



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I694921 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107117647

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 24 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/08 (2006.01)**
B32B37/06 (2006.01)
C07F7/18 (2006.01)
H05K3/38 (2006.01)

B32B15/20 (2006.01)
C07F7/10 (2006.01)
C08F230/08 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/02 日本

2017-150288

(71)申請人：日商新技術研究所股份有限公司(日本) ADVANCED TECHNOLOGIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：平井勤二 HIRAI, KINJI (JP)；秋山勇 AKIYAMA, ISAMU (JP)；高橋司
TAKAHASHI, TSUKASA (JP)；菅谷卓生 SUGAYA, TAKUTAKA (JP)；武藤有
香 MUTO, YUKA (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成

(56)參考文獻：

TW I445699

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：17 共 97 頁

(54)名稱

金屬與樹脂之複合材料

(57)摘要

一種金屬物品，其特徵為包含金屬基體、樹脂基體及將金屬基體與樹脂基體加以接合的化合物層，其中化合物層為含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物的第一化合物層，第一化合物不含有硫原子。



I694921

【發明摘要】

【中文發明名稱】 金屬與樹脂之複合材料

【英文發明名稱】 COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF METAL AND
RESIN

【中文】一種金屬物品，其特徵為包含金屬基體、樹脂基體及將金屬基體與樹脂基體加以接合的化合物層，其中化合物層為含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物的第一化合物層，第一化合物不含有硫原子。

【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】 金屬與樹脂之複合材料

【英文發明名稱】 COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF METAL AND RESIN

【技術領域】

【0001】 本揭示係關於一種金屬物品、適合金屬物品製造之樹脂組件及此等之製造方法，該金屬物品係含有表面之至少一部分與樹脂組件接合的金屬組件。

【先前技術】

【0002】 在使用於電子機器的印刷電路板或撓性印刷電路板所使用的積層體中，對高性能化的要求越來越高。隨著電路的微細化，有必要嘗試形成電路板的導體之薄膜化及其表面之平滑化。又，於高頻信號電路中，存在著稱為集膚效應(skin effect)的電流於電路表面附近流動的現象，且導體表面的粗糙度導致傳送損失的增加，而成為要求導體與絕緣材料界面平滑化的理由。

【0003】 又，於電子機器構件、組件，需要成為導體的金屬箔、金屬板之薄膜化、薄型化，另一方面，需要能夠耐受折疊、壓製等嚴苛加工條件的積層體，而金屬箔、金屬板與樹脂組件之接合強度的提升成為課題。

【0004】 於撓性印刷電路板，廣泛使用於耐熱性高的聚醯亞胺樹脂薄膜之上藉由鍍銅形成導體層的基材、及接著銅箔的基材。於撓性印刷電路板基材之製造中，於聚醯亞胺薄膜上藉由電解鍍銅形成充分厚度之導體層時，於 Ni 作為

主成分的障壁層之形成、銅濺鍍(copper sputtering)、無電式鍍銅層或施加觸媒，為了提升密著性，一般進行塗布矽烷偶合劑(silane coupling agent)的作法。於專利文獻 1(特開 2010-42564 號公報)中，已揭示於經真空乾燥的聚醯亞胺薄膜上塗布矽烷偶合劑，以濺鍍形成 Ni 作為主成分的障壁層後，藉由濺鍍或電鍍形成銅之導體層的方法。於專利文獻 2(特開 2007-290003 號公報)中，已記載於聚醯亞胺樹脂之自體支持體(硬化步驟之前階段的半硬化狀態)塗布矽烷偶合劑後，加熱完成醯亞胺化的同時，偶合劑藉由形成無機氧化物層而將薄膜表面變性，提升施加觸媒及鍍覆層之密著性。然而，此等鍍覆導體層之密著性仍為不足以耐受膠帶剝離的程度。於專利文獻 3(特開 2008-31448 號公報)中，雖揭示對具有特定之化學構造的聚醯亞胺薄膜作電漿處理，對金屬箔塗布具有胺基或巰基等之官能基的矽烷偶合劑而進行熱壓，獲得高接著強度，但對可應用的聚醯亞胺薄膜有限制。

【0005】 於印刷電路板之積層體中，亦可應用矽烷偶合劑。於專利文獻 4(特開 2004-25835 號公報)中，記載藉由與絕緣樹脂組成物中之官能基進行化學反應的矽烷偶合劑處理金屬箔，而獲得優異的密著性的可能性。就處理金屬箔的矽烷偶合劑而言，有例示說明與絕緣樹脂組成物中之環氧基進行化學反應的胺基。惟，被施用的金屬箔的表面粗度被定義為 Rz 為 2.0 μ m 以下，因而一般認為於此申請之技術中，亦有助於定錨效應(anchor effect)。

【0006】 另一方面，關於對最適合化學吸附於金屬箔的矽烷偶合劑之官能基，並未進行檢討。

【0007】 於食品、化妝品、醫藥品等日用品、鋰離子電池等包裝材料中，為了提高障壁性，使用上將金屬箔及樹脂薄膜加以層壓。於專利文獻 5(特開

2010-149389 號公報)中揭示，針對即使強浸透性內容物發生作用，亦可確保當初的優異層壓性，且於為了讓各層間的層壓強度不降低而設置的耐浸透性接著層之形成中，添加金屬烷氧化物(metal alkoxide)於具有異氰酸酯基的化合物中。其中，作為金屬烷氧化物之一者，已例示矽烷偶合劑。於層壓於蒸鍍無機氧化物層的樹脂薄膜之蒸鍍薄膜層上的耐浸透性接著層中，因具有異氰酸酯基的化合物與金屬烷氧化物，進行三維交聯反應直到反應性官能基消失，形成網狀物(network)，而與樹脂薄膜上之無機氧化物層與烯烴系樹脂所構成的密封層強固地接著。於專利文獻6(特開2008-77930號公報)中，記載關於鋰電池用包裝材料，於鋁箔上設置塗布層，防止藉由電解質之溶媒的高浸透力所產生的鋁箔與熱熔合性薄膜層間的剝離，防止由於構成電解液的鋰鹽的水解所產生的氫氟酸所致的鋁的劣化。作為此塗布層的稀土類元素系氧化物溶膠的添加劑或陽離子性聚合物之交聯劑，已例示矽烷偶合劑之使用。稀土類元素系氧化物溶膠作用於鋁箔而提升密著性，藉由陽離子性聚合物的胺配位子之氮原子與稀土類元素系氧化物溶膠形成錯合物而提升密著性。

【0008】銅合金因導電性、熱傳導性優異，而作為壓延材料、延展材料、箔材、及鍍覆材料被廣泛使用於電氣、電子構件。銅合金係作為配線材料不可或缺的材料，將銅配線及主要由樹脂而成的絕緣層加以複合化的電子電路基板(印刷電路基板)被用於電子機器。印刷電路基板有剛性印刷電路基板及撓性印刷電路基板(以下，稱為FPC)，其中剛性印刷電路基板係將用環氧樹脂等樹脂材料浸漬玻璃纖維而使硬化之不具柔軟性的材料使用於絕緣層，撓性印刷電路基板係將聚醯亞胺薄膜及聚酯薄膜等薄且具有柔軟性的樹脂材料作為絕緣層使用的撓性印刷電路基板。

【0009】於任一印刷基板，有必要提高樹脂材料與銅配線的接合力，已有提議各式各樣的技術。例如，作為使用於 FPC 的基材，已知有於樹脂薄膜的單面或兩面接著、接合銅箔的 FCCL(Flexible Copper Clad Laminate)，為了提升樹脂薄膜與銅箔之接著、接合強度，使用將銅箔之表面粗化、使該粗面之凹凸處緊密接合接著劑或加熱的樹脂面的方法（定錨效應）。

【0010】然而，於高頻信號，因經由稱為集膚效應的效果，信號流過配線的表面層，故於銅箔表面有凹凸部分時，傳送距離變長，傳送損失會變大。因此，傳送損失為 FPC 之重要特性，為了達成低的傳送損失，要求銅箔表面之平滑性高。因此，冀求可以高強度接合具有平滑的表面的銅箔與樹脂材料的方法。

【0011】於專利文獻 7(特開 2011-91066 號公報)中，已揭示將樹脂硬化物作成絕緣層的電路基板，特別是為了獲得具有平滑表面的銅配線層與絕緣層之高接著性，將存在於銅配線層表面的氧化銅層以錫、鋅、鉻、鈷及鋁等其它金屬氧化物及/或氫氧化物加以取代或覆蓋，設置與該氧化物及氫氧化物層共價鍵結的具有矽醇基的胺系矽烷偶合劑或其混合物之層，進一步於其上形成具有碳-碳不飽和雙鍵的乙烯系矽烷偶合劑層，於絕緣層之樹脂硬化物所含有的乙烯基之間形成共價鍵的電路基板(多層配線板)。

【0012】就電路基板之製造方法而言，已揭示包含將銅表面的氧化銅層，藉由鍍覆、濺射或蒸鍍等，以錫、鋅、鉻、鈷及鋁等金屬氧化物及/或氫氧化物層加以取代或覆蓋，提高此金屬氧化物及氫氧化物層與矽烷偶合劑之金屬層間的接著力，胺系矽烷偶合劑層中之殘存矽醇基與乙烯系矽烷偶合劑層之矽醇基發生共價結合，又乙烯系矽烷偶合劑之碳-碳不飽和雙鍵與絕緣層中之乙烯基化

合物產生共價鍵，於加壓、加熱下使絕緣層之樹脂硬化物硬化。此電路基板係構成複雜，且製造步驟繁雜。

【0013】 於專利文獻 8(特開 2010-131952 號公報)中，揭示一種撓性積層板，其中矽烷偶合劑為介於聚酯系樹脂的聚萘二甲酸乙二酯(PEN)之底膜(base film)與銅等之導電層之間。已記載矽烷偶合劑之水解官能基與水反應而成為矽醇基並與銅等金屬鍵結，藉由有機官能基與 PEN 反應而鍵結。又，已揭示於塗布矽烷偶合劑的底膜以濺鍍法(sputtering method)層壓銅合金，進一步作銅鍍覆而形成導電層的層壓步驟。

【0014】 於專利文獻 9(特開 2014-27042 號公報)中、專利文獻 10(特開 2014-27053 號公報)中、專利文獻 11(特開 2014-25095 號公報)中及專利文獻 12(特開 2014-25099 號公報)中，已揭示表面未經粗面化的銅或鋁之金屬材料、或對於該金屬材料上鍍覆銀、鎳、鉻酸鹽的鍍覆材料，以矽烷或鈦偶合劑進行表面處理之經表面處理的金屬材料。再者，於已經過該表面處理的金屬材料上熱壓具有聚酯構造的液晶聚合物（以下，稱為 LCP）薄膜，或射出成形聚合物而接合的複合體之製造方法。就用以進行金屬或該鍍覆材料之表面處理的偶合劑而言，已記載較佳為具有含氮的官能基的偶合劑，即胺系矽烷或鈦的偶合劑，對金屬良好地附著，剝離強度(peel strength)高，且為有效果的。

【0015】 於專利文獻 13(國際公開第 2013/186941 號)中，已揭示一種表面處理劑，其含有新穎的含胺基及烷氧基矽烷基的三嗪衍生物化合物。藉由將含有此新穎化合物的表面處理劑施用於各式各樣的金屬材料及高分子材料而進行熱壓，可將此等材料相互接合。又，記載以此新穎化合物作表面處理後塗布另

外的試藥時，有發生存在於新穎化合物的膜內的官能基與另外的試藥之反應，進而轉換成具有各式各樣機能的材料。

【0016】 [先前技術文獻]：

[專利文獻 1] 特開 2010-42564 號公報

[專利文獻 2] 特開 2007-290003 號公報

[專利文獻 3] 特開 2008-31448 號公報

[專利文獻 4] 特開 2004-25835 號公報

[專利文獻 5] 特開 2010-149389 號公報

[專利文獻 6] 特開 2008-77930 號公報

[專利文獻 7] 特開 2011-91066 號公報

[專利文獻 8] 特開 2010-131952 號公報

[專利文獻 9] 特開 2014-27042 號公報

[專利文獻 10] 特開 2014-27053 號公報

[專利文獻 11] 特開 2014-25095 號公報

[專利文獻 12] 特開 2014-25099 號公報

[專利文獻 13] 國際公開第 2013/186941 號

【發明內容】

【0017】 於形成印刷電路基板的絕緣材料為樹脂的情形，一直以來無法獲得樹脂與金屬配線的充分接合強度。

【0018】 例如，作為形成印刷電路基板的絕緣材料之聚酯系樹脂薄膜，例如使用液晶聚合物(LCP)時，有可減少高頻信號線路的傳送損失的優點。然而，

如專利文獻 7~12 所揭示，以矽烷偶合劑將聚酯系樹脂材料與銅配線加以接合時，主要起因於聚酯系樹脂之化學構造，而使偶合劑之反應可能無法按預期進行。因此，聚酯系樹脂材料與銅配線之接合強度的誤差大(即，接合強度的再現性差)，接合強度可能變低。

【0019】 於專利文獻 13(國際公開第 2013/186941 號)所揭示的新穎化合物因具有導入於三嗪環的胺基及烷氧基矽烷基，使用含有該化合物的表面處理劑時，由於既存之矽烷偶合劑，連結金屬與樹脂的化學鍵結性變高。然而，正冀求可獲得更高接合強度的方法。

【0020】 因此，本揭示之目的係提供於將樹脂基體與金屬基體加以接合的金屬物品中以足夠高的接合強度將彼等接合的金屬物品及其製造方法。

【0021】 本發明人等為了解決上述課題反覆研究的結果，發現包含以下組成的解決手段，遂而完成本發明。

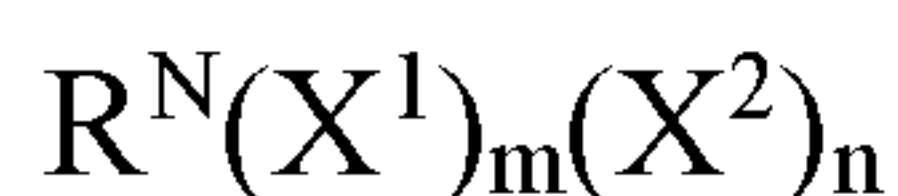
【0022】 本發明之態樣 1 為一種金屬物品，其特徵為包含：金屬基體、樹脂基體、及將金屬基體與樹脂基體加以接合的化合物層，其中化合物層係含有下列之第一化合物層：具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物，及為烷烴(alkane)型胺系矽烷偶合劑的第二化合物，且第一化合物不含硫原子。

【0023】 本發明之態樣 2 係如態樣 1 記載之金屬物品，其進一步具有第二化合物層，該第二化合物層含有第三化合物，該第三化合物為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物。

【0024】 本發明之態樣 3 係如態樣 1 或 2 記載之金屬物品，其中金屬基體之金屬為選自銅、鋁、鐵、不銹鋼、鎳、鋅及此等之合金中之至少一種。

【0025】 本發明之態樣 4 係如態樣 1 至 3 中任一項記載之金屬物品，其中，樹脂基體之樹脂為熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂，熱塑性樹脂為選自聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、ABS 樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、及與含有此等之樹脂的其它聚合物之摻合物(blend)或複合物(compound)中之至少一種，熱硬化性樹脂為選自環氧樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、異氰酸酯樹脂、苯環丁烯(benzocyclobutene)樹脂及與含有此等之樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物中之至少一種。

【0026】 本發明之態樣 5 係如態樣 1~4 中任一項記載之金屬物品，其中，第一化合物為下式所示的化合物：



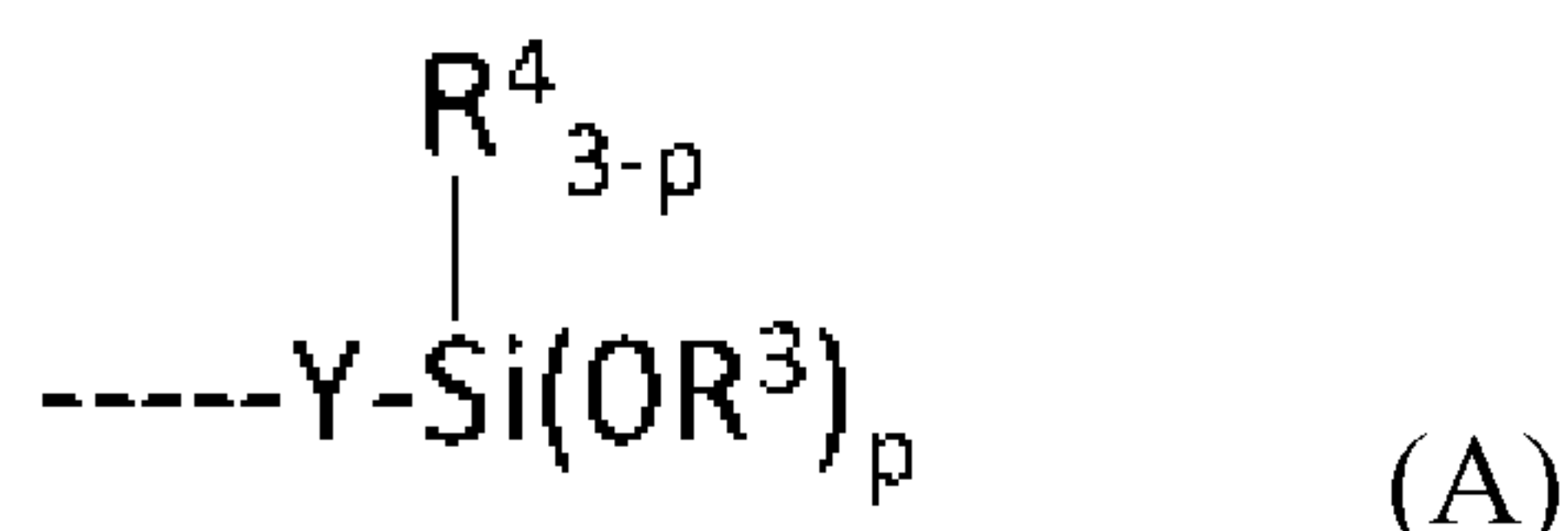
〔式中， R^N 為 5 員環或 6 員環的氮雜環，

X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基，

X^2 係相同或相異，為氫原子、或不具有矽原子的一價有機基，

m 為 1~3 之數， n 為 1~3 之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子之數量〕。

【0027】 本發明之態樣 6 係如態樣 5 記載之金屬物品，其中，於第一化合物中， X^1 係相同或相異，為構造(A)所示的基：



〔式中，Y 係可於烴基中間包夾選自氧原子、氮原子的雜原子或羰基碳之可具有取代基的二價烴基，

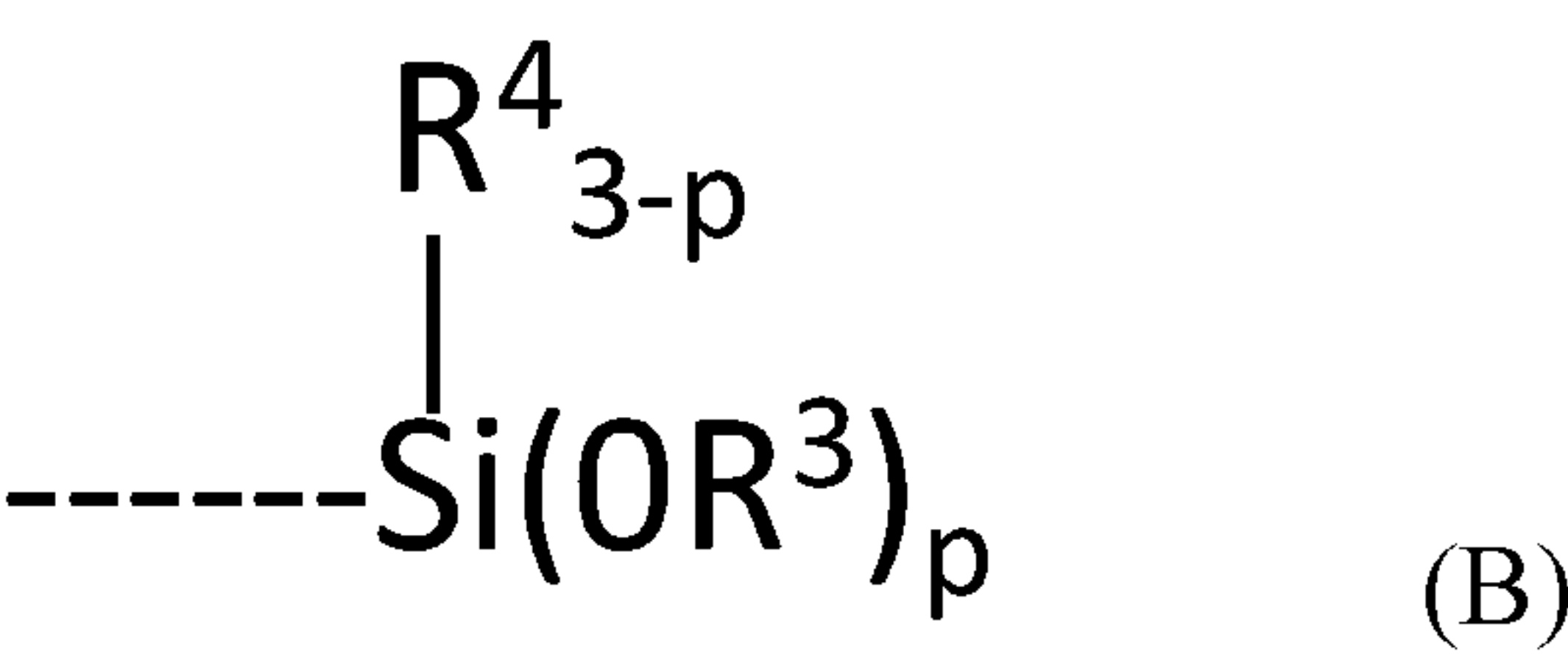
R^3 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

R⁴ 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，
p 為 1~3 之整數〕，
X² 係相同或相異，為氫原子、或烴基。

【0028】 本發明之態樣 7 係如態樣 1~6 中任一項記載之金屬物品，其中第二化合物為下式所示的化合物：

R¹¹-X¹¹
〔式中，R¹¹ 為具有胺基的一價有機基，
X¹¹ 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕。

【0029】 本發明之態樣 8 係如態樣 7 記載之金屬物品，其中第二化合物，
R¹¹ 為具有胺基的烴基，
X¹¹ 為構造(B)所示的基：

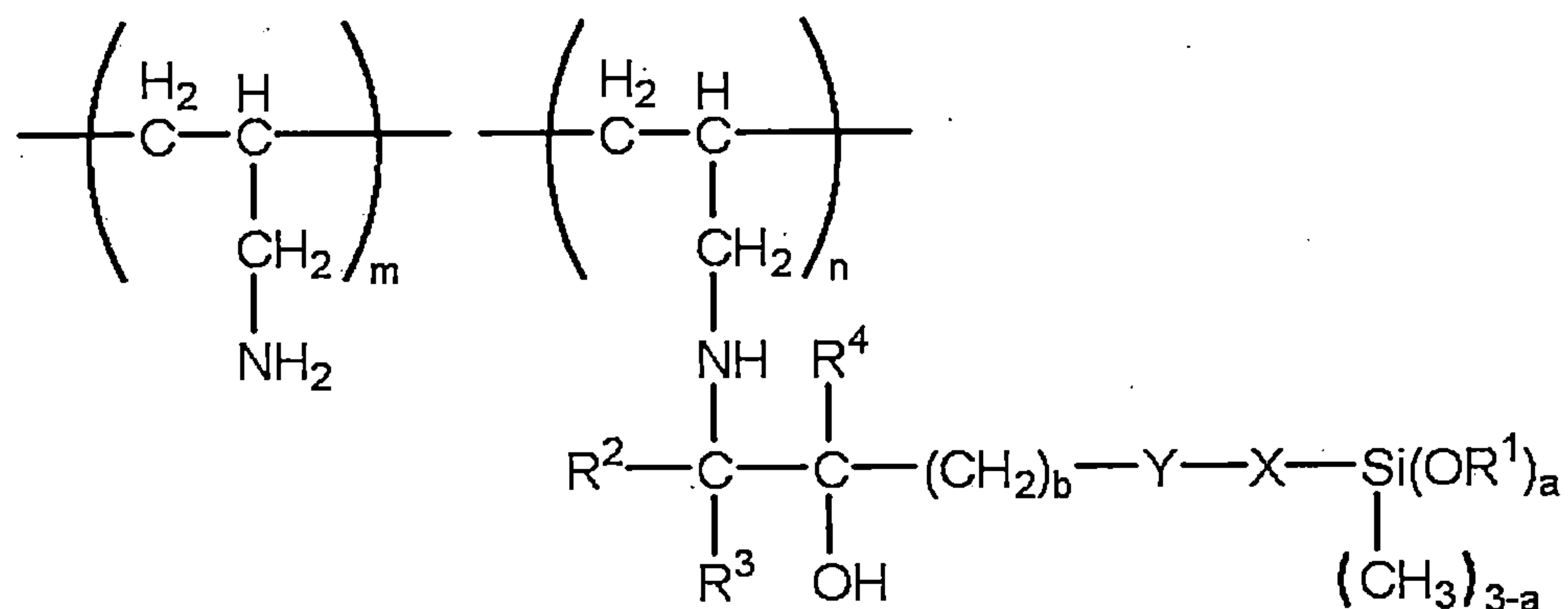


〔式中，R³ 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，
R⁴ 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，
p 為 1~3 之整數〕。

【0030】 本發明之態樣 9 係如態樣 7 或 8 記載之金屬物品，其中，第二化合物為選自 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、3-胺基丙基三甲氧基矽烷及 3-胺基丙基三乙氧基矽烷中之至少一種。

【0031】本發明之態樣 10 係如態樣 1~9 中任一項記載之金屬物品，其中，第三化合物為選自聚合物型多官能基矽烷偶合劑、三聚氰胺(isocyanurate)官能性有機矽化合物、及三聚異氰酸酯(isocyanurate)官能性矽化合物中之至少一種。

【0032】本發明之態樣 11 係如態樣 10 記載之金屬物品，其中，於第三化合物，聚合物型多官能基矽烷偶合劑為具有下式所表示的重複單元的化合物：



〔式中， m 為 $10 \leq m \leq 260$ ， n 為 $1 \leq n \leq 100$ ，

R^1 為氫原子、碳數 1~4 之烷基、或乙醯基，

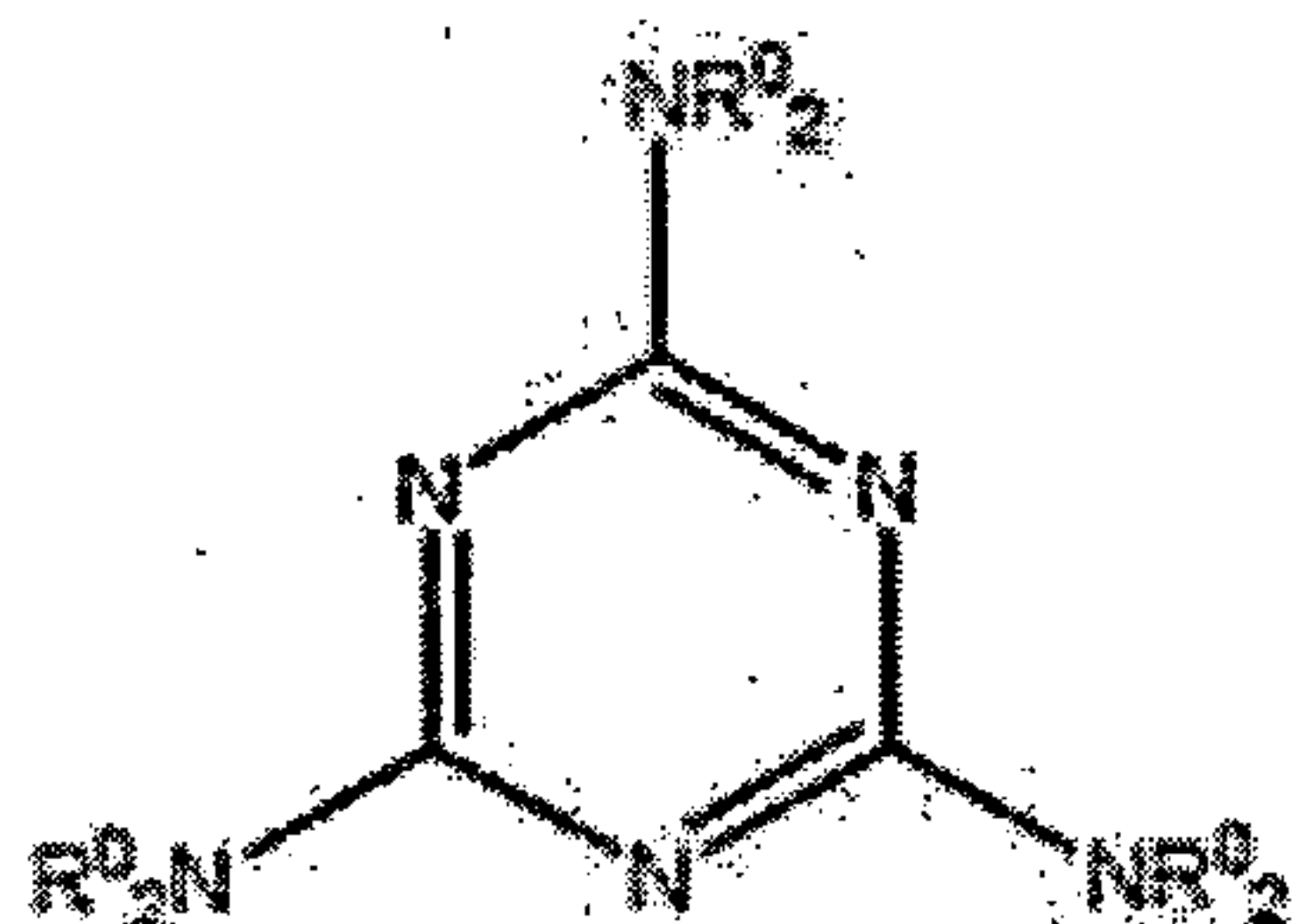
a 及 b 為 1~3 之整數，

X 為可具有取代基的碳數 1~10 之伸烷基鏈，取代基為碳數 1~6 之烷基，

Y 表示直接鍵結、氧原子或 CHR^5 基，

R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，但 R^3 或 R^4 可與 R^5 鍵結而形成飽和碳環〕，

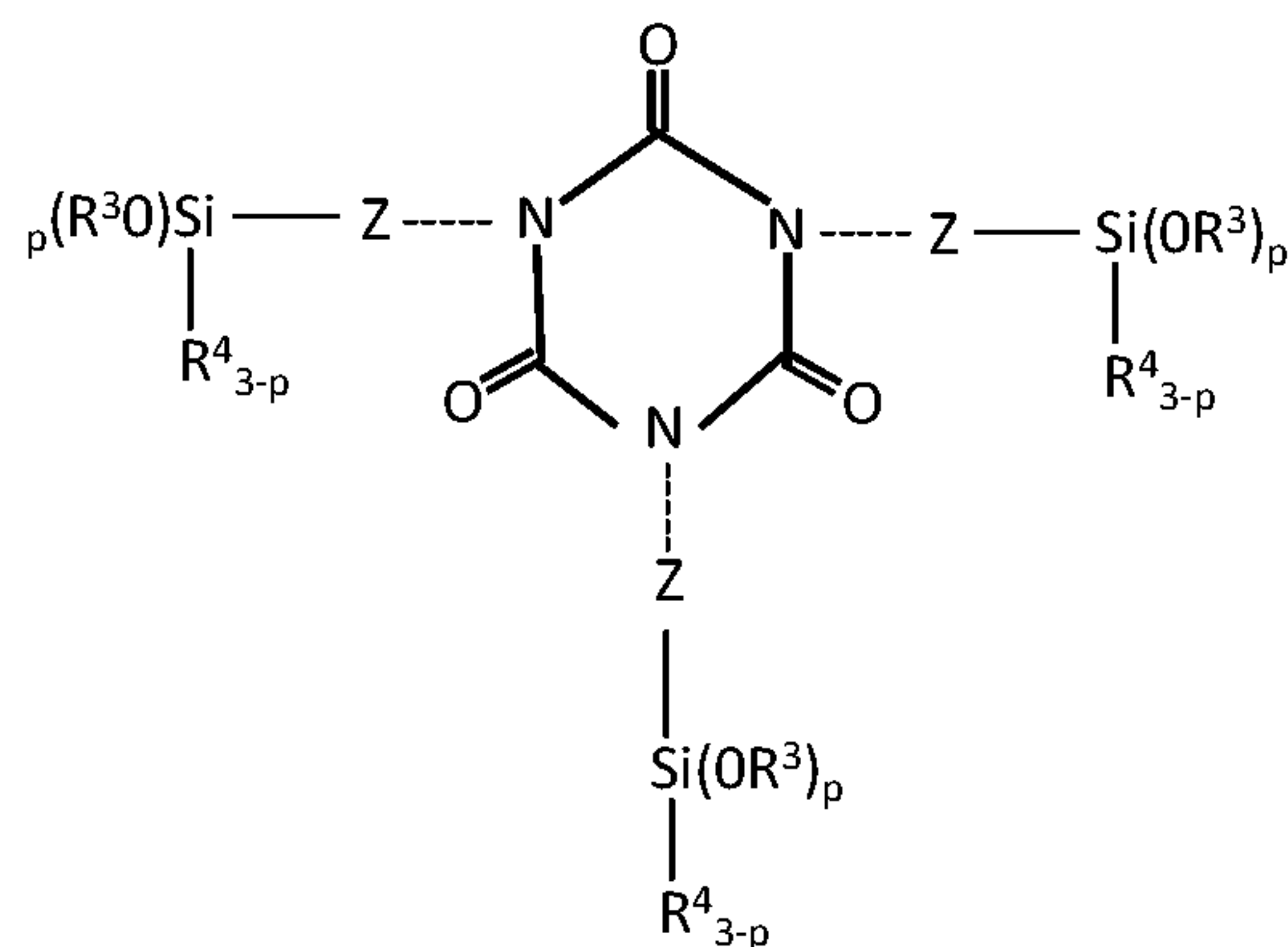
三聚氰胺官能性有機矽化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， R^0 獨立為氫原子；或可於烴基中間包夾選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的一價烴基，

R^0 之至少一者為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕，

三聚異氰酸酯官能性矽化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， Z 為可於烴基中間包夾選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的二價烴基，

R^3 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

R^4 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

p 為 1~3 之整數〕。

【0033】 本發明之態樣 12 係如態樣 1~11 中任一項記載之金屬物品，其中第二化合物及第三化合物各自為不含硫原子的化合物。

【0034】 本發明之態樣 13 係如態樣 1~12 中任一項記載之金屬物品，其中第一化合物與第二化合物之量，以莫耳比計，為 1：0.2~1：50，或以重量比計，為 1：0.2~0.1：8。

【0035】 本發明之態樣 14 係如態樣 1~13 中任一項記載之金屬物品，其中第一化合物與第二化合物之量，以重量比計，為 1：16~0.1：45，第三化合物之量，相對於第一化合物及第二化合物之合計 100 重量份，為 1~1000 重量份。

【0036】 本發明之態樣 15 係如態樣 1~14 中任一項記載之金屬物品，其特徵為金屬基體之表面粗度 Ra 為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

【0037】 本發明之態樣 16 係如態樣 1~15 中任一項記載之金屬物品，其特徵為於金屬基體之表面，不存有氧化物層及防鏽劑層。

【0038】 本發明之態樣 17 係一種金屬物品之製造方法，其係態樣 1 記載之金屬物品之製造方法，其於金屬基體及樹脂基體之間形成包含第一化合物及第二化合物的第一化合物層。

【0039】 本發明之態樣 18 係一種金屬物品之製造方法，其係態樣 2 記載之金屬物品之製造方法，其係於金屬基體及樹脂基體之間，形成包含第一化合物及第二化合物的第一化合物層、及包含第三化合物的第二化合物層。

【0040】 本發明之態樣 19 係如態樣 17 記載之金屬物品之製造方法，其包含：使樹脂基體之表面，與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，藉由進行加熱，而獲得具有第一化合物層的樹脂組件的步驟；及將前述金屬基體及前述樹脂組件加以接合的步驟。

【0041】 本發明之態樣 20 係如態樣 18 記載之金屬物品之製造方法，其包含使金屬基體之表面，與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，藉由進行加熱，而獲得具有第一化合物層的金屬組件的步驟；使樹脂基體之表面，與含有第三化合物的溶液接觸後，藉由進行加熱，而獲得具有第二化合物層的樹脂組件的步驟；及將前述金屬組件及前述樹脂組件加以接合的步驟。

【0042】 本發明之態樣 21 係如態樣 18 記載之金屬物品之製造方法，其包含獲得使金屬基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，藉由加熱而形成的第一化合物層，使第一化合物層與含有第三化合物的溶液接觸後，

藉由加熱而形成的第二化合物層，將第一化合物層與第二化合物層層壓而具有的金屬組件的步驟；及將金屬組件及樹脂基體加以接合的步驟。

【0043】 本發明之態樣 22 係如態樣 17~21 中任一項記載之金屬物品之製造方法，其亦包含以酸性水溶液將金屬基體洗淨的步驟。

【0044】 本發明之態樣 23 係一種金屬組件，其係含有金屬基體、及設置於金屬基體之表面的第一化合物層的金屬組件，其特徵為前述化合物層係含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物、及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物，且第一化合物不含硫原子。

【0045】 本發明之態樣 24 係一種金屬組件，其係含有金屬基體、及設置於金屬基體之表面的化合物層的金屬組件，其特徵為前述化合物層係含有第一化合物層及第二化合物層，其中第一化合物層含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物、及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物；第二化合物層含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物；且第一化合物不含硫原子。

【0046】 本發明之態樣 25 係一種金屬組件之製造方法，其係如態樣 23 記載之金屬組件之製造方法，其包含：以酸性水溶液將金屬基體洗淨的步驟、及使金屬基體之表面，與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，進行加熱的步驟。

【0047】 本發明之態樣 26 係一種製造方法，其係如態樣 24 記載之金屬組件之製造方法，其包含：以酸性水溶液將前述基體洗淨的步驟、及使金屬基體之表面，與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，進行加熱而形成第一

化合物層，使與含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物的溶液接觸後，藉由加熱，層壓第二化合物層而形成的步驟。

【0048】 本發明之態樣 27 係一種樹脂組件，其係包含樹脂基體、及設置於該樹脂基體之表面的第一化合物層的樹脂組件，其特徵為前述化合物層含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物、及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物，且第一化合物不含硫原子。

【0049】 本發明之態樣 28 係一種樹脂組件，其係包含樹脂基體、及設置於該樹脂基體之表面的第二化合物層的樹脂組件，其特徵為前述化合物層含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物。

【0050】 本發明之態樣 29 係一種樹脂組件之製造方法，其係製造如態樣 27 記載之樹脂組件之方法，其包含使樹脂基體之表面，與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，進行加熱的步驟。

【0051】 本發明之態樣 30 係一種樹脂組件之製造方法，其係製造如態樣 28 記載之樹脂組件之方法，其包含使樹脂基體之表面，與含有第三化合物的溶液接觸後，進行加熱的步驟。

【0052】 依據本發明之態樣，藉由通過含有第一化合物及第二化合物的化合物層、及/或通過含有第三化合物的化合物層，以充分的接合強度可將樹脂基體及金屬基體加以接合。

【圖式簡單說明】

【0053】

圖1(a)、(b)為與本發明之實施形態有關的銅合金物品之示意剖視圖。

圖2為塗布ImS的LCP薄膜表面之XPS光譜。

圖3為塗布AAS的LCP薄膜表面之XPS光譜。

圖4為塗布ImS的LCP薄膜表面與AAS之混合物之XPS光譜。

圖5(a)、(b)為用以說明銅合金物品之第一製造方法之概略剖視圖。

圖6(a)、(b)為用以說明銅合金物品之第二製造方法之概略剖視圖。

圖7為塗布AST的銅箔片表面之XPS光譜。

圖8為塗布AAS的銅箔片表面之XPS光譜。

圖9為塗布AST與AAS之混合水溶液的銅箔片表面之XPS光譜。

圖10為塗布AST與AAS之混合水溶液的銅箔片表面之XPS光譜。

圖11為塗布AST與AAS之混合水溶液的銅箔片表面之XPS光譜。

圖12為塗布AST與AAS之混合水溶液的銅箔片表面之XPS光譜。

圖13為自比較例4之敷銅層板(copper clad laminate)作成的LPC試驗片之FT-IR圖表。

圖14為自比較例5之敷銅層板作成的LPC試驗片之FT-IR圖表。

圖15為自實施例6之敷銅層板作成的LPC試驗片之FT-IR圖表。

圖16為金屬基體之化合物層形成與接合之示意剖視圖。

圖17為樹脂基體之化合物層形成與接合之示意剖視圖。

【實施方式】

【0054】 本發明人等發現，用以將金屬基體與樹脂基體加以接合之化合物層藉由含有二種類之化合物(第一化合物及第二化合物)，與僅含有任一的一種類之化合物的情形相比，可提高接合強度，遂而完成與本揭示有關的金屬物品。具體而言，作為第一化合物，使用同時具有含氮的官能基及矽醇基的化合物。作為第二化合物，使用烷烴型胺系矽烷偶合劑。即，本揭示係關於一種銅合金

物品，其係金屬基體及樹脂基體，藉由含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物的化合物層而接合。

【0055】再者，發現除了由第一化合物及第二化合物而形成的第一化合物層，透過由具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物而形成的第二化合物層，可進一步提高接合強度，遂而完成本發明。

【0056】於適用使用於電子機器的基板、構件等情形，較佳為第一化合物、第二化合物及第三化合物各自為不含有硫醇基(或硫原子)的化合物。

【0057】〔金屬基體〕：

金屬基體之金屬係可使用銅、鋁、鐵、不銹鋼、鎳、鋅等。金屬係較佳為銅、銅合金、鋁、鋁合金。於金屬基體之表面，不存有氧化物層者為較佳。金屬之厚度，並未特別限定，但可為 $1\mu\text{m}\sim 100\text{mm}$ 。金屬箔之厚度係較佳為 $300\mu\text{m}$ 以下。

【0058】〔樹脂基體〕：

樹脂基體之樹脂為熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂。就熱塑性樹脂而言，可例如聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、ABS 樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂(例如，聚乙烯及聚丙烯)、聚苯乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂、及與含有此等樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物等，但並未限定於此等。就熱硬化性樹脂而言，可例如環氧樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、異氰酸酯樹脂、苯環丁烯樹脂、乙烯樹脂等，但並未限定於此等。樹脂以聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、環氧樹脂、酚樹脂及與含有此等樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物為較佳。樹脂基體可為薄膜材、板材、棒材、管材、

成形材等之任何形態、形狀。樹脂之厚度並未特別限定，但可為例如，
0.01mm~100mm。

【0059】〔化合物層〕：

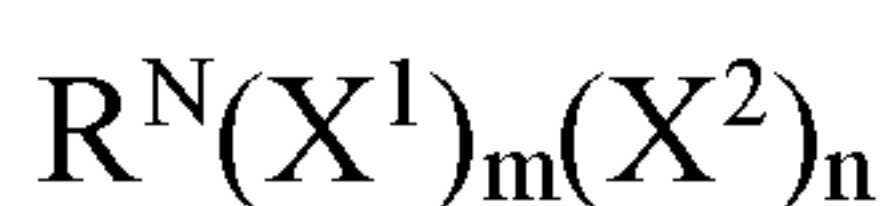
第一化合物層為含有第一化合物及第二化合物的混合物。第二化合物層為由第三化合物形成。第一化合物與第二化合物之混合比係以莫耳比計，為1:0.2~1:50，較佳為1:0.5~1:15，或可為1:16~0.1:45。或者，第一化合物與第二化合物之量，以重量%比計，可為1:0.2~1:8。第三化合物之量，相對於第一化合物及第二化合物之合計100重量份，可為1~1000重量份。

【0060】 第一化合物、第二化合物及第三化合物係應用(塗布)於金屬基體或樹脂基體。形成第一化合物層的第一化合物及第二化合物之混合溶液係可塗布於金屬及樹脂基體之兩者或任一者。例如，將第一化合物及第二化合物之混合溶液塗布於金屬基體或樹脂基體中之兩者或一者。塗布後藉由熱處理，形成第一化合物層。形成第二化合物層的第三化合物可再度塗布於熱處理後之第一化合物層，或可塗布於樹脂基體。塗布後藉由熱處理，形成第二化合物層。熱處理之溫度可為例如，80~250℃。

【0061】 第一及第二化合物層之厚度，並未特別限定，但可為1nm~10μm，較佳為10nm~1μm。

【0062】〔第一化合物〕：

第一化合物較佳為下式所表示的化合物，下式：



〔式中， R^N 為5員環或6員環的氮雜環，

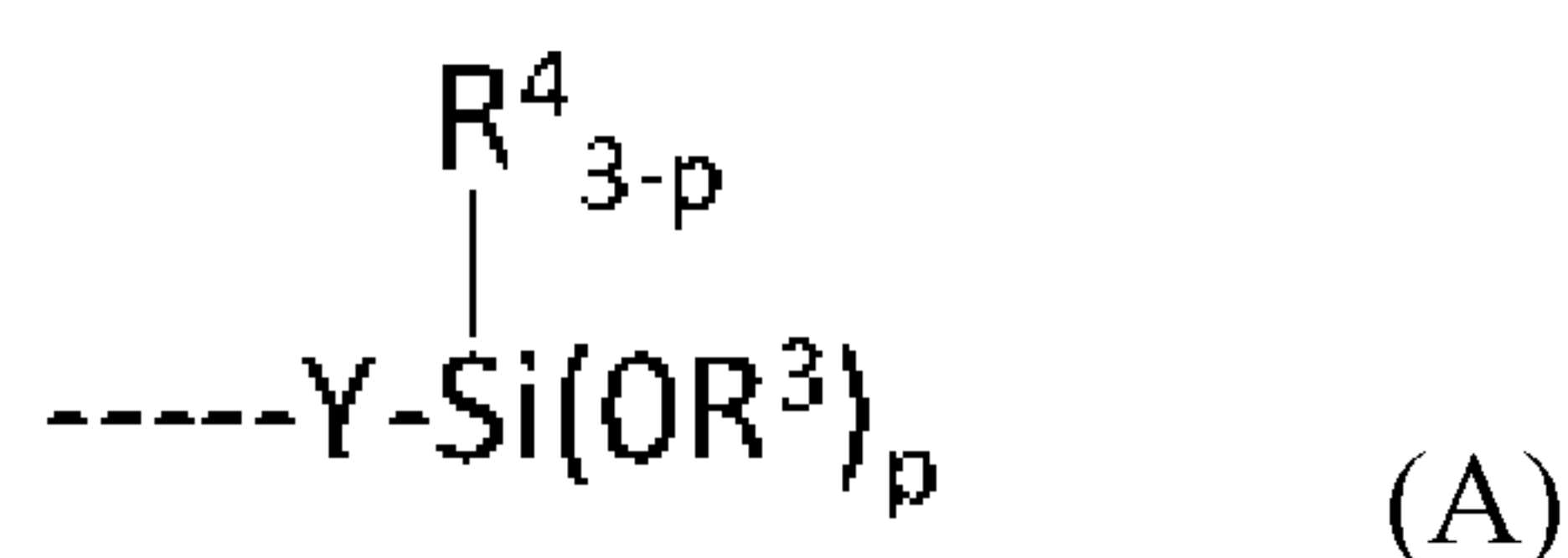
X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基，

X^2 係相同或相異，為不具有矽原子的一價有機基，

m 為 1~3 之數， n 為 1~3 之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子及/或氮原子之數〕。

【0063】 R^N 為具有環氮原子(構成環的氮原子)的氮雜環。氮雜環為 5 員環或 6 員環。於氮雜環中，環氮原子之數係較佳為 2 或 3。為 5 員環的氮雜環之具體例子，為咪唑、吡唑、咪唑啉、苯并咪唑、三唑、苯并三唑等。為 6 員環的氮雜環之具體例子係二嗪(diazine)系之吡嗪、嘧啶、嗒嗪，又，苯并二嗪、二苯并二嗪、三嗪等。

【0064】 X^1 及 X^2 係與具有氮原子的雜環 R^N 之碳原子或氮原子結合。 X^1 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基。 X^1 中之至少一者(較佳為全部)為具有下述構造(A)。



〔式中，Y 為可於烴基中間包夾選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的二價烴基，

R^3 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

R^4 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

p 為 1~3 之整數〕。

【0065】 構造(A)之式中，虛線表示原子鍵。

於式(A)中，就 R^3 及 R^4 之非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基而言，為甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、三級丁基及此等基之氫原子的一部

分或全部經鹵素原子等取代的基，可列舉例如氯乙基、3,3,3-三氟丙基等。較佳為甲基或乙基。

【0066】式(A)之 Y 之一端的碳原子與雜環 R 鍵結，另一端之碳原子與矽原子鍵結。就式(A)之 Y 的二價烴基而言，碳數 1~10 者為較佳，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、1-甲基-伸丙基、2-甲基-伸丙基、3-甲基-伸丙基、伸丁基等，並未限定於此等基。p 為 1~3 之整數，但較佳為 2 或 3，特佳為 3。

【0067】就式(A)之構造而言，並未特別限定，但可為 α -胺基甲基三甲氧基矽烷、 α -胺基甲基甲基二甲氧基矽烷、 α -胺基甲基二甲基甲氧基矽烷、 α -胺基甲基三乙氧基矽烷、 α -胺基甲基甲基二乙氧基矽烷、 α -胺基甲基二甲基乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基二甲基甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基二甲基乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基) α -胺基甲基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基) α -胺基甲基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基) α -胺基甲基二甲基甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基) α -胺基甲基三乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基) α -胺基甲基甲基二乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基) α -胺基甲基二甲基乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基) γ -胺基丙基二甲基甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基) γ -胺基丙基二甲基乙氧基矽烷、雙-(三甲氧基矽基丙基)胺、雙-(甲基二甲氧基矽基丙基)胺、雙-(二甲基甲氧基矽基丙基)胺、雙-(三乙氧基矽基丙基)胺、雙-(甲基二乙氧基矽基丙基)胺、雙-(二甲基乙氧基矽基丙基)胺、N-苯基 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基 γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基 γ -胺基丙基二甲基甲氧基矽烷、N-苯

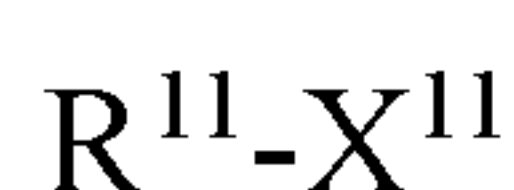
基 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-苯基 γ -胺基丙基二甲基乙氧基矽烷、N-苯基 α -胺基甲基三甲氧基矽烷、N-苯基 α -胺基甲基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基 α -胺基甲基二甲基甲氧基矽烷、N-苯基 α -胺基甲基三乙氧基矽烷、N-苯基 α -胺基甲基甲基二乙氧基矽烷、N-苯基 α -胺基甲基二甲基乙氧基矽烷等之同時含有一級胺基及/或二級胺基及水解性矽基的有機矽基、具有與上述相同之一級及/或二級胺基的矽酮烷氧基寡聚物(silicone alkoxy oligomer)等之含有一級胺基及/或二級胺基的有機矽基等。

【0068】 X^2 為可具有取代基的一價有機基。 X^2 為氫原子、碳數 1~10 為較佳的烴基，就取代基而言，可列舉胺基、乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基(methacryl)、丙烯醯基(acrylic)基、脲基、異氰酸酯基、巰基等。例如，可為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-環氧丙氧基丙基甲基、3-環氧丙氧基丙基、p-苯乙烯基、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、3-丙烯醯氧基丙基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基、3-胺基丙基、N-(1,3-二甲基)-亞丁基丙基胺基、N-苯基-3-胺基丙基、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基、3-脲基丙基、3-異氰酸酯丙基、3-巰基丙基甲基。 m 為 1~3 之數。 m 為 1~2 為較佳，進一步 1 為較佳。 n 為 1~3 之數。

【0069】〔第二化合物〕：

第二化合物係烷烴型胺系矽烷偶合劑。就烷烴型胺系矽烷偶合劑而言，較佳為直鏈型之烷烴型胺系矽烷偶合劑。

【0070】第二化合物較佳為下式所表示的化合物：

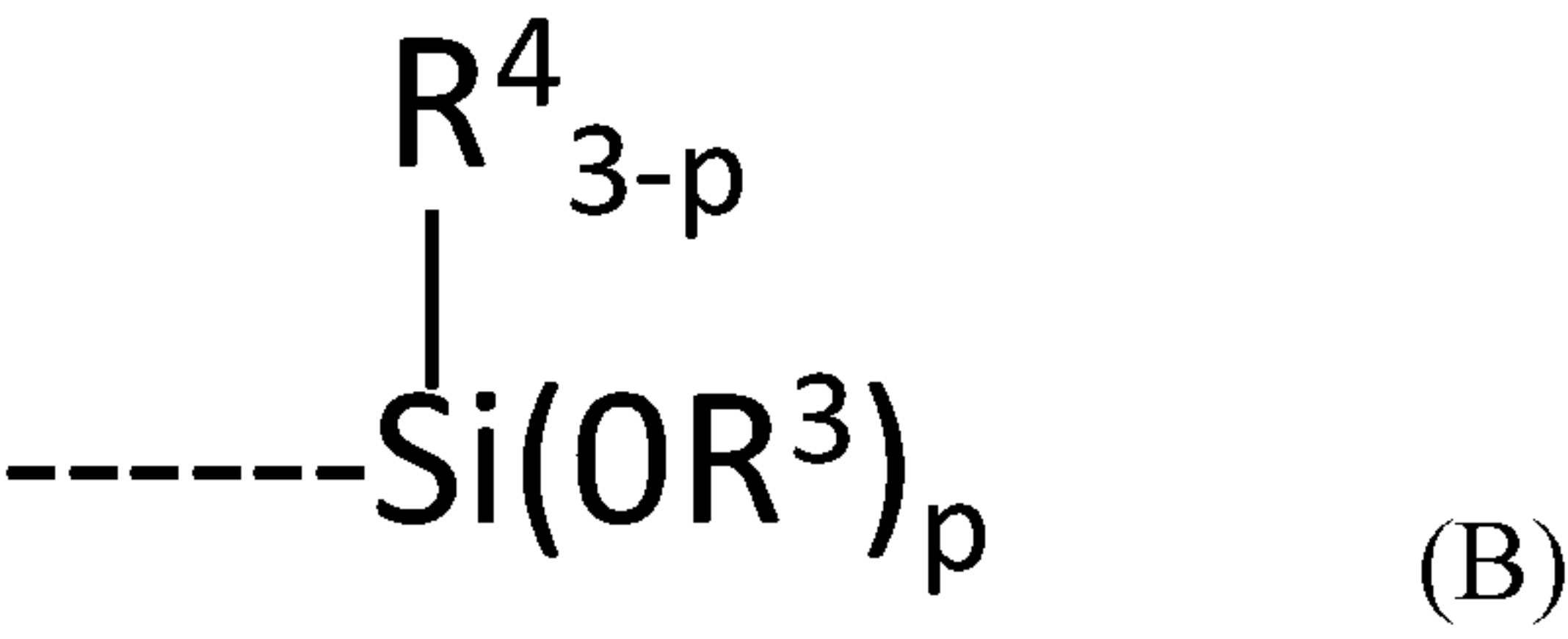


〔式中， R^{11} 為可具有取代基的一價有機基，

X¹¹ 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕。

【0071】 R¹¹ 為可經取代的碳數 1~10 者為較佳的烴基。就取代基而言，可列舉胺基、乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、脲基、異氰酸酯基、巯基等。R¹¹ 之具體例子係可為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-環氧丙氧基丙基甲基、3-環氧丙氧基丙基、p-苯乙烯基、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、3-丙烯醯氧基丙基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基、3-胺基丙基、N-(1,3-二甲基)-亞丁基丙基胺基、N-苯基-3-胺基丙基、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基、3-脲基丙基、3-異氰酸酯丙基、3-巯基丙基甲基。

【0072】 X¹¹ 較佳為下述構造(B)所表示的基。



〔式中，

R³ 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

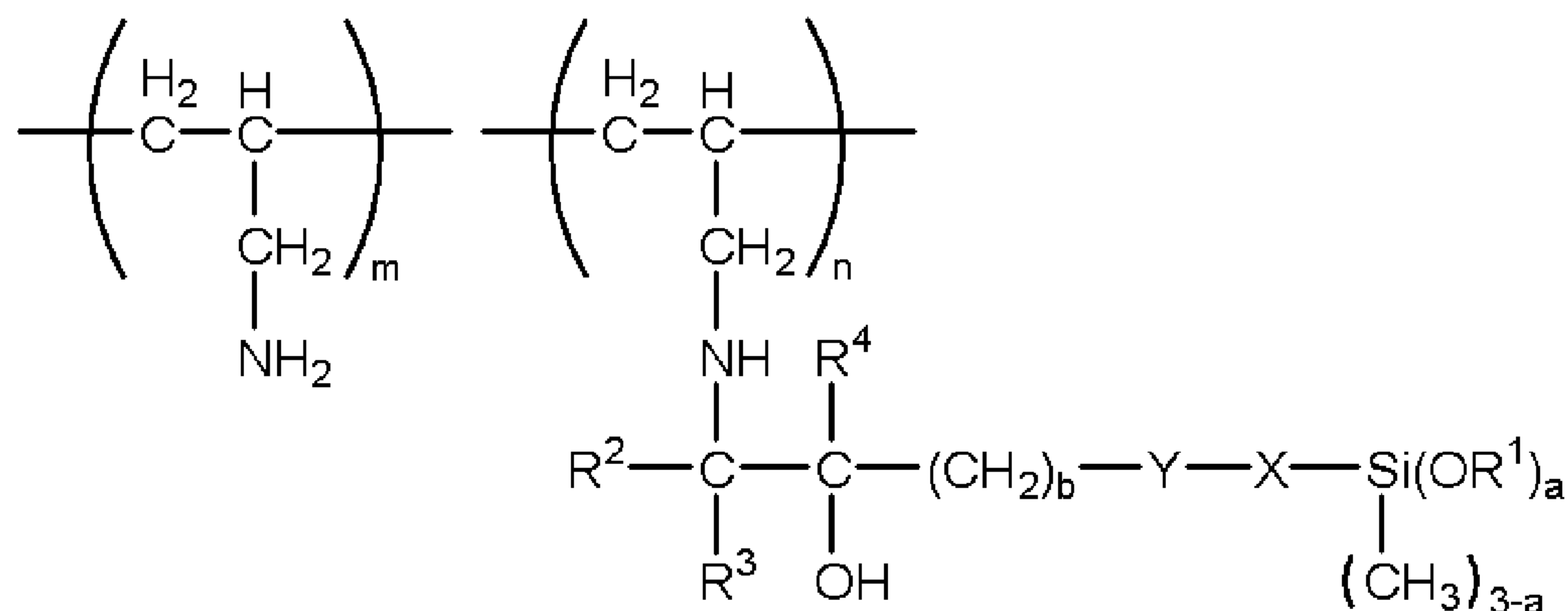
R⁴ 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

p 為 1~3 之整數〕。

【0073】 構造(B)中的詳細內容係與第一化合物之式(A)之有機矽基相同。就第二化合物之具體例子而言，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、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷等。

【0074】 〔第三化合物〕：

第三化合物，例如，可為聚合物型多官能基矽烷偶合劑、三聚氰胺官能性有機矽化合物、及三聚異氰酸酯官能性矽化合物。聚合物型多官能基矽烷偶合劑，例如，可為特開 2008-174604 號公報記載的化合物。聚合物型多官能基矽烷偶合劑係於聚烯丙基胺樹脂之基本構造中，除了複數個三烷氧基矽基之外，考慮到對金屬表面的化學吸附性，較佳具有複數個胺基、環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、苯基、巰基、異氰酸酯基等。聚合物型多官能基矽烷偶合劑係具下式所表示的重複單元：

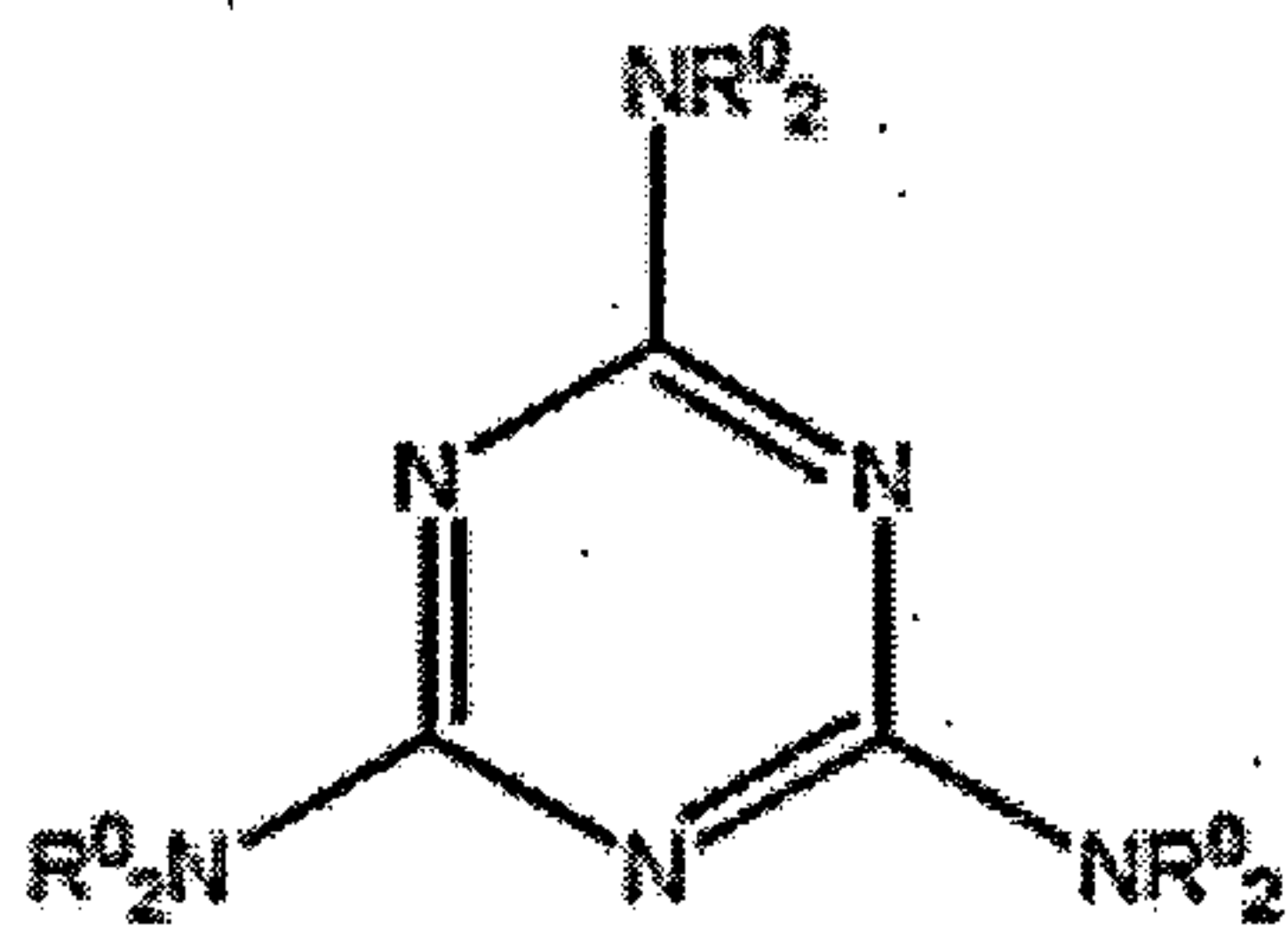


〔式中， m 為 $10 \leq m \leq 260$ ， n 為 $1 \leq n \leq 100$ ， R^1 為氫原子、碳數 1~4 之烷基、或乙醯基， a 及 b 為 1~3 之整數， X 為可具有取代基的碳數 1~10 之伸烷基鏈，取代基為碳數 1~6 之烷基， Y 為表示直接鍵結、氧原子或 CHR^5 基， R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 係表示氫原子或碳數 1~6 之烷基，但 R^3 或 R^4 可與 R^5 鍵結而形成飽和碳環〕，且具有複數個之一級胺基及水解性矽基及/或矽醇基的化合物為較佳。

【0075】 聚合物型多官能基矽烷偶合劑，例如，可藉由使聚烯丙基胺與具有環氧基的矽化合物反應而製造。就具有環氧基的矽化合物之具體例子而言，為環氧丙氧基甲基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基甲基甲基二甲氧基矽烷、環氧丙氧基甲基二甲基甲氧基矽烷、環氧丙氧基甲基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基甲基甲基二乙氧基矽烷、環氧丙氧基甲基二甲基乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基-2-甲基

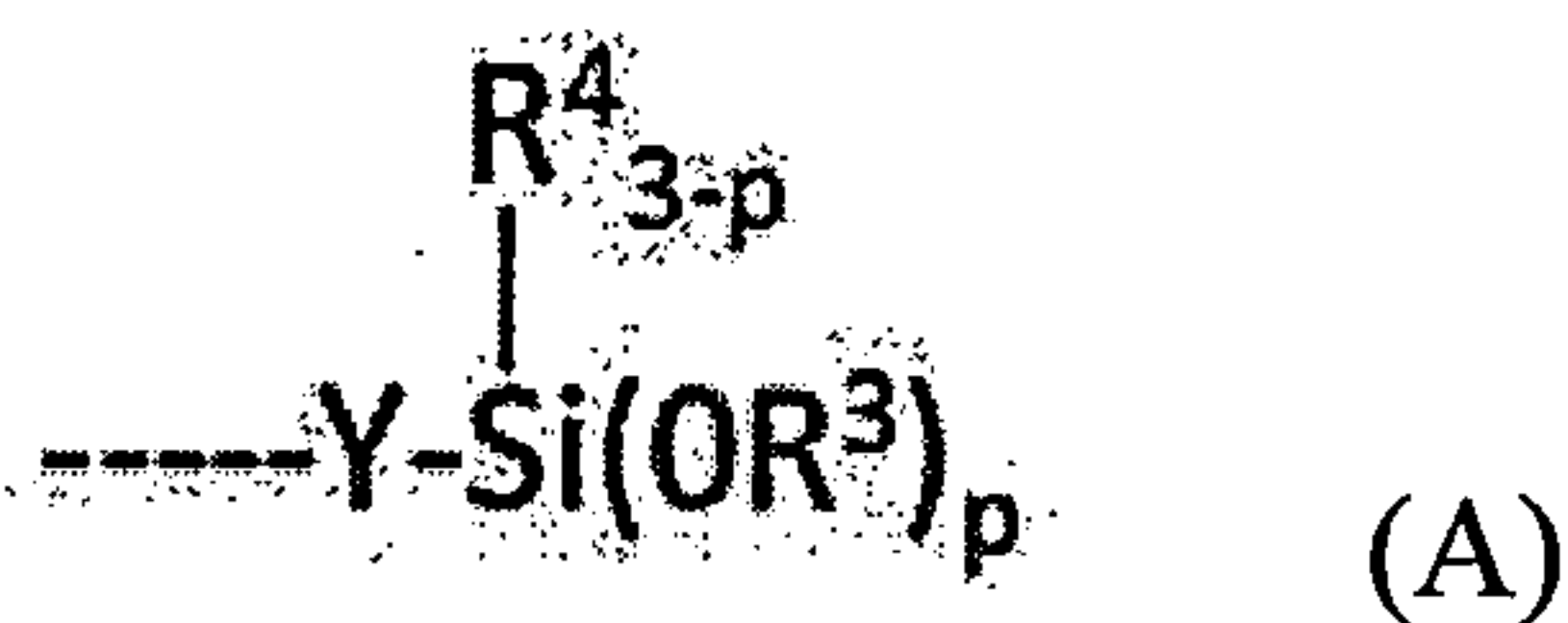
丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基-2-甲基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基-2-甲基丙基二甲基甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基-2-甲基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基-2-甲基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基-2-甲基丙基二甲基乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷。

【0076】 三聚氰胺官能性有機矽化合物為具有三聚氰胺骨架的有機矽化合物。三聚氰胺官能性有機矽化合物，例如，可為特開 2011-12002 號公報記載的化合物。三聚氰胺官能性有機矽化合物，較佳為下式所表示的化合物：



〔式中， R^0 係獨立為氫原子、或可於烴基中間包夾選選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳之可具有取代基的一價烴基， R^0 中之至少一者為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕。

【0077】 R^0 係較佳為具有下述構造(A)者。



〔式中，Y 為可於烴基中間包夾選選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的二價烴基，

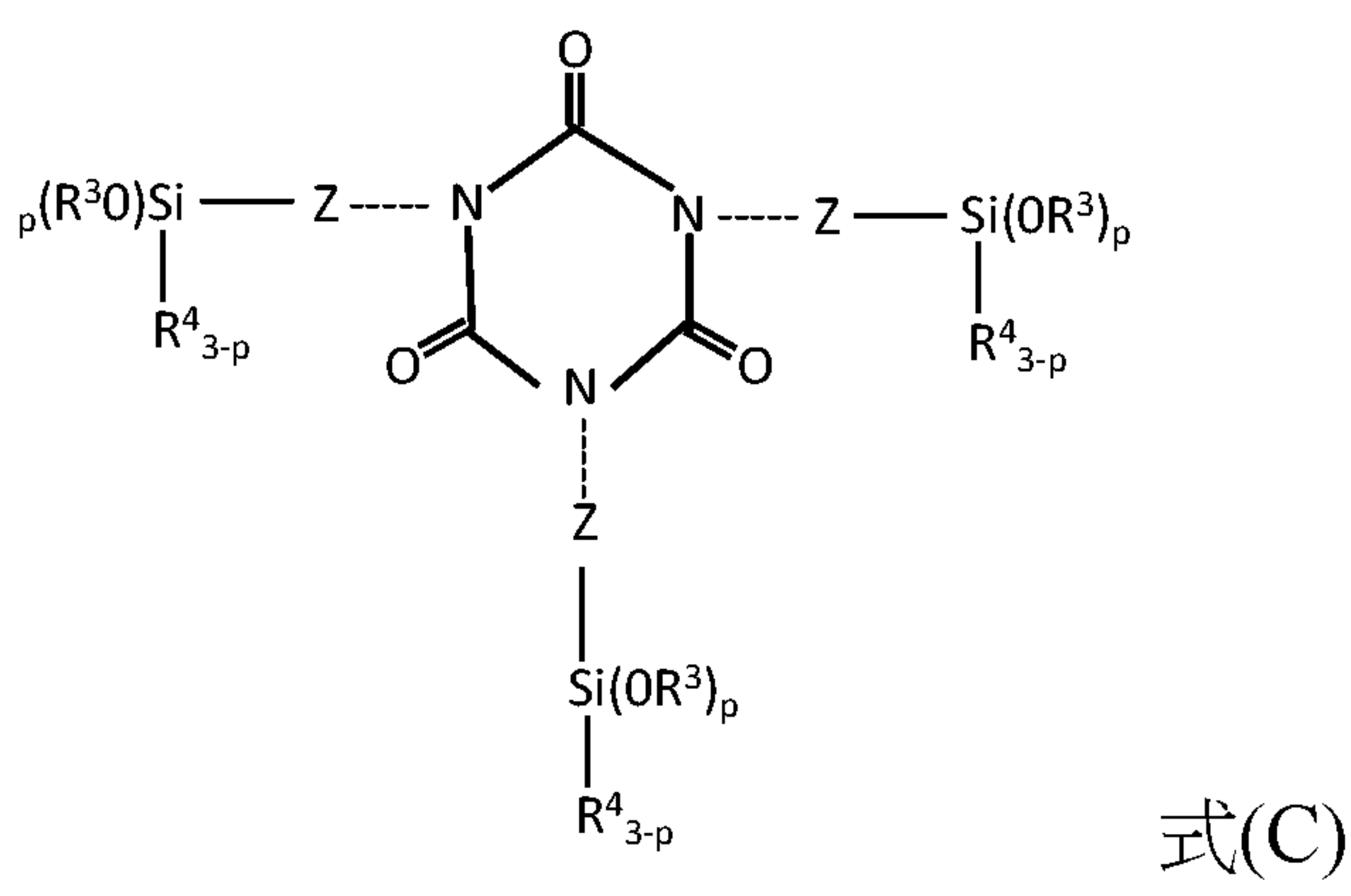
R^3 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

R^4 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，

p 為 1~3 之整數〕。

【0078】 構造(A)中的詳細內容(例如，Y 等之定義)係與第一化合物相同。
三聚氰胺官能性有機矽化合物之具體例為 N,N,N-參-(三甲氧基矽基丙基)三聚氰胺、N,N,N-參-(三乙氧基矽基丙基)三聚氰胺、N,N-雙-(三甲氧基矽基丙基)-N-苯基三聚氰胺、N,N-雙-(三甲氧基矽基丙基)-N-苯基三聚氰胺、N,N-雙-(三甲氧基矽基丙基)-N-(聚二甲基矽氧基丙基)三聚氰胺等。

【0079】 三聚異氰酸酯官能性矽化合物係較佳為具有式(C)所示的三聚氰胺骨架的有機矽化合物：



〔 式中，Y 為可於烴基中間包夾選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的二價烴基，
R³ 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，
R⁴ 為非取代或取代之碳原子數 1~4 之烷基，
p 為 1~3 之整數〕。

三聚異氰酸酯官能性矽化合物之具體例子為參-(三甲氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯、參-(三乙氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯等。

【0080】 以下，說明本發明之實施形態。以下之實施形態，說明金屬為銅合金，樹脂為聚酯系樹脂的例子。於本發明中，可使用銅合金以外之其它金屬、及聚酯系樹脂以外之其它樹脂。

【0081】 <實施形態 1>：

圖 1(a)為實施形態 1 的銅合金物品 3 之示意剖視圖。銅合金物品 3 包含銅合金基體 10、聚酯系樹脂基體 40、及被配置於彼等之間的化合物層 20。銅合金基體 10 及聚酯系樹脂基體 40 係透過化合物層 20 而被接合。圖 1(b)為於銅合金基體 10 及聚酯系樹脂基體 40 之間存有二個化合物層的銅合金物品 3 之示意剖視圖。化合物層係由第一化合物層 20a 及第二化合物層 20b 所製成。

【0082】 銅合金基體 10 係由純銅或各種銅合金而製成，就銅合金而言，亦可使用工業上使用的任一種之銅合金。於銅合金基體 10 中，可適用例如電解銅箔、壓延銅箔等之銅箔。尤其，屈曲性高的壓延銅箔適用於 FPC。

【0083】 聚酯系樹脂基體 40 係由聚酯系樹脂而製成。就聚酯系樹脂而言，例如，多價羧酸(二羧酸)與多元醇(二醇)之聚縮合體。聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚對苯二甲酸甲二酯(polymethylene terephthalate)、聚對苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate)、聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate)、聚萘二甲酸丁二酯(polybutylene naphthalate)、液晶聚合物(LCP)為適合的。

【0084】 聚酯系樹脂基體 40 可利用例如聚酯系樹脂薄膜、聚酯系樹脂板等。尤其，LCP 薄膜其材料特性為低相對介電係數(relative permittivity)、低損失正切(loss tangent)，因而適用於 FPC 時，特別是有高頻信號線路的傳送損失降低的優點。再者，LCP 薄膜因其非常低的吸水率，即使於高濕度下，尺寸安定性亦為良好。

【0085】 作為一例，詳細說明關於使用壓延銅箔作為銅合金基體 10，使用 LCP 薄膜作為聚酯系樹脂基體的銅合金物品。又，使用其它形態之銅合金基體 10 及聚酯系樹脂基體 40 的銅合金物品 3，亦可同樣地構成及製造。

【0086】 (1)壓延銅箔之選定：

為了減少印刷基板中的高頻信號的傳送損失，銅合金基體 10 之表面為平坦者較佳，例如表面粗度 Ra 為 0.1μm 以下者較佳。表面粗度 Ra、Rz 可藉由接觸式表面粗度計、雷射顯微鏡等加以測定。又，於後述的實施形態 2，銅合金基體 10 之表面有銅合金露出者為較佳。因此，研究關於適合任一實施形態的銅合金基體 10 之選擇方法。

【0087】 首先，關於 FPC 中最需要的厚度 18μm 的銅箔，選擇市售的三個種類的銅箔(銅箔 A~C)，進行利用 X 射線光電子分光法(XPS)的表面層之測定。

【0088】 [表 1]

銅箔	表面層 XPS 分析	表面粗度(μm)		備註
		Ra	Rz	
A	鍍鋅	-	0.75	於現有 FCCL 中使用
B	氧化物、防鏽劑	0.05	0.4	油汙少
C	氧化物、防鏽劑	0.15	-	油汙多

【0089】 銅箔 A 使用於現有的 FPC，但進行 XPS 測定的結果，檢測到鋅。即，得知銅箔 A 被施予鍍鋅。就適用於實施形態 2 的銅箔而言，較佳為無鍍覆層，因而排除銅箔 A。

【0090】銅箔 B、C 之表面雖無鍍覆層，但檢測到來自銅之氧化、塗布於銅箔表面的防鏽劑的元素(例如碳等)。其次，針對此等之銅箔 B、C，進行表面粗度的測定及表面電子顯微鏡(SEM)分析。

【0091】表面粗度 Ra 係以雷射顯微鏡測定。銅箔 B 的 Ra 為 $0.05\mu\text{m}$ ，銅箔 C 的 Ra 為 $0.15\mu\text{m}$ 。藉由 SEM 觀察，確認表面的皺紋狀凹痕(油汙)後，銅箔 B 的油汙較銅箔 C 為少。由此等之結果，判斷銅箔 B 為表面之平滑性高，而於銅合金基體 10 中使用銅箔 B。

【0092】(2)銅箔(銅合金基體 10)之洗淨：

於市售之銅箔施與防鏽劑之塗布。又，於銅箔之表面，可生成有由於時間經過所致的氧化物層。於 FCP 等之銅合金物品的情形中，銅箔的特性，例如為了將導電性發揮到最大，冀望自銅箔表面去除防鏽劑及氧化物層，並使銅箔表面露出銅。因此，於使用銅箔之前，有必要進行用以去除防鏽劑及氧化物層的洗淨(酸洗淨)。因此，使用銅箔 B 作為樣品，對於酸洗淨的條件進行研究。

【0093】作為洗淨液，使用室溫之 15%硫酸及 1%鹽酸。將樣品於洗淨液中以浸漬時間 0 分鐘(未洗淨)、1 分鐘、5 分鐘作浸漬後，自洗淨液取出而以離子交換水充分洗淨、乾燥。之後，將樣品表面作 XPS 分析，判定洗淨程度。酸洗淨後之銅箔表面的洗淨程度，由表面上是否有防鏽劑殘存來判定。具體而言，利用 XPS 測定洗淨後之銅箔表面，其由是否有來自防鏽劑的氮(N)的波峰(鍵結能 400eV 附近的氮 N1s 軌道的波峰)，定性地進行判定。於 XPS 光譜中，可確認有起因於氮(N)的波峰時記錄為「有」，無法確認波峰時記錄為「無」。將測定結果示於表 2。

【0094】 又，亦可作為洗淨氧化物層的程度的判定基準。然而，即使藉由酸洗淨可自銅箔表面完全去除氧化物層，自洗淨液取出銅箔的瞬間，銅箔表面的銅與大氣中的氧反應而有微量氧化物生成。於利用 XPS 的表面分析中，亦可檢測出此微量氧化物，因而正確判斷洗淨程度為困難的。

【0095】 [表 2]

洗淨液	浸漬時間		
	0 分鐘	1 分鐘	5 分鐘
15%硫酸	有	無	無
1%鹽酸	有	無	無

【0096】 如表 2 所示，於任一洗淨液(酸性水溶液)中，於浸漬時間 1 分鐘時，銅箔表面來自氮 N1s 軌道的波峰消失，來自氧化物的 Cu 2p 軌道的波峰變微小。因此，判斷藉由浸漬於洗淨液 1 分鐘，可去除附著於銅箔的防鏽劑及氧化物。於下列的實施形態，使用以處理容易的 1%鹽酸洗淨 1 分鐘的銅箔。

【0097】 又，使用銅箔的銅合金物品其藉由 XPS 分析來自銅合金物品的剝離銅箔的表面，確認來自 N1s 軌道的波峰及來自 Cu 2p 軌道的波峰，可得知使用了經酸洗淨的銅箔。藉由未檢測出來自 N 1s 軌道的波峰，可確認不存有防鏽劑。又，藉由來自 Cu 2p 軌道的波峰微小(例如，相對於存在於 935eV 附近的來自 Cu-O 的波峰之波峰強度，為 1/10 以下之波峰強度，特別是 1/20 以下之波峰強度)，可確認不存有氧化物層。如上所述，即使將銅箔酸洗淨而去除氧化物層，由於之後於大氣中取出，仍會有少量的氧化物形成。然而，如此微小的氧化物，因實質上對銅箔特性（尤其，與聚酯系樹脂基體之結合力）無影響，可視為實質上不存有氧化物層。

【0098】 (3)化合物層：

化合物層 20 含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物之二個種類的化合物。任一種皆可單獨使用作為矽烷偶合劑，但於本發明之實施形態中，藉由併用體積大的第一化合物及直鏈狀之第二化合物，發現較單獨使用彼等可更提高結合強度。

【0099】 含氮的官能基因對銅的化學吸附性高，於提高對銅合金基體 10 的結合強度方面為有效的。矽醇基因為對聚酯系樹脂之酯構造的化學吸附性高，有效提高對聚酯系樹脂基體 40 的結合強度。因此，具有含氮的官能基及矽醇基的化合物(第一化合物)係適合於將銅合金基體 10 與聚酯系樹脂基體 40 接合。

【0100】 本發明人等初次發現，除了如上所述的第一化合物之外，藉由使其共存有直鏈狀之矽烷偶合劑(第二化合物)，可提高銅合金基體 10 與聚酯系樹脂基體 40 之結合強度。獲得此種效果的理由雖不清楚，但認為有如以下的機制。

【0101】 為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物具有比較小的體積的構造（例如，直鏈狀之構造）。一般而言，具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物與直鏈狀之第二化合物相比，具有體積大的構造。因此，於僅存有第一化合物的狀況下，第一化合物彼此難以接近。第二化合物因而可侵入體積大的第一化合物之間，可提高化合物層 20 內中的化合物的密度。據此，藉由化合物層 20 而將聚酯系樹脂基體 40 與銅合金基體 10 結合時，可提高結合強度。因此，與僅以第一化合物接合、或僅以第二化合物接合時相比，使第一化合物與第二化合物共存而接合時，可使銅合金基體 10 與聚酯系樹脂基體 40 之接合強度提升。

【0102】 如此，藉由併用構造不同的二個種類化合物，可將銅合金基體 10 及聚酯系樹脂基體 40 之表面粗化，且可不於銅合金基體之表面上形成金屬氧化物層，並可將銅合金基體 10 與聚酯系樹脂基體 40 強固地接合。

【0103】 第一化合物所具有的「含氮的官能基」係較佳具有含氮的 5 員環以上之環狀構造。含氮的 5 員環以上之環狀構造係可為例如，三唑或三嗪構造。具有 5 員環以上之環狀構造時，因第一化合物的構造變成體積特別大，由於第一化合物彼此變得難以更為接近，藉由混合第二化合物的結合強度的提升效果進一步顯著。

【0104】 又，化合物層含有第一化合物及第二化合物係可藉由 XPS 分析等分析方法來確認。例如，於化合物層之 XPS 分析中所獲得的光譜，於 N1s 波峰所出現的鍵結能的範圍內，包含歸屬於藉由雙鍵所結合的氮原子的波峰、歸屬於第一級胺基之氮原子的波峰、歸屬於第二級胺基之氮原子的波峰等。彼等之波峰可藉由 XPS 光譜的解析光譜而識別。其中，第一化合物所含有的氮原子及第二化合物所含的氮原子處於不同的結合狀態而能夠識別歸屬於彼等之氮原子的 XPS 光譜之波峰。據此，可特定化合物層中所含的第一化合物及第二化合物。

【0105】 化合物之選擇：

以下，針對各種化合物與銅合金基體之接合強度加以比較。化合物係選擇表 3 所示的 5 個種類(以下，各化合物係稱為表 3 記載的記號)。於化合物之化學名稱被揭示時，記載其化學名稱，但於未詳細揭示的化合物 ImS 中，記載所揭示的基本構造。將此等化合物所具有的主要官能基示於表 4。已知烷氧基矽烷基於水溶液中成為矽醇基。其中，僅化合物 ET 不具有烷氧基矽烷基，並非矽烷偶合劑。

【0106】 [表 3]

記號	化合物	製造商名
ET	1,3,5-參-(2,3-環氧基戊基)-1,3,5-三嗪 -2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)三酮	日產化學 TEPIC-VL
AST	2-(3-三乙氧基矽基丙基)胺基-4,6-二(2-胺基 乙基)胺基-1,3,5-三嗪	Sulfur Chemical Laboratory Inc.
ImS	咪唑系矽烷化合物	JX 日礦日石金屬 IS-1000
AAS	N-2(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷	信越化學工業 KBM-603
AS	3-胺基丙基三甲氧基矽烷	信越化學工業 KBM-903

【0107】 [表 4]

記號	化合物	主要官能基
ET	1,3,5-參-(2,3-環氧基戊基)-1,3,5-三嗪 -2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)三酮	基本構造:三嗪 6 員環 環氧基 側氧基
AST	2-(3-三乙氧基矽基丙基)胺基-4,6-二(2-胺基 乙基)胺基-1,3,5-三嗪	基本構造:三嗪 6 員環 烷氧基矽烷基 胺基
ImS	咪唑系矽烷化合物	基本構造:咪唑 5 員環 烷氧基矽烷基
AAS	N-2(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷	基本構造: 烷烴 烷氧基矽烷基 胺基
AS	3-胺基丙基三甲氧基矽烷	基本構造: 烷烴 烷氧基矽烷基 胺基

【0108】 以 1%鹽酸洗淨 1 分鐘後，對以離子交換水充分水洗的銅箔、LCP 薄膜(Kuraray 製之 Vecstar CT-Z)、及 PET 薄膜(Teijin DuPont 薄膜製、UF)，使用 JPC 製浸塗機(dip coater)塗布濃度 0.1%之此等 5 個種類的接合化合物水溶液，

乾燥後，於 100℃ 熱處理 5 分鐘。塗布表面以 XPS 分析進行解析。將分析結果整理於表 7。又對於 PET 薄膜，僅進行 ET 塗布及 AST 塗布。

【0109】 [表 5]

記號	XPS 分析結果		
	銅箔	LCP 薄膜	PET 薄膜
ET	於 Cu 2p 軌道波峰 930-935eV 附近僅有 Cu(0 價)波峰無 Cu-N 波峰。物理吸附	於 C1s 軌道波峰 286-288eV 的 C-O、C=O 波峰無化學位移	於 C1s 軌道波峰 286-288eV 的 C-O、C=O 波峰無化學位移
AST	於 Cu 2p 軌道波峰 936eV 附近有 Cu-N 鍵結波峰。無 Cu(0 價)波峰。	於 C1s 軌道波峰 286-288eV 的 C-O、C=O 波峰有化學位移	同左
ImS	於 Cu 2p 軌道波峰 Cu(0 價)與 936eV 附近有 Cu-N 鍵結波峰	於 C1s 軌道波峰 286-288eV 的 C-O、C=O 波峰有化學位移。於 289eV 有未反應的酯基。	
AAS	於 Cu 2p 軌道波峰 Cu(0 價)與 936eV 附近有 Cu-N 鍵結波峰	於 C1s 軌道波峰 286-288eV 的 C-O、C=O 波峰有化學位移。於 289eV 有未反應的酯基。	
AS	Cu 2p 軌道波峰 Cu(0 價)高，於 936eV 附近有 Cu-N 鍵結波峰	於 C1s 軌道波峰 286-288eV 的 C-O、C=O 波峰有化學位移。於 289eV 有未反應的酯基。	

【0110】 化合物 ET：

化合物 ET 為具有含氮的官能基及矽醇基的化合物（即，第一化合物），化合物 ET 於含三個氮原子(N)的三嗪 6 員環中具有三個環氧基及三個側氧基(C=O)。於經 ET 塗布的銅箔中，未出現顯示銅(Cu)及 N 原子間的化學吸附的波峰。於經

ET 塗布的 LCP 及 PET 中，未發生顯示與環氧基之化學吸附的波峰之化學位移。由此等結果顯示，ET 未化學吸附於銅箔、LCP、PET 中之任一者，而僅作物理性吸附。

【0111】 化合物 AST：

化合物 AST 為具有含氮的官能基及矽醇基的化合物（即，第一化合物），化合物 AST 於含三個氮原子的三嗪 6 員環中具有一個烷氧基矽烷基及二個胺基。於經 AST 塗布的銅箔中，觀察銅的 Cu 2p 軌道波峰時，確認有顯示 Cu 與 N 的鍵結的波峰。又，於經 AST 塗布的 LCP 及 PET 中，出現 C1s 軌道波峰之 286~288eV 顯示 C-O、C=O 的鍵結的波峰，其中任一者之波峰皆與原本薄膜的波峰位置位移。由此等結果顯示，AST 係於三嗪 6 員環與胺基的 N 及銅進行化學吸附，矽醇基與 LCP、PET 的酯構造進行化學吸附。

【0112】 化合物 ImS：

化合物 ImS 為具有含氮的官能基及矽醇基的化合物（即，第一化合物），為連結咪唑 5 員環與一個烷氧基矽烷基的構造。於經 ImS 塗布的銅箔中，觀察銅的 Cu 2p 軌道波峰時，有顯示 Cu 與 N 的鍵結的波峰，顯示咪唑基與銅進行化學吸附。同時亦有 Cu（0 價）的波峰，顯示於銅之表面有部分不存在 ImS。於 AST 中，因未觀測到 Cu（0 價）之波峰，AST 顯示較 ImS 於銅表面以較高密度作化學吸附。

【0113】 另一方面，於 ImS 塗布的 LCP 中，顯示 286~288eV 之 C-O、C=O 的鍵結的波峰自原本的薄膜之波峰位置位移，因而呈現有發生化學吸附。又，於 289eV 有未反應的酯基之波峰，顯示於 LCP 中，ImS 存有未化學吸附的部分。

於 AST 中，由於未觀測到此種未反應酯基之波峰，判斷相較於 ImS，AST 對 LCP 之酯構造的化學吸附性較高。

【0114】 化合物 AAS、AS：

化合物 AAS 及 AS 為烷烴型胺系矽烷偶合劑（即，第二化合物），於先前技術文獻中，為廣泛被適用於銅與樹脂之接著的典型化合物。然而，以彼等之化合物塗布的銅箔，觀察銅之 Cu 2p 軌道波峰時，與 ImS 同樣地，有 Cu（0 價）之波峰，顯示於銅之表面有 AAS、AS 未吸附的部分。即，迄今，於許多文獻中，一般認為矽醇基化學性吸附於銅之表面，但於充分酸洗淨的銅表面上，與文獻不同，顯然此等之化合物之化學的吸附性降低。

【0115】 如先前所述，至完全去除塗布的抗氧化劑為止，將銅表面作酸洗淨時，藉由與自然環境接觸，於表面所形成的銅之氧化物亦被去除，此等之存在量變得極少。對於化學吸附氧化物的矽醇基而言，於充分酸洗淨的銅表面上，吸附位顯著減少。另一方面，由於觀測到 Cu-N 鍵結，胺基化學吸附於銅箔表面，但同時，因亦發生起因於有化合物未吸附的銅表面的 Cu（0 價）之波峰，於烷烴之胺基中，顯示化學吸附性為低的。於 AAS、AS 塗布的 LCP 中，於 289eV 有未反應的酯基之波峰，判斷為對 LCP 的化學吸附性亦為低的。

【0116】 就含氮的環狀化合物之取代基而言，除了 AST 之胺基之外，亦可為脲基、異氰酸酯基等。

【0117】 包含於化合物層中的化合物之特別指定：

使用 ImS 作為第一化合物，使用 AAS 作為第二化合物，調查各化合物與 XPS 光譜之關係。將含有指定化合物的水溶液塗布於 LCP 薄膜，接著於 100℃ 熱處理 5 分鐘。針對於 LCP 薄膜表面形成的化合物之膜，進行 XPS 分析。

【0118】圖 2 顯示 ImS 膜之 XPS 光譜的 N1s 波峰，藉由 XPS 光譜之解析軟體，分離為二個光譜。出現於鍵結能 400.87eV 之位置的第一波峰被歸類於含於咪唑 5 員環中之以雙鍵鍵結的氮原子（於圖 2 中，以"-C=N-C-"標示）。出現於鍵結能 398.99eV 之位置的第二波峰被歸類於含於咪唑 5 員環中之胺基型之氮原子（於圖 2 中，以">N-"標示）。第二波峰之強度係與第一波峰之強度大約相同。

【0119】圖 3 表示 AAS 膜之 XPS 光譜的 N1s 波峰，藉由解析軟體分離為三個光譜。出現於鍵結能 399.98eV 之位置的波峰被歸類於第一級胺基之氮原子（於圖 3 中，以"-NH₂"標示）。出現於鍵結能 399.12eV 之位置的波峰被歸類於第二級胺基之氮原子（於圖 3 中，以"-NH"標示）。

【0120】圖 4 表示包含 ImS 與 AAS 的化合物之膜之 XPS 光譜的 N1s 波峰，藉由解析軟體，分離成二個光譜。出現於鍵結能 400.97eV 之位置的第一波峰，被歸類於咪唑 5 員環所含的以雙鍵鍵結的氮原子（於圖 4 中，以"-C=N-C-"標示）。由於有此波峰存在，得知於測定的化合物之膜中含有 ImS。出現於鍵結能 399.44eV 之位置的第二波峰係有被歸類為胺基型之氮原子（於圖 4 中以">N-"標示）的波峰、被歸類為第一級胺基之氮原子（以"-NH₂"標示）的波峰及被歸類為第二級胺基之氮原子（以"-NH"標示）的波峰重疊。第二波峰之強度約為第一波峰之 2.5 倍。與圖 2 所示的 ImS 之 XPS 光譜相比時，因第二波峰之強度相對於第一波峰為顯著變大，可知除了 ImS 之外，含有含胺基的化合物（於此例為 AAS）。

【0121】如此，將含有為第一化合物的 ImS 的化合物之膜作 XPS 分析時，確認有被歸類為以雙鍵鍵結的氮原子(-C=N-C-)的波峰（約 400.8~約 401.0 eV）。

此波峰因與被歸類為含於第二化合物的胺基中之氮原子的波峰（約 398.5~約 400.0eV）分離，因而可確認含有第一化合物及第二化合物。

【0122】 接著一邊參照圖 5(a)、(b)，一邊說明關於本實施形態之銅合金物品 3 之製造方法。

【0123】 <1-1.化學物層 20 之形成>：

使聚酯系樹脂基體 40 之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物的溶液接觸。溶液可藉由例如塗布、噴霧等之公知方法，使其與聚酯系樹脂基體 40 之表面接觸。之後，藉由熱處理，可於聚酯系樹脂基體 40 之表面上形成化合物層 20（圖 5(a)）。藉此可獲得包含聚酯系樹脂基體 40 及化合物層 20 的聚酯系樹脂組件 47。

【0124】 可各別準備含有第一化合物的第一溶液及含有第二化合物的第二溶液，替代含有第一化合物及第二化合物的溶液。藉由使第一溶液及第二溶液依序與聚酯系樹脂基體 40 之表面接觸，可於聚酯系樹脂基體 40 之表面上使其混合吸附第一化合物及第二化合物。又，可在接觸第一溶液後再接觸第二溶液，或可在接觸第二溶液後再接觸第一溶液。

【0125】 於具有含氮的官能基及矽醇基的化合物中，含氮的官能基較佳為具有含氮的 5 員環以上之環狀構造者。尤其，5 員環以上之環狀構造較佳為三唑或三嗪構造。就具體的化合物之例子而言，可列舉表 5 記載的 AST、ImS、AST 之一部分的官能基取代為其它官能基的 AST 類似化合物、咪唑矽烷偶合劑等。就 AST 類似化合物而言，可列舉例如，將 AST 之三乙氧基以三甲氧基取代的化合物、將 AST 之 4,6-二(2-胺基乙基)胺基之胺基取代基以 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基取代、3-胺基丙基、N-(1,3-二甲基-亞甲基)丙基胺基、N-苯基-3-胺基丙基、

N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基、或 3-脲基丙基的化合物。就咪唑矽烷偶合劑而言，可列舉例如，同時具有參-(三甲氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯、1-咪唑基、3-咪唑基、及 4-咪唑基中之任一種、及三甲氧基、及三乙氧基等之三烷氧基矽基者。

【0126】 就烷烴型胺系矽烷偶合劑而言，較佳為直鏈型之烷烴型胺系矽烷偶合劑。就具體的化合物之例子而言，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、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷等。

【0127】 <1-2.銅合金基體 10 之洗淨>：

將銅合金基體 10 之表面以酸性水溶液洗淨。藉此，可去除存在於銅合金基體 10 之表面的氧化物層及防鏽劑。就酸性水溶液而言，可利用例如，硫酸、鹽酸、硫酸與鉻酸之混合液、硫酸與鹽酸之混合液、硫酸與硝酸之混合液等之酸溶液的水溶液。尤其，較佳為硫酸性水溶液或鹽酸性水溶液。洗淨係可將銅合金基體 10 在指定時間浸漬於酸性水溶液來進行。浸漬的時間只要可去除表面之氧化物層及防鏽劑，且不會大幅浸蝕銅合金基體 10 的範圍即可。例如，於使用 1%鹽酸的情形，可浸漬 30 秒鐘~10 分鐘（例如 1 分鐘）。又，使用 15%硫酸的情形，可浸漬 1~20 分鐘（例如 5 分鐘）。

【0128】 <1-3.銅合金基體 10 與聚酯系樹脂組件 47 之接合>：

如圖 5(b)所示，藉由使聚酯系樹脂組件 47 之化合物層 20 與經洗淨的銅合金基體 10 接觸而加壓，而將聚酯系樹脂組件 47 與銅合金基體 10 接合，如圖 1 所示，可獲得銅合金物品 3。此亦可被視為將聚酯系樹脂組件 47 之聚酯樹脂基體 40 與銅合金基體 10 透過化合物層 20 而接合。較佳為於加壓之前或加壓中，

將銅合金基體 10 與聚酯系樹脂組件 47 加熱，因而變的容易接合。又，加熱溫度係為聚酯系樹脂組件 47 之聚酯系樹脂基體 10 不會熔融的溫度。加壓係可達到表面壓力為 1MPa~8MPa，例如為 4MPa。

【0129】 就製造方法之變形例而言，可於銅合金基體 10 之表面形成化合物層 20。一邊參照圖 6(a)、(b)，一邊說明關於變形例。

【0130】 <2-1.化學物層 20 之形成>：

使洗淨的銅合金基體 10 之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物的溶液接觸。之後，藉由熱處理，可於銅合金基體 10 之表面形成化合物層 20（圖 6(a)）。藉此，獲得含有銅合金基體 10 及化合物層 20 的銅合金組件 15。化合物層 20 之詳細內容，與步驟 1-1.相同。

【0131】 <2-2.銅合金基體 10 之洗淨>：

藉由與實施形態 1 之步驟 1-2.相同的步驟，以酸性水溶液將銅合金基體 10 之表面洗淨，去除存在於銅合金基體 10 之表面的氧化物層及防鏽劑。

【0132】 <2-3.銅合金組件 15 與聚酯系樹脂基體 40 之接合>：

如圖 6(b)所示，藉由使聚酯系樹脂基體 40 與銅合金組件 15 之化合物層 20 接觸而加壓，將聚酯系樹脂基體 40 與銅合金組件 15 接合，可獲得如圖 1 所示的銅合金物品 3。關於加壓接合之詳細內容，與實施形態 1 相同。

【0133】 又，準備包含具有化合物層 20 的聚酯系樹脂組件 47（圖 5(a)）及化合物層 20 的銅合金組件 15（圖 6(a)），藉由使彼等之化合物層 20 接觸而加壓，亦可獲得如圖 1 所示的銅合金物品 3。

【0134】 亦可由含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物的第一溶液形成聚酯系樹脂組件 47 之化合物層，由含有為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二

化合物的第二溶液形成銅合金組件 15 之化合物層。接合之際，使聚酯系樹脂組件 47 之化合物層與銅合金組件 15 之化合物層接觸時，於同時使包含於一化合物層的第一化合物及包含於另一化合物層的第二化合物進行化學吸附的情形，可形成含有第一化合物及第二化合物的化合物層 20。惟，於包含於一化合物層的第一化合物及包含於另一化合物層的第二化合物未充分化學吸附的情形中，因接合強度之提升效果可能未充分發揮，依使用的化合物，適當地選擇化合物層之形成方法者為較佳。

【0135】 藉由實施例，說明本發明之實施形態。

【0136】 〔制定例〕：

各化合物之特性：

準備 4 片厚度 50 μ m 之 LCP 薄膜 CT-Z（Kuraray 製），將 LCP 薄膜 CT-Z 切斷成每邊 150mm 的正方形的試驗片（LCP 薄膜片）。於 LCP 薄膜之試驗片的兩面，使用 JSP 製浸塗機，塗布 4 個種類之化合物水溶液（ET 水溶液、AAS 水溶液、ImS 水溶液及 AST 水溶液）中之任一者。各水溶液之濃度設為 0.1%。

【0137】 將銅箔 B（UACJ 製、厚度 18 μ m）以 1%鹽酸洗淨 1 分鐘後，以離子交換水充分水洗、乾燥。之後，亦準備 8 片將銅箔 B 切斷成每邊 150mm 之正方形的試驗片（銅箔片）。而且，於銅箔之試驗片的兩面，使用 JSP 製浸塗機，塗布上述 4 個種類之化合物水溶液中之任一者。又，將一個種類之化合物水溶液塗布於 2 片銅箔片。之後，將塗布水溶液的 LCP 薄膜片與銅箔片，於 100℃熱處理 5 分鐘。據此，於 LCP 薄膜片的兩面及於銅箔片的兩面，形成化合物層。

【0138】 於形成化合物層的 LCP 薄膜片之兩面放置銅箔片，以北川精機製真空壓製機，以面壓 4MPa 一邊加壓，一邊升溫至 270℃而保持 20 分鐘後，又於 290℃保持 10 分鐘，製作兩面敷銅層板。此兩面敷銅層板係於 LCP 薄膜與銅箔之間設置化合物層。

【0139】 又，於此試驗，於 LCP 薄膜與銅箔兩者塗布化合物水溶液，但即使塗布於其中任一者，亦可於 LCP 薄膜及銅箔之間形成化合物層。即，依化合物溶液之潤濕性、化合物層之形成容易度及必要的化合物量等，可適當決定塗布的面。

【0140】 作為比較對照，使用於 LCP 薄膜及銅箔中之任一者皆未塗布化合物水溶液的試驗片，同樣地製作兩面敷銅層板。

【0141】 自兩面敷銅層板將試驗片切成條狀，按照 JIS C 6471 之 8.1 項「銅箔之剝離強度」，藉由蝕刻去除背面之銅箔的整個表面，藉由蝕刻於測試面上留下 10mm 寬的圖案，製作經剝離的試驗片。將經剝離的試驗片之背面的 LCP 薄膜側以雙面膠帶固定於補強板，使用島津製作所製 Autograph AGS-5kNX，以剝離速度 50mm/min 將銅箔向 180°方向剝離，以各種條件各 3 片測定剝離強度。自剝離試驗圖表，讀取最小值及最大值。將該結果示於表 6。

【0142】 [表 6]

化合物	剝離強度(kN/m) (最小值/最大值)	剝離狀態
無	0.16/0.20	界面剝離
ET	0.08/0.11	界面剝離
AAS	0.32/0.37	薄的內聚剝離(cohesive peel)
ImS	0.39/0.44	內聚剝離
AST	0.59/0.68	內聚剝離

【0143】 未設置化合物層時，LCP 薄膜及銅箔未接合，銅箔與 LCP 薄膜之界面剝離。剝離強度之最小值及最大值各自為 0.16kN/m、0.20kN/m。

【0144】 藉由含有化合物 ET 的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔加以接合的情形，進行剝離試驗時，銅箔與 LCP 薄膜之界面剝離。剝離強度之最小值及最大值各自為 0.08kN/m、0.11kN/m。即，含有化合物 ET 的化合物層，可謂無法將銅箔與 LCP 薄膜加以接合。如上述之 XPS 分析所示，因化合物 ET 未化學吸附於銅箔與 LCP 薄膜中之任一者，而認為無法將彼等接合。由此結果，即使具有三嗪 6 員環構造，氮原子(N)之取代基全部為環氧基的情形，即於不具有烷氧基矽烷基的情形，無法以充分強度將 LCP 薄膜與銅箔接合。

【0145】 藉由含有化合物 AAS 的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔加以接合的情形，觀察剝離試驗後之銅箔的剝離界面時，有薄的白色 LCP 薄膜殘留（薄的內聚剝離）。剝離強度之最小值及最大值各自為 0.32kN/m、0.37kN/m。如上述之 XPS 分析所示，化合物 AAS 因與銅箔與 LCP 薄膜中之任一者皆為低化學吸附性，被認為形成比較低的剝離強度。

【0146】 藉由含有化合物 ImS 的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔加以接合的情形，觀察剝離試驗後之銅箔的剝離界面時，殘留白的 LCP 薄膜（內聚剝離）。剝離強度之最小值及最大值各自為 0.39kN/m、0.44kN/m。藉由含化合物 AST 的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔加以接合的情形，觀察剝離試驗後之銅箔的剝離界面時，殘留白的 LCP 薄膜(內聚剝離)。剝離強度之最小值及最大值各自為 0.59kN/m、0.68kN/m。

【0147】 由此結果可知，含氮原子的環狀分子構造（化合物 ImS、AST），較烷烴型胺系矽烷偶合劑之直鏈的飽和碳上的胺基（化合物 AAS），對銅金屬基體之接合更為有效。

【0148】〔實施例 1、比較例 1 及比較例 2〕：

調查複合添加具有含氮原子的環狀分子構造的化合物（第一化合物）、及烷烴型胺系矽烷偶合劑（第二化合物）時的效果。

【0149】 將厚度 50 μ m 之 LCP 薄膜 CT-Z(Kuraray 製)切斷成每邊 150mm 之正方形，作成試驗片（LCP 薄膜片）。準備 4 片 LCP 薄膜片。於 LCP 薄膜片的兩面，使用 JSP 製浸塗機，塗布含有表 7 之化合物的化合物水溶液中之任一者。具體而言，於實施例 1 中，使用含有 0.1 重量%之 ImS、1 重量%之 AAS 的混合水溶液，形成化合物層。於比較例 1 中，使用含有 0.1 重量%之 ImS 的水溶液，於比較例 2 中，使用含有 0.1 重量%之 AAS 的水溶液。

【0150】 將表 1 所示的「銅箔 B」（UACJ 製、厚度 18 μ m），以 1%鹽酸洗淨 1 分鐘後，以離子交換水充分水洗，乾燥。之後，將銅箔 B 切斷成每邊 150mm 之正方形，作成試驗片（銅箔片）。準備 8 片銅箔片。而且，於銅箔片的兩面使用 JSP 製浸塗機，塗布上述 4 個種類之化合物水溶液中之任一者。又，將一種類之化合物水溶液塗布於 2 片銅箔片。之後，將塗布水溶液的 LCP 薄膜片與銅箔片於 100°C 熱處理 5 分鐘。據此，於 LCP 薄膜片的兩面及銅箔片的兩面，形成化合物層。

【0151】 於形成化合物層的 LCP 薄膜片的兩面設置銅箔片，以北川精機製真空壓製機，一邊以面壓 4MPa 加壓，一邊升溫至 270°C，保持 20 分鐘後，再

於 290℃ 保持 10 分鐘，製作兩面敷銅層板。於此兩面敷銅層板中，於 LCP 薄膜與銅箔之間設置化合物層。將剝離試驗的結果示於表 7。

【0152】 [表 7]

	化合物	剝離強度(kN/m) (最小值/最大值)	剝離狀態
實施例 1	ImS + AAS	0.44/0.68	內聚剝離
比較例 1	ImS	0.39/0.44	內聚剝離
比較例 2	AAS	0.32/0.37	薄的內聚剝離

【0153】 如比較例 1，藉由僅含有化合物 ImS（第一化合物）的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔接合的情形，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.39kN/m、0.44kN/m。如比較例 2，藉由僅含有化合物 AAS（第二化合物）的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔接合的情形，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.32kN/m、0.37kN/m。相對於此，如實施例 1，藉由同時含有化合物 ImS（第一化合物）及化合物 AAS（第二化合物）的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔接合的情形，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.44kN/m、0.68kN/m。

【0154】 以剝離強度的最大值作比較時，實施例 1 為比較例 1 的約 1.55 倍 (0.68/0.44)，為比較例 2 的約 1.84 倍(0.68/0.37)的剝離強度。即，得知如實施例 1，僅將化合物 ImS 與化合物 AAS 混合，與各自單獨使用的情形相比，可實現 1.5 倍以上的剝離強度的提升。又，藉由比較最大值，可以得知如實施例 1 利用化合物層可實現的接合強度的最大值可提升多少程度。

【0155】〔實施例 2 及比較例 3〕：

於實施例 2 中，使用含有表 8 之化合物的化合物水溶液，與實施例 1 同樣地製作試驗片（將 LCP 薄膜片與銅箔片進行層壓的「兩面敷銅層板」），進行

剝離試驗。具體而言，於實施例 2 中，使用含有 0.1 重量%之 AST、含有 1 重量 %之 AAS 的混合水溶液，形成化合物層。於比較例 3 中，使用含有 0.1 重量%之 AST 的水溶液。將剝離試驗之結果示於表 8。

【0156】 [表 8]

	化合物	剝離強度(kN/m) (最小值/最大值)	剝離狀態
實施例 2	AST + AAS	0.68/0.77	內聚剝離
比較例 2	AAS	0.32/0.37	薄的內聚剝離
比較例 3	AST	0.59/0.68	內聚剝離

【0157】 如上所述，於比較例 2，藉由僅含有化合物 AAS（第二化合物）的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔接合的情形，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.32kN/m、0.37kN/m。如比較例 3，藉由僅含有化合物 AST（第一化合物）的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔接合的情形，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.59kN/m、0.68kN/m。相對於此，如實施例 2，藉由同時含有化合物 AST（第一化合物）與化合物 AAS（第二化合物）的化合物層將 LCP 薄膜與銅箔接合的情形，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.68kN/m、0.77kN/m。

【0158】 以剝離強度的最大值作比較時，實施例 2 為比較例 2 的約 2.08 倍 (0.77/0.37)之剝離強度，為比較例 3 之約 1.13 倍(0.77/0.68)之剝離強度。即，得知如實施例 2 僅混合化合物 AST 及化合物 AAS，與各自單獨使用的情形相比，可實現 1.13 倍以上之剝離強度。藉由 AST 之單獨使用的接合強度雖於歷來的矽烷偶合劑中為足夠高的，但依據本發明之實施形態，可進一步提升接合強度。

【0159】 根據實施例 1 及 2 的實驗結果，推測微量化學吸附的機制。具有含氮原子的環狀分子構造的第一化合物（例如化合物 ImS 及 AST），因分子構

造大，化學吸附時於分子間產生間隙。分子量小且構造為鏈狀的第二化合物（例如化合物 AAS）進入第一化合物 ImS 及 AST 的分子間間隙而可具有封閉該間隙的效果。據此，可提高將第一化合物與第二化合物合計時的化學吸附密度，結果認為可提升 LCP 薄膜與銅箔之間的接合強度。

【0160】〔實施例 3~7 及比較例 4~5〕：

於實施例 3~7 中，進行(A)剝離試驗、(B) XPS 分析及(C)FT-IR 試驗。

【0161】(A)剝離試驗：

調查於實施例2中所使用的化合物AST、AAS之混合比與結合強度的關係。於含有第一化合物（化合物 AST）及第二化合物（AAS）的混合水溶液中，將 AST 與 AAS 之莫耳濃度的合計固定為 48mmol/L，將 AST 與 AAS 之濃度以莫耳比計，於 1：0 至 1：15（以重量%比計為 2：0 至約 0.1：1.0）之間作變動。其中，莫耳濃度設為一定值係因為藉由於溶液中之分子數作比較，可正確比較化合物的特性。即，藉由規定為莫耳濃度，可正確對比各分子之化學吸附性與接合強度之關係。使用於剝離試驗的試驗片（兩面敷銅層板）係與實施例 1 同樣地形成。將複合添加的詳細內容及剝離強度之測定結果示於表 9。

【0162】 [表 9]

		比較例 4	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 5
AST:AAS	mmol/L	1:0	1:0.5	1:1	1:2	1:10	1:15	0:1
AST	重量%	2	1.33	1.00	0.67	0.18	0.13	-
	mmol/L	48	32	24	16	4.4	3	-
AAS	重量%	-	0.36	0.53	0.71	0.97	1.01	1.07
	mmol/L	-	16	24	32	43.6	45	48
合計	重量%	2	1.69	1.53	1.38	1.15	1.14	1.07
	mmol/L	48	48	48	48	48	48	48
剝離強度 (最小值/ 最大值)	kN/m	0.60/0.65	0.63/0.67	0.69/0.71	0.68/0.74	0.70/0.73	0.55/0.61	0.42/0.47

【0163】 如比較例 4 使用僅含有化合物 AST 的水溶液而製作試驗片時，剝離強度之最小值及最大值各自為 0.60kN/m、0.65kN/m。藉由將化合物 AST 的部分置換為 AAS，使用化合物 AST 與化合物 AAS 之混合水溶液而作成試驗片時，有提升剝離強度的傾向。例如，於實施例 3~6 中，剝離強度的最小值為 0.63~0.70kN/m，最大值為 0.67~0.73kN/m。最高剝離強度的實施例 6 與比較例 4 相比，剝離強度之最大值為約 1.12 倍(0.73/0.65)。實施例 7 之剝離強度之最小值及最大值各自為 0.55kN/m、0.61kN/m，為較比較例 4 來得低的值，為較比較例 5（使用僅含有 AAS 的水溶液）之剝離強度（最小值為 0.42kN/m，最大值為 0.47kN/m）來得高的值。

【0164】 藉由於化合物水溶液中同時添加第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)（實施例 3~7），與僅添加第二化合物(AAS)的情形（比較例 5）相比，得知可提升剝離強度。尤其，藉由以指定比率(AST:AAS=1:0.5~1:10)添加第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)（實施例 3~6），與僅含有第一化合物(AST)的情形（比較例 4）相比，得知可提升剝離強度。

【0165】 尤其，第一化合物(AST)：第二化合物(AAS)之莫耳比為 1:1~1:10（實施例 4~6）較佳，抗拉伸強度(tensile strength)的最大值為歷來的化合物無法達成的 0.70kN/m 以上，可達成極強的結合強度。

【0166】 (B)XPS 分析：

調查第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之混合比及銅箔表面中的化合物之化學吸附的狀態的關係。於銅箔片的表面，塗布含有第一化合物(化合物 AST)及第二化合物(AAS)的混合水溶液。使用的混合水溶液係與於實施例 3~6 及比較例 4~5 所使用者相同（參照表 9）。於銅箔片的表面（兩面），使用 JSP 製浸塗

機，塗布任一種水溶液。之後將銅箔片於 100℃ 熱處理 5 分鐘，於銅箔片的表面形成化合物層，於化合物層將被覆的銅箔片之表面進行 XPS 分析。將各銅箔片之 XPS 光譜示於圖 7~12。

【0167】 為了研究銅箔表面中的化合物之化學吸附，將 XPS 光譜之 Cu 2p 軌道波峰作為中心，進行 XPS 光譜之解析。Cu 2p 軌道波峰係主要觀察 Cu-N 結合波峰、Cu-O 結合波峰及 Cu（0 價）波峰。於圖 7~12，將 Cu-N 結合波峰標示為"Cu-N"，將 Cu-O 結合波峰標示為"Cu-O"，將 Cu（0 價）波峰標示為"Cu(0)"。各波峰係被解釋為如以下內容。(i) Cu-N 結合波峰係表示化合物層中之三嗪環及胺基（任一者皆來自 AST）化學吸附於銅箔表面。(ii) Cu-O 結合波峰係表示化合物層中之矽醇基（來自 AST）化學吸附於銅箔表面。(iii) Cu（0 價）波峰係表示有化合物未化學吸附的銅箔表面存在。

【0168】 圖 7 係藉由比較例 4 所使用的 AST 水溶液（參照表 9）形成化合物層的銅箔片之 XPS 光譜。詳細解析 Cu 2p 軌道之波峰時，除了主要的 Cu-N 結合波峰（表 5）之外，觀察到稍小的 Cu-O 結合波峰。Cu（0 價）波峰隱藏於雜訊中而未被觀察到。Cu-O 結合波峰所表示的矽醇基係有助於 LCP、PET 等所含的酯構造之化學吸附的官能基。因此，為了提升銅箔與具有酯構造的樹脂薄膜之剝離強度，認為化學吸附於銅箔表面的矽醇基（即，被消耗的矽醇基）之比率為小者較佳。即，於 XPS 光譜中，較佳為未觀察到 Cu-O 結合波峰（或波峰儘可能小）。

【0169】 圖 8 係藉由比較例 5 所使用的 AAS 水溶液（參照表 9）形成化合物層的銅箔片之 XPS 光譜。將圖 8 之 XPS 光譜之 Cu 2p 軌道的波峰作詳細解析

時，與圖 7 之 XPS 光譜（AST 塗布）同樣地，除了觀察到 Cu-N 結合波峰、稍小的 Cu-O 結合波峰之外，亦觀察到 Cu（0 價）波峰。

【0170】 圖 9~11 係藉由實施例 3~5 所使用的 AST 與 AAS 之混合水溶液(參照表 9) 形成化合物層的銅箔片之 XPS 光譜。於圖 9 中，使用的混合水溶液中之 AST 與 AAS 之莫耳比為 1:0.5，於圖 10 中，莫耳比為 1:1，於圖 11 中，莫耳比為 1:2。於圖 9~11 之 XPS 光譜中，觀察到主要的 Cu-N 結合波峰、Cu-O 結合波峰及 Cu（0 價）之波峰。彼等之 XPS 光譜，與圖 7 及 8 相比時，Cu-O 結合波峰及 Cu（0 價）波峰之波峰強度大，接近於 Cu-N 結合波峰之波峰強度。即，藉由將 AST 與 AAS 混合，觀察到於圖 7（AST 單獨）中未被觀察到的 Cu（0 價）波峰，再者，Cu-O 結合波峰之波峰強度增加到與 Cu-N 結合波峰同等程度。

【0171】 由此結果，可確認於混合水溶液中之 AST 與 AAS 之莫耳比為 1:0.5~1:2 的情形，有如以下的傾向。Cu（0 價）波峰之波峰強度變大，因而銅箔表面上的化合物之化學吸附之密度降低。Cu-O 結合波峰之波峰強度變大，因而很多矽醇基化學吸附於銅箔表面，認為其有許多被消耗。如上所述，因矽醇基化學吸附於樹脂薄膜之酯構造，於銅箔表面被消耗而為不佳。此等結果，由所謂銅箔表面上的化合物之化學吸附的觀點來看，可觀察到於 AST 中添加 AAS 的效果未充分發揮的狀態。

【0172】 進一步詳細解析 Cu 2p 光譜時，於圖 9（AST 與 AAS 之莫耳比為 1:0.5）中，Cu-O 結合波峰與 Cu（0 價）波峰之波峰強度幾乎相同。於圖 10（莫耳比為 1:1）中，Cu（0 價）波峰之波峰強度為較 Cu-O 結合波峰大。於圖 11（莫耳比為 1:2）中，Cu（0 價）波峰之波峰高度與 Cu-O 結合波峰相比為稍低。如此得知，藉由變換混合水溶液中之 AST 與 AAS 之莫耳比，Cu（0 價）波峰與

Cu-O 結合波峰之波峰強度會改變，發現銅箔表面中的化合物之化學吸附的狀態發生變化。

【0173】圖 12 係藉由實施例 6 所使用的 AST 與 AAS 之混合水溶液（參照表 9），形成化合物層的銅箔片之 XPS 光譜。使用的混合水溶液中之 AST 與 AAS 之莫耳比為 1:10。於圖 12 中，Cu-O 與 Cu（0 價）之波峰強度係較 Cu-N 結合波峰為顯著降低，Cu（0 價）之波峰幾乎消失。Cu（0 價）之波峰幾乎消失，因而判斷銅箔表面之化合物層幾乎覆蓋銅表面。又，Cu-O 結合波峰顯著變低，因而可知於銅箔表面未化學吸附的矽醇基之比率為高的。即，可化學吸附於樹脂薄膜之酯構造的矽醇基大量殘留。

【0174】又，進一步提高 AAS 的比率時，變得無法獲得混合 AST 及 AAS 的效果。例如如表 9 所示，於實施例 7 中，因混合水溶液中之 AAS 的比率過高（AST 與 AAS 之莫耳比為 1:15），剝離強度顯著降低。於此實施例中，認為主要為 AAS 的效果。

【0175】由此等之(A)剝離試驗與(B)XPS 分析之結果（表 9 及圖 9~12），於混合水溶液中之 AST 與 AAS 之莫耳比為 1:0.5~1:15 之範圍，獲得剝離強度之提升效果，特別是莫耳比為 1:10 時，得知該效果為最大。如此，確認藉由混合體積大的環狀構造之第一化合物與直鏈構造之第二化合物，可形成接合強度高的化合物層。再者，藉由適當調整彼等化合物之混合比率，特別有效地利用體積大的環狀構造之化合物及直鏈之化合物的立體構造的差異成為可能，確認可對銅箔及具有酯構造的樹脂薄膜的化合物之化學吸附的密度及構造最佳化。換言之，為了最大限度發揮本揭示的效果，混合複數種被廣泛利用的直鏈型之矽

烷偶合劑及/或不僅混合複數種體積大的化合物，化合物的選擇、適當調節其混合比率亦為重要的。

【0176】 (C)FT-IR 分析：

調查化合物層與 LCP 薄膜表面之結合狀態。與上述之「(A)剝離試驗」同樣地，作成比較例 4~5 及實施例 6 之試驗片（兩面敷銅層板）。將獲得的敷銅層板浸漬於溫度 60℃ 之 30~35%氯化鐵(ferric chloride)水溶液中 5~6 分鐘，溶解去除銅箔（濕蝕刻）。據此，使銅箔與 LPC 薄膜片之間所形成的化合物層露出。之後，以離子交換水洗淨，於 80℃ 的烘箱中乾燥 30 分鐘，作為 FT-IR 分析用之 LPC 試驗片（化合物層被覆的 LPC 薄膜片）。

【0177】 於測定用之 LPC 試驗片，將經化合物層被覆的表面作 FT-IR 分析。FT-IR 分析係使用附有日本分光製多重全反射測定裝置 ATR500/M 的日本分光製傅立葉轉換紅外光光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)FT/IR680 Plus，以減衰全反射(Attenuated Total Reflection, ATR)法進行測定。多重全反射測定裝置係使用 Ge 稜鏡，以入射角 45°、反射次數 5 次作測定。將各 LPC 試驗片之 FT-IR 圖表示於圖 13~15。圖 13 係自比較例 4 之敷銅層板所作成的 LPC 試驗片之 FT-IR 圖表。於 3383cm⁻¹ 檢測出 AST 之三嗪環之 C-N 基的波峰（弱的寬峰），於 2962cm⁻¹ 及 2926cm⁻¹ 檢測出 CH₂ 基的波峰（弱的），於 1735cm⁻¹ 檢測出 LCP 薄膜之酯基的 C=O 基的波峰，及於 914cm⁻¹ 檢測出 AST 之 Si-OH 基的波峰。

【0178】 圖 14 係自比較例 5 之敷銅層板所作成的 LPC 試驗片之 FT-IR 圖表。於 2926cm⁻¹ 檢測出 AAS 之 CH₂ 基的波峰（弱的），於 1735cm⁻¹ 檢測出 LCP 薄膜之酯基的 C=O 基的波峰，及於 914cm⁻¹ 檢測出 AAS 之 Si-OH 基的波峰。

【0179】圖 15 係自實施例 6 之敷銅層板所作成的 LPC 試驗片之 FT-IR 圖表。圖 15 之 FT-IR 圖表係與圖 13 及 14 很大不同。 3295cm^{-1} 之 AST 之三嗟環的 C-N 基的波峰及 2966cm^{-1} 與 2926cm^{-1} 之 CH_2 基的波峰亦較圖 13 及 14 來得強。另一方面， 1735cm^{-1} 之 LCP 薄膜之酯基的 C=O 基係亦較圖 13 及 14 來得弱。又，於 1715cm^{-1} 新出現 AST 之三嗟環之 C=N 基的波峰。又，與圖 13 及 14 同樣地，於 920cm^{-1} 檢測出 Si-OH 基之波峰。

【0180】針對圖 13~15 之 FT-IR 之結果進行討論。發明人等發現，藉由如下解釋 FT-IR 之結果，與敷銅層板之剝離試驗結果（參照表 9）一致。即，依據如下所述的解釋，可以邏輯性地說明與比較例相比，實施例之剝離強度高。又，應當注意，即使於下述之解釋與實際現象不一致的情形，亦不會否定本發明之效果。

【0181】於比較例 4 及 5 中，銅箔與 LCP 薄膜之剝離強度弱（參照表 9）。此係由於化合物（AST 或 AAS）與基材之間的結合形成，特別是由於化合物與 LCP 薄膜之酯構造之間的結合形成並不充足。因此，為了作成 FT-IR 分析用之 LPC 試驗片，將銅箔進行濕蝕刻時，配置於銅箔與 LCP 薄膜之間的化合物層之一部分被去除。即，於 LPC 試驗片中，LCP 薄膜之表面自化合物層部分地露出。該結果，於圖 13 及 14 之 FT-IR 圖表， 1735cm^{-1} 之 LCP 薄膜的酯基的 C=O 基之波峰顯著地出現。

【0182】相對於此，於實施例 6，藉由使用 AST 與 AAS 之混合水溶液，化合物與 LCP 薄膜之酯構造之間形成充分的結合（高密度的結合）。因此，將銅箔進行濕蝕刻時，未除去化合物。即，LPC 試驗片覆蓋化合物層。該結果為，於圖 15 之 FT-IR 圖表， 1735cm^{-1} 之 LCP 薄膜的酯基的 C=O 基之波峰變小。又，

1715 cm^{-1} 之 AST 之三嗪環的 C=N 基之波峰清楚出現（此波峰於使用 AST 的比較例 4（圖 13）中未出現）。再者，與圖 13 及 14 之 FT-IR 圖表相比，於圖 15 之 FT-IR 圖表中，來自化合物的 3295 cm^{-1} 之 AST 之三嗪環的 C-N 基之波峰、及 2966 cm^{-1} 與 2926 cm^{-1} 之 CH_2 基的波峰變強。

【0183】由此(C)FT-IR 分析之結果（圖 13~15）可知，將銅箔片與 LCP 薄膜片以化合物層接合而作成的敷銅層板，可推測敷銅層板之剝離強度。再者，得知藉由詳細研究 FT-IR 圖表之波峰的位置及強度，可斷定或推定形成化合物層的化合物之種類（一種類或複數種類）。

【0184】如以上，於具有含氮原子的環狀分子構造的化合物中，藉由複合添加烷烴型胺系矽烷偶合劑，可強固地接合銅金屬基體與聚酯系樹脂組件。

【0185】如以上所述，自於金屬基體與樹脂基體之間透過第一化合物與第二化合物組成的第一化合物層的接合組件之分析結果，判斷於金屬基體中，有許多第一化合物及第二化合物之含氮的構造化學吸附，於樹脂基體中，有許多不含氮的 Si-OH 之構造化學吸附。即，可理解於金屬基體形成第一化合物層的組件，有許多含氮的構造化學吸附於金屬基體，於該組件之第一化合物層的表面，有許多 Si-OH 構造存在。如以上所述，雖然第一化合物層之有效性為明確，但為了進一步提升接合強度，含有對樹脂基體具有優異的化學吸附性的 Si-OH 官能基的同時，適用具有位於樹脂基體表面的其它 Si-OH 官能基與多數存在於金屬組件表面之第一化合物層的 Si-OH 基形成化學結合的構造的化合物，於金屬基體與樹脂基體之間除了由第一化合物及第二化合物組成的第一化合物層，藉由為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物組成的第二化合物層，認為可進一步提升接合強度，遂而完成本發明。

【0186】 <實施形態 2>：

適用於本發明之實施形態 2 中的撓性印刷電路板用基材的聚醯亞胺薄膜，可使用以歷來公知之方法製造者。即，將由四羧酸二酐及芳香族二胺之反應所獲得的聚醯胺酸(polyamic acid)作為薄膜，亦可使用將此薄膜作熱或化學性醯亞胺化而獲得。薄膜之厚度、表面粗度並未特別規定，較佳為 10~100 μm 之厚度， R_z 為小於 200nm 的範圍。薄膜之厚度較 10 μm 薄時，擔心製作微細電路時之絕緣性等的信賴性，超過 100 μm 時則擔心薄膜的吸濕率、尺寸安定性降低。薄膜之表面粗度 R_z 超過 200nm 時，金屬之接合恐無法獲得充分的密著性。薄膜的吸濕率、尺寸安定性等可依用途加以適當選擇，但吸濕率 1.0wt%(23°C/50%RH)以下、30ppm(23°C、0~70%RH)以下之尺寸安定率為較佳。任一者皆保持電路形成步驟中的安定性。為了增進聚醯亞胺薄膜的密著性，較佳於至少一面施予作為前處理之電暈放電處理、低壓電漿處理、大氣壓電漿處理、火焰處理、離子撞擊(ion bombardment)處理等之表面處理。其中，以電暈放電處理於成本上為有利。此等之表面處理係去除聚醯亞胺薄膜表面的污染、於表面均一形成活性官能基。表面處理後之聚醯亞胺薄膜之潤濕性係較佳為 73dyne/cm 以上。

【0187】 適用於印刷電路板用基材的預浸漬係對玻璃類之無機纖維、聚醯亞胺、聚酯、四氟乙烯等有機纖維及彼等之混合物的片狀或墊狀者上浸漬或塗布絕緣樹脂組成物的清漆(vernish)，而為半硬化狀態（B 階段狀態）者。預浸漬層之厚度雖依用途而異，但較佳為 0.1~5mm 之厚度。用於絕緣樹脂組成物的樹脂可使用公知之絕緣樹脂作為印刷電路板的絕緣材料。一般而言，由耐熱性、耐藥品性等特性來看，使用熱硬化性樹脂作為基劑，可例示環氧樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、異氰酸酯樹脂、苯環丁烯樹脂、乙烯基樹

脂等，但並未限定於此等。熱硬化性樹脂可為一個種類，亦可為混合二個種類以上。

【0188】 因有誘電性、耐衝擊性、加工性等的必要，於熱硬化性樹脂中，包含有熱塑性樹脂摻合者。就熱塑性樹脂而言，可為氟樹脂、聚苯醚(polyphenylene ether)樹脂、變性聚苯醚樹脂、聚苯硫醚(polyphenylene sulfide)樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚醚醯酮樹脂、聚芳酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚丁二烯樹脂等，但並未限定於此等。熱塑性樹脂可為一個種類，亦可為混合二個種類以上者。

【0189】 於絕緣樹脂組成物中，可混合無機填充劑。就無機填充劑而言，可例示氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、黏土、滑石、三氧化銻、五氧化銻、氧化鋅、熔融矽石、玻璃粉、石英粉、微細中空玻璃球(Silas Balloons)等。此等之無機填充劑可為一個種類，亦可混合二個種類以上。

【0190】 於絕緣樹脂組成物中，可含有難燃劑、硬化劑、硬化促進劑、熱塑性樹脂粒子、著色劑、紫外線不透過劑、抗氧化劑、還原劑等添加劑、填充劑。可適用本發明之實施形態的其它樹脂為聚醯胺系、聚酯系樹脂，薄膜材、板材、棒材、管材、成形材等之形態、形狀皆可。就聚醯胺系（耐綸）樹脂而言，除了耐綸 4、耐綸 6、耐綸 11、耐綸 12、耐綸 46、耐綸 66、耐綸 610、耐綸 MXD6（間-二甲苯二胺(m-xylylenediamine)及己二酸之聚縮合體）等及此等之共聚物及無機填充劑、玻璃纖維及碳纖維，亦可為與其它聚合物之摻合物。就聚酯系樹脂而言，除了聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸甲二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯及液晶聚合物等及此等之共聚物及無機填充劑、玻璃纖維及碳纖維，亦可為與其它聚合物之摻合物。

【0191】 可使用於本發明之實施形態的金屬為銅、鋁材。就銅材料而言，可使用純銅、黃銅、青銅、白銅、德國銀(German silver)、銅鎳合金(cupronickel)、鈹銅(beryllium copper)等。銅箔可為壓延銅箔，亦可為電解銅箔。就鋁材料而言，亦可使用 1000 系、2000 系、3000 系、4000 系、5000 系、6000 系、7000 系、8000 系之任一者。就鋁箔而言，可使用 1N39、1085、1N90、1N99、3003、3004、8079、8021 等。

【0192】 使用於本發明之實施形態的金屬可為施予藉由氧化處理、還原處理、蝕刻等的粗面化處理，特別是，較佳為未施予此等之粗面化處理者。金屬的表面粗度係 Rz 為 $1.5\mu\text{m}$ 以下者較佳，更佳為 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

【0193】 金屬的厚度並未特別限定，但金屬箔的情形，實用上較佳為 $300\mu\text{m}$ 以下。至少在金屬與樹脂層接觸側可施予例如，防鏽處理、鉻酸鹽處理之任一者，或兩者之組合的表面處理。可依樹脂適宜選擇施予何種表面處理。

【0194】 以下，以圖說明金屬基體與樹脂基體之化合物層的形成及接合。
<金屬基體之化合物層 20a 或化合物層 20a 與 20b 之形成>：

使含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物的溶液與金屬基體 10 之表面接觸。之後，藉由熱處理，可形成第一化合物層 20a。又，因應必要，使與含有為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物的溶液接觸，之後，藉由熱處理，可形成第二化合物層 20b。溶液係藉由例如塗布、噴霧等之公知方法，可使其與金屬基體 10 之表面接觸。據此，於金屬基體 10 之表面可單獨獲得化合物層 20a 或含有化合物層 20a 及 20b 兩者的金屬組件 15。（圖 16(a)）。

【0195】 <樹脂基體之第一化合物層或第二化合物層 20b 之形成>：

使樹脂基體 40 之表面與含有形成第一化合物層的具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物的溶液接觸，或與含有形成第二化合物層的具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的為矽烷化合物的第三化合物的溶液接觸。溶液可藉由例如塗布、噴霧等之公知方法，與樹脂基體 40 之表面接觸。之後，藉由熱處理，於樹脂基體 40 之表面上可形成第一化合物層或第二化合物層之任一者的化合物層 20b（圖 17(a)）。據此，獲得含有樹脂基體 40 及化合物層 20b 的樹脂組件 47。

【0196】 <金屬組件 15 與樹脂基體 40 之接合>：

如圖 16(b)所示，藉由使樹脂基材 40 與形成金屬組件 15 之金屬基材 10 的化合物層 20a 及/或化合物層 20b 接觸而加壓，將樹脂基材 40 與金屬組件 15 接合，可獲得如圖 1 所示的金屬物品 3。

【0197】 另一方面，如圖 17(b)所示，藉由使樹脂組件 47 之樹脂基材 40 的表面，與第一化合物層或第二化合物層之任一者之化合物層 20b 及金屬組件 15 之金屬基材 10 上形成的化合物層 20a 之化合物層接觸而加壓，將樹脂組件 47 與金屬組件 15 接合，可獲得如圖 1 所示的金屬物品 3。

【0198】〔實施例 8~10〕：

準備將厚度 50 μ m 之 LCP 薄膜 CT-Z（Kuraray 製）切斷成每邊 150mm 之正方形的試驗片（LCP 薄膜片）。使用 JSP 製浸塗機，於 LCP 薄膜之試驗片的兩面，塗布形成第二化合物層的聚合物型多官能基矽烷偶合劑（製品名 X-12-972F、信越化學工業製）0.05%水溶液、三聚氰胺官能性有機矽化合物（N,N,N-參-(三乙氧基矽基丙基)三聚氰胺、0.03%乙醇溶液）、三聚異氰酸酯官能性矽化合物（參

-(三甲氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯、製品名 KBM-9659、0.02%異丙醇 IPA 溶液) 中之任一者。

【0199】 將銅箔 B (UACJ 製、厚度 18μm) 以 1%鹽酸洗淨 1 分鐘後，以離子交換水充分水洗，乾燥後，亦準備將銅箔 B 切斷成每邊 150mm 的正方形的試驗片 (銅箔片)。而且，使用 JSP 製浸塗機，於銅箔之試驗片的兩面，塗布化合物水溶液，該化合物水溶液係以莫耳濃度比率 (AST:AAS = 1:10、0.18%AST 與 0.97%AAS 之混合溶液) 添加形成上述之實施例 6 所示的第一化合物層的第一化合物 (AST) 及第二化合物 (AAS) 的化合物水溶液。

【0200】 之後，將塗布各別的化合物溶液的 LCP 薄膜片及銅箔片，於 100℃熱處理 5 分鐘。據此，於 LCP 薄膜片之兩面及銅箔片之兩面，形成化合物層。

【0201】 於形成化合物層的 LCP 薄膜片之兩面設置銅箔片，以北川精機製真空壓製機，一邊以面壓 4MPa 加壓，一邊升溫至 270℃而保持 20 分鐘後，再於 290℃保持 10 分鐘，製作兩面敷銅層板。此兩面敷銅層板係於 LCP 薄膜與銅箔之間設置第一及第二之二個種類的化合物層。

【0202】 自兩面敷銅層板將試驗片切成條狀，按照 JIS C 6471 之 8.1 項「銅箔之剝離強度」，藉由蝕刻去除背面之銅箔的整個表面，藉由蝕刻於測試面上留下 10mm 寬的圖案，製作經剝離的試驗片。將經剝離的試驗片之背面的 LCP 薄膜側以雙面膠帶固定於補強板，使用島津製作所製 Autograph AGS-5kNX，以剝離速度 50mm/min 將銅箔向 90°方向剝離，剝離強度以各條件各測定 3 片。自剝離試驗圖表，讀取最小值及最大值。將該結果示於表 10。

【0203】 [表 10]

實施例	化合物名	剝離強度(kN/m)
-----	------	------------

		最小	最大
8	聚合物型多官能基矽烷偶合劑	0.68	0.72
9	三聚氰胺官能性有機矽化合物	0.75	0.82
10	三聚異氰酸酯官能性矽化合物	0.78	1.24
6	AST+AAS	0.70	0.73

【0204】 使用於實施例的化合物中每分子之烷氧基矽基或矽醇基的數目於聚合物型多官能基矽烷偶合劑 X-12-972F 中為多個，於三聚氰胺官能性有機矽化合物 N,N,N-參-(三乙氧基矽基丙基)三聚氰胺中為三個，於三聚異氰酸酯官能性矽化合物 KBM-9659 中為三個。

【0205】 由表 10，實施例 6 之 AST 與 AAS 混合溶液之僅第一化合物層的情形之剝離試驗強度的最小值 0.70/最大值 0.73kN/m 比較時，與第二化合物層為聚合物型多官能基矽烷偶合劑之最小值 0.68/最大值 0.72kN/m 幾乎相等，三聚氰胺官能性有機矽化合物之最小值 0.75/最大值 0.82kN/m 與三聚異氰酸酯官能性矽化合物之最小值 0.78/最大值 1.24kN/m 中任一者與 AST 及 AAS 混合溶液相比，顯示高剝離強度。顯示藉由於聚酯樹脂上形成具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物層，可提升接合強度。

【0206】〔實施例 11~16 及比較例 6~7〕：

於本實施例中，除了於金屬上形成第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之第一化合物層，選擇聚合物型多官能基矽烷偶合劑，作為於樹脂表面形成的為第二化合物層的具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物。於聚酯系樹脂之試驗中，關於具有二個以上之矽醇基的矽烷化合物，如表 10 所示，比較三個種類之相異構造的化合物之剝離強度提升效果，其中，獲得接近由第一化

合物(AST)及第二化合物(AAS)組成的第一化合物層提升之剝離強度效果的結果的化合物為聚合物型多官能基矽烷偶合劑，與其它種類之化合物比較，雖效果稍差，但只要此化合物可發揮效果，即使為其它構造的化合物亦被判斷為有效果，因而於本實施例中選擇聚合物型多官能基矽烷偶合劑。

【0207】 使用厚度 50 μ m 之聚醯亞胺薄膜（製品名 Kapton 200EN、DU PONT-TORAY 製）及耐綸薄膜〔製品名 EMBLEM ON、Unitika 製〕、環氧基預浸漬（製品名環氧樹脂浸漬帶、寺岡製作所製），每次試驗準備切斷成每邊 150mm 之正方形的試驗片。

【0208】 聚醯亞胺薄膜及耐綸薄膜作為前處理之電暈放電處理後，使用 JSP 製浸塗機，於薄膜之試驗片的兩面，塗布聚合物型多官能基矽烷偶合劑（製品名 X-12-972F、信越化學工業製）0.1%正丙醇溶液。於預浸漬的表面，未進行化合物溶液的塗布。

【0209】 銅箔 B（UACJ 製、厚度 18 μ m）切斷成每邊 150mm 之正方形，以醇洗淨、乾燥，準備試驗片。而且，使用 JSP 製浸塗機，於銅箔試驗片的兩面，塗布以莫耳濃度比率（AST:AAS=1:10、0.18%AST 與 0.97%AAS 之混合溶液）添加、混合上述之實施例 6 所示的第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)的化合物水溶液。

【0210】 鋁箔（東洋鋁製、厚度 50 μ m）係切斷成每邊 150mm 的正方形，浸漬於脫脂液（製品名 GC26M、MILLION CHEMICALS 製）3%水溶液(60℃)1 分鐘後，水洗洗淨、乾燥而準備試驗片。而且，使用 JSP 製浸塗機，於試驗片之兩面，與銅箔同樣地，塗布混合第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)的化合物水溶液。

【0211】 之後，將塗布各自之化合物溶液的薄膜片及銅箔片，於 100℃ 熱處理 5 分鐘。據此，除去預浸漬，於薄膜片的兩面及銅箔片的兩面，形成化合物層。

【0212】 實施例 14 之銅箔係如上述塗布第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之混合水溶液而熱處理後，進一步塗布聚合物型多官能基矽烷偶合劑（製品名 X-12-972F、信越化學工業製）0.2%正丙醇溶液，於 100℃ 熱處理 5 分鐘。

【0213】 準備於金屬箔及薄膜面的兩者未塗布藥劑的試驗片作為比較例。

【0214】 於形成化合物層的薄膜片的兩面設置銅箔片，以北川精機製真空壓製機，於聚醯亞胺薄膜的情形，以面壓 10MPa 一邊加壓，一邊於 250℃ 保持 10 分鐘，製作兩面敷銅層板。於預浸漬之情形，面壓 4MPa、200℃、90 分鐘、耐綸薄膜時，以面壓 4MPa、200℃、10 分鐘進行層壓。於此等之兩面敷銅層板，於薄膜與銅箔之間設置各自的化合物層。

【0215】 於比較例中，於薄膜與銅箔之間，不存有化合物層。自兩面敷銅層板將試驗片切成條狀，按照 JIS C 6471 之 8.1 項「銅箔之剝離強度」，藉由蝕刻去除背面之銅箔的整個表面，藉由蝕刻於測試面上留下 10mm 寬的圖案，製作經剝離的試驗片。以雙面膠帶將剝離試驗片之背面的樹脂側固定於補強板，使用島津製作所製 Autograph AGS-5kNX，以剝離速度 50mm/min，將銅箔向 90° 方向剝離，以各條件各 3 片，測定剝離強度。由剝離試驗圖表，讀取最小值及最大值。將實施例之結果示於表 11，將比較例之結果示於表 12。

【0216】 [表 11]

實施例	化合物名	剝離強度
-----	------	------

			(kN/m)	
	金屬箔	樹脂材料	最小	最大
11	銅箔 B 18μm	聚醯亞胺薄膜 50μm	0.32	0.50
	AST+AAS	-		
12	銅箔 B 18μm	聚醯亞胺薄膜 50μm	0.60	0.70
	AST+AAS	聚合物型多官能基矽烷偶合劑		
13	銅箔 B 18μm	環氧基預浸漬 100μm	0.40	0.43
	AST+AAS	-		
14	銅箔 B 18μm	環氧基預浸漬 100μm	0.51	0.55
	AST+AAS/聚合物型多官能基矽烷偶合劑	-		
15	鋁箔 50μm	耐綸薄膜 25μm	0.74	1.45
	AST+AAS	-		
16	鋁箔 50μm	耐綸薄膜 25μm	薄膜破裂	
	AST+AAS	聚合物型多官能基矽烷偶合劑		

【0217】 [表 12]

比較 例	化合物名		剝離強度 (kN/m)	
	金屬箔	樹脂材料	最小	最大
6	銅箔 B 18μm	聚醯亞胺薄膜 50μm	未接合	
	-	-		
7	銅箔 B 18μm	環氧基預浸漬 100μm	0.10	0.13
	-	-		
8	鋁箔 50μm	耐綸薄膜 25μm	未接合	
	-	-		

【0218】 關於銅箔與聚醯亞胺薄膜之接合，相對於任一組件皆未塗布化合物的比較例 6 中全部未接合，於實施例 11 之銅箔僅形成第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)之第一化合物層時，因顯示剝離強度為最小值 0.32kN/m/最大值 0.50kN/m，確認第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之第一化合物層的效果。

除了實施例 12 的銅箔以外，於聚醯亞胺薄膜上形成藉由聚合物型多官能基矽烷偶合劑所致的第二化合物層，較實施例 11 之僅第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之混合化合物的情形，更提升剝離強度，顯示最小值 0.60kN/m/最大值 0.70kN/m。

【0219】 於預浸漬的情形，於比較例 7 之任一組件皆未塗布化合物時，剝離強度為最小值 0.10kN/m/最大值 0.13kN/m，顯示非常低的數值。預浸漬層壓銅箔的印刷電路板，一般而言，使用將銅箔的表面粗化的方式，只要可將銅箔表面粗化，雖可獲得充分的剝離強度，但於本試驗，因使用表面為平滑的壓延銅箔，認為僅獲得此種低剝離強度。於銅箔表面塗布第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)之混合化合物的情形，示於實施例 13。當與聚醯亞胺薄膜同樣地，可見剝離強度的提升效果，顯示最小值 0.40kN/m/最大值 0.43kN/m。於實施例 14 顯示，於銅箔表面塗布第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)之混合化合物而形成第一化合物層，再塗布聚合物型多官能基矽烷偶合劑而形成第二化合物層的情形。於預浸漬物塗布化合物時，化合物塗布後藉由必要的熱處理，預浸漬的硬化於層壓之前進行，因而無法適用。因此，於銅箔上重複塗上二個種類之化合物而形成化合物層。此時之剝離強度成為最小值 0.51kN/m/最大值 0.55kN/m，於實施例 13 之銅箔表面，相較於銅箔表面僅塗布第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之混合化合物的情形，雖然差距很小，但強度提升。觀察此實施例 14 之剝離試驗後的試驗片時，因觀察到銅箔表面有環氧樹脂的附著，測定的剝離強度判斷為接近此預浸漬之界限值。因此，如先前所示的金屬與聚醯亞胺薄膜，亦可將二個種類之化合物層各自形成於金屬及樹脂的表面，如此，顯示重複塗布二個種類之化合物而作成化合物層者亦為有效。

【0220】 調查關於作為金屬之鋁、作為樹脂之耐綸樹脂的情形。於比較例 8，呈現於金屬及樹脂中之任一者皆未形成化合物層的情形之剝離強度測定結果，但全部未接合。如實施例 15，僅於鋁箔形成第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)之混合化合物層時，剝離強度的最大值、最小值各自表示為 0.75kN/m、1.45kN/m，於此情形亦確認第一化合物(AST)與第二化合物(AAS)之第一化合物層的有效性。又將於耐綸薄膜表面形成由聚合物型多官能基矽烷偶合劑形成的第二化合物層的情形的剝離強度示於實施例 16。於此情形，由於剝離試驗中耐綸薄膜破裂的緣故，無法明確得知剝離強度，但顯然相較於鋁箔表面形成第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)之第一化合物層時更高的剝離強度。

【0221】 如以上，確認於金屬與樹脂之接合，對於兩者的接合界面上形成由第一化合物(AST)及第二化合物(AAS)組成的第一化合物層之剝離強度提升的有效性，及更確認藉由將由具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物組成的第二化合物層施加於金屬與樹脂之接合界面，進一步提高金屬與樹脂的密著性，使剝離強度更為提升。

【0222】 本說明書的揭示內容可包含以下之態樣。

(態樣 1)：

一種金屬物品，其特徵為包含：金屬基體、樹脂基體、將金屬基體與樹脂基體加以接合的化合物層，其中化合物層（第一化合物層）係含有下列之第一化合物層：具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物，及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物。

【0223】 (態樣 2)：

如態樣 1 記載之金屬物品，其進一步具有第二化合物層，該第二化合物層含有第三化合物，該第三化合物為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物。

【0224】 (態樣 3)：

如態樣 1 或 2 記載之金屬物品，其中金屬基體之金屬為選自銅、鋁、鐵、不銹鋼、鎳、鋅及此等之合金中之至少一種。

【0225】 (態樣 4)：

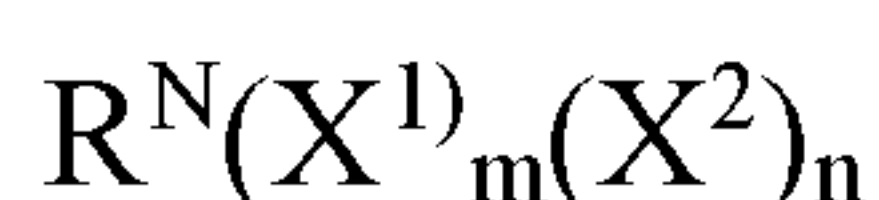
如態樣 1 至 3 中任一項記載之金屬物品，其中，樹脂基體之樹脂為熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂，熱塑性樹脂為選自聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、ABS 樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂及與含有此等之樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物中之至少一種，熱硬化性樹脂為選自環氧樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、異氰酸酯樹脂、苯環丁烯樹脂及與含有此等之樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物中之至少一種。

【0226】 (態樣 5)：

如態樣 1 至 4 中任一項記載之金屬物品，其中第一化合物、第二化合物及第三化合物各自為不含硫原子的化合物。

【0227】 (態樣 6)：

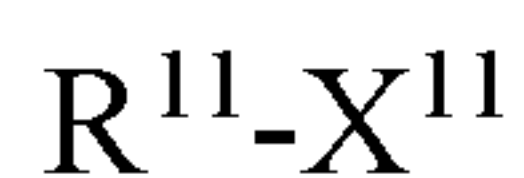
如態樣 1 至 5 中任一項記載之金屬物品，其中第一化合物為下式所示的化合物：



〔式中， R^N 為 5 員環或 6 員環的氮雜環， X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基， X^2 係相同或相異，為不具有矽原子的一價有機基， m 為 1~3 之數， n 為 1~3 之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子之數〕。

【0228】(態樣 7)：

如態樣 1 至 6 中任一項記載之金屬物品，其中第二化合物為下式所示的化合物：



〔式中， R^{11} 為可具有取代基的一價有機基， X^{11} 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕。

【0229】(態樣 8)：

如態樣 1 至 7 中任一項記載之金屬物品，其中第三化合物為選自聚合物型多官能基矽烷偶合劑、三聚氰胺官能性有機矽化合物及三聚異氰酸酯官能性矽化合物中之至少一種。

【0230】(態樣 9)：

如態樣 1 至 8 中任一項記載之金屬物品，其中第一化合物及第二化合物之量係以莫耳比計，為 1：0.2~1：50，或者以重量比計，為 1：0.2~0.1：8。

【0231】(態樣 10)：

如態樣 1 至 9 中任一項記載之金屬物品，其中第一化合物及第二化合物之量，以重量比計，為 1：16~0.1：45，第三化合物之量，相對於第一化合物及第二化合物之合計 100 重量份，為 1~1000 重量份。

【0232】(態樣 11)：

如態樣 1 至 10 中任一項記載之金屬物品，其特徵為金屬基體之表面粗度 Ra 為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

【0233】(態樣 12)：

如態樣 1 至 11 中任一項記載之金屬物品，其特徵為於金屬基體之表面不存有氧化物層及防鏽劑層。

【0234】(態樣 13)：

一種態樣 1 記載之金屬物品之製造方法，其係包含金屬基體、樹脂基體、及接合金屬基體及樹脂基體的化合物層的金屬物品之製造方法，其於金屬基體及樹脂基體之間形成包含第一化合物及第二化合物的化合物層，其中第一化合物具有含氮的官能基，第二化合物為烷烴型胺系矽烷偶合劑。

【0235】(態樣 14)：

一種如態樣 2 記載之金屬物品之製造方法，其係含有金屬基體、樹脂基體及接合金屬基體及樹脂基體的化合物層的金屬物品之製造方法，其係於金屬基體及樹脂基體之間，形成包含第一化合物及第二化合物的第一化合物層及包含第三化合物的第二化合物層，其中第一化合物為具有含氮的官能基及矽醇基，第二化合物為烷烴型胺系矽烷偶合劑，第三化合物為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物。

【0236】(態樣 15)：

如態樣 13 或 14 記載之製造方法，其包含：使樹脂基體之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物及烷烴型胺系矽烷偶合劑的溶液接觸後，藉由加熱，而獲得具有化合物層的樹脂組件的步驟；及將前述金屬基體及前述樹脂基體加以接合的步驟。

【0237】(態樣 16)：

一種如態樣 2 記載之金屬物品之製造方法，其包含：使樹脂基體之表面與含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的溶液接觸後，藉由加熱，而獲得具有化合物層的樹脂組件的步驟；及將前述金屬基體及前述樹脂基體加以接合的步驟。

【0238】(態樣 17)：

如態樣 13 至 16 中任一項記載之金屬物品之製造方法，其包含：以酸性水溶液將金屬基體洗淨的步驟，使金屬基體之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物及烷烴型胺系矽烷偶合劑的溶液接觸後，藉由加熱，而獲得具有化合物層的金屬組件的步驟；及將金屬基體及樹脂基體加以接合的步驟。

【0239】(態樣 18)：

一種如態樣 2 記載之金屬物品之製造方法，其包含：獲得一種金屬組件的步驟，該金屬組件具有重疊的第一化合物層及第二化合物層，該第一化合物層係使金屬基體之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物及烷烴型胺系矽烷偶合劑的溶液接觸後，藉由加熱而形成，第二化合物層係使第一化合物層與含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的溶液接觸後，藉由加熱而形成；及將金屬基體及樹脂基體加以接合的步驟。

【0240】(態樣 19)：

一種金屬組件，其係含有金屬基體及設置於金屬基體之表面的化合物層的金屬組件，其特徵為：前述化合物層含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物。

【0241】(態樣 20)：

一種金屬組件，其係含有金屬基體及設置於金屬基體之表面的化合物層的金屬組件，其特徵為：前述化合物層為含有第一化合物層及第二化合物層，其中第一化合物層含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物，第二化合物層含有第三化合物，該第三化合物係含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物。

【0242】 (態樣 21)：

一種製造方法，其係製造含有金屬基體及設置於金屬基體之表面的化合物層的金屬組件之方法，其特徵為：以酸性水溶液將金屬基體洗淨的步驟；及使金屬基體之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物及烷烴型胺系矽烷偶合劑的溶液接觸後，進行加熱。

【0243】 (態樣 22)：

一種製造方法，其係製造含有金屬基體及設置於該基體之表面的化合物層的金屬組件之方法，其特徵為：將前述基體以酸性水溶液洗淨的步驟；使金屬基體之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物及烷烴型胺系矽烷偶合劑的溶液接觸後，加熱而形成第一化合物層，使與含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的溶液接觸後，藉由加熱而重疊形成第二化合物層。

【0244】 (態樣 23)：

一種樹脂組件，其係包含樹脂基體及設置於該樹脂基體之表面的化合物層的樹脂組件，其特徵為：前述化合物層含有具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物。

【0245】 (態樣 24)：

一種樹脂組件，其係包含樹脂基體及設置於該樹脂基體之表面的化合物層的樹脂組件，其特徵為：前述化合物層係含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物。

【0246】 (態樣 25)：

一種製造方法，其係製造含有樹脂基體及設置於該樹脂基體之表面的化合物層的樹脂組件的方法，其特徵為：使樹脂基體之表面與含有具有含氮的官能基及矽醇基的化合物及烷烴型胺系矽烷偶合劑的溶液接觸後，進行熱處理。

【0247】 [產業上的可利用性]：

本發明係可使用於有金屬及樹脂接合的金屬物品。金屬物品可使用作為電子機器構件，例如，印刷電路板；作為食品、化妝品、醫藥品等之日用品；作為鋰離子電池等之包裝材。

【0248】 本申請案係伴隨以申請日為 2017 年 8 月 2 日的日本國專利申請案特願第 2017-150288 號為基礎申請案的優先權主張。特願第 2017-150288 號藉由參照併入本說明書。

【符號說明】

【0249】

3	銅合金物品
10	銅合金基體
15	銅合金組件
20	化合物層
40	聚酯系樹脂基體
47	聚酯系樹脂組件

50 過氧化氫水

【生物材料寄存】

【0250】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種金屬物品，其特徵係包含：

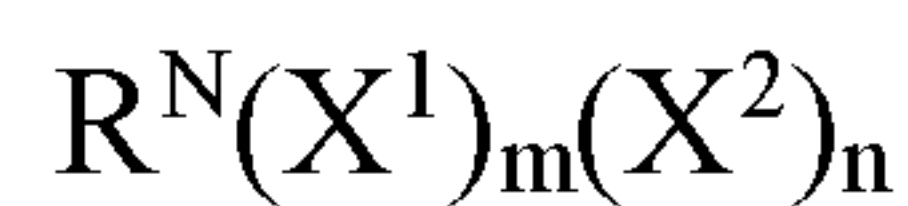
金屬基體；

樹脂基體；

將金屬基體與樹脂基體加以接合的化合物層；

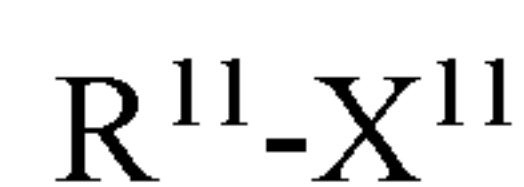
其中，化合物層係由具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物所形成的第一化合物層；

其中第一化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， R^N 為5員環或6員環的氮雜環， X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基， X^2 係相同或相異，為氫原子、或不具有矽原子的一價有機基， m 為1~3之數， n 為1~3之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子之數〕

第二化合物為下式所示的化合物：



〔式中， R^{II} 為具有胺基的一價有機基， X^{II} 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕

第一化合物不含硫原子，

其中第一化合物與第二化合物之量以重量比計為1:0.2~0.1:45。

【第2項】如請求項1所述之金屬物品，其進一步具有第二化合物層，該第二化合物層含有為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物，且第三化合物選自聚合物型多官能基矽烷偶合劑、

三聚氰胺官能性有機矽化合物及三聚異氰酸酯官能性矽化合物中之至少一種。

【第3項】 如請求項1或2所述之金屬物品，其中金屬基體之金屬為選自銅、鋁、鐵、不銹鋼、鎳、鋅及此等之合金中之至少一種。

【第4項】 如請求項1或2所述之金屬物品，其中，

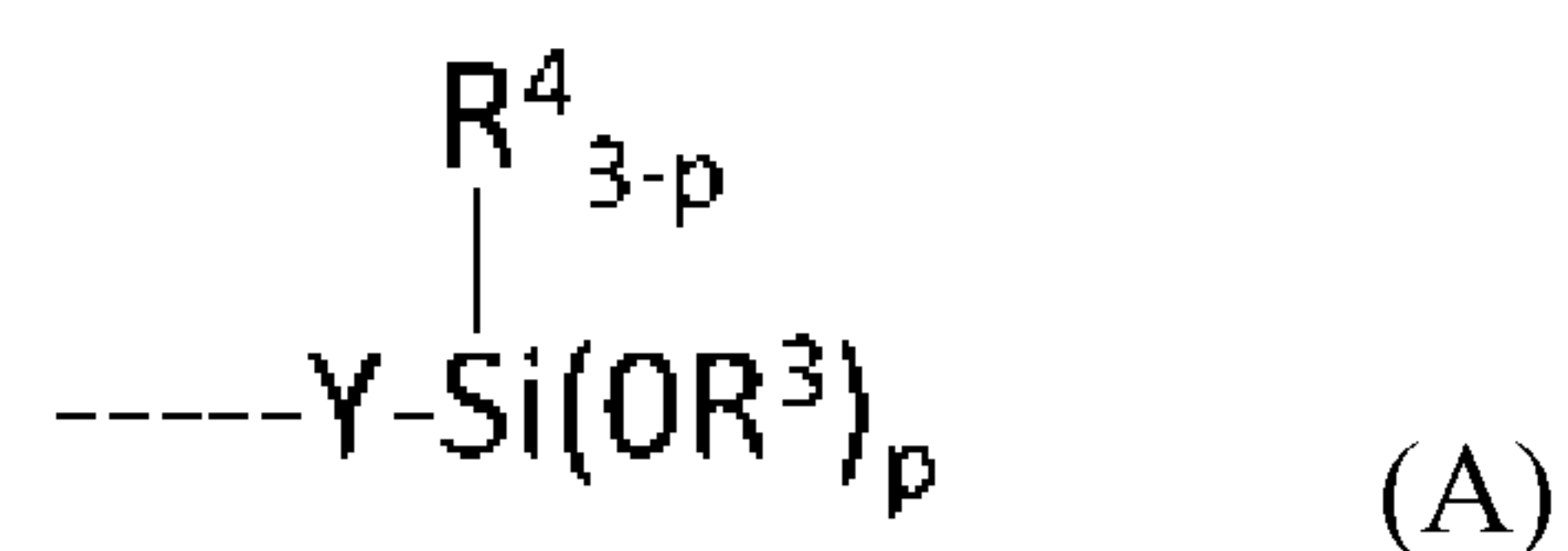
樹脂基體之樹脂為熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂，

熱塑性樹脂為選自聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、ABS樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、聚苯乙烯樹脂、氯乙烯樹脂、丙烯酸樹脂及與含有此等之樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物中之至少一種，

熱硬化性樹脂為選自環氧樹脂、酚樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、異氰酸酯樹脂、苯環丁烯樹脂及與含有此等之樹脂的其它聚合物之摻合物或複合物中之至少一種。

【第5項】 如請求項4所述之金屬物品，其中，

於第一化合物中， X^1 係相同或相異，為構造(A)所示的基：

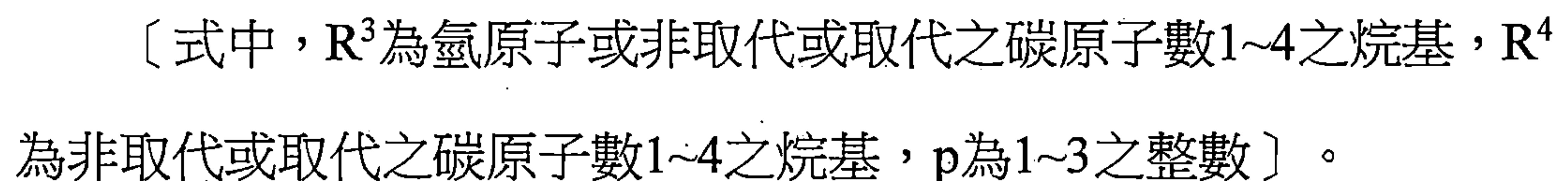


〔式中，Y係可於烴基中間包夾選自氧原子、氮原子的雜原子或羰基碳之可具有取代基的二價烴基， R^3 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數1~4之烷基， R^4 為非取代或取代之碳原子數1~4之烷基，p為1~3之整數〕， X^2 係相同或相異，為氫原子或烴基。

【第6項】 如請求項5所述之金屬物品，其中，

於第二化合物中，

X^{11} 為構造(B)所表示的基：



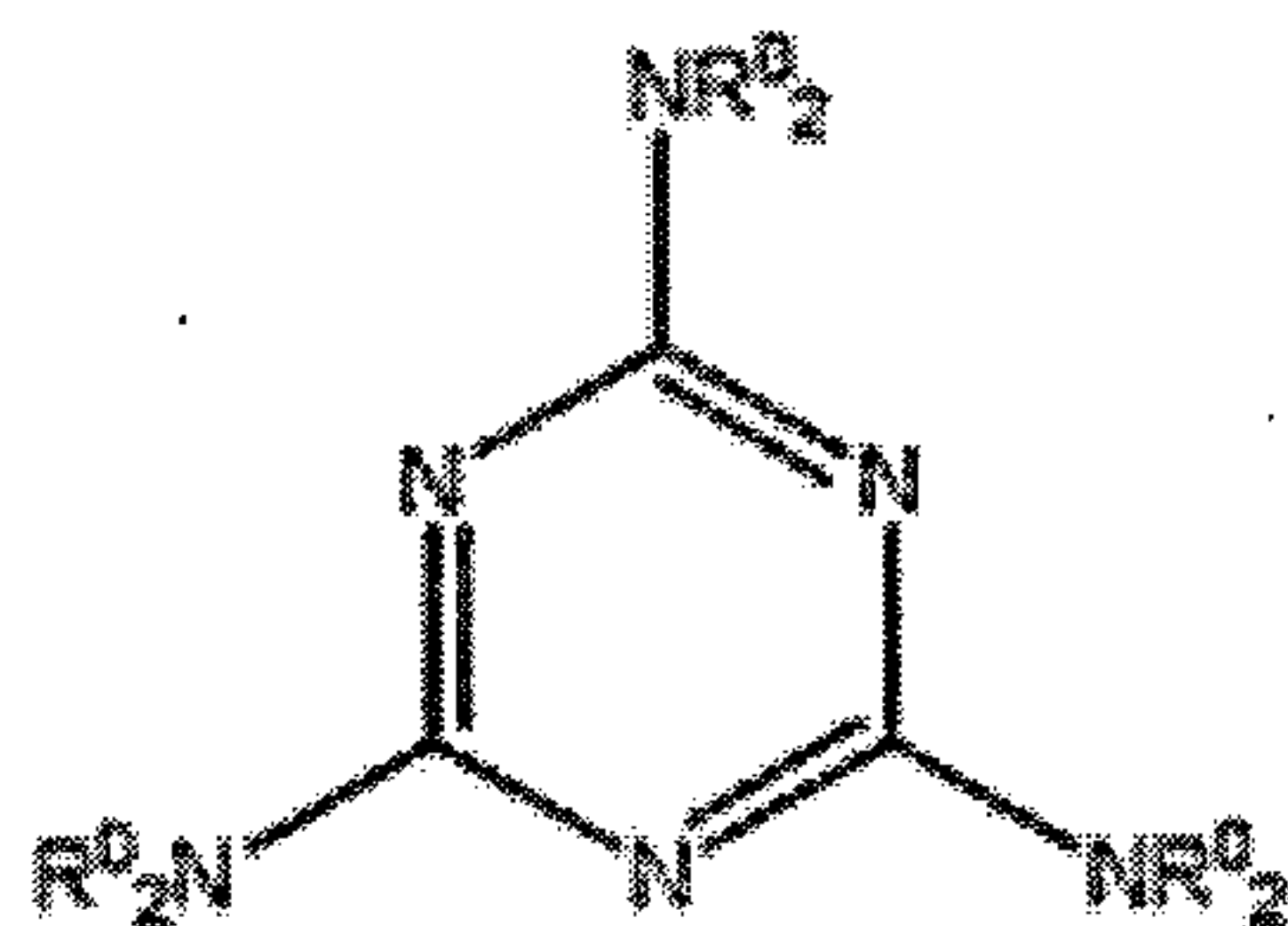
【第8項】 如請求項2所述之金屬物品，其中，

$$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_m \quad \left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array} \right)_n$$

〔式中， m 為 $10 \leq m \leq 260$ ， n 為 $1 \leq n \leq 100$ ， R^1 為氫原子、碳數1~4之烷基或乙醯基， a 及 b 為1~3之整數， X 為可具有取代基的碳數1~10之伸烷基鏈，取代基為碳數1~6之烷基， Y 表示直接鍵結、氧原

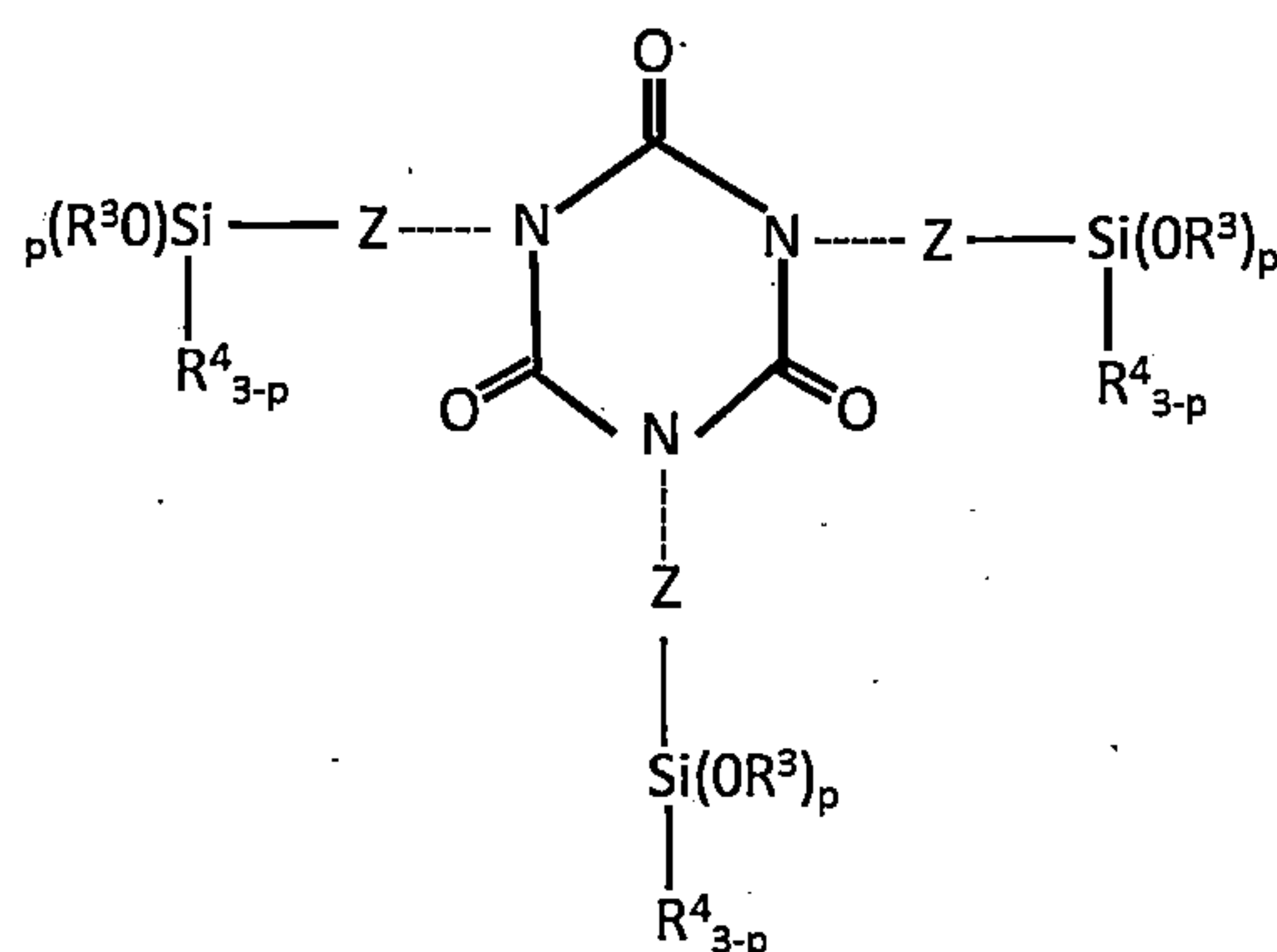
子或 CHR^5 基， R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 表示氫原子或碳數1~6之烷基，但 R^3 或 R^4 可與 R^5 鍵結而形成飽和碳環〕，

三聚氰胺官能性有機矽化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， R^0 獨立為氫原子或可於烴基中間包夾選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的一價烴基， R^0 中之至少一者為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕，

三聚異氰酸酯官能性矽化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， Z 為可於烴基中間包夾選自氧原子、硫原子、氮原子的雜原子或羰基碳且可具有取代基的二價烴基， R^3 為氫原子、或非取代或取代之碳原子數1~4之烷基， R^4 為非取代或取代之碳原子數1~4之烷基， p 為1~3之整數〕。

【第9項】如請求項2或8所述之金屬物品，其中第二化合物及第三化合物各自為不含硫原子的化合物。

【第10項】如請求項1、2、8中任一項所述之金屬物品，其中第一化合物與第二化合物之量以莫耳比計為1：0.2~1：50，或以重量比計為1：0.2~0.1：8。

【第11項】如請求項2或8所述之金屬物品，其中第三化合物之量相對於第一化合物及第二化合物之合計100重量份為1~1000重量份。

【第12項】如請求項1、2、8中任一項所述之金屬物品，其中金屬基體之表面粗度Ra為0.1 μ m以下。

【第13項】如請求項1、2、8中任一項所述之金屬物品，其中於金屬基體之表面，不存有氧化物層及防鏽劑層。

【第14項】一種金屬物品之製造方法，其係如請求項1所述之金屬物品之製造方法，其於金屬基體及樹脂基體之間形成包含第一化合物及第二化合物的第一化合物層。

【第15項】如請求項14所述之金屬物品之製造方法，其包含：

使樹脂基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，藉由進行加熱，而獲得具有第一化合物層的樹脂組件的步驟；及將前述金屬組件及前述樹脂組件加以接合的步驟。

【第16項】一種金屬物品之製造方法，其係如請求項2所述之金屬物品之製造方法，其係於金屬基體及樹脂基體之間，形成包含第一化合物及第二化合物的第一化合物層及包含第三化合物的第二化合物層。

【第17項】如請求項16所述之金屬物品之製造方法，

使金屬基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，藉由進行加熱，而獲得具有第一化合物層的金屬組件的步驟，

使樹脂基體之表面與含有第三化合物的溶液接觸後，藉由進行加熱，而獲得具有第二化合物層的樹脂組件的步驟，及

將前述金屬組件及前述樹脂組件加以接合的步驟。

【第18項】 如請求項16所述之金屬物品之製造方法，其包含：

獲得使金屬基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，藉由加熱而形成第一化合物層，及使第一化合物層與含有第三化合物的溶液接觸後，藉由加熱而形成第二化合物層，將第一化合物層與第二化合物層層壓而具有的金屬組件的步驟；及

將金屬組件及樹脂基體加以接合的步驟。

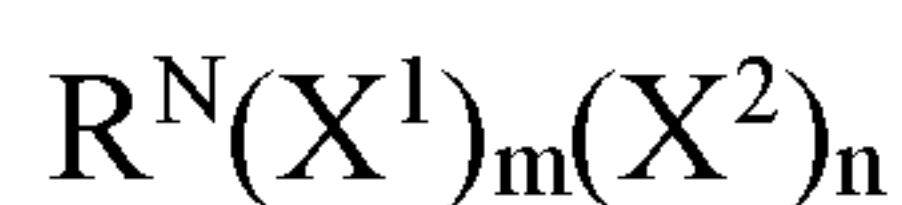
【第19項】 如請求項14至18中任一項所述之金屬物品之製造方法，其亦包含：

以酸性水溶液將金屬基體洗淨的步驟。

【第20項】 一種金屬組件，其係含有金屬基體及設置於金屬基體之表面的第一化合物層的金屬組件，其特徵為：

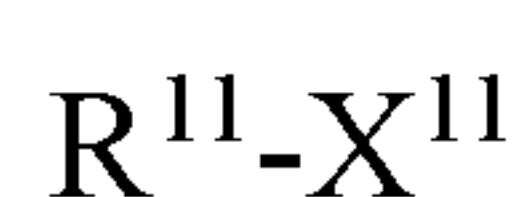
前述化合物層係由具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物所形成，且第一化合物不含硫原子，

其中第一化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， R^N 為5員環或6員環的氮雜環， X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基， X^2 係相同或相異，為氫原子、或不具有矽原子的一價有機基， m 為1~3之數， n 為1~3之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子之數〕

第二化合物為下式所示的化合物：

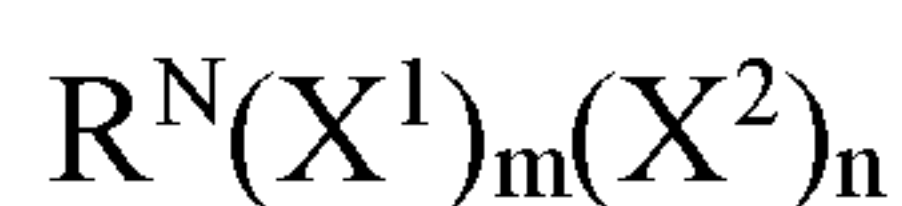


〔式中， R^{11} 為具有胺基的一價有機基， X^{11} 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕。

【第21項】一種金屬組件，其係含有金屬基體及設置於金屬基體之表面的化合物層的金屬組件，其特徵為：

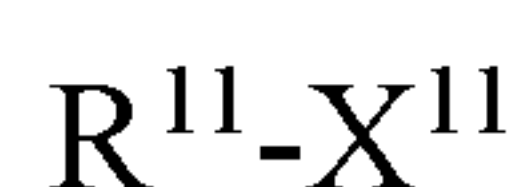
前述化合物層係含有第一化合物層及第二化合物層，其中第一化合物層由具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物所形成；第二化合物層含有為具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物；且第一化合物不含硫原子，

其中第一化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， R^N 為5員環或6員環的氮雜環， X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基， X^2 係相同或相異，為氫原子、或不具有矽原子的一價有機基， m 為1~3之數， n 為1~3之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子之數〕

第二化合物為下式所示的化合物：



〔式中， R^{11} 為具有胺基的一價有機基， X^{11} 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕

第三化合物為選自聚合物型多官能基矽烷偶合劑、三聚氰胺官能性有機矽化合物及三聚異氰酸酯官能性矽化合物中之至少一種。

【第22項】一種金屬組件之製造方法，其係如請求項20所述之金屬組件之製造方法，其包含：

以酸性水溶液將金屬基體洗淨的步驟；及

第 7 頁，共 9 頁(發明申請專利範圍)

使金屬基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，進行加熱的步驟。

【第23項】一種製造方法，其係如請求項21所述之金屬組件之製造方法，其包含：

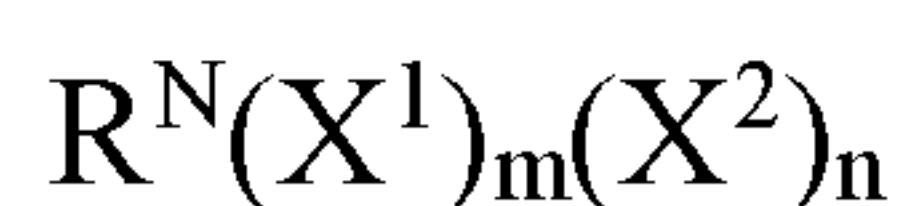
以酸性水溶液將前述基體洗淨的步驟；

將使金屬基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，進行加熱而形成第一化合物層，使與為含有具有二個以上之烷氧基矽基或矽醇基的矽烷化合物的第三化合物的溶液接觸後，藉由加熱，層壓第二化合物層而形成的步驟。

【第24項】一種樹脂組件，其係包含樹脂基體及設置於該樹脂基體之表面的第一化合物層的樹脂組件，其特徵為：

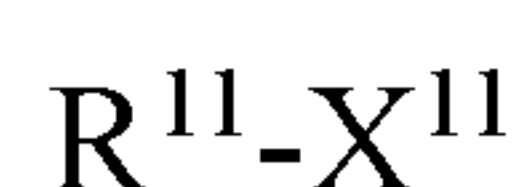
前述化合物層由具有含氮的官能基及矽醇基的第一化合物及為烷烴型胺系矽烷偶合劑的第二化合物所形成，且第一化合物不含硫原子，

其中第一化合物為下式所表示的化合物：



〔式中， R^N 為5員環或6員環的氮雜環， X^1 係相同或相異，為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基， X^2 係相同或相異，為氫原子、或不具有矽原子的一價有機基， m 為1~3之數， n 為1~3之數， m 及 n 之合計為氮雜環之碳原子之數〕

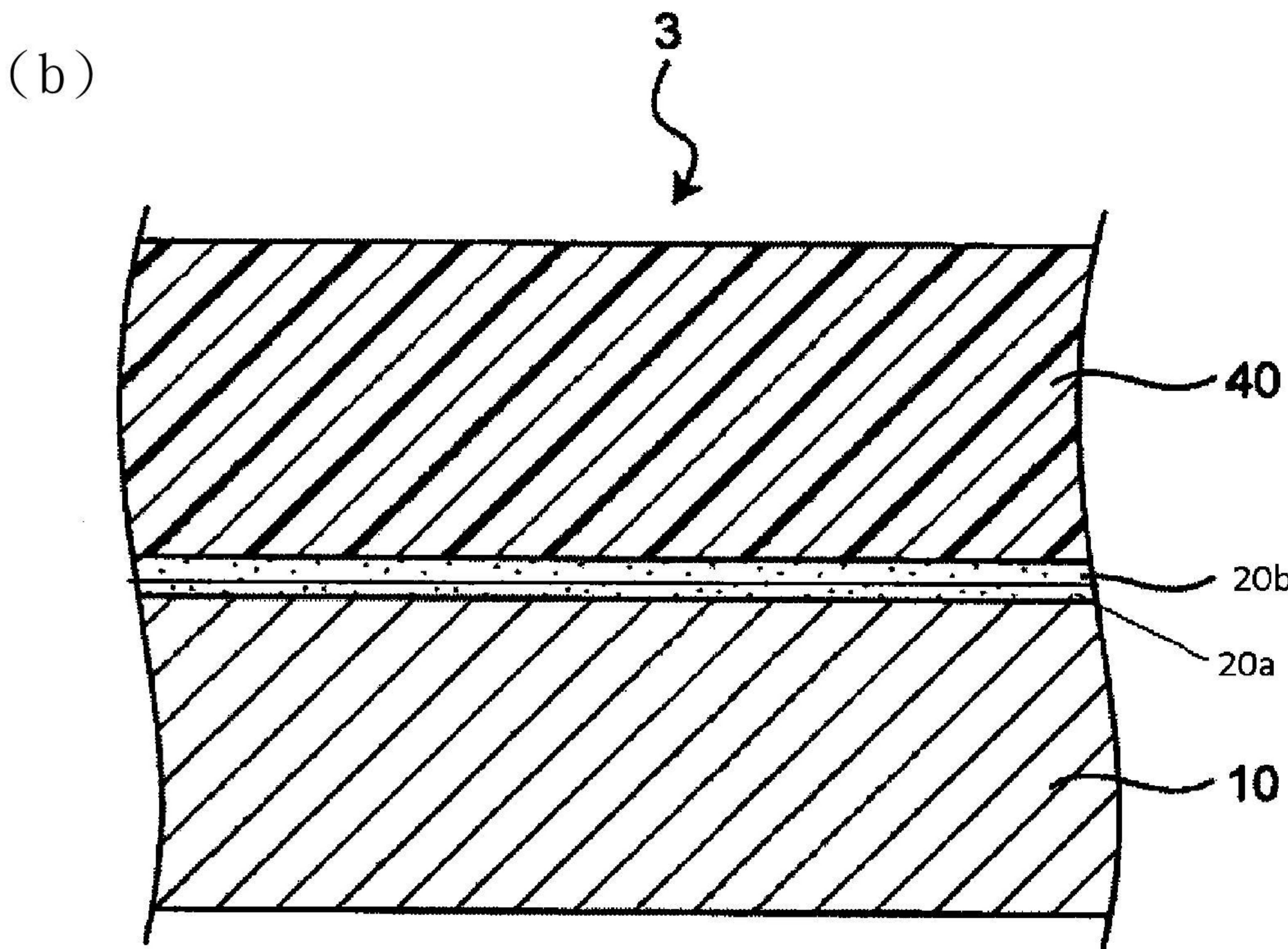
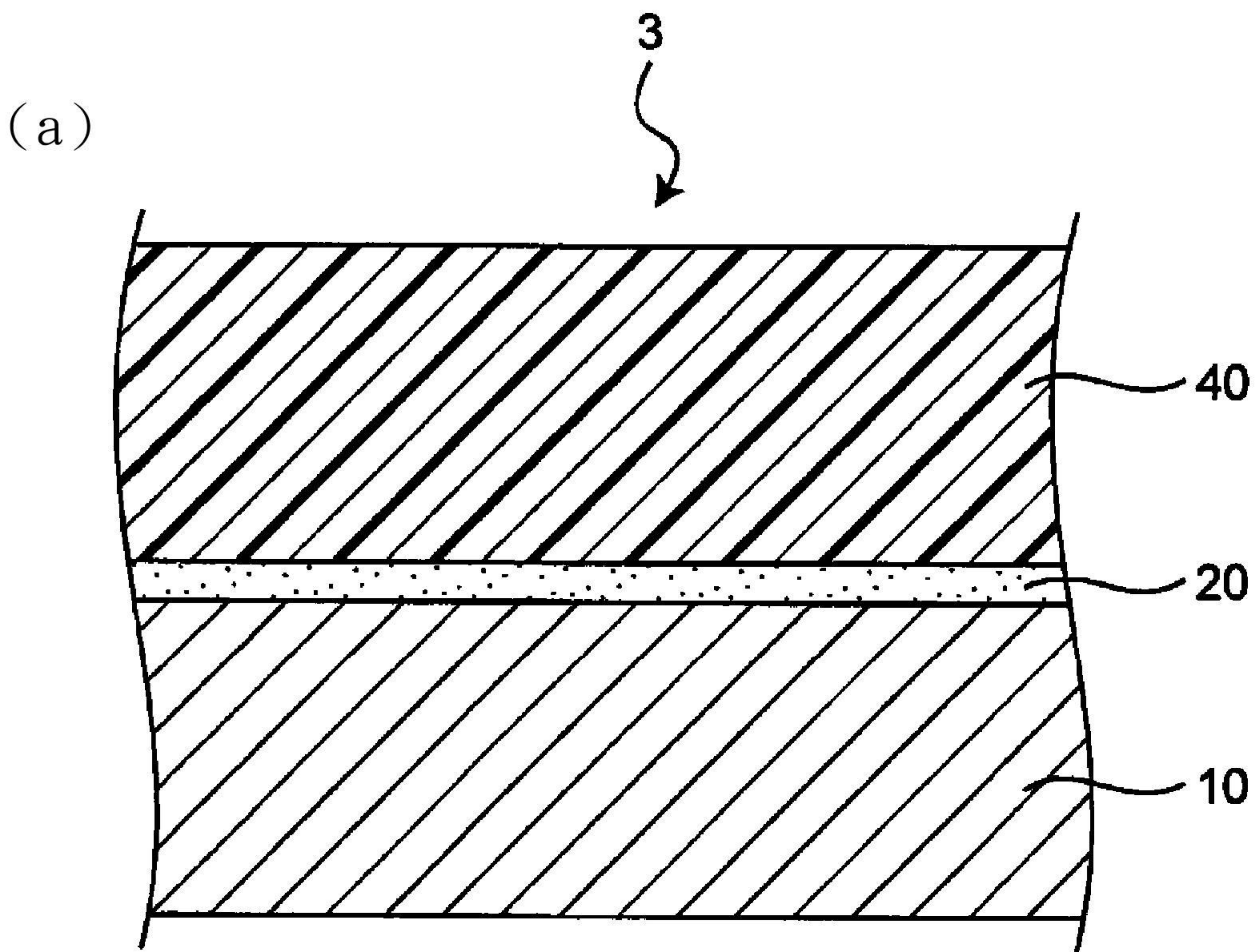
第二化合物為下式所示的化合物：



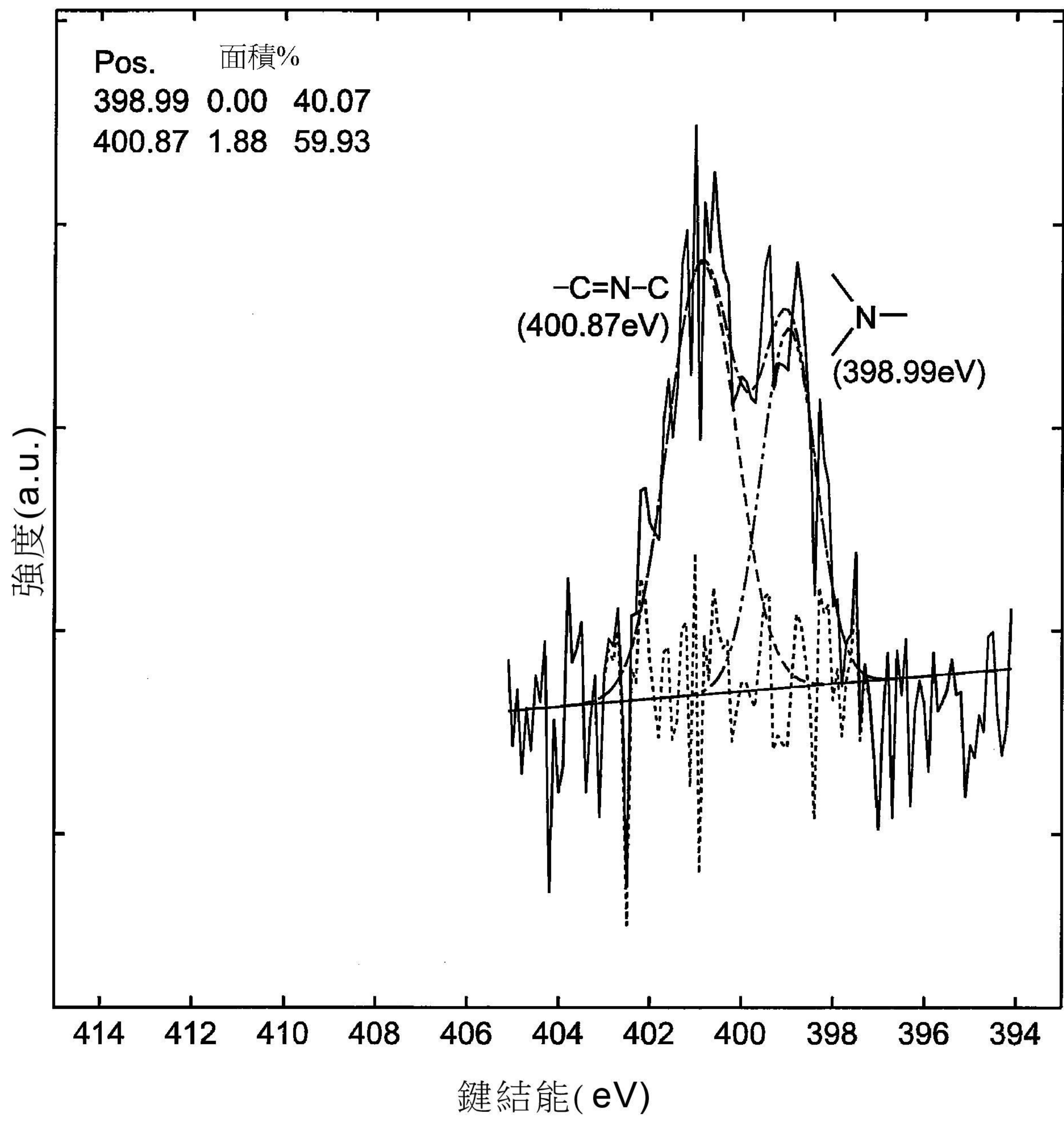
〔式中， R^{II} 為具有胺基的一價有機基， X^{II} 為具有矽醇基或烷氧基矽基的一價有機基〕。

【第25項】 一種樹脂組件之製造方法，其係製造如請求項24所述之樹脂組件之方法，其包含使樹脂基體之表面與含有第一化合物及第二化合物的溶液接觸後，進行加熱的步驟。

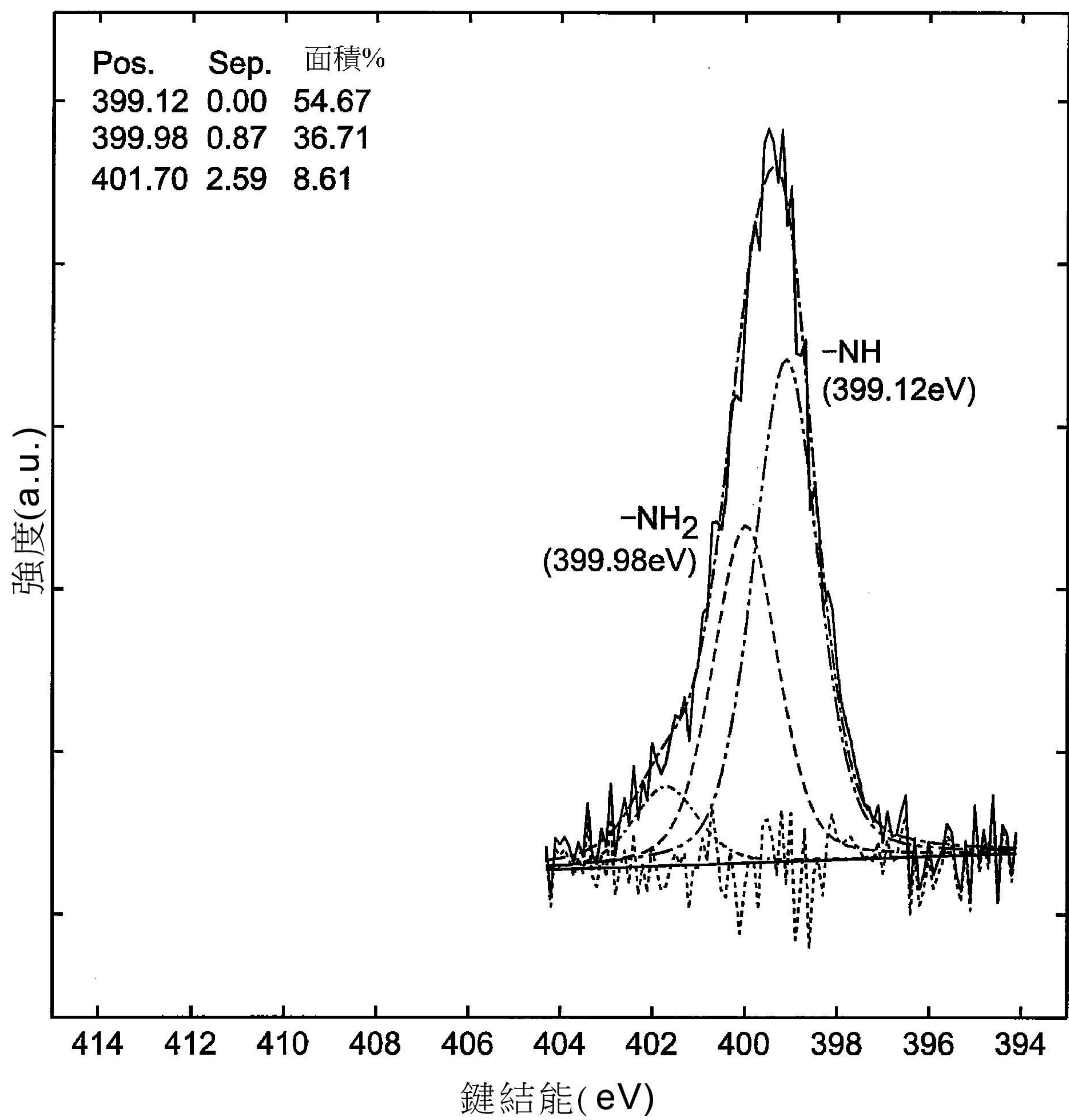
【發明圖式】



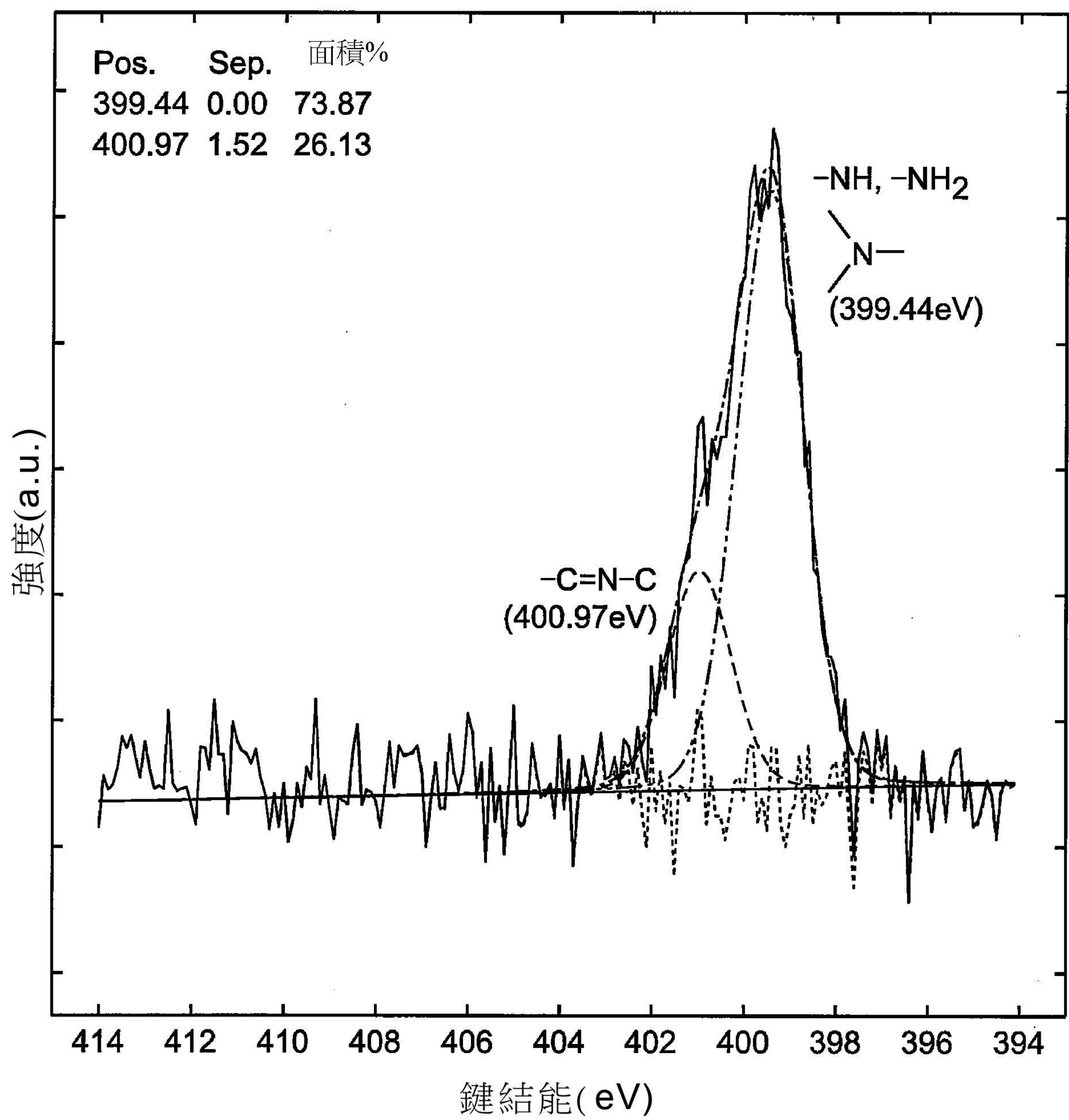
【圖1】



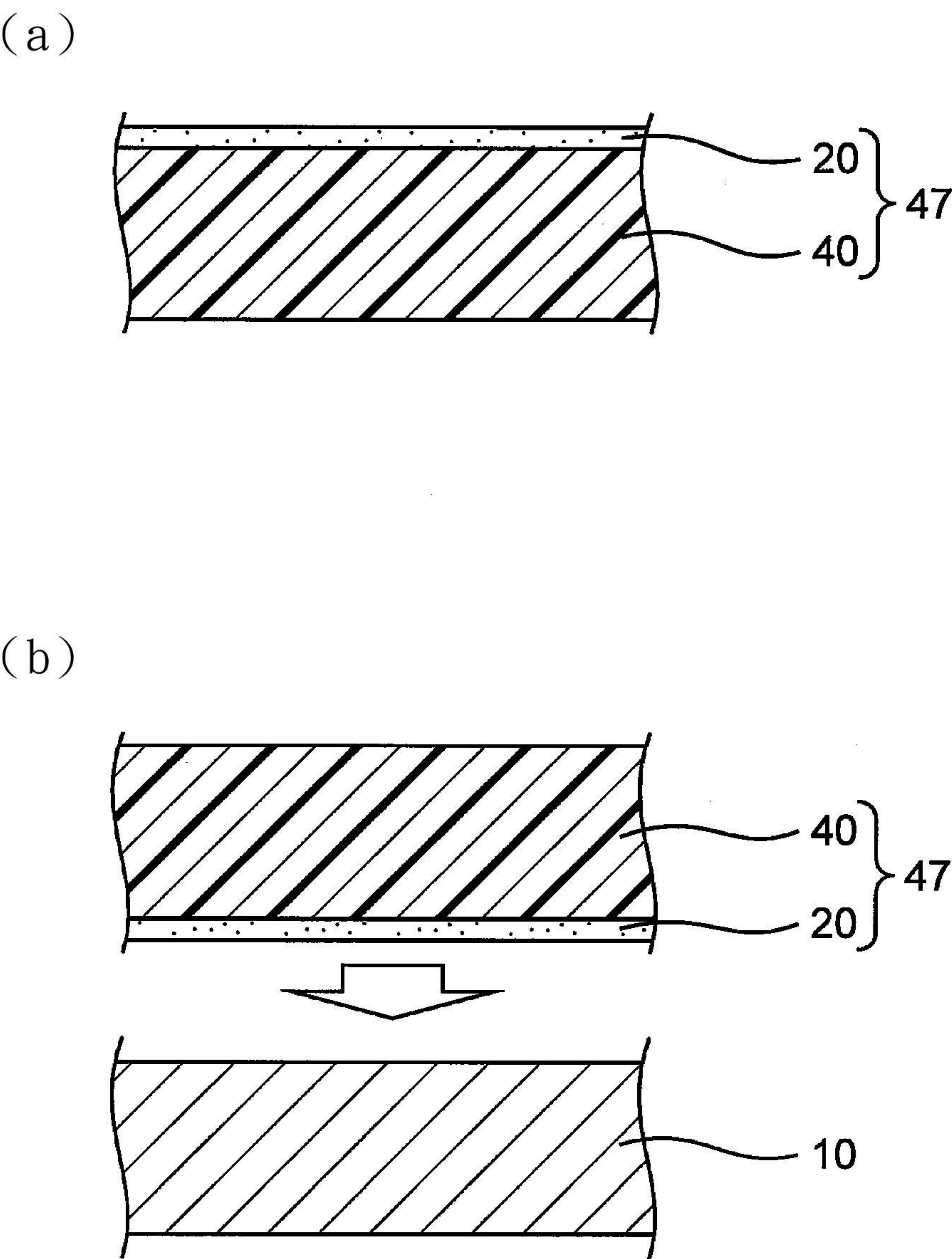
【圖2】



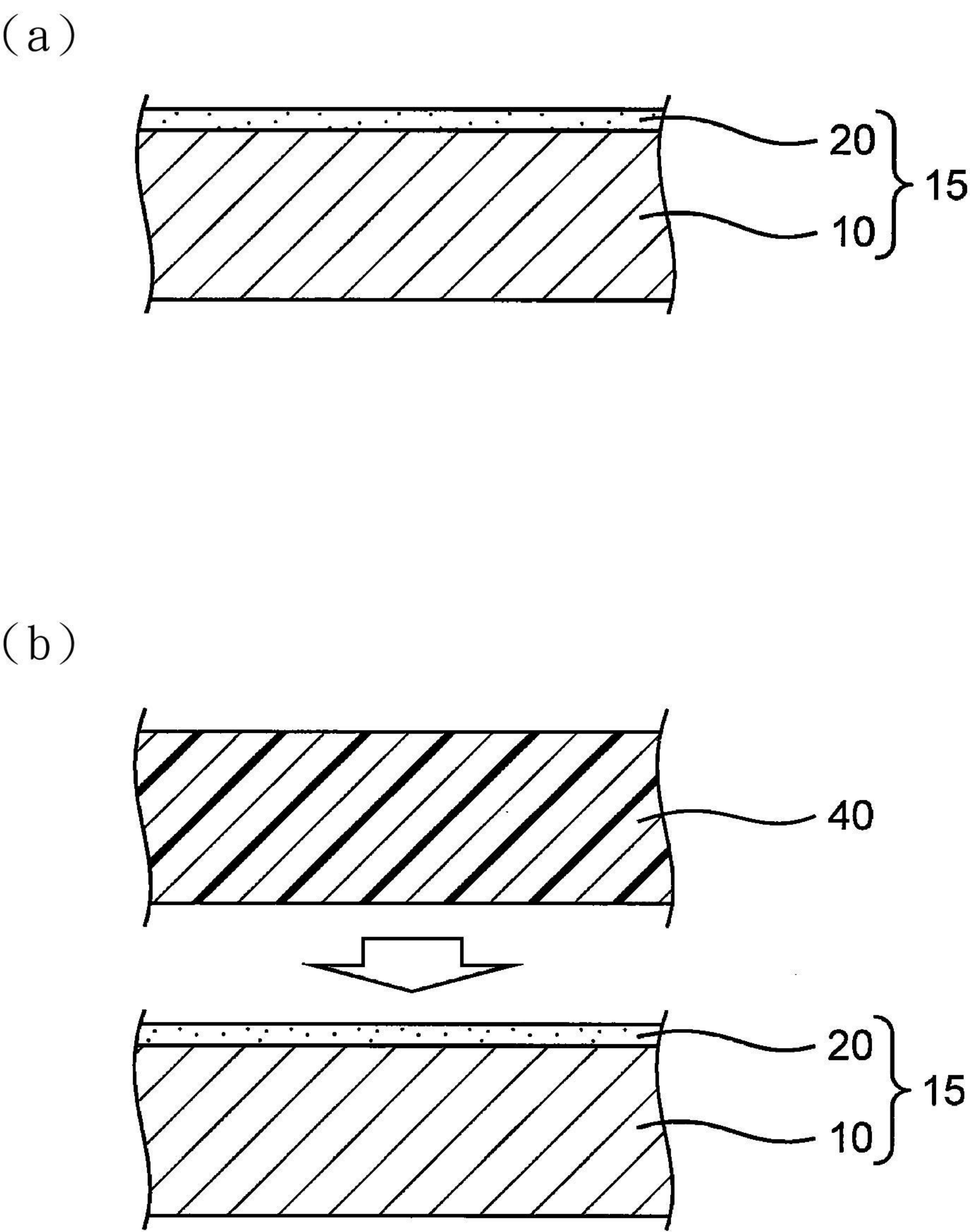
【圖3】



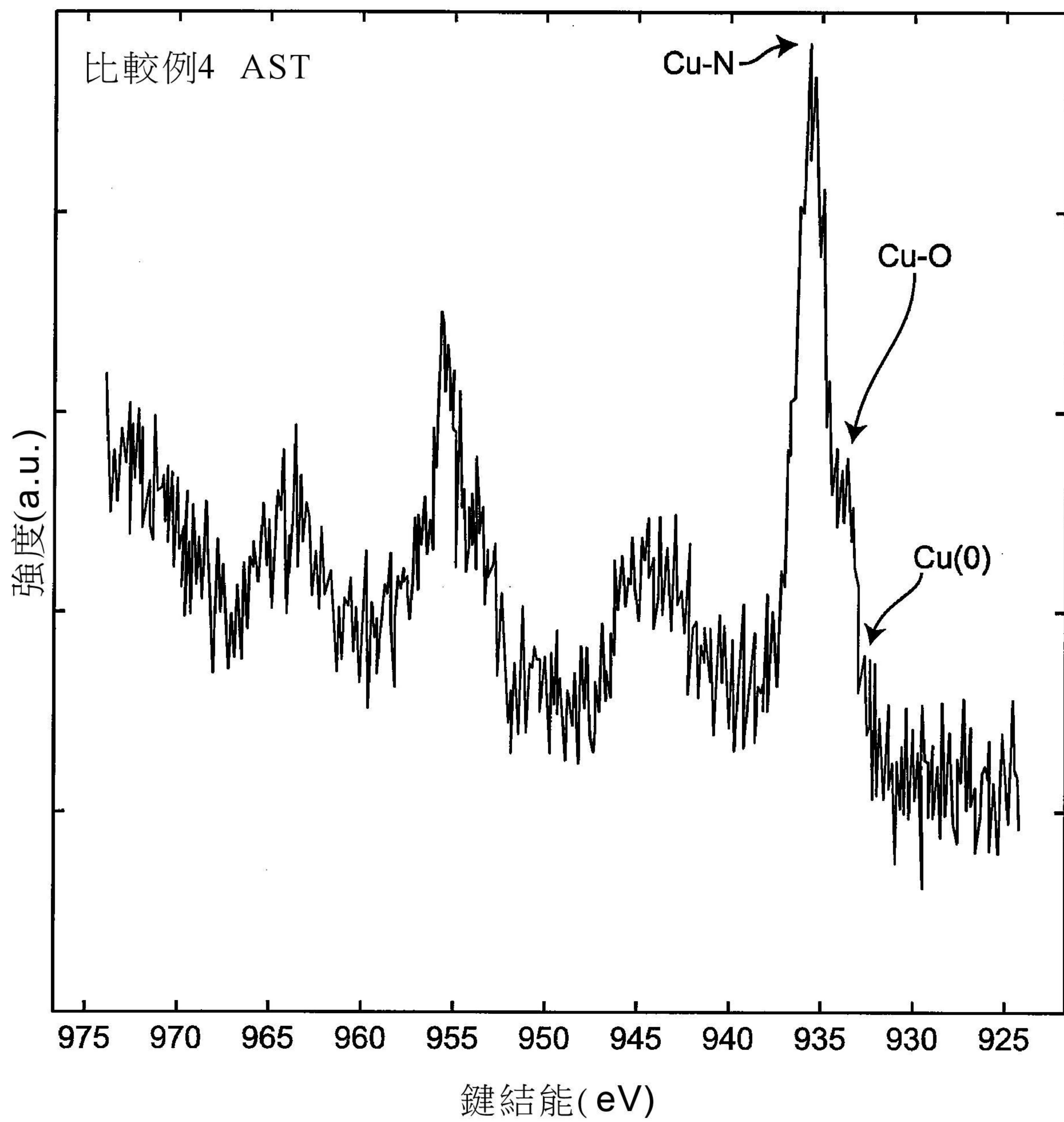
【圖4】



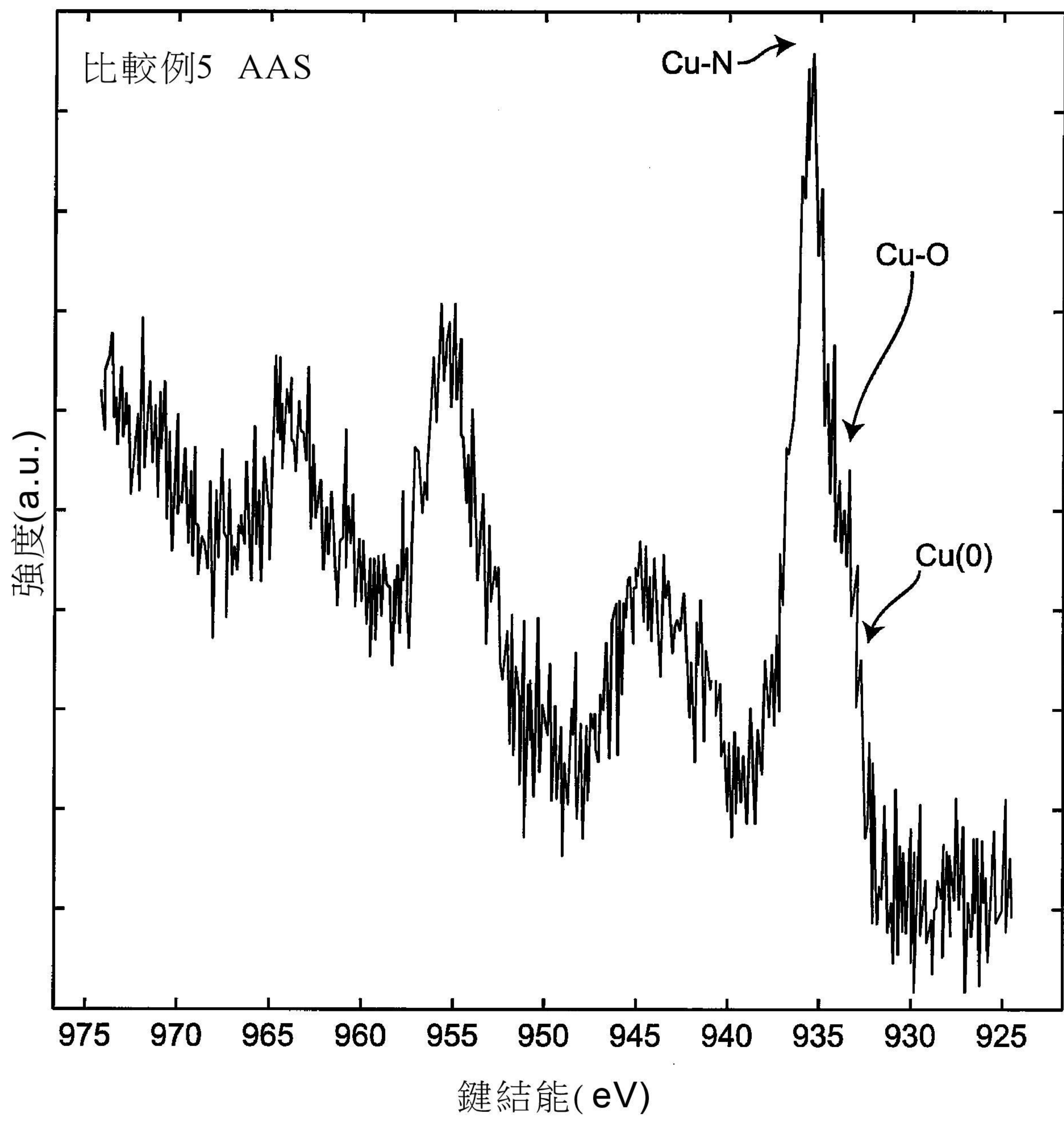
【圖5】



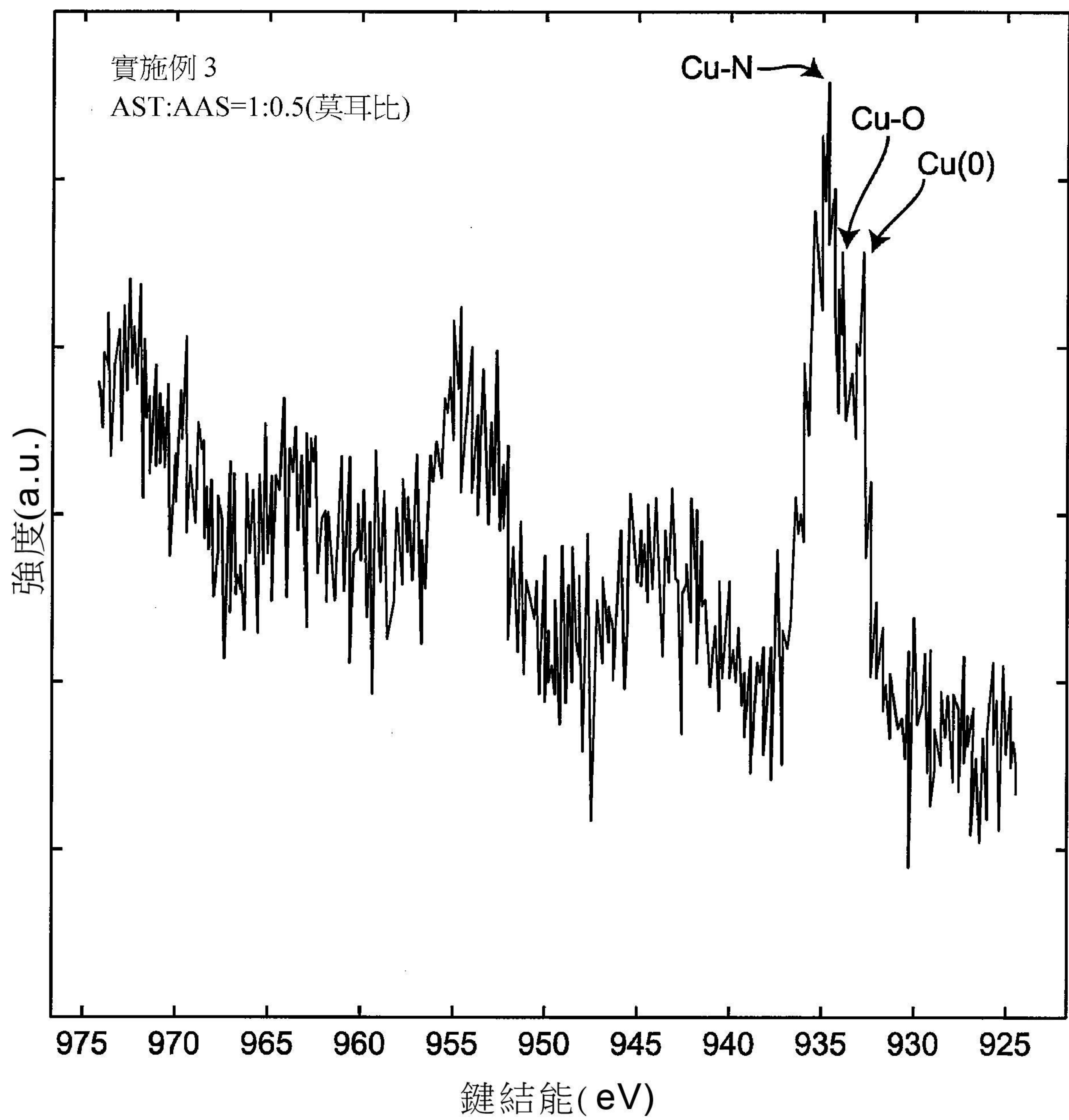
【圖6】



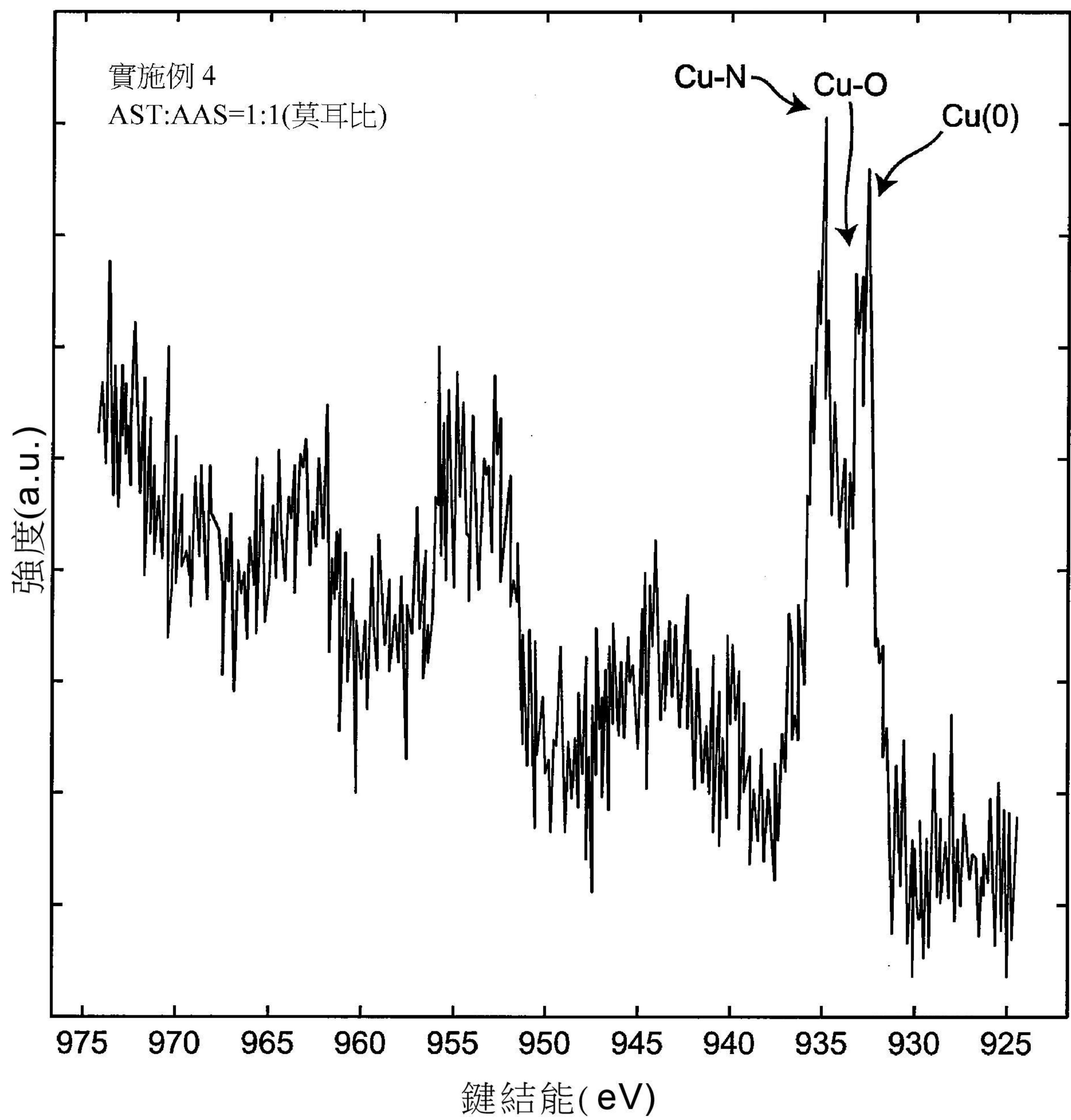
【圖7】



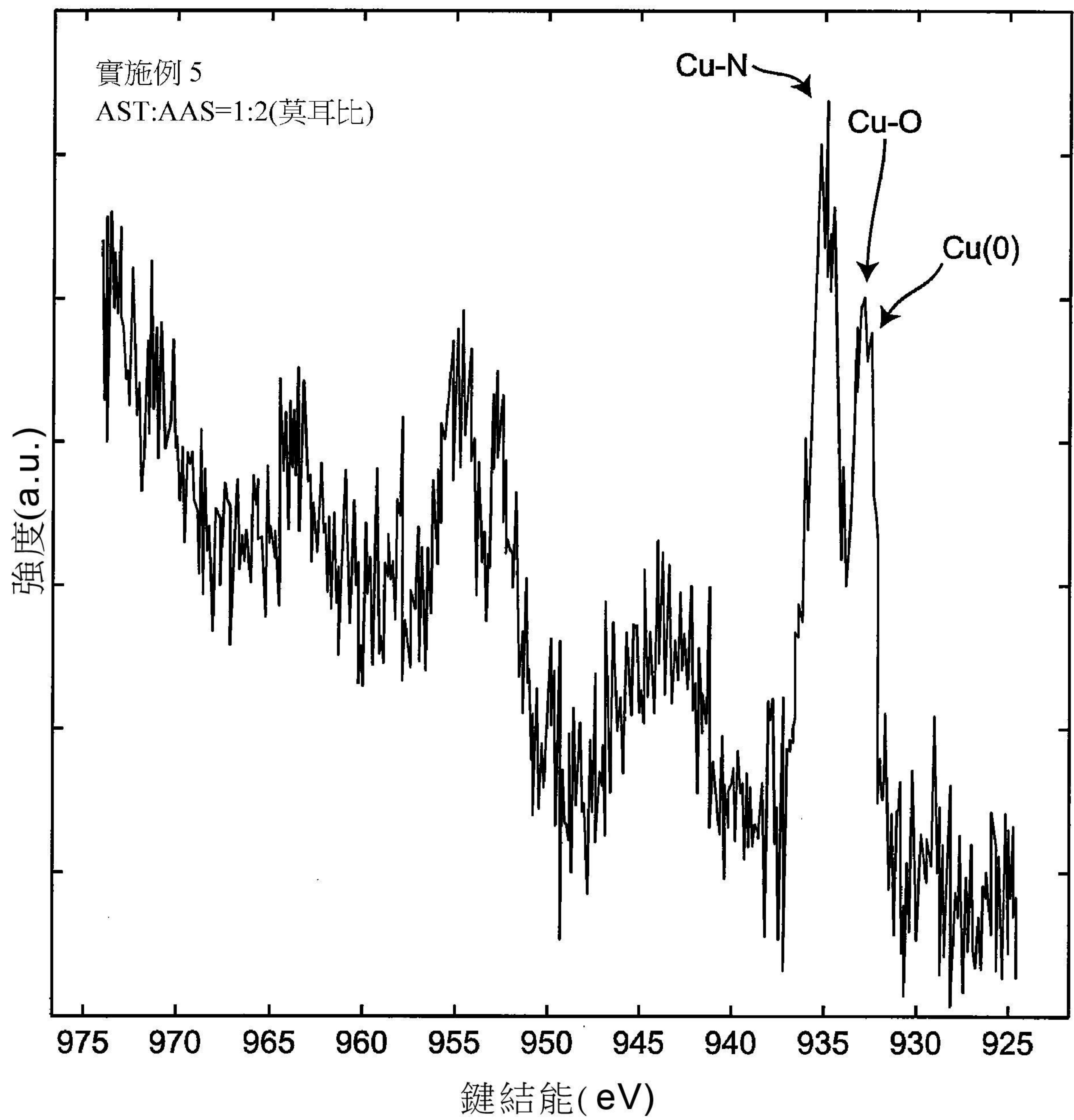
【圖8】



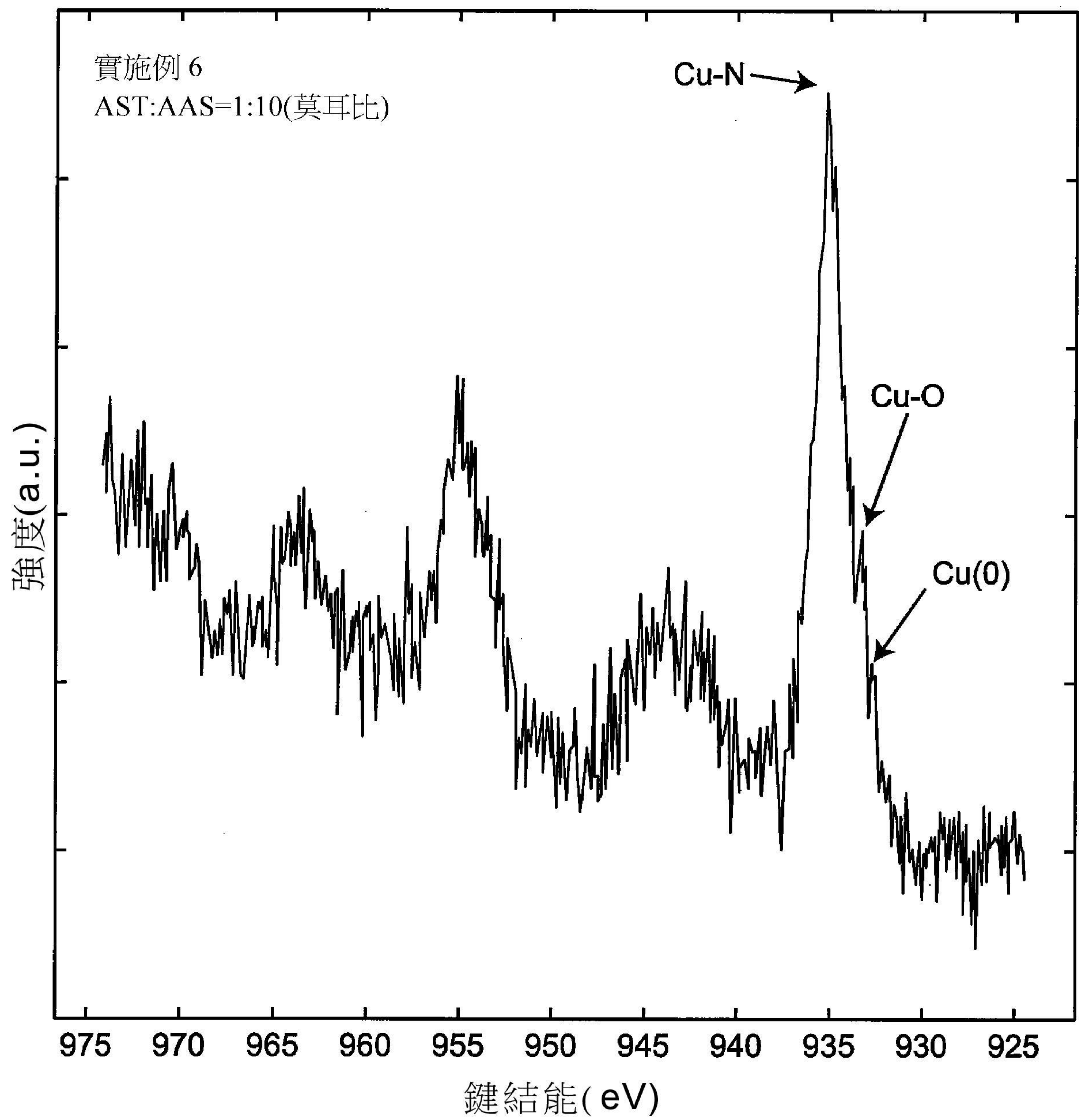
【圖9】



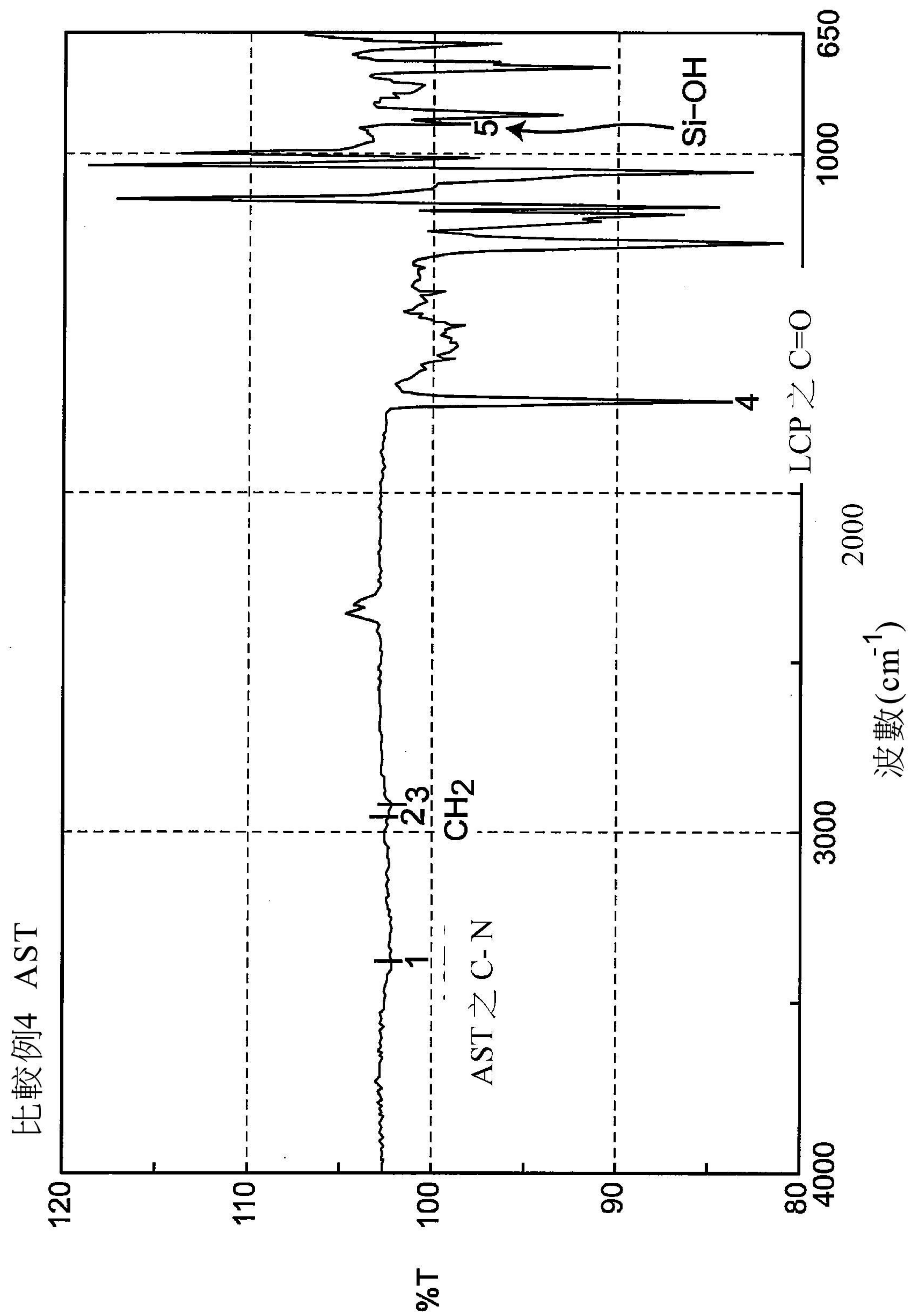
【圖 10】



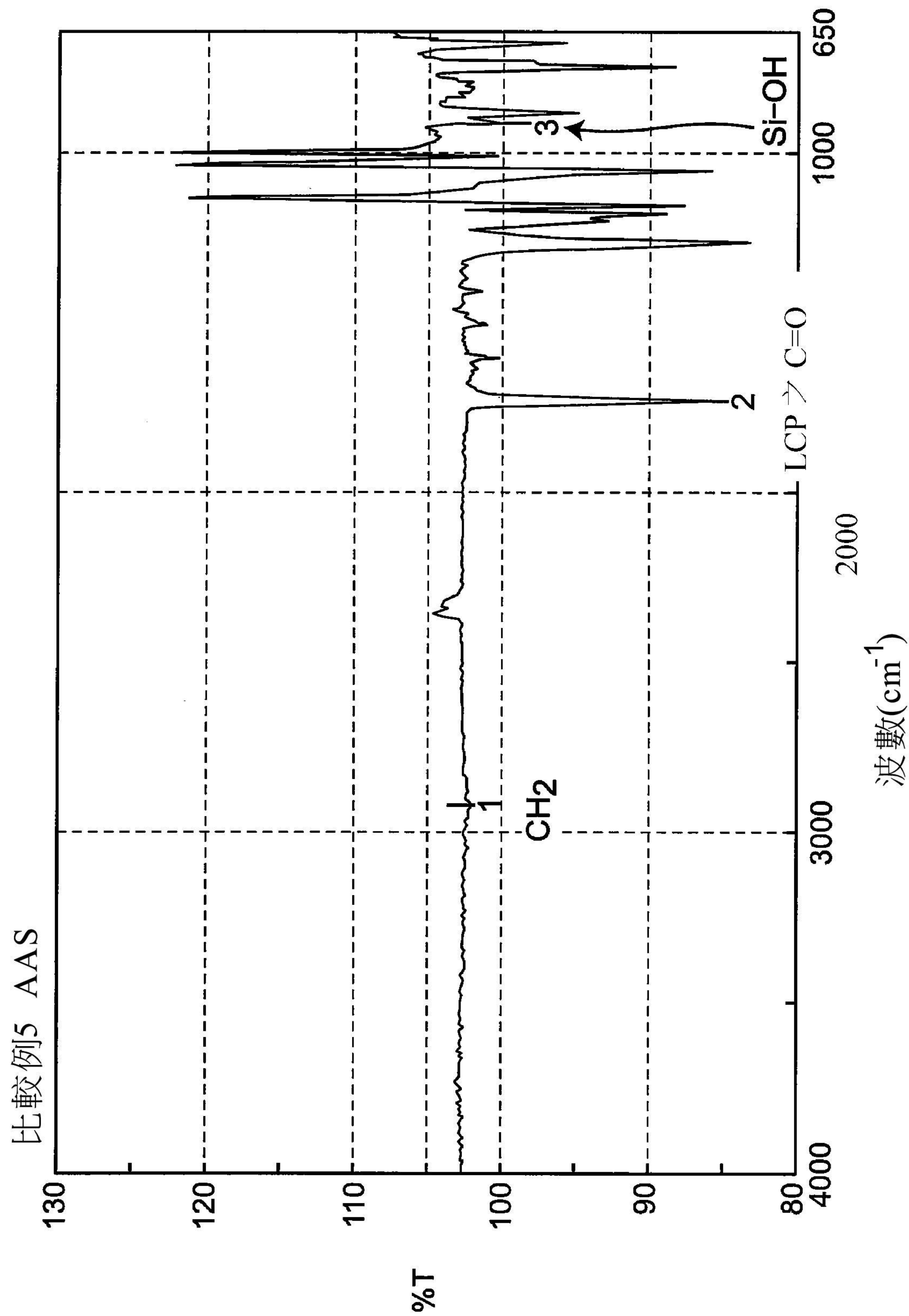
【圖 11】



【圖12】

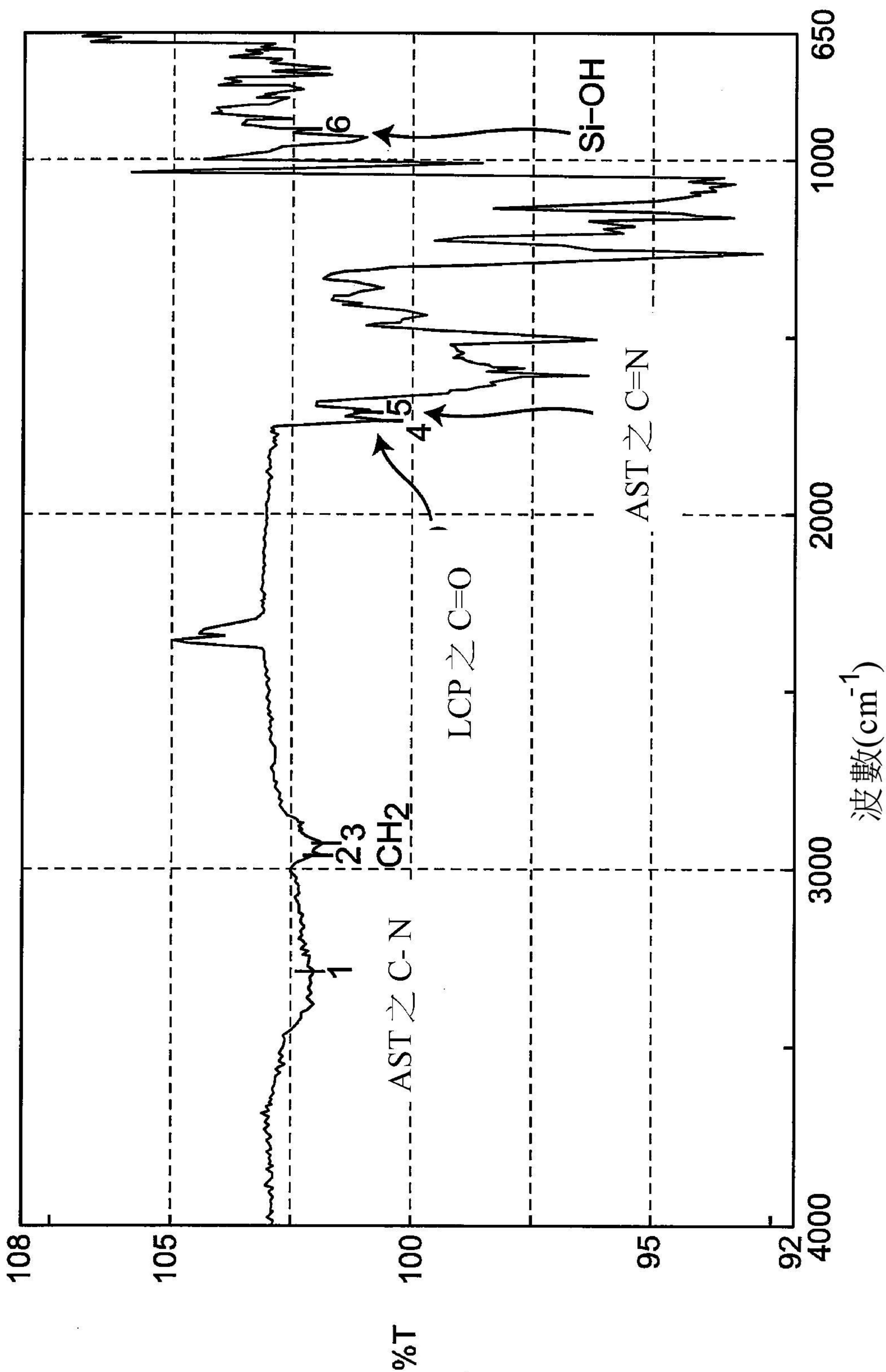


【圖13】

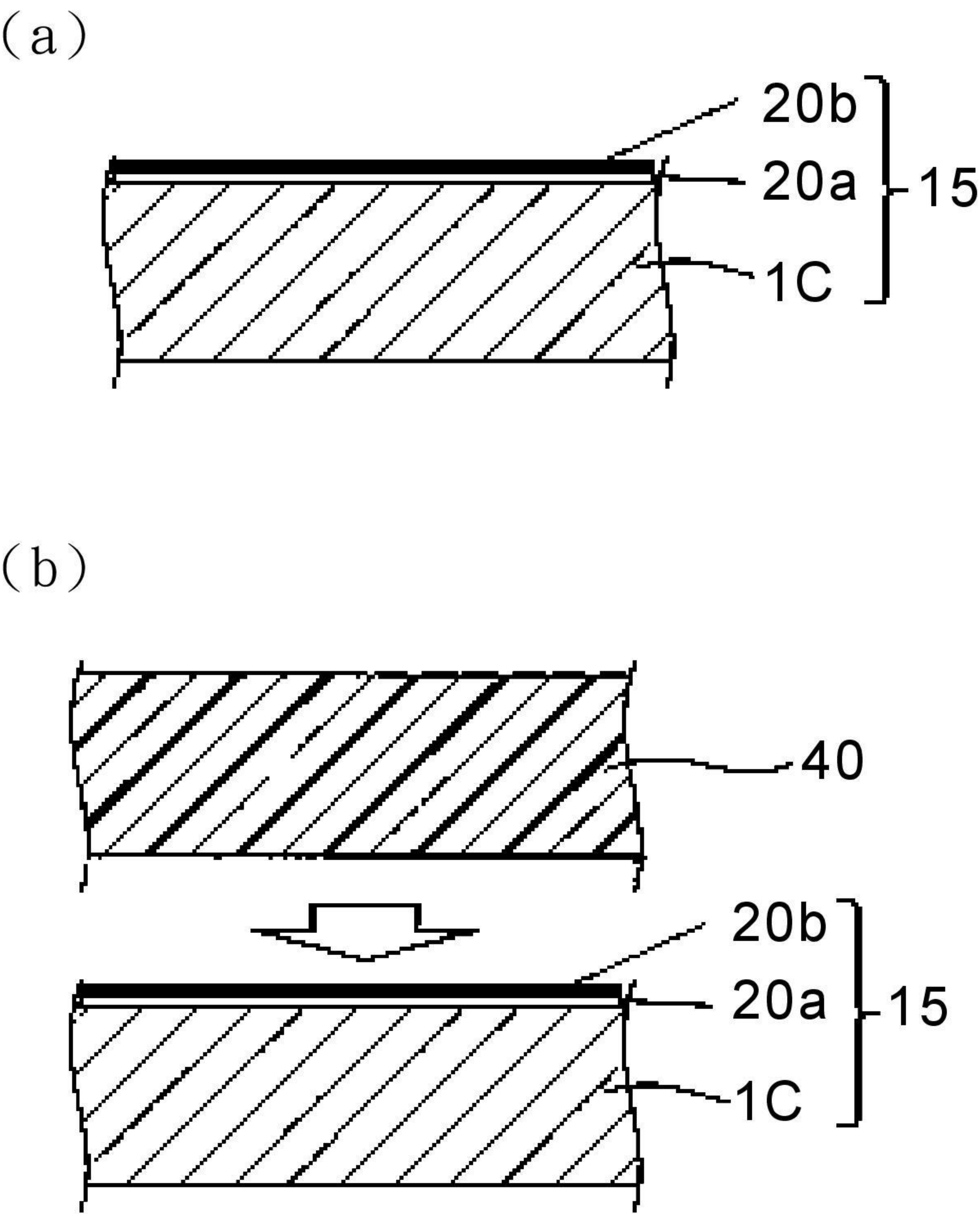


【圖14】

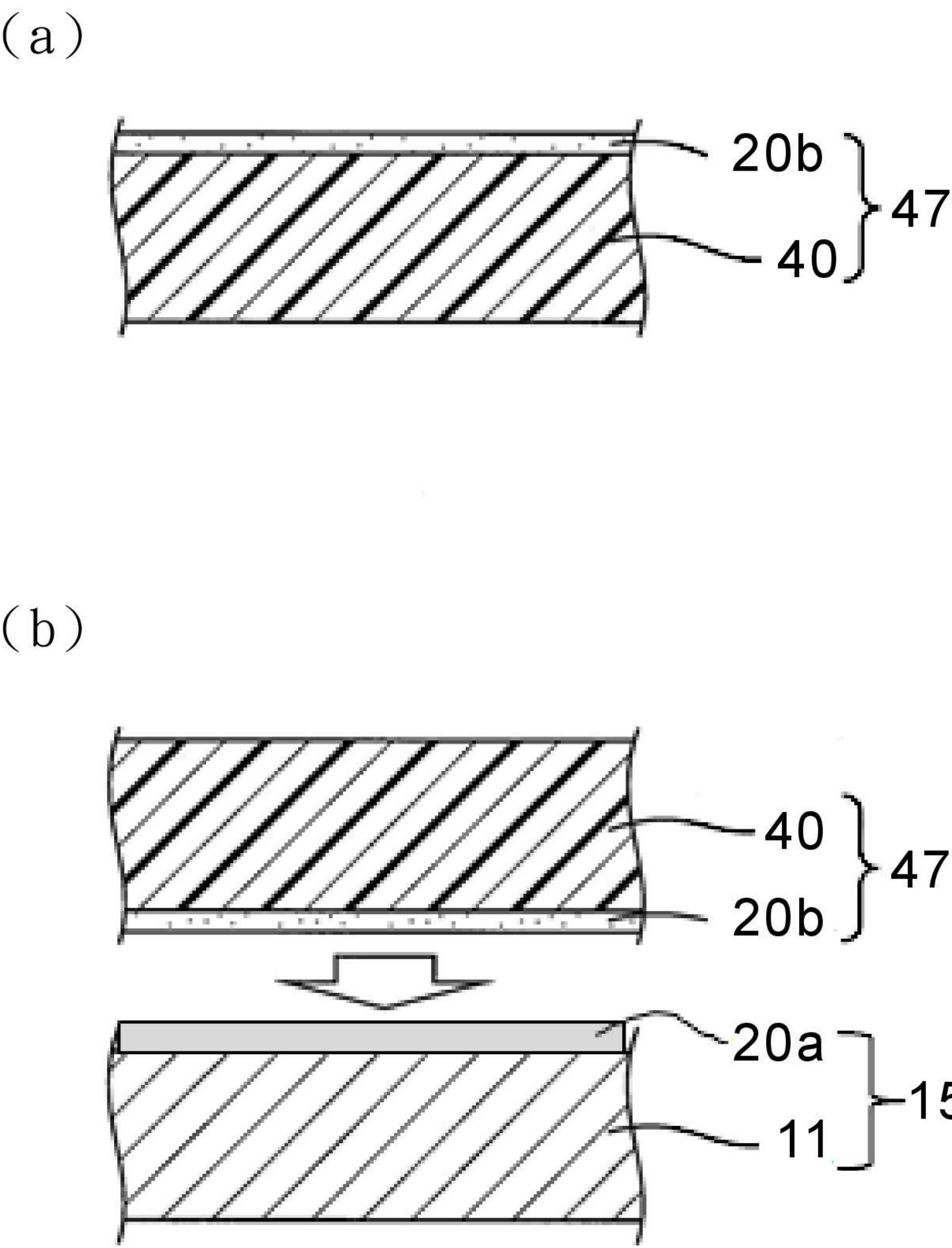
實施例6 AST=AAS=1:10(莫耳比)



【圖15】



【圖16】



【圖17】