

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3968068号

(P3968068)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(51) Int. Cl. F I
B 2 9 C 71/02 (2006.01) B 2 9 C 71/02
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-341478 (P2003-341478)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成15年9月30日(2003.9.30)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2005-103989 (P2005-103989A)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(43) 公開日	平成17年4月21日(2005.4.21)	(74) 代理人	100087941
審査請求日	平成17年8月10日(2005.8.10)		弁理士 杉本 修司
		(72) 発明者	小野寺 稔
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
			クラレ内
		(72) 発明者	砂本 辰也
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
			クラレ内
		審査官	有田 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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】

光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルム（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）をシート状の支持体と接合させた状態で連続的に熱処理し、次いで熱可塑性液晶ポリマーフィルムを支持体から分離することからなる熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法であって、

支持体と接合した状態の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱処理を、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点（ T_m ）－15℃以上融点（ T_m ）未満の温度で5～60秒間実施し、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を熱処理前の熱膨張係数より高めることを特徴とする熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項2】

熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数（ CTE_f ）と支持体の熱膨張係数（ S ）が下記の関係式を満足する請求項1に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法。

$$-30 \times 10^{-6} \leq CTE_f - S \leq 10 \times 10^{-6} \quad (cm/cm/^\circ C)$$

【請求項3】

光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルム（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）を該熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数よりも大きな熱膨張係数を有するシート状の支持体と接合させた状態で連続的に熱処理し、次いで熱可塑性液晶ポリマーフィルムを支持体から分離する熱可塑性液晶ポリマーフ

ィルムの製造方法であって、

支持体と接合した状態の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱処理を、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点（ T_m ）－15℃以上融点（ T_m ）未満の温度で5～60秒間実施することを特徴とする熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項4】

熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数（ CTE_f ）が、熱処理前の熱膨張係数より高く、かつ、支持体の熱膨張係数（ S ）との間に下記の関係式を満足する請求項3に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法。

$$-30 \times 10^{-6} \leq CTE_f - S \leq 10 \times 10^{-6} \quad (cm/cm/^\circ C)$$

【請求項5】

CTE_f が $0 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} \quad (cm/cm/^\circ C)$ の範囲内である請求項2または4に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【請求項6】

支持体から分離した熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、200℃以上フィルムの熱変形温度（ T_d ）より20℃低い温度（ $T_d - 20$ ）℃以下の範囲で加熱して、寸法変化率を調整する工程を付加的に含む請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、これを、熱可塑性液晶ポリマーと称する場合がある）からなるフィルム（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）の連続的製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、優れた低吸湿性、耐熱性、耐薬品性、および電気的性質を有しており、プリント配線板等における電気絶縁材料として、急速にその商品化が進められている。近年、電気電子機器分野においては、SMT（表面実装技術）が普及し、多くの電気電子機器製品に適用されている。これにより電子回路基板の実装密度が飛躍的に向上し、従来では実現できなかったような軽薄短小化が達成されている。それに伴い、電子回路基板に対する寸法精度に対する要求が一段と高まっている。

【0003】

半導体素子や抵抗素子などの実装品を回路基板の表面に直接実装するとき、回路基板の熱膨張係数と実装品の熱膨張係数が相違すると、位置ズレが起きやすいという問題がある。このような問題に対応するため、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔からなる積層体（回路基板）を、その表面への実装部品の実装前に熱処理することによって、積層体を構成するフィルムの熱膨張係数を実装部品のそれと実質的に同じにすることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔等の支持体からなる積層体を熱処理して、該フィルムの物性の改良を行うことも種々提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0004】

特許文献1には、積層体のフィルムの熱膨張係数が表面実装部品の熱膨張係数よりも大きい場合には、フィルムの融点よりも140℃低い温度から融点までの温度範囲で熱処理を行うことにより、フィルムの熱膨張係数を最大で $18 \times 10^{-6} cm/cm/^\circ C$ 低くすることができ、また、積層体のフィルムの熱膨張係数が表面実装部品の熱膨張係数よりも小さい場合には、フィルムの融点から融点よりも20℃高い温度までの温度範囲で熱処理を行うことにより、フィルムの熱膨張係数を高くすることができることが記載されている。

【0005】

また、特許文献2には、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを支持体と接触させた状態で熱可塑性液晶ポリマーフィルムをその融点以上の温度に加熱して溶融し、溶融ポリマーを冷

10

20

30

40

50

却固化して得られるフィルムについての各種の物性が示されており、上記した熔融後固化させるという処理によって、フィルムの熱膨張係数を高くできることが記載されている。

【特許文献1】特開平10-157010号公報

【特許文献2】特開平8-90570号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

熱可塑性液晶ポリマーは、インフレーション法などの押出成形でフィルム化した場合、一般に負の熱膨張係数を有するフィルムとなる。このような熱可塑性液晶ポリマーフィルムを回路基板における絶縁層として使用する場合、熱膨張係数を実装品の熱膨張係数と合わせようとする、回路基板の製造工程において熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を高めることが必要となる。このとき、上記したように熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は熱処理によって調整することが可能であるが、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を高めるには、前記した特許文献1、2に記載されているように該フィルムの融点以上の温度での熱処理が必要であると理解されている。しかし、高い温度で熱処理を行う場合には、過剰な熱負荷が樹脂の劣化を招きやすいこと、熱処理温度が高いほどフィルムの熱膨張係数を精密に制御することが困難になること、さらにはフィルムの変形などの不都合が生じやすいこと、エネルギー的に不利になること、装置面での制約も増えてコスト面で不利になることなど工業的に製造する上で各種の問題を伴う。

【0007】

しかして、本発明は、フレキシブル回路基板や多層回路基板等における絶縁材料として有用な、熱膨張係数が制御された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを工業的に有利に製造できる方法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】

【0008】

本発明者らは、以上の従来の不都合を解消するために、鋭意研究を行った結果、驚くべきことに次の知見を得た。つまり、従来では、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点よりも低い温度で熱処理を行えばフィルムの熱膨張係数が下がり、一方で、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点よりも高い温度で熱処理を行えばフィルムの熱膨張係数が高くなると理解されていたのに対し、特定の製造条件下であれば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点よりも低い温度で熱処理を行っても、フィルムの熱膨張係数が高くなるという現象が起きることを突き止めた。また、該特定の製造条件下における熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点以下の温度での熱処理は、短時間であっても、フィルムの熱膨張係数を高めることができるということも知見した。本発明者らはこうした知見に加え、さらに検討を重ねた結果、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、第1の構成として、熱可塑性液晶ポリマーフィルムをシート状の支持体と接合させた状態で連続的に熱処理し、次いで該熱可塑性液晶ポリマーフィルムを支持体から分離することからなる熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法であって、支持体と接合した状態の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱処理を、該熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点（ T_m ）-15℃以上融点（ T_m ）未満の温度で5～60秒間実施し、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を熱処理前の熱膨張係数より高めることを特徴とする熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法を提供する。

【0010】

また、本発明は、第2の構成として、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを該熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数よりも大きな熱膨張係数を有するシート状の支持体と接合させた状態で連続的に熱処理し、次いで熱可塑性液晶ポリマーフィルムを支持体から分離することからなる熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法であって、支持体と接合した状態の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱処理を、該熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点（ T_m ）-15℃以上融点（ T_m ）未満の温度で5～60秒間実施することを特徴とす

10

20

30

40

50

る熱可塑性液晶ポリマーフィルム of 製造方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーは特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に例示する(1)から(4)に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。

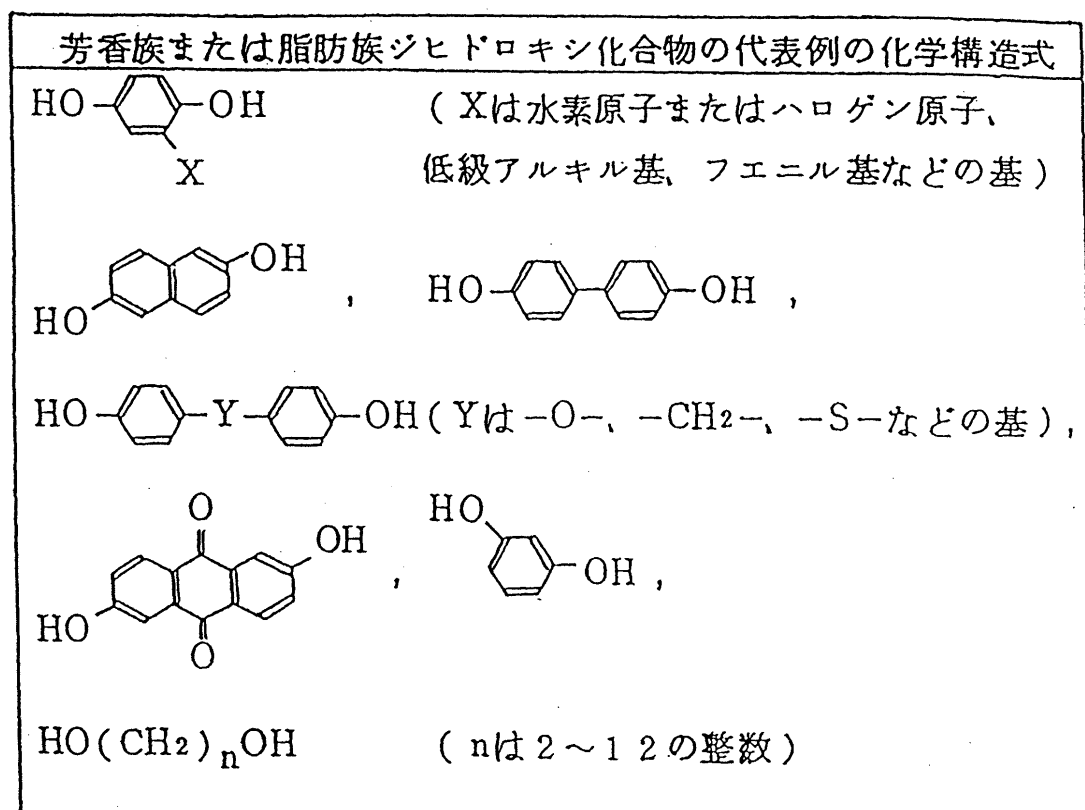
【0012】

(1) 芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物 (代表例は表1参照)

【0013】

【表1】

10



20

30

【0014】

(2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸 (代表例は表2参照)

【0015】

【表 2】

芳香族または脂肪族ジカルボン酸の代表例の化学構造式	
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$,	$\text{HOOC}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{COOH}$,
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$,	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$,
$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$,	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-\text{COOH}$,
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (nは2~12の整数)	

10

20

【0016】

(3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (代表例は表 3 参照)

【0017】

【表 3】

芳香族ヒドロキシカルボン酸の代表例の化学構造式	
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})-\text{COOH}$	(Xは水素原子またはハロゲン原子、 低級アルキル基、フェニル基などの基) ,
$\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{COOH}$,	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$,
	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})-\text{COOH}$

30

【0018】

(4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸 (代表例は表 4 参照)

40

【0019】

【表 4】

芳香族ジアミン、芳香族ヒドロシアミン または芳香族アミノカルボン酸の代表例の化学構造式	
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$,	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{COOH}$,
	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

50

【0020】

これらの原料化合物から得られる液晶高分子の代表例として表5に示す構造単位を有する共重合体(a)～(e)を挙げることができる。

【0021】

【表5】

熱可塑性液晶ポリマーの代表例	
(a) $\text{[-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}[-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}[-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-O-}]$ 共重合体	10
(b) $\text{[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}]}$ $\left[\text{-O-}\langle\text{C}_{10}\text{H}_6\text{rangle\text{-CO-}} \right]$ 共重合体	
(c) $\text{[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}[-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}]}$ $\left[\text{-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_3\text{rangle\text{-CO-}} \right]$ $\text{[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-O-}]}$ 共重合体	20
(d) $\left[\text{-O-}\langle\text{C}_{10}\text{H}_6\text{rangle\text{-CO-}} \right]$ $\text{[-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-NH-}]}$ 共重合体	
(e) $\text{[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}[-OC-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO-}[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-O-}]}$ $\text{[-O-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-Y-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-O-}]}$ 共重合体 (Yは-O-, -CH ₂ -, -S-などの基)	30

【0022】

また、本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーとしては、得られるフィルムの耐熱性および加工性の点で約200～約400℃の範囲内、とりわけ約250～約350℃の範囲内に融点を有するものが好ましい。

【0023】

上記した熱可塑性液晶ポリマーは、例えば、押出成形によってフィルムに成形することができる。任意の押出成形法がこの目的のために使用されるが、周知のTダイ製膜延伸法、ラミネート体延伸法、インフレーション法等が工業的に有利である。特にラミネート体延伸法やインフレーション法では、フィルムの機械軸方向（以下、MD方向と略す）だけでなく、これと直交する方向（以下、TD方向と略す）にも応力が加えられるため、MD方向とTD方向における機械的性質および熱的性質のバランスのとれた液晶ポリマーフィルムを得ることができる。

10

20

30

40

50

【0024】

上記のようにして形成される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、任意の厚みとすることができ、2 mm以下の板状またはシート状のものをも包含するが、その厚さが20～150 μmの範囲内にあることが好ましく、20～50 μmの範囲内にあることがより好ましい。なお、熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤が配合されていてもよい。

【0025】

本発明において、熱処理に際して使用される支持体は、熱処理に供する前の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数よりも大きな熱膨張係数を有していることが好ましい。アルミニウム、銅、ステンレス、ポリテトラフルオロエチレン、チタン、鉄、クロム鋼、ニッケルなどが支持体を構成する素材の例として挙げられるが、耐腐食性や耐久性の点で、アルミニウム、ステンレス、チタンやニッケルが好ましい。支持体には、通常金属に対して施される酸洗浄などの化学表面処理などの表面処理が、本発明の作用効果が損なわれない範囲内で施されていてもよい。また、シート状の支持体の厚さは、7～200 μmの範囲が好ましく、7～75 μmの範囲内がより好ましい。

10

【0026】

本発明においては、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの少なくとも片面に上記した支持体が接合された状態で熱処理を行うことが必要であるが、熱処理に際して、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に上記した支持体が接合されていてもよい。

【0027】

熱可塑性液晶ポリマーフィルムと支持体の接合は、熱圧着等の公知の手段を利用して実施することができる。熱可塑性液晶ポリマーフィルムと支持体の接合に際しては、過熱ロール、二重ベルトプレスなどの公知の装置を使用して連続的に実施することが好ましい。熱可塑性液晶ポリマーフィルムと支持体の接合物は、一旦ロールに巻き取った上で、本発明に従う熱処理工程に供給してもよいが、生産性が向上することから、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと支持体の接合に引き続き、本発明に従う熱処理を実施することが好ましい。

20

【0028】

図1は、本発明にかかる熱可塑性液晶ポリマーフィルムの連続的製造方法を実施する装置の一例を示している。この装置は、巻き出しロール1から巻き出される長尺な熱可塑性液晶ポリマーフィルム2と、巻き出しロール3から巻き出される金属箔のようなシート状の支持体4とを重ね合わせた状態で、加熱ロール5に送り込み熱圧着により接合させて積層体10とする。この積層体10を第1の加熱処理装置6に送り込んで熱処理し、この後、積層体10を上下2つの引き剥がしロール7、7で引き剥がすことにより、熱処理された熱可塑性液晶ポリマーフィルム2と支持体4に分離させて、熱処理により熱膨張係数が高められた熱可塑性液晶ポリマーフィルム21を得る。前記加熱ロール5としては、図のように、例えば一對の耐熱ゴムロール51と加熱金属ロール52とを用い、フィルム2側に耐熱ゴムロール51を、支持体4側に金属ロール52を配置することが好ましい。また、図の実施形態では、熱処理により熱膨張係数が高められた熱可塑性液晶ポリマーフィルム21の下流側に第2の加熱処理装置8を設けて、この加熱処理装置8により前記フィルム21をさらに加熱処理して内部歪みを解消するようにしている。

30

40

【0029】

前記耐熱ゴムロール51は、好ましくはJISK 6301に基づくA型のスプリング式硬さ試験機によって、ロール面の硬さが80度以上、より好ましくは80～95度のものが使用される。80度以上のゴムは、シリコン系ゴム、フッ素系ゴムなどの合成ゴムまたは天然ゴム中に、加硫剤、アルカリ性物質などの加硫促進剤を添加することによって得られる。このとき、硬さが80度未満では、熱圧着時の圧力不足を招いて、接合後の接着強度が不足し、加熱処理中にフィルム2のフクレや剥がれを生じる場合がある。また、硬さが95度を越えると、加熱金属ロール52と耐熱ゴムロール51の間で局部的圧力がかかり、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに歪み、しわなどの形状不良を招くことがある。

50

【0030】

また、前記加熱ロール5によってフィルム2および支持体4に加えられる圧力は、耐熱ゴムロール51と金属ロール52の組合せでは面圧換算で 20 Kg/cm^2 以上であり、加圧部位で実質的に変形が生じないロール同士の組合せでは線圧換算で 5 Kg/cm 以上であることが好ましい。フィルム2および支持体5に加えられる圧力がこれらの値以上である場合には、加熱処理中にフィルム2のフクレや剥がれを生じさせない十分な接着力を斑の発生を抑制しながら発現させることができる。また、フィルム2および支持体4に加えられる圧力の上限は特に限定されるものではないが、フィルム2の加圧時の流れや支持体4からののはみ出しが無い状態で接合でき、熱処理後にフィルム2を支持体4から分離するためには、線圧換算で 400 Kg/cm を越えないか、または上記面圧換算で 200 Kg/cm^2 を越えないことが望ましい。加熱ロール5の温度が低い場合には、上記圧力を越えてもフィルムの流れや支持体からののはみ出しがなくなるのはいうまでもない。なお、加熱ロール5の線圧とは、加熱ロール5に付与した力（圧着荷重）を加熱ロール5の有効幅で除した値である。また、上記の面圧とは、圧着時に加熱ロール5の変形により形成される加圧面の面積で圧着荷重を除した値である。

10

【0031】

本発明においては、良好な外観、加熱処理中にフィルム2のフクレや剥がれを生じさせない十分な接着力を発現させる目的において、支持体4および熱可塑性液晶ポリマーフィルム2を、その融点 T_m より 50°C 低い温度から、融点より 5°C 低い温度までの温度範囲内で熱圧着することが好ましい。この圧着時には、それ以前に支持体4を予熱して、加熱ロール5による急激な熱膨張を緩和させることが好ましく、このようにすると、熱可塑性液晶ポリマーフィルム2の加熱ロール接触時の歪みが少なくなり、巻出部の張力を増加させても外観に変化が少なくなる。支持体4の予熱において、熱伝達を容易にするためには支持体、フィルムの巻き出し速度を 10 m/分 以下とすることが好ましい。予熱温度は支持体4の材質や熱膨張係数および厚さにより異なるが、一例として厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ で幅 600 mm のステンレスの場合には、 $150\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

20

【0032】

本発明においては、熱可塑性液晶ポリマーフィルム2と支持体4とを加熱ロール5間を通過させて熱圧着するとき、これらロール5の回転速度を、その外周の線速度に換算して、 10 m/分 以下とすることが好ましい。この回転速度の下限は特に限定されるものではないが、回転速度が低すぎると生産効率の低下を招くので、工業的には 0.1 m/分 より低くしないことが望ましい。

30

【0033】

前記熱可塑性液晶ポリマーフィルム2と支持体4とからなる積層体10を熱処理する加熱処理装置6としては、例えば、熱風循環炉、熱ロール、セラミックヒーターなどの公知の手段を利用することができる。

【0034】

以上の加熱処理装置6により積層体10つまり支持体4と接合された熱可塑性液晶ポリマーフィルム2を熱処理するにあたっては、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点 T_m より 15°C 低い温度（ T_m-15 ） $^\circ\text{C}$ 以上、融点 T_m 未満の温度範囲内で熱処理を行うことが必要である。このような温度条件で連続的に熱処理することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点未満で熱処理するにもかかわらず、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が高められ、所望の熱膨張係数に調整された良好なフィルムが得られる。このとき、熱処理温度が $T_m-15^\circ\text{C}$ より低い場合、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が上昇せず、一方、熱処理速度が T_m より高くなると、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が急激に上昇して制御が困難となり、また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱劣化を招き易くなる。

40

【0035】

加熱処理装置6による熱可塑性液晶ポリマーフィルム2の熱処理時間は、熱処理温度や支持体4の厚さおよびフィルム2の厚さにより異なるが、 $5\sim 60$ 秒の範囲内であること

50

が必要であり、10～30秒の範囲内がより好ましい。ここで、熱処理時間5秒以下の場合、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が上昇せず、一方、熱処理時間が60秒を越えると、フィルムの生産性が低下し、工業的有利性が失われる。

【0036】

本発明においては、熱可塑性液晶ポリマーフィルム2と支持体4を加熱処理装置6により連続的に熱処理する場合、熱可塑性液晶ポリマーフィルム2は、支持体から応力を受ける状態で熱処理を受ける。この場合、融点未満の温度で熱処理を行っても、従来技術として知られている知見とは異なり、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数を高めることができる。

すなわち、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点より低い温度で熱処理を行った場合にフィルム2の熱膨張係数が低くなるという従来の知見は、いずれもバッチ形式での熱処理において観測されるものである。本発明のように、支持体に接合して連続的に熱処理する場合においては、熱処理の条件を適切に選択すれば、融点未満の温度で熱処理を行っても、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が高くなるのが、新たに見出されたのである。

【0037】

熱可塑性液晶ポリマーフィルム2と支持体4を接合した状態で加熱処理装置6により熱処理するときには、加熱ロールおよび引きはがしロール等によって張力をかけることが好ましく、このとき大きな張力をかけるほど熱処理温度を下げられる。

【0038】

以上の加熱処理装置6による熱処理は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数が所望の値になった時点で終了させるのがよい。このとき、熱処理後の熱可塑性液晶ポリマーフィルム21の熱膨張係数(CTEf)と支持体4の熱膨張係数(S)は、 $-30 \times 10^{-6} \leq \text{CTEf} - S \leq 10 \times 10^{-6}$ (cm/cm/°C)の関係式を満足することが好ましい。この関係式の範囲内であれば、回路基板などの絶縁材料として有用な熱可塑性液晶ポリマーフィルム21となる。上記したCTEfとSは、 $-20 \times 10^{-6} \leq \text{CTEf} - S \leq 5 \times 10^{-6}$ (cm/cm/°C)の関係式を満足することがより好ましい。特に、熱可塑性液晶ポリマーフィルム21は、その熱膨張係数CTEfが $0 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ (cm/cm/°C)の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、フレキシブル回路基板用や多層回路基板用の絶縁材料としての使用が可能となる。熱可塑性液晶ポリマーフィルム21の熱膨張係数CTEfは $0 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ (cm/cm/°C)の範囲内であることがより好ましい。

【0039】

また、前記加熱処理装置6により熱処理を行うときの雰囲気は、使用する熱可塑性ポリマーフィルム21や支持体4の材質等に応じて選択すればよいが、不活性ガス雰囲気が好ましい。ここでいう不活性ガス雰囲気とは、二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガス中、あるいは減圧下を意味し、酸素等の活性ガスが1.0体積%以下であることを言う。不活性ガス雰囲気においては、活性ガスの存在量は、0.1体積%以下であることがより好ましい。

【0040】

前記支持体4から液晶ポリマーフィルム2を分離するとき、その分離方法は特に限定されるものではないが、図のように、上下2つの引き剥がしロール7、7を用い、これらロール7により180°の角度で支持体4からフィルム2を引き剥がす方法が好ましい。この他にも、支持体4のみをエッチング液などを用いて化学的に溶解処理して、熱膨張係数が高められた液晶ポリマーフィルム21を得ることもできる。

【0041】

前記熱処理後のフィルム21は、支持体4から分離することなく、すなわち、支持体4と接合させた状態で、使用することもできる。例えば、支持体が銅箔である場合には、液晶ポリマーフィルムと銅箔からなる積層体となり、回路基板として利用することができる。

10

20

30

40

50

【0042】

また、前記熱処理後のフィルム21には、200℃以上で、フィルムの熱変形温度（Td）よりも20℃低い温度（Td-20）℃の範囲で再度加熱処理を施すことが好ましい。以上のように加熱処理装置6を用いて熱処理を行う場合は、支持体4とフィルム2の熱膨張係数の差に由来してフィルムに内部歪が残留することがある。このとき、上記した温度範囲内で再度加熱処理を行うことにより、熱膨張係数を変化させることなくフィルムの内部歪を解消することができる。なお、内部歪の緩和の判定は、フィルムを150℃で30分間の加熱前後の寸法変化率を指標にすればよく、0.05%以下であれば十分に内部歪が緩和される。再加熱装置8としては、例えば、熱風循環炉、熱ロール、セラミックヒーターなどの公知の装置を使用することができる。

10

【0043】

本発明によって製造される熱可塑性液晶ポリマーフィルム21は、分子配向度SORが1.3以下であることが好ましい。そのような熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、MD方向とTD方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスが良好であるので、プリント配線板や多層プリント配線板等の形態安定性が需要とされる用途において有用であり、実用性が高い。特に加熱時の反りをほとんどなくす必要がある精密プリント配線板や精密多層プリント配線板等の用途に使用する場合には、上記したSORは1.03以下であることが好ましい。

【0044】

まず、周知のマイクロ波分子配向度測定機において、液晶ポリマーフィルムを、マイクロ波の進行方向にフィルム面が垂直になるように、マイクロ波共振導波管中に挿入し、該フィルムを透過したマイクロ波の電場強度（マイクロ波透過強度）が測定される。

20

そして、この測定値に基づいて、次式により、m値（屈折率と称する）が算出される。

$$m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - v_{\max} / v_0]$$

ただし、Z₀は装置定数、Δzは物体の平均厚、v_{max}はマイクロ波の振動数を変化させたとき、最大のマイクロ波透過強度を与える振動数、v₀は平均厚ゼロのとき（すなわち物体がないとき）の最大マイクロ波透過強度を与える振動数である。

次に、マイクロ波の振動方向に対する物体の回転角が0°のとき、つまり、マイクロ波の振動方向と、物体の分子が最もよく配向されている方向であって、最小マイクロ波透過強度を与える方向とが合致しているときのm値をm₀、回転角が90°のときのm値をm₉₀として、分子配向度SORがm₀/m₉₀により算出される。

30

【0045】

また、図1において、支持体4の両面に熱可塑性液晶ポリマーフィルム2を接合し、次いで加熱処理装置6において熱処理した後、支持体4と熱可塑性液晶ポリマー2を引き剥がすように構成してもよい。

【実施例】

【0046】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点、熱変形温度、熱膨張係数、膜厚、寸法安定性の測定および評価は以下の方法により行った。

40

【0047】

(1) 融点

示差走査熱量計を用いて、フィルムを20℃/分の速度で昇温して完全に熔融させた後、熔融物を50℃/分の速度で50℃まで急冷し、再び20℃/5分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、フィルムの融点として記録した。

(2) 熱変形温度

熱機械分析装置（TMA）を用いて、幅5mm、長さ20mmのフィルムの両端に1gの引張荷重をかけ、室温から5℃/分の速度で、フィルムが破断するまで昇温したときの、急激な膨張（伸び）が発生した温度であり、温度～変形曲線における高温側のベースラ

50

インの接線と低温側のベースラインの接線の交点の温度を熱変形温度とする。

(3) 熱膨張係数

熱機械分析装置 (TMA) を用いて、幅 5 mm、長さ 20 mm のフィルムの両端に 1 g の引張荷重をかけ、室温から 5 °C / 分の速度で 200 °C まで昇温した後、20 °C / 分の速度で 30 °C まで冷却し、再び 5 °C / 分の速度で昇温した時の 30 °C と 150 °C の間の長さの変化に基づいて算出した。

(4) 膜厚

膜厚は、デジタル厚み計 (ミットヨ社製) を用い、選ばれたフィルムを TD 方向に 1 cm 間隔で測定し、中心部および端部から任意に選んだ 10 点の平均値を膜厚とした。

(5) 寸法変化率

I P C - T M - 6 5 0 . 2 . 2 . 4 に準じて、長さ方向に 3 点、幅方向に 3 点の合計 9 点について、熱風循環式乾燥機を加熱処理に使用し、150 °C で 30 分間静置し、取り出した後のフィルムの寸法の処理前の寸法に対する変化率 (%) を測定し、平均値を加熱による寸法変化率とした。

【0048】

参考例

p - ヒドロキシ安息香酸と 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸の共重合物で、融点が 280 °C である熱可塑性液晶ポリマーを吐出量 20 kg / 時で溶融押出し、横延伸倍率 4 . 7 7 倍、縦延伸倍率 2 . 09 倍の条件でインフレーション製膜して、平均膜厚が 50 μm の熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの融点は 280 °C であり、熱膨張係数は、 $-1.0 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$ であった。

【0049】

実施例 1

参考例で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、厚さ 50 μm のアルミニウム箔 (熱膨張係数 (S) ; $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$) を支持体として用いた。連続熱ロールプレス装置に耐熱ゴムロール (硬さ 90 度、J I S A) と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムが、加熱金属ロール面にアルミニウム箔が接触するようにロール間に供給し、260 °C の加熱状態で圧力 10 kg / cm^2 で圧着して、3 m / 分の速度で熱可塑性液晶ポリマーフィルム / アルミニウム箔の構成の積層体を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、3 kg / 40 cm 幅の張力をかけた。得られた積層体の一部をサンプリングし、アルミニウム箔とフィルムを剥離して、フィルムの熱膨張係数を測定した結果、 $-1.0 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$ であった。

続いて、この積層体を 276 °C に制御した炉長 1 . 5 m の熱風循環式熱処理炉に 5 m / 分の速度で供給して連続的に加熱処理し、次いで支持体に対し 180 ° の角度でフィルムを剥がすことにより、連続的に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの熱膨張係数 (C T E f) は、 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$ で熱処理前よりも高められていた。また、その熱変形温度は 260 °C であり、150 °C で 30 分加熱したときの寸法変化率が +0 . 15 % であった。

この後、さらに上記で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、230 °C に制御した炉長 1 m の熱風循環式熱処理炉に 2 m / 分の速度で供給して加熱処理を行ったところ、150 °C で 30 分加熱したときの寸法変化率が +0 . 01 % となった。なお、230 °C での加熱処理によって、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は変化することなく、 $1.8 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$ であった。

【0050】

実施例 2

参考例で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、厚さ 30 μm のチタン箔 (熱膨張係数 (S) ; $9 \times 10^{-6} \text{ cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$) を支持体として用いた。連続熱ロールプレス装置に耐熱ゴムロール (硬さ 90 度、J I S A) と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムが、加熱金属ロール面にチタン箔が接触する

10

20

30

40

50

ようにロール間に供給し、 260°C の加熱状態で圧力 10 kg/cm^2 で圧着して、 3 m/分 の速度で熱可塑性液晶ポリマーフィルム／チタン箔の構成の積層体を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、 3 kg/40 cm 幅の張力をかけた。得られた積層体の一部をサンプリングし、チタン箔とフィルムを剥離して、フィルムの熱膨張係数を測定した結果、 $-10 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ であった。

続いて、この積層体を 270°C に制御した炉長 1.5 m の熱風循環式熱処理炉に 5 m/分 の速度で供給して連続的に加熱処理し、次いで支持体に対し 180° の角度でフィルムを剥がすことにより、連続的に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの熱膨張係数(CTEf)は、 $10 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ で熱処理前よりも高められていた。また、その熱変形温度は 260°C であり、 150°C で 30 分加熱したときの寸法変化率が -0.03% であった。

10

この後、さらに上記で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、 230°C に制御した炉長 1 m の熱風循環式熱処理炉に 2 m/分 の速度で供給して加熱処理を行ったところ、 150°C で 30 分加熱したときの寸法変化率が -0.01% となった。なお、 230°C での加熱処理によって、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は変化することなく、 $10 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ であった。

【0051】

実施例 3

参考例で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔(熱膨張係数(S); $18 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$)を支持体として用いた。連続熱ロールプレス装置に耐熱ゴムロール(硬さ 90 度、JIS A)と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムが、加熱金属ロール面に銅箔が接触するようにロール間に供給し、 260°C の加熱状態で圧力 10 kg/cm^2 で圧着して、 3 m/分 の速度で熱可塑性液晶ポリマーフィルム／銅箔の構成の積層体を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、 3 kg/40 cm 幅の張力をかけた。得られた積層体の一部をサンプリングし、銅箔とフィルムを剥離して、フィルムの熱膨張係数を測定した結果、 $-10 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ であった。

20

続いて、この積層体を 278°C に制御した炉長 1.5 m の熱風循環式熱処理炉に 5 m/分 の速度で供給して連続的に加熱処理し、次いで支持体に対し 180° の角度でフィルムを剥がすことにより、連続的に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの熱膨張係数は、 $15 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ で熱処理前よりも高められていた。また、その熱変形温度は 260°C であり、 150°C で 30 分加熱したときの寸法変化率が $+0.05\%$ であった。

30

この後、さらに上記で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、 230°C に制御した炉長 1 m の熱風循環式熱処理炉に 2 m/分 の速度で供給して加熱処理を行ったところ、 150°C で 30 分加熱したときの寸法変化率が $+0.01\%$ となった。なお、 230°C での加熱処理によって、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は変化することなく、 $15 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ であった。

【0052】

比較例 1

参考例で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のチタン箔(熱膨張係数(S); $9 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$)を支持体として用いた。連続熱ロールプレス装置に耐熱ゴムロール(硬さ 90 度、JIS A)と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムが、加熱金属ロール面にチタン箔が接触するようにロール間に供給し、 260°C の加熱状態で圧力 10 kg/cm^2 で圧着して、 3 m/分 の速度で熱可塑性液晶ポリマーフィルム／チタン箔の構成の積層体を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、 3 kg/40 cm 幅の張力をかけた。得られた積層体の一部をサンプリングし、チタン箔とフィルムを剥離して、フィルムの熱膨張係数を測定した結果、 $-10 \times 10^{-6}\text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C}$ であった。

続いて、この積層板を 295°C に制御した炉長 1.5 m の熱風循環式熱処理炉に 5 m/分

50

分の速度で供給して連続的に加熱処理し、次いで支持体に対し 180° の角度でフィルムを剥がすことにより、連続的に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの熱膨張係数(CTEf)は、 $30 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ であった。その熱変形温度は 260°C であり、 150°C で30分加熱したときの寸法変化率が -0.40% であった。この場合、熱処理炉によるフィルムの熱処理が本発明の温度範囲を逸脱したフィルムの融点を越えた 295°C で行われているため、熱膨張係数が必要以上に大きくなり過ぎる。また、寸法変化率も大きなものとなっている。

この後、さらに上記で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、 230°C に制御した炉長1mの熱風循環式熱処理炉に2m/分の速度で供給して加熱処理を行ったところ、 150°C で30分加熱したときの寸法変化率が -0.01% に変化した。なお、 230°C での加熱処理によって、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は変化することなく、 $30 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ のままであった。

10

【0053】

比較例2

参考例で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、厚さ $50 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔(熱膨張係数(S); $23 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$)を用いた。そして、連続熱ロールプレス装置に耐熱ゴムロール(硬さ90度、JIS A)と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムが、加熱金属ロール面にアルミニウムが接触するようにロール間に供給し、 260°C の加熱状態で圧力 10 kg/cm^2 で圧着して、3m/分の速度で熱可塑性液晶ポリマーフィルム/アルミニウムの構成の積層体を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、 3 kg/40 cm 幅の張力をかけた。得られた積層体の一部をサンプリングし、アルミニウム箔とフィルムを剥離して、フィルムの熱膨張係数を測定した結果、 $-10 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ であった。

20

続いて、この積層体を 295°C に制御した炉長1.5mの熱風循環式熱処理炉に5m/分の速度で供給して連続的に加熱処理し、次いで支持体に対し 180° の角度でフィルムを剥がすことにより、連続的に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの熱膨張係数(CTEf)は、 $35 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ であった。その熱変形温度は 260°C であり、 150°C で30分加熱したときの寸法変化率が -0.30% であった。この場合も、熱処理炉によるフィルムの熱処理が本発明の温度範囲を逸脱したフィルムの融点を越えた 290°C で行われているため、熱膨張係数が必要以上に大きくなり過ぎる。また、寸法変化率も大きなものとなっている。

30

この後、さらに上記で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、 230°C に制御した炉長1mの熱風循環式熱処理炉に2m/分の速度で供給して加熱処理を行ったところ、 150°C で30分加熱したときの寸法変化率が -0.01% となった。なお、 230°C での加熱処理によって、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数は変化することなく、 $35 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ のままであった。

【0054】

比較例3

参考例で得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、支持体として、厚さ $50 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔(熱膨張係数(S); $23 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$)を用いた。そして、連続熱ロールプレス装置に耐熱ゴムロール(硬さ90度、JIS A)と加熱金属ロールを取り付け、耐熱ゴムロール面に熱可塑性液晶ポリマーフィルムが、加熱金属ロール面にアルミニウム箔が接触するようにロール間に供給し、 260°C の加熱状態で圧力 10 kg/cm^2 で圧着して、3m/分の速度で熱可塑性液晶ポリマーフィルム/アルミニウム箔の構成の積層体を作製した。このときの熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、 3 kg/40 cm 幅の張力をかけた。得られた積層体の一部をサンプリングし、アルミニウム箔とフィルムを剥離して、フィルムの熱膨張係数を測定した結果、 $-10 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ であった。

40

続いて、この積層体を 255°C に制御した炉長1.5mの熱風循環式熱処理炉に5m/分の速度で連続的に供給して加熱処理し、次いで支持体に対し 180° の角度でフィルム

50

を剥がすことにより、連続的に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得た。得られたフィルムの熱膨張係数（CTE_f）は、 $-10 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$ であり、熱処理前と比べて変化が認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明の製造方法に従って熱可塑性液晶ポリマーフィルムを連続的に製造するときに使用される装置の一例を示す概略的な側面図である。

【符号の説明】

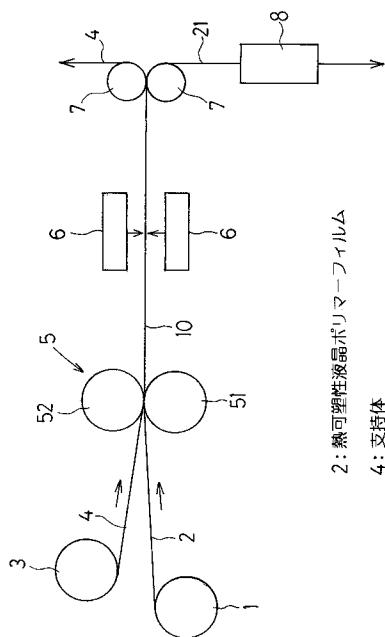
【0056】

2：熱可塑性液晶ポリマーフィルム

4：支持体

10

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-157010 (JP, A)
特開平08-090570 (JP, A)
特開2000-044797 (JP, A)
特開平04-308737 (JP, A)
特開2002-265764 (JP, A)
特開2003-103623 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 71/00-71/02
B29C 41/00-41/52
B29C 55/00-55/30
C08J 5/18