



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0056003
(43) 공개일자 2023년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2020.01) B05D 7/24 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C08J 7/0427 (2022.01)
B05D 7/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7042642
(22) 출원일자(국제) 2022년08월26일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/031309
(87) 국제공개번호 WO 2022/050163
국제공개일자 2022년03월10일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-146633 2020년09월01일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고

(72) 발명자
유키 소타
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
가사이 와타루
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
미츠나가 아츠미
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **적층 필름의 제조 방법 및 적층 필름**

(57) 요약

(과제) 밀착성이 우수하고, 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 소정의 범위로 조정된 폴리머층을 구비하는 적층 필름, 및 그 제조 방법을 제공하는 것.

(해결 수단) 본 발명의 적층 필름은, 폴리머 필름 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 표면을 갖는 폴리머 필름과, 상기 표면에 형성되어 테트라플루오로에틸렌계 폴리머를 함유하는 폴리머층을 구비하고, 상기 폴리머층의 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 1.1 이하이다.

또, 본 발명의 적층 필름의 제조 방법은, 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 파우더 및 표면 장력이 30 mN/m 이상인 액상 분산매를 함유하고, 상기 파우더의 함유량이 10 질량% 이상인 액상 조성물을 도포하고, 가열하여, 상기 폴리머 필름의 표면에 폴리머층이 형성된 적층 필름을 얻는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/281 (2013.01)
C08F 214/262 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 27/18 (2013.01)
C09D 7/65 (2018.01)
B32B 2255/10 (2013.01)
B32B 2255/26 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

표면 장력을 높이는 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 파우더 및 표면 장력이 30 mN/m 이상인 액상 분산매를 함유하고, 상기 파우더의 함유량이 10 질량% 이상인 액상 조성물을 도포하고, 가열하여, 상기 폴리머 필름의 표면에 폴리머층이 형성된 적층 필름을 얻는, 적층 필름의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 처리가, 코로나 처리 및 플라즈마 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 친수화 처리인, 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 처리가 실시된 상기 폴리머 필름의 표면의 표면 장력이, 상기 액상 분산매의 표면 장력보다 큰, 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 필름의 표면의 산술 평균 조도 Ra 가, 0.01 ~ 5 μm 인, 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 처리가 실시된 상기 폴리머 필름의 표면에, 극성 관능기가 존재하는, 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 파우더의 평균 입자경이, 0.1 ~ 10 μm 인, 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가, 용융 온도가 260 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 인 테트라플루오로에틸렌계 폴리머인, 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초하는 단위를 포함하고, 전체 단위에 대해 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초하는 단위를 1.5 ~ 5.0 몰% 포함하는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머인, 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액상 조성물이, 방향족 폴리머를 함유하는, 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리머 필름이, 방향족 폴리이미드를 함유하는, 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리머 필름의 평균 두께가 10 μm 이상이며, 또한, 상기 폴리머층의 평균 두께가 10 μm 이상인, 제조 방법.

청구항 12

표면 장력을 높이는 처리가 실시된 표면을 갖는 폴리머 필름과, 상기 표면에 형성되어, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머를 함유하는 폴리머층을 구비하고, 상기 폴리머층의 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가, 1.1 이하인, 적층 필름.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
상기 적층 필름을, 50 $^{\circ}\text{C}$, 48 시간의 조건에서 예비 건조시킨 후, 23 $^{\circ}\text{C}$ 의 순수에 24 시간 침지하고, 상기 순수에 침지하기 전후의 상기 적층 필름의 질량을 측정했을 때, 이하의 식에 기초하여 구해지는 흡수율이, 0.1 % 이하인, 적층 필름.

$$\text{흡수율 (\%)} = (\text{순수 침지 후 질량} - \text{예비 건조 후 질량}) / \text{예비 건조 후 질량} \times 100$$

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,
상기 폴리머 필름의 평균 두께가 10 μm 이상이며, 또한, 상기 폴리머층의 평균 두께가 10 μm 이상인, 적층 필름.

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리머 필름의 양면에, 상기 폴리머층을 구비하는, 적층 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에, 소정의 표면 장력의 액상 분산매를 함유하는 액상 조성물을 사용하여 형성되고, 단부에서의 두께의 증대가 저감된 폴리머층을 구비하는 적층 필름을 얻는, 적층 필름의 제조 방법, 및, 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 소정의 범위로 조정된 폴리머층을 구비하는 적층 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고주파 신호의 전송에 사용되는 프린트 기판은, 우수한 전송 특성이 요구된다. 전송 특성이 높은 프린트 기판의 절연층 재료로서, 비유전률 및 유전 정접이 낮은, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가 주목받고 있다. 이러한 폴리머를 포함하는 절연층을 형성하는 재료로서, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 파우더와 액상 분산매를 포함하는 액상 조성물이 알려져 있다.

[0003] 특허문헌 1 및 2 에는, 이러한 액상 조성물을 폴리이미드 필름의 표면에 도포하고 가열하여 형성되는, 폴리이미드 필름의 양면에 테트라플루오로에틸렌계 폴리머층을 구비한 적층 필름이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-157418호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-35300호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 한편, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머는 비점착성이기 때문에, 이러한 적층 필름에 있어서의 폴리이미드 필름과 테트라플루오로에틸렌계 폴리머층의 밀착성은, 대체로 낮다. 그래서, 본 발명자들은, 폴리이미드 필름의 표면 처리에 의한 적층 필름의 밀착성의 향상을 시도하였다. 그런데, 이 경우, 적층 필름의 두께에 불균일이 발생하기 쉬워진다는 과제, 특히, 적층 필름의 단부에 있어서의 솟아오름이 발생하기 쉬워진다는 과제를, 본 발명자들은 새롭게 지견하였다. 그 때문에, 이러한 적층 필름의 장적체를 물상으로 권취하면, 적층 필름에 주름이나 신장이 발생하여, 프린트 기판 재료 등으로서 사용시의 수율이 악화된다는 과제도, 본 발명자들은 새롭게 지견하였다.
- [0006] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 표면 장력이 소정의 범위의 액상 분산매를 포함하는 액상 조성물은, 분산 안정성도 우수하고, 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에 있어서 보다 균일하게 퍼져서 젖고, 두께 불균일이 작고 밀착 강도가 높은 적층 필름을 형성할 수 있는 점을 지견하였다.
- [0007] 본 발명은, 이러한 지견에 기초하여 이루어진 발명이며, 그 목적은, 밀착성이 우수하고, 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 소정의 범위로 조정된 폴리머층을 갖는 적층 필름, 및 그 제조 방법의 제공에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은, 하기 양태를 갖는다.
- [0009] <1> 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머의 파우더 및 표면 장력이 30 mN/m 이상인 액상 분산매를 함유하고, 상기 파우더의 함유량이 10 질량% 이상인 액상 조성물을 도포하고, 가열하여, 상기 폴리머 필름의 표면에 폴리머층이 형성된 적층 필름을 얻는, 적층 필름의 제조 방법.
- [0010] <2> 상기 처리가, 코로나 처리 및 플라즈마 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 친수화 처리인, <1> 의 제조 방법.
- [0011] <3> 상기 처리가 실시된 상기 폴리머 필름의 표면의 표면 장력이, 상기 액상 분산매의 표면 장력보다 큰, <1> 또는 <2> 의 제조 방법.
- [0012] <4> 상기 폴리머 필름의 표면의 산술 평균 조도 Ra 가, 0.01 ~ 5 μm 인, <1> ~ <3> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0013] <5> 상기 처리가 실시된 상기 폴리머 필름의 표면에, 극성 관능기가 존재하는, <1> ~ <4> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0014] <6> 상기 파우더의 평균 입자경이, 0.1 ~ 10 μm 인, <1> ~ <5> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0015] <7> 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가, 용융 온도가 260 ~ 320 °C 인 테트라플루오로에틸렌계 폴리머인, <1> ~ <6> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0016] <8> 상기 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초하는 단위를 포함하고, 전체 단위에 대해 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초하는 단위를 1.5 ~ 5.0 몰% 포함하는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머인, <1> ~ <7> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0017] <9> 상기 액상 조성물이, 방향족 폴리머를 함유하는, <1> ~ <8> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0018] <10> 상기 폴리머 필름이, 방향족 폴리이미드를 함유하는, <1> ~ <9> 의 어느 것의 제조 방법.

- [0019] <11> 상기 폴리머 필름의 평균 두께가 10 μm 이상이며, 또한, 상기 폴리머층의 평균 두께가 10 μm 이상인, <1> ~ <10> 의 어느 것의 제조 방법.
- [0020] <12> 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 표면을 갖는 폴리머 필름과, 상기 표면에 형성되어, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머를 함유하는 폴리머층을 구비하고, 상기 폴리머층의 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가, 1.1 이하인, 적층 필름.
- [0021] <13> 상기 적층 필름을, 50 $^{\circ}\text{C}$, 48 시간의 조건에서 예비 건조시킨 후, 23 $^{\circ}\text{C}$ 의 순수에 24 시간 침지하고, 상기 순수에 침지하기 전후의 상기 적층 필름의 질량을 측정했을 때, 이하의 식에 기초하여 구해지는 흡수율이, 0.1 % 이하인, <12> 의 적층 필름.
- [0022] 흡수율 (%) = (순수 침지 후 질량 - 예비 건조 후 질량)/예비 건조 후 질량 \times 100
- [0023] <14> 상기 폴리머 필름의 평균 두께가 10 μm 이상이며, 또한, 상기 폴리머층의 평균 두께가 10 μm 이상인, <12> 또는 <13> 의 적층 필름.
- [0024] <15> 상기 폴리머 필름의 양면에, 상기 폴리머층을 구비하는, <12> ~ <14> 의 어느 것의 적층 필름.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 의하면, 밀착성이 우수하고, 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 소정의 범위로 조정된 폴리머층을 구비하는 적층 필름이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하의 용어는, 이하의 의미를 갖는다.
- [0027] 「평균 입자경 (D50)」은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 대상물 (파우더 또는 무기 필러) 의 체적 기준 누적 50 % 직경이다. 즉, 레이저 회절·산란법에 의해 대상물의 입도 분포를 측정하고, 대상물의 입자의 집단의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 50 % 가 되는 점의 입자경이다.
- [0028] 「D90」은, 동일하게 하여 측정되는, 대상물의 체적 기준 누적 90 % 직경이다.
- [0029] 「용융 온도 (용점)」는, 시차 주사 열량 측정 (DSC) 법으로 측정된 폴리머의 용해 피크의 최대치에 대응하는 온도이다.
- [0030] 「유리 전이점 (Tg)」은, 동적 점탄성 측정 (DMA) 법으로 폴리머를 분석하여 측정되는 값이다.
- [0031] 「비표면적」은, 가스 흡착 (정용법) BET 다점법에 의해 NOVA4200e (Quantachrome Instruments 사 제조) 를 사용하여 파우더를 측정했을 때에 구해지는 값이다.
- [0032] 「점도」는, B 형 점도계를 사용하여, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 회전수가 30 rpm 인 조건하에서, 액상 조성물을 측정하여 구해지는 값이다. 측정을 3 회 반복하고, 3 회분의 측정치의 평균치로 한다.
- [0033] 「턱소비」란, 액상 조성물을 회전수가 30 rpm 인 조건에서 측정하여 구해지는 점도 η_1 을 회전수가 60 rpm 인 조건에서 측정하여 구해지는 점도 η_2 로 나누어 산출되는 값 (η_1/η_2) 이다.
- [0034] 「항복 강도」란, 변형이 커지면, 변형과 응력의 관계가 비례하지 않게 되어, 응력을 제거해도 변형이 남는 현상이 일어나기 시작하는 응력을 의미하고, ASTM D882 에 따라, 필름의 인장 탄성률을 측정했을 때의 「5 % 변형 시 응력」의 값으로 규정한다.
- [0035] 「난소성 변형성」이란, 지지층을 소성 변형시켰을 때에 응력이 증가되어 가는 특성, 또는 소성 변형시켰을 때에 필요한 응력이 큰 특성을 의미하고, ASTM D882 에 따라, 필름의 인장 탄성률을 측정했을 때의 「15 % 변형 시 응력」의 값으로 규정한다.
- [0036] 「인장 탄성률」은, 광역 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 주파수 10 Hz 로 필름을 측정했을 때의 값이다.
- [0037] 「평균 두께」란, 접촉식 두께계 DG-525H (오노 속키사 제조) 로, 측정자 AA-026 (Φ 10 mm, SR7) 을 사용하여, 필름의 두께를 10 점 측정한 측정치의 평균치이다.
- [0038] 「금속박 (금속 기관) 의 표면의 10 점 평균 조도 (Rzjis)」는, JIS B 0601 : 2013 (ISO 4287 : 1997, Amd. 1

: 2009) 의 부속서 JA 에서 규정되는 값이다.

- [0039] 「산술 평균 조도 Ra」 는, JIS B 0601 : 2013 (ISO 4287 : 1997, Amd. 1 : 2009) 에 따라 측정되는, 필름의 표면에 있어서의 값이다.
- [0040] 폴리머에 있어서의 「단위」 는, 모노머로부터 직접 형성된 원자단이어도 되고, 얻어진 폴리머를 소정의 방법으로 처리하여, 구조의 일부가 변환된 원자단이어도 된다. 폴리머에 포함되는, 모노머 A 에 기초하는 단위를, 단순히 「모노머 A단위」 라고도 기재한다.
- [0041] 본 발명의 제조 방법 (이하, 「본 법」 이라고도 기재한다.) 은, 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머 (이하, 「F 폴리머」 라고도 기재한다.) 의 파우더 및 표면 장력이 30 mN/m 이상인 액상 분산매를 함유하고, F 폴리머의 파우더 (이하, 「F 파우더」 라고도 기재한다.) 의 함유량이 10 질량% 이상인 액상 조성물을 도포하고, 가열하여, 폴리머 필름의 표면에 폴리머층이 형성된 적층 필름을 얻는 방법이다.
- [0042] 따라서, 얻어지는 적층 필름은, 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 표면을 갖는 폴리머 필름과, 상기 표면에 형성되어 F 폴리머를 함유하는 폴리머층을 갖는 적층체이다. 이러한 적층 필름에서는, 폴리머층의 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 소정의 범위 (바람직하게는 1.1 이하) 에 있다. 즉, 폴리머층의 두께의 불균일이 작아져 있다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 이하와 같다고 생각된다.
- [0043] 본 법에 있어서, 폴리머 필름과 폴리머층의 밀착성을 향상시키기 위해, 액상 조성물을 도포하기에 앞서, 폴리머 필름의 표면에, 그 표면 장력을 높이는 처리를 실시한다. 그러나, 이러한 처리를 실시한 폴리머 필름의 표면에 F 파우더를 포함하는 액상 조성물을 도포하면, 중앙부로부터 단부로 향해 유동하여 퍼져서 젖을 때에, 그 유동이 단부 부근에 있어서 정지하는 현상 (피닝 현상) 이 발생하여, 도막이 솟아오르는 경우가 있다. 이 상태로, 도막 (액상 조성물) 을 가열하면, 단부의 형상이 유지되어, 얻어지는 폴리머층의 단부의 두께가 중앙부의 두께보다 커져 버린다.
- [0044] 그래서 본 법에서는, 표면 장력이 30 mN/m 이상인 액상 분산매를 함유하는 액상 조성물을 사용한다. 이로써, 액상 조성물의 폴리머 필름의 표면에 대한 젖음성이 높아져, 폴리머 필름의 단부까지 균일하게 퍼져서 젖고, 얻어지는 폴리머층의 두께의 불균일이 작아졌다고 생각된다.
- [0045] 본 법에 있어서의 F 폴리머는, 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 에 기초하는 단위 (TFE 단위) 를 포함하는 폴리머이다.
- [0046] F 폴리머는, 열용융성인 것이 바람직하고, 그 용융 온도는, 260 ~ 320 °C 가 바람직하고, 285 ~ 320 °C 가 보다 바람직하다. 이러한 F 폴리머를 사용하면, 치밀 또한 밀착성이 우수한 폴리머층이 형성되기 쉽고, 내열성이 우수한 적층 필름이 얻어지기 쉽다.
- [0047] F 폴리머의 유리 전이점 (Tg) 은, 75 ~ 125 °C 가 바람직하고, 80 ~ 100 °C 가 보다 바람직하다.
- [0048] F 폴리머의 용융 점도는, 380 °C 에 있어서 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ Pa·s 가 바람직하고, $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Pa·s 가 보다 바람직하다.
- [0049] F 폴리머의 표면 장력은, 16 ~ 26 mN/m 가 바람직하고, 16 ~ 20 mN/m 가 보다 바람직하다. 또한, F 폴리머의 표면 장력은, F 폴리머로 제작된 평판 상에, JIS K 6768 에 규정되어 있는 젖음 장력 시험용 혼합액 (와코 순약사 제조) 의 액적을 재치하여 측정할 수 있다.
- [0050] F 폴리머의 불소 함유량은, 70 질량% 이상이 바람직하고, 72 ~ 76 질량% 가 보다 바람직하다.
- [0051] 표면 장력이 낮고, 불소 함유량이 많은 F 폴리머는, 전기 물성 등의 물성이 우수한 반면, 액상 조성물 중에서의 분산 안정성이 현저하게 낮은데, 본 법에 있어서의 액상 조성물에서는, 상기 서술한 액상 분산매의 사용에 의해, 이러한 F 폴리머의 분산 안정성이 개선된다.
- [0052] F 폴리머로는, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), TFE 단위와 에틸렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머, TFE 단위와 프로필렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머, TFE 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (PAVE) 에 기초하는 단위 (PAVE 단위) 를 포함하는 폴리머 (PFA), TFE 단위와 헥사플루오로프로필렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머 (FEP), TFE 단위와 플루오로알킬에틸렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머, TFE 단위와 클로로트리플루오로에틸렌에 기초하는 단위를 포함하는 폴리머를 들 수 있고, PFA 또는 FEP 가 바람직하고, PFA 가 보다

바람직하다. 상기 폴리머는, 또 다른 코모노머에 기초하는 단위를 포함하고 있어도 된다.

- [0053] PAVE 로는, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 또는 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (이하, 「PPVE」라고도 기재한다.) 이 바람직하고, PPVE 가 보다 바람직하다.
- [0054] F 폴리머는, 극성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 폴리머층이, 전기 특성, 표면 평활성 등의 물성이 우수하기 쉽다.
- [0055] 극성 관능기는, F 폴리머가 함유하는 단위에 포함되어 있어도 되고, F 폴리머 주사슬의 말단기에 포함되어 있어도 된다. 후자의 F 폴리머로는, 중합 개시제, 연쇄 이동제 등에서 유래하는 말단기로서 극성 관능기를 갖는 폴리머나, 플라즈마 처리나 전리선 처리에 의해 조제된, 극성 관능기를 갖는 폴리머를 들 수 있다.
- [0056] 극성 관능기로는, 수산기 함유기, 카르보닐기 함유기 및 포스포노기 함유기가 바람직하고, 수산기 함유기 및 카르보닐기 함유기가 보다 바람직하고, 카르보닐기 함유기가 더욱 바람직하다.
- [0057] 수산기 함유기로는, 알코올성 수산기 함유기가 바람직하고, $-CF_2CH_2OH$, $-C(CF_3)_2OH$ 및 1,2-글리콜기($-CH(OH)CH_2OH$) 가 보다 바람직하다.
- [0058] 카르보닐기 함유기로는, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 아미드기, 이소시아네이트기, 카르바메이트기 ($-OC(O)NH_2$), 산 무수물 잔기 ($-C(O)OC(O)-$), 이미드 잔기 ($-C(O)NHC(O)-$ 등) 및 카보네이트기 ($-OC(O)O-$) 가 바람직하고, 산 무수물 잔기가 보다 바람직하다.
- [0059] F 폴리머가 극성 관능기를 갖는 경우, F 폴리머에 있어서의 극성 관능기의 수는, 주사슬의 탄소수 1×10^6 개당, 10 ~ 5000 개가 바람직하고, 100 ~ 3000 개가 보다 바람직하다. 또한, F 폴리머에 있어서의 극성 관능기의 수는, 폴리머의 조성 또는 국제 공개 제2020/145133호에 기재된 방법에 의해 정량할 수 있다.
- [0060] F 폴리머로는, PAVE 단위를 포함하고, 전체 단위에 대해 PAVE 단위를 1.5 ~ 5.0 몰% 포함하는 테트라플루오로에틸렌계 폴리머가 바람직하고, PAVE 단위를 포함하고, 극성 관능기를 갖는 폴리머 (1), 또는 PAVE 단위를 포함하고, 전체 모노머 단위에 대해 PAVE 단위를 2.0 ~ 5.0 몰% 포함하는, 극성 관능기를 갖지 않는 폴리머 (2) 가 보다 바람직하다. 이들 폴리머는, 폴리머층 중에 있어서 미소 구멍을 형성하기 때문에, 얻어지는 폴리머층의 물성이 향상되기 쉽다.
- [0061] 폴리머 (1) 은, 전체 단위에 대해, TFE 단위를 90 ~ 98 몰%, PAVE 단위를 1.5 ~ 9.97 몰% 및 극성 관능기를 갖는 모노머에 기초하는 단위를 0.01 ~ 3 몰%, 각각 함유하는 것이 바람직하다.
- [0062] 또, 극성 관능기를 갖는 모노머로는, 무수 이타콘산, 무수 시트라콘산 및 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 (이하, 「NAH」라고도 기재한다.) 이 바람직하다.
- [0063] 폴리머 (1) 의 구체예로는, 국제 공개 제2018/16644호에 기재되는 폴리머를 들 수 있다.
- [0064] 폴리머 (2) 는, TFE 단위 및 PAVE 단위만으로 이루어지고, 전체 단위에 대해, TFE 단위를 95.0 ~ 98.0 몰%, PAVE 단위를 2.0 ~ 5.0 몰% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0065] 폴리머 (2) 에 있어서의 PAVE 단위의 함유량은, 전체 단위에 대해, 2.1 몰% 이상이 바람직하고, 2.2 몰% 이상이 보다 바람직하다.
- [0066] 또한, 폴리머 (2) 가 극성 관능기를 갖지 않는다는 것은, 폴리머 주사슬을 구성하는 탄소 원자수의 1×10^6 개당, 폴리머가 갖는 극성 관능기의 수가 500 개 미만인 것을 의미한다. 상기 극성 관능기의 수는, 100 개 이하가 바람직하고, 50 개 미만이 보다 바람직하다. 상기 극성 관능기의 수의 하한은, 통상, 0 개이다.
- [0067] 폴리머 (2) 는, 폴리머 사슬의 말단기로서 극성 관능기를 일으키지 않는, 중합 개시제나 연쇄 이동제 등을 사용하여 제조해도 되고, 극성 관능기를 갖는 폴리머 (중합 개시제에서 유래하는 극성 관능기를 폴리머 사슬의 말단기에 갖는 폴리머 등) 를 불소화 처리하여 제조해도 된다.
- [0068] 불소화 처리의 방법으로는, 불소 가스를 사용하는 방법 (일본 공개특허공보 2019-194314호 등을 참조) 을 들 수 있다.
- [0069] 본 법에 있어서의 F 파우더는, F 폴리머를 함유하는 파우더이며, F 폴리머의 함유량은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 100 질량% 가 보다 바람직하다.

- [0070] F 파우더는, F 폴리머 이외의 다른 폴리머를 포함하고 있어도 된다. 다른 폴리머로는, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드, 말레이미드를 들 수 있다.
- [0071] F 파우더는, 무기물을 포함하고 있어도 된다. 무기물로는, 산화물, 질화물, 금속 단체, 합금 및 카본이 바람직하고, 산화규소 (실리카), 금속 산화물 (산화베릴륨, 산화세륨, 알루미늄, 소다알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티탄 등), 질화붕소, 및 메타규산마그네슘 (스테아타이트) 이 보다 바람직하고, 실리카 및 질화붕소가 더욱 바람직하고, 실리카가 특히 바람직하다. 이 경우, 액상 조성물 중의 F 파우더의 분산 안정성이 향상되기 쉽다.
- [0072] 무기물을 포함하는 F 파우더는, F 폴리머를 코어로 하고, 이 코어의 표면에, 무기물을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 F 파우더는, 예를 들어, F 폴리머의 파우더와 무기물의 파우더를 합착 (충돌, 응집 등) 시켜 얻어진다.
- [0073] F 파우더의 D50 은, 10 μm 이하가 바람직하고, 8 μm 이하가 보다 바람직하고, 5 μm 이하가 더욱 바람직하다. F 파우더의 D50 은, 0.1 μm 이상이 바람직하고, 0.3 μm 이상이 보다 바람직하고, 1 μm 이상이 더욱 바람직하다.
- [0074] 또, F 파우더의 D90 은, 100 μm 미만이 바람직하고, 90 μm 이하가 보다 바람직하다.
- [0075] F 파우더의 비표면적은, 1 ~ 8 m^2/g 가 바람직하고, 1 ~ 5 m^2/g 가 보다 바람직하고, 1 ~ 3 m^2/g 가 더욱 바람직하다.
- [0076] F 파우더의 D50, D90 및 비표면적이, 상기 범위에 있으면, 액상 조성물 중에 있어서의 F 파우더의 분산 안정성이 우수하기 쉽다. 또, 얻어지는 폴리머층이 치밀해지므로, 내수성이 향상 (저흡수율화) 되기 쉽다.
- [0077] F 파우더는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다. 2 종의 F 파우더를 사용하는 경우의 F 파우더는, 열용융성 F 폴리머의 파우더 (TFE 단위 및 PAVE 단위를 포함하는, 카르보닐기 함유기를 갖는 열용융성 F 폴리머의 파우더 등.) 와 비열용융성 F 폴리머의 파우더 (비열용융성 PTFE 의 파우더 등.) 인 것이 바람직하다.
- [0078] 또, 2 종의 F 파우더의 총량에서 차지하는 전자의 파우더의 비율은, 50 질량% 이하가 바람직하고, 25 질량% 이하가 보다 바람직하다. 또, 상기 비율은, 0.1 질량% 이상이 바람직하고, 1 질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0079] 또, 전자의 파우더의 D50 은 1 ~ 4 μm 이며, 또한, 후자의 파우더의 D50 은 0.1 ~ 1 μm 인 것이 바람직하다.
- [0080] 본 법에 있어서의 액상 분산매는, 그 표면 장력이 30 mN/m 이상이며, 35 mN/m 이상이 바람직하고, 40 mN/m 이상이 보다 바람직하다. 표면 장력은, 75 mN/m 이하가 바람직하고, 55 mN/m 이하가 보다 바람직하다. 이러한 표면 장력의 액상 분산매를 사용하면, F 파우더의 분산 안정성이 우수하고, 상기 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에 있어서 균일하게 퍼져서 젖는 액상 조성물을 얻기 쉽다.
- [0081] 액상 분산매의 구체예로는, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP : 41), 시클로헥산 (CHN : 35.2), 디메틸술폭시드 (DMSO : 43.5), 디에틸렌글리콜 (DEG : 45.2), 브로모벤젠 (35.75), 물 (72.8) 을 들 수 있다. 또한, 괄호 안의 수치는, 각 액상 분산매의 표면 장력 (단위 : mN/m) 이다.
- [0082] 액상 분산매는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0083] 액상 조성물 중의 F 파우더의 함유량은, 10 질량% 이상이며, 15 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하다. F 파우더의 함유량은, 60 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하다. 본 발명에 의하면 F 파우더의 함유량이 많은 액상 조성물을 사용해도, 두께 불균일이 작은 폴리머층을 형성할 수 있기 때문에, 임의의 두께, 특히 두꺼운 폴리머층을 용이하게 형성할 수 있다.
- [0084] 액상 조성물 중의 액상 분산매의 함유량은, 40 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 이상이 보다 바람직하다. 액상 분산매의 함유량은, 80 질량% 이하가 바람직하다.
- [0085] 본 법에 있어서의 액상 조성물은, 방향족 폴리머 (이하, 「AR 폴리머」 라고 기재한다.) 를 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 얻어지는 폴리머층에, F 폴리머에 기초하는 물성 (전기 특성, 접착성, 저흡수성 등) 과, AR 폴리머에 기초하는 물성 (저선팅창성, UV 흡수성 등) 을 부여할 수 있다. AR 폴리머는, 액상 분산매에 용해

해도 되고, 분산시켜도 된다.

- [0086] AR 폴리머는, 그 유리 전이점이 300 ~ 350 °C 가 바람직하고, 315 ~ 335 °C 가 보다 바람직하다. 이 경우, 폴리머층 (적층 필름) 의 선팽창 계수를 저감하여, 가열에 의한 변형을 방지 또는 억제하기 쉽다.
- [0087] AR 폴리머의 5 % 중량 감소 온도는, 260 °C 이상이 바람직하고, 300 °C 이상이 보다 바람직하고, 320 °C 이상이 더욱 바람직하다. AR 폴리머의 5 % 중량 감소 온도는, 600 °C 이하가 바람직하다. 상기 범위에 있어서, AR 폴리머의 분해 가스에서 기인하는 기포나, AR 폴리머 자체의 반응에 수반하는 부생물에 의한 가스에서 기인하는 기포가 저감되어, 적층 필름에 있어서 폴리머층의 폴리머 필름과의 계면 거칠음을 효과적으로 억제하기 쉽다.
- [0088] AR 폴리머는, 열가소성인 것이 바람직하다. 이러한 AR 폴리머는, 그 가소성에 의해, 폴리머층 중에 있어서의 분산성이 보다 향상되어, 치밀 또한 균일한 폴리머층이 형성되기 쉽다.
- [0089] AR 폴리머는, 방향족 폴리아미드, 방향족 말레이미드, 방향족 폴리페닐렌에테르, 방향족 스티렌 엘라스토머, 액정 폴리에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하고, 방향족 폴리아미드가 보다 바람직하다. 여기서, 열가소성의 폴리아미드란, 이미드화가 완료된, 이미드화 반응이 추가로 발생하지 않는 폴리아미드를 의미한다.
- [0090] 이러한 AR 폴리머를 사용하면, 폴리머층의 폴리머 필름에 대한 밀착성이 향상되기 쉬울 뿐만 아니라, 필름 물성 (UV 흡수성 등) 이 향상되기 쉽다.
- [0091] AR 폴리머의 구체예로는, 방향족 폴리아미드이미드인 「HPC」 시리즈 (히타치 화학사 제조) 등, 방향족성 폴리아미드인 「네오프럼」 시리즈 (미츠비시 가스 화학사 제조), 「스피크세리아」 시리즈 (소말사 제조), 「Q-PILON」 시리즈 (피아이 기술 연구소 제조), 「WINGO」 시리즈 (원고 테크놀로지사 제조), 「토마이드」 시리즈 (T & K TOKA 사 제조), 「KPI-MX」 시리즈 (카와무라 산업사 제조) 및 「유피아 AT」 시리즈 (우베 흥산사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0092] 또한, AR 폴리머인 방향족 폴리아미드로는, 후술하는 폴리머 필름에서 설명하는 방향족 폴리아미드를 사용해도 된다.
- [0093] 본 법에 있어서의 F 폴리머 및 AR 폴리머의 바람직한 양태로는, F 폴리머의 용융 온도가 285 ~ 320 °C 이며, AR 폴리머의 유리 전이점이 315 ~ 335 °C 인 양태를 들 수 있다.
- [0094] 상기 양태에 있어서는, 폴리머층 중에 있어서, F 폴리머와 AR 폴리머가 균일하게 분산되어 필름 물성이 향상되기 쉬울 뿐만 아니라, 고온 환경하에 있어서, F 폴리머와 AR 폴리머가 고도로 상호 작용하여, 폴리머층의 내열성이 보다 향상되기 쉽다.
- [0095] 본 법에 있어서의 액상 조성물에 있어서, F 폴리머와 AR 폴리머의 합계의 함유량에 대한 AR 폴리머의 함유량은, 10 질량% 이하가 바람직하고, 7.5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 5 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 또, 상기 AR 폴리머의 함유량은, 0.1 질량% 이상이 바람직하다.
- [0096] 액상 조성물 중의 F 폴리머 및 AR 폴리머의 각각의 함유량이 상기 비율을 만족하고, F 폴리머의 함유량에 대한 AR 폴리머의 함유량이 낮은 상태에 있으면, 얻어지는 폴리머층에 있어서, AR 폴리머가 F 폴리머 중에 고도로 분산된 상태를 형성하기 쉽다. 그 결과, 폴리머층에 있어서, F 폴리머에 기초하는 물성 (전기 특성, 저흡수성 등) 이 고도로 발현되기 쉽다.
- [0097] 본 법에 있어서의 액상 조성물은, 폴리머층의 전기 특성과 저선팽창성을 향상시키는 관점에서, 추가로 무기 필러를 포함하고 있어도 된다.
- [0098] 무기 필러로는, 질화물 필러 또는 무기 산화물 필러가 바람직하고, 질화붕소 필러, 베릴리아 필러 (베릴륨의 산화물의 필러), 규산염 필러 (실리카 필러, 윌라스토나이트 필러, 탱크 필러), 또는 금속 산화물 (산화세륨, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티탄 등) 필러가 보다 바람직하고, 실리카 필러가 더욱 바람직하다. 무기 필러는, 실란 커플링제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다.
- [0099] 무기 필러의 D50 은, 20 μm 이하가 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하다. D50 은, 0.01 μm 이상이 바람직하고, 0.1 μm 이상이 보다 바람직하다.
- [0100] 무기 필러의 형상은, 입상, 침상 (섬유상), 판상 중 어느 것이어도 된다. 무기 필러의 구체적인

형상으로는, 구상, 인편상, 층상, 엽편상(葉片狀), 행인상(杏仁狀), 기둥상, 계관상(鷄冠狀), 등축상, 엽상, 운모상, 블록상, 평판상, 썬기상, 로제트상, 망목상, 각기둥상을 들 수 있다.

- [0101] 무기 필러의 바람직한 구체예로는, 실리카 필러 (아드마텍스사 제조의 「아드마파인 (등록상표)」 시리즈 등), 디카프르산프로필렌글리콜 등의 에스테르로 표면 처리된 산화아연 필러 (사카이 화학공업 주식회사 제조의 「FINEX (등록상표)」 시리즈 등), 구상 용융 실리카 필러 (덴카사 제조의 「SFP (등록상표)」 시리즈 등), 다가 알코올 및 무기물로 피복 처리된 산화티탄 필러 (이시하라산업사 제조의 「타이페이크 (등록상표)」 시리즈 등), 알킬실란으로 표면 처리된 루틸형 산화티탄 필러 (데이카사 제조의 「JMT (등록상표)」 시리즈 등), 중공상 실리카 필러 (태평양 시멘트사 제조의 「E-SPHERES」 시리즈, 닛테츠 광업사 제조의 「시리낙스」 시리즈, 에머슨·앤드·카밍사 제조 「에코코스피야」 시리즈 등), 텔크 필러 (일본 텔크사 제조의 「SG」 시리즈 등), 스테아타이트 필러 (일본 텔크사 제조의 「BST」 시리즈 등), 질화붕소 필러 (쇼와전공사 제조의 「UHP」 시리즈, 덴카사 제조의 「덴카보론나이트라이드」 시리즈 (「GP」, 「HGP」 그레이드) 등) 를 들 수 있다.
- [0102] 본 법에 있어서의 액상 조성물은, 분산성과 핸들링성을 향상시키는 관점에서, 추가로 계면 활성제를 포함하고 있어도 된다.
- [0103] 계면 활성제는, 논이온성인 것이 바람직하다.
- [0104] 계면 활성제의 친수 부위는, 옥시알킬렌기 또는 알코올성 수산기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0105] 계면 활성제의 소수 부위는, 아세틸렌기, 폴리실록산기, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알케닐기를 갖는 것이 바람직하다. 바꾸어 말하면, 계면 활성제는, 아세틸렌계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 또는 불소계 계면 활성제가 바람직하고, 실리콘계 계면 활성제가 보다 바람직하다.
- [0106] 계면 활성제는, 글리콜계 계면 활성제여도 된다.
- [0107] 계면 활성제는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다. 2 종의 계면 활성제를 사용하는 경우, 실리콘계 계면 활성제와 글리콜계 계면 활성제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0108] 또, 본 법에 있어서의 액상 조성물은, 상기 성분 이외에도, 실란 커플링제, 탈수제, 소포제, 가소제, 내후제, 산화 방지제, 열안정제, 활제, 대전 방지제, 증백제, 착색제, 도전제, 이형제, 표면 처리제, 난연제, 유기 필러 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0109] 액상 조성물의 점도는, 100 mPa·s 이상이 바람직하고, 250 mPa·s 이상이 보다 바람직하다. 액상 조성물의 점도는, 100000 mPa·s 이하가 바람직하고, 10000 mPa·s 이하가 보다 바람직하고, 3000 mPa·s 가 특히 바람직하다.
- [0110] 액상 조성물의 틱소비는, 1.0 ~ 2.0 이 바람직하다.
- [0111] 이러한 점도 및 틱소비를 갖는 액상 조성물은, 폴리머 필름의 표면을 보다 균일하게 피쳐서 젖기 쉽다.
- [0112] 본 법에 있어서, 폴리머 필름의 표면에 실시하는 처리로는, 친수화 처리인 것이 바람직하다. 친수화 처리에 의하면, 폴리머 필름의 표면의 표면 장력을, 비교적 간단하게 높일 수 있다.
- [0113] 친수화 처리로는, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 글로 처리, UV 오존 처리 등의 물리 활성화 처리가 바람직하고, 코로나 처리 및 플라즈마 처리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 처리가 보다 바람직하다. 이들 처리에 의하면, 비교적 용이하게 또한 확실하게, 친수화 처리를 실시할 수 있다.
- [0114] 코로나 처리는, 효율적으로 극성 관능기를 도입할 수 있는 관점에서, 가연성 가스 (아세트산비닐 등) 의 존재하에 실시하는 것이 바람직하다.
- [0115] 플라즈마 처리에 있어서의 플라즈마 조사 장치로는, 고주파 유도 방식, 용량 결합형 전극 방식, 코로나 방전 전극 - 플라즈마 제트 방식, 평행 평판형, 리모트 플라즈마형, 대기압 플라즈마형, ICP 형 고밀도 플라즈마형 등을 들 수 있다.
- [0116] 플라즈마 처리에 사용하는 가스는, 희가스, 수소 가스 또는 질소 가스가 바람직하다. 이러한 가스의 구체예로는, 아르곤 가스, 수소 가스와 질소 가스의 혼합 가스, 수소 가스와 질소 가스와 아르곤 가스의 혼합 가스를 들 수 있다.
- [0117] 상기 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면에는, 극성 관능기가 존재하는 것이 바람직하다. 극성 관능기가 폴리머 필름의 표면에 존재하면, 그 표면의 표면 장력 (젖음성) 및 접착성이 증대한다. 이 때문에, 얻어지는

폴리머층의 두께의 균일성이 향상됨과 함께, 폴리머 필름과 폴리머층의 접착 강도가 보다 높아진다. 또, 폴리머 필름의 선펡창 계수를 저감하는 효과도 기대할 수 있다.

- [0118] 폴리머 필름의 표면에 존재하는 극성 관능기는, 수산기 함유기 또는 카르보닐기 함유기가 바람직하다.
- [0119] 또한, 폴리머 필름은, 어닐 처리에 제공하여, 그 잔류 응력이 조정되어도 된다. 어닐 처리에 있어서의 조건은, 온도 120 ~ 180 °C, 압력 0.005 ~ 0.015 MPa, 시간 30 ~ 120 분간이 바람직하다.
- [0120] 상기 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면의 표면 장력은, 액상 분산매의 표면 장력보다 큰 것이 바람직하다. 이 경우, 액상 조성물이 폴리머 필름의 표면을 보다 원활하게 또한 균일하게 퍼져서 젖기 쉬워진다.
- [0121] 구체적으로는, 처리가 실시된 폴리머 필름의 표면의 표면 장력과 액상 분산매의 표면 장력의 차는, 10 mN/m 이상이 바람직하고, 20 mN/m 이상이 보다 바람직하다. 표면 장력의 차는, 50 mN/m 이하가 바람직하고, 40 mN/m 이하가 보다 바람직하다.
- [0122] 또, 폴리머 필름의 표면의 산술 평균 조도 Ra 는, 0.01 ~ 5 μm 가 바람직하고, 0.03 ~ 1 μm 가 보다 바람직하다. 이 경우, 피닝 현상의 발생의 기점이 되는 단차가 적기 때문에, 액상 조성물이 폴리머 필름의 표면을 보다 균일하게 퍼져서 젖기 쉬워진다.
- [0123] 액상 조성물 (폴리머층) 이 AR 폴리머를 포함하는 경우, 폴리머 필름에 포함되는 베이스 폴리머의 유리 전이점과, 액상 조성물 (폴리머층) 에 포함되는 AR 폴리머의 유리 전이점의 차의 절대치는, 20 °C 이하가 바람직하고, 10 °C 이하가 보다 바람직하다. 또한, 유리 전이점의 차의 절대치는, 0 °C 여도 된다. 이 경우, 베이스 폴리머의 유리 전이점과 AR 폴리머의 유리 전이점이 가까워지므로, 적층 필름 전체로서, 가열에 의한 변형이 보다 발생하기 어려워진다.
- [0124] 폴리머 필름에 포함되는 베이스 폴리머의 유리 전이점의 구체적인 값은, 230 ~ 340 °C 가 바람직하고, 250 ~ 320 °C 가 보다 바람직하다. 이 경우, 폴리머 필름의 가열에 의한 변형의 정도가 충분히 낮아진다.
- [0125] 유리 전이점의 차의 절대치 및 베이스 폴리머의 유리 전이점의 구체적인 값이 상기 범위를 만족하면, 얻어지는 적층 필름의 표면에 있어서의 주름의 발생을 방지 또는 억제할 수 있다.
- [0126] 폴리머 필름에 포함되는 베이스 폴리머는, 방향족 폴리이미드인 것이 바람직하다. 방향족 폴리이미드를 사용하면, 폴리머 필름의 가열에 의한 변형의 정도가 보다 낮아지기 쉽다.
- [0127] 폴리머 필름 중의 베이스 폴리머의 함유량은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하다. 상기 함유량은, 100 질량% 여도 된다.
- [0128] 베이스 폴리머로서는, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르아미드, 폴리페닐렌술폰과이드, 폴리알릴에테르케톤, 폴리아미드이미드, 액정성 폴리에스테르, 테트라플루오로에틸렌계 폴리머를 들 수 있고, 방향족 폴리이미드가 바람직하다.
- [0129] 베이스 폴리머인 방향족 폴리이미드의 이미드기 밀도는, 0.20 ~ 0.35 가 바람직하다. 이미드기 밀도가 상기 상한치 이하이면, 폴리머 필름의 흡수율이 보다 낮아져, 적층 필름의 유전 특성의 변화를 억제하기 쉽다. 이미드기 밀도가 상기 하한치 이상이면, 이미드기가 극성기로서 기능하여, 폴리머 필름과 폴리머층의 밀착력이 보다 향상될 뿐만 아니라, 흡수율이 현저하게 저하되기 쉽다.
- [0130] 또, 상기 이미드기 밀도가 이러한 범위에 있으면, 적층 필름에 있어서의 주름이 보다 발생하기 어려워지기 쉽다. 이러한 주름은, 폴리머 필름에 있어서의 방향족 폴리이미드의 유리 전이점이 높은 경우에 발생하기 어렵다.
- [0131] 또한, 이미드기 밀도는, 폴리이미드 전구체를 이미드화한 폴리이미드에 있어서, 이미드기 부분의 단위당 분자량 (140.1) 을 폴리이미드의 단위당 분자량으로 나눈 값이다. 예를 들어, 피로멜리트산 2 무수물 (분자량 : 218.1) 의 1 몰과 3,4'-옥시디아닐린 (분자량 : 200.2) 의 1 몰의 2 성분으로 이루어지는 폴리이미드 전구체를 이미드화한 폴리이미드 (단위당 분자량 : 382.2) 의 이미드기 밀도는, 140.1 을 382.2 로 나눈 값인 0.37 이 된다.
- [0132] 방향족 폴리이미드로서는, 디아민과 카르복실산 2 무수물을 반응시켜 폴리아믹산을 합성하고, 이 폴리아믹산을 열 이미드화법 또는 화학 이미드화법에 의해 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드를 들 수 있다.
- [0133] 폴리아믹산을 합성하기 위한 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈을

들 수 있다.

- [0134] 디아민으로는, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐디에틸실란, 4,4'-디아미노디페닐실란, 1,4-디아미노벤젠(p-페닐렌디아민), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스{4-(4-아미노페녹시)페닐} 프로판, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐, 2,4-디아미노톨루엔을 들 수 있다. 이들의 디아민 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0135] 카르복실산 2 무수물로는, 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2 무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2 무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,2',3'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디시클로hex산 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2 무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 2 무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 2 무수물을 들 수 있다. 이들 디카르복실산 성분은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0136] 또, 디아민과 카르복실산 2 무수물의 합계 몰수에 대한, 디아민 및 카르복실산 2 무수물이 함유하는 에테르 결합에서 유래하는 산소 원자의 총몰수는, 35 ~ 70 % 가 바람직하고, 45 ~ 65 % 가 보다 바람직하다. 이 경우, 방향족 폴리이미드의 폴리머 주사슬의 유연성이 높아져, 방향족 고리의 스택성이 향상되고, 폴리머 필름과 폴리머층의 접착성이 보다 향상된다. 또, 이 경우, 적층 필름의 UV 가공성도 보다 양호해진다.
- [0137] 이러한 폴리머 필름에는, 항복 강도, 난소성 변형성, 열전도성, 루프 스티프니스 등의 특성을 높일 목적으로, 무기 필러를 첨가해도 된다. 이러한 무기 필러로는, 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 인산수소칼슘, 인산칼슘을 들 수 있다.
- [0138] 폴리머 필름은, 높은 항복 강도를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리머 필름의 5 % 변형시 응력은, 180 MPa 이상이 바람직하고, 210 MPa 이상이 보다 바람직하다. 상기 5 % 변형시 응력은, 500 MPa 이하가 바람직하다.
- [0139] 또한, 폴리머 필름은, 난소성 변형성인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리머 필름의 15 % 변형시 응력은, 225 MPa 이상이 바람직하고, 245 MPa 이상이 보다 바람직하다. 상기 15 % 변형시 응력은, 580 MPa 이하가 바람직하다.
- [0140] 폴리머 필름이, 높은 항복 강도, 특히 난소성 변형성을 가지면, 적층 필름의 선펡창 계수의 절대치를 충분히 낮게 하기 쉽고, 휨의 발생을 보다 확실하게 방지할 수 있다.
- [0141] 폴리머 필름의 320 °C 에 있어서의 인장 탄성률은, 0.2 GPa 이상이 바람직하고, 0.4 GPa 이상이 보다 바람직하다. 그 인장 탄성률은, 10 GPa 이하가 바람직하고, 5 GPa 이하가 보다 바람직하다.
- [0142] 이 경우의 적층 필름은, 그것을 가공할 때에 가열 및 냉각시켜도 핸들링성이 우수하다. 요컨대, 폴리머 필름의 인장 탄성률이, 상기 하한치 이상이면, 가공시의 가열 및 냉각시에, 폴리머층의 수축이 폴리머 필름의 탄성에 의해 효과적으로 완화되어, 적층 필름에 주름이 생기기 어려워져, 얻어지는 적층 필름의 물성(표면 평활성 등)이 향상되기 쉽다. 이러한 경향은, 폴리머층 중의 F 폴리머의 함유량이나 폴리머층의 두께가 큰 경우에 현저해진다. 또, 폴리머 필름의 인장 탄성률이, 상기 상한치 이하이면, 적층 필름의 유연성이 더욱 높아지기 쉽다.
- [0143] 폴리머 필름은 폴리머층과 직접 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 즉, 폴리머 필름의 표면에, 실란 커플링제, 접착제 등에 의한 표면 처리를 실시하지 않고, 폴리머층이 직접 형성(적층) 되는 것이 바람직하다. 이 경우, 얻어지는 적층 필름에 있어서, 필름 물성이 저하되기 어렵다. 또한, 상기 서술한 구성에 의해, 폴리머 필름과 폴리머층이 직접 접촉하고 있어도, 폴리머 필름과 폴리머층의 사이에 높은 접착성이 발현된다.
- [0144] 액상 조성물의 폴리머 필름에 대한 도포 방법은, 폴리머 필름의 표면에 액상 조성물로 이루어지는 안정적인 액

상 피막이 형성되는 방법이면 되고, 스프레이법, 롤 코트법, 스핀 코트법, 그라비아 코트법, 마이크로 그라비아 코트법, 그라비아 오프셋법, 나이프 코트법, 키스 코트법, 바 코트법, 다이 코트법, 파운틴 메이어 바법, 슬롯 다이 코트법을 들 수 있다.

- [0145] 액상 피막이 형성된 폴리머 필름을 가열할 때에는, 저온 영역의 온도로 유지시켜 액상 분산매를 제거하는, 즉 건조시키는 것이 바람직하다. 이로써, 건조 피막이 얻어진다. 저온 영역의 온도는, 80 °C 이상 180 °C 미만이 바람직하다. 저온 영역의 온도는, 건조에 있어서의 분위기의 온도를 의미한다.
- [0146] 저온 영역의 온도에서의 유지는, 1 단계로 실시해도 되고, 상이한 온도에서 2 단계 이상으로 실시해도 된다.
- [0147] 저온 영역의 온도로 유지할 때의 분위기는, 상압하, 감압하의 어느 상태여도 된다. 또, 상기 분위기는, 산소 가스 등의 산화성 가스 분위기, 수소 가스 등의 환원성 가스 분위기, 희가스, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 중 어느 것이어도 된다.
- [0148] 본 법에 있어서는, 또한, 저온 영역에서의 유지 온도를 초과하는 온도 영역 (이하, 「소성 영역」이라고도 기재한다.) 에서 건조 피막을 가열하고, F 파우더 (F 폴리머) 를 소성하여 폴리머 필름의 표면에 폴리머층을 형성하는 것이 바람직하다. 소성 영역의 온도는, 소성에 있어서의 분위기의 온도를 의미한다.
- [0149] 폴리머층의 형성은, F 파우더의 입자가 조밀하게 패킹되고, F 파우더 (F 폴리머) 가 용착하여 진행된다고 생각된다. 또한, 액상 조성물이 열용융성의 AR 폴리머를 함유하는 경우, F 폴리머와 AR 폴리머의 혼합물로 이루어지는 폴리머층이 형성되고, 액상 조성물이 열경화성의 AR 폴리머를 함유하는 경우, F 폴리머와 AR 폴리머의 경화물로 이루어지는 폴리머층이 형성된다.
- [0150] 소성에 있어서의 분위기는, 상압하, 감압하의 어느 상태여도 된다. 또, 상기 분위기는, 산소 가스 등의 산화성 가스 분위기, 수소 가스 등의 환원성 가스 분위기, 희가스, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기 중 어느 분위기여도 된다.
- [0151] 소성에 있어서의 분위기는, 불활성 가스로 구성되어 산소 가스 농도가 낮은 가스 분위기가 바람직하고, 질소 가스로 구성되어 산소 가스 농도 (체적 기준) 가 500 ppm 미만인 가스 분위기가 바람직하다. 산소 가스 농도 (체적 기준) 는, 통상, 1 ppm 이상이다. 이 범위에 있어서, 폴리머 성분의 산화 분해가 억제되면서, 폴리머층의 접착성을 향상시키기 쉽다.
- [0152] 소성 영역의 온도는, F 폴리머의 용융 온도 이상이 바람직하고, 300 ~ 380 °C 가 보다 바람직하다.
- [0153] 소성 영역의 온도로 유지하는 시간은, 30 초 ~ 5 분간이 바람직하고, 1 ~ 2 분간이 특히 바람직하다.
- [0154] 폴리머 필름의 양면에 폴리머층을 형성하는 경우, 액상 조성물을 폴리머 필름의 일방의 표면에 부여하고, 가열하여 액상 분산매를 제거하고, 액상 조성물을 폴리머 필름의 타방의 표면에 부여하고, 가열하여 액상 분산매를 제거하고, 더 가열하여 F 폴리머를 소성시켜, 각각의 폴리머층을 형성하고, 적층 필름을 얻는 것이 바람직하다.
- [0155] 폴리머 필름의 양면에 폴리머층을 갖는 적층 필름은, 액상 조성물을 폴리머 필름의 양방의 표면에 부여하고, 가열하여 액상 분산매를 제거하고, 더 가열하여 F 폴리머를 소성시켜, 양방의 표면의 폴리머층을 동시에 형성하여 얻어도 된다.
- [0156] 폴리머 필름의 양면에 폴리머층을 갖는 적층 필름은, 폴리머 필름을 액상 조성물에 침지하여 액상 조성물을 폴리머 필름의 양방의 표면에 부여한 후에 소성로를 통과시켜 가열하여 얻는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리머 필름을 액상 조성물에 침지한 후에, 폴리머 필름을 액상 조성물로부터 끌어올리면서 소성로를 통과시켜 가열하여 얻는 것이 보다 바람직하다.
- [0157] 폴리머 필름을 끌어올려, 소성로를 통과시키는 방향은, 연직 상방향인 것이 바람직하다. 이 경우, 평활한 폴리머층이 형성되기 쉽다. 폴리머 필름을 연직 상방향으로 끌어올린 후, 연직 하방향으로 끌어내리면서 더 가열해도 되고, 가열하지 않고 연직 하방향으로 끌어내려 폴리머 필름을 인취해도 된다.
- [0158] 또, 폴리머 필름에 부여하는 액상 조성물의 양은, 액상 조성물이 부착된 폴리머 필름을, 1 쌍의 롤간을 통과시켜 조정할 수 있다.
- [0159] 이러한 적층 필름은, 딥 코터와 소성로를 갖는 장치를 사용하면 바람직하게 제조할 수 있다. 소성로로는, 세로형 소성로를 들 수 있다. 또, 이러한 장치로는, 타바타 기계공업사 제조의 유리 크로스 코팅 장치를 들 수 있다.

- [0160] 폴리머 필름의 평균 두께는, 10 μm 이상이 바람직하고, 15 μm 이상이 보다 바람직하다. 폴리머 필름의 평균 두께는, 500 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하다.
- [0161] 폴리머층의 평균 두께는, 10 μm 이상이 바람직하고, 15 μm 이상이 보다 바람직하다. 폴리머층의 평균 두께는, 500 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하다. 본 법에 있어서의 액상 조성물을 사용하면, 비교적 두껍고, 또한, 두께의 불균일이 적은 폴리머층을 형성할 수 있다.
- [0162] 또, 적층 필름의 평균 두께는, 30 μm 이상이 바람직하고, 40 μm 이상이 보다 바람직하다. 적층 필름의 평균 두께는, 1000 μm 이하가 바람직하고, 200 μm 이하가 보다 바람직하다.
- [0163] 본 발명의 적층 필름 (이하, 「본 적층 필름」이라고도 기재한다.) 은, 표면 장력을 높이는 처리가 실시된 표면을 갖는 폴리머 필름과, 이 표면에 형성되어, F 폴리머를 함유하는 폴리머층을 구비한다. 그리고, 이러한 본 적층 필름에서는, 폴리머층의 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비가 1.1 이하이며, 1.07 이하가 바람직하고, 1.04 이하가 보다 바람직하다. 이러한 두께의 관계를 만족하는 폴리머층은, 그 두께에 불균일이 적다고 할 수 있다.
- [0164] 본 적층 필름은, 장적인 것이 바람직하다. 이 경우, 본 적층 필름의 폭방향 (폭 방향 : CD 방향) 의 중앙부에 있어서의 두께와, 폭방향의 단부에 있어서의 두께의 비가 상기 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 이 경우, 장척의 본 적층 필름을 롤상으로 감아 보관할 때에, 폴리머층의 두께가 상기 관계를 만족하고 있으면, 폭방향의 단부에 있어서 주름이 발생하기 어렵다.
- [0165] 또한, 장척의 본 적층 필름의 길이 방향 (MD 방향) 의 길이는 1 ~ 1000 m 가 바람직하고, 폭 방향 (CD 방향) 의 길이는 100 ~ 10000 mm 가 바람직하다.
- [0166] 또, 본 적층 필름에 있어서의 F 폴리머 및 AR 폴리머의 정의 및 범위는, 바람직한 양태도 포함하여, 본 법에 있어서의 그것들과 동일하다. 또, 본 적층 필름에 있어서의 구성 및 물성의 범위도, 바람직한 양태도 포함하여, 본 법에 있어서의 그것들과 동일하다.
- [0167] 본 적층 필름은, 폴리머 필름의 편면에만 폴리머층을 구비하고 있어도 되고, 폴리머 필름의 양면에 폴리머층을 구비하고 있어도 되고, 후자가 바람직하다. 후자의 경우, 본 적층 필름의 휨의 발생을 방지하기 쉽다.
- [0168] 본 적층 필름이 폴리머 필름의 양면에 폴리머층을 구비하는 경우, 폴리머 필름의 평균 두께에 대한, 2 개의 폴리머층의 합계에서의 평균 두께의 비는, 1 이상이 바람직하다. 상기 비는, 3 이하가 바람직하다. 이 경우, 폴리머 필름에 있어서의 베이스 폴리머의 물성 (고항복 강도, 난소성 변형성 등) 과, 폴리머층에 있어서의 F 폴리머 물성 (저유전율, 저유전 정접 등의 전기 특성, 저흡수성 등) 이 밸런스 좋게 발현되기 쉽다. 또, 상기 비가 크고, 폴리머층이 두꺼운 본 적층 필름에 있어서도, 휨이나 박리가 억제되기 쉽다. 특히, 폴리머 필름의 인장 탄성률이 상기 서술한 하한치 이상이면, 이 경향이 현저해지기 쉽다.
- [0169] 또, 2 개의 폴리머층의 두께는 동등한 것이 바람직하다. 이 경우, 2 개의 폴리머층의 선팽창 계수가 보다 가까워지기 때문에, 본 적층 필름에 휨이 더욱 발생되기 어려워진다.
- [0170] 본 적층 필름의 유전율은, 2.0 ~ 3.0 이 바람직하다. 이 경우, 저유전율이 요구되는 프린트 기판 재료 등에, 본 적층 필름을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0171] 본 적층 필름의 유전 정점은, 0.0001 ~ 0.0020 이 바람직하다.
- [0172] 본 적층 필름의 선팽창 계수의 절대치는, 30 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하고, 20 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이하가 보다 바람직하고, 10 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이하가 더욱 바람직하다. 이 경우, 본 적층 필름이 배치되는 분위기의 온도 등에 상관없이, 본 적층 필름의 휨의 발생이 효과적으로 방지된다. 본 적층 필름의 선팽창 계수의 절대치의 하한은, 0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0173] 본 적층 필름에 있어서의 폴리머층과 폴리머 필름의 박리 강도는, 10 N/cm 이상이 바람직하고, 15 N/cm 이상이 보다 바람직하고, 20 N/cm 이상이 더욱 바람직하다. 본 적층 필름의 박리 강도의 상한은, 100 N/cm 이다.
- [0174] 또, 본 적층 필름은, 낮은 흡수성 (높은 물 배리어성) 을 발휘한다. 이 요인은, 폴리머층과 폴리머 필름이 상용한 일체화물이 아니고, 서로 독립적으로 존재하기 때문에, F 폴리머의 저흡수성이 베이스 폴리머의 고흡수성을 보완하기 때문이라고 생각된다.
- [0175] 구체적으로는, 본 적층 필름을, 50 $^{\circ}\text{C}$, 48 시간의 조건에서 예비 건조시킨 후, 23 $^{\circ}\text{C}$ 의 순수에 24 시간 침지하

고, 순수에 침지하기 전후의 본 적층 필름의 질량을 측정했을 때, 식 :

$$\text{흡수율 (\%)} = (\text{순수 침지 후 질량} - \text{예비 건조 후 질량}) / \text{예비 건조 후 질량} \times 100$$

에 기초하여 구해지는 흡수율이, 0.1 % 이하가 바람직하고, 0.07 % 이하가 보다 바람직하고, 0.05 % 이하가 더욱 바람직하다. 본 적층 필름의 흡수율의 하한은, 0 % 이다.

이러한 낮은 흡수율의 본 적층 필름은, 흡수에 의해 변형되기 어렵기 때문에, 프린트 기관 재료 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 폴리머층에 AR 폴리머를 함유하는 본 적층 필름은, 자외선 (UV) 흡수성이 높아, UV-YAG 레이저 등의 레이저에 의한 가공에 적합하다. 이 요인은, 폴리머층 중에 있어서, AR 폴리머가, 고도로 분산되고, 어떤 종류의 매트릭스를 형성하면서, 균일하게 분포되기 때문에, AR 폴리머가 갖는 방향족 고리의 양호한 UV 흡수성이 발현된 점에 있다고 생각된다.

이러한 폴리머층은, 레이저 가공에 의해, 양호한 형상을 갖는 비아홀을 간편하게 형성할 수 있기 때문에, 이 폴리머층을 갖는 본 적층 필름은, 특히, 프린트 기관 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

폴리머 필름이 방향족 폴리이미드 필름인 본 적층 필름은, 이형 필름이나 캐리어 필름으로서 유용하다. 본 적층 필름은, 폴리머층과 폴리머 필름의 접착성이 우수하고 층간 박리되기 어렵기 때문에, 캐리어 필름으로서 반복 사용할 수 있다. 또, 폴리머층은 내열성이 우수하기 때문에, 반복 사용해도 이형성도 악화되기 어렵다.

구체적으로는, 이러한 본 적층 필름의 폴리머층의 표면에, 수지나 무기 필러를 포함하는 분산액이나 바니시를 도포하고, 건조시켜 도막을 형성하고, 계속해서, 도막으로부터 본 적층 필름을 박리하면, 독립된 도막이 얻어진다. 예를 들어, 본 적층 필름의 폴리머층의 표면에 상기 도막을 형성한 후, 이러한 도막을 갖는 본 적층 필름의 도막층과 다른 기재를 접합하고, 본 적층 필름을 박리하면, 다른 기재와 도막의 적층체가 얻어진다.

본 적층 필름의 폴리머층의 표면에 도막을 형성할 때에, 예를 들어 건조시에 있어서, F 폴리머의 용점 이하의 온도에서 가열해도 된다. 본 적층 필름은 내열성이 우수하기 때문에, 가열 처리를 반복해도 변형되기 어렵다.

본 적층 필름은, 구체적으로는, 세라믹 그린 시트 형성용의 캐리어 필름, 이차 전지 형성용의 캐리어 필름, 고체 고분자 전해질막 형성용의 캐리어 필름, 고체 고분자 전해질막의 촉매 형성용 캐리어 필름으로서 유용하다.

본 적층 필름을 캐리어 필름으로서 사용하는 경우, 두께가 균일한 상기 도막을 얻는 관점에서, 본 적층 필름의 중앙부의 두께에 대한 단부의 두께의 비는, 1.1 이하가 바람직하고, 1.07 이하가 보다 바람직하고, 1.04 이하가 보다 바람직하다. 두께의 비는, 1 이상이다.

본 적층 필름은, 폴리머층의 표면의 접착성이 우수하기 때문에, 다른 기재와 용이하게 또한 강고하게 접합할 수 있다. 다른 기재로는, 금속박, 금속 도체를 들 수 있다. 예를 들어, 본 적층 필름의 양면에 금속박을 접착하면, 금속 피복 적층체가 얻어진다. 그리고, 금속박을 가공하면, 금속 피복 적층체를 프린트 기관에 용이하게 가공할 수 있다.

금속박을 구성하는 금속으로는, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈, 니켈 합금 (42 합금도 포함한다.), 알루미늄, 알루미늄 합금, 티탄, 티탄 합금을 들 수 있다.

금속박으로는, 동박이 바람직하고, 표리의 구별이 없는 압연 동박 또는 표리의 구별이 있는 전해 동박이 보다 바람직하고, 압연 동박이 더욱 바람직하다. 압연 동박은, 표면 조도가 작기 때문에, 금속 피복 적층체를 프린트 기관으로 가공한 경우에도, 전송 손실을 저감할 수 있다. 또, 압연 동박은, 탄화수소계 유기 용제에 침지하여 압연유를 제거하고 나서 사용하는 것이 바람직하다.

금속박의 표면의 10 점 평균 조도는, 0.01 ~ 4 μm 가 바람직하다. 이 경우, 폴리머층과의 접착성이 양호해져, 전송 특성이 우수한 프린트 기관이 얻어지기 쉽다.

금속박의 표면은, 조화 처리되어 있어도 된다. 조화 처리의 방법으로는, 조화 처리층을 형성하는 방법, 드라이 에칭법, 웨트 에칭법을 들 수 있다.

금속박의 두께는, 금속 피복 적층체의 용도에 있어서 충분한 기능을 발휘할 수 있는 두께이면 된다. 금속박의 두께는, 20 μm 미만이 바람직하고, 2 ~ 15 μm 가 보다 바람직하다.

- [0192] 또, 금속박의 표면은, 그 일부 또는 전부가 실란 커플링제에 의해 처리되어 있어도 된다.
- [0193] 금속 피복 적층체에 있어서, 폴리머층의 표면에 금속박을 적층하는 방법으로는, 본 적층 필름과 금속박을 열 프레스하는 방법을 들 수 있다.
- [0194] 열 프레스에 있어서의 프레스 온도는, 310 ~ 400 °C 가 바람직하다.
- [0195] 열 프레스는, 기포 혼입을 억제하고, 산화에 의한 열화를 억제하는 관점에서, 20 kPa 이하의 진공도로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0196] 또, 열 프레스시에는 상기 진공도에 도달한 후에 승온하는 것이 바람직하다. 상기 진공도에 도달하기 전에 승온하면, 폴리머층이 연화한 상태, 즉 일정 정도의 유동성, 밀착성이 있는 상태에서 압착되어 버려, 기포의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0197] 열 프레스에 있어서의 압력은, 금속박의 파손을 억제하면서, 폴리머층과 금속박을 강고하게 밀착시키는 관점에서, 0.2 ~ 10 MPa 가 바람직하다.
- [0198] 특히, 폴리머 필름의 인장 탄성률이 상기 서술한 하한치 이상이면, 열 프레스에 있어서의 가열 냉각에 의한 주름의 발생을 억제하기 쉽다.
- [0199] 금속 피복 적층체는, 플렉시블 구리 피복 적층판이나 리지드 구리 피복 적층판으로서, 프린트 기관의 제조에 사용할 수 있다.
- [0200] 프린트 기관은, 예를 들어, 금속 피복 적층체에 있어서의 금속박을 에칭 등에 의해 소정의 패턴의 도체 회로 (패턴 회로)로 가공하는 방법이나, 본 발명의 금속 피복 적층체를 전해 도금법 (세미 에디티브법 (SAP 법), 모디파이드 세미 에디티브법 (MSAP 법) 등)에 의해 패턴 회로로 가공하는 방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0201] 프린트 기관의 제조에 있어서는, 패턴 회로를 형성한 후에, 패턴 회로 상에 층간 절연막을 형성하고, 층간 절연막 상에 추가로 도체 회로를 형성해도 되고, 패턴 회로 상에 솔더 레지스트를 적층해도 되고, 패턴 회로 상에 커버레이 필름을 적층해도 된다. 층간 절연막, 솔더 레지스트 및 커버레이 필름은, 각각 상기 액상 조성물에 의해 형성해도 된다.
- [0202] 금속 피복 적층체에 있어서, 금속박과 본 적층 필름의 박리 강도는, 10 N/cm 이상이 바람직하고, 15 N/cm 이상이 보다 바람직하고, 20 N/cm 이상이 더욱 바람직하다. 금속박과 본 적층 필름의 박리 강도의 상한은, 통상, 100 N/cm 이다. 본 적층 필름에 의하면, 열압착시에 변형이 억제되기 때문에, 금속박과 높은 밀착성으로 접합되어, 박리 강도가 높은 금속 피복 적층체가 얻어지기 쉽다.
- [0203] 이상, 본 발명의 적층 필름의 제조 방법 및 적층 필름에 대해 설명했지만, 본 발명은, 상기 서술한 실시형태의 구성으로 한정되지 않는다.
- [0204] 예를 들어, 본 발명의 적층 필름은, 상기 서술한 실시형태의 구성에 있어서, 다른 임의의 구성을 추가해도 되고, 동일한 기능을 발휘하는 임의의 구성과 치환되어 있어도 된다.
- [0205] 또, 본 발명의 적층 필름의 제조 방법은, 상기 서술한 실시형태의 구성에 있어서, 다른 임의의 공정을 추가해도 되고, 동일한 기능을 발휘하는 임의의 공정과 치환되어 있어도 된다.
- [0206] 실시예
- [0207] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되지 않는다.
- [0208] 1. 각 성분의 준비
- [0209] [F 폴리머]
- [0210] F 폴리머 1 : TFE 단위, NAH 단위 및 PPVE 단위를, 이 순서로 98.0 몰%, 0.1 몰%, 1.9 몰% 포함하고, 카르보닐기 함유기를 주사슬 탄소수 1×10^6 개당 1000 개 갖는 PFA 계 폴리머 (용융 온도 : 300 °C)
- [0211] F 폴리머 2 : TFE 단위 및 PPVE 단위를, 이 순서로 97.5 몰%, 2.5 몰% 포함하고, 카르보닐기 함유기를 주사슬 탄소수 1×10^6 개 당 25 개 갖는 PFA 계 폴리머 (용융 온도 : 305 °C)
- [0212] [과우더]

- [0213] 파우더 1 : D50 이 1.9 μm 인, F 폴리머 1 로 이루어지는 파우더
- [0214] 파우더 2 : D50 이 2.0 μm 인, F 폴리머 2 로 이루어지는 파우더
- [0215] [액상 분산매]
- [0216] 액상 분산매 1 : N-메틸-2-피롤리돈 (NMP : 표면 장력 41 mN/m)
- [0217] 액상 분산매 2 : 톨루엔 (Tol : 표면 장력 27 mN/m)
- [0218] [계면 활성제]
- [0219] 계면 활성제 1 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 와 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ 의 코폴리머이며, 불소 함유량이, 35 질량% 인 논이온성 폴리머
- [0220] [AR 폴리머의 바니시]
- [0221] 바니시 1 : 방향족 폴리이미드인 AR 폴리머 1 (유리 전이점 : 315 $^{\circ}\text{C}$) 을 포함하는 NMP 용액 (고형분 : 10 질량%)
- [0222] [폴리머 필름]
- [0223] 폴리이미드 필름 1 : 두께가 50 μm , 유리 전이점이 315 $^{\circ}\text{C}$, 이미드기 밀도가 0.25, 320 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 인장 탄성률이 0.3 GPa 인 방향족 폴리이미드 필름
- [0224] 2. 액상 조성물의 조제
- [0225] (액상 조성물 1)
- [0226] 67 질량부의 액상 분산매 1 과, 3 질량부의 계면 활성제 1 과, 30 질량부의 파우더 1 을 포트에 투입한 후, 포트 내에 지르코니아 불을 투입하였다. 그 후, 150 rpm \times 1 시간의 조건에서 포트를 굴러, 파우더 1 을 분산시켜, 액상 조성물 1 을 얻었다.
- [0227] (액상 조성물 2)
- [0228] 87 질량부의 액상 분산매 1 과, 3 질량부의 계면 활성제 1 과, 10 질량부의 파우더 1 을 포트에 투입한 후, 포트 내에 지르코니아 불을 투입하였다. 그 후, 150 rpm \times 1 시간의 조건에서 포트를 굴러, 파우더 1 을 분산시켜, 액상 조성물 2 를 얻었다.
- [0229] (액상 조성물 3)
- [0230] 파우더 1 을 파우더 2 로 변경한 것 이외에는, 액상 조성물 1 과 동일하게 하여, 액상 조성물 3 을 조제하였다.
- [0231] (액상 조성물 4)
- [0232] 액상 분산매 1 을 액상 분산매 2 로 변경한 것 이외에는, 액상 조성물 3 과 동일하게 하여, 액상 조성물 4 를 조제하였다.
- [0233] (액상 조성물 5)
- [0234] 70 질량부의 액상 분산매 1 과, 30 질량부의 파우더 2 를 포트에 투입한 후, 포트 내에 지르코니아 불을 투입하였다. 그 후, 150 rpm \times 1 시간의 조건에서 포트를 굴러, 파우더 2 를 분산시켜, 액상 조성물 5 를 얻었다.
- [0235] (액상 조성물 6)
- [0236] 57 질량부의 액상 분산매 1 과, 10 질량부의 바니시 1 과, 3 질량부의 계면 활성제 1 과, 30 질량부의 파우더 1 을 포트에 투입한 후, 포트 내에 지르코니아 불을 투입하였다. 그 후, 150 rpm \times 1 시간의 조건에서 포트를 굴러, 파우더 1 을 분산시켜, 액상 조성물 6 을 얻었다.
- [0237] 3. 적층 필름의 제조
- [0238] (예 1)
- [0239] 먼저, 폴리이미드 필름 1 의 양방의 면 (표면 장력 : 35 mN/m, 표면의 산술 평균 조도 : 0.05 μm) 에, 코로나

처리를 실시하고, 표면에 극성 관능기를 도입하였다. 또한, 코로나 처리 후의 폴리이미드 필름 1 의 표면의 표면 장력은, 78 mN/m 였다.

[0240] 다음으로, 폴리이미드 필름 1 의 일방의 면에, 액상 조성물 1 을 소직경 그라비아 리버스법으로 도포하고, 통풍 건조로 (노 온도 : 150 °C) 에 3 분간으로 통과시켜, NMP 를 제거하여 건조 피막을 형성하였다.

[0241] 또한, 폴리이미드 필름 1 의 타방의 면에도, 마찬가지로, 액상 조성물 1 을 도포, 건조시켜, 건조 피막을 형성하였다.

[0242] 이어서, 양면에 건조 피막이 형성된 폴리이미드 필름 1 을, 원적외선로 (노 온도 : 320 °C) 에 20 분간으로 통과시켜, 파우더 1 을 용융 소성시켰다. 이로써, 폴리이미드 필름 1 의 양면에 F 폴리머 1 을 포함하는 폴리머층 (두께 : 25 μm) 을 형성하고, 상기 폴리머층, 상기 폴리이미드 필름 1, 상기 폴리머층이 이 순서로 직접 형성된 장치의 적층 필름 1 을 얻었다.

[0243] (예 2)

[0244] 액상 조성물 1 대신에, 액상 조성물 2 를 사용한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름 1 의 양면에 F 폴리머 1 을 포함하는 폴리머층 (두께 : 25 μm) 을 형성하고, 상기 폴리머층, 상기 폴리이미드 필름 1, 상기 폴리머층이 이 순서로 직접 형성된 장치의 적층 필름 2 를 얻었다.

[0245] 또한, 적층 필름 2 에서는, 두께 25 μm 의 폴리머층을 형성하는 데에, 액상 조성물 1 의 도포 및 용융 소성의 조작을 2 회 반복할 필요가 있었다.

[0246] (예 3)

[0247] 액상 조성물 1 대신에, 액상 조성물 3 을 사용한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름 1 의 양면에 F 폴리머 2 를 포함하는 폴리머층 (두께 : 25 μm) 을 형성하고, 상기 폴리머층, 상기 폴리이미드 필름 1, 상기 폴리머층이 이 순서로 직접 형성된 장치의 적층 필름 3 을 얻었다.

[0248] (예 4)

[0249] 액상 조성물 1 대신에, 액상 조성물 4 를 사용한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름 1 의 양면에 F 폴리머 2 를 포함하는 폴리머층 (두께 : 25 μm) 을 형성하고, 상기 폴리머층, 상기 폴리이미드 필름 1, 상기 폴리머층이 이 순서로 직접 형성된 장치의 적층 필름 4 를 얻었다.

[0250] (예 5)

[0251] 액상 조성물 1 대신에, 액상 조성물 5 를 사용하고, 폴리이미드 필름 1 의 표면에 대한 코로나 처리를 생략한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름 1 의 양면에 F 폴리머 2 를 포함하는 폴리머층 (두께 : 25 μm) 을 형성하고, 상기 폴리머층, 상기 폴리이미드 필름 1, 상기 폴리머층이 이 순서로 직접 형성된 장치의 적층 필름 5 를 얻었다.

[0252] (예 6)

[0253] 액상 조성물 1 대신에, 액상 조성물 6 을 사용한 것 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름 1 의 양면에 F 폴리머 1 과 AR 폴리머 1 을 포함하는 폴리머층 (두께 : 25 μm) 을 형성하고, 상기 폴리머층, 상기 폴리이미드 필름 1, 상기 폴리머층이 이 순서로 직접 형성된 장치의 적층 필름 6 을 얻었다.

[0254] 4. 평가

[0255] 4-1. 폴리머층의 외관

[0256] 각 적층 필름에 있어서, 폴리머층의 표면을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에 따라 평가하였다.

[0257] [평가 기준]

[0258] ○ : 폴리머층의 표면에 불균일이 보이지 않고, 평활하다.

[0259] × : 폴리머층의 표면에 불균일이 보이고, 평활하지 않다.

[0260] 4-2. 폴리머층의 두께의 균일성

[0261] 각 적층 필름에 있어서, 1 개의 폴리머층의 폭 방향의 중앙부 및 단부의 두께를 측정하고, 단부의 두께/중앙부

의 두께의 비를 구해, 이하의 기준에 따라 평가하였다.

- [0262] [평가 기준]
- [0263] ○ : 두께의 비가 1.07 이하이다.
- [0264] △ : 두께의 비가 1.07 초과 1.1 이하이다.
- [0265] × : 두께의 비가 1.1 초과이다.
- [0266] 4-3. 흡수율
- [0267] 각 적층 필름을, ASTM D570 에 준거하여, 50 ℃ × 48 시간으로 예비 건조시킨 후, 23 ℃ 의 순수에 24 시간 침지하였다. 순수에 침지하기 전후의 적층 필름의 질량을 측정하고, 이하의 식에 기초하여 흡수율을 구해, 이하의 기준에 따라 평가하였다.
- [0268]
$$\text{흡수율 (\%)} = (\text{순수 침지 후 질량} - \text{예비 건조 후 질량}) / \text{예비 건조 후 질량} \times 100$$
- [0269] [평가 기준]
- [0270] ◎ : 흡수율이 0.05 % 이하이다.
- [0271] ○ : 흡수율이 0.05 % 초과 0.07 % 이하이다.
- [0272] △ : 흡수율이 0.07 % 초과 0.1 % 이하이다.
- [0273] × : 흡수율이 0.1 % 초과이다.
- [0274] 4-4. 박리 강도
- [0275] 각 적층 필름으로부터, 길이 100 mm, 폭 10 mm 의 직사각형상의 시험편을 잘라냈다. 그 후, 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치까지, 폴리이미드 필름 1 과 폴리머층을 박리하였다. 이어서, 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치를 중앙으로 하고, 인장 시험기 (오리엔테크사 제조) 를 사용하여, 인장 속도 50 mm/분으로 90 도 박리하고, 최대 하중을 박리 강도 (N/cm) 로 하여, 이하의 평가 기준에 따라 평가하였다.
- [0276] [평가 기준]
- [0277] ○ : 박리 강도가 15 N/cm 이상이다.
- [0278] △ : 박리 강도가 10 N/cm 이상 15 N/cm 미만이다.
- [0279] × : 박리 강도가 10 N/cm 미만이다.
- [0280] 4-5. 유전 정접
- [0281] 각 적층 필름을, SPDR (스플릿 포스트 유전체 공진) 법으로 10 GHz 에서의 유전 정접을 측정하고, 이하의 평가 기준에 따라 평가하였다.
- [0282] [평가 기준]
- [0283] ◎ : 유전 정접이 0.0015 이하이다.
- [0284] ○ : 유전 정접이 0.0015 초과 0.0020 이하이다.
- [0285] △ : 유전 정접이 0.0020 초과 0.0030 이하이다.
- [0286] × : 유전 정접이 0.0030 초과이다.
- [0287] 이상의 결과를, 이하의 표 1 에 나타낸다.

표 1

적층 필름No.		1	2	3	4	5	6
액상 조성물	F 폴리머	1	1	2	2	2	1
	액상 분산매	NMP	NMP	NMP	Tol	NMP	NMP
	계면 활성제의 유무	있음	있음	있음	있음	없음	있음
	AR 폴리머의 유무	없음	없음	없음	없음	없음	있음
	파우더의 함유량 [질량 %]	30	15	30	30	30	30
코로나 처리의 유무	있음	있음	있음	있음	없음	없음	
각 층의 두께 [μm]	25/50/25	25/50/25	25/50/25	25/50/25	25/50/25	25/50/25	
외관	○	○	○	×	○	○	
두께의 균일성	○	○	○	-	×	○	
흡수율	○	○	△	×	×	◎	
박리 강도	○	○	△	×	×	○	
유전 정점	○	○	△	-	-	◎	

[0288]

산업상 이용가능성

[0290]

본 발명의 적층 필름은, 박리 강도 (밀착성) 가 우수하고, 폴리머층의 두께의 균일성이 높다. 이 때문에, 이러한 적층 필름은, 안테나 부품, 프린트 기관, 항공기용 부품, 자동차용 부품 등으로 가공하여 사용할 수 있다.