(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
2013 年 5 月 10 日(10.05.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/065453 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01) *B32B 37/10* (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076086

(22) 国際出願日: 2012 年 10 月 9 日(09.10.2012)

(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 2011-238323 2011 年 10 月 31 日(31.10.2011) 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１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 小野寺稔(ONODERA, Minoru); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市８９２番地 株式会社クラレ内 Ehime (JP). 砂本辰也(SUNAMOTO, Tatsuya); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市８９２番地 株式会社クラレ内 Ehime (JP). 松永修始(MATSUNAGA, Shuji); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市８９２番地 株式会社クラレ内 Ehime (JP). 今野貴文(KONNO, Takafumi); 〒7938585 愛媛県西条市朔日市８９２番地 株式会社クラレ内 Ehime (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１０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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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.

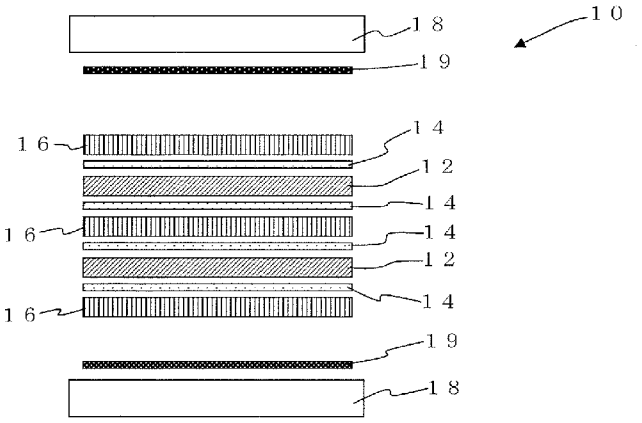
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: THERMOPLASTIC LIQUID CRYSTAL POLYMER FILM, AND LAMINATE 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ならびにこれを用いた積層体および回路基板

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a thermoplastic liquid crystal polymer film that can suppress variations in relative permittivity before and after heating. Also provided are a laminate and a circuit board using this thermoplastic liquid crystal polymer film. At a frequency of 1-100GHz, the rate of change of the relative permittivity (ε_{r2}) of the thermoplastic liquid crystal polymer film after the film has been heated relative to the relative permittivity (ε_{r1}) of the film before the film has been heated satisfies formula (I) when the film is heated for an hour at a temperature range from a temperature 30°C below the melting point of the film to a temperature 10°C above the melting point. (I) $|\varepsilon_{r2}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leq 5$ (In the formula, ε_{r1} is the relative permittivity before the film is heated, ε_{r2} is the relative permittivity after the film has been heated, and the relative permittivities are measured for the same frequency.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/065453 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

加熱前後の比誘電率が変化するのを抑制可能な熱可塑性液晶ポリマーフィルム、およびこの熱可塑性液晶フィルムを用いた積層体、ならびに回路基板を提供する。前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、１～１００ＧＨｚの周波数において、フィルムを加熱する前の比誘電率（ε_{r1}）に対するフィルムを加熱した後の比誘電率（ε_{r2}）の変化率が、フィルムを該フィルムの融点よりも３０℃低い温度から融点より１０℃高い温度の範囲で１時間加熱した場合に、下記式（Ｉ)を満たす。　$|\varepsilon_{r2}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leqq 5$　（Ｉ）　（式中、ε_{r1}は、フィルムを加熱する前の比誘電率であり、ε_{r2}は、フィルムを加熱した後の比誘電率であり、これらの比誘電率は、同一の周波数において測定される。）

明　細　書

発明の名称 ：

熱可塑性液晶ポリマーフィルムならびにこれを用いた積層体および回路基板

関連出願

[0001] 本願は、日本国で２０１１年１０月３１日に出願した特願２０１１－２３８３２３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、加熱前後の比誘電率が変化するのを抑制可能な熱可塑性液晶ポリマーフィルム、ならびにこの熱可塑性液晶フィルムを用いた積層体および回路基板に関する。

背景技術

[0003] 近年、パーソナルコンピュータなどの情報処理分野、携帯電話などの無線通信分野の発展は目覚ましい。これらの分野において情報処理速度を向上させるには、基板の伝播速度の向上、高周波領域での低伝送を実現することが必要である。信号の伝搬速度は誘電率が低いほど高速に近づく。さらに、誘電率が低いほど波形の歪みが小さくなることから、低誘電率である高周波回路基板の開発が検討されている。

[0004] 従来こうした用途には、セラミックが用いられてきたが、加工が困難であること、高価であることが課題であり、加工が容易で、安価である有機材料への材料変更が望まれている。例えば、有機材料として、誘電特性に優れたフッ素樹脂を電気絶縁層とする基板（以下、ＰＴＦＥ基板という）または耐熱性に優れたポリイミドを電気絶縁層とする基板（以下、ＰＩ基板という）を用いることが提案されている。

[0005] しかし、ＰＴＦＥ基板については、フッ素樹脂そのものは優れた高周波特性、耐湿性をもつが、寸法安定性を高めるために用いられるガラスクロス等

の影響により、基板全体の高周波特性および耐湿性は低い。ＰＩ基板については、高周波特性がＰＴＦＥ基板より大幅に劣り、また吸湿性が大きく、吸湿により極端に高周波特性が悪化する。

[0006] そこで、特許文献１（特開平１１－３０９８０３号公報）には、多層積層板とその製造方法および多層実装回路基板が開示されている。

この文献では、光学的異方性の溶融相を形成し得るポリマーから作製されるフィルムと被着体との積層体が複数、熱圧着によって接合されており、接合された状態で隣接する一方の積層体の被着体と、他方の積層体の被着体とが相対向している場合には、両者の間に光学的異方性の溶融相を形成し得るポリマーから作製されるフィルムからなる中間シートが介装されており、前記積層体のフィルムおよび中間シートは、同一化学組成であり、かつ隣接するフィルムおよび中間シートに、互いに異なる耐熱性が付与されていることを特徴とする多層積層板が開示されている。

[0007] また、特許文献２（特開２０００－２６３５７７号公報）には、金属箔積層板の製造方法および金属箔積層板が開示されている。

この文献には、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、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）と金属箔とからなる構成材料を重ね合せて平坦な金属プレート間に挟んだ構成のセットを複数セット積み重ね、対向する加熱加圧盤間に装着し、加熱プレスして金属箔積層板を製造する方法において、対向する加熱加圧盤間に装着した後に、（１）加圧することなく、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点より３０℃低い温度を上限とする予熱温度まで加熱する予熱工程である第１工程、（２）２ｋｇ／ｃｍ^{2}以下のプレス圧力を保ちながら、予熱温度から、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの融点より５℃低い温度以上融点より５℃高い温度以下の範囲から選択される積層温度まで加熱する昇温工程である第２工程、（３）積層温度で、２０ｋｇ／ｃｍ^{2}から５０ｋｇ／ｃｍ^{2}までの範囲から選択されるプレス圧力にまで加圧する加圧工程である第３工程、および（４）加圧工程のプレス圧力を保ちながら、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの

融点より３０℃以上低い冷却温度まで冷却する冷却工程である第４工程を行い、その際に、第２工程から第４工程までを３０分以内の時間で行い、かつ第１工程から第４工程までを３０ｔｏｒｒ以下の減圧状態で行い、次いで（５）加圧および減圧状態を解除して、金属箔積層板を取り出す排出工程である第５工程を行うことを特徴とする金属箔積層板の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平１１－３０９８０３号公報

特許文献2：特開２０００－２６３５７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、これらの特許文献に開示されている多層積層板または金属箔積層板から作製した回路では、回路設計値と実性能が不整合となる場合があり、そのような場合は繰り返し回路を試作する必要があった。

[0010] 従って、本発明の目的は、加熱しても、その誘電特性の変化を抑制することが可能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。

本発明の別の目的は、前記目的に加えて、温度・水分環境が変動した場合、特に、高温および／または高湿条件下にフィルムを曝した場合であっても、優れた誘電特性を示す熱可塑性液晶ポリマーフィルムを提供することにある。

[0011] 本発明のさらに別の目的は、このような熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いた積層体および回路基板を提供することにある。

本発明の他の目的は、このような積層体または回路基板を効率よく製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 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、まず

、（ｉ）熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、温度や電場によっては、得られたフィルムの誘電特性が変化する場合があり、それは、溶融押出によってフィルム化する際、液晶ポリマー分子が高度に配列した異方的な層構造になるためであること、（ｉｉ）特に、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いた場合に設計値と回路加工後の電気特性が大きく変わるのは、熱可塑性という性質に起因して、回路加工までの熱や応力で分子配向が変化するためであること、を見出した。そしてさらに研究を進めた結果、発明者らは、液晶ポリマーの分子構造と誘電特性の関係を詳細に研究し、温度や電場による変化が小さい構造のフィルムを製造することに成功した。具体的には、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを製造する際に、特定の工程を組合わせることによって、液晶ポリマーフィルム内の液晶ドメイン構造を変化させ、加熱処理時の分子運動を抑制させ、温度変化や吸湿による誘電特性の変化を低減できることができることを見出し、本発明を完成した。

[0013] すなわち、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液晶ポリマーフィルム（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）であって、

１～１００ＧＨｚの周波数において、フィルムを加熱する前の比誘電率（ε_{r1}）に対するフィルムを加熱した後の比誘電率（ε_{r2}）の変化率が、フィルムを該フィルムの融点よりも３０℃低い温度から融点より１０℃高い温度の範囲で１時間加熱した場合に、下記式（Ｉ）を満たす熱可塑性液晶ポリマーフィルムである。

$$|\varepsilon_{r2}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leqq 5 \qquad (I)$$

（式中、ε_{r1}は、フィルムを加熱する前の比誘電率であり、ε_{r2}は、フィルムを加熱した後の比誘電率であり、これらの比誘電率は、同一の周波数において測定される。）

[0014] 前記フィルムにおいて、加熱後のフィルムの比誘電率（ε_{r2}）は２．６～３．５程度であってもよく、前記フィルムの誘電正接（$Tan\delta_2$）は０．００１～０．０１程度であってもよい。また、この場合の測定温度は、－１０

０～１００℃の温度範囲であってもよいし、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、一旦、２５℃５０％ＲＨおよび８５℃８５％ＲＨ条件に曝した後の比誘電率（ε_{r2}）および誘電正接（$Tan\delta_2$）が、いずれも、上述の値を示していてもよい。

[0015] また、本発明は、このような熱可塑性液晶ポリマーフィルムを製造する方法を包含してもよく、前記製造方法は、

（Ｉ）熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出する工程であって、ダイから溶融押出する際に熱可塑性液晶ポリマーがダイ領域で受けるダイ剪断速度を２００秒$^{-1}$以上とする溶融押出工程、

（ＩＩ）押出後の冷却過程で、ＭＤ方向の延伸比（またはドロー比：Ｄｒ）に対するＴＤ方向の延伸比（またはブロー比：Ｂｒ）の延伸倍率の比（Ｂｒ／Ｄｒ）を、１．５～５として延伸を行う延伸工程、

（ＩＩＩ）押出成形後の原反フィルムを、張力下で１．５％以上、熱収縮させる熱収縮工程、

（ＶＩ）熱収縮させたフィルムを、被着体と積層した複合体としてフィルムの熱膨張係数を制御した後、フィルムの融点（Ｔｍ）から１０℃低い温度（Ｔｍ－１０℃）～Ｔｍから１０℃高い温度（Ｔｍ＋１０℃）の範囲内で加熱してフィルムの熱変形温度（Ｔｄ）を増加させる熱処理工程、および

（Ｖ）熱処理後に被着体から剥離したフィルムに対して、原反フィルムの熱変形温度（Ｔｄ）から８０℃低い温度（Ｔｄ－８０℃）～Ｔｄから１０℃低い温度（Ｔｄ－１０℃）の範囲内で加熱してフィルムのアニール処理を行うアニール工程、

を少なくとも備える熱可塑性液晶ポリマーフィルムの製造方法である。

[0016] また、本発明は、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムからなる少なくとも１つのフィルム層と、少なくとも１つの金属層とを備え、前記フィルム層と金属層とを交互に積層させた積層構造を有する積層体についても包含する。

[0017] この積層体では、超ロープロファイルの金属箔を用いることができ、例えば金属層の表面粗さは、フィルムの厚さの５０分の１以下であってもよい。

[0018] さらに、本発明は、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、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面に形成された導体回路層と、

を少なくとも含む回路基板を包含する。なお、この回路基板は、複数の導体回路層を備えていてもよい。

[0019] さらにまた、本発明は、積層体の製造方法についても包含し、前記製造方法は、

（ｉ）請求項１～４のいずれか一項に記載の液晶ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に金属層が熱圧着された金属積層フィルムを準備する金属積層フィルム準備工程と、

（ｉｉ）複数の前記金属積層フィルム同士を、または少なくとも一つの金属積層フィルムと少なくとも一つの熱可塑性液晶ポリマーフィルムとを、フィルム層と金属層とが交互に積層した状態で積み重ねた基板セットを、少なくとも１セット準備して、対向する加熱加圧盤間に装着する基板セット装着工程と、

（ｉｉｉ）前記加熱加圧盤を加熱して、前記装着された基板セットを熱圧着によって接合する接合工程と、

を含む積層体の製造方法であって、

前記加熱加圧盤は、金属層の熱膨張を吸収するための微小凸部を有している。

[0020] この製造方法において、加熱加圧盤に形成された微小凸部は、基板セット側において加熱加圧盤の端部から中央部に向かって盛り上がる凸部であってもよく、中央部における凸部の高さが１０～５００μｍ程度であってもよい。

[0021] なお、本発明において、ＭＤ方向とはフィルムの機械軸方向を意味し、ＴＤ方向とはこれと直交する方向を意味する。

発明の効果

[0022] 本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、液晶ドメイン構造を制御したフィルムであるため、熱可塑性フィルムであっても、加熱前後の誘電特性

を安定させるができる。

[0023] 特に、このようなフィルムでは、温度・水分環境が変動した場合や、特に、高温および／または高湿条件下にフィルムを曝した場合であっても、液晶ポリマーフィルムの優れた誘電特性を維持することができる。

[0024] さらに、本発明では、特定の加熱加圧盤を有する熱圧着装置を用いることにより、熱圧着後であっても優れた誘電特性を維持できる積層体や回路基板を効率よく作製することができる。

図面の簡単な説明

[0025] この発明は、添付の図面を参考にした以下の好適な実施形態の説明からより明瞭に理解されるであろう。しかしながら、実施形態および図面は単なる図示および説明のためのものであり、この発明の範囲を定めるために利用されるべきでない。この発明の範囲は添付のクレームによって定まる。

[図1]本発明の実施例３の積層板を作製する工程を説明するための概略断面図である。

[図2]本発明の比較例３の積層板を作製する工程を説明するための概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、１～１００ＧＨｚの周波数において、フィルムを加熱する前の比誘電率（ε_{r1}）に対するフィルムを加熱した後の比誘電率（ε_{r2}）の変化率が、フィルムを該フィルムの融点よりも２０℃低い温度から融点より２０℃高い温度の範囲で加熱した場合に、下記式（Ｉ）を満たす熱可塑性液晶ポリマーフィルムである。

$$|\varepsilon_{r2}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leqq 5 \qquad (I)$$

（式中、ε_{r1}は、フィルムを加熱する前の比誘電率であり、ε_{r2}は、フィルムを加熱した後の比誘電率ε_{r2}であり、これらの比誘電率は、同一の周波数において測定される。）

[0027] （熱可塑性液晶ポリマー）

前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、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特に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。

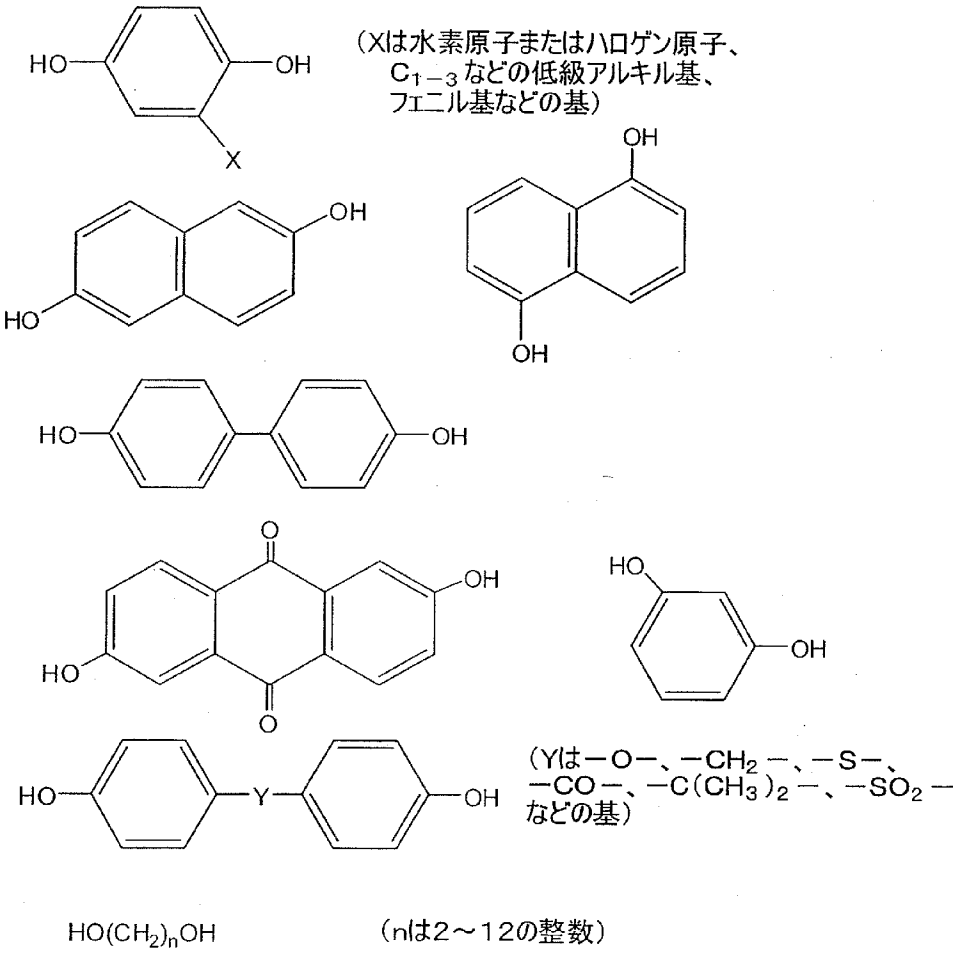
[0028] また熱可塑性液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルまたは芳香族ポリエステルアミドに、更にイミド結合、カーボネート結合、カルボジイミド結合やイソシアヌレート結合などのイソシアネート由来の結合等が導入されたポリマーであってもよい。

[0029] 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。

[0030] （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）

[表1]

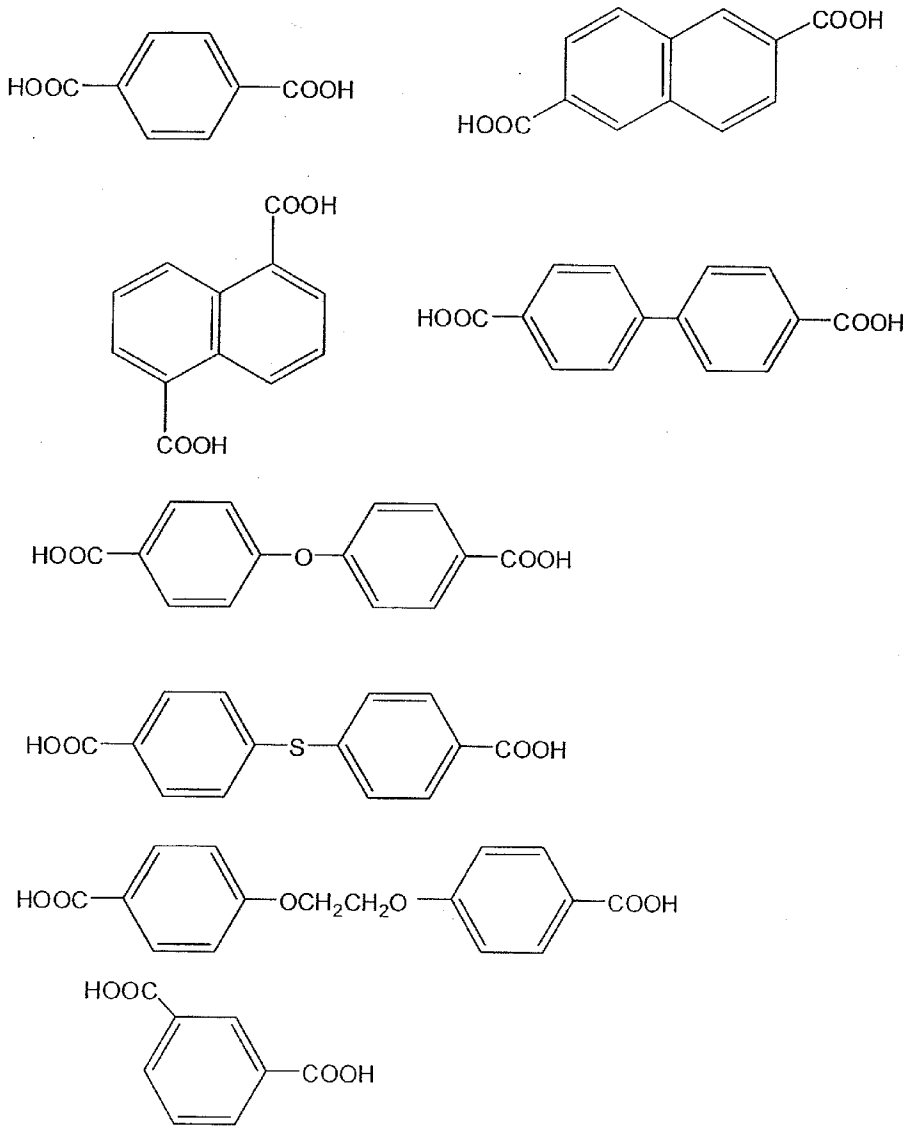
芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物の代表例の化学構造式



[0031] （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]

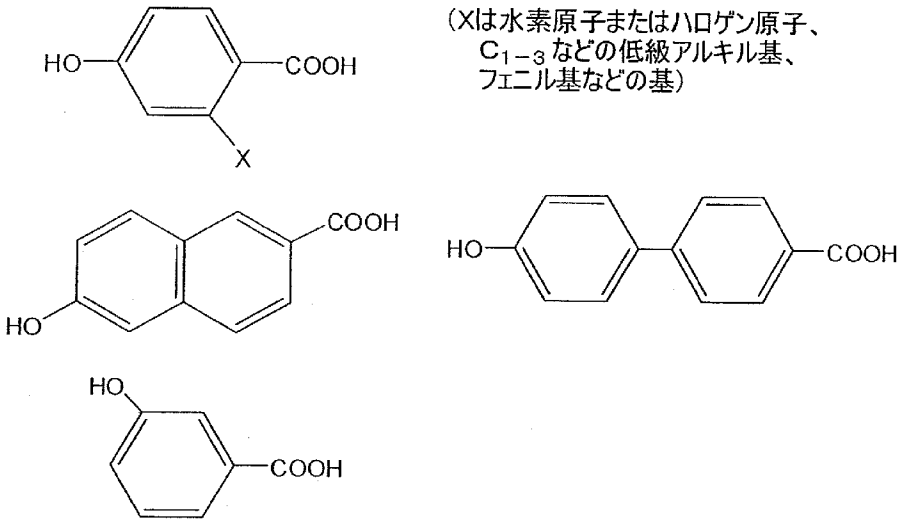
芳香族または脂肪族ジカルボン酸の代表例の化学構造式



[0032] （３）芳香族ヒドロキシカルボン酸（代表例は表３参照）

[表3]

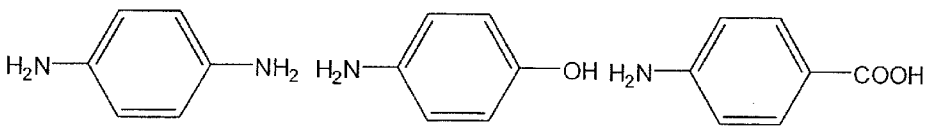
芳香族または脂肪族ヒドロキシカルボン酸の代表例の化学構造式



[0033] （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]

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

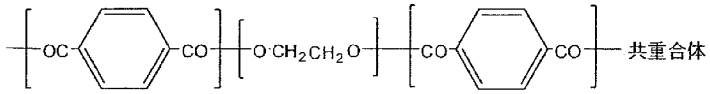


[0034] これらの原料化合物から得られる液晶ポリマーの代表例として表５および６に示す構造単位を有する共重合体を挙げることができる。

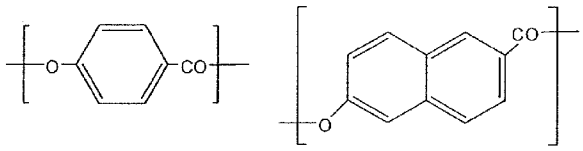
[0035]

[表5]

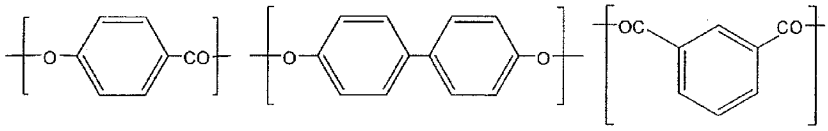
熱可塑性液晶ポリマーの代表例（1）

(A) 

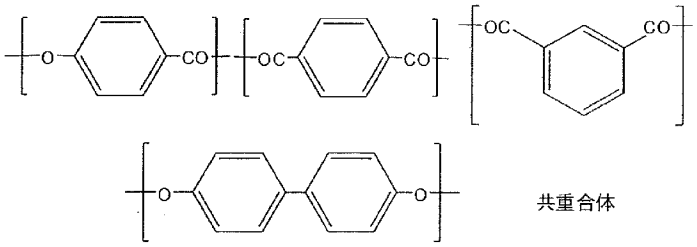
共重合体

(B) 

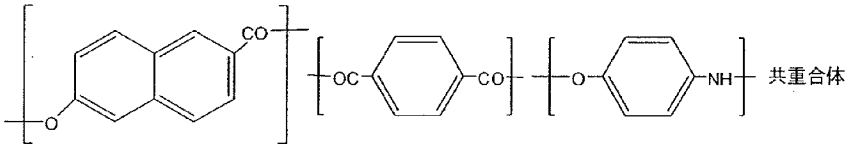
共重合体

(C) 

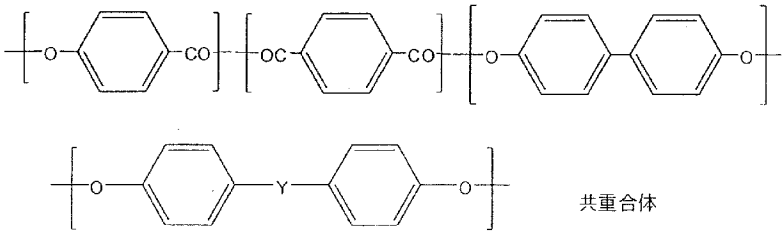
共重合体

(D) 

共重合体

(E) 

共重合体

(F) 

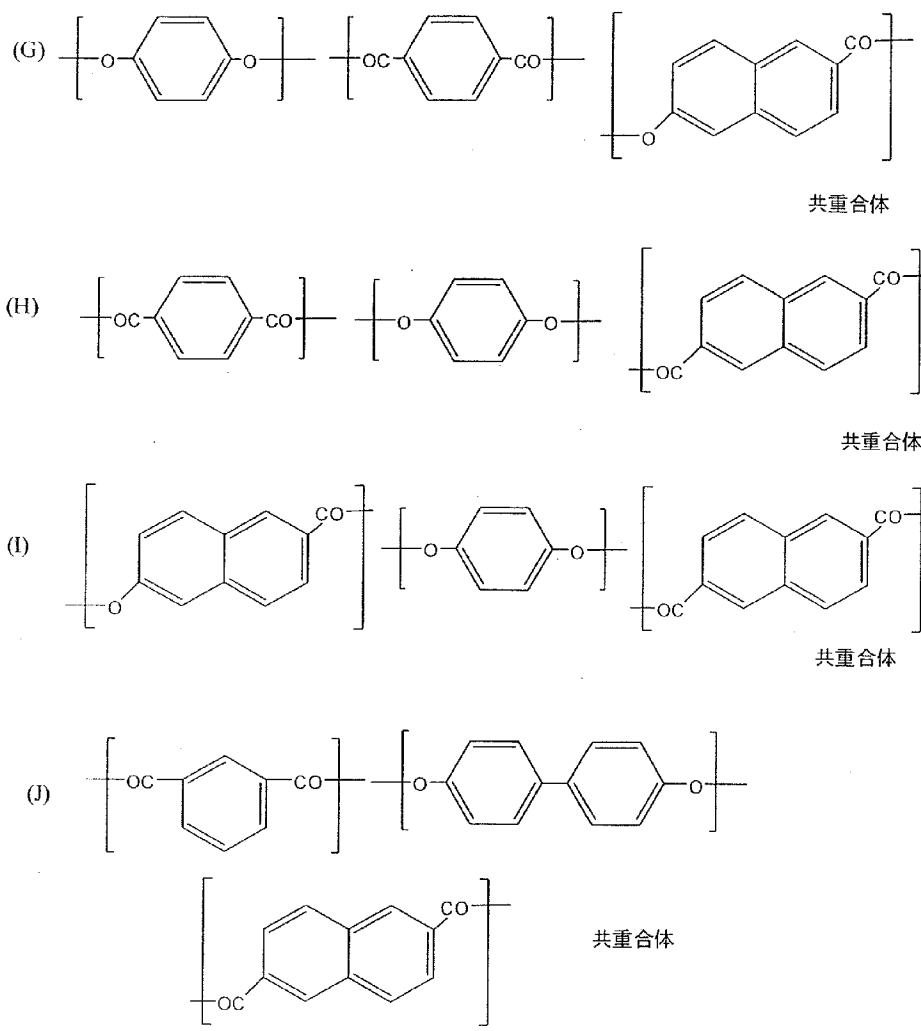
共重合体

（Yは－O－，－CH_2－，－S－などの基）

[0036]

[表6]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例（2）



[0037] 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－ヒドロシキー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－ヒドロシキー２－ナフトエ酸との繰り返し単位を含む重合体、（ｉｉ）ｐ－ヒドロキシ安息香酸および６－ヒドロシキー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と、４，４’－ジヒドロキシビフェニルおよびヒドロキノン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との繰り返し単位を含む重合体が好ましい。

[0038] 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－ヒドロシキー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－ヒドロシキー２－ナフトエ酸とのモル比（Ａ）／（Ｂ）は、液晶ポリマー中、（Ａ）／（Ｂ）＝１０／９０～９０／１０程度であるのが望ましく、より好ましくは、（Ａ）／（Ｂ）＝５０／５０～８５／１５程度であってもよく、さらに好ましくは、（Ａ）／（Ｂ）＝６０／４０～８０／２０程度であってもよい。

[0039] また、（ｉｉ）の重合体の場合、ｐ－ヒドロキシ安息香酸および６－ヒドロシキー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およびヒドロキノン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、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。

[0040] また、芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位と芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位とのモル比は、（Ｄ）／（Ｅ）＝９５／１００～１００／９５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。

[0041] なお、本発明にいう溶融時における光学的異方性とは、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。

[0042] 熱可塑性液晶ポリマーとして好ましいものは、融点（以下、Ｔｍと称す）が２６０～３６０℃の範囲のものであり、さらに好ましくはＴｍが２７０～３５０℃のものである。なお、Ｔｍは示差走査熱量計（（株）島津製作所ＤＳＣ）により主吸熱ピークが現れる温度を測定することにより求められる。

[0043] 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、ポリエス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、充填剤などを添加してもよい。

[0044] 本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、熱可塑性液晶ポリマーを押出成形して得られる。熱可塑性液晶ポリマーの剛直な棒状分子の方向を制御できる限り、周知のＴダイ法、ラミネート体延伸法などの任意の押出成形法が適用できるが、特にインフレーション法が好ましい。

[0045] 本発明では、押出成形の際、以下の第一工程から第五工程までの工程を組合わせて行うことにより、液晶ポリマーの分子構造を制御し、加熱による誘電特性の変化が小さいフィルムを製造することができる。

[0046]（第一工程）

第一工程では、溶融押出時の熱可塑性液晶ポリマーへの剪断速度を制御して、ダイから熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出する。この際、ダイから溶融押出する際に熱可塑性液晶ポリマーがダイ領域で受けるダイ剪断速度（単に、剪断速度と称する場合がある）は、製膜する厚みなどに応じて、２００秒$^{-1}$以上（例えば、２００～５０００秒$^{-1}$程度）、好ましくは３００～４０００秒$^{-1}$程度から選択することができる。

[0047]（第二工程）

第二工程では、押出後の冷却過程での縦横延伸比率を制御する。ダイから溶融押出されたシート（特に、リングダイを用いた場合には、円筒状シート）に対して、所定のドロー比（ＭＤ方向の延伸倍率に相当する）およびブロ

一比（ＴＤ方向の延伸倍率に相当する）で延伸を行う。この際の延伸倍率は、ＭＤ方向の延伸倍率（またはＤｒ）とＴＤ方向の延伸倍率（またはＢｒ）とのそれぞれの延伸倍率の比（Ｂｒ／Ｄｒ）として、例えば、１．５～５、好ましくは２．０～４．５程度であってもよい。

[0048]（第三工程）

第三工程では、押出成形後のフィルムを、熱収縮させることによって、フィルム内部に存在する歪みを緩和させる。

この際、熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、張力下（例えば、ＭＤ方向に２．０～３．０ｋｇ／ｍｍ^{2}程度）で、幅方向に１％以上の熱収縮、好ましくは１．５％以上、熱収縮させる。なお、熱収縮率の上限は、フィルムに応じて適宜決定されるが、通常幅方向で４％程度である。熱収縮を行う際の熱風乾燥炉の設定温度は、例えば２００～２９０℃程度、好ましくは２３０～２７０℃程度であってもよい。

[0049]（第四工程）

そして、第四工程では、一旦熱収縮させたフィルムを、更に溶融温度付近で加熱することによって、フィルム内部に存在する液晶ドメインの分子量を増加させる。このような液晶ドメインの分子量の増加は、フィルム自体の熱変形温度の増大として把握することができる。この場合、フィルムは、一旦、該フィルムの熱処理時に形態を保持し得る被着体（例えば、銅箔、アルミニウム箔などの金属箔）と積層した複合体として熱処理を行う。フィルムと被着体の接着は、通常、熱プレス、熱ローラー等の熱圧着によって行われる。このような複合体は、フィルムの熱膨張係数が被着体の熱膨張係数と同じ熱膨張係数（たとえば、１６×１０$^{-6}$～２６×１０$^{-6}$ｃｍ／ｃｍ／℃程度）になるように熱処理を行った後、フィルムの融点（Ｔｍ）付近の温度、すなわち、Ｔｍ－３０（℃）～Ｔｍ＋１０（℃）の範囲内、好ましくはＴｍ－２５（℃）～Ｔｍ＋５（℃）の範囲内において４～１２時間、好ましくは５～１０時間程度加熱させる。その結果、フィルムの熱変形温度は、原反フィルムの熱変形温度より、例えば、４０～８０℃程度、好ましくは、５０～６０

℃程度上昇する。

[0050] （第五工程）

第五工程では、アニール処理によって、得られたフィルムの内部歪みの緩和を行なう。具体的には、被着体からフィルムを剥がした後、この熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、フィルムの熱変形温度（Ｔｄ）から９０℃低い温度（Ｔｄ－９０℃）～Ｔｄから１０℃低い温度（Ｔｄ－１０℃）に制御した熱風乾燥炉に連続的に供給して、５～６０秒間程度、加熱処理を行い、内部歪みを０．３～３％程度、好ましくは０．５～２．５％程度除去する。

[0051] 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、熱可塑性ポリマーであるにもかかわらず、加熱前後における分子配向の変化を制御することができるため、高周波領域である１～１００ＧＨｚの周波数において、フィルムを加熱する前の比誘電率（ε_{r1}）に対する、フィルムを加熱した後の比誘電率（ε_{r2}）の変化率が、加熱前後で５％以下しか変化しない。

[0052] すなわち、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、該フィルムを、該フィルムの融点よりも３０℃低い温度から融点より１０℃高い温度の範囲で、例えば、少なくとも１時間（例えば、２時間）加熱した場合に、加熱前後における比誘電率に関し、下記式（Ｉ）を満たしている。

$$|\varepsilon_{r2}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leqq 5 \qquad (I)$$

（式中、ε_{r1}は、フィルムを加熱する前の比誘電率であり、ε_{r2}は、フィルムを加熱した後の比誘電率ε_{r2}であり、これらの比誘電率は、１～１００ＧＨｚの範囲内の同一の周波数において測定される。）

なお、ここで比誘電率は、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。

[0053] 好ましくは、１～１００ＧＨｚの周波数において、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムの加熱後の比誘電率（ε_{r2}）は、例えば２．６～３．５であってもよく、より好ましくは２．６～３．４であってもよい。

[0054] また、１～１００ＧＨｚの周波数において、前記熱可塑性液晶ポリマーフ

ィルムの加熱後の誘電正接（Ｔａｎδ$_2$）は、例えば０．００１から０．０１であってもよく、より好ましくは０．００１から０．００８であってもよい。

[0055] 好ましくは、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムの加熱後の比誘電率（ε$_{r2}$）および誘電正接（Ｔａｎδ$_2$）は、いずれも、測定温度が－１００～１００℃の温度範囲において上述の値を示していてもよい。

[0056] また好ましくは、前記熱可塑性液晶ポリマーフィルムの加熱後の比誘電率（ε$_{r2}$）および誘電正接（Ｔａｎδ$_2$）は、いずれも、２５℃５０％ＲＨおよび８５℃８５％ＲＨ条件に曝した後であっても、上述の値を示していてもよい。

[0057] 本発明において使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、任意の厚みであってもよく、そして、５ｍｍ以下の板状またはシート状のものをも包含する。ただし、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必要がある。しかしながら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、そのフィルムの膜厚は、１０～５００μｍの範囲内にあることが好ましく、１５～２００μｍの範囲内がより好ましい。フィルムの厚さが薄過ぎる場合には、フィルムの剛性や強度が小さくなることから、フィルム膜厚１０～２００μｍの範囲のフィルムを積層させて任意の厚みを得る方法を使用してもよい。

[0058] （積層体）

本発明の積層体は、前記熱可塑性ポリマーフィルムからなる少なくとも１つのフィルム層と、少なくとも１つの金属層とを備え、前記フィルム層と金属層とが交互に積層した積層構造を有している。なお、フィルム層が複数存在する場合、各フィルム層を形成する熱可塑性ポリマーフィルムは、それぞれ同じ融点を有するものであってもよく、異なる融点を有するものであってもよい。

[0059] 積層体は、熱可塑性ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に金属層を熱圧着により接着させて作製することができる。積層体は金属層を単層で備え

る単層積層体であってもよいし、複数の金属層を備えている多層積層体であってもよい。

[0060] なお、金属層で用いられる金としては、電気的接続に使用されるような金属が好適であり、銅、金、銀、ニッケル、アルミニウムなどを挙げることができるが、中でも銅が好適である。金属層の厚さは、１～５０μｍの範囲内が好ましく、５～２０μｍの範囲内がより好ましい。

[0061] また、本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、超ロープロファイルの金属と直接熱圧着することが可能であり、そのような金属層の表面粗さは、フィルムと対向する面において、フィルムの厚さの５０分の１以下、好ましくは６０分の１以下、さらに好ましくは７０分の１以下であってもよい。また、具体的な表面粗さとしては、例えば、５μｍ以下、好ましくは３μｍ以下であってもよい。

[0062] 本発明では、上述した熱可塑性液晶ポリマーフィルムの誘電特性に由来して、熱圧着によって金属層と積層した後であっても、低い誘電特性を維持することが可能である。例えば、熱圧着前のフィルムの比誘電率（ε_{r1}）に対する熱圧着後の積層体の比誘電率（ε_{r3}）の変化率は、下記式（ＩＩ)を満たしている。

$$|\varepsilon_{r3}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leqq 5 \qquad (II)$$

（式中、ε_{r1}は、熱圧着前のフィルムの比誘電率であり、ε_{r3}は、フィルムと金属層との熱圧着後の比誘電率であり、これらの比誘電率は、１～１００ＧＨｚの範囲内の同一の周波数において測定される。）

[0063] なお、ここで比誘電率は、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。

[0064] 好ましくは、１～１００ＧＨｚの周波数において、前記積層体の熱圧着後の比誘電率（ε_{r3}）は、例えば２．６～３．５であってもよく、より好ましくは２．６～３．４であってもよい。

[0065] また、１～１００ＧＨｚの周波数において、前記積層体の熱圧着後の誘電正接（Ｔａｎδ_3）は、例えば０．００１から０．０１であってもよく、より

好ましくは０．００１から０．００８であってもよい。

[0066] 好ましくは、前記積層体の熱圧着後の比誘電率（ε_{r3}）および誘電正接（$Tan\delta_3$）は、いずれも、測定温度が－１００～１００℃の温度範囲において上述の値を示していてもよい。

[0067] また好ましくは、前記積層体の熱圧着後の比誘電率（ε_{r3}）および誘電正接（$Tan\delta_3$）は、いずれも、２５℃５０％ＲＨおよび８５℃８５％ＲＨ条件に曝した後であっても、上述の値を示していてもよい。

[0068] このような積層体は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの誘電特性が変化しない限り、熱プレス、熱ローラー等の熱圧着方法を利用して製造することが可能であるが、特に、発明者らは、今般、積層体または回路基板を効率よく製造するための新規な方法を見出した。

[0069] その製造方法は、（ｉ）請求項１～４のいずれか一項に記載の液晶ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に金属層が熱圧着された金属積層フィルムを準備する金属積層フィルム準備工程と、

（ｉｉ）複数の前記金属積層フィルム同士を、または少なくとも一つの金属積層フィルムと少なくとも一つの熱可塑性液晶ポリマーフィルムとを、フィルム層と金属層とが交互に積層した状態で積み重ねた基板セットを、少なくとも１セット準備して、対向する加熱加圧盤間に装着する基板セット装着工程と、

（ｉｉｉ）前記加熱加圧盤を加熱して、前記装着された基板セットを熱圧着によって接合する接合工程と、

を含む積層体の製造方法であって、

前記加熱加圧盤が、金属層の熱膨張を吸収するための微小凸部を有している製造方法である。

[0070] この製造方法では、加熱加圧盤が金属層の熱膨張を吸収するための微小凸部を有しているため、従来、加熱加圧盤により熱プレスを行なう際に必要であった金属層の熱膨張吸収部材を用いる必要がなくなって、熱プレスの際の熱伝導率が向上し、熱プレスのサイクル時間を従来よりも大幅に短縮するこ

とが可能となる。

[0071] 前記微小凸部は、金属層の熱膨張率に応じて適宜設定することができ、例えば、金属の熱膨張率に応じて、例えば、微小凸部は、基板セット側において加熱加圧盤の端部から中央部に向かって盛り上がるなだらかな凸部であって、中央部における高さが、例えば、１０～５００μｍ程度、好ましくは１００～２００μｍ程度であってもよい。

[0072] なお、前記積層体の製造方法は、本発明の特定の熱可塑性液晶ポリマーフィルムに対して有効に利用できるだけでなく、熱プレスサイクルを短縮できるという点では、従来使用されている市販の熱可塑性液晶ポリマーフィルム（例えば、（株）クラレ社から上市されているベクスターシリーズ）に対しても有効に利用することができる。

[0073]（回路基板）

回路基板は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと、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面に形成された導体回路層と、を少なくとも含んでいる。

[0074] 導体回路の形成は公知の方法に従って実施することができる。具体例を示せば、（ａ）熱可塑性液晶ポリマーフィルムと金属層とを熱圧着により積層した後、エッチング処理等を施して、導体回路を形成する方法、（ｂ）熱可塑性液晶ポリマーフィルムの表面にスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などの気相法や湿式のメッキ法により導体層を形成し、導体回路とする方法などが挙げられる。

[0075] 金属層（または導体回路層）を形成するのに用いられる金属材料としては、前述の金属層において記載された各種金属を利用することができる。

[0076] また、前記積層体の製造方法は、回路基板を製造する方法として利用することが可能であり、この場合、金属層に必要に応じてパターンニングした金属積層フィルムを用いる以外は、上記の製造方法と同様にして、回路基板を製造することが可能である。

[0077] 回路基板は単数の金属層（または導体回路層）を備える単層回路基板であ

ってもよいが、回路基板に対する高機能化への要求を満たすためには、複数の金属層（または導電パターン層）を備える多層回路基板（例えば、２層回路基板、３層回路基板、４層回路基板など）であるのが好ましい。この場合、回路基板において、必要に応じてパターニングされた金属層は、所定のパターンの信号ラインやグラウンドプレーンラインとして用いられる。

[0078] 回路基板は、高周波領域であっても、加熱前後で安定した比誘電率を有しているため、高周波回路基板として用いることが可能である。高周波回路基板としては、単に高周波信号のみを伝送する回路からなるものだけでなく、高周波信号を低周波信号に変換して、生成された低周波信号を外部へ出力する伝送路や、高周波対応部品の駆動のために供給される電源を供給するための伝送路等、高周波信号ではない信号を伝送する伝送路も同一平面上に併設された回路も含まれる。

[0079] このような伝送路としては、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、コプレナー線路、平行線路などの公知または慣用の伝送線路を例示することができる。

実施例

[0080] 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。

[0081] ［融点］

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、供試フィルムを２０℃／分の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を５０℃／分の速度で５０℃まで急冷し、再び２０℃／分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、フィルムの融点として記録した。

[0082] ［熱収縮率］

熱収縮率は、前記の熱収縮前後の試験片の寸法をノギスで測定し、次式により算出した。

[数1]

$$\text{熱収縮率（％）} = \frac{\text{熱収縮率前の寸法} - \text{熱収縮率後の寸法}}{\text{熱収縮率前の寸法}} \times 100$$

[0083] [熱変形温度]

熱機械分析装置（ＴＭＡ）を用いて、幅５ｍｍ、長さ２０ｍｍのフィルムの両端に１ｇの引張荷重をかけ、室温から５℃／分の速度で、フィルムが破断するまで昇温したときの、急激な膨張（伸び）が発生した温度であり、温度～変形曲線における高温側のベースラインの接線と低温側のベースラインの接線の交点の温度を熱変形温度とする。

[0084] [内部歪み]

２次元測長器を用いて、加熱前の長さに対して加熱後の長さを測定し、次式により算出した。

内部歪み（％）＝（加熱後の長さ－加熱前の長さ）／加熱後の長さ　×１００

[0085] [膜厚]

膜厚は、デジタル厚み計（株式会社ミツトヨ製）を用い、選られたフィルムをＴＤ方向に１ｃｍ間隔で測定し、中心部および端部から任意に選んだ１０点の平均値を膜厚とした。

[0086] [銅箔表面の粗度]

形状測定顕微鏡（キーエンス(株)製、型式：ＶＫ－８１０） を用い、測定倍率１０００倍で銅箔の表面粗度（Ｒｚ）を測定した。測定はＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９９４に準拠した方法により行った。表面粗度（Ｒｚ）は、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さを抜き取り、最高から５番目までの山頂（凸の頂点）の標高の平均値と、最深から5番目までの谷底（凹の底点）の標高の平均値との差をμｍで表わしたもので、十点平均粗さを示している。

[0087] [誘電特性]

誘電率測定は周波数１０ＧＨｚで共振摂動法により実施した。ネットワー

クアナライザ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製「Ｅ８３６２Ｂ」）に１ＧＨｚの空洞共振器（（株）関東電子応用開発）を接続し、空洞共振器に微小な材料（幅：２．７ｍｍ×長さ：４５ｍｍ）を挿入し、温度２０℃、湿度６５％ＲＨ環境下、９６時間の挿入前後の共振周波数の変化から材料の誘電率および誘電正接を測定した。

[0088] ［接着強度］

液晶ポリマーフィルムと金属層との積層体から１．０ｃｍ幅の剥離用試験片を作製し、液晶ポリマーフィルムを両面接着テープで平板に固定し、ＪＩＳ　Ｃ　５０１６に準じて１８０°法により、積層体を５０ｍｍ／分の速度で剥離したときの強度（ｋＮ／ｍ）を測定した。

[0089] （実施例１）

熱可塑性液晶ポリエステル〔ベクトラＡ９５０（商品名）、ポリプラスチックス社製〕を単軸押出機で加熱混練し、ダイ直径３３．５ｍｍ、ダイスリット間隔５００μｍの環状インフレーションダイから、ダイ剪断速度１０００秒$^{-1}$で溶融押出し（第一工程）、その後ＭＤ方向の延伸倍率（またはＤｒ）に対するＴＤ方向の延伸倍率（またはＢｒ）の比（Ｂｒ／Ｄｒ）が３となるように延伸を行った（第二工程）。ついで、得られた原反フィルム（融点２８０℃）を張力下で２６０℃に設定した熱風乾燥炉で加熱することにより、２％熱収縮させた（第三工程）。さらに、この熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、一旦、厚さ５０μｍのアルミニウム箔と熱接着させて複合体とし、２７０℃に制御した熱風炉で３０秒間加熱し、熱膨張係数を１８×１０$^{-6}$ｃｍ／ｃｍ／℃に変化させ、続いて、この複合体を２７０℃（原反フィルムのＴｍ－１０℃）に制御した熱風循環式熱処理炉に１０時間供給することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度を８０℃増大させた（第四工程）。そして、被着体からフィルムを剥がした後、このフィルムを、２００℃（原反フィルムのＴｄ－６０℃）に制御した炉長１ｍの熱風循環式熱処理炉に１ｍ／分の速度で供給して加熱処理を行い、内部歪みを１％除去した（第五工程）。得られたフィルムは、１～１００ＧＨｚで測定された比誘電

率が３．３であった。

[0090]（実施例２）

熱可塑性液晶ポリエステル〔ベクトラＡ９５０（商品名）、ポリプラスチックス社製〕を単軸押出機で加熱混練し、ダイ直径３３．５ｍｍ、ダイスリット間隔３５０μｍの環状インフレーションダイから、ダイ剪断速度２０００秒$^{-1}$で溶融押出し（第一工程）、その後ＭＤ方向の延伸倍率（またはＤｒ）に対するＴＤ方向の延伸倍率（またはＢｒ）の比（Ｂｒ／Ｄｒ）が４となるように延伸を行った（第二工程）。ついで、得られた原反フィルム（融点２８０℃）を張力下で２６０℃に設定した熱風乾燥炉で加熱することにより、３％熱収縮させた（第三工程）。さらに、この熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、一旦、厚さ５０μｍのアルミニウム箔と熱接着させて複合体とし、２７０℃に制御した熱風炉で１０秒間加熱し、熱膨張係数を１０×１０$^{-6}$ｃｍ／ｃｍ／℃に変化させた。続いて、この複合体を２６０℃（原反フィルムのＴｍ－２０℃）に制御した熱風循環式熱処理炉に８時間供給することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度を４０℃増大させた（第四工程）。そして、被着体からフィルムを剥がした後、このフィルムを、２３０℃（原反フィルムのＴｄ－３０℃）に制御した炉長１ｍの熱風循環式熱処理炉に１ｍ／分の速度で供給して加熱処理を行い、内部歪みを２％除去した（第五工程）。得られたフィルムは、１～１００ＧＨｚで測定された比誘電率が３．１であった。

[0091]（比較例１）

熱可塑性液晶ポリエステル〔ベクトラＡ９５０（商品名）、ポリプラスチックス社製〕を単軸押出機で加熱混練し、ダイ直径３３．５ｍｍ、ダイスリット間隔５００μｍの環状インフレーションダイから、ダイ剪断速度１０００秒$^{-1}$で溶融押出し（第一工程）、その後ＭＤ方向の延伸倍率（またはＤｒ）に対するＴＤ方向の延伸倍率（またはＢｒ）の比（Ｂｒ／Ｄｒ）が３となるように延伸を行った（第二工程）。ついで、得られた原反フィルム（融点２８０℃）を張力下で２６０℃に設定した熱風乾燥炉で加熱することにより

、１％熱収縮させた（第三工程）。さらに、この熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、一旦、厚さ５０μｍのアルミニウム箔と熱接着させて複合体とし、２６０℃に制御した熱風炉で３０秒間加熱し、熱膨張係数を１０×１０$^{-6}$ｃｍ／ｃｍ／℃に変化させた。得られたフィルムは、１～１００ＧＨｚで測定された比誘電率が３．０であった。

[0092] （比較例２）

熱可塑性液晶ポリエステル〔ベクトラＣ９５０（商品名）、ポリプラスチックス社製〕を単軸押出機で加熱混練し、ダイ直径３３．５ｍｍ、ダイスリット間隔４００μｍの環状インフレーションダイから、ダイ剪断速度１０００秒$^{-1}$で溶融押出し（第一工程）、その後ＭＤ方向の延伸倍率（またはＤｒ）に対するＴＤ方向の延伸倍率（またはＢｒ）の比（Ｂｒ／Ｄｒ）が３となるように延伸を行った（第二工程）。ついで、得られた原反フィルム（融点３２０℃）を張力下で２７０℃に設定した熱風乾燥炉で加熱することにより、１％熱収縮させた（第三工程）。さらに、この熱可塑性液晶ポリマーフィルムを、一旦、厚さ５０μｍのアルミニウム箔と熱接着させて複合体とし、２８０℃に制御した熱風炉で３０秒間加熱し、熱膨張係数を１０×１０$^{-6}$ｃｍ／ｃｍ／℃に変化させた。続いて、この複合体を２８０℃（原反フィルムのＴｍ－４０℃）に制御した熱風循環式熱処理炉に６時間供給することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの熱変形温度を４０℃増大させた（第四工程）。得られたフィルムは、１～１００ＧＨｚで測定された比誘電率が３．２であった。

[0093] 実施例および比較例で得られたフィルムを、一旦得られたフィルムの融点で６０分間加熱し、－１００～１００℃の温度範囲において、その比誘電率および誘電正接を測定した。さらに、前記加熱したフィルムを、更に一旦２５℃５０％ＲＨおよび８５℃８５％ＲＨにおいて、それぞれ９６時間放置し、放置後のフィルムの比誘電率および誘電正接を測定した。実施例および比較例で得られたフィルムの物性を、表７に示す。

[0094]

[表7]

	材料	加熱後の比誘電率の変化（%）	-100から100℃		25℃50%RHから85℃85%RH	
			比誘電率	誘電正接	比誘電率	誘電正接
実施例1	A	1	3．3	0．002	3．4	0．008
実施例2	B	4	3．2	0．004	3．4	0．009
比較例1	C	10	3．3	0．015	3．4	0．015
比較例2	D	20	3．7	0．010	3．8	0．020

【材料】

	原料ポリマー	第一工程せん断速度（/秒）	第二工程延伸比（横／縦）	第三工程熱収縮率（%）	第四工程熱変形温度（℃）	第五工程除去内部歪み（%）	比誘電率（1-100GHz）
A	ベクトラA	500	3	2	320	1	3．3
B	ベクトラA	2000	4	3	300	2	3．1
C	ベクトラA	500	3	1	260	0	3．0
D	ベクトラC	1000	3	0	300	0	3．2

[0095] 表7に示すように、実施例1および2の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、加熱前後で比誘電率がほとんど変化していない。一方、比較例1および2の熱可塑性液晶ポリマーフィルムでは、加熱前と比べて、加熱後の比誘電率が大きく変化している。また、実施例1および2のフィルムは、加熱後においても幅広い温度範囲および高温・高湿条件下において低い比誘電率および誘電正接を維持しているが、比較例1および2は、いずれも、加熱後の誘電率および誘電正接が上昇している。また、高温・高湿条件下では、これらの誘電特性はさらに悪化している。

[0096] （実施例3）

実施例1で作製された熱可塑性液晶ポリマーフィルムの両面に厚さ18μmの銅箔（銅箔の粗度3μm）を重ね合わせ、真空熱プレス装置を用いて、温度が300℃、圧力が30Kg／cm^{2}の条件で加熱圧着することにより、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと銅箔からなる金属積層フィルムを作製した。次いで、2枚の金属積層フィルムの間に上記実施例1で作製されたフィル

ムをさらに中間シートとして挟み、加熱加圧盤に１０セット準備した。なお、この加熱加圧盤は、基板セット側において、端部から中央部に向かってなだらかな凸部を有しており、中央部における凸部の高さは約１００μｍである。

[0097] 図１に示すように、各基板セット１２は、その外側に離型材１４およびクッション材１６を介して加熱加圧盤１８，１８に挟まれた状態で、熱圧着装置１０にセットされている。また、ステンレス板１９，１９は、加熱加圧盤側においてのみ配設され、全ての基材セットを挟み込むようにして配設されている。

[0098] この状態で、加熱加圧盤１８を加熱したところ、基板セット１２は速やかに２９５℃まで昇温し、総プレス時間３０分間で複数の多層積層板を形成した。得られた多層積層板の界面接着強度は、０．８ｋＮ／ｍであった。

[0099] （比較例３）

熱可塑性液晶ポリマーフィルムとして、比較例１を用いる以外は、実施例３と同様にして、基板セットを実施例３と同じセット数準備した。次いで、図２に示すように、各基板セット２２を、その外側に離型材１４、クッション材１６およびステンレス板１９を介して加熱加圧盤２８，２８に挟まれた状態で熱圧着装置２０にセットした。なお、この加熱加圧盤２８は、微細凸部を有していない。また、この熱圧着装置では、加熱加圧盤側においてのみ全ての基材セットを挟み込むようにして、銅箔の歪みを補正するためのプレスパッド２５が配設されている。さらに、銅箔の歪みを補正するため、各基板セット間においてクッション材の間にステンレス板１９を挿入しているとともに、ステンレス板１９の両側にクッション材１６を配設している。

[0100] この状態で、加熱加圧盤２８を加熱したところ、比較例３は、実施例３と異なって、各基板セット間にステンレス板を必要とするだけでなく、プレスパッドも必要であるため、基板セット２２が２９５℃まで昇温するのに時間がかかり、複数の多層積層板を形成するための総プレス時間は１２０分間であった。得られた多層積層板の界面接着強度は、

０．８ｋＮ／ｍであった。

[0101] 実施例３および比較例３で得られた多層積層板の比誘電率および誘電正接を、－１００～１００℃の温度範囲において、測定した。さらに、前記多層積層板を、更に一旦２５℃５０％ＲＨおよび８５℃８５％ＲＨにおいて、それぞれ９６時間放置し、放置後の多層積層板の比誘電率および誘電正接を測定した。

実施例３および比較例３で得られた多層積層板の物性を、表８に示す。

[0102] [表8]

	材料	熱圧着後の積層体の比誘電率の変化（%）	-100から100℃		25℃50%RHから85℃85%RH	
			比誘電率	誘電正接	比誘電率	誘電正接
実施例３	A	1	３．３	０．００２	３．４	０．００８
比較例３	C	8	３．１	０．００３	３．２	０．０１０

[0103] 表８に示すように、実施例３の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、加熱前後で比誘電率がほとんど変化していない。また、超ロープロファイルの銅箔を用いても、多層積層板から熱可塑性液晶ポリマーが流れ出すことはなかった。一方、比較例３の多層積層体では、加熱前と比べて、加熱後の比誘電率が大きく変化している。また、超ロープロファイルの銅箔を用いたため、多層積層板から熱可塑性液晶ポリマーが流れ出した。

[0104] なお、参考例として言及すると、実施例１の熱可塑性液晶ポリマーフィルムに代えて比較例１の熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いる以外は実施例３と同様にして熱プレスを行う場合、超ロープロファイルの銅箔であっても流れ出すことなく、効率よく多層積層板を作製することが可能である。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明の熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、電気・電子製品の基板材料として利用することが可能である。また、本発明によれば、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを備える基板セットを効率よく提供することができる。

[0106] 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液晶ポリマーフィルム（以下、これを熱可塑性液晶ポリマーフィルムと称する）であって、

１～１００ＧＨｚの周波数において、フィルムを加熱する前の比誘電率（ε_{r1}）に対するフィルムを加熱した後の比誘電率（ε_{r2}）の変化率が、フィルムを該フィルムの融点よりも３０℃低い温度から融点より１０℃高い温度の範囲で１時間加熱した場合に、下記式（Ｉ）を満たす熱可塑性液晶ポリマーフィルム。

$$|\varepsilon_{r2}-\varepsilon_{r1}|/\varepsilon_{r1}\times 100\leqq 5 \qquad (I)$$

（式中、ε_{r1}は、フィルムを加熱する前の比誘電率であり、ε_{r2}は、フィルムを加熱した後の比誘電率であり、これらの比誘電率は、同一の周波数において測定される。）

[請求項2] 請求項１において、加熱後のフィルムの比誘電率（ε_{r2}）が２．６から３．５であるとともに、前記フィルムの誘電正接（$Tan\delta_2$）が０．００１から０．０１である液晶ポリマーフィルム。

[請求項3] 請求項１または２において、加熱後のフィルムの比誘電率（ε_{r2}）がー１００～１００℃の温度範囲において２．６から３．５であるとともに、前記フィルムの誘電正接（$Tan\delta_2$）が０．００１から０．０１である液晶ポリマーフィルム。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項において、加熱後のフィルムを２５℃５０％ＲＨおよび８５℃８５％ＲＨ条件下に曝した後の比誘電率（ε_{r2}）が２．６から３．５であるとともに、前記フィルムの誘電正接（$Tan\delta_2$）が０．００１から０．０１である液晶ポリマーフィルム。

[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からなる少なくとも１つのフィルム層と、少なくとも１つの金属層とを備え、前記フィルム層と前記金属層とを交互に積層させた積層構

造を有する積層体。

[請求項6] 請求項５において、金属層の表面粗さが、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの厚さの５０分の１以下である積層体。

[請求項7] 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と、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面に形成された導体回路層と、

を少なくとも含む回路基板。

[請求項8] 請求項７において、回路基板が複数の導体回路層を備える回路基板。

[請求項9] （ｉ）請求項１～４のいずれか一項に記載の液晶ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に金属層が熱圧着された金属積層フィルムを準備する金属積層フィルム準備工程と、

（ｉｉ）複数の前記金属積層フィルム同士を、または少なくとも一つの金属積層フィルムと少なくとも一つの熱可塑性液晶ポリマーフィルムとを、フィルム層と金属層とが交互に積層した状態で積み重ねた基板セットを、少なくとも１セット準備して、対向する加熱加圧盤間に装着する基板セット装着工程と、

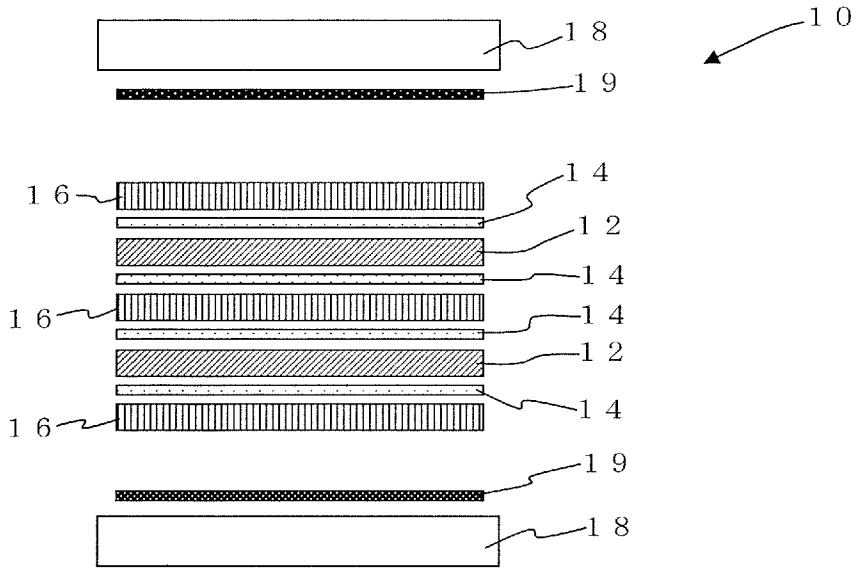
（ｉｉｉ）前記加熱加圧盤を加熱して、前記装着された基板セットを熱圧着によって接合する接合工程と、

を含む積層体の製造方法であって、

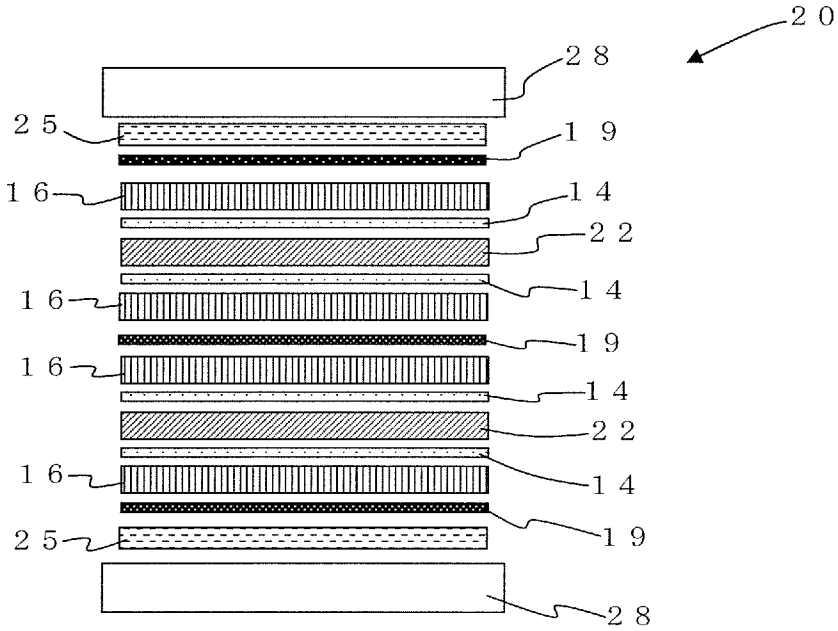
前記加熱加圧盤が、金属層の熱膨張を吸収するための微小凸部を有している製造方法。

[請求項10] 請求項９の製造方法において、加熱加圧盤に形成された微小凸部が、基板セット側において加熱加圧盤の端部から中央部に向かって盛り上がる凸部であって、中央部における高さが１０～５００μｍである製造方法。

[図1]


10
18
19
16
14
12
14
16
14
12
14
16
19
18

[図2]


20
28
25
19
16
14
22
14
16
19
16
14
22
14
16
19
25
28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/076086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01)i, *H05K1/03*(2006.01)i, *H05K3/46*(2006.01)i, *B32B15/08*(2006.01)n, *B32B37/10*(2006.01)n

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)
C08J5/18, H05K1/03, H05K3/46, B32B1/00-43/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2011-071815 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-229200 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text (Family: none)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 December, 2012 (28.12.12)	15 January, 2013 (15.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０７６０８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)n, B32B37/10(2006.01)n

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））

Int.Cl.　C08J5/18, H05K1/03, H05K3/46, B32B1/00-43/00

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2011-071815 A（株式会社クラレ）2011.04.07, 文献全体（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-229200 A（株式会社クラレ）2010.10.14, 文献全体（ファミリーなし）	1-10

☐　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	国際調査報告の発送日
２８．１２．２０１２	１５．０１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｓ　３６３６
岩本　昌大
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４