

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0058836
(43) 공개일자 2024년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 15/08 (2006.01) *B32B 37/10* (2006.01)
B32B 37/12 (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
B32B 9/04 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B32B 15/08 (2013.01)
B32B 37/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2024-7002168
 (22) 출원일자(국제) 2022년07월22일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년01월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/028489
 (87) 국제공개번호 WO 2023/032521
 국제공개일자 2023년03월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2021-143097 2021년09월02일 일본(JP)

(71) 출원인
 도요보 가부시키키가이샤
 일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
 반 1코
 (72) 발명자
 도쿠다 가야
 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
 가부시키키가이샤 나이
 오쿠야마 테츠오
 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
 가부시키키가이샤 나이
 마츠오 게이스케
 일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
 가부시키키가이샤 나이
 (74) 대리인
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 적층체

(57) 요약

[과제] 표면 거칠기가 큰 무기 기판을 이용한 경우에도, 장기 내열성이 우수한 적층체를 제공하는 것.

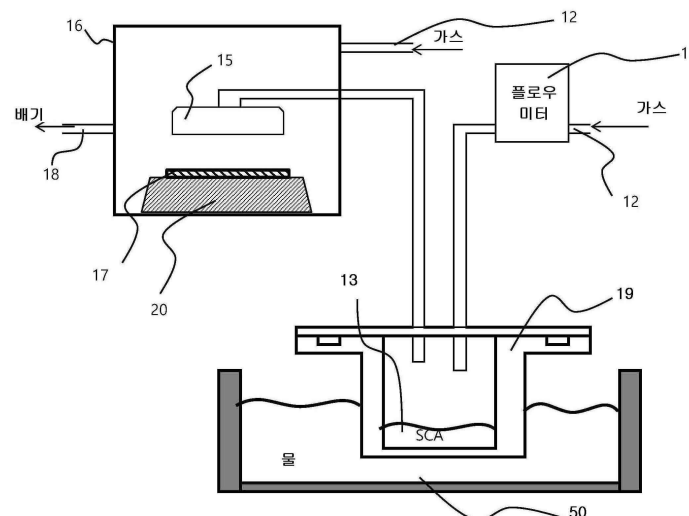
[해결수단] 무기 기판, 실란 커플링제층, 내열 고분자 필름을 이 순으로 갖고, 이하의 (A)~(C)를 충족시키는 것을 특징으로 하는 적층체.

(A) 상기 적층체의 90° 박리법에서의 박리 강도 F0이 1.0 N/cm 이상 20 N/cm 이하이다.

(B) 상기 적층체로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리한 후의 무기 기판 표면에 있어서, 상기 무기 기판과 상기 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적이 박리면 전체의 20% 이하이다.

(C) 상기 적층체를 질소 분위기 하에 350℃에서 500시간 가열 후의 90° 박리법에서의 박리 강도 F1이 상기 F0보다 크다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 37/12 (2013.01)

B32B 7/12 (2019.01)

B32B 9/045 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 기판, 실란 커플링제층, 내열 고분자 필름을 이 순으로 갖고, 이하의 (A)~(C)를 충족시키는 것을 특징으로 하는 적층체.

(A) 상기 무기 기판으로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리할 때의 박리 강도 F0이 1.0 N/cm 이상 20 N/cm 이하이다.

(B) 상기 무기 기판으로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리한 후의 무기 기판 표면에 있어서, 상기 무기 기판과 상기 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적이 박리면 전체의 20% 이하이다.

(C) 상기 적층체를 질소 분위기 하에 350℃에서 500시간 가열 후에, 상기 무기 기판으로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리할 때의 박리 강도 F1이 상기 F0보다 크다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적층체의 실란 커플링제층의 두께가 상기 무기 기판의 표면 거칠기(P-V값)의 0.01배 이상인 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 기판이 3d 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 기판이, SUS, 구리, 놋쇠, 철 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 내열 고분자 필름이 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 프로브 카드.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 플랫 케이블.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 발열체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 전기 전자 기판.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 태양 전지.

청구항 11

- (1) 무기 기판의 적어도 한쪽의 면에 실란 커플링제를 도포하는 공정,
- (2) 상기 무기 기판의 실란 커플링제 도포면과 내열 고분자 필름을 중첩하는 공정,

(3) 상기 무기 기관과 내열 고분자 필름을 가압하는 공정

을 갖는, 무기 기관, 실란 커플링제층, 내열 고분자 필름을 이 순으로 갖는 적층체의 제조 방법으로서,

상기 (1)의 공정과 동일한 도포 방법으로, 상기 실란 커플링제를 KBr 판에 도포하여 도포판을 제작하고, 상기 도포판을 현미 적외 분광법으로 측정하여 얻어지는 스펙트럼에 있어서, 작용기에 유래하는 피크의 면적이 15 이하인 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 적층체에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 내열 고분자 필름과 접착층과 무기 기관이 이 순으로 적층된 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 반도체 소자, MEMS 소자, 디스플레이 소자 등 기능 소자의 경량화, 소형·박형화, 플렉시빌리티화를 목적으로 하여, 고분자 필름 상에 이들 소자를 형성하는 기술 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 즉, 정보 통신 기기(방송 기기, 이동체 무선, 휴대 통신 기기 등), 레이더나 고속 정보 처리 장치 등과 같은 전자 부품의 기재의 재료로는, 종래, 내열성을 갖고 또한 정보 통신 기기의 신호 대역의 고주파수화(周波數에 對한)에도 대응할 수 있는 세라믹이 이용되었지만, 세라믹은 플렉시블하지 않고 박형화하기도 어려워, 적용 가능한 분야가 한정된다고 하는 결점이 있었기 때문에, 최근에는 고분자 필름이 기관으로서 이용되고 있다.

[0003] 상기 고분자 필름 상에 기능 소자를 형성한 적층체의 제조 방법으로는, (1) 수지 필름 상에 접착제 또는 점착제를 통해 금속층을 적층하는 방법(특허문헌 1~3), (2) 수지 필름 상에 금속층을 얹은 후, 가열 가압하여 적층하는 방법(특허문헌 4), (3) 고분자 필름 또는 금속층 상에 수지 필름 형성용의 바니시를 도포, 건조시킨 후, 금속층 또는 고분자 필름과 적층하는 방법, (4) 금속층에 수지 필름 형성용의 수지 분말을 배치하고, 압축 성형하는 방법, (5) 수지 필름 상에 스크린 인쇄나 스퍼터법으로 도전성 재료를 형성하는 방법(특허문헌 5) 등이 알려져 있다. 또한, 3층 이상 다층의 적층체를 제조하는 경우는 상기 방법 등을 여러가지로 조합하여 행해진다.

[0004] 한편, 상기 적층체를 형성하는 프로세스에 있어서는, 상기 적층체는 고온에 노출되는 경우가 많다. 예컨대, 저온 폴리실리콘 박막 트랜지스터의 제작에 있어서는 탈수소화를 위해 450℃ 정도의 가열이 필요해지는 경우가 있고, 수소화 어모퍼스 실리콘 박막의 제작에 있어서는 200~300℃ 정도의 온도가 필름에 가해지는 경우가 있다. 따라서, 적층체를 구성하는 고분자 필름에는 내열성이 요구되지만, 현실적인 문제로서 이러한 고온 영역에서 실용에 견디는 고분자 필름은 한정되어 있다. 또한, 금속층에 대한 고분자 필름의 접합에는 상기와 같이 점착제나 접착제를 이용하는 것이 고려되지만, 그때의 고분자 필름과 금속층의 접합면(즉 접합용의 점착제나 점착제)에도 내열성이 요구된다. 그러나, 통상의 접합용의 점착제나 점착제는 충분한 내열성을 갖지 않고, 프로세스 중 또는 실사용 중에 고분자 필름의 박리(즉 박리 강도의 저하), 블리스터의 발생, 탄화물의 발생 등의 문제가 일어나, 적용할 수 없다. 특히, 장기간 고온에 노출되거나 혹은 장기간 고온에서 사용한 경우는 현저하게 박리 강도가 저하되어 버려, 제품으로서 사용할 수 없게 되는 등의 문제가 있다.

[0005] 이러한 사정을 감안하여, 고분자 필름과 금속층의 적층체로서, 내열성이 우수하고 강인하며 박막화가 가능한 폴리이미드 필름이나 폴리페닐렌에테르층을, 실란 커플링제를 통해, 금속을 포함하는 무기물층에 접합하여 이루어진 적층체가 제안되어 있다(특허문헌 6~9).

선행기술문헌**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2020-136600호 공보
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2007-101496호 공보
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2007-101497호 공보
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 공개 제2009-117192호 공보

- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 공개 평11-121148호 공보
 (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허 공개 제2019-119126호 공보
 (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 특허 공개 제2020-59169호 공보
 (특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 특허 제6721041호
 (특허문헌 0009) 특허문헌 9: 일본 특허 공개 제2015-13474호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나, 특허문헌 6~8에 개시되어 있는 수법으로 얻어진 실란 커플링제 도포층은 매우 얇기 때문에, 산술 표면 거칠기(Ra)가 0.05 μm 보다 큰 금속층에 있어서는, 실용에 견딜 수 있는 밀착력(박리 강도)을 발현하지 않고, 적용 가능한 금속층이 표면 거칠기가 작은 금속층에 한정되어 버린다는 것을 알았다. 특히, 폴리이미드 필름과 금속층을, 실란 커플링제를 통해 적층시키는 경우, 일반적인 가열 가압 프레스 조건에서는 고분자의 연화나 금속층 표면에 대한 유입이 일어나지 않기 때문에, 금속층 표면 근방에서의 앵커 효과를 기대할 수 없어, 밀착력이 발현되지 않는다는 것을 알았다.
- [0008] 또한, 특허문헌 9에 개시되어 있는 수법에서는 내열 고분자 수지층으로서 폴리페닐렌에테르가 이용되고 있지만, 내열성(땀납 내열성: 260~280℃나 장기 내열성)이 떨어져, 실용에 견딜 수 있는 것이 아니다.
- [0009] 본 발명은, 전술한 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 표면 거칠기가 큰 무기 기판을 이용한 경우에도, 장기 내열성이 우수한 적층체를 제공하는 것을 그 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 즉, 본 발명은 이하의 구성을 포함한다.
- [0011] [1] 무기 기판, 실란 커플링제층, 내열 고분자 필름을 이 순으로 갖고, 이하의 (A)~(C)를 충족시키는 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0012] (A) 상기 무기 기판으로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리할 때의 박리 강도 F0이 1.0 N/cm 이상 20 N/cm 이하이다.
- [0013] (B) 상기 무기 기판으로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리한 후의 무기 기판 표면에 있어서, 상기 무기 기판과 상기 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적이 박리면 전체의 20% 이하이다.
- [0014] (C) 상기 적층체를 질소 분위기 하에 350℃에서 500시간 가열 후에, 상기 무기 기판으로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리할 때의 박리 강도 F1이 상기 F0보다 크다.
- [0015] [2] 상기 적층체의 실란 커플링제층의 두께가 상기 무기 기판의 표면 거칠기(P-V값)의 0.01배 이상인 [1]에 기재된 적층체.
- [0016] [3] 상기 무기 기판이, 3d 금속 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2]에 기재된 적층체.
- [0017] [4] 상기 무기 기판이, SUS, 구리, 놋쇠, 철 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 [1]~[3]의 어느 하나에 기재된 적층체.
- [0018] [5] 상기 내열 고분자 필름이 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 하는 [1]~[4]의 어느 하나에 기재된 적층체.
- [0019] [6] [1]~[5]의 어느 하나에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 프로브 카드.
- [0020] [7] [1]~[5]의 어느 하나에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 플랫 케이블.
- [0021] [8] [1]~[5]의 어느 하나에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 발열체.
- [0022] [9] [1]~[5]의 어느 하나에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 전기 전자 기판.
- [0023] [10] [1]~[5]의 어느 하나에 기재된 적층체를 구성 부재에 포함하는 태양 전지.

- [0024] [11] (1) 무기 기관의 적어도 한쪽의 면에 실란 커플링제를 도포하는 공정,
- [0025] (2) 상기 무기 기관의 실란 커플링제 도포면과 내열 고분자 필름을 중첩하는 공정,
- [0026] (3) 상기 무기 기관과 내열 고분자 필름을 가압하는 공정
- [0027] 을 갖는, 무기 기관, 실란 커플링제층, 내열 고분자 필름을 이 순으로 갖는 적층체의 제조 방법으로서,
- [0028] 상기 (1)의 공정과 동일한 도포 방법으로, 상기 실란 커플링제를 KBr 판에 도포하여 도포판을 제작하고, 상기 도포판을 현미 적외 분광법으로 측정하여 얻어지는 스펙트럼에 있어서, 작용기에 유래하는 피크의 면적이 15 이하인 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 표면 거칠기가 큰 무기 기관을 이용한 경우에도, 장기 내열성이 우수하고, 품질이 우수한 적층체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 실란 커플링제 도포 장치의 일례를 도시하는 개략도이다. 도 1의 장치에는, 실란 커플링제 분사 노즐과 초음파 처리조가 배치되어 있다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 실란 커플링제 도포 장치의 일례를 도시하는 개략도이다. 도 2의 장치에는, 실란 커플링제 분사 노즐과 워터 바스가 배치되어 있다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 실란 커플링제 도포 장치의 일례를 도시하는 개략도이다. 도 3의 장치에는, 금속 배트가 배치되어 있다.
- 도 4는 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 실란 커플링제 도포 장치의 일례를 도시하는 개략도이다. 도 4의 장치에는, 실란 커플링제 도입구와 수증기 도입구가 배치되어 있다.
- 도 5는 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 실란 커플링제 도포 장치의 일례를 도시하는 개략도이다. 도 5의 장치에는, 실란 커플링제 도입구가 배치되어 있다.
- 도 6은 실시예 9에서 얻은 실란 커플링제 도포판의 현미 적외 분광 스펙트럼이다. 도 6의 (a)는, 1030 cm^{-1} 부근의 피크의 높이를 0.055(a.u.)에, 840 cm^{-1} 부근의 곡(최소값)의 높이를 0.012(a.u.)에 맞추고, 3400 cm^{-1} 와 2400 cm^{-1} 의 피크를 연결하여 얻어지는 직선과 스펙트럼으로 둘러싸인 면적을 나타내고 있다. 도 6의 (b)는, 도 6의 (a)와 동일하게 피크 높이를 조정한 후, 3000 cm^{-1} 와 2770 cm^{-1} 의 피크를 연결하여 얻어지는 직선과 스펙트럼으로 둘러싸인 면적을 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] <내열 고분자 필름>
- [0032] 본 발명에서의 내열 고분자 필름(이하, 고분자 필름이라고도 한다.)으로는, 폴리이미드·폴리아미드이미드·폴리에테르이미드·불소화폴리이미드와 같은 방향족 폴리이미드, 또는 지환족 폴리이미드 등의 폴리이미드계 수지, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤, 아세트산셀룰로오스, 질산셀룰로오스, 방향족 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰 등의 필름을 예시할 수 있다.
- [0033] 다만, 상기 고분자 필름은, 350°C 이상의 열처리를 수반하는 프로세스나 350°C 이상으로 가열하여 사용되는 것이 전체이기 때문에, 예시된 고분자 필름 중에서 실제로 적용할 수 있는 것은 한정된다. 상기 고분자 필름 중에서도 바람직하게는, 소위 슈퍼엔지니어링 플라스틱을 이용한 필름이며, 보다 구체적으로는, 방향족 폴리이미드 필름, 방향족 아미드 필름, 방향족 아미드이미드 필름, 방향족 벤조옥사졸 필름, 방향족 벤조티아졸 필름, 방향족 벤조이미다졸 필름 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 고분자 필름은, 기능 소자를 적합하게 탑재할 수 있는 관점에서 25°C 에서의 인장 탄성률이 2 GPa 이상인 것이 바람직하고, 4 GPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 7 GPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 고분자 필름의 25°C 에서의 인장 탄성률은, 플렉시블하게 하는 관점에서, 예컨대, 15 GPa 이하, 10 GPa 이하 등으로 할

수 있다.

- [0035] 이하에 상기 고분자 필름의 일례인 폴리이미드계 수지 필름(폴리이미드 필름이라고도 한다.)에 대한 상세한 내용을 설명한다. 일반적으로 폴리이미드계 수지 필름은, 용매 중에서 디아민류와 테트라카복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액을, 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜 그린 필름(이하에서는 「폴리아미드산 필름」이라고도 한다.)으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 그린 필름을 고온 열처리하여 탈수 폐환 반응을 행하게 함으로써 얻어진다.
- [0036] 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액의 도포는, 예컨대, 스핀 코트, 닥터 블레이드, 어플리케이터, 콤팩터, 스크린 인쇄법, 슬릿 코트, 리버스 코트, 딥 코트, 커튼 코트, 슬릿 다이 코트 등 종래 공지된 용액의 도포 수단을 적절히 이용할 수 있다.
- [0037] 폴리아미드산을 구성하는 디아민류로는, 특별히 제한은 없고, 폴리이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는, 방향족 디아민류가 바람직하고, 방향족 디아민류 중에서는, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류가 보다 바람직하다. 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류를 이용하면, 높은 내열성과 함께, 고탄성률, 저열수축성, 저선팽창 계수를 발현시키는 것이 가능해진다. 디아민류는, 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0038] 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류로는, 특별히 한정은 없고, 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.
- [0039] 진술한 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류 이외의 방향족 디아민류로는, 예컨대, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠(비스아릴렌), 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, 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'-비

스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-{4-(4-아미노페녹시)페닐}술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)- α , α -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'-디비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페녹시벤조페논, 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-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴, 및 상기 방향족 디아민의 방향족 상의 수소 원자의 일부 혹은 전부가, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 알콕실기, 시아노기, 또는 알킬기 또는 알콕실기의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로젠 원자로 치환된 탄소수 1~3의 할로젠화 알킬기 또는 알콕실기로 치환된 방향족 디아민 등을 들 수 있다.

- [0040] 상기 지방족 디아민류로는, 예컨대, 1,2-디아미노에탄, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄 등을 들 수 있다.
- [0041] 상기 지환식 디아민류로는, 예컨대, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸시클로헥실아민) 등을 들 수 있다.
- [0042] 방향족 디아민류 이외의 디아민(지방족 디아민류 및 지환식 디아민류)의 합계량은, 전체 디아민류의 20 질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 환언하면, 방향족 디아민류는 전체 디아민류의 80 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0043] 폴리아미드산을 구성하는 테트라카르복실산류로는, 폴리아미드 합성에 통상 이용되는 방향족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함함), 지방족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함함), 지환족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함함)를 이용할 수 있다. 그 중에서도, 방향족 테트라카르복실산 무수물류, 지환족 테트라카르복실산 무수물류가 바람직하고, 내열성의 관점에서는 방향족 테트라카르복실산 무수물류가 보다 바람직하며, 광투과성의 관점에서는 지환족 테트라카르복실산류가 보다 바람직하다. 이들이 산무수물인 경우, 분자 내에 무수물 구조는 1개여도 좋고 2개여도 좋지만, 바람직하게는 2개의 무수물 구조를 갖는 것(이무수물)이 좋다. 테트라카르복실산류는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0044] 지환족 테트라카르복실산류로는, 예컨대, 시클로부탄테트라카르복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비스클로헥실테트라카르복실산 등의 지환족 테트라카르복실산, 및 이들의 산무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 무수물 구조를 갖는 이루수물(예컨대, 시클로부탄테트라카르복실산 이루수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이루수물, 3,3',4,4'-비스클로헥실테트라카르복실산 이루수물 등)이 적합하다. 또한, 지환족 테트라카르복실산류는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0045] 지환식 테트라카르복실산류는, 투명성을 증시하는 경우에는, 예컨대, 전체 테트라카르복실산류의 80 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0046] 방향족 테트라카르복실산류로는, 특별히 한정되지 않지만, 피로멜리트산 잔기(즉 피로멜리트산 유래의 구조를 갖는 것)인 것이 바람직하고, 그 산무수물인 것이 보다 바람직하다. 이러한 방향족 테트라카르복실산류로는, 예컨대, 피로멜리트산 이루수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이루수물, 4,4'-옥시디프탈산 이루수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이루수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이루수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0047] 방향족 테트라카르복실산류는, 내열성을 증시하는 경우에는, 예컨대, 전체 테트라카르복실산류의 80 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상이다.

- [0048] 상기 고분자 필름의 두께는 3 μm 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 11 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 24 μm 이상이고, 한층 더 바람직하게는 45 μm 이상이다. 상기 고분자 필름의 두께의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 250 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 90 μm 이하이다.
- [0049] 상기 고분자 필름의 30℃ 내지 500℃ 사이의 평균의 CTE는, 바람직하게는, -5 ppm/℃~+20 ppm/℃이고, 보다 바람직하게는 -5 ppm/℃~+15 ppm/℃이며, 더욱 바람직하게는 1 ppm/℃~+10 ppm/℃이다. CTE가 상기 범위이면, 일반적인 지지체(무기 기판)와의 선팽창 계수의 차를 작게 유지할 수 있고, 열을 가하는 프로세스에 제공해도 고분자 필름과 무기 기판이 박리되는 것을 회피할 수 있다. 여기서 CTE란 온도에 대해 가역적인 신축을 나타내는 팩터이다. 한편, 상기 고분자 필름의 CTE란, 고분자 필름의 유동 방향(MD 방향)의 CTE 및 폭 방향(TD 방향)의 CTE의 평균값을 가리킨다.
- [0050] 상기 고분자 필름의 30℃ 내지 500℃ 사이의 열수축률은, $\pm 0.9\%$ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $\pm 0.6\%$ 이다. 열수축률은 온도에 대해 비가역적인 신축을 나타내는 팩터이다.
- [0051] 상기 고분자 필름의 인장 파단 강도는, 60 MPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 240 MPa 이상이다. 인장 파단 강도의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 사실상 1000 MPa 정도 미만이다. 한편, 상기 고분자 필름의 인장 파단 강도란, 고분자 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 파단 강도 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 파단 강도의 평균값을 가리킨다.
- [0052] 상기 고분자 필름의 인장 파단 신도는, 1% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이상이며, 더욱 바람직하게는 20% 이상이다. 상기 인장 파단 신도가, 1% 이상이면, 취급성이 우수하다. 또한, 상기 고분자 필름의 인장 파단 신도란, 고분자 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 파단 신도 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 파단 신도의 평균값을 가리킨다.
- [0053] 상기 고분자 필름의 두께 불균일은, 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12% 이하, 더욱 바람직하게는 7% 이하, 특히 바람직하게는 4% 이하이다. 두께 불균일이 20%를 초과하면, 협소부에 적용하기 어려워지는 경향이 있다. 한편, 필름의 두께 불균일은, 예컨대 접촉식의 막후계로 피측정 필름으로부터 무작위로 10점 정도의 위치를 추출하여 필름 두께를 측정하고, 하기 식에 기초하여 구할 수 있다.
- [0054] 필름의 두께 불균일(%)=100×(최대 필름 두께-최소 필름 두께)÷평균 필름 두께
- [0055] 상기 고분자 필름은, 그 제조시에 있어서 폭이 300 mm 이상, 길이가 10 m 이상의 장척(長尺) 고분자 필름으로서 권취된 형태로 얻어지는 것이 바람직하고, 권취 코어에 권취된 롤형 고분자 필름의 형태의 것이 보다 바람직하다. 상기 고분자 필름이 롤형으로 감겨 있으면, 롤형으로 감긴 고분자 필름이라고 하는 형태로 수송하는 것이 용이해진다.
- [0056] 상기 고분자 필름에 있어서는, 핸들링성 및 생산성을 확보하기 위해, 고분자 필름 중에 입자 직경이 10~1000 nm 정도의 활재(입자)를, 0.03~3 질량% 정도 첨가·함유시켜, 고분자 필름 표면에 미세한 요철을 부여하여 미끄럼성을 확보하는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 고분자 필름의 형상은, 적층체의 형상에 일치시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는 장방형, 정방형 또는 원형을 들 수 있고, 장방형이 바람직하다.
- [0058] <고분자 필름의 표면 활성화 처리>
- [0059] 상기 고분자 필름은 표면 활성화 처리되어 있어도 좋다. 고분자 필름에 표면 활성화 처리를 행함으로써, 고분자 필름의 표면은 작용기가 존재하는 상태(소위 활성화한 상태)로 개질되고, 실란 커플링제를 통한 무기 기판에 대한 접착성이 향상된다.
- [0060] 본 명세서에 있어서 표면 활성화 처리란, 건식 또는 습식의 표면 처리이다. 건식의 표면 처리로는, 예컨대, 진공 플라즈마 처리, 상압 플라즈마 처리, 자외선·전자선·X선 등의 활성 에너지선을 표면에 조사하는 처리, 코로나 처리, 화염 처리, 이트로 처리 등을 들 수 있다. 습식의 표면 처리로는, 예컨대, 고분자 필름 표면을 산 내지 알칼리 용액에 접촉시키는 처리를 들 수 있다.
- [0061] 상기 표면 활성화 처리는, 복수를 조합하여 행해도 좋다. 이러한 표면 활성화 처리는 고분자 필름 표면을 청정화하고, 또한 활성의 작용기를 생성한다. 생성된 작용기는, 후술하는 실란 커플링제층과 수소 결합이나 화학 반응 등에 의해 결합되어, 고분자 필름과, 실란 커플링제 유래의 접착층 및/또는 실리콘 유래의 접착층을 견고하

게 접착하는 것이 가능해진다.

[0062] <실란 커플링제층>

[0063] 접착층은 실란 커플링제 유래의 접착층 및/또는 실리콘 유래의 접착층으로 형성된 층이다. 접착층은 무기 기판에 도포하는 것에 의해 형성된 층이어도 좋고, 고분자 필름에 도포하는 것에 의해 형성된 층이어도 좋다. 표면 거칠기가 큰 무기 기판의 표면을 평평하게 하기 쉽다는 점에서, 무기 기판에 도포하는 것이 바람직하다. 접착층의 형성 방법의 상세한 내용은, 적층체의 제조 방법의 항에서 설명한다.

[0064] 실란 커플링제 유래의 접착층에 포함되는 실란 커플링제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 아미노기를 갖는 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0065] 상기 실란 커플링제의 바람직한 구체예로는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페네틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 프로세스에서 특히 높은 내열성이 요구되는 경우, Si와 아미노기의 사이를 방향족기로 연결한 것이 바람직하다.

[0066] 실란 커플링제층의 두께는, 무기 기판의 표면 거칠기(P-V값)의 0.01배 이상인 것이 바람직하다. 무기 기판의 표면의 요철을 매립하여 평탄한 면을 형성하기 쉽다는 점에서, 보다 바람직하게는 0.05배 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.08배 이상이며, 특히 바람직하게는 0.1배 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 초기접착 강도 F0이 양호해진다는 점에서, 1000배 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 600배 이하이며, 더욱 바람직하게 400배 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써, 장기 내열성이 우수한 적층체를 제작할 수 있다. 특히, 접합하는 내열 고분자 필름이 강직하고, 기재 표면의 요철에 대하여 변형하지 않는 것이라면, 실란 커플링제층을 두껍게 하고, 가능한 한 접착면이 평탄해지는 것이 바람직하다. 실란 커플링제층의 두께의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 따른다. 한편, 실란 커플링제층의 두께가 균일하지 않은 경우는, 실란 커플링제층이 가장 두꺼운 개소의 두께로 하였다.

[0067] 실란 커플링제층의 두께는, 상기 무기 기판의 표면 거칠기(P-V)와의 관계가 상기 범위 내인 것이 바람직하지만, 구체적으로는, 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.15 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.2 μm 이상이다. 또한, 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 μm 이하이다.

[0068] <무기 기판>

[0069] 상기 무기 기판으로는, 3d 금속 원소(3d 전이 원소)를 포함하는 것이 바람직하다. 3d 금속 원소의 구체예로는, 스칸듐(Sc), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)를 들 수 있고, 이들 금속을 단독으로 이용한 단일 원소 염속이어도 좋고, 2종 이상을 혼합한 합금이어도 좋다. 상기 금속으로 이루어진 기판으로서 이용할 수 있는 판형, 금속박형인 것이 바람직하다. 구체적으로는, SUS, 구리, 놋쇠, 철, 니켈, 인코넬, SK강, 니켈 도금 철, 니켈 도금 구리 또는 모넬인 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는, SUS, 구리, 놋쇠, 철 및 니켈로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속박인 것이 바람직하다.

[0070] 상기 3d 금속 원소 외에, 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 백금(Pt) 또는 금(Au)을 함유한 합금이어도 상관없다. 3d 금속 원소 이외의 금속 원소를 함유하는 경우, 상기 3d 원소 금속이 50 질량% 이상 함유하고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 99 질량% 이상이다.

[0071] 본 발명의 적층체는, 표면 거칠기가 큰 무기 기판을 이용한 경우에도 장기 내열성이 우수하다. 그 때문에, 무기 기판의 표면 거칠기(P-V값)는 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 μm 초과이며, 더욱 바람직하게는 0.15 μm 이상이며, 보다 더 바람직하게는 0.2 μm 이상이며, 특히 바람직하게는 0.25 μm 이상이다. 또한, 상한은 20 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 19 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 18 μm 이하이다.

[0072] 무기 기판의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 0.001 mm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 mm 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.1 mm 이상이다. 또한, 2 mm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 mm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5 mm 이하이다. 상기 범위 내로 함으로써, 후술하는 프로브 가드 등의 용도로 사

용하기 쉬워진다.

[0073] <적층체>

[0074] 본 발명의 적층체는, 상기 내열 고분자 필름과 상기 실란 커플링제층과 상기 무기 기관이, 이 순으로 적층된 적층체이다. 상기 적층체는, 무기 기관으로부터 내열 고분자 필름을 90° 박리할(이하, 90° 박리법이라고도 한다.) 때의 접착 강도 F0이 1.0 N/cm 이상 20 N/cm 이하이고, 또한 상기 적층체를 질소 분위기 하, 350℃에서 500시간 가열 후의 무기 기관과 내열 고분자 필름의 90° 박리법(이하, 장기 내열성 시험이라고도 한다.)에서의 접착 강도 F1이, 상기 F0보다 큰 것이다. 여기서, F0이란 내열 고분자 필름에 무기 기관을 접합한 후, 200℃에서 1시간 가열한 적층체의 내열 고분자와 무기 기관의 박리 강도이다.

[0075] 접착 강도 F0은 1.0 N/cm 이상인 것이 필요하다. 디바이스 제작(실장 공정)시의 고분자 필름의 박리나 위치 어긋남 등의 사고를 방지하기 쉬워진다는 점에서, 보다 바람직하게는 1.2 N/cm 이상이며, 더욱 바람직하게는 1.5 N/cm 이상이며, 특히 바람직하게는 2.0 N/cm 이상이다. 또한, 접착 강도 F0의 상한은 특별히 규정되지 않지만, 박리시의 내열 고분자 필름에 대한 손상의 점에서, 20 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 15 N/cm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 N/cm 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 5 N/cm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0076] 접착 강도 F1이 상기 F0보다 큰 것이 필요하다. 장기 내열성 시험 후에도 적층체의 접착 강도를 유지하여, 디바이스의 제작이 용이해지는 것, 및 장기간 사용하였을 때에 박리나 부풀음 등의 트러블을 방지하기 쉬워진다는 점에서, 접착 강도의 상승률($F1/F0 \times 100 - 100(\%)$)은 1% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10% 이상이며, 보다 더 바람직하게는 50% 이상이며, 특히 바람직하게는 100% 이상이다. 또한, 500% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 400% 이하이며, 더욱 바람직하게는 300% 이하이며, 특히 바람직하게는 200% 이하이다.

[0077] 접착 강도 F1은 상기 접착 강도의 상승률을 충족시키는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 1.0 N/cm 초과인 것이 바람직하다. 디바이스 제작시의 고분자 필름의 박리 사고를 방지하기 쉬워진다는 점에서, 보다 바람직하게는 2 N/cm 이상이며, 더욱 바람직하게는 3 N/cm 이상이며, 특히 바람직하게는 4 N/cm 이상이다. 또한, 접착 강도 F1의 상한은 특별히 규정되지 않지만, 박리시의 내열 고분자 필름에 대한 손상의 점에서, 30 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 20 N/cm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 N/cm 이하인 것이 보다 더 바람직하고, 10 N/cm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0078] 즉, 본 발명에서는 장기 내열 시험 전후의 접착 강도를 상기 범위 내로 함으로써, 가공 공정으로부터 실사용 중에서의 박리 사고를 방지하는 것이 가능해진다. 상기 접착 강도를 달성하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 상기 접착층과 상기 무기 기관의 표면 거칠기(P-V)의 비율을 소정 범위 내로 하는 것이나, 상기 접착층을 소정 두께의 범위 내로 하는 것, 또한, 무기 기관에 도포한 실란 커플링제의 자기 축합을 억제하는 것들을 들 수 있다.

[0079] 본 발명에 있어서, 상기 적층체로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리한 후의 무기 기관 표면에 있어서, 무기 기관과 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적이 박리면 전체의 20% 이하인 것이 필요하다. 본 발명의 적층체는, 내열 고분자 필름과 실란 커플링제층과 무기 기관이 이 순으로 적층되어 있기 때문에, 적층체를 박리한 경우, (1) 무기 기관과 실란 커플링제층 사이에서의 박리, (2) 실란 커플링제층의 응집 파괴, (3) 실란 커플링제층과 내열 고분자 필름 사이에서의 박리, (4) 내열 고분자 필름 내에서의 응집 파괴의 4 패턴의 박리 모드가 상정된다. 이 중 본 발명에서는, 상기 (1) 무기 기관과 실란 커플링제층 사이에서의 박리한 부분의 면적이, 박리면 전체의 20% 이하인 것이 필요하다. 실란 커플링제층이 무기 기관과 내열 고분자 필름 사이에 균일하게 형성되고, 적층체의 각 층의 밀착성이 균일해져, 밀착성이 강한 부분과 약한 부분의 편차가 적어진다는 점에서, 바람직하게는 15% 이하이다. 무기 기관 상에 실란 커플링제의 층이 균일하게 형성되지 않은 경우, 상기 적층체로부터 상기 내열 고분자 필름을 90° 박리한 후의 무기 기관 표면에는 해도(海島) 구조가 보이고, 무기 기관과 실란 커플링제의 계면에서 박리한 부분의 면적은 박리면 전체의 20% 초과가 되는 경우가 있다. 한편, 실란 커플링제층이 균일하게 형성되고, 또한 충분히 접착면이 평활한 경우에는, 해도 구조가 보이지 않고, 무기 기관과 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적은 박리면 전체의 20% 이하가 된다. 무기 기관과 실란 커플링제의 계면에서 박리한 부분의 면적이 20% 이하이면, 박리 강도나 무기 기관과 내열 고분자 필름의 밀착에 편차가 없어, 적층 직후나 적층체를 고온 가열하였을 때의 기포가 없는 들뜸의 발생을 억제할 수 있다. 무기 기관과 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적은 작을수록 바람직하기 때문에, 0%인 것이 바람직하지만, 공업적으로는 1% 이상이어도 좋고, 2% 이상이라도 지장없다.

[0080]

본 발명에 있어서 상기 적층체의 제조에는, (1) 무기 기관의 적어도 한쪽의 면에 실란 커플링제를 도포하는 공정, (2) 상기 무기 기관의 실란 커플링제 도포면과 내열 고분자 필름을 중첩하는 공정, (3) 상기 무기 기관과 내열 고분자 필름을 가압하는 공정을 적어도 갖는다. 상기 (1)의 공정과 동일한 도포 방법으로, 상기 실란 커플링제를 KBr(브롬화칼륨)판에 도포하여 도포판을 제작하고, 상기 도포판을 현미 적외 분광법(투과법)으로 측정하여 얻어지는 스펙트럼에 있어서, 여러가지 작용기(작용기 전반)에 유래하는 피크의 면적은 15 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 10 이하이다. 또한, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 1 이상이어도 좋고, 2 이상이라도 지장없다. 본 발명에서는, 무기 기관에 도포한 실란 커플링제를 현미 적외 분광법으로 직접적으로 측정할 수 없기 때문에, KBr판을 무기 기관이라고 가정하여, KBr 도포판을 현미 적외 분광법으로 측정하고 있다. 구체적으로는, 현미 적외 분광법 측정에 의해 얻어진 스펙트럼에 대하여 소정의 가공을 행하고, 여러가지 작용기(작용기 전반)에 대응하는 3400 cm^{-1} 와 2400 cm^{-1} 를 베이스 포인트로 한 파수 범위 $3400\text{ cm}^{-1}\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 의 면적(도 6의 (a) 참조)으로부터, 탄화수소에 대응하는 3000 cm^{-1} 와 2770 cm^{-1} 를 베이스 포인트로 한 파수 범위 $3000\text{ cm}^{-1}\sim 2770\text{ cm}^{-1}$ 의 면적(도 6의 (b) 참조)을 뺀 값을 작용기에 유래하는 피크 면적으로서 산출한다. 보다 상세하게는, 피크 면적은 실시예에 기재된 방법으로 산출하였다. 상기 KBr 도포판을 이용하여 현미 적외 분광법으로 측정하여 얻어지는 스펙트럼에 있어서, 작용기에 유래하는 피크의 면적이 15 이하이면, 실란 커플링제의 작용기가 적기 때문에, 무기 기관 상의 실란 커플링제가 자기 축합을 일으키기 어렵고, 내열 고분자 필름과 균일하게 반응하기 쉽다. 예컨대, 내열 고분자 필름이 폴리이미드 필름인 경우, 폴리이미드의 카르보닐기가 실란 커플링제의 알콕시기와 균일하게 반응하기 쉬워진다. KBr 도포판을 현미 적외 분광법으로 측정하여 얻어지는 스펙트럼에 있어서, 작용기에 유래하는 피크의 면적을 15 이하로 하는 방법으로서, 실란 커플링제 도포시에 메톡시기의 실라놀기화를 촉진하는 수법을 들 수 있다. 구체적으로는, 가열이나 초음파 조사에 의해 미소한 실란 커플링제의 액적을 발생시켜, KBr(무기 기관)에 분사함으로써 달성이 가능하다. 원액, 혹은 물이나 알코올 등의 용제를 이용하여 실란 커플링제를 무기 기관에 도포 후, 무기 기관을 수분에 노출시키는 것에 의해서도 실라놀기화의 촉진은 가능하지만, 미소 액적화를 행함으로써 실란 커플링제의 표면적이 증가하여, 효율적으로 실라놀기화한 상태를 만들어낼 수 있다. 또한, 실란 커플링제의 가열 온도나 도포 시간을 제어함으로써 무기 기관에 대량의 실란 커플링제를 도포할 수 있다. 실란 커플링제 도포량을 많게 함으로써 일단 미소 액적화하여, 실라놀기화된 실란 커플링제가 무기 기관 상에서 액체 상태가 된다. 액체 상태가 된 실란 커플링제에 의해 무기 기관 표면의 요철이 커버되기 때문에, 무기 기관 표면이 평활화하고, 무기 기관과 내열 고분자 필름을 편차없이 균일하게 접합할 수 있다.

[0081]

본 발명의 적층체는, 예컨대, 이하의 순서로 제작할 수 있다. 미리 무기 기관의 적어도 한쪽의 면을 실란 커플링제 처리하고, 실란 커플링제 처리된 면과, 고분자 필름을 중첩하고, 양자를 가압에 의해 적층하여 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 미리 고분자 필름의 적어도 한쪽의 면을 실란 커플링제 처리하고, 실란 커플링제 처리된 면과, 무기 기관을 중첩하고, 양자를 가압에 의해 적층하더라도 적층체를 얻을 수 있다. 실란 커플링제 처리 방법으로는, 실란 커플링제를 기화(미소 액적화)시켜 기체의 실란 커플링제를 도포하는 방법(기상 도포법), 또는 실란 커플링제를 원액 그대로, 혹은 용매에 용해시켜 도포하는 스핀 코트법이나 핸드 코트법을 들 수 있다. 또한, 기체의 실란 커플링제와 함께 수증기를 무기 기관에 분사하거나, 실란 커플링제 처리된 무기 기관에 수증기를 분사해도 좋다. 실란 커플링제를 기화시키는 경우, 초음파 조사나 가열이 유효하며, 초음파의 출력이나 가열 온도를 높게 함으로써 대량의 실란 커플링제를 기화시킬 수 있다. 구체적으로는, 비점이 200°C 이상인 실란 커플링제를 이용하는 경우라면 가열 온도는 50°C 이상인 것이 바람직하다. 또한, 기화시킨 실란 커플링제를 이용하는 경우, 실란 커플링제의 분사구로부터 무기 기관까지는 가까운 편이 바람직하고, 예컨대 용기에 실란 커플링제를 넣어 가열하고, 무기 기관을 용기 상부에 고정하는 것이 바람직하다. 이것은 실란 커플링제가 기화하고 나서 무기 기관에 도달할 때까지 자기 축합하여 버리는 것을 억제하면서 실란 커플링제를 대량으로 분사하기 위해서이며, 분사 노즐을 이용하는 경우에도 분사구로부터 무기 기관까지의 거리는 짧은 편이 좋고, 바람직하게는 20 cm 이하이다. 또한, 가압 방법으로는, 대기 중에서의 통상의 프레스 혹은 라미네이트, 또는 진공 중에서의 프레스 혹은 라미네이트를 들 수 있다. 전체면의 안정적인 접착 강도를 얻기 위해서는, 큰 사이즈의 적층체(예컨대, 200 mm 초과)에서는 대기 중에서의 라미네이트가 바람직하다. 이에 비해 200 mm 이하 정도의 작은 사이즈의 적층체라면 진공 중에서의 프레스가 바람직하다. 진공도는 통상의 오일 회전 펌프에 의한 진공으로 충분하며, 10 Torr 이하 정도이면 충분하다. 바람직한 압력으로는, 1 MPa 내지 20 MPa이며, 보다 바람직하게는 3 MPa 내지 10 MPa이다. 압력이 높으면, 기체를 파손할 우려가 있고, 압력이 낮으면, 접착이 충분하지 않은 부분이 나오는 경우가 있다. 바람직한 온도로는 90°C 내지 300°C , 보다 바람직하게는 100°C 내지 250°C 이며, 온도가 지나치게 높으면 고분자 필름에 손상을 주고, 온도가 낮으면 접착력이 약해지는 경우가 있다.

- [0082] 상기 적층체의 형상은, 장방형, 정방형 또는 원형을 들 수 있고, 장방형이 바람직하다. 상기 적층체의 면적은 0.01 평방미터 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 평방미터 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.7 평방미터 이상이며, 특히 바람직하게는 1 평방미터 이상이다. 또한, 제작이 용이하다는 점에서 5 평방미터 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 평방미터 이하이다. 적층체의 형상이 장방형인 경우, 1 변의 길이는, 50 mm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 mm 이상이다. 또한 상한은 특별히 한정되지 않지만, 1000 mm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 900 mm 이하이다.
- [0083] 본 발명의 적층체는, 프로브 가드, 플랫 케이블, 발열체(절연형 히터), 전기 전자 기관 또는 태양 전지(태양 전지용 백시트)의 구성 성분에 사용할 수 있다. 본 발명의 적층체를 상기 용도에 이용함으로써, 가공 조건 완화(프로세스 윈도우의 확대)나, 내용연수의 상승이 실현 가능해진다.
- [0084] **실시예**
- [0085] <폴리아미드산 용액 A의 조제>
- [0086] 질소 도입관, 온도계, 교반막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸(DAMBO) 223 질량부와, N,N-디메틸아세트아미드 4416 질량부를 가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 217 질량부와 함께, 황제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어진 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노텍스(등록상표) DMAC-ST30」)를 실리카(황제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고휘분 총량으로 0.12 질량%가 되도록 가하고, 25℃의 반응 온도에서 24시간 교반하여, 갈색이며 점조인 폴리아미드산 용액 A를 얻었다.
- [0087] <내열 고분자 필름 F1의 제작>
- [0088] 상기에서 얻어진 폴리아미드산 용액 A를, 슬릿 다이를 이용하여 폭 1050 mm의 장척 폴리에스테르 필름(도요보 가부시키키가이샤 제조 「A-4100」)의 평활면(무활제면) 상에, 최종 막두께(이미드화 후의 막두께)가 15 μm 가 되도록 도포하고, 105℃에서 20분간 건조시킨 후, 폴리에스테르 필름으로부터 박리하여, 폭 920 mm의 자기 지지성의 폴리아미드산 필름을 얻었다.
- [0089] 상기에서 얻어진 폴리아미드산 필름의 양끝을 핀텐터에 의해 파지하고, 1단계 150℃×5분, 2단계 220℃×5분, 3단계 550℃×10분간 열처리하여 이미드화시키고, 양끝의 핀 파지 부분을 슬릿으로 떨어뜨려, 폭 850 mm의 장척 내열 고분자 필름(F1)(1000 mm 폭)을 얻었다.
- [0090] <내열 고분자 필름 F1의 진공 플라즈마 처리(내열 고분자 필름 F2의 제작)>
- [0091] 하기 조건으로 내열 고분자 필름 F1에 진공 플라즈마 처리를 행하였다. 진공 플라즈마 처리는 장척 필름 처리용의 장치를 이용하여, 진공 챔버 내를 1×10^{-3} Pa 이하가 될 때까지 진공 배기하고, 진공 챔버 내에 아르곤 가스를 도입하여, 방전 전력 100 W, 주파수 15 kHz의 조건으로 20초간, 아르곤 가스의 플라즈마 처리를 행하여, 내열 고분자 필름 F2를 얻었다.
- [0092] <내열 고분자 필름 F3, F4의 준비>
- [0093] 내열 고분자 필름 F3, F4는 시판하는 폴리이미드 필름에 내열 고분자 필름 F2와 동일하게 플라즈마 처리를 함으로써 제작하였다.
- [0094] F3: 유피렉스(등록상표) 25S(우베 코산 가부시키키가이샤 제조 폴리이미드 필름, 두께 25 μm)
- [0095] F4: 캡톤(등록상표) 100H(도레이·듀퐁 가부시키키가이샤 제조 폴리이미드 필름, 두께 25 μm)
- [0096] <무기 기관>
- [0097] 무기 기관으로서 이하의 금속 기재를 이용하였다. 금속 기재는 SUS304(케니스 가부시키키가이샤 제조), 동판(케니스 가부시키키가이샤 제조), 압연 동박(미쓰이 스미토모 긴조쿠 코산 신도 가부시키키가이샤 제조), SK강(케니스 가부시키키가이샤 제조), 니켈 도금 철(케니스 가부시키키가이샤 제조), 니켈 도금 구리(케니스 가부시키키가이샤 제조), 알루미늄판(케니스 가부시키키가이샤 제조), 인코넬박(애즈윈 가부시키키가이샤 제조), 철판(애즈윈 가부시키키가이샤 제조), 놋쇠판(애즈윈 가부시키키가이샤 제조), 모델판(애즈윈 가부시키키가이샤 제조)을 이용하였다. 이하, 단순히 기재 또는 기관이라고도 한다.
- [0098] <무기 기관의 세정>

- [0099] 무기 기관에는 실란 커플링제층을 형성하는 면에 대하여, 아세톤에 의한 탈지, 순수 중에서의 초음파 세정, 3분간의 UV/오존 조사를 순차적으로 행하였다.
- [0100] <기재에 대한 실란 커플링제층 형성>
- [0101] 기재로서 상기 기관을 이용하여 이하의 수법으로 실란 커플링제층(접착층)을 형성하였다.
- [0102] <도포예 SC1>
- [0103] 배기 덕트(18), 기관 냉각 스테이지(20) 및 실란 커플링제 분사 분사 노즐(15)을 구비한 챔버(16)에, 실란 커플링제 KBM-903(신에츠 실리콘, 3-아미노프로필트리메톡시실란) 100 질량부를 채운 흡인병(19)을 실리콘 튜브를 통해 접속한 후, 흡인병(19)을, 45℃로 가온한 초음파 처리조(50) 중에 정치하였다. 흡인병(19)의 상측으로부터는 계장 에어를 도입할 수 있는 상태로 하여 밀폐함으로써, 챔버(16) 내에 실란 커플링제의 증기를 도입할 수 있는 상태로 하였다(도 1). 무기 기관(17)을, UV 조사면을 위로 하여 수평으로 기관 냉각 스테이지(20) 상에 놓고, 챔버(16)를 폐쇄하였다. 무기 기관(17)과 실란 커플링제 분사 노즐 분사 노즐(15)의 거리는 10 mm로 하였다. 이어서 계장 에어를 20 L/min로 도입하고, 무기 기관(17)을 3분간 실란 커플링제 증기에 노출시켜, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다.
- [0104] <도포예 SC2>
- [0105] 배기 덕트(18), 기관 냉각 스테이지(20) 및 실란 커플링제 분사 노즐(15)을 구비한 챔버(16)에, 실란 커플링제 KBM-903(신에츠 실리콘, 3-아미노프로필트리메톡시실란) 100 질량부를 채운 흡인병(19)을 실리콘 튜브를 통해 접속한 후, 흡인병(19)을, 60℃로 가온한 워터 바스(24) 중에 정치하였다. 흡인병(19)의 상측으로부터는 계장 에어를 도입할 수 있는 상태로 하여 밀폐함으로써, 챔버(16) 내에 실란 커플링제의 증기를 도입할 수 있는 상태로 하였다(도 2). 무기 기관(17)을, UV 조사면을 위로 하여 수평으로 기관 냉각 스테이지(20) 상에 놓고, 챔버(16)를 폐쇄하였다. 무기 기관과 실란 커플링제 분사 노즐(29)의 거리는 5 mm로 하였다. 이어서 계장 에어를 20 L/min로 도입하고, 무기 기관(17)을 3분간 실란 커플링제 증기에 노출시켜, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다.
- [0106] <도포예 SC3>
- [0107] 도 3과 같이 금속 배트(32)에 실란 커플링제 KBM-903(신에츠 실리콘, 3-아미노프로필트리메톡시실란) 100 질량부를 채우고, 히터(25)를 이용하여 60℃로 가열하였다. 발생한 실란 커플링제 증기에 무기 기관(17)을 5분간 노출시켜, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다.
- [0108] <도포예 SC4>
- [0109] 배기 덕트(18)와 기관 냉각 스테이지(20)를 구비한 챔버(16)에, 실란 커플링제 KBM-903(신에츠 실리콘, 3-아미노프로필트리메톡시실란) 100 질량부를 채운 흡인병(19)을 실리콘 튜브를 통해 접속한 후, 흡인병(19)을, 50℃로 가온한 워터 바스(24) 중에 정치하였다. 흡인병(19)의 상측으로부터는 계장 에어를 도입할 수 있는 상태로 하여 밀폐함으로써, 챔버(16) 내에 실란 커플링제의 증기를 도입할 수 있는 상태로 하였다(도 4). 무기 기관(17)을, UV 조사면을 위로 하여 수평으로 기관 냉각 스테이지(20) 상에 놓고, 챔버를 폐쇄하였다. 기관 온도는 17℃, 무기 기관과 실란 커플링제 분사 노즐의 거리는 5 mm로 하였다. 이어서, 계장 에어를 20 L/min로 도입하고, 무기 기관(17)을 3분간 실란 커플링제 증기에 노출시켰다. 이어서 수증기를 수증기 도입구(42)로부터 2분간 챔버 내에 도입하여, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다. 수증기는 순수 100 질량부를 채운 흡인병(도시하지 않음)을 실리콘 튜브를 통해 수증기 도입구에 접속하고, 미리 흡인병을 60℃로 가온한 워터 바스에서 데워 두고, 실란 커플링제의 도포가 끝나는 동시에 흡인병의 상측으로부터 계장 에어를 흘림으로써 도입하였다.
- [0110] 순수는 ISO3696-1987에서 정해진 기준에 있어서 GRADE1 동등 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 GRADE3이다. 본 발명에 이용한 순수는 GRADE1인 것이다.
- [0111] <도포예 SC5>
- [0112] KBM-903 대신에 KBE-903(신에츠 실리콘, 3-아미노프로필트리메톡시실란)을 이용한 것 외에는 SC1과 동일하게 처리하였다.
- [0113] <도포예 SC6>
- [0114] KBM-903 대신에 KBM-603(신에츠 실리콘, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란)을 이용한 것 외에는 SC1과 동일하게 처리하였다.

- [0115] <도포예 SC7>
- [0116] 배기 덕트(18) 및 기관 냉각 스테이지(20)를 구비한 챔버(16)에, 실란 커플링제 KBM-903(신에츠 실리콘, 3-아미노프로필트리메톡시실란) 100 질량부를 채운 흡인병(19)을 실리콘 튜브를 통해 접속한 후, 흡인병(19)을, 40℃로 가온한 워터バス(24) 중에 정치하였다. 흡인병(19)의 상측으로부터는 계장 에어를 도입할 수 있는 상태로 하여 밀폐함으로써, 챔버(16) 내에 실란 커플링제의 증기를 도입할 수 있는 상태로 하였다(도 5). 무기 기관(17)을, UV 조사면을 위로 하여 수평으로 기관 냉각 스테이지(20) 상에 놓고, 챔버(16)를 폐쇄하였다. 스테이지(20)의 설정 온도는 17℃로 하였다. 이어서 계장 에어를 20 L/min로 도입하고, 무기 기관(17)을 3분간 실란 커플링제 증기에 노출시킴으로써, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다.
- [0117] <도포예 SC8>
- [0118] 무기 기관을 스핀 코터(재팬 크리에이트사 제조, MSC-500S)에 설치하여, 회전수를 2000 rpm까지 높여 10초간 회전시키고, 실란 커플링제(KBM-903) 원액을 도포하여, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다.
- [0119] <도포예 SC9>
- [0120] 실란 커플링제(KBM-903)를 1 질량% 포함하도록 이소프로판올로 희석한 실란 커플링제 희석액을 조제하였다. 무기 기관을 스핀 코터(재팬 크리에이트사 제조, MSC-500S)에 설치하여, 회전수를 2000 rpm까지 높여 10초간 회전시키고, 실란 커플링제 희석액을 도포하였다. 다음으로, 110℃로 가열한 핫플레이트에, 실란 커플링제가 도포된 기관을 실란 커플링제 도포면이 위가 되도록 얹고, 약 1분간 가열하여, 실란 커플링제 도포 기관을 얻었다.
- [0121] <적층체의 제작: 라미네이트>
- [0122] 무기 기관의 실란 커플링제 도포면과 내열 고분자 필름을 중첩하여 가압함으로써 접합을 행하였다. 접합에는, 라미네이터(MCK사 제조 MRK-1000)를 이용하고, 접합 조건은, 에어원 압력: 0.7 MPa, 온도: 22℃, 습도: 55%RH, 라미네이트 속도: 50 mm/초로 하였다. 얻어진 무기 기관/실란 커플링제/내열 고분자 필름 적층체를 대기 하에 200℃ 1시간 가열함으로써 무기 기관, 실란 커플링제층, 내열 고분자 필름을 이 순으로 갖는 적층체를 얻었다. 그 후, 90° 박리 시험(F0)을 행하였다. 또한, 별도로 준비한 상기 가열 처리(200℃ 1시간) 후의 적층체를 350℃ 500시간 질소 분위기 하에 열처리를 행하여, 90° 박리 시험(F1)을 행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타냈다.
- [0123] <90° 박리 시험(90° 박리법)>
- [0124] 니혼 케이소쿠 시스템 제조 JSV-H1000을 이용하여, 90° 박리 시험을 행하였다. 기재에 대하여 고분자 필름을 90°의 각도로 박리하고, 시험(박리) 속도는 100 mm/분으로 하였다. 측정 시료의 사이즈는 폭 10 mm, 길이 50 mm 이상으로 하였다. 측정은 대기 분위기, 실온(25℃)에서 행하였다. 5회 측정을 행하여, 측정 결과로서는 5회의 박리 강도의 평균값을 이용하였다.
- [0125] <장기 내열성 시험>
- [0126] 질소 분위기 하에 시료(적층체)를 350℃로 가열한 상태로 500시간 보관하였다. 가열 처리에는 코요 서모 시스템 가부시키가이샤 제조 고온 이너트 가스 오븐 INH-9N1을 이용하였다.
- [0127] <장기 내열성 시험 후의 외관>
- [0128] 장기 내열 시험 후의 적층체를 육안으로 관찰하여, 무기 기관과 내열 고분자 필름의 사이에 있는, 핵이 되는 이물이 없는 직경 1 mm 이상의 기포를 계수하였다. 핵이 되는 이물이 있는 기포는 무기 기관과 내열 고분자 필름 접합시에 사이에 낀 이물에 의한 것이기 때문에, 실란 커플링제와의 반응의 균일성에는 관계가 없어, 평가 대상으로부터 제외하였다. 이물의 유무는 루페와 기엔스 제조의 현미경 VH-Z100R을 이용하여 확인하였다. 핵이 되는 이물이 없는 직경 1 mm 이상의 기포가 4개/m² 이하인 경우를 0, 5개/m² 이상인 경우를 ×로서 평가하였다.
- [0129] <실란 커플링제층의 두께 평가>
- [0130] 집적 이온 빔 장치(FIB)를 이용하여, 적층체 단면의 박막 시료를 제작하고, 니혼덴시 가부시키가이샤 제조 투과전자 현미경(TEM)에 의한 5000배의 관찰로부터 실란 커플링제층 두께를 구하였다. 적층체 10 cm 길이에 대하여 3점의 측정을 행하여, 그 평균값을 이용하였다. 1시야 내에서 기재의 요철에 의해 실란 커플링제층의 두께에 편차가 있는 경우는, 가장 얇은 개소를 실란 커플링제층 두께로 하였다.
- [0131] <기재 표면 거칠기의 평가>

- [0132] 레이저테크 제조 현미경(제품명: OPTELICS HYBRID)을 이용하여, 기재의 표면 거칠기(P-V값)를 측정하였다. 관찰 배율은 50배, 이물이나 명확한 결점을 피한 400 μm 길이의 단면 프로파일로부터 기재의 P-V값을 측정하였다. 평가는 시료 1점에 대해, 1개의 관찰 영역에서 행하였다.
- [0133] <박리면의 관찰>
- [0134] 적층체로부터 내열 고분자 필름을 90° 박리하고, 무기 기판측을 레이저테크 제조 현미경(제품명: OPTELICS HYBRID)을 이용하여 5배로 관찰하여, 해도 구조의 유무를 확인하였다. 무기 기판측 및 내열 고분자 필름측을 ESCA로 분석하여, 박리면이 무기 기판과 실란 커플링제의 계면인지 아닌지를 평가하였다. 장치에는 K-Alpha⁺(Thermo Fisher Scientific사 제조)를 이용하였다. 측정 조건은 이하와 같다. 한편, 해석시에, 백그라운드의 제거는 shirley법으로 행하였다. 또한, 표면 조성비는 3개소 이상의 측정 결과의 평균값으로 하였다. 무기 기판측에 해도 구조가 보이는 경우는, 각각 해부(海部)와 도부(島部)에 대해 3개소 이상의 측정을 실시하였다.
- [0135] · 측정 조건
- [0136] 여기 X선 : 모노크롬화 Al K α 선
- [0137] X선 출력 : 12 kV, 6 mA
- [0138] 광전자 탈출 각도 : 90°
- [0139] 스폿 사이즈 : 400 $\mu\text{m}\phi$
- [0140] 패스 에너지 : 50 eV
- [0141] 스텝 : 0.1 eV
- [0142] 박리면(무기 기판)을 레이저테크 제조 현미경(제품명: OPTELICS HYBRID)을 이용하여 5배로 관찰한 화상을 이용하여, 무기 기판과 실란 커플링제의 계면에서 박리한 면적을 구하였다. 관찰 조건은 스캔 분해능 0.33 μm , CCD 모드: 컬러, 노광 시간: 표준, 광원 광량 20%로 하였다. 해도에의 어느 것이 무기 기판과 실란 커플링제의 계면에서의 박리에 의한 것인지는 ESCA의 측정 결과를 이용하여 판단하고, 무기 기판의 원소%가 4% 이상인 장소를 무기 기판과 실란 커플링제 계면에서 박리하였다고 판단하였다. 얻어진 화상을 ImageJ를 이용하여 8 bit 모노크롬 형식으로 변환하고, Minimum display: 127, Max display value: 128, Threshold 44, 124로 하여, 도부와 해부의 면적을 구하였다.
- [0143] <실란 커플링제 도포면의 현미 적외 분광법 측정>
- [0144] SC1~SC9의 방법으로 KBr판에 실란 커플링제를 도포하고, 현미 적외 분광법 측정(투과법)을 실시하였다. 실란 커플링제 도포 기판은 도포 직후에 알루미늄백에 넣고, 측정 직전까지는 질소 가스를 퍼지한 상태로 보관하였다. 또한, 스핀 코터를 이용하는 경우는 10 cm $\times$ 10 cm의 유리에 KBr판을 가고정하여 도포를 실시하였다. 횡축은 파수(cm^{-1}), 종축은 흡광도(a.u.)로 하였다. 현미 적외 분광법 측정으로 얻어진 스펙트럼(이하, 생데이터라고도 한다.)에 대해, 하기 가공 처리를 행하였다. 1030 cm^{-1} 부근의 실란 커플링제(Si-O-Si)에 기인하는 피크(최대값)의 높이를 0.055(a.u.)에 맞추고, 840 cm^{-1} 부근의 곡(최소값)의 높이를 0.012(a.u.)에 맞췄다(이하, 가공 데이터라고도 한다.). 하기 장치라면, 생데이터의 스펙트럼을 용이하게 가공 데이터로 할 수 있다. 우선, 얻어진 생데이터의 스펙트럼을 1070 cm^{-1} ~800 cm^{-1} 의 범위에서 폴스케일 표시로 하고, 이어서, 상기 최대값의 흡광도를 0.055(a.u.), 최소값의 흡광도를 0.012(a.u.)에 맞춰, 가공 데이터를 얻었다. 얻어진 가공 데이터에 대해, 해석 소프트웨어를 이용하여 여러가지 작용기(작용기 전반)에 대응하는 3400 cm^{-1} 와 2400 cm^{-1} 를 베이스 포인트로 한 파수 범위 3400 cm^{-1} ~2400 cm^{-1} 의 면적으로부터, 탄화수소에 대응하는 3000 cm^{-1} 와 2770 cm^{-1} 를 베이스 포인트로 한 파수 범위 3000 cm^{-1} ~2770 cm^{-1} 의 면적을 뺀 값을 작용기에 유래하는 피크 면적으로서 산출하였다.
- [0145] 측정 및 스펙트럼의 가공 처리, 해석은, 이하의 장치를 이용하였다.
- [0146] 현미 적외 분광법 측정(투과법)의 장치: Cary 670FTIR 애질런트·테크놀로지(주)
- [0147] 피크의 높이 조정: 현미 적외 분광법 측정(투과법)의 장치 부속의 Resolutions Pro

[0148] 해석 소프트웨어: Varian Resolutions Pro 4.0

[0149] <실시예 1>

[0150] 기재로서 상기 SUS304(기재 두께 0.5 mm)를 이용하여, SC1의 방법으로 실란 커플링제층을 형성하고, 내열 고분자 필름 F1을 이용하여 적층체의 제작에 1의 방법으로 적층체를 제작하였다. 평가 결과를 표 1에 나타냈다.

[0151] <실시예 2~17 및 비교예 1~4>

[0152] 실시예 2 내지 17 및 비교예 1 내지 4는 표 1~2에 기재된 조건으로 실시하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
내열 고분자 필름	F1	F1	F1	F1	F1	F2	F3	F4	F1	F1	F1
접착층의 제작 방법, 도포 방법	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC2	SC2	SC2
접착층(SCA량)	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903
무기 기판과 실란 커플링제층의 계면에서 박리한 부분의 면적(%)	7	8	9	10	9	5	8	9	0	3	2
실란 커플링제층 두께(nm)	410	380	410	350	380	370	380	380	310	350	330
기재	SUS	인코넬박	황	노쇠	8K강	SUS	SUS	SUS	SUS	구리	니켈 도금 구리
기재의 두께(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
무기 기판(점착면) P-V값(μm)	0.76	0.31	1.5	1.7	1.8	0.76	0.76	0.76	0.76	152	1.4
F0(N/cm ²)	2.4	2.8	2.9	2.7	2.9	3.1	3.5	4	3.4	2.4	2.8
F1(N/cm ²)	7	7	6	7	7	6.5	7.7	7	8	6	6
점착 강도의 상승률	191.7	150.0	106.9	159.3	141.4	109.7	120.0	75.0	135.3	150.0	114.3
적층기에 유래하는 피크의 면적	7.7	8.2	7.5	7.6	8	8.1	9.1	9.4	5.9	7.7	6.5
장시간 가열 후의 외관	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0153]

표 2

	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
내열 고분자 필름	F1	F1	F1	F1	F2	F2	F3	F4	F4	F4
접착층의 제작 방법, 도포 방법	SC2	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC7
접착층(SCA량)	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBE-903	KBM-603	KBM-903	KBM-903(불활)	KBM-903(PA)	KBM-903
무기 기판과 실란 커플링제층의 계면에서 박리된 부분의 면적(%)	3	1	15	11	7	8	61	77	34	18
실란 커플링제층 두께(nm)	460	330	250	230	350	350	32	48	68	20
기재	니켈 도금 철판	알루미늄 동박	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	구리	SUS	SUS
기재의 두께(mm)	0.5	0.06	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
무기 기판(접착면) P-V값(μm)	1.8	3.04	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	51.2	0.76	0.76
F0(N/cm)	2.2	2.8	2.4	2.1	2.3	2.2	1.5	0.3	1.5	0.1
F1(N/cm)	7	5	5	5	6	6.5	2.7	박리	2	박리
전착 강도의 상승률	218.2	78.6	108.3	138.1	160.9	195.5	80.0	—	33.3	—
작동기에 유래하는 피크의 면적	7.2	8.3	9.9	7.2	9.8	9.9	27	25	21	27
장시간 가열 후의 외관	○	○	○	○	○	○	×	×	×	박리

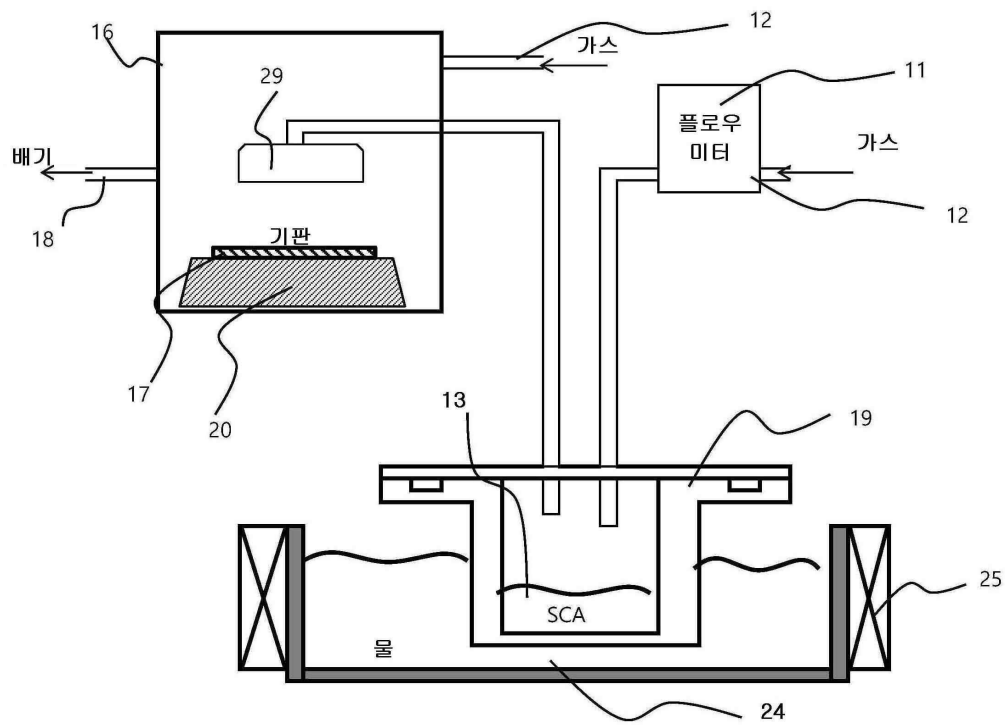
산업상 이용가능성

본 발명의 적층체를 이용하면, 프로브 카드, 플랫 케이블 등, 그 밖에도 히터(절연형), 전기 전자 기판, 태양 전지용 백시트 등의 가공 조건 완화(프로세스 윈도우의 확대), 내용연수의 상승이 실현 가능해진다. 또한, 롤형의 적층체라면, 수송, 보관이 간편하다.

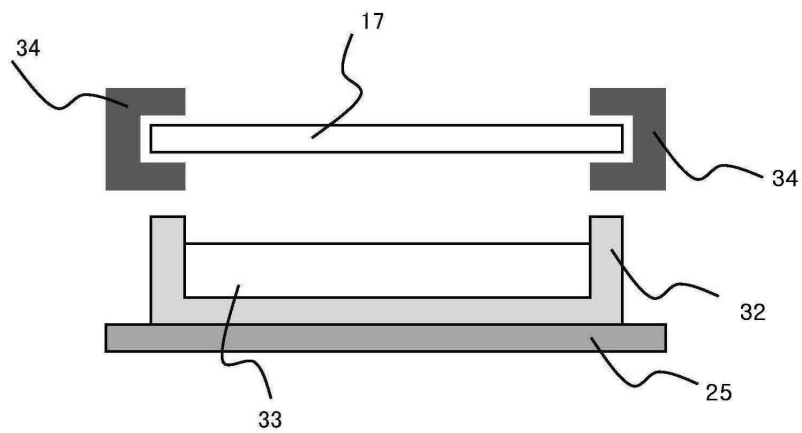
부호의 설명

- 11: 플로우미터
- 12: 가스 도입구
- 13: 약액 탱크(실란 커플링제 조)
- 15: 실란 커플링제 분사 노즐
- 16: 처리실(챔버)
- 17: 무기 기판

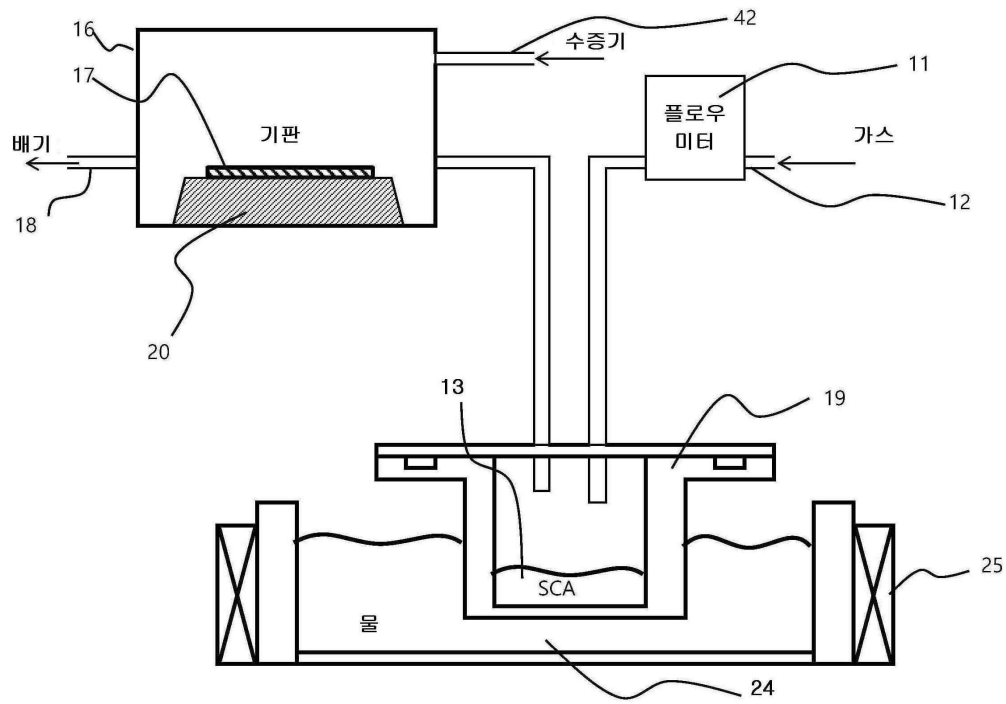
도면2



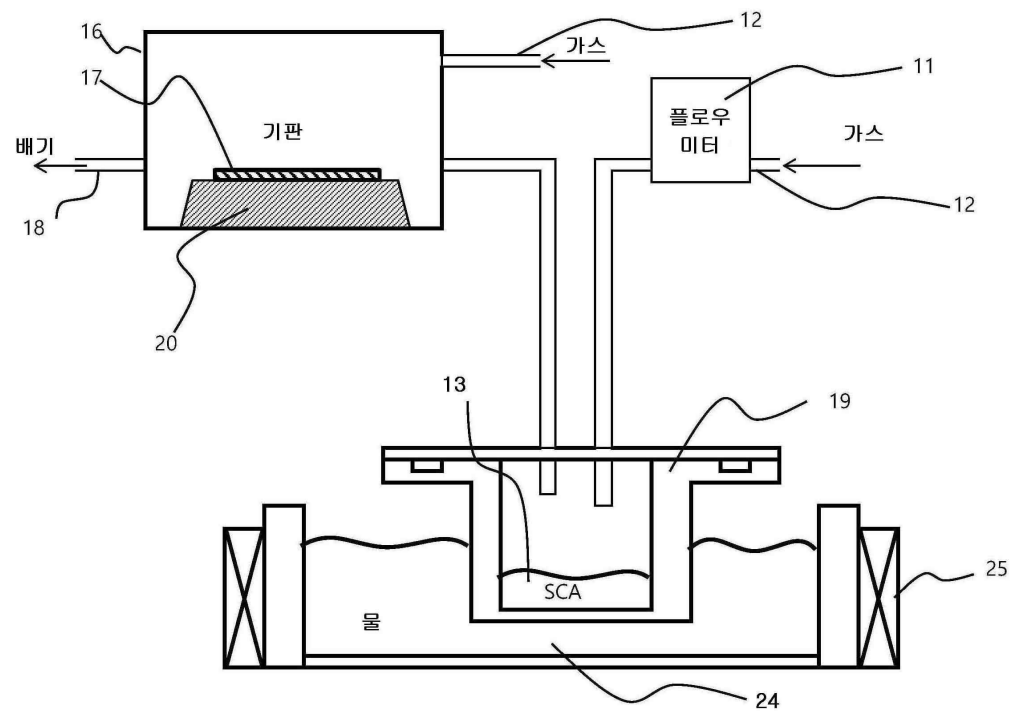
도면3



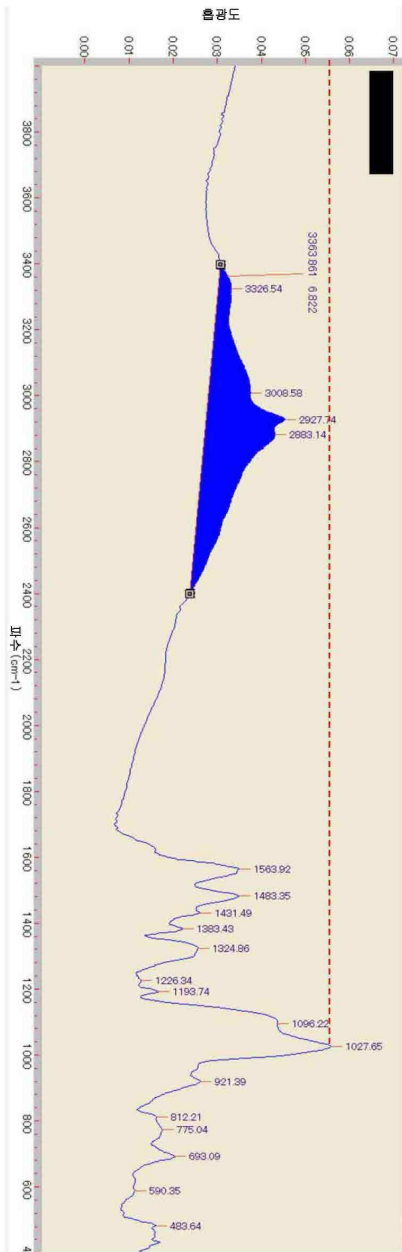
도면4



도면5



도면6a



도면6b

