

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7676563号
(P7676563)

(45)発行日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(24)登録日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(51)国際特許分類		F I	
B 2 9 C	48/21 (2019.01)	B 2 9 C	48/21
B 2 9 C	48/08 (2019.01)	B 2 9 C	48/08
B 2 9 C	48/25 (2019.01)	B 2 9 C	48/25
B 3 2 B	15/08 (2006.01)	B 3 2 B	15/08 Q
B 3 2 B	27/12 (2006.01)	B 3 2 B	27/12
請求項の数 16 (全30頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-545673(P2023-545673)	(73)特許権者	000003296
(86)(22)出願日	令和4年9月1日(2022.9.1)		デンカ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/032930		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(87)国際公開番号	WO2023/033102	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和5年3月9日(2023.3.9)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和6年2月5日(2024.2.5)	(74)代理人	100134120
(31)優先権主張番号	特願2021-144054(P2021-144054)		弁理士 内藤 和彦
(32)優先日	令和3年9月3日(2021.9.3)	(74)代理人	100127247
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 赤堀 龍吾
		(74)代理人	100152331
			弁理士 山田 拓
		(72)発明者	石塚 亮多
			東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
			デンカ株式会社内
		(72)発明者	升田 優亮
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 L C P 押出フィルム、回路基板用絶縁材料、及び金属箔張積層板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィルム表面 S 1 を有する熱可塑性液晶ポリマーを含む L C P 押出フィルムであって、
2 3 及び 5 0 % R H の恒温恒湿処理 1 日後の前記 L C P 押出フィルムの前記フィルム
表面 S 1 の水との接触角 σ_1 が 6 0 ° 以上 8 0 ° 以下であり、2 3 及び 5 0 % R H の恒
温恒湿処理 7 日後の前記 L C P 押出フィルムの前記フィルム表面 S 1 の水との接触角 σ_7
が 6 0 ° 以上 8 0 ° 以下であり、且つ、前記接触角 σ_1 に対する前記接触角 σ_7 の減衰率 ($(\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1$) が 1 0 . 0 % 以下である、
L C P 押出フィルム。

【請求項2】

前記 L C P 押出フィルムの M D 方向及び T D 方向の線膨張係数が - 3 0 ~ 5 5 p p m /
K の範囲内にある
請求項 1 に記載の L C P 押出フィルム。

【請求項3】

外層、中間層、及び外層を有する積層押出フィルムから前記両外層を除いた、前記中間
層である
請求項 1 又は 2 に記載の L C P 押出フィルム。

【請求項4】

前記フィルム表面 S 1 は、物理的表面処理が未処理である
請求項 1 又は 2 に記載の L C P 押出フィルム。

【請求項 5】

15 μm 以上300 μm 以下の厚みを有し、

MD方向に平行なフィルム断面に対してナノインデンテーション法で測定した、フィルム表面S1から厚み方向に1 μm に位置する深度1 μm 点の硬さH1と厚み中心点の硬さH2とが、 $-10.0 \leq 100 \times (H2 - H1) / H1 \leq 0.0$ を満たし、且つ、JIS K7197に準拠したTMA法によって測定される23～200℃における前記LCP押出フィルムのMD方向及びTD方向の線膨張係数が $-30 \sim 55 \text{ ppm/K}$ の範囲内にある

請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 6】

前記LCP押出フィルムのTD方向の前記線膨張係数が、 $0 \sim 55 \text{ ppm/K}$ である
請求項2に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 7】

前記フィルム表面S1に、JIS K5600-5-6に準拠したクロスカット法による密着性試験で、テープ剥離可能なスキン層を有さない

請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 8】

前記厚み中心点の前記硬さH2が、 0.240 (GPa) 以上である
請求項5に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 9】

前記深度1 μm 点の前記硬さH1が、 0.250 (GPa) 以上である
請求項5に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 10】

無機フィラーをさらに含有する
請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 11】

Tダイ押出フィルムである
請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム。

【請求項 12】

請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム及び前記LCP押出フィルムの少なくとも一方の面に設けられた織布を少なくとも有する積層体を備える、
回路基板用絶縁材料。

【請求項 13】

請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム及び前記LCP押出フィルムの片面及び/又は両面に設けられた金属箔を備える、
金属箔張積層板。

【請求項 14】

請求項1又は2に記載のLCP押出フィルム及び織布を少なくとも有する積層体と、前記積層体の片面及び/又は両面に設けられた金属箔とを備える、
金属箔張積層板。

【請求項 15】

(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリフェニルサルファイドよりなる群から選択される1種以上の熱可塑性樹脂を含む第一外層用の樹脂組成物と、熱可塑性液晶ポリマーを含む中間層用の樹脂組成物と、(メタ)アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリフェニルサルファイドよりなる群から選択される1種以上の熱可塑性樹脂を含む第二外層の樹脂組成物とを、共押出して、第一外層、中間層、及び第二外層がこの順に配列された積層構造を有する共押出フィルムを得る工程、並びに、

10

20

30

40

50

前記共押出フィルムから、前記第一外層及び第二外層を取り除き、前記熱可塑性液晶ポリマーを含む前記中間層を得る工程、を少なくとも備え、

前記中間層を得る工程では、フィルム表面 S 1 を有する L C P 押出フィルムであって、23 及び 50 % R H の恒温恒湿処理 1 日後の前記 L C P 押出フィルムの前記フィルム表面 S 1 の水との接触角 σ_1 が 60 ° 以上 80 ° 以下であり、23 及び 50 % R H の恒温恒湿処理 7 日後の前記 L C P 押出フィルムの前記フィルム表面 S 1 の水との接触角 σ_7 が 60 ° 以上 80 ° 以下であり、且つ、前記接触角 σ_1 に対する前記接触角 σ_7 の減衰率 ($\sigma_7 - \sigma_1$) / σ_1) が 10 . 0 % 以下である、前記フィルム表面 S 1 を有する前記 L C P 押出フィルムを得る、

L C P 押出フィルムの製造方法。

10

【請求項 16】

前記 L C P 押出フィルムの T D 方向の線膨張係数が、0 ~ 55 ppm / K である
請求項 1 に記載の L C P 押出フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、L C P 押出フィルム、回路基板用絶縁材料、及び金属箔張積層板等に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、回路基板用絶縁材料として、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と無機フィラーと溶剤等を含むワニスをガラスクロスに含浸させた後、熱プレス成形した、ワニス含浸複合材が知られている。しかしながら、この製法は、例えばワニス含浸時の樹脂流れ性や熱プレス成形時の硬化性等の観点で、製造時のプロセス裕度が乏しく、生産性に劣る。また、熱硬化性樹脂は、吸湿し易く、その吸湿にともなって寸法が変化するため、得られるワニス含浸複合材の寸法精度（加熱寸法精度）に劣る。

20

【0003】

一方、液晶ポリマー（L C P ; Liquid Crystal Polymer）は、熔融状態或いは溶液状態で液晶性を示すポリマーである。とりわけ、熔融状態で液晶性を示すサーモトロピック液晶ポリマーは、押出成形が可能であり、高ガスバリア性、高フィルム強度、高耐熱、高絶縁、低吸水性、高周波域での低誘電特性等の優れた性質を有している。そのため、熱可塑性液晶ポリマーを用いたフィルムは、ガスバリア性フィルム材料用途、電子材料用途や電気絶縁性材料用途において、実用化が検討されている。

30

【0004】

しかしながら、単層押出成形を実際に行ってみると、熱可塑性液晶ポリマーが有する高度の液晶配向性に起因して、工業上の利用価値が高い熱可塑性液晶ポリマーフィルム、すなわち厚み精度に優れ外観や表面平坦性が良好な熱可塑性液晶ポリマーフィルムを得ることが困難であることが判明した。

【0005】

そこで、例えば特許文献 1 には、三層の共押出ダイスを用いて、液晶フィルムを製造する方法であって、中間層が芳香族ポリエステル液晶樹脂を含むサーモトロピック液晶樹脂層であり、外層がポリプロピレン樹脂又はポリエチレンを含む熱可塑性樹脂層であって、各層を三層の共押出ダイスで同時に押出した後、外層の熱可塑性樹脂層を剥離し、中間層の液晶樹脂層を取り出しフィルム状とすることを特徴とする液晶フィルムの製造方法が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開昭 63 - 31729 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

液晶ポリマーを用いた回路基板用絶縁材料は、高周波特性及び低誘電性に優れることから、今後進展する第5世代移動通信システム（5G）やミリ波レーダー等におけるフレキシブルプリント配線板（FPC）、フレキシブルプリント配線板積層体、繊維強化フレキシブル積層体等の回路基板の絶縁材料として、近年、脚光を浴びている。具体的には、回路基板の絶縁材料用途において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、その片面及び／又は両面に銅箔等の金属箔が熱圧着等されて、金属箔張積層板として用いられることがある。そして、この金属箔がパターンエッチングされる等して微細配線等とされることにより、例えば電子回路基板や多層基板等の回路基板の素材として金属箔張積層板を使用することができる。当該用途においては、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔との密着性が高く、高い銅箔ピール強度が要求される。

10

【 0 0 0 8 】

上述した特許文献1に記載の技術では、厚み精度に優れ外観や表面平坦性が良好な熱可塑性液晶ポリマーフィルムを実現することができるとされている。しかしながら、実際に金属箔張積層板の絶縁材料としての使用を検討したところ、特許文献1に記載の技術では、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔との密着性が十分ではなく、高い金属箔ピール強度が得られ難いことが判明した。ここで、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属箔との密着性を高めるために、熱可塑性液晶ポリマーフィルムに各種公知の物理的表面処理、例えば酸素プラズマ処理、オゾン処理、或いはコロナ放電処理等を施すことも考えられる。しかしながら、これらの表面処理による密着性の向上効果は、一時的なものであり、処理後の時間の経過とともに大きく低下していく。そのため、これらの表面処理により高い銅箔ピール強度を得るためには、経時的な劣化を考慮して、表面処理後に速やかに熱可塑性液晶ポリマーフィルムと銅箔とを圧着することが必要とされる。

20

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、高い金属箔ピール強度を有する、新規なLCP押出フィルム及びこれを用いた回路基板用絶縁材料や金属箔張積層板、並びに、高い金属箔ピール強度を有するLCP押出フィルムの新規な製造方法等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、フィルム表面の濡れ性の経時的な劣化が小さなLCP押出フィルムを新たに作製し、このLCP押出フィルムが高い金属箔ピール強度を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、以下に示す種々の具体的態様を提供する。

（1）フィルム表面S1を有する熱可塑性液晶ポリマーを含むLCP押出フィルムであって、23及び50％RHの恒温恒湿処理1日後の前記LCP押出フィルムの前記フィルム表面S1の水との接触角 σ_1 が60°以上80°以下であり、23及び50％RHの恒温恒湿処理7日後の前記LCP押出フィルムの前記フィルム表面S1の水との接触角 σ_7 が60°以上80°以下であり、且つ、前記接触角 σ_1 に対する前記接触角 σ_7 の減衰率（（ $\sigma_7 - \sigma_1$ ）/ σ_1 ）が10.0％以下である、LCP押出フィルム。

40

【 0 0 1 2 】

（2）前記LCP押出フィルムのMD方向及びTD方向の線膨張係数が-30～55ppm/Kの範囲内にある（1）に記載のLCP押出フィルム。

【 0 0 1 3 】

（3）外層、中間層、及び外層を有する積層押出フィルムから前記両外層を除いた、前記中間層である（1）又は（2）に記載のLCP押出フィルム。

【 0 0 1 4 】

（4）前記フィルム表面S1は、物理的表面処理が未処理である（1）～（3）のいずれか一項に記載のLCP押出フィルム。

50

【 0 0 1 5 】

(5) 1 5 μm 以上 3 0 0 μm 以下の厚みを有し、M D 方向に平行なフィルム断面に対してナノインデンテーション法で測定した、フィルム表面 S 1 から厚み方向に 1 μm に位置する深度 1 μm 点の硬さ H 1 と厚み中心点の硬さ H 2 とが、 $- 1 0 . 0 \leq 1 0 0 \times (H 2 - H 1) / H 1 \leq 0 . 0$ を満たし、且つ、J I S K 7 1 9 7 に準拠した T M A 法によって測定される 2 3 ~ 2 0 0 における前記 L C P 押出フィルムの M D 方向及び T D 方向の線膨張係数が $- 3 0 \sim 5 5 \text{ ppm} / \text{K}$ の範囲内にある (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

【 0 0 1 6 】

(6) 前記 L C P 押出フィルムの T D 方向の前記線膨張係数が、 $0 \sim 5 5 \text{ ppm} / \text{K}$ である (1) ~ (5) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

10

【 0 0 1 7 】

(7) 前記フィルム表面 S 1 に、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 に準拠したクロスカット法による密着性試験で、テープ剥離可能なスキン層を有さない (1) ~ (6) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

【 0 0 1 8 】

(8) 前記厚み中心点の前記硬さ H 2 が、 $0 . 2 4 0 \text{ (GPa)}$ 以上である (5) ~ (7) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

【 0 0 1 9 】

(9) 前記深度 1 μm 点の前記硬さ H 1 が、 $0 . 2 5 0 \text{ (GPa)}$ 以上である (5) ~ (8) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

20

【 0 0 2 0 】

(1 0) 無機フィラーをさらに含有する (1) ~ (9) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

【 0 0 2 1 】

(1 1) T ダイ押出フィルムである (1) ~ (1 0) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム。

【 0 0 2 2 】

(1 2) (1) ~ (1 1) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム及び前記 L C P 押出フィルムの少なくとも一方の面に設けられた織布を少なくとも有する積層体を備える、回路基板用絶縁材料。

30

【 0 0 2 3 】

(1 3) (1) ~ (1 1) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム及び前記 L C P 押出フィルムの片面及び / 又は両面に設けられた金属箔を備える、金属箔張積層板。

【 0 0 2 4 】

(1 4) (1) ~ (1 1) のいずれか一項に記載の L C P 押出フィルム及び織布を少なくとも有する積層体と、前記積層体の片面及び / 又は両面に設けられた金属箔とを備える、金属箔張積層板。

【 0 0 2 5 】

(1 5) (メタ) アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリフェニルサルファイドよりなる群から選択される 1 種以上の熱可塑性樹脂を含む第一外層用の樹脂組成物と、熱可塑性液晶ポリマーを含む中間層用の樹脂組成物と、(メタ) アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、及びポリフェニルサルファイドよりなる群から選択される 1 種以上熱可塑性樹脂を含む第二外層の樹脂組成物とを、共押出して、第一外層、中間層、及び第二外層がこの順に配列された積層構造を有する共押出フィルムを得る工程、並びに、前記共押出フィルムから、前記第一外層及び第二外層を取り除き、前記熱可塑性液晶ポリマーを含む前記中間層を得る工程、を少なくとも備え、前記中間層を得る工程では、フィルム表面 S 1 を有する L C P 押出フィルムであって、2 3 及

40

50

び50%RHの恒温恒湿処理1日後の前記LCP押出フィルムの前記フィルム表面S1の水との接触角 σ_1 が60°以上80°以下であり、23及び50%RHの恒温恒湿処理7日後の前記LCP押出フィルムの前記フィルム表面S1の水との接触角 σ_7 が60°以上80°以下であり、且つ、前記接触角 σ_1 に対する前記接触角 σ_7 の減衰率 $((\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1)$ が10.0%以下である、前記フィルム表面S1を有する前記LCP押出フィルムを得る、LCP押出フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明の一態様によれば、高い金属箔ピール強度を有する、新規なLCP押出フィルム及びこれを用いた回路基板用絶縁材料や金属箔張積層板、並びに、高い金属箔ピール強度を有するLCP押出フィルムの新規な製造方法等を実現することができる。また、本発明の一態様によれば、従来に比して寸法変化率の異方性が低減され、MD方向及びTD方向の寸法変化率そのものが小さい、新規なLCP押出フィルム、回路基板用絶縁材料、及び金属箔張積層板等を実現することができる。したがって、本発明の各種態様によれば、近年の超微細加工に適応した信頼性の高い製品を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、一実施形態のLCP押出フィルムを示す模式斜視図である。

【図2】図2は、ナノインデンテーション法による硬さ測定の算出方法を示す図である。

【図3】図3は、一実施形態のLCP押出フィルムを示す模式断面図である。

【図4】図4は、配向性ピークの面積割合に基づく配向度の算出原理を示す概念図である。

【図5】図5は、一実施形態のLCP押出フィルムの共押出法を示す図である。

【図6】図6は、一実施形態のLCP押出フィルムの共押出法を示す図である。

【図7】図7は、一実施形態のLCP押出フィルムの共押出法を示す図である。

【図8】図8は、一実施形態の回路基板用絶縁材料を示す模式断面図である。

【図9】図9は、一実施形態の金属箔張積層板を示す模式断面図である。

【図10】図10は、一実施形態の金属箔張積層板を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。また、図面の寸法比率は、図示の比率に限定されるものではない。但し、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はこれらに限定されるものではない。すなわち本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。なお、本明細書において、例えば「1～100」との数値範囲の表記は、その下限値「1」及び上限値「100」の双方を包含するものとする。また、他の数値範囲の表記も同様である。

【0029】

(LCP押出フィルム)

図1は、本実施形態のLCP押出フィルム100の要部を示す模式断面図である。本実施形態のフィルム表面S1を有するLCP押出フィルム100は、熱可塑性液晶ポリマーをフィルム状に押出成形したものであり、23及び50%RHの恒温恒湿処理1日後のフィルム表面S1の水との接触角 σ_1 が60°以上80°以下であり、23及び50%RHの恒温恒湿処理7日後のフィルム表面S1の水との接触角 σ_7 が60°以上80°以下であり、且つ、前記接触角 σ_1 に対する前記接触角 σ_7 の減衰率 $((\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1)$ が10.0%以下であることを特徴とする。

【0030】

LCP押出フィルム100としては、Tダイ押出フィルム等の押出フィルムが好ましく用いられる。また、LCP押出フィルム100としては、熱可塑性樹脂層、熱可塑性液晶ポリマー層、及び熱可塑性樹脂層が少なくともこの順に配列された積層構造を有する三層共押出フィルムの中間層(芯層)である熱可塑性液晶ポリマー層も好ましく用いられる。

この場合、三層共押出フィルムの両外層の熱可塑性樹脂層を除去することで、単層の熱可塑性液晶ポリマーフィルム（ＬＣＰ押出フィルム１００）として用いることができる。熱可塑性液晶ポリマーの押出フィルムは、熱可塑性液晶ポリマーの繊維からなる織布や不織布に比して、低コストで均質なものが製造可能である。

【００３１】

ＬＣＰ押出フィルム１００に含まれる熱可塑性の液晶ポリマーは、当業界で公知のものを
用いることができ、その種類は特に限定されない。液晶ポリマーは、光学的に異方性の
溶融相を形成するポリマーであり、代表的にはサーモトロピック液晶化合物が挙げられる
。なお、異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した偏光検査法等の公知の方法によっ
て確認することができる。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Ｌｅｉｔｚ 偏光顕微
鏡を使用し、Ｌｅｉｔｚ ホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で４０倍の倍率で観
察することにより実施することができる。

10

【００３２】

熱可塑性液晶ポリマーの具体例としては、芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物、芳香
族又は脂肪族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジアミン、芳香族ヒド
ロキシアミン、芳香族アミノカルボン酸等の単量体を重縮合させたものが挙げられるが、
これらに特に限定されない。熱可塑性の液晶ポリマーは、共重合体が好ましい。具体的
には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン等の単量体
を重縮合させてなる芳香族ポリアミド樹脂；芳香族ジオール、芳香族カルボン酸、芳香族
ヒドロキシカルボン酸等の単量体を重縮合させてなる（全）芳香族ポリエステル樹脂；等
が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、１種を単独で、又は２種以上を
任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

20

【００３３】

熱可塑性液晶ポリマーは、一般的に、熱変形温度（ＴＤＵＬ）の観点からⅠ型、ⅠⅠ型
、ⅠⅠⅠ型等に分類されている。本実施形態のＬＣＰ押出フィルム１００は、いずれのタ
イプの熱可塑性液晶ポリマーであっても好適に用いることができ、適用用途に応じて適宜
選択して用いればよい。例えば２３０～２６０ 程度の鉛フリーはんだへの適用が求めら
れる電子回路基板用途においては、ＴＤＵＬが２５０～３５０ 程度の高耐熱なⅠ型の熱
可塑性液晶ポリマー、ＴＤＵＬが２４０～２５０ 程度の比較的到高耐熱なⅠⅠ型の熱可
塑性液晶ポリマーが好適に用いられる。

30

【００３４】

これらの中でも、サーモトロピック型の液晶様性質を示し、融点が２５０ 以上、好ま
しくは融点が２８０ ～３８０ の、（全）芳香族ポリエステル樹脂が好ましく用いられ
る。このような（全）芳香族ポリエステル樹脂としては、例えば、芳香族ジオール、芳香
族カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸等のモノマーから合成される、溶融時に液晶性を示
す（全）芳香族ポリエステル樹脂が知られている。その代表的なものとしては、エチレン
テレフタレートとパラヒドロキシ安息香酸との重縮合体、フェノール及びフタル酸とパラ
ヒドロキシ安息香酸との重縮合体、２，６-ヒドロキシナフトエ酸とパラヒドロキシ安息
香酸との重縮合体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、（全）芳香族ポ
リエステル樹脂は、１種を単独で、又は２種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いるこ
とができる。要求性能に応じて、比較的到高融点ないしは高熱変形温度を有し高耐熱な全
芳香族ポリエステル樹脂を用いたり、比較的に低融点ないしは低熱変形温度を有し成形加
工性に優れる芳香族ポリエステル樹脂を用いたりすることができる。

40

【００３５】

好ましい一態様としては、６-ヒドロキシ-２-ナフトエ酸及びその誘導体（以降にお
いて、単に「モノマー成分Ａ」と称する場合がある。）を基本構造とし、パラヒドロキシ
安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸、６-ナフトレンジカルボン酸、４，４'-ビフェ
ノール、ビスフェノールＡ、ヒドロキノン、４，４'-ジヒドロキシビフェノール、エチレ
ンテレフタレート及びこれらの誘導体よりなる群から選択される１種以上をモノマー成分
（以降において、単に「モノマー成分Ｂ」と称する場合がある。）として少なくとも有す

50

る(全)芳香族ポリエステル樹脂が挙げられる。このような(全)芳香族ポリエステル樹脂は、熔融状態で分子の直鎖が規則正しく並んで異方性熔融相を形成し、典型的にはサーモトロピック型の液晶様性質を示し、機械的特性、電気特性、高周波特性、耐熱性、吸湿性等において優れた基本性能を有するものとなる。

【0036】

また、上述した好ましい一態様の(全)芳香族ポリエステル樹脂は、必須単位としてモノマー成分A及びモノマー成分Bを有するものである限り、任意の構成を採ることができる。例えば2種以上のモノマー成分Aを有していても、3種以上のモノマー成分Aを有していてもよい。また、上述した好ましい一態様の(全)芳香族ポリエステル樹脂は、モノマー成分A及びモノマー成分B以外の、他のモノマー成分(以降において、単に「モノマー成分C」と称する場合がある。)を含有していてもよい。すなわち、上述した好ましい一態様の(全)芳香族ポリエステル樹脂は、モノマー成分A及びモノマー成分Bのみからなる2元系以上の重縮合体であっても、モノマー成分A、モノマー成分B及びモノマー成分Cからなる3元系以上のモノマー成分の重縮合体であってもよい。他のモノマー成分としては、上述したモノマー成分A及びモノマー成分B以外のもの、具体的には芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物及びその誘導体；芳香族又は脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体；芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体；香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン又は芳香族アミノカルボン酸及びその誘導体；等が挙げられるが、これらに特に限定されない。他のモノマー成分は、1種を単独で、又は2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いることができる。

【0037】

なお、本明細書において、「誘導体」とは、上述したモノマー成分の一部に、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数1~5のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等)、フェニル基等のアリール基、水酸基、炭素数1~5のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等)、カルボニル基、-O-、-S-、-CH₂-等の修飾基が導入されているもの(以降において、「置換基を有するモノマー成分」と称する場合がある。)を意味する。ここで、「誘導体」は、上述した修飾基を有していてもよいモノマー成分A及びBのアシル化物、エステル誘導体、又は酸ハロゲン化物等のエステル形成性モノマーであってもよい。

【0038】

特に好ましい一態様としては、パラヒドロキシ安息香酸及びその誘導体と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸及びその誘導体との二元系重縮合体；パラヒドロキシ安息香酸及びその誘導体と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸及びその誘導体とモノマー成分Cとの三元系以上の重縮合体；パラヒドロキシ安息香酸及びその誘導体と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸及びその誘導体とテレフタル酸、イソフタル酸、6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェノール、ビスフェノールA、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、エチレンテレフタレート及びこれらの誘導体よりなる群から選択される1種以上とからなる三元系以上の重縮合体；パラヒドロキシ安息香酸及びその誘導体と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸及びその誘導体とテレフタル酸、イソフタル酸、6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェノール、ビスフェノールA、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェノール、エチレンテレフタレート及びこれらの誘導体よりなる群から選択される1種以上と1種以上のモノマー成分Cとからなる四元系以上の重縮合体；が挙げられる。これらは、例えばパラヒドロキシ安息香酸のホモポリマー等に対して比較的に低融点を有するものとして得ることができ、そのため、これらを用いた熱可塑性液晶ポリマーは、被着体への熱圧着時の成形加工性に優れたものとなる。

【0039】

(全)芳香族ポリエステル樹脂の融点を低くし、LCP押出フィルム100の被着体への熱圧着時の成形加工性を高め、或いはLCP押出フィルム100を金属箔に熱圧着した際に高いピール強度を得る等の観点から、(全)芳香族ポリエステル樹脂に対するモノマ

10

20

30

40

50

ー成分 A のモル比換算の含有割合は、10 モル%以上 90 モル%以下が好ましく、30 モル%以上 85 モル%以下がより好ましく、50 モル%以上 80 モル%以下がさらに好ましい。同様に、(全)芳香族ポリエステル樹脂に対するモノマー成分 B のモル比換算の含有割合は、10 モル%以上 90 モル%以下が好ましく、15 モル%以上 70 モル%以下がより好ましく、20 モル%以上 50 モル%以下がさらに好ましい。また、(全)芳香族ポリエステル樹脂に含まれていてもよいモノマー成分 C の含有割合は、モル比換算で 10 モル%以下が好ましく、より好ましくは 8 モル%以下、さらに好ましくは 5 モル%以下、特に好ましくは 3 モル%以下である。

【0040】

なお、(全)芳香族ポリエステル樹脂の合成方法は、公知の方法を適用することができ、特に限定されない。上述したモノマー成分によるエステル結合を形成させる公知の重縮合法、例えば溶融重合、溶融アシドリシス法、スラリー重合法等を適用することができる。これらの重合法を適用する際、常法にしたがい、アシル化ないしはアセチル化工程を経てもよい。

【0041】

LCP 押出フィルム 100 は、無機フィラーをさらに含有していてもよい。無機フィラーを含有することで、線膨張係数が低減された LCP 押出フィルム 100 を実現でき、具体的には、MD 方向、TD 方向、及び ZD 方向 (Z-axis Direction; フィルム厚み方向) の線膨張係数の異方性が低減された LCP 押出フィルム 100 が得られ易い。このような LCP 押出フィルム 100 は、例えば多層積層が要求されるリジッド基板用途等において特に有用となる。

【0042】

無機フィラーは、当業界で公知のものをを用いることができ、その種類は特に限定されない。例えばカオリン、焼成カオリン、焼成クレー、未焼成クレー、シリカ (例えば天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ、湿式シリカ、合成シリカ、アエロジル等)、アルミニウム化合物 (例えばペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、ハイドロタルサイト、ホウ酸アルミニウム、窒化アルミニウム等)、マグネシウム化合物 (例えば、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等)、カルシウム化合物 (例えば炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、ホウ酸カルシウム等)、モリブデン化合物 (例えば酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等)、タルク (例えば天然タルク、焼成タルク等)、マイカ (雲母)、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸ナトリウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、錫酸亜鉛等の錫酸塩等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは 1 種を単独で用いることができ、また 2 種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの中でも、誘電特性等の観点から、シリカが好ましい。

【0043】

また、ここで用いる無機フィラーは、当業界で公知の表面処理が施されたものであってもよい。表面処理により、耐湿性、接着強度、分散性等を向上させることができる。表面処理剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、スルホン酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

【0044】

無機フィラーのメディアン径 (d_{50}) は、要求性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。調製時の混練性や取扱性、線膨張係数の低減効果等の観点から、無機フィラーの d_{50} は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書において、無機フィラーのメディアン径 (d_{50}) は、レーザー回折/散乱式の粒度分布測定装置 (堀場製作所製 LA-500) を用いて、レーザー回折・散乱法により体積基準で測定される値を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

無機フィラーの含有量は、他の必須成分及び任意成分との配合バランスを考慮し、要求性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。調製時の混練性や取扱性、線膨張係数の低減効果等の観点から、ＬＣＰ押出フィルム１００の総量に対する固形分換算で、無機フィラーの含有量は、合計で１質量％以上４５質量％以下が好ましく、より好ましくは合計で３質量％以上４０質量％以下、さらに好ましくは合計で５質量％以上３５質量％以下である。

【 0 0 4 6 】

ＬＣＰ押出フィルム１００は、本発明の効果を過度に損なわない範囲で、上述した熱可塑性液晶ポリマー以外の樹脂成分（以降において、単に「他の樹脂成分」と称する場合がある。）例えば熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等を含有していてもよい。また、ＬＣＰ押出フィルム１００は、本発明の効果を過度に損なわない範囲で、当業界で公知の添加剤、例えば炭素数１０～２５の高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、ポリシロキサン、フッ素樹脂等の離型改良剤；染料、顔料等の着色剤；有機充填剤；酸化防止剤；熱安定剤；光安定剤；紫外線吸収剤；難燃剤；帯電防止剤；界面活性剤；防錆剤；消泡剤；蛍光剤等を含んでもよい。これらの添加剤は、それぞれ１種を単独で、又は２種以上を組み合わせる用いることができる。これらの添加剤は、ＬＣＰ押出フィルム１００の成形時に調製する溶融樹脂組成物に含ませることができる。これらの樹脂成分や添加剤の含有量は、特に限定されないが、成形加工性や熱安定等の観点から、ＬＣＰ押出フィルム１００の総量に対して、それぞれ０．０１～１０質量％が好ましく、より好ましくはそれぞれ０．１～７質量％、さらに好ましくはそれぞれ０．５～５質量％である。

【 0 0 4 7 】

ＬＣＰ押出フィルム１００の厚みは、要求性に応じて適宜設定でき、特に限定されない。押出成形時の取扱性や生産性等を考慮すると、１５μm以上３００μm以下が好ましく、より好ましくは１８μm以上２５０μm以下、さらに好ましくは２０μm以上２００μm以下である。

【 0 0 4 8 】

ここで、ＬＣＰ押出フィルム１００のフィルム表面Ｓ１は、２３及び５０％ＲＨの恒温恒湿処理１日後の水との接触角 σ_1 が６０°以上８０°以下であり、好ましくは６０°以上７８°以下、さらに好ましくは６０°以上７５°以下である。また、ＬＣＰ押出フィルム１００のフィルム表面Ｓ１は、２３及び５０％ＲＨの恒温恒湿処理７日後の水との接触角 σ_7 が６０°以上８０°以下であり、好ましくは６０°以上７８°以下、さらに好ましくは６０°以上７５°以下である。そして、接触角 σ_1 に対する接触角 σ_7 の減衰率（ $(\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1$ ）が１０．０％以下、好ましくは９．０％以下、さらに好ましくは８．５以下である。なお、減衰率の下限値は、０％であることは言うまでもない。本実施形態のＬＣＰ押出フィルム１００は、水との接触角 σ_1 及び接触角 σ_7 が上記のとおり比較的になく、金属箔との高い密着性を有するため、従来に比して高い金属箔ピール強度が得られる。また、本実施形態のＬＣＰ押出フィルム１００は、例えば酸素プラズマ処理、オゾン処理、或いはコロナ放電処理等の物理的表面処理を施したものと比して、水との接触角の経時的な劣化（減衰率（ $(\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1$ ））が小さいため、製造直後、長期保管後のいずれにおいても金属箔との圧着工程を行うことができる。

【 0 0 4 9 】

なお、本明細書において、フィルム表面Ｓ１と水との接触角 σ_1 及び接触角 σ_7 は、自動接触角計（ＤＭＣ—ＭＣ３、協和界面化学社製）を用い、２３及び５０％ＲＨの環境下、測定液体としての蒸留水（液量４μL）をＬＣＰ押出フィルム１００のフィルム表面Ｓ１に着滴し、着滴３秒後の接触角を接線法に基づいて算出される値を意味する。

【 0 0 5 0 】

ここで、先にも述べたとおり、従来技術のＬＣＰ押出フィルムは、フィルム表面Ｓ１ではスキン層の剥離やフィブリル化した繊維の剥離が発生する等、熱可塑性液晶ポリマーが

フィルム表面 S 1 において極度に分子配向されたものであった。これは、押出時に装置側面からの剪断応力を受け、その結果、押出成形体の表面において熱可塑性液晶ポリマーが高配向しているためであると推察される。そして、特許文献 1 のように改善することにより、熱可塑性液晶ポリマーのフィルム表面 S 1 における極度の分子配向が緩和されることが確認されたが、それと同時に、フィルム表面 S 1 における熱可塑性液晶ポリマーの分子配向の制御のみでは、回路基板の絶縁材料としての要求性能に耐え得るものを実現できないことが、本発明者らの知見により判明した。特許文献 1 の技術では、エッチング後の T D 方向及び M D 方向の寸法変化率の差が依然として大きく、近年の超微細加工への適用要請に応えることができなかった。すなわち、寸法変化率の異方性が低減された L C P 押出フィルムを実現するためには、フィルム表面 S 1 における熱可塑性液晶ポリマーの分子配向の制御のみならず、フィルム内部で生じている熱可塑性液晶ポリマーの分子配向の制御や内部歪み等の低減も必要である。

10

【 0 0 5 1 】

そこで、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、従来技術とは異なり、フィルム表面 S 1 のみならずフィルム内部においても熱可塑性液晶ポリマーの分子配向や内部歪み等が緩和されており、これにより、従来に比して寸法変化率の異方性が格別に低減されている。すなわち、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、M D 方向に平行なフィルム断面に対してナノインデンテーション法で測定した、フィルム表面 S 1 から厚み方向に 1 μ m に位置する深度 1 μ m 点の硬さ H 1 と厚み中心点の硬さ H 2 とが、 $-10.0 \leq 100 \times (H2 - H1) / H1 \leq 0.0$ を満たし、且つ、J I S K 7 1 9 7 に準拠した T M A 法によって測定される 2 3 ~ 2 0 0 μ m における M D 方向及び T D 方向の線膨張係数が $-30 \sim 55$ p p m / K の範囲内にあることを特徴とする。

20

【 0 0 5 2 】

本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、フィルム表面 S 1 のみならずフィルム内部においても熱可塑性液晶ポリマーの分子配向や内部歪み等を緩和し、目的とする寸法変化率の異方性を低減する観点から、M D 方向に平行なフィルム断面に対してナノインデンテーション法で測定した、フィルム表面 S 1 から厚み方向に 1 μ m に位置する深度 1 μ m 点の硬さ H 1 と厚み中心点の硬さ H 2 とが、以下に示す関係を満たすように調整されている。

30

好ましくは $-10.0 \leq 100 \times (H2 - H1) / H1 \leq 0.0$ である。

より好ましくは $-7.5 \leq 100 \times (H2 - H1) / H1 \leq 0.0$ である。

さらに好ましくは $-5.0 \leq 100 \times (H2 - H1) / H1 \leq 0.0$ である。

上記式で表される関係、すなわち深度 1 μ m 点の硬さ H 1 と厚み中心点の硬さ H 2 の関係は、フィルム中の熱可塑性液晶ポリマーの配向性を示し、その絶対値が低いほど、M D 方向及び T D 方向への配向性が等方的であることを意味する。

【 0 0 5 3 】

ここで、M D 方向に平行なフィルム断面における、フィルム表面 S 1 から厚み方向に 1 μ m に位置する深度 1 μ m 点（フィルム断面の平面視で、一方のフィルム表面 S 1 から厚み方向に 1 μ m の位置）の硬さ H 1 は、L C P 押出フィルム 1 0 0 のフィルム表面 S 1 近傍における、熱可塑性液晶ポリマーの分子配向や内部歪み等を示す指標である。深度 1 μ m 点の硬さ H 1 は、熱可塑性液晶ポリマーの配向性が低いほど大きくなる傾向にあり、熱可塑性液晶ポリマーの配向性が高いほど小さくなる傾向にある。そして、深度 1 μ m 点の硬さ H 1 は、好ましくは 0 . 2 5 0 G P a 以上、より好ましくは 0 . 2 5 5 G P a 以上である。一方、M D 方向に平行なフィルム断面における厚み中心点（フィルム断面の平面視で、一方のフィルム表面 S 1 と他方のフィルム表面とから等間隔な位置）の硬さ H 2 は、L C P 押出フィルム 1 0 0 のフィルム内部における、熱可塑性液晶ポリマーの分子配向や内部歪み等を示す指標である。厚み中心点の硬さ H 2 は、熱可塑性液晶ポリマーの配向性が低いほど大きくなる傾向にあり、熱可塑性液晶ポリマーの配向性が高いほど小さくなる傾向にある。厚み中心点の硬さ H 2 は、好ましくは 0 . 2 4 0 G P a 以上、より好ましく

40

50

は 0 . 2 4 5 G P a 以上である。なお、L C P 押出フィルム 1 0 0 の M D 方向に平行なフィルム断面の作製方法は、特に限定されないが、測定データ間の客観性を担保する観点から、凍結条件下で L C P 押出フィルム 1 0 0 をイオンビーム加工して、M D 方向に平行なフィルム平滑断面を作製するものとする。

【 0 0 5 4 】

なお、本明細書において、ナノインデンテーション法による硬さ測定は、ダイヤモンド製バーコピッチ型圧子を用い、押込み深さ $h_{max} = 0 . 0 5 \mu m$ 条件で、L C P 押出フィルム 1 0 0 の M D 方向に平行なフィルム断面に対し、フィルム表面 S 1 から $1 \mu m$ 点の硬さ H 1 と厚み中心点の硬さ H 2 を測定することにより行うものとする。また、図 2 に示すとおり、硬さ H 1 及び硬さ H 2 は、最大荷重 P_{max} と接触投影面積 A (圧子とフィルム断面が接触する面積) に基づいて、下記式から算出するものとする。

$$\text{硬さ (G P a)} = P_{max} / A$$

【 0 0 5 5 】

一方、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、上述した配向度で表される熱可塑性液晶ポリマーの分子配向のみならず、M D 方向及び T D 方向の線膨張係数で表される熱可塑性液晶ポリマーの分子配向も十分に低減されている。先にも述べたとおり、従来技術の特許文献 1 に記載の L C P 押出フィルムは、三層共押出時に両外層の熱可塑性樹脂層に保護されることによって熱可塑性液晶ポリマーの分子配向が若干緩和され、これにより、得られる熱可塑性液晶ポリマーフィルムの M D 方向及び T D 方向の強度の異方性が緩和されていることが伺える。とは言うものの、実際には、特許文献 1 に記載の L C P 押出フィルムは、M D 方向の線膨張係数は $- 2 0 p p m / K$ 程度が安定して得られているに対して、T D 方向の線膨張係数は $5 5 p p m$ を超えており、ときには $1 0 0 p p m / K$ 程度に達するものがある。このことから明らかなように、従来技術の特許文献 1 に記載の L C P 押出フィルムは、フィルム全体としては、熱可塑性液晶ポリマーの分子配向が依然として大きく残っており、或いは内部歪み等が大きく残っていることが容易に理解される。したがって、L C P 押出フィルム 1 0 0 のフィルム全体としての熱可塑性液晶ポリマーの分子配向や内部歪み等は、上述したナノインデンテーション法による硬さと線膨張係数との組み合わせで制御する必要がある。

【 0 0 5 6 】

本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、M D 方向及び T D 方向の線膨張係数 (C T E , $\alpha 2$, $2 3 \sim 2 0 0$) は $- 3 0 \sim 5 5 p p m / K$ の範囲内にある。かかる範囲内に線膨張係数がある L C P 押出フィルム 1 0 0 は、内部歪み等が十分に低減された状態にあり、そうでないものと比して、寸法変化率の異方性が小さく、また、寸法変化率の絶対値が十分に小さい L C P 押出フィルムとなり得る。本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の M D 方向の線膨張係数 (C T E , $\alpha 2$, $2 3 \sim 2 0 0$) は、さらに、金属箔への密着性を高める等の観点から、 $- 3 0 \sim 4 0 p p m / K$ の範囲内にあることが好ましく、 $- 2 5 \sim 3 0 p p m / K$ の範囲内にあることがより好ましく、 $- 2 0 \sim 2 0 p p m / K$ の範囲内にあることがさらに好ましい。また、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、T D 方向の線膨張係数 (C T E , $\alpha 2$, $2 3 \sim 2 0 0$) は、さらに、金属箔への密着性を高める等の観点から、 $0 \sim 5 5 p p m / K$ の範囲内にあることが好ましく、 $0 \sim 5 0 p p m / K$ の範囲内にあることがより好ましく、 $0 \sim 4 5 p p m / K$ の範囲内にあることがさらに好ましい。

【 0 0 5 7 】

なお、本明細書において、線膨張係数の測定は、J I S K 7 1 9 7 に準拠した T M A 法で行い、平均線膨張係数は、同法において測定される $2 3 \sim 2 0 0$ の線膨張係数の平均値を意味する。ここで測定する線膨張係数は、熱履歴を解消した値を見るために、L C P 押出フィルム 1 0 0 を 5 / 分の昇温速度で加熱 (1 s t h e a t i n g) した後に測定環境温度 ($2 3$) まで冷却 (1 s t c o o l i n g) し、その後 5 / 分の昇温速度で 2 回目の加熱 (2 n d h e a t i n g) したときの値を意味する。また、その他の詳細な測定条件は、後述する実施例に記載した条件にしたがうものとする。

【 0 0 5 8 】

また、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の好ましい一態様では、フィルム表面 S 1 のみならずフィルム内部においても熱可塑性液晶ポリマーの分子配向や内部歪み等を緩和し、目的とする寸法変化率の異方性を低減する観点から、露出しているフィルム表面 S 1 を含む配向度 $\alpha 1$ と、前記フィルム表面 S 1 を厚み方向にエッチング処理することで露出する、前記フィルム表面 S 1 から深度 5 μm に位置するフィルム表面 S 2 を含む配向度 $\alpha 2$ とが、以下に示す関係を満たすことが望ましい。

好ましくは $-4.0 \leq [(\alpha 2 - \alpha 1) / \alpha 1] \times 100 \leq 0.0$ である。

より好ましくは $-3.0 \leq [(\alpha 2 - \alpha 1) / \alpha 1] \times 100 \leq 0.0$ である。

さらに好ましくは $-2.0 \leq [(\alpha 2 - \alpha 1) / \alpha 1] \times 100 \leq 0.0$ である。

10

【 0 0 5 9 】

ここで、図 3 に示すとおり、フィルム表面 S 1 は、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の最表面であって、外方へ向けて露出している露出面である。フィルム表面 S 1 を含む配向度（配向度 $\alpha 1$ ）は、好ましくは 39.0% 以下、より好ましくは 38.5% 以下、さらに好ましくは 38.0% 以下である。一方、フィルム表面 S 2 は、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 のフィルム表面 S 1 を厚み方向にエッチング処理することで新たに露出する面であり、図 3 では、フィルム表面 S 1 から深度 5 μm に位置する仮想面として破線で表す。このフィルム表面 S 2 を含む配向度（配向度 $\alpha 2$ ）は、好ましくは 37.7% 以下、より好ましくは 37.5% 以下、さらに好ましくは 37.3% 以下である。また、フィルム表面 S 2 が位置する深度は、エッチング時の溶解誤差等を考慮して、フィルム表面 S 1 から厳密に 5 μm である必要はなく、フィルム表面 S 1 から 5.0 μm 以上であればよい。また、フィルム表面 S 2 の作製のためのエッチング処理条件は、特に限定されないが、測定データ間の客観性を担保する観点から、後述する実施例に記載の条件にしたがうものとする。

20

【 0 0 6 0 】

なお、本明細書において、L C P 押出フィルム 1 0 0 のフィルム表面 S 1, S 2 を含む配向度 $\alpha 1, \alpha 2$ (%) は、X 線回折装置を用いて透過法で X 線回折測定を行い、得られた回折強度分布曲線において配向性ピークの面積割合に基づいて下記式から算出される値を意味する。一般的に、配向度 (%) が小さい測定対象の場合、X 線回折測定ではピーク強度が小さくブロードな回折ピークが観察されるため、配向性ピークの半値幅に基づく算出方法では、高い測定精度を担保できない。そのため、本明細書では、配向性ピークの半値幅ではなく、配向性ピークの面積割合に基づく算出方法で、フィルム表面 S 1, S 2 を含む配向度 $\alpha 1, \alpha 2$ (%) をそれぞれ算出している。具体的には、図 4 及び数式 1 に示すとおり、配向性ピークの面積割合に基づく算出方法として、 $2\theta / \theta$ スキャンでピーク強度（配向性成分）を測定するとともに、 β スキャンで方位角方向に 0° から 360° までの強度を測定して方位角方向の強度分布（ベース強度（等方性成分））を得て、ベースとなる等方性成分の面積を除いた配向性成分が占める面積が、全体面積（配向性成分の面積 + 等方性成分の面積）に占める割合を、配向度 (%) として算出する。

30

【 0 0 6 1 】

【 数 1 】

40

$$\text{配向度} [\%] = \frac{\text{ピーク部分の面積(配向性成分)}}{\text{全体の面積(配向性成分 + 等方性成分)}}$$

【 0 0 6 2 】

一方、本実施形態の L C P 押出フィルム 1 0 0 の誘電特性は、所望性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。より高い誘電特性を得る観点から、比誘電率 ϵ_r (36 GHz) は、2.5 以上 3.7 以下が好ましく、より好ましくは 3.0 ~ 3.5 である。同様に、誘電正接 $\tan \delta$ (36 GHz) は 0.0010 以上 0.0050 以下が好ましく、より好ましくは 0.0010 以上 0.0045 以下である。なお、本明細書において、比誘電率 ϵ_r 及び誘電正接 $\tan \delta$ は、J I S K 6 4 7 1 に準拠した空洞共振器接動法で測定

50

される 36GHz における値を意味する。また、その他の詳細な測定条件は、後述する実施例に記載した条件にしたがうものとする。

【0063】

(LCP 押出フィルムの製造方法)

本実施形態の LCP 押出フィルム 100 は、上述した熱可塑性液晶ポリマー、及び必要に応じて無機フィラーや他の樹脂成分等の任意成分を含む樹脂組成物を、所定厚みに押出成形することにより得ることができる。押出法は、公知の各種方法を適用することができ、その種類は特に限定されない。例えば T ダイ法やインフレーション法；例えばマルチマニホールド方式の共押出法やフィードブロック方式の共押出法；例えば二層共押出法や三層共押出法等の多層共押出法；を任意に組み合わせて適用することができる。

10

【0064】

とりわけ、フィルム表面（フィルム表面 S1）及びフィルム内部（フィルム表面 S2）における熱可塑性液晶ポリマーの分子配向の制御の容易性の観点から、好ましい一態様としては、上述した樹脂組成物を、Tダイを用いた押出成形法（以降において、単に「Tダイ押出法」という場合がある。）により Tダイから押し出してフィルム状に成形し、その後に必要なに応じて冷却処理、圧着処理、加圧加熱処理等をして、所定の LCP 押出フィルム 100 を得る方法が挙げられる。具体的には、熱可塑性樹脂を含む第一外層用の樹脂組成物 A を、熱可塑性液晶ポリマーを含む中間層用の樹脂組成物 B を、熱可塑性樹脂を含む第二外層の樹脂組成物 C を、それぞれ準備しておき、押出機の共押出ダイからこれらを共押出して、三層構成の共押出溶融物を押出して、中間層の熱可塑性液晶ポリマー層として

20

【0065】

図 5～図 7 は、上述した本実施形態の LCP 押出フィルム 100 の製造方法の好ましい一態様を示す図である。ここでは、上述した熱可塑性液晶ポリマー、及び必要に応じて無機フィラーや他の樹脂成分等の任意成分を含む上記の樹脂組成物 B を、押出機の Tダイからフィルム状に溶融押出する。このとき、上記のフィルム状の溶融押出物の両面に熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物 A、C を共押出することで、熱可塑性樹脂を含む第一外層（剥離層）、熱可塑性液晶ポリマーを含む中間層（LCP 層）、及び熱可塑性樹脂を含む第二外層（剥離層）を有する、所定厚みの共押出溶融物（3 層積層フィルム）を作製する。この共押出溶融物は、引取ロールで引き出され、冷却ロール及び圧着ロールへと送られる。その後、第一外層及び第二外層を中間層から剥離して、両外層の熱可塑性樹脂層と、中間層の熱可塑性液晶ポリマー層（LCP 押出フィルム 100）とが巻取ロールにそれぞれ巻き取られる。

30

【0066】

上記の熱可塑性液晶ポリマーを含む樹脂組成物 B の調製は、常法にしたがって行えばよく、特に限定されない。上述した各成分を、例えば混練、溶融混練、造粒、押出成形、プレス又は射出成形等の公知の方法によって製造及び加工することができる。なお、溶融混練を行う際には、一般に使用されている一軸式又は二軸式の押出機や各種ニーダー等の混練装置を用いることができる。これらの溶融混練装置に各成分を供給するに際し、液晶ポリマー、その他の樹脂成分、無機フィラー、添加剤等を予めタンブラーやヘンシェルミキサー等の混合装置を用いてドライブレンドしてもよい。溶融混練の際、混練装置のシリンダー設定温度は、適宜設定すればよく特に限定されないが、一般的に液晶ポリマーの融点以上 360 以下の範囲が好ましく、より好ましくは液晶ポリマーの融点 + 10 以上 360 以下である。

40

【0067】

熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物 A、C の調製も、常法にしたがって行えばよく、特に限定されない。ここで用いる熱可塑性樹脂としては、PMMA 等の（メタ）アクリル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレー

50

ト (P E T)、ポリカーボネート (P C)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、及びポリフェニルサルファイド (P P S) よりなる群から選択される 1 種以上の極性樹脂が好ましい。共押出溶融物とされた際に、ポリカーボネート等の極性樹脂であってもポリメチルペンテン等の無極性樹脂であっても、剥離層として有効に機能するが、例示した好ましい極性樹脂を用いることにより、上述した、接触角 σ_1 及び接触角 σ_7 、及び減衰率 ($(\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1$) を再現性よく簡易に実現することができる。なお、樹脂組成物 A、C は、これらの熱可塑性樹脂に、上述した L C P 押出フィルム 1 0 0 に含まれていてもよい他の樹脂成分や無機フィラー等の任意成分を配合してもよい。また、樹脂組成物 A と樹脂組成物 C とは、同一の樹脂組成を有していても、異なる樹脂組成を有していてもよく、同一の熱可塑性樹脂を含んでいても、異なる熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。そして、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物 A、C は、例えば混練、溶融混練、造粒、押出成形、プレス又は射出成形等の公知の方法によって製造及び加工することができる。なお、溶融混練を行う際には、一般に使用されている一軸式又は二軸式の押出機や各種ニーダー等の混練装置を用いることができる。これらの溶融混練装置に各成分を供給するに際し、熱可塑性樹脂、その他の樹脂成分、無機フィラー、添加剤等を予めタンブラーやヘンシェルミキサー等の混合装置を用いてドライブレンドしてもよい。溶融混練の際、混練装置のシリンダー設定温度は、熱可塑性樹脂が熱分解で劣化しない温度以下で適宜設定すればよく特に限定されないが、一般的に熱可塑性樹脂の融点以上が好ましく、より好ましくは熱可塑性樹脂の融点 + 1 0 以上である。樹脂組成物 A、C 中のその他の樹脂成分や添加剤の含有量は、特に限定されないが、成形加工性や熱安定等の観点から、L C P 押出フィルム 1 0 0 の総量に対して、それぞれ 0 . 0 1 ~ 1 0 質量% が好ましく、より好ましくはそれぞれ 0 . 1 ~ 7 質量%、さらに好ましくはそれぞれ 0 . 5 ~ 5 質量% である。

【 0 0 6 8 】

共押出の際の設定条件は、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。例えば押出機のシリンダーの設定温度は、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、2 3 0 ~ 3 6 0 が好ましく、より好ましくは 2 8 0 ~ 3 5 0 である。

【 0 0 6 9 】

また、例えば T ダイのダイ幅 (m m) も同様に、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的には 2 0 0 ~ 2 0 0 0 m m が好ましく、より好ましくは 4 0 0 ~ 1 5 0 0 m m である。

【 0 0 7 0 】

さらに、例えば T ダイのリップ開度 (m m) も同様に、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的には 0 . 1 ~ 3 . 0 (m m) が好ましく、より好ましくは 0 . 2 ~ 2 . 0 (m m) である。

【 0 0 7 1 】

そして、例えば T ダイのリップ壁面の剪断速度 (s e c⁻¹) も同様に、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的には 1 0 0 ~ 1 5 0 0 (s e c⁻¹) が好ましく、より好ましくは 1 5 0 ~ 1 0 0 0 (s e c⁻¹) である。

【 0 0 7 2 】

また、T ダイの樹脂組成物の総吐出量 (m m³ / s e c) も同様に、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的に 5 0 0 ~ 1 5 0 0 0 (m m³ / s e c) が好ましく、より好ましくは 1 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 (m m³ / s e c) である。

【 0 0 7 3 】

一方、熱可塑性液晶ポリマーの溶融粘度 (P a · s e c) も同様に、使用する樹脂組成

10

20

30

40

50

物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的に $10 \sim 300$ ($\text{Pa} \cdot \text{sec}$) が好ましく、より好ましくは $20 \sim 250$ ($\text{Pa} \cdot \text{sec}$) である。なお、熱可塑性液晶ポリマーの熔融粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{sec}$) は、JIS K 7199 に準拠し、キャピログラフ 1D (東洋精機製作所社製) を用いて、シリンダー長 10.00 mm 、シリンダー径 1.00 mm 、及びパレル径 9.55 mm の条件下、LCP押出フィルム100の製造時の条件下(ダイ温度、及びリップ壁面の剪断速度)で測定される値を意味する。

【0074】

また、共押出フィルムの引取速度 (mm / sec) も同様に、使用する樹脂組成物の種類や組成、目的とする押出フィルムの所望性能等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、一般的に $15 \sim 1000$ (mm / sec) が好ましく、より好ましくは $20 \sim 500$ (mm / sec) である。

【0075】

ここで、共押出時の熱可塑性液晶ポリマーのMD方向への分子配向を低減する観点から、共押出時の剪断応力 (kPa) は、低いことが望ましい。共押出時の剪断応力が大きいと、熱可塑性液晶ポリマーがMD方向へ高配向され易く、また、内部歪みが残存し易い傾向にあり、共押出時の剪断応力が小さいと、フィルム表面S1及びフィルム内部の双方において、熱可塑性液晶ポリマーの分子配向が低減され易く、また、内部歪みが残存し難い傾向にある。なお、共押出時の剪断応力 (kPa) は、リップ壁面の剪断速度 (sec^{-1}) と熱可塑性液晶ポリマーの熔融粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{sec}$) との積で表される値であり、剪断速度は、共押出時の樹脂組成物の総吐出量、ダイ幅、リップ開度に基づいて算出される値である。したがって、共押出時の剪断応力は、これらの各値を調整することにより制御可能である。そして具体的には、共押出時の剪断応力は、 40 kPa 以下が好ましく、より好ましくは 38 kPa 以下、さらに好ましくは 36 kPa 以下である。なお、その下限値は、特に限定されないが、生産性等を考慮すれば 5 kPa 以上が好ましく、より好ましくは 10 kPa 以上である。

【0076】

また、共押出時の熱可塑性液晶ポリマーのMD方向への分子配向を低減する観点から、共押出時のドロウダウン比は、低いことが望ましい。共押出時のドロウダウン比が大きいと、熱可塑性液晶ポリマーがMD方向へ高配向され易く、また、内部歪みが残存し易い傾向にあり、共押出時のドロウダウン比が小さいと、フィルム表面S1及びフィルム内部の双方において、熱可塑性液晶ポリマーの分子配向が低減され易く、また、内部歪みが残存し難い傾向にある。なお、ドロウダウン比は、引取速度 (mm / sec) / 熱可塑性液晶ポリマーの流速 (mm / sec) で表される値であり、熱可塑性液晶ポリマーの流速は、共押出時の樹脂組成物の総吐出量、ダイ幅、リップ開度に基づいて算出される値である。したがって、共押出時のドロウダウン比は、これらの各値を調整することにより制御可能である。そして具体的には、共押出時のドロウダウン比は、 3.5 以下が好ましく、より好ましくは 3.3 以下、さらに好ましくは 3.1 以下である。なお、その下限値は、特に限定されないが、生産性等を考慮すれば 1.0 以上が好ましく、より好ましくは 1.2 以上である。

【0077】

得られるLCP押出フィルム100の厚みは、要求性に応じて適宜設定でき、特に限定されない。押出成形時の取扱性や生産性等を考慮すると、 $15 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $18 \mu\text{m}$ 以上 $250 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下である。

【0078】

得られるLCP押出フィルム100の融点(融解温度)は、特に限定されないが、フィルムの耐熱性や加工性等の観点から、融点(融解温度)が $200 \sim 400$ であることが好ましく、とりわけ金属箔への熱圧着性を高める観点から、 $250 \sim 360$ が好ましく、より好ましくは $260 \sim 355$ 、さらに好ましくは $270 \sim 350$ 、特に好ましく

10

20

30

40

50

は275～345 である。なお、本明細書において、LCP押出フィルム100の融点は、DSC8500(PerkinElmer社製)を用いて、熱履歴を解消した値を見るために、温度区間 30～400 で押出フィルムを20 /分の昇温速度で加熱(1st heating)した後に50 /分の降温速度で冷却(1st cooling)し、その後に20 /分の昇温速度で2回目の加熱(2nd heating)したときの示差走査熱量測定法(DSC)における融解ピーク温度を意味する。また、その他については、後述する実施例に記載の測定条件に従うものとする。

【0079】

なお、押出成形されたLCP押出フィルム100は、そのまま用いることができるが、さらに必要に応じて加圧加熱工程を行うことにより、その配向性(異方性)をさらに低減させ或いは内部歪みをさらに解放させることもでき、これにより、寸法変化率の異方性がより低減されたLCP押出フィルム100や寸法変化率の絶対値がより小さいLCP押出フィルム100を実現することもできる。

【0080】

加熱加圧処理は、当業界で公知の方法、例えば接触式の熱処理、非接触性の熱処理等を用いて行えばよく、その種類は特に限定されない。例えば非接触式ヒーター、オープン、ブロー装置、熱ロール、冷却ロール、熱プレス機、ダブルベルト熱プレス機等の公知の機器を用いて熱セットすることができる。このとき、必要に応じて、LCP押出フィルム100の表面に、当業界で公知の剥離フィルムや多孔質フィルムを配して、熱処理を行うことができる。また、この熱処理を行う場合、配向性の制御の観点から、LCP押出フィルム100の表裏に剥離フィルムや多孔質フィルムを配してダブルベルトプレス機のエンドレスベルト対の間に挟持しながら熱圧着し、その後に剥離フィルムや多孔質フィルムを除去する熱圧成形方法が好ましく用いられる。熱圧成形方法は、例えば特開2010-221694号等を参照して行えばよい。上記の樹脂組成物を用いたLCP押出フィルム100をダブルベルトプレス機のエンドレスベルト対の間で熱圧成形する際の処理温度としては、LCP押出フィルム100の結晶状態を制御するため、液晶ポリマーの融点より高い温度以上、融点より70 高い温度以下で行うことが好ましく、より好ましくは融点より+5 高い温度以上、融点より60 高い温度以下、さらに好ましくは融点より+10 高い温度以上、融点より50 高い温度以下である。このときの熱圧着条件は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、面圧0.5～10MPaで加熱温度250～430 の条件下で行うことが好ましく、より好ましくは面圧0.6～8MPaで加熱温度260～400 の条件下、さらに好ましくは面圧0.7～6MPaで加熱温度270～370 の条件下である。一方、非接触式ヒーターやオープンを用いる場合には、例えば200～320 で1～20時間の条件下で行うことが好ましい。

【0081】

(回路基板用絶縁材料)

図8は、本実施形態の回路基板用絶縁材料200の要部を示す模式断面図である。本実施形態の回路基板用絶縁材料200は、上記のLCP押出フィルム100及びこのLCP押出フィルム100の片面及び/又は両面に設けられた織布WFを少なくとも有する積層体を備えるものである。

【0082】

具体的には、回路基板用絶縁材料200は、LCP押出フィルム100、織布WF、及びLCP押出フィルム100が、少なくともこの順に配列された積層構造(3層構造)を有する積層体を備えている。この積層体において、一方のLCP押出フィルム100は織布WFの表面側に設けられ、他方のLCP押出フィルム100は、織布WFの裏面側に設けられている。これら3層は熱圧着され、これにより、3層構造の積層体が形成されている。なお、ここでは3層構造の積層体を例示するが、本発明は、一方のLCP押出フィルム100を省略した2層構造の積層体であっても、LCP押出フィルム100や織布WFをさらに積層させた4層以上の積層構造の積層体であっても実施可能なことは言うまでもない。

【 0 0 8 3 】

ここで本明細書において、「ＬＣＰ押出フィルム１００の片面及び／又は両面に織布ＷＦが設けられた」とは、本実施形態のように織布ＷＦの表面にＬＣＰ押出フィルム１００が直接載置された態様のみならず、ＬＣＰ押出フィルム１００と織布ＷＦとの間に図示しない任意の層（例えばプライマー層、接着層等）が介在して、ＬＣＰ押出フィルム１００が織布ＷＦから離間して配置された態様を包含する意味である。

【 0 0 8 4 】

織布ＷＦは、繊維を織った布である。織布ＷＦの繊維の種類としては、特に限定されず、無機繊維、有機繊維、有機無機ハイブリッド繊維のいずれであっても用いることができる。とりわけ、無機繊維の織布ＷＦが好ましく用いられる。無機繊維の織布ＷＦをＬＣＰ押出フィルム１００と熱圧着させることで、ＭＤ方向及びＴＤ方向の寸法変化率の異方性を小さく維持でき、さらに好適な態様ではＭＤ方向及びＴＤ方向の寸法変化率そのものを小さくすることができる。織布ＷＦとしては、市販品を用いることができ、また、当業界で公知の方法で製造することができる。

10

【 0 0 8 5 】

無機繊維としては、例えば、Ｅガラス、Ｄガラス、Ｌガラス、Ｍガラス、Ｓガラス、Ｔガラス、Ｑガラス、ＵＮガラス、ＮＥガラス、球状ガラス等のガラス繊維、クォーツ等のガラス以外の無機繊維、シリカなどのセラミック繊維等が挙げられるが、これらに特に限定されない。無機繊維の織布ＷＦは、開繊処理や目詰め処理を施した織布が、寸法安定性の観点から好適である。これらの中でも、機械的強度、寸法安定性、吸水性等の観点から、ガラスクロスが好ましい。ＬＣＰ押出フィルム１００との熱圧着性を高める観点から、開繊処理や目詰め処理が施されたガラスクロスが好ましい。また、エポキシシラン処理、アミノシラン処理等のシランカップリング剤等で表面処理されたガラスクロスも好適に用いることができる。なお、織布ＷＦは、１種を単独で又は２種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

20

【 0 0 8 6 】

織布ＷＦの厚さは、要求性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。積層性や加工性、機械的強度等の観点から、１０～３００μｍが好ましく、より好ましくは１０～２００μｍ、さらに好ましくは１５～１８０μｍである。

【 0 0 8 7 】

回路基板用絶縁材料２００の総厚みは、要求性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。積層性や加工性、機械的強度等の観点から、３０～５００μｍが好ましく、より好ましくは５０～４００μｍ、さらに好ましくは７０～３００μｍ、特に好ましくは９０～２５０μｍである。

30

【 0 0 8 8 】

本実施形態の回路基板用絶縁材料２００は、上述した好ましい構成を採用することで、ＭＤ方向及びＴＤ方向の寸法変化率の異方性が小さく、さらに好適な態様ではＭＤ方向及びＴＤ方向の寸法変化率そのものを小さくすることができ、しかも、高周波域での誘電特性に優れ、製造容易で生産性に優れるという顕著な効果を有している。

【 0 0 8 9 】

上述した回路基板用絶縁材料２００は、公知の製法を適宜適用して製造することができ、その製造方法は特に限定されない。一例を挙げると、例えば、ＬＣＰ押出フィルム１００と織布ＷＦとを積層し、加熱及び加圧して、ＬＣＰ押出フィルム１００と織布ＷＦとが熱圧着することで回路基板用絶縁材料２００を得ることができる。また、ＬＣＰ押出フィルム１００と織布ＷＦとＬＣＰ押出フィルム１００とをこの順に重ね合わせて積層体とし、プレス機やダブルベルトプレス機等を用いてこの積層体を挟持しながら加熱及び加圧して、回路基板用絶縁材料２００を熱圧成形する方法も好ましい。なお、熱圧着時の加工温度は、要求性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、２００～４００℃が好ましく、より好ましくは２５０～３６０℃、さらに好ましくは２７０～３５０℃である。なお、熱圧着時の加工温度は、前述した積層体のＬＣＰ押出フィルム１００の表面

40

50

温度で測定した値とする。また、このときの加圧条件は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば面圧 $0.5 \sim 10 \text{ MPa}$ で $1 \sim 240$ 分、より好ましくは面圧 $0.8 \sim 8 \text{ MPa}$ で $1 \sim 120$ 分である。

【0090】

(金属箔張積層板)

図9は、本実施形態の金属箔張積層板300の要部を示す模式断面図である。本実施形態の金属箔張積層板300は、上記のLCP押出フィルム100及びこのLCP押出フィルム100の一方の片面及び/又は両面に設けられた金属箔MFを備えるものである。

【0091】

具体的には、金属箔張積層板300は、金属箔MF、LCP押出フィルム100、及び金属箔MFが、少なくともこの順に配列された積層構造(3層構造)を有する両面金属箔張積層板である。これら3層は熱圧着され、これにより、3層構造の積層体が形成されている。なお、本実施形態においては、両面金属箔張積層板を示したが、LCP押出フィルム100の一方の表面のみに金属箔MFが設けられた態様としても、本発明は実施可能である。すなわち、ここでは3層構造の積層体を例示するが、本発明は、一方の金属箔MFを省略した2層構造の積層体であっても、LCP押出フィルム100や織布WFをさらに積層させた4層以上の積層構造の積層体であっても実施可能なことは言うまでもない。

10

【0092】

図10は、本実施形態の金属箔張積層板400の要部を示す模式断面図である。本実施形態の金属箔張積層板400は、上記のLCP押出フィルム100及びこのLCP押出フィルム100の片面及び/又は両面に設けられた上述した織布WFを少なくとも有する積層体と、この積層体の片面及び/又は両面に設けられた金属箔MFとを備えるものである。

20

【0093】

具体的には、金属箔張積層板400は、金属箔MF、LCP押出フィルム100、織布WF、LCP押出フィルム100、及び金属箔MFが、少なくともこの順に配列された積層構造(5層構造)を有する両面金属箔張積層板である。これら5層は熱圧着され、これにより、5層構造の積層体が形成されている。なお、本実施形態においては、両面金属箔張積層板を示したが、金属箔MFが一方の表面のみに設けられた態様としても、本発明は実施可能である。すなわち、ここでは5層構造の積層体を例示するが、本発明は、一方の金属箔MFを省略した4層構造の積層体であっても、LCP押出フィルム100や回路基板用絶縁材料200や織布WFをさらに積層させた6層以上の積層構造の積層体であっても実施可能なことは言うまでもない。

30

【0094】

金属箔MFの材質としては、特に限定されないが、金、銀、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鉄合金等が挙げられる。これらの中でも、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔、及び銅とアルミニウムとの合金箔が好ましく、銅箔がより好ましい。かかる銅箔としては、圧延法或いは電気分解法等によって製造されるいずれのものでも使用できるが、表面粗さが比較的大きい電解銅箔や圧延銅箔が好ましい。

【0095】

金属箔MFの厚さは、所望性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。通常は $1.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $7 \sim 100 \mu\text{m}$ である。なお、本発明の作用効果が損なわれない限り、金属箔MFは、酸洗浄等の化学的表面処理等の表面処理が施されていてもよい。なお、金属箔MFの種類や厚みは、同一であっても異なってもよい。

40

【0096】

LCP押出フィルム100や回路基板用絶縁材料200の表面に金属箔MFを設ける方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。LCP押出フィルム100や回路基板用絶縁材料200の上に金属箔MFを積層して両層を接着ないしは圧着させる方法、スパッタリングや蒸着等の物理法(乾式法)、無電解めっきや無電解めっき後の電

50

解めつき等の化学法（湿式法）、金属ペーストを塗布する方法等のいずれであってもよい。また、ＬＣＰ押出フィルム１００や回路基板用絶縁材料２００と１以上の金属箔ＭＦとを積層した積層体を、例えば多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を用いて熱プレスすることにより、金属箔張積層板３００，４００を得ることもできる。

【００９７】

上述した金属箔張積層板３００，４００は、公知の製法を適宜適用して製造することができ、その製造方法は特に限定されない。一例を挙げると、例えば、ＬＣＰ押出フィルム１００や回路基板用絶縁材料２００と金属箔ＭＦとを重ね合わせ、ＬＣＰ押出フィルム１００上に金属箔ＭＦが載置された積層体とし、この積層体をダブルベルトプレス機のエン
10
ドレスベルト対の間に挟持しながら熱圧成形する方法が挙げられる。上述したとおり、本実施形態で用いるＬＣＰ押出フィルム１００は、金属箔との密着性が高く、高い金属箔ピール強度を有する。また、ＭＤ方向及びＴＤ方向の寸法変化率の異方性が小さく、さらに好適な態様ではＭＤ方向及びＴＤ方向の寸法変化率そのものが小さいので、金属箔ＭＦへの高いピール強度が得られる。

【００９８】

金属箔ＭＦの熱圧着時の温度は、要求性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、液晶ポリマーの融点より５０ 低い温度以上であり融点より５０ 高い温度以下が好ましく、同融点より４０ 低い温度以上であり融点より４０ 高い温度以下より
20
好ましく、同融点より３０ 低い温度以上であり融点より３０ 高い温度以下がさらに好ましく、同融点より２０ 低い温度以上であり融点より２０ 高い温度以下が特に好ましい。なお、金属箔ＭＦの熱圧着時の温度は、前述したＬＣＰ押出フィルム１００の表面温度で測定した値とする。また、このときの圧着条件は、所望性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、例えばダブルベルトプレス機を用いる場合、面圧０．５～１０ＭＰａで加熱温度２００～３６０ の条件下で行うことが好ましい。

【００９９】

本実施形態の金属箔張積層板３００，４００は、ＬＣＰ押出フィルム１００と金属箔ＭＦとの二層構造の熱圧着体を備える限り、別の積層構造ないしはさらなる積層構造を有していてもよい。例えば金属箔ＭＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００の２層構造；金属箔ＭＦ／
30
ＬＣＰ押出フィルム１００／金属箔ＭＦ、ＬＣＰ押出フィルム１００／金属箔ＭＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００のような３層構造；金属箔ＭＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００／織布ＷＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００のような４層構造；金属箔ＭＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００／金属箔ＭＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００／金属箔ＭＦ、金属箔ＭＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００／織布ＷＦ／ＬＣＰ押出フィルム１００／金属箔ＭＦのような５層構造；等、の多層構造とすることができる。また、複数（例えば２～５０個）の金属箔張積層板３００，４００を、積層熱圧着させることもできる。

【０１００】

本実施形態の金属箔張積層板３００，４００において、ＬＣＰ押出フィルム１００と金属箔ＭＦとのピール強度は、特に限定されないが、より高いピール強度を具備させる観点から、０．８（Ｎ／ｍｍ）以上であることが好ましく、より好ましくは１．０（Ｎ／ｍｍ）
40
以上、さらに好ましくは１．２（Ｎ／ｍｍ）以上である。上述したとおり、本実施形態の金属箔張積層板３００，４００では、高いピール強度を実現できるため、例えば基板製造の加熱工程でＬＣＰ押出フィルム１００と金属箔ＭＦとの剥離を抑制できる。また、従来技術と同等のピール強度を得るにあたってプロセス裕度や生産性に優れる製造条件を適用することができるため、従来と同程度のピール強度を維持したまま、液晶ポリマーが有する基本性能の劣化を抑制することができる。

【０１０１】

そして、本実施形態の金属箔張積層板３００，４００は、金属箔ＭＦの少なくとも一部をパターンエッチングする等して、電子回路基板や多層基板等の回路基板の素材として使用することができる。また、本実施形態の金属箔張積層板３００，４００は、高周波域で
50

の誘電特性に優れ、M D 方向及び T D 方向の寸法変化率の異方性が小さく、さらに好適な態様では M D 方向及び T D 方向の寸法変化率そのものが小さく、寸法安定性に優れ、製造容易で生産性に優れるため、第 5 世代移動通信システム (5 G) やミリ波レーダー等におけるフレキシブルプリント配線板 (F P C) 等の絶縁材料として殊に有用な素材となる。

【実施例】

【 0 1 0 2 】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらによりなんら限定されるものではない。すなわち、以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜変更することができる。また、以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における好ましい上限値又は好ましい下限値としての意味をもつものであり、好ましい数値範囲は前記の上限値又は下限値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

【 0 1 0 3 】

[溶融粘度]

以下の条件で、各 L C P 押出フィルムの溶融粘度 [P a ・ s e c] をそれぞれ測定した。

測定機器：キャピログラフ 1 D (東洋精機製作所社製)

使用装置：シリンダー長 10.00mm、シリンダー径 1.00mm、バレル径 9.55mm

測定条件：各 L C P 押出フィルムの押出成形時の温度 [] と剪断速度 [s e c ⁻¹]

【 0 1 0 4 】

[接触角及び減衰率]

L C P 押出フィルムのフィルム表面 S 1 の水との接触角 σ_1 (23 及び 50 % R H の恒温恒湿処理 1 日後) 及び接触角 σ_7 (23 及び 50 % R H の恒温恒湿処理 7 日後) は、自動接触角計 (D M C — M C 3、協和界面化学社製) を用い、23 及び 50 % R H の環境下、測定液体としての蒸留水 (液量 4 μ L) を L C P 押出フィルム 100 のフィルム表面 S 1 に着滴し、着滴 3 秒後の接触角を接線法に基づいて測定した。また、得られた測定結果に基づいて、接触角 σ_1 に対する接触角 σ_7 の減衰率 (($\sigma_7 - \sigma_1$) / σ_1) を算出した。

【 0 1 0 5 】

[ピール強度]

以下の条件で、フレキシブル積層体の銅箔ピール強度を測定した。ここでは、23 及び 50 % R H の環境下で 7 日間保管した各 L C P 押出フィルムの片面に厚み 12 μ m の電解銅箔 (三井金属社製 T Q - M 7 V S P) を積層させて、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点 - 10 の温度条件下、面圧 5 M P a で 1 分間熱圧着させることで、L C P 押出フィルム及び銅箔の 2 層構成を有する、金属箔張積層板 (フレキシブル積層体) をそれぞれ作製した。得られたフレキシブル積層体から幅 10 mm の試験片を短冊状に切り出し、ストログラフ V E 1 D (東洋精機製作所社製) を用いて、温度 23 及び 50 % R H の環境下で引張速度 50 mm / 分で 180 度方向の剥離を行って、銅箔ピール強度を測定し、以下の基準にしたがって評価した。

○ : 1 . 0 N / mm 以上から材破

× : 1 . 0 N / mm 未満

【 0 1 0 6 】

[ナノインデンテーション法による硬さ測定]

I S O 14577 に準拠したナノインデンター法により、23 及び 50 % R H の環境下で 7 日間保管した各 L C P 押出フィルムの深度 1 μ m 点の硬さ H 1 と厚み中心点の硬さ H 2 を測定した。

測定機器： ナノインデンター Hysitron TI 950 TriboIndenter (B r u k e r 社製)

使用圧子： ダイヤモンド製 Berkovich 型圧子

測定条件： 押込み深さ h m a x 0 . 05 μ m

測定方法 負荷 - 除荷試験

なお、各 L C P 押出フィルムの測定面は、各 L C P 押出フィルムの M D 方向に平行なフ

ィルム平滑断面とし、かかるフィルム平滑断面は、各ＬＣＰ押出フィルムを凍結条件下でイオンビーム加工にて切断加工することで作製した。

【 0 1 0 7 】

[線膨張係数]

ＪＩＳ Ｋ 7 1 9 7 に準拠したＴＭＡ法で、23 及び 5 0 % ＲＨの環境下で 7 日間保管した各ＬＣＰ押出フィルムの線膨張係数を測定した。

測定機器： ＴＭＡ 4 0 0 0 ＳＥ（ＮＥＴＺＳＣＨ社製）

測定方法： 引張モード

測定条件： サンプルサイズ 2 5 mm × 4 mm × 厚み 5 0 μm

チャック間距離 2 0 mm

温度区間 2 3 ~ 2 0 0 （2 n d R U N）

昇温速度 5 /min

雰囲気 窒素（流量 5 0 ml /min）

試験荷重 5 gf

熱履歴を解消した値をみるため、2 n d R U Nの値を採用

10

【 0 1 0 8 】

[配向度]

23 及び 5 0 % ＲＨの環境下で 7 日間保管した各ＬＣＰ押出フィルムの X 線回折測定を以下のとおり行った。X 線回折装置 Smartlab（リガク社製）を用いて透過法でフィルム表面 S 1 あるいはフィルム表面 S 2 を含む各ＬＣＰ押出フィルムの X 線回折測定を行い、配向度をそれぞれ測定した。ここでは、X 線源に Cu 封入管を用い、平行ビーム光学系、透過法で X 線回折測定（2 θ / θ スキャン、β スキャン）を行い、まず、2 θ / θ スキャンで 2 θ = 1 9 . 5 ° にピークトップがあることを確認した。次に、β スキャンにて 2 θ = 1 9 . 5 の回折ピークに対し、方位角方向に 0 ° から 3 6 0 ° までの強度を測定することにより、方位角方向の強度分布を得た。得られた β プロファイルのベース強度（等方性成分）とピーク強度（配向性成分）から、配向性ピークの面積割合に基づいて、上記式から配向度を算出した。

20

なお、各ＬＣＰ押出フィルムのフィルム表面 S 2 は、各ＬＣＰ押出フィルムを 23 及び 5 0 % ＲＨ環境下でモノエチルアミン 7 0 % 水溶液（ダイセル社製）に 1 6 8 時間浸漬し、各ＬＣＰ押出フィルムの両表面を 5 μm エッチングし、その後、流水で 5 分間水洗いし、さらに蒸留水で洗浄し、8 0 で 1 時間乾燥し、23 及び 5 0 % ＲＨ環境下で 2 4 時間冷却することにより、それぞれ調整した。

30

【 0 1 0 9 】

[テープ剥離試験]

23 及び 5 0 % ＲＨの環境下で 7 日間保管した各ＬＣＰ押出フィルムのフィルム表面 S 1 に、ＪＩＳ Ｋ 5 6 0 0 - 5 - 6 に準拠したクロスカット法による密着性試験を行い、スキン層の有無をそれぞれ確認した。このとき、幅 2 4 mm × 長さ 5 0 mm のニチバン社製セロテープ（登録商標）を使用し、テープを剥離した後に格子の目に剥がれがない場合を「スキン層なし」、剥がれがある場合を「スキン層あり」とした。

○ スキン層なし

× スキン層あり

40

【 0 1 1 0 】

[金属箔エッチング後の寸法変化率及びその異方性]

23 及び 5 0 % ＲＨの環境下で 7 日間保管した各ＬＣＰ押出フィルムの両面に厚み 1 2 μm の電解銅箔（三井金属社製 T Q - M 7 V S P）を積層させて、温度条件 3 2 0 且つ面圧 1 M P a で 1 分間熱圧着することで、銅箔 / L C P 押出フィルム / 銅箔の 3 層構成を有する、両面金属箔張積層板をそれぞれ作製した。そして、J P C A - U B 0 1 （2 0 1 7）に準拠し、同規格の「16.4.4-18 寸法変化率」及び「16.4.4-2-2 銅はく除去による試料作製」にしたがって、得られた両面金属箔張積層板から試料をそれぞれ調製し、測定顕微鏡（ミットヨ社製 M F - A 4 0 2 0 C）を用いて各試料の銅箔エッチング後の寸

50

法変化率を測定し、寸法変化率の異方性を評価した。ここで、 β_1 はMD方向の寸法変化率を示し、 β_2 はTD方向の寸法変化率を表す。

寸法変化率の異方性が非常に小さい ($|\beta_2 - \beta_1| < 0.3\%$)

○ 寸法変化率の異方性が小さい ($0.3\% < |\beta_2 - \beta_1| < 0.4\%$)

× 寸法変化率の異方性が大きい ($0.4\% \leq |\beta_2 - \beta_1|$)

【0111】

(実施例1)

中間層としてII型熱可塑性液晶ポリマー(モノマー組成がp-ヒドロキシ安息香酸74mol%、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸26mol%の共重合体、温度300℃及び剪断速度500sec⁻¹の熔融粘度は80Pa・sec)を、中間層の両面の外層としてポリカーボネートPC(住化ポリカーボネート社製301-15)をそれぞれ用いて、表1に示す成形条件で、ダイ幅600mm及びリップ開度0.2~1.0mmのTダイを備える二種三層押出機からTダイキャスト法で各樹脂を300℃で共押出して、中間層が50μmの二種三層フィルムを成形した。成形した二種三層フィルムから両外層のポリカーボネートフィルムを巻取ラインでそれぞれ剥離し、融点280℃及び厚み50μmを有する実施例1のLCP押出フィルムを得た。また、得られた一対の実施例1の熱可塑性液晶ポリマーフィルム間にガラスクロス(IPC No. #1037)を挟み込んだ状態で、熱プレス機を用いて300℃で5分間の熱圧着処理を行うことで、融点280℃及び総厚み100μmを有する実施例1の回路基板用絶縁材料を得た。

【0112】

(実施例2)

中間層の両面の外層としてポリカーボネートPC(住化ポリカーボネート社製301-15)に代えてポリブチレンテレフタレートPBT(三菱EP社製5010R3-2NA)を用いる以外は、実施例1と同様に行い、融点280℃及び厚み50μmを有する実施例2のLCP押出フィルムと融点280℃及び総厚み100μmを有する実施例2の回路基板用絶縁材料とを得た。

【0113】

(実施例3)

中間層の両面の外層としてポリカーボネートPC(住化ポリカーボネート社製301-15)に代えてポリアミド樹脂PA(ユニチカ社製M1040E-N)を用いる以外は、実施例1と同様に行い、融点280℃及び厚み50μmを有する実施例3のLCP押出フィルムと融点280℃及び総厚み100μmを有する実施例3の回路基板用絶縁材料とを得た。

【0114】

(参考例1)

II型熱可塑性液晶ポリマー(モノマー組成がp-ヒドロキシ安息香酸74mol%、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸26mol%の共重合体、温度300℃及び剪断速度500sec⁻¹の熔融粘度は80Pa・sec)を用いて、表1に示す成形条件で、ダイ幅600mm及びリップ開度0.3mmのTダイを備える単層押出機からTダイキャスト法で液晶ポリマーを300℃で押出して、融点280℃及び厚み50μmを有する参考例1のLCP押出フィルムと融点280℃及び総厚み100μmを有する参考例1の回路基板用絶縁材料とを得た。

【0115】

(参考例2)

参考例1のLCP押出フィルムのフィルム表面に、コロナ放電処理(春日電機社製TEC-4AX、処理幅0m×ライン速度1.0m/min、出力36w、放電量120w・min/m²)を行い、融点280℃及び厚み50μmを有する参考例2のLCP押出フィルムと融点280℃及び総厚み100μmを有する参考例2の回路基板用絶縁材料とを得た。

【0116】

10

20

30

40

50

(比較例 1)

中間層の両面の外層としてポリカーボネート P C (住化ポリカーボネート社製 3 0 1 - 1 5) に代えてポリメチルペンテン P M P (三井化学社製 T P X M X 0 0 4) を用いる以外は、実施例 1 と同様に行い、融点 2 8 0 及び厚み 5 0 μ m を有する比較例 1 の L C P 押出フィルムと融点 2 8 0 及び総厚み 1 0 0 μ m を有する比較例 1 の回路基板用絶縁材料とを得た。

【 0 1 1 7 】

(比較例 2)

中間層の両面の外層としてポリカーボネート P C (住化ポリカーボネート社製 3 0 1 - 1 5) に代えて高密度ポリエチレン H D P E (三菱ケミカル社製 H F - 3 1 3) を用いる以外は、実施例 1 と同様に行い、融点 2 8 0 及び厚み 5 0 μ m を有する比較例 2 の L C P 押出フィルムと融点 2 8 0 及び総厚み 1 0 0 μ m を有する比較例 2 の回路基板用絶縁材料とを得た。

【 0 1 1 8 】

【表 1】

表1

	製膜方法	中間層 LCP	両表層の 熱可塑性樹脂 (剥離層)	製膜条件	
				剪断応力 [kPa]	ドローダウン比
参考例1	単層	Ⅱ型	—	45	3.8
参考例2	単層 (物理的表面処理)	Ⅱ型	—	45	3.8
実施例1	二種三層剥離	Ⅱ型	PC	10	1.5
実施例2	二種三層剥離	Ⅱ型	PBT	10	1.5
実施例3	二種三層剥離	Ⅱ型	PA	10	1.5
比較例1	二種三層剥離	Ⅱ型	PMP	10	1.5
比較例2	二種三層剥離	Ⅱ型	HDPE	10	1.5

【 0 1 1 9 】

表 2 及び表 3 に、各種性能の測定結果を示す。

【表 2】
表2

	接触角 [°]		接触角減衰率 [%] $((\sigma_7 - \sigma_1) / \sigma_1)$	ピール強度
	1日経過後 σ_1	7日経過後 σ_7		
参考例1	85	85	0.0	×
参考例2	65	80	23.1	×
実施例1	70	75	7.1	○
実施例2	70	75	7.1	○
実施例3	70	75	7.1	○
比較例1	85	85	0.0	×
比較例2	85	85	0.0	×

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

	MD方向平行断面 硬さ [GPa]			線膨張係数 [ppm/K]		スキム層の有無	銅箔エッチング後の寸法変化率 [%]		
	フィルム表面から 深度1μm点 H1	厚み 中心点 H2	(H2-H1) /H1×100	MD方向	TD方向		MD方向 β_1	TD方向 β_2	$ \beta_2 - \beta_1 $
参考例1	0.242	0.209	-13.6	-20	61	有	0.2	-0.6	0.8
参考例2	0.242	0.209	-13.6	-20	61	有	0.2	-0.6	0.8
実施例1	0.272	0.266	-2.2	-18	24	無	0.0	-0.1	0.1
実施例2	0.275	0.269	-2.2	-17	21	無	0.0	-0.1	0.1
実施例3	0.269	0.261	-3.0	-19	28	無	-0.1	-0.2	0.1
比較例1	0.275	0.266	-3.3	-17	21	無	-0.1	-0.2	0.1
比較例2	0.271	0.262	-3.3	-18	26	無	-0.1	-0.2	0.1

【 0 1 2 1 】

【表 4】

表4

	配向度 [%]		
	エッチング 処理前 α_1	エッチング 処理後 α_2	$(\alpha_2 - \alpha_1)$ $/ \alpha_1 \times 100$
参考例2	39.9	38.0	-4.8
参考例1	39.9	38	-4.8
実施例1	34.7	34.4	-0.9
実施例2	34.2	34.0	-0.6
実施例3	35.2	34.9	-0.9
比較例1	34.2	33.9	-0.9
比較例2	35.0	34.6	-1.1

10

20

【産業上の利用可能性】

【0122】

本発明の LCP 押出フィルムは、電子回路基板、多層基板、高放熱基板、フレキシブルプリント配線板、アンテナ基板、光電子混載基板、IC パッケージ等の用途において広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ超微細加工に適応し信頼性が高いため、第5世代移動通信システム（5G）やミリ波レーダー等におけるフレキシブルプリント配線板（FPC）等の絶縁材料や金属箔張積層板等として殊に広く且つ有効に利用可能である。

【符号の説明】

30

【0123】

100 …… LCP 押出フィルム

100a …… 面

100b …… 面

H1 …… 深度 1 μm 点の硬さ

H2 …… 厚み中心点の硬さ

S1 …… フィルム表面

S2 …… 深度 5 μm のフィルム表面

200 …… 回路基板用絶縁材料

300 …… 金属箔張積層板

400 …… 金属箔張積層板

WF …… 織布

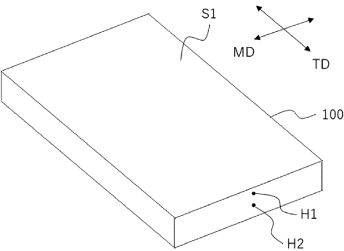
MF …… 金属箔

40

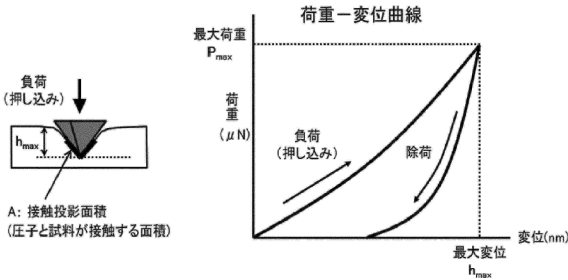
50

【図面】

【図 1】

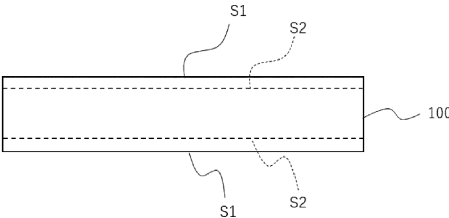


【図 2】

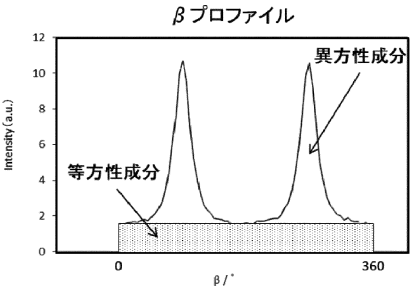


10

【図 3】

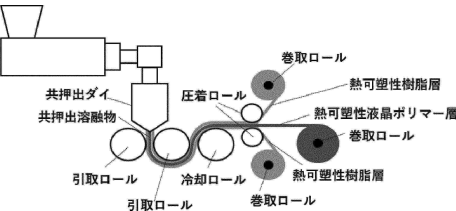


【図 4】

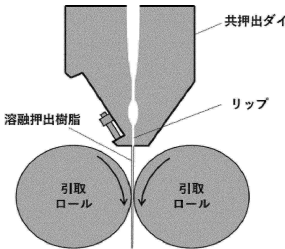


20

【図 5】



【図 6】

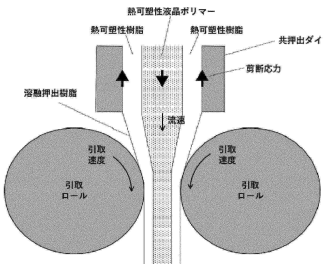


30

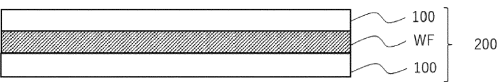
40

50

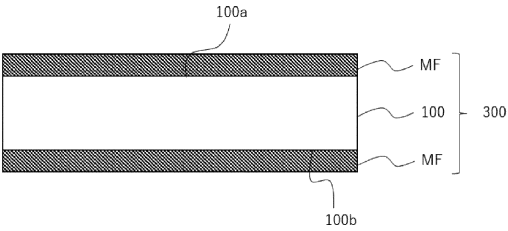
【図 7】



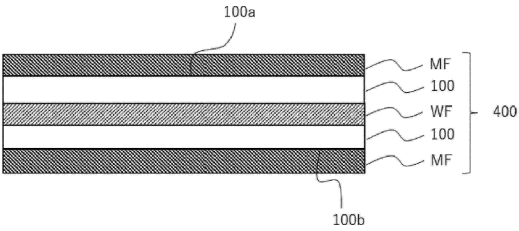
【図 8】



【図 9】



【図 10】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C F D
H 0 5 K 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 1 0 H

東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 デンカ株式会社内

(72)発明者 小川 直希

東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 デンカ株式会社内

審査官 田村 佳孝

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 0 2 2 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 1 9 2 8 7 5 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 2 1 8 4 8 5 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 5 4 4 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 2 9 C 4 8 / 0 0
B 3 2 B 1 5 / 0 8
B 3 2 B 2 7 / 1 2
C 0 8 J 5 / 1 8
H 0 5 K 1 / 0 3