



(10) 授权公告号 CN 115003506 B

(45) 授权公告日 2024.07.09

(21) 申请号 202180010364.6

(22) 申请日 2021.02.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115003506 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(30) 优先权数据
2020-026912 2020.02.20 JP
2020-026957 2020.02.20 JP
2020-192535 2020.11.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/005829 2021.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/166930 JA 2021.08.26

(73) 专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 结城创太 笠井涉 光永敦美

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
专利代理师 董庆 胡烨

(51) Int.Cl.
B32B 27/34 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08L 27/08 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 109476897 A, 2019.03.15
CN 105793373 A, 2016.07.20

审查员 陈根宝

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

多层膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜的制造方法及多层膜,并提供层间的密合性提高了的多层膜的制造方法及多层膜。多层膜的制造方法是在包含具有玻璃化温度的聚酰亚胺的层的表面上配置包含热熔融性四氟乙烯类聚合物的粉末的液态组合物,在大于四氟乙烯类聚合物的熔点且在聚酰亚胺的玻璃化温度+40°C以下的温度下进行加热以形成包含四氟乙烯类聚合物的层;以及多层膜的制造方法是在聚酰亚胺膜层的表面上配置包含热熔融性四氟乙烯类聚合物的粉末和热分解性聚合物的液态组合物,进行加热以形成包含四氟乙烯类聚合物的层。

1. 多层膜的制造方法,其中,在包含具有300~360℃的玻璃化温度的聚酰亚胺的层的两面上配置包含熔点为280~320℃的热熔融性四氟乙烯类聚合物的粉末的液态组合物,在大于所述四氟乙烯类聚合物的熔点、且在所述聚酰亚胺的玻璃化温度+40℃以下的温度下加热,形成包含所述四氟乙烯类聚合物的层,得到具有包含所述聚酰亚胺的层和在所述包含聚酰亚胺的层的表面上所形成的包含所述四氟乙烯类聚合物的层、且所述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度与所述包含聚酰亚胺的层的厚度的比为0.4以上且5以下的总厚度为25 μm ~1000 μm 的多层膜。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其特征在于,所述四氟乙烯类聚合物是包含基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的四氟乙烯类聚合物。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其特征在于,所述四氟乙烯类聚合物是具有极性官能团的聚合物、或相对于所有单元包含2.0~5.0摩尔%的基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且不具有极性官能团的聚合物。

4. 如权利要求1或2所述的制造方法,其特征在于,所述液态组合物还包含芳香族聚合物。

5. 如权利要求1或2所述的制造方法,其特征在于,所述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度为100 μm 以下。

6. 多层膜,其具有:包含具有300~360℃的玻璃化温度的聚酰亚胺的层、和在所述包含聚酰亚胺的层的两面上所形成的包含熔点为280~320℃的热熔融性四氟乙烯类聚合物的层,所述聚酰亚胺的玻璃化温度大于所述四氟乙烯类聚合物的熔点、且在所述四氟乙烯类聚合物的熔点+60℃以下,所述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度与所述包含聚酰亚胺的层的厚度的比为0.4以上且5以下,所述多层膜的总厚度为25 μm ~1000 μm 。

7. 如权利要求6所述的多层膜,其特征在于,所述四氟乙烯类聚合物是包含基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的四氟乙烯类聚合物。

8. 如权利要求6或7所述的多层膜,其特征在于,所述四氟乙烯类聚合物是具有极性官能团的聚合物、或相对于所有单元包含2.0~5.0摩尔%的基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且不具有极性官能团的聚合物。

9. 如权利要求6或7所述的多层膜,其特征在于,所述膜的剥离强度为10N/cm以上。

10. 多层膜的制造方法,其中,在具有300~360℃的玻璃化温度的聚酰亚胺膜层的两面上配置包含熔点为280~320℃的热熔融性四氟乙烯类聚合物的粉末和热分解性聚合物的液态组合物,在大于所述四氟乙烯类聚合物的熔点、且在所述聚酰亚胺的玻璃化温度+40℃以下的温度下加热,形成包含所述四氟乙烯类聚合物的层,得到具有所述聚酰亚胺膜层和在所述聚酰亚胺膜层的表面上所形成的包含四氟乙烯类聚合物的层、且所述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度与所述包含聚酰亚胺的层的厚度的比为0.4以上且5以下的总厚度为25 μm ~1000 μm 的多层膜。

11. 多层膜,其为通过权利要求10所述的多层膜的制造方法制得的多层膜,所述多层膜具有:具有300~360℃的玻璃化温度的聚酰亚胺膜层、和在所述聚酰亚胺膜层的两面上的包含熔点为280~320℃的热熔融性四氟乙烯类聚合物和热分解性聚合物的层,所述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度与所述包含聚酰亚胺的层的厚度的比为0.4以上且5以下,所述多层膜的总厚度为25 μm ~1000 μm 。

多层膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有包含聚酰亚胺的层和包含四氟乙烯类聚合物的层的多层膜、及其制造方法。

背景技术

[0002] 对用于传输高频信号的印刷布线基板要求传输特性优异。为了提高传输特性,印刷布线基板的绝缘层需要使用相对介电常数和介电损耗角正切小的材料。作为这种材料,已知具有包含聚酰亚胺的层和包含四氟乙烯类聚合物的层的多层膜。

[0003] 在使用该多层膜作为印刷布线基板的绝缘层的情况下,由于形成通孔,因此要求打孔加工性优异。

[0004] 专利文献1记载了将包含聚酰亚胺的膜和包含四氟乙烯类聚合物的膜贴合而制作上述多层膜的方法。

[0005] 此外,专利文献2~4提出了在聚酰亚胺膜上涂布包含四氟乙烯类聚合物的粉末的分散液,进行加热来形成上述多层膜中的包含四氟乙烯类聚合物的层的方法。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2010/084867号

[0009] 专利文献2:日本专利特开平09-157418号公报

[0010] 专利文献3:日本专利特开2000-211081号公报

[0011] 专利文献4:日本专利特开2005-035300号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的技术问题

[0013] 本发明人为了扩大上述多层膜的使用形态,研究了相邻层彼此间的密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜的制造方法。

[0014] 根据本发明人的研究,将膜贴合来制作上述多层膜时,未能制作具有满足的打孔加工性的膜。另一方面,由分散液制作上述多层膜时,存在四氟乙烯类聚合物的烧成时聚酰亚胺膜收缩、多层膜发生褶皱的问题。

[0015] 本发明的目的是提供密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜的制造方法、及多层膜。

[0016] 此外,近年来,对上述多层膜要求层间的密合性进一步提高。

[0017] 本发明的目的是提供层间的密合性优异的多层膜的制造方法及多层膜,其中多层膜以聚酰亚胺膜为基底层,在基底层的表面上设有四氟乙烯类聚合物层。

[0018] 解决技术问题所采用的技术方案

[0019] 本发明人进行了认真研究,发现为了获得密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜,需要使用具有玻璃化温度的聚酰亚胺和热熔融性四氟乙烯类聚合物,在

规定温度范围内形成包含热熔融性四氟乙烯类聚合物的层。

[0020] 此外,本发明人认真研究,发现为了获得层间的密合性优异的多层膜,需要在聚酰亚胺膜层的表面形成包含规定的四氟乙烯类聚合物的粉末和热分解性聚合物的层。

[0021] 本发明具有以下技术内容。

[0022] (1) 多层膜的制造方法,其中,在包含具有玻璃化温度的聚酰亚胺的层的表面上配置包含热熔融性四氟乙烯类聚合物的粉末的液态组合物,在大于上述四氟乙烯类聚合物的熔点、且在上述聚酰亚胺的玻璃化温度+40℃以下的温度下加热,形成包含上述四氟乙烯类聚合物的层,得到具有包含上述聚酰亚胺的层、和在上述包含聚酰亚胺的层的表面上所形成的包含上述四氟乙烯类聚合物的层的多层膜。

[0023] (2) 如(1)所述的制造方法,其中,上述四氟乙烯类聚合物是包含基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的四氟乙烯类聚合物。

[0024] (3) 如(1)或(2)所述的制造方法,其中,上述四氟乙烯类聚合物是具有极性官能团的聚合物、或相对于所有单元包含2~5.0摩尔%的基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且不具有极性官能团的聚合物。

[0025] (4) 如(1)~(3)中任一项所述的制造方法,其中,上述液态组合物进一步包含芳香族聚合物。

[0026] (5) 如(1)~(4)中任一项所述的制造方法,其中,上述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度为100μm以下。

[0027] (6) 如(1)~(5)中任一项所述的制造方法,其中,上述包含四氟乙烯类聚合物的层的厚度与上述包含聚酰亚胺的层的厚度的比为0.4以上。

[0028] (7) 如(1)~(6)中任一项所述的制造方法,其中,在上述包含聚酰亚胺的层的两面上分别形成上述包含四氟乙烯类聚合物的层。

[0029] (8) 多层膜,其具有:包含具有玻璃化温度的聚酰亚胺的层、和在上述包含聚酰亚胺的层的两面上所形成的包含热熔融性四氟乙烯类聚合物的层,上述聚酰亚胺的玻璃化温度大于上述四氟乙烯类聚合物的熔点、且在上述四氟乙烯类聚合物的熔点+60℃以下。

[0030] (9) 如(8)所述的多层膜,其中,上述四氟乙烯类聚合物是包含基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的四氟乙烯类聚合物。

[0031] (10) 如(8)或(9)所述的多层膜,其中,上述四氟乙烯类聚合物是具有极性官能团的聚合物、或相对于所有单元包含2.0~5.0摩尔%的基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且不具有极性官能团的聚合物。

[0032] (11) 如(8)~(10)中任一项所述的多层膜,其中,上述四氟乙烯类聚合物的熔点为260~325℃。

[0033] (12) 如(8)~(11)中任一项所述的多层膜,其中,上述聚酰亚胺的玻璃化温度为300~380℃。

[0034] (13) 如(8)~(12)中任一项所述的多层膜,其中,上述膜的吸水率为0.3%以下。

[0035] (14) 如(8)~(13)中任一项所述的多层膜,其中,上述膜的剥离强度为10N/cm以上。

[0036] (15) 多层膜的制造方法,其中,在聚酰亚胺膜层的表面上配置包含热熔融性四氟乙烯类聚合物的粉末和热分解性聚合物的液态组合物,进行加热,形成包含上述四氟乙烯

类聚合物的层,得到具有上述聚酰亚胺膜层、和在上述聚酰亚胺膜层的表面上所形成的包含四氟乙烯类聚合物的层的多层膜。

[0037] (16) 如(15)所述的制造方法,其中,上述热分解性聚合物是(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0038] (17) 如(15)或(16)所述的制造方法,其中,上述四氟乙烯类聚合物是包含基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的四氟乙烯类聚合物。

[0039] (18) 如(15)~(17)中任一项所述的制造方法,其中,上述四氟乙烯类聚合物是具有极性官能团的聚合物、或相对于所有单元包含2.0~5.0摩尔%的基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且不具有极性官能团的聚合物。

[0040] (19) 如(15)~(18)中任一项所述的制造方法,其中,上述热分解性聚合物是侧链具有下式(1)~(5)所表示的任一种基团的(甲基)丙烯酸类聚合物,

[0041] 式(1) $-C(O)-OC(-R^{11})(-R^{12})(-R^{13})$

[0042] 式(2) $-C(O)-OCH(-R^{21})(-OR^{22})$

[0043] 式(3) $-C(O)-O-Q^3-O-CF(CF_3)(-R^{31})$

[0044] 式(4) $-C(O)-O-Q^4-O-C(CF_3)(=C(-R^{41})(-R^{42}))$

[0045] 式(5) $-C(O)-OC(CF_3)_2(-R^{51})$

[0046] 式中的符号表示以下含义:

[0047] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷基或芳基,或者 R^{11} 和 R^{12} 为氢原子、 R^{13} 为芳基,或者 R^{11} 和 R^{12} 分别独立地为氢原子或烷基、 R^{13} 为烷氧基,或者 R^{11} 为氢原子或烷基、 R^{12} 和 R^{13} 是共同形成亚烷基的基团;

[0048] R^{21} 和 R^{22} 中, R^{21} 是烷基、 R^{22} 是氟代烷基,或者是共同形成亚烷基的基团;

[0049] Q^3 和 Q^4 分别独立地为亚烷基;

[0050] R^{31} 是全氟烯基;

[0051] R^{41} 和 R^{42} 分别独立地为全氟烷基;

[0052] R^{51} 是烷基或环烷基。

[0053] (20) 如(15)~(19)中任一项所述的制造方法,其中,上述聚酰亚胺膜层的聚酰亚胺是酰亚胺基密度为0.35以下的聚酰亚胺。

[0054] (21) 如(15)~(20)中任一项所述的制造方法,其中,上述聚酰亚胺膜层的聚酰亚胺是包含基于芳香族二胺或脂肪族二胺的单元的聚酰亚胺,其中上述芳香族二胺具有2个以上的亚芳基通过连接基团连接而成的结构。

[0055] (22) 如(15)~(21)中任一项所述的制造方法,其中,上述聚酰亚胺膜层的聚酰亚胺包含基于芳香族四羧酸的酸二酐的单元,上述芳香族四羧酸的酸二酐具有2个邻苯二甲酸酐结构通过连接基团连接而成的结构。

[0056] (23) 如(15)~(22)中任一项所述的制造方法,其中,上述液态组合物包含聚酰亚胺或聚酰亚胺前体。

[0057] (24) 多层膜,其具有:聚酰亚胺膜层、和在上述聚酰亚胺膜层的两面上的包含热熔融性四氟乙烯类聚合物和热分解性聚合物的层。

[0058] (25) 如(24)所述的多层膜,其中,上述聚酰亚胺膜层的聚酰亚胺是酰亚胺基密度为0.35以下的聚酰亚胺。

[0059] (26) 如 (24) 或 (25) 所述的多层膜, 其中, 上述四氟乙烯类聚合物是包含基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的四氟乙烯类聚合物。

[0060] (27) 如 (24) ~ (26) 中任一项所述的多层膜, 其中, 上述四氟乙烯类聚合物是具有极性官能团的聚合物、或相对于所有单元包含 2.0 ~ 5.0 摩尔%的基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且不具有极性官能团的聚合物。

[0061] (28) 如 (24) ~ (27) 中任一项所述的多层膜, 其中, 上述膜进一步包含芳香族聚合物。

[0062] (28) 如 (24) ~ (27) 中任一项所述的多层膜, 其中, 上述膜包含来源于上述热分解性聚合物的热分解物。

[0063] 发明效果

[0064] 根据本发明, 可获得密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜的制造方法及多层膜。

[0065] 此外, 根据本发明, 可获得层间的密合性优异的多层膜的制造方法及多层膜。

具体实施方式

[0066] 以下术语具有以下含义。

[0067] “具有玻璃化温度(以下也记为“Tg”)”是指通过固体动态粘弹性(以下也记为“DMA”)法分析聚合物时能够测定Tg的意思。

[0068] “聚合物的Tg”是用DMA法分析聚合物而测定的值。

[0069] “四氟乙烯类聚合物”是指包含基于四氟乙烯的单元(以下也记为“TFE单元”)的聚合物, 也简记为“TFE类聚合物”。

[0070] “热熔融性的四氟乙烯类聚合物”是指在用差示扫描量热测定(以下也记为“DSC”)法测定时聚合物不固化而溶解者。

[0071] “聚合物的熔融温度(熔点)”是指用差示扫描量热测定(DSC)法测定的聚合物的熔融峰的最大值所对应的温度。

[0072] “聚酰亚胺的酰亚胺基密度”是指酰亚胺基部分的分子量(140.1)除以每单元的分子量而得的值。例如, 在将由1摩尔的均苯四酸二酐和1摩尔的3,4'-氧二苯胺的两成分构成的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得的聚酰亚胺的情况下, 每单元的分子量为382.4, 其酰亚胺基密度为0.37(140.1/382.4)。

[0073] “吸水率”是指试验片在浸渍前后的质量变化率(%) [$\{(水浸渍后质量 - 水浸渍前质量) / 水浸渍前质量\} \times 100$], 其中, 将切割成10cm方形的试验片在50℃下干燥24小时, 将在干燥器内冷却后的试验片的质量作为试验片的水浸渍前质量, 之后, 在将该干燥的试验片在23℃下浸渍于纯水中24小时后, 将试验片从纯水中取出, 迅速擦除表面的水分后, 在1分钟以内测定质量并将该质量作为试验片的水浸渍后质量。

[0074] “剥离强度”是指: 切割出长度为100mm、宽度为10mm的矩形状的试验片, 从试验片的长度方向的一端到50mm的位置为止, 剥离下述的PI层和下述的TFE类聚合物层, 接着, 以距离试验片的长度方向的一端为50mm的位置为中央, 使用拉伸试验机以50mm/分钟的拉伸速度进行90度剥离时的最大载荷。

[0075] “屈服强度”是指在形变增大时形变与应力的关系不再成比例、而除去应力后形变

仍残留这样的现象开始发生时的应力,其规定为按照ASTM D882测定基膜的拉伸弹性模量时的“5%应变时应力”的值。

[0076] “难塑性变形性”是指使基膜塑性变形时应力增加的特性、或塑性变形时所需应力较大的特性,其规定为按照ASTM D882测定基膜的拉伸弹性模量时的“15%应变时应力”的值。

[0077] “粉末的D50”是指,通过激光衍射散射法测定粉末的粒度分布,并以构成粉末的粒子的集团的总体积作为100%求出累积曲线,该累积曲线上累积体积达到50%的点的粒径(体积基准累积50%径)。

[0078] “粉末的D90”是通过同样的方式测定的粉末的体积基准累积90%的粒径。

[0079] 另外,D50和D90为通过使用激光衍射散射式粒度分布测定装置(堀场制作所株式会社(堀場製作所社)制,LA-920测定器)使粉末分散在水中测定得到的值。

[0080] “液态组合物的粘度”是指使用B型粘度计在室温下(25℃)以及转速为30rpm的条件下对液态组合物测定的值。测定重复3次,取3次测定值的平均值。

[0081] 聚合物中的“单元”可以是通过聚合反应由单体直接形成的原子团,也可以是用规定的方法对通过聚合反应所获得的聚合物进行处理而使一部分结构转化而成的原子团。此外,基于单体A的单元也记作单体A单元。

[0082] “金属箔表面的十点平均粗糙度(Rzjis)”是指JIS B 0601:2013的附件JA所规定的值。

[0083] 本发明的制造方法(以下也记为“本法”)是在包含聚酰亚胺(以下也记为“PI”)的层(以下也记为“PI层”)的表面配置包含热熔融性四氟乙烯类聚合物(以下也记为“TFE类聚合物”)的粉末的液态组合物,进行加热,形成包含TFE类聚合物的层,得到具有PI层、和在PI层的表面上所形成的包含TFE类聚合物的层(以下也记为“TFE类聚合物层”)的多层膜的方法。

[0084] 本发明的第一制造方法(以下也记为“本法1”)是在包含具有Tg的PI(以下也记为“PI1”)的PI层(以下也记为“PI层1”)的表面上配置包含TFE类聚合物的粉末的液态组合物,在大于TFE类聚合物的熔点且在PI1的Tg+40℃以下的温度下进行加热,形成包含TFE类聚合物的层(以下也记为“TFE类聚合物层1”),得到具有PI层1、和在PI层1的表面上所形成的TFE类聚合物层1的多层膜的方法。

[0085] 根据本法1,可获得密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜。其理由不一定明确,但认为如下。

[0086] 伴随加热的PI层1的收缩促进PI层1的致密化,提高耐水性等物性,但另一方面,也会成为褶皱发生的原因,导致层间的密合性和多层膜的打孔加工性降低。即、难以在控制收缩的同时,制造具备这些物性的致密的多层膜。

[0087] 于是,本法1中使用热熔融性TFE类聚合物和具有Tg的PI,并且在大于TFE类聚合物的熔点且在PI的Tg+40℃以下的温度下进行加热。即、在加热中使PI层1软化,同时使TFE类聚合物的粉末熔融,形成TFE类聚合物层1。因此,认为促进了TFE类聚合物层1和PI层1的高度密合,并控制了收缩。

[0088] 由于该作用机理,认为根据本法1,可获得密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的、致密的多层膜。

[0089] 本法1中的PI1的Tg优选为300℃以上,更优选为310℃以上。PI1的Tg优选为380℃以下,更优选为360℃以下。

[0090] 在该情况下,不仅加热时的PI层1的软化和粉末的熔融容易以更好的平衡性进行,而且PI层1和TFE类聚合物层1进一步高度密合,所得的多层膜的物性(高剥离强度、耐水性、低线膨胀性等)容易提高。

[0091] PI1优选为芳香族性聚酰亚胺。

[0092] 作为芳香族性聚酰亚胺,可例举使二胺和羧酸二酐反应来合成聚酰胺酸,并通过热酰亚胺化法或化学酰亚胺化法将该聚酰胺酸酰亚胺化而获得的聚酰亚胺。

[0093] 作为二胺,优选芳香族二胺。作为芳香族二胺的具体例,可列举4,4'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-氧二苯胺、3,3'-氧二苯胺、3,4'-氧二苯胺、4,4'-二氨基二苯基二乙基硅烷、4,4'-二氨基二苯基硅烷、1,4-二氨基苯(对苯二胺)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2-双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}丙烷、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯、2,4-二氨基甲苯。二胺可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0094] 作为羧酸二酐,可列举均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯醚四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,2',3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二环己烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐。羧酸二酐可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0095] 此外,来源于二胺和羧酸二酐所含有的醚键的氧原子的总摩尔数相对于二胺与羧酸二酐的合计摩尔数的比例优选为35~70%,更优选45~65%。该情况下,PI1的聚合物主链的柔软性高,芳环的堆叠性提高,PI层1与TFE类聚合物层1间的粘接性进一步提升。此外,该情况下,本发明的多层膜的打孔加工性也变得更良好。

[0096] PI1的酰亚胺基密度优选为0.4以下,更优选为0.3以下。PI1的酰亚胺基密度优选为0.1以上。该情况下,加热时的PI层1的软化和粉末的熔融容易进一步平衡地进行。

[0097] 为了提高屈服强度、难塑性变形性、导热性、环刚度等特性,本法1中的PI层1可以添加无机填料。作为该无机填料,可例举氧化硅、氧化钛、氧化铝、氮化硅、氮化硼、磷酸氢钙、磷酸钙。

[0098] PI层1的拉伸弹性模量优选为5GPa以上,更优选10GPa以上。拉伸弹性模量优选为25GPa以下,更优选20GPa以下。如果使用拉伸弹性模量在该范围内的PI层1,则上述的本法1的作用机制改善,能够更可靠地防止所得的多层膜发生褶皱。藉此,可得到表面平滑性高的多层膜。

[0099] PI层1的5%应变时应力优选为180MPa以上,更优选210MPa以上。PI层1的5%应变

时应力优选为500MPa以下。

[0100] PI层1的15%应变时应力优选为225MPa以上,更优选245MPa以上。PI层1的15%应变时应力优选为580MPa以下。

[0101] 该PI层1的屈服强度高、具备难塑性变形性,可降低所得的多层膜的线膨胀系数,进一步可靠地防止其发生褶皱。

[0102] 本法中的TFE类聚合物优选还包含基于全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)的单元(PAVE单元)。该情况下,加热时的PI层1的软化和粉末的熔融容易进一步平衡地进行。

[0103] TFE类聚合物的熔点优选为260~325℃,更优选280~320℃。在该情况下,不仅加热时的PI层1的软化和粉末的熔融进一步平衡地进行,而且PI层1和TFE类聚合物层1进一步密合,所得的多层膜的物性容易提高。

[0104] TFE类聚合物的T_g优选为75~125℃,更优选80~100℃。

[0105] TFE类聚合物优选具有极性官能团。极性官能团可以包含在TFE类聚合物中的单元中,也可以包含在聚合物的主链的末端基中。作为后者的形态,可例举具有来源于聚合引发剂、链转移剂等的作为末端基团的极性官能团的TFE类聚合物,或通过对TFE类聚合物实施等离子体处理、电离辐射处理而得的具有极性官能团的TFE类聚合物。

[0106] 极性官能团优选含羟基基团或含羰基基团,从提高液态组合物的状态稳定性的观点考虑,特别优选含羰基基团。

[0107] 含羟基基团优选包含醇羟基的基团,优选 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 。

[0108] 含羰基基团为包含羰基($>\text{C}(\text{O})$)的基团,优选羧基、烷氧基羰基、酰胺基、异氰酸酯基、氨基甲酸酯基($-\text{OC}(\text{O})\text{NH}_2$)、酸酐残基($-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$)、酰亚胺残基($-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$)等)或碳酸酯基($-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$)。

[0109] 在TFE类聚合物具有含羰基基团的情况下,TFE类聚合物中含羰基基团的数量在每 1×10^6 个主链碳数中优选为10~5000个,更优选为50~4000个,进一步更优选为100~2000个。在该情况下,TFE类聚合物容易与PI层1相互作用,所得的多层膜的剥离强度容易提高。此外,可降低所得的多层膜的线膨胀系数,进一步可靠地防止其发生褶皱。另外,TFE类聚合物中含羰基基团的数量可以根据聚合物的组成或国际公开2020/145133号所记载的方法来定量。

[0110] TFE类聚合物优选是熔点为260~320℃、包含PAVE单元且相对于所有单元包含1.0~5.0摩尔%的PAVE单元的聚合物,更优选包含TFE单元和PAVE单元且相对于所有单元包含1.0~5.0摩尔%的PAVE单元的具有极性官能团的TFE类聚合物(1)、或包含TFE单元和PAVE单元且相对于所有单元包含2.0~5.0摩尔%的PAVE单元的不具有极性官能团的TFE类聚合物(2),从密合性和耐水性的观点考虑,特别优选TFE类聚合物(1)。

[0111] 另外,TFE类聚合物(1)优选包含TFE单元、PAVE单元和基于具有极性官能团的单体的单元。

[0112] TFE类聚合物(1)或(2)不仅其粉末在液体中分散性优异,而且在TFE类聚合物层1的形成中容易形成微球晶,与PI层1的密合性容易进一步提高。

[0113] TFE类聚合物(1)优选相对于所有单元分别包含94~98.99摩尔%的TFE单元、1.0~5.0摩尔%的PAVE单元和0.01~3.0摩尔%的基于具有极性官能团的单体的单元。

[0114] 此外,具有极性官能团的单体优选衣康酸酐、柠康酸酐或5-降冰片烯-2,3-二羧酸

酞(别名:纳迪克酸酞;以下也记为“NAH”)。

[0115] 作为TFE类聚合物(1)的具体例,可例举国际公开第2018/16644号所记载的聚合物。

[0116] TFE类聚合物(2)优选仅由TFE单元和PAVE单元构成,相对于所有单元包含95.0~98.0摩尔%的TFE单元和2.0~5.0摩尔%的PAVE单元。

[0117] TFE类聚合物(2)中的PAVE单元的含量相对于所有单元优选为2.1摩尔%以上,更优选为2.2摩尔%以上。

[0118] 另外,TFE类聚合物(2)不具有极性官能团是指,相对于每 1×10^6 个构成聚合物主链的碳原子数,聚合物所具有的极性官能团的数量小于500个。上述极性官能团的数量优选为100个以下,更优选小于50个。上述极性官能团数的下限通常为0个。

[0119] TFE类聚合物(2)可以使用不产生作为聚合物链的末端基团的极性官能团的聚合引发剂或链转移剂等来制造,也可以对具有极性官能团的F聚合物(在聚合物主链的末端基团中具有来自聚合引发剂的极性官能团的F聚合物等)进行氟化处理来制造。作为氟化处理的方法,可例举使用氟气的方法(参照日本专利特开2019-194314号公报等)。

[0120] TFE类聚合物的粉末中的TFE类聚合物的含量优选为80质量%以上,更优选100质量%。

[0121] 粉末的D50优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选 $6\mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $4\mu\text{m}$ 以下。粉末的D50优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选 $0.1\mu\text{m}$ 以上,进一步优选 $1\mu\text{m}$ 以上。另外,粉末的D90优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0122] TFE类聚合物的粉末可以含有无机物或与TFE类聚合物不同的聚合物。

[0123] 作为无机物的例子,优选氧化物、氮化物、金属单质、合金和碳,更优选二氧化硅(silica)、氧化铍、氧化铈、氧化铝、碱性氧化铝、氧化镁、氧化锌、氧化钛等金属氧化物、氮化硼、块滑石和偏硅酸镁,进一步优选二氧化硅和氮化硼,特别优选二氧化硅。

[0124] 作为不同的聚合物的例子,可例举芳香族聚合物。芳香族聚合物可例举苯乙烯弹性体等芳香族弹性体、芳香族聚酰亚胺、芳香族马来酰亚胺、芳香族聚酰胺酸。

[0125] 包含无机物或不同聚合物的TFE类聚合物的粉末优选具有以TFE类聚合物为核、且壳中具有上述成分的核壳结构,或者具有以TFE类聚合物为壳、且核中具有上述成分的核壳结构。具有该核壳结构的粉末例如使TFE类聚合物的粒子与上述成分的粒子通过碰撞或凝聚发生粘合而得到。

[0126] 本法1中的液态组合物是TFE类聚合物粉末分散而得的分散液。

[0127] 液态组合物优选包含液态分散介质。

[0128] 液态分散介质是 25°C 下呈液态的上述粉末的分散介质。液态分散介质可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0129] 液态分散介质的沸点优选为 $125 \sim 250^\circ\text{C}$ 。在该范围内,使液态分散介质从液态组合物中挥发之际,上述粉末会高度流动而致密堆积,其结果为,容易形成致密的TFE类聚合物层。

[0130] 液态分散介质优选为非质子性极性介质。

[0131] 作为液态分散介质的具体例,可例举水、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲基乙基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮(以下也记为“NMP”)、 γ -丁内酯、环己酮、环戊酮、二甲亚砜、二乙醚、二噁烷、乙酸丁酯、甲基异丙基酮、

环戊酮、环己酮、乙二醇单异丙醚、溶纤剂(甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等)。

[0132] 从液态组合物的液物性(粘度、触变比等)的调整和各成分的高度相互作用的观点考虑,液态分散剂优选酯、酮和酰胺,更优选 γ -丁内酯、甲基乙基酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺和NMP。

[0133] 液态组合物中的TFE类聚合物的含量优选为10质量%以上,更优选25质量%以上。TFE类聚合物的含量优选为50质量%以下,更优选40质量%以下。

[0134] 液态组合物优选还包含芳香族聚合物(以下也记为“AR类聚合物”)。在该情况下,可充分抑制TFE类聚合物层1的翘曲及剥离的发生,所得的多层膜对其他基材的粘接性也提高。认为其主要原因是,TFE类聚合物层1中AR类聚合物高度分散,不仅缓和TFE类聚合物层1的线性膨胀,而且由于TFE类聚合物层1的表层存在的AR类聚合物的芳族环而产生对PI层1的相互作用。具体而言,认为在TFE类聚合物层1和PI层1的界面附近存在的AR类聚合物的芳族环和PI1的芳族环堆叠,因此TFE类聚合物层1对PI层1的密合性提高。

[0135] 作为AR类聚合物,优选芳香族性聚酰亚胺和芳香族双马来酰亚胺。在该情况下,不仅TFE类聚合物层1对PI层1的密合性容易提高,而且多层膜的物性(UV吸收性等)容易提高。

[0136] AR类聚合物的5%质量减少温度优选260~600℃。在该情况下,能够有效抑制由AR类聚合物的分解气体(气泡)或伴随AR类聚合物自身反应的副产物所产生的气体(气泡)引起的TFE类聚合物层1的界面粗糙,TFE类聚合物层1对PI层1的粘接性容易进一步提升。

[0137] AR类聚合物可以是热塑性的,也可以是热固性的。

[0138] 若AR类聚合物为热塑性,则其塑性使得AR类聚合物在TFE类聚合物层1中的分散性进一步提升,容易形成致密且均匀的TFE类聚合物层1。其结果是,TFE类聚合物层1对PI层1的密合性、及多层膜的物性(UV吸收性等)容易提高。

[0139] 热塑性AR类聚合物优选热塑性聚酰亚胺。热塑性聚酰亚胺是指酰亚胺化已完成而不再进一步发生酰亚胺化反应的聚酰亚胺。

[0140] 热塑性的AR类聚合物的Tg优选200~500℃。

[0141] 若AR类聚合物为热固性,换言之,若其为热固性芳香族聚合物的固化物,则TFE类聚合物层1的线膨胀性进一步降低,容易抑制多层膜的翘曲的发生。

[0142] 作为热固性AR类聚合物,优选热固性芳香族双马来酰亚胺树脂。作为AR类聚合物的具体例,可列举“HPC”系列(日立化成株式会社(日立化成社)制)等芳族性聚酰胺酰亚胺、“Neopulim”系列(三菱气体化学株式会社(三菱ガス化学社)制)、“SPIXAREA”系列(Somar株式会社(ソマル社)制)、“Q-PILON”系列(PI技术研究所(ピーアイ技術研究所)制)、“WINGO”系列(WINGO技术株式会社(ウインゴーテクノロジー社)制)、“Tohmidé”系列(T&K TOKA株式会社(T&K TOKA社)制)、“KPI-MX”系列(河村产业株式会社(河村産業社)制)、“UPIA-AT”系列(宇部兴产株式会社(宇部興産社)制)等芳族性聚酰亚胺。

[0143] 液态组合物包含AR类聚合物的情况下,AR类聚合物的Tg在TFE类聚合物的熔融温度以下,TFE类聚合物的熔融温度为280~325℃,优选AR类聚合物的Tg为180~320℃。

[0144] 在该情况下,不仅TFE类聚合物和AR类聚合物在TFE类聚合物层1中均匀分散而多层膜的物性容易提高,而且在高温环境下,TFE类聚合物和AR类聚合物高度相互作用,膜的耐热性容易进一步提高。

[0145] 从促进粉末的分散以及与AR类聚合物间的相互作用以提高所形成的TFE类聚合物

层1的物性的观点考虑,液态组合物优选还包含表面活性剂。表面活性剂是与TFE类聚合物及AR类聚合物不同的成分(化合物)。

[0146] 表面活性剂优选为非离子性的。

[0147] 表面活性剂的亲水部位优选包含非离子性官能团(醇羟基、氧化烯基等)的分子链。

[0148] 表面活性剂的疏水部位优选包含烷基、乙炔基、硅氧烷基或含氟基团的分子链,更优选包含硅氧烷基的分子链。换言之,表面活性剂优选乙炔类表面活性剂、有机硅类表面活性剂、及氟类表面活性剂,更优选有机硅类表面活性剂。

[0149] 作为表面活性剂的优选形态,可例举具有全氟烷基或全氟链烯基的(甲基)丙烯酸酯与具有氧化烯基或醇羟基的(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

[0150] 作为该表面活性剂的具体例,可例举“Ftergent”系列(NEOS公司(ネオス社)制)、“Surflon”系列(AGC清美化学株式会社(AGCセイミケミカル社)制)、“MEGAFACE”系列(DIC株式会社(DIC社)制)、“Unidyne”系列(大金工业株式会社(ダイキン工業社)制)、“BYK-347”、“BYK-349”、“BYK-378”、“BYK-3450”、“BYK-3451”、“BYK-3455”、“BYK-3456”(毕克化学日本株式会社(ビックケミー・ジャパン社)制)、“KF-6011”、“KF-6043”(信越化学工业株式会社制)。

[0151] 在不损害本发明的效果的范围内,液态组合物还可以包含其他材料。作为其他材料,可列举触变性赋予剂、消泡剂、无机填料、反应性烷氧基硅烷、脱水剂、增塑剂、耐候剂、抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、抗静电剂、增白剂、着色剂、导电剂、脱模剂、表面处理剂、粘度调节剂、阻燃剂。

[0152] 这些其他材料可以在液态组合物中溶解,也可以不溶解。

[0153] 在将液态组合物配置在PI层1上时,只要将液态组合物涂布在PI层1的表面即可。作为液态组合物的涂布方法,可例举:喷雾法、辊涂法、旋涂法、凹版涂布法、微凹版涂布法、凹版胶印涂布法、刮刀涂布法、轻触辊涂法(日文:キスコート法)、棒涂法、模涂法、喷注迈耶绕线棒涂法(日文:ファウンテンメイヤーバー法)、狭缝模涂法。

[0154] 将液态组合物配置在PI层1上之后,在大于TFE类聚合物的熔点且在PI1的 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下的温度下进行加热,形成包含TFE类聚合物的层1。在加热PI层1时,优选预先保持在较低温度范围并形成干燥被膜。具体而言,在液态组合物包含液态分散介质的情况下,优选预先在较低温度范围下保持并馏除液态分散介质(即、干燥),形成干燥被膜。低温范围的温度优选 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 。低温范围的温度是指干燥时气氛的温度。

[0155] 低温范围下的保持可一步实施,也可在不同的温度下分两步以上实施。

[0156] 通过上述步骤得到干燥被膜后,优选进一步在大于TFE类聚合物的熔点且在PI1的 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下(优选PI1的 $T_g+30^\circ\text{C}$ 以下)的温度下加热干燥被膜,烧成TFE类聚合物,以在PI层1的表面上形成TFE类聚合物层1。

[0157] 此时的温度的保持时间优选30秒~5分钟,更优选1~2分钟。此时的气氛可以是常压下、减压下的任一种状态。此外,上述气氛可以是氧化性气体(氧气等)气氛、还原性气体(氢气等)气氛、惰性气体(稀有气体、氮气)气氛中的任一种。

[0158] 由本法1得到的多层膜优选PI层1和TFE类聚合物层1直接接触。即,PI层1的表面上优选不用硅烷偶联剂、粘合剂等施加表面处理,而是直接形成(层叠)TFE类聚合物层1。该情

况下,多层膜的物性不容易降低。另外,由本法1得到的多层膜通过上述的构成,即使PI层1和TFE类聚合物层1直接接触,在PI层1和TFE类聚合物层1之间也呈现出高密合性。

[0159] 由本法1得到的多层膜的厚度(总厚度)优选25 μm 以上,更优选50 μm 以上。上述厚度优选在1000 μm 以下。

[0160] 从所得的膜的耐水性和电特性的观点考虑,TFE类聚合物层1的厚度与PI层1的厚度的比优选0.4以上,更优选1以上。上限优选5以下。通过上述的作用机理,根据本法1,层间的密合性提高,所以容易获得该比率高、TFE类聚合物层1厚的多层膜。

[0161] PI层1的厚度优选100 μm 以下,更优选75 μm 以下。下限优选10 μm 以上。TFE类聚合物层1的厚度优选100 μm 以下,更优选75 μm 以下。下限优选10 μm 以上。

[0162] 在PI层1的两面形成有TFE类聚合物层1的情况下,两个TFE类聚合物层1的合计厚度与PI层1的厚度之比优选为1以上。上述比率优选3以下。该情况下,PI层1中的PI1的物性(高屈服强度、难塑性变形性等)与TFE类聚合物层1中的TFE类聚合物(低介电常数、低介电损耗角正切等电特性、低吸水性等)容易平衡性良好地呈现出来。此外,在上述比率较大、TFE类聚合物层1较厚的多层膜中,翘曲或剥离也容易得到抑制。

[0163] 本发明的第一多层膜(以下也记为“本膜1”)具有:包含具有Tg的PI(PI1)的PI层(P1层1)、和在PI层1的两面上的包含TFE类聚合物的层(TFE类聚合物层1),PI1的Tg大于TFE类聚合物的熔点且在TFE类聚合物的熔点+60 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0164] 本膜1中的TFE类聚合物和PI1的范围(包括优选范围)与本法1中的相同。

[0165] 本膜1中的PI1的玻璃化温度优选TFE类聚合物的熔点+10 $^{\circ}\text{C}$ 以上。此外,PI1的玻璃化温度优选TFE类聚合物的熔点+50 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选+40 $^{\circ}\text{C}$ 以下。该情况下,其层间的剥离强度和其耐水性容易进一步提高。

[0166] 本膜1中的TFE类聚合物层1优选还包含芳香族聚合物。作为芳香族聚合物,可列举与本法1中的芳香族聚合物相同者。

[0167] 本膜1的剥离强度优选10N/cm以上,更优选15N/cm以上,进一步优选20N/cm以上。该情况下,本膜1可以适合用作为印刷基板材料、金属导体的被覆材料(电线等的被覆材料)。本膜1的剥离强度的上限为100N/cm。

[0168] 本膜1还呈现出低吸水性(高阻水性)。认为其原因在于,TFE类聚合物层1与PI层1不是相容的一体化物,而是相互独立存在的,因此TFE类聚合物的低吸水性会补偿PI1的高吸水性。

[0169] 本膜1的吸水率优选0.3%以下,更优选0.1%以下。该情况下,本膜1使水蒸气更难以透过,能长期发挥出优异的绝缘性,因此特别适合用作为金属导体的被覆材料。本膜1的吸水率的下限为0%。

[0170] 本膜1优选通过本法1制造。

[0171] 本膜1的厚度等的优选范围与通过本法1所得的多层膜相同。

[0172] 从用于高端电子部件(印刷基板材料、电线被覆材料等)的角度考虑,本膜1在PI层1的两面具有TFE类聚合物层1是优选的。

[0173] 本膜1由于TFE类聚合物层1表面的粘接性优异,因此可以与其他基材容易且牢固地接合。作为其他基材,可列举金属箔、金属导体。

[0174] 本膜1也可以在两面的TFE类聚合物层1上粘贴金属箔以制成覆金属层叠体。这样

的覆金属层叠体可以通过加工金属箔而容易地加工成印刷基板。

[0175] 作为构成金属箔的金属,可列举铜、铜合金、不锈钢、镍、镍合金(也包括42合金)、铝、铝合金、钛、钛合金。

[0176] 作为金属箔,优选铜箔,更优选表里没有区别的压延铜箔或表里有区别的电解铜箔,进一步优选压延铜箔。压延铜箔由于表面粗糙度小,因此在将覆金属层叠体加工成印刷布线板的情况下也能降低传输损耗。此外,压延铜箔优选浸渍在烃类有机溶剂中除去压延油后再使用。

[0177] 金属箔表面的十点平均粗糙度优选 $0.01 \sim 4\mu\text{m}$ 。该情况下,与TFE类聚合物层1之间的粘接性良好,容易获得传输特性优异的印刷基板。

[0178] 金属箔的表面可以进行粗糙化处理。作为粗糙化处理的方法,可列举形成粗糙化处理层的方法、干式蚀刻法、湿式蚀刻法。

[0179] 金属箔的厚度只要是能在覆金属层叠体的用途中充分发挥功能的厚度即可。金属箔的厚度优选小于 $20\mu\text{m}$,更优选 $2 \sim 15\mu\text{m}$ 。

[0180] 此外,还可以用硅烷偶联剂对金属箔表面的一部分或全部进行处理。

[0181] 在制作覆金属层叠体时,作为在TFE类聚合物层1的表面层叠金属箔的方法,可列举将本膜1和金属箔热压的方法。

[0182] 热压时的加压温度优选 $310 \sim 400^\circ\text{C}$ 。

[0183] 从抑制气泡混入并抑制由氧化所导致的劣化的观点考虑,优选在 20kPa 以下的真空度下进行热压。

[0184] 此外,在热压时,优选在到达上述真空度后进行升温。若在到达上述真空度之前进行升温,则可能会导致在TFE类聚合物层1软化的状态下,即在具有一定程度的流动性、密合性的状态下进行压接,导致气泡产生。

[0185] 从抑制金属箔的破损并使TFE类聚合物层1与金属箔牢固地密合的观点考虑,热压时的压力优选 $0.2 \sim 10\text{MPa}$ 。

[0186] 通过上述步骤得到的覆金属层叠体可以作为柔性覆铜层叠板或刚性覆铜层叠板用于印刷基板的制造。

[0187] 印刷基板例如可以使用对覆金属层叠体的金属箔进行蚀刻等而加工成规定图案的导体电路(图案电路)的方法,或使用对覆金属层叠体用电镀法(半加成法(SAP法)、改良型半加成法(MSAP法)等)而加工成图案电路的方法来制造。

[0188] 在印刷基板的制造中,可以在形成图案电路后,在图案电路上形成层间绝缘膜,进一步在层间绝缘膜上形成导体电路。层间绝缘膜可以由上述液态组合物来形成。

[0189] 在印刷基板的制造中,也可以在图案电路上层叠阻焊剂。阻焊剂可以由上述液态组合物来形成。

[0190] 在印刷基板的制造中,也可以在图案电路上层叠覆盖膜。

[0191] 通过用本膜1包覆金属导体,可以获得被覆金属导体。该被覆金属导体例如适用于航空航天用电线及电线线圈。

[0192] 金属导体的构成材料优选铜、铜合金、铝、铝合金。这是因为,这些金属具有优异的导电性。

[0193] 此外,金属导体的剖面形状可以是圆形,也可以是矩形。

[0194] 通过在本膜1的一个表面上配置金属导体,用本膜1包覆金属导体,从而可制造被覆金属导体。

[0195] 作为该被覆金属导体的制造方法,可列举将本膜1切割成细的带状而制成膜带并将该膜带螺旋状地缠绕在金属导体周围来制造的方法。此外,将膜带缠绕在金属导体的周围之后,可以进一步在其周围将膜带叠加缠绕。另外,膜带也可以使用缠绕机等缠绕在金属导体的周围。

[0196] 本发明的第二制造方法(以下也记为“本法2”)是多层膜的制造方法,其中,在聚酰亚胺膜层(以下也记为“PI层2”)的表面上配置包含TFE类聚合物的粉末和热分解性聚合物的液态组合物,进行加热,形成包含TFE类聚合物的层(以下也记为“TFE类聚合物层2”),得到具有PI层2、和在PI层2的表面上所形成的TFE类聚合物层2的多层膜。

[0197] 根据本法2可获得密合性提高的多层膜的理由不一定明确,但认为如下。

[0198] 在PI层2的表面涂布包含粉末的液态组合物、进行加热以形成TFE类聚合物层2的情况下,由于其热历史,PI层2所含的聚酰亚胺不变少而发生变性,因此PI层2必然变形(收缩)。本发明人认为该PI层2的变形使两层间的密合性降低。

[0199] 本法2中,在PI层2的表面配置粉末、以及包含热分解性聚合物的液态组合物,进行加热以形成TFE类聚合物层2。

[0200] 热分解性聚合物在液态组合物中促进粉末的分散,提高其均匀分散性。因此,当在PI层2的表面配置液态组合物并加热时,粉末进行致密堆积,进一步将粉末熔融烧成,形成高均质的TFE类聚合物层2,与PI层2之间的密合性提高。

[0201] 另一方面,伴随着通过加热去除液态分散介质,热分解性聚合物和TFE类聚合物的亲和性相对降低,热分解性聚合物容易被TFE类聚合物排斥。因此,随着TFE类聚合物层2的形成,热分解性聚合物容易在TFE类聚合物层2和PI层2的界面处偏析。而且,认为在界面处偏析的热分解性聚合物作为增塑成分或柔软成分、或者粘接成分,缓和PI层2的变形,提高两层间的密合性。

[0202] 对本法2进一步描述。

[0203] 本法2中的PI层2的PI的酰亚胺基密度优选0.35以下,更优选0.3以下。如果PI的酰亚胺基密度为0.35以下,则加热时的热收缩少,所制造的多层膜发生的翘曲少、尺寸稳定性高。PI的酰亚胺基密度优选0.1以上。该情况下,加热时的PI层2的变形和粉末的熔融平衡地进行,TFE类聚合物层2和PI层2容易密合性优良。

[0204] PI层2的PI优选包含基于芳香族二胺的单元,该基于芳香族二胺的单元具有2个以上的亚芳基通过连接基团而连接的结构。

[0205] 作为芳香族二胺,可列举与本法1同样的芳香族二胺。

[0206] 此外,PI层2的PI优选包含基于脂肪族二胺的单元。作为脂肪族二胺,可列举括1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺和1,8-辛二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺。

[0207] 二胺可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0208] PI层2的PI优选包含基于芳香族四羧酸的酸二酐的单元,芳香族四羧酸的酸二酐具有2个邻苯二甲酸酐结构通过连接基团连接而成的结构。

[0209] PI层2的PI优选具有Tg。本法2中的PI的优选形态与本法1中的PI1的优选形态相

同。该情况下,容易获得相邻层之间的密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜。

[0210] 另外,本法2中的TFE类聚合物的定义和范围如上所述。

[0211] 本法2中的热分解性聚合物由于加热而热分解,因此伴随着TFE类聚合物层2的形成,来源于热分解性聚合物的热分解物在TFE类聚合物层2和PI层2之间的界面处偏析。而且,认为在界面处偏析的来源于热分解性聚合物的热分解物作为增塑成分或柔软成分、或者粘接成分,进一步缓和PI层2的变形,进一步提高两层间的密合性。

[0212] 因此,由本法2得到的多层膜中,TFE类聚合物层2也可包含来源于热分解性聚合物的热分解物。

[0213] 热分解性聚合物优选为热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物。

[0214] 热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物优选侧链具有氟代烷基或氟代烯基。

[0215] 氟代烷基或氟代烯基的碳数优选4~16。此外,氟代烷基或氟代烯基的碳原子-碳原子之间可以插入有醚性氧原子。

[0216] 作为构成侧链具有氟代烷基或氟代烯基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物的甲基丙烯酸酯的具体例,可例举 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 。

[0217] 此外,热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物优选侧链具有羟基或氧化烯基。

[0218] 氧化烯基可以由1种氧化烯基构成,也可以由2种以上的氧化烯基构成。在后者的情况下,不同种类的氧化烯基可以配置为无规则状,也可以配置为嵌段状。

[0219] 氧化烯基优选氧化乙烯基或氧化丙烯基,特别优选氧化乙烯基。

[0220] 作为构成侧链具有羟基或氧化烯基的热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物的甲基丙烯酸酯的具体例,可例举 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{66}\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{120}\text{OCH}_3$ 。

[0221] 热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物优选分别具有氟代烷基或氟代烯基、和羟基或氧化烯基。作为这样的热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物的具体例,可例举具有氟代烷基或氟代烯基的(甲基)丙烯酸酯与具有羟基或氧化烯基的(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

[0222] 作为来源于热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物的热分解物的一例,可例举具有羧基、羟基、聚氧化烯基的化合物。例如,在热分解性聚合物是具有聚氧化烯基的(甲基)丙烯酸类聚合物的情况下、优选是具有羟基和聚氧化烯基的(甲基)丙烯酸类聚合物的情况下,可得到上述热分解物。

[0223] (甲基)丙烯酸类聚合物热分解,具有这些亲水基的化合物在界面处偏析,从而TFE类聚合物层2和PI层2之间的密合性提高。此外,在将由本法2所得的多层膜用作印刷基板材料的情况下,在TFE类聚合物层2的表面粘贴铜箔等金属箔,但具有这些亲水基的化合物通过在TFE类聚合物层2的表面偏析,与金属箔的粘接性提高。

[0224] 热分解性的(甲基)丙烯酸类聚合物优选侧链具有下式(1)~(5)所表示的任一种

基团。该情况下, (甲基) 丙烯酸类聚合物的热分解性容易提高, 其分解物作为增塑成分或柔软成分、或者粘接成分, 缓和在PI层2发生的变形, 容易进一步提高层间密合性。

[0225] 式(1) $-C(O)-OC(-R^{11})(-R^{12})(-R^{13})$

[0226] 式(2) $-C(O)-OCH(-R^{21})(-OR^{22})$

[0227] 式(3) $-C(O)-O-Q^3-O-CF(CF_3)(-R^{31})$

[0228] 式(4) $-C(O)-O-Q^4-O-C(CF_3)(=C(-R^{41})(-R^{42}))$

[0229] 式(5) $-C(O)-OC(CF_3)_2(-R^{51})$

[0230] 式中的符号表示以下含义:

[0231] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中, R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别独立地为烷基或芳基, 或者 R^{11} 和 R^{12} 为氢原子、 R^{13} 为芳基, 或者 R^{11} 和 R^{12} 分别独立地为氢原子或烷基、 R^{13} 为烷氧基, 或者 R^{11} 为氢原子或烷基、 R^{12} 和 R^{13} 是共同形成亚烷基的基团。

[0232] R^{21} 和 R^{22} 中, R^{21} 是烷基、 R^{22} 是氟代烷基, 或者是共同形成亚烷基的基团。

[0233] Q^3 和 Q^4 分别独立地为亚烷基。

[0234] R^{31} 是全氟烯基。

[0235] R^{41} 和 R^{42} 分别独立地为全氟烷基。

[0236] R^{51} 是烷基或环烷基。

[0237] 作为具有式(1)所表示的基团的聚合物的具体例, 可例举 $CH_2=CX^{11}C(O)O-Q^5-R^{61}$ 、或 $CH_2=CX^{12}C(O)OC(-R^{11})(-R^{12})(-R^{13})$ 。

[0238] 式中的符号表示以下含义:

[0239] X^{11} 表示氢原子、氯原子或甲基。

[0240] X^{12} 表示氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

[0241] Q^5 表示亚烷基或氧化烯基。

[0242] R^{61} 表示全氟烷基或全氟烯基。

[0243] R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 如上所述。

[0244] X^{11} 和 X^{12} 分别独立地优选为氢原子或甲基。

[0245] Q^5 和 R^{61} 中的含碳基团的碳数分别独立地优选为1~16。

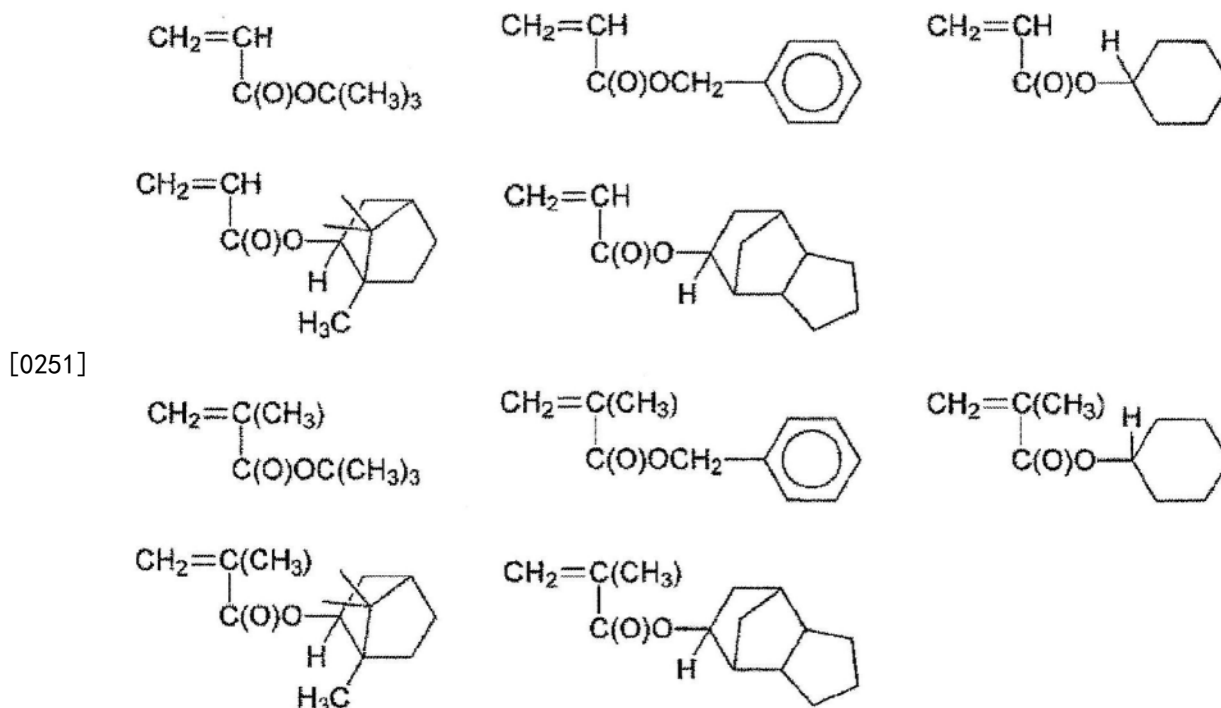
[0246] Q^5 优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 。

[0247] R^{61} 优选为碳数1~6的全氟烷基或碳数1~12的全氟烯基, 特别优选 $-(CF_2)_4F$ 、 $-(CF_2)_6F$ 或 $-OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 。

[0248] 作为具有式(1)所表示的基团的单体的具体例, 可例举 $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2(CF_2)_4F$ 、 $CH_2=CC1C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_4F$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_4F$ 、 $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2=CC1C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 、 $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2CH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$ 。

[0249] 作为式(1)所表示的单体的具体例, 可例举下述单体。该单体可单独使用1种, 也可以使用2种以上。

[0250] [化1]



[0252] 基于该单体的单元相对于具有式(1)所表示的基团的(甲基)丙烯酸类聚合物中所含的所有单元的含量优选20~80摩尔%。

[0253] 具有式(1)所表示的基团的热分解性聚合物的氟含量优选10~45质量%,特别优选15~40质量%。

[0254] 具有式(1)所表示的基团的热分解性聚合物优选为非离子性。

[0255] 具有式(1)所表示的基团的热分解性聚合物的质均分子量优选2000~80000,特别优选6000~20000。

[0256] 作为式(2)所表示的基团的具体例,可列举式-C(O)-O-CH(CH₃)(-OR²²)所表示的基团。

[0257] R²²是氟代烷基,优选直接结合有氟原子的碳数为1~6的氟代烷基,更优选碳数为4~6的氟代烷基,特别优选碳数为6的氟代烷基。

[0258] 作为式(3)所表示的基团的具体例,可列举式-C(O)-O-Q⁶-O-CF(CF₃)(-C(=C(CF₃)₂)(CF(CF₃)₂))。

[0259] Q⁶为-(CH₂)₂-或-(CH₂)₄-。

[0260] 作为式(4)所表示的基团的具体例,可列举下式(10)所表示的基团。

[0261] 式(10)-C(O)-O-Q⁷-O-C(CF₃)(=C(-CF(CF₃)₂)₂)

[0262] Q⁷是碳数为2或4的亚烷基。

[0263] 本法2中的液态组合物是TFE类聚合物粉末分散而得的分散液。液态组合物优选包含液态分散介质。本法2中的液态分散介质的定义和范围,包括其优选形态,均与本法1中的液态分散介质相同。

[0264] 液态组合物中的TFE类聚合物的含量优选为10质量%以上,更优选25质量%以上。TFE类聚合物的含量优选为50质量%以下,更优选40质量%以下。

[0265] 液态组合物中的热分解性聚合物的含量优选为0.1质量%以上,更优选1质量%以上。热分解性聚合物的含量优选为20质量%以下,更优选5质量%以下。

[0266] 液态组合物也可根据需要包含除粉末、热分解性聚合物和液态分散介质以外的成分。

[0267] 液态组合物可以包含聚酰亚胺、聚酰亚胺前体或双马来酰亚胺,优选包含聚酰亚胺或聚酰亚胺前体。另外,聚酰亚胺的前体是指在形成TFE类聚合物层2的加热中,形成聚酰亚胺的化合物,可例举聚酰胺酸。以下,记为聚酰亚胺的情况下,也包括聚酰亚胺前体。

[0268] 液态组合物包含聚酰亚胺或双马来酰亚胺的情况下,可充分抑制所形成的TFE类聚合物层2中的翘曲和剥离的发生,对其他基材的粘接性也提高。该情况下,TFE类聚合物层2所含的聚酰亚胺或双马来酰亚胺高度分散,容易降低TFE类聚合物层2的线膨胀性。

[0269] 聚酰亚胺或双马来酰亚胺优选芳香族性聚酰亚胺或芳香族性双马来酰亚胺。该情况下,TFE类聚合物层2的表层中存在的聚酰亚胺或双马来酰亚胺与PI层2相互作用。具体而言,认为在TFE类聚合物层2和PI层2的界面附近存在的聚酰亚胺或双马来酰亚胺的芳族环和PI的芳族环堆叠,因此TFE类聚合物层2对PI层2的密合性提高。

[0270] 此外,TFE类聚合物层2包含芳香族性聚酰亚胺或芳香族性马来酰亚胺的情况下,由本法2得到的多层膜的剥离强度和UV吸收性(即、UV加工性)容易变得优良。

[0271] 聚酰亚胺可以是热塑性的,也可以是热固性的。

[0272] 如果聚酰亚胺是热塑性的,则由于其加热时呈现塑性,TFE类聚合物层2中的聚酰亚胺的分散性进一步提高,容易形成致密且均匀的TFE类聚合物层2。其结果是,TFE类聚合物层2对PI层2的密合性容易提高。

[0273] 热塑性聚酰亚胺是指酰亚胺化已完成而不再进一步发生酰亚胺化反应的聚酰亚胺。

[0274] 如果聚酰亚胺是热固性的,换言之,如果是热固性聚酰亚胺的固化物,则TFE类聚合物层2的线膨胀性进一步降低,容易抑制多层膜发生翘曲。

[0275] 作为热固性的聚酰亚胺,优选通过聚酰亚胺前体(聚酰胺酸等)的酰亚胺化反应而形成的不具有塑性的聚酰亚胺。

[0276] 作为聚酰亚胺的具体例,可例举:“Neopulim”系列(三菱气体化学株式会社(三菱ガス化学社)制)、“SPIXAREA”系列(Somar株式会社(ソマル社)制)、“Q-PILON”系列(PI技术研究所(ピーアイ技術研究所)制)、“WINGO”系列(WINGO技术株式会社(ウインゴテクノロジー社)制)、“Tohmidé”系列(T&K TOKA株式会社(T&K TOKA社)制)、“KPI-MX”系列(河村产业株式会社(河村産業社)制)、“UPIA-AT”系列(宇部兴产株式会社(宇部興産社)制)。

[0277] 聚酰亚胺优选为可溶于液态组合物的液态分散介质中的聚合物。藉此,液态组合物中的聚酰亚胺与其他成分(TFE类聚合物、液态分散介质)的相互作用增加,液态组合物的分散性容易进一步提升。其结果是,在形成TFE类聚合物层2的加热中,聚酰亚胺的流动性增加,聚酰亚胺高度分散。因此,容易形成在高度呈现电特性等基于TFE类聚合物的物性的同时,对PI层2的密合性更高的TFE类聚合物层2。

[0278] 聚酰亚胺在液态组合物的液态分散介质中的25℃时的溶解度(g/溶剂100g)优选为5~30。

[0279] 双马来酰亚胺优选热固性的芳香族性双马来酰亚胺树脂。该情况下,TFE类聚合物层2的线膨胀性进一步降低,膜的翘曲容易得到抑制。

[0280] 在不损害本发明的效果的范围内,本法2中的液态组合物还可以包含其他材料。作

为该其他材料,可例举与本法1中的其他材料同样的材料。

[0281] 在将液态组合物配置在PI层2上时,只要将液态组合物涂布在PI层2的表面即可。作为液态组合物的涂布方法,可例举与本法1中的液态组合物的涂布方法相同的方法。

[0282] 本法2中,在配置液态组合物后,在加热PI层2时,优选在低温范围的温度下保持,形成干燥被膜。具体而言,在液态组合物包含液态分散介质的情况下,优选预先在较低温度范围下保持并馏除液态分散介质(即、干燥),形成干燥被膜。低温范围的温度优选80~200℃。低温范围的温度是指干燥时气氛的温度。

[0283] 低温范围的温度下的保持可以一步实施,也可以在不同的温度下分两步以上实施。

[0284] 通过上述步骤得到干燥被膜后,优选进一步在超过低温范围下的保持温度的温度范围(以下也记为“烧成范围”)下加热干燥被膜,将TFE类聚合物烧成以在PI层2的表面上形成TFE类聚合物层2。烧成范围的温度是指烧成时气氛的温度。

[0285] 认为TFE类聚合物层2的形成是通过粉末粒子紧密堆积、TFE类聚合物熔合而进行的。另外,液态组合物包含热塑性的聚酰亚胺的情况下,形成由TFE类聚合物和聚酰亚胺的混合物构成的TFE类聚合物层2,液态组合物包含热固性的聚酰亚胺或热固性的马来酰亚胺的情况下,形成由TFE类聚合物和聚酰亚胺的固化物或热固性的马来酰亚胺构成的TFE类聚合物层2。

[0286] 烧成时的气氛可以是常压下、减压下的任一种状态。此外,上述气氛可以是氧化性气体(氧气等)气氛、还原性气体(氢气等)气氛、惰性气体(稀有气体、氮气)气氛中的任一种。

[0287] 烧成范围的温度优选在TFE类聚合物的熔融温度以上,特别优选300~380℃。

[0288] 保持在烧成范围的温度的时间优选30秒~5分钟,特别优选1~2分钟。

[0289] PI层2中的PI具有T_g的情况下,优选在PI层2的表面配置液态组合物,在超过TFE类聚合物的熔点且在PI的T_g+40℃以下的温度下加热以形成TFE类聚合物层2。该情况下,本法2中的形成TFE类聚合物层2的方法的优选形态与本法1中的形成TFE类聚合物层1的方法优选形态相同。

[0290] 由本法2得到的多层膜优选PI层2和TFE类聚合物层2直接接触。

[0291] 由本法2得到的多层膜的厚度和各层的厚度的优选范围与由本法1得到的多层膜的厚度和各层的厚度的优选范围相同。

[0292] 本发明的第二多层膜(以下也记为“本膜2”)具有PI层2、和在PI层2的两面上的包含热熔融性TFE类聚合物及热分解性聚合物的TFE类聚合物层2。

[0293] 本膜2中的TFE类聚合物和PI的范围(包括优选范围)与本法2中的相同。

[0294] 本膜2中的TFE类聚合物层2优选包含芳香族聚合物。该情况下,本膜2的加工性容易变得优异。作为芳香族聚合物,可例举与本法1同样的芳香族聚合物。

[0295] 本膜2中的TFE类聚合物层2优选包含来源于热分解性聚合物的热分解物。该情况下,本膜2中的相邻层彼此间的粘接性容易提高,本膜2的耐水性容易变得优异。

[0296] 本膜2的剥离强度优选10N/cm以上,更优选15N/cm以上,进一步优选20N/cm以上。该情况下,本膜2可以适合用作为印刷基板材料、金属导体的被覆材料(电线等的被覆材料)。本膜2的剥离强度的上限为100N/cm。

[0297] 本膜2还呈现出低吸水性(高阻水性)。认为其原因在于,聚合物层2与PI层2不是相容的一体化物,而是相互独立存在的,因此TFE类聚合物的低吸水性会补偿PI的高吸水性。

[0298] 本膜2的吸水率优选0.1%以下,更优选0.07%以下,进一步优选0.05%以下。该情况下,本膜2使得水蒸气更难透过,能长期发挥出优异的绝缘性,因此特别适合用作为金属导体的被覆材料。本膜2的吸水率的下限为0%。

[0299] 本膜2的构成的优选形态与本法2的多层膜的构成的优选形态相同。

[0300] 本法2的多层膜由于TFE类聚合物层2表面的粘接性优异,因此可以与其他基材容易且牢固地接合。作为其他基材,可例举金属箔、金属导体。

[0301] 本法2的多层膜也可以在两面的TFE类聚合物层2上粘贴金属箔以制成覆金属层叠体。这样的覆金属层叠体可以通过加工金属箔而容易地加工成印刷基板。

[0302] 实施例

[0303] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。本发明并不限于这些实施例。

[0304] [实施例1]

[0305] <<使用材料>>

[0306] <PI膜>

[0307] PI膜11:FS-100(制品名、SKC Kolon PI公司制)、厚度25 μm 、 $T_g=315^\circ\text{C}$ 、拉伸弹性模量=8.0GPa

[0308] PI膜12:UPILEX(制品名、宇部兴产株式会社制)、厚度25 μm 、 $T_g=350^\circ\text{C}$ 、拉伸弹性模量=9.1GPa

[0309] PI膜13:FG-100(制品名、PI尖端素材公司(PI Advanced Materials社)制)、厚度25 μm 、 $T_g=330^\circ\text{C}$ 、拉伸弹性模量=10.0GPa

[0310] <TFE类聚合物>

[0311] TFE类聚合物11:以98.0摩尔%、1.9摩尔%、0.1摩尔%的顺序依次包含TFE单元、PPVE单元和NAH单元的聚合物(熔融温度:300 $^\circ\text{C}$)

[0312] TFE类聚合物12:以98.5摩尔%、1.5摩尔%的顺序依次包含TFE单元和PPVE单元的聚合物(熔融温度:305 $^\circ\text{C}$)

[0313] 另外,TFE类聚合物11中,每 1×10^6 个主链碳具有1000个含羰基基团,TFE类聚合物12中有40个。

[0314] <TFE类聚合物的粉末>

[0315] 粉末11:TFE类聚合物11的粉末(平均粒径(D50):1.9 μm)

[0316] 粉末12:TFE类聚合物12的粉末(平均粒径(D50):1.5 μm)

[0317] <AR类聚合物>

[0318] 热塑性芳香族聚酰亚胺11:3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐与2,4-二氨基甲苯和2,2-双{4-(4-氨基苯氧基)苯基}丙烷的嵌段共聚物

[0319] <聚合物分散剂>

[0320] (甲基)丙烯酸类聚合物11:具有全氟烯基的(甲基)丙烯酸酯与具有聚氧乙烯单乙二醇基的(甲基)丙烯酸酯的共聚物

[0321] <液态组合物>

[0322] 制备了以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为液态分散介质的、包含40质量%的粉末11

和4质量%的(甲基)丙烯酸类聚合物11的液态组合物11。

[0323] 在液态组合物11中添加热塑性芳香族聚酰亚胺11的清漆(溶剂:NMP),制备了还包含0.5质量%的热塑性芳香族聚酰亚胺11的液态组合物12。

[0324] <<制造例>>

[0325] <多层膜>

[0326] [例1-1]

[0327] 通过小径凹版反转法在PI膜11的一个面上涂布液态组合物12,使其在通风干燥炉(炉温:150℃)中以3分钟通过,除去NMP,形成干燥被膜。此外,在另一个面上同样地涂布液态组合物12,进行干燥,形成了干燥被膜。

[0328] 之后,使两面形成有干燥被膜的PI膜11在远红外线炉(炉温:320℃)中以5分钟通过,将粉末11熔融烧成。藉此,在PI膜11的两面上形成包含TFE类聚合物11和热塑性芳香族聚酰亚胺的TFE类聚合物层(厚度:25μm),得到TFE类聚合物层、PI膜11、TFE类聚合物层依次直接形成而得的多层膜1。

[0329] [例1-2]

[0330] 除了将粉末11改为粉末12以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜12。

[0331] [例1-3]

[0332] 除了将PI膜11改为PI膜12以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜13。

[0333] [例1-4]

[0334] 除了将液态组合物12改为液态组合物11以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜14。

[0335] [例1-5]

[0336] 除了将熔融烧成温度改为300℃以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜15。

[0337] [例1-6]

[0338] 除了将熔融烧成温度改为350℃以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜16。

[0339] [例1-7]

[0340] 除了将熔融烧成温度改为360℃以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜17。

[0341] [例1-8]

[0342] 在PI膜11的两面上将TFE类聚合物11熔融挤出成形而得到膜(厚度:50μm),使膜分别相向,在320℃下真空加压15分钟,得到TFE类聚合物层、PI膜11、TFE类聚合物层依次直接形成而得的多层膜18。

[0343] [例1-9]

[0344] 除了将PI膜11改为PI膜13以外,与例1-1同样地操作,得到了多层膜19。

[0345] <<评价项目>>

[0346] <外观>

[0347] 将所得的多层膜静置在平滑玻璃的表面上,确认是否发生翘曲(起伏),按照以下的基准进行了评价。

[0348] ○:没有确认到发生翘曲。

[0349] △:确认到发生翘曲。

[0350] ×:不仅确认到发生翘曲,而且接近褶皱。

[0351] 多层膜19没有产生褶皱,表面平滑性在多层膜中是最高的。

[0352] <热收缩率>

[0353] 从所得的多层膜中剪裁出12cm方形以制作试样,按照下述方法求出了热收缩率。

[0354] 在25℃下,在试样上画一条约10cm长度的直线,将直线的端点间距离记为初始长度 L_0 。接着,将上述试样在320℃下热处理5分钟,冷却至25℃后,测定在试样上描画的直线的端点间的直线距离 L_1 ,通过下式1求出热收缩率(%),按照以下的基准进行了评价。

[0355] 热收缩率(%) = $(1 - L_1/L_0) \times 100$ ……式1

[0356] ○:热收缩率 $\leq 2\%$

[0357] △: $2\% < \text{热收缩率} < 3\%$

[0358] ×:热收缩率 $\geq 3\%$

[0359] <密合性>

[0360] 从所得的多层膜中切割出长100mm、宽10mm的矩形试验片。之后,在从试验片长度方向上的一端到50mm的位置为止将PI膜与TFE类聚合物层剥离。然后,以距离试验片的长度方向的一端50mm的位置为中央,使用拉伸试验机(Orientec株式会社(オリエンテック社)制),以50mm/分钟的拉伸速度进行90度剥离,将此时的最大载荷作为剥离强度(N/cm),按照以下的基准进行了评价。

[0361] ○:剥离强度 $\geq 10\text{N/cm}$

[0362] △: $5\text{N/cm} < \text{剥离强度} < 10\text{N/cm}$

[0363] ×:剥离强度 $\leq 5\text{N/cm}$

[0364] <加工性>

[0365] 在获得的多层膜的两面上配置铜箔(电解铜箔CF-T49A-DS-HD2-12,福田金属箔粉工业株式会社(福田金属箔粉工業株式会社)),于340℃在真空下加压20分钟,制作了双面覆铜层叠体。

[0366] 使用激光加工机,以绕着直径100 μm 的圆周回旋的方式对双面覆铜层叠体分别照射波长355nm的UV-YAG激光。藉此,在双面覆铜层叠体上形成圆形贯通孔。激光输出功率为1.2W,激光焦斑直径为25 μm ,圆周上的回旋次数为20次,起振频率为40kHz。

[0367] 之后,切割出包含贯通孔的双面覆铜层叠体的切片,用热固性环氧树脂固定。接着,进行研磨直到贯通孔的截面露出,用显微镜观察形成有贯通孔的部分的截面,通过目视确认贯通孔的周边来评价,按照以下的基准进行了评价。

[0368] ○:在贯通孔内部的层界面处没有确认到刮擦和剥离。

[0369] △:在贯通孔内部的层界面处确认到刮擦,但没有确认到剥离。

[0370] ×:在贯通孔内部的层界面处确认到刮擦和剥离。

[0371] <耐水性>

[0372] 根据JIS K 7209:2000A的方法测定了吸水率。

[0373] 从所得的多层膜切割出10cm方形,制备了试验片。接着,将该试验片在50℃下干燥24小时,在干燥器内冷却。将此时此刻的试验片的质量作为试验片的浸水前质量。

[0374] 然后,将该干燥后的试验片在23℃下浸渍于纯水中24小时。然后,将试验片从纯水中取出,迅速擦拭表面的水分后,在1分钟内测定质量,将测定的质量作为试验片的浸水后质量。

[0375] 将浸渍前后的试验片的质量变化率作为多层膜的“吸水率”而求出,按照以下的基准评价了耐水性。

[0376] ○:吸水率为0.3%以下。

[0377] △:吸水率大于0.3%、且小于1%。

[0378] ×:吸水率为1%以上。

[0379] 将各自的评价结果汇总示于表1中。

[0380] [表1]

	例1-1	例1-2	例1-3	例1-4	例1-5	例1-6	例1-7	例1-8	例1-9
三层构成 (各层厚度(μm))	25/25/25	25/25/25	25/25/25	25/25/25	25/25/25	25/25/25	25/25/25	50/25/50	25/25/25
PI膜种类	11	11	12	11	11	11	11	11	13
PI Tg(°C)	315	315	350	315	315	315	315	315	330
TFE类聚合物 种类	11	12	11	11	11	11	11	11 (膜)	11
AR类聚合物	有	有	有	无	有	有	有	无	有
烧成温度	320	320	320	320	300	350	360	320	340
外观	○	○	○	○	○	△	×	○	○
热收缩率	△	△	○	△	○	△	×	△	○
密合性	○	△	○	△	×	○	—	△	○
加工性	○	△	○	△	—	○	—	×	○
耐水性	○	△	△	△	—	○	—	—	○

[0381] [实施例2]

[0382] <<使用材料>>

[0383] <TFE类聚合物>

[0384] TFE类聚合物21:以98.0摩尔%、1.9摩尔%、0.1摩尔%的顺序依次包含TFE单元、PPVE单元和NAH单元的、具有极性官能团的聚合物(熔融温度:300°C)

[0385] TFE类聚合物21中,相对于每 1×10^6 个主链碳数,具有1000个含羰基基团。

[0386] <TFE类聚合物的粉末>

[0387] 粉末21:TFE类聚合物21的粉末(平均粒径(D50):2μm)

[0388] <(甲基)丙烯酸类聚合物>

[0389] (甲基)丙烯酸类聚合物21:

[0390] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{=C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 与 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 的共聚物

[0391] (甲基)丙烯酸类聚合物22:

[0392] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 与 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_23\text{OH}$ 的共聚物

[0393] <液态分散介质>

[0394] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0395] <<PI膜>>

[0396] PI膜21:酸酐单体为BPDA(3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐)、二胺单体为BAFL(9,9-双(4-氨基苯基)芴)的聚酰亚胺(酰亚胺基密度: ≤ 0.35)的膜(厚度:50μm)

[0397] PI膜21的Tg为320°C、拉伸弹性模量为9.5GPa。

[0398] PI膜22:酸酐单体为BPDA、二胺单体为PDA(对苯二胺)的聚酰亚胺(酰亚胺基密度: > 0.35)的膜(厚度:50μm)

[0399] PI膜22的Tg为315°C、拉伸弹性模量为8.2GPa。

[0400] <<液态组合物>>

[0402] 液态组合物21:包含粉末21(30质量%)、热塑性聚酰亚胺(1质量%)、(甲基)丙烯酸类聚合物21(3质量%)和NMP(剩余部分)的粉末分散液

[0403] 液态组合物22:包含粉末21(30质量%)、热塑性聚酰亚胺(1质量%)、(甲基)丙烯酸类聚合物22(3质量%)和NMP(剩余部分)的粉末分散液

[0404] 液态组合物23:包含粉末21(30质量%)、(甲基)丙烯酸类聚合物21(3质量%)和NMP(剩余部分)的粉末分散液

[0405] 液态组合物24:包含粉末21(30质量%)和NMP(剩余部分)的粉末分散液

[0406] <<制造例>>

[0407] <多层膜>

[0408] [例2-1]多层膜21的制造例

[0409] 通过小径凹版反转法在PI膜21的一个表面上涂布液态组合物21,使其在通风干燥炉(炉温:150℃)中干燥3分钟,除去NMP,形成干燥被膜。此外,在另一个表面上同样地涂布液态组合物21,进行干燥,形成了干燥被膜。

[0410] 接着,使其在远红外线炉(炉温:320℃)中以20分钟通过,将粉末21熔融烧成。藉此,在PI膜21的两个最外侧表面上形成包含TFE类聚合物21和热塑性聚酰亚胺的聚合物层(厚度:25μm),得到依次具有TFE类聚合物层、PI膜层、TFE类聚合物层的多层膜21。

[0411] [例2-2]多层膜22的制造例

[0412] 除了将PI膜21改为PI膜22以外,与例2-1同样地操作,得到了多层膜22。

[0413] [例2-3]多层膜23的制造例

[0414] 除了将液态组合物21改为液态组合物23以外,与例2-1同样地操作,得到了多层膜23。

[0415] [例2-4]多层膜24的制造例

[0416] 除了将液态组合物21改为液态组合物22以外,与例2-1同样地操作,得到了多层膜24。

[0417] [例2-5]多层膜25的制造例

[0418] 除了将液态组合物21改为液态组合物24以外,与例2-1同样地操作,得到了多层膜25。

[0419] <<评价项目>>

[0420] <层表面的分解物>

[0421] 通过全反射—红外吸收光谱法(ATR-IR分析法)和AFM-IR法分析TFE类聚合物层的表面,根据所检测的官能团的种类进行评价,根据前者的方法检测出羧基、根据后者的方法检测出醚性氧原子的情况下记为分解物“有”,均没有检测出的情况下记为分解物“无”。

[0422] <密合性>

[0423] 通过与实施例1中的密合性同样的方法评价多层膜21~25各自的密合性,评价的结果是,密合性的程度由高到低的顺序为多层膜21、多层膜22、多层膜23、多层膜24,与这些多层膜的密合性相比,多层膜25的密合性较低。

[0424] <耐水性>

[0425] 通过与实施例1中的耐水性同样的方法进行了评价。

[0426] <外观>

[0427] 通过与实施例1中的外观同样的方法进行了评价。

[0428] 将各自的评价结果汇总示于表2中。

[0429] [表2]

	分解物	耐水性	外观
例2-1	有	○	○
例2-2	有	○	△
例2-3	有	△	○
例2-4	有	△	△

[0431] 产业上利用的可能性

[0432] 根据本发明,可获得密合性和打孔加工性优异、没有或极少有褶皱的多层膜。此外,根据本发明,可获得层间的密合性优异的多层膜。本发明的多层膜可以加工成天线部件、印刷基板、航空器用部件、汽车用部件等来使用。此外,用该多层膜被覆的金属导体能长期发挥高绝缘性,可以适合用于航空航天用的电线或电导线圈。