



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116829632 A

(43) 申请公布日 2023.09.29

(21) 申请号 202280014043.8

(22) 申请日 2022.03.22

(30) 优先权数据

2021-047289 2021.03.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/013084 2022.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/202789 JA 2022.09.29

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 佐佐田泰行

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

G08J 9/42 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

聚合物膜及层叠体

(57) 摘要

一种聚合物膜及其应用,所述聚合物膜包含
聚合物及填料,且具有包含至少2个相的相分离
结构,至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上。

1. 一种聚合物膜,其包含聚合物及填料,
所述聚合物膜具有包含至少2个相的相分离结构,
所述至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上。
2. 根据权利要求1所述的聚合物膜,其中,
所述相分离结构为共连续结构、圆筒结构或层状结构。
3. 根据权利要求1或2所述的聚合物膜,其中,
所述相分离结构包含2个相,
在将存在于一个相的填料的体积设为a、将存在于另一个相的填料的体积设为b时,填料的存在比率即a/b为100/0~60/40。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚合物膜,其中,
所述至少2个相中的任意相所包含的填料的含量相对于所述任意相的总体积为20体积%以上。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚合物膜,其中,
所述至少2个相中的至少1个相的弹性模量为0.1GPa以上。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中,
所述聚合物包含选自由液晶聚合物及聚砜组成的组中的至少1种。
7. 根据权利要求6所述的聚合物膜,其中,
所述液晶聚合物包含由式(1)~式(3)中的任意者表示的结构单元,
式(1) $-O-Ar^1-CO-$
式(2) $-CO-Ar^2-CO-$
式(3) $-X-Ar^3-Y-$
式(1)~式(3)中,Ar¹表示亚苯基、亚萘基或亚联苯基,Ar²及Ar³分别独立地表示亚苯基、亚萘基、亚联苯基或由下述式(4)表示的基团,X及Y分别独立地表示氧原子或亚氨基,Ar¹~Ar³表示的所述基团所具有的氢原子任选地分别独立地被卤原子、烷基或芳基取代,
式(4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$
式(4)中,Ar⁴及Ar⁵分别独立地表示亚苯基或亚萘基,Z表示氧原子、硫原子、羰基、磺酰基或亚烷基。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的聚合物膜,其导热率为1W/(m·K)以上。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的聚合物膜,其中,
所述填料为选自由氮化硼、氮化铝、石墨、碳化硅、二氧化硅、氧化铝及氧化铍组成的组中的至少1种。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的聚合物膜,其中,
所述填料的介电损耗角正切为0.01以下。
11. 根据权利要求10所述的聚合物膜,其中,
所述填料为液晶聚合物粒子、氟树脂粒子或无机材料。
12. 根据权利要求11所述的聚合物膜,其中,
所述无机材料包含金属氧化物粒子。
13. 根据权利要求11或12所述的聚合物膜,其中,
所述无机材料包含纤维。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述至少2个相中的至少1个相包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物。

15. 一种层叠体,其具有权利要求1至14中任一项所述的聚合物膜及配置于所述聚合物膜的至少一个面的金属层或金属配线。

16. 根据权利要求15所述的层叠体,其具有所述金属层,

所述聚合物膜与所述金属层之间的剥离强度为0.5kN/m以上。

聚合物膜及层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物膜及层叠体。

背景技术

[0002] 近年来,聚合物膜应用于各种领域,根据用途要求导热性、低介电性等性能。

[0003] 作为聚合物膜,例如,日本特开2016-102153号公报中记载有一种多相高分子材料(具体而言,为导电性薄膜),其为含有填料的多相高分子材料,所述多相高分子材料具备至少包含具有各自不同特性的第一相和第二相的共连续结构,填料以偏在于特定相的方式分散在共连续结构中。

发明内容

[0004] 发明要解决的技术课题

[0005] 对于聚合物膜,有时会要求提高韧性。

[0006] 本发明鉴于这种情况而完成,根据本发明的一实施方式,提供一种韧性高的聚合物膜。

[0007] 并且,根据本发明的另一实施方式,可提供一种使用上述聚合物膜的层叠体。

[0008] 用于解决技术课题的手段

[0009] 本发明包括以下的方式。

[0010] <1>一种聚合物膜,其包含聚合物及填料,所述聚合物膜具有包含至少2个相的相分离结构,至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上。

[0011] <2>根据<1>所述的聚合物膜,其中,相分离结构为共连续结构、圆筒结构或层状结构。

[0012] <3>根据<1>或<2>所述的聚合物膜,其中,相分离结构包含2个相,在将存在于一个相的填料的体积设为a、将存在于另一个相的填料的体积设为b时,填料的存在比率即a/b为100/0~60/40。

[0013] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的聚合物膜,其中,至少2个相中的任意相所包含的填料的含量相对于任意相的总体积为20体积%以上。

[0014] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的聚合物膜,其中,至少2个相中的至少1个相的弹性模量为0.1GPa以上。

[0015] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的聚合物膜,其中,聚合物包含选自由液晶聚合物及聚砜组成的组中的至少1种。

[0016] <7>根据<6>所述的聚合物膜,其中,液晶聚合物包含由式(1)~式(3)中的任意者表示的结构单元。

[0017] 式(1) $-O-Ar^1-CO-$

[0018] 式(2) $-CO-Ar^2-CO-$

[0019] 式(3) $-X-Ar^3-Y-$

[0020] 式(1)~式(3)中,Ar¹表示亚苯基、亚萘基或亚联苯基,Ar²及Ar³分别独立地表示亚苯基、亚萘基、亚联苯基或由下述式(4)表示的基团,X及Y分别独立地表示氧原子或亚氨基,Ar¹~Ar³表示的基团所具有的氢原子可以分别独立地被卤原子、烷基或芳基取代。

[0021] 式(4) -Ar⁴-Z-Ar⁵-

[0022] 式(4)中,Ar⁴及Ar⁵分别独立地表示亚苯基或亚萘基,Z表示氧原子、硫原子、羰基、磺酰基或亚烷基。

[0023] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的聚合物膜,其导热率为1W/(m·K)以上。

[0024] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的聚合物膜,其中,填料为选自氮化硼、氮化铝、石墨、碳化硅、二氧化硅、氧化铝及氧化铍组成的组中的至少1种。

[0025] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的聚合物膜,其中,填料的介电损耗角正切为0.01以下。

[0026] <11>根据<10>所述的聚合物膜,其中,填料为液晶聚合物粒子、氟树脂粒子或无机材料。

[0027] <12>根据<11>所述的聚合物膜,其中,无机材料含有金属氧化物粒子。

[0028] <13>根据<11>或<12>所述的聚合物膜,其中,无机材料包含纤维。

[0029] <14>根据<1>至<13>中任一项所述的聚合物膜,其中,至少2个相中的至少1个相包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物。

[0030] <15>一种层叠体,其具有<1>至<14>中任一项所述的聚合物膜及配置于所述聚合物膜的至少一个面的金属层或金属配线。

[0031] <16>根据<15>所述的层叠体,其具有金属层,聚合物膜与金属层之间的剥离强度为0.5kN/m以上。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明的一实施方式,能够提供一种韧性高的聚合物膜。

[0034] 并且,根据本发明的另一实施方式,能够提供一种使用上述聚合物膜的层叠体。

具体实施方式

[0035] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的构成要件的说明根据本发明的代表性实施方式而完成,但本发明并不限于这种实施方式。

[0036] 此外,在本说明书中,表示数值范围的“~”是指以将在其前后记载的数值作为下限值及上限值而包括的含义使用。

[0037] 在本发明中阶段性记载的数值范围中,用一个数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0038] 并且,在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未标注经取代及未经取代的表述不仅包括不具有取代基的表述,也包括具有取代基的表述。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),也包括具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0039] 并且,在本说明书中的“工序”这一用语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分时只要可实现该工序所需目的,则也包括在本用语中。并且,在本发明中,“质量%”与“重量%”的含义相同,“质量份”与“重量份”的含义相同。

[0040] 进而,在本发明中,2个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0041] 并且,关于本发明中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn),只要没有特别说明,则为如下获得的分子量:通过使用了TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(均为TOSOH CORPORATION制商品名)的管柱的凝胶渗透色谱法(GPC)分析装置,利用溶剂THF(四氢呋喃)、示差折射计进行检测,并将聚苯乙烯用作标准物质来进行换算。

[0042] 以下,对本发明进行详细说明。

[0043] [聚合物膜]

[0044] 本发明所涉及的聚合物膜包含聚合物及填料,且具有包含至少2个相的相分离结构,至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上。

[0045] 本发明人发现,以往的聚合物膜的韧性不足。

[0046] 本发明人进行了深入研究,结果发现,通过采用上述结构,能够提供一种韧性高的聚合物膜。

[0047] 在本发明所涉及的聚合物膜中,尤其因为至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上,因此比以往的韧性高。并且,由于本发明所涉及的聚合物膜具有相分离结构,因此能够提高填料的含量。

[0048] 另一方面,在日本特开2016-102153号公报中所记载的多相高分子材料中,一相中包含有苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)等,但韧性不足。

[0049] <相分离结构>

[0050] 本发明所涉及的聚合物膜,其具有包含至少2个相的相分离结构。在本发明中,“相分离结构”是指,聚合物膜中存在包含相互不同的成分的至少2个部分的结构。具有相分离结构的薄膜优选在制造过程中通过单一相转变为2个以上可以区别的相而形成。例如,在溶液制薄膜中,可以举出从均质的溶液中形成具有相分离结构的薄膜的方式、通过对均质的薄膜提供热或压力等能量形成具有相分离结构的薄膜的方式等。

[0051] 作为相分离结构,例如可以举出海岛结构、共连续结构、圆筒结构及层状结构。海岛结构是指至少2个相中的1个相形成连续相,另一相以非连续的方式分散存在的结构。并且,共连续结构是指至少2个相均形成连续相的结构。圆筒结构是指,至少2个相中的至少1个相中具有另一相即多个棒状的相的结构。层状结构是指,至少2个相交叠重叠的层状的结构。圆筒结构及层状结构均为至少2个相均形成连续相的结构,但由于具有上述特征(棒状或层状),所以与共连续结构有所区别。

[0052] 在本发明所涉及的聚合物膜中,优选具有至少2个相均形成连续相的相分离结构。具体而言,本发明所涉及的聚合物膜中的相分离结构优选为共连续结构、圆筒结构或层状结构。

[0053] 通过对薄膜表面、薄膜截面、或薄膜表面和截面两者使用形态观察,可以确认具有相分离结构。在无法用形态观察确认的情况下,也可以通过使用素材分布评价的方式进行确认。在无法用素材分布评价确认的情况下,可以通过使用力学特性分布评价的方式进行确认。形态观察可以使用公知的光学显微镜进行。在无法利用光学显微镜进行确认的情况下,可以使用电子显微镜等进行。素材分布评价可以使用红外光谱法。在无法使用红外光谱法的情况下,可以使用拉曼光谱法。在无法利用拉曼光谱法进行确认的情况下,可以使用X

射线光电子分光分析装置等的成像进行。力学特性分布评价可以使用原子力显微镜。

[0054] <填料>

[0055] 本发明所涉及的聚合物膜包含填料。聚合物膜可以仅包含1种填料,也可以包含2种以上。并且,填料可以仅包含在2个相中的至少一部分相中,也可以包含在全部相中。

[0056] 填料可以是粒子状(例如,无机粒子),也可以是纤维(例如,无机纤维)。并且,填料可以是无机填料,也可以是有机填料。填料可以是低介电损耗角正切、低介电常数、高介电常数、高导热、高硬度及高弹性模量中的任一种,并且,也可以是电绝缘性、半导性及导电性中的任一种。例如,在为电绝缘性的情况下,该填料的体积电阻率优选为 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $3.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,尤其优选为 $1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。并且,体积电阻率的上限值、没有特别限定,实用上为 $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0057] 另一方面,在半导性填料及导电性填料的情况下,该填料的体积电阻率没有特别限定,实用上为 $1.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。并且,体积电阻率优选为小于 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0058] 填料的热扩散系数例如为 $1.0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,优选为 $2.0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上,尤其优选为 $3.0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 以上。并且,填料的热扩散系数的上限值没有特别限定,实用上为 $1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 。

[0059] 填料的密度例如为 $4.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $3.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下。并且,填料的密度的下限值没有特别限定,实用上为 $1.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 。另外,在填料为多孔质体、中空粒子等的、具有空隙部或空腔部的物质的情况下,在本说明书中,填料的密度是指,构成填料的固体成分的密度。

[0060] 作为无机填料,可以使用公知的无机填料。

[0061] 作为无机填料的材质,例如可以举出金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属氮化物、硅化合物、硼化合物、碳化物及它们的复合化合物。具体而言,作为无机填料的材质,可以举出:氮化硼、氮化铝、氮化硅、氧化钛、氧化镁、氧化锌、氧化铜、氧化亚铜、二氧化硅、氧化铝、氧化铍、钛酸钡、钛酸锶、氢氧化铝、碳酸钙、石墨、碳化硅、硼化钛、金刚石;菱镁矿(碳酸镁)、钙钛矿(钛酸钙)、滑石、云母、高岭土、膨润土、叶蜡石等的矿物类的陶瓷。在这些无机填料具有2种以上的结晶形态的情况下,均可以使用。

[0062] 并且,无机填料也可以是玻璃纤维、碳纤维(沥青类,PAN类)、碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)、岩石纤维、矿渣纤维、金属纤维。

[0063] 作为有机填料,可以使用公知的有机填料。

[0064] 作为有机填料的材质,例如可以举出液晶聚合物、聚乙烯、聚苯乙烯、尿素-福尔马林填料、聚酯、纤维素、丙烯酸类树脂、氟树脂、固化环氧树脂、交联苯并胍胺树脂及交联丙烯酸类树脂。

[0065] 并且,有机填料也可以是纳米纤维纤维素。

[0066] 在将聚合物膜作为热传导薄膜而使用的情况下,从提高导热性的观点出发,填料优选为选自由氮化硼、氮化铝、石墨、碳化硅、二氧化硅、氧化铝及氧化铍组成的组中的至少1种。

[0067] 填料也可以是利用二氧化硅等的电绝缘性材料对半导性或导电性的导热性粒子进行了包覆或表面处理的结构。根据这样的方式,由于容易分别控制导热性及电绝缘性,因此导热性及电绝缘性的调整变得容易调整。例如,作为在表面上形成二氧化硅的方法,可以

举出水玻璃法及溶胶-凝胶法。

[0068] 这些填料可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。并且,填料的形状没有特别限制,例如可以举出纤维状、板状、鳞片状、棒状、球状、软管状、曲板状及针状。

[0069] 填料可以被实施硅烷偶联处理、钛酸酯偶联处理、环氧处理、聚氨酯处理、氧化处理等的表面处理。作为用于表面处理的表面处理剂,例如,可以举出多元醇、氧化铝、氢氧化铝、二氧化硅(氧化硅)、含水二氧化硅、烷醇胺、硬脂酸、有机硅氧烷、氧化锆、氢化聚二甲基硅氧烷(HYDROGEN DIMETHICONE)、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂。其中,表面处理剂优选硅烷偶联剂。

[0070] 填料的平均一次粒径优选为 $0.0130\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。填料的平均一次粒径的下限值更优选为 $0.05\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\mu\text{m}$,尤其优选为 $0.3\mu\text{m}$ 。并且,填料的平均一次粒径的上限值更优选为 $20\mu\text{m}$,更优选为 $15\mu\text{m}$,尤其优选为 $10\mu\text{m}$ 。并且,填料也可以包含平均一次粒径不同的至少2种的粒子群混合而成的粒状混合物。若采用这样的结构,则小粒子嵌入大粒子之间,与仅包含单一直径填料的情况相比,填料之间的间隔减少,进而接触点增加。此时,峰值粒径比(相当于峰值顶点的粒径彼此之比)优选为 $1.5\sim 50$ 。峰值粒径比的下限值优选为2,更优选为4。峰值粒径比的上限值优选为40,更优选为20。

[0071] 在将聚合物膜作为低导电薄膜的情况下,填料的介电损耗角正切优选为0.01以下,更优为0.005以下。介电损耗角正切的下限值没有特别限制,例如为0.002。具体而言,填料优选为液晶聚合物粒子、氟树脂粒子或无机材料。从降低介电损耗角正切的观点出发,无机材料优选包含金属氧化物粒子。并且,从降低介电损耗角正切的观点出发,无机材料优选包含纤维。

[0072] 从提高韧性的观点出发,填料的平均粒径优选为 $5\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$,更优选为 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$,进一步优选为 $20\text{nm}\sim 500\text{nm}$,尤其优选为 $25\text{nm}\sim 90\text{nm}$ 。

[0073] -存在比率-

[0074] 在本发明所涉及的聚合物膜中,相分离结构包含2个相,在将存在于一个相的填料的体积设为a、将存在于另一个相的填料的体积设为b时,填料的存在比率即 a/b 优选为 $100/0\sim 60/40$,更优选为 $100/0\sim 70/30$,尤其优选为 $100/0$ 。即,2个相中仅一个相包含填料。

[0075] -含量-

[0076] 在本发明所涉及的聚合物膜中,从提高电特性及导热性的观点出发,至少2个相中的任意相所包含的填料的含量相对于任意相的总体积优选为20体积%以上,更优选为30体积%以上。任意相所包含的填料的含量的上限值没有特别限制,例如为80体积%。

[0077] <聚合物>

[0078] 本发明所涉及的聚合物膜包含聚合物。聚合物膜可以仅包含1种聚合物,也可以包含2种以上的聚合物。并且,聚合物可以仅包含在至少2个相中的一部分相中,也可以包含在所有相中。

[0079] 聚合物的种类没有特别限制,可以使用公知的聚合物。

[0080] 作为聚合物,例如,液晶聚合物、聚酯、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚乙烯醇、聚偏二氯乙烯、环氧树脂及氟树脂。

[0081] 其中,从提高韧性的观点出发,聚合物优选包含选自由液晶聚合物及聚砜组成的

组中的至少1种。

[0082] 在聚合物膜具有包含2个相的相分离结构的情况下,例如,可以举出:两个相中包含有液晶聚合物的方式;两个相中包含有聚砜的方式;及一相中包含有液晶聚合物,另一相中包含有聚砜的方式。

[0083] 其中,从提高韧性的观点出发,优选一相中包含液晶聚合物,另一相中包含聚砜。

[0084] -液晶聚合物-

[0085] 液晶聚合物的种类并没有特别限定,可以使用公知的液晶聚合物。

[0086] 并且,液晶聚合物可以是在熔融状态下显示出液晶性的热致液晶聚合物,也可以是在溶液状态下显示出液晶性的溶致液晶聚合物。并且,在热致液晶的情况下,优选为在450℃以下的温度下熔融的热致液晶。

[0087] 作为液晶聚合物,例如,可以举出液晶聚酯、在液晶聚酯中导入有酰胺键的液晶聚酯酰胺、在液晶聚酯中导入有醚键的液晶聚酯醚及在液晶聚酯中导入有碳酸酯键的液晶聚酯碳酸酯。

[0088] 并且,从液晶性的观点出发,液晶聚合物优选为具有芳香环的聚合物,更优选为芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺,进一步优选为芳香族聚酯酰胺。

[0089] 进而,液晶聚合物也可以是在芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺中进一步导入有酰亚胺键、碳二亚胺键或三聚异氰酸酯键等源自异氰酸酯的键等的聚合物。

[0090] 并且,液晶聚合物优选为仅使用芳香族化合物作为原料单体而成的全芳香族液晶聚合物。

[0091] 作为液晶聚合物的例子,例如,可以举出以下。

[0092] 1) 使(i)芳香族羟基羧酸、(ii)芳香族二羧酸与(iii)选自自由芳香族二醇、芳香族羟基胺及芳香族二胺组成的组中的至少1种化合物缩聚而成的液晶聚合物。

[0093] 2) 使多种芳香族羟基羧酸缩聚而成的液晶聚合物。

[0094] 3) 使(i)芳香族二羧酸与(ii)选自自由芳香族二醇、芳香族羟基胺及芳香族二胺组成的组中的至少1种化合物缩聚而成的液晶聚合物。

[0095] 4) 使(i)聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯与(ii)芳香族羟基羧酸缩聚而成的液晶聚合物。

[0096] 在此,芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸、芳香族二醇、芳香族羟基胺及芳香族二胺可以分别独立地使用其可缩聚衍生物来代替其一部分或全部。

[0097] 作为芳香族羟基羧酸及芳香族二羧酸之类的具有羧基的化合物的能够聚合的衍生物的例子,可以举出将羧基转换为烷氧基羰基或芳氧基羰基而成的衍生物(酯)、将羧基转换为卤甲酰基而成的基团(酸卤化物)及将羧基转换为酰氧基羰基而成的基团(酸酐)。

[0098] 作为芳香族羟基羧酸、芳香族二醇及芳香族羟基胺之类的具有羟基的化合物的能够聚合的衍生物的例子,可以举出将羟基酰化而转换为酰氧基而成的化合物(酰化物)。

[0099] 作为芳香族羟基胺及芳香族二胺之类的具有氨基的化合物的能够聚合的衍生物的例子,可以举出将氨基酰化而转换为酰氨基而成的化合物(酰化物)。

[0100] 从液晶性的观点出发,液晶聚合物优选具有由下述式(1)~式(3)中的任意者表示的结构单元(以下,有时将由式(1)表示的结构单元等称为单元(1)等),更优选具有由下述式(1)表示的结构单元,尤其优选具有由下述式(1)表示的结构单元、由下述式(2)表示的结

构单元及由下述式(2)表示的结构单元。

[0101] 式(1) $-O-Ar^1-CO-$

[0102] 式(2) $-CO-Ar^2-CO-$

[0103] 式(3) $-X-Ar^3-Y-$

[0104] 式(1)~式(3)中, Ar^1 表示亚苯基、亚萘基或亚联苯基, Ar^2 及 Ar^3 分别独立地表示亚苯基、亚萘基、亚联苯基或由下述式(4)表示的基团, X 及 Y 分别独立地表示氧原子或亚氨基, 由 Ar^1 ~ Ar^3 表示的上述基团所具有的氢原子可以分别独立地被卤原子、烷基或芳基取代。

[0105] 式(4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[0106] 式(4)中, Ar^4 及 Ar^5 分别独立地表示亚苯基或亚萘基, Z 表示氧原子、硫原子、羰基、磺酰基或亚烷基。

[0107] 作为上述卤原子, 可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0108] 作为上述烷基的例子, 可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、2-乙基己基、正辛基及正癸基, 其碳原子数优选为1~10。

[0109] 作为上述芳基的例子, 可以举出苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、1-萘基及2-萘基, 其碳原子数优选为6~20。

[0110] 在上述氢原子被这些基团取代的情况下, 按每一个由 Ar^1 、 Ar^2 或 Ar^3 表示的上述基团, 其数量分别独立地优选为2个以下, 更优选为1个。

[0111] 作为上述亚烷基的例子, 可以举出亚甲基、1,1-乙烷二基、1-甲基-1,1-乙烷二基、1,1-丁烷二基及2-乙基-1,1-己烷二基, 其碳原子数优选为1~10。

[0112] 单元(1)为源自规定的芳香族羟基羧酸的结构单元。

[0113] 作为单元(1), 优选 Ar^1 为对亚苯基的结构单元(源自对羟基苯甲酸的结构单元)、及 Ar^1 为2,6-亚萘基的结构单元(源自6-羟基-2-萘甲酸的结构单元)或4,4'-亚联苯基的结构单元(源自4'-羟基-4-联苯甲酸的结构单元)。

[0114] 单元(2)为源自规定的芳香族二羧酸的结构单元。

[0115] 作为单元(2), 优选 Ar^2 为对亚苯基的结构单元(源自对苯二甲酸的结构单元)、 Ar^2 为间亚苯基的结构单元(源自间苯二甲酸的结构单元)、 Ar^2 为2,6-亚萘基的结构单元(源自2,6-萘二甲酸的结构单元)或 Ar^2 为二苯醚-4,4'-二基的结构单元(源自二苯醚-4,4'-二羧酸的结构单元)。

[0116] 单元(3)为源自规定的芳香族二醇、芳香族羟基胺或芳香族二胺的结构单元。

[0117] 作为单元(3), 优选 Ar^3 为对亚苯基的结构单元(源自氢醌、对氨基苯酚或对苯二胺的结构单元)、 Ar^3 为间亚苯基的结构单元(源自间苯二甲酸的结构单元)或 Ar^3 为4,4'-亚联苯基的结构单元(源自4,4'-二羟基联苯、4-氨基-4'-羟基联苯或4,4'-二氨基联苯的结构单元)。

[0118] 相对于所有结构单元的合计量(通过将构成液晶聚合物的各结构单元的质量除以其各单元的式量来求出各单元的物质质量相当量(摩尔)并将这些相加的值), 单元(1)的含量优选为30摩尔%以上, 更优选为30摩尔%~80摩尔%, 进一步优选为30摩尔%~60摩尔%, 尤其优选为30摩尔%~40摩尔%。

[0119] 相对于所有结构单元的合计量, 单元(2)的含量优选为35摩尔%以下, 更优选为10摩尔%~35摩尔%, 进一步优选为20摩尔%~35摩尔%, 尤其优选为30摩尔%~35摩尔%。

[0120] 相对于所有结构单元的合计量,单元(3)的含量优选为35摩尔%以下,更优选为10摩尔%~35摩尔%,进一步优选为20摩尔%~35摩尔%,尤其优选为30摩尔%~35摩尔%。

[0121] 单元(1)的含量越多,耐热性、强度及刚性越容易提高,但若过多,容易导致在溶剂中的溶解性下降。

[0122] 单元(2)的含量与单元(3)的含量的比例由[单元(2)的含量]/[单元(3)的含量](摩尔/摩尔)表示,优选为0.9/1~1/0.9,更优选为0.95/1~1/0.95,进一步优选为0.98/1~1/0.98。

[0123] 另外,液晶聚合物可以分别独立地具有2种以上结构单元(1)~(3)。并且,液晶聚合物也可以具有除了单元(1)~(3)以外的结构单元。单元(1)~(3)以外的结构单元的含量相对于总单元的合计量,优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。上述含量的下限值没有特别限定,也可以是0摩尔%。

[0124] 由于相对于溶剂的溶解性优异,因此,液晶聚合物优选具有X及Y中的至少一者为亚氨基的单元,即,具有源自芳香族羟基胺的结构单元及源自芳香族二胺的结构单元中的至少一者作为单元(3),更优选仅具有X及Y中的至少一者为亚氨基的单元作为单元(3)。

[0125] 液晶聚合物优选通过使对应于构成液晶聚合物的结构单元的原料单体熔融聚合来制造。熔融聚合可以在催化剂的存在下进行,作为催化剂的例子,可以举出乙酸镁、乙酸锡(II)、钛酸四丁酯、乙酸铅、乙酸钠、乙酸钾、三氧化铋等金属化合物、4-(二甲基氨基)吡啶、1-甲基咪唑等含氮杂环式化合物等,可优选地使用含氮杂环式化合物。另外,关于熔融聚合,可根据需要进一步使其进行固相聚合。

[0126] 液晶聚合物,其流动起始温度优选为250℃以上,更优选为250℃以上且350℃以下,进一步优选为260℃以上且330℃以下。若液晶聚合物的流动起始温度在上述范围内,则溶解性、耐热性、强度及刚性优异,并且,溶液的粘度适当。

[0127] 流动开始温度还被称为流动温度或流动温度,其为当使用毛细管测温仪在9.8MPa(100kg/cm²)的荷载下以4℃/分钟的速度升温的同时使液晶聚合物熔融,并从内径为1mm及长度为10mm的喷嘴挤出时,显示出4,800Pa·s(48,000泊)粘度的温度,成为液晶聚合物的分子量的基准(小出直之编著,“液晶聚合物-合成/成型/应用-”,CMC Co.,Ltd.,1987年6月5日,参考p.95)。

[0128] 并且,液晶聚合物,其重均分子量优选为1,000,000以下,更优选为3,000~300,000,进一步优选为5,000~100,000,尤其优选为5,000~30,000。若该液晶聚合物的重均分子量在上述范围内,则热处理后的薄膜在厚度方向的导热性、耐热性、强度及刚性优异。

[0129] 聚合物的含量相对于聚合物膜的总体积,优选为20体积%~90体积%,更优选为30体积%~80体积%。

[0130] 在将聚合物膜用作低导电薄膜的情况下,至少2个相中的至少1个相优选包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物。聚合物的介电损耗角正切优选为0.005以下,更优选为0.004以下,进一步优选为0.0035以下,尤其优选大于0且0.003以下。

[0131] 作为介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,例如可以举出:液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚醚醚酮、聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚醚砜、聚苯醚及其改性物、聚醚酰亚胺等热塑性树脂;甲基丙烯酸环氧丙酯与聚乙烯的共聚物等弹性体;酚醛树脂、环氧树脂、聚酰

亚胺、氰酸酯树脂等热固性树脂。

[0132] 其中,从降低聚合物膜的介电损耗角正切的观点出发,聚合物优选为选自液晶聚合物、氟类聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、及聚醚醚酮中的至少1种,更优选为选自液晶聚合物及氟类聚合物中的至少1种,从制膜性及力学强度的观点出发,尤其优选为液晶聚合物,从介电损耗角正切的观点出发,尤其优选为氟类聚合物。

[0133] 本发明中的介电损耗角正切的测定方法通过以下方法测定。

[0134] 在频率10GHz下,通过共振扰动法实施介电损耗角正切的测定。在网络分析仪(Agilent Technology公司制造的“E8363B”)上连接10GHz的空腔共振器(KANTO Electronic Application and Development Inc.的CP531),在空腔共振器中插入测定试样(宽度:2.0mm×长度:80mm),在温度25℃、湿度60%RH的环境下,根据96小时的插入前后的共振频率的变化来测定测定试样的介电损耗角正切。

[0135] 本发明所涉及的聚合物膜也可以包含聚合物及填料以外的其他的添加剂。

[0136] 作为其他添加剂,可以使用公知的添加剂。具体而言,例如,可以举出流平剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、着色剂等。

[0137] 在本发明所涉及的聚合物膜中,至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上。从提高韧性的观点出发,至少2个相中的至少1个相的弹性模量为0.1GPa以上,更优选为1GPa以上,进一步优选为5GPa以上。并且,从提高韧性的观点出发,至少2个相的弹性模量均为0.1GPa以上,更优选为1GPa以上,进一步优选为5GPa以上。弹性模量的上限值没有特别限定,从脆性的观点出发,优选为10GPa。

[0138] 各相中的弹性模量通过以下的方法进行测定。

[0139] 使用扫描探针显微镜(产品名“SPA400”,SII Nano Technology公司制造),以VE-AFM模式观察用切片机切削薄膜表面而制作的薄膜截面样品,求出各相的储能弹性模量。另外,弹性模量的测定在25℃下进行。

[0140] 本发明所涉及的聚合物膜,其导热率优选为1W/(m·K)以上,更优选为3W/(m·K)以上。导热率的上限值没有特别限制,例如为20W/(m·K)。

[0141] 导热率通过以下的方法进行测定。

[0142] 使用导热率测定装置(产品名“TCM-1000”,RHESCA公司制造),测定厚度方向的导热率。

[0143] 从强度的观点出发,本发明所涉及的聚合物膜的平均厚度优选为6μm~200μm,更优选为12μm~100μm,尤其优选为20μm~60μm。

[0144] 关于聚合物膜的平均厚度,在任意5个部位利用粘接式薄膜厚计,例如电子测微计(产品名“KG3001A”,ANRITSU CORPORATION制造)测定,设为这些的平均值。

[0145] 从介电系数的观点出发,本发明所涉及的聚合物膜的介电损耗角正切优选为0.005以下,更优选为超过0且0.003以下。

[0146] <聚合物膜的制造方法>

[0147] 本发明所涉及的聚合物膜的制造方法例如包括以下的工序。

[0148] (1)将第1聚合物及不与第1聚合物相溶的化合物溶解到溶剂中的第1溶液流延到支承体上,形成膜A的工序(流延工序)

- [0149] (2)将膜A浸渍到凝固浴中,形成膜B的工序(浸渍工序)
- [0150] (3)从膜B溶出不与第1聚合物相溶的化合物,制作多孔质膜的工序(溶出工序)
- [0151] (4)将多孔质膜煅烧的工序(煅烧工序)
- [0152] (5)在包含第2聚合物的第2溶液中浸渍煅烧后的多孔质膜的工序(浸渍工序)
- [0153] 另外,第1溶液及第2溶液中的至少一者包含填料。
- [0154] (流延工序)
- [0155] 流延工序是将第1聚合物及不与第1聚合物相溶的化合物溶解到溶剂中的第1溶液流延到支承体上,形成膜A的工序。
- [0156] 作为流延工序中的流延方法没有特别限制,可以使用公知的流延方法。
- [0157] 流延温度及流延速度没有特别限制,可以参考公知的流延方法及使用的溶液的组成决定即可。
- [0158] 膜A的平均厚度没有特别限制,只要是所希望的厚度即可,优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$,进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$,尤其优选为 $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。
- [0159] 作为支承体,例如,可以举出金属滚筒、金属带、玻璃板、树脂薄膜或金属箔。其中,支承体优选为玻璃板、或树脂薄膜。
- [0160] 第1聚合物为包含在上述聚合物膜中至少2个相中的1个相中的聚合物。
- [0161] 不与第1聚合物相溶的化合物只要是在形成膜A时能够成为相分离状态的化合物,则没有特别限定,从溶出容易性的观点出发,优选为水溶性。
- [0162] 本发明中的“水溶性”表示相对于 25°C 的水100g能够溶解0.1g以上。
- [0163] 不与第1聚合物相溶的化合物可以是分子量小于1,000的低分子化合物,也可以是重均分子量 M_w 为1,000以上的高分子化合物,但从孔形成性及溶出容易性的观点出发,重均分子量 M_w 优选为1,000以上的高分子化合物,更优选为水溶性树脂。
- [0164] 作为水溶性树脂,例如可以举出聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚(N-乙基乙酰胺)、水溶性聚酯及水溶性聚氨酯。其中,不与第1聚合物相溶的化合物优选聚乙烯吡咯烷酮。
- [0165] 溶剂只要是能够将第1聚合物及不与第1聚合物相溶的化合物溶解的溶剂则无特别限定。
- [0166] <浸渍工序>
- [0167] 浸渍工序将膜A浸渍到凝固浴中,形成膜B的工序。
- [0168] 作为凝固浴的成分没有特别限制,从凝固性及导热性的观点出发,优选为水、极性溶剂、或水与极性溶剂的混合溶剂,更优选为水、或水和极性溶剂的混合溶剂,尤其优选为水。
- [0169] 作为用于凝固浴的极性溶剂,可以举出二噁烷、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、溶纤剂类、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃、聚乙二醇及甘油。
- [0170] 从凝固性的观点出发,凝固浴的温度优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$,更优选为 $10^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$,尤其优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。
- [0171] 浸渍时间没有特别限制,适当选择即可。
- [0172] 另外,在本发明所涉及的聚合物膜的制造方法中,优选在流延工序之后且浸渍工序之前包括对薄膜A施加气体的工序。通过调节施加气体的时间,能够调整与所获得的多孔

质膜的支承体的相反的一侧(也称为空气侧)的平均孔径。

[0173] 作为气体,没有特别限制,优选为空气。

[0174] 并且,上述气体的温度优选为0℃~50℃,更优选为10℃~35℃,尤其优选为20℃~30℃。上述气体的相对湿度优选为30%~90%,更优选为35%~80%,尤其优选为40%~70%。

[0175] 施加上述气体的时间没有特别限制,以成为所希望的平均孔径的方式选择即可。

[0176] 并且,本发明所涉及的聚合物膜的制造方法优选在浸渍工序中或浸渍工序之后,包括从支承体剥离薄膜B的工序。

[0177] 剥离可以在凝固浴中进行,也可以在凝固浴外进行。

[0178] 作为剥离方法,没有特别限制,可以通过公知的方法进行。

[0179] 剥离时的温度没有特别限制,优选为0℃~50℃。

[0180] 剥离速度没有特别限制,可以适当选择。

[0181] <溶出工序>

[0182] 溶出工序为从膜B溶出不与第1聚合物相溶的化合物,制作多孔质膜的工序。

[0183] 作为溶出工序中的溶出方法,优选使膜B与溶出液接触的方法,更优选将膜B在溶出液中浸渍的方法。

[0184] 作为溶出液,在某个温度中不溶解上述第1聚合物,而使上述不与第1聚合物相溶的化合物溶解的化合物即可,但从选择性溶出性的观点出发,优选水溶性溶剂。

[0185] 作为水溶性溶剂,例如可以举出甘油、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷、链烷二醇(例如,乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-乙基-1,3-己烷二醇、2-甲基-2,4-戊烷二醇、1,2-辛烷二醇、1,2-己烷二醇、1,2-戊烷二醇、4-甲基-1,2-戊烷二醇等)、聚亚烷基二醇(例如,二甘醇、三乙二醇、四乙二醇、戊二醇、二丙二醇、聚氧乙烯聚氧丙二醇等)等的多元醇;聚亚烷基二醇乙醚(例如,二甘醇单烷基乙醚、三乙二醇单烷基乙醚、三丙二醇单烷基乙醚、聚氧丙烯甘油乙醚等)等的多元醇乙醚。

[0186] 其中,从选择性溶出性的观点出发,水溶性溶剂优选多元醇或多元醇醚,更优选多元醇,进一步优选聚亚烷基二醇,特别优选二甘醇。

[0187] 溶出工序中的溶出温度也取决于上述第1聚合物等的溶解性、以及所使用的溶出液的沸点及熔点,但优选为20℃~150℃,更优选为50℃~100℃,尤其优选为60℃~90℃。

[0188] 溶出工序中的溶出时间没有特别限制,优选为0.1分钟~24小时,更优选为0.5分钟~60分钟,尤其优选为1分钟~10分钟。

[0189] 在本发明所涉及的聚合物膜的制造方法中,优选在溶出工序之后,包括清洗多孔质薄膜的工序。

[0190] 并且,在本发明所涉及的聚合物膜的制造方法中,优选在溶出工序之后或在清洗多孔质薄膜的工序之后,包括使多孔质薄膜干燥的工序。

[0191] 用于清洗的清洗液没有特别限制,优选为水、极性溶剂、或水与极性溶剂的混合溶剂,更优选为水、或水与极性溶剂的混合溶剂,尤其优选为水。

[0192] 清洗温度及清洗时间没有特别限制,可以适当选择。

[0193] 并且,清洗机构没有特别限制,可以使用公知的清洗机构。

- [0194] 干燥温度及干燥时间没有特别限制,可以适当选择。
- [0195] 并且,干燥机构没有特别限制,可以使用公知的干燥机构。
- [0196] (煅烧工序)
- [0197] 煅烧工序为煅烧多孔质膜的工序。
- [0198] 煅烧温度没有特别限制,优选为200℃~400℃,更优选为250℃~300℃。
- [0199] 煅烧时间没有特别限制,优选为0.1小时~5小时,更优选为2小时~4小时。
- [0200] 煅烧优选在非活性气体气氛下进行。作为非活性气体,例如,可以举出氮气。
- [0201] (浸渍工序)
- [0202] 浸渍工序为在包含第2聚合物的第2溶液中浸渍煅烧后的多孔质膜的工序。
- [0203] 第2聚合物为在上述聚合物膜中包含在至少2个相中的1个相的聚合物。
- [0204] 第2溶液也可以包含溶剂。溶剂优选为极性溶剂。作为极性溶剂,可以举出二噁烷、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、溶纤剂类、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃、聚乙二醇及甘油。其中,溶剂优选为N-甲基吡咯烷酮。
- [0205] 并且,在本发明所涉及的聚合物膜的制造方法中,优选在浸渍工序之后,包括将所获得的聚合物膜进行干燥的工序。
- [0206] 干燥温度及干燥时间没有特别限制,可以适当选择。
- [0207] 并且,干燥机构没有特别限制,可以使用公知的干燥机构。
- [0208] 在浸渍工序中,第2聚合物进入在多孔质薄膜上形成的孔中,从而获得包含第1聚合物及第2聚合物的聚合物膜。
- [0209] 并且,由于第1溶液及第2溶液中的至少一者包含填料,因此获得包含填料的聚合物膜。
- [0210] -用途-
- [0211] 本发明所涉及的聚合物膜能够用于各种用途。其中,可适用于印刷配线板等电子元件用薄膜,更适用于柔性印刷电路基板。
- [0212] 并且,本发明所涉及的聚合物膜可以适用作金属粘接用聚合物膜。
- [0213] [层叠体]
- [0214] 本发明所涉及的层叠体只要为包含本发明所涉及的聚合物膜的层叠体即可。本发明所涉及的层叠体优选具有本发明所涉及的聚合物膜和配置于上述聚合物膜的至少一个面的层。配置于聚合物膜的至少一个面的层并没有特别限定,例如,可以举出聚合物层及金属层。配置于聚合物膜的至少一个面的层可以是涂布层。
- [0215] 并且,配置于聚合物膜的至少一个面的层可以配置于聚合物膜的整个面,也可以仅配置于聚合物膜的一部分。
- [0216] 其中,本发明所涉及的层叠体优选具有本发明所涉及的聚合物膜及配置于上述聚合物膜的至少一个面的金属层或金属配线。
- [0217] 并且,上述金属层或金属配线只要为公知的金属层或金属配线即可,例如,优选为铜层或铜配线。
- [0218] 作为贴合本发明所涉及的聚合物膜与金属层的方法没有特别限制,可以使用公知的层合方法。
- [0219] 上述聚合物膜与上述金属层之间的剥离强度优选为0.5kN/m以上,更优选为

0.7kN/m以上,进一步优选为0.7kN/m~2.0kN/m,尤其优选为0.9kN/m~1.5kN/m。

[0220] 在本发明中,聚合物膜与金属层(例如,铜层)的剥离强度通过以下方法测定。

[0221] 由聚合物膜与金属层的层叠体制作1.0cm宽度的剥离用试验片,将聚合物膜用双面粘接胶带固定于平板,遵照JIS C 5016(1994),通过180°法,测定以50mm/分钟的速度从金属层剥离聚合物膜时的强度(kN/m)。

[0222] 金属层优选为铜层。作为铜层,优选为通过压延法形成的压延铜箔或通过电解法形成的电解铜箔,从耐弯曲性的观点出发,更优选为压延铜箔。

[0223] 金属层(优选为铜层)的平均厚度并没有特别限定,优选为3 μ m~30 μ m,更优选为5 μ m~20 μ m。铜箔可以是可剥离地形成于支承体(载流子)上的带载流子铜箔。作为载流子,可以使用公知的载流子。载流子的平均厚度并没有特别限定,优选为10 μ m~100 μ m,更优选为18 μ m~50 μ m。

[0224] 例如,通过蚀刻,将本发明所涉及的层叠体中的金属层加工成所期望的电路图案,还优选制成柔性印刷电路板。作为蚀刻方法没有特别限制,可以使用公知的蚀刻方法。

[0225] 实施例

[0226] 以下,举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。

[0227] 《测定法》

[0228] [断裂伸长率]

[0229] 切出长度200mm(测定方向)、宽度10mm的薄膜试样。将卡盘之间的距离设定为100mm。使用东洋BALDWIN公司制造的万能拉力试验机“STM T50BP”,在25℃、60%RH环境中,以拉伸速度10%/分进行测定直至试样断裂,计算出断裂伸长率。

[0230] [弹性模量]

[0231] 使用扫描探针显微镜(SPA400,SII Nano Technology公司制造),以VE-AFM模式观察用切片对薄膜表面进行切削而制作的薄膜截面样品,求出各相的储存弹性模量。

[0232] <在聚合物膜的制作中所使用的聚合物>

[0233] LC-A:按照下述制造方法制作的液晶聚合物

[0234] LC-B:按照下述制造方法制作的液晶聚合物

[0235] -LC-A的制造-

[0236] 在具备搅拌装置、扭矩计、氮气导入管、温度计及回流冷却器的反应器中,放入6-羟基-2-萘甲酸940.9g(5.0摩尔)、4-羟基乙酰氨酚377.9g(2.5摩尔)、间苯二甲酸415.3g(2.5摩尔)及乙酸酐867.8g(8.4摩尔),将反应器内的气体替换为氮气之后,一边在氮气气流下进行搅拌,一边经60分钟从室温(23℃)升温至140℃,在140℃下使其回流3小时。

[0237] 接着,一边蒸馏去除副产乙酸及未反应的乙酸酐,一边经5小时从150℃升温至300℃,在300℃下保持30分钟之后,从反应器取出内容物,并冷却至室温。用粉碎机粉碎所获得的固体物质,获得了粉末状液晶聚酯(B1)。该液晶聚酯(B1)的流动起始温度为193.3℃。

[0238] 将以上获得的液晶聚酯(B1)在氮气环境下经2小时20分钟从室温升温至160℃,接着经3小时20分钟从160℃升温至180℃,在180℃下保持5小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,接着,用粉碎机粉碎,获得了粉末状液晶聚酯(B2)。该液晶聚酯(B2)的流动起始

温度为220℃。

[0239] 将以上获得的液晶聚酯(B2)在氮气环境下,经1小时25分钟从室温(23℃)升温至180℃,接着经6小时40分钟从180℃升温至255℃,在255℃下保持5小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,获得了粉末状液晶聚酯(LC-A)。液晶聚酯(LC-A)的流动起始温度为302℃。并且,利用示差扫描量热分析装置测定该液晶聚酯(LC-A)的熔点的结果为311℃。

[0240] -LC-B的制造-

[0241] 在具备搅拌装置、扭矩计、氮气导入管、温度计及回流冷却器的反应器中,放入6-羟基-2-萘甲酸941g(5.0摩尔)、4-氨基苯酚273g(2.5摩尔)、间苯二甲酸415g(2.5摩尔)及乙酸酐1123g(11摩尔),将反应器内的气体替换为氮气之后,一边在氮气气流下进行搅拌,一边经15分钟从室温(23℃)升温至150℃,在150℃下使其回流3小时。

[0242] 接着,一边蒸馏去除副产乙酸及未反应的乙酸酐,一边经3小时从150℃升温至320℃,一直保持到确认到粘度上升之后,从反应器取出内容物,并冷却至室温。用粉碎机粉碎所获得的固体物质,获得了粉末状液晶聚酯(B1)。

[0243] 将以上获得的液晶聚酯(B1)在氮气环境下,250℃下保持3小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,接着,用粉碎机粉碎,获得了粉末状液晶聚酯(LC-B)。

[0244] PVP-A:使用了聚乙烯吡咯烷酮(产品名“PITZCOL K-50”,DKS Co.Ltd.制造)。另外,PVP-A为在0℃~100℃下不与LC-A相溶的化合物。

[0245] PSU-A:使用了聚砜(产品名“Udel P-3500”,Solvay Japan,Ltd.制造)。另外,PSU-A为在0℃~100℃中与LC-A相溶的化合物。

[0246] SBR-A:苯乙烯-丁二烯橡胶橡胶(产品名“P1430-SBR”,GENERAL SCIENCE CORPORATION制造)

[0247] <在聚合物膜的制作中所使用的填料>

[0248] A-1:平均粒径600nm的低介电损耗角正切填料(特殊处理熔融球状二氧化硅,Denka Company Limited制造,介电损耗角正切0.0001)

[0249] B-1:氮化铝粒子(粒径1μm型,Tokuyama Corporation制造)

[0250] C-1:平均粒径0.5μm的二氧化硅粒子(产品名“S0-C2”,Admatechs Co.,Ltd.制造)

[0251] D-1:平均粒径16μm的中空粉体(产品名“玻璃微珠iM30K”,3M Japan Limited制造)

[0252] E-1:氮化硼粒子(产品名“HP40MF100”,Mizushima Ferroalloy Co.,Ltd.制造)

[0253] (实施例1~实施例10)

[0254] -聚合物溶液的制备-

[0255] 将LC-A及表1中记载的填料添加到N-甲基吡咯烷酮中,在氮气环境下、在140℃下搅拌4小时,获得固体成分浓度18质量%的溶液。填料的添加量调整成表1中记载的添加量。另外,在实施例1、实施例2及实施例7~实施例10中没有添加填料。

[0256] 接着,相对于LC-A100质量份添加PVP-A 87质量份、氯化锂7质量份及水8质量份,使其均匀溶解。

[0257] 接着,使其通过标称孔径为10μm的烧结纤维金属过滤器之后,同样使其通过标称孔径为10μm的烧结纤维过滤器,得到聚合物溶液。

[0258] -制膜-

[0259] 将聚合物溶液在玻璃板上通过铸涂机进行了流延,使其干燥后达到表1中记载的厚度(流延工序)。LC-A和PVP-A相分离,液膜具有共连续结构。将调节至温度25℃相对湿度50%的空气以风速1.2m/sec施加到流延的液膜表面。然后,将形成了膜的玻璃板直接浸渍到填满25℃的水的凝固浴槽中(浸渍工序)

[0260] 所获得的膜在凝固后在水中从玻璃板剥离。在75℃的二甘醇中进行5分钟的清洗处理,溶出PVP-A(溶出工序)。进而进行了水洗及干燥。

[0261] -煅烧-

[0262] 将溶出工序后的膜在280℃的氮气环境下加热3小时,获得多孔质膜(煅烧工序)。

[0263] -浸渍-

[0264] 将PSU-A及表1所述的填料添加到N-甲基吡咯烷酮中,制备固体成分浓度15质量%的浸渍液。填料的添加量调整成表1中记载的添加量。另外,在实施例3~实施例5中没有添加填料。

[0265] 在浸渍液中浸渍多孔质膜(浸渍工序)。浸渍后,使其干燥而获得聚合物膜。

[0266] 在聚合物膜上形成2个相,各相形成连续相而形成共连续结构。将包含LC-A的相设为第1相、将包含PSU-A的相设为第2相。

[0267] -与铜箔的层叠-

[0268] 以铜箔(产品名“3EC-M1S-THE”,MITSUI MINING&SMELTING CO.,LTD.制造,12 μ m)的粗化面侧相接的方式载置在上述聚合物膜上。使用层压机(产品名“真空层压机V-130”,Nikko-Materials Co.,Ltd.制造),在140℃及层压压力0.4Mpa的条件下进行1分钟的层压处理。接着,使用热压接机(产品名“MP-SNL”,TOYO SEIKI SEISAKU-SHO,LTD.制造),在300℃及4.5MPa的条件下进行10分钟的热压接,从而获得与铜箔的层叠体。确认到所获得的层叠体的聚合物膜和铜箔间的剥离强度为0.5kN/m以上。

[0269] (比较例1)

[0270] 在实施例3中,除了将浸渍工序变更为下述以外,以与实施例3同样的方法获得了聚合物膜。

[0271] -浸渍-

[0272] 将SBR-A添加到氯仿中使其均匀溶解,制备固体成分浓度15质量%的浸渍液。

[0273] 在浸渍液中浸渍多孔质膜(浸渍工序)。浸渍后,使其干燥而获得聚合物膜。

[0274] (比较例2及比较例3)

[0275] -聚合物溶液的制备-

[0276] 将PSU-A及表1中记载的填料添加到N-甲基吡咯烷酮中,获得了固体成分浓度18质量%的溶液。填料的添加量调整成表1中记载的添加量。

[0277] 接着,使其通过标称孔径为10 μ m的烧结纤维金属过滤器之后,同样使其通过标称孔径为10 μ m的烧结纤维过滤器,得到聚合物溶液。

[0278] -制膜-

[0279] 将聚合物溶液在玻璃板上通过铸涂机流延,使其厚度达到表1中记载的厚度,通过热风干燥获得聚合物膜。

[0280] 比较例2及比较例3的聚合物膜不具有相分离结构。因此,表1中,与聚合物膜所包含的聚合物及填料有关的数据仅记载于第1相中。

[0281] 表1中记载了在实施例及比较例中获得的聚合物膜的断裂伸长率。并且,作为填料比率,在将存在于第1相中的填料的体积设为a、将存在于第2相中的填料的体积设为b时,记载了用a/b表示的值。

[0282] [表1]

[0283]

	第1相				第2相				填料比率	平均厚度(μm)	断裂伸长率(%)
	聚合物	填料		弹性模量(GPa)	聚合物	填料		弹性模量(GPa)			
	种类	种类	添加量(体积%)		种类	种类	添加量(体积%)				
实施例1	LC-A	-	-	3	PSU-A	A-1	60	6	0/100	50	10
实施例2	LC-A	-	-	3	PSU-A	B-1	60	6	0/100	100	10
实施例3	LC-A	B-1	60	7	PSU-A	-	-	2	100/0	100	9
实施例4	LC-A	B-1	20	4	PSU-A	-	-	2	100/0	100	26
实施例5	LC-A	B-1	15	4	PSU-A	-	-	2	100/0	100	30
实施例6	LC-A	A-1	30	5	PSU-A	A-1	30	4	50/50	50	5
实施例7	LC-A	-	-	3	PSU-A	A-1	20	3	0/100	50	15
实施例8	LC-B	-	-	3	PSU-A	C-1	60	6	0/100	100	10
实施例9	LC-B	-	-	3	PSU-A	D-1	60	6	0/100	100	8
实施例10	LC-B	-	-	3	PSU-A	E-1	30	5	0/100	100	18
比较例1	LC-A	B-1	60	7	SBR-A	-	-	0.001	100/0	50	<1
比较例2	PSU-A	B-1	60	6	-	-	-	-	-	100	<1
比较例3	PSU-A	B-1	35	4	-	-	-	-	-	100	4

[0284] 如表1所示,在实施例1~实施例10中可知,由于包含聚合物及填料、且具有包含至少2个相的相分离结构、至少2个相的弹性模量均为0.01GPa以上,因此聚合物膜的断裂伸长率大、韧性高。并且,实施例3、实施例4及实施例5的聚合物膜的导热率分别为4W/(m·K)、2W/(m·K)、0.5W/(m·K)。

[0285] 另一方面,在比较例1中可知,第2相的弹性模量小于0.01GPa,断裂伸长率小。

[0286] 在比较例2及比较例3中可知,由于不具有相分离结构,因此断裂伸长率小。

[0287] 另外,关于2021年3月22日申请的日本专利申请2021-047289的发明,将其整体通过参考编入本说明书中。并且,本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术规格与通过参考并入各个文献、专利申请及技术规格的情况被具体且各个记入的情况相同程度地,通过参考编入本说明书中。