



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116034030 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(21) 申请号 202180053307.6

(22) 申请日 2021.08.26

(30) 优先权数据

2020-146633 2020.09.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/031309 2021.08.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/050163 JA 2022.03.10

(71) 申请人 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 胡焯 董庆

(51) Int.Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

层叠膜的制造方法及层叠膜

(57) 摘要

本发明提供具备密合性优异、端部厚度与中央部厚度之比被调整到规定范围内的聚合物层的层叠膜及其制造方法,本发明的层叠膜具备具有实施了提高表面张力的处理的表面的聚合物膜、和形成于所述表面的含有四氟乙烯类聚合物的聚合物层,所述聚合物层的端部厚度与中央部厚度之比在1.1以下。此外,本发明的层叠膜的制造方法的特征是,在实施了提高表面张力的处理的聚合物膜的表面涂布含有四氟乙烯类聚合物的粉末及表面张力在30mN/m以上的液状分散介质、所述粉末的含量在10质量%以上的液状组合物并加热,获得所述聚合物膜的表面形成有聚合物层的层叠膜。

1. 层叠膜的制造方法,在实施了提高表面张力的处理的聚合物膜的表面涂布含有四氟乙烯类聚合物的粉末及表面张力在30mN/m以上的液状分散介质、所述粉末的含量在10质量%以上的液状组合物并加热,获得所述聚合物膜的表面形成有聚合物层的层叠膜。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,所述处理是选自电晕处理及等离子体处理的至少1种亲水化处理。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,实施了所述处理的所述聚合物膜的表面的表面张力大于所述液状分散介质的表面张力。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,所述聚合物膜的表面的算术平均粗糙度Ra为0.01~5 $\mu$ m。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,实施了所述处理的所述聚合物膜的表面存在极性官能团。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述粉末的平均粒径为0.1~10 $\mu$ m。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述四氟乙烯类聚合物是熔融温度为260~320 $^{\circ}$ C的四氟乙烯类聚合物。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,所述四氟乙烯类聚合物是含有基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且该基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的含量相对于全部单元为1.5~5.0摩尔%的四氟乙烯类聚合物。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,所述液状组合物含有芳族聚合物。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,所述聚合物膜含有芳族聚酰亚胺。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,所述聚合物膜的平均厚度在10 $\mu$ m以上且所述聚合物层的平均厚度在10 $\mu$ m以上。

12. 层叠膜,其具备具有实施了提高表面张力的处理的表面的聚合物膜、和形成于所述表面的含有四氟乙烯类聚合物的聚合物层,所述聚合物层的端部厚度与中央部厚度之比在1.1以下。

13. 如权利要求12所述的层叠膜,其中,将所述层叠膜在50 $^{\circ}$ C、48小时的条件下预干燥后在23 $^{\circ}$ C的纯水中浸渍24小时、测定浸渍于所述纯水前后的所述层叠膜的质量时,基于下式求出的吸水率在0.1%以下,

吸水率(%) = (纯水浸渍后质量 - 预干燥后质量) / 预干燥后质量  $\times$  100。

14. 如权利要求12或13所述的层叠膜,其中,所述聚合物膜的平均厚度在10 $\mu$ m以上且所述聚合物层的平均厚度在10 $\mu$ m以上。

15. 如权利要求12~14中任一项所述的层叠膜,其中,在所述聚合物膜的两面具备所述聚合物层。

## 层叠膜的制造方法及层叠膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可获得在实施了提高表面张力的处理的聚合物膜的表面具备使用含有规定的表面张力的液状分散介质的液状组合物形成的、端部的厚度增大有所减少的聚合物层的层叠膜的、层叠膜的制造方法,以及具备端部厚度与中央部厚度之比被调整到规定范围内的聚合物层的层叠膜。

### 背景技术

[0002] 被用于高频信号传输的印刷基板要求其具备优异的传输特性。四氟乙烯类聚合物具有低介电常数和低介电损耗角正切,作为具有高传输特性的印刷基板的绝缘层材料备受瞩目。作为形成含有这种聚合物的绝缘层的材料,已知含有四氟乙烯类聚合物粉末和液状分散介质的液状组合物。

[0003] 专利文献1和2记载了在聚酰亚胺膜的两面具备四氟乙烯类聚合物层的层叠膜,其通过将所述液状组合物涂布在聚酰亚胺膜的表面并对其进行加热而形成。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利特开平9-157418号公报

[0007] 专利文献2:日本专利特开2005-35300号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 另一方面,由于四氟乙烯类聚合物是非粘性的,因此该层叠膜中的聚酰亚胺膜和四氟乙烯类聚合物层之间的密合性通常较低。因此,本发明人试图通过对聚酰亚胺膜进行表面处理来提高层叠膜的密合性。但是,在这种情况下,本发明人新发现了容易产生层叠膜的厚度不均的问题,特别是在层叠膜的端部容易产生隆起的问题。因此,本发明人也新发现了将这种长条状的层叠膜卷绕成卷状时层叠膜会产生褶皱和伸长、用作印刷基板材料等时成品率变差的问题。

[0010] 本发明人经过深入研究后发现,含有表面张力在规定范围内的液状分散介质的液状组合物的分散稳定性优异,在已经进行过提高表面张力的处理的聚合物膜的表面能够更均一地浸润延展,从而形成厚度不均少、密合强度高的层叠膜。

[0011] 本发明是基于这样的发现而完成的发明,其目的在于提供一种具有密合性优异、并且端部厚度与中央部厚度之比被调整到规定范围内的聚合物层的层叠膜及其制造方法。

[0012] 解决技术问题所采用的技术方案

[0013] 本发明具备以下形态。

[0014] <1>层叠膜的制造方法,在实施了提高表面张力的处理的聚合物膜的表面涂布含有四氟乙烯类聚合物的粉末及表面张力在30mN/m以上的液状分散介质、所述粉末的含量在10质量%以上的液状组合物并加热,获得所述聚合物膜的表面形成有聚合物层的层叠膜。

[0015] <2>如<1>的制造方法,其中,所述处理是选自电晕处理及等离子体处理的至少1种亲水化处理。

[0016] <3>如<1>或<2>的制造方法,其中,实施了所述处理的所述聚合物膜的表面的表面张力大于所述液状分散介质的表面张力。

[0017] <4>如<1>~<3>中任一项的制造方法,其中,所述聚合物膜的表面的算术平均粗糙度Ra为0.01~5 $\mu\text{m}$ 。

[0018] <5>如<1>~<4>中任一项的制造方法,其中,实施了所述处理的所述聚合物膜的表面存在极性官能团。

[0019] <6>如<1>~<5>中任一项的制造方法,其中,所述粉末的平均粒径为0.1~10 $\mu\text{m}$ 。

[0020] <7>如<1>~<6>中任一项的制造方法,其中,所述四氟乙烯类聚合物是熔融温度为260~320 $^{\circ}\text{C}$ 的四氟乙烯类聚合物。

[0021] <8>如<1>~<7>中任一项的制造方法,其中,所述四氟乙烯类聚合物是含有基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元且该基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的含量相对于全部单元为1.5~5.0摩尔%的四氟乙烯类聚合物。

[0022] <9>如<1>~<8>中任一项的制造方法,其中,所述液状组合物含有芳族聚合物。

[0023] <10>如<1>~<9>中任一项的制造方法,其中,所述聚合物膜含有芳族聚酰亚胺。

[0024] <11>如<1>~<10>中任一项的制造方法,其中,所述聚合物膜的平均厚度在10 $\mu\text{m}$ 以上且所述聚合物层的平均厚度在10 $\mu\text{m}$ 以上。

[0025] <12>层叠膜,其具备具有实施了提高表面张力的处理的表面的聚合物膜、和形成于所述表面的含有四氟乙烯类聚合物的聚合物层,所述聚合物层的端部厚度与中央部厚度之比在1.1以下。

[0026] <13>如<12>的层叠膜,将所述层叠膜在50 $^{\circ}\text{C}$ 、48小时的条件下预干燥后在23 $^{\circ}\text{C}$ 的纯水中浸渍24小时、测定浸渍于所述纯水前后的所述层叠膜的质量时,基于下式求出的吸水率在0.1%以下,

[0027] 吸水率(%) = (纯水浸渍后质量 - 预干燥后质量) / 预干燥后质量  $\times$  100。

[0028] <14>如<12>或<13>的层叠膜,其中,所述聚合物膜的平均厚度在10 $\mu\text{m}$ 以上且所述聚合物层的平均厚度在10 $\mu\text{m}$ 以上。

[0029] <15>如<12>~<14>中任一项的层叠膜,其中,在所述聚合物膜的两面具备所述聚合物层。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,可提供具备密合性优异、并且端部厚度与中央部厚度之比被调整到规定范围内的聚合物层的层叠膜。

## 具体实施方式

[0032] 以下的用语具有以下含义。

[0033] “平均粒径(D50)”是指,通过激光衍射散射法求得的对象物(粉末或无机填料)的体积基准累积50%径。即,通过激光衍射散射法测定对象物的粒度分布,以对象物粒子的集团的总体积为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。

[0034] “D90”是通过同样的方式测定的对象物的体积基准累积90%径。

[0035] “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。

[0036] “玻璃化温度(Tg)”是指通过动态粘弹性测定(DMA)法分析聚合物而测定的值。

[0037] “比表面积”是通过气体吸附(定容法)BET多点法、采用NOVA4200e(美国康塔仪器公司(Quantachrome Instruments)制)对粉末进行测定而求得的值。

[0038] “粘度”是指使用B型粘度计于25℃下在转速30rpm的条件下对液状组合物进行测定而求得的值。测定重复3次,取3次测定值的平均值。

[0039] “触变比”是指对液状组合物在转速30rpm的条件下进行测定而求得的粘度 $\eta_1$ 除以在转速60rpm的条件下进行测定而求得的粘度 $\eta_2$ 而得到的值( $\eta_1/\eta_2$ )。

[0040] “屈服强度”是指随着形变增大而应变与应力不再成比例、即使去除应力后应变仍然残留的现象出现时的应力。其规定为按照ASTM D882测定膜的拉伸弹性模量之际“5%应变时应力”的值。

[0041] “难塑性变形性”是指支撑层发生塑性变形时应力增大的性质,或塑性变形时所需应力较大的性质。其规定为按照ASTM D882测定膜的拉伸弹性模量之际“15%应变时应力”的值。

[0042] “拉伸弹性模量”是使用广域粘弹性测定装置以10Hz的测定频率对膜进行测定时的值。

[0043] “平均厚度”是由接触式测厚仪DG-525H(日本小野测器株式会社(小野测器社)制)使用测定头AA-026( $\Phi$ 10mm、SR7)在10个点测定膜厚而得的测定值的平均值。

[0044] “金属箔(金属基材)的表面的十点平均粗糙度(Rzjis)”是JIS B0601:2013(ISO 4287:1997、Amd.1:2009)的附件JA中规定的值。

[0045] “算术平均粗糙度Ra”是按照JIS B 0601:2013(ISO 4287:1997、Amd.1:2009)测定的膜表面的值。

[0046] 聚合物中的“单元”可以是由单体直接形成的原子团,也可以是用规定的方法对所获得的聚合物进行处理而使一部分结构转化而得的原子团。聚合物中所包含的基于单体的单元也简单记作“单体A单元”。

[0047] 本发明的制造方法(以下也记作“本法”)是在实施了提高表面张力的处理的聚合物膜的表面涂布含有四氟乙烯类聚合物(以下也记作“F聚合物”)的粉末及表面张力在30mN/m以上的液状分散介质、F聚合物的粉末(以下也记作“F粉末”)的含量在10质量%以上的液状组合物并加热,获得聚合物膜的表面形成有聚合物层的层叠膜的方法。

[0048] 因此,所得的层叠膜是具备具有实施了提高表面张力的处理的表面的聚合物膜、和形成于所述表面的含有F聚合物的聚合物层的层叠体。该层叠膜中,聚合物层的端部厚度与中央部厚度之比在规定范围(优选在1.1以下)内。即,聚合物层的厚度不均减少。其理由不一定明确,但考虑如下。

[0049] 本法中,为了提升聚合物膜和聚合物层的密合性,在涂布液状组合物之前对聚合物膜的表面施以提高其表面张力的处理。但是,如果将含有F粉末的液状组合物涂布于经过以上处理的聚合物膜的表面,则从中央部向端部流动而浸润延展时会出现该流动在端部附近停滞的现象(钉扎现象),涂膜可能会隆起。在该状态下,如果加热涂膜(液状组合物),则端部的形状被维持,所获得的聚合物层的端部厚度要大于中央部厚度。

[0050] 而在本法中,使用含有表面张力在30mN/m以上的液状分散介质的液状组合物。藉此,液状组合物对聚合物膜表面的润湿性提高,并且聚合物膜均匀润湿并延展至聚合物膜的端部,使得所得的聚合物层的厚度不均变小。

[0051] 本法中的F聚合物是含有基于四氟乙烯(TFE)的单元(TFE单元)的聚合物。

[0052] F聚合物优选是热熔融性的,其熔融温度优选为260~320℃,更优选为285~320℃。如果使用该F聚合物,则易形成致密且密合性优良的聚合物层,易获得耐热性优良的层叠膜。

[0053] F聚合物的玻璃化温度(Tg)优选为75~125℃,更优选为80~100℃。

[0054] F聚合物的熔融粘度在380℃下优选为 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,更优选为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0055] F聚合物的表面张力优选为16~26mN/m,更优选为16~20mN/m。F聚合物的表面张力可通过在由F聚合物制成的平板上载置按照JIS K 6768规定的润湿张力试样用混合液(和光纯药株式会社制)的液滴来测定。

[0056] F聚合物的氟含量优选在70质量%以上,更优选为72~76质量%。

[0057] 表面张力低、氟含量高的F聚合物的电特性等物性优良,但其在液状组合物中的分散稳定性明显很低,但本法的液状组合物中,通过以上液状分散介质的使用,该F聚合物的分散稳定性得以改善。

[0058] 作为F聚合物,可例举聚四氟乙烯(PTFE)、含有TFE单元和基于乙烯的单元的聚合物、含有TFE单元和基于丙烯的单元的聚合物、含有TFE单元和基于全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)的单元(PAVE单元)的聚合物(PFA)、含有TFE单元和基于六氟丙烯的单元的聚合物(FEP)、含有TFE单元和基于氟代烷基乙烯的单元的聚合物、含有TFE单元和基于三氟氯乙烯的单元的聚合物,优选PFA或FEP,更优选PFA。所述聚合物还可包含基于其它共聚单体的单元。

[0059] 作为PAVE,优选 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 或

[0060]  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下,也记为“PPVE”),更优选PPVE。

[0061] F聚合物优选具有极性官能团。这种情况下,聚合物层的电特性、表面平滑性等物性易趋好。

[0062] 极性官能团可包含在F聚合物所含有的单元中,也可包含在F聚合物主链的末端基团中。作为后一种F聚合物,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聚合物,或通过等离子体处理、电离辐射处理而制得的具有极性官能团的聚合物。

[0063] 作为极性官能团,优选含羟基基团、含羰基基团及含磷酰基的基团,更优选含羟基基团及含羰基基团,进一步优选含羰基基团。

[0064] 作为含羟基基团,优选包含醇羟基的基团,更优选 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 及1,2-乙二醇基( $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ )。

[0065] 作为含羰基基团,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)及碳酸酯基( $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ),更优选酸酐残基。

[0066] F聚合物含有极性官能团时,F聚合物中的极性官能团的数量相对于 $1 \times 10^6$ 个主链

碳数优选为10~5000个,更优选为100~3000个。F聚合物中的极性官能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。

[0067] 作为F聚合物,优选含有PAVE单元且相对于全部单元含1.5~5.0摩尔%的PAVE单元的四氟乙烯类聚合物。更优选含有PAVE单元的具有极性官能团的聚合物(1),或含有PAVE单元且相对于全部单元含2.0~5.0摩尔%的PAVE单元的不具有极性官能团的聚合物(2)。这些聚合物由于在聚合物层中形成微小球晶,因此所得聚合物层的物性易提升。

[0068] 优选聚合物(1)中含有相对于全部单元分别为90~98摩尔%的TFE单元、1.5~9.97摩尔%的PAVE单元及0.01~3摩尔%的基于具有极性官能团的单体的单元。

[0069] 作为具有极性官能团的单体,优选衣康酸酐、柠康酸酐及5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐(以下也称为“NAH”)。

[0070] 作为聚合物(1)的具体例,可列举国际公开第2018/16644号记载的聚合物。

[0071] 聚合物(2)优选仅由TFE单元和PAVE单元构成且相对于全部单元包含95.0~98.0摩尔%的TFE单元和2.0~5.0摩尔%的PAVE单元。

[0072] 聚合物(2)中的PAVE单元的含量相对于全部单元优选为2.1摩尔%以上,更优选为2.2摩尔%以上。

[0073] 另外,聚合物(2)不具有极性官能团是指,相对于 $1 \times 10^6$ 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。

[0074] 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聚合物(在聚合物链的末端基团中具有来自聚合引发剂的极性官能团的聚合物等)进行氟化处理来制造。

[0075] 作为氟化处理的方法,可列举使用氟气的方法(参照日本专利特开2019-194314号公报等)。

[0076] 本法中的F粉末是含有F聚合物的粉末,F聚合物的含量优选在80质量%以上,更优选为100质量%。

[0077] F粉末可还包含F聚合物以外的其它聚合物。作为其它聚合物,可列举芳族聚酯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚苯撑醚、聚苯醚、马来酰亚胺。

[0078] F粉末可包含无机物。作为无机物,优选氧化物、氮化物、金属单质、合金和碳,更优选氧化硅(二氧化硅)、金属氧化物(氧化铍、氧化铈、氧化铝、碱性氧化铝、氧化镁、氧化锌、氧化钛等)、氮化硼和偏硅酸镁(块滑石),进一步优选二氧化硅及氮化硼,特好是二氧化硅。这种情况下,液状组合物中的F粉末的分散稳定性易提升。

[0079] 含有无机物的F粉末优选以F聚合物为核、在该核表面具有无机物。该F粉末例如可通过使F聚合物的粉末和无机物的粉末聚结(碰撞、凝集等)而获得。

[0080] F粉末的D50优选在10 $\mu\text{m}$ 以下,更优选在8 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选在5 $\mu\text{m}$ 以下。F粉末的D50优选在0.1 $\mu\text{m}$ 以上,更优选在0.3 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选在1 $\mu\text{m}$ 以上。

[0081] 此外,F粉末的D90优选小于100 $\mu\text{m}$ ,更优选在90 $\mu\text{m}$ 以下。

[0082] F粉末的比表面积优选为1~8 $\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选为1~5 $\text{m}^2/\text{g}$ ,进一步优选为1~3 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0083] F粉末的D50、D90及比表面积如果在以上范围内,则液状组合物中的F粉末的分散稳定性优异。而且,所得的聚合物层变得致密,因此耐水性易提升(低吸水性)。

[0084] F粉末可使用1种,也可使用2种以上。使用2种F粉末时的F粉末优选是热熔融性F聚合物的粉末(含有TFE单元和PAVE单元的具有含羰基基团的热熔融性F聚合物的粉末等)和非热熔融性F聚合物的粉末(非热熔融性PTFE非粉末等)。

[0085] 前一种粉末在2种F粉末的总量中所占的比例优选在50质量%以下,更优选在25质量%以下。另外,所述比例优选在0.1质量%以上,更优选在1质量%以上。

[0086] 此外,优选前一种粉末的D50为1~4 $\mu\text{m}$ ,且后一种粉末的D50为0.1~1 $\mu\text{m}$ 。

[0087] 本法中的液状分散介质的表面张力在30mN/m以上,更优选在35mN/m以上,进一步更优选在40mN/m以上。表面张力优选在75mN/m以下,更优选在55mN/m以下。如果使用该表面张力的液状分散介质,则F粉末的分散稳定性优异,易获得在实施了以上处理的聚合物膜的表面能够均匀地浸润延展的液状组合物。

[0088] 作为液状分散介质的具体例,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP:41)、环己酮(CHN:35.2)、二甲基亚砜(DMSO:43.5)、二甘醇(DEG:45.2)、溴苯(35.75)、水(72.8)。括号内的数值是各液状分散介质的表面张力(单位:mN/m)。

[0089] 液状分散介质可单独使用1种,也可2种以上并用。

[0090] 液状组合物中的F粉末的含量在10质量%以上,优选在15质量%以上,更优选在20质量%以上。F粉末的含量优选在60质量%以下,更优选在40质量%以下。根据本发明,即使使用F粉末的含量高的液状组合物,也可形成厚度不均少的聚合物层,因此易形成任意厚度、特别是较厚的聚合物层。

[0091] 液状组合物中的液状分散介质的含量优选在40质量%以上,更优选在50质量%以上。液状分散介质的含量优选在80质量%以下。

[0092] 本法中的液状组合物优选还包含芳族性聚合物(以下也记作“AR聚合物”)。此时,可赋予所得的聚合物层以基于F聚合物的物性(电特性、粘接性、低吸水性等)和基于AR聚合物的物性(低线膨胀性、UV吸收性等)。AR聚合物可溶于或分散于液状分散介质。

[0093] AR聚合物的玻璃化温度优选为300~350 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为315~335 $^{\circ}\text{C}$ 。这种情况下,可减小聚合物层(层叠膜)的线膨胀系数,易防止或抑制加热导致的变形。

[0094] AR聚合物的5%重量减少温度优选在260 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选在300 $^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选在320 $^{\circ}\text{C}$ 以上。AR聚合物的5%重量减少温度优选在600 $^{\circ}\text{C}$ 以下。在以上范围内时,AR聚合物的分解气体所产生的气泡或AR聚合物本身的反应伴生的副产物产生的气体所引起的气泡减少,可有效抑制层叠膜中聚合物层和聚合物膜的界面粗糙。

[0095] AR聚合物优选是热塑性的。该AR聚合物利用其塑性,其在聚合物层中的分散性更提升,易形成致密且均一的聚合物层。

[0096] AR聚合物优选是选自芳族聚酰亚胺、芳族马来酰亚胺、芳族聚苯醚、芳族苯乙烯弹性体、液晶聚酯的至少1种,更优选芳族聚酰亚胺。这里,热塑性的聚酰亚胺是指已完成了酰亚胺化而不再发生酰亚胺化反应的聚酰亚胺。

[0097] 如果使用该AR聚合物,则不仅聚合物层对聚合物膜的密合性易提升,而且膜物性(UV吸收性等)也易提升。

[0098] 作为AR聚合物的具体例,可例举作为芳族聚酰胺酰亚胺的“HPC”系列(日立化成株式会社制)、作为芳族性聚酰亚胺的“Neopulim”系列(三菱瓦斯化学株式会社(三菱ガス化学社)制)、“SPIXAREA”系列(索马龙株式会社(ソマール社)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(ウイングーテクノロジー社)制)、“Tohmidé”系列(株式会社迪克东华(T&KTOKA社)制)、“KPI-MX”系列(河村产业株式会社(河村産業社)制)及“UPIA-AT”系列(宇部兴产株式会社(宇部興産社)制)等。

[0099] 作为记作AR聚合物的芳族聚酰亚胺,也可使用后述的聚合物膜中说明的芳族聚酰亚胺。

[0100] 作为本法中的F聚合物及AR聚合物的优选形态,可例举F聚合物的熔融温度为285~320℃、AR聚合物的玻璃化温度为315~335℃的形态。

[0101] 以上形态中,聚合物层中不仅F聚合物和AR聚合物均一分散、膜物性易提升,而且高温环境下F聚合物和AR聚合物高度互相作用,聚合物层的耐热性更易提升。

[0102] 本法的液状组合物中,相对于F聚合物和AR聚合物的合计含量的AR聚合物的含量优选在10质量%以下,更优选在7.5质量%以下,进一步优选在5质量%以下。此外,所述AR聚合物的含量优选在0.1质量%以上。

[0103] 如果液状组合物中的F聚合物及AR聚合物各自的含量满足以上比例、AR聚合物的含量相对于F聚合物的含量处于较低状态,则所得聚合物层中易形成AR聚合物高度分散于F聚合物中的状态。其结果是,聚合物层中基于F聚合物的物性(电特性、低吸收性等)易高度呈现。

[0104] 从使聚合物层的电特性和低线膨胀性提升的角度考虑,本法的液状组合物还可包含无机填料。

[0105] 作为无机填料,优选氮化物填料或无机氧化物填料,更优选氮化硼填料、氧化铍填料(铍氧化物填料)、硅酸盐填料(二氧化硅填料、硅灰石填料、滑石填料)或金属氧化物(氧化铈、氧化铝、氧化镁、氧化锌、氧化钛等)填料,进一步优选二氧化硅填料。无机填料优选用硅烷偶联剂进行过表面处理。

[0106] 无机填料的D50优选在20 $\mu\text{m}$ 以下,更优选在10 $\mu\text{m}$ 以下。D50优选在0.01 $\mu\text{m}$ 以上,更优选在0.1 $\mu\text{m}$ 以上。

[0107] 无机填料的形状可以是粒状、针状(纤维状)、板状中的任一种,作为无机填料的具体形状,可例举球状、鳞片状、层状、叶片状、杏仁状、柱状、鸡冠状、等轴状、叶状、云母状、块状、平板状、楔形、莲座状、网眼状、方柱状。

[0108] 作为无机填料的优选具体例,可例举二氧化硅填料(雅都玛株式会社(アドマテックス社)制“admafin(注册商标)”系列等)、用二癸酸丙二醇酯等酯表面处理过的氧化锌填料(堺化学工业株式会社(堺化学工業株式会社)制“FINEX(注册商标)”系列等)、球状溶融二氧化硅填料(日本电化株式会社(デンカ)制“SFP(注册商标)”系列等)、用多元醇和无机物被覆处理过的氧化钛填料(石原产业株式会社(石原産業社)制“TIPAQUE(注册商标)”系列等)、用烷基硅烷表面处理过的金红石型氧化钛填料(日本帝化株式会社(テイカ社)制“JMT(注册商标)”系列等)、中空状二氧化硅填料(太平洋水泥株式会社(太平洋セメント社)制“E-SPHERES”系列、日铁矿业株式会社(日鉄鉱業社)制“SiliNax”系列、爱玛森康明公司(エマーソン・アンド・カミング社)制“Eccospheres”系列等)、滑石填料(日本滑石株式会社(日本タルク社)制“SG”系列等)、块滑石填料(日本滑石株式会社制“BST”系列等)、氮化硼填料(昭和电工株式会社(昭和電工社)制“UHP”系列、电化株式会社制“电化氮化硼(Denka Boron Nitride)”系列(“GP”、“HGP”级)等)。

- [0109] 从使分散性和操作性提升的角度考虑,本法中的液状组合物还可包含表面活性剂。
- [0110] 表面活性剂优选为非离子性的。
- [0111] 表面活性剂的亲水部位优选具有氧化烯基或醇羟基。
- [0112] 表面活性剂的疏水部位优选具有乙炔基、聚硅氧烷基、全氟烷基或全氟烯基。换言之,表面活性剂优选为乙炔系表面活性剂、硅酮系表面活性剂或氟系表面活性剂,更优选是硅酮系表面活性剂。
- [0113] 表面活性剂也可以是二醇系表面活性剂。
- [0114] 表面活性剂可使用1种,也可使用2种以上。使用2种表面活性剂的情况下,表面活性剂优选为硅酮系表面活性剂和二醇系表面活性剂。
- [0115] 此外,本法中的液状组合物除了以上成分以外还可包含硅烷偶联剂、脱水剂、消泡剂、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、阻燃剂、有机填料等添加剂。
- [0116] 液状组合物的粘度优选在100mPa·s以上,更优选在250mPa·s以上。液状组合物的粘度优选在100000mPa·s以下,更优选在10000mPa·s以下,特好是3000mPa·s。
- [0117] 液状组合物的触变比优选为1.0~2.0。
- [0118] 具有该粘度及触变比的液状组合物更容易在聚合物膜的表面均一润湿延展。
- [0119] 本法中,作为对聚合物膜的表面实施的处理,优选亲水化处理。通过亲水化处理,可比较简便地提高聚合物膜表面的表面张力。
- [0120] 作为亲水化处理,优选电晕处理、等离子体处理、辉光处理、UV臭氧处理等物理活性化处理,更优选选自电晕处理和等离子体处理的至少一种处理。通过这些处理,可以比较容易且可靠地进行亲水化处理。
- [0121] 从有效地引入极性官能团的角度考虑,电晕处理优选在可燃气体(乙酸乙烯酯等)的存在下进行。
- [0122] 作为等离子体处理中的等离子体辐照装置,可例举高频感应方式、电容耦合电极方式、电晕放电电极-等离子体射流方式、平行平板型、远程等离子体型、常压等离子体型、ICP型高密度等离子体型等。
- [0123] 用于等离子体处理的气体优选为稀有气体、氢气或氮气。作为该气体的具体例,可例举氩气、氢气和氮气的混合气体以及氢气、氮气和氩气的混合气体。
- [0124] 优选在实施了上述处理的聚合物膜的表面存在极性官能团。如果聚合物膜的表面存在极性官能团,则该表面的表面张力(润湿性)和粘接性提高。因此,得到的聚合物层的厚度均一性提高,并且聚合物膜与聚合物层的粘合强度进一步提高。此外,还可以期待降低聚合物膜的线膨胀系数的效果。
- [0125] 聚合物膜的表面存在的极性官能团优选为含羟基基团或含羰基基团。
- [0126] 进一步还可以对聚合物膜进行退火处理以调节其残余应力。退火条件优选为温度120~180℃、压力0.005~0.015MPa、时间30~120分钟。
- [0127] 优选实施了上述处理的聚合物膜的表面的表面张力大于液状分散介质的表面张力。在这种情况下,液状组合物易于在聚合物膜的表面上更平滑和均匀地润湿延展。
- [0128] 具体而言,实施了处理的聚合物膜的表面张力与液状分散介质的表面张力之差优

选在10mN/m以上,更优选在20mN/m以上。表面张力之差优选在50mN/m以下,更优选在40mN/m以下。

[0129] 另外,聚合物膜的表面的算术平均粗糙度Ra优选为0.01~5 $\mu$ m,更优选为0.03~1 $\mu$ m。在这种情况下,由于成为钉扎现象发生的起点的高低差很少,因此液状组合物易于在聚合物膜的表面上更均匀地润湿延展。

[0130] 当液状组合物(聚合物层)含有AR聚合物时,聚合物膜中所含的基础聚合物的玻璃化温度与液状组合物(聚合物层)中所含的AR聚合物的玻璃化温度之差的绝对值优选为20 $^{\circ}$ C以下,更优选为10 $^{\circ}$ C以下。玻璃化温度之差的绝对值可以为0 $^{\circ}$ C。在这种情况下,由于基础聚合物的玻璃化温度和AR聚合物的玻璃化温度彼此接近,因此层叠膜整体不易因加热而变形。

[0131] 聚合物膜中所含的基础聚合物的玻璃化温度的具体值优选为230~340 $^{\circ}$ C,更优选为250~320 $^{\circ}$ C。在这种情况下,由于聚合物膜的加热引起的变形程度足够低。

[0132] 如果玻璃化温度之差的绝对值和基础聚合物的玻璃化温度的具体值满足上述范围,则可以防止或抑制所得层叠膜表面出现褶皱。

[0133] 聚合物膜中所含的基础聚合物优选为芳族聚酰亚胺。如果使用芳族聚酰亚胺,则聚合物膜的加热而导致的变形程度易更低。

[0134] 聚合物膜中的基础聚合物的含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上。上述含量可以为100质量%。

[0135] 作为基础聚合物,可例举聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰胺、聚苯硫醚、聚芳醚酮、聚酰胺酰亚胺、液晶性聚酯和四氟乙烯类聚合物,其中优选芳族聚酰亚胺。

[0136] 作为基础聚合物的芳族聚酰亚胺的酰亚胺基密度优选为0.20~0.35。酰亚胺基密度为上述上限值以下时,聚合物膜的吸水率更低,容易抑制层叠膜的介电特性的变化。当酰亚胺基密度在上述下限值以上时,酰亚胺基发挥作为极性基团的作用,不仅进一步提高聚合物膜与聚合物层的密合性,而且吸水率易明显降低。

[0137] 另外,如果酰亚胺基密度在上述范围内,则层叠膜更不易产生褶皱。这种褶皱在聚合物膜中的芳族聚酰亚胺的玻璃化温度高时不太可能产生。

[0138] 酰亚胺基密度是将聚酰亚胺前体酰亚胺化得到的聚酰亚胺中的酰亚胺基部分的每单位分子量(140.1)除以聚酰亚胺的每单位分子量而得到的值。例如,将由1摩尔的均苯四酸二酐(分子量:218.1)和1摩尔的3,4'-氧化二苯胺(分子量:200.2)两种成分构成的聚酰亚胺前体酰亚胺化而得的聚酰亚胺(每单位分子量:382.2)的酰亚胺基密度为140.1除以382.2得到的值0.37。

[0139] 作为芳族聚酰亚胺,可例举使二胺与羧酸二酐反应以合成聚酰胺酸、再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。

[0140] 作为用于合成聚酰胺酸的溶剂,可例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮。

[0141] 作为二胺,可例举4,4'-二氨基二苯丙烷、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-氧化二苯胺、3,3'-氧化二苯胺、3,4'-氧化二苯胺、4,4'-二氨基二苯二乙基硅烷、4,4'-二氨基二苯硅烷、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。这些二胺成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0142] 作为羧酸二酐,可例举均苯四酸二酐、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。这些二羧酸成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0143] 另外,来自二胺和羧酸二酐所含的醚键的氧原子的总摩尔数相对于二胺和羧酸二酐的总摩尔数优选为35~70%、更优选为45~65%。在这种情况下,芳族聚酰亚胺的聚合物主链的柔韧性增加,芳环的堆叠性提高,聚合物膜与聚合物层之间的粘接性进一步提高。另外,在这种情况下,层叠膜的UV加工性更佳。

[0144] 为了提高屈服强度、难塑性变形性、热传导性和环刚度等特性,可以将无机填料添加到该聚合物膜中。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。

[0145] 优选聚合物膜具有高屈服强度。具体而言,聚合物膜的5%应变时应力优选在180MPa以上,更优选在210MPa以上。5%应变时应力优选在500MPa以下。

[0146] 此外,聚合物膜优选具备难塑性变形性。具体而言,聚合物膜的15%应变时应力优选在225MPa以上,更优选在245MPa以上。所述15%应变时应力优选在580MPa以下。

[0147] 如果聚合物膜的屈服强度高,特别是具有难塑性变形性,则易使层叠膜的线膨胀系数的绝对值足够低,可以更可靠地防止翘曲的发生。

[0148] 聚合物膜的320℃下的拉伸弹性模量优选为0.2GPa以上,更优选为0.4GPa以上。该拉伸弹性模量优选为10GPa以下,更优选为5GPa以下。

[0149] 这种情况下的层叠膜即使在加工过程中加热和冷却时也具有优异的操作性。即,如果聚合物膜的拉伸弹性模量在上述下限值以上,则在加工时的加热及冷却时,聚合物层的收缩被聚合物膜的弹性有效地缓和,不易产生褶皱。所得层叠膜的物性(表面平滑性等)易提升。当聚合物层中F聚合物的含量或聚合物层的厚度大时,该趋势变得明显。此外,如果聚合物膜的拉伸弹性模量在上述上限值以下,则层叠膜的柔韧性易进一步提高。

[0150] 优选聚合物膜与聚合物层直接接触。即,优选在聚合物膜的表面不使用硅烷偶联剂、粘接剂等进行表面处理而是直接形成(层叠)聚合物层。在这种情况下,所得层叠膜的膜物性不易劣化。而且,通过上述构成,即使聚合物膜和聚合物层直接接触,也会在聚合物膜和聚合物层之间呈现出高粘接性。

[0151] 液状组合物涂布到聚合物膜的涂布方法只要是在聚合物膜的表面形成由液状组合物构成的稳定的液状被膜的方法即可,可例举喷涂法、辊涂法、旋涂法、凹版涂布法、微凹版涂布法、凹版胶印法、刮涂法、触涂法、棒涂法、模涂法、喷注迈耶绕线棒涂法、狭缝模涂

法。

[0152] 当对形成有液状被膜的聚合物膜进行加热时,优选将温度保持在低温范围内来除去液状分散介质,即,使聚合物膜干燥。藉此得到干膜。低温范围的温度优选为80℃以上且低于180℃。低温范围的温度是指干燥时的气氛温度。

[0153] 低温范围的温度的保持可以一步进行,也可以在不同的温度下分两步以上进行。

[0154] 将温度保持在低温范围时的气氛可以是常压下或减压下的任一种状态。所述气氛可以是氧气等氧化性气体气氛、氢气等还原性气体气氛、稀有气体或氮气等惰性气体气氛中的任一种气氛。

[0155] 在本法中,优选将干膜进一步加热至超过低温范围的保持温度的温度范围(以下也称为“烧成范围”),对F粉末(F聚合物)进行烧成以在聚合物膜的表面形成聚合物层。烧成范围的温度是指烧成时的气氛温度。

[0156] 认为聚合物层的形成是通过F粉末粒子的致密堆积和F粉末(F聚合物)的熔融而进行的。当液状组合物含有热熔性的AR聚合物时,形成由F聚合物和AR聚合物的混合物构成的聚合物层,当液状组合物含有热固化性的AR聚合物时,形成由F聚合物和AR聚合物的固化物构成的聚合物层。

[0157] 烧成气氛可以是常压下或减压下的任一种状态。此外,所述气氛可以是氧气等氧化性气体气氛、氢气等还原性气体气氛、稀有气体或氮气等惰性气体气氛中的任一种气氛。

[0158] 烧成时的气氛优选为由惰性气体构成的氧气浓度低的气体气氛,优选为由氮气构成的氧气浓度(按体积计)小于500ppm的气体气氛。氧气浓度(按体积计)通常为1ppm以上。在该范围内,聚合物成分的氧化分解得到抑制的同时聚合物层的粘接性易提高。

[0159] 烧成范围的温度优选为F聚合物的熔融温度以上,更优选为300~380℃。

[0160] 在烧成范围的温度下保持的时间优选为30秒~5分钟,特别优选为1~2分钟。

[0161] 当在聚合物膜的两面形成聚合物层时,优选将液状组合物施涂于聚合物膜的一个表面,通过加热除去液状分散介质,然后将液状组合物涂布到聚合物膜的另一表面,通过加热除去液状分散介质,再通过加热使F聚合物烧成以形成各聚合物层,从而获得层叠膜。

[0162] 也可以将液状组合物施涂于聚合物膜的两面,加热除去液状分散介质,进一步加热使F聚合物烧成,同时形成两个表面的聚合物层,从而得到在聚合物膜的两面具有聚合物层的层叠膜。

[0163] 在聚合物膜的两面具有聚合物层的层叠膜优选通过将聚合物膜浸渍在液状组合物中、将液状组合物施涂于聚合物膜的两个表面后使其通过烧成炉进行加热而获得。具体而言,更优选将聚合物膜浸渍于液状组合物后,一边将聚合物膜从液状组合物拉出一边使其通过烧成炉进行加热而获得层叠膜。

[0164] 将聚合物膜拉起并使其通过烧成炉的方向优选铅垂向上。在这种情况下,易形成平滑的聚合物层。将聚合物膜铅垂向上拉起后,可以一边铅垂向下拉一边进一步加热,也可以不加热而铅垂向下拉出聚合物膜。

[0165] 另外,可以通过使附着有液状组合物的聚合物膜在一对辊之间通过来调整施涂于聚合物膜的液状组合物的量。

[0166] 这样的层叠膜可以使用具有浸涂机和烧成炉的装置来制造。作为烧成炉,可以使用立式烧成炉。另外,作为这样的装置,可例举田端机械工业株式会社(田端機械工業社)制

造的玻璃布涂布装置。

[0167] 聚合物膜的平均厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上。聚合物膜的平均厚度优选为 $500\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0168] 聚合物层的平均厚度优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以上。聚合物层的平均厚度优选为 $500\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。如果使用本法中的液状组合物,则可形成厚度不均少的较厚的聚合物层。

[0169] 另外,层叠膜的平均厚度优选为 $30\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $40\mu\text{m}$ 以上。层叠膜的平均厚度优选为 $1000\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0170] 本发明的层叠膜(以下也称为“本层叠膜”)具备具有实施了提高表面张力的处理的表面的聚合物膜、和形成于该表面的含有F聚合物的聚合物层。本层叠膜中,聚合物层的端部厚度与中央部厚度之比在1.1以下,优选在1.07以下,进一步优选在1.04以下。可以说满足该厚度关系的聚合物层的厚度不均少。

[0171] 本层叠膜优选为长条状。在这种情况下,优选层叠膜的宽度方向(短边方向:CD方向)的中央部厚度与宽度方向的端部厚度之比满足上述关系。这种情况下,将长条状的本层叠膜卷绕成卷状保存时,如果聚合物层的厚度满足上述关系,则在宽度方向的端部不易产生褶皱。

[0172] 长条状的本层叠膜的长边方向(MD方向)的长度优选为 $1\sim 1000\text{m}$ ,短边方向(CD方向)的长度优选为 $100\sim 10000\text{mm}$ 。

[0173] 另外,本层叠膜中的F聚合物和AR聚合物的定义和范围包括其优选的实施方式均与本法中的那些相同。此外,本层叠膜的构成和物性的范围包括优选实施方式在内也与本法中的那些相同。

[0174] 本层叠膜可以仅在聚合物膜的一面具有聚合物层,也可以在聚合物膜的两面具有聚合物层,后一种是优选的。在后一种情况下,容易防止本层叠膜的翘曲的发生。

[0175] 当本层叠膜在聚合物膜的两面具有聚合物层时,两个聚合物层的总平均厚度与聚合物膜的平均厚度之比优选为1以上。上述比例优选为3以下。在这种情况下,聚合物膜中基础聚合物的物性(高屈服强度、难塑性变形性等)和聚合物层中F聚合物的物性(低介电常数、低介电损耗角正切等电特性、低吸水性等)易以良好的平衡性呈现。另外,即使是该比值大、聚合物层较厚的本层叠膜,也容易抑制翘曲和剥离。特别是当聚合物膜的拉伸弹性模量在上述下限值以上时,该趋势易变得显著。

[0176] 此外,优选两个聚合物层具有相同的厚度。在这种情况下,由于两个聚合物层的线膨胀系数彼此更接近,所以本层叠膜更不容易发生翘曲。

[0177] 本层叠膜的介电常数优选为 $2.0\sim 3.0$ 。在这种情况下,本层叠膜适合用于需要低介电常数的印刷基板材料等。

[0178] 本层叠膜的介电损耗角正切优选为 $0.0001\sim 0.0020$ 。

[0179] 本层叠膜的线膨胀系数的绝对值优选为 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $20\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下。在这种情况下,无论放置本层叠膜的气氛温度等如何,都有效地防止了本层叠膜的翘曲的发生。本层叠膜的线膨胀系数的绝对值的下限为 $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

[0180] 本层叠膜中的聚合物层与聚合物膜的剥离强度优选为 $10\text{N}/\text{cm}$ 以上,更优选为 $15\text{N}/\text{cm}$ 以上,进一步优选为 $20\text{N}/\text{cm}$ 以上。本层叠膜的剥离强度的上限为 $100\text{N}/\text{cm}$ 。

[0181] 此外,本层叠膜发挥出低吸水性(高防水性)。其原因被认为是聚合物层和聚合物膜不是相溶的一体化物而是彼此独立存在的,F聚合物的低吸水性补充了基础聚合物的高吸水性。

[0182] 具体地,将本层叠膜在50℃、48小时的条件下预干燥后在23℃的纯水中浸渍24小时、测定浸渍于纯水前后的本层叠膜的质量时,基于式:吸水率(%)=(纯水浸渍后质量-预干燥后质量)/预干燥后质量×100而求出的吸水率优选在0.1%以下,更优选在0.07%以下,进一步优选在0.05%以下。本层叠膜的吸水率的下限为0%。

[0183] 该低吸水率的本层叠膜不易因吸水而变形,因此适合用于印刷基板材料等。

[0184] 此外,在聚合物层中含有AR聚合物的本层叠膜具有高紫外线(UV)吸收并且适合用UV-YAG激光等激光进行加工。其原因是在聚合物层中AR聚合物高度分散,在形成某种基质的同时均匀分布,因此AR聚合物所具有的芳环表现出良好的UV吸收性。

[0185] 这样的聚合物层可以容易地通过激光加工形成具有良好形状的通孔,因此具有该聚合物层的本层叠膜特别适合作为印刷基板材料。

[0186] 聚合物膜是芳族聚酰亚胺膜的本层叠膜可作为脱模膜或载体膜。本层叠膜的聚合物层与聚合物膜的粘接性优异,不易层间剥离,因此可作为载体膜反复使用。此外,由于聚合物层具有优异的耐热性,因此即使在重复使用后脱模性也不易变差。

[0187] 具体而言,将含有树脂或无机填料的分散液或清漆涂布于本层叠膜的聚合物层表面,干燥后形成涂膜,然后将本层叠膜从涂膜剥离,可得到独立的涂膜。例如,在本层叠膜的聚合物层表面形成所述涂膜后,将具有该涂膜的本层叠膜的涂膜侧与其它基材贴合,再将本层叠膜剥离,可获得其它基材和涂膜的层叠体。

[0188] 在本层叠膜的聚合物层表面形成涂膜时,例如在干燥时,可以在F聚合物的熔点以下的温度下进行加热。由于本层叠膜具有优异的耐热性,因此即使经过反复加热处理也不易变形。

[0189] 具体而言,本层叠膜可作为陶瓷生片形成用载体膜、二次电池形成用载体膜、固体高分子电解质膜形成用载体膜、固体高分子电解质膜的催化剂形成用载体膜。

[0190] 当本层叠膜用作载体膜时,从获得具有均匀厚度的所述涂膜的角度来看,本层叠膜的端部厚度与中央部厚度之比优选为1.1以下,更优选为1.07以下,进一步优选为1.04以下。厚度之比为1以上。

[0191] 本层叠膜中由于聚合物层的表面具有优异的粘接性,因此可以容易且牢固地与其它基材粘合。作为其它基材,可例举金属箔、金属导体。例如,可以通过在本层叠膜的两面贴附金属箔来得到覆金属层叠体。接着,如果再对金属箔进行加工,则可以容易地将覆金属层叠体加工成印刷基板。

[0192] 作为构成金属箔的金属,可例举铜、铜合金、不锈钢、镍、镍合金(包括42合金)、铝、铝合金、钛、钛合金。

[0193] 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。由于压延铜箔的表面粗糙度小,因此在将覆金属层叠体加工成印刷基板时也可以降低传输损耗。此外,压延铜箔在使用前最好浸入烃类有机溶剂中除去压延油。

[0194] 金属箔的表面的十点平均粗糙度优选为0.01~4μm。在这种情况下,与聚合物层的

粘接性良好,易获得具有优异传输特性的印刷基板。

[0195] 金属箔的表面可以经粗化处理。作为粗化处理方法,可例举形成粗化处理层的方法、干式蚀刻法和湿式蚀刻法。

[0196] 金属箔的厚度只要是能够在覆金属层叠体的应用中发挥足够功能的厚度即可。金属箔的厚度优选小于20 $\mu\text{m}$ ,更优选2~15 $\mu\text{m}$ 。

[0197] 此外,金属箔的表面可以部分或全部用硅烷偶联剂处理。

[0198] 在覆金属层叠体中,作为在聚合物层的表面层叠金属箔的方法,可例举热压本层叠膜和金属箔的方法。

[0199] 热压时的加压温度优选为310~400 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0200] 从抑制气泡的混入和氧化劣化的角度出发,热压优选在20kPa以下的真空度下进行。

[0201] 另外,热压时,优选达到上述真空度后升温。如果在达到真空度之前升温,则聚合物层在软化状态、即处于具有一定流动性、密合性的状态下受压,可能会产生气泡。

[0202] 从抑制金属箔的破损并使聚合物层与金属箔牢固密合的角度出发,热压时的压力优选为0.2~10MPa。

[0203] 特别是如果聚合物膜的拉伸弹性模量在所述下限值以上,则易抑制热压时的加热冷却而产生的褶皱。

[0204] 覆金属层叠体可作为柔性覆铜层压板或刚性覆铜层压板用于印刷基板的制造。

[0205] 印刷基板例如可通过以下方法来制造:通过对覆金属层叠体中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,或利用电镀法(半加成法(SAP法)、改良型半加成法(MSAP法)等)将本发明的覆金属层叠体加工成图案电路的方法。

[0206] 印刷基板的制造中,在形成图案电路后,可以在图案电路上形成层间绝缘膜,还可以在层间绝缘膜上进一步形成导体电路,或者在图案电路上层叠阻焊剂,也可以在图案电路上层叠覆层膜。层间绝缘膜、阻焊剂和覆层膜均可以由上述液状组合物形成。

[0207] 在覆金属层叠体中,金属箔与本层叠膜的剥离强度优选为10N/cm以上,更优选为15N/cm以上,进一步优选为20N/cm以上。金属箔与本层叠膜之间的剥离强度上限通常为100N/cm。利用本层叠膜,热压接时的变形得到抑制,因此能够容易地得到与金属箔的密合性高且剥离强度高的覆金属层叠体。

[0208] 以上,对本发明的层叠膜的制造方法及层叠膜进行了说明,但本发明并不限定于上述实施方式的构成。

[0209] 例如,本发明的层叠膜可以在上述实施方式的构成中追加其它任意的构成,也可以置换为发挥同样功能的任意构成。

[0210] 另外,在本发明的层叠膜的制造方法中,可以在上述实施方式的构成中追加其它任意的工序,也可以置换为发挥同样功能的任意工序。

[0211] 实施例

[0212] 下面将参考实施例具体说明本发明,但本发明不限于此。

[0213] 1.各成分的准备

[0214] [F聚合物]

[0215] F聚合物1:依次包含98.0摩尔%TFE单元、0.1摩尔%NAH单元和1.9摩尔%PPVE单

元且相对于1对于E<sup>6</sup>个主链碳数具有1000个含羰基基团的PFA类聚合物(熔融温度:300℃)

[0216] F聚合物2:依次包含97.5摩尔%TFE单元和2.5摩尔%PPVE单元且相对于1对于E<sup>6</sup>个主链碳数具有25个含羰基基团的PFA类聚合物(熔融温度:305℃)

[0217] [粉末]

[0218] 粉末1:D50为1.9 $\mu$ m.的由F聚合物1构成的粉末

[0219] 粉末2:D50为2.0 $\mu$ m.的由F聚合物2构成的粉末

[0220] [液状分散介质]

[0221] 液状分散介质1:N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP:表面张力41mN/m)

[0222] 液状分散介质2:甲苯(Tol:表面张力27mN/m)

[0223] [表面活性剂]

[0224] 表面活性剂1:CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>F和CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(O)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub>OH的共聚物,氟含量为35质量%的非离子性聚合物

[0225] [AR聚合物的清漆]

[0226] 清漆1:含有作为芳族聚酰亚胺的AR聚合物1(玻璃化温度:315℃)的NMP溶液(固体成分:10质量%)

[0227] [聚合物膜]

[0228] 聚酰亚胺膜1:厚度50 $\mu$ m、玻璃化温度315℃、酰亚胺基密度0.25、320℃下的拉伸弹性模量为0.3GPa的芳族聚酰亚胺膜

[0229] 2.液状组合物的制备

[0230] (液状组合物1)

[0231] 将67质量份液状分散介质1、3质量份表面活性剂1和30质量份粉末1投入罐中后,将氧化锆球投入罐中。然后,在150rpm×1小时的条件下转动罐以分散粉末1,获得液状组合物1。

[0232] (液状组合物2)

[0233] 将87质量份液状分散介质1、3质量份表面活性剂1和10质量份粉末1投入罐中后,将氧化锆球投入罐中。然后,在150rpm×1小时的条件下转动罐以分散粉末1,获得液状组合物2。

[0234] (液状组合物3)

[0235] 除了将粉末1变更为粉末2以外,与液状组合物1同样操作,制得液状组合物3。

[0236] (液状组合物4)

[0237] 除了将液状分散介质1变更为液状分散介质2以外,与液状组合物3同样操作,制得液状组合物4。

[0238] (液状组合物5)

[0239] 将70质量份液状分散介质1和30质量份粉末2投入罐中后,将氧化锆球投入罐中。然后,在150rpm×1小时的条件下转动罐以分散粉末2,获得液状组合物5。

[0240] (液状组合物6)

[0241] 将57质量份液状分散介质1、10质量份清漆1、3质量份表面活性剂1和30质量份粉末1投入罐中后,将氧化锆球投入罐中。然后,在150rpm×1小时的条件下转动罐以分散粉末1,获得液状组合物6。

### [0242] 3.层叠膜的制造

#### [0243] (例1)

[0244] 首先,对聚酰亚胺膜1的两面(表面张力:35mN/m、表面的算术平均粗糙度:0.05 $\mu$ m)实施电晕处理,在表面导入极性官能团。电晕处理后的聚酰亚胺膜1的表面的表面张力为78mN/m。

[0245] 接着,通过小径凹版反转法将液状组合物1涂布到聚酰亚胺薄膜1的一个面上,使其通过通风干燥炉(炉温:150 $^{\circ}$ C)3分钟以去除NMP而形成干膜。

[0246] 进一步,在聚酰亚胺膜1的另一面上同样地涂布液状组合物1并干燥,形成干膜。

[0247] 接着,将两面形成有干膜的聚酰亚胺膜1通过远红外线炉(炉温320 $^{\circ}$ C)20分钟,使粉末1熔融烧成。藉此,在聚酰亚胺膜1的两面形成含有F聚合物1的聚合物层(厚度:25 $\mu$ m),获得依次直接形成有上述聚合物层、上述聚酰亚胺膜1、上述聚合物层的长条状层叠膜1。

#### [0248] (例2)

[0249] 除了使用液状组合物2代替液状组合物1以外,与例1同样地在聚酰亚胺膜1的两面形成含有F聚合物1的聚合物层(厚度:25 $\mu$ m),获得依次直接形成有上述聚合物层、上述聚酰亚胺膜1、上述聚合物层的长条状层叠膜2。

[0250] 该层叠膜2中,为了形成厚度为25 $\mu$ m的聚合物层,需要重复2次液状组合物1的涂布及熔融烧成的操作。

#### [0251] (例3)

[0252] 除了使用液状组合物3代替液状组合物1以外,与例1同样地在聚酰亚胺膜1的两面形成含有F聚合物2的聚合物层(厚度:25 $\mu$ m),获得依次直接形成有上述聚合物层、上述聚酰亚胺膜1、上述聚合物层的长条状层叠膜3。

#### [0253] (例4)

[0254] 除了使用液状组合物4代替液状组合物1以外,与例1同样地在聚酰亚胺膜1的两面形成含有F聚合物2的聚合物层(厚度:25 $\mu$ m),获得依次直接形成有上述聚合物层、上述聚酰亚胺膜1、上述聚合物层的长条状层叠膜4。

#### [0255] (例5)

[0256] 除了使用液状组合物5代替液状组合物1并省略对聚酰亚胺膜1的表面的电晕处理以外,与例1同样地在聚酰亚胺膜1的两面形成含有F聚合物2的聚合物层(厚度:25 $\mu$ m),获得依次直接形成有上述聚合物层、上述聚酰亚胺膜1、上述聚合物层的长条状层叠膜5。

#### [0257] (例6)

[0258] 除了使用液状组合物6代替液状组合物1以外,与例1同样地在聚酰亚胺膜1的两面形成含有F聚合物1和AR聚合物1的聚合物层(厚度:25 $\mu$ m),获得依次直接形成有上述聚合物层、上述聚酰亚胺膜1、上述聚合物层的长条状层叠膜6。

### [0259] 4.评价

#### [0260] 4-1.聚合物层的外观

[0261] 对于各层叠膜,目视观察聚合物层的表面并按照以下标准进行评价。

#### [0262] [评价标准]

[0263] ○:聚合物层的表面没有凹凸不平,平滑。

[0264] ×:聚合物层的表面可见凹凸不平,不平滑。

[0265] 4-2. 聚合物层的厚度均一性

[0266] 对于各层叠膜,测定一个聚合物层的短边方向上的中央部和端部的厚度,求出端部厚度/中央部厚度之比,并按照以下标准进行评价。

[0267] [评价标准]

[0268] ○:厚度之比为1.07以下。

[0269] △:厚度之比大于1.07且在1.1以下。

[0270] ×:厚度之比超过1.1。

[0271] 4-3. 吸水率

[0272] 根据ASTM D570,将各层叠膜在50℃×48小时的条件下预干燥后在23℃的纯水中浸渍24小时。测定浸渍于纯水前后的层叠膜的质量,基于下式求出吸水率,并按照以下标准进行评价。

[0273] 吸水率(%) = (纯水浸渍后质量 - 预干燥后质量) / 预干燥后质量 × 100

[0274] [评价标准]

[0275] ◎:吸水率在0.05%以下。

[0276] ○:吸水率超过0.05%且在0.07%以下。

[0277] △:吸水率超过0.07%且在0.1%以下。

[0278] ×:吸水率超过0.1%。

[0279] 4-4. 剥离强度

[0280] 从各层叠膜切出长100mm、宽10mm的矩形试验片。之后,将聚酰亚胺膜1和聚合物层从试验片的长度方向的一端剥离至50mm的位置。然后,以距离试验片长度方向一端50mm的位置为中心,使用拉伸试验机(Orientec株式会社(オリエンテック社製)制造)以50mm/分钟的拉伸速度进行90度剥离,将最大载荷作为剥离强度(N/cm),按照以下的评价基准进行评价。

[0281] [评价标准]

[0282] ○:剥离强度为15N/cm以上。

[0283] △:剥离强度为10N/cm以上且小于15N/cm。

[0284] ×:剥离强度小于10N/cm。

[0285] 4-5. 介电损耗角正切

[0286] 通过SPDR(分离介质谐振)法测定各层叠膜的10GHz下的介电损耗角正切,并按照以下评价标准进行评价。

[0287] [评价标准]

[0288] ◎:介电损耗角正切为0.0015以下。

[0289] ○:介电损耗角正切大于0.0015且在0.0020以下。

[0290] △:介电损耗角正切大于0.0020且在0.0030以下。

[0291] ×:介电损耗角正切超过0.0030。

[0292] 上述结果示于下表1。

[0293] [表1]

层叠膜 No.		1	2	3	4	5	6
液 状 组 合 物	F 聚合物	1	1	2	2	2	1
	液状分散介质	NMP	NMP	NMP	Tol	NMP	NMP
	表面活性剂的有无	有	有	有	有	无	有
	AR 聚合物的有无	无	无	无	无	无	有
	粉末的含量 [质量%]	30	15	30	30	30	30
[0294]	电晕处理的有无	有	有	有	有	无	无
	各层的厚度[ $\mu\text{m}$ ]	25/50/25	25/50/25	25/50/25	25/50/25	25/50/25	25/50/25
	外观	○	○	○	×	○	○
	厚度均一性	○	○	○	—	×	○
	吸水率	○	○	△	×	×	◎
	剥离强度	○	○	△	×	×	○
	介电损耗角正切	○	○	△	—	—	◎

[0295] 产业上的可利用性

[0296] 本发明的层叠膜的剥离强度(密合性)优异,聚合物层的厚度均一性高。因此,该层叠膜可加工为天线部件、印刷基板、飞机用部件、汽车用部件等来使用。