(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029131
(43) 공개일자 2025년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B29C 48/08* (2019.01)
B29C 48/16 (2019.01) *B29C 48/305* (2019.01)
B29C 48/395 (2019.01) *B29C 55/08* (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *B32B 38/00* (2006.01)
C08J 7/044 (2020.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B29C 48/08 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2025-7001631
(22) 출원일자(국제) 2023년06월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년01월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023627
(87) 국제공개번호 WO 2024/004952
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-106460 2022년06월30일 일본(JP)
JP-P-2023-015562 2023년02월03일 일본(JP)

(71) 출원인
도요 고한 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 시나가와쿠 히가시고탄다 2쵸메 18반 1고
(72) 발명자
이토, 요시미
일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이 1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니칼 리서치 래버러토리 나이
카와무라, 사토시
일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이 1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니칼 리서치 래버러토리 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

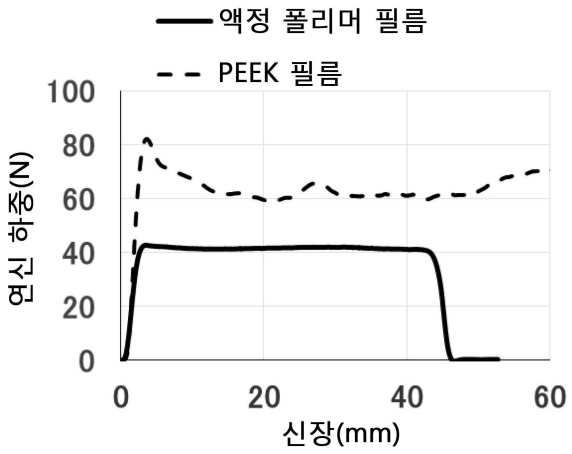
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **연신 액정 폴리머 필름, 적층체, 회로 기판, 및 액정 폴리머 필름의 제조 방법**

(57) 요 약

액정 폴리머로 이루어지는 액정 폴리머 필름으로서, 레이저 현미경에 의해 측정되는 적어도 한 면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 액정 폴리머 필름을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B29C 48/16 (2021.08)
B29C 48/305 (2019.02)
B29C 48/395 (2019.02)
B29C 55/08 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/36 (2013.01)
B32B 38/0008 (2021.01)
B32B 38/0012 (2021.01)
C08J 7/044 (2022.01)

(72) 발명자
사토, 유토
일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이 1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니칼 리서치 래버러토리 나이
에버트
일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이 1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니칼 리서치 래버러토리 나이
이케다, 야스유키
일본 7448611 야마구치 쿠다마츠시 히가시토요이 1296-1 도요 고한 가부시키가이샤 테크니칼 리서치 래버러토리 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

액정 폴리머로 이루어지는 연신 액정 폴리머 필름으로서, 레이저 현미경에 의해 측정되는 적어도 한 면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 연신 액정 폴리머 필름.

청구항 2

액정 폴리머로 이루어지는 연신 액정 폴리머 필름으로서, 적어도 한 면에 있어서, 레이저 현미경에 의해 측정되는 필름의 길이 방향의 표면 조도 Ra(MD)와 폭 방향의 표면 조도 Ra(TD) 중 큰 쪽이 0.7㎛ 미만이고, 또한, 상기 Ra(MD)와 상기 Ra(TD)의 차의 절대값이 0.15㎛ 미만인 연신 액정 폴리머 필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

X선 회절에 의한 극점 측정에 있어서, 필름을 45°(Schulz법에서의 α=45°) 기울인 상태로 면내방향(β 방향)으로 회전시키면서 110면의 회절 강도를 측정했을 때, 필름의 길이 방향을 β=0°로 하여 β=45°~135°, 135°~225°, 225°~315°, 315°~45°의 적분 강도를 구하고, β=45°~135°의 적분 강도와 β=225°~315°의 적분 강도의 합을 길이 방향의 적분 강도, β=135~225°의 적분 강도와 β=315°~45°의 적분 강도의 합을 폭 방향의 적분 강도로 했을 때, 하기의 (1)식으로 나타내지는 면배향도가 -0.5 이상 0.5 이하인 연신 액정 폴리머 필름.

면배향도=(길이 방향의 적분 강도-폭 방향의 적분 강도)/(길이 방향의 적분 강도+폭 방향의 적분 강도) (1)

청구항 4

연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서,

액정 폴리머로 이루어지는 미연신 액정 폴리머 필름의 적어도 한 면에, 지지 폴리머로 이루어지고, 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도 Ra가 1.5㎛ 이하인 지지 필름을 접합해 적층 필름을 수득하는 제1 공정과,

상기 적층 필름을 적어도 폭 방향으로 연신하는 제2 공정과,

연신된 상기 지지 필름을 박리하는 제3 공정을 구비하는 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 5

연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서,

용융한 액정 폴리머 및 지지 폴리머를, 상기 액정 폴리머로 이루어지는 층의 적어도 한 면에 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층이 적층되도록, 압출기를 이용해 막 형상으로 압출해 적층 필름을 수득하는 제1 공정과,

상기 적층 필름을 적어도 폭 방향으로 연신하는 제2 공정과,

연신된 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층을 박리하는 제3 공정을 구비하는 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1 공정이, 상기 지지 필름을 상기 미연신 액정 폴리머 필름에 접합하기 전에, 상기 미연신 액정 폴리머 필름의 접합면 및 상기 지지 필름의 접합면에 표면 처리를 실시하는 것을 포함하는 연신 액정 폴리머 연신 필름의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 표면 처리가 플라즈마 처리, 코로나 처리 및 화학적 처리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 공정이 상기 액정 폴리머의 융점 미만의 온도에서 연신을 실시하는 것을 포함하는 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 9

제4항, 또는 제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 공정에 있어서, 연신시의 온도에서의 상기 지지 필름의 인장 응력에 상기 지지 필름의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중이, 연신시의 온도에서의 상기 미연신 액정 폴리머 필름의 인장 응력에 상기 미연신 액정 폴리머 필름의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중 이상인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 제2 공정에 있어서, 연신시의 온도에서의 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층의 인장 응력에 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중이, 연신시의 온도에서의 상기 액정 폴리머로 이루어지는 층의 인장 응력에 상기 액정 폴리머로 이루어지는 층의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중 이상인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지지 폴리머가 방향족 폴리에테르 케톤 또는 폴리에스테르인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 폴리에스테르가 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 연신 액정 폴리머 필름을 포함하는 필름층과,

금속층을 구비하는 적층체.

청구항 14

제13항에 기재된 적층체를 구비하는 회로 기판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연신 액정 폴리머 필름, 적층체, 회로 기판, 및 액정 폴리머 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이동 통신 기술의 진전에 의해 통신의 고속화, 대용량화가 진행되고, 통신에 이용되는 주파수의 고주파화가 진행되고 있다. 제5 세대 이동 통신 시스템에 있어서는, Sub-6 대역의 3.7 GHz 대역과 4.5 GHz 대역, EHF(Extremely High Frequency) 대역의 28 GHz 대역이 사용되고, 또한 제6 세대 이동 통신 시스템에서는 90

GHz~300 GHz 범위의 주파수대가 검토되고 있다. 회로에 흐르는 신호는 그 주파수가 높아질수록 전송 손실이 커지기 때문에, 전송 손실이 적은 회로 및 회로용 재료가 요구되고 있다.

[0003] 스마트폰 등의 이동 통신에 이용되는 기기에는, 소형화, 경량화가 요구되기 때문에, 경량이면서도 자유롭게 굽힐 수 있는 플렉서블 프린트 기판(FPC: Flexible Printed Circuit)이 사용되고 있다. FPC는 신호가 지나는 동선 등의 도체와 이를 지지하는 절연 재료로 구성되고, 절연 재료로서 경량이면서 유연성이 있는 폴리머 필름이 이용되고 있다. 이 폴리머 필름에는, 고온 환경하에서도 연속 사용할 수 있는 내열성이 요구되는 것 외에, 고주파의 신호가 흐를 때의 전송 손실을 억제하기 위해, 유전율 및 유전정접(dissipation factor)이 낮은 것이 요구된다(예를 들면, 비특허 문헌 1).

[0004] FPC에 이용되는 저유전율, 저유전정접의 폴리머 필름으로는, 폴리이미드 필름, 액정 폴리머 필름이 있지만, 폴리이미드 필름은 내열성, 굴곡성이 뛰어난 한편, 흡수율이 크고, 흡습에 대한 치수 변화율이 크기 때문에, 미세 피치 패턴을 형성한 회로에서의 접속 신뢰성이 낮다. 이 때문에, 현재, 내열성이 뛰어나고, 저흡수성으로 치수 변화율이 작은 액정 폴리머 필름을 이용한 FPC의 개발이 진행되고 있다.

[0005] 액정 폴리머는 그 유동 방향으로 분자 배향하기 쉬운 성질이 있다. 필름의 일반적인 제조 방법인 용융 압출법에서는, 폴리머를 용융하고, T 다이 등으로부터 압출해 필름을 성형하기 때문에, 이 방법으로 제조된 필름의 액정 폴리머는 필름의 길이 방향으로 분자 배향하고 있다. 따라서, 이 방법으로 제조된 필름에서는, 필름의 길이 방향과 거기에 수직인 방향에서, 필름 물성(강도, 선팽창 계수 등)이 크게 달라, 이른바 이방성이 큰 상태가 되어 있다. 한편, FPC는, 폴리머 필름상에 동박을 접합하거나 폴리머 필름상에 동도금을 실시해 금속층을 적층한 후, 에칭 등에 의해 배선 패턴을 형성하는 등으로 제조된다. 이 때, 폴리머 필름과 금속층의 팽창율(선팽창 계수)이 상이하면, 온도 변화에 의해, 절연 필름과 금속층이 박리하거나, FPC에 휨이 발생하거나, FPC에 천공 가공을 실시한 다음 구멍이 어긋나는 등의 문제가 발생한다. 이와 같이, 이방성이 큰 액정 폴리머 필름을 FPC의 절연 재료로서 사용하면, 방향에 따라 선팽창 계수가 크게 상이하기 때문에, 상기의 문제가 발생하기 쉽다.

[0006] 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름 등의 폴리머 필름의 이방성을 저감하는 방법으로는, 폴리머 필름의 유리 전이 온도 이상, 융점 미만에서 분자 배향에 수직인 방향으로 필름을 연신하는 방법이 이용되고 있다. 그러나, T 다이로부터 압출한 액정 폴리머 필름은, 특히 분자 배향에 수직인 방향의 인장 강도가 현저하게 낮기 때문에, 액정 폴리머의 융점 미만의 온도에서, 분자 배향 방향으로 수직인 방향으로 당기면 쉽게 파단된다.

[0007] 따라서, T 다이로부터 압출한 액정 폴리머 필름을, 더블 벨트 프레스기의 무단(endless) 벨트 쌍의 사이에서 가열 가압 처리하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 1)이나, 인플레이션 다이로부터 액정 폴리머 필름을 통 형상으로 압출하고, 필름이 식어 굳어지기 전에 열풍을 불어 부풀리는 방법(예를 들면, 특허 문헌 2), T 다이로부터 압출한 액정 폴리머 필름의 양면에 다공질의 폴리테트라 플루오로 에틸렌(PTFE) 필름을 가열하면서 접합하고, 액정 폴리머 필름의 융점 이상의 온도에서 길이 방향으로 수직인 방향으로 연신하는 방법(예를 들면, 특허 문헌 3) 등이 제안되고 있다.

[0008] 또한, 도체를 흐르는 신호는, 표면 효과에 의해 고주파가 될수록 도체 표면을 흐르게 된다. 예를 들면, 도체 내를 흐르는 신호의 표피 깊이(δ)는, 도체의 투자율을 μ, 도전율을 σ로 하고, 도체를 흐르는 신호의 주파수를 f로 하면, 하기 의 (1)식과 같이 나타내진다(예를 들면, 비특허 문헌 2). 그리고, 동을 도체로 한 경우, μ는 5.90×10^{7}(H/m), σ=1.26×10^{-6}(S/m)으로서. f가 1 GHz에서 300 GHz까지의 표피 깊이(δ)를 구하면 도 1과 같이 된다. 제5 세대 이동 통신 시스템에서 사용되는 Sub-6 대역의 3.7 GHz에서는 표피 깊이(δ)가 약 1.1㎛이지만, EHF 대역의 28 GHz에서는 표피 깊이(δ)가 약 0.4㎛이다. 따라서, 도체 표면의 요철의 깊이가 클수록, 그리고 그 요철의 간격이 짧을수록, 같은 길이의 도체라도 신호가 흐르는 거리가 길어져 전송 손실이 증대한다. 따라서, 도체 표면에는 높은 평활성이 요구되어, 향후의 이동 통신 시스템에서 사용될 EHF 대역(약 30~300 GHz)용의 FPC의 도체 표면에는 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하일 것이 요구된다.

[0009] $$\delta = 1/\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma} \qquad (1)$$

[0010] 그리고, 도체 표면의 평활성에는, 도체를 적층하는 폴리머 필름 표면의 평활성도 영향을 준다. 특히 증착, 전해 도금, 무전해 도금에 의해, 금속층을 고분자 필름 표면에 형성해 FPC로 하는 경우, 폴리머 필름에는 도체와 동일한 정도의 평활성이 요구된다. 폴리머 필름의 평활성을 향상시키는 방법으로, 예를 들면 무전해 도금으로 금속층을 폴리머 필름 표면에 형성하는 경우, 폴리머 필름 표면의 표면 조도 저감과 금속층과의 밀착성 향상을 위

해, 폴리머 필름 표면에 알칼리 수용액과 아밀 알코올의 혼합액을 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 그러나, 이 방법에서는, 폴리머 필름 표면의 조도가 큰 경우, 알칼리 수용액과 아밀 알코올 혼합액과의 접촉 시간을 길게 해야만 하여, 생산 효율이 저하될 뿐만 아니라, 필름의 강도가 저하되는 등의 문제가 생긴다. 따라서, 이와 같은 처리를 실시하지 않아도 표면 조도가 작은 액정 폴리머 필름이 바람직하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허 제6930046호 공보

(특허문헌 0002) 특허 문헌 2: 일본 특허 제6656231호 공보

(특허문헌 0003) 특허 문헌 3: 일본 특허 제3958629호 공보

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) 비특허 문헌 1: 마츠시타 사치오 등, 「고속 전송용 기판 재료」, 일렉트로닉스 실장 학회지, 4권 7호, 551페이지, 2001년

(비특허문헌 0002) 비특허 문헌 2: 나카타 신야 등, 후쿠다 기보(2021년 10월)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 인플레이션 다이로부터 액정 폴리머 필름을 통 형상으로 압출하고, 필름이 식어 굳어지기 전에 열풍을 불어 부풀리는 종래의 방법에서는, 액정 폴리머의 이방성은 해소할 수 있지만, 부풀릴 때의 필름의 온도 불균일 등에 의해, 필름의 두께 불균일이나 필름 표면의 요철이 커진다. 또한, T 다이로부터 압출한 액정 폴리머 필름의 양면에 다공질의 폴리테트라 플루오로 에틸렌(PTFE) 필름을 가열하면서 접합하고, 액정 폴리머 필름의 융점 이상의 온도에서 길이 방향으로 수직인 방향으로 연신하는 방법에서는, 액정 폴리머의 융점 이상에서 연신하기 때문에, 필름의 두께 제어가 어렵고, 또한 다공질의 PTFE 표면의 요철이 액정 폴리머 필름에 전사되기 때문에 평활성이 떨어진다. 특허 문헌 3에는, 표면 조도 Ra가 0.1㎛ 이하인 액정 폴리머 필름이 개시되어 있지만, 접촉식 표면 조도 측정기로 측정된 것이다. 접촉식 표면 조도계는 촉침을 필름 표면에 접촉시키고, 표면을 따라가면서 촉침의 상하 방향의 변화(변위)를 검출한다. 촉침의 선단경은 최소 2㎛ 정도이기 때문에, 그것보다 미세한 간격의 요철의 조도를 계측할 수 없다. 이 때문에, 접촉식 표면 조도계에서는 폴리머 필름 표면의 평활성의 평가가 불충분하고, 특허 문헌 3에 기재된 액정 폴리머 필름을 FPC에 이용한 경우에는 고주파 신호의 전송 손실이 커져 버릴 우려가 있었다.

[0014] 본 발명의 목적은, FPC의 절연 재료로서 이용할 때, 특히 표면에 증착, 전해 도금, 무전해 도금에 의해, 금속층을 형성해 FPC로 하는 경우에, 고주파의 신호가 흐를 때의 전송 손실이 적은 FPC를 구현할 수 있는, 평활성이 높은 액정 폴리머 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은, 고주파 신호가 흐를 때의 전송 손실이 적은, 높은 평활성을 갖는 액정 폴리머 필름에 대해 예의 검토한 결과, 레이저 현미경에 의해 측정된 표면 조도를 적절히 제어함으로써, 필름 표면의 미세한 요철까지 반영된 평활성이 뛰어난 액정 폴리머 필름이 얻어지는 것을 알아내 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0016] [1] 즉, 본 발명의 제1 형태에 의하면, 액정 폴리머로 이루어지는 연신 액정 폴리머 필름으로서, 레이저 현미경에 의해 측정되는 적어도 한 면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 연신 액정 폴리머 필름이 제공된다.

[0017] [2] 본 발명의 제2 형태에 의하면, 액정 폴리머로 이루어지는 연신 액정 폴리머 필름으로서, 적어도 한 면에 있어서, 레이저 현미경에 의해 측정되는 필름의 길이 방향의 표면 조도 Ra(MD)와 폭 방향의 표면 조도 Ra(TD) 중 큰 쪽이 0.7㎛ 미만이고, 또한, 상기 Ra(MD)와 상기 Ra(TD)의 차의 절대값이 0.15㎛ 미만인 연신 액정 폴리머

필름이 제공된다.

[0018] [3] 본 발명의 제3 형태에 의하면, X선 회절에 의한 극점 측정에 있어서, 필름을 45°(Schulz법에서의 α=45°) 기울인 상태로 면내방향(β 방향)으로 회전시키면서 110면의 회절 강도를 측정했을 때, 필름의 길이 방향을 β=0° 로 하여 β=45° ~135° , 135° ~225° , 225° ~315° , 315° ~45° 의 적분 강도를 구하고, β=45° ~135° 의 적분 강도와 β=225° ~315° 의 적분 강도의 합을 길이 방향의 적분 강도, β=135° ~225° 의 적분 강도와 β=315° ~45° 의 적분 강도의 합을 폭 방향의 적분 강도로 했을 때, 하기의 (2)식으로 나타내지는 면배향도가 -0.5 이상 0.5 이하인 제1 또는 제2 형태의 연신 액정 폴리머 필름이 제공된다.

[0019] 면배향도=(길이 방향의 적분 강도-폭 방향의 적분 강도)/(길이 방향의 적분 강도+폭 방향의 적분 강도) (2)

[0020] [4] 본 발명의 제4 형태에 의하면, 액정 폴리머로 이루어지는 미연신 액정 폴리머 필름의 적어도 한 면에, 지지 폴리머로 이루어지고, 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도 Ra가 1.5㎛ 이하인 지지 필름을 접합해 적층 필름을 수득하는 제1 공정과, 상기 적층 필름을 적어도 폭 방향으로 연신하는 제2 공정과, 연신된 상기 지지 필름을 박리하는 제3 공정을 구비하는 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0021] [5] 본 발명의 제5 형태에 의하면, 용융한 액정 폴리머 및 지지 폴리머를, 상기 액정 폴리머로 이루어지는 층의 적어도 한 면에 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층이 적층되도록, 압출기를 이용해 막 형상으로 압출해 적층 필름을 수득하는 제1 공정과, 상기 적층 필름을 적어도 폭 방향으로 연신하는 제2 공정과, 연신된 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층을 박리하는 제3 공정을 구비하는 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0022] [6] 본 발명의 제6 형태에 의하면, 제4 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 제1 공정이, 상기 지지 필름을 상기 미연신 액정 폴리머 필름에 접합하기 전에, 상기 미연신 액정 폴리머 필름의 접합면 및 상기 지지 필름의 접합면에 표면 처리를 실시하는 것을 포함하는 연신 액정 폴리머 연신 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0023] [7] 본 발명의 제7 형태에 의하면, 제6 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 표면 처리가, 플라즈마 처리, 코로나 처리 및 화학적 처리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0024] [8] 본 발명의 제8 형태에 의하면, 제4~제7 중 어느 한 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 제2 공정이, 상기 액정 폴리머의 융점 미만의 온도에서 연신을 실시하는 것을 포함하는 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0025] [9] 본 발명의 제9 형태에 의하면, 제4 또는, 제6~제8 중 어느 한 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 제2 공정에 있어서, 연신시의 온도에서의 상기 지지 필름의 인장 응력에 상기 지지 필름의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중이, 연신시의 온도에서의 상기 미연신 액정 폴리머 필름의 인장 응력에 상기 미연신 액정 폴리머 필름의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중 이상인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0026] [10] 본 발명의 제10 형태에 의하면, 제5 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 제2 공정에 있어서, 연신시의 온도에서의 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층의 인장 응력에 상기 지지 폴리머로 이루어지는 층의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중이, 연신시의 온도에서의 상기 액정 폴리머로 이루어지는 층의 인장 응력에 상기 액정 폴리머로 이루어지는 층의 단면적을 곱함으로써 산출되는 연신 하중 이상인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0027] [11] 본 발명의 제11 형태에 의하면, 제4~제10 중 어느 한 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 지지 폴리머가, 방향족 폴리에테르 케톤 또는 폴리에스테르인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0028] [12] 본 발명의 제12 형태에 의하면, 제11 형태의 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법으로서, 상기 폴리에스테르가, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리머인 연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0029] [13] 본 발명의 제13 형태에 의하면, 제1~제3 중 어느 한 형태의 연신 액정 폴리머 필름을 포함하는 필름층, 및 금속층을 구비하는 적층체가 제공된다.

[0030] [14] 본 발명의 제14 형태에 의하면, 제13 형태의 적층체를 구비하는 회로 기판이 제공된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 레이저 현미경에 의해 측정되는 적어도 한 면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 것에 의해, FPC의 절연 재료로서 이용한 경우, 고주파의 신호가 흐를 때의 전송 손실이 적어져, 통신의 고속화, 대용량화가 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은, 동박의 표면을 흐르는 신호의 주파수와 신호가 흐르는 표피 깊이의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 2의 (a)는 접촉식 표면 조도계 및 레이저 현미경에 의해 측정되는 요철의 크기를 비교한 도면이고, 도 2의 (b)는 접촉식 표면 조도계 및 레이저 현미경에 의해 측정되는 미소 간격의 요철의 크기를 비교한 도면이다.

도 3은, 본 발명의 실시 형태에서의 실시예 1의 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중 및 PEEK 필름의 연신 하중을 비교한 그래프이다.

도 4는, 비교예 2에서의 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중 및 다공질 PTFE 필름의 연신 하중을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] <액정 폴리머 필름>

[0034] 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 액정 폴리머로 이루어지는 필름이다. 액정 폴리머로는, 특별히 한정되지 않지만, 서모트로픽(thermotropic)형 액정 성질을 나타내고, 또한, 융점이 250℃ 이상, 바람직하게는 280℃~380℃인 액정 폴리에스테르가 바람직하다. 이와 같은 액정 폴리에스테르로는, 예를 들면, 방향족 디올, 방향족 카본산, 히드록시 카본산 등의 모노머로부터 합성되는, 용융시에 액정성을 나타내는 방향족 폴리에스테르를 들 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌 테레프탈레이트와 파라히드록시 벤조산의 중축합체, 페놀 및 프탈산과 파라히드록시 벤조산의 중축합체, 2, 6-히드록시 나프토산과 파라히드록시 벤조산의 중축합체 등을 예시할 수 있다. 특히, 기계적 특성, 전기 특성, 내열성 등이 뛰어나다는 관점에서, 6-히드록시-2-나프토산 및 그 유도체를 기본 구조로 하고, 파라히드록시 벤조산, 테레프탈산, 이소프탈산, 6-나프탈렌 디카본산, 4, 4'-비페놀, 비스페놀 A, 히드로퀴논, 4, 4-디히드록시 비페놀, 에틸렌 테레프탈레이트 및 이들의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 모노머 성분으로서 적어도 갖는 방향족 폴리에스테르계 액정 폴리머가 바람직하다. 한편, 액정 폴리에스테르는 각각 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 이용할 수 있다.

[0035] 액정 폴리에스테르의 합성 방법은 공지의 방법을 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 용융 중합, 용융 중합법, 슬러리 중합법 등을 적용할 수 있다. 이들 중합법을 적용할 때, 통상의 방법에 따라, 아실화 내지는 아세틸화를 실시해도 된다.

[0036] 액정 폴리머는, 본 발명의 효과를 과도하게 해치지 않는 범위에서, 불소 수지, 폴리올레핀, 폴리시클로 올레핀 등의 폴리머나, 탄소수 10~25의 고급 지방산, 고급 지방산 에스테르, 고급 지방산 아미드, 고급 지방산 금속염 등의 이형 개량제, 염료, 안료, 카본 블랙 등의 착색제, 유기 충전제, 무기 충전제, 중공 입자, 산화 방지제, 열안정제, 광안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 윤활제, 대전 방지제, 계면활성제, 방청제, 발포제, 소포제, 형광제 등의 첨가제를 함유해도 된다. 이들 폴리머나 첨가제는 액정 폴리머 필름의 제막시에 용융 수지 조성물에 함유시킬 수 있다. 또한, 이들 폴리머나 첨가제는 각각 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합해 이용할 수 있다. 폴리머나 첨가제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 성형 가공성이나 열안정 등의 관점에서, 액정 폴리머 필름의 총량에 대해, 0.01~50 질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~40 질량%, 더 바람직하게는 0.5~30 질량%이다. 이들 폴리머, 첨가제 등은 미리 액정 폴리머에 첨가해도 되지만, 후술하는 연신 액정 폴리머 필름을 형성할 때, 액정 폴리머에 첨가해도 된다.

[0037] 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 레이저 현미경에 의해 측정되는 편면 또는 양면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하로 되어 있다. 본 발명에서 말하는 표면 조도 Ra는, 구체적으로는, 핀트(초점)가 맞았을 때 반사광량이 최대가 된다고 하는 공초점 원리에 기초해 비접촉으로 측정된 필름 표면의 산술 평균 조도이다.

[0038] 도 2의 (a)는 접촉식 표면 조도계 및 레이저 현미경에 의해 측정되는 요철의 크기를 비교한 도면이고, 도 2의 (b)는 접촉식 표면 조도계 및 레이저 현미경에 의해 측정되는 미소 간격의 요철의 크기를 비교한 도면이다.

[0039] 도 2의 (a)에 나타내는 바와 같이, 접촉식 표면 조도 측정기의 촉침(N)이 진입할 수 있는 정도의 간격(W_1)의 요철(오목부)에 있어서는, 접촉식 표면 조도 측정기로 측정되는 요철의 크기(깊이)(D_1-N)와 레이저 현미경(L)에 의해 측정되는 요철의 크기(D_1-L)는 대체로 같은 크기가 된다. 따라서, 측정 대상의 표면(S_1)에, 주로 이와 같은 간격의 요철이 존재하고 있는 경우에는, 각각의 방법으로 측정한 표면 조도의 값에 큰 차이는 생기지 않을 것으로 생각된다.

[0040] 그러나, 도 2의 (b)에 나타내는 바와 같이, 측정 대상의 표면(S_2)에 매우 미소한 간격(W_2)의 요철이 존재하는 경우, 접촉식 표면 조도 측정기에서는 촉침의 폭이 요철의 폭보다 넓어, 요철의 내부까지 진입할 수 없다. 이 때문에, 접촉식 표면 조도 측정기에서는, 미소한 간격의 요철의 크기가 실제보다 작게 측정되어 버리거나(D_2-N) 무시되어 버려, 표면 조도의 값이 실제보다 작은 값이 되어 버린다. 한편, 레이저 현미경에 의한 측정에서는, 레이저가 미소한 간격의 요철에도 진입할 수 있기 때문에, 요철의 정확한 크기를 측정할 수 있다(D_2-L). 이 때문에, 레이저 현미경에 의한 표면 조도의 측정에서는, 종래의 접촉식 표면 조도의 측정에 비해, 보다 미소한 간격의 요철 형상이 반영된 정확한 표면 조도의 평가를 실시할 수 있다. 특히, 고주파의 신호는, 이와 같은 미소한 간격의 요철에도 진입할 수 있기 때문에, 액정 폴리머 필름을 FPC에 이용했을 때 고주파 신호의 전송 손실을 저감하기 위해서는, 액정 폴리머 필름의 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도를 제어하는 것이 매우 중요하다.

[0041] 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 레이저 현미경에 의해 측정되는 적어도 한 면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 것으로, 그 필름과 도체를 접합해 적층체를 제조했을 때 그 필름과 도체의 계면이 평활해져, 고주파의 신호가 흐를 때의 전송 손실이 억제되기 때문에, 적층체에 의한 통신의 고속화 및 대용량화가 가능해진다. 한편, 표면 조도 Ra는, 연신 액정 폴리머 필름의 표면의 임의의 방향을 따라 측정할 수 있다. 즉, 임의의 방향을 따라 측정한 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하이면 되고, 임의의 방향을 따라 여러 차례 측정한 표면 조도 Ra의 평균이 0.5㎛ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 필름의 길이 방향(MD) 또는 폭 방향(TD)을 따라 측정한 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 것이 바람직하고, 길이 방향을 따라 측정한 표면 조도 Ra(MD) 및 폭 방향을 따라 측정한 표면 조도 Ra(TD) 모두가 0.5㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 특히, 길이 방향을 따라 여러 차례 측정해 얻어진 표면 조도 Ra(MD)의 평균이 0.5㎛ 이하이고, 또한, 폭 방향을 따라 여러 차례 측정해 얻어진 표면 조도 Ra(TD)의 평균이 0.5㎛ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 연신 액정 폴리머 필름의 양면에 도체를 접합했을 때, 이들 2매의 도체의 전송 손실을 억제할 수 있다는 관점에서, 레이저 현미경에 의해 측정되는 연신 액정 폴리머 필름의 양면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 연신 액정 폴리머 필름 표면의 표면 조도 Ra는 어떤 방향 및 어떤 면에서도, 바람직하게는 0.4㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.2㎛ 이하이다. Ra가 0.2㎛ 이하이면, 제6 세대 이동 통신 시스템에서 검토되고 있는 주파수 90 GHz의 신호가 동의 표면을 흐를 때의 표피 깊이 0.22㎛를 밑돌아, 전송 손실이 저감된다.

[0042] 또한, 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 적어도 한 면에서, 길이 방향의 표면 조도 Ra(MD) 및 폭 방향의 표면 조도 Ra(TD) 중 큰 쪽이 0.7㎛ 미만이고, 또한, 표면 조도 Ra(MD)와 표면 조도 Ra(TD)의 차의 절대값이 0.15㎛ 미만인 것에 의해서도, 전술한 바와 같이 고주파 신호의 전송 손실을 억제할 수 있다. 또한, 후술하는 회로 기판의 제조 방법에 의해, 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름을 이용한 회로 기판을 제조할 때, 그 필름상에 형성된 비배선 부분의 도체를 적은 에칭량으로 제거할 수 있어, 배선 부분에의 에칭의 영향을 작게 할 수 있기 때문에, 정밀한 회로가 형성된 회로 기판을 제조할 수 있다. 이와 같은 연신 액정 폴리머 필름에 있어서, 표면 조도 Ra(MD)와 표면 조도(TD) 중 큰 쪽은 0.7㎛ 미만이며, 바람직하게는 0.5㎛ 이하이며, 보다 바람직하게는 0.4㎛ 이하이며, 더 바람직하게는 0.2㎛ 이하이다. 또한, 표면 조도 Ra(MD)와 표면 조도 Ra(TD)의 차의 절대값은 0.15㎛ 미만이며, 바람직하게는 0.1㎛ 이하이며, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. 한편, 표면 조도 Ra(MD) 및 표면 조도 Ra(TD)는, 연신 액정 폴리머 필름의 한쪽 면에서 적어도 1회 측정해 얻어진 값이 전술한 관계를 만족하고 있으면 되지만, 여러 차례 측정해 얻어진 표면 조도 Ra(MD)의 평균 및 표면 조도 Ra(TD)의 평균이 전술한 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 또한, 연신 액정 폴리머 필름의 양면에 있어서, 표면 조도 Ra(MD) 및 표면 조도 Ra(TD)가 전술한 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

[0043] 연신 액정 폴리머 필름의 분자 배향의 이방성은, 이하와 같이 정해지는 면배향도가 소정의 범위 내인 것이 바람직하다. 우선, X선 회절에 의한 극점 측정에 있어서, 연신 액정 폴리머 필름을 45°(Schulz법에서의 α=45°) 기울인 상태로 면내방향(β 방향)으로 회전시키면서 110면의 회절 강도를 측정해, X선 회절 강도 프로파일을 제작한다. 이 프로파일에 있어서, 필름의 길이 방향을 β=0°로 하여 β=45°~135°, 135°~225°, 225°~315

° , 315° ~45° 의 적분 강도를 구하고, β=45° ~135° 에서의 적분 강도와 β=225° ~315° 에서의 적분 강도의 합을 길이 방향의 적분 강도로 한다. 또한, β=135° ~225° 에서의 적분 강도와 β=315° ~45° 에서의 적분 강도의 합을 폭 방향의 적분 강도로 한다. 이 때, 하기의 (3)식으로 나타내지는 면배향도가 -0.5 이상 0.5 이하인 것이 바람직하다. 면배향도는, 바람직하게는 -0.3 이상 0.3 이하이며, 보다 바람직하게는 -0.2 이상 0.2 이하이다.

[0044] 면배향도=(길이 방향의 적분 강도-폭 방향의 적분 강도)/(길이 방향의 적분 강도+폭 방향의 적분 강도) (3)

[0045] 110면의 회절 강도란, 액정 폴리머의 결정면(110면)의 회절 강도이다. 예를 들면, 2, 6-히드록시 나프토산과 파라히드록시 벤조산을 73:27의 몰비로 중축합시켜 얻어지는 액정 폴리머에서의 110면의 회절 강도란, 회절각(2Θ)이 10° ~40° 범위에서 X선 회절을 측정했을 때 2Θ=20° 로 관측되는 가장 큰 회절 강도이다. 길이 방향으로 배향한 액정 폴리머의 (110면)의 회절 강도는, 필름의 길이 방향을 β=0° 로 하면, β=90° 와 β=270° 가 최대가 되기 때문에, β=45° ~135° 의 적분 강도와 β=225° ~315° 의 적분 강도의 합을 길이 방향의 적분 강도, β=135° ~225° 의 적분 강도와 β=315° ~45° 의 적분 강도의 합을 폭 방향의 적분 강도로 한다. 적분 강도는, β를 횡축, 회절 강도를 종축으로 나타냈을 때의 면적으로 구해진다. 상기 (3)식에서 나타내지는 값이 양의 값이면 분자쇄는 길이 방향으로 배향하고 있는 것을 나타내고, 음의 값이면 폭 방향으로 배향하고 있는 것을 나타낸다.

[0046] 상기 (3)식으로 나타내지는 면배향도의 값이 -0.5 이상 0.5 이하인 것에 의해, 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름의 선팽창 계수의 이방성을 작게 할 수 있기 때문에, 연신 액정 폴리머 필름을 동과 적층해 FPC로 할 때, 선팽창 계수차에 의한 변형 등을 억제할 수 있다. 특히, 이 효과는 연신 액정 폴리머 필름에 열처리(후술한다)를 실시한 경우 보다 현저하다. 면배향도의 값은 -0.2~0.2가 바람직하고, 이 범위이면 연신 액정 폴리머 필름의 선팽창 계수를 필름의 길이 방향, 폭 방향 모두 약 10~30 ppm으로 할 수 있고, 또한 면배향도의 값을 -0.1~0.1로 함으로써, 선팽창 계수가 동의 선팽창 계수 18 ppm에 더욱 가까운 값이 된다.

[0047] <연신 액정 폴리머 필름의 제조 방법>

[0048] 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름을 제조하기 위한 방법을 이하에 설명한다. 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 미연신 액정 폴리머 필름의 양면에 지지 폴리머 필름을 접합해 서로를 밀착시켜 적층 필름으로 하고(제1 공정), 이 적층 필름을 연신한 후(제2 공정), 지지 폴리머 필름을 박리하는(제3 공정) 것에 의해 얻을 수 있다.

[0049] 제1 공정에서 이용하는 미연신 액정 폴리머 필름은, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, T 다이를 이용한 용융 압출 제막법(T 다이 용융 압출)에 의해 액정 폴리머를 필름상에 제막해, 미연신 액정 폴리머 필름을 형성할 수 있다. 구체적으로는, 액정 폴리머를 압출기로 용융 혼련해, T 다이를 통해 용융 수지를 압출하고, 금속 롤상에서 고화함으로써 미연신 액정 폴리머 필름을 얻을 수 있다. 압출기의 실린더의 온도는 바람직하게는 230℃~360℃이며, 보다 바람직하게는 280℃~350℃이다. T 다이의 슬릿 간격은, 사용하는 액정 폴리머의 종류, 조성, 목적하는 필름의 성능 등에 따라 적절하게 설정할 수 있다. T 다이의 슬릿 간격은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.1㎜~1.5㎜이며, 보다 바람직하게는 0.1㎜~1.0㎜이다.

[0050] 전술한 방법으로 얻어지는 미연신 액정 폴리머 필름의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, T 다이 용융 압출 성형시의 취급성이나 생산성의 관점에서, 바람직하게는 10㎛~500㎛이며, 보다 바람직하게는 20㎛~300㎛이며, 더 바람직하게는 30㎛~250㎛이다.

[0051] 지지 폴리머 필름은, 미연신 액정 폴리머 필름을 연신할 때 그 필름이 파단되는 것을 막기 위해, 미연신 액정 폴리머 필름에 적층해 이용되는 필름이다. 지지 폴리머 필름을 구성하는 지지 폴리머로는, 방향족 폴리에테르 케톤 또는 폴리에스테르를 들 수 있다. 방향족 폴리에테르 케톤의 구체적인 예로는, 폴리에테르 케톤(PEK), 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 폴리에테르 케톤 케톤(PEKK), 폴리에테르 에테르 케톤 케톤(PEEKK) 등을 예시할 수 있다. 폴리에스테르의 구체적인 예로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 등을 예시할 수 있다. 이들 폴리머는 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 함께 사용할 수 있다. 그 중에서도 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)가 바람직하다. 또한, 이들 필름은 결정화했거나 또는 연신된 필름인 것이, 내열성이 높고, 고온에서 연신할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0052] 지지 폴리머 필름의 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도 Ra는, 바람직하게는 1.5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1.0㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.5㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.2㎛ 이하이다. 지지 폴리머 필름의 표면 조도를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 연신 액정 폴리머 필름의 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도 Ra

를 0.5㎛ 이하로 제어할 수 있다.

[0053] 미연신 액정 폴리머와 지지 폴리머 필름을 적층하는 경우, 미연신 액정 폴리머 필름의 편면만 또는 양면에 지지 폴리머 필름을 적층할 수 있지만, 양면에 적층한 것이, 얻어지는 연신 액정 폴리머 필름의 양면의 표면 조도 Ra를 0.5㎛ 이하로 제어할 수 있다는 점, 및 후술하는 제2 공정에서, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름이 적층된 적층 필름을 폭 방향(TD)으로 연신할 때, 미연신 액정 폴리머 필름의 파단 등의 문제를 저감할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0054] 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름을 접합하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 접착제 등을 필요로 하지 않는다는 관점에서, 열 라미네이트법이 바람직하다. 열 라미네이트법에서는, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 적층 필름을 한 쌍의 가열된 롤로 가열하면서, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름을 압착한다. 열 라미네이트법에서의 조건은, 액정 폴리머 및 지지 폴리머의 물성에 맞추어 적절하게 선택할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 액정 폴리머의 융점 부근의 온도이면서 지지 폴리머의 융점 부근의 온도에서 가열 및 압착을 실시하는 것이 바람직하다.

[0055] 열 라미네이트만으로는 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 필름이 밀착되기 힘든 경우, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름을 접합하기 전에, 미연신 액정 폴리머 필름에서 지지 폴리머 필름과 접촉하는 면(접합면) 및 지지 폴리머 필름에서 미연신 액정 폴리머 필름과 접촉하는 면(접합면)에, 각각 표면 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 표면 처리의 방법으로는, 전기 에너지를 주어 플라즈마 상태로 한 기체를 표면에 조사하는 플라즈마 처리, 방전에 의해 표면을 활성화하는 코로나 처리, 표면에 자외선이나 전자선을 조사해 활성화하는 방법, 화염을 표면에 쏘아 활성화하는 방법, 중크롬산 칼륨 등에 의해 표면을 산화시키는 화학 처리, 프라이머를 도포하는 프라이머 처리 등을 예시할 수 있다. 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름을 접합하기 전에 이와 같은 표면 처리를 실시함으로써, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 표면 처리의 방법은, 액정 폴리머 및 지지 폴리머의 물성 등에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 밀착성을 높일 수 있어, 얻어지는 연신 액정 폴리머 필름의 손상을 줄일 수 있다는 관점에서, 플라즈마 처리, 코로나 처리, 화학 처리가 바람직하고, 특히 플라즈마 처리가 바람직하다.

[0056] 한편, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 밀착성을 향상시키는 방법으로는, 그 밖에도, 지지 폴리머 필름의 표면에 폴리에스테르계의 수지 재료로 구성된 이(易)접착층을 마련하는 방법 등을 들 수 있다.

[0057] 다음으로, 제2 공정으로, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름이 적층된 적층 필름을 폭 방향(TD)으로 연신한다. 적층 필름을 폭 방향으로 연신함으로써, 얻어지는 연신 액정 폴리머 필름의 이방성을 저감시킬 수 있다. 적층 필름을 연신하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 적층 필름의 양단을 클립으로 잡고 가열 연신하는 텐터(tenter) 횡연신법이 바람직하다. 연신 배율 및 연신 속도에 대해서는, 지지 필름이 연신 가능함과 함께 액정 폴리머로 이루어지는 필름의 연신 후의 형상, 물성이 원하는 범위가 되도록 적절하게 선택한다. 연신 배율은 바람직하게는 1.5~10배, 보다 바람직하게는 2~5배이다. 연신 속도는, 바람직하게는 1~5000 %/분, 보다 바람직하게는 50~2500 %/분이다. 또한, 연신 후의 면배향도를 조정하기 위해, 필요에 따라 길이 방향(MD)으로의 연신을 추가해도 된다.

[0058] 적층 필름을 연신할 때의 온도는, 50℃~350℃의 범위로 하는 것이 바람직하고, 액정 폴리머의 융점 미만의 온도로 하는 것이 보다 바람직하고, 액정 폴리머의 융점보다 30℃~200℃ 낮은 온도로 하는 것이 더 바람직하고, 액정 폴리머의 융점보다 80℃~200℃ 낮은 온도로 하는 것이 특히 바람직하다. 적층 필름을 연신할 때의 온도를 액정 폴리머의 융점 미만의 온도로 함으로써, 얻어지는 연신 액정 폴리머 필름의 평활성을 향상시킬 수 있고, 두께 불균일이나 줄무늬가 없이 제막성이 뛰어난 것으로 할 수 있다. 또한, 적층 필름을 연신할 때의 온도를 액정 폴리머의 유리 전이 온도 이상으로 함으로써, 미연신 액정 폴리머 필름이 늘어나기 쉬워지기 때문에 보다 바람직하다.

[0059] 또한, 적층 필름을 연신하고 있는 동안, 미연신 액정 폴리머 필름의 양면에 적층된 2개의 지지 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중의 합계가, 항상 미연신 액정 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다. 여기에서, 연신 하중이란, 필름을 연신할 때 필름에 가해지는 하중으로, 필름의 인장 응력에 필름의 단면적을 곱해 얻어지는 값이다.

[0060] 적층 필름을 연신하고 있는 동안, 2개의 지지 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중의 합계가 미연신 액정 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중 이상이 되도록 함으로써, 액정 폴리머의 융점 미만의 온도라도, 미연신 액정 폴리머 필름을 파단시키지 않고 연신할 수 있다. 그 이유에 대해서는 분명하지 않지만, 미연신 액정 폴리머 필름보다

연신 하중이 높은 지지 폴리머 필름을 미연신 액정 폴리머 필름에 밀착시킴으로써, 액정 폴리머 필름에 가해지는 인장 하중이 분산되어, 파단이 일어나기 쉬운 부분에의 응력 집중이 억제되기 때문이라고 생각된다.

[0061] 한편, 2개의 지지 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중의 합계가 미연신 액정 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중 이상이 되도록 하려면, 미연신 액정 폴리머 필름의 두께와 지지 폴리머 필름의 두께의 비, 지지 폴리머 필름의 재료 및 표면 조도, 그리고 연신시의 온도 및 연신 속도를 적절히 선택함으로써 실현할 수 있다. 예를 들면, 액정 폴리머의 종류에 따라 정해지는 연신시의 온도에 따라, 지지 폴리머 필름의 재료를 선택할 수 있다.

[0062] 또한, 미연신 액정 폴리머 필름의 편면에만 지지 폴리머 필름을 적층한 적층 필름을 사용하는 경우에는, 1개의 지지 폴리머 필름과 가해지는 연신 하중이 미연신 액정 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중 이상이 되도록 적층 필름의 연신을 실시하면 된다.

[0063] 지지 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중과 미연신 액정 폴리머 필름에 가해지는 연신 하중의 관계를 양호하게 조정할 수 있다는 관점에서, 지지 폴리머 필름과 미연신 액정 폴리머 필름의 두께의 비는, 「1개의 지지 폴리머 필름의 두께/미연신 액정 폴리머 필름의 두께」의 비로 0.01~10.0으로 하는 것이 바람직하고, 0.1~1.0으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.2~0.8로 하는 것이 더 바람직하다.

[0064] 마지막으로, 제3 공정으로서, 연신된 적층 필름의 지지 폴리머 필름을 박리함으로써, 연신 액정 폴리머 필름을 얻을 수 있다.

[0065] 제3 공정에 있어서, 지지 폴리머 필름을 박리한 후, 연신 액정 폴리머 필름을 그 융점-50℃에서 융점까지의 범위에서 열처리해도 된다. 이에 따라, 액정 폴리머 필름의 내열성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 선팽창 계수를 저감시킬 수 있다.

[0066] 한편, 전술한 방법에서는, 제1 공정에서 액정 폴리머로 이루어지는 필름과 지지 폴리머로 이루어지는 필름을 적층함으로써 적층 필름을 얻었지만, 적층 필름을 수득하는 방법은 특별히 이것으로 한정되지 않는다. 예를 들면, 액정 폴리머를 제1 압출기로 용융함과 함께, 지지 폴리머를 제2 압출기로 용융하고, 액정 폴리머로 이루어지는 층의 편면 또는 양면에 지지 폴리머로 이루어지는 층이 적층되도록 각각의 폴리머를 막 형상으로 압출(공압출)함으로써 적층 필름을 형성해도 된다.

[0067] 액정 폴리머로 이루어지는 층의 편면 또는 양면에 지지 폴리머로 이루어지는 층을 적층하는 방법으로는, T 다이로부터의 다층 압출 필름의 성형 방법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 2개의 압출기로부터 공급되는 용융된 액정 폴리머와 지지 폴리머를 피드 블록에 공급해 합류시킨 후, T 다이로부터 막 형상으로 압출하는 피드 블록법, 용융된 액정 폴리머와 지지 폴리머를 T 다이에 각각 공급하고, 막 형상으로 겹쳐 압출하는 멀티 매니폴드법 등을 들 수 있다. 얻어지는 연신 액정 폴리머 필름의 평활성을 향상시킨다는 관점에서, 액정 폴리머와 지지 폴리머의 용융시의 점도나 유동 특성이 상이한 경우를 고려해, 멀티 매니폴드법을 적용하는 것이 바람직하다.

[0068] 제1 공정에서 액정 폴리머와 지지 폴리머를 각각 막 형상으로 압출함으로써 적층 필름을 형성한 경우에는, 제2 공정에서 지지 폴리머로 이루어지는 층에 가해지는 연신 하중이 액정 폴리머로 이루어지는 층에 가해지는 연신 하중 이상이 되도록 적층 필름의 연신을 실시하는 것이 바람직하다.

[0069] <적층체>

[0070] 본 발명의 적층체는, 전술한 연신 액정 폴리머 필름으로 이루어지는 필름층과 금속층을 구비하고 있다. 금속층을 구성하는 금속 재료로는, 예를 들면, 금, 은, 동, 철, 니켈, 알루미늄, 및 이들의 합금 금속 등을 들 수 있고, 동을 이용하는 것이 바람직하다.

[0071] 적층체는, 연신 액정 폴리머 필름의 평활성 및 이방성을 유지할 수 있는 한, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 연신 액정 폴리머 필름 표면에 금속층을 증착함으로써 적층체를 제조해도 되고, 무전해 도금 또는 전해 도금에 의해 연신 액정 폴리머 필름 표면에 금속층을 형성해도 된다. 또한, 동박 등의 금속박을 롤투롤(roll-to-roll) 방식 또는 연속 등방압 프레스식(더블 벨트식)으로 연신 액정 폴리머 필름과 금속박을 중첩하고, 연속적으로 열압착시킴으로써 적층체를 제조해도 된다. 또한, 스퍼터 에칭 등의 방법에 의해 산화물이나 오염을 제거함으로써 연신 액정 폴리머 필름 및 금속박의 표면을 활성화하고, 연신 액정 폴리머 필름과 금속박을 맞대 압연함으로써 접합하는 표면 활성화 접합을 이용해 적층체를 제조해도 된다.

[0072] <회로 기판>

[0073] 본 발명의 회로 기판은, 전술한 연신 액정 폴리머 필름으로 이루어지는 절연체(또는 유전체)와 도체층을 구비하

고 있다. 회로 기판의 형태는 특별히 한정되지 않고, 공지의 수단에 의해 각종 고주파 회로 기판으로서 이용할 수 있다. 회로 기판은 IC 칩 등의 반도체 소자를 탑재하고 있어도 된다.

[0074] 회로 기판의 도체층에는, 공지의 가공법에 의해 회로 패턴이 형성되어 있다. 도체층을 구성하는 금속 재료로는, 예를 들면, 금, 은, 동, 철, 니켈, 알루미늄, 및 이들의 합금 금속 등을 들 수 있다. 한편, 전술한 적층체의 금속층에 공지의 방법에 의해 회로 패턴을 형성해도 된다.

[0075] 회로 패턴이 형성된 회로 기판을 제조하는 방법으로는, 구체적으로는, MSAP(Modified Semi-Additive Process), SAP(Semi-Additive Process), Subtractive 방식 등의 종래 알려진 방법을 예시할 수 있다. 예를 들면, SAP의 경우, 연신 액정 폴리머 필름으로 이루어지는 절연체에 도체층으로서 무전해 동도금을 실시하고, 도체층 상의 비배선 부분을 마스킹하고, 마스킹되지 않은 부분에 전해 동도금을 실시해 추가의 도체층을 형성하고, 마스크를 제거하고, 마스크에 의해 덮여 있던 도체층을 에칭에 의해 제거하는 것에 의해 회로 기판을 제조할 수 있다. 또한, MSAP의 경우는, SAP에서의 무전해 동도금 대신에 극박 동박을 적층함으로써 회로 기판을 제조할 수 있다.

[0076] 전술한 MSAP 및 SAP 등의 회로 기판의 제조 방법은, 필름상에 적층된 도체층의 비배선 부분의 도체를 에칭 제거함으로써 회로를 형성하는 공정을 갖는다. 비배선 부분의 도체를 제거하지 못해 필름상에 남으면, 회로의 단락의 원인이 되기 때문에, 비배선 부분의 도체는 완전히 제거할 필요가 있다. 여기에서, 표면 조도가 큰 필름을 이용한 경우, 무전해 동도금층(도체층)이 필름 표면의 오목부에 깊숙히 밀려 들어가 에칭에 의한 제거가 곤란해진다. 필름의 깊숙히 밀려 들어간 비배선 부분의 도체를 완전하게 제거하려고 에칭을 강화하면, 배선 부분의 도체까지 에칭되어 버리는 문제가 있다. 또한, 길이 방향(MD)과 폭 방향(TD)의 표면 조도의 차가 큰 경우, 도체를 완전하게 제거하기 위해 표면 조도가 큰 쪽에 맞추어 에칭을 실시할 필요가 있다. 그러나, 표면 조도가 큰 쪽에 맞추어 에칭을 강화하면, 표면 조도가 작은 방향의 배선 부분의 도체가 과도하게 에칭되어 버려, 배선의 굵기가 MD와 TD에서 불균일하게 되어 버리는 문제가 있다. 이와 같이, 표면 조도가 크거나, 또는, MD와 TD의 표면 조도의 차가 큰 필름을 이용해 회로 기판을 제조하면, 배선 부분의 도체가 에칭되어 정밀한 회로를 형성할 수 없다는 문제가 있다. 이에 비해, 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름은, 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도 Ra가 제어되는 것에 의해, 회로 기판의 제조에서, 연신 액정 폴리머 필름의 표면에 도체층을 형성하고, 이것을 제거할 때, 필름의 표면에 도체가 남기 어렵다. 따라서, 본 발명의 연신 액정 폴리머 필름에 의하면, 필름상에 형성된 비배선 부분의 도체를 적은 에칭량으로 제거할 수 있어, 배선 부분에의 에칭의 영향을 작게 할 수 있기 때문에, 정밀한 회로가 형성된 회로 기판을 제조할 수 있다.

[0077] 본 발명의 회로 기판은, 특히, 고주파의 신호가 흐를 때의 전송 손실이 적다는 성질로부터, 각종 전송 선로, 예를 들면, 동축 선로, 스트립 선로, 마이크로 스트립 선로, 코프레이너(coplanar) 선로, 평행 선로 등의 전송 선로에 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 회로 기판은 안테나 및 안테나와 전송 선로가 일체화된 안테나 장치에 이용할 수 있다.

[0078] 안테나로는, 도파관 슬롯 안테나, 혼 안테나(horn antenna), 렌즈 안테나, 프린트 안테나, 트리플레이트 안테나(triplate antenna), 마이크로 스트립 안테나, 패치 안테나 등의 EHF나 마이크로파를 이용하는 안테나를 들 수 있다. 본 발명의 회로 기판을 안테나에 이용하는 경우에는, 회로 기판을 다층 회로 기판으로 하는 것이 바람직하다.

[0079] 또한, 본 발명의 회로 기판은 반도체 소자를 갖는 차량 탑재 레이더 등의 센서에 이용할 수 있다.

[0080] 《실시예》

[0081] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다.

[0082] ＜필름의 제막성＞

[0083] 제작한 연신 액정 폴리머 필름의 두께 불균일이나 줄무늬 등을 육안으로 평가했다. 실시예 10～14에서 얻어진 필름에 대해 평가를 실시했다.

[0084] ◎: 두께 불균일이나 줄무늬가 없이 양호.

[0085] ○: 두께 불균일은 없지만, 얇은 줄무늬가 보인다.

[0086] △: 두께 불균일이나 줄무늬가 보인다.

[0087] ×: 두께 불균일나 크랙이 크다.

[0088] ＜필름의 융점＞

[0089] 시차 주사 열량계(퍼킨엘머 제품, 모델명: DSC8500)로, 제작한 연신 액정 폴리머 필름을 0℃에서 10 ℃/분으로 승온했을 때 관측된 흡열 피크 온도를 융점으로 했다.

[0090] ＜필름의 표면 조도(레이저식)＞

[0091] 백색 간섭계 탑재 레이저 현미경(주식회사 키엔스 제품, 모델명: VK-X3000)을 사용해, 지지 폴리머 필름 및 연신 액정 폴리머 필름의 표면 조도 Ra를 구했다. 시야 범위 1052×1404㎛에서, 측정 기준 길이 0.25㎜, 평가 길이 1㎜, 컷오프치 λc 0.25㎜, (컷오프치 λs 없음)의 조건으로 조도 곡선을 계측하고, 산술 평균 조도를 산출함으로써 표면 조도 Ra를 구했다. 한편, 표면 조도 Ra는 필름의 앞뒤 각각에 대해, 필름의 길이 방향(MD)과 폭 방향(TD)별로 구했다.

[0092] ＜필름의 표면 조도(접촉식)＞

[0093] 접촉식 표면 조도 측정기(TOSEI ENGINEERING 제품, 모델명: SURFCOM 1400D-3DF)를 이용해, 선단 반경 2㎛의 촉침으로 JIS B0601: 1994에 준거해 측정 길이 4㎜, 컷오프 λc 0.8㎜로 연신 액정 폴리머 필름의 표면 조도 Ra를 구했다. 이하, 레이저식에서 구한 표면 조도 Ra와 구별하기 위해 접촉식에서 구한 표면 조도를 Ra'라고 기재한다. 표면 조도 Ra'는, 필름의 앞뒤 각각에 대해, 필름의 길이 방향(MD)과 폭 방향(TD)별로 구했다. 실시예 10～14, 비교예 4 및 참고예 1에서 얻어진 필름에 대해 평가를 실시했다.

[0094] ＜필름의 면배향도＞

[0095] 연신 액정 폴리머 필름에 대해, 시료 수평형 다목적 X선 회절 장치(주식회사 Rigaku 제품, 모델명: Ultima IV)를 이용해, 회절각(2θ)을 20° 로 고정하고, X선 타겟: Cu, 전압: 40 kV, 전류: 40 mA, α 각도=45° , β 각도=0～360° (필름의 길이 방향을 0° , 스텝 각도 5°)에서 극점 측정을 실시해, X선 회절 강도 프로파일을 제작했다. 이 프로파일의 β=45° ～135° , 135° ～225° , 225° ～315° , 315° ～45° 의 적분 강도를 구하고, β=45° ～135° 와 β=225° ～315° 의 적분 강도의 합을 길이 방향의 적분 강도, β=135° ～225° 와 β=315° ～45° 의 적분 강도의 합을 폭 방향의 적분 강도로 했을 때, 하기의 (4)식로부터 면배향도를 구했다. 실시예 1～14, 비교예 4 및 참고예 1에서 얻어진 필름에 대해 평가를 실시했다.

[0096] 면배향도=(길이 방향의 적분 강도-폭 방향의 적분 강도)/(길이 방향의 적분 강도+폭 방향의 적분 강도) (4)

[0097] ＜필름의 연신 하중 비교＞

[0098] 미연신 액정 폴리머 필름 샘플을 폭 방향(TD) 120㎜, 길이 방향(MD) 25㎜ 크기의 샘플로 잘라내, 샘플을 연신 방향이 TD가 되도록, 인장 시험기(오리엔테크 주식회사 제품 텐시론 A-500)에 척간 거리 20㎜로 세팅하고, 각 실시예, 비교예에서의 소정의 연신 온도, 연신 속도로 인장 시험을 실시했다. 인장 시험의 결과로부터, 신장 0㎜～60㎜(척간 거리 20㎜～80㎜, 1～4배)에서의 인장 응력을 종축, 신장을 횡축으로 한 SS 커브를 구했다. 미연신 액정 폴리머 필름의 인장 응력에 미연신 액정 폴리머 필름의 단면적의 값을 곱해, 미연신 액정 폴리머 필름의 SS 커브의 종축을 연신 하중으로 환산했다. 지지 폴리머 필름에 대해서도 마찬가지로 인장 시험을 실시해, SS 커브를 구하고 연신 하중으로 환산했다. 각각의 SS 커브에 대해, 신장 0㎜～60㎜의 범위에서, 동일한 신장에서의 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 연신 하중의 값을 비교해, 이하와 같이 평가했다. 한편, 액정 폴리머와 지지 폴리머의 공압출에 의해 적층 필름을 제조한 실시예 14에 대해서는, 지지 폴리머 필름을 대신해, 연신전의 적층 필름으로부터 박리한 지지 폴리머층을 이용해, 동일하게 인장 시험을 실시하고 연신 하중의 평가를 실시했다.

[0099] ○: 신장 0㎜～60㎜의 전범위에 걸쳐, 지지 폴리머 필름 또는 지지 폴리머층의 연신 하중≥미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중

[0100] ×: 신장 0㎜～60㎜의 범위에서, 지지 폴리머 필름 또는 지지 폴리머층의 연신 하중＜미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중이 되는 경우가 있다.

[0101] ＜필름의 선팽창 계수＞

[0102] 열기계 분석 장치(리가쿠 전기 주식회사제, 모델명: TMA8310)에, 연신 액정 폴리머 필름(폭 5㎜)을 설치하고(척간격 15㎜), 10 mN의 하중을 가하면서 30℃에서 150℃까지 5 ℃/분으로 가열했을 때 측정되는 치수 변화로부터 구했다.

[0103] <에칭 제거 성능>

[0104] SAP법에 의해 회로 기판을 제조하는 것을 상정하고, 이하의 순서에 따라, 연신 액정 폴리머 필름상에 형성한 금속층의 에칭 제거 성능을 평가했다. 우선, 실시예 1~14, 비교예 3 및 4에서 시험 제작한 연신 액정 폴리머 필름에 대해, 공지의 무전해 도금법으로 탈지 처리, Pd계 촉매 부여 처리 및 활성화 처리를 실시하고, 활성화된 필름 표면에 무전해 동도금에 의해 두께 1㎛의 금속층을 형성해, 적층체를 얻었다. 계속해서, 35% 과산화 수소 4.5 용량%, 98% 황산 5 용량%, 황산동·5수화물 30 g/L로 이루어지는 에칭욕을 조제하고, 30℃에서 적층체를 침지해, 1㎛ 에칭을 실시했다. 연신 액정 폴리머 필름 표면의 동의 잔존 유무를 광학 현미경(500배)으로 확인함으로써 에칭 제거 성능을 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 표 3에서는, MD의 표면 조도 Ra와 TD의 표면 조도 Ra 중 큰 쪽을 최대값으로 표기했다.

[0105] ◎: 양쪽 표면 모두 동의 잔존 없음.

[0106] ○: 한쪽 표면에 동의 잔존이 없고, 다른 쪽 표면에 동이 잔존.

[0107] ×: 양면에 동이 잔존.

[0108] <실시예 1>

[0109] 액정 폴리머(폴리플라스틱스(주) 제품, LAPEROS A950RX)를 이축압출기(스크류 직경 32㎜)에 공급하고, 압출기 선단의 T 다이(립 길이 350㎜, 립 클리어런스 약 1㎜, 다이 온도 300℃)로부터 필름 형상으로 압출하고 냉각해, 두께 75㎛의 미연신 액정 폴리머 필름을 수득했다.

[0110] 다음으로, 미연신 액정 폴리머 필름의 양면 및 지지 폴리머 필름으로서의 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK) 필름(Victrex 제품, APTIV Film 1000-025G, 두께 25㎛, 표면 조도 Ra=0.14㎛(MD), 0.12㎛(TD))의 한 면에, 산소를 포함하는 가스 분위기하, 전력 1.5 kW, 반송 속도 1.0 m/분으로 다이렉트 방식의 대기압 플라즈마 처리를 실시했다. 계속해서, 각각의 플라즈마 처리면을 중첩하고, 305℃로 가열한 제1 롤과 120℃로 가열한 제2 롤을 이용해, 닙롤(nip roll) 압력 0.2 MPa, 반송 속도 0.5 m/분의 조건으로, 미연신 액정 폴리머 필름의 양면에 PEEK 필름을 열압착했다. 열압착 후의 미연신 액정 폴리머 필름과 PEEK 필름은 밀착되어 있었다.

[0111] 이렇게 하여 제작한 적층 필름으로부터 폭 방향(TD) 150㎜, 길이 방향(MD) 150㎜ 크기의 샘플을 잘라냈다. 이 샘플을 연신 방향이 TD가 되도록 인장 시험기에 세팅하고(척 간격 50㎜), 항온조에서 100℃에서 5분간 예열한 후, 2500 %/분의 연신 속도로 3배(척간 거리 150㎜)로 연신했다. 그 후, PEEK 필름을 박리해 두께 25㎛의 연신 액정 폴리머 필름을 얻어, 융점, 표면 조도 Ra, 면배향도 및 에칭 제거 성능의 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0112] 상기 미연신 액정 폴리머 필름 및 PEEK 필름에 대해, 연신 하중 비교로서 100℃에서 5분간 예열(연신 온도 100℃)한 후, 2500 %/분의 연신 속도의 조건으로 연신해, SS 커브를 측정했다. 전술한 방법으로 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중과 PEEK 필름의 연신 하중을 비교한 결과, 도 3에 나타내는 바와 같이, PEEK 필름의 연신 하중이 액정 폴리머 필름의 연신 하중을 웃돌고 있었다. 도 3은, 실시예 1에서의 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중 및 PEEK 필름의 연신 하중을 비교한 그래프이다.

[0113] <실시예 2~6>

[0114] 지지 폴리머 필름, 연신 온도, 연신 속도를 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 폴리머 연신 필름을 수득하고, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0115] <실시예 7>

[0116] 지지 폴리머 필름으로서 이축연신 PBT 필름(쿄진 필름&케미컬즈 제품, BOBLET, 두께 25㎛)을 이용하고, 열압착시의 제1 롤의 온도를 200℃로 한 것 외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 폴리머 연신 필름을 수득하고, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0117] <실시예 8>

[0118] PEEK 필름 대신 이(易)접착층 부착 이축연신 PET 필름(TOYOBO 제품, A4300, 두께 38㎛)을 이용해, 미연신 액정 폴리머 및 이축연신 PET 필름의 표면에 플라즈마 처리를 실시하지 않고 제1 롤 온도 200℃로 열압착한 것 외에는, 실시예 7과 동일하게 하여 액정 폴리머 연신 필름을 수득하고, 동일하게 평가를 실시했다. 열압착 후의 미연신 액정 폴리머 필름과 이축연신 PET 필름은 밀착되어 있었다. 연신 액정 폴리머 필름의 평가 결과를 표 1 및

표 3에 나타낸다.

[0119] <실시예 9>

[0120] 미연신 액정 폴리머 필름의 편면 및 지지 폴리머 필름으로서의 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK) 필름(Victrex 제품, APTIV Film 1000-025G, 두께 50㎛, 표면 조도 Ra=0.14㎛(MD), 0.12㎛(TD))의 편면에, 산소를 포함하는 가스 분위기하, 전력 1.5 kW, 반송 속도 1.0 m/분으로 다이렉트 방식의 대기압 플라즈마 처리를 실시했다. 계속해서, 각각의 플라즈마 처리면을 중첩하고, 305℃로 가열한 제1 롤과 120℃로 가열한 제2 롤을 이용해, 닙롤 압력 0.2 MPa, 반송 속도 0.5 m/분의 조건으로, 미연신 액정 폴리머 필름의 편면(표면)에 PEEK 필름을 열압착하고, 미연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 2층의 적층 필름을 제작한 것 외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 연신 액정 폴리머 필름을 수득하고, 동일하게 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0121] <실시예 10>

[0122] 실시예 1과 동일한 방법으로, 미연신 액정 폴리머 필름의 양면에 PEEK 필름이 열압착된 적층 필름을 제작했다.

[0123] 이렇게 하여 제작한 적층 필름을 텐터 방식의 횡연신기(로내 온도 320℃)에서 반송 속도 15 m/분(연신 속도 2500 %/분, 도달 연신 온도 170℃)으로 폭 방향(TD)으로 3배 연신하고, PEEK 필름을 박리해 두께 25㎛의 연신 액정 폴리머 필름을 수득했다. 연신 도달 온도란, 연신 종료시의 적층 필름의 온도를 의미한다. 이 필름의 제막성, 융점, 표면 조도 Ra 및 Ra', 면배향도, 선팽창 계수의 평가를 실시했다. 또한, 이 필름을 250℃에서 24시간 열처리를 실시한 후, 선팽창 계수를 평가했다. 또한, 본 실시예에서 사용한 미연신 액정 폴리머 필름과 PEEK 필름에 대해, 본 실시예에서의 도달 연신 온도, 연신 속도에서의 연신 하중을 각각 측정해 평가했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0124] <실시예 11~12>

[0125] 반송 속도를 각각 5 m/분(연신 속도 833 %/분, 도달 연신 온도 240℃), 1 m/분(연신 속도 167 %/분, 도달 연신 온도 290℃)로 한 것 외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 연신 액정 폴리머 필름을 수득했다. 이 필름의 제막성, 융점, 표면 조도 Ra 및 Ra', 면배향도, 선팽창 계수, 연신 하중, 및 에칭 제거 성능의 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0126] <실시예 13>

[0127] 표면 조도 Ra가 0.96㎛(MD), 1.04㎛(TD)인 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK) 필름(신에츠 폴리머 제품, 두께 25㎛)을 사용한 것 외에는, 실시예 11과 동일하게 하여 두께 25㎛의 연신 액정 폴리머 필름을 수득했다. 이 필름의 제막성, 융점, 표면 조도 Ra 및 Ra', 면배향도, 선팽창 계수, 연신 하중, 및 에칭 제거 성능의 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

[0128] <실시예 14>

[0129] 액정 폴리머(폴리플라스틱스(주) 품제, LAPEROS A950RX)를 이축압출기(스크류 직경 32㎜)에 공급하고, 300℃에서 용융 혼련했다. 또한, 지지 폴리머로서 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK) 폴리머(다이셀·에보닉 제품, VESTAKEEP 3300G)를 단축 압출기(스크류 직경 40㎜)에 공급하고, 380℃에서 용융 혼련했다. 이들 용융 폴리머를 멀티 매니폴드 T 다이에 공급해, 액정 폴리머로 이루어지는 층의 양면에 지지 폴리머로 이루어지는 층을 겹쳐 압출하고, 냉각함으로써, 액정 폴리머층 75㎛, 양면의 지지 폴리머층이 각 25㎛, 합계 125㎛의 적층 필름을 제작했다.

[0130] 이렇게 하여 제작한 적층 필름을 텐터 방식의 횡연신기(로내 온도 320℃)에서 반송 속도 5 m/분(연신 속도 833 %/분, 도달 연신 온도 240℃))으로 폭 방향(TD)으로 3배 연신하고, PEEK 필름을 박리해 두께 25㎛의 연신 액정 폴리머 필름을 수득했다. 이 필름의 제막성, 표면 조도 Ra 및 Ra', 면배향도, 선팽창 계수, 연신 하중 및 에칭 제거 성능의 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 3에 나타낸다.

표 1

	제조 조건								평가													
	지지 폴리머 필름				적층 필름 구성	연신온도 (℃)	연신속도 (%/분)	제막성	액정 폴리머 융점 (℃)	조도(레이저식)				조도(접촉식)				면배향도	선팽창계수		연신하중 비교
	종류	표면 조도(Ra)		표면 처리							표면 조도(Ra)				표면 조도(Ra')							
		MD (μm)	TD (μm)								MD (μm)	TD (μm)			MD (μm)	TD (μm)				MD (ppm)	TD (ppm)	
실시예1	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	100	2500	-	280	앞	0.11	0.12	앞	-	-	-	0.25	-	-	○
										뒤	0.14	0.15	뒤	-	-	-				
실시예2	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	150	2500	-		앞	0.15	0.16	앞	-	-	-	0.23	-	-	○
										뒤	0.18	0.17	뒤	-	-	-				
실시예3	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	200	2500	-		앞	0.22	0.23	앞	-	-	-	0.12	-	-	○
										뒤	0.24	0.24	뒤	-	-	-				
실시예4	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	250	2500	-		앞	0.3	0.25	앞	-	-	-	0.1	-	-	○
										뒤	0.21	0.23	뒤	-	-	-				
실시예5	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	150	50	-		앞	0.16	0.18	앞	-	-	-	0.1	-	-	○
										뒤	0.19	0.15	뒤	-	-	-				
실시예6	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	280	50	-		앞	0.34	0.32	앞	-	-	-	0.01	-	-	○
										뒤	0.26	0.27	뒤	-	-	-				
실시예7	PBT	0.11	0.15	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	200	2500	-		앞	0.16	0.17	앞	-	-	-	0.2	-	-	○
										뒤	0.14	0.14	뒤	-	-	-				
실시예8	PET (이접착층 부	0.1	0.12	무	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	200	2500	-		앞	0.19	0.18	앞	-	-	-	0.11	-	-	○
										뒤	0.17	0.17	뒤	-	-	-				
실시예9	PEEK	0.14	0.12	유	액정 폴리머 필름/지지 폴리머 필름	280	50	-		앞	0.34	0.32	앞	-	-	-	0.08	-	-	○
										뒤	0.81	0.91	뒤	-	-	-				
실시예10	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	170	2500	◎		앞	0.09	0.08	앞	0.11	0.09	0.15	0.16	10.6	28.0	○
										뒤	0.09	0.07	뒤	0.10	0.10	0.14				
실시예11	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	240	833	○		앞	0.25	0.27	앞	0.13	0.10	0.12	0.03	12.0	25.0	○
										뒤	0.17	0.16	뒤	0.09	0.11	0.11				
실시예12	PEEK	0.14	0.12	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	290	167	△		앞	0.42	0.43	앞	0.15	0.14	0.14	-0.4	42.9	3.1	○
										뒤	0.37	0.41	뒤	0.13	0.14	0.13				
실시예13	PEEK	0.96	1.04	유	지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름/지지 폴리머 필름	240	833	○		앞	0.39	0.37	앞	0.12	0.15	0.15	0.04	17.7	26.6	○
										뒤	0.38	0.35	뒤	0.10	0.12	0.12				
실시예14	액정 폴리머와 PEEK의 공압출 필름				지지 폴리머 필름/액정 폴리머 필름	240	833	○		앞	0.45	0.46	앞	0.16	0.15	0.15	-0.35	35	5.4	○
										뒤	0.4	0.43	뒤	0.14	0.15	0.15				

[0131]

[0132] <비교예 1>

[0133] 실시예 1과 동일하게 하여 미연신 액정 폴리머 필름을 수득했다. 이 필름으로부터 폭 방향(TD) 150㎜, 길이 방향(MD) 150㎜ 크기의 샘플을 잘라냈다. 이 샘플을 연신 방향이 TD가 되도록 인장 시험기에 세팅하고(척 간격 50 ㎜), 항온조에서 150℃에서 5분간 예열한 후, 2500 %/분의 연신 속도로 3배로 연신했는데, 액정 폴리머 필름이 파단되어, 필름의 표면 조도 Ra 및 면배향도를 평가할 수 없었다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0134] <비교예 2>

[0135] 실시예 1과 동일하게 하여 미연신 액정 폴리머 필름을 수득했다.

[0136] 이 미연신 액정 폴리머 필름의 양측에 두께 100㎛, 비중 1.9의 다공질 폴리 테트라 플루오로 에틸렌(PTFE) 필름을 적층하고, 305℃로 가열한 제1 롤과 120℃로 가열한 제2 롤을 이용해, 닙롤 압력 0.2 MPa, 반송 속도 0.5 m/분으로, 미연신 액정 폴리머 필름의 양면에 다공질 PTFE 필름을 열압착했다. 이렇게 하여 제작한 적층 필름으로부터 폭 방향(TD) 150㎜, 길이 방향(MD) 150㎜ 크기의 샘플을 잘라냈다. 이 샘플을 연신 방향이 TD가 되도록 인

장 시험기에 세팅하고(척 간격 50㎜), 항온조에서 150℃에서 5분간 예열한 후, 2500 %/분의 연신 속도로 3배로 연신했다. 그 결과, 적층 필름의 다공질 PTFE 필름층은 연신할 수 있었지만, 액정 폴리머 필름층이 파단되어, 필름의 표면 조도 및 면배향도를 평가할 수 없었다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0137] 상기 미연신 액정 폴리머 필름, 다공질 PTFE 필름에 대해, 연신 하중 비교로서 150℃에서 5분간 예열한 후, 2500 %/분의 연신 속도로 연신해, SS 커브를 측정했다. 다음으로, 전술한 방법으로 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중과 다공질 PTFE 필름의 인장 하중을 비교한 결과, 도 4에 나타내는 바와 같이, 다공질 PTFE 필름의 인장 하중이 액정 폴리머 필름의 인장 하중을 밑돌고 있었다. 도 4는, 비교예 2에서의 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중 및 다공질 PTFE 필름의 연신 하중을 비교한 그래프이다.

[0138] <비교예 3>

[0139] 연신 온도, 연신 속도를 표 2에 기재한 바와 같이 변경한 것 외에는, 비교예 2와 동일하게 하여, 미연신 액정 폴리머 필름의 양측에 다공질 폴리 테트라 플루오로 에틸렌(PTFE) 필름을 적층한 필름을 연신했다. 액정 폴리머 필름층이 파단되지 않고, 연신 액정 폴리머 필름이 얻어졌지만, 이 필름은 두께 불균일이 크고, 표면 조도 Ra는 0.5㎛를 웃돌고 있었다. 융점, 표면 조도 Ra 및 Ra', 연신 하중의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 에칭 제거 성능의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0140] <비교예 4>

[0141] 표면 조도 Ra가 1.5㎛를 넘는 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK) 필름(신에츠 폴리머 제품, 두께 25㎛)을 사용한 것 외에는 실시예 11과 동일하게 하여, 두께 25㎛의 연신 액정 폴리머 필름을 수득했다. 이 필름의 표면 조도 Ra는 0.5㎛를 웃돌고 있었다. 융점, 표면 조도 Ra 및 Ra', 면배향도, 선팽창 계수, 연신 하중의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 에칭 제거 성능의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0142] <참고예 1>

[0143] 실시예 1에서 제작한 두께 75㎛의 미연신 액정 폴리머 필름에 대해, 융점, 표면 조도 및 면배향도를 측정했다. 또한, 이 필름을 250℃에서 24시간 열처리를 실시한 후, 선팽창 계수를 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 에칭 제거 성능의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

표 2

	제조 조건						평가							
	지지 필름			적층 필름 구성	연신온도 (℃)	연신속도 (%/분)	액정 폴리머 융점 (℃)	제막성	조도(레이저식)			조도(접촉식)		면내향도	선팽창계수 (ppm)		연신하중 비교
	종류	표면 조도 (Ra) MD (μm)	표면 조도 (Ra) TD (μm)	표면 처리					표면 조도 (Ra) MD (μm)	표면 조도 (Ra) TD (μm)		표면 조도 (Ra') MD (μm)	표면 조도 (Ra') TD (μm)		MD	TD	
비교예1	-	-	-	-	150	2500	280	-	앞 평가불가	평가불가	앞	평가불가	평가불가	-	-	-	-
									뒤 평가불가	평가불가	뒤	평가불가	평가불가				
비교예2	다공질 PTFE	2.15	2.35	무	150	2500		-	앞 평가불가	평가불가	앞	평가불가	평가불가	-	-	-	×
									뒤 평가불가	평가불가	뒤	평가불가	평가불가				
비교예3	다공질 PTFE	2.15	2.35	무	300	50		-	앞 0.63	0.71	앞	0.13	0.14	-	-	-	O
									뒤 0.61	0.7	뒤	0.08	0.07				
비교예4	PEEK	2.52	2.39	유	240	833		-	앞 1.02	0.87	앞	0.15	0.11	0.02	30.4	25.5	O
									뒤 1	0.9	뒤	0.12	0.13				
참고예1	미연신 액정 폴리머 필름								앞 0.18	0.17	앞	0.11	0.13	0.71	-21.7	80.3	-
									뒤 0.45	0.4	뒤	0.18	0.19				

[0144]

표 3

		표면 조도Ra (레이저식)				에칭후 필름 표면의 동 잔존 유무
		측정치		MD、TD의 최대값	MD와 TD의 차의 절대값	
		MD	TD			
		(μm)	(μm)	(μm)	(μm)	
실시예1	앞	0.11	0.12	0.12	0.01	◎
	뒤	0.14	0.15	0.15	0.01	
실시예2	앞	0.15	0.16	0.16	0.01	◎
	뒤	0.18	0.17	0.18	0.01	
실시예3	앞	0.22	0.23	0.23	0.01	◎
	뒤	0.24	0.24	0.24	0.00	
실시예4	앞	0.3	0.25	0.30	0.05	◎
	뒤	0.21	0.23	0.23	0.02	
실시예5	앞	0.16	0.18	0.18	0.02	◎
	뒤	0.19	0.15	0.19	0.04	
실시예6	앞	0.34	0.32	0.34	0.02	◎
	뒤	0.26	0.27	0.27	0.01	
실시예7	앞	0.16	0.17	0.17	0.01	◎
	뒤	0.14	0.14	0.14	0.00	
실시예8	앞	0.19	0.18	0.19	0.01	◎
	뒤	0.17	0.17	0.17	0.00	
실시예9	앞	0.34	0.32	0.34	0.02	○
	뒤	0.81	0.91	0.91	0.10	
실시예10	앞	0.09	0.08	0.09	0.01	◎
	뒤	0.09	0.07	0.09	0.02	
실시예11	앞	0.25	0.27	0.27	0.02	◎
	뒤	0.17	0.16	0.17	0.01	
실시예12	앞	0.42	0.43	0.43	0.01	◎
	뒤	0.37	0.41	0.41	0.04	
실시예13	앞	0.39	0.37	0.39	0.02	◎
	뒤	0.38	0.35	0.38	0.03	
실시예14	앞	0.45	0.46	0.46	0.01	◎
	뒤	0.4	0.43	0.43	0.03	
비교예3	앞	0.63	0.71	0.71	0.08	×
	뒤	0.61	0.7	0.70	0.09	
비교예4	앞	1.02	0.87	1.02	0.15	×
	뒤	1	0.9	1.00	0.10	

[0145]

[0146] 표 1에 나타내는 바와 같이, 액정 폴리머로 이루어지는 필름에, 표면 조도 Ra가 1.5㎛ 이하인 지지 폴리머 필름으로 이루어지는 필름을 접합해 밀착시킨 적층 필름으로 하고, 이를 연신한 후, 지지 폴리머 필름을 박리해 얻어진 실시예 1~13의 연신 액정 폴리머 필름, 및, 액정 폴리머와 지지 폴리머를 T 다이로부터 겹쳐 압출해 적층 필름으로 하고, 이를 연신한 후, 지지 폴리머층을 박리해 얻어진 실시예 14의 연신 액정 폴리머 필름은 모두, 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하가 되어, 양호한 평활성이 되었다. 또한, 실시예 1~14의 연신 액정 폴리머 필름은, 길이 방향의 표면 조도 Ra(MD) 및 폭 방향의 표면 조도 Ra(TD) 중 큰 쪽의 값이 0.7㎛ 미만이고, 또한, 표면 조도 Ra(MD)와 표면 조도 Ra(TD)의 차가 0.15㎛ 미만으로, 양호한 평활성을 갖고 있었다. 또한, 표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~14에서는 적층체의 에칭 후의 연신 액정 폴리머 필름의 적어도 한쪽 표면에는 동의 잔존이 없어, 에칭 제거 성능이 뛰어났다.

[0147] 자세하게 보면, 연신 속도 2500 %/분에서, 연신 온도를 100℃에서 250℃로 변화시킨 실시예 1~4를 비교하면, 연신 온도 100℃에서 얻어진 연신 액정 필름은 표면 조도 Ra가 0.11~0.15㎛로 가장 작지만, 면배향도는 0.25로 높다. 연신 온도가 높을수록, 표면 조도 Ra는 커지는 한편, 면배향도는 작아져, 연신 온도 250℃에서는 표면 조

도 Ra가 0.21~0.3㎛, 면배향도가 0.1이 되었다. 또한, 연신 온도를 150℃로 하고, 연신 속도를 50 %/분으로 낮춘 실시예 5에서는, 연신 온도 150℃, 연신 속도 2500 %/분의 실시예 2에 비해, 표면 조도 Ra는 크게 변화하지 않지만, 면배향도가 작아졌다. 또한, 연신 온도를 280℃로 액정 폴리머의 융점으로 한 실시예 6에서는, 표면 조도 Ra가 0.26~0.32㎛로 높아졌지만, 면배향도는 0.01로 저하되었다. 연신 온도가 낮을수록, 필름이 딱딱해져, 연신 후의 필름의 형상이 안정되고, 표면 조도 Ra가 작아지지만, 분자 운동이 저하되기 때문에, 연신전의 분자 배향(MD)이 변화하기 힘들어, 면배향도가 커지는 것으로 생각된다.

[0148] 또한, PEEK 이외의 폴리머를 지지 폴리머로 한 경우(실시예 7, 8)에서도 연신 액정 필름을 얻을 수 있고, 또한 이접착층을 마련한 지지 폴리머 필름을 이용함으로써, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시하지 않고서도 연신 액정 필름을 얻을 수 있었다(실시예 8). 또한, 지지 폴리머 필름을 편면만으로 한 경우(실시예 9), 지지 폴리머가 적층되지 않은 면의 표면 조도 Ra가 크기는 하지만, 지지 폴리머가 적층된 면의 표면 조도 Ra가 0.5㎛ 이하인 연신 적층 필름을 얻을 수 있었다.

[0149] 텐터 방식의 횡연신기를 이용해 연신했을 경우(실시예 10~12)에도, 연신 온도가 낮고 또한 연신 속도가 높을수록, 표면 조도 Ra는 작고, 면배향도는 높아졌다. 또한, 필름의 제막성도 연신 온도가 낮고 또한 연신 속도가 높을수록 양호했다. 이들 필름에 대해 접촉식 표면 조도계로 측정한 표면 조도 Ra'는 0.09~0.15㎛의 범위로, 레이저 현미경으로 측정한 표면 조도 Ra에서 보여진, 연신 온도, 연신 속도와의 상관이 보여지지 않았다. 접촉식 표면 조도계에서는, 정확한 표면 조도를 계측하는 것은 곤란할 것으로 생각된다.

[0150] 액정 폴리머와 지지 폴리머(PEEK)의 공압출 필름을 이용해도 연신 폴리머 필름이 수득되고(실시예 14), 표면 조도 Ra도 동일 조건으로 연신한 연신 액정 폴리머 필름과 지지 폴리머 필름의 적층 필름(실시예 13)과 거의 동일했다.

[0151] 한편, 표 2의 비교예 1에 나타내는 바와 같이, 미연신 액정 폴리머만으로 이루어지는 필름을 연신한 결과, 필름이 파단되어 표면 조도이나 면배향도를 평가할 수 없었다.

[0152] 비교예 2에 나타내는 바와 같이, 지지 필름의 연신 하중의 합계가 미연신 액정 폴리머 필름의 연신 하중을 밑도는 경우, 연신시에 액정 폴리머 필름이 파단되어 버렸다.

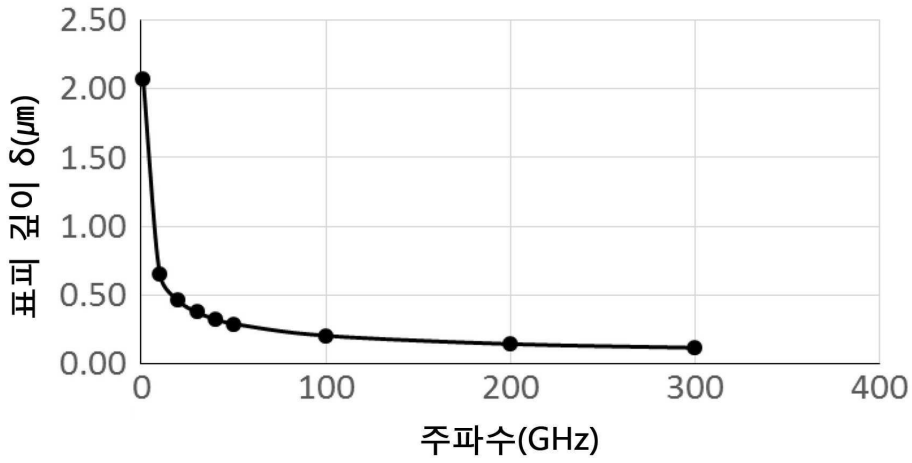
[0153] 비교예 3에 나타내는 바와 같이, 다공질 PTFE 필름을 밀착시킨 적층 필름을 액정 폴리머의 융점 이상에서 연신해 얻어진 연신 액정 폴리머 필름은, 접촉식 표면 조도계로 측정된 표면 조도 Ra'가 0.5㎛ 미만이 되었지만, 레이저 현미경에 의해 측정된 표면 조도 Ra가 0.5㎛를 넘는 것이 되었다. 또한, 비교예 4에 나타내는 바와 같이, 지지 폴리머 필름으로서 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK) 필름을 이용한 경우라도, 표면 조도 Ra가 1.5㎛를 넘는 폴리에테르 에테르 케톤 필름을 밀착시킨 적층 필름을 연신한 결과, 레이저 현미경에 의해 측정되는 표면 조도 Ra가 0.5㎛를 넘는 것이 되었다.

[0154] 또한, 표 3에 나타내는 바와 같이, 표면 조도 Ra가 0.5㎛를 넘고, 또한, 길이 방향의 표면 조도 Ra(MD) 및 폭 방향의 표면 조도 Ra(TD) 중 큰 쪽의 값이 0.7㎛ 이상인 비교예 3, 4에서는, 적층체에 에칭을 실시한 후의 연신 액정 폴리머 필름 양면에 동이 잔존하고 있어, 에칭 제거 성능이 떨어지는 결과가 되었다.

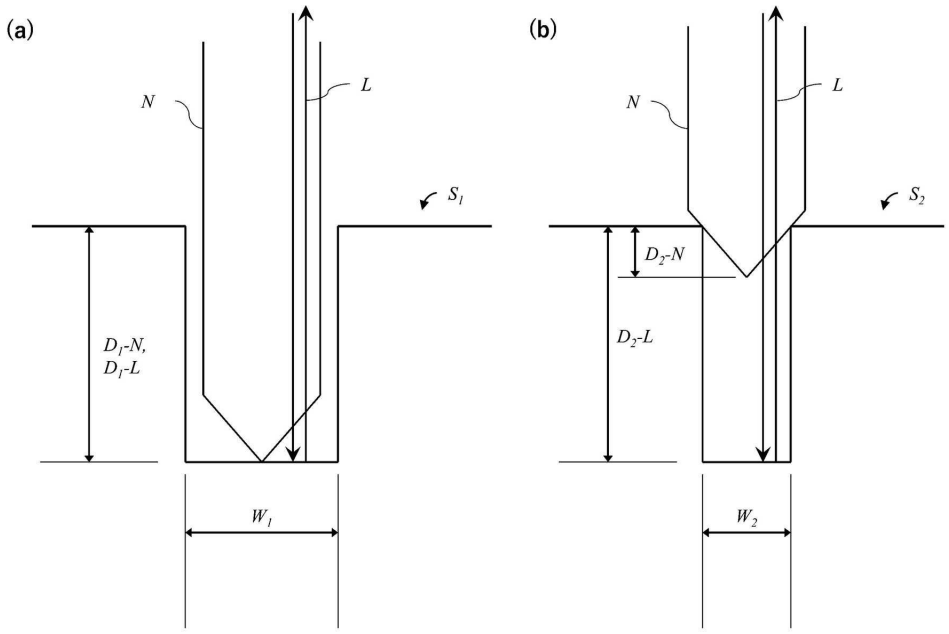
[0155] 참고예 1에 나타내는 바와 같이, 미연신 액정 폴리머 필름의 표면 조도 Ra는 0.5㎛ 미만이었지만, 면배향도가 0.71로 크고, 선팽창 계수는 길이 방향(MD)이 -21.7 ppm, 폭 방향(TD)이 80.3 ppm가 되어, 선팽창 계수의 이방성이 커졌다.

도면

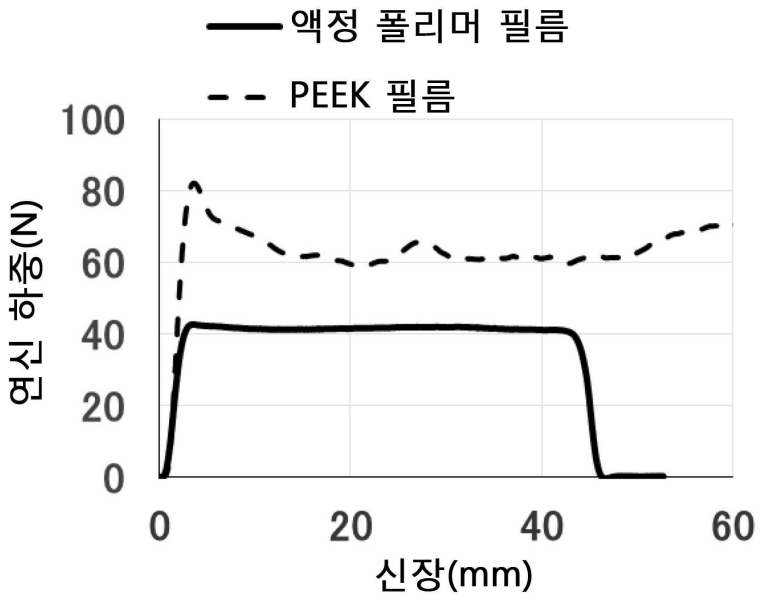
도면1


2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
표피 깊이 δ(㎛)
0
100
200
300
400
주파수(GHz)

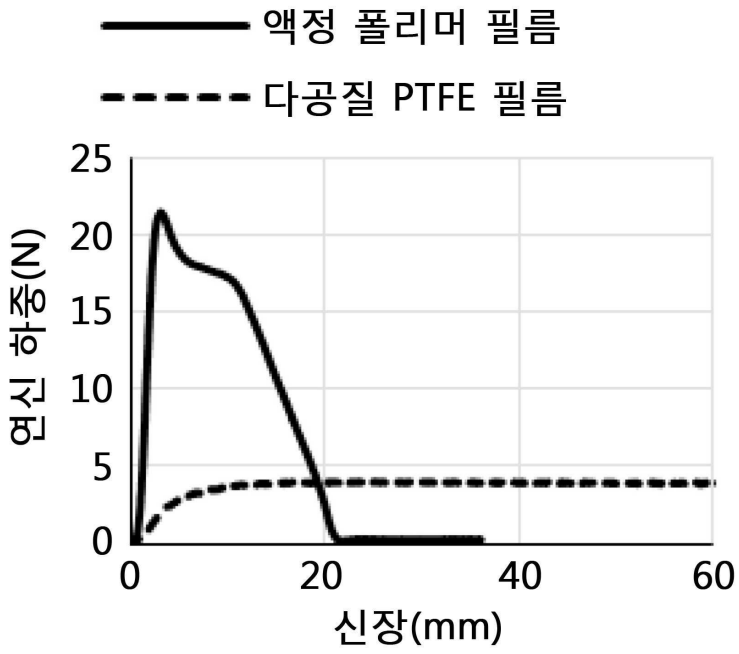
도면2


(a)
N
L
S1
D1-N,
D1-L
W1
(b)
N
L
S2
D2-N
D2-L
W2

도면3


액정 폴리머 필름
PEEK 필름
100
80
60
40
20
0
연신 하중(N)
0
20
40
60
신장(mm)

도면4


액정 폴리머 필름
다공질 PTFE 필름
25
20
15
10
5
0
연신 하중(N)
0
20
40
60
신장(mm)