



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월04일  
(11) 등록번호 10-2518008  
(24) 등록일자 2023년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) B29C 35/02 (2018.01)  
B32B 15/08 (2006.01) B32B 7/023 (2019.01)  
(52) CPC특허분류  
C08J 5/18 (2021.05)  
B29C 35/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-7036848  
(22) 출원일자(국제) 2020년04월16일  
심사청구일자 2021년12월20일  
(85) 번역문제출일자 2021년11월10일  
(65) 공개번호 10-2022-0005005  
(43) 공개일자 2022년01월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/016680  
(87) 국제공개번호 WO 2020/218139  
국제공개일자 2020년10월29일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-082063 2019년04월23일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020150001770 A\*  
JP08090570 A  
KR1020080031025 A  
KR1020120136195 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 쿠라레  
일본국 오카야마현 구라시킴시 사카즈1621  
(72) 발명자  
사와다 다카후미  
일본 에히메현 사이조시 츠이타치 892번지 주식회  
사 쿠라레 나이  
아사다 미츠노리  
일본 도쿄도 지요다구 오테마치 1초메 1방 3고 주  
식회사 쿠라레 나이  
아리모토 기쿠오  
일본 에히메현 사이조시 츠이타치 892번지 주식회  
사 쿠라레 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 안국현

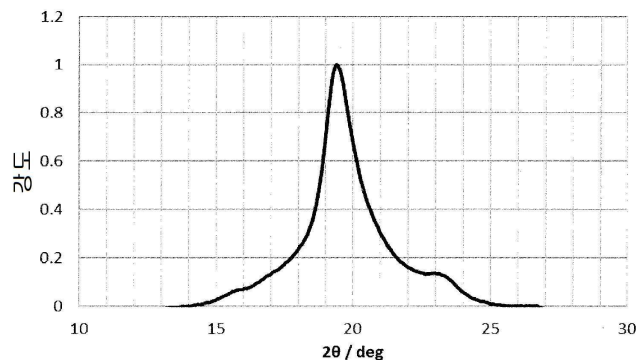
(54) 발명의 명칭 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체, 및 성형체, 그리고 그것들의 제조 방법

(57) 요약

배선 기관의 다층화를 실시할 때에 프로세스량이 넓고, 높은 내열성과 생산성을 양립시키는 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체를 제공한다. 열가소성 액정 폴리머 필름은, 광학적으로 이방성의 용융상을 형성할 수 있는 폴리머인 열가소성 액정 폴리머로 구성되고, 상기 폴리머 부분은, 광학 X 선 회절 측정으로 검출되는

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



회절 프로파일에 있어서,  $2\theta = 14 \sim 26$  도에 있어서의 베이스라인 상의 적분 강도를 A,  $2\theta = 22.3 \sim 24.3$  도에 있어서 메인 피크의 프로파일을 일차 함수에 근사시켜 제거한 후의 서브 피크의 프로파일의 적분 강도를 B,  $B/A \times 100 = UC$  로 하였을 때, 하기 식 (1) 을 충족한다.

$$0 \leq UC \leq 2.0 \quad (1)$$

(52) CPC특허분류

**B32B 15/08** (2013.01)

**B32B 7/023** (2019.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광학적으로 이방성의 용융상을 형성할 수 있는 폴리머 (이하, 열가소성 액정 폴리머라고 칭한다) 로 구성되고, 상기 폴리머 부분에 있어서, 광각 X 선 회절 측정으로 검출되는 회절 프로파일에 있어서, 베이스라인 상의 강도의,  $2\theta = 14$  도에서  $2\theta = 26$  도까지의 적분치를 A,  $2\theta = 22.3 \sim 24.3$  도에 있어서 메인 피크의 프로파일을 일차 함수에 근사시켜 제거한 후의 서브 피크의 프로파일의 적분 강도를 B,  $B/A \times 100 = UC$  로 하였을 때, 하기 식 (1) 을 충족하는, 열가소성 액정 폴리머 필름.

$$0 < UC \leq 2.0 \quad (1)$$

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 식 (2) 를 만족하는, 열가소성 액정 폴리머 필름.

$$0.1 \leq UC \leq 1.5 \quad (2)$$

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

$2\theta = 20 \pm 1$  도에 최대값이 존재하는 상기 메인 피크의 반치 전폭을 SC (도) 로 하였을 때,  $1.4 \leq SC$  를 만족하는, 열가소성 액정 폴리머 필름.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

시차 주사 열량계를 사용하여, 실온 내지  $400^\circ\text{C}$  의 온도 범위에서  $10^\circ\text{C}/\text{분}$  의 승온 속도로 나타나는 흡열 피크 위치가,  $310^\circ\text{C}$  이상인, 열가소성 액정 폴리머 필름.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름을 적어도 1 층 구비하는, 적층체.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

추가로, 금속층을 적어도 1 층 구비하는, 적층체.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속층이, 구리, 구리 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 철, 철 합금, 은, 은 합금, 및 이것들의 복합 금속종에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성되는, 적층체.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름으로 형성되거나 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름을 적어도 1 층 구비하는 적층체로 형성된, 성형체.

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,  
배선판인, 성형체.

#### 청구항 10

제 8 항에 있어서,  
고주파용 회로 기판, 차재용 센서, 모바일용 회로 기판, 또는 안테나인, 성형체.

#### 청구항 11

융점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 열가소성 액정 폴리머 필름에 대하여, 열처리를 실시하여 내열화하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,  
상기 열처리가, 1 단계 또는 복수 단계의 열처리이고, 상기 열가소성 액정 폴리머의 융점을  $T_{m0}$  으로 한 경우,  $T_{m0}\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하에서 제 1 열처리를 실시하여 내열화하는, 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 11 항에 있어서,  
열원으로서, 열풍 오븐, 증기 오븐, 전기 히터, 적외선 히터, 세라믹 히터, 열 롤, 열 프레스, 및 전자파 조사기에서 선택된 적어도 1 종이 사용되는, 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 11 항에 있어서,  
상기 열처리가 1 단계인, 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.

#### 청구항 15

열가소성 액정 폴리머로 구성된 폴리머층을 구비하는 적층체로서, 상기 폴리머층이, 융점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 적층체에 대하여, 열처리를 실시하여 내열화하는, 제 5 항에 기재된 적층체의 제조 방법.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,  
상기 열처리가, 1 단계 또는 복수 단계의 열처리이고, 상기 열가소성 액정 폴리머의 융점을  $T_{m0}$  으로 한 경우,  $T_{m0}\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하에서 제 1 열처리를 실시하여 내열화하는, 적층체의 제조 방법.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서,  
열원으로서, 열풍 오븐, 증기 오븐, 전기 히터, 적외선 히터, 세라믹 히터, 열 롤, 열 프레스, 및 전자파 조사기에서 선택된 적어도 1 종이 사용되는, 적층체의 제조 방법.

#### 청구항 18

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름, 및 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름을 적어도 1 층 구비하는 적층체 중 어느 하나 또는 양쪽 모두에 후가공을 실시함으로써, 성형체를 제조하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

- [0001] 본원은, 일본에서 2019년 4월 23일에 출원한 일본 특허출원 2019-082063호의 우선권을 주장하는 것이고, 그 전체를 참조에 의해 본 출원의 일부를 이루는 것으로서 인용한다.
- [0002] 본 발명은, 광학적으로 이방성의 용융상을 형성할 수 있는 폴리머 (이하, 열가소성 액정 폴리머라고 칭한다) 로 이루어지고, 내열성이 우수한 필름, 적층체, 및 성형체, 그리고 그것들의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0003] 최근, 전자·전기·통신 공업 분야에 있어서 기기의 소형화·경량화의 요구로부터, 프린트 배선 기판의 고밀도화의 필요성이 높아지고 있다. 이것에 수반하여, 배선 기판의 다층화, 배선 피치의 협폭화, 비아홀의 미세화 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 고밀도화 회로는, 비금속층과 금속층으로 이루어지는 금속 피복 적층판을 비금속층을 개재하여 다층화하여 제조된다. 종래, 프린트 배선 기판·회로는, 페놀 수지나 에폭시 수지 등의 열경화성 수지가 비금속층으로서 주로 사용되고, 동박 등의 금속층과 적층하여 제조되고 있다. 그러나, 열경화성 수지는 가열 반응에 의해 적절한 적층이 가능해질 때까지 시간을 필요로 하는 것이 알려져 있다.
- [0004] 이에 대하여, 생산성 향상을 목적으로, 복수 장의 동시 적층, 장치에 의한 동시 다단 제조가 일반적으로 채용되고 있다. 이와 같은 상황하, 열가소성 액정 폴리머 재료는 열가소성 수지인 것을 살린 생산성의 향상 효과를 기대할 수 있고, 또, 물성면에 있어서도 다른 재료와 비교하여 매우 낮은 흡수율과 유전 손실로부터 고주파 전송 용도를 대표로 하여 높이 주목을 끌고 있다.
- [0005] 열가소성 액정 폴리머 재료는 열가소성을 이용하여 열 압착에 의한 다층화가 가능해지는데, 그 한편으로, 다층화시의 내열성도 필요하다. 요컨대, 다층화에 사용되는 비금속층이 적당히 연화·가소화되고, 적층판의 금속층 또는 비금속층과 강고하게 밀착되는 조건에서 적층체가 제조될 때에도, 적층판의 비금속층이 높은 내열성을 갖는 경우, 프로세스창 (제조 조건의 최적 범위) 이 넓고 안정적인 제품이 제조 가능해진다.
- [0006] 다층 적층체의 안정적인 제조법으로서, 접착제를 사용하지 않는 예로서, 특허문헌 1 (일본 특허공보 제4004139호), 특허문헌 2 (일본 특허공보 제4138995호) 에는, 융점이 상이한 열가소성 액정 폴리머 필름과 금속층으로 이루어지는 금속 적층체와 비금속층의 다층 적층판의 제조 방법이 기재되어 있다.
- [0007] 특허문헌 3 (일본 특허공보 제3893930호) 에 제안된 다층 기판의 제조 방법에서는, 열가소성 수지로 이루어지는 복수의 시트재를 적층하고, 상기 적층 시트재를 1 개씩 시트재 유지구에 유지한 상태에서 가요성 재료를 개재하여 가열 및 가압을 실시함으로써, 종래의 배치형의 진공 챔버를 이용하지 않고, 다층 기판을 제조할 수 있다. 그 때문에, 그 제조 방법에 의하면, 종래의 배치형의 진공 챔버를 사용한 공정에 비해, 생산 효율을 대폭 향상시킬 수 있다.
- [0008] 재료 자체의 내열화에 관해서는, 열가소성 액정 폴리머 재료의 내열화로서, 특허문헌 4 (일본 특허공보 제3878741호) 에는, 융점이 300 ℃ 이하인 열가소성 액정 폴리머의 융점을 300 ℃ 이상으로 높이는 방법이 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4004139호  
(특허문헌 0002) 일본 특허공보 제4138995호  
(특허문헌 0003) 일본 특허공보 제3893930호  
(특허문헌 0004) 일본 특허공보 제3878741호

### 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 특허문헌 1 및 2 에 제안된 다층 적층판에서는, 저융점의 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하는 점에 서, 프로세스창을 넓히는 것이 곤란하다. 또, 열가소성 액정 폴리머 필름의 융점을 높이는 경우, 다단계에 의한 4 시간 이상의 열처리가 필요하기 때문에, 생산성이 부족하다는 문제점을 갖고 있다.
- [0011] 또, 특허문헌 3 에 제안된 방법에서는, 가요성 재료를 개재하여 적층 시트재를 급속 가열할 때, 열가소성 수지 가 가수 분해 반응을 일으켜, 예를 들어 열가소성 액정 폴리머 등에서는 수지의 유동성이 커져 도체 패턴의 위치가 어긋나거나, 수지 필름 중에 보이드가 발생한다는 문제점을 갖고 있다.
- [0012] 추가로 또, 특허문헌 4 에 기재된 방법에 있어서도, 다단계에 의해 4 시간 이상의 가열에 의해 열가소성 액정 폴리머의 융점을 높이는 것이 가능하지만, 이와 같은 방법은, 생산성이 부족하다는 문제점을 갖고 있다.
- [0013] 그 때문에, 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 다층화를 실시하는 데에 있어서 프로세스창을 넓히려면, 설 비나 접착제의 개선으로는 한계가 있어, 추가적인 다층화의 요구를 충분히 만족시키는 것에는 이르지 않았다. 또 단순히 융점을 높이는 것만으로는, 열가소성 액정 폴리머 필름 제조시의 생산성도 포함하여, 시장 요구를 만족시킬 수는 없었다.
- [0014] 따라서 본 발명의 목적은, 다층화를 실시할 때에 프로세스창이 넓은 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체, 및 성 형체, 그리고 이것들을 용이하게 제조 가능한 방법을 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 놀랍게도, 균일성이 높은 사방정 결정 구조를 갖 는 결정을 포함하고, 광각 X 선 회절 측정으로 검출되는  $2\theta = 14 \sim 26$  도의 적분 강도를 A,  $2\theta = 22.3 \sim 24.3$  도의 적분 강도를 B,  $B/A \times 100 = UC$  로 한 경우, UC 가 특정한 범위에 존재하는 열가소성 액정 폴리머 필름은, 내열화 공정에 있어서, 종래의 내열화 공정과는 상이한 메커니즘으로 결정 구조가 제어되어 내열화되어 있는 것, 그러한 열가소성 액정 폴리머 필름은, 요구하는 내열성에 맞춘 결정 형성에 필요로 하는 시간을 제어 할 수 있기 때문에, 내열화에 필요로 하는 시간이 단축되고 있을 뿐만 아니라, 적층 공정 및 회로 가공 공정의 쌍방에 있어서, 높은 내열성에서 유래한 넓은 프로세스창을 갖는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0016] 즉, 본 발명은, 이하의 양태로 구성될 수 있다.
- [0017] [양태 1]
- [0018] 광학적으로 이방성의 용융상을 형성할 수 있는 폴리머 (이하, 열가소성 액정 폴리머라고 칭한다) 로 구성되고,
- [0019] 상기 폴리머 부분에 있어서, 광각 X 선 회절 측정으로 검출되는 회절 프로파일에 있어서,  $2\theta = 14 \sim 26$  도에 있어서의 베이스라인 상의 적분 강도를 A,  $2\theta = 22.3 \sim 24.3$  도에 있어서 메인 피크의 프로파일을 일차 함수에 근사시켜 제거한 후의 서브 피크의 프로파일의 적분 강도를 B,  $B/A \times 100 = UC$  로 하였을 때, 하기 식 (1) 을 충족하는, 열가소성 액정 폴리머 필름.
- [0020]  $0 \leq UC \leq 2.0$  (1)
- [0021] [양태 2]
- [0022] 하기 식 (2) 를 만족하는, 양태 1 에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름.
- [0023]  $0.1 \leq UC \leq 1.5$  (2)
- [0024] [양태 3]
- [0025]  $2\theta = 20 \pm 1$  도에 최대값이 존재하는 상기 메인 피크의 반치 전폭 (Full width at half maximum (FWHM)) 을 SC (도) 로 하였을 때,  $1.4 \leq SC$  를 만족하는, 양태 1 또는 2 에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름.
- [0026] [양태 4]
- [0027] 시차 주사 열량계를 사용하여, 실온 내지  $400^\circ\text{C}$  의 온도 범위에서  $10^\circ\text{C}/\text{분}$  의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크 위치가,  $310^\circ\text{C}$  이상 (바람직하게는  $315^\circ\text{C}$  이상, 보다 바람직하게는  $320^\circ\text{C}$  이상) 인, 양태 1 ~ 3 중 어느 일 양태에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름.

- [0028] [양태 5]
- [0029] 양태 1 ~ 4 중 어느 일 양태에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름을 적어도 1 층 구비하는, 적층체.
- [0030] [양태 6]
- [0031] 추가로, 금속층을 적어도 1 층 구비하는, 양태 5 에 기재된 적층체.
- [0032] [양태 7]
- [0033] 상기 금속층이, 구리, 구리 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 철, 철 합금, 은, 은 합금, 및 이것들의 복합 금속층에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성되는, 양태 6 에 기재된 적층체.
- [0034] [양태 8]
- [0035] 양태 1 ~ 4 중 어느 일 양태에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름 또는 양태 5 ~ 7 중 어느 일 양태에 기재된 적층체로 형성된, 성형체.
- [0036] [양태 9]
- [0037] 배선판인, 양태 8 에 기재된 성형체.
- [0038] [양태 10]
- [0039] 고주파용 회로 기판, 차폐용 센서, 모바일용 회로 기판, 또는 안테나인, 양태 8 또는 9 에 기재된 성형체.
- [0040] [양태 11]
- [0041] 융점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상 (바람직하게는  $0.22\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상, 더욱 바람직하게는  $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상, 보다 더 바람직하게는  $0.26\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상) 인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 열가소성 액정 폴리머 필름 (재료 필름) 에 대하여, 열처리를 실시하여 내열화하는, 양태 1 ~ 4 중 어느 일 양태에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.
- [0042] [양태 12]
- [0043] 상기 열처리가, 1 단계 또는 복수 단계의 열처리이고, 열가소성 액정 폴리머의 융점을  $T_{m0}$  으로 한 경우,  $T_{m0}\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하, 바람직하게는  $(T_{m0} - 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하에서 제 1 열처리를 실시하여 내열화하는, 양태 11 에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.
- [0044] [양태 13]
- [0045] 열원으로서, 열풍 오븐, 증기 오븐, 전기 히터, 적외선 히터, 세라믹 히터, 열 롤, 열 프레스, 및 전자파 조사 기에서 선택된 적어도 1 종이 사용되는, 양태 11 또는 12 에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.
- [0046] [양태 14]
- [0047] 상기 열처리가 1 단계인, 양태 11 ~ 13 중 어느 일 양태에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름의 제조 방법.
- [0048] [양태 15]
- [0049] 열가소성 액정 폴리머로 구성된 폴리머층을 구비하는 적층체로서, 상기 폴리머층이 융점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상 (바람직하게는  $0.22\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상, 더욱 바람직하게는  $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상, 보다 더 바람직하게는  $0.26\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상) 인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 적층체에 대하여, 열처리를 실시하여 내열화하는, 양태 5 ~ 7 중 어느 일 양태에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0050] [양태 16]
- [0051] 상기 열처리가, 1 단계 또는 복수 단계의 열처리이고, 열가소성 액정 폴리머의 융점을  $T_{m0}$  으로 한 경우,  $T_{m0}\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하, 바람직하게는  $(T_{m0} - 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$  이하에서 제 1 열처리를 실시하여 내열화하는, 양태 15 에 기재된 적층체의 제조 방법.
- [0052] [양태 17]
- [0053] 열원으로서, 열풍 오븐, 증기 오븐, 전기 히터, 적외선 히터, 세라믹 히터, 열 롤, 열 프레스, 및 전자파 조사

기에서 선택된 적어도 1 종이 사용되는, 양태 15 또는 16 에 기재된 적층체의 제조 방법.

[0054] [양태 18]

[0055] 양태 1 ~ 4 중 어느 일 양태에 기재된 열가소성 액정 폴리머 필름, 및/또는 양태 5 ~ 7 중 어느 일 양태에 기재된 적층체에 후가공을 실시함으로써, 성형체를 제조하는 방법.

[0056] 양태 11 에 있어서, 열가소성 액정 폴리머의 용점 상승 속도란, 시차 주사 열량 측정에 있어서, 상온 (예를 들어 25 °C) 과 소정의 온도 (예를 들어 400 °C) 사이에서, 열가소성 액정 폴리머 필름 (원료 필름) 을 가열, 냉각, 재가열하였을 때, 재가열시에 흡열 피크가 나타나는 온도를 열가소성 액정 폴리머의 용점  $T_{m0}$  으로 하고, 열가소성 액정 폴리머 필름을  $T_{m0} - 10$  °C 의 온도에서 1 시간 열처리한 후, 시차 주사 열량 측정에 있어서, 상온 (예를 들어 25 °C) 에서 소정의 온도 (예를 들어 400 °C) 까지 가열하였을 때, 흡열 피크가 나타나는 온도를  $T_{m'}$  로 하였을 때,  $R_{tm} = (T_{m'} - T_{m0})/60$  으로 산출되는 값이다. 상기 시차 주사 열량 측정에 있어서의 온도 변화율 (승온 속도, 강온 속도) 은, 10 °C/분이어도 된다.

[0057] 본 명세서에 있어서, 적층체란, 열가소성 액정 폴리머 필름에 대하여, 피착체가 적층된 구조물을 의미하고, 성형체란, 열가소성 액정 폴리머 필름에 대하여 회로 등이 형성된 구조물을 의미하고 있다.

### 발명의 효과

[0058] 본 발명에서는, 높은 내열성에서 유래하여, 적층·회로 가공시에 넓은 프로세스창을 갖는 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체를 제조할 수 있기 때문에, 예를 들어, 지금까지 번잡하였던 다층 적층 프로세스의 간략화로 이어지고, 적층체를 저비용으로 제조하는 것이 가능하다. 또한, 특수한 설비나 지그를 사용하지 않고, 초다층 적층 기판을 제조하는 것도 가능해진다.

[0059] 또한, 청구의 범위 및/또는 명세서에 개시된 적어도 2 개의 구성 요소의 어떠한 조합도, 본 발명에 포함된다. 특히, 청구의 범위에 기재된 청구항의 2 개 이상의 어떠한 조합도 본 발명에 포함된다.

### 도면의 간단한 설명

[0060] 도 1 은, 본 발명의 일 양태에 있어서의 금속 피복 적층판의 단면도이다.

도 2 는, 본 발명의 일 양태에 있어서의 다층 적층 기판 제조시의 조립체의 단면도이다.

도 3 은, 본 발명의 실시예 1 에서 얻어진 열처리 후의 필름의 광각 X 선 회절 프로파일 (데이터 3) 을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명한다. 또한, 이하의 설명에 있어서, 특정한 기능을 발현하는 화합물로서 구체예를 나타내고 있지만, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 또, 예시되는 재료는, 특별히 설명이 없는 한, 단독으로 사용해도 되고 조합하여 사용해도 된다.

[0062] [열가소성 액정 폴리머]

[0063] 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름은, 열가소성 액정 폴리머로 구성된다. 이 열가소성 액정 폴리머는, 용융 성형할 수 있는 액정 폴리머 (또는 광학적으로 이방성의 용융상을 형성할 수 있는 폴리머) 로 구성되고, 용융 성형할 수 있는 액정 폴리머이면 그 화학적 구성에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 열가소성 액정 폴리에스테르, 또는 이것에 아마이드 결합이 도입된 열가소성 액정 폴리에스테르아미드 등을 들 수 있다.

[0064] 또, 열가소성 액정 폴리머는, 방향족 폴리에스테르 또는 방향족 폴리에스테르아미드에, 추가로 이미드 결합, 카보네이트 결합, 카르보디이미드 결합이나 이소시아누레이트 결합 등의 이소시아네이트 유래의 결합 등이 도입된 폴리머어도 된다.

[0065] 본 발명에 사용되는 열가소성 액정 폴리머의 구체예로는, 이하에 예시하는 (1) 내지 (4) 로 분류되는 화합물 및 그 유도체로부터 유도되는 공지된 열가소성 액정 폴리에스테르 및 열가소성 액정 폴리에스테르아미드를 들 수 있다. 단, 광학적으로 이방성의 용융상을 형성할 수 있는 폴리머를 형성하기 위해서는, 다양한 원료 화합물

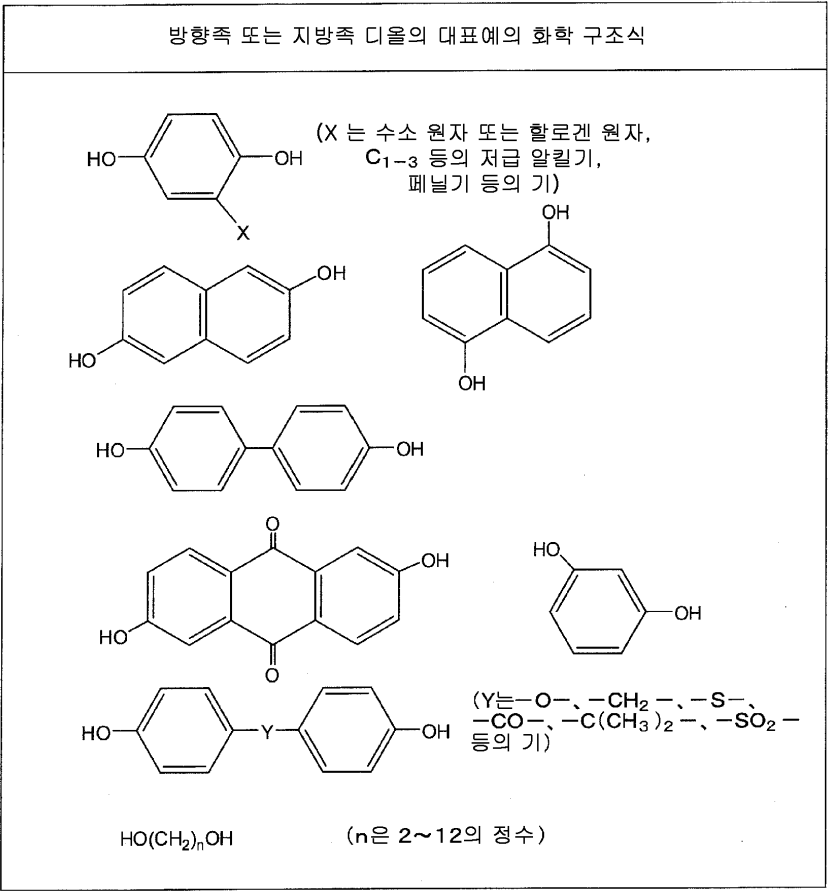


의 조합에는 적당한 범위가 있는 것은 말할 필요도 없다.

[0066]

(1) 방향족 또는 지방족 디올 (대표예는 표 1 참조)

표 1


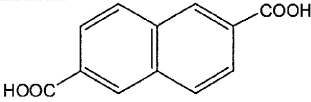
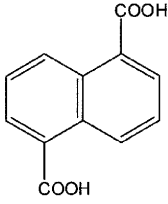
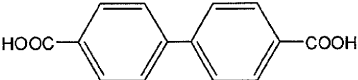
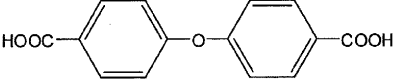
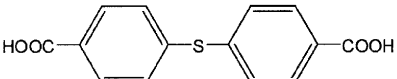
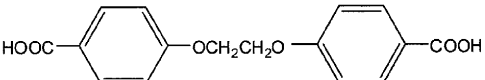
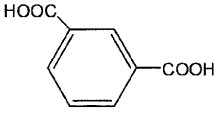


[0067]

[0068]

(2) 방향족 또는 지방족 디카르복실산 (대표예는 표 2 참조)

표 2

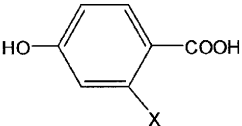
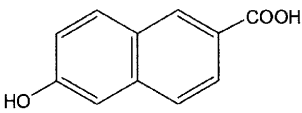
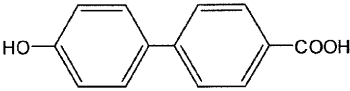
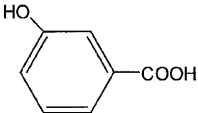
방향족 또는 지방족 디카르복실산의 대표예의 화학 구조식	
	
	
	
	
	
	
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	(n은 2~12의 정수)

[0069]

[0070]

(3) 방향족 하이드록시카르복실산 (대표예는 표 3 참조)

표 3

방향족 하이드록시카르복실산의 대표예의 화학 구조식	
	(X는 수소 원자 또는 할로겐 원자, C <sub>1-3</sub> 등의 저급 알킬기, 페닐기 등의 기)
	
	

[0071]

[0072]

(4) 방향족 디아민, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 아미노카르복실산 (대표예는 표 4 참조)

표 4

방향족 디아민, 방향족 하이드록시아민 또는 방향족 아미노카복실산의 대표예의 화학 구조식
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \quad \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \quad \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

[0073]

[0074]

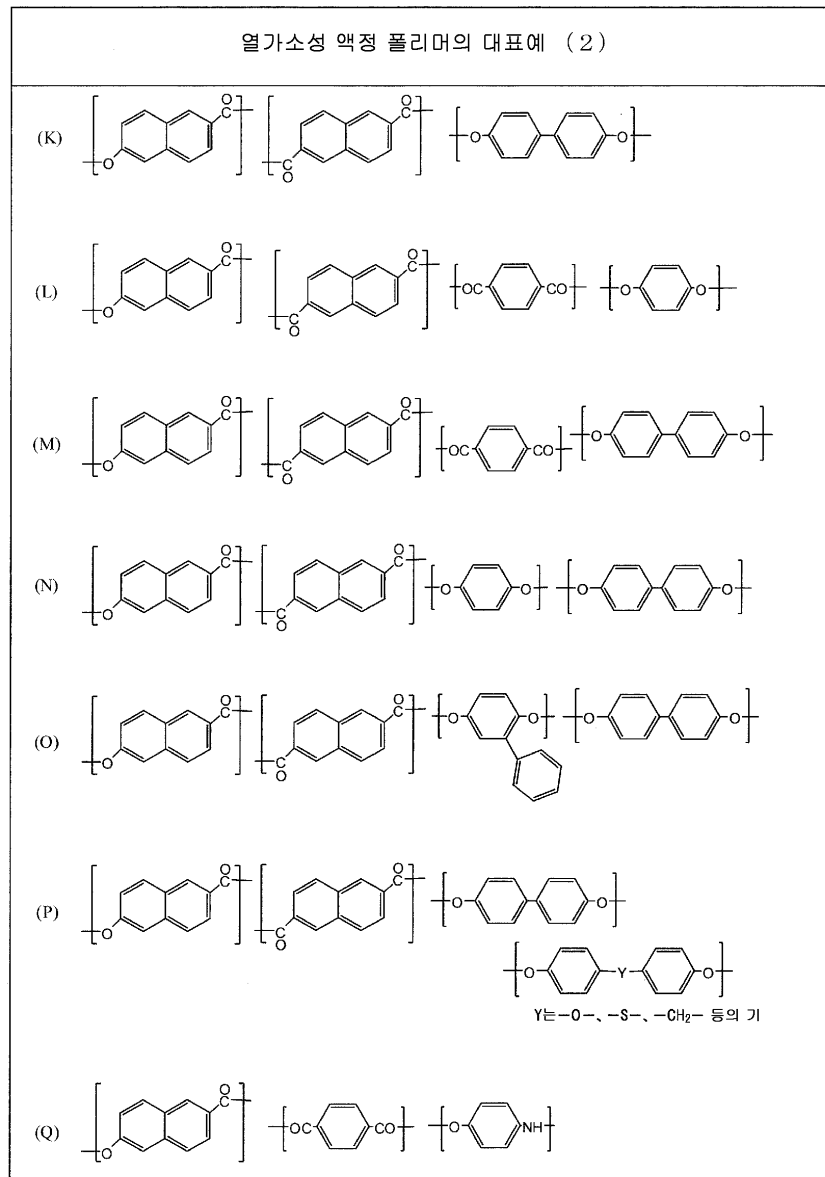
이들 원료 화합물로부터 얻어지는 열가소성 액정 폴리머의 대표예로서 표 5 및 6 에 나타내는 구조 단위를 갖는 공중합체를 들 수 있다.

표 5

열가소성 액정 폴리머의 대표예 (1)
<p>(A) <math>\left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]</math></p> <p>(B) <math>\left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p> <p>(C) <math>\left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p> <p>(D) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p> <p>(E) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p> <p>(F) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math>  <math>\text{Y}</math>는 <math>-\text{O}-</math>, <math>-\text{S}-</math>, <math>-\text{CH}_2-</math> 등의 기</p> <p>(G) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]</math></p> <p>(H) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p> <p>(I) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p> <p>(J) <math>\left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right] \left[ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right]</math></p>

[0075]

표 6



[0076]

[0077]

이들 공중합체 중, p-하이드록시벤조산 및/또는 6-하이드록시-2-나프토산을 적어도 반복 단위로서 포함하는 중합체가 바람직하고, 특히, (i) p-하이드록시벤조산과 6-하이드록시-2-나프토산의 반복 단위를 포함하는 중합체, 또는 (ii) p-하이드록시벤조산 및 6-하이드록시-2-나프토산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 하이드록시카르복실산과, 적어도 1 종의 방향족 디올과, 적어도 1 종의 방향족 디카르복실산의 반복 단위를 포함하는 공중합체가 바람직하다.

[0078]

열가소성 액정 폴리머가, p-하이드록시벤조산 (A) 및 6-하이드록시-2-나프토산 (B) 의 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 그 몰비 (A)/(B) 는, (A)/(B) = 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 50/50 ~ 90/10 이 보다 바람직하고, 75/25 ~ 90/10 이 더욱 바람직하고, 75/25 ~ 85/15 가 보다 더 바람직하고, 77/23 ~ 80/20 이 특히 바람직하다.

[0079]

예를 들어, (i) 의 공중합체인 경우, p-하이드록시벤조산 및 6-하이드록시-2-나프토산의 반복 단위 이외에, 분자량 등을 조정하는 관점에서, 방향족 디올이나 방향족 디카르복실산 (예를 들어, 테레프탈산) 으로 구성되는 반복 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0080]

또, (ii) 의 공중합체인 경우, p-하이드록시벤조산 및 6-하이드록시-2-나프토산으로 이루어지는 군에서 선택되

는 적어도 1 종의 방향족 하이드록시카르복실산과, 4,4'-디하이드록시비페닐, 하이드로퀴논, 페닐하이드로퀴논, 및 4,4'-디하이드록시디페닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 디올과, 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 디카르복실산의 반복 단위를 포함하는 공중합체여도 된다.

[0081] 또한, 본 발명에 말하는 광학적 이방성의 용융상을 형성할 수 있다는 것은, 예를 들어 시료를 핫 스테이지에 얹고, 질소 분위기하에서 승온 가열하여, 시료의 투과광을 관찰함으로써 인정할 수 있다.

[0082] 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름은, 상기 공중합체 중, 용점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는  $0.22\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상, 더욱 바람직하게는  $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상, 보다 더 바람직하게는  $0.26\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상이어도 된다. 열가소성 액정 폴리머의 용점 상승 속도  $R_{tm}$  의 상한은 특별히 제한되지 않지만,  $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이하여도 된다.

[0083] 용점 상승 속도  $R_{tm}$  은, 이하와 같이 산출된다. 먼저, 시차 주사 열량계를 사용하여, 열가소성 액정 폴리머 필름의 일부를 시료 용기에 넣고, 실온 (예를 들어,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 에서  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  까지  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온시킨 후, 실온까지  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 냉각시키고, 다시 실온에서  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  까지  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크의 위치를, 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머 고유의 용점 (이하  $T_{m0}$  이라고 칭한다) 으로서 측정한다.

[0084] 또,  $T_{m0}$  의 측정에 사용한 열가소성 액정 폴리머 필름을,  $T_{m0} - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 60 분간 처리한 후, 당해 처리한 열가소성 액정 폴리머 필름의 일부를 시료 용기에 넣고, 실온에서  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  까지  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크의 위치를,  $T_{m0} - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  분위기에서 60 분간 열처리된 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점  $T_{m'}$  로서 측정한다. 이들 측정값에 기초하여, 이하의 식에 의해, 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의 용점 상승 속도  $R_{tm}$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ ) 을 산출한다.

[0085]  $R_{tm} = (T_{m'} - T_{m0})/60$

[0086] 후술하는 실시예 및 비교예에서 나타내는 바와 같이, 설명 동일한 종류의 단량체로 구성되는 경우라도, 결정의 패킹 특성은 단량체의 구성 비율의 근소한 차이에 의해 변화할 수 있다. 그 때문에, 결정의 패킹 특성을 단량체의 구성 비율 등으로 나타내는 것은 곤란하다.

[0087] 한편, 본 발명자들은, 용점 상승 속도를 파악함으로써, 열가소성 액정 폴리머의 내열성 향상에 기여하는 결정의 패킹 특성을 파악하는 것이 가능한 것을 알아냈다. 이로써, 용점 상승 속도  $R_{tm}$  이 신속한 열가소성 액정 폴리머인 것을 확인할 수 있으면, 당업자는, 내열화에 공헌하는 결정의 패킹 특성의 유무를 용이하게 판단 가능하다. 그리고, 당업자는, 과도한 시행 착오를 필요로 하지 않고, 내열화에 공헌하는 결정의 패킹 특성을 갖는 열가소성 액정 폴리머를 열처리하여, 소정의 결정 프로파일을 갖는 열가소성 액정 폴리머 필름 등을 얻을 수 있다.

[0088] 열가소성 액정 폴리머는, 용점 ( $T_{m0}$ ) 이, 예를 들어,  $300 \sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$  의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $305 \sim 360\text{ }^{\circ}\text{C}$  의 범위, 더욱 바람직하게는  $310 \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  의 범위여도 된다. 또한, 용점은, 시차 주사 열량계를 사용하여, 상기 서술한 바와 같이, 열가소성 액정 폴리머 샘플의 열 거동을 관찰하여 얻을 수 있다.

[0089] 또, 열가소성 액정 폴리머는, 용융 성형성의 관점에서, 예를 들어,  $(T_{m0} + 20)\text{ }^{\circ}\text{C}$  에 있어서의 전단 속도  $1000/\text{s}$  의 용융 점도  $30 \sim 120\text{ Pa}\cdot\text{s}$  를 갖고 있어도 되고, 바람직하게는 용융 점도  $50 \sim 100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  를 갖고 있어도 된다.

[0090] 상기 열가소성 액정 폴리머에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰아이드, 폴리에테르에테르케톤, 불소 수지 등의 열가소성 폴리머, 각종 첨가제를 첨가해도 된다. 또, 필요에 따라 충전제를 첨가해도 된다.

[0091] [열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 또는 성형체의 제조 방법]

[0092] 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름은, 용점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 에 대하여, 열처리를 실시함으로써 제조하는 것이 가능하

다.

- [0093] 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 은, 특정한 용점 상승 속도  $R_{tm}$  을 갖는 열가소성 액정 폴리머로 구성되어 있으면 그 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 상기 열가소성 액정 폴리머를 캐스트 성형하여 필름을 얻어도 되고, 상기 열가소성 액정 폴리머의 용융 혼련물을 압출 성형하여 필름을 얻어도 된다. 압출 성형법으로는 임의의 방법의 것이 사용되지만, 주지의 T 다이법, 인플레이션법 등이 공업적으로 유리하다. 특히 인플레이션법에서는, 열가소성 액정 폴리머 필름의 기계 축 방향 (이하, MD 방향으로 약기한다) 뿐만 아니라, 이것과 직교하는 방향 (이하, TD 방향으로 약기한다) 으로서도 응력이 가해져, MD 방향, TD 방향으로 균일하게 연신할 수 있는 점에서, MD 방향과 TD 방향에 있어서의 분자 배향성, 유전 특성 등을 제어한 열가소성 액정 폴리머 필름이 얻어진다.
- [0094] 예를 들어, T 다이법에 의한 압출 성형에서는, T 다이로부터 압출한 용융체 시트를, 열가소성 액정 폴리머 필름의 MD 방향 뿐만 아니라, 이것과 TD 방향의 쌍방에 대하여 동시에 연신하여 제막해도 되고, 또는 T 다이로부터 압출한 용융체 시트를 일단 MD 방향으로 연신하고, 이어서 TD 방향으로 연신하여 제막해도 된다.
- [0095] 또, 인플레이션법에 의한 압출 성형에서는, 링 다이로부터 용융 압출된 원통상 시트에 대하여, 소정의 드로 비 (MD 방향의 연신 배율에 상당한다) 및 블로 비 (TD 방향의 연신 배율에 상당한다) 로 연신하여 제막해도 된다.
- [0096] 이와 같은 압출 성형의 연신 배율은, MD 방향의 연신 배율 (또는 드로 비) 로서, 예를 들어, 1.0 ~ 10 정도여도 되고, 바람직하게는 1.2 ~ 7 정도, 더욱 바람직하게는 1.3 ~ 7 정도여도 된다. 또, TD 방향의 연신 배율 (또는 블로 비) 로서, 예를 들어, 1.5 ~ 20 정도여도 되고, 바람직하게는 2 ~ 15 정도, 더욱 바람직하게는 2.5 ~ 14 정도여도 된다.
- [0097] 이와 같이 하여 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름, 재료 필름) 에 대하여 열처리가 실시되어, 내열화된다.
- [0098] 열처리의 방법은, 내열화된 열가소성 액정 폴리머 필름이 특정한 결정 프로파일을 갖는 한 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 을 물 투 물 등에 의해 직접 열처리해도 되고, 일단 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 과 피착체를 적층한 적층체를 열처리해도 되고, 스퍼터링이나 도금 등에 의해 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 상에 금속층이 직접 형성된 적층체를 열처리해도 된다. 이와 같은 적층체는, 열 프레스나 열 롤러, 더블 벨트 프레스 등의 열 압착법을 이용하여 제조하는 것이 가능하지만, 특별히 이것에 한정되지 않는다.
- [0099] 열처리를 실시할 때의 열원으로는, 공지 또는 관용의 열원을 이용하는 것이 가능하다. 바람직한 열원으로는, 예를 들어, 열풍 오븐, 증기 오븐, 전기 히터, 적외선 히터, 세라믹 히터, 열 롤, 열 프레스, 전자파 조사기 (예를 들어, 마이크로파 조사기 등) 등을 들 수 있다. 이들 열원은, 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다.
- [0100] 내열화는, 1 단계 또는 복수 단계의 열처리에 의해 실시하는 것이 가능하지만, 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름에서는, 1 ~ 2 단계로 열처리가 실시되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 단계로 열처리가 실시되는 것이 바람직하다.
- [0101] 1 단계 또는 복수 단계의 열처리에서는, 예를 들어, 제 1 열처리로서, 열가소성 액정 폴리머의 용점을 ( $T_{m0}$ ) 으로서 한 경우,  $T_{m0}$  °C 이하, 바람직하게는 ( $T_{m0} - 2$ ) °C 이하에서 가열 처리가 실시되어도 된다. 가열 온도는, 바람직하게는 ( $T_{m0} - 50$ ) °C 이상, 보다 바람직하게는 ( $T_{m0} - 40$ ) °C 이상이어도 된다. 여기서 열가소성 액정 폴리머의 용점 ( $T_{m0}$ ) 은 전술한 용점의 측정 방법에 의해 구할 수 있다. 1 단계의 열처리에서는, 제 1 열처리만에 의해 내열화가 실시되고, 복수 단계의 열처리에서는, 제 1 열처리 이후, 다음 단계의 열처리 온도는, 전단계의 열처리 온도보다 높은 가열 온도에 의해 열처리가 실시되어도 된다.
- [0102] 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점은 열처리에 따라 상승하지만, 본 발명에서는 신속한 내열화가 가능하기 때문에, 가열 온도는, 열가소성 액정 폴리머의 용점 ( $T_{m0}$ ) 을 기준으로 하여 결정되면 된다.
- [0103] 따라서, 제 2 열처리 이후의 가열 온도는, 필요에 따라, 열가소성 액정 폴리머의 용점 ( $T_{m0}$ ) 이상에서 실시되어도 되며, 예를 들어, 복수 단계로의 열처리에 있어서의 최고 도달 온도는, ( $T_{m0} + 30$ ) °C 이하여도 되고, 바람직하게는 ( $T_{m0} + 20$ ) °C 이하여도 된다.

- [0104] 열처리에 있어서의 각 단계에서의 가열 시간은, 가열 온도, 열처리의 단계 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 본 발명에서는, 신속한 내열화가 가능하기 때문에, 가열 시간은, 예를 들어, 전체로 10 분 ~ 3 시간 정도여도 되고, 바람직하게는 10 분 ~ 2 시간 정도 (예를 들어 30 분 ~ 2 시간 정도), 보다 바람직하게는 10 분 ~ 1.3 시간 정도 (예를 들어 45 분 ~ 1.3 시간 정도) 여도 된다.
- [0105] 피착체로는, 열처리의 지지체로서 이용할 수 있는 한 특별히 한정되지 않고, 금속층, 내열성 수지층 등을 들 수 있다.
- [0106] 금속층을 구성하는 금속으로는, 도전성을 갖는 금속이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 구리, 구리 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 철, 철 합금, 은, 은 합금, 및 이것들의 복합 금속종 등을 들 수 있다. 이들 금속에는, 2000 질량ppm 이하로 다른 금속종이 포함되어 있어도 되고, 불가피 불순물이 존재하고 있어도 된다.
- [0107] 피착체로서 금속층이 사용되는 경우, 열처리 후, 열가소성 액정 폴리머 필름 부분이 내열화된 적층체로서 그대로 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 도전성, 방열성을 필요로 하는 경우에는 구리, 구리 합금, 은, 은 합금을 사용하면 되고, 강자성이 필요하면 철 합금 등을 사용하면 되고, 저렴한 것이 필요하면 알루미늄 등을 사용하면 된다.
- [0108] 바람직하게는, 회로 기판용의 금속종으로서 구리가 사용되어도 되고, 구체적으로는, 금속층은, 구리가 99.8 질량% 이상 포함되고, 추가로, 은, 주석, 아연, 크롬, 붕소, 티탄, 마그네슘, 인, 규소, 철, 금, 프라세오디뮴, 니켈, 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 다른 금속종을 2000 질량ppm 이하 및, 잔부 불가피 불순물이 포함되는 구리로 구성되어 있어도 된다.
- [0109] 열가소성 액정 폴리머 필름 상에 금속층을 형성하는 방법으로는, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어 열가소성 액정 폴리머 필름 상에, 금속층을 증착해도 되고, 무전해 도금, 전해 도금에 의해, 금속층을 형성해도 된다. 또, 금속박 (예를 들어 동박) 을, 열 압착에 의해 열가소성 액정 폴리머 필름의 표면에 적층해도 된다. 동박은, 회로 기판에 있어서 사용할 수 있는 동박이면, 특별히 한정되지 않고, 압연 동박, 전해 동박 중 어느 것이어도 된다.
- [0110] 내열성 수지층을 구성하는 수지로는, 열처리에서 실시되는 최고 도달 온도보다 높은 용점을 갖는 수지 또는 열경화성 수지 등을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리이미드, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술파이드, 불소 수지 (예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌) 등을 들 수 있다.
- [0111] 열가소성 액정 폴리머 필름 상에 내열성 수지층을 형성하는 방법으로는, 공지된 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 내열성 수지 필름을, 열 압착에 의해 열가소성 액정 폴리머 필름의 표면에 적층해도 된다.
- [0112] 상기 열가소성 액정 폴리머 필름과 금속층의 적층체는, 각각의 단층에서의 두께를 Ta ( $\mu\text{m}$ ), Tb ( $\mu\text{m}$ ) 로 하면, Ta, Tb 는, 각각 0.1 ~ 500  $\mu\text{m}$  의 범위에서 선택하는 것이 가능하다. 최근의 박형화, 경량화의 관점에서는, Ta 는 바람직하게는 1 ~ 175  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 5 ~ 130  $\mu\text{m}$  정도여도 된다. 또, Tb 는 바람직하게는 1 ~ 20  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 2 ~ 15  $\mu\text{m}$  정도여도 된다.
- [0113] 또한, 상기 적층체는, 열가소성 액정 폴리머 필름과 금속층의 다층 구조를 갖고 있고, 적어도 1 층의 열가소성 액정 폴리머 필름과 적어도 1 층의 금속층을 포함하고 있다. 예를 들어, 다층 구조의 적층체로는,
- [0114] (i) 금속층/열가소성 액정 폴리머 필름
- [0115] (ii) 금속층/열가소성 액정 폴리머 필름/금속층
- [0116] (iii) 열가소성 액정 폴리머 필름/열가소성 액정 폴리머 필름/금속층
- [0117] (iv) 열가소성 액정 폴리머 필름/금속층/열가소성 액정 폴리머 필름
- [0118] (v) 금속층/열가소성 액정 폴리머 필름/열가소성 액정 폴리머 필름/금속층
- [0119] (vi) 금속층/열가소성 액정 폴리머 필름/금속층/열가소성 액정 폴리머 필름/금속층
- [0120] 등의 적층 구조를 갖는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.
- [0121] 또한, 열가소성 액정 폴리머 필름은, 피착체와 적층된 상태에서, 그대로 적층체로서 사용해도 되고, 피착체와 분리하여 열가소성 액정 폴리머 필름 단독으로 사용해도 된다. 또한, 열가소성 액정 폴리머 필름에 대하여,



적당한 접착층을 개재하여 다층화를 실시해도 된다. 접착층으로는, 예를 들어, 폴리페닐렌에테르, 에폭시 수지, 폴리우레탄, 열가소성 폴리이미드, 폴리에테르이미드 등을 들 수 있다.

[0122] 또, 예를 들어, 성형체는, 열가소성 액정 폴리머 필름, 및/또는 적층체에 후가공을 실시함으로써, 제조되어도 된다.

[0123] 예를 들어, 열가소성 액정 폴리머 필름에 대하여, 표면 상에 도체 패턴을 형성함으로써, 배선판 등의 성형체 (또는 유닛 회로 기판) 를 제조해도 된다. 또, 적층체의 금속층에 대하여, 도체 패턴을 형성함으로써, 배선 판 등의 성형체 (또는 유닛 회로 기판) 를 제조해도 된다.

[0124] 또한, 도체 패턴이 형성된 유닛 회로 기판을, 다른 기판 재료에 대하여 중첩시켜 다층화함으로써 배선판 등의 성형체 (또는 회로 기판) 를 제조해도 된다. 기판 재료로는, 상기 서술한 열가소성 액정 폴리머 필름, 금속 층, 유닛 회로 기판 등을 예시할 수 있고, 필요에 따라 접착층을 사용해도 된다.

[0125] 또는, 열가소성 액정 폴리머로 구성된 폴리머층을 구비하는 예비 성형체로서, 상기 폴리머층이 용점 상승 속도  $R_{tm}$  이  $0.20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  이상인 열가소성 액정 폴리머로 구성되는 예비 성형체에 대하여, 열처리를 실시하여, 성형체를 얻어도 된다. 그 경우, 성형체의 폴리머 부분은, 후술하는 특정한 범위의 UC 를 갖고 있다.

[0126] [열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체]

[0127] 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체, 및 성형체는, 열처리에 의해, 열가소성 액정 폴리머 중에 특정한 결정 구조 (사방정 구조) 를 갖는 결정이 생성되어 있기 때문에, 열가소성 액정 폴리머 부분이, 광각 X 선 회절 측정으로 검출되는 회절 프로파일에 있어서,  $2\theta = 14 \sim 26$  도에 있어서의 베이스라인 상의 적분 강도를 A,  $2\theta = 22.3 \sim 24.3$  도에 있어서 메인 피크의 프로파일을 일차 함수에 근사시켜 제거한 후의 서브 피크의 프로파일의 적분 강도를 B,  $B/A \times 100 = UC$  로 하였을 때, 하기 식 (1) 을 충족하고, 보다 바람직하게는 하기 식 (2) 를 충족한다.

$$[0128] \quad 0 \leq UC \leq 2.0 \quad (1)$$

$$[0129] \quad 0.1 \leq UC \leq 1.5 \quad (2)$$

[0130] 본 발명에 있어서의 UC 란, 사방정 결정의 구조의 균일성 (결정성) 의 지표로 간주할 수 있다. 수치가 클수록 사방정의 (200) 면의 회절 신호가 샤프한 것을 의미한다. 즉, 결정 구조의 균일성이 높은 사방정이 크게 성장하고 있다. 또한, 광각 X 선 회절 측정에 의한 UC 는, 후술하는 실시예에 기재한 방법에 의해 측정되는 값이다.

[0131] 상기 관점에서, UC 는, 0.20 이상이 바람직하고, 0.50 이상이 보다 바람직하고, 0.80 이상이 더욱 바람직하고, 1.00 이상이 보다 더 바람직하고, 1.25 이상이 특히 바람직하다.

[0132] 또,  $2\theta = 20 \pm 1$  도에 최대값이 존재하는 상기 메인 피크의 반치 전폭을 SC (도) 로 하였을 때,  $1.4 \leq SC$  를 만족하는 것이 바람직하다. SC 의 값이 높은 경우 또한, 사방정의 생성도를 향상시키는 것이 가능하다.

통상적인 열처리에 있어서 용점이 향상되는 경우, SC 의 값을 높임으로써 내열화를 실시하는 것은 가능하지만, 본 발명에서는, 열가소성 액정 폴리머 부분이 특정한 결정 구조에서 유래하는 특정한 값의 파라미터 UC 를 가짐으로써, SC 의 값이 상대적으로 낮아도, 고용점화하는 것이 가능하다.

[0133] 메인 피크의 반치 전폭 SC 는, 1.7 이하인 것이 더욱 바람직하다.  $1.4 \leq SC \leq 1.7$  을 만족하는 경우, 큰 결정자 사이즈를 갖는 사방정이 다수 필름 중에 생성되어 있는 것으로 간주할 수 있다.

[0134] 또, 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름은, 시차 주사 열량계를 사용하여, 실온 (예를 들어,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 내지  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위에서  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$  의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크 위치를 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점 ( $T_m$ ) 으로 한다. 예를 들어, 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점 ( $T_m$ ) 은  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상이어도 되고, 바람직하게는  $315\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상, 보다 바람직하게는  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상이어도 된다. 용점 ( $T_m$ ) 의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도여도 된다.

[0135] 예를 들어, 열가소성 액정 폴리머 부분에 있어서, SC 와 용점 ( $T_m$ ) 의 관계를  $T_m/SC$  로 나타내는 경우, 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체에서는,  $T_m/SC$  가 예를 들어  $180 \sim 240$  정도여도 되고, 바람직하게는  $182 \sim 235$  정도, 보다 바람직하게는  $185 \sim 230$  정도여도 된다.

[0136] 본 발명에 있어서의 최대의 특징은, 적층체나 성형체로서 사용될 때에 요구되는 내열성 및 그 적층체의 생산성



을 상기 파라미터로 기재함으로써, 지금까지 없었던 새로운 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체를 알아낸 것에 있다.

[0137] 이미 시판되고 있는 열가소성 액정 폴리머 필름이어도, 예를 들어 용점이 280 ~ 340 °C 인 고내열성 필름은 존재하지만, 이와 같은 열가소성 액정 폴리머 필름에서는 UC 가 소정의 범위에 존재하지 않는다. 그러한 열가소성 액정 폴리머 필름에서는, 내열화는 사방정의 형성에 의해서가 아니라, 주로 고상 중합 프로세스에 의해 실시되고 있으므로, 내열화에는 방대한 시간의 열처리를 필요로 하게 되어, 생산성의 점에서 불리하다.

[0138] 여기서 중요한 점은, 본 발명에 의하면, 설령, 종래 기술로 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 동일한 용점을 갖고 있는 경우라고 하더라도, 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체에서는, UC 가 특정한 범위에 존재하기 때문에, 그 내열성과 생산성이 높은 것이다. 또, 내열화의 열처리 온도 및 시간을 제어함으로써, 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점은, 종래와 동일한 온도로 임의로 제어 가능하다.

[0139] 따라서, 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체는, 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 프로세스창이 넓기 때문에, 각종 용도에 있어서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0140] 예를 들어, 적어도 1 층의 열가소성 액정 폴리머 필름과, 적어도 1 층의 금속층을 구비하는 적층체는, 금속층에 회로 패턴을 형성할 수 있어, 배선판으로서 유용하다. 또, 성형체가 복수의 회로층을 구비하는 경우, 고밀도화, 고기능화의 요구를 만족시키는 것이 가능하기 때문에, 성형체는, 다층 회로 기판으로서 바람직하다.

[0141] 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름, 적층체 및 성형체는, 생산성이 우수할 뿐만 아니라, 내열성이 현저하게 높기 때문에, 고주파용 회로 기판이나 차재용 센서, 모바일용 회로 기판, 안테나 등의 용도에 있어서 바람직하지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0142] 실시예

[0143] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.

[0144] (막두께)

[0145] 디지털 두께계 (주식회사 미즈토요 제조) 를 사용하여, 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 TD 방향으로 1 cm 간격으로 측정하고, 중심부 및 단부에서 임의로 선택한 10 점의 평균값을 막두께로 하였다.

[0146] ( $T_m$ )

[0147] 시차 주사 열량계 (주식회사 시마즈 제작소 제조) 를 사용하여, 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름으로부터 소정의 크기를 샘플링하여 시료 용기에 넣고, 실온에서 400 °C 까지 10 °C/분의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크의 위치를 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점  $T_m$  으로 하였다.

[0148] ( $T_{m0}$  및  $R_{tm}$ )

[0149] 시차 주사 열량계 (주식회사 시마즈 제작소 제조) 를 사용하여, 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 으로부터 소정의 크기를 샘플링하여 시료 용기에 넣고, 실온에서 400 °C 까지 10 °C/분의 속도로 승온시킨 후, 실온까지 10 °C/분의 속도로 냉각시키고, 다시 실온에서 400 °C 까지 10 °C/분의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크의 위치를, 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의 용점  $T_{m0}$  으로 하였다.

[0150] 또, 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 을, 오븐 배치에 있어서  $T_{m0} - 10$  °C 의 분위기하에서 60 분간 처리하였다. 시차 주사 열량계를 사용하여, 처리한 열가소성 액정 폴리머 필름으로부터 소정의 크기를 샘플링하여 시료 용기에 넣고, 실온에서 400 °C 까지 10 °C/분의 속도로 승온시켰을 때에 나타나는 흡열 피크의 위치를, 상기 처리한 열가소성 액정 폴리머 필름의 용점  $T_m'$  로 하고, 이하의 식에 의해, 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의 용점 상승 속도  $R_{tm}$  (°C/분) 을 산출하였다.

[0151]  $R_{tm} = (T_m' - T_{m0})/60$

[0152] (광각 X 선 회절)

[0153] 광각 X 선 회절 측정에는, Bruker AXS 사 제조, D8 Discover 장치를 사용하였다. 열가소성 액정 폴리머 필름을 10 mm 사방으로 잘라내고, 표준적인 시료 홀더에 첨부하였다. 데이터의 S/N 비를 높이기 위해, 열가소

성 액정 폴리머 필름은 MD 방향을 일치시키도록 복수 장 중첩시키고, 두께가 0.5 mm 정도가 되도록 조정하였다. X 선원은  $\text{CuK}\alpha$  로 하고, 필라멘트 전압을 45 kV, 전류를 110 mA 로 하였다. 콜리메이터는 0.3 mm 의 것을 사용하였다.

- [0154] 표준 시료 홀더를 장치에 장착하고, 열가소성 액정 폴리머 필름의 법선과 일치하는 방향으로부터 X 선이 조사되도록 위치 조정하였다. 즉 열가소성 액정 폴리머 필름 표면에 대하여 수직으로 X 선을 조사하였다. 열가소성 액정 폴리머 필름과 검출기의 거리 (카메라 거리) 를 100 mm 로 하였다. 검출기에는 2 차원 PSPC 검출기를 사용하여, 2 차원 회절 이미지를 취득하였다. 검출기는 시료의 후방에 설치하고, 열가소성 액정 폴리머 필름의 법선, 검출기의 법선, X 선 조사 방향이 전부 일치하도록 배치하였다. 노광 시간은 600 초로 하였다.
- [0155] 얻어진 2 차원 회절 이미지를 원환 평균 처리하여, 1 차원 프로파일로 변환시켰다 (데이터 1). 원환 평균의 범위는, 회절각 ( $2\theta$ ) 으로 10 ~ 30 도로 하였다. 방위각 범위는 0 ~ 180 도로 하였다.  $2\theta$  의 스텝은 0.05 도로 하였다. 또한 방위각 0 도는 열가소성 액정 폴리머 필름의 MD 방향에 대응시켰다.
- [0156] 변환된 1 차원 프로파일 (데이터 1) 은, 동일한 조건에서 취득한 백그라운드 데이터 (시료를 장착하지 않을 때의 측정 데이터) 를 사용하여 기생 산란 등의 처리를 하였다. 즉 백그라운드 데이터를 1 차원 프로파일화한 후, 열가소성 액정 폴리머 필름의 데이터로부터 공제하였다. 이것을 데이터 2 로 하였다.
- [0157] 백그라운드 처리한 데이터 2 에 대하여, 베이스라인을 설정하여 공제하였다. 베이스라인은, 백그라운드 처리 후의 데이터에 있어서,  $2\theta$  가 14 도와 26 도에 있어서의 강도값을 연결하는 일차 함수로 하였다. 또한 14 도 및 26 도에 있어서의 강도값은, 각각 13.8 ~ 14.2 도, 25.8 ~ 26.2 도의 범위의 강도의 평균값 (간격 0.05 도) 으로 하였다. 데이터 2 로부터 상기 서술한 일차 함수를 공제하였다. 이것을 데이터 3 으로 하였다. 데이터 3 에 대하여, 회절각  $2\theta$  로서 14 ~ 26 도의 범위에서 적분 강도를 구하고, 구한 적분 강도를 A 로 하였다.
- [0158] 또한, 데이터 3 에 있어서, 회절각  $2\theta$  가 22.3 도와 24.3 도에 있어서의 강도값을 연결하는 일차 함수를 계산하고, 데이터 3 으로부터 추가로 일차 함수를 감산하였다. 이것을 데이터 4 로 하였다. 데이터 4 에 대하여,  $2\theta$  가 22.3 ~ 24.3 도의 범위의 적분 강도를 구하였다 (B). 또한  $B/A \times 100$  을 계산하였다 (= UC).
- [0159] 또, 데이터 3 에 있어서, 회절각  $2\theta$  가 19 ~ 21 도에 있어서의 범위의 최대 강도값 (M) 을 구하고, 그 절반이 되는 강도 (M/2) 를 구하였다. 데이터 3 에 있어서 강도가 M/2 가 되는 2 점의 회절각  $2\theta$  를 구하고, 2 점의  $2\theta$  차를 계산하여 반치 전폭으로 하였다 (= SC). 이 값은, 결정으로부터의 회절 피크의 폭을 나타내는 지표로 간주할 수 있다.
- [0160] (금속 피복 적층판의 제조)
- [0161] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 열가소성 액정 폴리머 필름 (1) 과 금속박 (2) 을 중첩시켜, 조립체를 제조하였다. 금속박에는, 후쿠다 금속박분 공업 주식회사 제조 (CF-H9A-DS-HD2-12 두께 12  $\mu\text{m}$ ) 를 사용하였다. 이 조립체를 키타가와 정기 주식회사 제조의 진공 프레스기에 있어서, 진공하, 실온 (25  $^{\circ}\text{C}$ ) 으로부터 250  $^{\circ}\text{C}$  로 6  $^{\circ}\text{C}/\text{분}$  으로 승온시켜, 15 분 유지한 후, 300  $^{\circ}\text{C}$  로 6  $^{\circ}\text{C}/\text{분}$  으로 승온 후, 면압 4 MPa 의 조건에서 열압착시키고, 10 분 후에 250  $^{\circ}\text{C}$  로 7  $^{\circ}\text{C}/\text{분}$  으로 강온, 250  $^{\circ}\text{C}$  도달 후 급랭에 의해 50  $^{\circ}\text{C}$  가 된 것을 확인하고, 진공을 개방시켜, 열가소성 액정 폴리머 필름 (1) 과 금속박 (2) 을 구비하는 금속 피복 적층판 (3) 을 제조하였다.
- [0162] (내열성-땀납 플롯트)
- [0163] 땀납 플롯트에 의한 내열성은, 소정 온도로 유지된 용융 땀납욕 상에서 열가소성 액정 폴리머 필름면이 당초의 형상을 유지하는지의 여부를 조사하는 방법으로 측정하였다. 즉, 금속 피복 적층판 (3) 을 288  $^{\circ}\text{C}$  의 땀납욕 상에 60 초간 재치 (載置) 하고, 열가소성 액정 폴리머 필름 표면의 팽창, 변형 등의 형태 변화를 육안으로 관찰하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- [0164] A : 60 초간의 땀납욕에 의해, 팽창이나 변형이 거의 관찰되지 않았다.
- [0165] B : 60 초간의 땀납욕에 의해, 팽창이나, 정도가 격렬한 변형이 관찰되었다.
- [0166] 이하, 표에 기재한 A 는 합격, B 는 불합격을 나타낸다.

- [0167] (내열성-적층 플로/프로세스창)
- [0168] 적층 플로에 의한 내열성은, 다층 적층 기관 4 모서리의 열가소성 액정 폴리머 필름 형상 변화를 관찰하여 평가하였다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 도 1에서 얻어진 금속 피복 적층판 (3)을 2장, 서로의 열가소성 액정 폴리머 필름 (1)이 합쳐지도록 중첩시켜, 조립체를 제조하였다. 이 조립체의 상하면에 SUS 판 (4) 및 쿠션재 (5)를 각각 배치 형성하여 조립체를 협지하고, 진공 프레스기에 있어서, 310 °C, 면압 2 MPa의 조건에서 열 압착시켜, 다층 적층 기관을 제조하였다. 제조한 다층 적층 기관 4 모서리의 열가소성 액정 폴리머 필름 형상 변화를 육안에 의해 관찰하여, 이하의 기준에 의해 평가하였다.
- [0169] A : 열가소성 액정 폴리머는 거의 유동하지 않고, 4 모서리에 있어서 금속층으로부터 1 mm 보다 큰 버는 전혀 관찰되지 않았다.
- [0170] B : 적층 조건에 있어서, 열가소성 액정 폴리머의 유동에 의해, 4 모서리의 어느 부분에 있어서 금속층으로부터 1 mm 보다 큰 버가 관찰되었다.
- [0171] (생산성)
- [0172] 생산성의 평가는, 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)에 대해, 후술하는 실시예 및 비교예에 있어서, 열처리 1 시간으로, 또는 복수 단계의 열처리에서는 최초의 열처리 1 시간으로, 용점이 325 °C 이상으로 높아진 경우를 A, 그 이상의 시간을 필요로 하는 경우, 또는 열처리 1 시간으로 용점이 325 °C 이상으로 높아지지 않은 경우를 B로 하였다.
- [0173] (열가소성 액정 폴리머의 제조)
- [0174] 열가소성 액정 폴리머의 중합의 대표예로서 실시예 1의 방법은 이하이다. p-하이드록시벤조산, 2-하이드록시-6-나프토산, 및 무수 아세트산을 투입하고, 아세틸화 (160 °C, 환류하 약 2 시간) 후, 1 °C/분으로 승온시켜 340 °C에서 유지하고, 60 분간 감압 처리 (1000 Pa)를 실시하여, 용융 중축합을 실시하였다.
- [0175] <실시예 1>
- [0176] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 23 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 77 몰부의 몰 비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출 성형하여, 두께 50 μm의 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의 T<sub>m0</sub>은 310 °C였다.
- [0177] (2) 상기에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)에 대해, 290 °C에서 1 시간 열처리하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의 T<sub>m</sub>은 328 °C였다.
- [0178] (3) 상기 (2)에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기관을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기관에 대해, 광각 X선 회절과 뎀납 플롯, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다. 또한, 도 3은, 실시예 1에서 얻어진 열처리 후의 열가소성 액정 폴리머 필름의 광각 X선 회절 프로파일 (데이터 3)을 나타내는 그래프이다.
- [0179] <실시예 2>
- [0180] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 23 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 77 몰부의 몰 비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출 성형하여, 두께 50 μm의 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의 T<sub>m0</sub>은 310 °C였다.
- [0181] (2) 상기에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름)에 대해, 310 °C에서 1 시간 열처리하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의 T<sub>m</sub>은 337 °C였다.
- [0182] (3) 상기 (2)에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기관을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기관에 대해, 광각 X선 회절과 뎀납 플롯, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.
- [0183] <실시예 3>
- [0184] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 20 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 80 몰부, 테레프탈산 단위 1 몰부의 몰

비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출 성형하여, 두께 50  $\mu\text{m}$  의 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의  $T_{m0}$  은 320  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0185] (2) 상기에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 에 대해, 300  $^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간 열처리를 실시하여 필름을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의  $T_m$  은 334  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0186] (3) 상기 (2) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플로트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.

[0187] <실시예 4>

[0188] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 20 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 80 몰부, 테레프탈산 1 몰부의 몰 비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출하여, 두께 50  $\mu\text{m}$  의 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의  $T_{m0}$  은 320  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0189] (2) 상기에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름 (내열화 전 필름) 에 대해, 320  $^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간 열처리를 실시하여 열가소성 액정 폴리머 필름을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의  $T_m$  은 360  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0190] (3) 상기 (2) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플로트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.

[0191] <비교예 1>

[0192] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 27 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 73 몰부의 몰 비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출하여, 두께 50  $\mu\text{m}$  의 열가소성 액정 폴리머 필름을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의  $T_{m0}$  은 280  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0193] (2) 상기 (1) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플로트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.

[0194] <비교예 2>

[0195] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 23 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 77 몰부의 몰 비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출하여, 두께 50  $\mu\text{m}$  의 열가소성 액정 폴리머 필름을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의  $T_{m0}$  은 310  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0196] (2) 상기 (1) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플로트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.

[0197] <비교예 3>

[0198] (1) 6-하이드록시-2-나프토산 단위 20 몰부, p-하이드록시벤조산 단위 80 몰부, 테레프탈산 1 몰부의 몰 비율로 이루어지는 서모트로픽 액정성 폴리에스테르를 중합시키고, 인플레이션 다이로부터 압출하여, 두께 50  $\mu\text{m}$  의 열가소성 액정 폴리머 필름을 얻었다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 구성하는 열가소성 액정 폴리머의  $T_{m0}$  은 320  $^{\circ}\text{C}$  였다.

[0199] (2) 상기 (1) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플로트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.

- [0200] <비교예 4>
- [0201] (1) 비교예 1 의 재료를 260 ℃ 에서 1 시간 열처리하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의  $T_m$  은 290 ℃ 였다.
- [0202] (2) 상기 (1) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플롯트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.
- [0203] <비교예 5>
- [0204] (1) 비교예 1 의 재료를 280 ℃ 에서 1 시간 열처리하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의  $T_m$  은 303 ℃ 였다.
- [0205] (2) 상기 (1) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플롯트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.
- [0206] <비교예 6>
- [0207] (1) 비교예 1 의 재료를 260 ℃ 에서 1 시간 열처리한 후, 추가로 280 ℃ 에서 6 시간 열처리하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름의  $T_m$  은 335 ℃ 였다.
- [0208] (2) 상기 (1) 에서 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름을 사용하여 금속 피복 적층판, 다층 적층 기판을 제조하였다. 얻어진 열가소성 액정 폴리머 필름과 다층 적층 기판에 대해, 광각 X 선 회절과 뎀납 플롯트, 적층 플로에 대한 평가를 실시한 결과는, 표에 나타내는 바와 같다.



표 7

	열처리 조건	T <sub>m0</sub> (°C)	R t <sub>m</sub> (°C/분)	UC	SC	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>m</sub> / SC	생산성	내열성	
									멤냅 플로트	적층 플로 프로세스장
실시에 1	290°C 1 시간	310	0.28	1.30	1.50	328	219	A	A	A
실시에 2	310°C 1 시간	310	0.28	1.45	1.50	337	225	A	A	A
실시에 3	300°C 1 시간	320	0.45	1.18	1.80	334	186	A	A	A
실시에 4	320°C 1 시간	320	0.45	1.20	1.80	360	200	A	A	A
비교예 1	-	280	0.17	-0.65	1.55	-	-	-	B	B
비교예 2	-	310	0.28	-0.45	1.75	-	-	-	A	B
비교예 3	-	320	0.45	-0.12	1.90	-	-	-	A	B
비교예 4	260°C 1 시간	280	0.17	-0.55	1.60	290	181	B	B	B
비교예 5	280°C 1 시간	280	0.17	-0.50	1.65	303	184	B	B	B
비교예 6	260°C 1 시간 290°C 6 시간	280	0.17	-0.20	1.85	335	181	B	A	A

[0209]

[0210]

표 7로부터 분명한 바와 같이, 비교예 1에서는, UC가 특정한 범위에 존재하지 않기 때문에, 필름 중의 결정이 균일성이 높은 사방정 결정 구조를 갖고 있지 않고, 내열성이 떨어지기 때문에, 멤냅 플로트 및 적층 플로의 쌍방을 만족할 수 없다. 비교예 4 및 5에서는, 비교예 1의 열가소성 액정 폴리머 필름의 (T<sub>m0</sub> - 20) °C 또는 T<sub>m0</sub> °C에서 1시간 가열함으로써 내열화를 실시하고 있지만, 모두 UC가 특정한 범위가 아니고, 내열화의 기준인 멤냅 플로트 및 적층 플로의 쌍방을 만족할 수 없다. 또, 비교예 6에서는, 비교예 1의 열가소성 액정 폴리머 필름을 7시간에 걸쳐서 가열함으로써 내열화가 실시되고 있기 때문에, 생산성의 점에서 불충분하다. 또, 내열화된 경우라도, 비교예 6에서는 필름 중의 결정의 사방정 결정 구조가 균일하지 않기 때문에, UC가 특정한 범위에 존재하지 않는다.

[0211]

또, 비교예 2 및 3에서는, UC가 특정한 범위에 존재하지 않고, 필름 중의 결정이 균일성이 높은 사방정 결정 구조를 갖고 있지 않기 때문에, 적층 플로를 만족할 수 없다.

[0212]

이에 대하여, 실시에 1 ~ 4에서는, UC가 특정한 범위에 존재하기 때문에, 필름에 포함되는 사방정의 결정 구조의 균일성이 높고, 생산성과 내열성 모두 만족하고 있다. 이들 열가소성 액정 폴리머 필름에서는, 모두

R<sub>tm</sub> 이 특정한 범위인 필름을, 1 시간이라는 단시간에 열처리한 열가소성 액정 폴리머 필름이지만, 충분한 내열성을 달성할 수 있다.

- [0213] 따라서, 이상의 비교예에 대하여, 실시예 1 ~ 4 와 같이 사방정의 균일성이 높은 열가소성 액정 폴리머 필름은, 생산성과 내열성 모두 만족하고 있다. 이와 같은 열가소성 액정 폴리머 필름을 갖는 금속 피복 적층판을 사용하면, 적층 및 회로 가공의 쌍방에 있어서 넓은 프로세스창을 갖기 때문에, 특수한 설비나 지그를 사용하지 않고, 적층체를 저비용으로 제조하는 것이 가능하다.

### 산업상 이용가능성

- [0215] 본 발명의 열가소성 액정 폴리머 필름 및 적층판은, 각종 성형체 (예를 들어, 배선판) 의 재료로서, 특히 다층 적층 회로 재료 등으로서 바람직하며, 예를 들어, 전자·전기·통신 공업 분야에 있어서의 프린트 배선판으로서, 고주파용 회로 기판, 차재용 센서, 모바일용 회로 기판, 안테나 등의 용도에 있어서 유용하다.

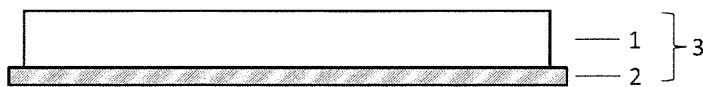
- [0216] 이상과 같이, 본 발명의 바람직한 실시형태를 설명하였지만, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 추가, 변경 또는 삭제가 가능하고, 그러한 것도 본 발명의 범위 내에 포함된다.

### 부호의 설명

- [0217] 1 : 열가소성 액정 폴리머 필름  
2 : 금속층 (동박)  
3 : 금속 피복 적층판  
4 : SUS 판  
5 : 쿠션재

### 도면

#### 도면1



#### 도면2



도면3

