

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年5月14日(14.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/095988 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/06 (2006.01) *B32B 7/025* (2019.01)
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 7/027* (2019.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043658
- (22) 国際出願日: 2019年11月7日(07.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-210197 2018年11月8日(08.11.2018) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 小野 寺 稔 (ONODERA, Minoru);
〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番
地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
砂本 辰也(SUNAMOTO, Tatsuya); 〒1008115
東京都千代田区大手町一丁目 1 番 3 号
株式会社クラレ内 Tokyo (JP). ▲高▼橋
健(TAKAHASHI, Takeshi); 〒3140197 茨城県
神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラ
レ内 Ibaraki (JP). 中島 崇裕(NAKASHIMA,
Takahiro); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3
6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 杉本 修司, 外 (SUGIMOTO, Shuji et
al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目
1 0 番 2 号 肥後橋ニッタイビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM AND CIRCUIT BOARD USING SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよびそれを用いた回路基板

(57) Abstract: The present invention provides a thermoplastic liquid crystal polymer film that has a dielectric constant in the thickness direction, which is suitable for millimeter wave radar base materials. This thermoplastic liquid crystal polymer film is formed from a thermoplastic polymer that is capable of forming an optically anisotropic melt phase (hereinafter referred to as a thermoplastic liquid crystal polymer), and is characterized in that: the dielectric constant thereof in the thickness direction at 23°C at 20 GHz is 2.5-3.2; and the heat distortion temperature thereof is 180-320°C. This thermoplastic liquid crystal polymer film may have a dielectric constant at 23 °C at 15 GHz of 2.6-3.7 both in one direction in the film plane and in another direction that is perpendicular to the one direction.

(57) 要約: 厚さ方向の誘電率がミリ波レーダ基材に適した熱可塑性液晶ポリマーフィルムを提供する。前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、光学的に異方性の熔融相を形成し得る熱可塑性ポリマー(以下、これを熱可塑性液晶ポリマーと称する)からなるフィルムであって、23°C、20GHzの厚さ方向の誘電率が2.5~3.2であり、熱変形温度が180~320°Cであることを特徴とする熱可塑性液晶ポリマーフィルムである。前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、フィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の23°C、15GHzの誘電率が、2.6~3.7であってもよい。

WO 2020/095988 A1

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性液晶ポリマーフィルムおよびそれを用いた回路基板

関連出願

[0001] 本願は、日本国で2018年11月8日に出願した特願2018-210197の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマーからなるフィルム（以下、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）に関し、高周波（例えば、1～300GHz）、特にマイクロ波・ミリ波（例えば、10～300GHz、好ましくは30～300GHz）で用いられる回路基板として有用な熱可塑性液晶ポリマーフィルムに関する。

背景技術

[0003] 自動車の安全運転支援や自動運転化に向け、車体に搭載し車間距離などを検出するための赤外線レーダやミリ波レーダの開発が進んでおり、中でも雨天・霧などの悪天候下においても安定した検出能力を有するミリ波レーダが注目されている。ミリ波レーダは、電磁波信号の送受信を行うためのアンテナを備えているが、このアンテナは、絶縁基板上に精密に設置された導体層（銅箔等）から構成されている。

[0004] アンテナの絶縁基板としてはセラミックス基板やフッ素樹脂基板が知られているが、セラミックス基板は剛性が高く加工が困難であり、高価であることが課題である。また、フッ素樹脂基板は軟質であり、寸法安定性を高めるために用いられるガラスクロスやフィラー等の影響により、基板全体の高周波特性および耐湿性に問題がある。

[0005] 一方、加工性に優れ、高周波特性の良好な熱可塑性液晶ポリマーフィルムが注目されており、特許文献1（特開2012-077117号公報）には

ミリ波レーダ用途を想定した熱可塑性液晶ポリマーフィルムが記載されている。

- [0006] 特許文献1には、熱膨張係数 $0 \sim 25 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であるとともに、面内における誘電率の変動係数が所定の範囲である熱可塑性液晶ポリマーフィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2012-077117号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献1には面内、いわゆる平面方向の誘電率を高度に制御した熱可塑性液晶ポリマーフィルムの記載はあるものの、高周波回路やミリ波レーダ回路に必要な材料の厚さ方向の誘電率については何ら記載されていない。
- [0009] 例えば、ミリ波レーダの基板上の回路はストリップライン構造を有し、基板材料の平面方向のみならず、厚さ方向の誘電率が重要なパラメータになることが知られている。
- [0010] しかし、熔融流動性の高い熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、フィルムを構成する分子が流動しやすいためか、厚さ方向の誘電率を制御することが困難であった。また、熱可塑性液晶フィルムについて、多層積層での成形加工性を向上させる観点から、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度をより低下させることが求められている。
- [0011] 従って、本発明の目的は、成形加工性に優れるとともに、アンテナ特性に影響する厚さ方向の誘電率が制御された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを提供することにある。
- [0012] 本発明の別の目的は、さらに、反りや寸法安定性に影響する平面方向の熱膨張係数が制御された熱可塑性液晶ポリマーフィルムを提供することにある

。

[0013] 本発明の他の目的は、マイクロ波・ミリ波アンテナを製造するために好適な熱可塑性液晶ポリマーフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、（１）熱可塑性液晶ポリマーフィルムは溶融流動性が高く、多層積層時の温度において分子が流動しやすいことが従来欠点であるとして考えられていたが、（２）逆にそのような流動性の高い分子の流動性を利用できないか検討したところ、（３）特定の工程によりフィルム表面の液晶ポリマー分子がせん断力を受けるようにしてフィルムを加熱制御すると、（４）驚くべきことに熱可塑性液晶ポリマーフィルムの成形加工性を維持しつつ、厚さ方向の誘電率を制御することが可能となることを見出し、本発明に至った。

[0015] すなわち、本発明は、以下の態様で構成されうる。

〔態様１〕

光学的に異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーと称する）からなる熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、 23°C 、 20GHz の厚さ方向の誘電率が $2.5\sim 3.2$ （好ましくは $2.6\sim 3.2$ 、より好ましくは $2.7\sim 3.1$ ）であり、熱変形温度が $180\sim 320^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $200\sim 310^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）であることを特徴とする熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

[0016] 〔態様２〕

態様１に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の熱膨張係数が $13\sim 22\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $15\sim 20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 程度、より好ましくは $16\sim 19\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 程度）である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

〔態様３〕

態様１または２に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィル

ム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の 23°C 、 15GHz の誘電率が、 $2.6\sim 3.7$ （好ましくは $2.7\sim 3.7$ 、より好ましくは $2.9\sim 3.6$ 、さらに好ましくは $3.1\sim 3.5$ ）である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

[0017] 〔態様4〕

態様1～3のいずれか一態様に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、 23°C 、 15GHz において、フィルムの平面方向の一方向の誘電率 D_x 、およびそれに直交する方向の誘電率 D_y の平均値と、厚さ方向の誘電率（ D_z ）との差が、下記式（1）で表わされる、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

$$0 \leq |(D_x + D_y) / 2 - D_z| \leq 0.9 \quad (1)$$

[0018] 〔態様5〕

態様1～4のいずれか一態様に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、 23°C 、 15GHz のフィルムの一方向の誘電率（ D_x ）と、それに直交する方向の誘電率（ D_y ）との比（ D_x/D_y ）が、 $0.73\sim 1.37$ （好ましくは $0.81\sim 1.24$ 、さらに好ましくは $0.89\sim 1.13$ ）である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

〔態様6〕

態様1～5のいずれか一態様に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、フィルムの一方向の熱膨張係数（ α_x ）と、それに直交する方向の熱膨張係数（ α_y ）との比（ α_x/α_y ）が、 $0.6\sim 1.7$ （好ましくは $0.8\sim 1.3$ ）である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

[0019] 〔態様7〕

態様1～6のいずれか一態様に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、 $1\sim 300\text{GHz}$ （好ましくは、 $10\sim 300\text{GHz}$ 、より好ましくは $20\sim 300\text{GHz}$ ）の周波数帯域に対応するレーダに基板材料として用いられる、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

〔態様8〕

請求項 1 ～ 7 のいずれか一態様に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に金属層が接合された金属張積層体。

〔態様 9〕

少なくとも 1 つの導体層と、態様 1 ～ 7 のいずれか一態様に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムとを備える回路基板。

〔態様 10〕

態様 9 に記載の回路基板であって、多層回路基板である回路基板。

〔態様 11〕

態様 9 または 10 に記載の回路基板であって、半導体素子を搭載している回路基板。

〔態様 12〕

態様 9 ～ 11 のいずれか一態様に記載の回路基板を含む車載レーダ。

[0020] なお、請求の範囲および／または明細書に開示された少なくとも 2 つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に記載された請求項の 2 つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

[0021] 本発明では、厚さ方向の誘電率が所定の範囲にあり均一性に優れるとともに、熱変形温度が所定の範囲にあり成形加工性に優れる熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得ることができる。

[0022] 本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、高周波回路や車載レーダを構成する部材（例えば、ミリ波アンテナ基材）として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0023] （熱可塑性液晶ポリマー）

熱可塑性液晶ポリマーは、溶融成形できる液晶性ポリマー（または光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマー）で構成され、この熱可塑性液晶ポリマーは、溶融成形できる液晶性ポリマーであればその化学的構成については特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性液晶ポリエステル、又

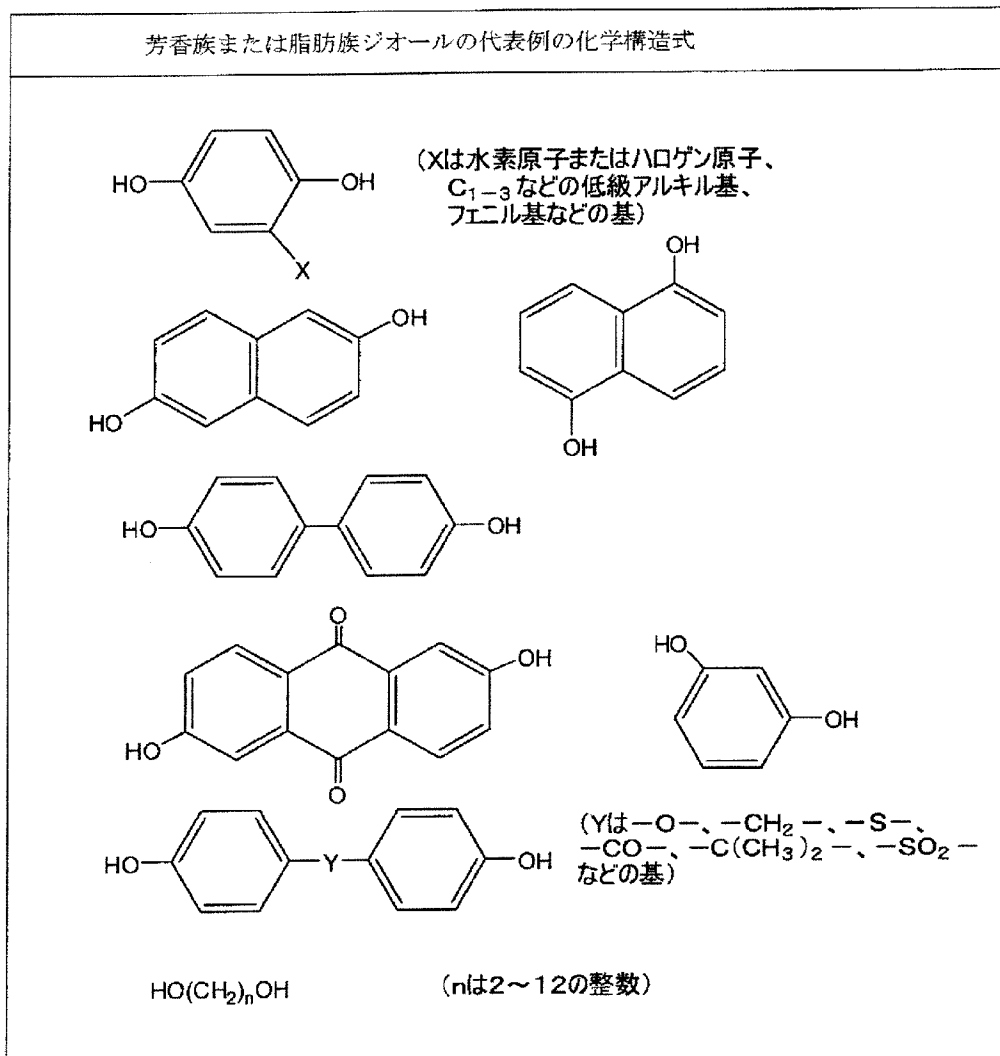
はこれにアミド結合が導入された熱可塑性液晶ポリエステルアミドなどを挙げることができる。

[0024] また、熱可塑性液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルまたは芳香族ポリエステルアミドに、更にイミド結合、カーボネート結合、カルボジイミド結合やイソシアヌレート結合などのイソシアネート由来の結合等が導入されたポリマーであってもよい。

[0025] 本発明に用いられる熱可塑性液晶ポリマーの具体例としては、以下に例示する（１）から（４）に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知の熱可塑性液晶ポリエステルおよび熱可塑性液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。ただし、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを形成するためには、種々の原料化合物の組合せには適当な範囲があることは言うまでもない。

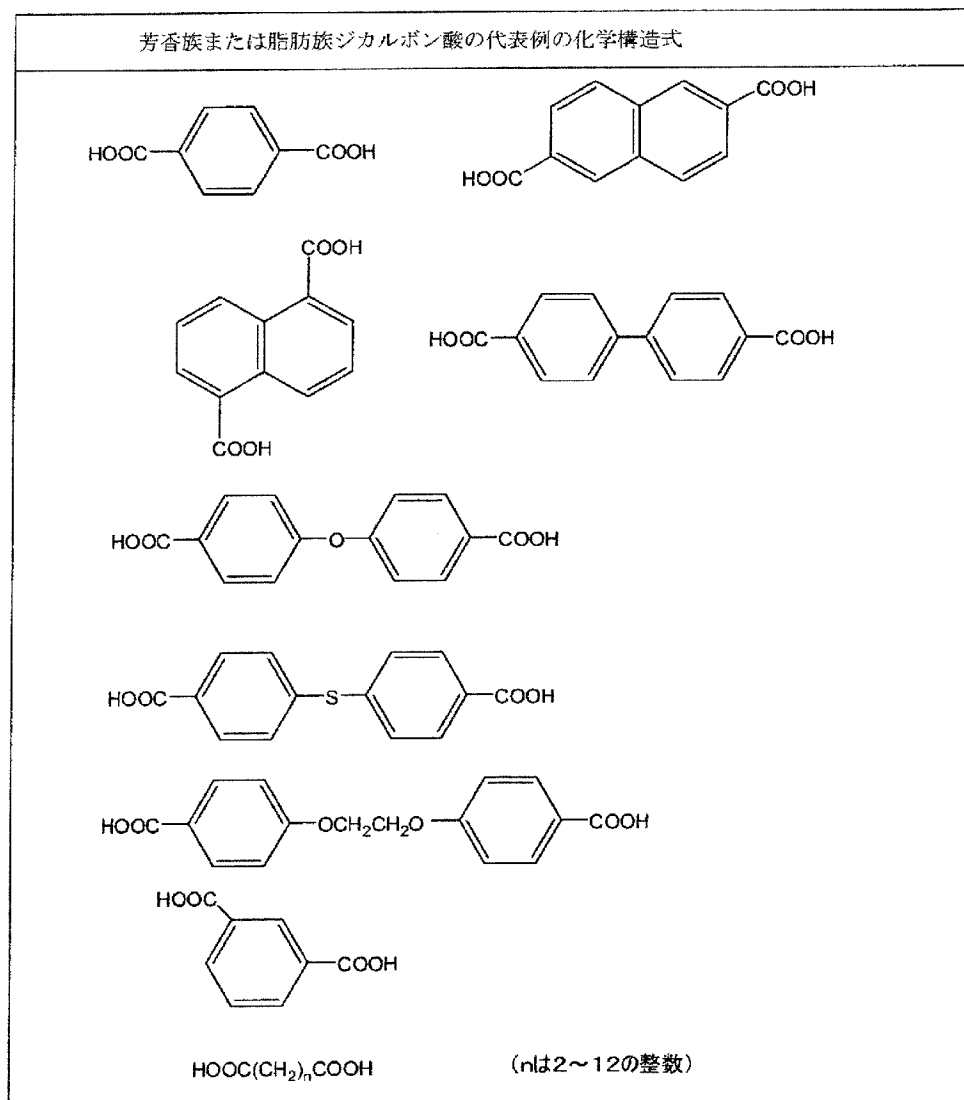
[0026] （１）芳香族または脂肪族ジオール（代表例は表１参照）

[表1]



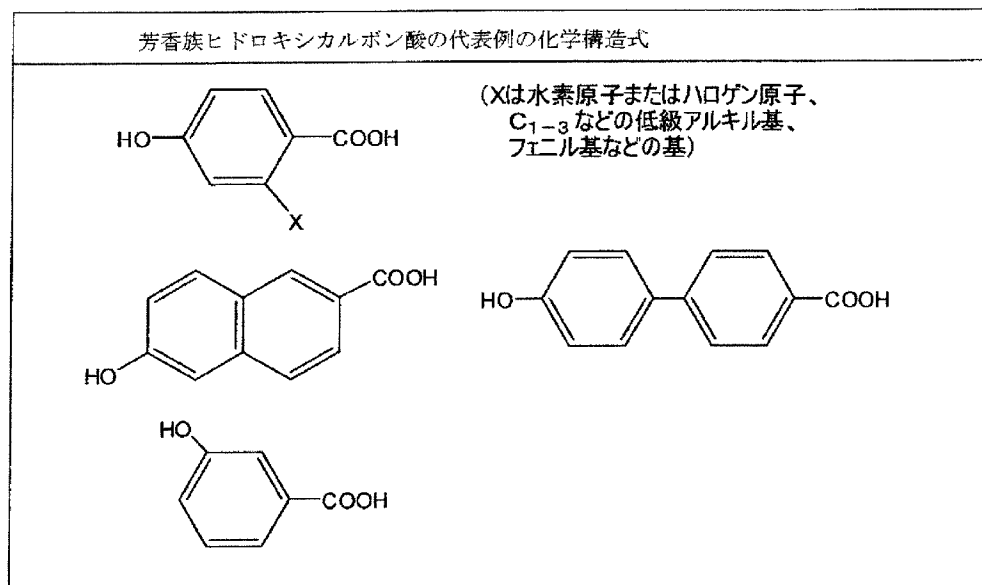
[0027] (2) 芳香族または脂肪族ジカルボン酸（代表例は表2参照）

[表2]



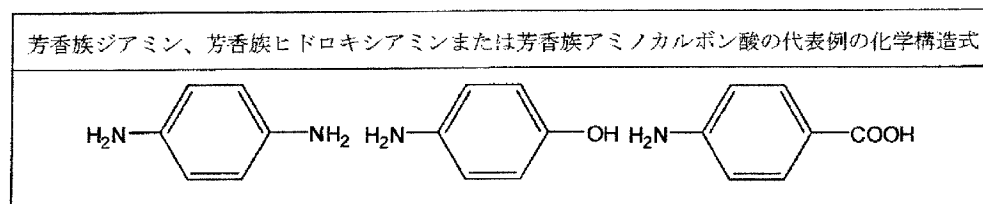
[0028] (3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (代表例は表3参照)

[表3]



[0029] (4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸（代表例は表4参照）

[表4]



[0030] これらの原料化合物から得られる熱可塑性液晶ポリマーの代表例として表5および6に示す構造単位を有する共重合体を挙げることができる。

[0031]

[表5]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例 (1)	
(A)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right]$
(B)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(C)	$\left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(D)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(E)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(F)	$\left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Y} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$ Yは—O—、—S—、—CH ₂ —などの基
(G)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right]$
(H)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(I)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{OC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$
(J)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \right] \text{---} \left[\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]$

[表6]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例 (2)	
(K)	
(L)	
(M)	
(N)	
(O)	
(P)	Yは-O-、-S-、-CH₂-などの基
(Q)	

[0032] これらの共重合体のうち、p-ヒドロキシ安息香酸および／または6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を少なくとも繰り返し単位として含む重合体が好ましく、特に、(i) p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸との繰り返し単位を含む重合体、又は(ii) p-ヒドロキシ安息香酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸からなる群から選ばれる少なくとも

も一種の芳香族ヒドロキシカルボン酸と、少なくとも一種の芳香族ジオールと、少なくとも一種の芳香族ジカルボン酸との繰り返し単位を含む共重合体が好ましい。

[0033] 例えば、(i)の重合体では、熱可塑性液晶ポリマーが、少なくともp-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸との繰り返し単位を含む場合、繰り返し単位(A)のp-ヒドロキシ安息香酸と、繰り返し単位(B)の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とのモル比(A)/(B)は、熱可塑性液晶ポリマー中、(A)/(B)=10/90~90/10程度であることが望ましく、より好ましくは、(A)/(B)=15/85~85/15程度であってもよく、さらに好ましくは、(A)/(B)=20/80~80/20程度であってもよい。

[0034] また、(ii)の重合体の場合、p-ヒドロキシ安息香酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の芳香族ヒドロキシカルボン酸(C)と、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、および4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種の芳香族ジオール(D)と、テレフタル酸、イソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の芳香族ジカルボン酸(E)の、液晶ポリマーにおける各繰り返し単位のモル比は、前記芳香族ヒドロキシカルボン酸(C):前記芳香族ジオール(D):前記芳香族ジカルボン酸(E)=(30~80):(35~10):(35~10)程度であってもよく、より好ましくは、(C):(D):(E)=(35~75):(32.5~12.5):(32.5~12.5)程度であってもよく、さらに好ましくは、(C):(D):(E)=(40~70):(30~15):(30~15)程度であってもよい。

[0035] また、芳香族ヒドロキシカルボン酸(C)のうち6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰り返し単位のモル比率は、例えば、85モル%以上であってもよく、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上

であってもよい。芳香族ジカルボン酸（E）のうち2，6-ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位のモル比率は、例えば、85モル%以上であってもよく、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であってもよい。

[0036] また、芳香族ジオール（D）は、ヒドロキノン、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、フェニルヒドロキノン、および4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルからなる群から選ばれる互いに異なる二種の芳香族ジオールに由来する繰り返し単位（D1）と（D2）であってもよく、その場合、二種の芳香族ジオールのモル比は、 $(D1)/(D2) = 23/77 \sim 77/23$ であってもよく、より好ましくは $25/75 \sim 75/25$ 、さらに好ましくは $30/70 \sim 70/30$ であってもよい。

[0037] また、芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位と芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位とのモル比は、 $(D)/(E) = 95/100 \sim 100/95$ であることが好ましい。この範囲をはずれると、重合度が上がらず機械強度が低下する傾向がある。

[0038] なお、本発明にいう光学的異方性の溶融相を形成し得るとは、例えば試料をホットステージにのせ、窒素雰囲気下で昇温加熱し、試料の透過光を観察することにより認定できる。

[0039] 熱可塑性液晶ポリマーとして好ましいものは、融点（以下、 T_{m0} と称す）が、例えば、 $200 \sim 360^\circ\text{C}$ の範囲のものであり、好ましくは $240 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲のもの、さらに好ましくは $260 \sim 330^\circ\text{C}$ のものである。なお、融点は、示差走査熱量計を用いて、ポリマーサンプルの熱挙動を観察して得ることができる。すなわち、ポリマーサンプルを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 50°C まで急冷し、再び $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、ポリマーサンプルの融点として記録すればよい。

[0040] また、熱可塑性液晶ポリマーは、溶融成形性の観点から、例えば、 $(T_{m0} + 20)^\circ\text{C}$ におけるせん断速度 $1000/\text{秒}$ の溶融粘度 $30 \sim 120 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ・

sを有していてもよく、好ましくは溶融粘度 $50 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を有していてもよい。

[0041] 前記熱可塑性液晶ポリマーには、本発明の効果を損なわない範囲内で、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の熱可塑性ポリマー、各種添加剤を添加してもよい。また、必要に応じて充填剤を添加してもよい。

[0042] [熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法]

本発明において、成形加工性を維持しつつ、厚さ方向の誘電率を制御するために、特定の条件下において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの3次元構造制御が行われる。

[0043] 本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面が一对の耐熱性離型性支持体で挟まれた積層体を、所定の加圧下において、熱処理工程前の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度（以下、HTと称する場合がある）に対して、 $(HT + 10) \sim (HT + 60)^\circ\text{C}$ で熱処理を行う熱処理工程と、前記積層体から前記一对の耐熱性離型性支持体をはがして熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得る剥離工程と、を少なくとも備えていることが好ましい。

[0044] (熱処理工程)

熱処理工程では、押出成形（例えばインフレーション法など）により得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用い、この熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面が一对の耐熱性離型性支持体で挟まれた積層体に対して、所定の加圧下において、特定の温度により熱処理を行う。この熱処理でスキン層に存在する表裏面の液晶ポリマー分子がせん断力を受けるためか、熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、厚さ方向の誘電率を所望の範囲に制御することができる。

熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に配設される耐熱性離型性支持体は

、目的を達成することができれば、同種であっても、異なってもよいが、同じ種類であるのが好ましい。

[0045] 耐熱性離型性支持体としては、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの厚み方向の誘電率を所定の範囲に制御することができる限り特に限定されないが、熱可塑性液晶ポリマーフィルムが熱処理中に熱可塑性液晶ポリマーフィルム表面でせん断力を受けやすい観点から、例えば、離型性耐熱フィルム（例えば、ポリイミドフィルム）が挙げられる。

[0046] 耐熱性離型性支持体（例えば、離型性耐熱フィルム）としては、前記熱処理の支持体として使用可能であるとともに、耐熱性離型性支持体平面において、耐熱性離型性支持体の一方向と、それに直交する方向の熱膨張係数が所定の範囲（例えば、 $10 \sim 27 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 22 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $15 \sim 22 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ）に存在する耐熱性離型性支持体を使用することができる。

[0047] 好ましくは、耐熱性離型性支持体（例えば、離型性耐熱フィルム）平面において、耐熱性離型性支持体の一方向（X方向）の熱膨張係数（ α_{0x} ）と、それに直交する方向（Y方向）の熱膨張係数（ α_{0y} ）との比（ α_{0x}/α_{0y} ）が、例えば、 $0.6 \sim 1.7$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.2$ 、より好ましくは $0.9 \sim 1.1$ であってもよい。

[0048] 耐熱性離型性支持体の熱膨張係数が、その一方向と、それに直交する方向で異なる場合、耐熱性離型性支持体は、熱膨張係数を互いに同じ向きにそろえて熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に配設してもよいし、互いに異なる向きにして配設してもよい。熱可塑性液晶ポリマーフィルムの平面方向の熱膨張係数を制御する観点からは、耐熱性離型性支持体の熱膨張係数を互いに同じ向きにそろえて熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に配設するのが好ましい。

[0049] 熱処理工程では、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に耐熱性離型性支持体（例えば離型性耐熱フィルム）を熱圧着して積層体を形成し、この積層体に対して、特定の加圧下において熱処理を行う。

加圧は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面をそれぞれ耐熱性離型性支持体（例えば離型性耐熱フィルム）に密着させた状態で行われる。圧力は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに対して十分なせん断力を付与する観点から、例えば、1～6 MPa、好ましくは1.5～4.5 MPa、より好ましくは2～3 MPaであってもよい。

[0050] 熱処理温度は、厚さ方向の誘電率を制御する観点から、例えば、熱処理工程前の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度（HT）に対して、（HT+10）～（HT+60）℃で行ってもよく、好ましくは（HT+20）～（HT+55）℃であってもよい。熱処理温度が低すぎると、厚さ方向の誘電率を変更することができず、熱処理温度が高すぎると、スキン層に存在する液晶ポリマー分子の流動性が高くなりすぎるためか、厚さ方向の誘電率を制御しにくい。

[0051] なお、熱処理工程前の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱変形温度（HT）が、180～320℃であってもよく、好ましくは200～310℃であってもよく、より好ましくは220～300℃であってもよい。なお、熱変形温度は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0052] 熱処理工程では、熱処理温度を、融点に対して所定の値に制御するのではなく、熱変形温度に対して所定の値に制御するのが好ましい。熱変形温度に対して所定の温度差を有した状態で熱処理を行うことにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに密着した耐熱性離型性支持体により、液晶ポリマー分子の流動性を適確に制御することができる。なお、熱可塑性液晶ポリマーフィルムが有する熱変形温度は、フィルムに対して、熱変形温度上昇工程として熱処理を行うことにより調整することができ、一般に加熱時間を長くするほど熱変形温度を上昇させることができる。

[0053] また、熱処理時間は、加熱温度に応じて適宜設定することが可能であるが、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度が上昇することを防ぎつつ、厚さ方向の誘電率を制御する観点から、30秒～30分であってもよく、好ましくは2分～25分、より好ましくは5分～20分であってもよい。

[0054] 熱処理後、流動した液晶ポリマー分子の配置を定着させる観点から、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に耐熱性離型性支持体を密着させた積層状態を維持して室温まで冷却するのが好ましい。その後、耐熱性離型性支持体を剥離して、熱可塑性液晶ポリマーフィルム単体を得ることができる。

[0055] また、熱可塑性液晶ポリマーフィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の熱膨張係数を所定の範囲に制御する観点から、熱処理工程前の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、等方性の高い状態であることが好ましい。例えば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの分子配向性を示すS O Rは、0.8～1.4であることが好ましく、より好ましくは1.0～1.3であってもよい。例えば、このような分子配向性を示す熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、国際公開第2015/050080号を参照して得ることができる。

[0056] [熱可塑性液晶ポリマーフィルム]

このようにして得られた本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、成形加工性に優れるとともに、厚さ方向の誘電率が所定の範囲にあるため、基板材料、例えば、1～300GHzの高周波回路基板材料として好適であり、特に10～300GHz（好ましくは20～300GHz）の周波数帯域に対応するレーダに用いられる基材として好適に用いることができる。

[0057] （誘電率）

本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、23℃、20GHzの厚さ方向（Z方向）の誘電率（ D_z ）が2.5～3.2であり、好ましくは2.6～3.2、より好ましくは2.7～3.1であってもよい。厚さ方向の誘電率を制御することにより、ストリップライン構造の回路基板材料、特に、ミリ波レーダの基板に好適に用いることが可能である。なお、厚さ方向の誘電率は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0058] また、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、フィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の23℃、15GHzの誘電率が2.6～3.7であってもよく、好ましくは2.7～3.7

、より好ましくは2.9～3.6、さらに好ましくは3.1～3.5であってもよい。なお、フィルムの一方向およびそれに直交する方向の誘電率は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0059] また、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、誘電率が平面内において略等方であることが好ましく、フィルム平面において、23℃、15GHzのフィルムの一方向（X方向）の誘電率（ D_x ）と、それに直交する方向（Y方向）の誘電率（ D_y ）との比（ D_x/D_y ）が、例えば、0.73～1.37、好ましくは0.81～1.24、より好ましくは0.89～1.13であってもよい。

[0060] また、平面方向と厚さ方向との誘電率のバランスは、例えば、フィルムの平面方向の誘電率（例えば、 D_x と D_y の平均値）と、厚さ方向の誘電率（ D_z ）との差が、下記式（1）で表わすように、0.9以内であってもよい。前記差は、好ましくは0.8以内であってもよく、より好ましくは0.7以内であってもよい。

$$0 \leq |(D_x + D_y) / 2 - D_z| \leq 0.9 \quad (1)$$

さらに、フィルムの平面方向の誘電率（例えば、 D_x と D_y の平均値）は、厚さ方向の誘電率（ D_z ）に対して、下記式（2）で表される関係を有しているのが好ましく、下記式（3）で表される関係を有しているのがより好ましい。

$$-0.1 \leq \{(D_x + D_y) / 2 - D_z\} \leq 0.9 \quad (2)$$

$$-0.1 \leq \{(D_x + D_y) / 2 - D_z\} \leq 0.6 \quad (3)$$

[0061] （熱膨張係数）

本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、フィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の熱膨張係数が、例えば、13～22ppm/℃の範囲であってもよく、好ましくは15～20ppm/℃程度、より好ましくは16～19ppm/℃程度であってもよい。本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱膨張係数を熱処理に応じて変化させることができるため、幅広い範囲の熱膨張係数とすることができ、例え

ば、回路基板として用いる場合、相手側の材料の熱膨張係数にあわせることが可能である。なお、熱膨張係数は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0062] また、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱膨張係数の平面方向における等方性または異方性は、密着させる耐熱性離型性支持体の異方性および等方性を利用して制御することが可能である。本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、熱膨張係数が平面内において略等方であることが好ましく、フィルム平面において、フィルムの一方向（X方向）の熱膨張係数（ α_x ）と、それに直交する方向（Y方向）の熱膨張係数（ α_y ）との比（ α_x/α_y ）が、例えば、0.6～1.7、好ましくは0.8～1.3であってもよい。

[0063] （融点）

熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点は、フィルムの所望の耐熱性および加工性を得る目的において、200～360℃程度の範囲内で選択することができ、好ましくは240～350℃程度、より好ましくは260～330℃程度であってもよい。なお、融点は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0064] （熱変形温度）

本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、熱変形温度が180～320℃であり、好ましくは200～310℃であってもよく、より好ましくは220～300℃であってもよい。なお、熱変形温度は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。本発明では、特定の熱処理を行うことにより、熱処理後であっても熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度の上昇を抑制しつつ、厚さ方向の誘電率を所望の範囲に制御することができる。

[0065] （厚み）

厚みの小さいフィルムであっても厚さ方向の誘電率を制御できる観点から、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、回路基板の電気絶縁層として熱可塑性液晶ポリマーフィルムを単独で用いる場合の厚みとして、例えば、

500 μm 以下（例えば、10～200 μm ）の厚みを有していてもよく、より好ましくは15～150 μm であってもよい。また、用途に応じて前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムを積層させることにより、任意の厚みとすることができ、例えば、5 mm以下の板状またはシート状であってもよい。例えば、高周波伝送線路に使用する場合は、厚みが厚いほど伝送損失が小さくなるので、できるだけ厚みを厚くすることが好ましい。

[0066] [金属張積層体]

本発明の一構成は、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に金属層（例えば金属シート）が接合された金属張積層体が含まれてもよい。

金属層は、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウムまたはこれらの合金金属などから形成された金属層であってもよい。金属張積層体は、好ましくは銅張積層体であってもよい。

[0067] 金属張積層体は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムにおける厚さ方向の誘電率を維持できる限り、公知または慣用の方法により製造することができ、例えば金属層を熱可塑性液晶ポリマーフィルム表面に蒸着してもよく、無電解めっき、電解めっきにより、金属層を形成してもよい。また、金属箔（例えば銅箔）をロールトゥロール式または連続等方圧プレス式（ダブルベルト式）で、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせて連続的に熱圧着させることにより、製造してもよい。

[0068] [回路基板]

本発明の構成である回路基板は、少なくとも1つの導体層と、少なくとも1つの絶縁体（または誘電体）層とを含んでおり、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムを絶縁体（または誘電体）として用いる限り、その形態は特に限定されず、公知または慣用の手段により、各種高周波回路基板として用いることが可能である。また、回路基板は、半導体素子（例えば、ICチップ）を搭載している回路基板（または半導体素子実装基板）であってもよい。

[0069] (導体層)

導体層は、例えば、少なくとも導電性を有する金属から形成され、この導体層に公知の回路加工方法を用いて回路パターンが形成される。導体層を形成する導体としては、導電性を有する各種金属、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウムまたはこれらの合金金属などであってもよい。また、前記金属張積層体に対して、公知または慣用の方法により、金属層部分に回路パターンを形成してもよい。

[0070] 特に、本発明の構成である回路基板は、平面方向のみならず厚さ方向の誘電率も制御されているため、各種伝送線路、例えば、同軸線路、ストリップ線路、マイクロストリップ線路、コプレーナ線路、平行線路などの公知または慣用の伝送線路に用いられてもよいし、アンテナ（例えば、マイクロ波またはミリ波用アンテナ）に用いられてもよい。また、回路基板は、アンテナと伝送線路が一体化したアンテナ装置に用いられてもよい。

[0071] アンテナとしては、導波管スロットアンテナ、ホーンアンテナ、レンズアンテナ、プリントアンテナ、トリプレートアンテナ、マイクロストリップアンテナ、パッチアンテナなどのミリ波やマイクロ波を利用するアンテナが挙げられる。

これらのアンテナは、例えば、少なくとも1つの導体層と、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムからなる少なくとも1つの絶縁体（または誘電体）とを含む回路基板（好ましくは多層回路基板）を、アンテナの基材として少なくとも備えている。

[0072] 本発明の回路基板（または半導体素子実装基板）は、各種センサ、特に車載レーダに用いられることが好ましく、各種センサ、特に車載レーダは、例えば、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムを含む回路基板、半導体素子（例えば、ICチップ）を少なくとも備えている。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例においては、下記の方法により各種物性を測定した。

[0074] [分子配向度 (SOR)]

マイクロ波分子配向度測定機（王子計測機器（株）製 MOA6015、アジレント・テクノロジー（株）製 E8241A）において、液晶ポリマーフィルムを、マイクロ波の進行方向にフィルム面が垂直になるように、マイクロ波共振導波管中に挿入し、該フィルムを透過したマイクロ波の電場強度（マイクロ波透過強度）を測定する。そして、この測定値に基づいて、次式により、屈折率 m 値を算出する。

$$m = (Z_0 / \Delta z) \times [1 - \nu_{\max} / \nu_0]$$

ここで、 Z_0 は装置定数、 Δz は物体の平均厚、 $\nu_{\max}$ はマイクロ波の振動数を変化させたとき、最大のマイクロ波透過強度を与える振動数、 ν_0 は平均厚ゼロのとき（すなわち物体がないとき）の最大マイクロ波透過強度を与える振動数である。

[0075] 次に、マイクロ波の振動方向に対する物体の回転角が 0° のとき、つまり、マイクロ波の振動方向と、物体の分子が最もよく配向されている方向であって、最小マイクロ波透過強度を与える方向とが合致しているときの m 値を m_0 、回転角が 90° のときの m 値を m_{90} として、分子配向度SORを m_0 / m_{90} により算出した。

[0076] [膜厚]

後述の誘電率測定に記載のサンプル片の中心点から6mm四方の領域について、等間隔に9箇所測定した平均値をサンプルの膜厚とし、接触式リニアゲージ（（株）小野測器製

HS3412）を用いて測定した。

[0077] [熱膨張係数]

熱機械分析装置（TMA）を用いて、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 25°C から 200°C まで昇温した後、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 30°C まで冷却し、再び $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温したときの、 30°C および 150°C の間で測定した。なお、フィルムの一方向（X方向）としてMD方向（machine direction）を、それに直交する方向（Y方向）としてTD方向（transverse direction）を、それぞれ

れ測定した。

[0078] [誘電率]

(サンプル作製方法)

フィルム平面方向における一方向、およびそれに直交する方向の誘電率の測定には、幅40mm、長さ50mmにカットしたサンプル片を準備した。

厚さ方向の測定には、幅50mm、長さ50mmにカットしたサンプル片を準備した。

[0079] (測定方法)

フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の誘電率の測定は 23 ± 3 ℃の状態で行った。分子配向計（王子計測機器（株）製 MOA6015）を使用し、15GHzで測定を行い、誘電率を得た。なお、フィルムの一方向（X方向）としてMD方向を、それに直交する方向（Y方向）としてTD方向を、それぞれ測定した。

厚さ方向（Z方向）の誘電率の測定は 23 ± 3 ℃の状態で行った。平衡形円板共振器（サムテック（有）製）を使用し、20GHzで測定を行い、誘電率を得た。

また、厚さ方向（Z方向）の誘電率の他の測定方法として、 23 ± 5 ℃の状態ですトリップライン共振器（キーコム（株）製）を使用し、15GHzで測定を行い、誘電率を得ることもできる。なお、以下の実施例及び比較例において、平衡形円板共振器とストリップライン共振器は、 ± 0.01 の範囲でほぼ同じ値を示したので、平衡形円板共振器の誘電率の値を使用した。

[0080] [融点]

融点は、示差走査熱量計を用いて、フィルムの熱挙動を観察して得た。つまり、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 50°C まで急冷し、再び $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、融点として記録した。

[0081] [熱変形温度]

熱変形温度は、熱機械分析装置を用いて、フィルムの熱挙動を観察して得た。即ち、作製したフィルムを、幅5 mm長さ20 mmの試験片として、チャック間距離15 mmにて、引張荷重0.01 N、昇温速度10℃/分の条件で試験片の長さ方向の熱膨張量を測定し、その変曲点を熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度（HT）とした。

[0082] [実施例1]

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物（モル比：73/27；ポリマーA）を溶融押出し、インフレーション成形法により、融点が280℃、熱変形温度が240℃、膜厚100 μm、SOR 1.1のフィルムを得た。

[0083] 耐熱性離型性支持体として、厚さ100 μmのポリイミドフィルム（熱膨張係数MD方向16 ppm/℃、TD方向16 ppm/℃）を用い、得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面を、2枚のポリイミドフィルムのMD方向およびTD方向を同方向にそろえた状態で挟み積層体とし、真空熱プレス機で予熱後、290℃（HT+50℃）で15分間3 MPaの圧力下で熱処理した。熱処理後、冷却し取り出した積層体から、ポリイミドフィルムを剥がした。熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの物性を表7に示す。

[0084] [実施例2]

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物（モル比：80/20；ポリマーB）を溶融押出し、インフレーション成形法により、融点が325℃、熱変形温度が280℃、膜厚100 μm、SOR 1.1のフィルムを得た。

[0085] 真空熱プレス機での熱処理を320℃（HT+40℃）とする以外は、実施例1と同様に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを作製した。熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの物性を表7に示す。

[0086] [実施例3]

p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物（モル比：73／27；ポリマーA）を溶融押出し、インフレーション成形法および融点上昇処理により、融点が310℃、熱変形温度が270℃、膜厚100μm、SOR1.1のフィルムを得た。

[0087] 耐熱性離型性支持体として、厚さ100μmのポリイミドフィルム（熱膨張係数：MD方向27ppm／℃、TD方向16ppm／℃）を用い、得られた熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面を、2枚のポリイミドフィルムのMD方向およびTD方向を同方向にそろえた状態で挟み積層体とし、真空熱プレス機で予熱後、320℃（HT+50℃）で15分間3MPaの圧力下で熱処理した。熱処理後、冷却し取り出した積層体から、ポリイミドフィルムを剥がした。熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの物性を表7に示す。

[0088] [比較例1]

支持体として、厚さ50μmのアルミニウム箔（熱膨張係数23ppm／℃）を用いた片面積層板を形成し、250℃（HT+10℃）に制御した炉長1.5mの熱風循環式熱処理炉において、前記積層板を3m／分の速度で熱処理を行う以外は、実施例1と同様に熱可塑性液晶ポリマーフィルムを作製した。熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの物性を表7に示す。

[0089] [比較例2]

熱処理工程における真空プレス機での熱処理を350℃（HT+70℃）としたこと以外は、実施例2と同様にフィルムを作製した。熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの物性を表7に示す。

[0090] [比較例3]

高融点で、溶融流動性が低減しているフィルムとして、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物（モル比：73／27）を溶融押出し、インフレーション成形および融点上昇処理により、融点が330℃、熱変形温度が320℃、膜厚100μm、SOR1.1のフィル

ムを得た。

[0091] 熱処理工程における真空プレス機での熱処理を 290°C ($\text{HT}-30^{\circ}\text{C}$)とし、熱処理時間を120分としたこと以外は、実施例1と同様にフィルムを作製した。熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの物性を表7に示す。

[0092]

[表7]

	ポリマー	熱処理工程前の 熱可塑性液晶ポリマーフィルム			熱処理工程				熱処理工程後の 熱可塑性液晶ポリマーフィルム					
		融点 [°C]	熱変形温度 [°C]	SOR	支持体	温度 [°C]	圧力 [MPa]	時間	誘電率			熱膨張係数 [ppm/°C]		熱変形温度 [°C]
									Z方向	X方向	Y方向	X方向	Y方向	
実施例1	A	280	240	1.1	PIフィルム1	290	3	15分	2.9	3.3	3.3	18	18	240
実施例2	B	325	280	1.1	PIフィルム1	320	3	15分	2.9	3.3	3.3	18	18	280
実施例3	A	310	270	1.1	PIフィルム2	320	3	15分	2.8	3.2	3.4	20	17	270
比較例1	A	280	240	1.1	Al箔	250	-	30秒	2.4	3.4	3.4	-5	-5	240
比較例2	B	325	280	1.1	PIフィルム1	350	3	15分	3.3	3.2	3.2	80	80	280
比較例3	A	330	320	1.1	PIフィルム1	290	3	120分	2.9	3.3	3.3	16	16	330

ポリマーA: p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物(モル比: 73/27)

ポリマーB: p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の共重合物(モル比: 80/20)

PIフィルム1: ポリイミドフィルム(熱膨張係数: MD方向16ppm/°C、TD方向16ppm/°C)

PIフィルム2: ポリイミドフィルム(熱膨張係数: MD方向27ppm/°C、TD方向16ppm/°C)

Al箔: アルミニウム箔(熱膨張係数: MD方向23ppm/°C、TD方向23ppm/°C)

[0093] 表 7 に示すように、実施例 1 では、真空熱プレス機において熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面を耐熱性離型性支持体で固定し、分子流動が過度にならない温度において加熱・加圧処理を行った場合、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度が上昇することを防ぎつつ、Z 方向の誘電率を所定の範囲に制御することが可能であった。また、X 方向および Y 方向の誘電率は同じ値であり、ともに好ましい範囲内であった。さらに、熱膨張係数も X 方向および Y 方向の双方について、同じ値であり、ともに好ましい範囲内であった。

[0094] 実施例 2 では、実施例 1 より熱変形温度の高い熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いたが、適切な熱処理を行うことにより、Z 方向の誘電率を所定の範囲に制御することが可能であった。また、X 方向および Y 方向の誘電率は同じ値であり、ともに好ましい範囲内であった。さらに、熱膨張係数も X 方向および Y 方向の双方について、同じ値であり、ともに好ましい範囲内であった。

[0095] 実施例 3 では、実施例 1 より熱変形温度の高い熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いたが、適切な熱処理を行うことにより、Z 方向の誘電率を所定の範囲に制御することが可能であった。また、耐熱性離型性支持体の熱膨張係数が X 方向および Y 方向で異なることに由来して、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの誘電率および熱膨張係数は、X 方向および Y 方向で異なる値であったが、ともに好ましい範囲内であった。

[0096] 一方、比較例 1 では、片面積層板の加熱ロールによる処理では、Z 方向の誘電率を所定の範囲に制御することができなかった。X 方向および Y 方向の誘電率は同じ値であった。また、熱膨張係数も X 方向および Y 方向の双方について同じ値であったが、好ましい範囲ではなかった。

[0097] また、比較例 2 では、熱処理温度が熱変形温度に対して高すぎる場合、X 方向および Y 方向の誘電率は好ましい範囲に存在していたが、Z 方向の誘電率が高くなりすぎてしまった。また、熱膨張係数についても、X 方向および Y 方向の双方について同じ値であったが、好ましい範囲ではなかった。

[0098] さらに、溶融流動性が低いフィルムを用いた比較例3では、熱処理時間を120分と長時間にすることにより、熱処理工程後の熱可塑性液晶ポリマーフィルムのZ方向、X方向およびY方向の誘電率を好ましい範囲に存在させることが可能であった。しかしながら、熱処理時間が長引いたために熱変形温度が上昇し、その結果、成形加工性が良好ではなかった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、回路基板材料として利用することができ、高周波回路基板材料、特にマイクロ波ミリ波アンテナに用いられる高周波回路の基板材料、さらには、マイクロ波ミリ波を利用した車載用レーダに用いられる基板材料として有用に用いることができる。

[0100] 以上のとおり、本発明の好適な実施形態を説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の追加、変更または削除が可能であり、そのようなものも本発明の範囲内に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 光学的に異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーと称する）からなる熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、
- 23℃、20GHzの厚さ方向の誘電率が2.5～3.2であり、熱変形温度が180～320℃である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。
- [請求項2] 請求項1に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の熱膨張係数が13～22ppm/℃である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、フィルムの一方向、およびそれに直交する方向の双方の23℃、15GHzの誘電率が、それぞれ、2.6～3.7である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、23℃、15GHzにおいて、フィルムの平面方向の一方向の誘電率 D_x 、およびそれに直交する方向の誘電率 D_y の平均値と、23℃、20GHzの厚さ方向の誘電率（ D_z ）との差が、下記式（1）で表わされる、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。
- $$0 \leq |(D_x + D_y) / 2 - D_z| \leq 0.9 \quad (1)$$
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、フィルム平面において、23℃、15GHzのフィルムの一方向の誘電率（ D_x ）と、それに直交する方向の誘電率（ D_y ）との比（ D_x / D_y ）が、0.73～1.37である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィル

ムであって、フィルム平面において、フィルムの一方向の熱膨張係数 (α_x) と、それに直交する方向の熱膨張係数 (α_y) との比 (α_x/α_y) が、0.6～1.7である、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムであって、1～300GHzの周波数帯域に対応するレーダに基板材料として用いられる、熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムの少なくとも一方の表面に金属層が接合された金属張積層体。

[請求項9] 少なくとも1つの導体層と、請求項1～7のいずれか一項に記載の熱可塑性液晶ポリマーフィルムとを備える回路基板。

[請求項10] 請求項9に記載の回路基板であって、多層回路基板である回路基板。

[請求項11] 請求項9または10に記載の回路基板であって、半導体素子を搭載している回路基板。

[請求項12] 請求項9～11のいずれか一項に記載の回路基板を含む車載レーダ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/06(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; B32B 7/027(2019.01)i; H05K 1/03(2006.01)i

FI: C08J5/18 CFD; H05K1/03 630H; H05K1/03 610M; B32B15/08 N;
B32B27/06; B32B7/025; B32B7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/06; C08J5/18; B32B15/08; B32B7/025; B32B7/027; H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-90570 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 09.04.1996 (1996-04-09) claims, examples	1-12
A	WO 2013/146174 A1 (KURARAY CO., LTD.) 03.10.2013 (2013-10-03) claims, examples	1-12
A	JP 2005-103989 A (KURARAY CO., LTD.) 21.04.2005 (2005-04-21) claims, examples	1-12
A	JP 2001-88219 A (KURARAY CO., LTD.) 03.04.2001 (2001-04-03) claims, examples	1-12
A	JP 2010-795 A (KURARAY CO., LTD.) 07.01.2010 (2010-01-07) claims, examples	1-12
A	JP 2005-105165 A (KURARAY CO., LTD.) 21.04.2005 (2005-04-21) claims, examples	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2020 (31.01.2020)

Date of mailing of the international search report

10 February 2020 (10.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043658

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-81215 A (KURARAY CO., LTD.) 27.03.2001 (2001-03-27) claims, examples	1-12
A	JP 2012-77117 A (KURARAY CO., LTD.) 19.04.2012 (2012-04-19) claims, examples	1-12
A	JP 2018-109090 A (KURARAY CO., LTD.) 12.07.2018 (2018-07-12) claims, examples	1-12
A	WO 2013/065453 A1 (KURARAY CO., LTD.) 10.05.2013 (2013-05-10) claims, examples	1-12
A	JP 2010-229200 A (KURARAY CO., LTD.) 14.10.2010 (2010-10-14) claims, examples	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/043658

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 8-90570 A	09 Apr. 1996	US 5529740 A claims, examples US 5703202 A WO 1996/008361 A1 EP 781194 A1	
WO 2013/146174 A1	03 Oct. 2013	US 2015/0017413 A1 claims, examples EP 2832525 A1	
JP 2005-103989 A	21 Apr. 2005	US 2005/0067739 A1 claims, examples CN 1616526 A	
JP 2001-88219 A	03 Apr. 2001	(Family: none)	
JP 2010-795 A	07 Jan. 2010	US 6274242 B1 claims, examples EP 951206 A2	
JP 2005-105165 A	21 Apr. 2005	(Family: none)	
JP 2001-81215 A	27 Mar. 2001	(Family: none)	
JP 2012-77117 A	19 Apr. 2012	(Family: none)	
JP 2018-109090 A	12 Jul. 2018	(Family: none)	
WO 2013/065453 A1	10 May 2013	US 2014/0231123 A1 claims, examples EP 2774945 A1	
JP 2010-229200 A	14 Oct. 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/06(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; B32B 7/027(2019.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08J5/18 CFD; H05K1/03 630H; H05K1/03 610M; B32B15/08 N; B32B27/06; B32B7/025; B32B7/027		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/06; C08J5/18; B32B15/08; B32B7/025; B32B7/027; H05K1/03 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-90570 A（ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション）09.04.1996（1996-04-09） [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	WO 2013/146174 A1（株式会社クラレ）03.10.2013（2013-10-03） 請求の範囲、実施例	1-12
A	JP 2005-103989 A（株式会社クラレ）21.04.2005（2005-04-21） [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	JP 2001-88219 A（株式会社クラレ）03.04.2001（2001-04-03） [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	JP 2010-795 A（株式会社クラレ）07.01.2010（2010-01-07） [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	JP 2005-105165 A（株式会社クラレ）21.04.2005（2005-04-21） [特許請求の範囲]、実施例	1-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 31.01.2020		国際調査報告の発送日 10.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 赤澤 高之 4F 4049 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-81215 A (株式会社クラレ) 27.03.2001 (2001 - 03 - 27) [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	JP 2012-77117 A (株式会社クラレ) 19.04.2012 (2012 - 04 - 19) [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	JP 2018-109090 A (株式会社クラレ) 12.07.2018 (2018 - 07 - 12) [特許請求の範囲]、実施例	1-12
A	WO 2013/065453 A1 (株式会社クラレ) 10.05.2013 (2013 - 05 - 10) 請求の範囲、実施例	1-12
A	JP 2010-229200 A (株式会社クラレ) 14.10.2010 (2010 - 10 - 14) [特許請求の範囲]、実施例	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/043658

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	8-90570	A	09.04.1996	US	5529740	A	
				claims, examples			
				US	5703202	A	
				WO	1996/008361	A1	
				EP	781194	A1	
WO	2013/146174	A1	03.10.2013	US	2015/0017413	A1	
				claims, examples			
				EP	2832525	A1	
JP	2005-103989	A	21.04.2005	US	2005/0067739	A1	
				claims, examples			
				CN	1616526	A	
JP	2001-88219	A	03.04.2001	(ファミリーなし)			
JP	2010-795	A	07.01.2010	US	6274242	B1	
				claims, examples			
				EP	951206	A2	
JP	2005-105165	A	21.04.2005	(ファミリーなし)			
JP	2001-81215	A	27.03.2001	(ファミリーなし)			
JP	2012-77117	A	19.04.2012	(ファミリーなし)			
JP	2018-109090	A	12.07.2018	(ファミリーなし)			
WO	2013/065453	A1	10.05.2013	US	2014/0231123	A1	
				claims, examples			
				EP	2774945	A1	
JP	2010-229200	A	14.10.2010	(ファミリーなし)			