



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108884251 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201780022099.7

(22) 申请日 2017.03.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108884251 A

(43) 申请公布日 2018.11.23

(30) 优先权数据  
2016-069810 2016.03.30 JP  
2016-069807 2016.03.30 JP  
2016-069806 2016.03.30 JP  
2016-069808 2016.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/013086 2017.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/170781 JA 2017.10.05

(73) 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 斋藤大和 中谷雅行 川路宽子  
藤本洋子 小野博文 河原一文

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.  
C08J 5/24 (2006.01)  
B32B 5/28 (2006.01)  
H04R 7/02 (2006.01)  
H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 特开2015-17184 A, 2015.01.29  
CN 101522812 A, 2009.09.02  
JP 特开2006-316253 A, 2006.11.24

审查员 杨新萌

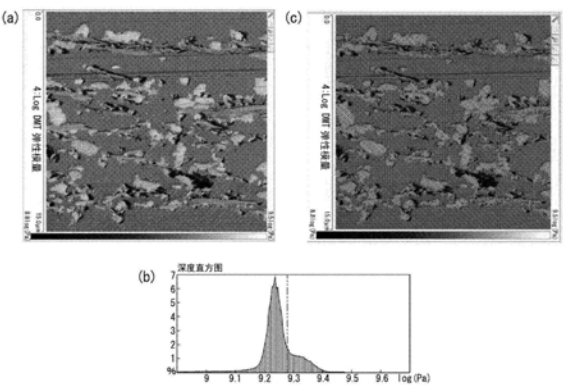
权利要求书3页 说明书92页 附图2页

(54) 发明名称

包含纤维素微细纤维层的树脂复合薄膜

(57) 摘要

包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜满足以下的：(1) 截面厚度方向的用AFM测定得到的弹性模量映射中，由图像分析算出的构成前述纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径为0.01  $\mu\text{m}$ 以上且2.0  $\mu\text{m}$ 以下，并且最大纤维直径为15  $\mu\text{m}$ 以下；以及(2) 通过弹性模量映射观测的前述树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为0.3  $\mu\text{m}$ 以上且100  $\mu\text{m}$ 以下。



1. 一种树脂复合薄膜, 其为包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜, 其满足以下的:

(1) 截面厚度方向的用AFM测定得到的弹性模量映射中, 由图像分析算出的构成所述纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下, 并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下; 以及,

(2) 通过弹性模量映射观测的所述树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在所述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下;

(3)  $200^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE200为 $100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下; 以及,

(4)  $150^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE150与 $200^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE200的数值差的绝对值为40以下。

2. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述外涂树脂层的平均厚度在所述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

3. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其还满足以下的:

(2) 通过所述弹性模量映射算出的所述树脂复合薄膜的所述外涂树脂层的平均厚度在所述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.8\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下; 以及,

(3) 该树脂复合薄膜的表面粗糙度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求3所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述表面粗糙度为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $1.2\mu\text{m}$ 以下。

5. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述CTE200为 $60\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述弹性模量映射的图像分析中, 构成所述纤维素微细纤维片的纤维在所述树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例为5%以上且60%以下。

7. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其包含无机填充材料。

8. 根据权利要求7所述的树脂复合薄膜, 其中, 截面厚度方向的SEM观察中, 所述无机填充材料在所述树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例为5%以上且50%以下。

9. 根据权利要求7所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述弹性模量映射的图像分析中, 所述无机填充材料在所述树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例为5%以上且50%以下。

10. 根据权利要求7所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述弹性模量映射的图像分析中, 所述无机填充材料的20%以下包含在纤维素微细纤维层中。

11. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其总透光率为80%以上。

12. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述纤维素微细纤维片包含不足70质量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

13. 根据权利要求12所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维为芳纶微细纤维和/或聚丙烯腈微细纤维。

14. 根据权利要求13所述的树脂复合薄膜, 其中, 进一步, 由所述弹性模量映射的图像分析算出的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下, 并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下。

15. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其中, 厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $1500\mu\text{m}$ 以下。

16. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其吸湿率为2%以下。

17. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其介电常数为4.5以下。

18. 根据权利要求1所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述树脂复合薄膜中所含的所述树脂为热固化性或光固化性。

19. 一种树脂层叠薄膜, 其在支承体上层叠有权利要求1~18中任一项所述的树脂复合薄膜。

20. 一种树脂复合薄膜层叠板, 其层叠有多个权利要求1~18中任一项所述的树脂复合薄膜。

21. 一种多层印刷电路板, 其包含权利要求20所述的树脂复合薄膜层叠板。

22. 一种半导体封装基板, 其包含权利要求21所述的多层印刷电路板。

23. 一种通信终端, 其包含权利要求22所述的半导体封装基板。

24. 一种树脂复合薄膜, 其为在基质树脂中包含纤维素微细纤维的树脂复合薄膜, 其满足以下的:

(1) 树脂复合薄膜的截面厚度方向的通过原子力显微镜 (AFM) 测定得到的弹性模量映射中, 由图像分析算出的该纤维素微细纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ , 并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下;

(2) 该树脂复合薄膜的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 $80^\circ\text{C}$ 以上、或者不存在;

(3) 该树脂复合薄膜的 $200^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E'_{200}$ ) 为 $0.5\text{GPa}$ 以上;

(4) 该树脂复合薄膜的 $150^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E'_{150}$ ) 相对于该 $200^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E'_{200}$ ) 的比 ( $E'_{150}/E'_{200}$ ) 为1以上且4.5以下;

(5)  $200^\circ\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数 $\text{CTE}_{200}$ 为 $100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下; 以及,

(6)  $150^\circ\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数 $\text{CTE}_{150}$ 与 $200^\circ\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数 $\text{CTE}_{200}$ 的数值差的绝对值为40以下。

25. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述 $200^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E'_{200}$ ) 为 $0.7\text{GPa}$ 以上。

26. 根据权利要求24或25所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述弹性模量映射中由所述图像分析算出时, 所述纤维素微细纤维相对于所述树脂复合薄膜的截面整体的面积比例为 $5\%\sim 60\%$ 。

27. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其中, 通过所述弹性模量映射算出的所述树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在所述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

28. 根据权利要求27所述的树脂复合薄膜, 其还包含无机填充材料。

29. 根据权利要求28所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述树脂复合薄膜的截面厚度方向的扫描型电子显微镜 (SEM) 观察中, 所述无机填充材料相对于所述树脂复合薄膜的截面整体的面积比例为 $5\%\sim 50\%$ 。

30. 根据权利要求28或29所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述弹性模量映射的图像分析中, 所述无机填充材料的 $20\%$ 以下包含在纤维素微细纤维层中。

31. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其中, 透射率为 $80\%$ 以上。

32. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其还包含不足 $70\text{重量}\%$ 的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

33. 根据权利要求32所述的树脂复合薄膜, 其中, 由所述有机聚合物形成的微细纤维为芳纶微细纤维和/或聚丙烯腈微细纤维。

34. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述基质树脂为热固化性或光固化性。

35. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其厚度为 $5\mu\text{m}$ ~ $1500\mu\text{m}$ 。

36. 根据权利要求35所述的树脂复合薄膜, 其中, 所述厚度为 $5\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 。

37. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其吸湿率为2%以下。

38. 根据权利要求24所述的树脂复合薄膜, 其介电常数为4.5以下。

39. 一种树脂层叠薄膜, 其在支承体上层叠有权利要求24~38中任一项所述的树脂复合薄膜。

40. 一种层叠板, 其层叠有多个权利要求24~38中任一项所述的树脂复合薄膜。

41. 一种多层印刷电路板, 其包含权利要求40所述的层叠板。

42. 一种半导体封装基板, 其在权利要求41所述的多层印刷电路板上搭载有半导体。

43. 一种通信终端, 其包含权利要求42所述的半导体封装基板。

44. 一种扬声器振动板, 其包含权利要求24~38中任一项所述的树脂复合薄膜。

## 包含纤维素微细纤维层的树脂复合薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜、以及使用其的树脂层叠薄膜、树脂复合薄膜层叠板、多层印刷电路板、半导体封装基板、及通信终端等。

### 背景技术

[0002] 近年来,作为质量轻且高强度的原材料,纤维强化塑料(FRP:Fiber Reinforced Plastics)在各种产业领域中备受关注。由玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等强化纤维与基质树脂形成的纤维强化复合材料与作为其竞争对象的金属等相比,虽然质量轻但强度、弹性模量等力学特性优异,因此被用于航空器部件、航天器部件、汽车部件、船舶部件、土木建筑材料、体育用品等多个领域。尤其是,在要求高性能的用途中,作为强化纤维,大多使用比强度、比模量优异的碳纤维。此外,作为基质树脂,大多使用不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂等热固化性树脂,其中,大多使用与碳纤维粘接的粘接性优异的环氧树脂。最近,为了廉价地制造体积较大的纤维强化塑料成形体,逐渐开始采用在基于真空抽吸的减压环境下进行纤维强化塑料的成形的真空浸渗成形法(VaRTM:Vacuum assist Resin Transfer Molding)(例如,参照下述专利文献1)。

[0003] 这些技术适合于提高树脂的耐热性、强度,例如对于实现与以往的电子仪器领域中的高功能化等的趋势相伴的、电子材料的小型薄型化而言,由于原本无法将纤维自身的纤维直径控制得较小,因此,这些技术的应用存在难度。进而,对于电子部件而言,为了应对由薄型化导致的基板自身的刚性降低而要求下述特性:低热膨胀性、低翘曲性优异;通过回流焊在覆金属层叠板、印刷电路板上连接部件时的尺寸变形、翘曲小。

[0004] 进而,这些电子部件向汽车上的搭载已经加快,要求能耐受在严寒酷暑、高湿度环境下的使用的、更高特性的布线基板。专利文献2中,记载了能够提供轻量且不易产生裂纹、抑制CAF(导电性阳极丝;Conductive Anodic Filaments)的产生及通孔形成工序中的胶渣产生、进而低填料填充率且低线膨胀的布线基板作为效果。于是,要求确保专利文献2中记载的超过以往的电子部件的水平、尤其是应用于车载用途的、将电极嵌入到树脂复合薄膜中时的、防湿性更优异的填埋性,另外,维持填埋时的平坦性,提高冷热冲击耐性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开昭60-83826号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2012-119470号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供电极的填埋性、电极的填埋时的平坦性、及冷热冲击耐性优异的树脂复合薄膜。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等发现通过控制包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜的通过AFM测定得到的、构成纤维素微细纤维片的纤维的纤维直径、外涂树脂层的厚度、及线热膨胀系数,能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明如以下所述:

[0014] [1]

[0015] 一种树脂复合薄膜,其为包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜,其满足以下的:

[0016] (1) 截面厚度方向的用AFM测定得到的弹性模量映射中,由图像分析算出的构成前述纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下,并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下;以及,

[0017] (2) 通过弹性模量映射观测的前述树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0018] [2]

[0019] 根据[1]所述的树脂复合薄膜,其中,前述外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0020] [3]

[0021] 根据[1]所述的前述树脂复合薄膜,其还满足以下的:

[0022] (2) 通过前述弹性模量映射算出的前述树脂复合薄膜的前述外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.8\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下;以及,

[0023] (3) 该树脂复合薄膜的表面粗糙度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

[0024] [4]

[0025] 根据[3]所述的树脂复合薄膜,其中,前述表面粗糙度为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $1.2\mu\text{m}$ 以下。

[0026] [5]

[0027] 根据[1]所述的树脂复合薄膜,其还满足以下的:

[0028] (2) 由前述弹性模量映射算出的前述树脂复合薄膜的前述外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下;

[0029] (3)  $200^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE200为 $100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下;以及,

[0030] (4)  $150^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE150与 $200^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE200的数值差的绝对值为40以下。

[0031] [6]

[0032] 根据[5]所述的树脂复合薄膜,其中,前述CTE200为 $60\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0033] [7]

[0034] 根据[1]~[6]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,前述弹性模量映射的图像分析中,构成前述纤维素微细纤维片的纤维在前述树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例为5%以上且60%以下。

[0035] [8]

[0036] 根据[1]~[7]中任一项所述的树脂复合薄膜,其包含无机填充材料。

[0037] [9]

[0038] 根据[8]所述的树脂复合薄膜,其中,截面厚度方向的SEM观察中,前述无机填充材

料在前述树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例为5%以上且50%以下。

[0039] [10]

[0040] 根据[8]或[9]所述的树脂复合薄膜,其中,前述弹性模量映射的图像分析中,前述无机填充材料在前述树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例为5%以上且50%以下。

[0041] [11]

[0042] 根据[8]~[10]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,前述弹性模量映射的图像分析中,前述无机填充材料的20%以下包含在纤维素微细纤维层中。

[0043] [12]

[0044] 根据[1]~[11]中任一项所述的树脂复合薄膜,其总透光率为80%以上。

[0045] [13]

[0046] 根据[1]~[12]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,前述纤维素微细纤维片包含不足70质量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

[0047] [14]

[0048] 根据[13]所述的树脂复合薄膜,其中,前述由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维为芳纶微细纤维和/或聚丙烯腈微细纤维。

[0049] [15]

[0050] 根据[14]所述的树脂复合薄膜,其中,进一步,由前述弹性模量映射的图像分析算出的平均纤维直径为0.01 $\mu\text{m}$ 以上且2.0 $\mu\text{m}$ 以下,并且最大纤维直径为15 $\mu\text{m}$ 以下。

[0051] [16]

[0052] 根据[1]~[15]中任一项所述的树脂复合薄膜,其厚度为5 $\mu\text{m}$ 以上且1500 $\mu\text{m}$ 以下。

[0053] [17]

[0054] 根据[1]~[16]中任一项所述的树脂复合薄膜,其吸湿率为2%以下。

[0055] [18]

[0056] 根据[1]~[17]中任一项所述的树脂复合薄膜,其介电常数为4.5以下。

[0057] [19]

[0058] 根据[1]~[18]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,前述树脂复合薄膜中所含的前述树脂为热固化性或光固化性。

[0059] [20]

[0060] 一种树脂层叠薄膜,其在支承体上层叠有[1]~[19]中任一项所述的树脂复合薄膜。

[0061] [21]

[0062] 一种树脂复合薄膜层叠板,其层叠有多个[1]~[19]中任一项所述的树脂复合薄膜。

[0063] [22]

[0064] 一种多层印刷电路板,其包含[21]所述的树脂复合薄膜层叠板。

[0065] [23]

[0066] 一种半导体封装基板,其包含[22]所述的多层印刷电路板。

[0067] [24]

[0068] 一种通信终端,其包含[23]所述的半导体封装基板。

[0069] [25]

[0070] 一种树脂复合薄膜层叠板,其层叠有多个包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜,所述树脂复合薄膜层叠板满足以下的:

[0071] (1) 该树脂复合薄膜层叠板的截面厚度方向的用AFM测定得到的弹性模量映射中,由图像分析算出的构成该纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下,并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下;

[0072] (2) 通过该弹性模量映射算出的该树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在该树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.8\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下;以及,

[0073] (3) 该树脂复合薄膜层叠板的表面粗糙度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下。

[0074] [26]

[0075] 根据[25]所述的树脂复合薄膜层叠板,其中,前述表面粗糙度为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $1.2\mu\text{m}$ 以下。

[0076] [27]

[0077] 一种多层印刷电路板,其包括[26]所述的树脂复合薄膜层叠板。

[0078] [28]

[0079] 一种半导体封装基板,其包括[27]所述的多层印刷电路板。

[0080] [29]

[0081] 一种通信终端,其包括[28]所述的半导体封装基板。

[0082] [30]

[0083] 一种树脂复合薄膜,其为在基质树脂中包含纤维素微细纤维的树脂复合薄膜,其满足以下的:

[0084] (1) 树脂复合薄膜的截面厚度方向的通过原子力显微镜 (AFM) 测定得到的弹性模量映射中,由图像分析算出的该纤维素微细纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ ,并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下;

[0085] (2) 该树脂复合薄膜的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 $80^\circ\text{C}$ 以上、或者不存在;

[0086] (3) 该树脂复合薄膜的 $200^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E' 200$ ) 为 $0.5\text{GPa}$ 以上;以及,

[0087] (4) 该树脂复合薄膜的 $150^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E' 150$ ) 相对于该 $200^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E' 200$ ) 之比 ( $E' 150/E' 200$ ) 为1以上且4.5以下。

[0088] [31]

[0089] 根据[30]所述的树脂复合薄膜,其中,前述 $200^\circ\text{C}$ 下的储能模量 ( $E' 200$ ) 为 $0.7\text{GPa}$ 以上。

[0090] [32]

[0091] 根据[30]或[31]所述的树脂复合薄膜,其中,前述弹性模量映射中由前述图像分析算出时,前述纤维素微细纤维相对于前述树脂复合薄膜的截面整体的面积比例为 $5\%\sim 60\%$ 。

[0092] [33]

[0093] 根据[30]~[32]中任一项所述的树脂复合薄膜,其还满足以下的:

[0094] (5)  $200^\circ\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数 $\text{CTE}_{200}$ 为 $100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下;以及,

[0095] (6)  $150^\circ\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数 $\text{CTE}_{150}$ 与 $200^\circ\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系



数CTE200的数值差的绝对值为40以下。

[0096] [34]

[0097] 根据[30]～[33]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,通过前述弹性模量映射算出的前述树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为0.3  $\mu\text{m}$ ～30  $\mu\text{m}$ 。

[0098] [35]

[0099] 根据[34]所述的树脂复合薄膜,其还包含无机填充材料。

[0100] [36]

[0101] 根据[35]所述的树脂复合薄膜,其中,前述树脂复合薄膜的截面厚度方向的扫描型电子显微镜(SEM)观察中,前述无机填充材料相对于前述树脂复合薄膜的截面整体的面积比例为5%～50%。

[0102] [37]

[0103] 根据[35]或[36]所述的树脂复合薄膜,其中,前述弹性模量映射的图像分析中,前述无机填充材料的20%以下包含在纤维素微细纤维层中。

[0104] [38]

[0105] 根据[30]～[37]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,透射率为80%以上。

[0106] [39]

[0107] 根据[30]～[38]中任一项所述的树脂复合薄膜,其还包含不足70重量%的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。

[0108] [40]

[0109] 根据[39]所述的树脂复合薄膜,其中,前述由有机聚合物形成的微细纤维为芳纶微细纤维和/或聚丙烯腈微细纤维。

[0110] [41]

[0111] 根据[30]～[40]中任一项所述的树脂复合薄膜,其中,前述基质树脂为热固化性或光固化性。

[0112] [42]

[0113] 根据[30]～[41]中任一项所述的树脂复合薄膜,其厚度为5  $\mu\text{m}$ ～1500  $\mu\text{m}$ 。

[0114] [43]

[0115] 根据[42]所述的树脂复合薄膜,其中,前述厚度为5  $\mu\text{m}$ ～200  $\mu\text{m}$ 。

[0116] [44]

[0117] 根据[30]～[43]中任一项所述的树脂复合薄膜,其吸湿率为2%以下。

[0118] [45]

[0119] 根据[30]～[44]中任一项所述的树脂复合薄膜,其介电常数为4.5以下。

[0120] [46]

[0121] 一种树脂层叠薄膜,其在支承体上层叠有[30]～[45]中任一项所述的树脂复合薄膜。

[0122] [47]

[0123] 一种层叠板,其层叠有多个[30]～[45]中任一项所述的树脂复合薄膜。

[0124] [48]

- [0125] 一种多层印刷电路板,其包括[47]所述的层叠板。
- [0126] [49]
- [0127] 一种半导体封装基板,其在[48]所述的多层印刷电路板上搭载有半导体。
- [0128] [50]
- [0129] 一种通信终端,其包括[49]所述的半导体封装基板。
- [0130] [51]
- [0131] 一种扬声器振动板,其包括[30]~[45]中任一项所述的树脂复合薄膜。
- [0132] 发明的效果
- [0133] 本发明的树脂复合薄膜能够提供能确保将电极嵌入到树脂复合薄膜中时的区域和填埋性,而且能维持填埋时的平坦性并提高冷热冲击耐性的树脂复合薄膜。

## 附图说明

- [0134] 图1:图1的(a)为实施方式I~IV的实施例1中得到的树脂复合薄膜的AFM弹性模量映射图像,图1的(b)为图1的(a)的AFM弹性模量映射图像的弹性模量直方图,并且图1的(c)为图1的(a)的AFM弹性模量映射图像的二值化图像。
- [0135] 图2为对于图1的(a)的AFM弹性模量映射图像进行了用于确定划分纤维素微细纤维层的处理后的图像。
- [0136] 图3为用于说明厚膜树脂复合薄膜的挠曲(h)及长度(L)的概念图。

## 具体实施方式

- [0137] 以下,对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明不限于以下的实施方式,可以在其主旨的范围内进行各种变形来实施。
- [0138] 《树脂复合薄膜》
- [0139] 本实施方式的树脂复合薄膜为包含纤维素微细纤维片和树脂的树脂复合薄膜,其满足以下的:
- [0140] (1) 截面厚度方向的用AFM测定得到的弹性模量映射中,由图像分析算出的构成前述纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下,并且最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下;以及,
- [0141] (2) 通过弹性模量映射观测的前述树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在前述树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。
- [0142] 本实施方式的树脂复合薄膜通过包含纤维素微细纤维片和树脂,从而低线热膨胀性优异,并且通过在树脂复合薄膜的至少单面具备 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的树脂层(本申请说明书中也称为“外涂树脂层”),从而能够确保将电极嵌入到树脂复合薄膜中时的区域和填埋性,能够提供能维持填埋时的平坦性、并且能提高冷热冲击耐性的树脂复合薄膜。
- [0143] 〈纤维素微细纤维片〉
- [0144] 本实施方式中使用的纤维素微细纤维片(以下也简称为“纤维片”)由纤维素微细纤维构成。根据期望,纤维片也可以包含由除纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。
- [0145] 作为纤维素,可列举出天然纤维素及再生纤维素。
- [0146] 作为天然纤维素,由阔叶树或针叶树得到的木浆、精制棉短绒或者源自各种植物

种(竹、麻系纤维、甘蔗渣、槿麻、棉短绒等)的精制浆等、针叶树浆或阔叶树浆等的所谓木浆和非木浆等均可使用。作为非木浆,也可以使用包括棉短绒浆的棉来源的浆、麻来源的浆、甘蔗渣来源的浆、槿麻来源的浆、竹来源的浆、秸秆来源的浆等。棉来源的浆、麻来源的浆、甘蔗渣来源的浆、槿麻来源的浆、竹来源的浆、秸秆来源的浆分别是指使皮棉、棉短绒、麻系的蕉麻(例如,多产自厄瓜多尔或菲律宾)、剑麻、甘蔗渣、槿麻、竹、秸秆等原料经过基于蒸解处理的去木质素等精制工序、漂白工序而得到的精制浆。此外,也可以使用海藻来源的纤维素或海鞘纤维素的精制物。进而,可列举出纤维素产生菌(细菌)制作的细菌纤维素(BC)那样的永不干燥且微细纤维的聚集体。

[0147] 另外,再生纤维素是指对天然纤维素进行溶解或晶体溶胀(丝光化)处理使其再生而得到的物质,是指具有下述分子排列的 $\beta$ -1,4键葡聚糖(葡萄糖聚合物),所述分子排列通过颗粒束衍射而获得以相当于晶面间距0.73nm、0.44nm和0.40nm的衍射角作为顶点的晶体衍射图案(纤维素II型晶体)。另外,再生纤维素也意味着,在X射线衍射图案中,将 $2\theta$ 的范围设为 $0^\circ \sim 30^\circ$ 的X射线衍射图案在 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 处具有1个峰且在 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 处具有2个峰,是指例如人造丝、铜氨纤维、天丝等再生纤维素纤维。这些之中,从微细化容易度的观点出发,优选使用以沿着纤维轴向进行分子取向的分子取向性高的铜氨纤维或天丝作为原料进行微细化而得到的纤维。进而,也可以使用再生纤维素纤维的切断丝、纤维素衍生物纤维的切断丝。

[0148] 纤维素微细纤维的数均纤维直径优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $1.5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下。纤维素微细纤维的数均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上时,纤维片具有适度大小的孔径,因此容易使树脂浸渗,树脂复合薄膜的热稳定性增加,故而优选。

[0149] 另外,纤维素微细纤维的数均纤维直径为 $2.0\mu\text{m}$ 以下时,纤维素微细纤维片的每单位重量中的纤维素微细纤维的条数变得非常多,微细纤维间的交织点数量增加,变得容易形成微细纤维间的氢键网络。通过该效果,在与树脂复合化时,树脂中也保持微细纤维的交织和微细纤维间的氢键网络,有助于热稳定化,故而优选。进而,数均纤维直径为 $2.0\mu\text{m}$ 以下时,纤维片表面的凹凸受到抑制,孔径分布变小。即,能抑制大孔径的孔零散存在,能够提供薄且均匀性优异的片。

[0150] 此外,纤维素微细纤维的最大纤维直径优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下时,能够减薄纤维片的厚度,在制造薄膜性的树脂复合薄膜时变得容易确保孔径等的均匀性,故而优选。

[0151] 通过将纤维素微细纤维的数均纤维直径设为上述范围,能够提供具有均匀的厚度分布的纤维片。

[0152] 进而,通过将纤维素微细纤维片的数均纤维直径控制在 $0.10\mu\text{m}$ 以下,也能够将制成树脂复合薄膜时的总透光率设计为80%以上。该控制的方法没有特别限制,可列举出使用后述TEMPO氧化催化剂的方法、或通过上述原纤化处理或微细化处理进行调整的方法。将总透光率设计为80%以上时,作为透明薄膜是有用的,更优选将总透光率设计为90%以上。总透光率的测定法基于ASTM D1003,可以通过使用雾度计NDH7000SP CU2II(产品名)(日本电色工业株式会社制)的透光性试验进行测定。

[0153] 此处,对于数均纤维直径进行说明。首先,从由纤维素微细纤维形成的结构体的表

面随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率用扫描型电子显微镜 (SEM) 进行观察。对于得到的SEM图像,相对于画面在水平方向和垂直方向画线,由放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对每一个图像,使用纵横2系列的测定结果算出数均纤维直径。进而,对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维直径,将总计10图像量的结果取平均,得到作为对象的试样的平均纤维直径。对于在无纺布等上层叠而成的层叠结构体,从纤维素微细纤维片侧进行SEM观察。

[0154] 纤维素微细纤维的数均纤维直径及最大纤维直径根据下述实施例中记载的方法进行测定。

[0155] 最大纤维粗度为15 $\mu\text{m}$ 以下是指,在前述的数均纤维直径的测定时对于纤维片表面的任意的10个位置、以相当于1000~100000倍的倍率进行电子显微镜 (SEM) 观察,对于所得到的图像中所含的任一交织纤维,纤维直径均为15 $\mu\text{m}$ 以下。但是,在图像中能够明确确认数条纤维形成束而成为15 $\mu\text{m}$ 以上的纤维直径的纤维(束)不被视为具有15 $\mu\text{m}$ 以上的纤维直径的纤维。

[0156] 但是,在图像中能够明确确认数条纤维形成束而成为15 $\mu\text{m}$ 以上的纤维直径的情况下,不被视为具有15 $\mu\text{m}$ 以上的纤维直径的纤维。

[0157] 另外,也可以将最大纤维直径大于2 $\mu\text{m}$ 且为15 $\mu\text{m}$ 以下的纤维素纤维与纤维素微细纤维混抄,或者也可以在微细化后残留有最大纤维直径大于2 $\mu\text{m}$ 且为15 $\mu\text{m}$ 以下的纤维素纤维。最大纤维直径大于2 $\mu\text{m}$ 且为15 $\mu\text{m}$ 以下的纤维素纤维的含有率优选超过0%且为30%以下,更优选为20%以下。含有率超过0%且为30%以下时,纤维素微细纤维的表面积及交织点变得相对较多,形成纤维素微细纤维间的氢键网络,因此对线热膨胀系数是有效的。

[0158] 对减小最大纤维直径的方法没有特别限制,可以采取增加后述原纤化处理或微细化处理的处理时间和/或次数的手段。

[0159] 最大纤维直径的含有率采用通过以下的(1)~(5)算出的面积比率。

[0160] (1) 将CNF单位面积重量10g/m<sup>2</sup>、20cm纤维片以3t/30cm、速度2m/分钟进行轧光处理(型号:H2TEM300、YURI ROLL Co.,Ltd制)。

[0161] (2) 光学显微镜观察:对于纤维片中的任意的9点,进行100倍的光学显微镜观察。

[0162] (3) 粗的纤维量评价:对于9点的100倍光学显微镜观察结果,分别向9点的图像上画出实际尺寸为2mm见方的框线。

[0163] (4) 使用图像分析软件(imageJ)算出在框线内确认到的纤维直径3 $\mu\text{m}$ 以上且15 $\mu\text{m}$ 以下的纤维素纤维的面积。

[0164] (5) 计算该面积/4mm<sup>2</sup>。

[0165] 纤维片中的纤维素微细纤维的含量没有特别限定,优选为30重量%以上。更优选为40重量%、进一步优选为50重量%以上。通过包含30重量%以上纤维素微细纤维,纤维素微细纤维的交织点数量与通常的纤维片的交织点数量相比更多,从而能够提高与树脂复合化时的热稳定性(线热膨胀系数)。

[0166] 纤维片可以如上所述将纤维素微细纤维加工成片状而得到,从加工性、功能性的观点出发,加工成片状后的厚度优选为2 $\mu\text{m}$ 以上且1000 $\mu\text{m}$ 以下。此处,厚度的测定使用面接触型的膜厚计、例如Mitutoyo制的膜厚计(Model ID-C112XB)等,从纤维片切取10.0cm×

10.0cm的正方形片,对于各种位置将5点的测定值的平均值作为厚度 $T(\mu\text{m})$ 。另外,可以根据厚度的测定中切取的10.0cm $\times$ 10.0cm的正方形片的厚度 $T(\mu\text{m})$ 及其重量 $W(\text{g})$ 、使用以下的式子算出膜的单位面积重量 $W_0(\text{g}/\text{m}^2)$ 。

$$[0167] \quad W_0 = 100 \times W$$

[0168] 纤维片的厚度更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。膜厚为上述范围时,在制作树脂复合薄膜时能够使厚度最小化,在轻量化、紧凑化的方面有效。

[0169] 纤维片的单位面积重量为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $150\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $4\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $100\text{g}/\text{m}^2$ 以下。单位面积重量为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,从向各种设备装配的装配工序中的处理的观点出发是优选的。单位面积重量为 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,从膜厚控制的观点出发是优选的。

[0170] 另外,纤维素微细纤维的单位面积重量优选为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $4\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下。单位面积重量为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,从向各种设备装配的装配工序中的处理的观点出发是优选的。单位面积重量为 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,从膜厚控制的观点出发是优选的。

[0171] 纤维片的孔隙率优选为35%以上且95%以下,更优选为40%以上且90%以下。作为上限,进一步优选为80%、最优选为50%以下。孔隙率为35%以上时,树脂变得容易浸渗,故而优选。孔隙率为95%以下时,从片的处理性的观点、提高纤维片与树脂的复合薄膜的耐热性的观点出发是优选的。

[0172] 纤维片的透气阻力优选为1秒/100ml以上且400000秒/100ml以下,更优选为100000秒/100ml以下,进一步优选为20000秒/100ml以下。此处,透气阻力是指基于JIS P 8117中记载的Gurley试验机法测定的数值。透气阻力更优选为2秒/100ml以上、进一步优选为5秒/100ml以上的范围内。对于透气阻力为1秒/100ml以上的纤维片,能够制造由微细纤维构成、缺陷更少的均匀的纤维片,并且从以树脂复合薄膜的形态使用纤维片时的强度的观点出发是优选的。另外,透气阻力为400000秒/100ml以下时,孔隙率得以维持,因此以树脂复合薄膜的形态使用纤维片时的树脂浸渗性良好、且热稳定性优异,故而优选。

[0173] (由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维)

[0174] 纤维片除了纤维素微细纤维之外还可以进一步包含由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维。通过使纤维片包含除了纤维素之外的有机聚合物,从而在使用纤维素微细纤维浆料通过抄纸法或涂覆法来形成片时,能够在干燥时抑制纤维片的收缩,保持纤维片中的空隙、孔径。因此,将纤维片与树脂复合时树脂变得容易浸渗,变得容易复合化。纤维片中的由除了纤维素之外的有机聚合物形成的微细纤维的含量优选不足70重量%、更优选不足60重量%、进一步优选不足50重量%。作为有机聚合物,只要是能制造微细纤维的有机聚合物即可,例如可列举出芳香族系或脂肪族系的聚酯、尼龙、聚丙烯腈、醋酸纤维素、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酮、芳香族系聚酰胺、聚酰亚胺、蚕丝、羊毛等除了纤维素之外的天然有机聚合物。由有机聚合物形成的微细纤维可列举出:将有机纤维叩解,通过利用高压均质器等的微细化处理进行高度原纤化或微细化而得到的微细纤维;以各种聚合物作为原料,通过电纺丝法得到的微细纤维;以各种聚合物作为原料,通过熔喷法得到的微细纤维等,但不限于这些。这些之中,特别是将聚丙烯腈微细纤维、全芳香族聚酰胺即芳纶纤维

用高压均质器进行微细化而得到的芳纶微细纤维具有高耐热性、高化学稳定性,故而优选。这些有机聚合物的最大纤维直径优选为15 $\mu$ m以下。最大纤维直径为15 $\mu$ m以下时,能够减薄纤维片的厚度,在制造薄膜性的树脂复合薄膜时容易确保孔径等的均匀性,故而优选。

[0175] 芳纶微细纤维也可以以芳纶短纤维作为原料。本实施方式中,作为芳纶,也可以使用酰胺键的60%以上直接键合于芳香环的线状高分子化合物。作为这种芳纶,例如可列举出聚间苯二甲酰间苯二胺及其共聚物、聚对苯二甲酰对苯二胺及其共聚物、共聚对亚苯基/3,4'-二苯基醚对苯二甲酰胺等。

[0176] 作为芳纶短纤维,可列举出将以芳纶作为原料的纤维切断为规定长度而得到的物质,作为这种纤维,例如可列举出能以TEIJIN TECHNO PRODUCTS LIMITED的“Teijinconex (注册商标)”、“Technora (注册商标)”、DuPont公司的“Nomex (注册商标)”、“Kevlar (注册商标)”、Teijin Aramid公司的“Twaron (注册商标)”等商品名购入的纤维,但不限于这些。芳纶短纤维的长度通常可以从1mm以上且不足50mm、优选2~10mm的范围内选择。

[0177] 本实施方式的纤维素微细纤维片也可以为层叠在由有机高分子形成的片(以下简称为有机高分子片。)上而成的层叠结构体(也称为层叠片)。纤维素微细纤维片层叠于有机高分子片时,拉伸强度等得到强化,变得结实,因此作为片的处理性得到改善。

[0178] 层叠结构体中,有机高分子片的结构没有特别规定。从通过抄纸法过滤纤维素微细纤维来制造的观点、及使树脂浸渗的观点出发,有机高分子片更优选为多孔片。作为多孔片,例如可列举出由有机高分子纤维形成的织物、编织物、网状物、长纤维无纺布、短纤维无纺布、或者通过树脂的相分离、拉伸等制造的高分子微多孔膜或薄膜等。

[0179] 有机高分子片为了提高抄纸性以及改善与纤维素微细纤维片的粘接性而优选为亲水性,也可以为了亲水化而进行过电晕放电处理、等离子体处理等片表面的表面改性。

[0180] 作为构成有机高分子片的有机高分子的组成,没有特别规定,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇、聚缩醛、聚偏二氟乙烯等氟树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS树脂、聚苯醚(PPE)树脂、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸类、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚砒、聚醚砒、聚醚腈、聚醚酮、聚酮、液晶聚合物、有机硅树脂、离聚物、纤维素(木浆、棉等天然纤维素纤维、粘胶人造丝、铜氨人造丝及天丝等再生纤维素)、纤维素衍生物、醋酸纤维素、硝基纤维素、苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯系热塑性弹性体、烯烃系热塑性弹性体、氯乙烯系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、有机硅树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺有机硅树脂、热固化型聚苯醚树脂、改性PPE树脂、天然橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙烯-丙烯橡胶、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、丁基橡胶及卤化丁基橡胶、氟橡胶、氨基甲酸酯橡胶、及有机硅橡胶等,它们可以单独使用或使用两种以上的组合。

[0181] 作为天然纤维素微细纤维,也可以使用施加了表面化学处理的纤维素系的微细纤维、以及利用TEMPO氧化催化剂使6位的羟基氧化而成为羧基(包括酸型、盐型)的纤维素系的微细纤维。前者的情况下,通过根据目的来实施各种表面化学处理,可适合地制备例如纤维素微细纤维的表面存在的一部分或大部分的羟基进行了包括醋酸酯、硝酸酯、硫酸酯在

内的酯化而得到的纤维;进行了包括以甲醚为代表的烷基醚、以羧基甲醚为代表的羧基醚、氰基乙醚在内的醚化而得到的纤维,并加以使用。特别是使用用疏水性取代基进行了化学修饰的纤维素作为片原料时,有时变得容易控制为高孔隙率,故而优选。另外,用疏水性取代基进行了化学修饰的纤维素从在树脂浸渗时能得到透明性高的树脂片的观点出发也优选。

[0182] 另外,利用TEMPO氧化催化剂使6位的羟基氧化而成的纤维素微细纤维的制备时,不一定需要使用高压均质器那样的需要高能量的微细化装置,能够得到纤维素微细的分散体。例如,如文献(A. Isogai et al., Biomacromolecules, 7, 1687-1691 (2006))记载的那样,通过使2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基之类的被称为TEMPO的催化剂与卤代烷基共存在天然纤维素的水分散体中,向其中添加次氯酸之类的氧化剂,使反应进行一定时间,从而在水洗等精制处理后,通过实施通常的混合处理而能够极其容易地获得纤维素微细纤维的分散体。

[0183] 需要说明的是,本实施方式中,将上述原料不同的再生纤维素或天然纤维素系的微细纤维、原纤化度不同的天然纤维素的微细纤维、表面经化学处理的天然纤维素的微细纤维、有机聚合物的微细纤维等以特定量混合2种以上来形成纤维素微细纤维层有时也有效。

[0184] (纤维片交联剂)

[0185] 本实施方式中,对于纤维素微细纤维,为了强度增强、耐水性、及耐溶剂性,也可以利用纤维片交联剂使纤维素微细纤维间进行化学交联。纤维片交联剂为纤维素微细纤维重量的30重量%以下,更优选为20重量%以下。纤维片交联剂只要使纤维素微细纤维间化学交联就没有限定,优选使用具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯与含活性氢化合物发生加成反应而生成的树脂。作为具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯,可列举出芳香族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯等。作为含活性氢化合物,可列举出聚酯多元醇、聚醚多元醇等1~6元的含羟基化合物、含氨基化合物、含巯基化合物、含羧基化合物等。另外,也包括空气中或反应场所存在的水、二氧化碳等。

[0186] 通过包含30重量%以下的纤维片交联剂,纤维片的强度增加,成为树脂浸渗性、装配设备时的处理性极良好的树脂复合薄膜。另外,还能够在层叠结构体中,用纤维片交联剂使纤维素微细纤维与构成有机高分子片的纤维间进行化学交联。通过纤维素微细纤维层与有机高分子片进行交联,能够防止树脂浸渗时的剥离,故而优选。

[0187] (纤维片的制造方法)

[0188] 以下,对本实施方式的纤维片的制造方法的例子进行说明,但不特别限定于该方法。

[0189] 本实施方式的纤维片的制造方法通过抄纸法或涂布法的任一者来制造。抄纸法的情况下,包括(1)通过纤维素纤维的微细化而进行的纤维素微细纤维制造工序、(2)该纤维素微细纤维的抄纸浆料的制备工序、(3)通过多孔基材上过滤该抄纸浆料而形成湿纸的抄纸工序、(4)将该湿纸干燥而得到干燥片的干燥工序。

[0190] 另外,对于该干燥片,也可以实施如下工序中的任意一者或两者:(A)为了片的均质化、减小厚度,对该干燥片进行热压的平滑化工序;(B)通过热处理来促进基于纤维片交联剂的化学键形成等的热处理工序。另外,涂布法的情况下,将通过上述(1)和(2)同样的工

序制备的涂布用浆料涂布在有机高分子片上,并使其干燥,从而成膜。进而,也可以经过(A)平滑化工序和(B)热处理工序。涂布法的情况下的涂布方法可以选择喷涂、凹版涂覆、浸涂等各种涂布方法。

[0191] 纤维片优选使用前述记载的纤维素纤维,经过前处理工序、叩解处理工序及微细化工序。天然纤维素纤维的前处理工序中,通过在温度为100~150℃的水中浸渗下的高压釜处理、酶处理等、或者它们的组合而将原料浆预先制成在后续工序中容易微细化的状态是有效的。在该前处理工序时,添加浓度为1重量%以下的无机酸(盐酸、硫酸、磷酸、硼酸等)和/或有机酸(醋酸、柠檬酸等)来进行高压釜处理有时也是有效的。这些前处理不仅会降低微细化处理的负荷,还会将构成纤维素纤维的微原纤维的表面、间隙中存在的木质素、半纤维素等杂质成分排出至水相中,其结果,还具有提高经微细化的纤维的 $\alpha$ -纤维素纯度的效果,因此对于提高纤维素微细纤维无纺布的耐热性而言有时也是非常有效的。另外,再生纤维素纤维的情况下,为了去除油剂,可以在前处理工序中实施使用表面活性剂的水洗。

[0192] 叩解处理工序中,使原料浆以固体成分浓度达到0.5重量%以上且4重量%以下、优选达到0.8重量%以上且3重量%以下,更优选达到1.0重量%以上且2.5重量%以下的方式分散于水中,利用打浆机、盘磨机(双盘磨浆机)之类的叩解装置彻底地促进原纤化。使用盘磨机的情况下,若将盘之间的间隙尽量设定得狭窄(例如为0.1mm以下)并进行处理,则会进行极高度的叩解(原纤化)。因此能够缓和后述利用高压均质器等进行微细化处理的条件,有时是有效的。

[0193] 叩解处理的程度如以下那样确定。本申请发明人等的研究中确认到如下的倾向:随着进行叩解处理,CSF值(表示纤维素的叩解的程度。通过JIS P8121中定义的浆的加拿大标准自由度试验方法进行评价)经时逐渐减少,一旦达到接近零后,若进一步继续叩解处理则再次逐渐增大。纤维素微细纤维的制造中,该叩解处理中的CSF值优选至少为零,更优选为CSF30ml以上。这种叩解度的浆料有如下的制造效率上的优点:均匀性增大,能够减少其后利用高压均质器等的微细化处理中的堵塞。

[0194] 纤维片优选在上述叩解工序之后利用高压均质器、超高压均质器、研磨机等实施微细化处理。此时,浆料中的固体成分浓度以上述叩解处理为准,为0.5重量%以上且4重量%以下,优选为0.8重量%以上且3重量%以下,更优选为1.0重量%以上且2.5重量%以下。在该范围的固体成分浓度的情况下,不会发生堵塞,而且能够实现高效的微细化处理。

[0195] 作为使用的高压均质器,例如可列举出Niro Soavi公司(意大利)的NS型高压均质器、SMT公司的Lannier Type (R型)压力式均质器、三和机械株式会社的高压式均质器等,若是利用与这些装置大致相同的机理来实施微细化的装置,则也可以是这些装置之外的装置。作为超高压均质器,是指MIZUHO工业株式会社的微射流均质机、吉田机械兴业株式会社的Nanomizer、SUGINO MACHINE的ALTI-MIZER等高压碰撞型的微细化处理机,若是利用与这些装置大致相同的机理来实施微细化的装置,则也可以是这些装置之外的装置。作为研磨机型微细化装置,可列举出栗田机械制作所的Pure Fine Mill、增幸产业株式会社的Super Masscolloder所代表的石臼式磨碎型,若是利用与这些装置大致相同的机理来实施微细化的装置,则也可以是这些装置之外的装置。

[0196] 纤维素微细纤维的纤维直径可通过基于高压均质器等的微细化处理的条件(装置的选择、操作压力和处理次数)或者该微细化处理前的前处理条件(例如高压釜处理、酶处



理、叩解处理等)来控制。

[0197] 使用芳纶纤维的情况下,芳纶纤维的微细化也优选经过与纤维素微细纤维同样的前处理工序、叩解处理工序及微细化工序。前处理工序中,为了去除油剂而实施使用表面活性剂的水洗。叩解处理工序中,在水洗后将纤维以固体成分浓度达到0.5重量%以上且4重量%以下、优选达到0.8重量%以上且3重量%以下、更优选达到1.0重量%以上且2.5重量%以下的方式分散在水中,利用打浆机、盘磨机(双盘磨浆机)那样的叩解装置彻底地促进原纤化。使用盘磨机的情况下,若将盘之间的间隙尽量设定得狭窄(例如为0.1mm以下)并进行处理,则会进行极高度的叩解(原纤化)。因此能够缓和利用高压均质器等进行微细化处理的条件,有时是有效的。叩解处理的程度可以利用前述纤维素微细纤维制造中使用的CSF值。

[0198] 芳纶微细纤维的制造中优选在上述叩解工序之后实施利用高压均质器、超高压均质器、研磨机等的微细化处理。此时的水分散体中的固体成分浓度以上述叩解处理为准,为0.5重量%以上且4重量%以下,优选为0.8重量%以上且3重量%以下,更优选为1.0重量%以上且2.5重量%以下。该范围的固体成分浓度的情况下,不会发生堵塞,而且能够实现高效的微细化处理。使用的高压均质器至少也可以使用纤维素微细纤维制造中记载的装置,但不限于这些。

[0199] 芳纶微细纤维的纤维直径可以通过基于高压均质器等的微细化处理的条件(装置的选择、操作压力及处理次数)或该微细化处理前的前处理的条件(例如,叩解处理等)来控制。

[0200] 本实施方式中,也可以使用将上述原料不同的纤维素微细纤维、原纤化度不同的纤维素微细纤维、表面经化学处理的纤维素微细纤维、或者芳纶微细纤维等有机聚合物微细纤维等以任意的比例混合2种以上而成的浆料,进行后述抄纸和干燥处理,从而制造由2种以上的纤维素微细纤维、或纤维素微细纤维和芳纶微细纤维构成的纤维片。

[0201] 由2种以上的微细纤维构成的纤维片优选的是,各微细纤维不发生聚集,而是在纤维片中均匀分散。浆料中各微细纤维不均匀分布那样的分散状态下所得的纤维片的膜质均匀性不会良好。因此,有必要在浆料中实现适度均匀分散。作为包含2个成分以上的微细纤维的浆料的分散方法,可列举出装配有分散器型叶片的高速分散机(例如Primix公司的T.K.均质混合器)、盘磨机(包括双盘磨浆机)、高压均质器、超高压均质器、研磨机等。

[0202] 需要说明的是,纤维素微细纤维的制造工序中,通过将芳纶微细纤维的原料混合,能够使纤维素和芳纶同时微细化,并且能够同时实现高分散性,因此有时也是有效的。

[0203] 也可以在上述纤维素微细纤维的浆料中添加各种添加剂(油性化合物、水分散性封端异氰酸酯、功能化剂等),来制备抄纸浆料。抄纸浆料的纤维素微细纤维浓度优选为0.01重量%以上且0.5重量%以下。更优选为0.08重量%以上且0.35重量%以下时,能够适宜地实施稳定的抄纸。该浆料中的纤维素微细纤维浓度低于0.01重量%时,滤水时间变得非常长,生产率明显变低,同时,膜质均匀性也明显变差,故不优选。另外,纤维素微细纤维浓度高于0.5重量%时,分散液的粘度过度上升,因此变得难以均匀地制膜,不优选。

[0204] 为了制造多孔的纤维片,也可以在上述抄纸浆料中包含本发明人等在前述专利文献1(日本特开2012-46843号公报)中记载的乳化的油性化合物。

[0205] 具体而言,优选的是,大气压下的沸点范围为50℃以上且200℃以下的油性化合物

以乳液的形态以0.15重量%以上且10重量%以下的浓度分散在抄纸浆料中。油性化合物在抄纸浆料中的浓度优选为0.15重量%以上且10重量%以下、更优选为0.3重量%以上且5重量%以下,进一步优选为0.5重量%以上且3重量%以下。即使油性化合物的浓度超过10重量%也能够得到纤维素微细纤维多孔片,但制造工艺中使用的油性化合物的量变多,与此相伴,产生安全上的对策的必要性或成本上的限制,故不优选。另外,油性化合物的浓度小于0.15重量%时,只会得到透气阻力比规定的透气阻力范围高的片,故而也不优选。

[0206] 理想的是,在干燥时去除上述油性化合物。因此,本实施方式中,在抄纸浆料中以乳液形态包含的油性化合物优选处于一定的沸点范围。具体而言,大气压下的沸点优选为50℃以上且200℃以下。进一步优选为60℃以上且190℃以下时,工业生产工艺中容易操作抄纸浆料,另外,能够较高效地加热去除。油性化合物在大气压下的沸点不足50℃时,为了稳定地处理抄纸浆料,必须在低温控制下处理,在效率上不优选。进而,油性化合物在大气压下的沸点超过200℃时,为了在干燥工序中加热去除油性化合物而需要非常大的能量,故而也不优选。

[0207] 进而,上述油性化合物在25℃下在水中的溶解度为5重量%以下、优选为2重量%以下、进一步优选为1重量%以下时,从高效地有助于油性化合物形成必要结构的观点出发是理想的。

[0208] 作为油性化合物,例如可列举出碳数6~碳数14的范围的烃、链状饱和烃类、环状烃类、链状或环状的不饱和烃类、芳香族烃类、碳数5~碳数9的范围内的一元伯醇。特别是使用选自1-戊醇、1-己醇、1-庚醇中的至少一种化合物时,能够特别适宜地制造纤维素微细纤维多孔片。对此可以认为,由于乳液的油滴尺寸变得极其微小(通常的乳化条件下为1μm以下),因此适合于制造高孔隙率且具有微细的多孔结构的无纺布。

[0209] 这些油性化合物可以以单独化合物的形式配混,也可以配混多种化合物的混合物。进而,为了将乳液特性控制为适当的状态,也可以在抄纸浆料中溶解水溶性化合物。

[0210] 作为水溶性化合物,具体而言,可以含有选自由糖、水溶性多糖、水溶性多糖衍生物、多元醇、醇衍生物和水溶性高分子组成的组中的1种以上水溶性化合物。此处,水溶性多糖是指水溶性的多糖,作为天然产物也存在多种化合物。例如,有淀粉、可溶化淀粉、直链淀粉等。另外,水溶性多糖衍生物包括作为上述水溶性多糖的衍生物、例如烷基化物、羟基烷基化物、乙酰化物且具有水溶性的物质。或者,即使衍生之前的多糖像纤维素、淀粉等那样不溶于水,通过衍生、例如羟基烷基化、烷基化、羧基烷基化等而变为水溶性的物质也包括在该水溶性多糖衍生物之内。也包括用2种以上官能团衍生而成的水溶性多糖衍生物。其中,能使用的水溶性化合物不限于上述记载的化合物。

[0211] 上述水溶性化合物的混合量相对于油性化合物优选为25重量%以下。设为更高的添加量时,油性化合物的乳液的形成能力降低,故不优选。另外,抄纸浆料中,水溶性化合物优选溶解在水相中。水溶性化合物的浓度为0.003重量%以上且0.3重量%以下、更优选为0.005重量%以上且0.08重量%以下、进一步优选为0.006重量%以上且0.07重量%以下的量,为该范围时,往往容易得到多孔纤维片,同时抄纸浆料的状态稳定化,故而优选。

[0212] 为了使乳液稳定化的目的,在抄纸浆料中,除了上述水溶性化合物之外,可以以与上述特定的水溶性高分子的总量为上述浓度范围内的方式含有表面活性剂。

[0213] 作为表面活性剂,可列举出烷基硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸

盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐等阴离子表面活性剂、烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、苯扎氯铵等阳离子表面活性剂、烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱、烷基酰胺二甲基氨基乙酸甜菜碱等两性表面活性剂、烷基聚氧乙烯醚、脂肪酸甘油酯等非离子性表面活性剂,但不限于它们。

[0214] 此外,在抄纸浆料中,也可以根据目的添加有各种添加物。例如,可以在不对片结构体的制造产生不良影响的范围内(种类的选择、组成的选择)添加水分散性嵌段多异氰酸酯、水溶性聚合物、热塑性树脂、热固化性树脂、光固化性树脂、二氧化硅颗粒、氧化铝颗粒、氧化钛颗粒、碳酸钙颗粒之类的无机系颗粒状化合物、树脂微粒、各种盐类、不妨碍抄纸浆料的稳定性的程度的有机溶剂、消泡剂等。

[0215] 水分散性嵌段多异氰酸酯是指,能够通过加热而成为上述纤维片交联剂的化合物。具体而言,特征在于(1)以多异氰酸酯及多异氰酸酯衍生物等多异氰酸酯化合物作为基本骨架;(2)利用封端剂将异氰酸酯基封端;(3)在常温下不与具有活性氢的官能团发生反应;(4)通过封端基团解离温度以上的热处理,封端基团脱离而使活性的异氰酸酯基再生,与具有活性氢的官能团发生而形成键合;(5)以乳液的形态分散在水中。

[0216] 认为上述水分散性嵌段多异氰酸酯在纤维片制造中显示出以下那样的行为。

[0217] (1)在抄纸浆料中吸附于纤维素微细纤维

[0218] (2)形成包含该水分散性嵌段多异氰酸酯的湿纸

[0219] (3)伴随湿纸的干燥,该水分散性嵌段多异氰酸酯干燥,并且在纤维素微细纤维上形成嵌段多异氰酸酯的涂膜

[0220] (4)进行基于热固化的封端基团解离和交联反应

[0221] 上述水分散性嵌段多异氰酸酯可以为使亲水性化合物直接键合于嵌段多异氰酸酯并使其乳化而得到的化合物(自乳化型)、用表面活性剂等使其强制乳化而得到的化合物(强制乳化型)中的任一者。

[0222] 水分散体的平均粒径为1-1000nm即可,优选为10-500nm、更优选为10-200nm。1000nm以上的情况下,相对于纤维素微细纤维的纤维直径过大,因此难以均匀吸附。因此,未利用纤维片交联剂进行交联的纤维素微细纤维增加,因此从片强度增强的观点出发不优选。

[0223] 在这些乳液表面露出阴离子性、非离子性、阳离子性中的任一者的亲水基团,但更优选为阳离子性。其理由是因为,在制造抄纸浆料的阶段,为了在稀薄的纤维素微细纤维浆料(0.01~0.5重量%)中使水分散性嵌段多异氰酸酯(0.0001~0.5重量%)有效地吸附于纤维素微细纤维,利用静电相互作用是有效的。已知通常的纤维素纤维表面为阴离子性(蒸馏水中Zeta电位-30~-20mV)(参照J.Brandrup(editor) and E.H.Immergut(editor)“Polymer Handbook 3rd edition”V-153~V-155)。因此,通过水分散体表面为阳离子性,能使其容易地吸附于纤维素微细纤维状。但是,即使为非离子性,也可以利用乳液的亲水基团的聚合物链长、刚性等而充分地吸附于纤维素微细纤维。进而,即使是阴离子性那样因静电排斥更加难以吸附的情况下,通常也可以通过使用众所周知的阳离子性吸辅助剂、阳离子性聚合物,从而吸附于纤维素微细纤维上。

[0224] 上述水分散性嵌段多异氰酸酯只要是含有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯和多异氰酸酯衍生物就没有特别限制。作为多异氰酸酯,可列举出芳香族多异氰酸酯、脂环族多

异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯等。

[0225] 作为多异氰酸酯衍生物,例如,除了上述多异氰酸酯的多聚体(例如,2聚体、3聚体、5聚体、7聚体等)之外,还可列举出与1种或2种以上含活性氢化合物反应而得到的化合物。该化合物可列举出脲基甲酸酯改性体(例如,通过多异氰酸酯与醇类的反应而生成的脲基甲酸酯改性体等)、多元醇改性体(例如,通过多异氰酸酯与醇类的反应而生成的多元醇改性体(醇加成体)等)、缩二脲改性体(例如,通过多异氰酸酯与水和/或胺类的反应而生成的缩二脲改性体等)、脲改性体(例如,通过多异氰酸酯与二胺的反应而生成的脲改性体等)、噁二嗪三酮改性体(例如,通过多异氰酸酯与二氧化碳气体的反应而生成的噁二嗪三酮等)、碳二亚胺改性体(通过多异氰酸酯的脱羧缩合反应而生成的碳二亚胺改性体等)、脲二酮改性体、脲酮亚胺改性体等。

[0226] 作为含活性氢化合物,例如可列举出包含聚酯多元醇、聚醚多元醇的1~6元的含羟基化合物、含氨基化合物、含巯基化合物、含羧基化合物等。另外,也包括空气中或反应场所存在的水、二氧化碳等。

[0227] 封端剂加成于多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基而将其封端。该封端基团在室温下稳定,但在加热至热处理温度(通常约100~约200℃)时,封端剂脱离而能使游离的异氰酸酯基再生。作为满足这种条件的封端剂,可列举出醇系化合物、烷基酚系化合物、酚系化合物、活性亚甲基系化合物、硫醇系化合物、酸酰胺系化合物、酸酐亚胺系化合物、咪唑系化合物、脲系化合物、脲系化合物、胺系化合物,这些封端剂分别可以单独使用或组合使用2种以上。

[0228] 自乳化型嵌段多异氰酸酯在嵌段多异氰酸酯骨架上键合有具有阴离子性或非离子性或阳离子性基团的含活性氢基化合物。

[0229] 作为具有阴离子性基团的含活性氢基化合物,没有特别限制,例如可列举出具有1个阴离子性基团且具有2个以上活性氢基的化合物。作为阴离子性基团,可列举出羧基、磺酸基、磷酸基等。

[0230] 作为具有非离子性基团的含活性氢基化合物,没有特别限制,例如使用含有通常的烷氧基作为非离子性基团的聚亚烷基醚多元醇等。

[0231] 作为具有阳离子性基团的含活性氢基化合物,没有特别限制,优选具有羟基或伯氨基之类的含活性氢基团和叔氨基的脂肪族化合物,尤其优选具有叔氨基、且含有2个以上与异氰酸酯基具有反应性的活性氢的多羟基化合物。

[0232] 阳离子性基团也可以通过用具有阴离子性基团的化合物进行中和,从而以盐的形态容易地分散在水中。阴离子性基团是指,例如可列举出羧基、磺酸基、磷酸基等。另外,导入的叔氨基也可以用硫酸二甲酯、硫酸二乙酯等季铵化。

[0233] 强制乳化型嵌段多异氰酸酯为嵌段多异氰酸酯利用众所周知的常规的阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂、高分子系表面活性剂、反应性表面活性剂等乳化分散而得到的化合物。

[0234] 需要说明的是,水分散性嵌段多异氰酸酯在自乳化型和强制乳化型的情况下均可以包含20重量%的除水之外的溶剂。溶剂没有特别限定,例如可列举出乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等。这些溶剂可以单独使用1种也可以组合使用2种以上。

[0235] 水溶性聚合物可以为阳离子性、阴离子性、两性或非离子性的任一者。

[0236] 作为阳离子性聚合物,有:具有伯氨基、仲氨基、叔氨基、季铵盐基、吡啶鎓、咪唑鎓、及季铵化吡咯烷酮的聚合物,例如可列举出阳离子化淀粉、阳离子性聚丙烯酰胺、聚乙烯胺、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚酰胺胺环氧氯丙烷、聚乙烯亚胺、壳聚糖等水溶性的阳离子性聚合物等。

[0237] 作为阴离子性聚合物,有:具有羧基、磺基、磷酸基等阴离子性基团的聚合物,例如可列举出羧甲基纤维素、聚丙烯酸、阴离子性聚丙烯酰胺、脲磷酸化淀粉、琥珀酸改性淀粉、聚苯乙烯磺酸钠等。

[0238] 作为两性聚合物,可列举出在分子链骨架中包含阴离子性的单体单元和阳离子性的单体单元两者的两性水溶性高分子。例如,二烯丙基胺盐酸盐/马来酸共聚物、两性聚丙烯酰胺等。

[0239] 作为非离子性聚合物,例如可列举出聚乙二醇、羟基丙基甲基纤维素、聚乙烯醇等。

[0240] 作为能在浆料中添加的热塑性树脂,例如可列举出苯乙烯系树脂、丙烯酸类树脂、芳香族聚碳酸酯系树脂、脂肪族聚碳酸酯树脂、芳香族聚酯系树脂、脂肪族聚酯系树脂、脂肪族聚烯烃系树脂、环状烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚苯醚系树脂、热塑性聚酰亚胺系树脂、聚缩醛系树脂、聚砜系树脂、非晶性氟系树脂等。这些热塑性树脂的数均分子量通常为1000以上、优选为5000以上且500万以下,进一步优选为1万以上且100万以下。这些热塑性树脂可以单独含有或含有2种以上。含有2种以上热塑性树脂时,能够利用其含有比调整树脂的折射率,故而优选。例如,以50:50含有聚甲基丙烯酸甲酯(折射率约1.49)和丙烯腈苯乙烯(丙烯腈含量约21%、折射率约1.57)时,可得到折射率约1.53的树脂。

[0241] 作为能在浆料中添加的热固化性树脂,例如没有特别限制,若示出具体例,则可列举出环氧树脂、热固化型改性聚苯醚树脂、热固化型聚酰亚胺树脂、脲树脂、丙烯酸类树脂、硅树脂、苯并噁嗪树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、醇酸树脂、呋喃树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、苯胺树脂等工业上供给的树脂及混合这些树脂中的2种以上而得到的树脂。其中,环氧树脂、丙烯酸类树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、热固化型聚酰亚胺树脂等具有透明性,因此用作光学材料时合适。

[0242] 作为能在浆料中添加的光固化性树脂,例如可列举出包含潜伏性光阳离子聚合引发剂的环氧树脂等。这些热固化性树脂或光固化性树脂可以单独含有,也可以含有2种以上。

[0243] 需要说明的是,热固化性树脂、光固化性树脂是指,在常温下为液态、半固态或固态等且在常温下或加热下显示流动性的较低分子量的物质。它们通过固化剂、催化剂、热或光的作用而发生固化反应、交联反应,从而能够成为分子量增大且形成网络状三维结构而成的不溶不熔性的树脂。另外,树脂固化物是指,上述热固化性树脂或光固化性树脂固化而成的树脂。

[0244] 能在浆料中添加的固化剂、固化催化剂只要可用于热固化性树脂、光固化性树脂的固化就没有特别限定。作为固化剂的具体例,可列举出多官能胺、聚酰胺、酸酐、酚醛树脂,作为固化催化剂的具体例可列举出咪唑等,它们可以单独或以2种以上的混合物的形式含有在浆料中。

[0245] 以上的能在浆料中添加的热塑性树脂、热固化性树脂和光固化性树脂常常为疏水性,即使添加到抄纸浆料中也难以在浆料中均匀分散。因此,优选为乳液的形态。乳液是指粒径为 $0.001\sim 10\mu\text{m}$ 左右的微细的高分子颗粒,可通过将疏水性化合物与乳化剂在水中搅拌而得到。另外,对于热固化性树脂和光固化性树脂,通过在乳液内包含固化剂、固化催化剂,能够通过对包含该乳液的纤维素微细纤维片进行热和光照射而在片内发生固化。

[0246] 作为可用于能在浆料中添加的热塑性树脂、热固化性树脂、光固化性树脂的乳液中的乳化剂,可以为众所周知的常规的阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂、高分子系表面活性剂、反应性表面活性剂等。

[0247] 关于能在浆料中添加的热塑性树脂、热固化性树脂、光固化性树脂的乳液,若考虑到成品率、脱水性,则粒径越大越好,另外,过大时存在片的均匀性、或光学物性降低的担心,因此优选为与目的相应的适度大小即 $0.001\sim 10\mu\text{m}$ 。乳液的表面电荷可以为阳离子性、非离子性、阴离子性中的任一状态,若考虑将纤维素微细纤维浆料与树脂化合物的乳液混合,则其为阳离子性时在分散稳定性或成品率等方面有利。但是,即使为非离子性,也可以利用乳液的亲水基团的聚合物链长、刚性等而使其充分吸附于纤维素微细纤维。进而,即使是像阴离子性那样因静电排斥而更难以吸附的情况下,通常也可以通过使用众所周知的阳离子性吸附助剂、阳离子性聚合物,从而使其吸附于纤维素微细纤维上。

[0248] 作为抄纸或涂布用浆料的制备方法,例如有如下方法等:(1)向纤维素微细纤维浆料中混合预先制备好的包含添加物的化合物,使其分散,制成抄纸浆料;(2)一边搅拌纤维素微细纤维浆料,一边逐个单独添加各种添加物。需要说明的是,添加多种添加物的情况下,在添加物彼此会聚集那样的体系(例如,阳离子性聚合物与阴离子性聚合物形成离子复合物的体系)中,根据添加的顺序,存在抄纸浆料的分散状态、Zeta电位发生变化的可能性。但是,对其添加的顺序、量没有特别限定,优选通过能得到期望的抄纸浆料的分散状态、片物性的方法来添加。

[0249] 作为用于使以上的添加剂均匀混合分散的搅拌装置,可列举出搅拌器(agitator)、均质混合器、管道混合器、搅拌机(blender)那样使具有切割功能的叶片高速旋转的类型的分散机、高压均质器等,但不限于这些。搅拌中,优选的是,浆料的分散平均直径成为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。但是,通过进行过度的搅拌,从而在例如水分散性嵌段多异氰酸酯等乳液系添加剂的情况下会施加过剩的剪切应力,存在其乳液结构被破坏的担心。因此,根据浆料组成,高压均质器、研磨机型微细化装置、石臼式磨碎型装置等的使用有时是不优选的。

[0250] 接着,对于通过多孔基材上过滤抄纸浆料而形成湿纸的抄纸工序进行说明。

[0251] 关于该抄纸工序,只要是使用基本上能从抄纸浆料将水脱去并留下纤维素微细纤维那样的过滤器或滤布(造纸的技术领域中也称为网(wire))的操作,就可以使用任意的装置来进行。

[0252] 作为抄纸机,使用倾斜网式抄纸机、长网式抄纸机、圆网式抄纸机之类的装置时,能适宜得到缺陷少的片状的纤维片。抄纸机可以为连续式也可以为间歇式,根据目的适当使用即可。为了提高膜质均匀性,使用一台或二台以上(例如,基底层抄纸使用倾斜网型抄纸机,表面层抄纸使用圆网式抄纸机等)的抄纸机实施多阶段式的抄纸有时也是有效的。多阶段式的抄纸是指如下技术:例如,在第一阶段以 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的单位面积重量进行抄纸,在由此

得到的湿纸上进行第二阶段的 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的抄纸,得到总计 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的单位面积重量的纤维片。多阶段抄纸的情况下,上层和下层由相同的分散体进行制膜时会形成单层的纤维片,但也可以作为下层在第一阶段例如使用原纤化纤维来形成网眼较细的湿纸层,并在其上在第二阶段利用前述分散体进行抄纸,使作为下层的湿纸作为后述过滤器而发挥功能。

[0253] 抄纸工序中,为了过滤在抄纸浆料中分散的纤维素微细纤维等软聚集体,网或滤布的网眼的尺寸变得重要。本实施方式中,只要是能按照抄纸浆料中所含的包括纤维素微细纤维等的水不溶性成分的产量比例为70重量%以上、优选为95重量%以上、进一步优选为99重量%以上的方式进行抄纸的网或滤布,则可以任意使用。

[0254] 但是,即使产量比例为70重量%以上,若滤水性不高,则抄纸耗费时间,从而生产效率明显变差。因此,从生产率的观点出发适宜的是,大气压下 $25^\circ\text{C}$ 下的网或滤布的透水量优选为 $0.005\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ 以上、更优选为 $0.01\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ 以上。另一方面,产量比例低于70重量%时,不仅生产率明显降低,而且纤维素微细纤维等水不溶性成分堵塞在所使用的网、滤布内,因此制膜后的纤维素微细纤维片的剥离性明显变差。

[0255] 大气压下的网或滤布的透水量如下评价。在间歇式抄纸机(例如,熊谷理机工业公司制造的自动方型片材机)中,设置80~120目的金属网(几乎无滤水阻力),并在其上设置网或滤布。接着,在抄纸面积为 $x(\text{cm}^2)$ 的抄纸机内注入充分量(记作 $y(\text{ml})$ )的水,在大气压下测定滤水时间。滤水时间为 $z(\text{秒})$ 时的透水量定义为 $y/(x \cdot z)(\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}))$ 。

[0256] 作为本实施方式中能使用的网或滤布的例子,可列举出SEFAR公司(瑞士)制造的TETEXMONODLW07-8435-SK010(PET制)、Shikishima Canvas公司制造的NT20(PET/尼龙混纺)、Nippon Filcon株式会社制造的塑料网LTT-9FE、以及日本特开2011-42903中记载的多层化网等,但不限于它们。

[0257] 利用基于抄纸工序的脱水,得到进行了高固体成分化的湿纸。对于该湿纸,可以进一步通过压制处理从而更高效地去除水等分散介质,能够提高所得到的湿膜中的固体成分率。湿纸的固体成分率可以利用抄纸的抽吸压力(湿式抽吸、干式抽吸)、压制条件来控制,优选调整至固体成分浓度为6重量%以上且30重量%以下的范围,更优选调整至固体成分浓度为8重量%以上且25重量%以下的范围。湿纸的固体成分率低于6重量%时,湿纸的强度低,因此没有自支撑性,工序上容易产生问题。另外,脱水至湿纸的固体成分率超过30重量%的浓度时,丧失片的厚度等的均匀性。

[0258] 关于层叠结构体,通过将前述有机高分子片设置在网或滤布上并抄纸,能够制造由2层以上的多层结构体形成的多层化片。为了制造3层以上的多层化片,使用具有2层以上的多层结构的支承体即可。另外,也可以在支承体上进行2层以上的纤维片的多阶段抄纸,从而制成3层以上的多层片。此时,抄纸机的网或滤布只要选择通过与有机高分子片组合而能够满足产量比例、透水量相关的条件的原材料就足矣。需要说明的是,对于有机高分子片,为了提高抄纸性和改善与纤维素微细纤维片的粘接性,也可以在抄纸前进行电晕放电处理、等离子体处理等而使片表面亲水化。

[0259] 为了纤维片的多孔化的目的,也可以使用如下方法:在滤布上进行抄纸,将所得到的湿纸中的水在向有机溶剂的置换工序中置换为有机溶剂,使其干燥。对于该方法的详情,依照本发明人等的国际公开2006/004012号小册子。具体而言,用有机溶剂等置换后进行干燥时,若使用在水中具有一定程度的溶解性的有机溶剂,则能够通过一阶段的置换得到高

孔隙率的无纺布。作为这种溶剂,可列举出甲乙酮、异丙醇、叔丁醇、异丁醇,但不特别限定于它们。使用疏水性越高的溶剂,越容易制作更高孔隙率的无纺布。用环己烷、甲苯等不溶解于水的有机溶剂进行置换的情况下,如下的两阶段置换法也是有效的:首先用例如丙酮、甲乙酮、异丙醇、异丁醇之类的溶解于水的有机溶剂进行置换,接着置换为环己烷、甲苯之类的水不溶性的溶剂。此时使用的溶剂可以为与水的混合溶剂、或有机溶剂彼此的混合溶剂。通过使有机溶剂置换后的片经过后述干燥工序,从而得到孔隙率为60%~90%的片。

[0260] 接着,对干燥工序进行说明。上述抄纸工序中得到的湿纸通过在基于加热的干燥工序中使水的一部分蒸发,从而成为纤维片。从均匀的加热处理和抑制由加热导致的片收缩的观点出发,优选转鼓式干燥机、针板拉幅机那样的恒定长度干燥型的干燥机。干燥温度根据条件适当选择即可,优选设为45℃以上且180℃以下、更优选设为60℃以上且150℃以下的范围时,能够制造均匀的纤维片。干燥温度低于45℃时,在许多情况下水的蒸发速度慢,因此无法确保生产率,故不优选。另一方面,若在高于180℃的干燥温度下,则片内的干燥速度产生不均匀,片上产生褶皱,而且能量效率也差,故不优选。需要说明的是,100℃以下的低温干燥和随其后的100℃以上的高温干燥这样的多阶段干燥在得到均匀性高的纤维片的方面是有效的。

[0261] 以上的制膜工艺中,如下任一者均可:要使用的抄纸用的滤布或塑料网使用环形物,用一个网进行全部工序;或者,在过程中拾取并传递或转印并传递到后续工序的环形过滤器或环形毡布上;或者,将连续制膜的全部工序或一部分工序设为使用滤布的卷对卷的工序。不过,本实施方式的纤维片的制作方法不限于于此。

[0262] 接着,对平滑化工序进行说明。可以设置对上述干燥工序中得到的纤维片用轧光装置实施平滑化处理的平滑化工序。通过经过平滑化工序,纤维片的表面平滑化、薄膜化成为可能。另外,与此相伴,透气度、强度的调整也成为可能。例如,能够在10g/m<sup>2</sup>以下的单位面积重量的设定下容易地制造20μm以下(下限为2μm左右)的膜厚的纤维片。作为轧光装置,除了基于单一压辊的通常的轧光装置之外,也可以使用具有将它们设置为多阶段式而成的结构的超级轧光装置。通过根据目的选择这些装置及轧光处理时的辊两侧各自的材质(材质硬度)、线压力,能够得到具有多种物性均衡的纤维片。

[0263] 接着,对于热固化工序进行说明。通过对上述干燥工序或平滑化工序中得到的片进行加热处理,从而形成片内所含的嵌段多异氰酸酯与纤维素微细纤维的化学键。另外,与此同时,层叠结构体中的有机高分子片与纤维素微细纤维的交联化、其他添加剂向纤维片的固定化也推进。

[0264] 热固化工序中,从均匀的加热处理和抑制由加热导致的片收缩的观点出发,优选的是,转鼓式干燥机、针板拉幅机那样的在使幅宽为恒定长度的状态下进行加热的类型的恒定长度干燥型的热处理机。

[0265] 如上所述,嵌段多异氰酸酯在常温下稳定,但通过在封端剂的解离温度以上进行热处理,从而封端基团解离,异氰酸酯基再生,能够形成与具有活性氢的官能团的化学键。加热温度根据使用的封端剂而不同,优选在80℃以上且220℃以下、更优选100℃以上且180℃以下的范围内加热至封端基团的解离温度以上。封端基团的解离温度以下的情况下,异氰酸酯基不会再生,因此不发生交联化。另一方面,在220℃以上进行加热时,发生纤维素微细纤维、纤维片交联剂的热劣化,有时发生着色,不优选。



[0266] 加热时间优选为15秒以上且10分钟以下、更优选为30秒以上且2分钟以下。加热温度充分高于封端基团的解离温度时,可以使加热时间更短。另外,加热温度为130℃以上时,若进行2分钟以上的加热则片内的水分极端减少,因此刚加热后的片变脆,有时处理性变得困难,故不优选。

[0267] 需要说明的是,本热固化工序也可以与前述平滑化处理同时进行。

[0268] 〈树脂〉

[0269] 作为能浸渗至纤维片中的树脂,可列举出热固化性树脂、光固化性树脂、以及将这些树脂进行热固化或光固化而得到的树脂、以及热塑性树脂。

[0270] (热固化性树脂)

[0271] 作为能浸渗至纤维片中的热固化性树脂,例如可列举出环氧系树脂、丙烯酸类树脂、氧杂环丁烷系树脂、不饱和聚酯系树脂、醇酸系树脂、酚醛清漆系树脂、甲阶酚醛系树脂、脲系树脂、三聚氰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂等,它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0272] 为了提供对于提高折射率、提高固化性、提高密合性、提高固化成形物的柔软性、以及通过热固化性树脂组合物的低粘度化来提高处理性而言具有优异特性的热固化性树脂组合物,优选向热固化性树脂中添加适合于各种目的的热固化性化合物。特别是从提高密合性的观点出发,通过使用能与纤维片表面的羟基化学键合的环氧系树脂、氧杂环丁烷系树脂、酚醛清漆系树脂、聚酰亚胺系树脂,从而能够期待更高的密合性提高效果,故而优选。使用它们时,可以单独使用,也可以是2种以上的混合物。热固化性化合物的添加量相对于纤维片100质量份优选设为10~1000质量份、更优选设为50~500质量份。添加量为10质量份以上时,对于发挥热稳定性(降低线热膨胀系数、在高温时保持弹性)而言是有效的,若添加量为1000质量份以下,则能够维持热固化性树脂组合物和固化成形物的高透过性、以及高耐热性。

[0273] 作为热固化性树脂,例如可列举出在高温时具有热稳定性的含有芳香族基团的环氧树脂。作为环氧树脂的例子,可列举出2官能以上的缩水甘油醚型环氧树脂。作为缩水甘油醚型环氧树脂,例如可列举出双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S、四溴双酚A、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、对苯二酚、间苯二酚、4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲基联苯、1,6-二羟基萘、9,9-双(4-羟基苯基)芴、三(对羟基苯基)甲烷、四(对羟基苯基)乙烷与环氧氯丙烷的反应而得到的缩水甘油醚型环氧树脂。作为环氧化合物,也可列举出具有二环戊二烯骨架的环氧树脂、具有联苯芳烷基骨架的环氧树脂、异氰脲酸三缩水甘油酯。也可以在不导致Tg显著降低的范围内使用脂肪族环氧树脂、脂环式环氧树脂。

[0274] 热固化性树脂中,作为固化剂,也可以添加液态芳香族二胺固化剂。此处,液态是指在25℃、0.1MPa的状态下为液体。此外,芳香族二胺固化剂是指分子内具有2个直接键合于芳香环的胺性氮原子、且具有多个活性氢的化合物。此外,此处“活性氢”是指键合于胺性氮原子的氢原子。液态芳香族二胺为液态,因此能够确保向强化纤维中的浸渗性,由于为芳香族二胺,因此能得到高Tg的固化物。作为液态芳香族二胺固化剂,例如可列举出4,4'-亚甲基双(2-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(2-异丙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-甲基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-乙基苯胺)、4,4'-亚甲基双(N-仲丁基苯胺)、N,N'-二甲基对苯二胺、N,N'-二乙基对苯二胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、2,4-二乙基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-1,3-苯

二胺、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺等。这些液态芳香族二胺固化剂可以单独使用,也可以混合多种来使用。

[0275] 热固化性树脂中,作为固化剂,也可以添加潜伏性固化剂。潜伏性固化剂是指:在室温下是不溶于环氧树脂的固体、且通过加热而变得可溶从而作为固化促进剂发挥功能的化合物,可列举出在常温下为固体的咪唑化合物、固体分散型胺加合物系潜伏性固化促进剂、例如胺化合物与环氧化合物的反应产物(胺-环氧加合物系)、胺化合物与异氰酸酯化合物或脲化合物的反应产物(脲型加合物系)等。

[0276] 作为在常温下为固体的咪唑化合物,可列举出例如2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基均三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基均三嗪·异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑偏苯三酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)己二酰二胺等,但不限于它们。

[0277] 作为被用作固体分散型胺加合物系潜伏性固化促进剂(胺-环氧加合物系)的制造原料之一的环氧化合物,可列举出例如使双酚A、双酚F、邻苯二酚、间苯二酚等多元酚、甘油、聚乙二醇之类的多元醇与环氧氯丙烷发生反应而得到的多缩水甘油醚;使对羟基苯甲酸、 $\beta$ -羟基萘甲酸之类的羟基羧酸与环氧氯丙烷发生反应而得到的缩水甘油醚酯;使邻苯二甲酸、对苯二甲酸之类的多元羧酸与环氧氯丙烷发生反应而得到的多缩水甘油酯;使4,4'-二氨基二苯基甲烷、间氨基苯酚等与环氧氯丙烷发生反应而得到的缩水甘油胺化合物;进而,环氧化苯酚酚醛清漆树脂、环氧化甲酚酚醛清漆树脂、环氧化聚烯烃等多官能性环氧化合物、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等单官能性环氧化合物等,但不限于它们。

[0278] 被用作上述固体分散型胺加合物系潜伏性固化促进剂的另一种制造原料的胺化合物只要在分子内具有1个以上能够与环氧基发生加成反应的活性氢,且至少在分子内具有1个以上选自伯氨基、仲氨基和叔氨基中的官能团即可。以下示出这种胺化合物的例子,但不限于它们。即,可列举出例如二乙烯三胺、三乙烯四胺、正丙胺、2-羟基乙氨基丙胺、环己胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷之类的脂肪族胺类;4,4'-二氨基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物;2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪等含有氮原子的杂环化合物等。

[0279] 热固化性树脂中,也可以添加光产酸剂。作为光产酸剂,可以使用通过紫外线照射而产生可进行阳离子聚合的酸的物质。作为这种光产酸剂,例如可列举出 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等阴离子成分与阳离子成分构成的鎓盐(重氮鎓盐、铈盐、碘鎓盐、硒鎓盐、吡啶鎓盐、二茂铁鎓盐、磷盐等)。它们单独使用或者组合使用2种以上。具体而言,可以使用芳香族铈盐、芳香族碘鎓盐、芳香族磷盐、芳香族氧铈盐等。其中,从光固化性和透明性的观点出发,优选为以六氟磷酸盐或六氟锑酸盐作为阴离子成分的光产酸剂。

[0280] 光产酸剂的含量相对于环氧化合物100质量份优选为0.5~2.0质量份的范围。更优选为0.5~1.5质量份的范围。光产酸剂的含量过少时,存在固化性恶化、或耐热性降低的担心,含量过多时,固化性提高,但会损害透明性。

[0281] 热固化性树脂中,除了上述各成分之外,根据需要可适当配混其它添加剂。例如,出于提高固化性的目的,可以根据需要配混蒽等光敏剂、酸增殖剂等。此外,在玻璃等基材上制作固化物的用途中,为了提高其与基材的粘接性,也可以添加硅烷系或者钛系等的偶联剂。进而,还可以适当配混抗氧化剂、消泡剂等。它们可以单独使用或者组合使用2种以上。并且,从不损害本发明的作用效果的观点出发,这些其它添加剂优选在固化性树脂组合物整体的5重量%以下的范围内使用。

[0282] 另外,作为热固化性树脂,例如从电绝缘可靠性、耐弯曲性等机械物性、耐热性、及耐化学药品性的观点出发可列举出聚酰亚胺系树脂。聚酰亚胺系树脂是指,通过酰亚胺化而成为聚酰亚胺的物质,不仅意味着聚酰胺酸,还包括聚酰胺酸的一部分发生酰亚胺化而得到的物质。

[0283] 构成聚酰亚胺的聚酰亚胺前体例如可以通过四羧酸二酐与二胺反应而得到。对使用的四羧酸二酐没有限制,可以使用现有公知的四羧酸二酐。作为四羧酸二酐,可以应用芳香族四羧酸、脂肪族四羧酸二酐等。另外,对使用的二胺没有限制,可以使用现有公知的二胺。

[0284] 作为四羧酸二酐,可列举出联苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐(以下简称为“rBPDA”)、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐(以下简称为“rBTDA”)、氧代二邻苯二甲酸二酐(以下简称为“ODPA”)、二苯砒-3,3',4,4'-四羧酸二酐、乙二醇双(偏苯三酸单酯酸酐)(以下简称为“rTMEG”)、对亚苯基双(偏苯三酸单酯酸酐)、对亚联苯基双(偏苯三酸单酯酸酐)、间亚苯基双(偏苯三酸单酯酸酐)、邻亚苯基双(偏苯三酸单酯酸酐)、戊二醇双(偏苯三酸单酯酸酐)(以下简称为“5-BTA”)、癸二醇双(偏苯三酸单酯酸酐)、均苯四甲酸酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、4,4'-(2,2-六氟异丙叉)二邻苯二甲酸二酐、间三联苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、环丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1-羧基甲基-2,3,5-环戊烷三羧酸-2,6:3,5-二酐、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、及5-(2,5-二氧化四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐等。上述四羧酸二酐可以单独使用,也可以混合使用2种以上。需要说明的是,从聚酰亚胺前体的显影性的观点出发,更优选BPDA、ODPA、BTDA、TMEG、5-BTA、及癸二醇双(偏苯三酸单酯酸酐)。

[0285] 作为二胺,可列举出1,3-双(4-氨基苯氧基)烷烃、1,4-双(4-氨基苯氧基)烷烃、1,5-双(4-氨基苯氧基)烷烃、1,4-二氨基苯、1,3-二氨基苯、2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-双(三氟苯基)-4,4'-二氨基联苯、3,7-二氨基-二甲基二苯并噻吩-5,5-二氧化物、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-双(4-氨基苯基)硫醚、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、1,3-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、1,2-双[2-(4-氨基苯氧基)乙氧基]乙烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、5-氨基-1-(4-氨基甲基)-1,3,3-三甲基茚满、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(以下简称为“rAPB”)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、2,2-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷(以下简称为“rBAPP”)、三亚甲基-双(4-氨基苯甲酸酯)(以下简称为“rTMAB”)、4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯、2-甲基-4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒、2,2-双[4-(4-氨基苯

氧基)苯基]六氟丙烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5-二氨基苯甲酸、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、及1,3-双(4-氨基苯氧基苯)等。其中,从降低聚酰亚胺前体的玻璃化转变温度(Tg)、提高显影性的观点出发,优选APB、BAPP、及TMAB。这些二胺也可以用作后述聚酰亚胺前体的聚酰亚胺结构部的合成中使用的二胺成分。

[0286] 聚酰亚胺前体的主链末端只要是不会对性能造成影响的结构,就没有特别限制。可以为源自制造聚酰亚胺前体时使用的酸二酐或二胺的末端的结构,也可以为用其他酸酐或胺化合物等将末端封闭而得到的结构。

[0287] (光固化性树脂)

[0288] 作为能浸渗至纤维片中的光固化性树脂,可列举出在1分子内具有1个或2个以上(甲基)丙烯酸酯基的化合物。

[0289] 为了提供对于提高折射率、提高固化性、提高密合性、提高固化成形物的柔软性、以及通过感光性树脂组合物的低粘度化来提高处理性而言具有优异特性的感光性树脂组合物,优选向光固化性树脂中添加适合于各种目的的、1分子内具有1个或2个以上(甲基)丙烯酸酯基的化合物。使用它们时,可以单独使用,也可以是2种以上的混合物。在1分子内具有1个或2个以上(甲基)丙烯酸酯基的化合物的添加量相对于纤维片100质量份优选设为10~1000质量份、更优选设为50~500质量份。添加量为10质量份以上时,对于发挥热稳定性(降低线热膨胀系数、在高温时保持弹性)而言是有效的,若添加量为1000质量份以下,则能够维持感光性树脂组合物和固化成形物的高透过性、以及高耐热性。

[0290] 作为光固化性树脂,例如可列举出在高温时具有热稳定性的含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为(甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可优选地列举出丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸对苯基苯氧基乙酯(东亚合成株式会社制造的ARONIX TO-1463)、丙烯酸对苯基苯酯(东亚合成株式会社制造的ARONIX TO-2344)、苯基缩水甘油醚丙烯酸酯(以下也称为“PGEA”)、(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、用3~15摩尔的环氧乙烷进行了改性的苯酚(甲基)丙烯酸酯、用1~15摩尔的环氧乙烷进行了改性的甲酚(甲基)丙烯酸酯、用1~20摩尔的环氧乙烷进行了改性的壬基酚(甲基)丙烯酸酯、用1~15摩尔的环氧丙烷进行了改性的壬基酚(甲基)丙烯酸酯、用1~30摩尔的环氧乙烷进行了改性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、用1~30摩尔的环氧丙烷进行了改性的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、用1~30摩尔的环氧乙烷进行了改性的双酚F二(甲基)丙烯酸酯、以及用1~30摩尔的环氧丙烷进行了改性的双酚F二(甲基)丙烯酸酯等。(甲基)丙烯酸酯化合物可以单独使用,也可以为2种以上的混合物。

[0291] 为了实现感光性图案形成,光固化性树脂优选包含光聚合引发剂。

[0292] 作为光聚合引发剂(C),可列举出下述(1)~(10)的光聚合引发剂:

[0293] (1) 二苯甲酮衍生物:例如,二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、苄酮、

[0294] (2) 苯乙酮衍生物:例如,2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(BASF公司制IRGACURE651)、1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制IRGACURE184)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮(BASF公司制IRGACURE907)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮

(BASF公司制IRGACURE127)、苯基乙醛酸甲酯、

[0295] (3) 噻吨酮衍生物:例如,噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、

[0296] (4) 苯偶酰衍生物:例如,苯偶酰、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰- $\beta$ -甲氧基乙缩醛、

[0297] (5) 苯偶姻衍生物:例如,苯偶姻、苯偶姻甲醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 (BASF公司制、DAROCURE1173)、

[0298] (6) 脞系化合物:例如,1-苯基-1,2-丁二酮-2-(0-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-苯甲酰基)脞、1,3-二苯基丙三酮-2-(0-乙氧基羰基)脞、1-苯基-3-乙氧基丙三酮-2-(0-苯甲酰基)脞、1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰脞)] (BASF公司制IRGACURE OXE01)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(0-乙酰脞) (BASF公司制IRGACURE OXE02)、

[0299] (7)  $\alpha$ -羟基酮系化合物:例如,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷、

[0300] (8)  $\alpha$ -氨基烷基苯酮系化合物:例如,2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1 (BASF公司制IRGACURE369)、2-二甲氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)丁烷-1-酮 (BASF公司制IRGACURE379)、

[0301] (9) 氧化膦系化合物:例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦 (BASF公司制IRGACURE819)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (BASF公司制、LUCIRIN TPO)、

[0302] (10) 茂钛化合物:例如,双( $\eta^5$ -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛 (BASF公司制IRGACURE784)。

[0303] 上述(1)~(10)的光聚合引发剂可以分别单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0304] 从获得充分的灵敏度的观点出发,光聚合引发剂的含量以感光性树脂组合物中的除溶剂之外的全部成分的质量基准计优选为0.01质量%以上、更优选为0.1质量%,另一方面,从使感光性树脂层的底部充分固化的观点出发,优选为15质量%以下、更优选为10质量%以下。

[0305] 可以根据期望向光固化性树脂中添加用于提高光灵敏度的敏化剂。作为这种敏化剂,可列举出例如米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、2,5-双(4'-二乙氨基苯甲叉基)环戊酮、2,6-双(4'-二乙氨基苯甲叉基)环己酮、2,6-双(4'-二甲氨基苯甲叉基)-4-甲基环己酮、2,6-双(4'-二乙氨基苯甲叉基)-4-甲基环己酮、4,4'-双(二甲氨基)查尔酮、4,4'-双(二乙氨基)查尔酮、2-(4'-二甲氨基肉桂叉基)二氢茛酮、2-(4'-二甲氨基苯甲叉基)二氢茛酮、2-(对-4'-二甲氨基联苯基)苯并噻唑、1,3-双(4-二甲氨基苯甲叉基)丙酮、1,3-双(4-二乙氨基苯甲叉基)丙酮、3,3'-羰基-双(7-二乙氨基香豆素)、3-乙酰基-7-二甲氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-苯氧基羰基-7-二甲氨基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙氨基香豆素、N-苯基-N-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-对甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、N,N-双(2-羟基乙基)苯胺、4-吗啉基二苯甲酮、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、4-二乙氨基苯甲酸异戊酯、苯并三唑、2-巯基苯并咪唑、1-苯基-5-巯基-1,2,3,4-四唑、1-环己基-5-巯基-1,2,3,4-四唑、1-叔丁基-5-巯基-1,2,3,

4-四唑、2-巯基苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)萘并(1,2-对)噻唑、2-(对二甲氨基苯甲酰基)苯乙烯等。此外,使用时可以单独使用,也可以为2种以上的混合物。

[0306] 为了提高保存时的粘度、光灵敏度的稳定性,可以根据期望向感光性树脂组合物中添加阻聚剂。作为这种阻聚剂,可以使用例如对苯二酚、N-亚硝基二苯基胺、对叔丁基邻苯二酚、吩噻嗪、N-苯基萘胺、乙二胺四醋酸、1,2-环己烷二胺四醋酸、二醇醚二胺四醋酸、2,6-二叔丁基对甲基苯酚、5-亚硝基-8-羟基喹啉、1-亚硝基-2-萘酚、2-亚硝基-1-萘酚、2-亚硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基氨基)苯酚、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵盐、N-亚硝基-N-(1-萘基)羟胺铵盐、双(4-羟基-3,5-二叔丁基)苯基甲烷等。

[0307] 除上述之外,只要不损害感光性树脂组合物的各特性,则可以根据需要向感光性树脂组合物中适当配混以紫外线吸收剂、涂膜平滑性赋予剂等为首的各种添加剂。

[0308] (热塑性树脂)

[0309] 能浸渗至纤维片中的树脂虽然也可以使用热固化性树脂、光固化性树脂,但从通过注射成形等使树脂在短时间内浸渗至片状基材中并供于量产品等的成形的方面出发,并且从能够更容易地应对各种成形形状的方面出发,优选使用热塑性树脂。作为要使用的热塑性树脂,没有特别限定,例如可以使用通用塑料之类的聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)、ABS、聚酰胺(尼龙6、尼龙6,6等)、聚酯、聚苯醚、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚酮、聚醚醚酮、聚苯乙烯、它们的组合等。

[0310] (溶剂)

[0311] 为了向纤维片中浸渗树脂,可以根据需要添加溶剂,来调整粘度。作为适宜的溶剂,可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酰胺、吡啶、环戊酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯、四甲基脒、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-环己基-2-吡咯烷酮、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、苯甲醚、醋酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等,它们可以单独使用,或者以两种以上的组合来使用。这些之中,特别优选为N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、丙二醇单甲醚乙酸酯。这些溶剂可以根据涂覆膜厚、粘度而在向纤维片中浸渗树脂时适当添加。

[0312] 〈无机填充材料〉

[0313] 本实施方式的树脂复合薄膜优选进一步包含无机填充材料。无机填充材料可以包含在要向纤维片中浸渗的树脂中。从降低树脂复合薄膜的厚度方向的线热膨胀系数的观点、降低平面(XY方向)与厚度方向的线热膨胀系数差的观点出发,也可以添加无机填充材料。通过树脂复合薄膜含有无机填充材料,能够提高树脂的热稳定性(线热膨胀系数、高温时保持弹性)。

[0314] 作为无机填充材料,例如作为耐热性优异的材料,为氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆、二氧化硅(石英、气相二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅酸酐、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定型二氧化硅等)、氢氧化铝等;作为导热性优异的材料,为氮化硼、氮化铝、氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化锌、氧化硅等;作为导电性优异的材料,为使用了金属单质或合金(例如,铁、铜、镁、铝、金、银、铂、锌、锰、不锈钢等)的金属填料和/或金属覆盖填料等;作为阻隔性优异的材料,为云母、粘土、高岭土、滑石、沸石、硅灰石、蒙脱石等矿物等、钛酸钾、

硫酸镁、海泡石、硬硅钙石、硼酸铝、氧化钙、氧化钛、硫酸钡、氧化锌、氢氧化镁；作为折射率高的材料，为钛酸钡、氧化锆、氧化钛等；作为显示出光催化性的材料，为钛、铈、铟、铜、铝、锡、铌、磷、碳、硫、碲、镍、铁、钴、银、钼、锶、铬、钡、铅等光催化金属、前述金属的复合物、它们的氧化物等；作为耐磨耗性优异的材料，为二氧化硅、氧化铝、氧化锆、镁等金属、以及它们的复合物和氧化物等；作为导电性优异的材料，为银、铜等金属、氧化锡、氧化铟等；作为绝缘性优异的材料，为二氧化硅等；作为紫外线遮蔽优异的材料，为氧化钛、氧化锌等。这些无机填充材料根据用途适当选择即可，可以单独使用，也可以组合多种来使用。此外，上述无机填充材料除了列举出的特性之外还具有各种特性，因此根据用途适当选择即可。

[0315] 例如作为无机填充材料使用二氧化硅时，没有特别限定，可以使用粉末状二氧化硅、胶体二氧化硅等公知的二氧化硅微粒。作为市售的粉末状二氧化硅微粒，可列举出例如日本AEROSIL公司制造的AEROSIL 50、200；旭硝子株式会社制造的SILDEX H31、H32、H51、H52、H121、H122；NIHON SILICA INDUSTRY公司制造的E220A、E220；FUJI SILYSIA公司制造的SYLYSIA 470；日本板硝子株式会社制造的SG FLAKE等。此外，作为市售的胶体二氧化硅，可列举出例如日产化学工业株式会社制造的甲醇二氧化硅溶胶、IPA-ST、PGM-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUT、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等。

[0316] 可以使用经表面修饰的二氧化硅微粒，可列举出例如将前述二氧化硅微粒用具有疏水性基团的反应性硅烷偶联剂进行表面处理而得到的微粒、用具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行了修饰的微粒。作为用具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行了修饰的市售的粉末状二氧化硅，可列举出日本AEROSIL公司制造的AEROSIL RM50、R7200、R711等；作为用具有(甲基)丙烯酰基的化合物进行了修饰的市售的胶体二氧化硅，可列举出日产化学工业株式会社制造的MIBK-SD、MEK-SD等；作为用具有疏水性基团的反应性硅烷偶联剂进行了表面处理的胶体二氧化硅，可列举出日产化学工业株式会社制造的MIBK-ST、MEK-ST等。

[0317] 前述二氧化硅微粒的形状没有特别限定，可以使用球状、中空状、多孔质状、棒状、板状、纤维状或不定形状的微粒。例如，作为市售的中空状二氧化硅微粒，可以使用日铁矿业株式会社制造的SILINAX(注册商标)等。

[0318] 无机填充材料的一次粒径优选为5~2000nm的范围。为5nm以上时，分散体中的无机填充材料的分散变得良好，若直径为2000nm以内，则固化物的强度变得良好。更优选为10nm~1000nm。需要说明的是，此处提及的“粒径”使用扫描型电子显微镜(SEM)等进行测定。另外，将外涂层控制得薄至30μm以下时，从控制膜厚的观点出发，无机填充材料的一次粒径优选为2000nm以下。

[0319] 相对于树脂复合薄膜的截面厚度方向的扫描型电子显微镜(SEM)观察中所占的面积比例，无机填充材料优选以5~50%的比例配混。例如耐热材料的情况下，为了兼顾低线膨胀率与固化物的高强度，前述无机填充材料优选为10~45%。

[0320] 另外，根据后述弹性模量映射的图像分析，可以算出无机填充材料在树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例。

[0321] 弹性模量映射的图像分析中，无机填充材料在树脂复合薄膜的截面整体中所占的面积比例优选为5%以上且50%以下、更优选为10%以上且45%以下。通过无机填充材料占树脂复合薄膜的截面整体的5%以上，从而降低树脂复合薄膜的厚度方向的线热膨胀系数，降低平面方向与厚度方向的线热膨胀系数的差，因此减少高温时的翘曲。通过无机填充材

料占树脂复合薄膜的截面整体的45%以下,浸渗的树脂保持复合薄膜的强度,弯曲应力也变高,因此处理性优异。

[0322] 树脂复合薄膜包含上述无机填充材料时,树脂复合薄膜之中,通过后述实施例中记载的方法定义的纤维素微细纤维层中,可以包含无机填充材料。纤维素微细纤维层包含无机填充材料时,优选的是,无机填充材料的20%以下被包含在纤维素微细纤维层中,更优选为10%以下。无机填充材料的20%以下被包含在纤维素微细纤维层中时,无机填充材料作为纤维素微细纤维层中的增强材料发挥功能,其余的无机填充材料相对多地着重分布于外涂层等时,能够更良好地兼顾电路填埋性和冷热冲击耐性,耐冲击性及柔软性更优异,能够提供在搭载于车载用电子部件、智能手机、电子纸等时更加不易损坏的层叠体,但不限于此。

[0323] 〈弹性模量映射〉

[0324] 对于树脂复合薄膜中所含的纤维片、树脂(及无机填充材料)的特征(纤维直径、含有率、孔隙率(空隙量)等),可以使用作为扫描型探针显微镜(SPM)的1种的原子力显微镜(AFM),使悬臂前端的探针接触树脂复合薄膜的截面,用以弹簧常数计0.4N/m的按压力测定弹性模量,制作得到的弹性模量映射,根据弹性模量映射的图像分析来算出。

[0325] 对于弹性模量,设定AFM的悬臂前端的探针与试样之间的距离的上限及下限,使定点上下移动,根据由探针与试样之间的距离和作用在悬臂上的力(即悬臂的挠曲量)的关系读取的振动的量、以及悬臂的弹簧常数,利用胡克定律求出试样的各点的弹性模量。

[0326] 基于原子力显微镜的弹性模量测定表示由按压力造成的树脂复合薄膜截面的变形程度,因此可以观察弹性模量不同的成分(纤维片、树脂、及无机填充材料等)。通过对所得的弹性模量映射进行图像分析,能够算出构成纤维片的纤维的平均纤维直径及最大纤维直径、外涂树脂层的厚度、以及各成分的面积比例等。

[0327] 〈构成纤维片的纤维的面积比例〉

[0328] 弹性模量映射的图像分析中,在树脂复合薄膜的截面整体中所占的、构成纤维片的纤维的面积比例优选为5%以上且60%以下、更优选为5%以上且55%以下、进一步优选为10%以上且55%以下。通过纤维素微细纤维占树脂复合薄膜的截面整体的5%以上,纤维素微细纤维容易采取基于氢键的纳米网络结构,抑制树脂复合薄膜在高温时发生的热膨胀,减少树脂复合薄膜的翘曲等,提高热稳定性。通过纤维素微细纤维占树脂复合薄膜的截面整体的60%以下,浸渗的树脂保持复合薄膜的强度,弯曲应力也变高,因此处理性优异。

[0329] 〈树脂复合薄膜内的纤维片的孔隙率〉

[0330] 根据由弹性模量映射的图像分析算出的构成纤维片的纤维的面积与同样地算出的构成纤维片的纤维间所含的树脂面积之比,能算出形成树脂复合薄膜时的树脂内部存在的纤维片的孔隙率。

[0331] 树脂内部存在的纤维片的孔隙率优选为35%以上且95%以下,更优选为35%以上且80%以下,最优选为35%以上且50%以下。孔隙率为35%以上时,树脂变得容易浸渗,故而优选。孔隙率为95%以下时,从树脂复合薄膜的耐热性提高的观点出发是优选的。

[0332] 另外,通过降低孔隙率,提高纤维片含有率,从而在150℃以上的严酷条件下、高湿条件下用作电子材料时能够有助于防止电子设备内的翘曲或剥离、提高设备中的冷热冲击耐性。



[0333] 〈构成纤维片的纤维的平均纤维直径〉

[0334] 根据弹性模量映射的图像分析算出的、树脂复合薄膜中的构成纤维片的纤维的平均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下。构成纤维片的纤维的平均纤维直径优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $1.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[0335] 对于构成纤维片的纤维的平均纤维直径,使用根据弹性模量映射的图像分析算出的树脂复合薄膜中的纤维成分的总面积 $\Sigma S_f$ 和总周长 $\Sigma L_f$ 、由下述式(1)算出。

[0336] 构成纤维片的纤维的平均纤维直径 $=4 \times \Sigma S_f / \Sigma L_f$  (1)

[0337] 此处,总面积 $\Sigma S_f$ 也可以作为表示每单位面积中的微细纤维的填充率的参数。总周长 $\Sigma L_f$ 也可以作为表示微细纤维的分散度的参数。总面积 $\Sigma S_f$ 为一定以上、且总周长 $\Sigma L_f$ 为一定以上时,表示微细纤维为高密度且均匀分散的状态,故而优选。

[0338] 〈构成纤维片的纤维的最大纤维直径〉

[0339] 另外,对于构成纤维片的纤维的最大纤维直径,根据弹性模量映射的图像分析、以视为正圆时的粒径的形式算出纤维素微细纤维直径,此时,采用最大的粒径作为构成纤维片的纤维的最大纤维直径。

[0340] 根据弹性模量映射的图像分析算出的、树脂复合薄膜中的构成纤维片的纤维的最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下。构成纤维片的纤维的最大纤维直径优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。最大纤维直径为 $15\mu\text{m}$ 以下时,能够减薄纤维片的厚度,在制造薄膜性的树脂复合薄膜时容易确保孔径等的均匀性,故而优选。对于根据弹性模量映射的图像分析算出构成纤维片的纤维的最大纤维直径的方法,在实施例的部分进行说明。

[0341] 〈空隙〉

[0342] 弹性模量映射的图像分析中,树脂复合薄膜的截面整体中所占的孔隙率(空隙量)优选为10%以下、更优选为5%以下,进一步优选为3%、最优选为2%以下。通过孔隙率(空隙量)占树脂复合薄膜的截面整体的10%以下,树脂薄膜的强度变高,防湿性也优异。

[0343] 〈外涂树脂层〉

[0344] 本实施方式的树脂复合薄膜在表层具有一定厚度的树脂层(外涂树脂层)。外涂树脂层为在树脂复合薄膜的表层形成的树脂的层,是指不包括纤维片的部分。外涂树脂层可以仅在树脂复合薄膜的单侧形成,也可以在两侧形成。

[0345] 从对纤维片的防湿性和耐水性、耐酸/耐碱性的观点;以及在外涂树脂层的内部包埋纤维层,使纤维层均匀填充,使线热膨胀系数稳定的观点出发,外涂树脂层的平均厚度在树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步更优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。通过外涂树脂层的厚度在树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,能够确保作为树脂复合薄膜的绝缘层向内层电路基板层压的层压性、及与内层电路的密合性、填埋性。通过外涂树脂层的厚度为 $100\mu\text{m}$ 以下,能够确保树脂复合薄膜的耐热性、及耐热冲击强度。外涂树脂层的平均厚度根据下述实施例中记载的方法测定。

[0346] 〈表面粗糙度〉

[0347] 本实施方式的树脂复合薄膜通过控制作为表层的树脂层的表面粗糙度,从而与电极的粘接强度(剥离强度)优异。从与电极的粘接性的观点出发,树脂复合薄膜的表面粗糙度优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $1.5\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且

1.2 $\mu\text{m}$ 以下。

[0348] 需要说明的是,设置表面粗糙度时,优选小于外涂树脂层厚度。

[0349] 特别是通过该弹性模量映射算出的该树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在该树脂复合薄膜的至少单面上为0.8 $\mu\text{m}$ 以上且30 $\mu\text{m}$ 以下,该树脂复合薄膜的表面粗糙度为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且2.0 $\mu\text{m}$ 以下时,树脂复合薄膜的防湿性、与电极的粘接强度、及耐热性(加热时的低翘曲性)优异,特别是在用于车载用电子设备内时能够提高电子设备的可靠性。

[0350] 控制表面粗糙度的手段只要是使树脂粗糙化的方法就没有特别限制,例如可列举出等离子体处理、由酸/碱水溶液等形成的蚀刻液、除胶渣液的处理等等。

[0351] 树脂复合薄膜的表面粗糙度根据下述实施例中记载的方法测定。

[0352] 需要说明的是,作为测定表面粗糙度的装置,可以使用LASERTEC株式会社制激光显微镜“OPTELICS S130”、Keyence公司制激光显微镜“VK-X250/260”、Olympus株式会社制激光显微镜“OLS3000”等。

[0353] 〈界面分形维数〉

[0354] 关于本实施方式的树脂复合薄膜,除了可以用表面粗糙度值来对表面的微小粗糙形状规定范围之外,还可以利用界面分形维数来将表面的微小粗糙形状定量化。将树脂复合薄膜沿其法线方向切断时出现的绝缘层与金属表面粗糙化层的界面结构为分形状,应用将盒子尺寸设为50nm $\sim$ 5 $\mu\text{m}$ 且将像素尺寸设为其1/100以下的盒子计数法而算出的该界面结构的分形维数优选为1.05以上且1.50以下、更优选为1.1以上且1.4以下。通过满足该条件,具有不造成金属层自身的宏观表面凹凸、即不影响作为布线的功能的表面平滑性,且在微观上具有复杂的表面性状,因此通过本发明的制造方法得到的本发明的金属层层叠体对于多层基板等的布线的形成而言是有用的。另外,在本发明的金属层层叠体表面形成树脂层时,两者的密合性优异。

[0355] 〈树脂复合薄膜的表面最大截面高度(Rt)〉

[0356] 本实施方式的树脂复合薄膜表面的最大截面高度(Rt)是指,在具有电极等的布线基板上层压并层叠树脂复合薄膜时,涉及树脂复合薄膜表面的凹凸的、最大高度与最小高度之差。层叠的树脂复合薄膜表面具有与源自内层电路基板的电极布线的表面凹凸相对应的起伏,存在难以得到表面平滑的绝缘层的倾向。

[0357] 从树脂复合薄膜表面的微细的布线图案形成性的观点出发,最大截面高度(Rt)优选不足3 $\mu\text{m}$ 、更优选为2.5 $\mu\text{m}$ 以下。该最大截面高度(Rt)的下限没有特别限制,通常为0.1 $\mu\text{m}$ 以上。绝缘层表面的最大截面高度(Rt)可以针对剥离载体膜后的绝缘层的露出表面、使用非接触型表面粗糙度测试仪进行测定。

[0358] 〈线热膨胀系数CTE200〉

[0359] 从在用作电子材料时防止电子设备内的翘曲或剥离的观点出发,树脂复合薄膜的200 $^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE200优选为100ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为80ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为60ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下。此处,X-Y平面是指,由树脂复合薄膜的长度方向和宽度方向的二成分规定的平面。线热膨胀系数根据下述实施例中记载的方法测定。

[0360] 从在用作电子材料时防止电子设备内的翘曲或剥离的观点出发,150 $^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE150与200 $^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀系数CTE200之差(绝对值)即 $|\text{CTE150}-\text{CTE200}|$ 优选为40ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选为20ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以

下。需要说明的是,用绝对值来规定的理由是为了包括伴随温度上升而CTE不一定增加的情况在内进行记载。

[0361] X-Y平面的线热膨胀系数的差(绝对值) $|\text{CTE150}-\text{CTE200}|$ 可以控制在 $40\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下的范围内,纤维素微细纤维的数均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下时,在维持孔隙的同时,纤维素微细纤维片的每单位重量中的纤维素微细纤维的条数变得非常多,从而微细纤维间的交织点数量增加,变得容易形成微细纤维间的氢键网络。通过该效果,在与树脂复合化时,树脂中也保持微细纤维的交织和微细纤维间的氢键网络,有助于高温时的线热膨胀系数的稳定化,故而优选。

[0362] 特别是根据前述弹性模量映射算出的该树脂复合薄膜的外涂树脂层的平均厚度在该树脂复合薄膜的至少单面上为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下, $200^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀率CTE200为 $100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下,且 $150^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀率CTE150与 $200^{\circ}\text{C}$ 下的X-Y平面的线热膨胀率CTE200的数值差的绝对值为40以下时,能够提供即使在前所未有的高温环境下使用也能在高集成化/高密度化电路中稳定使用的树脂复合薄膜,更具体而言,能够提供在 $150^{\circ}\text{C}$ 以上的严酷条件下用作电子材料时能防止电子设备内的翘曲或剥离的树脂复合薄膜。

[0363] 〈厚度〉

[0364] 树脂复合薄膜的形状没有特别限定,可以为板状、(具有高度差、波的)厚度不均匀的形状、具有曲面的形状、具有孔的形状等。

[0365] 树脂复合薄膜的平均厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $1500\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $7\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。

[0366] 〈吸湿率〉

[0367] 从用作电子材料时防止电子设备内的翘曲或剥离、保持绝缘性的观点、及用作纤维强化塑料时的低湿度~高湿度环境下的尺寸保持性的观点出发,树脂复合薄膜的吸湿率相对于树脂复合薄膜的质量优选为2%以下、更优选为1.6%以下、进一步优选为1.1%以下。

[0368] 〈介电常数及介电损耗角正切〉

[0369] 从用作层间绝缘膜时的特性的观点出发,树脂复合薄膜的介电常数优选为4.5以下、更优选为4.3以下、进一步优选为4.1以下。从用作层间绝缘膜时的特性的观点出发,树脂复合薄膜的介电损耗角正切优选为0.02以下、更优选为0.018以下、进一步优选为0.016以下。

[0370] 〈总透光率〉

[0371] 本实施方式的树脂复合薄膜也可以将总透光率设为80%以上。通过将数均纤维直径控制在 $0.10\mu\text{m}$ 以下,能形成总透光率80%以上的纤维片。该控制的方法没有特别限制,可列举出使用前述TEMPO氧化催化剂的方法、通过上述原纤化处理或微细化处理进行调整的方法。将总透光率设计为80%以上时作为透明薄膜是有用的,更优选将总透光率设计为90%以上。总透光率的测定法可以基于ASTM D1003、通过使用雾度计NDH7000SP CU2II(产品名)(日本电色工业株式会社制)的透光性试验来测定。

[0372] 〈树脂复合薄膜的玻璃化转变温度(Tg)〉

[0373] 本实施方式中,从进一步提高树脂中包含纤维素微细纤维的树脂复合薄膜的冷热

冲击耐性、热稳定性或耐久性的观点出发,树脂复合薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )优选不存在、或为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上。 $T_g$ 更优选为 $120^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步优选为 $150^{\circ}\text{C}$ 以上、最优选为 $180^{\circ}\text{C}$ 以上。 $T_g$ 不足 $80^{\circ}\text{C}$ 时,通常使用的环境下发生树脂的软化,因此树脂强度自身变低,不优选。

[0374] 另外,树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )可以通过变更上述热固化性树脂或光固化性树脂的种类和/或混合比、固化剂的种类或含量等而控制为不存在或控制为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0375] 本说明书中的树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )由树脂固化物的粘弹性测定或树脂的差示扫描热量测定确定,或根据针对树脂制造中使用的各单体通常示出的均聚物的 $T_g$ (例如,“聚合物手册”(A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION)中记载的 $T_g$ )和单体的配混比例、利用FOX公式算出。

[0376] 具体的树脂复合薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )的求出方法为,采取原始基线与拐点(上凸的曲线变化为下凸的曲线的点)处切线的交点。难以取切线时,采取变化的中点。

[0377] 需要说明的是,树脂复合薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )取与能浸渗至纤维片中的树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )接近的值。

[0378] 〈储能模量〉

[0379] 从冷热冲击耐性及减少翘曲的观点出发,本实施方式的树脂复合薄膜的 $200^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{200}$ )为 $0.5\text{GPa}$ 以上、优选为 $0.7\text{GPa}$ 以上、更优选为 $1.0\text{GPa}$ 以上。

[0380] 从冷热冲击耐性的观点出发,本实施方式的树脂复合薄膜的 $150^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{150}$ )与 $200^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{200}$ )之比( $E'_{150}/E'_{200}$ )为1以上且4.5以下、1以上且3.5以下、或1.0以上且2.0以下。本实施方式中,通过1~4.5的范围内的 $E'_{150}/E'_{200}$ ,可规定在较低温和较高温的贮藏条件下抑制了储能模量的热变化的树脂复合薄膜。

[0381] 作为 $150^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{150}$ )与 $200^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{200}$ )之比( $E'_{150}/E'_{200}$ )能控制在1以上且4.5以下的范围内的因素,纤维素微细纤维的数均纤维直径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下时,在维持孔隙的同时,纤维素微细纤维片的每单位重量中的纤维素微细纤维的条数变得非常多,从而微细纤维间的交织点数量增加,变得容易形成微细纤维间的氢键网络。通过该效果,在与树脂复合化时,树脂中也保持微细纤维的交织和微细纤维间的氢键网络,在高温下也有助于储能模量稳定化,故而优选。

[0382] 特别是该树脂复合薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上或不存在,该树脂复合薄膜的 $200^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{200}$ )为 $0.5\text{GPa}$ 以上,该树脂复合薄膜的 $150^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{150}$ )与该 $200^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量( $E'_{200}$ )之比( $E'_{150}/E'_{200}$ )为1以上且4.5以下时,树脂复合薄膜具有高耐久性,即使作为薄型基板搭载在手机等设备内也能够对设备赋予冷热冲击耐性,因此不易产生裂纹,能防止设备内的层间绝缘薄膜的破损。

[0383] 树脂复合薄膜的储能模量根据实施例记载的方法及条件进行测定。

[0384] 《树脂复合薄膜的制造方法》

[0385] 本实施方式的树脂复合薄膜的制造方法没有特别限定,可通过下述方法进行制造:将使热固化树脂组合物浸渗于纤维片而得到的预浸料进行赋形和/或层叠后,一边对赋形物和/或层叠物施加压力一边使树脂进行加热固化的预浸料层叠成形法;使液态的热固化树脂组合物直接浸渗于纤维片后,使其固化的树脂传递成型法;将纤维片连续地通入至装满液态热固化树脂组合物的浸渗槽中,从而使热固化树脂组合物浸渗至纤维片后,一边利用拉伸机连续地通过挤压模具、加热模具拉出,一边使其成形、固化的拉挤成型法等。

[0386] 作为使树脂浸渗的方法,可列举出湿法和热熔法(干法)等。

[0387] 湿法是将纤维片浸渍在使环氧树脂组合物、光固化性树脂组合物、热塑性树脂溶解于甲乙酮等溶剂而得到的溶液后,提拉纤维片,并使用烘箱等使溶剂蒸发,从而使树脂浸渗的方法。

[0388] 热熔法是通过加热而进行了低粘度化的环氧树脂组合物、光固化性树脂组合物、热塑性树脂直接浸渗至纤维片的方法;是预先制作在脱模纸等上涂布环氧树脂组合物而得到的膜,接着,从强化纤维的两侧或单侧重叠前述膜,并进行加热加压,从而使树脂浸渗至强化纤维的方法。此时,优选实施真空脱泡工序来去除空气。另外,由于预浸料中不残留溶剂,因此优选使用热熔法。

[0389] 《树脂复合薄膜的用途》

[0390] 本实施方式的树脂复合薄膜为高强度且轻量,因此可以替代钢板、替代碳纤维强化塑料。作为其例子,例如可成为产业用机械构件(例如,电磁机器壳体、辊材料、运送用机械臂、医疗机器部件等)、一般机械构件、汽车/铁路/车辆等构件(例如,外板、底盘、空气动力部件、座椅等)、船舶部件(例如,船体、座椅等)、航空相关构件(例如,机身、主翼、尾翼、可动翼、整流罩、整流片、机舱门、座椅、内饰材料等)、航天器、人工卫星部件(发动机壳、主翼、本体、天线等)、电子/电气构件(例如,个人电脑壳体、手机壳体、OA机器、AV机器、座机、传真机、家电制品、玩具用品等)、建筑/土木材料(例如,钢筋替代材料、桁架结构体、吊桥用缆线等)、生活用品、体育/娱乐用品(例如,高尔夫球杆、钓鱼竿、网球、羽毛球的球拍等)、风力发电用壳体部件等、以及容器/包装部件、例如用于填充燃料电池中使用的氢气等的高压力容器用材料。

[0391] 本实施方式的树脂复合薄膜适合用于印刷电路板中的层叠板增强。此外,本实施方式的树脂复合薄膜也可以用于例如发电机、变压器、整流器、断路器、控制器中的绝缘筒、绝缘杆、灭弧板、操作杆、绝缘隔板、箱体、风洞、端承口、风叶、标准电器中的开关盒、箱体、交叉开关、绝缘轴、风扇叶片、机构部件、透明基板、扬声器振动板、高频扬声器隔膜、电视的屏幕、荧光灯罩、通信设备・航空航天用途的天线、喇叭盖、天线罩、箱体、机构部件、布线基板、飞行器、火箭、人工卫星用电子设备部件、铁路用部件、船舶用部件、浴缸、净化池、耐腐蚀设备、椅子、安全帽、管子、槽车、冷却塔、浮式消波堤、地下埋设式罐、容器等用途。

[0392] 本实施方式的树脂复合薄膜也可以用作在汽车的变速器的内部用于将盘彼此可靠缔结的摩擦材料。从高温区域中的低线膨胀性及防湿性优异、能防止电子设备内的翘曲或剥离的方面出发,本实施方式的树脂复合薄膜特别能适宜地用作电子材料。更具体而言,本实施方式的树脂复合薄膜能适宜地用作树脂层叠薄膜、树脂层叠板、多层印刷电路板、半导体封装基板、通信终端等中包含的层间绝缘膜。因此,本实施方式的树脂复合薄膜能适宜地在车载用途中用于驾驶支持系统(导航、车载摄像机、传感系统等)。

[0393] 本实施方式的树脂复合薄膜也可以为层叠在支承体上而成的树脂层叠薄膜。也可以将本实施方式的树脂层叠薄膜层叠多张而形成树脂复合薄膜层叠板。树脂复合薄膜层叠板可以用于多层印刷电路板。多层印刷电路板可以用于半导体封装基板。半导体封装基板可以用于通信终端等。本实施方式的树脂层叠薄膜也能适宜地用作通信终端等中包含的层间绝缘膜。

[0394] 实施例

[0395] 以下用实施例、比较例更详细地说明本发明,本发明不受这些的实施例的任何限定。

[0396] [实施方式I]

[0397] 《纤维素纤维片的物性测定及评价方法》

[0398] 〈纤维素微细纤维的数均纤维直径〉

[0399] 纤维片中,从纤维素微细纤维的表面、随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。对于所得的SEM图像,相对于画面在水平方向和垂直方向画线,从放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对于每一个图像,使用纵横2系列的测定结果算出数均纤维直径。进而对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维直径,将总计10图像量的结果取平均。

[0400] 〈纤维素微细纤维的最大纤维直径〉

[0401] 从由纤维素微细纤维形成的结构体的表面、随机在10个位置以倍率500倍进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。将所得的10张SEM图像之中最粗的纤维的纤维直径作为纤维素微细纤维片中的最大纤维直径。对于层叠在其他无纺布等上而成的层叠片,从纤维素微细纤维片侧进行SEM观察。

[0402] 〈片单位面积重量〉

[0403] 将在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品裁切为10.0cm×10.0cm的正方形片并称量,用下述式算出。

[0404] 片单位面积重量( $\text{g}/\text{m}^2$ ) = 10cm见方的重量(g) /  $0.01\text{m}^2$

[0405] 〈片厚度〉

[0406] 对于在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))测定10点的厚度,将其平均值作为该样品的厚度。

[0407] 〈孔隙率〉

[0408] 将纤维素微细纤维的密度假设为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ,用下述式算出。

[0409] 孔隙率(%) =  $100 - ((\text{单位面积重量}(\text{g}/\text{m}^2) / 1.5) / \text{片厚度}(\mu\text{m})) \times 100$

[0410] 〈透气阻力〉

[0411] 对于在室温23℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用王研式透气阻力试验机(旭精工株式会社制、型号EG01)测定10点的透气阻力,将其平均值作为该样品的透气阻力。

[0412] 《预浸料、树脂复合薄膜的物性测定及评价方法》

[0413] 〈测定用截面样品的制作〉

[0414] 首先,在树脂复合薄膜的两面真空蒸镀铂(覆膜厚度:10nm)。接着,将试样薄膜用环氧树脂(二液式环氧粘接剂)包埋,用超薄切片机进行截面露出。切削使用金刚石刀,在常温下进行切削。对于包含二氧化硅的薄膜,由于无法用切片机切削二氧化硅,因此使用Dual-Beam FIB装置(FEI制、Dual Beam Nova200Nanolab、加速电压30kV)进行样品加工,进行薄膜的截面露出。得到的截面样品由粘接剂-铂-薄膜-铂-粘接剂的5层构成,通过进行铂蒸镀而明确了样品中的薄膜的位置。

[0415] 〈显微红外成像〉

[0416] 通过显微红外成像而确认了全部的树脂复合薄膜中包含纤维素微细纤维和/或微细芳纶纤维。需要说明的是,测定针对上述树脂复合薄膜的截面样品、按照以下的条件进行。

[0417] • 装置:红外成像显微镜Nicolet™ iNTM10MX(Thermo Scientific™)

[0418] • 分辨率: $8\text{cm}^{-1}$

[0419] • 累积计数:1次

[0420] • 步长: $x=2.5\mu\text{m}$ 、 $y=2.5\mu\text{m}$

[0421] • 测定范围: $4000-600\text{cm}^{-1}$

[0422] 〈X射线结构分析〉

[0423] 对于实施例1的复合薄膜,进行了X射线结构分析,其结果,在X射线衍射图案中,将 $2\theta$ 的范围设为 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的X射线衍射图案在 $10^\circ\leq 2\theta<19^\circ$ 确认到1个峰、在 $19^\circ\leq 2\theta\leq 30^\circ$ 确认到2个峰。由此,识别了微细纤维为天然纤维素或再生纤维素。

[0424] 〈原子力显微镜(AFM)测定〉

[0425] 将树脂复合薄膜的截面样品固定于专用的样品固定台,在下述那样的AFM测定条件下测定截面的弹性模量。

[0426] 装置:Bruker公司制Dimension Icon

[0427] 测定模式:峰力值轻敲模式(Peak Force Tapping Mode)

[0428] 探针:金刚石单晶探针

[0429] 弹簧常数 $k=48\text{N/m}$ 、前端曲率半径 $R=12\text{nm}$

[0430] 分辨率: $512\times 512$ 像素

[0431] 测定范围: $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$

[0432] 采样频率: $0.3-0.7\text{Hz}$

[0433] 最大压入载荷: $50\text{nN}$

[0434] 另外,在分辨率 $512\times 512$ 像素、测定范围 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 内无法确认纤维素微细纤维的分布的情况下,与上述同等的分辨率将测定范围设为 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 、进而将测定范围设为 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 并进行测定。

[0435] 〈纤维素微细纤维的填充率〉

[0436] 纤维素微细纤维的填充率定义为在树脂复合薄膜截面的AFM弹性模量图像中纤维素微细纤维在树脂复合薄膜整体中所占的面积比。每种原材料的弹性模量彼此不同,通过设定弹性模量的直方图的阈值,从而对于树脂复合薄膜中所含的每种原材料制作了弹性模量映射。例如,仅由纤维素微细纤维和环氧树脂形成的树脂复合薄膜的情况下,得到由环氧树脂(软相)与纤维素微细纤维(硬相)形成的反差图像。直方图包含大致分为2个的峰,将直方图的2个峰的中点设定为2值化的阈值(纤维素:黑色、环氧树脂:白色)。另外,树脂复合薄膜的厚度比AFM测定范围 $15\mu\text{m}$ 厚的情况下,首先将树脂复合薄膜的截面分为多个视野并测定。接着,在各视野中制作弹性模量映射后,将图像结合,得到树脂复合薄膜截面纳入至1个图像而成的图像。通过反映了树脂复合薄膜的截面全部的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自纤维素微细纤维的面积和树脂复合薄膜整体的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维的填充率。

[0437] 纤维素微细纤维的填充率(%) = 源自纤维素微细纤维的面积/树脂复合薄膜整体的面积  $\times 100$

[0438] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜截面的纤维素微细纤维的填充率, 将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为树脂复合薄膜整体的纤维素微细纤维的填充率。

[0439] 〈纤维素微细纤维的平均纤维直径〉

[0440] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射, 使用图像编辑软件“imageJ”, 求出源自纤维素微细纤维的面积( $\Sigma S$ )和纤维素微细纤维与其他原材料(主要为环氧树脂)的界面的总长度( $\Sigma L$ ), 然后, 按照下述式, 算出纤维素微细纤维的平均纤维直径。

[0441] 纤维素微细纤维的平均纤维直径(nm) =  $4 \times \Sigma S / \Sigma L$

[0442] 使用以上的方法求出10处的薄膜截面的纤维素微细纤维的平均纤维直径, 将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的纤维素微细纤维的平均纤维直径。

[0443] 〈纤维素微细纤维的最大纤维直径〉

[0444] 对于反映了上述树脂复合薄膜截面全部的10处的弹性模量映射, 进行图像编辑软件“imageJ”的颗粒分析, 以视为正圆时的粒径的形式算出纤维素微细纤维直径。此时, 采用最大的粒径作为纤维素微细纤维的最大纤维直径。

[0445] 关于预浸料中的纤维素微细纤维的平均纤维直径、及最大纤维直径, 将预浸料在有机溶剂中浸渗一次, 将树脂成分溶解去除后, 使用扫描型电子显微镜(SEM), 与上述同样地测定纤维片的数均纤维直径、最大纤维直径。

[0446] 〈树脂复合薄膜内的纤维片的孔隙率〉

[0447] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射, 使用图像编辑软件“imageJ”, 算出源自纤维素微细纤维的面积( $\Sigma S$ )和同样地算出的源自构成纤维片的纤维间(不包括外涂树脂层)所含的树脂的面积( $\Sigma S_p$ ), 然后, 按照下述式, 算出树脂复合薄膜内的纤维片的孔隙率。

[0448] 树脂复合薄膜内的纤维片的孔隙率(%) =  $\Sigma S / (\Sigma S + \Sigma S_p) \times 100$

[0449] 〈树脂复合薄膜整体的无机填充材料的填充率〉

[0450] 树脂复合薄膜整体的无机填充材料的填充率定义为在上述树脂复合薄膜截面中无机填充材料构成原子所占的面积比。例如, 若为二氧化硅颗粒则测定Si, 若为氢氧化铝颗粒则测定Al。此处以二氧化硅颗粒为例示出测定方法。将截面样品通过碳糊和钨涂布进行导通处理后, 使用扫描型电子显微镜S-4800(Hitachi High-Tech Fielding Corporation制), 以拍摄倍率500倍、加速电压1.0kV、检测器: 二次电子的设定进行拍摄, 取得截面SEM像。接着, 对于同一视野使用能量色散X射线检测器X-Max SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR(株式会社堀场制作所制)取得C和Si的元素映射。关于面积比, 首先, 对于薄膜截面的SEM的二次电子像, 使用图像编辑软件“imageJ”, 在相当于薄膜外周的部分进行切取, 仅显示薄膜截面。接着进行2值化, 将源自二氧化硅表示为黑色, 将源自其他表示为白色。白黑二值化的阈值以表示为黑色的部分与EDX的Si的区域对应的方式选择, 以计数的形式算出黑色的面积。另外, 以计数的形式算出薄膜截面整体的面积。利用它们两者的比、根据以下算式算出



Si在薄膜截面整体中所占的比例。

[0451] 无机填充材料的填充率(%) = 源自无机填充材料的面积/薄膜整体的面积 × 100

[0452] 使用以上的方法求出10处的薄膜截面的无机填充材料的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的无机填充材料的平均填充率。此处的二值化是指,基于有机物(树脂、纤维等)与无机物(无机填充材料等)的弹性模量差的二值化。

[0453] 〈纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例〉

[0454] 关于纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的填充率,根据上述树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积和源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维层的无机填充材料的含有率。需要说明的是,关于纤维素微细纤维层,将从距离树脂复合薄膜最外表面最近的纤维素微细纤维起依次选择10点以上并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层。

[0455] 纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的含有率(%) = 源自纤维素微细纤维层中的无机填充材料的面积/源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积 × 100

[0456] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜截面的纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的填充率。

[0457] 〈外涂树脂层的平均厚度〉

[0458] 将自树脂复合薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度定义为外涂树脂层。无纺布层定义为包含纤维素微细纤维层的由有机纤维形成的层。根据上述AFM弹性模量映射能够确认到由环氧层(表面)/无纺布层/环氧层(背面)的3层构成。将自薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度在表面和背面分别测定各10点,将其平均值作为外涂树脂层的厚度(表面)、外涂树脂层的厚度(背面)。

[0459] 〈外涂树脂层的厚度均匀性〉

[0460] 由上述(7)中测定的10点的外涂树脂层的厚度的标准偏差和平均值求出变异系数。变异系数不足20%的情况设为“○”,20%以上且不足50%的情况设为“△”,50%以上的情况设为“×”。

[0461] 变异系数(%) = 外涂树脂层的厚度的标准偏差/外涂树脂层的平均厚度 × 100

[0462] 〈树脂复合薄膜的厚度〉

[0463] 测定树脂复合薄膜内10点的厚度,将其平均值作为厚度。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[0464] 〈吸湿率〉

[0465] 将树脂复合薄膜切断为50mm见方,在120℃下干燥2小时后,测定初始质量(W0),然后,测定在湿度:85%/温度:85℃/192小时的条件下进行吸湿处理后的质量(W1)。然后,用下述算式求出吸湿率。

[0466] 吸湿率(%) = (W1 - W0) / W0 × 100

[0467] 〈透射率〉

[0468] 本实施方式的树脂复合薄膜优选总透光率为80%以上。透射率可以基于ASTM D1003、通过使用雾度计NDH7000SP CU2II(产品名)(日本电色工业株式会社制)的透光性试

验来测定。

[0469] 〈介电特性(相对介电常数及介电损耗角正切)〉

[0470] 将厚度0.8mm的厚膜树脂复合薄膜切成1.5(宽度)×80mm(长度)的尺寸,作为测定样品。测定中,使用空洞共振法(8722ES型网络分析仪、安捷伦科技制;空腔谐振器、关东电子应用开发制)测定1GHz的值。

[0471] 〈铜箔的剥离强度(剥离强度)〉

[0472] 在覆铜层叠板上制造宽度1cm、长度10cm的切口,将其一端剥离,并用岛津制作所制的Autograph AGS-500握持,测定在室温下以50mm/分钟的速度沿垂直方向剥离35mm时的载荷(kgf/cm)。

[0473] 〈电路填埋性评价〉

[0474] 用光学显微镜从表面观察绝缘层层叠体的线/空比=600/660 $\mu$ m的梳齿图案的梳齿图案上的绝缘层,将紧密嵌入而无空隙的情况设为“○”,存在空隙产生和/或树脂浮起的情况设为“×”。

[0475] 〈冷热冲击耐性试验〉

[0476] 对于镀覆处理层叠体,使用冷热冲击装置(Espec公司制、TSA-71S-A/W),基于MIL-STD-883E的条件A(-55℃~125℃),将低温(-55℃)和高温(125℃)下的暴露时间设为各30分钟,将其进行200个循环。使用光学显微镜照片(透射光、倍率:×25~×100)及截面SEM(倍率:×5000),观察铜布线、铜/树脂界面等的故障状况,按照下的基准进行感官评价。故障位置越少,评价为密合性越优异。

[0477] ◎:通过上述条件的观察而确认到的故障位置为1个以下

[0478] ○:通过上述条件的观察而确认到的故障位置为2个以上且5个以下

[0479] △:通过上述条件的观察而确认到的故障位置为6个以上且10个以下

[0480] ×:通过上述条件的观察而确认到的故障位置为11个以上

[0481] 《浆料的制造例》

[0482] 〈浆料制造例1〉

[0483] 将购自双日株式会社的属于再生纤维素纤维的天丝切断丝(3mm长)投入至清洗用网中,添加表面活性剂,并用洗衣机水洗几次,从而去除纤维表面的油剂。

[0484] 使所得精制天丝纤维(切断丝)以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中(400L),作为盘磨机装置,使用相川铁工株式会社制造的SDR14型LAB REFINER(加压型DISK式),将盘间的间隙设为1mm,对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后,在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下继续进行叩解。经时进行取样,对于取样浆料评价JIS P 8121中定义的浆的加拿大标准自由度试验方法(以下,CSF法)的CSF值,结果确认到如下的倾向:CSF值经时逐渐减少,一旦接近零后,若进一步继续叩解处理,则逐渐增大。将间隙设为接近零后在上述条件下继续叩解处理10分钟,得到CSF值为100ml以上的叩解水分散体。使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下,对所得叩解水分散体直接实施5次微细化处理,从而得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0485] 〈浆料制造例2〉

[0486] 作为原料,使用作为天然纤维素的棉短绒浆。将棉短绒浆以成为4重量%的方式浸

渍于水并在高压釜内进行130℃、4小时的热处理,将得到的溶胀浆水洗几次,得到浸渗有水的状态的溶胀浆。然后,通过与制造例1同样的方法进行盘磨机和高压均质器处理,得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为100ml以上。

[0487] 〈浆料制造例3〉

[0488] 除了将原料变为蕉麻浆之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为630ml以上。

[0489] 〈浆料制造例4〉

[0490] 除了将原料变为帝人株式会社的芳纶纤维(1mm长)之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到微细芳纶纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0491] 〈浆料制造例5〉

[0492] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0493] 〈浆料制造例6〉

[0494] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例4相同的方法得到微细芳纶纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0495] 〈浆料制造例7〉

[0496] 除了在CSF值达到零的时刻停止处理之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到纤维素微细纤维浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0497] 〈浆料比较制造例1〉

[0498] 参考日本特开2006-316253的实施例4来进行片制造。将添加有2.0%的葡萄糖的多糖生产培养基(Polysaccharide-production-medium, Akihiko Shimada, Vivaorigino, 23, 1, 52-53, 1995)进行高压蒸汽灭菌处理后,将其1000L放入至内容量3000L的发酵罐中,以104CFU/ml接种CF-002株,在通气下、30℃下进行2天的通气下的搅拌培养,得到包含大量细菌纤维素(BC)的分散体。然后,用丝网过滤并水洗、压榨后,浸渍于1%NaOH溶液,除菌后再次进行中和、水洗、压榨。进而将水洗和压榨的工序重复3次,得到精制的棉状的BC/水分分散体(纤维素含有率:11.6重量%)。将得到的分散体以纤维素浓度成为1.0重量%的方式用水稀释,用家用搅拌机进行10分钟预分散后,使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制NS3015H)在操作压力80MPa下实施4次分散处理。

[0499] 《片的制造例》

[0500] 〈片制造例1〉

[0501] 将前述浆料制造例1的浆料稀释至固体成分浓度0.2重量%,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。以单位面积重量为10g/m<sup>2</sup>的纤维素片作为基准,向设置有PET/尼龙混纺制的平纹织物(Shikishima Canvas公司制、NT20:大气下25℃下的透水量:0.03ml/(cm<sup>2</sup>·s)、具有通过大气压下、25℃的过滤滤取99%以上的纤维素微细纤维的能力)的间歇式抄纸机(熊谷理机工业株式会社制、自动方型片材机25cm×25cm、80目)投入上述调整好的抄纸浆料,其后,将相对于大气压的减压度设为4KPa来实施抄纸(脱水)。

[0502] 将所得滤布上承载的由湿润状态的浓缩组合物形成的湿纸从网上剥离,在1kg/cm<sup>2</sup>的压力下进行1分钟压制后,使湿纸面接触转鼓表面,在湿纸/滤布的双层状态下,在表面温度设定为130℃的转鼓干燥器中以湿纸接触转鼓表面的方式干燥约120秒。自所得干燥

的双层体上使滤布从纤维素的片状结构物上剥离,得到白色的纤维素微细纤维片(25cm×25cm、10g/m<sup>2</sup>)。接着,对纤维素微细纤维片用轧光装置实施平滑化处理(YURI ROLL Co., Ltd制、液压式双辊试验压花机、上辊:金属/下辊:芳纶、面长度300mm、温度:室温、压力:1.5ton/300mm),得到薄层的纤维素微细纤维片S1。

[0503] 〈片制造例2〉

[0504] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例4的微细芳纶纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含微细芳纶纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S2。

[0505] 〈片制造例3〉

[0506] 在浆料制造例3的浆料(312.5g)中将1-己醇及羟基丙基甲基纤维素(商品名“60SH-4000”、信越化学工业制)分别添加1.2重量%(3.9g)、0.012重量%(0.039g),用家用搅拌机进行4分钟乳化,使其分散化。除此之外,使用该抄纸浆料通过与实施例1同样的方法进行抄纸/干燥/平滑化,得到纤维素微细纤维片S3。

[0507] 〈片制造例4〉

[0508] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料70重量份、前述浆料制造例4的微细芳纶纤维浆料30重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。将抄纸浆料312.5g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加1.9g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计314.4g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维和微细芳纶纤维固体成分重量为3重量%。使用与片制造例1同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,经过平滑化工序后,将片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的微细芳纶纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S4。

[0509] 〈片制造例5〉

[0510] 使用片制造例1的方法,以在PET/尼龙混纺制的平纹织物上重叠有铜氨长纤维无纺布(旭化成纤维株式会社制、商品名:Bemliese SN140单位面积重量:14g/m<sup>2</sup>、膜厚:70μm、密度:0.2g/cm<sup>3</sup>、平均单丝纤度:0.2dtex)的状态进行抄纸,制作在铜氨长纤维无纺布上层叠有纤维素微细纤维片的纤维片S5。需要说明的是,未进行平滑化工序。

[0511] 〈片制造例6〉

[0512] 将片制造例1的抄纸浆料468.8g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加2.85g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计471.65g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维固体成分重量为3.0重量%。使用与片制造例4同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,将该干燥片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的纤维素微细纤维的白色的纤维素微细纤维片S6。

[0513] 〈片制造例7〉

[0514] 将前述浆料制造例5的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例6的微细芳

纶纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含微细芳纶纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S7。

[0515] 〈片制造例8〉

[0516] 将前述浆料制造例7的纤维素微细纤维浆料468.8g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加2.85g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计471.65g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维固体成分重量为3.0重量%。使用与片制造例4同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,将该干燥片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的纤维素微细纤维的白色的纤维素微细纤维片S8。

[0517] 〈片比较制造例1〉

[0518] 将浆料比较制造例1中得到的纤维素浓度1.0重量%的分散液进一步用水稀释使得纤维素浓度成为0.40重量%,再次用家用搅拌机进行5分钟分散处理,将得到的分散液用作抄纸用分散液。进而用相同的滤布覆盖所得的湿纸上,用金属制辊进行脱水,以纤维素浓度成为12~13重量%的方式调节。得到的湿纸在保持不剥掉PET织物的状态下首先在丙酮中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理,然后,在甲苯/丙酮=50/50(g/g)的混合溶液中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理。紧接其后,将用滤布夹持的湿纸载置在金属板上,在其上载置砝码并以恒定长度使其干燥,放置在干燥烘箱内,以100℃进行50分钟干燥。干燥后,将无纺布从滤布剥离,从而得到白色的纤维素片RS1。

[0519] 将片制造例及片比较制造例的原料、制造方法及物性示于表1。

[0520] 《清漆的制造例》

[0521] 〈清漆制造例1〉

[0522] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V1)。

[0523] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M(大日本油墨化学)78.9重量份

[0524] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M(大日本油墨化学)14.0重量份

[0525] • 双氰胺(大日本油墨化学)2.0重量份

[0526] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[0527] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学)5.0重量份

[0528] • 球状二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5μm)32.0重量份

[0529] 〈清漆制造例2〉

[0530] 除了放入球状二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5μm)98.0重量份之外通过与清漆制造例1相同的方法制造清漆V2。

[0531] 〈清漆制造例3〉

[0532] 制备以甲乙酮作为溶剂、混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V5)。

[0533] • 萘型环氧树脂HP-9500(大日本油墨化学)54.3重量份

[0534] • 液态脂环式酸酐MH-700(新日本理化)40.6重量份

[0535] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

- [0536] • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0重量份
- [0537] 〈清漆制造例4〉
- [0538] 制备以甲乙酮作为溶剂、混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V4)。
- [0539] • 联苯型环氧树脂NC-3000H (日本化药) 39.2重量份
- [0540] • 双酚A型环氧树脂1051 (大日本油墨化学) 39.2重量份
- [0541] • 氨基三嗪酚醛清漆树脂LA-3018 (大日本油墨) 16.5重量份
- [0542] • 2-乙基-4-甲基咪唑 (四国化成) 0.1重量份
- [0543] • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0重量份
- [0544] • 氢氧化铝H-43S (昭和电工、平均粒径0.7 $\mu$ m) 61.0重量份
- [0545] • 交联微粒橡胶XER-91 (JSR) 2.5重量份
- [0546] 〈清漆制造例5〉
- [0547] 制备以甲乙酮作为溶剂、混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V5)。
- [0548] • 脂环式环氧树脂2021P (大赛璐) 20.0重量份
- [0549] • 双环戊二烯型环氧树脂HP-7200H 30.0重量份
- [0550] • 活性酯型固化剂HPC8000-65T (大日本油墨化学) 50.0重量份
- [0551] • 4-二甲基氨基吡啶 (东京化成工业) 0.1重量份
- [0552] 〈清漆制造例6〉
- [0553] 制备以甲乙酮作为溶剂、混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V6)。
- [0554] • 聚苯乙烯 (和光纯药) 100.0重量份
- [0555] • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0重量份
- [0556] • 球状二氧化硅S025R (ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m) 32.0重量份
- [0557] • 交联微粒橡胶XER-91 (JSR) 2.5重量份
- [0558] 〈清漆制造例7〉
- [0559] 除了放入球状二氧化硅S025R (ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m) 121.0重量份之外通过与清漆制造例1相同的方法制造清漆V7。
- [0560] 〈清漆制造例8〉
- [0561] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V8)。
- [0562] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M (大日本油墨化学) 83.1重量份
- [0563] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M (大日本油墨化学) 14.7重量份
- [0564] • 双氰胺 (大日本油墨化学) 2.1重量份
- [0565] • 2-乙基-4-甲基咪唑 (四国化成) 0.1重量份
- [0566] • 二氧化硅S025R (ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m) 60.6重量份
- [0567] 〈清漆比较制造例1〉
- [0568] 参照日本特开2006-316253的实施例4进行清漆制造。制备将下述化合物加热至120℃并用混炼机混合而成的固体成分100wt%的清漆 (RV1)。
- [0569] • 双酚A型环氧树脂 (旭化成环氧、AER-250) 85.0重量份
- [0570] • 间苯二甲胺15.0重量份
- [0571] 将清漆制造例及清漆比较制造例的组成、及固体成分率示于表2。需要说明的是，

表2中的各成分的数值表示重量份。

[0572] 《树脂复合薄膜的制造例》

[0573] 〈实施例1〉

[0574] (1) 预浸料的制作

[0575] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.3g清漆V1后,放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维片(S1),进而将该清漆V1用涂抹器再次涂布0.3g到纤维素微细纤维片上。将所得的薄膜在100℃下加热4分钟而去除溶剂,同时得到半固化物的预浸料。

[0576] (2) 树脂复合薄膜的制作

[0577] 在该预浸料以另一聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面接触的方式进行覆盖后,用真空热压机进行固化(加热温度220℃、压力6.0MPa、时间160分钟)。从所得的固化薄膜移除支承薄膜,得到树脂复合薄膜。

[0578] 分别地,将所得的树脂复合薄膜的AFM弹性模量图像示于图1的(a),将弹性模量直方图示于图1的(b),将2值化图像示于图1的(c)。需要说明的是,图1的(c)中,斜线部与纤维素部对应。

[0579] 进而,根据得到的图1的(a)的树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自无机填充材料的面积和源自纤维素微细纤维层中所含的二氧化硅填料的面积,将选择10点以上与薄膜最外表面相距最近的纤维素微细纤维并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层时的处理图像示于图2。

[0580] (3) 覆铜层叠板的制作

[0581] 以最终的固化物的厚度落入0.7~0.9mm的范围的方式以规定张数重叠多张上述预浸料,在上下配置电解铜箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil、厚度18 $\mu\text{m}$ 、处理面的 $R_z=2.3\mu\text{m}$ ),在压力2.5MPa、温度240℃下进行60分钟压制,得到覆铜层叠板。

[0582] (4) 厚膜树脂复合薄膜的制作

[0583] 通过将该覆铜层叠板浸渍于铜蚀刻液,制作去除了铜箔的、厚度0.8mm的评价用的厚膜树脂复合薄膜。

[0584] (5) 内层电路基板的制作

[0585] 在玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板(铜箔的厚度35 $\mu\text{m}$ 、基板的厚度0.8mm、松下电工株式会社制“R5715ES”)上形成IPC MULTI-PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C-25的图案(线/空比=600/660 $\mu\text{m}$ 的梳齿图案(残铜率48%))。接着,将基板的两面用微蚀刻剂(MEC公司制“CZ8100”)进行粗糙化处理,制作内层电路基板。

[0586] (6) 绝缘层层叠体的制作

[0587] 用株式会社名机制作所制真空层压机,在温度120℃、压力7kgf/cm<sup>2</sup>、气压5mmHg以下的条件下,将前述预浸料层压于前述内层电路基板的两面,进而连续地在温度120℃、压力5kgf/cm<sup>2</sup>、大气压的条件下进行基于SUS面板的热压。接着,剥掉PET薄膜后,在180℃下进行30分钟热固化,从而在基板两面形成绝缘层。

[0588] (7) 粗糙化处理层叠体的制作

[0589] 为了使形成有绝缘层的电路基板的树脂固化物层化学粗糙化,作为溶胀液,制作二乙二醇单丁醚:200ml/L、NaOH:5g/L的水溶液,加温至80℃进行5分钟浸渍处理。接着,作

为粗糙化液,制作 $\text{KMnO}_4$ :60g/L、 $\text{NaOH}$ :40g/L的水溶液,加温至80℃进行15分钟浸渍处理。接着,制作中和液( $\text{SnCl}_2$ :30g/L、 $\text{HCl}$ :300ml/L)的水溶液,加温至40℃进行5分钟浸渍处理,将 $\text{KMnO}_4$ 还原。

[0590] (8) 镀覆处理层叠体的制作

[0591] 为了在进行过粗糙化处理的绝缘层表面通过半添加法工艺形成电路,将内层电路基板在包含 $\text{PdCl}_2$ 的化学镀用溶液在40℃下浸渍5分钟,接着在化学镀铜液在25℃下浸渍20分钟。在150℃下加热30分钟进行退火处理后,形成抗蚀层,在通过蚀刻形成图案(L/S=40μm/40μm、长度5cm的直缝状布线)后,在200℃下进行60分钟硫酸铜电镀和退火处理,以30μm的厚度形成导体层。

[0592] 〈实施例2〉

[0593] 将纤维素微细纤维片设为S2,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F2(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0594] 〈实施例3〉

[0595] 将清漆(V2)的涂布量设为0.9g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F3(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0596] 〈实施例4〉

[0597] 将纤维素微细纤维片设为S3,将清漆设为V3,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F4(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。测定树脂复合薄膜的总透光率,结果为82%。

[0598] 〈实施例5〉

[0599] 将纤维素微细纤维片设为S4,将清漆设为V4,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F5(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0600] 〈实施例6〉

[0601] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16μm)的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.8g清漆(V5)后,以纤维素微细纤维面接触的方式放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维层叠片(S5),进而将清漆(V5)用涂抹器再次涂布8.0g到纤维素微细纤维片上。除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F6(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0602] 〈实施例7〉

[0603] 将清漆变更为V6,除此之外通过与实施例6相同的方法制作各种树脂复合薄膜F7(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0604] 〈实施例8〉

[0605] 将清漆变更为V7,将清漆的涂布量设为9.0g,将纤维素微细纤维片设为S6,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F8(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠



板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0606] 〈实施例9〉

[0607] 将纤维素微细纤维片设为S7,将清漆设为V8,除此之外通过与实施例1相同的制作方法各种树脂复合薄膜F9(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0608] 〈实施例10〉

[0609] 将纤维素微细纤维片设为S8,将清漆设为V1,除此之外通过与实施例1相同的制作方法各种树脂复合薄膜F10(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0610] 〈实施例11〉

[0611] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面上放置纤维素微细纤维片S6,在其上载置60 $\mu\text{m}$ 厚的聚丙烯薄膜,进而以另一聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面接触的方式进行覆盖。将其用加热压机进行200℃、10分钟的加热压制,将纤维素微细纤维片S6嵌入到聚丙烯薄膜中。

[0612] 接着,再一次在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面上放置带有纤维素微细纤维片S6的聚丙烯薄膜,向纤维素微细纤维片S6露出于外侧的一方载置60 $\mu\text{m}$ 厚的聚丙烯薄膜,进而以另一聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面接触的方式进行覆盖。将其用加热压机进行200℃、10分钟的加热压制,制作纤维素微细纤维片S6在两侧被聚丙烯薄膜夹持而成的树脂复合薄膜F11。

[0613] 关于树脂复合薄膜F11,对于实施例1(5)中制作的内层电路基板,在两面用株式会社名机制作所制真空层压机在温度200℃、压力7kgf/cm<sup>2</sup>、气压5mmHg以下的条件下层压前述树脂复合薄膜F11,进而连续地在温度200℃、压力5kgf/cm<sup>2</sup>、大气压的条件下进行基于SUS面板的热压。接着,剥掉PET薄膜,仅进行电路填埋性评价。

[0614] 〈比较例1〉

[0615] 参考日本特开2006-316253的实施例4进行树脂复合薄膜等的制造。对于使清漆比较制造例1中得到的清漆RV1浸渗于片比较制造例1中得到的纤维素无纺布RS1(浸渗时间:5分钟以内)而成的1张物体,在热压机内在温度100℃、压力9.81MPa下进行热固化(固化时间:1小时),从而制作树脂复合薄膜RF1。另外,按照实施例1,制作各种树脂复合薄膜(预浸料、覆铜层叠板、评价基板、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0616] 将实施例及比较例中得到的树脂复合薄膜的物性及评价结果示于表3。

[0617] [表1]

[0618]

		片制 造例 1	片制 造例 2	片制 造例 3	片制 造例 4	片制 造例 5	片制 造例 6	片制 造例 7	片制 造例 8	片比较 制造例 1
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	RS1
原料	浆料制造例 1	100				100	100			
	浆料制造例 2		50		70					
	浆料制造例 3			100						
	浆料制造例 4		50		30					
	浆料制造例 5							50		
	浆料制造例 6							50		
	浆料制造例 7								100	
	浆料比较制造例 1									100
制造方法	单层	○	○	○	○		○	○	○	○
	无纺布层叠					○				
	轧光处理	○	○	○	○			○		
	纤维素微细纤维单位面积重量 (投料)	10	10	5	10	18	15	10	10	38
物性	纤维片单位面积重量 (实测)	10	10	5	10	32	15	10	10	38
	纤维片厚度	17	17	5	17	135	40	10	55	100
	透气阻力	10	900	100	2000	6	20	1200	6	300
	孔隙率	61	50	43	61	86	75	45	81	75
	纤维素微细纤维层的数均纤维直径	397	120	35	130	380	408	108	1502	65
	纤维素微细纤维层的最大纤维直径	11	13	6	1.2	10	9	0.9	13	0.26

[0619]

[表2]

[0620]

		清漆制 造例 1 V1	清漆制 造例 2 V2	清漆制 造例 3 V3	清漆制 造例 4 V4	清漆制 造例 5 V5	清漆制 造例 6 V6	清漆制 造例 7 V7	清漆制 造例 9 V8	清漆比较 制造例 1 RV1
环氧树脂	溴化双酚 A 型	78.9	78.9					78.9	83.1	
	萘型			54.3						
	联苯型				39.2					
	脂环式					20.0				
	双环戊二烯型					30.0				
	双酚 A 型				39.2					
	双酚 A 型									85.0
固化剂	苯酚醛清漆型	14.0	14.0					14.0	14.7	
	酸酐型			40.6						
	氨基三嗪醛清漆型				16.5					
	活性酯型					50.0				
	间苯二甲胺									15.0
	双氰胺	2.0	2.0					2.0	2.1	
	2-乙基-4-甲基咪唑	0.1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	
固化促进剂	4-二甲氨基吡啶					0.1				
添加剂	苯氧基树脂	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0		
	橡胶				2.5		2.5			
	氢氧化铝				61.0					
	二氧化硅	32.0	98.0				32.0	121.0	60.6	
热固化性树脂	聚苯乙烯						100.0			
固体成分率 (%)		70	70	70	70	70	70	70	70	100

[0621] [表3]

[0622]

材料	种类	张数	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	RF1
纤维素微细纤维片	种类	S1	S2	S1	S3	S4	S5	S5	S5	S6	S7	S8	S6	RS1
	张数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	种类	V1	V1	V2	V3	V4	V5	V5	V6	V7	V8	V1	-	RV1
	厚度	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	158	207	158	207	24.9	102.0	-	115
预浸料	预浸料中的纤维素微细纤维的平均纤维直径	376	131	408	29	115	397	403	392	102	1540	-	-	65
	预浸料中的纤维素微细纤维的最大纤维直径	12	12	10	7	1.3	9	11	9	0.8	13	-	-	0.26
	由AFM的弹性模量映射算出的纤维片的填充率	30	30	10	50	20	8	5	8	29	9	29	25	25
树脂复合薄膜	由AFM的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维层的平均纤维直径	408	125	392	34	122	370	370	370	388	101	1589	402	65
	由AFM的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维层的最大纤维直径	12	12	10	5	1.2	9	8	9	8	0.8	13	9	0.26
	由AFM的弹性模量映射算出的纤维素的填充率	58	49	59	44	60	82	73	81	73	43	60	57	73
	树脂复合薄膜的厚度	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	200	150	200	23.0	99.1	103.0	100
	外涂树脂层的厚度(表面)	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	6.9	77	6.9	77	6.1	21.6	31.1	0
	外涂树脂层的厚度(表面)均匀性	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	外涂树脂层的厚度(背面)	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	83	7.3	83	6.9	23.9	32.5	0
	外涂树脂层的厚度(背面)均匀性	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	无机填充材料的填充率	10.5	10.5	31.5	0	20.0	0	25.8	38.0	17.8	0	0	0	0
	纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例	2	2	2	-	2	-	2	2	2	2	-	-	-
厚膜树脂复合薄膜	吸湿率	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	1	0.5	0.9	0.9	0.2	3.1	3.1
	相对介电常数(1GHz)	-	3.8	3.8	3.6	3.7	3.6	3.6	2.4	3.6	3.8	-	-	4.6
	介电损耗角正切(1GHz)	-	0.010	0.010	0.008	0.011	0.009	0.008	0.003	0.009	0.010	-	-	0.014
	铜箔剥离强度	kgf/cm	0.83	0.81	0.98	0.75	0.92	0.87	0.73	0.92	0.90	-	-	0.38
	电路填埋性	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	冷热冲击耐性试验	-	O	O	O	◎	O	O	O	△	O	△	-	×

[0623] [实施方式II]

[0624] 纤维素微细纤维片

[0625] 纤维素微细纤维片的物性通过以下的方法测定。

[0626] [纤维素微细纤维的数均纤维直径]

[0627] 纤维片中,从纤维素微细纤维的表面、随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。对于所得的SEM图像,相对于画面在水平方向和垂直方向画线,从放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对于每一个图像,使用纵横2系列的测定结果算出数均纤维直径。进而对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维直径,将总计10图像量的结果取平均。

[0628] [纤维素微细纤维的最大纤维直径]

[0629] 从由纤维素微细纤维形成的结构体的表面、随机在10个位置以倍率500倍进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。将所得的10张SEM图像之中最粗的纤维的纤维直径设为纤维素微细纤维片中的最大纤维直径。对于层叠在其他无纺布等上而成的层叠片,从纤维素微细纤维片侧进行SEM观察。

[0630] [片单位面积重量]

[0631] 将在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品裁切为10.0cm×10.0cm的正方形片并称量,用下述式算出。

[0632] 片单位面积重量(g/m<sup>2</sup>)=10cm见方的重量(g)/0.01m<sup>2</sup>

[0633] [片厚度]

[0634] 对于在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))测定10点的厚度,将其平均值作为该样品的厚度。

[0635] [孔隙率]

[0636] 将纤维素微细纤维的密度假设为1.5g/cm<sup>3</sup>,用下述式算出。

[0637] 孔隙率(%)=100-([单位面积重量(g/m<sup>2</sup>)]/{片厚度(μm)×1.5(g/cm<sup>3</sup>)})×100

[0638] [透气阻力]

[0639] 对于在室温23℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用王研式透气阻力试验机(旭精工株式会社制、型号EG01)测定10点的透气阻力,将其平均值作为该样品的透气阻力。

[0640] [浆料制造例1]

[0641] 将购自双日株式会社的属于再生纤维素纤维的天丝切断丝(3mm长)投入至清洗用网中,添加表面活性剂,并用洗衣机水洗几次,从而去除纤维表面的油剂。

[0642] 使所得精制天丝纤维(切断丝)以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中(400L),作为盘磨机装置,使用相川铁工株式会社制造的SDR14型LAB REFINER(加压型DISK式),将盘间的间隙设为1mm,对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后,在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下继续进行叩解。经时进行取样,对于取样浆料评价JIS P 8121中定义的浆的加拿大标准自由度试验方法(以下,CSF法)的CSF值,结果确认到如下的倾向:CSF值经时逐渐减少,一旦接近零后,若进一步继续叩解处理,则逐渐增大。将间隙设为接近零后在上述条件下继续叩解处理10分钟,得到CSF值为100ml以上的叩解水分散体。使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下,对所得叩解水分散体直接实施5次微细化处理,从而得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0643] [浆料制造例2]

[0644] 作为原料,使用作为天然纤维素的棉短绒浆。将棉短绒浆以成为4重量%的方式浸渍于水并在高压釜内进行130℃、4小时的热处理,将得到的溶胀浆水洗几次,得到浸渗有水的状态的溶胀浆。然后,通过与制造例1同样的方法进行盘磨机和高压均质器处理,得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为100ml以上。

[0645] [浆料制造例3]

[0646] 除了将原料变为蕉麻浆之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为630ml以上。

[0647] [浆料制造例4]

[0648] 除了将原料变为帝人株式会社的芳纶纤维(1mm长)之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到芳纶微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0649] [浆料制造例5]

[0650] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0651] [浆料制造例6]

[0652] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例4相同的方法得到芳纶微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0653] [浆料制造例7]

[0654] 除了在CSF值达到零的时刻停止处理之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到纤维素微细纤维浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0655] [浆料比较制造例1]

[0656] 参考日本特开2006-316253的实施例4来进行片制造。将添加有2.0%的葡萄糖的多糖生产培养基(Polysaccharide-production-medium, Akihiko Shimada, Vivaorigino, 23, 1, 52-53, 1995)进行高压蒸汽灭菌处理后,将其1000L放入至内容量3000L的发酵罐中,以104CFU/ml接种CF-002株,在通气下、30℃下进行2天的通气下的搅拌培养,得到包含大量细菌纤维素(BC)的分散体。然后,用丝网过滤并水洗、压榨后,浸渍于1%NaOH溶液,除菌后再次进行中和、水洗、压榨。进而将水洗和压榨的工序重复3次,得到精制的棉状的BC/水分散体(纤维素含有率:11.6重量%)。接着以纤维素浓度成为1.0重量%的方式用水稀释,用家用搅拌机进行10分钟预分散后,使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制NS3015H)在操作压力80MPa下实施4次分散处理。

[0657] [片制造例1]

[0658] 将前述浆料制造例1的浆料稀释至固体成分浓度0.2重量%,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。以单位面积重量为10g/m<sup>2</sup>的纤维素片作为基准,向设置有PET/尼龙混纺制的平纹织物(Shikishima Canvas公司制、NT20:大气下25℃下的透水量:0.03ml/(cm<sup>2</sup>·s)、具有通过大气压下、25℃的过滤滤取99%以上的纤维素微细纤维的能力)的间歇式抄纸机(熊谷理机工业株式会社制、自动方型片材机25cm×25cm、80目)投入上述调整好的抄纸浆料,其后,将相对于大气压的减压度设为4KPa来实施抄纸(脱水)。

[0659] 将所得的载置在滤布上的湿润状态的由浓缩组合物形成的湿纸从网上剥离,在1kg/cm<sup>2</sup>的压力下进行1分钟压制后,使湿纸面接触转鼓表面,在湿纸/滤布的双层状态下,

在表面温度设定为130℃的转鼓干燥器中以湿纸接触转鼓表面的方式干燥约120秒。自所得干燥的双层体上使滤布从纤维素的片状结构物上剥离,得到白色的纤维素微细纤维片(25cm×25cm、10g/m<sup>2</sup>)。接着,对纤维素微细纤维片用轧光装置实施平滑化处理(YURI ROLL Co.,Ltd制、液压式双辊试验压花机、上辊:金属/下辊:芳纶、面长度300mm、温度:室温、压力:1.5ton/300mm),得到薄层的纤维素微细纤维片S1。

[0660] [片制造例2]

[0661] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例4的芳纶微细纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含芳纶微细纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S2。

[0662] [片制造例3]

[0663] 在浆料制造例3的浆料(312.5g)中将1-己醇及羟基丙基甲基纤维素(商品名“60SH-4000”、信越化学工业制)分别添加1.2重量%(3.9g)、0.012重量%(0.039g),用家用搅拌机进行4分钟乳化,使其分散化。除此之外通过与实施例1同样的方法进行抄纸/干燥/平滑化,得到纤维素微细纤维片S3。

[0664] [片制造例4]

[0665] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料70重量份、前述浆料制造例4的芳纶微细纤维浆料30重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。将抄纸浆料312.5g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加1.9g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计314.4g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维和芳纶微细纤维固体成分重量为3重量%。使用与片制造例1同样的抄纸/干燥方法制成片。然后,经过平滑化工序后,将片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的芳纶微细纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S4。

[0666] [片制造例5]

[0667] 使用片制造例1的方法,以在PET/尼龙混纺制的平纹织物上重叠有铜氨长纤维无纺布(旭化成纤维株式会社制、商品名:BemlieseSN140单位面积重量:14g/m<sup>2</sup>、膜厚:70μm、密度:0.2g/cm<sup>3</sup>、平均单丝纤度:0.2dtex)的状态进行抄纸,制作在铜氨长纤维无纺布上层叠有纤维素微细纤维片的纤维片S5。需要说明的是,未进行平滑化工序。

[0668] [片制造例6]

[0669] 将前述浆料制造例5的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例6的芳纶微细纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含芳纶微细纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S6。

[0670] [片制造例7]

[0671] 将前述浆料制造例7的纤维素微细纤维浆料468.8g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加2.85g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计471.65g)。添

加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维固体成分重量为3.0重量%。使用与片制造例4同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,将该干燥片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的纤维素微细纤维的白色的纤维素微细纤维片S7。

[0672] [片比较制造例1]

[0673] 将浆料比较制造例1中得到的纤维素浓度1.0重量%的分散液进一步以纤维素浓度成为0.40重量%的方式用水稀释,再次用家用搅拌机进行5分钟分散处理,将得到的分散液用作抄纸用分散液。进而用相同的滤布覆盖所得的湿纸上,用金属制辊进行脱水,以纤维素浓度成为12~13重量%的方式调节。将得到的湿纸在保持不剥掉PET织物的状态下首先在丙酮中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理,然后,在甲苯/丙酮=50/50(g/g)的混合溶液中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理。紧接其后,将用滤布夹持的湿纸载置在金属板上,在其上载置砝码并以恒定长度使其干燥,放置在干燥烘箱内,以100℃进行50分钟干燥。干燥后,将无纺布从滤布剥离,从而得到白色的纤维素片RS1。

[0674] [片制造例1~7及片比较制造例1的详情]

[0675] 将片制造例1~7及片比较制造例1的原料、制造方法及物性示于下述表4。

[0676] 清漆

[0677] [清漆制造例1]

[0678] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V1)。

[0679] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M(大日本油墨化学)78.9重量份

[0680] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M(大日本油墨化学)14.0重量份

[0681] • 双氰胺(大日本油墨化学)2.0重量份

[0682] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[0683] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学)5.0重量份

[0684] • 球状二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5μm)32.0重量份

[0685] [清漆制造例2]

[0686] 除了放入球状二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5μm)98重量份之外,通过与清漆制造例1相同的方法制造清漆V2。

[0687] [清漆制造例3]

[0688] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V3)。

[0689] • 联苯芳烷基型环氧树脂NC-3000(大日本油墨化学)31.5重量份

[0690] • 甲酚酚醛清漆型环氧树脂N-690(大日本油墨化学)31.5重量份

[0691] • 联苯芳烷基型酚醛MEH-7851H(明和化成)30.0重量份

[0692] • 双氰胺(大日本油墨化学)1.9重量份

[0693] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[0694] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学)5.0重量份

[0695] [清漆制造例4]



[0696] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V4)。

[0697] • 双酚A型环氧树脂828EL(三菱化学)21.1重量份

[0698] • 萘型4官能环氧树脂HP-4710(大日本油墨化学)26.4重量份

[0699] • 含三嗪的苯酚酚醛清漆树脂LA-7054(大日本油墨化学)15.8重量份

[0700] • 萘酚系固化剂SN-485(东都化成)15.8重量份

[0701] • 萘酚系固化剂EXB-9500(大日本油墨化学)15.8重量份

[0702] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[0703] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学)5.0重量份

[0704] • 氢氧化铝H-43S(昭和电工、平均粒径0.7 $\mu$ m)61.0重量份

[0705] • 交联微粒橡胶XER-91(JSR)2.5重量份

[0706] [清漆制造例5]

[0707] 制备以甲乙酮作为溶剂、混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V5)。

[0708] • 萘型环氧树脂HP-9500(大日本油墨化学)57.1重量份

[0709] • 液态脂环式酸酐MH-700(新日本理化)42.8重量份

[0710] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[0711] [清漆制造例6]

[0712] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V6)。

[0713] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M(大日本油墨化学)83.1重量份

[0714] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M(大日本油墨化学)14.7重量份

[0715] • 双氰胺(大日本油墨化学)2.2重量份

[0716] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[0717] • 二氧化硅SO25R(ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m)60.6重量份

[0718] [清漆比较制造例1]

[0719] 制备将下述化合物加热至120℃并用混炼机混合而成的固体成分100wt%的清漆(RV1)。

[0720] • 双酚A型环氧树脂(旭化成环氧株式会社制AER-250)85重量份

[0721] • 固化剂(间苯二甲胺)15重量份

[0722] [清漆制造例1~6及清漆比较制造例1的详细]

[0723] 将清漆制造例1~6及清漆比较制造例1的组成及固体成分率示于下述表5。需要说明的是,表5中的各成分的数值表示重量份。

[0724] <树脂复合薄膜>

[0725] 树脂复合薄膜的物性通过以下的方法测定。

[0726] [测定用截面样品的制作]

[0727] 首先,在树脂复合薄膜两面真空蒸镀铂(覆膜厚度:10nm)。接着,将试样薄膜用环氧树脂(双组分式环氧粘接剂)包埋,用超薄切片机进行截面露出。切削使用金刚石刀,在常温下进行切削。对于包含二氧化硅的薄膜,由于无法用切片机切削二氧化硅,因此使用Dual-Beam FIB装置(FEI制、Dual Beam Nova200Nanolab、加速电压30kV)进行样品加工,进

行薄膜的截面露出。得到的截面样品由粘接剂-铂-薄膜-铂-粘接剂的5层构成,通过进行铂蒸镀而明确了样品中的薄膜的位置。

[0728] [显微红外成像]

[0729] 通过显微红外成像确认到全部的树脂复合薄膜中包含纤维素微细纤维和/或芳纶微细纤维。需要说明的是,测定针对上述树脂复合薄膜的截面样品、按照以下的条件进行。

[0730] • 装置:红外成像显微镜Nicolet™ iN™10MX(Thermo Scientific™)

[0731] • 分辨率: $8\text{cm}^{-1}$

[0732] • 累积计数:1次

[0733] • 步长: $x=2.5\mu\text{m}$ 、 $y=2.5\mu\text{m}$

[0734] • 测定范围: $4000-600\text{cm}^{-1}$

[0735] [X射线结构分析]

[0736] 对于实施例1的复合薄膜,进行了X射线结构分析,其结果,在X射线衍射图案中,将 $2\theta$ 的范围设为 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的X射线衍射图案在 $10^\circ\leq 2\theta<19^\circ$ 确认到1个峰、在 $19^\circ\leq 2\theta\leq 30^\circ$ 确认到2个峰。由此,识别了微细纤维为天然纤维素或再生纤维素。

[0737] [薄膜截面的AFM弹性模量测定及弹性模量映射]

[0738] 上述将树脂复合薄膜的截面样品固定于专用的样品固定台,在下述那样的AFM测定条件下测定截面的弹性模量。

[0739] 装置:Bruker公司制Dimension Icon

[0740] 测定模式:峰力值轻敲模式

[0741] 探针:金刚石单晶探针

[0742] 弹簧常数 $k=48\text{N/m}$ 、前端曲率半径 $R=12\text{nm}$

[0743] 分辨率: $512\times 512$ 像素

[0744] 测定范围: $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$

[0745] 采样频率: $0.3-0.7\text{Hz}$

[0746] 最大压入载荷: $50\text{nN}$

[0747] 另外,在分辨率 $512\times 512$ 像素、测定范围 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 内无法确认纤维素微细纤维的分布的情况下,以与上述同等的分辨率将测定范围设为 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 、进而将测定范围设为 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 并进行测定。

[0748] 需要说明的是,根据后述实施例1的弹性模量映射,对于实施例2~9及比较例1也进行了弹性模量映射。

[0749] [纤维素微细纤维的填充率]

[0750] 纤维素微细纤维的填充率定义为在薄膜截面的AFM弹性模量图像中纤维素微细纤维在薄膜整体中所占的面积比。每种原材料的弹性模量彼此不同,通过设定弹性模量的直方图的阈值,对薄膜中所含的每种原材料制作了弹性模量映射。例如,仅由纤维素微细纤维和环氧树脂形成的树脂复合薄膜的情况下,得到由环氧树脂(软相)和纤维素微细纤维(硬相)形成的反差图像。直方图包含大致分为2个的峰,将直方图的2个峰的中点设定为2值化的阈值(纤维素:黑色、环氧树脂:白色)。另外,薄膜厚度比AFM测定范围 $15\mu\text{m}$ 厚的情况下,首先将薄膜截面分为多个视野并测定。接着,在各视野中制作弹性模量映射后,将图像结合,得到薄膜截面纳入至1个图像而成的图像。通过反映了树脂复合薄膜截面全部的弹性模量

映射,使用图像编辑软件“image J”,算出源自纤维素微细纤维的面积和薄膜整体的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维的填充率。

[0751] 纤维素微细纤维的填充率(%) = 源自纤维素微细纤维的面积/薄膜整体的面积 × 100

[0752] 使用以上的方法求出10处的薄膜截面的纤维素微细纤维的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的纤维素微细纤维的填充率。

[0753] [纤维素微细纤维的平均纤维直径]

[0754] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射,使用图像编辑软件“image J”,求出源自纤维素微细纤维的面积( $\Sigma S$ )和纤维素微细纤维与其他原材料(主要为环氧树脂)的界面的总长度( $\Sigma L$ ),然后,按照下述式,算出纤维素微细纤维的平均纤维直径。

[0755] 纤维素微细纤维的平均纤维直径(nm) =  $4 \times \Sigma S / \Sigma L$

[0756] 使用以上的方法求出10处的薄膜截面的纤维素微细纤维的平均纤维直径,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的纤维素微细纤维的平均纤维直径。

[0757] [纤维素微细纤维的最大纤维直径]

[0758] 对于反映了上述树脂复合薄膜截面全部的10处的弹性模量映射,进行图像编辑软件“imageJ”的颗粒分析,以视为正圆时的粒径的形式算出纤维素微细纤维直径。此时,采用最大的粒径作为纤维素微细纤维的最大纤维直径。

[0759] 关于预浸料中的纤维素微细纤维的平均纤维直径、及最大纤维直径,将预浸料在有机溶剂中浸渗一次,将树脂成分溶解去除后,使用扫描型电子显微镜(SEM),与上述同样地测定纤维片的数均纤维直径、最大纤维直径。

[0760] [树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率]

[0761] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自纤维素微细纤维的面积( $\Sigma S$ )和同样地算出的源自构成纤维素微细纤维层的纤维间(不包括外涂树脂层)所含的树脂的面积( $\Sigma Sp$ ),然后,按照下述式算出树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率。

[0762] 树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率(%) =  $\Sigma S / (\Sigma S + \Sigma Sp) \times 100$

[0763] [树脂复合薄膜中的无机填充材料的填充率]

[0764] 树脂复合薄膜中的无机填充材料的填充率定义为在上述树脂复合薄膜截面中构成无机填充材料的原子所占的面积比。例如,若为二氧化硅颗粒则测定Si,若为氢氧化铝颗粒则测定Al。此处以二氧化硅颗粒为例示出测定方法。将截面样品通过C糊和Os涂布进行导通处理后,使用扫描型电子显微镜“HITACHI S-4800”(Hitachi High-Tech Fielding Corporation制),以拍摄倍率500倍、加速电压1.0kV、检测器:二次电子的设定进行拍摄,取得截面SEM像。接着,对于同一视野使用能量色散X射线检测器X-Max SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR(株式会社堀场制作所制)取得C和Si的元素映射。关于面积比,首先,对于薄膜截面的SEM的二次电子像,使用图像编辑软件“imageJ”,在相当于薄膜外周的部分进行切取,仅显示薄膜截面。接着进行2值化,将源自二氧化硅表示为黑色,将源自其他表示为白色。白黑二值化的阈值以表示为黑色的部分与EDX的Si的区域对应的方式选择,以计数的形式算

出黑色的面积。另外,以计数的形式算出薄膜截面整体的面积。利用它们两者的比、根据以下算式算出Si在薄膜截面整体中所占的比例。

[0765] 无机填充材料的填充率(%) = 源自无机填充材料的面积/薄膜整体的面积  $\times 100$

[0766] 使用以上的方法,对于10处的薄膜截面求出无机填充材料的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为树脂复合薄膜中的无机填充材料的平均填充率。

[0767] 此处的二值化是指,基于有机物(树脂、纤维等)与无机物(无机填充材料等)的元素差异的二值化。

[0768] [纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例]

[0769] 关于纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例,根据上述树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积和源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例。需要说明的是,关于纤维素微细纤维层,将选择10点以上与薄膜最外表面相距最近的纤维素微细纤维的端部并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层。

[0770] 纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例(%) = (源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积/源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积)  $\times 100$

[0771] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜截面的纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例。

[0772] [外涂树脂层的厚度]

[0773] 将自树脂复合薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度定义为外涂树脂层。无纺布层定义为包含纤维素微细纤维层的由有机纤维形成的层。根据上述AFM弹性模量映射能够确认到由环氧层(表面)/无纺布层/环氧层(背面)的3层构成。将自薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度在表面和背面分别测定各10点,将其平均值作为外涂树脂层的厚度(表面)、外涂树脂层的厚度(背面)。

[0774] [储能模量( $E'$ ) ]

[0775] 将得到的复合树脂薄膜切断为4mm宽 $\times$ 30mm长,作为测定样品。对其使用粘弹性测定装置EXSTAR TMA6100(SII Nano Technology Inc.,以拉伸模式在卡盘间20mm、频率:1Hz、氮气气氛下自室温以5 $^{\circ}$ C/min.升温至200 $^{\circ}$ C,自200 $^{\circ}$ C以5 $^{\circ}$ C/min.降温至25 $^{\circ}$ C,再次自25 $^{\circ}$ C以5 $^{\circ}$ C/min.升温至200 $^{\circ}$ C。求出此时的第二次升温时的150 $^{\circ}$ C和200 $^{\circ}$ C下的储能模量( $E'_{150}$ ,  $E'_{200}$ )。

[0776] [储能模量变化]

[0777] 自150 $^{\circ}$ C向200 $^{\circ}$ C的储能模量变化率由下式表示。

[0778] 储能模量变化率 =  $E'_{150}/E'_{200}$

[0779] 通常储能模量在越高温下越小( $E'_{150} > E'_{200}$ ),因此储能模量变化率为1以上。该值越接近1,高温下的储能模量变化越小,可以说耐热性越高。

[0780] [线热膨胀率(CTE)]

[0781] 将复合树脂薄膜切断为3mm宽 $\times$ 25mm长,作为测定样品。使用SII制TMA6100型装置,以拉伸模式在卡盘间10mm、载荷5g、氮气气氛下自室温以5 $^{\circ}$ C/min.升温至200 $^{\circ}$ C,自200

℃以5℃/min.降温至25℃,再次自25℃以5℃/min.升温至200℃。此时,求出第二次升温时的150℃和200℃下的线热膨胀率(CTE150,CTE200)。CTE150,CTE200分别采用149℃~150℃和199℃~200℃的1℃间的线膨胀系数,如下式所表示。

[0782]  $CTE150 = (L150 - L149) / L100 \times (10^6)$

[0783]  $CTE200 = (L200 - L199) / L200 \times (10^6)$

[0784] L149、L150、L199、L200:149℃、150℃、199℃、200℃下的卡盘间长度

[0785] [CTE差]

[0786] 150℃至200℃之间的CTE差的绝对值如下式所表示

[0787]  $CTE差 = |CTE200 - CTE150|$

[0788] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0789] 使用粘弹性测定装置EXSTAR TMA6100(SII Nano Technology Inc.,测定树脂复合薄膜的Tg。以拉伸模式在卡盘间20mm、频率:1Hz、氮气气氛下自室温以5℃/min.升温至200℃,自200℃以5℃/min.降温至25℃,再次自25℃以5℃/min.升温至200℃。将此时的第二次升温时的基线与拐点(上凸的曲线变为下凸的曲线的点)处切线的交点作为Tg。

[0790] [预浸料的厚度]

[0791] 测定预浸料内10点的厚度,将其平均值作为预浸料的膜厚。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[0792] [树脂复合薄膜的厚度]

[0793] 测定所得的树脂复合薄膜内10点的厚度,将平均值作为膜厚。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[0794] [吸湿率]

[0795] 将树脂复合薄膜切断为50mm见方,在120℃下干燥2小时后,测定初始质量(W0),然后,测定在湿度:85%/温度:85℃/192小时的条件下进行吸湿处理后的质量(W1)。然后,用下述算式求出吸湿率。

[0796]  $吸湿率(\%) = (W1 - W0) / W0 \times 100$

[0797] [介电特性(相对介电常数及介电损耗角正切)]

[0798] 将厚度0.8mm的厚膜树脂复合薄膜切成1.5mm(宽度)×80mm(长度)的尺寸,作为测定样品。通过空洞共振法(8722ES型网络分析仪、安捷伦科技制;空腔谐振器、关东电子应用开发制)测定1GHz的值。

[0799] [冷热冲击耐试验]

[0800] 对于镀覆处理层叠体,使用冷热冲击装置(Espec公司制、TSA-71S-A/W),基于MIL-STD-883E的条件A(-55℃~125℃),将低温(-55℃)和高温(125℃)下的暴露时间设为各30分钟,将其进行200个循环。使用光学显微镜照片(透射光、倍率:×25~×100)及截面SEM(倍率:×5000),观察铜布线、铜/树脂界面等的故障状况,按照下的基准进行感官评价。将发生了布线的剥离或膨胀、或裂纹的位置定义为故障位置,故障位置越少,评价为密合性越优异。

[0801] ◎:在上述条件下观察到的故障位置为1个以下

[0802] ○:在上述条件下观察到的故障位置为2个以上且5个以下

[0803] △:在上述条件下观察到的故障位置为6个以上且10个以下

[0804] ×:在上述条件下观察到的故障位置为11个以上

[0805] [实施例1]

[0806] (预浸料的制作)

[0807] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.3g清漆V1后,放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维片(S1),进而将该清漆V1用涂抹器再次涂布0.3g到纤维素微细纤维片上。将所得的薄膜在100℃下加热4分钟而去除溶剂,同时得到半固化物的预浸料。

[0808] (树脂复合薄膜的制作)

[0809] 在该预浸料以另一聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面接触的方式进行覆盖后,用真空热压机进行固化(加热温度220℃、压力6.0MPa、时间160分钟)。从所得的固化薄膜移除支承薄膜,得到树脂复合薄膜。将得到的树脂复合薄膜(F1)的各种物性示于表6。

[0810] 分别地,将所得的树脂复合薄膜的AFM弹性模量图像示于图1的(a),将弹性模量直方图示于图1的(b),将2值化图像示于图1的(c)。需要说明的是,图1的(c)中,斜线部与构成纤维素微细纤维片的纤维部对应。

[0811] 进而,根据得到的图1的(a)的树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自无机填充材料的面积和源自纤维素微细纤维层中所含的二氧化硅填充材料的面积,将选择10点以上靠近薄膜最外表面的纤维素微细纤维片的端部并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层时的处理图像示于图2。

[0812] (覆铜层叠板的制作)

[0813] 以最终的固化物的厚度落入0.7mm~0.9mm的范围的方式以规定张数重叠多张上述预浸料,在上下配置电解铜箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil、厚度18 $\mu\text{m}$ 、处理面的Rz=2.3 $\mu\text{m}$ ),在压力2.5MPa、温度240℃下进行60分钟压制,得到覆铜层叠板。

[0814] [厚膜树脂复合薄膜的制作]

[0815] 通过将该覆铜层叠板浸渍于铜蚀刻液,制作将铜箔完全去除了的评价用的厚膜树脂复合薄膜。

[0816] (内层电路板制作)

[0817] 在玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板(铜箔的厚度35 $\mu\text{m}$ 、基板的厚度0.8mm、松下电工株式会社制“R5715ES”)上形成IPC MULTI-PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C-25的图案(线/空比=600/660 $\mu\text{m}$ 的梳齿图案(残铜率48%))。接着,将基板的两面用微蚀刻剂(MEC公司制“CZ8100”)进行粗糙化处理,制作内层电路板。

[0818] (绝缘层形成)

[0819] 用株式会社名机制作所制真空层压机,在温度120℃、压力7kgf/cm<sup>2</sup>、气压5mmHg以下的条件下,将前述预浸料层压于前述内层电路板的两面,进而连续地在温度120℃、压力5kgf/cm<sup>2</sup>、大气压的条件下进行基于SUS面板的热压。接着,剥掉PET薄膜后,在180℃下进行30分钟热固化,从而在基板两面形成绝缘层。

[0820] (粗糙化处理层叠体的制作)

[0821] 为了使形成有绝缘层的电路基板的树脂固化物层化学粗糙化,作为溶胀液,制作二乙二醇单丁醚:200ml/L、NaOH:5g/L的水溶液,加温至80℃进行5分钟浸渍处理。接着,作

为粗糙化液,制作 $\text{KMnO}_4$ :60g/L、 $\text{NaOH}$ :40g/L的水溶液,加温至80℃进行15分钟浸渍处理。接着,制作中和液( $\text{SnCl}_2$ :30g/L、 $\text{HCl}$ :300ml/L)的水溶液,加温至40℃进行5分钟浸渍处理,将 $\text{KMnO}_4$ 还原。

[0822] (镀覆处理层叠体的制作)

[0823] 为了在进行过粗糙化处理的绝缘层表面通过半添加法工艺形成电路,将内层电路基板在包含 $\text{PdCl}_2$ 的化学镀用溶液中以40℃浸渍5分钟,接着在化学镀铜液中以25℃下浸渍20分钟。在150℃下加热30分钟进行退火处理后,形成抗蚀层,在通过蚀刻形成图案(L/S=40 $\mu\text{m}$ /40 $\mu\text{m}$ 、长度5cm的直缝状布线)后,将硫酸铜电镀和退火处理在200℃下进行60分钟,以30 $\mu\text{m}$ 的厚度形成导体层。

[0824] [实施例2]

[0825] 将纤维素微细纤维片设为S2,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F2(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0826] [实施例3]

[0827] 将清漆(V2)的涂布量设为0.9g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F3(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0828] [实施例4]

[0829] 将纤维素微细纤维片设为S3,将清漆设为V3,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F4(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。测定树脂复合薄膜的总透光率,结果为82%。

[0830] [实施例5]

[0831] 将纤维素微细纤维片设为S4,将清漆设为V4,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F5(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0832] [实施例6]

[0833] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.8g清漆(V5)后,以纤维素微细纤维面接触的方式放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维层叠片(S5),进而将清漆(V5)用涂抹器再次涂布8.0g到纤维素微细纤维片上。除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F6(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0834] [实施例7]

[0835] 使用浆料制造例3通过片制造例1的方法抄纸,制作湿纸。接着,用异丙醇进行5次置换,制作纤维素微细纤维异丙醇分散体,最终通过减压过滤去除异丙醇。将得到的纤维素微细纤维片加入到清漆V1中,用真空混炼机混合。将得到的混合物用涂抹器涂布1g到20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu\text{m}$ )的脱模面上。将得到的薄膜在真空下以100℃加热10分钟而去除溶剂,同时得到半固化物的预浸料。除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F7(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄

膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0836] [实施例8]

[0837] 将纤维素微细纤维片设为S6,将清漆设为V6,除此之外通过与实施例2相同的制作方法各种树脂复合薄膜F8(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[0838] [实施例9]

[0839] 将纤维素微细纤维片设为S7,将清漆设为V1,除此之外通过与实施例1相同的制作方法各种树脂复合薄膜F9(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[0840] [比较例1]

[0841] 参考日本特开2006-316253的实施例4进行树脂复合薄膜等的制造。对于使清漆比较制造例1中得到的清漆RV1浸渗于片比较制造例1中得到的纤维素无纺布RS-1(浸渗时间:5分钟以内)而成的1张物体,在热压机内在温度100℃、压力9.81MPa下进行热固化(固化时间:1小时),从而制作树脂复合薄膜RF1。另外,覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜制作、绝缘层形成、粗糙化处理、镀覆处理通过与实施例1相同的方法实施。

[0842] 将实施例1~9及比较例1的材料及评价结果示于下述表6。

[0843] [表4]



[0844]

		片制 造例 1	片制 造例 2	片制 造例 3	片制 造例 4	片制 造例 5	片制 造例 6	片制 造例 7	片比较 制造例 1
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
原料	浆料制造例 1	100				100			
	浆料制造例 2		50		70				
	浆料制造例 3			100					
	浆料制造例 4		50		30				
	浆料制造例 5						50		
	浆料制造例 6						50		
	浆料制造例 7							100	
	浆料比较制造例 1								100
制造方法	单层	○	○	○	○		○	○	○
	无纺布层叠					○			
	轧光处理	○	○	○	○		○		
	纤维素微细纤维单位面积重量 (投料)	10	10	5	10	18	10	10	38
物性	纤维片单位面积重量 (实测)	10	10	5	10	32	10	10	38
	片厚度	17	17	5	17	135	10	55	100
	透气阻力	10	900	100	2000	6	1200	6	300
	孔隙率	61	50	43	61	86	45	81	75
	纤维素微细纤维的数均纤维直径	397	120	35	130	380	108	1502	65
	纤维素微细纤维的最大纤维直径	11	13	6	1.2	10	0.9	13	0.26

[0845]

[表5]

[0846]

		清漆制 造例 1 V1	清漆制 造例 2 V2	清漆制 造例 3 V3	清漆制 造例 4 V4	清漆制 造例 5 V5	清漆制 造例 6 V6	清漆比较 制造例 1 RV1
环氧树脂	溴化双酚 A 型	1121N-80M	78.9	78.9			83.1	
	甲酚型	N-690		31.5				
	联苯芳烷基型	NC-3000		31.5				
	萘型	HP-4710			26.4			
	萘型	HP-9500				57.1		
	双酚 A 型	828EL			21.1			
	双酚 A 型	AER-250						85
	苯酚醛清漆型	N680-75M	14.0	14.0			14.7	
	苯基芳烷基型酚醛	MEH-7851H		30.0				
	含三嗪的苯酚醛清漆型	LA-7054			15.8			
固化剂	萘酚型	SN-485			15.8			
	萘酚型	EXB-9500			15.8			
	酸酐型	MH-700				42.8		
	间苯二甲胺							15.0
	双胍胺		2.0	2.0			2.2	
	2-乙基-4-甲基咪唑		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	苯氧基树脂	YL7553BH30	5.0	5.0	5.0			
添加剂	橡胶	XER-91			2.5			
	氢氧化铝	H-43S			61.0			
	二氧化硅	S025R	32.0	98.0			60.6	
固体成分率 (%)		70	70	70	70	70	70	100

[0847]

[表6]

[0848]

	材料	使用片	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	RF1
纤维素微细纤维片	张	S1	S2	S1	S3	S4	S5	浆料制 造例3	S6	S7	RS1	
		1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	
		V1	V1	V2	V3	V4	V5	V1	V6	V1	RV1	
预浸料	使用清漆	μm	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	158	44	24.9	102.0	115
		体积 %	30	30	10	50	20	8	20	29	9	25
		nm	408	125	392	34	122	370	32	101	1589	65
树脂复合薄膜	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维的填充率	μm	12	12	10	5	1.3	9	4	0.8	13	0.26
		%	59	48	42	59	84	44	-	44	60	73
		由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维的平均纤维直径										
		由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维的最大纤维直径										
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维层的孔隙率	GPa	3	3.5	1.5	2.5	1.8	2	1.8	3.7	2	2
		GPa	2	2.5	0.9	1.9	1	1.1	0.7	3.0	0.9	0.4
		-	1.5	1.4	1.7	1.3	1.8	1.8	2.6	1.2	2.2	5.0
		ppm/°C	30	20	40	27	30	40	51	18	42	50
	CTE200-CTE150	ppm/°C	40	15	70	21	45	75	71	36	76	110
		ppm/°C	10	5	30	6	15	35	20	18	34	60
		°C	151	151	151	189	192	150	151	151	151	145
		μm	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	40	23.0	99.1	100
	薄膜厚度	μm	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	6.9	0	6.1	21.6	0
		μm	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	0	6.9	23.9	0
		μm	10.5	10.5	31.5	0	20	0	0	17.8	0	0
		体积 %	2	2	2	-	2	-	-	2	-	-
厚膜树脂复合薄膜	纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例	%	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	1.4	0.9	0.9	3.1
		%	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	4.1	3.8	3.8	4.6
		-	0.010	0.010	0.008	0.011	0.009	0.008	0.011	0.010	0.010	0.014
镀覆处理层叠体	耐冷热冲击试验	-	○	○	○	◎	○	○	○	○	△	×

[0849] [实施方式III]

[0850] 《测定及评价方法》

[0851] 〈纤维素纤维片及预浸料的物性测定及评价方法〉

[0852] (1) 纤维素微细纤维的数均纤维直径

[0853] 纤维片中,从纤维素微细纤维的表面、随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。对于所得的SEM图像,相对于画面在水平方向和垂直方向画线,从放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对每一个图像使用纵横2系列的测定结果,算出数均纤维。进而对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维,将总计10图像量的结果取平均。

[0854] (2) 构成纤维素微细纤维片的纤维的最大纤维直径

[0855] 对于纤维片的表面,随机在10个位置以倍率500倍进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。将得到的10张SEM图像中最粗的纤维的纤维直径作为纤维片中的最大纤维直径。对于层叠于其他无纺布等而成的层叠结构体,从纤维片侧进行SEM观察。

[0856] (3) 片单位面积重量

[0857] 将在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品裁切为10.0cm×10.0cm的正方形片并称量,用下述式算出。

[0858] 片单位面积重量( $\text{g}/\text{m}^2$ ) = 10cm见方的样品的重量(g) / 0.01 $\text{m}^2$

[0859] (4) 片厚度

[0860] 对于在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))测定10点的厚度,将其平均值作为该样品的厚度。

[0861] (5) 孔隙率

[0862] 将纤维素微细纤维的密度假设为1.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,用下述式算出。

[0863] 孔隙率(%) =  $100 - ([\text{单位面积重量}(\text{g}/\text{m}^2) / \{\text{片厚度}(\mu\text{m}) \times 1.5(\text{g}/\text{cm}^3)\}] \times 100)$

[0864] (6) 透气阻力

[0865] 对于在室温23℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用王研式透气阻力试验机(旭精工株式会社制、型号EG01)测定10点的透气阻力,将其平均值作为该样品的透气阻力。

[0866] (7) 预浸料的厚度

[0867] 测定预浸料内10点的厚度,将其平均值作为预浸料的膜厚。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[0868] (8) 预浸料中的纤维素微细纤维的数均纤维直径及最大纤维直径

[0869] 将预浸料浸渗于甲乙酮,使树脂成分溶解,使纤维素微细纤维分散。接着,进行分散液的减压过滤(减压度-0.09MPa(绝对真空度10kPa))。作为过滤器使用Advantech公司制KG-90,在玻璃过滤器上使用同为Advantech公司制的1.0 $\mu\text{m}$ 孔径的PTFE制膜滤器(有效过滤面积为48 $\text{cm}^2$ )。使PTFE制膜滤器上的纤维素纤维的堆积物在120℃的烘箱中干燥,从而得到由纤维素纤维形成的薄膜。该薄膜中的数均纤维直径和最大纤维直径的算出使用以下的基于SEM的观察方法。

[0870] 首先,从由纤维素微细纤维形成的结构体的表面,随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。对于所得的SEM图像,相对于画面在水平方向和垂直方向画线,从放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对于每一个图像,使

用纵横2系列的测定结果算出数均纤维直径。进而对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维直径,将总计10图像量的结果取平均,作为对象试样的平均纤维直径。

[0871] 对于结构体的表面的10个位置,以倍率500倍进行SEM观察。将得到的10张SEM图像中最粗的纤维直径作为最大纤维直径。

[0872] 对于层叠于无纺布等而成的层叠结构体,从纤维素微细纤维片侧进行SEM观察。

[0873] 〈树脂复合薄膜的物性测定及评价方法〉

[0874] (1) 测定用截面样品的制作

[0875] 首先,在树脂复合薄膜两面真空蒸镀铂(覆膜厚度:10nm)。接着,将试样薄膜用环氧树脂(双组份式环氧粘接剂)包埋,用超薄切片机进行截面露出。切削使用金刚石刀,在常温下进行切削。对于包含二氧化硅的薄膜,由于无法用切片机切削二氧化硅,因此使用Dual-Beam FIB装置(FEI制、Dual Beam Nova200Nanolab、加速电压30kV)进行样品加工,进行薄膜的截面露出。得到的截面样品由粘接剂-铂-薄膜-铂-粘接剂的5层构成,通过进行铂蒸镀而明确了样品中的薄膜的位置。

[0876] (2) 显微红外成像

[0877] 通过显微红外成像而确认了全部的树脂复合薄膜中包含纤维素微细纤维和/或微细芳纶纤维。需要说明的是,测定针对上述树脂复合薄膜的截面样品、按照以下的条件进行。

[0878] • 装置:红外成像显微镜Nicolet™ iN™10MX (Thermo Scientific™)

[0879] • 分辨率: $8\text{cm}^{-1}$

[0880] • 累积计数:1次

[0881] • 步长: $x=2.5\mu\text{m}$ 、 $y=2.5\mu\text{m}$

[0882] • 测定范围: $4000-600\text{cm}^{-1}$

[0883] (3) X射线结构分析

[0884] 对于实施例1的复合薄膜,进行了X射线结构分析,其结果,在X射线衍射图案中,将 $2\theta$ 的范围设为 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的X射线衍射图案在 $10^\circ\leq 2\theta<19^\circ$ 确认到1个峰、在 $19^\circ\leq 2\theta\leq 30^\circ$ 确认到2个峰。由此,识别了微细纤维为天然纤维素或再生纤维素。

[0885] (4) 薄膜截面的基于AFM的弹性模量测定

[0886] 上述将树脂复合薄膜的截面样品固定于专用的样品固定台,在下述那样的AFM测定条件下测定截面的弹性模量。

[0887] 装置:Bruker公司制Dimension Icon

[0888] 测定模式:峰力值轻敲模式

[0889] 探针:金刚石单晶探针

[0890] 弹簧常数 $k=48\text{N/m}$ 、前端曲率半径 $R=12\text{nm}$

[0891] 分辨率: $512\times 512$ 像素

[0892] 测定范围: $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$

[0893] 采样频率:0.3-0.7Hz

[0894] 最大压入载荷:50nN

[0895] 另外,在分辨率 $512\times 512$ 像素、测定范围 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 内无法确认纤维素微细纤维的分布的情况下,以与上述同等的分辨率将测定范围设为 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 、进而将测定范围设为1

$\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  并进行测定。

[0896] (5) 纤维素微细纤维片的填充率

[0897] 纤维素微细纤维片的填充率定义为在树脂复合薄膜截面的AFM弹性模量图像中纤维素微细纤维片在树脂复合薄膜整体中所占的面积比。每种原材料的弹性模量彼此不同，通过设定弹性模量的直方图的阈值，从而对于树脂复合薄膜中所含的每种原材料制作了弹性模量映射。例如，仅由纤维素微细纤维和环氧树脂形成的树脂复合薄膜的情况下，得到由环氧树脂(软相)与纤维素微细纤维(硬相)形成的反差图像。直方图包含大致分为2个的峰，将直方图的2个峰的中点设定为2值化的阈值(纤维素:黑色、环氧树脂:白色)。

[0898] 树脂复合薄膜的厚度比AFM测定范围 $15\mu\text{m}$ 厚的情况下，首先将树脂复合薄膜的截面分为多个视野并测定。接着，在各视野中制作弹性模量映射后，将图像结合，得到树脂复合薄膜的截面纳入至1个图像而成的图像。通过反映了树脂复合薄膜的截面全部的弹性模量映射，使用图像编辑软件“imageJ”，算出源自纤维素微细纤维片的面积和薄膜整体的面积，最终用以下算式求出纤维素微细纤维片的填充率。

[0899] 纤维素微细纤维片的填充率(%) = 源自纤维素微细纤维片的面积/薄膜整体的面积  $\times 100$

[0900] 使用以上的方法求出10处的薄膜截面的纤维素微细纤维片的填充率，将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的纤维素微细纤维片的填充率。

[0901] (6) 构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径

[0902] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射，使用图像编辑软件“imageJ”，算出源自纤维素微细纤维片的面积( $\Sigma S_f$ )和纤维素微细纤维片与其他原材料(环氧树脂等)的界面的总长度( $\Sigma L_f$ )，然后，按照下述式算出构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径。

[0903] 构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径(nm) =  $4 \times \Sigma S_f / \Sigma L_f$

[0904] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜的截面的、构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径，将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径。

[0905] (7) 构成纤维素微细纤维片的纤维的最大纤维直径

[0906] 对于反映了上述树脂复合薄膜截面全部的10处的弹性模量映射，进行图像编辑软件“imageJ”的颗粒分析，以视作正圆时的粒径的形式算出构成纤维素微细纤维片的纤维的纤维直径。此时，采用最大的粒径作为构成纤维素微细纤维片的纤维的最大纤维直径。

[0907] (8) 树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率

[0908] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射，使用图像编辑软件“imageJ”，算出源自纤维素微细纤维的面积( $\Sigma S$ )和同样算出的源自构成纤维素微细纤维层的纤维间(不包括外涂树脂层)所含的树脂的面积( $\Sigma S_p$ )，然后，按照下述式算出树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率。

[0909] 树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率(%) =  $\Sigma S / (\Sigma S + \Sigma S_p) \times 100$

[0910] (9) 树脂复合薄膜中的无机填充材料的填充率

[0911] 树脂复合薄膜中的无机填充材料的填充率定义为在上述树脂复合薄膜截面中构成无机填充材料的原子所占的面积比。例如，若为二氧化硅颗粒则测定Si，若为氢氧化铝颗

粒则测定A1。此处以二氧化硅颗粒为例示出测定方法。将截面样品通过C糊和Os涂布进行导通处理后,使用扫描型电子显微镜S-4800 (Hitachi High-Tech Fielding Corporation 制),以拍摄倍率500倍、加速电压1.0kV、检测器:二次电子的设定进行拍摄,取得截面SEM像。接着,对于同一视野使用能量色散X射线检测器X-Max SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR (株式会社堀场制作所制)取得C和Si的元素映射。关于面积比,首先,对于薄膜截面的SEM的二次电子像,使用图像编辑软件“imageJ”,在相当于薄膜外周的部分进行切取,仅显示薄膜截面。接着进行2值化,将源自二氧化硅表示为黑色,将源自其他表示为白色。白黑二值化的阈值以表示为黑色的部分与EDX的Si的区域对应的方式选择,以计数的形式算出黑色的面积。另外,以计数的形式算出薄膜截面整体的面积。利用它们两者的比、根据以下算式算出Si在薄膜截面整体中所占的比例。

[0912] 无机填充材料的填充率(%) = (源自无机填充材料的面积/薄膜整体的面积) × 100

[0913] 使用以上的方法,针对10处薄膜截面求出无机填充材料的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为树脂复合薄膜中的无机填充材料的平均填充率。

[0914] 此处的二值化是指基于有机物(树脂、纤维等)与无机物(无机填充材料等)的元素差异的二值化。

[0915] (10) 纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例

[0916] 关于纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例,通过上述树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积和源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例。需要说明的是,关于纤维素微细纤维层,将选择10点以上与薄膜最外表面相距最近的纤维素微细纤维的端部并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层。

[0917] 纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例(%) = (源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积/源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积) × 100

[0918] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜截面的纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例。

[0919] (11) 外涂树脂层的平均厚度

[0920] 将自树脂复合薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度定义为外涂树脂层。无纺布层定义为包含纤维素微细纤维层的由有机纤维形成的层。根据上述AFM弹性模量映射能够确认到由环氧层(表面)/无纺布层/环氧层(背面)的3层构成。将自薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度在表面和背面分别测定各10点,将其平均值作为外涂树脂层的厚度(表面)、外涂树脂层的厚度(背面)。

[0921] (12) 树脂复合薄膜的厚度

[0922] 测定树脂复合薄膜内10点的厚度,将平均值作为膜厚。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[0923] (13) 吸湿率

[0924] 将树脂复合薄膜切断为50mm见方,在120℃下干燥2小时后,测定初始质量(W0),然

后,测定在湿度:85%/温度:85℃/192小时的条件下进行吸湿处理后的质量(W1)。然后,用下述算式求出吸湿率。

[0925] 吸湿率(%) =  $(W1 - W0) / W0 \times 100$

[0926] (14) 透射率

[0927] 透射率可以基于ASTM D1003、通过使用雾度计NDH7000SP CU2II(产品名)(日本电色工业株式会社制)的透光性试验来测定。

[0928] (15) 介电特性(相对介电常数及介电损耗角正切)

[0929] 将厚度0.8mm的厚膜树脂复合薄膜切成1.5(宽度)×80mm(长度)的尺寸,作为测定样品。通过空洞共振法(8722ES型网络分析仪、安捷伦科技制;空腔谐振器、关东电子应用开发制)测定1GHz的值。

[0930] (16) 分形维数

[0931] 对于绝缘层层叠体,测定内层电路基板的梳齿图案的金属表面粗糙化层与绝缘层的界面的分形维数。为了获取绝缘层层叠板的截面结构照片,使用Dual-Beam FIB装置(FEI制、Dual Beam Nova200Nanolab、加速电压30kV)进行样品加工,进行金属/绝缘层界面的截面露出。用扫描型电子显微镜S-4800(Hitachi High-Tech Fielding Corporation制)观察其截面,以1像素的大小为5~20μm的图像数据的形式得到。通过图像处理,提取金属/绝缘层截面照片的界面部分(线段)。然后,分形维数(盒子计数维数)使用盒子计数法算出,为了能够评价微细区域中的结构的复杂度,将区域的尺寸设为3μm×3μm。

[0932] (17) 绝缘层层叠体的表面最大截面高度(Rt)

[0933] 对于绝缘层层叠体的绝缘层的露出表面,测定最大截面高度(Rt)。绝缘层表面的最大截面高度(Rt)通过使用非接触型表面粗糙度测试仪(Veeco Instruments Inc.制“WYKO NT9300”)用VSI接触模式、10倍透镜并将测定范围设为0.82mm×1.1mm而得到的数值来求出。需要说明的是,测定如下实施:对于设置有线/空比=600/660μm的梳齿图案(残铜率48%)的电路布线的区域,横跨具有电路布线的部分和不存在电路布线的部分,求出3处的平均值,从而实施。将Rt不足2.5μm的情况设为“○”,2.5μm以上且不足3μm的情况设为“△”,3μm以上的情况设为“×”。

[0934] (18) 粗糙化处理层叠体的表面粗糙度(Ra)

[0935] 对于粗糙化处理层叠体的表面粗糙度Roughness(Ra),使用Olympus株式会社制激光显微镜“OLS3000”在以下的条件下测定算术平均粗糙度(Ra)。

[0936] • 半导体激光:波长408nm

[0937] • 测定间距:0.1μm

[0938] • 测定范围:0.012mm<sup>2</sup>(平面)

[0939] (19) 镀覆处理层叠体的缝状布线剥离强度

[0940] 将镀覆处理层叠体的直缝状布线(L/S=40μm/40μm、长度5cm)的一端剥离,并用株式会社岛津制作所制的Autograph AGS-500夹持,在室温下测定以50mm/分钟的速度沿垂直方向剥离35mm时的载荷(kgf/cm)。

[0941] (20) 镀覆处理层叠体的煮沸耐热性

[0942] 将形成有直缝状布线(L/S=40μm/40μm、长度5cm)的镀覆处理层叠体进行2小时煮沸处理后在260℃的焊料浴中浸渍30秒并进行评价。评价通过目视判定该试验基板的外观



而进行。

[0943] ○;良好、×;产生起泡、剥离或白斑。

[0944] <浆料的制造例>

[0945] [浆料制造例1]

[0946] 将购自双日株式会社的属于再生纤维素纤维的天丝切断丝(3mm长)投入至清洗用网中,添加表面活性剂,并用洗衣机水洗几次,从而去除纤维表面的油剂。将得到的精制天丝纤维以固体成分成为1.5重量%的方式分散于水中(400L),作为盘式精磨装置使用相川铁工株式会社制SDR14型实验室精磨机(加压型DISK式),在盘间的间隙设为1mm的条件下将400L的该水分散体进行20分钟叩解处理。其后,在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下继续进行叩解。经时进行取样,对于取样浆料评价JIS P 8121中定义的浆的加拿大标准自由度试验方法(以下,CSF法)的CSF值,结果确认到如下的倾向:CSF值经时逐渐减少,一旦接近零后,若进一步继续叩解处理,则逐渐增大。将间隙设为接近零后在上述条件下继续叩解处理10分钟,得到CSF值为100ml以上的叩解水分散体。使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下,对所得叩解水分散体直接实施5次微细化处理,从而得到得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0947] [浆料制造例2]

[0948] 作为原料,使用作为天然纤维素的棉短绒浆。将棉短绒浆以成为4重量%的方式浸渍于水并在高压釜内进行130℃、4小时的热处理,将得到的溶胀浆水洗几次,得到浸渗有水的状态的溶胀浆。然后,通过与制造例1同样的方法进行盘磨机和高压均质器处理,得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为100ml以上。

[0949] [浆料制造例3]

[0950] 除了将原料变为蕉麻浆之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为630ml以上。

[0951] [浆料制造例4]

[0952] 除了将原料变为帝人株式会社的芳纶纤维(1mm长)之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到微细芳纶纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0953] [浆料制造例5]

[0954] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0955] [浆料制造例6]

[0956] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例4相同的方法得到微细芳纶纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0957] [浆料制造例7]

[0958] 除了在CSF值达到零的时刻停止处理之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到纤维素微细纤维浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[0959] [浆料比较制造例1]

[0960] 参考日本特开2006-316253的实施例4进行浆料制造。将添加有2.0%的葡萄糖的多糖生产培养基(Polysaccharide-production-medium,Akihiko Shimada,Vivaorigino,23,1,52-53,1995)进行高压蒸汽灭菌处理后,将其1000L放入至内容量3000L的发酵罐中,

以104CFU/ml接种CF-002株,在通气下、30℃下进行2天的通气下的搅拌培养,得到包含大量细菌纤维素(BC)的分散体。然后,用丝网过滤并水洗、压榨后,浸渍于1%NaOH溶液,除菌后再次进行中和、水洗、压榨。进而将水洗和压榨的工序重复3次,得到精制的棉状的BC/水分散体(纤维素含有率:11.6重量%。以纤维素浓度成为1.0重量%的方式用水稀释,用家用搅拌机进行10分钟预分散后,使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制NS3015H)在操作压力80MPa下实施4次分散处理。

[0961] <片的制造例>

[0962] [片制造例1]

[0963] 将前述浆料制造例1的浆料稀释至固体成分浓度0.2重量%,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。以单位面积重量为10g/m<sup>2</sup>的微细纤维素片作为基准,向设置有PET/尼龙混纺制的平纹织物(Shikishima Canvas公司制、NT20 • • • 大气下25℃下的透水量:0.03ml/(cm<sup>2</sup> • s)、具有通过大气压下、25℃的过滤滤取99%以上的纤维素微细纤维的能力)的间歇式抄纸机(熊谷理机工业株式会社制、自动方型片材机25cm×25cm、80目)投入上述调整好的抄纸浆料,其后,将相对于大气压的减压度设为4KPa来实施抄纸(脱水)。

[0964] 所得滤布上承载的由湿润状态的浓缩组合物形成的湿纸从网上剥离,在1kg/cm<sup>2</sup>的压力下进行1分钟压制后,使湿纸面接触转鼓表面,在湿纸/滤布的双层状态下,在表面温度设定为130℃的转鼓干燥器中以湿纸接触转鼓表面的方式干燥约120秒。自所得干燥的双层体上使滤布从纤维素的片状结构物上剥离,得到白色的纤维素微细纤维片(25cm×25cm、10g/m<sup>2</sup>)。接着,用轧光装置(YURI ROLL Co.,Ltd制、液压式双辊试验压花机、上辊:金属/下辊:芳纶、面长度300mm、温度:室温、压力:1.5ton/300mm)对纤维素微细纤维片实施平滑化处理,得到薄层的纤维素微细纤维片S1。

[0965] [片制造例2]

[0966] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例4的微细芳纶纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含微细芳纶纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S2。

[0967] [片制造例3]

[0968] 在前述浆料制造例3的浆料(312.5g)中将1-己醇及羟基丙基甲基纤维素(商品名“60SH-4000”、信越化学工业制)分别添加1.2重量%(3.9g)、0.012重量%(0.039g),用家用搅拌机进行4分钟乳化,使其分散化。除此之外,使用该抄纸浆料通过与实施例1同样的方法进行抄纸/干燥/平滑化,得到纤维素微细纤维片S3。

[0969] [片制造例4]

[0970] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料70重量份、前述浆料制造例4的微细芳纶纤维浆料30重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。将抄纸浆料312.5g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加1.9g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计314.4g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维和微细芳纶纤维固体成分重量为3重

量%。使用与片制造例1同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,将平滑化的片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的微细芳纶纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S4。

[0971] [片制造例5]

[0972] 使用片制造例1的方法,以在PET/尼龙混纺制的平纹织物上重叠有铜氨长纤维无纺布(旭化成纤维株式会社制、商品名:BemlieseSN140单位面积重量:14g/m<sup>2</sup>、膜厚:70μm、密度:0.2g/cm<sup>3</sup>、平均单丝纤度:0.2dtex)的状态进行抄纸,制作在铜氨长纤维无纺布上层叠有纤维素微细纤维片的纤维片S5。需要说明的是,未进行平滑化工序。

[0973] [片制造例6]

[0974] 将前述浆料制造例5的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例6的微细芳纶纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含微细芳纶纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S6。

[0975] [片制造例7]

[0976] 将前述浆料制造例7的纤维素微细纤维浆料468.8g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加2.85g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计471.65g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维固体成分重量为3.0重量%。使用与片制造例4同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,将该干燥片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的纤维素微细纤维的白色的纤维素微细纤维片S7。

[0977] [片比较制造例1]

[0978] 参考日本特开2006-316253的实施例4来进行片制造。将浆料比较制造例1中制造的纤维素浓度1.0重量%的浆料进一步以纤维素浓度成为0.40重量%的方式用水稀释,再次用家用搅拌机进行5分钟分散处理,将得到的分散液用作抄纸用分散液。进而用相同的滤布覆盖所得的湿纸上,用金属制辊进行脱水,以纤维素浓度成为12~13重量%的方式调节。得到的湿纸在保持不剥掉PET织物的状态下首先在丙酮中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理,然后,在甲苯/丙酮=50/50(g/g)的混合溶液中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理。紧接其后,将用滤布夹持的湿纸载置在金属板上,在其上载置砝码并以恒定长度使其干燥,放置在干燥烘箱内,以100℃进行50分钟干燥。干燥后,将无纺布从滤布剥离,从而得到白色的纤维素片RS1。

[0979] 将片制造例1~7及片比较制造例1的原料、制造方法及物性示于下述表7。

[0980] <清漆的制造例>

[0981] [清漆制造例1]

[0982] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V1)。

[0983] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M(大日本油墨化学) 78.9重量份

[0984] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M(大日本油墨化学) 14.0重量份

[0985] • 双氰胺(大日本油墨化学) 2.0重量份

- [0986]     • 2-乙基-4-甲基咪唑 (四国化成) 0.1重量份
- [0987]     • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0重量份
- [0988]     • 球状二氧化硅S025R (ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m) 32重量份
- [0989]     [清漆制造例2]
- [0990]     除了放入球状二氧化硅S025R (ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m) 98重量份之外通过与清漆制造例1相同的方法制造清漆V2。
- [0991]     [清漆制造例3]
- [0992]     制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V3)。
- [0993]     • 甲酚酚醛清漆型环氧N-660 (大日本油墨化学) 48.7重量份
- [0994]     • 含三嗪的苯酚酚醛清漆型环氧树脂LA-7054 (大日本油墨化学) 46.3重量份
- [0995]     • 2-乙基-4-甲基咪唑 (四国化成) 0.1重量份
- [0996]     • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0重量份
- [0997]     [清漆制造例4]
- [0998]     制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V4)。
- [0999]     • 联苯型环氧树脂NC-3000H (日本化药) 39.2份
- [1000]     • 双酚A型环氧树脂1051 (大日本油墨化学) 39.2份
- [1001]     • 氨基三嗪酚醛清漆树脂LA-3018 (大日本油墨) 16.5份
- [1002]     • 2-乙基-4-甲基咪唑 (四国化成) 0.1重量份
- [1003]     • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0份
- [1004]     • 氢氧化铝H-43S (昭和电工、平均粒径0.7 $\mu$ m) 61.0重量份
- [1005]     • 交联微粒橡胶XER-91 (JSR) 2.5重量份
- [1006]     [清漆制造例5]
- [1007]     制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V5)。
- [1008]     • 脂环式环氧树脂2021P (大赛璐) 20.0份
- [1009]     • 双环戊二烯型环氧树脂HP-7200H 30.0份
- [1010]     • 活性酯型固化剂HPC8000-65T (大日本油墨化学) 49.9份
- [1011]     • 4-二甲基氨基吡啶 (东京化成工业) 0.1重量份
- [1012]     • 苯氧基树脂YL7553BH30 (三菱化学) 5.0份
- [1013]     • 交联微粒橡胶XER-91 (JSR) 2.5重量份
- [1014]     [清漆制造例6]
- [1015]     制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆 (V6)。
- [1016]     • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M (大日本油墨化学) 83.1重量份
- [1017]     • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M (大日本油墨化学) 14.7重量份
- [1018]     • 双氰胺 (大日本油墨化学) 2.2重量份
- [1019]     • 2-乙基-4-甲基咪唑 (四国化成) 0.1重量份

[1020] • 二氧化硅S025R (ADMATECHS、重均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ) 60.6重量份

[1021] [清漆比较制造例1]

[1022] 参照日本特开2006-316253的实施例4进行清漆制造。制备将下述化合物加热至 $120^{\circ}\text{C}$ 并用混炼机混合而成的固体成分100wt%的清漆(RV1)。

[1023] • 双酚A型环氧树脂(旭化成环氧、AER-250) 100重量份

[1024] • 间苯二甲胺18重量份

[1025] 将清漆制造例1~6及清漆比较制造例1的组成及固体成分率示于下述表8。需要说明的是,表8中的各成分的数值表示重量份。

[1026] <树脂复合薄膜的制作>

[1027] [实施例1]

[1028] (预浸料制作)

[1029] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度 $16\mu\text{m}$ )的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.3g清漆V1后,放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维片(S1),进而将该清漆V1用涂抹器再次涂布0.3g到纤维素微细纤维片上。将所得的薄膜在 $100^{\circ}\text{C}$ 下加热4分钟而去除溶剂,同时得到半固化物的预浸料。

[1030] (树脂复合薄膜制作)

[1031] 在该预浸料以另一聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度 $16\mu\text{m}$ )的脱模面接触的方式进行覆盖后,用真空热压机进行固化(加热温度 $220^{\circ}\text{C}$ 、压力 $6.0\text{MPa}$ 、时间160分钟)。从所得的固化薄膜移除支承薄膜,得到树脂复合薄膜。将所得的树脂复合薄膜(F1)的各种物性示于表9。

[1032] 分别地,将所得的树脂复合薄膜的AFM弹性模量图像示于图1的(a),将弹性模量直方图示于图1的(b),将2值化图像示于图1的(c)。需要说明的是,图1的(c)中,斜线部与纤维素部对应。

[1033] 进而,根据得到的图1的(a)的树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自无机填料的面积和源自纤维素微细纤维层中所含的二氧化硅填料的面积,将选择10点以上与薄膜最外表面相距最近的纤维素微细纤维并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层时的处理图像示于图2。

[1034] (覆铜层叠板的制作)

[1035] 以最终的固化物的厚度落入 $0.7\text{mm}\sim 0.9\text{mm}$ 的范围的方式以规定张数重叠多张上述预浸料,在上下配置电解铜箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil、厚度 $18\mu\text{m}$ 、处理面的 $R_z=2.3\mu\text{m}$ ),在压力 $2.5\text{MPa}$ 、温度 $240^{\circ}\text{C}$ 下进行60分钟压制,得到覆铜层叠板。

[1036] (厚膜树脂复合薄膜的制作)

[1037] 通过将覆铜层叠板浸渍于铜蚀刻液,制作将铜箔完全去除了的评价用的厚膜树脂复合薄膜。

[1038] (内层电路基板的制作)

[1039] 在玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板(铜箔的厚度 $35\mu\text{m}$ 、基板的厚度 $0.8\text{mm}$ 、松下电工株式会社制“R5715ES”)上形成IPC MULTI-PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C-25的图案(线/空比 $=600/660\mu\text{m}$ 的梳齿图案(残铜率48%))。接着,将基板的两面用微蚀刻剂(MEC公司制“CZ8100”)进行粗糙化处理,制作内层电路基板。

[1040] (绝缘层层叠体的制作)

[1041] 用株式会社名机制作所制真空层压机,在温度120℃、压力7kgf/cm<sup>2</sup>、气压5mmHg以下的条件下,将前述预浸料层压于前述内层电路基板的两面,进而连续地在温度120℃、压力5kgf/cm<sup>2</sup>、大气压的条件下进行基于SUS面板的热压。接着,剥掉PET薄膜后,在180℃下进行30分钟热固化,从而在基板两面形成绝缘层。

[1042] (粗糙化处理层叠体制作)

[1043] 为了使形成有绝缘层的电路基板(前述绝缘层层叠体)的树脂固化物层化学粗糙化,作为溶胀液制备二乙二醇单丁醚:200ml/L、NaOH:5g/L的水溶液,加温至80℃进行5分钟浸渍处理。接着,作为粗糙化液制备KMnO<sub>4</sub>:60g/L、NaOH:40g/L的水溶液,加温至80℃进行15分钟浸渍处理。接着,制备中和液(SnCl<sub>2</sub>:30g/L、HCl:300ml/L)的水溶液,加温至40℃进行5分钟浸渍处理,将KMnO<sub>4</sub>还原。

[1044] (镀覆处理层叠体制作)

[1045] 为了在进行过粗糙化处理的绝缘层表面通过半添加法工艺形成电路,将内层电路基板在包含PdCl<sub>2</sub>的化学镀用溶液在40℃下浸渍5分钟,接着在化学镀铜液在25℃下浸渍20分钟。在150℃下加热30分钟进行退火处理后,形成抗蚀层,在通过蚀刻形成图案(L/S=40μm/40μm、长度5cm的直缝状布线)后,将硫酸铜电镀和退火处理在200℃下进行60分钟,以30μm的厚度形成导体层。

[1046] [实施例2]

[1047] 将纤维素微细纤维片设为S2,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F2(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[1048] [实施例3]

[1049] 将清漆(V2)的涂布量设为0.9g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F3(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[1050] [实施例4]

[1051] 将纤维素微细纤维片设为S3,将清漆设为V3,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F4(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。测定树脂复合薄膜的总透光率,结果为82%。

[1052] [实施例5]

[1053] 将纤维素微细纤维片设为S4,将清漆设为V4,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F5(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[1054] [实施例6]

[1055] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16μm)的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.8g清漆(V5)后,以纤维素微细纤维面接触的方式放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维层叠片(S5),进而将清漆(V5)用涂抹器再次涂布8.0g到纤维素微细纤维片上。除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F6(预浸料、树脂复合薄膜、

覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[1056] [实施例7]

[1057] 将纤维素微细纤维片设为S6,将清漆设为V6,除此之外通过与实施例2相同的方法制作各种树脂复合薄膜F7(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[1058] [实施例8]

[1059] 将纤维素微细纤维片设为S7,将清漆设为V1,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F8(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜、绝缘层层叠体、粗糙化处理层叠体、镀覆处理层叠体)。

[1060] [比较例1]

[1061] 参考日本特开2006-316253的实施例4进行树脂复合薄膜等的制造。对于使清漆比较制造例1中得到的清漆RV-1浸渍于片比较制造例1中得到的纤维素无纺布RS-1(浸渗时间:5分钟以内)而成的1张物体,在热压机内在温度100℃、压力9.81MPa下进行热固化(固化时间:1小时),从而制作树脂复合薄膜RF-1。另外,覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜制作、绝缘层形成、粗糙化处理、镀覆处理通过与实施例1相同的方法实施。

[1062] 将实施例1~8及比较例1中得到的树脂复合薄膜的物性及评价结果示于下述表9。

[1063] [表7]

[1064]

		片制 造例 1	片制 造例 2	片制 造例 3	片制 造例 4	片制 造例 5	片制 造例 6	片制 造例 7	片比较 制造例 1
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
原料	浆料制造例 1	100				100			
	浆料制造例 2		50		70				
	浆料制造例 3			100					
	浆料制造例 4		50		30				
	浆料制造例 5						50		
	浆料制造例 6						50		
	浆料制造例 7							100	
	浆料比较制造例 1								100
制造 方法	单层	○	○	○	○		○	○	○
	无纺布层叠					○			
	轧光处理	○	○	○	○		○		
	纤维素微细纤维单位面积重量 (投料)	10	10	5	10	18	10	10	38
物性	纤维片单位面积重量 (实测)	10	10	5	10	32	10	10	38
	纤维片厚度	17	17	5	17	135	10	55	100
	透气阻力	10	900	100	2000	6	1200	6	300
	孔隙率	61	50	43	61	86	45	81	75
	纤维素微细纤维层的数均纤维直径	397	120	35	130	380	108	1502	65
	纤维素微细纤维层的最大纤维直径	11	13	6	1.2	10	0.9	13	0.26

[1065]

[表8]



[1066]

		清漆 制造例1 V1	清漆 制造例2 V2	清漆 制造例3 V3	清漆 制造例4 V4	清漆 制造例5 V5	清漆 制造例6 V6	清漆比较 制造例1 RV1
环氧树脂	溴化双酚 A 型	78.9	78.9				83.1	
	甲酚型			48.7				
	联苯型				39.2			
	脂环式					20.0		
	双环戊二烯型					30.0		
	双酚 A 型				39.2			
	双酚 A 型							85
	苯酚醛清漆型	14.0	14.0				14.7	
	含三嗪的苯酚醛清漆型			46.3				
	氨基三嗪酚醛清漆型				16.5			
固化剂	活性酯型					49.9		
	间苯二甲胺							15
	双氰胺	2.0	2.0				2.0	
	2-乙基-4-甲基咪唑	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	
	4-二甲氨基苯吡啶					0.1		
固化促进剂	苯氧基树脂	5.0	5.0	5.0	5.0			
	橡胶				2.5			
	氢氧化铝				61.0			
	二氧化硅	32.0	98.0				60.6	
固体成分率 (%)		70	70	70	70	70	70	100

[1067]

[表9]

[1068]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	RS1
纤维素微细纤维片	使用片	S1	S2	S1	S3	S4	S5	S6	S7	RF1
	张	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	使用清漆	V1	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V1	RV1
预浸料	预浸料的厚度	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	157.5	24.9	102.0	115
树脂复合薄膜	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维片的填充率	30	15	10	50	14	8	29	9	25
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素的弹性模量映射算出的纤维直径	408	125	392	34	122	370	101	1589	65
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素的弹性模量映射算出的纤维直径	12	12	10	5	1.3	9	0.8	13	0.26
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素的弹性模量映射算出的纤维直径	59	48	60	42	59	84	44	60	73
	树脂复合薄膜的厚度	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	23.0	99.1	100
	外涂树脂层的厚度（表面）	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	7	6.1	21.6	0
	外涂树脂层的厚度（背面）	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	6.9	23.9	0
	无机填充材料的填充率	10.5	10.5	31.5	0	20.0	0	17.8	0	0
	纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例	2	2	2	-	2	-	2	-	-
	吸湿率	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	0.9	0.9	3.1
厚膜树脂薄膜	相对介电常数 (1GHz)	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	3.8	3.8	4.6
绝缘层层叠体	介电损耗角正切(1GHz)	0.01	0.01	0.008	0.011	0.009	0.008	0.010	0.010	0.014
	界面分形维数	1.220	1.180	1.340	1.120	1.280	1.250	1.310	1.225	1.05
	表面最大截面高度 (Rt)	0	0	0	Δ	0	0	0	0	×
	表面粗糙度 (Ra)	0.38	0.40	0.62	0.25	0.52	0.47	0.74	0.41	-
	缝状布线剥离强度	0.79	0.70	0.91	0.63	0.83	0.81	0.85	0.75	0.37
镀覆处理层叠体	煮沸耐热性	○	○	○	○	○	○	○	Δ	×

[1069] [实施方式IV]  
[1070] 《测定及评价方法》

[1071] 〈纤维素微细纤维片及预浸料的物性测定及评价方法〉

[1072] (1) 纤维素微细纤维的数均纤维直径

[1073] 纤维片中,从纤维素微细纤维的表面、随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。对于所得的SEM图像,相对于画面在水平方向和垂直方向画线,从放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对每一个图像使用纵横2系列的测定结果,算出数均纤维。进而对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维,将总计10图像量的结果取平均。

[1074] (2) 构成纤维素微细纤维片的纤维的最大纤维直径

[1075] 纤维素微细对于纤维片的表面,随机在10个位置以倍率500倍进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。将得到的10张SEM图像中最粗的纤维的纤维直径作为纤维片中的最大纤维直径。对于层叠于其他无纺布等而成的层叠结构体,从纤维片侧进行SEM观察。

[1076] (3) 片单位面积重量

[1077] 将在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品裁切为10.0cm×10.0cm的正方形片并称量,用下述式算出。

[1078] 片单位面积重量(g/m<sup>2</sup>) = 10cm见方的样品的重量(g) / 0.01m<sup>2</sup>

[1079] (4) 片厚度

[1080] 对于在室温20℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))测定10点的厚度,将其平均值作为该样品的厚度。

[1081] (5) 孔隙率

[1082] 将纤维素微细纤维的密度假设为1.5g/cm<sup>3</sup>,用下述式算出。

[1083] 孔隙率(%) = 100 - ([单位面积重量(g/m<sup>2</sup>) / {片厚度(μm) × 1.5(g/cm<sup>3</sup>)}] × 100)

[1084] (6) 透气阻力

[1085] 对于在室温23℃、湿度50%RH的气氛下进行了调湿的样品,用王研式透气阻力试验机(旭精工株式会社制、型号EG01)测定10点的透气阻力,将其平均值作为该样品的透气阻力。

[1086] (7) 预浸料的厚度

[1087] 测定预浸料内10点的厚度,将其平均值作为预浸料的膜厚。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[1088] (8) 预浸料中的纤维素微细纤维的数均纤维直径及最大纤维直径

[1089] 将预浸料浸渗于甲乙酮,使树脂成分溶解,使纤维素微细纤维分散。接着,进行分散液的减压过滤(减压度-0.09MPa(绝对真空度10kPa))。作为过滤器使用Advantech公司制KG-90,在玻璃过滤器上使用同为Advantech公司制的1.0μm孔径的PTFE制膜滤器(有效过滤面积为48cm<sup>2</sup>)。使PTFE制膜滤器上的纤维素纤维的堆积物在120℃的烘箱中干燥,从而得到由纤维素纤维形成的薄膜。该薄膜中的数均纤维直径和最大纤维直径的算出使用以下的基于SEM的观察方法。

[1090] 首先,从由纤维素微细纤维形成的结构体的表面,随机在10个位置、根据微细纤维的纤维直径以相当于1000~100000倍的倍率进行基于扫描型电子显微镜(SEM)的观察。对

于所得的SEM图像,对于画面在水平方向和垂直方向画线,从放大图像实际测量与线交叉的纤维的纤维直径,计数交叉的纤维的个数和各纤维的纤维直径。如此对于每一个图像,使用纵横2系列的测定结果算出数均纤维直径。进而对于抽出的其他2个SEM图像也同样地算出数均纤维直径,将总计10图像量的结果取平均,作为对象试样的平均纤维直径。

[1091] 对于结构体的表面的10个位置,以倍率500倍进行SEM观察。将得到的10张SEM图像中最粗的纤维直径作为最大纤维直径。

[1092] 对于层叠于无纺布等而成的层叠结构体,从纤维素微细纤维片侧进行SEM观察。

[1093] 〈树脂复合薄膜的物性测定及评价方法〉

[1094] (1) 测定用截面样品的制作

[1095] 首先,在树脂复合薄膜两面真空蒸镀铂(覆膜厚度:10nm)。接着,将试样薄膜用环氧树脂(二液式环氧粘接剂)包埋,用超薄切片机进行截面露出。切削使用金刚石刀,在常温下进行切削。对于包含二氧化硅的薄膜,由于无法用切片机切削二氧化硅,因此使用Dual-Beam FIB装置(FEI制、Dual Beam Nova200Nanolab、加速电压30kV)进行样品加工,进行薄膜的截面露出。得到的截面样品由粘接剂-铂-薄膜-铂-粘接剂的5层构成,通过进行铂蒸镀而明确了样品中的薄膜的位置。

[1096] (2) 显微红外成像

[1097] 通过显微红外成像确认到全部树脂复合薄膜中包含纤维素微细纤维和/或芳纶微细纤维。需要说明的是,测定针对上述树脂复合薄膜的截面样品、按照以下的条件进行。

[1098] • 装置:红外成像显微镜Nicolet™ iN™10MX(Thermo Scientific™)

[1099] • 分辨率: $8\text{cm}^{-1}$

[1100] • 累积计数:1次

[1101] • 步长: $x=2.5\mu\text{m}$ 、 $y=2.5\mu\text{m}$

[1102] • 测定范围: $4000\text{--}600\text{cm}^{-1}$

[1103] (3) X射线结构分析

[1104] 对于实施例1的复合薄膜,进行了X射线结构分析,其结果,在X射线衍射图案中,将 $2\theta$ 的范围设为 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的X射线衍射图案在 $10^\circ\leq 2\theta<19^\circ$ 确认到1个峰、在 $19^\circ\leq 2\theta\leq 30^\circ$ 确认到2个峰。由此,识别了微细纤维为天然纤维素或再生纤维素。

[1105] (4) 薄膜截面的基于AFM的弹性模量测定

[1106] 上述将树脂复合薄膜的截面样品固定于专用的样品固定台,在下述那样的AFM测定条件下测定截面的弹性模量。

[1107] 装置:Bruker公司制Dimension Icon

[1108] 测定模式:峰力值轻敲模式

[1109] 探针:金刚石单晶探针

[1110] 弹簧常数 $k=48\text{N/m}$ 、前端曲率半径 $R=12\text{nm}$

[1111] 分辨率: $512\times 512$ 像素

[1112] 测定范围: $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$

[1113] 采样频率: $0.3\text{--}0.7\text{Hz}$

[1114] 最大压入载荷: $50\text{nN}$

[1115] 另外,在分辨率 $512\times 512$ 像素、测定范围 $15\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ 内无法确认纤维素微细纤维

的分布的情况下,以与上述同等的分辨率将测定范围设为 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 、进而将测定范围设为 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 并进行测定。

[1116] (5) 纤维素微细纤维片的填充率

[1117] 纤维素微细纤维片的填充率定义为在树脂复合薄膜截面的AFM弹性模量图像中纤维素微细纤维片在树脂复合薄膜整体中所占的面积比。每种原材料的弹性模量彼此不同,通过设定弹性模量的直方图的阈值,从而对于树脂复合薄膜中所含的每种原材料制作了弹性模量映射。例如,仅由纤维素微细纤维和环氧树脂形成的树脂复合薄膜的情况下,得到由环氧树脂(软相)与纤维素微细纤维(硬相)形成的反差图像。直方图包含大致分为2个的峰,将直方图的2个峰的中点设定为2值化的阈值(纤维素:黑色、环氧树脂:白色)。

[1118] 树脂复合薄膜的厚度比AFM测定范围 $15\mu\text{m}$ 厚的情况下,首先将树脂复合薄膜的截面分为多个视野并测定。接着,在各视野中制作弹性模量映射后,将图像结合,得到树脂复合薄膜的截面纳入至1个图像而成的图像。通过反映了树脂复合薄膜的截面全部的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自纤维素微细纤维片的面积和薄膜整体的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维片的填充率。

[1119] 纤维素微细纤维片的填充率(%) = 源自纤维素微细纤维片的面积/薄膜整体的面积  $\times 100$

[1120] 使用以上的方法求出10处的薄膜截面的纤维素微细纤维片的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的纤维素微细纤维片的填充率。

[1121] (6) 构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径

[1122] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自纤维素微细纤维片的面积( $\Sigma S_f$ )和纤维素微细纤维片与其他原材料(环氧树脂等)的界面的总长度( $\Sigma L_f$ ),然后,按照下述式算出构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径。

[1123] 构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径(nm) =  $4 \times \Sigma S_f / \Sigma L_f$

[1124] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜的截面的、构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为薄膜整体的构成纤维素微细纤维片的纤维的平均纤维直径。

[1125] (7) 构成纤维素微细纤维片的纤维的最大纤维直径

[1126] 对于反映了上述树脂复合薄膜截面全部的10处的弹性模量映射,进行图像编辑软件“imageJ”的颗粒分析,以视作正圆时的粒径的形式算出构成纤维素微细纤维片的纤维的纤维直径。此时,采用最大的粒径作为构成纤维素微细纤维片的纤维的最大纤维直径。

[1127] (8) 树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率

[1128] 通过反映了上述树脂复合薄膜截面全部的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自纤维素微细纤维的面积( $\Sigma S$ )和同样地算出的源自构成纤维素微细纤维层的纤维间(不包括外涂树脂层)所含的树脂的面积( $\Sigma S_p$ ),然后,按照下述式,算出树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率。

[1129] 树脂复合薄膜内的纤维素微细纤维层的孔隙率(%) =  $\Sigma S / (\Sigma S + \Sigma S_p) \times 100$

[1130] (9) 树脂复合薄膜中的无机填充材料的填充率

[1131] 树脂复合薄膜中的无机填充材料的填充率定义为在上述树脂复合薄膜截面中构

成无机填充材料的原子所占的面积比。例如,若为二氧化硅颗粒则测定Si,若为氢氧化铝颗粒则测定Al。此处以二氧化硅颗粒为例示出测定方法。将截面样品通过C糊和Os涂布进行导通处理后,使用扫描型电子显微镜S-4800 (Hitachi High-Tech Fielding Corporation 制),以拍摄倍率500倍、加速电压1.0kV、检测器:二次电子的设定进行拍摄,取得截面SEM像。接着,对于同一视野使用能量色散X射线检测器X-Max SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR (株式会社堀场制作所制)取得C和Si的元素映射。关于面积比,首先,对于薄膜截面的SEM的二次电子像,使用图像编辑软件“imageJ”,在相当于薄膜外周的部分进行切取,仅显示薄膜截面。接着进行2值化,将源自二氧化硅表示为黑色,将源自其他表示为白色。白黑二值化的阈值以表示为黑色的部分与EDX的Si的区域对应的方式选择,以计数的形式算出黑色的面积。另外,以计数的形式算出薄膜截面整体的面积。利用它们两者的比、根据以下算式算出Si在薄膜截面整体中所占的比例。

[1132] 无机填充材料的填充率(%) = (源自无机填充材料的面积/薄膜整体的面积) × 100

[1133] 使用以上的方法,针对10处薄膜截面求出无机填充材料的填充率,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为树脂复合薄膜中的无机填充材料的平均填充率。

[1134] 此处的二值化是指基于有机物(树脂、纤维等)与无机物(无机填充材料等)的元素差异的二值化。

[1135] (10) 纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例

[1136] 关于纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例,通过上述树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积和源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积,最终用以下算式求出纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例。需要说明的是,关于纤维素微细纤维层,将选择10点以上与薄膜最外表面相距最近的纤维素微细纤维的端部并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层。

[1137] 纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例(%) = (源自纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的面积/源自树脂复合薄膜中的无机填充材料的总面积) × 100

[1138] 使用以上的方法求出10处的树脂复合薄膜截面的纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例,将其中除去最大值和最小值以外的8点的平均值作为纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例。

[1139] (11) 外涂树脂层的厚度

[1140] 将自树脂复合薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度定义为外涂树脂层。无纺布层定义为包含纤维素微细纤维层的由有机纤维形成的层。根据上述AFM弹性模量映射能够确认到由环氧层(表面)/无纺布层/环氧层(背面)的3层构成。将自薄膜最外表面至无纺布层表面为止的长度在表面和背面分别测定各10点,将其平均值作为外涂树脂层的厚度(表面)、外涂树脂层的厚度(背面)。

[1141] (12) 线热膨胀率(CTE)

[1142] 将复合树脂薄膜切断为3mm宽×25mm长,作为测定样品。使用SII制TMA6100型装置,以拉伸模式在卡盘间10mm、载荷5g、氮气气氛下自室温以5℃/min.升温至200℃,自200℃以5℃/min.降温至25℃,再次自25℃以5℃/min.升温至200℃。此时,求出第二次升温时

的150℃和200℃下的线热膨胀率(CTE150和CTE200)。CTE150和CTE200分别采用149℃~150℃和199℃~200℃的1℃间的线膨胀系数,如下式所表示。

$$[1143] \quad \text{CTE150} = (L_{150} - L_{149}) / L_{100} \times (10^6)$$

$$[1144] \quad \text{CTE200} = (L_{200} - L_{199}) / L_{200} \times (10^6)$$

[1145] 需要说明的是,L149、L150、L199、及L200分别是指149℃、150℃、199℃、及200℃下的卡盘间长度。

[1146] (13) CTE差

[1147] 150℃至200℃之间的CTE差的绝对值如下式所表示

$$[1148] \quad \text{CTE差的绝对值} = |\text{CTE200} - \text{CTE150}|$$

[1149] (14) 树脂复合薄膜的厚度

[1150] 测定树脂复合薄膜内10点的厚度,将平均值作为膜厚。作为膜厚计,使用面接触型的类型(Mitutoyo株式会社制面接触型膜厚计(Code No.547-401))。

[1151] (15) 吸湿率

[1152] 将树脂复合薄膜切断为50mm见方,在120℃下干燥2小时后,测定初始质量(W0),然后测定在湿度:85%/温度:85℃/192小时的条件下进行吸湿处理后的质量(W1)。然后,用下述算式求出吸湿率。

$$[1153] \quad \text{吸湿率}(\%) = (W1 - W0) / W0 \times 100$$

[1154] (16) 透射率

[1155] 透射率可以基于ASTM D1003、通过使用雾度计NDH7000SP CU2II(产品名)(日本电色工业株式会社制)的透光性试验来测定。

[1156] (17) 介电特性(相对介电常数及介电损耗角正切)

[1157] 将厚度0.8mm的厚膜树脂复合薄膜切成1.5(宽度)×80mm(长度)的尺寸,作为测定样品。通过空洞共振法(8722ES型网络分析仪、安捷伦科技制;空腔谐振器、关东电子应用开发制)测定1GHz的值。

[1158] (18) 绝缘可靠性

[1159] 在覆铜层叠板的两面的铜箔上制作分布有0.2mm间隔的通孔的布线图案,在温度120℃湿度85%RH的气氛下在相邻通孔间施加10V的电压,测定电阻值的变化。将试验开始后500小时以内电阻不足1MΩ的情况设为绝缘不良,评价未成为绝缘不良的样品的比例(样品数设为10个)。

[1160] (19) 翘曲

[1161] 将厚度0.8mm的厚膜树脂复合薄膜裁切为40mm×40mm。按照下述式测定将样品从室温加热至260℃然后冷却至50℃时的翘曲量。

$$[1162] \quad \text{翘曲量}(\%) = \text{挠曲}h(\text{mm}) / \text{长度}L(\text{mm}) \times 100$$

[1163] 将厚膜树脂复合薄膜的挠曲(h)及长度(L)的概念示于图3。将翘曲率不足1%设为○、不足2%设为△、2%以上设为×。

[1164] <浆料的制造例>

[1165] [浆料制造例1]

[1166] 将购自双日株式会社的属于再生纤维素纤维的天丝切断丝(3mm长)投入至清洗用网中,添加表面活性剂,并用洗衣机水洗几次,从而去除纤维表面的油剂。使所得精制天丝

纤维(切断丝)以固体成分达到1.5重量%的方式分散在水中(400L),作为盘磨机装置,使用相川铁工株式会社制造的SDR14型LAB REFINER(加压型DISK式),将盘间的间隙设为1mm,对400L的该水分散体进行20分钟的叩解处理。其后,在使间隙降低至基本近似于零的水平条件下继续进行叩解。经时进行取样,对于取样浆料评价JIS P 8121中定义的浆的加拿大标准自由度试验方法(以下,CSF法)的CSF值,结果确认到如下的倾向:CSF值经时逐渐减少,一旦接近零后,若进一步继续叩解处理,则逐渐增大。将间隙设为接近零后在上述条件下继续叩解处理10分钟,得到CSF值为100ml以上的叩解水分散体。使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制造的NS015H),在100MPa的操作压力下,对所得叩解水分散体直接实施5次微细化处理,从而得到得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[1167] [浆料制造例2]

[1168] 作为原料,使用作为天然纤维素的棉短绒浆。棉短绒浆以成为4重量%的方式浸渍于水中,在高压釜内进行130℃、4小时的热处理。将得到的溶胀浆水洗几次,得到浸渗有水的状态的溶胀浆。然后,浆料通过与制造例1同样的方法进行盘磨机和高压均质器处理,得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为100ml以上。

[1169] [浆料制造例3]

[1170] 除了将原料变为蕉麻浆之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。CSF值为630ml以上。

[1171] [浆料制造例4]

[1172] 除了将原料变为帝人株式会社的芳纶纤维(1mm长)之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到芳纶微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[1173] [浆料制造例5]

[1174] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例2相同的方法得到纤维素微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[1175] [浆料制造例6]

[1176] 除了实施30次操作压力100MPa下的微细化处理之外,通过与浆料制造例4相同的方法得到芳纶微细纤维的浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[1177] [浆料制造例7]

[1178] 除了在CSF值达到零的时刻停止处理之外,通过与浆料制造例1相同的方法得到纤维素微细纤维浆料(固体成分浓度:1.5重量%)。

[1179] [浆料比较制造例1]

[1180] 参考日本特开2006-316253的实施例4进行浆料制造。将添加有2.0%的葡萄糖的多糖生产培养基(Polysaccharide-production-medium, Akihiko Shimada, Vivaorigino, 23, 1, 52-53, 1995)进行高压蒸汽灭菌处理后,将其1000L放入至内容量3000L的发酵罐中,以104CFU/ml接种CF-002株,在通气下、30℃下进行2天的通气下的搅拌培养,得到包含大量细菌纤维素(BC)的分散体。然后,用丝网过滤并水洗、压榨后,浸渍于1%NaOH溶液,除菌后再次进行中和、水洗、压榨。进而将水洗和压榨的工序重复3次,得到精制的棉状的BC/水分散体(纤维素含有率:11.6重量%)。接着,以纤维素浓度成为1.0重量%的方式用水稀释,用家用搅拌机进行10分钟预分散后,使用高压均质器(Niro Soavi公司(意大利)制NS3015H)在操作压力80MPa下实施4次分散处理。



[1181] <片的制造例>

[1182] [片制造例1]

[1183] 前述浆料制造例1的浆料を稀释至固体成分浓度0.2重量%，用家用搅拌机进行3分钟搅拌，从而制作312.5g的抄纸浆料。以单位面积重量10g/m<sup>2</sup>的纤维素片为基准，向设置有PET/尼龙混纺制的平纹织物{Shikishima Canvas公司制NT20、大气下25℃下的透水量：0.03ml/(cm<sup>2</sup>·s)、具有通过大气压下、25℃的过滤滤取99%以上的纤维素微细纤维的能力}的间歇式抄纸机(熊谷理机工业株式会社制、自动方型片材机25cm×25cm、80目)中投入上述调整好的抄纸浆料，其后，将相对于大气压的减压度设为4KPa来实施抄纸(脱水)。

[1184] 所得滤布上承载的由湿润状态的浓缩组合物形成的湿纸从网上剥离，以1kg/cm<sup>2</sup>的压力进行1分钟压制。使湿纸面接触转鼓表面，在湿纸/滤布的双层状态下，在表面温度设定为130℃的转鼓干燥器中以湿纸接触转鼓表面的方式干燥约120秒。自所得干燥的双层体上使滤布从纤维素的片状结构物上剥离，得到白色的纤维素微细纤维片(25cm×25cm、10g/m<sup>2</sup>)。接着，利用轧光装置(YURI ROLL Co., Ltd制、液压式双辊试验压花机、上辊：金属/下辊：芳纶、面长度300mm、温度：室温、压力：1.5ton/300mm)对纤维素微细纤维片实施平滑化处理，得到薄层的纤维素微细纤维片S1。

[1185] [片制造例2]

[1186] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例4的芳纶微细纤维浆料50重量份混合，稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着，用家用搅拌机进行3分钟搅拌，从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法，得到包含芳纶微细纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S2。

[1187] [片制造例3]

[1188] 在前述浆料制造例3的浆料(312.5g)中将1-己醇及羟基丙基甲基纤维素(商品名“60SH-4000”、信越化学工业制)分别添加1.2重量%(3.9g)、0.012重量%(0.039g)，用家用搅拌机进行4分钟乳化，使其分散化。除此之外通过与实施例1同样的方法进行抄纸/干燥/平滑化，得到纤维素微细纤维片S3。

[1189] [片制造例4]

[1190] 将前述浆料制造例2的纤维素微细纤维浆料70重量份、前述浆料制造例4的芳纶微细纤维浆料30重量份混合，稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着，用家用搅拌机进行3分钟搅拌，从而制作312.5g的抄纸浆料。将抄纸浆料312.5g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加1.9g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌，得到抄纸浆料(总计314.4g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维和芳纶微细纤维固体成分重量为3重量%。使用与片制造例1同样的抄纸/干燥方法制成片。然后，经过平滑化工序后，将片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持，用夹具固定，用烘箱进行160℃、2分钟的热处理，得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的芳纶微细纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S4。

[1191] [片制造例5]

[1192] 使用片制造例1的方法，以在PET/尼龙混纺制的平纹织物上重叠有铜氨长纤维无纺布(旭化成纤维株式会社制、商品名：BemlieseSN140单位面积重量：14g/m<sup>2</sup>、膜厚：70μm、密度：0.2g/cm<sup>3</sup>、平均单丝纤度：0.2dtex)的状态进行抄纸，制作在铜氨长纤维无纺布上层

叠有纤维素微细纤维片的纤维片S5。需要说明的是,未进行平滑化工序。

[1193] [片制造例6]

[1194] 将前述浆料制造例5的纤维素微细纤维浆料50重量份、前述浆料制造例6的芳纶微细纤维浆料50重量份混合,稀释至固体成分浓度0.2重量%。接着,用家用搅拌机进行3分钟搅拌,从而制作312.5g的抄纸浆料。接下来的抄纸/干燥/平滑化工序使用与片制造例1同样的方法,得到包含芳纶微细纤维的乳白色的纤维素微细纤维片S6。

[1195] [片制造例7]

[1196] 将前述浆料制造例7的纤维素微细纤维浆料468.8g一边用THREE-ONE MOTOR搅拌一边滴加2.85g阳离子性嵌段多异氰酸酯(商品名“MEIKANATE WEB”、明成化学工业株式会社制、稀释至固体成分浓度1.0重量%)后进行3分钟搅拌,得到抄纸浆料(总计471.65g)。添加的阳离子性嵌段多异氰酸酯重量比率相对于纤维素微细纤维固体成分重量为3.0重量%。使用与片制造例4同样的抄纸/干燥/平滑化方法制成片。然后,将该干燥片用2张SUS制金属框(25cm×25cm)夹持,用夹具固定,用烘箱进行160℃、2分钟的热处理,得到包含用嵌段多异氰酸酯进行了交联的纤维素微细纤维的白色的纤维素微细纤维片S7。

[1197] [片比较制造例1]

[1198] 参考日本特开2006-316253的实施例4来进行片制造。将浆料比较制造例1中制造的纤维素浓度1.0重量%的浆料进一步以纤维素浓度成为0.40重量%的方式用水稀释,再次用家用搅拌机进行5分钟分散处理,将得到的分散液用作抄纸用分散液。进而用相同的滤布覆盖所得的湿纸上,用金属制辊进行脱水,以纤维素浓度成为12~13重量%的方式调节。得到的湿纸在保持不剥掉PET织物的状态下首先在丙酮中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理,然后,在甲苯/丙酮=50/50(g/g)的混合溶液中浸渍,时而轻柔洗涤其整体同时进行约10分钟置换处理。紧接其后,将用滤布夹持的湿纸载置在金属板上,在其上载置砝码并以恒定长度使其干燥,放置在干燥烘箱内,以100℃进行50分钟干燥。干燥后,将无纺布从滤布剥离,从而得到白色的纤维素片RS1。

[1199] 将片制造例1~7及片比较制造例1的原料、制造方法及物性示于下述表10。

[1200] <清漆的制造例>

[1201] [清漆制造例1]

[1202] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V1)。

[1203] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M(大日本油墨化学)78.9重量份

[1204] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M(大日本油墨化学)14.0重量份

[1205] • 双氰胺(大日本油墨化学)2.0重量份

[1206] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成)0.1重量份

[1207] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学)5.0重量份

[1208] • 球状二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5μm)32重量份

[1209] [清漆制造例2]

[1210] 除了放入球状二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5μm)98重量份之外通过与清漆制造例1相同的方法制造清漆V2。

[1211] [清漆制造例3]

[1212] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V3)。

[1213] • 甲酚酚醛清漆型环氧N-660(大日本油墨化学) 48.7重量份

[1214] • 含三嗪的苯酚酚醛清漆型环氧树脂LA-7054(大日本油墨化学) 46.3重量份

[1215] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成) 0.1重量份

[1216] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学) 5.0重量份

[1217] [清漆制造例4]

[1218] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V4)。

[1219] • 联苯芳烷基型环氧树脂NC-3000(大日本油墨化学) 31.5份

[1220] • 甲酚酚醛清漆型环氧树脂N-690(大日本油墨化学) 31.5份

[1221] • 联苯芳烷基型酚醛MEH-7851H(明和化成) 30.0份

[1222] • 双氰胺(大日本油墨化学) 1.9份

[1223] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成) 0.1重量份

[1224] • 苯氧基树脂YL7553BH30(三菱化学) 5.0份

[1225] • 氢氧化铝H-43S(昭和电工、平均粒径0.7 $\mu$ m) 61.0重量份

[1226] • 交联微粒橡胶XER-91(JSR) 2.5重量份

[1227] [清漆制造例5]

[1228] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V5)。

[1229] • 双酚A型环氧树脂828EL(三菱化学) 22.3份

[1230] • 萘型4官能环氧树脂HP-4710(大日本油墨化学) 27.9份

[1231] • 含三嗪的苯酚酚醛清漆树脂LA-7054(大日本油墨化学) 16.6份

[1232] • 萘酚系固化剂SN-485(东都化成) 16.6份

[1233] • 萘酚系固化剂EXB-9500(大日本油墨化学) 16.6份

[1234] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成) 0.1重量份

[1235] [清漆制造例6]

[1236] 制备以甲乙酮作为溶剂、用混炼机混合下述化合物而成的固体成分70重量%的清漆(V6)。

[1237] • 溴化双酚A型环氧树脂1121N-80M(大日本油墨化学) 83.1重量份

[1238] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂N680-75M(大日本油墨化学) 14.7重量份

[1239] • 双氰胺(大日本油墨化学) 2.2重量份

[1240] • 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成) 0.1重量份

[1241] • 二氧化硅S025R(ADMATECHS、重均粒径0.5 $\mu$ m) 60.6重量份

[1242] [清漆比较制造例1]

[1243] 参照日本特开2006-316253的实施例4进行清漆制造。制备将下述化合物加热至120℃并用混炼机混合而成的固体成分100wt%的清漆(RV1)。

[1244] • 双酚A型环氧树脂(旭化成环氧、AER-250) 100重量份

[1245] • 间苯二甲胺18重量份

[1246] 将清漆制造例1~6及清漆比较制造例1的组成及固体成分率示于下述表11。需要说明的是,表11中的各成分的数值表示重量份。

[1247] <树脂复合薄膜的制作>

[1248] [实施例1]

[1249] (预浸料制作)

[1250] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu$ m)的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.3g清漆V1后,放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维片(S1),进而将该清漆V1用涂抹器再次涂布0.3g到纤维素微细纤维片上。将所得的薄膜在100℃下加热4分钟而去除溶剂,同时得到半固化物的预浸料。

[1251] (树脂复合薄膜制作)

[1252] 在该预浸料以另一聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu$ m)的脱模面接触的方式进行覆盖后,用真空热压机进行固化(加热温度220℃、压力6.0MPa、时间160分钟)。从所得的固化薄膜移除支承薄膜,得到树脂复合薄膜。将得到的树脂复合薄膜(F1)的各种物性示于表12。

[1253] 分别地,将所得的树脂复合薄膜的AFM弹性模量图像示于图1的(a),将弹性模量直方图示于图1的(b),将2值化图像示于图1的(c)。需要说明的是,图1的(c)中,斜线部与构成纤维素微细纤维片的纤维部对应。

[1254] 进而,根据得到的图1的(a)的树脂复合薄膜截面的弹性模量映射,使用图像编辑软件“imageJ”,算出源自无机填充材料的面积和源自纤维素微细纤维层中所含的二氧化硅填料的面积,将选择10点以上靠近薄膜最外表面的纤维素微细纤维片的端部并用线连接时包围的区域定义为纤维素微细纤维层时的处理图像示于图2。

[1255] (覆铜层叠板制作)

[1256] 以最终的固化物的厚度落入0.7mm~0.9mm的范围的方式以规定张数重叠多张上述预浸料,在上下配置电解铜箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil、厚度18 $\mu$ m、处理面的Rz=2.3 $\mu$ m),在压力2.5MPa、温度240℃下进行60分钟压制,得到覆铜层叠板。

[1257] (厚膜树脂复合薄膜制作)

[1258] 通过将该覆铜层叠板浸渍于铜蚀刻液,制作去除了铜箔的评价用的厚膜树脂复合薄膜。

[1259] [实施例2]

[1260] 将纤维素微细纤维片设为S2,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F2(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[1261] [实施例3]

[1262] 将清漆设为V2,将涂布量设为0.9g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F3(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[1263] [实施例4]

[1264] 将纤维素微细纤维片设为S3,将清漆设为V3,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F4(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。测定树脂复合薄膜的总透光率,结果为82%。

[1265] [实施例5]

[1266] 将纤维素微细纤维片设为S4,将清漆设为V4,进而将清漆的涂布量设为0.1g,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F5(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[1267] [实施例6]

[1268] 在20cm见方的聚对苯二甲酸乙二醇酯的支承薄膜(厚度16 $\mu$ m)的脱模面上用薄膜涂抹器涂布0.8g清漆(V5)后,以纤维素微细纤维面接触的方式放置裁切为10cm见方的上述纤维素微细纤维层叠片(S5),进而将清漆(V5)用涂抹器再次涂布8.0g到纤维素微细纤维片上。除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F6(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[1269] [实施例7]

[1270] 将纤维素微细纤维片设为S6,将清漆设为V6,除此之外通过与实施例2相同的方法制作各种树脂复合薄膜F7(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[1271] [实施例8]

[1272] 将纤维素微细纤维片设为S7,将清漆设为V1,除此之外通过与实施例1相同的方法制作各种树脂复合薄膜F8(预浸料、树脂复合薄膜、覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜)。

[1273] [比较例1]

[1274] 参考日本特开2006-316253的实施例4进行树脂复合薄膜等的制造。对于使清漆比较制造例1中得到的清漆RV1浸渗于片比较制造例1中得到的纤维素无纺布RS1(浸渗时间:5分钟以内)而成的1张物体,在热压机内在温度100℃、压力9.81MPa下进行热固化(固化时间:1小时),从而制作树脂复合薄膜RF1。另外,覆铜层叠板、厚膜树脂复合薄膜制作通过与实施例1相同的方法实施。

[1275] 将实施例1~8及比较例1中得到的树脂复合薄膜的物性及评价结果示于下述表12。

[1276] [表10]

[1277]

		片制 造例 1	片制 造例 2	片制 造例 3	片制 造例 4	片制 造例 5	片制 造例 6	片制 造例 7	片比较 制造例1
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
原料	浆料制造例 1	100				100			
	浆料制造例 2		50		70				
	浆料制造例 3			100					
	浆料制造例 4		50		30				
	浆料制造例 5						50		
	浆料制造例 6						50		
	浆料制造例 7							100	
	浆料比较制造例1								100
制造 方法	单层	○	○	○	○		○	○	○
	无纺布层叠					○			
	轧光处理	○	○	○	○		○		
	纤维素微细纤维单位面积重量 (投料)	10	10	5	10	18	10	10	38
物性	纤维片单位面积重量 (实测)	10	10	5	10	32	10	10	38
	纤维片厚度	17	17	5	17	135	10	55	100
	透气阻力	10	900	100	2000	6	1200	6	300
	孔隙率	61	50	43	61	86	45	81	75
	纤维素微细纤维层的数均纤维直径	397	120	35	130	380	108	1502	65
	纤维素微细纤维层的最大纤维直径	11	13	6	1.2	10	0.9	13	0.26

[1278]

[表11]

[1279]

		清漆 制造例1 V1	清漆 制造例2 V2	清漆 制造例3 V3	清漆 制造例4 V4	清漆 制造例5 V5	清漆 制造例6 V6	清漆比较 制造例1 RV1
环氧树脂	溴化双酚 A 型	78.9	78.9				83.1	
	甲酚型			48.7				
	甲酚型				31.5			
	联苯芳烷基型				31.5			
	萘型					27.9		
	双酚 A 型					22.3		
	双酚 A 型							85
	苯酚醛清漆型	14.0	14.0				14.7	
固化剂	含三嗪的苯酚醛清漆型			46.3				
	苯基芳烷基型酚醛				30.0			
	含三嗪的苯酚醛清漆型					16.6		
	萘酚型					16.6		
	萘酚型					16.6		
	间苯二甲胺							15.0
	双氰胺	2.0	2.0		1.9		2.2	
	2-乙基-4-甲基咪唑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
固化促进剂	苯氧基树脂	5.0	5.0	5.0	5.0			
	橡胶				2.5			
	氢氧化铝				61.0			
	二氧化硅	32.0	98.0				60.6	
固体成分率 (%)		70	70	70	70	70	70	100

[1280] [表12]

[1281]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1
		F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	RF1
纤维素微细纤维片	使用片	S1	S2	S1	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
	张	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	使用清漆	V1	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V1	RV1
预浸料	预浸料的厚度	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	158	24.9	102.0	115
树脂复合薄膜	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维片的填充率	30	30	10	50	20	8	29	9	25
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维层的平均纤维直径	408	125	392	34	122	370	101	1589	65
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维层的最大纤维直径	12	12	10	5	1.3	9	0.8	13	0.26
	由 AFM 的弹性模量映射算出的纤维素微细纤维层的孔隙率	59	48	60	42	59	85	44	60	73
	GTE150	30	20	40	25	30	45	18	42	50
	GTE200	40	15	70	20	45	80	36	76	110
	[GTE200-GTE150]	10	5	30	5	15	35	18	34	60
	树脂复合薄膜的厚度	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	23.0	99.1	100
	外涂树脂层的厚度 (表面)	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	6.9	6.1	21.6	0
	外涂树脂层的厚度 (背面)	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	6.9	23.9	0
覆铜层叠板	无机填充材料的填充率	10.5	10.5	31.5	0	20	0	17.8	0	0
	纤维素微细纤维层中所含的无机填充材料的比例	2	2	2	-	2	-	2	-	-
	吸湿率	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	0.9	0.9	3.1
	绝缘可靠性	100	100	100	100	100	100	100	100	20
	相对介电常数 (1GHz)	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	3.8	3.8	4.6
厚膜树脂复合薄膜	介电损耗角正切 (1GHz)	0.010	0.010	0.008	0.011	0.009	0.008	0.010	0.010	0.014
	翘曲	○	○	○	○	○	△	○	△	×



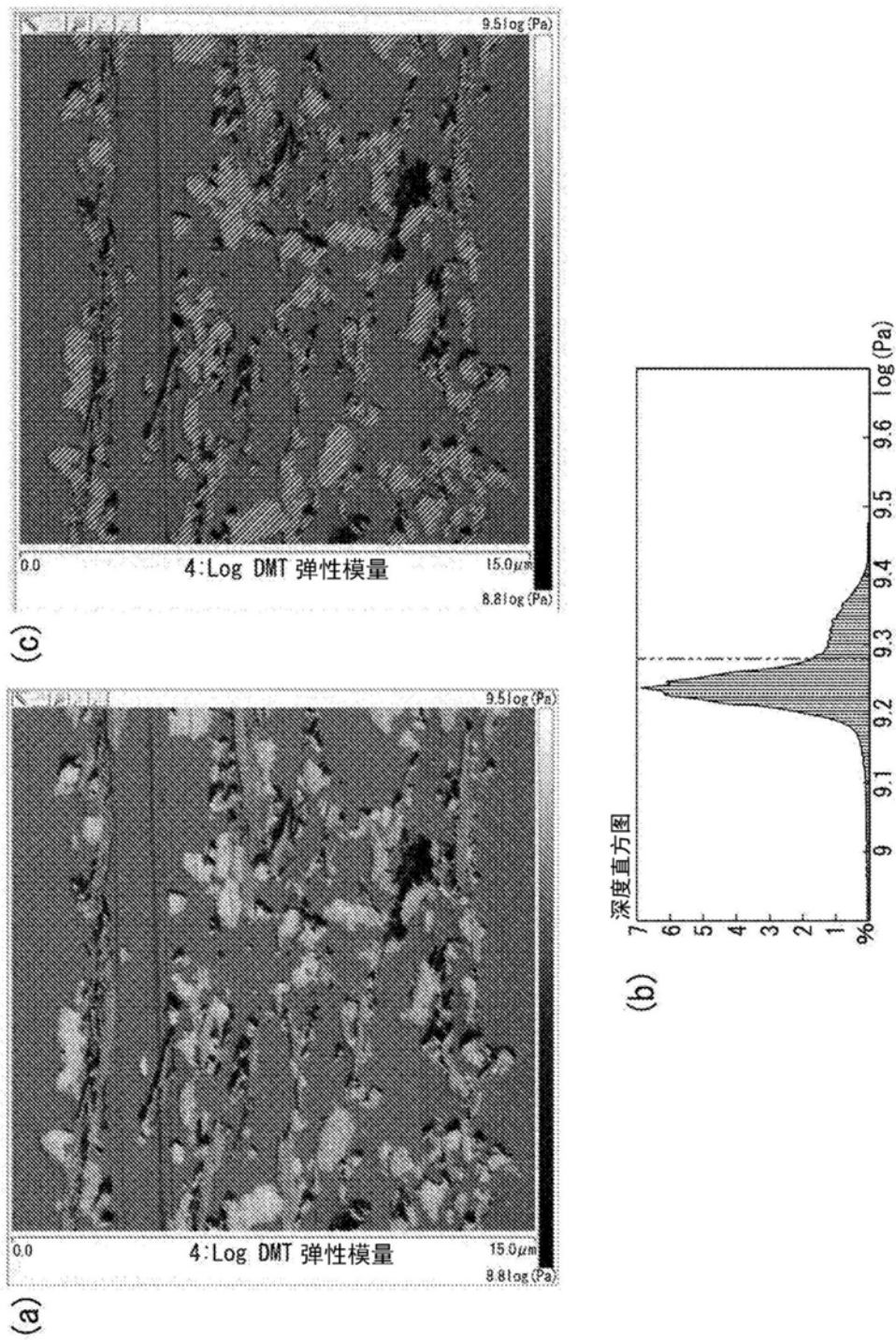


图1

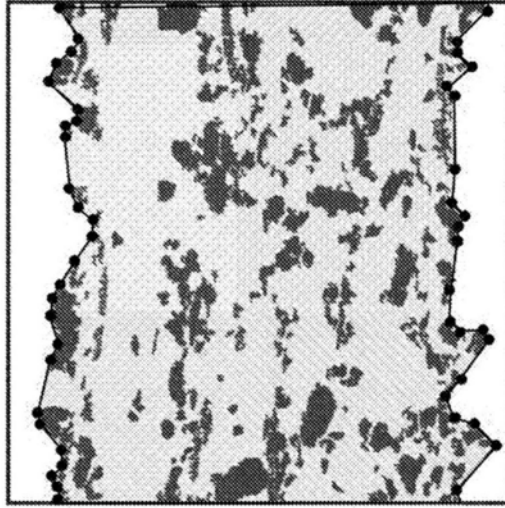


图2

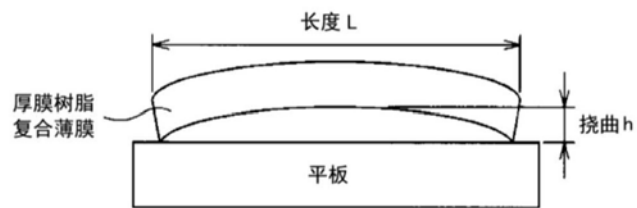


图3