(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116723936 A
(43)申请公布日 2023.09.08

(21)申请号 202280011898.5
(22)申请日 2022.01.27
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.07.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/003167 2022.01.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/163776 JA 2022.08.04
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 佐佐田泰行 师冈直之
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
B32B 27/00(2006.01)

权利要求书3页 说明书34页

(54)发明名称

聚合物膜以及层叠体及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种聚合物膜以及使用上述聚合物膜的层叠体及其制造方法，上述聚合物膜具有层A及在上述层A的至少一个面的层B，上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或者选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A，上述层B包含添加剂，上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点，或者，在加压下弹性模量降低。

CN 116723936 A

1.一种聚合物膜,其具有层A及在所述层A的至少一个面的层B,

所述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,

所述层B包含添加剂,

所述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点,或者,在加压下弹性模量降低。

2.一种聚合物膜,其具有层A及在所述层A的至少一个面的层B,

所述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,

所述层B包含添加剂,

所述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点,或者,在加压下弹性模量降低。

3.一种聚合物膜,其具有层A及在所述层A的至少一个面的层B,

所述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,

所述层B包含在25℃下与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相容且通过加热能够与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相分离的添加剂。

4.一种聚合物膜,其具有层A及在所述层A的至少一个面的层B,

所述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,

所述层B包含在25℃下与所述聚合物A相容且通过加热能够与所述聚合物A相分离的添加剂。

5.一种聚合物膜,其具有层A及在所述层A的至少一个面的层B,

所述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,

所述层B包含在25℃下与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相分离且通过加热能够与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相容的添加剂。

6.一种聚合物膜,其具有层A及在所述层A的至少一个面的层B,

所述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,

所述层B包含在25℃下与所述聚合物A相分离且通过加热能够与所述聚合物A相容的添加剂。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述层B包含所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述层B在160℃下的弹性模量为1GPa以下。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述添加剂的熔点为130℃～180℃。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述层B在300℃下的弹性模量为1GPa以下。

11.根据权利要求1至8中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述添加剂的熔点为270℃～320℃。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述层B在160℃下的弹性模量通过在5MPa下加压而降低。

13.根据权利要求12所述的聚合物膜,其中,所述添加剂是与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A相容且通过在5MPa下加压而与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A相分离的添加剂。

14.根据权利要求12所述的聚合物膜,其中,所述添加剂是与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A相分离且通过在5MPa下加压而与所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A相容的添加剂。

15.根据权利要求1至14中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A为液晶聚合物。

16.根据权利要求1至15中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A的熔点Tm或5质量%减量温度Td为200℃以上。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的聚合物膜,其中,

所述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或所述聚合物A是具有由式(1)～式(3)中的任意者表示的结构单元的液晶聚合物,

式(1)-O-Ar^1-CO-

式(2)-CO-Ar^2-CO-

式(3)-X-Ar^3-Y-

式(1)～式(3)中,Ar^1表示亚苯基、亚萘基或亚联苯基,Ar^2及Ar^3分别独立地表示亚苯基、亚萘基、亚联苯基或由下述式(4)表示的基团,X及Y分别独立地表示氧原子或亚氨基,Ar^1～Ar^3中的氢原子任选地分别独立地被卤原子、烷基或芳基取代,

式(4)-Ar^4-Z-Ar^5-

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

18.根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物膜,其进一步具有层C,

并且依次具有所述层B、所述层A、所述层C,

所述层C包含所述添加剂。

19.一种层叠体,其具有权利要求1至18中任一项所述的聚合物膜和配置于所述聚合物膜的至少一个面上的铜层或铜配线。

20.根据权利要求16所述的层叠体,其中,

所述聚合物膜与所述铜层之间的剥离强度为0.5kN/m以上。

21.一种层叠体的制造方法,其包括:

层叠工序,在所述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度下,将权利要求1至18中任一项所述的聚合物膜与铜层或铜配线层叠。

22.一种层叠体的制造方法,其包括:

层叠工序,在所述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且所述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力下,将权利要求1至18中任一项所述的聚合物膜与铜层或铜配线层叠。

23.一种层叠体的制造方法,其包括如下工序:

在所述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度及所述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且所述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力下,将权利要求1至18中任一项所述的聚合物膜与铜层或铜配线层叠。

聚合物膜以及层叠体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物膜以及层叠体及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,用于通信设备中的频率有变得非常高的倾向。为了抑制高频带的传输损耗,要求降低用于电路基板中的绝缘材料的相对介电常数和介电损耗角正切。

[0003] 以往,作为用于电路基板的绝缘材料,多使用聚酰亚胺,但具有高耐热性及低吸水性且在高频带损耗小的液晶聚合物受到关注。

[0004] 作为以往的聚合物膜,例如,专利文献1中记载有一种液晶聚酯膜,其至少包含液晶聚酯,将第1取向度设为相对于与上述液晶聚酯膜的主面平行的第1方向的取向度,将第2取向度设为相对于与上述主面平行且与上述第1方向正交的第2方向的取向度时,上述第1取向度与上述第2取向度的比即第1取向度/第2取向度为0.95以上且1.04以下,在与上述主面平行的方向上通过广角X射线散射法测定的上述液晶聚酯的第3取向度为60.0%以上。

[0005] 并且,作为以往的剥离性层叠膜,已知有专利文献2中记载的剥离性层叠膜。

[0006] 专利文献2中记载有一种剥离性层叠膜,其特征在于,具有包含含有纤维素酯的A层及含有与上述纤维素酯不同的能够进行溶液制膜的树脂的B层的层叠体,A层与B层的粘附力为5N/cm以下。

[0007] 专利文献1:日本特开2020-26474号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2013-46992号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 本发明的一实施方式所要解决的课题在于提供一种有效抑制配线变形的聚合物膜。

[0011] 并且,本发明的另一实施方式所要解决的课题在于提供一种使用上述聚合物膜的层叠体及其制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 用于解决上述课题的方案中包括以下方式。

[0014] <1>一种聚合物膜,其具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,上述层B包含添加剂,上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点,或者,在加压下弹性模量降低。

[0015] <2>一种聚合物膜,其具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,上述层B包含添加剂,上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点,或者,在加压下弹性模量降低。

[0016] <3>一种聚合物膜,其具有层A及在上述层A的至少个面的层B,上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相分离的添加剂。

[0017] <4>一种聚合物膜,其具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,上述层B包含在25℃下与上述聚合物A相容且通过加热能够与上述聚合物A相分离的添加剂。

[0018] <5>一种聚合物膜,其具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相容的添加剂。

[0019] <6>一种聚合物膜,其具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,上述层B包含在25℃下与上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述聚合物A相容的添加剂。

[0020] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0021] 上述层B包含上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物。

[0022] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0023] 上述层B在160℃下的弹性模量为1GPa以下。

[0024] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0025] 上述添加剂的熔点为130℃～180℃。

[0026] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0027] 上述层B在300℃下的弹性模量为1GPa以下。

[0028] <11>根据<1>至<8>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0029] 上述添加剂的熔点为270℃～320℃。

[0030] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0031] 上述层B在160℃下的弹性模量通过在5MPa下加压而降低。

[0032] <13>根据<12>所述的聚合物膜,其中,

[0033] 上述添加剂是与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过在5MPa下加压而与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂。

[0034] <14>根据<12>所述的聚合物膜,其中,

[0035] 上述添加剂是与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过在5MPa下加压而与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂。

[0036] <15>根据<1>至<14>所述的聚合物膜,其中,

[0037] 上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物为液晶聚合物。

[0038] <16>根据<1>至<15>中任一项所述的聚合物膜,其中,

[0039] 上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的熔点Tm或5质量％减量温度Td为200℃以上。

[0040] <17>根据<1>至<16>中任一项所述的聚合物膜，其中，

[0041] 上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A是具有由式(1)～式(3)中的任意者表示的结构单元的液晶聚合物。

[0042] 式(1) $-O-Ar^1-CO-$

[0043] 式(2) $-CO-Ar^2-CO-$

[0044] 式(3) $-X-Ar^3-Y-$

[0045] 式(1)～式(3)中，Ar^1表示亚苯基、亚萘基或亚联苯基，Ar^2及Ar^3分别独立地表示亚苯基、亚萘基、亚联苯基或由下述式(4)表示的基团，X及Y分别独立地表示氧原子或亚氨基，Ar^1～Ar^3中的氢原子可以分别独立地被卤原子、烷基或芳基取代，

[0046] 式(4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[0047] 式(4)中，Ar^4及Ar^5分别独立地表示亚苯基或亚萘基，Z表示氧原子、硫原子、羰基、磺酰基或亚烷基。

[0048] <18>根据<1>至<17>中任一项所述的聚合物膜，其进一步具有层C，并且依次具有上述层B、上述层A、上述层C，

[0049] 上述层C包含上述添加剂。

[0050] <19>一种层叠体，其具有<1>至<18>中任一项所述的聚合物膜和配置于上述聚合物膜的至少一个面上的铜层或铜配线。

[0051] <20>根据<16>所述的层叠体，其中，

[0052] 上述聚合物膜与上述铜层之间的剥离强度为0.5kN/m以上。

[0053] <21>一种层叠体的制造方法，其包括：

[0054] 层叠工序，在上述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度下，层叠<1>至<18>中任一项所述的聚合物膜与铜层或铜配线。

[0055] <22>一种层叠体的制造方法，其包括：

[0056] 层叠工序，在上述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且上述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力下，层叠<1>至<18>中任一项所述的聚合物膜与铜层或铜配线。

[0057] <23>一种层叠体的制造方法，其包括如下工序：

[0058] 在上述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度及上述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且上述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力下，层叠<1>至<18>中任一项所述的聚合物膜与铜层或铜配线。

[0059] 发明效果

[0060] 根据本发明的一实施方式，能够提供一种有效抑制配线变形的聚合物膜。

[0061] 并且，根据本发明的另一实施方式，能够提供一种使用了上述聚合物膜的层叠体及其制造方法。

具体实施方式

[0062] 以下，对本发明的内容进行详细说明。以下记载的构成要件的说明根据本发明的

代表性实施方式而完成,但本发明并不限于这种实施方式。

[0063] 此外,在本说明书中,表示数值范围的“～”是指以将在其前后记载的数值作为下限值及上限值而包括的含义使用。

[0064] 在本发明中阶段性记载的数值范围中,用1个数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本发明中记载的数值范围中,其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0065] 并且,在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未标注经取代及未经取代的表述不仅包括不具有取代基的表述,也包括具有取代基的表述。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),也包括具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0066] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”为以包括丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的概念使用的术语,“(甲基)丙烯酰基”为以包括丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者的概念使用的术语。

[0067] 并且,在本说明书中的“工序”这一用语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分时只要可实现该工序所需目的,则也包括在本用语中。并且,在本发明中,“质量%”与“重量%”的含义相同,“质量份”与“重量份”的含义相同。

[0068] 进而,在本发明中,2个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0069] 并且,本发明中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)只要没有特别说明,则为通过使用了TSKgel SuperHM-H(TOSOH CORPORATION制商品名)的管柱的凝胶渗透色谱法(GPC)分析装置,利用溶剂PFP(五氟苯酚)/氯仿＝1/2(质量比)、差示折射计检测并将聚苯乙烯用作标准物质来换算而得的分子量。

[0070] (聚合物膜)

[0071] 本发明所涉及的聚合物膜的第一实施方式是具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,上述层B包含添加剂,上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点或者在加压下弹性模量降低。

[0072] 本发明所涉及的聚合物膜的第二实施方式是具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,上述层B包含添加剂,上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点或者在加压下弹性模量降低。

[0073] 本发明所涉及的聚合物膜的第三实施方式是具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相分离的添加剂。

[0074] 本发明所涉及的聚合物膜的第四实施方式是具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A,上述层B包含在25℃下与上述聚合物A相容且通过加热能够与上述聚合物A相分离的添加剂。

[0075] 本发明所涉及的聚合物膜的第五实施方式是具有层A及在上述层A的至少一个面的层B,上述层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物,上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01

以下的聚合物相容的添加剂。

[0076] 本发明所涉及的聚合物膜的第六实施方式是具有层A及在上述层A的至少一个面的层B，上述层A包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A，上述层B包含在25℃下与上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述聚合物A相容的添加剂。

[0077] 另外，在本说明书中，在没有特别指明而简称为“本发明所涉及的聚合物膜”或“聚合物膜”的情况下，是指对上述第一实施方式～第六实施方式全部说明的膜。

[0078] 本发明人发现以往的聚合物膜在对配线(尤其金属配线)进行贴合时，因贴合时的应力而在配线产生变形的情况较多。

[0079] 本发明人进行深入研究的结果，发现通过上述结构，能够提供一种配线贴合时的配线变形的抑制性优异的聚合物膜。

[0080] 可获得上述效果的详细机理尚不明确，但推测为如下。

[0081] 推测上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点或者上述层B在加压下弹性模量降低，或者上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂、或者上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂，由此在配线贴合时的温度、压力及变形应力中，与配线接触的上述层B快速软化，形状追随性(凹凸追随性)优异，能够减少配线贴合时的应力，并抑制配线变形。

[0082] 〈层B〉

[0083] 本发明所涉及的聚合物膜的第一实施方式或第二实施方式具有层A及在上述层A的至少一个面的层B，上述层B包含添加剂，上述层B具有选自由温度变化、压力变化及变形速度变化组成的组中的至少1种变化中的弹性模量变化的拐点。

[0084] 本发明所涉及的聚合物膜的第三实施方式或第四实施方式具有层A及在上述层A的至少一个面的层B，上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂。

[0085] 本发明所涉及的聚合物膜的第五实施方式或第六实施方式具有层A及在上述层A的至少一个面的层B，上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂。

[0086] 并且，层B优选为表面层(最外层)。

[0087] -温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化的拐点及在加压下弹性模量的降低-

[0088] 本发明所涉及的聚合物膜的第一实施方式或第二实施方式中的上述层B在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点或者在加压下弹性模量降低，从配线变形抑制性的观点考虑，优选在温度变化中的弹性模量变化上具有拐点，或者在加压下弹性模量降低，更优选在温度变化中的弹性模量变化上具有拐点。

[0089] 从配线变形抑制性的观点考虑,本发明所涉及的聚合物膜的第三实施方式～第六实施方式中的上述层B优选在温度变化或变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点或者在加压下弹性模量降低,更优选在温度变化中的弹性模量变化上具有拐点,或者在加压下弹性模量降低,尤其优选在温度变化中的弹性模量变化上具有拐点。

[0090] 并且,本发明所涉及的聚合物膜在温度变化中的弹性模量变化上具有拐点的情况下,优选25℃下的上述层B的弹性模量比高于上述拐点的温度下的上述层B的弹性模量高。

[0091] 本发明所涉及的聚合物膜在变形速度变化中的弹性模量变化上具有拐点的情况下,优选不变形时的上述层B的弹性模量比高于上述拐点的变形速度下的上述层B的弹性模量高。

[0092] 本发明所涉及的聚合物膜在加压下弹性模量降低的情况下,优选未加压时的上述层B的弹性模量比在高于上述拐点的压力下的上述层B的弹性模量高。

[0093] 作为上述温度变化的范围,并没有特别限制,从聚合物膜的处理性及配线变形抑制性的观点考虑,优选为50℃～400℃的范围,更优选为100℃～350℃的范围,尤其优选为130℃～320℃的范围。

[0094] 作为上述加压下的加压范围,并没有特别限制,从聚合物膜的处理性及配线变形抑制性的观点考虑,优选为0.5MPa～20MPa的范围,更优选为1MPa～10MPa的范围,尤其优选为2MPa～8MPa的范围。

[0095] 并且,例如,上述加压下的温度无需为常温25℃,优选为0℃～400℃,优选为50℃～400℃,进一步优选为100℃～350℃,尤其优选为130℃～320℃。

[0096] 作为上述变形速度变化的范围,并没有特别限制,从聚合物膜的处理性及配线变形抑制性的观点考虑,优选为0.01m/秒～15,000mm/秒的范围,更优选为0.1m/秒～2,000mm/秒的范围,尤其优选为1m/秒～500mm/秒的范围。

[0097] 并且,例如,发生变形速度变化时的温度无需为常温25℃,优选为0℃～400℃,优选为50℃～400℃,进一步优选为100℃～350℃,尤其优选为130℃～320℃。

[0098] 温度变化或变形速度变化中的弹性模量的测定方法能够通过以下方法求出:利用动态粘弹性测定装置(DMA),关于温度依赖性,评价储存弹性模量的温度依赖性,并且,关于变形速度依赖性,评价储存弹性模量的频率依赖性。

[0099] 利用微小硬度计,改变加压压力来测定变形-应力曲线,并能够根据各压力中的曲线的斜率算出加压下的弹性模量。

[0100] -添加剂-

[0101] 本发明所涉及的聚合物膜的第一实施方式或第二实施方式中的上述层B包含添加剂。

[0102] 本发明所涉及的聚合物膜的第三实施方式或第四实施方式中的上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂。

[0103] 本发明所涉及的聚合物膜的第五实施方式或第六实施方式中的上述层B包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂。

[0104] 本发明所涉及的聚合物膜的第一实施方式或第二实施方式中的上述添加剂优选

包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂、或者包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂，更优选包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂。

[0105] 本发明所涉及的聚合物膜的第三实施方式或第四实施方式中的上述层B优选不包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂。

[0106] 本发明所涉及的聚合物膜的第五实施方式或第六实施方式中的上述层B优选不包含在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂。

[0107] 作为本发明所涉及的聚合物膜中的上述添加剂，只要为使上述层B具有选自由温度变化、压力变化及变形速度变化组成的组中的至少1种变化中的弹性模量的拐点的添加剂，则并没有特别限制，从配线变形抑制性的观点考虑，添加剂的熔点优选为100℃～400℃，更优选为130℃～320℃。

[0108] 从处理性及在160℃左右的贴合性的观点考虑，上述添加剂的熔点尤其优选为130℃～180℃。

[0109] 并且，从处理性及在300℃左右的贴合性的观点考虑，上述添加剂的熔点尤其优选为270℃～320℃。

[0110] 另外，在上述添加剂为聚合物的情况下，上述熔点表示软化点。

[0111] 作为本发明所涉及的聚合物膜中的上述添加剂，优选为聚合物，更优选为热塑性树脂。

[0112] 作为上述聚合物，可以举出液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚醚醚酮、聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚醚砜、聚苯醚及其改性物、聚醚酰亚胺等。

[0113] 其中，从配线变形抑制性的观点考虑，优选为在室温至后述层叠工序中的贴合温度之间具有玻璃转移温度(Tg)或相转移温度(例如，熔点(Tm))的聚合物，更优选为聚酯。

[0114] 并且，作为本发明所涉及的聚合物膜中的上述添加剂，也可优选举出磷酸酯化合物、邻苯二甲酸酯化合物、偏苯三甲酸酯化合物、均苯四甲酸化合物、多元醇酯化合物、乙醇酸酯化合物、柠檬酸酯化合物、脂肪酸酯化合物、羧酸酯化合物、聚酯化合物等。

[0115] 作为在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂，可以举出热塑性树脂。其中，优选为聚酯，更优选为熔点为100℃～400℃的聚酯，尤其优选为熔点为130℃～320℃的聚酯。

[0116] 作为在25℃下与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过加热能够与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂，可优选举出磷酸酯化合物、邻苯二甲酸酯化合物、偏苯三甲酸酯化合物、均苯四甲酸化合物、多元醇酯化合物、乙醇酸酯化合物、柠檬酸酯化合物、脂肪酸酯化合物、羧酸酯化合

物、聚酯等。

[0117] 其中，从配线变形抑制性的观点考虑，更优选熔点为100℃～400℃的化合物，更优选熔点为130℃～320℃的化合物。

[0118] 并且，从聚合物膜的处理性及配线变形抑制性的观点考虑，优选邻苯二甲酸酯化合物、偏苯三甲酸酯化合物、均苯四甲酸化合物或多元醇酯化合物。

[0119] 从配线变形抑制性、处理性及在160℃左右的贴合性的观点考虑，上述层B在160℃下的弹性模量优选为1GPa以下，更优选为0.8GPa以下，尤其优选为大于0GPa且0.5GPa以下。

[0120] 并且，从配线变形抑制性、处理性及在300℃左右的贴合性的观点考虑，上述层B在300℃下的弹性模量优选为1GPa以下，更优选为0.5GPa，进一步优选为0.3GPa以下，尤其优选为大于0GPa且0.2GPa以下。

[0121] 并且，上述层B在160℃下的弹性模量优选通过在5MPa下加压而降低。

[0122] 对聚合物膜加压，优选为在5MPa下加压的情况下，上述添加剂是与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容且通过在5MPa下加压而与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离的添加剂。

[0123] 并且，对聚合物膜加压，优选的是在5MPa下加压的情况下，上述添加剂还优选为与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相分离且通过在5MPa下加压而与上述介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相容的添加剂。

[0124] 上述添加剂可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0125] 从配线变形抑制性、以及聚合物膜的处理性及保存性的观点考虑，相对于上述层B的总质量，上述添加剂在上述层B中的含量优选为5质量％～90质量％，更优选为10质量％～80质量％，进一步优选为20质量％～70质量％，尤其优选为30质量％～70质量％。

[0126] <介电损耗角正切为0.01以下的聚合物及聚合物A>

[0127] 从提高与上述层A的密合性的观点考虑，上述层B优选包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物，更优选包含与上述层A相同种类的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物，尤其优选包含与上述层A相同的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物。另外，本发明中的相同种类的聚合物是指聚酯树脂、氟系聚合物等树脂的同种类的聚合物。

[0128] 从提高与上述层A的密合性的观点考虑，上述层B优选包含选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、聚苯醚及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物A，更优选包含与上述层A相同种类的聚合物A，尤其优选包含与上述层A相同的聚合物A。

[0129] 从聚合物膜的介电损耗角正切及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的介电损耗角正切优选为0.005以下，更优选为0.004以下，尤其优选为超过0且0.003以下。

[0130] 本发明中的介电损耗角正切的测定方法通过以下方法测定。

[0131] 介电系数测定在频率10GHz下，通过共振扰动法实施。在网路分析仪(Agilent Technology公司制“E8363B”)上连接10GHz的空腔共振器(FM labs，Inc.制CP531)，在空腔共振器内插入聚合物膜、各层或聚合物的样品(宽度：2mm×长度：80mm)，在温度25℃、湿度60％RH环境下，根据插入96小时前后的共振频率的变化测定聚合物膜、各层或聚合物的介电系数及介电损耗角正切。

[0132] 在测定聚合物膜的各层时，也可以用刮刀等削除不必要的层而制作仅留下目标层的评价用样品。并且，在由于层的厚度薄等理由而不易取出单膜的情况下，可以用刮刀等刮取待测定层来使用所获得的粉末状的试样。关于本发明中的聚合物的介电损耗角正切的测定，确定或分离出构成各层的聚合物的化学结构，使用将待测定聚合物作为粉末的样品，并按照上述介电损耗角正切的测定方法进行。

[0133] 介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的重均分子量Mw优选为1,000以上，更优选为2,000以上，尤其优选为5,000以上。并且，介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的重均分子量Mw优选为1,000,000以下，更优选为300,000以下，尤其优选为小于100,000。

[0134] 从聚合物膜的介电损耗角正切、与金属箔或金属配线的密合性及耐热性的观点考虑，介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的熔点Tm或5质量％减量温度Td优选为200℃以上，更优选为250℃以上，进一步优选为280℃以上，尤其优选为300℃以上且420℃以下。

[0135] 本发明中的熔点Tm利用示差扫描量热分析(DSC)装置测定。即，在DSC的测定盘中放入5mg样品，将其在氮气流中以10℃/分钟从30℃升温时出现的吸热峰的峰温度作为膜的Tm。

[0136] 并且，本发明中的5质量％减量温度Td利用热重分析(TGA)装置测定。即，将放入测定盘的样品的重量作为初始值，将由于升温而重量相对于上述初始值减少5质量％时的温度作为5质量％减量温度Td。

[0137] 从聚合物膜的介电损耗角正切、与金属箔或金属配线的密合性及耐热性的观点考虑，介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的玻璃转移温度Tg优选为150℃以上，更优选为200℃以上，尤其优选为200℃以上且小于280℃。

[0138] 本发明中的玻璃转移温度Tg利用示差扫描量热分析(DSC)装置测定。

[0139] 在本发明中，介电损耗角正切为0.01以下的聚合物的种类并没有特别限定，能够使用公知的聚合物。

[0140] 作为介电损耗角正切为0.01以下的聚合物，可以举出：液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物、芳香族聚醚酮、聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚醚砜、聚苯醚及其改性物、聚醚酰亚胺等热塑性树脂；甲基丙烯酸环氧丙酯与聚乙烯的共聚物等弹性体；酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等热固化性树脂。

[0141] 这些中，从聚合物膜的介电损耗角正切、与金属箔或金属配线的密合性及耐热性的观点考虑，优选为选自由液晶聚合物、氟系聚合物、具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物及芳香族聚醚酮组成的组中的至少1种聚合物，更优选为选自由液晶聚合物及氟系聚合物组成的组中的至少1种聚合物，从聚合物膜的介电损耗角正切的观点考虑，尤其优选为液晶聚合物，从耐热性及力学强度的观点考虑，尤其优选为氟系聚合物。

[0142] 并且，作为上述聚合物A，从聚合物膜的介电损耗角正切、与金属箔或金属配线的密合性及耐热性的观点考虑，优选为选自由液晶聚合物及氟系聚合物组成的组中的至少1种聚合物，从聚合物膜的介电损耗角正切的观点考虑，更优选为液晶聚合物，从耐热性及力

学强度的观点考虑,更优选为氟系聚合物。

[0143] -液晶聚合物-

[0144] 从聚合物膜的介电损耗角正切的观点考虑,优选介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A为液晶聚合物。

[0145] 在本发明中,只要用作介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的液晶聚合物的介电损耗角正切为0.01以下,则液晶聚合物的种类并没有特别限定,能够使用公知的液晶聚合物。

[0146] 并且,液晶聚合物可以为在熔融状态下显示液晶性的热致液晶聚合物,也可以为在溶液状态下显示液晶性的溶致液晶聚合物。并且,在热致液晶的情况下,优选为在450℃以下的温度下熔融的热致液晶。

[0147] 作为液晶聚合物,例如,可以举出液晶聚酯、在液晶聚酯中导入有酰胺键的液晶聚酯酰胺、在液晶聚酯中导入有醚键的液晶聚酯醚、在液晶聚酯中导入有碳酸酯键的液晶聚酯碳酸酯等。

[0148] 并且,从液晶性及线膨胀系数的观点考虑,液晶聚合物优选为具有芳香环的聚合物,更优选为芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺,尤其优选为芳香族聚酯酰胺。

[0149] 进而,液晶聚合物也可以为在芳香族聚酯或芳香族聚酯酰胺中进一步导入有酰亚胺键、碳二亚胺键或三聚异氰酸酯键等源自异氰酸酯的键等的聚合物。

[0150] 并且,液晶聚合物优选为仅使用芳香族化合物作为原料单体而成的全芳香族液晶聚合物。

[0151] 作为液晶聚合物的例子,例如,可以举出以下液晶聚合物。

[0152] 1)使(i)芳香族羟基羧酸、(ii)芳香族二羧酸与(iii)选自由芳香族二醇、芳香族羟基胺及芳香族二胺组成的组中的至少1种化合物缩聚而成的液晶聚合物。

[0153] 2)使多种芳香族羟基羧酸缩聚而成的液晶聚合物。

[0154] 3)使(i)芳香族二羧酸与(ii)选自由芳香族二醇、芳香族羟基胺及芳香族二胺组成的组中的至少1种化合物缩聚而成的液晶聚合物。

[0155] 4)使(i)聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯与(ii)芳香族羟基羧酸缩聚而成的液晶聚合物。

[0156] 在此,芳香族羟基羧酸、芳香族二羧酸、芳香族二醇、芳香族羟基胺及芳香族二胺可以分别独立地被能够缩聚的衍生物取代。

[0157] 例如,通过将羧基转换为烷氧基羰基或芳氧基羰基,能够将芳香族羟基羧酸及芳香族二羧酸取代为芳香族羟基羧酸酯及芳香族二羧酸酯。

[0158] 通过将羧基转换为卤代甲酰基,能够将芳香族羟基羧酸及芳香族二羧酸取代为芳香族羟基羧酸卤化物及芳香族二羧酸卤化物。

[0159] 通过将羧基转换为酰氧基羰基,能够将芳香族羟基羧酸及芳香族二羧酸取代为芳香族羟基羧酸酐及芳香族二羧酸酐。

[0160] 作为芳香族羟基羧酸、芳香族二醇及芳香族羟基胺之类的具有羟基的化合物的能够聚合的衍生物的例子,可以举出将羟基酰化而转换为酰氧基而成的化合物(酰化物)。

[0161] 例如,通过将羟基酰化而转换为酰氧基,能够将芳香族羟基羧酸、芳香族二醇及芳香族羟基胺分别取代为酰化物。

[0162] 作为芳香族羟基胺及芳香族二胺之类的具有氨基的化合物的能够聚合的衍生物的例子，可以举出将氨基酰化而转换为酰氨基而成的化合物(酰化物)。

[0163] 例如，通过将氨基酰化而转换为酰氨基，能够将芳香族羟基胺及芳香族二胺分别取代为酰化物。

[0164] 从液晶性、聚合物膜的介电损耗角正切及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，液晶聚合物优选具有由下述式(1)～式(3)中的任意者表示的结构单元(以下，有时将由式(1)表示的结构单元等称为结构单元(1)等。)，更优选为具有由下述式(1)表示的结构单元，尤其优选为具有由下述式(1)表示的结构单元、由下述式(2)表示的结构单元及由下述式(3)表示的结构单元。

[0165] 式(1) $-O-Ar^1-CO-$

[0166] 式(2) $-CO-Ar^2-CO-$

[0167] 式(3) $-X-Ar^3-Y-$

[0168] 式(1)～式(3)中，Ar^1表示亚苯基、亚萘基或亚联苯基，Ar^2及Ar^3分别独立地表示亚苯基、亚萘基、亚联苯基或由下述式(4)表示的基团，X及Y分别独立地表示氧原子或亚氨基，Ar^1～Ar^3中的氢原子可以分别独立地被卤原子、烷基或芳基取代，

[0169] 式(4) $-Ar^4-Z-Ar^5-$

[0170] 式(4)中，Ar^4及Ar^5分别独立地表示亚苯基或亚萘基，Z表示氧原子、硫原子、羰基、磺酰基或亚烷基。

[0171] 作为上述卤原子，可以举出氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0172] 作为上述烷基的例子，可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、2-乙基己基、正辛基及正癸基，其碳原子数优选为1～10。

[0173] 作为上述芳基的例子，可以举出苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、1-萘基及2-萘基，其碳原子数优选为6～20。

[0174] 在上述氢原子被这些基团取代的情况下，按每一个由Ar^1、Ar^2或Ar^3表示的上述基团，其个数分别独立地优选为2个以下，更优选为1个。

[0175] 作为上述亚烷基的例子，可以举出亚甲基、1,1-乙烷二基、1-甲基-1,1-乙烷二基、1,1-丁烷二基及2-乙基-1,1-己烷二基，其碳原子数优选为1～10。

[0176] 结构单元(1)为源自规定的芳香族羟基羧酸的结构单元。

[0177] 作为结构单元(1)，优选Ar^1为对亚苯基的结构单元(源自对羟基苯甲酸的结构单元)、及Ar^1为2,6-亚萘基的结构单元(源自6-羟基-2-萘甲酸的结构单元)或4,4’-亚联苯基的结构单元(源自4’-羟基-4-联苯羧酸的结构单元)。

[0178] 结构单元(2)为源自规定的芳香族二羧酸的结构单元。

[0179] 作为结构单元(2)，优选Ar^2为对亚苯基的结构单元(源自对苯二甲酸的结构单元)、Ar^2为间亚苯基的结构单元(源自间苯二甲酸的结构单元)、Ar^2为2,6-亚萘基的结构单元(源自2,6-萘二甲酸的结构单元)或Ar^2为二苯醚-4,4’-二基的结构单元(源自二苯醚-4,4’-二羧酸的结构单元)。

[0180] 结构单元(3)为源自规定的芳香族二醇、芳香族羟基胺或芳香族二胺的结构单元。

[0181] 作为结构单元(3)，优选Ar^3为对亚苯基的结构单元(源自氢醌、对氨基苯酚或对苯二胺的结构单元)、Ar^3为间亚苯基的结构单元(源自间苯二甲酸的结构单元)或Ar^3为4,4’-

亚联苯基的结构单元(源自4,4'-二羟基联苯、4-氨基-4'-羟基联苯或4,4'-二氨基联苯的结构单元)。

[0182] 相对于所有结构单元的合计量(通过将构成液晶聚合物的各结构单元的质量除以该各结构单元的式量来求出各结构单元的物质量相当量(摩尔)并将这些相加的值),结构单元(1)的含量优选为30摩尔%以上,更优选为30摩尔%～80摩尔%,进一步优选为30摩尔%～60摩尔%,尤其优选为30摩尔%～40摩尔%。

[0183] 相对于所有结构单元的合计量,结构单元(2)的含量优选为35摩尔%以下,更优选为10摩尔%～35摩尔%,进一步优选为20摩尔%～35摩尔%,尤其优选为30摩尔%～35摩尔%。

[0184] 相对于所有结构单元的合计量,结构单元(3)的含量优选为35摩尔%以下,更优选为10摩尔%～35摩尔%,进一步优选为20摩尔%～35摩尔%,尤其优选为30摩尔%～35摩尔%。

[0185] 结构单元(1)的含量越多,耐热性、强度及刚性越容易提高,但若过多,容易导致在溶剂中的溶解性下降。

[0186] 结构单元(2)的含量与结构单元(3)的含量的比例由[结构单元(2)的含量]/[结构单元(3)的含量](摩尔/摩尔)表示,优选为0.9/1～1/0.9,更优选为0.95/1～1/0.95,进一步优选为0.98/1～1/0.98。

[0187] 另外,液晶聚合物可以分别独立地具有2种以上结构单元(1)～(3)。并且,液晶聚合物可以具有结构单元(1)～(3)以外的结构单元,但相对于所有结构单元的合计量,其含量优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。

[0188] 从在溶剂中的溶解性的观点考虑,作为结构单元(3),液晶聚合物优选具有X及Y中的至少一个为亚氨基的结构单元(3),即作为结构单元(3),具有源自芳香族羟基胺的结构单元及源自芳香族二胺的结构单元中的至少一个,更优选为仅具有X及Y中的至少一个为亚氨基的结构单元(3)。

[0189] 液晶聚合物优选通过使对应于构成液晶聚合物的结构单元的原料单体熔融聚合来制造。熔融聚合可以在催化剂的存在下进行,作为催化剂的例子,可以举出乙酸镁、乙酸锡(II)、钛酸四丁酯、乙酸铅、乙酸钠、乙酸钾、三氧化锑等金属化合物、4-(二甲基氨基)吡啶、1-甲基咪唑等含氮杂环式化合物等,可优选地使用含氮杂环式化合物。另外,关于熔融聚合,可根据需要进一步使其进行固相聚合。

[0190] 液晶聚合物的流动起始温度优选为250℃以上,更优选为250℃以上且350℃以下,进一步优选为260℃以上且330℃以下。若液晶聚合物的流动起始温度在上述范围内,则溶解性、耐热性、强度及刚性优异,并且,溶液的粘度适当。

[0191] 流动起始温度也称为流动温度,为如下温度:利用毛细管流变仪,在9.8MPa(100kg/cm^2)的负载下,一边以4℃/分钟的速度升温,一边使液晶聚合物熔融,从而从内径1mm及长度10mm的喷嘴挤出时,显示出4,800Pa·s(48,000泊)的粘度的温度,是成为液晶聚酯的分子量的基准的温度(参考小出直之编,"液晶聚合物-合成/成形/应用-",CMC CORPORATION,1987年6月5日,95页)。

[0192] 并且,液晶聚合物的重均分子量优选为1,000,000以下,更优选为3,000～300,000,进一步优选为5,000～100,000,尤其优选为5,000～30,000。若该液晶聚合物的重均分

子量在上述范围内，则热处理后的膜在厚度方向的导热性、耐热性、强度及刚性优异。

[0193] -氟系聚合物-

[0194] 从耐热性及力学强度的观点考虑，优选介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A为氟系聚合物。

[0195] 在本发明中，只要用作介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的氟系聚合物的介电损耗角正切为0.01以下，则氟系聚合物的种类并没有特别限定，能够使用公知的氟系聚合物。

[0196] 作为氟系聚合物，例如，可以举出聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、全氟烷氧基氟树脂、四氟乙烯/六氟化丙烯共聚物、乙烯/四氟乙烯共聚物、乙烯/氯三氟乙烯共聚物等。

[0197] 其中，可优选举出聚四氟乙烯。

[0198] 并且，氟系聚合物可以举出包含氟化α-烯烃单体(即包含至少1个氟原子的α-烯烃单体)和(根据需要)衍生自对氟化α-烯烃单体具有反应性的非氟烯属不饱和单体的结构单元的均聚物及共聚物。

[0199] 作为氟化α-烯烃单体，可以举出CF_2＝CF_2、CHF＝CF_2、CH_2＝CF_2、CHCl＝CHF、CClF＝CF_2、CCl_2＝CF_2、CClF＝CClF、CHF＝CCl_2、CH_2＝CClF、CCl_2＝CClF、CF_3CF＝CF_2、CF_3CF＝CHF、CF_3CH＝CF_2、CF_3CH＝CH_2、CHF_2CH＝CHF、CF_3CF＝CF_2、全氟(碳原子数2～8的烷基)乙烯醚(例如，全氟甲基乙烯醚、全氟丙基乙烯醚、全氟辛基乙烯醚)等。其中，优选为选自由四氟乙烯(CF_2＝CF_2)、氯三氟乙烯(CClF＝CF_2)、(全氟丁基)乙烯、聚偏氟乙烯(CH_2＝CF_2)及六氟丙烯(CF_2＝$CFCF_3$)组成的组中的至少1种单体。

[0200] 作为非氟化单烯属不饱和单体，可以举出乙烯、丙烯、丁烯、烯属不饱和芳香族单体(例如，苯乙烯及α-甲基苯乙烯)等。

[0201] 氟化α-烯烃单体可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0202] 并且，非氟烯属不饱和单体可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0203] 作为氟系聚合物，可以举出聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚(氯三氟乙烯-丙烯)、聚(乙烯-四氟乙烯)(ETFE)、聚(乙烯-氯三氟乙烯)(ECTFE)、聚(六氟丙烯)、聚(四氟乙烯)(PTFE)、聚(四氟乙烯-乙烯-丙烯)、聚(四氟乙烯-六氟丙烯)(FEP)、聚(四氟乙烯-丙烯)(FEPM)、聚(四氟乙烯-全氟丙烯乙烯醚)、聚(四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚)(PFA)(例如，聚(四氟乙烯-全氟丙基乙烯醚))、聚乙烯氟化物(PVF)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚(偏氟乙烯-氯三氟乙烯)、全氟聚醚、全氟磺酸、全氟聚氧环丁烷等。

[0204] 氟系聚合物可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0205] 氟系聚合物优选为FEP、PFA、ETFE或PTFE中的至少1个。FEP可从DuPont公司获得，商品名为特氟龙(注册商标)FEP(TEFLON(注册商标)FEP)，或从DAIKIN INDUSTRIES,LTD.获得，商品名为NEOFLON FEP;PFA可从DAIKIN INDUSTRIES,LTD.获得，商品名为NEOFLON PFA，可从DuPont公司获得，商品名为特氟龙(TEFLON(注册商标)PFA)，或从Solvay Solexis公司获得，商品名为HYFLON PFA。

[0206] 氟系聚合物优选包含PTFE。PTFE能够包含PTFE均聚物、部分改性的PTFE均聚物或包含它们中的一种或两种的组合。部分改性的PTFE均聚物以聚合物的总质量为基准，优选包含小于1质量％的源自四氟乙烯以外的共聚单体的结构单元。

[0207] 氟系聚合物可以为具有交联性基团的交联性氟聚合物。能够通过以往公知的交联方法使交联性氟聚合物交联。代表性交联性氟聚合物之一为具有(甲基)丙烯酰氧基的氟聚合物。例如,交联性氟聚合物可由下述式表示:

[0208] $H_2C=CR'COO-(CH_2)_n-R-(CH_2)_n-OOCR'=CH_2$

[0209] 式中,R是具有2个以上来自氟化α-烯烃单体或非氟化单烯属不饱和单体的结构单元的氟系低聚物链,R‘是H或$-CH_3$,n是1～4。R可以为包括源自四氟乙烯的结构单元的氟系低聚物链。

[0210] 通过氟系聚合物上的(甲基)丙烯酰氧基开始自由基交联反应,因此通过将具有(甲基)丙烯酰氧基的氟聚合物曝光于自由基源,能够形成交联氟聚合物网状结构。自由基源并没有特别限制,可优选举出光自由基聚合引发剂或有机过氧化物。合适的光自由基聚合引发剂及有机过氧化物在本领域中已广为人知。交联性氟聚合物为市售品,例如,可以举出DuPont公司制VITON B。

[0211] -具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物-

[0212] 介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A可以为具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物。

[0213] 作为具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物的例子,例如,可以举出具有由降冰片烯或多环降冰片烯系单体之类的由环状烯烃构成的单体形成的结构单元的热塑性树脂,也称为热塑性环状烯烃系树脂。

[0214] 具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物可以为上述环状烯烃的开环聚合物或使用2种以上的环状烯烃的开环共聚物的氢化物,也可以为环状烯烃与链状烯烃或乙烯基之类的具有烯属不饱和键的芳香族化合物等的加成聚合物。并且,在具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物中可以导入有极性基团。

[0215] 具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0216] 作为环状脂肪族烃基的环结构,可以为单环,可以为2个以上的环缩合的缩合环,也可以为桥环。

[0217] 作为环状脂肪族烃基的环结构,可以举出环戊烷环、环己烷环、环辛烷环、异佛尔酮环、降莰烷环、二环戊烷环等。

[0218] 具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物可以为单官能烯属不饱和化合物,也可以为多官能烯属不饱和化合物。

[0219] 具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物中的环状脂肪族烃基数为1个以上即可,也可以具有2个以上。

[0220] 具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物只要为聚合至少1种具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物而成的聚合物即可,可以为具有2种以上环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物,也可以为与不具有环状脂肪族烃基的其他烯属不饱和化合物的共聚物。

[0221] 并且,具有环状脂肪族烃基和具有烯属不饱和键的基团的化合物的聚合物优选为环烯烃聚合物。

[0222] -聚苯醚-

[0223] 介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A可以为聚苯醚。

[0224] 在制膜后进行热固化的情况下，从耐热性及膜形成性的观点考虑，聚苯醚的重均分子量(Mw)优选为500～5,000，优选为500～3,000。并且，在不进行热固化的情况下，并没有特别限定，优选为3,000～100,000，优选为5,000～50,000。

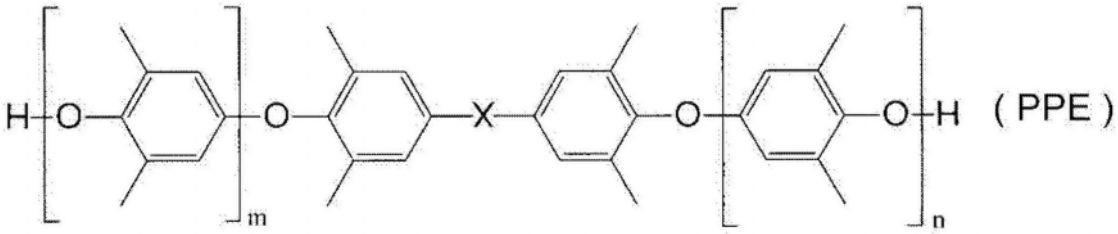
[0225] 作为聚苯醚，从介电损耗角正切及耐热性的观点考虑，分子末端的酚性羟基的每1分子的平均个数(末端羟基数)优选为1个～5个，更优选为1.5个～3个。

[0226] 聚苯醚的羟基数或酚性羟基例如根据聚苯醚的产品的标准值获知。并且，作为末端羟基数或末端酚性羟基数，例如，可以举出表示存在于聚苯醚1摩尔中的所有聚苯醚的每1分子的羟基或酚性羟基的平均值的数值等。

[0227] 聚苯醚可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0228] 作为聚苯醚，例如，可以举出由2,6-二甲苯酚和2官能苯酚及3官能苯酚中的至少一个组成的聚苯醚或聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等以聚苯醚作为主成分的物质等。更具体而言，例如，优选具有由式(PPE)表示的结构的化合物。

[0229] [化学式1]

[0230] 

(PPE)

[0231] 式(PPE)中，X表示碳原子数1～3的亚烷基或单键，m表示0～20的整数，n表示0～20的整数，m和n的合计表示1～30的整数。

[0232] 作为上述X中的上述亚烷基，例如，可以举出二甲基亚甲基等。

[0233] -芳香族聚醚酮-

[0234] 介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A可以为芳香族聚醚酮。

[0235] 作为芳香族聚醚酮，并没有特别限定，能够使用公知的芳香族聚醚酮。

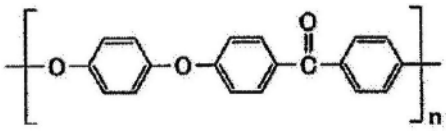
[0236] 芳香族聚醚酮优选为聚醚醚酮。

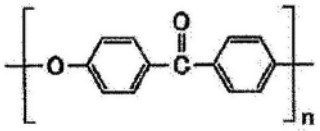
[0237] 聚醚醚酮为芳香族聚醚酮的1种，依次配置有醚键、醚键、羰基键(酮)等键的聚合物。各键之间优选通过2价芳香族基团连结。

[0238] 芳香族聚醚酮可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

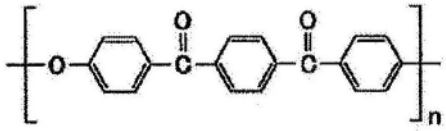
[0239] 作为芳香族聚醚酮，例如，可以举出具有由下述式(P1)表示的化学结构的聚醚醚酮(PEEK)、具有由下述式(P2)表示的化学结构的聚醚酮(PEK)、具有由下述式(P3)表示的化学结构的聚醚酮酮(PEKK)、具有由下述式(P4)表示的化学结构的聚醚醚酮酮(PEEKK)、具有由下述式(P5)表示的化学结构的聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)。

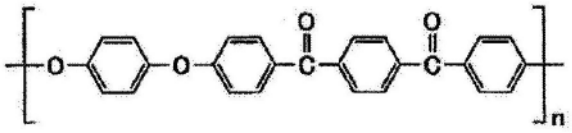
[0240] [化学式2]

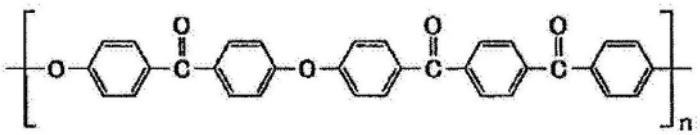

(P1)


(P2)

[0241]


(P3)


(P4)


(P5)

[0242] 从机械特性的观点考虑，式(P1)～(P5)的各n优选为10以上，更优选为20以上。另一方面，从容易制造芳香族聚醚酮的观点考虑，n优选为5,000以下，更优选为1,000以下。即，n优选为10～5,000，更优选为20～1,000。

[0243] 介电损耗角正切为0.01以下的聚合物优选为可溶于特定有机溶剂中的聚合物(以下，也称为“可溶性聚合物”。)。

[0244] 具体而言，本发明中的可溶性聚合物为在25℃下，在选自由N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、N,N-二甲基乙酰胺、γ-丁内酯、二甲基甲酰胺、乙二醇单丁醚及乙二醇单乙醚组成的组中的至少1种溶剂100g中溶解0.1g以上的聚合物。

[0245] 上述层B可以仅包含1种介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A，也可以包含2种以上。

[0246] 从聚合物膜的介电损耗角正切及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，相对于上述层B的总质量，聚合物膜中的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的含量优选为20质量%～99质量%，更优选为30质量%～98质量%，进一步优选为40质量%～97质量%，尤其优选为50质量%～95质量%。

[0247] -填充剂-

[0248] 从与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层B可以包含填充剂。

[0249] 填充剂优选包含针状填充剂或具有突起的填充剂。

[0250] 除了后述内容以外，层B中使用的填充剂的优选方式与后述层A中使用的填充剂的优选方式相同。

[0251] 作为针状填充剂，优选为无机针状填充剂，更优选为无机氧化物的针状填充剂。

[0252] 并且,作为针状填充剂的纵横比,优选为3以上,更优选为5以上,尤其优选为5以上100以下。

[0253] 作为具有突起的填充剂,优选为具有突起的无机填充剂,更优选为具有突起的无机氧化物填充剂。

[0254] 并且,作为具有突起的填充剂,更优选为金平糖(star-shaped rock candy,Japanese confection having horned protrusiohs on the surface of a spherical shape:在球状表面具有角形突起的日本糖果)状填充剂。作为金平糖状填充剂,例如,可优选举出日本特开2008-169102号公报中记载的金平糖状二氧化硅溶胶。

[0255] 从与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,针状填充剂及具有突起的填充剂的平均粒径优选为5nm～20μm,更优选为10nm～1μm,进一步优选为20nm～500nm,尤其优选为25nm～90nm。

[0256] 在层A及层B含有填充剂的情况下,从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,优选层B中的填充剂的含量比层A中的填充剂的含量少。

[0257] 在层B包含填充剂的情况下,从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,相对于层B的总质量,层B中的填充剂的含量优选为1质量%～70质量%,更优选为5质量%～60质量%,尤其优选为10质量%～55质量%。

[0258] -固化性化合物-

[0259] 层B优选包含固化性化合物,更优选上述固化性化合物包含作为低聚物或聚合物的固化性化合物A。

[0260] 本发明中的固化性化合物为具有固化性基的化合物,可以为单体、低聚物及聚合物中的任一种。

[0261] 并且,上述固化性化合物A为低聚物或聚合物,从力学强度的观点考虑,优选为聚合物。

[0262] 在本发明中,低聚物为重均分子量1,000以上且小于2,000的聚合物,聚合物为聚合平均分子量2,000以上的聚合物。

[0263] 并且,作为上述固化性化合物A,从与金属箔或金属配线的密合性及偏在性的观点考虑,优选为重均分子量为1,000以上的低聚物或聚合物,更优选为重均分子量为2,000以上的聚合物,进一步优选为重均分子量为3,000以上且200,000以下的聚合物,尤其优选为重均分子量为5,000以上且100,000以下的聚合物。

[0264] 进而,从抑制配线变形的观点考虑,上述固化性化合物A的重均分子量优选为100,000以下,更优选为50,000以下,尤其优选为10,000以下。

[0265] 另外,介电损耗角正切为0.01以下的聚合物可以具有固化性基,但设为与上述固化性化合物A不同的化合物。关于上述固化性化合物A,优选介电损耗角正切超过0.01,并且,优选不是液晶聚合物。

[0266] 并且,关于本发明所涉及的聚合物膜,从抑制配线变形的观点考虑,优选上述固化性化合物A的含量在上述聚合物膜的至少一个表面多于内部。

[0267] 进而,从抑制配线变形的观点考虑,优选层C包含粒子,上述粒子的内部或表面包含上述固化性化合物。

[0268] 作为上述粒子,可以举出在内部或表面具有上述固化性化合物的微胶囊或微凝胶

等。

[0269] 其中，可优选举出在内部具有上述固化性化合物的微胶囊或微凝胶。

[0270] 并且，上述粒子优选为有机树脂粒子。

[0271] 固化性化合物中的固化性基的数量只要为1以上即可，也可以为2以上，但优选为2以上。

[0272] 并且，固化性化合物可以仅具有1种固化性基，也可以具有2种以上的固化性基。

[0273] 作为上述固化性基，只要能够固化，则并没有特别限制，例如，可以举出烯属不饱和基团、环氧基、氧环丁烷基、异氰酸酯基、酸酐基、碳二亚氨基、N-羟基酯基、乙二醛基、酰亚胺酯基、卤化烷基、硫醇基、羟基、羧基、氨基、酰氨基、醛基、磺酸基等。

[0274] 在通过后述半固化形成上述固化性化合物A的情况下，作为上述固化性基，优选烯属不饱和基团。并且，此时，固化性化合物优选使用多官能烯属不饱和化合物。

[0275] 作为上述固化性化合物A，可优选举出热固化性树脂。

[0276] 作为热固化性树脂，例如，可以举出环氧树脂、酚醛树脂、不饱和酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、氧环丁烷树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙基树脂、二环戊二烯树脂、硅酮树脂、三嗪树脂及三聚氰胺树脂等。并且，作为热固化性树脂，并没有特别限制于这些，能够使用公知的热固化性树脂。这些热固化性树脂能够单独使用，或同时使用多种。

[0277] 并且，作为上述固化性化合物A，也能够使用市售的含有热固化性树脂的粘接剂。

[0278] 并且，作为上述固化性化合物A，可优选举出使单体半固化而成的固化性化合物。

[0279] 作为单体，优选为烯属不饱和化合物，更优选为多官能烯属化合物。

[0280] 并且，作为烯属不饱和化合物，可以举出(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酰胺化合物、(甲基)丙烯酸、苯乙烯化合物、乙酸乙烯酯化合物、乙烯基醚化合物、烯烃化合物等。

[0281] 其中，优选(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0282] 并且，作为单体的分子量，从与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，优选分子量为50以上且小于1,000，更优选分子量为100以上且小于1,000，尤其优选分子量为200以上且800以下。

[0283] 并且，作为上述固化性化合物，在包含烯属不饱和化合物的情况下，本发明所涉及的聚合物膜优选包含聚合引发剂。作为聚合引发剂，优选为热聚合引发剂或光聚合引发剂。

[0284] 作为热聚合引发剂或光聚合引发剂，能够使用公知的聚合引发剂。

[0285] 作为热聚合引发剂，可以举出热自由基产生剂。具体而言，可以举出过氧化苯甲酰及偶氮双异丁腈等之类的过氧化物引发剂、以及偶氮系引发剂等。

[0286] 作为光聚合引发剂，可以举出光自由基产生剂。具体而言，可以举出(a)芳香族酮类、(b)鎓盐化合物、(c)有机过氧化物、(d)硫化合物、(e)六芳基双咪唑化合物、(f)酮肟酯化合物、(g)硼酸酯化合物、(h)吖嗪鎓化合物、(i)活性酯化合物、(j)具有碳卤键的化合物及(k)吡啶类化合物等。

[0287] 聚合引发剂可以仅添加1种，也可以同时使用2种以上。

[0288] 相对于固化性化合物的总质量，聚合引发剂的含量优选为0.01质量％～30质量％，更优选为0.05质量％～25质量％，进一步优选为0.1质量％～20质量％。

[0289] 层B可以仅包含1种固化性化合物，例如固化性化合物A，也可以包含2种以上固化性化合物。

[0290] 并且，层B可以仅包含1种固化性化合物A，也可以包含2种以上。

[0291] 从聚合物膜的介电损耗角正切及配线变形抑制性的观点考虑，相对于层B的总质量，层B中的固化性化合物的含量优选为0.1质量％～70质量％，更优选为1质量％～60质量％，进一步优选为5质量％～60质量％，尤其优选为10质量％～55质量％。

[0292] 并且，从聚合物膜的介电损耗角正切及配线变形抑制性的观点考虑，相对于层B的总质量，层B的固化性化合物A的含量优选为0.1质量％～70质量％，更优选为1质量％～60质量％，进一步优选为5质量％～60质量％，尤其优选为10质量％～55质量％。

[0293] 并且，从配线变形抑制性的观点考虑，相对于上述固化性化合物的总质量，层B中的上述固化性化合物A的含量优选为30质量％～100质量％，更优选为50质量％～100质量％，尤其优选为70质量％～100质量％。

[0294] -固化抑制剂-

[0295] 从固化状态的控制及配线变形抑制性的观点考虑，层B优选包含固化抑制剂。

[0296] 作为固化抑制剂，可以举出阻聚剂、热稳定剂等，分别能够使用公知的物质。

[0297] 作为阻聚剂，可以举出对甲氧基苯酚、醌类(例如，氢醌、苯醌、甲氧基苯醌等)、吩噻嗪、儿茶酚类、烷基酚类(例如，二丁基羟基甲苯(BHT)等)、烷基双酚类、二甲基二硫氨甲酸酸锌、二甲基二硫氨甲酸酸铜、二丁基二硫氨甲酸酸铜、水杨酸酸铜、硫二丙酸酯类、巯基苯并咪唑、亚磷酸类、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基(TEMPOL)、三(N-亚硝基-N-苯基羟基胺)铝盐(别称：铜铁灵A1,)等。

[0298] 作为上述热稳定剂，可以举出三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸盐、双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙酯亚磷酸、四(2,4-二-叔丁基苯基)[1,1-联苯]-4,4’-二基双膦酸酯及双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸盐等磷系热稳定剂、8-羟基-5,7-二-叔丁基-呋喃-2-酮与邻二甲苯的反应生成物等内酯系热稳定剂。

[0299] 固化抑制剂可以单独使用1种，也可以同时使用2种以上。

[0300] 固化抑制剂的含量并没有特别限定，相对于层B的总质量，优选为0.0001质量％～2.0质量％。

[0301] -其他添加剂-

[0302] 层B可以包含除了上述添加剂、介电损耗角正切为0.01以下的聚合物、上述聚合物A及填充剂以外的其他添加剂。

[0303] 作为其他添加剂，能够使用公知的添加剂。具体而言，例如，可以举出调平剂、消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、着色剂等。

[0304] 并且，作为其他添加剂，层B可以包含上述成分以外的树脂。

[0305] 作为除了介电损耗角正切为0.01以下的聚合物及上述聚合物A以外的树脂的例子，可以举出聚烯烃、环烯烃聚合物、聚酰胺、聚酯、聚苯硫醚、聚醚酮、聚碳酸酯、聚醚砜、聚苯醚及其改性物、聚醚酰亚胺、硅酮树脂、氟系树脂等热塑性树脂；甲基丙烯酸环氧丙酯与聚乙烯的共聚物等弹性体；酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等热固化性树脂。

[0306] 相对于介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的含量100质量份，层

B中的其他添加剂的总含量优选为25质量份以下，更优选为10质量份以下，进一步优选为5质量份以下。

[0307] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层B的平均厚度优选比层A的平均厚度薄。

[0308] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层A的平均厚度T^A与层B的平均厚度T^B的比T^A/T^B的值优选为大于1，更优选为1.5～100，进一步优选为2～10，尤其优选为2～5。

[0309] 并且，从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层B的平均厚度优选为3μm～40μm，更优选为5μm～30μm，进一步优选为8μm～20μm，尤其优选为10μm～15μm。

[0310] 〈层A〉

[0311] 层A包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A。

[0312] 除了上述内容以外，层A中使用的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物及上述聚合物A的优选方式与层B中使用的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物及上述聚合物A的优选方式相同。

[0313] 层A可以仅包含1种介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A，也可以包含2种以上。

[0314] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，相对于层A的总质量，层A中的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的含量优选为20质量%～100质量%，更优选为20质量%～100质量%，进一步优选为30质量%～100质量%，尤其优选为40质量%～100质量%。

[0315] -填充剂-

[0316] 从配线变形抑制性、热膨胀系数、以及与其他聚合物膜及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，更优选为层A包含填充剂。

[0317] 作为填充剂，可以为粒子状，也可为纤维状，并且，可以为无机填充剂，也可以为有机填充剂。

[0318] 在本发明所涉及的聚合物膜中，从与金属配线粘接时抑制金属配线的变形的观点考虑，上述填充剂的内部的数密度优选大于表面。

[0319] 作为无机填充剂，能够使用公知的无机填充剂。

[0320] 作为无机填充剂的材质，例如，可以举出BN、Al_2O_3、AlN、TiO_2、SiO_2、钛酸钡、钛酸锶、氢氧化铝、碳酸钙及包含它们中的2种以上的材质。

[0321] 其中，作为无机填充剂，从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，优选为金属氧化物粒子或纤维，更优选为二氧化硅粒子、二氧化钛粒子或玻璃纤维，尤其优选为二氧化硅粒子或玻璃纤维。

[0322] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，无机填充剂的平均粒径优选为5nm～20μm，更优选为10nm～10μm，进一步优选为20nm～1μm，尤其优选为25nm～500nm。在粒子或纤维为扁平状的情况下，表示短边方向的长度。

[0323] 作为有机填充剂，能够使用公知的有机填充剂。

[0324] 作为有机填充剂的材质，例如，可以举出聚乙烯、聚苯乙烯、脲-甲醛填充剂、聚酯、纤维素、丙烯酸树脂、氟树脂、固化环氧树脂、交联苯并胍胺树脂、交联丙烯酸树脂及包含它

们中的2种以上的材质。

[0325] 并且,有机填充剂可以为纳米纤维之类的纤维状,也可以为中空树脂粒子。

[0326] 其中,作为有机填充剂,从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,优选为氟树脂粒子、或者聚酯系树脂粒子或纤维素系树脂的纳米纤维,更优选为聚四氟乙烯粒子。

[0327] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,有机填充剂的平均粒径优选为5nm～20μm,更优选为10nm～1μm,进一步优选为20nm～500nm,尤其优选为25nm～90nm。

[0328] 层A可以仅包含1种填充剂,也可以包含2种以上。

[0329] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,相对于层A的总质量,层A中的填充剂的含量优选为5质量%～80质量%,更优选为10质量%～70质量%,进一步优选为20质量%～70质量%,尤其优选为30质量%～60质量%。

[0330] -其他添加剂-

[0331] 层A可以包含除了介电损耗角正切为0.01以下的聚合物、上述聚合物A及填充剂以外的其他添加剂。

[0332] 层A中使用的其他添加剂的优选方式与层B中使用的其他添加剂的优选方式相同。

[0333] 层A的平均厚度并没有特别限制,从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,优选为5μm～400μm,更优选为10μm～100μm,尤其优选为15μm～50μm。

[0334] 本发明所涉及的聚合物膜上的各层的平均厚度的测定方法为如下。

[0335] 用切片机切削聚合物膜,用光学显微镜观察剖面,由此评价各层的厚度。在3个以上部位切出剖面样品,在各剖面的3处以上测定厚度,将这些的平均值作为平均厚度。

[0336] 将聚合物膜在与聚合物膜的面方向垂直的面上切断,并在其剖面的5处以上测定厚度,将这些的平均值作为平均厚度。

[0337] <层C>

[0338] 本发明所涉及的聚合物膜优选具有层C,更优选依次具有上述层B、上述层A、上述层C。

[0339] 并且,层C优选为表面层(最外层)。

[0340] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,层C优选包含介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A。

[0341] 除了后述内容以外,层C中使用的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物及上述聚合物A的优选方式与层B中使用的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物及上述聚合物A的优选方式相同。

[0342] 层C中包含的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A可以与层A或层B中包含的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相同,也可以不同,但优选层A及层B中包含的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A相同。

[0343] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,优选层C中的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的含量比层A中的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的含量少。

[0344] 并且,从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑,相对于层C的总

质量，层C中的介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的含量优选为10质量%～99.99质量%，更优选为20质量%～99.9质量%，进一步优选为30质量%～95质量%，尤其优选为30质量%～90质量%。

[0345] 层C可以包含填充剂。

[0346] 层C中使用的填充剂的优选方式与层B中使用的填充剂的优选方式相同。

[0347] 并且，层C优选包含固化性化合物，更优选包含固化性化合物及固化抑制剂。

[0348] 层C中使用的固化性化合物及固化抑制剂的优选方式与层B中使用的固化性化合物及固化抑制剂的优选方式相同。

[0349] 层C可以包含除了介电损耗角正切为0.01以下的聚合物、上述聚合物A、填充剂、固化性组合物及固化抑制剂以外的其他添加剂。

[0350] 层C中使用的其他添加剂的优选方式与层A中使用的其他添加剂的优选方式相同。

[0351] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，优选层C的平均厚度比层A的平均厚度薄。

[0352] 从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层A的平均厚度T^A与层C的平均厚度T^C的比T^A/T^C的值优选大于1，更优选为1.5～100，进一步优选为2～50，尤其优选为2～30。

[0353] 并且，从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层C的平均厚度T^C与层B的平均厚度T^B的比T^C/T^B的值优选为0.01～5，更优选为0.05～1，尤其优选为0.1～0.5。

[0354] 进而，从热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，层C的平均厚度优选为0.1μm～40μm，更优选为0.5μm～20μm，进一步优选为1μm～10μm，尤其优选为1μm～3μm。

[0355] 从强度、热膨胀系数及与金属箔或金属配线的密合性的观点考虑，本发明所涉及的聚合物膜的平均厚度优选为6μm～200μm，更优选为12μm～100μm，尤其优选为20μm～60μm。

[0356] 关于聚合物膜的平均厚度，在任意5个部位利用粘接式膜厚计，例如电子测微计(产品名“KG3001A”，ANRITSU CORPORATION制)测定，设为这些的平均值。

[0357] 从热膨胀系数的观点考虑，本发明所涉及的聚合物膜的线膨胀系数优选为-20ppm/K～50ppm/K，更优选为-10ppm/K～40ppm/K，进一步优选为0ppm/K～35ppm/K，尤其优选为10ppm/K～30ppm/K。

[0358] 本发明中的线膨胀系数的测定方法通过以下方法测定。

[0359] 利用热机械分析装置(TMA)，根据对宽度5mm、长度20mm的聚合物膜或各层的两端施加1g的拉伸负载，以5℃/分钟的速度升温至25℃～200℃之后，以20℃/分钟的速度冷却至30℃，再次以5℃/分钟的速度升温时的30℃～150℃之间的TMA曲线的斜率算出线膨胀系数。

[0360] 在测定各层的情况下，也可以通过刮刀等刮取待测定层来制作测定样品。

[0361] 并且，在难以用上述方法测定线膨胀系数的情况下，通过以下方法测定。

[0362] 用切片机切削膜来制作切片样品，设置于具备加热台系统(HS82，METTLER TOLEDO公司制)的光学显微镜，接着，评价以5℃/分钟的速度升温至25℃～200℃之后，以20℃/分

钟的速度冷却至30℃，再次以5℃/分钟的速度升温时的30℃下的聚合物膜或各层的厚度(ts30)及150℃下的聚合物膜或各层的厚度(ts150)，算出将尺寸变化除以温度变化而得的值((ts150-ts30)/(150-30))，并算出聚合物膜或各层的线膨胀系数。

[0363] 从所制作的基板的传输损耗减少的观点考虑，本发明所涉及的聚合物膜的介电损耗角正切优选为0.005以下，更优选为0.004以下，进一步优选为0.0035以下，尤其优选为大于0且0.003以下。

[0364] 〈聚合物膜的制造方法〉

[0365] 〔制膜〕

[0366] 本发明所涉及的聚合物膜的制造方法并没有特别限制，可参考公知的方法。

[0367] 作为本发明所涉及的聚合物膜的制造方法，例如，可优选举出共流延法、多层涂布法、共挤出法等。其中，尤其优选为制造较薄的膜时共流延法，尤其优选为制造厚膜时共挤出法。

[0368] 在通过共流延法及多层涂布法制造的情况下，将液晶聚合物等各层的成分作为分别溶解或分散在溶剂中的层A形成用组合物、层B形成用组合物、层C形成用组合物等，优选实施共流延法或多层涂布法。

[0369] 作为溶剂，例如，可以举出：二氯甲烷、氯仿、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1-氯丁烷、氯苯、邻二氯苯等卤化烃；对氯苯酚、五氯苯酚、五氟苯酚等卤化苯酚；二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚；丙酮、环己酮等酮；乙酸乙酯、γ-丁内酯等酯；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯；三乙胺等胺；吡啶等含氮杂环芳香族化合物；乙腈、丁二腈等腈；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺、四甲基脲等脲化合物；硝基甲烷、硝基苯等硝基化合物；二甲基亚砜、环丁砜等硫化合物；六甲基磷酸酰胺、磷酸三正丁酯等磷化合物等，可以使用它们中的2种以上。

[0370] 作为溶剂，从腐蚀性低且容易处理的方面考虑，优选以非质子性化合物(尤其不具有卤原子的非质子性化合物)作为主成分的溶剂，非质子性化合物在溶剂整体中所占的比例优选为50质量%～100质量%，更优选为70质量%～100质量%，尤其优选为90质量%～100质量%。并且，作为上述非质子性化合物，从容易溶解液晶聚合物的方面考虑，优选使用N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四甲基脲、N-甲基吡咯烷酮等酰胺或γ-丁内酯等酯，更优选为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺及N-甲基吡咯烷酮。

[0371] 并且，作为溶剂，从容易溶解液晶聚合物的方面考虑，优选以偶极矩为3～5的化合物作为主成分的溶剂，偶极矩为3～5的化合物在溶剂整体中所占的比例优选为50质量%～100质量%，更优选为70质量%～100质量%，尤其优选为90质量%～100质量%。

[0372] 作为上述非质子性化合物，优选使用偶极矩为3～5的化合物。

[0373] 并且，作为溶剂，从容易去除的方面考虑，优选为以1气压下的沸点为220℃以下的化合物作为主成分的溶剂，1气压下的沸点为220℃以下的化合物在溶剂整体中所占的比例优选为50质量%～100质量%，更优选为70质量%～100质量%，尤其优选为90质量%～100质量%。

[0374] 作为上述非质子性化合物，优选使用1气压下的沸点为220℃以下的化合物。

[0375] 并且，本发明所涉及的聚合物膜的制造方法在通过上述共流延法、多层涂布法及共挤出法等制造方法制造的情况下，可以使用支承体。并且，在将后述层叠体中使用的金属

层(金属箔)等用作支承体的情况下,也可以不剥离而直接使用。

[0376] 作为支承体,例如,可以举出金属鼓、金属带、玻璃板、树脂膜或金属箔。其中,优选金属鼓、金属带、树脂膜。

[0377] 作为树脂膜,例如可以举出聚酰亚胺(PI)膜,作为市售品的例子,可以举出Ube Industries,Ltd.制UPILEX S及UPILEX R、DU PONT-TORAY CO.,LTD.制Kapton、以及SKC KOLON PI公司制IF30、IF70及LV300等。

[0378] 并且,支承体可以在表面形成有表面处理层,以能够容易剥离。表面处理层能够使用镀硬铬、氟树脂等。

[0379] 树脂膜支承体的平均厚度并没有特别限制,优选为25μm以上且75μm以下,更优选为50μm以上且75μm。

[0380] 并且,作为从流延或涂布的膜状组合物(流延膜或涂膜)去除溶剂的至少一部分的方法,并没有特别限制,能够使用公知的干燥方法。

[0381] 〔拉伸〕

[0382] 从控制分子取向并调节线膨胀系数、力学物性的观点考虑,本发明所涉及的液晶聚合物膜能够适当组合拉伸。拉伸的方法并没有特别限制,可参考公知的方法,可以在含有溶剂的状态下实施,也可以在干膜的状态下实施。含有溶剂的状态下的拉伸可以把持膜进行伸长,也可以不进行伸长而利用基于干燥的网状物的自收缩力来实施,也可以组合这些方法。在通过添加无机填充剂等膜脆性下降的情况下,拉伸尤其对改善断裂伸长率、断裂强度的目的有效。

[0383] 〔热处理〕

[0384] 本发明所涉及的聚合物膜的制造方法优选包括对聚合物膜进行热处理(退火)的工序。

[0385] 作为上述热处理工序中的热处理温度,从制造制程中的网状物的机械强度及所制造的聚合物膜的断裂强度的观点考虑,优选比介电损耗角正切为0.01以下的聚合物或上述聚合物A的熔点Tm低的温度。

[0386] 进而,作为上述热处理工序中的热处理温度,具体而言,从断裂强度的观点考虑,优选为260℃～370℃,更优选为310℃～350℃。作为退火时间,优选为30分钟～5小时,进一步优选为30分钟～3小时。

[0387] 并且,本发明所涉及的聚合物膜的制造方法可根据需要包括其他公知的工序。

[0388] 〈用途〉

[0389] 本发明所涉及的聚合物膜可用于各种用途。其中,可适用于印刷配线板等电子元件用膜,更适用于柔性印刷电路基板。

[0390] 并且,本发明所涉及的聚合物膜可以适用作金属粘接用聚合物膜。

[0391] (层叠体)

[0392] 本发明所涉及的层叠体只要是将本发明所涉及的聚合物膜层叠而成的层叠体即可,但优选具有本发明所涉及的聚合物膜和配置于上述聚合物膜的至少一个面上的金属层或金属配线,更优选具有本发明所涉及的聚合物膜和配置于上述聚合物膜的至少一个面上的铜层或铜配线。

[0393] 并且,作为本发明所涉及的层叠体,优选依次具有金属层或金属配线、本发明所涉

及的聚合物膜、金属层或金属配线，更优选依次具有铜层或铜配线、本发明所涉及的聚合物膜、铜层或铜配线。

[0394] 进而，作为本发明所涉及的层叠体，优选依次具有本发明所涉及的聚合物膜、铜层或铜配线、本发明所涉及的聚合物膜、金属层或金属配线、本发明所涉及的聚合物膜。上述层叠体中使用的2种本发明所涉及的聚合物膜可以相同，也可以不同。

[0395] 上述金属层及金属配线并没有特别限制，可以为公知的金属层及金属配线，例如，优选为银层、银配线、铜层或铜配线，更优选为铜层或铜配线。

[0396] 并且，上述金属层及金属配线优选为金属配线。

[0397] 进而，上述金属层及金属配线中的金属优选为银或铜，更优选为铜。

[0398] 本发明所涉及的聚合物膜例如在贴合金属层或金属配线之后能够进一步固化，因此从耐久性的观点考虑，本发明所涉及的层叠体优选包含上述固化性化合物A固化而成的固化物。

[0399] 并且，本发明所涉及的层叠体优选为具有依次具有层B、层A、层C的本发明所涉及的聚合物膜、配置于上述聚合物膜的上述层B侧的面的金属层、配置于上述聚合物膜的上述层C侧的面的金属层，更优选为上述金属层均为铜层。

[0400] 配置于上述层B侧的面的金属层优选为配置于上述层B的表面的金属层。

[0401] 配置于上述层C侧的面的金属层优选为配置于上述层C的表面的金属层，更优选为配置于上述层B侧的面的金属层为配置于上述层B的表面的金属层，且配置于上述层C侧的面的金属层为配置于上述层C的表面的金属层。

[0402] 并且，配置于上述层B侧的面的金属层与配置于上述层C侧的面的金属层可以为相同的材质、厚度及形状的金属层，也可以为不同的材质、厚度及形状的金属层。从调整特性阻抗的观点考虑，配置于上述层B侧的面的金属层与配置于上述层C侧的面的金属层可以为不同的材质、厚度的金属层，在层B或层C中，可以仅在一侧层叠有金属层。

[0403] 作为贴合本发明所涉及的聚合物膜与金属层或金属配线的方法，并没有特别限制，能够使用公知的贴合方法。

[0404] 上述聚合物膜与上述铜层的剥离强度优选为0.5kN/m以上，更优选为0.7kN/m以上，进一步优选为0.7kN/m～2.0kN/m，尤其优选为0.9kN/m～1.5kN/m。

[0405] 在本发明中，聚合物膜与金属层(例如，铜层)的剥离强度通过以下方法测定。

[0406] 由聚合物膜与金属层的层叠体制作1.0cm宽度的剥离用试验片，将聚合物膜用双面粘接胶带固定于平板，遵照JIS C 5016(1994)，通过180°法，测定以50mm/分钟的速度从金属层剥离聚合物膜时的强度(kN/m)。

[0407] 金属层优选为银层或铜层，更优选为铜层。作为铜层，优选为通过压延法形成的压延铜箔或通过电解法形成的电解铜箔，从耐弯曲性的观点考虑，更优选为压延铜箔。

[0408] 金属层(优选为铜层)的平均厚度并没有特别限定，但优选为2μm～20μm，更优选为3μm～18μm，进一步优选为5μm～12μm。铜箔可以为可剥离地形成于支承体(载流子)上的带载流子铜箔。作为载流子，能够使用公知的载流子。载流子的平均厚度并没有特别限定，优选为10μm～100μm，更优选为18μm～50μm。

[0409] 并且，从进一步发挥本发明中的效果的观点考虑，上述金属层优选在与上述聚合物膜接触的一侧的面具有能够与上述聚合物膜进行相互作用的基团。并且，例如，如氨基与

环氧基、羟基与环氧基一样，上述能够进行相互作用的基团优选为与具有上述聚合物膜所含有的官能团的化合物的官能团对应的基团。

[0410] 作为能够进行相互作用的基团，可以举出在具有上述官能团的化合物中作为官能团举出的基团。

[0411] 其中，从密合性及处理容易性的观点考虑，优选为能够进行共价键合的基团，更优选为氨基或羟基，尤其优选为氨基。

[0412] 例如，通过蚀刻，将本发明所涉及的层叠体中的金属层加工成所期望的电路图案，还优选制成柔性印刷电路基板。作为蚀刻方法，并没有特别限制，能够使用公知的蚀刻方法。

[0413] 本发明所涉及的层叠体的制造方法优选包括将上述聚合物膜与金属层或金属配线层叠的层叠工序，更优选包括在上述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度下将上述聚合物膜与铜层或铜配线层叠的层叠工序、或者在上述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且上述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力下将上述聚合物膜与铜层或铜配线层叠的层叠工序，尤其优选包括上述聚合物膜且上述层B在上述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度下将上述聚合物膜与铜层或铜配线层叠的工序及上述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且上述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力下将上述聚合物膜与铜层或铜配线层叠的工序。

[0414] 并且，在上述层叠工序中，优选贴合金属配线。

[0415] 上述层叠工序中的层叠方法并没有特别限制，能够利用公知的贴合方法。

[0416] 上述层叠工序中的贴合压力并没有特别限制，优选为0.1MPa以上，优选为0.2MPa～10MPa。

[0417] 并且，从配线变形抑制性的观点考虑，上述层叠工序中的贴合压力优选为上述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且上述层B的弹性模量产生变化的压力+10MPa以下的压力，更优选为上述层B的弹性模量产生变化的压力-5MPa以上且上述层B的弹性模量产生变化的压力+5MPa以下的压力。

[0418] 上述层叠工序中的贴合温度可以根据所使用的膜等适当选择，但优选为150℃以上，更优选为280℃以上，尤其优选为280℃以上且420℃以下。

[0419] 并且，从配线变形抑制性的观点考虑，上述层叠工序中的贴合温度优选为上述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+50℃以下的温度，更优选为上述添加剂的熔点-30℃以上且熔点+30℃以下的温度，尤其优选为上述添加剂的熔点-20℃以上且熔点+20℃以下的温度。

[0420] 实施例

[0421] 以下，举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等，只要不脱离本发明的主旨，则能够适当变更。因此，本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。

[0422] 《测定法》

[0423] 〔介电损耗角正切〕

[0424] 在频率10GHz下，通过共振扰动法实施了介电损耗角正切的测定。在网路分析仪(Agilent Technology公司制“E8363B”)上连接10GHz的空腔共振器(EM labs，Inc.的CP531)，在空腔共振器内插入膜的样品(宽度:2.0mm×长度:80mm)，在温度25℃、湿度60％

RH环境下,根据插入96小时前后的共振频率的变化测定了膜的介电损耗角正切。

[0425] 〔弹性模量〕

[0426] 将膜用紫外线固化型(UV)树脂包埋,用切片机切削来制作了剖面评价用样品。接着,利用扫描探针显微镜(SPA400,Hitachi High Technology Corporation制),以VE-AFM模式观察,并算出了各层的储存弹性模量。

[0427] 《制造例》

[0428] 〈液晶聚合物〉

[0429] LC-A:按照下述制造方法制作的液晶聚合物

[0430] -LC-A的制造-

[0431] 在具备搅拌装置、扭矩计、氮气导入管、温度计及回流冷却器的反应器中,放入6-羟基-2-萘甲酸940.9g(5.0摩尔)、4-羟基乙酰氨酚377.9g(2.5摩尔)、间苯二甲酸415.3g(2.5摩尔)及乙酸酐867.8g(8.4摩尔),将反应器内的气体替换为氮气之后,一边在氮气气流下进行搅拌,一边经60分钟从室温(23℃)升温至140℃,在140℃下使其回流3小时。

[0432] 接着,一边蒸馏去除副产乙酸及未反应的乙酸酐,一边经5小时从150℃升温至300℃,在300℃下保持30分钟之后,从反应器取出内容物,并冷却至室温。用粉碎机粉碎所获得的固体物质,获得了粉末状液晶聚酯(A1)。该液晶聚酯(A1)的流动起始温度为193.3℃。

[0433] 将以上获得的液晶聚酯(A1)在氮气环境下,经2小时20分钟从室温升温至160℃,接着经3小时20分钟从160℃升温至180℃,在180℃下保持5小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,接着,用粉碎机粉碎,获得了粉末状液晶聚酯(A2)。该液晶聚酯(A2)的流动起始温度为220℃。

[0434] 将以上获得的液晶聚酯(A2)在氮气环境下,经1小时25分钟从室温(23℃)升温至180℃,接着经6小时40分钟从180℃升温至255℃,在255℃下保持5小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,获得了粉末状液晶聚酯(A)(LC-A)。液晶聚酯(A)的流动起始温度为302℃。并且,利用示差扫描量热分析装置测定该液晶聚酯(A)的熔点的结果为311℃。

[0435] LC-B:按照下述制造方法制作的液晶聚合物

[0436] -LC-B的制造-

[0437] 在具备搅拌装置、扭矩计、氮气导入管、温度计及回流冷却器的反应器中,放入6-羟基-2-萘甲酸940.9g(5.0摩尔)、4-羟基乙酰氨酚377.9g(2.5摩尔)、间苯二甲酸415.3g(2.5摩尔)及乙酸酐867.8g(8.4摩尔),将反应器内的气体替换为氮气之后,一边在氮气气流下进行搅拌,一边经60分钟从室温(23℃)升温至143℃,在143℃下使其回流1小时。

[0438] 接着,一边蒸馏去除副产乙酸及未反应的乙酸酐,一边经5小时从150℃升温至300℃,在300℃下保持30分钟之后,从反应器取出内容物,并冷却至室温。用粉碎机粉碎所获得的固体物质,获得了粉末状液晶聚酯(B1)。

[0439] 将以上获得的液晶聚酯(B1)在氮气环境下,经2小时20分钟从室温升温至160℃,接着经3小时20分钟从160℃升温至180℃,在180℃下保持5小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,接着,用粉碎机粉碎,获得了粉末状液晶聚酯(B2)。

[0440] 将以上获得的液晶聚酯(B2)在氮气环境下,经1小时20分钟从室温(23℃)升温至180℃,接着经5小时从180℃升温至240℃,在240℃下保持5小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,获得了粉末状液晶聚酯(B)(LC-B)。

[0441] LC-D:按照下述制造方法制作的液晶聚合物

[0442] -LC-D的制造-

[0443] 在具备搅拌装置、扭矩计、氮气导入管、温度计及回流冷却器的反应器中,放入6-羟基-2-萘甲酸941g(5.0摩尔)、4-氨基苯酚273g(2.5摩尔)、间苯二甲酸415g(2.5摩尔)及乙酸酐1123g(11摩尔),将反应器内的气体替换为氮气之后,一边在氮气气流下进行搅拌,一边经15分钟从室温(23℃)升温至150℃,在150℃下使其回流3小时。

[0444] 接着,一边蒸馏去除副产乙酸及未反应的乙酸酐,一边经3小时从150℃升温至320℃,一直保持到确认到粘度上升之后,从反应器取出内容物,并冷却至室温。用粉碎机粉碎所获得的固体物质,获得了粉末状液晶聚酯(D1)。

[0445] 将以上获得的液晶聚酯(D1)在氮气环境下,250℃下保持3小时,由此使其进行固相聚合之后进行冷却,接着,用粉碎机粉碎,获得了粉末状液晶聚酯(LC-D)。

[0446] <添加剂>

[0447] A-1:市售的饱和共聚合聚酯树脂((ELITEL UE-9900,软化点137℃(基于温度变化的弹性模量变化的拐点),UNITIKA LTD制),粉碎并以固体成分量成为表1中记载的量使用。)

[0448] A-2:市售的平均粒径10μm的超高分子量聚乙烯微粒((MIPELON PM200,熔点136℃,Mitsui Fine Chemicals,Inc制),以固体成分量成为表1中记载的量使用。)

[0449] A-3:市售的平均粒径11μm的低密度聚乙烯微粒((Flowbead CL-2080,Sumitomo Seika Chemicals Company,Limited.制),以固体成分量成为表1的量使用。)

[0450] A-4:按照下述制造方法制作的弹性体粒子

[0451] 在市售的氢化苯乙烯系热塑性弹性体(Tuftec M1913,Asahi Kasei Corporation制,羧基当量5,400g/eq,苯乙烯/乙烯-丁烯比=30/70)100质量份中添加环氧树脂(后述M-3)3质量份、二氧化硅(后述F-5)50质量份及甲苯并进行搅拌,由此获得了弹性体组合物。

[0452] 干燥所获得的弹性体组合物来去除甲苯,并进行冷冻粉碎,由此获得了弹性体粒子(A-4)。

[0453] A-5:市售的含有丙烯酸橡胶微粒的环氧树脂((ACRYSET BPF307,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制),以固体成分量成为表1中记载的量使用。)

[0454] F-1:市售的平均一次粒径16nm的疏水性二氧化硅(R972(用二甲基二氯硅烷进行表面处理,NIPPON AEROSIL CO.,LTD.制),以固体成分量成为表1中记载的量使用。)

[0455] F-2:按照下述制造方法制作的液晶聚合物

[0456] -LC-C的制造-

[0457] 在具备搅拌装置、扭矩计、氮气导入管、温度计及回流冷却器的反应器中,放入了2-羟基-6-萘甲酸1034.99g(5.5摩尔)、2,6-萘二甲酸378.33g(1.75摩尔)、对苯二甲酸83.07g(0.5摩尔)、氢醌272.52g(2.475摩尔,相对于2,6-萘二甲酸及对苯二甲酸的合计摩尔量,0.225摩尔过量)、乙酸酐1226.87g(12摩尔)及作为催化剂的1-甲基咪唑0.17g。将反应器内的气体替换为氮气之后,一边在氮气气流下进行搅拌,一边经15分钟从室温升温至145℃,使其在145℃下回流1小时。

[0458] 接着,一边蒸馏去除副产乙酸及未反应的乙酸酐,一边经3小时30分钟从145℃升温至310℃,在310℃下保持3小时之后,取出固体状液晶聚酯(LC-C),将该液晶聚酯(LC-C)

冷却至室温。该聚酯(LC-C)的流动起始温度为265℃。

[0459] 〔液晶聚酯粒子(F-2)的制造〕

[0460] 利用喷射磨机(Kurimoto,Ltd.制“KJ-200”),粉碎液晶聚酯(LC-C),获得了液晶聚酯粒子(F-2)。该液晶聚酯粒子的平均粒径为9μm。

[0461] F-3:市售的平均粒径0.5μm的二氧化硅微粒((SO-C2,Admatechs Company Limited制),以固体成分量成为表1中记载的量使用。)

[0462] F-4:氮化硼粒子,熔点>500℃,HP40MF100(Mizushima Ferroalloy CO.,Ltd.制),介电损耗角正切为0.0007

[0463] F-5:市售的平均粒径0.5μm的二氧化硅微粒(SC2050-MB,Admatechs Company Limited制)

[0464] M-1:市售的低介电粘接剂(使用了主要包含聚合物型固化性化合物的SLK(SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制)清漆。)

[0465] M-2:市售的氨基苯酚型环氧树脂((jER630LSD,Mitsubishi Chemical Corporation制),以固体成分量成为表1中记载的量使用。)

[0466] M-3:市售的环氧树脂(jER YX8800,Mitsubishi Chemical Corporation制)

[0467] (实施例1～12及比较例1)

[0468] 按照下述流延,进行了制膜及单面覆铜层叠板的制作。

[0469] 〔共流延A(溶液制膜)〕

[0470] -聚合物溶液的制备-

[0471] 将上述液晶聚合物及添加剂加入到N-甲基吡咯烷酮中,在氮气环境下、140℃下搅拌4小时,获得了液晶聚合物溶液。以表1中记载的体积比率,添加了液晶聚合物和添加剂。

[0472] 接着,首先使其通过标称孔径10μm的烧结纤维金属过滤器,接着同样使其通过标称孔径10μm的烧结纤维金属过滤器,由此分别获得了各聚合物溶液。

[0473] 另外,在添加剂不溶于N-甲基吡咯烷酮的情况或140℃下改性的情况下,不添加添加剂来制备聚合物溶液,使其通过上述烧结纤维金属过滤器之后添加添加剂并进行了搅拌。

[0474] -单面覆铜层叠板的制作-

[0475] 将所获得的层A用、层B用及层C用聚合物溶液送入安装有调整为共流延用的进料块(feed block)的流延模,在铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制,CF-T9DA-SV-12,平均厚度12μm)的处理面上,以铜箔与层C接触的方式进行了流延。通过在40℃下干燥4小时并继续在120℃下干燥3小时,从流延膜去除溶剂来获得了具有铜层和膜的层叠体(单面覆铜层叠板)。

[0476] -双面覆铜层叠板的制作(制作例1、制作例2)-

[0477] ～覆铜层叠板前体工序～

[0478] 将所获得的单面覆铜层叠板以铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制,CF-T9DA-SV-12,平均厚度12μm)的处理面与膜接触的方式放置,使用贴合机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制“真空贴合机V-130”),在140℃及贴合压0.4MPa的条件下进行1分钟的贴合处理,由此获得了双面铜箔层叠板的前体。

[0479] ～正式热压接工序～

[0480] 利用热压接机(Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制“MP-SNL”),对所获得的覆铜层叠板前体在300℃、4.5MPa的条件下进行60分钟的热压接,由此制作了双面覆铜层叠板。

[0481] 〔共流延B(溶液制膜)〕

[0482] -聚合物溶液的制备-

[0483] 将上述液晶聚合物及添加剂加入到N-甲基吡咯烷酮中,在氮气环境下、140℃下搅拌4小时,获得了液晶聚合物溶液。以表1中记载的体积比率,添加了液晶聚合物和添加剂。

[0484] 接着,首先使其通过标称孔径10μm的烧结纤维金属过滤器,接着同样使其通过标称孔径10μm的烧结纤维金属过滤器,由此分别获得了各聚合物溶液。

[0485] 另外,在添加剂不溶于N-甲基吡咯烷酮的情况或140℃下改性的情况下,不添加添加剂来制备聚合物溶液,使其通过上述烧结纤维金属过滤器之后添加添加剂并进行了搅拌。

[0486] -单面覆铜层叠板的制作-

[0487] 将所获得的层A用、层B用及层C用聚合物溶液送入安装有调整为共流延用的多歧管(Multi-manifold)的流延模,在铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制,CF-T9DA-SV-12,平均厚度12μm)的处理面上,以铜箔与层A接触的方式进行了流延。在40℃下干燥4小时,接着在120℃下干燥3小时,由此从流延膜去除了溶剂。进而,在氮气环境下,进行从室温(25℃)逐渐升温至270℃并在该温度下保持2小时的热处理,获得了具有铜层和膜的层叠体(单面覆铜层叠板)。

[0488] -双面覆铜层叠板的制作(制作例3、制作例4)-

[0489] ～覆铜层叠板前体工序～

[0490] 将所获得的单面覆铜层叠板以铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制,CF-T9DA-SV-12,平均厚度12μm)的处理面与膜接触的方式放置,使用贴合机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制“真空贴合机V-130”),在140℃及贴合压0.4MPa的条件下进行1分钟的贴合处理,由此获得了双面铜箔层叠板的前体。

[0491] ～正式热压接工序～

[0492] 利用热压接机(Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制“MP-SNL”),对所获得的覆铜层叠板前体在300℃、4.5MPa的条件下进行60分钟的热压接,由此制作了双面覆铜层叠板。

[0493] 〔挤出(熔融制膜)〕

[0494] -树脂颗粒的制作-

[0495] 混合上述聚合物的粉末及添加剂,利用双轴挤出机,在氮气环境下进行了颗粒化。所获得的层A用颗粒在80℃的干燥空气下干燥之后使用。

[0496] -膜的制作-

[0497] 从螺杆径50mm的双轴挤出机的同一供给口,将所获得的颗粒供给至缸内,在340℃～350℃下加热混炼来获得了混炼物。接着,层A用混炼物分别送入多歧管结构的T模中,使其吐出熔融状态的膜状混炼物,并使其在冷却辊上固化。从冷却辊剥取所获得的膜,用拉幅机拉伸,将弹性模量的各向异性(MD/TD)调整为2以下,由此获得了聚合物膜。

[0498] 进而,用模涂布机,将层B用聚合物溶液及层C用聚合物溶液涂布于实施了电晕处理的层A的一个面(层B)及另一个面(层C)上,在40℃下干燥4小时,接着在120℃下干燥3小时,由此从涂布膜去除溶剂而获得了聚合物膜。

[0499] -单面覆铜层叠板的制作-

[0500] 以所获得的聚合物膜的层C侧的面接触铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制,CF-T9DA-SV-12,平均厚度12μm)的处理面的方式放置,使用贴合机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制“真空贴合机V-130”),在140℃及贴合压0.4MPa的条件下进行1分钟的贴合处理,由此获得了双面铜箔层叠板的前体。

[0501] -双面覆铜层叠板的制作(制作例5、制作例6)-

[0502] 用一对铜箔(Fukuda Metal Foil&Powder Co.,Ltd.制,CF-T9DA-SV-12,平均厚度12μm),以铜箔的处理面与膜接触的方式配置而夹住所获得的聚合物膜,使用贴合机(Nikko-Materials Co.,Ltd.制“真空贴合机V-130”),在140℃及贴合压0.4MPa的条件下进行1分钟的贴合处理,由此获得了双面铜箔层叠板的前体。

[0503] ～正式热压接工序～

[0504] 利用热压接机(Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制“MP-SNL”),对所获得的覆铜层叠板前体在300℃、4.5MPa的条件下进行60分钟的热压接,由此制作了双面覆铜层叠板。

[0505] 〈柔性配线基板的制作〉

[0506] 使用上述单面覆铜层叠板及上述双面覆铜层叠板,制作了具有外层平面(接地层)的4层带线(Stripline)结构的柔性配线基板。

[0507] 〔配线基材的形成工序〕

[0508] 通过公知的感光蚀刻加工方法,对上述双面覆铜层叠板的铜箔进行图案化,制作了包含3对信号线的配线基材。信号线的长度为100mm,宽度设定为特性阻抗成为50Ω。

[0509] 〔层叠工序〕

[0510] 使用上述配线基材及一对上述单面覆铜层叠板,以单面覆铜层叠板的膜侧与配线基材接触的方式重叠成单面覆铜层叠板/配线基材/单面覆铜层叠板。使用真空压制装置,以表1中记载的温度层叠,制作了柔性配线基板。另外,上述双面覆铜层叠板根据压制温度,将使用了表2中记载的制作例1～6的膜的双面覆铜层叠板区分使用。

[0511] 使用所制作的柔性配线基板,进行了与配线变形有关的评价。评价方法为如下。将评价结果示于表1。

[0512] 〈配线变形〉

[0513] 用切片机切削柔性配线基板,用光学显微镜观察剖面,根据下述评价基准,评价了配线变形。

[0514] A:在信号线及接地线中未发现变形。

[0515] B:在信号线中未发现变形,但在接地线中发现了变形。

[0516] C:在1对信号线中发现了变形。

[0517] D:在2对或3对信号线中发现了变形。

[0518]

[表1]

	层B(空气侧表层)							层A(核层)							层C(铜箔侧表层)							制膜	层叠体		评价结果		
	液晶聚合物		添加剂		弹性模量(GPa)		厚度(μm)	液晶聚合物		添加剂		弹性模量(GPa)		厚度(μm)	液晶聚合物		添加剂		弹性模量(GPa)		厚度(μm)		配线基板	压制温度(℃)	膜		层叠体
	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	160℃	300℃		种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	160℃	300℃		种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	160℃	300℃					介电损耗角正切	线膨胀系数(ppm/K)	配线变形
实施例1	LC-A	50	A-1	50	0.4	0.1	13	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	35	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	共流延A	制作例2	300	0.003	35	C
实施例2	LC-A	50	A-1	50	0.4	0.1	13	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	35	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	共流延A	制作例1	160	0.003	35	B
实施例3	LC-A	50	A-1	50	0.4	0.1	13	LC-A	50	F-1	50	2.3	1.1	35	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	共流延A	制作例2	300	0.002	19	A
比较例1	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	2	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	46	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	2	共流延A	制作例2	300	0.003	33	D
实施例4	LC-B	20	A-2	80	3E-05	2E-05	15	LC-B	50	F-2	50	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	37	A
实施例5	LC-B	40	A-2	60	5E-05	3E-05	15	LC-B	50	F-2	50	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	37	A
实施例6	LC-B	20	A-3	80	3E-05	2E-05	15	LC-B	50	F-2	50	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	37	A
实施例7	LC-B	40	A-2	60	5E-05	3E-05	15	LC-B	50	F-3	50	2.3	1.1	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	18	A
实施例8	LC-B	40	A-2	60	5E-05	3E-05	15	LC-B	50	F-4	50	2.4	1.2	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	20	A
实施例9	LC-B	40	A-4	60	1E-05	1E-05	15	LC-B	50	F-2	50	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	37	A
实施例10	LC-B	40	A-5	60	0.002	0.001	15	LC-B	50	F-2	50	0.8	0.3	33	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	37	B
实施例11	LC-B	40	A-2	60	5E-05	3E-05	15	LC-C	100	-	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.9	0.4	2	挤出	制作例5	160	0.002	18	A
实施例12	LC-D	40	A-2	60	5E-05	3E-05	15	LC-D	50	F-2	50	0.8	0.3	33	LC-D	95	M-2	5	0.9	0.4	2	共流延B	制作例3	160	0.003	37	A

[0519]

[表2]

	层B(空气侧表层)							层A(核层)							层C(铜箔侧表层)							制膜	评价结果	
	液晶聚合物		添加剂		弹性模量(GPa)		厚度(μm)	液晶聚合物		添加剂		弹性模量(GPa)		厚度(μm)	液晶聚合物		添加剂		弹性模量(GPa)		厚度(μm)		膜	
	种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	160℃	300℃		种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	160℃	300℃		种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)	160℃	300℃			介电损耗角正切	线膨胀系数(ppm/K)
制作例1	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	LC-A	100	-	-	0.9	0.4	46	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	共流延A	0.003	33
制作例2	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	LC-A	50	F-1	50	2.3	1.1	46	LC-A	50	M-1	50	0.6	0.2	2	共流延A	0.003	17
制作例3	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-B	100	-	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	共流延B	0.003	33
制作例4	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-B	50	F-1	50	2.3	1.1	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	共流延B	0.003	20
制作例5	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-C	100	-	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	挤出	0.002	17
制作例6	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	LC-C	100	-	-	0.9	0.4	46	LC-B	95	M-2	5	0.6	0.2	2	挤出	0.002	17

[0520] 如表1所示,可知在实施例1～实施例12中,介电损耗角正切为0.01以下且配线的变形得到抑制,柔性配线基板的传输损耗在容许范围内。

[0521] 另一方面，可知在比较例1中，不是压制温度下的表面的弹性模量的降低不充分，而是产生配线的变形，柔性配线基板的传输损耗变差。

[0522] 关于2021年1月29日申请的日本国专利申请第2021-013762号的公开，将其整体通过参考并入本说明书中。

[0523] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术规格与通过参考并入各个文献、专利申请及技术规格的情况被具体且分别记入的情况相同程度地，通过参考并入本说明书中。