

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149232

(P2012-149232A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO8J 5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 5/18	CFD	4FO71
<b>CO8G 63/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 63/06		4JO29

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-273055 (P2011-273055)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成23年12月14日 (2011.12.14)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2010-289624 (P2010-289624)	(74) 代理人	100151909 弁理士 坂元 徹
(32) 優先日	平成22年12月27日 (2010.12.27)	(72) 発明者	宮越 亮 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	近藤 剛司 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステルフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 厚さ方向の熱伝導性に優れる液晶ポリエステルフィルムを製造する。

【解決手段】 液晶ポリエステルと溶媒とを含む液状組成物を流延した後、前記溶媒を除去し、得られたフィルムを150 以下の温度から前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80 以下の温度まで1.0 /分以上の速度で昇温し、前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80 以下の温度で熱処理することにより、液晶ポリエステルフィルムを製造する。液晶ポリエステルとしては、液晶転移温度が320 以下であるものを用いることが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

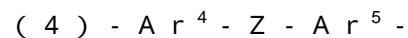
液晶ポリエステルと溶媒とを含む液状組成物を流延した後、前記溶媒を除去し、得られたフィルムを 150 以下の温度から前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度 + 80 以下の温度まで 1.0 / 分以上の速度で昇温し、前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度 + 80 以下の温度で熱処理する液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【請求項 2】

前記液晶ポリエステルが、下記式(1)で表される繰返し単位と、下記式(2)で表される繰返し単位と、下記式(3)で示される繰返し単位とを有する液晶ポリエステルである請求項 1 に記載の液晶ポリエステルフィルムの製造方法。



(Ar<sup>1</sup>は、フェニレン基、ナフチレン基又はピフェニリレン基を表す。Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニリレン基又は下記式(4)で表される基を表す。X及びYは、それぞれ独立に、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>又はAr<sup>3</sup>で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。)



(Ar<sup>4</sup>及びAr<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、フェニレン基又はナフチレン基を表す。Zは、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基又はアルキリデン基を表す。)

## 【請求項 3】

前記液晶ポリエステルが、それを構成する全繰返し単位の合計量に対して、前記式(1)で表される繰返し単位を 30 ~ 80 モル%、前記式(2)で表される繰返し単位を 10 ~ 35 モル%、前記式(3)で示される繰返し単位を 10 ~ 35 モル%有する液晶ポリエステルである請求項 2 に記載の液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【請求項 4】

X及び/又はYがイミノ基である請求項 2 又は 3 に記載の液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【請求項 5】

前記液晶ポリエステルの液晶転移温度が 320 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【請求項 6】

前記液晶ポリエステルの流動開始温度が 260 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の液晶ポリエステルフィルムの製造方法。

## 【請求項 7】

前記液晶ポリエステルの重量平均分子量が 13000 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶ポリエステル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、液晶ポリエステルフィルムの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶ポリエステルは、耐熱性が高く、誘電損失が低いことから、プリント配線板の絶縁層として、液晶ポリエステルフィルムを用いることが検討されている。また、その製造方法として、液晶ポリエステルと溶媒とを含む液状組成物を流延した後、溶媒を除去し、得られたフィルムを熱処理することが検討されている。例えば、特許文献 1 には、熱処理を液晶ポリエステルのガラス転移温度以上で液晶転移温度以下の温度で行うことが記載され

10

20

30

40

50

ており、具体的には、液晶転移温度320の液晶ポリエステルを用いてフィルムを得、290又は320で熱処理することが開示されている。また、特許文献2には、熱処理を200~400で行うことが記載されており、具体的には、液晶転移温度200の液晶ポリエステルを用いてフィルムを得、250で熱処理することが開示されている。また、特許文献3には、熱処理を200~400で行うことが記載されており、具体的には、液晶転移温度350の液晶ポリエステルを用いてフィルムを得、320で熱処理することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2004-250688号公報

【特許文献2】特開2004-315678号公報

【特許文献3】特開2005-47043号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1~3に開示の方法により得られる液晶ポリエステルフィルムは、厚さ方向の熱伝導性が必ずしも十分でない。そこで、本発明の目的は、厚さ方向の熱伝導性に優れた液晶ポリエステルフィルムを製造しうる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記目的を達成するため、本発明は、液晶ポリエステルと溶媒とを含む液状組成物を流延した後、前記溶媒を除去し、得られたフィルムを150以下の温度から前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80以下の温度まで1.0/分以上の速度で昇温し、前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80以下の温度で熱処理する液晶ポリエステルフィルムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、厚さ方向の熱伝導性に優れた液晶ポリエステルフィルムを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

液晶ポリエステルは、熔融状態で液晶性を示す液晶ポリエステルであり、450以下の温度で熔融するものであることが好ましい。なお、液晶ポリエステルは、液晶ポリエステルアミドであってもよいし、液晶ポリエステルエーテルであってもよいし、液晶ポリエステルカーボネートであってもよいし、液晶ポリエステルイミドであってもよい。液晶ポリエステルは、原料モノマーとして芳香族化合物のみを用いてなる全芳香族液晶ポリエステルであることが好ましい。

【0008】

液晶ポリエステルの典型的な例としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸と芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを重合(重縮合)させてなるもの、複数種の芳香族ヒドロキシカルボン酸を重合させてなるもの、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを重合させてなるもの、及びポリエチレンテレフタレート等のポリエステルと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを重合させてなるものが挙げられる。ここで、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンは、それぞれ独立に、その一部又は全部に代えて、その重合可能な誘導体が用いられてもよい。

【0009】

10

20

30

40

50

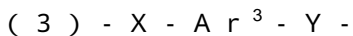
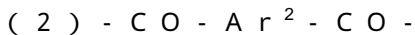
芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸のようなカルボキシル基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、カルボキシル基をアルコキシカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基に変換してなるもの（エステル）、カルボキシル基をハロホルミル基に変換してなるもの（酸ハロゲン化物）、及びカルボキシル基をアシルオキシカルボニル基に変換してなるもの（酸無水物）が挙げられる。芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシアミンのようなヒドロキシ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、ヒドロキシ基をアシル化してアシルオキシ基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンのようなアミノ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、アミノ基をアシル化してアシルアミノ基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。

10

## 【0010】

液晶ポリエステルは、下記式（1）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（1）」ということがある。）を有することが好ましく、繰返し単位（1）と、下記式（2）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（2）」ということがある。）と、下記式（3）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（3）」ということがある。）とを有することがより好ましい。

## 【0011】

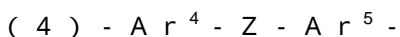


20

## 【0012】

( $Ar^1$ は、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニリレン基を表す。 $Ar^2$ 及び $Ar^3$ は、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基又は下記式（4）で表される基を表す。X及びYは、それぞれ独立に、酸素原子又はイミノ基（ $-NH-$ ）を表す。 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 又は $Ar^3$ で表される前記基にある水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基又はアリアル基で置換されていてもよい。)

## 【0013】



## 【0014】

( $Ar^4$ 及び $Ar^5$ は、それぞれ独立に、フェニレン基又はナフチレン基を表す。Zは、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基又はアルキリデン基を表す。)

30

## 【0015】

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。前記アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基及び $n$ -デシル基が挙げられ、その炭素数は、通常1~10である。前記アリアル基の例としては、フェニル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基、 $p$ -トリル基、1-ナフチル基及び2-ナフチル基が挙げられ、その炭素数は、通常6~20である。前記水素原子がこれらの基で置換されている場合、その数は、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 又は $Ar^3$ で表される前記基毎に、それぞれ独立に、通常2個以下であり、好ましくは1個以下である。

40

## 【0016】

前記アルキリデン基の例としては、メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、 $n$ -ブチリデン基及び2-エチルヘキシリデン基が挙げられ、その炭素数は通常1~10である。

## 【0017】

繰返し単位（1）は、所定の芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位である。繰返し単位（1）としては、 $Ar^1$ が $p$ -フェニレン基であるもの（ $p$ -ヒドロキシ安息香酸に由来する繰返し単位）、及び $Ar^1$ が2,6-ナフチレン基であるもの（6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰返し単位）が好ましい。

50

## 【0018】

繰返し単位(2)は、所定の芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し単位である。繰返し単位(2)としては、 $Ar^2$ がp-フェニレン基であるもの(テレフタル酸に由来する繰返し単位)、 $Ar^2$ がm-フェニレン基であるもの(イソフタル酸に由来する繰返し単位)、 $Ar^2$ が2,6-ナフチレン基であるもの(6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰返し単位)、及び $Ar^2$ がジフェニルエ-テル-4,4'-ジイル基であるもの(ジフェニルエ-テル-4,4'-ジカルボン酸に由来する繰返し単位)が好ましい。

## 【0019】

繰返し単位(3)は、所定の芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシルアミン又は芳香族ジアミンに由来する繰返し単位である。繰返し単位(3)としては、 $Ar^3$ がp-フェニレン基であるもの(ヒドロキノン、p-アミノフェノール又はp-フェニレンジアミンに由来する繰返し単位)、及び $Ar^3$ が4,4'-ビフェニレン基であるもの(4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニル又は4,4'-ジアミノビフェニルに由来する繰返し単位)が好ましい。

10

## 【0020】

繰返し単位(1)の含有量は、全繰返し単位の合計量(液晶ポリエステルを構成する各繰返し単位の質量をその各繰返し単位の式量で割ることにより、各繰返し単位の物質質量相当量(モル)を求め、それらを合計した値)に対して、通常30モル%以上、好ましくは30~80モル%、より好ましくは30~60モル%、さらに好ましくは30~40モル%である。繰返し単位(2)の含有量は、全繰返し単位の合計量に対して、通常35モル%以下、好ましくは10~35モル%、より好ましくは20~35モル%、さらに好ましくは30~35モル%である。繰返し単位(3)の含有量は、全繰返し単位の合計量に対して、通常35モル%以下、好ましくは10~35モル%、より好ましくは20~35モル%、さらに好ましくは30~35モル%である。繰返し単位(1)の含有量が多いほど、耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり多いと、溶媒に対する溶解性が低くなり易い。

20

## 【0021】

繰返し単位(2)の含有量と繰返し単位(3)の含有量との割合は、[繰返し単位(2)の含有量]/[繰返し単位(3)の含有量](モル/モル)で表して、通常0.9/1~1/0.9、好ましくは0.95/1~1/0.95、より好ましくは0.98/1~1/0.98である。

30

## 【0022】

なお、液晶ポリエステルは、繰返し単位(1)~(3)を、それぞれ独立に、2種以上有してもよい。また、液晶ポリエステルは、繰返し単位(1)~(3)以外の繰返し単位を有してもよいが、その含有量は、全繰返し単位の合計量に対して、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

## 【0023】

液晶ポリエステルは、繰返し単位(3)として、X及び/又はYがイミノ基であるものを有すること、すなわち、所定の芳香族ヒドロキシルアミンに由来する繰返し単位及び/又は芳香族ジアミンに由来する繰返し単位を有することが、溶媒に対する溶解性が優れるので、好ましく、繰返し単位(3)として、X及び/又はYがイミノ基であるもののみを有することが、より好ましい。

40

## 【0024】

液晶ポリエステルは、それを構成する繰返し単位に対応する原料モノマーを溶融重合させることにより製造することが好ましい。溶融重合は、触媒の存在下に行ってもよく、この触媒の例としては、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモン等の金属化合物や、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、1-メチルイミダゾール等の含窒素複素環式化合物が挙げられ、含窒素複素環式化合物が好ましく用いられる。なお、溶融重合物は、必要に応じて、さらに固相重合させてもよい。

50

## 【0025】

こうして得られる本発明で原料に用いる液晶ポリエステルは、その液晶転移温度が320以下であることが好ましく、150~320であることがより好ましく、150~300であることがさらに好ましく、150~280であることが特に好ましい。この液晶ポリエステルの液晶転移温度が低いほど、熱処理後のフィルムの厚さ方向の熱伝導性が向上する傾向にあるが、あまり低いと、熱処理後でもフィルムの耐熱性や強度・剛性が不十分になり易い。

## 【0026】

液晶転移温度は、液晶化温度とも呼ばれ、偏光顕微鏡を用いて、直交ニコル下、10/分の速度で昇温しながら、液晶ポリエステルの溶融させるときに、シュリーレン模様を示す温度である。

10

## 【0027】

また、こうして得られる本発明で原料に用いる液晶ポリエステルは、その流動開始温度が260以下であることが好ましく、120~260であることがより好ましく、150~250であることがさらに好ましく、150~220であることが特に好ましい。この液晶ポリエステルの流動開始温度が低いほど、得られる液晶ポリエステルフィルムの厚さ方向の熱伝導性が向上する傾向にあるが、あまり低いと、熱処理後でもフィルムの耐熱性や強度・剛性が不十分になり易い。

## 【0028】

流動開始温度は、フロー温度又は流動温度とも呼ばれ、毛細管レオメーターを用いて、9.8MPa(100kg/cm<sup>2</sup>)の荷重下、4/分の速度で昇温しながら、液晶ポリエステルの溶融させ、内径1mm及び長さ10mmのノズルから押し出すときに、4800Pa·s(48000ポイズ)の粘度を示す温度であり、液晶ポリエステルの分子量の目安となるものである(小出直之編、「液晶ポリマー-合成・成形・応用-」、株式会社シーエムシー、1987年6月5日、p.95参照)。

20

## 【0029】

また、こうして得られる本発明で原料に用いる液晶ポリエステルは、その重量平均分子量が13000以下であることが好ましく、3000~13000であることがより好ましく、5000~12000であることがさらに好ましく、5000~10000であることが特に好ましい。この液晶ポリエステルの重量平均分子量が小さいほど、熱処理後のフィルムの厚さ方向の熱伝導性が向上する傾向にあるが、あまり小さいと、熱処理後でもフィルムの耐熱性や強度・剛性が不十分になり易い。

30

## 【0030】

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。

## 【0031】

こうして得られる液晶ポリエステルの、溶媒に溶解又は分散させ、好ましくは溶媒に溶解させることにより、液状組成物を得る。溶媒としては、用いる液晶ポリエステルが溶解又は分散可能なもの、好ましくは溶解可能なもの、具体的には50にて1質量%以上の濃度([液晶ポリエステル]/[液晶ポリエステル+溶媒])で溶解可能なものが、適宜選択して用いられる。

40

## 【0032】

溶媒の例としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；p-クロロフェノール、ペンタクロロフェノール、ペンタフルオロフェノール等のハロゲン化フェノール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル；アセトン、シクロヘキサノン等のケトン；酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート；トリエチルアミン等のアミン；ピリジン等の含窒素複素環芳香族化合物；アセトニトリル、スクシノニトリル等のニトリル；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-

50

メチルピロリドン等のアミド、テトラメチル尿素等の尿素化合物；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物；及びヘキサメチルリン酸アミド、トリ n - ブチルリン酸等のリン化合物が挙げられ、それらの2種以上を用いてもよい。

【0033】

溶媒としては、腐食性が低く、取り扱い易いことから、非プロトン性化合物、特にハロゲン原子を有しない非プロトン性化合物を主成分とする溶媒が好ましく、溶媒全体に占める非プロトン性化合物の割合は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%である。また、前記非プロトン性化合物としては、液晶ポリエステルを溶解し易いことから、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミドを用いることが好ましい。

10

【0034】

また、溶媒としては、液晶ポリエステルを溶解し易いことから、双極子モーメントが3～5である化合物を主成分とする溶媒が好ましく、溶媒全体に占める双極子モーメントが3～5である化合物の割合は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%であり、前記非プロトン性化合物として、双極子モーメントが3～5である化合物を用いることが好ましい。

【0035】

また、溶媒としては、除去し易いことから、1気圧における沸点が220以下である化合物を主成分とする溶媒が好ましく、溶媒全体に占める1気圧における沸点が220以下である化合物の割合は、好ましくは50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%であり、前記非プロトン性化合物として、1気圧における沸点が220以下である化合物を用いることが好ましい。

20

【0036】

液状組成物中の液晶ポリエステルの含有量は、液晶ポリエステル及び溶媒の合計量に対して、通常5～60質量%、好ましくは10～50質量%、より好ましくは15～45質量%であり、所望の粘度の液状組成物が得られるように、また、所望の厚さのフィルムが得られるように、適宜調整される。

【0037】

液状組成物は、充填材、添加剤、液晶ポリエステル以外の樹脂等の他の成分を1種以上含んでもよい。

30

【0038】

充填材の例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等の無機充填材；及び硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリル樹脂等の有機充填材が挙げられ、その含有量は、液晶ポリエステル及び充填材の合計量に対して、通常0～80体積%である。

【0039】

添加剤の例としては、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤及び着色剤が挙げられ、その含有量は、液晶ポリエステル100質量部に対して、通常0～5質量部である。

40

【0040】

液晶ポリエステル以外の樹脂の例としては、ポリプロピレン、ポリアミド、液晶ポリエステル以外のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルイミド等の液晶ポリエステル以外の熱可塑性樹脂；及びフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられ、その含有量は、液晶ポリエステル100質量部に対して、通常0～20質量部である。

【0041】

液状組成物は、液晶ポリエステル、溶媒及び必要に応じて用いられる他の成分を、一括

50

で又は適当な順序で混合することにより調製することができる。他の成分として充填材を用いる場合は、液晶ポリエステルを溶媒に溶解させて液晶ポリエステル溶液を得、この液晶ポリエステル溶液に充填材を分散させることにより調製することが好ましい。

【0042】

こうして得られる液状組成物を、流延した後、液状組成物から溶媒を除去し、得られたフィルムを熱処理する。

【0043】

液状組成物の流延は、ガラス板、樹脂板、金属板等の適当な支持基板に行えばよく、流延方法としては、例えば、ローラーコート法、ディップコート法、スプレイコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法及びスクリーン印刷法が挙げられる。

10

【0044】

溶媒の除去は、溶媒の蒸発により行うことが、操作が簡便で好ましく、その方法としては、例えば、加熱、減圧及び通風が挙げられ、これらを組み合わせてもよい。中でも、生産性や操作性の点から、加熱により行うことが好ましく、通風しながら加熱することにより行うことがより好ましい。溶媒の除去温度は、通常20～200、好ましくは40～150である。また、溶媒の除去時間は、通常0.2～4時間、好ましくは0.5～3時間である。なお、ここでの溶媒の除去は完全である必要はなく、次の熱処理で残存溶媒が除去されてもよい。

【0045】

そして、本発明では、前記の溶媒の除去により得られたフィルムを、150以下の温度から原料の液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80以下の温度まで1.0/分以上の速度で昇温し、原料の液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80以下の温度で熱処理する。これにより、厚さ方向の熱伝導性に優れる液晶ポリエステルフィルムを得ることができる。

20

【0046】

前記昇温の速度は、好ましくは3.0/分以上、より好ましくは6.0/分以上、さらに好ましくは8.0/分以上であり、また、通常50/分以下、好ましくは20/分以下である。前記昇温の速度が速いほど、熱処理後のフィルムの厚さ方向の熱伝導性が向上する傾向にあるが、あまり速いと、制御し難く、液晶ポリエステルが分解し易くなったり、フィルムが発泡し易くなったりする恐れがある。

30

【0047】

前記速度での昇温は、120以下の温度から行うことが好ましく、100以下の温度から行うことがより好ましい。また、前記液晶転移温度+10以上の温度まで行うことが好ましく、前記液晶転移温度+20以上の温度まで行うことがより好ましい。

【0048】

前記液晶ポリエステルの液晶転移温度以上液晶転移温度+80以下の温度まで昇温後、液晶転移温度以下の温度とすることなく、後述の熱処理を行うことが好ましい。

【0049】

前記液晶転移温度以上前記液晶転移温度+80以下の温度での熱処理は、前記液晶転移温度+10～前記液晶転移温度+80で行うことが好ましく、前記液晶転移温度+20～前記液晶転移温度+60で行うことがより好ましい。また、前記液晶転移温度以上前記液晶転移温度+80以下の温度での熱処理時間は、通常0.5～10時間、好ましくは2～4時間である。

40

【0050】

こうして得られる液晶ポリエステルフィルムの厚さは、厚さ方向の熱伝導性や柔軟性の点から、好ましくは500 $\mu$ m以下、より好ましくは200 $\mu$ m以下であるが、あまり薄いと脆くなるので、通常10 $\mu$ m以上である。

【0051】

なお、支持基板とフィルムとの分離は、熱処理後に行ってもよいし、溶媒の除去後の熱

50

処理前に行ってもよい。また、支持基板として金属箔を用いることにより、支持基板とフィルムとを分離することなく、金属箔を導体層とする導体層付き液晶ポリエステルフィルムを得てもよい。

【0052】

こうして得られる液晶ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に導体層を形成することにより、導体層付き液晶ポリエステルフィルムを得ることができる。

【0053】

導体層の形成は、金属箔を接着剤による接着、熱プレスによる融着等により積層することにより行ってもよいし、金属粒子をメッキ法、スクリーン印刷法、スパッタリング法等によりコートすることにより行ってもよい。金属箔又は金属粒子を構成する金属の例としては、銅、アルミニウム及び銀が挙げられるが、導電性やコストの点から、銅が好ましく用いられる。

10

【0054】

こうして得られる導体層付き液晶ポリエステルフィルムは、導体層に所定の配線パターンを形成し、必要に応じて複数枚積層することにより、液晶ポリエステルフィルムを絶縁層とするプリント配線板として好適に用いることができる。このようなプリント配線板は、LED用途に好適に用いることができる。

【0055】

また、こうして得られる液晶ポリエステルフィルムは、液晶ポリエステルから形成しているため、高い放熱性を有すると共に、加工性、機械的強度、寸法安定性、耐薬品性、ガスバリアー性にも優れている。さらに、高い耐熱性と低吸湿性をも兼ねそろえるため、各種コンピュータ、OA機器、AV機器などの放熱部品、車載用半導体、産業用半導体に用いられる放熱部品、特に放熱シートとして好適に用いることができ、電子部品や電子部品を実装した回路基板等から発生する熱を、効率よく放熱することができる。

20

【実施例】

【0056】

〔液晶ポリエステルの液晶転移温度の測定〕

偏光顕微鏡の加熱ステージ上に液晶ポリエステルを置き、直交ニコル下、10 / 分の速度で昇温しながら、液晶ポリエステルの溶融させ、シュリーレン模様を示す温度を測定した。なお、静置下では液晶ポリエステルが完全溶融しない場合は、スプリング圧により加圧下で液晶ポリエステルの完全溶融させた。

30

【0057】

〔液晶ポリエステルの流動開始温度の測定〕

フローテスター（（株）島津製作所の「CFT-500型」）を用いて、液晶ポリエステル約2gを、内径1mm及び長さ10mmのノズルを有するダイを取り付けたシリンダーに充填し、9.8MPa（100kg/cm<sup>2</sup>）の荷重下、4 / 分の速度で昇温しながら、液晶ポリエステルの溶融させ、ノズルから押し出し、4800Pa・s（4800ポイズ）の粘度を示す温度を測定した。

【0058】

〔液晶ポリエステルの重量平均分子量の測定〕

40

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、次の条件でポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

装置：東ソー（株）の「HLC-8120GPC」

試料：濃度0.5質量%の液晶ポリエステルのN-メチルピロリドン溶液

試料注入量：100μL

カラム：東ソー（株）の「-M」と「-3000」を連結

移動相：濃度50mmol/Lの臭化リチウムのN-メチルピロリドン溶液

移動相流量：0.7mL/分

検出器：紫外可紫検出器（東ソー（株）の「商品名：UV-8020」

【0059】

50

〔液晶ポリエステルフィルムの厚さ方向の熱伝導率の測定〕

式：熱伝導率 = 熱拡散率 × 比熱 × 密度により算出した。熱拡散率は、サンプルサイズ 10 mm × 10 mm × 1 mm で、(株)アイフェイズの「ai-Phase Mobile」を用いて、温度波熱分析法により室温で測定した。比熱は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、サファイヤ標準物質との比較より測定した。密度は、アルキメデス法により測定した。

【0060】

製造例 1 (液晶ポリエステル (1) の製造)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 1976 g (10.5 モル)、4 - ヒドロキシアセトアニリド 1474 g (9.75 モル)、イソフタル酸 1620 g (9.75 モル) 及び無水酢酸 2374 g (23.25 モル) を入れ、反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温から 150 まで 15 分かけて昇温し、150 で 3 時間還流させた。次いで、副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、150 から 300 まで 2 時間 50 分かけて昇温し、300 に到達した時点で、反応器から内容物を取り出し、室温まで冷却した。得られた固形物を、粉碎機で粉碎して、粉末状の液晶ポリエステル (1) を得た。この液晶ポリエステル (1) は、液晶転移温度が 260、流動開始温度が 180、重量平均分子量が 7000 であった。

10

【0061】

製造例 2 (液晶ポリエステル (2) の製造)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 1976 g (10.5 モル)、4 - ヒドロキシアセトアニリド 1474 g (9.75 モル)、イソフタル酸 1620 g (9.75 モル) 及び無水酢酸 2374 g (23.25 モル) を入れ、反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温から 150 まで 15 分かけて昇温し、150 で 3 時間還流させた。次いで、副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、150 から 300 まで 2 時間 50 分かけて昇温し、300 で 3 時間保持した後、反応器から内容物を取り出し、室温まで冷却した。得られた固形物を、粉碎機で粉碎して、粉末状の液晶ポリエステル (2) を得た。この液晶ポリエステル (2) は、液晶転移温度が 290、流動開始温度が 244、重量平均分子量が 11000 であった。

20

30

【0062】

製造例 3 (液晶ポリエステル (3) の製造)

製造例 2 で得られた液晶ポリエステル (2) を、窒素ガス雰囲気下、223 で 3 時間加熱することにより、固相重合させた後、冷却して、粉末状の液晶ポリエステル (3) を得た。この液晶ポリエステル (3) は、液晶転移温度が 340、流動開始温度が 273、重量平均分子量が 17000 であった。

【0063】

製造例 4 (液晶ポリエステル (4) の製造)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 2823 g (15.0 モル)、4 - ヒドロキシアセトアニリド 1134 g (7.5 モル)、イソフタル酸 1246 g (7.5 モル) 及び無水酢酸 2603 g (25.8 モル) を入れ、反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温から 150 まで 15 分かけて昇温し、150 で 3 時間還流させた。次いで、副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、150 から 300 まで 2 時間 50 分かけて昇温し、300 に到達した時点で、反応器から内容物を取り出し、室温まで冷却した。得られた固形物を、粉碎機で粉碎して、粉末状の液晶ポリエステル (4) を得た。この液晶ポリエステル (4) は、流動開始温度が 180、液晶転移温度が 240、重量平均分子量が 8400 であった。

40

【0064】

製造例 5 (液晶ポリエステル (5) の製造)

50

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸 2823 g (15.0 モル)、4 - ヒドロキシアセトアニリド 1134 g (7.5 モル)、イソフタル酸 1246 g (7.5 モル) 及び無水酢酸 2603 g (25.8 モル) を入れ、反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温から 150 まで 15 分かけて昇温し、150 で 3 時間還流させた。次いで、副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、150 から 280 まで 3 時間 30 分かけて昇温し、280 に到達した時点で、反応器から内容物を取り出し、室温まで冷却した。得られた固形物を、粉砕機で粉砕して、粉末状の液晶ポリエステル (5) を得た。この液晶ポリエステル (5) は、流動開始温度が 161、液晶転移温度が 215、重量平均分子量が 6000 であった。

10

## 【0065】

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 5

表 1 に示す液晶ポリエステル 2200 g を N, N - ジメチルアセトアミド 7800 g に加え、100 で 2 時間加熱して、液晶ポリエステル溶液を得た。この溶液を攪拌及び脱泡し、銅箔上に、溶媒除去後の厚さが 50  $\mu\text{m}$  になるように、流延した後、60 で 1 時間乾燥した。次いで、窒素ガス気流下、40 から 300 まで表 1 に示す速度で昇温し、300 で 3 時間保持した。得られた銅箔付きフィルムから、銅箔をエッチングで除去し、液晶ポリエステルフィルムを得、その厚さ方向の熱伝導率を測定した。結果を表 1 に示す。

20

## 【0066】

## 【表 1】

例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
液晶ポリエステル	(種類)	(1)	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
液晶転移温度	( $^{\circ}\text{C}$ )	260	260	290	240	260	290	340	240	215
流動開始温度	( $^{\circ}\text{C}$ )	180	180	244	180	180	244	273	180	161
重量平均分子量		7000	7000	11000	8400	7000	11000	17000	8400	6000
昇温速度	( $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ )	9.0	1.5	9.0	9.0	0.5	0.5	9.0	0.5	9.0
熱伝導率	( $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ )	0.80	0.61	0.60	1.2	0.50	0.46	0.42	0.68	0.22

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 敏

茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA43 AF35 AF43 AH16 BA02 BB02 BC01

4J029 AA02 AB01 AD01 AD08 AD10 AE03 AE18 CB05A EC06A FA17

JB16