

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7609288号
(P7609288)

(45)発行日 令和7年1月7日(2025.1.7)

(24)登録日 令和6年12月23日(2024.12.23)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C F D
B 2 9 C 43/34 (2006.01) B 2 9 C 43/34

請求項の数 18 (全28頁)

(21)出願番号	特願2023-545644(P2023-545644)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和4年8月31日(2022.8.31)	(74)代理人	110001195 弁理士法人深見特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/032795	(72)発明者	大幡 裕之 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開番号	WO2023/033052	(72)発明者	井田 有彌 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開日	令和5年3月9日(2023.3.9)	(72)発明者	牧野 成道 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
審査請求日	令和5年10月17日(2023.10.17)	(72)発明者	椿本 恵大
(31)優先権主張番号	PCT/JP2022/022346		
(32)優先日	令和4年6月1日(2022.6.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2021-141584(P2021-141584)		
(32)優先日	令和3年8月31日(2021.8.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶ポリマーフィルムおよび液晶ポリマーフィルムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶ポリマーおよびフィラーを含む液晶ポリマーフィルムであって、
前記フィラーは、扁平状フィラーを含み、
前記フィラーの平均アスペクト比は、3以上であり、
前記フィラーの前記液晶ポリマーフィルムの主面方向に対する平均傾きは、15°以内である、液晶ポリマーフィルム。

【請求項2】

前記液晶ポリマーおよび前記フィラーの合計含有量に対する前記フィラーの含有量の比率が、30vol%以上50vol%以下である、請求項1に記載の液晶ポリマーフィルム。

【請求項3】

MIT耐折回数が130回以上である、請求項1または請求項2に記載の液晶ポリマーフィルム。

【請求項4】

前記フィラーは、有機フィラーである、請求項1または請求項2に記載の液晶ポリマーフィルム。

【請求項5】

前記フィラーは、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂である、請求項4に記載の液晶ポリマーフィルム。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法であって、
 液晶ポリマーパウダーおよびフィラーを、分散媒に分散させることでペースト状またはスラリー状の混合物を得る分散工程と、
 ペースト状またはスラリー状の前記混合物を乾燥させて混合物マットを形成するマット化工程と、
 前記混合物マットを加熱プレスすることで液晶ポリマーフィルムを得る加熱プレス工程と、を備える液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記液晶ポリマーパウダーは、液晶ポリマーからなる繊維状の粒子を含む、請求項 6 に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

10

【請求項 8】

液晶ポリマーからなる繊維状の前記粒子の平均径が、 $0.07\ \mu\text{m}$ 以上 $1.4\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 7 に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 9】

前記フィラーの平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記フィラーの平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ を超えており、
 前記加熱プレス工程における加熱温度は、前記フィラーの融点の ± 10 の範囲である、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

20

【請求項 11】

前記加熱プレス工程において、前記混合物マットを、銅箔とともに加熱プレスする、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 12】

前記マット化工程は、ペースト状の前記混合物を銅箔に塗布する塗布工程を含む、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 13】

前記マット化工程において、スラリー状の前記混合物を、抄紙法によって前記混合物マットに形成する、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

30

【請求項 14】

前記液晶ポリマーパウダーは、表面が紫外線処理されている、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 15】

前記フィラーは、表面がプラズマ処理されている、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 16】

前記液晶ポリマーパウダーは、表面が紫外線処理されており、
 前記フィラーは、表面がプラズマ処理されている、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

40

【請求項 17】

前記加熱プレス工程の後に、前記液晶ポリマーパウダーの融点より 30 低い温度以上であって、前記液晶ポリマーパウダーの融点より 10 高い温度以下で、前記液晶ポリマーフィルムを熱処理する工程をさらに備える、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項 18】

前記加熱プレス工程の後に、前記液晶ポリマーフィルムに対して光を照射する工程をさらに備える、請求項 6 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、液晶ポリマーフィルムおよび液晶ポリマーフィルムの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

液晶ポリマー（ＬＣＰ）は、従来の基板材料であるポリイミド樹脂に比べて、誘電率や誘電損失が小さいことに加え、吸水率も極めて小さく、吸水による誘電特性の変動が少ないために、高周波回路基板、特に高周波ＦＰＣ基板（フレキシブル回路基板）に使われている。しかし、さらなる高周波特性の向上が求められており、例えば、電気特性に優れた

10

【0003】

ＬＣＰ樹脂からＬＣＰフィルムを作製する方法としては、例えば、熔融押出法および溶液キャスト法が知られている。熔融押出法は、熔融させたＬＣＰ樹脂をスリット状の口金から押し出すことで、ＬＣＰフィルムを形成する方法である。溶液キャスト法は、ＬＣＰペレット等のＬＣＰ原料を溶剤に溶解させてなるワニスに銅箔に塗布し、乾燥することにより、ＬＣＰフィルムまたはフレキシブル銅張積層板（ＦＣＣＬ）を形成する方法である。

【0004】

このような作製方法では、ＬＣＰ樹脂の分子をフィルムの主面方向に強く配向させることにより、配線となる銅と同等の線膨張係数（熱膨張係数：ＣＴＥ）を有するＬＣＰフィルム

20

【0005】

ここで、特許文献１（特開２０１４－１１１６９９号公報）では、液晶ポリマー粉体に板状フィラーを混合し、熔融押出法でフィラー混合液晶ポリマーフィルムを製造する方法が記載されている。また、特許文献２（特開２００４－３１５６７８号公報）では、液晶性ポリエステルと非プロトン性溶媒とを含む液晶ポリマー樹脂組成物と、熔融キャスト法で該樹脂組成物からなる液晶ポリマーフィルムを製造する方法が記載されており、フィラーを添加してもよい旨も記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0006】**

【文献】特開２０１４－１１１６９９号公報

【文献】特開２００４－３１５６７８号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかし、ＬＣＰ樹脂に球状等のフィラーを混合すると、ＬＣＰ樹脂の配向が乱れ、ＣＴＥが上昇し、ＦＣＣＬに反りや歪の蓄積が生じる。

【0008】

40

本開示は、上記の課題に鑑み、フィラーを含む液晶ポリマーフィルムの主面内の線膨張係数が制御された液晶ポリマーフィルム、および、線膨張係数が制御された液晶ポリマーフィルムを有するフレキシブル銅張積層板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本開示の液晶ポリマーフィルムは、

液晶ポリマーパウダーおよびフィラーを含む液晶ポリマーフィルムであって、

前記フィラーは、扁平状フィラーを含み、

前記フィラーの平均アスペクト比は、３以上であり、

前記フィラーの前記液晶ポリマーフィルムの主面方向に対する平均傾きは、１５°以内

50

である。

【発明の効果】

【0010】

本開示によれば、フィラーを含む液晶ポリマーフィルムの主面内の線膨張係数が制御された液晶ポリマーフィルム、および、線膨張係数が制御された液晶ポリマーフィルムを有するフレキシブル銅張積層板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、実施例1における液晶ポリマーフィルムの断面を撮影した写真である。

【図2】図2は、実施例2における液晶ポリマーフィルムの断面を撮影した写真である。

10

【図3】図3は、比較例1における液晶ポリマーフィルムの断面を撮影した写真である。

【図4】図4は、比較例2における液晶ポリマーフィルムの断面を撮影した写真である。

【図5】図5は、実施例1におけるフレキシブル銅張積層板を撮影した写真である。

【図6】図6は、比較例1におけるフレキシブル銅張積層板を撮影した写真である。

【図7】図7は、実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造工程を示すフロー図である。

【図8】図8は、実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造工程の第1変形例を示すフロー図である。

【図9】図9は、実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造工程の第2変形例を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0012】

以下、本開示の実施形態について説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

【0013】

<液晶ポリマーフィルム>

本開示の一実施形態に係る液晶ポリマーフィルム(LCPフィルム)は、液晶ポリマー(LCP)およびフィラーを含み、フィラーは、扁平状フィラーを含み、フィラーの平均アスペクト比は、3以上であり、フィラーのLCPフィルムの厚み方向に対する平均傾きは、15°以内である。

【0014】

30

(液晶ポリマー)

液晶ポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、サーモトロピック液晶ポリマー等が挙げられる。サーモトロピック液晶ポリマーとは、例えば、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等のモノマーを主体として合成される芳香族ポリエステルであり、熔融時に液晶性を示すものである。

【0015】

液晶ポリマーの分子は、分子軸の軸方向に負の線膨張係数(CTE)を有しており、分子軸の径方向に正のCTEを有している。

【0016】

液晶ポリマーは、アミド結合を有していないことが好ましい。アミド結合を有していないサーモトロピック液晶ポリマーとしては、例えば、1型液晶ポリマーと呼ばれる融点が高く、CTEが低いパラヒドロキシ安息香酸とテレフタル酸とジヒドロキシビフェニルとの共重合体(パラヒドロキシ安息香酸とエチレンテレフタレートとのブロック共重合体)、または、1.5型(もしくは3型)と呼ばれる1型液晶ポリマーと2型液晶ポリマーとの間の融点を有するパラヒドロキシ安息香酸と2,6-ヒドロキシナフトエ酸との共重合体(ブロック共重合体)が挙げられる。

40

【0017】

液晶ポリマーは、LCPフィルムの示差走査熱量測定(DSC)において、第1の昇温速度にて測定されるLCPフィルム中の液晶ポリマーの第1の融点(Tm1)と、第1の融点(Tm1)の測定の後第2の昇温速度にて測定されるLCPフィルム中の第2の融

50

点 (T_{m2}) とについて、第 2 の融点 (T_{m2}) から第 1 の融点 (T_{m1}) を減じることで算出された温度差 ($T_m = T_{m2} - T_{m1}$) が、10 以上であることが好ましい。上記温度差 (T_m) が 10 以上であれば、LCP フィルム内の LCP 繊維同士が十分融着し、さらには、LCP フィルム中の LCP の分子鎖が互いに一層絡み合っているため、LCP フィルムの機械強度がより向上する。

【0018】

本実施形態における第 1 の融点 (T_{m1}) および第 2 の融点 (T_{m2}) の測定方法の詳細について以下に説明する。

【0019】

まず、LCP フィルムの示差走査熱量測定 (DSC) にて、まず、比較的速い第 1 の昇温速度 (たとえば、20 /分) で室温から液晶ポリマーの融点以上の温度まで昇温して溶融させた際に表れる吸熱ピークにおける温度を、第 1 の融点 (T_{m1}) とする。このとき複数の吸熱ピークが観測される場合は、複数の吸熱ピークにおけるそれぞれの温度のうち、最も高い温度を LCP フィルム中の LCP の第 1 の融点 (T_{m1}) とすればよい。上記のように比較的速い昇温速度で LCP フィルムを昇温することで、液晶ポリマーフィルム中の液晶ポリマーの結晶構造変化が抑制される。このため、第 1 の融点 (T_{m1}) は、第 1 の融点 (T_{m1}) の測定の後には測定される第 2 の融点 (T_{m2}) と比較して、LCP フィルム中の液晶ポリマーの結晶構造が反映された融点となる。

【0020】

そして、第 1 の融点 (T_{m1}) 測定の後、昇温に溶融した LCP フィルムの溶融物を、液晶ポリマーの再結晶化温度以下 (たとえば 200 以下) まで冷却する。そして、冷却された LCP フィルムを、第 2 の昇温速度 (たとえば 20 /分) で、液晶ポリマーの融点以上の温度まで昇温した際に表れる吸熱ピークにおける温度を、第 2 の融点 (T_{m2}) とする。このとき複数の吸熱ピークが観測される場合は、複数の吸熱ピークにおけるそれぞれの温度のうち、最も高い温度を LCP フィルム中の LCP の第 2 の融点 (T_{m2}) とすればよい。

【0021】

(液晶ポリマーパウダー)

本開示の一実施形態に係る LCP フィルムは、上述の液晶ポリマーからなる液晶ポリマーパウダー (LCP パウダー) を用いて、後述する製造方法により製造することができる。LCP パウダーは、液晶ポリマーからなる繊維状の粒子 (液晶ポリマー繊維: LCP 繊維) を含む。

【0022】

LCP パウダーに含まれる LCP 繊維は、繊維状の部分を含んでいれば特に限定されない。繊維状の部分は直鎖状であってもよく、分岐等を有していてもよい。

【0023】

LCP 繊維の平均径は、2 μm 以下であり、好ましくは 1.4 μm 以下であり、より好ましくは 1 μm 以下である。LCP 繊維の平均径は、たとえば 0.07 μm 以上である。LCP 繊維の平均径が小さいほど、LCP フィルム製造の際に LCP 繊維同士の乗り合いが減少する。これにより、LCP フィルム製造の際に LCP が面内配向しやすくなり、LCP フィルムの主面内の線膨張係数 (CTE) およびフレキシブル銅張積層板 (FCL) の反り量が低下する。また、LCP 繊維の平均アスペクト比は、好ましくは 10 以上 500 以下であり、より好ましくは 10 以上 300 以下である。

【0024】

なお、LCP 繊維の平均径および平均アスペクト比は、以下の方法によって測定される。

【0025】

測定対象となる LCP 繊維からなる LCP パウダーをエタノールに分散させて、0.01 質量% の LCP パウダーが分散されたスラリーを調製する。このとき、スラリー中の水分の含有率が 1 質量% 以下となるようにスラリーを調製する。そして、このスラリーをスライドガラス上に 5 ~ 10 μL 滴下した後、スライドガラス上のスラリーを自然乾燥させ

10

20

30

40

50

る。スラリーを自然乾燥させることにより、スライドガラス上にＬＣＰパウダーが配置される。

次に、スライドガラス上に配置されたＬＣＰパウダーの所定の領域を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察することにより、ＬＣＰパウダーを構成する粒子（ＬＣＰ繊維）の画像データを１００以上採集する。なお、画像データの採集においては、画像データの数が１００以上となるように、ＬＣＰの一粒子あたりの大きさに応じて上記領域を設定する。また、ＬＣＰの各粒子について、画像データの採取の漏れまたは測定誤差の発生を抑制するため、ＳＥＭの拡大倍率を５００倍、３０００倍、または、１００００倍に適宜変更して、上記画像データを採取する。

次に、採取した上記各画像データを用いて、ＬＣＰ繊維の各々の長手方向寸法と、幅方向寸法とを測定する。

10

上記画像データの各々に撮影された一つのＬＣＰ繊維において、その一の端部から当該粒子の略中央を通して当該一の端部の反対側の端部に到達する経路のうち、最も長い経路の両端を結ぶ直線の方法を長手方向と定義する。そして、当該最も長い経路の両端を結ぶ直線の長さを、長手方向寸法として測定する。

また、ＬＣＰパウダーの一粒子の、上記長手方向において互いに異なる３箇所の地点で、長手方向に直交する方向における粒子の寸法を測定する。この３箇所の地点で測定された寸法の平均値を、ＬＣＰパウダーの一粒子あたりの幅方向寸法（繊維径）とする。

さらに、繊維径に対する長手方向寸法の比〔長手方向寸法／繊維径〕を算出して、ＬＣＰ繊維のアスペクト比とする。

20

そして、１００個のＬＣＰ繊維について測定された繊維径の平均値を平均径とする。

また、１００個のＬＣＰ繊維について測定されたアスペクト比の平均値を平均アスペクト比とする。

【００２６】

なお、上記繊維状の粒子は、繊維状の粒子が凝集した凝集体として、ＬＣＰパウダーに含まれていてもよい。

【００２７】

また、上記繊維状の粒子は、繊維状の粒子を構成するＬＣＰ分子の軸方向と、繊維状の粒子の長手方向とが互いに一致する傾向がある。なお、ＬＣＰパウダーが製造される場合、ＬＣＰ分子が束になることで形成されている複数のドメイン同士の間で破壊が生じることで、ＬＣＰ分子の軸方向が繊維状の粒子の長手方向に沿って配向するためであると考えられる。

30

【００２８】

ＬＣＰパウダーにおいては、繊維状の粒子以外の粒子（実質的に繊維化されていない塊状粒子）の含有率（個数比率）が２０％以下であることが好ましい。例えば、ＬＣＰパウダーを平面上に載置したときに最大高さが１０μｍ以下の粒子が繊維状の粒子であり、最大高さが１０μｍより大きい粒子が塊状粒子である。

【００２９】

ＬＣＰパウダーは、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置を用いた粒度測定により測定されるＤ５０（平均粒径）の値が、１３μｍ以下であることが好ましい。

40

【００３０】

ＬＣＰパウダーは、さらに、予めその表面が紫外線処理（ＵＶ処理）されていてもよい。ＬＣＰパウダーが予め表面処理されることで、ＬＣＰパウダーの表面に位置する酸素原子数が増加する。ＬＣＰパウダーの表面に位置する酸素原子数が増加すると、ＬＣＰフィルム内におけるＬＣＰパウダーの表面を構成する分子と、フィルムの表面を構成する分子との分子間力が大きくなる。これにより、ＬＣＰパウダーとフィルムとの界面接着性が向上する。ひいては、ＬＣＰフィルムの強度が向上する。

【００３１】

（フィラー）

本開示のフィラーは、扁平状フィラーを含んでおり、扁平状以外の形状のフィラーを含

50

んでいてもよい。また、本開示における「扁平状フィラー」は、原料として用いるフィラー（以下、「フィラー原料」と記載することがある）を加熱圧縮したフィラー、扁平状であるフィラー原料、球状等のフィラー原料が凝集して扁平凝集体となったフィラー、等を含むものである。

【0032】

フィラー原料は、特に限定されず、有機フィラー、無機フィラーのいずれも用いることができる。有機フィラーとしては、例えば、ペルフルオロアルコキシフッ素（PFA）樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、環状ポリオレフィン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンスルファイド等が挙げられる。無機フィラーとしては、例えば、タルク、アルミナ、シリカ等の無機酸化物の粉末、炭素粉末、セラミックス粉末、ガラス粉末等を用いることができる。

10

【0033】

フィラー原料の特性、例えば、誘電率、熱伝導率等の必要な特性が、LCPフィルムに付与される。フィラー原料は、LCPフィルムの柔軟性の観点から、有機フィラーであることが好ましい。有機フィラーとしては、PFA樹脂、PTFE、PPEを用いることが好ましい。フィラー原料は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】

フィラー原料の形状は、特に制限されず、不定形フィラー、板状フィラー、粒状フィラー等を用いることができる。

20

【0035】

フィラー原料は、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置を用いた粒度測定により測定されるD50（平均粒径）の値が、5 μ m以下であり、3 μ m以下であることが好ましく、1 μ m以下であることがより好ましい。

【0036】

また、フィラー原料の平均粒径は、LCP繊維の平均径よりも小さいことが好ましい。LCPにフィラーを混合すると、LCP繊維の配向が乱れるが、このようにすることで、LCP繊維の配向の乱れを抑制することができる。

【0037】

なお、フィラー原料は、プラズマ処理により表面処理されていてもよい。プラズマ処理は、たとえば液中プラズマ処理である。液中プラズマ処理においては、まず、フィラー原料と50質量%エタノール水溶液とを混合することでエタノールスラリーを得る。このエタノールスラリー中においてガスをバブリングさせる。バブリングさせたガス中において、放電を行う。この放電により、プラズマガスが発生し、フィラー原料の表面を処理できる。これにより、フィラー原子の表面の分子の化学結合が切断され、フィラー原料の種類に応じて所定の官能基が生成される。上記フィラー原料がたとえばPFA樹脂である場合、表面にはカルボキシル基が生成される。表面にカルボキシル基が生成すると、LCPフィルム内におけるLCPパウダーの表面を構成する分子と、フィラーの表面を構成する分子との水素結合による分子間力が大きくなる。これにより、LCPパウダーとフィラーとの界面接着性が向上する。ひいては、LCPフィルムの強度が向上する。上記ガスはたとえば窒素である。

30

40

【0038】

本開示におけるフィラーは、平均アスペクト比が3以上であり、薄片状、リン片状、フレーク状等の平たい形状のものも含む。ここで、フィラーの平均アスペクト比とは、後述する方法によって複数のフィラーの長径および短径を測定して算出したアスペクト比の平均値である。長径とは、フィラーの最長方向における直径を表し、短径とは、長径と垂直の方向での最長の長さを表す。各フィラーのアスペクト比は、短径に対する長径の比である。フィラーの平均アスペクト比が3未満の場合、LCPフィルムの厚み方向にLCP分子が配向するため、LCPフィルムの主面内のCTEを小さくすることができない。フィ

50

ラーの平均アスペクト比は、4以上であることが好ましい。

【0039】

また、フィルターのLCPフィルムの主面方向に対する平均傾きは、15°以内である。フィルターのLCPフィルムの主面方向に対する平均傾きが15°を超えている場合、LCPフィルムの厚み方向にLCP分子が配向するため、LCPフィルムの主面内のCTEを小さくすることができない。フィルターのLCPフィルムの主面方向に対する平均傾きは、10°以内であることが好ましい。

【0040】

フィルターの平均アスペクト比およびLCPフィルムの厚み方向に対する平均傾きは、測定対象となるフィルターを含有するLCPフィルムまたはFCCの任意の断面の周囲を樹脂で固め、研磨し、その研磨した断面をSEMにより撮影し、その撮影画像を画像解析することによって求められる。

10

【0041】

フィルターおよびLCPパウダーの識別は、画像解析ソフトウェアとして、画像処理ソフトウェア(「ImageJ」)を用い、該SEM画像を2値化処理することで可能となる。ここで、2値化処理とは、各画素の濃さを一定の基準値(しきい値)によって1と0の2つの値に変換する処理をいう。

具体的には、該SEM画像に対して、画像処理ソフトウェア(「ImageJ」)を用いて、フィルターを認識するための2値化処理を行い2値化像を得る。ここで、2値化処理は、例えば、画素の明度に基づいて行われる。2値化処理における明度のしきい値に明確な値はないが、明部と暗部の比が実際のフィルターとLCPパウダーとの体積混合比率に一致するようにしきい値を調製することが好ましい。

20

【0042】

上記2値化像に基づき、上記顕微鏡像中の複数のフィルターの長径、短径およびLCPフィルムの厚み方向に対する傾きを算出する。ここで、測定するフィルターの数は、少なくとも50個以上とし、100個以上とすることが好ましい。また、同一のLCPフィルムまたはFCCにおいて、複数の視野で画像分析を行うことが好ましいが、単一の視野で画像解析を行う場合であっても、上記のように50個以上のフィルターの画像解析を行い、その平均値を平均アスペクト比およびLCPフィルムの厚み方向に対する平均傾きとしてもよい。本開示では、50個以上のフィルターについて測定された値を平均アスペクト比および平均傾きとする。視野は、例えば、縦50 μm ×横100 μm であってもよい。なお、長径と短径のアスペクト比が1.1以内のフィルターは、真球とみなして、アスペクト比を1、傾きを45°とする。

30

【0043】

フィルターの平均アスペクト比に関しては、まず、下記式(1)により個々のフィルターの面積を測定する。

$$\text{面積}(\mu\text{m}^2) = \text{長径の半径}(\mu\text{m}) \times \text{短径の半径}(\mu\text{m}) \times \text{円周率} \cdots \text{式}(1)$$

次に、50個以上のフィルターについて測定された上記面積の平均を平均面積とし、下記式(2)により個々のフィルターの面積平均比を求める。

$$\text{面積平均比} = \text{面積}(\mu\text{m}^2) \div \text{平均面積}(\mu\text{m}^2) \cdots \text{式}(2)$$

40

そして、フィルターの断面積が大きいほど、多くのLCP繊維の配向に影響を与え、CTEに与える影響が大きくなるため、下記式(3)によりフィルターの補正アスペクト比を求める。

$$\text{補正アスペクト比} = \text{実測のアスペクト比} \times \text{面積平均比} \cdots \text{式}(3)$$

本開示では、上記補正アスペクト比の平均を平均アスペクト比とする。

【0044】

また、フィルターの断面積が大きいほど、多くのLCP繊維の配向に影響を与え、CTEに与える影響が大きくなるため、下記式(4)によりフィルターの補正傾きを求める。

$$\text{補正傾き}(\text{°}) = \text{実測傾き}(\text{°}) \times \text{面積平均比} \cdots \text{式}(4)$$

本開示では、上記補正傾きの平均を平均傾きとする。

50

【 0 0 4 5 】

< 液晶ポリマーフィルムの製造方法 >

以下、本実施形態の製造方法の各工程について説明する。

【 0 0 4 6 】

図 7 に示されるように、本実施形態に係る液晶ポリマーフィルムの製造方法は、分散工程 (S 1) と、マット化工程 (S 2) と、加熱プレス工程 (S 3) と、金属箔除去工程 (S 4) とを備える。

【 0 0 4 7 】

まず、分散工程 (S 1) に用いられる L C P パウダーの作製方法の詳細を説明する。該 L C P パウダーは、例えば、以下の粗粉碎工程、微粉碎工程、粗粒除去工程、および、繊維化工程を、この順で実施することにより、作製することができる。

【 0 0 4 8 】

L C P パウダーの作製に用いられる L C P からなる原料 (L C P 原料) の形状としては、例えば、一軸配向したペレット、二軸配向したフィルム、粉体状の L C P 等が挙げられる。L C P 原料を構成する L C P は、上述の L C P 繊維を構成する L C P と同様である。

【 0 0 4 9 】

(粗粉碎工程)

粗粉碎工程においては、L C P 原料を粗粉碎する。例えば、L C P 原料を、カッターミルで粗粉碎する。粗粉碎された L C P 粒子の大きさは、後述する微粉碎工程の原料として用いることができる限り、特に限定されない。粗粉碎された L C P 粒子の最大粒径は、例えば 3 m m 以下である。

【 0 0 5 0 】

なお、粗粉碎工程を必ずしも実施する必要はない。例えば、L C P 原料が微粉碎工程の原料として用いることができるものであれば、L C P 原料を直接微粉碎工程の原料として使用してもよい。

【 0 0 5 1 】

(微粉碎工程)

微粉碎工程においては、(粗粉碎工程後の) L C P 原料を、液体窒素に分散させた状態で粉碎して、粒状の微粉碎液晶ポリマー (微粉碎 L C P) を得る。

【 0 0 5 2 】

微粉碎工程においては、メディアを用いて、液体窒素に分散している L C P 原料を粉碎することが好ましい。メディアは、例えばビーズである。本実施形態の微粉碎工程においては、液体窒素を取り扱うという観点から、比較的技術的な問題が少ないビーズミルを用いることが好ましい。微粉碎工程に用いることができる装置としては、例えば、アイメックス社製の液体窒素ビーズミルである「 L N M - 0 8 」が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

微粉碎工程により得られる粒状の微粉碎 L C P は、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置で測定した D 5 0 が 5 0 μ m 以下であることが好ましい。これにより、下記に示す繊維化工程において粒状の微粉碎 L C P がノズルで詰まることを抑制することができる。

【 0 0 5 4 】

(粗粒除去工程)

次に、粗粒除去工程において、上記微粉碎工程で得られた粒状の微粉碎 L C P から粗粒を除去する。例えば、粒状の微粉碎 L C P をメッシュで篩いにかけることにより、篩下の粒状の微粉碎 L C P を得るとともに、篩上の粒状の L C P を除去することで、粒状の微粉碎 L C P に含まれる粗粒を除去することができる。メッシュの種類は適宜選択すればよいが、メッシュとしては、例えば目開きが 5 3 μ m のものが挙げられる。なお、粗粒除去工程を必ずしも実施する必要はない。

【 0 0 5 5 】

(繊維化工程)

次に、繊維化工程において、粒状 L C P を湿式高圧破碎装置で破碎して、L C P パウダ

10

20

30

40

50

ーを得る。繊維化工程においては、まず、微粉碎 L C P を繊維化工程用の分散媒に分散させる。分散させる微粉碎 L C P は、粗粒が除去されていなくてもよいが、粗粒が除去されていることが好ましい。繊維化工程用の分散媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、キシレン、フェノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ヘキサン、または、これらの混合物等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

そして、繊維化工程用の分散媒に分散させた状態の微粉碎 L C P、すなわち、ペースト状またはスラリー状の微粉碎 L C P を、高圧で加圧した状態で、ノズルを通過させる。高圧でノズルを通過させることにより、ノズルでの高速流動による剪断力または衝突エネルギーが L C P に作用して、粒状の微粉碎 L C P を破砕することで、L C P の繊維化が進行し、微細な L C P 繊維からなる L C P パウダーを得ることができる。上記加圧時の圧力は、例えば 1 0 0 M P a 以上 3 0 0 M P a 以下である。上記ノズルのノズル径は、高い剪断力または高い衝突エネルギーを与えるという観点から、上記ノズルにおいて微粉碎 L C P の詰まりが発生しない範囲で可能な限り小さくすることが好ましい。上記の粒状の微粉碎 L C P は粒径が比較的小さいため、繊維化工程において用いる湿式高圧破砕装置におけるノズル径を小さくすることができる。ノズル径は、例えば 0 . 2 m m 以下である。

10

【 0 0 5 7 】

なお、上述したように、粒状の微粉碎 L C P に複数の微細なクラックが形成されている。このため、湿式高圧破砕装置での加圧により、分散媒が、微細なクラックから微粉碎 L C P の内部に侵入する。そして、ペースト状またはスラリー状の微粉碎 L C P がノズルを通過して常圧下に位置したときに、微粉碎 L C P の内部に侵入した分散媒がわずかな時間で膨張する。微粉碎 L C P 内部に侵入した分散媒が膨張することにより、微粉碎 L C P の内部から、破壊が進行する。このため、微粉碎 L C P の内部まで繊維化が進み、かつ、L C P の分子が一方向に並んでいるドメイン単位に分離する。このように、本実施形態における繊維化工程においては、本実施形態における微粉碎工程で得られた粒状の微粉碎 L C P を解繊することで、従来の凍結粉砕法で得られた粒状の L C P を破砕することで得られる L C P パウダーより、塊状粒子の含有率が低く、かつ、微細な L C P 繊維からなる、L C P パウダーを得ることができる。

20

【 0 0 5 8 】

なお、本実施形態における繊維化工程においては、微粉碎 L C P を、複数回、湿式高圧破砕装置で破砕することにより、L C P パウダーを得てもよいが、製造効率の観点からは、湿式高圧破砕装置による破砕の回数は少ないことが好ましく、例えば、5 回以下である。また、より平均径の小さい L C P パウダーを得るという観点からは、湿式高圧破砕による破砕の回数は多いことが好ましく、例えば、6 回以上 9 0 回以下である。

30

【 0 0 5 9 】**(U V 処理工程)**

本実施形態に係る L C P パウダーの製造方法は、U V 処理工程をさらに備えていてもよい。U V 処理工程においては、繊維化工程で得られた L C P パウダーを紫外線により表面処理する。具体的には、繊維化工程で得られた L C P パウダーに対して、湿式 U V 処理を行う。紫外線処理時間は、たとえば 1 時間以上 5 時間以下である。

40

【 0 0 6 0 】**(分散工程 : S 1)**

L C P フィルムの製造方法の最初の工程である分散工程においては、L C P パウダーおよびフィラー原料を、分散媒に分散させることでペースト状またはスラリー状にする。このように、本実施形態においては、微細繊維状の L C P パウダーおよび平均粒径の小さいフィラー原料を使用するため、L C P パウダーおよびフィラー原料を高粘度の分散媒に分散させることができる。ひいては、均質な L C P フィルムを製造することができる。

【 0 0 6 1 】

分散工程において使用される分散媒としては、ブタンジオール、水、エタノール、ター

50

ピネオール、水とエタノールとの混合物等が挙げられる。例えば、分散媒としてブタンジオールを用いた場合は、ペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物が得られる。分散媒として水とエタノールとの混合物を用いた場合は、スラリー状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物が得られる。

【 0 0 6 2 】

ＬＣＰパウダーとフィラー原料との混合割合は、例えば、ＬＣＰパウダーとフィラー原料とを体積割合で５：５から８：２に混合してもよい。仮に、体積割合でＬＣＰパウダーよりフィラー原料が多い場合、上記混合物においてフィラーが主成分となるため、当該混合物をフィルム化することが困難となる。また、ＬＣＰパウダーとフィラー原料とを体積割合で５：５から７：３で混合することがより好ましい。換言すると、液晶ポリマーフィルムにおいて、液晶ポリマーおよびフィラーの合計含有量に対するフィラーの含有量の比率が、３０ｖｏｌ％以上５０ｖｏｌ％以下であることがより好ましい。フィラーの含有量の比率が、３０ｖｏｌ％以上５０ｖｏｌ％以下であることにより、フィラーによる所望の電気的特性向上効果と、ＬＣＰフィルムの成形との両立が容易となる。

【 0 0 6 3 】

(マット化工程：Ｓ２)

次に、マット化工程において、ペースト状またはスラリー状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物を乾燥させて液晶ポリマー繊維マット（ＬＣＰ繊維マット）を形成する。本発明の一実施形態において、マット化工程は、例えば、塗布工程と乾燥工程とを含む。

【 0 0 6 4 】

塗布工程においては、ペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物を銅箔等の金属箔に塗布する。塗布工程においては、上記のように銅箔等の金属箔上に、ペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物を塗布するが、金属箔の代わりにポリイミドフィルム、ＰＴＦＥフィルム、または、ガラス繊維織物等の補強材と、ＬＣＰとは接着しにくい耐熱性樹脂と、からなる複合シート等を用いてもよい。これにより、ＬＣＰフィルムを工業的に生産することが容易となる。

【 0 0 6 5 】

次に乾燥工程により、銅箔に塗布されたペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物を加熱乾燥させることで、分散媒を気化させる。上記の加熱乾燥により、銅箔等の金属箔上にＬＣＰ繊維マットが形成される。

【 0 0 6 6 】

また、乾燥工程においては、ペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物から徐々に分散媒が除去されるため、ペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物の全体の厚さは乾燥中に徐々に薄くなる。よって、ＬＣＰ繊維マットの厚さは、銅箔上に形成されたペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物の全体の厚さと比較して薄くなる。

【 0 0 6 7 】

さらに、乾燥中にペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物の全体の厚さが徐々に薄くなるにつれて、ＬＣＰパウダー中の繊維状の粒子の長手方向の向きが変化する。具体的には、繊維状の粒子のうち、ペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物の全体の厚み方向に長手方向を有する繊維状の粒子が、銅箔の主面内方向に長手方向が向くように、傾く。このため、形成されたＬＣＰ繊維マット中の上記繊維状の粒子の長手方向には、異方性がある。

【 0 0 6 8 】

上記マット化工程においては、乾燥工程によって金属箔上に形成されたＬＣＰ繊維マットの上にさらにペースト状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物を塗布した後、これを乾燥させることで分散媒を気化させてもよい。このように、上記マット化工程においては、塗布工程と乾燥工程とをこの順で繰り返し備えていてもよい。これにより、所望の目付を有するＬＣＰ繊維マットを得ることができる。また、塗布工程と乾燥工程とを繰り返す場合、各塗布工程毎にＬＣＰパウダーとフィラーとの混合割合を変更した混合物を使用してもよい。これにより、所望の性質を有するＬＣＰフィルムを形成可能なＬＣＰ繊維

10

20

30

40

50

マットを得ることができる。

【0069】

本実施形態におけるマット化工程では、上記塗布工程と乾燥工程とに代えて、抄紙法によって、スラリー状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物をＬＣＰ繊維マットに形成してもよい。上記抄紙法によれば、上記塗布工程で使用される特殊な分散媒（例えば、高価なターピネオール）を使用しなくてもよい。また、抄紙法においては、分散工程で使用した分散媒を容易に回収して再利用できる。このように、上記抄紙法によって、ＬＣＰフィルムを廉価に製造できる。

【0070】

抄紙法を用いたマット化工程においては、具体的には、まず、スラリー状のＬＣＰパウダーおよびフィラーをメッシュ、不織布状の微多孔シート、または織物の上に抄き上げる。そして、メッシュ上に配置されたスラリー状のＬＣＰパウダーとフィラーとの混合物を加熱乾燥させることにより、ＬＣＰ繊維マットが得られる。

10

【0071】

（加熱プレス工程：S3）

次に、加熱プレス工程においては、ＬＣＰ繊維マットを加熱プレスすることで、ＬＣＰフィルムを得る。また、ＬＣＰ繊維マットを加熱プレスすることで、フィラー原料またはフィラー原料の凝集体が扁平状となり、フィラーがＬＣＰフィルムの主面方向に対して 15° 以内の傾きとなるように配向する。具体的には、加熱プレス工程において、ＬＣＰ繊維マットを、銅箔とともに加熱プレスする。これにより、加熱プレス工程が、ＬＣＰフィルムと銅箔とを互いに接合させる工程を兼ねるため、銅箔が接合された状態のＬＣＰフィルムを、廉価に得ることができる。なお、加熱プレス工程において、長時間に加熱する場合は、ＬＣＰ繊維マットを真空加熱プレスすることが好ましい。

20

【0072】

加熱プレス工程における加熱は、ＬＣＰ繊維同士が接着するために行うものである。しかし、フィラー原料またはフィラー原料の凝集体を容易に扁平状とするためには、フィラー原料の平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超える場合、フィラー原料の融点の $\pm 10^\circ$ の範囲で加熱プレスすることが好ましい。なお、フィラー原料の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の場合、ＬＣＰ繊維の配向を乱しにくいことから、加熱温度に制限はない。ただし、ＬＣＰ繊維が紫外線により表面処理されている場合、および、フィラー原料がプラズマ処理されている場合には、ＬＣＰ繊維とフィラー原料との界面においてこれらを互いに接着させる観点から、加熱プレス工程における加熱温度がＬＣＰ繊維の融点以下であることが好ましい。

30

【0073】

加熱プレス工程における圧力は、フィラー原料が扁平状となり、フィラーがＬＣＰフィルムの主面方向に対して 15° 以内の傾きとなるように配向するために、 3MPa 以上とすることが好ましく、 5MPa 以上であることがより好ましい。なお、圧力を大きくし過ぎると、ＬＣＰ樹脂が熔融して流動するため、圧力は 10MPa 以下とすることが好ましい。

【0074】

加熱プレス工程における保持時間は、特に制限はなく、例えば、5秒以上とすればよく、10秒以上でもよい。また、長時間保持することでフィラー原料がより扁平状となることから、例えば、3分間以上とすればよく、5分間以上でもよい。

40

【0075】

また、加熱プレス工程においては、加熱プレス工程で用いるプレス機とＬＣＰ繊維マットとの間に、リリースフィルムとしてポリイミドフィルム、ＰＴＦＥフィルム、または、ガラス繊維織物等の補強材と、ＬＣＰとは接着しにくい耐熱性樹脂と、からなる複合シート等を挟んでもよい。

【0076】

また、ポリイミドフィルムに代えて、プレス機とＬＣＰ繊維マットとの間に、追加の銅箔を挟んでもよい。この場合、両面に銅箔が接合されたＬＣＰフィルムを得ることができ

50

る。両面に銅箔が接合された L C P フィルムは、両面銅箔の F C C L として用いることができる。

【 0 0 7 7 】

加熱プレス工程により成形された L C P フィルムの厚さ方向からみた外形寸法、すなわち、フィルム面に沿った平面寸法は、加熱プレスをする前の L C P 繊維マットと略同一となる。そして、加熱プレスによって、L C P 繊維マット中の L C P パウダーの繊維状の粒子のうち、L C P 繊維マットの厚み方向に沿う方向に長手方向を有する繊維状の粒子は、銅箔の主面内方向に押し倒されつつ加熱される。L C P パウダーを構成する L C P は、繊維状の粒子の長手方向に分子の軸方向を有しているため、L C P の分子の軸方向も、銅箔の主面内方向に押し倒される。このため、塊状粒子を構成する分子を除いて、L C P を構成する分子の各々の軸方向が、L C P フィルムの厚み方向にわたって L C P フィルムの主面内方向に沿って配向する。したがって、成形された L C P フィルムにおいては、L C P の分子の主配向方向が、銅箔の主面内方向、すなわち、L C P フィルムの主面内方向に沿う傾向がある。

10

【 0 0 7 8 】

同様に、加熱プレスによって、フィラーは、銅箔の主面内方向に押し倒されつつ加熱される。このため、フィラーにおいて、その長径は、L C P フィルムの厚み方向にわたって L C P フィルムの主面内方向に沿って配向する。

【 0 0 7 9 】

これらにより、本実施形態の L C P フィルムでは、主面内の C T E が低減されると考えられる。

20

【 0 0 8 0 】

また、L C P フィルムに銅箔が貼り合わせられる場合、L C P フィルムの C T E を低減して、銅箔の C T E (約 1 8 ~ 2 0 p p m /) と同程度に合わせることが可能となる。これにより、銅箔が貼り合わせられた L C P フィルムにおいて、熱収縮による反り等の不具合が抑制され得る。

【 0 0 8 1 】

(金属箔除去工程 : S 4)

最後に、必要に応じて、L C P フィルムに接合した金属箔をエッチングなどにより除去してもよい。これにより、金属箔が接合していない単体の L C P フィルムが得られる。

30

【 0 0 8 2 】

なお、本実施形態に係る液晶ポリマーフィルムの製造方法は、他の工程をさらに備えていてもよい。

【 0 0 8 3 】

(熱処理工程 : S 5)

図 8 は、実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造工程の第 1 変形例を示すフロー図である。図 8 に示すように、本実施形態に係る液晶ポリマーフィルムの製造方法は、加熱プレス工程 (S 3) の後に、熱処理工程 (S 5) をさらに備えていてもよい。熱処理工程 (S 5) は、図 8 に示すように金属箔除去工程 (S 4) の前に行われてもよいし、金属箔除去工程 (S 4) の後に行われてもよい。

40

【 0 0 8 4 】

熱処理工程 (S 5) においては、加熱プレス工程で得られた L C P フィルム、または、金属箔除去工程で得られた F C C L を、熱風循環炉のような加熱炉にて加熱する。熱処理は、熱風循環炉の他、熱ロール、赤外線ヒーターなどの公知の手段により実施することができる。熱処理工程 (S 5) では、加熱プレス工程 (S 3) のように L C P を加圧しない。このため、L C P の融点に近く比較的高い温度の環境でも、L C P が大きく流動する懸念が小さい。ひいては、L C P フィルムの厚み変化、および、界面ずり応力による L C P フィルム中の脆弱層の発生を、抑制することができる。

【 0 0 8 5 】

熱処理工程 (S 5) における加熱温度は、L C P パウダーの融点より 3 0 低い温度以

50

上であって、LCPの融点より10 高い温度以下であることが好ましい（なお、本明細書において単に「LCPの融点」という場合、「LCPの融点」はLCPパウダーの融点すなわちLCP原料の融点を意味し、「LCPの融点」は上記の第2の融点（ T_m2 ）である）。LCPの融点より30 低い温度以上でLCPフィルム（FCC Lにおいては銅箔と密着したLCPフィルムからなる樹脂層）を熱処理することで、LCP繊維同士またはLCP同士の熱融着が進み、LCPフィルムの機械強度がより向上する。さらに、LCPの融点より30 低い温度以上で熱処理することで、LCPフィルム中のLCPの結晶構造が変化し、LCPの分子鎖が互いに一層絡み合うことで、LCPフィルムの機械強度が向上する。なお、フィラー原料が有機フィラーである場合には、上記の熱処理によりフィラー同士の熱融着が進むことでも、LCPフィルムの機械強度が向上する場合がある。また、加熱温度がLCPの融点より10 高い温度以下であれば、LCP繊維およびフィラー原料が流動することが抑制され、LCPフィルムの主面内方向において線膨張係数が増大することを抑制できる。

10

【0086】

熱処理工程（S5）における加熱時間は特に制限されず、たとえば、1秒以上でよく、10秒以上でもよい。また、長時間保持することでLCPフィルム中のLCPの結晶構造のばらつきが小さくなるため、加熱時間は、たとえば10分間以上としてもよいし、60分間以上でもよい。

【0087】

熱処理工程（S5）における加熱雰囲気は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気または真空雰囲気であることが好ましい。加熱雰囲気の酸素濃度は10000ppm以下が好ましく、1000ppm以下がより好ましい。

20

【0088】

（光照射工程：S6）

図9は、実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造工程の第2変形例を示すフロー図である。図9に示すように、本実施形態に係る液晶ポリマーフィルムの製造方法は、加熱プレス工程（S3）の後に、光照射工程（S6）をさらに備えていてもよい。光照射工程（S6）は、図9に示すように熱処理工程（S5）および金属箔除去工程（S4）の前に行われてもよいし、熱処理工程（S5）または金属箔除去工程（S4）の直後に行われてもよい。

30

【0089】

光照射工程（S6）における光照射装置としては、たとえばフラッシュランプを採用することができる。光照射装置の具体例としては、（NovaCentrix社製PulseForge（登録商標）1300）などが挙げられる。

【実施例】

【0090】

以下、実施例を挙げて本開示をより詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

【0091】

<実施例1>

（液晶ポリマーパウダーの製造）

実施例1においては、まず、LCP原料として、一軸配向したLCPのペレット（直径3～4mmの円柱状のペレット、融点：315）を準備した。LCPの材質は、パラヒドロキシ安息香酸と4,6-ヒドロキシナフトエ酸とのブロック共重合体である。

40

【0092】

このLCP原料をカッターミル（IKA製、MF10）により粗粉碎した。粗粉碎されたLCPを、カッターミルの排出口に設けられた3mm径のメッシュを通過させることで、粗粉碎LCPを得た。

【0093】

次に、粗粉碎LCPを、液体窒素ビーズミル（アイメックス社製、LNM-08、ベッ

50

セル容量：0.8 L)で微粉碎した。具体的には、500 mLのメディアと、30 gの粗粉碎 LCPとをベッセルに投入して、回転数2000 rpmで120分間粉碎処理を行った。メディアとしては、直径が5 mmのジルコニア (ZrO₂) 製のビーズを使用した。なお、液体窒素ビーズミルにおいては、粗粉碎 LCP が液体窒素中に分散した状態で、湿式粉碎処理が行われる。このように、粗粉碎 LCP を、液体窒素ビーズミルで粉碎することにより、粒状の微粉碎 LCP が得られた。

【0094】

この微粉碎 LCP について、粒度を測定した。粒度測定においては、分散媒に分散させた微粉碎 LCP について、10秒間の超音波処理を実施した後、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置(堀場製作所製、LA-950)にセットして、粒度測定を行った。

10

【0095】

次に、微粉碎 LCP をエキネンに分散させてなる分散液を、目開き100 μmのメッシュで篩い、微粉碎 LCP に含まれる粗粒を除去するとともに、メッシュを通過した微粉碎 LCP を回収した。当該粗粒除去による微粉碎 LCP の収率は85質量%であった。

【0096】

次に、粗粒が除去された微粉碎 LCP を、20質量%エタノール水溶液に分散させた。微粉碎 LCP が分散したエタノールスラリーを、湿式高圧破碎装置を用いて、ノズル径0.2 mm、圧力200 MPaの条件にて、繰り返し5回破碎することにより、繊維化した。湿式高圧破碎装置としては、高圧分散機(吉田機械興業株式会社製のナノヴェイタ)を用いた。微粉碎 LCP が分散したエタノールスラリーをスプレードライヤーにて乾燥することにより、LCP パウダーが得られた。LCP パウダーに含まれる100個のLCP 繊維について測定された繊維径の平均径は、0.8 μmであった。

20

【0097】

(液晶ポリマーフィルムの製造)

フィルター原料として、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂(PFA樹脂)(不定形、平均粒径：2 μm、融点：300)を準備した。

【0098】

PFA樹脂と上記で得られたLCP パウダーとを、分散媒であるブタンジオールに分散させることでペースト状にした。PFA樹脂とLCP パウダーとの混合割合は、体積比で3：7であった。

30

【0099】

次に、ペースト状の混合物を160 mm四方のメタル版を用いて、180 mm四方、厚さ12 μmの電解銅箔(古川電気工業株式会社製、FWJ-WS-12)の粗化处理された表面上に塗布した。そして、ペースト状の混合物が塗布された電解銅箔を、ホットプレート上で180 に加熱することにより、分散媒であるブタンジオールを気化させ、電解銅箔上のペースト状の混合物を乾燥させた。このようにして、電解銅箔上に、薄いLCP 繊維マットを形成した。

40

【0100】

この薄いLCP 繊維マット上に、上記ペースト状の混合物をさらに塗布した。塗布したペースト状の混合物を、先に塗布されたペースト状の混合物を乾燥させたときと同様にして、乾燥させた。このように、複数回にわたって上記の塗布と乾燥とを繰り返すことで、目付が35 g/m²となるように調整されたLCP 繊維マットを、電解銅箔上に形成した。

【0101】

次に、電解銅箔上に形成されたLCP 繊維マットを、電解銅箔とともに、高温プレス装置を用いて加熱プレスした。具体的には、まず、電解銅箔上に形成されたLCP 繊維マットの、電解銅箔側とは反対側にリリースフィルムを積層させた。リリースフィルムとしては、ポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、カプトン(登録商標)100H)を使用した

50

。そして、高温プレス装置に、リリースフィルムを積層した L C P 繊維マットをセットした。セットした L C P 繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、温度を 295、プレス圧力を 6 M P a として 10 秒間プレスした。なお、プレスに用いる押圧部材のサイズは、170 mm 四方であった。加熱プレス終了後、リリースフィルムを取り除いて、F C C L を得た。

【0102】

最後に、L C P フィルムと接合していた電解銅箔を、塩化第二鉄の水溶液を用いてエッチングすることにより、除去した。これにより、L C P フィルムを得た。L C P フィルムの厚さは 25 μ m であった。

【0103】

<実施例 2 >

実施例 2 では、実施例 1 と同様のフィラー原料である P F A 樹脂を用いたが、湿式高压破碎装置（株式会社スギノマシン製スターバストラボ）を用いて、ノズル径 0.18 m m、圧力 200 M P a の条件にて、繰り返し 20 回破碎することにより、P F A 樹脂を微細化した。また、実施例 1 と同様の L C P パウダーと上記で得られた微細化された P F A 樹脂とを、実施例 1 と同様の真空高温プレス装置を用いて、温度を 310、プレス圧力を 6 M P a として 5 分間プレスした点を除いては、実施例 1 と同様の製造工程で F C C L および L C P フィルムを製造した。

【0104】

<実施例 3 >

実施例 3 では、フィラー原料として P T F E マイクロパウダー（不定形、平均粒径：0.2 μ m、融点：327）を用いて、抄紙法によって L C P 繊維マットを形成した。

【0105】

P T F E マイクロパウダーと実施例 1 と同様の L C P パウダーとを、分散媒である 50 質量%エタノール水溶液に分散させることでスラリー状にした。P T F E マイクロパウダーと L C P パウダーとの混合割合は、体積比で 3：7 であった。

【0106】

次に、スラリー状の混合物を 80 メッシュの金網上に置いたポリエステル製マイクロファイバー不織布（目付：14 g / m²）の上に角型シートマシン（熊谷理機工業株式会社製）を用いて抄き上げて L C P 繊維マットを得た。L C P 繊維マットの重量は、L C P フィルムの厚さが 25 μ m となるように 2.55 g とした。そして、上記 L C P 繊維マットを熱風乾燥機で乾燥し、実施例 1 と同様の電解銅箔上に転写することで L C P 繊維マットを形成した。L C P 繊維マットの形成法を抄紙法とした点を除いては、実施例 1 と同様の製造工程で F C C L および L C P フィルムを製造した。

【0107】

<実施例 4 >

実施例 4 では、L C P 原料として、一軸配向した L C P のペレット（直径 3 ~ 4 m m の円柱状のペレット、融点：340）を準備した。L C P の材質は、パラヒドロキシ安息香酸と 4,6 - ヒドロキシナフトエ酸とのブロック共重合体である。L C P 原料を上記に変更した点を除いては、実施例 1 と同様に L C P パウダーを製造した。L C P パウダーに含まれる 100 個の L C P 繊維について測定された繊維径の平均径は、1.4 μ m であった。

【0108】

実施例 3 と同様の P T F E マイクロパウダーと上記で得られた L C P パウダーとを、実施例 1 と同様の真空高温プレス装置を用いて、温度を 310、プレス圧力を 6 M P a として 10 秒間プレスした点を除いては、実施例 1 と同様の製造工程で F C C L および L C P フィルムを製造した。

【0109】

<実施例 5 >

実施例 5 では、フィラー原料として P P E パウダー（不定形、平均粒径：4.5 μ m、

10

20

30

40

50

融点：290)を用いた。これは、PPEペレットを、実施例1のLCPパウダーの製造に用いたカッターミルおよび液体窒素ピーズミルと同様のものを用いて同様の条件で粗粉碎および微粉碎することで得たものである。フィラー原料を上記PPEパウダーとした点を除いては、実施例1と同様の製造工程でFCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0110】

<実施例6>

実施例6では、フィラー原料として微粉碎タルク(板状、平均粒径：2.7 μ m)を用いた点を除いては、実施例1と同様の製造工程でFCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0111】

<実施例7>

実施例7では、微粉碎LCPが分散したエタノールスラリーを、湿式高压破碎装置(株式会社スギノマシン製スターバストラボ)を用いて、ノズル径0.18mm、圧力200MPaの条件にて、繰り返し30回破碎することにより、繊維化した点を除いては、実施例1と同様の製造工程により、LCPパウダーを製造した。LCPパウダーに含まれる100個のLCP繊維について測定された繊維径の平均径は、0.6 μ mであった。フィラー原料としては、実施例1と同様のPFA樹脂を準備した。そして、これらのLCPパウダーおよびPFA樹脂を用いた点、および、LCP繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、温度を310、プレス圧力を6MPaとして300秒間プレスした点を除いては、実施例3と同様の製造方法により、FCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0112】

<実施例8>

実施例8では、微粉碎LCPが分散したエタノールスラリーを、湿式高压破碎装置(株式会社スギノマシン製スターバストラボ)を用いて、ノズル径0.18mm、圧力200MPaの条件にて、1回破碎することにより、繊維化した点を除いては、実施例1と同様の製造工程により、LCPパウダーを製造した。LCPパウダーに含まれる100個のLCP繊維について測定された繊維径の平均径は、1.7 μ mであった。このLCPパウダーを用いた点を除いては、実施例7と同様の製造方法により、FCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0113】

<実施例9>

実施例9では、微粉碎LCPが分散したエタノールスラリーを、湿式高压破碎装置(株式会社スギノマシン製スターバストラボ)を用いて、ノズル径0.18mm、圧力200MPaの条件にて、繰り返し90回破碎することにより、繊維化した点を除いては、実施例1と同様の製造工程により、LCPパウダーを製造した。LCPパウダーに含まれる100個のLCP繊維について測定された繊維径の平均径は、0.07 μ mであった。このLCPパウダーを用いた点を除いては、実施例7と同様の製造方法により、FCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0114】

<実施例10>

実施例10では、PFA樹脂とLCPパウダーとの混合割合を、体積比で4:6とした点を除いては、実施例7と同様の製造方法により、FCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0115】

<実施例11>

実施例11では、PFA樹脂とLCPパウダーとの混合割合を、体積比で5:5とした点を除いては、実施例7と同様の製造方法により、FCC LおよびLCPフィルムを製造した。

【0116】

10

20

30

40

50

<実施例 1 2 >

実施例 1 2 では、実施例 1 と同様の製造工程により製造した L C P パウダーについて、低圧水銀 UV ランプを用いて、波長が 2 5 3 . 7 n m、処理時間が 2 時間の条件にて、湿式紫外線処理を行った。なお、処理前の L C P パウダーおよび処理後の L C P パウダーについて、それぞれ、X 線光電子分光法 (X - r a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y , X P S) 測定を行った。測定は、X P S 測定装置としてアルバックファイ社製の「 Q u a n t e s I 」用いて、測定範囲が 1 0 0 0 μ m × 2 0 0 μ m、積算回数が 2 回の条件にて、0 e V 以上 1 2 0 0 e V 以下のエネルギーの範囲で行った。この測定の結果、処理前の L C P パウダーに対して、処理後の L C P パウダーの表面の酸素原子含有率が上昇していることが確認できた。フィラー原料としては、実施例 1 と同様の P F A 樹脂を準備した。そして、この紫外線処理済み L C P パウダーおよび実施例 1 と同様の P F A 樹脂を用いた点、および、L C P 繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、温度を 3 1 0 、プレス圧力を 6 M P a として 3 0 0 秒間プレスした点を除いては、実施例 3 と同様の製造方法により、F C C L および L C P フィルムを製造した。

10

【 0 1 1 7 】

<実施例 1 3 >

実施例 1 3 では、実施例 1 と同様の P F A 樹脂と、5 0 質量 w t % エタノール水溶液とを混合することで、エタノールスラリーを得た。このエタノールスラリーについて、電極材料が S U S、電圧が ± 4 k V、窒素バブリング量が 3 L / m i n の条件で、液中窒素プラズマ放電処理を 3 0 回行った。これにより、プラズマ処理 P F A 樹脂を得た。なお、処理前の P F A 樹脂および処理後の P F A 樹脂について、それぞれ、X P S 測定を行った。測定は、実施例 1 2 において L C P パウダーを測定したときの測定条件と同様にして行った。この測定の結果、処理前の P F A 樹脂に対して、処理後の P F A 樹脂の表面のカルボキシル基含有量が上昇していることが確認できた。このプラズマ処理 P F A 樹脂と、実施例 1 と同様の製造工程により製造した L C P パウダーとを用いた点、および、L C P 繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、温度を 3 1 0 、プレス圧力を 6 M P a として 3 0 0 秒間プレスした点を除いては、実施例 3 と同様の製造方法により、F C C L および L C P フィルムを製造した。

20

【 0 1 1 8 】

<実施例 1 4 >

実施例 1 4 では、実施例 2 と同様に微細化された P F A 樹脂と、5 0 質量 % エタノール水溶液とを混合してエタノールスラリーを得た。このエタノールスラリーについて、電極材料が S U S、電圧が ± 4 k V、窒素バブリング量が 3 L / m i n の条件で、液中窒素プラズマ処理を 3 0 回行った。これにより、プラズマ処理 P F A 樹脂を得た。なお、処理前の P F A 樹脂および処理後の P F A 樹脂について、それぞれ、実施例 1 3 と同様の条件で X P S 測定を行った。この測定の結果、処理前の P F A 樹脂に対して、処理後の P F A 樹脂の表面のカルボキシル基含有量が上昇していることが確認できた。このように処理された P F A 樹脂と、実施例 1 と同様の製造工程により得た L C P パウダーとを用いた点、および、L C P 繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、温度を 3 1 0 、プレス圧力を 6 M P a として 3 0 0 秒間プレスした点を除いては、実施例 3 と同様の製造方法により、F C C L および L C P フィルムを製造した。

30

40

【 0 1 1 9 】

<実施例 1 5 >

実施例 1 5 では、実施例 1 2 と同様に湿式 UV 処理された L C P パウダーと、実施例 1 4 と同様に処理された P F A 樹脂とを用いた点、および、L C P 繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、温度を 3 1 0 、プレス圧力を 6 M P a として 3 0 0 秒間プレスした点を除いては、実施例 3 と同様の製造方法により、F C C L および L C P フィルムを製造した。

【 0 1 2 0 】

<実施例 1 6 >

50

実施例 16 では、実施例 3 と同様にして電解銅箔上に形成された LCP 繊維マットを加熱プレスした後に、これを、炉内雰囲気温度を 310、酸素濃度を 20 ppm に制御したイナートガスオーブンに投入し、1 時間保持して熱処理することで、熱処理された LCP フィルムを含む FCC L を得た。そして、実施例 3 と同様の方法にて、LCP フィルムを得た。

【0121】

<実施例 17>

実施例 17 では、実施例 3 と同様にして電解銅箔上に形成された LCP 繊維マットを加熱プレスした後に、光照射および熱処理をこの順で実施することにより、FCC L を得た。具体的には、光照射工程において、光照射装置（Nova Centrix 社製 Pulse Forge（登録商標）1300）を用いて光照射処理を行った。照射電圧は 270 V、パルス長は 3.5 ms、照射面は LCP フィルム側とし、照射回数は 30 回とした。熱処理工程においては、上記のように光照射された LCP を含む FCC L を、炉内雰囲気温度を 310、酸素濃度を 20 ppm に制御したイナートガスオーブンに投入し、1 時間保持して熱処理して、熱処理された LCP フィルムを含む FCC L を得た。そして、実施例 3 と同様の方法にて、LCP フィルムを得た。

10

【0122】

<比較例 1>

比較例 1 では、フィラー原料として無機中空フィラーのアルミナシリカ（球形、平均粒径：4 μm）を用いた点を除いては、実施例 1 と同様の製造工程で FCC L および LCP フィルムを製造した。

20

【0123】

<比較例 2>

比較例 2 では、実施例 1 と同様の LCP パウダーおよびフィラー原料を用いて、実施例 1 と同様の高温プレス装置を用いて、温度を 310、プレス圧力を 2 MPa として 10 秒間プレスした点を除いては、実施例 1 と同様の製造工程で FCC L および LCP フィルムを製造した。

【0124】

<参考例 1>

参考例 1 では、LCP 原料として、一軸配向した LCP のペレット（直径 3 ~ 4 mm の円柱状のペレット、融点：320）を用いたこと、および、分散工程において LCP パウダーのみを分散媒であるブタンジオールに分散させることでペースト状にし、このペースト状となった LCP パウダーと分散媒との混合物を、電解銅箔の粗化处理された表面上に塗布したことを除いては、実施例 3 と同様の製造工程で FCC L および LCP フィルムを製造した。このため、参考例 1 に係る LCP フィルムにはフィラーは含まれていない。なお、微粉碎 LCP の D50 の測定値、粗粒除去による微粉碎 LCP の収率、および、LCP パウダーに含まれる 100 個の LCP 繊維について測定された繊維径の平均径は、実施例 3（実施例 1）と同様であった。

30

【0125】

<参考例 2>

参考例 2 では、参考例 1 と同様にして電解銅箔上に形成された LCP 繊維マットを加熱プレスした後に、これを、炉内雰囲気温度を 310、酸素濃度を 20 ppm に制御したイナートガスオーブンに投入し、1 時間保持して熱処理することで、熱処理された LCP フィルムを含む FCC L を得た。そして、参考例 1 と同様の方法にて、LCP フィルムを得た。

40

【0126】

[液晶ポリマーフィルムの観察]

図 1 ~ 4 は、実施例 1、実施例 2、比較例 1 および比較例 2 における LCP フィルムの断面を撮影した写真（SEM 画像）である。図 1 ~ 4 の写真から、実施例の LCP フィルムでは、比較例の LCP フィルムに比べて、細くて長い（アスペクト比が大きい）扁平状

50

のフィラーおよびフィラー凝集体が含まれており、該扁平状フィラーの長径は、ＬＣＰフィルム中で、厚み方向に略平行になるように配向していることがわかる。また、比較例のＬＣＰフィルムでは、扁平状ではなく球状に近いフィラーが多く含まれていることがわかる。

【 0 1 2 7 】

[フィラーの平均アスペクト比および平均傾きの測定]

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 2 の各々に係る ＬＣＰフィルムについて、フィラーの平均アスペクト比およびフィラーの ＬＣＰフィルムの厚み方向に対する傾きを、上述の測定方法により測定した。これらの結果を表 1 の「平均アスペクト比」および「傾き (°)」の欄に示す。実施例 1 では 9 0 個の、実施例 2 から 6 では 8 0 個の、実施例 7 から 1 3 10
では 9 0 個の、実施例 1 4 では 8 0 個の、実施例 1 5 では 9 0 個の、比較例 1 では 8 0 個の、比較例 2 では 5 5 個の、それぞれフィラーの平均を求めた。なお、ＬＣＰフィルムの厚みの 1 / 1 0 0 以下の直径の真円よりも面積の小さいフィラーは測定対象外とし、長径と短径のアスペクト比が 1 . 1 以内のフィラーは、真球とみなして、アスペクト比を 1、傾きを 4 5 ° とする。

【 0 1 2 8 】

[線膨張係数の測定]

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 2 の各々に係る ＬＣＰフィルムについて、主面内の ＣＴＥの測定を行った。具体的には、ＬＣＰフィルムについて、ＴＭＡ（熱機械分析）法により、ＪＩＳ Ｋ 7 1 9 7 に準じて、主面内（ＸＹ方向）の ＣＴＥの測定を行った。ＴＭＡの条件としては、熱分析装置（ブルカー社製、ＴＭＡ 4 0 3 0 ＳＡ）を用いて、窒素雰囲気下で、室温から 1 5 0 ° まで昇温後、室温まで 1 0 ° / 分で冷却し、荷重は 1 0 g とし、サンプル形状は短冊状（5 mm x 1 0 mm）とし、冷却過程の 8 0 ° から 4 0 ° 間の 20
ＣＴＥを求めた。ＬＣＰフィルムの ＣＴＥの測定結果を表 1 の「ＣＴＥ (ppm / °)」の欄に示す。

【 0 1 2 9 】

[反り量の測定]

実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 2 の各々に係る ＦＣＣＬについて、反り量の測定を行った。具体的には、1 5 0 mm 四方の ＦＣＣＬを銅箔面を下にしてガラス板状に静置し、ＦＣＣＬの四角についてガラス板からの距離を測定し、その平均値を反り量とした。ＦＣＣＬの反り量の測定結果を表 1 の「反り量 (mm)」の欄に示す。なお、ＦＣＣＬは、反りが大きくなると円筒状になり、四角についてガラス板からの距離が測定できなくなる。円周 1 5 0 mm の円筒となった場合、ガラス板からの四角の距離は最大値（約 4 8 mm）になるので、円筒状になったものは「4 8 mm 以上」とした。 30

【 0 1 3 0 】

[ＭＩＴ耐折回数の測定]

実施例 1 ~ 3 および 1 2 ~ 1 5 の各々に係る ＬＣＰフィルムについて、ＭＩＴ耐折度試験を行った。具体的には、まず、ＬＣＰフィルムの一部を切り取って、幅が 1 cm で長さが 1 0 cm の短冊状試験片を得た。この試験片を、ＭＩＴ耐折度試験機を用いて、荷重 5 0 0 g、折り曲げクランプの曲率半径 0 . 2 mm、曲げ折り角度 1 3 5 度、折り曲げ速度 1 7 5 c p m の条件で、破断するまでの往復折り曲げ回数（ＭＩＴ耐折回数）を測定した。 40
ＭＩＴ耐折回数の測定結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

[破断強度および破断伸度の測定]

実施例 3、1 6 および 1 7 ならびに参考例 1 および 2 の各々に係る ＬＣＰフィルムについて、引張試験により破断強度および破断伸度の測定を行った。具体的には、まず、ＬＣＰフィルムの一部を切り取って、幅が 5 mm で長さが 3 0 mm の短冊状試験片を得た。この試験片を、引張試験機（ＴＡ Ｉ n s t r u m e n t s 社製「ＲＳＡ - Ｇ 2」）を用いて、窒素雰囲気下で、Gap 幅 1 3 mm、速度 0 . 0 1 mm / s、温度 2 5 ° の条件で引張り、破断するまで荷重を測定することで、破断強度および破断伸度を測定した。破断強 50

度および破断伸度の測定結果を表3および表4に示す。

【0132】

[第1の融点(T_{m1})および第2の融点(T_{m2})の測定]

実施例3、16および17ならびに参考例1および2の各々に係るLCPフィルムについて示差走査熱量測定(DSC)を行うことにより、LCPフィルム中のLCPの第1の融点(T_{m1})および第2の融点(T_{m2})の測定を行った。まず、LCPフィルムを20 /分の速度で室温から370 まで昇温して完全に熔融させ、その際に現れた吸熱ピークにおける温度を、LCPフィルム中のLCPの第1の融点(T_{m1})とした。このとき複数の吸熱ピークが観測される場合は、複数の吸熱ピークにおけるそれぞれの温度のうち、最も高い温度をLCPフィルム中のLCPの第1の融点(T_{m1})とした。その後、LCPフィルムの熔融物を20 /分の速度で175 まで冷却し、再び20 /分の速度で370 まで昇温した際に現れた吸熱ピークにおける温度を、LCPフィルム中のLCPの第2の融点(T_{m2})とした。このとき複数の吸熱ピークが観測される場合は、複数の吸熱ピークにおけるそれぞれの温度のうち、最も高い温度をLCPフィルム中のLCPの第2の融点(T_{m2})とした。上記各LCPフィルムの、第1の融点(T_{m1})および第2の融点(T_{m2})の測定結果、および、第2の融点(T_{m2})から第1の融点(T_{m1})を減じることで算出された温度差($T_m = T_{m2} - T_{m1}$)の値を、表3および表4に示す。

10

【0133】

[広角X線散乱測定]

参考例1および2の各々に係るLCPフィルムについて、広角X線散乱測定(WAXS)を行った。広角X線散乱測定は、測定セルにLCPフィルムを貼り付けて、透過法にて行った。上記の測定にて得られた散乱強度プロファイルにおいて、斜方晶系の(200)面由来の散乱が観測される回折角 21.2 度における散乱強度の値を、表4に示す。なお、表4に示される散乱強度の値は、散乱強度プロファイルにおいて、最も散乱強度が大きいピークで規格化したときの値(すなわち、上記の散乱強度プロファイルにおける最大散乱強度を1としたときの値)とした。

20

【0134】

30

40

50

【 表 1 】

	LCPパウダー		ファイラー原料		ファイラー プラズマ 処理		加熱プレス条件			評価			
	平均径 (μm)	UV 処理	粒径 (μm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	圧力 (MPa)	時間 (秒)	平均 アスペクト比	傾き ($^{\circ}$)	CTE (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	反り量 (mm)		
実施例 1	0.8	なし	2	300	なし	295	6	10	4.9	8.4	25	15	
実施例 2	0.8	なし	2	300	なし	310	6	300	33.0	0.9	23	10	
実施例 3	0.8	なし	0.2	327	なし	295	6	10	4.2	8.2	24	11	
実施例 4	1.4	なし	0.2	327	なし	310	6	10	4.0	7.9	19	4	
実施例 5	0.8	なし	4.5	290	なし	295	6	10	5.6	4.2	26	15	
実施例 6	0.8	なし	2.7	-	なし	295	6	10	3.5	12.3	18	1	
実施例 7	0.6	なし	2	300	なし	310	6	300	3.3	8.4	21	8	
実施例 8	1.7	なし	2	300	なし	310	6	300	5.4	10	30	25	
実施例 9	0.07	なし	2	300	なし	310	6	300	3.2	8.0	19	5	
実施例 10	0.6	なし	2	300	なし	310	6	300	5.0	9.8	28	17	
実施例 11	0.6	なし	2	300	なし	310	6	300	5.2	10.6	34	21	
実施例 12	0.8	あり	2	300	なし	310	6	300	4.7	7.9	25	16	
実施例 13	0.8	なし	2	300	あり	310	6	300	5.2	8.1	26	16	
実施例 14	0.8	なし	2	300	あり	310	6	300	34.0	1.0	22	9	
実施例 15	0.8	あり	2	300	あり	310	6	300	31.0	1.2	22	10	
比較例 1	0.8	なし	4	-	なし	295	6	10	1.0	45.0	43	48以上	
比較例 2	0.8	なし	2	300	なし	310	2	10	2.1	18.2	35	48以上	

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	評価
	MIT 耐折回数(回)
実施例 1	131
実施例 2	228
実施例 3	125
実施例 12	155
実施例 13	402
実施例 14	510
実施例 15	955

10

【 0 1 3 6 】

【表 3】

	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	ΔTm (°C)
実施例 3	101.2	3.2	318.0	316.2	1.8
実施例 16	192.0	11.4	343.9	319.4	24.5
実施例 17	74.3	24.0	351.0	323.7	27.3

20

【 0 1 3 7 】

【表 4】

	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	ΔTm (°C)	(200) 面由来 の散乱強度
参考例 1	87.6	2.7	329.6	325.5	4.1	0.3455
参考例 2	153.7	5.9	348.4	331.8	16.6	0.3033

30

【 0 1 3 8 】

表 1 に示すように、フィラーの平均アスペクト比が 3 以上であり、かつフィラーの LCP フィルムの厚み方向に対する傾きが 15° 以内である実施例 1 ~ 15 に係る LCP フィルムは、比較例 1 ~ 2 に比べて CTE が低下していることがわかる。また、CTE の値に比例して、FCC L の反り量も低下していることがわかる。これは、図 5 の実施例 1 および図 6 の比較例 1 の FCC L の写真からも確認することができる。なお、実施例 6 はフィラー原料として無機フィラーを使用しており、他の実施例と比較して CTE および反り量は最も低下しているが、他の実施例と比較して柔軟性は劣っており、FPC 基板（フレキシブル回路基板）としては柔軟性に富んだ有機フィラーを使用した実施例 1 ~ 5 の LCP フィルムが適しているといえる。

40

【 0 1 3 9 】

さらに、表 1 に示すように、LCP からなる繊維状の粒子の平均径が、0.07 μm 以上 1.4 μm 以下である LCP を用いて製造された実施例 7 および 9 では、平均径が 1.7 μm である実施例 8 と比較して、LCP フィルムの面内における CTE および FCC L の反り量が低下していることがわかる。繊維状の LCP パウダーの繊維径の平均径が 0.07 μm 以上 1.4 μm 以下であれば、LCP パウダーの繊維径の平均径は比較的小さい

50

ため、繊維状の L C P パウダー同士の乗り合いが減少する。これにより、L C P フィルムの製造時に L C P が面内配向しやすくなり、L C P フィルムの面内における C T E および F C C L の反り量が低下するものと考えられる。

【 0 1 4 0 】

さらに、表 1 および表 2 に示すように、表面が紫外線処理されている L C P パウダーを用いて得られた実施例 1 2 に係る L C P フィルムは、実施例 1 および 3 に係る L C P フィルムと比較して M I T 耐折回数が増加し、強度が向上していることがわかる。表面がプラズマ処理されているフィラーを用いて得られた実施例 1 3 に係る L C P フィルムは、実施例 1 および 3 と比較して、M I T 耐折回数が増加し、強度が向上していることがわかる。表面がプラズマ処理されているフィラーを用いて得られた実施例 1 4 に係る L C P フィルムは、実施例 2 と比較して、M I T 耐折回数が増加し、強度が向上していることがわかる。表面が紫外線処理されている L C P パウダーと、表面がプラズマ処理されているフィラーとを用いて得られた実施例 1 5 に係る L C P フィルムは、実施例 1 2 ~ 1 4 と比較して、M I T 耐折回数がさらに増加し、強度がさらに向上していることがわかる。このように、L C P パウダーまたはフィラーの表面を予め処理しておくことで、L C P パウダーとフィラーとの界面接着性が向上し、フィルム強度が向上するものと考えられる。さらに、L C P パウダーおよびフィラーの両方の表面を予め処理しておくことで、これらの材料同士の親和性が向上し、フィルム強度がより向上するものと考えられる。

10

【 0 1 4 1 】

また、表 3 に示すように、製造される際に熱処理が実施されておらず、上記温度差 (T m) が 1 0 未満である実施例 3 に係る L C P フィルムと比較して、加熱プレス工程の後に、液晶ポリマーの融点より 3 0 低い温度以上であって、液晶ポリマーの融点より 1 0 高い温度以下で熱処理され、上記温度差 (T m) が 1 0 以上である実施例 1 6 および実施例 1 7 の各々に係る L C P フィルムは、破断伸度が向上している。実施例 1 6 に係る L C P フィルムについては、実施例 3 に係る L C P フィルムと比較してさらに破断強度も向上している。上記のような熱処理によって、L C P フィルム内の L C P 繊維同士が十分融着し、さらには、L C P フィルム中の L C P の結晶構造が変化し、L C P の分子鎖が互いに一層絡み合うことで、L C P フィルムの機械強度がより向上したものと考えられる。

20

【 0 1 4 2 】

また、表 3 に示すように、上述の光照射を行っていない実施例 3 および実施例 1 6 に係る L C P フィルムと比較して、実施例 1 7 は、さらに上記温度差 (T m) が大きくなるとともに、破断伸度がさらに向上している。このため、上述の光照射により、L C P フィルムの表面において、L C P 繊維同士がより融着しつつ L C P の結晶構造が変化することで、L C P フィルムの破断伸度がより向上したものと考えられる。

30

【 0 1 4 3 】

なお、表 4 に示すように、製造の際に熱処理が実施されておらず、上記温度差 (T m) が 1 0 未満である参考例 1 に係る L C P フィルムと比較して、加熱プレス工程の後に、液晶ポリマーの融点より 3 0 低い温度以上であって、液晶ポリマーの融点より 1 0 高い温度以下で熱処理され、上記温度差 (T m) が 1 0 以上である参考例 2 に係る L C P フィルムは、破断強度および破断伸度が向上している。そして、参考例 1 に係る L C P フィルムと比較して、参考例 2 に係る L C P フィルムは、W A X S 散乱プロファイルにおける斜方晶系の (2 0 0) 面由来の散乱強度が低い。このため、参考例 2 に係る L C P フィルムは、参考例 1 に係る L C P フィルムと比較して、L C P フィルム中の L C P の結晶層が減少している。このように、上記条件の熱処理により、実際に L C P フィルム中の L C P の結晶構造が変化し、L C P の分子鎖が互いに一層絡み合うことで、L C P フィルムの破断強度および破断伸度が向上し、ひいては、機械強度が向上することが、参考例 1 および参考例 2 により理解される。

40

【 0 1 4 4 】

上述した実施形態の説明において、組み合わせ可能な構成を相互に組み合わせてもよい。

【 0 1 4 5 】

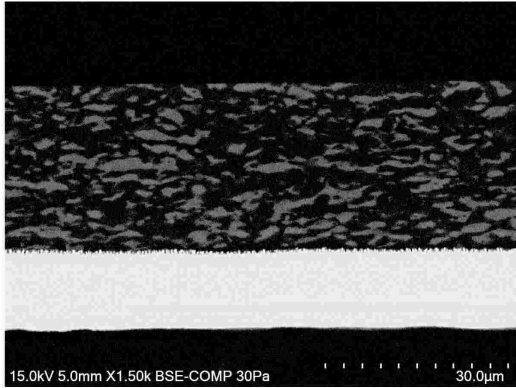
50

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【図面】

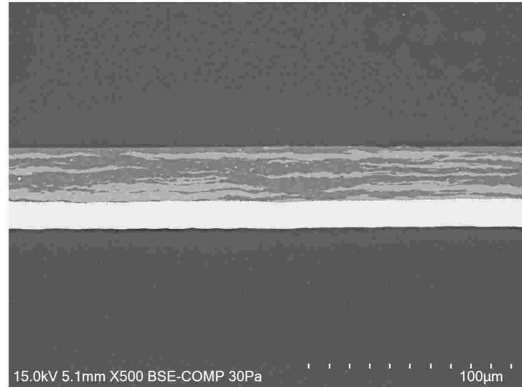
【図 1】

FIG.1



【図 2】

FIG.2

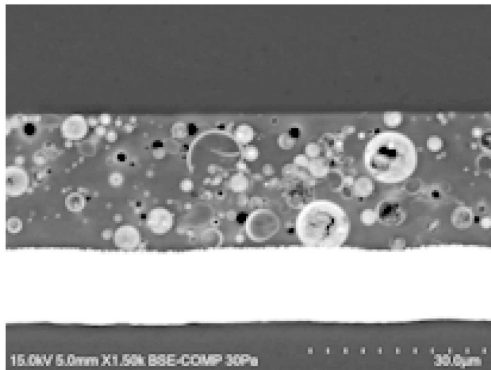


10

20

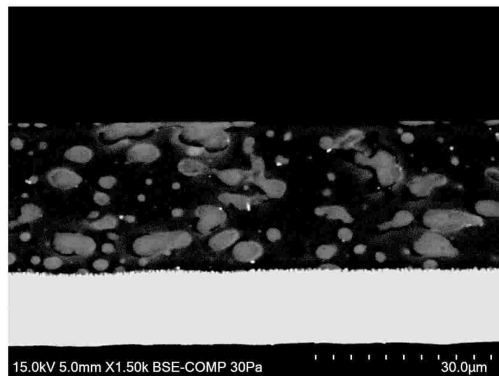
【図 3】

FIG.3



【図 4】

FIG.4

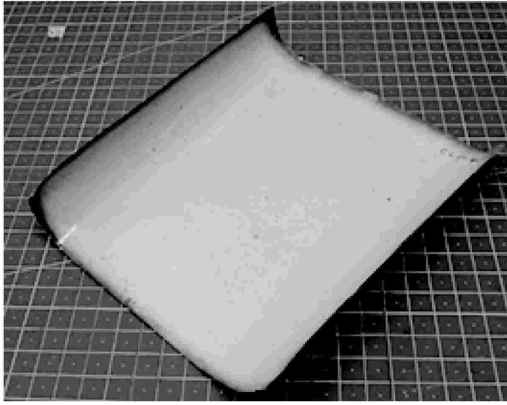


30

40

50

【図5】
FIG.5

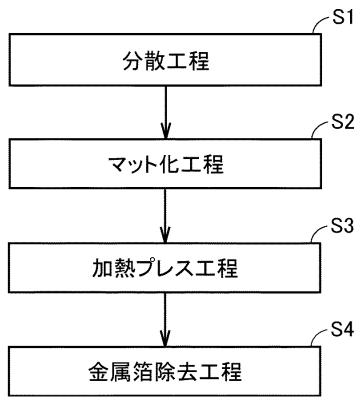


【図6】
FIG.6

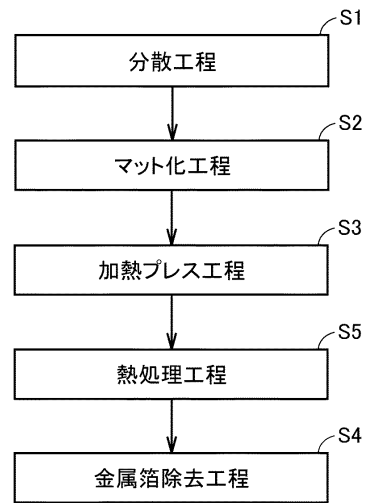


10

【図7】
FIG.7



【図8】
FIG.8



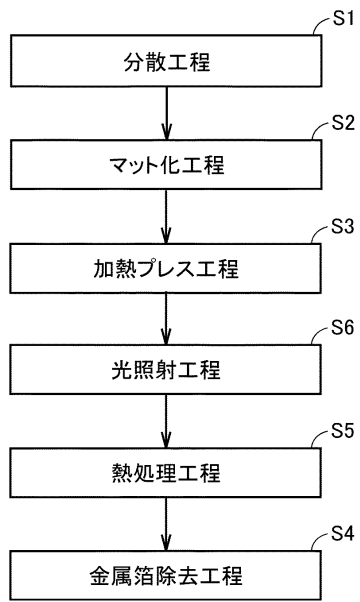
20

30

40

50

【 図 9 】
FIG.9



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(72)発明者 折戸 大輝
- 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(72)発明者 山崎 孝介
- 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(72)発明者 細川 和穂
- 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
審査官 鏡 宣宏
- (56)参考文献 特開2021-095520(JP,A)
特開2018-029187(JP,A)
国際公開第2021/025056(WO,A1)
特開2019-065061(JP,A)
特開2014-111699(JP,A)
国際公開第2021/039181(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 5/00 - 5/22
B32B 1/00 - 43/00
B29C 43/00 - 43/58