(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3789969号

(P3789969)

(45)発行日　平成18年6月28日(2006.6.28)　(24)登録日　平成18年4月7日(2006.4.7)

(51)Int.Cl.		F I	
C09J 7/04	(2006.01)	C09J	7/04
C08K 3/00	(2006.01)	C08K	3/00
C08L 27/18	(2006.01)	C08L	27/18
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02

請求項の数 10　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平8-46315
(22)出願日　平成8年3月4日(1996.3.4)
(65)公開番号　特開平8-259915
(43)公開日　平成8年10月8日(1996.10.8)
審査請求日　平成15年3月4日(2003.3.4)
(31)優先権主張番号　399702
(32)優先日　平成7年3月3日(1995.3.3)
(33)優先権主張国　米国(US)

前置審査

(73)特許権者　391028362
ダブリュ．エル．ゴア　アンド　アソシエイツ，インコーポレイティド
W．L．　GORE　&　ASSOCIATES，　INCORPORATED
アメリカ合衆国，デラウェア　１９７１４，ニューアーク，ピー．オー．ボックス　９２０６，ペーパー　ミル　ロード　５５１
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100087871
弁理士　福本　積

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合接着材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

節、微小繊維及びポアを有し、且つ最小ポアサイズ及び少なくとも３０体積％の初期空隙体積を有する延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンフィルムを含む、少なくとも１つの多孔質ポリマー基材、

を含む、複合接着材料であって、

前記初期空隙体積が、前記空隙体積中に均一に分布している粒状充填材と接着剤との混合物を有しており、且つこの混合物が、前記多孔質ポリマー基材の体積が前記複合接着材料の５～４０体積％になるような量で存在し、前記粒状充填材が、個々の粒子の集合であり、この個々の粒子の集合が、この集合中で検知可能な最大粒子である最大粒子径を有する粒子を含み、

前記最大粒子径に対する最小ポアサイズの比が、少なくとも１．４であり、且つ

前記延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンフィルムが平均フローポアサイズを有し、前記最大粒子径に対する前記平均フローポアサイズの比が、少なくとも２である、複合接着材料。

【請求項２】

前記接着剤が、熱硬化性又は熱可塑性化合物である、請求項１に記載の複合接着材料。

【請求項３】

前記接着剤が、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、及びポリブタジエン樹脂のうちの少なくとも１つである、請求項２に記載の複合接着材料。

【請求項４】
前記粒状充填材がSiO_2、TiO_2及びＺｎＯのうちの少なくとも１つである、請求項１に記載の複合接着材料。
【請求項５】
２又はそれよりも多くの延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンフィルムを有する、請求項４に記載の複合接着材料。
【請求項６】
前記複合接着材料に金属が接着されている、請求項５に記載の複合接着材料。
【請求項７】
前記延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンフィルムの初期空隙体積内に、１０～９５体積％の前記接着剤及び充填材の混合物を含有している、請求項１に記載の複合接着材料。
【請求項８】
前記複合接着材料が、５～８５体積％の充填材を含有している、請求項１に記載の複合接着材料。
【請求項９】
前記最大粒子径に対する平均フローポアサイズの比が、少なくとも２．４である、請求項１に記載の複合接着材料。
【請求項１０】
前記最大粒子径に対する平均フローポアサイズの比が、少なくとも５である、請求項９に記載の複合接着材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、充填材と接着剤の混合物を吸収させたポリマー基材から形成された薄いフィルム複合材料に関する。この吸収された充填材は、このフィルム複合材料に熱的及び／又は機械的及び／又は電気的性質を与える。本発明は、充填材と接着剤の混合物を吸収させたポリマー複合材料を作る方法にも関する。特に、本発明は薄い含フッ素ポリマーフィルム複合材料であって、前記含フッ素ポリマーの空隙が充填材と接着剤の混合物を含むものを提供する。この本発明の、吸収させられたフィルム複合材料はエレクトロニクス装置の製作に使用するに適している。
【０００２】
【従来の技術】
充填材を含むポリマーフィルムは、エレクトロニクス産業において、エレクトロニクス基材、チップパッケージ、回路基板及び他のエレクトロニクス装置の製造に、またフィルター、セパレーター又は膜が必要な分離技術に使用するのに適している。このフィルムの最終用途及びこのフィルムが示す特定の性質が、特定の充填材の選択を決定する。例えば、フィルター又はセパレーターを与えるためにはフィルム中に活性炭を配合することができる。導電性をあたえる金属の微粒子を配合することによってポリマーフィルムに電気的性質を与えることができる。しばしば、このフィルムはポリマー接着剤であり、前記金属粒子はこのフィルムに、必要な電気的性質を与える。熱伝導性は、前記接着剤中にセラミック及び／又は金属及び／又はダイヤモンドを加えることによって得ることができる。
【０００３】
接着性フィルムは、（１）重合して「ポリマー」フィルムを形成する溶液もしくはペースト、又は（２）それに添加された接着剤を有するポリマー基材から形成することができる。いずれの場合にも、望みの電気的／熱的性質を与えるために充填材の量を増やすに連れて、前記接着剤の物性が限られた有用性の点まで低下する。例えば、典型的な導電性接着剤は４０～６０％（ｖ／ｖ）の充填材を有するであろう。しかしながら、これらの接着剤は非常に弱くて脆く、ペースト／液体として施されたときにのみ有用である。もしフィルムをこれらの組成物から作ることができたとしても、それらは「Ｂ」ステージ形態において取り扱うのが困難であり、それらのサイズと厚さが限定される。

【０００４】
充填された接着剤の短所を克服する１つのアプローチは、添加される充填材の量を制限することである。他のアプローチは編織されたグラスファイバーのような補強材を添加することである。しかしながら、これらの両方のアプローチにおいて、これを実施すると、充填された接着剤の性能はひどく低下する。その結果、望みの充填材量より少ない量が用いられる。得られたシート状接着剤は使い物にはなるが、望みの最適な性質と性能は得られない。従って、既存の充填された接着剤は使用性のために性能を犠牲にしている。
【０００５】
加えて、粒子で充填されたシート状接着剤は「粒子沈降」あるいは沈降として知られている現象の被害を受ける。重い粒子（樹脂の密度の１０倍まで）はフィルムの底に沈み、樹脂に富んだ表面を残すであろう。この現象は望ましくない不均質性をもたらし、信頼性を乏しくする。過剰の表面樹脂をフィルム中に確実に押し込むためには高い接合圧力がしばしば必要である。そうやっても、表面の凹凸は、粒子によって供給される性質の不完全な、樹脂に富んだ領域をもたらすであろう。
【０００６】
接着剤を充填したフィルムを調製する試みがなされたが、重大な欠点が存在し、それ故それらの調製は限定される。添加できる充填材の量は、（１）ポリマーフィルム又は基材、及び（２）充填材及び接着剤の添加剤の物理的制限によって調節される。しばしば、望みの量の充填材を使用すると、接着剤及び充填材の添加剤の取扱いを不可能にする。
【０００７】
そうでなければ脆い層に構造的完全性を与えるために基材中に熱硬化性樹脂を吸収させることが行われてきた。例えば、編織されたグラスファイバー基材に熱硬化性又は熱可塑性接着剤を吸収させることができる。しかしながら、このアプローチは、充填材も添加されるとき重大な欠点が現れる。例えば、中空ガラス微小球が熱硬化性接着剤中に分散され、次いで編織された基材に吸収させられた。しかしながら、基材に混ぜ込める充填材の量は限定される。なぜならば、得られる接着剤フィルムの可撓性と操作性は貧弱であり、この接着剤フィルムを望みの用途に適合させるのは困難であるからである。
【０００８】
そのような複合材料の他の欠点は編織された構造体を用いて可能な均質性が限定されることである。前記編織物の全ての間隙に、複数の間隙の間で画定される体積とは異なる組成物が存在する。これは、物性、電気的性質、及び適合性において不均質性をもたらす。広い範囲の充填材量で均質で可撓性の充填された接着剤シートを持つことが望ましいであろう。
【０００９】
また、硬化性添加剤が感圧接着剤に添加され、これが発泡ポリウレタンに吸収させられたが、この足場（ｓｃａｆｆｏｌｄｉｎｇ）の性質は多数の制限事項を提出した。結局、薄い複合材料を作るのも、又可撓性で熱的に安定な複合材料を作るのも非常に困難である。難燃性可撓性回路基板として使用するために、難燃剤粒子を接着剤中に分散し、次いでこれを不織のポリイミドとエステルの基材中に吸収させた。一般に、これらの先行技術では、性能を目的として最善の量の添加剤を接着剤に添加し、同時にその接着剤を薄いシートとして提供することは不可能であった。
【００１０】
押し出し及び延伸膨張に先立って直接に充填材を含フッ素ポリマーに添加することによって、含フッ素ポリマー、例えば多孔質で延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）にも充填材が添加された。厚さ０．１～５．０ミル（２．５４～１２．７μｍ）で、実質的にピンホールがなく、無機充填材で充填された、薄くて多孔質のポリテトラフルオロエチレンフィルムも、印刷配線回路基板（ＰＷＢ）用に低静電容量のポリテトラフルオロエチレン層として公知である。この用いられる多孔質ポリテトラフルオロエチレンは、Ｇｏｒｅに与えられた米国特許Ｎｏ.３９５３５６６の教えに従って調製することができる。おのおのの場合において、充填材は、押し出し及び延伸膨張に先立って混合される

。
【００１１】
延伸膨張されておらず、従って延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンの微小繊維－節微細構造を含まないポリテトラフルオロエチレンも充填材を含有することができる。誘電性を有し、セラミック充填材及びポリテトラフルオロエチレンからなる押し出された複合テープは、この充填材を押し出しに先立ってポリテトラフルオロエチレンに添加することによって調製された。水性ポリテトラフルオロエチレン－充填材分散体を調製するときは、均質性と改善された分散性とを与えるために、シラン化合物も望ましいであろう。Ｌｅｖｅｒｅｔｔの米国特許No.３９２９７２１及びＯｇｄｅｎらの米国特許No.４０３８２４４を参照のこと。シラン類に加えて、よりよい分散性のために親水性充填材を疎水性にする他の有機化合物も知られている。カワチらの米国特許No.４４４０８７９及びモロズミの米国特許No.４１４３１１０を参照のこと。
【００１２】
これらの特許で形成される複合材料は「焼結」温度で－即ち、非常に高い温度で又は高い温度と圧力で－接合する必要がある。その結果、これらの複合材料は予期された程度に使用されなかった。特に、この複合材料が更に加工されるときに遭遇する困難の故にそうであった。これらの複合材料に接合される他の材料が、これらの高い温度及び圧力に耐えられないときは、特にそうである。
【００１３】
これらの欠点を回避するための他の試みがなされたが、その結果は満足できるものではなかった。Ｌａｎｄｉの米国特許No.３４０７０９６及び３４０７２４９に教示された技術に従って多孔質の微細繊維化されたポリテトラフルオロエチレンが調製された。Ｌａｎｄｉの特許においては、無機又は有機の充填材が未焼結のポリテトラフルオロエチレン繊維のネットワーク中に添加される。Ｌａｎｄｉのプロセスは、押し出し成形されるポリテトラフルオロエチレンと有機ポリマーとの混合物を調製することを含む。続いて、前記有機ポリマーは適当な溶媒に溶解して除かれる。得られた構造物はその非常に微細な繊維のネットワークの故に粒状充填材が入って来るのを排除する。
【００１４】
サトーの米国特許No.５１４１９７２においては、ガス含有微小中空球又は球が、ポリテトラフルオロエチレンを用いて絶縁性多孔質複合材料を形成するのに使用される。サトーの特許において、ポリテトラフルオロエチレン基材は気孔率が約７５％であり、超音波攪拌された微小中空球含有液体中に浸漬され、この球を前記孔中に流入させる。この吸収された基材は無拘束状態で加熱され、こうして前記多孔質ポリテトラフルオロエチレンを収縮させ、前記微小球を前記孔中に固定する。製造された製品は、サトーの特許に従えば、多孔質で耐圧縮性で低誘電性の材料として有用である。この球は前記孔を満たし、こうしてこの孔が潰れるのを防ぐ。同じアプローチを用いて、サトーの米国特許No.５０８７６４１では、孔中に焼結されたポリテトラフルオロエチレン粒子を有する多孔質ポリテトラフルオロエチレン複合材料が製造される。各々の場合において、サトーの複合材料は満足に樹脂を吸収させられず、そのようなものとして、接着剤として使用するのは非常に困難である。
【００１５】
先行技術は充填材を含む基材を製造しているが、製造される粒子に接着剤を添加しても許容できる製品を生じなかった。例えば、Ｓ．ハマサキ等の特開昭６１－４０３２８号公報においては、厚さ５０μｍ以下の薄い電気絶縁材として使用するために、シリコーンゴムを多孔質で延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン構造体中に吸収させている。このシリコーンゴムは溶液として吸収され、透明な、例えば充填材のない生成物を生じ、これは続いて硬化される。しかしながら、この硬化生成物の構造的完全性は乏しい。このハマサキ特許の構造体を補強することを企図して、Ｈ．カトー等の特開昭６２－１００５３９号公報は、最初にセラミックをポリテトラフルオロエチレンの分散体に添加することによって作られるシリコーンゴム物品を教示している。充填材は、節－及び－微小繊維の節中

に直接添加され、その後上述のようにして前記微小繊維構造体中にシリコーン樹脂が吸収される。これらの両方の例において、最終製品はゴム様硬化シートである。

【００１６】

同様にして、Ｍ．ハタカヤマ等は、ＧＢ－２１９５２６９Ｂ（ＥＰ－０２４８６１７Ｂ１）において、プリント配線板（ＰＷＢ）用の接着剤として有用な、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンに熱硬化性樹脂を吸収させた物品及び方法を記載している。無機充填材は延伸膨張された多孔質ポリテトラフルオロエチレンの節－及び－微小繊維構造体中に配合できよう。ハタカヤマ等の米国特許Ｎｏ.４７８４９０１も参照のこと。ここでは、充填材のない樹脂をポリテトラフルオロエチレン中に含浸させている。

【００１７】

残念ながら、これらのアプローチでは、セラミックが節及び微小繊維構造体を弱めるので、多量のセラミックの配合を達成するのは困難である。充填材で補強したポリテトラフルオロエチレンの薄いフィルムを作るのは困難である。それは、材料の厚さが減るに従って、充填材／微小繊維の粒子がピンホール裂け目を作りだすからである。更に、無機充填材を配合すること、特に３０容量％より大きな範囲で配合することは、これらの複合材料の混合及びペースト押し出し加工を非常に困難にする。更に残念なことは、セラミック補強材は複合材料構造体の全体に亘って均一に分布しないことである。

【００１８】

【発明が解決しようとする課題】

多量の補強材を保有することができ、均一に補強された、薄い接着性シート状複合材料に対する需要が存在する。即ち、構造的完全性を犠牲にすることなく望みの性質を最大にするために、可能な最大量の充填材を含有し、構造的に信頼性があり、充填材で充填された接着性フィルムの需要が存在する。これらのフィルムは、できるだけ薄く又は厚く、使いやすく、そして便利なシート状の形態を有すべきであり、このシートは脆くなく、均一な堅さを有し、ピンホールのないものであるべきである。

以下に記載する本発明は先行技術の欠点を克服するものである。

【００１９】

【課題を解決するための手段】

本発明は、当初のポリマー基材の当初の空隙に由来して、多量の充填材及び熱可塑性又は熱硬化性接着剤を吸収させた多孔質ポリマー基材に関する。特に、含フッ素ポリマー、例えばＧｏｒｅの米国特許Ｎｏ.３９５３５６６及びＢｏｗｍａｎ等の米国特許Ｎｏ.４４８２５１６（これらをここに引用して記載に含める）の多孔質で延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン材料は、本発明に使用することができ、接着剤と充填材のペースト混合物を吸収させてエレクトロニクス産業及び他の産業における使用のための複合材料を提供する。

【００２０】

従って、本発明の主たる目的は、ペーストとして組み合わされた熱硬化性又は熱可塑性接着剤樹脂及び粒状充填材が多孔質ポリマーの空隙中に注入され又は吸収されてなる複合材料フィルムを形成することである。この多孔質ポリマー基材は初期空隙体積が少なくとも３０％、好ましくは少なくとも５０％、最も好ましくは少なくとも７０％であり、熱硬化性又は熱可塑性接着性樹脂及び粒状充填材のペーストをこの間隙中に収容するのを容易にし、一方で可撓性補強材を提供して全体の複合材料の脆さと粒子の沈降を防ぐ。

【００２１】

本発明の１つの態様は約５～約４０容量％のポリマー基材と、この基材の空隙中に吸収された１０～９５容量％の、粒子の充填された接着剤とを有するポリマー複合材料を提供するものである。

【００２２】

本発明の他の態様は、５～８５容量％の無機粒状充填材が複合材料の、多孔質ポリマーの構造内に、又は接着剤内に、又はこの両者内に含有されている複合材料及びそれを作る方法を提供する。

【００２３】
本発明の更に他の態様は、空隙体積が少なくとも５０％である延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンのフィルムであって、均一に分散された接着剤－充填材ペースト混合物を含有し、前記充填材は前記複合材料の体積の５～８５体積％を占めるものを提供することである。
【００２４】
本発明の更に他の態様は、空隙体積が少なくとも３０％の延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンのフィルムであって、接着剤と充填材のペースト混合物を含有し、前記充填材は前記複合材料の体積の５～８５体積％を占め、前記ポリテトラフルオロエチレンの平均孔径が前記粒状充填材の平均直径の２．５倍以上であるものを提供するものである。あるいはこの代わりに、孔径（ｐｏｒｅ　ｓｉｚｅ）及び粒子サイズ（ｐａｒｔｉｃｌｅ　ｓｉｚｅ）を計算したとき、ＰＴＦＥの最小の孔径が最大の粒子サイズの１．４倍以上であってもよい。
【００２５】
本発明の追加の態様は、熱硬化性の又は熱可塑性の接着剤を有し微小繊維によって相互に結合された節を有する含フッ素ポリマー基材、及びこの含フッ素ポリマー基材の空隙中に配置されたセラミック粒子を有する複合材料を提供する。
【００２６】
本発明の目的は、エレクトロニクス装置用の接着剤及び充填材含有基材であって１又はそれ以上の複合材料の層を有し、少なくとも１つの層は導電性金属を含有するものを提供することである。
【００２７】
本発明の種々の目的は以下の記載を吟味することによって明らかとなるであろう。本発明の作用は、本発明を限定するものでない添付図面を結び付けて考察するとき以下の記載から明らかとなる筈である。
【００２８】
初期空隙体積が３０～９５％、好ましくは少なくとも５０％、そしてしばしば７０％超の多孔質基材は、充填材を含有する接着剤を吸収するための足場（ｓｃａｆｆｏｌｄ）となり、且つ良好に調節された厚さを有する基材を提供することが見出された。多孔質の延伸膨張されたポリオレフィン、例えば超高分子量（ＵＨＭＷ）ポリエチレン、含フッ素ポリマー、例えば多孔質の延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン（そのコポリマーと組み合わされたもの及び組み合わされないものを含む）、多孔質の無機又は有機の発泡体、微孔質のセルロースアセテート等が、本発明に使用できる基材の幾つかの例である。これらの物質は空隙を有する足場を提供し、これは充填材を有しもしくは有しない熱可塑性又は熱硬化性樹脂をこの足場の空隙中に吸収させる。その結果、熱硬化性又は熱可塑性接着剤中に多量の無機充填材、例えば粒状又は繊維状のセラミック充填材、粉末状の金属を存在させることが、ここに記載した本発明により可能になり、一方で、従順で、しなやかで、使用に便利で、取り扱いやすく、薄いフィルム中に裂け目もピンホールもないシート状接着剤が作れるのである。この結果は予想できなかった。それは、充填材の充填された接着剤の一般的なシートは非常に折れやすく、脆く、全く取扱いのできないものであるからである。この驚くべき結果は、延伸膨張された基材、例えば延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンの可撓性に由来する。
【００２９】
伝統的に、複合材料をつなぎ止めるのに「強い」補強材が用いられてきた。これとは対照的に、本発明は強い補強材で達成できたよりも遙かに低いパーセンテージの組成で、低モジュラス補強材を用いる。これは、以前に可能と考えられていたよりも遙かに高い充填材のパーセンテージを与える。
【００３０】
本発明の基材は、充填材の充填された接着剤内で相互に侵入するネットワークとして役立つ節と微小繊維の微細な相互に結合されたネットワークから形成される足場である。追

加の予期できない利点は、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンで作った接着性フィルムの厚さが、薄膜基材／足場の厚さによってしっかりと調節されることである。従って、被覆過程のペーストの厚さの制御は本発明の制御パラメーターではなく、このことは有利である。なぜなら、このペーストの性質、例えば粘度と厚さは多数の変数によって影響されやすいからである。その代わりに、足場が複合材料の５％という小さな部分を構成するときでも、出発基材の厚さと構造は吸収過程と最終生成物の性質を制御する。その結果、接着剤、特に充填材を充填された接着剤の非常に綿密に制御された厚さは、高い信頼性をもって作ることができる。このことは、電子装置やマイクロ電子装置の誘電体層にとって重要である。

【００３１】

本発明の他の予期できなかった利点は、接着剤中の粒子のばらつきがなく均質な分散体を微孔質構造体中に導入できることである。このことは、基材の微孔質による強靱化効果、及びこの分散体が均一に分散された状態を維持する（即ち、粒子は多かれ少なかれ足場によって収容されるという事実の故に粒子の移動が減らされる）傾向がある故の均質化効果を含む、多数の重要な利点を提供する。

【００３２】

より詳しくは、本発明の複合材料組成物は、（これに限られる訳ではないが）５～４０容量％のポリテトラフルオロエチレン、及び１０～９５容量％の、前記ポリテトラフルオロエチレンのウェブの多孔質構造体内に吸収された粒子の充填された接着剤、を含有する充填材で充填された又は充填されていない多孔質の延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンのフィルムを含む。この充填材は、この接着剤中に懸濁された粒子の形で、この接着剤の全体に亘って分散されていてもよい。これに代えて、又はこれに加えて、ポリテトラフルオロエチレンは同じの又は異なった粒状充填材をフィルムの微小繊維－節構造体中に含んで、熱伝導性及び／又は電気伝導性を賦与してもよい。全ての場合において、この粒状充填材は全体の複合材料の５～８５容量％を構成する。

【００３３】

粒子で充填された接着剤は、それらの中に１又はそれ以上の次のものを懸濁しているものである：金属及び合金、例えば（これらに限られないが）ニッケル、銅、アルミニウム、ケイ素、半田、銀、金；金属でメッキされた粒子、例えば銀メッキされた銅、銀メッキされたニッケル、銀メッキされたガラス微小球；無機化合物、例えば$BaTiO_3$、$SrTiO_3$、SiO_2、Al_2O_3、ＢＮ、ＺｎＯ、TiO_2、ＭｎＯ、ＣｕＯ、Sb_2O_3、ＷＣ、溶融シリカ、ヒュームドシリカ、無定形溶融シリカ、ゾルーゲルシリカ、ゾルーゲルチタネート、混合チタネート；イオン交換樹脂；リチウム含有セラミック；中空ガラス微小球；炭素ベースの物質、例えば炭素、活性炭、カーボンブラック、ケッチェム（ｋｅｔｃｈｅｍ）ブラック、ダイヤモンド粉末；エラストマー、例えばポリブタジエン、ポリシロキサン；半金属；並びにセラミック。本発明に使用するに特に好ましい充填材は、$BaTiO_2$、SiO_2、Al_2O_3、ＺｎＯ、TiO_2、ニッケル及び半田で、特にSiO_2、TiO_2及びＺｎＯである。

【００３４】

この粒子は、前記接着剤に１又はそれ以上の特定の性質、例えば熱伝導性、電気伝導性、寸法安定性、低い誘電率、高い誘電率、イオン交換能、ガルバーニ電位、難燃性、等を与える。「粒状の」とはどんなアスペクト比を持っていてもよい充填材の意味である。従って、この用語は充填材及び粉末の両方を含む。この充填材は周知の技術、例えば充填材を疎水性にするシラン被覆によって処理されていてもよい。

【００３５】

接着剤それ自体は熱硬化性であっても、熱可塑性であってもよく、ポリグリシジルエーテル、ポリシアヌレート、ポリイソシアネート、ビスートリアジン樹脂、ポリ（ビスーマレイミド）、ノルボルネン末端ポリイミド、アセチレン末端ポリイミド、ポリブタジエン及びそれらの機能化されたコポリマー、ポリシロキサン、ポリシスカロキサン（ｐｏｌｙｓｉｓｑｕａｌｏｘａｎｅ）、官能化されたポリフェニレンエーテル、ポリアクリレート、

ノボラックポリマー及びコポリマー、含フッ素ポリマー及びコポリマー、メラミンポリマー及びコポリマー、ポリ（ビスフェニルシクロブタン）並びにこれらの混合物を含み得る。上述の接着剤は、それら自体相互にブレンドするか又は他のポリマー又は添加剤と配合して難燃性又は高められた靱性を与えてもよい。

【００３６】

本発明において、延伸膨張された多孔質の充填された又は充填されていない基材は、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン及びポリオレフィンに加えて、不織紙、ポリマー繊維、不織フォームを含み、これらは足場／マトリックス材料として使用され、フィルムを形成する。ここに意図する不織紙は、「ウェットレイ（ｗｅｔ－ｌａｙ）」及び「スパンボンド」法によって作られたもの、例えばセルロース紙、アラミド紙を含むが、これらに限られない。繊維足場は短く切った繊維のマット及びセラミック紙を含み得る。発泡体は、エアロゾルセラミック発泡体又は連続気泡ポリマー発泡体、又はポリ（エチレンテレフタレート）発泡体を含み得る。延伸膨張された足場材料は延伸膨張されたポリエチレン、微孔質ポリマー、例えばセルロースアセテート等を含みうる。これらの材料は、足場又はマトリックスの延伸膨張された形態の故に、またそれらの低いモジュラスの故に、接着剤含有フィルムに特別な強度を与える。このマトリックスは、足場として役立ち、さもなければもっと弱いセラミック及び接着剤のペースト／分散体を相互に保持する。

【００３７】

本発明において、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンはバインダーとして作用し、結局、接着剤は良好な接着特性を発揮するのみでよい。延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン構造体の低いモジュラス及び節と微小繊維との入り組んだネットワークは、相分離したポリマーアロイにおける転化相のように、全体の複合材料を強化するのに役立つ。これは、人は古典的にはバインダー及びのりの両方として接着剤に頼るから、通常は実際的でないとみられる成分の組成比をも許容する。

【００３８】

本発明の他の鍵となる特徴は厚さの調節である。延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンは非常に均一に作りうる。そして一旦樹脂を吸収するとその最終的な厚さを変えない。従って、全体の厚さ制御が得られる。加えて、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンの厚さは正確に調節され、その結果、得られた足場フィルムは非常に薄く又は非常に厚くできる。非常に薄い基材は、幾つかの層を有する複合材料の調製を可能にするという追加の利点を有する。

【００３９】

本発明の重要な側面はポリテトラフルオロエチレンを延伸させて膨張させ、節と微小繊維とで形成される相互に繋がっている導管（ｃｈａｎｎｅｌｓ）を有する多孔質材料を形成するという異常な特徴の使用に存する。ポリテトラフルオロエチレンを延伸して多孔質材料を形成することは周知であり、米国特許Ｎｏ.３９５３５６６及び４４８２５１６に記載されている。延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン中の空隙空間は、体積の少なくとも５０％、しばしば７０％超を占め、一方では同時に非常に強いままである。この空隙空間が充填材、例えばSiO_2、TiO_2等で置換されると、それは非常に充填度が高く、しかも強さと取り扱いやすさを保持している複合材料を与える。

【００４０】

本発明においては、平均フロー孔径（Ｍｅａｎ　Ｆｌｏｗ　Ｐｏｒｅ　Ｓｉｚｅ）及び最小孔径を、Ｃｏｕｌｔｅｒ（商標）　Ｐｏｒｏｍｅｔｅｒ　ＩＩ（Ｃｏｕｌｔｅｒ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ　Ｌｔｄ.，Ｌｕｔｏｎ　ＵＫ）を用いて測定した。この測定器はその値を直接報告する。

【００４１】

平均粒径及び最大粒径はＭａｃｒｏｔｒａｃ光散乱粒径分析器Ｍｏｄｅｌ　Ｎｏ.ＦＲＡ（Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　Ｄｉｖｉｓｉｏｎ　ｏｆ　Ｌｅｅｄｓ　＆　Ｎｏｒｔｈｕｐ，Ｎｏｒｔｈ　Ｗａｌｅｓ，　ＰＡ，　ＵＳＡ）を用いて測定した。平均粒径（ＡＰＳ）は粒子の５０％がそれよりも大きい値として定義される。最大粒径（ＬＰＳ）は、Ｍｉｃｒ

ｏｔｒａｃヒストグラムで検出しうる最大粒子として定義される。

【００４２】

見かけ密度（Ｏｂｓｅｒｖｅｄ　Ｄｅｎｓｉｔｙ）（ρｏｂｓ）はグラムで表したみかけ重量（ｏｂｓｅｒｖｅｄ　ｗｅｉｇｈｔ）を立方センチメートル（ｃｃ）で表した計算体積で割ることにより計算した。サンプルの体積は平均厚さ、長さ及び幅を掛けることによって計算した。各平均は少なくとも５つの別々の測定値からなっていた。これらの測定に付随する不確かさは複数の計算を通じて繰り上げた。

【００４３】

計算密度（ρｃａｌｃ）は次の式で計算した：$\rho calc = \Sigma (vi)^{*} (\rho i)$；ここにｖｉはｉ番目の成分の体積分率であり、ρｉはｉ番目の成分の密度である。

【００４４】

プレプレグ樹脂含量（ＲＣ）は、プレプレグの見本の重量を、同じ見本を溶媒で全ての接着剤を徹底的に抽出し、これを乾燥し、秤量した後のものの重量に分けることによって算出した。

【００４５】

誘電率（Ｄｋ）（周波数３ギガヘルツ未満での）はＨｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋｅｒｄ　８７５３Ａ　Ｎｅｔｗｏｒｋ　Ａｎａｌｙｚｅｒ（Ｈｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ　Ｃｏｒｐ．，Ｓａｎ　Ｊｏｓｅ，　ＣＡ）を用いて、銅を被覆したラミネートについての基材共鳴法により得た。

【００４６】

誘電率（Ｄｋ）及び誘電正接（ｄｉｓｓｉｐａｔｉｏｎ　ｆａｃｔｏｒ）（Ｄｆ）（５ギガヘルツ超の周波数での）はＧＤＫプロダクツ（ＧＤＫ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ，Ｉｎｃ．，Ｃａｚｏｎｉｖａ，ＮＹ）及びＨｅｗｌｅｔｔ　Ｐａｃｋａｒｄ　８５１０　Ｎｅｔｗｏｒｋ　Ａｎａｌｙｚｅｒ（Ｈｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ　Ｃｏｒｐ．，Ｓａｎ　Ｊｏｓｅ，　ＣＡ）を用いて開発した共鳴モード（ｒｅｓｏｎａｎｔ　ｍｏｄｅ）ジエレクトロメーター（ｄｉｅｌｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）を用いて得た。

【００４７】

銅剥離値は、Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｔｅｓｔ　Ｓｙｓｔｅｍｓ　Ｍｏｄｅｌ　Ｎｏ．１４０１コンピューター制御引っ張り試験機（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｔｅｓｔ　Ｓｙｓｔｅｍｓ，Ｉｎｃ．，Ｂｕｔｌｅｒ，ＰＡ，ＵＳＡ）に連結した剛性スライディングプレーン基体に定着させた銅被覆ラミネートについて９０°剥離形態を用いて測定した。

【００４８】

重量組成は、Ｇａｌｂｒａｉｔｈ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（Ｋｎｏｘｖｉｌｌｅ，ＴＮ）による元素分析によって測定した。SiO_2、TiO_2及びＮｉの組成は誘導結合形プラズマ分光灰溶融分解分析法を用いて測定し、これを用いてＳｉ、Ｔｉ及びＮｉの各量を確定した。ＰＴＦＥ組成物は同様な方法で測定したが、フッ素を直接測定するＳｃｈｎｉｇｅｒ　Ｆｌａｓｋ／ＳｐｅｃｉｆｉｃＩｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｄｅ　Ａｎａｌｙｓｉｓによるフッ素を用いた。接着剤の量は物質収支の差異によって計算した。

【００４９】

空隙体積（ＶＶ）又は「空気容量％」は見かけ密度を計算密度で割り、これを１から引いて計算し、一方で不確かさの適当な度合いをこれに及ぼした。

【００５０】

各成分の体積分率（ＶＦ）は、複合材料中の密集体の体積（１－ＶＶ）に各成分の体積分率を掛けて計算した。それは、次の式によって計算される：$VF_i = (1-VV)^{*}$（ｉ番目の成分の体積／複合材料の全体積）＝（〔（ρｏｂｓ）／（ρｃａｌｃ）〕*〔（（W_i）*（ρ_i））〕（ＶＶ＋Σ（W_i）（ρ_i））〕；ここにVF_iはｉ番目の成分の体積分率であり、ρｏｂｓはｇ／ｃｃで表した見かけ密度であり、ρｃａｌｃはｇ／ｃｃで表した計算密度であり、W_iはｉ番目の成分の重量分率であり、ρ_iはｇ／ｃｃで表したｉ番目の成分の密度である。

【００５１】

一般に、本発明の方法は次のことを含む：（ａ）潤滑され押し出されたプレフォームを延伸してポリテトラフルオロエチレンシートを延伸膨張し、微小粒子と接着剤とを空隙又は細孔容積中に自由に流入させるに充分な微細構造にすること、（ｂ）ポリマー材料、例えば熱硬化性又は熱可塑性の材料及び充填材からペーストを形成すること、そして（ｃ）浸漬、被覆、圧縮供給によって、接着剤と充填材のペーストを、非常に多孔質の足場、例えば延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンに吸収させること。

【００５２】

以下の例は本発明がどのようにして作られ、使用されるかを示すが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【００５３】

本発明の好ましい態様の１つにおいて、延伸膨張され、多孔質の、充填材で充填された又は充填されていないポリテトラフルオロエチレンが、マトリックス材料として使用されてフィルムが作られる。それはその延伸膨張された形態によって与えられる格別な強度の故、またその低いモジュラスの故である。このマトリックスは相互に保持しあい、そうでなければ一層弱いペースト／分散体のセラミック及び接着剤を受容できる空隙容積を提供するのに役立つ。既に述べたように、低モジュラス及び相互に結合された節と微小繊維とのネットワークの故に、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン構造体は、相分離したポリマーアロイにおける転化相のように、全体の複合材料を強化するのに役立つ。これは、人は伝統的にバインダー及びのりの両方として接着剤に頼るから、通常は実際的でないとみれれる成分の組成比をも許容する。本発明において、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンはバインダーとして作用し、結局、接着剤は良好な接着特性を発揮するだけでよい。他の鍵となる特徴は厚さの調節である。延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンは非常に均一に作りうる。そして一旦樹脂を吸収するとその最終的な厚さを変えない。従って、全体の厚さ制御が得られる。加えて、延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンの厚さは非常に薄く又は非常に厚くできる。非常に薄いフィルムの場合には、幾つかの相を組み合わせて複合材料とすることができる。

【００５４】

本発明の重要な側面はポリテトラフルオロエチレンを延伸させて膨張させると、節と微小繊維とで形成される相互に繋がっている導管（ｃｈａｎｎｅｌｓ）でできた多孔質材料を形成するという異常な特徴の使用に存する。延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレン中の空隙空間は、体積の少なくとも３０％、しばしば５０％超、よりしばしば７０％超を占め、それでも非常に強いままである。次いでこの空隙空間は充填材を含有する接着剤で置き換えられ、これは望みの性質の向上を付与する。例えば、ニッケルの充填された接着剤は、高い電気的及び熱的伝達性を発揮し、溶融シリカ（SiO_2）の充填された接着剤は高い寸法安定性及び比較的低い熱膨張率（ＣＴＥ）を発揮し、リチウムの充填された接着剤は高いイオン交換性を発揮し、酸化チタン（TiO_2）又はチタネートの充填された接着剤は高い誘電率を発揮する、等々である。もし機械的保全性が必要と見做されれば、粒子それ自体はプライマー又は他の表面修飾層、例えばシラン被膜、チタネート、ジルコネート、接着剤それ自体のサイジング剤の薄い被覆を有してもよい。

【００５５】

本発明の特徴を図１～３を参照して述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００５６】

図１において、フィルム１は粒状充填材を含んでおらず、延伸膨張された又は延伸されたポリテトラフルオロエチレンフィルム１を示しており、これは節２（不規則な円で示されている）が微小繊維３（線で示されている）で相互に連結されたものを含む。即ち、図１は節－及び－微小繊維構造体を示している。

【００５７】

図２において、前記節－及び－微小繊維構造体によって画定された連続空隙は、粒子５で充填された接着剤４で置き換えられている。この節－及び－微小繊維構造体は接着剤の足

場として役立つ。

【００５８】

図３は、フィルム１の節も粒子を持ち、必ずしも同じものが空隙内に分散されていない様子を示す。

【００５９】

本発明の充填された接着剤フィルムを調製するために、粒状充填材は溶媒又は水溶液又は溶融接着剤中に混合され、微細に分散された混合物を与える。小さな粒子の形状をした充填材は通常、大きさが４０μｍ未満であり、好ましくは平均粒子サイズが１～１０μｍである。ポリテトラフルオロエチレンの節－及び－微小繊維構造体の平均孔径は、前記粒子の適切な侵入を許す程に充分大きなものであるべきである。もし基材が延伸膨張されたポリテトラフルオロエチレンであるときは、Ｂｏｗｍａｎ等の米国特許Ｎｏ.４４８２５１６に教示されたものに類似した構造が望ましい。好ましくは、平均フローポアサイズ（ｍｅａｎ　ｆｌｏｗｐｏｒｅ　ｓｉｚｅ）（ＭＦＰＳ）は最大粒子の大きさよりも約２～５倍又はそれ以上であるべきであり、ＭＦＰＳが充填材の大きさの約２．４倍より大きいことが特に好ましい。

【００６０】

これに代えて、相対的な孔径及び粒子サイズを判断するための他のメカニズムは、最小の孔径は最大の粒子サイズの約１．４倍以上であると計算されてもよい。

【００６１】

表１は基材の平均フローポアサイズ（ＭＦＰＳ）及び粒子サイズの関係の効果を示している。平均フローポアサイズ（ＭＦＰＳ）対最大粒子サイズの比が２．０より小さいときは悪い結果が得られる。この場合、均質な複合材料は観察されず、殆どの粒状充填材は微孔質基材に均一に侵入しない。ＭＦＰＳ対最大粒子の比が約２．０より大きいときは、均一な複合材料が得られる。ＭＦＰＳ対最大粒子の比が大きければ大きいほど、均質な分散体が微孔質基材中に吸収される場合が相対的に多くなる。

【００６２】

【表１】

〔表１〕

詳細	基材ポアサイズ		粒子サイズ		(平均ポアサイズ)/(平均粒子サイズ)	(最小ポアサイズ)/(最大粒子サイズ)	結果
	最小 (μm)	MFPS (μm)	平均 (μm)	最大 (μm)			
PP266-81a	4	7	5	10	1.4	0.4	悪
PP266-81b	4	5	5	10	1.0	0.4	悪
PP266-85	---	58	5	10	12.4	N/A*	良
PP266-92	18	32	6	10	5.3	1.8	良
PP266-92	18	32	1	1	32.0	18.0	良
PP266-94	17	24	6	10	4.0	1.7	良
PP266-118	0.2	0.4	0.5	1.6	0.8	0.125	悪
PP279-74	--	60	18	30	3.3	---	良
PP279-112	14	11	0.5	1.6	22.0	8.8	良
PP289-4	14	29	4	8	7.3	1.8	良
PP289-4	14	29	5	10	5.8	1.4	良

＊N/A：データなし。

【００６３】
前記空隙を有するフィルムは粒子の充填された樹脂を容易に吸収させられる。この場合、現在のところ空気を含んでいる空隙の全て又は一部は粒子で充填された樹脂／接着剤で置き換えられる。空気の空隙の一部のみが樹脂で置換されていると、最終複合材料は然るべき状態に圧縮されて、非常に薄くて空隙のない複合材料になる。この複合材料は優れた接着性、優れた厚さ調節性、並びに優れた可撓性及び圧縮性を有する。こうして、以前には達成できなかった、異常に薄く、良く制御された厚さの、異常に配合量の多い接着剤を作ることができる。
【００６４】
図４は本発明を用いて製作できる複合材料を示す。微小繊維３で相互に連結された節２を含有し、接着剤４及び粒子５を有する接着性フィルム１は少なくとも１つの金属の層６にくっつけられている。この構造体は種々の用途、例えば印刷回路板基材、埋設コンデンサ、吸熱材料等として役立つ。この材料の反対側にも金属層が適用され、サンドイッチ構造を作りだし得る。
【００６５】
【実施例】
（例１）
難燃化され、ジシアナミド／２－メチルイミダゾールを触媒とするビスフェノール－Ａをベースとするポリグリシジルエーテル（Ｎｅｌｃｏ　Ｎ－４００２－５，Ｎｅｌｃｏ　Ｃｏｒｐ．）をＭＥＫに溶解した２０％（ｗ／ｗ）溶液中に２８１．６ｇのTiO_2（Ｔｌ　Ｐｕｒｅ　Ｒ－９００，　ＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏｍｐａｎｙ）を混合することによって微細な分散体を調製した。この分散体を継続的に攪拌して均一性を確保した。次いで、延伸膨張されたＰＴＦＥの見本を樹脂混合物中に浸漬した。このウェブを、張力を掛けながら１６５℃で１分間乾燥して可撓性の複合材料を作った。この様にして製造した部分的に硬

化した接着性複合材料は、５７ｗｔ％のＴｉO_2、１３ｗｔ％のＰＴＦＥ及び３０ｗｔ％のエポキシ接着剤からなっていた。この接着性シートの幾つかの積み重ねを銅フォイルの間に置き真空で補助された水圧プレス中で、６００ｐｓｉ（４．１ＭＰａ）、２２５℃で９０分プレスし、加圧下に冷却した。これは誘電率１９．０の銅ラミネートを生じ、これは平均積み重ね厚さ１００μｍ（０．００３９”（３．９ミル））の誘電性ラミネート厚さで、２８０℃で３０秒の半田ショックに耐えた。

【００６６】

（例２）

４４ｇのＮｉ粉末（Ａｌｄｒｉｃｈ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，Ｃａｔａｌｏｇ＃２６，６９８－１）、１７．４ｇの白金で硬化したポリ（ジメチルシロキサン－メチルシロキサン）熱硬化性シリコーンエラストマー（Ｓｙｌｇａｒｄ ４１０５，Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．）及び４０ｇのＭＥＫを混合することによって微細な分散体を調製した。この分散体は均一性を保つために継続的に攪拌された。次いで、延伸膨張されたＰＴＦＥの見本が前記樹脂混合物中に浸漬された。この見本を取り出した後、過剰の樹脂を両側の表面から拭き取った。このウェブを張力を掛けたまま１６５℃で１分間乾燥し可撓性複合材料を得た。この複合材料は３９ｗｔ％のＮｉ、１０ｗｔ％のＰＴＦＥ、及び５１ｗｔ％のシリコーンからなり、3平方インチのサンプルについて１００ミリオーム未満の電気伝導度、及び１．３３℃／Ｗの熱インピーダンス（ｔｈｅｒｍａｌ ｉｍｐｅｄａｎｃｅ）を示した。

【００６７】

（例３）

１６５ｇのＺｎＯ粉末（Ｎｏｒｔｈ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｏｘｉｄｅ）を、ポリ（１，２－ブタジエン－コースチレン）（Ｒ－１０４，Ｒｉｃｏｎ Ｒｅｓｉｎｓ）をＭＥＫに溶解した２０％（ｗ／ｗ）溶液中に混合することにより、微細な分散体を調製した。この分散体は均一性を保つために継続的に攪拌された。次いで、０．０００４”の銅で充填された延伸膨張されたＰＴＦＥの見本（米国特許出願Ｎｏ.１９６０４８（Ａｍｅｅｎ等により１９９４年2月１４日に出願）の教示に従って４０％のレベルに充填されたもの）が前記樹脂混合物中に浸漬された。この見本を取り出した後、過剰の樹脂を両側の表面から拭き取った。このウェブを張力を掛けたまま１６５℃で１分間乾燥し可撓性複合材料を得た。

【００６８】

（例４）

２００ｇのビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ２０６ＯＢＪ，三菱ガス化学）及び３８８ｇのＭＥＫの、マンガンを触媒とした溶液中に、フェニルトリメトキシシラン（０４３３０，Ｈｕｌｓ／Ｐｅｔｒａｒｃｈ）で前処理した３８６ｇのＳｉO_2（ＨＷ－１１－８９，Ｈａｒｂｉｓｏｎ Ｗａｌｋｅｒ Ｃｏｒｐ．）を混合することによって微細な分散体を調製した。この分散体を継続的に攪拌して均一性を確保した。次いで、０．０００２”の延伸膨張されたＰＴＦＥの見本を樹脂混合物中に浸漬して取り出し、張力を掛けながら１６５℃で１分間乾燥して可撓性の複合材料を作った。このプレプレグの幾つかの積み重ねを銅フォイルの間に置き真空で補助された水圧プレス中で、２５０ｐｓｉ（１．７ＭＰａ）、２２５℃で９０分プレスし、加圧下に冷却した。こうして得られた誘電体は５３ｗｔ％のＳｉO_2、５ｗｔ％のＰＴＦＥ及び４２ｗｔ％の接着剤からなり、銅に対する良好な接着性、誘電率（１０ギガヘルツで）３．３及び誘電正接（１０ギガヘルツで）０．００５であった。

【００６９】

（例５）

２７４．７ｇのビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ２０６０ＢＪ，三菱ガス化学）及び４８５ｇのＭＥＫの、マンガンを触媒とした溶液中に、４８３ｇのＳｉO_2（ＨＷ－１１－８９，Ｈａｒｂｉｓｏｎ Ｗａｌｋｅｒ Ｃｏｒｐ．）を混合することによって微細な分散体を調製した。この分散体を継続的に攪拌して均一性を確保した。次いで、０．０００２”（５．１μｍ）の延伸膨張されたＰＴＦＥの見本を樹脂混合物中に浸漬し、取り出

して張力を掛けながら１６５℃で１分間乾燥して可撓性の複合材料を作った。このプレプレグの幾つかの積み重ねを銅フォイルの間に置き真空で補助された水圧プレス中で、２５０ｐｓｉ（１．７ＭＰａ）、２２５℃で９０分プレスし、加圧下に冷却した。こうして得られた誘電体は５７ｗｔ％のSiO_2、４ｗｔ％のＰＴＦＥ及び３９ｗｔ％の接着剤からなり、銅に対する良好な接着性を示し、誘電率（１０ギガヘルツで）３．２及び誘電正接（１０ギガヘルツで）０．００５であった。

【００７０】

（例６）

３．３０kgのビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ２０６ＯＢＪ，三菱ガス化学）及び１５．３８kgのＭＥＫの、マンガンを触媒とした溶液中に、１５．４４kgのTiO_2（Ｔｌ　Ｐｕｒｅ　Ｒ－９００，ＤｕＰｏｎｔ　Ｃｏｍｐａｎｙ）を混合することによって微細な分散体を調製した。この分散体を継続的に攪拌して均一性を確保した。次いで、TiO_2を充填した０．０００４”（１０．２μｍ）の延伸膨張されたＰＴＦＥの見本（TiO_2を４０％添加し、薄膜を最後に圧縮しなかった他はＭｏｒｔｉｍｅｒの米国特許Ｎｏ.４９８５２９６の教示に従って充填した）を樹脂混合物中に浸漬し、取り出し、次いで張力を掛けながら１６５℃で１分間乾燥して可撓性の複合材料を作った。このプレプレグの幾つかの積み重ねを銅フォイルの間に置き、真空で補助された水圧プレス中で、５００ｐｓｉ（３．５ＭＰａ）、２２０℃で９０分プレスし、加圧下に冷却した。こうして得られた誘電体は、銅に対する良好な接着性、誘電率１０．０及び誘電正接０．００８であった。

【００７１】

本発明の特別な具体例を、ここに説明し記述したが、本発明はそのような説明及び記述に限定されるものではない。変形と修飾したものが、この明細書の特許請求の範囲内で本発明の一部として含まれ具体化されることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図１】粒状充填材を除いた、微小繊維３で相互接続された節２を含有する延伸膨張された又は延伸されたポリテトラフルオロエチレンフィルム１を示す説明図。

【図２】前記節－及び微小繊維構造体で画定された空隙が粒子で充填された接着剤を含有する延伸膨張された又は延伸されたポリテトラフルオロエチレンフィルムを示す説明図。

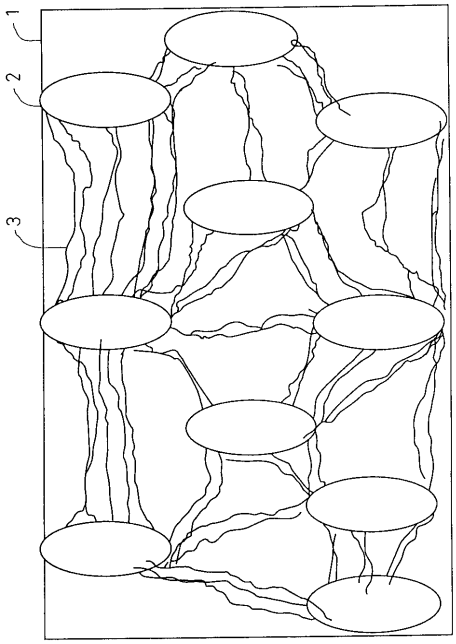
【図３】前記節－及び微小繊維構造体で画定された空隙が粒子で充填された接着剤を含有し、充填材粒子が微小繊維－節構造体中にも配置されている延伸膨張された又は延伸されたポリテトラフルオロエチレンフィルムを示す説明図。

【図４】金属の層に接着された本発明の複合材料を示す説明図。

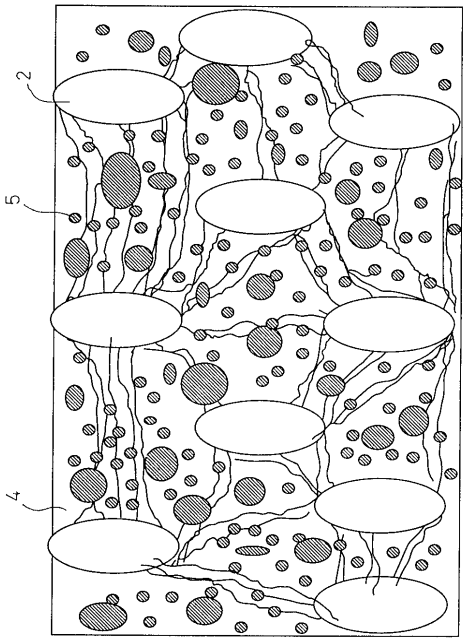
【符号の説明】

１…フィルム
２…節
３…微小繊維
４…接着剤
５…粒子
６…金属

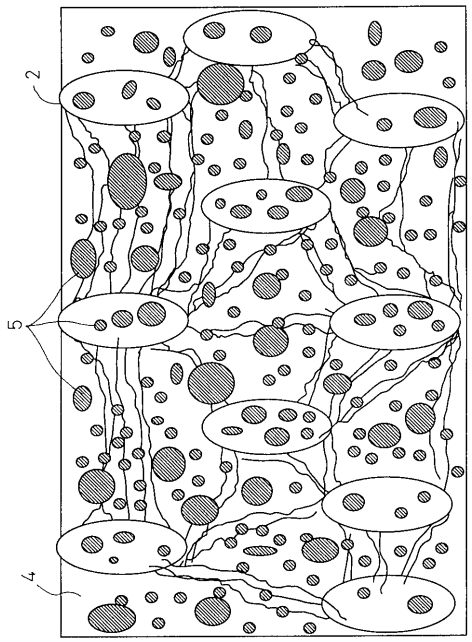
【図１】



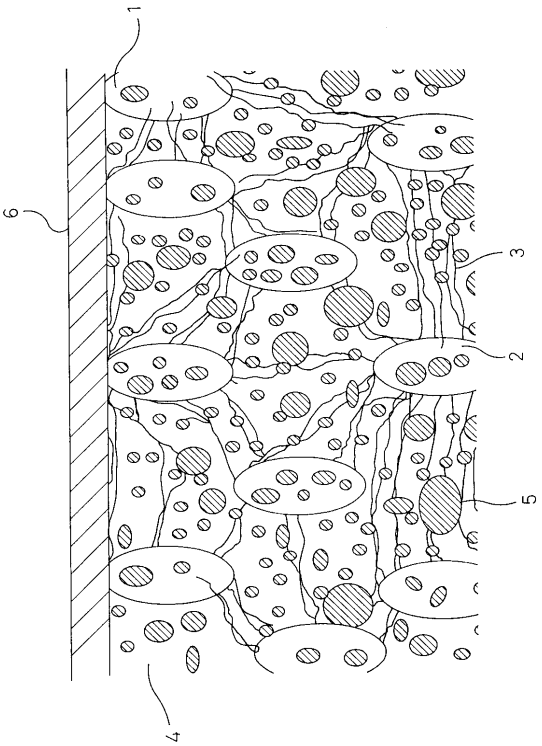
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 ジョセフ イー. コーレスキ
アメリカ合衆国, デラウェア １９７１１, ニューアーク, シルバーウッド ブルーバード ２０

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開昭６２－２８３６９４（ＪＰ, Ａ）
特開平０３－０８２１９５（ＪＰ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09J 7/04
C08K 3/00
C08L 27/18
C09J 7/02