



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월21일
(11) 등록번호 10-2353961
(24) 등록일자 2022년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/22 (2006.01) B29C 41/24 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) B32B 15/14 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 27/22 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7000900
(22) 출원일자(국제) 2017년07월21일
심사청구일자 2020년07월16일

(85) 번역문제출일자 2019년01월10일
(65) 공개번호 10-2019-0034526
(43) 공개일자 2019년04월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/026552
(87) 국제공개번호 WO 2018/016644
국제공개일자 2018년01월25일

(30) 우선권주장
JP-P-2016-144722 2016년07월22일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
JP2011089074 A*
WO2016017801 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고

(72) 발명자
호소다 도모야
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이
데라다 다츠야
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **액상 조성물, 그리고 그 액상 조성물을 사용한, 필름 및 적층체의 제조 방법**

(57) 요약

수지 파우더를 비산시키는 일 없이 수지 등에 균일하게 분산시킬 수 있는 액상 조성물, 및 그 액상 조성물을 사용한, 필름이나 적층체 등의 제조 방법을 제공한다.

액상 매체와 그 액상 매체에 분산한 수지 파우더를 포함하고, 수지 파우더의 평균 입경이 0.3 ~ 6 μm, 체적 기준 누적 90 % 직경이 8 μm 이하이고, 수지 파우더가 특정 관능기를 갖는 함불소 공중합체를 포함하는 수지인 것을 특징으로 하는 액상 조성물. 또, 그 액상 조성물을 사용하는 필름이나 적층체 등의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

B32B 15/14 (2013.01)
B32B 27/20 (2013.01)
C08F 214/262 (2013.01)
C08F 8/00 (2013.01)
C08J 3/02 (2021.05)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 27/18 (2013.01)
H05K 1/0366 (2013.01)
H05K 3/281 (2013.01)

(72) 발명자

교바야시 시게키

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

야마베 아츠미

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2017-026385 2017년02월15일 일본(JP)
JP-P-2017-099294 2017년05월18일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

물, 알코올류, 함황 화합물, 함질소 화합물, 에테르류, 에스테르류, 케톤류, 글리콜에테르류, 셀로솔브류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 액상 매체와, 그 액상 매체에 분산한 수지 파우더와, 논이온성 계면활성제를 포함하고, 수지 파우더의 체적 기준 누적 90 % 직경이 8 μm 이하이고, 수지 파우더가 하기 중합체 (X) 를 포함하는 수지이고, 액상 매체의 함유량이, 수지 파우더 100 질량부에 대해 10 ~ 500 질량부인 것을 특징으로 하는 액상 조성물.

중합체 (X) : 테트라플루오로에틸렌에 근거하는 단위를 갖는 함불소 중합체로서, 카르보닐기 함유기를 갖는, 융점이 260 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 인 함불소 중합체.

청구항 2

물, γ -부티로락톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-헵탄온, 시클로헵탄온, 시클로헥산온, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소펜틸케톤, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 시클로헥실아세테이트, 3-에톡시프로피온산에틸, 디옥산, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시 프로피온산에틸, 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레실메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨톨, 부틸페닐에테르, 벤젠, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸모노글리시딜에테르, 에틸모노글리시딜에테르, 디메틸포름아미드, 미네랄 스피릿, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 퍼플루오로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르, 각종 실리콘 오일로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 액상 매체와, 그 액상 매체에 분산한 수지 파우더와, 논이온성 계면활성제를 포함하고, 수지 파우더의 체적 기준 누적 90 % 직경이 8 μm 이하이고, 수지 파우더가 하기 중합체 (X) 를 포함하는 수지이고, 액상 매체의 함유량이, 수지 파우더 100 질량부에 대해 10 ~ 500 질량부인 것을 특징으로 하는 액상 조성물.

중합체 (X) : 테트라플루오로에틸렌에 근거하는 단위를 갖는 함불소 중합체로서, 카르보닐기 함유기를 갖는, 융점이 260 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 인 함불소 중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수지 파우더의 체적 기준 누적 50 % 직경이 0.3 ~ 6 μm 인, 액상 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체 (X) 가, 테트라플루오로에틸렌에 근거하는 단위와 상기 카르보닐기 함유기를 갖는 단위를 갖는 함불소 공중합체인, 액상 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체 (X) 가, 추가로 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 근거하는 단위를 갖는 함불소 공중합체인, 액상 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

액상 매체의 함유량이, 수지 파우더 100 질량부에 대해 30 ~ 250 질량부인, 액상 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

액상 조성물 중의 계면 활성제의 함유량이, 수지 파우더 100 질량부에 대해 0.1 ~ 20 질량부인, 액상 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

계면 활성제가, 적어도 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알케닐기와, 에틸렌옥사이드 사슬, 프로필렌옥사이드 사슬, 아미노기, 케톤기, 카르복실기 또는 술폰기를 갖는 불소계 첨가체인, 액상 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 액상 조성물이, 추가로 중합체 (X) 이외의 중합체로 이루어지는 수지, 또는 무기질 필러를 포함하는, 액상 조성물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 액상 조성물이, 추가로 무기질 필러를 포함하고, 무기질 필러의 함유량이 수지 파우더 100 질량부에 대해 10 ~ 60 질량부인, 액상 조성물.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 액상 조성물이, 추가로 중합체 (X) 이외의 중합체로 이루어지는 수지를 포함하고, 그 수지의 100 질량부에 대해 수지 파우더의 함유량이 20 ~ 300 질량부인, 액상 조성물.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 액상 조성물을 제막화합과 함께 액상 매체를 제거하는 것을 특징으로 하는 필름의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 액상 조성물을 기재 상에서 제막화합과 함께 액상 매체를 제거하여 상기 기재에 적층된 수지층을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 기재된 제조 방법으로 적어도 편면에 수지층을 갖는 적층체를 제조하고, 이어서 얻어진 적층체를 수지층 표면을 적층면으로 하여 제 2 기재와 적층하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.

청구항 16

제 14 항에 기재된 제조 방법으로 제조된 적어도 편면에 금속층을 갖는 적층체의 그 금속층을, 에칭하여 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 프린트 기관의 제조 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액상 조성물, 그리고 액상 조성물을 사용한, 필름 및 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 일렉트로닉스 제품의 경량화, 소형화, 고밀도화에 수반하여, 각종 프린트 기판의 수요가 증가하고 있다.

프린트 기판으로는, 예를 들어 폴리이미드 등의 절연 재료로 이루어지는 기판 상에 금속박을 적층하고, 그 금속박을 패터닝하여 회로를 형성한 것이 이용되고 있다. 프린트 기판에는, 고주대역의 주파수에 대응하는 우수한 전기적 특성 (저유전율 등) 이나, 땀납 리플로우에 견딜 수 있는 우수한 내열성 등이 요구되고 있다.

[0003] 유전율이 낮고, 프린트 기판에 유용한 재료로서, 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어지는, 평균 입경이 0.02 ~ 5 μm 인 플루오로 폴리머 미세 분말을 폴리이미드에 충전한 수지 조성물을 함유하는 필름이 제안되어 있다 (특허문헌 1). 그 필름의 제조에서는, 플루오로 폴리머 미세 분말을 폴리아미산 용액에 혼합하여 액상 조성물로 하고, 그 액상 조성물을 평탄한 표면 상에 도포하고, 건조한 후, 가열에 의해 폴리아미산을 이미드화시킨다.

[0004] 또, 프린트 기판에 유용한 재료로서, 카르보닐기 함유기 등의 관능기를 갖는 함불소 공중합체를 포함하는, 평균 입경이 0.02 ~ 50 μm 인 수지 파우더와, 열경화성 수지의 경화물을 포함하는 층이 금속박 상에 형성된 적층체도 제안되어 있다 (특허문헌 2). 그 적층체의 제조에서는, 열경화성 수지를 포함하는 용액에 수지 파우더를 분산시켜 액상 조성물로 하고, 그 액상 조성물을 금속박 등의 표면에 도포하고, 건조한 후에 경화시킨다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-142572호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2016/017801호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1, 2 의 제조 방법에서는 모두, 폴리아믹산 용액에의 혼합 전의 플루오로 폴리머 미세 분말이나, 열경화성 수지를 포함하는 용액에의 혼합 전의 수지 파우더가 분체로서 취급된다. 그러나, 이들을 분체로서 취급하면, 혼합 용기나 반응 용기에 투입했을 때에 분체가 비산하여 용기의 벽면에 부착하기 쉽고, 또 다른 액과 혼합할 때에 덩어리가 되기 쉬워 균일하게 분산시키기 어렵다. 양산 프로세스에 있어서는, 이들 분체를 미리 분산액 상태로 하고, 배관 라인을 통하여 혼합 용기 또는 반응 용기에 투입할 수 있는 것이 중요하다.

[0007] 본 발명은, 수지 파우더를 액상 매체에 분산시킨 액상 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 그 액상 조성물을 사용한, 필름이나 적층체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 이하의 구성을 갖는다.

[0009] [1] 액상 매체와 그 액상 매체에 분산한 수지 파우더를 포함하고, 수지 파우더의 평균 입경이 0.3 ~ 6 μm , 체적 기준 누적 90 % 직경이 8 μm 이하이고, 수지 파우더가 하기 중합체 (X) 를 포함하는 수지인 것을 특징으로 하는 액상 조성물.

[0010] 중합체 (X) : 테트라플루오로에틸렌에 근거하는 단위를 갖는 함불소 중합체로서, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는 함불소 중합체.

[0011] [2] 상기 중합체 (X) 가, 테트라플루오로에틸렌에 근거하는 단위와 상기 관능기를 갖는 단위를 갖는 함불소 공중합체인, [1] 의 액상 조성물.

[0012] [3] 상기 중합체 (X) 가, 추가로 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 근거하는 단위를 갖는 함불소 공중합체인, [1] 또는 [2] 의 액상 조성물.

[0013] [4] 상기 액상 조성물이, 추가로 계면 활성제를 포함하는, [1] ~ [3] 중 어느 하나의 액상 조성물.

[0014] [5] 상기 액상 조성물이, 추가로 중합체 (X) 이외의 중합체로 이루어지는 수지의 파우더, 또는 무기질 필러를 포함하는, [1] ~ [3] 중 어느 하나의 액상 조성물.

[0015] [6] 하기 함불소 공중합체를 필름 전체량에 대해 80 질량% 이상 포함하고, 열팽창 (수축) 변화비 (x 방향 (큰 열팽창 (수축) 물) 와 y 방향 (작은 열팽창 (수축) 물) 의 비 x/y) 가 1.0 ~ 1.3 인 필름.

[0016] 함불소 공중합체 : 테트라플루오로에틸렌에 근거하는 단위와, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는 단위를 갖는 함불소 공중합체.

[0017] [7] 10 cm^2 의 면적 안에 20 μm 이상의 광학적 불균일물의 수가 20 개 이하인, [6] 의 필름.

[0018] [8] 상기 필름의 표면의 산술 평균 조도 Ra 가 2.0 μm 이상인, [6] 또는 [7] 의 필름.

[0019] [9] 기재와, 그 기재의 편면 또는 양면에 [6] ~ [8] 중 어느 하나의 필름으로 이루어지는 층을 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

[0020] [10] 상기 기재가 금속 기재이고, 상기 필름층의 두께가 15 μm 이하인, [9] 의 적층체.

[0021] [11] 휨률이 25 % 이하인, [9] 또는 [10] 의 적층체.

[0022] [12] 상기 [6] 의 필름으로 이루어지는 층을 갖는 층간 절연막, 솔더 레지스트 또는 커버레이 필름.

[0023] [13] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 액상 조성물을 제막화합과 함께 액상 매체를 제거하는 것을 특징으로 하는 필름의 제조 방법.

[0024] [14] 강화 섬유 기재에 함침시켜 제막화하는, [13] 의 제조 방법.

- [0025] [15] 상기 필름의 비유전율이 2.0 ~ 3.5 인, [13] 또는 [14] 의 제조 방법.
- [0026] [16] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 액상 조성물을 기재 상에서 제막화합과 함께 액상 매체를 제거하여 상기 기재에 적층된 수지층을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.
- [0027] [17] 상기 수지층의 노출면의 산술 평균 조도 Ra 가 2.0 μm 이상인, [16] 의 제조 방법.
- [0028] [18] 상기 액상 매체를 제거한 후, 원적외선을 방사하는 가열 플레이트로부터 일면을 향해 방사되는 열복사와 불활성 가스를 분사하면서 가열하는, [16] 또는 [17] 의 제조 방법.
- [0029] [19] 상기 수지층을 형성한 후 그 수지층 표면을 플라즈마 처리하는, [16] ~ [18] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0030] [20] 상기 수지층의 비유전율이 2.0 ~ 3.5 인, [16] ~ [19] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0031] [21] 상기 기재가 금속 기재인, [16] ~ [20] 중 어느 하나의 제조 방법.
- [0032] [22] 상기 [16] ~ [21] 중 어느 하나의 제조 방법으로 적어도 편면에 수지층을 갖는 적층체를 제조하고, 이어서 얻어진 적층체를 수지층 표면을 적층면으로 하여 제 2 기재와 적층하는 것을 특징으로 하는 적층체의 제조 방법.
- [0033] [23] 상기 제 2 기재가 프리프레그이고, 그 프리프레그의 매트릭스 수지가 용점이 280 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 열가소성 수지 또는 열경화 온도가 280 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 열경화성 수지이고, 120 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열프레스하여 적층하는, [22] 의 제조 방법.
- [0034] [24] 상기 [16] ~ [23] 중 어느 하나의 제조 방법으로 제조된 적어도 편면에 금속층을 갖는 적층체의 그 금속층을, 에칭하여 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 프린트 기판의 제조 방법.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 액상 조성물을 사용함으로써, 수지 파우더를 비산시키는 일 없이, 수지 파우더를 수지나 그 원료 등에 균일하게 분산시킬 수 있다. 또한, 상기 액상 조성물을 사용한 본 발명의 제조 방법에 의하면, 수지 파우더의 분산의 불균일화에 의한 문제가 억제된, 필름이나 적층체가 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 명세서에 있어서의 하기 용어의 의미는 이하와 같다.
- [0037] 「비유전율」은, SPDR (스피릿 포스트 유전체 공진기) 법에 의해, 23 $^{\circ}\text{C} \pm 2 ^{\circ}\text{C}$, 50 ± 5 %RH 의 범위 내의 환경하에서, 주파수 2.5 GHz 로 측정되는 값이다.
- [0038] 중합체에 있어서의 「단위」는, 단량체가 중합함으로써 형성된, 그 단량체 1 분자에서 유래하는 원자단을 의미한다. 단위는, 중합 반응에 의해 직접 형성된 원자단이어도 되고, 중합 반응에 의해 얻어진 중합체를 처리함으로써 그 원자단의 일부가 다른 구조로 변환된 원자단이어도 된다.
- [0039] 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 총칭이다.
- [0040] 「산술 평균 조도 (Ra)」는, JIS B0601 : 2013 (ISO4287 : 1997, Amd.1 : 2009) 에 근거하여 측정되는 산술 평균 조도이다. Ra 를 구할 때의, 조도 곡선용의 기준 길이 l_r (컷오프값 λ_c) 은 0.8 mm 로 하였다.
- [0041] [액상 조성물]
- [0042] 본 발명의 액상 조성물은, 액상 매체와 그 액상 매체에 분산한 수지 파우더를 포함하는 액상 조성물이고, 수지 파우더는 후술하는 중합체 (X) 를 포함한다. 또한, 그 수지 파우더의 평균 입경은 0.3 ~ 6 μm 이고, 체적 기준 누적 90 % 직경 (D90) 은 8 μm 이하이다.
- [0043] 분산매인 액상 매체는, 상온에서 액상의 불활성인 성분이고, 물 등의 무기질 용매나 유기 용매 등으로 이루어진다. 액상 매체는, 액상 조성물에 포함되는 다른 성분보다 저비점이고, 가열 등에 의해 휘발시켜 제거할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0044] 수지 파우더는 중합체 (X) 이외의 중합체를 포함하고 있어도 된다.
- [0045] 또한, 액상 조성물은, 액상 매체 및 상기 수지 파우더 이외의 성분을 가지고 있어도 된다. 예를 들어, 계면활성제 등의 분산 안정성을 향상시키는 성분, 무기질 입자나 비용융성 유기질 입자 등으로 이루어지는 필러, 상

기 수치 파우더에 있어서의 수치와는 상이한 수치의 파우더, 액상 매체에 용해한 경화성 또는 비경화성의 수치 등을 들 수 있다.

- [0046] 본 발명의 액상 조성물이 함유하는 다른 성분으로는, 특히 계면 활성제나 필러가 바람직하다.
- [0047] 중합체 (X) 는, 테트라플루오로에틸렌 (이하, 「TFE」라고 한다.) 에 근거하는 단위 (이하, 「TFE 단위」라고 한다.) 를 함유하는 할불소 중합체로서, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 에폭시기 및 이소시아네이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기 (이하, 「관능기 (i)」라고도 한다.) 를 갖는 할불소 중합체이다.
- [0048] 관능기 (i) 는, 중합체 (X) 중의 단위에 포함되어 있어도 되고, 그 경우 관능기 (i) 를 갖는 단위는 불소 원자를 갖는 단위여도 되고, 불소 원자를 가지지 않는 단위여도 된다. 이하, 관능기 (i) 를 갖는 단위를 「단위 (1)」이라고도 한다. 단위 (1) 은 불소 원자를 가지지 않는 단위가 바람직하다.
- [0049] 또, 관능기 (i) 는 중합체 (X) 의 주사슬의 말단기에 포함되어 있어도 되고, 그 경우 중합체 (X) 는 단위 (1) 을 가지고 있어도 되고, 가지고 있지 않아도 된다. 관능기 (i) 를 갖는 말단기는, 중합 개시제, 연쇄 이동제 등에서 유래하는 말단기이고, 관능기 (i) 를 갖거나, 또는 중합체 형성의 반응 시에 관능기 (i) 를 생성시키는, 중합 개시제나 연쇄 이동제를 사용함으로써 관능기 (i) 를 갖는 말단기가 형성된다. 또, 중합체 형성 후에 그 말단기에 관능기 (i) 를 도입할 수도 있다. 말단기에 포함되는 관능기 (i) 로는, 알콕시카르보닐기, 카보네이트기, 카르복시기, 플루오로포르밀기, 산 무수물 잔기, 하이드록시기가 바람직하다.
- [0050] 중합체 (X) 로는, 단위 (1) 과 TFE 단위를 갖는 공중합체가 바람직하다. 또, 그 경우 중합체 (X) 는, 필요에 따라 단위 (1) 및 TFE 단위 이외의 단위를 추가로 가져도 된다. 단위 (1) 및 TFE 단위 이외의 단위로는, 후술하는 PAVE 단위나 HFP 단위 등의 퍼플루오로의 단위가 바람직하다.
- [0051] 이하, 단위 (1) 과 TFE 단위를 갖는 공중합체인 중합체 (X) 를 예로 하여 본 발명을 설명한다.
- [0052] 관능기 (i) 에 있어서의 카르보닐기 함유기로는, 구조 중에 카르보닐기를 포함하는 기이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어 탄화수소기의 탄소 원자 사이에 카르보닐기를 가지고 이루어지는 기, 카보네이트기, 카르복시기, 할로포르밀기, 알콕시카르보닐기, 산 무수물 잔기, 폴리플루오로알콕시카르보닐기, 지방산 잔기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 기계 분쇄성 향상, 금속과의 용착성 향상의 점에서 탄화수소기의 탄소 원자 사이에 카르보닐기를 가지고 이루어지는 기, 카보네이트기, 카르복시기, 할로포르밀기, 알콕시카르보닐기 및 산 무수물 잔기가 바람직하고, 카르복시기 및 산 무수물 잔기가 보다 바람직하다.
- [0053] 탄화수소기의 탄소 원자 사이에 카르보닐기를 가지고 이루어지는 기에 있어서의 탄화수소기로는, 예를 들어 탄소 원자수 2 ~ 8 의 알킬렌기 등을 들 수 있다. 또한, 그 알킬렌기의 탄소 원자수는, 그 알킬렌기에 있어서의 카르보닐기 이외의 부분의 탄소 원자의 수이다. 그 알킬렌기는 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다.
- [0054] 할로포르밀기는, $-C(=O)-X$ (단, X 는 할로겐 원자이다.) 로 나타내는 기이다. 할로포르밀기에 있어서의 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자 등을 들 수 있고, 불소 원자가 바람직하다. 즉, 할로포르밀기로는 플루오로포르밀기 (카르보닐플루오리드기라고도 한다.) 가 바람직하다.
- [0055] 알콕시카르보닐기에 있어서의 알콕시기는, 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다. 그 알콕시기로는, 탄소 원자수 1 ~ 8 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기 또는 에톡시기가 특히 바람직하다.
- [0056] 단위 (1) 로는, 관능기 (i) 를 갖는 단량체 (이하, 「단량체 (m1)」이라고도 한다.) 에 근거하는 단위가 바람직하다. 단량체 (m1) 이 갖는 관능기 (i) 는 1 개여도 되고 2 개 이상이어도 된다. 단량체 (m1) 이 2 개 이상의 관능기 (i) 를 갖는 경우, 그것들 관능기 (i) 는, 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0057] 단량체 (m1) 로는, 관능기 (i) 를 1 개 갖고, 중합성 이중 결합을 1 개 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0058] 단량체 (m1) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0059] 단량체 (m1) 중 카르보닐기 함유기를 갖는 단량체로는, 예를 들어 산 무수물 잔기와 중합성 불포화 결합을 갖는 고리형 탄화수소 화합물 (이하, 「단량체 (m11)」이라고도 한다.), 카르복시기를 갖는 단량체 (이하 「단량체 (m12)」라고도 한다.), 비닐에스테르, (메트)아크릴레이트, $CF_2=CFOR^f1COOX^1$ (단, R^f1 은, 에테르성 산소 원자를 포함해도 되는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기이고, X^1 은, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 3 의

알킬기이다.) 등을 들 수 있다.

- [0060] 단량체 (m11) 로는, 예를 들어 불포화 디카르복실산의 산 무수물 등을 들 수 있다. 불포화 디카르복실산의 산 무수물로는, 예를 들어 무수 이타콘산 (이하, 「IAH」라고도 한다.), 무수 시트라콘산 (이하, 「CAH」라고도 한다.), 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 (별칭 : 무수 하이믹산. 이하, 「NAH」라고도 한다.), 무수 말레산 등을 들 수 있다.
- [0061] 단량체 (m12) 로는, 예를 들어 이타콘산, 시트라콘산, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산, 말레산 등의 불포화 디카르복실산, 아크릴산, 메타크릴산 등의 불포화 모노카르복실산 등을 들 수 있다.
- [0062] 비닐에스테르로는, 예를 들어 아세트산비닐, 클로로아세트산비닐, 부탄산비닐, 피발산비닐, 벤조산비닐 등을 들 수 있다.
- [0063] (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 (폴리플루오로알킬)아크릴레이트, (폴리플루오로알킬)메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0064] 하이드록시기를 포함하는 단량체로는, 예를 들어 비닐에스테르류, 비닐에테르류, 알릴에테르류, 불포화 카르복실산에스테르류 ((메트)아크릴레이트, 크로톤산에스테르 등) 이고 말단 또는 측사슬에 1 개 이상의 하이드록시기를 갖는 화합물, 및 불포화 알코올류를 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 크로톤산 2-하이드록시에틸 등, 알릴알코올 등을 들 수 있다.
- [0065] 에폭시기를 포함하는 단량체로는, 예를 들어 불포화 글리시딜에테르류 (예를 들어, 알릴글리시딜에테르, 2-메틸알릴글리시딜에테르, 비닐글리시딜에테르 등.), 불포화 글리시딜에스테르류 (예를 들어, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜 등.) 등을 들 수 있다.
- [0066] 이소시아네이트기를 포함하는 단량체로는, 예를 들어 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-(2-(메트)아크릴로일옥시에톡시)에틸이소시아네이트, 1,1-비스((메트)아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0067] 단위 (1) 은, 기계 분쇄성 향상, 금속과의 용착성 향상의 점에서, 관능기 (i) 로서 적어도 카르보닐기 함유기를 갖는 것이 바람직하다. 단량체 (m1) 로는, 카르보닐기 함유기를 갖는 단량체가 바람직하다.
- [0068] 카르보닐기 함유기를 갖는 단량체로는, 열안정성, 금속과의 용착성 향상의 점에서, 단량체 (m11) 이 바람직하다. 그 중에서도, IAH, CAH 및 NAH 가 특히 바람직하다. IAH, CAH 및 NAH 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하면, 무수 말레산을 사용한 경우에 필요로 되는 특수한 중합 방법 (일본 공개특허공보 평11-193312호 참조.) 을 사용하는 일 없이, 산 무수물 잔기를 함유하는 함불소 공중합체를 용이하게 제조할 수 있다. IAH, CAH 및 NAH 중에서는, 밀착성이 보다 우수한 점에서 NAH 가 바람직하다.
- [0069] 중합체 (X) 는, 단위 (1) 및 TFE 단위 이외의 단위로서, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (이하, 「PAVE」라고도 한다.) 에 근거하는 단위 (이하, 「PAVE 단위」라고 한다.) 를 가져도 된다.
- [0070] PAVE 로는, 예를 들어 $CF_2=CFOR^{f2}$ (단, R^{f2} 는, 에테르성 산소 원자를 포함해도 되는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다.) 를 들 수 있다. R^{f2} 에 있어서의 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다. R^{f2} 의 탄소 원자수는 1 ~ 3 이 바람직하다.
- [0071] $CF_2=CFOR^{f2}$ 로는, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (이하, 「PPVE」라고도 한다.), $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFO(CF_2)_8F$ 등을 들 수 있고, PPVE 가 바람직하다.
- [0072] PAVE 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0073] 중합체 (X) 는, 단위 (1) 및 TFE 단위 이외의 단위로서, 헥사플루오로프로필렌 (이하, 「HFP」라고도 한다.) 에 근거하는 단위 (이하, 「HFP 단위」라고 한다.) 를 가져도 된다.
- [0074] 중합체 (X) 는, 단위 (1) 및 TFE 단위 이외의 단위로서, PAVE 단위 및 HFP 단위 이외의 단위 (이하, 「다른 단위」라고 한다.) 를 가져도 된다.
- [0075] 다른 단위로는, 함불소 단량체 (단, 단량체 (m1), TFE, PAVE 및 HFP 를 제외한다.) 에 근거하는 단위, 비함불소 단량체 (단, 단량체 (m1) 을 제외한다.) 에 근거하는 단위를 들 수 있다.

- [0076] 상기 함불소 단량체로는, 중합성 이중 결합을 1 개 갖는 함불소 화합물이 바람직하고, 예를 들어 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 등의 플루오로올레핀 (단, TFE 및 HFP 를 제외한다.), $CF_2=CFOR^{f3}SO_2X^3$ (단, R^{f3} 은, 탄소 원자수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 에테르성 산소 원자를 포함하는 탄소 원자수 2 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기이고, X^3 은 할로젠 원자 또는 하이드록시기이다.), $CF_2=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$ (단, p 는 1 또는 2 이다.), $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$ (단, X^4 는 수소 원자 또는 불소 원자이고, q 는 2 ~ 10 의 정수이고, X^5 는 수소 원자 또는 불소 원자이다.), 퍼플루오로(2-메틸렌-4-메틸-1, 3-디옥소란) 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다.
- [0077] 상기 함불소 단량체로는, 불화비닐리덴, 클로로트리플루오로에틸렌 및 $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$ 가 바람직하다.
- [0078] $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$ 로는, $CH_2=CH(CF_2)_2F$, $CH_2=CH(CF_2)_3F$, $CH_2=CH(CF_2)_4F$, $CH_2=CF(CF_2)_3H$, $CH_2=CF(CF_2)_4H$ 등을 들 수 있고, $CH_2=CH(CF_2)_4F$, 또는 $CH_2=CH(CF_2)_2F$ 가 바람직하다.
- [0079] 상기 비함불소 단량체로는, 중합성 이중 결합을 1 개 갖는 비함불소 화합물이 바람직하고, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 등의 탄소 원자수 3 이하의 올레핀 등을 들 수 있다. 이들은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다.
- [0080] 단량체 (m42) 로는, 에틸렌 또는 프로필렌이 바람직하고, 에틸렌이 특히 바람직하다.
- [0081] 상기 함불소 단량체와 상기 비함불소 단량체는, 각각 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 함불소 단량체와 상기 비함불소 단량체를 병용해도 된다.
- [0082] 중합체 (X) 로는, 후술하는 중합체 (X-1) 및 중합체 (X-2) 가 바람직하고, 중합체 (X-1) 이 특히 바람직하다.
- [0083] 중합체 (X-1) 은, 단위 (1) 과 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖고, 전체 단위의 합계에 대한 단위 (1) 의 비율이 0.01 ~ 3 몰% 이고, TFE 단위의 비율이 90 ~ 99.89 몰% 이고, PAVE 단위의 비율이 0.1 ~ 9.99 몰% 인 공중합체이다.
- [0084] 중합체 (X-1) 은, 필요에 따라 HFP 단위 및 다른 단위 중 적어도 일방을 추가로 가져도 된다. 중합체 (X-1) 은, 단위 (1) 과 TFE 단위와 PAVE 단위로 이루어지는 것이어도 되고, 단위 (1) 과 TFE 단위와 PAVE 단위와 HFP 단위로 이루어지는 것이어도 되며, 단위 (1) 과 TFE 단위와 PAVE 단위와 다른 단위로 이루어지는 것이어도 되고, 단위 (1) 과 TFE 단위와 PAVE 단위와 HFP 단위와 다른 단위로 이루어지는 것이어도 된다.
- [0085] 중합체 (X-1) 로는, 카르보닐기 함유기를 포함하는 단량체에 근거하는 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 공중합체가 바람직하고, 단량체 (m11) 에 근거하는 단위와 TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 공중합체가 특히 바람직하다. 바람직한 중합체 (X-1) 의 구체예로는, TFE/PPVE/NAH 공중합체, TFE/PPVE/IAH 공중합체, TFE/PPVE/CAH 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0086] 중합체 (X-1) 은, 말단기로서 관능기 (i) 를 가지고 있어도 된다. 관능기 (i) 는, 중합체 (X-1) 의 제조 시에 사용되는, 라디칼 중합 개시제, 연쇄 이동제 등을 적절히 선정함으로써 도입할 수 있다.
- [0087] 중합체 (X-1) 을 구성하는 전체 단위의 합계에 대한 단위 (1) 의 비율은, 0.01 ~ 3 몰% 이고, 0.03 ~ 2 몰% 가 바람직하고, 0.05 ~ 1 몰% 가 특히 바람직하다. 단위 (1) 의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 부피 밀도가 큰 수지 파우더가 얻어지기 쉽다. 또, 액상 조성물에 의해 형성한 필름 등과 다른 재료 (금속 등) 의 층간 밀착성이 우수하다. 단위 (1) 의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 중합체 (X-1) 의 내열성이나 색조 등이 양호하다.
- [0088] 중합체 (X-1) 을 구성하는 전체 단위의 합계에 대한 TFE 단위의 비율은, 90 ~ 99.89 몰% 이고, 95 ~ 99.47 몰% 가 바람직하고, 96 ~ 98.95 몰% 가 특히 바람직하다. TFE 단위의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 중합체 (X-1) 이 전기 특성 (저유전율 등), 내열성, 내약품성 등이 우수하다. TFE 단위의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 중합체 (X-1) 이 용융 성형성, 내스트레스 크랙성 등이 우수하다.
- [0089] 중합체 (X-1) 을 구성하는 전체 단위의 합계에 대한 PAVE 단위의 비율은, 0.1 ~ 9.99 몰% 이고, 0.5 ~ 9.97 몰% 가 바람직하고, 1 ~ 9.95 몰% 가 특히 바람직하다. PAVE 단위의 함유량이 상기 범위의 범위 내이면,

중합체 (X-1) 이 성형성이 우수하다.

- [0090] 중합체 (X-1) 중의 전체 단위의 합계에 대한 단위 (1), TFE 단위 및 PAVE 단위의 합계의 비율은, 90 몰% 이상이 바람직하고, 95 몰% 이상이 보다 바람직하며, 98 몰% 이상이 더욱 바람직하다. 그 비율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100 몰% 여도 된다.
- [0091] 중합체 (X-1) 중의 각 단위의 함유량은, 용융 핵자기 공명 (NMR) 분석 등의 NMR 분석, 불소 함유량 분석, 적외 흡수 스펙트럼 분석 등에 의해 측정할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2007-314720호에 기재된 바와 같이, 적외 흡수 스펙트럼 분석 등의 방법을 이용하여, 중합체 (X-1) 을 구성하는 전체 단위 중의 단위 (1) 의 비율 (몰%) 을 구할 수 있다.
- [0092] 중합체 (X-2) 는, 단위 (1) 과 TFE 단위와 HFP 단위를 갖고, 전체 단위의 합계에 대한 단위 (1) 의 비율이 0.01 ~ 3 몰% 이고, TFE 단위의 비율이 90 ~ 99.89 몰% 이고, HFP 단위의 비율이 0.1 ~ 9.99 몰% 인 공중합체 (단, 중합체 (X-1) 은 제외한다.) 이다.
- [0093] 중합체 (X-2) 는, 필요에 따라 PAVE 단위나 다른 단위를 추가로 가져도 된다. 중합체 (X-2) 는, 단위 (1) 과 단위 (2) 와 HFP 단위로 이루어지는 것이어도 되고, 단위 (1) 과 TFE 단위와 HFP 단위와 PAVE 단위로 이루어지는 것 (단, 중합체 (X-1) 은 제외한다.) 이어도 되며, 단위 (1) 과 TFE 단위와 HFP 단위와 다른 단위로 이루어지는 것이어도 되고, 단위 (1) 과 TFE 단위와 HFP 단위와 PAVE 단위와 다른 단위로 이루어지는 것 (단, 중합체 (X-1) 은 제외한다.) 이어도 된다.
- [0094] 중합체 (X-2) 로는, 카르보닐기 함유기를 포함하는 단량체에 근거하는 단위와 TFE 단위와 HFP 단위를 갖는 공중합체가 바람직하고, 단량체 (m11) 에 근거하는 단위와 TFE 단위와 HFP 단위를 갖는 공중합체가 특히 바람직하다. 바람직한 중합체 (X-2) 의 구체예로는, TFE/HFP/NAH 공중합체, TFE/HFP/IAH 공중합체, TFE/HFP/CAH 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0095] 또한, 중합체 (X-2) 는, 중합체 (X-1) 과 마찬가지로, 관능기 (i) 를 갖는 말단기를 가지고 있어도 된다.
- [0096] 중합체 (X-2) 를 구성하는 전체 단위의 합계에 대한 단위 (1) 의 비율은, 0.01 ~ 3 몰% 이고, 0.02 ~ 2 몰% 가 바람직하고, 0.05 ~ 1.5 몰% 가 특히 바람직하다. 단위 (1) 의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 부피 밀도가 큰 수지 파우더가 얻어지기 쉽다. 또, 액상 조성물에 의해 형성한 필름 등과 다른 재료 (금속 등) 의 층간 밀착성이 우수하다. 단위 (1) 의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 중합체 (X-2) 의 내열성이나 색조 등이 양호하다.
- [0097] 중합체 (X-2) 를 구성하는 전체 단위의 합계에 대한 TFE 단위의 비율은, 90 ~ 99.89 몰% 이고, 91 ~ 98 몰% 가 바람직하고, 92 ~ 96 몰% 가 특히 바람직하다. TFE 단위의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 중합체 (X-2) 가 전기 특성 (저유전율 등), 내열성, 내약품성 등이 우수하다. TFE 단위의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 중합체 (X-2) 가 용융 성형성, 내스트레스 크랙성 등이 우수하다.
- [0098] 중합체 (X-2) 를 구성하는 전체 단위의 합계에 대한 HFP 단위의 비율은, 0.1 ~ 9.99 몰% 이고, 1 ~ 9 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 8 몰% 가 특히 바람직하다. HFP 단위의 함유량이 상기 범위의 범위 내이면, 중합체 (X-2) 가 성형성이 우수하다.
- [0099] 중합체 (X-2) 중의 전체 단위의 합계에 대한 단위 (1), TFE 단위, 및 HFP 단위의 합계의 비율은, 90 몰% 이상이 바람직하고, 95 몰% 이상이 보다 바람직하며, 98 몰% 이상이 더욱 바람직하다. 그 비율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100 몰% 여도 된다.
- [0100] 중합체 (X) 의 용점은, 260 ~ 380 ℃ 가 바람직하다. 중합체 (X) 의 용점이 260 ℃ 이상이면, 내열성이 우수하다. 중합체 (X) 의 용점이 380 ℃ 이하이면, 성형성이 우수하다. 특히 성형 후의 입자에 의한 표면 요철 등의 문제가 발생하기 어렵다.
- [0101] 또, 중합체 (X) 는, 용융 성형 가능한 것이 바람직하다. 또한, 「용융 성형 가능」 하다면, 용융 유동성을 나타내는 것을 의미한다. 「용융 유동성을 나타낸다」란, 하중 49 N 의 조건하, 수지의 용점보다 20 ℃ 이상 높은 온도에 있어서, 용융 흐름 속도가 0.1 ~ 1000 g/10 분이 되는 온도가 존재하는 것을 의미한다. 「용융 흐름 속도」란, JIS K 7210 : 1999 (ISO 1133 : 1997) 에 규정된 멜트 매스 플로우 레이트 (MFR) 를 의미한다. 용융 성형 가능한 중합체 (X) 의 용점은, 260 ~ 320 ℃ 가 보다 바람직하고, 280 ~ 320 ℃ 가 더욱 바람직하며, 295 ~ 315 ℃ 가 특히 바람직하고, 295 ~ 310 ℃ 가 가장 바람직하다. 중합체 (X) 의 용점이 상기 범위의 하한값 이상이면, 내열성이 우수하다. 중합체 (X) 의 용점이 상기 범위의 상한값 이하이면, 용

용 성형성이 우수하다.

- [0102] 또한, 중합체 (X) 의 용점은, 당해 중합체 (X) 를 구성하는 단위의 종류나 함유 비율, 분자량 등에 의해 조정할 수 있다. 예를 들어, TFE 단위의 비율이 많아질수록, 용점이 높아지는 경향이 있다.
- [0103] 중합체 (X) 의 MFR 은, 0.1 ~ 1000 g/10 분이 바람직하고, 0.5 ~ 100 g/10 분이 보다 바람직하며, 1 ~ 30 g/10 분이 더욱 바람직하고, 5 ~ 20 g/10 분이 특히 바람직하다. MFR 이 상기 범위의 하한값 이상이면, 중합체 (X) 가 성형 가공성이 우수하고, 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등의 표면 평활성, 외관이 우수하다. MFR 이 상기 범위의 상한값 이하이면, 중합체 (X) 가 기계 강도가 우수하고, 또 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등이 기계 강도가 우수하다.
- [0104] MFR 은, 중합체 (X) 의 분자량의 기준이고, MFR 이 크면 분자량이 작고, MFR 이 작으면 분자량이 큰 것을 나타낸다. 중합체 (X) 의 분자량, 나아가서는 MFR 은, 중합체 (X) 의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 예를 들어, 단량체의 중합 시에 중합 시간을 단축하면, MFR 이 커지는 경향이 있다.
- [0105] 중합체 (X) 의 비유전율은, 2.5 이하가 바람직하고, 2.4 이하가 보다 바람직하며, 2.0 ~ 2.4 가 특히 바람직하다. 중합체 (X) 의 비유전율이 낮을수록, 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등의 전기 특성이 보다 우수하고, 예를 들어 그 필름을 프린트 기관의 기관으로서 사용한 경우에 우수한 전송 효율이 얻어진다.
- [0106] 공중합체 (X) 의 비유전율은, TFE 단위의 함유량에 의해 조정할 수 있다.
- [0107] 중합체 (X) 는, 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다. 중합체 (X) 의 제조 방법으로는, 예를 들어 국제 공개 제2016/017801호의 [0053] ~ [0060] 에 기재된 방법을 들 수 있다.
- [0108] 수지 파우더는, 중합체 (X) 이외의 중합체를 함유하고 있어도 된다.
- [0109] 수지 파우더에 함유되어 있어도 되는 중합체 (X) 이외의 중합체로는, 전기적 신뢰성의 특성을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 중합체 (X) 이외의 함불소 중합체, 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 열가소성 폴리아미드 등을 들 수 있다. 그 중합체로는, 전기적 신뢰성의 관점에서, 중합체 (X) 이외의 함불소 중합체가 바람직하다. 그 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다.
- [0110] 중합체 (X) 이외의 함불소 공중합체로는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌 (이하, 「PTFE」라고도 한다.), TFE/PAVE 공중합체 (단, 중합체 (X) 를 제외한다.), TFE/HFP 공중합체 (단, 중합체 (X) 를 제외한다.), 에틸렌/TFE 공중합체 등을 들 수 있다. 중합체 (X) 이외의 함불소 중합체로는, 내열성의 점에서 용점이 280 ℃ 이상인 것이 바람직하다.
- [0111] 수지 파우더는, 중합체 (X) 를 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 중합체 (X) 가 주성분이면, 부피 밀도가 높은 수지 파우더가 얻어지기 쉽다. 수지 파우더의 부피 밀도가 클수록 핸들링성이 우수하다. 또한, 수지 파우더가 「중합체 (X) 를 주성분으로 한다」란, 수지 파우더의 전체량에 대한 중합체 (X) 의 비율이, 80 질량% 이상인 것을 의미한다. 파우더 재료의 전체량에 대한 중합체 (X) 의 비율은, 85 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하며, 100 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0112] 수지 파우더의 평균 입경은, 0.3 ~ 6 μm 이고, 0.4 ~ 5 μm 가 바람직하고, 0.5 ~ 4.5 μm 가 보다 바람직하며, 0.7 ~ 4 μm 가 더욱 바람직하고, 1 ~ 3.5 μm 가 특히 바람직하다. 수지 파우더의 평균 입경이 상기 범위의 하한값 이상이면, 수지 파우더의 유동성이 충분하여 취급이 용이하고, 또한 평균 입경이 작은 점에서, 열가소성 수지 등에의 수지 파우더의 충전율을 높게 할 수 있다. 충전율이 높을수록, 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등의 전기 특성 (저유전율 등) 이 우수하다. 또, 수지 파우더의 평균 입경이 작을수록, 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름의 두께를 얇게 할 수 있고, 예를 들어 플렉시블 프린트 기관의 용도에 유용한 얇기로 하는 것도 용이하다. 수지 파우더의 평균 입경이 상기 범위의 상한값 이하이면, 수지 파우더의 액상 매체에의 분산성이 우수하다.
- [0113] 수지 파우더의 평균 입경은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해지는 체적 기준 누적 50 % 직경 (D50) 이다. 즉, 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포를 측정하고, 입자의 집단의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 50 % 가 되는 점의 입자경이다.
- [0114] 수지 파우더의 체적 기준 누적 90 % 직경 (D90) 은, 8 μm 이하이고, 6 μm 이하가 바람직하고, 1.5 ~ 5 μm 가 특히 바람직하다. D90 이 상한값 이하이면, 수지 파우더의 액상 매체에의 분산성이 우수하다.
- [0115] 수지 파우더의 D90 은, 레이저 회절·산란법에 의해 구해진다. 즉, 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포

를 측정하고, 입자의 집단의 전체 체적을 100 % 로 하여 누적 커브를 구하고, 그 누적 커브 상에서 누적 체적이 90 % 가 되는 점의 입자경이다.

- [0116] 수지 파우더의 소충전 (疎充填) 부피 밀도는, 0.05 g/mL 이상이 바람직하고, 0.05 ~ 0.5 g/mL 가 보다 바람직하며, 0.08 ~ 0.5 g/mL 가 특히 바람직하다.
- [0117] 수지 파우더의 밀충전 (密充填) 부피 밀도는, 0.05 g/mL 이상이 바람직하고, 0.05 ~ 0.8 g/mL 가 보다 바람직하며, 0.1 ~ 0.8 g/mL 가 특히 바람직하다.
- [0118] 소충전 부피 밀도 또는 밀충전 부피 밀도가 클수록, 수지 파우더의 핸들링성이 보다 우수하다. 또, 열가소성 수지 등에의 수지 파우더의 충전율을 높게 할 수 있다. 소충전 부피 밀도 또는 밀충전 부피 밀도가 상기 범위의 상한값 이하이면, 범용적인 프로세스에서 사용할 수 있다.
- [0119] 수지 파우더의 제조 방법으로는, 중합으로 얻은 중합체 (X) 나, 시판되는 중합체 (X) 를 포함하는 파우더 재료를, 필요에 따라 분쇄한 후에 분급 (체 분류 등) 하여, 평균 입경이 0.3 ~ 6 μm 이고 D90 이 8 μm 이하인 수지 파우더를 얻는 방법을 들 수 있다. 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합에 의해 중합체 (X) 를 제조한 경우에는, 중합에 사용한 유기 용매 또는 수성 매체를 제거하여 입상의 중합체 (X) 를 회수한 후에, 분쇄나 분급 (체 분류 등) 을 실시한다. 중합으로 얻은 중합체 (X) 의 평균 입경이 0.3 ~ 6 μm 이고 D90 이 8 μm 이하인 경우에는, 중합체 (X) 를 그대로 수지 파우더로서 사용할 수 있다.
- [0120] 수지 파우더가 중합체 (X) 이외의 중합체를 포함하는 경우에는, 그 중합체와 중합체 (X) 를 용융 혼련한 후에 분쇄하여 분급하는 것이 바람직하다.
- [0121] 파우더 재료의 분쇄 방법 및 분급 방법으로는, 국제 공개 제2016/017801호의 [0065] ~ [0069] 에 기재된 방법을 채용할 수 있다.
- [0122] 또한, 수지 파우더로는, 원하는 수지 파우더가 시판되고 있으면 그것을 사용해도 된다.
- [0123] 본 발명의 액상 조성물에 있어서의 액상 매체는, 물 등의 무기질 용매나 유기 용매 등으로 이루어진다. 액상 매체는, 상용성의 2 종 이상의 액상 매체의 혼합물이어도 된다. 예를 들어, 수용성 유기 용매와 물의 혼합물이어도 되고, 2 종 이상의 유기 용매의 혼합물이어도 된다.
- [0124] 액상 매체의 비점은 270 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하고, 70 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 의 비점을 갖는 액상 매체가 바람직하다.
- [0125] 무기질 용매로는 물이 바람직하다.
- [0126] 유기 용매로는, 공지된 액상 매체를 사용할 수 있고, 예를 들어 에탄올 등의 알코올류, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 함질소 화합물, 디메틸술폭사이드 등의 함황 화합물, 디에틸 에테르, 디옥산 등의 에테르류, 아세트산에틸 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 등의 글리콜에테르류, 메틸셀로솔브 등의 셀로솔브류 등을 들 수 있다.
- [0127] 또한, 액상 매체는, 중합체 (X) 와 반응하지 않는 화합물이다.
- [0128] 유기 용매로는, 구체적으로는 하기 유기 용매를 들 수 있다.
- [0129] γ -부티로락톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 헥산, 헵탄, 옥탄, 2-헵탄온, 시클로헵탄온, 시클로헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 메틸-n-펜틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소펜틸케톤.
- [0130] 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 디프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 시클로헥실아세테이트, 3-에톡시프로피온산에틸, 디옥산, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시 프로피온산에틸.
- [0131] 아니솔, 에틸벤질에테르, 크레실메틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, 페넨톨, 부틸페닐에테르, 벤젠, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 펜틸벤젠, 이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌.
- [0132] 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸모노글리시딜에테르, 에틸모노글리시딜에테르, 디메틸포름아미드, 미네랄 스피릿, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈.

- [0133] 퍼플루오로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로클로로플루오로카본, 하이드로플루오로카본, 퍼플루오로폴리에테르, 각종 실리콘 오일.
- [0134] 본 발명의 액상 조성물 중의 액상 매체의 함유량은, 수지 파우더 100 질량부에 대해 1 ~ 1000 질량부가 바람직하고, 10 ~ 500 질량부가 보다 바람직하며, 30 ~ 250 질량부가 특히 바람직하다. 액상 매체의 함유량이 상기 범위 내이면, 후술하는 제막 시의 도공성이 양호해진다. 또, 액상 매체의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 액상 매체의 사용량이 적기 때문에, 액상 매체의 제거 공정에서 유래하는 제막품에의 외관 불량률이 일어나기 어렵다.
- [0135] 본 발명의 액상 조성물은, 계면 활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면 활성제로는, 특별히 한정되지 않고, 논이온성 계면 활성제, 아니온성 계면 활성제, 카티온성 계면 활성제 등을 들 수 있다. 그 중에서도 계면 활성제로는, 논이온성 계면 활성제가 바람직하다. 계면 활성제는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0136] 본 발명에 있어서의 계면 활성제는, 적어도 함불소기와 친수성 기를 갖는 것일 필요가 있고, 적어도 친유성 기와 친수성 기를 갖는 것이면, 특별히 한정되는 것이 아니고, 이 밖에 친유성 기가 함유되어 있는 것이어도 된다. 적어도 함불소기와 친수성 기를 갖는 불소계 첨가제를 사용함으로써, 분산매가 되는 용제의 표면장력을 저하시키고, 불소 수지 표면에 대한 젖음성을 향상시켜 불소 수지의 분산성을 향상시킴과 함께, 함불소기가 불소 수지 표면에 흡착하고, 친수성 기가 분산매가 되는 액상 매체 중으로 신장하고, 이 친수성 기의 입체 장해에 의해 불소 수지의 응집을 방지하여 분산 안정성을 더욱 향상시키는 것이 된다. 함불소기로는, 예를 들어 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알케닐기 등을 들 수 있고, 친수성 기로는, 예를 들어 에틸렌옥사이드나, 프로필렌옥사이드, 아미노기, 케톤기, 카르복실기, 술폰기 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있고, 친유성 기로는, 예를 들어 알킬기, 페닐기, 실록산기 등의 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.
- [0137] 구체적으로 사용할 수 있는 불소계 첨가제로는, 퍼플루오로알킬기 함유의 프터젠트 M 시리즈, 프터젠트 F 시리즈, 프터젠트 G 시리즈, 프터젠트 P·D 시리즈, 프터젠트 710FL, 프터젠트 710FM, 프터젠트 710FS, 프터젠트 730FL, 프터젠트 730LM, 프터젠트 610FM, 프터젠트 601AD, 프터젠트 601ADH2, 프터젠트 602A, 프터젠트 650AC, 프터젠트 681 (네오스사 제조), 서플론 S-386 등의 서플론 시리즈 (AGC 세이미 케미칼사 제조), 메가팍 F-553, 메가팍 F-555, 메가팍 F-556, 메가팍 F-557, 메가팍 F-559, 메가팍 F-562, 메가팍 F-565 등의 메가팍 시리즈 (DIC 사 제조), 유니다인 DS-403N 등의 유니다인 시리즈 (다이킨 공업사 제조) 등을 사용할 수 있다. 이들 계면 활성제는, 사용하는 불소 수지와 용제의 종류에 따라 적절히 최적인 것이 선택되는 것이지만, 1 종류, 또는 2 종류 이상을 조합하여 사용하는 것도 가능하다. 또 계면 활성제를 2 종류 이상을 조합하여 사용하는 경우, 적어도 1 종류는 함불소기와 친수성 기를 갖는 것일 필요가 있고, 나머지 종류는 함불소기를 포함하고 있지 않아도 된다.
- [0138] 본 발명의 상기 액상 조성물에는, 추가로 실리콘계 소포제나 플루오로실리콘계 소포제를 함유시킬 수 있다. 사용할 수 있는 소포제로는, 실리콘계나 플루오로실리콘계의 에멀션형, 자기 유화형, 오일형, 오일 콤파운드형, 용액형, 분말형, 고형형 등이 있지만, 사용하는 액상 매체와의 조합으로, 적절히 최적인 것이 선택되게 된다. 소포제의 함유량은, 수지 파우더의 함유량 (농도) 등에 따라 변동하는 것이지만, 액상 조성물 전체량에 대해 바람직하게는 유효 성분으로서 1 질량% 이하이다.
- [0139] 본 발명의 액상 조성물이 계면 활성제를 포함하는 경우, 액상 조성물 중의 계면 활성제의 함유량은, 수지 파우더 100 질량부에 대해 0.1 ~ 20 질량부가 바람직하고, 0.2 ~ 10 질량부가 보다 바람직하며, 0.3 ~ 7 질량부가 특히 바람직하다. 계면 활성제의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 우수한 분산성이 얻어지기 쉽다. 계면 활성제의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 계면 활성제의 특성에 영향을 받는 일 없이 수지 파우더의 특성을 얻을 수 있다. 예를 들어 본 발명의 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등의 유전율이나 유전탄젠트를 낮게 할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 액상 조성물은, 필러를 포함하고 있어도 된다. 본 발명의 액상 조성물이 필러를 포함함으로써, 본 발명의 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등의 유전율이나 유전탄젠트를 낮게 할 수 있다. 필러로는, 무기질 필러가 바람직하고, 국제 공개 제2016/017801호의 [0089] 에 기재된 것을 들 수 있다. 무기질 필러는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0141] 또, 후술하는 비열용융성 수지 (PTFE 나 열경화성 수지의 경화물 등) 의 미립자로 이루어지는 파우더는 유기질 필러로 간주할 수 있고, 유기질 필러로는 특히 PTFE 의 파우더가 바람직하다.

- [0142] 본 발명의 액상 조성물이 필터를 포함하는 경우, 액상 조성물 중의 필터의 함유량은, 수지 파우더 100 질량부에 대해 0.1 ~ 300 질량부가 바람직하고, 1 ~ 200 질량부가 보다 바람직하며, 3 ~ 150 질량부가 더욱 바람직하고, 5 ~ 100 질량부가 특히 바람직하며, 10 ~ 60 질량부가 가장 바람직하다. 필터의 함유량이 많을수록, 얻어지는 필터의 선펡창 계수 (CTE) 가 낮아져, 필터의 열치수성이 우수하다. 나아가서는 가열 프로세스에 있어서의 치수 변화가 작아, 성형 안정성이 우수하다.
- [0143] 본 발명의 액상 조성물은, 중합체 (X) 이외의 수지의 파우더, 또는 액상 매체에 용해한 경화성 또는 비경화성의 수지를 함유해도 된다. 중합체 (X) 이외의 수지로서, 액상 매체에 비용해의 수지는 미립자로서 (즉, 수지 파우더로서) 액상 조성물에 함유된다. 이러한 액상 매체에 비용해의 수지 및 액상 매체에 용해한 경화성 또는 비경화성의 수지를, 이하 「제 2 수지」로 총칭한다.
- [0144] 액상 매체에 비용해성의 제 2 수지는, 비경화성의 수지여도 되고, 경화성의 수지여도 된다.
- [0145] 비경화성의 수지는 열용융성의 수지나 비용융성의 수지를 들 수 있다. 비경화성의 수지는, 중합체 (X) 의 관능기 (i) 와 반응할 수 있는 반응성 기를 가지고 있어도 된다. 열용융성의 수지로는, 예를 들어 중합체 (X) 이외의 함불소 중합체로 이루어지는 불소 수지, 열가소성 폴리이미드 등을 들 수 있다. 비용융성의 수지로는, PTFE 나 경화성 수지의 경화물 등을 들 수 있고, 이들의 미립자는 필터로 간주할 수도 있다.
- [0146] 경화성 수지로는, 반응성 기를 갖는 중합체, 반응성 기를 갖는 올리고머 (저중합체), 저분자 화합물, 반응성 기를 갖는 저분자 화합물 등을 들 수 있다. 경화성 수지는, 그 자신인 반응성 기 간의 반응, 중합체 (X) 의 관능기 (i) 와 반응, 경화제와의 반응 등에 의해 경화하는 수지이다. 경화성 수지로는 열경화성 수지가 바람직하다. 경화성 수지는, 본 발명의 액상 조성물로부터 액상 매체가 제거된 후, 경화되는 것이 바람직하다.
- [0147] 반응성 기로는, 카르보닐기 함유기, 하이드록시기, 아미노기, 에폭시기 등을 들 수 있다.
- [0148] 제 2 수지로는, 예를 들어 열가소성 폴리이미드나, 열경화성 폴리이미드, 그들의 전구체인 폴리아믹산을 들 수 있다. 폴리아믹산은, 통상 중합체 (X) 의 관능기 (i) 와 반응할 수 있는 반응성 기를 가지고 있다. 열가소성 폴리이미드 등은, 관능기 (i) 와 반응할 수 있는 반응성 기를 가지고 있지 않아도 된다.
- [0149] 폴리아믹산을 형성하는 디아민이나 다가 카르복실산 2 무수물로는, 예를 들어 일본 특허 제5766125호의 [0020], 일본 특허 제5766125호의 [0019], 일본 공개특허공보 2012-145676호의 [0055], [0057] 등에 기재된 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 등의 방향족 디아민과, 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물 등의 방향족 다가 카르복실산 2 무수물의 조합이 바람직하다. 디아민 및 다가 카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체는, 각각 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0150] 열용융성의 제 2 수지나 경화하여 열용융성의 수지가 되는 제 2 수지의 경우, 그 열용융성 수지로는, 용점이 280 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 이로써, 액상 조성물에 의해 형성한 필터 등에 있어서, 땀납 리플로우에 상당하는 분위기에 노출되었을 때의 열에 의한 팽창 (발포) 이 억제되기 쉽다.
- [0151] 제 2 수지는, 또 열용융성이 아닌 중합체로 이루어지는 수지여도 된다. PTFE 등 비용융성 수지나 열경화성 수지의 경화물로 이루어지는 수지 등의 열용융 성이 아닌 수지는, 액상 매체에 비용융성의 수지이고, 상기 무기질 필터와 마찬가지로, 액상 매체 중에 미립자상으로 분산된다.
- [0152] 열경화성 수지로는, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 다관능 시안산에스테르 수지, 다관능 말레이미드-시안산에스테르 수지, 다관능성 말레이미드 수지, 비닐에스테르 수지, 우레아 수지, 디알킬프탈레이트 수지, 멜라닌 수지, 구아나민 수지, 멜라민-우레아 공축합 수지, 반응성 기를 갖는 불소 수지 (단, 중합체 (X) 를 제외한다.) 를 들 수 있다. 그 중에서도, 프린트 기관 용도에 유용한 점에서, 열경화성 수지로는, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 비스말레이미드 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지가 바람직하고, 에폭시 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지가 특히 바람직하다. 열경화성 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0153] 에폭시 수지로는, 프린트 기관용의 각종 기관 재료를 형성하기 위해서 사용되는 에폭시 수지이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 나프탈렌형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족 사슬형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 알킬페놀노볼락형 에폭시 수지, 아르알킬형 에폭

시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스하이드록시페닐메탄형 에폭시 화합물, 페놀류와 페놀성 수산기를 갖는 방향족 알데하이드의 축합물의 에폭시화물, 비스페놀의 디글리시딜에테르화물, 나프탈렌디올의 디글리시딜에테르화물, 페놀류의 글리시딜에테르화물, 알코올류의 디글리시딜에테르화물, 트리글리시딜이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 또, 상기 열거한 것 이외에도, 각종 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 산화형 에폭시 수지를 사용해도 되고, 그 외에 인 변성 에폭시 수지 등도 사용 가능하다. 에폭시 수지는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 특히, 경화성이 우수하다는 점에서는, 1 분자 중에 2 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0154] 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은, 100 ~ 1000000 이 바람직하고, 1000 ~ 100000 이 보다 바람직하다. 에폭시 수지의 중량 평균 분자량이 상기 범위 내이면, 액상 조성물에 의해 형성한 필름 등과 다른 재료 (금속 등) 의 층간 밀착성이 우수하다.
- [0155] 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정된다.
- [0156] 비스말레이미드 수지로는, 일본 공개특허공보 평7-70315호에 기재된 바와 같은, 비스페놀 A 형 시안산에스테르 수지와 비스말레이미드 화합물을 병용한 수지 조성물 (BT 레진) 이나, 국제 공개 제2013/008667호에 기재된 발명이나 그 배경 기술에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0157] 제 2 수지로서 열경화성 수지를 사용하는 경우, 본 발명의 액상 조성물은 경화제를 포함해도 된다. 경화제로는, 열경화제 (멜라민 수지, 우레탄 수지 등), 에폭시 경화제 (노볼락형 페놀 수지, 이소프탈산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드 등) 등을 들 수 있다.
- [0158] 본 발명의 액상 조성물 중의 수지 파우더의 함유량은, 제 2 수지의 100 질량부에 대해 5 ~ 500 질량부가 바람직하고, 10 ~ 400 질량부가 바람직하며, 20 ~ 300 질량부가 특히 바람직하다. 수지 파우더의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등이 전기 특성이 우수하다. 수지 파우더의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 액상 조성물에 있어서 수지 파우더가 균일하게 분산되기 쉽고, 또 액상 조성물을 사용하여 형성한 필름 등이 기계적 강도가 우수하다.
- [0159] 본 발명의 액상 조성물이 제 2 수지를 포함하는 경우, 액상 조성물 중의 액상 매체의 함유량은, 수지 파우더 및 제 2 수지의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 1000 질량부가 바람직하고, 10 ~ 500 질량부가 보다 바람직하며, 30 ~ 250 질량부가 특히 바람직하다. 액상 매체의 함유량이 상기 범위의 하한값 이상이면, 액상 조성물의 점도가 지나치게 높지 않아, 후술하는 제막 시의 도공성이 양호해진다. 액상 매체의 함유량이 상기 범위의 상한값 이하이면, 액상 조성물의 점도가 지나치게 낮지 않아 제막 시의 도공성이 양호하고, 또 액상 매체의 사용량이 적기 때문에, 액상 매체의 제거 공정에서 유래하는 제막품에의 외관 불량 이 일어나기 어렵다.
- [0160] 또한, 제 2 수지가 액상 매체와 함께 배합된 경우 (예를 들어, 제 2 수지의 분산액이나 용액이, 수지 파우더와 액상 매체를 포함하는 조성물에 배합된 경우), 액상 조성물 중의 액상 매체의 함유량이란, 그것들 액상 매체를 합계한 함유량이다.
- [0161] 본 발명의 액상 조성물이 경화제를 포함하는 경우, 액상 조성물 중의 경화제의 함유량은, 열경화성 수지가 가지는 반응성 기 양에 대해 0.5 ~ 2.0 당량이 바람직하고, 0.8 ~ 1.2 당량이 보다 바람직하다.
- [0162] 본 발명의 액상 조성물의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 수지 파우더와, 필요에 따라 사용하는 다른 성분과, 액상 매체를 혼합하여 교반하는 방법을 들 수 있다. 혼합 교반의 수단으로는, 예를 들어 호모믹서, 고속 교반기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 습식 볼 밀, 비즈 밀, 습식 제트 밀 등의 분산기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0163] 본 발명의 액상 조성물이 계면 활성제를 포함하는 경우, 계면 활성제를 포함하는 본 발명의 액상 조성물의 경우, 수지 파우더와 계면 활성제와 액상 매체를, 분산기를 사용하여 분산시킴으로써, 분산 상태에 있어서 수지 파우더의 동적 광 산란법에 의한 평균 입경이, 0.3 ~ 6 μm 이하의 미립자 직경이고 보존 안정성, 장기 보존 후의 재분산성이 우수한 안정적인 액상 조성물을 얻을 수 있다.
- [0164] 본 발명의 액상 조성물을 이용하면, 수지 파우더를 분체로서 취급하는 경우에 비해, 수지 파우더를 비산시키는 일 없이 열가소성 수지 등에 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0165] 또, 본 발명의 액상 조성물에서는, 평균 입경 및 D90 이 특정 범위로 제어된 수지 파우더가 액상 매체에 분산되어 있기 때문에, 분산성이 우수하다. 그 때문에, 본 발명의 액상 조성물을 사용하여 필름이나 적층체 등을

형성했을 때에, 그것들에 있어서의 수지 파우더의 분산의 불균일화에서 기인하는 전기 특성의 저하나, 다른 기재의 밀착성력의 저하 등의 문제를 억제할 수 있다.

- [0166] 본 발명의 액상 조성물이 다른 성분으로서 필러를 포함하는 경우, 수지 파우더와 함께 필러의 파우더를 액상 매체에 분산시킴으로써 본 발명의 액상 조성물을 제조할 수 있다. 필러의 분산액을 수지 파우더와 함께 액상 매체에 배합해도 되고, 필러의 분산액과 수지 파우더의 분산액을 혼합해도 된다. 필러의 분산액에 있어서의 액상 매체로는, 상기 액상 매체를 사용할 수 있다. 필러나 비열용융성 수지의 분산액과 수지 파우더의 분산액에 있어서의 액상 매체가 상이한 경우에는, 그것들 액상 매체가 상용성이면 된다.
- [0167] 다른 성분이 제 2 수지인 경우, 액상 매체에 비용해성의 수지는 그 수지의 분말을 수지 파우더와 함께 액상 매체에 분산시켜 본 발명의 액상 조성물을 제조할 수 있다. 또, 미리 액상 매체에 분산시킨 제 2 수지의 분산액을 수지 파우더 분산액에 혼합하여 제조할 수도 있고, 제 2 수지의 분산액에 수지 파우더를 분산시켜 제조할 수도 있다.
- [0168] 제 2 수지가 액상 매체에 용해성의 수지인 경우, 수지 파우더의 분산액에 제 2 수지를 배합하고 용해시켜 본 발명의 액상 조성물을 제조할 수 있다. 제 2 수지를 액상 매체의 용액에 혼합하여 제조할 수도 있고, 그 용액에 수지 파우더를 분산시켜 제조할 수도 있다.
- [0169] 수지 파우더의 분산액과, 다른 성분을 포함하는 액의 혼합 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 공지된 교반기를 사용하는 방법을 들 수 있다. 액상 조성물에 필러나 경화제 등을 포함시키는 경우, 그것들은 혼합 전의 분산액에 첨가해도 되고, 혼합 전의 다른 성분을 포함하는 액에 첨가해도 되고, 혼합 후의 혼합액에 첨가해도 된다.
- [0170] 본 발명의 액상 조성물은, 예를 들어 후술하는 필름, 섬유 강화 필름, 프리프레그, 적층체의 제조에 사용할 수 있다.
- [0171] 또, 본 발명의 액상 조성물은, 평각 도체의 절연층의 형성에도 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에스테르이미드 중 어느 수지를 주성분으로 하는 절연층을 형성할 때에, 그 수지를 포함하는 액인 절연 도료에 본 발명의 액상 조성물을 배합한 액상 조성물을 사용함으로써, 절연층의 유전율을 저하시키는 것이 가능하다. 절연층의 유전율의 저하는, 절연 도료에 수지 파우더를 첨가한 도료로도 달성할 수 있지만, 분산성의 관점에서, 절연 도료에 본 발명의 액상 조성물을 배합한 액상 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 절연층의 구체예로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-191356호에 기재된 절연 피막을 들 수 있다.
- [0172] 또, 본 발명의 액상 조성물은, 심리스 벨트의 형성에도 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드계 수지와 도전성 필러를 포함하는 액에 대해 본 발명의 액상 조성물을 배합한 액상 조성물을 사용함으로써, 기록 매체(종이)의 반송성이 우수하고, 또한 청소성이 우수한 심리스 벨트를 제공할 수 있다. 기록 매체의 반송성이 우수하고, 청소성이 우수한 심리스 벨트는, 폴리이미드계 수지와 도전성 필러를 포함하는 액에 수지 파우더를 첨가한 것이어도 얻어지지만, 분산성의 관점에서, 상기 액에 본 발명의 액상 조성물을 배합한 액상 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 심리스 벨트로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2011-240616호에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0173] [필름의 제조 방법]
- [0174] 본 발명의 필름의 제조 방법은, 본 발명의 액상 조성물을 제막화합과 함께 액상 매체를 제거하는 것을 특징으로 한다. 제막화 방법은, 담체 표면 상에 도포가 바람직하고, 담체 상에 도포함으로써 액상 조성물로 이루어지는 막이 형성된다. 액상 조성물의 막이 형성된 후, 액상 조성물의 막을 가열하는 등의 방법으로 액상 매체를 휘발시켜, 액상 매체가 제거된 고체상의 막이나 적어도 액상 매체의 일부가 제거된 비유동성의 막이 형성된다. 이하, 액상 매체의 제거를 「건조」라고도 하고, 도포하는 조작을 「도공」이라고도 한다.
- [0175] 액상 조성물의 제막 방법으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스프레이법, 롤 코트법, 스핀 코트법, 바 도포법, 그라비아 코트법, 마이크로 그라비아 코트법, 그라비아 오프셋법, 나이프 코트법, 키스 코트법, 바 코트법, 다이 코트법, 파운틴 메이어 바법, 슬롯 다이 코트법 등의 공지된 습식 도포 방법을 들 수 있다.
- [0176] 건조에 있어서는, 반드시 액상 매체를 완전히 제거할 필요는 없고, 도막이 막 형상을 안정적으로 유지할 수 있을 때까지 실시하면 된다. 건조에 있어서는, 액상 조성물에 포함되어 있던 액상 매체 중, 50 질량% 이상을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0177] 건조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 오븐에 의해 가열하는 방법, 연속 건조조에 의해 가열하는

방법, 적외선 등의 열선 조사에 의해 가열하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0178] 건조 온도는, 액상 매체가 제거될 때에 기포가 생기지 않는 범위이면 되고, 예를 들어 50 ~ 250 °C 가 바람직하고, 70 ~ 220 °C 가 보다 바람직하다.
- [0179] 건조 시간은, 0.1 ~ 30 분이 바람직하고, 0.5 ~ 20 분이 보다 바람직하다.
- [0180] 건조는, 1 단계로 실시해도 되고, 상이한 온도에서 2 단계 이상으로 실시해도 된다.
- [0181] 본 발명의 필름의 제조 방법으로는, 건조 후의 막을 별도 가열하거나 또는 건조로 계속하여 가열하여, 중합체 (X) 를 용융시키는 것이 바람직하다. 중합체 (X) 를 용융시킴으로써, 수지 파우더의 개개의 입자를 용융 일체화하여, 균질한 수지막으로 할 수 있다. 본 발명의 액상 조성물이 필러를 갖는 경우에는, 필러가 균일하게 분산된 수지막을 얻을 수 있다. 본 발명의 액상 조성물이 열용융성의 제 2 수지를 함유하는 경우에는, 중합체 (X) 와 제 2 수지의 용융 블렌드물로 이루어지는 수지막을 제조할 수 있다. 열경화성의 제 2 수지를 함유하는 경우에는, 중합체 (X) 와 제 2 수지의 경화물로 이루어지는 수지막을 제조할 수 있다. 수지막의 가열은 막의 노출면으로부터의 가열로 한정되지 않고, 담체측으로부터 가열할 수도 있다. 또, 중합체 (X) 를 용융시키기 위한 가열은 가압하에 실시할 수도 있고, 가열 가압하의 용융 등에 의해, 보다 균질한 막으로 할 수 있다.
- [0182] 중합체 (X) 를 용융시키기 위한 가열 방법으로는, 오븐 가열, 열선 조사 가열, 연속 건조로에 의한 가열, 열판이나 열롤에 의한 가열 등을 들 수 있다.
- [0183] 중합체 (X) 를 용융시키기 위한 가열은, 폐쇄계로 실시할 수도 있다. 액상 매체가 존재하는 도막의 건조에 있어서는, 기화한 액상 매체가 막으로부터 제거되어야 하는 점에서, 막의 편면은 해방면일 필요가 있다. 한편, 액상 매체가 막으로부터 충분히 제거된 후의 가열에서는, 액상 매체의 제거를 필요로 하지 않는 점에서, 예를 들어 2 장의 가열판 사이에서 가압하여 균질성이 높은 막을 제조할 수 있다.
- [0184] 중합체 (X) 를 용융시키기 위한 가열 온도는, 270 ~ 400 °C 가 바람직하고, 310 ~ 370 °C 가 보다 바람직하다.
- [0185] 가열 시간은, 1 ~ 300 분이 바람직하고, 3 ~ 60 분이 보다 바람직하다.
- [0186] 특히, 유효 파장대는 2 ~ 20 μm 인 원적외선을 사용한 열선 조사 가열 방법이, 수지의 균질한 용융을 가져와, 용융 불충분한 입자의 잔존이 적은 용융 수지막을 얻는 방법으로서 바람직하다. 조사하는 원적외선의 유효 파장대는, 3 ~ 7 μm 가 보다 바람직하다. 또, 원적외선 가열과 열풍 가열을 조합하여 가열할 수도 있다.
- [0187] 또, 원적외선을 방사하는 가열 플레이트로부터 막면을 향하여 열복사가 방출됨과 함께, 불활성 가스를 분사하면서 가열하면, 보다 효율적으로 열처리가 실시된다. 담체측으로부터 가열하는 경우도, 막면 측에 불활성 가스를 분사하는 것이 마찬가지로 바람직하다. 또, 가열 대상이 산화하는 경우에는, 원적외선을 방사할 때에 막면 측의 분위기 중의 산소 농도를 500 ppm 내지 100 ppm 으로 하는 것이 바람직하고, 나아가서는 300 ppm 내지 200 ppm 이 바람직하다.
- [0188] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 필름이, 후술하는 적층체의 재료로서 사용되는 경우 등, 필름의 용도에 따라서는, 본 발명의 액상 조성물 중의 수지 파우더 중의 중합체 (X) 가 충분히 용융되어 있지 않은 상태의 필름이어도 된다. 필름이 가열되어 균질한 중합체 (X) 가 되는 용도에는 그러한 필름을 사용할 수 있다. 또, 제 2 수지를 포함하는 본 발명의 액상 조성물에 있어서도, 필름의 용도에 따라서는 (후술하는 프리프레그 제조의 경우 등) 그 제 2 수지는 충분히 용융되어 있지 않아도 되고, 열경화성 수지 등의 경화성 수지는 충분히 경화되어 있지 않아도 된다.
- [0189] 상기 용도 이외에 사용되는 필름에 있어서는, 용융성의 제 2 수지는 용융되어 균질화되어 있는 것이 바람직하고, 경화성 수지는 충분히 경화되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리이미딕산의 경우에는, 건조 후의 가열은 폴리이미딕산이 폴리이미드가 되는 온도 (예를 들어, 350 ~ 550 °C) 로 가열되는 것이 바람직하고, 예를 들어 에폭시 수지의 경우에는 그 경화 온도 (예를 들어, 50 ~ 250 °C) 로 가열되는 것이 바람직하다.
- [0190] 담체 상에 형성된 막을 담체로부터 분리함으로써 필름이 얻어진다. 담체로서, 비부착성의 표면을 갖는 담체를 사용함으로써, 용이하게 분리할 수 있다. 또, 부착성 표면을 갖는 담체에 있어서는, 부착성을 저감시키는 표면 처리 등을 실시한 담체를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 부착성이 높은 표면을 갖는 담체의 경우에는, 담체를 용해시키는 등의 수단으로 제거할 수도 있다. 예를 들어, 금속제 담체의 경우에는, 에칭 등으

로 담체를 제거할 수 있다.

- [0191] 본 발명의 필름의 제조 방법으로 얻어지는 필름은, 금속 적층판 및 프린트 기관의 제조에 사용할 수 있다. 이들 용도에 사용되는 필름으로는, 수지 파우더와 액상 매체만을 포함하거나, 또는 추가로 계면 활성제를 포함하는 액상 조성물로부터 얻어지는 필름이 바람직하다. 경우에 따라서는, 필름을 포함하는 액상 조성물이어도 된다.
- [0192] 또한, 본 발명의 필름의 제조 방법에 의해, 후술하는 섬유 강화 필름이나 프리프레그라고 불리는 필름을 제조할 수도 있다. 또한, 담체와 분리되지 않는 것을 제외하고, 본 발명의 필름의 제조 방법과 동일한 방법으로, 적층체를 제조할 수도 있다. 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서는, 분리되지 않는 담체를 기재라고 한다.
- [0193] 후술하는 섬유 강화 필름이나 프리프레그를 제외하고 (즉, 강화 섬유를 포함하는 것을 제외하고), 본 발명의 제조 방법으로 제조되는 필름의 두께는, 1 ~ 3000 μm 가 바람직하다. 프린트 기관 용도의 경우, 필름의 두께는, 3 ~ 2000 μm 가 보다 바람직하고, 5 ~ 1000 μm 가 더욱 바람직하며, 6 ~ 500 μm 가 특히 바람직하다.
- [0194] 상기 필름의 비유전율은, 2.0 ~ 3.5 가 바람직하고, 2.0 ~ 3.0 이 특히 바람직하다. 비유전율이 상기 범위의 상한값 이하이면, 프린트 기관 용도 등의 저유전율이 요구되는 용도에 유용하다. 비유전율이 상기 범위의 하한값 이상이면, 전기 특성과 접착 용착성 쌍방이 우수하다.
- [0195] 후술하는 섬유 강화 필름이나 프리프레그를 제외하고, 본 발명의 제조 방법으로 제조되는 필름은, MD 방향 (액상 조성물의 도공 방향) 및 TD 방향 (MD 방향의 수직 방향) 에 있어서의 열팽창 (수축) 률의 비 (이하, 열팽창 (수축) 변화비라고도 기재한다) 인 x/y 가 1.0 ~ 1.4 인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 1.3 인 것이 보다 바람직하다. x/y 가 상기 범위이면 금속 적층판 및 프린트 기관을 형성했을 때의 힘이 억제되기 때문에 바람직하다. 또한, 열팽창 (수축) 변화비는, x 방향 (큰 열팽창 (수축) 률) 과 y 방향 (작은 열팽창 (수축) 률) 의 비이고, 「 x/y 」로 나타낸다.
- [0196] 또, 상기 필름은, 표면의 산술 평균 조도 R_a 가 수지 두께 미만이고, 2.0 μm 이상인 것이 바람직하다. 이로써, 표면에 프리프레그 등의 적층 대상물을 열프레스에 의해 접합 (貼合) 한 경우에, 필름과 적층 대상물 간에 우수한 밀착성이 얻어진다.
- [0197] R_a 는, 2.0 ~ 30 μm 가 바람직하고, 2.1 ~ 10 μm 가 보다 바람직하며, 2.2 ~ 5 μm 가 더욱 바람직하다. R_a 가 상기 범위의 하한값 이상이면, 필름과 적층 대상물의 밀착성이 우수하다. R_a 가 상기 범위의 상한값 이하이면, 필름에 관통 구멍이 형성되기 어렵다.
- [0198] 본 발명의 필름의 제조 방법에 의해, 본 발명의 액상 조성물을 담체 상에 배치한 강화 섬유 기재에 함침시키고, 건조시킨 후에 가열하여 섬유 강화 필름을 제조할 수 있다.
- [0199] 강화 섬유로는, 무기 섬유, 금속 섬유, 유기 섬유 등을 들 수 있다.
- [0200] 무기 섬유로는, 탄소 섬유, 흑연 섬유, 유리 섬유, 실리콘 카바이드 섬유, 실리콘 나이트라이드 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유, 보론 섬유 등을 들 수 있다.
- [0201] 금속 섬유로는, 알루미늄 섬유, 황동 섬유, 스테인리스 섬유 등을 들 수 있다.
- [0202] 유기 섬유로는, 방향족 폴리아미드 섬유, 폴리아라미드 섬유, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸 (PBO) 섬유, 폴리페닐렌술폰 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유, 나일론 섬유, 폴리에틸렌 섬유 등을 들 수 있다.
- [0203] 강화 섬유 기재를 형성하는 강화 섬유로는, 유리 섬유, 아라미드 섬유 및 탄소 섬유가 바람직하다. 강화 섬유로는, 비중이 작고, 고강도, 고탄성률인 점에서 탄소 섬유가 특히 바람직하다. 강화 섬유는, 표면 처리가 실시되어 있는 것이어도 된다. 강화 섬유로는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0204] 강화 섬유는, 표면 처리가 실시되어 있는 것이어도 된다. 또, 프린트 기관 용도로는, 강화 섬유로는, 유리 섬유가 바람직하다.
- [0205] 강화 섬유 기재의 형태로는, 섬유 강화 필름의 기계적 특성의 점에서 시트상으로 가공된 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 복수의 강화 섬유로 이루어지는 강화 섬유 다발을 직성하여 이루어지는 클로스, 복수의 강화 섬유가 일방향으로 정렬된 기재, 그것들을 겹쳐 쌓은 것 등을 들 수 있다. 강화 섬유는, 강화 섬유

시트의 길이 방향의 전체 길이 또는 폭 방향의 전체 폭에 걸쳐 연속하고 있을 필요는 없고, 도중에 분단되어 있어도 된다.

- [0206] 강화 섬유로는, 길이가 10 mm 이상의 연속한 장섬유가 바람직하다. 강화 섬유는, 강화 섬유 시트의 길이 방향의 전체 길이 또는 폭 방향의 전체 폭에 걸쳐 연속하고 있을 필요는 없고, 도중에 분단되어 있어도 된다.
- [0207] 강화 섬유 기재에 본 발명의 액상 조성물을 함침시킨 후, 건조시켜 액상 매체의 적어도 일부를 제거하고, 또한 가열한다. 함침 후의 건조 및 가열은, 상기와 마찬가지로 실시할 수 있다. 섬유 강화 필름에 있어서는, 그 중에 포함되는 수지 파우더에서 유래하는 수지는, 섬유 강화 필름의 형상이 유지되는 한 충분히 용융되어 있지 않아도 된다. 그러한 섬유 강화 필름은 성형 재료로서 사용할 수 있고, 성형과 함께 가열 가압하여 성형체를 제조할 수 있다.
- [0208] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 섬유 강화 필름은, 금속 적층판 및 프린트 기판의 제조에 사용할 수 있다.
- [0209] 섬유 강화 필름의 두께는, 1 ~ 3000 μm 가 바람직하다. 프린트 기판 용도의 경우, 섬유 강화 필름의 두께는, 3 ~ 2000 μm 가 보다 바람직하고, 5 ~ 1000 μm 가 더욱 바람직하며, 6 ~ 500 μm 가 특히 바람직하다.
- [0210] 섬유 강화 필름의 비유전율은, 2.0 ~ 3.5 가 바람직하고, 2.0 ~ 3.0 이 특히 바람직하다. 비유전율이 상기 범위의 상한값 이하이면, 프린트 기판 용도 등의 저유전율이 요구되는 용도에 유용하다. 비유전율이 상기 범위의 하한값 이상이면, 전기 특성과 용착성 쌍방이 우수하다.
- [0211] 본 발명의 필름의 제조 방법에 의해, 본 발명의 액상 조성물을 담체 상에 배치한 강화 섬유 기재에 함침시키고, 건조시켜 프리프레그를 제조할 수 있다. 프리프레그의 제조는, 건조 후의 가열을 실시하지 않거나 또는 충분히 가열하지 않고 실시하는 것을 제외하고, 상기 섬유 강화 필름의 제조와 동일하게 실시할 수 있다. 즉, 프리프레그는, 강화 섬유와 용융되어 있지 않은 (또는 충분히 용융되어 있지 않은) 수지 파우더와, 제 2 수지인 미경화의 경화성 수지를 포함하는 필름이다.
- [0212] 프리프레그 제조에 사용되는 액상 조성물은, 제 2 수지로서 미경화의 경화성 수지를 포함한다. 미경화의 경화성 수지로는, 상온에서 고체상인 열경화성 수지가 바람직하다. 상온에서 액상인 열경화성 수지의 경우에는, 프리프레그 제조에 있어서의 건조 후의 가열에 의해 부분 경화시켜, 열경화할 수 있는 고체상의 수지로 할 수 있다.
- [0213] 프리프레그 제조에 있어서의 건조에 있어서는, 액상 매체가 잔존하고 있어도 된다. 프리프레그에 있어서는, 액상 조성물에 포함되어 있던 액상 매체 중, 70 질량% 이상이 제거되어 있는 것이 바람직하다.
- [0214] 본 발명의 액상 조성물이 제 2 수지로서 열경화성 수지를 포함하는 경우에는, 건조 후의 가열로 열경화성 수지가 경화하기 쉬운 점에서, 건조 후의 가열은 열경화성 수지가 경화하지 않는 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 단, 상기와 같이, 부분 경화시키는 것이 바람직한 경우도 있다. 이 경우, 통상 중합체 (X) 는 용융되지 않는 점에서, 프리프레그를 경화시키는 경우에 중합체 (X) 가 용융되는 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0215] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 프리프레그는 성형 재료로서 사용할 수 있고, 성형과 함께 가열 가압하여 성형체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 금속 적층판 및 프린트 기판의 제조에 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 프리프레그는, 프린트 기판과 같은 전자 부품 용도 이외에도 사용할 수 있다. 예를 들어, 안벽 공사에 있어서 내구성과 경량성이 필요로 되는 널말뚝의 재료나, 항공기, 자동차, 선박, 풍차, 스포츠 용구 등 여러 가지 용도에 대한 부재를 제조하는 재료로서도 사용할 수 있다.
- [0216] 프리프레그의 비유전율은, 2.0 ~ 4.0 이 바람직하고, 2.0 ~ 3.5 가 특히 바람직하다. 비유전율이 상기 범위의 상한값 이하이면, 프린트 기판 용도 등의 저유전율이 요구되는 용도에 유용하다. 비유전율이 상기 범위의 하한값 이상이면, 전기 특성과 용착성 쌍방이 우수하다.
- [0217] [적층체의 제조 방법]
- [0218] 본 발명의 적층체의 제조 방법은, 상기한 본 발명의 액상 조성물을 기재 상에서 제막화합과 함께 액상 매체를 제거하여 상기 기재에 적층된 수지층을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0219] 이 제조 방법은, 상기 필름의 제조 방법에 있어서, 건조 후에, 또는 건조하고 가열한 후에, 담체와 필름을 분리하는 일 없이, 필름과 단체의 적층체를 얻는 방법에 상당한다. 적층체의 제조 방법에 있어서는, 담체에 상당하는 부분을 기재라고 하고, 필름에 상당하는 부분을 「수지층」이라고 한다. 수지층은, 상기 섬유 강화

필름에 상당하는 부분이어도 되고, 상기 프리프레그에 상당하는 부분이어도 된다.

- [0220] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 의해 형성되는 수지층은, 기재의 두께 방향의 편면에만 형성되어도 되고, 양면에 형성되어도 된다. 적층체의 휨을 억제하기 쉽고, 전기적 신뢰성이 우수한 금속 적층판을 얻기 쉬운 점에서는, 기재의 양면에 수지층을 형성하는 것이 바람직하다. 수지층은 필름상인 것이 바람직하다.
- [0221] 기재의 양면에 수지층을 형성하는 경우, 기재의 일방의 면에 대해 액상 조성물의 도포 및 건조를 실시한 후에, 타방의 면에 대해 액상 조성물의 도포 및 건조를 실시하는 것이 바람직하다. 건조 후의 가열에 대해서는, 기재의 양면에 대해 액상 조성물의 도포 및 건조를 실시한 후에 실시해도 되고, 기재의 일방의 면에 대해 분산액 또는 액상 조성물의 도포부터 가열까지를 실시한 후에, 타방의 면에 대해 액상 조성물의 도포부터 가열까지를 실시해도 된다.
- [0222] 적층체에 있어서의 수지층의 두께는, 수지층에 포함되는 필터가 10 체적% 미만인 경우, 0.5 ~ 30 μm 가 바람직하다. 프린트 기관 용도의 경우, 수지층의 두께는, 0.5 ~ 25 μm 가 보다 바람직하고, 1 ~ 20 μm 가 더욱 바람직하며, 2 ~ 15 μm 가 특히 바람직하다. 바람직한 범위에 있어서, 적층체의 휨이 억제된다. 수지층에 포함되는 필터가 10 체적% 이상인 경우, 0.5 ~ 3000 μm 가 바람직하다. 프린트 기관 용도의 경우, 수지층의 두께는, 1 ~ 1500 μm 가 보다 바람직하고, 3 ~ 500 μm 가 더욱 바람직하며, 2 ~ 100 μm 가 특히 바람직하다.
- [0223] 기재의 양면에 수지층을 갖는 적층체의 경우, 각각의 수지층의 조성 및 두께가 동일해지도록 해도 되고, 상이하도록 해도 된다. 적층체의 휨 억제의 점에서는, 각각의 수지층의 조성이나 두께가 동일해지도록 하는 것이 바람직하다.
- [0224] 수지층의 비유전율은, 2.0 ~ 3.5 가 바람직하고, 2.0 ~ 3.0 이 특히 바람직하다. 비유전율이 상기 범위의 상한값 이하이면, 프린트 기관 용도 등의 저유전율이 요구되는 용도에 유용하다. 비유전율이 상기 범위의 하한값 이상이면, 전기 특성과 용착성 쌍방이 우수하다.
- [0225] 또한, 기재가 내열성 수지 등의 비도전 재료로 이루어지는 경우, 적층체 전체의 비유전율도 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0226] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 적층체를, 그 수지층 표면에 필름이나 시트 등의 적층 대상물을 적층하는 용도로 사용하는 경우에는, 그 접합 강도를 높이고 또 기포 등의 잔존을 방지하기 위해서, 수지층의 노출면은 평활성이 높은 면인 것이 바람직하다.
- [0227] 또한, 적층 대상물은 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 적층체여도 된다. 이 경우, 수지층의 노출면에 다른 적층체의 기재면 또는 수지층면이 적층된다. 수지면끼리를 적층하는 경우에는, 수지층면 간에 적층 대상물을 개재시켜 적층해도 된다.
- [0228] 수지층의 노출면의 평활성을 높이기 위해서는, 건조 후의 막의 용융을 충분히 실시할 수 있는 온도에서 실시함과 함께, 가열판이나 가열롤 등으로 가압하는 것이 바람직하다.
- [0229] 얻어지는 적층체의 수지층의 노출면의 표면의 산술 평균 조도 Ra 는 수지층 두께 미만이고, 2.0 μm 이상이면 바람직하다. 이로써, 적층 대상물을 열프레스 등에 의해 적층한 경우에, 수지층과 적층 대상물 간에 우수한 밀착성이 얻어진다.
- [0230] 상기 Ra 는, 수지층 두께 미만이고, 또한 2.0 ~ 30 μm 가 바람직하고, 2.0 ~ 15 μm 가 보다 바람직하며, 2.1 ~ 12 μm 가 더욱 바람직하고, 2.1 ~ 10 μm 가 특히 바람직하며, 2.2 ~ 8 μm 가 가장 바람직하다. Ra 가 상기 범위의 하한값 이상이면, 수지층과 적층 대상물의 밀착성이 우수하다. Ra 가 상기 범위의 상한값 이하이면, 수지층에 관통 구멍이 형성되는 일 없이 적층할 수 있다.
- [0231] 또, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 적층체를, 그 수지층 표면에 필름이나 시트 등의 적층 대상물을 적층하는 용도로 사용하는 경우에는, 그 접합 강도를 높이기 위해서, 적층체 제조 후 수지층 표면에 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다. 특히 플라즈마 처리가 바람직하다. 접합 강도를 높이기 위한 표면 처리는, 공지된 조건으로 실시할 수 있다.
- [0232] 플라즈마 처리에 사용하는 플라즈마 조사 장치는, 특별히 한정되지 않고, 고주파 유도 방식, 용량 결합형 전극 방식, 코로나 방전 전극-플라즈마 제트 방식, 평행 평판형, 리모트 플라즈마형, 대기압 플라즈마형, ICP 형 고밀도 플라즈마형 등을 채용한 장치를 들 수 있다.

- [0233] 플라즈마 처리에 사용하는 가스로는, 특별히 한정되지 않고, 산소, 질소, 희가스 (아르곤), 수소, 암모니아 등을 들 수 있고, 희가스 또는 질소가 바람직하다. 이들은, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0234] 플라즈마 처리의 분위기는, 희가스 또는 질소 가스의 체적 분율이 50 체적% 이상의 분위기가 바람직하고, 70 체적% 이상의 분위기가 보다 바람직하며, 90 체적% 이상의 분위기가 더욱 바람직하고, 100 체적% 의 분위기가 특히 바람직하다. 희가스 또는 질소 가스의 체적 분율이 하한값 이상이면, 불소 수지 필름의 표면을, 산술 평균 조도 Ra 가 2.0 μm 이상이고 플라즈마 처리한 표면으로 갱신하는 것이 용이해진다.
- [0235] 플라즈마 처리에 있어서의 가스 유량은, 특별히 한정되지 않는다.
- [0236] 플라즈마 처리에 있어서는, 처리를 실시함에 따라 필름 표면의 Ra 는 커지지만, 처리를 지나치게 실시하면 일단 커진 Ra 가 다시 작아지는 경향이 있다. 그 때문에, 처리가 과도하게 되지 않도록, 전극 간 갭, 장치의 출력 등을 조절하여 발생하는 전자의 에너지 (1 ~ 10 eV 정도) 를 제어하고, 처리 시간을 설정한다.
- [0237] 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 금속 필름, 내열성 수지 필름, 금속 증착 내열성 수지 필름 등을 들 수 있다.
- [0238] 금속 필름을 구성하는 금속으로는, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 구리 혹은 구리 합금, 스테인리스강 혹은 그 합금, 티탄 혹은 그 합금 등을 들 수 있다. 금속 필름으로는, 압연 동박, 전해 동박과 같은 구리 필름이 바람직하다. 금속 필름의 표면에는, 방청층 (예를 들어 크로메이트 등의 산화물 피막) 이나 내열층이 형성되어 있어도 된다. 또, 수지층과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 금속 필름의 표면에 커플링제 처리 등이 실시되어도 된다.
- [0239] 금속 필름의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 용도에 따라, 충분한 기능을 발휘할 수 있는 두께를 선정하면 된다.
- [0240] 금속 증착 내열성 수지 필름으로는, 하기 내열성 수지 필름의 편면 또는 양면에, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 증착법으로 상기 금속을 증착한 필름을 들 수 있다.
- [0241] 내열성 수지 필름은, 내열성 수지의 1 종 이상을 포함하는 필름이다. 단, 내열성 수지 필름은, 함불소 중합체를 포함하지 않는다. 내열성 수지 필름은, 단층 필름이어도 되고, 다층 필름이어도 된다.
- [0242] 내열성 수지란, 용점이 280 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 고분자 화합물, 또는 JIS C 4003 : 2010 (IEC 60085 : 2007) 에서 규정된 최고 연속 사용 온도가 121 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 고분자 화합물을 의미한다. 내열성 수지로는, 예를 들어 폴리이미드 (방향족 폴리이미드 등.), 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리알릴술폰 (폴리에테르술폰 등.), 방향족 폴리아미드, 방향족 폴리에테르아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리알릴에테르케톤, 폴리아미드이미드, 액정 폴리에스테르 등을 들 수 있다.
- [0243] 내열성 수지 필름으로는, 폴리이미드 필름 및 액정 폴리에스테르가 바람직하다. 폴리이미드 필름은, 필요에 따라 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 첨가제를 함유해도 된다. 또, 액정 폴리에스테르 필름은, 전기 특성 향상의 관점에서 바람직하다. 내열성 수지 필름에는, 수지층을 형성하는 면에 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리가 실시되어도 된다.
- [0244] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 적층체가, 제 2 수지를 포함하지 않는 액상 조성물로 제조된 것이거나, 열융착성의 제 2 수지 또는 열융착성 수지가 되는 제 2 수지를 포함하는 액상 조성물인 경우, 적층체의 제조에 있어서 중합체 (X) 를 포함하는 수지 파우더를 용융하여, 열융착성 수지층을 갖는 적층체로 하는 것이 바람직하다. 수지 파우더의 용융은, 미용융 입자가 잔존하지 않도록, 충분히 고온에서 실시하고, 또 가열과 동시에 가압도 실시하는 것이 바람직하다.
- [0245] 가열이나 가압이 불충분한 경우, 수지 파우더 입자 전체가 용융된 경우여도, 그 후 냉각하여 형성된 수지층에 광학적인 불균일 부분 (입상물 등) 이 생기는 경우가 있다. 이것은, 수지의 결정화나 응집화가 불균일하기 때문에 생긴다고 추측된다. 본 발명에서는, 이 광학적인 불균일 부분을 「이물질」이라고 한다. 이물질이 생기는 경우, 30 μm 를 초과하는 크기의 이물질은 10 cm^2 당 20 개 이하인 것이 바람직하고, 15 개 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 개 이하인 것이 특히 바람직하다. 이물질의 수가 상기 범위의 상한값 이하이면, 수지층과 기재 간의 접착 강도가 우수하다. 이물질의 생성은, 상기 본 발명의 필름 제조에 있어서도 생성되는 경우가 있다.

- [0246] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 적층체가, 충분히 용융되어 있지 않은 수지 파우더의 입자나 경화성의 제 2 수지를 갖는 경우 (예를 들어, 수지층이 프리프레그의 층인 경우), 얻어진 적층체는, 그 수지층면에 적층 대상물을 가열 가압 등에 의해 적층하는 용도로 사용할 수 있고, 또, 가열 가압 등으로 성형체를 제조하는 용도로 사용할 수 있다.
- [0247] 얻어진, 적층체는, 성형체의 제조나 각종 용도의 부재로서 사용할 수 있다. 이 적층체의 경우, 또한 그 수지층면에 적층 대상물을 가열 가압 등에 의해 적층할 수 있다.
- [0248] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 적층체에 있어서의 수지층은, 중합체 (X) 를 포함하는 수지층이므로, 성형성이 우수하고, 또 용융 밀착성이 높은 점에서 그 수지층면에 적층 대상물을 적층한 경우에는 적층면의 접합 강도가 높다. 또, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 적층체의 복수 장을 적층한 경우에도, 기재 표면과 수지층의 적층면이나 수지층면끼리의 적층면의 접합 강도가 높다.
- [0249] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 적층체로는, 금속 기관의 편면 또는 양면에 수지층을 갖는 적층체가 바람직하다. 특히, 동박을 기재로 한 적층체가 바람직하다. 수지층은, 강화 섬유를 가지고 있어도 되고, 프리프레그의 층 (즉, 강화 섬유와 미경화의 경화성 수지를 포함하는 수지층) 이어도 된다.
- [0250] 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 얻어지는 동박층을 갖는 적층체는, 또 그 복수 장을 적층하여 동박층을 복수 갖는 적층체로 할 수도 있다. 이들 동박층을 갖는 적층체가 그 편면 또는 양면에 수지층을 갖는 경우에는 그 수지층 표면에 동박층을 적층하는 것이 바람직하다. 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 얻어지는 동박층을 갖는 적층체나 그 적층물은, 플렉시블 구리 피복 적층판이나 리지드 구리 피복 적층판으로서 사용할 수 있다.
- [0251] 이하, 동박층을 갖는 적층체의 제조를 예로, 본 발명의 적층체의 제조 방법을 또한 설명한다.
- [0252] 동박층을 갖는 적층체는, 기재로서 동박을 사용하고, 동박의 편면에 본 발명의 액상 조성물을 도포하여 액상 조성물의 막을 형성하고, 이어서 가열 건조에 의해 액상 매체를 제거하고, 계속하여 가열하여 수지 파우더를 용융하고, 그 후 냉각하여 미용융 입자가 없는 균일한 수지층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기와 같이 동박의 양면에 수지층을 형성할 수도 있다.
- [0253] 액상 조성물의 막의 형성, 가열 건조, 수지 파우더를 용융은 상기 조건으로 실시할 수 있다. 예를 들어, 건조 후의 가열을 열롤에 의한 가열로 실시하는 경우, 건조 후의 미용융 수지층과 동박의 적층체를 내열롤에 접촉시키고, 원적외선을 조사하면서 반송하여, 미용융 수지층을 용융한 수지층으로 할 수 있다. 롤의 반송 속도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 4.7 m 길이의 가열로를 사용한 경우에는 4.7 m/min 내지 0.31 m/min 이 바람직하다. 또한 단시간에 막 전체를 효율적으로 가열하기 위해서, 2.45 m 길이의 가열로를 사용한 경우에는 4.7 m/min 내지 2.45 m/min 으로 할 수 있다.
- [0254] 가열 온도는 특별히 한정되지 않지만, 가열로의 체재 시간을 1 분으로 하면 330 ~ 380 °C 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 350 ~ 370 °C 이다. 체재 시간을 길게 함으로써 온도를 낮출 수도 있다.
- [0255] 제조되는 적층체의 수지층의 두께는 15 μm 이하가 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하며, 8 μm 이하가 특히 바람직하다. 상기 범위의 상한 이하이면 수지층/동박의 비대칭의 층 구성의 경우여도, 휨을 억제할 수 있다. 적층체의 휨률은 25 % 이하가 바람직하고, 15 % 이하가 보다 바람직하며, 10 % 이하가 더욱 바람직하고, 7 % 이하가 특히 바람직하다. 휨이 상한 이하이면, 프린트 기관으로 가공할 때의 성형 프로세스에 있어서 핸들링성이 우수하고 또한 프린트 기관으로서의 유전 특성이 우수하다.
- [0256] 또, 실리카나 PTFE 등의 필러를 포함하는 액상 조성물이나 제 2 수지로서 TFE/PAVE 공중합체, TFE/HFP 공중합체, 폴리클로트리플루오로에틸렌 (이하, 「PCTFE」 라고도 한다.) 등의 불소 수지 (단, 중합체 (X) 를 제외한다) 를 포함하는 액상 조성물을 사용함으로써, 휨을 한층 더 억제할 수 있다.
- [0257] 또한, 제 2 수지로서 열경화성 수지를 포함하는 본 발명의 액상 조성물을 사용하여, 경화한 열경화성 수지를 포함하는 수지층과 동박층을 갖는 적층체를 제조할 수도 있다. 액상 조성물은 필러를 포함해도 되고, 강화 섬유를 사용하여 섬유 강화 수지층을 형성해도 된다. 이 경우의 수지층의 두께는 200 μm 이하가 바람직하고, 100 μm 이하가 보다 바람직하다. 수지층의 두께가 200 μm 이하이면 프린트 기관으로 가공되었을 때의 구멍 가공에 있어서 가공성이 우수하고, 접속 신뢰성이 우수한 전자 회로를 형성할 수 있게 된다. 또 수지층에 필러를 포함시킴으로써 휨을 한층 더 억제할 수 있다.
- [0258] 동박층을 갖는 적층체의 제조에 있어서, 어닐 처리를 함으로써 두께 방향 (Z 방향) 의 선팅창 계수를 저감할 수

있다. 이로써 기재와 수지층의 계면 간에서의 박리나, 적층체의 면내에서의 두께 불균일에 의한 기관의 전기 특성의 편차를 저감할 수 있다. 어닐 조건은, 온도가 80 °C 내지 190 °C 가 바람직하고, 100 °C 내지 185 °C 가 보다 바람직하며, 120 °C 내지 180 °C 가 특히 바람직하다. 시간에 있어서는, 10 분 내지 300 분이 바람직하고, 20 분 내지 200 분이 보다 바람직하며, 30 분 내지 120 분이 특히 바람직하다. 어닐의 온도 및 시간의 조건이 하한값 이상이면 충분한 선펡창 계수의 저감이 가능하고, 상한값 이하이면 열열화를 수반하지 않고 선펡창 계수를 저감할 수 있다. 어닐의 압력에 있어서는, 0.001 MPa 내지 0.030 MPa 가 바람직하고, 0.003 MPa 내지 0.020 MPa 가 보다 바람직하며, 0.005 MPa 내지 0.015 MPa 가 특히 바람직하다. 하한값 이상이면, 선펡창 계수를 저감할 수 있다. 상한값 이하이면, 기재의 압축이 일어나는 일 없이 선펡창 계수를 저감할 수 있다.

[0259] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 의해, 동박 이외의 금속 기재를 사용한 적층체를 제조할 수도 있다. 예를 들어, 티탄박의 편면 또는 양면에 수지층을 형성하여, 티탄박과 수지층을 갖는 적층체를 제조할 수 있다. 수지층의 두께는 10 μm 이하가 바람직하다. 이와 같은 적층체의 수지층 측에 섬유 강화 복합 재료를 적층함으로써, 예를 들어 티탄박/수지층/섬유 강화 복합 재료와 같은 층 구성의 성형체가 얻어진다. 적층하는 섬유 강화 복합 재료로는, 탄소섬유 강화 복합 재료가 특히 바람직하다.

[0260] [필름이나 적층체의 이용]

[0261] 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 얻어지는 적층체와 동일한 구성의 적층체는, 본 발명의 적층체의 제조 방법 이외의 방법으로도 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 본 발명의 필름의 제조 방법으로 얻어진 필름을 기재의 상당하는 필름이나 시트와 적층하여, 상기 적층체와 동일한 구성을 갖는 적층체를 제조할 수 있다. 또, 본 발명의 적층체의 제조 방법으로는, 양면이 기재인 적층체를 제조하는 것은 곤란하지만 (기재 사이의 액상 조성물로부터 액상 매체를 제거하는 것은 곤란하므로), 본 발명의 필름의 제조 방법으로 얻어진 필름을 사용함으로써, 양면이 기재인 적층체를 제조할 수 있다.

[0262] 또, 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 얻어진 적층체의 수지층의 면에 기재에 상당하는 적층 대상물을 적층하여, 양면이 기재인 적층체를 제조할 수도 있다.

[0263] 이하, 금속층과 수지층 (중합체 (X) 를 갖는 수지층) 을 각각 적어도 1 층 갖는 적층체 (이하, 「금속 적층판」 이라고도 한다.) 를 예로 하여, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 필름이나 적층체의 이용예를 설명한다.

[0264] 금속 적층판은, 상기한 본 발명의 필름의 제조 방법으로 얻어진 필름 (섬유 강화 필름, 프리프레그의 필름도 포함한다.) 또는 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 얻어진 적층체의, 중합체 (X) 를 포함하는 수지층면에, 금속층을 형성하여 금속 적층판을 얻을 수 있다.

[0265] 필름이나 적층체의 편면 또는 양면에 금속층을 형성하는 방법으로는, 예를 들어 필름이나 적층체와 금속박을 적층하는 방법, 필름이나 적층체의 수지층 표면에 금속을 증착하는 방법 등을 들 수 있다. 적층 방법으로는, 예를 들어 열 라미네이트 등을 들 수 있다. 금속의 증착 방법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등을 들 수 있다.

[0266] 제조되는 금속 적층판의 적층 구조로는, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 필름을 사용하는 경우, 필름/금속층, 금속층/필름/금속층 등을 들 수 있다. 또, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 적층체를 사용하는 경우, 금속 적층판의 적층 구조로는, 적층체층/금속층, 금속층/적층체층/금속층 등을 들 수 있다. 단, 금속층에 접하는 적층체 중의 층은 수지층이다.

[0267] 상기 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 필름이나 적층체는, 또 금속 이외의 재료로 이루어지는 필름이나 시트 등의 형상의 적층 대상물과 적층하여, 새로운 적층체를 제조하는 용도로 사용할 수 있다. 적층 대상물로는, 내열성 수지의 필름이나 시트, 섬유 강화 수지 시트, 프리프레그 등을 들 수 있다.

[0268] 적층 대상물로는 프리프레그가 바람직하다. 프리프레그로는, 강화 섬유 시트에 매트릭스 수지가 함침된 것을 들 수 있다.

[0269] 강화 섬유 시트로는, 상기 강화 섬유로 구성되는 시트를 들 수 있다.

[0270] 매트릭스 수지는, 열가소성 수지여도 되고, 열경화성 수지여도 된다. 본 발명은, 저온 접합이라는 관점에서는 매트릭스 수지로서 용점이 280 °C 이하인 열가소성 수지 또는 열경화 온도가 280 °C 이하인 열경화성 수지를 사용하는 경우에 특히 유효하다.

- [0271] 매트릭스 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 매트릭스 수지 중에 국제 공개 제2016/017801호의 [0089] 에 기재된 필러를 포함하고 있어도 되고, 상기 강화 섬유를 포함하고 있어도 된다. 또 강화 섬유 및 필러를 동시에 포함하고 있어도 된다.
- [0272] 매트릭스 수지가 열경화성 수지인 경우에는, 액상 조성물의 설명에서 예시한 열경화성 수지와 동일한 것을 들 수 있다. 열경화성 수지로는, 에폭시 수지, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌에테르, 폴리부타디엔이 바람직하다.
- [0273] 매트릭스 수지가 열가소성 수지인 경우, 폴리에스테르계 수지 (폴리에틸렌테레프탈레이트 등), 폴리올레핀계 수지 (폴리에틸렌 등), 스티렌계 수지 (폴리스티렌 등), 폴리카보네이트, 폴리이미드 (방향족 폴리이미드 등.), 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리알릴술폰 (폴리에테르술폰 등.), 방향족 폴리이미드, 방향족 폴리에테르아미드, 폴리페닐렌술폰과이드, 폴리알릴에테르케톤, 폴리아미드이미드, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌에테르, PTFE, TFE/PAVE 공중합체, TFE/HFP 공중합체, PCTFE 등의 불소 수지 (단, 중합체 (X) 를 제외한다) 등을 들 수 있다.
- [0274] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 필름이나 적층체와 프리프레그의 열프레스의 온도는, 중합체 (X) 의 용점 이하가 바람직하고, 120 ~ 300 ℃ 가 보다 바람직하며, 140 ~ 240 ℃ 가 더욱 바람직하고, 160 ~ 220 ℃ 가 더욱 바람직하다. 열프레스 온도가 상기 범위 내이면, 프리프레그의 열열화를 억제하면서, 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 필름이나 적층체와 프리프레그를 우수한 밀착성으로 첩부 (貼付) 할 수 있다. 또한, 수지층에 필러 및 강화 섬유, 적층 대상물에 필러, 강화 섬유 및 중합체 (X) 를 포함하고 있어도 된다.
- [0275] 상기 수지층과 적층 대상물을 포함하는 금속 적층판의 구성은 하기로 한정되는 것은 아니지만, 금속층/수지층/적층 대상물/수지층/금속층이나 금속층/적층 대상물/수지층/적층 대상물/금속층 등의 구성에 있어서, 수지층의 두께는 0.1 μm ~ 300 μm 가 바람직하고, 0.3 μm ~ 150 μm 가 보다 바람직하며, 0.5 μm ~ 100 μm 가 보다 바람직하고, 0.7 μm ~ 70 μm 가 더욱 바람직하며, 1 μm ~ 50 μm 가 더욱 바람직하고, 2 μm ~ 40 μm 가 특히 바람직하다. 상기 범위의 상한 이하이면, 구리 피복 적층판으로서의 천공 가공성이 양호하고 유전 특성이 우수하다. 상기 범위의 하한 이상이면 금속층과 수지층 및 적층 대상물과 수지층을 우수한 밀착성으로 첩부할 수 있다.
- [0276] 또 적층 대상물이 열가소성 수지이고, 상기 열가소성 수지 중 폴리이미드 (방향족 폴리이미드 등.), 액정 폴리에스테르, PTFE, TFE/PAVE 공중합체, TFE/HFP 공중합체, PCTFE 중 어느 것이 50 질량% 이상 포함되는 경우, 혹은 상기 열가소성 수지가 합해서 50 질량% 이상 포함되는 경우, 수지층과 적층 대상물의 열프레스의 온도는, 310 ~ 400 ℃ 가 바람직하고, 320 ~ 380 ℃ 가 보다 바람직하며, 330 ~ 370 ℃ 가 더욱 바람직하다. 열프레스 온도가 상기 범위 내이면, 적층 대상물의 열열화를 억제하면서, 수지층과 적층 대상물을 우수한 밀착성으로 첩부할 수 있다. 또한, 수지층에 필러 및 강화 섬유, 적층 대상물에 필러, 강화 섬유 및 공중합체 (X) 를 포함하고 있어도 된다.
- [0277] 상기 수지층과 적층 대상물을 포함하는 금속 적층판의 구성은 하기로 한정되는 것은 아니지만, 금속층/수지층/적층 대상물/수지층/금속층이나 금속층/적층 대상물/수지층/적층 대상물/금속층 등의 구성에 있어서, 수지층의 두께는 0.1 μm ~ 300 μm 가 바람직하고, 0.3 μm ~ 150 μm 가 보다 바람직하며, 0.5 μm ~ 100 μm 가 보다 바람직하고, 0.7 μm ~ 70 μm 가 더욱 바람직하며, 1 μm ~ 50 μm 가 더욱 바람직하고, 2 μm ~ 40 μm 가 특히 바람직하다. 상기 범위의 상한 이하이면, 구리 피복 적층판으로서의 천공 가공성이 양호하고 유전 특성이 우수하다. 상기 범위의 하한 이상이면 금속층과 접착층 및 적층 대상물과 수지층을 우수한 밀착성으로 첩부할 수 있다.
- [0278] 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 필름이나 적층체와 적층 대상물의 밀착성 (박리 강도) 은, 5 N/cm 이상이 바람직하고, 6 N/cm 이상이 더욱 바람직하며, 7 N/cm 이상이 특히 바람직하다.
- [0279] 프리프레그로는, 시판되는 프리프레그를 사용할 수 있다.
- [0280] 예를 들어 시판되고 있는 프리프레그로는, 이하의 상품명의를 들 수 있다.
- [0281] 파나소닉사 제조의 MEGTRON GX 시리즈의 R-G520, R-1410W, R-1410A, R-1410E, MEGTRON 시리즈의 R-5680, R-5680(N), R-5670, R-5670(N), R-5620S, R-5620, R-5630, R-1570, HIPER 시리즈의 R-1650V, R-1650D, R-1650M, R-1650E.
- [0282] 히타치 화학공업사 제조의 GEA-770G, GEA-705G, GEA-700G, GEA-679FG, GEA-679F(R), GEA-78G, TD-002, GEA-75G, GEA-67, GEA-67G.

- [0283] 미즈비시 가스 화학사 제조의 GEPL-190T, GEPL-230T, GHPL-830X TypeA, GHPL-830NS, GHPL-830NSR, GHPL-830NSF.
- [0284] DOOSAN CORPORATION 사 제조의 DS-7409DV, DS-7409D (X), DS-7409DV (N), DS-7402H, DS-7409S (N), DS-7402, DS-7402M, DS-7408 (LTF).
- [0285] GUANDONG Shengyi SCI. TECH 사 제조의 SP120N, S1151G, S1151GB, S1170G, S1170GB, S1150G, S1150GB, S1140F, S1140FB, S7045G, SP175M, S1190, S1190B, S1170, S0701, S1141KF, S0401KF, S1000-2M, S1000-2MB, S1000-2, S1000-2B, S1000, S1000B, S1000H, S1000HB, S7136H, S7439, S7439B.
- [0286] SHANGHAI NANYA 사 제조의 NY1135, NY1140, NY1150, NY1170, NY2150, NY2170, NY9135, NY9140, NY9600, NY9250, NY9140 HF, NY6200, NY6150, NY3170 LK, NY6300, NY3170M, NY6200, NY3150 HF CTI600, NY3170HF, NY3150D, NY3150HF, NY2170H, NY2170, NY2150, NY2140, NY1600, NY1140, NY9815HF, NY9810HF, NY9815, NY9810.
- [0287] ITEQ CORPORATION 사 제조의 IT-180GN, IT-180I, IT-180A, IT-189, IT-180, IT-258GA3, IT-158, IT-150GN, IT-140, IT-150GS, IT-150G, IT-168G1, IT-168G2, IT-170G, IT-170GRA1, IT-958G, IT-200LK, IT-200D, IT-150DA, IT-170GLE, IT-968G, IT-968G SE, IT-968, IT-968 SE.
- [0288] NANYA PLASTICS 사 제조의 UV BLOCK FR-4-86, NP-140 TL/B, NP-140M TL/B, NP-150 R/TL/B, NP-170 R/TL/B, NP-180 R/TL/B, NPG R/TL/B, NPG-151, NPG-150N, NPG-150LKHD, NPG-170N, NPG-170 R/TL/B, NPG-171, NPG-170D R/TL/B, NPG-180ID/B, NPG-180IF/B, NPG-180IN/B, NPG-180INBK/B(BP), NPG-186, NPG-200R/TL, NPG-200WT, FR-4-86 PY, FR-140TL PY, NPG-PY R/TL, CEM-3-92, CEM-3-92PY, CEM-3-98, CEM-3-01PY, CEM-3-01HC, CEM-3-09, CEM-3-09HT, CEM-3-10, NP-LDII, NP-LDIII, NP-175R/TL/B, NP-155F R/TL/B, NP-175F R/TL/B, NP-175F BH, NP-175FM BH.
- [0289] TAIWAN UNION TECHNOLOGY 사 제조의 ULVP series, LDP series.
- [0290] ISOLA GROUP 사 제조의 A11, R406N, P25N, TerraGreen, I-Tera MT40, IS680 AG, IS680, Astra MT77, G200, DE104, FR408, ED130UV, FR406, IS410, FR402, FR406N, IS420, IS620i, 370TURBO, 254, I-Speed, FR-408HR, IS415, 370HR.
- [0291] PARK ELECTROCHEMICAL 사 제조의 NY9000, NX9000, NL9000, NH9000, N9000-13 RF, N8000Q, N8000, N7000-1, N7000-2 HT슬래시 -3, N7000-3, N5000, N5000-30, N-5000-32, N4000-12, N4000-12SI, N4000-13, N4000-13SI, N4000-13SI, N4000-13EP, N4000-13EP SI, N4350-13RF, N4380-13RF, N4800-20, N4800-20SI, Meteorwave1000, Meteorwave2000, Meteorwave3000, Meteorwave4000, Mercurywave9350, N4000-6, N4000-6FC, N4000-7, N4000-7SI, N4000-11, N4000-29.
- [0292] ROGERS CORPORATION 사 제조의 R04450B, R04450F, CLTE-P, 3001 Bonding Film, 2929 Bondply, CuClad 6700 Bonding Film, ULTRALAM 3908 Bondply, CuClad 6250 Bonding Film.
- [0293] 리쇼 공업사 제조의 ES-3329, ES-3317B, ES-3346, ES-3308S, ES-3310A, ES-3306S, ES-3350, ES-3352, ES-3660, ES-3351S, ES-3551S, ES-3382S, ES-3940, ES-3960V, ES-3960C, ES-3753, ES-3305, ES-3615, ES-3306S, ES-3506S, ES-3308S, ES-3317B, ES-3615.
- [0294] 본 발명의 필름의 제조 방법으로 제조된 필름이나 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 제조된 적층체를 사용하여 얻어진, 금속층이 구리나 구리 합금 등으로 이루어지는 금속 적층판은, 프린트 기판의 제조에 사용할 수 있다.
본 발명의 적층체의 제조 방법으로 제조된, 기제가 구리나 구리 합금 등으로 이루어지는 적층체도 또, 프린트 기판의 제조에 사용할 수 있다.
- [0295] 프린트 기판은, 상기 금속 적층판 등의 금속층을 에칭하여 패턴 회로를 형성해 얻을 수 있다. 금속층의 에칭은, 공지된 방법을 채용할 수 있다.
- [0296] 프린트 기판의 제조에 있어서는, 금속층을 에칭하여 패턴 회로를 형성한 후에, 그 패턴 회로 상에 층간 절연막을 형성하고, 그 층간 절연막 상에 추가로 패턴 회로를 형성해도 된다. 층간 절연막은, 예를 들어 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 액상 조성물에 의해 형성할 수 있다.
- [0297] 구체적으로는, 예를 들어 이하의 방법을 들 수 있다. 임의의 적층 구조의 금속 적층판의 금속층을 에칭하여 패턴 회로를 형성한 후, 본 발명의 액상 조성물을 그 패턴 회로 상에 도포하고, 건조한 후에 가열하여 층간 절

연막으로 한다. 이어서, 상기 층간 절연막 상에 증착 등으로 금속층을 형성하고, 에칭하여 추가적인 패턴 회로를 형성한다.

[0298] 프린트 기관의 제조에 있어서는, 패턴 회로 상에 솔더 레지스트를 적층해도 된다. 솔더 레지스트는, 예를 들어 본 발명의 액상 조성물에 의해 형성할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 액상 조성물을 패턴 회로 상에 도포하고, 건조한 후에 가열하여 솔더 레지스트를 형성해도 된다.

[0299] 또, 프린트 기관의 제조에 있어서는, 커버레이 필름을 적층해도 된다. 커버레이 필름은, 전형적으로는 기재 필름과, 그 표면에 형성된 접착제층으로 구성되고, 접착제층 측의 면이 프린트 기관에 첩합된다. 커버레이 필름으로는, 예를 들어 본 발명의 제조 방법으로 얻은 필름을 사용할 수 있다.

[0300] 또, 금속 적층판의 금속층을 에칭하여 형성한 패턴 회로 상에, 본 발명의 제조 방법으로 얻은 필름을 사용한 층간 절연막을 형성하고, 그 층간 절연막 상에 커버레이 필름으로서 폴리이미드 필름을 적층해도 된다.

[0301] 얻어지는 프린트 기관은, 고주파 특성이 필요로 되는 레이더, 네트워크의 라우터, 백플레인, 무선 인프라 등의 전자기기용 기관이나 자동차용 각종 센서용 기관, 엔진 매니지먼트 센서용 기관으로서 유용하고, 특히 밀리파 대역의 전송 손실 저감을 목적으로 하는 용도에 바람직하다.

[0302] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 필름이나 적층체는, 안테나 부품, 프린트 기관, 항공기용 부품, 자동차용 부품, 스포츠 용구나, 식품공업 용품, 튜브, 미끄럼 베어링 등의 피복 물품 등으로서 사용할 수 있다. 또한 예시하면, 국제 공개 제2015/182702호의 [0040] ~ [0044] 에 기재된 용도로도 사용할 수 있다. 또, 프리프레그는 FRP, CFRP 로 사용할 수 있지만, 이것은 국제 공개 제2015/182702호의 [0046] 에 기재된 용도를 들 수 있다. 또, 본 발명의 액상 조성물은, 용액계의 도료로서 사용할 수도 있다. 그 도료로 코팅된 물품으로는, 국제 공개 제2015/182702호의 [0045] 에 기재된 것을 들 수 있다. 또, 일본 특허 제2686148호와 같이 절연 전선의 절연층을 형성하는 절연 도료로서 사용할 수도 있다.

[0303] 절연 전선으로는, 본 발명의 액상 조성물을 사용하여, 평각선의 외주에 두께가 10 ~ 150 μm 인 절연 피복층을 형성시킨 절연 전선을 들 수 있다. 상기 절연 피복층의 비유전율은 2.8 이하인 것이 바람직하다. 또, 상기 절연 피복층과 평각선에서 사용하는 금속종의 밀착 강도가 10 N/cm 이상인 것이 바람직하다. 상기 절연 전선은, 절연 증폭기, 절연 트랜스, 자동차의 얼터네이터, 하이브리드차의 전동기의 어느 기기로서 바람직하다.

[0304] 실시예

[0305] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 기재에 의해서는 한정되지 않는다. 또한, 이하의 실시예에서는, 본 발명의 액상 조성물을 포함하여, 고체 입자를 포함하는 액상 매체를 「분산액」이라고 한다.

[0306] [측정 방법]

[0307] 중합체 (X) 및 수지 파우더에 대한 각종 측정 방법을 이하에 나타낸다.

[0308] (1) 공중합 조성

[0309] 중합체 (X) 의 공중합 조성 중, NAH 에 근거하는 단위의 비율 (몰%) 은, 이하의 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 구하였다. 다른 단위의 비율은, 용융 NMR 분석 및 불소 함유량 분석에 의해 구하였다.

[0310] <NAH 에 근거하는 단위의 비율 (몰%)>

[0311] 함불소 공중합체를 프레스 성형하여 두께 200 μm 의 필름을 얻은 후, 적외 분광법에 의해 분석하여 적외 흡수 스펙트럼을 얻었다. 적외 흡수 스펙트럼에 있어서, 함불소 공중합체 중의 NAH 에 근거하는 단위에 있어서의 흡수 피크는 1778 cm^{-1} 에 나타난다. 그 흡수 피크의 흡광도를 측정하고, NAH 의 몰 흡광 계수 20810 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ 을 사용하여, 함불소 공중합체에 있어서의 NAH 에 근거하는 단위의 비율을 구하였다.

[0312] (2) 용점 (°C)

[0313] 세이코 전자사 제조의 시차주사 열량계 (DSC 장치) 를 이용하고, 공중합체 (X) 를 10 °C/분의 속도로 승온시켰을 때의 용해 피크를 기록하고, 극대값에 대응하는 온도 (°C) 를 용점 (Tm) 으로 하였다.

[0314] (3) MFR (g/10 분)

- [0315] 테크노세븐사 제조의 멜트 인덱서를 이용하고, 372 °C, 49 N 하중하에서, 직경 2 mm, 길이 8 mm 의 노즐로부터 10 분간 (단위시간) 에 유출되는 공중합체 (X) 의 질량 (g) 을 측정하여 MFR 로 하였다.
- [0316] (4) 비유전율
- [0317] ASTM D 150 준거의 변성기 브리지법으로, 온도를 23 °C ± 2 °C 의 범위 내, 상대습도를 50 % ± 5 %RH 의 범위 내로 유지한 시험 환경에 있어서, 절연 파괴 시험 장치 (YSY-243-100RHO (야마요 시험기사 제조)) 로, 1 MHz 로 구한 값을 비유전율로 하였다.
- [0318] (5) 중합체 (X) 의 평균 입경
- [0319] 2.000 메시 체 (체눈 크기 2.400 mm), 1.410 메시 체 (체눈 크기 1.705 mm), 1.000 메시 체 (체눈 크기 1.205 mm), 0.710 메시 체 (체눈 크기 0.855 mm), 0.500 메시 체 (체눈 크기 0.605 mm), 0.250 메시 체 (체눈 크기 0.375 mm), 0.149 메시 체 (체눈 크기 0.100 mm), 및 받이 접시를 이 순서로 위로부터 겹쳤다. 그 위로부터 시료 (중합체 (X)) 를 넣고, 30 분간 진탕기로 체 분류를 실시하였다. 그 후, 각 체 위에 남은 시료의 질량을 측정하고, 각 체눈 크기값에 대한 통과 질량의 누계를 그래프로 나타내고, 통과 질량의 누계가 50 % 일 때의 입경을 시료의 평균 입경으로 하였다.
- [0320] (6) 수지 파우더의 평균 입경 및 D90
- [0321] 호리바 제작소사 제조의 레이저 회절·산란식 입도 분포 측정 장치 (LA-920 측정기) 를 이용하여, 수지 파우더를 수중에 분산시키고, 입도 분포를 측정하여, 평균 입경 (μm) 및 D90 (μm) 을 산출하였다.
- [0322] (7) 소충전 부피 밀도 및 밀충전 부피 밀도
- [0323] 수지 파우더의 소충전 부피 밀도, 밀충전 부피 밀도는, 국제 공개 제2016/017801호의 [0117], [0118] 에 기재된 방법을 이용하여 측정하였다.
- [0324] (8) 동박과의 박리 강도
- [0325] 각 예에서 얻은 편면 구리 피복 적층판, 양면 구리 피복 적층판 또는 적층체로부터, 길이 100 mm, 폭 10 mm 의 사각형상의 시험편을 잘라내었다. 상기 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치까지, 일방의 동박과 수지층, 동박을 사용하고 있지 않은 시험편에 대해서는 수지층과 융착하고 있는 상대재를 박리하였다. 이어서, 상기 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치를 중앙으로 하여, 인장 시험기 (오리엔테크사 제조) 를 사용하여, 인장 속도 50 mm/분으로 90 도 박리하고, 최대 하중을 박리 강도 (N/10 mm) 로 하였다. 박리 강도가 클수록, 수지층과 동박 또는 수지층과 상대재 간의 밀착성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0326] (9) 편면 구리 피복 적층판의 휨률
- [0327] 각 예에서 얻은 편면 구리 피복 적층판으로부터 가로 세로 180 mm 의 네모난 시험편을 잘라내었다. 이 시험편을 JIS C 6471 에 규정되어 있는 측정 방법에 따라 휨률을 측정하였다. 휨률이 작을수록, 편면 구리 피복 적층판을 다른 재료와 적층한 경우에, 적층 가공 시의 휨에 의한 다른 재료와의 적층 불량이나, 적층체로서의 휨이 억제된 평탄성이 높은 프린트 기판을 얻는 것이 가능해진다.
- [0328] (10) 두께 방향 선팽창 계수 (ppm/°C)
- [0329] 각 예에서 얻은 양면 구리 피복 적층판을 10 mm × 10 mm 로 재단한 샘플에 대해, 열기계 분석 장치 (NETZSCH 사 제조, TMA402 F1 Hyperion) 를 사용하여 두께 방향의 선팽창 계수 CTE(z) 를 측정하였다. 구체적으로는, 질소 분위기 중, 하중을 19.6 mN 으로 하고, 측정 온도가 -65 °C 내지 150 °C 인 온도 범위를 2 °C/분의 속도로 샘플을 승온시키고, 샘플의 두께의 변위량을 측정하였다. 측정 종료 후, -40 °C 내지 125 °C 사이의 샘플의 변위량으로부터 -40 °C 내지 125 °C 에서의 선팽창 계수를 구하였다.
- [0330] (11) 산술 평균 조도 Ra
- [0331] JIS B0601 : 2013 (ISO4287 : 1997, Amd.1 : 2009) 에 기초하여, 편면 구리 피복 적층판의 수지층의 표면의 Ra 를 측정하였다. Ra 를 구할 때의, 조도 곡선의 기준 길이 1r (컷오프값 λc) 은 0.8 mm 로 하였다.
- [0332] (12) 프리프레그와의 계면의 박리 강도
- [0333] 각 예에서 얻은 금속 적층판으로부터, 길이 100 mm, 폭 10 mm 의 사각형상의 시험편을 잘라내었다. 상기 시험편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치까지 수지층과 프리프레그를 박리하였다. 이어서, 상기 시

힘편의 길이 방향의 일단으로부터 50 mm 의 위치를 중앙으로 하고, 인장 시험기 (오리엔텍사 제조) 를 사용하여, 인장 속도 50 mm/분으로 90 도 박리하고, 최대 하중을 박리 강도 (N/10 mm) 로 하였다. 박리 강도가 클 수록, 수지층과 프리프레그의 밀착성이 우수한 것을 나타낸다.

[0334] [제조예 1]

[0335] 단위 (1) 을 형성하는 단량체로서 NAH (무수 하이믹산, 히타치 화학사 제조) 를, PPVE (CF₂=CFO(CF₂)₃F, 아사히 유리사 제조) 를 사용하여, 국제 공개 제2016/017801호의 [0123] 에 기재된 순서로 중합체 (X-1) 을 제조하였다.

[0336] 중합체 (X-1) 의 공중합 조성은, NAH 단위/TFE 단위/PPVE 단위 = 0.1/97.9/2.0 (몰%) 이었다. 중합체 (X-1) 의 용점은 300 °C 이고, 비유전율은 2.1 이며, MFR 은 17.6 g/10 분이고, 평균 입경은 1554 μm 였다.

[0337] 이어서, 제트 밀 (세이신 기업사 제조, 싱글 트랙 제트 밀 FS-4 형) 을 이용하여, 분쇄 압력 0.5 MPa, 처리 속도 1 kg/hr 의 조건으로, 중합체 (X-1) 을 분쇄하여 수지 파우더 (A) 를 얻었다. 수지 파우더 (A) 의 평균 입경은 2.58 μm 이고, D90 은 7.1 μm 였다. 수지 파우더 (A) 의 소충전 부피 밀도는 0.278 g/mL 이고, 밀충전 부피 밀도는 0.328 g/mL 였다.

[0338] [제조예 2]

[0339] 제트 밀 (세이신 기업사 제조, 싱글 트랙 제트 밀 FS-4 형) 을 이용하여, 분쇄 압력 0.5 MPa, 처리 속도 1 kg/hr 의 조건으로, PTFE (아사히 유리사 제조 L169J) 를 분쇄하여, PTFE 로 이루어지는 수지 파우더 (B) 를 얻었다. 수지 파우더 (B) 의 평균 입경은 3.01 μm 이고, D90 은 8.5 μm 이며, 소충전 부피 밀도는 0.355 g/mL 이고, 밀충전 부피 밀도는 0.387 g/mL 였다.

[0340] [실시에 1]

[0341] 수지 파우더 (A) 120 g 에 대해, 논이온성 계면 활성제 (네오스사 제조, 프터젠트 250) 를 9 g, 증류수 234 g 의 혼합 수용액을 서서히 첨가하고, 교반기인 라보 스테러 (야마토 과학사 제조, 모델 : LT-500) 를 사용하여 60 분 교반하여 분산액 (C-1) 을 얻었다.

[0342] [실시에 2]

[0343] 논이온성 계면 활성제를 FTX-218P (네오스사 제조) 로 변경하고, 증류수를 N-메틸-2-피롤리돈으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 분산액 (C-2) 를 얻었다.

[0344] [실시에 3]

[0345] 논이온성 계면 활성제를 FTX-218P (네오스사 제조) 로 변경하고, 증류수를 N,N-디메틸포름아미드로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 분산액 (C-3) 을 얻었다.

[0346] [실시에 4]

[0347] 논이온성 계면 활성제를 프터젠트 710FM (네오스사 제조) 으로 변경하고, 증류수를 N,N-디메틸아세트아미드로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 분산액 (C-4) 를 얻었다.

[0348] [비교예 1]

[0349] 수지 파우더 (A) 대신에, 제조예 2 에서 얻은 수지 파우더 (B) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 분산액 (C-5) 를 얻었다.

[0350] [분산성 평가]

[0351] 각 예에서 얻은 분산액에 대해, 1 시간 정지 (靜置) 후와 3 일 정지 후의 분산 상태를 육안으로 확인하고, 하기의 평가 기준에 따라 분산성을 평가하였다.

[0352] <1 시간 정지 후>

[0353] ○ : 수지 파우더가 침강하지 않고, 수지 파우더와 액상 매체의 분리가 보이지 않는다.

[0354] × : 수지 파우더가 침강하고, 수지 파우더와 액상 매체의 분리가 보인다.

[0355] <3 일 정지 후>

- [0356] ○ : 수지 파우더와 액상 매체의 분리가 보이지만, 재차 라보 스테러로 6 시간 교반하면, 응집물의 부유가 보이지 않고 재분산 가능하다.
- [0357] × : 수지 파우더와 액상 매체의 분리가 보이고, 재차 라보 스테러로 6 시간 교반해도, 응집물의 부유가 보이고 재분산할 수 없다.
- [0358] 각 예의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다. 또한, 표 1 에 있어서의 약호는 이하의 의미를 나타낸다.
- [0359] F250 : 프터젠트 250 (네오스사 제조)
- [0360] FTX-218P : FTX-218P (네오스사 제조)
- [0361] NMP : N-메틸-2-피롤리돈
- [0362] DMF : N,N-디메틸포름아미드
- [0363] DMAc : N,N-디메틸아세트아미드

표 1

		실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	비교예1
분산액		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
수지 파우더	종류	A	A	A	A	B
	함불소 공중합체	X-1	X-1	X-1	X-1	PTFE
	평균 입경 [μm]	2.58	2.58	2.58	2.58	3.01
	D90 [μm]	7.1	7.1	7.1	7.1	8.5
계면 활성제		F250	FTX-218P	FTX-218P	FTX-218P	F250
액상 매체		증류수	NMP	DMF	DMAc	증류수
분산성	1 시간 정치 후	○	○	○	○	×
	3 일간 정치 후	○	○	○	○	×

- [0364]
- [0365] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 수지 파우더 (A) 가 액상 매체에 분산된 실시예 1 ~ 4 의 분산액은, 1 시간 정치 후의 분산 상태는 양호하고, 분산성이 우수하였다. 또, 3 일 정치 후에는 수지 파우더와 액상 매체의 분리가 보이지만, 재차 라보 스테러로 6 시간 교반하면, 응집물의 부유가 보이지 않고 재분산 가능하여, 재분산성이 우수하였다.
- [0366] 한편, 수지 파우더 (A) 대신에 수지 파우더 (B) 를 사용한 비교예 1 의 분산액은, 1 시간 정치 후에 수지 파우더 (B) 의 일부가 침강하여 액상 매체와 분리되어 있어, 분산 상태가 나빴다. 또, 3 일 정치 후에는 수지 파우더 (B) 가 모두 침강하여 분리되어 있고, 재차 라보 스테러로 6 시간 교반해도, 응집체가 부유하여 균일한 분산액이 얻어지지 않아, 재분산성도 나빴다.
- [0367] [실시에 5]
- [0368] 실시예 1 에서 얻은 분산액 (C-1) 을 동박 상에 도포하고, 건조시켜 편면 구리 피복 적층판을 2 장 제작하였다. 이어서, 수지층이 마주보도록 편면 구리 피복 적층판 2 장을 겹치고, 프레스 온도 340 ℃, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 양면 구리 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판을 예칭하고, 비유전율 및 박리 강도의 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0369] [실시에 6]
- [0370] 실시예 2 에서 얻은 분산액 (C-2) 에 평균 입경 0.7 μm 의 실리카 필러 (SFP-30M, Denka 사 제조) 를 25 질량 % 가 되도록 첨가하고, 그 혼합액을 분산액 (C-1) 대신에 사용하는 것 이외에는, 실시예 5 와 동일하게 하여 양면 구리 피복 적층판을 얻었다. 박리 강도의 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0371] [비교예 2]
- [0372] 비교예 1 에서 얻은 분산액 (C-5) 를 분산액 (C-1) 대신에 사용하는 것 이외에는, 실시예 5 와 동일하게 하여

양면 구리 피복 적층판을 얻었다. 박리 강도의 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	실시에5	실시에6	비교예2
분산액	C-1	C-2	C-5
실리카의 유무	없음	있음	없음
박리 강도 [N/10mm]	11	8	0.3
비유전율	2.1	-	-

[0373]

[0374]

표 2 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 분산액을 사용한 실시예 5, 6 에서는, 분산 상태가 나쁜 분산액 (C-1) 을 사용한 비교예 2 에 비해, 양면 구리 피복 적층판에 있어서의 수지층과 동박의 박리 강도가 높았다.

[0375]

[실시에 7]

[0376]

논이온성 계면 활성제를 프터젠트 710-FM (네오스사 제조) 으로 변경하고, 증류수를 디에틸렌글리콜디부틸에테르로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 분산액을 얻었다. 계속해서, 상기와 같이 하여 얻어진 분산액을, 황형의 볼 밀을 사용하여, 15 mm 직경의 지르코니아 볼로 분산을 실시하여, 분산액 (C-6) 을 얻었다. 분산액 (C-6) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 220 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 서랭함으로써 수지층 두께가 30 μm 인 편면 구리 피복 적층체를 2 장 제작하였다. 이어서, 수지층이 마주보도록 편면 구리 피복 적층판 2 장을 겹치고, 프레스 온도 340 °C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 양면 구리 피복 적층판을 얻었다.

[0377]

[실시에 8]

[0378]

디에틸렌글리콜디부틸에테르를 부틸카르비톨아세테이트로 변경한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 분산액 (C-7) 을 얻었다. 분산액 (C-7) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 250 °C 15 분으로 건조시켜, 실시예 7 과 동일하게 편면 구리 피복 적층체 및 양면 구리 피복 적층판을 얻었다. 편면 구리 피복 적층체의 휨률은 4.4 % 이고, 휨은 작았다.

[0379]

[실시에 9]

[0380]

부틸카르비톨아세테이트를 부틸카르비톨로 변경한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 분산액 (C-8) 을 얻었다. 분산액 (C-8) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 230 °C 15 분으로 건조시켜, 실시예 7 과 동일하게 편면 구리 피복 적층체 및 양면 구리 피복 적층판을 얻었다. 편면 구리 피복 적층체의 휨률은 5.0 % 이고, 휨은 작았다.

[0381]

[실시에 10]

[0382]

평균 입경 0.7 μm 의 실리카 필러 (SFP-30M, Denka 사 제조.) 120 g 에 대해, 논이온성 계면 활성제 (네오스사 제조, 프터젠트 250) 를 9 g, 증류수 234 g 의 혼합 수용액을 서서히 첨가하고, 교반기인 라보 스티러 (야마토 과학사 제조, 모델 : LT-500) 를 사용하여 60 분 교반하여 분산액 (C-9) 를 얻었다. 실시예 1 에서 제작한 분산액 (C-1) 과 분산액 (C-9) 를, (C-1) : (C-9) = 70 : 30 의 질량비로 혼합하고, 라보 스티러로 교반하여 균일한 분산액을 얻었다. 계속해서, 상기와 같이 하여 얻어진 분산액을, 황형의 볼 밀을 사용하여, 15 mm 직경의 지르코니아 볼로 분산을 실시하여, 분산액 (C-10) 을 얻었다. 분산액 (C-10) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 서랭함으로써 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 얻어진 적층체를 가로 세로 7 cm 로 성형한 적층체는, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[0383]

[실시에 11]

[0384]

실시예 10 의 (C-1) : (C-9) 를 60 : 40 의 질량비로 하여 분산액 (C-11) 을 얻은 것 외에는, 실시예 10 과 동일하게 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 가로 세로 7 cm 로 성형한 적층체는, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[0385]

[실시에 12]

[0386]

실시예 10 의 (C-1) : (C-9) 를 50 : 50 의 질량비로 하여 분산액 (C-12) 를 얻은 것 외에는, 실시예 10 과 동

일하게 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 가로 세로 7 cm 로 성형한 적층체는, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[0387] [실시예 13]

[0388] 실시예 10 의 (C-1) : (C-9) 를 40 : 60 의 질량비로 하여 분산액 (C-13) 을 얻은 것 외에는, 실시예 10 과 동일하게 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 가로 세로 7 cm 로 성형한 적층체는, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[0389] [실시예 14]

[0390] 부틸카르비톨아세테이트를 DMF 로 변경한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 분산액 (C-14) 를 얻었다. 분산액 (C-14) 를 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 150 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 실시예 7 과 동일하게 양면 구리 피복 적층판을 얻었다.

[0391] [실시예 15]

[0392] 부틸카르비톨아세테이트를 DMAC 로 변경한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여 분산액 (C-15) 를 얻었다. 분산액 (C-15) 를 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 165 °C 15 분으로 건조시켜, 실시예 7 과 동일하게 양면 구리 피복 적층판을 얻었다.

[0393] 실시예 7 ~ 15 의 박리 강도 및, 실시예 10 ~ 13 의 비유전율을 표 3 에 기재한다.

표 3

	실시에7	실시에8	실시에9	실시에10	실시에11	실시에12	실시에13	실시에14	실시에15
분산액	C-6	C-7	C-8	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
박리 강도 [N/10mm]	11	11	11	9	8	7	7	12	11
수지층 두께 [μ mt]	30	5	10	25	25	25	25	20	20
비유전율	-	-	-	2.55	2.6	2.7	2.8	-	-

[0394]

[0395] [실시에 16]

[0396] 분산액 (C-1) 과 PTFE 분산액인 아사히 유리사 제조의 AD-911E (평균 입경 0.25 μ m) 를 (C-1) : AD-911E 를 60 : 40 의 질량비로 혼합하고, 라보 스테러로 교반하여 균일한 분산액 (D-1) 을 얻었다. 분산액 (D-1) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 $^{\circ}$ C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 $^{\circ}$ C 15 분으로 가열한 후, 서랭 함으로써 편면 구리 피복 적층판을 2 장 제작하였다. 이어서, 수지층이 마주보도록 편면 구리 피복 적층판 2 장을 겹치고, 프레스 온도 340 $^{\circ}$ C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 양면 구리 피복 적층판을 얻었다.

[0397] [실시에 17]

[0398] 분산액 (C-1) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 $^{\circ}$ C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 $^{\circ}$ C 15 분으로 가열한 후, 서랭 함으로써 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 이어서, 0.1 mm 두께의 PTFE 시트 (요도가와 휴테크사 제조, PTFE 시트) 를 중심으로 수지층이 마주보도록 편면 구리 피복 적층판 2 장을 겹치고, 프레스 온도 340 $^{\circ}$ C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 양면 구리 피복 적층

판을 얻었다.

- [0399] [실시예 18]
- [0400] 분산액 (C-1) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 서랭함으로써 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다.
- [0401] 편면 구리 피복 적층판의 수지층을 폴리이미드 필름 (토오레·듀퐁사 제조, 갑톤 100EN. 이하 「PI」라고도 기재한다.) 과 접하도록 겹치고, 프레스 온도 340 °C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 동박/수지층/PI 구조의 편면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 가로 세로 7 cm 로 성형한 적층체는, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.
- [0402] [실시예 19]
- [0403] 분산액 (C-1) 을 PI 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 서랭함으로써 PI/수지층 구조의 적층체를 2 장 제작하였다. 얻어진 적층체를 수지층이 마주보도록 겹치고, 프레스 온도 340 °C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 PI/수지층/PI 구조의 적층체를 제작하였다. 얻어진 적층체를 가로 세로 7 cm 로 성형한 적층체는, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.
- [0404] [실시예 20]
- [0405] 분산액 (C-1) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 서랭함으로써 편면 구리 피복 적층체를 제작하였다.
- [0406] 편면 구리 피복 적층체의 수지층을 PI 와 접하도록 겹치고, 프레스 온도 340 °C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 동박/수지층/PI/수지층/동박 구조의 양면 구리 피복 적층판을 제작하였다.
- [0407] [실시예 21]
- [0408] 분산액 (C-1) 을, 유리 클로스 (아리사와 제작소 제조, 품번 : #1031) 에 함침시키고, 110 °C 20 분으로 건조시켜, 프리프레그를 얻었다. 그 프리프레그의 양면에 동박을 겹치고, 프레스 온도 340 °C, 프레스 압력 4.0 MPa, 프레스 시간 15 분으로 진공 열프레스를 실시하여 동박/프리프레그/동박 구조의 양면 구리 피복 적층판을 제작하였다. 얻어진 적층판을 사용하여 선팽창 계수인 CTE(z) 를 측정할 바, 189 ppm/°C 였다.
- [0409] [실시예 22]
- [0410] 분산액 (C-1) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 °C 15 분으로 건조시키고, 그 후 350 °C 15 분으로 가열한 후, 서랭함으로써 편면 구리 피복 적층체를 2 장 제작하였다. 편면 구리 피복 적층판의 수지층을 에폭시계 프리프레그 (히타치 화성사 제조, GEA-67N) 와 접하도록 겹치고, 프레스 온도 180 °C, 프레스 압력 3.0 MPa, 프레스 시간 60 분으로 진공 열프레스를 실시하여 동박/수지층/경화 에폭시계 수지층/수지층/동박 구조의 양면 구리 피복 적층판을 제작하였다.
- [0411] 실시예 16 ~ 22 의 수지층 두께 및 박리 강도를 표 4 에 기재한다.

표 4

	실시예16	실시예17	실시예18	실시예19	실시예20	실시예21	실시예22
분산액	D-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
박리 강도 [N/10mm]	12	9	9	8	10	10	
수지층 두께 [μ mt]	30	30	25	25	25	25	25

- [0412]
- [0413] [실시예 23]
- [0414] 실시예 5 에서 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 에칭하여 동박을 제거하여, 필름을 얻었다. 얻어진 필름에 있어서 MD 방향 (분산액 도공 시의 도공 방향) 및 TD 방향 (MD 방향의 수직 방향) 의 열팽창률을 TMA 장치로 측

정하였다. 또한, 측정 장치는 NETZSCH 사 제조의 TMA402F1Hyperion 을 사용하여, 측정 모드가 인장 모드, 측정 온도가 30 °C 내지 100 °C, 측정 하중이 19.6 mN, 승온 속도가 5 °C/분, 측정 분위기가 질소 분위기하에서 측정하고, 30 °C 부터 100 °C 로 추이했을 때의 열팽창률을 측정하였다. 얻어진 필름을 가로 세로 7 cm 로 성형한 필름은, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[실시에 24]

실시에 14 에서 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 예칭하여 동박을 제거하여, 동박 도공되어 있던 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 TMA 장치를 사용하여, MD 방향 및 TD 방향의 열팽창률을 측정하였다. 얻어진 필름을 가로 세로 7 cm 로 성형한 필름은, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[실시에 25]

실시에 7 에서 얻어진 편면 구리 피복 적층판을 예칭하여 동박을 제거하여, 동박 도공되어 있던 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 TMA 장치를 사용하여, MD 방향 및 TD 방향의 열팽창률을 측정하였다. 얻어진 필름을 가로 세로 7 cm 로 성형한 필름은, 원통상으로 둥글게 되지 않고, 휨이 억제되어 있었다.

[비교예 3]

시판되는 PFA 불소 수지를 이용하여, 종래 공지된 수법으로 불소 수지 필름을 제작하였다. 얻어진 불소 수지 필름을 TMA 장치를 사용하여, MD 방향 및 TD 방향의 열팽창률을 측정하였다. 얻어진 필름을 가로 세로 7 cm 로 성형한 필름은, 원통상으로 1 바퀴 둥글게 되지는 않지만, 휨은 보였다.

실시에 23 ~ 25, 비교예 3 의 MD 방향 및 TD 방향의 열팽창률을 구하였다. 열팽창률을 「+」, 수축률을 「-」로 기재한다. MD 방향/TD 방향의 각 열팽창률(수축률) 과, 열팽창(수축) 률 비, 수지층 두께 및 박리 강도를 표 5 에 기재한다.

또한, 열팽창(수축) 변화비는, x 방향(큰 열팽창(수축) 률) 과 y 방향(작은 열팽창(수축) 률) 의 비이고, 「x/y」로 나타낸다.

표 5

	실시에23	실시에24	실시에25	비교예3
분산액	C-1	C-14	C-6	
열팽창(+)-수축률(-)[%] MD/TD방향	+0.81/+0.83	+0.85/+0.83	+0.82/+0.90	-1.5/-1
x/y	1.02	1.02	1.10	1.50
수지층 두께[μ mt]	25	25	25	25

[실시에 26]

실시에 21 에서 얻어진 양면 구리 피복 적층판을 프레스 온도 170 °C, 프레스 압력 0.005 MPa, 30 분으로 진공 열프레스를 실시하여 어닐을 실시하였다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판을 사용하여 선팽창 계수인 CTE(z) 를 측정할 바, 45 ppm/°C 였다.

[실시에 27]

수지 파우더 (A) 120 g 에 대해, 논이온성 계면 활성제 (네오스사 제조, 프터젬트 710FL) 를 12 g, 메틸에틸케톤 234 g 을 황형 볼 밀 포트에 투입하고, 15 mm 직경의 지르코니아 볼로 분산을 실시하여, 분산액 (C-16) 을 얻었다. 분산액 (C-16) 을 두께 12 μ m 의 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 °C 에서 15 분 건조시키고, 350 °C 에서 15 분 가열한 후, 서랭함으로써 두께 7 μ m 의 수지층을 갖는 편면 구리 피복 적층판을 얻었다.

얻어진 편면 구리 피복 적층판의 수지층의 표면을 플라즈마 처리하였다. 플라즈마 처리 장치로는 NORDSON MARCH 사의 AP-1000 을 사용하였다. 플라즈마 처리 조건으로는, AP-1000 의 RF 출력을 300 W, 전극 간 겹을 2 인치, 도입 가스의 종류를 아르곤 (Ar), 도입 가스 유량을 50 cm³/분, 압력을 13 Pa, 처리 시간을 1 분으로

하였다. 플라즈마 처리 후의 수지층의 표면의 산술 평균 조도 Ra 는 2.5 μm 였다.

[0429] 표면 처리를 실시하고 나서 72 시간 이내의 편면 동박 적층판의 수지층 측에, 프리프레그로서 FR-4 (히타치 화성사 제조, 강화 섬유 : 유리 섬유, 매트릭스 수지 : 에폭시 수지, 품명 : CEA-67N 0.2t (HAN), 두께 : 0.2 mm) 를 겹치고, 프레스 온도 185 $^{\circ}\text{C}$, 프레스 압력 3.0 MPa, 프레스 시간 60 분의 조건으로 진공 열프레스를 실시하여 금속 적층판을 얻었다 (No.1).

[0430] 플라즈마 처리 조건을 표 6 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 상기 와 동일하게 하여 편면 구리 피복 적층판을 제작하고, 그 편면 구리 피복 적층판을 사용하는 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 금속 적층판을 얻었다 (No.2 ~ 7).

[0431] 각 예의 플라즈마 처리 조건, 그리고 플라즈마 처리 후의 수지층의 표면의 산술 평균 조도 Ra, 표면 관능기 밀도, 및 수지층과 프리프레그로 이루어지는 층 간의 박리 강도의 측정 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 6

실시예2 7 No.	플라즈마 처리 조건						수지층의 표면	
	전극 간 갭 [인치]	도입 가스		압력 [Pa]	RF 출력 [W]	처리 시간 [분]	산술 평균 조도 Ra [μm]	박리 강도 [N/10mm]
		종류	유량 [$\text{cm}^3/\text{분}$]					
1	2	Ar	50	13	300	1	2.5	11.3
2	2	Ar	50	13	300	2	2.7	12.5
3	1	Ar	10	5	300	1	2.5	10.5
4	1	Ar	10	5	300	2	2.3	10.1
5	-	-	-	-	-	-	1.6	2.0
6	1	Ar	10	5	300	3	1.7	3.2
7	1	Ar	10	5	300	4	1.7	4.1

[0432]

[0433] 표 6 에 나타내는 바와 같이, 수지층의 표면의 Ra 를 2.0 μm 이상으로 한 No.1 ~ 4 에서는, 수지층과 프리프레그로 이루어지는 층 간의 박리 강도가 높고, 그들의 밀착성이 우수하였다.

[0434] [실시예 28]

[0435] 분산액 (C-6) 을 동박 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 15 분으로 건조시켰다. 얻어진 적층체의 동박 측을, 「노리타케 컴퍼니 리미티드사 R to R 식 NORITAKE 원적외선 N2 분위기로」의 반송 롤인 폴리이미드 롤에 폴리이미드 테이프를 첩부하고, 설정 온도 340 $^{\circ}\text{C}$, 산소 농도 200 ppm 으로 가열하여, 편면 구리 피복 적층판을 제조하였다. 가열 시간은 1 분이 되도록 롤 속도를 조정하였다 (4.7 m 의 가열로를 이용, 롤 속도는 4.7 m/min).

[0436] 가열 처리 후, 육안으로 중합체 (X) 의 용융 상태를 평가하였다 (No.1).

[0437] 평가는 용융 후에 남은 이물질 (광학적인 불균일물) 의 수와 용융 상태에서부터 육안으로 판단하였다. 판단 기준을 이하에 나타낸다.

[0438] 이물질의 수 :

[0439] 1 : 10 cm^2 의 면적 안에 육안으로 확인할 수 있는 이물질의 수가 50 개 이상

[0440] 2 : 10 cm^2 의 면적 안에 육안으로 확인할 수 있는 이물질의 수가 20 개 이상 ~ 50 개 이하

[0441] 3 : 10 cm^2 의 면적 안에 육안으로 확인할 수 있는 이물질의 수가 20 개 이하

[0442] 용융 상태 :

[0443] 1 : 흰 용해 잔류물이 일부 보인다

[0444] 2 : 흰 용해 잔류물은 없지만, 부분적으로 광택이 보이지 않는다

[0445] 3 : 용해 잔류물은 없다 (전체면이 광택으로 보인다)

[0446] 각 예의 설정 온도 (가열 온도), 가열 시간 (가열로 체재 시간), 가열로의 길이, 롤 속도를 표 7 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 편면 구리 피복 적층판을 제조하였다 (No.2 ~ 8).

표 7

실시예 28 No.	가열로의 길이 [m]	롤 속도 [m/min]	가열 시간 [min]	가열 온도 [°C]	산소 농도 [ppm]	이물질의 유무	용해성
1	4.7	4.7	1	340	200	1	2
2	4.7	4.7	1	350	200	2	3
3	4.7	4.7	1	360	200	3	3
4	4.7	4.7	1	370	200	3	3
5	4.7	1.57	3	350	200	3	2
6	4.7	1.57	3	360	200	3	3
7	2.35	4.7	0.5	350	200	1	3
8	2.35	4.7	0.5	360	200	2	3

[0447]

[0448] 또, No.3, 4, 6 에 대해, 마이크로스코프를 사용하여 이물질의 크기를 측정하였다. 이물질의 크기는 마이크로스코프에 의한 촬영 화상으로부터 단축 및 장축 지점을 측정하고, 그들의 평균 측정을 이물질의 크기로 하였다. MORITEX CORPORATION 사 제조의 SCOPEMAN DIGITAL CCD MICROSCOPE MS-804 를 사용하여 이물질을 관찰 및 측정하였다. 크기가 30 μm 를 초과하는 것을 이물질로서 세고, 10 cm² 의 면적 안에 존재하는 이물질을 세었다. No.3, 4, 6 모두, 10 cm² 의 면적 안에 마이크로스코프로 확인할 수 있는 이물질의 수가 20 개 이하였다.

[0449] 산업상 이용가능성

[0450] 본 발명으로 얻어지는 필름, 섬유 강화 필름, 프리프레그, 금속 적층판, 프린트 기관 등은, 안테나 부품, 프린트 기관, 항공기용 부품, 자동차용 부품, 스포츠 용구나, 식품공업 용품, 튜브, 미끄럼 베어링 등의 피복 물품 등으로서 사용할 수 있다.

[0451] 또한, 2016년 07월 22일에 출원된 일본 특허 출원 2016-144722호, 2017년 02월 15일에 출원된 일본 특허 출원 2017-026385호 및 2017년 05월 18일에 출원된 일본 특허 출원 2017-099294호의 명세서, 특허 청구 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.