

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/108397 A1

- (51) 国際特許分類: **B29C 65/64, 65/20, B32B 15/08**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007889
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 1 日 (01.06.2004)
- (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2003-156342 2003 年 6 月 2 日 (02.06.2003) JP
特願2003-156343 2003 年 6 月 2 日 (02.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平石 克文 (HIRAISHI, Katsufumi) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 高田 勝美 (TAKADA, Katsumi) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 財部 諭 (TAKARABE, Isamu) [JP/JP]; 〒2920835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a laminate, wherein a film comprised of a liquid-crystalline polymer film forming an optically anisotropic molten phase and a metal foil are piled and are passed between pressing rolls, to adhere said film to said metal foil by pressing with heating, which comprises using, as at least one roll of said pressing rolls, a coated roll having a metal roll and, provided on the surface thereof, a coating layer of a resin such as a fluororubber or a polyimide having a thickness of 0.02 to 5 mm, or comprises passing the above polymer film and metal foil between metal pressing rolls together with a heat-resistant film piled on the surface contacting with the metal roll of the polymer film or the metal foil. The method allows the production of a laminate of a liquid-crystalline film and a metal foil exhibiting satisfactory adhesion between them and being excellent in heat resistance, with good productivity.

(57) 要約: 本発明は、光学的異方性の溶融相を形成する液晶ポリマーよりなるフィルムと金属箔とを重ね合わせて加圧ロールの間を通過させることにより、該フィルムと該金属箔とを熱圧着して積層体を製造するに際し、該加圧ロールの少なくとも一方のロールとして、金属ロールの表面に厚さ 0.02~5 mm のフッ素ゴム、ポリイミド等の樹脂被覆層を設けてなるロールを使用するか、又は金属加圧ロールと接する面の側に耐熱フィルムを重ね合わせて金属加圧ロールを通過させることからなり、液晶ポリマーフィルムと金属箔が十分な接着力を有する耐熱性に優れた積層体を生産性よく製造する。

WO 2004/108397 A1

明 細 書

積層体の製造方法

技 術 分 野

本発明は、光学的異方性の溶融相を形成し得る液晶ポリマーからなるフィルム（以下、液晶ポリマーフィルムと称する）を使用した積層体の製造方法に関するものである。

背 景 技 術

液晶ポリマーフィルムは、高耐熱性、吸湿寸法安定性、高周波特性等に優れた材料として知られている。液晶ポリマーフィルムのこのような特性に着目し、これを電子回路基板の絶縁材料用途に用いることが検討されてきている。電子回路基板用途に用いる場合、液晶ポリマーフィルムと銅箔に代表される金属箔との積層体が配線基板用積層体として適している。

このような液晶ポリマーフィルムと金属箔とからなる積層体を製造する技術としては、熱プレス装置を使用して、その上下の熱板の間に所定の高さに裁断された液晶ポリマーフィルムと金属箔を重ねて置き、真空状態で加熱圧着する方法が挙げられる。しかしながら、この方式はバッチ式であるため、剥離強さ等において均一な品質の積層体を製造することができないという問題があり、また、生産速度が遅く、コストが高くなるという欠点を有する。

そこで、低コストで生産速度を高めるために、金属張積層板を連続的に製造する方法が提案されてきた。例えば、液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせた状態で、金属製ロールやゴム製ロールのような加圧ロールを通過させる方法(特開平5-42603号公報)や、液晶ポリマーフィルムと金属箔を二重ベルトプレスにより圧着する方法(特開平8-58024号公報)などが知られている。

特開平5-42603号公報には、液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせた状態で、加圧ロールを通過させる方法が示されている。ここでは、圧着温度を液晶ポリマーの融点より5~80℃低い温度とすることが、フィルム層が元来保有する機械的特性や耐熱性を保持し、フィルム層と金属箔層との強固な接着という点から望ましいことを示している。また、液晶ポリマーフィルムと金属箔を圧着するための加圧ロールの形態として、1) 金属製ロール、2) ゴム製ロール、3) ゴムやポリイミドなどの樹脂を表面にコーティングした金属ロールがあり、加圧ロールの少なくとも一方に特定範囲の硬度のゴム製ロールやゴムのコーティング層を有する金属ロールが好ましい旨も記載されている。

上記1)の金属製ロールのみを用いた場合、被覆層を有しないことから均一な加圧ができず、外観や層間剥離強さの良好な積層体を得ることが困難である。また、上記2)のゴム製ロールのみを用いた場合、被加圧体であるフィルムへの加熱手段が制限されるという問題がある。すなわち、ゴム製ロールを用いる場合には、フィルム又はロールへの加熱を雰囲気温度により調節することとなるが、この方法では、フィルムが雰囲気中で容易に破断するため、安定した運転が困難となる。ゴム製ロールと金属ロールとの組み合わせも考えられるが、この場合には、対となる金属製ロールにより

フィルムを加熱することとなるが、ゴムの耐熱性が低い場合にはフィルムの温度を十分に高くできず、更にゴム製ロールの温度制御が困難という問題があり、その結果、フィルムと金属箔の接着力が十分なものを得ることが困難であり、ゴム製ロールを用いて製造された積層体を、フィルムと金属箔との接着力が要求されるプリント配線基板等として使用することには支障があった。更に、上記 3) の樹脂被覆金属ロールは、通常、被覆層の厚みが 10 mm 程度あるため、樹脂被覆層内部の金属ロールと被覆層表面の温度差が大きくなり、ロール表面の温度を十分に高くできないという問題を有していた。

また、二重ベルトプレスによる方法は、装置が高価で、大型であるためベルト等の装置のメンテナンスが困難であるという欠点を有している。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、外観が良好で、液晶ポリマーフィルムと金属箔が十分な接着力を有する積層体、特にプリント配線基板に好適に使用される積層体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは金属ロールの金属表面と、液晶ポリマーフィルムと金属箔からなる積層体材料との直接の接触を少なくとも一面において防止することが重要であることを見出すと共に、そのためには少なくとも一つの金属ロールの表面を樹脂被覆するか又は少なくとも一面の積層体材料と金属ロールの間に耐熱フィルムを介在させることが有効であることを見出した。

本発明は、光学的異方性の熔融相を形成する液晶ポリマーよりなるフィルムと金属箔とを重ね合わせて加圧ロールの間を通過させることにより、

該フィルムと該金属箔とを加熱圧着して積層体を製造する方法において、
a) 該加圧ロールの少なくとも一方に金属ロールの表面に厚さ 0.02～5 mm の樹脂被覆層を有する加圧ロールを使用するか、又は、b) 金属加圧ロールと接触する面の側に耐熱フィルムを更に重ね合わせて、金属箔と液晶ポリマーフィルムと共に金属加圧ロールを通過させることを特徴とする。

本発明の積層体で使用される液晶ポリマーフィルムは、光学的異方性の熔融相を形成する液晶ポリマーからなるものである。液晶ポリマーは、サーモトロピック液晶高分子とも呼ばれている。液晶ポリマーは、加熱装置を備えた偏光顕微鏡直行ニコル下で熔融状態の試料を観察したときに偏光を透過する高分子である。

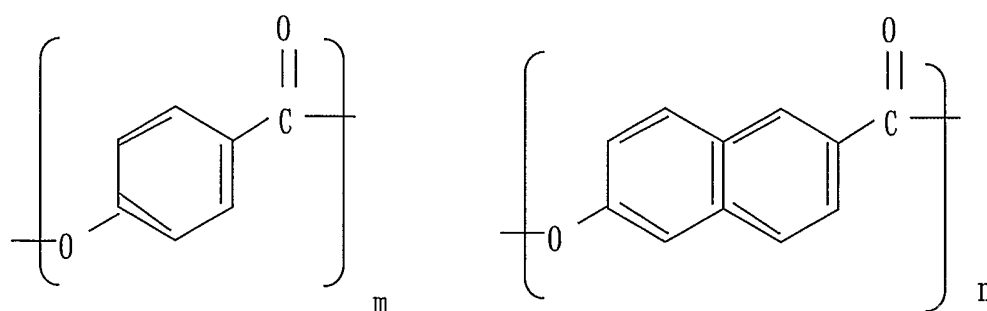
本発明において用いられる液晶ポリマーの原料は、特に限定されるものではないが、以下に例示する(1)～(4)に分類される原料化合物及びその誘導体がある。

- (1) 芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物、
- (2) 芳香族又は脂肪族ジカルボン酸、
- (3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、
- (4) 芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン又は芳香族アミノカルボン酸。

これらから導かれる液晶ポリマーとしては、公知のサーモトロピック液晶ポリエステル及びポリエステルアミドを挙げることができる。但し、液晶ポリマーを形成するためには、各々の原料化合物の組合せに適当な範囲がある。

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下記式に

示す構造単位を有する共重合体を挙げることができる。



本発明で使用する液晶ポリマーフィルムは、耐熱性、加工性の点で200～400℃、特に250～350℃の範囲内に光学的に異方性の熔融相への転移温度を有するものが好ましい。また、フィルムの特性を損なわない範囲で、滑剤、酸化防止剤、充填剤などが配合されていても良い。

液晶ポリマーフィルムは、例えば押出成形して得られる。押出成形法では任意の方法が適用できるが、周知のTダイ法、ラミネート体延伸法、インフレーション法などが工業的に有利である。特にインフレーション法やラミネート体延伸法では、フィルムの機械軸方向(MD方向)だけでなく、これと直行する方向(TD方向)にも応力が加えられるため、MD方向とTD方向における機械的性質のバランスのとれたフィルムが得られる。

液晶ポリマーフィルムの好ましい厚み範囲は、500μm以下であり、より好ましくは10～500μm、特に好ましくは15～250μmである。フィルム厚みが、500μmを超えるとフィルムが剛直になりロール状に巻き取ることが困難になるなど取り扱いが困難となる。また、フィルム厚みが、10μmに満たないと、フィルムが容易に裂け、取り扱いが困難となる。

本発明において用いられる金属箔の材質は、特に制限はない。金、銀、銅、ステンレス、ニッケル、アルミニウム又はこれらの合金などが例示される。好ましく用いられる金属箔としては、銅箔(銅を主成分とする銅合

金箔を含む)、ステンレス箔が挙げられる。銅箔としては、圧延法や電気分解法によって製造されるいずれも使用することができる。金属箔には液晶ポリマーフィルムとの接着力を確保することなどを目的として、粗化处理などの物理的表面処理あるいは酸洗浄などの化学的表面処理を本発明の効果が損なわない範囲で施していても良い。

金属箔の好ましい厚さ範囲は、 $5\sim 150\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\sim 70\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 35\mu\text{m}$ の範囲である。金属箔の厚みを薄くすることは、ファインパターンを形成可能であるという点からは好ましいが、その厚さが薄くなりすぎると、製造工程で金属箔にしわが生じたりする他、配線基板として回路形成した場合にも配線の破断が生じたり回路基板の信頼性が低下する恐れがある。一方、金属箔の厚みが厚くなると、金属箔をエッチング加工する際、回路側面にテーパーが生じ、ファインパターン形成に不利が生じる。

本発明においては、液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせ、両者を重ね合わせると同時に又はその後に加圧ロール間を通過させる。ここで用いる液晶ポリマーフィルムと金属箔の形態は、生産性の観点からしていずれもロール状に巻き取った形態のものが好ましい。ロール状に巻き取った形態のフィルムと金属箔を準備し、これをロール・ツウ・ロールで連続的に搬送し、その過程で加熱圧着することで生産性の良いプロセスとすることができる。液晶ポリマーフィルムと金属箔との熱圧着は、加圧ロール間で行われ、通常、一対の加圧ロールが使用される。

本発明は金属ロールの金属表面と、液晶ポリマーフィルムと金属箔からなる積層体材料との直接の接触を少なくとも一面において防止するため、

a) 少なくとも一つの金属ロールの表面を樹脂被覆するか又は b) 少なくとも一面の積層体材料と金属ロールの間に耐熱フィルムを介在させる。

まず、a) 少なくとも一つの金属ロールの表面を樹脂被覆する場合について説明する。

一対の加圧ロールは、少なくともその一方に、金属ロールの表面に厚さ 0.02～5mm の樹脂被覆層を有するものが用いられる。他の一方は、ゴムロール、金属ロール、樹脂被覆金属ロールのいずれかが適当であるが、液晶ポリマーフィルムと金属箔との接着性の発現のためには、上記と同様の厚み範囲にある樹脂被覆層を有する樹脂被覆金属ロールを使用することが望ましい。このように、一対のロールのいずれにも樹脂被覆金属ロールを用いることで、金属ロール表面の樹脂被覆層の厚さを薄くしても液晶ポリマーフィルムと金属箔との接着が良好な製品を製造することができる。

樹脂被覆層内の金属ロール部分は、適当な手段で加熱される。例えば誘電加熱方式や熱媒循環方式の加熱機構を備えた金属ロールを用いることが表面温度の均一性の観点から好ましい。前記樹脂被覆層は、ゴムを含み、具体的には、フッ素ゴム、シリコンゴム、ポリイミドなどの耐熱性が高く、弾性のある素材が好ましく使用される。本発明においては、液晶ポリマーフィルムへの熱圧着が通常液晶ポリマーの融点より 20～60℃低い温度で行われるので、樹脂被覆層の耐熱温度もこの温度領域での耐熱性が要求される。

金属ロール表面の樹脂被覆層は、厚さ 0.02～5mm の範囲にあることが必要である。樹脂被覆層の厚さが 5mm 以上になると、金属ロールとロール表面の温度差が大きくなり、積層体の製造に適した条件とするための温度制御が困難となり、また、被覆層の耐熱性の制限からロール表面温度を十分

に上げることも困難となる場合がある。一方、樹脂被覆層の厚さが 0.02 mm に満たないと樹脂被覆層の弾性の効果による均一な加圧が困難となる。形態や層間剥離強さがより良好な積層体を得る観点から、樹脂被覆層の厚みは 0.02~2mm の範囲内とすることが好ましく、0.05~2mm の範囲とすることが特に好ましい。本発明においては、樹脂被覆層を単層で形成することも複数の素材を重ねて複数層で構成することもできるが、複数層の場合であっても、樹脂被覆層の厚さは、上記範囲とすることが必要であり、好ましい厚み範囲も同様である。

樹脂被覆層の硬度は、圧力を均一にかけるためには、JIS K6301 に従う A 型スプリング式硬さ試験に基づくスプリング硬さ (JISA) で 60~95 度の範囲にあることが好ましい。

次に、b) 少なくとも一面の積層体材料と金属ロールの間に耐熱フィルムを介在させる場合について説明する。

液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせ、両者を重ね合わせると同時に又はその後に加圧ロール間を通過させる際、耐熱フィルムを加圧ロールと接触する面側に更に重ね合わせて加圧ロール間を通過させる。すなわち、液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせた状態で、その表面側の面 (上面と下面の 2 面がある) の少なくとも 1 方の面、好ましくは両面に耐熱フィルムを重ね合わせて、液晶ポリマーフィルム、金属箔又は両者が加圧ロールと直接接触しないようにする。

液晶ポリマーフィルムと金属箔との熱圧着は、加圧ロール間で行われ、通常、一対の金属加圧ロールが使用される。加圧する際に、金属箔と液晶ポリマーフィルムと共に通過させる耐熱フィルムとしては、耐熱性樹脂フィルム又は耐熱性樹脂複合フィルムがある。耐熱性樹脂フィルムとしては、

ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンナフタレート、フッ素樹脂、液晶ポリマー等の樹脂フィルムが挙げられ、また、耐熱性樹脂複合フィルムとしては、これらの樹脂と金属、他の樹脂、（無機）繊維等と複合させた材料からの複合フィルムが例示される。耐熱性樹脂複合フィルムの具体的な例としては、ポリイミドや液晶ポリマーと銅箔の複合体、フッ素樹脂とアラミド繊維の複合体等が挙げられる。

耐熱フィルムは、少なくとも金属加圧ロールの表面温度が 250℃、圧力 150kN/m において金属加圧ロール及び得られる積層体と付着しない非接着性のフィルムを用いることで、外観良好な積層体を製造する効率的なプロセスとなる。また、耐熱性フィルムの厚み範囲は、25～300 μm であり、より好ましくは 50～250 μm 、特に好ましくは 75～240 μm の範囲である。この厚さが薄くなりすぎると、製造工程上金属箔にしわが生じたりする他、配線基板として回路形成した場合にも配線の破断が生じたり回路基板の信頼性が低下する恐れがある。一方、厚みが厚くなると、ロール表面温度と原料である金属箔と液晶ポリマーフィルムとの温度差が大きくなり、積層体の接着力が低下する。

耐熱性フィルムの引張弾性率の範囲は、1～30GPa であることがよく、より好ましくは 1～15GPa、特に好ましくは 1～10GPa の範囲である。この引張弾性率が高い場合、製造工程で金属箔にしわが生じやすい。一方、引張弾性率が低い場合は、金属ロールによる加圧のため、これらのフィルムが変形しやすくなり、積層体の外観を悪くすることがある。

金属加圧ロールに液晶ポリマーフィルムと金属箔を、耐熱フィルムと共に通過させて、液晶ポリマーフィルムと金属箔の積層体を得る。金属加圧

ロール通過後は、耐熱フィルムは直ちに又はいくつかの工程を経たのち、積層体から剥離される。したがって、耐熱フィルムは金属加圧ロールに付着してはならない他、積層体にも剥離不能な程度に強固に付着してはならないので、そのような融点等の耐熱性を有するものが使用される。すなわち、使用する耐熱フィルムは、少なくとも金属加圧ロールの表面温度より高い融点を持ち、圧力 150kN/m² で加圧した時に、熱と圧力によりフィルムが変形することなくフィルムが平滑である必要がある。例えば、ポリイミドやフッ素樹脂系の複合材料のような融点が 250℃を超えるものを使用することが好ましい。

上記で説明した a) 及び b) のいずれの場合であっても、金属加圧ロールの表面は何らかの手段で加温されていることが必要である。その手段は特に制限されないが、誘電加熱方式や熱媒循環方式による加温を例示することができる。金属ロールを用いる本発明においては、金属ロール内部に加熱機構を備え、これによりロール表面をも加温することが簡便である。ロールの表面温度は、液晶ポリマーフィルムの融点より 5～100℃の範囲で低いことが好ましく、より好ましくは、融点より 20～60℃低い温度とすることがよい。加熱ロールの表面温度が低いと、フィルムと金属箔が十分に接着しないことがある。また、加熱ロールの表面温度が該フィルムの融点に近づくと、圧着時にフィルムの流動が著しくなり、外観の不良な積層体となる。

ここで、上記の液晶ポリマーフィルムの融点とは、熱圧着に供するフィルムを 10℃/分の昇温速度で加熱した時での示差走査熱量測定法（DSC）における融解ピーク温度をいう。

圧着時の圧力は、幅方向に均一に加圧できる範囲であれば、特に限定さ

れないが、5～200kN/mであることが好ましく、10～40kN/mであることがより好ましい。

本発明により得られる積層体は、液晶ポリマーフィルムと金属箔との2層構造に限られるものではない。すなわち、製造される積層体は、少なくとも1層の液晶ポリマーフィルムと少なくとも1層の金属箔を含むものであればよく、例えば、下記I)～III)に示した3層構造、IV)の4層構造、V)の5層構造などを例示することができる。下記、I)～V)において、フィルムを2層以上有する積層体の場合、金属箔と接する少なくとも1のフィルムは液晶ポリマーフィルムである。

I) 金属箔／フィルム／金属箔

II) フィルム／フィルム／金属箔

III) フィルム／金属箔／フィルム

IV) 金属箔／フィルム／フィルム／金属箔

V) 金属箔／フィルム／金属箔／フィルム／金属箔

なお、本発明によれば、フィルムと金属箔との接着を2箇所以上の面で同時に行うことが可能であり、例えば1枚のフィルムの両面に2枚の金属箔を重ね合わせた状態で圧着することにより、金属箔／フィルム／金属箔の3層構造の積層体を製造することが可能である。

本発明の製造方法により得られる積層体は、良好な形態を有し、フィルム層が液晶ポリマーの有する優れた機械的強度、電気特性及び耐熱性を保持しており、しかも該フィルム層が金属箔と常温条件下のみならず高温条件下においても強固に接着していることから、FPC、TAB用テープ等を製造するための材料として有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において得られた積層体の評価は以下の方法により行った。

(1) 外観

外観 1：液晶ポリマーフィルムと金属箔とを圧着した積層体を目視観察し、フィルムの変形の有無を調べ、フィルムの変形の無いものを良好、フィルムの変形があるものを不良とした。

外観 2：液晶ポリマーフィルムと金属箔とを圧着した積層体を目視観察し、次の基準で評価した。

- ◎ シワ、スジ、変形が全く観察されないもの
- シワ、スジ、変形のいずれかがわずかに観察されたもの
- × シワ、スジ、変形のいずれかが観察されたもの

(2) 層間剥離強さ：幅 1mm の金属箔を金属箔除去面に対して 180° に引きはがす方法で、常温での層間剥離強さを測定した。

(3) ハンダ耐熱性：金属箔を表裏一体で直径 1mm の円形にパターン形成した後の積層体を、260℃ のハンダ浴中に浸漬したのち、変形の有無を目視観察した。積層体の外観が、ハンダ浴浸漬前と変わらないときは良好、外観にフクレ、剥がれ等が観察された場合は不良とした。

また、実施例及び比較例において使用した液晶ポリマーフィルム及び銅箔としては、次のものを使用した。

液晶ポリマーフィルム：商品名ベクスター、融点 280℃、厚さ 50μm。

銅箔：電解銅箔、厚さ $18\mu\text{m}$ 。

実施例 1 ～ 3

液晶ポリマーフィルムの両面に銅箔を重ね合わせ、重ね合わせると同時に一对の加圧ロール間に $1\text{m}/\text{分}$ で連続的に供給した。一对の加圧ロールには厚さ 1mm のフッ素系ゴムが均一に被覆された 2 個の樹脂被覆金属ロールを用い、ロール表面は金属ロール内部の加熱機構により所定の温度に加熱した。なお、液晶ポリマーフィルムと銅箔には、ロール状のものを原料とし、中間工程で熱圧着による加圧を行うロール・ツウ・ロール方式で連続的に積層体を製造した。

加圧ロールの樹脂被覆の表面温度と得られた積層体の評価結果を表 1 に示す。

実施例 4 ～ 5

樹脂被覆金属ロールの樹脂被覆層に厚さ 3mm のシリコン系ゴムを被覆した一对の加圧ロールを用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

実施例 6

樹脂被覆金属ロールの樹脂被覆層に厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドを被覆した一对の加圧ロールを用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。

比較例 1 ～ 3

一对の加圧ロールを構成するロールに、樹脂被覆層のない 2 個の金属ロールを用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

比較例 4

加圧ロールを構成する樹脂被覆金属ロールに、厚さ 10mm のフッ素系ゴムを被覆した金属ロール 2 個から構成されるものを使用したこと以外は実施例 1 と同様に行った。加圧ロールの樹脂被覆層の表面温度は 210℃ 以上とすることはできなかった。

加圧ロールの樹脂被覆層の表面温度と得られた積層体の評価結果をまとめて表 1 に示す。

(表 1)

	表面温度 (℃)	外観 1	層間剥離強さ (N/mm)	ハンダ耐熱性
実施例 1	230	良好	1.1	良好
実施例 2	250	良好	1.5	良好
実施例 3	255	良好	1.4	良好
実施例 4	230	良好	1.2	良好
実施例 5	250	良好	1.4	良好
実施例 6	230	良好	1.3	良好
比較例 1	230	良好	1.5	不良
比較例 2	240	良好	1.4	不良
比較例 3	250	不良	-	-
比較例 4	210	良好	0.6	不良

実施例 7～9

液晶ポリマーフィルム (A) の両面に銅箔 (B) を重ね合わせ、これらの上から更に 75 μ m 厚みポリイミドフィルム (C) を重ね合わせ (C/B/A/B/C の積層構造)、表 1 に示す表面温度に加熱した一対の金属加圧ロール (直径 250 mm) 間に 1m/分で連続的に供給し、圧力 150kN/m で加圧した。そして、

ポリイミドフィルム (C) を剥がして、積層体を得た。液晶ポリマーフィルム、電解銅箔及びポリイミドフィルムは、ロール状のものを使用した。金属加圧ロールの表面温度と得られた積層体の評価結果を表 2 に示す。

実施例 10 ～ 12

ポリイミドフィルム (C) の代りに 230 μm 厚みアラミド繊維含有フッ素樹脂フィルム (D) を重ね合わせた (D/B/A/B/D の積層構造) 他は、実施例 7 ～ 9 と同様にして、積層体を得た。

比較例 5 ～ 7

液晶ポリマーフィルムの両面に銅箔を重ね合わせ、所定の表面温度に加熱した金属加圧ロール (直径 250mm) 間に 1m/分 で供給し、圧力 150kN/m で加圧した。

比較例 8

液晶ポリマーフィルムの片面に銅箔を重ね合わせ、所定の温度に加熱した金属加圧ロール (直径 250mm) 間に 1m/分 で供給し、圧力 150kN/m で加圧した。加圧ロールの表面温度と得られた積層体の評価結果を表 2 にまとめて示す。

(表 2)

	表面温度 (℃)	外観 2	層間剥離強さ (N/mm)
実施例 7	2 1 0	○	0.8
実施例 8	2 2 0	○	0.9
実施例 9	2 3 0	○	1.0
実施例 10	2 1 0	◎	0.9
実施例 11	2 2 0	◎	0.9
実施例 12	2 3 0	◎	1.0
比較例 5	2 1 0	×	—
比較例 6	2 2 0	×	—
比較例 7	2 3 0	×	—
比較例 8	2 1 0	×	—

産業上の利用の可能性

本発明の製造方法によれば、液晶ポリマーフィルムと金属箔が十分な接着力を有する耐熱性に優れた積層体を生産性よく製造することが可能である。ここで製造された積層体は、液晶ポリマー保有の高耐熱性、吸湿寸法安定性、高周波特性等を損なうことなく、かつ金属箔との接着性にも優れていることから、例えばフレキシブル配線基板に代表される配線基板に用いられる積層体として有用である。

請 求 の 範 囲

(1) 光学的異方性の溶融相を形成する液晶ポリマーよりなるフィルムと金属箔とを重ね合わせて加圧ロールの間を通過させることにより、該フィルムと該金属箔とを熱圧着して積層体を製造する方法において、該加圧ロールの少なくとも一方のロールが、金属ロールの表面に厚さ 0.02～5 mm の樹脂被覆層を設けてなるロールであることを特徴とする積層体の製造方法。

(2) 加圧ロールが一对のロールからなり、その2個のロールのいずれもが、金属ロールの表面に厚さ 0.02～2 mm の樹脂被覆層を設けてなるロールである請求項1記載の積層体の製造方法。

(3) 熱圧着時におけるロールの表面温度が液晶ポリマーフィルムの融点より 20～60℃低い温度である請求項1記載の積層体の製造方法。

(4) 光学的異方性の溶融相を形成する液晶ポリマーフィルムと金属箔とを重ね合わせて金属加圧ロールの間を通過させて熱圧着して液晶ポリマーフィルムと金属箔との積層体を製造する方法において、金属加圧ロールと接触する面の側に耐熱性樹脂フィルム及び耐熱性樹脂複合フィルムから選ばれる耐熱フィルムを更に重ね合わせて、金属箔と液晶ポリマーフィルムと共に金属加圧ロールを通過させることを特徴とする積層体の製造方法。

(5) 耐熱フィルムの厚さが 25～300 μm である請求項4記載の積層体の製造方法。

(6) 耐熱フィルムの引張弾性率が 1～30 GPa である請求項4又は5記載の積層体の製造方法。

(7) 耐熱フィルムが、金属加圧ロールの表面温度 250℃、圧力 150 kN/m

において、金属加圧ロールに付着しないものである請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C65/64, B29C65/20, B32B15/08

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)

Int.Cl⁷ B29C65/64, B29C65/20, B32B15/08

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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	JP 5-42603 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims; Par. Nos. [0028], [0030], [0049] & EP 507332 A	1-7
Y	JP 2003-127233 A (Hitachi Industries Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Par. No. [0016] & KR 3035977 A	1-3
Y	JP 59-12815 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 January, 1984 (23.01.84), Description, page 3, upper right column, line 13 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-3

☒ 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

24 August, 2004 (24.08.04)

Date of mailing of the international search report

14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007889

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 2002-326280 A (Kaneka Corp.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claims; Par. Nos. [0024], [0025], [0035] (Family: none)	4-7
Y	JP 2002-64259 A (Kaneka Corp.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims; Par. No. [0017] & WO 01/32418 A & KR 2031599 A	4, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ B29C65/64, B29C65/20, B32B15/08		
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 ⁷ B29C65/64, B29C65/20, B32B15/08		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
Y	JP 5-42603 A (株式会社クラレ) 1993.02.23, 特許請求の範囲, 段落【0028】, 段落【0030】, 段落【0049】 & EP 507332 A	1~7
Y	JP 2003-127233 A (株式会社日立インダストリイズ) 2003.05.08, 段落【0016】 & KR 3035977 A	1~3
☒ 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 24.08.2004	国際調査報告の発送日 14.9.2004	
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) 杉江 渉	4F 9441
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		

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 請求の範囲の番号
Y	JP 59-12815 A (電気化学工業株式会社) 1984.01.23, 明細書第3頁右上欄第13行～右下欄第5行 (ファミリーなし)	1～3
Y	JP 2002-326280 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.11.12, 特許請求の範囲, 段落【0024】, 段落【0025】, 段落【0035】 (ファミリーなし)	4～7
Y	JP 2002-64259 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.02.28, 特許請求の範囲, 段落【0017】 &WO 01/32418 A &KR 2031599 A	4, 6