

(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
2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/109199 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/28 (2006.01) C08J 7/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 67/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084046
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 19 日(19.12.2013)
- (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 2013-001943 2013 年 1 月 9 日(09.01.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 大幡 裕之(OHATA, Hiroyuki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESSED LIQUID CRYSTAL POLYMER POWDER, PASTE INCLUDING SAME, AND LIQUID CRYSTAL POLYMER SHEET USING SAID POWDER AND PASTE, LAMINATED BODY, AND METHOD FOR PRODUCING PROCESSED LIQUID CRYSTAL POLYMER POWDER

(54) 発明の名称: 処理済み液晶ポリマーパウダー、これを含むペーストおよび、それらを用いた液晶ポリマーシート、積層体、ならびに処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法

FIG.1



(57) Abstract: A processed liquid crystal polymer powder (101) which has undergone surface treatment using plasma or ultraviolet light.

(57) 要約: 処理済み液晶ポリマーパウダー (101) は、プラズマまたは紫外線による表面処理を施したものである。

WO 2014/109199 A1

明 細 書

発明の名称：

処理済み液晶ポリマーパウダー、これを含むペーストおよび、それらを用いた液晶ポリマーシート、積層体、ならびに処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、処理済み液晶ポリマーパウダー、これを含むペーストおよび、それらを用いた液晶ポリマーシート、積層体、ならびに処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 「液晶ポリマー」(Liquid Crystal Polymer)と呼ばれる樹脂が一般的に知られている。液晶ポリマーは、「液晶ポリエステル」という別称によって呼ばれる場合もある。また、液晶ポリマーないし液晶ポリエステルは、「ＬＣＰ」という略称で呼ばれることが多い。

[0003] ＬＣＰを粉砕してマイクロパウダー状にして、静電塗装用の粉体塗料や、絶縁用の有機フィラーとして用いることが、特開２００３－２６８１２１号公報（特許文献１）に記載されている。

[0004] ＬＣＰを粉砕して得られるパウダーと充填剤とを配合したものを用いてプレス成形をすることが、特開２００８－７５０６３号公報（特許文献２）、特開２０１０－１４９４１１号公報（特許文献３）、特開２０１１－６６２９号公報（特許文献４）に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００３－２６８１２１号公報

特許文献２：特開２００８－７５０６３号公報

特許文献３：特開２０１０－１４９４１１号公報

特許文献４：特開２０１１－６６２９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] LCPをパウダー化し、これに充填剤を配合したものを用いてプレス成形をする場合、加工温度が低いと粒子同士の接合が不十分となるので、LCPの樹脂が溶けるかあるいは大きく軟化して粒子同士が接合するように加工開始温度が設定されている。したがって、加工開始温度は、LCPの流動開始温度に対して相対的に -10°C から $+100^{\circ}\text{C}$ の温度条件となっている。しかし、この温度条件で圧力を加えると、LCPが熔融または大きく軟化した状態で圧力が加わることとなるので、結果的に不所望の流動が生じてしまう。

[0007] また、LCPを溶剤に溶解させることによってワニス化したり、LCPをパウダー化したりすることにより、印刷技術を用いてシートなどの基材の所望領域に塗布することができる。しかし、ワニスとする場合に用いるLCPとしては、液晶性を保ちつつ一般的な溶剤への溶解性を得るために、分子構造中にアミド結合を導入した、分子パッキングの比較的低い特殊なLCPを用いざるを得ない。このような結合および構造を有したLCPはガスバリア性が低く吸湿性が高く、LCPを基材の一部として用いる主要なメリットの一つである低吸水性を損なうことになる。また、通常のLCPをハロゲン置換フェノールのような特殊な溶剤に溶かすことも可能ではあるが、この場合、溶剤が高価格となり、なおかつ取扱い性に問題がある上に、シート、特にLCPのシートに塗布する場合にワニスを塗布されたシートも溶解してしまうという問題がある。

[0008] また、LCPのパウダーを用いて基材表面にLCPの層を形成しようとする場合も、パウダー同士が完全に融着する温度条件では、LCPの融点を超えてしまい、基材全体が大きく変形してしまうので、融点より低い温度で積層プレスを行なう必要があり、パウダーの粒子同士やパウダーと基材との間の密着性が不十分となり、一体的な構造物とならない。

[0009] そこで、本発明は、不所望な流動、変形または不十分な接合性に起因する

問題をほぼ解消することができるパウダーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的を達成するため、本発明に基づく処理済み液晶ポリマーパウダーは、プラズマまたは紫外線による表面処理を施したものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、プラズマまたは紫外線による表面処理が施されているので、接合性が向上しており、不所望な流動や変形または不十分な接合性に起因する問題をほぼ解消することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に基づく実施の形態1における処理済みLCPパウダーの概念図である。

[図2]本発明に基づく実施の形態1における処理済みLCPパウダーにプラズマを照射する様子の説明図である。

[図3]本発明に基づく実施の形態1における処理済みLCPパウダーに紫外線を照射する様子の説明図である。

[図4]本発明に基づく実施の形態2におけるペーストの概念図である。

[図5]本発明に基づく実施の形態2で示す実験例1における試料作製作業の第1の説明図である。

[図6]本発明に基づく実施の形態2で示す実験例1における試料作製作業の第2の説明図である。

[図7]本発明に基づく実施の形態2で示す実験例1における試料作製作業の第3の説明図である。

[図8]本発明に基づく実施の形態2で示す実験例1におけるTピール試験の説明図である。

[図9]本発明に基づく実施の形態2で示す実験例1におけるTピール試験の結果を示すグラフである。

[図10]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLCPパウダーの製造方法のフローチャートである。

[図11]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第1の工程の説明図である。

[図12]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第1の工程で得られるLC Pパウダー分散液の概念図である。

[図13]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第2の工程の第1の説明図である。

[図14]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第2の工程の第2の説明図である。

[図15]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第3の工程の説明図である。

[図16]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第3の工程の変形例の第1の説明図である。

[図17]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の第3の工程の変形例の第2の説明図である。

[図18]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法の好ましい例のフローチャートである。

[図19]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法によって得た処理済みLC Pパウダーを用いて基材の表面に膜を形成した例の断面図である。

[図20]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法によって得た処理済みLC Pパウダーを用いて積層体の途中に機能膜を介在させた例の断面図である。

[図21]本発明に基づく実施の形態3における処理済みLC Pパウダーの製造方法によって得た処理済みLC Pパウダーを用いて積層体内部の樹脂層の任意の領域に印刷した例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、「処理前の液晶ポリマーパウダー」を単に「LC Pパウダー」と称し、「処理済み液晶ポリマーパウダー」を「処理済みLC Pパウダー」と称

する。

[0014] (実施の形態 1)

図 1 ～図 3 を参照して、本発明に基づく実施の形態 1 における処理済み LCP パウダーについて説明する。本実施の形態における処理済み LCP パウダーは、図 1 に拡大して示すように、プラズマまたは紫外線による表面処理を施した処理済み LCP パウダー 101 である。処理済み LCP パウダー 101 は、基本的には、図 2 に示すように LCP パウダー 1 にプラズマ 2 を照射するか、あるいは、図 3 に示すように LCP パウダー 1 に紫外線 3 を照射するかの少なくともいずれか一方による表面処理を行なって得たものである。このような表面処理をすることによって、LCP パウダー 1 は表面が改質され、処理済み LCP パウダー 101 となる。

[0015] 本実施の形態における処理済み LCP パウダー 101 は、材質は LCP でありながら、プラズマまたは紫外線による表面処理が施されているので、接合性が向上している。粒子同士の接合性が高いので、LCP の融点以上の温度に上げなくとも互いに接着させることができる。

[0016] 処理済み LCP パウダー 101 においては、粒子同士の接合性が増しているので、処理済み LCP パウダー 101 を塗布することによって膜を形成した場合、その膜の強度が上がる。また、LCP 粒子同士の接合がしやすくなるだけでなく、たとえば LCP 基板と LCP 粒子との間での接合もしやすくなる。したがって、LCP 基板の表面に処理済み LCP パウダーを塗布することによって成膜した場合にはその膜と LCP 基板との間の接合強度が増すことになる。

[0017] 処理済み LCP パウダー 101 においては、粒子同士の接合性が増している所以、分散媒によって分散させなくともそのまま粉体成形を行なうことができる。射出成型の場合には、溶融した樹脂の流れの境目、すなわち、いわゆるウェルドラインの発生が問題となるが、粉体成形であれば、ウェルドラインが発生することなく、良好に成形することができる。

[0018] 以上のように、本実施の形態における処理済み LCP パウダーによれば、

不所望な流動や変形または不十分な接合性に起因する問題を解消することができる。

[0019] (実施の形態2)

図4を参照して、本発明に基づく実施の形態2におけるペーストについて説明する。本実施の形態におけるペースト201は、上述の処理済みLCPパウダー101と、分散媒5とを含む、ペーストである。すなわち、ペースト201は、実施の形態1で説明したような表面処理を施した処理済みLCPパウダー101を分散媒5と混合させ、混練して得られたものである。

[0020] 本実施の形態では、プラズマまたは紫外線による表面処理を施すことによって接合性が高まった処理済みLCPパウダー101を用いて作製されたペーストであるので、接着力が高くなっている。特に、処理済みLCPパウダー101単体の場合に比べて、ペースト状となっていることから扱いやすく、作業が容易となる。

[0021] 分散媒5としては、たとえばエタノール、ターピネオール、ブチルラクトン、イソプロピルアルコールなどを用いることができる。

[0022] (実験例1)

以下に、本発明に基づく処理済みLCPパウダーを作製し、その性能を測定した例について説明する。用いたものは以下のとおりである。

[0023] LCPパウダー：厚み50 μ mのLCPフィルムを凍結粉砕したものを40 μ mメッシュのふるいにかけて、このふるいを通過したもののみを集めたものの。

[0024] 基材としてのフィルム：厚み125 μ mで、150mm $\times$ 150mmの正方形のLCPフィルム。

[0025] 分散媒：エタノール。

上述のように用意されたLCPパウダーを、純水が入ったビーカーに、水面を覆う程度に投入した。さらに株式会社魁半導体製の粉体プラズマ処置装置によって、LCPパウダーが水と混和して分散するまで表面処理を行なった。なお、上記粉体プラズマ処理装置は、液体中で大気圧プラズマ処理を行

なうもので、水を誘電体として用いた誘電体バリア放電プラズマ装置である。こうして処理済みLCPパウダーの分散液を得た。

[0026] 処理済みLCPパウダーの分散液から処理済みLCPパウダーをろ過回収し、乾燥させた。

[0027] 次に、処理済みLCPパウダーと分散媒とを1：2の比率で混合させ、混練することによってペーストを作製した。

[0028] 基材としてのフィルムは複数枚用意しておく。各基材の接合予定面には適宜必要な表面処理を行なっておく。この基材の1枚（以下「第1の基材」という。）の接合予定面に対して、スクリーン印刷法を用いて、上述のペーストを80 μ mの厚みで塗布した。

[0029] ペーストを塗布した第1の基材を、ホットプレート上で80℃で1分間加熱することによって乾燥させた。ペーストを塗布してこのように乾燥させた後の面を、以下「ペースト塗布面」と呼ぶものとする。図5に示すように、第1の基材41のペースト塗布面にもう1枚の基材としてのフィルム（以下「第2の基材」という。）42を重ねる。この際には、第2の基材42の接合予定面が第1の基材41のペースト塗布面に接するように重ねる。図5において、第1の基材41の上面はペースト塗布面であるが、第2の基材42の下面にはペーストは塗布されていない。

[0030] このようにして第1の基材と第2の基材とが重なった状態のものに対して、プレス加工を行なった。このプレス加工の条件は、280℃、6MPa、10分間とした。これにより、図6に示すように、第1の基材41と第2の基材42とは、接合された。接合面には先ほど塗布したペーストからなる層が挟み込まれている。

[0031] 次に、図7に示すように、貼り合わせられた基材を幅5mmの短冊形状となるように切断した。この際、短冊形状の長手方向91は、基材としてのフィルムを当初成形した際の引張加工方向と一致するようにした。

[0032] 図7に示した短冊形状の貼合せ体に対して、Tピール試験を行なった。Tピール試験とは、図8に示すように、引き剥がすこととし、必要な力の大き

さからTピール強度を求めるものである。ここでは、平均速度が50mm／分となる速度条件で引き剥がし続けることとし、必要な力を測定した。得られた力の大きさをこの短冊形状の幅すなわち5mmで割った値がTピール強度となる。

[0033] LCPパウダーに対して上述のようにプラズマによる表面処理を行なった場合の他に、表面処理をしなかった場合についても同様に短冊形状の試料を作製してTピール試験を行なった。表面処理をしなかった場合の試料とは、すなわち、表面処理を施していないLCPパウダーを用いてペーストを作成し、第1の基材41に塗布した上で、第2の基材42と接合したものである。

[0034] 各試料におけるTピール試験の結果を図9に示す。この結果から、プラズマによる表面処理をした場合は、表面処理をしない場合に比べてTピール強度が上がっていることがわかった。Tピール強度が上がっているということは、フィルム同士の接合性が改善されているということに他ならない。

[0035] (実施の形態3)

図10～図15を参照して、本発明に基づく実施の形態3における処理済みLCPパウダーの製造方法について説明する。本実施の形態における処理済みLCPパウダーの製造方法のフローチャートを図10に示す。処理済みLCPパウダーの製造方法は、LCPパウダーを分散媒に分散して、LCPパウダー分散液を得る工程S1と、少なくとも一方が透光性部材である2つの部材の間に、前記LCPパウダー分散液を配置する工程S2と、前記透光性部材を介して前記LCPパウダー分散液に紫外線を照射する工程S3とを含む。工程S1、S2、S3はこの順に行なわれる。本実施の形態で示す最初の例では、工程S2でいうところの「2つの部材」は、互いに平行な2枚の板である。各工程について以下に詳しく説明する。

[0036] 工程S1では、図11に示すようにLCPパウダー1を分散媒6に分散して図12に示すようにLCPパウダー分散液7を得る。

[0037] 実施の形態2で示した分散媒5は、処理済みLCPパウダーを分散させる

ことによってペーストを作り、そのペーストを使用するためのものであった。これに対して、本実施の形態における分散媒 6 は、L C P パウダーに対して紫外線による表面処理を行なうために、L C P パウダーを一時的に分散させるものである。分散媒 6 は、分散媒 5 と同じ種類の液体であってもよいが、異なる種類の液体であってもよい。

[0038] 工程 S 2 では、たとえば次に示すような手順で作業を行なう。図 1 3 ～図 1 5 に示す板 8 a, 8 b は平板である。L C P パウダー分散液 7 を、図 1 3 に示すように板 8 a の上に滴下する。図 1 4 に示すように、板 8 a の上面に L C P パウダー分散液 7 が載ったものに対して、上方から板 8 b を被せる。板 8 a, 8 b は両方またはいずれか一方が透光性板である。ここでいう透光性板は、石英板であることが好ましい。透光性板が石英板であれば、紫外線を透過させたときの光の損失を少なく抑えられるからである。透光性板としては、254 nm の波長の紫外線を十分透過できるものが好ましい。さらに好ましくは、254 nm の波長に加え 185 nm の波長の紫外線も透過させるものを透光性板として用いることが好ましい。ここでは、板 8 a, 8 b の両方が石英板であるものとして説明を続ける。板 8 a, 8 b によって挟み込まれることによって、L C P パウダー分散液 7 はきわめて薄く広がって保持される。

[0039] 工程 S 3 として、図 1 5 に示すように、板 8 a, 8 b で L C P パウダー分散液 7 を挟み込んだものに対して、紫外光源 10 から、紫外線 3 を照射する。ここでは、板 8 a, 8 b の両方が石英板であって透光性を有しているので、紫外光源 10 は板 8 a, 8 b の両方の側に配置されている。紫外線 3 を照射する工程 S 3 は、低圧水銀灯またはエキシマランプで紫外線 3 を照射することによって行なわれることが好ましい。本実施の形態では、紫外光源 10 として低圧水銀灯を用いた。この工程 S 3 により L C P パウダー分散液 7 に含まれた L C P パウダーは、紫外線による表面処理を施した「処理済み L C P パウダー」へと変化する。

[0040] 工程 S 3 を終えた後に、板 8 a, 8 b の間に挟まれていた L C P パウダー

分散液 7 を回収する。この時点では、L C P パウダー分散液 7 には、処理済み L C P パウダー 1 0 1 が含まれているといえる。必要に応じて、L C P パウダー分散液 7 から処理済み L C P パウダー 1 0 1 を回収する。L C P パウダー分散液 7 からの処理済み L C P パウダー 1 0 1 の回収は、ろ過し、乾燥させることによって可能である。

[0041] 本実施の形態では、互いに平行な 2 枚の板の間に、L C P パウダー分散液を配置した状態で L C P パウダー分散液への紫外線照射を行なっているので、全体に均一に紫外線照射を行なうことができる。したがって、L C P パウダーの全体にわたって均一に接合性の改善を施すことができる。

[0042] 図 1 5 に示した例では、板 8 a, 8 b の両方が透光性板であったが、一方が透光性板であって他方は非透光性板であってもよい。その場合は、紫外光源 1 0 は、透光性板の側にのみ配置することとしてよい。その場合は、2 枚の板の間に挟まれた L C P パウダー分散液 7 に対して、一方の側からのみ紫外線を照射することとなる。

[0043] ここまで、工程 S 3 のひとつの例として図 1 5 を示して説明したが、工程 S 3 としては、図 1 5 に示したような透光性板以外の透光性部材を用いることもできる。たとえば、図 1 6 に示すように、透光性の管状体を介して紫外線を照射することによっても処理を行なうことができる。

[0044] この例では、工程 S 3 を行なうに当たって、内層管 5 1 と、外層管 5 2 とを用いる。内層管 5 1 は透光性の管状体である。内層管 5 1 は石英で形成されている。内層管 5 1 は、中間部においては管状であり、一方の端が閉じている。図 1 6 に示した例では、内層管 5 1 の閉じた側の端は半球形となっている。図 1 6 における上下関係でいえば、内層管 5 1 は下端が閉じており、上端が開口部 5 1 c となっている。外層管 5 2 は上端に開口部 5 2 c を有する。外層管 5 2 は外周面の下部に側方を向いた供給口 5 2 a を有する。外層管 5 2 は外周面の上部に側方を向いた排出口 5 2 b を有する。図 1 6 に示すように、内層管 5 1 は、開口部 5 2 c から外層管 5 2 の内部に挿入される。石英からなる内層管 5 1 の内部に開口部 5 1 c から棒状の紫外光源 1 0 を挿

入する。外層管 5 2 の開口部 5 2 c は蓋部材 5 3 によって塞がれる。ただし、蓋部材 5 3 は中央に貫通穴があいている。組み立てた後の状態を図 1 7 に示す。図 1 6 および図 1 7 で示した供給口 5 2 a および排出口 5 2 b の形状、位置および数は、あくまで一例であり、このとおりとは限らない。

[0045] 内層管 5 1 と外層管 5 2 とによって二重管構造の紫外線照射装置が形成されている。内層管 5 1 と外層管 5 2 とに挟まれた間隙に L C P パウダー分散液 7 が流される。L C P パウダー分散液 7 は、供給口 5 2 a から外層管 5 2 の内部に供給され、排出口 5 2 b から排出される。紫外光源 1 0 が透光性部材である内層管 5 1 の内側に配置されており、紫外光源 1 0 から発せられる紫外光は、内層管 5 1 を透過して L C P パウダー分散液 7 に入射する。

[0046] 図 1 6 および図 1 7 に示した方法では、外層管 5 2 と内層管 5 1 とを同芯状に配置することにより、外層管 5 2 の壁と内層管 5 1 の壁との間の距離は一定となり、L C P パウダー分散液 7 に対する均質な紫外線照射処理が実現できる。

[0047] 図 1 5 に示したような方法で工程 S 3 を行なう場合、紫外光源 1 0 は全方向に紫外線を出射するので、大部分の紫外線が本処理に寄与せずにロスになっていた。一方、図 1 7 に示した紫外線照射装置では、紫外光源 1 0 は L C P パウダー分散液によってほぼ覆われる位置に設けられているので、紫外光源 1 0 から出射した紫外線はほとんどが漏れ出さずに L C P パウダー分散液 7 に吸収されることになり、エネルギーのロスが最小に抑えられる。発明者らが検証した結果、図 1 7 に示した方法によれば、図 1 5 に示す紫外線照射方法と比較して、約 8 0 % のエネルギーすなわち電力の削減を実現することができた。

[0048] 図 1 6 および図 1 7 に示した方法で工程 S 3 を行なう場合の処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法は、整理すると以下のように表現することができる。

[0049] ここでいう処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法は、液晶ポリマーパウダーを分散媒に分散して、液晶ポリマーパウダー分散液を得る工程と、外

層管と、前記外層管の内部に配置され、透光性部材である内層管との間に、前記液晶ポリマーパウダー分散液を配置する工程と、前記内層管の内側から前記内層管を介して前記液晶ポリマーパウダー分散液に紫外線を照射する工程とを含む。

[0050] (実験例 2)

以下では、本実施の形態における処理済み LCP パウダーの製造方法を実施した例について説明する。

[0051] エタノールと純水とを 1 : 1 の比率で混合した液を調製した。これを以下「混合液」という。混合液は図 1 1 における分散媒 6 に相当する。工程 S 1 として、LCP パウダーを、LCP パウダー : 混合液 = 1 : 2 の比率で混合し、LCP パウダー分散液を得た。これは、図 1 2 における LCP パウダー分散液 7 に相当する。

[0052] 工程 S 2 として、図 1 4 における板 8 a, 8 b として 250 mm × 250 mm で厚み 4 mm の合成石英板を 2 枚用意し、そのうち 1 枚の上に LCP パウダー分散液を 10 ml 滴下し、もう 1 枚で覆って挟み込んだ。工程 S 3 として、挟み込まれた LCP パウダー分散液に対して、一方の面から低圧水銀灯による紫外線照射装置で、波長 254 nm の積算光量が 2000 mJ になるまで紫外線を照射した。反対側の面からも同じ積算光量となるように紫外線を照射した。

[0053] 合成石英板の間から LCP パウダー分散液を回収し、この LCP パウダー分散液をろ過し、乾燥させることによって処理済み LCP パウダーを回収した。

[0054] この後、実験例 1 で説明したように、処理済み LCP パウダーを分散媒としてのエタノールと混合させ、混練することによってペーストを作製した。さらに、このペーストを用いて実験例 1 と同様に試料を作製し、Tピール試験を行なった。結果を図 9 に示す。

[0055] その結果、プラズマ処理によって表面処理を行なった場合よりもさらに Tピール強度が上がっていることがわかった。Tピール強度が上がっていると

いうことは、フィルム同士の接合性が改善されているということに他ならない。すなわち、優れた接合性を確認することができた。

[0056] (LCPパウダーを得る工程)

なお、本実施の形態においては、図18にフローチャートで示すように、LCPパウダー分散液を得る工程S1より前に、二軸配向されたLCPフィルムを粉砕してLCPパウダーを得る工程S0を含むことが好ましい。この方法を採用すれば、予めLCPパウダーを用意しておかなくても、入手容易なLCPフィルムから処理済みLCPパウダーを得ることができる。二軸配向されたLCPフィルムを用いているので、粉末の粒子が繊維状ではなく球形に近いLCPパウダーを得ることができる。LCPフィルムの粉砕には公知の粉砕装置を適宜使用することができる。

[0057] なお、LCPパウダーを得る工程S0は、LCPフィルムを凍結させた状態で粉砕することによって行なうことが好ましい。この方法を採用すれば、LCPは凍結した状態で粉砕されるので、効率良く粉砕して微小な粒子を得ることができる。

[0058] なお、たとえばペレット状の一軸配向であるLCPを粉砕したものでは、LCPが長尺の繊維状となり、パウダー状となりにくいので好ましくない。

[0059] (機能膜の形成)

さらに、本発明によって接合性を増した処理済みLCPパウダーによれば、他の粒子状のものを混入させることによって機能膜を形成することができる。たとえば低誘電率層を得たい場合、ガラス製の微小な中空球体を混入させることが考えられる。

[0060] (実験例3)

本実施の形態で説明した工程S1～S3を行なって得たLCPパウダー分散液に、ガラス製の微小な中空球体として住友スリーエム株式会社製のグラスバブルズiM30Kを、重量%で25%となるように添加した。これにより、エタノール、純水、LCP、グラスバブルズがすべて同量で25重量%ずつとなる。市販されているグラスバブルズiM30Kは、50%粒子径が

16 μm であり、真密度が0.60 g/cm^3 である。LCP自体は比重1.4 g/cm^3 であるので、ガラスバブルズ i M30Kは、LCPを含めた全固形分中において重量比で50%であり、体積比で約70%となる。

[0061] この後、処理済みLCPパウダーおよびガラスバブルズ i M30K（以下「ガラス微小中空球」という。）の混合物を、分散媒としてのエタノールと混合させ、混練することによってペーストを作製した。さらに、このペーストを用いて基材表面に塗布を行なうことによって、図19に示すように、LCPを含む膜を形成した。基材43の表面に膜44が形成されており、膜44は処理済みLCPパウダー101を含んでいるが、ガラス微小中空球12を多数含んでいる。

[0062] その結果、優れた接合性が得られると同時に低誘電率の膜とすることができた。LCPのみで同じ程度の低誘電率の膜を得ようとした場合、厚みを大きくしなければならないところであるが、膜44の場合は、小さな厚みでありながら低誘電率の膜とすることができている。低誘電率の膜とすることにより、損失が少なくなるので、高周波帯域における伝送特性の改善をすることができる。

[0063] また、同時に膜44は、熱膨張係数が小さな膜とすることも実現できている。したがって、熱衝撃に対する耐性を改善することにも貢献している。

[0064] ここでは、フィラーの一例としてガラス微小中空球を用いたが、フィラーはガラス微小中空球に限らない。処理済みLCPパウダーに他の種類のフィラーを混入させることによって、他の所望の特性を変化させることもできる。処理済みLCPパウダーは、接合性が増しているので、何らかのフィラーを混入してもその状態で塗布され加圧された後、安定して膜を形成することができる。誘電率を上げたい場合にも下げたい場合にも、熱膨張係数を上げたい場合にも下げたい場合にも、適切なフィラーを選択して適切な量だけ混入させることで特性を調整することができ、所望の機能膜を得ることができる。誘電率、熱膨張係数に限らず、他のパラメータに関しても同様である。

[0065] 樹脂層の積層体を形成する際に、図20に示すように、上述のようなフィ

ラーを混入させた機能膜45を途中の層に適宜介在させることによって、積層体300全体の特性を調整することも考えられる。ある層の全体を機能膜45とする以外に、特定の層における平面的に見た部分的な領域のみを機能膜45とすることとしてもよい。

[0066] 積層体を構成する樹脂層の表面に導体パターンが配置されており、その導体パターンにおける隣接樹脂層との間の剥離が問題となるような場合には、上述のようなフィラーを混入させた機能膜45を積層体内部の導体パターンを有する樹脂層の任意の領域に印刷することによって、層間剥離を抑制することができる。このような構成を図21に例示する。積層体301の内部でいくつかの樹脂層において一部の領域に機能膜45が印刷によって形成されている。

[0067] たとえば各種パターンを表面に形成した熱可塑性樹脂シートを積層することによって積層体を作製しようとする場合に、各熱可塑性樹脂シートの表面のパターンの有無、パターン密度の偏り、内蔵部品の有無などにより、平面的に見た一部の領域において積層体の厚みが不足し、結果的に積層体の表面に不所望な段差が生じる場合がある。そのように厚みが不足する領域において、熱可塑性樹脂シートの表面に、本発明に基づくLCPパウダーを含むペーストを予め塗布しておくことにより、このペーストによって形成される層の厚みを以て、積層体の表面に生じる不所望な段差を解消することも可能である。

[0068] (その他の実施の形態)

上記実施の形態では、処理済みLCPパウダー101を用いたペーストによって積層体内に樹脂層を形成する例について説明したが、処理済みLCPパウダー101を用いたペーストをシート状に構成し、これを単層の液晶ポリマーシートとして用いてもよい。その場合も、プラズマ処理または紫外線処理によりペースト中のLCP粒子同士が接合しやすくなっているので、液晶ポリマーシートを容易に作製することが可能になる。特に上述の単層の機能膜45を得たい場合に、特定のフィラーなどを含む機能膜45を容易に作

製することが可能となる。また、このようにして作成された液晶ポリマーシートを積層体の特定の層に配置したり積層したりしてもよい。

[0069] なお、上記実施の形態では、処理済みＬＣＰパウダー１０１を分散媒に混合し、混練したペーストによって樹脂層を形成していたが、分散媒を使用せずに処理済みＬＣＰパウダー１０１を熱圧着などによりシート化することによって、液晶ポリマーシートを得るようにしてもよい。その場合も、プラズマ処理または紫外線処理により処理済みＬＣＰパウダー１０１同士が接合しやすくなっているので、液晶ポリマーシートを熱圧着により容易に作製することが可能になる。

[0070] 上述のように、処理済みＬＣＰパウダーまたはペーストをシート化してなる液晶ポリマーシートを樹脂層として含むように積層体を構成してもよい。

[0071] なお、今回開示した上記実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではない。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明は、処理済み液晶ポリマーパウダー、これを含むペーストおよび、それらを用いた液晶ポリマーシート、積層体、ならびに処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法に利用することができる。

符号の説明

[0073] １ ＬＣＰパウダー、２ プラズマ、３ 紫外線、５，６ 分散媒、７ ＬＣＰパウダー分散液、８ａ，８ｂ 板、１０ 紫外光源、１２ ガラス微小中空球、４１ 第１の基材、４２ 第２の基材、４３ 基材、４４ 膜、４５ 機能膜、５１ 内層管、５１ｃ，５２ｃ 開口部、５２ 外層管、５２ａ 供給口、５２ｂ 排出口、９１ 長手方向、１０１ 処理済みＬＣＰパウダー、２０１ ペースト、３００，３０１ 積層体。

請求の範囲

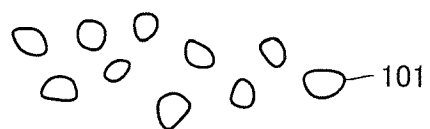
- [請求項1] プラズマまたは紫外線による表面処理を施した、処理済み液晶ポリマーパウダー。
- [請求項2] 請求項1に記載の処理済み液晶ポリマーパウダーと、分散媒とを含む、ペースト。
- [請求項3] 請求項1に記載の処理済み液晶ポリマーパウダー、または、請求項2に記載のペーストをシート化してなる、液晶ポリマーシート。
- [請求項4] 請求項3に記載の液晶ポリマーシートを樹脂層として含む、積層体。
- [請求項5] 液晶ポリマーパウダーを分散媒に分散して、液晶ポリマーパウダー分散液を得る工程と、
少なくとも一方が透光性板である互いに平行な2枚の板の間に、前記液晶ポリマーパウダー分散液を配置する工程と、
前記透光性板を介して前記液晶ポリマーパウダー分散液に紫外線を照射する工程とを含む、処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法。
- [請求項6] 液晶ポリマーパウダーを分散媒に分散して、液晶ポリマーパウダー分散液を得る工程と、
外層管と、前記外層管の内部に配置され、透光性部材である内層管との間に、前記液晶ポリマーパウダー分散液を配置する工程と、
前記内層管の内側から前記内層管を介して前記液晶ポリマーパウダー分散液に紫外線を照射する工程とを含む、処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法。
- [請求項7] 前記紫外線を照射する工程は、低圧水銀灯またはエキシマランプで紫外線を照射することによって行なわれる、請求項5または6に記載の処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法。
- [請求項8] 前記透光性板は石英板である、請求項5に記載の処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法。
- [請求項9] 前記液晶ポリマーパウダー分散液を得る工程より前に、二軸配向さ

れた液晶ポリマーフィルムを粉砕して液晶ポリマーパウダーを得る工程を含む、請求項 5 から 8 のいずれかに記載の処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法。

[請求項10] 前記液晶ポリマーパウダーを得る工程は、前記液晶ポリマーフィルムを凍結させた状態で粉砕することによって行なう、請求項 9 に記載の処理済み液晶ポリマーパウダーの製造方法。

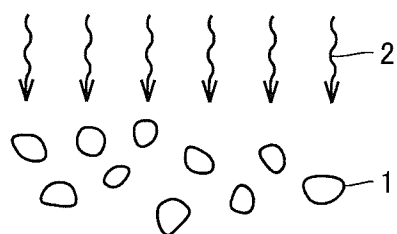
[図1]

FIG.1



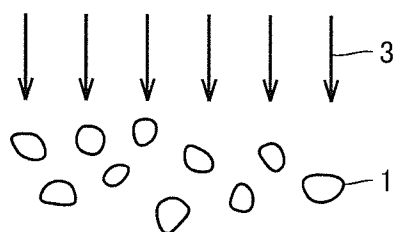
[図2]

FIG.2



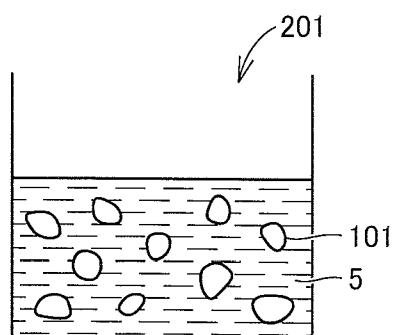
[図3]

FIG.3



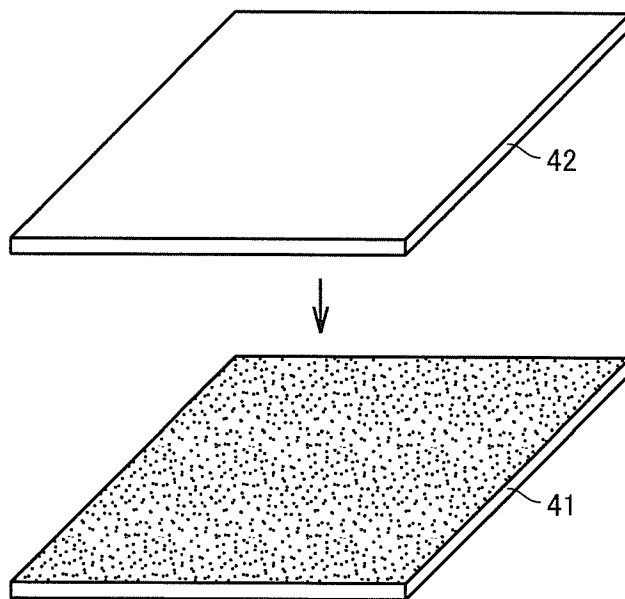
[図4]

FIG.4



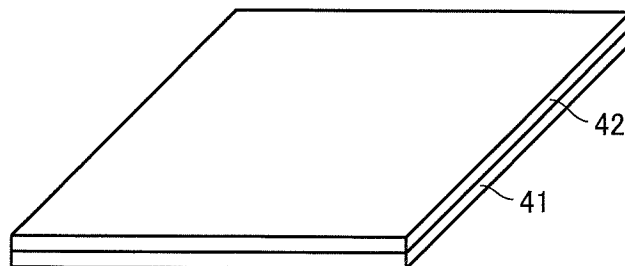
[図5]

FIG.5



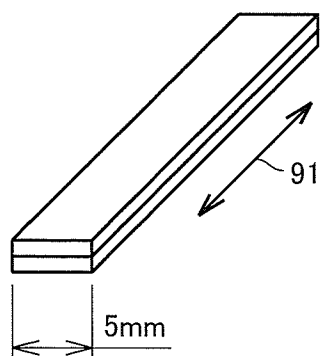
[図6]

FIG.6



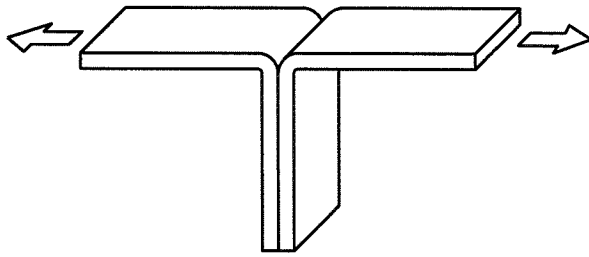
[図7]

FIG.7



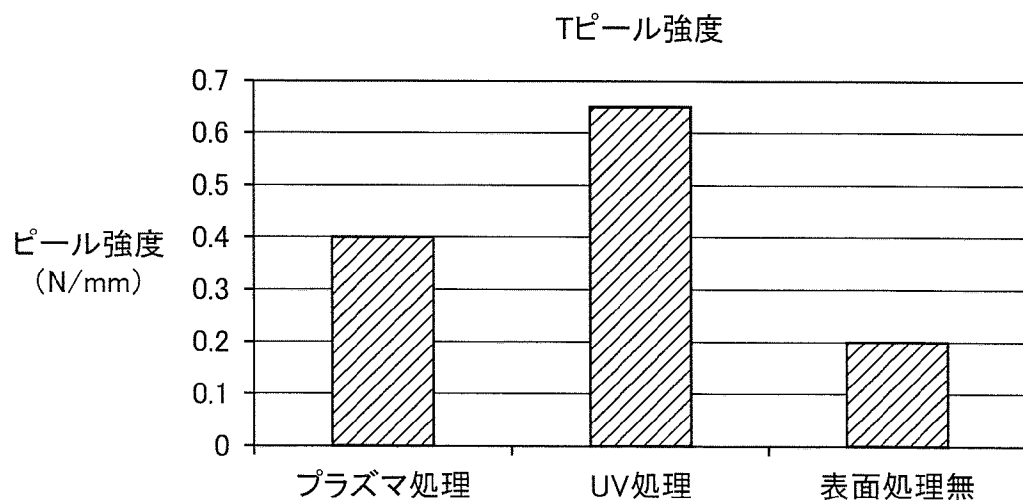
[図8]

FIG.8



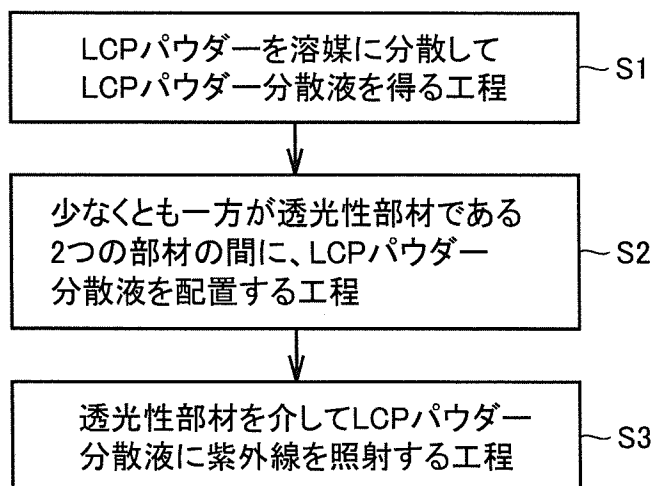
[図9]

FIG.9



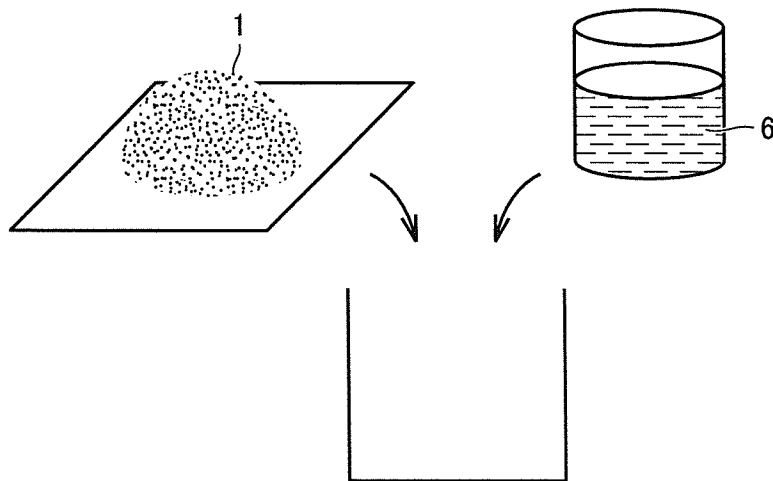
[図10]

FIG.10



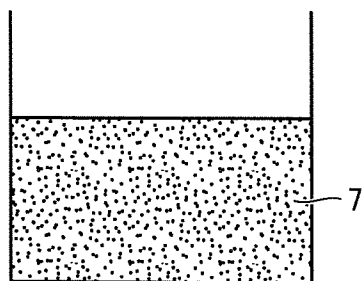
[図11]

FIG.11



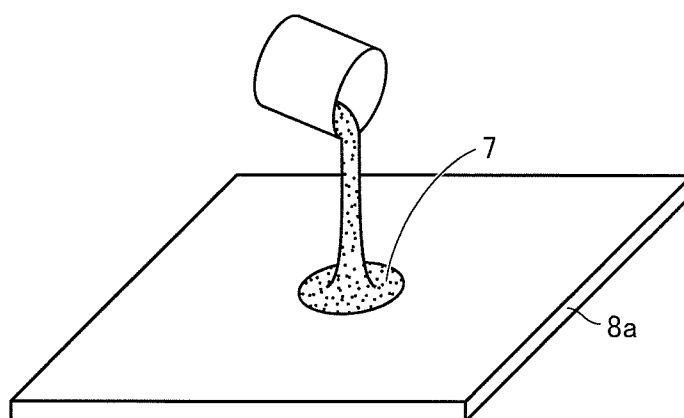
[図12]

FIG.12



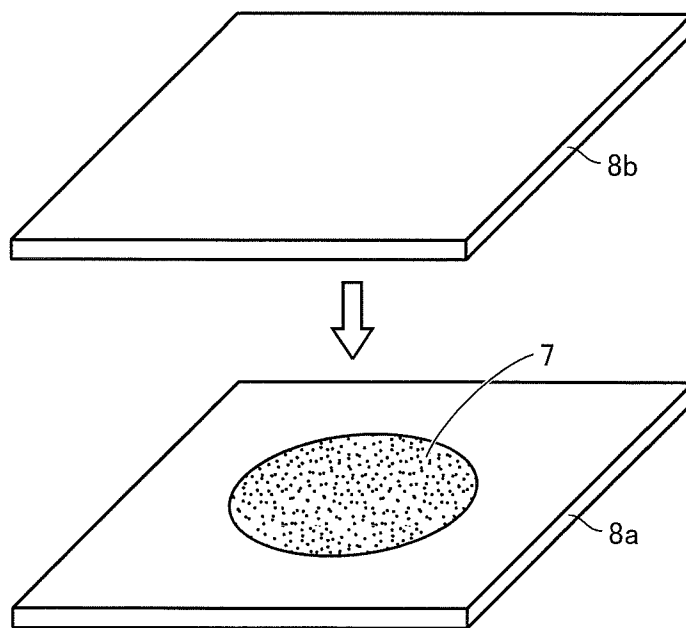
[図13]

FIG.13



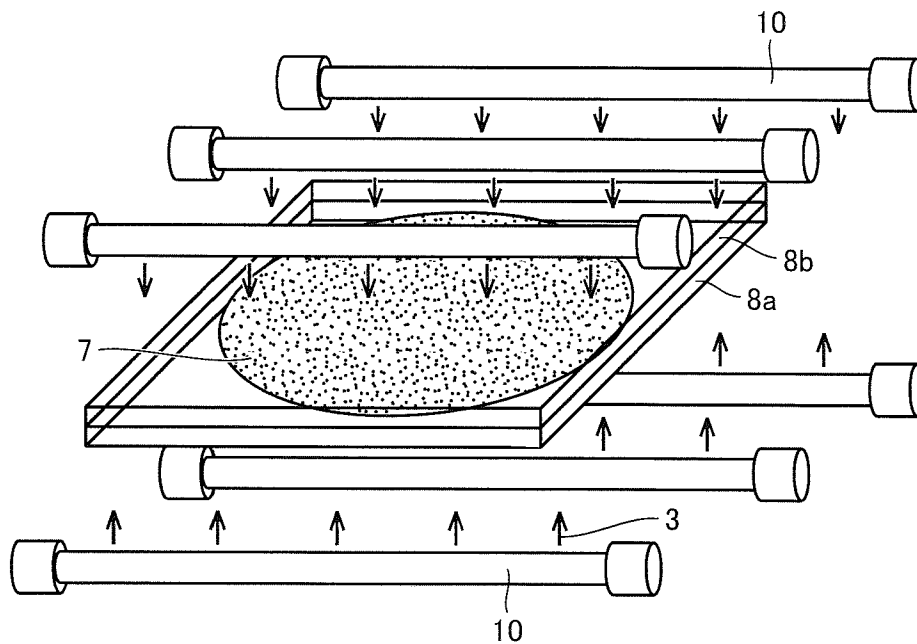
[図14]

FIG.14



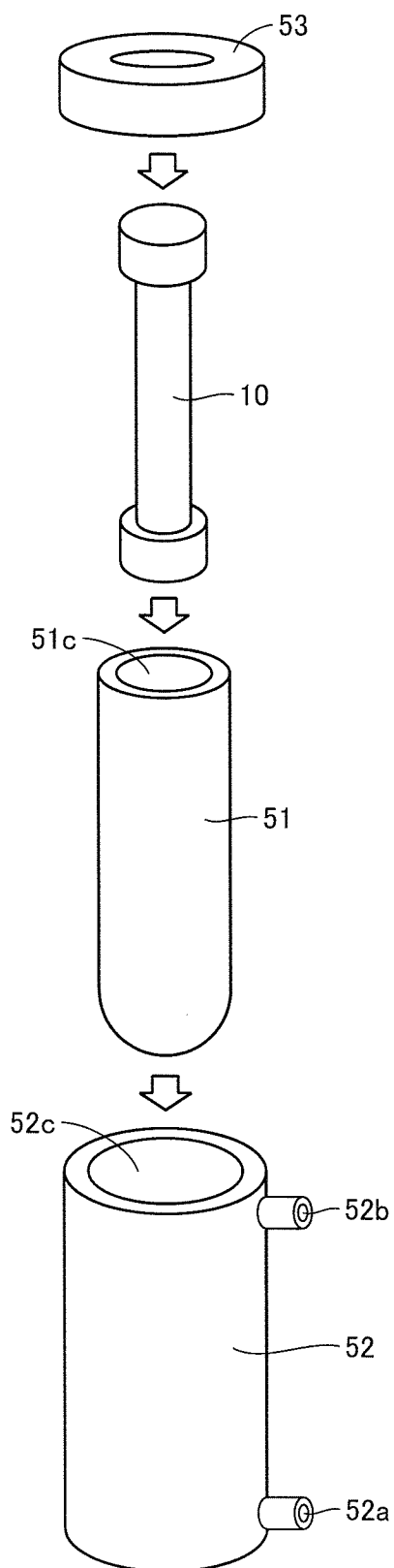
[図15]

FIG.15



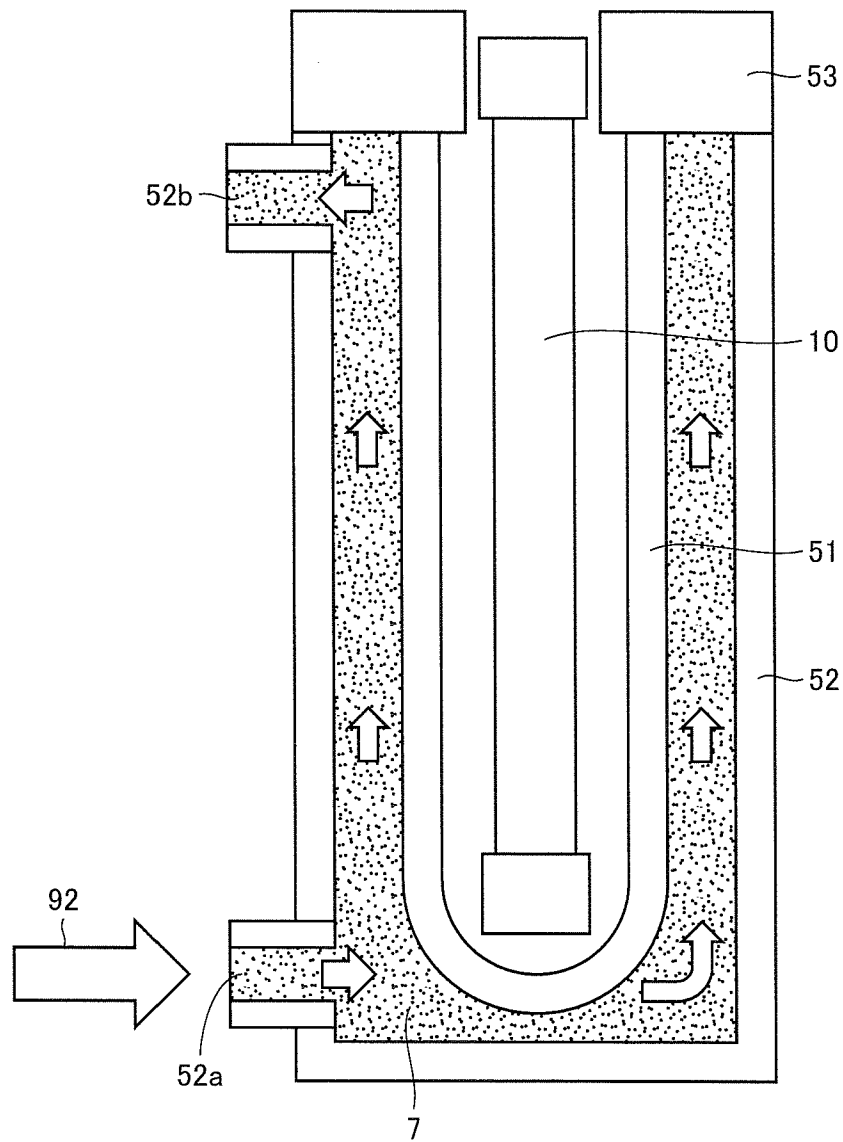
[図16]

FIG.16



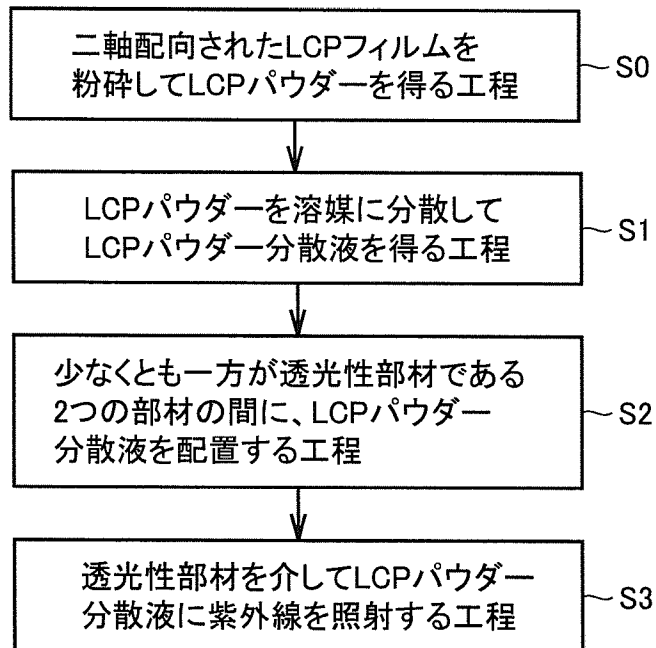
[図17]

FIG.17



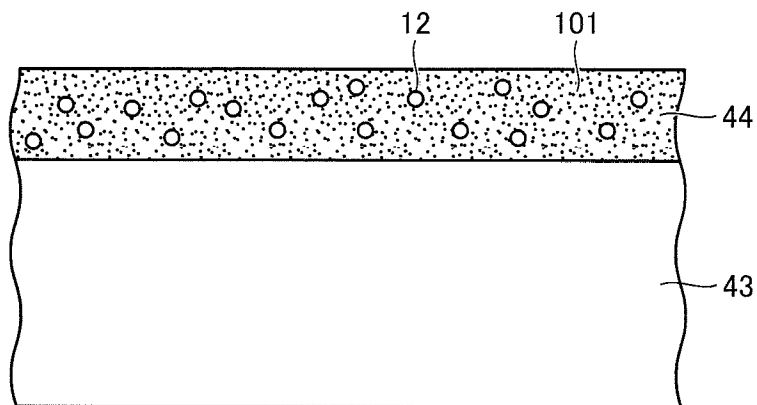
[図18]

FIG.18



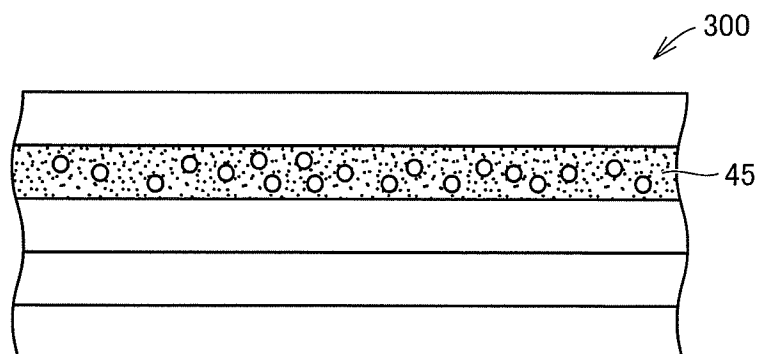
[図19]

FIG.19



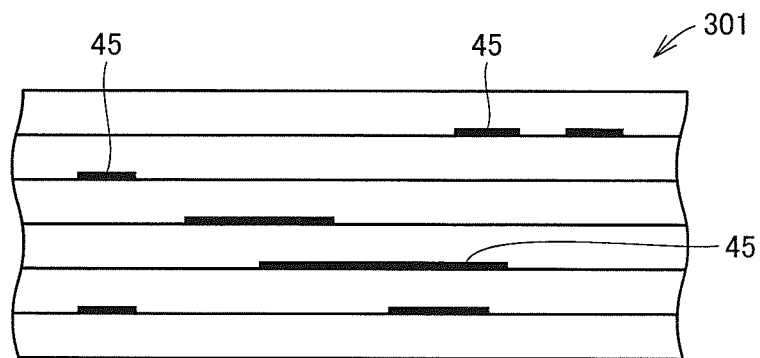
[図20]

FIG.20



[図21]

FIG.21



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/28(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08J7/00(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i

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)

C08J3/00-3/28, 7/00-7/02, 7/12-7/18, 99/00, C09D1/00-13/00, 101/00-201/10, B01J10/00-12/02, 14/00-19/32, B29B7/00-11/14, 13/00-15/06, B29C31/00-31/10, 37/00-37/04, 71/00-71/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	JP 8-90570 A (Hoechst Celanese Corp.), 09 April 1996 (09.04.1996), paragraphs [0006], [0010], [0011], [0013] & US 5529740 A & US 5703202 A & EP 781194 A1 & WO 1996/008361 A1 & DE 69511568 T2 & AT 183432 T	1-4 5-10
Y A	WO 1989/010208 A1 (ISI Co., Ltd.), 02 November 1989 (02.11.1989), claims 1, 4; page 1, lines 7 to 16; page 8, line 18 to page 9, line 7; page 11, lines 5 to 17; example 11 & JP 4-18930 A	1-4 5-10

☒ 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
14 February, 2014 (14.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084046

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-352937 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claim 1; paragraphs [0025], [0045] to [0047] (Family: none)	2
A	JP 60-44038 A (Societe Nationale Industrielle Aerospatiale), 08 March 1985 (08.03.1985), entire text & US 4616779 A & EP 134168 A1 & DE 3474246 D & FR 2550467 A & AT 37466 E & AU 3087084 A & BR 8403962 A & CA 1237873 A & ZA 8405505 A & AT 37466 T & AU 566554 B	1-10
A	JP 5-2911 U (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 19 January 1993 (19.01.1993), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 63-245445 A (Tomey Co., Ltd.), 12 October 1988 (12.10.1988), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-135736 A (Nihon Spindle Mfg. Co., Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2007-262168 A (Japan Polypropylene Corp.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2004-323593 A (Toyota Industries Corp.), 18 November 2004 (18.11.2004), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J3/28(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08J7/00(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08J3/00-3/28, 7/00-7/02, 7/12-7/18, 99/00, C09D1/00-13/00, 101/00-201/10, B01J10/00-12/02, 14/00-19/32, B29B7/00-11/14, 13/00-15/06, B29C31/00-31/10, 37/00-37/04, 71/00-71/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y A	JP 8-90570 A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション) 1996.04.09, 【0006】【0010】【0011】【0013】 & US 5529740 A & US 5703202 A & EP 781194 A1 & WO 1996/008361 A1 & DE 69511568 T2 & AT 183432 T	1-4 5-10
Y A	WO 1989/010208 A1 (有限会社アイエスアイ) 1989.11.02, 請求項 1, 4, 第 1 頁 7-16 行、第 8 頁 18 行-第 9 頁 7 行、 第 11 頁 5-17 行、実施例 11 & JP 4-18930 A	1-4 5-10

☒ 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矛盾するものではなく、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

1 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河原 肇

4 S

3 7 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 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
Y	JP 2004-352937 A (住友化学工業株式会社) 2004. 12. 16, 【請求項 1】【0025】【0045】 - 【0047】 (ファミリーなし)	2
A	JP 60-44038 A (ソシエテ・ナショナル・インダストリエル・アエ ロスパシエール) 1985. 03. 08, 全文 & US 4616779 A & EP 134168 A1 & DE 3474246 D & FR 2550467 A & AT 37466 E & AU 3087084 A & BR 8403962 A & CA 1237873 A & ZA 8405505 A & AT 37466 T & AU 566554 B	1-10
A	JP 5-2911 U (古河電気工業株式会社) 1993. 01. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 63-245445 A (トーマー産業株式会社) 1988. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-135736 A (日本スピンドル製造株式会社) 2005. 05. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-262168 A (日本ポリプロ株式会社) 2007. 10. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-323593 A (株式会社豊田自動織機) 2004. 11. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-10