定により算出された ΔCTE との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、ポリイミドフィルム試験片について、分光学的手法により算出された配向角と、線膨張係数測定により算出された配向角との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e の測定方法の一例を示す模式図である。

[図8]図8は、面内位相差 R_e が100nmである場合の透過率スペクトルの波形、及び面内位相差 R_e が700nmである場合の透過率スペクトルの波形を示すグラフである。

[図9]図9(a)～(c)は、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e をインラインで測定する手法の一例を示す工程図である。

[図10]図10は、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を、インラインで測定する手法の他の例を示す模式図である。

[図11]図11は、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を、インラインで測定する手法の他の例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0025] A. ポリイミドフィルムの検査方法及びポリイミドフィルムの製造方法

本発明のポリイミドフィルムの検査方法は、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差 R_e の閾値を設定する工程(A)と、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を、白色光にて分光学的に測定する工

程（B）と、前記閾値と、前記工程（B）にて測定された面内位相差 R_e とを比較し、検査対象のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、規格の範囲内であるかを判定する工程（C）とを有する方法である。

[0026] 上記検査方法は、ポリイミドフィルムの製造過程に組み込むことができ、この場合、検査対象は、製膜過程におけるポリイミドフィルムとし得る。上記検査方法を、例えばポリイミドフィルムの製造条件設定時に行い、この結果に基づき製造条件の調整を行うことで、線膨張係数の異方性が低いポリイミドフィルムの各種製造条件を決定し得る。またポリイミドフィルムの製造ラインにて、製造中のポリイミドフィルムの品質管理を行う目的で、上記検査を行うことも可能である。

[0027] 本発明の検査方法で検査可能なポリイミドフィルムは、白色光にて分光学的に面内位相差を測定可能なフィルムであれば特に制限はなく、例えばポリイミドのみからなるフィルム、またはポリイミドと充填剤や添加剤等とを含有するフィルム等とし得る。

[0028] ポリイミドフィルムに含まれるポリイミドの種類は特に限定されず、例えば、全芳香族ポリイミド、脂肪族ポリイミド、脂環式ポリイミド、及びこれらを組み合わせたブレンド系、共重合系、及びブロック系のポリイミド等が挙げられる。これらの中でも、面内位相差 R_e の測定精度の観点から、非晶性のポリイミドが好ましく、具体的には、デュポン社のカプトンとして知られるピロメリット酸二無水物と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルからなるポリイミドや、宇部興産社のユープレックスとして知られる 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物と p-フェニレンジアミンからなるポリイミド等が好ましい。

[0029] また、ポリイミドフィルムに含み得る充填剤または添加剤としては、グラファイト、カーボランダム、ケイ石粉、二硫化モリブデン、フッ素系樹脂などの耐摩耗性向上剤；三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の難燃性向上剤；クレー、マイカ等の電気的特性向上剤；アスベスト、シリカ、グラファイト等の耐トラッキング向上剤；硫酸バリウム、シリカ、

メタケイ酸カルシウム等の耐酸性向上剤；鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉、銅粉等の熱伝導度向上剤；その他ガラスビーズ、ガラス球、タルク、ケイ藻土、アルミナ、シラスバルン、水和アルミナ、金属酸化物、着色料及び顔料等が挙げられる。これらの充填剤または添加剤は、単独または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] ポリイミド100重量部に対する充填剤または添加剤の含有量は、10重量部以下が好ましく、より好ましくは5重量部以下である。充填剤または添加剤の含有量が過剰である場合には、フィルムの透明性低下して光の散乱が生じ、面内位相差 R_e を分光学的に測定することが困難となるおそれがある。

[0031] 検査対象のポリイミドフィルムの全体形状についても特に限定されない。本願の検査方法によれば、ポリイミドフィルムを非破壊的に測定可能であることから、ロールフィルムやカットフィルム等の製品形状を有するポリイミドフィルムを用いることができる。

検査対象のポリイミドフィルムの厚みは、例えば、一般的なFPCのベースフィルムとして用いられるポリイミドフィルムの厚みであればよく、好ましくは12.5～150 μm 程度である。

[0032] (工程(A))

工程(A)では、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさと、ポリイミドフィルムの面内位相差との関係から、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を設定する。前述のように、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性と、ポリイミドフィルムの面内位相差との間には高い相関性が存在する。

そこで、例えば検査対象であるポリイミドフィルムと同一の組成を有するポリイミドフィルム試験片から、線膨張係数の異方性の大きさと面内位相差との相関関係を把握し、この相関関係と、目標とする線膨張係数の異方性の大きさに基づいて、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を設定する。なお、面内位相差は、波長依存性を有するため、特定の

波長における面内位相差についての、閾値を設定する。

[0033] 図 1 に、面内位相差の閾値を設定するまでのフロー図を示す。ただし、これは一実施形態であり、この方法に限定されるものではない。

図 1 に示すように、予め、ポリイミドフィルム試験片の面内位相差を測定する工程（工程（a））と、当該フィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさを測定する工程（工程（b））とを行う。これらの測定結果から検量線等を作成し、面内位相差と、線膨張係数の異方性の大きさとの相関関係を把握する（工程（c））。この検量線、及び検査対象に許容可能な線膨張係数の大きさ S_2 に基づき、検査対象のポリイミドフィルムに許容される面内位相差の閾値を算出する（工程（d））。なお、工程（a）と工程（b）は、いずれの工程を先に実施してもよい。即ち、工程（a）→工程（b）の順でもよく、工程（b）→工程（a）の順でもよい。

[0034] 工程（a）及び工程（b）にて、面内位相差及び線膨張係数の異方性の大きさを測定する試験片の数は、特に制限はないが、工程（c）において相関関係を把握可能な数、すなわち検量線等の作成が可能な数であることが好ましい。具体的には、2 以上が好ましく、5 以上がより好ましく、10 以上がさらに好ましい。

[0035] なお、過去の測定データ等に基づき、検査対象のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを許容可能な範囲とし得る面内位相差の閾値が判明している場合には、上記工程（a）～（d）を必ずしも行う必要はなく、既知の値を上記閾値として設定してもよい。

[0036] ・工程（a）

検査対象のポリイミドフィルムと同一の組成を有するポリイミドフィルム試験片を準備し、この試験片の面内位相差を測定する。同一の組成とは、その構成成分、及び成分比率のいずれもが同一であることをいう。試験片は、面内位相差及び線膨張係数の異方性の大きさを測定可能な大きさ、及び形状であれば特に制限はなく、例えばカットフィルム等とし得る。また、当該試験片の厚みは、検査対象のポリイミドフィルムと同一であってもよく、また

異なってもよい。面内位相差は、フィルムの厚みに比例する。このため、検査対象のポリイミドフィルムと厚みの異なる試験片を用いた場合であっても、工程（d）にて厚みを補正し、検査対象のポリイミドフィルムに許容される面内位相差の閾値を算出することが可能である。

[0037] 試験片の面内位相差測定は、任意の方法で行うことができる。例えば検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e と同様、すなわち白色光にて分光学的手法により面内位相差を測定してもよい。またベレック型コンペンセータ等を用いて干渉色を読む手法やセナルモン法等で面内位相差を測定してもよい。白色光にて分光学的に面内位相差を測定する方法は、後述の工程（B）にて、詳しく説明する。

[0038] 試験片の面内位相差を測定する際の温度及び湿度は、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定する際の温度及び湿度と異なってもよいが、面内位相差は、測定時の温度及び湿度により変化する場合がありますため、これらを同等とすることがより好ましい。

[0039] ・工程（b）

上記面内位相差を測定するポリイミドフィルム試験片と同一の試験片について、線膨張係数を測定するとともに、その線膨張係数の異方性の大きさ S_1 を測定する。

試験片の線膨張係数を測定するには、前述の試験片から複数の測定用サンプルを切り出す。図2は、フィルム試験片からサンプルを切り出す方法の一例を示す模式図である。図2は、正方形の試験片14から、6枚の短冊状の測定用サンプル12を切り出す状態を示している。図2に示す方法では、試験片14のMD方向軸を 0° と仮定し、 0° のサンプル12を短冊状に切り出す。次いで、このMD方向軸から $15 \sim 45^\circ$ 傾斜した角度毎に、サンプル12を切り出す。この際、 $90^\circ \sim 180^\circ$ の範囲にわたって、サンプル12を切り出すことが好ましい。

[0040] そして、これらの測定用サンプルについて熱機械分析（TMA）装置等を使用してTMA試験を行い、線膨張係数（CTE）を測定する。TMA試験

は、例えば、窒素気流下、昇温速度：5～10℃/min、温度範囲：25～300℃の条件で実施することができる。

[0041] 各測定用サンプルについて測定された線膨張係数（CTE）の値（測定点25，35）を定法に従ってプロットして、図3及び4に示すような線膨張係数楕円体20，30を作成（作図）する。そして、図4に示すように、線膨張係数楕円体30の長軸半径bと短軸半径aの差（b-a）で表される Δ CTEの値を「フィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさ S_1 （ppm/K）」として算出することができる。なお、MD方向軸に対する、線膨張係数楕円体30の短軸の傾き θ （即ち、楕円の傾き）を「フィルム試験片の配向角（°）」として算出することができる。

[0042] ・工程（c）及び（d）

工程（c）では、工程（a）で算出した面内位相差と、工程（b）で算出した線膨張係数の異方性の大きさ S_1 との相関関係を把握する。工程（a）で算出する面内位相差と、工程（b）で算出する線膨張係数の異方性の大きさ S_1 （ Δ CTE）との間には高い相関性が存在し、上記面内位相差と線膨張係数の異方性の大きさ S_1 との関係を示す検量線を作成し得る。図5は、工程（a）で分光学的に測定した面内位相差に対して、工程（b）の線膨張係数測定により算出された Δ CTEをプロットしたグラフである。

[0043] 工程（d）では、工程（c）にて把握した相関関係と、検査対象となるポリイミドフィルムに許容される線膨張係数の異方性の大きさ S_2 とから、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差の閾値を設定する。すなわち、工程（c）で作成した検量線と、検査対象のポリイミドフィルムに許容される線膨張係数の異方性の大きさ S_2 とに基づいて、検査対象のポリイミドフィルムに許容される面内位相差の値が算出でき、その閾値を設定し得る。

[0044] なお、図6は、工程（a）で分光学的手法によって算出した試験片の配向角と、工程（b）で線膨張係数測定により算出した配向角とをプロットしたグラフである。図6に示すように、分光学的手法により測定及び算出したフィルムの配向角と、線膨張係数測定によって算出したフィルムの配向角は

、ほぼ一致することが分かる。これは、後述の工程（Ｂ）にて、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定すると同時に、分光学的手法で配向角も求め得ることを示している。

[0045] （工程（Ｂ））

工程（Ｂ）では、検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を、白色光にて分光学的に測定する。

検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を白色光にて分光学的に測定する方法としては、例えば、平行ニコル回転法、直交ニコル回転法等を挙げることができる。これらの測定方法が採用された面内位相差 R_e の測定装置の市販品としては、例えば、王子計測機器社製の商品名「ＫＯＢＲＡ」シリーズ、大塚電子社製の商品名「ＲＥＴＳ」シリーズ、商品名「ＭＣＰＤ」シリーズ等を挙げることができる。なかでも、王子計測機器社製の商品名「ＫＯＢＲＡ」シリーズ、及び大塚電子社製の商品名「ＲＥＴＳ」シリーズは、インラインでロールフィルムの流れ方向（長さ方向）及び幅方向（流れ方向と直交する方向）に、面内位相差 R_e を複数箇所測定可能な装置であるために好ましい。

[0046] 以下、直交ニコル回転法により、白色光の透過率スペクトルを測定し、ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を算出する方法を例に説明する。図７は、直交ニコル回転法により、透過率スペクトルを測定する手法を示す模式図である。図７に示すように、偏光子２と検光子８とをクロスニコルに配置し、これらの間に、検査対象のポリイミドフィルム４と、任意で位相差板６を配置する。この状態で、偏光子２側から検光子８側に白色光１０を照射し、検光子８側に設置された分光器（図示せず）等にて、透過率スペクトルを測定する。この透過率スペクトルの波形を解析することで、ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e が特定できる。

[0047] 一般に、面内位相差 R_e は、単色光の透過光強度を測定して特定されることが多い。しかし、本発明では、前述のように、白色光を照射し、分光学的に面内位相差 R_e を特定する。これは、ポリイミドフィルムの面内位相差 R

e が比較的広い範囲を取り得るためである。単色光（測定波長 λ ）で面内位相差 R_e を特定する場合、測定波長（ λ ）と面内位相差 R_e と、透過光強度 I との関係は、下記式で示される。 I_0 は入射光強度を示す。

$$I = I_0 \sin^2 (\pi R_e / \lambda)$$

そのため、面内位相差 R_e が取り得る範囲が大きいと、異なる次数で同一の透過光強度 I が観察されることとなり、正確な面内位相差 R_e の特定が困難である。また面内位相差 R_e の値が、測定波長 λ の $n/2$ （ n は整数）倍前後である場合にも、面内位相差 R_e の特定が難しい。

[0048] 本発明者は、厚みが約 $20\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きい部分においては、面内位相差 R_e が概ね 300nm 以上となることを見出した。そこで、本発明では、単色光ではない白色光を用い、分光学的に面内位相差 R_e を特定する。白色光を用いれば、上記次数等に左右されることなく、固有の面内位相差 R_e を特定することができる。また特に、全芳香族ポリイミドからなるフィルム等、 500nm 以下の波長光を吸収するポリイミドフィルム（着色したポリイミドフィルム）については、 $500\sim 800\text{nm}$ の波長範囲の光を照射して面内位相差 R_e を測定することが好ましい。

[0049] 上記白色光の光源の種類は特に限定されず、例えばハロゲンランプ、キセノンランプ、重水素ランプ、レーザー光等やそれらを組み合わせたものを挙げることができる。

[0050] また、本発明では、上記位相差板6を、偏光子2と検光子8との間に、その光学主軸が偏光子2及び検光子8の透過軸に対して 45° 傾くように配置することが好ましい。図8に、波長 600nm での面内位相差 R_e が 100nm であるポリイミドフィルムの透過率スペクトル、及び波長 600nm での面内位相差 R_e が 700nm であるポリイミドフィルムの透過率スペクトルを示す。図8に示すように、面内位相差 R_e が小さい場合には、波長変化に伴う透過率の変化が少なく、スペクトルの波形から、面内位相差 R_e を解析することが難しい。そこで位相差板6を配置することで、観察される面内

位相差 R_e が、位相差板の位相差分、高波長側にシフトし、波長の解析が容易となる。

なお、位相差板を配置して、透過率スペクトルの測定を行う場合には、透過率スペクトルの波形を解析して、仮の面内位相差 R_e を求めた後、さらに位相差板の位相差を減算し、真の面内位相差 R_e を特定する。

[0051] 位相差板の位相差は 400 nm 以上が適当であるが、より望ましくは鋭敏色板として用いられている 500 nm から 750 nm の位相差板である。また、透過率の極小値と極大値の両方が現れる 750 nm 以上の位相差板を用いて測定を行ってもよい。

[0052] 透過率スペクトルの測定は、(i) 検査対象のポリイミドフィルム 4 を、偏光子 2、検光子 8、及び位相差板 6 に対して相対的に回転させながら、或いは (ii) 偏光子 2、検光子 8、及び位相差板 6 を、検査対象のポリイミドフィルム 4 に対して相対的に回転させながら、複数回行う。すなわちポリイミドフィルム 4 の遅相軸と、偏光子 2 の透過軸とがなす角度を変化させながら、透過率スペクトルの測定を複数回行う。

[0053] 検査対象がロールフィルムである場合には、偏光子 2、検光子 8、及び位相差板 6 のセットを回転させながら、ポリイミドフィルムの製膜過程（インライン）で透過率スペクトルの測定を行うことが好ましい。一方、検査対象がカットフィルムである場合には、検査対象のポリイミドフィルム 4 を回転させながら透過率スペクトル測定してもよく、偏光子 2、検光子 8、及び位相差板 6 のセットを回転させながら透過率スペクトルを測定してもよい。

[0054] ロールフィルムに対して、インラインで面内位相差 R_e を測定する場合の手法を、図 9 を例に説明する。図 9 の (a) に示すように、ポリイミドフィルム 4 の搬送方向（以下、「MD 方向」ともいう）に対して、偏光子 2 の透過軸が平行に、検光子 8 の透過軸が垂直となるように、偏光子 2 及び検光子 8 を配置する。また位相差板 6 の光学主軸と、偏光子 2 の透過軸とがなす角度が 45° となるように、位相差板 6 を配置する。この状態で、偏光子側に設置された光源 9 から白色光を照射し、検光子 8 側に設置された分光器 11

等にて、透過率スペクトルを測定する。

[0055] 次に、ポリイミドフィルム4のMD方向と、偏光子2の透過軸とがなす角度が 30° となるように、偏光子2、位相差板6、及び検光子8について、上記の関係を保ったまま回転させ、透過率スペクトルを測定する（図9（b））。同様に、ポリイミドフィルム4のMD方向と、偏光子2の透過軸とがなす角度が 60° 、 90° 、 120° 、 150° となるように偏光子2、位相差板6、及び検光子8について、上記の関係を保ったまま回転させて透過率スペクトルを測定する（図9（c））。得られた透過率スペクトルの波形解析をそれぞれ行い、最も大きな値となった位相差の値をポリイミドフィルムの面内位相差 R_e とする。

[0056] また、位相差が最も高く観察された場合；すなわちポリイミドフィルム4の遅相軸と位相差板6の光学主軸とが平行になった場合のポリイミドフィルム4のMD方向と、位相差板6の光学主軸とがなす角度が、ポリイミドフィルムの配向角となる。

[0057] 上記説明では、偏光子2等を 30° ずつ回転させて、透過率スペクトルの測定を行っているが、当該回転角度は、上記角度に制限されない。ただし、正確な面内位相差 R_e の測定、及び配向角の特定のためには、 $10\sim 30^\circ$ 毎に測定を行うことが好ましい。

[0058] また図9に示す実施形態では、ポリイミドフィルムのロールフィルム4に対して、偏光子2、位相差板6、及び検光子8のセットを回転させたが、例えば図10及び図11に示すように、MD方向に対する角度を変更した複数の偏光子2、位相差板6、及び検光子8のセットを、流れ方向に沿って配置してもよい。

[0059] また、本願では、ポリイミドフィルムの、TD方向（幅方向に）に、それぞれ面内位相差 R_e （透過率）を複数箇所ずつ測定することが好ましい。すなわち、例えば図10に示すように、面内位相差 R_e （透過率スペクトル）をTD方向に複数箇所測定することが好ましい。

[0060] TD方向に、面内位相差 R_e （透過率スペクトル）を複数箇所測定する方

法としては、例えば図 10 に示すように、複数の光源 9 と、これに対応する分光器 11 を幅方向に複数配置してもよく、また、例えば図 11 に示すように、一組の光源 9 と分光器 11 とを、幅方向に走査させてもよい。

[0061] また、本発明では、例えばポリイミドフィルムの端部等、ポリイミドフィルム作製時に線膨張係数の異方性が高くなりやすい箇所の上に、光源 9 と分光器 11 とを配置し、面内位相差 R_e を測定してもよい。

[0062] さらに本検査方法では、ライン上を流れるポリイミドのロールフィルムについて、例えば数メートル毎に、面内位相差 R_e （透過率スペクトル）を測定することが好ましい。

[0063] 面内位相差 R_e は、温度及び湿度で変化する場合がある。そこで、面内位相差 R_e の測定は、温度 15～40℃で行うことが好ましく、20～30℃が好ましい。また測定時の湿度 10～85%RH とすることが好ましく、より好ましくは 30～65%RH である。

[0064] また、例えばポリイミドフィルムが着色している場合等には、本工程を行う前、もしくは本工程後に、検査対象のポリイミドフィルムの透過率スペクトル測定を行い、この結果に基づき、上記手法で測定される透過率スペクトルの値の補正を行ってもよい。透過率スペクトルの測定は、上述の分光器等にて行うことができる。

[0065] 面内位相差 R_e は、前述のようにして測定した透過率スペクトルの波形を下記の方法で解析することで求められる。白色光源を用いたポリイミドフィルムを直交ニコルで観察するときの各波長における透過率 $T(\lambda)$ は、下記式（1）で表され、透過光強度 $I_{\perp}(\lambda)$ は、下記式（2）で表される。

[数1]

$$T(\lambda) = \frac{I_{\perp}(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (1)$$

$$I_{\perp}(\lambda) = I_0 \sin^2 2\chi \sin^2(\delta/2) \quad (2)$$

[0066] 上記式（1）及び（2）中、 λ は光の波長を示し、 $I_0(\lambda)$ は入射光強度

を示し、 χ は偏光子透過軸と試料（ポリイミドフィルム）の遅相軸とがなす角を示す。

上記式（２）～（４）に基づき、位相差を算出すると、位相差が最大となるのは、偏光子透過軸とポリイミドフィルムの遅相軸とがなす角度 χ が 45° のときである。前述のように、この位相差が最大となったときの値を面内位相差 R_e とする。

[0067] [数2]

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi d} \quad \dots (3)$$

$$\delta = \frac{2\pi R_e}{\lambda} \quad \dots (4)$$

[0068] なお、面内位相差 R_e は、低波長側ほど高くなることが知られている。そこで、C a u c h y の分散公式に従って面内位相差 R_e の波長分散を考慮すると、前記式（１）式を下記式（５）のように書き換えることができる。そして、下記式（５）における、 A' 及び B' をフィッティングパラメータとして解析することで、下記式（６）で示すポリイミドフィルムの各波長における面内位相差 R_e が算出できる。

[0069] [数3]

$$I_{\perp}(\lambda) = I_0 \sin^2 2\chi \sin^2 \left[\left(A' + \frac{B'}{\lambda^2} \right) \frac{\pi}{\lambda} \right] \quad \dots (5)$$

$$R_e = \left(A' + \frac{B'}{\lambda^2} \right) \quad (6)$$

[0070] 上記では、直交ニコルでの観察により、面内位相差 R_e を算出する方法を説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、直交ニコル及び平行ニコルで、透過光強度 $I_{\perp}(\lambda)$ 及び $I_{\parallel}(\lambda)$ を測定し、面内位相差 R_e を算出することも可能である。白色光源を用いたポリイミドフィルムの光透過率を直交ニコル及び平行ニコルで観察するときの透過光強度 $I_{\perp}(\lambda)$ 及び $I_{\parallel}(\lambda)$ は、下記式（７）で表される。

[数4]

$$I_{\parallel}(\lambda) = I_0(\lambda) - I_{\perp}(\lambda) \quad (7)$$

そこで、 $\chi = \pi/4$ 等の適当な角で $I_{\perp}(\lambda)$ と $I_{\parallel}(\lambda)$ を測定することによって、 I_0 及び δ を求め、上記式(7)と上述の式(2)～(4)に基づき、面内位相差 R_e を算出してもよい。

[0071] また、直交ニコル配置された偏光子2と検光子8との間に、位相差板6及び検査対象のポリイミドフィルム4を配置し、極小値あるいは極大値を示す波長のシフト量を調べることで、面内位相差 R_e を算出することもできる。この方法では、まず、直交ニコル配置された偏光子2と検光子8との間に、位相差板6のみを配置し、透過率を測定する。例えば550nmの位相差板6のみを上記位置に配置した場合、550nmの波長で透過率が極小値を示す。次に偏光子2と検光子8との間に、ポリイミドフィルム4と位相差板6とを配置し、透過率スペクトルを測定する。このとき、ポリイミドフィルム4の配向角と位相差板6の遅相軸とが平行となると、極小値を示す波長がポリイミドフィルム4の面内位相差 R_e 分だけ高波長側へシフトする。また、ポリイミドフィルム4の配向角が位相差板6の遅相軸と垂直となると、極小値を示す波長がポリイミドフィルム4の面内位相差 R_e 分だけ低波長側へシフトする。これに基づき、極小値を示す波長のシフト量を調べ、最もシフト量が大きくなったときのシフト量を、面内位相差 R_e として算出することも等ができる。

[0072] (工程(C)及び工程(D))

工程(C)では、工程(A)で設定された面内位相差の閾値と、工程(B)で測定された面内位相差 R_e とを比較する。工程(B)で測定された面内位相差 R_e が閾値を超えていれば、検査対象であるポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、許容範囲内ではないことを示す。そこで、この結果をポリイミドフィルムの製造過程に、この結果をフィードバックし、ポリイミドフィルムの製造条件；ポリイミドフィルムに線膨張係数の異方性

が生ずる要因となる製造条件を調整する工程（D）を行うことが好ましい。

[0073] ポリイミドフィルムには、その製造過程において、種々の要因により線膨張係数の異方性が生ずることがある。そこで工程（C）にて検出した結果を考慮し、工程（D）で線膨張係数の異方性が生じなくなるような製造条件へと直ちに調整することで、線膨張係数の異方性の発生が抑制された高品質なポリイミドフィルムを高い歩留まりで製造することができる。

[0074] 上記工程（C）にて算出された結果に基づき、調整する製造条件としては、例えば、（i）乾燥時又はイミド化時にポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）に負荷する張力、（ii）ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の延伸倍率、（iii）ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の加熱温度、（iv）ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の加熱速度、（v）ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）に吹き付ける乾燥風の風量、（vi）ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の搬送速度等を挙げることができる。なお、二以上の製造条件を同時に調整してもよい。

[0075] 本発明のポリイミドフィルムの製造方法は、その製膜過程に前述の検査方法が組み込まれていること以外は、従来のポリイミドフィルム（ドライフィルム）の製造方法に準ずる。以下、ポリイミドフィルムの製造方法の流れについて、一例を挙げながら説明する。

[0076] ポリイミドフィルムは、例えば基板上に、ポリイミドの前駆体となるポリアミド酸の溶液（ポリアミド酸ワニス）を塗布し、脱溶媒及びイミド化した後、得られたフィルムを基板から剥離することにより得ることができる。ポリアミド酸ワニスの脱溶媒及びイミド化は、特に制限はないが、減圧下、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。ポリアミド酸ワニスの脱溶媒及びイミド化は、ポリイミド酸ワニスの塗膜を、一定の速度で乾燥炉内を通過させること等で行われる。

[0077] ポリアミド酸ワニスの脱溶媒及びイミド化を行う際の加熱温度は、溶媒の沸点以上であるとともに、イミド化反応が進行する温度であればよい。例え

ば、非プロトン系アミド溶媒中で合成されたポリアミド酸である場合、脱溶媒及びイミド化させる際の加熱温度は、100～300℃程度であればよく、加熱時間は、特に制限はないが、通常3分～12時間程度であればよい。ポリアミド酸ワニス塗布する基板の例には、金属箔、ガラス等の無機基板、各種樹脂フィルム等が含まれる。ポリアミド酸ワニスの塗膜の厚みは、ポリアミド酸ワニスの固形分濃度にもよるが、脱溶媒、イミド化後のフィルム厚みが1mm以下となるように調整されることが好ましい。

[0078] ポリアミド酸ワニスの塗布手段の例には、ロールコーター、ダイコーター、グラビアコーター、ディップコーター、スプレーコーター、コンマコーター、カーテンコーター、バーコーター等の一般的な塗布手段が含まれる。これらの塗布手段は、ポリアミド酸ワニスの粘度や塗膜厚さに応じて適宜選択される。

[0079] ポリアミド酸ワニスの乾燥手段の例には、電気加熱又はオイル加熱した熱風、赤外線等を熱源としたロールサポート、エアーフロート方式の乾燥炉等が含まれる。ポリアミド樹脂の変質や、金属箔の酸化による変色等を防止するため、乾燥雰囲気は空気以外の窒素、アルゴン、水素等のガスで置換してもよい。上記乾燥炉内でのポリアミド酸ワニスの搬送は、フィルムの両端をクリップテンターやピンテンター等で挟み張力をかけた状態で行われる。また、得られたイミドフィルムに対して、延伸を行ってもよい。製造されたフィルムは、通常、ロール等に巻き取られる。

[0080] なお、面内位相差 R_e の測定（上述の工程（B））は、乾燥炉から搬出され、所定の温度まで冷却された、巻き取り前のポリアミドフィルムに対して行うことが好ましい。特に、巻き取り直前に面内位相差 R_e を行うことが、測定される面内位相差 R_e の信頼性の観点から好ましい。

[0081] また本発明では、ポリアミドフィルムを加熱・延伸している過程、すなわち乾燥炉内部で面内位相差測定を行ってもよい。この場合、乾燥炉内でのポリアミドフィルムの配向状態をリアルタイムで評価することが可能となる。

[0082] B. ポリアミドフィルム製造装置

本発明のポリイミドフィルム製造装置は、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差 R_e の閾値を記憶する記憶機構と、検査対象のポリイミドフィルムを一定方向に搬送する搬送機構と、前記ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定する測定機構とを少なくとも有し、必要に応じて、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、規格の範囲内であるかを判定する判定機構や、判定機構により判定された結果に基づき、ポリイミドフィルムの製造条件を制御する制御機構等を有する。

[0083] 本発明のポリイミドフィルム製造装置では、ポリイミドフィルムを、搬送機構により一定方向に搬送しながら、測定機構にてこのポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定する。測定機構により測定された面内位相差 R_e と、記憶機構に記憶された面内位相差の閾値とを比較することで、製造中のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを迅速に判断し得、この結果を製造条件にフィードバックすることが可能である。したがって、線膨張係数の異方性の発生が抑制されたポリイミドフィルムを効率的に製造することができる。

[0084] (記憶機構)

本発明のポリイミドフィルム製造装置に配置される記憶機構は、検査対象であるポリイミドフィルムの面内位相差 R_e の閾値を記憶する機構である。記憶機構としては、例えば閾値を入力するための入力部と、閾値を記憶するための記憶部とを備えるもの等とし得る。記憶部は、磁気ディスク、ハードディスク、CD-ROM等のあらゆるデータ可読媒体とし得る。

[0085] 記憶機構に記憶させる閾値は、前述のポリイミドフィルムの検査方法で説明した方法、すなわちポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさと、ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e との相関関係を把握し、この相関関係と、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な線膨張係数の異方性の大きさとから、算出された値であることが好ましい。

[0086] (搬送機構)

ポリイミドフィルム製造装置に配置される搬送機構は、ポリイミドフィル

ムを一定速度で、一定方向に移動させることが可能な機構であれば特に制限はなく、例えば一般的なロールフィルムの搬送機構等とし得る。

上記搬送機構には、例えば搬送中にポリアミド酸ワニスの溶媒を乾燥及びポリアミド酸をイミド化するための加熱部や、乾燥風を吐出するための吐出部等が併設されていてもよい。また、ポリイミドフィルムを特定方向に延伸しながら、搬送する機構等であってもよい。

[0087] (測定機構)

測定機構は、ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定する機構である。測定機構の機器の種類は、検査手法により適宜選択される。例えば平行ニコル回転法、直交ニコル回転法等が採用された面内位相差 R_e の測定装置の一般的な光学系位相差測定装置等とすることができる。

[0088] 測定機構は、前記搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送時に、インラインで面内位相差 R_e を測定するよう、配置されることが好ましい。また測定機構は、例えば図10に示すように、搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送方向に対して、垂直方向（フィルムの幅方向）に、複数の光学系位相差測定装置を有する、もしくは図11に示すように、搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送方向に対して、垂直方向に走査可能な光学系位相差測定装置を有することが好ましい。

[0089] (判定機構)

判定機構は、記憶機構に記憶された面内位相差の閾値を読み出し、上述の測定機構により測定された面内位相差 R_e と比較演算する機構であり、例えば比較演算の結果を、外部に出力する手段を備えることが好ましい。外部への出力方法としては、例えば比較演算結果をモニター等に出力する方法や、面内位相差 R_e が閾値を超えた場合には、エラー音を発生する等の出力方法が挙げられる。

[0090] (製造条件制御機構)

製造条件制御機構は、上記判定機構で比較演算された結果に基づき、ポリイミドフィルムの各種製造条件を制御する機構とし得る。各種製造条件とし

ては、(i) 乾燥時又はイミド化時にポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）に負荷される張力、(ii) ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の延伸倍率、(iii) ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の加熱温度、(iv) ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の加熱速度、(v) ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）に吹き付ける乾燥風の風量、(vi) ポリイミドフィルム又はその前駆体（ポリアミド酸）の搬送速度等が挙げられる。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0092] (実施例1) (1) 試験片の面内位相差及び配向角の分光学的測定

図7に示すように、直交ニコル状態に配置した偏光子2と検光子8との間に、ポリイミドフィルム試験片4と位相差板6（530nm）とを配置し、透過率スペクトルを測定した。なお、ポリイミドフィルム試験片4としては、ロット番号がそれぞれ異なる東レデュポン社製のカプトンENフィルム（全芳香族ポリイミドフィルム）を6枚用いた。また、ハロゲンランプを光源とし、光ファイバーとマルチチャンネル分光器を検出器とした。

[0093] 測定波長範囲を450～750nmとして白色光を照射し、試験片4を光の透過軸10を回転中心として回転させながら透過率スペクトルを測定した。測定した透過率スペクトルの波形を前記式(5)でフィッティングし、各試験片4の面内位相差を算出した。また、ポリイミドフィルムのMD方向を0°として、位相差が最大値となるときの回転角度からポリイミドフィルムの配向角を算出した。

[0094] なお、上記測定前には、フィルム試験片4を偏光子2の前に設置、すなわち、光源、フィルム試験片4、偏光子2、検光子8、検出器の順に配置した状態でキャリブレーションを行い、ポリイミドフィルム試験片4の着色の寄与を考慮した。

[0095] (2) フィルム試験片のΔCTE及び配向角の測定

上記（１）で用いたポリイミドフィルムと同一のフィルム試験片（１０ｃｍ×１０ｃｍ）１４について、図２に示すように、それぞれのフィルム試験片１４から短冊状の測定用サンプル１２を６枚ずつ（合計３６枚）切り出した。なお、測定用サンプル１２は、フィルム試験片１４のＭＤ方向軸を０°とし、そこから３０°ずつ傾斜させ、合計で－３０～１２０°の範囲で切り出した。熱機械分析装置（商品名「ＴＭＡ」シリーズ、島津製作所社製）を使用し、窒素気流下、昇温速度５℃／ｍｉｎ、室温～３００℃の温度範囲の条件でそれぞれの測定用サンプルについてＴＭＡ試験を行い、１００～２００℃の範囲内における線膨張係数（ＣＴＥ）を測定した。

[0096] それぞれの測定用サンプルについて測定された線膨張係数（ＣＴＥ）の値（測定点２５，３５）を試験片ごとにプロットして、図３及び４に示す線膨張係数楕円体２０，３０を作図した。その後、図４に示す線膨張係数楕円体３０の長軸半径ｂと短軸半径ａの差（ｂ－ａ）で表される ΔCTE を算出した。なお、算出した ΔCTE は「フィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさ S_1 」に対応する。また、ＭＤ方向軸に対する、線膨張係数楕円体３０の短軸の傾き θ を算出してフィルム試験片の配向角とした。

[0097] 上記試験片について、分光学的手法により算出した波長６００ｎｍにおける面内位相差及び配向角、並びに線膨張係数測定により算出した ΔCTE 及び配向角の測定結果を表１に示す。

[0098] [表１]

		試料No.					
		1	2	3	4	5	6
分光学的手法で算出した結果	面内位相差 Re(nm)	391	265	64	15	145	351
	配向角(°)	135	135	120	100	68	64
線膨張係数測定により算出した結果	$\Delta CTE(ppm/K)$	4.68	2.72	1.35	1.30	2.42	3.50
	配向角(°)	131	127	132	92	74	75

[0099] （３）検量線の作成

各試験片について、分光学的手法により算出した面内位相差に対して、線膨張係数測定により算出した ΔCTE をプロットしたグラフ（検量線）を作成した。作成した検量線を図５に示す。また、下記式（７）を用いて相関係

数 R を求めたところ、 $R^2=0.9188$ であった。

$$R^2 = \sigma_{tR}^2 / \sigma_t \sigma_R \quad \cdots (7)$$

(σ_t は線膨張係数楕円体における長軸半径と短軸半径の差(ΔCTE)の分散を示し、 σ_R は面内位相差の分散を示し、 σ_{tR} は ΔCTE と配向角との共分散を示す)

[0100] また、各試験片について、分光学的手法により算出した配向角に対して、線膨張係数測定により算出した配向角をプロットしたグラフ(検量線)を作成した。作成した検量線を図6に示す。また、下記式(8)を用いて相関係数 R を求めたところ、 $R^2=0.9197$ であった。

$$R^2 = \sigma_{Ao}^2 / \sigma_A \sigma_o \quad \cdots (8)$$

(σ_A はフィルム試験片の配向角の分散を示し、 σ_o はポリイミドフィルムの配向角の分散を示し、 σ_{Ao} はフィルム試験片の配向角とポリイミドフィルムの配向角との共分散を示す)

[0101] 図5に示すように、各試験片について、分光学的手法により算出した面内位相差と、線膨張係数の異方性の大きさ S_1 (ΔCTE)との間には、高い相関性が存在することが明らかである。これにより、ポリイミドフィルムの面内位相差を光学的に測定することで、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを予測可能であることが明らかである。

[0102] また、図6に示すように、光学的な手法により測定及び算出したフィルムの配向角と、TMA試験により測定及び算出したフィルムの配向角は、よく一致することが明らかである。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明のポリイミドフィルムの検査方法を用いれば、ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさを迅速かつ簡便に非破壊で測定することができる。このため、この検査方法をポリイミドフィルムの製造工程中に組み込むことで、線膨張係数の異方性の発生が抑制されたポリイミドフィルムを効率的に製造することが可能となる。また、本発明のポリイミドフィルムの製造方法によれば、線膨張係数の異方性が極めて小さいポリイミドフィルムを

簡便な手法で得ることができる。このように得られたポリイミドフィルムに銅箔を積層すれば、反り等の不具合が生じ難いとともに、配線形成工程の加熱時に歪みや熱応力が生ずる等の不具合も生じ難い銅張積層板を得ることができる。

符号の説明

- [0104] 2 偏光子
- 4 ポリイミドフィルム
- 6 位相差板
- 8 検光子
- 9 光源
- 1 0 光の透過軸
- 1 1 分光器
- 1 2 測定用サンプル
- 1 4 フィルム試験片
- 2 0, 3 0 線膨張係数楕円体
- 2 5, 3 5 測定点

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさと、前記ポリイミドフィルムの面内位相差との関係から、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を設定する工程（A）と、
- 検査対象のポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を、白色光にて分光学的に測定する工程（B）と、
- 前記閾値と、前記工程（B）で測定された面内位相差 R_e とを比較し、検査対象のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、規格の範囲内であるかを判定する工程（C）とを有する、ポリイミドフィルムの検査方法。
- [請求項2] 前記工程（A）が、
- ポリイミドフィルム試験片の面内位相差を白色光にて分光学的に測定する工程（a）と、
- 前記ポリイミドフィルム試験片の線膨張係数の異方性の大きさ S_1 を測定する工程（b）と、
- 前記試験片の面内位相差と前記異方性の大きさ S_1 との相関関係を把握する工程（c）と、
- 検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な線膨張係数の異方性の大きさ S_2 、及び前記工程（c）で把握した相関関係に基づき、検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を設定する工程（d）とを含む、請求項1に記載のポリイミドフィルムの検査方法。
- [請求項3] 請求項1に記載のポリイミドフィルムの検査方法が、ポリイミドフィルムの製膜過程で行われ、
- 前記検査対象のポリイミドフィルムが、製膜過程におけるポリイミドフィルムである、ポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項4] 前記工程（B）で、検査対象のポリイミドフィルムの配向角も算出する、請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

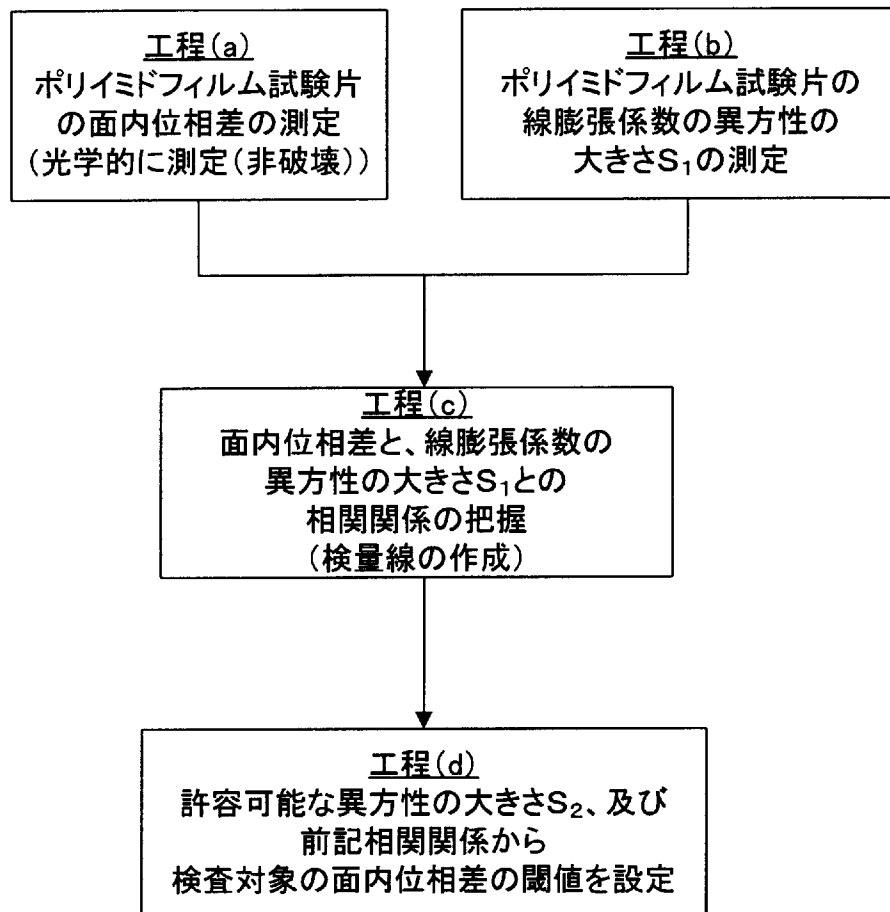
- [請求項5] 前記工程（B）で、ロールフィルム状のポリイミドフィルムの、流れ方向及び幅方向に、前記面内位相差 R_e を複数箇所測定する、請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項6] 検査対象のポリイミドフィルムが、ロールフィルム又はカットフィルムである請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項7] 前記工程（B）の分光学的測定を、500～800nmの波長範囲の白色光で行う、請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項8] 前記工程（B）の分光学的測定が、白色光の透過率スペクトル測定を含み、
予め、検査対象のポリイミドフィルムの透過率スペクトルを測定し、前記工程（B）で測定される透過率スペクトルを補正する、請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項9] 前記工程（C）で判定された結果を、ポリイミドフィルムの製造過程にフィードバックし、ポリイミドフィルムの製造条件を調整する工程（D）を含む、請求項3に記載のポリイミドフィルムの製造方法。
- [請求項10] 検査対象のポリイミドフィルムに許容可能な面内位相差の閾値を記憶する記憶機構と、
ポリイミドフィルムを一定方向に搬送する搬送機構と、
前記ポリイミドフィルムの面内位相差 R_e を測定する測定機構とを有するポリイミドフィルム製造装置。
- [請求項11] 前記測定機構により測定された前記面内位相差 R_e と、前記記憶機構に記憶された閾値とを比較し、検査対象のポリイミドフィルムの線膨張係数の異方性の大きさが、規格の範囲内であるかを判定する判定機構を有する、請求項10に記載のポリイミドフィルム製造装置。
- [請求項12] 前記判定機構により判定された結果に基づき、ポリイミドフィルムの製造条件を制御する制御機構を有する、請求項11に記載のポリイミドフィルム製造装置。
- [請求項13] 前記制御機構で制御する製造条件が、前記ポリイミドフィルム又は

その前駆体に負荷される張力、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の延伸倍率、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の加熱温度、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の加熱速度、前記ポリイミドフィルム又はその前駆体に吹き付ける乾燥風の風量、及び前記ポリイミドフィルム又はその前駆体の搬送速度からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項 12 に記載のポリイミドフィルム製造装置。

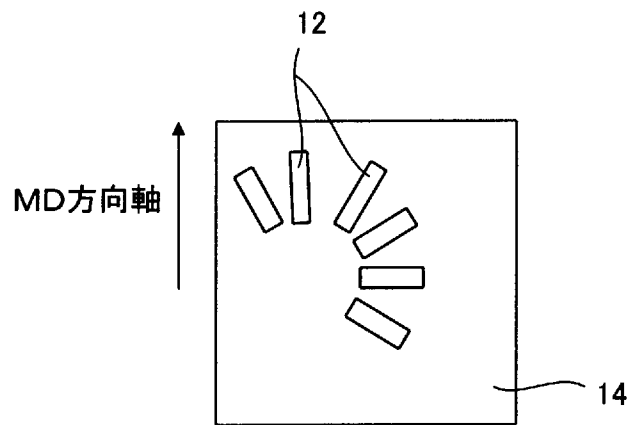
[請求項14] 前記測定機構が、前記搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送方向に対して、垂直方向に配置された複数の光学系位相差測定装置を有する、請求項 10 に記載のポリイミドフィルム製造装置。

[請求項15] 前記測定機構が、前記搬送機構によるポリイミドフィルムの搬送方向に対して、垂直方向に走査可能な光学系位相差測定装置を有する、請求項 10 に記載のポリイミドフィルム製造装置。

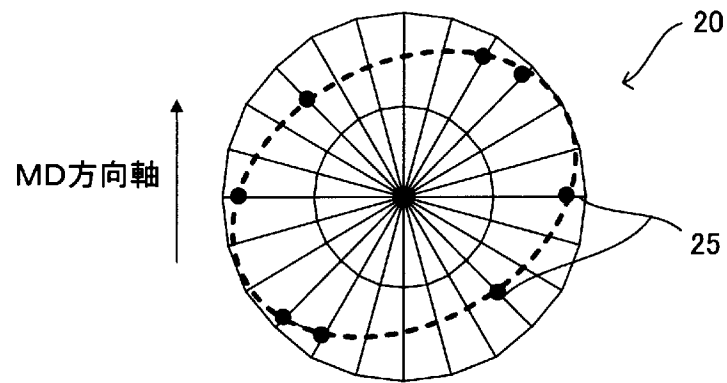
[図1]



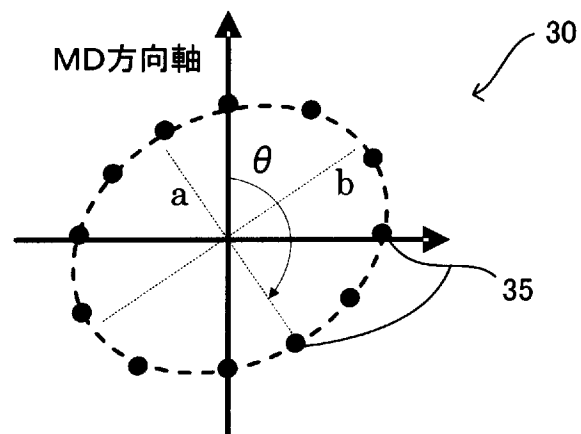
[図2]



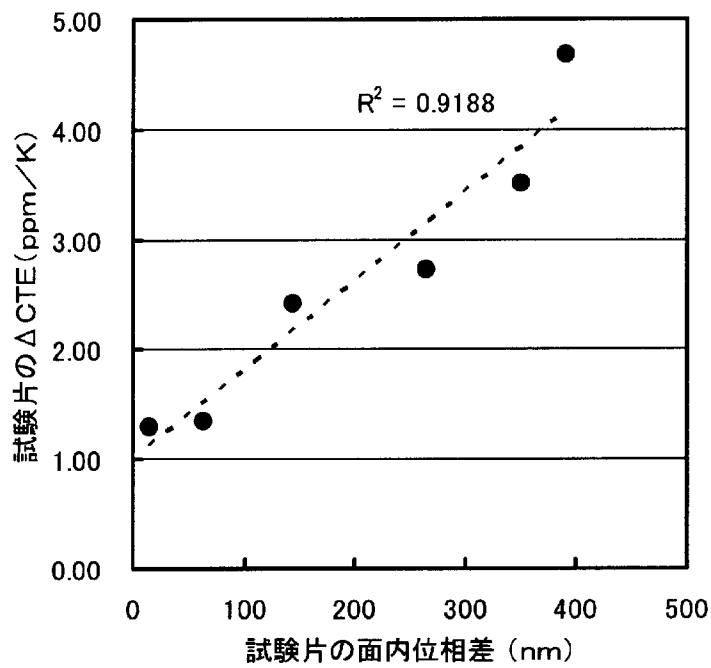
[図3]



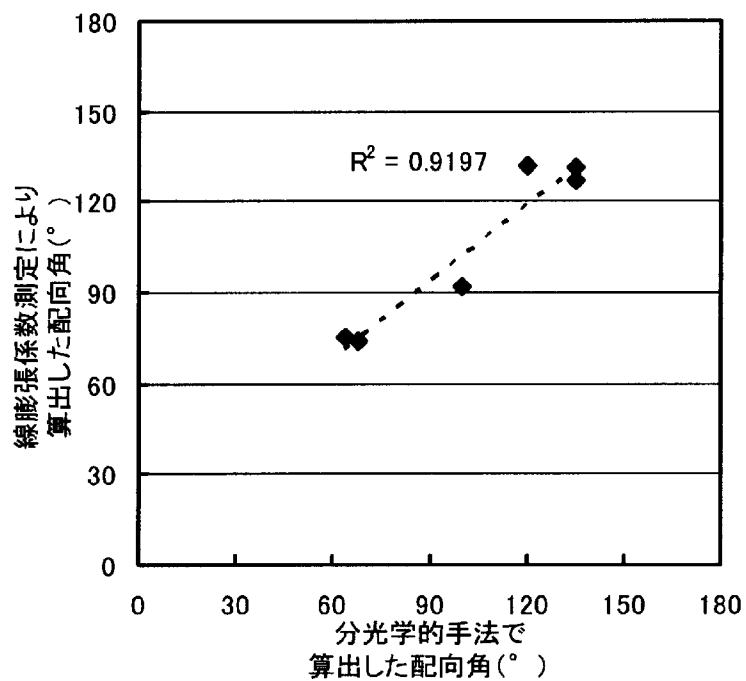
[図4]



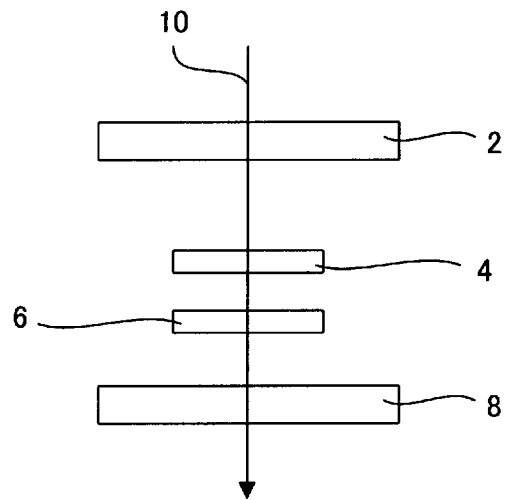
[図5]



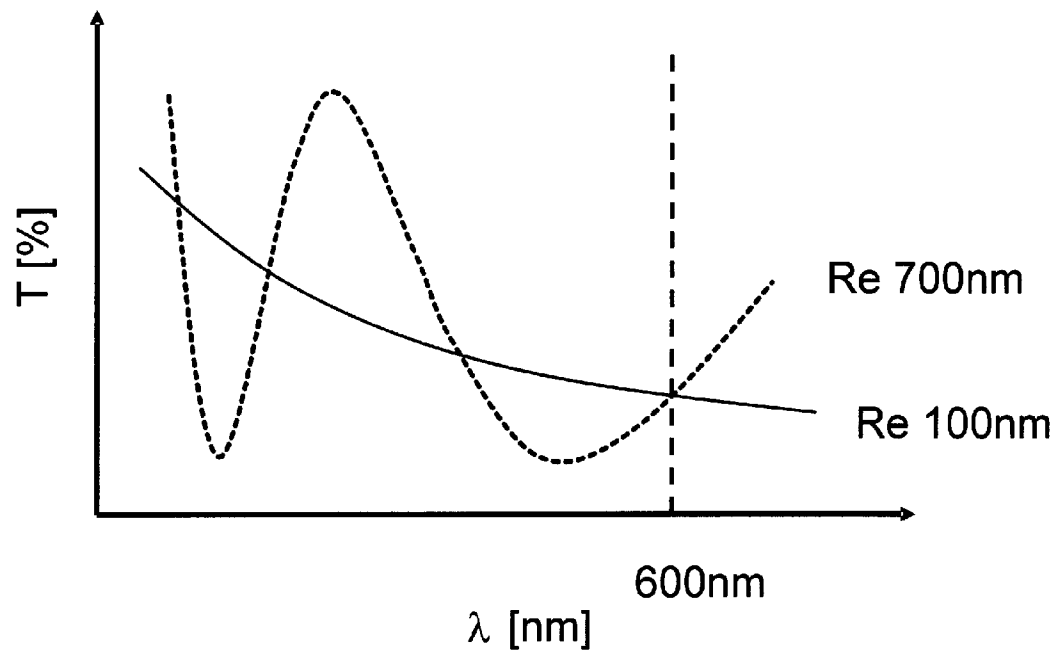
[図6]



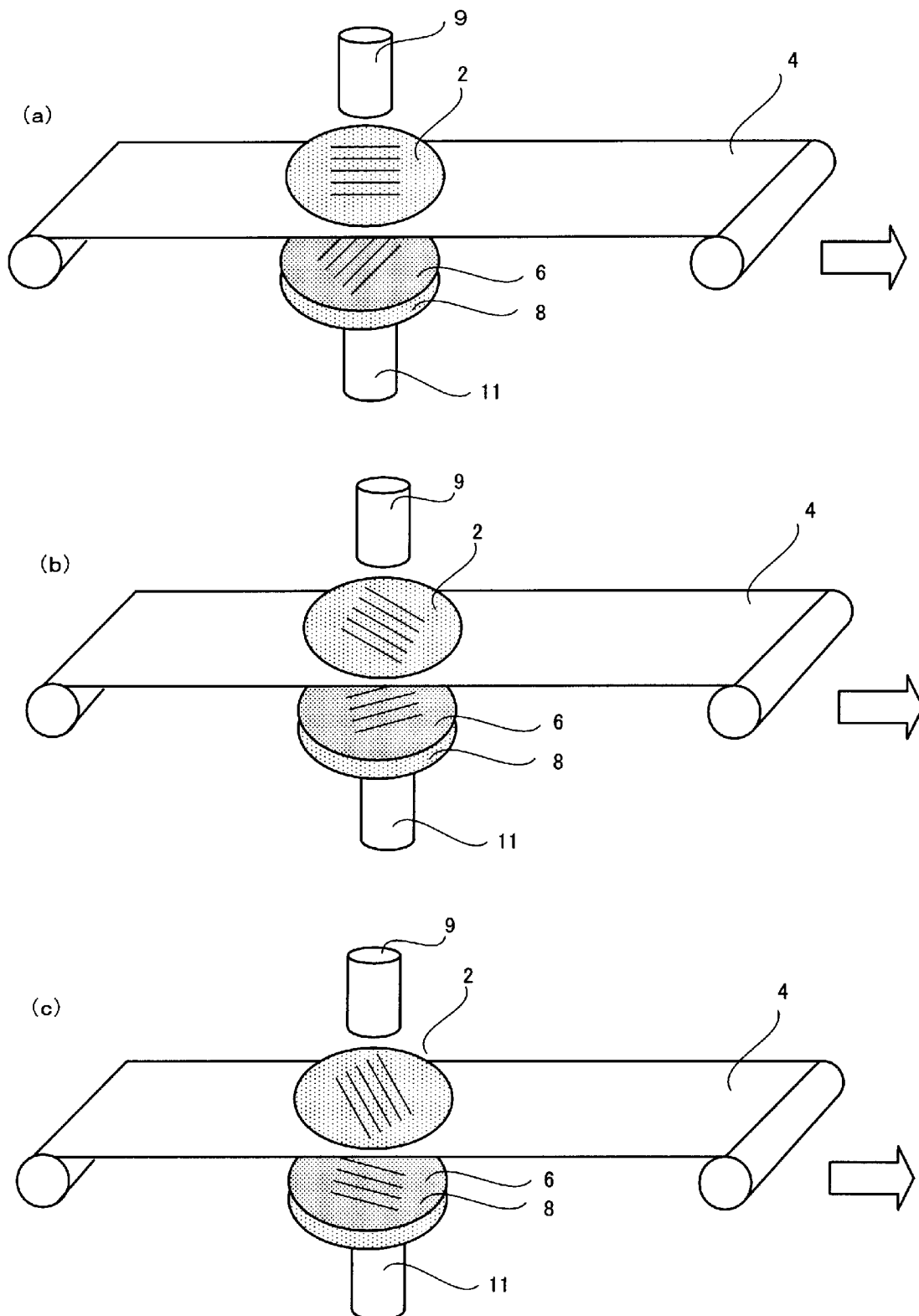
[図7]



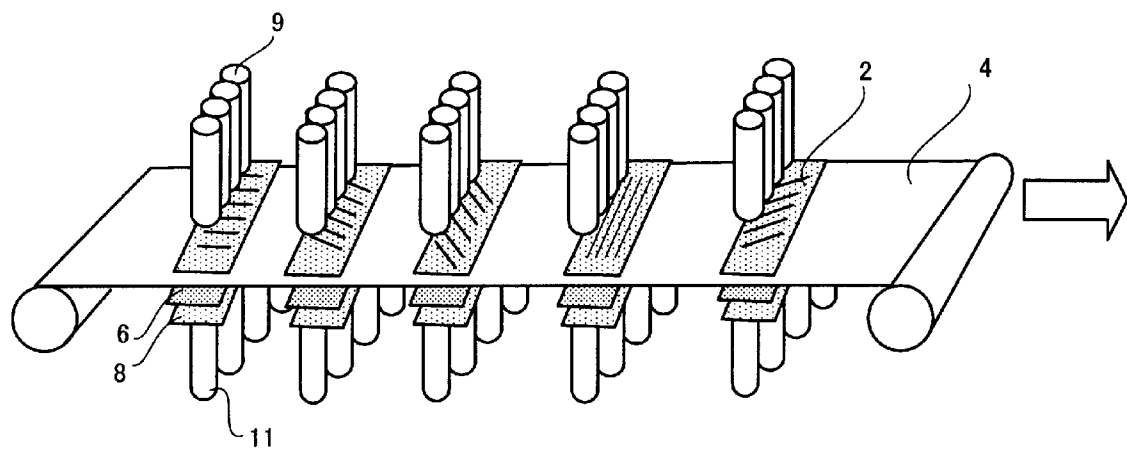
[図8]



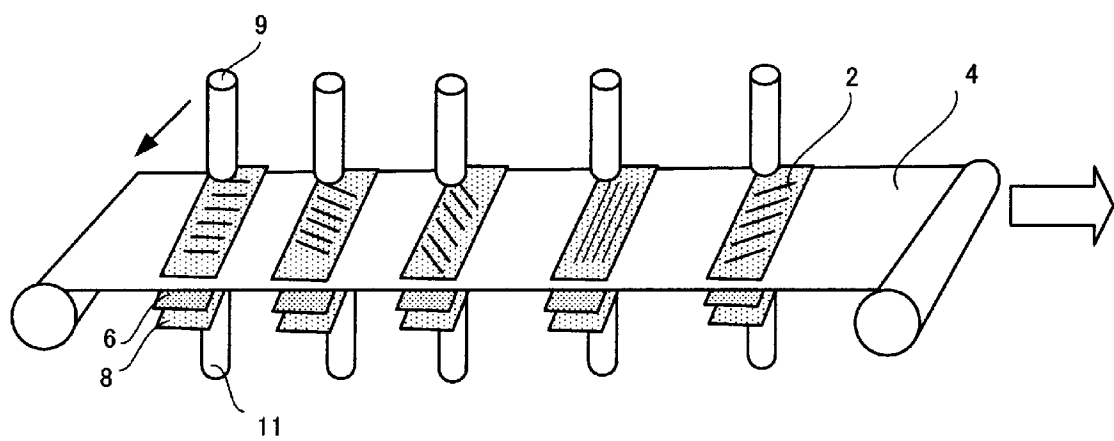
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/005987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N25/16(2006.01) i, G01N21/41(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N25/16, G01N21/41

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-111086 A (Kaneka Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2008-106141 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2004-231946 A (Nitto Denko Corp.), 19 August 2004 (19.08.2004), entire text; all drawings & US 2005/0221023 A1 & WO 2004/063252 A1 & KR 10-2005-0094804 A & CN 1711308 A	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December, 2011 (19.12.11)

Date of mailing of the international search report

27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/005987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-012776 A (Kaneka Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 2008-137178 A (Toray Industries, Inc.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	WO 2005/087480 A1 (Kaneka Corp.), 22 September 2005 (22.09.2005), entire text; all drawings & JP 2005-298814 A & JP 2005-313621 A & US 2007/0042167 A1 & CN 1933959 A	1-15
A	JP 61-264028 A (Ube Industries, Ltd.), 21 November 1986 (21.11.1986), entire text; all drawings & US 4725484 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N25/16(2006.01)i, G01N21/41(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N25/16, G01N21/41

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-111086 A (株式会社カネカ) 2010.05.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2008-106141 A (東レ・デュボン株式会社) 2008.05.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2004-231946 A (日東電工株式会社) 2004.08.19, 全文, 全図 & US 2005/0221023 A1 & WO 2004/063252 A1 & KR 10-2005-0094804 A & CN 1711308 A	1 - 1 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高橋 亨

2 J

4 0 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-012776 A (株式会社カネカ) 2008.01.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2008-137178 A (東レ株式会社) 2008.06.19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	WO 2005/087480 A1 (株式会社カネカ) 2005.09.22, 全文, 全図 & JP 2005-298814 A & JP 2005-313621 A & US 2007/0042167 A1 & CN 1933959 A	1 - 1 5
A	JP 61-264028 A (宇部興産株式会社) 1986.11.21, 全文, 全図 & US 4725484 A	1 - 1 5