



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I643731 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：106110715

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : *B29C70/06 (2006.01)* *B32B27/12 (2006.01)*
B32B7/02 (2006.01) *H05K1/03 (2006.01)*
H05K3/46 (2006.01) *H01L23/14 (2006.01)*

(30)優先權：2016/03/30 日本 特願 2016-069810
2016/03/30 日本 特願 2016-069807
2016/03/30 日本 特願 2016-069806
2016/03/30 日本 特願 2016-069808

(71)申請人：旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：齋藤大和 SAITO, YAMATO (JP)；中谷雅行 NAKATANI, MASAYUKI (JP)；川路
寬子 KAWAJI, HIROKO (JP)；藤本洋子 FUJIMOTO, YOKO (JP)；小野博文 ONO,
HIROFUMI (JP)；河原一文 KAWAHARA, KAZUFUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2006-316253A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：44 項 圖式數：3 共 181 頁

(54)名稱

包含纖維素微細纖維層之樹脂複合膜

(57)摘要

本發明係關於一種樹脂複合膜，其係包含纖維素微細纖維片材與樹脂者，並且滿足以下條件：(1)於藉由剖面厚度方向之 AFM 測定所獲得之彈性模數映射(mapping)中，藉由圖像解析所算出之構成上述纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為 0.01 μm 以上且 2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為 15 μm 以下；及(2)藉由彈性模數映射所觀察到之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為 0.3 μm 以上且 100 μm 以下。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含纖維素微細纖維層之樹脂複合膜

【技術領域】

本發明係關於一種包含纖維素微細纖維片材與樹脂之樹脂複合膜、以及使用其之樹脂積層膜、樹脂複合膜積層板、多層印刷佈線板、半導體封裝基板、及通訊終端等。

【先前技術】

近年來，纖維強化塑膠(FRP：Fiber Reinforced Plastics)作為輕量且高強度之原材料而於各種產業領域受到關注。包含玻璃纖維、碳纖維、芳香族聚醯胺纖維等強化纖維、與基質樹脂之纖維強化複合材料與競爭之金屬等相比更輕量，並且強度、彈性模數等力學特性優異，因此用於航空器構件、航天器構件、汽車構件、船舶構件、土木建築材料、運動用品等眾多領域。尤其於要求高性能之用途中，作為強化纖維，大量使用比強度、比彈性模數優異之碳纖維。又，作為基質樹脂，大多使用不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、環氧樹脂、酚系樹脂、氰酸酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂，其中多使用與碳纖維之接著性優異之環氧樹脂。最近，為了廉價地製造相對大型之纖維強化塑膠成形體，業界逐漸採用在藉由真空抽吸之減壓環境下進行纖維強化塑膠之成形的真空含浸成形法(VaRTM：Vacuum assist Resin Transfer Molding)(例如參照以下之專利文獻1)。

該等技術係適於提高樹脂之耐熱性或強度者，但由於無法為了達成例如近來電子機器領域之高功能化等趨勢所伴隨之電子材料之小型薄型

化，而從根本上將纖維本身之纖維直徑控制為較小，故而該等技術之應用存在困難。進而，對於電子構件，為了應對因薄型化引起之基板本身之剛性降低，而要求如下特性：低熱膨脹性或低翹曲性優異；藉由回流焊將零件連接於覆金屬積層板或印刷佈線板時，尺寸變化或翹曲較小。

進而，該等電子零件正加速搭載於汽車，而謀求可耐受在極冷極熱或高濕度環境下使用之更高特性之佈線基板。專利文獻2中記載有如下效果，即可提供一種輕量且難以產生破裂，抑制CAF(Conductive Anodic Filaments，電遷移)之產生及通孔形成步驟中之膠渣(smear)之產生，進而為低填料填充率且低線膨脹之佈線基板。因此，要求確保超過專利文獻2所記載之先前電子零件之水準、尤其是對應於車載用途之將電極嵌入至樹脂複合膜時之防濕性更優異的嵌入性，又，維持嵌入時之平坦性，而提高冷熱衝擊耐性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開昭60-83826號公報

[專利文獻2]日本專利特開2012-119470號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

鑒於上述情況，本發明之目的在於提供一種電極之嵌入性、電極之嵌入時之平坦性、及冷熱衝擊耐性優異之樹脂複合膜。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人發現，藉由控制包含纖維素微細纖維片材與樹脂之樹脂複合膜之藉由AFM測定所獲得之構成纖維素微細纖維片材之纖維的纖

維直徑、外覆樹脂層之厚度、及線熱膨脹係數，可解決上述課題，從而完成本發明。

即，本發明係如下所示者：

[1]

一種樹脂複合膜，其係包含纖維素微細纖維片材與樹脂者，並且滿足以下條件：

(1)於藉由剖面厚度方向之AFM測定所獲得之彈性模數映射中，藉由圖像解析所算出之構成上述纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下；及

(2)藉由彈性模數映射所觀察到之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且100 μm 以下。

[2]

如[1]記載之樹脂複合膜，其中上述外覆樹脂層之平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且10 μm 以下。

[3]

如[1]記載之樹脂複合膜，其進而滿足以下條件：

(2)根據上述彈性模數映射算出之上述樹脂複合膜之上述外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.8 μm 以上且30 μm 以下；及

(3)該樹脂複合膜之表面粗糙度為0.1 μm 以上且2.0 μm 以下。

[4]

如[3]記載之樹脂複合膜，其中上述表面粗糙度為0.3 μm 以上且1.2 μm 以下。

[5]

如[1]記載之樹脂複合膜，其進而滿足以下條件：

(2)根據上述彈性模數映射算出之上述樹脂複合膜之上述外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上且 $30\ \mu\text{m}$ 以下；

(3) 200°C 下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200為 $100\ \text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下；

及

(4) 150°C 下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE150與 200°C 下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200之數值差的絕對值為40以下。

[6]

如[5]記載之樹脂複合膜，其中上述CTE200為 $60\ \text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

[7]

如[1]至[6]中任一項記載之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，構成上述纖維素微細纖維片材之纖維於上述樹脂複合膜之剖面整體中所占之面積比率為5%以上且60%以下。

[8]

如[1]至[7]中任一項記載之樹脂複合膜，其包含無機填充材。

[9]

如[8]記載之樹脂複合膜，其中於剖面厚度方向之SEM觀察中，上述無機填充材於上述樹脂複合膜之剖面整體中所占之面積比率為5%以上且50%以下。

[10]

如[8]或[9]記載之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，上述無機填充材於上述樹脂複合膜之剖面整體中所占之面積比率為5%以上且50%以下。

[11]

如[8]至[10]中任一項記載之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，上述無機填充材之20%以下包含在纖維素微細纖維層中。

[12]

如[1]至[11]中任一項記載之樹脂複合膜，其全光線透過率為80%以上。

[13]

如[1]至[12]中任一項記載之樹脂複合膜，其中上述纖維素微細纖維片材包含未達70質量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

[14]

如[13]記載之樹脂複合膜，其中上述纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維為芳香族聚醯胺微細纖維及/或聚丙烯腈微細纖維。

[15]

如[14]記載之樹脂複合膜，其中進而根據上述彈性模數映射之圖像解析算出之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下。

[16]

如[1]至[15]中任一項記載之樹脂複合膜，其厚度為5 μm 以上且1500 μm 以下。

[17]

如[1]至[16]中任一項記載之樹脂複合膜，其吸濕率為2%以下。

[18]

如[1]至[17]中任一項記載之樹脂複合膜，其介電常數為4.5以下。

[19]

如[1]至[18]中任一項記載之樹脂複合膜，其中上述樹脂複合膜所含之上述樹脂為熱硬化性或光硬化性。

[20]

一種樹脂積層膜，其於支持體上積層有如[1]至[19]中任一項記載之樹脂複合膜。

[21]

一種樹脂複合膜積層板，其積層有複數片如[1]至[19]中任一項記載之樹脂複合膜。

[22]

一種多層印刷佈線板，其包含如[21]記載之樹脂複合膜積層板。

[23]

一種半導體封裝基板，其包含如[22]記載之多層印刷佈線板。

[24]

一種通訊終端，其包含如[23]記載之半導體封裝基板。

[25]

一種樹脂複合膜積層板，其係積層有複數片包含纖維素微細纖維片材與樹脂之樹脂複合膜者，並且滿足以下條件：

(1)於藉由該樹脂複合膜積層板之剖面厚度方向之AFM測定所獲得之彈性模數映射中，藉由圖像解析所算出之構成該纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下；

(2)根據該彈性模數映射算出之該樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚

度於該樹脂複合膜之至少單面為 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上且 $30\ \mu\text{m}$ 以下；及

(3)該樹脂複合膜積層板之表面粗糙度為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下。

[26]

如[25]記載之樹脂複合膜積層板，其中上述表面粗糙度為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且 $1.2\ \mu\text{m}$ 以下。

[27]

一種多層印刷佈線板，其包含如[26]記載之樹脂複合膜積層板。

[28]

一種半導體封裝基板，其包含如[27]記載之多層印刷佈線板。

[29]

一種通訊終端，其包含如[28]記載之半導體封裝基板。

[30]

一種上述樹脂複合膜，其係於基質樹脂中包含纖維素微細纖維者，並且滿足以下條件：

(1)於藉由樹脂複合膜之剖面厚度方向之原子力顯微鏡(AFM)測定所獲得之彈性模數映射中，藉由圖像解析所算出之該纖維素微細纖維之平均纖維直徑為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ ，且最大纖維直徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下；

(2)該樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(T_g)為 80°C 以上，或不存在；

(3)該樹脂複合膜於 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})為 $0.5\ \text{GPa}$ 以上；

及

(4)該樹脂複合膜於 150°C 下之儲存彈性模數(E'_{150})相對於該 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})的比(E'_{150}/E'_{200})為1以上且4.5以下。

[31]

如[30]記載之樹脂複合膜，其中上述200℃下之儲存彈性模數(E'200)為0.7 GPa以上。

[32]

如[30]或[31]記載之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射中根據上述圖像解析算出時，上述纖維素微細纖維相對於上述樹脂複合膜之剖面整體之面積比率為5%～60%。

[33]

如[30]至[32]中任一項記載之樹脂複合膜，其進而滿足以下條件：

(5)200℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200為100 ppm/℃以下；

及

(6)150℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE150與200℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200之數值差的絕對值為40以下。

[34]

如[30]至[33]中任一項記載之樹脂複合膜，其中根據上述彈性模數映射算出之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm～30 μm。

[35]

如[34]記載之樹脂複合膜，其進而包含無機填充材。

[36]

如[35]記載之樹脂複合膜，其中於上述樹脂複合膜之剖面厚度方向之掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察中，上述無機填充材相對於上述樹脂複合膜之剖面整體之面積比率為5%～50%。

[37]

如[35]或[36]記載之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，上述無機填充材之20%以下包含在纖維素微細纖維層中。

[38]

如[30]至[37]中任一項記載之樹脂複合膜，其透過率為80%以上。

[39]

如[30]至[38]中任一項記載之樹脂複合膜，其進而包含未達70重量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

[40]

如[39]記載之樹脂複合膜，其中上述包含有機聚合物之微細纖維為芳香族聚醯胺微細纖維及/或聚丙烯腈微細纖維。

[41]

如[30]至[40]中任一項記載之樹脂複合膜，其中上述基質樹脂為熱硬化性或光硬化性。

[42]

如[30]至[41]中任一項記載之樹脂複合膜，其厚度為5 μm ~ 1500 μm 。

[43]

如[42]記載之樹脂複合膜，其中上述厚度為5 μm ~ 200 μm 。

[44]

如[30]至[43]中任一項記載之樹脂複合膜，其吸濕率為2%以下。

[45]

如[30]至[44]中任一項記載之樹脂複合膜，其介電常數為4.5以下。

[46]

一種樹脂積層膜，其於支持體上積層有如[30]至[45]中任一項記載之樹脂複合膜。

[47]

一種積層板，其積層有複數片如[30]至[45]中任一項記載之樹脂複合膜。

[48]

一種多層印刷佈線板，其包含如[47]記載之積層板。

[49]

一種半導體封裝基板，其於如[48]記載之多層印刷佈線板上搭載有半導體。

[50]

一種通訊終端，其包含如[49]記載之半導體封裝基板。

[51]

一種揚聲器振動板，其包含如[30]至[45]中任一項記載之樹脂複合膜。

[發明之效果]

本發明之樹脂複合膜可提供一種可確保將電極嵌入至樹脂複合膜中時之區域與嵌入性，又維持嵌入時之平坦性，並且提高冷熱衝擊耐性之樹脂複合膜。

【圖式簡單說明】

圖1(a)係實施形態I~IV之實施例1中所獲得之樹脂複合膜之AFM彈性模數映射圖像，圖1(b)係圖1(a)之AFM彈性模數映射圖像之彈性模數柱狀圖，且圖1(c)係圖1(a)之AFM彈性模數映射圖像之二值化影像。

圖2係對圖1(a)之AFM彈性模數映射圖像進行用以劃定纖維素微細纖維層之處理後之圖像。

圖3係用以對厚膜樹脂複合膜之彎曲(h)及長度(L)進行說明之概念圖。

【實施方式】

以下，對用以實施本發明之形態(以下稱為「本實施形態」)詳細地進行說明。再者，本發明並不限定於以下之實施形態，可在其主旨之範圍內進行各種變化而實施。

《樹脂複合膜》

本實施形態之樹脂複合膜係包含纖維素微細纖維片材與樹脂者，並且滿足以下條件：

(1)於藉由剖面厚度方向之AFM測定所獲得之彈性模數映射中，藉由圖像解析所算出之構成上述纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下；及

(2)藉由彈性模數映射所觀察到之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且100 μm 以下。

本實施形態之樹脂複合膜可提供如下樹脂複合膜，其藉由包含纖維素微細纖維片材及樹脂而低線熱膨脹性優異，又，藉由於樹脂複合膜之至少單面具備0.3 μm 以上且100 μm 以下之樹脂層(本案說明書中亦稱為「外覆樹脂層」)，而可確保將電極嵌入至樹脂複合膜中時之區域與嵌入性，可維持嵌入時之平坦性，且可提高冷熱衝擊耐性。

<纖維素微細纖維片材>

本實施形態所使用之纖維素微細纖維片材(以下，亦簡稱為「纖維片

材」)係由纖維素微細纖維所構成。纖維片材可視需要而含有纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

作為纖維素，可列舉天然纖維素及再生纖維素。

作為天然纖維素，亦可使用自闊葉樹或針葉樹獲得之木漿、精製棉絨或來自各種植物種(竹、麻系纖維、甘蔗渣、洋麻、棉絨等)之精製紙漿等針葉樹紙漿或闊葉樹紙漿等所謂木漿與非木漿等。作為非木漿，亦可使用包含棉絨紙漿之源自棉花之紙漿、源自麻之紙漿、源自甘蔗渣之紙漿、源自洋麻之紙漿、源自竹之紙漿、源自稻草之紙漿等。源自棉花之紙漿、源自麻之紙漿、源自甘蔗渣之紙漿、源自洋麻之紙漿、源自竹之紙漿、源自稻草之紙漿分別意指將棉花或棉絨、麻系馬尼拉麻(例如，厄瓜多爾產或菲律賓產者較多)、劍麻(*Agave sisalana*)、或甘蔗渣、洋麻、竹、稻草等原料經由利用蒸煮處理之脫木質素等精製步驟或漂白步驟所得的精製紙漿。除此以外，亦可使用源自海藻之纖維素或海鞘纖維素之精製物。進而，可列舉：如纖維素產生菌(細菌)所製作之細菌纖維素(BC)之從不乾燥(Never Dry)且微細纖維之集合體。

又，所謂再生纖維素，係使天然纖維素溶解或對其進行結晶膨潤(絲光化)處理，使之再生而獲得之物質，且係指具有如藉由粒子束繞射而賦予以相當於晶格面間隔0.73 nm、0.44 nm及0.40 nm之繞射角為頂點之結晶繞射圖案(纖維素II型結晶)的分子排列之 β -1,4鍵葡聚糖(葡萄糖聚合物)。又，所謂再生纖維素，亦意指於X射線繞射圖案中，將 2θ 之範圍設為 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之X射線繞射圖案於 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 內具有1個波峰，於 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 內具有2個波峰、例如嫫縈、銅氨纖維、天絲等再生纖維素纖維。該等中，就微細化之容易性之觀點而言，較佳為使用以向纖維軸方向之分子

配向性較高之銅氨纖維或天絲為原料進行微細化而成之纖維。進而，亦可使用再生纖維素纖維之切紗或纖維素衍生物纖維之切紗。

纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑較佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上且 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上且 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下。若纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上，則纖維片材具有適度大小之孔徑，因此容易含浸樹脂，而樹脂複合膜之熱穩定性提高，故而較佳。

又，若纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下，則纖維素微細纖維片材之每單位重量之纖維素微細纖維之根數變得非常多，而微細纖維間之交絡點數增加，而變得容易形成於微細纖維間之氫鍵網路。藉由該效果而與樹脂進行複合化時，即便於樹脂中，亦保持微細纖維之交絡、微細纖維間之氫鍵網路，而有助於熱穩定化，故而較佳。進而，若數量平均纖維直徑為 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下，則抑制纖維片材表面之凹凸，而孔徑分佈變小。即，由於可抑制較大孔徑之孔散在，故而可提供較薄且均一性優異之片材。

並且，纖維素微細纖維之最大纖維直徑較佳為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $3\ \mu\text{m}$ 以下。若最大纖維直徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則可使纖維片材之厚度變薄，而於製造薄膜性之樹脂複合膜時變得容易確保孔徑等之均一性，故而較佳。

藉由將纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑設為上述範圍，可提供具有均一之厚度分佈之纖維片材。

進而，藉由將纖維素微細纖維片材之數量平均纖維直徑控制為 $0.10\ \mu\text{m}$ 以下，亦可將製成樹脂複合膜時之全光線透過率設計為80%以上。該

控制方法並無特別限制，可列舉：使用下述之TEMPO氧化觸媒之方法、或者藉由上述之原纖化處理或微細化處理進行調整之方法。若將全光線透過率設計為80%以上，則作為透明膜有用，更佳為將全光線透過率設計為90%以上。全光線透過率之測定方法可藉由基於ASTM D1003，並使用有HAZE METER NDH7000SP CU2II(製品名)(日本電色工業股份有限公司製造)之透光性試驗進行測定。

此處，對數量平均纖維直徑進行說明。首先，自包含纖維素微細纖維之構造體之表面，於隨機10處，視微細纖維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像量之結果進行平均化，而獲得作為對象之試樣之平均纖維直徑。對於積層於不織布等上而成之積層構造體，自纖維素微細纖維片材側進行SEM觀察。

纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑及最大纖維直徑係依據下述實施例所記載之方法進行測定。

最大纖維粗度為15 μm 以下係意指如下情況：於先前所述之數量平均纖維直徑之測定時，對於纖維片材表面之任意10處，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行電子顯微鏡(SEM)觀察，所獲得之圖像中所含之任意交絡纖維均纖維直徑為15 μm 以下。但是，於圖像中可明確確認數根纖維多束化而成為15 μm 以上之纖維直徑之纖維(束)係將具有15 μm 以上之

纖維直徑之纖維忽略。

但是，於圖像中可明確確認數根纖維多束化而成為 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上之纖維直徑之情形時，係將具有 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上之纖維直徑之纖維忽略。

又，可將最大纖維直徑大於 $2\text{ }\mu\text{m}$ 且為 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下之纖維素纖維與纖維素微細纖維進行混抄，或者於微細化後最大纖維直徑大於 $2\text{ }\mu\text{m}$ 且為 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下之纖維素纖維亦可殘存。最大纖維直徑大於 $2\text{ }\mu\text{m}$ 且為 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下之纖維素纖維之含有率較佳為超過0%且為30%以下，更佳為20%以下。若含有率超過0%且為30%以下，則纖維素微細纖維之表面積及交絡點相對變多，而形成纖維素微細纖維間之氫鍵網路，故而對線熱膨脹係數有效。

使最大纖維直徑變小之方法並無限制，但可採用增加下述之原纖化處理或微細化處理之處理時間或次數的方法。

最大纖維直徑之含有率係設為藉由以下之(1)～(5)所算出之面積比率。

(1)將CNF(Carbon Nanofiber，碳奈米纖維)單位面積重量 10 g/m^2 、 20 cm 纖維片材以 $3\text{ t}/30\text{ cm}$ 、速度 2 m/分鐘 進行壓延處理(型號：H2TEM300，Yuri-Roll股份有限公司製造)。

(2)光學顯微鏡觀察：對於纖維片材中之任意9處，以100倍進行光學顯微鏡觀察。

(3)較粗纖維量評價：對於9處之100倍光學顯微鏡觀察結果，分別對9個圖像以實際尺寸之形式繪製 2 mm 見方之網格線。

(4)使用圖像解析軟體(imageJ)算出網格線內所確認到之纖維直徑 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下之纖維素纖維的面積。

(5)計算該面積/4 mm²。

纖維片材中之纖維素微細纖維之含量並無特別限定，較佳為30重量%以上。更佳為40重量%，進而較佳為50重量%以上。藉由包含30重量%以上之纖維素微細纖維，纖維素微細纖維之交絡點數較通常之纖維片材之交絡點數變多，藉此可提高與樹脂複合化時之熱穩定性(線熱膨脹係數)。

纖維片材可如上述般將纖維素微細纖維加工為片狀而獲得，就加工性或功能性之觀點而言，較佳為加工為片狀後之厚度為2 μm以上且1000 μm以下。此處，厚度之測定係使用面接觸型之膜厚計、例如Mitutoyo製造之膜厚計(Model ID-C112XB)等，自纖維片材切下10.0 cm×10.0 cm之正方形片，將5處位置之測定值之平均值設為膜厚T(μm)。又，可根據在膜厚之測定中所切下之10.0 cm×10.0 cm之正方形片的膜厚T(μm)、與其重量W(g)，使用以下之式：

$$W_0 = 100 \times W$$

而算出膜之單位面積重量W₀(g/m²)。

纖維片材之厚度更佳為2 μm以上且1000 μm以下，進而較佳為5 μm以上且500 μm以下，最佳為5 μm以上且100 μm以下。若膜厚為上述範圍，則於製作樹脂複合膜時可使厚度最小化，而於輕量化或小型化之方面上有效。

纖維片材之單位面積重量為1 g/m²以上且200 g/m²以下，更佳為3 g/m²以上且150 g/m²以下，進而較佳為4 g/m²以上且100 g/m²以下。若單位面積重量為1 g/m²以上，則就向各種裝置之組裝步驟中之處理性之觀點而言較佳。若單位面積重量為200 g/m²以下，則就膜厚控制之觀點而言較佳。

又，纖維素微細纖維之單位面積重量較佳為 1 g/m^2 以上且 50 g/m^2 以下，更佳為 3 g/m^2 以上且 40 g/m^2 以下，進而較佳為 4 g/m^2 以上且 30 g/m^2 以下。若單位面積重量為 1 g/m^2 以上，則就向各種裝置之組裝步驟中之處理性之觀點而言較佳。若單位面積重量為 50 g/m^2 以下，則就膜厚控制之觀點而言較佳。

纖維片材之空隙率較佳為35%以上且95%以下，更佳為40%以上且90%以下。作為上限，進而較佳為80%，最佳為50%以下。若空隙率為35%以上，則樹脂變得容易含浸，故而較佳。若空隙率為95%以下，則就片材之操作性之觀點、纖維片材與樹脂之複合膜之耐熱性提高之觀點而言較佳。

纖維片材之氣阻度較佳為 1 sec/100 ml 以上且 $400,000\text{ sec/100 ml}$ 以下，更佳為 $100,000\text{ sec/100 ml}$ 以下，進而較佳為 $20,000\text{ sec/100 ml}$ 以下。此處，氣阻度意指基於JIS P 8117所記載之Gurley試驗機法進行測定之數值。氣阻度係更佳為 2 sec/100 ml 以上、進而較佳為 5 sec/100 ml 以上之範圍內。若為氣阻度為 1 sec/100 ml 以上之纖維片材，則就可製造由微細纖維所構成且缺陷更少之均一之纖維片材，且使用纖維片材作為樹脂複合膜時之強度之觀點而言較佳。又，若氣阻度為 $400,000\text{ sec/100 ml}$ 以下，則維持空隙率，因此使用纖維片材作為樹脂複合膜時之樹脂含浸性良好，且熱穩定性優異，故而較佳。

(纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維)

纖維片材除纖維素微細纖維以外，亦可進而含有纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。藉由纖維片材包含纖維素以外之有機聚合物，而可於使用纖維素微細纖維漿料並利用抄紙法、或塗佈法形成片材時，抑制

乾燥時纖維片材之收縮，而保持纖維片材中之孔隙或孔徑。正因為如此，於將纖維片材與樹脂進行複合時樹脂變得容易含浸而複合化變得容易。纖維片材中之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維的含量較佳為未達70重量%，更佳為未達60重量%，進而較佳為未達50重量%。作為有機聚合物，只要為可製造微細纖維之有機聚合物即可，例如可列舉：芳香族系或脂肪族系之聚酯、尼龍、聚丙烯腈、纖維素乙酸酯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酮、芳香族系聚醯胺、聚醯亞胺、絹、羊毛等纖維素以外之天然有機聚合物。包含有機聚合物之微細纖維可列舉：藉由打漿、利用高壓均質器等之微細化處理而使有機纖維高度原纖化或微細化而成之微細纖維；以各種聚合物為原料並藉由電紡法而獲得之微細纖維；以各種聚合物為原料並藉由熔噴法而獲得之微細纖維等，但並不限定於該等。該等中，尤其是藉由高壓均質器使聚丙烯腈奈米纖維或作為全芳香族聚醯胺之芳香族聚醯胺纖維微細化而成之芳香族聚醯胺微細纖維具有高耐熱性、較高之化學穩定性，故而較佳。該等有機聚合物之最大纖維直徑較佳為15 μm 以下。若最大纖維直徑為15 μm 以下，則可使纖維片材之厚度變薄，而於製造薄膜性之樹脂複合膜時變得容易確保孔徑等之均一性，故而較佳。

芳香族聚醯胺微細纖維亦可將芳香族聚醯胺短纖維作為原料。於本實施形態中，作為芳香族聚醯胺，亦可使用於芳香環上直接鍵結有醯胺鍵之60%以上之線狀高分子化合物。作為此種芳香族聚醯胺，例如可列舉：聚間苯二甲醯間苯二胺及其共聚物、聚對苯二甲醯對苯二胺及其共聚物、共聚對苯-3,4'-二苯醚對苯二甲醯胺等。

作為芳香族聚醯胺短纖維，可列舉：將以芳香族聚醯胺作為原料之纖維切割成特定長度而成者，作為此種纖維，例如可列舉：能夠以Teijin

Techno Products(股)之「Teijinconex(註冊商標)」、「TECHNORA(註冊商標)」、杜邦公司之「Nomex(註冊商標)」、「Kevlar(註冊商標)」、Teijin aramid公司之「Towaron(註冊商標)」等商品名獲取者，但並不限定於該等。芳香族聚醯胺短纖維之長度可自通常為1 mm以上且未達50 mm、較佳為2~10 mm之範圍內進行選擇。

本實施形態之纖維素微細纖維片材亦可為積層於包含有機高分子之片材(以下，簡稱為有機高分子片材)上而成之積層構造體(亦稱為積層片)。若於有機高分子片材上積層有纖維素微細纖維片材，則拉伸強度等得到強化而變得堅固，因此作為片材之操作性得到了改善。

於積層構造體中，有機高分子片材之構造並無特別規定。就藉由抄紙法將纖維素微細纖維過濾而進行製造之觀點、及將樹脂進行含浸之觀點而言，有機高分子片材更佳為多孔質片材。作為多孔質片材，例如可列舉：包含有機高分子纖維之梭織物、針織物、網狀物、長纖維不織布、短纖維不織布、或者利用樹脂之相分離或延伸等所製造之高分子微多孔膜或膜等。

有機高分子片材為了提高抄紙性及改善與纖維素微細纖維片材之接著性，較佳為親水性，為了親水化，亦可進行電暈放電處理或電漿處理等片材表面之表面改質。

作為構成有機高分子片材之有機高分子之組成，並無特別規定，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇、聚縮醛、聚偏二氟乙烯等氟樹脂、聚苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、苯乙烯-丙烯腈共聚物、ABS樹脂、聚

苯醚(PPE)樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸類、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚砵、聚醚砵、聚醚腈、聚醚酮、聚酮、液晶聚合物、聚矽氧樹脂、離子聚合物、纖維素(木漿或綿等天然纖維素纖維、黏液螺螄或銅氨螺螄及天絲等再生纖維素)、纖維素衍生物、乙酸纖維素、硝基纖維素、苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯系熱塑性彈性體、烯烴系熱塑性彈性體、氯乙烯系熱塑性彈性體、聚酯系熱塑性彈性體、聚胺基甲酸酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚系樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚矽氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯亞胺聚矽氧樹脂、熱硬化型聚苯醚樹脂、改性PPE樹脂、天然橡膠、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚合橡膠、腈橡膠、氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、丁基橡膠及鹵化丁基橡膠、氟橡膠、胺基甲酸酯橡膠、及聚矽氧橡膠等，該等可單獨使用，或組合兩種以上使用。

亦可使用實施過表面化學處理之纖維素系微細纖維、及藉由TEMPO氧化觸媒而6位之羥基被氧化而成為羧基(包括酸型、鹼型)之纖維素系微細纖維作為天然纖維素微細纖維。於前者之情形時，可視目的而實施各種表面化學處理，藉此適當製備例如存在於微細纖維素纖維之表面之一部分或大部分羥基經酯化者、經醚化者而使用，上述酯化包括乙酸酯、硝酸酯、硫酸酯之酯化，上述醚化包括以甲醚為代表之烷基醚、以羧基甲醚為代表之羧基醚、氰乙基醚之醚化。若使用尤其是經疏水性取代基化學修飾之纖維素作為片材原料，則有變得容易控制為高空隙率，故而較佳之情形。又，關於經疏水性取代基化學修飾之纖維素，就於樹脂含浸時可獲得

透明性較高之樹脂片材之觀點而言亦較佳。

又，於藉由TEMPO氧化觸媒而6位之羥基被氧化之纖維素微細纖維之製備中，不一定必須使用如高壓均質器之需要高能量之微細化裝置，而可獲得微細纖維素之分散體。例如，如文獻(A. Isogai et al., *Biomacromolecules*, 7, 1687 - 1691(2006))所記載般，使如2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基自由基之被稱為TEMPO之觸媒與鹵化烷基共存於天然纖維素之水分散體中，向其中添加如次氯酸之氧化劑，並使反應進行一定時間，藉此可藉由於水洗等精製處理後實施通常之攪拌處理而極為容易地獲得纖維素微細纖維之分散體。

再者，於本實施形態中，有如下情形：使與上述原料不同之再生纖維素或天然纖維素系之微細纖維或原纖化度不同之天然纖維素微細纖維、表面經化學處理之天然纖維素微細纖維、有機聚合物之微細纖維等2種以上以特定量混合而形成纖維素微細纖維層亦有效。

(纖維片材交聯劑)

於本實施形態中，纖維素微細纖維為了強度補強、耐水性、及耐溶劑性，亦可藉由纖維片材交聯劑而將纖維素微細纖維間進行化學性交聯。纖維片材交聯劑係纖維素微細纖維重量之30重量%以下，更佳為20重量%以下。纖維片材交聯劑只要為將纖維素微細纖維間化學性交聯者，則無限定，較佳為使用具有2個以上之異氰酸基之聚異氰酸酯與含活性氫之化合物進行加成反應而生成之樹脂。作為具有2個以上之異氰酸基之聚異氰酸酯，可列舉：芳香族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯等。作為含活性氫之化合物，可列舉：聚酯多元醇、聚醚多元醇等1~6價之含羥基之化合物、含胺基之化合物、含硫醇基之化合物、含羧基之化

物等。又，亦包含存在於空氣中或反應場所之水或二氧化碳等。

藉由包含30重量%以下之纖維片材交聯劑，而纖維片材之強度增加，從而成為樹脂含浸性、或組裝裝置時之操作性極為良好之樹脂複合膜。又，於積層構造體中，亦可藉由纖維片材交聯劑而將纖維素微細纖維與構成有機高分子片材之纖維間進行化學性交聯。藉由纖維素微細纖維層與有機高分子片材進行交聯，而可防止樹脂含浸時之剝離，故而較佳。

(纖維片材之製造方法)

以下，對本實施形態中之纖維片材之製造方法之例進行說明，但並不特別地限定於該方法。

本實施形態中之纖維片材之製造方法係利用抄紙法或塗佈法中之任一方法進行製造。於抄紙法之情形時，包含：(1)利用纖維素纖維之微細化之纖維素微細纖維製造步驟；(2)該纖維素微細纖維之抄紙漿料之製備步驟；(3)藉由多孔質基材上之過濾將該抄紙漿料形成濕紙之抄紙步驟；(4)將該濕紙進行乾燥而獲得乾燥片之乾燥步驟。

又，亦可對於該乾燥片，而實施(A)為了片材之均質化、厚度降低而對該乾燥片進行熱壓之平滑化步驟；(B)藉由熱處理，促進利用纖維片材交聯劑之化學鍵形成等之熱處理步驟中之任一者或兩者。又，於塗佈法之情形時，將藉由與上述(1)及(2)相同之步驟進行過調整之塗佈用漿料塗佈於有機高分子片材上，使之乾燥而成膜。進而，亦可經過(A)平滑化步驟及(B)熱處理步驟。塗佈法之情形時之塗佈方法可選擇噴霧塗佈、凹版塗佈、浸漬塗佈等各種塗佈方法。

纖維片材較佳為使用上述記載之纖維素纖維，並經過預處理步驟、打漿處理步驟及微細化步驟。於天然纖維素纖維之預處理步驟中，有效的

是藉由100~150℃溫度下之水中含浸下之高壓釜處理、酵素處理等、或者該等之組合而預先使原料紙漿成為於以後之步驟中容易微細化之狀態。於該預處理步驟時，添加1重量%以下之濃度之無機酸(鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸等)或有機酸(乙酸、檸檬酸等)而進行高壓釜處理之情況亦視情形而有效。該等預處理不僅減輕微細化處理之負荷，亦將存在於構成纖維素纖維之微纖維之表面或間隙之木質素或半纖維素等雜質成分向水相排出，其結果為，亦有提高經微細化之纖維之 α -纖維素純度之效果，因此亦有對微細纖維素纖維不織布之耐熱性提高非常有效之情況。又，於再生纖維素纖維之情形時，可為了去除油劑，而於預處理步驟中實施使用界面活性劑之水洗。

於打漿處理步驟中，使原料紙漿以成為0.5重量%以上且4重量%以下、較佳為0.8重量%以上且3重量%以下、更佳為1.0重量%以上且2.5重量%以下之固形物成分濃度之方式分散於水中，利用如攪拌器或圓盤提純器(雙圓盤提純器)之打漿裝置徹底地促進原纖化。於使用圓盤提純器之情形時，若將圓盤間之間隙設定為極窄(例如，0.1 mm以下)而進行處理，則會進行極高度之打漿(原纖化)，因此有可緩和下述之利用高壓均質器等之微細化處理之條件且有效之情形。

打漿處理之程度係以下述方式進行規定。於本案發明者等人之研究中，確認到如下傾向，即隨著進行打漿處理，CSF值(表示纖維素之打漿程度；利用JIS P 8121所定義之紙漿之加拿大標準濾水度試驗方法進行評價)隨時間減少，暫時接近零後，若進而繼續打漿處理，則會再次增大。於纖維素微細纖維之製造中，該打漿處理時之CSF值較佳為至少零，更佳為CSF 30 ml以上。此種打漿度之漿料其均一性增大，而在可減輕其後之

於利用高壓均質器等之微細化處理中之堵塞之製造效率上存在優勢。

纖維片材較佳為繼上述之打漿步驟後，利用高壓均質器、超高壓均質器、研磨機等實施微細化處理。此時，漿料中之固形物成分濃度係依據上述之打漿處理，為0.5重量%以上且4重量%以下，較佳為0.8重量%以上且3重量%以下，更佳為1.0重量%以上且2.5重量%以下。於該範圍之固形物成分濃度之情形時，不會產生堵塞，且可實現有效率之微細化處理。

作為所使用之高壓均質器，例如可列舉：Niro Soavi公司(意大利)之NS型高壓均質器、SMT(股)之Lannier Type(R型號)壓力式均質器、三和機械(股)之高壓式均質機等，若為以與該等裝置大致相同之機制實施微細化之裝置，則亦可為該等以外之裝置。作為超高壓均質器，意指MIZUHO INDUSTRIAL(股)之微噴均質機、吉田機械興業(股)之Nanomizer、SUGINO MACHINE(股)之ALTI-MIZER等高壓碰撞型微細化處理機，若為以與該等裝置大致相同之機制實施微細化之裝置，則亦可為該等以外之裝置。作為研磨機型微細化裝置，可列舉：栗田機械製作所(股)之Pure Fine Mill、增幸產業(股)之Super Masscolloder所代表之石磨式磨碎型微細化裝置，若為以與該等裝置大致相同之機制實施微細化之裝置，則亦可為該等以外之裝置。

纖維素微細纖維之纖維直徑可根據利用高壓均質器等之微細化處理之條件(裝置之選定或操作壓力及行程次數)或該微細化處理前之預處理之條件(例如，高壓釜處理、酵素處理、打漿處理等)進行控制。

於使用芳香族聚醯胺纖維之情形時，芳香族聚醯胺纖維之微細化亦較佳為經過與纖維素微細纖維同樣之預處理步驟、打漿處理步驟及微細化步驟。於預處理步驟中，為了去除油劑而實施使用界面活性劑之水洗。於

打漿處理步驟中，使水洗後纖維以成為0.5重量%以上且4重量%以下、較佳為0.8重量%以上且3重量%以下、更佳為1.0重量%以上且2.5重量%以下之固形物成分濃度之方式分散於水中，利用如攪拌器或圓盤提純器(雙圓盤提純器)之打漿裝置澈底地促進原纖化。於使用圓盤提純器之情形時，若將圓盤間之間隙設定為極窄(例如，0.1 mm以下)而進行處理，則會進行極高度之打漿(原纖化)，因此有可緩和利用高壓均質器等之微細化處理之條件且有效之情形。打漿處理之程度可應用上述纖維素微細纖維製造中所使用之CSF值。

於芳香族聚醯胺微細纖維之製造中，較佳為繼上述之打漿步驟後，利用高壓均質器、超高壓均質器、研磨機等實施微細化處理。此時之水分散體中之固形物成分濃度係依據上述之打漿處理，為0.5重量%以上且4重量%以下，較佳為0.8重量%以上且3重量%以下，更佳為1.0重量%以上且2.5重量%以下。於該範圍之固形物成分濃度之情形時，不會產生堵塞，且可實現有效率之微細化處理。所使用之高壓均質器至少可使用纖維素微細纖維製造中所記載之裝置，但並不限定於該等。

芳香族聚醯胺微細纖維之纖維直徑可根據利用高壓均質器等之微細化處理之條件(裝置之選定或操作壓力及行程次數)或該微細化處理前之預處理之條件(例如，打漿處理等)進行控制。

於本實施形態中，亦可使用將與上述原料不同之纖維素微細纖維或原纖化度不同之纖維素微細纖維、表面經化學處理之纖維素微細纖維、或者芳香族聚醯胺微細纖維等有機聚合物微細纖維等2種以上以任意之比例混合而成之漿料，進行下述之抄紙、乾燥處理，而製造由2種以上之纖維素微細纖維、或者纖維素微細纖維及芳香族聚醯胺微細纖維所構成之纖維

片材。

由2種以上之微細纖維所構成之纖維片材較佳為各種微細纖維不會凝集而於纖維片材中均勻地分散。於如各種微細纖維在漿料中分佈不均之分散狀態下，所獲得之纖維片材之膜質均一性不會良好。因此，必須實現於漿料中適度均一之分散。作為包含2成分以上之微細纖維之漿料之分散方法，可列舉：安裝有分散機型葉片之高速分散機(例如，PRIMIX(股)之T.K.均質攪拌機)或圓盤提純器(包含雙圓盤提純器)、高壓均質器或超高壓均質器、研磨機等。

再者，藉由於纖維素微細纖維之製造步驟中將芳香族聚醯胺微細纖維之原料進行混合，而亦有如下情形：由於可同時將纖維素及芳香族聚醯胺進行微細化，並且可同時達成高分散性，故而有效。

亦可向上述纖維素微細纖維之漿料添加各種添加劑(油性化合物、水分散性封端異氰酸酯、功能化劑等)而製備抄紙漿料。抄紙漿料較佳為纖維素微細纖維濃度為0.01重量%以上且0.5重量%以下。若更佳為0.08重量%以上且0.35重量%以下，則可較佳地實施穩定之抄紙。若該漿料中之纖維素微細纖維濃度低於0.01重量%，則濾水時間變得非常長，而生產性明顯變低，與此同時膜質均一性亦明顯變差，故而欠佳。又，若纖維素微細纖維濃度高於0.5重量%，則分散液之黏度過度上升，因此變得難以均勻地製膜，故而欠佳。

於製造多孔質之纖維片材時，亦可於上述抄紙漿料中包含本發明者等人之上述專利文獻1(日本專利特開2012-46843號公報)所記載之經乳液化的油性化合物。

具體而言，較佳為大氣壓下之沸點範圍為50℃以上且200℃以下之油

性化合物於乳液形態下以0.15重量%以上且10重量%以下之濃度分散於抄紙漿料中。油性化合物於抄紙漿料中之濃度較佳為0.15重量%以上且10重量%以下，更佳為0.3重量%以上且5重量%以下，進而較佳為0.5重量%以上且3重量%以下。即便油性化合物之濃度超過10重量%，亦可獲得纖維素微細纖維多孔質片材，但作為製造製程所使用之油性化合物之量變多，伴隨此而產生安全上之對策之必要性或成本上之限制，故而欠佳。又，若油性化合物之濃度變得小於0.15重量%，則僅可獲得氣阻度高於特定氣阻度範圍之片材，故而仍然欠佳。

較理想為於乾燥時將上述油性化合物去除。因此，於本實施形態中，以乳液之形式包含在抄紙漿料中之油性化合物較佳為處於一定之沸點範圍內。具體而言，大氣壓下之沸點較佳為50℃以上且200℃以下。若進而較佳為60℃以上且190℃以下，則作為工業生產製程容易操作抄紙漿料，又，變得可相對有效率地加熱去除油性化合物。若油性化合物於大氣壓下之沸點未達50℃，則為了穩定地操作抄紙漿料，而必須於低溫控制下進行操作，從而在效率上欠佳。進而，若油性化合物於大氣壓下之沸點超過200℃，則於乾燥步驟中將油性化合物加熱去除需要極大之能量，故而依然欠佳。

進而，關於上述油性化合物於25℃下對水之溶解度，就有效率地有助於形成油性化合物之必需結構之觀點而言，為5重量%以下，較佳為2重量%以下，進而較佳為1重量%以下。

作為油性化合物，例如可列舉：碳數6～碳數14之範圍之烴、鏈狀飽和烴類、環狀烴類、鏈狀或環狀之不飽和烴類、芳香族烴類、碳數5～碳數9之範圍內之一元且一級醇。若使用尤其是選自1-戊醇、1-己醇、1-庚

醇中之至少一種化合物，則尤其可較佳地製造纖維素微細纖維多孔質片材。認為其由於乳液之油滴大小變得極微小(於通常之乳化條件下為1 μm 以下)，故而適於製造高空隙率且具有微細之多孔質構造之不織布。

該等油性化合物可以單一成分之形式進行調配，亦可調配複數種之混合物。進而，為了將乳液特性控制為適當之狀態，而亦可使水溶性化合物溶解於抄紙漿料中。

作為水溶性化合物，具體而言，亦可含有選自由糖、水溶性多糖、水溶性多糖衍生物、多元醇、醇衍生物、及水溶性高分子所組成之群中之1種以上之水溶性化合物。此處，水溶性多糖意指水溶性之多糖，作為天然物亦存在多種化合物。例如澱粉或可溶性澱粉、直鏈澱粉等。又，水溶性多糖衍生物包含上述水溶性多糖之衍生物、例如烷基化物、羥基烷基化物、乙醯化物且水溶性者。或者，即便衍生物化之前之多糖如纖維素、澱粉等般不溶於水，藉由衍生物化、例如羥基烷基化或烷基化、羧基烷基化等而經水溶性化者亦包含在該水溶性多糖衍生物中。亦包含經2種以上之官能基衍生物化之水溶性多糖衍生物。其中，可使用之水溶性化合物並不限定於上述所記載之化合物。

上述水溶性化合物之混合量相對於油性化合物，較佳為25重量%以下。若設為其以上之添加量，則油性化合物之乳液之形成能力降低，故而欠佳。又，於抄紙漿料中，較佳為水溶性化合物會溶解於水相中。水溶性化合物之濃度係0.003重量%以上且0.3重量%以下、更佳為0.005重量%以上且0.08重量%以下、進而較佳為0.006重量%以上且0.07重量%以下之量，若為該範圍，則容易獲得多孔質纖維片材，與此同時抄紙漿料之狀態大多穩定，故而較佳。

為了使乳液穩定，亦可於抄紙漿料中除上述水溶性化合物以外，以與上述特定之水溶性高分子之合計量在上述濃度範圍內之方式包含界面活性劑。

作為界面活性劑，可列舉：烷基硫酸酯鹽、聚氧乙烯烷基硫酸酯鹽、烷基苯磺酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽等陰離子界面活性劑；氯化烷基三甲基銨、氯化二烷基二甲基銨、氯化苄烷銨等陽離子界面活性劑；烷基二甲胺基乙酸甜菜鹼、烷基醯胺二甲胺基乙酸甜菜鹼等兩性界面活性劑、烷基聚氧乙烯醚或脂肪酸丙三醇酯等非離子性界面活性劑，但並不限定於該等。

此外，於抄紙漿料中，視目的添加各種添加物亦無妨。例如可於不會對片材構造體之製造產生不良影響的範圍內(種類之選擇或組成之選擇)添加水分散性封端聚異氰酸酯、水溶性聚合物、熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、二氧化矽粒子、氧化鋁粒子、氧化鈦粒子、碳酸鈣粒子之類的無機系粒子狀化合物、樹脂微粒子、各種鹽類、不會阻礙抄紙漿料之穩定性之程度之有機溶劑、消泡劑等。

所謂水分散性封端聚異氰酸酯，係能夠藉由加熱而成為上述纖維片材交聯劑之化合物。具體而言，特徵在於：(1)將聚異氰酸酯及聚異氰酸酯衍生物等聚異氰酸酯化合物作為基本骨架；(2)利用封端劑將異氰酸基封端；(3)常溫下不會與具有活性氫之官能基進行反應；(4)藉由封端基解離溫度以上之熱處理，使封端基脫離而再生成活性之異氰酸基，與具有活性氫之官能基進行反應而形成鍵；(5)以乳液形態分散於水中。

認為上述之水分散性封端聚異氰酸酯於纖維片材製造中會表現出如下之舉動。

(1)於抄紙漿料中吸附於纖維素微細纖維

(2)形成包含該水分散性封端聚異氰酸酯之濕紙

(3)濕紙之乾燥所伴隨的該水分散性封端聚異氰酸酯之乾燥與在纖維素微細纖維上之封端聚異氰酸酯之塗膜形成

(4)因熱固化引起之封端基之解離及交聯反應之進行

上述水分散性封端聚異氰酸酯可為使親水性化合物直接鍵結於封端聚異氰酸酯並使之乳化而成之化合物(自乳化型)、利用界面活性劑等進行強制乳化而成之化合物(強制乳化型)中之任一種。

水分散體之平均粒徑為1~1000 nm即可，較佳為10~500 nm，更佳為10~200 nm。於為1000 nm以上之情形時，由於相對於纖維素微細纖維纖維直徑過大，故而均一之吸附變得困難。因此，未進行利用纖維片材交聯劑之交聯之纖維素微細纖維增加，因而就增強片材強度之觀點而言欠佳。

於該等乳液表面，陰離子性、非離子性、陽離子性之任一種親水基露出，但更佳為陽離子性。其原因在於：於製造抄紙漿料之階段，於稀薄之纖維素微細纖維漿料(0.01~0.5重量%)中使水分散性封端聚異氰酸酯(0.0001~0.5重量%)有效地吸附於纖維素微細纖維後利用靜電相互作用較有效。已知通常之纖維素纖維表面係陰離子性(蒸餾水中 ζ 電位-30~-20 mV)(參照 J.Brandrup (editor) and E.H.Immergut (editor) “Polymer Handbook 3rd edition” V-153~V-155)。因此，藉由使水分散體表面為陽離子性，而容易纖維素微細纖維狀地進行吸附。但是，即便為非離子性，亦可藉由乳液之親水基之聚合物鏈長或剛性等，而充分地吸附於纖維素微細纖維。進而，即便於如陰離子性般因靜電排斥而更難吸附之情形時，亦可藉由使用通常周知之陽離子性吸附助劑或陽離子性聚合物，而吸

附於纖維素微細纖維上。

上述水分散性封端聚異氰酸酯只要為含有至少2個以上之異氰酸基之聚異氰酸酯及聚異氰酸酯衍生物，則無特別限制。作為聚異氰酸酯，可列舉：芳香族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯等。

作為聚異氰酸酯衍生物，例如除上述聚異氰酸酯之多聚物(例如，二聚物、三聚物、五聚物、七聚物等)以外，亦可列舉與含有活性氫之化合物進行1種或2種以上反應而獲得之化合物。該化合物可列舉：脲基甲酸酯改性體(例如，藉由聚異氰酸酯與醇類之反應而生成之脲基甲酸酯改性體等)、多元醇改性體(例如，藉由聚異氰酸酯與醇類之反應而生成之多元醇改性體(醇加成物)等)、縮二脲改性體(例如，藉由聚異氰酸酯與水或胺類之反應而生成之縮二脲改性體等)、脲改性體(例如，藉由聚異氰酸酯與二胺之反應而生成之脲改性體等)、噁二吡三酮改性體(例如，藉由聚異氰酸酯與二氧化碳氣體之反應而生成之噁二吡三酮等)、碳二醯亞胺改性體(藉由聚異氰酸酯之脫碳酸縮合反應而生成之碳二醯亞胺改性體等)、脲二酮改性體、脲酮亞胺改性體等。

作為含有活性氫之化合物，例如可列舉：包含聚酯多元醇、聚醚多元醇之1~6價之含羥基之化合物、含胺基之化合物、含硫醇基之化合物、含羧基之化合物等。又，亦包含存在於空氣中或反應場所之水或二氧化碳等。

封端劑係加成於聚異氰酸酯化合物之異氰酸基而將其封端者。該封端基係於室溫下穩定，但於加熱至熱處理溫度(通常約100~約200℃)時，封端劑脫離而可再生成游離異氰酸基者。作為滿足此種必要條件之封端劑，可列舉：醇系化合物、烷酚系化合物、酚系化合物、活性亞甲基系化

合物、硫醇系化合物、醯胺系化合物、醯亞胺系化合物、咪唑系化合物、脲系化合物、脞系化合物、胺系化合物，但該等封端劑可分別單獨使用，或將2種以上組合而使用。

自乳化型封端聚異氰酸酯係於封端聚異氰酸酯骨架上鍵結有具有陰離子性基或非離子性基或陽離子性基之含有活性氫基之化合物者。

作為具有陰離子性基之含有活性氫基之化合物，並無特別限制，例如可列舉：具有1個陰離子性基，且具有2個以上之活性氫基之化合物。作為陰離子性基，可列舉：羧基、磺酸基、磷酸基等。

作為具有非離子性基之含有活性氫基之化合物，並無特別限制，例如使用含有通常之烷氧基作為非離子性基之聚伸烷基醚多元醇等。

作為具有陽離子性基之含有活性氫基之化合物，並無特別限制，較佳為具有羥基或一級胺基之類的含活性氫之基與三級胺基之脂肪族化合物，尤其是具有三級胺基且含有2個以上與異氰酸基有反應性之活性氫的多羥基化合物。

陽離子性基亦可藉由利用具有陰離子性基之化合物加以中和，而容易地以鹽之形式分散於水中。所謂陰離子性基，例如可列舉：羧基、磺酸基、磷酸基等。又，所導入之三級胺基亦可利用硫酸二甲酯、硫酸二乙酯等進行四級化。

強制乳化型封端聚異氰酸酯係藉由周知之一般陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、高分子系界面活性劑、反應性界面活性劑等將封端聚異氰酸酯進行乳化分散而成之化合物。

再者，水分散性封端聚異氰酸酯亦可與自乳化型封端聚異氰酸酯及

強制乳化型封端聚異氰酸酯一併含有水以外之溶劑20重量%。溶劑並無特別限定，例如可列舉：乙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等。該等溶劑可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。

水溶性聚合物可為陽離子性、陰離子性、兩性或非離子性中之任一種。

作為陽離子性聚合物，係具有一級胺基、二級胺基、三級胺基、四級銨鹽基、吡啶鎂、咪唑鎂、及四級化吡咯啉酮之聚合物，例如可列舉：陽離子化澱粉、陽離子性聚丙烯醯胺、聚乙烯胺、聚氯化二烯丙基二甲基銨、聚醯胺胺表氯醇、聚乙烯亞胺、聚葡萄糖胺糖等水溶性之陽離子性聚合物等。

作為陰離子性聚合物，係具有羧基、磺基、磷酸基等陰離子性基之聚合物，例如可列舉：羧甲基纖維素、聚丙烯酸、陰離子性聚丙烯醯胺、脲磷酸化澱粉、琥珀酸改性澱粉、聚苯乙烯磺酸鈉等。

作為兩性聚合物，可列舉：陰離子性之單體單元與陽離子性之單體單元兩者包含於分子鏈骨架中之兩性水溶性高分子。例如可列舉：二烯丙基胺鹽酸鹽-馬來酸共聚物、兩性聚丙烯醯胺等。

作為非離子性聚合物，例如可列舉：聚乙烯二醇、羥丙基甲基纖維素、聚乙烯醇等。

作為可添加於漿料中之熱塑性樹脂，例如可列舉：苯乙烯系樹脂、丙烯酸系樹脂、芳香族聚碳酸酯系樹脂、脂肪族聚碳酸酯樹脂、芳香族聚酯系樹脂、脂肪族聚酯系樹脂、脂肪族聚烯烴系樹脂、環狀烯烴系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚苯醚系樹脂、熱塑性聚醯亞胺系樹脂、聚縮醛系樹脂、聚砜系樹脂、非晶性氟系樹脂等。該等熱塑性樹脂之數量平均分子量通常

為1000以上，較佳為5000以上且500萬以下，進而較佳為1萬以上且100萬以下。該等熱塑性樹脂可單獨地含有，或亦可含有2種以上。於含有2種以上之熱塑性樹脂之情形時，由於可視其含有比而調整樹脂之折射率，故而較佳。例如若將聚甲基丙烯酸甲酯(折射率約1.49)與丙烯酸腈苯乙烯(丙烯酸含量約21%，折射率約1.57)以50：50含有，則可獲得折射率約1.53之樹脂。

作為可添加於漿料中之熱硬化性樹脂，例如並無特別限制，若表示具體例，則可列舉：環氧樹脂、熱硬化型改性聚苯醚樹脂、熱硬化型聚醯亞胺樹脂、脲樹脂、丙烯酸系樹脂、矽樹脂、苯并呋喃樹脂、酚系樹脂、不飽和聚酯樹脂、雙馬來醯亞胺三嗪樹脂、醇酸樹脂、呋喃樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、苯胺樹脂等、此外供於工業之樹脂及將該等樹脂2種以上進行混合而獲得之樹脂。其中，環氧樹脂、丙烯酸系樹脂、不飽和聚酯樹脂、乙烯酯樹脂、熱硬化型聚醯亞胺樹脂等由於具有透明性，故而於用作光學材料之情形時較佳。

作為可添加於漿料中之光硬化性樹脂，例如可列舉包含潛伏性光陽離子聚合起始劑之環氧樹脂等。該等熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂可單獨地含有，亦可含有2種以上。

再者，所謂熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂，意指於常溫下為液狀、半固體狀或固體狀等，且於常溫下或加熱下會表現出流動性之相對低分子量的物質。該等可成為藉由硬化劑、觸媒、熱或光之作用而引起硬化反應或交聯反應從而使分子量增大，並且形成立體網狀結構而成之不溶不融性樹脂。又，所謂樹脂硬化物，意指上述熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂硬化而成之樹脂。

可添加於漿料中之硬化劑、硬化觸媒只要為熱硬化性樹脂或光硬化

性樹脂之硬化所使用者，則無特別限定。作為硬化劑之具體例，可列舉：多官能胺、聚醯胺、酸酐、酚系樹脂，作為硬化觸媒之具體例，可列舉咪唑等，該等可單獨地含於漿料中，或亦可以2種以上之混合物之形式含於漿料中。

以上之可添加於漿料中之熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂及光硬化性樹脂為疏水性之情形較多，從而即便添加於抄紙漿料中，亦難以均勻地分散於漿料中。因此，較佳為乳液形態。所謂乳液，係粒徑為 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右之微細高分子粒子，且係藉由將疏水性化合物與乳化劑於水中進行攪拌而獲得。又，關於熱硬化性樹脂及光硬化性樹脂，藉由於乳液內包含硬化劑、硬化觸媒，而可藉由對包含該乳液之纖維素微細纖維片材進行加熱及光照射而於片材內進行硬化。

作為可添加於漿料中之熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂之乳液所使用之乳化劑，可為周知之一般陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、高分子系界面活性劑、反應性界面活性劑等。

可添加於漿料中之熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂之乳液若考慮良率或脫水性，則粒徑較大者較佳，又，若粒徑過大，則有片材之均一性、或光學物性降低之虞，因此較佳為符合目的之適度大小即 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 。乳液之表面電荷可為陽離子性、非離子性、陰離子性中之任一種狀態，但若考慮將纖維素微細纖維漿料與樹脂化合物之乳液進行混合，則為陽離子性之情況在分散穩定性、或良率等方面上有利。但是，即便為非離子性，亦可藉由乳液之親水基之聚合物鏈長或剛性等而充分地吸附於纖維素微細纖維。進而，即便於如陰離子性之因靜電排斥而吸附更

困難之情形時，亦可藉由使用通常周知之陽離子性吸附加劑或陽離子性聚合物而吸附於纖維素微細纖維上。

作為抄紙或塗佈用漿料之製備方法，例如有(1)於纖維素微細纖維漿料中混合包含預先製備之添加物之化合物，使之分散而製成抄紙漿料；(2)一面攪拌纖維素微細纖維漿料，一面將各種添加物一個一個地添加等方法。再者，於如添加複數種添加物之情形且添加物彼此凝集之系統中(例如，陽離子性聚合物與陰離子性聚合物形成離子複合體之系統)，有根據添加之順序，抄紙漿料之分散狀態或 ζ 電位產生變化之可能性。然而，該添加之順序或量並無特別限定，較佳為利用可獲得所需之抄紙漿料之分散狀態或片材物性之方法進行添加。

作為用以將以上之添加劑均勻地混合分散之攪拌裝置，可列舉：攪拌器、均質攪拌機、管線攪拌器、摻合器(blender)之類的使具有切割功能之葉片進行高速旋轉型之分散機或高壓均質器等，但並不限定於該等。於攪拌中，較佳為漿料之分散平均徑成為1 μm 以上且300 μm 以下。但是，若進行過度之攪拌，則有例如水分散性封端聚異氰酸酯等乳液系添加劑會受到過量之剪切應力，而其乳液結構崩壞之虞。因此，存在視漿料組成，使用高壓均質器或研磨機型微細化裝置、石磨式磨碎型裝置等欠佳之情形。

繼而，對藉由抄紙漿料於多孔質基材上之過濾而形成濕紙的抄紙步驟進行說明。

該抄紙步驟基本上只要為使用如自抄紙漿料將水脫水，而纖維素微細纖維殘留之過濾器或濾布(於製紙之技術領域中亦稱為網線(wire))之操作，則可使用任意裝置進行。

作為抄紙機，若使用如傾斜網線型抄紙機、長網式抄紙機、圓網式抄紙機之裝置，則可較佳地獲得沒有缺陷之片狀纖維片材。抄紙機可為連續式，亦可為批次式，只要視目的分開使用即可。為了提高膜質均一性，使用一機或二機以上(例如，下底層抄紙使用傾斜線型抄紙機，上底層抄紙使用圓網式抄紙機等)之抄紙機而實施多段式抄紙亦視情形而有效。所謂多段式抄紙，係如下技術，即例如於第1階段以 5 g/m^2 之單位面積重量進行抄紙，於此處所獲得之濕紙上，進行第2階段之 5 g/m^2 之抄紙，而獲得合計 10 g/m^2 之單位面積重量之纖維片材。於多段抄紙之情形時，於自相同分散體將上層與下層進行製膜之情形時，成為單層之纖維片材，但可於第1階段中例如使用原纖化纖維而形成網眼較細之濕紙之層作為下層，於其上，於第2階段進行利用上述分散體之抄紙，而使作為下層之濕紙作為下述之過濾器發揮功能。

於抄紙步驟中，為了將分散於抄紙漿料中之纖維素微細纖維等軟凝集體進行過濾，重要的是網線或濾布之網眼之尺寸。於本實施形態中，只要為抄紙漿料中所含之包含纖維素微細纖維等之水不溶性成分之良率比例為70重量%以上，較佳為95重量%以上，進而較佳為99重量%以上且可進行抄紙之網線或濾布，則可使用任意者。

但是，即便良率比例為70重量%以上，若濾水性不高，則抄紙耗費時間，因此生產效率亦明顯變差。因此，就生產性之觀點而言，較佳為大氣壓下且 25°C 下之網線或濾布之透水量較佳為 $0.005\text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 以上、更佳為 $0.01\text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 以上。另一方面，若良率比例變得低於70重量%，則不僅生產性明顯降低，而且纖維素微細纖維等水不溶性成分於所使用之網線或濾布內堵塞，因此製膜後之纖維素微細纖維片材之剝離性明顯

變差。

大氣壓下之網線或濾布之透水量係以如下方式進行評價。於批次式抄紙機(例如，熊谷理機工業公司製造之自動方型片材機)中，設置80～120網目之金屬篩網(基本上無濾水阻力者)且於其上設置網線或濾布。接著，向抄紙面積為 $x(\text{cm}^2)$ 之抄紙機內注入充分量(設為 $y(\text{ml})$)之水，於大氣壓下測定濾水時間。將濾水時間為 $z(\text{sec})$ 之情形之透水量定義為 $y/(x \cdot z)(\text{ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}))$ 。

作為本實施形態可使用之網線或濾布之例，可列舉：SEFAR公司(瑞士)製造之TETEXMONODLW07-8435-SK010(PET製)、Shikishima Canvas公司製造之NT20(PET/尼龍混織)、Nippon Filcon公司製造之塑膠網線LTT-9FE、進而日本專利特開2011-42903所記載之多層化線等，但並不限定於該等。

於抄紙步驟之脫水中，獲得經高固形物成分化之濕紙。對於該濕紙，進而進行加壓處理，藉此可更高效率地去除水等分散介質，而可提高所獲得之濕膜中之固形物成分率。濕紙之固形物成分率可藉由抄紙之真空壓(濕式真空或乾式真空)或加壓條件進行控制，較佳為調整至固形物成分濃度為6重量%以上且30重量%以下之範圍，更佳為調整至固形物成分濃度為8重量%以上且25重量%以下之範圍。若濕紙之固形物成分率低於6重量%，則濕紙之強度較低，因此沒有自立性，而步驟上變得容易產生問題。又，若脫水至濕紙之固形物成分率超過30重量%之濃度，則會損害片材之厚度等之均一性。

積層構造體係藉由將上述有機高分子片材設置於網線或濾布之上進行抄紙，而可製造包含至少2層以上之多層構造體之多層化片材。於製造3

層以上之多層化片材時，只要使用具有2層以上之多層構造之支持體即可。又，亦可於支持體上進行2層以上之纖維片材之多段抄紙而製成3層以上之多層片材。此時，抄紙機之網線或濾布只要選擇與有機高分子片材之組合，且可滿足良率比例或透水量之必要條件之原材料即可。再者，有機高分子片材為了提高抄紙性及改善與纖維素微細纖維片材之接著性，亦可於抄紙前進行電暈放電處理或電漿處理等以使片材表面親水化。

以纖維片材之多孔質化為目的，亦可使用如下方法：於濾布上進行抄紙，將所獲得之濕紙中之水於向有機溶劑之置換步驟中置換為有機溶劑，並進行乾燥。關於該方法之詳細內容，係依據本發明者等人之國際公開2006/004012號說明書。具體而言，於以有機溶劑等置換後進行乾燥時，若使用對水具有一定程度溶解性之有機溶劑，則可以1階段之置換獲得高空隙率之不織布。作為此種溶劑，可列舉：甲基乙基酮、異丙醇、第三丁醇、異丁醇，但並不限定於該等。越使用疏水性較高之溶劑，越容易製作空隙率更高之不織布。於以環己烷或甲苯等不會溶解於水之有機溶劑進行置換之情形時，例如下述2階段置換法亦有效：首先以如丙酮、甲基乙基酮、異丙醇、異丁醇之會溶解於水之有機溶劑進行置換，繼而置換為如環己烷或甲苯之水不溶性溶劑。此時所使用之溶劑亦可為與水之混合溶劑、或有機溶劑彼此之混合溶劑。藉由將有機溶劑置換後之片材經過下述之乾燥步驟，可獲得空隙率為60%~90%之片材。

接著對乾燥步驟進行說明。上述之抄紙步驟中所獲得之濕紙係藉由於利用加熱之乾燥步驟中使水之一部分蒸發而成為纖維片材。就均一之加熱處理及抑制由加熱引起之片材之收縮的觀點而言，較佳為如轉筒乾燥機或針梳拉幅機之定長乾燥型乾燥機。乾燥溫度只要視條件適當選擇即可，

但若設為較佳為 45°C 以上且 180°C 以下、更佳為 60°C 以上且 150°C 以下之範圍，則可製造均一之纖維片材。若乾燥溫度未達 45°C ，則大多情形時水之蒸發速度較慢，因此無法確保生產性，故而欠佳。另一方面，若為高於 180°C 之乾燥溫度，則片材內之乾燥速度產生不均，而片材產生褶皺，此外能量效率亦較差，故而欠佳。再者，於獲得均一性較高之纖維片材之方面上，有效的是如下多段乾燥： 100°C 以下之低溫乾燥與接著其之 100°C 以上之高溫乾燥。

於以上之製膜製程中，可採用下述中之任一者：所使用之抄紙用濾布或塑膠網線使用環形者而以一個網線進行全部步驟；或者於途中進行取紙或進行轉印並供給至下一步驟之環形過濾器或環形毛氈布上；或者將連續製膜之全部步驟或一部分步驟設為使用濾布之輥對輥之步驟。不過，本實施形態之纖維片材之製造方法並不限定於此。

繼而，對平滑化步驟進行說明。上述之乾燥步驟中所獲得之纖維片材亦可藉由壓延裝置而設置實施平滑化處理之平滑化步驟。藉由經過平滑化步驟，可實現纖維片材之表面平滑化、薄膜化。又，伴隨此，亦可實現透氣度或強度之調整。例如，於 10 g/m^2 以下之單位面積重量之設定下可容易地製造 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下(下限為 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右)之膜厚之纖維片材。作為壓延裝置，除利用單一壓輥之通常壓延裝置外，亦可使用具有將該等多段式地設置之構造之超級壓延裝置。可視目的而選擇該等裝置、及壓延處理時之輥兩側各自之材質(材質硬度)或線壓，藉此可獲得具有多種之物性平衡性之纖維片材。

繼而，對熱固化步驟進行說明。藉由對上述之乾燥步驟或平滑化步驟中所獲得之片材進行加熱處理，而形成片材內所含之封端聚異氰酸酯與

纖維素微細纖維之化學鍵。又，與此同時，積層構造體中之有機高分子片材與纖維素微細纖維之交聯化或其他添加劑向纖維片材之固定化亦進行。

關於熱固化步驟，就均一之加熱處理及抑制由加熱引起之片材之收縮的觀點而言，較佳為如轉筒乾燥機或針梳拉幅機之於將寬度設為定長之狀態下進行加熱型之定長乾燥型熱處理機。

如上述般，封端聚異氰酸酯於常溫下穩定，但因熱處理至封端劑之解離溫度以上而封端基解離，從而異氰酸基再生成，而可形成與具有活性氫之官能基之化學鍵。加熱溫度係視所使用之封端劑而不同，但係於較佳為80℃以上且220℃以下、更佳為100℃以上且180℃以下之範圍內加熱至封端基之解離溫度以上。於封端基之解離溫度以下之情形時，異氰酸基不會再生成，因此不會引起交聯化。另一方面，若於220℃以上之溫度下進行加熱，則有引起纖維素微細纖維或纖維片材交聯劑之熱劣化，且進行著色之情形，故而欠佳。

加熱時間較佳為15秒以上且10分鐘以下，更佳為30秒以上且2分鐘以下。於加熱溫度充分地高於封端基之解離溫度之情形時，可使加熱時間變得更短。又，於加熱溫度為130℃以上之情形時，若進行2分鐘以上之加熱，則片材內之水分極端地減少，因此有剛加熱後之片材變脆，操作變得困難之情況，故而欠佳。

再者，本熱固化步驟亦可與上述之平滑化處理同時進行。

<樹脂>

作為可含浸於纖維片材之樹脂，可列舉：熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂、又使該等樹脂熱硬化或光硬化而成之樹脂、進而熱塑性樹脂。

(熱硬化性樹脂)

作為可含浸於纖維片材之熱硬化性樹脂，例如可列舉：環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、氧雜環丁烷系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、醇酸系樹脂、酚醛清漆系樹脂、可溶酚醛系樹脂、脲系樹脂、三聚氰胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂等，可將該等單獨地使用，亦可將2種以上併用。

於熱硬化性樹脂中，以提供對折射率之提高、硬化性之提高、密接性之提高、硬化成形物之柔軟性之提高、及由熱硬化性樹脂組合物之低黏度化導致之處理性提高具有優異特性之熱硬化性樹脂組合物為目的，較佳為添加適於各目的之熱硬化性化合物。尤其是就密接性提高之觀點而言，可藉由使用可與纖維片材表面之羥基進行化學鍵結之環氧系樹脂、氧雜環丁烷系樹脂、酚醛清漆系樹脂、聚醯亞胺系樹脂而期待更高之密接性提高效果，故而較佳。使用該等時，可單獨地使用，亦可為2種以上之混合物。熱硬化性化合物之添加量相對於纖維片材100質量份，較佳為設為10～1,000質量份，更佳為設為50～500質量份。若添加量為10質量份以上，則對發揮熱穩定性(線熱膨脹係數之降低、高溫時之彈性保持)有效，若添加量為1,000質量份以下，則可維持熱硬化性樹脂組成物及硬化成形物之高透過性、及高耐熱性。

作為熱硬化性樹脂，例如可列舉於高溫時具有熱穩定性之含有芳香族基之環氧樹脂。作為環氧樹脂之例，可列舉：2官能以上之縮水甘油醚型環氧樹脂。作為縮水甘油醚型環氧樹脂，例如可列舉：藉由雙酚A、雙酚F、雙酚AD、雙酚S、四溴雙酚A、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、對苯二酚、間苯二酚、4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基聯苯、1,6-二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)蒽、三(對羥基苯基)甲烷、四(對羥基苯基)乙烷與表氯醇之反應而獲得之縮水甘油醚型環氧樹脂。作為環氧化合物，亦可列舉：

具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂、具有聯苯芳烷基骨架之環氧樹脂、三縮水甘油基異氰尿酸酯。亦可於不會引起T_g明顯降低之範圍內調配脂肪族環氧樹脂、脂環式環氧樹脂。

於熱硬化性樹脂中，亦可添加液狀芳香族二胺硬化劑作為硬化劑。此處，所謂液狀，係指於25℃、0.1 MPa之狀態下為液體。又，所謂芳香族二胺硬化劑，意指於分子內具有直接鍵結於芳香環之2個胺性氮原子，且具有複數個活性氫之化合物。又，此處所謂「活性氫」，係指鍵結於胺性氮原子之氫原子。液狀芳香族二胺由於為液狀，故而可確保向強化纖維之含浸性，且由於為芳香族二胺，故而可獲得高T_g之硬化物。作為液狀芳香族二胺硬化劑，例如可列舉：4,4'-亞甲基雙(2-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(2-異丙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-甲基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-乙基苯胺)、4,4'-亞甲基雙(N-第二丁基苯胺)、N,N'-二甲基-對苯二胺、N,N'-二乙基-對苯二胺、N,N'-二-第二丁基-對苯二胺、2,4-二乙基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-1,3-苯二胺、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-苯二胺等。該等液狀芳香族二胺硬化劑可單獨使用，亦可混合複數種使用。

於熱硬化性樹脂中，亦可添加潛伏性硬化劑作為硬化劑。所謂潛伏性硬化劑，係於室溫下為不溶於環氧樹脂之固體，藉由進行加熱而溶解並會作為硬化促進劑發揮功能之化合物，可列舉：常溫下為固體之咪唑化合物、或固體分散型胺加成物系潛伏性硬化促進劑、例如胺化合物與環氧化合物之反應生成物(胺-環氧加成物系)、胺化合物與異氰酸酯化合物或脲化合物之反應生成物(脲型加成物系)等。

作為常溫下為固體之咪唑化合物，例如可列舉：2-十七烷基咪唑、2-

苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥基甲基咪唑、2,4-二胺基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-均三吡/異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑-偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-苯基咪唑-偏苯三酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二醯基二醯胺等，但並不限定於該等。

作為可用作固體分散型胺加成物系潛伏性硬化促進劑(胺-環氧加成物系)之製造原料之一的環氧化合物，例如可列舉：使雙酚A、雙酚F、鄰苯二酚、間苯二酚等多酚、甘油或聚乙二醇之類的多元醇與表氯醇進行反應而獲得之聚縮水甘油醚；使對羥基苯甲酸、 β -羥基萘甲酸之類的羥基羧酸與表氯醇進行反應而獲得之縮水甘油醚酯；使鄰苯二甲酸、對苯二甲酸之類的多羧酸與表氯醇進行反應而獲得之聚縮水甘油酯；使4,4'-二胺基二苯基甲烷或間胺基苯酚等與表氯醇進行反應而獲得之縮水甘油胺化合物；進而環氧化苯酚酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、環氧化聚烯烴等多官能性環氧化合物或丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、甲基丙烯酸縮水甘油酯等單官能性環氧化合物；等，但並不限定於該等。

關於可用作上述固體分散型胺加成物系潛伏性硬化促進劑之另一製造原料之胺化合物，只要為於分子內具有1個以上之可與環氧基進行加成反應之活性氫，且至少於分子內具有1個以上之選自一級胺基、二級胺基及三級胺基中之官能基者即可。將此種胺化合物之例示於以下，但並不限定於該等。即，例如可列舉：二仲乙基三胺、三仲乙基四胺、正丙基胺、2-羥乙基胺基丙基胺、環己胺、4,4'-二胺基-二環己基甲烷之類的脂肪族

胺類；4,4'-二胺基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物；2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌啉等含有氮原子之雜環化合物；等。

於熱硬化性樹脂中亦可添加光酸產生劑。作為光酸產生劑，可使用藉由紫外線照射而產生可陽離子聚合之酸者。作為此種光酸產生劑，例如可列舉：包含 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等陰離子成分、與陽離子成分之鎢鹽(重氮鎢鹽、銻鹽、碘鹽、硒鹽、吡啶鎢鹽、二茂鐵鹽、鎘鹽等)。該等可單獨使用，或併用2種以上。具體而言，可使用芳香族銻鹽、芳香族碘鹽、芳香族鎘鹽、芳香族硫氧鹽等。其中，就光硬化性與透明性之觀點而言，較佳為以六氟磷酸根、或六氟銻酸根作為陰離子成分之光酸產生劑。

光酸產生劑之含量較佳為相對於環氧化合物100質量份，為0.5～2.0質量份之範圍。更佳為0.5～1.5質量份之範圍。若光酸產生劑之含量過少，則有硬化性變差或耐熱性降低之虞，若含量過多，則硬化性提高，但有損透明性。

於熱硬化性樹脂中，除上述各成分以外，亦可視需要而適當調配其他添加劑。例如，為了提高硬化性，可視需要而調配蔥等光敏劑或酸增殖劑等。又，為了於在玻璃等基材上製作硬化物之用途中提高與基材之接著性，亦可添加矽烷系或鈦系等偶合劑。進而，亦可適當調配抗氧化劑、消泡劑等。該等可單獨使用，或併用2種以上。並且，就不會抑制本發明之作用效果之觀點而言，該等其他添加劑較佳為於硬化性樹脂組合物整體之5重量%以下之範圍內使用。

又，作為熱硬化性樹脂，例如就電絕緣可靠性、彎曲耐性等機械物

性、耐熱性、及耐化學品性之觀點而言，可列舉聚醯亞胺系樹脂。所謂聚醯亞胺系樹脂，意指藉由醯亞胺化而成為聚醯亞胺者，並非僅意指聚醯胺酸，亦包括聚醯胺酸之一部分經醯亞胺化者。

構成聚醯亞胺之聚醯亞胺前驅物例如可藉由使四羧酸二酐與二胺進行反應而獲得。所使用之四羧酸二酐並無制限，可使用先前公知之四羧酸二酐。作為四羧酸二酐，可應用芳香族四羧酸或脂肪族四羧酸二酐等。又，所使用之二胺並無制限，可使用先前公知之二胺。

作為四羧酸二酐，可列舉：聯苯基-3,3',4,4'-四羧酸二酐(以下，簡稱為「BPDA」)、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐(以下，簡稱為「BTDA」)、氧二鄰苯二甲酸二酐(以下，簡稱為「ODPA」)、二苯砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐、乙二醇雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(以下，簡稱為「TMEG」)、對伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、對伸聯苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、間伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、鄰伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、戊二醇雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(以下，簡稱為「5-BTA」)、癸二醇雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、均苯四甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、4,4'-(2,2-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐、間聯三苯基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、二環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、環丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1-羧甲基-2,3,5-環戊三羧酸-2,6：3,5-二酐、4-(2,5-二氧雜四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫化萘-1,2-二羧酸酐、及5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐等。上述之四羧酸二酐可單獨使用，亦可混合2種以上使用。再者，就聚醯亞胺前驅物之顯影性之觀點而言，更佳為BPDA、ODPA、BTDA、TMEG、5-BTA、及癸二醇雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)。

作為二胺，可列舉：1,3-雙(4-胺基苯氧基)烷烴、1,4-雙(4-胺基苯氧基)烷烴、1,5-雙(4-胺基苯氧基)烷烴、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、3,7-二胺基-二甲基二苯并噻吩-5,5-二氧化物、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-雙(4-胺基苯基)硫化物、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、1,3-雙(4-胺基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、1,2-雙[2-(4-胺基苯氧基)乙氧基]乙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽、5-胺基-1-(4-胺基甲基)-1,3,3-三甲基茛滿、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯(以下，簡稱為rAPB」)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、2,2-雙(4-胺基苯氧基苯基)丙烷(以下，簡稱為rBAPP」)、三亞甲基-雙(4-胺基苯甲酸酯)(以下，簡稱為rTMAB」)、4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、2-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷、3,3'-二羧基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,5-二胺基苯甲酸、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、及1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯等。其中，就使聚醯亞胺前驅物之玻璃轉移點(T_g)變低，使顯影性提高之觀點而言，較佳為APB、BAPP、及TMAB。該等二胺亦可用作下述之聚醯亞胺前驅物之聚醯亞胺結構部的合成所使用之二胺成分。

聚醯亞胺前驅物之主鏈末端只要為不會對性能造成影響之結構，則無特別限制。亦可為源自製造聚醯亞胺前驅物時所使用之酸二酐、或二胺之末端之結構，亦可為藉由其他酸酐、或胺化合物等將末端封端之結構。

(光硬化性樹脂)

作為可含浸至纖維片材中之光硬化性樹脂，可列舉：1分子內具有1個或2個以上之(甲基)丙烯酸鹽基之化合物。

於光硬化性樹脂中，以提供對折射率之提高、硬化性之提高、密接性之提高、硬化成形物之柔軟性之提高、及由感光性樹脂組合物之低黏度化導致之處理性提高具有優異特性的感光性樹脂組合物為目的，較佳為添加適於各目的之1分子內具有1個或2個以上之(甲基)丙烯酸鹽基的化合物。於使用該等時，可單獨地使用，亦可為2種以上之混合物。1分子內具有1個或2個以上之(甲基)丙烯酸鹽基之化合物的添加量較佳為相對於纖維片材100質量份，設為10～1,000質量份，更佳為設為50～500質量份。添加量為10質量份以上時，對發揮熱穩定性(線熱膨脹係數之降低、高溫時之彈性保持)有效，若添加量為1,000質量份以下，則可維持感光性樹脂組合物及硬化成形物之高透過性、及高耐熱性。

作為光硬化性樹脂，例如可列舉：高溫時具有熱穩定性之含有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯化合物。作為(甲基)丙烯酸酯化合物之例，可較佳地列舉：丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸對苯基苯氧基乙酯(東亞合成股份有限公司製造之ARONIX TO-1463)、丙烯酸對苯基苯酯(東亞合成股份有限公司製造之ARONIX TO-2344)、苯基縮水甘油醚丙烯酸酯(以下，亦稱為「PGEA」)、(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、經3～15莫耳之環氧乙烷改性之苯酚(甲基)丙烯酸酯、經1～15莫耳之環氧乙烷改性之甲酚(甲基)丙烯酸酯、經1～20莫耳之環氧乙烷改性之王基酚(甲基)丙烯酸酯、經1～15莫耳之環氧丙烷改性之王基酚(甲基)丙烯酸酯、經1～30莫耳之環氧乙烷改性之雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、經1～30莫耳之環氧

丙烷改性之雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、經1~30莫耳之環氧乙烷改性之雙酚F二(甲基)丙烯酸酯、及經1~30莫耳之環氧丙烷改性之雙酚F二(甲基)丙烯酸酯等。(甲基)丙烯酸酯化合物可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

為了賦予感光性圖案形成，光硬化性樹脂較佳為包含光聚合起始劑。

作為光聚合起始劑(C)，可列舉下述(1)~(10)之光聚合起始劑：

(1)二苯甲酮衍生物：例如二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基酮、二苄基酮、蒽酮；

(2)苯乙酮衍生物：例如2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE651)、1-羥基環己基苯基酮(BASF公司製造 IRGACURE184)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE907)、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基丙烷-1-酮(BASF公司製造IRGACURE127)、苯基乙醛酸甲酯；

(3)9-氧硫吡啶衍生物：例如，9-氧硫吡啶、2-甲基9-氧硫吡啶、2-異丙基9-氧硫吡啶、二乙基9-氧硫吡啶；

(4)苄基衍生物：例如苄基、苄基二甲基縮酮、苄基-β-甲氧基乙基縮醛；

(5)安息香衍生物：例如安息香、安息香甲醚、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(BASF公司製造，DAROCURE1173)；

(6)脞系化合物：例如1-苯基-1,2-丁烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-甲氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-乙氧基羰基)脞、1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(O-苯甲醯基)脞、1,3-二苯基丙烷三

酮-2-(O-乙氧基羰基)肟、1-苯基-3-乙氧基丙烷三酮-2-(O-苯甲醯基)肟、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基肟)](BASF公司製造 IRGACURE OXE01)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基-9H-吡啶-3-基)-,1-(O-乙醯基肟)](BASF公司製造 IRGACURE OXE02)；

(7) α -羥基酮系化合物：例如2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基丙烷；

(8) α -胺基烷基苯酮系化合物：例如2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1(BASF公司製造 IRGACURE369)、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-咪啉基-4-基-苯基)丁烷-1-酮(BASF公司製造 IRGACURE379)；

(9)氧化膦系化合物：例如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦(BASF公司製造 IRGACURE819)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦(BASF公司製造、LUCIRIN TPO)；

(10)二茂鈦化合物：例如雙(η^5 -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦(BASF公司製造 IRGACURE784)。

上述(1)～(10)之光聚合起始劑可分別單獨使用，亦可組合2種以上使用。

關於光聚合起始劑之含量，以感光性樹脂組合物中之溶劑以外之全部成分之質量基準計，就獲得充分之感度之觀點而言，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%，另一方面，就使感光性樹脂層之底之部分充分硬化之觀點而言，較佳為15質量%以下，更佳為10質量%以下。

於光硬化性樹脂中，可視需要而添加用以提高光感度之增感劑。作為此種增感劑，例如可列舉：米其勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,5-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)環戊酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)環己酮、2,6-雙(4'-二甲基胺基亞苳基)-4-甲基環己酮、2,6-雙(4'-二乙基胺基亞苳基)-4-甲基環己酮、4,4'-雙(二甲基胺基)查耳酮、4,4'-雙(二乙基胺基)查耳酮、2-(4'-二甲基胺基苯亞烯丙基)二氫茛酮、2-(4'-二甲基胺基亞苳基)二氫茛酮、2-(對4'-二甲基胺基聯苯)苯并噻唑、1,3-雙(4-二甲基胺基亞苳基)丙酮、1,3-雙(4-二乙基胺基亞苳基)丙酮、3,3'-羰基-雙(7-二乙基胺基香豆素)、3-乙醯基-7-二甲基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-苳氧基羰基-7-二甲基胺基香豆素、3-甲氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、3-乙氧基羰基-7-二乙基胺基香豆素、N-苯基-N-乙基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺、N-對甲苯基二乙醇胺、N-苯基乙醇胺、N,N-雙(2-羥乙基)苯胺、4-咪啉基二苯甲酮、4-二甲基胺基苯甲酸異戊酯、4-二乙基胺基苯甲酸異戊酯、苯并三唑、2-硫醇基苯并咪唑、1-苯基-5-巰基-1,2,3,4-四唑、1-環己基-5-巰基-1,2,3,4-四唑、1-(第三丁基)-5-巰基-1,2,3,4-四唑、2-巰基苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(對二甲基胺基苯乙烯基)萘并(1,2-對)噻唑、2-(對二甲基胺基苯甲醯基)苯乙烯等。又，於使用時，該等可單獨使用，亦可為2種以上之混合物。

於感光性樹脂組合物中，為了提高保存時之黏度或光感度之穩定性，可視需要而添加聚合抑制劑。作為此種聚合抑制劑，例如可使用對苯二酚、N-亞硝基二苯胺、對第三丁基兒茶酚、酚噻嗪、N-苯基萘胺、乙二胺四乙酸、1,2-環己烷二胺四乙酸、二醇醚二胺四乙酸、2,6-二-第三丁

基-對甲基苯酚、5-亞硝基-8-羥基喹啉、1-亞硝基-2-萘酚、2-亞硝基-1-萘酚、2-亞硝基-5-(N-乙基-N-磺丙基胺基)苯酚、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N-苯基羥基胺銨鹽、N-亞硝基-N-(1-萘基)羥基胺銨鹽、雙(4-羥基-3,5-二-第三丁基)苯基甲烷等。

除上述以外，於感光性樹脂組合物中，只要不會抑制感光性樹脂組合物之各種特性，則亦可視需要適當調配以紫外線吸收劑或塗膜平滑性賦予劑等為首之各種添加劑。

(熱塑性樹脂)

可含浸於纖維片材之樹脂亦可使用熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂，就藉由射出成形等而使樹脂以短時間含浸於片狀基材並供於量產品等之成形的方面、且更容易對應各種成形形狀之方面而言，較佳為使用熱塑性樹脂。作為所使用之熱塑性樹脂，並無特別限定，例如可使用如通用塑膠之聚烯烴(聚乙烯、聚丙烯等)、ABS、聚醯胺(尼龍6或尼龍6,6等)、聚酯、聚苯醚、聚縮醛、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚酮、聚醚醚酮、該等之組合等。

(溶劑)

於樹脂向纖維片材之含浸時，可視需要添加溶劑以調整黏度。作為較佳之溶劑，可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、四氫呋喃、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砜、六甲基磷醯胺、吡啶、環戊酮、 γ -丁內酯、 α -乙醯基- γ -丁內酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯甲醚、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等，該等可單獨使用，或者以兩種以上之組合使用。該等中，尤佳為

N-甲基-2-吡咯啉酮或 γ -丁內酯、丙二醇單甲醚乙酸酯。該等溶劑可視塗佈膜厚、黏度而於樹脂向纖維片材之含浸時適當添加。

<無機填充材>

本實施形態之樹脂複合膜較佳為進而包含無機填充材。無機填充材可含於供含浸於纖維片材之樹脂中。就使樹脂複合膜之厚度方向之線熱膨脹係數降低之觀點、減少平面(XY方向)與厚度方向之線熱膨脹係數差之觀點而言，亦可添加無機填充材。藉由樹脂複合膜含有無機填充材，可提高樹脂之熱穩定性(線熱膨脹係數或高溫時之彈性保持)。

作為無機填充材，例如作為耐熱性優異者，為氧化鋁、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋯、二氧化矽(石英、熏矽、沈澱二氧化矽、矽酸酐、熔融矽石、晶質二氧化矽、超微粉無定型二氧化矽等)等；作為導熱性優異者，為氮化硼、氮化鋁、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋅、氧化矽等；作為導電性優異者，為使用金屬單獨成分或合金(例如，鐵、銅、鎂、鋁、金、銀、鉑、鋅、錳、不鏽鋼等)之金屬填料及/或金屬被覆填料；作為阻隔性優異者，為雲母、黏土、高嶺土、滑石、沸石、矽灰石、膨潤石等礦物等或鈦酸鉀、硫酸鎂、海泡石、硬矽鈣石、硼酸鋁、酸鈣、氧化鈦、硫酸鋇、氧化鋅、氫氧化鎂；作為折射率較高者，為鈦酸鋇、氧化鋯、氧化鈦等；作為顯示光觸媒性者，為鈦、鈾、鋅、銅、鋁、錫、銮、磷、碳、硫、鈾、鎳、鐵、鈷、銀、鉬、銻、鉻、鋇、鉛等光觸媒金屬、上述金屬之複合物、該等之氧化物等；作為耐磨性優異者，為二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、鎂等金屬、及該等之複合物及氧化物等；作為導電性優異者，為銀、銅等金屬、氧化錫、氧化銮等；作為絕緣性優異者，為二氧化矽等；作為紫外線遮蔽優異者，為氧化鈦、氧化鋅等。該等無機填充材只要視用

途適時選擇即可，可單獨使用，亦可組合複數種使用。又，上述無機填充材除列舉為例之特製以外，亦具有各種特性，因此只要適時視用途進行選擇即可。

例如於使用二氧化矽作為無機填充材之情形時，並無特別限定，可使用粉末狀之二氧化矽或膠體二氧化矽等公知之二氧化矽微粒子。作為市售之粉末狀之二氧化矽微粒子，例如可列舉：日本Aerosil(股)製造之Aerosil 50、200；旭硝子(股)製造之SILDEX H31、H32、H51、H52、H121、H122；Nihon silica工業(股)製造之E220A、E220；Fuji Silysia(股)製造之SYLYSIA470；Nippon Sheet Glass(股)製造之SG Flake等。又，作為市售之膠體二氧化矽，例如可列舉：日產化學工業(股)製造之甲醇矽溶膠、IPA-ST、PGM-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等。

亦可使用經表面修飾之二氧化矽微粒子，例如可列舉：上述二氧化矽微粒子經具有疏水性基之反應性矽烷偶合劑表面處理者、或經具有(甲基)丙烯醯基之化合物修飾者。作為經具有(甲基)丙烯醯基之化合物修飾之市售之粉末狀二氧化矽，可列舉日本Aerosil(股)製造之Aerosil RM50、R7200、R711等，作為經具有(甲基)丙烯醯基之化合物修飾之市售之膠體二氧化矽，可列舉日產化學工業(股)製造之MIBK-SD、MEK-SD等，作為經具有疏水性基之反應性矽烷偶合劑表面處理之膠體二氧化矽，可列舉日產化學工業(股)製造之MIBK-ST、MEK-ST等。

上述二氧化矽微粒子之形狀並無特別限定，可使用球狀、中空狀、多孔質狀、棒狀、板狀、纖維狀、或不定形狀者。例如，作為市售之中空

狀二氧化矽微粒子，可使用日鐵礦業(股)製造之SiliNax(註冊商標)等。

無機填充材之一次粒徑較佳為5~2,000 nm之範圍。若為5 nm以上，則分散體中之無機填充材變得分散良好，若為2,000 nm以內之粒徑，則硬化物之強度變良好。更佳為10 nm~1,000 nm。再者，此處所謂「粒徑」，係使用掃描式電子顯微鏡(SEM)等進行測定。又，於將外覆層較薄地控制為30 μ m以下之情形時，就膜厚控制之觀點而言，無機填充材之一次粒徑較佳為2,000 nm以下。

無機填充材較佳為相對於樹脂複合膜之剖面厚度方向之掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察中所占之面積比率，以5~50%之比例進行調配。例如於耐熱材料之情形時，為了兼顧低線膨脹率與硬化物之高強度，上述無機填充材較佳為10~45%。

又，可根據下述之彈性模數映射之圖像解析，算出無機填充材占樹脂複合膜之剖面整體之面積比率。

於彈性模數映射之圖像解析中，無機填充材占樹脂複合膜之剖面整體之面積比率較佳為5%以上且50%以下，更佳為10%以上且45%以下。藉由無機填充材占樹脂複合膜之剖面整體之5%以上，而減少樹脂複合膜之厚度方向之線熱膨脹係數，降低平面方向與厚度方向之線熱膨脹係數之差，因此減少高溫時之翹曲。藉由無機填充材占樹脂複合膜之剖面整體之45%以下，而所含浸之樹脂保持複合膜之強度，且彎曲應力亦變高，故而操作性優異。

於樹脂複合膜包含上述之無機填充材之情形時，亦可於樹脂複合膜中之下述實施例所記載之方法中所定義的纖維素微細纖維層包含無機填充材。於纖維素微細纖維層包含無機填充材之情形時，較佳為無機填充材之

20%以下包含在纖維素微細纖維層中，更佳為10%以下包含在纖維素微細纖維層中。若無機填充材之20%以下包含在纖維素微細纖維層中，則無機填充材作為纖維素微細纖維層中之補強材發揮功能，且若剩餘之無機填充材相對較多地偏集存在於外覆層等，則可提供可更良好地兼顧電路嵌入性與冷熱衝擊耐性，且耐衝擊性及柔軟性更優異，雖不受限定，但於搭載於車載用電子零件、智慧型手機、電子紙等時更難以破裂之積層體。

<彈性模數映射>

關於樹脂複合膜所含之纖維片材、樹脂(及無機填充材)之特徵(纖維直徑或含有率、空隙率(空隙量)等)，可使用作為掃描式探針顯微鏡(SPM)之1種之原子力顯微鏡(AFM)，使懸臂前端之探針與樹脂複合膜之剖面接觸，藉由以彈簧常數計0.4 N/m之壓抵力測定彈性模數，製作所獲得之彈性模數映射，而根據彈性模數映射之圖像解析算出。

關於彈性模數，係設定AFM之懸臂前端之探針與試樣之間之距離的上限及下限，使定點上下移動，根據探針與試樣之間之距離、與作用於懸臂之力(即，懸臂之彎曲量)的關係，由所讀取之擺動量及懸臂之彈簧常數，藉由虎克定律(Hooke's law)求出試樣各處之彈性模數。

關於利用原子力顯微鏡之彈性模數測定，為了表示由壓抵力導致之樹脂複合膜剖面之變形程度，可觀察彈性模數不同之成分(纖維片材、樹脂、及無機填充材等)。藉由對所獲得之彈性模數映射進行圖像解析，可算出構成纖維片材之纖維之平均纖維直徑及最大纖維直徑、外覆樹脂層之厚度、以及各成分之面積比率等。

<構成纖維片材之纖維之面積比率>

於彈性模數映射之圖像解析中，構成纖維片材之纖維占樹脂複合膜

之剖面整體之面積比率較佳為5%以上且60%以下，更佳為5%以上且55%以下，進而較佳為10%以上且55%以下。藉由纖維素微細纖維占樹脂複合膜之剖面整體之5%以上，而纖維素微細纖維變得容易取得基於氫鍵之奈米網狀結構，而抑制樹脂複合膜於高溫時產生之熱膨脹，減少樹脂複合膜之翹曲等，而使熱穩定性提高。藉由纖維素微細纖維占樹脂複合膜之剖面整體之60%以下，而所含浸之樹脂保持複合膜之強度，且彎曲應力亦變高，因此操作性優異。

<樹脂複合膜內之纖維片材之空隙率>

自根據彈性模數映射之圖像解析算出之構成纖維片材之纖維的面積、與以相同方式算出之構成纖維片材之纖維間所包含之樹脂面積的比，可算出形成樹脂複合膜時之樹脂內部所存在之纖維片材的空隙率。

樹脂內部所存在之纖維片材之空隙率較佳為35%以上且95%以下，更佳為35%以上且80%以下，最佳為35%以上且50%以下。若空隙率為35%以上，則樹脂變得容易含浸，故而較佳。若空隙率為95%以下，則就樹脂複合膜之耐熱性提高之觀點而言較佳。

又，藉由降低空隙率，提高纖維片材含率，可有助於在150℃以上之嚴酷條件下且高濕條件下，防止在用作電子材料時於電子裝置內之翹曲或剝離、及提高裝置中之冷熱衝擊耐性。

<構成纖維片材之纖維之平均纖維直徑>

根據彈性模數映射之圖像解析算出之構成樹脂複合膜中之纖維片材之纖維的平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下。構成纖維片材之纖維之平均纖維直徑較佳為0.02 μm 以上且1.5 μm 以下，更佳為0.02 μm 以上且1.0 μm 以下。

構成纖維片材之纖維之平均纖維直徑係使用根據彈性模數映射之圖像解析算出之樹脂複合膜中之纖維成分的總面積 ΣS_f 與總周長 ΣL_f ，自下述式(1)算出。

$$\text{構成纖維片材之纖維之平均纖維直徑} = 4 \times \Sigma S_f / \Sigma L_f \quad (1)$$

此處，總面積 ΣS_f 亦可成為表示每單位面積之微細纖維之填充率的參數。總周長 ΣL_f 亦可成為表示微細纖維之分散度之參數。若總面積 ΣS_f 為一定以上且總周長 ΣL_f 為一定以上，則表現出微細纖維高密度且均勻分散之狀態，故而較佳。

<構成纖維片材之纖維之最大纖維直徑>

又，構成纖維片材之纖維之最大纖維直徑係根據彈性模數映射之圖像解析，將纖維素微細纖維直徑以看作是真圓時之粒徑之形式算出，此時，採用最大之粒徑作為構成纖維片材之纖維之最大纖維直徑。

根據彈性模數映射之圖像解析算出之構成樹脂複合膜中之纖維片材之纖維的最大纖維直徑為15 μm 以下。構成纖維片材之纖維之最大纖維直徑較佳為10 μm 以下，更佳為5 μm 以下，進而較佳為3 μm 以下。若最大纖維直徑為15 μm 以下，則可使纖維片材之厚度變薄，而於製造薄膜性之樹脂複合膜時變得容易確保孔徑等之均一性，故而較佳。關於根據彈性模數映射之圖像解析算出構成纖維片材之纖維之最大纖維直徑的方法，於實施例之欄中進行說明。

<空隙>

於彈性模數映射之圖像解析中，占樹脂複合膜之剖面整體之空隙率(空隙量)較佳為10%以下，更佳為5%以下，進而較佳為3%，最佳為2%以下。藉由空隙率(空隙量)占樹脂複合膜之剖面整體之10%以下，而樹脂膜

之強度變高，且防濕性亦優異。

<外覆樹脂層>

本實施形態之樹脂複合膜係於表層具有一定厚度之樹脂層(外覆樹脂層)。外覆樹脂層係形成於樹脂複合膜之表層之樹脂層，且係指不包含纖維片材之部分。外覆樹脂層可僅形成於樹脂複合膜之單側，亦可形成於兩側。

關於外覆樹脂層之平均厚度，就對纖維片材之防濕性或耐水性、耐酸性、耐鹼性之觀點、及將纖維層封入至外覆樹脂層之內部，使纖維層均勻地填充而使線熱膨脹係數穩定之觀點而言，於樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且100 μm 以下，較佳為0.3 μm 以上且30 μm 以下，更佳為0.3 μm 以上且20 μm 以下，進而更佳為0.3 μm 以上且10 μm 以下。藉由外覆樹脂層之厚度於樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上，而可確保樹脂複合膜對作為絕緣層之內層電路基板之層壓性、及與內層電路之密接性、嵌入性。藉由外覆樹脂層之厚度為100 μm 以下，而可確保樹脂複合膜之耐熱性、及對熱衝擊強度。外覆樹脂層之平均厚度係依據下述實施例所記載之方法進行測定。

<表面粗糙度>

本實施形態之樹脂複合膜藉由控制作為表層之樹脂層之表面粗糙度而與電極之接著強度(剝離強度)優異。樹脂複合膜之表面粗糙度就與電極之接著性之觀點而言，較佳為0.1 μm 以上且2.0 μm ，更佳為0.2 μm 以上且1.5 μm 以下，進而較佳為0.3 μm 以上且1.2 μm 以下。

再者，於設置表面粗糙度時，較佳為小於外覆樹脂層厚度。

尤其是若根據該彈性模數映射算出之該樹脂複合膜之外覆樹脂層之

平均厚度於該樹脂複合膜的至少單面為 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上且 $30\ \mu\text{m}$ 以下，且該樹脂複合膜之表面粗糙度為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下，則樹脂複合膜其防濕性、與電極之接著強度、及耐熱性(加熱時之低翹曲性)優異，尤其是於應用於車載用電子裝置內時可提高電子裝置之可靠性。

控制表面粗糙度之方法只要為使樹脂粗化之方法，則無特別限制，例如可列舉：電漿處理、包含包含酸性/鹼性水溶液等之蝕刻液、除膠渣液之處理等。

樹脂複合膜之表面粗糙度係依據下述實施例所記載之方法進行測定。

再者，作為測定表面粗糙度之裝置，可使用Lasertec股份有限公司製造之雷射顯微鏡「OPTELICS S130」、基恩士公司製造之雷射顯微鏡「VK-X250/260」、Olympus股份有限公司製造之雷射顯微鏡「OLS3000」等。

<界面碎形維度>

本實施形態之樹脂複合膜除了將表面之微小粗形狀以表面粗糙度值規定其範圍以外，亦可藉由界面碎形維度將表面之微小粗形狀進行定量化。將樹脂複合膜沿其法線方向切斷時出現之絕緣層與金屬表面粗化層之界面構造為碎形狀，應用將盒尺寸設定為 $50\ \text{nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ 且將像素尺寸設定為其 $1/100$ 以下之盒計數法(box-counting method)而算出之該界面構造之碎形維度較佳為 1.05 以上且 1.50 以下，更佳為 1.1 以上且 1.4 以下。藉由滿足該條件，而具有不會對金屬層本身之巨大之表面凹凸、即作為佈線之功能造成影響之表面平滑性，且具有微小且複雜之表面性狀，因此本發明之製造方法中所獲得之本發明之金屬層積層體對於多層基板等之佈線形成有

用。又，於本發明之金屬層積層體表面形成樹脂層之情形時，兩者之密接性變得優異。

<樹脂複合膜之表面最大剖面高度(Rt)>

本實施形態之樹脂複合膜表面之所謂最大剖面高度(Rt)係指於具有電極等之佈線基板上層壓樹脂複合膜而積層時，樹脂複合膜表面之凹凸的最大高度與最小高度之差。所積層之樹脂複合膜表面有如下傾向：變得具有與源自內層電路基板之電極佈線之表面凹凸對應之起伏，而難以獲得表面平滑之絕緣層。

就樹脂複合膜表面之微細之佈線圖案形成性之觀點而言，較佳為最大剖面高度(Rt)未達3 μm ，更佳為2.5 μm 以下。該最大剖面高度(Rt)之下限並無特別限制，通常為0.1 μm 以上。關於絕緣層表面之最大剖面高度(Rt)，可針對剝離了承載膜後之絕緣層之露出表面，使用非接觸型表面粗糙度計進行測定。

<線熱膨脹係數CTE200>

關於樹脂複合膜於200℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200，就防止於用作電子材料時於電子裝置內之翹曲或剝離之觀點而言，較佳為100 ppm/℃以下，更佳為80 ppm/℃以下，進而較佳為60 ppm/℃以下。此處，所謂X-Y平面係指由樹脂複合膜之長度方向及寬度方向之兩成分所規定之平面。線熱膨脹係數係依據下述實施例所記載之方法進行測定。

關於150℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE150與200℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200的差(絕對值)即 $|\text{CTE150} - \text{CTE200}|$ ，就防止於用作電子材料時於電子裝置內之翹曲或剝離之觀點而言，較佳為40 ppm/℃以下，更佳為30 ppm/℃以下，進而較佳為20 ppm/℃以下。再

者，以絕對值進行規定之原因在於將隨著溫度上升而CTE未必增加之情況包括在內加以記載。

若可將X-Y平面之線熱膨脹係數之差(絕對值) | CTE150 – CTE200 | 控制為40 ppm/°C 以下之範圍內，且纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑為0.01 μm以上且2.0 μm以下，則維持空隙，並且纖維素微細纖維片材之每單位重量之纖維素微細纖維之根數變得非常多，藉此微細纖維間之交絡點數增加，而變得容易形成微細纖維間之氫鍵網路。藉由該效果而與樹脂進行複合化時，即便於樹脂中，亦保持微細纖維之交絡、微細纖維間之氫鍵網路，而有助於高溫時之線熱膨脹係數之穩定化，故而較佳。

尤其是若根據上述彈性模數映射所算出之該樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於該樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm以上且30 μm以下，且200°C 下之X-Y平面之線熱膨脹率CTE200為100 ppm/°C 以下、及150°C 下之X-Y平面之線熱膨脹率CTE150與200°C 下之X-Y平面之線熱膨脹率CTE200之數值差的絕對值為40以下，則提供即便於前所未有之高溫環境下使用，亦可於高積體化、高密度化電路中穩定地使用之樹脂複合膜，更具體而言，可提供於150°C 以上之嚴酷條件下，可防止於用作電子材料時於電子裝置內之翹曲或剝離之樹脂複合膜。

<厚度>

樹脂複合膜之形狀並無特別限定，可為板狀、(具有階差或起伏之)厚度不均一之形狀、具有曲面之形狀、具有孔之形狀等。

樹脂複合膜之平均厚度較佳為5 μm以上且1500 μm以下，更佳為6 μm以上且1000 μm以下，進而較佳為7 μm以上且500 μm以下。

<吸濕率>

關於樹脂複合膜之吸濕率，就防止於用作電子材料時於電子裝置內之翹曲或剝離而保持絕緣性之觀點、及用作纖維強化塑膠時於低濕度～高濕度環境下之尺寸保持性之觀點而言，相對於樹脂複合膜之質量，較佳為2%以下，更佳為1.6%以下，進而較佳為1.1%以下。

<介電常數及介電損耗正切>

關於樹脂複合膜之介電常數，就用作層間絕緣膜時之特性之觀點而言，較佳為4.5以下，更佳為4.3以下，進而較佳為4.1以下。關於樹脂複合膜之介電損耗正切，就用作層間絕緣膜時之特性之觀點而言，較佳為0.02以下，更佳為0.018以下，進而較佳為0.016以下。

<全光線透過率>

本實施形態之樹脂複合膜亦可將全光線透過率設為80%以上。藉由將數量平均纖維直徑控制為0.10 μm 以下，可形成全光線透過率為80%以上之纖維片材。該控制方法並無特別限制，可列舉：上述之使用TEMPO氧化觸媒之方法、或上述之藉由原纖化處理或微細化處理進行調整之方法。若將全光線透過率設計為80%以上，則作為透明膜有用，更佳為將全光線透過率設計為90%以上。全光線透過率之測定方法可藉由基於ASTM D1003並使用HAZE METER NDH7000SP CU2II(製品名)(日本電色工業股份有限公司製造)之透光性試驗進行測定。

<樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(Tg)>

於本實施形態中，關於樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(Tg)，就進一步提高於樹脂中包含纖維素微細纖維之樹脂複合膜之冷熱衝擊耐性、熱穩定性或耐久性之觀點而言，較佳為不存在，或為80℃以上。Tg更佳為120℃以上，進而較佳為150℃以上，最佳為180℃以上。若Tg未達80℃，則於

通常使用之環境下樹脂會發生軟化，因此樹脂強度本身變低，故而欠佳。

又，樹脂之玻璃轉移溫度(T_g)可藉由變更上述熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂之種類及/或混合比、硬化劑之種類或含量等，以不存在玻璃轉移溫度(T_g)或為 80°C 以上之方式進行控制。

本說明書中之樹脂之玻璃轉移溫度(T_g)係根據樹脂硬化物之黏彈性測定或樹脂之示差掃描熱量測定所確定，或者由對於製造樹脂所使用之各單體通常揭示之均聚物之 T_g (例如「聚合物手冊」(A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION)所記載之 T_g)、與單體之調配比例，根據FOX之式而算出。

關於具體之樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(T_g)之求出方法，設為原本之基準線與於反曲點(向上凸出之曲線變為向下凸出之曲線的點)之切線之交點。於難以獲得切線時，設為位移之中間點。

再者，樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(T_g)係採用與可含浸於纖維片材之樹脂之玻璃轉移溫度(T_g)接近之值。

<儲存彈性模數>

本實施形態之樹脂複合膜就冷熱衝擊耐性、及減少翹曲之觀點而言， 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})為 0.5 GPa 以上，較佳為 0.7 GPa 以上，更佳為 1.0 GPa 以上。

本實施形態之樹脂複合膜就冷熱衝擊耐性之觀點而言， 150°C 下之儲存彈性模數(E'_{150})相對於 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})的比(E'_{150}/E'_{200})為1以上且4.5以下、1以上且3.5以下、或者1.0以上且2.0以下。於本實施形態中，藉由1~4.5之範圍內之 E'_{150}/E'_{200} ，而特定為於相對低溫與相對高溫之儲存條件下儲存彈性模數之熱變化得到抑制之樹脂

複合膜。

作為可將 150°C 下之儲存彈性模數(E'_{150})相對於 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})的比(E'_{150}/E'_{200})控制為1以上且4.5以下之範圍內之主要原因，若纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑為 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下，則維持空隙，並且纖維素微細纖維片材之每單位重量之纖維素微細纖維之根數變得非常多，藉此於微細纖維間之交絡點數增加，而變得容易形成微細纖維間之氫鍵網路。藉由該效果而與樹脂進行複合化時，即便於樹脂中，亦保持微細纖維之交絡、微細纖維間之氫鍵網路，而即便於高溫下亦有助於儲存彈性模數穩定化，故而較佳。

尤其是若該樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(T_g)為 80°C 以上或不存在，且該樹脂複合膜於 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})為 0.5 GPa 以上，且該樹脂複合膜於 150°C 下之儲存彈性模數(E'_{150})相對於該 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})的比(E'_{150}/E'_{200})為1以上且4.5以下，則樹脂複合膜具有高耐久性，而即便作為薄型基板搭載於行動電話等裝置內，亦可對裝置賦予冷熱衝擊耐性，因此難以破裂，而可防止裝置內之層間絕緣膜之破損。

樹脂複合膜之儲存彈性模數係依據實施例所記載之方法及條件進行測定。

《樹脂複合膜之製造方法》

本實施形態之樹脂複合膜之製造方法並無特別限定，可藉由如下方法進行製造：將使熱硬化樹脂組合物含浸於纖維片材而成之預浸體進行賦形及/或積層後，一面向賦形物及/或積層物賦予壓力一面使樹脂加熱硬化之預浸體積層成形法；直接使液狀之熱硬化樹脂含浸於纖維片材後使之硬化之樹脂轉移成型法(Resin transfer molding)；將纖維片材連續地通過填

滿液狀之熱硬化樹脂組合物之含浸槽，使熱硬化樹脂組合物含浸於纖維片材後，通過擠壓機模嘴、加熱模具並藉由拉伸機連續地進行引伸，並且進行成形、硬化之拉擠成形法等。

作為含浸樹脂之方法，可列舉：濕式法與熱熔法(乾式法)等。

濕式法係將纖維片材浸漬於使環氧樹脂組合物或光硬化性樹脂組合物、熱塑性樹脂溶解於甲基乙基酮等溶劑中而成之溶液後，提拉纖維片材，使用烘箱等使溶劑蒸發而含浸樹脂之方法。

熱熔法為：直接使因加熱而低黏度化之環氧樹脂組合物或光硬化性樹脂組合物、熱塑性樹脂含浸於纖維片材之方法；預先製作於脫模紙等上塗佈有環氧樹脂組合物之薄膜，繼而自強化纖維之兩側或單側重疊上述薄膜，進行加熱加壓，藉此使樹脂含浸於強化纖維之方法。此時，較佳為加入真空脫泡步驟，將空氣進行脫氣。又，由於在預浸體中無殘留之溶劑，故而較佳為使用熱熔法。

《樹脂複合膜之用途》

本實施形態之樹脂複合膜由於高強度且輕量，故而可代替鋼板、及代替碳纖維強化塑膠。作為其例，例如可成為產業用機械零件(例如電磁機器殼體、輥材、搬送用支臂、醫療機器構件等)、一般機械零件、汽車/鐵道/車輛等零件(例如外板、底盤、空氣動力構件、座位等)、船舶構件(例如船體、座位等)、航空相關零件(例如機身、主翼、尾翼、可動翼、整流裝置、整流罩、機艙門、座席、內飾材料等)、航天器、人工衛星構件(馬達外殼、主翼、本體、天線等)、電子/電氣零件(例如個人電腦殼體、行動電話殼體、辦公自動化設備、視聽設備、電話機、傳真機、家電製品、玩具用品等)、建築/土木材料(例如鋼筋代替材料、桁架構造物、吊

橋用纜線等)、生活用品、運動/娛樂用品(例如高爾夫球桿、釣竿、網球或羽毛球之球拍等)、風力發電用殼體構件等，又，容器/包裝構件、例如燃料電池所使用之供填充氫氣等之高壓力容器用之材料。

本實施形態之樹脂複合膜適於印刷佈線板中之積層板補強用。此外，本實施形態之樹脂複合膜例如亦可應用於發電機、變壓器、整流器、斷路器、控制器中之絕緣筒、絕緣桿、消弧板、操作桿、絕緣間隔件、盒體、風洞、外罩、進氣部、標準電氣品中之開關盒、盒體、交叉棒(crossbar)、絕緣軸、風扇葉片、機構零件、透明基板、揚聲器振動板、隔膜、電視之屏幕、螢光燈罩、通訊設備/航空航天用之天線、喇叭罩、天線罩、盒體、機構零件、佈線基板、航空器、火箭、人造衛星用電子機器零件、鐵道用零件、船舶用零件、浴槽、淨化槽、耐蝕機器、椅子、安全帽、管道管、水櫃、冷卻塔、浮式消波堤、地下掩埋罐、集裝箱等用途。

本實施形態之樹脂複合膜亦可於汽車之變速箱之內部，用作用以將變速盤彼此確實地緊固之摩擦材。本實施形態之樹脂複合膜由於高溫區域之低線膨脹性、及防濕性優異，而可防止於電子裝置內之翹曲或剝離，故而尤其可較佳地用作電子材料。更具體而言，本實施形態之樹脂複合膜可較佳地用作樹脂積層膜、樹脂積層板、多層印刷佈線板、半導體封裝基板、通訊終端等所包含之層間絕緣膜。因此，本實施形態之樹脂複合膜於車載用途中，可較佳地用於駕駛支援系統(導航、車載攝像機、感測系統等)。

本實施形態之樹脂複合膜亦可為積層於支持體上之樹脂積層膜。亦可將複數片本實施形態之樹脂積層膜進行積層而形成樹脂複合膜積層板。

樹脂複合膜積層板可用於多層印刷佈線板。多層印刷佈線板可用於半導體封裝基板。半導體封裝基板可用於通訊終端等。本實施形態之樹脂積層膜可較佳地用作通訊終端等所包含之層間絕緣膜。

[實施例]

以下，藉由實施例、比較例更詳細地說明本發明，但本發明不受該等實施例之任何限定。

[實施形態I]

《纖維素纖維片材之物性測定及評價方法》

<纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑>

對於纖維片材，自纖維素微細纖維之表面，於隨機10處，視微細纖維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像量之結果進行平均化。

<纖維素微細纖維之最大纖維直徑>

自包含纖維素微細纖維之構造體之表面，於隨機10處，以倍率500倍進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。將所獲得之SEM圖像10片內最粗纖維之纖維直徑設為纖維素微細纖維片材中之最大纖維直徑。針對積層於其他不織布等上而成之積層片，自纖維素微細纖維片材側進行SEM觀察。

<片材單位面積重量>

將在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品剪裁為10.0 cm×10.0 cm之正方形片並進行稱量，根據下述式而算出。

$$\text{片材單位面積重量(g/m}^2\text{)} = 10 \text{ cm見方重量(g)}/0.01 \text{ m}^2$$

<片材厚度>

針對在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))測定10處之厚度，將其平均值設為該樣品之厚度。

<空隙率>

假定纖維素微細纖維之密度為1.5 g/cm³，並根據下述式算出。

$$\text{空隙率(\%)} = 100 - ((\text{單位面積重量(g/m}^2\text{)}/1.5)/\text{片材厚度(}\mu\text{m)}) \times 100)$$

<氣阻度>

針對在室溫23℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用王研式氣阻試驗機(旭精工(股)製造，型號EG01)測定10處之氣阻度，將其平均值設為該樣品之氣阻度。

《預浸體、樹脂複合膜之物性測定及評價方法》

<測定用剖面樣品之製作>

首先，於樹脂複合膜兩面真空蒸鍍鉑(覆膜厚度：10 nm)。繼而，用環氧樹脂(雙液式環氧接著劑)包埋試樣膜，利用超薄切片機切出剖面。切削時係使用金剛石刀，且於常溫下進行切削。關於包含二氧化矽之膜，由於利用切片機無法切削二氧化矽，故而使用Dual-Beam FIB裝置(FEI製造，Dual Beam Nova200 Nanolab，加速電壓30 kV)進行樣品加工，而進行膜之剖面切出。所獲得之剖面樣品係由接著劑-鉑-膜-鉑-接著劑之5層所

構成，且藉由進行鉑蒸鍍而明確了樣品中之膜之位置。

<顯微紅外成像>

利用顯微紅外成像確認到全部樹脂複合膜包含纖維素微細纖維及/或微細芳香族聚醯胺纖維。再者，測定係針對上述樹脂複合膜之剖面樣品，根據以下之條件進行。

・ 裝置：紅外成像顯微鏡NicoletTM iNTM10MX(Thermo ScientificTM)

・ 分辨力： 8 cm^{-1}

・ 累計次數：1次

・ 步長(stepsize)： $x = 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $y = 2.5\text{ }\mu\text{m}$

・ 測定範圍： $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$

<X射線結構分析>

對於實施例1之複合膜，進行X射線結構分析，結果確認到於X射線繞射圖案中，將 2θ 之範圍設為 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之X射線繞射圖案於 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 內有1個波峰，於 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 內有2個波峰。由此，特定出微細纖維為天然纖維素，或再生纖維素。

<原子力顯微鏡(AFM)測定>

將樹脂複合膜之剖面樣品固定至專用之樣品固定台上，於如下述之AFM測定條件下測定剖面之彈性模數。

裝置：Bruker公司製造 Dimension Icon

測定模式：Peak Force Tapping Mode

探針：金剛石單晶探針

彈簧常數 $k = 48\text{ N/m}$ ，前端曲率半徑 $R = 12\text{ nm}$

解像度：512×512像素

測定範圍：15 μm ×15 μm

取樣頻率：0.3-0.7 Hz

最大壓入負載：50 nN

又，於在解像度512×512像素、測定範圍15 μm ×15 μm 內無法確認纖維素微細纖維之分佈之情形時，於與上述同等之解像度下將測定範圍設為3 μm ×3 μm ，進而將測定範圍設為1 μm ×1 μm 而進行測定。

<纖維素微細纖維之填充率>

纖維素微細纖維之填充率係定義為樹脂複合膜剖面之AFM彈性模數影像中纖維素微細纖維在樹脂複合膜整體中所占的面積比。彈性模數係每種原材料不同，藉由設定彈性模數之柱狀圖之閾值，而樹脂複合膜所包含之每種原材料都製作彈性模數映射。例如，於僅包含纖維素微細纖維與環氧樹脂之樹脂複合膜之情形時，而獲得包含環氧樹脂(軟相)與纖維素微細纖維(硬相)之對比度影像。柱狀圖大致包含2個波峰，將柱狀圖之2個波峰之中間點設定為二值化中之閾值(纖維素：黑色，環氧樹脂：白色)。又，於樹脂複合膜之厚度較AFM測定範圍15 μm 厚之情形時，首先分複數個視野測定樹脂複合膜之剖面。繼而，於各視野下製作彈性模數映射後，結合圖像而獲得樹脂複合膜剖面處在1個圖像內之影像。根據印現有全部樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維之面積及樹脂複合膜整體之面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維之填充率。

纖維素微細纖維之填充率(%) = 源自纖維素微細纖維之面積/樹脂複合膜整體之面積×100

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之纖維素微細纖維之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為樹脂複合膜整體之纖維素微細纖維的填充率。

<纖維素微細纖維之平均纖維直徑>

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，求出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS)及纖維素微細纖維與其他原材料(主要為環氧樹脂)之界面的總長度(ΣL)，其後，依據下述式，算出纖維素微細纖維之平均纖維直徑。

$$\text{纖維素微細纖維之平均纖維直徑(nm)} = 4 \times \Sigma S / \Sigma L$$

使用以上之方法，求出10處之膜剖面之纖維素微細纖維的平均纖維直徑，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之纖維素微細纖維的平均纖維直徑。

<纖維素微細纖維之最大纖維直徑>

針對印現有全部上述樹脂複合膜剖面之10處之彈性模數映射，進行圖像編輯軟體「imageJ」之粒子分析，將纖維素微細纖維直徑以看作是真圓時之粒徑之形式算出。此時，採用最大之粒徑作為纖維素微細纖維之最大纖維直徑。

關於預浸體中之纖維素微細纖維之平均纖維直徑、及最大纖維直徑，係將預浸體暫時含浸至有機溶劑中，將樹脂成分溶解去除後，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以與上述相同之方式測定纖維片材之數量平均纖維直徑、最大纖維直徑。

<樹脂複合膜內之纖維片材之空隙率>

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編

輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS)、與以相同方式算出之源自構成纖維片材之纖維間(將外覆樹脂層除外)所包含之樹脂之面積(ΣSp)，其後，依據下述式，算出樹脂複合膜內之纖維片材之空隙率。

$$\text{樹脂複合膜內之纖維片材之空隙率(\%)} = \Sigma S / (\Sigma S + \Sigma Sp) \times 100$$

<樹脂複合膜整體之無機填充材之填充率>

樹脂複合膜整體之無機填充材之填充率係定義為上述樹脂複合膜剖面中無機填充材構成原子所占之面積比。例如，若為二氧化矽粒子，則測定Si，若為氫氧化鋁粒子，則測定Al。此處，以二氧化矽粒子為例表示測定方法。藉由碳漿及鐵塗覆對剖面樣品進行導通處理後，使用掃描式電子顯微鏡S-4800(Hitachi High-Tech Fielding公司製造)，於攝影倍率500倍、加速電壓1.0 kV、檢測器：二次電子之設定下進行攝影，而取得剖面SEM影像。繼而，對於相同視野，使用能量分散型X射線檢測器X-Max SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR(堀場製作所股份有限公司製造)而取得C及Si之元素映射。關於面積比，首先針對膜剖面之SEM之二次電子像，使用圖像編輯軟體「imageJ」，切下相當於膜之外周之部分，而僅顯示膜剖面。繼而進行二值化，將源自二氧化矽之部分顯示為黑色，將源自其他之部分顯示為白色。白黑二值化之閾值係以黑色顯示之部分與EDX之Si區域對應的方式進行選擇，將黑色之面積以計數數值之形式算出。又，將膜剖面整體之面積以計數數值之形式算出。藉由該等二個比，根據以下之式算出Si占膜剖面整體之比例。

$$\text{無機填充材之填充率(\%)} = \text{源自無機填充材之面積} / \text{膜整體之面積} \times 100$$

使用以上之方法，求出10處之膜剖面之無機填充材之填充率，將其

中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之無機填充材的平均填充率。此處之二值化係指利用有機物(樹脂或纖維等)與無機物(無機填充材等)之彈性模數差之二值化。

<纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例>

纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之填充率係根據上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，而算出源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積及源自纖維素微細纖維層所含之無機填充材之面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維層之無機填充材之含有率。再者，纖維素微細纖維層係自距離樹脂複合膜最表面最近之纖維素微細纖維依序選擇10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層。

纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之含有率(%) = 源自纖維素微細纖維層中之無機填充材之面積 / 源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積 × 100

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之纖維素微細纖維層所含之無機填充材的填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為纖維素微細纖維層所含之無機填充材的填充率。

<外覆樹脂層之平均厚度>

將自樹脂複合膜最表面直至不織布層表面之長度定義為外覆樹脂層。所謂不織布層，係定義為含有纖維素微細纖維層之包含有機纖維之層。根據上述之AFM彈性模數映射，可確認由環氧樹脂層(正面)/不織布層/環氧樹脂層(背面)之3層所構成。於正面及背面各10處測定自膜最表面直至不織布層表面之長度，將其平均值設為外覆樹脂層之厚度(正面)、外

覆樹脂層之厚度(背面)。

<外覆樹脂層之厚度均一性>

根據上述(7)中所測得之10處之外覆樹脂層之厚度的標準偏差及平均值，而求出變異係數。將變異係數未達20%之情形設為「○」，將為20%以上且未達50%之情形設為「△」，將50%以上之情形設為「×」。

變異係數(%) = 外覆樹脂層之厚度之標準偏差 / 外覆樹脂層之平均厚度 × 100

<樹脂複合膜之厚度>

測定樹脂複合膜內10處之厚度，將其平均值設為厚度。使用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

<吸濕率>

將樹脂複合膜切割成50 mm見方，於120℃下乾燥2小時後，測定初期質量(W0)，其後，於濕度：85%/溫度：85℃/192小時之條件下測定吸濕處理後之質量(W1)。然後，根據下述之式求出吸濕率。

吸濕率(%) = (W1 - W0) / W0 × 100

<透過率>

本實施形態之樹脂複合膜較佳為全光線透過率為80%以上。透過率可藉由基於ASTM D1003，並使用有HAZE METER NDH7000SP CU2II(製品名)(日本電色工業股份有限公司製造)之透光性試驗進行測定。

<介電特性(比介電常數及介電損耗正切)>

將厚度0.8 mm之厚膜樹脂複合膜切成1.5(寬度)×80 mm(長度)之尺

寸，而製成測定樣品。測定係使用空腔共振法(8722ES型網路分析儀，安捷倫科技製造；空腔共振器，關東電子應用開發製造)測定1 GHz之值。

<銅箔之剝離強度(剝離強度)>

於貼銅積層板上切出寬度1 cm、長度10 cm之切口，將其一端剝離，用島津製作所製造之自動立體測圖儀AGS-500把持，測定於室溫下以50 mm/分鐘之速度沿垂直方向剝離35 mm時的負載(kgf/cm)。

<電路嵌入性評價>

對於絕緣層積層體之線/間隙比=600/660 μm 之梳齒圖案之梳齒圖案上的絕緣層，自表面利用光學顯微鏡進行觀察，將無空隙地緊密嵌入者設為「○」，將有空隙產生或樹脂之隆起者設為「×」。

<冷熱衝擊耐性試驗>

對於鍍覆處理積層體，使用冷熱衝擊裝置(Espec公司製造，TSA-71S-A/W)，基於MIL-STD-883E之條件A(-55℃～125℃)，將低溫(-55℃)及高溫(125℃)下之暴露時間分別設為30分鐘，將該操作進行200個循環。使用光學顯微鏡照片(透過光，倍率：×25～×100)及剖面SEM(倍率：×5000)，觀察銅佈線、銅-樹脂界面等之故障狀況，以下述之標準進行官能評價。故障部位越少，評價為密接性越優異。

◎：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為1個以下

○：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為2個以上且5個以下

△：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為6個以上且10個以下

×：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為11個以上

《漿料之製造例》

<漿料製造例1>

將自雙日(股)獲取之作為再生纖維素纖維之天絲切紗(3 mm長度)放入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中進行多次水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。

使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於已使間隙降低至幾乎接近為零之程度的條件下繼續打漿處理。隨時間進行取樣，針對取樣漿料，評價JIS P 8121所定義之紙漿之加拿大標準濾水度試驗方法(以下，CSF法)的CSF值，結果確認到CSF值有隨時間減少，暫時接近零後，若進而繼續打漿處理，則會增大之傾向。使間隙接近零後，於上述條件下繼續打漿處理10分鐘，而獲得以CSF值計100 ml以上之打漿水分散體。直接使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，對所獲得之打漿水分散體實施5次微細化處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

< 漿料製造例2 >

使用作為天然纖維素之棉絨紙漿作為原料。以棉絨紙漿成為4重量%之方式浸液於水中，於高壓釜內以130℃進行4小時熱處理，對所獲得之膨潤紙漿進行多次水洗，而獲得含浸有水之狀態之膨潤紙漿。其後，利用與製造例1相同之方法進行圓盤提純器及高壓均質器處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為100 ml以上。

< 漿料製造例3 >

將原料變更為馬尼拉麻紙漿，除此以外，利用與漿料製造例2相同之

方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為630 ml以上。

<漿料製造例4>

將原料變更為帝人(股)之芳香族聚醯胺纖維(1 mm長度)，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得微細芳香族聚醯胺纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

<漿料製造例5>

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

<漿料製造例6>

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例4相同之方法獲得微細芳香族聚醯胺纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

<漿料製造例7>

於CSF值成為零之時點停止處理，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得纖維素微細纖維漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

<漿料比較製造例1>

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行片材製造。將添加有2.0%之葡萄糖之多糖生產培養基(Polysaccharide-production-medium，Akihiko Shimada、Vivaorigino，23，1、52-53、1995)進行高壓蒸氣殺菌處理後，將其1000 L添加至內容量3000 L之醱酵槽中，將CF-002株以成為104 CFU/ml之方式進行接種，於通氣下以30℃進行通氣下之

攪拌培養2天，而獲得包含大量細菌纖維素(BC)之分散體。其後，利用絲網進行過濾分離並進行水洗、壓榨後，浸漬於1%NaOH溶液中，除菌後，再次進行中和、水洗、壓榨。進而將水洗與壓榨之步驟反覆進行3次，而獲得經精製之棉狀BC/水分散體(纖維素含有率：11.6重量%)。以纖維素濃度成為1.0重量%之方式利用水稀釋所獲得之分散體，利用家庭用攪拌器進行10分鐘預分散後，使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS3015H)，於操作壓力80 MPa下實施4次分散處理。

《片材之製造例》

<片材製造例1>

將上述漿料製造例1之漿料稀釋至固形物成分濃度0.2重量%，並利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。以單位面積重量10 g/m²之纖維素片材為標準，將上述經調整之抄紙漿料投入至安裝有PET/尼龍混織製之平紋織物(Shikishima Canvas公司製造，NT20，大氣下25℃下之透水量：0.03 ml/(cm²·s)，有利用大氣壓下25℃下之過濾對99%以上之纖維素微細纖維進行過濾分離的能力)之批次式抄紙機(熊谷理機工業公司製造，自動方型片材機 25 cm×25 cm，80網目)中，其後，將相對於大氣壓之減壓度設為4 KPa而實施抄紙(脫水)。

將包含置於所獲得之濾布上之濕潤狀態之濃縮組合物的濕紙自網線上進行剝離，以1 kg/cm²之壓力加壓1分鐘後，使濕紙面與轉筒面進行接觸，於濕紙/濾布之2層狀態下，使濕紙與將表面溫度設定為130℃之轉筒乾燥機之轉筒面進行接觸，並乾燥約120秒鐘。自所獲得之乾燥之2層體，將濾布自纖維素之片狀構造物進行剝離，而獲得白色之纖維素微細纖維片材(25 cm×25 cm，10 g/m²)。繼而，藉由壓延裝置，對纖維素微細纖

維片材實施平滑化處理(Yuri-roll(股)製造，液壓式雙輥測試壓紋機，上輥：金屬/下輥：芳香族聚醯胺，面長300 mm，溫度：室溫，壓力：1.5 ton/300 mm)，而獲得薄層之纖維素微細纖維片材S1。

<片材製造例2>

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例4之微細芳香族聚醯胺纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S2。

<片材製造例3>

向漿料製造例3之漿料(312.5 g)分別添加1.2重量%(3.9 g)之1-己醇及0.012重量%(0.039 g)之羥丙基甲基纖維素(商品名「60SH-4000」，信越化學工業製造)，並利用家庭用攪拌器進行4分鐘乳化、分散化。除此以外，使用該抄紙漿料，藉由與實施例1相同之方法進行抄紙、乾燥、平滑化，而獲得纖維素微細纖維片材S3。

<片材製造例4>

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料70重量份、上述漿料製造例4之微細芳香族聚醯胺纖維漿料30重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。一面利用三一馬達攪拌抄紙漿料312.5 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)1.9 g後，進行3分鐘攪拌，而獲

得抄紙漿料(合計314.4 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維及微細芳香族聚醯胺纖維固形物成分重量，為3重量%。使用與片材製造例1相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。然後，在經過平滑化步驟後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住片材，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S4。

<片材製造例5>

使用片材製造例1之方法，於在PET/尼龍混織製之平紋織物上重疊有銅氨長纖維不織布(旭化成纖維股份有限公司製造，商品名：BEMLIESE SN140 單位面積重量：14 g/m²，膜厚：70 μm，密度：0.2 g/cm³，平均單紗細度：0.2 dtex)之狀態下進行抄紙，而製作於銅氨長纖維不織布上積層有纖維素微細纖維片材之纖維片材S5。再者，平滑化步驟未進行。

<片材製造例6>

一面利用三一馬達攪拌片材製造例1之抄紙漿料468.8 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)2.85 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計471.65 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維固形物成分重量，為3.0重量%。使用與片材製造例4相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。其後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住該乾燥片，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之纖維素微細纖維之白色纖維素微細纖維片材S6。

<片材製造例7>

將上述漿料製造例5之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例6之微細芳香族聚醯胺纖維漿料50重量份進行混合，並稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S7。

<片材製造例8>

一面利用三一馬達攪拌上述漿料製造例7之纖維素微細纖維漿料468.8 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)2.85 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計471.65 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維固形物成分重量，為3.0重量%。使用與片材製造例4相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。其後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住該乾燥片，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之纖維素微細纖維之白色纖維素微細纖維片材S8。

<片材比較製造例1>

進而利用水，以成為纖維素濃度0.40重量%之方式稀釋漿料比較製造例1中所獲得之纖維素濃度1.0重量%之分散液，再次利用家庭用攪拌器進行5分鐘分散處理，使用所獲得之分散液作為抄紙用分散液。於所獲得之濕紙上進而利用相同之濾布進行覆蓋，利用金屬製輥進行脫水，並以纖維素濃度成為12~13重量%之方式進行調節。所獲得之濕紙係在不剝離PET

梭織物之狀態下，首先浸漬於丙酮中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理後，浸漬於甲苯/丙酮＝50/50(g/g)之混合溶液中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理。其後立即將由濾布夾著之濕紙置於金屬板上，於其上載置鉛垂，以定長進行乾燥，設置於乾燥烘箱內，於100℃下乾燥50分鐘。乾燥後，將不織布自濾布進行剝離，藉此獲得白色之纖維素片材RS1。

將片材製造例及片材比較製造例之原料、製造方法及物性示於表1。

《清漆之製造例》

<清漆製造例1>

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V1)。

- ・ 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)78.9重量份
- ・ 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.0重量份
- ・ 雙氰胺(大日本油墨化學)2.0重量份
- ・ 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- ・ 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- ・ 球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)32.0重量份

份

<清漆製造例2>

加入球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)98.0重量份，除此以外，利用與清漆製造例1相同之方法製造清漆V2。

<清漆製造例3>

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並混合下述化合物而成之固形物成分

70重量%的清漆(V5)。

- 萘型環氧樹脂HP-9500(大日本油墨化學)54.3重量份
- 液狀脂環式酸酐MH-700(新日本理化)40.6重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份

<清漆製造例4>

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並混合下述化合物而成之固形物成分
70重量%的清漆(V4)。

- 聯苯型環氧樹脂NC-3000H(日本化藥)39.2重量份
- 雙酚A型環氧樹脂1051(大日本油墨化學)39.2重量份
- 胺基三吡啶酚醛清漆樹脂LA-3018(大日本油墨)16.5重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- 氫氧化鋁H-43S(昭和電工，平均粒徑0.7 μm)61.0重量份
- 交聯微粒子橡膠XER-91(JSR)2.5重量份

<清漆製造例5>

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並混合下述化合物而成之固形物成分
70重量%的清漆(V5)。

- 脂環式環氧樹脂2021P(Daicel)20.0重量份
- 二環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H 30.0重量份
- 活性酯型硬化劑HPC8000-65T(大日本油墨化學)50.0重量份
- 4-二甲胺基吡啶(東京化成工業)0.1重量份

<清漆製造例6>

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V6)。

- 聚苯乙烯(和光純藥)100.0重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- 球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)32.0重量份
- 交聯微粒子橡膠XER-91(JSR)2.5重量份

<清漆製造例7>

加入球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)121.0重量份，除此以外，利用與清漆製造例1相同之方法製造清漆V7。

<清漆製造例8>

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V8)。

- 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)83.1重量份
- 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.7重量份
- 雙氰胺(大日本油墨化學)2.1重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)60.6重量份

<清漆比較製造例1>

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行清漆製造。調整將下述化合物加熱至120℃，並利用混練機進行混合而成之固形物成分100 wt%的清漆(RV1)。

- 雙酚A型環氧樹脂(Asahi Kasei epoxy，AER-250)85.0重量份

・間苯二甲胺15.0重量份

將清漆製造例及清漆比較製造例之組成、及固形物成分率示於表2。

再者，表2中之各成分之數值係表示重量份。

《樹脂複合膜之製造例》

<實施例1>

(1)預浸體之製作

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷器(Film applicator)塗佈0.3 g之清漆V1後，放置剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維片材(S1)，進而利用塗敷器再次將0.3 g之該清漆V1塗佈於纖維素微細纖維片材上。一面將所獲得之膜於100℃下加熱4分鐘而去除溶劑，一面獲得半硬化物之預浸體。

(2)樹脂複合膜之製作

以另一聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面與該預浸體接觸之方式覆蓋至該預浸體後，利用真空熱壓機進行硬化(加熱溫度220℃，壓力6.0 MPa，時間160分鐘)。自所獲得之硬化膜取下支持膜，而獲得樹脂複合膜。

將所獲得之樹脂複合膜之AFM彈性模數影像示於圖1(a)，將彈性模數柱狀圖示於圖1(b)，將二值化影像示於圖1(c)。再者，於圖1(c)中斜線部與纖維素部相對應。

進而，根據所獲得之圖1(a)之樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」而算出源自無機填充材之面積及源自纖維素微細纖維層所含之二氧化矽填料的面積，選擇距離膜最表面最近之纖維素微細纖維10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層，將

此時之處理圖像示於圖2。

(3)貼銅積層板之製作

以最終硬化物之厚度進入0.7~0.9 mm之範圍內之方式將上述預浸體重疊特定片數，於上下配置電解銅箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil，厚度18 μm ，處理面之 $R_z = 2.3 \mu\text{m}$)，於壓力2.5 MPa、溫度240℃下進行60分鐘加壓，而獲得貼銅積層板。

(4)厚膜樹脂複合膜之製作

製作藉由將該貼銅積層板浸漬於銅蝕刻液中而將銅箔去除之厚度0.8 mm之評價用厚膜樹脂複合膜。

(5)內層電路基板之製作

於玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅積層板(銅箔之厚度35 μm ，基板之厚度0.8 mm，松下電工(股)製造之「R5715ES」)上形成有IPC MULTI-PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C-25之圖案(線/間隙比=600/660 μm 之梳齒圖案(殘銅率48%))。繼而，利用微蝕刻劑(MEC(股)製造之「CZ8100」)對基板之兩面進行粗化處理，而製作內層電路基板。

(6)絕緣層積層體之製作

藉由名機製作所(股)製造之真空貼合機，於溫度120℃、壓力7 kgf/cm^2 、氣壓5 mmHg以下之條件下將上述預浸體層壓至上述內層電路基板之兩面，進而連續地於溫度120℃、壓力5 kgf/cm^2 、大氣壓之條件下進行利用SUS鏡面板之熱壓。繼而，將PET膜剝離後，於180℃下熱硬化30分鐘，而於基板兩面形成絕緣層。

(7)粗化處理積層體之製作

為了使形成有絕緣層之電路基板之樹脂硬化物層化學粗化，而製作

二乙二醇單丁醚：200 ml/L、NaOH：5 g/L之水溶液作為膨潤液，加溫至80℃，進行5分鐘浸漬處理。繼而，製作KMnO₄：60 g/L、NaOH：40 g/L之水溶液作為粗化液，加溫至80℃，進行15分鐘浸漬處理。接著，製作中和液(SnCl₂：30 g/L、HCl：300 ml/L)之水溶液，加溫至40℃，進行5分鐘浸漬處理，還原KMnO₄。

(8)鍍敷處理積層體之製作

為了在進行過粗化處理之絕緣層表面利用半加成法形成電路，而於40℃下將內層電路基板浸漬於包含PdCl₂之無電解鍍覆用溶液中5分鐘，繼而於25℃下浸漬於無電解鍍銅液中20分鐘。於150℃下加熱30分鐘，進行退火處理後，形成蝕刻阻劑，於利用蝕刻之圖案形成(L/S = 40 μm/40 μm，長度5 cm之直線之狹縫狀佈線)後，於200℃下進行硫酸銅電解鍍覆及退火處理60分鐘，而以30 μm之厚度形成導體層。

<實施例2>

將纖維素微細纖維片材設為S2，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F2(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例3>

將清漆(V2)之塗佈量設為0.9 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F3(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例4>

將纖維素微細纖維片材設為S3，將清漆設為V3，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜

F4(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。測定樹脂複合膜之全光線透過率，結果為82%。

<實施例5>

將纖維素微細纖維片材設為S4，將清漆設為V4，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F5(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例6>

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷器塗佈0.8 g之清漆(V5)後，將剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維積層片(S5)以與纖維素微細纖維面接觸之方式進行放置，進而利用塗敷器再次將8.0 g之清漆(V5)塗佈於纖維素微細纖維片材上。除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F6(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例7>

將清漆變更為V6，除此以外，藉由與實施例6相同之方法製作各種樹脂複合膜F7(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例8>

將清漆變更為V7，將清漆之塗佈量設為9.0 g，將纖維素微細纖維片材設為S6，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜

F8(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例9>

將纖維素微細纖維片材設為S7，將清漆設為V8，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F9(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例10>

將纖維素微細纖維片材設為S8，將清漆設為V1，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F10(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

<實施例11>

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上放置纖維素微細纖維片材S6，於其上載置60 μm 厚之聚丙烯膜，進而以與另一聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面接觸之方式進行覆蓋。利用加熱加壓機，將其於200℃下進行10分鐘加熱加壓，而將纖維素微細纖維片材S6嵌入至聚丙烯膜中。

繼而，再次於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上放置附帶纖維素微細纖維片材S6之聚丙烯膜，將60 μm 厚之聚丙烯膜載置於纖維素微細纖維片材S6露出至外側者上，進而以與另一聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面接觸之方式進行覆蓋。利用加熱加壓機，將其於200℃下進行10分鐘加熱加壓，而製作纖維素微細纖維

片材S6兩側被聚丙烯膜夾持之樹脂複合膜F11。

關於樹脂複合膜F11，對於實施例1(5)中所製作之內層電路基板，藉由名機製作所(股)製造之真空貼合機，於溫度200℃、壓力7 kgf/cm²、氣壓5 mmHg以下之條件下將上述樹脂複合膜F11層壓至兩面，進而連續地於溫度200℃、壓力5 kgf/cm²、大氣壓之條件下進行利用SUS鏡面板之熱壓。繼而，將PET膜剝離，僅進行電路嵌入性評價。

<比較例1>

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行樹脂複合膜等之製造。將使清漆比較製造例1中所獲得之清漆RV1含浸至片材比較製造例1中所獲得之纖維素不織布RS1(含浸時間：5分鐘以內)中所得者1片於熱壓機內，且於溫度100℃、壓力9.81MPa下進行熱硬化(硬化時間：1小時)，藉此製作樹脂複合膜RF1。又，依據實施例1，製作各種樹脂複合膜(預浸體、貼銅積層板、評價基板、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

將實施例及比較例中所獲得之樹脂複合膜之物性及評價結果示於表3。

[表1]

			片材 製 造 例1	片材 製 造 例2	片材 製 造 例3	片材 製 造 例4	片材 製 造 例5	片材 製 造 例6	片材 製 造 例7	片材 製 造 例8	片材 製 造 比較 製 造例1
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	RS1
原料	漿料製造例1	重量份	100				100	100			
	漿料製造例2	重量份		50		70					
	漿料製造例3	重量份			100						
	漿料製造例4	重量份		50		30					
	漿料製造例5	重量份							50		
	漿料製造例6	重量份							50		
	漿料製造例7	重量份								100	
	漿料比較製造例1	重量份									100
製 造 方法	單層		○	○	○	○		○	○	○	○
	不織布積層						○				
	壓延處理		○	○	○	○			○		
	纖維素微細纖維單位 面積重量(添加)	g/m ²	10	10	5	10	18	15	10	10	38
物性	纖維片材單位面積重 量(實測)	g/m ²	10	10	5	10	32	15	10	10	38
	纖維片材厚度	μm	17	17	5	17	135	40	10	55	100
	氣阻度	sec/100 ml	10	900	100	2000	6	20	1200	6	300
	空隙率	%	61	50	43	61	86	75	45	81	75
	纖維素微細纖維層之 數量平均纖維直徑	nm	397	120	35	130	380	408	108	1502	65
	纖維素微細纖維層之 最大纖維直徑	μm	11	13	6	1.2	10	9	0.9	13	0.26

[表2]

			清漆製造例1	清漆製造例2	清漆製造例3	清漆製造例4	清漆製造例5	清漆製造例6	清漆製造例7	清漆製造例8	清漆比較製造例1
			V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	RV1
環 氧 樹 脂	溴化雙酚A型	1121N-80M	78.9	78.9					78.9	83.1	
	萘型	HP-9500			54.3						
	聯苯型	NC-3000H				39.2					
	脂環式	2021P					20.0				
	二環戊二烯型	HP-7200H					30.0				
	雙酚A型	1051				39.2					
	雙酚A型	AER-250									85.0
硬化劑	苯酚酚醛清漆型	N680-75M	14.0	14.0					14.0	14.7	
	酸酐型	MH-700			40.6						
	胺基三吡啶酚醛清漆型	LA-3018				16.5					
	活性酯型	HPC8000-65T					50.0				
	間苯二甲胺										15.0
	雙氰胺		2.0	2.0					2.0	2.1	
硬 化 促 進 劑	2-乙基-4-甲基咪唑		0.1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	
	4-二甲胺基吡啶						0.1				
添加劑	苯氧基樹脂	YL7553BH30	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0		
	橡膠	XER-91				2.5		2.5			
	氫氧化鋁	H-43S				61.0					
	二氧化矽	S025R	32.0	98.0				32.0	121.0	60.6	
熱 硬 化 性 樹 脂	聚苯乙烯							100.0			
固形物成分率(%)			70	70	70	70	70	70	70	70	100

[表3]

			實 例 1	實 例 2	實 例 3	實 例 4	實 例 5	實 例 6	實 例 7	實 例 8	實 例 9	實 例 10	實 例 11	比 較 例 1
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	RF1
材料	纖維素微細纖維片材	種類	S1	S2	S1	S3	S4	S5	S5	S6	S7	S8	S6	RS1
		片數	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	清漆	種類	VI	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V1	-	RV1
預浸體	預浸體厚度	μm	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	158	158	207	24.9	102.0	-	115
	預浸體中之纖維素微細纖維之平均纖維直徑	nm	376	131	408	29	115	397	392	403	102	1540	-	65
	預浸體中之纖維素微細纖維之最大纖維直徑	μm	12	12	10	7	1.3	9	9	11	0.8	13	-	0.26
樹 脂 複 合 膜	由AFM之彈性模數映射算出之纖維片材之填充率	體積%	30	30	10	50	20	8	8	5	29	9	29	25
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之平均纖維直徑	nm	408	125	392	34	122	370	370	388	101	1589	402	65
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之最大纖維直徑	μm	12	12	10	5	1.2	9	9	8	0.8	13	9	0.26
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之空隙率	%	58	49	59	44	60	82	81	73	43	60	57	73
	樹脂複合膜之厚度	μm	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	150	200	23.0	99.1	103.0	100
	外覆樹脂層之厚度(正面)	μm	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	6.9	6.9	77	6.1	21.6	31.1	0
	外覆樹脂層之厚度(正面)均一性	-	○	○	○	Δ	○	○	○	○	○	○	○	×
	外覆樹脂層之厚度(背面)	μm	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	7.3	83	6.9	23.9	32.5	0
	外覆樹脂層之厚度(背面)均一性	-	○	○	○	Δ	○	○	○	○	○	○	○	×
	無機填充材之填充率	體積%	10.5	10.5	31.5	0	20.0	0	25.8	38.0	17.8	0	0	0
	纖維素微細纖維層所含之無機填充材之比例	質量%	2	2	2	-	2	-	2	2	2	-	-	-
厚 膜 樹 脂 複 合 膜	吸濕率	質量%	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	1	0.5	0.9	0.9	0.2	3.1
	比電常數(1 GHz)	-	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	2.4	3.6	3.8	3.8	-	4.6
	介電損耗正切(1 GHz)	-	0.010	0.010	0.008	0.011	0.009	0.008	0.003	0.009	0.010	0.010	-	0.014
貼 銅 積 層 板	銅箔剝離強度	kgf/cm	0.83	0.81	0.98	0.75	0.92	0.87	0.73	0.92	0.90	0.90	-	0.38
絕 緣 層 積 層 體	電路嵌入性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
鍍 敷 處 理 積 層 體	冷熱衝擊耐性試驗	-	○	○	○	◎	○	○	○	Δ	○	Δ	-	×

[實施形態II]

纖維素微細纖維片材

纖維素微細纖維片材之物性係利用以下之方法進行測定。

[纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑]

對於纖維片材，自纖維素微細纖維之表面，於隨機10處，視微細纖維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像量之結果進行平均化。

[纖維素微細纖維之最大纖維直徑]

自包含纖維素微細纖維之構造體之表面，於隨機10處，以倍率500倍進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。將所獲得之SEM圖像10片內最粗纖維之纖維直徑設為纖維素微細纖維片材中之最大纖維直徑。對於積層於其他不織布等上而成之積層片，自纖維素微細纖維片材側進行SEM觀察。

[片材單位面積重量]

將在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品剪裁為10.0 cm×10.0 cm之正方形片並進行稱量，根據下述式而算出。

$$\text{片材單位面積重量(g/m}^2\text{)} = 10 \text{ cm見方重量(g)}/0.01 \text{ m}^2$$

[片材厚度]

針對在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))測定10

處之厚度，將其平均值設為該樣品之厚度。

[空隙率]

假定纖維素微細纖維之密度為 1.5 g/cm^3 ，並根據下述式算出。

$$\text{空隙率 (\%)} = 100 - ([\text{單位面積重量 (g/m}^2\text{)} / \{\text{片材厚度 (\mu m)} \times 1.5(\text{g/cm}^3)\}] \times 100)$$

[氣阻度]

針對在室溫 23°C 、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用王研式氣阻試驗機(旭精工(股)製造，型號EG01)測定10處之氣阻度，將其平均值設為該樣品之氣阻度。

[漿料製造例1]

將自雙日(股)獲取之作為再生纖維素纖維之天絲切紗(3 mm長度)放入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中進行多次水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。

使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於已使間隙降低至幾乎接近為零之程度的條件下繼續打漿處理。隨時間進行取樣，針對取樣漿料，評價JIS P 8121所定義之紙漿之加拿大標準濾水度試驗方法(以下，CSF法)的CSF值，結果確認到CSF值有隨時間減少，暫時接近零後，若進而繼續打漿處理，則會增大之傾向。使間隙接近零後，於上述條件下繼續打漿處理10分鐘，而獲得以CSF值計100 ml以上之打漿水分散體。直接使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，

對所獲得之打漿水分散體實施5次微細化處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例2]

使用作為天然纖維素之棉絨紙漿作為原料。以棉絨紙漿成為4重量%之方式浸液於水中，於高壓釜內以130℃進行4小時熱處理，對所獲得之膨潤紙漿進行多次水洗，而獲得含浸有水之狀態之膨潤紙漿。其後，利用與製造例1相同之方法進行圓盤提純器及高壓均質器處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為100 ml以上。

[漿料製造例3]

將原料變更為馬尼拉麻紙漿，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為630 ml以上。

[漿料製造例4]

將原料變更為帝人(股)之芳香族聚醯胺纖維(1 mm長度)，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得芳香族聚醯胺微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例5]

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例6]

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例4相同之方法獲得芳香族聚醯胺微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例7]

於CSF值成為零之時點停止處理，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得纖維素微細纖維漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行片材製造。將添加有2.0%之葡萄糖之多糖生產培養基(Polysaccharide-production-medium, Akihiko Shimada、Vivaorigino, 23, 1、52-53, 1995)進行高壓蒸氣殺菌處理後，將其1000 L添加至內容量3000 L之醱酵槽中，將CF-002株以成為 10^4 CFU/ml之方式進行接種，於通氣下以30℃進行通氣下之攪拌培養2天，而獲得包含大量細菌纖維素(BC)之分散體。其後，利用絲網進行過濾分離，進行水洗、壓榨後，浸漬於1%NaOH溶液中，除菌後，再次進行中和、水洗、壓榨。進而將水洗與壓榨之步驟反覆進行3次，而獲得經精製之棉狀BC/水分散體(纖維素含有率：11.6重量%)。繼而，以纖維素濃度成為1.0重量%之方式利用水進行稀釋，利用家庭用攪拌器進行10分鐘預分散後，使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS3015H)，於操作壓力80 MPa下實施4次分散處理。

[片材製造例1]

將上述漿料製造例1之漿料稀釋至固形物成分濃度0.2重量%，並利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。以單位面積重量 10 g/m^2 之纖維素片材為標準，將上述經調整之抄紙漿料投入至安裝有PET/尼龍混織製之平紋織物(Shikishima Canvas公司製造，NT20，大氣下25℃下之透水量： $0.03\text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ，有利用大氣壓下25℃下之過濾對99%以上之纖維素微細纖維進行過濾分離的能力)之批次式抄紙機(熊谷理

機工業公司製造，自動方型片材機 25 cm×25 cm，80網目)中，其後，將相對於大氣壓之減壓度設為4 KPa而實施抄紙(脫水)。

將包含置於所獲得之濾布上之濕潤狀態之濃縮組合物的濕紙自網線上進行剝離，以1 kg/cm²之壓力加壓1分鐘後，使濕紙面與轉筒面進行接觸，於濕紙/濾布之2層狀態下，使濕紙與將表面溫度設定為130℃之轉筒乾燥機之轉筒面進行接觸，並乾燥約120秒鐘。自所獲得之乾燥之2層體，將濾布自纖維素之片狀構造物進行剝離，而獲得白色之纖維素微細纖維片材(25 cm×25 cm，10 g/m²)。繼而，藉由壓延裝置，對纖維素微細纖維片材實施平滑化處理(Yuri-roll(股)製造，液壓式雙輥測試壓紋機，上輥：金屬/下輥：芳香族聚醯胺，面長300 mm，溫度：室溫，壓力：1.5 ton/300 mm)，而獲得薄層之纖維素微細纖維片材S1。

[片材製造例2]

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例4之微細芳香族聚醯胺纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S2。

[片材製造例3]

向漿料製造例3之漿料(312.5 g)分別添加1.2重量%(3.9 g)之1-己醇及0.012重量%(0.039 g)之羥丙基甲基纖維素(商品名「60SH-4000」，信越化學工業製造)，並利用家庭用攪拌器進行4分鐘乳化、分散化。除此以外，藉由與實施例1相同之方法進行抄紙、乾燥、平滑化，而獲得纖維素微細

纖維片材S3。

[片材製造例4]

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料70重量份、上述漿料製造例4之微細芳香族聚醯胺纖維漿料30重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。一面利用三一馬達攪拌抄紙漿料312.5 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)1.9 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計314.4 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維及微細芳香族聚醯胺纖維固形物成分重量，為3重量%。使用與片材製造例1相同之抄紙、乾燥方法進行片材化。其後，經過平滑化步驟後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住片材，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S4。

[片材製造例5]

使用片材製造例1之方法，於在PET/尼龍混織製之平紋織物上重疊有銅氨長纖維不織布(旭化成纖維股份有限公司製造，商品名：BEMLIESE SN140 單位面積重量：14g/m²，膜厚：70 μm，密度：0.2 g/cm³，平均單紗細度：0.2 dtex)之狀態下進行抄紙，而製作於銅氨長纖維不織布上積層有纖維素微細纖維片材之纖維片材S5。再者，平滑化步驟未進行。

[片材製造例6]

將上述漿料製造例5之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例6之芳香族聚醯胺微細纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分

濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器進行3分鐘攪拌，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含芳香族聚醯胺微細纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S6。

[片材製造例7]

一面利用三一馬達攪拌上述漿料製造例7之纖維素微細纖維漿料468.8 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)2.85 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計471.65 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維固形物成分重量，為3.0重量%。使用與片材製造例4相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。其後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住該乾燥片，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之纖維素微細纖維之白色纖維素微細纖維片材S7。

[片材比較製造例1]

進而利用水，以成為纖維素濃度0.40重量%之方式稀釋漿料比較製造例1中所獲得之纖維素濃度1.0重量%之分散液，再次利用家庭用攪拌器進行5分鐘分散處理，使用所獲得之分散液作為抄紙用分散液。於所獲得之濕紙上進而利用相同之濾布進行覆蓋，利用金屬製輥進行脫水，並以纖維素濃度成為12~13重量%之方式進行調節。將所獲得之濕紙在不剝離梭織物之狀態下首先浸漬於丙酮中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理後，浸漬於甲苯/丙酮=50/50(g/g)之混合溶液中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理。其後立即將由濾布夾著之

濕紙置於金屬板上，於其上載置鉛垂，以定長進行乾燥，設置於乾燥烘箱內，於100℃下乾燥50分鐘。乾燥後，將不織布自濾布進行剝離，藉此獲得白色之纖維素片材RS1。

[片材製造例1～7及片材比較製造例1之詳細內容]

將片材製造例1～7及片材比較製造例1之原料、製造方法及物性示於下述表4。

清漆

[清漆製造例1]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V1)。

- ・ 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)78.9重量份
- ・ 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.0重量份
- ・ 雙氰胺(大日本油墨化學)2.0重量份
- ・ 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- ・ 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- ・ 球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)32.0重量份

份

[清漆製造例2]

加入球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)98重量份，除此以外，利用與清漆製造例1相同之方法製造清漆V2。

[清漆製造例3]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V3)。

- 聯苯芳烷基型環氧樹脂NC-3000(大日本油墨化學)31.5重量份
- 甲酚酚醛清漆型環氧樹脂N-690(大日本油墨化學)31.5重量份
- 聯苯芳烷基型苯酚MEH-7851H(明和化成)30.0重量份
- 雙氰胺(大日本油墨化學)1.9重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份

[清漆製造例4]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V4)。

- 雙酚A型環氧樹脂828EL(三菱化學)21.1重量份
- 萘型4官能環氧樹脂HP-4710(大日本油墨化學)26.4重量份
- 含三吡之苯酚酚醛清漆樹脂LA-7054(大日本油墨化學)15.8重量份
- 萘酚系硬化劑SN-485(東都化成)15.8重量份
- 萘酚系硬化劑EXB-9500(大日本油墨化學)15.8重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- 氫氧化鋁H-43S(昭和電工，平均粒徑0.7 μm)61.0重量份
- 交聯微粒子橡膠XER-91(JSR)2.5重量份

[清漆製造例5]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V5)。

- 萘型環氧樹脂HP-9500(大日本油墨化學)57.1重量份
- 液狀脂環式酸酐MH-700(新日本理化)42.8重量份

- ・ 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份

[清漆製造例6]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V6)。

- ・ 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)83.1重量份
- ・ 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.7重量份
- ・ 雙氰胺(大日本油墨化學)2.2重量份
- ・ 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- ・ 二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μ m)60.6重量份

[清漆比較製造例1]

調整將下述化合物加熱至120℃，並利用混練機進行混合而成之固形物成分100 wt%的清漆(RV1)。

- ・ 雙酚A型環氧樹脂(Asahi Kasei epoxy(股)製造之AER-250)85重量份

- ・ 硬化劑(間苯二甲胺)15重量份

[清漆製造例1～6及清漆比較製造例1之詳細內容]

將清漆製造例1～6及清漆比較製造例1之組成及固形物成分率示於下述表5。再者，表5中之各成分之數值係表示重量份。

<樹脂複合膜>

樹脂複合膜之物性係利用以下之方法進行測定。

[測定用剖面樣品之製作]

首先，於樹脂複合膜兩面真空蒸鍍鉑(覆膜厚度：10 nm)。繼而，用環氧樹脂(雙液式環氧接著劑)包埋試樣膜，利用超薄切片機切出剖面。切

削時係使用金剛石刀，且於常溫下進行切削。關於包含二氧化矽之膜，由於利用切片機無法切削二氧化矽，故而使用Dual-Beam FIB裝置(FEI製造，Dual Beam Nova200 Nanolab，加速電壓30 kV)進行樣品加工，而進行膜之剖面切出。所獲得之剖面樣品係由接著劑-鉑-膜-鉑-接著劑之5層所構成，且藉由進行鉑蒸鍍而明確了樣品中之膜之位置。

[顯微紅外成像]

利用顯微紅外成像確認到全部樹脂複合膜包含纖維素微細纖維及/或微細芳香族聚醯胺纖維。再者，測定係針對上述樹脂複合膜之剖面樣品，根據以下之條件進行。

- 裝置：紅外成像顯微鏡 Nicolet™ iN™10MX(Thermo Scientific™)

- 分辨力： 8 cm^{-1}

- 累計次數：1次

- 步長(stepsize)： $x = 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $y = 2.5\text{ }\mu\text{m}$

- 測定範圍： $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$

[X射線結構分析]

對於實施例1之複合膜，進行X射線結構分析，結果確認到於X射線繞射圖案中，將 2θ 之範圍設為 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之X射線繞射圖案於 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 內有1個波峰，於 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 內有2個波峰。由此，特定出微細纖維為天然纖維素，或再生纖維素。

[膜剖面之AFM彈性模數測定及彈性模數映射]

將上述之樹脂複合膜之剖面樣品固定至專用之樣品固定台上，於如下述之AFM測定條件測定剖面之彈性模數。

裝置：Bruker公司製造 Dimension Icon

測定模式：Peak Force Tapping Mode

探針：金剛石單晶探針

彈簧常數 $k = 48 \text{ N/m}$ ，前端曲率半徑 $R = 12 \text{ nm}$

解像度： 512×512 像素

測定範圍： $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$

取樣頻率： $0.3\text{-}0.7 \text{ Hz}$

最大壓入負載： 50 nN

又，於在解像度 512×512 像素、測定範圍 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ 內無法確認纖維素微細纖維之分佈之情形時，於與上述同等之解像度下將測定範圍設為 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ，進而將測定範圍設為 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 而進行測定。

再者，依據下述之實施例1之彈性模數映射，亦對實施例2～9及比較例1進行彈性模數映射。

[纖維素微細纖維之填充率]

纖維素微細纖維之填充率係定義為膜剖面之AFM彈性模數影像中纖維素微細纖維在膜整體中所占的面積比。彈性模數係每種原材料不同，藉由設定彈性模數之柱狀圖之閾值，而膜所包含之每種原材料都製作彈性模數映射。例如，於僅包含纖維素微細纖維與環氧樹脂之樹脂複合膜之情形時，而獲得包含環氧樹脂(軟相)與纖維素微細纖維(硬相)之對比度圖像。柱狀圖大致包含2個波峰，將柱狀圖之2個波峰之中間點設定為二值化中之閾值(纖維素：黑色，環氧樹脂：白色)。又，於膜厚度較AFM測定範圍 $15 \mu\text{m}$ 厚之情形時，首先分複數個視野對膜剖面進行測定。繼而，於各視野下製作彈性模數映射後，結合圖像而獲得膜剖面處在1個圖像內之影像。

根據印現有全部樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維之面積及膜整體之面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維之填充率。

纖維素微細纖維之填充率(%) = 源自纖維素微細纖維之面積/膜整體之面積×100

使用以上之方法，求出10處之膜剖面之纖維素微細纖維之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之纖維素微細纖維的填充率。

[纖維素微細纖維之平均纖維直徑]

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，求出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS)及纖維素微細纖維與其他原材料(主要為環氧樹脂)之界面的總長度(ΣL)，其後，依據下述式，算出纖維素微細纖維之平均纖維直徑。

纖維素微細纖維之平均纖維直徑(nm) = $4 \times \Sigma S / \Sigma L$

使用以上之方法，求出10處之膜剖面之纖維素微細纖維的平均纖維直徑，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之纖維素微細纖維的平均纖維直徑。

[纖維素微細纖維之最大纖維直徑]

針對印現有全部上述樹脂複合膜剖面之10處之彈性模數映射，進行圖像編輯軟體「imageJ」之粒子分析，將纖維素微細纖維直徑以看作是真圓時之粒徑之形式算出。此時，採用最大之粒徑作為纖維素微細纖維之最大纖維直徑。

關於預浸體中之纖維素微細纖維之平均纖維直徑、及最大纖維直

徑，係將預浸體暫時含浸於有機溶劑中，將樹脂成分溶解去除後，使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以與上述相同之方式測定纖維片材之數量平均纖維直徑、最大纖維直徑。

[樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率]

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS)、與以相同方式算出之源自構成纖維素微細纖維層之纖維間(將外覆樹脂層除外)所包含之樹脂的面積(ΣSp)，其後，依據下述式，算出樹脂複合膜內之纖維片材之空隙率。

$$\text{樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率(\%)} = \Sigma S / (\Sigma S + \Sigma Sp) \times 100$$

[樹脂複合膜中之無機填充材之填充率]

樹脂複合膜中之無機填充材之填充率係定義為上述樹脂複合膜剖面中構成無機填充材之原子所占的面積比。例如，若為二氧化矽粒子，則測定Si，若為氫氧化鋁粒子，則測定Al。此處，以二氧化矽粒子為例表示測定方法。藉由碳漿及鐵塗覆對剖面樣品進行導通處理後，使用掃描式電子顯微鏡S-4800(Hitachi High-Tech Fielding公司製造)，於攝影倍率500倍、加速電壓1.0 kV、檢測器：二次電子之設定下進行攝影，而取得剖面SEM影像。繼而，對於相同視野，使用能量分散型X射線檢測器X-Max SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR(堀場製作所股份有限公司製造)而取得C及Si之元素映射。關於面積比，首先針對膜剖面之SEM之二次電子像，使用圖像編輯軟體「imageJ」，切下相當於膜之外周之部分，而僅顯示膜剖面。繼而進行二值化，將源自二氧化矽之部分顯示為黑色，將源自

其他之部分顯示為白色。白黑二值化之閾值係以黑色顯示之部分與EDX之Si區域對應的方式進行選擇，將黑色之面積以計數數值之形式算出。又，將膜剖面整體之面積以計數數值之形式算出。藉由該等二者之比，根據以下之式算出Si占膜剖面整體之比例。

$$\text{無機填充材之填充率(\%)} = \text{源自無機填充材之面積} / \text{膜整體之面積} \times 100$$

使用以上之方法，對於10處之膜剖面求出無機填充材之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為樹脂複合膜中之無機填充材的平均填充率。

此處之二值化係指利用有機物(樹脂、纖維等)與無機物(無機填充材等)之元素之差異的二值化。

[纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例]

纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之填充率係根據上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，而算出源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積及源自纖維素微細纖維層所包含之無機填充材的面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例。再者，纖維素微細纖維層係自距離膜最表面較近之纖維素微細纖維片材的端部依序選擇10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層。

$$\text{纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例(\%)} = (\text{源自纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之面積} / \text{源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積}) \times 100$$

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之纖維素微細纖維層

所包含之無機填充材的比例，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為纖維素微細纖維層所包含之無機填充材的比例。

[外覆樹脂層之厚度]

將自樹脂複合膜最表面直至不織布層表面之長度定義為外覆樹脂層。所謂不織布層，係定義為含有纖維素微細纖維層之包含有機纖維之層。根據上述之AFM彈性模數映射，可確認由環氧樹脂層(正面)/不織布層/環氧樹脂層(背面)之3層所構成。於正面及背面各10處測定自膜最表面直至不織布層表面之長度，將其平均值設為外覆樹脂層之厚度(正面)、外覆樹脂層之厚度(背面)。

[儲存彈性模數(E')]

將所獲得之複合樹脂膜切割成4 mm寬×30 mm長，而製成測定樣品。使用黏彈性測定裝置EXSTAR TMA6100(精工電子奈米科技(股))，於拉伸模式下且於夾頭間距20 mm、頻率：1 Hz、氮氣氛圍下，將其自室溫以5℃/min.進行升溫直至200℃，自200℃以5℃/min.進行降溫直至25℃，再次自25℃以5℃/min.進行升溫直至200℃。求出此時之第2次升溫時之於150℃及200℃下之儲存彈性模數(E'150，E'200)。

[儲存彈性模數變化]

自150℃至200℃之儲存彈性模數變化率係由下式表示：

$$\text{儲存彈性模數變化率} = E'150/E'200。$$

通常，越為高溫，儲存彈性模數變得越小($E'150 > E'200$)，因此儲存彈性模數變化率成為1以上。該值越接近1，可謂高溫下之儲存彈性模數變化越小，耐熱性越高。

[線熱膨脹率(CTE)]

將複合樹脂膜切割成3 mm寬×25 mm長，而製成測定樣品。使用SII製造之TMA6100型裝置，於拉伸模式下且於夾頭間距10 mm、負載5 g、氮氣氛圍下，自室溫以5℃/min.進行升溫直至200℃，自200℃以5℃/min.進行降溫直至25℃，再次自25℃以5℃/min.進行升溫直至200℃。求出此時之第2次升溫時之於150℃及200℃下之線熱膨脹率(CTE150、CTE200)。CTE150、CTE200分別設為於149℃～150℃及199℃～200℃之1℃下之線膨脹係數，並如下式般進行表示。

$$\text{CTE150} = (L150 - L149)/L100 \times (10^6)$$

$$\text{CTE200} = (L200 - L199)/L200 \times (10^6)$$

L149、L150、L199、L200：149℃、150℃、199℃、200℃下之夾頭間長度

[CTE差]

150℃至200℃之間之CTE差的絕對值係如下式般表示，

$$\text{CTE差} = |\text{CTE200} - \text{CTE150}|$$

[玻璃轉移溫度(Tg)]

使用黏彈性測定裝置EXSTAR TMA6100(精工電子奈米科技(股))，測定樹脂複合膜之Tg。於拉伸模式下且於夾頭間距20 mm、頻率：1 Hz、氮氣氛圍下，自室溫以5℃/min.進行升溫直至200℃，自200℃以5℃/min.進行降溫直至25℃，再次自25℃以5℃/min.進行升溫直至200℃。將此時之第2次升溫時之基準線與於反曲點(向上凸出之曲線變為向下凸出之曲線的點)之切線的交點設為Tg。

[預浸體之厚度]

測定預浸體內10處之厚度，將其平均值設為預浸體之膜厚。使用面

接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

[樹脂複合膜之厚度]

測定所獲得之樹脂複合膜內10處之厚度，將平均值設為膜厚。使用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

[吸濕率]

將樹脂複合膜切割成50 mm見方，於120℃下乾燥2小時後，測定初期質量(W0)，其後，於濕度：85%/溫度：85℃/192小時之條件下測定吸濕處理後之質量(W1)。然後，根據下述式求出吸濕率。

$$\text{吸濕率}(\%) = (W1 - W0) / W0 \times 100$$

[介電特性(比介電常數及介電損耗正切)]

將厚度0.8 mm之厚膜樹脂複合膜切成1.5(寬度)×80 mm(長度)之尺寸，而製成測定樣品。藉由空腔共振法(8722ES型網路分析儀，安捷倫科技製造；空腔共振器，關東電子應用開發製造)而測定1 GHz之值。

[冷熱衝擊耐性試驗]

對於鍍覆處理積層體，使用冷熱衝擊裝置(Espec公司製造，TSA-71S-A/W)，基於MIL-STD-883E之條件A(-55℃～125℃)，將低溫(-55℃)及高溫(125℃)下之暴露時間分別設為30分鐘，將該操作進行200個循環。使用光學顯微鏡照片(透過光，倍率：×25～×100)及剖面SEM(倍率：×5000)，觀察銅佈線、銅-樹脂界面等之故障狀況，以下述之標準進行官能評價。將佈線剝離或鼓出、或者破裂之部位定義為故障部位，故障部位越少，評價為密接性越優異。

◎：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為1個以下

○：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為2個以上且5個以下

△：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為6個以上且10個以下

×：藉由記載條件之觀察所確認到之故障部位為11個以上

[實施例1]

(預浸體之製作)

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷塗佈0.3 g之清漆V1後，放置剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維片材(S1)，進而利用塗敷器再次將0.3 g之該清漆V1塗佈於纖維素微細纖維片材上。一面將所獲得之膜於100℃下加熱4分鐘而去除溶劑，一面獲得半硬化物之預浸體。

(樹脂複合膜之製作)

以另一聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面與該預浸體接觸之方式覆蓋至該預浸體後，利用真空熱壓機進行硬化(加熱溫度220℃，壓力6.0 MPa，時間160分鐘)。自所獲得之硬化膜取下支持膜，而獲得樹脂複合膜。將所獲得之樹脂複合膜(F1)之各種物性示於表6。

將所獲得之樹脂複合膜之AFM彈性模數影像示於圖1(a)，將彈性模數柱狀圖示於圖1(b)，將二值化影像示於圖1(c)。再者，於圖1(c)中斜線部與構成纖維素微細纖維片材之纖維部相對應。

進而，根據所獲得之圖1(a)之樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」而算出源自無機填充材之面積及源自纖維素微細纖維層所包含之二氧化矽填充材的面積，自距離膜最表面較近之纖維素微細纖維片材之端部選擇10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維

素微細纖維層，將此時之處理圖像示於圖2。

(貼銅積層板之製作)

以最終硬化物之厚度落入0.7~0.9 mm之範圍內之方式將上述預浸體重疊特定片數，於上下配置電解銅箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil，厚度18 μm ，處理面之 $R_z = 2.3 \mu\text{m}$)，於壓力2.5 MPa、溫度240℃下進行60分鐘加壓，而獲得貼銅積層板。

[厚膜樹脂複合膜之製作]

藉由將該貼銅積層板浸漬於銅蝕刻液中而製作將銅箔完全去除之評價用厚膜樹脂複合膜。

(內層電路基板製作)

於玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅積層板(銅箔之厚度35 μm ，基板之厚度0.8 mm，松下電工(股)製造之「R5715ES」)上形成有IPC MULTI-PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C-25之圖案(線/間隙比=600/660 μm 之梳齒圖案(殘銅率48%))。繼而，利用微蝕刻劑(MEC(股)製造之「CZ8100」)對基板之兩面進行粗化處理，而製作內層電路基板。

(絕緣層形成)

藉由名機製作所(股)製造之真空貼合機，於溫度120℃、壓力7 kgf/cm^2 、氣壓5 mmHg以下之條件下將上述預浸體層壓至上述內層電路基板之兩面，進而連續地於溫度120℃、壓力5 kgf/cm^2 、大氣壓之條件下進行利用SUS鏡面板之熱壓。繼而，將PET膜剝離後，於180℃下熱硬化30分鐘，而於基板兩面形成絕緣層。

(粗化處理積層體之製作)

為了使形成有絕緣層之電路基板之樹脂硬化物層化學粗化，而製作

二乙二醇單丁醚：200 ml/L、NaOH：5g/L之水溶液作為膨潤液，加溫至80℃，進行5分鐘浸漬處理。繼而，製作KMnO₄：60 g/L、NaOH：40 g/L之水溶液作為粗化液，加溫至80℃，進行15分鐘浸漬處理。接著，製作中和液(SnCl₂：30 g/L、HCl：300 ml/L)之水溶液，加溫至40℃，進行5分鐘浸漬處理，還原KMnO₄。

(鍍敷處理積層體之製作)

為了在進行過粗化處理之絕緣層表面利用半加成法形成電路，而於40℃下將內層電路基板浸漬於包含PdCl₂之無電解鍍覆用溶液中5分鐘，繼而於25℃下浸漬於無電解鍍銅液中20分鐘。於150℃下加熱30分鐘，進行退火處理後，形成蝕刻阻劑，於利用蝕刻之圖案形成(L/S = 40 μm/40 μm，長度5 cm之直線之狹縫狀佈線)後，於200℃下進行硫酸銅電解鍍覆及退火處理60分鐘，而以30 μm之厚度形成導體層。

[實施例2]

將纖維素微細纖維片材設為S2，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F2(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例3]

將清漆(V2)之塗佈量設為0.9 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F3(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例4]

將纖維素微細纖維片材設為S3，將清漆設為V3，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜

F4(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。測定樹脂複合膜之全光線透過率，結果為82%。

[實施例5]

將纖維素微細纖維片材設為S4，將清漆設為V4，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F5(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例6]

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷器塗佈0.8 g之清漆(V5)後，將剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維積層片(S5)以與纖維素微細纖維面接觸之方式放置，進而利用塗敷器再次將8.0 g之清漆(V5)塗佈於纖維素微細纖維片材上。除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F6(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例7]

使用漿料製造例3，利用片材製造例1之方法進行抄紙而製作濕紙。繼而，利用異丙醇進行5次置換，而製作纖維素微細纖維異丙醇分散體，最終藉由減壓過濾將異丙醇去除。將所獲得之纖維素微細纖維片材加入至清漆V1中，利用真空混練機進行混合。利用塗敷器將所獲得之混合物1 g塗佈於20 cm見方之聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)的脫模面上。將所獲得之膜於真空下以100℃加熱10分鐘，一面將溶劑去除一面獲得半

硬化物之預浸體。除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F7(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例8]

將纖維素微細纖維片材設為S6，將清漆設為V6，除此以外，藉由與實施例2相同之方法製作各種樹脂複合膜F8(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[實施例9]

將纖維素微細纖維片材設為S7，將清漆設為V1，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F9(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[比較例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行樹脂複合膜等之製造。將使清漆比較製造例1中所獲得之清漆RV1含浸至片材比較製造例1中所獲得之纖維素不織布RS-1(含浸時間：5分鐘以內)中所得者1片於熱壓機內，且於溫度100℃、壓力9.81MPa下進行熱硬化(硬化時間：1小時)，藉此製作樹脂複合膜RF1。又，貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜製作、絕緣層形成、粗化處理、鍍敷處理係藉由與實施例1相同之方法實施。

將實施例1～9及比較例1之材料及評價結果示於下述表6。

[表4]

			片材 製 造 例1	片材 製 造 例2	片材 製 造 例3	片材 製 造 例4	片材 製 造 例5	片材 製 造 例6	片材 製 造 例7	片材 製 造 比 較 製 造例1
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
原料	漿料製造例1	重量份	100				100			
	漿料製造例2	重量份		50		70				
	漿料製造例3	重量份			100					
	漿料製造例4	重量份		50		30				
	漿料製造例5	重量份						50		
	漿料製造例6	重量份						50		
	漿料製造例7	重量份							100	
	漿料比較製造例1	重量份								100
製造方法	單層		○	○	○	○		○	○	○
	不織布積層						○			
	壓延處理		○	○	○	○		○		
	纖維素微細纖維單位面積重量(添加)	g/m ²	10	10	5	10	18	10	10	38
物性	纖維片材單位面積重量(實測)	g/m ²	10	10	5	10	32	10	10	38
	纖維片材厚度	μm	17	17	5	17	135	10	55	100
	氣阻度	sec/100ml	10	900	100	2000	6	1200	6	300
	空隙率	%	61	50	43	61	86	45	81	75
	纖維素微細纖維層之數量平均纖維直徑	nm	397	120	35	130	380	108	1502	65
	纖維素微細纖維層之最大纖維直徑	μm	11	13	6	1.2	10	0.9	13	0.26

[表5]

			清漆製造例1	清漆製造例2	清漆製造例3	清漆製造例4	清漆製造例5	清漆製造例6	清漆比較製造例1
			V1	V2	V3	V4	V5	V6	RV1
環氧樹脂	溴化雙酚A型	1121N-80M	78.9	78.9				83.1	
	甲酚型	N-690			31.5				
	聯苯芳烷基型	NC-3000			31.5				
	萘型	HP-4710				26.4			
	萘型	HP-9500					57.1		
	雙酚A型	828EL				21.1			
	雙酚A型	AER-250							85
硬化劑	苯酚酚醛清漆型	N680-75M	14.0	14.0				14.7	
	苯基芳烷基型苯酚	MEH-7851H			30.0				
	含三吡之苯酚酚醛清漆型	LA-7054				15.8			
	萘酚型	SN-485				15.8			
	萘酚型	EXB-9500				15.8			
	酸酐型	MH-700					42.8		
	間苯二甲胺								15.0
	雙氰胺		2.0	2.0	1.9			2.2	
硬化促進劑	2-乙基-4-甲基咪唑		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
添加劑	苯氧基樹脂	YL7553BH30	5.0	5.0	5.0	5.0			
	橡膠	XER-91				2.5			
	氫氧化鋁	H-43S				61.0			
	二氧化矽	S025R	32.0	98.0				60.6	
固形物成分率(%)			70	70	70	70	70	70	100

[表6]

			實 施 例1	實施例 2	實 施 例3	實 施 例4	實 施 例5	實 施 例6	實 施 例7	實 施 例8	實 施 例9	比 較 例1
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	RF1
材料	纖維素微細纖維片材	使用片材	S1	S2	S1	S3	S4	S5	漿料製造例3	S6	S7	RS1
		片	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1
	清漆	使用清漆	V1	V1	V2	V3	V4	V5	V1	V6	V1	RV1
預浸體	預浸體厚度	μm	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	158	44	24.9	102.0	115
樹脂複合膜	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維之填充率	vol%	30	30	10	50	20	8	20	29	9	25
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維之平均纖維直徑	nm	408	125	392	34	122	370	32	101	1589	65
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維之最大纖維直徑	μm	12	12	10	5	1.3	9	4	0.8	13	0.26
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之空隙率	%	59	48	42	59	84	44	-	44	60	73
	E'150	GPa	3	3.5	1.5	2.5	1.8	2	1.8	3.7	2	2
	E'200	GPa	2	2.5	0.9	1.9	1	1.1	0.7	3.0	0.9	0.4
	E'150/E'200	-	1.5	1.4	1.7	1.3	1.8	1.8	2.6	1.2	2.2	5.0
	CTE150	ppm/°C	30	20	40	27	30	40	51	18	42	50
	CTE200	ppm/°C	40	15	70	21	45	75	71	36	76	110
	CTE200－CTE150	ppm/°C	10	5	30	6	15	35	20	18	34	60
	玻璃轉移點	°C	151	151	151	189	192	150	151	151	151	145
	膜厚度	μm	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	40	23.0	99.1	100
	外覆樹脂層(正面)之厚度	μm	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	6.9	0	6.1	21.6	0
	外覆樹脂層(背面)之厚度	μm	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	0	6.9	23.9	0
	無機填充材之填充率	vol%	10.5	10.5	31.5	0	20	0	0	17.8	0	0
厚膜樹脂複合膜	纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例	%	2	2	2	-	2	-	-	2	-	-
	吸濕率	%	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	1.4	0.9	0.9	3.1
	比介電常數(1 GHz)	-	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	4.1	3.8	3.8	4.6
鍍敷處理積層體	介電損耗正切(1 GHz)	-	0.010	0.010	0.008	0.011	0.009	0.008	0.011	0.010	0.010	0.014
	冷熱衝擊耐性試驗	-	○	○	○	◎	○	○	○	○	Δ	×

[實施形態III]

《測定及評價方法》

＜纖維素纖維片材及預浸體之物性測定及評價方法＞

(1)纖維素微細纖維之數量數平均纖維直徑

對於纖維片材，自纖維素微細纖維之表面，於隨機10處，視微細纖

維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像量之結果進行平均化。

(2)構成纖維素微細纖維片材之纖維之最大纖維直徑

對於纖維片材之表面，於隨機10處，以倍率500倍進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。將所獲得之SEM圖像10片內最粗纖維之纖維直徑設為纖維片材中之最大纖維直徑。對於積層於其他不織布等上而成之積層片，自纖維片材側進行SEM觀察。

(3)片材單位面積重量

將在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品剪裁為10.0 cm×10.0 cm之正方形片並進行稱量，根據下述式而算出。

$$\text{片材單位面積重量(g/m}^2\text{)} = 10 \text{ cm見方之樣品之重量(g)} / 0.01 \text{ m}^2$$

(4)片材厚度

針對在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))測定10處之厚度，將其平均值設為該樣品之厚度。

(5)空隙率

假定纖維素微細纖維之密度為1.5 g/cm³，並根據下述式算出。

$$\text{空隙率(\%)} = 100 - ([\text{單位面積重量(g/m}^2\text{)} / \{\text{片材厚度}(\mu\text{m}) \times 1.5(\text{g/cm}^3)\}] \times 100)$$

(6)氣阻度

針對在室溫23℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用王研式氣阻試驗機(旭精工(股)製造，型號EG01)測定10處之氣阻度，將其平均值設為該樣品之氣阻度。

(7)預浸體之厚度

測定預浸體內10處之厚度，將其平均值設為預浸體之膜厚。使用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

(8)預浸體中之纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑及最大纖維直徑

將預浸體含浸於甲基乙基酮中，使樹脂成分溶解，而分散纖維素微細纖維。繼而，進行分散液之減壓過濾(減壓度－0.09 MPa(絕對真空度10 kPa))。作為過濾器，使用Advantec公司製造之KG-90，於玻璃過濾器之上使用同Advantec公司製造之1.0 μm孔徑的PTFE製膜濾器(有效過濾面積為48 cm²)。使PTFE製膜濾器之上之纖維素纖維之沈積物於120℃的烘箱中進行乾燥，藉此獲得包含纖維素纖維之膜。該膜中之數量平均纖維直徑及最大纖維直徑之算出係使用以下之利用SEM之觀察方法。

首先，自包含纖維素微細纖維之構造體之表面，於隨機10處，視微細纖維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像

量之結果進行平均化，而設為作為對象之試樣之平均纖維直徑。

對構造體表面之10處，以倍率500倍進行SEM觀察。將所獲得之SEM圖像10片內最粗之纖維直徑設為最大纖維直徑。

對於積層於其他不織布等上而成之積層片，自纖維素微細纖維片材側進行SEM觀察。

<樹脂複合膜之物性測定及評價方法>

(1)測定用剖面樣品之製作

首先，於樹脂複合膜兩面真空蒸鍍有鉑(覆膜厚度：10 nm)。繼而，用環氧樹脂(雙液式環氧接著劑)包埋試樣膜，利用超薄切片機切出剖面。切削時係使用金剛石刀，且於常溫下進行切削。關於包含二氧化矽之膜，由於利用切片機無法切削二氧化矽，故而使用Dual-Beam FIB裝置(FEI製造，Dual Beam Nova200 Nanolab，加速電壓30 kV)進行樣品加工，而進行膜之剖面切出。所獲得之剖面樣品係由接著劑-鉑-膜-鉑-接著劑之5層所構成，且藉由進行鉑蒸鍍而明確了樣品中之膜之位置。

(2)顯微紅外成像

利用顯微紅外成像確認到全部樹脂複合膜包含纖維素微細纖維及/或微細芳香族聚醯胺纖維。再者，測定係針對上述樹脂複合膜之剖面樣品，根據以下之條件進行。

- ・ 裝置：紅外成像顯微鏡 Nicolet™ iN™10MX(Thermo Scientific™)

- ・ 分辨力： 8 cm^{-1}

- ・ 累計次數：1次

- ・ 步長(stepsize)： $x = 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $y = 2.5\text{ }\mu\text{m}$

- 測定範圍：4000-600 cm^{-1}

(3)X射線結構分析

對於實施例1之複合膜，進行X射線結構分析，結果確認到於X射線繞射圖案中，將 2θ 之範圍設為 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之X射線繞射圖案於 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 內有1個波峰，於 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 內有2個波峰。由此，特定出微細纖維為天然纖維素，或再生纖維素。

(4)膜剖面之利用AFM之彈性模數測定

將上述樹脂複合膜之剖面樣品固定至專用之樣品固定台上，於如下述之AFM測定條件下測定剖面之彈性模數。

裝置：Bruker公司製造 Dimension Icon

測定模式：Peak Force Tapping Mode

探針：金剛石單晶探針

彈簧常數 $k = 48 \text{ N/m}$ ，前端曲率半徑 $R = 12 \text{ nm}$

解像度：512×512像素

測定範圍：15 μm ×15 μm

取樣頻率：0.3-0.7 Hz

最大壓入負載：50 nN

又，於在解像度512×512像素、測定範圍15 μm ×15 μm 內無法確認纖維素微細纖維之分佈之情形時，於與上述同等之解像度下將測定範圍設為3 μm ×3 μm ，進而將測定範圍設為1 μm ×1 μm 而進行測定。

(5)纖維素微細纖維片材之填充率

纖維素微細纖維之填充率係定義為樹脂複合膜剖面之AFM彈性模數影像中纖維素微細纖維在樹脂複合膜整體中所占的面積比。彈性模數係每

種原材料不同，藉由設定彈性模數之柱狀圖之閾值，而樹脂複合膜所包含之每種原材料都製作彈性模數映射。例如，於僅包含纖維素微細纖維與環氧樹脂之樹脂複合膜之情形時，而獲得包含環氧樹脂(軟相)與纖維素微細纖維(硬相)之對比度像。柱狀圖大致包含2個波峰，將柱狀圖之2個波峰之中間點設定為二值化中之閾值(纖維素：黑色，環氧樹脂：白色)。

於樹脂複合膜之厚度較AFM測定範圍15 μm 厚之情形時，首先分複數個視野測定樹脂複合膜之剖面。繼而，於各視野下製作彈性模數映射後，結合圖像而獲得樹脂複合膜剖面處在1個圖像內之影像。根據印現有全部樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維之面積及膜整體之面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維片材之填充率。

纖維素微細纖維片材之填充率(%) = 源自纖維素微細纖維片材之面積 / 膜整體之面積 $\times 100$

使用以上之方法，求出10處之膜剖面之纖維素微細纖維片材之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之纖維素微細纖維片材的填充率。

(6)構成纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，求出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS_f)及纖維素微細纖維與其他原材料(主要為環氧樹脂)之界面的總長度(ΣL_f)，其後，依據下述式，算出構成纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑。

構成纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑(nm) = $4 \times \Sigma S_f / \Sigma L_f$

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之構成纖維素微細纖維

維片材之纖維的平均纖維直徑，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之構成纖維素微細纖維片材之纖維的平均纖維直徑。

(7)構成纖維素微細纖維片材之纖維之最大纖維直徑

針對印現有全部上述樹脂複合膜剖面之10處之彈性模數映射，進行圖像編輯軟體「imageJ」之粒子分析，將構成纖維素微細纖維片材之纖維之纖維直徑以看作是真圓時之粒徑的形式算出。此時，採用最大之粒徑作為構成纖維素微細纖維片材之纖維之最大纖維直徑。

(8)樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS)、與以相同方式算出之源自構成纖維素微細纖維層之纖維間(將外覆樹脂層除外)所包含之樹脂的面積(ΣSp)，其後，依據下述式，算出樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率。

$$\text{樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率(\%)} = \Sigma S / (\Sigma S + \Sigma Sp) \times 100$$

(9)樹脂複合膜中之無機填充材之填充率

樹脂複合膜中之無機填充材之填充率係定義為上述樹脂複合膜剖面中構成無機填充材之原子所占的面積比。例如，若為二氧化矽粒子，則測定Si，若為氫氧化鋁粒子，則測定Al。此處，以二氧化矽粒子為例表示測定方法。藉由碳漿及鐵塗覆對剖面樣品進行導通處理後，使用掃描式電子顯微鏡S-4800(Hitachi High-Tech Fielding公司製造)，於攝影倍率500倍、加速電壓1.0 kV、檢測器：二次電子之設定下進行攝影，而取得剖面SEM影像。繼而，對於相同視野，使用能量分散型X射線檢測器X-Max

SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR(堀場製作所股份有限公司製造)而取得C及Si之元素映射。關於面積比，首先針對膜剖面之SEM之二次電子像，使用圖像編輯軟體「imageJ」，切下相當於膜之外周之部分，而僅顯示膜剖面。繼而進行二值化，將源自二氧化矽之部分顯示為黑色，將源自其他之部分顯示為白色。白黑二值化之閾值係以黑色顯示之部分與EDX之Si區域對應的方式進行選擇，將黑色之面積以計數數值之形式算出。又，將膜剖面整體之面積以計數數值之形式算出。藉由該等二者之比，根據以下之式算出Si占膜剖面整體之比例。

無機填充材之填充率(%) = (源自無機填充材之面積 / 膜整體之面積) × 100

使用以上之方法，對於10處之膜剖面，求出無機填充材之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為樹脂複合膜中之無機填充材的平均填充率。

此處之二值化係指利用有機物(樹脂或纖維等)與無機物(無機填充材等)之元素之差異的二值化。

(10)纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例

纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例係根據上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，而算出源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積及源自纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例。再者，纖維素微細纖維層係自距離膜最表面較近之纖維素微細纖維片材之端部依序選擇10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層。

纖維素微細纖維層所含之無機填充材之比例(%)=(源自纖維素微細纖維所含之無機填充材之面積/源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積) $\times 100$

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例。

(11)外覆樹脂層之平均厚度

將自樹脂複合膜最表面直至不織布層表面之長度定義為外覆樹脂層。所謂不織布層，係定義為含有纖維素微細纖維層之包含有機纖維之層。根據上述之AFM彈性模數映射，可確認由環氧樹脂層(正面)/不織布層/環氧樹脂層(背面)之3層所構成。於正面及背面各10處測定自膜最表面直至不織布層表面之長度，將其平均值設為外覆樹脂層之厚度(正面)、外覆樹脂層之厚度(背面)。

(12)樹脂複合膜之厚度

測定樹脂複合膜內10處之厚度，將平均值設為膜厚。使用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

(13)吸濕率

將樹脂複合膜切割成50 mm見方，於120℃下乾燥2小時後，測定初期質量(W0)，其後，測定於濕度：85%/溫度：85℃/192小時之條件下進行過吸濕處理後之質量(W1)。然後，根據下述之式求出吸濕率。

$$\text{吸濕率}(\%) = (W1 - W0) / W0 \times 100$$

(14)透過率

透過率可藉由基於ASTM D1003，並使用有HAZE METER

NDH7000SP CU2II(製品名)(日本電色工業股份有限公司製造)之透光性試驗進行測定。

(15)介電特性(比介電常數及介電損耗正切)

將厚度0.8 mm之厚膜樹脂複合膜切成1.5(寬度)×80 mm(長度)之尺寸，而製成測定樣品。測定係使用空腔共振法(8722ES型網路分析儀，安捷倫科技製造；空腔共振器，關東電子應用開發製造)測定1 GHz之值。

(16)碎形維度

對於絕緣層積層體，測定內層電路基板之梳齒圖案之金屬表面粗化層與絕緣層之界面的碎形維度。為了取得絕緣層積層板之剖面構造照片，使用Dual-Beam FIB裝置(FEI製造，Dual Beam Nova200 Nanolab，加速電壓30 kV)進行樣品加工，而進行金屬-絕緣層界面之剖面切出。利用掃描式電子顯微鏡S-4800(Hitachi High-Tech Fielding公司製造)觀察該剖面，獲得1像素之大小為5~20 μm 之圖像資料。藉由圖像處理，抽選金屬-絕緣層剖面照片之界面部分(線段)。然後，碎形維度(盒計數維數，box count dimension)係使用盒計數法算出，且為了能夠評價微細區域中之構造之複雜性，而將區域之尺寸設為3 μm ×3 μm 。

(17)絕緣層積層體之表面最大剖面高度(Rt)

對於絕緣層積層體之絕緣層之露出表面，測定最大剖面高度(Rt)。絕緣層表面之最大剖面高度(Rt)係藉由如下數值而求出，該數值係使用非接觸型表面粗糙度計(Veeco Instruments公司製造之「WYKO NT9300」)，並藉由VSI接觸模式之10倍透鏡，將測定範圍設為0.82 mm×1.1 mm而獲得。再者，測定係藉由如下方式實施：對於設置有線/空隙比=600/660 μm 之梳齒圖案(殘銅率48%)之電路佈線的區域，跨過具有電路佈線之部分

與無電路佈線之部分而求出3處之平均值。將Rt未達 $2.5\ \mu\text{m}$ 之情形設為「○」，將為 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上且未達 $3\ \mu\text{m}$ 之情形設為「△」，將為 $3\ \mu\text{m}$ 以上之情形設為「×」。

(18)粗化處理積層體之表面粗糙度(Ra)

對於粗化處理積層體之表面粗糙度(Ra)，使用Olympus股份有限公司製造之雷射顯微鏡「OLS3000」，藉由以下之條件測定算術平均粗糙度(Ra)。

- 半導體雷射：波長 $408\ \text{nm}$
- 測定間距： $0.1\ \mu\text{m}$
- 測定範圍： $0.012\ \text{mm}^2$ (平面)

(19)鍍敷處理積層體之狹縫狀佈線剝離強度

將鍍敷處理積層體之直線之狹縫狀佈線($L/S = 40\ \mu\text{m}/40\ \mu\text{m}$ ，長度 $5\ \text{cm}$)之一端剝離，用(股)島津製作所製造之自動立體測圖儀AGS-500把持，測定於室溫下以 $50\ \text{mm}/\text{分鐘}$ 之速度沿垂直方向剝離 $35\ \text{mm}$ 時的負載(kgf/cm)。

(20)鍍敷處理積層體之煮沸耐熱性

將設置有直線之狹縫狀佈線($L/S = 40\ \mu\text{m}/40\ \mu\text{m}$ ，長度 $5\ \text{cm}$)之鍍敷處理積層體進行2小時煮沸處理後，浸漬於 260°C 之焊料浴中30秒鐘而進行評價。評價係藉由目視判定該試驗基板之外觀。

○；良好、×；鼓起、剝離或生白斑產生。

<漿料之製造例>

[漿料製造例1]

將自雙日(股)獲取之作為再生纖維素纖維之天絲切紗($3\ \text{mm}$ 長度)放

入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中進行多次水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於已使間隙降低至幾乎接近為零之程度的條件下繼續打漿處理。隨時間進行取樣，針對取樣漿料，評價JIS P 8121所定義之紙漿之加拿大標準濾水度試驗方法(以下，CSF法)的CSF值，結果確認到CSF值有隨時間減少，暫時接近零後，若進而繼續打漿處理，則會增大之傾向。使間隙接近零後，於上述條件下繼續打漿處理10分鐘，而獲得以CSF值計100 ml以上之打漿水分散體。直接使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，對所獲得之打漿水分散體實施5次微細化處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例2]

使用作為天然纖維素之棉絨紙漿作為原料。以棉絨紙漿成為4重量%之方式浸液於水中，於高壓釜內以130℃進行4小時熱處理，對所獲得之膨潤紙漿進行多次水洗，而獲得含浸有水之狀態之膨潤紙漿。其後，利用與製造例1相同之方法進行圓盤提純器及高壓均質器處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為100 ml以上。

[漿料製造例3]

將原料變更為馬尼拉麻紙漿，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為630 ml以上。

[漿料製造例4]

將原料變更為帝人(股)之芳香族聚醯胺纖維(1 mm長度)，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得微細芳香族聚醯胺纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例5]

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例6]

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例4相同之方法獲得微細芳香族聚醯胺纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例7]

於CSF值成為零之時點停止處理，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得纖維素微細纖維漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行片材製造。將添加有2.0%之葡萄糖之多糖生產培養基(Polysaccharide-production-medium，Akihiko Shimada、Vivaorigino，23，1、52-53、1995)進行高壓蒸氣殺菌處理後，將其1000 L添加至內容量3000 L之醱酵槽中，將CF-002株以成為 10^4 CFU/ml之方式進行接種，於通氣下以30℃進行通氣下之攪拌培養2天，而獲得包含大量細菌纖維素(BC)之分散體。其後，利用絲網進行過濾分離，進行水洗、壓榨後，浸漬於1%NaOH溶液中，除菌後，

再次進行中和、水洗、壓榨。進而將水洗與壓榨之步驟反覆進行3次，而獲得經精製之棉狀BC/水分散體(纖維素含有率：11.6重量%)。以纖維素濃度成為1.0重量%之方式利用水進行稀釋，利用家庭用攪拌器進行10分鐘預分散後，使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS3015H)，於操作壓力80 MPa下實施4次分散處理。

<片材之製造例>

[片材製造例1]

將上述漿料製造例1之漿料稀釋至固形物成分濃度0.2重量%，並利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。以單位面積重量10 g/m²之纖維素片材為標準，將上述經調整之抄紙漿料投入至安裝有PET/尼龍混織製之平紋織物(Shikishima Canvas公司製造，NT20，大氣下25℃下之透水量：0.03 ml/(cm²·s)，有利用大氣壓下25℃下之過濾對99%以上之纖維素微細纖維進行過濾分離的能力)之批次式抄紙機(熊谷理機工業公司製造，自動方型片材機 25 cm×25 cm，80網目)中，其後，將相對於大氣壓之減壓度設為4 KPa而實施抄紙(脫水)。

將包含置於所獲得之濾布上之濕潤狀態之濃縮組合物的濕紙自網線上進行剝離，以1 kg/cm²之壓力加壓1分鐘後，使濕紙面與轉筒面進行接觸，於濕紙/濾布之2層狀態下，使濕紙與將表面溫度設定為130℃之轉筒乾燥機之轉筒面進行接觸，並乾燥約120秒鐘。自所獲得之乾燥之2層體，將濾布自纖維素之片狀構造物進行剝離，而獲得白色之纖維素微細纖維片材(25 cm×25 cm，10 g/m²)。繼而，藉由壓延裝置，對纖維素微細纖維片材實施平滑化處理(Yuri-roll(股)製造，液壓式雙輥測試壓紋機，上輥：金屬/下輥：芳香族聚醯胺，面長300 mm，溫度：室溫，壓力：1.5

ton/300 mm)，而獲得薄層之纖維素微細纖維片材S1。

[片材製造例2]

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例4之微細芳香族聚醯胺纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S2。

[片材製造例3]

向漿料製造例3之漿料(312.5 g)分別添加1.2重量%(3.9 g)之1-己醇及0.012重量%(0.039 g)之羥丙基甲基纖維素(商品名「60SH-4000」，信越化學工業製造)，並利用家庭用攪拌器進行4分鐘乳化、分散化。除此以外，使用該抄紙漿料，藉由與實施例1相同之方法進行抄紙、乾燥、平滑化，而獲得纖維素微細纖維片材S3。

[片材製造例4]

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料70重量份、上述漿料製造例4之微細芳香族聚醯胺纖維漿料30重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。一面利用三一馬達攪拌抄紙漿料312.5 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)1.9 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計314.4 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維及微細芳香族聚醯胺纖維固形物成分重量，為3重

量%。使用與片材製造例1相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。其後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住經平滑化之片材，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S4。

[片材製造例5]

使用片材製造例1之方法，於在PET/尼龍混織製之平紋織物上重疊有銅氨長纖維不織布(旭化成纖維股份有限公司製造，商品名：BEMLIESE SN140 單位面積重量：14 g/m²，膜厚：70 μm，密度：0.2 g/cm³，平均單紗細度：0.2 dtex)之狀態下進行抄紙，而製作於銅氨長纖維不織布上積層有纖維素微細纖維片材之纖維片材S5。再者，平滑化步驟未進行。

[片材製造例6]

將上述漿料製造例5之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例6之微細芳香族聚醯胺纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器進行3分鐘攪拌，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含微細芳香族聚醯胺纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S6。

[片材製造例7]

一面利用三一馬達攪拌上述漿料製造例7之纖維素微細纖維漿料468.8 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)2.85 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計471.65 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維固形物成分

重量，為3.0重量%。使用與片材製造例4相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。其後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住該乾燥片，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之纖維素微細纖維之白色纖維素微細纖維片材S7。

[片材比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行片材製造。進而利用水，以成為纖維素濃度0.40重量%之方式稀釋漿料比較製造例1中所製造之纖維素濃度1.0重量%之漿料，再次利用家庭用攪拌器進行5分鐘分散處理，使用所獲得之分散液作為抄紙用分散液。於所獲得之濕紙上進而利用相同之濾布進行覆蓋，利用金屬製輥進行脫水，並以纖維素濃度成為12～13重量%之方式進行調節。所獲得之濕紙係在不剝離PET梭織物之狀態下，首先浸漬於丙酮中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理後，浸漬於甲苯/丙酮=50/50(g/g)之混合溶液中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理。其後立即將由濾布夾著之濕紙置於金屬板上，於其上載置鉛垂，以定長進行乾燥，設置於乾燥烘箱內，於100℃下乾燥50分鐘。乾燥後，將不織布自濾布進行剝離，藉此獲得白色之纖維素片材RS1。

將片材製造例1～7及片材比較製造例1之原料、製造方法及物性示於下述表7。

<清漆之製造例>

[清漆製造例1]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V1)。

- 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)78.9重量份
- 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.0重量份
- 雙氰胺(大日本油墨化學)2.0重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- 球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μ m)32重量份

[清漆製造例2]

加入球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μ m)98重量份，除此以外，利用與清漆製造例1相同之方法製造清漆V2。

[清漆製造例3]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V3)。

- 甲酚酚醛清漆型環氧樹脂N-660(大日本油墨化學)48.7重量份
- 含三吡之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂LA-7054(大日本油墨化學)46.3重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份

[清漆製造例4]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V4)。

- 聯苯型環氧樹脂NC-3000H(日本化藥)39.2份
- 雙酚A型環氧樹脂1051(大日本油墨化學)39.2份
- 胺基三吡酚醛清漆樹脂LA-3018(大日本油墨)16.5份

- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0份
- 氫氧化鋁H-43S(昭和電工，平均粒徑0.7 μm)61.0重量份
- 交聯微粒子橡膠XER-91(JSR)2.5重量份

[清漆製造例5]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V5)。

- 脂環式環氧樹脂2021P(Daicel)20.0份
- 二環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H 30.0份
- 活性酯型硬化劑HPC8000-65T(大日本油墨化學)49.9份
- 4-二甲胺基吡啶(東京化成工業)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0份
- 交聯微粒子橡膠XER-91(JSR)2.5重量份

[清漆製造例6]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V6)。

- 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)83.1重量份
- 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.7重量份
- 雙氰胺(大日本油墨化學)2.2重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)60.6重量份

[清漆比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行清漆製造。調整

將下述化合物加熱至120℃，並利用混練機進行混合而成之固形物成分100 wt%的清漆(RV1)。

- 雙酚A型環氧樹脂(Asahi Kasei epoxy, AER-250)100重量份
- 間苯二甲胺18重量份

將清漆製造例1~6及清漆比較製造例1之組成及固形物成分率示於下述表8。再者，表8中之各成分之數值係表示重量份。

<樹脂複合膜之製作>

[實施例1]

(預浸體製作)

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷器塗佈0.3 g之清漆V1後，放置剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維片材(S1)，進而利用塗敷器再次將0.3 g之該清漆V1塗佈於纖維素微細纖維片材上。一面將所獲得之膜於100℃下加熱4分鐘而去除溶劑，一面獲得半硬化物之預浸體。

(樹脂複合膜製作)

以另一聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面與該預浸體接觸之方式覆蓋至該預浸體後，利用真空熱壓機進行硬化(加熱溫度220℃，壓力6.0 MPa，時間160分鐘)。自所獲得之硬化膜取下支持膜，而獲得樹脂複合膜。將所獲得之樹脂複合膜(F1)之各種物性示於表9。

將所獲得之樹脂複合膜之AFM彈性模數影像示於圖1(a)，將彈性模數柱狀圖示於圖1(b)，將二值化影像示於圖1(c)。再者，於圖1(c)中，斜線部與纖維素部相對應。

進而，根據所獲得之圖1(a)之樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用

圖像編輯軟體「imageJ」而算出源自無機填料之面積及源自纖維素微細纖維層所含之二氧化矽填料的面積，選擇距離膜最表面最近之纖維素微細纖維10個以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層，將此時之處理圖像示於圖2。

(貼銅積層板之製作)

以最終硬化物之厚度進入0.7~0.9 mm之範圍內之方式將上述預浸體重疊特定片數，於上下配置電解銅箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil，厚度18 μm ，處理面之 $R_z = 2.3 \mu\text{m}$)，於壓力2.5 MPa、溫度240℃下進行60分鐘加壓，而獲得貼銅積層板。

(厚膜樹脂複合膜之製作)

藉由將貼銅積層板浸漬於銅蝕刻液中而製作將銅箔完全去除之評價用厚膜樹脂複合膜。

(內層電路基板之製作)

於玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅積層板(銅箔之厚度35 μm ，基板之厚度0.8 mm，松下電工(股)製造之「R5715ES」)上形成IPC MULTI-PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C-25之圖案(線/空隙比=600/660 μm 之梳齒圖案(殘銅率48%))。繼而，利用微蝕刻劑(MEC(股)製造之「CZ8100」)對基板之兩面進行粗化處理，而製作內層電路基板。

(絕緣層積層體之製作)

藉由名機製作所(股)製造之真空貼合機，於溫度120℃、壓力7 kgf/cm^2 、氣壓5 mmHg以下之條件下將上述預浸體層壓至上述內層電路基板之兩面，進而連續地於溫度120℃、壓力5 kgf/cm^2 、大氣壓之條件下進行利用SUS鏡面板之熱壓。繼而，將PET膜剝離後，於180℃下熱硬化30

分鐘，而於基板兩面形成絕緣層。

(粗化處理積層體製作)

為了使形成有絕緣層之電路基板(上述絕緣層積層體)之樹脂硬化物層化學粗化，而製備二乙二醇單丁醚：200 ml/L、NaOH：5 g/L之水溶液作為膨潤液，加溫至80℃，進行5分鐘浸漬處理。繼而，製備KMnO₄：60 g/L、NaOH：40 g/L之水溶液作為粗化液，加溫至80℃，進行15分鐘浸漬處理。接著，製備中和液(SnCl₂：30 g/L、HCl：300 ml/L)之水溶液，加溫至40℃，進行5分鐘浸漬處理，還原KMnO₄。

(鍍敷處理積層體製作)

為了在進行過粗化處理之絕緣層表面利用半加成法形成電路，而於40℃下將內層電路基板浸漬於包含PdCl₂之無電解鍍覆用溶液中5分鐘，繼而於25℃下浸漬於無電解鍍銅液中20分鐘。於150℃下加熱30分鐘，進行退火處理後，形成蝕刻阻劑，於利用蝕刻之圖案形成(L/S = 40 μm/40 μm，長度5 cm之直線之狹縫狀佈線)後，於200℃下進行硫酸銅電解鍍覆及退火處理60分鐘，而以30 μm之厚度形成導體層。

[實施例2]

將纖維素微細纖維片材設為S2，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F2(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例3]

將清漆(V2)之塗佈量設為0.9 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F3(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例4]

將纖維素微細纖維片材設為S3，將清漆設為V3，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F4(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。測定樹脂複合膜之全光線透過率，結果為82%。

[實施例5]

將纖維素微細纖維片材設為S4，將清漆設為V4，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F5(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例6]

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷器塗佈0.8 g之清漆(V5)後，將剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維積層片(S5)以與纖維素微細纖維面接觸之方式放置，進而利用塗敷器再次將8.0 g之清漆(V5)塗佈於纖維素微細纖維片材上。除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F6(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[實施例7]

將纖維素微細纖維片材設為S6，將清漆設為V6，除此以外，藉由與實施例2相同之方法製作各種樹脂複合膜F7(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層

體)。

[實施例8]

將纖維素微細纖維片材設為S7，將清漆設為V1，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F8(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜、絕緣層積層體、粗化處理積層體、鍍敷處理積層體)。

[比較例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行樹脂複合膜等之製造。將使清漆比較製造例1中所獲得之清漆RV-1含浸至片材比較製造例1中所獲得之纖維素不織布RS-1(含浸時間：5分鐘以內)中所得者1片於熱壓機內，且於溫度100℃、壓力9.81 MPa下進行熱硬化(硬化時間：1小時)，藉此製作樹脂複合膜RF-1。又，貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜作製、絕緣層形成、粗化處理、鍍敷處理係藉由與實施例1相同之方法實施。

將實施例1～8及比較例1中所獲得之樹脂複合膜之物性及評價結果示於下述表9。

[表7]

			片材 製 造 例1	片材 製 造 例2	片材 製 造 例3	片材 製 造 例4	片材 製 造 例5	片材 製 造 例6	片材 製 造 例7	片材 製 造 比較製 造例1
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
原料	漿料製造例1	重量份	100				100			
	漿料製造例2	重量份		50		70				
	漿料製造例3	重量份			100					
	漿料製造例4	重量份		50		30				
	漿料製造例5	重量份						50		
	漿料製造例6	重量份						50		
	漿料製造例7	重量份							100	
	漿料比較製造例1	重量份								100
製造方法	單層		○	○	○	○		○	○	○
	不織布積層						○			
	壓延處理		○	○	○	○		○		
	纖維素微細纖維單位 面積重量(添加)	g/m ²	10	10	5	10	18	10	10	38
物性	纖維片材單位面積重 量(實測)	g/m ²	10	10	5	10	32	10	10	38
	纖維片材厚度	μm	17	17	5	17	135	10	55	100
	氣阻度	sec/100 ml	10	900	100	2000	6	1200	6	300
	空隙率	%	61	50	43	61	86	45	81	75
	纖維素微細纖維層之 數量平均纖維直徑	nm	397	120	35	130	380	108	1502	65
	纖維素微細纖維層之 最大纖維直徑	μm	11	13	6	1.2	10	0.9	13	0.26

[表8]

			清漆 製 造 例1	清漆 製 造 例2	清漆 製 造 例3	清漆 製 造 例4	清漆 製 造 例5	清漆 製 造 例6	清漆 比較製 造例1
			V1	V2	V3	V4	V5	V6	RV1
環氧樹脂	溴化雙酚A型	I121N-80M	78.9	78.9				83.1	
	甲酚型	N-660			48.7				
	聯苯型	NC-3000H				39.2			
	脂環式	2021P					20.0		
	二環戊二烯型	HP-7200H					30.0		
	雙酚A型	I051				39.2			
	雙酚A型	AER-250							85
硬化劑	苯酚酚醛清漆型	N680-75M	14.0	14.0				14.7	
	含三吡之苯酚酚醛清漆型	LA-7052			46.3				
	胺基三吡酚醛清漆型	LA-3018				16.5			
	活性酯型	HPC8000-65T					49.9		
	間苯二甲胺								15
	雙氰胺		2.0	2.0				2.0	
硬化促進劑	2-乙基-4-甲基咪唑		0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	
	4-二甲胺基吡啶						0.1		
添加劑	苯氧基樹脂	YL7553BH30	5.0	5.0	5.0	5.0			
	橡膠	XER-91				2.5			
	氫氧化鋁	H-43S				61.0			
	二氧化矽	S025R	32.0	98.0				60.6	
固形物成分率(%)			70	70	70	70	70	70	100

[表9]

			實 例1	實 例2	實 例3	實 例4	實 例5	實 例6	實 例7	實 例8	比較 例1
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	RS1
纖維素微細纖維片材	使用片材		S1	S2	S1	S3	S4	S5	S6	S7	RF1
	片		1	1	1	1	1	1	1	1	1
清漆		使用清漆	V1	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V1	RV1
預浸體	預浸體厚度	μm	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	157.5	24.9	102.0	115
樹脂複合膜	由AFM之彈性模數映射算出之纖維片材之填充率	%	30	15	10	50	14	8	29	9	25
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之平均纖維直徑	nm	408	125	392	34	122	370	101	1589	65
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之最大纖維直徑	μm	12	12	10	5	1.3	9	0.8	13	0.26
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之空隙率	%	59	48	60	42	59	84	44	60	73
	樹脂複合膜之厚度	μm	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	23.0	99.1	100
	外覆樹脂層之厚度(正面)	μm	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	7	6.1	21.6	0
	外覆樹脂層之厚度(背面)	μm	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	6.9	23.9	0
	無機填充材之填充率	vol%	10.5	10.5	31.5	0	20.0	0	17.8	0	0
	纖維素微細纖維層所含之無機填充材之比例	%	2	2	2	-	2	-	2	-	-
	吸濕率	%	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	0.9	0.9	3.1
厚膜樹脂膜	比介電常數(1 GHz)	-	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	3.8	3.8	4.6
	介電損耗正切(1 GHz)	-	0.01	0.01	0.008	0.011	0.009	0.008	0.010	0.010	0.014
絕緣層積層體	界面碎形維度	-	1.220	1.180	1.340	1.120	1.280	1.250	1.310	1.225	1.05
	表面最大剖面高度(Rt)	-	○	○	○	Δ	○	○	○	○	×
粗化處理積層體	表面粗度(Ra)	μm	0.38	0.40	0.62	0.25	0.52	0.47	0.74	0.41	-
鍍敷處理積層體	狹縫狀佈線剝離強度	kgf/cm	0.79	0.70	0.91	0.63	0.83	0.81	0.85	0.75	0.37
	煮沸耐熱性	-	○	○	○	○	○	○	○	Δ	×

[實施形態IV]

《測定及評價方法》

＜纖維素微細纖維片材及預浸體之物性測定及評價方法＞

(1)纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑

對於纖維片材，自纖維素微細纖維之表面，於隨機10處，視微細纖維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂

直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像量之結果進行平均化。

(2)構成纖維素微細纖維片材之纖維之最大纖維直徑

對於纖維素微細纖維片材之表面，於隨機10處，以倍率500倍進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。將所獲得之SEM圖像10片內最粗纖維之纖維直徑設為纖維片材中之最大纖維直徑。對於積層於其他不織布等上而成之積層片，自纖維片材側進行SEM觀察。

(3)片材單位面積重量

將在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品剪裁為10.0 cm×10.0 cm之正方形片並進行稱量，根據下述式而算出。

$$\text{片材單位面積重量(g/m}^2\text{)} = 10 \text{ cm見方之樣品之重量(g)}/0.01 \text{ m}^2$$

(4)片材厚度

針對在室溫20℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))測定10處之厚度，將其平均值設為該樣品之厚度。

(5)空隙率

假定纖維素微細纖維之密度為1.5 g/cm³，並根據下述式算出。

$$\text{空隙率(\%)} = 100 - ([\text{單位面積重量(g/m}^2\text{)}]/\{\text{片材厚度}(\mu\text{m}) \times 1.5(\text{g/cm}^3)\}) \times 100$$

(6)氣阻度

針對在室溫23℃、濕度50%RH之氛圍下經濕度控制之樣品，利用王研式氣阻試驗機(旭精工(股)製造，型號EG01)測定10處之氣阻度，將其平均值設為該樣品之氣阻度。

(7)預浸體之厚度

測定預浸體內10處之厚度，將其平均值設為預浸體之膜厚。使用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

(8)預浸體中之纖維素微細纖維之數量平均纖維直徑及最大纖維直徑

將預浸體含浸至甲基乙基酮中，使樹脂成分溶解，而分散有纖維素微細纖維。繼而，進行分散液之減壓過濾(減壓度－0.09 MPa(絕對真空度10 kPa))。作為過濾器，使用Advantec公司製造之KG-90，於玻璃過濾器之上使用同Advantec公司製造之1.0 μm孔徑之PTFE製膜濾器(有效過濾面積為48 cm²)。使PTFE製膜濾器之上之纖維素纖維的沈積物於120℃之烘箱中進行乾燥，藉此獲得包含纖維素纖維之膜。該膜中之數量平均纖維直徑及最大纖維直徑之算出係使用以下之利用SEM之觀察方法。

首先，自包含纖維素微細纖維之構造體之表面，於隨機10處，視微細纖維之纖維直徑，以相當於1,000～100,000倍之倍率進行利用掃描式電子顯微鏡(SEM)之觀察。對於所獲得之SEM圖像，相對於畫面沿水平方向與垂直方向劃線，並根據擴大圖像對與線交叉之纖維之纖維直徑進行實測，而確認所交叉之纖維之個數與各纖維之纖維直徑。如此，每個圖像使用縱橫兩系列之測定結果而算出數量平均纖維直徑。進而對於抽選出之其他2個SEM圖像，亦以相同方式算出數量平均纖維直徑，將合計10個圖像量之結果進行平均化，而設為作為對象之試樣之平均纖維直徑。

對於構造體之表面之10處，以倍率500倍進行SEM觀察。將所獲得之SEM圖像10片內最粗之纖維直徑設為最大纖維直徑。

對於積層於不織布等上而成之積層構造體，自纖維素微細纖維片材側進行SEM觀察。

<樹脂複合膜之物性測定及評價方法>

(1)測定用剖面樣品之製作

首先，於樹脂複合膜兩面真空蒸鍍鉑(覆膜厚度：10 nm)。繼而，用環氧樹脂(雙液式環氧接著劑)包埋試樣膜，利用超薄切片機切出剖面。切削時係使用金剛石刀，且於常溫下進行切削。關於包含二氧化矽之膜，由於利用切片機無法切削二氧化矽，故而使用Dual-Beam FIB裝置(FEI製造，Dual Beam Nova200 Nanolab，加速電壓30 kV)進行樣品加工，而進行膜之剖面切出。所獲得之剖面樣品係由接著劑-鉑-膜-鉑-接著劑之5層所構成，且藉由進行鉑蒸鍍而明確了樣品中之膜之位置。

(2)顯微紅外成像

利用顯微紅外成像確認到全部樹脂複合膜包含纖維素微細纖維及/或微細芳香族聚醯胺纖維。再者，測定係針對上述樹脂複合膜之剖面樣品，根據以下之條件進行。

- ・ 裝置：紅外成像顯微鏡 Nicolet™ iN™10MX(Thermo Scientific™)

- ・ 分辨力： 8 cm^{-1}

- ・ 累計次數：1次

- ・ 步長： $x = 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $y = 2.5\text{ }\mu\text{m}$

- ・ 測定範圍： $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$

(3)X射線結構分析

對於實施例1之複合膜，進行X射線結構分析，結果確認到於X射線繞射圖案中，將 2θ 之範圍設為 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之X射線繞射圖案於 $10^\circ \leq 2\theta < 19^\circ$ 內有1個波峰，於 $19^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ 內有2個波峰。由此，特定出微細纖維為天然纖維素，或再生纖維素。

(4)膜剖面之利用AFM之彈性模數測定

將上述樹脂複合膜之剖面樣品固定至專用之樣品固定台上，於如下述之AFM測定條件下測定剖面之彈性模數。

裝置：Bruker公司製造 Dimension Icon

測定模式：Peak Force Tapping Mode

探針：金剛石單晶探針

彈簧常數 $k = 48 \text{ N/m}$ ，前端曲率半徑 $R = 12 \text{ nm}$

解像度： 512×512 像素

測定範圍： $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$

取樣頻率：0.3-0.7 Hz

最大壓入負載：50 nN

又，於在解像度 512×512 像素、測定範圍 $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ 內無法確認纖維素微細纖維之分佈之情形時，於與上述同等之解像度下將測定範圍設為 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ，進而將測定範圍設為 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 而進行測定。

(5)纖維素微細纖維片材之填充率

纖維素微細纖維片材之填充率係定義為樹脂複合膜剖面之AFM彈性模數影像中纖維素微細纖維片材在樹脂複合膜整體中所占的面積比。彈性模數係每種原材料不同，藉由設定彈性模數之柱狀圖之閾值，而樹脂複合

膜所包含之每種原材料都製作彈性模數映射。例如，於僅包含纖維素微細纖維與環氧樹脂之樹脂複合膜之情形時，而獲得包含環氧樹脂(軟相)與纖維素微細纖維(硬相)之對比度像。柱狀圖大致包含2個波峰，將柱狀圖之2個波峰之中間點設定為二值化中之閾值(纖維素：黑色，環氧樹脂：白色)。

於樹脂複合膜之厚度較AFM測定範圍15 μm 厚之情形時，首先分複數個視野測定樹脂複合膜之剖面。繼而，於各視野下製作彈性模數映射後，結合圖像而獲得樹脂複合膜剖面處在1個圖像內之影像。根據印現有全部樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，算出源自纖維素微細纖維片材之面積及膜整體之面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維片材之填充率。

纖維素微細纖維片材之填充率(%) = 源自纖維素微細纖維片材之面積 / 膜整體之面積 $\times 100$

使用以上之方法，求出10處之膜剖面之纖維素微細纖維片材之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之纖維素微細纖維片材的填充率。

(6)構成纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」，求出源自纖維素微細纖維片材之面積(ΣS_f)及纖維素微細纖維片材與其他原材料(環氧樹脂等)之界面的總長度(ΣL_f)，其後，依據下述式，算出構成纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑。

構成纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑(nm) = $4 \times \Sigma S_f / \Sigma L_f$

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之構成纖維素微細纖維

維片材之纖維的平均纖維直徑，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為膜整體之構成纖維素微細纖維片材之纖維的平均纖維直徑。

(7)構成纖維素微細纖維片材之纖維之最大纖維直徑

針對印現有全部上述樹脂複合膜剖面之10處之彈性模數映射，進行圖像編輯軟體「imageJ」之粒子分析，將構成纖維素微細纖維片材之纖維之纖維直徑以看作是真圓時之粒徑之形式算出。此時，採用最大之粒徑作為纖維素微細纖維之最大纖維直徑。

(8)樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率

根據印現有全部上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」而算出源自纖維素微細纖維之面積(ΣS)、與以相同方式算出之源自構成纖維素微細纖維層之纖維間(將外覆樹脂層除外)所含之樹脂的面積(ΣSp)，其後，依據下述式，算出樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率。

$$\text{樹脂複合膜內之纖維素微細纖維層之空隙率(\%)} = \Sigma S / (\Sigma S + \Sigma Sp) \times 100$$

(9)樹脂複合膜中之無機填充材之填充率

樹脂複合膜中之無機填充材之填充率係定義為上述樹脂複合膜剖面中構成無機填充材之原子所占的面積比。例如，若為二氧化矽粒子，則測定Si，若為氫氧化鋁粒子，則測定Al。此處，以二氧化矽粒子為例表示測定方法。藉由碳漿及鐵塗覆對剖面樣品進行導通處理後，使用掃描式電子顯微鏡S-4800(Hitachi High-Tech Fielding公司製造)，於攝影倍率500倍、加速電壓1.0 kV、檢測器：二次電子之設定下進行攝影，而取得剖面SEM影像。繼而，對於相同視野，使用能量分散型X射線檢測器X-Max

SILICON DRIFT X-RAY DETECTOR(堀場製作所股份有限公司製造)而取得C及Si之元素映射。關於面積比，首先針對膜剖面之SEM之二次電子像，使用圖像編輯軟體「imageJ」，切下相當於膜之外周之部分，而僅顯示膜剖面。繼而進行二值化，將源自二氧化矽之部分顯示為黑色，將源自其他之部分顯示為白色。白黑二值化之閾值係以黑色顯示之部分與EDX之Si區域對應的方式進行選擇，將黑色之面積以計數數值之形式算出。又，將膜剖面整體之面積以計數數值之形式算出。藉由該等二者之比，根據以下之式算出Si占膜剖面整體之比例。

無機填充材之填充率(%) = (源自無機填充材之面積 / 膜整體之面積) × 100

使用以上之方法，對於10處之膜剖面，求出無機填充材之填充率，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為樹脂複合膜中之無機填充材的平均填充率。

此處之二值化係指利用有機物(樹脂或纖維等)與無機物(無機填充材等)之元素之差異的二值化。

(10)纖維素微細纖維層所包含之無機填充材之比例

纖維素微細纖維層所含之無機填充材之比例係根據上述樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」而算出源自樹脂複合膜中之無機填充材的總面積及源自纖維素微細纖維層所含之無機填充材的面積，最終根據以下之式求出纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例。再者，纖維素微細纖維層係自距離膜最表面較近之纖維素微細纖維片材之端部依序選擇10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層。

纖維素微細纖維層所含之無機填充材之比例(%)=(源自纖維素微細纖維所含之無機填充材的面積/源自樹脂複合膜中之無機填充材之總面積) $\times 100$

使用以上之方法，求出10處之樹脂複合膜剖面之纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例，將其中去除了最大值及最小值之8個平均值設為纖維素微細纖維層所含之無機填充材的比例。

(11)外覆樹脂層之厚度

將自樹脂複合膜最表面直至不織布層表面之長度定義為外覆樹脂層。所謂不織布層，係定義為含有纖維素微細纖維層之包含有機纖維之層。根據上述之AFM彈性模數映射，可確認由環氧樹脂層(正面)/不織布層/環氧樹脂層(背面)之3層所構成。於正面及背面各10處測定自膜最表面直至不織布層表面之長度，將其平均值設為外覆樹脂層之厚度(正面)、外覆樹脂層之厚度(背面)。

(12)線熱膨脹率(CTE)

將複合樹脂膜切割成3 mm寬 \times 25 mm長，而製成測定樣品。使用SII製TMA6100型裝置，於拉伸模式下且於夾頭間距10 mm、負載5 g、氮氣氛圍下，自室溫以5℃/min.進行升溫直至200℃，自200℃以5℃/min.進行降溫直至25℃，再次自25℃以5℃/min.進行升溫直至200℃。此時，求出第二次升溫時之於150℃及200℃下之線熱膨脹率(CTE150及CTE200)。CTE150及CTE200分別設為於149℃ \sim 150℃及199℃ \sim 200℃之1℃下之線膨脹係數，並如下式般表示。

$$\text{CTE150} = (L_{150} - L_{149}) / L_{100} \times (10^6)$$

$$\text{CTE200} = (L_{200} - L_{199}) / L_{200} \times (10^6)$$

再者，L149、L150、L199、及L200分別意指於149℃、150℃、199℃、及200℃下之夾頭間距。

(13)CTE差

自150℃至200℃之間之CTE差之絕對值係如下式般表示

$$\text{CTE差之絕對值} = |\text{CTE}_{200} - \text{CTE}_{150}|$$

(14)樹脂複合膜之厚度

測定樹脂複合膜內10處之厚度，將平均值設為膜厚。使用面接觸型之(Mitutoyo(股)製造之面接觸型膜厚計(Code No.547-401))作為膜厚計。

(15)吸濕率

將樹脂複合膜切割成50 mm見方，於120℃下乾燥2小時後，測定初期質量(W0)，其後，測定於濕度：85%/溫度：85℃/192小時之條件下進行過吸濕處理後之質量(W1)。然後，根據下述之式求出吸濕率。

$$\text{吸濕率}(\%) = (W1 - W0) / W0 \times 100$$

(16)透過率

透過率可藉由基於ASTM D1003，並使用有HAZE METER NDH7000SP CU2II(製品名)(日本電色工業股份有限公司製造)之透光性試驗進行測定。

(17)介電特性(比介電常數及介電損耗正切)

將厚度0.8 mm之厚膜樹脂複合膜切成1.5(寬度)×80 mm(長度)之尺寸，而製成測定樣品。測定係使用空腔共振法(8722ES型網路分析儀，安捷倫科技製造；空腔共振器，關東電子應用開發製造)測定1 GHz之值。

(18)絕緣可靠性

製作於貼銅積層板兩面之銅箔上配置0.2 mm間隔之通孔的佈線圖

案，於溫度120℃且濕度85%RH之氛圍下對所鄰接之通孔間施加10 V的電壓，而測定電阻值之變化。將試驗開始後於500小時以內電阻未達1 MΩ之情形設為絕緣不良，評價未變得絕緣不良之樣品之比例(樣品數係設為10個)。

(19)翹曲

將厚度0.8 mm之厚膜樹脂複合膜剪裁為40 mm×40 mm。依據下式，測定將樣品自室溫加熱至260℃，其後冷卻至50℃時之翹曲量。

$$\text{翹曲量}(\%) = \text{彎曲}h(\text{mm})/\text{長度}L(\text{mm}) \times 100$$

將厚膜樹脂複合膜之彎曲(h)及長度(L)之概念示於圖3。將翹曲率未達1%設為○，將未達2%設為△，將2%以上設為×。

<漿料之製造例>

[漿料製造例1]

將自雙日(股)獲取之作為再生纖維素纖維之天絲切紗(3 mm長度)放入洗淨用網袋中並添加界面活性劑，於洗衣機中進行多次水洗，藉此將纖維表面之油劑去除。使所獲得之精製天絲纖維(切紗)以成為固形物成分1.5重量%之方式分散於水中(400 L)，使用相川鐵工(股)製造之SDR14型Labori Finer(加壓型DISK式)作為圓盤提純機裝置，將圓盤間之間隙設為1 mm對400 L之該水分散體進行20分鐘打漿處理。接著其，於已使間隙降低至幾乎接近為零之程度的條件下繼續打漿處理。隨時間進行取樣，針對取樣漿料，評價JIS P 8121所定義之紙漿之加拿大標準濾水度試驗方法(以下，CSF法)的CSF值，結果確認到CSF值有隨時間減少，暫時接近零後，若進而繼續打漿處理，則會增大之傾向。使間隙接近零後，於上述條件下繼續打漿處理10分鐘，而獲得以CSF值計100 ml以上之打漿水分散體。直

接使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS015H)，於操作壓力100 MPa下，對所獲得之打漿水分散體實施5次微細化處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例2]

使用作為天然纖維素之棉絨紙漿作為原料。以棉絨紙漿成為4重量%之方式浸液於水中，於高壓釜內以130℃進行4小時熱處理。對所獲得之膨潤紙漿進行多次水洗，而獲得含浸有水之狀態之膨潤紙漿。其後，利用與漿料製造例1相同之方法進行圓盤提純器及高壓均質器處理，而獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為100 ml以上。

[漿料製造例3]

將原料變更為馬尼拉麻紙漿，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。CSF值為630 ml以上。

[漿料製造例4]

將原料變更為帝人(股)之芳香族聚醯胺纖維(1 mm長度)，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得芳香族聚醯胺微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例5]

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例2相同之方法獲得纖維素微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例6]

將在操作壓力100 MPa下之微細化處理實施30次，除此以外，利用與漿料製造例4相同之方法獲得芳香族聚醯胺微細纖維之漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料製造例7]

於CSF值成為零之時點停止處理，除此以外，利用與漿料製造例1相同之方法獲得纖維素微細纖維漿料(固形物成分濃度：1.5重量%)。

[漿料比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行漿料製造。將添加有2.0%之葡萄糖之多糖生產培養基(Polysaccharide-production-medium, Akihiko Shimada、Vivaorigino, 23, 1、52-53、1995)進行高壓蒸氣殺菌處理後，將其1000 L添加至內容量3000 L之醱酵槽中，將CF-002株以成為104 CFU/ml之方式進行接種，於通氣下以30℃進行通氣下之攪拌培養2天，而獲得包含大量細菌纖維素(BC)之分散體。其後，利用絲網進行過濾分離，進行水洗、壓榨後，浸漬於1%NaOH溶液中，除菌後，再次進行中和、水洗、壓榨。進而將水洗與壓榨之步驟反覆進行3次，而獲得經精製之棉狀BC/水分散體(纖維素含有率：11.6重量%)。繼而，以纖維素濃度成為1.0重量%之方式利用水稀釋所獲得之分散體，利用家庭用攪拌器進行10分鐘預分散後，使用高壓均質器(Niro Soavi公司(意大利)製造之NS3015H)，於操作壓力80 MPa下實施4次分散處理。

<片材之製造例>

[片材製造例1]

將上述漿料製造例1之漿料稀釋至固形物成分濃度0.2重量%，並利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。以單位面積重量

10 g/m²之纖維素片材為標準，將上述經調整之抄紙漿料投入至安裝有PET/尼龍混織製之平紋織物(Shikishima Canvas公司製造，NT20，大氣下25℃下之透水量：0.03 ml/(cm²·s)，有利用大氣壓下25℃下之過濾對99%以上之纖維素微細纖維進行過濾分離的能力)之批次式抄紙機(熊谷理機工業公司製造，自動方型片材機 25 cm×25 cm，80網目)中，其後，將相對於大氣壓之減壓度設為4 KPa而實施抄紙(脫水)。

將包含置於所獲得之濾布上之濕潤狀態之濃縮組合物的濕紙自網線上進行剝離，以1 kg/cm²之壓力加壓1分鐘後，使濕紙面與轉筒面進行接觸，於濕紙/濾布之2層狀態下，使濕紙與將表面溫度設定為130℃之轉筒乾燥機之轉筒面進行接觸，並乾燥約120秒鐘。自所獲得之乾燥之2層體，將濾布自纖維素之片狀構造物進行剝離，而獲得白色之纖維素微細纖維片材(25 cm×25 cm，10 g/m²)。繼而，藉由壓延裝置，對纖維素微細纖維片材實施平滑化處理(Yuri-roll(股)製造，液壓式雙輥測試壓紋機，上輥：金屬/下輥：芳香族聚醯胺，面長300 mm，溫度：室溫，壓力：1.5 ton/300 mm)，而獲得薄層之纖維素微細纖維片材S1。

[片材製造例2]

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例4之芳香族聚醯胺微細纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含芳香族聚醯胺微細纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S2。

[片材製造例3]

向漿料製造例3之漿料(312.5 g)分別添加1.2重量%(3.9 g)之1-己醇及0.012重量%(0.039 g)之羥丙基甲基纖維素(商品名「60SH-4000」, 信越化學工業製造), 並利用家庭用攪拌器進行4分鐘乳化、分散化。除此以外, 藉由與實施例1相同之方法進行抄紙、乾燥、平滑化, 而獲得纖維素微細纖維片材S3。

[片材製造例4]

將上述漿料製造例2之纖維素微細纖維漿料70重量份、上述漿料製造例4之芳香族聚醯胺微細纖維漿料30重量份進行混合, 稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而, 利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘, 藉此製作312.5 g之抄紙漿料。一面利用三一馬達攪拌抄紙漿料312.5 g, 一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」, 明成化學工業股份有限公司製造, 稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)1.9 g後, 進行3分鐘攪拌, 而獲得抄紙漿料(合計314.4 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維及微細芳香族聚醯胺纖維固形物成分重量, 為3重量%。使用與片材製造例1相同之抄紙、乾燥方法進行片材化。其後, 在經過平滑化步驟後, 用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住片材, 利用夾具進行固定, 於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理, 而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之芳香族聚醯胺微細纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S4。

[片材製造例5]

使用片材製造例1之方法, 於在PET/尼龍混織製之平紋織物上重疊有銅氨長纖維不織布(旭化成纖維股份有限公司製造, 商品名: BEMLIESE SN140 單位面積重量: 14 g/m², 膜厚: 70 μm, 密度: 0.2 g/cm³, 平均單紗細度: 0.2 dtex)之狀態下進行抄紙, 而製作於銅氨長纖維不織布上積

層有纖維素微細纖維片材之纖維片材S5。再者，平滑化步驟未進行。

[片材製造例6]

將上述漿料製造例5之纖維素微細纖維漿料50重量份、上述漿料製造例6之芳香族聚醯胺微細纖維漿料50重量份進行混合，稀釋至固形物成分濃度0.2重量%。繼而，利用家庭用攪拌器攪拌3分鐘，藉此製作312.5 g之抄紙漿料。接著，抄紙、乾燥、平滑化步驟係使用與片材製造例1相同之方法，而獲得包含芳香族聚醯胺微細纖維之乳白色纖維素微細纖維片材S6。

[片材製造例7]

一面利用三一馬達攪拌上述漿料製造例7之纖維素微細纖維漿料468.8 g，一面滴加陽離子性封端聚異氰酸酯(商品名「Meikaneto WEB」，明成化學工業股份有限公司製造，稀釋至固形物成分濃度1.0重量%)2.85 g後，進行3分鐘攪拌，而獲得抄紙漿料(合計471.65 g)。所添加之陽離子性封端聚異氰酸酯重量比率係相對於纖維素微細纖維固形物成分重量，為3.0重量%。使用與片材製造例4相同之抄紙、乾燥、平滑化方法進行片材化。其後，用2片SUS製金屬框(25 cm×25 cm)夾住該乾燥片，利用夾具進行固定，於烘箱中以160℃進行2分鐘熱處理，而獲得包含經封端聚異氰酸酯交聯之纖維素微細纖維之白色纖維素微細纖維片材S7。

[片材比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行片材製造。進而利用水，以成為纖維素濃度0.40重量%之方式稀釋漿料比較製造例1中所製造之纖維素濃度1.0重量%的漿料，再次利用家庭用攪拌器進行5分鐘分散處理，使用所獲得之分散液作為抄紙用分散液。於所獲得之濕紙上進而

利用相同之濾布進行覆蓋，利用金屬製輥進行脫水，並以纖維素濃度成為12~13重量%之方式進行調節。所獲得之濕紙係在不剝離PET梭織物之狀態下，首先浸漬於丙酮中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理後，浸漬於甲苯/丙酮=50/50(g/g)之混合溶液中，一面時常輕輕地洗滌整體，一面進行約10分鐘置換處理。其後立即將由濾布夾著之濕紙置於金屬板上，於其上載置鉛垂，以定長進行乾燥，設置於乾燥烘箱內，於100℃下乾燥50分鐘。乾燥後，將不織布自濾布進行剝離，藉此獲得白色之纖維素片材RS1。

將片材製造例1~7及片材比較製造例1之原料、製造方法及物性示於下述表10。

<清漆之製造例>

[清漆製造例1]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V1)。

- ・ 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)78.9重量份
- ・ 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.0重量份
- ・ 雙氰胺(大日本油墨化學)2.0重量份
- ・ 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- ・ 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份
- ・ 球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)32重量份

[清漆製造例2]

加入球狀二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)98重量份，除此以外，利用與清漆製造例1相同之方法製造清漆V2。

[清漆製造例3]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V3)。

- 甲酚酚醛清漆型環氧樹脂N-660(大日本油墨化學)48.7重量份
- 含三吡之苯酚酚醛清漆型環氧樹脂LA-7054(大日本油墨化學)46.3重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0重量份

[清漆製造例4]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V4)。

- 聯苯芳烷基型環氧樹脂NC-3000(大日本油墨化學)31.5份
- 甲酚酚醛清漆型環氧樹脂N-690(大日本油墨化學)31.5份
- 聯苯芳烷基型苯酚MEH-7851H(明和化成)30.0份
- 雙氰胺(大日本油墨化學)1.9份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 苯氧基樹脂YL7553BH30(三菱化學)5.0份
- 氫氧化鋁H-43S(昭和電工，平均粒徑0.7 μm)61.0重量份
- 交聯微粒子橡膠XER-91(JSR)2.5重量份

[清漆製造例5]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V5)。

- 雙酚A型環氧樹脂828EL(三菱化學)22.3份

- 萘型4官能環氧樹脂HP-4710(大日本油墨化學)27.9份
- 含三吡之苯酚酚醛清漆樹脂LA-7054(大日本油墨化學)16.6份
- 萘酚系硬化劑SN-485(東都化成)16.6份
- 萘酚系硬化劑EXB-9500(大日本油墨化學)16.6份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份

[清漆製造例6]

調整將甲基乙基酮設為溶劑，並利用混練機混合下述化合物而成之固形物成分70重量%的清漆(V6)。

- 溴化雙酚A型環氧樹脂1121N-80M(大日本油墨化學)83.1重量份
- 苯酚酚醛清漆型環氧樹脂N680-75M(大日本油墨化學)14.7重量份
- 雙氰胺(大日本油墨化學)2.2重量份
- 2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成)0.1重量份
- 二氧化矽SO25R(Admatechs，重量平均粒徑0.5 μm)60.6重量份

[清漆比較製造例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行清漆製造。調整將下述化合物加熱至120℃，並利用混練機進行混合而成之固形物成分100 wt%的清漆(RV1)。

- 雙酚A型環氧樹脂(Asahi Kasei epoxy，AER-250)100重量份
- 間苯二甲胺18重量份

將清漆製造例1～6及清漆比較製造例1之組成及固形物成分率示於下述表11。再者，表11中之各成分之數值係表示重量份。

<樹脂複合膜之製作>

[實施例1]

(預浸體製作)

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利用膜塗敷器塗佈0.3 g之清漆V1後，放置剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維片材(S1)，進而利用塗敷器再次將0.3 g之該清漆V1塗佈於纖維素微細纖維片材上。一面將所獲得之膜於100℃下加熱4分鐘而去除溶劑，一面獲得半硬化物之預浸體。

(樹脂複合膜製作)

以另一聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面與該預浸體接觸之方式覆蓋至該預浸體後，利用真空熱壓機進行硬化(加熱溫度220℃，壓力6.0 MPa，時間160分鐘)。自所獲得之硬化膜取下支持膜，而獲得樹脂複合膜。將所獲得之樹脂複合膜(F1)之各種物性示於表12。

將所獲得之樹脂複合膜之AFM彈性模數影像示於圖1(a)，將彈性模數柱狀圖示於圖1(b)，將二值化影像示於圖1(c)。再者，於圖1(c)中斜線部與構成纖維素微細纖維片材之纖維部相對應。

進而，根據所獲得之圖1(a)之樹脂複合膜剖面之彈性模數映射，使用圖像編輯軟體「imageJ」而算出源自無機填充材之面積及源自纖維素微細纖維層所含之二氧化矽填料的面積，選擇距離膜最表面較近之纖維素微細纖維片材之端部10處以上，將用線連結時所包圍之區域定義為纖維素微細纖維層，將此時之處理圖像示於圖2。

(貼銅積層板製作)

以最終硬化物之厚度進入0.7~0.9 mm之範圍內之方式將上述預浸體重疊特定片數，於上下配置電解銅箔F2-WS(Furukawa Circuit Foil，厚度18 μm ，處理面之 $R_z=2.3 \mu\text{m}$)，於壓力2.5 MPa、溫度240℃下進行60分

鐘加壓，而獲得貼銅積層板。

(厚膜樹脂複合膜製作)

藉由將該貼銅積層板浸漬於銅蝕刻液中，而製作去除了銅箔之評價用厚膜樹脂複合膜。

[實施例2]

將纖維素微細纖維片材設為S2，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F2(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[實施例3]

將清漆設為V2，將塗佈量設為0.9 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F3(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[實施例4]

將纖維素微細纖維片材設為S3，將清漆設為V3，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F4(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。測定樹脂複合膜之全光線透過率，結果為82%。

[實施例5]

將纖維素微細纖維片材設為S4，將清漆設為V4，進而將清漆之塗佈量設為0.1 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F5(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[實施例6]

於20 cm見方聚苯二甲酸乙二酯之支持膜(厚度16 μm)之脫模面上利

用膜塗敷器塗佈0.8 g之清漆(V5)後，將剪裁為10 cm見方之上述纖維素微細纖維積層片(S5)以與纖維素微細纖維面接觸之方式放置，進而利用塗敷器再次將8.0 g之清漆(V5)塗佈於纖維素微細纖維片材上。除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F6(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[實施例7]

將纖維素微細纖維片材設為S6，將清漆設為V6，除此以外，藉由與實施例2相同之方法製作各種樹脂複合膜F7(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[實施例8]

將纖維素微細纖維片材設為S7，將清漆設為V1，除此以外，藉由與實施例1相同之方法製作各種樹脂複合膜F8(預浸體、樹脂複合膜、貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜)。

[比較例1]

以日本專利特開2006-316253之實施例4為參考進行樹脂複合膜等之製造。將使清漆比較製造例1中所獲得之清漆RV1含浸至片材比較製造例1中所獲得之纖維素不織布RS1(含浸時間：5分鐘以內)中所得者1片於熱壓機內，且於溫度100℃、壓力9.81MPa下進行熱硬化(硬化時間：1小時)，藉此製作樹脂複合膜RF1。又，貼銅積層板、厚膜樹脂複合膜製作係藉由與實施例1相同之方法實施。

將實施例1～8及比較例1中所獲得之樹脂複合膜之物性及評價結果示於下述表12。

[表10]

			片材製造例1	片材製造例2	片材製造例3	片材製造例4	片材製造例5	片材製造例6	片材製造例7	片材比較製造例1
			S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
原料	漿料製造例1	重量份	100				100			
	漿料製造例2	重量份		50		70				
	漿料製造例3	重量份			100					
	漿料製造例4	重量份		50		30				
	漿料製造例5	重量份						50		
	漿料製造例6	重量份						50		
	漿料製造例7	重量份							100	
	漿料比較製造例1	重量份								100
製造方法	單層		○	○	○	○		○	○	○
	不織布積層						○			
	壓延處理		○	○	○	○		○		
	纖維素纖維微細單位面積重量(添加)	g/m ²	10	10	5	10	18	10	10	38
物性	纖維片材單位面積重量(實測)	g/m ²	10	10	5	10	32	10	10	38
	纖維片材厚度	μm	17	17	5	17	135	10	55	100
	氣阻度	sec/100 ml	10	900	100	2000	6	1200	6	300
	空隙率	%	61	50	43	61	86	45	81	75
	微細纖維素纖維層之數量平均纖維直徑	nm	397	120	35	130	380	108	1502	65
	微細纖維素纖維層之最大纖維直徑	μm	11	13	6	1.2	10	0.9	13	0.26

[表11]

			清漆製造例1	清漆製造例2	清漆製造例3	清漆製造例4	清漆製造例5	清漆製造例6	清漆比較例1
			V1	V2	V3	V4	V5	V6	RV1
環氧樹脂	溴化雙酚A型	I121N-80M	78.9	78.9				83.1	
	甲酚型	N-660			48.7				
	甲酚型	N-690				31.5			
	聯苯芳烷基型	NC-3000				31.5			
	萘型	HP-4710					27.9		
	雙酚A型	828EL					22.3		
	雙酚A型	AER-250							85
硬化劑	苯酚酚醛清漆型	N680-75M	14.0	14.0				14.7	
	含三吡之苯酚酚醛清漆型	LA-7052			46.3				
	苯基芳烷基型苯酚	MEH-7851H				30.0			
	含三吡之苯酚酚醛清漆型	LA-7054					16.6		
	萘型	SN-485					16.6		
	萘型	EXB-9500					16.6		
	間苯二甲胺								15.0
	雙氰胺		2.0	2.0		1.9		2.2	
硬化促進劑	2-乙基-4-甲基咪唑		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
添加劑	苯氧基樹脂	YL7553BH30	5.0	5.0	5.0	5.0			
	橡膠	XER-91				2.5			
	氫氧化鋁	H-43S				61.0			
	二氧化矽	S025R	32.0	98.0				60.6	
固形物成分率(%)			70	70	70	70	70	70	100

[表12]

			實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	實施 例6	實施 例7	實施 例8	比較 例1
			F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	RF1
纖維素微細纖維片材	使用片材		S1	S2	S1	S3	S4	S5	S6	S7	RS1
	片		1	1	1	1	1	1	1	1	1
清漆		使用清漆	V1	VI	V2	V3	V4	V5	V6	V1	RV1
預浸體	預浸體厚度	μm	23.3	24.2	70.7	7.2	35.6	158	24.9	102.0	115
樹脂複合膜	由AFM之彈性模數映射算出之纖維片材之填充率	%	30	30	10	50	20	8	29	9	25
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之平均纖維直徑	nm	408	125	392	34	122	370	101	1589	65
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之最大纖維直徑	μm	12	12	10	5	1.3	9	0.8	13	0.26
	由AFM之彈性模數映射算出之纖維素微細纖維層之空隙率	%	59	48	60	42	59	85	44	60	73
	CTE150	ppm/°C	30	20	40	25	30	45	18	42	50
	CTE200	ppm/°C	40	15	70	20	45	80	36	76	110
	CTE200－CTE150	ppm/°C	10	5	30	5	15	35	18	34	60
	樹脂複合膜之厚度	μm	22.2	22.2	66.7	6.7	33.3	150	23.0	99.1	100
	外覆樹脂層之厚度(正面)	μm	2.8	2.9	26.3	0.9	8.0	6.9	6.1	21.6	0
	外覆樹脂層之厚度(背面)	μm	2.4	2.3	23.3	0.7	8.4	7.3	6.9	23.9	0
	無機填充材之填充率	%	10.5	10.5	31.5	0	20	0	17.8	0	0
	纖維素微細纖維層所含之無機填充材之比例	%	2	2	2	-	2	-	2	-	-
	吸濕率	%	0.9	0.9	0.7	1.1	0.8	0.6	0.9	0.9	3.1
貼銅積層板	絕緣可靠性	%	100	100	100	100	100	100	100	100	20
厚膜樹脂複合膜	比介電常數(1 GHz)	-	3.8	3.8	3.6	3.9	3.7	3.6	3.8	3.8	4.6
	介電損耗正切(1 GHz)	-	0.010	0.010	0.008	0.011	0.009	0.008	0.010	0.010	0.014
	翹曲	-	○	○	○	○	○	Δ	○	Δ	×



I643731

【發明摘要】

IPC分類：**B29C 70/06** (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)
H01L 23/14 (2006.01)

【中文發明名稱】

包含纖維素微細纖維層之樹脂複合膜

【中文】

本發明係關於一種樹脂複合膜，其係包含纖維素微細纖維片材與樹脂者，並且滿足以下條件：

(1) 於藉由剖面厚度方向之 AFM 測定所獲得之彈性模數映射(mapping)中，藉由圖像解析所算出之構成上述纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下；及

(2) 藉由彈性模數映射所觀察到之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且100 μm 以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無



公告本

申請日: 106/03/30

【發明摘要】

IPC分類: **B29C 70/06** (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)
H01L 23/14 (2006.01)

【中文發明名稱】

包含纖維素微細纖維層之樹脂複合膜

【中文】

本發明係關於一種樹脂複合膜，其係包含纖維素微細纖維片材與樹脂者，並且滿足以下條件：

(1) 於藉由剖面厚度方向之 AFM 測定所獲得之彈性模數映射(mapping)中，藉由圖像解析所算出之構成上述纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下；及

(2) 藉由彈性模數映射所觀察到之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且100 μm 以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種樹脂複合膜，其係包含纖維素微細纖維片材與樹脂者，並且滿足以下條件：

(1)於藉由剖面厚度方向之AFM測定所獲得之彈性模數映射中，藉由圖像解析所算出之構成上述纖維素微細纖維片材之纖維之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下；及

(2)藉由彈性模數映射所觀察到之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且100 μm 以下，

且進而滿足以下條件：

(2)根據上述彈性模數映射算出之上述樹脂複合膜之上述外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且30 μm 以下；

(3)200°C下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200為100 ppm/°C以下；及

(4)150°C下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE150與200°C下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200之數值差的絕對值為40以下。

【第2項】

如請求項1之樹脂複合膜，其中上述外覆樹脂層之平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm 以上且10 μm 以下。

【第3項】

如請求項1之樹脂複合膜，其進而滿足以下條件：

(2)根據上述彈性模數映射算出之上述樹脂複合膜之上述外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.8 μm 以上且30 μm 以下；及

(3)該樹脂複合膜之表面粗糙度為0.1 μm 以上且2.0 μm 以下。

【第4項】

如請求項3之樹脂複合膜，其中上述表面粗糙度為0.3 μm 以上且1.2 μm 以下。

【第5項】

如請求項1之樹脂複合膜，其中上述CTE200為60 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，構成上述纖維素微細纖維片材之纖維於上述樹脂複合膜之剖面整體中所占之面積比率為5%以上且60%以下。

【第7項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其包含無機填充材。

【第8項】

如請求項7之樹脂複合膜，其中於剖面厚度方向之SEM觀察中，上述無機填充材於上述樹脂複合膜之剖面整體中所占之面積比率為5%以上且50%以下。

【第9項】

如請求項7之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，上述無機填充材於上述樹脂複合膜之剖面整體中所占之面積比率為5%以上且50%以下。

【第10項】

如請求項7之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，上述無機填充材之20%以下包含在纖維素微細纖維層中。

【第11項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其全光線透過率為80%以上。

【第12項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其中上述纖維素微細纖維片材包含未達70質量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

【第13項】

如請求項12之樹脂複合膜，其中上述纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維為芳香族聚醯胺微細纖維及/或聚丙烯腈微細纖維。

【第14項】

如請求項13之樹脂複合膜，其中進而根據上述彈性模數映射之圖像解析算出之平均纖維直徑為0.01 μm 以上且2.0 μm 以下，且最大纖維直徑為15 μm 以下。

【第15項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其厚度為5 μm 以上且1500 μm 以下。

【第16項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其吸濕率為2%以下。

【第17項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其介電常數為4.5以下。

【第18項】

如請求項1至5中任一項之樹脂複合膜，其中上述樹脂複合膜所含之上述樹脂為熱硬化性或光硬化性。

【第19項】

一種樹脂積層膜，其於支持體上積層有如請求項1至18中任一項之樹脂複合膜。

【第20項】

一種樹脂複合膜積層板，其積層有複數片如請求項1至18中任一項之樹脂複合膜。

【第21項】

一種多層印刷佈線板，其包含如請求項20之樹脂複合膜積層板。

【第22項】

一種半導體封裝基板，其包含如請求項21之多層印刷佈線板。

【第23項】

一種通訊終端，其包含如請求項22之半導體封裝基板。

【第24項】

一種樹脂複合膜，其係於基質樹脂中包含纖維素微細纖維者，並且滿足以下條件：

(1)於藉由樹脂複合膜之剖面厚度方向之原子力顯微鏡(AFM)測定所獲得之彈性模數映射中，藉由圖像解析所算出之該纖維素微細纖維之平均纖維直徑為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ ，且最大纖維直徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下；

(2)該樹脂複合膜之玻璃轉移溫度(T_g)為 80°C 以上，或不存在；

(3)該樹脂複合膜於 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})為 $0.5\ \text{GPa}$ 以上；及

(4)該樹脂複合膜於 150°C 下之儲存彈性模數(E'_{150})相對於該 200°C 下之儲存彈性模數(E'_{200})的比(E'_{150}/E'_{200})為1以上且4.5以下，

且進而滿足以下條件：

(5) 200°C 下之X-Y平面之線熱膨脹係數 CTE_{200} 為 $100\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下；及

(6)150℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE150與200℃下之X-Y平面之線熱膨脹係數CTE200之數值差的絕對值為40以下。

【第25項】

如請求項24之樹脂複合膜，其中上述200℃下之儲存彈性模數(E'200)為0.7 GPa以上。

【第26項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射中根據上述圖像解析算出時，上述纖維素微細纖維相對於上述樹脂複合膜之剖面整體之面積比率為5%～60%。

【第27項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其中根據上述彈性模數映射算出之上述樹脂複合膜之外覆樹脂層的平均厚度於上述樹脂複合膜之至少單面為0.3 μm～30 μm。

【第28項】

如請求項27之樹脂複合膜，其進而包含無機填充材。

【第29項】

如請求項28之樹脂複合膜，其中於上述樹脂複合膜之剖面厚度方向之掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察中，上述無機填充材相對於上述樹脂複合膜之剖面整體之面積比率為5%～50%。

【第30項】

如請求項28之樹脂複合膜，其中於上述彈性模數映射之圖像解析中，上述無機填充材之20%以下包含在纖維素微細纖維層中。

【第31項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其透過率為80%以上。

【第32項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其進而包含未達70重量%之纖維素以外之包含有機聚合物之微細纖維。

【第33項】

如請求項32之樹脂複合膜，其中上述包含有機聚合物之微細纖維係芳香族聚醯胺微細纖維及/或聚丙烯腈微細纖維。

【第34項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其中上述基質樹脂為熱硬化性或光硬化性。

【第35項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其厚度為5 μm ~ 1500 μm 。

【第36項】

如請求項35之樹脂複合膜，其中上述厚度為5 μm ~ 200 μm 。

【第37項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其吸濕率為2%以下。

【第38項】

如請求項24或25之樹脂複合膜，其介電常數為4.5以下。

【第39項】

一種樹脂積層膜，其係於支持體上積層有如請求項24至38中任一項之樹脂複合膜。

【第40項】

一種積層板，其積層有複數片如請求項24至38中任一項之樹脂複合

膜。

【第41項】

一種多層印刷佈線板，其包含如請求項40之積層板。

【第42項】

一種半導體封裝基板，其係於如請求項41之多層印刷佈線板上搭載有半導體。

【第43項】

一種通訊終端，其包含如請求項42之半導體封裝基板。

【第44項】

一種揚聲器振動板，其包含如請求項24至38中任一項之樹脂複合膜。