



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117897435 A

(43) 申请公布日 2024.04.16

(21) 申请号 202280058517.9

细川和穗

(22) 申请日 2022.08.31

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

2021-141584 2021.08.31 JP

PCT/JP2022/022346 2022.06.01 JP

专利代理师 戚郁

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.27

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/032795 2022.08.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/033052 JA 2023.03.09

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 大幡裕之 井田有弥 牧野成道

椿本惠大 折户大辉 山崎孝介

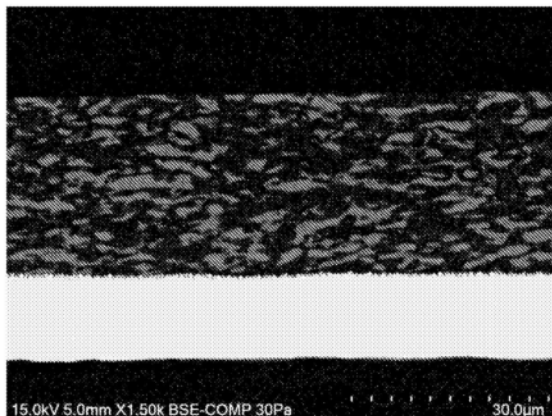
权利要求书2页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

液晶聚合物膜和液晶聚合物膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种包含液晶聚合物和填料的液晶聚合物膜,上述填料包含扁平状填料,上述填料的平均长径比为3以上,上述填料相对于上述液晶聚合物膜的主面方向的平均倾斜度为 $15^{\circ}$ 以内。



1. 一种液晶聚合物膜,包含液晶聚合物和填料,所述填料包含扁平状填料,所述填料的平均长径比为3以上,所述填料相对于所述液晶聚合物膜的主面方向的平均倾斜度为 $15^{\circ}$ 以内。
2. 根据权利要求1所述的液晶聚合物膜,其中,所述填料的含量相对于所述液晶聚合物和所述填料的合计含量的比率为30vol% ~ 50vol%。
3. 根据权利要求1或2所述的液晶聚合物膜,其中,MIT耐折次数为130次以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的液晶聚合物膜,其中,所述填料为有机填料。
5. 根据权利要求4所述的液晶聚合物膜,其中,所述填料为全氟烷氧基氟树脂。
6. 一种液晶聚合物膜的制造方法,是权利要求1所述的液晶聚合物膜的制造方法,具备以下工序:  
分散工序,使液晶聚合物粉末和填料分散在分散介质中而得到糊状或浆料状的混合物;  
毡化工序,使糊状或浆料状的所述混合物干燥而形成混合物毡;  
热压工序,通过对所述混合物毡进行热压而得到液晶聚合物膜。
7. 根据权利要求6所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述液晶聚合物粉末包含由液晶聚合物构成的纤维状的粒子。
8. 根据权利要求7所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,由液晶聚合物构成的纤维状的所述粒子的平均直径为 $0.07\mu\text{m}$  ~  $1.4\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求6~8中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述填料的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。
10. 根据权利要求6~8中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述填料的平均粒径大于 $1\mu\text{m}$ ,  
所述热压工序中的加热温度为所述填料的熔点 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 的范围。
11. 根据权利要求6~10中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,在所述热压工序中,将所述混合物毡与铜箔一起进行热压。
12. 根据权利要求6~11中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述毡化工序包括将糊状的所述混合物涂覆在铜箔上的涂覆工序。
13. 根据权利要求6~11中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,在所述毡化工序中,通过抄纸法将浆料状的所述混合物形成为所述混合物毡。
14. 根据权利要求6~13中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述液晶聚合物粉末的表面经过紫外线处理。
15. 根据权利要求6~13中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述填料的表面经过等离子体处理。
16. 根据权利要求6~13中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,所述液晶聚合物粉末的表面经过紫外线处理,  
且所述填料的表面经过等离子体处理。
17. 根据权利要求6~16中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,在所述热压工序之后,进一步具备在比所述液晶聚合物粉末的熔点低 $30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、且比所述液晶

聚合物粉末的熔点高10℃的温度以下对所述液晶聚合物膜进行热处理的工序。

18. 根据权利要求6~17中任一项所述的液晶聚合物膜的制造方法,其中,在所述热压工序后,进一步具备对所述液晶聚合物膜照射光的工序。

## 液晶聚合物膜和液晶聚合物膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液晶聚合物膜和液晶聚合物膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 液晶聚合物 (LCP) 与作为以往的基板材料的聚酰亚胺树脂相比,除了介电常数和介电损耗小以外,吸水率也极小,因吸水导致的介电特性的变化少,因此在高频电路基板、特别是高频FPC基板(柔性电路基板)中使用。然而,需要进一步的高频特性的提高,例如正在考虑添加电特性优异的填料。

[0003] 作为由LCP树脂制作LCP膜的方法,已知例如熔融挤出法和溶液流延法。熔融挤出法是通过将熔融的LCP树脂从狭缝状模头挤出而形成LCP膜的方法。溶液流延法是通过将LCP颗粒等LCP原料溶解于溶剂而成的清漆涂覆在铜箔上并干燥,从而形成LCP膜或柔性覆铜板(FCCL)的方法。

[0004] 在这种制作方法中,通过使LCP树脂的分子在膜的主面方向强取向,形成具有与作为配线的铜等同的线膨胀系数(热膨胀系数:CTE)的LCP膜。通过使铜与LCP膜的主面方向的CTE等同,能够防止由于铜与LCP树脂的尺寸差而产生翘曲及应变的累积。

[0005] 这里,在专利文献1(日本特开2014—111699号公报)中记载了将板状填料混合在液晶聚合物粉末中,利用熔融挤出法制造填料混合液晶聚合物膜的方法。另外,在专利文献2(日本特开2004—315678号公报)中记载了包含液晶性聚酯与非质子性溶剂的液晶聚合物树脂组合物、以及利用熔融流延法制造由该树脂组合物构成的液晶聚合物膜的方法,并且还记载了可以添加填料。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014—111699号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2004—315678号公报

### 发明内容

[0010] 然而,如果在LCP树脂中混合球状等的填料,则LCP树脂的取向被扰乱,CTE升高,并在FCCL中产生翘曲及应变的累积。

[0011] 鉴于上述课题,本公开的目的在于提供一种包含填料的液晶聚合物膜的主面内的线膨胀系数得到了控制的液晶聚合物膜、以及具有线膨胀系数得到了控制的液晶聚合物膜的柔性覆铜板。

[0012] 本公开的液晶聚合物膜是包含液晶聚合物粉末和填料,

[0013] 上述填料包含扁平状填料,

[0014] 上述填料的平均长径比为3以上,

[0015] 上述填料相对于上述液晶聚合物膜的主面方向的平均倾斜度为15°以内。

[0016] 根据本公开,可以提供一种包含填料的液晶聚合物膜的主面内的线膨胀系数得到

了控制的液晶聚合物膜、以及具有线膨胀系数得到了控制的液晶聚合物膜的柔性覆铜板。

### 附图说明

- [0017] 图1是拍摄实施例1中的液晶聚合物膜的截面得到的照片。
- [0018] 图2是拍摄实施例2中的液晶聚合物膜的截面得到的照片。
- [0019] 图3是拍摄比较例1中的液晶聚合物膜的截面得到的照片。
- [0020] 图4是拍摄比较例2中的液晶聚合物膜的截面得到的照片。
- [0021] 图5是拍摄实施例1中的柔性覆铜板得到的照片。
- [0022] 图6是拍摄比较例1中的柔性覆铜板得到的照片。
- [0023] 图7是表示实施方式的液晶聚合物膜的制造工序的流程图。
- [0024] 图8是表示实施方式的液晶聚合物膜的制造工序的第1变形例的流程图。
- [0025] 图9是表示实施方式的液晶聚合物膜的制造工序的第2变形例的流程图。

### 具体实施方式

[0026] 以下,对本公开的实施方式进行说明,但本公开不限于此。

[0027] <液晶聚合物膜>

[0028] 本公开的一个实施方式的液晶聚合物膜(LCP膜)包含液晶聚合物(LCP)和填料,填料包含扁平状填料,填料的平均长径比为3以上,填料相对于LCP膜的厚度方向的平均倾斜度为15°以内。

[0029] (液晶聚合物)

[0030] 作为液晶聚合物,没有特别限定,例如可以举出热致液晶聚合物等。热致液晶聚合物是指例如以芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羟基羧酸等的单体为主体而合成的芳香族聚酯,在熔融时显示液晶性。

[0031] 液晶聚合物的分子在分子轴的轴向上具有负的线膨胀系数(CTE),在分子轴的径向上具有正的CTE。

[0032] 液晶聚合物优选不具有酰胺键。作为不具有酰胺键的热致液晶聚合物,例如可以举出被称为1型液晶聚合物的高熔点、低CTE的对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和二羟基联苯的共聚物(对羟基苯甲酸和对苯二甲酸乙二醇酯的嵌段共聚物),或者被称为1.5型(或3型)的具有1型液晶聚合物与2型液晶聚合物之间的熔点的对羟基苯甲酸和2,6-羟基萘甲酸的共聚物(嵌段共聚物)。

[0033] 液晶聚合物在LCP膜的差示扫描量热测定(DSC)中,对于在第一升温速度下测定的LCP膜中的液晶聚合物的第一熔点( $T_{m1}$ )以及第一熔点( $T_{m1}$ )的测定之后在第二升温速度下测定的LCP膜中的第二熔点( $T_{m2}$ )而言,通过第二熔点( $T_{m2}$ )减去第一熔点( $T_{m1}$ )而算出的温度差( $\Delta T_m = T_{m2} - T_{m1}$ )优选为10°C以上。如果上述温度差( $\Delta T_m$ )为10°C以上,则LCP膜内的LCP纤维彼此充分熔接,进而,LCP膜中的LCP的分子链进一步相互缠绕,因此LCP膜的机械强度进一步提高。

[0034] 以下对本实施方式中的第一熔点( $T_{m1}$ )和第二熔点( $T_{m2}$ )的测定方法的详细内容进行说明。

[0035] 首先,在LCP膜的差示扫描量热测定(DSC)中,首先,以较快的第一升温速度(例如,

20℃/分钟)从室温升温至液晶聚合物的熔点以上的温度而使其熔融,将此时出现的吸热峰处的温度作为第一熔点(T<sub>m1</sub>)。此时,在观察到多个吸热峰的情况下,可以将多个吸热峰处的各温度中的最高温度作为LCP膜中的LCP的第一熔点(T<sub>m1</sub>)。如上所述,通过以较快的升温速度将LCP膜升温,液晶聚合物膜中的液晶聚合物的晶体结构变化被抑制。因此,与在第一熔点(T<sub>m1</sub>)的测定之后进行测定的第二熔点(T<sub>m2</sub>)相比,第一熔点(T<sub>m1</sub>)是反映出LCP膜中的液晶聚合物的晶体结构的熔点。

[0036] 然后,第一熔点(T<sub>m1</sub>)测定后将在升温中熔融的LCP膜的熔融物冷却至液晶聚合物的再结晶温度以下(例如200℃以下)。然后,将冷却的LCP膜以第二升温速度(例如20℃/分钟)升温至液晶聚合物的熔点以上的温度,将此时出现的吸热峰处的温度作为第二熔点(T<sub>m2</sub>)。此时,在观察到多个吸热峰的情况下,可以将多个吸热峰处的各温度中的最高温度作为LCP膜中的LCP的第二熔点(T<sub>m2</sub>)。

[0037] (液晶聚合物粉末)

[0038] 本公开的一个实施方式的LCP膜可以使用由上述的液晶聚合物构成的液晶聚合物粉末(LCP粉末)并通过后述的制造方法来制造。LCP粉末包含由液晶聚合物构成的纤维状粒子(液晶聚合物纤维:LCP纤维)。

[0039] LCP粉末所含的LCP纤维只要包含纤维状的部分即可,没有特别限定。纤维状的部分可以为直链状,也可以具有支链等。

[0040] LCP纤维的平均直径为2μm以下,优选为1.4μm以下,更优选为1μm以下。LCP纤维的平均直径例如为0.07μm以上。LCP纤维的平均直径越小,LCP膜制造时LCP纤维彼此的重叠越少。由此,在LCP膜制造时LCP容易在面内取向,LCP膜的主面内的线膨胀系数(CTE)和柔性覆铜板(FCCL)的翘曲量下降。另外,LCP纤维的平均长径比优选为10~500,更优选为10~300。

[0041] 应予说明,LCP纤维的平均直径和平均长径比通过以下方法测定。

[0042] 使作为测定对象的由LCP纤维构成的LCP粉末分散在乙醇中,制备分散有0.01质量%的LCP粉末的浆料。此时,制备浆料使浆料中的水分的含有率为1质量%以下。然后,将5~10μL的该浆料滴到载玻片上,然后使载玻片上的浆料自然干燥。通过使浆料自然干燥,在载玻片上配置LCP粉末。

[0043] 接着,利用扫描型电子显微镜(SEM)观察配置在载玻片上的LCP粉末的规定区域,由此采集100以上的构成LCP粉末的粒子(LCP纤维)的图像数据。应予说明,在图像数据的采集中,根据LCP的每个粒子的大小而设定上述区域以使图像数据的数量为100以上。另外,对于LCP的各粒子,为了抑制图像数据获取的遗漏或测定误差的产生,将SEM的放大倍率适当地变更为500倍、3000倍或者10000倍来获取上述图像数据。

[0044] 接着,使用获取的上述各图像数据对LCP纤维的各个长边方向尺寸和宽度方向尺寸进行。

[0045] 上述各图像数据所拍摄到的一根LCP纤维中,从其中的一个端部经过该粒子的大致中心到与该端部的相反侧的端部的路径中,将连接最长路径两端的直线的方向定义为长边方向。然后,将连接该最长路径两端的直线的长度作为长边方向尺寸进行测定。

[0046] 另外,在LCP粉末的一个粒子的上述长边方向中,在互不相同的三个位置的地点测定与长边方向正交的方向上的粒子的尺寸。将在这三个位置的地点测定的尺寸的平均值作

为LCP粉末的每个粒子的宽度方向尺寸(纤维直径)。

[0047] 进而,算出长边方向尺寸与纤维直径之比(长边方向尺寸/纤维直径)作为LCP纤维的长径比。

[0048] 然后,将对100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均值作为平均直径。

[0049] 另外,将对100个LCP纤维所测定的长径比的平均值作为平均长径比。

[0050] 应予说明,上述纤维状粒子可以作为纤维状粒子凝集成的凝集体而包含在LCP粉末中。

[0051] 另外,上述纤维状粒子具有构成纤维状粒子的LCP分子的轴向与纤维状粒子的长边方向相互一致的趋势。应予说明,这被认为是由于在制造LCP粉末时,通过使LCP分子成束而形成的多个结构域彼此之间产生破坏,由此LCP分子的轴向沿着纤维状粒子的长边方向取向。

[0052] 在LCP粉末中,除纤维状粒子以外的粒子(实质上未被纤维化的块状粒子)的含有率(个数比率)优选为20%以下。例如,将LCP粉末放置在平面上时最大高度为10 $\mu\text{m}$ 以下的粒子是纤维状粒子,最大高度大于10 $\mu\text{m}$ 的粒子是块状粒子。

[0053] LCP粉末是通过使用基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置的粒度测定所测定的D50(平均粒径)的值优选为13 $\mu\text{m}$ 以下。

[0054] LCP粉末还可以进一步预先对该表面进行紫外线处理(UV处理)。通过预先对LCP粉末进行表面处理,使位于LCP粉末表面的氧原子数增加。如果位于LCP粉末表面的氧原子数增加,则LCP膜内的构成LCP粉末表面的分子与构成填料表面的分子的分子间力增大。由此,LCP粉末与填料的界面粘接性提高。进而,LCP膜的强度提高。

[0055] (填料)

[0056] 本公开的填料包含扁平状填料,也可以包含除扁平状以外的形状的填料。另外,本公开中的“扁平状填料”是将用作原料的填料(以下有时记为“填料原料”)进行加热压缩而成的填料,作为扁平状的填料原料,也包含球状等的填料原料凝集而成为扁平凝集体的填料等。

[0057] 填料原料没有特别限定,可以使用有机填料和无机填料中的任意一种。作为有机填料,例如可以举出全氟烷氧基氟(PFA)树脂、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯醚(PPE)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、环状聚烯烃、间同立构聚苯乙烯、聚苯硫醚等。作为无机填料,例如可以使用滑石、氧化铝、二氧化硅等无机氧化物的粉末、碳粉末、陶瓷粉末、玻璃粉末等。

[0058] 对LCP膜赋予填料原料的特性,例如介电常数、导热率等需要的特性。从LCP膜的柔软性的观点考虑,填料原料优选为有机填料。作为有机填料,优选使用PFA树脂、PTFE、PPE。填料原料可以单独仅使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0059] 填料原料的形状没有特别限定,可以使用无定形填料、板状填料、粒状填料等。

[0060] 填料原料通过使用基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置的粒度测定所测定的D50(平均粒径)的值为5 $\mu\text{m}$ 以下,优选为3 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为1 $\mu\text{m}$ 以下。

[0061] 另外,填料原料的平均粒径优选小于LCP纤维的平均直径。如果在LCP中混合填料,则LCP纤维的取向被扰乱,但通过这样能够抑制LCP纤维的取向的扰乱。

[0062] 应予说明,填料原料可以通过等离子体处理进行表面处理。等离子体处理例如为

液体中等离子体处理。在液体中等离子体处理中,首先,将填料原料与50质量%乙醇水溶液混合,由此得到乙醇浆料。在该乙醇浆料中使气体鼓泡。在鼓泡的气体中进行放电。通过该放电产生等离子体气体,可以对填料原料的表面进行处理。由此,填料原子表面的分子的化学键被切断,根据填料原料的种类生成规定的官能团。在上述填料原料例如为PFA树脂的情况下,在表面生成羧基。如果在表面生成羧基,则LCP膜内的构成LCP粉末表面的分子与构成填料表面的分子的氢键带来的分子间力增大。由此,LCP粉末与填料的界面粘接性提高。进而,LCP膜的强度提高。上述气体例如为氮气。

[0063] 本公开中的填料的平均长径比为3以上,还包括薄片状、鳞片状、片状等扁平形状的填料。这里,填料的平均长径比是通过后述的方法对多个填料的长径和短径进行测定而算出的长径比的平均值。长径表示填料的最长方向上的直径,短径表示在与长径垂直的方向上的最长的长度。各填料的长径比是长径与短径之比。在填料的平均长径比小于3的情况下,LCP分子在LCP膜的厚度方向上取向,因此LCP膜的主面内的CTE无法变小。填料的平均长径比优选为4以上。

[0064] 另外,填料相对于LCP膜的主面方向的平均倾斜度为 $15^\circ$ 以内。当填料相对于LCP膜的主面方向的平均倾斜度超过 $15^\circ$ 时,LCP分子在LCP膜的厚度方向上取向,因此LCP膜的主面内的CTE无法变小。填料相对于LCP膜的主面方向的平均倾斜度优选为 $10^\circ$ 以内。

[0065] 填料的平均长径比和相对于LCP膜的厚度方向的平均倾斜度可以通过用树脂将含有作为测定对象的填料的LCP膜或FCCL的任意截面的周围凝固、研磨,利用SEM拍摄该研磨后的截面,对该拍摄图像进行图像分析而求出。

[0066] 填料和LCP粉末的识别可以通过使用图像处理软件(“ImageJ”)作为图像分析软件,将该SEM图像进行二值化处理来进行。这里,二值化处理是指通过一定的基准值(阈值)将各像素的浓度转换为1和0两个值的处理。

[0067] 具体而言,使用图像处理软件(“ImageJ”)对该SEM图像进行用于识别填料的二值化处理,得到二值化图像。这里,二值化处理例如基于像素的亮度进行。二值化处理中的亮度的阈值没有明确的值,但优选调整阈值以使亮区和暗区之比与实际的填料与LCP粉末的体积混合比率一致。

[0068] 根据上述二值化图像,算出上述显微镜图像中的多个填料的长径、短径以及相对于LCP膜的厚度方向的倾斜度。这里,测定的填料的数量至少50个以上,优选为100个以上。另外,在相同的LCP膜或FCCL中,优选在多个视场下进行图像分析,但即使在单一视场下进行图像分析时,也可以如上所述进行50个以上的填料的图像分析并将其平均值作为平均长径比以及相对于LCP膜的厚度方向的平均倾斜度。在本公开中,将对50个以上的填料所测定的值作为平均长径比和平均倾斜度。视场例如可以为长 $50\mu\text{m}$ ×宽 $100\mu\text{m}$ 。应予说明,将长径与短径的长径比为1.1以内的填料视为真球,长径比为1,倾斜度为 $45^\circ$ 。

[0069] 关于填料的平均长径比,首先,通过下式(1)测定各个填料的面积。

[0070] 面积( $\mu\text{m}^2$ ) = 长径的半径( $\mu\text{m}$ ) × 短径的半径( $\mu\text{m}$ ) × 圆周率 ··· 式(1)

[0071] 接着,将对50个以上的填料所测定的上述面积的平均作为平均面积,并通过下式(2)求出各个填料的面积平均比。

[0072] 面积平均比 = 面积( $\mu\text{m}^2$ ) ÷ 平均面积( $\mu\text{m}^2$ ) ··· 式(2)

[0073] 并且,填料的截面积越大,影响越多的LCP纤维的取向,对CTE的影响越大,因此通

过下式(3)求出填料的修正长径比。

[0074] 修正长径比 = 实测的长径比 × 面积平均比 · · · 式(3)

[0075] 在本公开中,将上述修正长径比的平均作为平均长径比。

[0076] 另外,填料的截面积越大,影响越多的LCP纤维的取向,对CTE的影响越大,因此通过下式(4)求出填料的修正倾斜度。

[0077] 修正倾斜度(°) = 实测倾斜度(°) × 面积平均比 · · · 式(4)

[0078] 在本公开中,将上述修正倾斜的平均作为平均倾斜度。

[0079] <液晶聚合物膜的制造方法>

[0080] 以下,对本实施方式的制造方法的各工序进行说明。

[0081] 如图7所示,本实施方式的液晶聚合物膜的制造方法具备分散工序(S1)、毡化工序(S2)、热压工序(S3)和金属箔去除工序(S4)。

[0082] 首先,对分散工序(S1)中使用的LCP粉末的制作方法的详细内容进行说明。该LCP粉末可以通过依次实施例如以下的粗粉碎工序、微粉碎工序、粗粒去除工序和纤维化工序来制作。

[0083] 作为LCP粉末的制作中使用的由LCP构成的原料(LCP原料)的形状,例如可以举出单轴取向的颗粒、双轴取向的膜,粉末状的LCP等。构成LCP原料的LCP与构成上述的LCP纤维的LCP相同。

[0084] (粗粉碎工序)

[0085] 在粗粉碎工序中,将LCP原料粗粉碎。例如,用切碎机将LCP原料粗粉碎。经过粗粉碎的LCP粒子的大小只要能够用作后述的微粉碎工序的原料即可,没有特别限定。经过粗粉碎的LCP粒子的最大粒径例如3mm以下。

[0086] 应予说明,不一定必须实施粗粉碎工序。例如,只要LCP原料能够用作微粉碎工序的原料即可,也可以将LCP原料直接用作微粉碎工序的原料。

[0087] (微粉碎工序)

[0088] 在微粉碎工序中,将(粗粉碎工序后的)LCP原料在分散于液氮的状态下粉碎而得到粒状的微粉碎液晶聚合物(微粉碎LCP)。

[0089] 在微粉碎工序中,优选使用介质对分散于液氮的LCP原料进行粉碎。介质例如为珠子。在本实施方式的微粉碎工序中,从处理液氮的观点考虑,优选使用技术问题较少的珠磨机。作为能够用于微粉碎工序的装置,例如可以举出AIMEX公司制的液氮珠磨机即“LNM-08”。

[0090] 通过微粉碎工序得到的粒状的微粉碎LCP使用基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置所测定的D50优选为50 $\mu$ m以下。由此,在下述所示的纤维化工序中能够抑制粒状的微粉碎LCP堵塞喷嘴。

[0091] (粗粒去除工序)

[0092] 接着,在粗粒去除工序中,从上述微粉碎工序中得到的粒状的微粉碎LCP中去除粗粒。例如,通过使用网筛将粒状的微粉碎LCP过筛,得到筛下的粒状的微粉碎LCP,并且除去筛上的粒状的LCP,由此能够去除粒状的微粉碎LCP所含的粗粒。网筛的种类可以适当地选择,作为网筛,例如可以举出网眼为53 $\mu$ m的网筛。应予说明,不一定必须实施粗粒去除工序。

[0093] (纤维化工序)

[0094] 接着,在纤维化工序中,使用湿式高压粉碎装置将粒状LCP粉碎,得到LCP粉末。在纤维化工序中,首先,使微粉碎LCP分散于纤维化工序用的分散介质中。分散的微粉碎LCP也可以不去除粗粒,但优选去除粗粒。作为纤维化工序用的分散介质,例如可以举出水、乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、苯、二甲苯、苯酚、丙酮、甲乙酮、二乙醚、二甲醚、己烷或者它们的混合物等。

[0095] 然后,使分散于纤维化工序用的分散介质的状态的微粉碎LCP、即糊状或浆料状的微粉碎LCP在以高压加压的状态下通过喷嘴。通过以高压通过喷嘴,从而喷嘴中的高速流动所带来的剪切力或碰撞能量作用于LCP,使粒状的微粉碎LCP粉碎,从而进行LCP的纤维化,可以得到由微细的LCP纤维构成的LCP粉末。上述加压时的压力例如为100MPa~300MPa。从赋予高剪切力或高碰撞能量的观点考虑,优选以在上述喷嘴中不产生微粉碎LCP的堵塞的范围内尽可能减小上述喷嘴的喷嘴直径。由于上述的粒状的微粉碎LCP的粒径较小,可以减小纤维化工序中使用的湿式高压粉碎装置中的喷嘴直径。喷嘴直径例如为0.2mm以下。

[0096] 应予说明,如上所述,在粒状的微粉碎LCP中形成有多个微细的裂缝。因此,通过湿式高压粉碎装置中的加压,分散介质从微细的裂缝侵入到微粉碎LCP的内部。然后,糊状或浆料状的微粉碎LCP通过喷嘴并处于常压下时,侵入到微粉碎LCP的内部的分散介质在短时间内发生膨胀。由于侵入微粉碎LCP内部的分散介质发生膨胀,从微粉碎LCP的内部进行破坏。因此,纤维化进行至微粉碎LCP的内部,且LCP的分子分离成在单向排列的结构域单元。如此,在本实施方式中的纤维化工序中,通过对本实施方式的微粉碎工序中得到的粒状的微粉碎LCP进行解纤,能够得到与现有的冷冻粉碎法中对得到的粒状的LCP进行粉碎得到的LCP粉末相比,块状粒子的含有率低且由微细LCP纤维构成的LCP粉末。

[0097] 应予说明,在本实施方式中的纤维化工序中,也可以用湿式高压粉碎装置对微粉碎LCP进行多次粉碎而得到LCP粉末,但从制造效率的观点考虑,利用湿式高压粉碎装置的粉碎次数优选少,例如为5次以下。另外,从获得平均直径更小的LCP粉末的观点考虑,利用湿式高压粉碎的粉碎次数优选多,例如6次~90次。

[0098] (UV处理工序)

[0099] 本实施方式的LCP粉末的制造方法还可以进一步具备UV处理工序。在UV处理工序中,将纤维化工序中得到的LCP粉末通过紫外线进行表面处理。具体而言,对纤维化工序中得到的LCP粉末进行湿式UV处理。紫外线处理时间例如为1小时~5小时。

[0100] (分散工序:S1)

[0101] 在LCP膜的制造方法的最初工序即分散工序中,通过使LCP粉末和填料原料分散于分散介质而制成糊状或浆料状。这样,在本实施方式中,由于使用微细纤维状的LCP粉末和平均粒径小的填料原料,因此能够使LCP粉末和填料原料分散在高粘度的分散介质中。进而,能够制造均质的LCP膜。

[0102] 作为在分散工序中使用的分散介质,可以举出丁二醇、水、乙醇、松油醇、水和乙醇的混合物等。例如,当使用丁二醇作为分散介质时,可以得到糊状的LCP粉末与填料的混合物。当使用水和乙醇的混合物作为分散介质时,可以得到浆料状的LCP粉末和填料的混合物。

[0103] LCP粉末与填料原料的混合比例,例如可以将LCP粉末与填料原料以体积比例计5:5~8:2进行混合。假设在以体积比例计填料原料比LCP粉末多的情况下,在上述混合物中填

料为主成分,因此很难将该混合物膜化。另外,更优选将LCP粉末与填料原料以体积比例计5:5~7:3进行混合。换言之,在液晶聚合物膜中,填料的含量相对于液晶聚合物和填料的合计含量的比率优选为30vol%~50vol%。通过使填料的含量的比率为30vol%~50vol%,易于兼顾由填料带来的所希望的电特性提高效果以及LCP膜的成型。

[0104] (毡化工序:S2)

[0105] 接着,在毡化工序中,使糊状或浆料状的LCP粉末与填料的混合物干燥而形成液晶聚合物纤维毡(LCP纤维毡)。在本发明的一个实施方式中,毡化工序例如包括涂覆工序和干燥工序。

[0106] 在涂覆工序中,将糊状的LCP粉末与填料的混合物涂覆在铜箔等金属箔上。在涂覆工序中,如上所述在铜箔等金属箔上涂覆糊状的LCP粉末与填料的混合物,但也可以使用聚酰亚胺膜、PTFE膜、或者由玻璃纤维织物等增强材料和不易与LCP粘接的耐热性树脂构成的复合片等代替金属箔。由此,容易在工业上生产LCP膜。

[0107] 接着,通过干燥工序将涂覆在铜箔上的糊状的LCP粉末与填料的混合物加热干燥,由此使分散介质汽化。通过上述的加热干燥,在铜箔等金属箔上形成LCP纤维毡。

[0108] 另外,在干燥工序中,从糊状的LCP粉末与填料的混合物中缓慢去除分散介质,因此糊状的LCP粉末与填料的混合物的整体的厚度在干燥中缓慢变薄。因此,LCP纤维毡的厚度比在铜箔上形成的糊状的LCP粉末与填料的混合物的整体的厚度薄。

[0109] 进而,随着在干燥中糊状的LCP粉末与填料的混合物的整体厚度缓慢变薄,LCP粉末中的纤维状粒子的长边方向的朝向发生变化。具体而言,纤维状粒子中,在沿着糊状的LCP粉末与填料的混合物的整体的厚度方向的方向上具有长边方向的纤维状粒子以长度方向朝向铜箔的主面内方向发生倾斜。因此,在形成的LCP纤维毡中的上述纤维状粒子的长边方向上存在各向异性。

[0110] 在上述毡化工序中,通过干燥工序而在金属箔上形成的LCP纤维毡上进一步涂覆糊状的LCP粉末与填料的混合物,然后通过将其干燥可以使分散介质汽化。这样,在上述毡化工序中,可以依次反复具备涂覆工序和干燥工序。由此,可以得到具有所希望的单位面积重量的LCP纤维毡。另外,当反复进行涂覆工序和干燥工序时,在各涂覆工序中也可以使用改变了LCP粉末与填料的混合比例的混合物。由此,可以得到能够形成具有所希望的性质的LCP膜的LCP纤维毡。

[0111] 在本实施方式中的毡化工序中,可以代替上述涂覆工序和干燥工序,通过抄纸法将浆料状的LCP粉末与填料的混合物形成为LCP纤维毡。根据上述抄纸法,可以不使用上述涂覆工序中使用的特殊的分散介质(例如昂贵的松油醇)。另外,在抄纸法中,可以易于回收分散工序中使用的分散介质并再利用。这样,通过上述抄纸法可以低价地制造LCP膜。

[0112] 在使用抄纸法的毡化工序中,具体而言,首先,将浆料状的LCP粉末和填料在筛网、无纺布状的微多孔片或者织物上抄制。然后,通过将配置在筛网上的浆料状的LCP粉末与填料的混合物加热干燥而得到LCP纤维毡。

[0113] (热压工序:S3)

[0114] 接着,在热压工序中,通过对LCP纤维毡进行热压而得到LCP膜。另外,通过对LCP纤维毡进行热压,填料原料或填料原料的凝集体呈扁平状,填料相对于LCP膜的主面方向以15°以内的倾斜度取向。具体而言,在热压工序中,将LCP纤维毡与铜箔一起进行热压。由此,

热压工序兼作使LCP膜与铜箔相互接合的工序,因此能够低价地得到接合有铜箔的状态的LCP膜。应予说明,在热压工序中,长时间加热时,优选对LCP纤维毡进行真空热压。

[0115] 热压工序中的加热是用来将LCP纤维彼此粘接而进行的。然而,由于填料原料或填料原料的凝集体容易呈扁平状,因此当填料原料的平均粒径超过 $1\mu\text{m}$ 时,优选在填料原料的熔点 $\pm 10^\circ\text{C}$ 的范围内进行热压。应予说明,当填料原料的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下时,LCP纤维的取向不易扰乱,所以对加热温度没有限制。但是,在LCP纤维通过紫外线进行表面处理、以及对填料原料进行等离子体处理的情况下,从在LCP纤维与填料原料的界面上使它们相互粘接的观点考虑,热压工序中的加热温度优选为LCP纤维的熔点以下。

[0116] 为了使填料原料成为扁平状,且填料相对于LCP膜的主面方向以 $15^\circ$ 以内的倾斜度取向,热压工序中的压力优选为 $3\text{MPa}$ 以上,更优选为 $5\text{MPa}$ 以上。应予说明,如果压力过高,则LCP树脂熔融并流动,因此压力优选为 $10\text{MPa}$ 以下。

[0117] 热压工序中的保持时间没有特别限定,例如可以设为5秒以上,也可以为10秒以上。另外,通过长时间保持,填料原料进一步成为扁平状,因此例如可以设为3分钟以上,也可以为5分钟以上。

[0118] 另外,在热压工序中,在热压工序中使用的加压机与LCP纤维毡之间可以夹持聚酰亚胺膜、PTFE膜、或者由玻璃纤维织物等增强材料和不易与LCP粘接的耐热性树脂构成的复合片等作为脱模膜(Release Film)。

[0119] 另外,可以代替聚酰亚胺膜而在加压机与LCP纤维毡之间夹持追加的铜箔。在该情况下,可以得到在两面接合有铜箔的LCP膜。在两面接合有铜箔的LCP膜可以用作两面铜箔的FCCL。

[0120] 通过热压工序形成的LCP膜从厚度方向观察的外形尺寸,即沿着膜表面的平面尺寸与进行热压前的LCP纤维毡大致相同。而且,通过热压,在LCP纤维毡中的LCP粉末的纤维状粒子中,在沿着LCP纤维毡的厚度方向的方向具有长边方向的纤维状粒子在被推向铜箔的主面内方向的同时被加热。构成LCP粉末的LCP由于在纤维状粒子的长边方向具有分子的轴向,LCP的分子的轴向也被推向铜箔的主面内方向。因此,除构成块状粒子的分子以外,构成LCP的分子的各个轴向在LCP膜的厚度方向沿着LCP膜的主面内方向取向。因此,在成型的LCP膜中,LCP的分子的主取向方向为铜箔的主面内方向,即具有沿着LCP膜的主面内方向的趋势。

[0121] 同样地,通过热压,填料在被推向铜箔的主面内方向的同时被加热。因此,在填料中,该长径在LCP膜的厚度方向沿着LCP膜的主面内方向取向。

[0122] 由此认为,在本实施方式的LCP膜中,主面内的CTE得到减少。

[0123] 另外,当在LCP膜上贴合铜箔时,能够减少LCP膜的CTE,达到与铜箔的CTE(约 $18\sim 20\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )相同水平。由此,在贴合有铜箔的LCP膜中,能够抑制因热收缩导致的翘曲等不良。

[0124] (金属箔去除工序:S4)

[0125] 最后,根据需要,可以通过蚀刻等去除与LCP膜接合的金属箔。由此,可以得到未接合金属箔的单体的LCP膜。

[0126] 应予说明,本实施方式的液晶聚合物膜的制造方法还可以进一步具备其它的工序。

[0127] (热处理工序:S5)

[0128] 图8是表示实施方式的液晶聚合物膜的制造工序的第1变形例的流程图。如图8所示,本实施方式的液晶聚合物膜的制造方法还可以在热压工序(S3)后进一步具备热处理工序(S5)。热处理工序(S5)可以在图8所示的金属箔去除工序(S4)前进行,或者在金属箔去除工序(S4)后进行。

[0129] 在热处理工序(S5)中,将热压工序中得到的LCP膜或者金属箔去除工序中得到的FCCL在热风循环炉那种加热炉中进行加热。热处理除了热风循环炉以外,可以通过热辊、红外线加热器等公知的方法实施。在热处理工序(S5)中,不像热压工序(S3)那样对LCP进行加压。因此,即使在接近LCP的熔点的较高的温度环境中,LCP大幅流动的可能性也较小。进而,能够抑制LCP膜的厚度变化以及因界面剪切应力导致的LCP膜中的脆化层的产生。

[0130] 热处理工序(S5)中的加热温度优选为比LCP粉末的熔点低30℃的温度以上且比LCP的熔点高10℃的温度以下(应予说明,在本说明书中,简称“LCP的熔点”时,“LCP的熔点”是指LCP粉末的熔点即LCP原料的熔点,“LCP的熔点”为上述的第二熔点(Tm2))。通过在比LCP的熔点低30℃的温度以上对LCP膜(在FCCL中为与铜箔密合的LCP膜所构成的树脂层)进行热处理,从而进行LCP纤维彼此或LCP彼此的热熔接,并且LCP膜的机械强度进一步提高。进而,通过在比LCP的熔点低30℃的温度以上进行热处理,LCP膜中的LCP的晶体结构发生变化,LCP的分子链进一步相互缠绕,从而LCP膜的机械强度提高。应予说明,当填料原料为有机填料时,即使通过上述的热处理来进行填料彼此的热熔接,有时LCP膜的机械强度也会提高。另外,加热温度如果为比LCP的熔点高10℃的温度以下,则LCP纤维和填料原料流动受到抑制,在LCP膜的主面内方向上能够抑制线膨胀系数增大。

[0131] 热处理工序(S5)中的加热时间没有特别限定,例如可以为1秒以上,也可以为10秒以上。另外,通过长时间保持,LCP膜中的LCP的晶体结构的偏差变小,因此加热时间例如为10分钟以上,或者也可以为60分钟以上。

[0132] 热处理工序(S5)中的加热气氛优选为氮气、氩气等非活性气氛或者真空气氛。加热气氛的氧浓度优选为10000ppm以下,更优选为1000ppm以下。

[0133] (光照射工序:S6)

[0134] 图9是表示实施方式的液晶聚合物膜的制造工序的第2变形例的流程图。如图9所示,本实施方式的液晶聚合物膜的制造方法还可以在热压工序(S3)后进一步具备光照射工序(S6)。光照射工序(S6)可以在图9所示的热处理工序(S6)和金属箔去除工序(S4)前进行,或者也可以在热处理工序(S5)或金属箔去除工序(S4)后立即进行。

[0135] 作为光照射工序(S6)中的光照射装置,例如可以采用闪光灯。作为光照射装置的具体例子,可以举出(NovaCentrix公司制PulseForge(注册商标)1300)等。

[0136] 实施例

[0137] 以下,举出实施例详细说明本公开,但本公开不限于这些实施例。

[0138] <实施例1>

[0139] (液晶聚合物粉末的制造)

[0140] 在实施例1中,首先,准备单轴取向的LCP的颗粒(直径3~4mm的圆柱状的颗粒、熔点:315℃)作为LCP原料。LCP的材质为对羟基苯甲酸与4,6-羟基萘甲酸的嵌段共聚物。

[0141] 将该LCP原料通过切碎机(IKA制、MF10)进行粗粉碎。使经粗粉碎的LCP通过设置在

切碎机的排出口的3mm直径的网筛,由此得到粗粉碎LCP。

[0142] 接着,使用液氮珠磨机(AIMEX公司制、LNM-08、容器容量:0.8L)将粗粉碎LCP进行微粉碎。具体而言,将500mL的介质和30g的粗粉碎LCP投入到容器中,以转速2000rpm进行120分钟粉碎处理。使用直径为5mm的氧化锆( $ZrO_2$ )制的珠子作为介质。应予说明,在液氮珠磨机中,粗粉碎LCP以分散于液氮的状态进行湿式粉碎处理。这样,通过使用液氮珠磨机将粗粉碎LCP进行粉碎,得到粒状的微粉碎LCP。

[0143] 对该微粉碎LCP测定粒度。在粒度测定中,对分散于分散介质的微粉碎LCP实施10秒的超声波处理后,设置在基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置(堀场制作所制,LA-950)中,进行粒度测定。应予说明,使用以乙醇为主剂的混合溶剂即EKINEN(注册商标,日本Alcohol Trading株式会社)作为分散介质。微粉碎LCP的D50的测定值为23 $\mu$ m。

[0144] 接着,将使微粉碎LCP分散于EKINEN而成的分散液用网眼100 $\mu$ m的网筛过筛,去除微粉碎LCP所含的粗粒,并且回收通过了网筛的微粉碎LCP。基于该粗粒去除的微粉碎LCP的收率为85质量%。

[0145] 接着,使去除了粗粒的微粉碎LCP分散在20质量%乙醇水溶液中。使用湿式高压粉碎装置将微粉碎LCP分散的乙醇浆料以喷嘴直径0.2mm、压力200MPa的条件反复粉碎5次,由此进行纤维化。作为湿式高压粉碎装置,使用高压分散机(吉田机械兴业株式会社制的NanoVater)。用喷雾干燥器将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料干燥,由此得到LCP粉末。对LCP粉末所含的100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均直径为0.8 $\mu$ m。

[0146] (液晶聚合物膜的制造)

[0147] 准备全氟烷氧基氟树脂(PFA树脂)(无定形、平均粒径:2 $\mu$ m、熔点:300 $^{\circ}$ C)作为填料原料。

[0148] 通过使PFA树脂与上述得到的LCP粉末分散于作为分散介质的丁二醇而制成糊状。PFA树脂与LCP粉末的混合比例以体积比计为3:7。

[0149] 接着,使用160mm见方的金属板,将糊状的混合物涂覆在180mm见方、厚度12 $\mu$ m的电解铜箔(古川电气工业株式会社制,FWJ-WS-12)的经粗化处理的表面上。然后,将涂覆有糊状的混合物的电解铜箔在热板上加热至180 $^{\circ}$ C,由此使作为分散介质的丁二醇汽化,并使电解铜箔上的糊状的混合物干燥。这样,在电解铜箔上形成薄的LCP纤维毡。

[0150] 在该薄的LCP纤维毡上进一步涂覆上述糊状的混合物。使涂覆的糊状的混合物与之前已经涂覆的糊状的混合物干燥时同样地进行干燥。这样,经过多次反复进行上述的涂覆和干燥,在电解铜箔上形成单位面积重量调整为35g/m<sup>2</sup>的LCP纤维毡。

[0151] 接着,使用高温加压装置,将在电解铜箔上形成的LCP纤维毡与电解铜箔一起进行热压。具体而言,首先,将脱模膜层叠在电解铜箔上形成的LCP纤维毡的与电解铜箔侧相反的一侧。使用聚酰亚胺膜(DU PONT-TORAY公司制,Kapton(注册商标)100H)作为脱模膜。然后,在高温加压装置中设置层叠有脱模膜的LCP纤维毡。将设置的LCP纤维毡与脱模膜和电解铜箔一起以温度295 $^{\circ}$ C、加压压力6MPa进行10秒加压。应予说明,加压中使用按压部件的尺寸为170mm见方。热压结束后,去除脱模膜,得到FCCL。

[0152] 最后,通过使用氯化铁的水溶液对与LCP膜接合的电解铜箔进行蚀刻而去除。由此,得到LCP膜。LCP膜的厚度为25 $\mu$ m。

[0153] <实施例2>

[0154] 在实施例2中,使用与实施例1同样的填料原料即PFA树脂,使用湿式高压粉碎装置(Sugino Machine株式会社制的Star Burst),以喷嘴直径0.18mm、压力200MPa的条件反复粉碎20次,由此将PFA树脂微细化。另外,使用与实施例1同样的真空高温加压装置,将与实施例1同样的LCP粉末和上述得到的经微细化的PFA树脂以温度310℃、加压压力6MPa进行5分钟加压,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0155] <实施例3>

[0156] 在实施例3中,使用PTFE微粉(无定形、平均粒径:0.2 $\mu\text{m}$ 、熔点:327℃)作为填料原料,通过抄纸法形成LCP纤维毡。

[0157] 将PTFE微粉和与实施例1同样的LCP粉末分散于分散介质即50质量%乙醇水溶液,由此制成浆料状。PTFE微粉与LCP粉末的混合比例以体积比计为3:7。

[0158] 接着,使用方片机(熊谷理机工业株式会社制)将浆料状的混合物在置于80网筛的金属丝网上的聚酯制微纤维无纺布(单位面积重量:14g/m<sup>2</sup>)上进行抄制,得到LCP纤维毡。LCP纤维毡的重量为2.55g,以使LCP膜的厚度为25 $\mu\text{m}$ 。然后,用热风干燥机将上述LCP纤维毡干燥,通过转印在与实施例1同样的电解铜箔上,形成LCP纤维毡。除了以抄纸法作为LCP纤维毡的形成法以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0159] <实施例4>

[0160] 在实施例4中,准备单轴取向的LCP的颗粒(直径3~4mm的圆柱状的颗粒、熔点:340℃)作为LCP原料。LCP的材质为对羟基苯甲酸与4,6-羟基萘甲酸的嵌段共聚物。除了将LCP原料变更为上述以外,与实施例1同样地制造LCP粉末。对LCP粉末所含的100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均直径为1.4 $\mu\text{m}$ 。

[0161] 使用与实施例1同样的真空高温加压装置,将与实施例3同样的PTFE微粉和上述得到的LCP粉末以温度310℃、加压压力6MPa进行10秒加压,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0162] <实施例5>

[0163] 在实施例5中,使用PPE粉末(无定形、平均粒径:4.5 $\mu\text{m}$ 、熔点:290℃)作为填料原料。这是使用与实施例1的LCP粉末的制造中使用的切碎机和液氮珠磨机同样的设备,在同样的条件下对PPE颗粒进行粗粉碎和微粉碎而得到的。除了填料原料为上述PPE粉末以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0164] <实施例6>

[0165] 在实施例6中,使用微粉碎滑石(板状、平均粒径:2.7 $\mu\text{m}$ )作为填料原料,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0166] <实施例7>

[0167] 在实施例7中,使用湿式高压粉碎装置(Sugino Machine株式会社制的Star Burst),将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料以喷嘴直径0.18mm、压力200MPa的条件反复粉碎30次,由此进行纤维化,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造LCP粉末。对LCP粉末所含的100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均直径为0.6 $\mu\text{m}$ 。准备与实施例1同样的PFA树脂作为填料原料。然后,使用这些LCP粉末和PFA树脂,并将LCP纤维毡与脱模膜和电解铜箔一起以温度310℃、加压压力6MPa进行300秒加压,除此以外,通过与实施例3同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0168] <实施例8>

[0169] 在实施例8中,使用湿式高压粉碎装置(Sugino Machine株式会社制的Star Burst),将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料以喷嘴直径0.18mm、压力200MPa的条件进行1次粉碎,由此进行纤维化,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造LCP粉末。对LCP粉末所含的100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均直径为1.7 $\mu\text{m}$ 。除此使用该LCP粉末以外,通过与实施例7同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0170] <实施例9>

[0171] 在实施例9中,使用湿式高压粉碎装置(Sugino Machine株式会社制的Star Burst),将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料以喷嘴径0.18mm、压力200MPa的条件反复粉碎90次,由此进行纤维化,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造LCP粉末。对LCP粉末所含的100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均直径为0.07 $\mu\text{m}$ 。除了使用该LCP粉末以外,通过与实施例7同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0172] <实施例10>

[0173] 在实施例10中,除了将PFA树脂与LCP粉末的混合比例以体积比计设为4:6以外,通过与实施例7同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0174] <实施例11>

[0175] 在实施例11中,除了将PFA树脂与LCP粉末的混合比例以体积比计设为5:5以外,通过与实施例7同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0176] <实施例12>

[0177] 在实施例12中,使用低压汞UV灯在波长为253.7nm、处理时间为2小时的条件下对通过与实施例1同样的制造工序制造的LCP粉末进行湿式紫外线处理。应予说明,分别对处理前的LCP粉末和处理后的LCP粉末进行X射线光电子能谱法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测定。使用ULVAC-PHI公司制的“Quantes I”作为XPS测定装置,在测定范围为1000 $\mu\text{m}$ ×200 $\mu\text{m}$ 、累计次数为2次的条件下,在0eV~1200eV的能量范围内进行测定。该测定结果可以确认,相对于处理前的LCP粉末,处理后的LCP粉末的表面的氧原子含有率升高。准备与实施例1同样的PFA树脂作为填料原料。然后,使用这种经紫外线处理的LCP粉末和与实施例1同样的PFA树脂,并将LCP纤维毡与脱模膜和电解铜箔一起以温度310 $^{\circ}\text{C}$ 、加压压力6MPa进行300秒加压,除此以外,通过与实施例3同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0178] <实施例13>

[0179] 在实施例13中,将与实施例1同样的PFA树脂和50质量wt%乙醇水溶液混合,由此得到乙醇浆料。在电极材料为SUS、电压为 $\pm 4\text{kV}$ 、氮气鼓泡量为3L/min的条件下对该乙醇浆料进行30次液氮等离子体放电处理。由此,得到等离子体处理PFA树脂。应予说明,分别对处理前的PFA树脂和处理后的PFA树脂进行XPS测定。测定是与在实施例12中测定LCP粉末时的测定条件同样进行的。该测定的结果可以确认,相对于处理前的PFA树脂,处理后的PFA树脂的表面的羧基含量升高。使用该等离子体处理PFA树脂和通过与实施例1同样的制造工序制造的LCP粉末,并将LCP纤维毡与脱模膜和电解铜箔一起以温度310 $^{\circ}\text{C}$ 、加压压力6MPa进行300秒加压,除此以外,通过与实施例3同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0180] <实施例14>

[0181] 在实施例14中,将与实施例2同样地经微细化的PFA树脂和50质量%乙醇水溶液混

合,得到乙醇浆料。在电极材料为SUS、电压为 $\pm 4\text{kV}$ 、氮气鼓泡量为 $3\text{L}/\text{min}$ 的条件下对该乙醇浆料进行30次液氮等离子体处理。由此,得到等离子体处理PFA树脂。应予说明,分别对处理前的PFA树脂和处理后的PFA树脂在与实施例13同样的条件下进行XPS测定。该测定的结果可以确认,相对于处理前的PFA树脂,处理后的PFA树脂的表面的羧基含量升高。使用经过这样处理的PFA树脂和通过与实施例1同样的制造工序得到的LCP粉末,并将LCP纤维毡与脱模膜和电解铜箔一起以温度 $310^\circ\text{C}$ 、加压压力 $6\text{MPa}$ 进行300秒加压,除此以外,通过与实施例3同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0182] <实施例15>

[0183] 在实施例15中,使用经过与实施例12同样湿式UV处理的LCP粉末和经过与实施例14同样处理的PFA树脂,并将LCP纤维毡与脱模膜和电解铜箔一起以温度 $310^\circ\text{C}$ 、加压压力 $6\text{MPa}$ 进行300秒加压,除此以外,通过与实施例3同样的制造方法制造FCCL和LCP膜。

[0184] <实施例16>

[0185] 在实施例16中,与实施例3同样地对形成于电解铜箔的LCP纤维毡进行热压,然后将其投入到炉内气氛控制为温度 $310^\circ\text{C}$ 、氧浓度 $20\text{ppm}$ 的惰性气体烘箱中,保持1小时进行热处理,由此得到含有经热处理的LCP膜的FCCL。然后,通过与实施例3同样的方法得到LCP膜。

[0186] <实施例17>

[0187] 在实施例17中,与实施例3同样地对形成于电解铜箔上的LCP纤维毡进行热压,然后,依次实施光照射和热处理,由此得到FCCL。具体而言,在光照射工序中,使用光照射装置(NovaCentrix公司制的PulseForge(注册商标)1300)进行光照射处理。照射电压为 $270\text{V}$ 、脉冲差长度为 $3.5\text{m}$ 、照射面为LCP膜侧、照射次数为30次。在热处理工序中,将含有经如上所述的光照射的LCP的FCCL投入到炉内气氛控制为温度 $310^\circ\text{C}$ 、氧浓度 $20\text{ppm}$ 的惰性气体烘箱中,保持1小时进行热处理,得到含有经热处理的LCP膜的FCCL。然后,通过与实施例3同样的方法得到LCP膜。

[0188] <比较例1>

[0189] 在比较例1中,使用无机中空填料的氧化铝二氧化硅(球形、平均粒径: $4\mu\text{m}$ )作为填料原料,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0190] <比较例2>

[0191] 在比较例2中,使用与实施例1同样的LCP粉末和填料原料,使用与实施例1同样的高温加压装置,以温度 $310^\circ\text{C}$ 、加压压力 $2\text{MPa}$ 进行10秒加压,除此以外,通过与实施例1同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。

[0192] <参考例1>

[0193] 在参考例1中,使用单轴取向的LCP的颗粒(直径 $3\sim 4\text{mm}$ 的圆柱状的颗粒、熔点: $320^\circ\text{C}$ )作为LCP原料,并且,在分散工序中仅将LCP粉末分散于作为分散介质的丁二醇而制成糊状,将呈糊状的LCP粉末与分散介质的混合物涂覆在电解铜箔的经粗化处理的表面上,除此以外,通过与实施例3同样的制造工序制造FCCL和LCP膜。因此,参考例1的LCP膜中不含填料。应予说明,微粉碎LCP的D50的测定值、基于粗粒去除的微粉碎LCP的收率、以及对LCP粉末所含的100个LCP纤维所测定的纤维直径的平均直径与实施例3(实施例1)相同。

[0194] <参考例2>

[0195] 在参考例2中,与参考例1同样地对形成于电解铜箔的LCP纤维毡进行热压,然后将

其投入到炉内气氛控制为温度310℃、氧浓度20ppm的惰性气体烘箱中,保持1小时进行热处理,由此得到含有经热处理的LCP膜的FCCL。然后,通过与参考例1同样的方法得到LCP膜。

[0196] [液晶聚合物膜的观察]

[0197] 图1~4是拍摄实施例1、实施例2、比较例1和比较例2中的LCP膜的截面而得到的照片(SEM图像)。根据图1~4的照片可知,在实施例的LCP膜中,与比较例的LCP膜相比,包含细长(长径比大)的扁平状的填料和填料凝集体,该扁平状填料的长径在LCP膜中以在厚度方向上大致平行取向。另外,在比较例的LCP膜中,含有许多不是扁平状而是接近球状的填料。

[0198] [填料的平均长径比和平均倾斜度的测定]

[0199] 对实施例1~15和比较例1~2的各LCP膜,通过上述的测定方法对填料的平均长径比和填料相对于LCP膜的厚度方向的倾斜度进行测定。将这些结果示于表1的“平均长径比”和“倾斜度(°)”栏。分别求出实施例1中90个、实施例2~6中80个、实施例7~13中90个、实施例14中80个、实施例15中90个、比较例1中80个和比较例2中55个的填料的平均。应予说明,不将面积比直径为LCP膜厚度的1/100以下的真圆还小的填料作为测定对象,将长径和短径的长径比为1.1以内的填料视为真球,长径比为1,倾斜度为45°。

[0200] [线膨胀系数的测定]

[0201] 对实施例1~15和比较例1~2的各LCP膜进行主面内的CTE的测定。具体而言,依据JIS K 7197通过TMA(热机械分析)法对LCP膜进行主面内(XY方向)的CTE的测定。TMA的条件为使用热分析装置(Bruker公司制,TMA4030SA),在氮气气氛下从室温升温至150℃,然后以10℃/分钟冷却至室温,载荷为10g,样本形状为长条状(5mm×10mm),求出冷却过程从80℃到40℃之间的CTE。将LCP膜的CTE的测定结果示于表1的“CTE(ppm/℃)”栏。

[0202] [翘曲量的测定]

[0203] 对实施例1~15和比较例1~2的各FCCL进行翘曲量的测定。具体而言,将150mm见方的FCCL以铜箔面朝下静置在玻璃板上,对FCCL的四角测定距玻璃板的距离,将其平均值作为翘曲量。将FCCL的翘曲量的测定结果示于表1的“翘曲量(mm)”栏。应予说明,FCCL如果翘曲变大,会成为圆筒状,而无法对四角测定距玻璃板的距离。当成为圆周150mm的圆筒时,四角距玻璃板的距离为最大值(约48mm),因此成为圆筒状被定义为“48mm以上”。

[0204] [MIT耐折次数的测定]

[0205] 对实施例1~3和12~15的各LCP膜进行MIT耐折度试验。具体而言,首先,切取LCP膜的一部分,得到宽度为1cm、长度为10cm的长方形试验片。使用MIT耐折度试验机对该试验片以载荷500g、折弯夹具的曲率半径0.2mm、弯折角度135度、折弯速度175cpm的条件测定直到断裂为止的往复折弯次数(MIT耐折次数)。将MIT耐折次数的测定结果示于表2。

[0206] [断裂强度和断裂伸长率的测定]

[0207] 通过拉伸试验对实施例3、16和17以及参考例1和2的各LCP膜进行断裂强度和断裂伸长率的测定。具体而言,首先,切取LCP膜的一部分,得到宽度为5mm、长度为30mm的长方形试验片。使用拉伸试验机(TA Instruments公司制“RSA-G2”)将该试验片在氮气气氛下、Gap宽度13mm、速度0.01mm/s、温度25℃的条件下进行拉伸,测定直到断裂为止的载荷,由此测定断裂强度和断裂伸长率。将断裂强度和断裂伸长率的测定结果示于表3和表4。

[0208] [第一熔点(Tm1)和第二熔点(Tm2)的测定]

[0209] 对实施例3、16和17以及参考例1和2的各LCP膜进行差示扫描量热测定(DSC),由此

进行LCP膜中的LCP的第一熔点(Tm1)和第二熔点(Tm2)的测定。首先,将LCP膜以20℃/分钟的速度从室温升温至370℃使其完全熔融,将此时出现的吸热峰处的温度作为LCP膜中的LCP的第一熔点(Tm1)。在此时观察到多个吸热峰的情况下,将多个吸热峰处的各温度中的最高温度作为LCP膜中的LCP的第一熔点(Tm1)。然后,将LCP膜的熔融物以20℃/分钟的速度冷却至175℃,将再次以20℃/分钟的速度升温至370℃升温时出现的吸热峰处的温度作为LCP膜中的LCP的第二熔点(Tm2)。在此时观察到多个吸热峰的情况下,将多个吸热峰处的各温度中的最高温度作为LCP膜中的LCP的第二熔点(Tm2)。将上述各LCP膜的第一熔点(Tm1)和第二熔点(Tm2)的测定结果、以及由第二熔点(Tm2)减去第一熔点(Tm1)而算出的温度差( $\Delta T_m = T_{m2} - T_{m1}$ )的值示于表3和表4。

[0210] [广角X射线散射测定]

[0211] 对参考例1和2的各LCP膜进行广角X射线散射测定(WAXS)。广角X射线散射测定是在测定单元上贴附LCP膜并使用透射法进行的。将在上述测定中得到的散射强度分布中观察到的来自斜方晶系的(200)晶面的散射的衍射角21.2度处的散射强度的值示于表4。应予说明,表4所示的散射强度的值是在散射强度分布中散射强度最大的峰归一化后的值(即,将上述的散射强度分布中的最大散射强度设为1时的值)。

[0212]

[表1]

	LCP粉末		填料原料		填料等离子体处理	热压条件			评价			
	平均直径 (μm)	UV处理	粒径 (μm)	熔点 (°C)		温度 (°C)	压力 (MPa)	时间 (秒)	平均长径比	倾斜度 (°)	GTE (ppm/°C)	翘曲量 (mm)
实施例1	0.8	无	2	300	无	295	6	10	4.9	8.4	25	15
实施例2	0.8	无	2	300	无	310	6	300	33.0	0.9	23	10
实施例3	0.8	无	0.2	327	无	295	6	10	4.2	8.2	24	11
实施例4	1.4	无	0.2	327	无	310	6	10	4.0	7.9	19	4
实施例5	0.8	无	4.5	290	无	295	6	10	5.6	4.2	26	15
实施例6	0.8	无	2.7	-	无	295	6	10	3.5	12.3	18	1
实施例7	0.6	无	2	300	无	310	6	300	3.3	8.4	21	8
实施例8	1.7	无	2	300	无	310	6	300	5.4	10	30	25
实施例9	0.07	无	2	300	无	310	6	300	3.2	8.0	19	5
实施例10	0.6	无	2	300	无	310	6	300	5.0	9.8	28	17
实施例11	0.6	无	2	300	无	310	6	300	5.2	10.6	34	21
实施例12	0.8	有	2	300	无	310	6	300	4.7	7.9	25	16
实施例13	0.8	无	2	300	有	310	6	300	5.2	8.1	26	16
实施例14	0.8	无	2	300	有	310	6	300	34.0	1.0	22	9
实施例15	0.8	有	2	300	有	310	6	300	31.0	1.2	22	10
比较例1	0.8	无	4	-	无	295	6	10	1.0	45.0	43	48以上
比较例2	0.8	无	2	300	无	310	2	10	2.1	18.2	35	48以上

[0213]

[表2]

	评价
	MIT耐折次数 (次)
[0214] 实施例1	131
实施例2	228
实施例3	125
实施例12	155
实施例13	402
实施例14	510
实施例15	955

[0215] [表3]

	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	$\Delta Tm$ (°C)
[0216] 实施例3	101.2	3.2	318.0	316.2	1.8
实施例16	192.0	11.4	343.9	319.4	24.5
实施例17	74.3	24.0	351.0	323.7	27.3

[0217] [表4]

	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	$\Delta Tm$ (°C)	来自 (200) 晶面的散射强度
[0218] 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

[0219] 如表1所示,填料的平均长径比为3以上且填料相对于LCP膜的厚度方向的倾斜度为 $15^\circ$ 以内的实施例1~15的LCP膜与比较例1~2相比,CTE降低。另外,FCCL的翘曲量也与CTE的值成比例地降低。这根据图5的实施例1和图6的比较例1的FCCL的照片也可以确认。应予说明,实施例6使用无机填料作为填料原料,CTE和翘曲量与其它的实施例相比最低,柔软性与其它的实施例相比较差,可以说使用了富有柔软性的有机填料的实施例1~5的LCP膜适合作为FPC基板(柔性电路基板)。

[0220] 进而,如表1所示,在由LCP构成的纤维状粒子的平均直径为 $0.07\mu\text{m} \sim 1.4\mu\text{m}$ 的使用LCP制造出的实施例7和9中,与平均直径为 $1.7\mu\text{m}$ 的实施例8相比,LCP膜的面内的CTE和FCCL的翘曲量降低。如果纤维状的LCP粉末的纤维直径的平均直径为 $0.07\mu\text{m} \sim 1.4\mu\text{m}$ ,LCP粉末的纤维直径的平均直径较小,因此纤维状的LCP粉末彼此的重叠减少。由此认为,LCP膜的制造时LCP容易在面内取向,LCP膜的面内的CTE和FCCL的翘曲量降低。

[0221] 进而,如表1和表2所示,使用表面经紫外线处理的LCP粉末而得到的实施例12的LCP膜,与实施例1和3的LCP膜相比,MIT耐折次数增加,强度提高。使用表面经等离子体处理的填料而得到的实施例13的LCP膜,与实施例1和3相比,MIT耐折次数增加,强度提高。使用表面经等离子体处理的填料而得到的实施例14的LCP膜,与实施例2相比,MIT耐折次数增加,强度提高。使用表面经紫外线处理的LCP粉末、以及表面经等离子体处理的填料而得到

的实施例15的LCP膜,与实施例12~14相比,MIT耐折次数进一步增加,强度进一步提高。由此可以认为,通过预先处理LCP粉末或填料的表面,LCP粉末与填料的界面粘接性提高,膜强度提高。进而,认为通过预先处理LCP粉末和填料两者的表面,这些材料彼此的亲和性提高,膜强度进一步提高。

[0222] 另外,如表3所示,与在制造时未实施热处理而上述温度差( $T_m$ )小于 $10^{\circ}\text{C}$ 的实施例3的LCP膜相比,热压工序之后在比液晶聚合物的熔点低 $30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上且比液晶聚合物的熔点高 $10^{\circ}\text{C}$ 的温度以下进行热处理,并且上述温度差( $T_m$ )为 $10^{\circ}\text{C}$ 以上的实施例16和实施例17的各LCP膜的断裂伸长率提高。对于实施例16的LCP膜而言,与实施例3的LCP膜相比,断裂强度也进一步提高。通过如上所述的热处理,LCP膜内的LCP纤维彼此充分熔接,进而认为LCP膜中的LCP的晶体结构发生变化,LCP的分子链进一步相互缠绕,由此LCP膜的机械强度进一步提高。

[0223] 另外,如表3所示,与未进行上述的光照射的实施例3和实施例16的LCP膜相比,实施例17的上述温度差( $\Delta T_m$ )进一步增大,并且断裂伸长率进一步提高。因此认为通过上述的光照射,在LCP膜的表面,LCP纤维彼此进一步熔接,且LCP的晶体结构发生变化,由此LCP膜的断裂伸长率进一步提高。

[0224] 应予说明,如表4所示,与在制造时未实施热处理而上述温度差( $T_m$ )小于 $10^{\circ}\text{C}$ 的参考例1的LCP膜相比,热压工序之后在比液晶聚合物的熔点低 $30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上且比液晶聚合物的熔点高 $10^{\circ}\text{C}$ 的温度以下进行热处理,并且上述温度差( $T_m$ )为 $10^{\circ}\text{C}$ 以上的参考例2的LCP膜,断裂强度和断裂伸长率提高。而且,与参考例1的LCP膜相比,参考例2的LCP膜中WAXS散射分布中来自斜方晶系的(200)晶面的散射强度低。因此,参考例2的LCP膜与参考例1的LCP膜相比,LCP膜中的LCP的结晶层减少。这样,通过参考例1和参考例2可以理解,通过上述条件的热处理,实际上LCP膜中的LCP的晶体结构发生变化,LCP的分子链进一步相互缠绕,由此LCP膜的断裂强度和断裂伸长率提高,进而机械强度提高。

[0225] 在上述的实施方式的说明中,也可以将能够组合的构成相互组合。

[0226] 应认为本次公开的実施方式和实施例的全部方面仅是例示而非限定。即是说,本发明的范围并不是上述说明,而是由权利要求的范围表示,包含与权利要求的范围均等的含义和范围内的全部的变更。

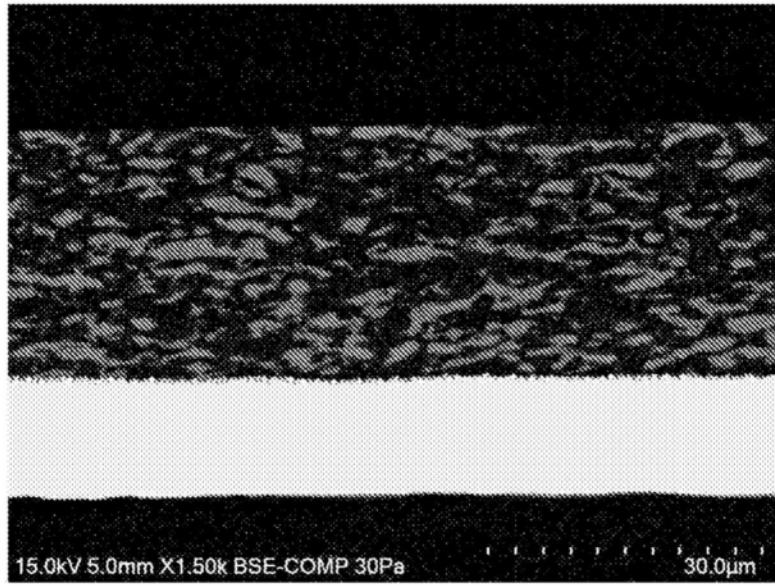


图1

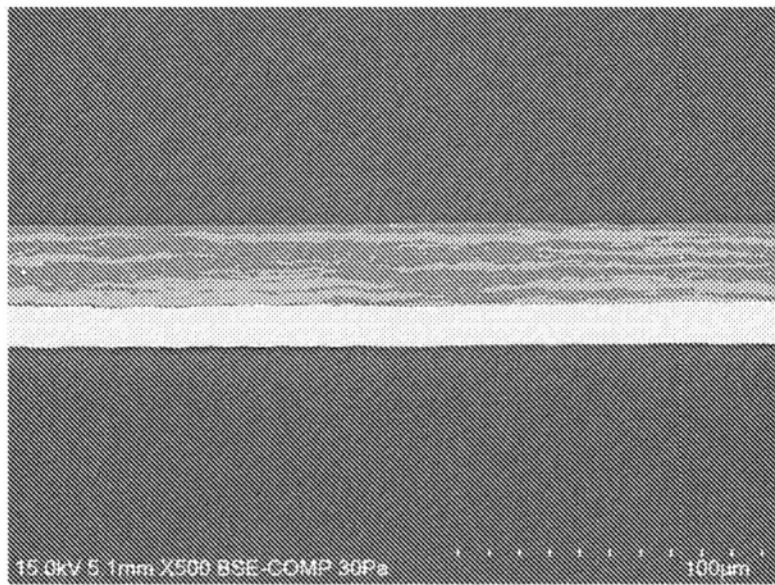


图2

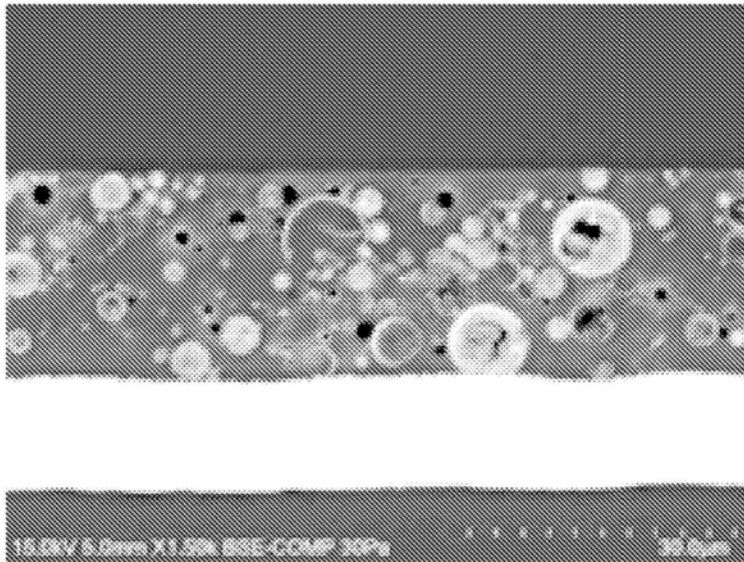


图3

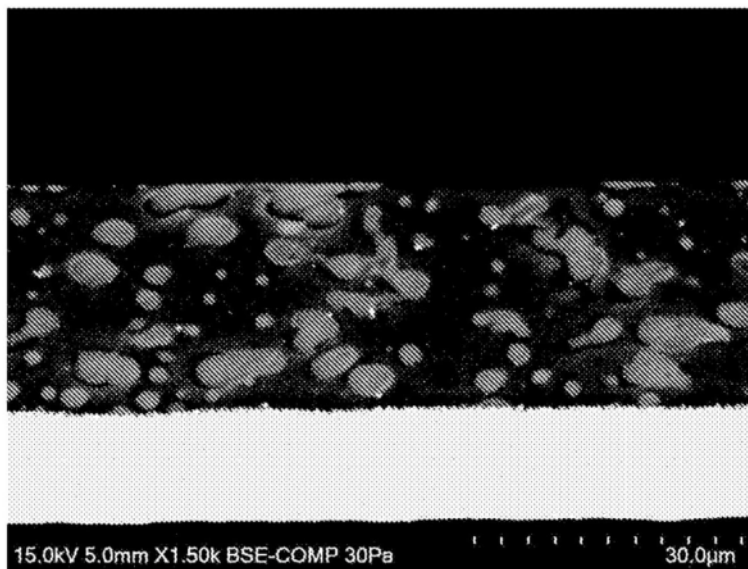


图4

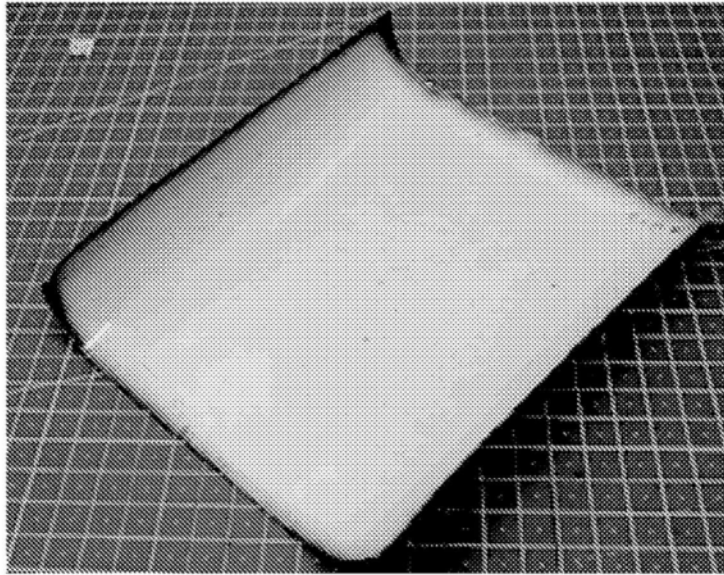


图5

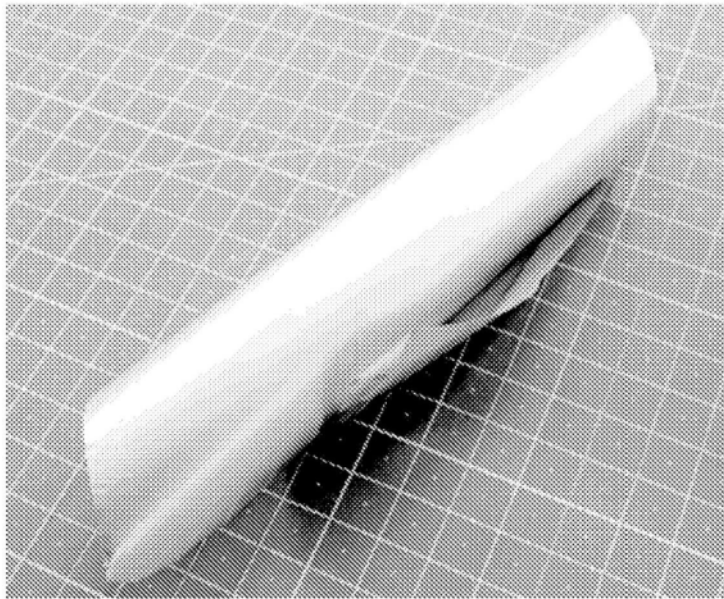


图6

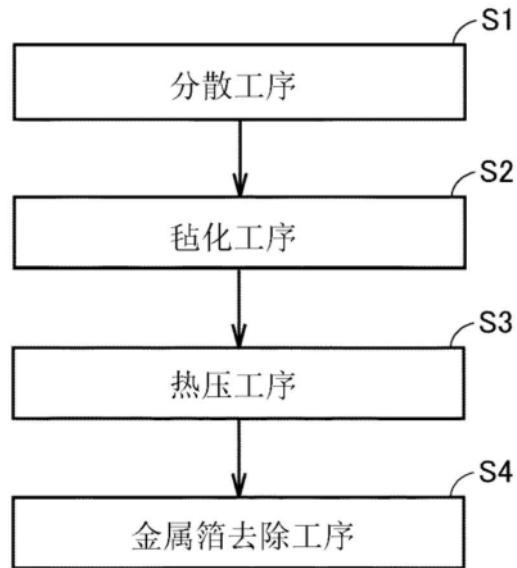


图7

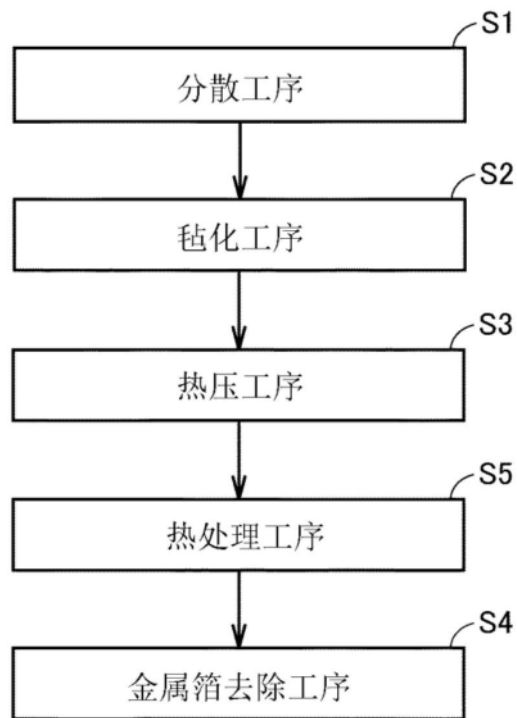


图8

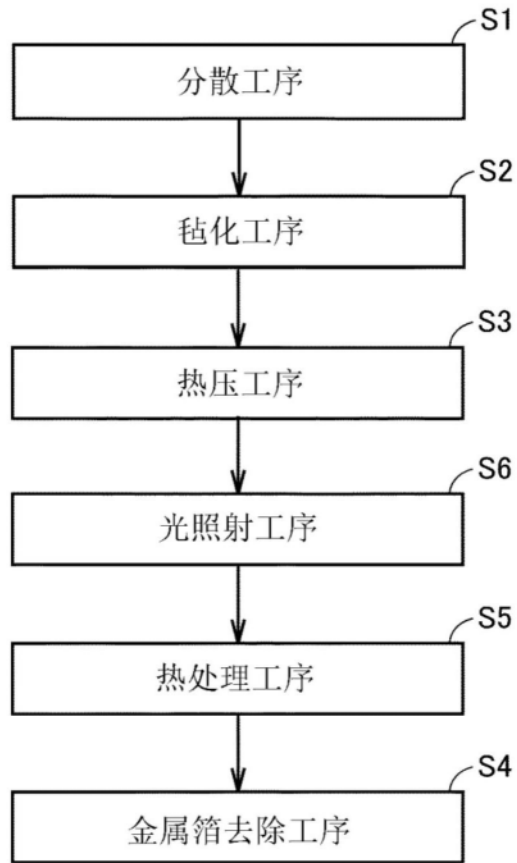


图9