(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3655464号
(P3655464)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B29C 47/88	B29C 47/88	Z
B32B 7/02	B32B 7/02	103
C08J 5/18	C08J 5/18	CFD

請求項の数 7　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-101196
(22)出願日　平成10年4月13日(1998.4.13)
(65)公開番号　特開平11-291329
(43)公開日　平成11年10月26日(1999.10.26)
審査請求日　平成15年5月30日(2003.5.30)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(74)代理人　100087941
弁理士　杉本　修司
(72)発明者　小野寺　稔
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　敏昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　田中　善喜
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマーフィルムとその製造方法並びに積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

光学的異方性の溶融相を形成し得るポリマーを、該ポリマーの流れ開始温度Ｔflowより１０℃以上高い温度で、かつ剪断速度が５００sec^{-1}以上となるような条件下でダイから製膜し、この製膜したフィルムを、示差走査熱量計により窒素雰囲気中５℃／分の昇温速度で測定した時の処理中におけるフィルムの融解ピーク温度ＴＡが、該フィルムの熱処理前の融点Ｔｍより１０℃高い温度に到達するまで、該フィルムの強度が初期値の１．３倍を越えないように不活性雰囲気下でかつ前記融点Ｔｍよりも低い温度で熱処理し、その後活性雰囲気下で更に前記融解ピーク温度ＴＡが前記融点Ｔｍよりも１０℃以上高くなるように熱処理することを特徴とするポリマーフィルムの製造方法。

【請求項２】

請求項１において、前記不活性雰囲気が純度９９．９％以上の加熱窒素気体であり、活性雰囲気が酸素を１％以上含有した加熱気体であるポリマーフィルムの製造方法。

【請求項３】

請求項１または２において、前記活性雰囲気が、露点が－４０℃以下の乾燥空気であるポリマーフィルムの製造方法。

【請求項４】

請求項１～３の何れかにおいて、前記活性雰囲気下での熱処理を、前記フィルムの融解ピーク温度ＴＡに対し、熱処理温度を（ＴＡ－２０℃）以下とし、該熱処理により増加したフィルムの融点に応じて該熱処理温度を順次増加させることにより行うポリマーフィルム

の製造方法。
【請求項５】
請求項１～４の何れかの方法により作製されたポリマーフィルム。
【請求項６】
請求項５に記載のポリマーフィルムに被着体が熱圧着されてなる積層体。
【請求項７】
請求項６において、前記フィルムに被着体を熱圧着したとき、該フィルムの流れが熱圧着前に対し１０重量％以下であり、被着体との接着強度が０．５Ｋｇ／ｃｍ以上である積層体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得るポリマー（以下、これを「液晶ポリマー」と称することがある）からなるフィルムとその製造方法並びにそのフィルムに被着体が熱圧着されてなる積層体に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、電子・電気工業分野において機器の小型化・軽量化の要求から、ＦＰＣ（フレキシブルプリント配線板）の需要が増大しつつある。このＦＰＣの一般的な製法は、基材フィルムの少なくとも一方の面に銅箔等の金属箔を積層した後、電気回路を形成する。基材フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム等が多用されている。しかし、これらフィルムは耐熱性が悪いので、ＦＰＣへの部品実装時に、該ＦＰＣをハンダ浴へ浸漬するような場合に不都合を招く。そこで、耐熱性に優れた液晶ポリマーからなるフィルムが基材フィルムとして注目されている。
【０００３】
ところで、液晶ポリマーは一般に高い耐熱性（融点）を有しているため、フィルム化するとき、その成形温度を高くする必要があって、多大のエネルギーを必要とする。また液晶ポリマーの中には、比較的低い温度で成形できるものもあるが、それから得られたフィルムは耐熱性が低くなるので、耐熱基材としての使用は困難である。そこで、成形温度の低い液晶ポリマーを用いてフィルムを成形した後、該フィルムをそのポリマー融点Ｔｍ 以下の温度で、窒素雰囲気中で熱処理することにより、フィルムの耐熱性を向上させる方法が提案されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
液晶ポリマーからなるフィルムは、高強力と高弾性率を有し、また耐熱性、耐薬品性等にも優れた性能を有している。しかし、実用に耐え得る十分な耐熱性を得るためには、窒素雰囲気下で長時間にわたって熱処理する必要があるので、エネルギー消費量が大となり、また窒素ガスの使用量が多くなってコストアップとなる。しかも、得られたフィルムは、剛直な分子が高度に配向しているため、硬く、またフィブリル化（擦ったときに生じる毛羽立ち現象）が発生し易く、耐摩耗性にも劣るという問題がある。
【０００５】
本発明者等は、以上のような優れた特長を有する液晶ポリマーフィルムについて研究を行った結果、次のことが判明した。つまり、窒素ガスを使用する代わりに空気のような安価な活性ガスを使用すれば、設備およびユーティリティの面でも非常に大きなコストダウンになり、しかも活性ガス中で熱処理することにより、酸化反応に基づく架橋反応等がフィルム表面で起こって、フィブリル化の起こり難いフィルムが得られる。しかし、活性ガス中で熱処理すれば、フィルムの変色（劣化）や強度の頭打ち現象が起こり、長時間処理しても、目的とする高耐熱高強度フィルムが得られない場合が多い。そこで、更に研究を重ねた結果、液晶ポリマーのフィルム成形方法に改良を加え、かつフィルムを特殊な条件下で熱処理することにより、上記問題を解決できることを見出した。

しかして、本発明の目的は、低コストで製造可能で、高度の耐熱性や強度を保持し、かつフィブリル化が起こり難く、耐摩耗性に優れた液晶ポリマーフィルムの製造方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリマーフィルムの製造方法は、光学的異方性の溶融相を形成し得るポリマーを、該ポリマーの流れ開始温度Ｔflowより１０℃以上高い温度で、かつ剪断速度が５００sec^{-1}以上となるような条件下でダイから製膜し、この製膜したフィルムを、示差走査熱量計により窒素雰囲気中５℃／分の昇温速度で測定した時の処理中におけるフィルムの融解ピーク温度ＴＡが、該フィルムの熱処理前の融点Ｔｍより１０℃高い温度に到達するまで、該フィルムの強度が初期値の１．３倍を越えないように不活性雰囲気下でかつ前記融点Ｔｍよりも低い温度で熱処理し、その後活性雰囲気下で更に前記融解ピーク温度ＴＡが前記融点Ｔｍよりも１０℃以上高くなるように熱処理することにより行なわれる。

【０００７】

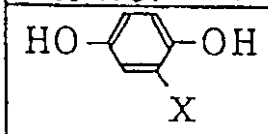
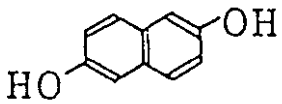
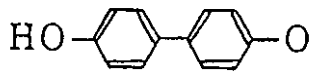
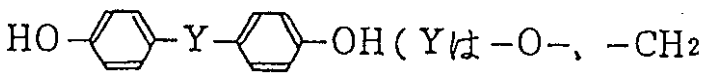
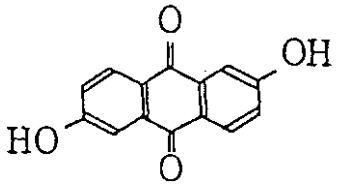
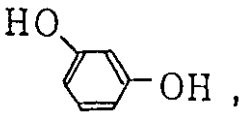
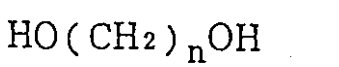
本発明で用いる液晶ポリマーの具体例としては、以下に例示する（１）から（４）に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。ただし、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを得るためには、繰り返し単位の好適な組み合わせが必要とされることは言うまでもない。

【０００８】

（１）芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物（代表例は表１参照）

【０００９】

【表１】

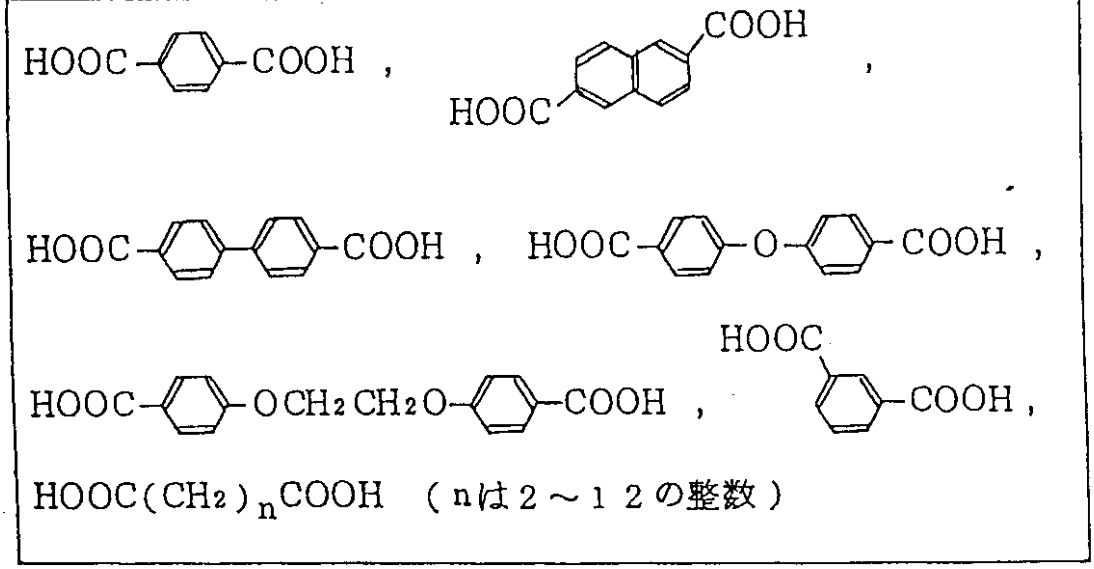
芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物の代表例の化学構造式
 （Ｘは水素原子またはハロゲン原子、低級アルキル基、フエニル基などの基）
 ,  ,

 ,  ,
 （ｎは２～１２の整数）

【００１０】

（２）芳香族または脂肪族ジカルボン酸（代表例は表２参照）

【００１１】

【表２】

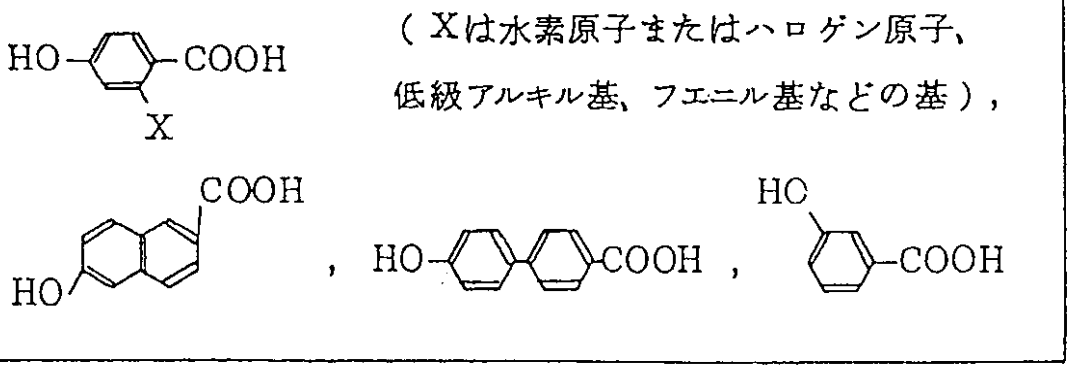
芳香族または脂肪族ジカルボン酸の代表例の化学構造式


【００１２】

（３）芳香族ヒドロキシカルボン酸（代表例は表３参照）

【００１３】

【表３】

芳香族ヒドロキシカルボン酸の代表例の化学構造式


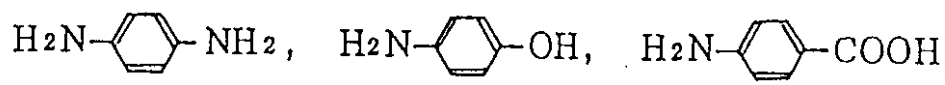
【００１４】

（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）

【００１５】

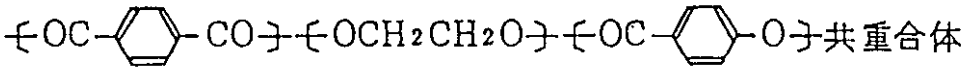
【表４】

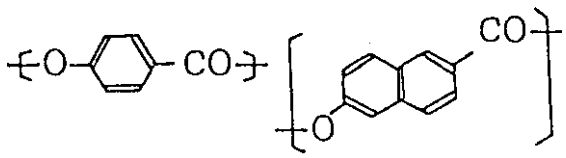
芳香族ジアミン，芳香族ヒドロキシアミン
または芳香族アミノカルボン酸の代表例の化学構造式

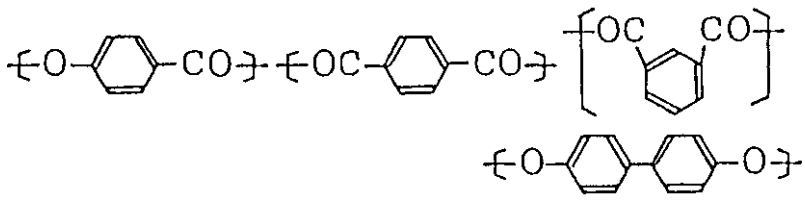


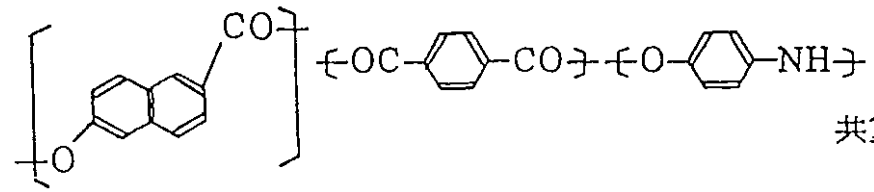
【００１６】
（５）これらの化合物から得られる液晶ポリマーの代表例として表５に示す構造単位を有する共重合体（ａ）～（ｅ）を挙げることができる。
【００１７】
【表５】

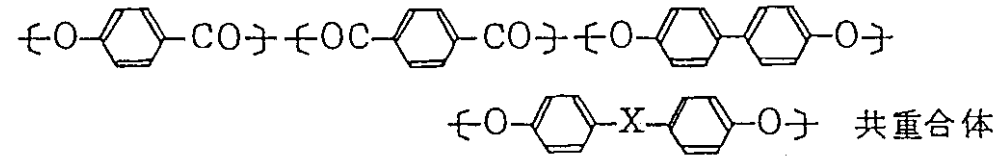
液　晶　高　分　子　の　代　表　例

(a)  共重合体

(b)  共重合体

(c)  共重合体

(d)  共重合体

(e)  共重合体

（Ｘは－Ｏ－，－CH_2－，－Ｓ－などの基）

【００１８】
これらの液晶ポリマーは、フィルムの耐熱性、加工性の点で２００～４００℃、特に２５０～３５０℃の範囲内に光学的異方性の溶融相への転移温度を有するものが好ましい。ま

た、本発明の効果が失われない範囲内、つまりフィルムとしての物性を損なわない範囲内で、滑剤、酸化防止剤、充填材等を配合してもよい。

【００１９】

本発明者等の検討結果では、上記液晶ポリマーのフィルム化にあたっては、ポリマーの流れ開始温度Ｔflowより１０℃以上高い温度で、かつ剪断速度が５００sec^{-1}以上となるようにダイから製膜する必要がある。この条件を外れると、分子の配向が不十分なため、前記の熱処理で、目的とする高耐熱、高強度のフィルムが得られ難くなる。ここで、流れ開始温度Ｔflowとは、重合体が一定荷重下で流れを開始する温度であり、例えば高化式フローテスターで容易に測定できる。

【００２０】

また、剪断速度（γ）とは、次式により定義される。

$$\gamma = 6Q / \pi (Ro + Ri) H^2 \rho$$

ここで、

Ｑ：液晶ポリマーの吐出量（ｇ／ｓｅｃ）

Ｒｏ：環状の成形ダイスリットの外周半径　（ｃｍ）

Ｒｉ：環状の成形ダイスリットの内周半径　（ｃｍ）

Ｈ：成形ダイスリット間隔＝Ｒｏ－Ｒｉ　（ｃｍ）

ρ：液晶ポリマーの密度　（g/cm^3）である。

【００２１】

本発明の液晶ポリマーフィルムは、光学的異方性の溶融相を形成し得るポリマーを押出成形して得られる。その押出成形には、任意の方法が採用できるが、周知のＴダイ法、インフレーション法等を採用するのが工業的に有利である。特にインフレーション法では、フィルムの機械軸方向（以下、ＭＤ方向と略す）だけでなく、これと直交する方向（以下、ＴＤ方向と略す）にも応力が加わり、ＭＤ方向とＴＤ方向との間における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムを得ることができる。

【００２２】

液晶ポリマーフィルムの厚みとしては、５００μｍ以下が好ましく、特に１０～２５０μｍがより好ましい。

【００２３】

また本発明では、フィルムを熱処理するにあたって、不活性雰囲気下での熱処理と、それに引き続く活性雰囲気下での熱処理を組み合わせて行う。これにより、目的とするフィルム物性が得られる。

【００２４】

つまり、不活性雰囲気下では、フィルムのＴAがＴｍ より１０℃高い温度に到達するまで、フィルムの強度が初期値の１．３倍を越えないように、Ｔｍよりも低い温度でフィルムの熱処理を行う。この不活性雰囲気下では、１０℃程度のＴAの増加は、比較的短時間で行われるので、不活性ガスの使用量が少なくてすむが、本発明が目的とするフィブリル化の防止や耐摩耗性の改善が得られない。しかも、フィルムの強度を初期値の１．３倍以上とすると、次の活性雰囲気下での酸化架橋反応が十分進行しなくなるので、フィブリル化の防止や耐摩耗性の改善が期待できなくなる。

【００２５】

上記の不活性雰囲気下とは、窒素、アルゴン等の不活性ガス中あるいは減圧下を意味し、酸素等の活性ガスが０．１体積％以下であることを言う。特に、不活性ガスとしては、純度９９．９％以上の加熱窒素気体が好適に用いられる。

【００２６】

そして、上記の不活性雰囲気下で熱処理を行った後、直ちに（処理温度をあまり低下させず）活性雰囲気中で熱処理を行う。このとき、最終的にフィルムのＴAがＴｍよりも１０℃以上高くなるようにすることが、製造コスト及び得られるフィルムの物性上必要である。また、フィルムの重合体の流れ開始温度Ｔflowは、熱処理により漸進的に上昇するので、活性雰囲気下において、熱処理前のＴflowより高い温度で熱処理しても、形態不良は発生

しない。
【００２７】
上記の活性雰囲気とは、酸素等の活性ガスを１％以上含んでいる活性ガス含有気体を言い、特に１０％以上の酸素含有気体が好適に用いられる。かかる気体として空気を用いることがコスト的に最も有利である。
【００２８】
上記Ｔｍとは、熱処理前のフィルムを、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、窒素雰囲気中５℃／分の速度で４００℃まで昇温し、ついで５０℃／分の速度で室温まで降温し、さらに５℃／分の速度で昇温したとき現われる融解ピークの温度である。
【００２９】
上記ＴＡとは、フィルムをＤＳＣを用いて、窒素雰囲気中５℃／分の速度で昇温し、この時に現われる融解ピークの温度である。
【００３０】
また熱処理時に、水分が存在すると、加水分解反応がおこるので、活性雰囲気下での熱処理時には、－４０℃以下の露点をもつ乾燥空気が好適に用いられる。これを使用すれば、高耐熱、高強度で、フィブリル化が起こらず耐摩耗性に優れたフィルムが低コストで得られる。かかる低露点の乾燥空気は、例えばモレキュラーシーブスを用いることにより容易に得られる。
【００３１】
以上の熱処理は、目的により緊張下あるいは無緊張下で行うことができる。また、その熱処理は、ロール状（すきまを設けて触れあうことを防止する）、カセ状（ガス透過性の良好なスペーサーをともに巻く）やトウ状（金網等に乗せる）で行ってもよいし、あるいはローラーを用いて連続的に行ってもよい。
【００３２】
本発明の大きな利点は、高価な不活性ガスの使用量が少なくてすむため、不活性ガスの再使用を行わなくとも工業的に十分成立することである。また、複雑な回収装置が不要であり、しかも副生成物の除去作業も不要となるので、コストメリットが大きい。
【００３３】
以上の方法によって得られたフィルムは、優れた耐熱性と強度を保持し、かつフィブリル化が起こり難く、耐摩耗性に優れている。しかも、活性雰囲気下で熱処理するにもかかわらず着色しない。
【００３４】
上記のポリマーフィルムは、熱処理によりその融点（耐熱性）を任意に調節できる。つまり、上記フィルムの融解ピーク温度ＴＡに対し、フィルムの熱処理温度を（ＴＡ－２０℃）以下とし、該熱処理により増加したフィルムの融点に応じて該熱処理温度を増加させる。このようにすれば、同一化学組成のフィルムを用いてその耐熱性を変えることができるので、フィルムを多層に積層して多層積層板を作製するような場合に、各フィルムの熱圧着による接着一体化が確実に行える。この結果、液晶ポリマーフィルムが本来有する高強力と高弾性率を有し、また耐熱性と耐薬品性に優れ、しかも加工工程や製品後の環境変化により剥離することもなく、長期的に安定使用が可能な多層積層板が得られる。
【００３５】
また、上記のポリマーフィルムに被着体を熱圧着することで積層体が得られるため、上記のポリマーフィルムは、金属箔やガラスなどの被着体を熱圧着して使用される。このとき、熱圧着により発生するフィルムの流れをなくし、かつフィルムと被着体間の接着強度を高めるためには、フィルムの流れを熱圧着前に対し１０重量％以下（好ましくは５重量％以下）とし、被着体との接着強度を０．５Ｋｇ／ｃｍ以上とする。つまり、一般的にＦＰＣ（フレキシブルプリント配線板）やガラス強化樹脂積層板を製造する場合、熱硬化性樹脂板や熱可塑性樹脂板と被着体を熱圧着するとき、１０～２０重量％の樹脂流れ出しが発生することがある。この流れ出した樹脂は製品を汚染するので、製品から汚れを除去するためには非常に多くの労力を要し、各社個々の技術により努力しているのが現状である。

しかし、以上のようにすれば、熱圧着時に樹脂流れ出しがほとんど発生しないので、後処理が簡単となって良好な製品が生産性よく得られる。また、被着体との接着強度を０．５Ｋｇ／ｃｍ以上とすることにより、フィルムと被着体間の接着強度が実用に耐え得る十分な強度にまで高められる。

【００３６】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。但し、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

（Ａ）先ず、下記実施例１～５と比較例１～５において、共通に使用する液晶ポリマーフィルムを次のようにして製膜した。

６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸単位２７モル％、ｐ－ヒドロキシ安息香酸単位７３モル％からなり、高化式フローテスターで圧力５０Ｋｇ／ｃｍ^2 で測定した流れ開始温度Ｔｆｌｏｗが２５０℃であるサーモトロピック液晶ポリエステルを、単軸押出機を用いて２８０～３００℃で加熱混練し、直径４０ｍｍ、スリット間隔０．６ｍｍのインフレーションダイより、剪断速度５５０sec^{-1}で押出し、厚さ３０μｍの液晶ポリマーフィルムを得た。この加熱未処理のフィルムについて、ＤＳＣを用いてＴｍを測定したところ２８０℃であった。また、強度は３９．７Ｋｇ／ｍｍ^{2}であった。なお、同フィルムは、着色はないものの、フィブリル化が発生する。

【００３７】

（Ｂ）実施例１～３および比較例１～３での熱処理は、何れも次のような共通条件でプログラムコントロールにより行った。

（１）気体を１８０℃に予熱して試料を仕込む。

（２）１８０℃から２４０℃までの昇温を１時間で行う。

（３）２４０℃から２６０℃までの昇温を１時間で行う。

（４）２６０℃から２７５℃までの昇温を２時間で行う。

（５）２７５℃から２８５℃までの昇温を６時間で行う。

（６）２８５℃から１８０℃までの降温を１時間で行う。

このときの気体の流量は、何れも０．３Ｎｍ^3 ／ｍｉｎである。

【００３８】

実施例１

上記（Ａ）のフィルムを上記（Ｂ）の（１）～（４）まで９９．９％の窒素ガス中で熱処理し、その後（５）および（６）については乾燥空気中（露点－６０℃）で熱処理を行った。このとき、（１）～（４）の処理により得られたフィルムの強度は、５０Ｋｇ／ｍｍ^2、ＴＡは３００℃であった。また（６）までの熱処理を行ったフィルムについて、フィブリル化、着色、ＴＡ、強度を調べた結果は、表６に示す通りである。

【００３９】

実施例２

上記（Ｂ）の（１）～（４）まで９９．９％の窒素ガス中で熱処理し、その後（５）および（６）については２体積％の酸素を含有する窒素ガス中で熱処理した。得られたフィルムについて、実施例１と同様に諸性能を調べた結果を表６に示す。

【００４０】

実施例３

上記（Ａ）のフィルムと支持体としてのアルミ箔（厚さ５０μｍ）とをともに巻き、実施例２と同様に処理した。得られたフィルムについて、実施例１と同様に諸性能を調べた結果を表６に示す。

【００４１】

比較例１

上記（Ａ）のフィルムを上記（Ｂ）の（１）～（６）まで９９．９％の窒素ガス中で熱処理した。なお、熱処理中の窒素ガス使用量は、製品１ｋｇ当り３３Ｎｍ^{3}である。得られたフィルムについて、実施例１と同様に諸性能を調べた結果を表６に示す。

【００４２】
比較例２
上記（Ａ）のフィルムを上記（Ｂ）の（１）～（４）、および（５）の２時間まで９９．９％の窒素ガス中で熱処理した。このときのフィルムの強度は、６０Ｋｇ／ｍｍ^2、ＴＡは３１０℃であった。その後（５）および（６）については、乾燥空気中（露点－６０℃）で熱処理を行った。得られたフィルムについて、実施例１と同様に諸性能を調べた結果を表６に示す。
【００４３】
比較例３
上記（Ａ）のフィルムを上記（Ｂ）の（１）～（６）まで乾燥空気中（露点－６０℃）で熱処理を行った。得られたフィルムについて、実施例１と同様に諸性能を調べた結果を表６に示す。
【００４４】
上記フィブリル化は、フィルムの表面に、表面を布で覆った１０ｍｍ×１５ｍｍの大きさの摩耗子を乗せ、５００ｇの荷重を負荷しながら、３０ｍｍの距離を往復して１時間連続走査し、摩耗子に付着するフィブリルの量により評価した。そして、フィブリル量が多いものを×、全くでないものを○、中間を△として、表６に示している。
【００４５】
上記フィルムの強度とは、引張り試験機を用いて、ＪＩＳ　Ｃ　２３１８に準じて測定したものである。
【００４６】
【表６】

例	フィブリル化	着色	ＴＡ（℃）	強度（Kg/mm^2）
実施例１	○	なし	３２０	６５
実施例２	○	なし	３２１	６３
実施例３	○	なし	３１９	６５
比較例１	×	なし	３２１	６４
比較例２	△	なし	３２０	６５
比較例３	×	あり	３１９	５５

【００４７】
上記表６から明らかなように、実施例１～３によれば、フィブリル化および着色が発生せず、また強度の高いフィルムが得られる。一方、比較例１～３によればフィブリル化が発生し、しかも比較例３では強度の増加が少なく着色が発生する。また、比較例１によれば、実施例と同等の性能が得られるものの、製品１ｋｇ当り３３Ｎｍ^{3}というように多量の窒素ガスを必要とするので、コストの増大を招く。
【００４８】
また、前述のとおり、以上のポリマーフィルムは、熱処理によりその融点（耐熱性）を任意に調節できる。つまり、上記フィルムの融解ピーク温度ＴＡに対し、フィルムの熱処理温度をＴＡ－２０℃とし、熱処理により増加したフィルムのＴＡに応じて該熱処理温度を増加させるのが好ましい。さらに、前述のとおり、以上のポリマーフィルムは、金属箔やガラスなどの被着体を熱圧着して使用される。このとき、熱圧着により発生するフィルムの流れによる製品の汚れをなくし、かつフィルムと被着体との密着性を確保するためには、

フィルムの流れを熱圧着前に対し１０％以下とし、被着体との接着強度を０．５Ｋｇ／ｃｍ以上とするのが好ましい。その具体例を実施例により説明する。

【００４９】

実施例４

（Ｃ）先ず、上記（Ａ）で得られたフィルムについて、熱処理温度を設定するために、熱処理中のフィルムの融点ＴＡの変化を以下の方法で測定した。次のような熱処理条件をプログラムコントロールにより行った。

（１）９９．９％の窒素ガスを１８０℃に予熱して試料を仕込む。

（２）１８０℃から２６０℃までの昇温を１時間で行う。

（３）２６０℃の一定温度で４時間にわたり熱処理するが、１時間単位でフィルムを取り出してフィルムの融点ＴＡを測定する。

（４）フィルムの取り出し前には、２６０℃から１８０℃までの降温を１時間で行う。

この時の気体の流量は、０．３Nm^3／ｍｉｎである。フィルムのＴＡは上記（３）の条件が、１時間の時には２８５℃、２時間の時には２９６℃、４時間の時には３０６℃に変化していた。

（Ｄ）ついで、上記（３）の条件を２６０℃で１時間の熱処理後、熱処理温度を２６５℃にして１時間、さらに２７５℃にして２時間の合計４時間の熱処理条件に変更して、熱処理を施したフィルムを作製した。得られたフィルムのＴＡは３１５℃であった。

上記フィルムを直径１０ｃｍの円形に切断した後、同様なサイズの厚さ１８μｍの電解銅箔２枚で挟み、真空熱圧着機により熱接着した。この熱接着は、圧着熱板の周囲を４０ｍｍ水銀柱以下の真空状態とした中で、圧着熱板により温度３０５℃で１０分間、３０Ｋｇ／cm^2の圧力に保持して行った。このときの樹脂の流れ出し量と、銅箔とフィルムの接着強度を測定した結果は、表７に示す通りである。

【００５０】

実施例５

上記（Ｄ）のフィルムを使用し、熱圧着温度を３２５℃とした以外は実施例４と同様な条件下で銅箔と熱接着した。これについて、実施例４と同様の評価を行った結果は、表７の通りである。

【００５１】

比較例４

上記（Ａ）のフィルムを、熱処理することなく、そのまま熱圧着温度を２７０℃とした以外は実施例４と同様な方法で銅箔と熱接着した。これについて、実施例４と同様の評価を行った結果は、表７の通りである。

【００５２】

比較例５

上記（Ａ）のフィルムを、熱処理することなく、そのまま熱圧着温度を２９０℃とした以外は、実施例４と同様な方法で銅箔と熱接着した。これについて、実施例４と同様の評価を行った結果は、表７の通りである。

【００５３】

表７中、樹脂流れ出し量は、フィルムから銅箔を塩化第二鉄溶液で除去し、熱接着前のサイズ（直径１０ｃｍ）に対する樹脂はみ出し量を測定した。はみ出し量は重量％に換算し、指標とした。

【００５４】

また、接着強度は、１．５ｃｍ幅の剥離試験片を作成し、そのフィルム層を両面接着テープで平板に固定し、ＪＩＳ　Ｃ　５０１６に準じ、１８０°法により銅箔部を５０ｍｍ／分の速度で剥離したときの強度を測定した。

【００５５】

【表７】

例	熱接着温度（℃）	樹脂流れ出し量（％）	接着強度（Kg/cm）
実施例４	３０５	＜５	＞１．０
実施例５	３２５	＜５	＞１．０
比較例４	２７０	＜５	０．４
比較例５	２９０	＞２０	＞１．０

【００５６】
上記表７から明らかなように、実施例４および５によれば、樹脂流れ出し量が５％以下で、また接着強度も１．０Ｋｇ／ｃｍ以上と強い。一方、比較例４によれば、樹脂流れ出し量が実施例４および５と同等になるが、接着強度が０．４Ｋｇ／ｃｍとなって弱くなる。また、比較例５によれば、実施例４および５と同等の接着強度が得られるものの、樹脂流れ量が大きくなる。

【００５７】
【発明の効果】
本発明によれば、低コストで製造可能で、高度の耐熱性や強度を保持し、かつフィブリル化が起こり難く、耐摩耗性に優れた液晶ポリマーフィルムを得ることができる。

フロントページの続き

審査官　有田　恭子

(56)参考文献　特開平０４－３０８７３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２００８１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０９２４０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３４５３８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３０９１５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B29C 47/00-47/92,71/02
C08J 5/18