202313914

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202313914 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111131826 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl.： *C09J183/04 (2006.01)* *C09J183/08 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *B32B7/12 (2006.01)*
H01L31/049 (2014.01) *H01B5/14 (2006.01)*
H05K1/03 (2006.01) *H05K3/38 (2006.01)*

(30)優先權：2021/09/02 日本 2021-143097

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：德田桂也 TOKUDA, KAYA (JP) ；奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP) ；松尾啟介 MATSUO, KEISUKE (JP)

(74)代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 49 頁

(54)名稱

積層體

(57)摘要

本案課題係在於提供一種即便在使用表面粗糙度大之無機基板的情形下，長期耐熱性也優異的積層體。

其解決手段係一種積層體，其特徵為，依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜，且滿足以下之(A)～(C)，

(A)前述積層體之 90°剝離法之剝離強度 F0 為 1.0N/cm 以上 20N/cm 以下；

(B)於從前述積層體將前述耐熱高分子薄膜予以 90°剝離之後的無機基板表面上，在前述無機基板與前述矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積為剝離面整體之 20%以下；

(C)在氮氣環境下、350℃將前述積層體予以加熱 500 小時之後的 90°剝離法之剝離強度 F1 大於前述 F0。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層體

【中文】

本案課題係在於提供一種即便在使用表面粗糙度大之無機基板的情形下，長期耐熱性也優異的積層體。

其解決手段係一種積層體，其特徵為，依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜，且滿足以下之(A)～(C)，

(A)前述積層體之90°剝離法之剝離強度F0為1.0N/cm以上20N/cm以下；

(B)於從前述積層體將前述耐熱高分子薄膜予以90°剝離之後的無機基板表面上，在前述無機基板與前述矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積為剝離面整體之20%以下；

(C)在氮氣環境下、350℃將前述積層體予以加熱500小時之後的90°剝離法之剝離強度F1大於前述F0。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層體

【技術領域】

【0001】本發明係關於積層體。更詳言之，係關於依序積層有耐熱高分子薄膜、接著層與無機基板之積層體。

【先前技術】

【0002】近年來，係以半導體元件、MEMS 元件、顯示器元件等之功能元件的輕量化、小型/薄型化、可撓化為目的，而熱烈地進行著在高分子薄膜上形成該等元件之技術開發。亦即，作為資訊通訊機器(播放機器、移動體無線、行動通訊機器等)、雷達和高速資訊處理裝置等之所謂的電子零件之基材的材料，習知已有使用具有耐熱性且可對應資訊通訊機器之信號帶域之高頻化(到達 GHz 帶)之陶瓷，但是因為陶瓷非屬可撓性，也難以薄型化，所以會有可應用的領域受到限定之缺點，最近是高分子薄膜可當作基板而使用。

【0003】作為在前述高分子薄膜上形成功能元件之積層體之製造方法，已知道有：(1)介隔接著劑或黏著劑而將金屬層積層於樹脂薄膜上的方法(專利文獻 1～3)；(2)於使金屬層搭載在樹脂薄膜上之後，進行加熱加壓而積層的方法(專利文獻 4)；(3)將樹脂薄膜形成用清漆塗布在高分子薄膜或金屬層上，在使乾燥後，與金屬層或高分子薄膜積層的方法；(4)將樹脂薄膜形成用之

樹脂粉末配置在金屬層，並予以壓縮成形的方法；(5)以網版印刷和濺鍍法來將導電性材料形成於樹脂薄膜上的方法(專利文獻 5)等。又，在製造 3 層以上之多層的積層體時，可各式各樣地組合前述方法等來進行。

【0004】另一方面，在形成前述積層體之製程中，前述積層體係大多是暴露在高溫下。例如，於低溫多晶矽薄膜電晶體之製作，為了脫氫，而有需要 450℃左右之加熱的情形，於氫化非晶矽薄膜之製作，會有 200～300℃左右之溫度施加在薄膜上的情形。因此，會對構成積層體之高分子薄膜要求耐熱性，作為現實問題，在該高溫域中可耐受實用之高分子薄膜有限。又，在高分子薄膜對於金屬層之貼合係如前述，可認為能夠使用黏著劑和接著劑，對於此時之高分子薄膜與金屬層之接合面(亦即，貼合用之接著劑和黏著劑)上也要求耐熱性。然而，通常之貼合用的接著劑和黏著劑係不具有充分的耐熱性，有發生製程中或實際使用中，高分子薄膜之剝落(亦即，剝離強度降低)、氣泡(blister)之產生、碳化物之產生等不良情形，而無法應用。尤其是在長期曝曬在高溫下或長期在高溫下使用時，會有剝離強度降低而無法當作製品來使用的問題。

【0005】有鑑於此類情事，作為高分子薄膜與金屬層之積層體，已有提案：介隔矽烷偶合劑來將耐熱性優異、強韌、可薄膜化之聚醯亞胺薄膜和聚伸苯醚層貼合至包含金屬之無機物層而成的積層體(專利文獻 6～9)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本特開 2020-136600 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2007-101496 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2007-101497 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2009-117192 號公報

[專利文獻 5]日本特開平 11-121148 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2019-119126 號公報

[專利文獻 7]日本特開 2020-59169 號公報

[專利文獻 8]日本專利第 6721041 號

[專利文獻 9]日本特開 2015-13474 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】然而，可以知道：由於依專利文獻 6～8 所揭示之手法而得到之矽烷偶合劑塗布層極薄，故而在算術表面粗糙度(Ra)大於 0.05μm 之金屬層中，並未顯現出可耐受實用之密接力(剝離強度)，可應用之金屬層會限定為表面粗糙度小之金屬層。尤其是在介隔矽烷偶合劑而使聚醯亞胺薄膜與金屬層進行積層時，可知：就一般性加熱加壓壓製條件來說，由於不會引起高分子之軟化和對於金屬層表面之流入，所以無法期待在金屬層表面附近的定錨效果，不顯現出密接力。

【0008】又，就在專利文獻 9 所揭示之手法來說，雖然能夠使用聚伸苯醚來作為耐熱高分子樹脂層，但是耐熱性(焊錫耐熱性：260～280℃、長期耐熱性)不佳，

並不是可耐受實用之物。

【0009】本發明係有鑑於上述課題而完成者，係以提供即便是在使用表面粗糙度大之無機基板時，長期耐熱性也優異之積層體為其課題。

[用以解決課題之手段]

【0010】以下，本發明係包含以下構成。

[1]一種積層體，其特徵為，依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜，且滿足以下之(A)～(C)，

(A)從前述無機基板將前述耐熱高分子薄膜予以90°剝離時之剝離強度F0為1.0N/cm以上20N/cm以下；

(B)於前述無機基板將前述耐熱高分子薄膜予以90°剝離後之無機基板表面上，在前述無機基板與前述矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積為剝離面整體之20%以下；

(C)在氮氣環境下、350℃將前述積層體予以加熱500小時之後，從前述無機基板將前述耐熱高分子薄膜予以90°剝離時之剝離強度F1大於前述F0。

[2]如[1]之積層體，其中前述積層體之矽烷偶合劑層的厚度為前述無機基板之表面粗糙度(P-V值)的0.01倍以上。

[3]如[1]或[2]之積層體，其特徵為前述無機基板包含3d金屬元素。

[4]如[1]至[3]中任一項之積層體，其特徵為前述無機基板為從包含SUS、銅、黃銅、鐵及鎳之群組中所選

出之 1 種以上。

[5]如[1]至[4]中任一項之積層體，其特徵為前述耐熱高分子薄膜為聚醯亞胺薄膜。

[6]一種探針卡，其在構成構件包含如[1]至[5]中任一項之積層體。

[7]一種扁平纜線，其在構成構件包含如[1]至[5]中任一項之積層體。

[8]一種發熱體，其在構成構件包含如[1]至[5]中任一項之積層體。

[9]一種電器電子基板，其在構成構件包含如[1]至[5]中任一項之積層體。

[10]一種太陽能電池，其在構成構件包含如[1]至[5]中任一項之積層體。

[11]一種積層體之製造方法，其係具有下述步驟之依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜之積層體之製造方法，

(1)將矽烷偶合劑塗布在無機基板之至少一面上的步驟；

(2)將前述無機基板之矽烷偶合劑塗布面與耐熱高分子薄膜予以重疊的步驟；

(3)將前述無機基板與耐熱高分子薄膜予以加壓的步驟；

該積層體之製造方法之特徵為：

在利用與前述(1)之步驟相同的塗布方法，將前述矽烷偶合劑塗布至 KBr 板而製作塗布板，以顯微紅外線

分光法測定前述塗布板而獲得之光譜中，源自於官能基之波峰的面積為 15 以下。

[發明之效果]

【0011】如依據本發明，則可提供：即便是在使用表面粗糙度大的無機基板時，長期耐熱性也優異、品質也優良之積層體。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 係顯示出本發明之一實施形態的矽烷偶合劑塗布裝置之一例的概略圖。在圖 1 之裝置中，設置有矽烷偶合劑噴射噴嘴與超音波處理槽。

圖 2 係顯示出本發明之其他實施形態的矽烷偶合劑塗布裝置之一例的概略圖。在圖 2 之裝置中，設置有矽烷偶合劑噴射噴嘴與水浴。

圖 3 係顯示出本發明之再一實施形態的矽烷偶合劑塗布裝置之一例的概略圖。在圖 3 之裝置中，設置有金屬墊片。

圖 4 係顯示出本發明之再一實施形態的矽烷偶合劑塗布裝置之一例的概略圖。在圖 4 之裝置中，設置有矽烷偶合劑導入口與水蒸氣導入口。

圖 5 係顯示出本發明之再一實施形態的矽烷偶合劑塗布裝置之一例的概略圖。在圖 5 之裝置中，設置有矽烷偶合劑導入口。

圖 6 係於實施例 9 所得到之矽烷偶合劑塗布板之顯微紅外線分光光譜。圖 6(a)顯示出將 1030cm^{-1}附近之波

峰的高度對齊 0.055(a.u.)，將 840cm^{-1} 附近之波谷(最小值)的高度對齊 0.012(a.u.)，以將 3400cm^{-1} 與 2400cm^{-1} 之波峰連接而獲得之直線與光譜波形線所包圍之面積。圖 6(b)顯示出在與圖 6(a)相同地調整波峰高度之後，以將 3000cm^{-1} 與 2770cm^{-1} 之波峰連接而獲得之直線與光譜波形線所包圍之面積。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0013】

＜耐熱高分子薄膜＞

作為本發明之耐熱高分子薄膜(以下亦稱為高分子薄膜)，可例示：聚醯亞胺・聚醯胺醯亞胺・聚醚醯亞胺・氟化聚醯亞胺等芳香族聚醯亞胺、或脂環族聚醯亞胺等聚醯亞胺系樹脂、聚碸、聚醚碸、聚醚酮、乙酸纖維素、硝酸纖維素、芳香族聚醯胺、聚伸苯硫醚等薄膜。

但是，前述高分子薄膜由於以伴隨 350℃以上的熱處理之製程和加熱為 350℃以上而使用為前提，因此從例示之高分子薄膜之中可實際適用者有限。前述高分子薄膜之中又較佳為使用所謂超級工程塑膠之薄膜，更具體而言可列舉：芳香族聚醯亞胺薄膜、芳香族醯胺薄膜、芳香族醯胺醯亞胺薄膜、芳香族苯并噁唑薄膜、芳香族苯并噻唑薄膜、芳香族苯并咪唑薄膜等。

【0014】從可理想地搭載功能元件的觀點來看，前述高分子薄膜係以 25℃下的拉伸彈性模數為 2GPa 以上

為較佳，4GPa 以上為更佳，7GPa 以上為進一步較佳。又，從可撓化的觀點來看，前述高分子薄膜之 25℃下的拉伸彈性模數例如可設為 15GPa 以下、10GPa 以下等。

【0015】以下，詳細說明前述高分子薄膜之一例的聚醯亞胺系樹脂薄膜(亦稱為聚醯亞胺薄膜)。一般而言聚醯亞胺系樹脂薄膜係藉由下述而得：將在溶媒中使二胺類與四羧酸類反應所得之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液塗布於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體並乾燥而作成生膜(green film)(以下亦稱為「聚醯胺酸薄膜」)，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上、或者在從該支撐體剝離之狀態下將生膜進行高溫熱處理而進行脫水閉環反應。

【0016】聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液之塗布例如可適當使用：旋塗、刮刀、塗布機(applicator)、缺角輪塗布機、網版印刷法、狹縫塗布、逆塗、浸塗、簾塗、縫模塗布等以往周知的溶液之塗布手段。

【0017】作為構成聚醯胺酸之二胺類，並無特別限制，可使用：通常使用於聚醯亞胺合成之芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環式二胺類等。從耐熱性的觀點來看，係以芳香族二胺類為較佳，芳香族二胺類之中係以具有苯并噁唑結構之芳香族二胺類為更佳。若使用具有苯并噁唑結構之芳香族二胺類，則變得可在高耐熱性的同時，顯現高彈性模數、低熱收縮性、低線膨脹係數。二胺類可單獨使用亦可併用二種以上。

【0018】作為具有苯并噁唑結構之芳香族二胺類，

並無特別限定，例如可列舉：5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并噁唑、6-胺基-2-(對胺基苯基)苯并噁唑、5-胺基-2-(間胺基苯基)苯并噁唑、6-胺基-2-(間胺基苯基)苯并噁唑、2,2'-對伸苯基雙(5-胺基苯并噁唑)、2,2'-對伸苯基雙(6-胺基苯并噁唑)、1-(5-胺基苯并噁唑并)-4-(6-胺基苯并噁唑并)苯、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙噁唑、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙噁唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙噁唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙噁唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙噁唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙噁唑等。

【0019】作為上述的具有苯并噁唑結構之芳香族二胺類以外的芳香族二胺類，例如可列舉：2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯(雙苯胺)、1,4-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]碸、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、間胺基苄胺、對胺基苄胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基亞碸、3,4'-二胺基二苯基亞碸、4,4'-二胺

基二苯基亞碸、3,3'-二胺基二苯基碸、3,4'-二胺基二苯基碸、4,4'-二胺基二苯基碸、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]亞碸、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]碸、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯

基]苯、4,4'-雙[(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]亞碸、4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[4-(4-胺基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯基酮、4,4'-雙[4-(4-胺基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯基碸、雙[4-{4-(4-胺基苯氧基)苯氧基}苯基]碸、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-三氟甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氟苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氰基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5,5'-二苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4,5'-二苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5-苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-5'-苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5,5'-二聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4,5'-二聯苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5-聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二

胺基-4-聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-5'-聯苯氧基二苯基酮、1,3-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、2,6-雙[4-(4-胺基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]苄腈、及前述芳香族二胺之芳香環上的氫原子之一部分或者全部經鹵素原子、碳數 1～3 之烷基或烷氧基、氰基、或烷基或烷氧基的氫原子之一部分或者全部經鹵素原子所取代之碳數 1～3 之鹵化烷基或烷氧基所取代之芳香族二胺等。

【0020】作為前述脂肪族二胺類，例如可列舉：1,2-二胺基乙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,8-二胺基辛烷等。

作為前述脂環式二胺類，例如可列舉：1,4-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己胺)等。

芳香族二胺類以外的二胺(脂肪族二胺類及脂環式二胺類)之合計量係以全二胺類之 20 質量%以下為較佳，更佳為 10 質量%以下，進一步較佳為 5 質量%以下。換言之，芳香族二胺類係以全二胺類之 80 質量%以上為較佳，更佳為 90 質量%以上，進一步較佳為 95 質量%以上。

【0021】作為構成聚醯胺酸之四羧酸類，可使用：

通常使用於聚醯亞胺合成之芳香族四羧酸類(包含其酸酐)、脂肪族四羧酸類(包含其酸酐)、脂環族四羧酸類(包含其酸酐)。其中又以芳香族四羧酸酐類、脂環族四羧酸酐類為較佳，從耐熱性的觀點來看，係以芳香族四羧酸酐類為更佳，從透光性的觀點來看，係以脂環族四羧酸類為更佳。當此等為酸酐時，在分子內酐結構可為1個亦可為2個，但較佳為具有2個酐結構者(二酐)為佳。四羧酸類可單獨使用，亦可併用二種以上。

【0022】作為脂環族四羧酸類，例如可列舉：環丁烷四甲酸、1,2,4,5-環己烷四甲酸、3,3’,4,4’-聯環己烷四甲酸等脂環族四羧酸、及此等之酸酐。此等之中，又以具有2個酐結構之二酐(例如：環丁烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐、3,3’,4,4’-聯環己烷四甲酸二酐等)為理想。此外，脂環族四羧酸類可單獨使用，亦可併用二種以上。

當重視透明性時，脂環式四羧酸類係以例如全四羧酸類之80質量%以上為較佳，更佳為90質量%以上，進一步較佳為95質量%以上。

【0023】作為芳香族四羧酸類，並未特別限定，但以焦蜜石酸殘基(即具有源自焦蜜石酸的結構者)為較佳，其酸酐為更佳。作為這樣的芳香族四羧酸類，例如可列舉：焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基碸四甲酸二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷酸酐等。

當重視耐熱性時，芳香族四羧酸類係以例如全四羧酸類之 80 質量%以上為較佳，更佳為 90 質量%以上，進一步較佳為 95 質量%以上。

【0024】前述高分子薄膜之厚度係以 3μm 以上為較佳，更佳為 11μm 以上，進一步較佳為 24μm 以上，更進一步較佳為 45μm 以上。前述高分子薄膜之厚度的上限並未特別限制，但為了使用作為可撓電子裝置，係以 250μm 以下為較佳，更佳為 150μm 以下，進一步較佳為 90μm 以下。

【0025】前述高分子薄膜之 30℃至 500℃之間的平均 CTE 較佳為 -5ppm/℃～ +20ppm/℃，更佳為 -5ppm/℃～ +15ppm/℃，進一步較佳為 1ppm/℃～ +10ppm/℃。若 CTE 在前述範圍，則可將與一般的支撐體(無機基板)之線膨脹係數的差保持為小，即使提供至加熱的製程亦可避免高分子薄膜與無機基板剝落。在此 CTE 係表示相對於溫度而言可逆的伸縮之因子。此外，前述高分子薄膜之 CTE 係指高分子薄膜之流動方向(MD 方向)之 CTE 及寬度方向(TD 方向)之 CTE 之平均值。

【0026】前述高分子薄膜之 30℃至 500℃之間的熱收縮率係以 ±0.9%為較佳，進一步較佳為 ±0.6%。熱收縮率係表示相對於溫度而言非可逆的伸縮之因子。

【0027】前述高分子薄膜之拉伸破裂強度係以 60MPa 以上為較佳，更佳為 120MP 以上，進一步較佳為 240MPa 以上。拉伸破裂強度之上限並未特別限制，但事實上小於 1000MPa 左右。此外，前述高分子薄膜之拉

伸破裂強度係指高分子薄膜之流動方向(MD 方向)之拉伸破裂強度及寬度方向(TD方向)之拉伸破裂強度之平均值。

【0028】前述高分子薄膜之拉伸破裂伸度係以 1%以上為較佳，更佳為 5%以上，進一步較佳為 20%以上。若前述拉伸破裂伸度為 1%以上，則操作性優異。此外，前述高分子薄膜之拉伸破裂伸度係指高分子薄膜之流動方向(MD 方向)之拉伸破裂伸度及寬度方向(TD 方向)之拉伸破裂伸度之平均值。

【0029】前述高分子薄膜之厚度不均係以 20%以下為較佳，更佳為 12%以下，進一步較佳為 7%以下，特佳為 4%以下。若厚度不均大於 20%，則有變得難以適用至狹小部之傾向。此外，薄膜之厚度不均例如可利用接觸式的膜厚計從被測定薄膜隨機抽出 10 處左右的位置而測定薄膜厚度，基於下式求出。

薄膜之厚度不均(%)＝100×(最大薄膜厚度-最小薄膜厚度)÷平均薄膜厚度

【0030】前述高分子薄膜係以在其製造時捲繞作為寬度為 300mm 以上、長度為 10m 以上的長條高分子薄膜之形態所得者為較佳，捲繞於捲繞芯之卷狀高分子薄膜之形態者為更佳。若前述高分子薄膜捲成卷狀，則捲成卷狀之高分子薄膜之形態的運輸變得容易。

【0031】在前述高分子薄膜中，為了確保操作性及生產性，係以在高分子薄膜中添加・含有 0.03～3 質量%左右的粒徑為 10～1000nm 左右的滑材(粒子)，於高

分子薄膜表面賦予微細的凹凸並確保滑動性為較佳。

【0032】前述高分子薄膜之形狀係以一致為積層體之形狀為佳。具體而言，可列舉有長方形、正方形或圓形，宜為長方形。

【0033】

＜高分子薄膜之表面活性化處理＞

前述高分子薄膜亦可進行表面活性化處理。藉由在高分子薄膜進行表面活性化處理，高分子薄膜之表面係改質為存在官能基之狀態(即活性化之狀態)，對於介隔矽烷偶合劑之無機基板的接著性提升。

在本說明書中，表面活性化處理係乾式或濕式的表面處理。作為乾式的表面處理，例如可列舉：真空電漿處理、常壓電漿處理、在表面照射紫外線・電子束・X射線等活性能量線之處理、電暈處理、火焰處理、ITRO 處理等。作為濕式的表面處理，例如可列舉：使高分子薄膜表面接觸酸或鹼溶液之處理。

【0034】前述表面活性化處理亦可組合多種而進行。該表面活性化處理係將高分子薄膜表面清淨化，進一步生成活性的官能基。生成之官能基係與後述的矽烷偶合劑層藉由氫鍵和化學反應等而結合，變得可將高分子薄膜、與源自矽烷偶合劑的接著層及/或源自聚矽氧的接著層堅固地接著。

【0035】

＜矽烷偶合劑層＞

接著層係由源自矽烷偶合劑的接著層及/或源自聚

矽氧的接著層所形成之層。接著層可為藉由塗布在無機基板而形成之層，亦可為藉由塗布在高分子薄膜而形成之層。由於可輕易地將表面粗糙度大之無機基板的表面弄平，所以較佳的是塗布在無機基板。接著層之形成方法的詳細係於積層體之製造方法項目中說明。

【0036】作為源自矽烷偶合劑的接著層所包含之矽烷偶合劑，並未特別限定，但以包含具有胺基之偶合劑為較佳。

作為前述矽烷偶合劑之較佳的具體例，可列舉：N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、胺基苯基三甲氧基矽烷、胺基苯乙基三甲氧基矽烷、胺基苯基胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。在製程要求特別高的耐熱性之情形，以芳香族基連繫Si與胺基之間者為理想。

【0037】矽烷偶合劑層之厚度係宜為無機基板之表面粗糙度(P-V值)的0.01倍以上。由於填補無機基板之表面的凹凸而變得可輕易形成平坦的面，故以0.05倍以上為佳，較佳為0.08倍以上，特佳為0.1倍以上。上限並未特別限定，但從初期接著強度F0變得良好來看，宜為1000倍以下，較佳為600倍以下，更佳為400倍

以下。藉由設為前述範圍內，則可製作出長期耐熱性優異之積層體。尤其是只要貼合之耐熱高分子薄膜為剛性且對於基材表面之凹凸不變形者，則以將矽烷偶合劑層增厚，盡可能讓接著面變得平坦為較佳。矽烷偶合劑層之厚度之測定方法係依據實施例中所載方法。另外，當矽烷偶合劑層之厚度並非均一時，係設為矽烷偶合劑層最厚處之厚度。

【0038】矽烷偶合劑層之厚度係以與前述無機基板之表面粗糙度(P-V)的關係為前述範圍內為佳，具體來說，宜為 0.1μm 以上，較佳為 0.15μm 以上，更佳為 0.2μm 以上。又，宜為 20μm 以下，較佳為 15μm 以下，更佳為 10μm 以下。

【0039】

＜無機基板＞

作為前述無機基板，宜為含有 3d 金屬元素(3d 過渡元素)者。作為 3d 金屬元素之具體例，可列舉有：鈧(Sc)、鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)或銅(Cu)，可為單獨使用此等金屬之單一元素金屬，亦可為混合 2 種以上之合金。可使用作為包含前述金屬之基板的板狀、金屬箔狀者為較佳。具體而言係以 SUS、銅、黃銅、鐵、鎳、英高鎳(Inconel)、SK 鋼、鍍鎳鐵、鍍鎳銅或莫內爾合金(Monel)為較佳，更具體而言係以選自包含 SUS、銅、黃銅、鐵及鎳之群組之 1 種以上的金屬箔為較佳。

【0040】除了前述 3d 金屬元素以外，含有鎢(W)、

鉬(Mo)、鉑(Pt)、或金(Au)之合金亦無妨。當含有3d金屬元素以外的金屬元素時，含有前述3d元素金屬50質量%以上為較佳，更佳為80質量%以上，進一步較佳為90質量%以上，特佳為99質量%以上。

【0041】本發明之積層體係即便是在採用表面粗糙度大之無機基板時，長期耐熱性也優異。因此，無機基板之表面粗糙度(P-V值)宜為0.1μm以上，較佳為超過0.1μm，更佳為0.15μm以上，再更佳為0.2μm以上，特佳為0.25μm以上。又，上限宜為20μm以下，較佳為19μm以下，更佳為18μm以下。

【0042】無機基板之厚度並未特別限定，宜為0.001mm以上，較佳為0.01mm以上，更佳為0.1mm以上。又，宜為2mm以下，較佳為1mm以下，更佳為0.5mm以下。藉由在上述範圍內，則變得容易使用在後述之探針卡等用途。

【0043】

＜積層體＞

本發明之積層體係依序積層有前述耐熱高分子薄膜、前述矽烷偶合劑層、與前述無機基板的積層體。前述積層體係從無機基板將耐熱高分子薄膜予以90°剝離(以下，也會稱為90°剝離法)時之接著強度F0為1.0N/cm以上20N/cm以下，且在氮氣環境下、350℃將前述積層體予以加熱500小時之後的無機基板與耐熱高分子薄膜之90°剝離法(以下，也稱為長期耐熱性試驗)中的接著強度F1大於前述F0。於此，F0係在將無機基

板貼合至耐熱高分子薄膜之後，200℃下加熱1小時之積層體的耐熱高分子與無機基板之剝離強度。

【0044】接著強度F0必須為1.0N/cm以上。基於變得可輕易地防止裝置製作(安裝步驟)時之高分子薄膜的剝離、位置偏離等事故，較佳為1.2N/cm以上，更佳為1.5N/cm以上，特佳為2.0N/cm以上。又，接著強度F0之上限雖然沒有特別限定，但是基於剝離時對於耐熱高分子薄膜的損害，宜為20N/cm以下，較佳為15N/cm以下，更佳為10N/cm以下，特佳為5N/cm以下。

【0045】接著強度F1必須大於前述F0。基於在長期耐熱性試驗後也維持著積層體之接著強度而裝置製作變得容易、及長期使用時變得可輕易地防止剝落、膨脹等不良情形，接著強度之上升率(F1/F0×100-100(%))宜為1%以上，較佳為5%以上，更佳為10%以上，再更佳為50%以上，特佳為100%以上。又，宜為500%以下，較佳為400%以下，更佳為300%以下，特佳為200%以下。

【0046】接著強度F1係如滿足前述接著強度之上升率，則並未特別限定，較佳為超過1.0N/cm。由於變得可以輕易地防止在裝置製作時之高分子薄膜的剝離事故，所以較佳為2N/cm以上，更佳為3N/cm以上，特佳為4N/cm以上。又，接著強度F1之上限並未特別限定，基於剝離時對於耐熱高分子薄膜的損害，宜為30N/cm以下，較佳為20N/cm以下，更佳為15N/cm以下，特佳為10N/cm以下。

【0047】亦即，本發明藉由將長期耐熱試驗前後的

接著強度設在前述範圍內，變得可防止加工步驟至實際使用中的剝離事故。作為達成前述接著強度之方法，並未特別限定，但例如可列舉：將前述接著層與前述無機基板之表面粗糙度(P-V)之比率設在規定範圍內；和將前述接著層設在規定的厚度之範圍內；又，抑制已塗布在無機基板之矽烷偶合劑的自我縮合。

【0048】在本發明中，於從前述積層體將前述耐熱高分子薄膜予以90°剝離後之無機基板表面上，在無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積必須為剝離面整體之20%以下。本發明之積層體係因為依序積層有耐熱高分子薄膜、矽烷偶合劑層、與無機基板，故在剝離積層體時，可預想有如下4模式之剝離形態：(1)在無機基板與矽烷偶合劑層間之剝離；(2)矽烷偶合劑層之凝集破壞；(3)在矽烷偶合劑層與耐熱高分子薄膜間之剝離；(4)在耐熱高分子薄膜內之凝集破壞。其中，就本發明而言，前述(1)在無機基板與矽烷偶合劑層間之剝離之部分的面積必須為剝離面整體之20%以下。由於矽烷偶合劑層於無機基板與耐熱高分子薄膜之間均勻地形成，積層體之各層的密接性變得均一，密接性強的部分與弱的部分之不均變少，而宜為15%以下。在無機基板上並未均勻地形成矽烷偶合劑之層時，則能夠在從前述積層體將前述耐熱高分子薄膜予以90°剝離後之無機基板表面上看見到海島結構，會有在無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積超過剝離面整體之20%的情形。另一方面，在矽烷偶合劑層均勻

地形成，且貼合面足夠平滑時，並未見到海島結構，在無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積成為剝離面整體之 20%以下。當在無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積為 20%以下時，剝離強度和無機基板與耐熱高分子薄膜之密接上沒有不均，可以抑制於積層後和將積層體予以高溫加熱時之沒有氣泡的突起發生。由於在無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積越小越好，而以 0%為佳，但就工業上來說，較佳為 1%以上，也可為 2%以上。

【0049】在本發明中，於前述積層體之製造上，至少具有：(1)將矽烷偶合劑塗布在無機基板之至少一面上的步驟；(2)將前述無機基板之矽烷偶合劑塗布面與耐熱高分子薄膜予以重疊的步驟；(3)對前述無機基板與耐熱高分子薄膜進行加壓的步驟。以與前述(1)之步驟相同的塗布方法，將前述矽烷偶合劑塗布在 KBr(溴化鉀)板上，製作塗布板，於利用顯微紅外線分光法(穿透法)進行測定所得到之光譜中，源自於各式各樣官能基(官能基整體)之波峰的面積係宜為 15 以下。更佳為 10 以下。又，下限並未特別限定，宜為 1 以上，也可為 2 以上。在本發明中，由於無法直接利用顯微紅外線分光法來測定已塗布在無機基板上的矽烷偶合劑，所以會將 KBr 板視為無機基板，而以顯微紅外線分光法測定 KBr 塗布板。具體來說，針對利用顯微紅外線分光法測定所得到之光譜施行既定的加工，將從將對應於各式各樣官能基(官能基整體)之 3400cm^{-1}與 2400cm^{-1}當作基點的波

數範圍 3400cm^{-1}～2400cm^{-1} 的面積(參照圖 6(a))減去將對應於烴之 3000cm^{-1} 與 2770cm^{-1} 當作基點之波數範圍 3000cm^{-1}～2770cm^{-1} 的面積(參照圖 6(b))的值當作是源自於官能基之波峰面積而計算出。更詳言之，波峰面積係利用實施例中所載方法而計算出。於使用前述 KBr 塗布板並以顯微紅外線分光法進行測定而獲得之光譜中，當源自於官能基之波峰的面積為 15 以下時，由於矽烷偶合劑之官能基少，故而無機基板上之矽烷偶合劑難以引起自我縮合，容易與耐熱高分子薄膜進行均勻地反應。例如，在耐熱高分子薄膜為聚醯亞胺薄膜時，聚醯亞胺之羰基變得容易與矽烷偶合劑之烷氧基進行均勻地反應。就利用顯微紅外線分光法測定 KBr 塗布板而得到之光譜而言，作為將源自於官能基之波峰的面積設為 15 以下的方法，可列舉有於矽烷偶合劑塗布時促進甲氧基之矽醇基化的手法。具體來說，藉由透過加熱和超音波照射而使微小的矽烷偶合劑液滴產生，噴射於 KBr(無機基板)上而得以達成。使用原液或水和醇等溶劑，在將矽烷偶合劑塗布於無機基板之後，即便是在無機基板暴露於水分中，矽醇基化之促進仍可進行，透過進行微小液滴化，則矽烷偶合劑之表面積增加，能夠製造出有效矽醇基化的狀態。再者，藉由控制住矽烷偶合劑之加熱溫度和塗布時間，則可以將大量的矽烷偶合劑塗布在無機基板上。藉由增加矽烷偶合劑塗布量，則暫時微小液滴化而經矽醇基化過之矽烷偶合劑在無機基板上成為液體狀態。由於透過成為液體狀態之矽烷偶合劑而無機基

板表面之凹凸被覆蓋，所以無機基板表面平滑化，能夠沒有偏差地將無機基板與耐熱高分子薄膜予以均勻貼合。

【0050】本發明之積層體係例如可利用以下的順序製作。事先將無機基板之至少一面進行矽烷偶合劑處理，將經矽烷偶合劑處理之面與高分子薄膜重疊，將兩者加壓，藉此積層而可得到積層體。又，事先將高分子薄膜之至少一面進行矽烷偶合劑處理，將經矽烷偶合劑處理之面與無機基板重疊，將兩者加壓，藉此積層亦可得到積層體。作為矽烷偶合劑處理方法，可列舉：使矽烷偶合劑氣化(微小液滴化)而塗布氣態的矽烷偶合劑之方法(氣相塗布法)、或矽烷偶合劑保持原液、或者使其溶解於溶媒而塗布之旋塗法和手塗法。又，可將水蒸氣與氣體之矽烷偶合劑一起噴射至無機基板，或也可是將水蒸氣噴射至經矽烷偶合劑處理過之無機基板。於使矽烷偶合劑氣化時，超音波照射和加熱是有效的，藉由增加超音波的輸出和加熱溫度而能夠使大量的矽烷偶合劑氣化。具體來說，如是使用沸點 200℃以上之矽烷偶合劑的情形，加熱溫度宜為 50℃以上。又，在使用經氣化過之矽烷偶合劑的情形，較佳的是矽烷偶合劑之噴射口儘量接近無機基板，例如，以將矽烷偶合劑置入容器中，予以加熱，將無機基板固定於容器上部為佳。此係因為矽烷偶合劑氣化之後至到達無機基板的期間，抑制自我縮合，大量噴射矽烷偶合劑所致，而即便是在使用噴射噴嘴的情形下，自噴射口至無機基板的距離越短越

好，較佳為 20cm 以下。又，作為加壓方法，可列舉有：在大氣中的通常的壓製或者疊層、或在真空中的壓製或者疊層。為了得到整面安定的接著強度，大尺寸積層體(例如，超過 200mm)以在大氣中的疊層為較佳。相對於此，如為 200mm 以下左右的小尺寸積層體，較佳的是在真空中的壓製。真空度係以利用通常之油旋轉泵之真空即已足夠，如為 10Torr 以下左右，即屬足夠。作為較佳的壓力，為 1MPa 至 20MPa，更佳為 3MPa 至 10MPa。若壓力高，則有基材破損之虞，若壓力低，則有出現接著不足之部分的情形。作為較佳的溫度，為 90℃至 300℃，更佳為 100℃至 250℃，若溫度過高，則對於高分子薄膜造成傷害，若溫度低，則有接著力變弱之情形。

【0051】前述積層體之形狀係可列舉有長方形、正方形或圓形，較佳為長方形。前述積層體之面積係宜為 0.01 平方公尺以上，較佳為 0.1 平方公尺以上，更佳為 0.7 平方公尺以上，特佳為 1 平方公尺以上。又，基於製作容易度，宜為 5 平方公尺以下，較佳為 4 平方公尺以下。在積層體形狀為長方形時，一邊的長度宜為 50mm 以上，較佳為 100mm 以上。又，上限並未特別限定，宜為 1000mm 以下，較佳為 900mm 以下。

【0052】本發明之積層體係能夠使用在探針卡、扁平纜線、發熱體(絕緣型加熱器)、電器電子基板或太陽能電池(太陽能電池用背板)之構成成分上。藉由將本發明之積層體使用在前述用途上，則可以實現加工條件緩

和(製程窗口的擴大)和耐用年數的上升。

[實施例]

【0053】

＜聚醯胺酸溶液A之調製＞

將具備氮氣導入管、溫度計、攪拌棒之反應容器內進行氮氣取代後，添加5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并噁唑(DAMBO)223質量份、與N,N-二甲基乙醯胺4416質量份並使其完全溶解，其次，在添加焦蜜石酸二酐(PMDA)217質量份的同時，以二氧化矽(滑劑)以聚醯胺酸溶液中的聚合物固體成分總量而言成為0.12質量%的方式添加將膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成之分散物(日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST30」)作為滑劑，在25℃的反應溫度下攪拌24小時，得到褐色且黏稠的聚醯胺酸溶液A。

【0054】

＜耐熱高分子薄膜F1之製作＞

將上述所得之聚醯胺酸溶液A使用縫模而以最終膜厚(醯亞胺化後的膜厚)成為15μm的方式塗布於寬度1050mm的長條聚酯薄膜(東洋紡股份有限公司製「A-4100」)之平滑面(無滑劑面)上，在105℃下乾燥20分鐘後，從聚酯薄膜剝離，得到寬度920mm的自我支撐性之聚醯胺酸薄膜。

透過針梳拉幅機(pin tenter)握持住上述所得之聚醯胺酸薄膜的兩端，施加第1段150℃×5分鐘、第2段220℃×5分鐘、第3段550℃×10分鐘的熱處理而使其醯

亞胺化，將兩端的針握持部分利用切割機切下，得到寬度 850mm 的長條耐熱高分子薄膜(F1)(1000m 卷)。

【0055】

＜耐熱高分子薄膜 F1 之真空電漿處理(耐熱高分子薄膜 F2 之製作)＞

依以下條件針對耐熱高分子薄膜 F1 進行真空電漿處理。真空電漿處理係使用長條薄膜處理用裝置，將真空腔室內予以真空排氣直至成為 1×10^{-3}Pa 以下為止，將氬氣導入至真空腔室內，依放電電力 100W、頻率 15kHz 之條件進行氬氣之電漿處理 20 秒鐘，得到耐熱高分子薄膜 F2。

【0056】

＜耐熱高分子薄膜 F3、F4 之準備＞

耐熱高分子薄膜 F3、F4 係與耐熱高分子薄膜 F2 一樣地針對市售的聚醯亞胺薄膜施以電漿處理來加以製作。

F3：UPILEX(註冊商標)25S(宇部興產股份有限公司製聚醯亞胺薄膜，厚度 25μm)

F4：KAPTON(註冊商標)100H(東麗·杜邦股份有限公司製聚醯亞胺薄膜，厚度 25μm)

【0057】

＜無機基板＞

作為無機基板，使用以下之金屬基材。金屬基材係使用 SUS304(Kenis 股份有限公司製)、銅板(Kenis 股份有限公司製)、壓延銅箔(三井住友金屬礦山伸銅股份有

限公司製)、SK 鋼(Kenis 股份有限公司製)、鍍鎳鐵(Kenis 股份有限公司製)、鍍鎳銅(Kenis 股份有限公司製)、鋁板(Kenis股份有限公司製)、英高鎳箔(As One股份有限公司製)、鐵板(As One 股份有限公司製)、黃銅板(As One 股份有限公司製)、莫內爾合金板(As One 股份有限公司製)。以下亦僅稱為基材或基板。

【0058】

＜無機基板之洗淨＞

無機基板係對於形成矽烷偶合劑層之面，依序進行利用丙酮之脫脂、在純水中的超音波洗淨、3 分鐘的UV/臭氧照射。

【0059】

＜對於基材之矽烷偶合劑層形成＞

作為基材，使用前述基板，利用以下手法形成矽烷偶合劑層(接著層)。

【0060】

＜塗布例 SC1＞

在具備排氣導管 18、基板冷卻台 20 及矽烷偶合劑噴射噴嘴 15 之腔室 16，將裝滿矽烷偶合劑 KBM-903(信越矽利光，3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份之吸引瓶 19 介隔矽膠管而予以連接之後，將吸引瓶 19 靜置於增溫至 45℃的超音波處理槽 50 中。藉由設成可從吸引瓶 19 上方導入儀器空氣(instrument air)的狀態並予以密閉，設成可在腔室 16 內導入矽烷偶合劑之蒸氣的狀態(圖 1)。以 UV 照射面為上方而水平地將無機基板 17 放

置在基板冷卻台 20 上，將腔室 16 關閉。無機基板 17 與矽烷偶合劑噴射噴嘴 15 之距離設為 10mm。其次，將儀器空氣以 20L/min 導入，將無機基板 17 暴露於矽烷偶合劑蒸氣 3 分鐘，獲得矽烷偶合劑塗布基板。

【0061】

＜塗布例 SC2＞

在具備排氣導管 18、基板冷卻台 20 及矽烷偶合劑噴射噴嘴 15 之腔室 16，將裝滿矽烷偶合劑 KBM-903(信越矽利光，3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份之吸引瓶 19 介隔矽膠管而予以連接之後，將吸引瓶 19 靜置於增溫至 60℃的水浴槽 24 中。藉由設成可從吸引瓶 19 上方導入儀器空氣的狀態並予以密閉，設成可在腔室 16 內導入矽烷偶合劑之蒸氣的狀態(圖 2)。以 UV 照射面為上方而水平地將無機基板 17 放置在基板冷卻台 20 上，將腔室 16 關閉。無機基板 17 與矽烷偶合劑噴射噴嘴 29 之距離設為 5mm。其次，將儀器空氣以 20L/min 導入，將無機基板 17 暴露於矽烷偶合劑蒸氣 3 分鐘，獲得矽烷偶合劑塗布基板。

【0062】

＜塗布例 SC3＞

如圖 3，將矽烷偶合劑 KBM-903(信越矽利光，3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份裝滿金屬墊片 32，使用加熱器 25 加熱至 60℃。將無機基板 17 暴露在所產生之矽烷偶合劑蒸氣中 5 分鐘，得到矽烷偶合劑塗布基板。

【0063】

＜塗布例 SC4＞

在具備排氣導管 18 與基板冷卻台 20 之腔室 16，將裝滿矽烷偶合劑 KBM-903(信越矽利光，3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份之吸引瓶 19 介隔矽膠管而予以連接之後，將吸引瓶 19 靜置於增溫至 50℃的水浴槽 24 中。藉由設成可從吸引瓶 19 上方導入儀器空氣的狀態並予以密閉，設成可在腔室 16 內導入矽烷偶合劑之蒸氣的狀態(圖 4)。以 UV 照射面為上方而水平地將無機基板 17 放置在基板冷卻台 20 上，將腔室關閉。基板溫度為 17℃，無機基板與矽烷偶合劑噴射噴嘴之距離設為 5mm。其次，將儀器空氣以 20L/min 導入，將無機基板 17 暴露於矽烷偶合劑蒸氣 3 分鐘，接著將水蒸氣從水蒸氣導入口 42 導入腔室內 2 分鐘，獲得矽烷偶合劑塗布基板。水蒸氣係依如下方式而導入：將裝滿純水 100 質量份之吸引瓶(未圖示)介隔矽膠管而連接至水蒸氣導入口，事先將吸引瓶在增溫至 60℃之水浴槽而予以加溫，於矽烷偶合劑之塗布結束的同時，從吸引瓶上方流入儀器空氣。

【0064】純水係依 ISO3696-1987 所定之基準而宜為等級 1 同等以上者。更佳的是等級 3。本發明所使用之純水係等級 1 者。

【0065】

＜塗布例 SC5＞

除了使用 KBE-903(信越矽利光，3-胺基丙基三乙氧基矽烷)取代 KBM-903 之外，與 SC1 同樣地進行處理。

【0066】

＜塗布例 SC6＞

除了使用 KBM-603(信越矽利光，N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷)取代 KBM-903 之外，與 SC1 同樣地進行處理。

【0067】

＜塗布例 SC7＞

在具備排氣導管 18 及基板冷卻台 20 之腔室 16，將裝滿矽烷偶合劑 KBM-903(信越矽利光，3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份之吸引瓶 19 介隔矽膠管而予以連接之後，將吸引瓶 19 靜置於增溫至 40℃的水浴槽 24 中。藉由設成可從吸引瓶 19 上方導入儀器空氣的狀態並予以密閉，設成可在腔室 16 內導入矽烷偶合劑之蒸氣的狀態(圖 5)。以 UV 照射面為上方而水平地將無機基板 17 放置在基板冷卻台 20 上，將腔室 16 關閉。台 20 之設定溫度設為 17℃。其次，將儀器空氣以 20L/min 導入，將無機基板 17 暴露於矽烷偶合劑蒸氣 3 分鐘，藉以獲得矽烷偶合劑塗布基板。

【0068】

＜塗布例 SC8＞

將無機基板設置在旋塗器(JAPANCREATE 公司製，MSC-500S)，將旋轉數提升到 2000rpm 為止，使進行旋轉 10 秒鐘，塗布矽烷偶合劑(KBM-903)原液，獲得矽烷偶合劑塗布基板。

【0069】

＜塗布例 SC9＞

以包含矽烷偶合劑(KBM-903)1質量%之方式，製備利用異丙醇所稀釋之矽烷偶合劑稀釋液。將無機基板設置在旋塗器(JAPANCREATE 公司製，MSC-500S)，將旋轉數提升到 2000rpm 為止，使進行旋轉 10 秒鐘，塗布矽烷偶合劑稀釋液。接著，於加熱至 110℃之熱板上，以矽烷偶合劑塗布面為上之方式將塗布有矽烷偶合劑之基板予以載置，加熱約 1 分鐘，獲得矽烷偶合劑塗布基板。

【0070】

＜積層體之製作：疊層體＞

將無機基板之矽烷偶合劑塗布面與耐熱高分子薄膜重疊，利用加壓來進行貼合。於貼合之中，使用疊層器(MCK 公司製 MRK-1000)，貼合條件係設為空氣原壓力：0.7MPa、溫度：22℃、濕度：55%RH、疊層速度：50mm/秒鐘。在大氣下、200℃將所得到之無機基板/矽烷偶合劑/耐熱高分子薄膜積層體加熱 1 小時，藉以獲得依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜的積層體。其後，進行 90°剝離試驗(F0)。接著，於 350℃、氮氣環境下針對另外準備之前述加熱處理(200℃、1 小時)後之積層體進行熱處理 500 小時，進行 90°剝離試驗(F1)。將評價結果示於表 1。

【0071】

＜90°剝離試驗(90°剝離法)＞

使用日本計測系統製 JSV-H1000，進行 90°剝離試

驗。相對於基材，以 90°的角度將高分子薄膜剝下，試驗(剝離)速度係設為 100mm/分鐘。測定試料尺寸係設為寬度 10mm、長度 50mm 以上。測定係在大氣環境、室溫(25℃)下進行。進行 5 次測定，採用 5 次剝離強度之平均值作為測定結果。

【0072】

＜長期耐熱性試驗＞

於氮氣環境下，以加熱至 350℃之狀態將試料(積層體)保管 500 小時。在加熱處理上，採用光洋熱系統股份有限公司製之高溫惰性氣體烤爐 INH-9N1。

【0073】

＜長期耐熱性試驗後之外觀＞

以目視觀察長期耐熱性試驗後之積層體，計數在無機基板與耐熱高分子薄膜之間所具有之成為核心之沒有雜質的直徑 1mm 以上之氣泡。成為核心之有雜質之氣泡係在貼合無機基板與耐熱高分子薄膜時，於其間所夾入之雜質所導致之物，故而與矽烷偶合劑之反應的均勻性沒有關係，從評價對象中去除。雜質之有無係使用放大鏡與 KEYENCE 製之顯微鏡 VH-Z100R 來加以確認。成為核心之沒有雜質之直徑 1mm 以上的氣泡係將 4 個/m^2 以下時評價為○、將 5 個/m^2 以上時評價為×。

【0074】

＜矽烷偶合劑層之厚度評價＞

使用積體離子束裝置(FIB)，製作積層體剖面之薄膜試料，從利用日本電子股份有限公司製穿透電子顯微

鏡(TEM)之在5000倍之觀察來求得矽烷偶合劑層厚度。針對積層體10cm長度，進行3點的測定，使用其平均值。在1個視野內因基材之凹凸而矽烷偶合劑層厚度上有所不均時，將最薄的地方當作是矽烷偶合劑層的厚度。

【0075】

＜基材表面粗糙度之評價＞

使用LASERTEC製顯微鏡(製品名：OPTELICS HYBRID)，測定基材之表面粗糙度(P-V值)。觀察倍率為50倍，從避開雜質和明確缺點之長度400μm之剖面圖像，測定基材之P-V值。評價係針對試料1點，在一個觀察區域進行。

【0076】

＜剝離面之觀察＞

將耐熱高分子薄膜從積層體90°剝離下，利用LASERTEC製顯微鏡(製品名：OPTELICS HYBRID)以5倍觀察無機基板側，確認海島結構的有無。以ESCA分析無機基板側及耐熱高分子薄膜側，評價剝離面是否為無機基板與矽烷偶合劑之界面。裝置係採用K-Alpha$^+$(Thermo Fisher Scientific公司製)。測定條件係如下所述。另外，在解析之際，背景的去除係以shirley法來進行。又，表面組成比係設為3處以上之測定結果的平均值。在無機基板側見到海島結構時，分別針對海部與島部實施3處以上的測定。

・測定條件

激發X射線：單色化Al Kα射線

X射線輸出：12kV、6mA

光電子脫離角度：90°

點尺寸：400μmϕ

路徑能量：50eV

階躍：0.1eV

【0077】採用使用了LASERTEC製顯微鏡(製品名：OPTELICS HYBRID)以5倍觀察剝離面(無機基板)的影像，求得在無機基板與矽烷偶合劑之界面所剝離的面積。觀察條件係設為掃描分解能0.33μm、CCD模式：彩色、曝光時間：標準、光源光量20%。採用ESCA之測定結果判斷海島之任一者是否為在無機基板與矽烷偶合劑之界面的剝離所致者，將無機基板之元素%為4%以上之處判斷為在無機基板與矽烷偶合劑之界面剝離。使用ImageJ將所得到之影像轉換成8位元(bit)單色形式，設定為最小顯示(Minimum display)：127、最大顯示值(Max display value)：128、閾值(Threshold)44、124，求取島部與海部之面積。

【0078】

＜矽烷偶合劑塗布面之顯微紅外線分光法測定＞

依SC1～SC9之方法將矽烷偶合劑塗布至KBr板，實施顯微紅外線分光法測定(穿透法)。矽烷偶合劑塗布基板係在塗布後馬上裝入鋁袋中，直至測定之前均以充斥氮氣的狀態來加以保管。又，於使用旋塗器時，將KBr板暫時固定在10cm×10cm的玻璃上，實施塗布。設

定成橫軸為波數(cm^{-1})，縱軸為吸光度(a.u.)。針對以顯微紅外線分光法測定所得到之光譜(以下，也稱為初步數據)，進行下述加工處理。將起因於 $1030cm^{-1}$ 附近之矽烷偶合劑(Si-O-Si)的波峰(最大值)高度對齊0.055(a.u.)，將 $840cm^{-1}$ 附近之波谷(最小值)高度對齊0.012(a.u.)(以下，也稱為加工數據)。如以下述裝置，則可將初步數據之光譜輕易地作成為加工數據。首先，在 $1070cm^{-1}$～$800cm^{-1}$ 之範圍，將所得到之初步數據之光譜作成為全刻度表示，接著將前述最大值之吸光度對齊 0.055(a.u.)，將最小值之吸光度對齊 0.012(a.u.)，得到加工數據。關於所得到之加工數據，使用解析軟體而將從將對應於各式各樣官能基(官能基整體)之 $3400cm^{-1}$ 與 $2400cm^{-1}$ 當作基點的波數範圍 $3400cm^{-1}$～$2400cm^{-1}$ 的面積減去將對應於烴之 $3000cm^{-1}$ 與 $2770cm^{-1}$ 當作基點之波數範圍 $3000cm^{-1}$～$2770cm^{-1}$ 的面積的值當作是源自於官能基之波峰面積而計算出。

測定及光譜之加工處理、解析係使用以下裝置。

顯微紅外線分光法測定(穿透法)之裝置：Cary 670FTIR Agilent Technologies (股)

波峰之高度調整：顯微紅外線分光法測定(穿透法)之裝置所附加之 Resolutions Pro

解析軟體：Varian Resolutions Pro 4.0

【0079】

＜實施例 1＞

使用上述 SUS304(基材厚度 0.5mm)作為基材，利用

SCI之方法形成矽烷偶合劑層，使用耐熱高分子薄膜F1，依積層體之製作例1之方法而製作積層體。將評價結果示於表1。

【0080】

＜實施例2～17及比較例1～4＞

實施例2～17及比較例1～4係依表1～2中所載之條件來加以實施。

【0081】[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
耐熱高分子薄膜	F1	F1	F1	F1	F1	F2	F3	F4	F1	F1	F1
接著層之製作法、塗布法	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC1	SC2	SC2	SC2
接著層(SCA(矽烷偶合劑)量)	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903
無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積(%)	7	8	9	10	9	5	8	9	0	3	2
矽烷偶合劑層厚度(nm)	410	380	410	350	380	370	380	380	310	350	330
基材	SUS	英高鎳箔	鐵	黃銅	SK 鋼	SUS	SUS	SUS	SUS	銅	鍍鎳銅
基材厚度(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
無機基板(貼合面)P-V 值(μm)	0.76	0.31	1.5	1.7	1.8	0.76	0.76	0.76	0.76	15.2	1.4
F0(N/cm)	2.4	2.8	2.9	2.7	2.9	3.1	3.5	4	3.4	2.4	2.8
F1(N/cm)	7	7	6	7	7	6.5	7.7	7	8	6	6
接著強度之上升率	191.7	150.0	106.9	159.3	141.4	109.7	120.0	75.0	135.3	150.0	114.3
源自於官能基之波峰的面積	7.7	8.2	7.5	7.6	8	8.1	9.1	9.4	5.9	7.7	6.5
長時間加熱後之外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0082】[表 2]

	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
耐熱高分子薄膜	F1	F1	F1	F1	F2	F2	F3	F4	F4	F4
接著層之製作法、塗布法	SC2	SC2	SC3	SC4	SC5	SC6	SC7	SC8	SC9	SC7
接著層(SCA 量)	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBE-903	KBM-603	KBM-903	KBM-903 (原液)	KBM-903 (IPA)	KBM-903
無機基板與矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積(%)	3	1	15	11	7	8	61	77	34	18
矽烷偶合劑層厚度(nm)	460	330	250	230	350	350	32	48	68	20
基材	鍍鎳鐵	壓延銅箔	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	銅	SUS	SUS
基材厚度(mm)	0.5	0.06	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
無機基板(貼合面)P-V 值(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	局部剝離	2	局部剝離
接著強度之上升率	218.2	78.6	108.3	138.1	160.9	195.5	80.0	-	33.3	-
源自於官能基之波峰的面積	7.2	8.3	9.9	7.2	9.8	9.9	27	25	21	27
長時間加熱後之外觀	○	○	○	○	○	○	×	×	× (局部剝離)	局部剝離

[產業上利用之可能性]

【0083】如採用本發明之積層體，則可實現探針卡、扁平纜線等，除此之外之加熱器(絕緣型)、電器電子基板、太陽能電池用背光板等之加工條件緩和(製程窗口的擴大)、耐用年數的提升。又，如為捲筒狀積層體，則輸送、保管簡便。

【符號說明】

【0084】

11:流量計

12:氣體導入口

13:化學藥劑槽(矽烷偶合劑槽)

15:矽烷偶合劑噴射噴嘴

16:處理室(腔室)

17:無機基板

18:排氣口(排氣管)

19:吸引瓶

20:基板冷卻台

24:水浴

25:加熱器

29:矽烷偶合劑噴射噴嘴

32:金屬墊片

33:矽烷偶合劑

34:基板支撐器

42:水蒸氣導入口

50:超音波處理槽

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種積層體，其特徵為，依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜，且滿足以下之(A)～(C)，

(A)從該無機基板將該耐熱高分子薄膜予以 90°剝離時之剝離強度 F0 為 1.0N/cm 以上 20N/cm 以下；

(B)於該無機基板將該耐熱高分子薄膜予以 90°剝離後之無機基板表面上，在該無機基板與該矽烷偶合劑層之界面處所剝離之部分的面積為剝離面整體之 20%以下；

(C)在氮氣環境下、350℃將該積層體予以加熱 500 小時之後，從該無機基板將該耐熱高分子薄膜予以 90°剝離時之剝離強度 F1 大於該 F0。

【請求項 2】如請求項 1 之積層體，其中該積層體之矽烷偶合劑層的厚度為該無機基板之表面粗糙度(P-V 值)的 0.01 倍以上。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之積層體，其中該無機基板包含 3d 金屬元素。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之積層體，其中該無機基板為從包含 SUS、銅、黃銅、鐵及鎳之群組中所選出之 1 種以上。

【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之積層體，其中該耐熱高分子薄膜為聚醯亞胺薄膜。

【請求項 6】一種探針卡，其在構成構件包含如請求項 1 至 5 中任一項之積層體。

【請求項 7】一種扁平纜線，其在構成構件包含如請求項 1 至 5 中任一項之積層體。

【請求項 8】一種發熱體，其在構成構件包含如請求項 1 至 5 中任一項之積層體。

【請求項 9】一種電器電子基板，其在構成構件包含如請求項 1 至 5 中任一項之積層體。

【請求項 10】一種太陽能電池，其在構成構件包含如請求項 1 至 5 中任一項之積層體。

【請求項 11】一種積層體之製造方法，其係具有下述步驟之依序具有無機基板、矽烷偶合劑層、耐熱高分子薄膜之積層體之製造方法，

(1)將矽烷偶合劑塗布在無機基板之至少一面上的步驟；

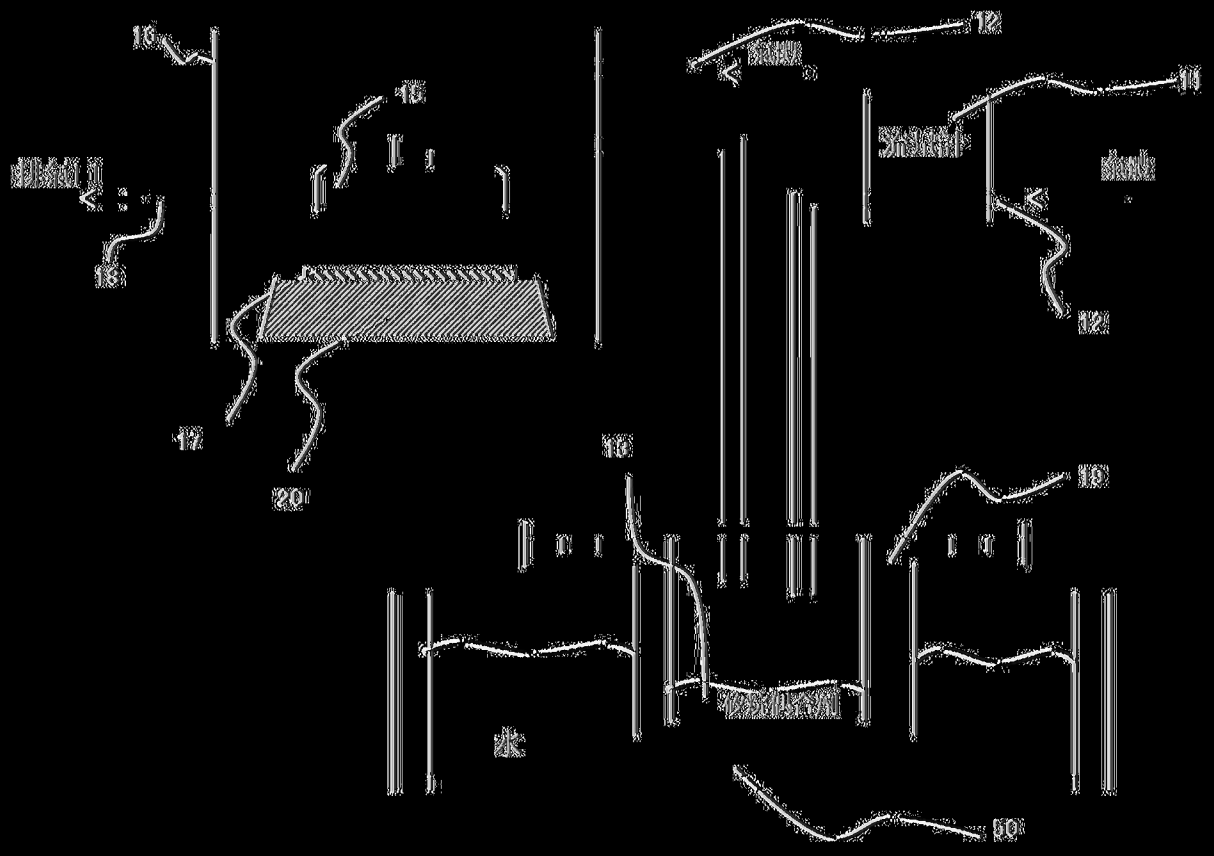
(2)將該無機基板之矽烷偶合劑塗布面與耐熱高分子薄膜予以重疊的步驟；

(3)將該無機基板與耐熱高分子薄膜予以加壓的步驟；

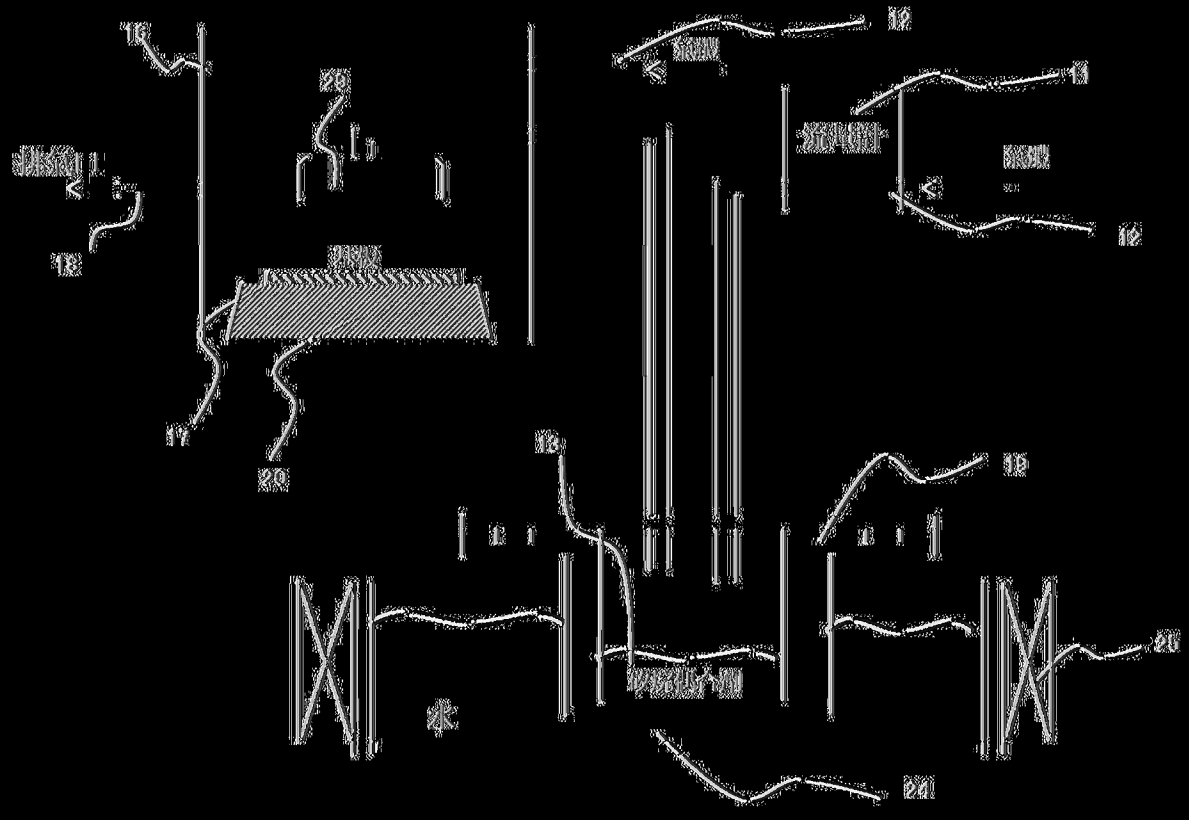
該積層體之製造方法之特徵為：

在利用與該(1)之步驟相同的塗布方法，將該矽烷偶合劑塗布至 KBr 板而製作塗布板，以顯微紅外線分光法測定該塗布板而獲得之光譜中，源自於官能基之波峰的面積為 15 以下。

【発明の名称】



【図１】



[圖 2]

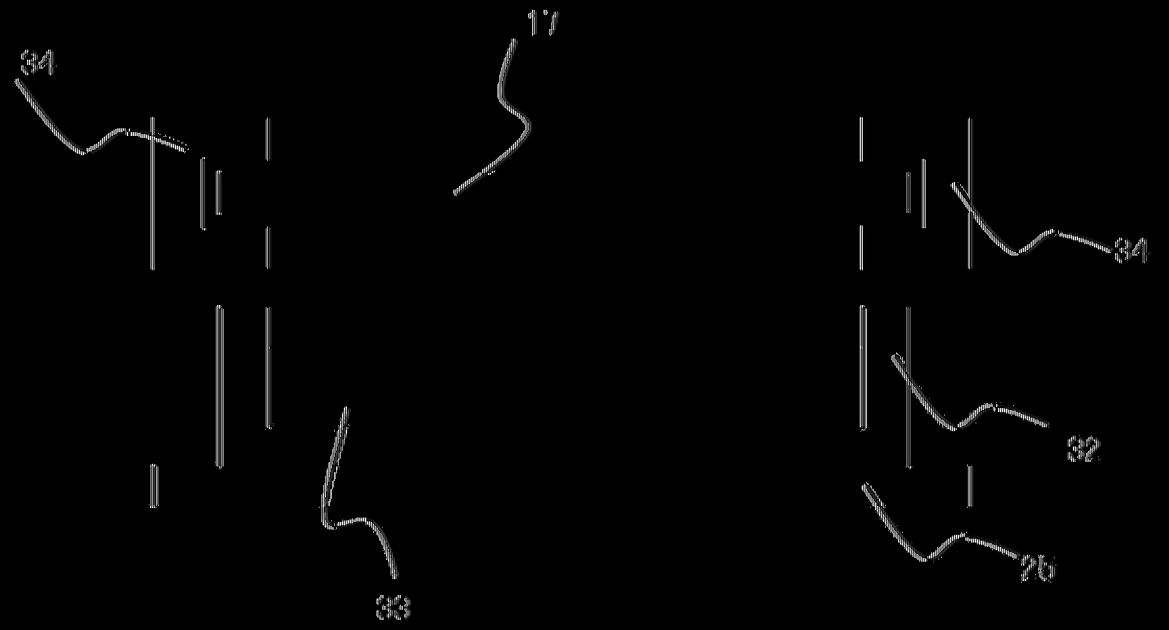


圖 3

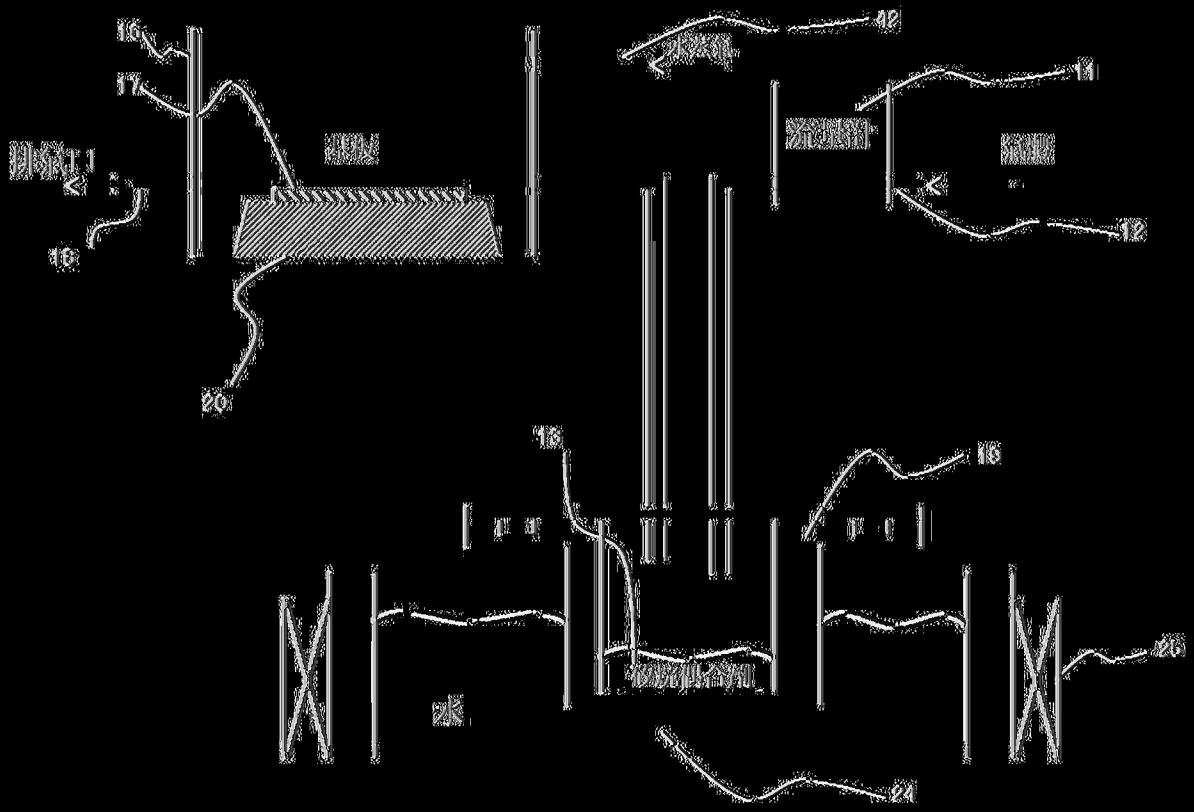


圖 4

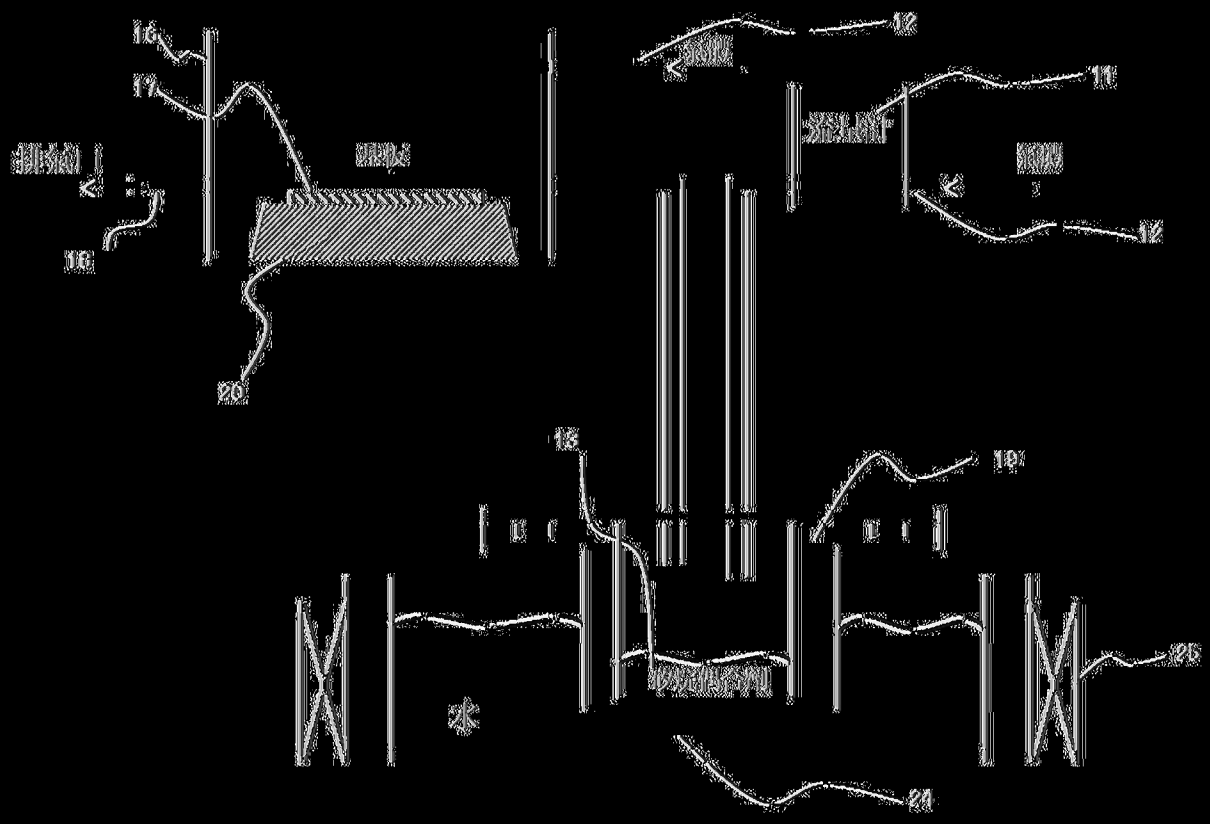
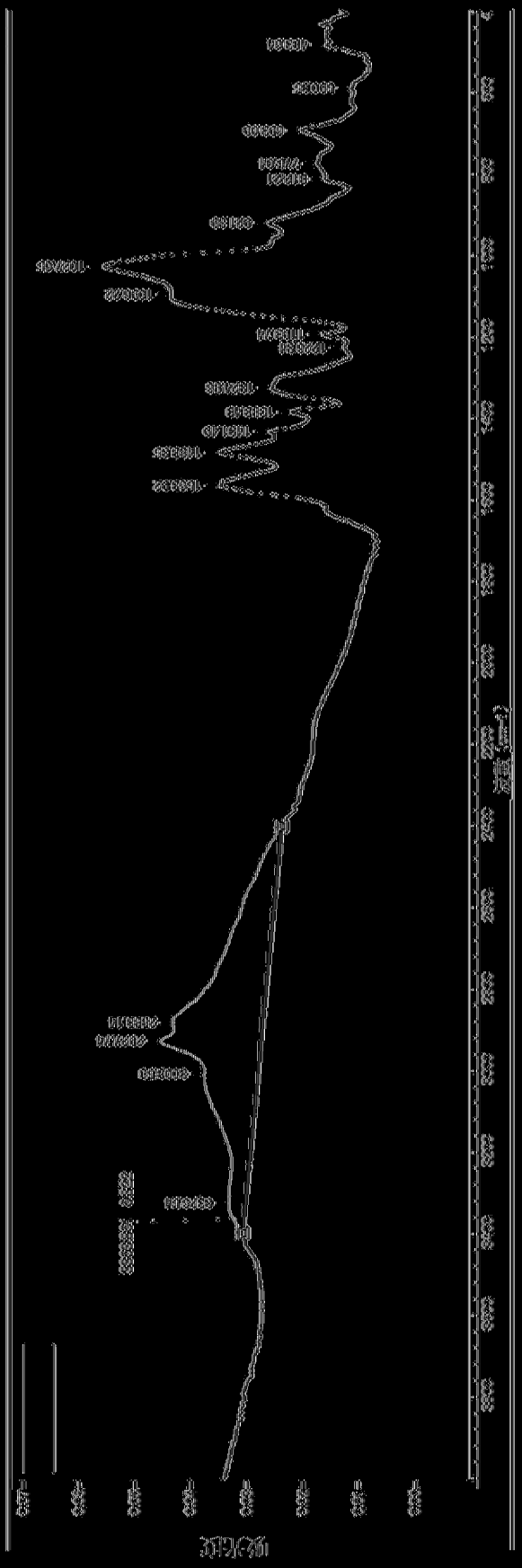


圖 5



|(圖 6a)|

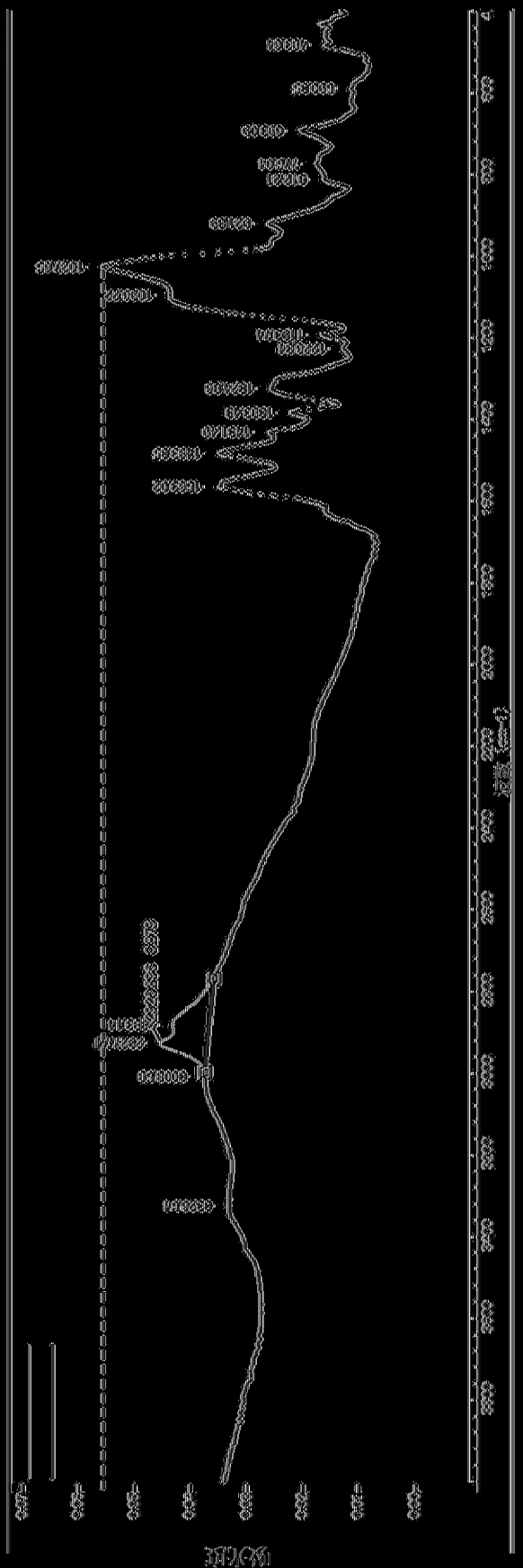


圖 6b