

(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2009-292902

(P2009-292902A)

(43) 公開日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J	5/18	CEZ	4F071
C08J 7/00 (2006.01)	C08J	7/00	303	4F073
C09J 7/02 (2006.01)	C09J	7/02	Z	4J004

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-146551 (P2008-146551)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年6月4日(2008.6.4)	(72) 発明者	今西 康之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	大倉 正寿 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	町田 哲也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	佐藤 崇 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 東レ株式会社大阪事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムおよびそれを用いた接着材料

(57) 【要約】

【課題】優れた耐熱性、寸法安定性、低吸湿性、耐薬品性を有する二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを基材フィルムとし、該基材フィルムとそのフィルム表面上に設けた接着剤の層との接着性が優れた耐熱性を有する接着材料を提供する。

【解決手段】フィルムの少なくとも片面に接着剤の層が設けられる接着材料に用いる基材フィルムとして、その表面の少なくとも片面の表面自由エネルギーの値が50mN/m以上である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムとする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その表面の少なくとも片面の表面自由エネルギーの値が 50 mN/m 以上であることを特徴とする二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 2】

該表面自由エネルギーの値が 50 mN/m 以上である表面におけるヨウ化メチレンの接触角が 20° 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 3】

該表面自由エネルギーの値が 50 mN/m 以上である表面におけるエチレングリコールの接触角が 15° 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

10

【請求項 4】

ポリアリーレンスルフィドがポリフェニレンスルフィドであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 5】

フィルム面内の少なくとも一方向における引張破断伸度が 100% 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 6】

酸素濃度が 10 体積% 以下の雰囲気下で該フィルムの片面または両面にコロナ放電処理されたものである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

20

【請求項 7】

前記コロナ放電処理の処理雰囲気が窒素雰囲気下であることを特徴とする請求項 6 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 8】

前記コロナ放電処理の処理雰囲気が炭酸ガスと窒素との混合ガス雰囲気下であることを特徴とする請求項 6 に記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの少なくとも片面に接着剤の層を設けてなることを特徴とする接着材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は蓄電デバイス（例えば電解コンデンサー、電気二重コンデンサー、リチウムイオン電池など）素子止めテープ、半導体チップを搭載したTAB用キャリアテープおよびリードフレーム固定用接着テープ、フレキシブルプリント回路基盤など耐熱性を有した接着材料に好適に使用できる二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムおよび該二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムに接着剤の層を設けた接着材料に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、優れた耐熱性、難燃性、剛性、耐薬品性、電気絶縁性および低吸湿性などの特長を有しており、特に電気・電子機器、機械部品および自動車部品など詳しくは電気絶縁材料や成形材料、回路基板材料、回路・光学部材などの工程フィルムや保護フィルム、耐熱性接着材料として好適に使用されている。

【0003】

近年、その耐熱性や低吸湿性を活かし、蓄電デバイス（例えば電解コンデンサー、電気二重コンデンサー、リチウムイオン電池など）素子止めテープ、半導体チップを搭載したTAB用キャリアテープおよびリードフレーム固定用接着テープ、フレキシブルプリント回路基盤など耐熱性接着材料へのポリフェニレンスルフィド（以下PPSと略称すること

50

がある) フィルムの適用が進められている。しかしながら PPS フィルムは耐熱性、耐薬品性に優れる一方で、表面が不活性であるため他の物質との接着性が乏しく、耐熱性接着テープとして用いた場合に、PPS フィルムと接着剤の層とが剥離するなどの問題があり、PPS フィルム表面の接着性改良が強く望まれていた。PPS フィルム表面の接着性改良を解決するため接着性を向上する手段として、PPS フィルムの表面にコロナ放電処理を行うことが開示されている(特許文献 1, 2)。これら特許文献 1 および 2 記載のフィルムは未処理のものに比べて接着性は向上するが、接着材料として用いることは開示されておらず、さらに引張破断伸度が不足しており、屈曲性を必要とする使用状況・加工工程において韌性が不足し割れや、クラックを生じるなど問題があり、接着材料として用いるには改善の余地があるものであった。

10

【0004】

一方、PPS フィルムの引張破断伸度を改良する一方法として、ポリアリーレンスルフィド樹脂中に他の熱可塑性樹脂を混合した樹脂組成物やフィルムが提案されている。例えば、ポリアリーレンスルフィドとして PPS を用い、該 PPS 中にナイロン 11 およびナイロン 12 を平均分散径 $1 \mu\text{m}$ 以下で分散させた組成物(特許文献 3 参照)、PPS とポリアミドとエポキシ樹脂からなる組成物(特許文献 4 参照)、PPS とポリアミドからなる組成物(特許文献 5, 6 参照)、PPS とポリエーテルイミドからなるフィルム(特許文献 7 参照)、PPS とポリスルホンからなるフィルム(特許文献 8 参照)等が開示されているが、製膜安定性が十分ではなく、また、PPS と他の熱可塑性樹脂の分散状態を制御するために相溶化剤を介してブレンドし、フィルム面内の物性バラツキを抑制し、かつ、PPS フィルムの伸度を向上させ韌性改良するフィルム(特許文献 9 参照)が開示されている。しかし、アロイ成分や相溶化剤の耐熱性に懸念があるため、耐熱性が求められる接着材料に用いるには十分なものとはいえないものであった。

20

【特許文献 1】特開昭 57 - 187327 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 12198 号公報

【特許文献 3】特開平 3 - 81367 号公報

【特許文献 4】特開昭 59 - 155462 号公報

【特許文献 5】特開昭 63 - 189458 号公報

【特許文献 6】特開 2001 - 302918 号公報

【特許文献 7】特開平 4 - 146935 号公報

30

【特許文献 8】特開昭 62 - 121761 号公報

【特許文献 9】特開 2006 - 321977 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、上記問題を解決するために、ポリアリーレンスルフィドフィルムが有する優れた耐熱性、寸法安定性、低吸湿性、耐薬品性を活かしつつ、電気・電子機器、機械部品および自動車部品など詳しくは電気絶縁材料や成形材料、回路基板材料、回路・光学部材などの工程フィルムや保護フィルム、中でも蓄電デバイス(例えば電解コンデンサー、電気二重コンデンサー、リチウムイオン電池など)素子止めテープ、また半導体チップを搭載した TAB 用キャリアテープおよびリードフレーム固定用接着テープ、フレキシブルプリント回路基盤などの、耐熱性が要求される用途に特に好適な、接着材料の基材フィルムとして好適に使用できる二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を達成するための本発明は、フィルムの少なくとも片面に接着剤の層を設ける接着材料の基材フィルムであって、その表面の少なくとも片面の表面自由エネルギーの値が 50 mN/m 以上である二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを骨子とする。

50

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、以下説明のとおり、優れた耐熱性、寸法安定性、低吸湿性、耐薬品性を有する二軸配向ポリアーレンスルフィドフィルムを基材フィルムとし、接着剤の層との接着性や加工適性が優れた耐熱性を有する接着材料を得ることができる。本発明のフィルムは、蓄電デバイス（例えば電解コンデンサー、電気二重コンデンサー、リチウムイオン電池など）素子止めテープ、半導体チップを搭載したTAB用キャリアテープおよびリードフレーム固定用接着テープ、フレキシブルプリント回路基盤などの耐熱性を求められる接着材料の基材フィルムとして好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

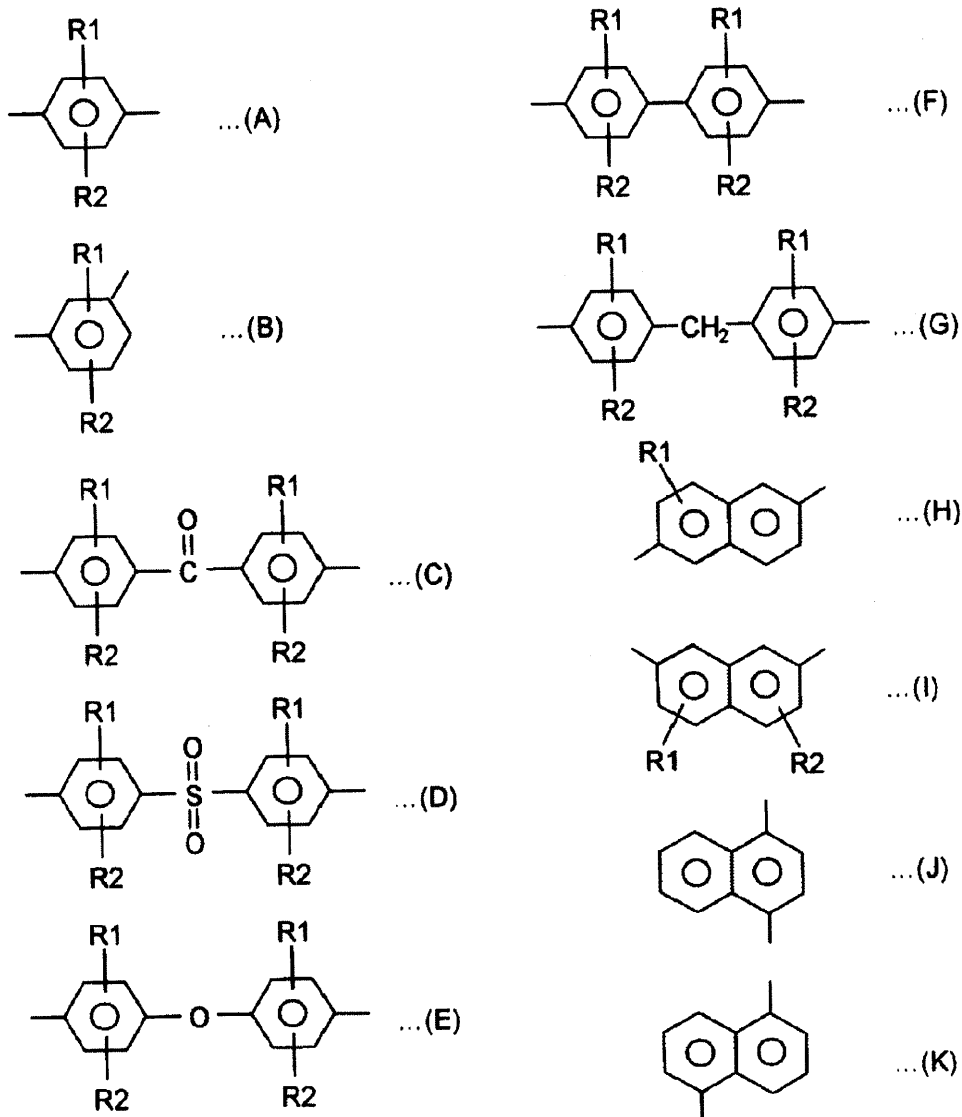
以下、本発明の二軸配向ポリアーレンスルフィドフィルムおよびそれを用いた接着材料について説明する。

【0009】

本発明で用いるポリアーレンスルフィドとは、 $-(Ar-S)-$ の繰り返し単位を有するホモポリマーあるいはコポリマーである。Arとしては下記の式(A)～式(K)などで表される構成単位などが挙げられる。

【0010】

【化1】



【0011】

10

20

30

40

50

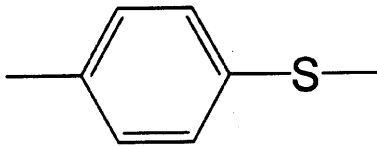
(R 1 , R 2 は、水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群から選ばれた置換基であり、 R 1 と R 2 は同一でも異なってもよい。)

本発明に用いるポリアリーレンスルフィドの繰返し単位としては、上記の式 (A) で表される構造式が好ましく、これらの代表的なものとして、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトン、これらのランダム共重合体、ブロック共重合体及びそれらの混合物などが挙げられる。特に好ましいポリアリーレンスルフィドとしては、フィルム物性と経済性の観点から、ポリフェニレンスルフィド (P P S) が好ましく例示される。本発明においては、上記ポリアリーレンスルフィドの繰返し単位として、次の構造単位で示されるパラアリーレンスルフィド単位を好ましくは 8 0 モル % 以上、より好ましくは 9 0 モル % 以上、さらに好ましくは 9 5 モル % 以上含むものが好適である。最も好ましくは実質的にホモポリマーであるポリアリーレンスルフィドであることが好ましい態様である。 8 0 モル % 未満では、ポリマの結晶性や熱転移温度などが低く、ポリアリーレンスルフィドの特徴である耐熱性、寸法安定性、機械特性および誘電特性などを損なうことがある。また、フィルムの平面性が悪くなるおそれがある。

10

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



20

【 0 0 1 3 】

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂の溶融粘度は、フィルムに成形することが可能であれば特に限定されないが、温度 3 1 5 で剪断速度 1 , 0 0 0 (1 / s e c) のもとで、 1 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 ポイズの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 1 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 ポイズの範囲である。

【 0 0 1 4 】

本発明においてはポリアリーレンスルフィドとしてポリフェニレンスルフィドを好ましく用いることができるが、該 P P S は種々の方法、例えば、特公昭 4 5 - 3 3 6 8 号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法、あるいは、特公昭 5 2 - 1 2 2 4 0 号公報や特開昭 6 1 - 7 3 3 2 号公報に記載される比較的分子量の大きい重合体を得る方法などによって製造することができる。また、 P P S 樹脂を、空気中での加熱による架橋 / 高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水および酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネートおよび官能基ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など、種々の処理を施した上で使用することも可能である。

30

【 0 0 1 5 】

本発明に用いるポリアリーレンスルフィドには、本発明の目的を阻害しない範囲において、ポリアリーレンスルフィド以外の熱可塑性樹脂、例えば、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテルエーテルケトンなどの各種ポリマの 1 種または複数種を添加することができる。該熱可塑性樹脂の融点もしくはガラス転移温度はポリアリーレンスルフィドの融点以下であることが好ましい。そのような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリシクロオレフィン等が挙げられる。

40

【 0 0 1 6 】

また、滑り性や耐摩耗性や耐スクラッチ性の改善等の目的で、本発明に用いるポリアリーレンスルフィドには有機または無機の粒子、例えば、クレー、マイカ、酸化チタン、炭

50

酸カルシウム、カオリン、タルク、湿式または乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナおよびジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン等を構成成分とする有機粒子、ポリアリーレンスルフィドの重合反応時に添加する触媒等によって析出するいわゆる内部粒子、を含有することができる。含有量に特に制限はないが、フィルム重量の20wt%以下が好ましく、10wt%以下とすることがより好ましい。また、本発明の目的を阻害しない範囲内において、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステルおよびワックスなどの有機滑剤などが添加されてもよい。

【0017】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムはその表面の少なくとも片面の表面自由エネルギーの値が50mN/m以上であることが必要である。より好ましくは60mN/m以上、さらに好ましくは65mN/m以上である。表面自由エネルギーの値が50mN/m未満の場合、フィルムと接着剤の層との密着性が不十分となり、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムに接着剤の層を設けた接着材料として使用した場合にフィルムと接着剤の層とが剥離する問題を生じる。

10

【0018】

ここで表面自由エネルギーの値は表面自由エネルギーおよびその各成分（分散力、極性力、水素結合力）の値が既知の4種の液体として、水、エチレングリコール、ホルムアミド、ヨウ化メチレンを用い、接触角計CA-D型（協和界面科学（株）製）にて、各液体のフィルム上での接触角（ θ ）を得、この接触角の値と各液体の分散力、極性力、水素結合力についての既知の値（Panzerによる方法IV（日本接着協会誌vol.15、No.3、第96頁参照）による）から、拡張Fowkes式とYoungの式より導かれる下記式を用いて該フィルム表面についての分散力、極性力、水素結合力の値を求める。

20

【0019】

$$\left(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h \right)^{1/2} = \left(1 + \cos \theta \right) / 2$$
ここで、 γ_L^d 、 γ_L^p 、 γ_L^h は、それぞれ測定液の分散力、極性力、水素結合力（既知）を表し、 θ は測定面上での測定液の接触角を表し、また、 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h は、それぞれフィルム表面の分散力、極性力、水素結合力の各成分の値を表す。分散力、極性力、水素結合力が既知である少なくとも3種の測定液について、 θ を測定し、上記式に代入し、各測定液について得られた式を連立方程式として解くことによって、フィルム表面の分散力、極性力、水素結合力を求める。本発明において、表面自由エネルギーは、フィルム表面について求められた極性力成分と水素結合力成分の和として定義される。

30

【0020】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは表面自由エネルギーの値が50mN/m以上である表面におけるヨウ化メチレンの接触角 θ が20°以下であることが好ましい。より好ましくは15°以下、さらに好ましくは10°以下である。ヨウ化メチレンの接触角 θ が20°以下である場合、フィルムとそのフィルム表面上に設けた接着剤の層との接着性は非常に良好である。本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムにおいて、表面のヨウ化メチレンの接触角 θ を20°以下とする簡便な手段としては、後述するような、酸素濃度が10体積%以下、より好ましくは5体積%以下の窒素雰囲気下のコロナ放電処理を施すことが挙げられる。

40

【0021】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは表面自由エネルギーの値が50mN/m以上である表面におけるエチレングリコールの接触角 θ が15°以下であることが好ましい。より好ましくは13°以下、さらに好ましくは10°以下である。フィルムの少なくとも片方の表面におけるエチレングリコールの接触角 θ が15°以下である場合、フィルムとそのフィルム表面上に設けた接着剤の層との接着性は非常に良好である。本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムにおいて、表面のエチレングリコールの接触角 θ を15°以下とする簡便な手段としては、後述するような、酸素濃度

50

が10体積%以下、より好ましくは5体積%以下の炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガス雰囲気下のコロナ放電処理を施すことが挙げられる。

【0022】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは該フィルムの少なくとも片面に接着剤の層を設けてなる接着材料として好適に使用される。用いる接着剤の種類としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、ブタジエン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコン系樹脂などが好ましい。本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを用いた接着材料は、蓄電デバイス（例えば電解コンデンサー、電気二重コンデンサー、リチウムイオン電池など）素子止めテープ、半導体チップを搭載したTAB用キャリアテープおよびリードフレーム固定用接着テープ、フレキシブルプリント回路基盤など耐熱性を必要とされる用途に好適に用いられる観点から、接着剤としては、耐熱性に優れるシリコン系樹脂の接着剤層が特に好ましい。ここで接着剤層の厚みは1 μ m以上20 μ m以下が好ましく、より好ましくは2 μ m以上20 μ m以下、さらに好ましくは3 μ m以上15 μ m以下である。接着剤の層の厚みが1 μ m以下の場合、耐熱性接着材料の接着性が不十分となることがある。他方、接着剤の層の厚みが20 μ mを超える場合は、耐熱性接着材料全体の厚みが大きくなり、貼り合わせなど加工工程においてハンドリング性が悪化する場合がある。

10

【0023】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、屈曲性を必要とする使用状況・加工工程において靱性を具備せしめることができるので、フィルム面内の少なくとも一方向における引張破断伸度が100%以上であることが好ましい。より好ましくは110%以上であり、更に好ましくは120%以上である。また、該方向に直交する方向においても該好ましい範囲として充足されることが望ましく、より好ましくはフィルム面内の何れかの方向においても該好ましい範囲として充足されることが望ましい。何れのフィルム面内の方向の引張破断伸度が100%未満の場合は、屈曲性を必要とする使用状況において靱性が不足し割れや、クラックを生じるなど問題が発生しやすい。係る引張破断伸度の上限は特に限定されないが200%と以上とすることは、製膜時の延伸倍率を極めて低倍率にする必要を生じる場合があつて、延伸工程でフィルムの平面性が悪化するおそれがある。

20

【0024】

係る好ましい引張破断伸度範囲とする方法としては、例えば、製膜面積倍率を1.3倍以下となるよう長手方向および幅方向に延伸し、延伸後の熱固定を温度の異なる2段以上の工程で行い、その1段目の熱固定温度を160以上、220以下、後段の熱固定温度を240以上、280以下で行い、熱固定後に幅方向に8%以下、好ましくは2~5%の弛緩処理をポリアリーレンスルフィドの融点未満で適宜調節して得る方法が挙げられる。

30

【0025】

また、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、フィルムの長手方向あるいは幅方向のいずれか一方の引張破断応力が300MPa以下であることが好ましく、より好ましくは、280MPa以下であり、さらに好ましくは250MPa以下である。引張破断応力が300MPaを超えると、フィルムの加工時や使用時に破損したり、実用上使用に耐えない場合がある。フィルムの長手方向あるいは幅方向のもう一方の引張破断応力は、特に限定されないが、350MPa以下であることが好ましく、より好ましくは、300MPa以下であることが好ましい態様である。

40

【0026】

また、本発明においては、加工性向上の観点からフィルムの長手方向および幅方向の平均引張破断応力がいずれも300MPa以下であることが好ましい態様であり、より好ましくは280MPa以下であり、さらに好ましくは250MPa以下である。

【0027】

50

また、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、260 で、10分間の加熱（以下、260、10分のように記載する）におけるフィルムの長手方向および幅方向の熱収縮率がともに0%以上、10%以下であることが好ましく、より好ましくは0%以上、8%以下である。260、10分における熱収縮率が0%未満の場合、製膜熱固定後の弛緩処理において十分収縮できず、テンターオープン中でフィルムが弛んでテンターオープンの温度隔壁版にあたって破断したり、フィルムの平面性が悪化する場合がある。フィルムの熱収縮率が10%を超えると、加熱雰囲気下で使用する場合、大きく熱収縮してしまい、実用上使用に耐えない場合がある。

【0028】

本発明においては、フィルム平面性の観点から250、10分におけるフィルムの長手方向および幅方向の熱収縮率がともに0%以上、10%以下であることが好ましい。より好ましくは、0%以上、8%以下である。

10

【0029】

本発明においては、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの引張破断伸度を向上させるために、製膜面積倍率を1.3倍以下まで低下させることが好ましいが、従来の製膜条件のまま製膜延伸倍率のみ低下させるとフィルムの平面性が悪化する場合がある。本発明においては、2段以上の多段熱固定を用いることにより平面性を維持したまま、引張破断伸度を向上させることが可能である。フィルムの平面性においては、260、10分のフィルムの幅方向の熱収縮率が0%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、250、10分のフィルム幅方向の熱収縮率が0%以上の場合、良好な平面性となる。

20

【0030】

本発明においては、二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの融点直下の微少吸熱ピーク温度は、250以上であることが好ましく、より好ましくは255以上であり、さらに好ましくは、260以上である。融点直下の微少吸熱ピーク温度が250未満の場合、ポリアリーレンスルフィドの特徴である耐熱性が低下する場合があり、例えば、200～240で使用される場合、加熱工程でフィルムの熱収縮により平面性が悪化する場合がある。

【0031】

融点直下の微少吸熱ピーク温度は、示差走査熱量分析（DSC）測定による結晶融解前に現れる微小吸熱ピークであり、フィルムの熱処理温度に相当する温度に観察され、熱処理で形成された結晶構造のうち不完全な部分が溶融するために生じるものである。

30

【0032】

融点直下の微少吸熱ピークを本願発明の範囲とするためには、製膜におけるテンター熱固定で熱固定温度を250以上、熱固定時間を5秒間以上行うことで達成することが可能となる。

【0033】

本発明においては、平面性向上の観点から250、10分におけるフィルムの長手方向および幅方向の熱収縮率がともに0%以上、10%以下のとすることが好ましい態様である。

【0034】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは中心線平均粗さ（Ra）が10nm以上200nm以下、最大高さ（Rmax）が1000nm以下であることが好ましい。Raが10nm未満の場合、フィルムに十分な滑り性を付与することができず、フィルム製膜時に巻き皺が発生したり、加工が困難となる。他方、Raが200nmより大きい場合、もしくはRmaxが1000nmより大きい場合、表面の荒れが大きく、フィルムの表面に接着剤の層を設けた際、フィルムと接着剤層の接着性が不十分となり、本発明の効果を得られにくくなる場合がある。Rmaxの下限は特に制限されないが、適度な滑り性を付与する観点から300nm以下とすることが適当である。

40

【0035】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの配向は、レーザーラマン分光に

50

より測定することができる。配向しているとは、レーザーラマン分光により得られる配向パラメータが、2.0～8.0の範囲であることをいう。より好ましくは、2.5～6.0である。配向パラメータが8.0を超えると、分子鎖配向が進み過ぎたり、結晶化が進行しすぎたりして、フィルムの加工時や使用時に破損したり、実用上使用に耐えない場合がある。また、配向パラメータが2.0未満の場合、分子鎖配向が不十分であったり、結晶化の進行が不十分であったりして、構造体の耐熱性が低下する場合がある。

【0036】

上記レーザーラマン分光による測定は常法を用いることができ、例えば、レーザーラマン装置(PDP320(フォトンデザイン社製))を用い、マイクロプロ-ブ対物レンズ100倍、対物レンズは、近赤外域(1064～1300nm)に透過性を有し、NA0.95、色収差補正されているものを使用することができる。クロススリット1mm、スポット径1μm、光源Nd-YAG(波長1064nm、出力:1W)、回折格子Spectrograph300g/mm、スリット:100μm、検出器InGaAs(Roper Scientific 512)が好ましく用いられる。

10

【0037】

測定に用いるフィルムは、サンプリングしてエポキシ樹脂に包埋後、マイクロ-ムでフィルム断面を作製した。フィルム断面がフィルム長手方向または幅方向に平行なものを調整し、各試料の中央点を測定点として、長手方向および幅方向のそれぞれに対して5個の試料を測定して平均値を算出した。測定は、入射光の偏光方向に平行な偏光方向に配置した偏光子を通して検出し、試料を回転させ、レーザー光の偏光方向に対して、フィルム面に平行な偏光方向と垂直な偏光方向を以てスペクトルを得た。配向パラメータは、下記式により算出した。

20

(配向パラメータ) = (I1575 / I740) (平行) / (I1575 / I740) (垂直)

I1575 / I740 (平行) : フィルム面に平行な偏光方向で測定したラマンスペクトルにおいて、1575 cm⁻¹付近のラマンバンドを740 cm⁻¹付近のラマンバンド強度で除したもの。

I1575 / I740 (垂直) : フィルム面に垂直な偏光方向で測定したラマンスペクトルにおいて、1575 cm⁻¹付近のラマンバンドを740 cm⁻¹付近のラマンバンド強度で除したもの。

30

【0038】

本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの厚みは、用途等により異なるが1μm以上、500μmが好ましく、より好ましくは、6μm以上、500μm以下であり、薄膜用途や作業性などの観点からは、より好ましくは10～300μmの範囲であり、さらに好ましくは20～200μmの範囲である。

【0039】

また、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムの融点は、250以上であることが好ましく、より好ましくは、260以上、さらに好ましくは、280以上である。

【0040】

また、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムは、本発明の目的を阻害しない範囲において、熱処理、成形、表面処理、ラミネート、コーティング、印刷、エンボス加工およびエッチングなどの任意の加工を行ってもよい。

40

【0041】

次いで、本発明の二軸配向ポリアリーレンスルフィドフィルムを製造する方法について、ポリアリーレンスルフィドとしてPPSを用いた二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムの製造を例に挙げて説明するが、本発明は、この説明によって限定されないことは無論である。

【0042】

PPS樹脂は、例えば、硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンをN-メチル-2-ピロ

50

リドン（NMP）などのアミド系極性溶媒中で、高温高圧下で反応させて得ることができる。必要に応じて、トリハロベンゼンなどの共重合成分を含ませることも可能である。重合度調整剤として苛性カリやカルボン酸アルカリ金属塩などを添加することもでき、230～280 で反応を行う。重合後にポリマを冷却し、ポリマを水スラリーとしてフィルターで濾過後、粒状ポリマを得る。これを酢酸塩などの水溶液中で30～100、10～60分攪拌処理し、イオン交換水にて30～80 で数回洗浄、乾燥してPPS粉末を得る。この粉末ポリマを酸素分圧10トール以下、好ましくは5トール以下でNMPにて洗浄後、30～80 のイオン交換水で数回洗浄し、5トール以下の減圧下で乾燥する。かくして得られたポリマは、実質的に線状のPPSポリマであるので、安定した製膜や延伸が可能になる。また、必要に応じて、他の高分子化合物や酸化珪素、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、架橋ポリエステル、架橋ポリスチレン、マイカ、タルクおよびカオリンなどの無機や有機化合物や熱分解防止剤、熱安定剤および酸化防止剤などを添加してもよい。

10

20

30

40

50

【0043】

PPS樹脂は加熱により架橋/高分子量化することができる。例えば、空気や酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素やアルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法を挙げることができる。処理温度は、通常170～280 が選択され、より好ましくは200～270 であり、また、処理時間は、通常0.5～100時間が選択され、より好ましくは2～50時間であるが、この両者を制御することにより製膜に有利な粘度とすることができる。処理装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼つきの加熱装置が挙げられ、効率性や品質の均一性の観点から、回転式あるいは攪拌翼つきの処理装置を用いることが好ましい。

【0044】

本発明に用いるPPS樹脂には、脱イオン処理が施されたものを用いることが好ましい。脱イオン処理の具体的方法としては、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理、および有機溶剤洗浄処理などを例示することができ、2種類以上の方法を組み合わせることもよい。

【0045】

PPS樹脂の有機溶剤洗浄処理の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、有機溶剤としては、PPS樹脂を分解する作用などを有していないものであれば特に制限はなく、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒の中で、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムが特に好ましく用いられる。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。

【0046】

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要に応じて適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度について特に制限はなく、常温～300 の範囲で任意の温度を選択することができる。洗浄温度が高くなるほど、洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150 の温度で十分効果が得られる。また、有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【0047】

PPS樹脂の熱水洗浄処理の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学変性の効果を発現するために、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧であるいは圧力容器内で加熱し攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の方が多い方が好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0048】

PPS樹脂の酸水溶液洗浄処理の具体的方法としては、以下の方法を例示することができる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要に応じて適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸は、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸やジクロロ酢酸などのハロゲン置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸やクロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸やサリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸およびフマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸および珪酸などの無機酸性化合物などが挙げられる。中でも酢酸と塩酸が好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は、残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また、洗浄に用いられる水は、酸処理によりPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水または脱イオン水であることが好ましい。しかし、酸水溶液洗浄処理を施したPPS樹脂（以下、酸末端PPS樹脂と称する場合があります）は、溶融結晶化温度が高く、溶融押し後に結晶化が進行する場合があります。特に、フィルム厚みが増加すると、溶融押し後のキャストドラム上で結晶化が進行するため、その後の延伸工程でフィルム破れを発生し、製膜安定性が悪化する場合があります。

【0049】

一方、酢酸カルシウム水溶液などのカルシウム塩水溶液で洗浄処理を施したPPS樹脂は、末端成分の一部がCa末端成分に置換すると考えられる（以下、Ca末端PPS樹脂と称する場合があります）。Ca末端PPS樹脂や、酸洗浄しないPPS樹脂（Na末端PPS樹脂と称する場合があります）は、酸末端PPS樹脂と比べ、溶融結晶化温度が低く、結晶化速度が低くなるため、厚物のフィルムを製膜する場合に、原料として使用すると溶融押し後のポリマの結晶化を抑制するために好ましい場合がある。本発明においては、酢酸カルシウム水溶液で洗浄処理を施したPPS樹脂が製膜安定性の観点から好ましく用いられる。

【0050】

PPS樹脂のオリゴマー成分を減少せしめる方法としては、溶融押し前の予備乾燥を行う方法、予備溶融混練（ペレタイズ）する方法が用いられるが、予備混練（ペレタイズ）する方法が好ましく、予備混練において、水添加することがオリゴマー低減により好ましく用いられる。

【0051】

次に、PPSのペレットを180で3時間以上真空乾燥し、押し機の溶融部が300～350の温度、好ましくは320～340に加熱された押し機に投入する。その後、押し機を経た溶融ポリマをフィルター内に通過させ、その溶融ポリマをTダイの口金を用いてシート状に吐出する。このフィルター部分や口金の設定温度は、押し機の溶融部の温度より3～20高い温度にすることが好ましく、より好ましくは5～15高い温度にする。このシート状物を表面温度20～70の冷却ドラム上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸フィルムを得る。

【0052】

次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向させる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法（長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行う方法などの一方向ずつの延伸を組み合わせた延伸法）、同時二軸延伸法（長手方向と幅方向を同時に延伸する方法）、又は

10

20

30

40

50

それらを組み合わせた方法を用いることができる。

【0053】

以下具体例として逐次二軸延伸法を挙げて説明すると、逐次二軸延伸は、未延伸ポリフェニレンスルフィドフィルムを加熱ロール群で加熱し、延伸倍率は平面性の良好なフィルムを得る観点から長手方向（MD方向）に3.0～4.2倍、好ましくは3.1～4.1倍、さらに好ましくは、3.2～4.0倍に1段もしくは2段以上の多段で延伸する（MD延伸）。延伸温度は、 T_g （ポリアリーレンスルフィドのガラス転移温度）～（ $T_g + 40$ ）、好ましくは（ $T_g + 2$ ）～（ $T_g + 30$ ）の範囲である。PPSの場合、延伸温度は、95～135であり、より好ましくは、97～125である。その後20～50の冷却ロール群で冷却する。

10

【0054】

MD方向の延伸に続く幅方向（TD方向）の延伸は、例えば、テンターを用いる方法が一般的である。このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、幅方向の延伸を行う（TD延伸）。延伸温度は T_g （ポリアリーレンスルフィドのガラス転移温度）～（ $T_g + 40$ ）が好ましく、より好ましくは（ $T_g + 2$ ）～（ $T_g + 30$ ）の範囲である。PPSの場合、95～135であり、より好ましくは、97～125である。延伸倍率は平面性の良好なフィルムを得る観点から3.0～4.2倍、好ましくは3.1～4.1倍、さらに好ましくは、3.2～4.0倍の範囲である。また、面積倍率（MD方向の倍率とTD方向の倍率の積）9倍以上、1.8倍以下が好ましく、9.6倍以上、1.4倍以下がより好ましい。面積延伸倍率が9倍未満の場合、平面性が悪化する場合がある。ここで、の引張破断伸度を改善するためには長手方向（MD方向）に3～4倍、好ましくは3.1～3.4倍、さらに好ましくは、3.2～3.3倍に1段もしくは2段以上の多段で延伸、幅方向（TD方向）に3～4倍、好ましくは3.1～3.6倍、さらに好ましくは3.2～3.5倍の範囲で適宜組み合わせ、面積倍率（MD方向の倍率とTD方向の倍率の積）9倍以上、1.3倍以下が好ましく、9.6倍以上、1.2倍以下とすることがより好ましい。面積倍率が1.3倍を越えるような延伸の場合は、引張破断伸度が100%未満となる場合がある。

20

【0055】

次に、この延伸フィルムを緊張下で熱固定する。1段熱固定の場合の好ましい熱固定温度は250～280であり、熱固定工程と緩和処理工程の合計時間は、二軸配向ポリフェニレンスルフィドの厚みが50 μ m未満の場合、1～10秒、好ましくは3～8秒である。また、二軸配向ポリフェニレンスルフィドの厚みが50 μ mを超える場合、熱固定工程と緩和処理工程の合計時間は、5～60秒、好ましくは10～30秒である。より好ましい熱処理は多段熱固定である。この場合、1段目の熱固定温度は160～220、好ましくは180～220であり、二軸配向ポリフェニレンスルフィドの厚みが50 μ m未満の場合、処理時間は1～15秒が好ましく、より好ましくは1～8秒である。また、二軸配向ポリフェニレンスルフィドの厚みが50 μ m以上の場合においても、1段目の熱固定の処理時間は、1～15秒が好ましく、より好ましくは1～8秒である。続いて行う後段の熱固定の最高温度は250～280、好ましくは、260～280である。さらにこのフィルムを250～280、より好ましく260～280で幅方向に弛緩処理する。弛緩率は、0.1～8%であることが好ましく、より好ましくは2～5%の範囲である。250以上の後段の熱固定工程および弛緩処理工程の合計時間は、二軸配向ポリフェニレンスルフィドの厚みが50 μ m未満の場合、1～15秒が好ましく、さらに好ましくは2～10秒である。また、二軸配向ポリフェニレンスルフィドの厚みが50 μ m以上の場合、250以上の後段の熱固定工程および弛緩処理工程の合計時間は、1～30秒が好ましく、より好ましくは5～20秒である。

30

40

【0056】

さらに、フィルムを室温まで、必要ならば、長手および幅方向に弛緩処理を施しながら、フィルムを冷やして巻き取り、目的とする二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得る。

50

【 0 0 5 7 】

さらに、本発明においては、表面自由エネルギーの値を所望の範囲とする方法としては、フィルムの片面あるいは両面にコロナ放電処理を施すことが挙げられる。該放電処理を行う方法としては、フィルムの製造工程中に行う方法であっても、フィルムを製造した後の段階で行ってもよい。ここでコロナ放電処理法として、大気中で実施するコロナ放電処理、窒素雰囲気下で実施するコロナ放電処理、炭酸ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気下で実施するコロナ放電処理があげられ、中でもフィルムと接着剤の層との接着性向上の観点から、窒素雰囲気下あるいは炭酸ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気下でコロナ放電処理を実施することが好ましい。さらにここであげられたコロナ放電処理は単独あるいは複数の組み合わせで施してもよい。ここで、炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガス雰囲気下のコロナ放電処理とは、処理フィルム表面に有効にカルボニル官能基や含窒素原子官能基が導入され、表面を活性化させる処理である。また窒素雰囲気下のコロナ放電処理とは、放電処理によって処理フィルム表面に有効に含窒素原子官能基が導入され、表面を活性化させる処理である。これら窒素ガスとの混合ガス雰囲気下、窒素雰囲気下とは処理フィルム表面に有効に所望の官能基が導入され得る雰囲気下であればよいが、好ましくは酸素濃度が10体積%以下、より好ましくは5体積%以下の雰囲気下である。酸素濃度が高い場合、通常の空気中の放電処理と同様になり、酸素原子に由来する官能基が選択的に処理表面に導入される傾向があったり、酸素の影響でフィルム表面においてラジカル発生に伴う分子鎖切断が生じやすく、接着剤の層との接着性が劣ったフィルムとなる場合がある。ここで酸素濃度はコロナ処理装置のドラム付近で酸素濃度計にて計測が可能である。

10

20

【 0 0 5 8 】

また本発明のコロナ放電処理時の処理強度は、本発明の効果が損なわれない範囲内で適宜選択することができるが、 $20\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上 $300\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは $25\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上 $200\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $30\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以上 $100\text{ W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ 以下とすることにより本発明の効果を得られやすい。処理強度が弱過ぎる場合は、放電処理による効果が得られにくく、処理強度が強過ぎる場合は、処理表面が親水化しすぎる、あるいは処理表面にダメージを与えるなどの悪影響が起こりやすくなる。

【 0 0 5 9 】

また、放電処理の処理強度としては、下記式で定義づけられる「E値」を用いることができる。このE値は、処理装置が異なった場合絶対値を単純に比較することはできず、例えば濡れ性を指標にしたマスターカーブを作成することにより比較することができる。本発明におけるE値は、高周波電源（AGI-024型、春日電機株式会社製）の装置を使用した場合の値で表記する。

30

【 0 0 6 0 】

$$E \text{ 値} = [(\text{印加電圧}) \times (\text{印加電流})] / [(\text{処理速度}) \times (\text{電極幅})]$$

ここで、印加電圧（V）、印加電流（A）、処理速度（m/min）、電極幅（m）である。

【 0 0 6 1 】

次いで、接着材料とするためには、得られたフィルムの少なくとも一面に接着剤の層を設ける。接着剤層を設ける方法としては、接着剤溶液を塗工・乾燥する方法や接着剤層をラミネートする方法などが挙げられる。シリコン系粘着剤を用いる場合は、その厚みは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

40

【 0 0 6 2 】

本発明の特性値の測定方法ならびに評価方法は次のとおりである。

(1) 破断強度、破断伸度

A S T M - D 8 8 2 に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件で行い、試料数10にて、それぞれについて平均値をとった。

50

【 0 0 6 3 】

測定装置：オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置 “ テンシロン A M F / R T A - 1 0 0 ”

試料サイズ：幅 1 0 m m × 長さ 1 5 0 m m

試長間：1 0 0 m m

引張り速度：3 0 0 m m / 分

測定環境：2 3

(2) ヨウ化メチレンの接触角 およびエチレングリコールの接触角

表面自由エネルギーおよびその各成分（分散力、極性力、水素結合力）の値が既知の 4 種の液体として、水、エチレングリコール、ホルムアミド、ヨウ化メチレンを用い、2 3、6 5 % R H 下で、接触角計 C A - D 型（協和界面科学（株）製）にて、各液体のフィルム表面上での接触角（ / 2 ）を測定した。1 つの測定面に対し 5 回測定を行いそれら接触角（ / 2 ）の平均値を 2 倍にした値を接触角（ ）とした。

10

(3) 表面自由エネルギー

上記（ 2 ）で得られた接触角の値および各液体の既知の値（ P a n z e r による方法 I V （日本接着協会誌 v o l . 1 5、N o . 3、p 9 6 に記載）の数値）から、拡張 F o w k e s 式と Y o u n g の式より導入される下記式を用いて各成分の値を計算した。

$$\left(\gamma^d \cdot \cos \theta^d \right)^{1/2} + \left(\gamma^p \cdot \cos \theta^p \right)^{1/2} + \left(\gamma^h \cdot \cos \theta^h \right)^{1/2} = \left(1 + \cos \theta \right) / 2$$

ここで、 γ^d 、 γ^p 、 γ^h は、それぞれ測定液の分散力、極性力、水素結合力の各成分の値（既知）を表し、 θ は測定面上での測定液の接触角を表し、また、 γ^d 、 γ^p 、 γ^h は、それぞれフィルム表面の分散力、極性力、水素結合力の各成分の値を表す。既知の値および θ を上記の式に代入して得られた連立方程式を解くことにより、測定面の 3 成分の値を求める。本発明においては、求められた分散力、極性力、水素結合力の各成分の値の和を表面自由エネルギーの値とした。

20

(4) ガラス転移温度

J I S K 7 1 2 1 - 1 9 8 7 に準じて測定した。示差走査熱量計セイコーインスツルメンツ社製 D S C （ R D C 2 2 0 ） 、 データ解析装置として同社製ディスクステーション（ S S C / 5 2 0 0 ）を用いて、試料 5 m g をアルミニウム製受皿上 3 5 0 で 5 分間熔融保持し、急冷固化した後、室温から昇温速度 2 0 / 分で昇温した。なお、ガラス転移温度（ T g ）は下記式により算出した。

30

$$\text{ガラス転移温度} = \left(\text{補外ガラス転移開始温度} + \text{補外ガラス転移終了温度} \right) / 2$$

(5) 樹脂の融解温度

上記（ 4 ）と同様にして J I S K 7 1 2 1 1 9 8 7 に準じて示差走査熱量計セイコーインスツルメンツ社製 D S C （ R D C 2 2 0 ） 、 データ解析装置として同社製ディスクステーション（ S S C / 5 2 0 0 ）を用いて、試料 5 m g をアルミニウム製受皿上で室温から 3 4 0 まで昇温速度 2 0 / 分で昇温し、3 4 0 で 5 分間熔融保持し、急冷固化して 5 分間保持した後、室温から昇温速度 2 0 / 分で昇温した。そのとき、観測される融解の吸熱ピークのピーク温度を融解温度（ T m ）とした。

(6) 融点直下の微少吸熱ピーク温度

上記（ 4 ）と同様にして J I S K 7 1 2 1 1 9 8 7 に準じて示差走査熱量計セイコーインスツルメンツ社製 D S C （ R D C 2 2 0 ） 、 データ解析装置として同社製ディスクステーション（ S S C / 5 2 0 0 ）を用いて、試料 5 m g をアルミニウム製受皿上で室温から 3 4 0 まで昇温速度 2 0 / 分で昇温し、そのとき、結晶の融解熱量 3 0 j / g 以上を有する融解の吸熱ピークのピーク温度を融解温度（ T m ） 、 該 T m 直下の微少吸熱ピークを T m e t a とした。

40

(7) 熱収縮率

2 5 0 、あるいは 2 6 0 に加熱された熱風オープン中で、下記条件で加熱処理し、下記式に従って熱収縮率を算出した。寸法評価は、日本光学社製 P r o f i l e p r o j e c t o r m o d e l V - 1 6 A を用い、1 / 1 0 0 0 m m の位までの寸法を読みとり、1 / 1 0 0 m m の位の値を四捨五入し、1 / 1 0 m m の位の値とした。

50

【0064】

試料サイズ：幅10mm×長さ150mm

試長間：100mm

加熱処理温度：250 あるいは260

加熱処理時間：10分

試料状態：無張力

熱収縮率(%) = { (加熱処理前の寸法) - (加熱処理後の寸法) } / (加熱処理前の寸法) × 100

(8) 溶融粘度

フローテスターCFT-500(島津製作所製)を用いて、口金長さを10mm、口金径を1.0mmとして、予熱時間を5分に設定して、310 で測定した。

10

【0065】

剪断速度1000/sでの溶融粘度は、剪断速度500~1000/sおよび1000~2000/sでの溶融粘度をそれぞれn=2で測定し、両対数プロット上で直線近似して得られる相関線の剪断速度1000/sでの値とした。

(9) フィルム厚み

23 65%RHの雰囲気下でアンリツ(株)製電子マイクロメータ(K-312A型)を用いて、針圧30gにてフィルム厚みを測定した。

(10) フィルムと接着剤の層との接着性

23 ×65%RHの雰囲気下において、接着材料の接着剤の層側に、1mm幅で縦横に切れ目を入れて100個の升目を作り、その上にニチバン製No.405、幅18mmのセロハン粘着テープを手で強く圧着し、30秒放置した。その後、該セロハン粘着テープを、45°方向へ急速に剥がしフィルム表面の接着剤の塗膜残存率を目視確認した。接着剤層の残存率が100%のものを「○」、該残存率が90%以上のものを「△」、それに満たないものを「×」とした。 および ○ が合格、× は不合格。

20

(11) 加工適性

スコット耐揉摩耗試験機(東洋精機製)を用いて、JIS-K-6328-1981に従ったもみ試験を実施した。サンプルは接着材料を幅10mm、長さ200mmにカットイングしたものを使用し、荷重2.5kgで測定し、目視でフィルムと接着剤の層との劈開が確認できるか、フィルムそのものが破断するまでの回数を求める。以下の基準で判定した。 および ○ は合格、△ および× は不合格。

30

【0066】

○：100回以上

△：40回以上100回未満

○：20回以上40回未満

×：20回未満。

(12) 接着材料の接着性

接着材料を幅10mm、長さ200mmの大きさに裁断して、厚さ12μmの圧延銅箔を接着材料の接着剤の層側に積層して窒素雰囲気下で270℃、5MPaの条件で20分間の加熱プレスキュアを実施して銅貼板を作成した。この銅貼板についてスコット耐揉摩耗試験機(東洋精機製)を用いて、JIS-K-6328-1981に従ったもみ試験を実施した。荷重2.5kgで測定し、目視で銅箔と接着剤の層との劈開が確認できるか、フィルムと接着剤の層との劈開が確認できるか、フィルムそのものが破断するまでの回数を求める。以下の基準で判定した。 および ○ は合格、△ および× は不合格。

40

【0067】

○：100回以上

△：40回以上100回未満

○：20回以上40回未満

×：20回未満。

【実施例】

50

【0068】

(参考例1) PPS樹脂の調製

攪拌機付きの70リットルオートクレーブに、47.5%水酸化ナトリウム8267.37g(70.00モル)、96%水酸化ナトリウム2957.21g(70.97モル)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)11434.50g(115.50モル)、酢酸ナトリウム2583.00g(31.50モル)、及びイオン交換水10500gを仕込み、常圧で窒素を通じながら245まで約3時間かけて徐々に加熱し、水14780.1gおよびNMP280gを留出した後、反応容器を160に冷却した。仕込みアルカリ金属硫化物1モル当たりの系内残存水分量は、NMPの加水分解に消費された水分を含めて1.06モルであった。また、硫化水素の飛散量は、仕込みアルカリ金属硫化物1モル当たり0.02モルであった。

10

【0069】

次に、p-ジクロロベンゼン10235.46g(69.63モル)、NMP9009.00g(91.00モル)を加え、反応容器を窒素ガス下に密封し、240rpmで攪拌しながら、0.6/分の速度で238まで昇温した。238で95分反応を行った後、0.8/分の速度で270まで昇温した。270で100分反応を行った後、1,260g(70モル)の水を15分かけて圧入しながら250まで1.3/分の速度で冷却した。その後200まで1.0/分の速度で冷却してから、室温近傍まで急冷した。

20

【0070】

内容物を取り出し、26300gのNMPで希釈後、溶剤と固形物をふるい(80mesh)で濾別し、得られた粒子を31900gのNMPで洗浄、濾別した。これを、56000gのイオン交換水で数回洗浄、濾別した後、0.05重量%酢酸カルシウム水溶液70000gで洗浄、濾別した。70000gのイオン交換水で洗浄、濾別した後、得られた含水PPS粒子を80で熱風乾燥し、120で減圧乾燥した。得られたPPS樹脂は、熔融粘度が2000ポイズ(310、剪断速度1000/s)であり、ガラス転移温度が90、融点が280であった。

30

(参考例2) 粒子マスターチップの作成

参考例1で作成したPPS樹脂92重量部と平均粒径1.2μmの炭酸カルシウム粉末8重量部をベント付き同方向回転式二軸混練押出機(日本製鋼所製、スクリー直径30mm、スクリー長さ/スクリー直径=45.5)に投入し、滞留時間30秒、スクリー回転数300回転/分、330で熔融押出してストランド状に吐出し、温度25の水で冷却した後、直ちにカッティングして粒子マスターチップ(粒子8%含有)を作製した。

40

【0071】

(実施例1)

参考例1で作製したPPS樹脂96重量部、参考例2で作製した粒子マスターチップ4重量部を配合し、180で3時間減圧乾燥した後、熔融部が320に加熱されたフルフライトの単軸押出機に供給した。押出機で熔融したポリマを温度330に設定したフィルターで濾過した後、温度310に設定したTダイの口金から熔融押出して表面温度25のキャストドラムに静電荷を印加させながらキャストして冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。

40

【0072】

この未延伸フィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、予熱後、ロールの周速差を利用して、101のフィルム温度でフィルムの縦方向に3.9倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、延伸温度101、延伸倍率3.7倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、引き続いて温度260で4秒間熱処理(1段目熱処理)を行い、続いて260で4秒間熱処理(2段目熱処理)を行った。引き続き、260の弛緩処理ゾーンで4秒間横方向に8%弛緩処理を行った後、115の除冷工程を経て室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、

50

厚さ25 μm のフィルムを作製した。次いで得られたフィルムを炭酸ガスと窒素ガスとが1:4の体積比率で混合されたガス雰囲気下(酸素濃度が0体積%)で処理強度E値=30W $\cdot\text{min}/\text{m}^2$ で片面のみコロナ放電処理し、二軸配向ポリフェニレンスルフィドフィルムを得た。次いで、コロナ放電処理を施した表面の側に接着剤の層として、シリコーン系粘着剤(東レダウコーニングシリコーン社製SD-4587L)を5 μm の厚みとなるように塗工し、接着材料を得た。本実施例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高く、エチレングリコールの接触角が本発明の好ましい範囲内であり、フィルムと接着剤の層との接着性も良好であり、また接着材料としても接着性および加工適性に優れたものであった。

【0073】

10

(実施例2)

コロナ放電処理として窒素雰囲気下(酸素濃度が0体積%)で実施したこと以外は実施例1と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。本実施例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高く、ヨウ化メチレンの接触角が本発明の好ましい範囲内であり、フィルムと接着剤の層との接着性も良好であり、また接着材料としても接着性および加工適性に優れたものであった。

【0074】

(実施例3)

コロナ放電処理として大気中(酸素濃度が21体積%)で実施したこと以外は実施例1と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。本実施例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高いが、ヨウ化メチレンの接触角およびエチレングリコールの接触角が本発明の好ましい範囲外であり、フィルムと接着剤の層との接着性はやや劣るものの実質使用上問題のないレベルであり、接着材料として適したものであった。

20

【0075】

(実施例4, 5, 比較例2)

コロナ放電処理の処理強度(E値)を表1に記載の値にする以外は実施例2と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。実施例4および5で得られた二軸配向PPSフィルムおよび接着材料の特性は表1に示したとおりであり、本発明のものは表面自由エネルギーの値が高く、ヨウ化メチレンの接触角が本発明の好ましい範囲内であり、基材フィルムと接着剤の層との接着性も良好であり、耐熱性接着材料としても加工適性に優れたものであった。一方、E値が本発明の範囲外の比較例2の二軸配向PPSフィルムは表面自由エネルギーの値が低く、フィルムと接着剤の層との接着性が乏しく、耐熱性接着材料として接着性および加工適性が不足したものであった。

30

【0076】

(実施例6)

コロナ放電処理として炭酸ガスと窒素ガスとの混合ガスに酸素ガスを混合させ酸素濃度を5体積%とする以外は、実施例1と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。本実施例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび耐熱性接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高く、エチレングリコールの接触角が本発明の好ましい範囲内であり、基材フィルムと接着剤の層との接着性も良好であり、また接着材料としても接着性および加工適性に優れたものであった。

40

【0077】

(実施例7)

コロナ放電処理として窒素雰囲気に酸素ガスを混合させ酸素濃度を15体積%とする以外は、実施例2と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。本実施例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高いが、ヨウ化メチレンの接触角およびエチレングリコールの接触角が本発明の好ましい範囲外であり、フィルムと接着剤の層との接着性はや

50

や劣るものの実質使用上問題のないレベルであり、接着材料として適したものであった。

【0078】

(実施例8)

二軸配向PPSフィルムの製膜工程における延伸倍率を表1に示す倍率に変更した以外は実施例1と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。本実施例で得られた二軸配向PPS基材フィルムおよび耐熱性接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高く、エチレングリコールの接触角が本発明の好ましい範囲内であり、フィルムと接着剤の層との接着性も良好であり、接着材料としても優れていた。さらに二軸配向PPSフィルムの引張破断伸度が本発明の好ましい範囲内であり、耐熱性接着材料としての加工適性に極めて優れたものであった。

10

【0079】

(実施例9)

二軸配向PPSフィルムの製膜工程における延伸倍率および熱固定温度を表1に示す倍率および熱固定温度に変更した以外は実施例1と同様にして、二軸配向PPS基材フィルムおよび接着材料を作製した。本実施例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび耐熱性接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が高く、エチレングリコールの接触角が本発明の好ましい範囲内であり、フィルムと接着剤の層との接着性も良好であり、接着材料としても優れていた。さらに二軸配向PPSフィルムの引張破断伸度が本発明の好ましい範囲内であり、接着材料としての加工適性に極めて優れたものであった。

20

【0080】

(比較例1)

コロナ放電処理を施さないこと以外は、実施例1と同様にして、二軸配向PPSフィルムおよび接着材料を作製した。本比較例で得られた二軸配向PPSフィルムおよび接着材料の特性は表1に示したとおりであり、表面自由エネルギーの値が低く、フィルムと接着剤の層との接着性が乏しく、接着材料として接着性および加工適性が不足したものであった。

【0081】

【表 1】

表1	製膜条件										コロナ放電処理				フィルム物性					フィルムと 接着剤の接 着性	加工通性	接着材料 の接着性
	延伸倍 率 (倍) MD/TD	厚み (μ m)	面積 倍率 (倍)	1段目 熱固定温 度 ($^{\circ}$ C)	2段目 熱固定温 度 ($^{\circ}$ C)	弛緩処 理温度 ($^{\circ}$ C)	弛緩率 (%)	雰囲気	酸素濃度 (体積%)	処理強度 (W \cdot min /m 2)	破断伸度 (%) MD/TD	MI 接触角 θ ($^{\circ}$)	EG 接触角 θ ($^{\circ}$)	表面自由 エネルギー (mN/m)								
															3.9/3.7	25	14.4	270	260			
実施例1	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	混合ガス	0	30	83/105	25	13	60	◎	○	◎					
実施例2	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	窒素	0	30	83/104	12	40	51	◎	○	◎					
実施例3	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	大気中	21	30	80/99	23	19	58	○	○	○					
実施例4	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	窒素	0	50	81/102	17	35	52	◎	○	◎					
実施例5	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	窒素	0	80	80/100	20	26	57	◎	○	◎					
実施例6	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	混合ガス	5	30	83/105	28	15	56	◎	○	◎					
実施例7	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	窒素/酸素	15	30	83/104	21	25	52	○	○	○					
実施例8	3.7/3.7	25	13.69	270	260	260	8	混合ガス	0	30	95/115	24	12	61	◎	◎	◎					
実施例9	3.4/3.7	25	12.6	200	260	260	5	混合ガス	0	30	120/105	23	11	63	◎	◎	◎					
比較例1	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	未処理	未処理	未処理	82/104	23	66	44	x	△	x					
比較例2	3.9/3.7	25	14.4	270	260	260	8	窒素	0	10	83/104	10	45	48	x	△	x					

混合ガス:炭酸ガスと窒素の混合
 MI:ヨウ化メチレン
 EG:エチレングリコール

【産業上の利用可能性】

【0082】

10

20

30

40

50

本発明の二軸配向ポリアリレンスルフィドフィルムは、優れた耐熱性、寸法安定性、低吸湿性、耐薬品性を損なうことなく、接着剤層との接着性に優れ、電気・電子機器、機械部品および自動車部品など詳しくは電気絶縁材料や成形材料、回路基板材料、回路・光学部材などの工程フィルムや保護フィルム、中でも蓄電デバイス（例えば電解コンデンサー、電気二重コンデンサー、リチウムイオン電池など）素子止めテープ、また半導体チップを搭載したTAB用キャリアテープおよびリードフレーム固定用接着テープ、フレキシブルプリント回路基盤など接着材料の基材として好適に使用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA62 AA84 AA86 AA88 AB21 AE22 AF04Y AF21Y AF58 AG17
AH12 AH13 AH19 BA01 BB06 BB08 BC01 BC10
4F073 AA01 BA32 BB01 CA21 CA62 CA63 CA64 CA69
4J004 AA11 AB01 CA06 CC02 FA05