

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5189793号
(P5189793)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51) Int.Cl.

C08J 9/26 (2006.01)

F 1

C08J 9/26 102
C08J 9/26 C E W

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-153400 (P2007-153400)
 (22) 出願日 平成19年6月8日 (2007.6.8)
 (65) 公開番号 特開2008-303338 (P2008-303338A)
 (43) 公開日 平成20年12月18日 (2008.12.18)
 審査請求日 平成22年5月27日 (2010.5.27)

(73) 特許権者 000129529
 株式会社クラベ
 静岡県浜松市南区高塚町 4830番地
 (72) 発明者 安川 佳和
 静岡県浜松市南区高塚町 4830番地株式
 会社クラベ内
 (72) 発明者 岩崎 豊太
 静岡県浜松市南区高塚町 4830番地株式
 会社クラベ内
 審査官 前田 知也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】誘電体基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリテトラフルオロエチレン粉末と、空気中での加熱により気化する性質を有する有機物粉末と有機溶剤を含む造孔剤と、を混合してポリテトラフルオロエチレン混合体とし、該ポリテトラフルオロエチレン混合体を所定形状に成形した後、上記造孔剤を除去することによって気孔を設けたポリテトラフルオロエチレン多孔体を使用した誘電体基板において

上記空気中での加熱により気化する性質を有する有機物粉末が、ジカルボン酸粉末であることを特徴とする誘電体基板。

【請求項 2】

上記ジカルボン酸が、フマル酸であることを特徴とする請求項1記載の誘電体基板。

【請求項 3】

上記ジカルボン酸粉末の粒径が、100 μm 以下であることを特徴とする請求項2記載の誘電体基板。

【請求項 4】

上記ポリテトラフルオロエチレン粉末が平均粒径100 μm 以下であることを特徴とする請求項1～請求項3何れか1項記載の誘電体基板。

【請求項 5】

上記有機溶剤が、動粘度5 mm² / s (37.8) 以上の石油系溶剤であることを特徴とする請求項1～請求項4何れか1項記載の誘電体基板。

【請求項 6】

上記ポリテトラフルオロエチレン多孔体が、気孔率が5%以上で、示差走査熱量測定(DSC)による結晶融解曲線において焼成状態(完全焼成)の吸熱ピークのみを有し、非延伸であることを特徴とする請求項1～5何れか1項記載の誘電体基板。

【請求項 7】

上記ポリテトラフルオロエチレン多孔体が、気孔率が5%以上で、示差走査熱量測定(DSC)による結晶融解曲線において焼成状態(完全焼成)の吸熱ピークを明確にならない程度に有し、非延伸であることを特徴とする請求項1～5何れか1項記載の誘電体基板。

【請求項 8】

上記ポリテトラフルオロエチレン多孔体の気孔の形状が、特定の方向に配向していることを特徴とする請求項1～7何れか1項記載の誘電体基板。 10

【請求項 9】

上記ポリテトラフルオロエチレン多孔体が、上記ポリテトラフルオロエチレン混合体の状態に対して一辺の収縮率が35%以下であることを特徴とする請求項1～8何れか1項記載の誘電体基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと記す。)多孔体を使用した誘電体基板に係るものであり、特に、高周波回路に好適に使用可能な誘電体基板に関する。 20

【背景技術】

【0002】

無線通信や高周波計測機器に使われる高周波回路の誘電体基板には誘電損失が小さいことが要求される。誘電損失は周波数と基板の誘電率とエネルギー損失角の積に比例するため、誘電損失を小さくするためには基板の誘電率やエネルギー損失角のできるだけ小さな材料が要求されている。PTFE樹脂を多孔化することにより、誘電率の小さな材料が得られるため、PTFEの多孔質化および高周波回路用の誘電体基板への応用が種々検討されている。このようなPTFE多孔体の製造方法としては、PTFE粉末と接着剤との混合物を微粉碎した後、公知の方法にて成形し、この成形体を焼成する製造方法が広く一般的に知られている。また、他の製造方法として、PTFE粉末と造孔剤との混合物を所定形状に成形した後、上記造孔剤を除去することによって気孔を設ける製造方法が広く一般的に知られている。 30

【0003】

例えば、特許文献1には、未焼成PTFEをPTFEの融点以上の温度で焼成し、この焼成したPTFEを粉碎して焼成PTFE粉末とし、次いで、この粉末を1g/cm²～800kg/cm²の圧力で所定形状に成形し、再度PTFEの融点以上の温度で焼成することでPTFE多孔体を製造する方法が開示されている。

【0004】

例えば、特許文献2には、PTFE粉末と、融点がPTFEよりも低く且つ分解温度がPTFEの焼成温度よりも高い接着剤とを混合する工程、この混合物をゲル化した後に微粉碎する工程、微粉碎された粉末をラム押出成形して予備成形体を作成する工程、予備成形体を無拘束下で焼成する工程からなるPTFE多孔体の製造方法が開示されている。 40

【0005】

例えば、特許文献3には、造孔剤として作用する液状潤滑剤を含むPTFEを成形した後、延伸した状態で加熱することで多孔体を製造する方法が開示されている。また、従来技術として、PTFEと造孔剤として作用する液状潤滑剤を混和して成形した後、この液状潤滑剤を除去することで多孔体を製造する方法が開示されている。ここで、液状潤滑剤としては、ナフサ、ホワイトオイル、トルオール、キシロールなどが挙げられている。

【0006】

また、特許文献4には、PTFE粉末に造孔剤として作用する発泡剤及び液状潤滑剤を加えた混和物を所定形状に成形し、この混和物を加熱して発泡させることで無数の微細気孔を形成した後、延伸することで多孔体を製造する方法が開示されている。ここで、発泡剤としては、アゾ系発泡剤、ヒドラジド系発泡剤、セミカルバジド系発泡剤、ニトロソ系発泡剤、炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、亜硝酸アンモニウムなどが挙げられている。液状潤滑剤としては、流動パラフィン、ナフサ、ホワイトオイル、トルエン、キシレンなどが挙げられている。

【0007】

また、特許文献5には、PTFE粉末と、造孔剤として作用する細孔形成剤、膨張剤、及び、潤滑油とを混合して冷間押し出し、上記潤滑油の蒸発と、上記細孔形成剤及び上記膨張剤の昇華または分解と、PTFEの焼結とを順次行う製造方法が開示されている。ここで、潤滑油としては、脂肪族炭化水素の混合物が挙げられている。細孔形成剤としては、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、ベンズアルデヒド、アニリンの如き化合物またはこれら化合物のモノハロゲン化もしくはポリハロゲン化誘導体が挙げられている。膨張剤としては、アゾジカルボンアミド、改質アゾジカルボンアミド、5-フェニルテトラゾール及びその誘導体またはヒドラジンの芳香族誘導体が挙げられている。

【0008】

また、特許文献6、7には、造孔剤を含有したPTFEを加熱焼成し、その際に造孔剤の作用によってPTFEを多孔化させることが開示されている。ここで、造孔剤としては、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムが挙げられている。

【0009】

また、特許文献8には、造孔剤として作用する発泡剤を含むPTFEを押出成形した後、この発泡剤を除去することで多孔体を製造する方法が開示されている。ここで、発泡剤としては、アゾ化合物、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、ヒドラジン、テトラゾール、ベンゾキサジン、セミカルバジドなどが挙げられている。

【0010】

また、当該出願人より、本願発明に関連して特許文献9、10が出願されている。この特許文献9、10には、造孔剤として、ショウノウ、メントール、ナフサを適宜組合せることが記載されている。

【0011】

また、特許文献11には、延伸により多孔質化したPTFEを回路基板に用いる例が開示されている。

【特許文献1】特開昭61-66730号公報：中興化成工業

【特許文献2】特開平5-93086号公報：ダイキン工業

【特許文献3】特公昭42-13560号公報：住友電気工業

【特許文献4】特公昭57-30059号公報：日東工業

【特許文献5】特開昭60-93709号公報：アビア・カーブル

【特許文献6】特開平11-124458号公報：日本バルカー

【特許文献7】特開2001-67944号公報：日本バルカー

【特許文献8】特表2004-500261号公報：スリーエム

【特許文献9】特開2005-336459号公報：クラベ

【特許文献10】特願2005-348551明細書：クラベ

【特許文献11】特開2007-88288号公報：住友電気工業

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献1、2で開示されたような、微粉砕したPTFE粉末を再度成形する製造方法では、気孔の径が粗大になるため肌理の細かい成形体を得ることができないだけでなく、気孔率の高い成形体を得ることや、気孔率を制御することが非常に困難である。また、バッチ式の金型成形あるいはラム押し出しによる連続成形は可能であるが、ペ

10

20

30

40

50

ースト押出しによる連続成形が非常に困難である。

【0013】

また、上記したように、特許文献3～8で開示されている造孔剤や、造孔剤として作用する液状潤滑剤、発泡剤、細孔形成剤、膨張剤、及び、潤滑油は、低粘度の液体若しくは粉体のものである。また、従来から広く一般的に使用されている造孔剤はナフサであり、これも低粘度の液体である。これらのような造孔剤を使用すると、以下のような問題が発生する。

【0014】

まず、造孔剤が低粘度の液体のみからなる場合には、低粘度の液体がPTFE粉末に所定量しか保持されず、過剰分は滲み出てしまうため、25%を越えるような気孔率の多孔体を製造することは困難である。しかも、このような多孔体を完全焼成した場合には、気孔が潰れて気孔がほとんど残らないという問題がある。

10

【0015】

次に、造孔剤が特許文献3～8に記載されたような粉体の場合には、粉体粒子が継粉状になり易いことにより、気孔が粗大になってしまふため、肌理の細かい多孔体を製造することができない。このような粗大な気孔が存在していると、多孔体に曲げなどの外力が加わった際に、気孔部分で応力集中が発生し割れや切れが発生するというように、機械的強度が低下してしまう。また、粉体の造孔剤を多量に混合させた場合には、押出成形をする際、管壁抵抗が大きくなることから押出機内部の圧力が高くなるため、押出成形性が非常に悪くなる。そのため、長尺の成形体とすることが非常に困難である。また、特許文献3～8には発泡剤や膨張剤といった類のガス発生物質を使用することが記載されているが、このような場合、発生したガスはその場に止まることなく抜けていってしまうことになるため、実質的には気孔の形成に寄与することにならない。また、発泡剤や膨張剤の場合、残渣が残るものが多く、このような場合には、残渣が電気特性に悪影響を与えることになつてしまふ。

20

【0016】

次に、造孔剤が低粘度の液体と粉体を混合したものである場合には、上記の造孔剤が粉体の場合や、造孔剤が低粘度の液体である場合と同様の問題が生じる。即ち、粉体粒子の抜けた部分が気孔になるので気孔が粗大になってしまふとともに、液体の粘度が低いために粉体粒子を分散した状態で保持することができず粉体粒子が継粉状になり易いことにより、更に気孔が粗大になってしまふため、肌理の細かい多孔体を製造することができない。また、低粘度の液体の造孔剤を多量に混合すると、過剰分が滲み出てしまう。また、粉体の造孔剤を多量に混合すると、押出成形をする際、管壁抵抗が大きくなることから押出機内部の圧力が高くなるため、押出成形性が悪くなる。そのため、長尺の成形体とすることが非常に困難である。

30

【0017】

また、特許文献3、4、11のように延伸を行う場合には、特殊な装置が必要になり、工程が増加するため生産性が低下してしまう。更に、延伸の場合は、気孔率の制御が困難である。

【0018】

40

当該出願人は、このような問題に対して、特許文献9、10に係る発明を行い、これまでのPTFE多孔体と比較して優れたものを創り出すに至った。しかし、このPTFE多孔体を高周波回路の誘電体基板とするには、できあがった成形品の表面を平滑にし、外観を良好にするという更なる要求が生じている。この要求に応じるには、焼成時の加熱によつても焼成前の形状と比較して収縮が小さくてクラックが入り難い、製作品としての寸法精度が良好なものが必要とされる。また、押出成形のような、連続的に大量生産が可能であることも要求される。

【0019】

本発明はこのような従来技術の問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは、特に、肌理の細かく寸法精度が良好なPTFE多孔体を得ることができ、且

50

つ P T F E 多孔体の気孔率を容易に制御することができる技術によって、特に、高周波回路に好適に使用可能な誘電体基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

上記目的を達成するべく、本発明による誘電体基板は、P T F E 粉末と、空気中での加熱により気化する性質を有する有機物粉末と有機溶剤を含む造孔剤と、を混合してP T F E 混合体とし、該P T F E 混合体を所定形状に成形した後、上記造孔剤を除去することによって気孔を設けたP T F E 多孔体を使用し、上記空気中での加熱により気化する性質を有する有機物粉末が、ジカルボン酸粉末であるものである。

また、上記ジカルボン酸が、フマル酸であることが考えられる。 10

また、上記ジカルボン酸粉末の粒径が、100 μm 以下であることが考えられる。

また、上記P T F E 粉末が平均粒径100 μm 以下であることが考えられる。

また、上記有機溶剤が、動粘度5 mm² / s (37.8) 以上の石油系溶剤であることが考えられる。

また、上記P T F E 多孔体が、気孔率が5 % 以上で、示差走査熱量測定 (D S C) による結晶融解曲線において焼成状態 (完全焼成) の吸熱ピークのみを有し、非延伸であることが考えられる。

また、上記P T F E 多孔体が、気孔率が5 % 以上で、示差走査熱量測定 (D S C) による結晶融解曲線において焼成状態 (完全焼成) の吸熱ピークを明確にならない程度に有し、非延伸であることが考えられる。 20

また、上記P T F E 多孔体の気孔の形状が、特定の方向に配向していることが考えられる。

また、上記P T F E 多孔体が、上記P T F E 混合体の状態に対して一辺の収縮率が35 % 以下であることが考えられる。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、肌理の細かいP T F E 多孔体を得ることができるとともに、このP T F E 多孔体は、焼成時の収縮が小さいため成形品としての寸法精度が良好である。また、造孔剤の混合量を自由に設定することにより、気孔率を容易に制御することが可能であり、高気孔率のP T F E 多孔体を製造することも可能である。加えて、管壁抵抗が大きくなるようなこともないため、P T F E 混合体を押出成形する際にも、押出成形性を低下させることもない。 30

【0022】

P T F E 多孔体の肌理が細かいことにより、以下のような効果を得ることができる。まず、気孔の大きさが微細且つ均一であり、粗大な気孔がないため、曲げなどの外力が加わっても応力が分散され、割れや切れが起き難く機械的強度に優れたものとなる。特に高周波回路用の誘電体基板として使用した場合、気孔部分とP T F E が存在する部分で誘電率が異なるため、気孔が粗大で不均一であると、部分部分での誘電損失にムラを生じてしまうが、気孔が微細且つ均一であればこのようなムラを防止することができる。

【0023】

また、P T F E 多孔体を高気孔率とすることにより、以下のような効果を得ることができる。まず、多孔体全体としての比重を小さくすることができるため、軽量化の要求に対応することができる。また、誘電体の用途で使用する場合、多孔体の実効比誘電率 (ε_e) は、P T F E の比誘電率 (ε_A) と気孔率 (V) により、

$$\epsilon_e = \epsilon_A \frac{1}{1 - V}$$

の式によって導かれるため、実効比誘電率を低くすることができる。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明において、P T F E 粉末としては、ファインパウダーやモールディングパウダーが考えられるが、肌理の細い成形品を得る面から、粒径の小さなファインパウダーが好ま

しい。

【0025】

本発明において、PTFE粉末と混合される造孔剤としては、空気中での加熱により気化する性質を有する有機物粉末と有機溶剤を含むものであることが好ましい。この有機物粉末としては、例えば、安息香酸、アニリン、ナフタレン、メントール、ショウノウ、ジカルボン酸等の粉末が挙げられる。これらの中でもジカルボン酸粉末が好ましい。

【0026】

ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸、アジピン酸などが挙げられる。これらのようなジカルボン酸の粉末であれば、その原因については明確になっていないが、上記した特許文献3～8もしくは特許文献9，10に記載された造孔剤とは異なり、肌理が細かく、且つ、寸法精度が良好なPTFE多孔体を得ることができる。更に、管壁抵抗が大きくなることもないため、押出成形により成形することができる。これらのジカルボン酸の中でも、フマル酸は、特に焼成時の収縮を抑える効果が大きいため好ましい。また、ジカルボン酸粉末の中でも、空気中での加熱により気化する性質を有するものであれば、加熱によって造孔剤を気化させて除去することが容易であるため、好ましい。気化させて除去する場合、例えば、熱分解させて除去する場合に比べて、PTFE中に残渣を残しにくく、残渣による電気諸特性への悪影響を防止することができる。このような空気中での加熱により気化する性質を有するジカルボン酸粉末としては、例えば、沸点が300以下のものであれば、特別な装置を必要とせず、通常用いられる加熱炉などにより容易に造孔剤を除去することができるため、好ましい。また、ジカルボン酸粉末の沸点が300以下のものであれば、PTFEの焼成の温度(370～400)より低い温度で除去されるため、ジカルボン酸成分が焼成中に引火するような事故を防ぐことができる。しかしながら、ジカルボン酸の沸点が300を超えていてもPTFEの熱分解温度(480)以下であれば、PTFEを熱分解することなく多孔化できるので、ジカルボン酸の沸点から造孔剤を限定するものではない。

【0027】

また、ジカルボン酸粉末の平均粒径は、100μm以下であることが好ましい。このような粒径であれば、気孔径がより小さなものとなり、より肌理の細かいPTFE多孔体を得ることができる。

【0028】

有機溶剤としては、例えば、流動パラフィン、ナフサ、ホワイトオイル、灯油、軽油等の炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などの溶剤が挙げられ、これらの中でも、PTFEとの浸透性からナフサ、灯油、軽油等の石油系溶剤を使うことが好ましい。特に、PTFE粉末に良好に保持させるために、動粘度2mm²/s(37.8)以上、更には動粘度5mm²/s(37.8)以上の石油系溶剤を使うことが好ましい。このような有機溶剤であれば、粉体の粒子間に一旦保持されれば、低粘度の有機溶剤をそのまま造孔剤として使用したときとよりも、所定形状に成形する際の圧力が加わった際に有機溶剤のみが滲み出て、PTFE粉末と有機溶剤とが分離するようなことは起こり難く、管壁抵抗を下げる潤滑効果を保持することになる。そのため、配合量の適応範囲が広く、また潤滑効果が高く成形性(成形体の外観)が良好となる。更に、PTFE粉末やジカルボン酸粉末による継粉の形成を効果的に防止することができ、気孔の大きさをより微細なものとすることができます。但し、PTFEを焼成させる場合、通常370～400程度の温度で焼成させるので、焼成時の高温まで溶剤が残っていると引火する危険性があり、焼成前に完全に溶剤が蒸発していることが必要になるため、有機溶剤の沸点は300以下のものが好ましい。但し成形の方法によつては、成形時に必ずしも有機溶剤が必要ではない場合があるので、有機溶剤の使用を必須とするものではない。

【0029】

また、造孔剤として、上記特許文献9，10に開示されているような、ショウノウやメントールなどのテルペン類を適宜に加えても構わない。

10

20

30

40

50

【0030】

上記のような造孔剤と PTFE 粉末を、タンブラーなどで攪拌して混合し、PTFE 混合体を得る。このとき、特に PTFE 多孔体を高気孔率のものとする場合には、焼成前および焼成後の機械強度の面から、上記した PTFE 粉末は平均粒径の $100 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。ただし、回転刃などの粉碎機能を備えた攪拌混合機等を用いて、粉碎工程と兼ねて PTFE 粉末や造孔剤の細粒化を行うこともできるため、上記平均粒径に限定されるわけではない。この際、造孔剤の混合量を変えることにより、気孔率を容易に制御することができる。尚、造孔剤として複数の成分を混合して使用する場合、予め造孔剤を構成する各成分を混合しておけば、造孔剤が均質となるため、より肌理の細かい PTFE 多孔体を作製することができ好ましいが、造孔剤を構成する各成分を PTFE 粉末に別に加えた後、攪拌などによりこれらを一括して混合しても良い。10

【0031】

また、PTFE 混合体の他の態様としては、PTFE 粉末と粉末または粘性体の造孔剤とが一体化した粒子となるように混合したものがある。このように、PTFE 粉末と造孔剤とが一体化した粒子となるように混合すれば、気孔の状態をされに微細かつ均一にすることができるため、肌理の細かい PTFE 多孔体を得ることができる。また、管壁抵抗を更に小さくすることができ、押出成形性も良好なものとなる。特にこのような手法は、気孔の状態が通気特性等に直接結び付くフィルタの用途において有用である。ここで「一体化した粒子」とは、PTFE 粉末の粒子と造孔剤の粒子とが、別々の粒子としてはほぼ観察されず、容易にそれぞれの粒子に分離しない状態となっていることを示す。一体化の詳細な内容については、上記した特許文献 9, 10 を参照することができる。20

【0032】

上記の PTFE 混合体を所定形状に成形し、造孔剤を除去することにより、PTFE に気孔が設けられ、PTFE 多孔体が作製される。PTFE 混合体の成形に際して、本発明では、一般に知られている種々の成形方法により成形をすることができる。例えば、金型成形などにより成形して板状に仕上げたり、切削加工して所望とする形状に仕上げたりすることができる。また、圧延成形などにより成形してシート状や板状とすることもできる。更に、管壁抵抗が大きくなることから、ラム押出、ペースト押出といった押出成形を行うこともでき、特に、高速で連続生産可能なペースト押出が好ましい。押出成形時の形状についても種々選択でき、シート状や板状に押出しても良いし、チューブ状や丸棒状に押出成形して圧延ロールで板状に再成形しても良いし、押し出し後に連続して切削加工を施しても良い。押出成形によりシート状や板状に連続成形した場合は、後にカットするなどして、誘電体基板として所望する形状とすれば良い。ここで、いずれの成形方法で成形する場合でも、PTFE 粉末の平均粒径が $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特に PTFE の含有割合が 40% を下回る場合であって、かつペースト押出する場合、成形品は長手方向には纖維化して成形上十分な強度を保持するが、横方向に対しては纖維間の結合が弱く焼成前に裂け易くなる傾向がある。PTFE 粉末の粒径を $100 \mu\text{m}$ 以下にすることにより PTFE の接触点を増やし、横方向の機械的強度を増すことができる。30

【0033】

また、造孔剤を除去する方法としては、設備の簡便さから加熱により造孔剤を気化させること好ましいが、減圧により造孔剤を気化させることも考えられし、造孔剤を溶解する溶媒に浸し、造孔剤を溶かし出すことも考えられる。PTFE を焼成する方法としては押出成形後に連続して焼成炉で加熱焼成しても良いし、押出成形後、所定形状にカットした後、連続或いはバッチ式の焼成炉で加熱焼成しても良い。40

【0034】

尚、本発明による PTFE 多孔体は、200 程度の加熱処理などにより造孔剤を除去し、その後に焼成を行わず、未焼成 PTFE 多孔体として使用しても良い。また、造孔剤を除去した後、更に 370 以上の焼成を行い、完全焼成 PTFE として使用しても良い。また、焼成温度を調節することで未焼成と完全焼成が混在した半焼成 PTFE 多孔体としても良い。焼成の状態については、示差走査熱量測定 (DSC) による結晶融解曲線に50

よって確認することができる。「未焼成状態」の場合は340付近に1箇所だけピークが観察され、「完全焼成状態」の場合は320付近に1箇所だけピークが観察され、「半焼成状態」の場合は340付近にピークが観察されると同時にその手前の320付近にも別のピークが観察される。これらの他に、国際特許公開WO04/086416に記載されたような、「微焼成状態」という場合があり、上記した「未焼成状態」と「半焼成状態」の中間の状態を示している。そして、これを区分けする目安になるのが、320付近におけるピークの有無である。つまり、この320付近におけるピークが明確に観察されるまで焼成が進行すると「半焼成状態」となってしまい、「微焼成状態」とは、そのようなピークが観察されるに至る手前の焼成状態を意味するものである。尚、これらのPTFE多孔体に、更に延伸加工を加えても構わない。

10

【0035】

焼成により、PTFEは半溶融状態となるため、程度の大小はあるがPTFE多孔体中の気孔は減少し気孔率が低下することになる。この気孔率が低下する度合いは焼成の進行に従い大きくなる。そのため、焼成前の気孔率は、焼成後の気孔率よりも更に大きくしておく必要があるが、これには造孔剤を過剰気味に添加する必要がある。上記したように、低粘度の液体の造孔剤では、過剰分が滲み出てしまうことになるし、従来の粉体の造孔剤では、多量の混合により管壁抵抗が大きくなることから押出機内部の圧力が高くなるため、押出成形性が非常に悪くなる。また、焼成のための熱処理の際に収縮が大きくなることからクラックが入り易いため、長尺のものを得ることが非常に困難であった。このため、実際には、気孔率が5%以上、完全焼成、非延伸且つ長尺のPTFE多孔体や、気孔率が22%を超える、微焼成、非延伸且つ長尺のPTFE多孔体は存在していなかった。

20

【0036】

しかしながら、上記のようにして得られたPTFE多孔体は、完全焼成で且つ非延伸であり、長尺なものであっても、気孔率が5%以上のものとすることができる。また、微焼成で且つ非延伸であり、長尺のものであっても、気孔率が22%を超えるのものとすることができる。ここで、長尺とは、一般的な指標に基づいて判断されるものであるが、およそ長さが径の20倍以上となるものが該当することになる。このようなPTFE多孔体であれば、優れた比誘電率を有する誘電体基板として好適に使用することができる。特に、上記のようにして得られたPTFE多孔体は、肌理が細かく、平均気孔径が100μm以下とすることもできる。このようなものであれば、気孔がより小さくなるため、機械的強度や誘電率の均一化を発現するため好ましい。

30

【0037】

上記のようにして得られたPTFE多孔体は、気孔状態を制御することも可能であり、例えば、気孔率5%以上40%未満では独立気孔を主体とし、気孔率40%以上50%未満では独立気孔と連続気孔をともに有し、気孔率50%以上では連続気孔を主体とする、というような気孔状態とすることができる。勿論、造孔剤の粒径や混合量を適宜設定することで、気孔率50%未満でも連続気孔を主体としたPTFE多孔体とすることが可能である。また、造孔剤の混合量を増加させることにより、例えば気孔率80%以上のPTFE多孔体を得ることも可能である。また、長尺のPTFE多孔体を押出成形によって作成した場合、その気孔形状は長手方向に配向したものとなる。このような気孔形状であれば、長手方向の引張強度が高いため長尺品であっても切断され難く、クラックが入り難いため曲げに対しても強いものとなり、取扱いが容易である。

40

【0038】

上記のようにして得られたPTFE多孔体は、所定形状にカットや切削加工などがなされ、誘電体基板とされる。但し、上記したように、PTFE混合体の成形の際や焼成の際に、既に所定形状としている場合は、特にPTFE多孔体にカットや切削加工などを行う必要はない。

【0039】

この誘電体基板には、従来から知られている工法で片面または両面に溝パターンおよび導体パターンを形成することができる。基板の表面に溝を形成する方法としては、例えば

50

、光アブレーション法によりエッティングする方法やマイクロドリルを用いて機械的に溝加工する方法、熱プレスによる溝部を形成する方法などが挙げられる。また、基板に貫通孔、非貫通孔などの孔加工を行っても良い。溝パターン内に導電層を形成する方法としては、無電解メッキ、電気メッキなど公知の工法を使うことができる。基板の厚さは、使用目的や使用箇所に応じて板状、フィルム状となる適宜の厚さのものが選択でき限定されない。面積や形状も使用目的や使用箇所に応じて選択することができる。

【0040】

尚、誘電体基板は、加熱融着などにより2層以上の層構造を持つ積層体としても良い。また、目的や用途によっては、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、エポキシ樹脂、アラミド繊維、ガラス繊維、フッ素樹脂などの材料をPTFE多孔体中に混合したり、或いは、これらの材料による層を積層したりすることで複合体とし、機械的補強をしても良い。複合体とすることによりPTFE多孔体が高気孔率であっても機械的強度を向上することができる。特に気孔率が70%を超える場合には、PTFE多孔体自体が柔らかくなるため有効である。

【実施例】

【0041】

以下、本発明の実施例と、比較例を説明する。

【0042】

実施例1～5

平均粒径約20μmのPTFE樹脂粉末（ファインパウダー）と、造孔剤としてのジカルボン酸粉末（フマル酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、アジピン酸）及び有機溶剤（ナフサ、動粘度3mm²/s（37.8））とを表1に示す割合（重量%）になるように混合し、PTFE混合体を得た。このPTFE混合体を金型に入れ圧縮成形して予備成形したのち、押出成形機にて外径約4mmの円柱状の成形体を押出成形したのち圧延ロールに通して厚さ約0.5mm、幅約25mmの板状にした。この成形体から長さ70mmのサンプル片をカットしたのちPTFEの融点以下の温度で加熱処理して造孔剤を気化させて除去し、さらにPTFEの融点以上の温度で加熱処理をして焼成し、サンプル片を得た。これらのサンプル片について、気孔率と加熱処理後の長手方向の収縮率を測定した。気孔率は、造孔剤を混合しない他は実施例1と同じ方法により作成したサンプル片を指標サンプル片とし、計算式「気孔率 = 100 - (サンプル片の比重 / 指標サンプル片の比重) × 100」により求めた。収縮率は、加熱処理後のサンプル長を、加熱処理前のサンプル長で割った値とした。気孔率と収縮率の値を併せて表1に示す。

【0043】

比較例1～5

造孔剤として、ジカルボン酸粉末の代わりにソルビン酸、尿素、またはL-グルタミン酸、炭酸水素アンモニウム、および炭酸アンモニウムを用いた以外は、実施例1～5と同様にしてサンプル片を作成し、気孔率と収縮率を測定した。混合の割合、気孔率、誘電率（気孔率からの計算値）を併せて表2に示す。

【0044】

10

20

30

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
造孔剤		フマル酸	マロン酸	コハク酸	リンゴ酸	アジピン酸
配合割合 (重量%)	P T F E	20	20	20	20	20
	造孔剤	62	63	63	63	61
	ナフサ	18	17	17	17	19
気孔率		69.9	61.8	62.2	65.2	60.5
収縮率		10	33	30	20	35
外観		良好	良好	良好	良好	良好

【0045】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
造孔剤		ソルビン酸	尿素	L-グルタミン酸	炭酸水素アンモニウム	炭酸アンモニウム
配合割合 (重量%)	P T F E	20	20	20	20	20
	造孔剤	63	63	63	63	63
	ナフサ	17	17	17	17	17
気孔率		50.2	61	58	押出成型 不可	押出成型 不可
収縮率		38	32	40		
外観		黒化 クラック有	黒化 クラック有	黒化 クラック有		

【0046】

造孔剤としてのジカルボン酸粉末（フマル酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、アジピン酸）を用いた場合には、60%を超える高気孔のP T F E多孔体が得られた。また、長尺の板形状に押出成形できることが確認できた。尚、IR分析から造孔剤は成形体に残っていないことが確認できた。

【0047】

これら、実施例1～5と対照されるのが造孔剤としてソルビン酸、尿素、L-グルタミン酸、炭酸水素アンモニウム、および炭酸アンモニウムのいずれかを使用した比較例1～5である。比較例1～3（ソルビン酸、尿素、L-グルタミン酸）はいずれも押出成形が可能で、焼成後にP T F Eが多孔質化したが、炭化成分が残りサンプル片が黒化した。また、成形性は悪く、焼成後に成形体にクラックが観察された。比較例4, 5（炭酸水素アンモニウム、及び炭酸アンモニウム）は成形圧が高く押出成形ができなかった。

【0048】

尚、気孔のサイズは造孔剤の粒径に影響されることが判っている。より小さな気孔とする場合には造孔剤を事前に粉碎処理したり、あるいはP T F Eと造孔剤と一緒に成形前に粉碎処理したりすることが考えられる。

【0049】

また、実施例1～5によるサンプル片をナイフでカットした面について、走査型電子顕微鏡で観察し、気孔状態を確認した。何れのサンプル片も押出方向に配向した気孔が観察された。代表して、実施例1によるサンプル片を押出方向にカットした面の1000倍拡大写真を図1に、実施例1によるサンプル片を押出方向と垂直にカットした面の1000倍拡大写真を図2に示す。

【0050】

また、実施例1～5によるサンプル片について、J I S K 7 1 2 2 プラスチックの転

10

20

30

40

50

移熱測定方法により示差走査熱量測定（DSC）を実施し、それによって得られた結晶融解曲線において、吸熱ピークを確認した。このDSCによれば、何れのサンプル片も、完全焼成PTFEに特徴的な320～330付近のピークが見られていることから、400で10分間の加熱焼成処理により完全焼成PTFEとなっていることが確認できた。図3に実施例1の結晶融解曲線を示す。

【0051】

本発明においては、造孔剤の配合量により気孔率を容易に制御することができる。そのため、上記実施例のような気孔率40～60%のものだけでなく、例えば、気孔率が5%、10%、20%、30%のものなど、適宜作り分けることができる。このような気孔率の制御を応用すれば、気孔率の異なる（機械的強度の異なる）PTFE基板を重ね合わせ目的の強度と誘電率を有するPTFE基板とすることもできる。

10

【0052】

また、本発明によれば、結着剤や他のフッ素樹脂等、或いは、造孔剤に起因する残渣を含まない、実質的にPTFEのみからなるPTFE多孔体を得ることができる。従って、誘電率やエネルギー損失角の大きな結着剤、他のフッ素樹脂等、残差などにより、誘電損失に悪影響が出ることがないため、高周波回路の誘電体基板としても非常に有用なものとなる。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明によれば、肌理の細かく寸法精度が良好なPTFE多孔体を得ることができ、且つ、PTFE多孔体の気孔率を容易に制御することが可能である。このPTFE多孔体は、誘電率が小さく、高周波回路用の誘電体基板に対して好適に使用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0054】

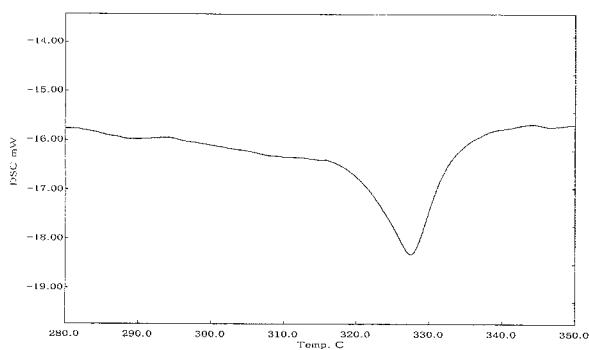
【図1】実施例1によるサンプル片を押出方向にカットした面の1000倍に拡大した写真である。

【図2】実施例1によるサンプル片を押出方向と垂直にカットした面の1000倍に拡大した写真である。

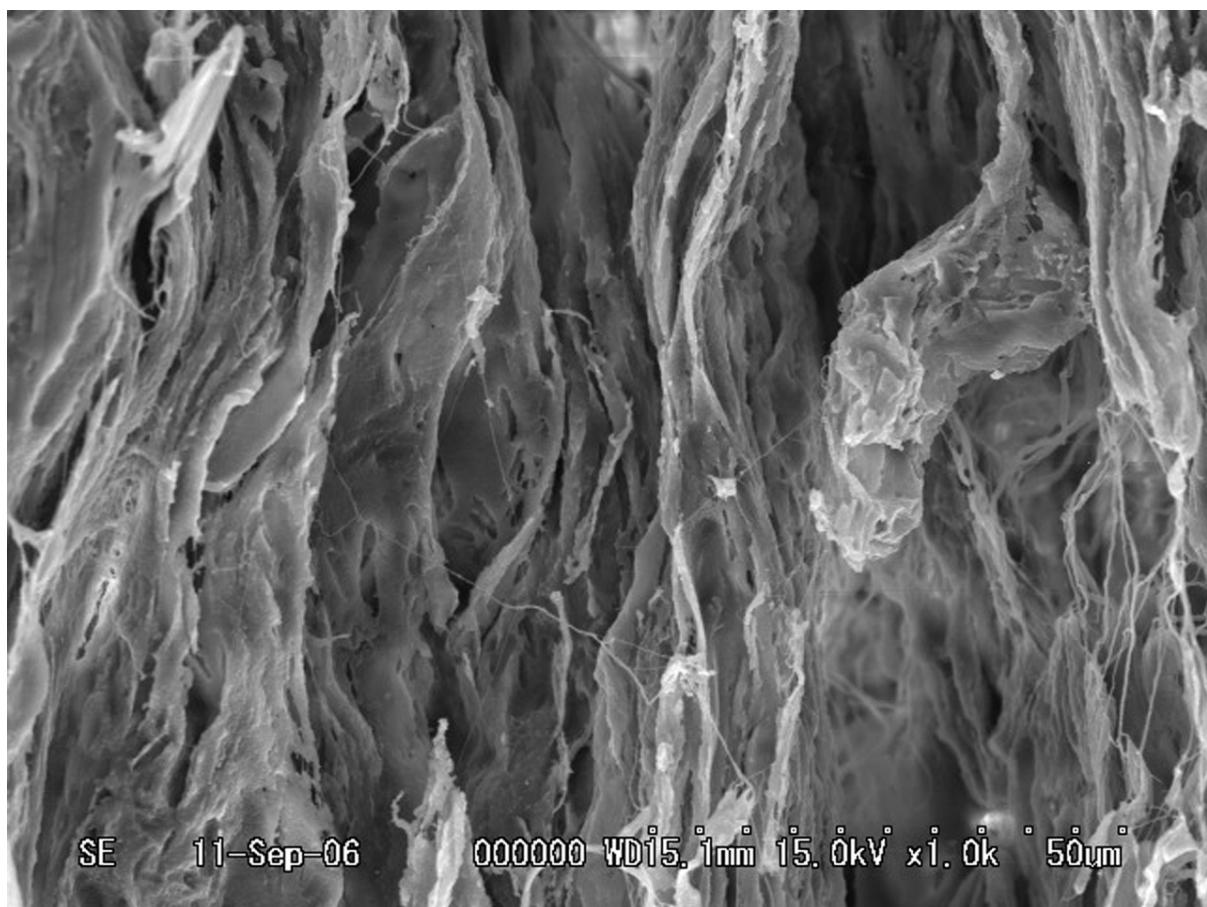
【図3】実施例1の結晶融解曲線である。

30

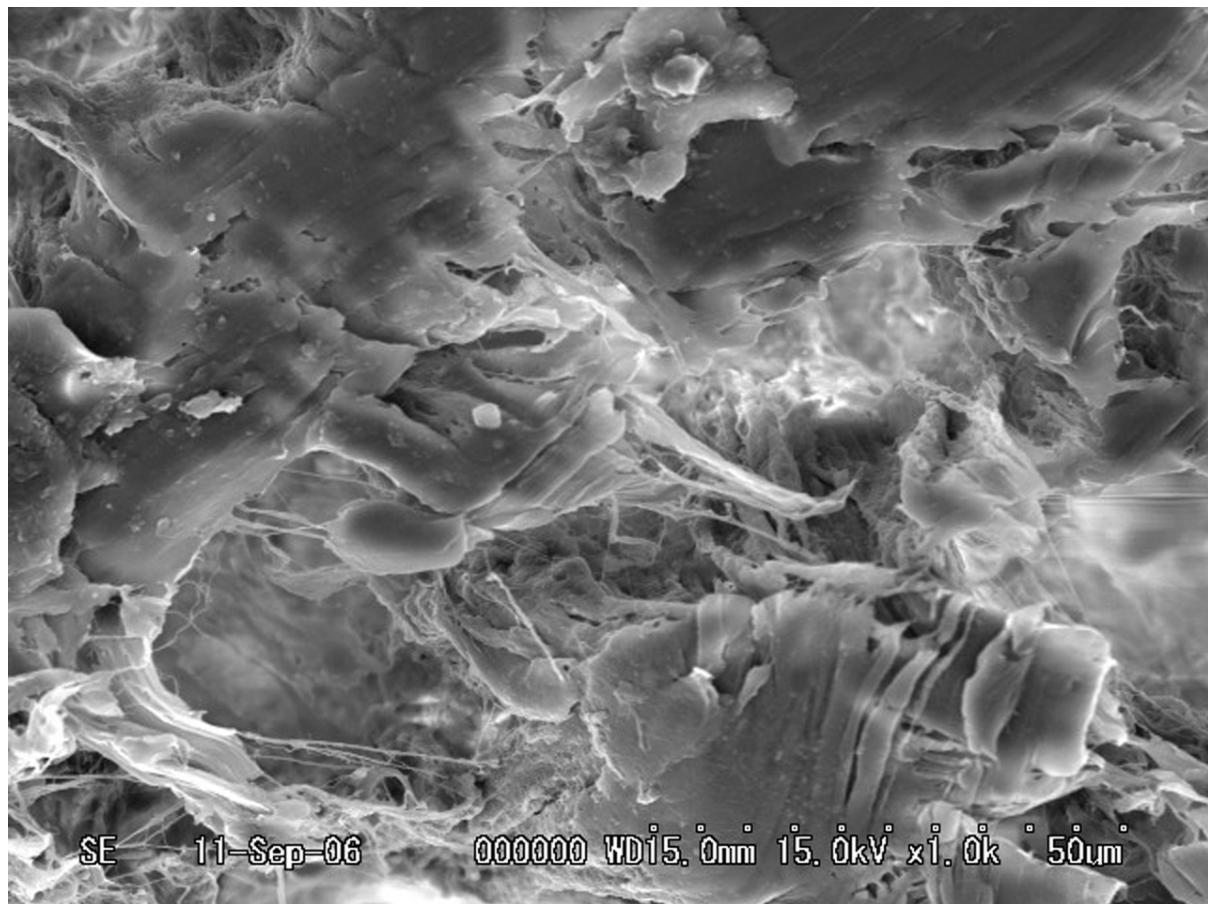
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-336459(JP,A)
特開2007-090892(JP,A)
特開平03-174452(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J9/00-9/42