

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4479355号
(P4479355)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.		F I			
B 3 2 B	15/09	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	1 0 4 Z
B 3 2 B	15/08	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	J
C 0 8 G	69/44	(2006.01)	C 0 8 G	69/44	
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 M

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-164227 (P2004-164227)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成16年6月2日(2004.6.2)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-342980 (P2005-342980A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成19年5月15日(2007.5.15)		弁理士 中山 亨
		(72) 発明者	片桐 史朗
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	岡本 敏
			茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
		審査官	相田 元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族液晶ポリエステルフィルム積層体およびそれを用いてなるフレキシブルプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜が積層してなる液晶性ポリエステルフィルム積層体の製造方法であって、芳香族ジアミン由来の構造単位、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン由来の構造単位、および芳香族アミノ酸由来の構造単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を全構造単位に対して10～35モル%含む液晶性ポリエステルの溶液を、フィルム状に流延した後、溶媒を除去することにより、前記液晶性ポリエステルフィルムを得る前記液晶性ポリエステルフィルム積層体の製造方法。

【請求項2】

前記溶液に、液晶性ポリエステル100重量部に対して無機フィラーが10～50重量部の範囲で配合されている請求項1記載の液晶性ポリエステルフィルム積層体の製造方法

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶性ポリエステルフィルム積層体およびそれを用いてなるフレキシブルプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶性ポリエステルは、優れた低吸湿性、耐熱性、機械的強度を示すことから、射出成

20

形により得られるコネクタなどの精密電子部品を中心に広く用いられている。近年、液晶性ポリエステルをＴダイ成形やインフレーション成形等の押出成形などによりフィルム化し、多層プリント基板やフレキシブルプリント配線板用の絶縁膜へ応用することが注目されている。

しかしながら、押出成形により得られる従前の液晶性ポリエステルフィルムは成形時の異方性が大きく、成形時の流動方向に垂直な方向の引裂強度が弱いという問題があった。

かかる問題を解決するため、p-クロロフェノールなどの溶媒を含む液晶性ポリエステル溶液から得られる液晶性ポリエステルフィルムが提案されている（特許文献１参照）。

【 0 0 0 3 】

【特許文献１】特開 2 0 0 2 - 1 1 4 8 9 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

液晶製ポリエステルフィルムおよび金属膜が積層してなる液晶性ポリエステルフィルム積層体はフレキシブルプリント配線板の基材として用いられるであろう。しかしながら、前記の溶液から得られる液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜を積層してなる液晶性ポリエステルフィルム積層体は、該液晶性ポリエステルフィルムの線膨張率が金属膜と比較して大きいことが多く、得られた液晶性ポリエステルフィルム積層体には加熱時に反りが発生することがあった。また、フレキシブルプリント配線板の用途には、加えて耐折曲性に優れるものが求められていた。

本発明の目的は、液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜が積層してなり、加熱時の反りが改良され、耐折曲性に優れた液晶性ポリエステルフィルム積層体ならびにその用途を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

即ち本発明は、液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜が積層してなる液晶性ポリエステルフィルム積層体であって、芳香族ジアミン由来の構造単位、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン由来の構造単位、および芳香族アミノ酸由来の構造単位からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を全構造単位に対して 1 0 ~ 3 5 モル% 含む液晶性ポリエステルからなるフィルムである前記液晶性ポリエステルフィルム積層体を提供するものであり、また、該液晶性ポリエステルフィルム積層体を用いてなるフレキシブルプリント配線板を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明によれば、液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜が積層してなり、加熱時の反りが改良され、耐折曲性に優れた液晶性ポリエステルフィルム積層体ならびにその用途を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 7 】

本発明で用いられる液晶性ポリエステル溶液は、溶融時に光学異方性を示し、4 5 0 以下の温度で異方性溶融体を形成するものであり、芳香族ジアミン由来の構造単位、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン由来の構造単位、および芳香族アミノ酸由来の構造単位からなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を全構造単位に対して 1 0 ~ 3 5 モル% 含む液晶性ポリエステルである。

液晶性ポリエステルは、構造単位として以下の式（１）、（２）、（３）で示される構造単位を含み、式（１）で示される構造単位が 3 0 ~ 8 0 モル%、式（２）で示される構造単位が 3 5 ~ 1 0 モル%、式（３）で示される構造単位が 3 5 ~ 1 0 モル% であることが好ましい。

(1) - O - A r 1 - C O -

(2) - C O - A r 2 - C O -

10

20

30

40

50

(3) X - Ar³ - Y -

ここで、Ar¹は、1, 4 - フェニレン、2, 6 - ナフチレン、または4, 4' - ビフェニレンを表わす。Ar²は、1, 4 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、または2, 6 - ナフチレンを表わす。Ar³は、1, 4 - フェニレンまたは1, 3 - フェニレンを表わす。Xは - NH - であり、Yは、- O - または - NH - を表わす。

【0008】

構造単位(1)は、芳香族ヒドロキシ酸由来の構造単位、構造単位(2)は、芳香族ジカルボン酸由来の構造単位、構造単位(3)は、芳香族ジアミン、フェノール性水酸基を有する芳香族アミン由来の構造単位であるが、これらの代わりに、それらのエステルもしくはアミド形成性誘導体を用いてもよい。

10

【0009】

カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、カルボキシル基が、ポリエステルを生成する反応を促進するような、酸塩化物、酸無水物などの反応活性が高い誘導体となっているもの、カルボキシル基が、エステル交換反応によりポリエステルを生成するようなアルコール類やエチレングリコールなどとエステルを形成しているものなどが挙げられる。

フェノール性水酸基のエステル形成性誘導体としては、例えば、エステル交換反応によりポリエステルを生成するように、フェノール性水酸基がカルボン酸類とエステルを形成しているものなどが挙げられる。

アミノ基のアミド形成性誘導体としては、例えば、アミド交換反応によりポリアミドを生成するように、アミノ基がカルボン酸類とアミドを形成しているものなどが挙げられる。

20

【0010】

本発明に使用される液晶性ポリエステルの繰り返し構造単位としては、下記のを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】

式(1)で示される構造単位としては、例えば、p - ヒドロキシ安息香酸、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸、4 - ヒドロキシ - 4' - ビフェニルカルボン酸由来の構造単位などが挙げられ、2種以上の前記構造単位が、全構造単位中に含まれていてもよい。これらの構造単位の中で、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフトエ酸由来の構造単位を含む液晶性ポリエステルを使用することが好ましい。

30

全構造単位に対して、構造単位(1)は30 ~ 80モル%であることが好ましく、40 ~ 70モル%であることがより好ましく、45 ~ 65モル%であることがさらに好ましい。構造単位(1)が多いと溶媒への溶解性が著しく低下する傾向があり、少なすぎると液晶性を示さなくなる傾向がある。

【0012】

式(2)で示される構造単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸由来の構造単位などが挙げられ、2種以上の前記構造単位が、全構造単位中に含まれていてもよい。これらの構造単位の中で、溶媒への溶解性の観点から、イソフタル酸由来の構造単位を含む液晶性ポリエステルを使用することが好ましい。

40

全構造単位に対して、構造単位(2)は35 ~ 10モル%であることが好ましく、30 ~ 15モル%であることがより好ましく、27.5 ~ 17.5モル%であることがさらに好ましい。構造単位(2)が多すぎると、液晶性が低下する傾向があり、少ないと溶媒への溶解性が低下する傾向がある。

【0013】

式(3)で示される構造単位としては、例えば、3 - アミノフェノール、4 - アミノフェノール、1, 4 - フェニレンジアミン、1, 3 - フェニレンジアミン、4 - アミノ安息香酸由来の構造単位などが挙げられ、2種以上の前記構造単位が、全構造単位中に含まれていてもよい。これらの構造単位の中で、反応性の観点から4 - アミノフェノール由来の構造単位を含む液晶性ポリエステルを使用することが好ましい。

50

全構造単位に対して、構造単位(3)は、35~10モル%であることが好ましく、30~15モル%であることがより好ましく、27.5~17.5モル%であることがさらに好ましい。構造単位(3)が多すぎると、液晶性が低下する傾向があり、少ないと溶媒への溶解性が低下する傾向がある。

構造単位(3)は構造単位(2)と実質的に等量用いられることが好ましいが、構造単位(3)を構造単位(2)に対して、-10モル%~+10モル%とすることにより、液晶性ポリエステル重合度の重合度を制御することもできる。

【0014】

本発明で使用される液晶性ポリエステルの製造方法は、特に限定されないが、例えば、構造単位(1)に対応する芳香族ヒドロキシ酸、構成単位(3)に対応するフェノール性水酸基を有する芳香族アミン、芳香族ジアミンのフェノール性水酸基やアミノ基を過剰量の脂肪酸無水物によりアシル化してアシル化物を得、得られたアシル化物と、構造単位(2)に対応する芳香族ジカルボン酸とをエステル・アミド交換(重縮合)して熔融重合する方法などが挙げられる。(特開2002-220444号公報、特開2002-146003号公報参照)

10

【0015】

アシル化反応においては、脂肪酸無水物の添加量は、フェノール性水酸基とアミノ基の合計に対して、1.0~1.2倍当量であることが好ましく、より好ましくは1.05~1.1倍当量である。脂肪酸無水物の添加量が少なすぎると、エステル交換・アミド交換(重縮合)時にアシル化物や原料モノマーなどが昇華し、反応系が閉塞し易い傾向があり、また、多すぎると、得られる液晶性ポリエステルの着色が著しくなる傾向がある。

20

【0016】

アシル化反応は、130~180 で5分間~10時間反応させることが好ましく、140~160 で10分間~3時間反応させることがより好ましい。

【0017】

アシル化反応に使用される脂肪酸無水物は、特に限定されないが、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水2エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノプロモ酢酸、無水ジプロモ酢酸、無水トリプロモ酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水 - プロモプロピオン酸などが挙げられ、これらは2種類以上を混合して用いてもよい。価格と取り扱い性の観点から、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、または無水イソ酪酸が好ましく、より好ましくは、無水酢酸である。

30

【0018】

エステル交換・アミド交換(重縮合)においては、アシル化物のアシル基がカルボキシル基の0.8~1.2倍当量であることが好ましい。

【0019】

エステル交換・アミド交換(重縮合)は、400 まで0.1~50 /分の割合で昇温しながら行なうことが好ましく、350 まで0.3~5 /分の割合で昇温しながら行なうことがより好ましい。

40

【0020】

アシル化物とカルボン酸とをエステル交換・アミド交換(重縮合)させる際、平衡を移動させるため、副生する脂肪酸と未反応の脂肪酸無水物は、蒸発させるなどして系外へ除去することが好ましい。

【0021】

なお、アシル化反応、エステル交換・アミド交換(重縮合)は、触媒の存在下に行なってもよい。該触媒としては、従来からポリエステルの重合用触媒として公知のものを使用することができ、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモンなどの金属塩触媒、N,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾールなどの有機化合物触媒などを挙げるこ

50

ができる。

これらの触媒の中で、N，N - ジメチルアミノピリジン、N - メチルイミダゾールなどの窒素原子を2個以上含む複素環状化合物が好ましく使用される（特開2002 - 146003号公報参照）

該触媒は、通常、モノマー類の投入時に投入され、アシル化後も除去することは必ずしも必要ではなく、該触媒を除去しない場合にはそのままエステル交換を行なうことができる。

【0022】

エステル交換・アミド交換による重縮合は、通常、熔融重合により行なわれるが、熔融重合と固相重合とを併用してもよい。固相重合は、熔融重合工程からポリマーを抜き出し、その後、粉碎してパウダー状もしくはフレーク状にした後、公知の固相重合方法により行うことが好ましい。具体的には、例えば、窒素などの不活性雰囲気下、20～350で、1～30時間固相状態で熱処理する方法などが挙げられる。固相重合は、攪拌しなくても、攪拌することなく静置した状態で行ってもよい。なお適当な攪拌機構を備えることにより熔融重合槽と固相重合槽とを同一の反応槽とすることもできる。固相重合後、得られた液晶性ポリエステルは、公知の方法によりペレット化し、成形してもよい。

液晶性ポリエステルの製造は、例えば、回分装置、連続装置等を用いて行うことができる。

【0023】

得られた液晶性ポリエステルには、線膨張率を下げる目的で無機フィラーを添加して用いることが好ましい。該無機フィラーの配合量は液晶性ポリエステル100重量に対して10～50重量部であることが好ましい。少なすぎると低線膨張率化の効果が小さく、多すぎるとフィルムが脆くなってしまい耐折曲性が悪くなってしまふ。より好ましくは液晶性ポリエステル100重量に対して無機フィラー20～40重量部の配合量である。

【0024】

本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体において利用される無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、マイカ、ガラス、炭酸カルシウム、酸化チタン、ホウ酸アルニウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなど一般的に使用される無機フィラーが挙げられるが、少量の添加でも液晶性ポリエステルフィルムの線膨張率を下げる事ができる繊維状または板状無機フィラーを利用することが好ましい。

【0025】

繊維状無機フィラーとしては、アルミナウイスキー、酸化チタンウイスキー、ホウ酸アルニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、炭化珪素ウイスキーなどが挙げられる。その中でも、アルミナウイスキーまたはホウ酸アルニウムウイスキーが特に好んで使用される。

該繊維状無機フィラーの形状としては、平均繊維長0.1～100μmのものが好ましく、平均繊維長0.1～10μmのものがより好ましく、平均繊維長0.2～1μmものが最も好ましい。また、アスペクト比（平均繊維長と平均繊維径の比）が3以上のものが好ましく、10以上のものがより好ましい。

【0026】

板状無機フィラーとしては、雲母（マイカ）、タルク、板状アルミナ、ガラスフレークなどが挙げられる。

該板状無機フィラーの形状としては、平均粒子径0.1～100μmのものが好ましく平均粒子径0.1～10μmのものがより好ましい。また、アスペクト比（平均粒子径と平均厚みの比）が3以上のものが好ましく、10以上のものがより好ましい。

【0027】

上記の繊維状と板状無機フィラーは組み合わせ使用しても構わないし、他のシリカ、アルミナ、ガラス、炭酸カルシウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどの球状無機フィラーを更に添加しても構わない。

10

20

30

40

50

【0028】

また、上記無機フィラーには公知のカップリング剤、沈降防止剤などで表面処理を施して良い。

【0029】

更に、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテルおよびその変性物、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂、グリシジルメタクリレートとエチレンの共重合体などのエラストマーなどを一種または二種以上を添加してもよい。

【0030】

本発明で用いられる液晶性ポリエステルフィルムは、前記の液晶性ポリエステルからなるフィルムである。該フィルムの製造方法としては公知の方法を適用すればよいが、本発明の目的に照らせば、前記の液晶性ポリエステルの溶液をフィルム状に流延した後に、溶媒を除去する方法が好ましい。即ち本発明で用いられる液晶性ポリエステルフィルムとしては、前記の液晶性ポリエステルの溶液をフィルム状に流延した後に、溶媒を除去して得られる液晶性ポリエステルフィルムが好ましい。

【0031】

前記の液晶性ポリエステルの溶液調製に用いられる溶媒の使用量は、液晶性ポリエステルを溶解できれば特に限定されるものでなく、用途に応じて適宜選択することができるが、溶媒100重量部に対して液晶性ポリエステル0.01~100重量部となるよう使用することが好ましい。液晶性ポリエステルの濃度が低すぎると溶液粘度が低すぎて均一に塗工できない傾向があり、逆に高すぎると、高粘度化する傾向がある。作業性や経済性の観点から、溶媒100重量部に対して、液晶性ポリエステルがより好ましくは1~50重量部となるよう、さらに好ましくは2~40重量部となるよう使用する。

【0032】

前記の液晶性ポリエステルの溶液の調製に用いられる溶媒は、前記の液晶性ポリエステルを溶解させるものであれば、特に制限されないが、本発明の目的に照らせば、該溶媒として非プロトン性溶媒を用いることが好ましい。

該非プロトン性溶媒としては、例えば、1-クロロブタン、クロロベンゼン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどのハロゲン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンのエーテル系溶媒、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン系溶媒、アセトニトリル、サクシニトリルなどのニトリル系溶媒、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホランなどのスルフィド系溶媒、ヘキサメチルリン酸アミド、トリn-ブチルリン酸などのリン酸系溶媒などが挙げられる。

これらの中で、ハロゲン原子を含まない溶媒が環境への影響面から好ましく使用され、双極子モーメントが3以上5以下の溶媒が溶解性の観点から好ましく使用される。具体的には、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、または γ -ブチロラクトンなどのラクトン系溶媒がより好ましく使用され、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、またはN-メチルピロリドンがさらに好ましく使用される。

【0033】

前記の液晶性ポリエステルを溶媒に溶解させて得た液晶性ポリエステルの溶液は、必要に応じて、フィルターなどによってろ過し、溶液に含まれる微細な異物を除去する。このようにして得られた溶液をフィルム状に流延した後に、溶媒を除去して液晶性ポリエステルフィルムが得られる。

10

20

30

40

50

【0034】

前記溶液をフィルム状に流延する方法としては、支持体上にローラーコート法、ディップコート法、スプレイコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により流延する方法が挙げられる。

また、溶媒を除去する方法は特に限定されないが、溶媒の蒸発により行うことが好ましい。溶媒を蒸発させる方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が挙げられるが、中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱して蒸発せしめることが好ましく、通風しつつ加熱して蒸発せしめることがより好ましい。この時の加熱条件としては、60～200で10分ないし2時間予備乾燥を行う工程と、200～400で30分ないし5時間熱処理を行う工程とを含むことが好ましい。

10

【0035】

本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体は、このようにして得られた液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜が積層してなる。前記のように、溶液をフィルム状に流延する際に支持体上に流延する場合に、該支持体として金属膜を用いるときには、該金属膜上に溶液をフィルム状に流延した後に溶媒を除去することで、本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体は得られる。また、前記のように、溶液をフィルム状に流延する際に支持体上に流延する場合に、該支持体として該溶液の溶媒に膨潤しない基板を用いるときには、該基板上に溶液をフィルム状に流延した後に溶媒を除去し、該基板と液晶性ポリエステルフィルムとを剥して液晶性ポリエステルフィルムを得れば、得られた該液晶性ポリエステルフィルムを用いることで本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体は得られる。

20

【0036】

具体的には、本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体は例えば以下のような方法で得ることができる。

〔方法1〕

前記の液晶性ポリエステルの溶液を金属膜（金属箔として知られるものを用いることができる）上にローラーコート法、ディップコート法、スプレイコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により表面平坦かつ均一にフィルム状に流延し、その後、溶媒を除去して、液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜の積層体を得る方法。

〔方法2〕

前記溶媒に膨潤しない表面平坦な基板の上に前記各種手段により前記の液晶性ポリエステルの溶液をフィルム状に流延した後に、溶媒を除去し、その後該基板から剥離して得られる液晶性ポリエステルフィルムと金属膜（金属箔として知られるものを用いることができる）を該液晶性ポリエステルの流動開始温度付近でプレス機または加熱ロールにより熱圧させ積層する方法。

30

〔方法3〕

前記溶媒に膨潤しない表面平坦な基板の上に前記各種手段により液晶性ポリエステルの溶液をフィルム状に流延した後に、溶媒を除去し、その後該基板から剥離して得られる液晶性ポリエステルフィルムにスパッタリング、めっき、蒸着などの方法で金属膜を積層する方法。

40

〔方法4〕

前記溶媒に膨潤しない表面平坦な基板の上に前記各種手段により液晶性ポリエステルの溶液をフィルム状に流延した後に、溶媒を除去し、その後該基板から剥離して得られる液晶性ポリエステルフィルムおよび金属膜（金属箔として知られるものを用いることができる）をホットメルト接着剤などの公知の接着剤を用いて積層する方法。

【0037】

本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体において、このようにして得られる液晶性ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されることはないが、製膜性や機械特性の観点から、0.5～200 μm であることが好ましく、取り扱い性の観点から5～75 μm であることがより好ましい。

50

該液晶性ポリエステルフィルムには必要に応じて表面処理を施すことができる。表面処理の方法としては、例えば、コロナ放電処理、火炎処理、溶剤処理、UV処理、プラズマ処理などが挙げられる。

【0038】

本発明の液晶性ポリエステルフィルム積層体において、金属膜として用いられる金属としては、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられ、中でも、銅が好んで使用される。金属膜としての厚みは1～75 μmの範囲が好ましく、5～50 μmの範囲がより好ましい。

【0039】

このようにして得られた液晶性ポリエステルフィルム積層体は、積層体の反りが少なく、耐折曲性に優れることから、特にフレキシブルプリント配線板などの電子部品用フィルム用途に好適に使用することができる。

10

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

【0041】

実施例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 941 g (5.0モル)、4-アミノフェノール 273 g (2.5モル)、イソフタル酸 415.3 g (2.5モル)および無水酢酸 1123 g (11モル)を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

20

その後、留出する副生酢酸および未反応の無水酢酸を留去しながら150分かけて300℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。取り出した内容物を室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下200℃まで1時間で上昇し、その後250℃で3時間保持して固相で重合を進めた。得られた固形分を室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下180℃まで1時間で上昇し、その後250℃で3時間保持し固相で重合を進め、芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。得られた樹脂は、偏光顕微鏡観察により370℃で液晶相特有のシュリーレン模様を示した。

30

【0042】

上記のように得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 8 gをN-メチルピロリドン 92 gに加え、160℃に加熱して芳香族液晶ポリエステル溶液を得た。この得られた溶液を銅箔(福田金属製CF-T9FZ-SV(厚み18 μm))上にバーコート法によりフィルム状に流延した後、100℃で1時間、300℃で1時間熱処理した。その結果、樹脂層厚み20 μmの銅箔付きフィルムが得られた。得られた銅箔付きフィルムには反りがほとんど見られなかった。

次いで、得られた銅箔付きフィルムから銅箔を除去し単層の芳香族液晶ポリエステルフィルムを得、この芳香族液晶ポリエステルの線膨張率と耐折曲性を評価した。線膨張率について、理学製TMA8140Cを用いて評価した結果、線膨張率は40 ppm / (温度50℃～100℃)であった。また、耐折曲性について、東洋精機製MIT屈曲試験機(コーナーR=0.38 mm)を用いて評価した結果、50000回以上の耐折曲性を示した。

40

【0043】

実施例2

実施例1で得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 8 gをN-メチルピロリドン 92 gに加え、更に、四国化成工業製ホウ酸アルミニウムウイスキーM20C(平均繊維長さ0.5 μm、平均繊維径0.1 μm)を1.9 g加えて、160℃に加熱して芳香族液晶ポリエステル溶液を得た。この得られた溶液を銅箔(福田金属製CF-T9FZ-SV(厚み18 μm))上にバーコートした後、100℃で1時間、300℃で1時間熱処理した

50

。その結果、樹脂層厚み20 μm の銅箔付きフィルムが得られた。得られた銅箔付きフィルムには反りがほとんど見られなかった。

次いで、銅箔付きフィルムから銅箔を除去し単層の芳香族液晶ポリエステルフィルムを得た。この芳香族液晶ポリエステルの線膨張率と耐折曲性を評価した。線膨張率について、理学製TMA8140Cを用いて評価した結果、その線膨張率は22ppm/(温度50~100)であった。また、耐折曲性について、東洋精機製MIT屈曲試験機(コーナーR=0.38mm)を用いて評価した結果、耐折曲回数50000回以上の耐折曲性を示した。

【0044】

比較例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 141g(1.02モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 63.3g(0.34モル)、イソフタル酸 56.5g(0.34モル)および無水酢酸 191g(1.87モル)を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸および未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下250で3時間保持し、固層で重合反応を進め、芳香族液晶ポリエステル粉末を得た。得られた粉末は350で偏向顕微鏡により液晶相に特有のシュリーレン模様が観察された。

上記工程により得られた芳香族液晶ポリエステル粉末 8gをp-クロロフェノール 92gに加え、120に加熱して芳香族液晶ポリエステル溶液を得た。この得られた溶液を銅箔(福田金属製CF-T9FZ-SV(厚み18 μm))上にバーコートした後、100で1時間、300で1時間熱処理した。その結果、樹脂層厚み20マイクロの銅箔付きフィルムが得られた。得られた銅箔付きフィルムには大きな反りが見られた。

次いで、銅箔付きフィルムから銅箔を除去し単層の芳香族液晶ポリエステルフィルムを得た。この芳香族液晶ポリエステルの線膨張率と耐折曲性を評価した。線膨張率について、理学製TMA8140Cを用いて評価した結果、その線膨張率は70ppm/(温度50~100)であった。また、耐折曲性について、東洋精機製MIT屈曲試験機(コーナーR=0.38mm)を用いて評価した結果、耐折曲回数50000回以上の耐折曲性を示した。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 136038 (JP, A)
特開2002 - 329422 (JP, A)
特開平06 - 263857 (JP, A)
特開平05 - 170903 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C08G 69/44
H05K 1/03