

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3882213号

(P3882213)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl.		F I
B 2 9 C 41/12	(2006.01)	B 2 9 C 41/12
B 2 9 C 33/52	(2006.01)	B 2 9 C 33/52
B 2 9 C 41/36	(2006.01)	B 2 9 C 41/36
B 2 9 C 41/40	(2006.01)	B 2 9 C 41/40
B 2 9 C 41/42	(2006.01)	B 2 9 C 41/42

請求項の数 6 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-260726
(22) 出願日	平成7年9月13日(1995.9.13)
(65) 公開番号	特開平8-90570
(43) 公開日	平成8年4月9日(1996.4.9)
審査請求日	平成11年6月1日(1999.6.1)
審判番号	不服2002-7672(P2002-7672/J1)
審判請求日	平成14年5月2日(2002.5.2)
(31) 優先権主張番号	307993
(32) 優先日	平成6年9月16日(1994.9.16)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	590000330
	エイチエヌエイ・ホールディングス・インコーポレーテッド
	HNA Holdings, Inc.
	アメリカ合衆国ニュージャージー州 07060-4920 ウォーレン インデペンデンス ブールバード 30
(73) 特許権者	000001085
	株式会社クラレ
	岡山県倉敷市酒津1621番地
(74) 代理人	100060782
	弁理士 小田島 平吉
(74) 代理人	100074217
	弁理士 江角 洋治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマーフィルムの処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光学的に異方性の熔融相を形成し得るポリマーを押し出成形したフィルムの処理方法であって、

該フィルムの少なくとも一方の面を支持体と接触させた状態で、該フィルムを構成する上記ポリマーの融点以上ないし該融点より70 高い温度以下の範囲内の温度で該フィルムを加熱して該ポリマーを熔融する加熱工程、

熔融したポリマーを冷却して、固化したポリマー層を形成する形成工程、及び該固化したポリマー層を該支持体から分離する分離工程を含んでなる方法。

【請求項2】

該支持体が金属箔からなり、そして該分離工程が該金属箔を該ポリマー層から溶解除去することにより達成される請求項1記載の方法。

【請求項3】

該分離工程が、剥離により該固化したポリマー層を該支持体から分離するものである請求項1記載の方法。

【請求項4】

該固化したポリマー層を、該支持体から分離する前又は後に、150 以上で、該加熱工程に供される該フィルムの熱変形温度より30 低い温度以下の範囲内の温度で加熱する工程をさらに含んでなる請求項1記載の方法。

10

20

【請求項5】

請求項1記載の方法で処理されたポリマー層からなるフィルム。

【請求項6】

請求項4記載の方法で処理されたポリマー層からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーよりなるフィルムの処理方法に関する。

【0002】

本発明の方法により処理されるフィルムは、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーに由来する優れた耐熱性、耐薬品性及び電気的性質を有するのみならず、加熱寸法変化率が少なく、層内剥離性が抑制され、耐屈曲性に優れ、また適度な熱膨張率及び高い強伸度を有することから、絶縁テープ；包装用フィルム；フレキシブルプリント配線板、多層薄膜配線板、減衰材料等の積層板用の素材などとして有用である。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマー（以下、液晶ポリマーということがある）は、耐熱性、耐薬品性、電気的性質（電気絶縁性、誘電的性質等）などに優れている。このため、これらのポリマーは、各種技術分野において、有用なフィルム用材料として注目されている。

【0004】

液晶ポリマーは溶融押出成形時における配向性が高いために、液晶ポリマーから製造されたフィルムの機械的性質の異方性が高くなり易い傾向を有している。すなわち、液晶ポリマーをTダイから溶融押出成形すれば、機械軸方向（以下、MD方向という）にのみ剪断応力又は応力が加えられるため、一軸配向フィルムが得られる。この一軸方向フィルムは、MD方向における引張り弾性率及び機械的強度が高いものの、MD方向に直交する方向（以下、TD方向という）におけるこれらの値が低く、MD方向に切れ目が発生し易いという欠点がある。

【0005】

この機械的性質の異方性を改良するために、液晶ポリマーの溶融押出成形にインフレーション法を適用することが提案されている（米国特許第4,333,907号明細書、米国特許第5,053,481号明細書）。この方法によれば、フィルムのMD方向だけでなくTD方向にも応力が加えられるため、二軸配向フィルムが得られる。二軸配向フィルムはMD方向の切れ目が発生しにくく、裂けにくい。またインフレーション法によれば、MD方向とTD方向との間における機械的性質のバランスの取れたフィルムを得ることも可能である。

【0006】

しかしながら、上記のごとき溶融押出法によって得られた、一軸配向または二軸配向した液晶ポリマーフィルムは、耐摩耗性が低く、フィルム面を摩擦すると表面からフィブリルが発生し易い傾向があり、また層内剥離性が高いために、フィルムと他の材料からなる積層体において剥離が生じ易い傾向がある。また、これらの液晶ポリマーフィルムは、成形時に加えられた応力によって内部歪みを有しているため、加工等のために加熱工程を経ると、その前後での寸法変化及び変形を生じ易い傾向がある。さらに、液晶ポリマーフィルムはしなやかさに欠け、繰り返し折り曲げた場合に破断し易い。

【0007】

液晶ポリマーフィルムの耐摩耗性及び耐層内剥離性を改良する方法として、フィルムを溶融させない程度の温度で、カレンダー処理する方法（特開平5-62144号公報）及び同一条件下でフィルムをエンボス加工する方法（特開平4-166323号公報）が記載されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

液晶ポリマーフィルムの加熱寸法安定性を向上させる方法として、フィルムをその融点よりも約30 低い温度以下の温度で熱処理することが米国特許第4,333,907号明細書に記載されている。この種の流れ開始温度以下での熱処理に供するフィルムとして、液晶ポリエステルをTD方向に剪断応力を加えながら溶融押し出すことにより得られたフィルムを使用することによって、熱処理後のフィルムとして、180 での熱収縮率が0.03~0.1%のフィルムが得られたことが報告されている(特開平3-23921号公報)。

【 0 0 0 9 】

上記のような特殊な溶融押出法で製造されたフィルムを使用しない限り、上記の液晶ポリマーフィルムをその融点又は流れ開始温度以下の温度で熱処理する方法においては、寸法安定性の不十分なフィルムが製造され易い。すなわち、融点又は流れ開始温度以下での熱処理法は、寸法安定性の十分に高いフィルムを得る目的においては、汎用性の低いものになってしまう。

【 0 0 1 0 】

溶融押出法以外の液晶ポリマーフィルムの成形方法として、液晶ポリマーのペレットを溶融プレス成形する方法が知られている。この方法によれば、溶融プレス成形時に液晶ポリマーが一般に配向しないために、無延伸フィルムが得られる(米国特許第4,717,624号明細書)。

【 0 0 1 1 】

液晶ポリマーのペレットを溶融プレスすると、溶融押出法で得られたフィルムに比べて耐摩耗性及び耐層内剥離性がいくぶん良好なフィルムを得ることが可能であるが、該方法により製造されたプレスフィルムは引張り強度が低く、またフィルムの厚みの制御も容易でないことなどから、該方法の実用性が低くなる。

【 0 0 1 2 】

一方、液晶ポリマーフィルムを、1枚の金属板若しくは金属箔と接触させた状態又は2枚の金属板若しくは金属箔の間に挟んだ状態で、加圧下に、液晶ポリマーが溶融する温度又は溶融しない温度に加熱して各素材を接着させる積層体の製造方法が知られている(米国特許第4,717,624号明細書、特開平2-252738号公報、特開平4-53739号公報、特開平4-136038号公報、欧州特許出願公開第507,332号)。

しかしながら、この方法により得られる積層体は、その積層構造を利用してプリント配線板、制振材等の複合材としての使用を目的とするものであり、そのような積層体中に形成された液晶ポリマー層そのものの物性に注目した報告例はなく、また該液晶ポリマー層をフィルムとして積層体から分離取得することも知られていない。

【 0 0 1 3 】

上記の液晶ポリマーフィルムを溶融させない条件下で、カレンダー処理する方法及びエンボス加工する方法においては、耐層内剥離性の改善がまだ不十分であり、耐摩耗性の改善についても必ずしも十分でない場合がある。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを押し出成形したフィルムの処理方法であって、

該フィルムの少なくとも一方の面を支持体と接触させた状態で、該フィルムを構成する該ポリマーの融点以上ないし該融点より70 高い温度以下の範囲内の温度で該フィルムを加熱して該ポリマーを溶融する加熱工程、

溶融したポリマーを冷却して、固化したポリマー層を形成する形成工程、及び

該固化したポリマー層を該支持体から分離する分離工程を含んでなる方法である。

【 0 0 1 5 】

該方法は、以下のさらなる工程：

10

20

30

40

50

固化したポリマー層を、支持体から分離する前又は後に、150 以上で、該加熱工程に供される該フィルムの熱変形温度より30 低い温度以下の範囲内の温度で加熱する工程をさらに含んでいてもよい。

【0016】

本発明の目的は、優れた耐層内剥離性と高い引張り強伸度を両立させ、さらに耐摩耗性、加熱寸法安定性及び耐折り曲げ性にも優れた液晶ポリマーフィルムを簡便に得る方法を提供することにある。

【0017】

また本発明の他の目的は、本発明の方法によって得られる上記諸性質に優れた液晶ポリマーフィルムを提供することにある。

【0018】

本発明の他の目的及び利点は、以下の記述から当業者に容易に明らかになるであろう。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明に使用される液晶ポリマー（光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマー）は特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に例示する（1）～（4）に分類される化合物及びその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステル及びサーモトロピック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得るためには、繰返し単位の好適な組合せが必要とされることは言うまでもない。

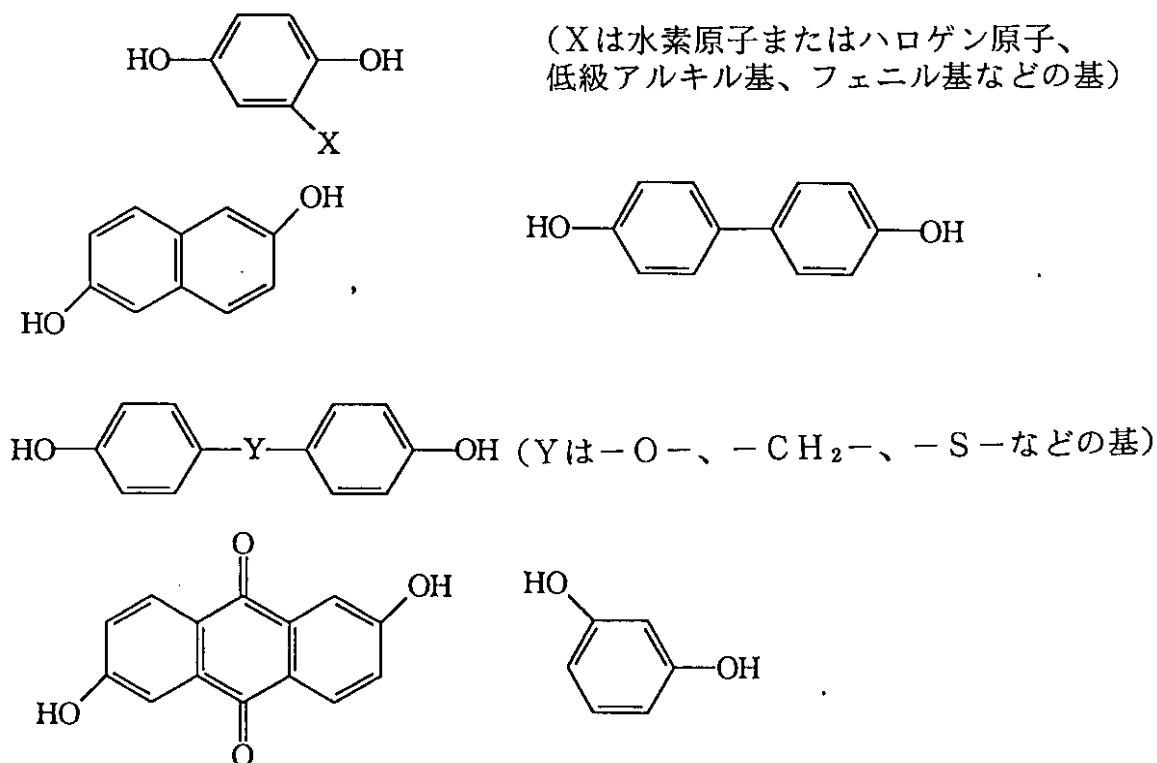
【0020】

（1）芳香族又は脂肪族ジヒドロキシ化合物（表1はそれらの代表例を示す）

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式）

【0021】

【表1】



【0022】

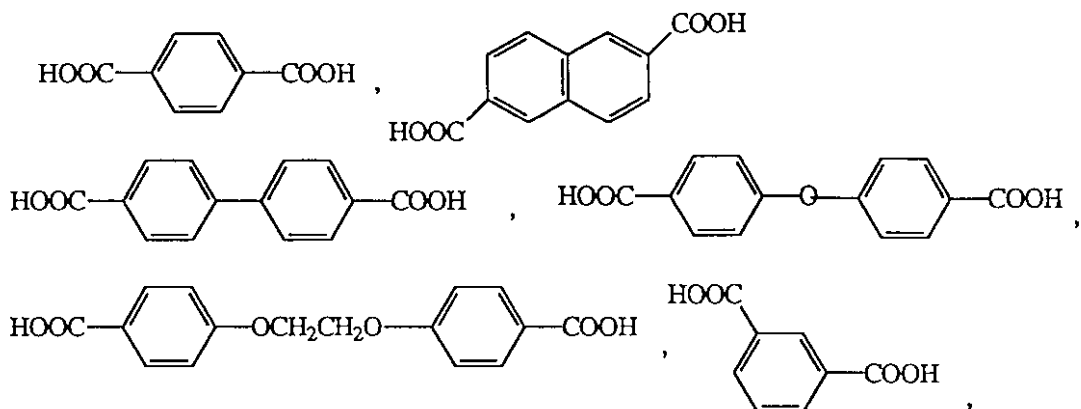
$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (nは2～12の整数)

(2) 芳香族又は脂肪族ジカルボン酸 (表2はそれらの代表例を示す)

表2: (芳香族または脂肪族ジカルボン酸の代表例の化学式)

【0023】

【表2】



【0024】

$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (n は2~12の整数)

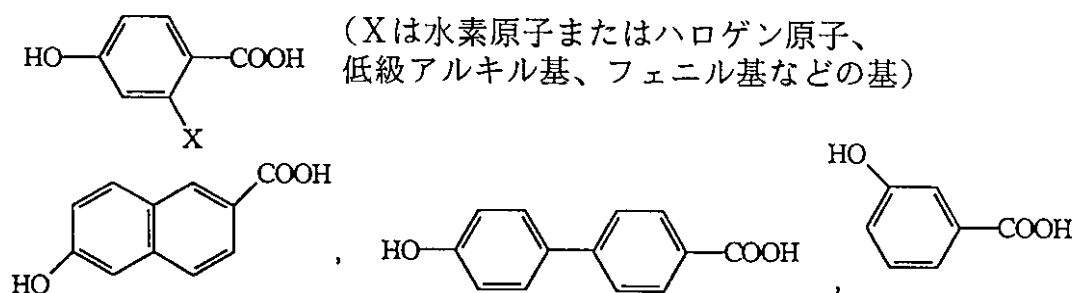
(3) 芳香族ヒドロキシカルボン酸 (表3はそれらの代表例を示す)

20

表3: (芳香族ヒドロキシカルボン酸の代表例の化学式)

【0025】

【表3】



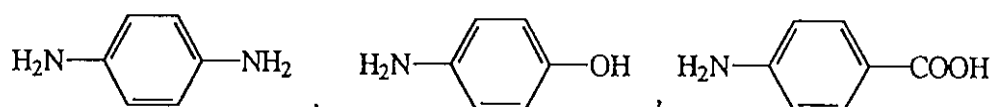
【0026】

(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 (表4はそれらの代表例を示す)

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式)

【0027】

【表4】



【0028】

上記の原料化合物から得られる液晶ポリマーの代表例は、表5に示す構造単位を有する共重合体(a)~(e)である。

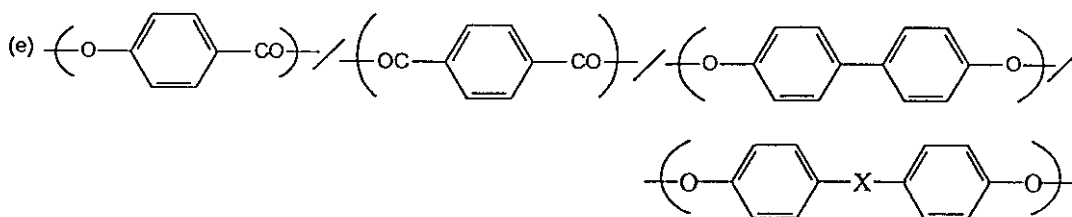
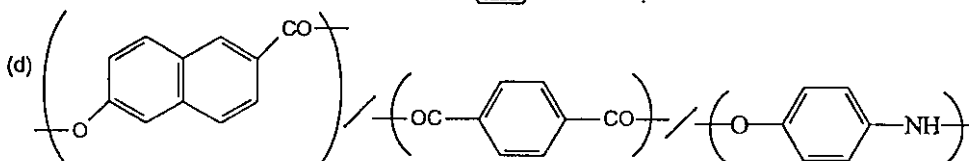
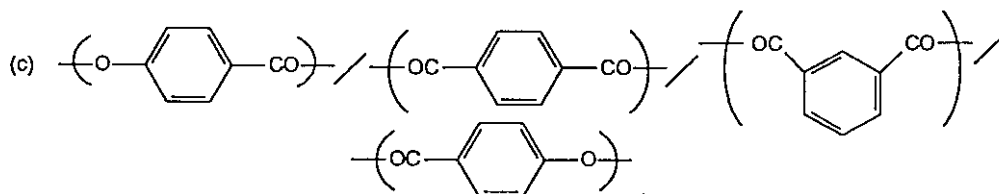
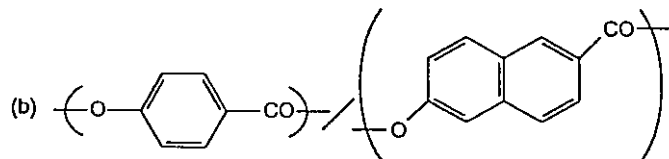
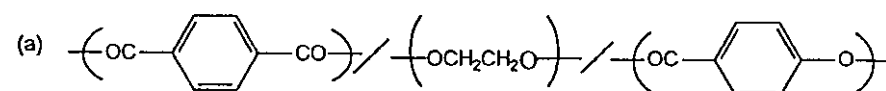
【0029】

表5: (液晶ポリマーの代表例の構造単位)

50

【 0 0 3 0 】

【 表 5 】



10

20

【 0 0 3 1 】

(X は - O - 、 - C H ₂ - 、 - S - などの基)

本発明に使用される液晶ポリマーとしては、フィルムの所望の耐熱性及び加工性を得る目的においては、約 200 ~ 約 400 の範囲内、とりわけ約 250 ~ 約 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。

【 0 0 3 2 】

本発明に使用されるフィルムは、液晶ポリマーを押し出成形して得られる。任意の押し出成形法がこの目的のために使用されるが、周知の T ダイ法、インフレーション法等が工業的に有利である。本発明において使用されるフィルムは、任意の厚みであってもよく、そして 5 mm 以下の板状またはシート状のものをも包含する。なおフィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤が配合されていてもよい。

30

40

【 0 0 3 3 】

本発明の方法においては、まず、液晶ポリマーからなるフィルムを、その少なくとも一方の面を支持体と接触させた状態で加熱することにより該ポリマーを熔融させる。

【 0 0 3 4 】

この加熱熔融処理の温度としては、実質的にフィルムの厚さ方向における全体が熔融するような温度であればよい。この温度は、通常、被処理フィルムを構成する液晶ポリマーの融点以上、該融点より約 70 高い温度以下の範囲内において適宜選択される。該融点とは、示差走査熱量測定法 (D S C) により、被処理フィルムについて、20 / 分の速度で昇温させて熔融させ、50 / 分の速度で 50 に急冷し、次いで再度 20 / 分の昇温条件下に付した場合に得られる融解ピークの温度である。処理温度が融点より低い場合

50

には、フィルムを構成するポリマーが実質的に溶融せず、得られたフィルムの耐摩耗性、耐層内剥離性、加熱寸法安定性及び耐折り曲げ性の改善並びに引張り破断伸度の向上が不十分である。さらに、処理温度が低過ぎる場合、押出成形時に形成された内部歪みが解放されて、得られたフィルムにカール、たるみ等の変形が生じることさえある。一方、処理温度が高すぎる場合には、ポリマーの熱劣化のため着色等の不都合が生じる。さらに、誤った温度で加熱した場合、得られるフィルムの加熱寸法安定性等の改善が不十分となったり、機械的性質が低下することもある。

【0035】

加熱溶融処理中、被処理フィルムは、その少なくとも一面を支持体と接触させているので、ポリマーが溶融状態となるにもかかわらずフィルム状の形態を保持することができる。10
該支持体は処理温度において実質上変形を生じない材料からなることが好ましく、好適な材料の例としては、金属（スチール、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）、他の無機物質（ガラス等）；高耐熱性樹脂（ポリイミド等）などが挙げられる。金属等の熱伝導率の高い物質からなる支持体を使用する場合には、フィルム温度を所望の温度に速やかに上昇させることができ、ひいては加熱溶融処理の所要時間を短縮することができるので特に好ましい。該支持体におけるフィルムとの接触面の形態としては、ロール面状の曲面状でもよいが、溶融処理時におけるポリマーの流動を防止し易い点において、フィルム状、シート状、板状など、実質的に平面状であることが好ましい。該平面状表面は、所望により微少な凹凸を有していてもよい。支持体の好適な例としては、銅箔、アルミニウム箔、クロムメッキスチール箔などの金属箔；及びガラス板が挙げられる。なお支持体は、少なく20
ともフィルムとの接触面に、シリコン樹脂、ワックス、フッ素樹脂、ポリイミド等の剥離剤からなる離型層を有していてもよい。加熱溶融処理中、フィルムはその片面又は両面が支持体と接触する。フィルムの片面だけを支持体と接触させる場合、他の片面は、空気、窒素等の気体と接触させてもよく、またオイル等の液体と接触させてもよい。

【0036】

フィルムの加熱溶融処理に際して、事前にフィルムを支持体に密着又は接着させておくことが好ましい。該密着又は接着は、熱プレス、熱ローラー等による熱圧着法で行うことが好ましい。熱圧着温度は、採用する加圧手段、加圧条件、フィルムを構成する液晶ポリマーの種類等に応じて選択されるが、該液晶ポリマーの融点より約100 低い温度以上で、該融点よりほんの少し、すなわち1 30
、低い温度未満の範囲内の温度であることが好ましい。フィルムを金属箔と密着又は接着させて積層する場合には、熱ローラーによる圧着が工業的に有利である。また、別法として、支持体の上に、液晶ポリマーをフィルム状に溶融押出しすることにより積層体を形成させてもよい。

【0037】

本発明の加熱溶融処理における好適な加熱方法の一例としては、支持体を加熱する方法を挙げることができる。この加熱方法は、支持体がフィルムの片面のみにある場合及び両面にある場合のいずれの場合においても適用可能である。フィルムの片面だけを支持体と接触させた場合には、その他の方法として、支持体との非接触面に熱風を吹き付ける方法、支持体との非接触面に赤外線を照射する方法、フィルムを支持体とともに熱媒オイル中に浸漬する方法等を採用してもよい。40

【0038】

加熱溶融処理において、フィルムは加圧されていてもよく、また無加圧の状態であってもよい。

【0039】

本発明に従う商業的に有利な連続処理方法の例としては、フィルムの進行方向に熱風吹き出し口を並列させた連続式の熱風加熱装置に、支持体の上に配置したフィルムを供給し、該フィルムの上方から、該フィルム面に直角に熱風を吹き付ける方法を例示することができる。この方法では、昇温部、溶融処理部及び徐冷部の各部を設置しておくことが望ましい。

【0040】

他の好適な方法としては、フィルムを、真空プレス又は平板プレスで加圧下に加熱及び冷却する方法を採用してもよい。さらに別の好適な方法としては、フィルムを、連続的に移動する2枚のエンドレスベルトの間で加圧下に加熱及び冷却するダブルベルトプレス法などを採用することができる。これらのプレス法では、採用される板、ベルト等のプレス手段そのものを支持体とすることができ、またプレス手段とは別の支持体を使用してもよい。

【0041】

加熱溶融処理時間としては、処理温度、加熱手段の種類、用いる支持体の熱伝導率、フィルムの結晶成分の融解速度、フィルムの厚み、目的とする仕上フィルムの物性等の条件に応じて適宜選択することができる。好適な加熱処理時間は、通常、1秒間から15分間の範囲内である。本明細書で後述されるような態様で本発明に従う加熱溶融処理を行うことにより、フィルム面の任意の方向で熱膨張係数を正としうるので望ましい。その処理により、本発明で意図されたように欠点が解消され良好にバランスのとれた諸性質を有するフィルムを得ることができる。

10

【0042】

本発明の方法においては、フィルムの加熱溶融処理ののち、フィルム状の溶融ポリマーを支持体と接触させた状態で冷却することにより、固化したポリマー層を形成させる。その冷却方法としては、自然冷却、制御された降温条件の下での冷却等の任意の方法を採用することができる。

【0043】

本発明の方法においては、このように固化したポリマー層を支持体から分離することによって、目的とする液晶ポリマーフィルムを得ることができる。分離は、T剥離法(90°剥離法)、180°剥離法等の剥離法；支持体の化学的溶解除去を含む任意の方法により達成することができる。

20

【0044】

剥離を容易にするために、支持体におけるフィルムとの接触面に離型層を用いることができる。

【0045】

化学的溶解除去法は、支持体が金属箔である場合に有利に適用することができる。例えば、ポリマーフィルムを、その少なくとも一方の面を金属箔と接触させた状態で加熱し、次いで冷却することによりポリマー層と金属箔層とからなる積層体を形成させ、次いで積層体を化学処理することにより金属箔層を溶解除去すればよい。金属箔の溶解除去は、例えば、積層体を所定温度で塩化第二鉄、水酸化ナトリウム等の金属腐食性物質の水溶液に所定時間浸漬することによって行うことができる。当業者は、過度の実験を行うことなく、好適なパラメータを容易に決めることができるであろう。

30

【0046】

このようにして得られたフィルムは、後述するように、耐摩耗性、耐層内剥離性、加熱寸法安定性及び耐折り曲げ性に優れ、かつ高い引張り強伸度を有する。また該フィルムは、他の多くの材料と同様に正の熱膨張率を有する。ただし、一層低下した正の熱膨張率のフィルムを得る目的においては、上記方法において、支持体から分離される前の又は分離した後のいずれかの固化ポリマー層を、約150℃以上、処理前のフィルムの熱変形温度より約30℃低い温度以下の範囲内の温度に再度加熱処理することが好ましい。この再度の加熱処理の方法は、固化ポリマー層又は分離フィルムを好適な時間、所定温度まで昇温する方法により行ってもよい。

40

【0047】

本発明の方法によって得られるフィルムは任意の厚みを有してもよい。但し、例えば、プリント配線板等のある種の用途においては、フィルムの厚みは5mm以下が好ましく、0.1~3mmがより好ましい。またフレキシブルプリント配線板用途においては、厚みは500µm以下が好ましく、10~250µmがより好ましい。また得られるフィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤が配合されていてもよい。

50

【0048】

本発明の方法によれば、耐摩耗性、耐層内剥離性、加熱寸法安定性及び耐折り曲げ性に優れ、かつ高い引張り強伸度を有する液晶ポリマーフィルムを得ることができる。本発明の方法によって得られた液晶ポリマーからなるフィルムは、多くの場合、以下のとおりの特徴的な物性を有する。

【0049】

(i) 加熱寸法変化率が絶対値において0.1%以下であること。

【0050】

(ii) 層内剥離強度が少なくとも2kg/cmであること。

【0051】

(iii) マイクロ波透過法によりフィルム面に垂直にマイクロ波を照射した場合に測定される透過マイクロ波強度の最大値と最小値との比の値が2以下であること。

【0052】

(iv) X線回折法により測定される面配向度及び厚さ配向度が、それぞれ50~70%及び50~80%であること。

【0053】

(v) MIT型試験器により測定される耐折強さが3000回以上であること。

【0054】

(vi) 引張り強度が少なくとも5kg/mm²であること。

【0055】

(vii) 引張り破断伸度が少なくとも10%であること。

【0056】

(viii) フィルム平面内における任意の方向における熱膨張率が正であること。

【0057】

上記(i)における加熱寸法変化率とは、フィルムを無緊張下に190の熱風中で30分間放置した前後において25の条件で測定した寸法の変化の程度を意味し、下記数式で定義される。

【0058】

加熱寸法変化率(%) = $[L_1 - L_0] / L_0 \times 100$

(式中、L₀はフィルム上の任意の線分における上記放置前の長さを表わし、L₁は該線分における上記放置後の長さを表す。)

この率が正の値であることは、フィルムが熱により不可逆的に膨張したことを意味し、また該率が負の値であることは、フィルムが熱により不可逆的に収縮したことを意味する。該率の絶対値が小さいほど、加熱前後での寸法変化が少ないことを意味する。したがって、加熱寸法変化率が0.1%以下であることは、加熱前後での寸法変化が極めて少ないことを意味する。

【0059】

上記(ii)における層内剥離強度は、接着剤を用いて測定対象のフィルムの両面にそれぞれ銅箔を接着させて作製した積層シートについてJIS C 6471に準じて90°剥離試験を行うことによって判定することができる。すなわち、該試験において少なくとも2kg/cmの剥離強度を示すことができるフィルムは、層内剥離強度が少なくとも2kg/cmであることになる。層内剥離強度が少なくとも2kg/cmのフィルムは、層内剥離が極めて起こりにくい。

【0060】

上記(iii)におけるマイクロ波透過法は、高分子フィルムにおける分子配向の測定法として公知の方法である[例えば、Mol、第26巻、第1号、第92~100頁(1988年);コンパーテック、第15巻、第6号、第15~21頁(1987年);コンパーテック、第16巻、第3号、第23~28頁等参照]。この方法は、マイクロ波による局所的分子運動の配向分極に基づく誘電緩和を観察するものである。この方法によれば、誘電的異方性から分子鎖軸配向の状態を知ることができる。具体的には、該方法はマイク

10

20

30

40

50

口波をフィルム面に対して垂直方向に照射し、マイクロ波とフィルムを構成する極性分子との相互作用を反映する透過マイクロ波強度を角度を変化させて測定し、その強度の最大値と最小値の比〔すなわち、(透過マイクロ波の強度の最大値) / (透過マイクロ波の強度の最小値)〕の値を算出するものである。該比の値が2以下のフィルムは、フィルム面内における分子鎖軸配向の異方性が極めて少ないことになる。

【0061】

上記(i v)において、面配向度はフィルム面内の結晶領域における分子鎖軸配向方向の規則性を示し、フィルム面内の結晶領域における分子鎖軸配向方向が完全にランダムな場合0%となり、完全に一方向の場合100%となる。一方、本明細書において、厚さ配向度はフィルム面に垂直な平面の面内の結晶領域における分子鎖軸配向方向の規則性を示し、フィルム面に垂直な平面の面内の結晶領域における分子鎖軸配向方向が完全にランダムな場合0%となり、完全に一方向の場合100%となる。X線回折法により測定される面配向度及び厚さ配向度が、それぞれ50~70%及び50~80%である場合には、フィルムの耐摩耗性、耐層内剥離性、耐折れ性及び引張り強度が良好である。なお本明細書において、面配向度は、広角X線回折装置を用いて、X線を、フィルム面に垂直な方向からフィルム面に照射し、得られた(006)面の回折強度曲線における半値幅 θ_1 (度)から、下記数式により算出される。

【0062】

面配向度(%) = $[(180 - \theta_1) / 180] \times 100$

また厚さ配向度は、広角X線回折装置を用いて、X線を、フィルム面に平行な方向からフィルムに照射し、得られた(006)面の回折強度曲線における半値幅 θ_2 (度)から、下記数式により算出される。

【0063】

厚さ配向度(%) = $[(180 - \theta_2) / 180] \times 100$

上記(v)におけるMIT型試験器により測定される耐折強さは、JIS P8115に記載された方法に準じて、折り曲げ部の曲率半径0.4mm、静荷重0.5kg、速度170回/分の条件下に、左右 $135 \pm 5^\circ$ の角度で折り曲げ試験を行い、試験片に破断、亀裂等の外観異変が生じるまでの往復折り曲げ回数を記録することにより得られる。MIT型試験器により測定される耐折強さが3000回以上であるフィルムは、耐折れ性に極めて優れているといえることができる。

【0064】

上記(vi)における引張り強度は、引張り試験器を用いてJIS C 2318に記載された方法に準じて測定されたものである。引張り強度が少なくとも 5 kg/mm^2 のフィルムは、破断が起こりにくい点において実用的な強度を備えているといえることができる。

【0065】

上記(vii)における引張り伸度は、引張り試験器を用いてJIS C 2318に記載された方法に準じて測定されたものである。引張り伸度が少なくとも10%のフィルムは、好ましいしなやかさを有しているといえることができる。上記(viii)における熱膨張率(1/)は、供試フィルム面上の任意の方向における線分について、30での長さ(X_0)と150での長さ(X_1)とを測定し、下記数式で算出される値である。

【0066】

熱膨張率(1/) = $(X_1 - X_0) / (X_0 \cdot T)$

(式中、Tは X_0 の測定温度と X_1 の測定温度との差の絶対値()を表す。)

該熱膨張率は30での長さ()と150での長さ()に基づいて定められるので、この基準において熱膨張率が正のフィルムであれば、たとえ30と150よりも高い温度との間において測定された熱膨張率が正の値であるかどうかにかかわらず、上記(viii)の特徴を有するフィルムに包含されることは言うまでもない。本明細書において「フィルム平面内における任意の方向における熱膨張率が正」であるとは、フィルム面上に、該面上に位置する共通の一点を通過し、45度の角度をなすように下した4本の直線について、

10

20

30

40

50

該4本の直線の全ての方向における熱膨張率が正であることを意味する。なお、通常のTダイ法により得られる一軸配向した液晶ポリマーフィルムは熱膨張率においても異方性が高く、TD方向にむいて正の熱膨張率、MD方向において負又は0の熱膨張率を示す。インフレーション法により得られる二軸配向した液晶ポリマーフィルムも、通常、フィルム面上の少なくとも一方向において負の熱膨張率を示す。液晶ポリマーのペレットを熱プレスして得られたフィルムは任意の方向における熱膨張率が正となることがあるが、この種のフィルムは引張り強度が 5 kg/mm^2 未滿の極めて低い値となるため、実用的ではない。

【0067】

上記の任意の方向における熱膨張率(1/)が正のフィルムは、金属箔の他の材料の熱膨張率も正であることから、該他の材料と積層した場合にカール及び剥離の発生を防止し易い。フィルムの熱膨張率は、該フィルムが典型的に積層される該他の材料の熱膨張率と同程度となるように、約 $+90 \times 10^{-6}/$ 以下の正であることが好ましく、 $+5 \times 10^{-6} \sim +40 \times 10^{-6}/$ の範囲内であることがより好ましい。例えば、銅箔の熱膨張率が $+20 \times 10^{-6}/$ であることから、その上に銅箔が積層され、前記範囲の熱膨張率を有するフィルムを基材とするフレキシブルプリント配線板は、カールの発生が大幅に抑制される。本発明において、約150以上、元のフィルムの熱変形温度より約30低い温度以下の範囲内の温度で再度加熱処理することにより、 $+5 \times 10^{-6}/ \sim +40 \times 10^{-6}/$ の範囲内の熱膨張率が非常に効率的に達成される。

【0068】

本発明のフィルムは、絶縁テープ、包装用フィルムの素材；フレキシブルプリント配線板、多層薄膜基板、減衰材料等の積層材などとして有用である。

【0069】

本発明により上記のごとき優れた性質を有する液晶ポリマーフィルムが得られる理由は明確ではないが、押出成形されたのみのフィルムでは液晶ポリマー分子鎖軸の主たる配向方向がフィルム平面方向であり、該平面内において高度に配向しているのに対し、本発明では、該押出成形フィルムが加熱溶融処理を受けることによって、少なくとも一部の配向した液晶ポリマー分子がフィルム平面方向に対して角度をなす方向に位置して、それらが若干ランダムに配向することを許容するためではないかと推定される。

【0070】

以下の実施例の記載から本発明の他の特徴及び利点が当業者に明らかになるであろうが、実施例は本発明を単に説明するものと意図され、本発明の範囲を限定するものと解してはならない。

【0071】

【実施例】

なお、実施例および比較例において得られたフィルムの評価は以下の方法により行なった。

【0072】

(1) 融点(T_m)

示差走査熱量計を用いて、供試フィルムの熱挙動を観察した。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われる吸熱ピークの位置を、供試フィルムの融点として記録した。

【0073】

(2) 熱変形温度

理学電器(株)製の熱機械分析装置(サーマルメカニカルアナリシス、TMAと略する)を使用し、幅5mm、長さ20mmの供試フィルムに1gの荷重をかけ、10 /分の速度で昇温して、温度() ~ 寸法変化率(%) 曲線を作図した。この曲線において、昇温に伴って寸法変化率が負(収縮)の領域から正(膨張)の領域に転ずる直前の温度領域に認められる接線の勾配が0% / となる温度を求め、これを熱変形温度とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

(3) 着色

供試フィルムについて着色目視観察した。

【 0 0 7 5 】

(4) 平坦性

供試フィルムを表面平滑な 2 枚のガラス板に挟み、しわ状部の存在を目視観察した。

【 0 0 7 6 】

(5) 加熱寸法変化率

供試フィルムの M D 方向及び T D 方向に一定長さの印を付けた後、190 に設定した T A B A I 社製高温熱風乾燥機内に無緊張下で 30 分放置した。加熱前後の 25 における長さを測定し、寸法変化率を次式によって算出した。 10

【 0 0 7 7 】

加熱寸法変化率 (%) = [(試験後長さ - 試験前長さ) / 試験前長さ] × 100

(6) 耐摩耗性

水平に置いた試験片の表面に、布で覆った底面が 10 mm × 15 mm の大きさの四角の摩耗子を乗せ、500 g の荷重を負荷しながら、フィルム面上を 30 mm の距離を往復して連続走査した。この際、目視によりフィルム表面に毛羽立ちが認められるまでの往復回数を計測し、耐摩耗性の指標とした。

【 0 0 7 8 】

(7) 耐層内剥離性 20

(方法 I)

供試フィルムの両面にエポキシ系接着剤 (アロンマイティ A S - 60 、東亜合成化学工業製) を 50 μ m の厚みで塗布し、さらに両面をそれぞれ表面粗度 10 μ m の電解銅箔の粗面と接合し、組立て体を 190 で 10 分間熱プレスし、熱硬化させることにより、剥離試験片を作製した。この幅 10 mm の剥離試験片を J I S C 6471 に準じ、90 ° 剥離試験に付した。この手法は、該試験片の片面を両面接着テープで支持板に接着し、反対面の銅箔を速度 50 mm / 分で支持板に対して垂直方向に引張り、剥離強度及び層内剥離の有無を判定することからなる。

【 0 0 7 9 】

上記試験における剥離強度が少なくとも 2 kg / cm の場合、供試フィルムの層内剥離強度は少なくとも 2 kg / cm であると評価され、また剥離強度が 2 kg / cm 未満であり、かつ層内剥離が認められる場合、試験片の層内剥離強度は 2 kg / cm 未満であると評価される。 30

【 0 0 8 0 】

(方法 II)

供試フィルムの各面に、接着シート (ニッカン工業社製 S A F V) でそれぞれ厚み 35 μ m の電解銅箔を接合し、この組立て体を 190 で 10 分間熱プレスすることにより、剥離試験片を作製した。この剥離試験片を用いて J I S C 6471 に準じ、90 ° 剥離試験を行った。この手法は、幅 15 mm の剥離試験片の片面を両面接着テープで支持板に接着することからなる。反対面の銅箔を速度 50 mm / 分で支持板に対して垂直方向に引張り、剥離強度及び試験片の層内剥離の有無を判定した。 40

【 0 0 8 1 】

この試験においても、剥離強度が少なくとも 2 kg / cm の場合、試験片の層内剥離強度は少なくとも 2 kg / cm であると評価され、また剥離強度が 2 kg / cm 未満であり、かつ層内剥離が認められる場合、試験片の層内剥離強度 2 kg / cm 未満であるとされる。

【 0 0 8 2 】

(方法 III)

I P C - T M - 650 # 2.4.9 方法「C」

エッチングした試験片 - はんだに浮かせた @ 2

被覆金属複合体の代表的な試験片に現像し、標準手法でエッチングして0.125インチ幅のエッチングした導体を得た。次にエッチングした導体をシリコングリースで被覆し、空気循環炉中で135℃で1時間乾燥した。試験片を炉から取り出し、標準状態（相対湿度50%、23℃）まで冷却し、次に導体側を下にして溶融したSn60はんだに、280℃で少なくとも5秒間、浮かせた。

【0083】

導体を焼いて試験片の端の剥離を開始し、そして両面テープで6インチの自在輪の回転ドラムに接着した。かけた荷重を連続的に記録しながら2インチ/分のクロスヘッド速度で導体を剥離した。最小2.25インチの導体長さを剥離しなければならず、最初の0.25インチを無視した。

10

【0084】

全剥離長さにわたって読みとった平均チャートを記録し、そして剥離強度を以下のようにして算出した。

【0085】

剥離強度 (PLI) =

力 (ポンド) × 8 (導体幅 0.125 インチ) = ポンド / インチ幅

剥離強度 (kg/cm) = 剥離強度 (PLI) を 5.59 で割ったもの

各試験片について、1線状インチ当たりのポンド (PLI) で記録された剥離強度及び破壊モードを記録した。層内剥離が観察された場合、この値が凝集強さの測定値となる。

【0086】

(8) 配向比

マイクロ波分子配向計 (KSシステムズ製 MOA-2001A) を用いて、10cm × 10cm の試験片について、約4GHzのマイクロ波透過率の角度依存性から、最大透過率 / 最小透過率の比を測定することで試験片の配向比を求めた。

20

【0087】

(9) 面配向度及び厚さ配向度

広角X線回折装置 (理学電機社製) を用いて、供試フィルムにX線をフィルム面に垂直方向に照射した。最強ピーク (006面) の配向分布曲線の半値幅から配向度を求めた。また、厚さ方向の配向度は、フィルムの横断面に垂直にX線照射すること以外は同様にして求めた。

30

【0088】

(10) 力学的特性 (引張り破断強度及び引張り破断伸度)

引張り強度及び引張り伸度は、引張り試験機を用いて、JIS C 2318 に準じて測定した。

【0089】

(11) 耐折性

耐折性は、MIT形試験機 (JIS P 8115) により、折り曲げ面の曲率半径 0.4mm、静荷重 0.5kg で毎分 170 回の速度で供試フィルムを折り曲げ、試験片が破断あるいは亀裂等の外観に異変が生じるまでの反復回数を指標とした。

【0090】

(12) 熱膨張率

理学電器 (株) 製の熱機械分析装置 (サーマルメカニカルアナリシス、TMA と略する) を使用した。幅 5mm、長さ 20mm の供試フィルムに 1g の荷重をかけ 10 / min の速度で昇温し温度 ~ 寸法変化率曲線を作図した。この曲線上の 30℃ の点と 150℃ の点とを通過する直線の勾配から熱膨張率を求めた。4つの熱膨張率は、フィルムのMD方向、TD方向及びMDもしくはTDと45°の角度をなす2つの方向 (以下、後者の2つの方向を各々MDH方向及びTDH方向という) について測定した。

40

【0091】

参考例 1

6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸単位 27 モル% 及び p - ヒドロキシ安息香酸単位 73 モル%

50

ル%からなるサーモトロピック液晶ポリエステルを単軸押出機を用いて280～300の温度で加熱混練し、直径40mm、スリット間隔0.6mmの円形ダイより押し出し、厚さ30μmのフィルムを得た。得られたフィルムの融点(T_m)は280、熱変形温度は220であった。この液晶ポリマーフィルムをAとする。

【0092】

参考例2

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸単位20モル%及びp-ヒドロキシ安息香酸単位80モル%からなるサーモトロピック液晶ポリエステルを単軸押出機を用いて310～350の温度で加熱混練し、直径40mm、スリット間隔0.6mmの円形ダイより押し出し、厚さ30μmのフィルムを得た。得られたフィルムの融点(T_m)は330、熱変形温度は260であった。この液晶ポリマーフィルムをBとする。

10

【0093】

実施例1～3

参考例1で得られた液晶ポリマーフィルムAを、支持体としての厚さ18μmの銅箔(電解法による1/2オンス銅箔)と260で加熱圧着して積層体を得た。このようにして得られた積層体を熱風加熱炉を使用して、表6に示すような、285～350の温度範囲、1～10分の処理時間で、フィルムが上層、被着体が下層となるように水平に保持して加熱溶融処理した後に100まで冷却速度20/分で徐冷した。次に、処理した各積層体から銅箔を、塩化第二鉄水溶液を用いてエッチング除去した。残留供試フィルムを各種評価試験に付した。得られた結果を表6～8に示す。

20

【0094】

実施例4

参考例1で得られた液晶ポリマーフィルムAを、支持体としての厚さ18μmの銅箔(電解法による1/2オンス銅箔)2枚の間に配置して260で加熱圧着して積層体を得た。このようにして得られた積層体を285に加熱した真空熱プレス装置を使用し、面圧力20kg/cm²の加圧下で処理時間10分で溶融熱処理した後に100まで徐冷した。処理した積層体から銅箔を、塩化第二鉄水溶液でエッチング除去した。残留供試フィルムを各種評価試験に付した。結果を表6～8に示す。

【0095】

比較例1

参考例1で得られた液晶ポリマーフィルムAを加熱溶融処理に付することなくそのまま評価した。結果を表6～8に示す。

30

【0096】

比較例2

参考例1で得られた液晶ポリマーフィルムAを、支持体としての厚さ18μmの銅箔(電解法による1/2オンス銅箔)とともに、260で加熱圧着して積層体を得た。このようにして得られた積層体を熱風加熱炉を使用して、360の処理温度で処理時間0.5分となるように処理する以外は実施例1と同様にして加熱処理した。次に処理した積層体から銅箔をエッチング除去した。残留供試フィルムの評価結果を表6～8に示す。

【0097】

40

比較例3

参考例1で得られた液晶ポリマーフィルムAを、支持体としての厚さ18μmの銅箔(電解法による1/2オンス銅箔)とともに、260で加熱圧着して積層体を得た。このようにして得られた積層体を熱風加熱炉を使用して、235の処理温度で処理時間5分となるように、すなわち非溶融条件下で処理する以外は実施例1と同様にして加熱処理した。次に処理した積層体から銅箔をエッチング除去した。残留供試フィルムの評価結果を表6～8に示す。

【0098】

実施例5～6

参考例2で得られた液晶ポリマーフィルムBを、支持体としての厚さ18μmの銅箔(電

50

解法による1/2オンス銅箔)とともに、290 で加熱圧着して積層体を得た。このように得られた積層体を熱風加熱炉を使用して、表7に示すような、340 又は370 の温度5分又は10分の処理時間で、フィルムが上層、被着体が下層になるように水平に保持して加熱溶融処理し、冷却速度20 /分で、100 まで徐冷した。処理した各種層体から銅箔を、塩化第二鉄水溶液でエッチング除去することにより、透明感の増したフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表7及び8に示す。

【0099】

比較例4

参考例2で得られた液晶ポリマーフィルムBを、熱処理に付することなくそのまま評価した。結果を表7及び8に示す。

【0100】

比較例5

参考例2で得られた液晶ポリマーフィルムBを、加熱処理温度を290 に変更する以外は実施例5と同様にして、すなわち非溶融条件下で加熱処理した。次に処理した積層体から銅箔をエッチング除去した。残留フィルムの評価結果を表7及び8に示す。

【0101】

【表6】

表6

	被処理 フィルム	加熱溶融処理条件		加熱 溶融 処理後 着色	平 坦 性		加熱寸法変化率	
		処理 温度 (℃)	処理 時間 (分)		加熱寸法 変化率 測定前	加熱寸法 変化率 測定後	MD (%)	TD (%)
実施例 1	A	285	10	無	良	良	0.04	0.05
実施例 2	A	300	2	無	良	良	0.06	-0.02
実施例 3	A	350	1	無	良	良	0.08	-0.03
実施例 4	A	285	10	無	良	良	0.05	0.03
比較例 1	A	-	-	無	不良	不良	-0.03	-0.22
比較例 2	A	360	0.5	有	良	良	0.15	-0.05
比較例 3	A	235	5	無	良	不良	-0.24	0.08

【0102】

【表7】

10

20

30

表 7

	被処理 フィルム	加熱溶融処理条件		層内剥離強度(kg/cm) (剥離方向:MD)*
		処理温度 (°C)	処理時間 (分)	
実施例 1	A	285	10	>2.0
実施例 2	A	300	2	>2.0
実施例 3	A	350	1	>2.0
実施例 4	A	285	10	>2.0
比較例 1	A	-	-	0.2
比較例 2	A	360	0.5	>2.0
比較例 3	A	235	5	0.2
実施例 5	B	340	10	>2.0
実施例 6	B	370	5	>2.0
比較例 4	B	-	-	0.2
比較例 5	B	290	10	0.2

註* 方法 I による。

【 0 1 0 3 】

【 表 8 】

10

20

30

表 8

	被処理 フィルム	加熱溶融処理条件		マイク ロ波分 子配向 配向比	X線回折		強度 (kg/mm ²)		伸度 (%)		耐折り 曲げ性 (回)
		処理 温度 (°C)	処理 時間 (分)		面 配向度 (%)	厚さ 配向度 (%)	MD	TD	MD	TD	
実施例 1	A	285	10	1.8	67	80	18	16	15	17	>3,000
実施例 2	A	300	2	1.1	69	75	15	14	21	20	>3,000
実施例 3	A	350	1	1.0	65	71	12	11	25	23	>3,000
実施例 4	A	285	10	1.6	65	75	16	15	21	17	>3,000
比較例 1	A	-	-	4.5	67	87	45	25	4	3	1,200
比較例 2	A	360	0.5	1.0	65	71	12	11	25	20	>3,000
比較例 3	A	235	5	4.5	67	87	43	27	5	4	1,000
実施例 5	B	340	10	1.7	66	75	17	14	15	18	>3,000
実施例 6	B	370	5	1.0	65	72	12	9	26	24	>3,000
比較例 4	B	-	-	4.0	68	88	48	30	5	7	1,000
比較例 5	B	290	10	4.0	69	88	49	31	4	6	800

【 0 1 0 4 】

参考例 3

6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸単位 27 モル% 及び p - ヒドロキシ安息香酸単位 73 モル% からなるサーモトロピック液晶ポリエステルを T ダイから溶融押出しすることにより厚み 30 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの融点 (T_m) は 280 であり、熱変形温度は 220 であった。この液晶ポリマーフィルムを C とする。

【 0 1 0 5 】

参考例 4

p - ヒドロキシ安息香酸単位 60 モル%、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸単位 8 モル%、4,4 - ビフェノール単位 16 モル% 及びテレフタル酸単位 16 モル% からなるサーモトロピック液晶ポリエステルを単軸押出機を用いて 330 ~ 350 で加熱混練し、直径 40 mm、スリット間隔 0.6 mm の円形ダイより溶融押出し、厚み 30 μm のフィルムを得た。得られたフィルムの融点 (T_m) は 331 であり、熱変形温度は 260 であった。この液晶ポリマーフィルムを D とする。

【 0 1 0 6 】

実施例 7 ~ 10

参考例 1 で得られた液晶ポリマーフィルム A を支持体としての厚さ 18 μm の銅箔 (電解法による 1/2 オンス銅箔) と、260 で加熱圧着して積層体を得た。このようにして得た積層体を熱風加熱炉を使用して、表 9 に示すように、285 ~ 340 の温度範囲、2 ~ 4 分の処理時間で、フィルムが上層、銅箔が下層になるように水平に保持して加熱溶融処理し、冷却速度 20 / 分で 100 まで冷却した。次に表 10 に示すように、塩化第二鉄液を用いて、処理した積層体から銅箔をエッチング除去することにより、透明感の増した液晶ポリマーフィルムを得た。このようにして得たフィルムの評価結果を表 11 及び 12 に示す。得られたフィルムを、別々に 170 で 1 分間加熱処理し、次に冷却速度 20 / 分で 100 まで徐冷した。次にこれらの 2 回加熱処理したフィルムについて、熱膨張率を試験した。これらの結果を表 12 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

実施例 1 1 及び 1 2

支持体として厚み 3 0 μm のアルミ箔を使用しそして表 9 に示す加熱処理条件を採用した以外は実施例 7 を繰り返した。得られた加熱処理積層体は実施例 7 ~ 1 0 のものと同様の改良された外観を有していた。表 1 0 に示すように、これらの積層体を 6 5 の水酸化ナトリウム水溶液に浸して、アルミ箔を溶解除去した。このようにして得た液晶フィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 0 8 】

実施例 1 3

支持体が薄くシリコンオイルを被覆したクロムめっきスチール箔（厚み 5 0 μm ）であった以外は実施例 8 を繰り返して、加熱処理積層体を得た。加熱溶融処理後に、液晶ポリマーフィルムは支持体から容易に剥離された。得られたポリマーフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

10

【 0 1 0 9 】

実施例 1 4

参考例 3 からのフィルム C を使用した以外は実施例 8 を繰り返して、加熱処理積層体を得た。次に銅フィルムをポリマーフィルムからエッチング除去した。ポリマーフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

実施例 1 5

参考例 1 で得た液晶ポリマーフィルム A を厚み 5 0 μm の 2 枚のポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、カプトン（商標））の間に挟み、次に表 9 に示す条件下で加熱プレスすることにより加熱溶融処理を行った。表 1 0 に示すように、ポリイミドフィルムを液晶ポリマーから剥離した。得られた液晶ポリマーフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

20

【 0 1 1 1 】

実施例 1 6 ~ 1 8

1 2 パールの加圧下で 2 枚の金属エンドレスベルト（ダブルベルドプレス・システム）の間に各供試積層体を挟んだ状態で、供試積層体を加熱することにより加熱溶融処理を行った。表 9 に示すように、フィルム A 又はフィルム C はその両面が銅箔、アルミ箔又はテフロンフィルムのシートで積層されていた。加熱処理後、表 1 0 に示すように、支持体を化学的エッチング又は剥離のいずれかにより除去した。このようにして得たフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

30

【 0 1 1 2 】

実施例 1 9

フィルム B を使用しそして表 9 に示す加熱処理条件を採用した以外は実施例 7 を繰り返して、銅箔との積層、加熱溶融処理そして銅箔の除去を行った。このようにして得たフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 3 】

得られたフィルムを別に 1 9 0 で 2 分間さらに加熱処理し、次に 2 0 / 分の速度で 1 0 0 まで徐冷した。得られた 2 回加熱処理したフィルムについて熱膨張率を試験した。結果を表 1 2 に示す。

40

【 0 1 1 4 】

実施例 2 0

フィルム B を使用しそして表 9 に示す熱処理条件を採用した以外は実施例 1 6 を繰り返して、銅箔との積層、加熱溶融処理そして銅箔の除去を行った。このようにして得たフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

実施例 2 1

熱風加熱炉の代わりに 3 9 0 の誘電加熱されたヒートパイプローラーを用いて 1 5 秒間

50

加熱溶融処理した以外は実施例 7 を繰り返し、銅箔との積層、加熱溶融処理（銅箔側をローラーに接触させた状態で）そして銅箔の除去を行った。このようにして得たフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

実施例 2 2

参考例 4 で得たフィルム D を使用しそして表 9 に示す加熱処理条件を採用した以外は実施例 7 を繰り返し、銅箔との積層、加熱溶融処理そして銅箔の除去を行った。このようにして得たフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 7 】

比較例 6

参考例 1 で得たフィルム A（非加熱処理）を再度評価した。得られた結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 8 】

比較例 7

参考例 2 で得たフィルム B（非加熱処理）を再度評価した。得られた結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 1 9 】

比較例 8

加熱処理温度及び時間を各々 2 4 0 、 4 分間に変更した以外は実施例 7 を繰り返し、非溶融条件下で加熱処理を行った。得られたフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

比較例 9 及び 1 0

参考例 1 又は 2 のフィルム A 又は B を調製するのに使用したものと同一の液晶ポリマーのチップを、表 9 及び 1 0 に示すように、シリコンオイルで被覆した 2 枚のクロムめっきスチールシートの上に圧着した状態で、各々厚み 3 0 μ m のフィルムを作製した。2 枚のフィルムの評価結果を表 1 1 及び 1 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

【表 9】

10

20

表9

	Tm (°C)	被処理 フィル ム	支 持 体	加熱処理条件		
				温度 (°C)	時間 (分)	装 置
実施例 7	280	A	銅18 μ m	300	2	熱風加熱炉
実施例 8	280	A	同上	320	2	同上
実施例 9	280	A	同上	340	2	同上
実施例10	280	A	同上	285	4	同上
実施例11	280	A	アルミ30 μ m	320	2	同上
実施例12	280	A	同上	340	1	同上
実施例13	280	A	クロムメッキスチール50 μ m*	320	2	同上
実施例14	280	C	銅18 μ m	320	2	同上
実施例15	280	A	ポリイミドフィルム50 μ m	320	1.5	加熱プレス
実施例16	280	A	銅18 μ m	320	0.5	ダブルベルトプレス
実施例17	280	C	アルミ30 μ m	320	0.5	同上
実施例18	280	A	テフロンフィルム	320	0.5	同上
実施例19	330	B	銅18 μ m	360	2	熱風加熱炉
実施例20	330	B	同上	360	0.5	ダブルベルトプレス
実施例21	280	A	同上	390	0.25	誘電加熱ローラー
実施例22	331	D	同上	360	2	熱風加熱炉
比較例 6	280	A	--	--	--	--
比較例 7	330	B	--	--	--	--
比較例 8	280	A	銅18 μ m	240	4	熱風加熱炉
比較例 9	280	--	クロムメッキスチール50 μ m*	320	2	加熱プレス
比較例10	330	--	同上	360	2	同上

註* 事前に剥離剤としてのシリコンオイルで被覆した。

【 0 1 2 2 】

【 表 1 0 】

表10

	支持体の除去方法
実施例 7	塩化第二鉄液によるエッチング
実施例 8	同 上
実施例 9	同 上
実施例10	同 上
実施例11	水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング(65°C)
実施例12	同 上
実施例13	剥 離
実施例14	塩化第二鉄液によるエッチング
実施例15	剥 離
実施例16	塩化第二鉄液によるエッチング
実施例17	水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング(65°C)
実施例18	剥 離
実施例19	塩化第二鉄液によるエッチング
実施例20	同 上
実施例21	同 上
実施例22	同 上
比較例 6	—
比較例 7	—
比較例 8	塩化第二鉄液によるエッチング
比較例 9	剥 離
比較例10	同 上

10

20

30

40

【 0 1 2 3 】

【表 1 1】

表 1 1

	引張り強度(kg/mm ²)		耐摩耗性 (回)	層内剥離強度* (kg/cm)
	MD	TD		
実施例 7	15	14	>300	>2.0
実施例 8	14	13	>300	>2.0
実施例 9	12	11	>300	>2.0
実施例10	16	15	>300	>2.0
実施例11	15	13	>300	>2.0
実施例12	14	13	>300	>2.0
実施例13	14	13	>300	>2.0
実施例14	16	14	>300	>2.0
実施例15	17	15	>300	>2.0
実施例16	16	15	>300	>2.0
実施例17	18	16	>300	>2.0
実施例18	19	18	>300	>2.0
実施例19	14	13	>300	>2.0
実施例20	16	15	>300	>2.0
実施例21	14	13	>300	>2.0
実施例22	18	16	>300	>2.0
比較例 6	45	25	3	0.2
比較例 7	48	30	2	0.2
比較例 8	42	26	3	0.2
比較例 9	4	4	>300	>2.0
比較例10	4	4	>300	>2.0

註* 方法 I I による。

【 0 1 2 4 】

【 表 1 2 】

10

20

30

40

表12

	熱膨張率 (ppm/°C. 30~150°C)											
	原フィルム				加熱処理後のフィルム				再加熱処理後のフィルム			
	MD	MDH	TD	TDH	MD	MDH	TD	TDH	MD	MDH	TD	TDH
実施例 7	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	40	45	50	46	14	15	17	16
実施例 8	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	48	53	58	53	13	14	15	14
実施例 9	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	62	68	77	69	6.5	7.1	7.7	7.1
実施例10	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	28	33	38	32	12	13	15	14
実施例11	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	48	53	58	53	-	-	-	-
実施例12	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	40	44	48	43	-	-	-	-
実施例13	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	48	53	58	53	-	-	-	-
実施例14	-2.0	9.0	17.0	9.0	25	31	38	31	-	-	-	-
実施例15	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	40	44	50	46	-	-	-	-
実施例16	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	45	50	55	50	-	-	-	-
実施例17	-2.0	9.0	17.0	9.0	43	47	53	48	-	-	-	-
実施例18	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	30	33	38	35	-	-	-	-
実施例19	-2.5	-2.9	-3.3	-2.9	35	40	45	40	3.8	4.4	5.3	4.5
実施例20	-2.5	-2.9	-3.3	-2.9	25	29	35	31	-	-	-	-
実施例21	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	47	52	57	53	-	-	-	-
実施例22	-2.2	-2.6	-3.2	-2.7	27	32	38	33	-	-	-	-
比較例 6	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 7	-2.5	-2.9	-3.3	-2.9	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 8	-3.1	-3.5	-4.0	-3.5	-3.0	-3.4	-3.9	-3.4	-	-	-	-
比較例 9	-	-	-	-	25				-	-	-	-
比較例10	-	-	-	-	31				-	-	-	-

【0125】

実施例23

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸単位27モル%及びp-ヒドロキシ安息香酸単位73モル%からなるサーモトロピック液晶ポリエステルを溶融押出しして、引張り強度がMD方向で36kg/mm²、TD方向で35kg/mm²であり、引張弾性率がMD方向で1125kg/mm²、TD方向で1055kg/mm²であり、熱膨張率がMD方向で-14ppm/°C、TD方向で-13ppm/°Cであるフィルムを製造した。このフィルムの融点は282°Cであった。また、このフィルムの厚さ方向の断面を顕微鏡で観察した結果、積層構造を有していることが判明した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 6 】

次に、E D側をフィルムに向けて、フィルムを2枚のE D銅箔の間に配置し、次にこの積層体をダブルベルトループプレスに通して、フィルムの融点以上で292の平均温度で10秒間加熱した後、冷却した。次に銅箔を塩化第二鉄水溶液でエッチング除去した。

【 0 1 2 7 】

加熱処理フィルムについて引張り強度、引張り弾性率、熱膨張率及び耐層内剥離性を試験した。フィルムの厚み方向断面を顕微鏡で観察した。得られた結果を表13に示す。

【 0 1 2 8 】

比較例 1 1

加熱処理を260、4.3分間に、すなわち非溶融処理に変更した以外は実施例23を繰り返した。このように処理したフィルムの評価結果を表13に示す。

【 0 1 2 9 】

【表 1 3】

表 1 3

	引張り強度 (kg/mm ²)		引張り弾性率 (kg/mm ²)		熱膨張率 (ppm/°C)		厚み方向断面の顕微鏡観察	はんだに浮かせた後の層内剥離強度* (kg/cm)
	MD	TD	MD	TD	MD	TD		
被処理フィルム	36	35	1125	1055	-14	-13	積層構造	-
実施例 23	17	17	345	323	44	13	単一構造	1.2
比較例 11	30	26	598	626	-5	-4	積層構造	0.1

註* 260°Cのはんだ浸漬に改変した、方法(III)の(7)、

IPC-TM-650#2.4.9.方法Cに準じて測定した。

【 0 1 3 0 】

表13から、十分な加熱溶融処理を行うことによって、熱膨張率が正で、引張り強度が少なくとも5kg/mm²で、厚み方向に単一構造を有し、耐層内剥離性に優れた、本発明に従うフィルムを提供できることがわかる。一方、不十分な溶融熱処理では、熱膨張率がまだ負であり、積層構造を保持し、したがって耐層内剥離性が不十分なフィルムが製造されることがわかる。

【 0 1 3 1 】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、上記実施例から明らかとなり、耐層内剥離性に優れ、かつ高引張り伸強度を有するフィルムを製造することができる。さらに、本発明の方法によって得られるフィルムは、耐摩耗性、加熱寸法安定性及び耐折り曲げ性にも優れ、しかも他の材料と同程度の適度な熱膨張率を有する。

【 0 1 3 2 】

上記の本発明の記載から、当業者は数多くの変法に想到するであろう。本発明は本明細書中に記載された実施態様に限定されるものではなく、付随する特許請求の範囲の範囲内ですべての主題を包含するものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
B 2 9 C 41/46	(2006.01)	B 2 9 C 41/46
B 2 9 C 71/02	(2006.01)	B 2 9 C 71/02
C 0 9 K 19/38	(2006.01)	C 0 9 K 19/38
B 2 9 L 7/00	(2006.01)	B 2 9 L 7:00

- (72)発明者 ランディ・デイ・ジエスター
アメリカ合衆国サウスカロライナ州グリヤー・レイクカニンガムロード1795
- (72)発明者 ジョン・エイ・ペノイアー
アメリカ合衆国サウスカロライナ州グリーンビル・ストラブリッジドライブ106
- (72)発明者 ダグラス・デイ・ロス
アメリカ合衆国サウスカロライナ州テイラーズ・パツクマウンテンリッジロード604
- (72)発明者 デトレフ・フランク
ドイツ・デイ - 6500マインツ43・カロリンガーシュトラッセ19
- (72)発明者 小野寺 稔
岡山県倉敷市連島1丁目17番1号
- (72)発明者 津高 健一
岡山県倉敷市大内1229-1
- (72)発明者 佐藤 敏昭
岡山県倉敷市酒津1660番地
- (72)発明者 森谷 東平
大阪府豊中市待兼山町16-6

合議体

審判長 鈴木 由紀夫

審判官 鴨野 研一

審判官 川端 康之

- (56)参考文献 特開平4-168129(JP,A)
特開昭57-98321(JP,A)
特開平4-308737(JP,A)
特開平5-131539(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C71/02