



(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 I468292 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 11 日

- (21) 申請案號：098143506 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日
- (51) Int. Cl. : **B32B27/28 (2006.01)** **H05K1/03 (2006.01)**
- (30) 優先權：2008/12/19 日本 2008-323766
 2009/04/03 日本 2009-090997
 2009/04/27 日本 2009-107489
- (71) 申請人：東洋紡績股份有限公司 (日本) TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA (JP)
 日本
- (72) 發明人：奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP)；涌井洋行 WAKUI, HIROYUKI (JP)；吉田
 武史 YOSHIDA, TAKEHUMI (JP)；堤正幸 TSUTSUMI, MASAYUKI (JP)；岡本
 淳 OKAMOTO, JUN (JP)；土屋俊之 TSUTIYA, TOSHIYUKI (JP)；前田鄉司
 MAEDA, SATOSHI (JP)
- (74) 代理人：何金塗；丁國隆
- (56) 參考文獻：
- | | | | |
|----|---------------|----|--------------|
| JP | 2007-76231A | KR | 20080030839A |
| WO | 2006/059845A1 | | |
- 審查人員：林春佳
- 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 51 頁

(54) 名稱

積層體及其製法、積層體電路板

LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LAMINATE CIRCUIT BOARD

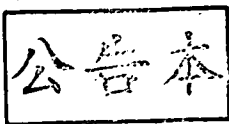
(57) 摘要

本發明之課題在提供一種可精密定位，製作後剝離順暢，且製作過程中不剝離之元件製作用積層體。

其解決手段係一種積層體，其係不透過黏著劑層，將玻璃板、矽晶圓等無機層，與芳香族四羧酸類與芳香族二胺類經反應而得之聚醯亞胺其線膨脹係數在特定範圍內之薄膜予以積層而得之積層體，其中積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度在特定範圍內。

An object of the present invention is to provide a laminate capable of positioning precisely, being peeled smoothly after preparing, and it won't be peeled during preparing.

The solution is providing a laminate consisted of laminating an inorganic layer such as glass board or silicon wafer and a polyimide film with a prescribed linear expansion coefficient in which the polyimide is obtained by reacting aromatic tetracarboxylic acids with diamines, wherein a 180° peeling strength between the film and the inorganic layer of the laminate is in a prescribed range.



發明專利說明書

PD1096032(11)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

98/143506

※申請日：

98-12-18

※IPC 分類：

B32B 27/28 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

積層體及其製法、積層體電路板

LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LAMINATE
CIRCUIT BOARD

二、中文發明摘要：

本發明之課題在提供一種可精密定位，製作後剝離順暢，且製作過程中不剝離之元件製作用積層體。

其解決手段係一種積層體，其係不透過黏著劑層，將玻璃板、矽晶圓等無機層，與芳香族四羧酸類與芳香族二胺類經反應而得之聚醯亞胺其線膨脹係數在特定範圍內之薄膜予以積層而得之積層體，其中積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度在特定範圍內。

三、英文發明摘要：

An object of the present invention is to provide a laminate capable of positioning precisely, being peeled smoothly after preparing, and it won't be peeled during preparing.

The solution is providing a laminate consisted of laminating an inorganic layer such as glass board or silicon wafer and a polyimide film with a prescribed linear expansion coefficient in which the polyimide is obtained by reacting aromatic tetracarboxylic acids with diamines, wherein a 180° peeling strength between the film and the inorganic layer of the laminate is in a prescribed range.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及使用於電子元件製作等之積層體，其係積層線膨脹係數在較低特定範圍且耐熱性與絕緣性優良之薄聚醯亞胺薄膜與選自線膨脹係數與其具有大致同一程度之玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層而成，尺寸安定性、耐熱性與絕緣性優良之積層體。

【先前技術】

聚醯亞胺薄膜因於 -269°C ~ 300°C 之寬廣溫度範圍內物性變化極小，在電器電子領域之應用日漸擴大。電器方面係使用於例如車用馬達、產業用馬達等之線圈絕緣、飛機電線及超導電線之絕緣等。而電子方面係使用於例如軟性印刷電路板、半導體構裝用薄膜載體之基膜等。如此，聚醯亞胺薄膜係種種機能性聚合物薄膜中之可靠性極高者，而廣用於電器電子領域。

作為資訊通信機器(廣播機器、移動無線、攜帶型通信機器等)、雷達、高速資訊處理裝置等之電子構件之基材材料，向來係使用陶瓷。陶瓷構成之基材耐熱，近年來資訊通信機器之信號頻寬之高頻化(達 GHz 頻帶)亦可應付。可是，陶瓷因不具撓性，不能太薄而應用範圍有限。

因而，有以有機材料構成之薄膜用作電子構件基材之探討，有聚醯亞胺構成之薄膜、聚四氟乙烯構成之薄膜之提議。聚醯亞胺構成之薄膜因耐熱性優良且強韌，具有可製成較薄之膜之優點。

這些聚醯亞胺薄膜一般有以下問題：線膨脹係數大，溫

度變化所致尺寸變化顯著，不適於製造具有微細配線之電路。如此，作為具備耐熱性、高機械物性、柔軟性之基材用之薄膜尚不可得。

拉伸彈性率提高之聚醯亞胺薄膜者有，於主鏈具有苯并喹啉環之聚醯亞胺構成之聚醯亞胺苯并喹啉薄膜之提議(參照專利文獻 1)。並有以此聚醯亞胺苯并喹啉薄膜作為介電層之印刷電路板之提議(參照專利文獻 2、專利文獻 3)。

這些於主鏈具有苯并喹啉環之聚醯亞胺構成之聚醯亞胺苯并喹啉薄膜拉伸斷裂強度、拉伸彈性率已改良，線膨脹係數亦已達可接受之範圍，但其優良機械物性之反面，愈薄則愈難取用，有機械、力學上不足等之問題。

雖亦曾嘗試於這些聚醯亞胺薄膜上設置熱塑性樹脂等之黏著劑層，設置其它構造補強物，構造上雖有所改良，但這些熱塑性樹脂耐熱性低，特意採用之聚醯亞胺薄膜之耐熱性有被糟蹋之傾向。

專利文獻 1 特開平 06-056992 號公報

專利文獻 2 特表平 11-504369 號公報

專利文獻 3 特表平 11-505184 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

提供製作電子元件時，在可精密定位以進行多層薄膜製作、電路形成等之積層體。

製作電子元件時，在精密定位以進行多層薄膜製作、電路形成等之際，尺寸安定性差而變形之薄膜，因於製作元件所需之定位困難，故謀求一種固定在尺寸安定性優良之

硬基板上，且於製成元件後剝除此硬基板之方法中，薄膜與基板之剝離順暢且具有製程中不剝離之剝離強度之積層體。藉此，可直接採用習知電子元件製程，而安定、高精度實施薄膜上之元件製作。

又，於晶圓上塗布清漆然後剝離而薄膜化時，於晶圓上會有同心圓狀之膜厚分佈，而以另製作之薄膜貼合時，晶圓、玻璃等之狹小面積之膜厚均勻度極高，適於電路之製作。更因薄膜表裡構造不一，剝離後薄膜會起翹曲，難以維持適度剝離強度、保持薄膜物性，以另製作之薄膜貼上時，晶圓、玻璃等之狹小面積之膜厚均勻度即極高，可先製作電路後貼合，亦可於貼合後製作電路，適於電路之製作。

用以解決課題之手段

本發明人等精心探討結果發現，線膨脹係數在較低之特定範圍，具備更高一級耐熱性、柔軟性之聚醯亞胺薄膜，與選自線膨脹係數大致同一程度之玻璃基板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層(第 3 發明中為選自玻璃基板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層)經積層而成之耐熱性與絕緣性優良之積層體，在使用於電子元件製作等之際極具意義。

亦即本案第 1 發明係如下構成。

1. 一種積層體，係不透過黏著劑層，將選自玻璃基板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層，與經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之線膨脹係數於薄膜長邊方向與寬度方向皆為 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 之聚醯亞胺薄膜予以積層而成之積層體，其特徵係積層體之薄膜與無機層之 180 度

剝離強度為 0.5 N/cm 以上 3 N/cm 以下。

2. 如 1. 之積層體，其中聚醯亞胺薄膜係藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋啶構造(骨架)之芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜。

3. 如 1. ~2.任一之積層體，其中聚醯亞胺薄膜之厚度係 1 μm ~ 50 μm 。

4. 如申請專利範圍 1. ~3.中任一之積層體之製法，其特徵係使線膨脹係數為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ~ $+10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜面經電漿處理，而選自玻璃基板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層經矽烷偶合處理，使聚醯亞胺薄膜之電漿處理面與無機層之矽烷偶合處理面疊合，兩者藉加壓而積層。

本案第 2 發明係如下構成。

5. 一種積層體，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體，其係不透過黏著劑層，將選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層之一面，與經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之線膨脹係數於薄膜之長邊方向與寬度方向皆為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ~ $+10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之聚醯亞胺薄膜之一面予以貼合而成之積層體，該積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度係 0.5 N/cm 以上 3 N/cm 以下，聚醯亞胺薄膜之貼合面表面粗度以 P-V 值計係 15 nm 以下。

6. 如 5. 之積層體，其中無機層與聚醯亞胺薄膜層之間具有矽烷偶合層，該矽烷偶合層之厚度係 100 nm 以下。

7. 如 5. 或 6. 之積層體，其中聚醯亞胺薄膜係藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋啶構造(骨架)之芳香族二胺類的

反應而得之聚醯亞胺薄膜。

8. 如 5. ~7. 中任一之積層體，其中聚醯亞胺薄膜厚度係 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 。

9. 一種如 5. ~8. 中任一之積層體之製法，其係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體之製法，該聚醯亞胺薄膜係藉由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類之反應而得，於 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 之線膨脹係數在長邊方向與寬度方向皆為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，且至少一面之表面粗度以 P-V 值計係 15nm 以下，該無機層係選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層，其至少一面經矽烷偶合處理，使該聚醯亞胺薄膜之表面粗度以 P-V 值計係 15nm 以下之一面，與該無機層之經矽烷偶合處理之面疊合，二者藉加壓而積層。

本案第 3 發明係如下構成。

10. 一種積層體，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體，其特徵係該聚醯亞胺薄膜為藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋啞構造(骨架)之芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜，該無機層與該聚醯亞胺薄膜之間具有矽烷偶合層，該矽烷偶合層厚度為 100nm 以下，該積層體為將選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層之一面，與該聚醯亞胺薄膜至少 1 片透過該矽烷偶合層貼合成之積層體，其中薄膜長邊方向與寬度方向之線膨脹係數皆為 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，積層體之薄膜與無機層之 180° 剝離強度為 $1.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $10\text{N}/\text{cm}$ 以下，貫通該聚醯亞胺薄膜厚方向具有非聚醯亞胺部分。

11. 如 10. 之積層體，其中(無機層長邊方向線膨脹係數 -

薄膜長邊方向線膨脹係數)之值，與(無機層寬度方向線膨脹係數 - 薄膜寬度方向線膨脹係數)之值皆為 $-10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ $\sim +30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

12. 如 10. 或 11. 之積層體，其中該聚醯亞胺薄膜之厚度係 $1\ \mu\text{m}$ $\sim 50\ \mu\text{m}$ ，與無機層接觸側之聚醯亞胺層之至少表面起 $3\ \mu\text{m}$ 之表層部分不含長徑 20nm 以上之粒子。

13. 一種積層體電路板，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體所構成之積層體電路板，該聚醯亞胺薄膜為藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋啶構造(骨架)之芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜，該無機層與該聚醯亞胺薄膜層之間具有矽烷偶合層，該矽烷偶合層之厚度為 $100\ \text{nm}$ 以下，該積層體係選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層之一面，與該聚醯亞胺薄膜至少 1 片介著該矽烷偶合層貼合成之積層體，其特徵係薄膜長邊方向與寬度方向之線膨脹係數皆為 $-4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ $\sim +4\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度為 $1.5\ \text{N/cm}$ 以上 $10\ \text{N/cm}$ 以下。

14. 如 13. 之積層體電路板，其中貫通該積層體中之聚醯亞胺薄膜膜厚方向具有非聚醯亞胺部分。

15. 如 13. 或 14. 之積層體電路板，其中(無機層長邊方向線膨脹係數 - 薄膜長邊方向線膨脹係數)之值，與(無機層寬度方向線膨脹係數 - 薄膜寬度方向線膨脹係數)之值皆為 $-10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ $\sim +30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 。

16. 如 13. 至 15. 中任一之積層體電路板，其中該聚醯亞胺薄膜之厚度係 $1\ \mu\text{m}$ $\sim 50\ \mu\text{m}$ ，與無機層接觸側之聚醯亞胺層之至少表面起 $3\ \mu\text{m}$ 之表層部分不含長徑 20nm 以上之粒

子。

17. 一種如 10. 至 12. 中任一之積層體之製法，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體所構成之積層體之製法，其特徵係該聚醯亞胺薄膜係經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得，膨脹係數係薄膜長邊方向與寬度方向皆為 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，且至少一面之表面粗度以 P-V 值計係 15nm 以下，該無機層係選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層，其至少一面經矽烷偶合處理，使該聚醯亞胺薄膜之表面粗度以 P-V 值計係 15nm 以下之一面，與該無機層之經矽烷偶合處理之面疊合，二者藉加壓而積層，上述矽烷偶合處理至加壓積層之步驟係於潔淨室內進行。

發明效果

本案第 1 發明之選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層，與經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺之線膨脹係數為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之薄膜，不透過黏著劑層而積層之積層體，其係積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度在 0.5 N/cm 以上 3 N/cm 以下之積層體，再者，以 P-V 值計 15nm 以下之本案第 2、第 3 發明之積層體因係，於兼具絕緣性、撓性、耐熱性之薄膜形成電路等，以及搭載電子部件製作電子元件時，即使係薄膜，亦可積層固定於尺寸安定性優良之無機基板且精密定位，可進行多層薄膜製作、電路形成等，係於製作元件後剝除此無機基板之際，薄膜與基板之剝離亦可順暢實施，且具有通過製程而不剝離之剝離強度之積層體，可直接採用習

知電子元件製程，薄膜上之元件製作可安定、高精度實施，於兼具絕緣性、撓性、耐熱性之薄膜形成有電路等之電子元件製作等極具意義。

【實施方式】

本發明積層體之聚醯亞胺薄膜，其聚醯亞胺若係由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得且聚醯亞胺薄膜之線膨脹係數(薄膜長邊方向與寬度方向任一皆)為 $-5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ~ $+10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ，則該聚醯亞胺之種類無特殊限制，係將使芳香族四羧酸類(酐、酸及醯胺式衍生物之總稱，下同)與芳香族二胺類(胺及醯胺式衍生物之總稱，下同)反應而得之聚醯胺酸溶液經流延、乾燥、熱處理(醯亞胺化)製成薄膜之方法之聚醯亞胺薄膜。用於這些溶液之溶劑有N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

本發明中聚醯亞胺有下述較佳之芳香族二胺類與芳香族四羧酸(酐)類組合例。

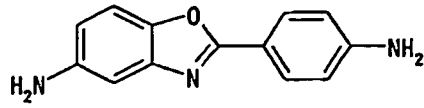
- A. 具有焦蜜石酸餘基之芳香族四羧酸類，與具有苯并喹啉構造(骨架)之芳香族二胺類之組合。
- B. 具有伸苯二胺骨架之芳香族二胺類與具有聯苯四羧酸骨架之芳香族四羧酸類之組合。

其中尤以A.之具有芳香族二胺餘基(其具有苯并喹啉構造)之聚醯亞胺之組合為佳。

具有苯并喹啉構造之芳香族二胺類之分子構造無特殊限制，具體有以下。

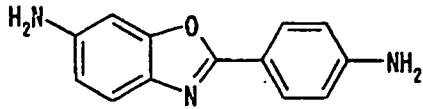
[化 1]

5-胺基-2-(對胺苯基)苯并喹啉



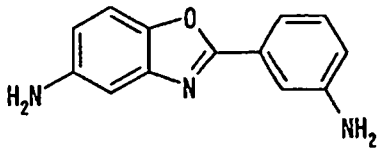
[化 2]

6-氨基-2-(對胺苯基)苯并咪唑



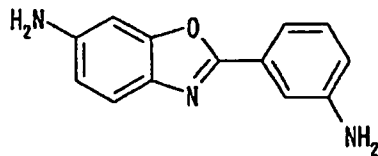
[化 3]

5-氨基-2-(間胺苯基)苯并咪唑



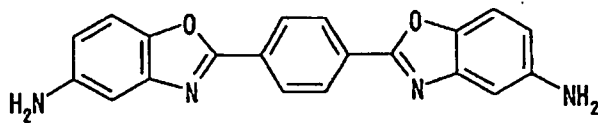
[化 4]

6-氨基-2-(間胺苯基)苯并咪唑



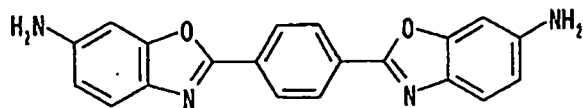
[化 5]

2,2'-對苯雙(5-氨基苯并咪唑)



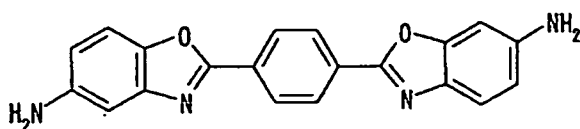
[化 6]

2,2'-對苯雙(6-氨基苯并咪唑)



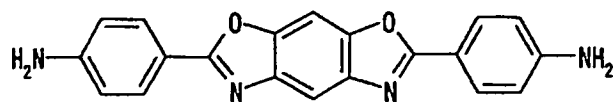
[化 7]

1-(5-胺苯并咪唑基)-4-(6-胺苯并咪唑基)苯



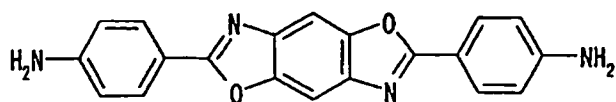
[化 8]

2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙嘔啞



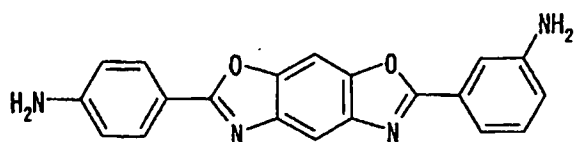
[化 9]

2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙嘔啞



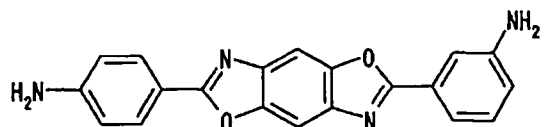
[化 10]

2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙嘔啞



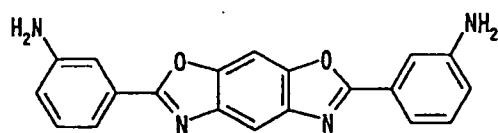
[化 11]

2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙嘔啞



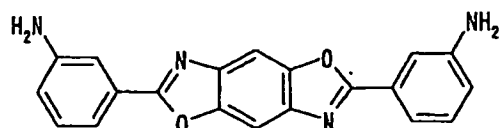
[化 12]

2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙嘔啞



[化 13]

2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙嘔啞



這些之中，從易於合成之觀點，係以胺基(胺苯基)苯并嘔啞之各異構物為佳，5-胺基-2-(對胺苯基)苯并嘔啞更佳。於此，「各異構物」係取決於具有胺基(胺苯基)苯并嘔

啞之 2 胺基之配位位置之各異構物(例如上述「化 1」~「化 4」之各化合物)。這些二胺可單獨使用，亦可併用二種以上。

本發明中，若係全部二胺之 30 莫耳%以下，可併用一種或二種以上之以下例示之二胺類。如此之二胺類有例如 4,4'-雙(3-胺苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、間胺苯甲胺、對胺苯甲胺、3,3'-二胺二苯醚、3,4'-二胺二苯醚、4,4'-二胺二苯醚、3,3'-二胺二苯硫醚、3,3'-二胺二苯亞砜、3,4'-二胺二苯亞砜、4,4'-二胺二苯亞砜、3,3'-二胺二苯砜、3,4'-二胺二苯砜、4,4'-二胺二苯砜、3,3'-二胺二苯基酮、3,4'-二胺二苯基酮、4,4'-二胺二苯基酮、3,3'-二胺二苯甲烷、3,4'-二胺二苯甲烷、4,4'-二胺二苯甲烷、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丙烷、1,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丙烷、1,1-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丁烷、1,3-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丁烷、1,4-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丁烷、2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丁烷、2,3-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-胺苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺苯氧基)-3-甲苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)-3-甲苯基]丙烷、2-[4-(4-胺苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺苯氧基)-3,5-二甲苯基]丙烷、2,2-雙

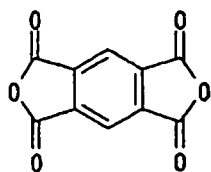
[4-(4-胺苯氧基)-3,5-二甲苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-雙(3-胺苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]亞砷、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]砷、雙[4-(3-胺苯氧基)醚]、雙[4-(4-胺苯氧基)苯基]醚、1,3-雙[4-(4-胺苯氧基)苯甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-胺苯氧基)苯甲醯基]苯、1,4-雙[4-(3-胺苯氧基)苯甲醯基]苯、4,4'-雙[(3-胺苯氧基)苯甲醯基]苯、1,1-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二胺二苯硫醚、2,2-雙[3-(3-胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]乙烷、雙[4-(3-胺苯氧基)苯基]亞砷、4,4'-雙[3-(4-胺苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[3-(3-胺苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[4-(4-胺- α , α -二甲苯甲基)苯氧基]二苯基酮、4,4'-雙[4-(4-胺- α , α -二甲苯甲基)苯氧基]二苯基砷、雙[4-{4-(4-胺苯氧基)苯氧基}苯基]砷、1,4-雙[4-(4-胺苯氧基)- α , α -二甲苯甲基]苯、1,3-雙[4-(4-胺苯氧基)- α , α -二甲苯甲基]苯、1,3-雙[4-(4-胺-6-三氟甲基苯氧基)- α , α -二甲苯甲基]苯、1,3-雙[4-(4-胺-6-氟苯氧基)- α , α -二甲苯甲基]苯、1,3-雙[4-(4-胺-6-甲苯氧基)- α , α -二甲苯甲基]苯、1,3-雙[4-(4-胺-6-氟苯氧基)- α , α -二甲苯甲基]苯、3,3'-二胺-4,4'-二苯氧二苯基酮、4,4'-二胺-5,5'-二苯氧二苯基酮、3,4'-二胺-4,5'-二苯氧二苯基酮、3,3'-二胺-4-苯氧二苯基酮、

4,4'-二胺-5-苯氧二苯基酮、3,4'-二胺-4-苯氧二苯基酮、
 3,4'-二胺-5'-苯氧二苯基酮、3,3'-二胺-4,4'-二苯氧二苯
 基酮、4,4'-二胺-5,5'-二苯氧二苯基酮、3,4'-二胺-4,5'-
 二聯苯氧二苯基酮、3,3'-二胺-4-聯苯氧二苯基酮、4,4'-
 二胺-5-聯苯氧二苯基酮、3,4'-二胺-4-聯苯氧二苯基酮、
 3,4'-二胺-5'-聯苯氧二苯基酮、1,3-雙(3-胺-4-苯氧苯甲醯
 基)苯、1,4-雙(3-胺-4-苯氧苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺-5-苯
 氧苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺-5-苯氧苯甲醯基)苯、1,3-雙(3-
 胺-4-苯氧苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺-4-苯氧苯甲醯基)苯、
 1,3-雙(4-胺-5-聯苯氧苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺-5-聯苯氧
 苯甲醯基)苯、2,6-雙[4-(4-胺- α , α -二甲苯甲基)苯氧基]苯甲
 腈及上述芳香族二胺之芳香環上氫原子有一部分或全部由
 鹵素原子、碳原子數 1~3 之烷基或烷氧基、氰基、或烷基
 或烷氧基之氫原子有一部分或全部由鹵素原子取代之碳原
 子數 1~3 之鹵化烷基或烷氧基取代之芳香族二胺等。

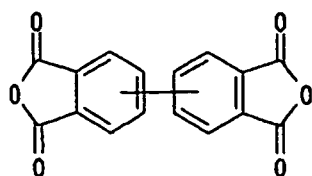
<芳香族四羧酸酐類>

用於本發明之芳香族四羧酸酐類具體有以下。

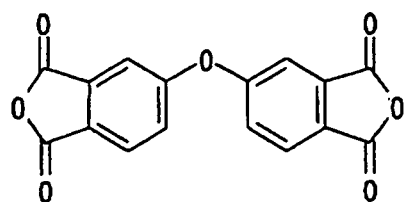
焦蜜石酸酐



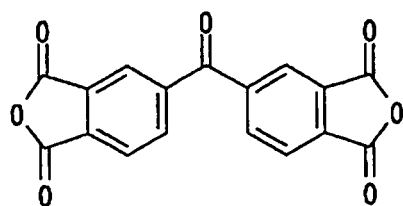
3,3',4,4'-聯苯四甲酸酐



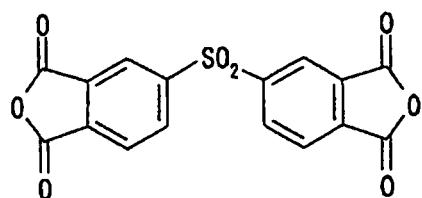
4,4'-氧二酞酸酐



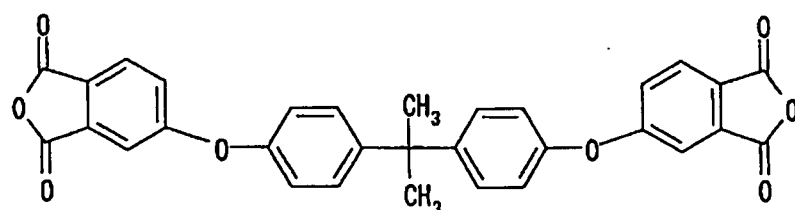
3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸酐



3,3',4,4'-二苯磺四甲酸酐



2,2-雙[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙酸酐



這些四羧酸二酐可予單獨使用，亦可併用二種以上。

用於使芳香族四羧酸類與芳香族二胺類反應(聚合)以得聚醯胺酸時之溶劑若係原料單體及生成之聚醯胺酸皆可溶解者即無特殊限制，以極性有機溶劑為佳，例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙醯基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砷、六甲基磷酸醯胺、乙賽路蘇乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、環丁砜、鹵化酚類等。這些溶劑可以單獨或混合使用。溶劑之用量

若係可溶解原料單體之充分量即可，具體用量通常係溶解單體之溶液中單體可占 5~40 重量%，較佳者 10~30 重量%之量。

製得聚醯胺酸之聚合反應(以下或簡稱「聚合反應」)之條件可係習知條件，具體例可係在有機溶劑中，於 0~80°C 之溫度範圍連續攪拌及/或混合 10 分鐘~30 小時。必要時亦可分割聚合反應，將溫度調上調下。此時，兩單體之添加順序無特殊限制，而以於芳香族二胺類溶液中添加芳香族四羧酸酐類為佳。經聚合反應得之聚醯胺酸中聚醯胺酸所占重量係以 5~40 重量%為佳，10~30 重量%更佳，上述溶液之黏度以布氏黏度計測定(25°C)，基於輸液安定性係以 10~2000Pa·s 為佳，100~1000Pa·s 更佳。

於聚合反應中真空脫泡可製造良質聚醯胺酸溶液。亦可於聚合反應前添加少量之末端封止劑以控制聚合。末端封止劑有順丁烯二酐等之具有碳-碳雙鍵之化合物。使用順丁烯二酐時，其用量係以芳香族二胺類每 1 莫耳 0.001~1.0 莫耳為佳。

為以經聚合反應得之聚醯胺酸溶液形成聚醯亞胺薄膜，有塗布聚醯胺酸溶液於支持體上，乾燥得原膜(自支持性前驅物薄膜)，其次，原膜經熱處理起醯亞胺化反應之方法。於支持體塗布聚醯胺酸溶液包含自附有狹縫之噴嘴流延、以擠壓機擠壓等，但不限於這些，可適當採用習知溶液塗布手段。

本發明中以於聚醯亞胺薄膜之聚醯亞胺中添加、含有潤滑劑，於層(薄膜)表面賦予微細凹凸，改善層(薄膜)之黏著

性等為佳。潤滑劑可用平均粒徑 $0.03\ \mu\text{m}\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 左右之無機、有機微粒，具體有氧化鈦、氧化鋁、矽石、碳酸鈣、磷酸鈣、磷酸氫鈣、焦磷酸鈣、氧化鎂、氧化鈣、黏土礦物等。

這些微粒須以較佳之占薄膜 $0.20\sim 2.0$ 質量%含有。微粒含量未滿 0.20 質量%時，黏著性無甚提升而不佳。另一方面，超過 2.0 質量%則表面凹凸過大，黏著性雖見提升但因導致平滑性低落等成為問題而不佳。

為使後敘黏著劑層較薄，潤滑劑之粒徑宜係與黏著劑層厚度略同或以下。唯聚醯亞胺薄膜與無機層接觸之側至少 $3\ \mu\text{m}$ 部分不具長徑 20nm 以上之粒子。如此，聚醯亞胺層與無機層接觸之側即平滑，與平滑之無機層以原子層級接觸之機率提升，即適於黏著。更佳者聚醯亞胺層與無機層接觸側之 $5\ \mu\text{m}$ 以上部分不具長徑 20nm 以上之粒子。

本發明中聚醯亞胺薄膜之厚度無特殊限制，而以 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 為佳， $39\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ 更佳。這些薄膜之厚度不均勻度亦以 20% 以下為佳。 $1\ \mu\text{m}$ 以下則厚度難以控制，而難與無機層剝離。 $50\ \mu\text{m}$ 以上則薄膜製作不易，剝除時薄膜易起折曲等。使用這些薄膜可大有助於於感測器等元件之高性能化、電子零件之輕薄短小。

本案第 1、第 2 發明中聚醯亞胺薄膜於 30 至 300°C 間之平均線膨脹係數係 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ， $-3\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 更佳。本案第 3 發明之聚醯亞胺薄膜於 30 至 300°C 間之平均線膨脹係數係 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ， $-2\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim +3\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 更佳。若在此範圍外，則因與無機基板之線膨脹係數差

異大，加熱過程中薄膜即易於與無機層剝離，難以使用。

本發明中，矽烷偶合劑無特殊限制，但以具有胺基或環氧基者為佳。矽烷偶合劑之具體例有 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三乙氧矽烷、3-胺丙基三甲氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、3-三乙氧矽烷-N-(1,3-二甲亞丁基)丙胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧丙基甲基二乙氧矽烷、3-環氧丙氧丙基三乙氧矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧丙基甲基二乙氧矽烷、3-環氧丙氧丙基三乙氧矽烷、對苯乙烯基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、N-苯基-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-(乙烯苯甲基)-2-胺乙-3-胺丙基三甲氧矽烷鹽酸鹽、3-脲丙基三乙氧矽烷、3-氯丙基三甲氧矽烷、3-巰丙基甲基二甲氧矽烷、3-巰丙基三甲氧矽烷、雙(三乙氧矽烷丙基)化四硫、3-異氰酸丙基三乙氧矽烷、參(3-三甲氧矽烷丙基)異氰脲酸酯等。

其中較佳者有 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基甲基二甲氧矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷、N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三乙氧矽烷、3-胺丙基三甲氧矽烷、3-胺丙基三乙氧矽烷、3-三乙氧矽烷-N-(1,3-二甲亞丁基)丙胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧矽

烷、3-環氧丙氧丙基甲基二乙氧矽烷、3-環氧丙氧丙基三乙氧矽烷、胺苯基三甲氧矽烷、胺基乙氧苯基三甲氧矽烷、胺苯基胺基甲基乙氧苯基三甲氧矽烷等。

本發明中，偶合劑之處理方法有例如，於基板將偶合劑溶液塗布乾燥並熱處理之方法，於製作聚醯亞胺薄膜時添加，與製作薄膜同時進行偶合劑處理之方法。

本發明中，玻璃板包含石英玻璃、高矽酸玻璃(96%矽石)、鹼石灰玻璃、鉛玻璃、氧化鋁硼矽酸玻璃、硼矽酸玻璃(PYREX(註冊商標))、硼矽酸玻璃(無鹼)、硼矽酸玻璃(微薄片)、氧化鋁矽酸鹽玻璃。其中以線膨脹係數 5 ppm/°C 以下者為宜，液晶用玻璃之康寧 1753、旭硝子 AN100 等為宜。

本發明中，陶瓷板包含 AL₂O₃、Mullite、AlN、SiC、結晶玻璃、Cordierite、Spodumene、Pb-BSG+CaZrO₃+Al₂O₃、Crystallized glass+Al₂O₃、Crystallized Ca-BSG、BSG+Quartz、BSG+Al₂O₃、Pb-BSG+Al₂O₃、Glass-ceramic、Zerodur 材料等基盤用陶瓷。

本發明中，矽晶圓包含全部 n 型或 p 型經摻雜之矽晶圓、自導矽晶圓，並包含矽晶圓表面沈積有氧化矽層、各種薄膜之矽晶圓。

矽晶圓以外，鎂、矽-鍺、鎵-砷、鋁-鎵-銦、氮-磷-砷-銻亦常用。包含 InP(銻磷)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化鋅)、CdTe(碲化鎘)、ZnSe(硒化鋅)等泛用半導體。

本案第 3 發明中，

金屬包含 W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au 等單一元素金屬，Inconel、Monel、Nimonic、碳鋼、Fe-Ni 系 invar 合金、super

invar 合金等合金。並包含附加其他金屬層、陶瓷層於上述金屬之多層金屬板。此時連同附加層之全體 CTE 若低，則主金屬層亦可係 Cu、Al 等。用作附加金屬層之金屬若係具有與聚醯亞胺薄膜之密著性強，不擴散，耐藥物性、耐熱性良好等特性者即無特殊限制，合適例有鉻、鎳、TiN、含有 Mo 之 Cu。

本發明中，電漿處理無特殊限制，有真空中之 RF 電漿處理、微波電漿處理、大氣壓電漿處理、電暈處理等，並包含含氟氣體處理、使用離子源之離子植入處理、使用 PBII 法之處理、火焰處理、ITRO 處理等。這些之中係以真空中之 RF 電漿處理、微波電漿處理、大氣壓電漿處理為佳。

本發明中，加壓方法有大氣中之一般壓製或真空壓製，為得全面安定之剝離強度，以真空壓製為佳。真空度若係通常油旋泵之真空即足夠，10 Torr 以下左右即可。按壓樣本之較佳壓力係 1MPa 至 20MPa，3 至 10Mpa 更佳。

壓力高則恐致基板破損，壓力低則或有部分不密著。較佳溫度係 150°C 至 400°C，250°C 至 350°C 更佳，溫度高則導致薄膜損壞，溫度低則密著力弱。

本案第 1、第 2 發明之選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層(本案第 3 發明中為選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層)與，經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜之線膨脹係數為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之薄膜(本案第 3 發明中係 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之薄膜)，不透過黏著劑層積層出之積層體，其係積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度為 0.5N/cm 以上 3N/cm

以下之積層體(本案第 3 發明中上述 180 度剝離強度為 1.5N/cm 以上 10N/cm 以下之積層體),其積層方法無特殊限制,較佳者為以電漿處理經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之具上述線膨脹係數之聚醯亞胺薄膜表面,另矽烷偶合處理選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層,使聚醯亞胺薄膜之電漿處理面與無機層疊合,二者藉真空壓製積層之方法。本案第 2、第 3 發明中,聚醯亞胺薄膜以其表面粗度以 P-V 值計係 15nm 以下,更佳者 10nm 以下之面積層,則二者更強固密著。聚醯亞胺薄膜貼合面之表面粗度以 P-V 值計在 2nm 以下者,因難以製作、維持,實質上聚醯亞胺薄膜之貼合面,表面粗度以 P-V 值計為 2nm 以上。

積層線膨脹係數為 0ppm/°C ~+5ppm/°C 左右之玻璃板、陶瓷板、矽晶圓,與聚醯亞胺線膨脹係數為 -5ppm/°C ~+10ppm/°C 之薄膜,則二者之線膨脹係數幾無乖離,故積層於無機基板之狀態下製作電子元件時,暴露於高溫之際亦不發生二者之剝離、薄膜之變形,可高精度製得元件。本案第 1、第 2 發明中,因無機基板與聚醯亞胺薄膜二者間之 180 度剝離強度係 0.5N/cm 以上 3N/cm 以下,不隨製作電子元件時之熱、應力剝落,且剝除無機基板時不必勉強施力,可安定製作元件。本案第 3 發明中,無機基板與聚醯亞胺薄膜二者間之 180 度剝離強度以係 1.5N/cm 以上 10N/cm 以下為佳。使 180 度剝離強度為 1.5N/cm 以上,較佳者 2N/cm 以上,更佳者 3N/cm 以上,則不隨製作電子元件時之熱、應力剝落,並使 180 度剝離強度為 10N/cm 以下,較佳者

5N/cm 以下，更佳者 3N/cm 以下，即不於聚醯亞胺薄膜積存過當應力，可剝除利用。可安定製作元件。因雜質之存在會影響剝離強度，為提升 180 度剝離強度，較佳者為採取，矽烷偶合劑之塗布·乾燥·薄膜之電漿處理·薄膜之重合·真空壓製為止之步驟於潔淨室內，更佳者 1000 級之潔淨室內實施，以防雜質附著，或先使用旋塗機以乙醇等有機溶劑洗淨等去除附著雜質之方法。

本發明之無機層與聚醯亞胺薄膜間有組成異於無機層、異於聚醯亞胺層之層存在，但非黏著劑層。本發明中所謂黏著劑層指 Si 成分重量比 15% 以下者。又，本發明不以無機層與聚醯亞胺薄膜間具有 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上之物為對象。僅有來自矽烷偶合劑之含 Si 高達 10 重量% 以上者。使用矽烷偶合劑層即可降低中間層厚度，加熱中脫氣成分減少，濕式製程中也不易溶出，即使溶出亦僅微量。唯來自矽烷偶合劑之層多含具耐熱性之氧化矽成分，耐熱至 400 度左右，此來自矽烷偶合劑之層未達 $0.4\ \mu\text{m}$ ，通常若製成則為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下，使用範圍宜係 100nm 以下 ($0.1\ \mu\text{m}$ 以下)，50nm 以下更佳，10nm 以下尤佳。矽烷偶合劑宜係極少之製程中亦可採用 5 nm 以下。1nm 以下則剝離強度低或恐有部分脫開，故宜為 1nm 以上。

實施例

以下，舉實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明不限於以下之實施例。而以下實施例中，物性評估方法如下。

1. 聚醯胺酸之對比黏度 (η_{sp}/C)

溶解於 N-甲基-2-吡咯烷酮(或 N,N-二甲基乙醯胺)至聚合物濃度為 0.2g/dl 之溶液，以烏氏黏度計於 30℃ 測定。(用於調製聚醯胺酸溶液之溶劑係 N,N-二甲基乙醯胺時以 N,N-二甲基乙醯胺溶解聚合物以進行測定。)

2. 聚醯亞胺薄膜等之厚度

使用測微計(FINELUFE 公司製 Millitron1245D)測定。

3. 聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性率、拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸度

測定對象聚醯亞胺薄膜於移動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)各切出 100mm×10mm 小矩形試片。使用拉伸試驗機(島津製作所製，AUTOGRAPH®機種 AG-5000A)以拉伸速度 50mm/分鐘、夾頭間距 40mm 各就 MD 方向、TD 方向測定拉伸彈性率、拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸度。

4. 180 度剝離強度

依 JIS C6471 之 180 度剝離法以下述條件進行 180 度剝離試驗求出試樣之剝離強度。

裝置：島津製作所製 AUTOGRAPH AG-IS

測定溫度：室溫

剝離速度：50mm/min

氛圍：大氣

測定樣本寬度：1cm

5. 線膨脹係數(CTE)

測定對象聚醯亞胺薄膜於移動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)以下述條件測定伸縮率，以 15℃ 間隔測定 30℃ ~45℃、45℃ ~60℃、… 之伸縮率/溫度，進行此測定至 300

°C，算出全部測定值之平均值，為 CTE。

機器：MAC SCIENCE 公司製 TMA4000S

試樣長度：20mm

試樣寬度：2mm

初始荷重：34.5g/mm²

升溫開始溫度：25°C

升溫結束溫度：400°C

升溫溫度：5°C/min

氛圍：氬

6. PV 值測定

表面形態之計測係使用附有表面物性評估機能之掃描計測顯微鏡 (SII NANOTECHNOLOGY 股份有限公司製 SPA300/SPI3800N)。計測係以 DFM 模式進行，懸臂係使用 SII NANOTECHNOLOGY 股份有限公司製 DF3 或 DF20。掃描器係使用 FS-20A，掃描範圍係 2 μm 見方，測定解析度為 512×512 像素。計測像於進行二次傾斜校正後，以裝置所附軟體算出 PV 值。

7. 矽烷偶合劑層厚度測定法

矽烷偶合劑層厚度係以製作於 Si 晶圓之膜厚測定。

膜厚測定係以橢圓計法為之，測定器係使用 Photal 公司製 FE-5000。此測定器硬體規格如下。

反射角度範圍 45 至 80°、波長範圍 250 至 800nm、波長解析度 1.25nm、點徑 mm、tan Ψ 測定精度 ±0.01、cos Δ 測定精度 ±0.01、方式轉動檢光器法。

測定係以偏振器角度 45°、入射 70°固定、檢光器以 11.25°

間隔進行 $0\sim 360^\circ$ ， $250\sim 800\text{nm}$ 之測定。

以非線性最小平方曲線配適求出膜厚。此時，以 Air/薄膜/Si 模式，求出

$$n = C_3 / \lambda^4 + C_2 / \lambda^2 + C_1$$

$$k = C_6 / \lambda^4 + C_5 / \lambda^2 + C_4$$

式中隨波長而異之 $C_1\sim C_6$ 。

[參考例 1]

(無機粒子之預分散)

● 將非晶矽石球狀粒子 SEAHOSTAR KE-P10(日本觸媒股份有限公司製)1.22 質量份、N-甲基-2-吡咯烷酮 420 質量份置入接液部及輸液配管為沃斯田鐵系不銹鋼 SUS316L 之容器，藉均質機 T-25 BASIC (IKA Labor technik 公司製)以轉數 1000 轉/分鐘攪拌 1 分鐘，得預分散液。

(聚醯胺酸溶液之調製)

● 具備氮導入管、溫度計、攪拌棒之容器，其接液部及輸液配管為沃斯田鐵系不銹鋼 SUS316L 之反應容器內，以氮取代後饋入 223 質量份之 5-胺-2-(對胺苯基)苯并噁唑。其次加 4000 質量份之 N-甲基-2-吡咯烷酮以完全溶解，加先前得到之預分散液 420 質量份與焦蜜石酸二酐 217 質量份，於 25°C 攪拌 24 小時，得褐色黏稠之聚醯胺酸溶液 A。其對比黏度 (η_{sp}/C) 係 3.8。

[參考例 2]

(無機粒子之預分散)

● 將非晶矽石球狀粒子 SEAHOSTAR KE-P10(日本觸媒股份有限公司製)3.7 質量份、N-甲基-2-吡咯烷酮 420 質量份

置入接液部及輸液配管爲沃斯田鐵系不銹鋼 SUS316L 之容器，藉均質機 T-25 BASIC (IKA Labor technik 公司製)以轉數 1000 轉/分鐘攪拌 1 分鐘，得預分散液。預分散液中平均粒徑爲 $0.11 \mu\text{m}$ 。

(聚醯胺酸溶液之調製)

具備氮導入管、溫度計、攪拌棒之容器，其接液部及輸液配管爲沃斯田鐵系不銹鋼 SUS316L 之反應容器內，以氮取代後饋入 108 質量份之苯二胺。其次加 3600 質量份之 N-甲基-2-吡咯烷酮以完全溶解，加先前得到之預分散液 420 質量份與聯苯四甲酸二酐 292.5 質量份，於 25°C 攪拌 12 小時，得褐色黏稠之聚醯胺酸溶液 B。其對比黏度 (η_{sp}/C) 係 4.5。

[製造例 1~2]

(聚醯胺酸溶液 A1~A2 之製作)

具備氮導入管、溫度計、攪拌棒之反應容器內以氮取代後饋入 5-胺-2-(對胺苯基)苯并噁唑 223 質量份，N,N-二甲基乙醯胺 4416 質量份以完全溶解後，加焦蜜石酸二酐 217 質量份、膠體矽石以二甲基乙醯胺分散成之 SNOWTEX(DMAC-ST30，日產化學工業製)至矽石達表 1 所述之量，於反應溫度 25°C 攪拌 24 小時，得褐色黏稠之聚醯胺酸溶液 A1~A2。

表 1

	單位	製造例 1	製造例 2
聚醯胺酸溶液		A1	A2
滑材種類		-	矽石
滑材粒徑	μm	-	0.08
滑材添加量	質量%	0	0.7

[製造例 3~4]

(聚醯胺酸溶液 B1~B2 之製作)

具備氮導入管、溫度計、攪拌棒之反應容器內以氮取代後饋入 1,3-雙(4-胺苯氧基)苯(BPDA)，導入 N,N-二甲基乙醯胺，攪拌至均勻後，加焦蜜石酸二酐(PMDA)至 BPDA 當量，加膠體矽石以二甲基乙醯胺分散成之 SNOWTEX(DMAC-ST30，日產化學工業製)至矽石達表 2 所述之量，於反應溫度 25℃ 攪拌 24 小時，得褐色黏稠之聚醯胺酸溶液 B1~B2。

[製造例 5]

(聚醯胺酸溶液 C 之製作)

具備氮導入管、溫度計、攪拌棒之反應容器內以氮取代後當量饋入焦蜜石酸二酐(PMDA)、4,4'-二胺二苯醚(ODA)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺，加膠體矽石以二甲基乙醯胺分散成之 SNOWTEX(DMAC-ST30，日產化學工業製)至矽石達表 2 所述之量，於反應溫度 25℃ 攪拌 24 小時，得褐色黏稠之聚醯胺酸溶液 C。

表 2

	單位	製造例 3	製造例 4	製造例 5
聚醯胺酸溶液		B1	B2	C
滑材種類		-	矽石	-
滑材粒徑	μm	-	0.08	-
滑材添加量	質量%	0	0.7	0

[聚醯亞胺薄膜之製作]

參考例 1~2 得之聚醯胺酸溶液使用模塗機塗布於經鏡面加工之不銹鋼無接縫連續帶上(塗布寬度 1240mm)，以 90~115°C 乾燥 10 分鐘。乾燥後從支持體剝離具自我支持性之聚醯胺酸薄膜，切除兩端，各得原膜。

得到之這些原膜通過針梳拉幅機(其具有並排時針間隔為一定之針梳片)，薄膜端部藉針扎把持，輸送時調整針梳片間隔使薄膜不破裂且無過當鬆弛，而最終針梳片間隔為 1140mm，以第 1 段 170°C 2 分鐘，第 2 段 230°C 2 分鐘，第 3 段 485°C 6 分鐘之條件加熱，進行醯亞胺化反應。然後，經 2 分鐘冷卻至室溫，薄膜兩端部平面性差之部分以分條機切去，捲成卷狀，得呈褐色之薄膜 1~薄膜 4 之各聚醯亞胺薄膜。得到之各聚醯亞胺薄膜其特性測定結果如表 3。

表 3

薄膜 NO.			1	2	3	4
聚醯胺酸			A	B	A	B
厚度		μm	5	5	38	38
拉伸破裂強度	MD	MPa	338	336	330	336
	TD		323	290	325	290
拉伸模量	MD	GPa	7.1	8.3	6.8	8.3
	TD		6.7	9.8	6.6	9.8
伸度	MD	%	34.4	38.8	34.0	38.8
	TD		31.9	50.4	32.3	50.4
(CTE) 線膨脹係數	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	0.9	9.8	1.3	10.0
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9

[聚醯亞胺薄膜之製作 5~10]

製造例中得之聚醯胺酸使用模塗機塗布於經鏡面加工之不銹鋼無接縫連續帶上(塗布寬度 1240mm)，以 90~115 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 10 分鐘。乾燥後從支持體剝離具自我支持性之聚醯胺酸薄膜，切除兩端，各得原膜。

得到之這些原膜通過針梳拉幅機(其具有並排時針間隔為一定之針梳片)，薄膜端部藉針扎把持，輸送時調整針梳片間隔使薄膜不破裂且無過當鬆弛，而最終針梳片間隔為 1140mm，以第 1 段 170 $^{\circ}\text{C}$ 2 分鐘，第 2 段 230 $^{\circ}\text{C}$ 2 分鐘，第 3 段 485 $^{\circ}\text{C}$ 6 分鐘之條件加熱，以進行醯亞胺化反應。然後，經 2 分鐘冷卻至室溫，薄膜兩端部平面性差之部分以分條機切去，捲成卷狀，得呈褐色之薄膜 5~薄膜 10 之各聚醯亞胺薄膜。得到之各聚醯亞胺薄膜其特性測定結果如表 4。

[聚醯亞胺薄膜之製作 11]

聚醯胺酸溶液 A1 使用 Comma Coater 塗布於聚對酞酸乙二酯薄膜 A-4100(東洋紡績股份有限公司製)之無潤滑劑面上，以 110°C 乾燥 5 分鐘後，不自支持體剝離，將聚醯胺酸薄膜 A1 層與支持體之積層體捲成卷狀。得到之聚醯胺酸薄膜 A1 層厚度在成爲聚醯亞胺薄膜後係 30 μm 。

得到之聚醯胺酸薄膜 A1 層與支持體之積層體卷狀物按裝於製膜機之捲出部，將上述聚醯胺酸溶液 A2 使用 Comma Coater 塗布於聚醯胺酸薄膜 A1 層面至成爲聚醯亞胺薄膜後達 8 μm ，以 110°C 乾燥 20 分鐘，得 2 層構造之聚醯胺酸薄膜。自支持體剝離此多層聚醯胺酸薄膜後，通過具有 3 個熱處理區之針梳拉幅機，進行第 1 段 150°C \times 2 分鐘，第 2 段 220°C \times 2 分鐘，第 3 段 475°C \times 4 分鐘之熱處理，切爲寬度 500mm，得多層聚醯亞胺薄膜。得到之薄膜爲薄膜 11。

得到之聚醯亞胺薄膜其特性測定結果如表 4。

表 4

薄膜 NO.			5	6	7	8	9	10	11
聚醯胺酸			A1	A2	A1	B1	B2	C	A1,A2
厚度		μm	38	38	5	38	38	38	38
拉伸破裂強度	MD	MPa	466	450	437	521	511	339	521
	TD		472	443	434	512	535	371	462
拉伸模量	MD	GPa	7.3	7.1	6.9	9.4	8.4	3.2	5.9
	TD		6.9	7.1	7.2	9.2	8.3	4.1	4.1
伸度	MD	%	35.1	33.4	31.5	46.4	38.7	75.6	35.5
	TD		30.2	36.7	38.2	41.6	41.8	87.7	42.2
(CTE) 線膨脹係數	MD	ppm/°C	2.9	2.2	1.5	9.6	9.1	14	5
	TD		3.1	2.8	1.4	9.7	8.9	16	5

表中薄膜 NO. 11 之 PV 值上段表示 A1 面下段表示 A2 面之結果。

< 實施例 1~5 >

(1) 電漿處理

於切成 A4 大小之各聚醯亞胺薄膜，以基材係厚度 $50\ \mu\text{m}$ 之聚對酞酸乙二酯 (PET) 而附有黏著劑之薄膜貼合後，設置於日放電子製之電漿處理機，排氣至真空後導入氧氣起放電，行 $5\ \mu\text{m}$ 厚之聚醯亞胺薄膜之電漿處理。處理條件係真空度 $3 \times 10\text{Pa}$ ，氣流量 1.5SLM (Standard liter per Minute) 放電電力 12KW。

(2) 無機基板之矽烷偶合處理

於無機基板之一面，洗淨、乾燥後以經異丙醇稀釋成 0.5% 之矽烷偶合劑 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ 滴下，全面潤濕後立起基板，去掉流動部分後，於氣流朝下之潔淨室放置 1 分鐘使乾燥後，於 105°C 之熱板上以 1 分鐘進行矽烷偶合處理。

此時經被覆之矽烷偶合劑 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ 經異丙醇稀釋成 0.5% 之液體，係在 $1\sim 6\text{mg}/\text{cm}^2$ 之範圍。因此，矽烷偶合劑 $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ 之塗布量應係在 $5\sim 30\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之範圍。

(3) 真空壓製

鏡面 SUS 板上經電漿處理之各聚醯亞胺薄膜，剝除其 PET 基材之附有黏著劑之薄膜，使經電漿處理之面朝向不與 SUS 板接觸，更於其上使經矽烷偶合處理之無機基板面疊合，送入真空壓製機。

上述經疊合之樣本在由壓製平台按壓之狀態下，抽真空並以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 300°C ，保持真空度為 10Pa 至 1Pa ，保持該溫度 10 分鐘。之後以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷卻降溫。達 100°C 以下後返回大氣壓，並去除壓製壓力。所使用之真空壓製機係井元製作所製 (11FD)。

得到之積層體其評估如表 5。

表中之模擬評估係以於各實施例、各比較例中得之積層體藉濺鍍沈積 Si 薄膜作為模擬元件層進行評估。

● 薄膜製作係以高頻磁控管濺鍍進行。將薄膜切成 A5 大小，披於具有開口部之不銹鋼框，固定於濺鍍裝置內之基板架。固定使基板架與薄膜面密著。因此，基板架內使冷媒流動即可設定薄膜之溫度。其次，進行薄膜表面之電漿處理。電漿處理條件係：氬氣中，頻率 13.56MHz ，功率 200W ，氣體壓力 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ ；處理時溫度係 2°C ，處理時間 2 分鐘。其次以頻率 13.56MHz ，功率 450W ，氣體壓力 $1 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 之條件，使用矽金屬靶材，於氬氛圍下藉 RF 磁控管濺鍍法，以 $10\text{nm}/\text{秒}$ 之速率濺鍍矽，形成厚度 $0.1\mu\text{m}$ 之矽薄膜。

● 然後，一邊使氮氣流過高溫爐，一邊放入樣本，升溫以於 1 小時後達 300°C ，然後於 300°C 放置 1 小時，切斷加熱器電源，自然冷卻返回室溫。以此操作，得歷經模擬加熱程序時之安定性。

無剝落、膨脹可見且無翹曲者為 ⊙，無剝落、膨脹可見者為 ○，雖極輕微但有剝落、膨脹可見者為 △，有剝落、膨脹可見者為 ×。

表 5

實施例 NO.			1	2	3	4	5
薄膜 NO.			1	2	3	4	1
聚醯胺酸			A	B	A	B	A
厚度		μm	5	5	38	38	5
(CTE) 線膨脹係數	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	0.9	9.8	1.3	10.0	0.9
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9	1.0
無機基板			Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃	玻璃	玻璃
無機基板 厚度			725	725	700	700	700
無機基板 線膨脹係數 ppm/ $^{\circ}\text{C}$			3.0	3.0	1.5	1.5	1.5
剝離強度		N/cm	1.1	0.6	1.2	0.6	1.3
模擬評估			◎	○	◎	○	◎

< 比較例 1~4 >

使用切成 A4 大小之各聚醯亞胺薄膜，此聚醯亞胺薄膜不經電漿處理，且無機基板不經矽烷偶合處理，如同上述實施例，以經電漿處理之各聚醯亞胺薄膜，剝除其 PET 基材之附有黏著劑之薄膜，置於鏡面 SUS 板上，更於其上疊以無機基板，送入真空壓製機。

上述經疊合之樣本在以壓製平台按壓之狀態下，抽真空並以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 300°C ，保持真空度於 10Pa 至 1Pa 之間，保持該溫度 10 分鐘。之後以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷卻降溫。達 100°C 以下後回到大氣壓，並去除壓製壓力。所使用之真空壓製機係井元製作所製 (11FD)。得到之積層體其評估如表 6。

表 6

比較例 NO.			1	2	3	4
薄膜 NO.			1	2	3	4
聚醯胺酸			A	B	A	B
厚度		μm	5	5	38	38
(CTE) 線膨脹係數	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	0.9	9.8	1.3	10.0
	TD		1.0	9.9	1.1	9.9
無機基板			Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃	玻璃
無機基板 厚度			725	725	700	700
無機基板 線膨脹係數 ppm/ $^{\circ}\text{C}$			3.0	3.0	1.5	1.5
剝離強度		N/cm	0.05	0.06	0.03	0.04
模擬評估			×	×	×	×

< 比較例 5~8 >

比較例 5

進行真空壓製前，聚醯亞胺層不經真空電漿處理以外，與實施例 1 同。

比較例 6

不進行無機基板之矽烷偶合處理以外，與實施例 1 同。

比較例 7

進行真空壓製前，聚醯亞胺層不經真空電漿處理以外，與實施例 5 同。

得到之積層體其評估如表 7。

表 7

比較例 NO.			5	6	7
薄膜 NO.			1	1	3
聚醯胺酸			A	A	A
厚度		μm	5	5	38
(CTE) 線膨脹係數	MD	ppm/ $^{\circ}\text{C}$	0.9	0.9	1.3
	TD		1.0	1.0	1.1
無機基板			Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃
無機基板 厚度			725	725	700
無機基板 線膨脹係數 ppm/ $^{\circ}\text{C}$			3.0	3.0	1.5
剝離強度		N/cm	0.40	0.15	0.35
模擬評估			Δ	\times	Δ

< 實施例 6~11 >

<< 實施例 6 >>

矽烷偶合劑(3-胺丙基三甲氧矽烷)以異丙醇稀釋成 1% 後，滴於藉旋塗機以 3000rpm 旋轉之經洗淨、乾燥之 Si 晶圓，潤濕全面。滴下後 30 秒後停止旋轉，外觀乾燥。將之置於 130 $^{\circ}\text{C}$ 之熱板上 1 分鐘，然後進行真空壓製。真空壓製係以旋轉泵抽真空，於 10+2Pa 以下之真空度，以 10MPa 之壓力、300 $^{\circ}\text{C}$ 壓製 10 分鐘。進行真空壓製前，使用聚醯亞胺薄膜 5，進行此薄膜之真空電漿處理。真空電漿處理係使用平行平板型電極以 RIE 模 RF 電漿處理，於真空室內導入氧氣，導入 13.54MHz 之高頻電力，處理 3 分鐘。評估結果等如表 8。

<< 實施例 7 >>

以玻璃板作為無機層以外如同實施例 6 實施。評估結果

等如表 8。

<< 實施例 8 >>

以 5 μ m 之薄膜 7 作為聚醯亞胺層以外如同實施例 6 實施。評估結果等如表 8。

<< 實施例 9 >>

矽烷偶合劑(3-胺丙基三甲氧矽烷)以異丙醇稀釋成 1% 後，浸泡聚醯亞胺薄膜 1 於該液。浸泡 3 分鐘後取出薄膜大致乾後更以 130°C 之熱風乾燥機經 5 分鐘加熱乾燥。然後洗淨，其次以附有加熱至 200°C 之加熱器之晶圓用真空吸盤吸著經乾燥之 Si 晶圓後，以輥按壓浸泡於矽烷偶合劑液後加熱乾燥之聚醯亞胺薄膜 5 於吸盤上之晶圓進行貼合，依晶圓外周形狀切斷聚醯亞胺薄膜後，進行真空壓製。真空壓製係以旋轉泵抽真空，於 10⁻²Pa 以下之真空度，以 10MPa 之壓力、300°C 壓製 10 分鐘。進行真空壓製前，聚醯亞胺層已經真空電漿處理。評估結果等如表 9。

<< 實施例 10 >>

以薄膜 8 作為聚醯亞胺層以外如同實施例 6 實施。評估結果等如表 9。

<< 實施例 11 >>

以薄膜 11 作為聚醯亞胺層以 A1 面作為貼合面以外如同實施例 6 實施。評估結果等如表 9。

表 8

	單位	實施例 6	實施例 7	實施例 8
所使用之薄膜		5	5	7
無機層種類		Si 晶圓	玻璃板	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	1.5	3
矽烷偶合劑層 厚度	nm	15	15	4
剝離強度	N/cm	1.7	1.5	1.6

表 9

	單位	實施例 9	實施例 10	實施例 11
所使用之薄膜		5	8	11
無機層種類		Si 晶圓	Si 晶圓	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	725	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	3
矽烷偶合劑層 厚度	nm	15	15	15
剝離強度	N/cm	1.9	1.3	0.9

< 比較例 9~15 >

<< 比較例 9 >>

進行真空壓製前，聚醯亞胺層不經真空電漿處理以外，如同實施例 6 實施。評估結果等如表 10。

<< 比較例 10 >>

進行真空壓製前，不於 Si 晶圓層使用矽烷偶合劑以外，與實施例 6 同。評估結果等如表 10。

<< 比較例 11 >>

以玻璃板作為無機層以外如同比較例 9 實施。評估結果等如表 10。

<< 比較例 12 >>

所使用之薄膜為薄膜 6 以外如同比較例 9 實施。評估結果等如表 11。

<< 比較例 13 >>

所使用之薄膜為薄膜 9 以外如同比較例 9 實施。評估結果等如表 11。

<< 比較例 14 >>

以玻璃板作為無機層，所使用之薄膜為薄膜 10 以外如同比較例 9 實施。評估結果等如表 11。

<< 比較例 15 >>

以薄膜 11 作為聚醯亞胺層以 A2 面作為貼合面以外如同實施例 6 實施。評估結果等如表 11。

表 10

	單位	比較例 9	比較例 10	比較例 11
所使用之薄膜		5	5	5
無機層種類		Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃板
無機層厚度	μm	725	725	700
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5
矽烷偶合劑層厚度	nm	15	0	15
剝離強度	N/cm	0.05	0.05	0.03

表 11

	單位	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
所使用之薄膜		6	9	10	11
無機層種類		Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃板	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	725	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	3	3	1.5	3
矽烷偶合劑層 厚度	nm	15	15	15	15
剝離強度	N/cm	0.04	0.05	0.03	0.09

< 實施例 12~19 >

實施例 12~19 之所有步驟係於 10000 級之潔淨室內進行，尤以藉熱板加熱後迅速疊合聚醯亞胺薄膜防止雜質附著。又，旋塗矽烷偶合劑前，於設置在旋塗機上之基板施以乙醇以 1000rpm 旋轉乾燥進行洗淨，然後隨即塗布矽烷偶合劑。並於旋塗機加蓋，於其中導入潔淨乾空氣以防雜質附著。

而比較例 16~23 中不採上述方法。

<< 實施例 12 >>

矽烷偶合劑(3-胺丙基三甲氧矽烷)以異丙醇稀釋成 1% 後，滴於經洗淨、乾燥藉旋塗機以 500rpm 旋轉之 Si 晶圓，潤濕全面。滴下後 30 秒後停止旋轉，外觀乾燥。將之置於 130°C 之熱板上 1 分鐘，然後進行真空壓製。真空壓製係以旋轉泵抽真空，於 10^{-2}Pa 以下之真空度，以 10MPa 壓力、300°C 壓製 10 分鐘。進行真空壓製前，所使用聚醯亞胺層薄膜 5，先經真空電漿處理。真空電漿處理係以使用平行

平板型電極之 RIE 模 RF 電漿處理，於真空室內導入 Ar 氣體，導入 13.54MHz 之高頻電力處理 3 分鐘。評估結果等如表 12。

<< 實施例 13 >>

以玻璃板作為無機層以外如同實施例 12 實施。評估結果等如表 12。

<< 實施例 14 >>

以 5 μ m 之薄膜 7 做為聚醯亞胺層以外如同實施例 12 實施。評估結果等如表 12。

<< 實施例 15 >>

矽烷偶合劑(3-胺丙基三甲氧矽烷)以異丙醇稀釋成 1% 後，浸泡聚醯亞胺薄膜於該液。浸泡 3 分鐘後取出薄膜大致乾後更以 130°C 之熱風乾燥機經 5 分鐘加熱乾燥。然後洗淨，其次以附有加熱至 200°C 之加熱器之晶圓用真空吸盤吸著經乾燥之 Si 晶圓後，以輥按壓浸泡於矽烷偶合劑液後加熱乾燥之聚醯亞胺薄膜 5 於吸盤上之晶圓進行貼合，依晶圓外周形狀切斷聚醯亞胺薄膜後，進行真空壓製。真空壓製係以旋轉泵抽真空，於 10+2Pa 以下之真空度，以 10MPa 之壓力、300°C 壓製 10 分鐘。進行真空壓製前，聚醯亞胺層已經真空電漿處理。評估結果等如表 13。

<< 實施例 16 >>

矽烷偶合劑(3-胺丙基三甲氧矽烷)改為 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基三甲氧矽烷以外如同實施例 12 實施。評估結果等如表 13。

<< 實施例 17 >>

以薄膜 11 作為聚醯亞胺層以 A1 面作為貼合面以外如同實施例 1 實施。評估結果等如表 13。

<< 實施例 18 >>

Si 晶圓改為 3mm 厚之 SUS403 板以外如同實施例 12 實施。評估結果等如表 14。

<< 實施例 19 >>

Si 晶圓改為 Al_2O_3 之鏡面打磨面以外如同實施例 12 實施。評估結果等如表 14。

表 12

	單位	實施例 12	實施例 13	實施例 14
所使用之薄膜		5	5	7
無機層種類		Si 晶圓	玻璃板	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	700	725
無機層 CTE	$ppm/^{\circ}C$	3	1.5	3
矽烷偶合劑層厚度	nm	15	15	4
剝離強度	N/cm	4.1	2.9	3.2

表 13

	單位	實施例 15	實施例 16	實施例 17
所使用之薄膜		5	5	11
無機層種類		Si 晶圓	Si 晶圓	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	725	725
無機層 CTE	$ppm/^{\circ}C$	3	3	3
矽烷偶合劑層厚度	nm	15	15	15
剝離強度	N/cm	3.9	2.7	2.9

表 14

	單位	實施例 18	實施例 19
所使用之薄膜		5	5
無機層種類		SUS304	Al ₂ O ₃
無機層厚度	μm	1000	1000
無機層 CTE	$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	9.9	7.9
矽烷偶合劑層 厚度	nm	15	15
剝離強度	N/cm	2.8	3.2

< < 貫通部、電路部製作例 1 > >

用於實施例 12 中之積層體製作之薄膜切成 A4 大小後，先藉 CO₂ 雷射以電流值 12A、頻率 200Hz、ON 時間 24 μsec 照射 4 次，開出 $\Phi 80 \mu\text{m}$ 之孔，製作積層體。貼合時無特殊問題，可如同實施例 12 實施薄膜貼合。

之後，披於具有開口部之不銹鋼製框，固定於濺鍍裝置內之基板架。固定以使基板架與薄膜面密著。因此，於基板架內流通冷媒即可設定薄膜之溫度。其次進行薄膜表面之電漿處理。電漿處理條件為氬氣中，頻率 13.56MHz、功率 200W、氣壓 1×10^{-3} Torr，處理時溫度為 2 $^{\circ}\text{C}$ ，處理時間 2 分鐘。其次，以頻率 13.56MHz、功率 450W、氣壓 1×10^{-3} Torr 之條件，使用鎳-鉻(鉻 10 質量%)合金靶材，氬氛圍下以 DC 磁控管濺鍍法以 1nm/秒之速率形成厚度 7nm 之鎳-鉻合金被膜(底層)，其次，使基板之濺鍍面之背面於控溫為 2 $^{\circ}\text{C}$ 之冷媒中流過，以設定基板之溫度為 2 $^{\circ}\text{C}$ ，在與基板架之 SUS 板接觸之狀態下進行濺鍍。以 10nm/秒之速率蒸鍍銅，形成厚度 0.25 μm 之銅薄膜。得到來自各薄膜之底層金屬薄膜

形成薄膜。銅及 NiCr 層之厚度係以螢光 X 線法確認。將得自各薄膜之底層金屬薄膜形成薄膜固定於不銹鋼製框，使用硫酸銅鍍浴形成表列厚度之厚銅層。電鍍條件係浸泡於電鍍液(硫酸銅 80g/l、硫酸 210g/l、HCl、光澤劑少量)，電流 1.5Adm²。繼之以 120℃ 熱處理乾燥 10 分鐘，得來自各薄膜之金屬化聚醯亞胺薄膜。

其次，於該銅薄膜上施以銅電鍍。妥當固定得到之金屬化薄膜於塑膠製框，使用硫酸銅鍍浴，形成厚度 4 μ m 之厚鍍銅層(厚層)，繼之以 80℃ 乾燥 1 分鐘，得目標之金屬化聚醯亞胺薄膜。

使用得到之金屬化聚醯亞胺薄膜，以光阻：FR-200，SHIPLEY 公司製塗布。乾燥後以玻璃光罩密著曝光，更以 1.2 質量 %KOH 水溶液顯像。其次，於含 HCl 與過氧化氫之氯化亞銅蝕刻線以 40℃、2kgf/cm² 之噴壓蝕刻，形成作為測試圖案之線/間隔 = 100 μ m/100 μ m 之線列後，進行 0.5 μ m 厚之無電解鍍錫。然後進行 125℃、1 小時之退火處理。以光學顯微鏡觀察、貫穿，得到無圖案殘留之良好圖案。
<< 貫通部、電路部製作例 2 >>

實施例 12 中製作之積層體其聚醯亞胺側藉 CO₂ 雷射以電流值 12A、頻率 200Hz、ON 時間 24 μ sec 照射 4 次，開出 Φ 80 μ m 之孔，製作積層體。僅於薄膜部開孔，製作積層體。之後如同貫通部、電路部製作例 1 製成作為測試圖案之線/間隔 = 100 μ m/100 μ m 之線列。以光學顯微鏡觀察、貫穿，得到無、圖案殘留之良好圖案。

<< 貫通部、電路部製作例 3 >>

實施例 12 中製作之積層體其聚醯亞胺側藉 CO₂ 雷射以電流值 12A、頻率 200Hz、ON 時間 24 μ sec 照射 4 次，開出 Φ 80 μ m 之孔後，經濺鍍與鍍敷於單面賦予 2 μ m 之 Cu。藉濺鍍沈積 20nm 之 NiCr 底層，保持真空於其上沈積 Cu 層 200nm，然後電鍍成膜厚 2 μ m。然後以附有黏著劑之 PET 薄膜貼合於無 Cu 側之面，然後經無電解鍍敷於雷射孔部分賦予無電解鍍敷層後更藉電鍍以 Cu 充填雷射孔。

之後如同貫通部、電路部製作例 1 製成作為測試圖案之線 / 間隔 = 50 μ m / 50 μ m 線列。以光學顯微鏡觀察、貫穿，得到無圖案殘留之良好圖案。

< 比較例 16~23 >

< < 比較例 16 > >

進行真空壓製前，聚醯亞胺層不經真空電漿處理以外，如同 < < 實施例 12 > > 實施。評估結果等如表 15。

< < 比較例 17 > >

進行真空壓製前，不於 Si 晶圓層使用矽烷偶合劑以外，與 < < 實施例 12 > > 同。評估結果等如表 15。

< < 比較例 18 > >

以玻璃板作為無機層以外如同比較例 16 實施。評估結果等如表 15。

< < 比較例 19 > >

所使用之薄膜為薄膜 6 以外如同比較例 16 實施。評估結果等如表 15。

< < 比較例 20 > >

所使用之薄膜為薄膜 8 以外如同比較例 16 實施。評估結

果等如表 16。

<< 比較例 21 >>

所使用之薄膜為薄膜 9 以外如同比較例 16 實施。評估結果等如表 16。

<< 比較例 22 >>

以玻璃板作為無機層，所使用之薄膜為薄膜 10 以外如同比較例 16 實施。評估結果等如表 16。

<< 比較例 23 >>

聚醯亞胺層為薄膜 11，以 A2 面作為貼合面以外如同 << 實施例 12 >> 實施。評估結果等如表 16。

表 15

	單位	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19
所使用之薄膜		5	5	5	6
無機層種類		Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃板	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	725	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^\circ\text{C}$	3	3	1.5	3
矽烷偶合劑層厚度	nm	15	0	15	15
剝離強度	N/cm	0.05	0.05	0.03	0.04

表 16

	單位	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23
所使用之薄膜		8	9	10	11
無機層種類		Si 晶圓	Si 晶圓	玻璃板	Si 晶圓
無機層厚度	μm	725	725	700	725
無機層 CTE	$\text{ppm}/^\circ\text{C}$	3	3	1.5	3
矽烷偶合劑層厚度	nm	15	15	15	15
剝離強度	N/cm	0.05	0.05	0.04	0.07

產業上之利用可能性

本發明之積層體可有效使用於極小而薄之元件構造體，積層聚醯亞胺薄膜於無機基板上之狀態下，可在極薄之絕緣性、耐熱性、尺寸安定性優良之聚醯亞胺薄膜上，形成高精度電路、元件，故可有效使用於TAB、COF、內插層、感測器基板、顯示元件基板、探針、積體電路用基板、陶瓷基板與聚醯亞胺基板之複合基板、附有金屬散熱板之基板、金屬補強基板、玻璃類基板、利用玻璃基板之顯示元件之附加基板及於這些之電路上附加薄膜元件、薄膜感測器、電子元件而成之複合元件等。

並因於必要時，與無機基板剝離，可得製作有微細電路之聚醯亞胺薄膜，可有效使用於TAB、COF、內插層、感測器基板、顯示元件基板、探針、積體電路用基板、陶瓷基板與聚醯亞胺基板之複合基板、附有金屬散熱板之基板、金屬補強基板、玻璃類基板、利用玻璃基板之顯示元件之附加基板及於這些之電路上附加薄膜元件、薄膜感測器、電子元件而成之複合元件等。

這些極小而薄之感測器等，於元件構造體之製造極具意義，於產業界大有助益。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種積層體，係不透過黏著劑層，將選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層，與經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之線膨脹係數在薄膜長邊方向與寬度方向皆為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之聚醯亞胺薄膜予以積層而成之積層體，其特徵係積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度為 $0.5\text{N}/\text{cm}$ 以上 $3\text{N}/\text{cm}$ 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之積層體，其中聚醯亞胺薄膜係藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋啞構造(骨架)之芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之積層體，其中聚醯亞胺薄膜之厚度係 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。
4. 一種如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之積層體之製法，其特徵係：使線膨脹係數為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜面經電漿處理，而使選自玻璃基板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層經矽烷偶合處理，使聚醯亞胺薄膜之電漿處理面與無機層之矽烷偶合處理面疊合，二者藉加壓而積層。
5. 一種積層體，其係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體，該積層體係不透過黏著劑層，將選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層之一面，與經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得之線膨脹係數於薄膜之長邊方向與寬度方向皆為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之聚醯亞胺薄膜之一面予以貼合而成之積層體，其特徵在於積

層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度為 0.5 N/cm 以上 3 N/cm 以下，聚醯亞胺薄膜之貼合面的表面粗度以 P-V 值計為 15nm 以下。

6. 如申請專利範圍第 5 項之積層體，其中無機層與聚醯亞胺薄膜層之間具有矽烷偶合層，該矽烷偶合層之厚度係 100 nm 以下。
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之積層體，其中聚醯亞胺薄膜係藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋唑構造(骨架)之芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜。
8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項之積層體，其中聚醯亞胺薄膜厚度係 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。
9. 一種如申請專利範圍第 5 至 8 項中任一項之積層體之製法，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體之製法，其特徵係該聚醯亞胺薄膜為藉由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類之反應而得，於 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 之線膨脹係數在長邊方向與寬度方向皆為 $-5\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，且至少一面之表面粗度以 P-V 值計為 15nm 以下，該無機層為選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓之一種無機層，其至少一面經矽烷偶合處理，使該聚醯亞胺薄膜之表面粗度以 P-V 值計為 15nm 以下之一面，與該無機層之經矽烷偶合處理之面疊合，二者藉加壓而積層。
10. 一種積層體，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體，該聚醯亞胺薄膜為藉由芳香族四羧酸類與具有苯并呋唑構造(骨架)之芳香族二胺類的反應而得之聚醯亞胺薄膜，該無機層與該聚醯亞胺薄膜之間具有矽烷偶合

層，該矽烷偶合層厚度為 100 nm 以下，該積層體為透過矽烷偶合層，將選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層之一面，與該聚醯亞胺薄膜至少 1 片予以貼合而成之積層體，其特徵係薄膜長邊方向與寬度方向之線膨脹係數皆為 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，積層體之薄膜與無機層之 180 度剝離強度為 1.5 N/cm 以上 10 N/cm 以下，貫通該聚醯亞胺薄膜膜厚方向具有非聚醯亞胺部分。

11. 如申請專利範圍第 10 項之積層體，其中(無機層長邊方向線膨脹係數-薄膜長邊方向線膨脹係數)之值，與(無機層寬度方向線膨脹係數-薄膜寬度方向線膨脹係數)之值皆為 $-10\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。
12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之積層體，其中該聚醯亞胺薄膜之厚度係 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，與無機層接觸側之聚醯亞胺層之至少表面起 $3\ \mu\text{m}$ 之表層部分不含長徑 20nm 以上之粒子。
13. 一種積層體電路板，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體所構成之積層體電路板，該聚醯亞胺薄膜為經由芳香族四羧酸類與具有苯并喹唑構造(骨架)之芳香族二胺類經反應而得之聚醯亞胺薄膜，該無機層與該聚醯亞胺薄膜層之間具有矽烷偶合層，該矽烷偶合層之厚度為 100 nm 以下，該積層體為透過矽烷偶合層，將選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層之一面，與該聚醯亞胺薄膜至少 1 片予以貼合而成之積層體，其特徵係薄膜長邊方向與寬度方向之線膨脹係數皆為 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，積層體之薄膜與無機層之 180 度剝

離強度為 1.5N/cm 以上 10 N/cm 以下。

14. 如申請專利範圍第 13 項之積層體電路板，其中貫通該積層體中之聚醯亞胺薄膜膜厚方向具有非聚醯亞胺部分。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之積層體電路板，其中(無機層長邊方向線膨脹係數-薄膜長邊方向線膨脹係數)之值，與(無機層寬度方向線膨脹係數-薄膜寬度方向線膨脹係數)之值皆為 $-10\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

16. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之積層體電路板，其中該聚醯亞胺薄膜之厚度係 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，與無機層接觸側之聚醯亞胺層之至少表面起 $3\ \mu\text{m}$ 之表層部分不含長徑 20nm 以上之粒子。

17. 一種如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之積層體之製法，係至少由無機層與聚醯亞胺薄膜構成之積層體之製法，其特徵係該聚醯亞胺薄膜為經由芳香族四羧酸類與芳香族二胺類的反應而得，膨脹係數在薄膜長邊方向與寬度方向皆為 $-4\text{ppm}/^\circ\text{C} \sim +4\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ，且至少一面之表面粗度以 P-V 值計為 15nm 以下，該無機層為選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之一種無機層，其至少一面經矽烷偶合處理，使該聚醯亞胺薄膜之表面粗度以 P-V 值計為 15nm 以下之一面，與該無機層之經矽烷偶合處理之面疊合，二者藉加壓而積層，上述矽烷偶合處理至加壓積層之步驟於潔淨室內進行。