

【圖1】



I806923

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂粉末之製造方法、樹脂粉末及積層體之製造方法

【中文】

本發明提供一種可有效率地製造粒度分布窄之樹脂粉末的樹脂粉末之製造方法；一種可形成可抑制表面凹凸且薄的樹脂層之樹脂粉末；及，一種具有由該樹脂粉末形成之薄型樹脂層的積層體之製造方法。

本發明之樹脂粉末之製造方法係將D50為 $10\mu\text{ m}$ 以上且含熱熔性氟聚合物之原料樹脂體，利用至少1次之機械粉碎處理進行一次粉碎直到D50為 $1\sim 300\mu\text{ m}$ 後，再以噴射磨機進行二次粉碎並按需求進行分級，而獲得D50為 $0.01\sim 3\mu\text{ m}$ 之樹脂粉末。又，所得樹脂粉末之D90宜為 $2.5\sim 4\mu\text{ m}$ 。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂粉末之製造方法、樹脂粉末及積層體之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種將含熱熔性氟聚合物之原料樹脂體進行一次粉碎後再以噴射磨機進行二次粉碎的樹脂粉末之製造方法；一種粒度分布窄的上述樹脂粉末；及一種具有由該樹脂粉末形成之薄型樹脂層的積層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】發明背景

針對高頻訊號的傳輸用印刷配線板，為了提高其傳輸特性，會使用相對介電常數及介電耗損正切小的絕緣材料。該絕緣材料周知有氟樹脂。另，有文獻提議一種從金屬積層體將金屬層加工成圖案電路，來製造傳輸特性良好的印刷配線板之方法，該金屬積層體具有基板、與基板相接且含有以氟樹脂為主成分之樹脂粉末(樹脂粒子集合體)的樹脂層、及與樹脂層相接之金屬層(參考專利文獻1)。

【0003】近年，為了將電子機器做得更小型，有要求印刷配線板更薄型化的趨勢。要將印刷配線板薄型化，樹脂層也必須減薄。

此時，樹脂粉末若含有粒徑較大的粗大粒子(即，樹脂粉末之粒度分布太廣)，則隨著樹脂層變薄，粗大粒子的形狀就容易被反應出來而於表面形成凹凸。樹脂層表面一旦

形成凹凸，樹脂層與圖案電路(金屬層)之接著性就會降低。又，圖案電路會因沿著凹凸而變長，所以也有傳輸特性降低之虞。

【0004】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：國際公開第2016/017801號

【發明內容】

【0005】 發明概要

發明欲解決之課題

對於將熱熔性氟聚合物之原料樹脂體予以粉碎且分級而製得的樹脂粉末，嚴格制定粉碎條件或分級條件，即可減少樹脂粉末中所含的粗大粒子量。但，一旦嚴格制定該等條件，就必須減少1次可粉碎的原料樹脂體的份量。而且，樹脂粒子容易原纖維化、分級時要去除之樹脂粉末量變多等等。因此，樹脂粉末的生產效率會降低，不利於工業製造。

【0006】 本發明目的在於提供一種可有效率地製造粒度分布窄之樹脂粉末的樹脂粉末之製造方法；一種可形成可抑制表面凹凸且薄的樹脂層之樹脂粉末；及，一種具有由該樹脂粉末形成之薄型樹脂層的積層體之製造方法。

【0007】 用以解決課題之手段

本發明具有下述態樣。

<1>一種樹脂粉末之製造方法，其特徵在於：將體積基準累積50%粒徑為10 μ m以上且含熱熔性氟聚合物之原

料樹脂體，利用至少1次之機械粉碎處理進行一次粉碎直到體積基準累積50%粒徑為1~300 μ m後，再以噴射磨機進行二次粉碎並按需求進行分級，而獲得體積基準累積50%粒徑為0.01~3 μ m之樹脂粉末。

<2>如<1>之製造方法，其所製得之前述樹脂粉末的體積基準累積90%粒徑為2.5~4 μ m。

<3>如<1>或<2>之製造方法，其中前述一次粉碎處理係包含以噴射磨機進行粉碎的處理。

【0008】 <4>如<1>~<3>中任一項之製造方法，其中前述熱熔性氟聚合物具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基。

<5>如<4>之製造方法，其中前述熱熔性氟聚合物係含有具前述官能基之單元與以四氟乙烯為主體之單元的氟聚合物。

<6>如<4>或<5>之製造方法，其中前述含羰基之基團及前述羥基中之至少一者係經由對前述熱熔性氟聚合物之電漿處理或電暈處理而導入的官能基。

<7>如<1>~<6>中任一項之製造方法，其中前述熱熔性氟聚合物之熔點為260~320 $^{\circ}$ C。

【0009】 <8>一種樹脂粉末，其特徵在於：含有熱熔性氟聚合物，體積基準累積50%粒徑為0.01~3 μ m，且體積基準累積90%粒徑為2.5~4 μ m。

<9>如<8>之樹脂粉末，其中該樹脂粉末之粒度分布曲線中之半高寬值為2.5 μ m以下。

<10>如<8>或<9>之樹脂粉末，其在將該樹脂粉末100g分散至水100g中而調製出分散液時，該分散液之黏度為50~400mPa·s。

<11>如<8>~<10>中任一項之樹脂粉末，其在將該樹脂粉末100g分散至水100g中調製出分散液並使該分散液通過JIS Z 8801-1：2006之200網目篩時，殘留在該篩上之殘留物量為3g以下。

<12>如<8>~<11>中任一項之樹脂粉末，其中該樹脂粉末之流動度為20~80sec/50g。

【0010】 <13>如<8>~<12>中任一項之樹脂粉末，其中前述熱熔性氟聚合物具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基。

<14>如<8>~<13>中任一項之樹脂粉末，其中前述熱熔性氟聚合物之熔點為260~320°C。

<15>一種積層體之製造方法，該積層體具有平板狀基材與設置在該基材上之樹脂層，該樹脂層係由如<8>~<14>中任一項記載之樹脂粉末所形成；

該積層體之製造方法係將含有前述樹脂粉末與液態介質之液態組成物供給至前述基材上並進行加熱而製得前述樹脂層。

【0011】發明效果

根據本發明，可有效率地製造粒度分布窄的樹脂粉末。又，利用本發明之樹脂粉末，可形成已抑制表面凹凸且薄的樹脂層。

具有該樹脂層之積層體為薄型，且已抑制表面凹凸，從而作為印刷配線板使用時，圖案電路與樹脂層之接著性高，傳輸特性亦佳。

【圖式簡單說明】

【0012】圖1係顯示樹脂粉末在粉碎過程中之粒徑及形狀變化的示意圖。

【實施方式】

【0013】用以實施發明之形態

本說明書及申請專利範圍之以下用語定義如下。

「熱熔性聚合物」意指在荷重49N之條件下，比聚合物熔點高20℃以上之溫度中存在有MFR為0.01~1000g/10分鐘之狀態的聚合物。

「聚合物熔點」係表示以示差掃描熱量測定(DSC)法測得之對應聚合物之溶解峰最大值的溫度。

「聚合物之MFR」為JIS K 7210-1：2014(符合國際規格ISO 1133-1：2011)所規定之熔融質量流量。

「黏度」係使用B型黏度計，在室溫下(25℃)於轉速為30rpm之條件下測得之值。重複測定3次並取3次測定值之平均值。

樹脂粉末之「體積基準累積50%粒徑(D50)」係利用雷射繞射散射法測定樹脂粉末之粒度分布，令樹脂粉末之總體積為100%求出累積曲線後，於該累積曲線上累積體積為50%之點的粒徑。

樹脂粉末之「體積基準累積90%粒徑(D90)」係利用

雷射繞射散射法測定樹脂粉末之粒度分布，令樹脂粉末之總體積為100%求出累積曲線後，於該累積曲線上累積體積為90%之點的粒徑。

「半高寬值」係在樹脂粉末之粒度分布曲線中，峰值高度(最大值)的一半高度之峰值寬度。

樹脂粉末之「流動度」係根據JIS Z 2502：2012中所規定之「金屬粉之流動性試驗方法」測得之值。

「耐熱性樹脂」意指熔點為280°C以上之高分子化合物，或是JIS C 4003：2010(IEC 60085：2007)所規定之最高連續使用溫度為121°C以上的高分子化合物。

「以單體為主體之單元」係單體1分子聚合而直接形成之原子團與將該原子團部分行化學轉換所得原子團的總稱。本說明書中，以單體為主體之單元亦僅表記為「單元」。

「(甲基)丙烯酸酯」為丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱。「(甲基)丙烯酸」及「(甲基)丙烯醯基」亦同。

【0014】本發明之樹脂粉末(以下亦表記為「樹脂粉末X」)係含有熱熔性氟聚合物(以下亦表記為「F聚合物」)之樹脂粒子的集合體。

構成樹脂粉末X之樹脂粒子亦可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有F聚合物以外之成分。

樹脂粉末X中所含F聚合物之量宜為80質量%以上，且85質量%以上較佳，90質量%以上更佳，100質量%尤佳。以該量使用含有F聚合物之樹脂粉末X，更可提升樹脂層之傳輸特性。F聚合物亦可併用2種以上。

其他成分可舉F聚合物以外之聚合物、介電常數或介電耗損正切低的無機填料、橡膠。

其他聚合物以不會損及樹脂層之電可靠性的化合物為佳，可舉F聚合物以外之氟聚合物(聚四氟乙烯等之非熱熔性氟聚合物)、芳香族聚酯、聚醯胺醯亞胺、熱可塑性聚醯亞胺、聚苯醚、聚氧化苯。

【0015】 樹脂粉末X之D50為0.01~3 μ m，且0.1~3 μ m為佳，0.5~2.7 μ m較佳，0.8~2.5 μ m更佳。樹脂粉末X之D50若在上述下限值以上，使樹脂粉末分散在液態介質中時便不易凝集，樹脂粉末在液態組成物中及樹脂層中之分散性即佳。樹脂粉末X之D50若在上述上限值以下，便可將由樹脂粉末形成之樹脂層(以下亦僅表記為「樹脂層」)做得很薄，提高表面平滑性。並可提高樹脂粉末對樹脂層之充填率，提升樹脂層之特性(傳輸特性等)。

【0016】 樹脂粉末X之D90為2.5~4 μ m，且2.7~3.9 μ m為宜，2.9~3.9 μ m較佳。樹脂粉末X之D90若在上述下限值以上，使樹脂粉末分散在液態介質中時便更不易凝集，樹脂粉末在液態組成物中及樹脂層中之分散性即更佳。樹脂粉末X之D90若在上述上限值以下，亦即若不含粒徑較大的樹脂粒子(以下亦表記為「粗大粒子」)，即可抑制樹脂層之表面凹凸。

【0017】 又，樹脂粉末X之粒度分布曲線的半高寬值宜為0.5~3.5 μ m，且1~2.5 μ m較佳。該樹脂粉末X的粒徑參差小，因此更能適當抑制樹脂層之表面凹凸。並可使樹

脂層變得緻密，其特性也容易變均勻。粒徑參差小的樹脂粉末X可說已抑制樹脂粒子之變形(長形化)或原纖維化，而更容易提升樹脂粉末之物性(對液態介質之分散性等)及樹脂層之物性。

【0018】若從可提高樹脂層之成形性及特性的觀點來看，構成樹脂粉末X之樹脂粒子以無變形(長形化)或原纖維化且圓度盡可能高者為宜(參考圖1)。

樹脂粒子之圓度的高度除了可直接觀察樹脂粒子的形狀以外，還能以使樹脂粉末分散後之分散液的黏度、使分散液通過篩後殘留在篩上之殘留物量、樹脂粉末之流動度等為指標。

即，若為圓度高的樹脂粒子(以下亦表記為「圓形粒子」)，會展現分散液之黏度變低之傾向；另一方面，若為圓度低的樹脂粒子(以下亦表記為「異形粒子」)，則會展現分散液之黏度變高之傾向。又，若為圓形粒子，會展現在分散液中圓形粒子彼此不易凝集，篩上之殘留物量減少之傾向；另一方面，若為異形粒子，則會展現在分散液中異形粒子彼此容易凝集，篩上之殘留物量增多之傾向。同樣地，圓形粒子之流動度會展現變低之傾向；另一方面，異形粒子之流動度則會展現變高之傾向。

【0019】具體上，使樹脂粉末X 100g分散至水100g中而調製出分散液時，該分散液之黏度宜為50~400mPa·s，且100~200mPa·s較佳。

又，將樹脂粉末X 100g分散至水100g中調製出分散

液並使該分散液通過JIS Z 8801-1：2006之200網目篩時，殘留在篩上之殘留物量宜為3g以下，且1.5g以下較佳。

又，樹脂粉末X之流動度宜為20~80sec/50g，且30~60sec/50g較佳。

分散液之黏度、篩上之殘留物量及樹脂粉末X之流動度若在上述範圍內，即可判斷樹脂粒子之圓度夠高。另，調製分散液時，當樹脂粉末之水分散性很低時，亦可使用國際公開第2016/017801號中記載之界面活性劑來調製分散液。

【0020】F聚合物可舉四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚二氟亞乙烯、聚氯三氟乙烯、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、於該等中導入有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基(以下亦表記為「接著性基」)的聚合物、改質聚四氟乙烯。另，只要能展現熱熔性，亦可使用聚四氟乙烯作為F聚合物。

【0021】改質聚四氟乙烯可舉：(i)四氟乙烯(以下亦表記為「TFE」)與極微量之 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 的共聚物；(ii)上述(i)之共聚物與具有更極微量之接著性基之單體(以下亦表記為「接著性單體」)的共聚物；(iii)TFE與極微量之接著性單體的共聚物；(iv)經由電漿處理等而導入有接著性基之聚四氟乙烯；(v)經由電漿處理等而導入有接著性基的上述(i)之共聚物。

使用非熱熔性氟聚合物(不顯示熱熔性之聚四氟乙烯

等)替代F聚合物時，在後述的樹脂粉末之製造方法中，利用機械粉碎處理將原料粒子予以粉碎時，含非熱熔性氟聚合物之原料樹脂體會原纖維化，因此很難獲得預定目標之形狀及粒徑的樹脂粉末X。

【0022】F聚合物之熔點宜為260~320℃，且280~320℃較佳，295~315℃更佳，295~310℃尤佳。F聚合物之熔點若在上述下限值以上，即可提高樹脂之耐熱性。F聚合物之熔點若在上述上限值以下，即可提升F聚合物之熱熔性。

F聚合物之熔點可藉由構成F聚合物之單元的種類或比率、F聚合物之分子量等來調整。譬如，以TFE為主體之單元(以下亦表記為「TFE單元」)的比率愈多，愈有F聚合物之熔點上升之傾向。

【0023】在比F聚合物之熔點高20℃以上之溫度下的MFR宜為0.01~1000g/10分鐘，且0.05~1000g/10分鐘較佳，0.1~1000g/10分鐘較佳，0.5~100g/10分鐘更佳，1~30g/10分鐘尤佳，5~20g/10分鐘最佳。MFR若為上述下限值以上，便更能提升F聚合物之熱熔性，樹脂層之表面平滑性及外觀即更佳。MFR若為上述上限值以下，即可提高樹脂層之機械強度。

MFR係F聚合物的分子量尺標，MFR大即表示分子量小，MFR小即表示分子量大。F聚合物之MFR可利用F聚合物之製造條件來調整。譬如，於單體聚合時縮短聚合時間，有F聚合物之MFR變大之傾向。

F聚合物之相對介電常數宜為2.5以下，且2.4以下較佳。F聚合物之相對介電常數愈低，愈可提升樹脂層之傳輸特性。相對介電常數之下限值通常為2.0。F聚合物之相對介電常數可透過TFE單元比率來調整。

【0024】若從提高樹脂層與其他層之接著性、或是提升使樹脂粉末分散至其他樹脂時的分散性的觀點來看，F聚合物宜具有接著性基。

將接著性基導入F聚合物的方法，可舉(i)將含氟單體與接著性單體共聚之方法、(ii)使F聚合物接觸表面處理劑(包含金屬鈉與萘之錯合物的溶液)之方法、(iii)將F聚合物予以電漿處理或電暈處理之方法。

【0025】具有接著性基之F聚合物可舉：具有具接著性基之單元(以下亦表記為「接著性單元」)與TFE單元的含氟共聚物(以下亦表記為「共聚物A」)、經由電漿處理或電暈處理而導入有含羰基之基團及羥基中之至少一者的F聚合物、以及利用聚合引發劑或鏈轉移劑之作用而導入有接著性基的F聚合物。若從樹脂層與其他層之接著性優異的觀點來看，具接著性基之F聚合物宜為共聚物A。共聚物A亦可含有接著性單元及TFE單元以外之其他單元。

【0026】若從共聚物A之機械粉碎性、樹脂層與金屬層(金屬箔)之接著性優異的觀點來看，接著性基宜為含羰基之基團。

含羰基之基團可舉於碳原子間具有羰基之羥基、碳酸酯基、羧基、鹵代甲醯基、烷氧羰基、酸酐殘基

(-C(O)-O-C(O)-)、聚氟烷氧羰基、脂肪酸殘基。

若從共聚物A之機械粉碎性、樹脂層與金屬層之接著性更為優異的觀點來看，含羰基之基團宜為選自於由上述烴基、碳酸酯基、羧基、鹵代甲醯基、烷氧羰基及酸酐殘基所構成群組中之至少1種，且以羧基及酸酐殘基中之至少一者較佳。

上述烴基可舉碳數2~8之伸烷基等。另，伸烷基之碳數不含構成羰基之碳數。

鹵代甲醯基可舉-C(=O)-F、-C(=O)Cl。

烷氧羰基中之烷氧基可舉甲氧基或乙氧基。

接著性單體具有之接著性基可為1個亦可為2個以上。具有2個以上接著性基時，2個以上之接著性基可相同亦可互異。

【0027】 接著性單體可舉具有含羰基之基團的單體、具有烴基之單體、具有環氧基之單體、具有異氰酸酯基之單體。若從共聚物A之機械粉碎性、樹脂層與金屬層之接著性優異的觀點來看，接著性單體宜為具有含羰基之基團的單體。

具有含羰基之基團的單體可舉具有酸酐殘基之環狀單體、具有羧基之單體、乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f1}}\text{CO}_2\text{X}^1$ (惟， R^{f1} 為碳數1~10之全氟伸烷基、或於碳原子間具有醚性氧原子之碳數2~10之全氟伸烷基； X^1 為氫原子或碳數1~3之烷基)。

【0028】 具有酸酐殘基之環狀單體可舉不飽和二羧

酸酐(伊康酸酐(以下亦表記為「IAH」)、檸康酸酐(以下亦表記為「CAH」)、5-降莖烯-2,3-二羧酸酐(別名：納迪克酸酐，以下亦表記為「NAH」)、馬來酸酐等)。

具有羧基之單體可舉不飽和二羧酸(伊康酸、檸康酸、5-降莖烯-2,3-二羧酸、馬來酸等)、不飽和單羧酸(丙烯酸、甲基丙烯酸等)。

乙烯酯可舉乙酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯。

(甲基)丙烯酸酯可舉(多氟烷基)丙烯酸酯、(多氟烷基)甲基丙烯酸酯。

【0029】若從樹脂之熱穩定性優異、更能提升樹脂層之接著性的觀點來看，具有含羧基之基團的單體宜為具有酸酐殘基之環狀單體，且以IAH、CAH或NAH較佳。使用IAH、CAH或NAH，便可輕易製造具有酸酐殘基之共聚物A。若從容易提高由樹脂粉末形成之層的接著性的觀點來看，具有含羧基之基團的單體以NAH尤佳。

【0030】具有羥基之單體可舉具羥基之乙烯酯、具羥基之乙氧基醚、具羥基之烯丙基醚、具羥基之(甲基)丙烯酸酯、巴豆酸羥乙酯、烯丙醇。

具有環氧基之單體可舉不飽和環氧丙基醚(烯丙基環氧丙基醚、2-甲基烯丙基環氧丙基醚、乙氧基環氧丙基醚等)、不飽和環氧丙基酯((甲基)丙烯酸環氧丙酯等)。

具有異氰酸酯基之單體可舉2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯、2-(2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙氧基)乙基異氰酸

酯、1,1-雙((甲基)丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯。

接著性單體亦可併用2種以上。

【0031】接著性單元及TFE單元以外之其他單元可舉以全氟(烷基乙烯基醚)(以下亦表記為「PAVE」)為主體之單元(以下亦表記為「PAVE單元」)、以六氟丙烯(以下亦表記為「HFP」)為主體之單元(以下亦表記為「HFP單元」)、以接著性單體、TFE、PAVE及HFP以外之其他單體為主體的單元。

【0032】PAVE 可 舉 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下亦表記為「PPVE」)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ ，且以PPVE為佳。

PAVE可單獨使用1種亦可將2種以上併用。

【0033】其他單體可舉接著性單體、TFE、PAVE及HFP除外之含氟單體(以下亦表記為「其他含氟單體」)、接著性單體除外之不含氟單體(以下亦表記為「其他不含氟單體」)。

其他含氟單體可舉氟乙烯、二氟亞乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}3}\text{SO}_2\text{X}^3$ (惟， $\text{R}^{\text{f}3}$ 為碳數1~10之全氟伸烷基、或於碳原子間具有醚性氧原子之碳數2~10之全氟伸烷基； X^3 為鹵素原子或羥基)、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{OCF}=\text{CF}_2$ (惟， p 為1或2)、 $\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ (惟， X^4 為氫原子或氟原子； q 為2~10之整數； X^5 為氫原子或氟原子)、全氟(2-亞甲基-4-甲基

-1,3-二噁茂烷)。其他含氟單體亦可併用2種以上。

$\text{CH}_2=\text{CX}^4(\text{CF}_2)_q\text{X}^5$ 可舉 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ ，且以 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 為宜。

【0034】其他不含氟單體可舉乙烯、丙烯，且以乙烯為宜。其他不含氟單體亦可併用2種以上。

其他單體亦可併用其他含氟單體與其他不含氟單體。

【0035】共聚物A亦可具有接著性基作為與主鏈末端鍵結之末端基。作為末端基之接著性基宜為烷氧羰基、碳酸酯基、羧基、氟甲醯基、酸酐殘基、羥基。另，該接著性基可適宜選擇在製造共聚物A時使用之自由基聚合引發劑、鏈轉移劑等來導入。

【0036】若從提高樹脂之耐熱性的觀點來看，共聚物A宜為具有接著性單元、TFE單元與PAVE單元之共聚物A1、具有接著性單元、TFE單元與HFP單元之共聚物A2，且以共聚物A1較佳。

共聚物A1亦可視需求具有HFP單元及其他單元中之至少一者。即，共聚物A1可為具有接著性單元、TFE單元與PAVE單元之共聚物，可為具有接著性單元、TFE單元、PAVE單元與HFP單元之共聚物，可為具有接著性單元、TFE單元、PAVE單元與其他單元之共聚物，亦可為具有接著性單元、TFE單元、PAVE單元、HFP單元與其他單元之共聚物。

【0037】若從更能提高共聚物A1之機械粉碎性、樹脂層與金屬層之接著性的觀點來看，共聚物A1宜為具有以具有含羰基之基團的單體為主體之單元、TFE單元與PAVE單元的共聚物，且具有以具有酸酐殘基之環狀單體為主體的單元、TFE單元與PAVE單元的共聚物較佳。

共聚物A1的較佳具體例可舉具有TFE單元、PPVE單元與NAH單元之共聚物、具有TFE單元、PPVE單元與IAH單元之共聚物、具有TFE單元、PPVE單元與CAH單元之共聚物。

【0038】構成共聚物A1之全部單元中，共聚物A1中之接著性單元比率宜為0.01~3莫耳%，0.05~1莫耳%較佳。此時，易在樹脂層之接著性、樹脂之耐熱性、色調間取得平衡。

構成共聚物A1之全部單元中，共聚物A1中之TFE單元比率宜為90~99.89莫耳%，96~98.95莫耳%較佳。此時，易在樹脂層之電特性(低介電常數等)、耐熱性、耐藥性等與共聚物A1之熱熔性、耐應力裂解性等之間取得平衡。

構成共聚物A1之全部單元中，共聚物A1中之PAVE單元比率宜為0.1~9.99莫耳%，1~9.95莫耳%較佳。此時，可易調整共聚物A1之熱熔性。

共聚物A1中之接著性單元、TFE單元及PAVE單元的合計宜為90莫耳%以上，98莫耳%以上較佳。其上限值為100莫耳%。

【0039】共聚物A2亦可視需求具有PAVE單元及其他單體單元中之至少一者。即，共聚物A2可為具有接著性單元、TFE單元與HFP單元之共聚物，可為具有接著性單元、TFE單元、HFP單元與PAVE單元之共聚物，可為具有接著性單元、TFE單元、HFP單元與其他單體單元之共聚物，亦可為具有接著性單元、TFE單元、HFP單元、PAVE單元與其他單元之共聚物。

【0040】若從更能提高共聚物A2之機械粉碎性、樹脂層與金屬層之接著性的觀點來看，共聚物A2宜為具有以具有含羰基之基團的單體為主體之單元、TFE單元與HFP單元的共聚物，且具有以具有酸酐殘基之環狀單體的單元、TFE單元與HFP單元的共聚物較佳。

共聚物A2的較佳具體例可舉具有TFE單元、HFP單元與NAH單元之共聚物、具有TFE單元、HFP單元與IAH單元之共聚物、具有TFE單元、HFP單元與CAH單元之共聚物。

【0041】構成共聚物A2之全部單元中，共聚物A2中之接著性單元比率宜為0.01~3莫耳%，0.05~1.5莫耳%較佳。此時，易在樹脂層之接著性、樹脂之耐熱性、色調間取得平衡。

構成共聚物A2之全部單元中，共聚物A2中之TFE單元比率宜為90~99.89莫耳%，92~96莫耳%較佳。此時，易在樹脂層之電特性(低介電常數等)、耐熱性、耐藥性等與共聚物A2之熱熔性、耐應力破裂性等之間取得平衡。

構成共聚物A2之全部單元中，共聚物A2中之HFP單元比率宜為0.1~9.99莫耳%，2~8莫耳%較佳。HFP單元之比率若在上述範圍內，更能提高共聚物A2之熱熔性。

共聚物A2中之接著性單元、TFE單元及HFP單元的合計比率宜為90莫耳%以上，且98莫耳%以上較佳。其上限值為100莫耳%。

共聚物A中之各單元比率可利用熔融核磁共振(NMR)分析等的NMR分析、氟含量分析、紅外線吸收光譜分析求得。譬如，可如日本特開2007-314720號公報中記載，使用紅外線吸收光譜分析等方法求出構成共聚物A之全部單元中的接著性單元比率(莫耳%)。

【0042】 共聚物A之製造方法可舉(i)使接著性單體及TFE與視需求之PAVE、FEP、其他單體聚合的方法、(ii)將具有TFE單元與具有能利用熱分解生成接著性基之官能基之單元的含氟共聚物進行加熱，使官能基熱分解而生成接著性基(譬如羧基)的方法、(iii)將接著性單體接枝聚合至具有TFE單元之含氟共聚物的方法，且以上述(i)之方法為宜。

【0043】 聚合方法(塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等)並無特別限定，可適宜設定。又，在聚合中使用之溶劑、聚合引發劑、鏈轉移劑之量及種類亦可適宜設定。

而且聚合條件(溫度、壓力、時間等)亦可因應使用之單體種類適宜設定。

【0044】本發明之樹脂粉末之製造方法係將D50為10 μ m以上之原料樹脂體，利用至少1次之機械粉碎處理進行一次粉碎直到D50為1~300 μ m後，再以噴射磨機進行二次粉碎並按需求進行分級，而獲得D50為0.01~3 μ m樹脂粉末的方法。構成可利用本發明之製造方法製得之樹脂粉末(以下亦表記為「樹脂粉末Y」)的樹脂粒子，以下亦表記為「微小粒子」。

利用本發明之製造方法可製造樹脂粉末X。即，利用本發明之製造法可製造D50為0.01~3 μ m且D90為2.5~4 μ m之樹脂粉末。

【0045】原料樹脂體可為由粒徑大之原料樹脂粒子構成的粉末，亦可為顆粒狀樹脂粒子之集合體或塊狀樹脂體之集合體等非粉末狀的樹脂體集合體。原料樹脂體以由粒徑大之樹脂粒子構成的粉末為宜，以下該原料樹脂體亦表記為「原料粉末」。

以下，以使用原料粉末作為原料樹脂體之情況為例，來說明本發明之製造方法。使用其他原料樹脂體時，宜在一次粉碎一開始將原料樹脂體做成原料粉末後，再繼續進行一次粉碎。

【0046】圖1係顯示樹脂粒子在粉碎過程中之粒徑及形狀變化的示意圖。

如圖1所示，原料粉末通常係以F聚合物之一次粒子集合而成的集合體(所謂的二次粒子)所構成。原料粉末經由一次粉碎而粉碎(碎解)後，可成為D50比原料粉末之D50

更小的樹脂粉末。以下，該經由一次粉碎所得之樹脂粉末亦表記為「碎解粉末」。另，即使在該狀態下，構成碎解粉末之粒子多數仍以一次粒子之集合體構成。並且，若將碎解粉末進行二次粉碎，甚至可粉碎成D50比碎解粉末之D50更小的樹脂粉末。構成所得之樹脂粉末的微小粒子多數為一次粒子。

另，圖1中，構成原料粉末之粒子係表記為「原料粒子」，構成碎解粉末之粒子則表記為「碎解粒子」。

【0047】 利用本發明之製造方法，可藉由一次粉碎及二次粉碎的二階段粉碎來粉碎原料粉末。換言之，積極取得由粒徑較大之粒子所構成的碎解粉末後，將碎解粉末進一步粉碎成樹脂粉末。因此，可將各粉碎步驟中之粉碎條件設定成較緩和的條件。其結果可防止或抑制構成碎解粉末之粒子變形或原纖維化。又，如此一來，粉末之構成粒子彼此衝撞之機會會增大，因此可有效率地粉碎且不殘留粗大粒子，而獲得由粒徑一致之微小粒子構成的樹脂粉末。

此外，由於各粉碎步驟可以緩和的粉碎條件進行，因此無須在各粉碎步驟中減少1次可處理的樹脂粉末量。如此一來，雖然將粉碎步驟分2階段進行，但可充分確保各步驟中1次可處理的樹脂粉末量，因此整體來看，預定目標之樹脂粉末的生產效率及產率很高。

【0048】 相對於此，僅以一階段(一次粉碎)之粉碎來粉碎原料粉末時，必須在1次處理中便將原料粉末粉碎成預定目標之粉末，因此勢必得將粉碎條件設定為十分嚴苛

的條件。所以，施加於原料粉末之壓力或溫度有變高之傾向，結果便如圖1所示，容易生成變形(長形化)或原纖維化的樹脂粒子(異形粒子)。而且也容易形成粒徑較大的異形粒子，所以很難獲得粒徑一致的樹脂粉末。

此外，由於必須將粉碎條件設定成嚴苛的條件，因此1次可處理之原料粉末量也勢必得減少，而整體的樹脂粉末之生產效率也很難說算高。

【0049】 二次粉碎結束時間點之樹脂粉末的D50為0.01~3 μ m且D90為2.5~4 μ m時，亦可將該樹脂粉末當作樹脂粉末X。

亦可視需求將二次粉碎結束時間點之樹脂粉末予以分級，調整成D50為0.01~3 μ m、且D90為2.5~4 μ m而做出樹脂粉末X。

根據以下詳述之本發明之樹脂粉末Y的製造方法，在二次粉碎結束時間點時，容易獲得D50為0.01~3 μ m且D90為2.5~4 μ m之樹脂粉末X。

【0050】 原料粉末之D50為10 μ m以上，且100~10000 μ m為佳，100~5000 μ m較佳。原料粉末之D50若為上述下限值以上，原料粉末之處置性即佳。原料粉末之D50若為上述上限值以下，在機械粉碎處理時加諸於原料粉末之負荷即少。

【0051】 在本發明之製造法中，首先將原料粉末利用至少1次之機械粉碎處理進行一次粉碎直到D50為1~300 μ m而獲得碎解粉末。

碎解粉末之D50為1~300 μ m，且2~100 μ m為宜，3~50 μ m較佳。碎解粉末之D50若為上述下限值以上，碎解粉末之處置性即佳，同時可提升在二次粉碎時噴射磨機之粉碎性。碎解粉末之D50若為上述上限值以下，即可以高產率獲得D90夠小的樹脂粉末。

【0052】 碎解粉末之D90宜為10~300 μ m，且30~100 μ m較佳。碎解粉末之D90若為上述下限值以上，碎解粉末之處置性即佳，同時更可提升在二次粉碎時噴射磨機之粉碎性。碎解粉末之D90若為上述上限值以下，即可以更高產率獲得D90夠小的樹脂粉末。

機械粉碎處理之次數只要是可獲得預定目標之D50之碎解粉末的次數即可。從樹脂粉末之生產性觀點來看，機械粉碎處理之次數愈少愈佳，且以1次尤佳。

【0053】 一次粉碎的機械粉碎處理係使用能夠施加足以破碎(碎解)原料粉末之剪切力及破碎力中之至少一者的粉碎機，將原料粉末予以粉碎之處理。

粉碎機可舉噴射磨機、鏈碎機、角柱式粉碎機、珠磨機、渦輪磨機，且以噴射磨機、珠磨機、角柱式粉碎機為宜，噴射磨機尤佳。利用該等方法，以少量的機械粉碎處理次數即可輕易製得預定目標之D50之碎解粉末，因此更能提升最終獲得之樹脂粉末Y的生產效率。

【0054】 噴射磨機可舉：使粒子彼此衝撞或使粒子與衝撞體(標靶)衝撞而粉碎的衝撞型；在以配置於循環氣流中之多個粉碎噴嘴形成的粉碎區中，藉由粒子相互衝撞而

粉碎的渦流氣流型及迴路型；藉由在流動層中粒子彼此衝撞或摩擦而粉碎的流動層型；及超音速型等。

關於衝撞型、渦流氣流型、迴路型及流動層型的噴射磨機，在日本粉體工業技術協會編《先端粉碎技術與應用》之162頁中有詳細記載(NGT Co.出版)。

衝撞型噴射磨機可舉：使噴嘴吐出壓縮空氣等流體，使粒子在噴射磨機中形成之高速渦流中相互衝撞而粉碎的粉碎機；及，以高速氣流輸送樹脂粒子使其與衝撞體衝撞而粉碎的粉碎機。

【0055】噴射磨機之市售物可舉Cross Jet Mill(栗本鐵工所公司製)；Jet-O-Mill、A-O噴射磨機、Sanitary AOM、Co-Jet、單軌噴射磨機、Super STJ Mill(皆為Seishin Enterprise Co.,Ltd.公司製)；Current Jet Mill(Nisshin Engineering Inc.製)；ULMAX(NISSO ENGINEERING CO.,LTD.製)；超音速噴射粉碎機PJM型、超音速噴射粉碎機CPY型、超音速噴射粉碎機LJ-3型、超音速噴射粉碎機I型(皆為Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.製)；Counter Jet Mill、Micron Jet T型、Spiral Jet Mill、Micron Jet MJQ(皆為Hosokawa Micron Group製)；流體床噴射磨機(NIPPON COKE & ENGINEERING CO., LTD.製)；Nano Grinding Mill(德壽工作所公司製)。

若從樹脂粉末之生產性優異的觀點來看，噴射磨機以單軌噴射磨機為宜。

【0056】噴射磨機之粉碎壓力宜為0.5~2MPa，且

0.6~0.9MPa較佳。粉碎壓力若為上述下限值以上，以少量的機械粉碎處理次數即可輕易獲得預定目標之D50之碎解粉末。粉碎壓力若為上述上限值以下，原料粉末之粉碎性即佳。

【0057】噴射磨機之處理速度宜為5~80kg/hr，且8~50kg/hr較佳。處理速度若為上述下限值以上，即可提升碎解粉末之生產性。處理速度若為上述上限值以下，二次粉碎結束時間點之樹脂粉末中所含粗大粒子的混入會變少。

【0058】在本發明之製造法中，接下來係將碎解粉末利用噴射磨機進行二次粉碎直到D50為0.01~3 μ m後，按需求進行分級而獲得樹脂粉末Y。

利用本發明之製造法製得的樹脂粉末Y之D50為0.01~3 μ m，且0.1~3 μ m為宜，0.5~2.7 μ m較佳，0.8~2.5 μ m更佳。樹脂粉末Y之D50若在上述下限值以上，使樹脂粉末分散在液態介質中時便不易凝集，樹脂粉末在液態組成物中及樹脂層中之分散性即佳。樹脂粉末Y之D50若為上述上限值以下，D90也有變得夠小之傾向。

【0059】樹脂粉末Y之D90宜為2.5~4 μ m，且2.7~3.9 μ m較佳。即，樹脂粉末Y為樹脂粉末X為佳。樹脂粉末Y之D90若在上述下限值以上，使樹脂粉末分散在液態介質中時便不易凝集，樹脂粉末在液態組成物中及樹脂層中之分散性更佳。樹脂粉末Y之D90若為上述上限值以下，即可省略樹脂粉末之分級，故樹脂粉末之產率提高。

【0060】噴射磨機可舉與上述相同之噴射磨機，理想形態亦同。

噴射磨機之粉碎壓力宜為0.5~2MPa，且0.6~0.9MPa較佳。粉碎壓力若為上述下限值以上，便容易準確獲得預定目標之D50的樹脂粉末Y。粉碎壓力若為上述上限值以下，粉碎粒子之粉碎性即佳。

【0061】噴射磨機之處理速度宜為5~80kg/hr，且8~50kg/hr較佳。處理速度若為上述下限值以上，即可提升樹脂粉末Y之生產性。處理速度若為上述上限值以下，樹脂粉末(二次粉碎結束時間點之樹脂粉末)中所含粗大粒子的混入會變更少。

【0062】若在二次粉碎結束時間點獲得預定目標之D50及D90之樹脂粉末Y時，樹脂粉末Y無需分級可直接作為樹脂粉末X使用。

另一方面，若在二次粉碎結束時間點D50不在預定目標值的範圍內時，則將二次粉碎結束後之樹脂粉末予以分級而做成樹脂粉末Y。此外，在製造樹脂粉末X時，若在二次粉碎結束時間點D50及D90不在預定目標值的範圍內或是D50在預定目標值但D90不在預定目標值的範圍內時，將二次粉碎結束後之樹脂粉末予以分級而做成樹脂粉末X。

根據本發明之製造方法，即使在二次粉碎結束後必須進行分級，依舊可提高預定目標之樹脂粉末Y及樹脂粉末X的產率。將二次粉碎結束後之樹脂粉末予以分級時，樹

脂粉末Y及樹脂粉末X宜相對於二次粉碎結束後之樹脂粉末的產量為80質量%以上，且90質量%以上較佳，95質量%以上尤佳。

【0063】在本發明之製造方法中，亦可於二次粉碎前進行分級。譬如，在一次粉碎中進行多次機械粉碎處理時，可在2次機械粉碎處理之間將碎解粒子予以分級，亦可在一次粉碎與2次粉碎之間將碎解粒子予以分級。

另，分級係將樹脂粉末中之粒徑太大之樹脂粒子及粒徑太小之樹脂粒子中之至少一者去除的處理。

分級方法可舉過篩、風力分級，若從操作性或分級精度的觀點來看，以風力分級為宜。若從生產性或分級精度的觀點來看，風力分級使用之分級機以精密氣流分級機為宜。

對於分級，亦可使用具備分級機之噴射磨機裝置等，連續進行二次粉碎與分級。

【0064】本發明之樹脂粉末(即樹脂粉末X)可用作各種成形品之原材料。

使用粉末X時，亦可調製含有樹脂粉末X與使粉末粒子分散之樹脂(以下亦表記為「分散用樹脂」)的樹脂組成物。

分散用樹脂可舉F聚合物以外之熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、感光性樹脂。分散用樹脂宜為非氟樹脂。

【0065】熱可塑性樹脂可舉聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚芳

酯、聚己內酯、苯氧樹脂、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚醯亞胺、半芳香族聚醯胺、聚醯胺6、聚醯胺66、聚醯胺11、聚醯胺12、聚醯胺610、聚氧化苯、聚伸苯硫、聚四氟乙烯、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯酸橡膠、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、苯乙烯-苯基馬來醯亞胺共聚物、芳香族聚酯、聚醯胺醯亞胺、熱可塑性聚醯亞胺。熱可塑性樹脂亦可併用2種以上。

【0066】 熱可塑性樹脂之熔點宜為280℃以上。熱可塑性樹脂之熔點若為280℃以上，以樹脂組成物構成之樹脂層被曝露在相當於焊料回焊之氣體環境下時，可抑制熱所致之膨脹(發泡)。

熱硬化性樹脂可舉聚醯亞胺、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、酚樹脂、聚酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚烯烴、聚苯醚、氟樹脂。熱硬化性樹脂可單獨使用1種亦可將2種以上併用。

熱硬化性樹脂宜為聚醯亞胺、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚苯醚，且以選自於由聚醯亞胺及環氧樹脂所構成群組中之至少1種較佳。含有熱硬化性樹脂之樹脂組成物適合用於印刷配線板。

感光性樹脂可舉用於抗蝕材料等之樹脂，具體上可舉丙烯酸樹脂。又，感光性樹脂亦可使用已附有感光性之熱

硬化性樹脂。該感光性樹脂之具體例可舉具有藉由使(甲基)丙烯酸等與反應性基(環氧基等)反應所導入之(甲基)丙烯醯基等的熱硬化性樹脂。

【0067】樹脂組成物亦可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有分散用樹脂及樹脂粉末以外之其他成分。

其他成分可舉液態介質、介電常數或介電耗損正切低的無機填料、界面活性劑、消泡劑。

樹脂粉末X或樹脂組成物亦可做成含有液態介質之液態組成物。

【0068】液態介質可舉水、醇(甲醇、乙醇等)、含氮化合物(N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等)、含硫化合物(二甲亞碲等)、醚(二乙基醚、二噁烷等)、酯(乳酸乙酯、乙酸乙酯等)、酮(甲基乙基酮、甲基異丙基酮等)、甘醇醚(乙二醇單異丙基醚等)、賽璐蘇(甲賽璐蘇、乙賽璐蘇等)。液態介質可單獨使用1種亦可將2種以上併用。另，液態介質以不與F聚合物及分散用樹脂反應或反應性差者為佳。

【0069】樹脂組成物中所含樹脂粉末X之量宜相對於分散用樹脂100質量份為5~500質量份，且20~300質量份較佳。此時，樹脂組成物之電特性與樹脂層之機械強度會提高。

將樹脂粉末X或樹脂組成物做成液態組成物時，液態組成物中所含固體成分之合計量宜為80~30質量%，65~45質量%較佳。此時，形成樹脂層時的液態組成物之塗佈性

會變佳。

液態組成物含有界面活性劑時，液態組成物中所含界面活性劑之量宜相對於樹脂粉末X 100質量份為1~30質量份，5~10質量份較佳。此時，樹脂粉末X在液態組成物中之分散性與樹脂層之特性(傳輸特性等)便容易取得平衡。

液態組成物含有消泡劑時，液態組成物中所含消泡劑之量宜為1質量%以下。

樹脂組成物含有無機填料時，樹脂組成物中所含無機填料之量宜相對於分散用樹脂100質量份為0.1~100質量份，0.1~60質量份較佳。

【0070】 本發明之樹脂組成物之製造方法可舉：(i)將屬分散用樹脂之熱可塑性樹脂與樹脂粉末X混合並予以熔融捏合之方法、(ii)使樹脂粉末X分散至含有屬分散用樹脂之熱硬化性樹脂的清漆的方法、(iii)將含有屬分散用樹脂之熱硬化性樹脂的清漆與包含樹脂粉末X之分散液混合的方法。

【0071】 樹脂粉末X或含有粉末X之樹脂組成物的用途，可舉後述之積層體中的樹脂層。其他用途則可舉層間絕緣膜、阻焊劑、覆蓋薄膜之基材薄膜。

如以上所說明，樹脂粉末X或含有粉末X之樹脂組成物含有D90為2.5~4 μ m之樹脂粉末，即粗大粒子少的樹脂粉末。所以，可形成已抑制表面凹凸之樹脂層。又，樹脂粉末X或含有粉末X之樹脂組成物含有D50為0.01~3 μ m之樹脂粉末，即平均粒徑夠小的樹脂粉末。因此可形成薄

型樹脂層。並且，樹脂粉末具有上述範圍之粒徑，同時若F聚合物具有接著性基，樹脂粉末對分散用樹脂之分散性即更佳。

【0072】 又，本發明係一種積層體之製造方法，該積層體具有平板狀基材與設置在該基材上之樹脂層，該樹脂層係由樹脂粉末X所形成；該積層體之製造方法係將含有樹脂粉末X與液態介質之液態組成物供給至平板狀基材上並進行加熱，而於基板上製得由上述樹脂粉末形成之樹脂層的製造方法。

該積層體具有平板狀基材與設置在基材之至少一面的樹脂層。即，積層體可為僅於基材之一面積層有樹脂層之構成，亦可為於基材之兩面積層有樹脂層之構成。

若從抑制積層體之翹曲、或獲得電可靠性優異之雙面金屬積層板的觀點來看，以後者之積層體為佳。此時，2個樹脂層之組成及厚度可相同亦可互異。在抑制積層體之翹曲的觀點下，2個樹脂層之組成及厚度宜同。

【0073】 樹脂層係由本發明之樹脂組成物構成。因此能發揮上述之效果。

將積層體用於印刷配線板時，若從其薄型化及電特性的平衡之觀點來看，樹脂層之厚度宜為0.5~300 μ m，且3~200 μ m較佳，10~150 μ m更佳。

【0074】 樹脂層之相對介電常數宜為2~3.5，且2~3較佳。此時，可對講求低介電常數的印刷配線板等適當使用積層體，而其樹脂層之電特性及接著性兩者即佳。

【0075】基材可舉耐熱性樹脂薄膜、纖維強化樹脂板、具有耐熱性樹脂薄膜層之積層薄膜、具有纖維強化樹脂層之積層薄膜。將積層體作為撓性印刷配線板之基板使用時，基材宜為耐熱性樹脂薄膜。

【0076】耐熱性樹脂薄膜為含有1種以上耐熱性樹脂之薄膜，可為單層薄膜亦可為多層薄膜。

耐熱性樹脂可舉聚醯亞胺(芳香族聚醯亞胺等)、聚芳酯、聚砜、聚芳基砜(聚醚砜等)、芳香族聚醯胺、芳香族聚醚醯胺、聚伸苯硫、聚芳基醯酮、聚醯胺醯亞胺、液晶聚酯。

耐熱性樹脂薄膜宜為聚醯亞胺薄膜。聚醯亞胺薄膜係由聚醯亞胺構成之薄膜。聚醯亞胺薄膜可在不損及本發明效果之範圍內視需求含有聚醯亞胺以外之其他成分。

【0077】將積層體用於印刷配線板時，從其薄型化及機械強度的平衡之觀點來看，耐熱性樹脂薄膜之厚度宜為 $0.5\sim 100\mu\text{ m}$ ，且 $1\sim 50\mu\text{ m}$ 較佳， $3\sim 25\mu\text{ m}$ 更佳。

耐熱性樹脂薄膜可以下述方法來製造：藉由公知成形方法(澆鑄法、擠製成形法、充氣成形法等)，將耐熱性樹脂或含有耐熱性樹脂之樹脂組成物成形成薄膜狀。耐熱性樹脂薄膜亦可為市售物。

耐熱性樹脂薄膜之表面亦可施予表面處理。表面處理方法可舉電暈放電處理、電漿處理。

【0078】本發明之積層體亦可作為具有金屬層作為基材之金屬積層板使用。此時，金屬積層板更可具有設置

在樹脂層之與金屬層為相反側之面的基板。

即，金屬積層板之層構成可舉金屬層/樹脂層、金屬層/樹脂層/金屬層、基板/樹脂層/金屬層、金屬層/樹脂層/基板/樹脂層/金屬層。在此，「金屬層/樹脂層」表示金屬層與樹脂層依此順序積層之構成，其他層構成亦同。

【0079】構成金屬層之金屬可舉銅、銅合金、不鏽鋼、鎳、鎳合金(亦含42合金)、鋁、鋁合金。

金屬層可舉由金屬箔構成之層、金屬蒸鍍膜。

金屬箔可舉軋延銅箔、電解銅箔。亦可於金屬箔表面形成防鏽層(鉻酸鹽等之氧化物皮膜等)、耐熱層等。又，為了提升與樹脂層之密著性，亦可對金屬箔表面施行耦合劑處理等。

金屬層厚度只要是可在金屬積層板用途上發揮充分功能之大小即可。

【0080】積層體(金屬積層板)可舉下列方法：**(i)**將屬樹脂組成物之液態組成物塗佈於基材(金屬箔)表面後，藉由乾燥去除液態介質並視需求使分散用樹脂硬化之方法；**(ii)**利用熱壓法等將樹脂層(樹脂薄膜)與基材(金屬箔)壓接之方法；**(iii)**利用真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法等，於樹脂層表面蒸鍍金屬之方法。

【0081】此外，金屬積層板亦可利用蝕刻將金屬層加工成圖案電路(具有預定圖案之形狀)來作為印刷配線板使用。

在該印刷配線板可抑制圖案電路與樹脂層之界面凹

凸。其結果，圖案電路與樹脂層之接著性優異，傳輸特性亦佳。

在印刷配線板中，於圖案電路上亦可依序積層層間絕緣膜與圖案電路。層間絕緣膜亦可使用本發明之樹脂組成物形成。

在印刷配線板中，亦可於圖案電路上積層阻焊劑。阻焊劑亦可使用本發明之樹脂組成物形成。

【0082】 亦可於印刷配線板表面積層覆蓋薄膜。覆蓋薄膜係由基材薄膜與形成在基材薄膜表面之接著劑層構成。覆蓋薄膜之基材薄膜亦可使用本發明之樹脂組成物形成。

印刷配線板亦可於圖案電路上依序積層使用了本發明之樹脂組成物的層間絕緣膜(接著劑層)與作為覆蓋薄膜之聚醯亞胺薄膜。

【0083】 以上，已針對本發明之樹脂粉末之製造方法、樹脂粉末及積層體之製造方法加以說明，惟本發明不受前述實施形態之構成限定。

譬如，本發明之樹脂粉末可在前述實施形態中於構成中追加其他的任意構成，亦可將之與能發揮相同功能之任意構成作置換。

又，本發明之樹脂粉末之製造方法及積層體之製造方法可在上述實施形態中於構成中追加而具有其他的任意步驟，亦可將之與能產生相同作用之任意步驟作置換。

實施例

【0084】以下列舉實施例來具體說明本發明，惟本發明不受該等限定。

1. 製造原料粉末

使用 NAH、TFE 及 PPVE，依照國際公開第 2016/017801 號段落 [0123] 中記載之程序來製造由 F 聚合物所構成之原料粉末。

F 聚合物中所含 NAH 單元、TFE 單元及 PPVE 單元之比率(莫耳%)依序為 0.1、97.9、2.0。F 聚合物之熔點為 300℃，MFR 為 17.6g/10 分鐘，原料粉末之 D50 為 1554 μ m。

【0085】另，依照下述方式測定 F 聚合物中所含各單元之比率、F 聚合物之熔點、相對介電常數及 MFR、原料粉末之 D50。

熔點係使用 Seiko Instruments Inc. 製示差掃描熱量計(DSC-7020)來進行測定。F 聚合物之升溫速度設為 10℃/分鐘。

MFR 係使用 TECHNOL SEVEN CO., LTD. 製熔融指數測定儀，測定在 372℃、49N 荷重下從直徑 2mm 且長 8mm 之噴嘴流出 10 分鐘(單位時間)之 F 聚合物的質量(g)來求算。

以下述程序求算原料粉末之 D50。

由上依序重疊 2.000 網目篩(孔徑 2.400mm)、1.410 網目篩(孔徑 1.705mm)、1.000 網目篩(孔徑 1.205mm)、0.710 網目篩(孔徑 0.855mm)、0.500 網目篩(孔徑 0.605mm)、0.250 網目篩(孔徑 0.375mm)、0.149 網目篩(孔徑

0.100mm)、接料盤。

將原料粉末放至最上層之篩中，以振盪器過篩30分鐘。測定殘留在各篩上之原料粉末質量，並將對應各孔徑值之通過質量之累計列於圖表中，求出通過質量之累計為50%之粒徑並將之作為原料粉末之D50。

相對介電常數係依照根據ASTM D 150之變壓器電橋法，在溫度保持在 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 範圍內且相對濕度保持在 $50\%\pm 5\%\text{RH}$ 範圍內之試驗環境下，使用絕緣擊穿試驗裝置(Yamayo試驗機公司製，YSY-243-100RHO)在1MHz下求算並將之作為聚合物之相對介電常數。

【0086】2.製造樹脂粉末

(實施例1)

首先，使用噴射磨機(Seishin Enterprise Co.,Ltd.製，單軌噴射磨機STJ-400型)，將原料粉末以表1所示條件進行一次粉碎而獲得碎解粉末(a1)。

接著，將碎解粉末(a1)再次投入噴射磨機中，以表1所示條件進行二次粉碎而獲得樹脂粉末(b1)。

再來使用高效率精密氣流分級機(Seishin Enterprise Co.,Ltd.製，Classiel N-5型)，將微小粒子Y1以表1所示條件進行分級而獲得樹脂粉末(c1)。

【0087】(比較例1)

除了省略二次粉碎僅進行一次粉碎(一階段的粉碎)以外，以與實施例1同樣方式獲得樹脂粉末(c'1)。

【0088】(實施例2)

首先，使用與實施例1相同之噴射磨機，將原料粉末以表1所示條件進行一次粉碎而獲得碎解粉末(a2)。

接著，將碎解粉末(a2)再次投入噴射磨機中，以表1所示條件進行二次粉碎而獲得樹脂粉末(b2)。

再來使用與實施例1相同之分級機，將樹脂粉末(b2)以表1所示條件進行分級而獲得樹脂粉末(c2)。

【0089】(實施例3)

首先，將原料粉末以液態氮冷卻至-196℃。

接著使用鏈碎機(Hosokawa Micron Group及Liquid Gas Co., Ltd.製，LINREX MILL LX-0)，將原料粒子以表2所示條件且在-160℃下進行一次粉碎而獲得碎解粉末(a3)。

再來使用與實施例1相同之噴射磨機，將碎解粉末(a3)以表2所示條件進行二次粉碎而獲得樹脂粉末(b3)。

【0090】(實施例4)

首先，使用角柱式粉碎機(Seishin Enterprise Co.,Ltd.製，角柱式粉碎機 M-4型)，將原料粒子以表2所示條件進行一次粉碎而獲得碎解粉末(a4)。

再來使用與實施例1相同之噴射磨機，將碎解粉末(a4)以表2所示條件進行二次粉碎而獲得樹脂粉末(b4)。

【0091】(比較例2)

除了省略二次粉碎並在一次粉碎中使用鏈碎機進行2次粉碎以外，以與實施例3同樣方式獲得樹脂粉末(b'3)。

(比較例3)

除了省略二次粉碎並在一次粉碎中使用角柱式粉碎機進行2次粉碎以外，以與實施例4同樣方式獲得樹脂粉末(b'4)。

【0092】(實施例5)

在一次粉碎中，將使用鏈碎機進行粉碎而獲得之碎解粉末(a3)，進一步用與實施例4相同之角柱式粉碎機進行粉碎而獲得碎解粉末(a5)，除此以外以與實施例3同樣方式獲得樹脂粉末(b5)。

(比較例4)

除了在一次粉碎中將噴射磨機之條件改如表3所示以外，以與比較例1同樣方式獲得樹脂粉末(c'6)。

【0093】3.製作單面覆銅積層板

如表1~表3所示，使用預定樹脂粉末依下述方式製作單面覆銅積層板。

首先，將樹脂粉末300g、非離子性界面活性劑(Neos公司製，Ftergent 710FL)30g、N-甲基-2-吡咯啉酮330g投入橫式球磨罐後，充填粒徑15mm之氧化鋯球並進行分散處理而獲得分散液。

【0094】接下來，使熱硬化性改質聚醯亞胺與微小粒子以質量比計為80：20的方式，將熱硬化性改質聚醯亞胺清漆(PI R&D CO.,LTD.製，溶劑：N-甲基吡咯啉酮，固體成分：15質量%)與分散液混合而獲得混合液。

將混合液塗佈於厚度12 μ m之銅箔表面，在氮氣環境下，在150 $^{\circ}$ C下乾燥10分鐘並在260 $^{\circ}$ C下加熱10分鐘後，

冷卻至25℃而獲得具有厚度5μ m之樹脂層的單面覆銅積層板。

【0095】 4.測定及評估

4-1.測定粒子之D50及D90

使用雷射繞射散射式粒度分布測定裝置(堀場製作所公司製，LA-920測定器)，使粒子分散於水中後測定粒度分布，算出D50及D90。

4-2.測定半高寬值

從上述所得粒度分布之曲線求出半高寬值。

【0096】 4-3.評估樹脂層之平滑性

以肉眼觀察製出之各單面覆銅積層板之樹脂層表面，並按下述基準評估樹脂層之平滑性。

1：因紋理不均或粗大粒子而於表面形成有凹凸，無光澤。

2：略可觀察到表面因粗大粒子而粗糙，但有光澤。

3：表面平坦，有光澤。

【0097】 4-3.評估單面覆銅積層板之剝離強度

將距離裁切成矩形(長100mm、寬10mm)之單面覆銅積層板之長度方向一端50mm的位置予以固定，並在拉伸速度50mm/分鐘之條件下，從長度方向之一端對單面覆銅積層板進行90°剝離，並以此時施加的最大荷重作為剝離強度(N/cm)，來評估銅箔與樹脂層之剝離強度。

1：剝離強度低於5N/cm。

2：剝離強度為5N/cm以上且10N/cm以下。

3：剝離強度大於10N/cm。

【0098】將以上結果連同從原料粉末最終所得之樹脂粉末的產率一起列於表1~表3。

【0099】 [表1]

	分類	饋入樹脂粉末	粉碎機或分級機	粉碎壓力 [MPa]	轉速	處理速度 [kg/h]	回收粒子				從原料粉末所得之產率 [%]	樹脂屬之平滑性	剝離強度
							種類	D50 [μm]	D90 [μm]	半高寬值 [μm]			
實施例 1	一次粉碎	原料粉末	單軌噴射磨機	0.65	—	10	碎解粉末 (a 1)	2.9	10	7.2	—	—	
	二次粉碎	碎解粉末 (a 1)	單軌噴射磨機	0.65	—	10	樹脂粉末 (b 1)	1.7	3.9	2.0	—	3	
	分級	樹脂粉末 (b 1)	高效率精密氣流分級機	—	2000 rpm	10	樹脂粉末 (c 1)	1.7	3.8	1.9	96	3	3
比較例 1	一次粉碎	原料粉末	單軌噴射磨機	0.65	—	10	碎解粉末 (a 1)	2.9	10	7.2	—	—	
	分級	碎解粉末 (a 1)	高效率精密氣流分級機	—	2000 rpm	10	樹脂粉末 (c' 1)	2.1	5.5	3.6	76	1	2
	一次粉碎	原料粉末	單軌噴射磨機	0.65	—	25	碎解粉末 (a 2)	2.9	5.8	3.2	—	—	
實施例 2	二次粉碎	碎解粉末 (a 2)	單軌噴射磨機	0.65	—	25	樹脂粉末 (b 2)	1.9	3.9	1.9	—	3	3
	分級	樹脂粉末 (b 2)	高效率精密氣流分級機	—	2000 rpm	10	樹脂粉末 (c 2)	1.8	3.7	1.9	95	3	3

【0100】 [表2]

	分類	饋入樹脂粉末	粉碎機或分級機	粉碎壓力 [MPa]	轉速	處理速度 [Kg/h]	回收粒子				從原料粉末所得之產率 [%]	樹脂層之平滑性	剝離強度
							種類	D50 [μm]	D90 [μm]	半高寬值 [μm]			
實施例 3	一次粉碎	原料粉末	鏈碎機 (冷卻粉碎)	—	80 m/s	3	碎解粉末 (a 3)	6.5	14.5	8.3	—	—	
	二次粉碎	碎解粉末 (a 3)	單軌噴射磨機	0.65	—	25	樹脂粉末 (b 3)	2.3	3.7	2.3	100	3	2
實施例 4	一次粉碎	原料粉末	角柱式粉碎機	—	4000 rpm	60	碎解粉末 (a 4)	25	78.1	54.9	—	—	
	二次粉碎	碎解粉末 (a 4)	單軌噴射磨機	0.65	—	10	樹脂粉末 (b 4)	1.9	4.0	2.6	100	2	2
比較例 2	一次粉碎	原料粉末	鏈碎機 (冷卻粉碎)	—	80 m/s	3	碎解粉末 (a 3)	6.5	14.5	8.3	—	—	
	二次粉碎	碎解粉末 (a 3)	鏈碎機 (冷卻粉碎)	—	80 m/s	3	樹脂粉末 (b 3)	5.8	12.8	7.2	100	1	1
比較例 3	一次粉碎	原料粉末	角柱式粉碎機	—	4000 rpm	60	碎解粉末 (a 4)	25	78.1	54.9	—	—	
	二次粉碎	碎解粉末 (a 4)	角柱式粉碎機	—	4000 rpm	60	樹脂粉末 (b 4)	21.3	68.1	47	100	1	1

【0101】 [表3]

	分類	購入樹脂粉末	粉碎機或分級機	粉碎壓力 [MPa]	轉速	處理速度 [kg/h]	回收粒子				從原料粉末所得之產率 [%]	樹脂層之平滑性	剝離強度
							種類	D50 [μm]	D90 [μm]	半高寬值 [μm]			
實施例 5	一次粉碎	原料粉末	鏈碎機 (冷卻粉碎)	—	80 m/s	3	粉碎粉末 (a 3)	6.5	14.5	8.3	—	—	—
		粉碎粉末 (a 3)	角柱式粉碎機	—	4000 r p m	60	粉碎粉末 (a 5)	6.3	13.9	8	—	—	—
比較例 4	二次粉碎	粉碎粉末 (a 5)	單軌噴射磨機	0.65	—	25	樹脂粉末 (b 5)	2	4	2.7	100	3	2
		原料粉末	單軌噴射磨機	2.5	—	3	粉碎粉末 (a 6)	4.9	11.8	10.3	—	—	—
	分級	粉碎粉末 (a 6)	高效率精密氣流分級機	—	2000 r p m	10	樹脂粉末 (c'6)	1.8	3.9	3.8	58	1	1

【0102】在實施例1~5中，粗大粒子少的樹脂粉末無凝集地分散在單面覆銅積層板之樹脂層內。因此，樹脂層表面平滑，以結果論有形成光澤面。

在比較例1~4中，單面覆銅積層板之樹脂層含有粗大粒子多的樹脂粉末。所以，反映出粗大粒子之形狀而在樹脂層表面形成有凹凸，且失去光澤。於是，樹脂層表面凹凸一多，做成印刷配線板時與其他層之接著性可能會降低、或圖案電路因沿著凹凸而變長使傳輸特性降低。

因此，為了使樹脂粉末可單分散(monodisperse)在樹脂層內，粗大粒子之量宜少且粒徑小而一致。為了製造該樹脂粉末，已知必須藉由2次以上機械粉碎處理來粉碎原料粒子，且至少最後的機械粉碎處理必須用噴射磨機。

【0103】5.探討構成樹脂粉末之粒子形狀

5-1.測定分散液之黏度

使用樹脂粉末(c1)(實施例1)、樹脂粉末(c'1)(比較例1)及樹脂粉末(c'6)(比較例4)，以下述方式調製分散液，測定其黏度。

首先，使樹脂粉末100g分散至水100g中，調製出分散液。

接著，用B型黏度計，在室溫下(25℃)於轉速為30rpm之條件下測定所得分散液之黏度。黏度值係將測定重複3次後取3次測定值之平均值。

【0104】其結果，分散有樹脂粉末(c1)之分散液的黏度為150mPa·s，分散有樹脂粉末(c'1)之分散液的黏度為

405mPa · s，分散有樹脂粉末(c'6)之分散液的黏度為500mPa · s。

依上述，分散有樹脂粉末(c'6)之分散液的黏度明顯比其他分散液之黏度高。此結果顯示樹脂粉末(c'6)中所含粒子為異形粒子。

【0105】5-2.評估樹脂粉末之凝集性

使用樹脂粉末(c1)(實施例1)、樹脂粉末(c'1)(比較例1)及樹脂粉末(c'6)(比較例5)，以下述方式調製分散液，測定其黏度。

首先，使樹脂粉末100g分散至水100g中，調製出分散液。

接著使所得分散液通過JIS Z 8801-1：2006之200網目篩後，回收殘留在篩上之殘留物，並測定乾燥後之殘留物質量。

【0106】結果，用樹脂粉末(c1)時，其殘留物量為1.3g；用樹脂粉末(c'1)時，其殘留物量為2.1g；用樹脂粉末(c'6)時，其殘留物量為4.2g。

依上述，用樹脂粉末(c'6)時之殘留物量明顯比其他樹脂粉末之殘留物量多。此結果顯示樹脂粉末(c'6)中所含粒子為異形粒子。

【0107】5-3.測定樹脂粉末之流動度

針對樹脂粉末(c1)(實施例1)、樹脂粉末(c'1)(比較例1)及樹脂粉末(c'6)(比較例4)，根據JIS Z 2502：2012中所規定之「金屬粉之流動性試驗方法」來測定其等之流動

度。

其結果，樹脂粉末(c1)之流動度為40sec/50g，樹脂粉末(c'1)之流動度為81sec/50g，樹脂粉末(c'6)之流動度為100sec/50g。

依上述，樹脂粉末(c'6)之流動度明顯比其他樹脂粉末之流動度高。此結果也是顯示樹脂粉末(c'6)中所含粒子為異形粒子。

【0108】產業上之可利用性

本發明之樹脂粉末用在印刷配線板中與圖案電路相接之樹脂層時，能有效改善印刷配線板之傳輸特性。且，本發明之樹脂組成物可用於製造薄膜、浸潤物(預浸體等)等具備之樹脂層，也能用於製造要求脫模性、電特性、撥水撥油性、耐藥性、耐候性、耐熱性、平滑性、耐摩耗性等之用途的成形品。以該樹脂組成物構成之樹脂層可用作天線零件、印刷基板、飛機用零件、汽車用零件、運動用具、食品工業用品、塗料、化妝品等，具體上可用作功率模組之絕緣層、電線被覆材(飛機用電線等)、電絕緣性膠帶、石油探勘用絕緣膠帶、印刷基板用材料、電極用黏著劑(鋰二次電池用、燃料電池用等)、複製用輥件、家具、汽車儀表、家電製品外殼、滑動構件(承重軸承、滑動軸、閥、軸承、齒輪、凸輪、帶式輸送機、食品輸送帶等)、工具(鏟子、銼刀、錐子、鋸子等)、鍋爐、漏斗、管、烤箱、烘培模具、滑槽、模具、馬桶、容器被覆材。

另，在此係援用已於2017年11月16日提申之日本專利

申請案2017-221274號之說明書、申請專利範圍、摘要及圖式之全部內容並納入作為本發明說明書之揭示。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種樹脂粉末，係用於製作含液態介質之液態組成物，其特徵在於：含有熱熔性氟聚合物，體積基準累積50%粒徑為0.01~3 μm ，體積基準累積90%粒徑為2.5~4 μm ，且粒度分布曲線中之半高寬值為2.5 μm 以下。

【第2項】 如請求項1之樹脂粉末，其在將該樹脂粉末100g分散至水100g中而調製出分散液時，該分散液之黏度為50~400mPa·s。

【第3項】 如請求項1或2之樹脂粉末，其在將該樹脂粉末100g分散至水100g中調製出分散液並使該分散液通過JIS Z 8801-1：2006之200網目篩時，殘留在該篩上之殘留物量為3g以下。

【第4項】 如請求項1或2之樹脂粉末，其中該樹脂粉末之流動度為20~80sec/50g。

【第5項】 如請求項1或2之樹脂粉末，其中前述熱熔性氟聚合物具有選自於由含羰基之基團、羥基、環氧基及異氰酸酯基所構成群組中之至少1種官能基。

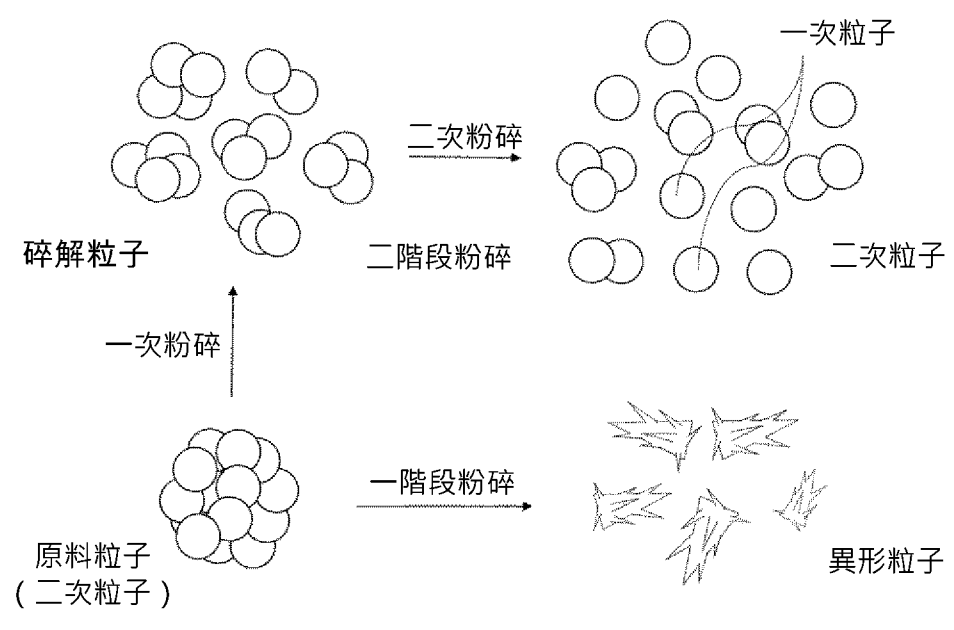
【第6項】 如請求項1或2之樹脂粉末，其中前述熱熔性氟聚合物之熔點為260~320 $^{\circ}\text{C}$ 。

【第7項】 一種積層體之製造方法，該積層體具有平板狀基材與設置在該基材上之樹脂層，該樹脂層係由如請求項1至6中任一項之樹脂粉末所形成；

該積層體之製造方法係將含有前述樹脂粉末與液態介質之液態組成物供給至前述基材上並進行加熱而製得前

述樹脂層。

【發明圖式】



【圖1】