



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116249617 A

(43) 申请公布日 2023.06.09

(21) 申请号 202280006625.1

(22) 申请日 2022.06.08

(30) 优先权数据

2021-096549 2021.06.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/023153 2022.06.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/260092 JA 2022.12.15

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 枝武史 池田富美子 水野裕

古川泰地

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 赵琳琳

(51) Int.Cl.

B32B 15/09 (2006.01)

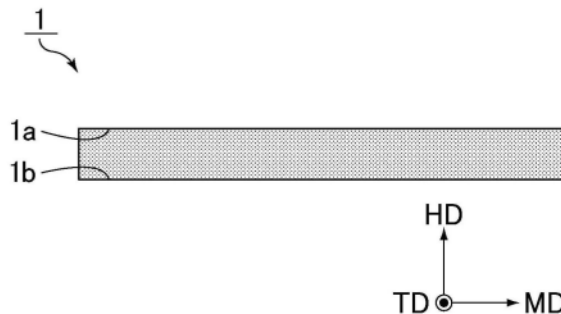
权利要求书1页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

液晶聚合物膜、带导体层的液晶聚合物膜和层叠基板

(57) 摘要

就液晶聚合物膜(1)而言,在将用超临界甲醇分解后的状态下的<sup>13</sup>C-NMR谱中的来自苯环的峰的积分值设为CA、将来自萘环的峰的积分值设为CB、将来自羧甲基的峰的积分值设为CC时,(CA+CB)/CC为1.35以上且1.65以下。



1. 一种液晶聚合物膜,其特征在于,在将用超临界甲醇分解后的状态下的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱中的来自苯环的峰的积分值设为CA、将来自萘环的峰的积分值设为CB、将来自羧甲基的峰的积分值设为CC时,  $(\text{CA}+\text{CB})/\text{CC}$ 为1.35以上且1.65以下。

2. 根据权利要求1所述的液晶聚合物膜,其中,  $(\text{CA}+\text{CB})/\text{CC}$ 为1.35以上且1.60以下。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶聚合物膜,其中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,来自苯环的峰的积分值CA为1.05以上且1.80以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的所述液晶聚合物膜的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的液晶聚合物膜,其中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,来自萘环的峰的积分值CB为1.20以上且1.70以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的所述液晶聚合物膜的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶聚合物膜,其中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,来自羧甲基的峰的积分值CC为1.60以上且2.50以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的所述液晶聚合物膜的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的液晶聚合物膜,其中,厚度方向上的线膨胀系数大于与所述厚度方向正交的第1方向上的线膨胀系数,并且大于与所述厚度方向和所述第1方向正交的第2方向上的线膨胀系数。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的液晶聚合物膜,其中,所述第1方向上的线膨胀系数和所述第2方向上的线膨胀系数均为 $16.5 \pm 10 \text{ppm/K}$ 的范围内。

8. 一种带导体层的液晶聚合物膜,其在层叠方向上具备权利要求1~7中任一项所述的液晶聚合物膜和与所述液晶聚合物膜的至少一个主面侧相邻的导体层。

9. 根据权利要求8所述的带导体层的液晶聚合物膜,其中,所述导体层包含铜箔。

10. 根据权利要求9所述的带导体层的液晶聚合物膜,其中,所述液晶聚合物膜在与所述层叠方向正交的第1方向上的线膨胀系数为 $13 \text{ppm/K}$ 以上且 $20 \text{ppm/K}$ 以下。

11. 根据权利要求10所述的带导体层的液晶聚合物膜,其中,所述液晶聚合物膜在与所述层叠方向和所述第1方向正交的第2方向上的线膨胀系数为 $13 \text{ppm/K}$ 以上且 $20 \text{ppm/K}$ 以下。

12. 一种层叠基板,其特征在于,具备权利要求8~11中任一项所述的带导体层的液晶聚合物膜。

13. 根据权利要求12所述的层叠基板,其还具备层间连接导体,所述层间连接导体以在所述层叠方向上贯通所述液晶聚合物膜但在所述层叠方向上不贯通所述导体层而是与所述导体层连接的方式设置。

14. 根据权利要求12或13所述的层叠基板,其中,在沿着所述层叠方向的侧面还具备侧面导体。

15. 根据权利要求14所述的层叠基板,其中,所述侧面导体与所述导体层连接。

## 液晶聚合物膜、带导体层的液晶聚合物膜和层叠基板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液晶聚合物膜、带导体层的液晶聚合物膜和层叠基板。

### 背景技术

[0002] 作为各种电子设备中使用的层叠基板的制造方法,专利文献1中公开了一种电子电路基板的制造方法,其是将液晶聚合物膜层叠并进行热压接的电子电路基板的制造方法,其包括:在至少1个液晶聚合物膜的单面或两面形成电路图案的工序;在80容积%以上的氧气氛下、18Pa以下的压力下对各液晶聚合物膜的单面或两面进行等离子体处理的工序;以及使液晶聚合物膜的经等离子体处理的面相对而层叠,并进行热压接的工序。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2008-103559号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 通常,为了使液晶聚合物分子沿平面方向取向,液晶聚合物膜使用以基于T模挤出成形的平坦法拉伸、基于圆形模挤出成形的吹胀法拉伸为代表的拉伸法进行制膜。液晶聚合物容易具有各向异性,为了在平面方向上取向而使用拉伸法制膜而成的液晶聚合物膜在厚度方向上的线膨胀系数容易变大。因此,例如,在如专利文献1所记载的电子电路板那样使用液晶聚合物膜来制造层叠基板的情况下,在通过对贯通液晶聚合物膜的通孔(日文:ビアホール)进行镀覆处理来形成与导体层连接的层间连接导体时,由于从液晶聚合物膜施加的应力,层间连接导体有时会产生龟裂。同样地,在使用在带导体层的液晶聚合物膜上设置的通孔中填充有导电性糊剂的状态的结构体,通过一并层叠法来制造层叠基板的情况下,由于从液晶聚合物膜施加的应力,作为导电性糊剂的固化物的层间连接导体有时也会产生龟裂。以上的结果是,在使用液晶聚合物膜制造的层叠基板中,有时层间连接导体的连接可靠性降低。

[0008] 这样,液晶聚合物膜由于厚度方向上的线膨胀系数大,所以制造层叠基板时的加工性低。因此,在使用液晶聚合物膜作为层叠基板的构成构件的情况下,要求减小液晶聚合物膜的厚度方向上的线膨胀系数。

[0009] 与此相对,在制造液晶聚合物膜时,以往存在使用体积膨胀系数小的液晶聚合物进行制膜的方法。

[0010] 然而,体积膨胀系数小的液晶聚合物由于分子骨架刚直,所以硬而难以变形。因此,使用体积膨胀系数小的液晶聚合物制膜而成的液晶聚合物膜也硬而不易变形,更具体而言,储能模量变大。在使用这样的储能模量大的液晶聚合物膜,通过一并层叠法来制造层叠基板时,提高热压的温度以提高液晶聚合物膜的压接性。如果像这样提高热压的温度,则在热压加工时液晶聚合物发生分解,容易产生气体。如果产生气体,则气体被层叠基板捕

获,容易产生层叠基板膨胀等不良情况。另外,像这样产生的气体可能污染制造层叠基板时使用的真空压制机的真空室等,因此也容易成为抽真空配管的堵塞等装置故障的原因。此外,如果提高热压的温度,则热压加工时使用的真空压制机的密封材料容易劣化。因此,有可能无法保持真空度,容易导致层叠基板氧化、气体被层叠基板捕获。

[0011] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其目的在于提供一种厚度方向上的线膨胀系数小且储能模量小的液晶聚合物膜。另外,本发明的目的在于提供具有上述液晶聚合物膜的带导体层的液晶聚合物膜。此外,本发明的目的在于提供一种具有上述带导体层的液晶聚合物膜的层叠基板。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明的液晶聚合物膜的特征在于,在将用超临界甲醇分解后的状态下的<sup>13</sup>C-NMR谱中的来自苯环的峰的积分值设为CA、将来自萘环的峰的积分值设为CB、将来自羧甲基的峰的积分值设为CC时,(CA+CB)/CC为1.35以上且1.65以下。

[0014] 本发明的带导体层的液晶聚合物膜的特征在于,在层叠方向上具备本发明的液晶聚合物膜和与上述液晶聚合物膜的一个主面侧相邻的导体层。

[0015] 本发明的层叠基板的特征在于,具备本发明的带导体层的液晶聚合物膜。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,能够提供厚度方向上的线膨胀系数小且储能模量小的液晶聚合物膜。另外,根据本发明,能够提供具有上述液晶聚合物膜的带导体层的液晶聚合物膜。此外,根据本发明,能够提供具有上述带导体层的液晶聚合物膜的层叠基板。

## 附图说明

[0018] 图1是表示本发明的液晶聚合物膜的一个例子的截面示意图。

[0019] 图2是表示本发明的带导体层的液晶聚合物膜的一个例子的截面示意图。

[0020] 图3是表示本发明的层叠基板的一个例子的截面示意图。

[0021] 图4是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出带导体层的液晶聚合物膜的制作工序的截面示意图。

[0022] 图5是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出带导体层的液晶聚合物膜的制作工序的截面示意图。

[0023] 图6是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出带导体层的液晶聚合物膜的制作工序的截面示意图。

[0024] 图7是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出通孔的形成工序的截面示意图。

[0025] 图8是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出通孔的形成工序的截面示意图。

[0026] 图9是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出导电性糊剂的填充工序的截面示意图。

[0027] 图10是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出导电性糊剂的填充工序的截面示意图。

[0028] 图11是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出层间连接导体的形成

工序的截面示意图。

[0029] 图12是表示本发明的层叠基板的另一个例子的截面示意图。

### 具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的液晶聚合物膜、本发明的带导体层的液晶聚合物膜和本发明的层叠基板进行说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的结构,可以在不脱离本发明的主旨的范围内进行适当变更。另外,将以下记载的各个优选构成组合而成的发明也是本发明。

[0031] 在本发明的液晶聚合物膜中,在将用超临界甲醇分解后的状态下的<sup>13</sup>C-NMR谱中的来自苯环的峰的积分值设为CA、将来自萘环的峰的积分值设为CB、将来自羧甲基的峰的积分值设为CC时,(CA+CB)/CC为1.35以上且1.65以下。

[0032] 本说明书中,“膜”与“片”含义相同,不根据厚度来区分两者。

[0033] 图1是表示本发明的液晶聚合物膜的一个例子的截面示意图。

[0034] 图1所示的液晶聚合物膜1具有在厚度方向HD上相对的第1主面1a和第2主面1b。

[0035] 液晶聚合物膜1的厚度优选为10μm以上且125μm以下。

[0036] 在液晶聚合物膜1中,第1方向MD和第2方向TD包含在与厚度方向HD正交的面内方向中。在图1所示的例子中,将第1方向MD设为流动方向,将第2方向TD设为垂直方向。在液晶聚合物膜1中,流动方向(第1方向)MD是与厚度方向HD正交的方向,是制造液晶聚合物膜1时的树脂的流动方向。另外,在液晶聚合物膜1中,垂直方向(第2方向)TD是与厚度方向HD和流动方向(第1方向)MD正交的方向。即,在液晶聚合物膜1中,厚度方向HD、流动方向(第1方向)MD和垂直方向(第2方向)TD相互正交。

[0037] 在液晶聚合物膜1中,在将用超临界甲醇分解后的状态下的<sup>13</sup>C-NMR谱中的来自苯环的峰的积分值设为CA、将来自萘环的峰的积分值设为CB、将来自羧甲基的峰的积分值设为CC时,(CA+CB)/CC为1.35以上且1.65以下。

[0038] 在液晶聚合物膜1中,通过使(CA+CB)/CC为1.65以下,能够将厚度方向HD上的线膨胀系数减小至例如210ppm/K以下。此外,在液晶聚合物膜1中,通过使(CA+CB)/CC为1.35以上,能够将储能模量减小到例如在250℃下为500MPa以下。因此,在液晶聚合物膜1中,通过使(CA+CB)/CC为1.35以上且1.65以下,能够减小厚度方向HD上的线膨胀系数,进而能够减小储能模量。

[0039] 通过液晶聚合物膜1的厚度方向HD上的线膨胀系数小,从而在使用液晶聚合物膜1制造具有层间连接导体的层叠基板的情况下,不易从液晶聚合物膜1向层间连接导体施加应力。因此,在使用液晶聚合物膜1制造的层叠基板中,层间连接导体不易产生龟裂,结果是层间连接导体的连接可靠性不易降低。

[0040] 此外,通过液晶聚合物膜1的储能模量小,从而在使用液晶聚合物膜1通过一并层叠法来制造层叠基板的情况下,可以不提高热压的温度,因此在热压加工时液晶聚合物不易分解。

[0041] 液晶聚合物具有介电常数小、吸湿性低的特性,因此在使用液晶聚合物膜1制造的层叠基板中,容易发挥高频区域中的介电特性容易提高、不易产生由吸湿引起的介电特性的变化等液晶聚合物带来的作用效果。

- [0042] 在液晶聚合物膜1中,如果 $(CA+CB)/CC$ 小于1.35,则储能模量变大。
- [0043] 在液晶聚合物膜1中,如果 $(CA+CB)/CC$ 大于1.65,则厚度方向HD上的线膨胀系数变大。
- [0044] 在本发明的液晶聚合物膜中, $(CA+CB)/CC$ 优选为1.35以上且1.60以下。
- [0045] 在图1所示的液晶聚合物膜1中, $(CA+CB)/CC$ 优选为1.35以上且1.60以下。
- [0046]  $(CA+CB)/CC$ 如以下那样求出。
- [0047] 首先,将液晶聚合物膜和甲醇放入到高温高压反应器中。然后,将高温高压反应器的体系内置换为氩后进行加热,由此得到溶解有液晶聚合物膜的溶液。此时,如果高温高压反应器为封闭体系,则仅通过将体系内加热到例如240℃以上,甲醇就发生气化,并且体系内达到甲醇的临界压力,因此体系内的甲醇成为超临界状态。然后,对溶液进行真空干燥而除去溶剂,由此得到处于用超临界甲醇分解后的状态的液晶聚合物膜的分解物的粉末。然后,使液晶聚合物膜的分解物的粉末例如以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解,由此得到NMR测定用试样。
- [0048] 接下来,对NMR测定用试样进行NMR测定,由此得到 $^{13}C$ -NMR谱。然后,根据 $^{13}C$ -NMR谱求出来自苯环的峰的积分值、来自萘环的峰的积分值和来自羧甲基的峰的积分值,分别记为CA、CB和CC。
- [0049] 在此,例如,在构成液晶聚合物膜的液晶聚合物仅包含II型全芳香族聚酯的情况下,来自苯环的峰、更具体而言来自对羟基苯甲酸甲酯的峰对应于化学位移为113ppm以上且115ppm以下( $114 \pm 1$ ppm)的范围内的峰。另外,来自萘环的峰、更具体而言来自6-羟基-2-萘甲酸甲酯的峰对应于化学位移为107ppm以上且109ppm以下( $108 \pm 1$ ppm)的范围内的峰。此外,来自羧甲基的峰、更具体而言来自酯的甲基的峰对应于化学位移为49ppm以上且51ppm以下( $50 \pm 1$ ppm)的范围内的峰。
- [0050] 根据通过以上得到的CA、CB和CC求出 $(CA+CB)/CC$ 。
- [0051] 或者,也可以如后述的实施例那样,在以将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时的换算值的形式求出CA、CB和CC的基础上,求出 $(CA+CB)/CC$ 。
- [0052]  $(CA+CB)/CC$ 例如可通过在制造液晶聚合物膜时使用单体一次结构不同的多种全芳香族聚酯作为液晶聚合物,并且调节这些液晶聚合物的配合比例,从而控制在1.35以上且1.65以下。
- [0053] 以下,对液晶聚合物膜1的进一步的作用效果进行说明。
- [0054] 作为减小液晶聚合物膜的厚度方向上的线膨胀系数的现有方法,如上所述,存在在制造液晶聚合物膜时使用体积膨胀系数小的液晶聚合物进行制膜的方法,但除了该方法以外,还存在以下方法。
- [0055] 作为其他现有方法,存在在制造液晶聚合物膜时使用液晶聚合物和无机填料的混合树脂进行制膜的方法。
- [0056] 然而,由于无机填料的表面的活性高,所以水分容易吸附于无机填料的表面。因此,在使用包含无机填料的液晶聚合物膜制造的层叠基板中,介电特性容易因吸湿而发生变化。与此相对,为了降低无机填料的表面的活性,有时用偶联剂等进行无机填料的表面处理,但即使进行这样的表面处理,也无法充分抑制水分吸附于无机填料的表面。另外,液晶聚合物膜通过包含无机填料,断裂伸长率容易降低。

[0057] 与此相对,在液晶聚合物膜1中,通过使 $(CA+CB)/CC$ 为1.65以下,能够减小厚度方向HD上的线膨胀系数。即,为了减小厚度方向HD上的线膨胀系数,液晶聚合物膜1也可以不包含无机填料。由此,在具有液晶聚合物膜1的带导体层的液晶聚合物膜和具有该带导体层的液晶聚合物膜的层叠基板中,不易发生由吸湿引起的介电特性的变化。此外,液晶聚合物膜1的断裂伸长率不易降低。

[0058] 作为另一现有方法,存在通过对液晶聚合物膜照射电离放射线而使液晶聚合物交联的方法。

[0059] 然而,为了减小液晶聚合物膜的厚度方向上的线膨胀系数,需要照射高剂量的电离放射线,因此液晶聚合物膜的制造成本变高。

[0060] 与此相对,在液晶聚合物膜1中,通过使 $(CA+CB)/CC$ 为1.65以下,能够减小厚度方向HD上的线膨胀系数。即,在制造液晶聚合物膜1时,为了减小厚度方向HD上的线膨胀系数,也可以不照射高剂量的电离放射线。由此,能够针对液晶聚合物膜1抑制制造成本。

[0061] 在本发明的液晶聚合物膜中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}C$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,来自苯环的峰的积分值CA优选为1.05以上且1.80以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的液晶聚合物膜的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

[0062] 在图1所示的液晶聚合物膜1中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}C$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,CA优选为1.05以上且1.80以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的液晶聚合物膜1的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

[0063] 在液晶聚合物膜1中,如果上述条件下的CA小于1.05,则有时储能模量变大。

[0064] 在液晶聚合物膜1中,如果上述条件下的CA大于1.80,则有时厚度方向HD上的线膨胀系数变大。

[0065] 在本发明的液晶聚合物膜中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}C$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,来自萘环的峰的积分值CB优选为1.20以上且1.70以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的液晶聚合物膜的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

[0066] 在图1所示的液晶聚合物膜1中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}C$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,CB优选为1.20以上且1.70以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的液晶聚合物膜1的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

[0067] 在液晶聚合物膜1中,如果上述条件下的CB小于1.20,则有时厚度方向HD上的线膨胀系数变大。

[0068] 在液晶聚合物膜1中,如果上述条件下的CB大于1.70,则有时储能模量变大。

[0069] 在本发明的液晶聚合物膜中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}C$ -NMR谱中将来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时,来自羧甲基的峰的积分值CC优选为1.60以上且2.50以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的液晶聚合物膜的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

[0070] 在图1所示的液晶聚合物膜1中,在针对NMR测定用试样的 $^{13}C$ -NMR谱中将来自氘代

甲醇的峰的积分值设为100时,CC优选为1.60以上且2.50以下,所述NMR测定用试样是用超临界甲醇分解后的液晶聚合物膜1的分解物的粉末以每1ml氘代甲醇0.02g的比率溶解而得到的。

[0071] 在液晶聚合物膜1中,如果上述条件下的CC小于1.60,则有时储能模量变大。

[0072] 在液晶聚合物膜1中,如果上述条件下的CC大于2.50,则有时厚度方向HD上的线膨胀系数变大。

[0073] 来自氘代甲醇的峰对应于化学位移为47ppm以上且48ppm以下( $47.5 \pm 0.5$ ppm)的范围内的峰。

[0074] 本发明的液晶聚合物膜的厚度方向上的线膨胀系数可以大于与厚度方向正交的第1方向上的线膨胀系数,并且也可以大于与厚度方向和第1方向正交的第2方向上的线膨胀系数。

[0075] 图1所示的液晶聚合物膜1的厚度方向HD上的线膨胀系数可以大于与厚度方向HD正交的流动方向(第1方向)MD上的线膨胀系数,并且也可以大于与厚度方向HD和流动方向(第1方向)MD正交的垂直方向(第2方向)TD上的线膨胀系数。

[0076] 本发明的液晶聚合物膜优选第1方向上的线膨胀系数和第2方向上的线膨胀系数均为 $16.5 \pm 10$ ppm/K的范围内。

[0077] 图1所示的液晶聚合物膜1优选流动方向(第1方向)MD上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)TD上的线膨胀系数均为 $16.5 \pm 10$ ppm/K的范围内。在液晶聚合物膜1上设置有导体层的带导体层的液晶聚合物膜中,在导体层由铜箔形成的情况下,铜箔的面内方向上的线膨胀系数为 $16.5$ ppm/K左右。即,优选液晶聚合物膜1的流动方向(第1方向)MD上的线膨胀系数和液晶聚合物膜1的垂直方向(第2方向)TD上的线膨胀系数与铜箔的面内方向上的线膨胀系数之差均在 $\pm 10$ ppm/K的范围内。

[0078] 图1所示的液晶聚合物膜1在流动方向(第1方向)MD上的线膨胀系数更优选为 $13$ ppm/K以上且 $20$ ppm/K以下。

[0079] 图1所示的液晶聚合物膜1在垂直方向(第2方向)TD上的线膨胀系数更优选为 $13$ ppm/K以上且 $20$ ppm/K以下。

[0080] 通常,在液晶聚合物膜中,流动方向(第1方向)上的线膨胀系数与厚度方向上的线膨胀系数为此消彼长的关系,另外,垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数与厚度方向上的线膨胀系数为此消彼长的关系。即,在液晶聚合物膜中,包含流动方向(第1方向)和垂直方向(第2方向)在内的面内方向上的线膨胀系数与厚度方向上的线膨胀系数为此消彼长的关系。因此,在液晶聚合物膜中,通过增大面内方向上的线膨胀系数,能够减小厚度方向上的线膨胀系数。然而,如果液晶聚合物膜的面内方向上的线膨胀系数大,则在具有液晶聚合物膜的带导体层的液晶聚合物膜与具有带导体层的液晶聚合物膜的层叠基板中,液晶聚合物膜的面内方向上的线膨胀系数与导体层的面内方向上的线膨胀系数有可能产生大的差异。因此,在带导体层的液晶聚合物膜和层叠基板中,有可能产生翘曲。

[0081] 与此相对,在液晶聚合物膜1中,通过使 $(CA+CB)/CC$ 为1.65以下,能够减小厚度方向HD上的线膨胀系数。即,在液晶聚合物膜1中,为了减小厚度方向HD上的线膨胀系数,也可以不增大面内方向上的线膨胀系数,如上所述,能够将流动方向(第1方向)MD上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)TD上的线膨胀系数减小到优选 $16.5 \pm 10$ ppm/K的范围内、更优选

13ppm/K以上且20ppm/K以下。由此,能够使液晶聚合物膜1的面内方向上的线膨胀系数接近导体层、例如铜箔的面内方向上的线膨胀系数,因此在带导体层的液晶聚合物膜和层叠基板中不易产生翘曲。

[0082] 在液晶聚合物膜中,流动方向(第1方向)上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数按照JIS C 6481-1996进行测定。例如,对于宽度4mm的液晶聚合物膜试样,使用热机械测定装置,在将初始的卡盘间距离设为16mm的状态下,一边沿流动方向(第1方向)施加0.1N的载荷,一边以10℃/分钟的降温速度从170℃降温至30℃。然后,在该降温过程中,通过测定100℃至50℃的温度范围内的卡盘间距离的变化量,求出液晶聚合物膜的流动方向(第1方向)上的线膨胀系数。另外,除了将载荷的施加方向设为垂直方向(第2方向)以外,液晶聚合物膜的垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数也与流动方向(第1方向)上的线膨胀系数同样地求出。

[0083] 液晶聚合物膜1例如使用配合有如上所述的多种液晶聚合物的树脂材料,通过日本特开平2-3430号公报中记载的公知的方法来制造。作为液晶聚合物膜1的制膜方法,T模制膜拉伸法、层压体拉伸法、吹胀法等工业上是有利的。

[0084] 本发明的带导体层的液晶聚合物膜在层叠方向上具备本发明的液晶聚合物膜和与液晶聚合物膜的至少一个主面侧相邻的导体层。

[0085] 图2是表示本发明的带导体层的液晶聚合物膜的一个例子的截面示意图。

[0086] 图2所示的带导体层的液晶聚合物膜10在层叠方向上具有液晶聚合物膜1和导体层2。

[0087] 层叠方向对应于沿着构成带导体层的液晶聚合物膜的液晶聚合物膜的厚度方向的方向。

[0088] 导体层2与液晶聚合物膜1的至少一个主面侧、此处为第1主面1a侧相邻。更具体而言,导体层2设置在液晶聚合物膜1的第1主面1a上。

[0089] 导体层2可以是对布线等进行了图案化的图案形状,也可以是在一面扩展的面状。

[0090] 作为导体层2的构成材料,例如可举出铜、银、铝、不锈钢、镍、金、含有这些金属中的至少1种的合金等。

[0091] 在本发明的带导体层的液晶聚合物膜中,优选导体层由铜箔形成。

[0092] 在图2所示的带导体层的液晶聚合物膜10中,导体层2例如由金属箔形成,在金属箔中优选由铜箔形成。在该情况下,在铜箔的表面可以存在铜以外的金属。

[0093] 在本发明的带导体层的液晶聚合物膜中,在导体层由铜箔形成的情况下,液晶聚合物膜的在与层叠方向正交的第1方向上的线膨胀系数优选为13ppm/K以上且20ppm/K以下。

[0094] 在图2所示的带导体层的液晶聚合物膜10中,在导体层2由铜箔形成的情况下,液晶聚合物膜1的在与厚度方向HD(层叠方向)正交的流动方向(第1方向)MD上的线膨胀系数优选为13ppm/K以上且20ppm/K以下。

[0095] 在本发明的带导体层的液晶聚合物膜中,在导体层由铜箔形成的情况下,液晶聚合物膜的在与层叠方向和第1方向正交的第2方向上的线膨胀系数优选为13ppm/K以上且20ppm/K以下。

[0096] 在图2所示的带导体层的液晶聚合物膜10中,在导体层2由铜箔形成的情况下,液

晶聚合物膜1的在与厚度方向HD(层叠方向)和流动方向(第1方向)MD正交的垂直方向(第2方向)TD上的线膨胀系数优选为13ppm/K以上且20ppm/K以下。

[0097] 带导体层的液晶聚合物膜10除了具有导体层2以外,还可以具有与液晶聚合物膜1的第2主面1b侧相邻的其他导体层。

[0098] 带导体层的液晶聚合物膜10例如通过将导体层2压接于液晶聚合物膜1的第1主面1a来制造。导体层2在被压接于液晶聚合物膜1的第1主面1a后,可以被蚀刻成图案形状。

[0099] 带导体层的液晶聚合物膜10也可以通过将预先图案化的导体层2压接于液晶聚合物膜1的第1主面1a来制造。

[0100] 本发明的层叠基板具备本发明的带导体层的液晶聚合物膜。

[0101] 图3是表示本发明的层叠基板的一个例子的截面示意图。

[0102] 图3所示的层叠基板50在层叠方向上依次具有带导体层的液晶聚合物膜10A、带导体层的液晶聚合物膜10B和带导体层的液晶聚合物膜10C。即,在层叠基板50中,带导体层的液晶聚合物膜10A、带导体层的液晶聚合物膜10B和带导体层的液晶聚合物膜10C在层叠方向上依次层叠。

[0103] 带导体层的液晶聚合物膜10A具有液晶聚合物膜1A和导体层2A。

[0104] 液晶聚合物膜1A具有在厚度方向上相对的第1主面1Aa和第2主面1Ab。

[0105] 导体层2A与液晶聚合物膜1A的第1主面1Aa侧相邻。另外,导体层2A也与后述的液晶聚合物膜1B的第2主面1Bb侧相邻。

[0106] 带导体层的液晶聚合物膜10B具有液晶聚合物膜1B、导体层2B、导体层2B' 和导体层2B''。

[0107] 液晶聚合物膜1B具有在厚度方向上相对的第1主面1Ba和第2主面1Bb。

[0108] 导体层2B、导体层2B' 和导体层2B'' 与液晶聚合物膜1B的第1主面1Ba侧相邻。另外,导体层2B、导体层2B' 和导体层2B'' 也与后述的液晶聚合物膜1C的第2主面1Cb侧相邻。

[0109] 带导体层的液晶聚合物膜10C具有液晶聚合物膜1C和导体层2C。

[0110] 液晶聚合物膜1C具有在厚度方向上相对的第1主面1Ca和第2主面1Cb。

[0111] 导体层2C与液晶聚合物膜1C的第1主面1Ca侧相邻。

[0112] 如图3所示,导体层2B优选跨越液晶聚合物膜1B与液晶聚合物膜1C的界面而设置。由此,导体层2B与液晶聚合物膜1B的界面以及导体层2B与液晶聚合物膜1C的界面在层叠方向上偏离液晶聚合物膜1B与液晶聚合物膜1C的界面,因此导体层2B与液晶聚合物膜1B的界面处的剥离和导体层2B与液晶聚合物膜1C的界面处的剥离受到抑制。

[0113] 导体层2B' 和导体层2B'' 也优选与导体层2B同样地跨越液晶聚合物膜1B与液晶聚合物膜1C的界面而设置。

[0114] 需要说明的是,在图3中示出了液晶聚合物膜1B与液晶聚合物膜1C的界面,但实际上该界面也可以不清晰地显现。在液晶聚合物膜1B与液晶聚合物膜1C的界面不清晰地显现的情况下,在如图3所示的沿着层叠方向的截面中,将通过导体层2B的截面的层叠方向上的中心且沿着与层叠方向正交的面内方向的面视为液晶聚合物膜1B与液晶聚合物膜1C的界面。

[0115] 在液晶聚合物膜1A、液晶聚合物膜1B和液晶聚合物膜1C中,与液晶聚合物膜1同样地,在将用超临界甲醇分解后的状态下的<sup>13</sup>C-NMR谱中的来自苯环的峰的积分值设为CA、

将来自萘环的峰的积分值设为CB、将来自羧甲基的峰的积分值设为CC时,  $(CA+CB)/CC$  为 1.35 以上且 1.65 以下。因此, 液晶聚合物膜 1A、液晶聚合物膜 1B 和液晶聚合物膜 1C 与液晶聚合物膜 1 同样地, 厚度方向上的线膨胀系数小且储能模量小。

[0116] 此外, 层叠基板 50 具有液晶聚合物膜 1A、液晶聚合物膜 1B 和液晶聚合物膜 1C, 因此层叠基板 50 在高频区域中的介电特性容易提高。另外, 在层叠基板 50 中, 不易产生由吸湿引起的介电特性的变化。

[0117] 在液晶聚合物膜 1A、液晶聚合物膜 1B 和液晶聚合物膜 1C 中, 优选在全部液晶聚合物膜中  $(CA+CB)/CC$  为 1.35 以上且 1.65 以下, 但也可以在一部分液晶聚合物膜中  $(CA+CB)/CC$  为 1.35 以上且 1.65 以下。即, 层叠基板 50 只要具有至少 1 个  $(CA+CB)/CC$  为 1.35 以上且 1.65 以下的液晶聚合物膜, 则也可以具有  $(CA+CB)/CC$  不为 1.35 以上且 1.65 以下的液晶聚合物膜。

[0118] 液晶聚合物膜 1A、液晶聚合物膜 1B 和液晶聚合物膜 1C 的优选的特征与上述液晶聚合物膜 1 的优选的特征相同。

[0119] 液晶聚合物膜 1A、液晶聚合物膜 1B 和液晶聚合物膜 1C 的厚度可以彼此相同, 也可以彼此不同, 也可以如图 3 所示那样一部分不同。

[0120] 作为导体层 2A、导体层 2B、导体层 2B'、导体层 2B'' 和导体层 2C 的构成材料, 与导体层 2 的构成材料同样地, 例如可举出铜、银、铝、不锈钢、镍、金、含有这些金属中的至少 1 种的合金等。

[0121] 导体层 2A、导体层 2B、导体层 2B'、导体层 2B'' 和导体层 2C 与导体层 2 同样地例如由金属箔形成, 在金属箔中优选由铜箔形成。在该情况下, 在铜箔的表面也可以存在铜以外的金属。

[0122] 导体层 2A、导体层 2B、导体层 2B'、导体层 2B'' 和导体层 2C 的构成材料优选彼此相同, 但也可以彼此不同, 也可以一部分不同。

[0123] 导体层 2A、导体层 2B、导体层 2B'、导体层 2B'' 和导体层 2C 的厚度可以如图 3 所示那样彼此相同, 也可以彼此不同, 还可以一部分不同。

[0124] 层叠基板 50 在层叠方向上具有 3 个带导体层的液晶聚合物膜, 但也可以仅具有 1 个, 也可以具有 2 个, 还可以具有 4 个以上。

[0125] 本发明的层叠基板优选还具备层间连接导体, 该层间连接导体以在层叠方向上贯通液晶聚合物膜但在层叠方向上不贯通导体层而是与导体层连接的方式设置。

[0126] 图 3 所示的层叠基板 50 还具有层间连接导体 20A、层间连接导体 20B、层间连接导体 20C 和层间连接导体 20D。

[0127] 层间连接导体 20A 以在层叠方向上贯通液晶聚合物膜 1B 但在层叠方向上不贯通导体层 2B' 而是与导体层 2B' 连接的方式设置。更具体而言, 层间连接导体 20A 在层叠方向上贯通液晶聚合物膜 1B, 并且在液晶聚合物膜 1B 的第 1 主面 1Ba 侧与导体层 2B' 连接。另外, 层间连接导体 20A 在液晶聚合物膜 1B 的第 2 主面 1Bb 侧与导体层 2A 连接。即, 导体层 2A 与导体层 2B' 经由层间连接导体 20A 电连接。

[0128] 在与层间连接导体 20A 分离的位置, 层间连接导体 20B 以在层叠方向上贯通液晶聚合物膜 1B 但在层叠方向上不贯通导体层 2B'' 而是与导体层 2B'' 连接的方式设置。更具体而言, 层间连接导体 20B 在与层间连接导体 20A 分离的位置, 在层叠方向上贯通液晶聚合物膜 1B, 并且在液晶聚合物膜 1B 的第 1 主面 1Ba 侧与导体层 2B'' 连接。另外, 层间连接导体 20B 在与

层间连接导体20A分离的位置,在液晶聚合物膜1B的第2主面1Bb侧与导体层2A连接。即,导体层2A与导体层2B”经由层间连接导体20B电连接。

[0129] 层间连接导体20C以在层叠方向上贯通液晶聚合物膜1C但在层叠方向上不贯通导体层2C而是与导体层2C连接的方式设置。更具体而言,层间连接导体20C在层叠方向上贯通液晶聚合物膜1C,并且在液晶聚合物膜1C的第1主面1Ca侧与导体层2C连接。另外,层间连接导体20C在液晶聚合物膜1C的第2主面1Cb侧与导体层2B’连接。即,导体层2B’与导体层2C经由层间连接导体20C电连接。

[0130] 在与层间连接导体20C分离的位置,层间连接导体20D以在层叠方向上贯通液晶聚合物膜1C但在层叠方向上不贯通导体层2C而是与导体层2C连接的方式设置。更具体而言,层间连接导体20D在与层间连接导体20C分离的位置,在层叠方向上贯通液晶聚合物膜1C,并且在液晶聚合物膜1C的第1主面1Ca侧与导体层2C连接。另外,层间连接导体20D在与层间连接导体20C分离的位置,在液晶聚合物膜1C的第2主面1Cb侧与导体层2B”连接。即,导体层2B”与导体层2C经由层间连接导体20D电连接。

[0131] 这样,在层叠基板50中,导体层2A与导体层2C经由层间连接导体20A、导体层2B’和层间连接导体20C而电连接。另外,在层叠基板50中,导体层2A与导体层2C还经由层间连接导体20B、导体层2B”和层间连接导体20D而电连接。

[0132] 层间连接导体20A例如通过如下方式形成:对于以在厚度方向上贯通液晶聚合物膜1B但在厚度方向上不贯通导体层2B’而是到达导体层2B’的方式设置的通孔,对其内壁进行镀覆处理、或者在填充导电性糊剂后进行热处理。

[0133] 层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D除了形成位置不同以外,也与层间连接导体20A同样地形成。

[0134] 在通过镀覆处理来形成层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D的情况下,作为构成各个层间连接导体的金属,例如可举出铜、锡、银等,其中,优选铜。

[0135] 在通过导电性糊剂的热处理来形成层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D的情况下,作为各个层间连接导体所包含的金属,例如可举出铜、锡、银等。其中,各个层间连接导体优选包含铜,更优选包含铜和锡。例如,在层间连接导体20A包含铜和锡、导体层2B’由铜箔形成的情况下,层间连接导体20A与导体层2B’在低温下发生合金化反应,因此两者容易导通。对于层间连接导体与导体层的其他组合,也是同样的。

[0136] 在通过导电性糊剂的热处理来形成层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D的情况下,各个层间连接导体中所含的树脂优选包含选自环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、硅酮树脂或其改性树脂、以及丙烯酸树脂中的至少1种热固化性树脂,或者选自聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂和纤维素系树脂中的至少1种热塑性树脂。

[0137] 层叠基板50例如被用作电子电路基板。

[0138] 层叠基板50(电子电路基板)可以具有导体层2B作为传输信号的信号线。在该情况下,层叠基板50构成传输线路。

[0139] 层叠基板50可以具有导体层2B作为传输信号的信号线,并且具有导体层2A和导体

层2C作为接地电极。在该情况下,层叠基板50构成带状线型的传输线路。

[0140] 在层叠基板50构成上述传输线路的情况下,导体层2B也可以是传输高频信号的信号线。

[0141] 在层叠基板50构成传输线路的情况下,介电常数小的液晶聚合物膜1B和液晶聚合物膜1C与导体层2B、即信号线接触,因此层叠基板50的传输特性容易提高。

[0142] 层叠基板50例如通过以下方法制造。

[0143] <带导体层的液晶聚合物膜的制作工序>

[0144] 图4、图5和图6是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出带导体层的液晶聚合物膜的制作工序的截面示意图。

[0145] 如图4所示,制作以与液晶聚合物膜1A的第1主面1Aa侧相邻的方式设置有导体层2A的带导体层的液晶聚合物膜10A。此时,例如,将导体层2A压接于液晶聚合物膜1A的第1主面1Aa。

[0146] 如图5所示,制作以与液晶聚合物膜1B的第1主面1Ba侧相邻的方式设置有导体层2B、导体层2B' 和导体层2B''的带导体层的液晶聚合物膜10B。此时,例如,在将导体层压接于液晶聚合物膜1B的第1主面1Ba之后,对导体层进行蚀刻,由此在导体层2B、导体层2B' 和导体层2B''进行图案化。或者,预先准备导体层2B、导体层2B' 和导体层2B'',将各个导体层压接于液晶聚合物膜1B的第1主面1Ba。

[0147] 如图6所示,制作以与液晶聚合物膜1C的第1主面1Ca侧相邻的方式设置有导体层2C的带导体层的液晶聚合物膜10C。此时,例如,将导体层2C压接于液晶聚合物膜1C的第1主面1Ca。

[0148] <通孔的形成工序>

[0149] 图7和图8是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出通孔的形成工序的截面示意图。

[0150] 如图7所示,对于带导体层的液晶聚合物膜10B,以在厚度方向上贯通液晶聚合物膜1B但在厚度方向上不贯通导体层2B' 而是到达导体层2B' 的方式形成通孔21A。由此,导体层2B' 的一部分从通孔21A露出。

[0151] 另外,对于带导体层的液晶聚合物膜10B,在与要形成通孔21A的位置分离的位置,以在厚度方向上贯通液晶聚合物膜1B但在厚度方向上不贯通导体层2B'' 而是到达导体层2B'' 的方式形成通孔21B。由此,导体层2B'' 的一部分从通孔21B露出。

[0152] 通过以上操作,在带导体层的液晶聚合物膜10B形成通孔21A和通孔21B。此时,可以在相同的时刻形成通孔21A和通孔21B,也可以在不同的时刻形成通孔21A和通孔21B。

[0153] 如图8所示,对于带导体层的液晶聚合物膜10C,以在厚度方向上贯通液晶聚合物膜1C但在厚度方向上不贯通导体层2C而是到达导体层2C的方式形成通孔21C。由此,导体层2C的一部分从通孔21C露出。

[0154] 另外,对于带导体层的液晶聚合物膜10C,在与要形成通孔21C的位置分离的位置,以在厚度方向上贯通液晶聚合物膜1C但在厚度方向上不贯通导体层2C而是到达导体层2C的方式形成通孔21D。由此,导体层2C的一部分从通孔21D露出。

[0155] 通过以上操作,在带导体层的液晶聚合物膜10C形成通孔21C和通孔21D。此时,可以在相同的时刻形成通孔21C和通孔21D,也可以在不同的时刻形成通孔21C和通孔21D。

[0156] 在形成通孔21A、通孔21B、通孔21C和通孔21D时,优选从液晶聚合物膜侧向带导体层的液晶聚合物膜照射激光。

[0157] <导电性糊剂的填充工序>

[0158] 图9和图10是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出导电性糊剂的填充工序的截面示意图。

[0159] 如图9所示,对于带导体层的液晶聚合物膜10B,将导电性糊剂22A填充到通孔21A中。另外,对于带导体层的液晶聚合物膜10B,将导电性糊剂22B填充到通孔21B中。此时,可以在相同的时刻填充导电性糊剂22A和导电性糊剂22B,也可以在不同的时刻填充导电性糊剂22A和导电性糊剂22B。

[0160] 如图10所示,对于带导体层的液晶聚合物膜10C,将导电性糊剂22C填充到通孔21C中。另外,对于带导体层的液晶聚合物膜10C,将导电性糊剂22D填充到通孔21D中。此时,可以在相同的时刻填充导电性糊剂22C和导电性糊剂22D,也可以在不同的时刻填充导电性糊剂22C和导电性糊剂22D。

[0161] 作为填充导电性糊剂22A、导电性糊剂22B、导电性糊剂22C和导电性糊剂22D的方法,例如可举出丝网印刷法、真空填充法等。

[0162] 导电性糊剂22A、导电性糊剂22B、导电性糊剂22C和导电性糊剂22D例如分别包含金属和树脂。

[0163] 作为导电性糊剂22A、导电性糊剂22B、导电性糊剂22C和导电性糊剂22D各个导电性糊剂中所含的金属,例如可举出铜、锡、银等。其中,各个导电性糊剂优选包含铜,更优选包含铜和锡。

[0164] 导电性糊剂22A、导电性糊剂22B、导电性糊剂22C和导电性糊剂22D各个导电性糊剂中所含的树脂优选包含选自环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、硅酮树脂或其改性树脂、以及丙烯酸树脂中的至少1种热固化性树脂,或者选自聚酰胺树脂、聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂和纤维素系树脂中的至少1种热塑性树脂。

[0165] 导电性糊剂22A、导电性糊剂22B、导电性糊剂22C和导电性糊剂22D各个导电性糊剂还可以包含媒介物、溶剂、触变剂、活性剂等。

[0166] 作为媒介物,例如可举出由松香和将其改性而成的改性松香等衍生物构成的松香系树脂、由松香和将其改性而成的改性松香等衍生物构成的合成树脂、或这些树脂的混合物等。

[0167] 作为由松香和将其改性而成的改性松香等的衍生物构成的松香系树脂,例如可举出脂松香、浮油松香、木松香、聚合松香、氢化松香、甲酰化松香、松香酯、松香改性马来酸树脂、松香改性酚醛树脂、松香改性醇酸树脂、其他各种松香衍生物等。

[0168] 作为由松香和将其改性而成的改性松香等的衍生物构成的合成树脂,例如可举出聚酯树脂、聚酰胺树脂、苯氧基树脂、萜烯树脂等。

[0169] 作为溶剂,例如可举出醇、酮、酯、醚、芳香族系、烃类等。作为它们的具体例,可举出苯醇、乙醇、异丙醇、丁醇、二乙二醇、乙二醇、甘油、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯甲酸丁酯、己二酸二乙酯、十二烷、十四烯、 $\alpha$ -萜品醇、松油醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-乙基己二醇、甲苯、二甲苯、丙二醇单苯基醚、二乙二醇单己基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单乙醚、己二酸二异丁酯、己二醇、环己烷二甲醇、2-萜品基氧

基乙醇、2-二氢萘品基氧基乙醇、它们的混合物等。其中,优选松油醇、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚或二乙二醇单乙醚。

[0170] 作为触变剂,例如可举出氢化蓖麻油、巴西棕榈蜡、酰胺类、羟基脂肪酸类、二亚苄基山梨糖醇、双(对甲基亚苄基)山梨糖醇类、蜂蜡、硬脂酸酰胺、羟基硬脂酸亚乙基双酰胺(日文:ヒドロキシステアリン酸エチレンビスアミド)等。另外,这些触变剂中可以根据需要添加辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸等脂肪酸,1,2-羟基硬脂酸等羟基脂肪酸,抗氧化剂,表面活性剂,胺类等。

[0171] 作为活性剂,例如可举出胺的氢卤酸盐、有机卤素化合物、有机酸、有机胺、多元醇等。

[0172] 作为胺的氢卤酸盐,例如可举出二苯基胍氢溴酸盐、二苯基胍盐酸盐、环己胺氢溴酸盐、乙胺盐酸盐、乙胺氢溴酸盐、二乙基苯胺氢溴酸盐、二乙基苯胺盐酸盐、三乙醇胺氢溴酸盐、单乙醇胺氢溴酸盐等。

[0173] 作为有机卤素化合物,例如可举出氯化石蜡、四溴乙烷、二溴丙醇、2,3-二溴-1,4-丁二醇、2,3-二溴-2-丁烯-1,4-二醇、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯等。

[0174] 作为有机酸,例如可举出丙二酸、富马酸、乙醇酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、苯基琥珀酸、马来酸、水杨酸、邻氨基苯甲酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、癸二酸、硬脂酸、松香酸、苯甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、十二烷酸等。

[0175] 作为有机胺,例如可举出单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三丁胺、苯胺、二乙基苯胺等。

[0176] 作为多元醇,例如可举出赤藓糖醇、邻苯三酚、核糖醇等。

[0177] <层间连接导体的形成工序>

[0178] 图11是针对本发明的层叠基板的制造方法的一个例子示出层间连接导体的形成工序的截面示意图。

[0179] 如图11所示,将带导体层的液晶聚合物膜10A、填充有导电性糊剂22A和导电性糊剂22B的带导体层的液晶聚合物膜10B、以及填充有导电性糊剂22C和导电性糊剂22D的带导体层的液晶聚合物膜10C在层叠方向上依次层叠。此时,以带导体层的液晶聚合物膜10A的导体层2A侧的表面(上表面)与带导体层的液晶聚合物膜10B的液晶聚合物膜1B侧的表面(下表面)接触、且带导体层的液晶聚合物膜10B的导体层2B侧(导体层2B'侧、导体层2B''侧)的表面(上表面)与带导体层的液晶聚合物膜10C的液晶聚合物膜1C侧的表面(下表面)接触的方式进行层叠。需要说明的是,在图11中,为了便于说明,将各个带导体层的液晶聚合物膜相互分离地示出。

[0180] 并且,通过对所得到的层叠体一边加热一边在层叠方向上施加压力,从而进行热压加工。由此,带导体层的液晶聚合物膜10A与带导体层的液晶聚合物膜10B被压接,带导体层的液晶聚合物膜10B与带导体层的液晶聚合物膜10C被压接。另外,导电性糊剂22A、导电性糊剂22B、导电性糊剂22C和导电性糊剂22D通过在热压加工时进行固化,从而分别成为层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D。这样,在通孔21A、通孔21B、通孔21C的通孔21D中分别形成层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D。

[0181] 在形成层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体

20D时,也可以不向通孔填充导电性糊剂,而是使用铜、锡、银等金属对通孔的内壁进行镀覆处理。

[0182] 由此,制造图3所示的层叠基板50。

[0183] 本发明的层叠基板优选还在沿着层叠方向的侧面具备侧面导体。

[0184] 图12是表示本发明的层叠基板的另一个例子的截面示意图。

[0185] 图12所示的层叠基板50'除了图3所示的层叠基板50的构成以外,还在沿着层叠方向的侧面具有侧面导体30。

[0186] 侧面导体30可以作为屏蔽电磁波的屏蔽电极发挥功能。因此,通过层叠基板50'具有侧面导体30,从而层叠基板50'的侧面的电磁波屏蔽性容易提高。

[0187] 在本发明的层叠基板中,侧面导体优选与导体层连接。

[0188] 在图12所示的层叠基板50'中,侧面导体30与导体层2A、导体层2B'、导体层2B''和导体层2C连接。由此,如上所述,在导体层2A和导体层2C作为接地电极发挥功能的情况下,侧面导体30作为屏蔽电极发挥功能,并且也作为接地电极发挥功能。

[0189] 作为侧面导体30的构成材料,例如可举出铜、锡、银等。

[0190] 侧面导体30例如使用铜、锡、银等金属,通过溅射法等对带导体层的液晶聚合物膜的层叠体的侧面进行镀覆处理而形成。

[0191] 层叠基板50'除了侧面导体30以外,还具有层间连接导体20A、层间连接导体20B、层间连接导体20C和层间连接导体20D,但也可以不具有这些层间连接导体。

[0192] 实施例

[0193] 以下,示出更具体地公开了本发明的液晶聚合物膜和本发明的带导体层的液晶聚合物膜的实施例。需要说明的是,本发明并不限于以下的实施例。

[0194] 首先,准备以下的液晶聚合物A、液晶聚合物B、液晶聚合物C、液晶聚合物D和液晶聚合物E。

[0195] <液晶聚合物A>

[0196] 作为液晶聚合物A,准备作为6-羟基-2-萘甲酸75摩尔%与对羟基苯甲酸25摩尔%的共聚物、且熔点为320℃、熔融粘度为103Pa·s的II型全芳香族聚酯。

[0197] <液晶聚合物B>

[0198] 作为液晶聚合物B,准备作为6-羟基-2-萘甲酸75摩尔%与对羟基苯甲酸25摩尔%的共聚物、且熔点为320℃,熔融粘度为111Pa·s的II型全芳香族聚酯。

[0199] <液晶聚合物C>

[0200] 作为液晶聚合物C,准备作为6-羟基-2-萘甲酸75摩尔%与对羟基苯甲酸25摩尔%的共聚物、且熔点为320℃、熔融粘度为74Pa·s的II型全芳香族聚酯。

[0201] <液晶聚合物D>

[0202] 作为液晶聚合物D,准备作为6-羟基-2-萘甲酸20摩尔%对羟基苯甲酸80摩尔%的共聚物、且熔点为325℃、熔融粘度为98Pa·s的II型全芳香族聚酯。

[0203] <液晶聚合物E>

[0204] 作为液晶聚合物E,准备作为6-羟基-2-萘甲酸75摩尔%与对羟基苯甲酸25摩尔%的共聚物、且熔点为320℃、熔融粘度为79Pa·s的II型全芳香族聚酯。

[0205] 液晶聚合物A、液晶聚合物B、液晶聚合物C、液晶聚合物D和液晶聚合物E的熔融粘

度是在将温度设为330℃、将剪切速度设为1000s<sup>-1</sup>的条件下测定的。

[0206] 然后,使用以表1所示的配合比例配合了液晶聚合物的树脂材料,通过上述公知的制膜方法,制造了实施例1~8和比较例1~6的液晶聚合物膜。需要说明的是,在制造比较例6的液晶聚合物膜时,通过对比比较例5的液晶聚合物膜进一步进行在构成其树脂材料的液晶聚合物的熔点附近的热处理来调节线膨胀系数。

[0207] 此外,通过对实施例1~8和比较例1~6的液晶聚合物膜压接古河电工公司制的铜箔“WS”(面内方向上的线膨胀系数:16.5ppm/K)来制造实施例1~8和比较例1~6的带导体层的液晶聚合物膜。

[0208] 在表1中,将液晶聚合物A、液晶聚合物B、液晶聚合物C、液晶聚合物D和液晶聚合物EE分别表示为“A”、“B”、“C”、“D”和“E”。

[0209] [评价]

[0210] 对实施例1~8和比较例1~6的液晶聚合物膜进行以下的测定。将结果示于表1。

[0211] <<sup>13</sup>C-NMR谱>

[0212] 首先,将液晶聚合物膜5g和甲醇200cc放入到OM Lab Tech公司制的高温高压反应器“MMJ-500”中。然后,将高温高压反应器的体系内置换为氩后,在280℃下加热15分钟,由此得到溶解有液晶聚合物膜的溶液。此时,通过对体系内进行加热,甲醇发生气化,并且体系内达到甲醇的临界压力,因此体系内的甲醇成为超临界状态。然后,对溶液进行真空干燥而除去溶剂,由此得到处于用超临界甲醇分解后的状态的液晶聚合物膜的分解物的粉末。然后,使液晶聚合物膜的分解物的粉末0.014g溶解于氘代甲醇0.7ml,由此得到NMR测定用试样。

[0213] 接下来,对于NMR测定用试样,使用日本电子公司制的傅里叶变换核磁共振测定装置“JNM-ECP600”进行NMR测定,由此得到<sup>13</sup>C-NMR谱。然后,根据<sup>13</sup>C-NMR谱求出来自苯环的峰的积分值、来自萘环的峰的积分值和来自羧甲基的峰的积分值,分别记为CA、CB和CC。

[0214] 在此,关于来自苯环的峰、更具体而言来自对羟基苯甲酸甲酯的峰,设为化学位移为113ppm以上且115ppm以下(114±1ppm)的范围内的峰。关于来自萘环的峰、更具体而言来自6-羟基-2-萘甲酸甲酯的峰,设为化学位移为107ppm以上且109ppm以下(108±1ppm)的范围内的峰。关于来自羧甲基的峰、更具体而言来自酯的甲基的峰,设为化学位移为49ppm以上且51ppm以下(50±1ppm)的范围内的峰。

[0215] 在表1中,将CA、CB和CC表示为将47ppm以上且48ppm以下(47.5±0.5ppm)的范围内的来自氘代甲醇的峰的积分值设为100时的换算值。

[0216] 根据通过以上得到的CA、CB和CC求出(CA+CB)/CC。

[0217] <线膨胀系数>

[0218] 对于液晶聚合物膜,依据JIS C6481-1996测定了流动方向(第1方向)上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数。

[0219] 更具体而言,对于宽度4mm的液晶聚合物膜试样,使用TA Instruments公司制的热机械测定装置“Q400”,在将初始的卡盘间距离设为16mm的状态下,一边在流动方向(第1方向)上施加0.1N的载荷,一边以10℃/分钟的降温速度从170℃降温至30℃。然后,在该降温过程中,通过测定100℃至50℃的温度范围内的卡盘间距离的变化量,求出液晶聚合物膜的流动方向(第1方向)上的线膨胀系数。

[0220] 另外,除了将载荷的施加方向设为垂直方向(第2方向)以外,液晶聚合物膜的垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数也与流动方向(第1方向)上的线膨胀系数同样地求出。

[0221] 对于液晶聚合物膜测定了厚度方向上的线膨胀系数。更具体而言,对于7mm×7mm的长条状的液晶聚合物膜试样,使用Advance理工公司制的双光路迈克尔逊激光干涉法热膨胀计“LIX-2L”,作为第1次的升温过程,以2℃/分钟的升温速度从30℃升温至200℃后,进而,作为第2次的升温过程,从30℃升温至120℃。然后,在第2次的升温过程中,测定50℃至100℃的温度范围内的液晶聚合物膜试样的位移量,由此求出厚度方向上的线膨胀系数。

[0222] 在表1中,将液晶聚合物膜的流动方向(第1方向)上的线膨胀系数、垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数和厚度方向上的线膨胀系数分别表示为“CTE-MD”、“CTE-TD”和“CTE-HD”。需要说明的是,在表1中,关于液晶聚合物膜的流动方向(第1方向)上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数,还将其与制造带导体层的液晶聚合物膜时被压接的铜箔的面内方向上的线膨胀系数(16.5ppm/K)之差表示为“与铜箔之差”。

[0223] 另外,求出液晶聚合物膜的流动方向(第1方向)上的线膨胀系数、垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数和厚度方向上的线膨胀系数的合计值,并在表1中表示为“CTE-Total”。

[0224] <储能模量>

[0225] 使用TA Instruments公司制的动态粘弹性测定装置“RSA-G2”,在将动态应变设为0.25%、将频率设为0.5Hz、将升温速度设为10℃/分钟、将测定温度范围设为40℃以上且320℃以下的条件下,测定液晶聚合物膜的储能模量的温度依赖性。在表1中,将液晶聚合物膜在250℃下的储能模量表示为“G'-250℃”。

[0226] 此外,对实施例1~8和比较例1~6的带导体层的液晶聚合物膜进行了以下评价。将结果示于表1。

[0227] <翘曲高度>

[0228] 以流动方向(第1方向)和垂直方向(第2方向)上的尺寸分别为250mm的方式从带导体层的液晶聚合物膜上切出平面形状为正方的试样。然后,将切出的试样以翘曲的方向向下凸出的状态(端部浮起的状态)放置在玻璃板的表面上。接着,用标尺测定以玻璃板的表面为基准的试样的四角的高度。然后,由试样的四角的高度的测定值求出平均值,将其作为翘曲高度。在表1中,关于翘曲高度的符号,在将试样放置在玻璃板的表面上时,将铜箔朝向玻璃板侧时翘曲的方向为向下凸出的情况设为“+”,将液晶聚合物膜朝向玻璃板侧时翘曲的方向为向下凸出的情况设为“T”。

[0229] <输送性>

[0230] 对是否能够使用吸附垫、吸附板等吸附机构输送如上述那样测定了翘曲高度的试样进行了评价。在表1中,将没有在吸附机构产生吸附不良等不良情况而能够输送试样的情况表示为“○”,将在吸附机构产生吸附不良、在输送途中因试样掉落等不良情况而无法输送试样的情况表示为“×”。

[0231] [表1]

[0232]

	液晶聚合物的配合比例 (重量%)						<sup>13</sup> C-NMR谱						线膨胀系数 (ppm/K)						储能模量 (MPa)	翘曲高度 (mm)	输送性
	A	B	C	D	E	E	CA	CB	CC	(CA+CB)/CC	CTE-MD		CTE-TD		CTE-HD	CTE-Total	G'				
											与标准之差		与标准之差								
实施例1	90	0	0	10	0	1.32	1.67	2.01	1.49	18	+1.5	13	-3.5	195	226	439	+4.5	O			
实施例2	80	0	0	20	0	1.39	1.52	1.83	1.59	15	-1.5	13	-3.5	204	232	349	+4.7	O			
实施例3	0	90	0	10	0	1.46	1.63	2.26	1.37	17	+0.5	18	+1.5	196	231	470	-2.0	O			
实施例4	0	80	0	20	0	1.78	1.64	2.46	1.39	14	-2.5	13	-3.5	205	232	390	+3.0	O			
实施例5	0	85	0	15	0	1.32	1.43	1.98	1.39	17	+0.5	14	-2.5	202	233	413	+2.7	O			
实施例6	0	0	85	15	0	1.07	1.39	1.82	1.35	18	+1.5	14	-2.5	201	233	267	+3.3	O			
实施例7	0	0	80	20	0	1.22	1.23	1.69	1.45	17	+0.5	15	-1.5	202	234	226	+2.0	O			
实施例8	0	0	0	25	75	1.35	1.28	1.63	1.62	18	+1.5	15	-1.5	201	234	256	-3.0	O			
比较例1	100	0	0	0	0	0.93	1.56	2.17	1.15	19	+2.5	15	-1.5	193	227	545	-0.5	O			
比较例2	0	100	0	0	0	0.95	2.06	2.33	1.29	19	+2.5	19	+2.5	194	232	609	-2.8	O			
比较例3	0	0	100	0	0	0.66	1.50	1.73	1.25	20	+3.5	17	+0.5	195	232	512	-3.0	O			
比较例4	0	0	0	100	0	0.47	0.84	1.15	1.14	17	+0.5	18	+1.5	199	234	509	-2.0	O			
比较例5	0	0	0	100	0	4.81	0.69	2.96	1.86	20	+3.5	18	+1.5	221	259	254	-3.1	O			
比较例6	0	0	0	100	0	4.70	0.67	2.89	1.86	30	+13.5	28	+11.5	201	259	254	-17.0	x			

[0233] 如表1所示,在(CA+CB)/CC为1.35以上且1.65以下的实施例1~8的液晶聚合物膜中,厚度方向上的线膨胀系数小至210ppm/K以下,且250下的储能模量小至500MPa以下。

[0234] 这样,在实施例1~8的液晶聚合物膜中,厚度方向上的线膨胀系数小,因此,在使用各个液晶聚合物膜制造的具有层间连接导体的层叠基板中,层间连接导体不易产生龟裂,其结果是,认为层间连接导体的连接可靠性不易降低。

[0235] 另外,在实施例1~8的液晶聚合物膜中,认为由于储能模量小,所以在使用各个液晶聚合物膜制造的层叠基板中,容易发挥高频区域中的介电特性容易提高、不易产生由吸湿引起的介电特性的变化等液晶聚合物带来的作用效果。

[0236] 需要说明的是,如上所述,作为液晶聚合物膜的储能模量而示出了250下的储能模量是因为,在设想通过回流焊接将使用液晶聚合物膜制造的层叠基板组装到电子设备中时,大多使回流时的温度为250℃附近。认为实施例1~8的液晶聚合物膜在250℃下的储能模量小,因此在回流时液晶聚合物膜不会难以变形,层叠基板的安装性容易提高。

[0237] 而且,在实施例1~8的液晶聚合物膜中,流动方向(第1方向)上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数小至13ppm/K以上且20ppm/K以下,另外,关于两者的线膨胀系数,与铜箔的面内方向上的线膨胀系数(16.5ppm/K)之差为±10ppm/K的范围内。

[0238] 另一方面,(CA+CB)/CC小于1.35的比较例1~4的液晶聚合物膜在250下的储能模量大于500MPa。

[0239] 另外,在(CA+CB)/CC大于1.65的比较例5的液晶聚合物膜中,厚度方向上的线膨胀系数大于210ppm/K。

[0240] 就比较例6的液晶聚合物膜而言,与比较例5的液晶聚合物膜相比,虽然树脂材料相同且(CA+CB)/CC相同,但流动方向(第1方向)上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数被调节得较大,从而厚度方向上的线膨胀系数被调节得较小,为210ppm/K以下。然而,就比较例6的液晶聚合物膜而言,流动方向(第1方向)上的线膨胀系数和垂直方向(第2方向)上的线膨胀系数被调节得较大,从而两者的线膨胀系数与铜箔的面内方向上的线膨胀系数(16.5ppm/K)之差变大。因此,就使用比较例6的液晶聚合物膜制造的比较例6的带导体层的液晶聚合物膜而言,翘曲高度变大,进而输送性变差。

[0241] 附图标记说明

[0242] 1、1A、1B、iC:液晶聚合物膜

[0243] 1a、1Aa、1Ba、1Ca:液晶聚合物膜的第1主面

[0244] 1b、1Ab、1Bb、1Cb:液晶聚合物膜的第2主面

[0245] 2、2A、2B、2B'、2B''、2C:导体层

[0246] 10、10A、10B、10C:带导体层的液晶聚合物膜

[0247] 20A、20B、20C、20D:层间连接导体

[0248] 21A、21B、21C、21D:通孔

[0249] 22A、22B、22C、22D:导电性糊剂

[0250] 30:侧面导体

[0251] 50、50':层叠基板

[0252] HD:厚度方向

[0253] MD:流动方向(第1方向)

[0254] TD:垂直方向(第2方向)

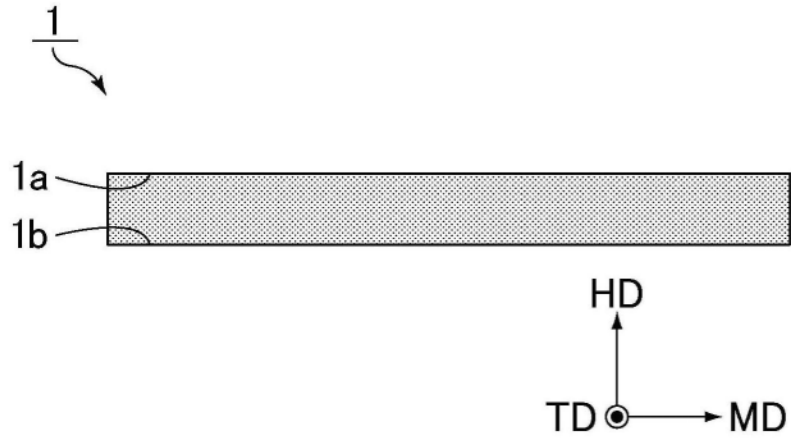


图1

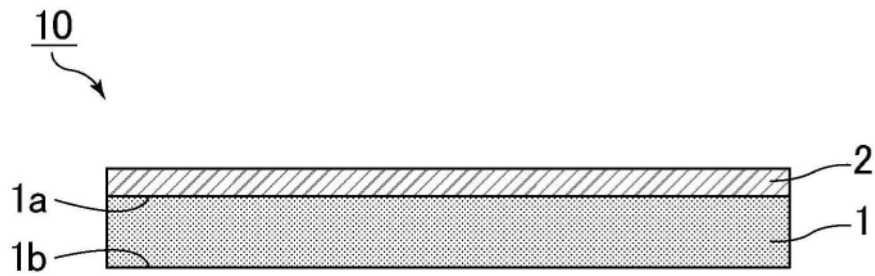


图2

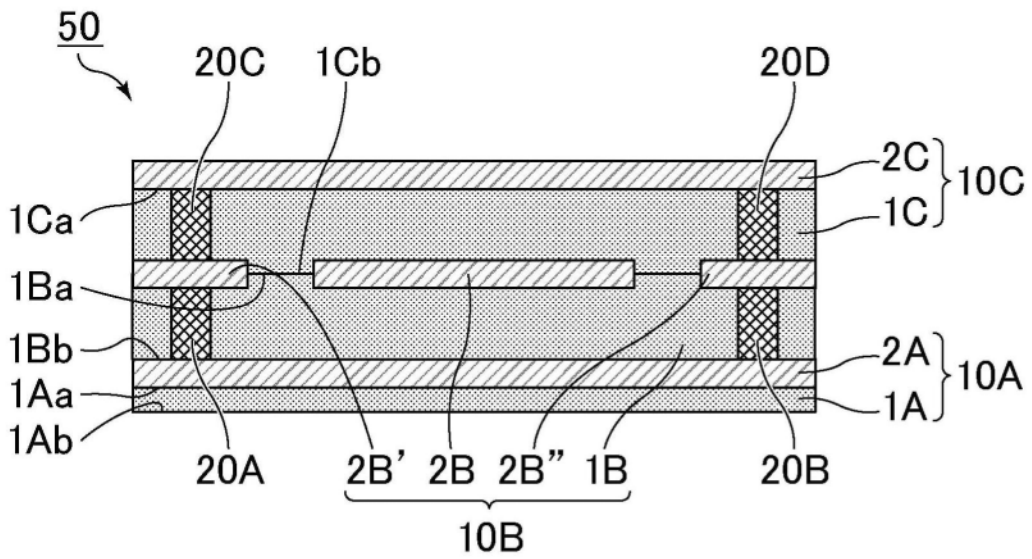


图3

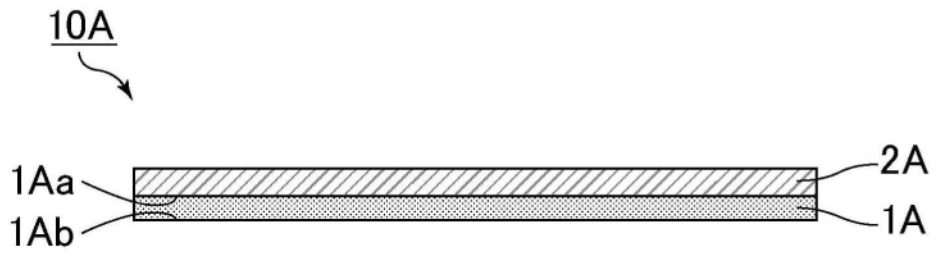


图4

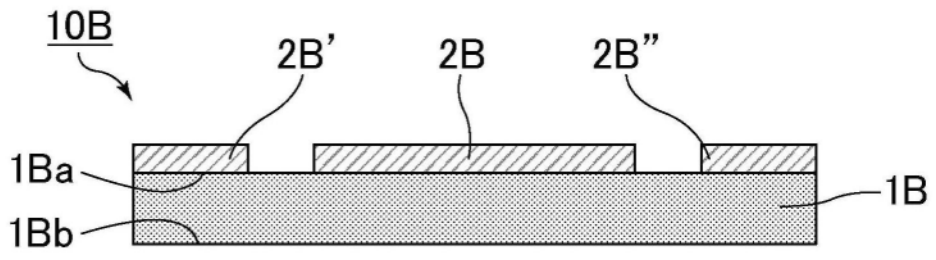


图5

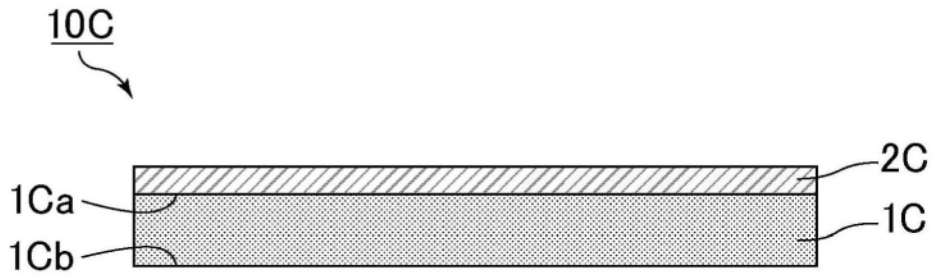


图6

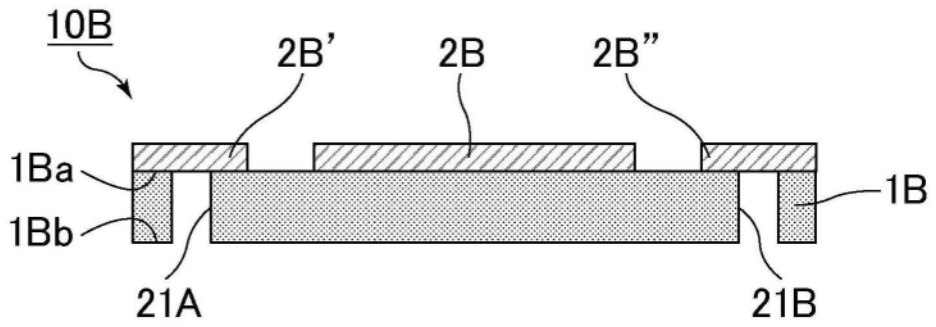


图7

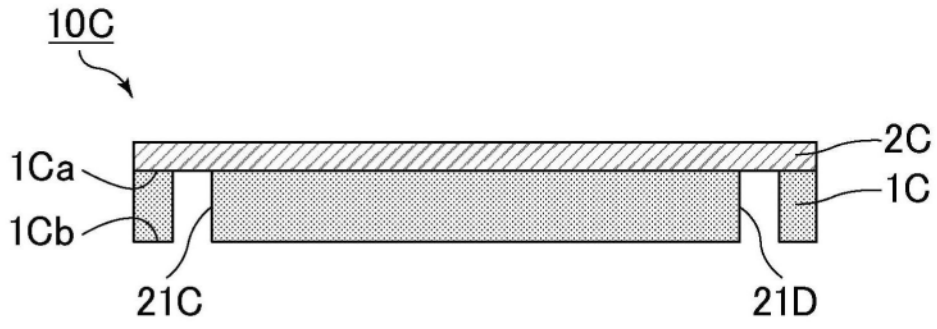


图8

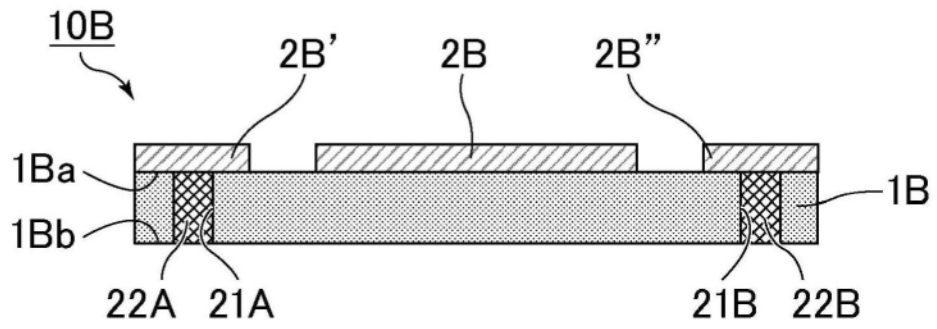


图9

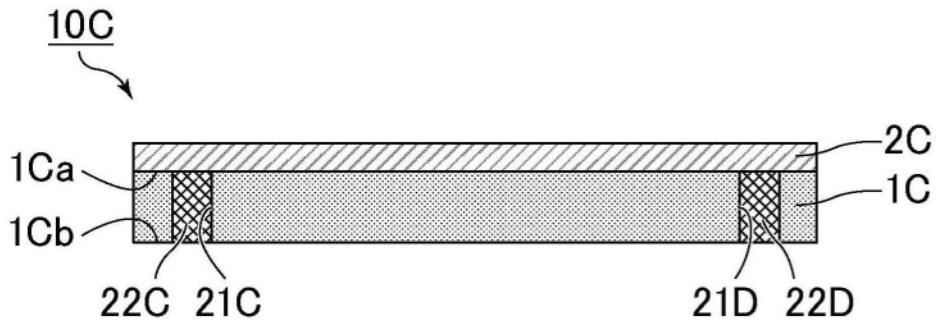


图10

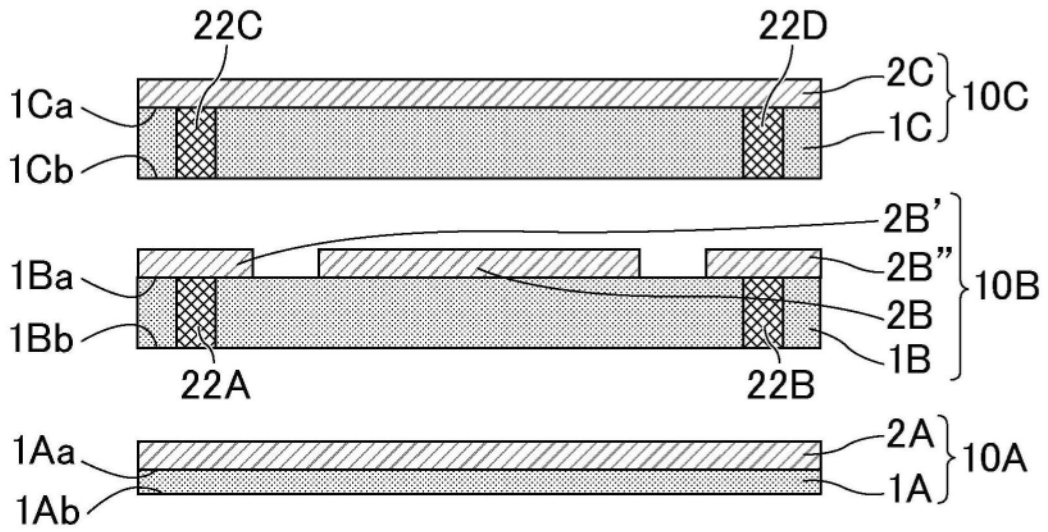


图11

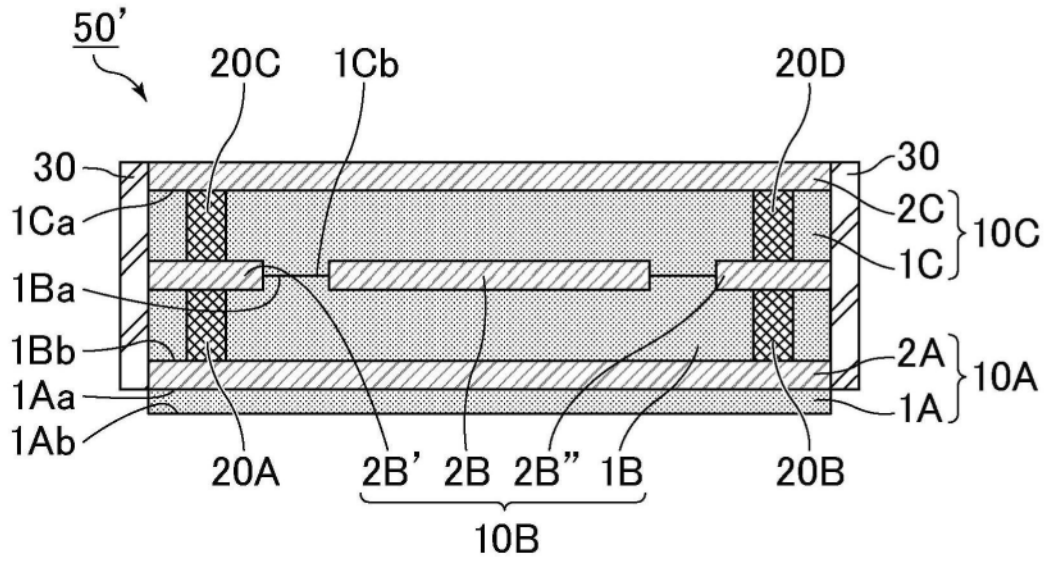


图12