



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103732403 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201280036895. 3

H05K 9/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2011-283611 2011. 12. 26 JP

JP 特开 2010-84072 A, 2010. 04. 15, 说明书第 0007-0012, 0025, 0030, 0040-0043, 0053, -0059 段。

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 24

JP 特开 2010-84072 A, 2010. 04. 15, 说明书第 0007-0012, 0025, 0030, 0040-0043, 0053, -0059 段。

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/008167 2012. 12. 20

TW 201134856 A1, 2011. 10. 16, 全文。

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/099173 JA 2013. 07. 04

CN 101960929 A, 2011. 01. 26, 全文。

JP 特开 2011-122056 A, 2011. 06. 23, 全文。

KR 10-2006-0094663 A, 2006. 08. 30, 全文。

(73) 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

审查员 孙倩

(72) 发明人 饭田健二 富田裕介 今川清水

木场繁夫

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

(51) Int. Cl.

B32B 27/34(2006. 01)

B32B 27/18(2006. 01)

C08G 73/10(2006. 01)

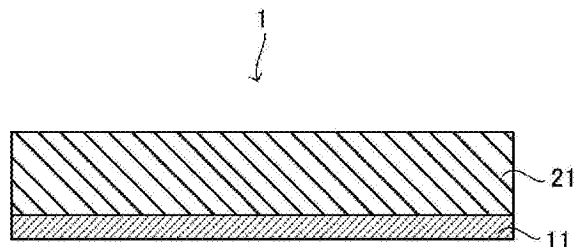
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

电磁波屏蔽构件

(57) 摘要

本发明的多层成型体(1)包括含有粘合剂树脂及30体积%以上、95体积%以下的无机填料的粘合剂树脂/填料复合体(21)、以及层叠在所述粘合剂树脂/填料复合体(21)的至少一个主面上的密合性增强树脂层(11)。密合性增强树脂层(11)的厚度为50nm以上、9μm以下,玻璃化转变温度为120℃以上、低于260℃,以主链上包含碳原子数3以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂作为主成分。



1. 一种电磁波屏蔽构件,其具备多层成型体,所述多层成型体包括:

含有粘合剂树脂及 30 体积%以上、95 体积%以下的无机填料的粘合剂树脂/填料复合体,和

层叠在所述粘合剂树脂/填料复合体的至少一个主面上的密合性增强树脂层;

所述密合性增强树脂层由聚酰亚胺组合物构成,厚度为 50nm 以上、9 μ m 以下,玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃,所述聚酰亚胺组合物以主链上包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂作为主成分,

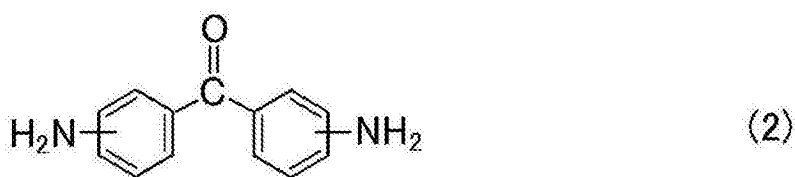
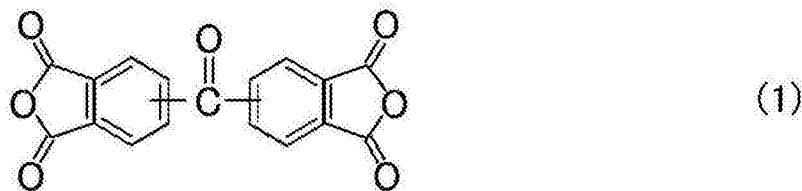
所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述四羧酸二酐及所述二胺的至少一方包含二苯甲酮骨架,并且在分子末端包含氨基,

构成所述聚酰亚胺的四羧酸二酐 a 摩尔和所述二胺 b 摩尔的摩尔比 a/b 为 0.95 ~ 0.999。

2. 如权利要求 1 所述的电磁波屏蔽构件,其特征在于,包括如下的聚酰亚胺树脂,

所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述四羧酸二酐是下述通式 (1) 表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、或 / 及构成所述聚酰亚胺的二胺包含下述通式 (2) 表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺;

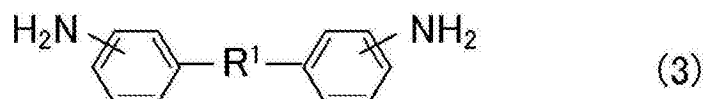
所述通式 (1) 表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐和所述通式 (2) 表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的总含量相对于构成所述聚酰亚胺树脂的四羧酸二酐和二胺的总和为 5 摩尔%以上、49 摩尔%以下,并且胺当量为 4000 以上、20000 以下,



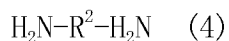
3. 如权利要求 1 所述的电磁波屏蔽构件,其特征在于,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述碳原子数 3 以上的脂肪族单元包含在所述二胺的至少一部分中,其比例为全部二胺单元的 5 摩尔%以上。

4. 如权利要求 1 所述的电磁波屏蔽构件,其特征在于,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,全部四羧酸二酐单元中包含 40mol% 以上、90mol% 以下的联苯四羧酸二酐。

5. 如权利要求 1 所述的电磁波屏蔽构件,其特征在于,所述聚酰亚胺树脂组合物是如下的聚酰亚胺树脂组合物,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述二胺包含下述通式 (3) 或 / 及 (4) 表示的脂肪族二胺;



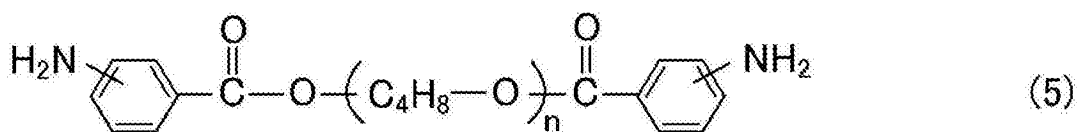
式 (3) 中, R^1 是主链上可以包含 N 原子、O 原子的所述碳原子数 3 以上的脂肪族单元, 构成所述主链的原子数的总和为 3 ~ 500; 所述碳原子数 3 以上的脂肪族单元还可以具有由 C、N、H、O 中的任意一种以上的原子构成的侧链, 每 1 条所述侧链的原子数的总和为 10 以下;



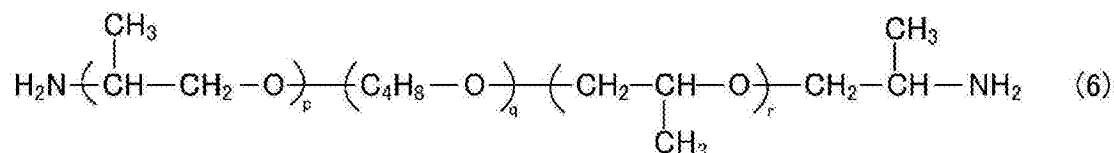
式 (4) 中, R^2 是主链上可以包含 N 原子、O 原子的碳原子数 3 以上的脂肪族单元, 构成所述主链的原子数的总和为 3 ~ 500; 所述脂肪族单元还可以具有由 C、N、H、O 中的任意一种以上的原子构成的侧链, 每 1 条所述侧链的原子数的总和为 10 以下。

6. 如权利要求 5 所述的电磁波屏蔽构件, 其特征在于, 所述通式 (3) 的 R^1 或所述通式 (4) 的 R^2 是具有包含亚烷基氧基或聚亚烷基氧基的主链的脂肪族单元, 所述亚烷基氧基的亚烷基部分及构成所述聚亚烷基氧基的亚烷基氧基单元的亚烷基成分的碳原子数为 1 ~ 10。

7. 如权利要求 5 所述的电磁波屏蔽构件, 其特征在于, 所述通式 (3) 表示的脂肪族二胺是下述通式 (5) 表示的化合物, 所述通式 (4) 表示的脂肪族二胺是下述通式 (6) 表示的化合物;



式 (5) 中, n 表示 1 ~ 50 的整数;



式 (6) 中, p 、 q 及 r 分别独立地表示 0 ~ 10 的整数; 其中, $p+q+r$ 为 1 以上。

8. 如权利要求 2 所述的电磁波屏蔽构件, 其特征在于, 所述通式 (1) 表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐是选自 3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四羧酸二酐及 2, 3', 3, 4' - 二苯甲酮四羧酸二酐的一种以上, 所述通式 (2) 表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺是选自 3, 3' - 二氨基二苯甲酮、3, 4' - 二氨基二苯甲酮及 4, 4' - 二氨基二苯甲酮的一种以上。

9. 如权利要求 1 所述的电磁波屏蔽构件, 其特征在于, 在至少一个主面的最外表面还形成有粘接材料层。

电磁波屏蔽构件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层成型体及其制造方法。另外,本发明涉及一种具备所述多层成型体的电磁波屏蔽构件及散热性构件。

背景技术

[0002] 一直以来,作为电子构件中使用的散热性构件、电磁波屏蔽构件,使用将环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸橡胶等粘合剂树脂与导热性填料、导电性填料、磁性填料等无机填料以高密度复合化而得的片状的粘合剂树脂/填料复合体。例如,专利文献1中公开了一种散热片,该散热片是将氧化铝等金属粒子粘附于聚酯系树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等粘合剂树脂而得的散热片。

[0003] 专利文献2中,针对无机填料的高填充化,为了改善片状成型体变硬变脆的问题,提出了在粘合剂树脂中添加橡胶成分、油等作为增塑剂、柔软化剂的方法。然而,专利文献2的方法中,由于添加橡胶成分、油等作为增塑剂、柔软化剂,因而存在招致耐热性恶化的问题。因此,不适合于具有需要焊锡回流工序等的高温处理工艺的产品。作为提高耐热性的方法,有添加热交联剂的方法,但通过热交联剂的交联会丧失热塑性,担心片材的柔软性、难以应用于凹凸部的弯折部。

[0004] 专利文献3中提出了碳纤维增强聚酰亚胺苯并噁唑复合体。具体而言,提出了如下方法:将碳纤维布帛浸渍在聚酰胺酸溶液中,使其含浸,将含浸有聚酰胺酸溶液的碳纤维提起,将多余的聚酰胺酸溶液绞干除去,对所得的聚酰亚胺前体复合体加热,得到碳纤维增强聚酰亚胺复合体。专利文献3的方法中,虽然能改善成型物的强度,但弹性模量高,存在难以应用于电子仪器内的凹凸部、弯折部等问题。另外,专利文献4中提出了如下方法:将电磁波吸收体涂布成型在PET、聚酰亚胺等高强度基材上,进行增强,该电磁波吸收体由填充有5~60mol%的比表面积为20~110m²/g的碳粉末的粘合剂树脂形成。另外,专利文献5中公开了一种由导电性粘接层和保护层的层叠体构成的屏蔽膜,该导电性粘接层由导电性填料分散在含有含硅氧烷残基的聚酰亚胺的粘合剂树脂中而成。

[0005] 近年来,在汽车控制用的各种用途中装载功率器件。随着该功率器件的高功能化・高性能化、电子部件的轻薄短小化,发热量、产生的电磁波增大。因此,用于防止由热量、电磁波导致的误动作的技术是极为重要的。在这种情况下,对于散热性构件、电磁波屏蔽构件,强烈需求一种实现比专利文献4、5等现有技术更高性能化・高可靠性化的技术。

[0006] 专利文献1:日本特开2007-048809号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2008-163145号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2010-168562号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2006-19399号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2010-161324号公报

发明内容

[0011] 本发明是鉴于上述背景而完成的发明,其目的是提供一种有效地体现出无机填料的功能、同时柔软性优异、且可靠性高的多层成型体及其制造方法、以及具备所述多层成型体的散热性构件、电磁波屏蔽构件。

[0012] 本发明的多层成型体包括含有粘合剂树脂及 30 体积 % 以上、95 体积 % 以下的无机填料的粘合剂树脂 / 填料复合体、以及层叠在所述粘合剂树脂 / 填料复合体的至少一个主面上的密合性增强树脂层。所述密合性增强树脂层的厚度为 50nm 以上、9 μm 以下,玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃,由以主链上包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂作为主成分的聚酰亚胺组合物构成。

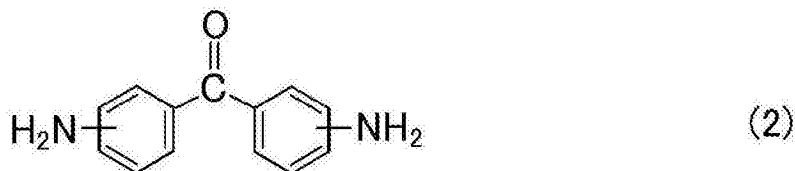
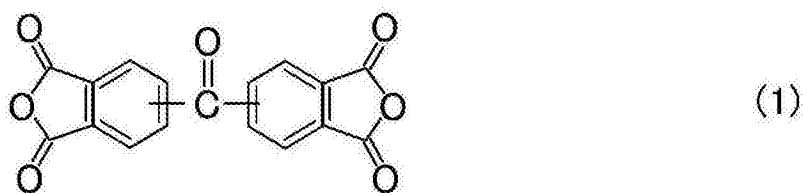
[0013] 根据本发明的多层成型体,通过使用具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂,并且通过使用玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃ 的树脂作为密合性增强树脂层,能在实现高耐热性的同时提供优异的柔软性。而且,因为密合性增强树脂层的厚度为 50nm 以上、9 μm 以下,所以能有效地体现出粘合剂树脂 / 填料复合体的无机填料的功能,并同时兼具增强性・密合性。

[0014] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述四羧酸二酐及所述二胺的至少一方包含二苯甲酮骨架,并且在分子末端包含氨基。

[0015] 本发明的多层成型体的优选的一种形态包括如下的聚酰亚胺树脂,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述四羧酸二酐是下述通式(1)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐、或 / 及构成所述聚酰亚胺的二胺包含下述通式(2)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺;

[0016] 所述通式(1)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐和所述通式(2)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的总含量相对于构成所述聚酰亚胺树脂的四羧酸二酐和二胺的总和为 5 摩尔 % 以上、49 摩尔 % 以下,并且胺当量为 4000 以上、20000 以下。

[0017]



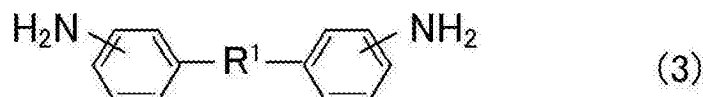
[0018] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述碳原子数 3 以上的脂肪族单元包含在所述二胺的至少一部分中,其比例为全部二胺单元的 5 摩尔 % 以上。

[0019] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐

和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,全部四羧酸二酐单元中包含 40mol% 以上、90mol% 以下的联苯四羧酸二酐。

[0020] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述聚酰亚胺树脂组合物为如下的聚酰亚胺树脂组合物,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述二胺包含下述通式(3)或/及(4)表示的脂肪族二胺。

[0021]



[0022] (式(3)中, R^1 是主链上可以包含 N 原子、O 原子的所述碳原子数 3 以上的脂肪族单元,构成所述主链的原子数的总和为 3 ~ 500 ;所述碳原子数 3 以上的脂肪族单元还可以具有由 C、N、H、O 中的任意一种以上的原子构成的侧链,每 1 条所述侧链的原子数的总和为 10 以下)

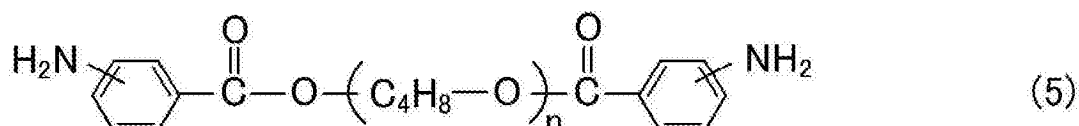


[0024] (式(4)中, R^2 是主链上可以包含 N 原子、O 原子的碳原子数 3 以上的脂肪族单元,构成所述主链的原子数的总和为 3 ~ 500 ;所述脂肪族单元还可以具有由 C、N、H、O 中的任意一种以上的原子构成的侧链,每 1 条所述侧链的原子数的总和为 10 以下)

[0025] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述通式(3)的 R^1 或所述通式(4)的 R^2 是具有包含亚烷基氧基或聚亚烷基氧基的主链的脂肪族单元,所述亚烷基氧基的亚烷基部分及构成所述聚亚烷基氧基的亚烷基氧基单元的亚烷基成分的碳原子数为 1 ~ 10。

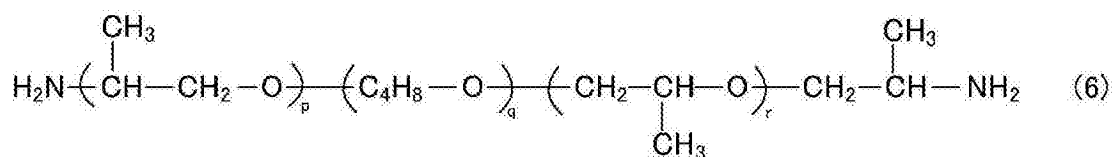
[0026] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述通式(3)表示的脂肪族二胺是下述通式(5)表示的化合物,所述通式(4)表示的脂肪族二胺是下述通式(6)表示的化合物。

[0027]



[0028] (式(5)中, n 表示 1 ~ 50 的整数)

[0029]



[0030] (式(6)中, p、q 及 r 分别独立地表示 0 ~ 10 的整数 ;其中, p+q+r 为 1 以上)

[0031] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,所述通式(1)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐是选自 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐及 2,3',3,4'-二苯甲酮四羧酸二酐的一种以上,所述通式(2)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺是选自 3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮及 4,4'-二氨基二苯甲酮的一种以上。

[0032] 本发明的多层成型体的优选的一种形态中,在至少一个主面的最外表面还形成有粘接材料层。

[0033] 本发明的多层成型体的制造方法包括如下工序 :形成由以主链上包含碳原子数 3

以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂作为主成分的聚酰亚胺组合物构成的、厚度为 50nm 以上、9 μm 以下的密合性增强树脂层,在所述密合性增强树脂层上形成含有粘合剂树脂及 30 体积 % 以上、95 体积 % 以下的无机填料的粘合剂树脂 / 填料复合体的层叠体。所述密合性增强树脂层的玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃。

[0034] 本发明的多层成型体的制造方法的优选的一种形态中,所述聚酰亚胺树脂是包含四羧酸二酐和二胺的缩聚单元的聚酰亚胺,所述四羧酸二酐及所述二胺的至少一方包含二苯甲酮骨架,并且在分子末端包含氨基。

[0035] 本发明的多层成型体的制造方法的优选的一种形态中,所述密合性增强树脂层是通过将溶解在有机溶剂中的聚酰亚胺组合物涂布、干燥而得到的,使得相对于聚酰亚胺前体的酰亚胺化率达到 80% 以上。

[0036] 本发明的多层成型体的制造方法的优选的一种形态中,通过如下工序进行制造:将所述密合性增强树脂层层叠在脱模基材上,层叠所述粘合剂树脂 / 填料复合体,然后将所述脱模基材从所述密合性增强树脂层上剥离。

[0037] 本发明的电磁波屏蔽构件具备上述形态的多层成型体。

[0038] 本发明的散热构件具备上述形态的多层成型体。

[0039] 本发明具有如下所述的优异效果,即:可提供一种有效地体现出无机填料的功能、同时柔软性优异、且可靠性高的多层成型体及其制造方法、以及具备所述多层成型体的散热性构件、电磁波屏蔽构件。

附图说明

[0040] 图 1 是表示第一实施方式的多层成型体的一例的示意剖视图。

[0041] 图 2A 是表示变形例的多层成型体的一例的示意剖视图。

[0042] 图 2B 是表示变形例的多层成型体的一例的示意剖视图。

[0043] 图 2C 是表示变形例的多层成型体的一例的示意剖视图。

[0044] 图 3A 是表示第一实施方式的多层成型体的制造方法的一例的示意剖视图。

[0045] 图 3B 是表示第一实施方式的多层成型体的制造方法的一例的示意剖视图。

[0046] 图 4 是表示第二实施方式的多层成型体的一例的示意剖视图。

[0047] 图 5 是表示第四实施方式的多层成型体的一例的示意剖视图。

具体实施方式

[0048] 以下,对采用本发明的实施方式的一例进行说明。需要说明的是,只要符合本发明的技术思想,其他实施方式显然也包含在本发明的范畴中。另外,以下图中的各构件的尺寸、比例是为了便于说明,与实际的尺寸、比例未必一致。另外,本说明书中,“任意的数 A ~ 任意的数 B”的记载是指数 A 及比数 A 大的范围,并且是指数 B 及比数 B 小的范围。

[0049] [第一实施方式]

[0050] 图 1 所示为第一实施方式的多层成型体的一例的示意剖视图。图 1 的多层成型体 1 由密合性增强树脂层 11 和粘合剂树脂 / 填料复合体 21 的层叠体构成。在密合性增强树脂层 11 的一个主面上层叠有粘合剂树脂 / 填料复合体 21。密合性增强树脂层 11 起到作为粘合剂树脂 / 填料复合体 21 的支承体的作用。粘合剂树脂 / 填料复合体 21 具有散热性功

能。

[0051] 多层成型体 1 可以适合用作散热性构件。散热性构件既可以是多层成型体 1 本身，也可以是多层成型体 1 和其他构件构成。其他构件例如为金属铂、基材等。基材可以由硅、陶瓷、树脂或金属等构成。金属的例子包括铜、铝、SUS、铁、镁、镍及氧化铝等。树脂的例子包括聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、PET 树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。

[0052] 通过将具有多层成型体 1 的散热性构件粘贴或固定于要散热的器件，能通过多层成型体 1 高效地使由要散热的器件产生的热散发。要散热的器件例如是汽车控制用的电力控制用功率器件。另外，本说明书中所说的要散热的器件包括所有的以电子电路板构件、半导体器件、锂离子电池构件、太阳能电池构件、液晶显示器等平板显示器的光源装置、TFT 基板、移动电话中装载的大规模集成电路 (LSI) 等的电子部件、使用 LED、荧光灯等的照明器具等为代表的产热电子部件、产热机器。

[0053] 具有多层成型体 1 的散热性构件可以直接或通过基材等通过任意的方法和要散热的器件固定设置。既可以在散热性构件侧设置粘接材料层，也可以在和散热性构件固定设置的对象侧设置粘接材料层。另外，也可以不设置粘接材料层，通过物理方式按压固定。另外，也可以通过热压接等接合基材和密合性增强树脂层。作为基材的例子，可例举上述例子。

[0054] 多层成型体还可以层叠有粘接材料层。即，可以是在至少一个主面的最外表面层叠有粘接材料层的多层成型体。该粘接材料层的被接合部可例举要散热的器件、基材、或者构成散热性构件的其他层、基材等。设置粘接材料层的面既可以是密合性增强树脂层 11 侧，也可以是粘合剂树脂 / 填料复合体 21 侧，也可以是两者。即，可以是如图 2A 所示在密合性增强树脂层 11 的最外层侧设置有粘接材料层 31 的多层成型体 1a，或者是如图 2B 所示在粘合剂树脂 / 填料复合体 21 的最外层侧设置有粘接材料层 31 的多层成型体 1b。另外，也可以是如图 2C 所示在密合性增强树脂层 11 的最外层侧和粘合剂树脂 / 填料复合体 21 的最外层侧设置有粘接材料层 31、32 的多层成型体 1c。另外，粘接材料层也可以采取不设置于要散热的器件等和多层成型体 11 的整个接触面、而是设置于一部分的形态。

[0055] 密合性增强树脂层 11 的玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃，由以主链上具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂作为主成分的聚酰亚胺组合物构成。作为密合性增强树脂层 11 的候选树脂，也可以想到环氧系、酚醛系、丙烯酸系、聚酰胺系、聚酰胺酰亚胺系的树脂等。然而，包含酰胺基的聚酰胺系、聚酰胺酰亚胺系的树脂会因为亲水性高而引起吸水率升高，担心经时的性能劣化。另外，对于环氧系、酚醛系、丙烯酸系树脂，不能说耐热性足够。另外，由芳香族二胺和芳香族四羧酸得到的芳香族聚酰亚胺虽然耐热性优异，但呈刚性，不能说柔软性高。第一实施方式的密合性增强树脂层 11 使用以主链上具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂作为主成分的聚酰亚胺组合物，并且玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃，因此能提供耐热性・柔软性优异的层。

[0056] 密合性增强树脂层 11 的膜厚为厚 50nm 以上、9 μm 以下。通过使密合性增强树脂层 11 的厚度为 9 μm 以下，能有效地体现出粘合剂树脂 / 填料复合体的无机填料的功能。即，能有效地体现出无机填料的散热功能。另外，通过使密合性增强树脂层 11 的厚度为 50nm 以上，能起到支承体的作用，兼具良好的增强性・密合性。密合性增强树脂层 11 的厚度的更优

选的范围为 $100\text{nm} \sim 9\text{ }\mu\text{m}$, 进一步优选的范围为 $500\text{nm} \sim 8\text{ }\mu\text{m}$, 特别优选的范围为 $3\text{ }\mu\text{m} \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 。

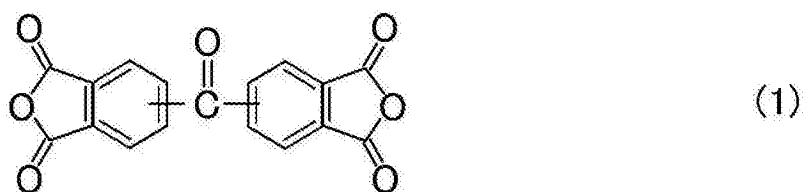
[0057] 以下, 对作为构成密合性增强树脂层 11 的聚酰亚胺组合物的主成分的聚酰亚胺树脂进行说明。聚酰亚胺树脂是使二胺和四羧酸二酐成分反应而得到作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸、然后通过脱水·环化反应将其聚酰亚胺化而得的产物。聚酰亚胺树脂相对于作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸, 酰亚胺化率优选为 80% 以上。更优选为 85% 以上。通过将使酰亚胺化率为 80% 以上的聚酰亚胺溶解于有机溶剂而得的聚酰亚胺组合物涂布·干燥而得到, 由此即使在密合性增强树脂层 11 为薄膜的情况下, 也能有效地提高强度。

[0058] 聚酰亚胺树脂中, 优选除了碳原子数 3 以上的脂肪族单元以外还具有二苯甲酮骨架, 并且聚酰亚胺树脂的末端为氨基。具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐和具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的总和相对于构成聚酰亚胺的四羧酸二酐和二胺的总和优选为 5 ~ 49 摩尔 %, 更优选为 9 ~ 30 摩尔 %。通过使具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐和具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的总和为 5 摩尔 % 以上, 能使一个分子中所包含的来源于二苯甲酮骨架的羰基和其他分子的末端氨基充分地形成氢键。或者能使同一分子内所包含的来源于二苯甲酮骨架的羰基和末端氨基充分地形成氢键。因此, 能进一步提高耐热性, 维持高温下的弹性。需要说明的是, 碳原子数 3 以上的脂肪族单元和二苯甲酮骨架可以引入到一个二胺或一个四羧酸二酐中。

[0059] 需要说明的是, 为了使聚酰亚胺的分子末端为氨基, 只要使反应的二胺成分(b 摩尔)比四羧酸二酐成分(a 摩尔)更多即可。具体而言, 构成聚酰亚胺的四羧酸二酐(a 摩尔)和二胺(b 摩尔)的摩尔比优选为 $a/b=0.8$ 以上、小于 1.0, 更优选为 0.95 ~ 0.999。通过使 a/b 小于 1.0, 能使分子末端为氨基。或者能使同一分子内所包含的来源于二苯甲酮骨架的羰基和末端氨基充分地形成氢键。因此, 能更有效地得到耐热性。

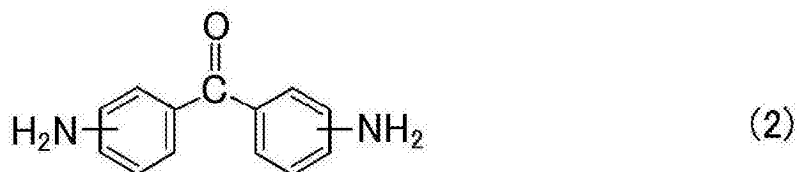
[0060] 二苯甲酮骨架的引入可以引入至二胺、四羧酸二酐中的任一种或两者。优选包含具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐。作为具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐的优选例, 可列举下述通式(1)。

[0061]



[0062] 另外, 作为具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的优选例, 可列举下述通式(2)。

[0063]



[0064] 由于上述原因, 通式(1)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐及通式(2)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺的总含量相对于构成聚酰亚胺的四羧酸二酐和二胺的总和优选为 5 摩尔 % 以上、49 摩尔 % 以下。更优选为 9 ~ 30 摩尔 %。另外, 优选包

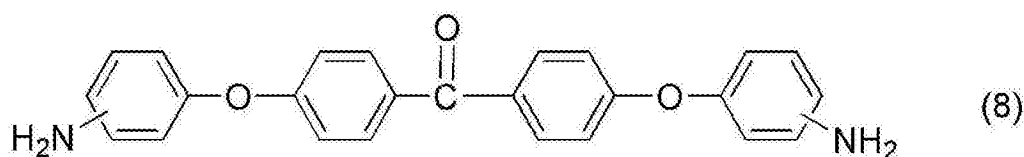
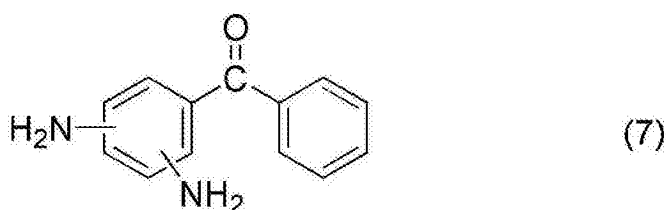
含胺当量为 4000 以上、20000 以下的聚酰亚胺。通过使胺当量在上述范围内,能使高温下的粘弹性特性更为良好。

[0065] 作为通式(1)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐的优选例,可例举 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐及 2,3',3,4'-二苯甲酮四羧酸二酐。它们可以为一种或两种以上组合。

[0066] 另外,通式(2)表示的具有二苯甲酮骨架的芳香族二胺可例举选自 3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮及 4,4'-二氨基二苯甲酮的一种以上。它们可以为一种或两种以上组合。

[0067] 作为上述通式(2)以外的具有二苯甲酮骨架的优选的二胺,可例举 3,4-二氨基二苯甲酮等下述通式(7)表示的化合物。另外,也可例举下述通式(8)表示的化合物作为优选例。

[0068]



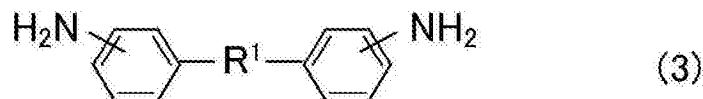
[0069] 聚酰亚胺树脂中所包含的主链上的碳原子数 3 以上的脂肪族单元通过使用二胺、四羧酸二酐中的任一种或两者中包含的该脂肪族单元而引入至聚酰亚胺树脂中。这里,“主链上的碳原子数 3 以上的脂肪族单元”是指构成聚酰亚胺树脂的骨架的主链上包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元。脂肪族单元是脂环族化合物、脂肪族链中的任一种。碳原子数 3 以上的脂肪族单元中,可以在脂肪族单元的任意位置包含 N 原子、O 原子。另外,碳原子数 3 以上的脂肪族单元的主链上可以键合有侧链。

[0070] 二胺·四羧酸二酐可以分别独立地作为一种或使两种以上组合。例如可以分别独立地使用一种或多种芳香族二胺、脂肪族二胺作为二胺。另外,也可以在一种二胺中引入芳香族单元和脂肪族单元。四羧酸二酐也和二胺一样。

[0071] 将碳原子数 3 以上的脂肪族单元引入至二胺的情况下,优选相对于全部二胺单元具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的二胺为 5 摩尔 % 以上。通过为 5 摩尔 % 以上,能更有效地赋予密合性增强树脂层以柔软性。为了赋予更高的柔软性,优选具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的二胺为 10 摩尔 % 以上。具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的二胺的比例可以是 100 摩尔 %,但从使聚酰亚胺的耐热性保持良好的观点来看,优选为 45 摩尔 % 以下。

[0072] 作为具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的二胺的优选例,可例举下述通式(3)或/及(4)表示的脂肪族二胺。

[0073]



[0074] 通式(3)中, R^1 是主链上可以包含 N 原子、O 原子的碳原子数 3 以上的脂肪族单元。构成主链的原子数的总和优选为 3 ~ 500, 更优选为 7 ~ 300。需要说明的是, 通式(3)的 R^1 中的主链是指由连接分子末端的 2 个苯基的脂肪族单元中、构成侧链的原子以外的原子构成的链。脂肪族单元还可以具有由 C、N、H、O 中的任意一种以上的原子构成的侧链。 R^1 中的侧链是指与构成主链的原子连接的 1 价基团。每 1 条所述侧链的原子数的总和优选为 10 以下。侧链的例子不仅包括甲基等烷基, 也包括氢原子等。

[0075] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^2-\text{H}_2\text{N} \quad (4)$

[0076] 通式(4)中, R^2 是主链上可以包含 N 原子、O 原子的碳原子数 3 以上的脂肪族单元。构成主链的原子数的总和优选为 3 ~ 500, 更优选为 7 ~ 300。需要说明的是, 通式(4)的 R^2 中的主链是指由连接分子末端的 2 个氨基的脂肪族单元中、构成侧链的原子以外的原子构成的链。脂肪族单元还可以具有由 C、N、H、O 中的任意一种以上的原子构成的侧链。 R^2 中的侧链是指与构成主链的原子连接的 1 价基团。每 1 条所述侧链的原子数的总和优选为 10 以下。侧链的例子不仅包括甲基等烷基, 也包括氢原子等。

[0077] 作为具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的通式(3)的 R^1 或通式(4)的 R^2 的优选例, 包括具有来源于二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等聚亚烷基多胺的结构的主链; 包含亚烷基的主链; 具有聚亚烷基二醇结构的主链; 具有烷基醚结构的主链; 具有聚碳酸亚烷基酯结构的主链; 包含亚烷基氧基或聚亚烷基氧基的主链等, 优选例举包含亚烷基氧基或聚亚烷基氧基的主链。

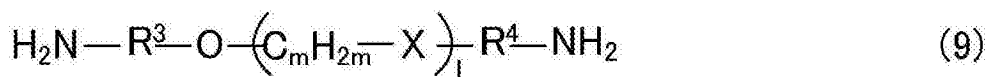
[0078] 聚亚烷基氧基是指包含亚烷基氧基作为重复单元的 2 价连接基团, 可例举以亚乙基氧基单元作为重复单元的 “ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_u-$ ”、以亚丙基氧基单元作为重复单元的 “ $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_v-$ ” (u 和 v 为重复数) 等。聚亚烷基氧基中的亚烷基氧基单元的重复数优选为 2 ~ 50, 更优选为 2 ~ 20。聚亚烷基氧基也可以包含多种亚烷基氧基单元。

[0079] 亚烷基氧基的亚烷基部分及构成聚亚烷基氧基的亚烷基氧基单元的亚烷基部分的碳原子数优选为 1 ~ 10, 更优选为 2 ~ 10, 进一步优选为 4 ~ 10。从柔软性的观点来看, 优选亚丁基。构成亚烷基氧基的亚烷基的例子包括亚甲基、亚乙基、亚丙基及亚丁基等。

[0080] R^1 或 R^2 的主链中, 将亚烷基氧基或聚亚烷基氧基与末端氨基连接的基团无特别限制, 可以是亚烷基、亚芳基、亚烷基羰基氧基、亚芳基羰基氧基等, 从提高末端氨基的反应性的观点来看, 优选亚烷基。

[0081] 作为脂肪族二胺的更优选的例子, 可例举下述通式(9)。

[0082]



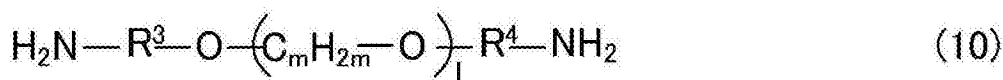
[0083] 式(9)中, R^3 及 R^4 分别独立地表示包含选自羰基、氧基羰基、碳原子数 6 以上的芳香族基团及碳原子数 1 以上的脂肪族基团的至少 1 种的有机基团。X 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{ONH}-$ 或 $-\text{OS}-$ 。式(9)中的 1 表示 1 ~ 50 的整数、优选 1 ~ 20 的整数。m 表示 1 以上的整数, 优选表示 2 ~ 10, 更优选表示 4 ~ 10 的整数。从柔软性的观点来看, 优选

亚丁基。

[0084] R^3 及 R^4 中的包含碳原子数1以上的脂肪族基团的有机基团的例子包括亚甲基、亚乙基、亚丙基等碳原子数1~10的亚烷基等,包含碳原子数6以上的芳香族基团的有机基团的例子包括亚苯基等。从得到耐热性的观点来看,优选包含芳香族基团的有机基团,从得到柔软性·挠性的观点来看,优选包含脂肪族基团的有机基团。

[0085] 作为通式(9)的更优选的例子,可例举通式(10)。通式(10)表示的脂肪族二胺因为包含长链亚烷基氧基,所以所得的聚酰亚胺具有高柔软性。

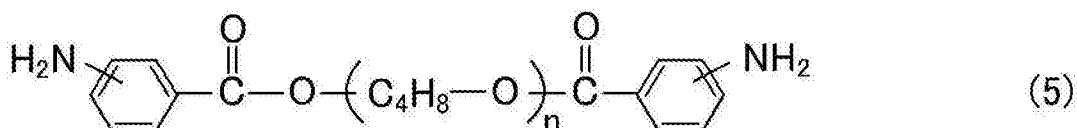
[0086]



[0087] R^3 及 R^4 、 m 、 l 与通式(9)相同。

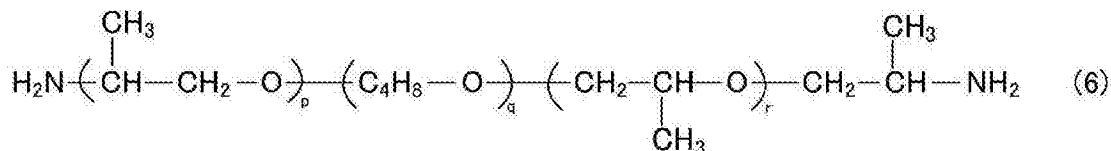
[0088] 作为通式(10)表示的脂肪族二胺的更优选的例子,可例举通式(5)或通式(6)的二胺。

[0089]



[0090] 通式(5)中, n 表示1~50的整数、优选10~20的整数。通式(5)中的重复单元既可以以嵌段方式引入,也可以无规地引入。

[0091]



[0092] 通式(6)中, p 、 q 及 r 分别独立地表示0~10的整数。其中, $p+q+r$ 为1以上。通式(6)中的各重复单元既可以以嵌段方式引入,也可以无规地引入。通过使用通式(6)表示的脂肪族二胺,能赋予密合性增强树脂层11高柔软性。

[0093] 作为脂环族二胺的优选例,包括环丁烷二胺、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、二(氨基甲基)环己烷(除1,4-双(氨基甲基)环己烷以外的双(氨基甲基)环己烷)、二氨基双环庚烷、二氨基甲基双环庚烷(包括降冰片烷二胺等降冰片烷二胺类)、二氨基氧基双环庚烷、二氨基甲氧基双环庚烷(包括氧杂降冰片烷二胺)、异佛尔酮二胺、二氨基三环癸烷、二氨基甲基三环癸烷、双(氨基环己基)甲烷(或亚甲基双(环己胺))、双(氨基环己基)异亚丙基等。其中可例举降冰片烷二胺、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺。

[0094] 作为主链上具有碳原子数3以上的脂肪族单元的脂肪族四羧酸二酐的优选例,可例举以下化合物。即,可例举环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5-三羧酸-6-乙酸二酐、1-甲基-3-乙

基—环己—1—烯—3—(1,2), 5,6—四羧酸二酐、4—(2,5—二氧代四氢呋喃—3—基)—四氢化萘—1,2—二羧酸二酐、3,3',4,4'—二环己基四羧酸二酐等。

[0095] 用于获得聚酰亚胺的二胺成分显然可以包含上述结构以外的其他二胺。作为其他二胺的例子,可例举间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间氨基苄胺、对氨基苄胺、双(3—氨基苯基)硫醚、(3—氨基苯基)(4—氨基苯基)硫醚、双(4—氨基苯基)硫醚、双(3—氨基苯基)亚砷、(3—氨基苯基)(4—氨基苯基)亚砷、双(3—氨基苯基)砷、(3—氨基苯基)(4—氨基苯基)砷、双(4—氨基苯基)砷、3,3'—二氨基二苯甲烷、3,4'—二氨基二苯甲烷、4,4'—二氨基二苯甲烷、4,4'—二氨基二苯醚、3,3'—二氨基二苯醚、3,4'—二氨基二苯醚、1,3—双(3—氨基苯氧基)苯、1,3—双(4—氨基苯氧基)苯、1,3—双(3—(3—氨基苯氧基)苯氧基)苯、1,3—双(3—(4—氨基苯氧基)苯氧基)苯、1,3—双(4—(3—氨基苯氧基)苯氧基)苯、1,3—双(3—(3—氨基苯氧基)苯氧基)—2—甲基苯、1,3—双(3—(4—氨基苯氧基)苯氧基)—4—甲基苯、1,3—双(4—(3—氨基苯氧基)苯氧基)—2—乙基苯、1,3—双(3—(2—氨基苯氧基)苯氧基)—5—仲丁基苯、1,3—双(4—(3—氨基苯氧基)苯氧基)—2,5—二甲基苯、1,3—双(4—(2—氨基—6—甲基苯氧基)苯氧基)苯、1,3—双(2—(2—氨基—6—乙基苯氧基)苯氧基)苯、1,3—双(2—(3—氨基苯氧基)—4—甲基苯氧基)苯、1,3—双(2—(4—氨基苯氧基)—4—叔丁基苯氧基)苯、1,4—双(3—(3—氨基苯氧基)苯氧基)—2,5—二叔丁基苯、1,4—双(3—(4—氨基苯氧基)苯氧基)—2,3—二甲基苯、1,4—双(3—(2—氨基—3—丙基苯氧基)苯氧基)苯、1,2—双(3—(3—氨基苯氧基)苯氧基)—4—甲基苯、1,2—双(3—(4—氨基苯氧基)苯氧基)—3—正丁基苯、1,2—双(3—(2—氨基—3—丙基苯氧基)苯氧基)苯、4,4'—双(4—氨基苯基)—1,4—二异丙基苯、3,4'—双(4—氨基苯基)—1,4—二异丙基苯、3,3'—双(4—氨基苯基)—1,4—二异丙基苯、双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]甲烷、双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1—双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1—双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2—双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2—双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]乙烷、2,2—双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2—双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2—双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2—双[3—(3—氨基苯氧基)苯基]—1,1,1,3,3,3—六氟丙烷、2,2—双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]—1,1,1,3,3,3—六氟丙烷、4,4'—双(3—氨基苯氧基)联苯、4,4'—双(4—氨基苯氧基)联苯、3,3'—双(4—氨基苯氧基)联苯、双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]酮、双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]酮、双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]亚砷、双[4—(氨基苯氧基)苯基]亚砷、双[4—(3—氨基苯氧基)苯基]砷、双[4—(4—氨基苯氧基)苯基]砷、1,4—双[4—(3—氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、1,3—双[4—(3—氨基苯氧基)苯甲酰基]苯、4,4'—双[3—(4—氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'—双[3—(3—氨基苯氧基)苯甲酰基]二苯醚、4,4'—双[4—(4—氨基— α , α —二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'—双[4—(4—氨基— α , α —二甲基苄基)苯氧基]二苯砷、双[4—{4—(4—氨基苯氧基)苯氧基}苯基]砷、1,4—双[4—(4—氨基苯氧基)— α , α —二甲基苄基]苯、1,3—双[4—(4—氨基苯氧基)— α , α —二甲基苄基]苯等。其中可例举 1,3—双(3—氨基苯氧基)苯、1,3—双(4—氨基苯氧基)苯、2,2—双[4—(4—氨基

基苯氧基)苯基]丙烷、双(3-氨基苯基)砒、双(4-氨基苯基)砒、4,4'-双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、3,4'-双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、3,3'-双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、3,3'-双(4-氨基苯氧基)联苯、2,2'-双(三氟甲基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,4'-二甲基联苯胺、4,4'-二甲基联苯胺等作为优选例。

[0096] 构成聚酰亚胺的四羧酸二酐还可以包含具有碳原子数 3 以上的脂肪族单元的四羧酸二酐、具有二苯甲酮骨架的芳香族四羧酸二酐以外的其他四羧酸二酐。对其他四羧酸二酐无特别限制。作为芳香族四羧酸二酐的优选例,可例举作为联苯四羧酸二酐的 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、1,1',2,2'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-联苯四羧酸二酐等。另外可例举均苯四甲酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)砒二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)联苯二酐、2,2-双[(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)醚二酐、双(2,3-二羧基苯基)硫醚二酐、双(2,3-二羧基苯基)砒二酐、1,3-双(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、4,4'-间苯二甲酰基二邻苯二甲酸酐、重氮二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、重氮二苯甲烷-2,2',3,3'-四羧酸二酐、2,3,6,7-噻吨酮四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽醌四羧酸二酐、2,3,6,7-氧杂蒽酮四羧酸二酐、亚乙基四羧酸二酐等。

[0097] 四羧酸二酐包含苯环等芳香环的情况下,芳香环上的氢原子的一部分或全部可以被选自氟基、甲基、甲氧基、三氟甲基及三氟甲氧基等的基团取代。另外,四羧酸二酐包含苯环等芳香环的情况下,可以根据目的具有选自乙炔基、苯并环丁烯-4'-基、乙烯基、烯丙基、氰基、异氰酸酯基、次氮基及异丙烯基等的成为交联点的基团。它们可以为一种或两种以上组合。

[0098] 为了在不大幅损害柔软性的情况下得到高耐热性,优选添加芳香族四羧酸二酐作为其他四羧酸二酐。作为优选例,可例举 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-联苯四羧酸二酐、2,3',2,3'-联苯四羧酸二酐等。其中特别优选 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐。从在不大幅损害柔软性的情况下有效地得到高耐热性的观点来看,在全部酸二酐中,优选含有 40mol% 以上 90mol% 以下、更优选为 55mol% 以上 85mol% 以下的联苯四羧酸二酐。

[0099] 作为聚酰亚胺树脂,通过使用主链上包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元、并且包含来源于芳香族四羧酸二酐或芳香族二胺的二苯甲酮骨架、并且分子末端包含氨基、还在全部酸二酐中包含 40mol% 以上、90mol% 以下的联苯四羧酸二酐的聚酰亚胺树脂,除了优异的柔软性外,还能更有效地提高耐热性。

[0100] 密合性增强树脂层 11 的玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃。更优选的范围为 130 ~ 210℃。通过使密合性增强树脂层 11 的玻璃化转变温度低于 260℃,能提高多层化时与其他层的密合性,或由于引入增塑效果好的分子结构而实现低弹性模量化,进而

有助于柔软性的提高。另外,通过使玻璃化转变温度为120℃以上,能更有效地发挥出聚酰亚胺树脂的耐热性。另外,即使将密合性增强树脂层11薄膜化,也能充分发挥出作为支承层的强度。

[0101] 需要说明的是,本说明书中所说的密合性增强树脂层11的玻璃化转变温度是指通过以下方法测得的值。即,准备厚50 μm的密合性增强树脂层、即由聚酰亚胺树脂层构成的样品膜。该样品膜的固体粘弹性的温度分散测定使用TA instruments公司制的RSA—II以拉伸模式在测定频率1Hz的条件下进行,测定储能模量 E' 和损耗模量 E'' 。接着,根据所得的损耗角正切值 $\tan \delta = E''/E'$ 的峰值导出“玻璃化转变温度”的值。

[0102] 上述样品膜的(玻璃化转变温度+30℃)下的拉伸粘弹性优选为 1.0×10^5 Pa以上,更优选为 1.0×10^6 Pa以上。拉伸粘弹性是在上述玻璃化转变温度的测定中得到的固体粘弹性的曲线中作为(玻璃化转变温度+30℃)下的储能模量 E' 而求得。

[0103] 上述样品膜的23℃下的伸长率优选为50%以上,更优选为80%以上。这样的聚酰亚胺树脂组合物适合于要求柔性(flexibility)的用途。膜的伸长率以将切割成宽10mm、长140mm的由聚酰亚胺树脂组合物构成的膜用拉伸试验机(Tensilon)沿着长度方向在23℃下以50mm/分钟的速度拉伸时的(断裂时的样品膜的长度)/(样品膜的原长度)表示。

[0104] 聚酰亚胺树脂的数均分子量优选为 $6.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$,更优选为 $8.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^4$ 。聚酰亚胺树脂的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。

[0105] 如上所述,聚酰亚胺树脂通过包含来源于芳香族四羧酸二酐或芳香族二胺的二苯甲酮骨架,并且分子末端为氨基,由此一个聚酰亚胺分子中所包含的来源于二苯甲酮骨架的羰基和其他聚酰亚胺分子的末端氨基形成氢键,能够得到高耐热性。另外,如果聚酰亚胺还包含来源于脂肪族二胺的长链亚烷基氧基,则在溶剂中的溶解性高,所得的聚酰亚胺膜具有高柔软性,因此优选。

[0106] 第一实施方式的聚酰亚胺树脂组合物可以在不超出本发明的技术思想的范围内含有各种添加剂。例如可以适当添加紫外线吸收剂、保存稳定剂、粘接助剂及表面改性剂等。另外,也可以在不对耐热性·柔软性造成影响、不超出本发明的技术思想的范围含有其他树脂。

[0107] 粘合剂树脂/填料复合体21是含有粘合剂树脂及30体积%以上的无机填料的层。通过使无机填料的含量为30体积%以上,能更好地保持散热性。无机填料的含量只要能与粘合剂树脂的组合而形成成型体即可,其上限没有限制,通常如果考虑到成型性,则为95体积%以下。更优选的范围是30体积%以上、70体积%以下,特别优选为30体积%以上、65体积%以下。无机填料可以为一种或两种以上组合。

[0108] 粘合剂树脂/填料复合体21的粘合剂树脂只要具有耐热性、并且能分散无机填料即可,无特别限制,作为优选例,可例举聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、PET树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物等环氧化合物;丙烯酸羧乙酯、丙二醇丙烯酸酯、乙氧基化丙烯酸苯酯及脂肪族环氧丙烯酸酯等丙烯酸酯化合物;二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)及苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)等异氰酸酯化合物;4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、双-(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、间亚苯基双马来酰亚胺及氨基苯氧基苯-双马来酰亚胺(APB—BMI)等马来酰亚胺化合物;以及烯基取代纳迪克酰亚

胺(nadimide)等纳迪克酰亚胺化合物、聚酰亚胺树脂等。欲赋予聚酰亚胺树脂组合物感光性的情况下,可例举在聚酰亚胺树脂组合物中含有丙烯酸酯化合物等光固化性树脂、光固化剂等。密合性增强树脂层中使用的聚酰亚胺树脂也可以用作粘合剂树脂。

[0109] 无机填料只要具有散热性即可,无特别限制,作为优选例,可使用氮化硼、氮化铝、氧化铝、氧化铝水合物、氧化硅、氮化硅、碳化硅、金刚石、羟基磷灰石、钛酸钡、铜、铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氮化硅、碳化硅等具有导热性的材料。其中,由于导热性、电绝缘性优异、化学性质稳定,因此特别优选氧化铝、氮化硼等。无机填料的平均粒径无特别限制,例如为 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0110] 粘合剂树脂/填料复合体 21 可以在不对散热性·耐热性等物性造成影响的范围内任意地加入添加剂。例如可以添加用于提高无机填料在粘合剂树脂中的相容性的分散剂,或为了提高与层叠的密合性增强树脂层的粘接性而添加粘接助剂·粘接剂等。例如可以添加硅烷偶联剂等表面改性剂等。

[0111] 接下来,对第一实施方式的多层成型体 1 的制造方法进行说明。首先使二胺和四羧酸二酐反应,得到聚酰胺酸,接着将聚酰胺酸脱水·环化,得到聚酰亚胺。使末端为胺的情况下,可通过使四羧酸二酐的总摩尔数相对于二胺的总摩尔数为 $0.95 \sim 0.999$ 而容易地获得。

[0112] 聚酰亚胺树脂既可以是无规聚合物,也可以是嵌段聚合物,因为容易得到二胺成分的特性,所以优选嵌段聚合物。

[0113] 本发明的聚酰亚胺树脂组合物既可以是清漆状,也可以是片状(也包括膜状)。聚酰亚胺树脂组合物呈清漆状的情况下,聚酰亚胺树脂组合物还可以根据需要含有极性溶剂。极性溶剂的例子除了 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲氧基乙酰胺、二甲基亚砷、六甲基磷酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲砷、1,3,5-三甲基苯等以外,还包括它们的两种以上的混合溶剂或这些溶剂和苯、甲苯、二甲苯、苄腈、二噁烷、环己烷等的混合溶剂等。

[0114] 从提高涂布性的观点等来看,聚酰亚胺清漆中的树脂固态成分的浓度优选为 $5 \sim 50$ 质量%,更优选为 $10 \sim 30$ 质量%。使 23 质量%的聚酰亚胺分散于 NMP(N-甲基吡咯烷酮)和三甲基苯的混合溶剂而得的聚酰亚胺清漆的用 E 型粘度计在 25°C 下测得的粘度优选为 $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6 \text{mPa} \cdot \text{s}$,更优选为 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。藉此,所得聚酰亚胺膜的机械强度等提高。

[0115] 聚酰亚胺树脂的胺当量优选为 $4000 \sim 20000$,更优选为 $4500 \sim 18000$ 。聚酰亚胺的胺当量定义为“聚酰亚胺的数均分子量/1 分子中所包含的氨基的数量”。1 分子中所包含的氨基显然包括末端氨基,也包括除此以外的氨基等。胺当量在上述范围内的聚酰亚胺因为聚酰亚胺整体的末端氨基的存在比例高,所以引入二苯甲酮骨架的情况下,能和二苯甲酮骨架中所包含的羰基生成大量的氢键,能更有效地提高聚酰亚胺的耐热性。

[0116] 本发明的聚酰亚胺树脂组合物因为包含可溶于溶剂的聚酰亚胺,所以能以聚酰亚胺清漆的形式使用。因此,可以将本发明的聚酰亚胺树脂组合物涂布于基材上后,干燥形成聚酰亚胺层。如上所述,因为不需要将本发明的聚酰亚胺树脂组合物的涂膜在高温下酰亚胺化的步骤,所以在耐热性低的基材上也能涂布形成聚酰亚胺层。

[0117] 在实施了脱模处理的脱模基材(例如脱模膜、脱模片)41 上如图 3A 所示涂布本发

明的聚酰亚胺树脂组合物,然后干燥,得到由聚酰亚胺树脂组合物构成的密合性增强树脂层 11 的涂膜。此时,使密合性增强树脂层的厚度为 50nm 以上、9 μm 以下。涂布及干燥密合性增强树脂层时,涂膜的干燥温度优选为 250℃ 以下。然后,如图 3B 所示,将预先制备好的粘合剂树脂 / 填料复合体组合物涂布于密合性增强树脂层 11 上,然后干燥,得到粘合剂树脂 / 填料复合体 21。本发明的密合性增强树脂层 11 通过和粘合剂树脂 / 填料复合体 21 直接成膜而表现出优异的粘接性,但并不排除在粘合剂树脂 / 填料复合体 21 和密合性增强树脂层 11 之间涂布易粘接剂等将其接合。接着,通过将脱模基材 41 剥离而得到图 1 所示的多层成型体 1。

[0118] 需要说明的是,多层成型体 1 的制造方法不限于上述方法,可以在不超出本发明的技术思想的范围内进行各种变形。例如,可以将粘合剂树脂 / 填料复合体 21 和密合性增强树脂层 11 热压接而得到多层成型体。

[0119] 根据第一实施方式,不是在涂布聚酰胺酸后形成聚酰亚胺,而是在涂膜前转化成聚酰亚胺。因此,具有在层叠密合性增强树脂层时不需要进行用于酰亚胺化的加热工序这一良好优点。因此,不需要高温加热处理,能得到可靠性更高的多层成型体。另外,因为不使用热固型树脂,所以也具有不需要固化处理这一优点。另外,因为能在不使用热交联剂的情况下实现耐热性,所以能维持热塑性。因此,也能将密合性增强树脂层 11 循环再利用。需要说明的是,本发明虽然能在不使用热交联剂的情况下实现耐热性,但在不超出本发明的技术思想的范围内,并不排除使用热交联剂。

[0120] 另外,通过使用在密合性增强树脂层 11 的聚酰亚胺树脂的主链上引入碳原子数为 3 以上的脂肪族单元、并且玻璃化转变温度为 120℃ 以上、低于 260℃ 的密合性增强树脂层,能实现高耐热性,同时赋予优异的柔软性。其结果是,能提高与粘合剂树脂 / 填料复合体 21 的密合性。因此,可提供可靠性高的多层成型体。而且,因为使密合性增强树脂层的厚度为 50nm 以上、9 μm 以下,所以能有效地体现出粘合剂树脂 / 填料复合体的无机填料的功能,并同时兼具增强性·密合性。

[0121] 另外,通过在密合性增强树脂层 11 上涂布粘合剂树脂 / 填料复合体 21 来将两者接合的方法,具有制造工序简便这一优异的效果。

[0122] 另外,多层成型体能形成为片状(也包括膜状),所以能切割成所要的大小,粘贴在任意的位置,因此操作性优异。另外,因为能形成片状,所以特别适合于要求轻薄短小化的用途。进而,通过设置柔软性高的密合性增强树脂层,能提高耐冲击性,确保可靠性。进而,如果粘合剂树脂 / 填料复合体 21 是薄膜,则能减小多层成型体的厚度,也可以用作柔性(flexible)构件的散热性构件。

[0123] 另外,本发明的聚酰亚胺树脂中,如果除了碳原子数 3 以上的脂肪族单元以外还包含来源于芳香族四羧酸二酐或芳香族二胺的二苯甲酮骨架、并且分子末端包含氨基,则通过使一个分子中所包含的来源于二苯甲酮骨架的羰基和其他分子的末端氨基充分地形成氢键,能实现更优异的耐热性,维持高温下的弹性模量。进而,根据本发明的聚酰亚胺树脂,通过在构成聚酰亚胺树脂的全部酸二酐中包含 40mol% 以上、90mol% 以下的联苯四羧酸二酐,能在不大幅损害柔软性的情况下更有效地提高耐热性。

[0124] [第二实施方式]

[0125] 接着,对与上述实施方式不同的多层成型体的一例进行说明。第二实施方式的多

层成型体除了以下方面外,基本的构成与上述第一实施方式相同。即,在如下方面有所不同:第一实施方式的多层成型体中,密合性增强树脂层只有一层,而第二实施方式的多层成型体中,密合性增强树脂层有两层。

[0126] 图4所示为第二实施方式的多层成型体的一例的示意剖视图。多层成型体2是用密合性增强树脂层11、12将粘合剂树脂/填料复合体21夹持的构成。

[0127] 根据多层成型体2,因为粘合剂树脂/填料复合体21被密合性增强树脂层11、12夹持,所以能更有效地增加无机填料的添加量。其结果是,能更有效地体现出无机填料的功能。

[0128] 根据第二实施方式的多层成型体,因为使用与上述第一实施方式相同的密合性增强树脂层11、12及粘合剂树脂/填料复合体21,所以能得到与上述第一实施方式相同的效果。

[0129] [第三实施方式]

[0130] 第三实施方式的多层成型体除了以下方面外,基本的构成与上述第一实施方式相同。即,在如下方面有所不同:第一实施方式的多层成型体用于散热性构件,而第三实施方式的多层成型体用于电磁波屏蔽构件。

[0131] 构成第三实施方式的多层成型体的粘合剂树脂/填料复合体的无机填料是具有电磁波屏蔽性的填料。作为这样的例子,可使用金属、金属氧化物、无定形碳粉、石墨、镀金属的填料。作为金属,可例举铜、铝、镍、铁、金、银、铂、钨、铬、钛、锡、铅、钽等。它们可以为一种或两种以上组合使用。另外,也可以使用软磁性填料作为填料。作为软磁性填料,可例举例如磁性不锈钢(Fe—Cr—Al—Si合金)、铁硅铝磁合金(Fe—Si—Al合金)、坡莫合金(Fe—Ni合金)、硅铜(Fe—Cu—Si合金)、Fe—Si合金、Fe—Si—B(—Cu—Nb)合金、Fe—Ni—Cr—Si合金、Fe—Si—Cr合金、Fe—Si—Al—Ni—Cr合金等。另外,也可以使用铁氧体(ferrite)、纯铁粒子。作为铁氧体,可例举例如Mn—Zn铁氧体、Ni—Zn铁氧体、Mn—Mg铁氧体、Mn铁氧体、Cu—Zn铁氧体、Cu—Mg—Zn铁氧体等软铁氧体或作为永磁铁材料的硬铁氧体。

[0132] 第三实施方式的多层成型体可以特别优选用于电磁波屏蔽构件用途。另外,因为使用与上述第一实施方式相同的密合性增强树脂层及粘合剂树脂/填料复合体,所以能得到与上述第一实施方式相同的效果。

[0133] [第四实施方式]

[0134] 第四实施方式的多层成型体除了以下方面外,基本的构成与上述第一实施方式相同。即,在如下方面有所不同:第一实施方式的多层成型体用于散热性构件,而第四实施方式的多层成型体适合于兼具电磁波屏蔽功能和散热性功能的散热性电磁波屏蔽构件。

[0135] 图5所示为第四实施方式的多层成型体的示意剖视图。第四实施方式的多层成型体3具备密合性增强树脂层11、具有散热性的粘合剂树脂/填料复合体21以及具有电磁波屏蔽性的粘合剂树脂/填料复合体22。

[0136] 根据第四实施方式的多层成型体,可通过具有散热性的粘合剂树脂/填料复合体21来赋予散热性、通过具有电磁波屏蔽性的粘合剂树脂/填料复合体22来赋予电磁波屏蔽性。因此,通过一个多层成型体就能兼具散热性和电磁波屏蔽性。可以在粘合剂树脂/填料复合体21、22之间层叠密合性增强树脂层来提高强度。另外,也可以像第二实施方式那

样将密合性增强树脂层配置成夹持粘合剂树脂 / 填料复合体 21、22。

[0137] 第四实施方式的多层成型体可以特别优选用于电磁波屏蔽构件用途。另外,因为使用与上述第一实施方式相同的密合性增强树脂层及粘合剂树脂 / 填料复合体,所以能得到与上述第一实施方式相同的效果。

[0138] 另外,上述实施方式可以适当组合使用。另外,上述实施方式中,阐述了将粘合剂树脂 / 填料复合体形成片状例子,但不限于片状,可以是与用途相匹配的成型体。另外,多层成型体不只是平面形状,也可以是曲面形状。进而,上文中阐述了应用于散热性构件和电磁波屏蔽性构件的例子,但不限于此,可以适当应用于各种用途。

[0139] 《实施例》

[0140] 以下通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不受以下实施例的任何限定。

[0141] [实施例 1]

[0142] (聚酰亚胺清漆的制备)

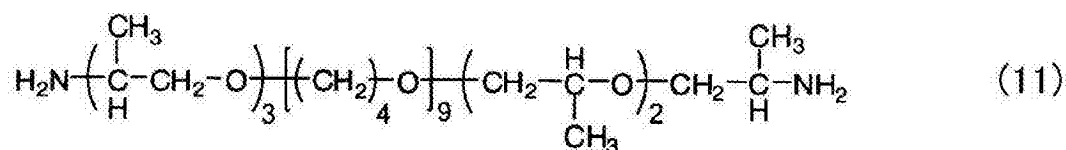
[0143] 在 N-甲基吡咯烷酮(以下记作“NMP”)和 1,3,5-三甲基苯以 7:3 的比例配制而成的溶剂中,将 3 种二胺(APB、14EL、XTJ-542)和 2 种酸二酐(s-BPDA、BTDA)以 APB:14EL:XTJ-542:s-BPDA:BTDA=0.8:0.1:0.1:0.79:0.2 的摩尔比配合。

[0144] APB:1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(三井化学公司制)

[0145] 14EL:聚-1,4-丁二醇双(4-氨基苯甲酸酯)(ELASMER1000)(伊原化学公司制)

[0146] XTJ-542:下式(11)表示的聚醚胺(产品名:JEFFAMINE、HUNTSMAN 公司制)

[0147]



[0148] s-BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(JFE Chemical 公司制)

[0149] BTDA:3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐

[0150] 将所得的混合物在能导入干燥氮气的烧瓶内搅拌 4 小时以上,得到树脂固态成分重量为 20~25 质量%的聚酰胺酸溶液。将所得的聚酰胺酸溶液充分搅拌后,一边在附带有迪安-斯达克(dean-stark)管的烧瓶内搅拌,一边将反应体系加热至 180℃左右,将通过脱水反应产生的水取出至体系外,得到聚酰亚胺清漆 A。

[0151] (粘合剂树脂 / 填料复合体的制造)

[0152] 作为粘合剂树脂,主剂使用 EPIFORM(注册商标)R-2100(SOMAR 公司制)、固化剂使用 EPIFORM(注册商标)H30(SOMAR 公司制)。在主剂、固化剂中分别配合相对于树脂相当于 48 体积%的氧化铝填料 DAW07(DENKA 公司制)作为填料,用自转公转式搅拌机“除泡炼太郎 AR-250”(THINKY 公司制)搅拌 20 分钟左右。冷却后,将主剂和填料的混合物以及固化剂和填料的混合物按照 R2100:H-30=5:1 的比例配合,用除泡炼太郎搅拌 1 分钟左右,从而制成粘合剂树脂 / 填料复合体的固化前液状混合物。

[0153] (多层成型体的制造)

[0154] 将上述聚酰亚胺清漆以 10mm/sec 的速度涂布于实施了脱模处理的 PET 膜上。涂布方法无特别限制,例如可以使用辊涂机、模涂机、棒涂机、唇形涂布机、逗号涂布机等。将

所得的涂膜在 180℃ 下干燥 10 分钟,除去溶剂,得到聚酰亚胺层(膜厚 = 约 5 μm)。接着,将通过上述方法得到的粘合剂树脂 / 填料复合体的固化前液状混合物在聚酰亚胺膜表面涂布・干燥。将所得的涂膜以 80℃ × 1 小时加热固化,形成约 50 μm 厚的粘合剂树脂 / 填料复合体。然后,将 PET 膜从上述聚酰亚胺层上剥离,得到片状的多层成型体。

[0155] (玻璃化转变温度)

[0156] 将所得的聚酰亚胺清漆以 10mm/ 秒的速度涂布于经脱模处理的 PET 膜上后,在 200℃ 下干燥 10 分钟,除去溶剂。将干燥后得到的膜用镊子从 PET 膜上剥离,得到膜厚 50 μm 的聚酰亚胺膜。使用 TA instruments 公司制的 RSA - II 以拉伸模式在测定频率 1Hz 的条件下进行固体粘弹性的温度分散测定,从而测定制成的聚酰亚胺膜的储能模量 E' 和损耗模量 E'' 。接着,根据损耗角正切值 $\tan \delta = E''/E'$ 的峰值导出玻璃化转变温度。

[0157] (耐热性评价)

[0158] 评价制成的片状多层成型体(样品)的耐热性。将对象样品切成宽 10mm × 长 100mm 的长方形状,作为样品膜。将该样品膜漂浮在加热至规定温度的焊锡浴槽上,评价样品膜的耐热性。其结果示于表 1A。

[0159] ◎ :280℃、30 秒后也未熔融,维持着形状,而且能将样品膜提起

[0160] ○ :260℃、60 秒后也未熔融,维持着形状

[0161] × :在 260℃、60 秒以内熔融

[0162] (耐折性评价)

[0163] 作为评价样品的柔软性(挠性)的指标,进行耐折性评价。将对象样品切成宽 10mm × 长 50mm 的长方形状,作为样品膜。将样品膜的一侧固定于弯折试验机的夹具,隔着 R=3mm 的弯折部在样品的相反侧悬挂 100g 的重物,评价样品的耐折性。所得结果示于表 1A、表 1B。

[0164] ○ :具有 100 次以上的耐折性的样品

[0165] × :不到 100 次就断裂的样品

[0166] (散热性评价)

[0167] 评价制成的样品的导热系数。具体而言,测定样品的“热扩散率 α ”、“比热 C_p ”及“密度 ρ ”,将这些测定值代入以下的数学式 1 而算出。

[0168] (数学式 1) 导热系数 $\lambda = \text{热扩散率 } \alpha \times \text{比热 } C_p \times \text{密度 } \rho$

[0169] 热扩散率通过激光闪光法测定。测定装置是激光闪光法热常数测定装置(TC - 9000、ULVAC - RIKO 公司制)。比热通过 DSC 法测定。测定装置是 Diamond DSC 装置(PerkinElmer 公司制)。用电子天平测定重量,根据样品面积和样品厚度算出体积,算出密度。

[0170] ○ :1.0W/m · K 以上的导热系数

[0171] × :小于 1.0W/m · K 的导热系数

[0172] (酰亚胺化率)

[0173] 通过 IR 法求出酰亚胺化率。具体而言,以 1480 ~ 1500cm⁻¹附近的基于苯环的峰为基准,将其吸光度设为 A,将 1720cm⁻¹附近的基于酰亚胺环的峰的吸光度设为 B。将对象样品以 250℃ × 1 小时烧成,将制成的膜的 B/A 作为标准值 C (酰亚胺化率 100%)。另一方面,将对象样品以 150℃ × 30 分钟烧成,将制成的膜的 B/A 除以标准值 C,乘以 100,将所

得值作为酰亚胺化率(%)。

[0174] (实施例 2)

[0175] 除了使粘合剂树脂 / 填料复合体的填料 DAW07 的配合量为 65 体积 % 以外,通过与实施例 1 同样的方法制造多层成型体,进行评价。

[0176] (实施例 3)

[0177] 除了使作为密合性增强树脂层的聚酰亚胺层的干燥后厚度为 3 μm 以外,与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0178] (实施例 4)

[0179] 除了使作为密合性增强树脂层的聚酰亚胺层的干燥后厚度为 7 μm 以外,与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0180] (实施例 5)

[0181] 除了使用氮化硼填料 UHP-1 (昭和电工公司制) 作为粘合剂树脂 / 填料复合体的填料、并且配合量为 31 体积 % 以外,与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0182] (实施例 6)

[0183] 除了使用氮化硼填料 UHP-1 (昭和电工公司制) 作为粘合剂树脂 / 填料复合体的填料、并且配合量为 40 体积 % 以外,与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0184] (实施例 7)

[0185] 除了以下方面以外,与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。即,制造聚酰亚胺清漆时,使用 pBAPP、14EL 这两种作为二胺,使用 s-BPDA、BTDA 这两种作为酸二酐,以 pBAPP:14EL:s-BPDA:BTDA=0.8:0.2:0.79:0.2 的摩尔比配合,从而得到聚酰亚胺清漆 B,除此以外与实施例 1 同样地调制成聚酰亚胺清漆。另外,除了使用氮化硼填料 UHP-1 (昭和电工公司制) 作为粘合剂树脂 / 填料复合体的填料、并且配合量为 31 体积 % 以外,与实施例 1 同样地制造 粘合剂树脂 / 填料复合体。

[0186] pBAPP:2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷(和歌山精化公司制)

[0187] (实施例 8)

[0188] 制造聚酰亚胺清漆时,使用 APB、14EL、XTJ-542 这三种作为二胺,使用 s-BPDA 作为酸二酐,以 APB:14EL:XTJ-542:s-BPDA=0.8:0.1:0.1:0.99 的摩尔比配合,从而得到聚酰亚胺清漆 C,除此以外与实施例 1 同样地调制成聚酰亚胺清漆,进行评价。

[0189] (实施例 9)

[0190] 制造聚酰亚胺清漆时,使用 APB、14EL 这两种作为二胺,使用 s-BPDA 和 BTDA 这两种作为酸二酐,以 APB:14EL:s-BPDA:BTDA=0.7:0.3:0.79:0.2 的摩尔比配合,从而得到聚酰亚胺清漆 F,除此以外与实施例 1 同样地调制成聚酰亚胺清漆,进行评价。

[0191] (实施例 10)

[0192] 制造聚酰亚胺清漆时,使用 pBAPP、14EL 这两种作为二胺,使用 s-BPDA 和 BTDA 这两种作为酸二酐,以 pBAPP:14EL:s-BPDA:BTDA=0.9:0.1:0.69:0.3 的摩尔比配合,从而得到聚酰亚胺清漆 G,除此以外与实施例 1 同样地调制成聚酰亚胺清漆,进行评价。

[0193] (比较例 1)

[0194] 除了不形成作为密合性增强树脂层的聚酰亚胺层、而是直接将粘合剂树脂 / 填料复合体形成在经脱模处理的 PET 膜上以外,通过与实施例 1 同样的方法制造样品,进行评

价。即,制造不形成密合性增强树脂层的粘合剂树脂 / 填料复合体单独的样品,进行评价。

[0195] (比较例 2)

[0196] 除了使填料 DAW07 的配合量为 10 体积 % 来作为粘合剂树脂 / 填料复合体的填料以外,通过与比较例 1 同样的方法制造样品,进行评价。

[0197] (比较例 3)

[0198] 除了使填料 DAW07 的配合量为 65 体积 % 来作为粘合剂树脂 / 填料复合体的填料、并且制造多层成型体时、作为密合性增强树脂层的聚酰亚胺层的干燥后厚度为 $15\ \mu\text{m}$ 以外,与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0199] (比较例 4)

[0200] 制造粘合剂树脂 / 填料复合体时,使用氮化硼填料 UHP-1 (昭和电工公司制) 作为填料,并且使配合量为 40 体积 %,使作为密合性增强树脂层的聚酰亚胺层的干燥后厚度为 $15\ \mu\text{m}$,除此以外与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0201] (比较例 5)

[0202] 制造粘合剂树脂 / 填料复合体时,使用 14EL 作为二胺,使用 s-BPDA 作为酸二酐,以 14EL:s-BPDA=1.0:0.99 的摩尔比配合,将所得的聚酰亚胺清漆 D 用作粘合剂树脂,制成混合物,并且不形成作为密合性增强树脂层的聚酰亚胺层,而是直接将上述混合物涂布于经脱模处理的 PET 膜上,在 130°C 下干燥而得到,除此以外与实施例 1 同样地制造多层成型体,进行评价。

[0203] (比较例 6)

[0204] 制造聚酰亚胺清漆时,使用 APB、pBAPP 这两种作为二胺,使用 s-BPDA 作为酸二酐,以 APB:pBAPP:s-BPDA=0.5:0.5:0.98 的摩尔比配合,从而得到聚酰亚胺清漆 E,除此以外与实施例 1 同样地调制成聚酰亚胺清漆,进行评价。

[0205] 实施例 1 ~ 10 的结果示于表 1A,比较例 1 ~ 6 的结果示于表 1B。另外,测定各实施例的酰亚胺化率,结果确认均为 80% 以上。另外,确认干燥后的涂膜和涂布前的聚酰亚胺清漆的酰亚胺化率实质上相同。

[0206]

[表 1A]

	聚酰亚胺	填料	填料填充量 (体积%)	聚酰亚胺厚度 (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	耐折性 @ 3.0mm	散热性 激光闪光法 厚度方向	耐热性
实施例 1	清漆 A	氧化铝 DAW07	48	5	150	○ (> 100 次)	○ (1.1W/m · K)	○
实施例 2	清漆 A	氧化铝 DAW07	65	5	150	○ (> 100 次)	○ (1.3W/m · K)	○
实施例 3	清漆 A	氧化铝 DAW07	48	3	150	○ (> 100 次)	○ (1.2W/m · K)	○
实施例 4	清漆 A	氧化铝 DAW07	48	7	150	○ (> 100 次)	○ (1.0W/m · K)	○
实施例 5	清漆 A	氮化硼 UHP - 1	31	5	150	○ (> 100 次)	○ (1.0W/m · K)	○
实施例 6	清漆 A	氮化硼 UHP - 1	40	5	150	○ (> 100 次)	○ (2.0W/m · K)	○
实施例 7	清漆 B	氮化硼 UHP - 1	31	5	165	○ (> 100 次)	○ (1.0W/m · K)	○
实施例 8	清漆 C	氧化铝 DAW07	48	5	150	○ (> 100 次)	○ (1.1W/m · K)	○
实施例 9	清漆 F	氧化铝 DAW07	48	5	125	○ (> 100 次)	○ (1.1W/m · K)	○
实施例 10	清漆 G	氧化铝 DAW07	48	5	200	○ (> 100 次)	○ (1.1W/m · K)	○

[0207]

[表 1B]

	聚酰亚胺	填料	填料填充量 (体积%)	聚酰亚胺厚度 (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	耐折性 @3.0mm	散热性 激光闪光法 厚度方向	耐热性
比较例 1	无	氧化铝 DAW07	48	—	—	× (1 次)	○ (1.2W/m $\cdot$ K)	○
比较例 2	无	氧化铝 DAW07	10	—	—	× (50 次)	× (0.5W/m $\cdot$ K)	○
比较例 3	清漆 A	氧化铝 DAW07	65	15	150	○ (>100 次)	× (0.5W/m $\cdot$ K)	○
比较例 4	清漆 A	氮化硼 UHP-1	40	15	150	○ (>100 次)	× (0.8W/m $\cdot$ K)	○
比较例 5	清漆 D	氧化铝 DAW07	48	—	—	○ (>100 次)	○ (1.2W/m $\cdot$ K)	×
比较例 6	清漆 E	氧化铝 DAW07	48	5	225	× (1 次)	○ (1.1W/m $\cdot$ K)	○

[0208] 由表 1A 可知,包含主链上包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂、密合性增强树脂层的厚度为 $9\mu\text{m}$ 以下,粘合剂树脂/填料复合体的无机填料含量为 30 体积%以上的实施例,耐热性·散热性均良好。另外可知,实施例中,耐折性均优异。另一方面,由表 1B 可见,未设置密合性增强树脂层的比较例 1、2 中,耐折性不良。另外,由比较例 3、4 的结果可知,即使包含主链上包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂,在密合

性增强树脂层的厚度为 15 μm 的例中, 散热性差。另外, 如果像比较例 6 那样虽然密合性增强树脂层的厚度为 9 μm 以下、但使用主链上不包含碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺树脂, 则得到耐折性不良的结果。可知通过使用在主链上引入碳原子数 3 以上的脂肪族单元的聚酰亚胺, 能有效地体现出耐折性。

[0209] 产业上的可利用性

[0210] 本发明的多层成型体能够实现由无机填料的高填充化带来的高性能化, 并同时实现高可靠性化, 因此通过选择散热性优异的材料作为无机填料, 能用作散热性构件。另外, 通过选择电磁波屏蔽性优异的材料作为无机填料, 能用作电磁波屏蔽构件。另外, 通过选择导电性填料, 也能用作导电性构件。作为具体的对象, 可以用作电子电路基板构件、半导体器件、锂离子电池构件、太阳能电池构件、液晶显示器等平板显示器、移动电话中装载的大规模集成电路 (LSI) 等电子部件、使用 LED、荧光灯等的照明器具等的散热性构件、电磁波屏蔽构件等。本发明的多层成型体中使用的密合性增强树脂层因为耐热性・柔软性优异, 所以也可以容易地应用于要求柔性的用途等。另外, 也可以用作保护构件、使用绝缘性无机填料等而用作绝缘构件等。

[0211] 本申请要求以 2011 年 12 月 26 日提出申请的日本申请特愿 2011 - 283611 为基础的优先权, 在此援引其全部公开内容。

[0212] 符号说明

[0213] 1、2、3 多层成型体

[0214] 11、12 密合性增强树脂层

[0215] 21 粘合剂树脂 / 填料复合体

[0216] 31、32 粘接材料层

[0217] 41 脱模基材

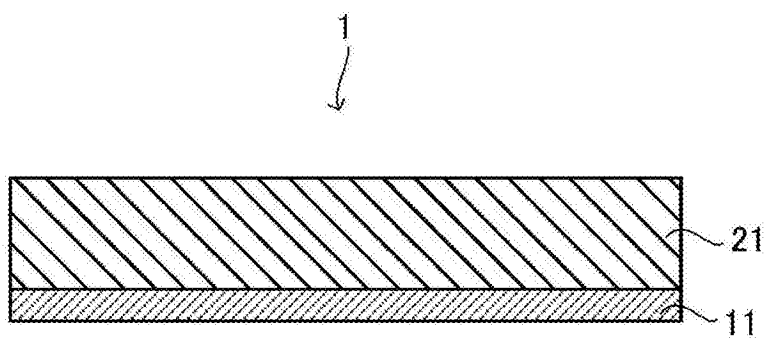


图 1

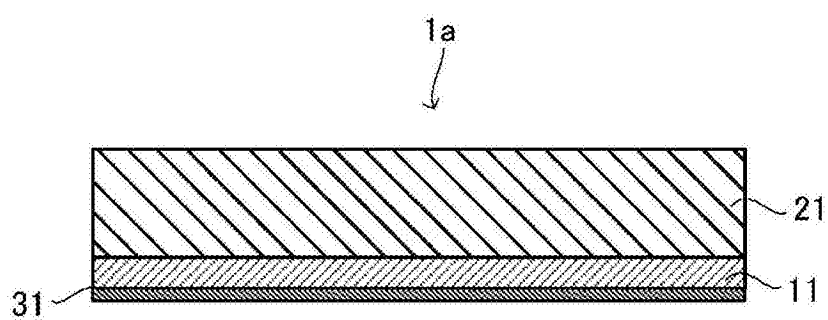


图 2A

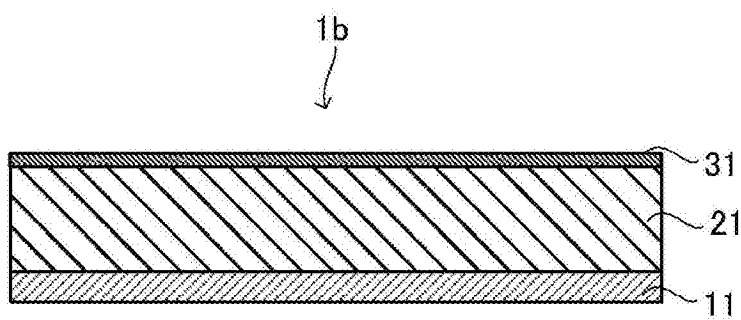


图 2B

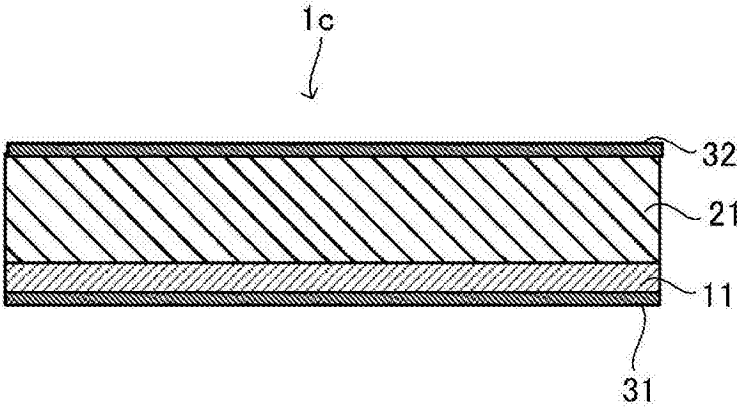


图 2C

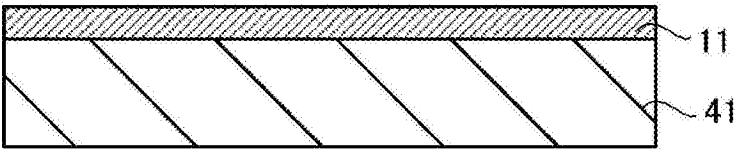


图 3A

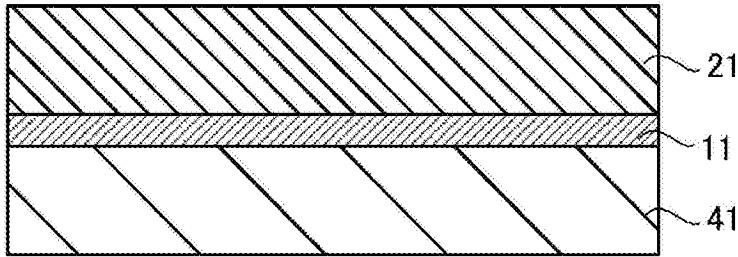


图 3B

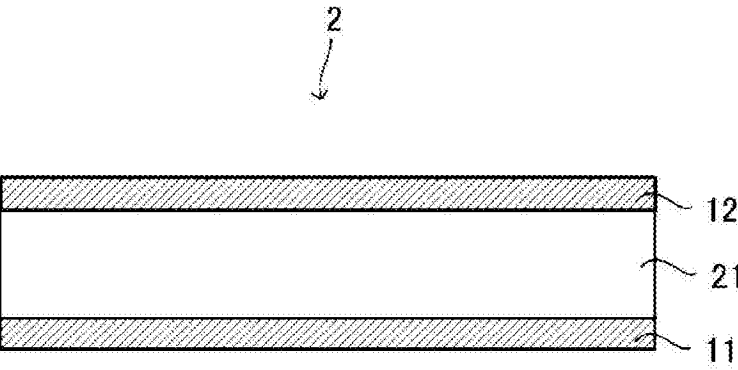


图 4

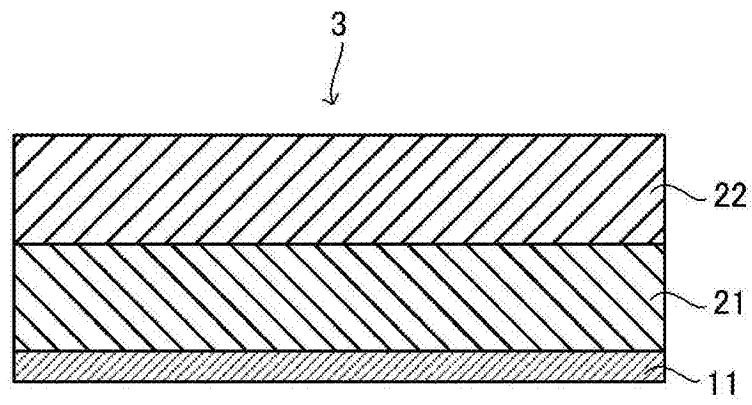


图 5