



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I793415 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：109113436

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl.：

*C08G63/06 (2006.01)**C08G63/60 (2006.01)**C08J5/18 (2006.01)**C08J7/00 (2006.01)**B29C48/08 (2019.01)**B29C65/02 (2006.01)**B29C71/02 (2006.01)**B32B15/09 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)**B29K67/00 (2006.01)**B29L7/00 (2006.01)*

(30)優先權：2019/04/23 日本

2019-082063

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：澤田貴文 SAWADA, TAKAFUMI (JP)；淺田光則 ASADA, MITSUNORI (JP)；有本紀久雄 ARIMOTO, KIKUO (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 201843211A

JP 2003-292638A

WO 2007/013330A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 44 頁

(54)名稱

熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體、及成形體、以及彼等之製造方法

(57)摘要

提供在進行電路基板的多層化之際操作範圍(process window)廣、兼具高耐熱性與生產性之熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體。熱塑性液晶聚合物薄膜係由能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物的熱塑性液晶聚合物所構成，前述聚合物部分在由廣角 X 射線繞射測定所偵測的繞射量變曲線中，在將 $2\theta=14 \sim 26$ 度之基線上的積分強度設為 A、將在 $2\theta=22.3 \sim 24.3$ 度中將主峰的量變曲線近似線性函數並去除後的次峰的量變曲線的積分強度設為 B、並設為 $B/A \times 100 = UC$ 時，滿足下述式(1)。

$$0 \leq UC \leq 2.0 \quad (1)$$

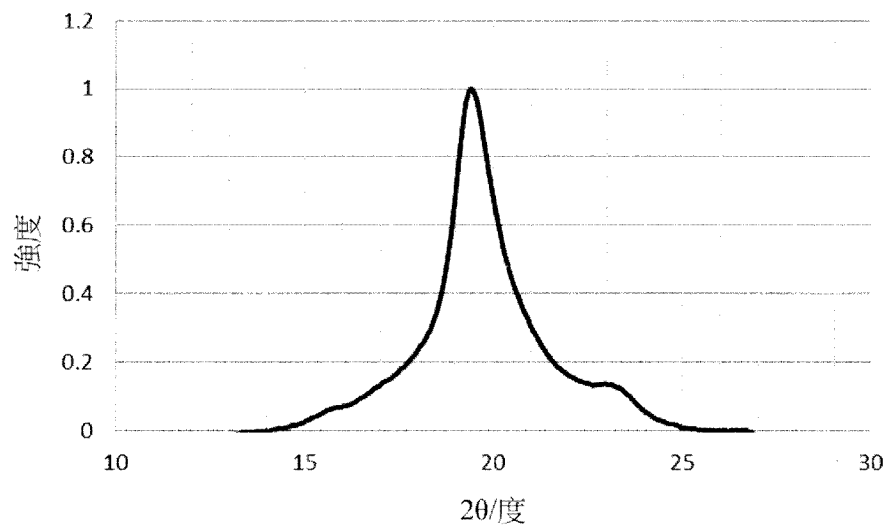
Provided are a thermoplastic liquid crystal polymer film, a multi-layered body, and a shaped article, the film having a wide process window for multilayering during production of a wiring board and being excellent in heat resistance and productivity. The thermoplastic liquid crystal polymer is formed from a thermoplastic liquid crystal polymer capable of forming an optically anisotropic melt phase, and diffraction profile of a polymer section of the film detected by wide-angle x-ray diffractometry satisfies the formula, $0 \leq UC \leq 2.0$ (1), where UC is a value calculated as $UC = B/A \times 100$, where A is an integrated intensity of the profile on the base line in the range of $2\theta=14^\circ$ to 26° , B is an integrated intensity of a sub-peak profile in the range of

I793415

TW I793415 B

$2\theta=22.3^{\circ}$ to 24.3° , after extracting a main peak profile by approximating the main peak profile to a linear function.

指定代表圖：



【圖 3】



I793415

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體、及成形體、以及彼等之製造方法

【英文發明名稱】

THERMOPLASTIC LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM,
MULTI-LAYERED BODY AND SHAPED ARTICLE, AND
PRODUCTION METHODS THEREOF

【中文】

提供在進行電路基板的多層化之際操作範圍(process window)廣、兼具高耐熱性與生產性之熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體。熱塑性液晶聚合物薄膜係由能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物的熱塑性液晶聚合物所構成，前述聚合物部分在由廣角 X 射線繞射測定所偵測的繞射量變曲線中，在將 $2\theta=14\sim 26$ 度之基線上的積分強度設為 A、將在 $2\theta=22.3\sim 24.3$ 度中將主峰的量變曲線近似線性函數並去除後的次峰的量變曲線的積分強度設為 B、並設為 $B/A\times 100=UC$ 時，滿足下述式(1)。

$$0 \leq UC \leq 2.0 \quad (1)$$

【英文】

Provided are a thermoplastic liquid crystal polymer film, a multi-layered body, and a shaped article, the film having a wide process window for multilayering during production of a wiring board and being excellent in heat resistance and productivity. The thermoplastic liquid crystal polymer is formed from a thermoplastic liquid crystal polymer capable of forming an optically anisotropic melt phase, and diffraction profile of a polymer section of the film detected by wide-angle x-ray diffractometry satisfies the formula, $0 \leq UC \leq 2.0$ (1), where UC is a value calculated as $UC = B/A \times 100$, where A is an integrated intensity of the profile on the base line in the range of $2\theta = 14^\circ$ to 26° , B is an integrated intensity of a sub-peak profile in the range of $2\theta = 22.3^\circ$ to 24.3° , after extracting a main peak profile by approximating the main peak profile to a linear function.

【指定代表圖】圖 3。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體、及成形體、以及彼等之製造方法

【英文發明名稱】

THERMOPLASTIC LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM,
MULTI-LAYERED BODY AND SHAPED ARTICLE, AND
PRODUCTION METHODS THEREOF

[相關申請]

【0001】本案係主張 2019 年 4 月 23 日已在日本申請的日本特願 2019-082063 的優先權者，並藉由參照其整體而引用成為本申請的一部分。

【技術領域】

【0002】本發明係關於包含能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)，且耐熱性優異的薄膜、積層體、及成形體、以及彼等之製造方法。

【先前技術】

【0003】近年來，在電子/電氣/通訊工業領域中，因設備的小型化/輕量化的要求，故印刷電路基板的高密度化的必要性正在提高。伴隨於此，正在發展電路基板的多層化、佈線間距的狹窄化、通孔的細微化等各式各樣的方法。例如，高密度化電路係將包含非金屬層與金屬層之覆金屬積層板隔著非金屬層進行多層化而製造。以往，印刷電路基板/電路主要係使用酚樹脂、環氧樹脂等熱固性樹脂作為非金屬層，並與銅箔等金屬層進行積層而製造。然而，已知熱固性樹脂在藉由加熱反應而變

得能適合的積層為止前需要時間。

【0004】相對於此，將生產性提升作為目的，一般採用複數片的同時積層、由裝置所致之同時多段製造。在此種狀況下，熱塑性液晶聚合物材料可期待活用為熱塑性樹脂一事之生產性的提升效果，又，在物性面上亦因相較於其他材料，吸水率與介電損失極低，而以高頻率傳輸用途為代表正受到高度注目。

【0005】熱塑性液晶聚合物材料係利用熱塑性而使由熱壓接所致之多層化成為可能，但另一方面，亦需要在多層化之際的耐熱性。也就是說，即使在將使用於多層化之非金屬層適當地軟化/可塑化而在與積層板的金屬層或非金屬層穩固地附著之條件下製造積層體之際，在積層板的非金屬層具有高耐熱性之情形，亦能製造操作範圍(process window)(製造條件的最適範圍)寬廣且穩定的產品。

【0006】作為多層積層體的穩定的製造法，作為不使用接著劑的例子，在專利文獻 1(日本專利第 4004139 號公報)、專利文獻 2(日本專利第 4138995 號公報)中記載有包含熔點不同的熱塑性液晶聚合物薄膜與金屬層之金屬積層體與非金屬層的多層積層板之製造方法。

【0007】在專利文獻 3(日本專利第 3893930 號公報)所提案之多層基板的製造方法中，積層包含熱塑性樹脂之複數片材，在一片一片地將前述積層片材保持在片材保持具的狀態下，隔著可撓性材料進行加熱及加壓，藉此可不利用以往的分批型真空室地製造多層基板。因此，根據該製造方法，相較於使用以往的分批型真空室之步驟，可大幅地提高生產效率。

【0008】關於材料本身的耐熱化，作為熱塑性液晶聚合物材料的耐熱化，在專利文獻 4(日本專利第 3878741 號公報)中記載有將熔點為 300℃以下的熱塑性液晶聚合物的熔點提高至 300℃以上的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

專利文獻 1：日本專利第 4004139 號公報

專利文獻 2：日本專利第 4138995 號公報

專利文獻 3：日本專利第 3893930 號公報

專利文獻 4：日本專利第 3878741 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】然而，在專利文獻 1 及 2 所提案之多層積層板中，因使用低熔點的熱塑性液晶聚合物薄膜的點，而難以擴大操作範圍。又，在提高熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點之情形，因需要由多階段所致之 4 小時以上的熱處理，故有缺乏生產性這樣的問題點。

【0011】又，在專利文獻 3 所提案之方法中，在隔著可撓性材料急速加熱積層片材之際，熱塑性樹脂會引起水解反應，例如在熱塑性液晶聚合物等中，樹脂的流動性變大，有導體圖案的位置偏離、在樹脂薄膜中發生空隙這樣的問題點。

【0012】再者，在專利文獻 4 所記載之方法中，雖亦能藉由多階段且藉由 4 小時以上的加熱而提高熱塑性液晶聚合物的熔點，但此種方法有缺乏生產性這樣的問題點。

【0013】因此，對於在使用熱塑性液晶聚合物薄膜進行多層化時擴大操作範圍，在設備、接著劑的改善方面有極限，無法充分地滿足進一步的多層化的要求。又，在僅單純地提升熔點方面，包含熱塑性液晶聚合物薄膜製造時的生產性在內，皆無法滿足市場要求。

【0014】因此，本發明之目的在於提供在進行多層化之際操作範圍寬廣的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體、及成形體、以及能輕易地製造此等的方法。

[用以解決課題之手段]

【0015】本發明人等為了解決上述課題而專心致志地探討的結果，驚人地發現，在包含具有均勻性高的斜方晶結晶結構之結晶，且將由廣角 X 射線繞射測定所偵測之 $2\theta=14\sim 26$ 度的積分強度設為 A、將 $2\theta=22.3\sim 24.3$ 度的積分強度設為 B、並設為 $B/A\times 100=UC$ 之情形，UC 存在於特定範圍之熱塑性液晶聚合物薄膜係在耐熱化步驟中利用與以往的耐熱化步驟不同的機制控制結晶結構而進行耐熱化，此種熱塑性液晶聚合物薄膜因可控制配合所要求的耐熱性之結晶形成所需要的時間，故不僅會縮短耐熱化所需要的時間，在積層步驟及電路加工步驟雙方中，亦會具有源自高耐熱性的寬廣操作範圍，進而完成本發明。

【0016】亦即，本發明能由以下的態樣所構成。

[態樣 1]

一種熱塑性液晶聚合物薄膜，其係由能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)所構成，

在前述聚合物部分中，在由廣角 X 射線繞射測定所偵測的

繞射量變曲線中，在將 $2\theta=14\sim 26$ 度之基線上的積分強度設為 A、將在 $2\theta=22.3\sim 24.3$ 度中將主峰的量變曲線近似線性函數並去除後的次峰的量變曲線的積分強度設為 B、並設為 $B/A\times 100=UC$ 時，滿足下述式(1)，

$$0 \leq UC \leq 2.0 \quad (1)。$$

[態樣 2]

如態樣 1 所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜，其滿足下述式(2)，

$$0.1 \leq UC \leq 1.5 \quad (2)。$$

[態樣 3]

如態樣 1 或 2 所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜，其中，在將於 $2\theta=20\pm 1$ 度存在最大值的前述主峰的半高寬(full width at half maximum)設為 SC(度)時，滿足 $1.4 \leq SC$ 。

[態樣 4]

如態樣 1 至 3 中任一態樣所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜，其中，使用示差掃描熱析儀，在從室溫起至 400°C 的溫度範圍中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升溫之際出現的吸熱峰位置為 310°C 以上(較佳為 315°C 以上，更佳為 320°C 以上)。

[態樣 5]

一種積層體，其具備至少一層如態樣 1 至 4 中任一態樣所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜。

[態樣 6]

如態樣 5 所記載之積層體，其更具備至少一層金屬層。

[態樣 7]

如態樣 6 所記載之積層體，其中，前述金屬層係由選自銅、

銅合金、鋁、鋁合金、鎳、鎳合金、鐵、鐵合金、銀、銀合金、及此等的複合金屬種類的至少一種所構成。

[態樣 8]

一種成形體，其係由如態樣 1 至 4 中任一態樣所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜或如態樣 5 至 7 中任一態樣所記載之積層體所形成。

[態樣 9]

如態樣 8 所記載之成形體，其為電路板。

[態樣 10]

如態樣 8 或 9 所記載之成形體，其為高頻率用電路基板、車載用感測器、行動用電路基板、或天線。

[態樣 11]

一種如態樣 1 至 4 中任一態樣所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，對於由熔點上升速度 R_{tm} 為 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上(較佳為 $0.22^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上，再佳為 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上，又再佳為 $0.26^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上)的熱塑性液晶聚合物所構成之熱塑性液晶聚合物薄膜(材料薄膜)，進行熱處理而耐熱化。

[態樣 12]

如態樣 11 所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，前述熱處理為一階段或複數階段的熱處理，在將熱塑性液晶聚合物的熔點設為 T_{m0} 之情形，在 $T_{m0}^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳為 $(T_{m0}-2)^{\circ}\text{C}$ 以下進行第一熱處理而耐熱化。

[態樣 13]

如態樣 11 或 12 所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，作為熱源，使用選自熱風烘箱、蒸氣烘箱、電熱

器、紅外線加熱器、陶瓷加熱器、熱輥、熱壓、及電磁波照射機的至少一種。

[態樣 14]

如態樣 11 至 13 中任一態樣所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，前述熱處理為一階段。

[態樣 15]

一種如態樣 5 至 7 中任一態樣所記載之積層體的製造方法，其中，對於具備由熱塑性液晶聚合物所構成之聚合物層的積層體，亦即前述聚合物層係由熔點上升速度 R_{tm} 為 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上(較佳為 $0.22^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上，再佳為 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上，又再佳為 $0.26^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上)的熱塑性液晶聚合物所構成之積層體，進行熱處理而耐熱化。

[態樣 16]

如態樣 15 所記載之積層體的製造方法，其中，前述熱處理為一階段或複數階段的熱處理，在將熱塑性液晶聚合物的熔點設為 T_{m0} 之情形，在 $T_{m0}^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳為 $(T_{m0}-2)^{\circ}\text{C}$ 以下進行第一熱處理而耐熱化。

[態樣 17]

如態樣 15 或 16 所記載之積層體的製造方法，其中，作為熱源，使用選自熱風烘箱、蒸氣烘箱、電熱器、紅外線加熱器、陶瓷加熱器、熱輥、熱壓、及電磁波照射機的至少一種。

[態樣 18]

一種方法，其係藉由對於如態樣 1 至 4 中任一態樣所記載之熱塑性液晶聚合物薄膜、及/或如態樣 5 至 7 中任一態樣所記載之積層體進行後加工而製造成形體。

【0017】在態樣 11 中，所謂熱塑性液晶聚合物的熔點上升速度，係在示差掃描熱析測定中，在常溫(例如 25℃)與指定溫度(例如 400℃)之間，將熱塑性液晶聚合物薄膜(原料薄膜)進行加熱、冷卻、再加熱之際，將在再加熱時出現吸熱峰的溫度設為熱塑性液晶聚合物的熔點 T_{m0} ，且將熱塑性液晶聚合物薄膜以 $T_{m0}-10^{\circ}\text{C}$ 的溫度進行熱處理一小時後，在示差掃描熱析測定中，在從常溫(例如 25℃)加熱至指定溫度(例如 400℃)之際，將出現吸熱峰的溫度設為 $T_{m'}$ 時，由 $R_{tm}=(T_{m'}-T_{m0})/60$ 所算出的值。在上述的示差掃描熱析測定中之溫度變化率(升溫速度、降溫速度)可為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

【0018】本說明書中，所謂積層體，意指已對於熱塑性液晶聚合物薄膜積層被黏著物的結構物，所謂成形體，意指已對於熱塑性液晶聚合物薄膜形成電路等的結構物。

[發明之效果]

【0019】本發明中，可製造源自高耐熱性而在積層/電路加工之際具有寬廣操作範圍的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體，因此例如伴隨著至今為止繁雜的多層積層程序的簡略化，而能以低成本製造積層體。再者，變得亦能不使用特殊的設備、夾具地製造超多層積層基板。

【0020】此外，申請專利範圍及/或說明書所揭示之至少二個構成要素的任何組合亦包含在本發明中。尤其，申請專利範圍所記載之請求項的二個以上的任何組合亦包含在本發明中。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 係本發明的一態樣中之覆金屬積層板的剖面圖。

圖 2 係本發明的一態樣中之多層積層基板製作時的組件的剖面圖。

圖 3 係揭示由本發明的實施例 1 所得之熱處理後的薄膜之廣角 X 射線繞射量變曲線(數據 3)的圖表。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0022】以下，針對本發明的實施形態進行說明。此外，在以下的說明中，作為表現特定功能的化合物，雖揭示具體例，但本發明不受限於此。又，所例示之材料只要沒有特別說明，則可單獨使用亦可組合使用。

【0023】

[熱塑性液晶聚合物]

本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜係由熱塑性液晶聚合物所構成。此熱塑性液晶聚合物係由可熔融成形的液晶聚合物(或能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物)所構成，只要是可熔融成形的液晶聚合物則不特別限定其化學構成，但可列舉例如熱塑性液晶聚酯、或在此中已導入醯胺鍵的熱塑性液晶聚酯醯胺等。

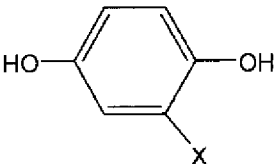
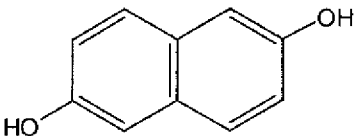
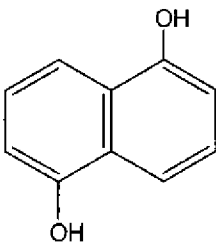
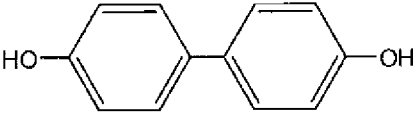
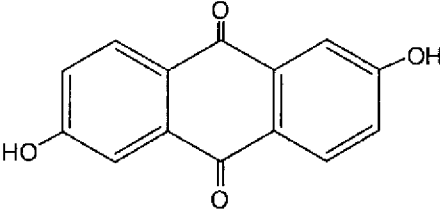
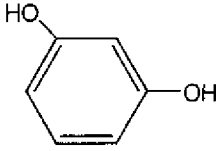
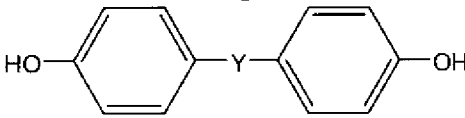
【0024】又，熱塑性液晶聚合物可為在芳香族聚酯或芳香族聚酯醯胺中已進一步導入醯亞胺鍵、碳酸酯鍵、碳二亞胺鍵、三聚異氰酸酯(isocyanurate)鍵等源自異氰酸酯的鍵等之聚合物。

【0025】作為能用於本發明的熱塑性液晶聚合物的具體例，可列舉由以下所例示之被分類成(1)至(4)的化合物及其衍生物所致之公知的熱塑性液晶聚酯及熱塑性液晶聚酯醯胺。

惟，為了形成能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物，理所當然地在各種原料化合物的組合中有適當的範圍。

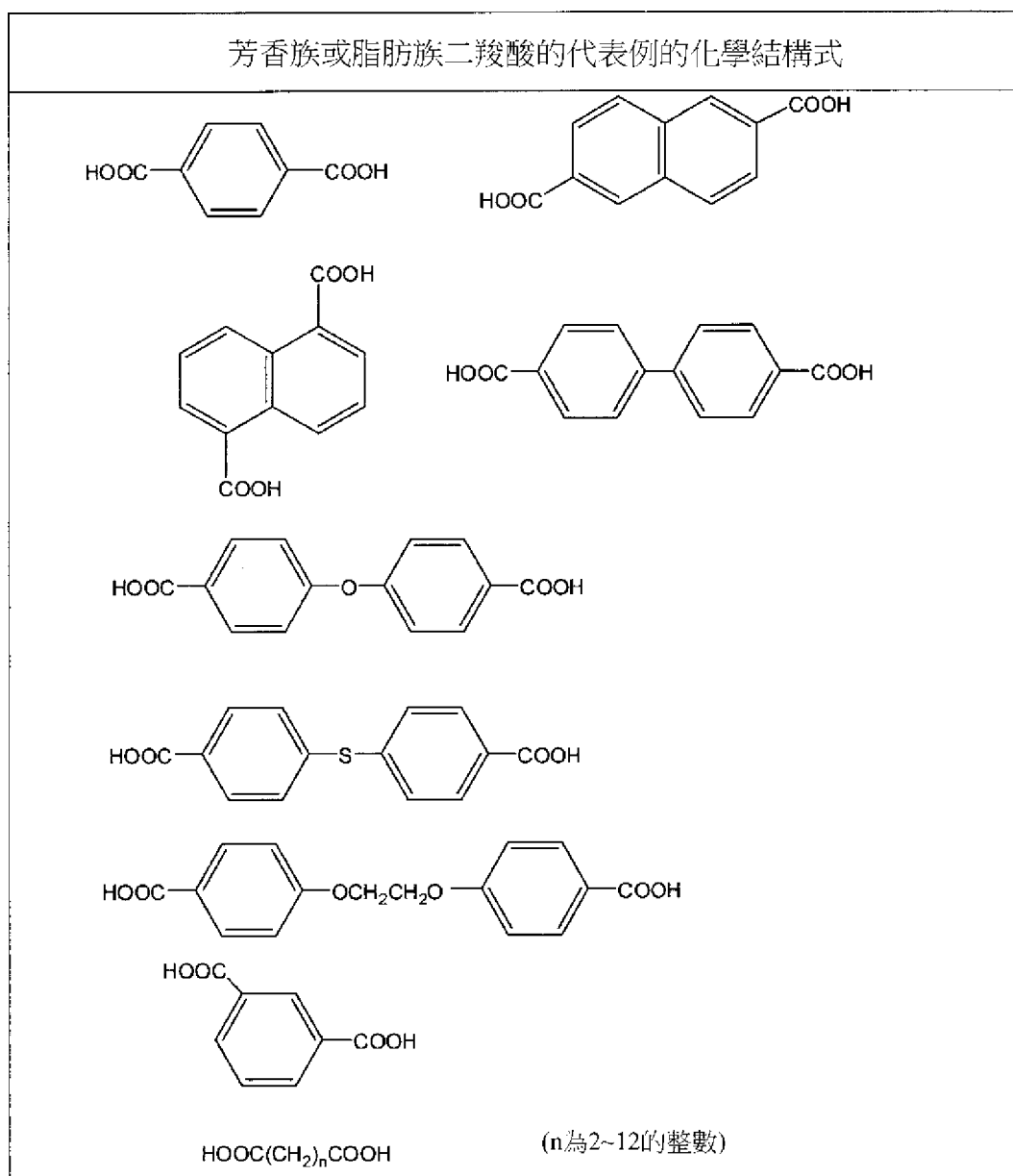
【0026】(1)芳香族或脂肪族二醇(代表例係參照表 1)

[表 1]

芳香族或脂肪族二醇的代表例的化學結構式	
	(X為氫原子或鹵素原子、 C ₁₋₃ 等的低級烷基、苯基等基)
	
	
	
	(Y為-O-、-CH ₂ -、-S-、-CO-、 -C(CH ₃) ₂ -、-SO ₂ -等基)
$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	(n為2~12的整數)

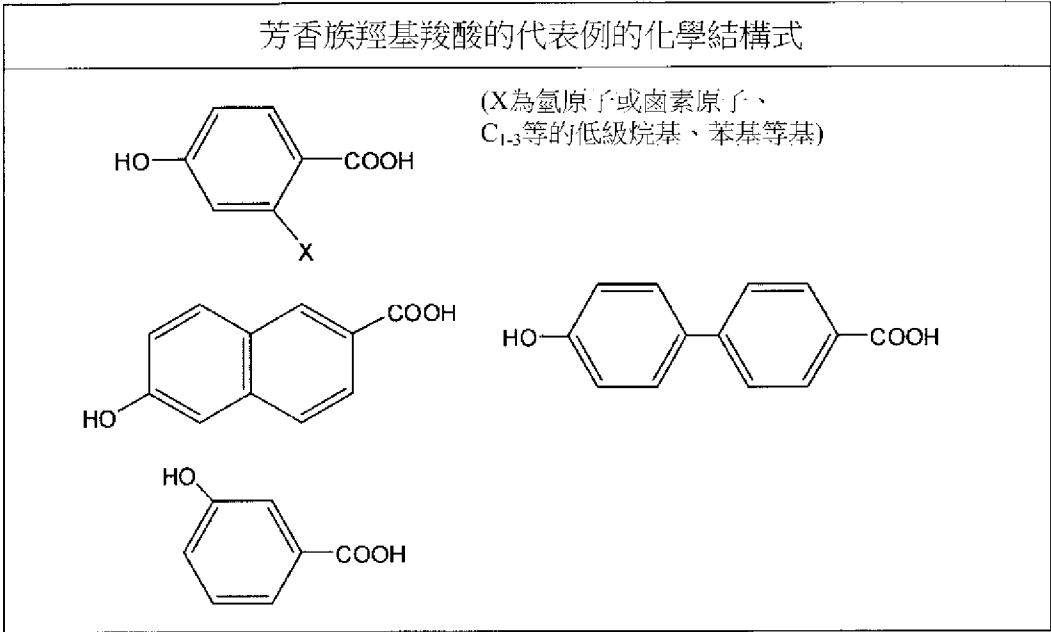
【0027】(2)芳香族或脂肪族二羧酸(代表例係參照表 2)

[表 2]



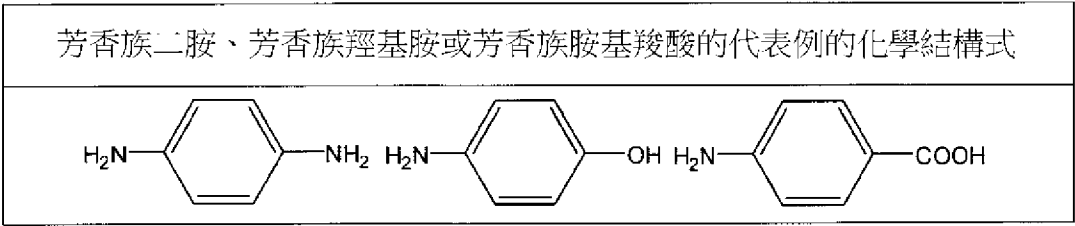
【0028】(3)芳香族羧基酸(代表例係參照表 3)

[表 3]



【0029】(4)芳香族二胺、芳香族羧基胺或芳香族胺基羧酸
(代表例係參照表 4)

[表 4]



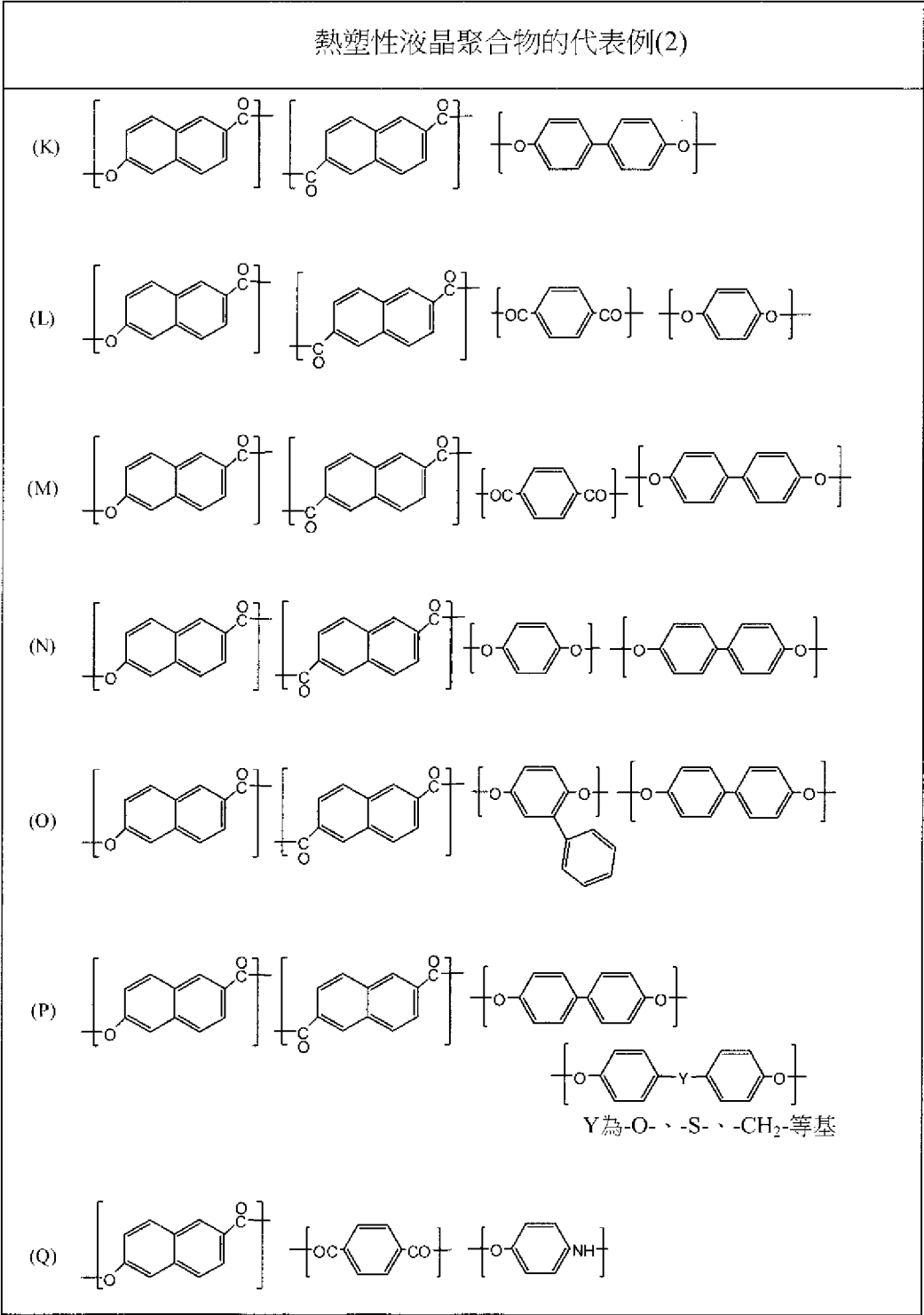
【0030】作為由此等原料化合物所得之熱塑性液晶聚合物的代表例，可列舉具有表 5 及 6 所示之結構單元的共聚物。

【0031】

[表 5]

熱塑性液晶聚合物的代表例(1)	
(A)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right]$
(B)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(C)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(D)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(E)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(F)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$ Y為-O-、-S-、-CH₂-等基
(G)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right]$
(H)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(I)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(J)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$

[表 6]



【0032】此等共聚物之中，較佳為至少包含對羥苯甲酸及/或 6-羥基-2-萘甲酸作為重複單元之聚合物，尤其，較佳為(i)包含對羥苯甲酸與 6-羥基-2-萘甲酸的重複單元之聚合物、或(ii)包含選自包含對羥苯甲酸及 6-羥基-2-萘甲酸之群組的至少

一種的芳香族羥基羧酸、至少一種的芳香族二醇、以及至少一種的芳香族二羧酸的重複單元之共聚物。

【0033】在熱塑性液晶聚合物係包含對羥苯甲酸(A)及 6-羥基-2-萘甲酸(B)的重複單元之共聚物之情形，其莫耳比(A)/(B)較佳為(A)/(B)=10/90～90/10，更佳為 50/50～90/10，再佳為 75/25～90/10，又再佳為 75/25～85/15，特佳為 77/23～80/20。

【0034】例如，(i)的共聚物之情形，除了對羥苯甲酸及 6-羥基-2-萘甲酸的重複單元之外，由調整分子量等之觀點而言，亦可包含由芳香族二醇、芳香族二羧酸(例如，對苯二甲酸)所構成之重複單元。

【0035】又，(ii)的共聚物之情形，可為包含以下重複單元的共聚物：選自包含對羥苯甲酸及 6-羥基-2-萘甲酸之群組的至少一種的芳香族羥基羧酸；選自包含 4,4'-二羥基聯苯、氫醌、苯基氫醌、及 4,4'-二羥基二苯基醚之群組的至少一種的芳香族二醇；以及選自包含對苯二甲酸、間苯二甲酸及 2,6-萘二甲酸之群組的至少一種的芳香族二羧酸。

【0036】此外，本發明中所謂能形成光學性各向異性的熔融相，例如可藉由將試料載置於熱載台，在氮氣體環境下進行升溫加熱，觀察試料的透射光而確認。

【0037】本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜，在上述共聚物之中，較佳為由熔點上升速度 R_{tm} 為 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上之熱塑性液晶聚合物所構成。更佳可為 $0.22^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上，再佳可為 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上，又再佳可為 $0.26^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上。熱塑性液晶聚合物的熔點上升速度 R_{tm} 的上限未被特別限制，但可為

1.0°C/min 以下。

【0038】熔點上升速度 R_{Tm} 係如以下般算出。首先，使用示差掃描熱析儀，將熱塑性液晶聚合物薄膜的一部分置入試料容器，以 10°C/min 的速度從室溫(例如，25°C)升溫至 400°C 後，以 10°C/min 的速度冷卻至室溫，將再次以 10°C/min 的速度從室溫升溫至 400°C 之際出現的吸熱峰的位置作為構成熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物固有的熔點(以下稱為 T_{m0})進行測定。

又，將用於 T_{m0} 的測定之熱塑性液晶聚合物薄膜以 $T_{m0}-10^{\circ}\text{C}$ 處理 60 分鐘後，將已進行該處理的熱塑性液晶聚合物薄膜的一部分置入試料容器，將以 10°C/min 的速度從室溫升溫至 400°C 之際出現的吸熱峰的位置作為已在 $T_{m0}-10^{\circ}\text{C}$ 氣體環境熱處理 60 分鐘之熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點 $T_{m'}$ 進行測定。基於此等測定值，藉由以下的公式，算出構成熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物的熔點上升速度 $R_{tm}(^{\circ}\text{C}/\text{min})$ 。

$$R_{tm} = (T_{m'} - T_{m0}) / 60$$

【0039】如於後述的實施例及比較例所示，即使是由相同種類的單體所構成之情形，結晶的堆積(packing)特性亦能依據單體的構成比例的些微差異而變化。因此，難以利用單體的構成比例等表示結晶的堆積特性。

【0040】另一方面，本發明人等發現，藉由掌握熔點上升速度，能掌握有助於熱塑性液晶聚合物的耐熱性提升之結晶的堆積特性。藉此，只要可確認係熔點上升速度 R_{tm} 迅速的熱塑性液晶聚合物，則本發明所屬技術領域中具有通常知識者能輕易地判斷有無對耐熱化具貢獻的結晶的堆積特性。而且，本發

明所屬技術領域中具有通常知識者不需要過度的嘗試錯誤，便可將具有對耐熱化具貢獻的結晶的堆積特性之熱塑性液晶聚合物進行熱處理，而獲得具有指定結晶量變曲線之熱塑性液晶聚合物薄膜等。

【0041】熱塑性液晶聚合物係熔點(T_{m0})例如較佳為 300～380℃的範圍，更佳可為 305～360℃的範圍，再佳可為 310～350℃的範圍。此外，熔點係可使用示差掃描熱析儀，如上述般觀察熱塑性液晶聚合物樣品的熱行為而獲得。

【0042】又，由熔融成形性的觀點而言，熱塑性液晶聚合物例如可具有在($T_{m0} + 20$)℃之剪切速度1000/s的熔融黏度 30～120Pa·s，較佳可具有熔融黏度 50～100Pa·s。

【0043】前述熱塑性液晶聚合物中，在不損及本發明的效果之範圍內，可添加聚對苯二甲酸乙二酯、改質聚對苯二甲酸乙二酯、聚烯烴、聚碳酸酯、聚芳酯(polyarylate)、聚醯胺、聚苯硫(polyphenylene sulfide)、聚醚醚酮、氟樹脂等熱塑性聚合物、各種添加劑。又，因應需要亦可添加填充劑。

【0044】

[熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體或成形體的製造方法]

本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜係能藉由對於由熔點上升速度 R_{tm} 為 0.20℃/min 以上的熱塑性液晶聚合物所構成之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)進行熱處理而製造。

【0045】熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)只要係由具有特定熔點上升速度 R_{tm} 的熱塑性液晶聚合物所構成，則其製造方法未被特別限定，例如，可將前述熱塑性液晶聚合物進行澆鑄成形而獲得薄膜，亦可將前述熱塑性液晶聚合物的熔融

混練物進行擠壓成形而獲得薄膜。作為擠壓成形法，係使用任意方法者，但周知的 T 型模(T-DIE)法、充氣(Inflation)法等就工業上而言是有利的。尤其在充氣法中，不僅在熱塑性液晶聚合物薄膜的機械軸方向(以下，簡稱為 MD 方向)，亦在與此正交的方向(以下，簡稱為 TD 方向)施加應力，而可在 MD 方向、TD 方向均勻地延伸，因此能獲得已控制在 MD 方向與 TD 方向中之分子定向性、介電特性等的熱塑性液晶聚合物薄膜。

【0046】例如，在由 T 型模法所致之擠壓成形中，可將由 T 型模所擠壓之熔融體薄片，不僅對於熱塑性液晶聚合物薄膜的 MD 方向，而是對於此與 TD 方向雙方同時進行延伸而製膜，或可將由 T 型模所擠壓之熔融體薄片暫時先在 MD 方向進行延伸，接著在 TD 方向進行延伸而製膜。

【0047】又，在由充氣法所致之擠壓成形中，對於由環模所熔融擠壓之圓筒狀薄片，可以指定拉伸比(相當於 MD 方向的延伸倍率)及吹比(相當於 TD 方向的延伸倍率)進行延伸而製膜。

【0048】此種擠壓成形的延伸倍率，作為 MD 方向的延伸倍率(或拉伸比)，例如可為 1.0~10 左右，較佳可為 1.2~7 左右，再佳可為 1.3~7 左右。又，作為 TD 方向的延伸倍率(或吹比)，例如可為 1.5~20 左右，較佳可為 2~15 左右，再佳可為 2.5~14 左右。

【0049】對於如此進行所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜、材料薄膜)進行熱處理，而被耐熱化。

熱處理的方法只要經耐熱化的熱塑性液晶聚合物薄膜具有特定結晶量變曲線則未被特別限定，例如，可將熱塑性液晶聚

合物薄膜(耐熱化前薄膜)藉由卷對卷等而進行直接熱處理，亦可將積層暫時得到之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)與被黏著物的積層體進行熱處理，亦可將藉由濺鍍或電鍍等而在熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)上直接形成金屬層的積層體進行熱處理。此種積層體能利用熱壓或熱輥、雙帶沖壓(double belt press)等的熱壓接法而製造，但不特別受限於此。

【0050】作為進行熱處理之際的熱源，能利用公知或慣用的熱源。作為較佳的熱源，可列舉例如，熱風烘箱、蒸氣烘箱、電熱器、紅外線加熱器、陶瓷加熱器、熱輥、熱壓、電磁波照射機(例如，微波照射機等)等。此等熱源可單獨或組合二種以上而使用。

【0051】耐熱化雖能藉由一階段或複數階段的熱處理而進行，但在本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜中，較佳為以一至二階段進行熱處理，更佳為以一階段進行熱處理為較佳。

【0052】在一階段或複數階段的熱處理中，例如，作為第一熱處理，在將熱塑性液晶聚合物的熔點設為(T_{m0})之情形，可在 $T_{m0}^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳為 $(T_{m0}-2)^{\circ}\text{C}$ 以下進行加熱處理。加熱溫度較佳可為 $(T_{m0}-50)^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳可為 $(T_{m0}-40)^{\circ}\text{C}$ 以上。於此，熱塑性液晶聚合物的熔點(T_{m0})可藉由前述的熔點的測定方法而求取。在一階段的熱處理中，僅藉由第一熱處理進行耐熱化，而在複數階段的熱處理中，第一熱處理以後，下一階段的熱處理溫度可藉由比前階段的熱處理溫度更高的加熱溫度進行熱處理。

【0053】熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點雖因應熱處理而上

升，但在本發明中因能迅速的耐熱化，故加熱溫度只要將熱塑性液晶聚合物的熔點(T_{m0})作為基準而決定即可。

【0054】因此，第二熱處理以後的加熱溫度可因應需要而在熱塑性液晶聚合物的熔點(T_{m0})以上進行，例如，在複數階段的熱處理中之最高到達溫度可為 $(T_{m0} + 30)^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳可為 $(T_{m0} + 20)^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0055】在熱處理中之各階段的加熱時間，可因應加熱溫度、熱處理的階段等而適當設定。在本發明中，因能迅速的耐熱化，故加熱時間例如整體可為 10 分鐘～3 小時左右，較佳可為 10 分鐘～2 小時左右(例如 30 分鐘～2 小時左右)，更佳可為 10 分鐘～1.3 小時左右(例如 45 分鐘～1.3 小時左右)。

【0056】作為被黏著物，只要可利用作為熱處理的支持體則未被特別限定，可列舉金屬層、耐熱性樹脂層等。

【0057】作為構成金屬層的金屬，只要為具有導電性的金屬則未被特別限定，但可列舉例如，銅、銅合金、鋁、鋁合金、鎳、鎳合金、鐵、鐵合金、銀、銀合金、及此等的複合金屬種類等。在此等金屬中，可以 2000 質量 ppm 以下包含其他金屬種類，亦可存在不可避免的雜質。

【0058】使用金屬層作為被黏著物之情形，在熱處理後，能以熱塑性液晶聚合物薄膜部分經耐熱化的積層體的形態直接使用。例如，在需要導電性、放熱性之情形，只要使用銅、銅合金、銀、銀合金即可，若需要強磁性則使用鐵合金等即可，若需要便宜者則使用鋁等即可。

【0059】較佳為，可使用銅作為電路基板用的金屬種類，具體而言，金屬層可由包含 99.8%質量以上的銅，再包含 2000

質量 ppm 以下的選自包含銀、錫、鋅、鉻、硼、鈦、鎂、磷、矽、鐵、金、鎳、及鈷之群組的至少一種的其他金屬種類、及剩餘部分不可避免的雜質的銅所構成。

【0060】作為在熱塑性液晶聚合物薄膜上形成金屬層的方法，可使用公知的方法。例如在熱塑性液晶聚合物薄膜上，可蒸鍍金屬層，亦可藉由無電解電鍍、電解電鍍而形成金屬層。又，亦可藉由熱壓接而將金屬箔(例如銅箔)積層在熱塑性液晶聚合物薄膜的表面。銅箔只要為在電路基板中能使用的銅箔，則未被特別限定，可為壓延銅箔、電解銅箔之任一者。

【0061】作為構成耐熱性樹脂層的樹脂，可列舉具有比在熱處理所實行的最高到達溫度更高的熔點之樹脂或熱固性樹脂等，較佳可列舉聚醯亞胺、聚苯醚(polyphenylene ether)、聚苯硫、氟樹脂(例如，聚四氟乙烯)等。

【0062】作為在熱塑性液晶聚合物薄膜上形成耐熱性樹脂層之方法，可使用公知的方法，例如可藉由熱壓接而將耐熱性樹脂薄膜積層在熱塑性液晶聚合物薄膜的表面。

【0063】前述熱塑性液晶聚合物薄膜與金屬層的積層體，若將在各個單層的厚度設為 $T_a(\mu\text{m})$ 、 $T_b(\mu\text{m})$ ，則 T_a 、 T_b 分別能選自 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 的範圍。由近年的薄型化、輕量化的觀點而言， T_a 較佳可為 $1 \sim 175 \mu\text{m}$ ，更佳可為 $5 \sim 130 \mu\text{m}$ 左右。又， T_b 較佳可為 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，更佳可為 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 左右。

【0064】此外，前述積層體具有熱塑性液晶聚合物薄膜與金屬層的多層結構，包含至少一層的熱塑性液晶聚合物薄膜與至少一層的金屬層。例如，作為多層結構的積層體，可列舉具有以下積層結構者，但不限於此等，

(i)金屬層/熱塑性液晶聚合物薄膜

(ii)金屬層/熱塑性液晶聚合物薄膜/金屬層

(iii)熱塑性液晶聚合物薄膜/熱塑性液晶聚合物薄膜/金屬層

(iv)熱塑性液晶聚合物薄膜/金屬層/熱塑性液晶聚合物薄膜

(v)金屬層/熱塑性液晶聚合物薄膜/熱塑性液晶聚合物薄膜/
金屬層

(vi)金屬層/熱塑性液晶聚合物薄膜/金屬層/熱塑性液晶聚
合物薄膜/金屬層等。

【0065】此外，熱塑性液晶聚合物薄膜可以已與被黏著物積層的狀態，直接以積層體的形態使用，亦可與被黏著物分離而單獨使用熱塑性液晶聚合物薄膜。再者，對於熱塑性液晶聚合物薄膜，亦可隔著適當的接著層而進行多層化。作為接著層，可列舉例如，聚苯醚、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、熱塑性聚醯亞胺、聚醚醯亞胺等。

【0066】又，例如，成形體亦可藉由對於熱塑性液晶聚合物薄膜、及/或積層體進行後加工而被製造。

【0067】例如，對於熱塑性液晶聚合物薄膜，可藉由在表面上形成導體圖案，而製造電路板等成形體(或單位電路基板)。又，對於積層體的金屬層，可藉由形成導體圖案，而製造電路板等成形體(或單位電路基板)。

再者，亦可將已形成導體圖案的單位電路基板對於其他基板材料進行重疊而多層化，藉此製造電路板等成形體(或電路基板)。作為基板材料，可例示上述的熱塑性液晶聚合物薄膜、金屬層、單位電路基板等，因應需要亦可使用接著層。

【0068】或者，亦可對於具備由熱塑性液晶聚合物所構成

之聚合物層的預備成形體，亦即前述聚合物層係由熔點上升速度 R_{tm} 為 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上的熱塑性液晶聚合物所構成之預備成形體，進行熱處理，而獲得成形體。該情形，成形體的聚合物部分具有後述之特定範圍的 UC。

【0069】

[熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體]

本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體、及成形體係藉由熱處理而在熱塑性液晶聚合物中產生具有特定結晶結構(斜方晶結構)的結晶，因此熱塑性液晶聚合物部分在由廣角 X 射線繞射測定所偵測之繞射量變曲線中，在將 $2\theta=14\sim 26$ 度之基線上的積分強度設為 A、將在 $2\theta=22.3\sim 24.3$ 度中將主峰的量變曲線近似線性函數並去除後的次峰的量變曲線的積分強度設為 B、並設為 $B/A\times 100=UC$ 時，滿足下述式(1)，更佳為滿足下述式(2)。

$$0 \leq UC \leq 2.0 \quad (1)$$

$$0.1 \leq UC \leq 1.5 \quad (2)$$

【0070】本發明中所謂之 UC，可被視為斜方晶結晶的結構的均勻性(結晶性)之指標。數值愈大，意指斜方晶的(200)面的繞射信號愈靈敏。亦即，結晶結構的均勻性高的斜方晶大幅成長。此外，由廣角 X 射線繞射測定所致之 UC，係藉由後述實施例所記載的方法所測定之值。

由上述觀點而言，UC 較佳為 0.20 以上，更佳為 0.50 以上，再佳為 0.80 以上，又再佳為 1.00 以上，特佳為 1.25 以上。

【0071】又，將在 $2\theta=20\pm 1$ 度存在最大值之前述主峰的半

高寬設為 SC (度)時，較佳為滿足 $1.4 \leq SC$ 。在 SC 的值為高之情形，能進一步使斜方晶的生成度提升。在一般的熱處理中熔點提升之情形，能藉由提高 SC 的值而進行耐熱化，但在本發明中，藉由熱塑性液晶聚合物部分具有源自特定結晶結構之特定值的參數 UC ，即使 SC 的值相對地低，亦能進行高熔點化。

【0072】主峰的半高寬 SC 再佳為 1.7 以下。在滿足 $1.4 \leq SC \leq 1.7$ 之情形，可被視為在多數薄膜中產生具有大微晶尺寸的斜方晶。

【0073】又，本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜係使用示差掃描熱析儀，將以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從室溫(例如 25°C)升溫至 400°C 的溫度範圍之際出現的吸熱峰位置設為熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點(T_m)。例如，熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點(T_m)可為 310°C 以上，較佳可為 315°C 以上，更佳可為 320°C 以上。熔點(T_m)的上限未被特別限定，但例如可為 400°C 左右。

【0074】例如，在熱塑性液晶聚合物部分中，將 SC 與熔點(T_m)的關係以 T_m/SC 表示之情形，在本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體中， T_m/SC 例如可為 $180 \sim 240$ 左右，較佳可為 $182 \sim 235$ 左右，更佳可為 $185 \sim 230$ 左右。

【0075】本發明中之最大的特徵在於，藉由利用上述參數記載在被使用作為積層體或成形體之際所求取的耐熱性及其積層體的生產性，而發現迄今未見過的嶄新的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體。

【0076】即使係已市售的熱塑性液晶聚合物薄膜，例如亦存在熔點為 $280 \sim 340^{\circ}\text{C}$ 的高耐熱性薄膜，但在此種熱塑性液晶聚合物薄膜中， UC 不存在於指定範圍。在此種熱塑性液晶聚合

物薄膜中，耐熱化不是藉由斜方晶的形成而進行，而主要是藉由固相聚合程序而進行，因此耐熱化變得需要龐大時間的熱處理，就生產性的點而言為不利。

【0077】於此，重要的點在於，根據本發明，即使係具有與由以往技術所得之熱塑性液晶聚合物薄膜相同的熔點之情形，在本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體中，因 UC 存在於特定範圍，故其耐熱性與生產性亦高。又，藉由控制耐熱化的熱處理溫度及時間，熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點能任意地控制成與以往同樣的溫度。

【0078】因此，本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體不僅耐熱性優異，且操作範圍亦寬廣，因此可適合使用在各種用途。

【0079】例如，具備至少一層的熱塑性液晶聚合物薄膜與至少一層的金屬層之積層體，可在金屬層形成電路圖案，作為電路板是有用的。又，在成形體具備複數電路層之情形，能滿足高密度化、高功能化的要求，因此成形體適合作為多層電路基板。

【0080】本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜、積層體及成形體不僅生產性優異，且耐熱性亦明顯地高，因此適合高頻率用電路基板、車載用感測器、行動用電路基板、天線等的用途，但不限定於此等。

[實施例]

【0081】以下列舉實施例更詳細地說明本發明，但本發明不受此等實施例任何限定。

【0082】

(膜厚)

使用數位厚度計(Mitutoyo 股份有限公司製)，將所得之熱塑性液晶聚合物薄膜在 TD 方向以 1cm 間隔進行測定，將從中心部及端部任意選擇的 10 點的平均值設為膜厚。

【0083】

(T_m)

使用示差掃描熱析儀(島津製作所股份有限公司製)，從在實施例及比較例中所得之熱塑性液晶聚合物薄膜採樣指定大小並置入試料容器，將以 10°C/min 的速度從室溫升溫至 400°C 之際出現的吸熱峰的位置設為熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點 T_m 。

【0084】

(T_{m0} 及 R_{tm})

使用示差掃描熱析儀(島津製作所股份有限公司製)，從熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)採樣指定大小並置入試料容器，在以 10°C/min 的速度從室溫升溫至 400°C 後，以 10°C/min 的速度冷卻至室溫，將再次以 10°C/min 的速度從室溫升溫至 400°C 之際出現的吸熱峰的位置設為構成熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物的熔點 T_{m0} 。

【0085】又，將熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)在批式烘箱中於 $T_{m0}-10^\circ\text{C}$ 的氣體環境下處理 60 分鐘。使用示差掃描熱析儀，從已處理的熱塑性液晶聚合物薄膜採樣指定大小並置入試料容器，將以 10°C/min 的速度從室溫升溫至 400°C 之際出現的吸熱峰的位置設為經上述處理的熱塑性液晶聚合物薄膜的熔點 T_m' ，藉由以下的公式，算出構成熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物的熔點上升速度 $R_{tm}(^\circ\text{C}/\text{min})$ 。

$$R_{tm} = (T_{m'} - T_{m_0}) / 60$$

【0086】

(廣角 X 射線繞射)

廣角 X 射線繞射測定係使用 Bruker AXS 公司製、D8 Discover 裝置。將熱塑性液晶聚合物薄膜裁切成 10mm 四邊形，貼附在標準的樣品座。為了提高數據的 S/N 比，熱塑性液晶聚合物薄膜係以使 MD 方向一致之方式重疊複數片，以厚度成為 0.5mm 左右之方式進行調整。X 射線源係設為 CuK α ，將燈絲電壓設為 45kV，將電流設為 110mA。準直器係使用 0.3mm 者。

【0087】將標準樣品座安裝至裝置，以從與熱塑性液晶聚合物薄膜的法線一致的方向照射 X 射線之方式進行位置調整。亦即，對於熱塑性液晶聚合物薄膜表面，垂直地照射 X 射線。將熱塑性液晶聚合物薄膜與偵測器的距離(攝影機距離)設為 100mm。偵測器係使用二維 PSPC 偵測器，取得二維繞射影像。偵測器係設置在試料的後方，以熱塑性液晶聚合物薄膜的法線、偵測器的法線、X 射線照射方向全部一致之方式進行配置。曝光時間係設為 600 秒鐘。

【0088】將所得之二維繞射影像進行圓環平均處理，轉換成一維量變曲線(數據 1)。圓環平均的範圍以繞射角(2 θ)表示係設為 10~30 度。方位角範圍係設為 0~180 度。2 θ 的節距(step)係設為 0.05 度。此外，使方位角 0 度對應於熱塑性液晶聚合物薄膜的 MD 方向。

【0089】經轉換的一維量變曲線(數據 1)係使用以相同條件所取得之背景值數據(未安裝試料時的測定數據)進行寄生散

射等的處理。亦即，在將背景值數據進行一維量變曲線化後，從熱塑性液晶聚合物薄膜的數據扣除。將此作為數據 2。

【0090】對於經背景值處理的數據 2，設定基線並扣除。基線係設為在背景值處理後的數據中，連接 2θ 在 14 度與 26 度之強度值的線性函數。此外，在 14 度及 26 度之強度值，係分別設為 13.8～14.2 度、25.8～26.2 度的範圍之強度的平均值(間隔 0.05 度)。從數據 2 扣除上述線性函數。將此作為數據 3。對於數據 3，在繞射角 2θ 為 14～26 度的範圍求取積分強度，將所求取的積分強度設為 A。

【0091】再者，在數據 3 中，計算連接繞射角 2θ 在 22.3 度與 24.3 度之強度值的線性函數，從數據 3 再減去線性函數。將此作為數據 4。對於數據 4，求取 2θ 為 22.3～24.3 度的範圍之積分強度(B)。再計算 $B/A \times 100 (=UC)$ 。

【0092】又，在數據 3 中，求取繞射角 2θ 在 19～21 度之範圍的最大強度值(M)，求取成為其一半的強度(M/2)。在數據 3 中，求取強度成為 M/2 的二點的繞射角 2θ ，計算二點的 2θ 差，設為半高寬(=SC)。此值可被視為表示來自結晶的繞射峰的寬度之指標。

【0093】

(覆金屬積層板的製作)

如圖 1 所示，重疊熱塑性液晶聚合物薄膜 1 與金屬箔 2，製作組件。金屬箔係使用福田金屬箔粉工業股份有限公司製(CF-H9A-DS-HD2-12 厚度 12 μm)。將此組件在北川精機股份有限公司製真空壓製機中，於真空下，以 6°C/min 使其從室溫(25°C)升溫至 250°C，保持 15 分鐘後，以 6°C/min 升溫至

300℃後，以面壓 4MPa 的條件使其熱壓接，在 10 分鐘後以 7℃/min 降溫至 250℃，到達 250℃後急速冷卻，藉此確認成為 50℃，釋放真空，製作具備熱塑性液晶聚合物薄膜 1 與金屬箔 2 的覆金屬積層板 3。

【0094】

(耐熱性-浮焊(solder float))

由浮焊所致之耐熱性，係利用調查在保持於指定溫度的熔融錫料浴(solder bath)上熱塑性液晶聚合物薄膜面是否保持當初的形狀之方法進行測定。亦即，將覆金屬積層板 3 載置於 288℃的錫料浴上 60 秒鐘，以目視觀察熱塑性液晶聚合物薄膜表面的鼓起、變形等形態變化。評價基準係如以下。

A：藉由 60 秒鐘的錫料浴，幾乎未確認到鼓起、變形。

B：藉由 60 秒鐘的錫料浴，確認到鼓起、一定程度的劇烈變形。

以下，表中所記載的 A 表示合格，B 表示不合格。

【0095】

(耐熱性-層流/操作範圍)

由層流所致之耐熱性，係觀察多層積層基板四角落的熱塑性液晶聚合物薄膜形狀變化而進行評價。如圖 2 所示，將二片由圖 1 所得之覆金屬積層板 3，以彼此的熱塑性液晶聚合物薄膜 1 相合之方式重疊，製作組件。在此組件的上下表面分別配設 SUS 板 4 及緩衝材 5 而夾住組件，在真空壓製機中，以 310℃、面壓 2MPa 的條件使其熱壓接，製作多層積層基板。藉由目視觀察所製作之多層積層基板四角落的熱塑性液晶聚合物薄膜形狀變化，並藉由以下的基準進行評價。

A：熱塑性液晶聚合物幾乎不流動，在四角落完全未從金屬層確認到大於 1mm 的毛邊。

B：在積層條件中，藉由熱塑性液晶聚合物的流動，在四角落的任一部分從金屬層確認到大於 1mm 的毛邊。

【0096】

(生產性)

生產性的評價係針對熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)，在後述的實施例及比較例中，將在熱處理 1 小時、或在複數階段的熱處理中最初熱處理 1 小時熔點上升至 325℃以上之情形設為 A，將需要更多時間之情形、或在熱處理 1 小時熔點未上升至 325℃以上之情形設為 B。

【0097】

(熱塑性液晶聚合物的製作)

作為熱塑性液晶聚合物的聚合的代表例，實施例 1 的方法係為以下。投入對羥苯甲酸 6.1kg(23 莫耳份)、2-羥基-6-萘甲酸 28.1kg(77 莫耳份)、及乙酸酐 20.1kg，在乙醯基化(160℃，回流下約 2 小時)後，以 1℃/min 進行升溫並保持在 340℃，進行 60 分鐘減壓處理(1000Pa)，進行熔融聚縮合。

【0098】

<實施例 1>

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 23 莫耳份、對羥苯甲酸單元 77 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓成形，獲得厚度 50μm 的熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 310℃。

(2)針對由上述所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)，以 290℃進行熱處理 1 小時。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 328℃。

(3)使用由上述(2)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。此外，圖 3 係揭示由實施例 1 所得之熱處理後的熱塑性液晶聚合物薄膜之廣角 X 射線繞射量變曲線(數據 3)的圖表。

【0099】

< 實施例 2 >

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 23 莫耳份、對羥苯甲酸單元 77 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓成形，獲得厚度 50 μm 的熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 310℃。

(2)針對由上述所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)，以 310℃進行熱處理 1 小時。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 337℃。

(3)使用由上述(2)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0100】

< 實施例 3 >

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 20 莫耳份、對羥苯甲酸單元 80 莫耳份、對苯二甲酸單元 1 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓成形，獲得厚度 $50\mu\text{m}$ 的熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 320°C 。

(2)針對由上述所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)，以 300°C 施以熱處理 1 小時，製作薄膜。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 334°C 。

(3)使用由上述(2)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0101】

< 實施例 4 >

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 20 莫耳份、對羥苯甲酸單元 80 莫耳份、對苯二甲酸 1 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓，獲得厚度 $50\mu\text{m}$ 的熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 320°C 。

(2)針對由上述所得之熱塑性液晶聚合物薄膜(耐熱化前薄膜)，以 320°C 施以熱處理 1 小時，製作熱塑性液晶聚合物薄膜。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 360°C 。

(3)使用由上述(2)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜

與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0102】

<比較例 1>

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 27 莫耳份、對羥苯甲酸單元 73 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓，獲得厚度 50 μm 的熱塑性液晶聚合物薄膜。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2)使用由上述(1)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0103】

<比較例 2>

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 23 莫耳份、對羥苯甲酸單元 77 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓，獲得厚度 50 μm 的熱塑性液晶聚合物薄膜。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 310 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2)使用由上述(1)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0104】

< 比較例 3 >

(1)將包含 6-羥基-2-萘甲酸單元 20 莫耳份、對羥苯甲酸單元 80 莫耳份、對苯二甲酸 1 莫耳份的莫耳比例之熱致液晶性聚酯進行聚合，由充氣模進行擠壓，獲得厚度 50 μm 的熱塑性液晶聚合物薄膜。構成所得之熱塑性液晶聚合物薄膜之熱塑性液晶聚合物的 T_{m0} 為 320°C。

(2)使用由上述(1)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0105】

< 比較例 4 >

(1)將比較例 1 的材料以 260°C 進行熱處理 1 小時。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 290°C。

(2)使用由上述(1)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0106】

< 比較例 5 >

(1)將比較例 1 的材料以 280°C 進行熱處理 1 小時。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 303°C。

(2)使用由上述(1)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評

價之結果係如同表所示。

【0107】

< 比較例 6 >

(1)將比較例 1 的材料以 260℃進行熱處理 1 小時後，再以 280℃進行熱處理 6 小時。所得之熱塑性液晶聚合物薄膜的 T_m 為 335℃。

(2)使用由上述(1)所得之熱塑性液晶聚合物薄膜製作覆金屬積層板、多層積層基板。針對所得之熱塑性液晶聚合物薄膜與多層積層基板，進行關於廣角 X 射線繞射與浮焊、層流的評價之結果係如同表所示。

【0108】[表 7]

	熱處理條件	Tm ₀ (°C)	R _{tm} (°C/min)	UC	SC	T _m (°C)	T _m / SC	生產性	耐熱性	
									浮焊	層流操作範圍
實施例 1	290°C 1 小時	310	0.28	1.30	1.50	328	219	A	A	A
實施例 2	310°C 1 小時	310	0.28	1.45	1.50	337	225	A	A	A
實施例 3	300°C 1 小時	320	0.45	1.18	1.80	334	186	A	A	A
實施例 4	320°C 1 小時	320	0.45	1.20	1.80	360	200	A	A	A
比較例 1	-	280	0.17	-0.65	1.55	-	-	-	B	B
比較例 2	-	310	0.28	-0.45	1.75	-	-	-	A	B
比較例 3	-	320	0.45	-0.12	1.90	-	-	-	A	B
比較例 4	260°C 1 小時	280	0.17	-0.55	1.60	290	181	B	B	B
比較例 5	280°C 1 小時	280	0.17	-0.50	1.65	303	184	B	B	B
比較例 6	260°C 1 小時 290°C 6 小時	280	0.17	-0.20	1.85	335	181	B	A	A

【0109】由表 7 可知，在比較例 1 中，因 UC 不存在於特定範圍，故薄膜中的結晶不具有均勻性高的斜方晶結晶結構，且因耐熱性不良，故無法滿足浮焊及層流雙方。在比較例 4 及 5 中，雖藉由以比較例 1 的熱塑性液晶聚合物薄膜的($T_{m0}-20$)°C 或 T_{m0} °C 加熱 1 小時而進行耐熱化，但 UC 皆非特定的範圍，無法滿足耐熱化的基準之浮焊及層流雙方。又，在比較例 6 中，因藉由歷經 7 小時加熱比較例 1 的熱塑性液晶聚合物薄膜而進行耐熱化，故就生產性的點而言係不充分。又，即使是經耐熱化之情形，在比較例 6 中亦因薄膜中的結晶的斜方晶結晶結構不均勻，故 UC 不存在於特定範圍。

【0110】又，在比較例 2 及 3 中，因 UC 不存在於特定範圍，薄膜中的結晶不具有均勻性高的斜方晶結晶結構，故無法滿足層流。

【0111】相對於此，在實施例 1~4 中，因 UC 存在於特定範圍，故薄膜所含之斜方晶的結晶結構的均勻性高，滿足生產性與耐熱性的任一者。在此等熱塑性液晶聚合物薄膜中，雖皆係將 R_{tm} 為特定範圍的薄膜在 1 小時這樣的短時間進行熱處理之熱塑性液晶聚合物薄膜，但可達成充分的耐熱性。

【0112】因此，相對於以上的比較例，如同實施例 1~4，斜方晶的均勻性高之熱塑性液晶聚合物薄膜係滿足生產性與耐熱性之任一者。若使用具有此種熱塑性液晶聚合物薄膜之覆金屬積層板，則在積層及電路加工雙方中具有寬廣的操作範圍，因此能不使用特殊的設備、夾具地以低成本製造積層體。

[產業上利用之可能性]

【0113】本發明的熱塑性液晶聚合物薄膜及積層板適合作

為各種成形體(例如，電路板)的材料，尤其適合作為多層積層電路材料等，例如，作為在電子/電氣/通訊工業領域中之印刷電路板，在高頻率用電路基板、車載用感測器、行動用電路基板、天線等用途中是有用的。

【0114】如以上所述，雖說明本發明的適合的實施形態，但在不脫離本發明要旨的範圍內，各種的追加、變更或刪除是可能的，該者亦被包含在本發明的範圍內。

【符號說明】

【0115】

- 1:熱塑性液晶聚合物薄膜
- 2:金屬層(銅箔)
- 3:覆金屬積層板
- 4:SUS 板
- 5:緩衝材

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種熱塑性液晶聚合物薄膜，其係由能形成光學性各向異性的熔融相之聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)所構成，

在該聚合物部分中，在由廣角 X 射線繞射測定所偵測的繞射量變曲線中，在將 $2\theta=14\sim 26$ 度之基線上的積分強度設為 A、將在 $2\theta=22.3\sim 24.3$ 度中將主峰的量變曲線近似線性函數並去除後的次峰的量變曲線的積分強度設為 B、並設為 $B/A\times 100=UC$ 時，滿足下述式(1)，

$$0\leq UC\leq 2.0 \quad (1)。$$

【請求項 2】如請求項 1 之熱塑性液晶聚合物薄膜，其滿足下述式(2)，

$$0.1\leq UC\leq 1.5 \quad (2)。$$

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之熱塑性液晶聚合物薄膜，其中，在將於 $2\theta=20\pm 1$ 度存在最大值的該主峰的半高寬(full width at half maximum)設為 SC(度)時，滿足 $1.4\leq SC$ 。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之熱塑性液晶聚合物薄膜，其中，使用示差掃描熱析儀，在從室溫起至 400°C 的溫度範圍中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度出現的吸熱峰位置為 310°C 以上。

【請求項 5】一種積層體，其具備至少一層如請求項 1 至 4 中任一項之熱塑性液晶聚合物薄膜。

【請求項 6】如請求項 5 之積層體，其更具備至少一層金屬層。

【請求項 7】如請求項 6 之積層體，其中，該金屬層係由選自銅、銅合金、鋁、鋁合金、鎳、鎳合金、鐵、鐵合金、銀、銀合金、及此等的複合金屬種類的至少一種所構成。

【請求項 8】一種成形體，其係由如請求項 1 至 4 中任一項之熱塑性液晶聚合物薄膜或如請求項 5 至 7 中任一項之積層體所形成。

【請求項 9】如請求項 8 之成形體，其為電路板。

【請求項 10】如請求項 8 或 9 之成形體，其為高頻率用電路基板、車載用感測器、行動用電路基板、或天線。

【請求項 11】一種如請求項 1 至 4 中任一項之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，對於由熔點上升速度 R_{tm} 為 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上的熱塑性液晶聚合物所構成之熱塑性液晶聚合物薄膜，進行熱處理而耐熱化。

【請求項 12】如請求項 11 之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，該熱處理為一階段或複數階段的熱處理，在將該熱塑性液晶聚合物的熔點設為 T_{m0} 之情形，在 $T_{m0}^{\circ}\text{C}$ 以下進行第一熱處理而耐熱化。

【請求項 13】如請求項 11 或 12 之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，作為熱源，使用選自熱風烘箱、蒸氣烘箱、電熱器、紅外線加熱器、陶瓷加熱器、熱輥、熱壓、及電磁波照射機的至少一種。

【請求項 14】如請求項 11 或 12 之熱塑性液晶聚合物薄膜的製造方法，其中，該熱處理為一階段。

【請求項 15】一種如請求項 5 至 7 中任一項之積層體的製造方法，其中，對於具備由熱塑性液晶聚合物所構成之聚合物層的積層體，亦即該聚合物層係由熔點上升速度 R_{tm} 為 $0.20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上的熱塑性液晶聚合物所構成之積層體，進行熱處理而耐熱化。

【請求項 16】如請求項 15 之積層體的製造方法，其中，該熱處理為一階段或複數階段的熱處理，在將該熱塑性液晶聚合物的熔點設為 T_{m0} 之情形，在 $T_{m0}^{\circ}\text{C}$ 以下進行第一熱處理而耐熱化。

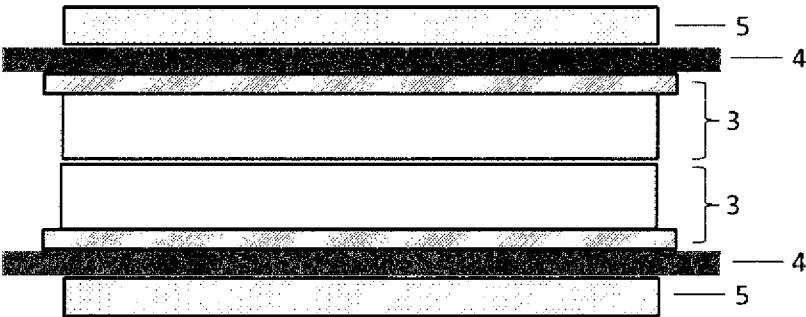
【請求項 17】如請求項 15 或 16 之積層體的製造方法，其中，作為熱源，使用選自熱風烘箱、蒸氣烘箱、電熱器、紅外線加熱器、陶瓷加熱器、熱輥、熱壓、及電磁波照射機的至少一種。

【請求項 18】一種製造成形體之方法，其係藉由對於如請求項 1 至 4 中任一項之熱塑性液晶聚合物薄膜、及/或如請求項 5 至 7 中任一項之積層體進行後加工。

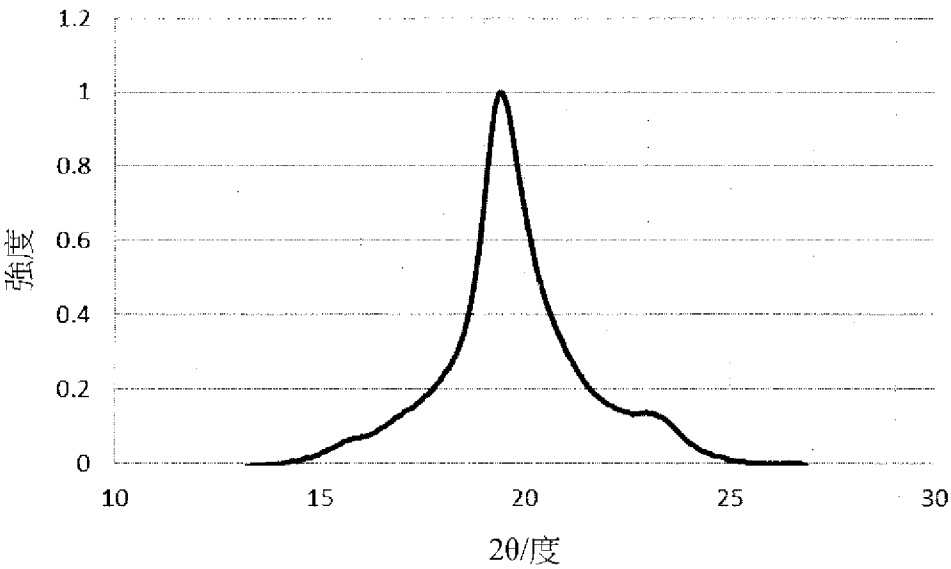
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】