

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年11月30日(30.11.2023)



(10) 国際公開番号

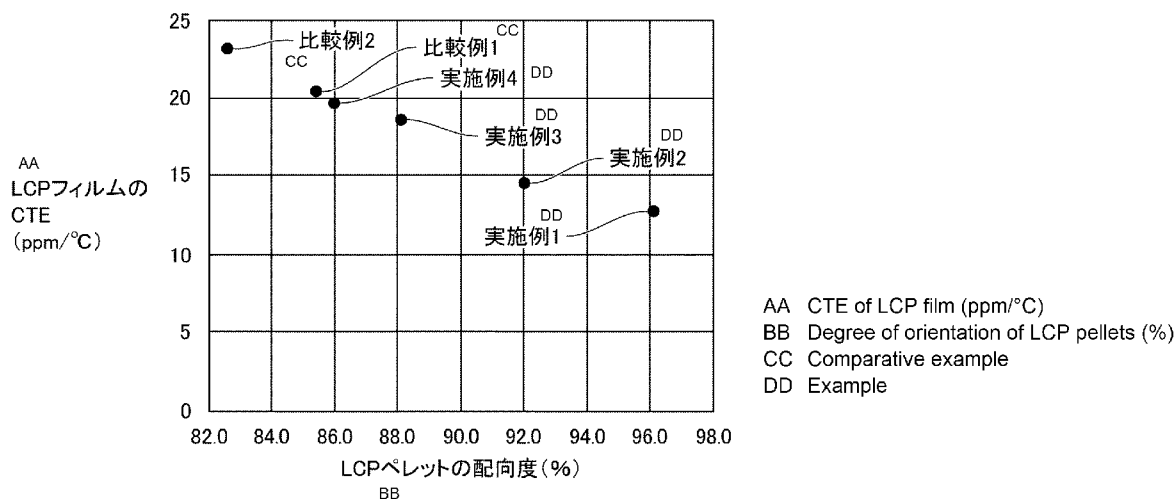
WO 2023/228904 A1

- (51) 国際特許分類:  
B29B 9/06 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)  
B29B 13/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018960
- (22) 国際出願日: 2023年5月22日(22.05.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-087057 2022年5月27日(27.05.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 山田 竜也 (YAMADA, Tatsuya); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目1
- 0番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 牧野 成道(MAKINO, Narimichi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 中西 佑太(NAKANISHI, Yuta); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 井田 有彌(IDA, Yuya); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フエスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: LIQUID CRYSTAL POLYMER PELLETS, LIQUID CRYSTAL POLYMER POWDER, LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM AND PRODUCTION METHODS OF THOSE

(54) 発明の名称: 液晶ポリマーペレット、液晶ポリマーパウダー、液晶ポリマーフィルム、および、それらの製造方法

FIG.1



(57) Abstract: According to the present invention, a liquid crystal polymer film which has a low in-plane linear expansion coefficient is achieved. Liquid crystal polymer pellets according to the present invention contain a liquid crystal polymer and are used as a material for a liquid crystal polymer film. The liquid crystal polymer pellets have a degree of orientation of 86% or more as determined by wide-angle X-ray scattering.

(57) 要約: 面内の線膨張係数が小さい液晶ポリマーフィルムを得ること。液晶ポリマーペレットは、液晶ポリマーを含み、液晶ポリマーフィルムの材料として用いられる。液晶ポリマーペレットは、広角X線散乱により測定される配向度が86%以上である。



WO 2023/228904 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

液晶ポリマーペレット、液晶ポリマーパウダー、液晶ポリマーフィルム、  
および、それらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、液晶ポリマーペレット、液晶ポリマーペレットの製造方法、液晶ポリマーパウダー、液晶ポリマーパウダーの製造方法、液晶ポリマーフィルム、および、液晶ポリマーフィルムの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、次世代の高速伝送に対応したプリント配線用の新たな基板材料として、従来に比べて伝送損失が少なく、高周波特性に優れた材料である液晶ポリマー（ＬＣＰ）が注目されている。ＬＣＰは、従来の基板材料であるポリイミド樹脂に比べて、低誘電率特性に優れ、高耐熱性で吸水性も低いため、電気信号などのロスを少なくすることができる。

[0003] 液晶ポリマーからプリント配線基板等に用いられるＬＣＰフィルムを作製する方法としては、例えば、溶融押出法および溶液キャスト法が知られている。溶融押出法は、溶融させた樹脂を装置から押し出してロールに接触させることで、フィルムを形成する方法である。溶液キャスト法は、ＬＣＰペレット等のＬＣＰ原料を溶剤に溶解させてなるワニス（ニス）を平らなベルト上に塗布し、乾燥することにより、ＬＣＰフィルムを形成する方法である。

[0004] 一方、特許文献１には、フィブリル状の液晶ポリマーパウダーの製造方法が記載されている。この方法では、まず、液晶ポリマーの２軸配向フィルムを粉砕することによって液晶ポリマー（ＬＣＰ）パウダーを得る。次に、得られたＬＣＰパウダーを湿式高圧破碎装置を用いて処理することにより、フィブリル状のＬＣＰパウダーが製造される。このようなフィブリル状のＬＣＰパウダーを原料として用いて、ＬＣＰフィルムを製造することもできる。

[0005] 熱可塑性樹脂のペレットの製造方法としては、吐出出口に設けられた口金

を通した熔融ポリマーを紐状に押出し、水浴をくぐらせて冷却して固化し、得られた紐状物をペレット状に切断する方法（コールドカット法）が、最も一般的に用いられている（例えば、特許文献2（特開平10-180753号公報）を参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5904307号公報

特許文献2：特開平10-180753号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 液晶ポリマーフィルムは、例えば、プリント配線の基板等に用いられる場合にプリント配線の信頼性等を高めるために、表面平滑性（平坦性）が高く、寸法安定性が高い（面内の線膨張係数が小さい）ことが望ましい。ここで、従来の液晶ポリマーフィルムには、面内の線膨張係数の低減化において更なる改善の余地があった。

[0008] 本発明は、上記の課題に鑑み、面内の線膨張係数が小さい液晶ポリマーフィルムを得ることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第1局面に基づく液晶ポリマーペレットは、液晶ポリマーを含み、液晶ポリマーフィルムの材料として用いられる。液晶ポリマーペレットは、広角X線散乱により測定される配向度が86%以上である。

[0010] 本発明の第2局面に基づく液晶ポリマーパウダーの製造方法は、

上記の液晶ポリマーペレットを、液体窒素に分散させた状態で粉碎して、粒状の微粉碎液晶ポリマーを得る微粉碎工程と、

前記微粉碎液晶ポリマーを湿式高圧破碎装置で破碎して、液晶ポリマーパウダーを得る繊維化工程を備える。

[0011] 本発明の第3局面に基づく液晶ポリマーフィルムは、液晶ポリマーを含む

。液晶ポリマーフィルムの面内の線膨張係数は $20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である。

## 発明の効果

[0012] 本発明によれば、液晶ポリマーフィルムの面内の線膨張係数を低減化することができる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例および比較例における液晶ポリマーペレットの配向度と液晶ポリマーフィルムの線膨張係数（CTE）との関係を示す図である。

[図2]実施例および比較例における液晶ポリマーペレットの配向度と固め嵩密度との関係を示す図である。

[図3]実施例1における液晶ポリマーペレットの写真である。

[図4]比較例1における液晶ポリマーペレットの写真である。

[図5]比較例2における液晶ポリマーペレットの写真である。

[図6]実施例2における液晶ポリマーペレットの写真である。

[図7]実施例3における液晶ポリマーペレットの写真である。

[図8]実施例4における液晶ポリマーペレットの写真である。

[図9]実施形態の液晶ポリマーペレットの製造工程を示すフロー図である。

[図10]実施形態の液晶ポリマーパウダーの製造工程を示すフロー図である。

[図11]実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造工程を示すフロー図である。

[図12]参考試験1における引き取り速度と、LCPペレットの固め嵩密度、LCPペレットの配向度およびLCPフィルムのCTEの各々と、の関係を示すグラフである。

[図13]参考試験2における溶融温度と、LCPペレットの固め嵩密度、LCPペレットの配向度およびLCPフィルムのCTEの各々と、の関係を示すグラフである。

[図14]実施形態の繊維マットの製造工程を示すフロー図である。

[図15]繊維マットの製造工程において、液晶ポリマーパウダーをマット化するマット化工程を示す図である。

[図16]繊維マットの第2面に光照射を行う工程を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0015] <液晶ポリマーペレット>

本実施形態に係る液晶ポリマー（LCP）ペレットは、液晶ポリマーを含み、液晶ポリマーフィルム材料として用いられる。液晶ポリマーペレットは、広角X線散乱（WAXS）により測定される配向度が86%以上である。

[0016] なお、広角X線散乱（WAXS）分析は、サンプルにX線を照射したときに発生する散乱X線を観測する測定手法であり、高分子の結晶構造や配向度（分子鎖の向きが揃う割合）を算出することができる。

本実施形態において、WAXS分析は、小角X線散乱分析装置（Rigaku製「NANOPIX」）の広角測定モードを用いて行われる。サンプルと検出器との間の距離は80mmとし、その距離の校正はSiを用いる。サンプルへのX線の照射および散乱X線の検出器による検出は真空環境下で行われる。サンプルと検出器との間には、ビームストッパーが配置され、散乱X線の一部が検出器に到達しないように遮断される。ペレットの切断断面に対して80°～100°になるようにX線を照射する。配向度は、散乱X線の散乱強度の最強ピークにおける円環積分から算出される。

[0017] 液晶ポリマーペレットの固め嵩密度は、好ましくは0.3g/cm<sup>3</sup>未満であり、より好ましくは0.09～0.35g/cm<sup>3</sup>である。この場合、液晶ポリマーペレットの粉碎を容易に行うことが可能である。

[0018] 固め嵩密度の測定では、まず、メスシリンダー（最大目盛り：100mL）内に、100mLの目盛りまでLCPペレットを充填し、充填されたLCPペレットの重量を測定する。その後、10回のタップ（メスシリンダーの上下振動）を行い、タップ後のLCPペレットの体積をメスシリンダーの目盛りで確認する。固め嵩密度は、下記式から算出される。

$$\text{固め嵩密度 (g/cm}^3\text{)} = [\text{充填されたLCPペレットの重量 (g)}]$$

／〔タップ後のLCPペレットの体積（ $\text{cm}^3$ ）〕

- [0019] 液晶ポリマーペレットは、バリ、毛羽立ちなどの繊維状の分岐部を有することが好ましい。液晶ポリマーペレットが繊維状の分岐部を有する場合、液晶ポリマーペレットを低温粉碎により短時間で粉碎することが可能である。
- [0020] 液晶ポリマーは、例えば、サーモトロピック液晶ポリマーである。また、液晶ポリマーの分子は、分子軸の軸方向に負の線膨張係数（熱膨張係数：CTE）を有しており、分子軸の径方向に正のCTEを有している。なお、液晶ポリマーはアミド結合を有していないことが好ましい。
- [0021] アミド結合を有していないサーモトロピック液晶ポリマーとしては、例えば、1型液晶ポリマーと呼ばれる融点が高く、CTEが低いパラヒドロキシ安息香酸とテレフタル酸とジヒドロキシビフェニルとの共重合体（パラヒドロキシ安息香酸とエチレンテレフタレートとのブロック共重合体）、または、1.5型（もしくは3型）と呼ばれる1型液晶ポリマーと2型液晶ポリマーとの間の融点を有するパラヒドロキシ安息香酸と2,6-ヒドロキシナフトエ酸との共重合体（ブロック共重合体）が挙げられる。
- [0022] 液晶ポリマーの融点は、 $280^\circ\text{C}$ より高いことが好ましく、 $300^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましい。ここでいう「融点」とは、LCPを不活性雰囲気下で $400^\circ\text{C}$ まで加熱した後、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上の降温速度で常温まで冷却し、再び $40^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱しつつ示差走査熱量計を用いて測定したときの「吸熱ピーク温度」を意味する。LCPの融点（吸熱ピーク温度）が $300^\circ\text{C}$ を超えている場合、耐熱性に優れたLCPフィルムを得ることができる。
- [0023] なお、液晶ポリマーの融点は、LCPフィルムを成形するという観点から、LCPの分解温度より低いことが好ましく、例えば $400^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。
- [0024] 液晶ポリマーの溶融粘度は、好ましくは $15\sim 79\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。これにより、LCPフィルムの面内のCTEをさらに向上させることができる。
- [0025] なお、液晶ポリマーの溶融粘度は、以下の測定条件で、JIS K719

9に準じて、東洋精機製作所製キャピログラフによって測定される。

温度：（融点+25℃）

せん断速度：1000Sec<sup>-1</sup>

キャピラリー：長さ20mm／直径1mm

[0026] <液晶ポリマーペレットの製造方法>

以下、本発明の一実施形態に係る液晶ポリマーペレットの製造方法について説明する。

[0027] 図9に示されるように、本実施形態に係る液晶ポリマーペレットの製造方法は、溶融混練工程（S01）と、押し出し工程（S02）と、冷却工程（S03）と、切断工程（S04）とを、この順で備える。

[0028] （溶融混練工程：S01）

溶融混練工程においては、液晶ポリマー原料を加熱溶融しながら混練する。

溶融混練工程は、例えば、同方向回転2軸押し出し機を用いて実施することができる。混練は、例えば、（同方向回転2軸押し出し機などの）スクリーによって実施される。加熱の温度（溶融温度）は、LCP原料の融点と同程度以上であることが好ましい。溶融温度がLCP原料の融点未満である場合、LCPペレットの配向度が低下する傾向がある。

[0029] （押し出し工程：S02）

押し出し工程においては、溶融混練工程後の液晶ポリマー原料を紐状に押し出し成形する。具体的には、例えば、液晶ポリマー原料がスクリーの回転によって混練されながらノズル方向に押し出され、ノズルの孔から紐状の液晶ポリマー（紐状物）が押し出される。

[0030] （冷却工程：S03）

冷却工程においては、押し出し工程で得られた紐状物を引き取りながら水中で冷却する。

[0031] ここで、押し出し工程における紐状物の押し出し量 $Q$ （kg/h）に対する冷却工程における前記紐状物の引き取り速度 $V$ （m/min）の比〔 $V$ ／

Q) は、5～20である。この比（ドロ－比）〔V/Q〕が5以上であることにより、配向度が86%以上のLCPペレットを得ることができる。なお、V/Qが20を超える場合、紐状物の引き取りによって紐状物が切断される可能性があり、製造が困難になる可能性があると考えられる。

[0032] なお、前記押し出し量（LCP原料の供給量と同じ量）は、好ましくは2～20kg/h、より好ましくは2～10kg/hである。また、冷却工程における前記紐状物の引き取り速度は、好ましくは4～70m/minである。より好ましくは20～60m/minである。

[0033] （切断工程：S04）

切断工程においては、冷却工程後の紐状物を切断する。

[0034] 以上の工程によって、本実施形態の液晶ポリマーペレットを得ることができる。

[0035] <液晶ポリマーパウダー>

本発明の一実施形態に係る液晶ポリマー（LCP）パウダーは、液晶ポリマーからなる繊維状の粒子を含む。

[0036] （繊維状の粒子）

LCPパウダーに含まれる繊維状の粒子は、繊維状の部分を含んでいれば特に限定されない。なお、繊維状の部分は直鎖状であってもよく、分岐等を有していてもよい。

[0037] 該繊維状の粒子の平均アスペクト比は、好ましくは10以上500以下であり、より好ましくは300以下であり、さらに好ましくは100以下である。また、該繊維状の粒子の平均径は、より好ましくは2μm以下であり、より好ましくは1μm以下である。

このような微細な繊維状の粒子を含むLCPパウダーは、従来公知の方法では製造できない。なお、例えば、従来のエレクトロスピンニング法で製造された連続したLCPの長繊維をカットした後の、LCPからなる極細の繊維は、通常、アスペクト比が500超になる。

[0038] なお、LCPパウダーに含まれる繊維状の粒子の平均径および平均アスペ

クト比は、以下の方法によって測定される。

[0039] (繊維状の粒子の平均径および平均アスペクト比の測定)

測定対象となるLCPパウダーをエタノールに分散させて、0.01質量%のLCPパウダーを含有するスラリーを作製する。このとき、スラリー中の水分の含有率が1質量%以下となるようにスラリーを作製する。そして、このスラリーをスライドガラス上に5~10 $\mu$ L滴下した後、スライドガラス上のスラリーを自然乾燥させる。スラリーを自然乾燥させることにより、スライドガラス上にLCPパウダーを配置する。

次に、スライドガラス上に配置されたLCPパウダーの所定の領域を、走査型電子顕微鏡で観察することにより、LCPパウダーを構成する粒子の画像データを100以上採集する。なお、画像データの採集においては、画像データの数が100以上となるように、LCPの一粒子あたりの大きさに応じて上記領域を設定する。また、LCPの各粒子について、画像データの採取の漏れまたは測定誤差の発生を抑制するため、走査型電子顕微鏡の拡大倍率を500倍、3000倍、または、10000倍に適宜変更して、上記画像データを採取する。

次に、採取した上記各画像データを用いて、LCPパウダーの各粒子の長手方向寸法と、幅方向寸法とを測定する。

上記画像データの各々に撮影されたLCPパウダーの一粒子上でとり得る経路、すなわち、当該粒子の一の端部から当該粒子の略中央を通過して当該一の端部の反対側の端部に到達する経路のうち、最も長い経路の両端を結ぶ直線の方法を長手方向と定義する。そして、当該最も長い経路の両端を結ぶ直線の長さを、長手方向寸法として測定する。

また、LCPパウダーの一粒子の、上記長手方向において互いに異なる3箇所の地点で、長手方向に直交する方向における粒子の寸法を測定する。この3箇所の地点で測定された寸法の平均値を、LCPパウダーの一粒子あたりの幅方向寸法（繊維径）とする。

さらに、繊維径に対する長手方向寸法の比〔長手方向寸法／繊維径〕を算

出して、繊維状の粒子のアスペクト比とする。

そして、100個の繊維状の粒子について測定された繊維径の平均値を平均径とする。

また、100個の繊維状の粒子について測定されたアスペクト比の平均値を平均アスペクト比とする。

[0040] なお、上記繊維状の粒子は、繊維状の粒子が凝集した凝集体として、LCPパウダーに含まれていてもよい。

[0041] また、上記繊維状の粒子は、繊維状の粒子を構成するLCP分子の軸方向と、繊維状の粒子の長手方向とが互いに一致する傾向がある。なお、後述の繊維化工程を経てLCPパウダーが製造される場合、LCP分子が束になることで形成されている複数のドメイン同士の間で破壊が生じることで、LCP分子の軸方向が繊維状の粒子の長手方向に沿って配向するためであると考えられる。

[0042] LCPパウダーの嵩密度は、好ましくは $2 \sim 5 \text{ mg/cm}^3$ である。

[0043] LCPパウダーにおいては、繊維状の粒子以外の粒子（実質的に繊維化されていない塊状粒子）の含有率（個数比率）が20%以下であることが好ましい。例えば、LCPパウダーを平面上に載置したときに最大高さが $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子が繊維状の粒子であり、最大高さが $10 \mu\text{m}$ より大きい粒子が塊状粒子である。

[0044] LCPパウダーは、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置を用いた粒度測定により測定されるD50（平均粒径）の値が、 $13 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0045] 液晶ポリマーパウダーは、ジルコニウム化合物をさらに含んでもよい。ジルコニウム化合物は、前記液晶ポリマーパウダーの全量に対して、好ましくは0.001重量%以上0.1重量%以下、さらに好ましくは0.003重量%以上0.05重量%以下含まれる。液晶ポリマーパウダーは、微量のジルコニウム化合物を含むことで、後段の処理工程で光を照射する場合には、ジルコニウム化合物による光の吸収特性により、光の照射効率を上げる

ことができる。

[0046] ジルコニウム化合物とは、ジルコニウム原子を含有する化合物をいう。ジルコニウム化合物としては、例えば、酢酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられ、中でも、二酸化ジルコニウム（ジルコニア）が好ましく用いられる。液晶ポリマーパウダーに含まれるジルコニウム化合物は好ましくは粒子状であり、粒径は、好ましくは1 nm以上500 μm以下であり、より好ましくは10 nm以上100 nm以下である。ジルコニウム化合物は、液晶ポリマーパウダーの製造過程で、粗粉碎液晶ポリマーの粉碎時に用いられるメディアとして用いられるものが混入することが想定される。

[0047] <液晶ポリマーフィルム>

本発明の一実施形態に係る液晶ポリマー（LCP）フィルムは、液晶ポリマーを含む。

[0048] LCPフィルムの面内（XY方向）の線膨張係数（CTE）は、好ましくは20 ppm/°C以下であり、より好ましくは18~20 ppm/°Cである。

LCPフィルムの線膨張係数は、TMA（熱機械分析）法により、JIS K 7197に準じて測定されるLCPフィルムの面内（XY方向）の線膨張係数である。TMA法の条件は、窒素雰囲気下で室温から150°Cまで10°C/分で昇温し、荷重は10gであり、サンプル形状は短冊状（5mm×15mm）である。

[0049] このように、面内のCTEが20 ppm/°C以下であるLCPフィルムは、回路基板としてFPC（Flexible Printed Circuit）用の基材、振動板、有機半導体基板、有機EL基板、制振板などに好適に使用できる。すなわち、本実施形態に係るLCPフィルムは、上述した基材などに適用可能とするという観点から、面内の線膨張係数が小さいことが好ましい。

[0050] LCPフィルムの厚さは、例えば5 μm以上250 μm以下であることが好ましい。

[0051] LCPフィルムは、常温の水に24時間浸したときの吸水率が0.2質量%以下であることが好ましい。このように、上記吸水率が0.2質量%以下であれば、LCPフィルムは、高周波用の回路基板部材としてより好適に使用できる。上記吸水率が0.2質量%以下であるLCPフィルムを高周波用の回路基板部材として用いれば、高周波用の回路基板が、誘電率の極めて高い水を含むことが抑制され、比誘電率および誘電正接の増加に伴う誘電体損の増加を抑制することができ、さらに、誘電率の変動による特性インピーダンスの不整合およびそれに伴う伝送損失の発生を抑制できる。なお、例えば、分子構造中にアミン由来の構造が導入された液晶ポリマーからなるLCPフィルムは、吸水性が比較的高いため、吸水率は0.2質量%超となる。

[0052] 本実施形態に係るLCPフィルムは、少なくとも一方の面に銅箔が接合されていてもよく、両面に銅箔が接合されていてもよい。この場合、本実施形態に係るLCPフィルムは、一つのラミネート状の成形体として、例えばサブトラクト法による回路形成が可能なFCC L (Flexible Copper Clad Laminates) として使用できる。

[0053] <繊維マット>

本発明の一実施形態に係る繊維マットは、液晶ポリマーを含む。本実施形態の繊維マットの破断張力は、1.0N/20mm以上であることが好ましく、1.2N/20mm以上であることがより好ましい。繊維マットの破断張力は、1.5N/20mm以上であってもよいし、1.8N/20mm以上であってもよい。本発明によると、液晶ポリマーの融点以下の温度で熱処理がなされた場合であっても、熱処理前の繊維マットと比較して破断張力を向上させることができ、破断張力が1.0N/20mm以上である繊維マットを得ることができる。

[0054] 繊維マットの破断張力は、オートグラフ（島津製作所製AG-XDplus）を用いて測定することができる。この場合において、測定時における繊維マットの幅は、20mmとする。

[0055] 繊維マットの全体的な坪量は、略30~40g/m<sup>2</sup>である。繊維マットの

全体的な密度は、たとえば、 $0.30 \sim 0.60 \text{ g/m}^3$ であり、厚さ方向における液晶パウダーポリマーの融着領域が大きくなるにつれて、密度が増加する。

[0056] 繊維マットの厚さは、略 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、厚さ方向における液晶パウダーポリマーの融着領域が大きくなるにつれて、厚さは減少する。

[0057] <<液晶ポリマーパウダーおよび液晶ポリマーフィルムおよび繊維マットの製造方法>>

以下、本発明の一実施形態に係る液晶ポリマーパウダーおよび液晶ポリマーフィルムの製造方法について説明する。

[0058] <液晶ポリマーパウダーの製造方法>

図10に示されるように、本実施形態に係る液晶ポリマーパウダーの製造方法は、粗粉碎工程(S11)と、微粉碎工程(S12)と、粗粒除去工程(S13)と、繊維化工程(S14)とを、この順で備える。

[0059] (粗粉碎工程：S11)

粗粉碎工程においては、上記のLCPペレットを粗粉碎する。例えば、LCPペレットを、カッターミルで粗粉碎する。粗粉碎されたLCP粒子の大きさは、後述する微粉碎工程の原料として用いることができる限り、特に限定されない。粗粉碎されたLCP粒子の最大粒径は、例えば3mm以下である。

[0060] 本実施形態におけるLCPフィルムの製造方法は、粗粉碎工程を必ずしも備えていなくてもよい。例えば、LCPペレットが微粉碎工程の原料として用いることができるものであれば、LCPペレットを直接微粉碎工程の原料として使用してもよい。粗粉碎工程において、高圧分散させた状態で粗粉碎することが好ましい。分散の処理回数としては、好ましくは1回以上50回以下であり、より好ましくは1回以上10回以下である。粗粉碎工程において高圧分散により粉碎を行うことにより、後段の工程で粒状の微粉碎液晶ポリマーを得やすくなる。

[0061] (微粉碎工程：S12)

微粉碎工程においては、（粗粉碎工程後の）LCPペレットを、液体窒素に分散させた状態で粉碎して、粒状の微粉碎液晶ポリマー（微粉碎LCP）を得る。

[0062] 微粉碎工程においては、メディアを用いて、液体窒素に分散しているLCPペレットを粉碎することが好ましい。メディアは、例えばビーズである。メディアとしては、例えば、ジルコニアの粒子を用いることができる。メディアとして用いられるジルコニアの粒径は、好ましくは0.1mm以上10mm以下であり、より好ましくは1mm以上8mm以下である。本実施形態の微粉碎工程においては、液体窒素を取り扱うという観点から、比較的技術的な問題が少ないビーズミルを用いることが好ましい。微粉碎工程に用いることができる装置としては、例えば、アイメックス社製の液体窒素ビーズミルである「LNM-08」が挙げられる。

[0063] 本実施形態の微粉碎工程において、液体窒素に液晶ポリマーを分散させた状態で粉碎する粉碎方法は、従来の凍結粉碎法とは異なる。従来の凍結粉碎法は、被粉碎原料および粉碎装置本体に液体窒素を注ぎかけながら、被粉碎原料を粉碎する方法であるが、被粉碎原料が粉碎される時点において液体窒素の大部分は気化している。すなわち、従来の凍結粉碎法では、被粉碎原料が粉碎される時点において被粉碎原料の大部分は液体窒素に分散していない。

[0064] 従来の凍結粉碎法においては、被粉碎原料自体が有する熱、粉碎装置から発生する熱、および、被粉碎原料の粉碎により発生する熱が、液体窒素をきわめて短時間に気化させる。このため、従来の凍結粉碎法においては、粉碎装置の内部に位置する粉碎中の原料は、液体窒素の沸点である $-196^{\circ}\text{C}$ よりはるかに高い温度となっている。すなわち、従来の凍結粉碎法においては、粉碎装置の内部の温度が通常 $-100^{\circ}\text{C}$ 以上 $0^{\circ}\text{C}$ 以下程度の条件下で粉碎を実施している。従来の凍結粉碎法において、可能な限り液体窒素を供給した場合においても、粉碎装置の内部の温度は、最も低い場合でおよそ $-150^{\circ}\text{C}$ である。

- [0065] このため、従来の凍結粉砕法において、例えば、一軸配向したペレット状の液晶ポリマー（またはその粗粉砕物）を粉砕した場合には、液晶ポリマーの分子軸の軸方向に略平行な面に沿って粉砕が進行するため、アスペクト比が非常に大きく、かつ、繊維径が $3\mu\text{m}$ よりはるかに大きい繊維状の液晶ポリマーが得られると考えられる。すなわち、従来の凍結粉砕法によって、一軸配向したペレット状の液晶ポリマーを粉砕しても、本実施形態で用いられるような粒状の微粉砕液晶ポリマーを得ることができない。
- [0066] 本実施形態においては、被粉砕原料を液体窒素に分散させた状態で粉砕するため、従来の凍結粉砕法と比較して、より一層冷却された状態で原料を粉砕する。具体的には、液体窒素の沸点である $-196^{\circ}\text{C}$ より低い温度で被粉砕原料を粉砕する。 $-196^{\circ}\text{C}$ より低い温度の被粉砕原料を粉砕すると、被粉砕原料の脆性破壊が繰り返されることで、原料の粉砕が進行する。これにより、例えば、一軸配向した液晶ポリマーを粉砕した場合においても、液晶ポリマーの分子軸の軸方向に略平行な面での破壊が進行するだけでなく、上記軸方向に交差する面に沿って脆性破壊が進行するため、粒状の微粉砕LCPを得ることができる。
- [0067] 本実施形態の凍結粉砕法において、凍結粉砕の回転数は、好ましくは $1800\text{rpm}$ 以上であり、より好ましくは $2000\text{rpm}$ 以上であり、さらに好ましくは $2500\text{rpm}$ 以上である。このような回転数を採用することにより、所望のアスペクト比を有する粒状の微粉砕液晶ポリマーを得やすくなる。
- [0068] また、本実施形態における微粉砕工程においては、液体窒素中において、脆性破壊することで粒状となった液晶ポリマーに対して、脆化させた状態のまま、引き続きメディアなどで衝撃を与え続ける。これにより、本実施形態における微粉砕工程において得られた液晶ポリマーには、外側表面から内部にかけて複数の微細なクラックが形成されている。
- [0069] 微粉砕工程により得られる粒状の微粉砕LCPは、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置で測定した $D50$ が $50\mu\text{m}$ 以下であることが好まし

い。これにより、下記に示す繊維化工程において粒状の微粉碎LCPがノズルで詰まることを抑制することができる。

[0070] (粗粒除去工程：S13)

次に、粗粒除去工程において、上記微粉碎工程で得られた粒状の微粉碎LCPから粗粒を除去する。例えば、粒状の微粉碎LCPをメッシュで篩いにかけることにより、篩下の粒状の微粉碎LCPを得るとともに、篩上の粒状の微粉碎LCPを除去することで、粒状の微粉碎LCPに含まれる粗粒を除去することができる。メッシュの種類は適宜選択すればよいが、メッシュとしては、例えば目開きが $53\mu\text{m}$ のものが挙げられる。なお、本実施形態に係る液晶ポリマーパウダーの製造方法は、粗粒除去工程を必ずしも備えていなくてもよい。

[0071] (繊維化工程：S14)

次に、繊維化工程において、粒状の微粉碎LCPを湿式高圧破碎装置で破碎して、液晶ポリマーパウダーを得る。繊維化工程においては、まず、微粉碎LCPを繊維化工程用の分散媒に分散させる。分散させる微粉碎LCPは、粗粒が除去されていなくてもよいが、粗粒が除去されていることが好ましい。繊維化工程用の分散媒としては、例えば、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、キシレン、フェノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ヘキサン、または、これらの混合物等が挙げられる。

[0072] そして、繊維化工程用の分散媒に分散させた状態の微粉碎LCP、すなわち、ペースト状またはスラリー状の微粉碎LCPを、高圧で加圧した状態で、ノズルを通過させる。高圧でノズルを通過させることにより、ノズルでの高速流動による剪断力または衝突エネルギーが液晶ポリマーに作用して、粒状の微粉碎LCPを破碎することで、液晶ポリマーの繊維化が進行し、液晶ポリマーフィルムの製造方法で使用可能な液晶ポリマーパウダーを得ることができる。上記ノズルのノズル径は、高い剪断力または高い衝突エネルギーを与えるという観点から、上記ノズルにおいて微粉碎LCPの詰まりが発生

しない範囲で可能な限り小さくすることが好ましい。本実施形態における粒状の微粉碎LCPは粒径が比較的小さいため、繊維化工程において用いる湿式高圧破碎装置におけるノズル径を小さくすることができる。ノズル径は、例えば0.2mm以下である。

[0073] 本実施形態においては、上述したように、粒状の微粉碎LCPに複数の微細なクラックが形成されている。このため、湿式高圧破碎装置での加圧により、分散媒が、微細なクラックから微粉碎LCPの内部に侵入する。そして、ペースト状またはスラリー状の微粉碎LCPがノズルを通過して常圧下に位置したときに、微粉碎LCPの内部に侵入した分散媒がわずかな時間で膨張する。微粉碎LCP内部に侵入した分散媒が膨張することにより、微粉碎LCPの内部から、破壊が進行する。このため、微粉碎LCPの内部まで繊維化が進み、かつ、液晶ポリマーの分子が一方向に並んでいるドメイン単位に分離する。このように、本実施形態における繊維化工程においては、本実施形態における微粉碎工程で得られた粒状の微粉碎LCPを解繊することで、従来の凍結粉碎法で得られた粒状の液晶ポリマーを破碎することで得られる液晶ポリマーパウダーより、塊状粒子の含有率が低く、かつ、微細繊維状である、液晶ポリマーパウダーを得ることができる。

[0074] なお、本実施形態における繊維化工程においては、微粉碎LCPを、複数回、湿式高圧破碎装置で破碎することにより、液晶ポリマーパウダーを得てもよい。湿式高圧破碎装置による破碎の回数は少ないことが好ましい。湿式高圧破碎装置による破碎の回数は、例えば、5回以下であってもよい。

[0075] <液晶ポリマーフィルムの製造方法>

図11に示されるように、本実施形態に係る液晶ポリマーフィルムの製造方法は、分散工程(S21)と、マット化工程(S22)と、加熱プレス工程(S23)と、金属箔除去工程(S24)とを備える。

[0076] (分散工程：S21)

液晶ポリマーフィルムの製造方法の最初の工程である分散工程においては、上述の液晶ポリマーパウダーを、分散媒に分散させることでペースト状ま

たはスラリー状にする。このように、本実施形態においては、上述の微細繊維状の液晶ポリマーパウダーを使用するため、液晶ポリマーパウダーを高粘度の分散媒に分散させることができる。ひいては、均質な液晶ポリマーフィルムを製造することができる。

[0077] 分散工程において使用される分散媒としては、水、ターピネオールまたはエタノールおよびこれらの混合物などが挙げられる。例えば、分散媒としてターピネオールを用いた場合は、ペースト状の液晶ポリマーパウダーが得られる。分散媒としてエタノールと水との混合物を用いた場合は、スラリー状の液晶ポリマーが得られる。

[0078] (マット化工程：S22)

次に、マット化工程において、ペースト状またはスラリー状の液晶ポリマーパウダーを乾燥させて液晶ポリマー繊維マットを形成する。本発明の一実施形態において、マット化工程は、例えば、塗布工程と乾燥工程とを含む。

[0079] 塗布工程においては、ペースト状の液晶ポリマーパウダーを銅箔などの金属箔に塗布する。塗布工程においては、上記のように銅箔などの金属箔上に、ペースト状の液晶ポリマーパウダーを塗布するが、金属箔の代わりにポリイミドフィルム、PTFE (polytetrafluoroethylene) フィルム、または、ガラス繊維織物などの補強材と耐熱性樹脂とからなる複合シートなどを用いてもよい。これにより、液晶ポリマーフィルムを工業的に生産することが容易となる。

[0080] 次に乾燥工程により、銅箔に塗布されたペースト状の液晶ポリマーを加熱乾燥させることで、分散媒を気化させる。分散媒は、吸引により気化させてもよい。上記の加熱乾燥により、銅箔などの金属箔上に液晶ポリマー繊維マットが形成される。

[0081] また、乾燥工程においては、ペースト状の液晶ポリマーパウダーから徐々に分散媒が除去されるため、ペースト状の液晶ポリマーパウダーの全体の厚さは乾燥中に徐々に薄くなる。よって、液晶ポリマー繊維マットの厚さは、銅箔上に形成されたペースト状の液晶ポリマー全体の厚さと比較して薄くな

る。具体的には、本実施形態において、ペースト状の液晶ポリマーパウダーの全体の厚さは700 $\mu$ m程度であり、液晶ポリマー繊維マットの厚さは、例えば、150 $\mu$ m程度である。

[0082] さらに、乾燥中にペースト状のLCPパウダーの全体の厚さが徐々に薄くなるにつれて、LCPパウダー中の繊維状の粒子の長手方向の向きが変化する。具体的には、繊維状の粒子のうち、ペースト状の液晶ポリマーパウダーの全体の厚み方向に沿う方向に長手方向を有する繊維状の粒子が、銅箔の面内方向に長手方向が向くように、傾く。このため、形成された液晶ポリマー繊維マット中の上記繊維状の粒子の長手方向には、異方性がある。

[0083] 上記マット化工程においては、乾燥工程によって金属箔上に形成された液晶ポリマー繊維マットの上にさらにペースト状の液晶ポリマーを塗布した後、これを乾燥させることで分散媒を気化させてもよい。このように、上記マット化工程においては、塗布工程と乾燥工程とをこの順で繰り返し備えてもよい。これにより、所望の目付を有する液晶ポリマー繊維マットを得ることができる。

[0084] なお、本実施形態における液晶ポリマー繊維マットは、液晶ポリマーパウダーの繊維状の粒子が互いに絡み合うようにして形成される。また、液晶ポリマー繊維マットは、液晶ポリマーパウダー同士の間において空隙を有している。上記のように液晶ポリマーパウダー中の繊維状の粒子の長手方向が、全体的に銅箔の面内方向に向かって傾くため、液晶ポリマー繊維マットの空隙率は、繊維状の粒子を含まない従来の液晶ポリマーパウダーをマット化して得られた液晶ポリマーマットに比べて大きくなる傾向がある。空隙率は、例えば、80%~90%である。

[0085] 本実施形態におけるマット化工程では、上記塗布工程と乾燥工程とに代えて、抄紙法によって、ペースト状またはスラリー状の液晶ポリマーパウダーを液晶ポリマー繊維マットに形成してもよい。上記抄紙法によれば、上記塗布工程で使用される特殊な分散媒（例えば、高価なターピネオール）を使用しなくてもよい。また、抄紙法においては、分散工程で使用した分散媒を回

収して再利用できる。このように、上記抄紙法によって、液晶ポリマーフィルムを廉価に製造できる。

[0086] 抄紙法を用いたマット化工程においては、具体的には、まず、ペースト状またはスラリー状の液晶ポリマーパウダーをメッシュ、不織布状の微多孔シート、または織物の上に抄き上げる。そして、メッシュ上に配置されたペースト状またはスラリー状の液晶ポリマーを加熱乾燥させることにより、液晶ポリマー繊維マットが得られる。

[0087] (加熱プレス工程：S23)

次に、加熱プレス工程においては、液晶ポリマー繊維マットを加熱プレスすることで、液晶ポリマーフィルムを得る。具体的には、加熱プレス工程において、液晶ポリマー繊維マットを、銅箔とともに加熱プレスする。これにより、加熱プレス工程が、液晶ポリマーフィルムと銅箔とを互いに接合させる工程を兼ねるため、銅箔が接合された状態の液晶ポリマーフィルムを、廉価に得ることができる。なお、加熱プレス工程において、長時間に加熱する場合は、液晶ポリマー繊維マットを真空加熱プレスすることが好ましい。また、加熱プレス工程においては、真空加熱プレスを行う前に、220℃以下の温度で予備プレスを行ってもよい。予備プレスを行うことにより繊維マットの密度が高くして、液晶ポリマーフィルムの線膨張係数(CTE)を低減することができる。繊維マットの密度は、好ましくは0.1~1.5 g/cm<sup>3</sup>であり、より好ましくは0.3~1.4 g/cm<sup>3</sup>である。

[0088] 加熱プレス工程においては、液晶ポリマーパウダーを構成する液晶ポリマー(原料)の融点よりおよそ5℃~15℃低い温度で加熱プレスすることが好ましい。上記吸熱ピーク温度よりおよそ5℃~15℃低い温度で加熱プレスすれば、液晶ポリマー同士の焼結が進みやすくなる。

[0089] また、加熱プレス工程においては、加熱プレス工程で用いるプレス機と液晶ポリマー繊維マットとの間に、リリースフィルムとしてポリイミドフィルム、PTFEフィルム、または、ガラス繊維織物などの補強材と耐熱性樹脂とからなる複合シートなどを挟んでもよい。

[0090] また、ポリイミドフィルムに代えて、プレス機と液晶ポリマー繊維マットとの間に、追加の銅箔を挟んでもよい。この場合、両面に銅箔が接合された液晶ポリマーフィルムを得ることができる。両面に銅箔が接合された液晶ポリマーフィルムは、両面銅貼FCCとして用いることができる。

[0091] 加熱プレス工程により成形された液晶ポリマーフィルムの厚さ方向から見た外形寸法、すなわち、フィルム面に沿った平面寸法は、加熱プレスをする前の液晶ポリマー繊維マットと略同一となる。そして、加熱プレスによって、液晶ポリマー繊維マット中の液晶ポリマーパウダーの繊維状の粒子のうち、液晶ポリマー繊維マットの厚み方向に沿う方向に長手方向を有する繊維状の粒子は、銅箔の面内方向に押し倒されつつ加熱される。液晶ポリマーパウダーを構成する液晶ポリマーは、繊維状の粒子の長手方向に分子の軸方向を有しているため、液晶ポリマーの分子の軸方向も、銅箔の面内方向に押し倒される。このため、塊状粒子を構成する分子を除いて、液晶ポリマーを構成する分子の各々の軸方向が、液晶ポリマーフィルムの厚み方向にわたって液晶ポリマーフィルムの面内方向に沿って配向する。したがって、成形された液晶ポリマーフィルムにおいては、液晶ポリマーの分子の主配向方向が、銅箔の面内方向、すなわち、液晶ポリマーフィルムの面内方向に沿う傾向がある。

[0092] これにより、本実施形態の液晶ポリマーフィルムでは、面内の線膨張係数が低減されると考えられる。なお、面内の線膨張係数が低い液晶ポリマーフィルムは寸法安定性に優れるという利点がある。

また、液晶ポリマーフィルムに銅箔が貼り合わせられる場合、液晶ポリマーフィルムの線膨張係数を低減して、銅箔の線膨張係数（約18～20ppm/°C）と同程度に合わせることが可能となる。これにより、銅箔が貼り合わせられた液晶ポリマーフィルムにおいて、熱収縮による反り等の不具合が抑制され得る。

[0093] さらに、液晶ポリマー繊維マット中の液晶ポリマーパウダーは、繊維状の粒子が互いに絡み合ったまま、互いに接合されることがある。これにより、

液晶ポリマーフィルム中の液晶ポリマーは、各分子が互いに絡み合った構造を有する。また、上記繊維状の粒子は、これと同じ体積を有する球状の液晶ポリマーと比較して表面積が大きいいため、加熱プレス工程により、液晶ポリマーパウダーが互いに接合するときの接合面積も大きくなる。これにより、本実施形態に係る液晶ポリマーフィルムは、靱性および耐折強度が向上する。また、加熱プレス工程により、液晶ポリマーフィルムの厚さは、液晶ポリマー繊維マットと比較して薄くなっている。

[0094] なお、上記のような繊維状の粒子を含まない従来の液晶ポリマーパウダーをマット化することにより得られた液晶ポリマーマットには、長手方向に分子軸の軸方向を有する繊維状の粒子が含まれていない。このため、このような液晶ポリマーマットを加熱プレスしても、液晶ポリマーフィルムにおける液晶ポリマーを構成する分子の軸方向は押し倒されることがない。よって、繊維状の粒子を含まない従来の液晶ポリマーパウダーを用いて液晶ポリマーフィルムを製造しても、液晶ポリマーを構成する分子の各々の主配向方向は、液晶ポリマーフィルムの面内方向に沿うことはない。

[0095] また、上記繊維状の粒子を含まない従来の液晶ポリマーパウダーをマット化することにより得られた液晶ポリマー繊維マットを加熱プレスしても、液晶ポリマーパウダーが互いに接合されたときの接合面積は極めて小さくなる。このため、繊維状の粒子を含まない従来の液晶ポリマーパウダーを用いて製造された液晶ポリマーフィルムは、外力を受けたときに、液晶ポリマーパウダー同士の接合部分に応力が集中する。そして、当該接合部分の接合面積が小さいため、外力をうけたときに、当該接合部分において液晶ポリマーフィルムの破壊が生じる。このように、繊維状の粒子を含まない従来の液晶ポリマーパウダーを用いて製造された液晶ポリマーフィルムは、強度が弱く、靱性および耐折強度が低くなる。当該液晶ポリマーフィルムは、FPC用の基材、振動板または制振板として用いることはできない。

[0096] (金属箔除去工程：S24)

最後に、必要に応じて、液晶ポリマーフィルムに接合した金属箔をエッチ

ングなどにより除去してもよい。これにより、金属箔が接合していない単体の液晶ポリマーフィルムが得られる。

[0097] 本実施形態の液晶ポリマーフィルムの製造方法によれば、従来は実現できなかった平均アスペクト比が10以上500以下であって、平均径が2 $\mu$ m以下である繊維状の粒子を含む液晶ポリマーパウダーを用いて、液晶ポリマーフィルムを製造することにより、回路基板として好適に用いることの出来る耐折強度等に優れた液晶ポリマーフィルムを得ることができる。

[0098] なお、従来は、溶融押出法、溶液キャスト法等でLCPフィルムが作製されていた。溶融押出法の場合は、製造設備で溶融可能な比較的融点が高いLCPを用いる必要があった。また、溶液キャスト法の場合は、溶媒に分散可能なアミド結合を有するLCP等を用いる必要があった。これに対して、本実施形態のLCPフィルムの製造方法においては、LCPを溶融する必要がないため、上述のような融点が高いLCPや、溶媒に分散可能なLCPに限定されることなく、それ以外のLCPを用いることができる。したがって、例えば、融点が330 $^{\circ}$ C超の液晶ポリマーを採用でき、融点が330 $^{\circ}$ Cを超えるような液晶ポリマーを含む耐熱性に優れた液晶ポリマーフィルムを製造することができる。

[0099] <繊維マットの製造方法>

図14に示すように、本実施形態に係る繊維マットの製造方法は、分散工程(S31)と、マット化工程(S32)とを備える。分散工程(S31)は、液晶ポリマーフィルムの製造方法の分散工程(S21)と同じである。

[0100] マット化工程(S32)は、抄紙法によって、スラリー状の液晶ポリマーパウダーを液晶ポリマー繊維マットに成形する。抄紙法においては、分散工程で使用した分散媒を回収して再利用でき、繊維マットを廉価に製造できる。

[0101] 図15は、繊維マットの製造工程において、液晶ポリマーパウダーをマット化するマット化工程の一例を示す図である。図15を参照して、マット化工程の詳細について説明する。

- [0102] 図15に示すように、マット化工程においては、抄紙機100を用いる。抄紙機100は、微多孔シート10を供給する供給ローラー15、微多孔シート10を回収する巻取ローラー（不図示）、抄紙ワイヤー20、搬送ローラー25、26、上記液晶ポリマーパウダーが分散された分散媒41を貯留する貯留部40、加熱装置50、および光照射装置60を備える。
- [0103] 抄紙ワイヤー20は、たとえば80～100メッシュ程度の抄紙網である。すなわち、抄紙ワイヤー20は、150 $\mu$ mから180 $\mu$ m程度の孔径を有する。抄紙ワイヤー20は、搬送方向に並ぶ搬送ローラー25、26によって搬送される。搬送ローラー26は、搬送ローラー26の下流側に配置されている。抄紙ワイヤー20は、これら搬送ローラー25、26によって貯留部40を通過するように搬送される。
- [0104] 供給ローラー15は、微多孔シート10を抄紙ワイヤー20上に供給する。微多孔シート10は、液晶ポリマーパウダーを支持する支持体として機能する。抄紙ワイヤー20上に配置された微多孔シート10は、抄紙ワイヤー20によって貯留部40を通過するように搬送される。貯留部40を通過した微多孔シート10は、抄紙ワイヤー20から剥離されて、巻取りローラーによって巻き取られる。
- [0105] 微多孔シート10は、抄紙ワイヤー20よりも細かいメッシュを有する。微多孔シート10は、略157メッシュ以上が好ましい。すなわち、微多孔シート10は、略100 $\mu$ m以下の孔径を有することが好ましい。これにより、分散媒に分散された微細な液晶ポリマーパウダーを捕集することができる。
- [0106] より好ましくは、微多孔シート10は、5 $\mu$ m～50 $\mu$ m程度の孔径を有することが好ましい。微多孔シート10の孔径が小さすぎる場合には、濾水性が悪くなり脱水にかかる時間が長くなる。一方で、微多孔シート10の孔径が大きすぎる場合には、微細繊維（微細な液晶ポリマーパウダー）が捕集にくく、歩留まりが悪くなる。
- [0107] 孔径にばらつきがあるような微多孔シート10を選択する場合には、形成

される繊維マットの地合いに影響するため、繊維マットに高い均一性が要求される場合には、網目状に周期的に編まれたメッシュが好ましい。すなわち、微多孔シート10としては、孔径が均一であり、孔の場所に偏りがないメッシュを用いることが好ましい。

[0108] 微多孔シート10としては、たとえば、孔径が50 $\mu$ m以下の織物メッシュを利用することができる。織物メッシュとしては、たとえば、ポリエステル等の合成繊維で構成されたものを採用することができる。

[0109] また、微多孔シート10としては、たとえば、目付が15g/m<sup>2</sup>以下の湿式不織布を利用してもよい。当該湿式不織布としては、マイクロファイバーで構成されたものを利用することができる。マイクロファイバーは、たとえば、ポリエステル等の合成繊維によって構成される。

[0110] 加熱装置50は、搬送方向において、貯留部40の下流側に配置されている。加熱装置50は、微多孔シート10に抄き上げられた液晶ポリマーパウダー30を加熱して、乾燥させる。これにより、微多孔シート10上に繊維マットが形成される。

[0111] 光照射装置60は、搬送方向において、加熱装置50の下流側に配置されている。光照射装置60は、微多孔シート10上に形成された繊維マットに向けて光を照射する。光照射装置60は、たとえばフラッシュランプを採用することができる。

[0112] 光照射装置60は、パルス光を照射することが好ましい。パルス光は、繊維マットの表面（第1主面31）で吸収されるため、繊維マットを支持する支持体（微多孔シート10）が光照射によって劣化されない。このため、繊維マットよりも融点が高い材質でも支持体として使用することができ、支持体の選択の幅が広がる。また、繊維マットが支持体に融着することを防止できるため、支持体を繰り返し利用することができる。光照射装置60としては、光照射装置（NovaCentrix社製PulseForge（登録商標）1300）を採用することができる。

[0113] マット化工程（S32）は、抄き上げ工程、剥離工程、乾燥工程を含み、

光照射工程をさらに含むものであってもよい。マット化工程（S32）においては、まず、抄き上げ工程にて、分散された液晶ポリマーパウダーを微多孔シート10に抄き上げる。具体的には、抄紙ワイヤー20上に供給された微多孔シート10を、抄紙ワイヤー20で搬送し、貯留部40を通過させる。この際、貯留部40内に貯留された分散媒41に分散された液晶ポリマーパウダーが微多孔シート10に抄き上げられる。

[0114] 続いて、剥離工程において、分散された液晶ポリマーパウダーを抄き上げた微多孔シートを抄紙ワイヤー20から剥離する。具体的には、微多孔シート10を巻取りローラーで巻取ることにより、抄紙ワイヤー20と異なる方向に微多孔シート10を搬送する。なお、搬送ローラー26によって、抄紙ワイヤー20を微多孔シート10と異なる方向に搬送してもよい。

[0115] 次に、乾燥工程において、微多孔シート10に抄き上げられた液晶ポリマーパウダーを加熱装置50によって加熱乾燥させる。これにより、微多孔シート10上に、液晶ポリマーで構成された繊維マット30が形成される。

[0116] 続いて、光照射工程において、微多孔シート10が位置する側とは反対側に位置する繊維マット30の第1主面31に光照射する。これにより、第1主面31側に位置する液晶ポリマーパウダーを融着させる。この結果、繊維マット30の強度が向上し、繊維マット30を破損させることなく次の工程へ運ぶことができる。

[0117] さらに、第1主面31側の表層に位置する液晶ポリマーパウダーのみが融着するため、繊維マット30全体での密度は低い。これにより、高い通気性および高い捕集効率を確保することができる。

[0118] 光照射後の繊維マット30は、微多孔シート10上に配置された状態で、巻取り工程において、上記巻取りローラーによって巻き取られる。

[0119] 図16は、繊維マットの第2面に光照射を行なう工程を示す図である。図16に示すように、マット化工程は、第1主面31に光照射された繊維マット30を微多孔シート10から剥離して、当該第1主面31が位置する側とは反対側に位置する繊維マット30の第2主面32に光照射する工程をさら

に含んでいてもよい。当該工程においては、光照射装置61からの光照射によって、第2主面32側に位置する微細繊維を融着させる。光照射装置61としては、上述の光照射装置60と同様のものを用いることができる。光照射する際には、繊維マット30を搬送しながら照射する。

[0120] 第1主面31側および第2主面32側の双方において液晶ポリマーパウダーを融着させる場合には、さらに繊維マット30の強度を向上させることができる。

[0121] また、繊維マット30を微多孔シート10から剥離する際には、第1主面31側において液晶ポリマーパウダーが融着しており、繊維マット30が十分な強度を有しているため、繊維マット30を破損させることなく剥離することができる。このようにして作製された繊維マット30は、そのまま用いてもよく、また液晶ポリマーフィルムの製造方法の加熱プレス工程S23に供してもよい。

[0122] 本実施形態では、繊維マット30に光照射を行う。繊維マットに含まれる液晶ポリマーパウダーがジルコニウム化合物を含む場合、ジルコニウム化合物による光の吸収特性により、光の照射効率を上げることができる場合がある。光の照射効率が上がることにより、繊維マットの破断張力を向上させることができる場合がある。

[0123] <<液晶ポリマーフィルムおよび繊維マットの加工方法>>

本実施形態では、液晶ポリマーフィルムおよび繊維マットに、レーザー照射を行って貫通穴または切削部を形成する加工を行う。レーザー照射は、例えばCO<sub>2</sub>や半導体をレーザー発振器とする市販のレーザー加工機を使用することができる。レーザー加工機のレンズを変えることでレーザー光のビームスポット径を変えることが可能である。微細な加工を行うためには、ビームスポット径が小さい方が好ましい。

[0124] 液晶ポリマーフィルムまたは繊維マットにおいて、ジルコニウム化合物を含む場合は、レーザー照射による照射効率が向上し、貫通穴の形成が容易となる。

## 実施例

[0125] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0126] <実施例 1 >

(液晶ポリマーペレットの製造)

実施例 1 においては、まず、LCPペレットとして、一軸配向した液晶ポリマーペレットを製造した。具体的には、以下の条件での熔融押し出し法によって、ペレットを作製した。

[0127] LCPペレットの製造に用いた液晶ポリマー原料は、融点が $320^{\circ}\text{C}$ であり、熔融粘度(MV)が $32\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。液晶ポリマー原料の材質は、HBA(p-ヒドロキシ安息香酸)とHNA(4-ヒドロキシ2-ナフトエ酸)との共重合体である。なお、熔融混練工程の前に、LCP原料の粉末について、水分の混入を防ぐために、 $150^{\circ}\text{C}$ で2時間の乾燥を行った。

[0128] 熔融混練工程および押し出し工程は、同方向回転2軸押し出し機「HK-25D」(パーカーコーポレーション製)を用いて実施した。当該押し出し機のスクリューは、直径Dが $25\text{mm}$ であり、L(長さ)/Dが4.1である。また、押し出し機のノズルは、直径 $5\text{mm}$ の1穴のノズルである。

[0129] 熔融混練工程および押し出し工程において、まず、LCP原料の粉末またはペレットをホッパより投入することで、上記押し出し機にLCP原料を供給した。LCP原料の供給量は、 $2\text{kg}/\text{h}$ とした。なお、一定量でのLCP原料の供給は、重量式軽量単軸フィーダー「K-CL-SFS-KQx4」(コペリオン株式会社製)を用いて行った。

[0130] 上記の同方向回転2軸押し出し機において、供給されたLCP原料がスクリューにより熔融混練され、ノズルから紐状のLCPが押し出された。スクリュー回転数は $200\text{rpm}$ であり、熔融押し出し温度(熔融したLCP原料がノズルの孔から押し出される際の温度)は $320^{\circ}\text{C}$ であった。ここで、紐状物の押し出し量(Q)は、LCP原料の供給量と基本的に同じであり、 $2\text{kg}/\text{h}$ である。

- [0131] 次に、冷却工程において、押し出し工程で得られた紐状物（ストランド）を引き取りながら、紐状物を水に通過させることにより、紐状物を水中で冷却した。紐状物の引き取り速度（ $V$ ）は、 $39.3\text{ m/min}$ とした。なお、押し出し量（ $Q$ ）に対する引き取り速度（ $V$ ）の比率（ $V/Q$ ）は約 $19.6$ となる。また、紐状物が水に浸漬される水平方向の距離は $105\text{ cm}$ とした。
- [0132] 次に、切断工程において、冷却工程後の紐状物を切断することで、台形柱状のLCPペレットが得られた。台形柱のサイズについては、台形の上底が $2\text{ mm}$ 、下底が $3\text{ mm}$ 、高さ（厚み）が $1\text{ mm}$ であり、台形柱の長さが $4\text{ mm}$ であった。
- [0133] （液晶ポリマーパウダーの製造）  
上記で得られたLCPペレットをカッターミル（IKA製、MF10）により粗粉碎した。粗粉碎された液晶ポリマーを、カッターミルの排出口に設けられた $3\text{ mm}$ 径のメッシュを通過させることで、粗粉碎液晶ポリマーを得た。
- [0134] 次に、粗粉碎液晶ポリマーを、液体窒素ビーズミル（アイメックス社製、LNM-08、ベッセル容量： $0.8\text{ L}$ ）で微粉碎した。具体的には、 $400\text{ mL}$ のメディアと、 $30\text{ g}$ の粗粉碎液晶ポリマーとをベッセルに投入して、回転数 $2000\text{ rpm}$ （ディスク周速： $5.2\text{ m/s}$ ）で $120$ 分間粉碎処理を行った。メディアとしては、直径が $5\text{ mm}$ のジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）製のビーズを使用した。なお、液体窒素ビーズミルにおいては、粗粉碎液晶ポリマーが液体窒素中に分散した状態で、湿式粉碎処理が行われる。このように、粗粉碎液晶ポリマーを、液体窒素ビーズミルで粉碎することにより、粒状の微粉碎液晶ポリマーが得られた。
- [0135] この微粉碎液晶ポリマーについて、粒度を測定した。粒度測定においては、分散媒に分散させた微粉碎液晶ポリマーについて、 $10$ 秒間の超音波処理を実施した後、レーザ回折散乱法による粒子径分布測定装置（堀場製作所製、LA-950）にセットして、粒度測定を行った。なお、分散媒としては

、エタノールを用いた。

[0136] 次に、微粉碎液晶ポリマーをエタノールに分散させてなる分散液を、目開き100 $\mu\text{m}$ のメッシュで篩い、微粉碎液晶ポリマーに含まれる粗粒を除去するとともに、メッシュを通過した微粉碎液晶ポリマーを回収した。当該粗粒除去による微粉碎液晶ポリマーの収率は75質量%であった。

[0137] 次に、粗粒が除去された微粉碎液晶ポリマーを、20質量%エタノール水溶液に分散させた。微粉碎液晶ポリマーが分散したエタノールスラリーを、湿式高圧破碎装置を用いて、スリットチャンバーノズル径0.2mm、圧力200MPaの条件にて、繰り返し5回破碎することにより、繊維化した。湿式高圧破碎装置としては、高圧分散機（吉田機械興業株式会社製のナノヴェイタ）を用いた。これにより、エタノール水溶液に分散した状態の液晶ポリマーパウダーが得られた。

[0138] （液晶ポリマーフィルムの製造）

まず、上記の液晶ポリマーパウダーのペーストを銅箔上に塗工し乾燥させることにより、銅箔上に液晶ポリマーのウェブ（液晶ポリマー繊維マット）を形成した。

[0139] 具体的には、まず、上記液晶ポリマーパウダーが分散しているエタノール水溶液に、分散している液晶ポリマーパウダーの質量の20倍の質量のターピネオールを加えた。そして、上記水溶液を攪拌しながら加熱することで、水とエタノールを気化させて除去した。これにより、ターピネオールに分散する液晶ポリマーパウダーを得た。すなわち、液晶ポリマーパウダーを、分散媒であるターピネオールに分散させることでペースト状にした。

[0140] 次に、ペースト状の液晶ポリマーを厚さが12 $\mu\text{m}$ の電解銅箔（古河電機工業株式会社製、FWJ-WS-12）の粗化処理された表面上に塗布した。そして、ペースト状の液晶ポリマーパウダーが塗布された電解銅箔を、ホットプレート上で130 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することにより、分散媒であるターピネオールを気化させ、電解銅箔上のペースト状の液晶ポリマーパウダーを乾燥させた。このようにして、電解銅箔上に、薄い液晶ポリマー繊維マットを形成

した。

[0141] この薄い液晶ポリマー繊維マット上に、上記ペースト状の液晶ポリマーパウダーをさらに塗布した。塗布したペースト状の液晶ポリマーパウダーを、先に塗布されたペースト状の液晶ポリマーを乾燥させたときと同様にして、乾燥させた。このように、複数回にわたって上記の塗布と乾燥とを繰り返すことで、目付が $35\text{ g/m}^2$ となるように調整された液晶ポリマー繊維マットを、電解銅箔上に形成した。

[0142] 次に、電解銅箔上に形成された液晶ポリマー繊維マットを、電解銅箔とともに、真空高温プレス装置（北川精機株式会社製、KVHC）を用いて加熱プレスした。具体的には、まず、電解銅箔上に形成された液晶ポリマー繊維マットの、電解銅箔側とは反対側にリリースフィルムを積層させた。リリースフィルムとしては、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、カプトン（登録商標）100H）を使用した。そして、真空加熱プレス装置に、常温にて、リリースフィルムを積層した液晶ポリマー繊維マットをセットした。セットした液晶ポリマー繊維マットを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、プレス圧力を $0.2\text{ MPa}$ としてプレスしつつ、 $7\text{ }^\circ\text{C/min}$ の速度で $305\text{ }^\circ\text{C}$ になるまで昇温した。 $305\text{ }^\circ\text{C}$ に達した後は、温度を $305\text{ }^\circ\text{C}$ に維持したまま、液晶ポリマーフィルムを、リリースフィルムおよび電解銅箔とともに、プレス圧力を $6\text{ MPa}$ として5分間プレスした。なお、プレスサイズ（正方形の液晶ポリマー繊維マットの1辺の長さ）は、 $170\text{ mm}$ であった。加熱プレス終了後、リリースフィルムを取り除いて、電解銅箔上に形成された液晶ポリマーフィルムを得た。

[0143] 最後に、液晶ポリマーフィルムと接合していた電解銅箔を、塩化第二鉄の水溶液を用いてエッチングすることにより、除去した。これにより、液晶ポリマーフィルムを得た。液晶ポリマーフィルムの厚さは $25\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0144] <実施例2>

実施例2では、LCP原料の供給量（紐状物の押し出し量）を $3\text{ kg/h}$ 、引き取り速度を $42.3\text{ m/min}$ とした。それ以外の点については、実

施例1と同様にして、LCPペレットおよびLCPパウダーを製造し、LCPフィルムを得た。

[0145] <実施例3>

実施例3では、MVが33（融点は320℃）であるLCP原料（HBA（p-ヒドロキシ安息香酸）とHNA（4-ヒドロキシ2-ナフトエ酸）との共重合体）を用いた。また、LCP原料の供給量（紐状物の押し出し量）を4kg/h、引き取り速度を26.3m/minとした。それ以外の点については、実施例2と同様にして、LCPペレットおよびLCPパウダーを製造し、LCPフィルムを得た。

[0146] <実施例4>

実施例4では、MVが32（融点は320℃）であるLCP原料（HBA（p-ヒドロキシ安息香酸）とHNA（4-ヒドロキシ2-ナフトエ酸）との共重合体）を用いた。また、引き取り速度を20.3m/minとした。それ以外の点については、実施例3と同様にして、LCPペレットおよびLCPパウダーを製造し、LCPフィルムを得た。

[0147] <比較例1>

比較例1では、LCP原料の供給量（紐状物の押し出し量）を8kg/hとした。それ以外の点については、実施例2と同様にして、LCPペレットおよびLCPパウダーを製造し、LCPフィルムを得た。なお、比較例1のLCPペレットの形状は、長軸が4mm、短軸が1mm、長さが4mmの楕円柱に近い形状であった。

[0148] <比較例2>

比較例2では、LCP原料の供給量（紐状物の押し出し量）を8kg/hとした。それ以外の点については、実施例3と同様にして、LCPペレットおよびLCPパウダーを製造し、LCPフィルムを得た。

[0149] [液晶ポリマーペレットの観察]

実施例1、比較例1、比較例2、実施例2、実施例3および実施例4における液晶ポリマーペレットについての観察を行った。図3～図8は、それぞれ

れ実施例 1、比較例 1、比較例 2、実施例 2、実施例 3 および実施例 4 における液晶ポリマーペレットを撮影した写真である。尚、撮影は、キーエンス社製のデジタルマイクロスコープ（VHX-5000）を用いて、20 倍の倍率で行った。図 3～図 8 の写真から、実施例の LCP ペレットでは、比較例の LCP ペレットに比べて、バリ、毛羽立ちなどの繊維状の分岐部が大きいことが分かる。

[0150] [液晶ポリマーペレットの配向度の測定]

実施例および比較例の各々に係る液晶ポリマーペレットについて、広角 X 線散乱（WAXS）により、配向度を測定した。

具体的には、WAXS 分析は、小角 X 線散乱分析装置（Rigaku 製「NANOPIX」）の広角測定モードを用いて行った。液晶ポリマーペレットのサンプルと検出器との間の距離は 80 mm とし、その距離の校正は Si を用いた。サンプルへの X 線の照射および散乱 X 線の検出器による検出は真空環境下で行われた。サンプルと検出器の間には、ビームストッパーが配置され、散乱 X 線の一部が検出器に到達しないように遮断された。配向度は、散乱 X 線の散乱強度の最強ピークにおける円環積分から算出された。

[0151] [液晶ポリマーペレットの固め嵩密度の測定]

実施例および比較例の各々に係る液晶ポリマーペレットについて、固め嵩密度の測定を行った。

具体的には、まず、メスシリンダー（最大目盛り：100 mL）内に、100 mL の目盛りまで LCP ペレットを充填し、充填された LCP ペレットの重量を測定した。その後、10 回のタップ（メスシリンダーの上下振動）を行い、タップ後の LCP ペレットの体積をメスシリンダーの目盛りで確認した。固め嵩密度は、下記式から算出した。

$$\text{固め嵩密度 (g/cm}^3\text{)} = \left[ \frac{\text{充填された LCP ペレットの重量 (g)}}{\text{タップ後の LCP ペレットの体積 (cm}^3\text{)}} \right]$$

液晶ポリマーペレットの固め嵩密度の測定結果を表 1 および図 2 に示す。

[0152] [線膨張係数の測定]

実施例および比較例の各々に係る液晶ポリマーフィルムについて、面内の線膨張係数の測定を行った。具体的には、液晶ポリマーフィルムについて、TMA（熱機械分析）法により、JIS K 7197に準じて、面内（XY方向）の線膨張係数の測定を行った。TMAの条件としては、窒素雰囲気下で、室温から150℃まで10℃/分で昇温し、荷重は10gとし、サンプル形状は短冊状（5mm×15mm）とした。

液晶ポリマーフィルムの線膨張係数（CTE）の測定結果を表1および図1に示す。

[0153] [表1]

	LCPペレット							LCPパウダー		LCPフィルム
	MV (Pa·s)	押し出し量 Q (kg/h)	引き取り速度 V (m/min)	V/Q	熔融押出 温度 (°C)	配向度 (%)	固め 嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均繊維 長さ (μm)	平均繊維 太さ (μm)	CTE (ppm/°C)
実施例1	32	2	39.3	19.6	320	96.1	0.09	18.0	0.9	12.8
実施例2	32	3	42.3	14.1	320	92.0	0.18	17.0	1.1	14.6
実施例3	33	4	26.3	6.6	320	88.1	0.25	16.5	1.3	18.6
実施例4	32	4	20.3	5.0	320	86.0	0.35	16.0	1.5	19.7
比較例1	33	8	26.3	3.3	310	82.6	0.63	15.0	2.0	23.2
比較例2	33	4	26.3	6.6	310	85.4	0.42	15.5	1.7	20.4

[0154] 表1および図1に示される結果から、LCPペレットの製造工程において、紐状物の押し出し量（Q）に対する引き取り速度（V）の比率（V/Q）が5以上である実施例においては、配向度が86%以上であるLCPペレットを得ることができることが分かる。これに対して、V/Qが5未満である比較例では、LCPペレットの配向度は86%未満であった。これは、V/Qを5以上にすることにより、延伸倍率が大きくなり、液晶分子が同じ方向に整列しやすくなるためであると考えられる。

[0155] そして、配向度が86%以上の液晶ポリマーペレットを用いて作製された実施例1～4の液晶ポリマーフィルムは、CTEが20ppm/°C以下であり、配向度が86%未満である液晶ポリマーペレットを用いて作製された比較例1および2の液晶ポリマーフィルムに比べて、CTEが小さいことが分かる。

[0156] なお、LCPペレットを作製する段階で、LCPの配向度を高めておくことで、LCPペレットの粉碎により微細化された微粉碎LCPは、ペレット

由来の高配向な状態を内部に持つ粒子となる。この粒子を湿式高圧破碎装置で処理することで、高配向な状態を保った液晶ポリマーの繊維状粒子を含むLCPパウダーが得られる。

一般的に、液晶ポリマーでは、分子鎖方向のLCPのつながりよりも、分子鎖の並びに垂直な方向のLCPのつながりの方が切れやすい。そのため、作製されたLCPパウダーに含まれる繊維状の粒子は配向方向に長く、配向と垂直方向に短い繊維状となりやすい。

また、液晶ポリマーは分子が配向した方向に負の熱膨張係数を持つ。そのため、このようなLCPパウダーを用いてLCPフィルムを作製すると、面内（平面方向）の線膨張係数（熱膨張係数）が小さいLCPフィルムを得ることができる。

[0157] さらに、表1および図2に示される結果から、液晶ポリマーペレットの配向度が大きくなることで、液晶ポリマーペレットの固め嵩密度が小さくなることが分かる。これは、液晶ポリマーペレットの配向度が大きくなることで、分子が整列し、より繊維質となることで、カッティング時に生じたバリ、毛羽立ちなどの繊維状の分岐部により空隙が大きくなるためであると考えられる。

[0158] そして、配向度が高く、嵩密度が液晶ポリマーペレットを用いて、液晶ポリマーフィルムを作製することで、配向性の高い微細繊維（繊維状の粒子）により構成される液晶ポリマーフィルムが形成され、当該液晶ポリマーフィルムの面内のCTEが低減されることが考えられる。

[0159] <参考試験1>

引き取り速度のみ4.6 m/minおよび46.3 m/minに変化させた点以外は実施例2と同様にして、LCPパウダーおよびLCPフィルムを作成した。これらについて、上記と同様にして、LCPペレットの固め嵩密度、LCPペレットの配向度およびLCPフィルムのCTEを測定した。

図12に、このように引き取り速度（ドロ－比）を変化させたときの、引き取り速度（m/min）と、LCPペレットの固め嵩密度（g/cm<sup>3</sup>）、

ＬＣＰペレットの配向度（％）およびＬＣＰフィルムのＣＴＥ（ppm/°C）の各々と、の関係をグラフで示す。

[0160] 図１２に示される結果から、ドロ－比（引き取り速度）を上げると、ＬＣＰペレットの配向度が大きくなり、ＬＣＰペレットの固め嵩密度が小さくなることが分かる。また、これによりＬＣＰフィルムのＣＴＥが小さくなることが分かる。

なお、ドロ－比を下げすぎると、ＬＣＰ原料の供給量が紐状物の回収量（引き取り量）を上回ってしまい、ペレットの製造ができない場合がある。また、ドロ－比を上げすぎると、紐状物（ストランド）の引き取りによって紐状物が切断される可能性があり、ペレットの製造ができない場合がある。

[0161] <参考試験２>

溶融押出温度を３１０℃、３２０℃および３３０℃に変化させた点以外は実施例２と同様にして、ＬＣＰパウダーおよびＬＣＰフィルムを作成した。これらについて、上記と同様にして、ＬＣＰペレットの固め嵩密度、ＬＣＰペレットの配向度およびＬＣＰフィルムのＣＴＥを測定した。

図１３に、このように溶融押出温度を変化させたときの、溶融押出温度（℃）と、ＬＣＰペレットの固め嵩密度（g/cm<sup>3</sup>）、ＬＣＰペレットの配向度（％）およびＬＣＰフィルムのＣＴＥ（ppm/°C）の各々と、の関係をグラフで示す。

[0162] 図１３に示される結果から、溶融押出温度がＬＣＰ原料の融点以上である場合、ＬＣＰペレットの配向度が大きくなり、ＬＣＰペレットの固め嵩密度が小さくなることが分かる。また、これによりＬＣＰフィルムのＣＴＥが小さくなることが分かる。

これは、溶融押出温度がＬＣＰ原料の融点以上である場合、ＬＣＰの流動性が上がり、押し出し機のノズルの孔からＬＣＰが射出される際に、分子が整列しやすくなるためであると考えられる。

なお、溶融押出温度を上げすぎると、樹脂の分解温度を超えてしまうため、ＬＣＰペレットの製造が困難になってしまう。

## [0163] &lt;実施例5&gt;

実施例4と同様の原料を用いて実施例5の液晶ポリマーフィルムを作製した。実施例4とは、電解銅箔上に形成された液晶ポリマー繊維マットを、電解銅箔とともに、真空高温プレス装置を用いて加熱プレスする前の工程として、予備プレス工程を行った点のみが異なる。予備プレス工程は、まず、常温（7MPa、10sec）でプレスした後、200℃（7MPa、10sec）でプレスする工程を行った。その後、実施例4と同様の処理、具体的には真空高温プレス装置（北川精機株式会社製、KVHC）を用いて加熱処理を行った。

## [0164] （評価）

実施例4と実施例5の繊維マットについて、下記の方法により密度の測定を行った。また、実施例5の液晶ポリマーフィルムについて、上記にて実施例4の液晶ポリマーフィルムで行った方法と同様の方法で、線膨張係数（CTE）を測定した。表2に測定結果を示す。

## [0165] （繊維マットの密度測定）

電解銅箔上に形成された液晶ポリマー繊維マットの重量と厚みを測定することで、繊維マットの密度を算出した。具体的には、測定した重量から電解銅箔の重量を引くことで液晶ポリマーの繊維マットの重量を算出した。厚み測定はマイクロゲージを用いて行った。

## [0166] [表2]

	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	CTE (ppm/°C)
実施例4	0.2	19.7
実施例5	1.2	15.2

[0167] 表2に示される結果から、予備プレスを行うことにより繊維マットの密度が高くなることで、液晶ポリマーフィルムの線膨張係数（CTE）が小さくなることがわかる。予備プレスによって、繊維マット中の液晶ポリマーパウダーの繊維状の粒子のうち、液晶ポリマー繊維マットの厚み方向に沿う方向

に長手方向を有する繊維状の粒子が、銅箔の面内方向に押し倒される。このため、塊状粒子を構成する分子を除いて、液晶ポリマーを構成する分子の各々の軸方向が、液晶ポリマーフィルムの厚み方向にわたって液晶ポリマーフィルムの面内方向に沿って配向する。したがって、成形された液晶ポリマーフィルムにおいては、液晶ポリマーの分子の主配向方向が、銅箔の面内方向、すなわち、液晶ポリマーフィルムの面内方向に沿う傾向がある。これにより、本実施形態の液晶ポリマーフィルムのCTEが低下し、銅箔が張り合わされた液晶ポリマーフィルムにおいては、熱収縮による反りなどの不具合が抑制されうる。

[0168] <実施例6、比較例2>

(実施例6および比較例2の繊維マットの製造)

実施例4の液晶ポリマーパウダー（融点320℃）を用いて、水とエタノールを必要量添加し、50wt%エタノール水溶液30Lに対して、液晶ポリマーパウダー2.2gとなるように調合し、そのスラリー状の液晶ポリマーパウダーを抄紙法で繊維マットに成形した。抄紙機としては、熊谷理機社製の角型シートマシン2555を用い、孔径11μmのポリエステルメッシュの微多孔シート上に、分散媒に分散された液晶ポリマーパウダーを抄き上げた。続いて、熱風式乾燥機を用いて100℃の温度で加熱乾燥させることにより、実施例6の繊維マットを微多孔シート上に成形した。繊維マットの目付は、35g/m<sup>2</sup>程度であった。

[0169] 得られた繊維マットを微多孔シートから引きはがし、280℃、320℃、360℃の温度にて1時間、N<sub>2</sub>雰囲気中で加熱処理を行った。加熱炉としてはイナートオープンを使用した。

[0170] 比較例1の液晶ポリマーパウダー（融点320℃）を用いて、実施例6の繊維マットと同様にして比較例2の繊維マットを作製し、実施例6の繊維マットと同様にして280℃、320℃、360℃の温度にて加熱処理を行った。実施例6と比較例2の繊維マットの破断張力を下記の方法で測定した。表3に測定結果を示す。

## [0171] (繊維マットの破断張力の測定)

各温度で加熱処理した実施例6と比較例2の繊維マットについて、破断張力を測定した。破断張力は、加熱処理後の繊維マットを幅20mm/長さ100mmに加工し、オートグラフ（島津製作所製AG-XPplus）を用いて測定した。測定条件は引き取り速度0.33mm/sec、モード：引っ張り、にて初期長50mmで測定した。

## [0172] [表3]

	加熱処理温度 (°C)	破断張力 (N/20mm)
実施例6	280	2.2
	320	5.6
	360	8.3
比較例2	280	0.9
	320	4.7
	360	8.2

[0173] 表3に示される結果から、実施例6においては、加熱処理温度が融点以下の280°Cであっても1.0N/20mm以上の破断張力が得られることがわかった。

## [0174] &lt;実施例7、実施例8&gt;

(実施例7および実施例8の繊維マットの製造)

液晶ポリマーパウダーの全量に対するジルコニアの含有率をW（重量％）とすると、実施例4の液晶ポリマーパウダーのジルコニアの含有率Wは0.0219重量％であった。ジルコニアの含有率Wは、下記の方法で算出した。実施例4の液晶ポリマーパウダーについて、下記の方法によりジルコニアを除去する処理を行ったところ、下記の方法で算出したジルコニアの含有率Wは0.0005重量％となった。

[0175] 実施例4の液晶ポリマーパウダー（ジルコニア除去処理無し、ジルコニア除去処理有り）を用いて、実施例6と同様の方法にて実施例7（ジルコニア除去処理無しの液晶ポリマーパウダーを用いて作製）、実施例8（ジルコニア除去処理有りの液晶ポリマーパウダーを用いて作製）の繊維マットを作製し

た。実施例6の加熱処理に代えて、光照射装置（NovaCentrix社製、PulseForge（登録商標）1300）を用いて、設定電圧を230V、250V、270Vとして、3.5msec間、テーブル高さ10mmで繊維マットの全面に光照射処理を行った。

[0176] （ジルコニア残留量の測定方法）

1mol%の王水500mL中に測定対象の液晶ポリマーパウダー40gを分散させ、10分間静置する。吸引ろ過によって、パウダーと溶液を分離する。ろ過した溶液を用いて、ICP発光分析装置（ICPS-8100、島津製作所製）で測定し、検出限界以上で検知できるかを確認した。検量線の標準溶液はICPスタンダード1000mg/L Ceripur (Merck社製) を使用して調整した。検量線の標準液は0、0.25、0.50、1.0、2.0 [mg/L] を作製した。また、ICP発光分析装置による測定条件はツインシーケンシャル方式・高周波出力1.2kW、プラズマガス流量14L/min、補助ガス流量1.2L/min、キャリアガス流量0.7L/min、ネプライザー同軸型、測定方向横方向とした。検出限界を0.02μg/L以下とした。ICP溶液の濃度から液晶ポリマーパウダーの重量当たりのジルコニウムの含有量を算出した。計算式は下記の計算式を用い、Zr量（分子量91）はZrO<sub>2</sub>（ジルコニア）量（分子量123）として換算した。

$$W（重量％）＝（測定した溶液のジルコニウムイオン濃度（g/L））×（123÷91）×0.5L÷40g×100$$

[0177] （ジルコニウムの除去方法）

1mol%の王水500mL中に作製した液晶ポリマーパウダー40gを分散させ、10分間静置する。吸引ろ過によって、パウダーと溶液を分離し、パウダーのみ純水500mL中に分散させる。分散させたパウダーを再度吸引ろ過によって分離する。これを3度繰り返し、ホットプレート上で100℃に加熱し、水分を蒸発させることで、ジルコニアを取り除いた液晶ポリマーパウダーを作製した。

[0178] (評価)

(破断張力の測定)

光照射処理後の実施例 7、8 の繊維マットについて、上記方法で破断張力の測定を行った。表 4 に測定結果を示す。

[0179] [表4]

	ジルコニアの 除去処理	ジルコニアの 含有率 (重量%)	光照射処理の 設定電圧 (V)	破断張力 (cN/20mm)
実施例 7	無し	0.0219	230	6
	無し	0.0219	250	14
	無し	0.0219	270	24
実施例 8	有り	0.0005	230	4
	有り	0.0005	250	11
	有り	0.0005	270	14

[0180] 表 4 に示される結果から、実施例 7 は実施例 8 と比較して、破断張力が高い繊維マットが得られることがわかった。

[0181] (レーザー加工性)

光照射後の実施例 7、8 の繊維マット（光照射処理の設定電圧が 230V のもの）について、下記の条件にてレーザー照射を行いレーザー加工を行った。波長 248nm の KrF エキシマレーザーを CoMPexPro シリーズ（コヒーレント社製）により発生させ、発生したレーザーを反射レンズと集光レンズによって 1mm 四方の領域に集光させた。集光する焦点距離に作製したフィルムを設置し、1 照射（パルス）あたりのエネルギーが 150mJ/m<sup>2</sup> となるように、レーザーのエネルギーを設定した。そして、7 照射（パルス）分のエネルギーを与えた。かかるレーザー加工により、実施例 7 の繊維マットは貫通穴が開き、実施例 8 の繊維マットは貫通穴が開かなかったものの切削できた。以上の結果から、ジルコニアの除去処理を行っていない実施例 7 の方が、効率よくレーザー加工を行うことができた。

[0182] 上述した実施形態の説明において、組み合わせ可能な構成を相互に組み合わせてもよい。

[0183] 今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0184] <1>

液晶ポリマーを含み、液晶ポリマーフィルム材料として用いられる液晶ポリマーペレットであって、

広角X線散乱により測定される配向度が86%以上の液晶ポリマーペレット。

<2>

固め嵩密度が $0.35 \text{ g/cm}^3$ 未満である、<1>に記載の液晶ポリマーペレット。

<3>

繊維状の分岐部を有する、<1>または<2>に記載の液晶ポリマーペレット。

<4>

液晶ポリマー原料を加熱溶融しながら混練する溶融混練工程と、前記溶融混練工程後の液晶ポリマー原料を紐状に押し出し成形する押し出し工程と、

前記押し出し工程で得られた紐状物を引き取りながら水中で冷却する冷却工程と、

前記冷却工程後の前記紐状物を切断する切断工程と、を含み、

前記押し出し工程における前記紐状物の押し出し量 ( $\text{kg/h}$ ) に対する前記冷却工程における前記紐状物の引き取り速度 ( $\text{m/min}$ ) の比が、5~20であり、

前記押し出し工程における溶融押出温度が前記液晶ポリマー原料の融点以上である、液晶ポリマーペレットの製造方法。

<5>

<4>に記載の製造方法によって得られる、液晶ポリマーペレット。

<6>

<1>~<3>および<5>のいずれか1つに記載の液晶ポリマーペレットを、液体窒素に分散させた状態で粉碎して、粒状の微粉碎液晶ポリマーを得る微粉碎工程と、

前記微粉碎液晶ポリマーを湿式高圧破碎装置で破碎して、液晶ポリマーパウダーを得る繊維化工程と、

を備える、液晶ポリマーパウダーの製造方法。

<7>

前記微粉碎工程において、メディアを用いて、前記液体窒素に分散している前記液晶ポリマーペレットを粉碎する、<6>に記載の液晶ポリマーパウダーの製造方法。

<8>

<6>または<7>に記載の製造方法によって得られる液晶ポリマーパウダー。

<9>

前記液晶ポリマーパウダーを用いて繊維マットを形成し、前記液晶ポリマーパウダーの融点以下の温度で熱処理を行った場合に、前記繊維マットの破断張力が1.0N/20mm以上である、<8>に記載の液晶ポリマーパウダー。

<10>

ジルコニウム化合物をさらに含む、<8>または<9>に記載の液晶ポリマーパウダー。

<11>

前記ジルコニウム化合物は、前記液晶ポリマーパウダーの全量に対して0.001重量%以上0.1重量%以下含まれる、<10>に記載の液晶ポリマーパウダー。

<12>

液晶ポリマーを含む液晶ポリマーフィルムであって、  
面内の線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である、液晶ポリマーフィルム。

<13>

液晶ポリマーパウダーを含む繊維マットであって、融点以下の温度の熱処理で繊維マットの破断張力が向上する、繊維マット。

<14>

前記繊維マットの密度は、 $0.1 \sim 1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ である、<13>に記載の繊維マット。

<15>

<8>~<11>のいずれか1つに記載の液晶ポリマーパウダーを、分散媒に分散させることでペースト状またはスラリー状にする、分散工程と、

ペースト状またはスラリー状の前記液晶ポリマーパウダーを乾燥させて液晶ポリマー繊維マットを形成するマット化工程と、

前記液晶ポリマー繊維マットを加熱プレスすることで液晶ポリマーフィルムを得る加熱プレス工程と、を備える、液晶ポリマーフィルムの製造方法。

<16>

前記マット化工程は、ペースト状またはスラリー状の前記液晶ポリマーパウダーを銅箔に塗布する塗布工程を含む、<15>に記載のポリマーフィルムの製造方法。

<17>

前記加熱プレス工程において、前記液晶ポリマー繊維マットを、前記銅箔とともに加熱プレスする、<16>に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

<18>

前記加熱プレス工程の前に、 $220^\circ\text{C}$ 以下の温度で予備プレスを行う工程をさらに備える、<15>~<17>のいずれか1つに記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

<19>

前記マット化工程において、ペースト状またはスラリー状の前記液晶ポリマーパウダーを、抄紙法によって前記液晶ポリマー繊維マットに形成する、  
<15>~<18>のいずれか1つに記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。

<20>

<15>~<19>のいずれか1つに記載の製造方法によって得られる液晶ポリマーフィルム。

### 符号の説明

[0185] 10 微多孔シート、15 供給ローラー、20 抄紙ワイヤー、25、  
26 搬送ローラー、30 繊維マット、31 第1主面、32 第2主面、  
40 貯留部、41 分散媒、50 加熱装置、60 光照射装置、100 抄紙機。

## 請求の範囲

- [請求項1] 液晶ポリマーを含み、液晶ポリマーフィルム材料として用いられる液晶ポリマーペレットであって、  
広角X線散乱により測定される配向度が86%以上の液晶ポリマーペレット。
- [請求項2] 固め嵩密度が $0.35\text{ g/cm}^3$ 以下である、請求項1に記載の液晶ポリマーペレット。
- [請求項3] 繊維状の分岐部を有する、請求項1または2に記載の液晶ポリマーペレット。
- [請求項4] 液晶ポリマー原料を加熱溶融しながら混練する溶融混練工程と、  
前記溶融混練工程後の液晶ポリマー原料を紐状に押し出し成形する押し出し工程と、  
前記押し出し工程で得られた紐状物を引き取りながら水中で冷却する冷却工程と、  
前記冷却工程後の前記紐状物を切断する切断工程と、を含み、  
前記押し出し工程における前記紐状物の押し出し量 ( $\text{kg/h}$ ) に対する前記冷却工程における前記紐状物の引き取り速度 ( $\text{m/min}$ ) の比が、5～20であり、  
前記押し出し工程における溶融押出温度が前記液晶ポリマー原料の融点以上である、液晶ポリマーペレットの製造方法。
- [請求項5] 請求項4に記載の製造方法によって得られる、液晶ポリマーペレット。
- [請求項6] 請求項1～3および5のいずれか1項に記載の液晶ポリマーペレットを、液体窒素に分散させた状態で粉碎して、粒状の微粉碎液晶ポリマーを得る微粉碎工程と、  
前記微粉碎液晶ポリマーを湿式高圧破碎装置で破碎して、液晶ポリマーパウダーを得る繊維化工程と、  
を備える、液晶ポリマーパウダーの製造方法。

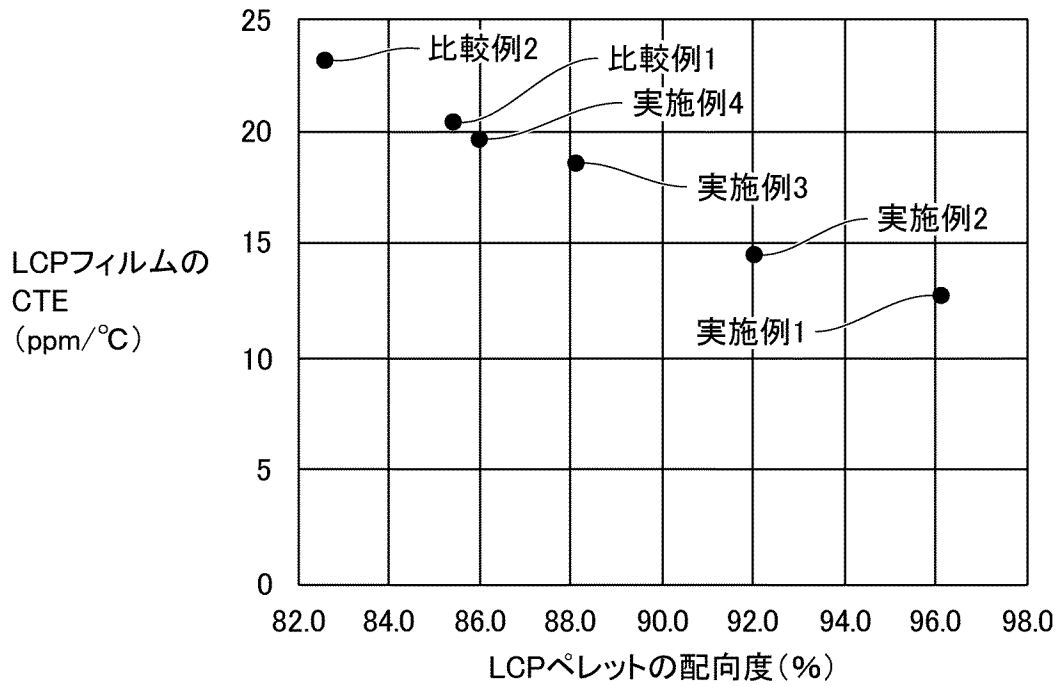
- [請求項7] 前記微粉碎工程において、メディアを用いて、前記液体窒素に分散している前記液晶ポリマーペレットを粉碎する、請求項6に記載の液晶ポリマーパウダーの製造方法。
- [請求項8] 請求項6または7に記載の製造方法によって得られる液晶ポリマーパウダー。
- [請求項9] 前記液晶ポリマーパウダーを用いて繊維マットを形成し、前記液晶ポリマーパウダーの融点以下の温度で熱処理を行った場合に、前記繊維マットの破断張力が1.0N/20mm以上である、請求項8に記載の液晶ポリマーパウダー。
- [請求項10] ジルコニウム化合物をさらに含む、請求項8または9に記載の液晶ポリマーパウダー。
- [請求項11] 前記ジルコニウム化合物は、前記液晶ポリマーパウダーの全量に対して0.001重量%以上0.1重量%以下含まれる、請求項10に記載の液晶ポリマーパウダー。
- [請求項12] 液晶ポリマーを含む液晶ポリマーフィルムであって、  
面内の線膨張係数が20ppm/°C以下である、液晶ポリマーフィルム。
- [請求項13] 液晶ポリマーパウダーを含む繊維マットであって、融点以下の温度の熱処理で繊維マットの破断張力が向上する、繊維マット。
- [請求項14] 前記繊維マットの密度は、0.1~1.5g/cm<sup>3</sup>である、請求項13に記載の繊維マット。
- [請求項15] 請求項8~11のいずれか1項に記載の液晶ポリマーパウダーを、分散媒に分散させることでペースト状またはスラリー状にする、分散工程と、  
ペースト状またはスラリー状の前記液晶ポリマーパウダーを乾燥させて液晶ポリマー繊維マットを形成するマット化工程と、  
前記液晶ポリマー繊維マットを加熱プレスすることで液晶ポリマーフィルムを得る加熱プレス工程と、を備える、液晶ポリマーフィルム

の製造方法。

- [請求項16] 前記マット化工程は、ペースト状またはスラリー状の前記液晶ポリマーパウダーを銅箔に塗布する塗布工程を含む、請求項15に記載のポリマーフィルムの製造方法。
- [請求項17] 前記加熱プレス工程において、前記液晶ポリマー繊維マットを、前記銅箔とともに加熱プレスする、請求項16に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。
- [請求項18] 前記加熱プレス工程の前に、220℃以下の温度で予備プレスを行う工程をさらに備える、請求項15～17のいずれか1項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。
- [請求項19] 前記マット化工程において、ペースト状またはスラリー状の前記液晶ポリマーパウダーを、抄紙法によって前記液晶ポリマー繊維マットに形成する、請求項15～18のいずれか1項に記載の液晶ポリマーフィルムの製造方法。
- [請求項20] 請求項15～19のいずれか1項に記載の製造方法によって得られる液晶ポリマーフィルム。

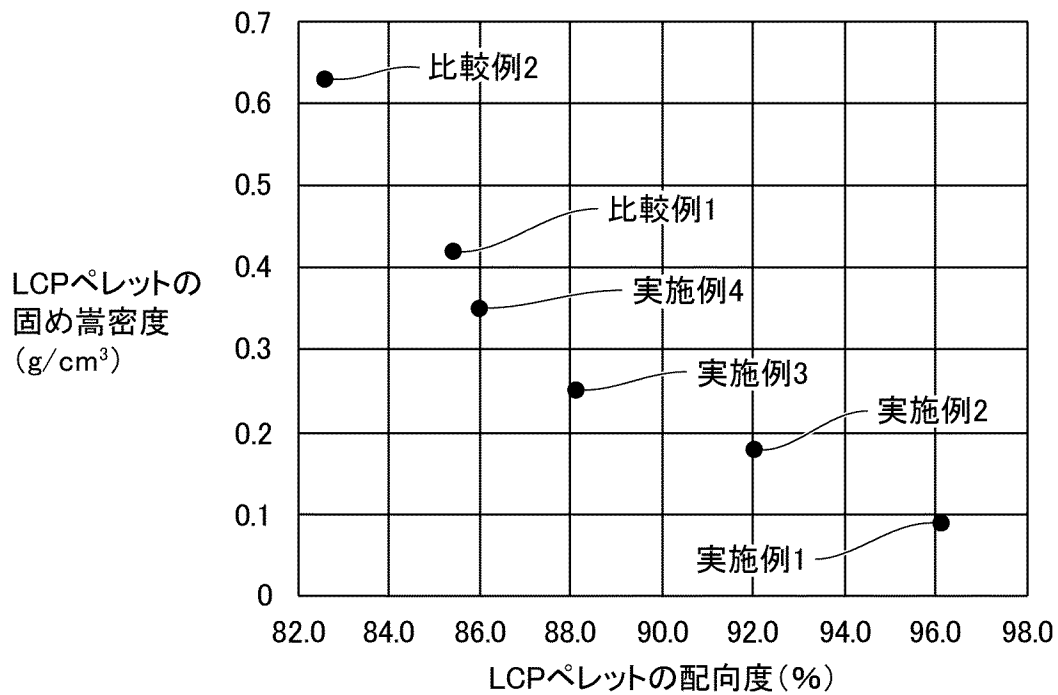
[図1]

FIG.1



[図2]

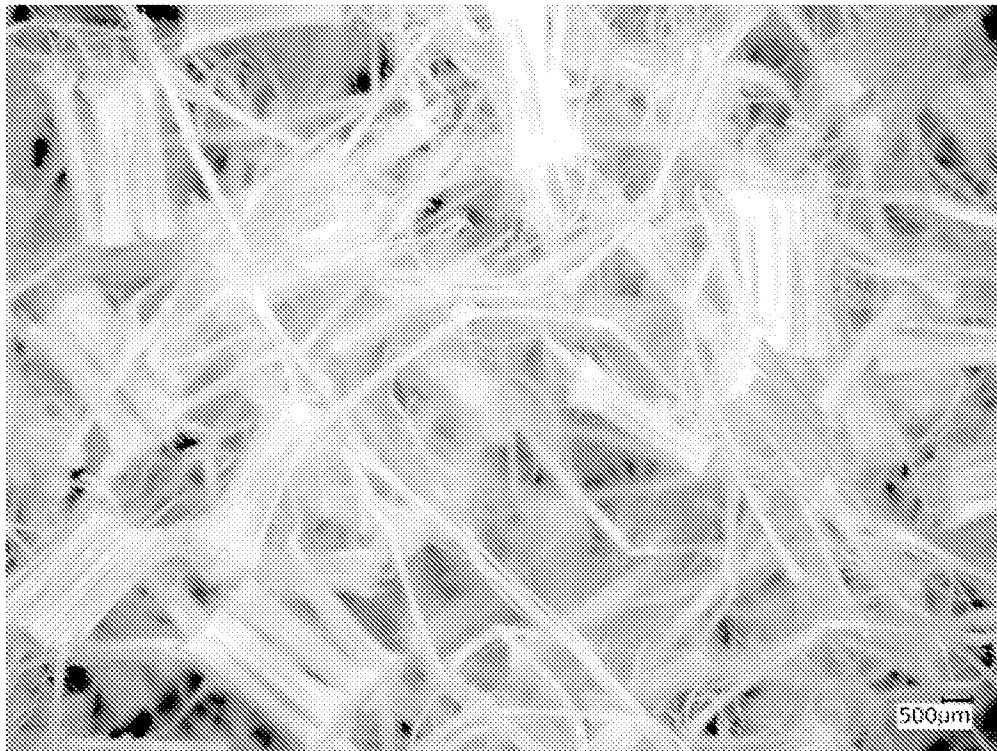
FIG.2



[図3]

FIG.3

実施例1



[図4]

FIG.4

比較例1



[図5]

FIG.5

比較例2



[図6]

FIG.6

実施例2



[図7]

FIG.7

実施例3



[図8]

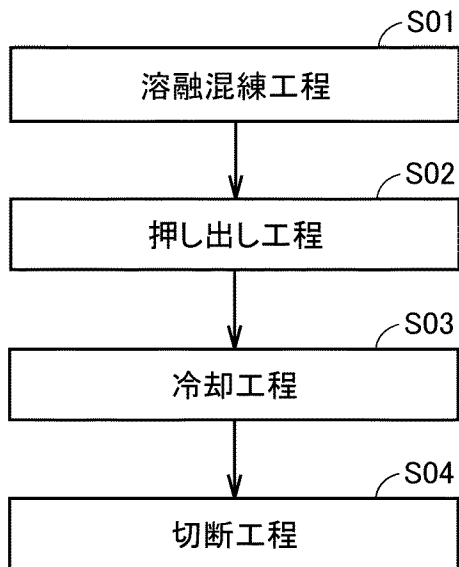
FIG.8

実施例4



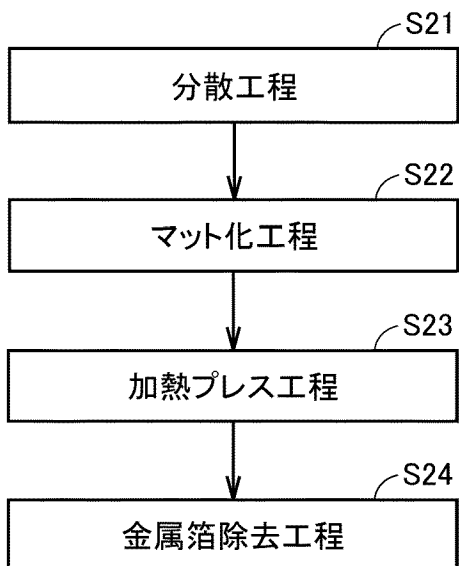
[図9]

FIG.9



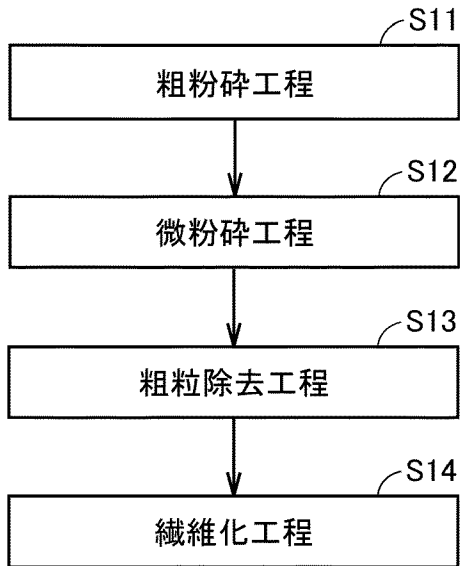
[図10]

FIG.10



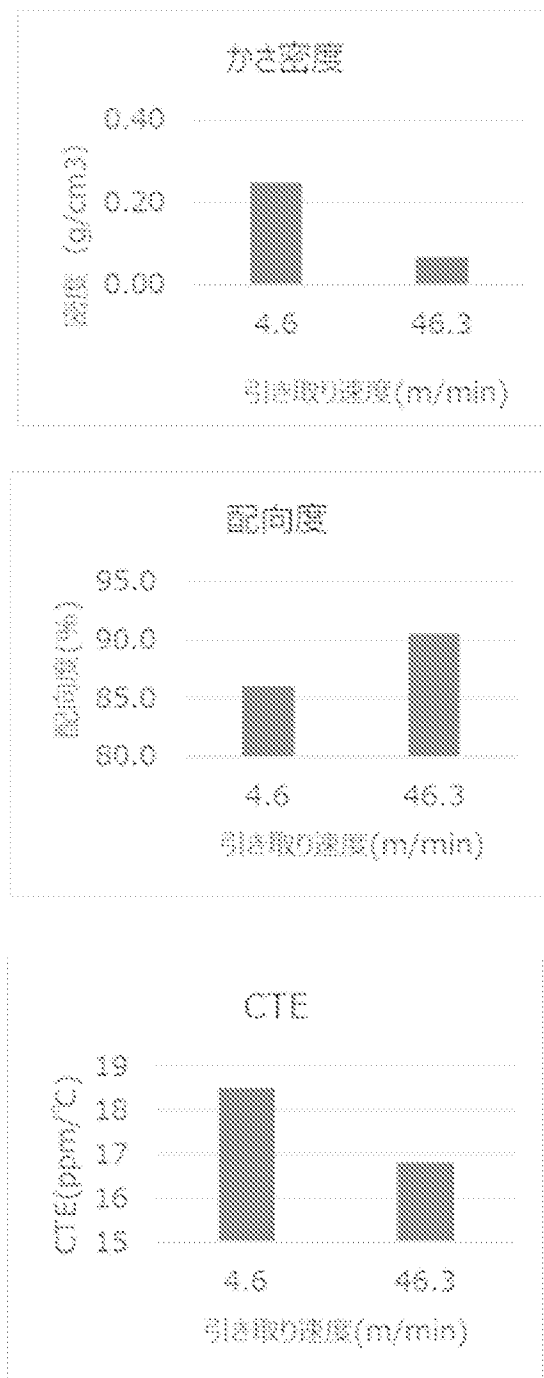
[図11]

FIG.11



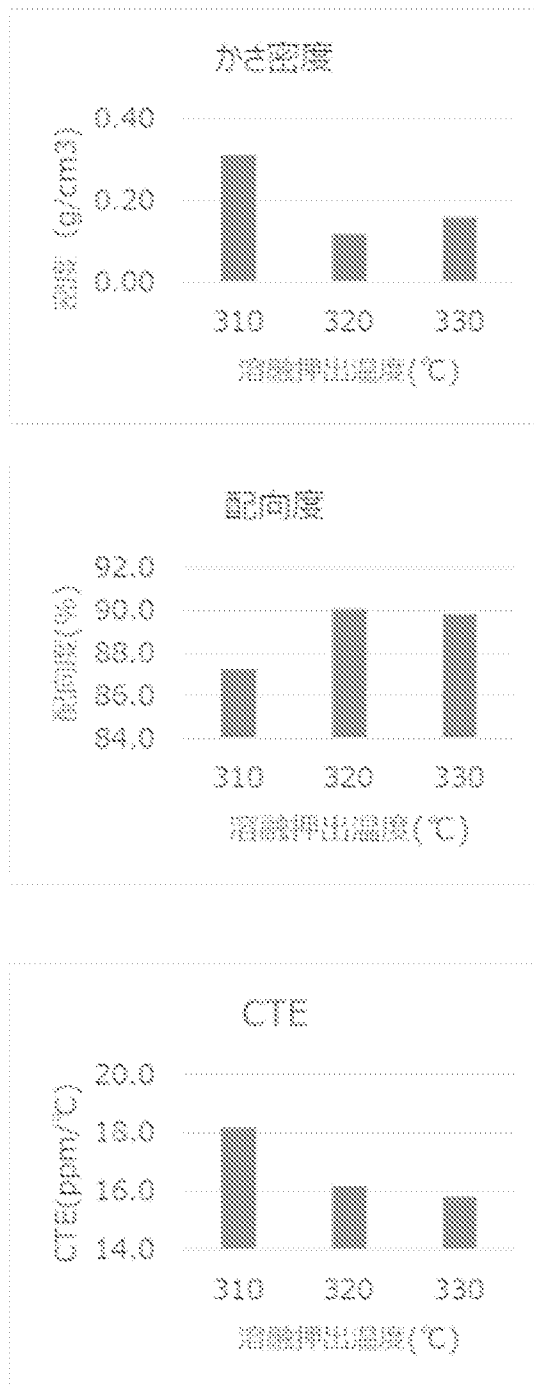
[図12]

FIG.12



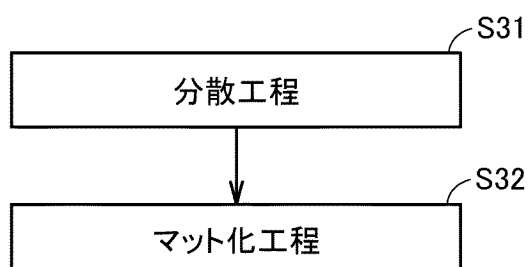
[図13]

FIG.13



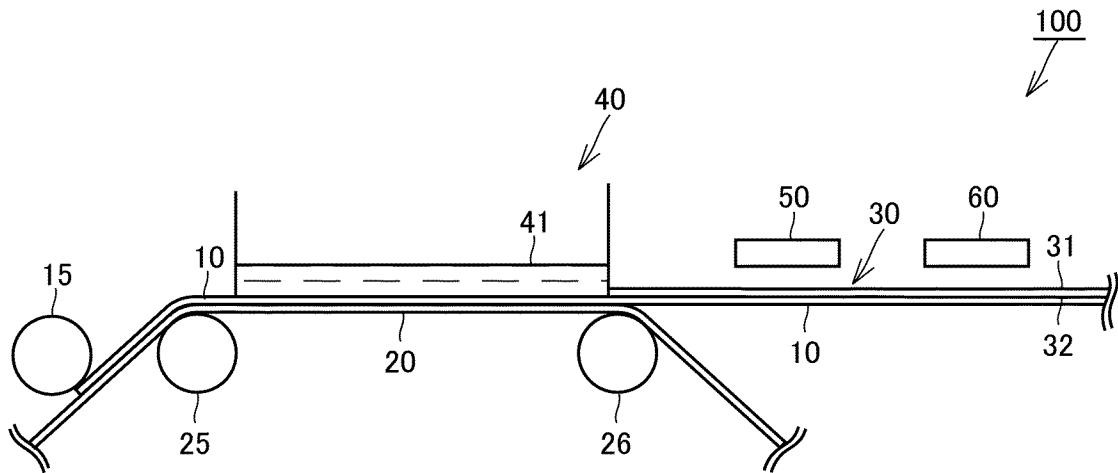
[図14]

FIG.14



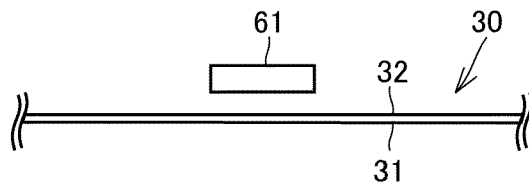
[図15]

FIG.15



[図16]

FIG.16



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/018960

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B29B 9/06</i> (2006.01)i; <i>B29B 13/10</i> (2006.01)i; <i>C08J 3/12</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i FI: B29B9/06; C08J3/12 A; B29B13/10; C08J5/18 CFD		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29B9/00-9/16; B29B13/00-13/10; B29B7/00-7/94; C08J3/12; C08J5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-241510 A (STARLITE CO LTD) 28 August 2002 (2002-08-28) claims, paragraphs [0030]-[0031]	1-20
X	JP 2016-62955 A (PRIMATEC INC) 25 April 2016 (2016-04-25) claims, paragraphs [0051]-[0064]	12
X	WO 2021/177402 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) in particular, paragraphs [0022]-[0069]	13-14
A	JP 2002-18842 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 22 January 2002 (2002-01-22) entire text	1-20
A	JP 2020-26474 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 20 February 2020 (2020-02-20) entire text	1-20
A	WO 2021/060255 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>03 July 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 July 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2002-241510 A (STARLITE CO LTD) 28 August 2002 (2002-08-28) claims, paragraphs [0030]-[0031] (Family: none)

Document 2: JP 2016-62955 A (PRIMATEC INC) 25 April 2016 (2016-04-25) claims, paragraphs [0051]-[0064] (Family: none)

Document 3: WO 2021/177402 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) paragraphs [0022]-[0069] & US 2023/0002548 A1 paragraphs [0024]-[0071] & EP 4116360 A1

(Invention 1) Claims 1-11 and 15-20

Claims 1-3, 6-11, and 15-20 have the special technical feature of “liquid crystal polymer pellets having an orientation degree of 86% or more as measured by wide-angle X-ray scattering,” and are thus classified as invention 1.

In addition, claims 4-11 and 15-20 have the technical feature of a “method for producing liquid crystal polymer pellets in which the ratio of the take-up speed (m/min) of the string-like material in the cooling step to the amount (kg/h) of the string-like material extruded in the extrusion step is 5-20 and the melt extrusion temperature in the extrusion step is equal to or greater than the melting point of the liquid crystal polymer raw material,” and said technical feature is a special technical feature identical or corresponding to the special technical feature of claim 1.

Therefore, claims 1-11 and 15-20 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 12

Claim 12 shares the common technical feature of “liquid crystal polymer” with claim 1 classified as invention 1.

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 2, and thus cannot be said to be a special technical feature.

Furthermore, there are no other same or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claim 12 is not dependent on claim 1.

Furthermore, claim 12 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 12 is classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 13-14

Claims 13-14 share the common technical feature of “liquid crystal polymer” with claim 1 classified as invention 1 and invention 2.

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 3, and thus cannot be said to be a special technical feature.

Furthermore, there are no other same or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 13-14 are not dependent on claim 1.

Also, claims 13-14 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1 or 2.

Therefore, claims 13 and 14 are classified as invention 3.

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/018960</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2002-241510 A	28 August 2002	(Family: none)	
JP 2016-62955 A	25 April 2016	(Family: none)	
WO 2021/177402 A1	10 September 2021	US 2023/0002548 A1 in particular, paragraphs [0024]-[0071] EP 4116360 A1	
JP 2002-18842 A	22 January 2002	(Family: none)	
JP 2020-26474 A	20 February 2020	(Family: none)	
WO 2021/060255 A1	01 April 2021	US 2022/0204848 A1 entire text EP 4036156 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  B29B 9/06(2006.01)i; B29B 13/10(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i                  FI: B29B9/06; C08J3/12 A; B29B13/10; C08J5/18 CFD</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B29B9/00-9/16; B29B13/00-13/10; B29B7/00-7/94; C08J3/12; C08J5/18</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2002-241510 A（スターライト工業株式会社）28.08.2002（2002 - 08 - 28） 特許請求の範囲， 0 0 3 0 - 0 0 3 1	1-20								
X	JP 2016-62955 A（株式会社プライマテック）25.04.2016（2016 - 04 - 25） 特許請求の範囲， 0 0 5 1 - 0 0 6 4	12								
X	WO 2021/177402 A1（株式会社村田製作所）10.09.2021（2021 - 09 - 10） 特に， 0 0 2 2 - 0 0 6 9	13-14								
A	JP 2002-18842 A（住友化学工業株式会社）22.01.2002（2002 - 01 - 22） 全文	1-20								
A	JP 2020-26474 A（住友化学株式会社）20.02.2020（2020 - 02 - 20） 全文	1-20								
A	WO 2021/060255 A1（株式会社村田製作所）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 全文	1-20								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	03.07.2023	国際調査報告の発送日 25.07.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  ▲高▼橋 理絵 4R 5797  電話番号 03-3581-1101 内線 3469									

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2002-241510 A（スターライト工業株式会社）28.08.2002(2002-08-28)

特許請求の範囲，0030-0031（ファミリーなし）

文献2：JP 2016-62955 A（株式会社プライマテック）25.04.2016(2016-04-25)

特許請求の範囲，0051-0064（ファミリーなし）

文献3：WO 2021/177402 A1（株式会社村田製作所）10.09.2021(2021-09-10)

0022-0069 & US 2023/0002548 A1 0024-0071 & EP 4116360 A1

（発明1）請求項1-11，15-20

請求項1-3，6-11，15-20は、「広角X線散乱により測定される配向度が86%以上の液晶ポリマーペレット」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

また、請求項4-11，15-20は、「前記押し出し工程における前記紐状物の押し出し量（kg/h）に対する前記冷却工程における前記紐状物の引き取り速度（m/min）の比が、5~20であり、前記押し出し工程における溶融押出温度が前記液晶ポリマー原料の融点以上である、液晶ポリマーペレットの製造方法」という技術的特徴を有し、該技術的特徴は、請求項1の特別な技術的特徴と同一の又は対応する特別な技術的特徴である。

したがって、請求項1-11，15-20を、発明1に区分する。

（発明2）請求項12

請求項12は、発明1に区分された請求項1と「液晶ポリマー」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献2の開示内容に照らして先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとは言えない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項12は、請求項1の従属請求項ではない。

また、請求項12は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一またはそれに準ずる関係にない。

したがって、請求項12を発明2に区分する。

（発明3）請求項13-14

請求項13-14は、発明1、発明2に区分された請求項1と「液晶ポリマー」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献3の開示内容に照らして先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとは言えない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項13-14は、請求項1の従属請求項ではない。

また、請求項13-14は、発明1、発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一またはそれに準ずる関係にない。

したがって、請求項13-14を発明3に区分する。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の  
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/018960

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-241510 A	28.08.2002	(ファミリーなし)	
JP 2016-62955 A	25.04.2016	(ファミリーなし)	
WO 2021/177402 A1	10.09.2021	US 2023/0002548 A1 特に、0024-0071 EP 4116360 A1	
JP 2002-18842 A	22.01.2002	(ファミリーなし)	
JP 2020-26474 A	20.02.2020	(ファミリーなし)	
WO 2021/060255 A1	01.04.2021	US 2022/0204848 A1 全文 EP 4036156 A1	