

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4444426号  
(P4444426)

(45) 発行日 平成22年3月31日 (2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日 (2010.1.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/36</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00 L
<b>C 0 9 J</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 J 7/02 Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-16863 (P2000-16863)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成12年1月26日 (2000.1.26)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2001-205763 (P2001-205763A)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(43) 公開日	平成13年7月31日 (2001.7.31)	(72) 発明者	森本 幸朗 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社 相模原研究センター内
審査請求日	平成18年12月20日 (2006.12.20)	審査官	前田 知也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグ用保護フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンナフタレートフィルムと、その少なくとも片側面に形成された離形層とからなる保護フィルムであって、ポリエチレンナフタレートフィルムの溶融粘度が少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  で、且つ、中心線平均表面粗さ ( $R_a$ ) が高々  $2 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあり、保護フィルムの  $1.57 \text{ MPa}$  応力下での  $150$  における寸法変化率の絶対値が、該保護フィルムの長手方向および幅方向ともに、高々  $0.2\%$  であることを特徴とするプリプレグ用保護フィルム。

【請求項2】

ポリエチレンナフタレートフィルムを構成するポリマーの全ジカルボン酸残基の少なくとも  $90 \text{ mol}\%$  が、ナフタレンジカルボン酸残基である請求項1記載のプリプレグ用保護フィルム。

【請求項3】

ポリエチレンナフタレートフィルムが、不活性粒子を  $0.005 \sim 5 \text{ 重量}\%$  含有する請求項1記載のプリプレグ用保護フィルム。

【請求項4】

離形層が、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ニトロセルロースおよびセルロース系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のプリプレグ用保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、プリプレグ用保護フィルムに関し、さらに詳しくは、プリプレグの積層基板への加工時における寸法安定性や耐熱性に優れたポリエチレンナフタレートからなるプリプレグ用保護フィルムに関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来の技術 】

従来、回路基板の材料として、電気絶縁性、強度、コストなどに優れたガラス繊維不織布にエポキシ樹脂を含浸させたプリプレグを多用していたが、近年の電子機器の高性能化や小型化に伴う回路基板の多層化や高密度化には、対応できなくなりつつあった。そこで、

10

## 【 0 0 0 3 】

このような積層基板において、ＩＣ間や部品間を最短距離で結合し得る、すなわち、高密度化が図られる基板の層間の接続法式として、インナーバイアホール接続が知られている。インナーバイアホール接続による多層基板は、銅粉などの導電性フィラーをエポキシ樹脂などの合成樹脂に分散させた導電性ペーストなどの導電性樹脂組成物を、印刷などの方法でバイアに充填したプリプレグを回路基板接続材とし、これを、パターン形成のための銅箔やあらかじめパターン形成されたコア剤で挟み、熱プレスなどで加熱・加圧すること

20

## 【 0 0 0 4 】

ところで、多層基板の製造の際は、プリプレグに回路基板接続のため孔を形成する加工、導電性ペーストの充填またはその後の搬送などで、プリプレグの表面に異物などが付着しないように、回路基板の接続までプリプレグの両側面には、離形層を有する保護フィルムが貼り合わされる。そして、このような保護フィルムとしては、従来、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどのフィルムを基材とし、これに離形層を形成したものが採用されてきた。

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記の保護フィルム、例えば、耐熱性や寸法安定性が比較的良いとされる２軸配向されたポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とした保護フィルムでも、フィルムのガラス転移温度が８０ 近傍であるため、プレスやラミネート時に１００ にも満たないような加熱でも、保護フィルムに寸法変化やそれに伴う皺などの熱変形が生じ、それによって、プリプレグの表面の平面性悪化だけでなく回路基板接合材との貼り合せ不良などが発生することや、レーザーやドリルなどによる孔開け加工時には、発熱によって基材が融解し、孔径が過度に大きくなったり、孔の周囲が過度に盛り上がったり、さらには、融解したポリマーとプリプレグとが融着してしまったり、後の保護フィルムのプリプレグからの剥離工程でプリプレグを傷めるなどの問題があった。そして、これらの問題がない保護フィルムは未だ提供されていないのが現状であった。

30

## 【 0 0 0 6 】

そのため、ドリルやレーザーなどによる発熱現象や、金型などでの断裁（切断や打ち抜きなど）による伸長変形に対して、過度に変形や融解を起こさない耐熱性や寸法安定性、プリプレグから剥離しないように十分な接着力を有しながらもプリプレグを傷めない剥離し易さ、および、表面が適度に平面であることを同時に兼備するプリプレグ用保護フィルムの提供が、強く望まれていた。

40

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、上述の問題を解消し、プリプレグの成形加工時に発生する発熱や伸長に対して、極めて優れた耐熱性と寸法安定性を有し、しかも、プリプレグの表面を荒らすことのない平面性も兼ね備えたプリプレグ用保護フィルムを提供することにある。

50

## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者が、上記課題を解決しようと鋭意研究した結果、従来のポリエチレンテレフタレートなどに対して  $T_g$  が高いポリエチレンナフタレートからなるフィルムを基材とし、且つ、その熔融粘度を少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  とするとき、目的とする耐熱性と寸法安定性が得られ、しかも、該基材の表面の中心線平均表面粗さ ( $R_a$ ) を高々  $50 \text{ nm}$  とすることで平面性をも付与できることを見出し、本発明に到達したのである。

## 【 0 0 0 9 】

かくして本発明によれば、ポリエチレンナフタレートフィルムと、その少なくとも片側面に形成された離形層とからなる保護フィルムであって、ポリエチレンナフタレートフィルムの熔融粘度が少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  で、且つ、中心線平均表面粗さ ( $R_a$ ) が高々  $2 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあることを特徴とするプリプレグ用保護フィルムが提供される。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明の実施の形態】

本発明のプリプレグ用保護フィルムは、ポリエチレンナフタレートフィルムと、その少なくとも片側面に形成された離形層とからなり、ポリエチレンナフタレートフィルムの熔融粘度が少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  で、且つ、中心線平均表面粗さ ( $R_a$ ) が高々  $2 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲にあることが必要である。なお、本発明でいう熔融粘度とは、 $295$  のせん断速度  $300 \text{ sec}^{-1}$  において測定した熔融粘度である。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の離形フィルムについて、以下、ポリエチレンナフタレートフィルム、離形層およびそれらが結合した状態の離形フィルムの3つに分けて詳述する。

## 【 0 0 1 2 】

## [ ポリエチレンナフタレートフィルム ]

本発明の最大の特徴は、ポリエチレンナフタレートフィルムを構成するポリマー、特にその熔融粘度にある。該熔融粘度を少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは  $900 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上としたことによって、ドリルやレーザーなどによるプリプレグへの孔形成時に、熔融状態になったポリエチレンナフタレートの变形や移動を抑制したのである。すなわち、該熔融粘度が  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  よりも低いと、ドリルやレーザーなどによるプリプレグへの孔形成時に、熔融状態になったポリエチレンナフタレートの变形や移動が進行し易くなり、形成された孔が孔径の大きなもしくは孔の周囲に大きな盛り上がりのあるものとなったり、プリプレグとの融着が発生したりする頻度が急激に増加する。なお、該熔融粘度の上限については、押し出し機などの設備的な問題から、高々  $1500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明にかかるポリエチレンナフタレートフィルムのポリマーは、熔融粘度が少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  あるので高い寸法安定性を示すが、さらにそれを高められることから、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が少なくとも  $100$  であることが好ましい。なお、 $T_g$  の上限については、安定な生産工程を維持する観点から、高々  $130$  であることが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

このように高度の熔融粘度と  $T_g$  を有するポリエチレンナフタレートフィルムを構成するポリマーとしては、主たる成分がポリエチレン - 2, 6 - ナフタレートのものが好ましい。なお、ここでいう主たる成分がポリエチレン - 2, 6 - ナフタレートであるというのは、全繰返し単位の少なくとも  $90 \text{ mol}\%$  がエチレン - 2, 6 - ナフタレート残基で、換言すれば、高々  $10 \text{ mol}\%$  が共重合成分であるものを意味し、最も好ましいのはポリエチレン - 2, 6 - ナフタレートのホモポリマーである。エチレン - 2, 6 - ナフタレート残基の全繰返し単位の占める割合が  $90 \text{ mol}\%$  未満では、得られるポリエチレン - 2, 6 - ナフタレートフィルムに  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上の熔融粘度や  $100$  以上の  $T_g$  を付与し難い。また、ポリエチレン - 2, 6 - ナフタレートに共重合する成分としては、テレフタ

10

20

30

40

50

ル酸、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸もしくはセバシン酸などの酸成分、または、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールもしくはテトラエチレングリコールなどのグリコール成分が挙げられ、好ましいのはテレフタル酸である。

#### 【0015】

本発明のもう一つの特徴であるポリエチレンナフタレートフィルム表面粗さについて、以下、詳述する。本発明にかかるポリエチレンナフタレートフィルム表面粗さは、中心線平均表面粗さ(Ra)で2~50nmの範囲にあることが必要である。表面粗さ(Ra)が2nm未満だと、プリプレグに貼り合わせる前の離形フィルムがロールに捲かれた状態でブロッキング現象を発生したり、また、滑り性が悪化することによって加熱によるわずかな熱変形でも皺を発生したりする。このことから表面粗さ(Ra)は、寸法安定性や耐熱性といった特性にも、影響を与えることが理解される。他方、表面粗さ(Ra)が50nmを越えると、ポリエチレンナフタレートフィルムの表面に形成されている離形層の表面も過度に粗くなり、それが転写されて最終的にはプリプレグの表面が粗くなってしまふ。好ましい表面粗さ(Ra)は、3~29nm、特に6~19nmの範囲である。

#### 【0016】

このような表面粗さのポリエチレンナフタレートは、従来公知の方法で製造できるが、不活性粒子を、その重量を基準として、0.005~5重量%、特に0.05~2重量%の範囲で含んでいることが好ましい。不活性粒子の割合が0.005重量%未満では、前記の表面粗さ(Ra)を2nm以上にし難く、他方、5重量%を越えると、前記の表面粗さ(Ra)を50nm以下にし難い。なお、本発明でいう不活性粒子は、シリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウムもしくはカーボンブラックなどの無機粒子、または、架橋アクリル樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂もしくは架橋シリコン樹脂などの有機微粒子が挙げられ、特に球状もしくは多孔質のシリカ粒子が好ましい。

#### 【0017】

本発明でいう球状シリカ粒子とは、該粒子の長径を短径で割った粒径比が1.0~1.2の範囲にあり、平均粒径が0.05~5μmの範囲にあるものである。特に前記平均粒径は、前述の表面粗さ(Ra)を2nm以上にする上で、0.1μm以上、さらに0.3μm以上、最も0.8μm以上が好ましい。他方、前記平均粒径の上限は、前述の表面粗さ(Ra)を50nm以下にする上で、高々3μm、特に2μm以下が好ましい。具体的な球状シリカ粒子は、オルトケイ酸エチル[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]の加水分解から含水シリカ[Si(OH)<sub>4</sub>]単分散球をつくり、さらに該単分散球を脱水化処理してシリカ結合[Si-O-Si]を三次元的に成長させることで製造できることが、日本化学会誌('81, No. 9, 1503頁)などで開示されている。

#### 【0018】

また、本発明でいう多孔質シリカ粒子とは、一次粒子の凝集体の形態をとる凝集粒子で、平均粒径が、前述の表面粗さ(Ra)を具備させることから、0.1~5μm、さらに0.3~3μmの範囲にあるものが好ましい。この多孔質シリカ粒子を構成する一次粒子の平均粒径は0.005~0.1μmの範囲である。一次粒子の平均粒径が0.005μm未満では、スラリー段階で解砕しやすく、極微細粒子となり、これが凝集体を再生成してしまう。他方、一次粒子の平均粒径が0.1μmを越えると、粒子の多孔質性が失われ、その結果、ポリエチレンナフタレートフィルムを構成するポリマーとの親和性も損失し、フィルム中にボイドが生成し易くなる。なお、ボイドが発生すると、フィルムの透明性が低下する。また、スラリー段階で解砕しやすく、極微細粒子となり、これが凝集体を再生成してしまう。また、多孔質シリカ粒子の細孔容積は、0.5~2.0ml/g、特に0.6~1.8ml/gの範囲にあることが好ましい。細孔容積が0.5ml/g未満では、粒子の多孔質性が乏しく、フィルムを構成するポリマーとの親和性も損失し、フィルム中にボイドが生成し易くなる。他方、細孔容積が2.0ml/gを越えると、粒子が解砕しやすく、解砕された粒子が凝集するので、粒径のバラツキが極めて大きくなる。

## 【0019】

次に、ポリエチレンナフタレートフィルムの製造方法について述べる。

本発明で使用するポリエチレンナフタレートフィルムは、従来公知の方法で製造でき、例えば、原料ポリマーを冷却して粒状にし、これを乾燥後、溶融させて溶融状態でシート状に押出して未延伸シートを得る。そして、この未延伸シートを2軸延伸した後、熱固定することにより製造できる。なお必要に応じて、2軸延伸した後に熱弛緩処理を施しても良く、これは、熱に対する変形を縮小できることから、好ましい態様である。また、本発明でいう2軸延伸とは、縦・横の逐次2次延伸あるいは同時2次延伸のいずれでも良く、必要に応じて縦・横延伸後、さらに縦もしくは横方向のいずれかまたは両方に再延伸しても良い。

10

## 【0020】

ところで、前述の表面粗さを満足させる観点から、特に以下のような延伸条件が好ましい。まず、延伸温度については、第1段目の延伸温度（例えば縦（横）方向延伸温度： $T_1$ ）が、 $(T_g - 10) \sim (T_g + 45)$  の範囲にあり、第2段目の延伸温度（例えば横（横）方向延伸温度： $T_2$ ）が、 $(T_1 - 15) \sim (T_1 + 40)$  の範囲にあることが好ましい。ここでいう $T_g$ は、ポリエチレンナフタレートフィルムを構成するポリマーのガラス転移温度である。また、延伸倍率については、一軸方向における延伸倍率が、少なくとも2.5倍、特に3~4倍が好ましく、面積倍率が少なくとも8倍、特に10~16倍の範囲が好ましい。さらにまた、延伸後の熱固定温度については、180~250、特に200~230 の範囲にあることが好ましい。

20

## 【0021】

このようにして得られたポリエチレンナフタレートフィルムは、前述の不活性粒子と延伸条件とがあいまって、適度の平面粗さを有するものとなる。なお、該フィルムの厚さは、3~250  $\mu\text{m}$ 、特に5~50  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。勿論、本発明で使用するポリエチレンナフタレートフィルムは、前述の不活性粒子のほかに、本発明の目的を損なわない範囲において、各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、染料または顔料などの添加剤を配合していても良い。

## 【0022】

## 〔離形層〕

本発明で使用する離形層は、従来公知のものが採用でき、例えば、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂およびアクリル樹脂などの熱硬化性樹脂、並びに、ニトロセルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂、酪酸セルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂およびセルロースアセテートプロピオネート樹脂などのセルロース系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂から形成されたものが好ましく挙げられる。特に好ましいのは、保護フィルムとして貼り合せた後、断裁した際に、断裁部分の浮きが生じ難いことから、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ニトロセルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂またはこれらの混合物である。なお、これらのほかに、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂もしくはポリビニルアセタール樹脂などの有機樹脂をシリコンもしくはフッ素などで変成したもの、または、前述の熱硬化性樹脂もしくは繊維素系樹脂にシリコンオイルもしくはフッ素オイルなどを添加したものをを用いても良い。

30

40

## 【0023】

本発明における離形層の形成方法は、従来公知のものが採用でき、例えば、上記離形層を形成する樹脂を溶媒に溶かした塗工液を用意し、これを基材となるポリエチレンナフタレートフィルムに塗布した後、乾燥・硬化させる方法が好ましく挙げられる。なお、離形層を形成する樹脂が光硬化性樹脂などの場合は、紫外線などを照射する光硬化反応を用いても良い。また、塗工方法としては、ブレードコート法、バーコーター法またはグラビアコーター法など従来公知のものが採用できる。

## 【0024】

50

## 〔保護フィルム〕

本発明の保護フィルムは、前述のポリエチレンナフタレートフィルムの少なくとも片側面に、前述の離形層を形成したものである。そして、該保護フィルムは、基材として、熔融粘度が少なくとも  $560 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  で、且つ、中心線平均表面粗さ ( $R_a$ ) が  $2 \sim 50 \text{ nm}$  のものを採用しているのので、耐熱性や寸法安定性に優れ、しかも、熱変形による皺の発生が少ない極めて優れたものである。

## 【0025】

ところで、該保護フィルムの寸法安定性をさらに高められることから、基材に前述の塗工液を塗布した後の乾燥および硬化工程は、温度が  $150 \sim 210$  で、且つ、保護フィルムにかかる張力を  $1.0 \sim 4.0 \text{ MPa}$  にする。このようにして得られた保護フィルムは、 $1.57 \text{ MPa}$  応力下での  $150$  における寸法変化率の絶対値が、該保護フィルムの長手方向および幅方向ともに、高々  $0.2\%$  となり、さらに熱変形に対する寸法安定性の高いものとなる。

また、本発明の保護フィルムは、必要に応じて、離形層のほかに帯電防止性を有する層や着色層などを設けても良い。

## 【0026】

## 【実施例】

本発明の一例を、以下、実施例を用いて説明する。なお、実施例中の各種特性値は、以下の方法により測定した。

## 【0027】

## (1) 熔融粘度

島津製作所製フローテスター CFT-500 を使用し、温度  $295$  、せん断速度  $300 \text{ s}^{-1}$  における熔融粘度を測定する。このとき、ポリマー吐出ダイ径 (口金径) には、 $1.0 \times 2.0 \text{ mm}$  (SUS316) を使用する。

## 【0028】

## (2) ガラス転移温度

DuPont 社製示差熱測定装置 DSC2100 型を使用し、 $20$  /分の昇温速度でガラス転移ピーク温度を求める。

## 【0029】

## (3) 寸法変化率

熱応力歪み測定装置 (セイコー電子株式会社製、TMA/SS120C) を用い、測定方向に  $30 \text{ mm}$  以上、幅方向に  $4 \text{ mm}$  で切り出した短冊状のフィルムを、該装置の治具にチャック間距離が  $15 \text{ mm}$  になるように装着し、フィルムに  $1.57 \text{ MPa}$  の応力を加え室温から  $200$  /分の昇温速度で加熱し、 $150$  における寸法変化率をフィルムの長手方向 (MD 方向) および幅方向 (TD 方向) でそれぞれ別に測定し、下記式にて計算して求めた。

## 【0030】

## 【数1】

$$\text{寸法変化率の絶対値} = |\text{寸法変化量} / \text{チャック間距離}| \times 100$$

## 【0031】

(4) 表面粗さ (表面中心線平均粗さ;  $R_a$ )

触針式表面粗さ計 (小坂研究所株式会社製、サーフコーダー 30C) を用い、針の半径  $2 \mu\text{m}$ 、触針圧  $30 \text{ mg}$  の条件下でフィルム表面をスキャンし、フィルム表面の変位を測定し、表面粗さ曲線を記録した。この表面粗さ曲線から、その中心線の方に測定長さ ( $L$ ) を抜き取り、X 軸をスキャン距離、Y 軸を表面変位としたときの表面粗さ曲線 ( $Y = f(x)$ ) から下記式を用いて計算した。

## 【0032】

## 【数2】

$$R a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

## 【 0 0 3 3 】

## ( 5 ) レーザー穴あけ性

全芳香族ポリアミド繊維（帝人株式会社製、テクノーラ繊維、繊維度 1 . 5 デニール、繊維長 3 mm）7 0 重量部と全芳香族ポリエステル繊維（クラレ株式会社製、ベクトランバルプ、繊維長 3 mm）3 0 重量部とを混綿し、目付け 7 0 g / m<sup>2</sup> で紗造した。次に、これを、カレンダー装置を用い 2 4 0 でカレンダー加工して不織布とし、該不織布に、以下の組成のエポキシ樹脂を含浸させた後、1 2 0 で 5 分間乾燥および硬化を行い、半硬化状態のプリプレグを作製した。

臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 7 0 . 0 重量部

（臭素量 2 3 重量%、エポキシ当量 2 7 0 ）

ノボラック型フェノール樹脂 3 0 . 0 重量部

（水酸基当量 1 2 0 ）

カルボニルジイミダゾール 0 . 1 重量部

このようにして得られたプリプレグの両面に、離形フィルムを離形層がプリプレグの表面と接触するように貼り合せ、温度 1 5 0 、圧力 0 . 2 M P a の条件下で熱圧着し、測定用サンプルを得た。

## 【 0 0 3 4 】

そして、この測定用サンプルに、炭酸ガスレーザー穴あけ装置（住友重機械工業株式会社製、IMPACT - GS 5 0 0 ）を用いて、穴径 1 5 0 μ m の貫通孔を 1 0 0 個作製し、レーザー光の入射側から保護フィルムの表面状態と保護フィルムを剥離後のプリプレグの表面状態とを観察し、以下のように判定した。

保護フィルム表面の盛りり

：盛りりの高さが 5 μ m 未満

：盛りりの高さが 5 ~ 1 5 μ m の範囲

：盛りりの高さが 1 5 ~ 3 0 μ m の範囲

×：盛り上がりの高さが 3 0 μ m を越える

保護フィルムとプリプレグの融着

：5 個以下

：6 ~ 1 0 個

：1 1 ~ 3 0 個

×：3 1 個以上

## 【 0 0 3 5 】

## ( 6 ) 離形性

前述 ( 5 ) のレーザー穴あけ性で準備した測定サンプルを別に用意し、熱圧着後該サンプルの温度が室温に戻ったところで、該サンプルを断裁機で断裁し、プリプレグと離形フィルムの貼り合せ状態と剥離後の保護フィルムの表面状態とを観察し、以下のように判定した。

：断裁部分の保護フィルムが全く浮いておらず、且つ、剥離した保護フィルムにプリプレグの樹脂が移行していない

：断裁部分の保護フィルムが 2 mm 未満しか浮いておらず、且つ、剥離した保護フィルムにプリプレグの樹脂が移行していない

×：断裁部分の保護フィルムが 2 mm 以上浮いているか、剥離した保護フィルムにプリプレグの樹脂が移行している

## 【 0 0 3 6 】

## [ 実施例 1 ]

固有粘度（o - クロロフェノール、3 5 ）0 . 6 d l / g のポリエチレン - 2 , 6 - ナ

フタレートホモポリマーを冷却してペレット状にしたものを、180 で3時間乾燥後、溶融状態でダイスから押出し、これを制電密着法によって40 に維持してある冷却ドラム上に密着させて急冷し、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを長手方向（縦方向）に3.7倍、幅方向（横方向）に3.8倍延伸した後、240 で熱固定処理を行い、厚み16  $\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。

【0037】

つぎに、硝化セルロース樹脂（ダイセル化学株式会社製、FQRS1/8）50部、エポキシ樹脂（油化・シェルエポキシ株式会社製、エピコート1007）20部およびメラミン樹脂（日立株式会社製、メラン13）30部からなる固形分を、メチルエチルケトン/トルエン/アノン（50部/40部/10部）の混合溶剤に20wt%が固形分重量となるように溶解させた塗液を準備し、これに硬化促進触媒としてp-トルエンスルホン酸を固形分100部に対して3部添加し、離形層用塗液を作製した。

10

【0038】

このようにして得られた塗液を前述の2軸延伸フィルム的一方の面に、塗液重量を基準として4g/m<sup>2</sup>の塗布量になるようにグラビアコーターで塗布し、160 で1分間乾燥・硬化を行い、厚み0.5  $\mu\text{m}$ の離形層を有する保護フィルムを得た。なお、離形層用塗液の塗布および熱処理時のフィルム張力は全て2.45MPaであった。

得られた離形フィルムの性能を表1に示す。

【0039】

[実施例2]

実施例1のポリエチレン-2,6-ナフタレートホモポリマーを、エチレン-2,6-ナフタレート残基とエチレンテレフタレート残基とが、モル比95:5で共重合されたポリエチレン-2,6-ナフタレートコポリマーに変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

20

得られた離形フィルムの性能を表1に示す。

【0040】

[実施例3]

実施例2のエチレン-2,6-ナフタレート残基とエチレンテレフタレート残基とのモル比を、90:10に変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表1に示す。

30

【0041】

[実施例4]

実施例2のエチレンテレフタレート残基を、エチレンイソフタレート残基に変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表1に示す。

【0042】

[比較例1]

実施例2のエチレン-2,6-ナフタレート残基とエチレンテレフタレート残基とのモル比を、80:20に変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表1に示す。

40

【0043】

[比較例2]

実施例1のポリエチレン-2,6-ナフタレートホモポリマーを、ポリエチレンテレフタレートホモポリマーに変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表1に示す。

【0044】

[実施例5]

実施例1のポリエチレン-2,6-ナフタレートホモポリマーを、平均粒径1.3  $\mu\text{m}$ の多孔質シリカ粒子が0.1重量%添加されたポリエチレン-2,6-ナフタレートホモポリマーに変更した以外は実施例1と同様な操作を繰り返した。

50



得られた離形フィルムの性能を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

[ 比較例 3 ]

離形層用塗液を塗布しなかった以外は実施例 1 と同様な操作を繰り返した。なお、離形層はないが、乾燥および硬化といった熱処理工程も実施例 1 と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表 1 に示す。なお、レーザー穴あけ性の融着の評価については、保護フィルムの剥離が難しく評価できなかった。

【 0 0 4 6 】

[ 比較例 4 ]

多孔質シリカ粒子の平均粒径を 3 . 1  $\mu\text{m}$  に変更した以外は実施例 5 と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表 1 に示す。なお、剥離後のプリプレグの表面極めて粗れた実用に供せないものであったため、レーザー穴あけ性および離形性の評価は行わなかった。

【 0 0 4 7 】

[ 実施例 6 ]

シリコン樹脂（信越化学株式会社製、KS - 776）100 重量部に対して Pt 系硬化触媒（信越化学株式会社製、KS - 776）1 重量部を添加したものを固形成分とし、これをメチルエチルケトン / トルエン（重量比 50 / 50）の混合溶剤に固形成分濃度が 1 wt % になるように溶解したものを離形層用塗液とし、これによって形成される離形層の厚みを 0 . 3  $\mu\text{m}$  とした以外は実施例 1 と同様な操作を繰り返した。

得られた離形フィルムの性能を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	ポリエチレンナフタレートフィルム			離形フィルム				
	熔融粘度 Pa · s	Tg ℃	Ra nm	寸法変化率		レーザー穴あけ性		離形性
				MD方向	TD方向	盛上り	融着	
実施例 1	1150	119	8	0.10	0.03	◎	◎	○
実施例 2	820	115	8	0.14	0.03	◎	○	○
実施例 3	580	111	8	0.18	0.02	○	○	○
実施例 4	770	103	8	0.16	0.02	◎	○	○
比較例 1	420	101	8	0.26	0.10	△	△	○
比較例 2	280	78	8	0.52	0.45	×	×	○
実施例 5	1150	119	6	0.10	0.03	◎	◎	○
比較例 3	1150	119	37	0.10	0.03	◎	—	×
比較例 4	1150	119	63	0.10	0.03	◎	◎	○
実施例 6	1150	119	7	0.10	0.03	◎	○	△

【 0 0 4 9 】

表 1 について、以下に考察する。

本発明における熔融粘度、寸法変化率および Ra を満足する実施例 1 ~ 6 の離形フィルムは、レーザー穴あけ性および離形性に優れ、プリプレグの表面も平滑なままで維持されるものであった。特に、熔融粘度が 900 Pa · s を越える実施例 1、5 および 6 の離形フィルムは、レーザー穴あけ性が極めて優れ、TD 方向の寸法変化率が高々 0 . 10 % のものであった。これに対して、熔融粘度が 560 Pa · s 未満の比較例 1 および 2 の離形フィルムは、レーザー穴あけ性および寸法変化率ともに不十分なものであった。また、離形層を設けなかった比較例 3 の離形フィルムは、熔融粘度は本発明を満足しているものの、離形性の極めて劣悪なものであった。さらにまた、平均粒径の大きな不活性粒子を添加した比較例 4 の離形フィルムは、ポリエチレンナフタレートフィルムの Ra が 63 と大きく、剥離後のプリプレグの表面が粗れており、このプリプレグに銅箔をラミネートすると、両者の間に空気が介在してしまった。

## 【 0 0 5 0 】

## 【本発明の効果】

本発明によれば、プリプレグの成形加工時に発生する発熱や伸長に対して、極めて優れた耐熱性と寸法安定性を有し、しかも、プリプレグの表面を荒らすことのない平面性も兼ね備えたプリプレグ用保護フィルムが提供される。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 4 0 1 1 0 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 8 3 3 3 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 0 1 1 3 4 8 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 7 2 7 0 0 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 0 2 0 1 0 5 ( J P , A )  
国際公開第 9 7 / 0 4 7 6 7 5 ( W O , A 1 )  
特開平 0 9 - 1 9 3 3 2 5 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 1 6 1 6 3 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 1 7 8 9 5 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 4 8 0 0 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 0 6 2 9 1 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 2 0 2 8 1 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B1/00-43/00

C08J5/0-5/02

C08J5/12-5/22

C09J7/00-7/04