



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118043185 A

(43) 申请公布日 2024.05.14

(21) 申请号 202280066672.5

(22) 申请日 2022.11.07

(30) 优先权数据

2021-192476 2021.11.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041330 2022.11.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/095593 JA 2023.06.01

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 大幡裕之

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 金世煜

(51) Int.Cl.

B29C 43/34 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 3/02 (2006.01)

B05D 3/12 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

B29C 43/18 (2006.01)

B29C 70/12 (2006.01)

B29C 70/42 (2006.01)

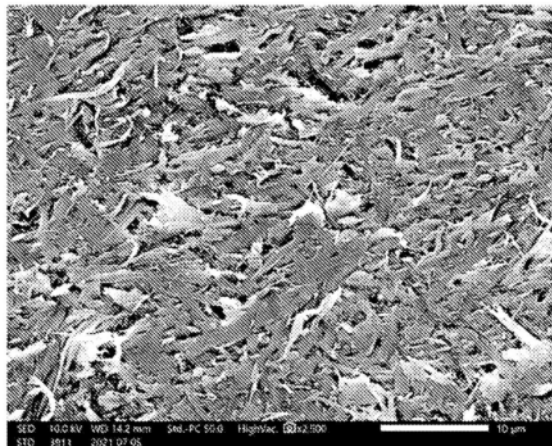
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

成型体和成型体的制造方法

(57) 摘要

一种包含液晶聚合物粉末且任意地包含树脂的成型体,上述液晶聚合物粉末包含由液晶聚合物构成的纤维状的粒子,由上述液晶聚合物构成的纤维状的粒子的平均直径为 $2\mu\text{m}$ 以下,上述树脂具有耐热性,上述树脂为热塑性树脂或热固性树脂。



1. 一种成型体,是包含液晶聚合物粉末且任意地包含树脂的成型体,所述液晶聚合物粉末包含由液晶聚合物构成的纤维状的粒子,由所述液晶聚合物构成的纤维状的粒子的平均直径为 $2\mu\text{m}$ 以下,所述树脂具有耐热性,所述树脂为热塑性树脂或热固性树脂。
2. 根据权利要求1所述的成型体,其中,进一步包含添加物。
3. 一种成型体的制造方法,是权利要求1所述的成型体的制造方法,树脂为热固性树脂,所述成型体的制造方法具备:
分散工序,通过在使所述热固性树脂溶解于溶剂而得的溶液中分散液晶聚合物粉末而得到液态的混合物,
复合化工序,使所述混合物干燥而形成复合体,
第一加热工序,通过加热所述复合体而得到中间体,以及
第二加热工序,通过进一步加热所述中间体而得到成型体;
所述第二加热工序中的加热温度为所述液晶聚合物粉末的熔点的 $-60^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 的范围。
4. 一种成型体的制造方法,是权利要求1所述的成型体的制造方法,树脂为热塑性树脂,所述成型体的制造方法具备:
分散工序,通过在使所述热塑性树脂溶解于溶剂而得的溶液中分散液晶聚合物粉末而得到糊状的混合物,
复合化工序,使所述混合物干燥而形成复合体,以及
加热工序,通过加热所述复合体而得到成型体;
所述加热工序中的加热温度为所述液晶聚合物粉末的熔点的 $-60^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 的范围。
5. 根据权利要求4所述的成型体的制造方法,其中,所述热塑性树脂为溶剂可溶型热塑性树脂,所述成型体的制造方法进一步具备:
树脂除去工序,从所述成型体除去所述溶剂可溶型热塑性树脂的至少一部分。
6. 根据权利要求3~5中任一项所述的成型体的制造方法,其中,在所述分散工序中进一步加入添加物。
7. 根据权利要求3~6中任一项所述的成型体的制造方法,其中,所述复合化工序包括将所述混合物涂布于基材的涂布工序。

成型体和成型体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及成型体和成型体的制造方法。

背景技术

[0002] 液晶聚合物(LCP)与作为现有基板材料的聚酰亚胺树脂、环氧树脂等相比,介电常数、介电损耗小,而且吸水率也极小,由吸水引起的介电特性的变动少,因此被用于电路基板。

[0003] 另外,在双马来酰亚胺树脂、环氧树脂等中包含玻璃纤维作为增强纤维的玻璃双马来酰亚胺基板、玻璃环氧基板等也作为刚性基板材料被用于电路基板。这里,如果将LCP纤维化,则成为在纤维轴向相当于玻璃纤维的高刚性的纤维,因此LCP纤维也可以代替玻璃纤维用作增强纤维。LCP与玻璃相比,介电特性良好,制成的电路基板的高频特性优异。

[0004] 为了使用LCP制作电路基板,提出了使用通过浸渍等方法将热塑性树脂、热固性树脂等树脂与由LCP纤维构成的织布、无纺布、纤维片等复合化而得的复合材料、多孔体等(专利文献1~专利文献7)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2009—260228号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003—218485号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2012—224692号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2006—319324号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2007—118528号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2007—169422号公报

[0013] 专利文献7:日本特开2006—1959号公报

发明内容

[0014] 但是,在使用通过上述方法复合化而得的复合材料、多孔体制作电路基板的情况下,产生仅能够制成片状的形态、强度弱、起伏和凹凸大等问题。

[0015] 另外,在将这些复合材料、多孔体层叠而多层化的情况下,在层间产生树脂彼此的粘接,但LCP纤维彼此不粘接,因此得不到层间的充分的粘接强度。特别是在多孔体的情况下,如果想要通过使用热压机进行加热加压来粘接层间,则形成了多孔体的树脂软化,内部的孔塌陷,得不到预想的特性,因此层间的粘接需要另行使用粘接剂。

[0016] 本公开鉴于上述问题,其目的在于提供一种成型体,其使用微细的纤维的LCP,强度高且层间的粘接强度优异。

[0017] 本公开的成型体是包含液晶聚合物粉末且任意地包含树脂的成型体,

[0018] 上述液晶聚合物粉末包含由液晶聚合物构成的纤维状的粒子,

[0019] 由上述液晶聚合物构成的纤维状的粒子的平均直径为 $2\mu\text{m}$ 以下,

[0020] 上述树脂具有耐热性，

[0021] 上述树脂为热塑性树脂或热固性树脂。

[0022] 根据本公开，能够提供一种成型体，其使用微细的纤维的LCP，强度高且层间的粘接强度优异。

附图说明

[0023] 图1是拍摄实施例2中的成型体的表面而得的SEM照片。

[0024] 图2是拍摄实施例2中的成型体的截面而得的光学显微镜照片。

[0025] 图3是拍摄实施例3中的成型体的表面而得的SEM照片。

[0026] 图4是拍摄实施例3中的成型体的截面而得的光学显微镜照片。

[0027] 图5是将实施例3中的成型体制成膜状并拍摄而得的照片。

[0028] 图6是将比较例5中的成型体制成膜状并拍摄而得的照片。

[0029] 图7是拍摄实施例4中的柔性印刷基板而得的照片。

[0030] 图8是表示实施方式的成型体的制造工序的流程图的一个例子。

[0031] 图9是表示实施方式的成型体的制造工序的流程图的一个例子。

具体实施方式

[0032] 以下，对本公开的实施方式进行说明，但本公开不限于这些。

[0033] <成型体>

[0034] 本公开的一个实施方式的成型体包含液晶聚合物粉末(LCP粉末)，LCP粉末包含由液晶聚合物构成的纤维状的粒子(液晶聚合物纤维:LCP纤维)，LCP纤维的平均直径为 $2\mu\text{m}$ 以下。另外，成型体任意地包含树脂，树脂为热塑性树脂或热固性树脂。

[0035] (液晶聚合物粉末)

[0036] 作为液晶聚合物，没有特别限定，例如可举出热致液晶聚合物等。热致液晶聚合物例如是以芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羟基羧酸等单体为主体而合成的芳香族聚酯，在熔融时显示液晶性。

[0037] 液晶聚合物的分子在分子轴的轴向具有负的线膨胀系数(CTE)，在分子轴的径向具有正的CTE。

[0038] 液晶聚合物优选不具有酰胺键。作为不具有酰胺键的热致液晶聚合物，例如可举出被称为1型液晶聚合物的熔点高且CTE低的对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和二羟基联苯的共聚物(对羟基苯甲酸与对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物)、或者被称为1.5型(或3型)的具有1型液晶聚合物与2型液晶聚合物之间的熔点的对羟基苯甲酸与2,6-羟基萘甲酸的共聚物。

[0039] LCP粉末中包含的LCP纤维只要包含纤维状的部分就没有特别限定。纤维状的部分可以为直链状，也可以具有分支等。

[0040] LCP纤维的平均直径为 $2\mu\text{m}$ 以下，优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。另外，LCP纤维的平均长径比优选为10~500，更优选为10~300。

[0041] 应予说明，LCP纤维的平均直径和平均长径比通过以下方法测定。

[0042] 使成为测定对象的由LCP纤维构成的LCP粉末分散于乙醇中，制备分散有0.01质量%的LCP粉末的浆料。此时，使浆料中的水分的含有率为1质量%以下地制备浆料。然后，

向载玻片上滴加5~10 μ L的该浆料后,使载玻片上的浆料自然干燥。通过使浆料自然干燥,在载玻片上配置LCP粉末。

[0043] 接下来,利用扫描式电子显微镜(SEM)观察配置在载玻片上的LCP粉末的规定的区域,由此采集100个以上的构成LCP粉末的粒子(LCP纤维)的图像数据。应予说明,在图像数据的采集中,使图像数据的数量为100个以上地根据LCP的每一个粒子的大小来设定上述区域。另外,对于LCP的各粒子,为了抑制图像数据的采取的遗漏或测定误差的产生,将SEM的放大倍率适当地变更为500倍、3000倍或10000倍,采取上述图像数据。

[0044] 接下来,使用所采取的上述各图像数据,测定各个LCP纤维的长边方向尺寸和宽度方向尺寸。

[0045] 将各个上述图像数据所拍摄的一个LCP纤维中的连接从其一个端部通过该粒子的大致中央到达该一个端部的相反的一侧的端部的路径中的最长路径的两端的直线的方向定义为长边方向。然后,测定连接该最长路径的两端的直线的长度作为长边方向尺寸。

[0046] 另外,在LCP粉末的一个粒子的上述长边方向上相互不同的3个部位的地点测定与长边方向正交的方向的粒子的尺寸。将在该3个部位的地点测定的尺寸的平均值作为LCP粉末的每一个粒子的宽度方向尺寸(纤维直径)。

[0047] 进而,算出长边方向尺寸与纤维直径之比(长边方向尺寸/纤维直径),作为LCP纤维的长径比。

[0048] 然后,将对100个LCP纤维测定的纤维直径的平均值作为平均直径。

[0049] 另外,将对100个LCP纤维测定的长径比的平均值作为平均长径比。

[0050] 应予说明,上述纤维状的粒子可以以纤维状的粒子凝聚而成的凝聚体的形式包含在LCP粉末中。

[0051] 另外,上述纤维状的粒子有构成纤维状的粒子的LCP分子的轴向与纤维状的粒子的长边方向相互一致的趋势。应予说明,认为这是因为在制造LCP粉末的情况下,在由LCP分子成束而形成的多个结构域彼此之间产生破坏,由此LCP分子的轴向沿着纤维状的粒子的长边方向取向。

[0052] 在LCP粉末中,纤维状的粒子以外的粒子(实质上未被纤维化的块状粒子)的含有率(个数比率)优选为20%以下。例如,将LCP粉末载置于平面上时最大高度为10 μ m以下的粒子为纤维状的粒子,最大高度大于10 μ m的粒子为块状粒子。

[0053] LCP粉末通过利用基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置的粒度测定而测定的D50(平均粒径)的值优选为13 μ m以下。

[0054] (树脂)

[0055] 本实施方式的成型体任意地包含树脂,优选包含树脂。树脂具有耐热性,是热固性树脂或热塑性树脂。树脂的种类只要适当地选择即可。

[0056] 作为具有耐热性的热固性树脂,例如可举出环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、聚氨酯等。作为具有耐热性的热固性树脂,优选环氧树脂、双马来酰亚胺树脂。

[0057] 作为具有耐热性的热塑性树脂,例如可举出聚酰亚胺树脂、聚芳酯、液晶聚合物、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、环烯烃聚合物、聚苯并咪唑树脂,间规聚苯乙烯等。作为具有耐热性的热塑性树脂,优选溶剂可溶型热塑性树脂,例如可举出溶剂可溶型聚酰亚

胺树脂、溶剂可溶型液晶聚合物、聚芳酯、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、环烯烃聚合物、聚苯并咪唑树脂、间规聚苯乙烯。

[0058] (添加物)

[0059] 本实施方式的成型体可以包含添加物。通过成型体包含添加物,可以对成型体赋予添加物所具有的功能、例如阻燃性、导热性、高介电常数、低介电常数、强磁性等功能。另外,例如也能够提高成型体的强度等。作为添加物,例如可举出无机填料、金属粉、有机填料等。

[0060] (其他)

[0061] 本实施方式的成型体可以在不妨碍本公开的目的的范围内包含例如固化剂、固化促进剂。

[0062] (效果)

[0063] 本实施方式的成型体由于上述LCP纤维彼此粘接,因此成为强度强的成型体。另外,在将成型体层叠的情况下,由于不同层的LCP纤维彼此在层间粘接,因此,成为层间的粘接强度也优异的成型体。应予说明,本实施方式的成型体由于LCP纤维通过加热而相互粘接,因此,不需要将LCP纤维彼此粘接的粘接剂。

[0064] <成型体的制造方法>

[0065] 以下,对本实施方式的成型体的制造方法的各工序进行说明。

[0066] (使用热固性树脂作为树脂时的成型体的制造方法)

[0067] 如图8所示,作为本实施方式的成型体的制造方法的一个例子,具备分散工序(S1)、复合化工序(S2)、第一加热工序(S3)和第二加热工序(S4)。

[0068] 首先,对分散工序(S1)中使用的LCP粉末的制作方法进行详细说明。该LCP粉末例如可以通过依次实施以下的粗粉碎工序、微粉碎工序、粗粒除去工序和纤维化工序来制作。

[0069] 作为用于制作LCP粉末的由LCP构成的原料(LCP原料)的形状,例如可举出经单轴取向的颗粒、经双轴取向的膜、粉体状的LCP等。构成LCP原料的LCP与构成上述LCP纤维的LCP同样。

[0070] (粗粉碎工序)

[0071] 在粗粉碎工序中,将LCP原料进行粗粉碎。例如,利用切磨机将LCP原料粗粉碎。经粗粉碎的LCP粒子的大小只要能够用作后述的微粉碎工序的原料,就没有特别限定。经粗粉碎的LCP粒子的最大粒径例如为3mm以下。

[0072] 应予说明,未必需要实施粗粉碎工序。例如如果LCP原料能够用作微粉碎工序的原料,则可以将LCP原料直接用作微粉碎工序的原料。

[0073] (微粉碎工序)

[0074] 在微粉碎工序中,将(粗粉碎工序后的)LCP原料以分散于液氮的状态下进行粉碎,得到粒状微粉碎液晶聚合物(微粉碎LCP)。

[0075] 在微粉碎工序中,优选使用介质对分散于液氮的LCP原料进行粉碎。介质例如为珠。在本实施方式的微粉碎工序中,从处理液氮的观点考虑,优选使用技术问题较少的珠磨机。作为能够用于微粉碎工序的装置,例如可举出作为IMEX公司制的液氮珠磨机的“LNM-08”。

[0076] 通过微粉碎工序而得到的粒状微粉碎LCP优选利用基于激光衍射散射法的粒径

分布测定装置测定的D50为50 μm 以下。由此,能够抑制在下述所示的纤维化工序中,粒状的微粉碎LCP堵塞喷嘴。

[0077] (粗粒除去工序)

[0078] 接下来,在粗粒除去工序中,从上述微粉碎工序中得到的粒状的微粉碎LCP除去粗粒。例如通过将粒状的微粉碎LCP用筛网过筛,得到筛下的粒状的微粉碎LCP,并且除去筛上的粒状的LCP,由此能够除去粒状的微粉碎LCP中包含的粗粒。筛网的种类可以适当地选择,作为筛网,例如可举出网眼为53 μm 的筛网。应予说明,未必需要实施粗粒除去工序。

[0079] (纤维化工序)

[0080] 接下来,在纤维化工序中,利用湿式高压破碎装置将粒状LCP粉碎而得到LCP粉末。在纤维化工序中,首先使微粉碎LCP分散于纤维化工序用的分散介质。分散的微粉碎LCP可以不除去粗粒,但优选除去粗粒。作为纤维化工序用的分散介质,例如可举出水、乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、苯、二甲苯、苯酚、丙酮、甲乙酮、二乙醚、二甲醚、己烷或它们的混合物等。

[0081] 然后,使分散于纤维化工序用的分散介质的状态的微粉碎LCP、即糊状或浆料状的微粉碎LCP在以高压加压的状态下通过喷嘴。通过以高压通过喷嘴,喷嘴中的高速流动所带来的剪切力或碰撞能量作用于LCP,将粒状的微粉碎LCP破碎,由此进行LCP的纤维化,能够得到由微细的LCP纤维构成的LCP粉末。从给予高剪切力或高碰撞能量的观点考虑,优选以在上述喷嘴中不产生微粉碎LCP的堵塞的范围尽可能减小上述喷嘴的喷嘴直径。上述粒状的微粉碎LCP由于粒径较小,因此能够减小纤维化工序中使用的湿式高压破碎装置的喷嘴直径。喷嘴直径例如为0.2mm以下。

[0082] 应予说明,如上所述,在粒状的微粉碎LCP中形成有多个微细的裂纹。因此,通过湿式高压破碎装置中的加压,分散介质从微细的裂纹侵入到微粉碎LCP的内部。然后,糊状或浆料状的微粉碎LCP通过喷嘴并位于常压下时,侵入到微粉碎LCP的内部的分散介质在少许时间内膨胀。通过侵入到微粉碎LCP内部的分散介质膨胀,从微粉碎LCP的内部进行破坏。因此,纤维化进行至微粉碎LCP的内部,且分离成LCP的分子在单向排列的结构域单元。如此,在本实施方式的纤维化工序中,通过将本实施方式的微粉碎工序中得到的粒状的微粉碎LCP进行解纤,能够得到与通过将现有的冷冻粉碎法中得到的粒状的LCP破碎而得到的LCP粉末相比,块状粒子的含有率低且由微细的LCP纤维构成的LCP粉末。

[0083] 应予说明,在本实施方式的纤维化工序中,可以通过利用湿式高压破碎装置将微粉碎LCP破碎多次而得到LCP粉末,但从制造效率的观点考虑,利用湿式高压破碎装置进行的破碎的次数优选少,例如为5次以下。

[0084] (分散工序:S1)

[0085] 在作为成型体的制造方法的最初工序的分散工序中,通过在使树脂溶解于溶剂而得的溶液中分散上述制作的LCP粉末来制成液态的混合物。另外,热固性树脂也有在固化前为液态的情况,还有不需要将热固性树脂溶解于溶剂以形成涂膜的情况,但由于能够利用干燥所引起的体积减少来进行纤维的面取向,因此优选将热固性树脂溶解于溶剂。

[0086] 作为分散工序中使用的溶剂,只要是能够溶解树脂且无法溶解LCP粉末的溶剂即可,例如可举出丙酮、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、甲苯、甲乙酮(MEK)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、乙酸乙酯、苯、氯仿等。

[0087] LCP粉末与树脂的混合比例例如可以将LCP粉末和树脂以体积比例计混合1:99~

75:25。

[0088] 另外,在制造包含添加物的成型体的情况下,通过在本工序加入添加物,得到液态的LCP粉末、树脂和添加物的混合物。添加物的混合比例相对于混合物优选为50体积%以下。

[0089] 应予说明,在成型体包含固化剂、固化促进剂的情况下,也在本工序中混合。固化剂、固化促进剂的混合比例在不妨碍本公开的目的的范围内适当调整。

[0090] (复合化工序:S2)

[0091] 接下来,在复合化工序中,使液态的混合物干燥而形成LCP纤维与树脂的复合体。在本发明的一个实施方式中,复合化工序例如包括涂布工序和干燥工序。应予说明,在以下说明中,有时将LCP纤维与树脂的复合体简称为“复合体”。

[0092] 在涂布工序中,将液态的混合物涂布于基材。这里,“基材”是指用于涂布液态的混合物的材料、支撑材料,例如可举出铜箔等金属箔、聚酰亚胺膜、PTFE膜、或者由玻璃纤维织物等增强材料和不易与树脂粘接的耐热性树脂构成的复合片等。

[0093] 接着,通过干燥工序将涂布于上述基材的液态的混合物加热干燥,由此使溶剂气化。通过上述加热干燥,在上述基材上形成复合体。

[0094] 另外,在干燥工序中,由于从液态的混合物缓慢地除去溶剂,因此液态的混合物的整体的厚度在干燥中缓慢变薄。因此,复合体的厚度比形成在产品上的液态的混合物的整体的厚度薄。

[0095] 进而,随着在干燥中液态的混合物的整体的厚度缓慢变薄,LCP粉末中的纤维状的粒子的长边方向的朝向发生变化。具体而言,纤维状的粒子中,在液态的混合物的整体的厚度方向具有长边方向的纤维状的粒子倾斜为长边方向朝向上述基材的主面内方向。因此,所形成的复合体中的上述纤维状的粒子的长边方向存在各向异性。

[0096] 在上述复合化工序中,在通过干燥工序而形成于上述基材上的复合体上进一步涂布液态的混合物后,使其干燥,由此可以使溶剂气化。如此,在上述复合化工序中,可以依次反复具备涂布工序和干燥工序。由此,能够得到具有所期望的单位面积重量的复合体。另外,在反复进行涂布工序和干燥工序的情况下,可以使用在各涂布工序中变更了LCP粉末、树脂和添加物的混合比例的混合物。由此,能够得到可形成具有所期望的性质的成型体的复合体。

[0097] 接下来,可以在干燥工序后进一步进行热处理而使热固性树脂为半固化状态(所谓B阶段)。形成半固化状态的条件(加热温度和保持时间)根据所使用的热固性树脂的固化特性而不同,但优选在比后述的第一加热工序低的温度下进行。

[0098] (第一加热工序:S3)

[0099] 接下来,通过在第一加热工序中加热复合体而得到中间体。

[0100] 第一加热工序中的加热温度根据所使用的热固性树脂、固化剂、催化剂等的组合而不同,但在交联充分进行且不产生因过度反应所致的异常发热等的范围内进行。另外,第一加热工序中的加热温度优选比后述的第二加热工序中的加热温度低。

[0101] 第一加热工序中的保持时间只要是交联反应充分进行的时间即可,例如可以为5分钟以上,也可以为15分钟以上。

[0102] 另外,在第一加热工序中,可以在加热的同时施加压力。在制造层叠的成型体的情

况下,在第一加热工序中,在加热的同时施加压力。压力优选为10MPa以下。这是因为压力超过10MPa时,LCP树脂熔融而流动。另外,为了在成型体之间充分进行LCP纤维的粘接,压力优选为1MPa以上。

[0103] 应予说明,利用压力机施加压力时,可以在压力机与复合体之间夹持聚酰亚胺膜、PTFE膜、或者由玻璃纤维织物等增强材料和不易与LCP粘接的耐热性树脂构成的复合片等作为脱模膜(Release Film)。

[0104] (第二加热工序:S4)

[0105] 接下来,在第二加热工序中,通过加热中间体而得到成型体。另外,在第二加热工序中,可以在非活性气体气氛下进行加热。通过如此操作,能够进一步提高成型体的强度。

[0106] 第二加热工序中的加热温度为LCP粉末的熔点的 $-60^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 的范围。加热温度低于LCP粉末的熔点的 -60°C 时,LCP纤维彼此的粘接弱,无法得到具有实用上的强度的成型体。加热温度高于LCP粉末的熔点的 -5°C 时,LCP纤维软化而变形,因此无法维持成型体。加热温度优选为LCP粉末的熔点的 $-50^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 的范围,更优选为LCP粉末的熔点的 $-40^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0107] 第二加热工序中的保持时间没有特别限制,例如可以为5分钟以上,也可以为15分钟以上。另外,从通过长时间保持而成为强度更强的成型体的方面出发,例如只要为30分钟以上即可,也可以为60分钟以上。

[0108] (其他工序)

[0109] 根据需要,可以通过蚀刻等除去与成型体接合的基材。由此,能够得到未接合基材的成型体。另外,在以铜箔为基材的情况下,能够通过部分除去铜箔来得到配线图案。

[0110] 另外,在将成型体层叠的情况下,可以在除去基材后对与其他成型体接触的面进行等离子体处理。由此,被覆成型体的表面部分的LCP纤维的树脂被除去,因此层叠的成型体的LCP纤维彼此相接,促进LCP纤维彼此的熔接。

[0111] (使用热塑性树脂作为树脂时的成型体的制造方法)

[0112] 如图9所示,作为本实施方式的成型体的制造方法的一个例子,具备分散工序(S1)、复合化工序(S2)和加热工序(S3)。应予说明,LCP粉末的制作方法和其他工序与上述(使用热固性树脂作为树脂时的成型体的制造方法)同样,因此省略说明。另外,在分散工序(S1)和复合化工序(S2)中,将上述说明的“液态的混合物”替换为“糊状的混合物”。

[0113] (加热工序:S3)

[0114] 在加热工序中,通过加热复合体而得到成型体。另外,在加热工序中,可以在非活性气体气氛下进行加热。通过如此操作,能够进一步提高成型体的强度。

[0115] 加热工序中的加热温度为LCP粉末的熔点的 $-60^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 的范围。加热温度低于LCP粉末的熔点的 -60°C 时,LCP纤维彼此的粘接弱,无法得到具有实用上的强度的成型体。加热温度高于LCP粉末的熔点的 -5°C 时,LCP纤维软化而变形,因此无法维持成型体。加热温度优选为LCP粉末的熔点的 $-50^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 的范围,更优选为LCP粉末的熔点的 $-40^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0116] 加热工序中的保持时间没有特别限制,例如可以为5分钟以上,也可以为15分钟以上。另外,从通过长时间保持而成为强度更强的成型体的方面出发,例如只要为30分钟以上即可,也可以为60分钟以上。

[0117] 另外,在加热工序中,可以在加热的同时施加压力。在制造层叠的成型体的情况下,在加热工序中,在加热的同时施加压力。压力优选为10MPa以下。这是因为压力超过10MPa时,LCP树脂熔融而流动。另外,为了在成型体之间充分进行LCP纤维的粘接,压力优选为1MPa以上。

[0118] 应予说明,利用压力机施加压力时,可以在压力机与复合体之间夹持聚酰亚胺膜、PTFE膜、或者由玻璃纤维织物等增强材料和不易与LCP粘接的耐热性树脂构成的复合片等作为脱模膜。

[0119] (树脂除去工序:S5)

[0120] 使用溶剂可溶型热塑性树脂作为树脂时,可以从成型体除去溶剂可溶型热塑性树脂的至少一部分。由此,能够得到所除去的树脂部分被多孔化的成型体。

[0121] 树脂的除去例如可以通过在加热成型体后利用溶剂处理来除去溶剂可溶型热塑性树脂。加热温度优选为使用的溶剂不会急剧气化的范围。溶剂优选不溶解LCP粉末而仅溶解热塑性树脂的溶剂。

[0122] 实施例

[0123] 以下,举出实施例对本公开进行更详细说明,但本公开不限于这些。

[0124] 《试验1》

[0125] <实施例1>

[0126] (液晶聚合物粉末的制造)

[0127] 在实施例1中,首先准备经单轴取向的LCP的颗粒(直径3~4mm的圆柱状的颗粒,熔点:315℃)作为LCP原料。LCP的材质为对羟基苯甲酸与4,6-羟基萘甲酸的共聚物。

[0128] 将该LCP原料利用切磨机(IKA制,MF10)进行粗粉碎。通过使粗粉碎后的LCP通过设置于切磨机的排出口的3mm直径的筛网,得到粗粉碎LCP。

[0129] 接下来,将粗粉碎LCP利用液氮珠磨机(IMEX公司制,LNM-08,容器容量:0.8L)进行微粉碎。具体而言,将500mL的介质和30g的粗粉碎LCP投入到容器中,以转速2000rpm进行120分钟粉碎处理。作为介质,使用直径为5mm的氧化锆(ZrO_2)制的珠。应予说明,在液氮珠磨机中,在粗粉碎LCP分散于液氮中的状态下进行湿式粉碎处理。如此,通过将粗粉碎LCP利用液氮珠磨机进行粉碎,得到了粒状的微粉碎LCP。

[0130] 对该微粉碎LCP测定粒度。在粒度测定中,对分散于分散介质的微粉碎LCP实施10秒的超声波处理后,设置于基于激光衍射散射法的粒径分布测定装置(堀场制作所制,LA-950),进行粒度测定。应予说明,作为分散介质,使用作为以乙醇为主剂的混合溶剂的Ekinen(注册商标,JAPAN ALCOHOL TRADING株式会社)。微粉碎LCP的D50的测定值为23 μ m。

[0131] 接下来,使微粉碎LCP分散于Ekinen而成的分散液利用网眼53 μ m的筛网筛分,除去微粉碎LCP中包含的粗粒,并且回收通过了筛网的微粉碎LCP。通过除去该粗粒而得到的微粉碎LCP的收率为85质量%。

[0132] 接下来,使除去了粗粒的微粉碎LCP分散于20质量%乙醇水溶液中。使用湿式高压破碎装置,将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料在喷嘴直径0.2mm、压力200MPa的条件下反复破碎5次,由此进行纤维化。作为湿式高压破碎装置,使用高压分散机(吉田机械兴业株式会社制的Nanovator)。通过将分散有微粉碎LCP的乙醇浆料利用喷雾干燥器干燥,得到了LCP粉末。对LCP粉末中包含的100个LCP纤维测定的纤维直径的平均直径为0.8 μ m。

[0133] (成型体的制造)

[0134] 准备双酚A型环氧树脂(三菱化学株式会社, JER828)作为树脂(热固性树脂),准备咪唑系固化剂(三菱化学株式会社, EMI24)作为固化剂。

[0135] 将上述树脂和上述固化剂溶解于作为溶剂的丙酮而得到第一混合液。树脂、固化剂和溶剂的混合比例以质量比计为10:0.2:89.8。通过在第一混合液中混合上述得到的LCP粉末,得到第二混合液。第二混合液中的上述树脂与LCP粉末的混合比例以体积比计为9:1。

[0136] 接下来,使用厚度0.1mm的金属版将第二混合液涂布于厚度12 μ m的未粗化电解铜箔(古川电气工业株式会社制, F0-WS-12)的表面上。然后,通过将涂布有第二混合液的电解铜箔在150 $^{\circ}$ C的热风烘箱中加热60分钟,使作为溶剂的丙酮气化,使电解铜箔上的第二混合液干燥,然后使树脂固化而得到固化体。使用氯化铁将与该固化体一体化的铜箔完全除去,得到成为芯的LCP纤维与固化后热固性树脂的复合体(第一复合体)。

[0137] 接下来,使用同样的金属版将第二混合液涂布于厚度12 μ m的电解铜箔(古川电气工业株式会社制, FWJ-WS-12)的经粗化处理的表面上。然后,通过将涂布有第二混合液的电解铜箔在120 $^{\circ}$ C的热风烘箱中加热5分钟,使作为溶剂的丙酮气化,使电解铜箔上的第二混合液干燥,然后使树脂半固化。由此,在电场铜箔上形成薄的LCP纤维与半固化后在常温下成为固体的树脂的复合体(第二复合体)。

[0138] 接下来,使用等离子体处理装置(Samco株式会社, Plasma Cleaner PC-300)对上述第一复合体的除去了电解铜箔的面和上述第二复合体的与电解铜箔侧相反的一侧的面进行等离子体处理。等离子体处理使用氩作为处理气体,在流量为10sccm、输出为250W的条件下进行5分钟。

[0139] 接下来,将进行了上述等离子体处理的第一复合体和第二复合体使用真空高温压力装置(北川精机株式会社制, KVHC)进行加热压制。具体而言,首先,配置成第一复合体和第二复合体的进行了等离子体处理的面彼此相接,进一步在第一复合体的与第二复合体侧相反的一侧层叠脱模膜,得到层叠体。作为脱模膜,使用聚酰亚胺膜(DU PONT-TORAY公司制, Kapton(注册商标)100H,厚度:25 μ m)。然后,在真空高温压力装置中设置上述层叠体,与电解铜箔一起以温度150 $^{\circ}$ C、压制压力2Mpa压制20分钟。加热压制结束后,除去脱模膜,得到形成于电解铜箔上的中间体。

[0140] 将上述中间体静置于不锈钢槽中,在热风式活性烘箱(Koyo Thermo System株式会社制,非活性气体烘箱INH-21CD)中加热。具体而言,在氮气流下,以270 $^{\circ}$ C进行15分钟加热处理。由此,得到实施例1的成型体。

[0141] <实施例2>

[0142] 在实施例2中,作为树脂(热塑性树脂),使用溶剂可溶型聚酰亚胺树脂(株式会社PI技术研究所, Q-AD-X0516, 固体成分浓度10质量%)。

[0143] 将上述树脂和与实施例1同样的LCP粉末溶解于作为溶剂的NMP而得到固体成分率为8体积%的糊状的混合物。混合物中的上述树脂与LCP粉末的混合比例以体积比计为9:1。

[0144] 接下来,使用厚度0.4mm的金属版将糊状的混合物涂布于与实施例1的第一复合体同样的未粗化电解铜箔的表面上。然后,通过将涂布有糊状的混合物的电解铜箔在150 $^{\circ}$ C的热风烘箱中加热15分钟,使作为溶剂的NMP气化,使电解铜箔上的糊状的混合物干燥。如此,在电解铜箔上形成复合体。

[0145] 准备两个上述复合体,通过与实施例1同样的方法除去电解铜箔。然后,使用与实施例1同样的等离子体处理装置以同样的条件对一个复合体的除去了电解铜箔的面和另一个复合体的与除去了电解铜箔的面相反的一侧的面进行等离子体处理。

[0146] 将进行了上述等离子体处理的各复合体使用与实施例1同样的真空高温压力装置进行加热压制。具体而言,首先,将各复合体层叠为进行了等离子体处理的面彼此相接,在各复合体的与进行了等离子体处理的面相反的一侧、即层叠的复合体的与真空高温压力装置的压板相接的面层叠脱模膜,得到层叠体。作为脱模膜,使用PTFE车削膜(厚度:50 μm)。接下来,在真空高温压力装置中设置上述层叠体,以温度280 $^{\circ}\text{C}$ 、压制压力6Mpa压制20分钟。加热压制结束后,除去脱模膜。由此,得到实施例2的成型体。

[0147] <比较例1>

[0148] 在比较例1中,不进行实施例1中的利用热风式惰性烘箱的加热。即,实施例1的中间体相当于比较例1的成型体。

[0149] <比较例2>

[0150] 在比较例2中,使实施例2中的真空高温压力装置的温度为250 $^{\circ}\text{C}$,除此之外,与实施例2同样地得到比较例2的成型体。

[0151] <比较例3>

[0152] 在比较例3中,使市售的熔喷无纺布含浸于实施例1中使用的第一混合液中。除此之外,与实施例1同样地得到比较例3的成型体。

[0153] <比较例4>

[0154] 在比较例4中,使与实施例2同样的树脂和与比较例3同样的熔喷无纺布含浸于NMP。除此之外,与实施例2同样地得到比较例4的成型体。

[0155] [成型体的观察]

[0156] 将实施例1~2和比较例1~4中的成型体在NMP中浸渍3分钟。其结果,在实施例1~2的成型体中,虽然树脂溶胀,但未确认到成型体的层叠面的剥离。另外,利用SEM观察成型体的截面,结果能够确认包括层叠面在内,LCP纤维彼此熔接。

[0157] 另一方面,在比较例1~4的成型体中,确认了树脂溶胀,成型体的层叠面也剥离。另外,利用SEM观察成型体的截面,结果能够确认包括层叠面在内,LCP纤维彼此的熔接不充分或未熔接。

[0158] 应予说明,图1是实施例2中的成型体的表面的SEM照片。根据图1,能够确认成型体的表面的起伏和凹凸小。另外,图2是实施例2中的成型体的利用NMP进行处理前的截面的SEM照片。根据图2,能够确认成型体粘接。

[0159] 《试验2》

[0160] <实施例3>

[0161] 准备实施例2的成型体。将该成型体浸渍于充满了槽的NMP中,利用130 $^{\circ}\text{C}$ 的加热板加热5分钟,由此完全除去树脂,得到实施例3的成型体。

[0162] <比较例5>

[0163] 准备比较例2的成型体。通过进行与实施例3同样的处理,完全除去树脂,得到比较例5的层叠体。

[0164] [成型体的观察]

[0165] 在实施例3中,即便完全除去树脂,也没有确认到成型体的层叠面的剥离,也没有崩坏(参照图4和5)。另外,在比较例5中,通过完全除去树脂,不仅成型体的层叠面剥离,而且崩坏而成为碎片状(参照图6)。

[0166] 应予说明,图3是实施例3中的层叠体的表面的SEM照片。根据图3,能够确认虽然LCP纤维彼此紧密粘接,但在LCP纤维与LCP纤维之间存在空间,形成了多孔体。

[0167] 另外,依据JIS R 1641和IEC 63185测定了实施例3的成型体的介电常数。其结果,30GHz频带的有效介电常数为2.0,介电损耗角正切为0.006。可知这是因为用作原料的LCP纤维的有效介电常数为3.0,介电损耗角正切为0.001,空气的有效介电常数为1.0,介电损耗角正切为0,因此是LCP纤维与空气的中间的值,电特性大幅提高。

[0168] 《试验3》

[0169] <实施例4>

[0170] 准备四个实施例2的复合体。通过减成法在该复合体的铜箔形成配线图案,填充导电性糊。填充后,使用与实施例1同样的真空高温压力装置以温度280℃、压制压力4Mpa压制20分钟,制作四层柔性印刷(FPC)基板。

[0171] 将该FPC基板浸渍于充满了槽的NMP中,利用130℃的加热板加热60分钟,由此完全除去树脂,得到实施例4的FPC基板。

[0172] [FPC基板的观察]

[0173] 在实施例4中,即便完全除去树脂,也没有确认到FPC基板的层叠面的剥离,并确认了也没有电极的剥离(参照图7)。

[0174] 《试验4》

[0175] <实施例5>

[0176] 在实施例5中,准备PTFE粉末(平均粒径:4 μ m)作为添加物。

[0177] 将上述PTFE粉末、与实施例2同样的树脂和与实施例1同样的LCP粉末溶解于作为溶剂的NMP而得到固体成分率为8体积%的糊状的混合物。混合物中的PTFE粉末、树脂和LCP粉末的混合比例以体积比计为2:2:1。除此之外,与实施例2同样地得到实施例5的成型体。

[0178] [含水率的测定]

[0179] 对实施例5和上述实施例2测定了各成型体的含水率。具体而言,在20℃的水中将各成型体浸渍24小时,擦拭各成型体的表面的水分后迅速使用卡尔费歇尔法测定了各成型体的含水率。应予说明,各成型体的n数为3,后述的值为它们的平均值。

[0180] 其结果,实施例2的含水率为1.8质量%,实施例5的含水率为0.8质量%。由此,确认了通过加入PTFE作为添加物,能够降低成型体的含水率。

[0181] 在上述实施方式的说明中,可以相互组合可组合的构成。

[0182] 应认为本次公开的实施方式和实施例的全部方面仅是例示而非限制性的。本发明的范围并非上述的说明,而是由请求保护的表示,旨在包含与请求保护的表示均等的含义和范围内的全部变更。

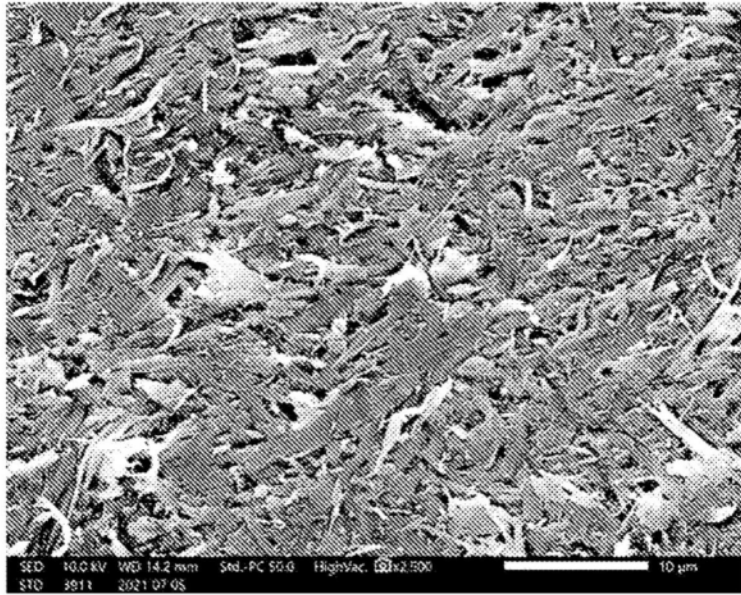


图1

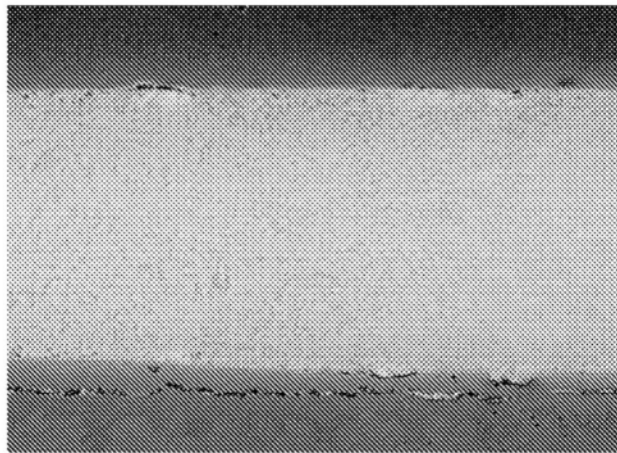


图2

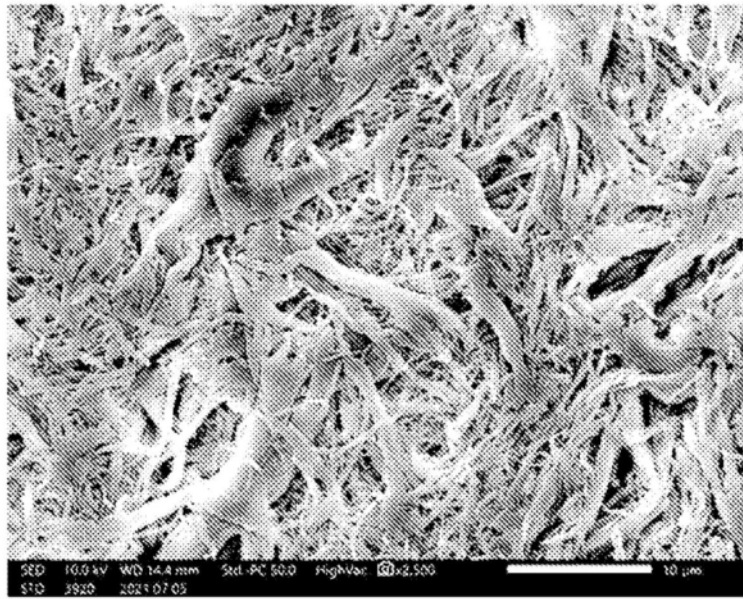


图3

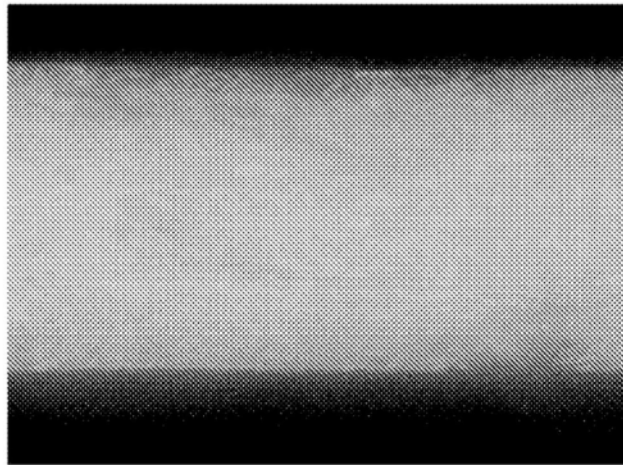


图4

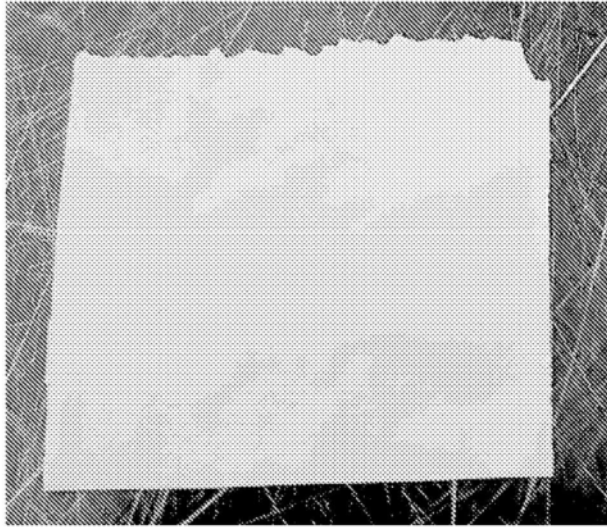


图5

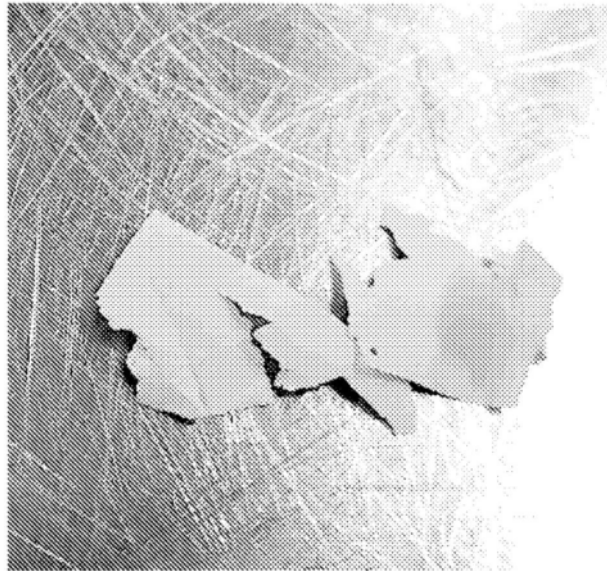


图6

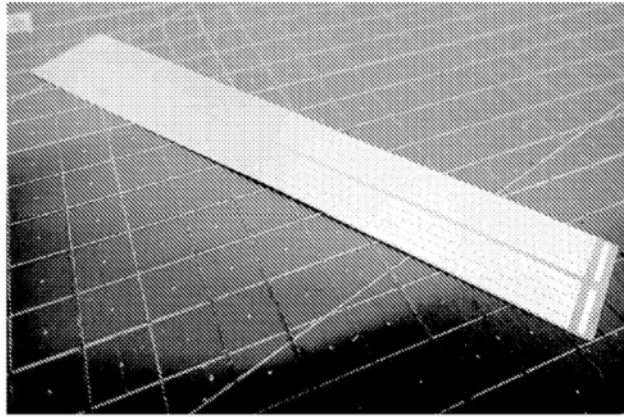


图7

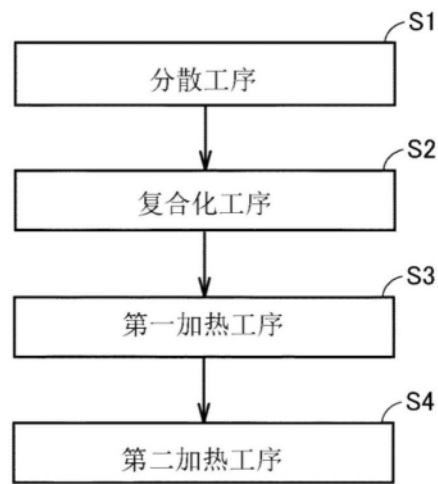


图8

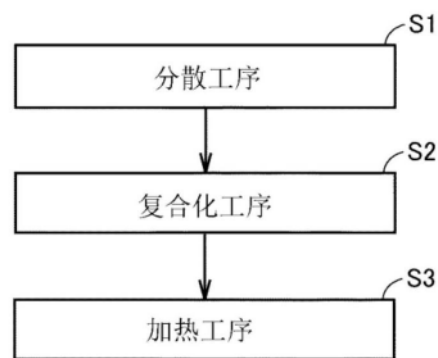


图9