

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月31日(31.08.2023)



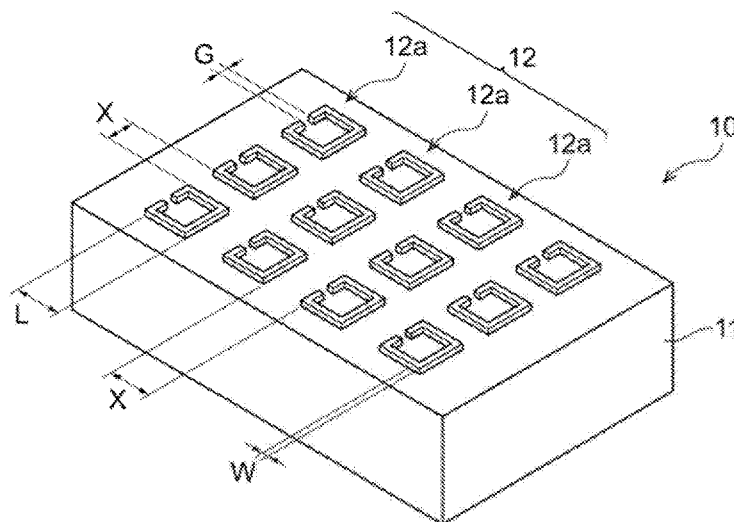
(10) 国際公開番号
WO 2023/162658 A1

- (51) 国際特許分類:
H01P 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003878
- (22) 国際出願日: 2023年2月6日(06.02.2023)
- (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 2022-030209 2022年2月28日(28.02.2022) JP
特願 2022-116675 2022年7月21日(21.07.2022) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐々田 泰行 (**SASADA, Yasuyuki**); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) Title: METAMATERIAL AND LAMINATE BODY

(54) 発明の名称: メタマテリアル及び積層体

[図1]



(57) Abstract: Provided is a metamaterial comprising: a substrate having a dielectric loss tangent of 0.01 or less; and a pattern provided on the surface of the substrate and formed from a conductive material and/or a material that changes from a non-conductor to a conductor, the thermal expansion coefficient of the substrate being not more than 80 ppm/K. Also provided is a laminate body provided with the metamaterial.

(57) 要約: 電正接が0.01以下である基材と、導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料の少なくとも一方により構成され、上記基材表面に設けられたパターンとを備え、且つ上記基材の熱膨張係数が80ppm/K以下であるメタマテリアル、及び上記メタマテリアルを備える積層体。



WO 2023/162658 A1

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：メタマテリアル及び積層体

技術分野

[0001] 本開示は、メタマテリアル及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、基材と、導電性材料等により構成され、基材の表面に設けられたパターンとを備えるメタマテリアルを、周波数0.1～10THz（波長が300～3000 μ m）の電磁波（以下、テラヘルツ帯の電磁波とも記載する。）用の光学素子に適用することが検討されている。

例えば、特開2021-114647号公報では、メタサーフェス基材と、メタサーフェス基材表面に設けられた金属膜のパターンと、を備えるメタマテリアルが開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] ところで、特開2021-114647号公報に記載のメタマテリアルが備える上記パターンは、テラヘルツ帯の電磁波に対し、共振器として機能する。テラヘルツ帯の電磁波に対して共振器として機能する部分は、パターンの表面から、厚さ方向へ0.5 μ m程度の部分までに留めるため、今後の開発では、コスト削減等の観点からパターンの厚みを小さくすることが想定される。

[0004] 今般、本発明者は、パターンの厚みを小さくした場合、パターンの剛性が低下し、温湿度の変化等による基材の変形により内部応力が生じ、パターンにおいてクラックが生じるおそれがあるとの知見を得た。

本開示は、上記知見に基づいてなされたものであり、本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、クラックの発生を抑制することができる（以下、クラック抑制性ともいう。）、メタマテリアル及び積層体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 基材と、

上記基材表面に設けられたパターンとを備え、

上記パターンが、導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料の少なくとも一方により構成され、

上記基材の熱膨張係数が 80 ppm/K 以下である、

メタマテリアル。

<2> 上記基材の誘電正接が 0.01 以下である、上記<1>に記載のメタマテリアル。

<3> 上記パターンの厚さが、 $5 \mu\text{m}$ 未満である、上記<1>又は<2>に記載のメタマテリアル。

<4> 上記基材の厚さ及び 25°C における貯蔵弾性率の積に対する、上記パターンの厚さ及び 25°C における貯蔵弾性率の積の比が、 10 未満である、上記<1>~<3>のいずれか1つに記載のメタマテリアル。

<5> 上記パターンが複数の構造体を含み、且つ

上記構造体が、分割リング共振器である、上記<1>~<4>のいずれか1つに記載のメタマテリアル。

<6> 上記パターンが、上記導電性材料により構成され、且つ上記導電性材料が金属を含む、上記<1>~<5>のいずれか1つに記載のメタマテリアル。

<7> 上記基材が、フッ素系ポリマー及び液晶ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する、上記<1>~<6>のいずれか1つに記載のメタマテリアル。

<8> 上記<1>~<7>のいずれか1つに記載のメタマテリアルと、

上記メタマテリアルの上記パターン側表面に設けられた有機膜と、を備える、積層体。<9> 上記有機膜の温度 40°C 、相対湿度 90% の環境下における透湿度が、 $3000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下である、上記<8>に

記載の積層体。

<10> 上記有機膜が、紫外線吸収剤を含有する、上記<8>又は<9>に記載の積層体。

発明の効果

[0006] 本開示の一実施形態によれば、クラックの発生を抑制することができるメタマテリアル及び積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本開示のメタマテリアルの一実施形態を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0009] 本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0010] 本開示において、「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

[0011] 本開示において、「メタマテリアル」とは、導電性材料等により構成され、電磁波に対して共振器として機能するパターンを有する部材を指す。

メタマテリアルは、周波数0.01THz～10THz（波長が30μm～30000μm）の電磁波に対し共振器となるパターンを有することが好ましく、周波数0.1THz～10THz（波長が30μm～3000μm

) の電磁波に対し共振器となるパターンを有することがより好ましい。

[0012] 本開示において、25℃における基材の貯蔵弾性率の測定は、JIS K 7127 (1999) に記載される方法に準拠して、温度25℃、相対湿度50%の条件で実施する。

基材の貯蔵弾性率を測定する場合、10mm×150mmのサイズの試験片を作製し、該試験片の貯蔵弾性率を測定する。

パターンの貯蔵弾性率を測定する場合、基材の表面に形成したパターンを5mm×5mmのサイズに切り出し、試験片を作製し、走査型プローブ顕微鏡を使用して、温度25℃、相対湿度50%の条件で該試験片の貯蔵弾性率を測定する。

[0013] 本開示において、透湿度の測定は、JIS Z 0208 (1976) に記載される方法に準拠して、温度40℃、相対湿度90%、24時間静置の条件で実施する。

[0014] 本開示において、重量平均分子量 (Mw) は、特に断りのない限り、TS K gel Super HM-H (東ソー (株) 製の商品名) のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析装置により、溶剤PFP (ペンタフルオロフェノール) /クロロホルム=1/2 (質量比)、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

[0015] 本開示において、「(メタ) アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念である。

[0016] 本開示において、「固形分」とは、組成物等を用いて形成される層を形成する成分を意味し、組成物等が溶剤 (有機溶剤、水等) を含む場合、溶剤を除いたすべての成分を意味する。また、層を形成する成分であれば、液体状の成分も固形分とみなす。

[0017] 本開示において実施形態を図面を参照して説明する場合、当該実施形態の構成は図面に示された構成に限定されない。また、各図における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定され

ない。

[0018] [メタマテリアル]

本開示のメタマテリアルは、基材と、基材表面に設けられたパターンとを備え、パターンが、導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料の少なくとも一方により構成され、基材の熱膨張係数が 80 ppm/K 以下である。

[0019] 本開示のメタマテリアルは、クラック抑制性に優れる。上記効果が奏される理由は以下のように推測されるが、これに限定されない。

本開示のメタマテリアルが備える基材は、その熱膨張係数が 80 ppm/K 以下であり、従来のメタマテリアル用基材よりもその値が小さく、表面に形成されるパターンとの熱膨張係数の差が小さくなる。基材とパターンとの熱膨張係数差が小さくなることにより、パターンに生じる内部応力を低減することができ、パターンにおけるクラックの発生を抑制することができることと推測される。

[0020] コスト低減の観点から、本開示のメタマテリアルにおいて、基材の厚さ及び 25°C における貯蔵弾性率の積に対する、パターンの厚さ及び 25°C における貯蔵弾性率の積の比（パターンの厚さ及び 25°C における貯蔵弾性率の積／基材の厚さ及び 25°C における貯蔵弾性率の積）は、 1.0 未満であることが好ましく、 $0.005 \sim 1.0$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 0.5$ であることが更に好ましい。

[0021] (基材)

クラック抑制性の観点から、基材の熱膨張係数は、 $-20 \text{ ppm/K} \sim 65 \text{ ppm/K}$ であることがより好ましく、 $0 \text{ ppm/K} \sim 55 \text{ ppm/K}$ であることが更に好ましく、 $5 \text{ ppm/K} \sim 40 \text{ ppm/K}$ であることが特に好ましい。

基材の熱膨張係数は、基材に含有させる材料等を変更することにより調整することができる。

[0022] 本開示において、熱膨張係数は、以下の方法により測定する。

まず、基材を5 mm×20 mmの試験片に切り出す。

次いで、熱機械分析装置（TMA）を用いて、試験片の長手方向の両端に1 gの引張荷重をかけ、5℃/分の速度で25℃～150℃まで昇温した後、25℃まで冷却したときの、125～50℃の間のTMA曲線の傾きから熱膨張係数を算出する。

[0023] 電気特性の観点から、基材の誘電正接は、0.01以下であることが好ましく、0.0005～0.007であることがより好ましく、0.001～0.006であることが更に好ましく、0.001～0.005であることが特に好ましい。

基材の誘電正接は、基材に含有させる材料等を変更することにより調整することができる。

[0024] 本開示において、基材の誘電正接は、以下のテラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）により測定する。

まず、基材を100 mm×100 mmの試験片に切り出す。

次いで、透過型テラヘルツ分光の光学系を作製し、温度25℃、湿度10%RH環境下、試験片の挿入前後の光電場（周波数1 THz）の時間波形の変化から、試験片の誘電正接を測定する。

なお、基材の表面に後述するパターンが形成されている場合には、塩化鉄等の溶液を用いてエッチングした基材を使用して、上記誘電正接の測定を行う。

[0025] （樹脂）

基材を構成する材料は、熱膨張係数の条件を満たす限り、特に限定されるものでなく、取り扱い性等の点からは、樹脂が好ましい。

基材が含有しうる樹脂としては、液晶ポリマー、フッ素系ポリマー、環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合体、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテ

ル及びその変性物、ポリエーテルイミド等の熱可塑性樹脂；グリシジルメタクリレートとポリエチレンとの共重合体等のエラストマー；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

これらの中でも、誘電正接、パターンとの密着性、及び、耐熱性の観点から、液晶ポリマー、フッ素系ポリマー、環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合体、ポリフェニレンエーテル及び芳香族ポリエーテルケトンよりなる及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、液晶ポリマー及びフッ素系ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

パターンとの密着性、及び、力学強度の観点からは、液晶ポリマーであることが好ましく、耐熱性、及び、誘電正接の観点からは、環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合体、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、フッ素系ポリマーが好ましい。

[0026] 液晶ポリマーは、溶融状態で液晶性を示すサーモトロピック液晶ポリマーであってもよく、溶液状態で液晶性を示すリオトロピック液晶ポリマーであってもよい。また、液晶ポリマーがサーモトロピック液晶ポリマーである場合には、450℃以下の温度で溶融する液晶ポリマーであることが好ましい。

液晶ポリマーとしては、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルにアミド結合が導入された液晶ポリエステルアミド、液晶ポリエステルにエーテル結合が導入された液晶ポリエステルエーテル、液晶ポリエステルにカーボネート結合が導入された液晶ポリエステルカーボネート等を挙げることができる。

また、液晶ポリマーは、液晶性、及び、熱膨張係数の観点から、芳香環を有するポリマーであることが好ましく、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドであることがより好ましい。

更に、液晶ポリマーは、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドに、更にイミド結合、カルボジイミド結合やイソシアヌレート結合などの

イソシアネート由来の結合等が導入されたポリマーであってもよい。

また、液晶ポリマーは、原料モノマーとして芳香族化合物のみを用いてなる全芳香族液晶ポリマーであることが好ましい。

[0027] 液晶ポリマーの例としては、例えば、以下の液晶ポリマーが挙げられる。

1) (i) 芳香族ヒドロキシカルボン酸と、(ii) 芳香族ジカルボン酸と、(iii) 芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を重縮合させてなるもの。

2) 複数種の芳香族ヒドロキシカルボン酸を重縮合させてなるもの。

3) (i) 芳香族ジカルボン酸と、(ii) 芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を重縮合させてなるもの。

4) (i) ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルと、(ii) 芳香族ヒドロキシカルボン酸と、を重縮合させてなるもの。

ここで、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンはそれぞれ独立に、重縮合可能な誘導体に置き換えてもよい。

[0028] 例えば、カルボキシ基をアルコキシカルボニル基又はアリーロキシカルボニル基に変換することにより、芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を、芳香族ヒドロキシカルボン酸エステル及び芳香族ジカルボン酸エステルに置き換えることができる。

カルボキシ基をハロホルミル基に変換することにより、芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を、芳香族ヒドロキシカルボン酸ハロゲン化物及び芳香族ジカルボン酸ハロゲン化物に置き換えることができる。

カルボキシ基をアシルオキシカルボニル基に変換することにより、芳香族ヒドロキシカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を、芳香族ヒドロキシカルボン酸無水物及び芳香族ジカルボン酸無水物に置き換えることができる。

芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシアミ

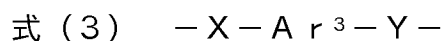
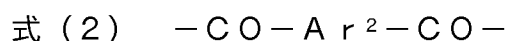
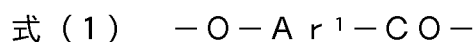
ンのようなヒドロキシ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、ヒドロキシ基をアシル化してアシルオキシ基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。

例えば、ヒドロキシ基をアシル化してアシルオキシ基に変換することにより、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール、及び芳香族ヒドロキシアミンをそれぞれ、アシル化物に置き換えることができる。

芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンのようなアミノ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、アミノ基をアシル化してアシルアミノ基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。

例えば、アミノ基をアシル化してアシルアミノ基に変換することにより、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンをそれぞれ、アシル化物に置き換えることができる。

[0029] 液晶ポリマーは、液晶性、誘電正接、及び、パターンとの密着性の観点から、下記式（1）～式（3）のいずれかで表される構成単位（以下、式（1）で表される構成単位等を、構成単位（1）等ということがある。）を有することが好ましく、下記式（1）で表される構成単位を有することがより好ましく、下記式（1）で表される構成単位と、下記式（2）で表される構成単位と、下記式（3）で表される構成単位とを有することが特に好ましい。



式（1）～式（3）中、 A r^1 は、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニリレン基を表し、 A r^2 及び A r^3 はそれぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基又は下記式（4）で表される基を表し、 X 及び Y はそれぞれ独立に、酸素原子又はイミノ基を表し、 $\text{A r}^1 \sim \text{A r}^3$ における水素原子は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。



式(4)中、 $A r^4$ 及び $A r^5$ はそれぞれ独立に、フェニレン基又はナフチレン基を表し、 Z は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基又はアルキレン基を表す。

[0030] 上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

上記アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基及び n -デシル基が挙げられる。上記アルキル基の炭素数は、好ましくは1~10である。

上記アリール基としては、フェニル基、 o -トリル基、 m -トリル基、 p -トリル基、1-ナフチル基及び2-ナフチル基が挙げられる。上記アリール基の炭素数は、好ましくは6~20である。

上記水素原子がこれらの基で置換されている場合、その置換数は、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 又は $A r^3$ において、それぞれ独立に、好ましくは2個以下であり、より好ましくは1個である。

[0031] 上記アルキレン基としては、メチレン基、1, 1-エタンジイル基、1-メチルー1, 1-エタンジイル基、1, 1-ブタンジイル基及び2-エチルー1, 1-ヘキサジイル基が挙げられる。上記アルキレン基の炭素数は、好ましくは1~10である。

[0032] 構成単位(1)は、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位である。

構成単位(1)としては、 $A r^1$ が p -フェニレン基である態様(p -ヒドロキシ安息香酸に由来する構成単位)、及び $A r^1$ が2, 6-ナフチレン基である態様(6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する構成単位)、又は、4, 4'-ビフェニレン基である態様(4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸に由来する構成単位)が好ましい。

[0033] 構成単位(2)は、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位である。

構成単位(2)としては、 $A r^2$ が p -フェニレン基である態様(テレフタ

ル酸に由来する構成単位)、 $A r^2$ が m -フェニレン基である態様(イソフタル酸に由来する構成単位)、 $A r^2$ が2,6-ナフチレン基である態様(2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位)、又は、 $A r^2$ がジフェニルエーテル-4,4'-ジイル基である態様(ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸に由来する構成単位)が好ましい。

[0034] 構成単位(3)は、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシルアミン又は芳香族ジアミンに由来する構成単位である。

構成単位(3)としては、 $A r^3$ が p -フェニレン基である態様(ヒドロキノン、 p -アミノフェノール又は p -フェニレンジアミンに由来する構成単位)、 $A r^3$ が m -フェニレン基である態様(イソフタル酸に由来する構成単位)、又は、 $A r^3$ が4,4'-ビフェニリレン基である態様(4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニル又は4,4'-ジアミノビフェニルに由来する構成単位)が好ましい。

[0035] 構成単位(1)の含有率は、全構成単位の合計量(液晶ポリマーを構成する各構成単位(「モノマー単位」ともいう。)の質量をその各構成単位の式量で割ることにより、各構成単位の物質相当量(モル)を求め、それらを合計した値)に対して、好ましくは30モル%以上、より好ましくは30モル%~80モル%、更に好ましくは30モル%~60モル%、特に好ましくは30モル%~40モル%である。

構成単位(2)の含有率は、全構成単位の合計量に対して、好ましくは35モル%以下、より好ましくは10モル%~35モル%、更に好ましくは20モル%~35モル%、特に好ましくは30モル%~35モル%である。

構成単位(3)の含有率は、全構成単位の合計量に対して、好ましくは35モル%以下、より好ましくは10モル%~35モル%、更に好ましくは20モル%~35モル%、特に好ましくは30モル%~35モル%である。

構成単位(1)の含有率が多いほど、耐熱性、強度及び剛性が向上し易いが、あまり多いと、溶媒に対する溶解性が低くなり易い。

[0036] 構成単位(2)の含有率と構成単位(3)の含有率との割合は、[構成単

位（２）の含有率] / [構成単位（３）の含有率]（モル／モル）で表して、好ましくは $0.9 / 1 \sim 1 / 0.9$ 、より好ましくは $0.95 / 1 \sim 1 / 0.95$ 、更に好ましくは $0.98 / 1 \sim 1 / 0.98$ である。

[0037] なお、液晶ポリマーは、構成単位（１）～（３）をそれぞれ独立に、２種以上有してもよい。また、液晶ポリマーは、構成単位（１）～（３）以外の構成単位を有してもよいが、その含有率は、全構成単位の合計量に対して、好ましくは１０モル％以下、より好ましくは５モル％以下である。

[0038] 液晶ポリマーは、溶媒に対する溶解性の観点から、構成単位（３）として、 X 及び Y の少なくとも一方がイミノ基である構成単位（３）を有すること、すなわち、構成単位（３）として、芳香族ヒドロキシルアミンに由来する構成単位及び芳香族ジアミンに由来する構成単位の少なくとも一方を有することが好ましく、 X 及び Y の少なくとも一方がイミノ基である構成単位（３）のみを有することがより好ましい。

[0039] 液晶ポリマーは、液晶ポリマーを構成する構成単位に対応する原料モノマーを溶融重合させることにより製造することが好ましい。溶融重合は、触媒の存在下に行ってもよい。触媒の例としては、酢酸マグネシウム、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、三酸化アンチモン等の金属化合物、４－（ジメチルアミノ）ピリジン、１－メチルイミダゾール等の含窒素複素環式化合物などが挙げられ、含窒素複素環式化合物が好ましく挙げられる。なお、溶融重合は、必要に応じて、更に固相重合させてもよい。

[0040] また、液晶ポリマーの重量平均分子量は、 $1,000,000$ 以下であることが好ましく、 $3,000 \sim 300,000$ であることがより好ましく、 $5,000 \sim 100,000$ であることが更に好ましく、 $5,000 \sim 30,000$ であることが特に好ましい。この液晶ポリマーの重量平均分子量が上記範囲であると、基材の厚さ方向の熱伝導性、耐熱性、強度及び剛性に優れる。

[0041] フッ素系ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ

クロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン共重合体、エチレン／四フッ化エチレン共重合体、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。

中でも、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく挙げられる。

[0042] また、フッ素系ポリマーは、フッ素化 α -オレフィンモノマー、すなわち、少なくとも1つのフッ素原子を含む α -オレフィンモノマー、及び、必要に応じ、フッ素化 α -オレフィンモノマーに対して反応性の非フッ素化エチレン性不飽和モノマーから誘導される構成単位を含むホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。

フッ素化 α -オレフィンモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、パーフルオロ（炭素数2～8のアルキル）ビニルエーテル（例えば、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロオクチルビニルエーテル）等が挙げられる。中でも、テトラフルオロエチレン（ $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ）、クロロトリフルオロエチレン（ $\text{CClF}=\text{CF}_2$ ）、（パーフルオロブチル）エチレン、フッ化ビニリデン（ $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ）、及び、ヘキサフルオロプロピレン（ $\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_3$ ）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーが好ましい。

非フッ素化モノエチレン性不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、エチレン性不飽和芳香族モノマー（例えば、スチレン及び α -メチルスチレン）等が挙げられる。

フッ素化 α -オレフィンモノマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、非フッ素化エチレン性不飽和モノマーは、1種単独で使用してもよ

いし、2種以上を併用してもよい。

[0043] フッ素系ポリマーとしては、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)(PCTFE)、ポリ(クロロトリフルオロエチレン-プロピレン)、ポリ(エチレン-テトラフルオロエチレン)(ETFE)、ポリ(エチレン-クロロトリフルオロエチレン)(ECTFE)、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)、ポリ(テトラフルオロエチレン-エチレン-プロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)(フッ素化エチレン-プロピレンコポリマー(FEP)とも呼ばれる。)、ポリ(テトラフルオロエチレン-プロピレン)(フルオロエラストマー(FEPMとも呼ばれる。))、ポリ(テトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピレンビニルエーテル)、テトラフルオロエチレン主鎖と完全フッ素化アルコキシ側鎖とを有するコポリマー(パーフルオロアルコキシポリマーポリ(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル)(PFA)とも呼ばれる。)(例えば、ポリ(テトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピレンプロピルビニルエーテル))、ポリビニルフルオリド(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ(フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン)、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロスルホン酸、パーフルオロポリオキセタン等が挙げられる。

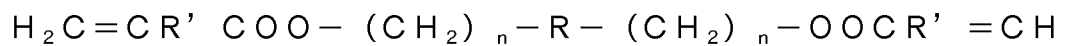
フッ素系ポリマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0044] フッ素系ポリマーは、FEP、PFA、ETFE、又は、PTFEの少なくとも1つであることが好ましい。これらはフィブリル形成性、又は、非フィブリル形成性を有していてもよい。FEPは、デュポン(DuPont)社よりテフロン(登録商標)FEP(TEFLON(登録商標)FEP)の商品名、又は、ダイキン工業(株)よりネオフロンFEP(NEOFLON FEP)の商品名で入手可能であり; PFAは、ダイキン工業(株)よりネオフロンPFA(NEOFLON PFA)の商品名、デュポン(DuP

ont) 社よりテフロン (登録商標) PFA (TEFLON (登録商標) PFA) の商品名、又は、ソルベイ・ソレクス (Solvay Solexis) 社よりハイフロンPFA (HYFLON PFA) の商品名で入手可能である。

[0045] フッ素系ポリマーは、PTFEを含むことが好ましい。PTFEは、PTFEホモポリマー、一部が変性されたPTFEホモポリマー、又は、これらの一方若しくは両方を含む組合せを含むことができる。一部が変性されたPTFEホモポリマーは、ポリマーの全質量を基準として、テトラフルオロエチレン以外のモノマーに由来する構成単位を1質量%未満含むことが好ましい。

[0046] フッ素系ポリマーは、架橋性基を有する架橋性フルオロポリマーであってもよい。架橋性フルオロポリマーは、従来公知の架橋方法によって架橋させることができる。代表的な架橋性フルオロポリマーの1つは、(メタ)アクリロキシ基を有するフルオロポリマーである。例えば、架橋性フルオロポリマーは式：



2

で表すことができ、式中、Rは、フッ素化 α -オレフィンモノマー又は非フッ素化モノエチレン性不飽和モノマーに由来する構成単位を2以上有するフッ素系オリゴマー鎖であり、R'はH又は-CH₃であり、nは1~4である。Rは、テトラフルオロエチレンに由来する構成単位を含むフッ素系オリゴマー鎖であってもよい。

[0047] フッ素系ポリマー上の(メタ)アクリロキシ基を介してラジカル架橋反応を開始するために、(メタ)アクリロキシ基を有するフルオロポリマーをフリーラジカル源に曝露することによって、架橋フルオロポリマー網目構造を形成することができる。フリーラジカル源は、特に制限はないが、光ラジカル重合開始剤、又は、有機過酸化物が好適に挙げられる。適切な光ラジカル重合開始剤及び有機過酸化物は当技術分野においてよく知られている。架橋

性フルオロポリマーは市販されており、例えば、デュポン社製バイトンBが挙げられる。

[0048] 環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合物の例としては、例えば、ノルボルネン又は多環ノルボルネン系モノマーのような環状オレフィンからなるモノマーから形成される構成単位を有する熱可塑性の樹脂が挙げられ、熱可塑性環状オレフィン系樹脂とも呼ばれる。

環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合物は、上記環状オレフィンの開環重合体や2種以上の環状オレフィンを用いた開環共重合体の水素添加物であってもよく、環状オレフィンと、鎖状オレフィン又はビニル基の如きエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物などとの付加重合体であってもよい。また、環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合物には、極性基が導入されていてもよい。

環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0049] 環状脂肪族炭化水素基の環構造としては、単環であっても、2以上の環が縮合した縮合環であっても、橋掛け環であってもよい。

環状脂肪族炭化水素基の環構造としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、イソボロン環、ノルボルナン環、ジシクロペンタン環等が挙げられる。

環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物は、単官能エチレン性不飽和化合物であっても、多官能エチレン性不飽和化合物であってもよい。

環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物における環状脂肪族炭化水素基の数は、1以上であればよく、2以上有していてもよい。

環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合

物の重合物は、少なくとも1種の環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物を重合してなる重合体であればよく、2種以上環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合物であってもよいし、環状脂肪族炭化水素基を有しない他のエチレン性不飽和化合物との共重合体であってもよい。

また、環状脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合を有する基とを有する化合物の重合物は、シクロオレフィンポリマーであることが好ましい。

[0050] ポリフェニレンエーテルとしては、分子末端のフェノール性水酸基の1分子当たりの平均個数（末端水酸基数）が、誘電正接、及び、耐熱性の観点から、1個～5個であることが好ましく、1.5個～3個であることがより好ましい。

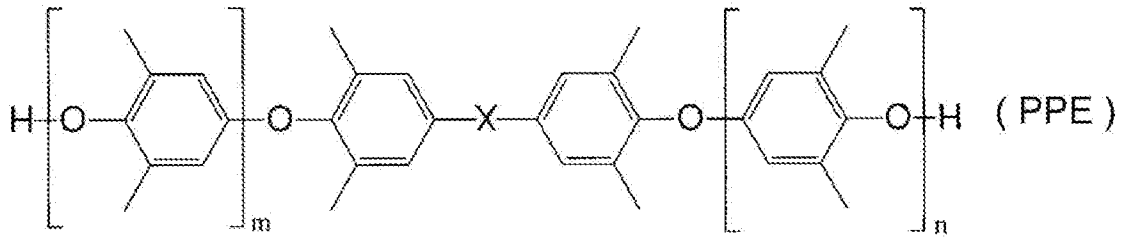
ポリフェニレンエーテルの水酸基数又はフェノール性水酸基は、例えば、ポリフェニレンエーテルの製品の規格値からわかる。また、末端水酸基数又は末端フェノール性水酸基数としては、例えば、ポリフェニレンエーテル1モル中に存在する全てのポリフェニレンエーテルの1分子あたりの水酸基又はフェノール性水酸基の平均値を表した数値等が挙げられる。

ポリフェニレンエーテルは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0051] ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノール及び3官能フェノールの少なくともいずれか一方とからなるポリフェニレンエーテル、又は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)等のポリフェニレンエーテルとを主成分とするもの等が挙げられる。より具体的には、例えば、式(PPE)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0052]

[化1]



[0053] 式 (PPE) 中、Xは、炭素数1～3のアルキレン基又は単結合を表し、mは、0～20の整数を表し、nは、0～20の整数を表し、mとnとの合計は、1～30の整数を表す。

上記Xにおける上記アルキレン基としては、例えば、ジメチルメチレン基等が挙げられる。

[0054] 芳香族ポリエーテルケトンとしては、特に限定されず、公知の芳香族ポリエーテルケトンを用いることができる。

芳香族ポリエーテルケトンは、ポリエーテルエーテルケトンであることが好ましい。

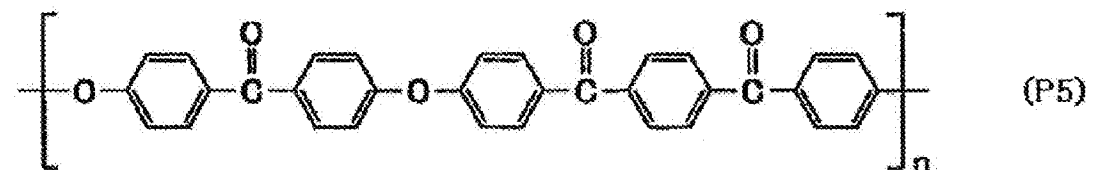
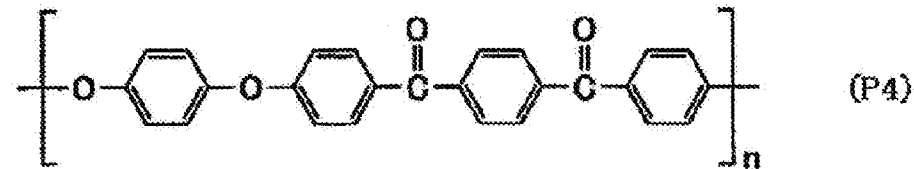
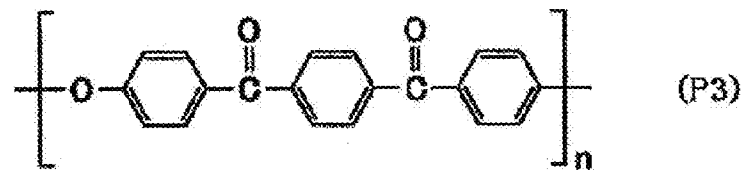
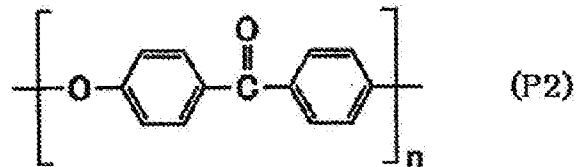
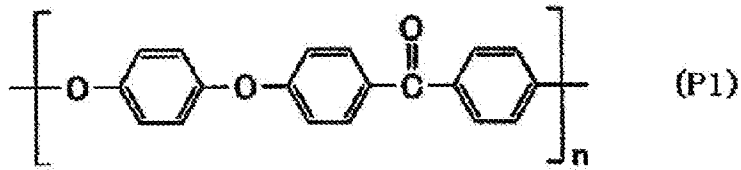
ポリエーテルエーテルケトンは、芳香族ポリエーテルケトンの1種であり、エーテル結合、エーテル結合、カルボニル結合(ケトン)の順に結合が配置されたポリマーである。各結合間は、2価の芳香族基により連結されていることが好ましい。

芳香族ポリエーテルケトンは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0055] 芳香族ポリエーテルケトンとしては、例えば、下記式(P1)で表される化学構造を有するポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、下記式(P2)で表される化学構造を有するポリエーテルケトン(PEK)、下記式(P3)で表される化学構造を有するポリエーテルケトンケトン(PEKK)、下記式(P4)で表される化学構造を有するポリエーテルエーテルケトンケトン(PEEKK)、下記式(P5)で表される化学構造を有するポリエーテルケトンエーテルケトンケトン(PEKEKK)が挙げられる。

[0056]

[化2]



[0057] 式 (P1) ~ (P5) の各々の n は、機械的特性の観点から、10以上が好ましく、20以上がより好ましい。一方、芳香族ポリエーテルケトンを容易に製造できる点では、 n は、5,000以下が好ましく、1,000以下がより好ましい。すなわち、 n は、10~5,000が好ましく、20~1,000がより好ましい。

[0058] 基材の総質量に対する樹脂の含有率は、特に限定されるものでなく、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。樹脂の含有率の上限は、特

に限定されるものでなく、100質量%としてもよい。

[0059] (官能基を有する化合物)

基材は、官能基を有する化合物を含有してもよい。

パターンとの密着性の観点から、官能基としては、パターンを構成する導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料の少なくとも一方と、共有結合可能な基、イオン結合可能な基、水素結合可能な基、双極子相互作用可能な基、及び、硬化反応可能な基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基であることが好ましい。また、基材を構成する材料によっては、官能基を有する化合物は、基材を構成する材料とも上記結合等を形成することが可能である。

[0060] 官能基を有する化合物は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

官能基を有する化合物は、基材の誘電正接の観点からは、低分子化合物であることが好ましく、基材の耐熱性、及び、力学的強度の観点からは、高分子化合物であることが好ましい。

官能基を有する化合物における官能基の数は、1以上であればよく、2以上であってもよいが、2以上であることが好ましく、また、官能基量を適度な量とし、ポリマーフィルムの誘電正接を小さくする観点から、10以下が好ましい。

また、官能基を有する化合物は、1種のみ官能基を有していても、2種以上の官能基を有していてもよい。

[0061] 官能基を有する化合物として用いられる低分子化合物としては、パターンとの密着性の観点から、分子量50以上2,000未満であることが好ましく、分子量100以上1,000未満であることがより好ましく、分子量200以上1,000未満であることが特に好ましい。

官能基を有する化合物が低分子化合物である場合、化合物の広がり狭く、官能基同士の接触確率を上げるため、官能基を有する化合物の含有量は、基材の総質量に対し、10質量%以上含むことが好ましい。

また、官能基を有する化合物として用いられる高分子化合物としては、パターンとの密着性の観点から、重量平均分子量が1,000以上のポリマーであることが好ましく、重量平均分子量が2,000以上のポリマーであることがより好ましく、重量平均分子量が3,000以上1,000,000以下のポリマーであることが更に好ましく、重量平均分子量が5,000以上200,000以下のポリマーであることが特に好ましい。

[0062] 更に、基材の誘電正接、及び、パターンとの密着性の観点から、上記した樹脂と官能基を有する化合物とは、相溶可能であることが好ましい。ここで、相溶可能であるとは、基材内部において相分離が確認されないことを意味する。

樹脂のHoy法によるSP値と官能基を有する化合物のHoy法によるSP値との差は、相溶性、基材の誘電正接、及び、パターンとの密着性の観点から、 $5 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下であることが好ましい。なお、下限値は、 $0 \text{ MPa}^{0.5}$ である。

[0063] Hoy法によるSP値（溶解性パラメータ値）は、樹脂の分子構造から *Polymer Handbook fourth edition* に記載の方法で計算する。また、樹脂が複数種の樹脂の混合物である場合、SP値は、各構成単位のSP値をそれぞれ算出する。

[0064] 共有結合可能な基としては、導電性材料等と共有結合が形成可能な基であれば特に制限はなく、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、酸無水物基、カルボジイミド基、N-ヒドロキシエステル基、グリオキサール基、イミドエステル基、ハロゲン化アルキル基、チオール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、アルデヒド基、スルホン酸基等を挙げることができる。これらの中でも、パターンとの密着性の観点から、エポキシ基、オキセタニル基、N-ヒドロキシエステル基、イソシアネート基、イミドエステル基、ハロゲン化アルキル基、及び、チオール基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基であることが好ましく、エポキシ基が特に好ましい。

[0065] 導電性材料等とイオン結合可能な基としては、カチオン性基、アニオン性基等が挙げられる。

上記カチオン性基としては、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例は、アンモニウム基、ピリジニウム基、ホスホニウム基、オキソニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、ヨードニウム基等が挙げられる。中でも、パターンとの密着性の観点から、アンモニウム基、ピリジニウム基、ホスホニウム基、又は、スルホニウム基が好ましく、アンモニウム基、又は、ホスホニウム基がより好ましく、アンモニウム基が特に好ましい。

アニオン性基としては、特に制限はなく、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 等が挙げられる。これらの中でも、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基又はカルボキシ基であることが好ましく、リン酸基、又は、カルボキシ基であることがより好ましく、カルボキシ基であることが更に好ましい。

[0066] 導電性材料等と水素結合可能な基としては、水素結合供与性部位を有する基、水素結合受容性部位を有する基が挙げられる。

上記水素結合供与性部位は、水素結合可能な活性水素原子を有する構造であればよいが、 $X-H$ で表される構造であることが好ましい。

X は、ヘテロ原子を表し、窒素原子、又は、酸素原子であることが好ましい。

上記水素結合供与性部位としては、パターンとの密着性の観点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第一級アミド基、第二級アミド基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級スルホンアミド基、第二級スルホンアミド基、イミド基、ウレア結合、及び、ウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造であることが好ましく、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第一級アミド基、第二級アミド基、第一級スルホンアミド基、第二級スルホンアミド基、マレイミド基、ウレア結合、及び、ウレタン結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造であることがより好ましく、ヒドロキシ基、カ

ルボキシ基、第一級アミド基、第二級アミド基、第一級スルホンアミド基、第二級スルホンアミド基、及び、マレイミド基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造であることが更に好ましく、ヒドロキシ基、及び、第二級アミド基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造であることが特に好ましい。

[0067] 上記水素結合受容性部位としては、非共有電子対を有する原子を含む構造がよく、非共有電子対を有する酸素原子を含む構造であることが好ましく、カルボニル基（カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレア結合、ウレタン結合等のカルボニル構造を含む。）、及び、スルホニル基（スルホンアミド基等のスルホニル構造を含む。）よりなる群から選ばれた少なくとも1種の構造であることがより好ましく、カルボニル基（カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレア結合、ウレタン結合等のカルボニル構造を含む。）であることが特に好ましい。

[0068] 水素結合可能な基としては、上記水素結合供与性部位及び水素結合受容性部位の両方を有する基であることが好ましく、カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレア結合、ウレタン結合、又は、スルホンアミド基を有していることがより好ましく、カルボキシ基、アミド基、イミド基、又は、スルホンアミド基を有していることが更に好ましい。

[0069] 導電性材料等と双極子相互作用可能な基としては、上記水素結合可能な基におけるX-H（Xは、ヘテロ原子を表し、窒素原子、又は、酸素原子）で表される構造以外の分極した構造を有した基であればよく、電気陰性度の異なる原子が結合された基が好適に挙げられる。

電気陰性度の異なる原子の組み合わせとしては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子と炭素原子との組み合わせが好ましく、酸素原子、窒素原子、及び、硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子と炭素原子との組み合わせがより好ましい。

これらの中でも、パターンとの密着性の観点から、窒素原子と炭素原子と

の組み合わせ、炭素原子と、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子との組み合わせが好ましく、具体的には、シアノ基、シアヌル基、スルホン酸アミド基がより好ましい。

[0070] 導電性材料等と硬化反応可能な基を有する化合物としては、下記の硬化性化合物が好ましく挙げられる。

硬化性化合物は、熱や光（例えば、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線等）の照射により硬化する化合物である。このような硬化性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、アクリル化合物、メタクリル化合物、ウレタン化合物が挙げられる。これらは、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらの中でも、樹脂との相溶性、耐熱性等の特性上の観点から、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、及び、アリル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、アリル化合物、及び、シリコン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることがより好ましい。

[0071] パターンとの密着性の観点から、基材の総質量に対する官能基を有する化合物の含有率は、0.01質量%～10質量%であることが好ましく、0.03質量%～5質量%であることがより好ましく、0.05質量%～3質量%であることが更に好ましい。

[0072] (フィラー)

基材は、フィラーを少なくとも1種含有してもよい。フィラーは有機フィラーであってもよく、無機フィラーであってもよい。

有機フィラーとしては、液晶ポリマー、ポリオレフィン、フッ素系ポリマー等の粒子が挙げられる。

無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、カオリン、焼成カオリン、タルク、マイカ、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、

水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の粒子が挙げられる。

熱膨張係数低減の観点から、上記した中でも、基材は、シリカ粒子を含有することが好ましい。

基材が多層構造を有する場合、基材の表面に形成されるパターンの平滑性を向上する観点から、フィラーは、パターンが形成される面を有する層以外の層に含有させることが好ましい。例えば、基材が、第1の層、第2の層及び第3の層の3層構造を有し、第1の層にパターンが形成される場合、第2の層又は第3の層にフィラーを含有させることが好ましい。

[0073] フィラーの平均粒子径は、熱膨張係数、及び、パターンとの密着性の観点から、5 nm～20 μmであることが好ましく、10 nm～10 μmであることがより好ましく、20 nm～1 μmであることが更に好ましく、25 nm～500 nmであることが特に好ましい。

[0074] 本開示において、フィラーの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）の画像から無作為に選択した50個の粒子の粒子径を算術平均することにより求める。

[0075] 基材の熱膨張係数、及び、パターンとの密着性の観点から、基材の総質量に対するフィラーの含有率は、10質量%～40質量%であることが好ましく、15質量%～35質量%であることがより好ましく、20質量%～30質量%であることが更に好ましい。

基材が多層構造を有する場合、熱膨張係数低減の観点から、フィラーを有する層の総質量に対するフィラーの含有率は、20質量%～70質量%であることが好ましく、30質量%～65質量%であることがより好ましく、40質量%～60質量%であることが更に好ましい。

[0076] (添加剤)

基材は、各種添加剤を含有してもよく、重合開始剤、分散剤、界面活性剤、架橋剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0077] また、基材として、ガラスクロス等の織物、不織布などを上記樹脂に含浸

させたものを使用してもよい。さらに、上記樹脂に含浸させたガラスクロス等の少なくとも一方の表面に、上記した樹脂等の材料を使用して、層を形成し、多層構造としたものを基材として使用してもよい。

[0078] 基材の厚みは、特に限定されるものでなく、取扱い性の観点からは、 $5\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $180\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0079] 基材は、従来公知の方法により作製したものを使用してもよく、市販されるものを使用してもよい。基材の作製方法については、実施例において例示する。

[0080] (パターン)

本開示のメタマテリアルは、導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料の少なくとも一方により構成されるパターンを基材の表面に備える。上記パターンは、周波数 0.1THz ～ 10THz （波長が $30\mu\text{m}$ ～ $3000\mu\text{m}$ ）の電磁波に対し、共振器となることが好ましい。

[0081] 導電性材料は、金属を含むことが好ましく、金、銀、プラチナ、銅及びアルミニウムからなる群より選択される1種以上であることがより好ましい。これらの中でも、クラック抑制性の観点から、金及び銅の少なくとも一方であることが特に好ましい。

導電性材料の総質量に対する金属の含有率は、特に限定されるものでなく、 80 質量%以上であってもよく、 90 質量%以上であってもよく、 100 質量%であってもよい。

[0082] 不導体から導体に変化する材料は、加熱、光照射又は電圧をかけることにより、不導体から導体にする材料を使用することができる。

不導体から導体に変化する材料としては、相変化材料、半導体、導電性酸化物及び炭素材料からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

本開示において、相変化材料とは、電気パルスによるジュール熱により、アモルファス相と結晶相間の相変化を起こす材料を意味する。

相変化材料としては、酸化バナジウム、アンチモンテルル (S b T e) 合金、ゲルマニウムテルル (G e T e) 合金、ゲルマニウムアンチモンテルル (G e S b T e) 合金、インジウムアンチモンテルル (I n S b T e) 合金、銀インジウムアンチモンテルル (A g I n S b T e) 合金等が挙げられる。これらの中でも、不導体から導体に変化させる温度、電圧を容易に制御できる観点、及びクラック抑制性という観点からは、酸化バナジウム又は G e S b T e 合金が好ましい。

半導体としては、p型 π 共役高分子、縮合多環化合物、トリアリールアミン化合物、ヘテロ5員環化合物、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物等が挙げられる。

導電性酸化物としては、インジウムスズ酸化物 (I T O : I n d i u m u T i n O x i d e)、インジウム亜鉛酸化物 (I Z O : I n d i u m u Z i n c O x i d e)、亜鉛酸化物 (Z n O : Z i n c O x i d e)、インジウムガリウム亜鉛酸化物 (I G Z O : I n d i u m u T i n O x i d e) 等が挙げられる。

炭素材料としては、カーボンナノチューブ、グラフェン等が挙げられる。

[0083] パターンは、複数の構造体を含むことができる。パターンは、形状、サイズ等の異なる2種以上の構造体を含んでもよい。

構造体の形状は、特に限定されるものでなく、メタマテリアルにテラヘルツ帯の電磁波が入射すると、入射した電磁波の電界及び磁界等との相互作用によって、構造体内又は隣接する構造体間において電荷の偏り及び電流等が発生し、誘電的又は磁性的な応答変化を誘起することが可能な形状が好ましい。

構造体の形状は、特に限定されるものでなく、例えば、基材の面内方向において、C型、U型、2重リング型、V型、L型、格子型、螺旋型、方形状、円形状、十字形状等の形状が挙げられる。構造体は、導電性材料又は不導体から導体に変化する材料により構成される。

構造体は、分割リング共振器であることが好ましい。分割リング共振器とは

、C型、又はU型の形状を有する構造体を意味し、図1の符号Gで示すギャップを有する。

[0084] 構造体のサイズは、特に限定されるものでなく、入射するテラヘルツ帯の電磁波の波長サイズ以下であることが好ましい。

なお、本開示において、構造体の最大長さとは、基材の面内方向において、構造体の一端から他端まで直線を引いた際に最も長くなる長さを意味する。

クラック抑制性の観点から、構造体の幅は、 $3\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、構造体が分割リング共振器である場合、クラック抑制性の観点から、ギャップは、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $15\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

構造体間の距離は、構造体の形状、サイズ等に応じて適宜変更することが好ましく、例えば、 $30\ \mu\text{m}$ ～ $400\ \mu\text{m}$ とすることができる。

[0085] 基材表面における構造体の配置位置は、特に制限されず、テラヘルツ帯の電磁波に対して共振する配置であることが好ましい。

また、基材表面の中心から外側の領域にいくに従って、テラヘルツ帯の電磁波の位相シフト量が連続的に増大又は減少するような周期構造を形成するように、構造体を基材表面に配置してもよい。上記周期構造の一実施形態としては、直径の異なる構造体を同心円状に配列させた構造が挙げられる。同心円状に配列した構造体の直径の変化幅は、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ とすることができる。

[0086] 基材が官能基を有する化合物を含有する場合、パターンは、アミノ基、ヒドロキシル基等の官能基を有することが好ましい。

官能基を有する化合物が、共有結合可能な基を有する場合、パターンは、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基、オキセタニル基、N-ヒドロキシエステル基、イミドエステル基等の官能基を有することが好ましい。

官能基を有する化合物が、イオン結合可能な基を有する場合、パターンは、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、第三級アミノ基、ピリジル基、ピペ

リジル基等の官能基を有することが好ましい。

官能基を有する化合物が、イオン結合可能な基を有する場合、パターンは、水素結合供与性部位を有する基又は水素結合受容性部位を有する基を有することが好ましい。

官能基を有する化合物が、双極子相互作用可能な基を有する場合、パターンは、双極子相互作用可能な基を有することが好ましい。

上記官能基は、基材に接する側の面に、化学処理等を施すことにより導入してもよい。

[0087] コスト低減の観点から、パターンの厚さは、5 μm 未満であることが好ましく、0.05 μm ～4 μm であることがより好ましく、0.1 μm ～3 μm であることが更に好ましく、0.3 μm ～1 μm であることが特に好ましい。

[0088] パターンの形成方法は、特に限定されるものではない。例えば、スパッタ法により、スパッタ膜を基材表面に形成し、次いで、スパッタ膜の表面に、レジストパターンを形成し、レジストパターンにより覆われていないスパッタ膜をエッチング除去し、次いでレジストパターンを除去することによりパターンを形成することができる。また、スパッタ膜の代わりに、基材に銅箔を積層した銅貼積層板を用いることもできる。この場合、銅箔の厚みを調整するため、所望の厚みの銅箔を用いて基材と積層することもできるが、基材と銅箔との積層工程を安定化させる観点から、銅貼積層板を作製した後に、エッチング等の公知の手法によって銅箔を薄膜化することもでき、市販の仮銅箔支持体付きの銅箔を用いて、銅貼積層板を作製した後に仮銅箔支持体を剥がして薄膜化することもできる。

パターンの形成方法は、上記方法に限定されるものではなく、スパッタ法に代えて蒸着法により蒸着膜を形成してもよい。

[0089] メタマテリアルの一実施形態を図1を参照して説明する。なお、メタマテリアルは、これに限定されるものでない。

図1に示すように、メタマテリアル10は、基材11と、基材11の表面

に設けられたパターン12と、を備える。

図1において、パターン12は、複数の構造体12aを含む。図1において、構造体12aの最大長さは符号Lで示し、構造体12aの幅は符号Wで示し、構造体12aのギャップは符号Gで示し、構造体間の距離は符号Xで示す。

[0090] 本開示のメタマテリアルの用途は、特に限定されるものでなく、平板レンズ、回折格子、波長フィルタ、偏光子、センサー、反射板、平板プリズム等が挙げられる。

また、使用環境についても特に限定されるものでなく、電子機器等に搭載してもよく、波長フィルタとして、野外に設置してもよい。

[0091] [積層体]

本開示の積層体は、上記メタマテリアルと、メタマテリアルのパターン側表面に設けられた有機膜と、を備える。有機膜は単層構造を有するものであってもよく、多層構造を有するものであってもよい。

[0092] パターンにおける腐食の発生を抑制する観点から、有機膜の温度40℃、相対湿度90%の環境下における透湿度が、 $3000\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下であることが好ましく、 $2000\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下であることがより好ましく、 $1500\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下であることが更に好ましく、 $1000\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下であることが特に好ましい。

[0093] 有機膜は樹脂を含有することができる。樹脂については、上記した通りであり、ここでは記載を省略する。

[0094] 有機膜の総質量に対する樹脂の含有率は、特に限定されるものでないが、10質量%~90質量%であることが好ましく、20質量%~80質量%であることがより好ましく、30質量%~70質量%であることが更に好ましい。

[0095] 有機膜は、紫外線吸収剤を含有してもよい。これにより、積層体の耐候性を向上することができ、野外に設置する用途への積層体の適性を向上することができる。

紫外線吸収剤としては、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、インドール化合物、トリアジン化合物等が挙げられる。

また、有機膜が多層構造を有する場合、有機膜は、紫外線吸収剤を含有する層を備えることが好ましい。

[0096] 耐候性、及びブリードアウト防止の観点から、有機膜の総質量に対する紫外線吸収剤の含有率は、0.01質量%～30質量%であることが好ましく、0.1質量%～10質量%であることがより好ましく、0.5質量%～5質量%であることが更に好ましい。

[0097] 有機膜は、上記添加剤を含有してもよい。

[0098] 有機膜の厚みは特に制限されず、電磁波の透過特性を損なわない点で、20 μm 以下が好ましく、10 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、0.5 μm 以上の場合が多い。

[0099] 積層体の製造方法は、特に限定されるものでなく、上記した樹脂等を必要に応じて溶媒に添加し、組成物とし、上記組成物をメタマテリアルの表面に塗布し、乾燥することにより形成してもよい。また、仮支持体に組成物を塗布し、乾燥することにより、有機膜を形成させ、転写シートを作製し、上記転写シートから、メタマテリアルの表面に有機膜を転写することにより、積層体を製造してもよい。

実施例

[0100] 以下、上記実施形態を実施例により具体的に説明するが、上記実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、表1における数値の単位は、特に断りがある場合を除いて、質量部である。また、表1における含有量は、固形分の含有量を示す。

[0101] (合成例1：液晶ポリエステルLC-Aの合成)

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器を用意した。

上記反応器に、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸940.9g(5.0モル)、4-ヒドロキシアセトアミノフェン377.9g(2.5モル)、イソフタル酸415.3g(2.5モル)及び無水酢酸867.8g(8.4モル)を入れ、反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温(23℃)から143℃まで60分かけて昇温し、143℃で1時間還流させた。

次いで、副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、150℃から300℃まで5時間かけて昇温し、300℃で30分保持した後、反応器から内容物を取り出し、室温まで冷却した。得られた固形物を、粉砕機で粉砕して、粉末状の液晶ポリエステルA1を得た。

[0102] 上記で得た液晶ポリエステルA1を、窒素雰囲気下、室温から160℃まで2時間20分かけて昇温し、次いで160℃から180℃まで3時間20分かけて昇温し、180℃で5時間保持することにより、固相重合させた後、冷却し、次いで、粉砕機で粉砕して、粉末状の液晶ポリエステルA2を得た。

[0103] 液晶ポリエステルA2を、窒素雰囲気下、室温(23℃)から180℃まで1時間20分かけて昇温し、次いで180℃から240℃まで5時間かけて昇温し、240℃で5時間保持することにより、固相重合させた後、冷却して、粉末状の液晶ポリエステルLC-Aを得た。

[0104] (合成例2：液晶ポリエステルLC-Cの合成)

上記反応器に、4-ヒドロキシ安息香酸248.6g(1.8モル)、4-ヒドロキシアセトアニリド478.6g(3.1モル)、イソフタル酸681.1g(4.1モル)、ヒドロキノン110.1g(1.0モル)及び無水酢酸806.5g(7.9モル)を入れ、反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温(23℃)から150℃まで15分かけて昇温し、150℃で3時間還流させた。

次いで、副生酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、150℃から300℃まで5時間かけて昇温し、反応器から内容物を取り出し、室温まで冷

却した。得られた固形物を、粉砕機で粉砕して、粉末状の液晶ポリエステル C 1 を得た。

[0105] 液晶ポリエステル C 1 を、窒素雰囲気下、290℃で3時間保持することにより、固相重合させた後、冷却し、次いで、粉砕機で粉砕して、粉末状の液晶ポリエステル LC-C を得た。

[0106] (調製例 1 : フィラー F-1 の調製)

上記反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 1034.99 g (5.5 モル)、2,6-ナフタレンジカルボン酸 378.33 g (1.75 モル)、テレフタル酸 83.07 g (0.5 モル)、ヒドロキノン 272.52 g (2.475 モル、2,6-ナフタレンジカルボン酸及びテレフタル酸の合計モル量に対して 0.225 モル過剰)、無水酢酸 1226.87 g (12 モル)、及び触媒として 1-メチルイミダゾール 0.17 g を入れた。反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温から 145℃まで 15 分かけて昇温し、145℃で 1 時間還流させた。

[0107] 次いで、副生した酢酸及び未反応の無水酢酸を留去しながら、145℃から 310℃まで 3 時間 30 分かけて昇温し、310℃で 3 時間保持した後、固形状の液晶ポリエステル (LC-B) を取り出し、この液晶ポリエステル LC-B を室温まで冷却した。この液晶ポリエステル LC-B の流動開始温度は、265℃であった。

[0108] ジェットミル ((株) 栗本鐵工所製、KJ-200) を用いて、液晶ポリエステル LC-B を粉砕し、フィラー F-1 を得た。フィラー F-1 の平均粒子径は 9 μm であった。

[0109] <実施例 1 >

表 1 に記載の液晶ポリエステルを、N-メチルピロリドンに加え、窒素雰囲気下、140℃4 時間攪拌して、溶液化した後、公称孔径 10 μm の焼結繊維金属フィルターを通過させ、次いで同じく公称孔径 10 μm の焼結繊維金属フィルターを通過させ、その後、表 1 に記載のフィラーを添加することで、組成物 A を得た。

また、表1に記載の液晶ポリエステルを、N-メチルピロリドンに加え、窒素雰囲気下、140℃4時間攪拌し、溶液化した後、公称孔径10 μ mの焼結繊維金属フィルターを通過させ、次いで同じく公称孔径10 μ mの焼結繊維金属フィルターを通過させ、組成物Bを得た。

組成物A及び組成物Bにおける液晶ポリエステル及びフィラーは、表1に記載の含有率とした。なお、組成物A及び組成物Bは、液晶ポリエステルの固形分濃度が10質量%とした。

[0110] (基材の作製)

組成物A及び組成物Bを、共流延用に調整したマルチマニホールドを装備した流延ダイに送液し、支持体として、厚さ50 μ mのアルミニウム箔上に流延し、15 μ mの厚みの組成物Bからなる層(表1においては、第1の層と記載する。)、30 μ mの厚みの組成物Aからなる層(表1においては、第2の層と記載する。)、及び15 μ mの厚みの組成物Bからなる層(表1においては、第3の層と記載する。)の3層構造を有する基材を作製した。なお、アルミニウム箔には、第3の層が接する。

上記基材を40℃にて4時間乾燥することにより、基材から溶媒を除去し、更に窒素雰囲気下で室温(25℃)から290℃まで1℃/分で昇温し、その温度で2時間保持する熱処理を行い、室温まで冷却した後に、アルミニウム箔を剥がし、更に200℃で1分加熱した。

[0111] 上記のようにして作製した基材の誘電正接を以下のテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)により測定したところ、0.003であった。

まず、基材を100mm×100mmの試験片に切り出した。

次いで、透過型テラヘルツ分光の光学系を作製し、温度25℃、湿度10%RH環境下、試験片の挿入前後の光電場(周波数1THz)の時間波形の変化から、試験片の誘電正接を測定した。

[0112] 上記のようにして作製した基材の熱膨張係数を以下方法により測定したところ、42ppm/Kであった。

まず、基材を5mm×20mmの試験片に切り出した。

次いで、熱機械分析装置（TMA）を用いて、試験片の長手方向の両端に1gの引張荷重をかけ、5℃/分の速度で25℃～150℃まで昇温した後、25℃まで冷却したときの、125～50℃の間のTMA曲線の傾きから熱膨張係数を算出した。

[0113] 基材を10mm×150mmのサイズの試験片に切り出した。

上記試験片の貯蔵弾性率を、JIS K 7127（1999）に記載される方法に準拠して、チャック間距離100mm、温度25℃、相対湿度50%の条件で測定したところ、4.2GPaであった。

[0114] 上記基材の第1の層の表面に、厚さ0.5μmの銅のスputタ膜を形成した。

sputタ膜の表面に、レジストパターンを形成し、レジストパターンにより覆われていないsputタ膜をエッチング除去し、次いでレジストパターンを除去することにより、C型の分割リング共振器を複数含むパターンを形成し、メタマテリアルを得た。

分割リング共振器は、幅15μm、最大長さ92μm、基材の法線方向から見た形状がC型であり、ギャップは10μm、分割リング共振器間の距離は200μmとした。

[0115] 上記パターンを5mm×5mmのサイズに切り出し、試験片を作製した。

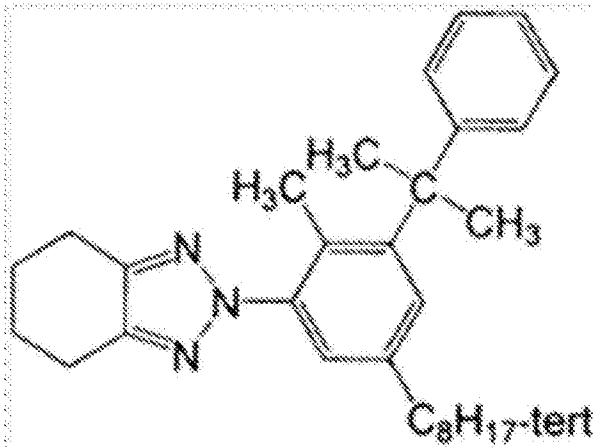
上記試験片の貯蔵弾性率を、走査型プローブ顕微鏡（SPA400、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製）を用い、温度25℃、相対湿度50%の条件でVE-AFMモードで測定したところ、30GPaであった。

[0116] 上記のようにして製造したメタマテリアルのパターン側表面に、98.0質量部のシクロオレフィンポリマーP-1（JSR（株）製、アートン（登録商標）F3500）、2質量部の下記構造の紫外線吸収剤、及び400質量部のジクロロメタンを含む組成物Cを塗布、乾燥し、厚さ10μmの有機膜を形成し、積層体を得た。

JIS Z 0208（1976）の方法に準拠して、温度40℃、相対湿度90%、24時間静置の条件で、透湿度を測定したところ、360g/

($m^2 \cdot 24$ 時間であった。

[0117] [化3]



[0118] <実施例 2 及び実施例 3 >

フィラーF-1を、フィラーF-2又はフィラーF-3に変更した以外は、実施例1と同様にして、メタマテリアル及び積層体を製造した。なお、フィラーF-2及びフィラーF-3の詳細は、以下の通りである。

なお、実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、共に、0.002であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、それぞれ、42 ppm/K、30 ppm/Kであった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の貯蔵弾性率を測定したところ、それぞれ、4.0 GPa、5.5 GPaであった。また、パターンの貯蔵弾性率は、30 GPaであった。

[0119] ・フィラーF-2：四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体(PFA)粒子(融点280℃、平均粒子径0.2 μm ~0.5 μm 、誘電正接0.001)

・フィラーF-3：平均粒子径0.5 μm のシリカ粒子、(株)アドマテックス製、SO-C2

[0120] <実施例 4 >

(基材の作製)

実施例1の組成物Bに、官能基を有する化合物M-1を添加し、25℃3

0分攪拌して、組成物Xを得た。

組成物Xにおける液晶ポリエステルLC-A及び官能基を有する化合物M-1は、表1に記載の含有率とした。

実施例1の組成物Aの調製において、フィラーF-1を、フィラーF-2に変更し、且つそれぞれの含有率を表1に記載の数値とした以外は、実施例1と同様にして、組成物Yを得た。

[0121] 組成物B、組成物X及び組成物Yを、共流延用に調整したマルチマニホールドを装備した流延ダイに送液し、支持体として、厚さ18 μ mの銅箔（福田金属箔粉工業（株）製、CF-T4X-SV-18）の処理面上に流延し、15 μ mの厚みの組成物Xからなる層（表1においては、第1の層と記載する。）、30 μ mの厚みの組成物Yからなる層（表1においては、第2の層と記載する。）、及び15 μ mの厚みの組成物Bからなる層（表1においては、第3の層と記載する。）の3層構造を有する基材を作製した。なお、銅箔には、第1の層が接する。

上記、銅箔及び基材を40 $^{\circ}$ Cにて4時間乾燥することにより、基材から溶媒を除去し、更に窒素雰囲気下で室温（25 $^{\circ}$ C）から290 $^{\circ}$ Cまで1 $^{\circ}$ C/分で昇温し、その温度で2時間保持する熱処理を行い、室温まで冷却した。更に、銅箔をハーフエッチングし、厚さ5 μ mに薄膜化し、基材及び銅箔を備える銅貼積層板を得た。

[0122] 実施例1と同様にして、銅貼積層板が備える銅箔の表面に、レジストパターンの形成、エッチング及びレジストパターンの除去を行い、C型の分割リング共振器を複数含むパターンを形成し、メタマテリアルを得た。

[0123] なお、実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.002であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、58ppm/Kであった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の貯蔵弾性率を測定したところ、4.2GPaであった。また、パターンの貯蔵弾性率は、30GPaであ

った。

[0124] <実施例 5>

(基材の作製)

実施例 1 で調製した組成物 B、及び実施例 5 で調製した組成物 Y を、共流延用に調整したマルチマニホールドを装備した流延ダイに送液し、支持体として、厚さ $5\ \mu\text{m}$ の銅箔（三井金属鉱業（株）製、MT18SD-H-T5）上に流延し、 $15\ \mu\text{m}$ の厚みの組成物 B からなる層（表 1 においては、第 1 の層と記載する。）、 $30\ \mu\text{m}$ の厚みの組成物 Y からなる層（表 1 においては、第 2 の層と記載する。）、及び $15\ \mu\text{m}$ の厚みの組成物 B からなる層（表 1 においては、第 3 の層と記載する。）の 3 層構造を有する基材を作製した。なお、銅箔には、第 1 の層が接する。

上記、銅箔及び基材を 40°C にて 4 時間乾燥することにより、基材から溶媒を除去し、更に窒素雰囲気下で室温（ 25°C ）から 290°C まで $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、その温度で 2 時間保持する熱処理を行い、室温まで冷却して、銅貼積層板を得た。

[0125] 実施例 1 と同様にして、銅貼積層板が備える銅箔の表面に、レジストパターンの形成、エッチング及びレジストパターンの除去を行い、C 型の分割リング共振器を複数含むパターンを形成し、メタマテリアルを得た。

[0126] なお、実施例 1 と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、 0.002 であった。

また、実施例 1 と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、 $58\ \text{ppm}/\text{K}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法により、基材の貯蔵弾性率を測定したところ、 $4.2\ \text{GPa}$ であった。また、パターンの貯蔵弾性率は、 $30\ \text{GPa}$ であった。

[0127] <実施例 6>

(基材の作製)

実施例 1 において使用した組成物 A 及び組成物 B を、共流延用に調整した

マルチマニホールドを装備した流延ダイに送液し、支持体として、厚さ18 μm のキャリア銅箔が積層された厚さ3 μm の銅箔（三井金属鉱業（株）製、MT18FL）上に流延し、15 μm の厚みの組成物Bからなる層（表1においては、第1の層と記載する。）、30 μm の厚みの組成物Aからなる層（表1においては、第2の層と記載する。）、及び15 μm の厚みの組成物Bからなる層（表1においては、第3の層と記載する。）の3層構造を有する基材を作製した。なお、銅箔には、第1の層が接する。

上記、銅箔及び基材を40 $^{\circ}\text{C}$ にて4時間乾燥することにより、基材から溶媒を除去し、更に窒素雰囲気下で室温（25 $^{\circ}\text{C}$ ）から290 $^{\circ}\text{C}$ まで1 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、その温度で2時間保持する熱処理を行い、室温まで冷却した。更に、キャリア銅箔を剥離し、銅貼積層板を得た。

[0128] 実施例1と同様にして、銅貼積層板が備える銅箔の表面に、レジストパターンの形成、エッチング及びレジストパターンの除去を行い、C型の分割リング共振器を複数含むパターンを形成し、メタマテリアルを得た。

[0129] なお、実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.003であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、42ppm/Kであった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の貯蔵弾性率を測定したところ、4.2GPaであった。また、パターンの貯蔵弾性率は、30GPaであった。

[0130] <実施例7>

実施例6の基材の作製において、厚さ18 μm のキャリア銅箔が積層された厚さ3 μm の銅箔に代えて、厚さ18 μm のキャリア銅箔が積層された厚さ1.5 μm の銅箔（三井金属鉱業（株）製、MT18FL）を使用した以外は、実施例6と同様にして、メタマテリアル及び積層体を作製した。

[0131] なお、実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.003であった。

また、実施例 1 と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、 42 ppm/K であった。

また、実施例 1 と同様の方法により、基材の貯蔵弾性率を測定したところ、 4.2 GPa であった。また、パターンの貯蔵弾性率は、 30 GPa であった。

[0132] <実施例 8>

表 1 に記載の液晶ポリエステルを、N-メチルピロリドンに加え、窒素雰囲気下、 140°C 4 時間攪拌して溶液化した後、公称孔径 $5 \mu\text{m}$ の焼結繊維金属フィルターを通過させ、次いで同じく公称孔径 $5 \mu\text{m}$ の焼結繊維金属フィルターを通過させた。

フィルター通過後の液晶ポリエステルに、官能基を有する化合物 M-1 (アミノフェノール型エポキシ樹脂、JER 630 LSD、三菱ケミカル(株)製、液晶ポリエステルと共有結合可能であり、且つガラスクロスと水素結合可能な基であるエポキシ基を有する。)を添加し、 25°C 30 分攪拌して、組成物 D を得た。

また、表 1 に記載の液晶ポリエステルを、N-メチルピロリドンに加え、窒素雰囲気下、 140°C 4 時間攪拌し、組成物 E を得た。組成物 E に公称孔径 $5 \mu\text{m}$ の焼結繊維金属フィルターを通過させ、次いで同じく公称孔径 $5 \mu\text{m}$ の焼結繊維金属フィルターを通過させた。

組成物 D 及び組成物 E における液晶ポリエステル及び官能基を有する化合物 M-1 は、表 1 に記載の含有率とした。なお、組成物 D 及び組成物 E は、室温 (23°C) での溶液粘度が $0.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ になるように固形分濃度を調整した。

[0133] 組成物 D に、低誘電特性ガラスクロス (NE ガラス、日東紡(株)製) を含浸させ、 160°C で溶媒を蒸発させて、 $65 \mu\text{m}$ の厚みのガラスクロス基材を得た。

続いて、ガラスクロス基材の一方の表面に、組成物 E を、リバースグラビアコーターを用いて、塗布し、 160°C で乾燥させた。更に窒素雰囲気下で

室温から290℃まで1℃/分で昇温し、その温度で2時間保持する熱処理を行い、基材を得た。なお、組成物Eからなる層の厚さは15μmとした。

実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.005であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、14ppm/Kであった。

[0134] 基材を上記方法により作製した基材に変更し、組成物Eからなる層の表面にパターンを形成した以外は、実施例1と同様にして、メタマテリアル及び積層体を製造した。

また、実施例1と同様の方法により、基材及びパターンの貯蔵弾性率を測定したところ、それぞれ、27GPa、30GPaであった。

[0135] <実施例9>

液晶ポリエステルLC-D（ポリプラスチック（株）製、ベクトラ（登録商標）A950）を、二軸押出機を用いて窒素雰囲気下でペレット化した。

得られたペレットを、スクリー径50mmの二軸押出機の同一供給口からシリンダー内に供給し、340℃～350℃で加熱混練して混練物を得た。続けて、混練物を、それぞれマルチマニホールド構造のTダイに送液し、熔融状態のフィルム状の混練物を吐出させ、チルロール上で固化させた。得られたフィルムをチルロールから剥ぎ取り、テンター延伸して貯蔵弾性率の異方性（MD/TD）を2以下に調整し、厚さ80μmの基材を得た。

実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.002であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、17ppm/Kであった。

[0136] 基材を上記方法により作製した基材に変更した以外は、実施例1と同様にして、メタマテリアル及び積層体を製造した。

また、実施例1と同様の方法により、基材及びパターンの貯蔵弾性率を測

定したところ、それぞれ、3.6 GPa、30 GPaであった。

[0137] <実施例10>

シクロオレフィンポリマーP-1（JSR（株）製、アトロン（登録商標）F3500）をジクロロメタンに加え、60℃で30分攪拌して溶液化した後、公称孔径10μmの焼結繊維金属フィルターを通過させ、次いで同じく公称孔径10μmの焼結繊維金属フィルターを通過させ、組成物Fを得た。

フィルター通過後のシクロオレフィンポリマーP-1に、官能基を有する化合物M-1を添加し、25℃30分攪拌して、組成物Gを得た。

組成物F及び組成物GにおけるシクロオレフィンポリマーP-1及び官能基を有する化合物M-1は、表1に記載の含有率とした。

[0138] 組成物F及び組成物Gを、共流延用に調整したマルチマニホールドを装備した流延ダイに送液し、支持体として、厚さ50μmのアルミニウム箔上に流延し、2μmの厚みの組成物Fからなる層（表1においては、第1の層と記載する。）、及び58μmの厚みの組成物Gからなる層（表1においては、第2の層と記載する。）の2層構造を有する基材を作製した。

基材を熱風乾燥して残留溶剤量が10質量%になった段階で、支持体からMD方向に3%のドロワーをかけながら剥離し、テンタークリップで両端を把持して170℃で3分間乾燥しながら、TD方向に5%延伸した。

実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.002であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、70ppm/Kであった。

[0139] 基材を上記方法により作製した基材に変更し、第1の層の表面にパターンを形成した以外は、実施例1と同様にして、メタマテリアル及び積層体を製造した。

また、実施例1と同様の方法により、基材及びパターンの貯蔵弾性率を測定したところ、それぞれ、2.2 GPa、30 GPaであった。

[0140] <実施例 1 1 >

シクロオレフィンポリマー P-1 (JSR (株) 製、アトロン (登録商標) F3500) をジクロロメタンに加え、60℃で30分攪拌して溶液化した後、公称孔径5 μmの焼結繊維金属フィルターを通過させ、次いで同じく公称孔径5 μmの焼結繊維金属フィルターを通過させた。

フィルター通過後のシクロオレフィンポリマー P-1 に、官能基を有する化合物 M-1 を添加し、25℃30分攪拌して、組成物 H を得た。

組成物 H におけるシクロオレフィンポリマー P-1 及び官能基を有する化合物 M-1 は、表 1 に記載の含有率とした。

[0141] 組成物 H に、低誘電特性ガラスクロス (NE ガラス、日東紡 (株) 製) を含浸させ、100℃にて乾燥した後、160℃で乾燥することにより、溶媒を除去し、厚さ65 μmのガラスクロス基材を得た。

続いて、ガラスクロス基材の一方の表面に、実施例 10 において調製した組成物 F を、リバースグラビアコーターを用いて、塗布し、100℃で乾燥した後、230℃で3分間乾燥することにより、溶媒を除去し、基材を得た。なお、組成物 F からなる層の厚さは15 μmとした。

実施例 1 と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.002であった。

また、実施例 1 と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、22 ppm/Kであった。

[0142] 基材を上記方法により作製した基材に変更し、組成物 F からなる層の表面にパターンを形成した以外は、実施例 1 と同様にして、メタマテリアル及び積層体を製造した。

また、実施例 1 と同様の方法により、基材及びパターンの貯蔵弾性率を測定したところ、それぞれ、26 GPa、30 GPaであった。

[0143] <比較例 1 >

基材を、厚さ100 μmのシクロオレフィンポリマーフィルム (日本ゼオン (株) 製、ゼオノア (登録商標) ZF-14、表 1 においては、PF-1

と記載する。)に変更した以外は、実施例1と同様にして、メタマテリアル及び積層体を製造した。

なお、実施例1と同様の方法により、基材の誘電正接を測定したところ、0.001未満であった。

また、実施例1と同様の方法により、基材の熱膨張係数を測定したところ、82ppm/Kであった。

また、実施例1と同様の方法により、基材及びパターンの貯蔵弾性率を測定したところ、それぞれ、2.1GPa、30GPaであった。

[0144] <<クラック抑制性評価>>

実施例及び比較例において製造した、有機膜を形成し、積層体とする前のメタマテリアルを、分割リング共振器が100個含まれるサイズに切り出し、試験片とした。

ヒートショック試験機(エスペック(株)製、冷熱衝撃試験TSAシリーズ)に、試験片を投入した。

試験片を-65℃で30分放置した後、125℃に切り替えて30分放置し、-65℃に切り替えるまでを1サイクルとし、これを150サイクル繰り返し、25℃、相対湿度55%に戻した。

試験片を光学顕微鏡により観察し、下記評価基準に基づいて、評価した。結果を表2にまとめた。

(評価基準)

A: 分割リング共振器において、クラックの発生は観察されなかった

B: 1個以上、6個未満の分割リング共振器にクラックの発生が観察されたが、実用上問題なかった。

C: 6個以上の分割リング共振器にクラックの発生が観察された。

[0145]

[0146] [表2]

	基板		基板の厚さ及び貯蔵弾性率の積に対する、パターンの厚さ及び貯蔵弾性率の積の比	クラック抑制性評価
	誘電正接	熱膨張係数 (ppm/K)		
実施例 1	0.003	42	0.06	B
実施例 2	0.002	42	0.06	B
実施例 3	0.002	30	0.05	A
実施例 4	0.002	58	0.60	B
実施例 5	0.002	58	0.60	B
実施例 6	0.003	42	0.36	A
実施例 7	0.003	42	0.18	B
実施例 8	0.005	14	0.01	A
実施例 9	0.002	17	0.05	A
実施例 10	0.002	70	0.11	B
実施例 11	0.002	22	0.01	A
比較例 1	<0.001	82	0.07	C

[0147] 表2から、実施例において得られたメタマテリアル及び積層体は、比較例において得られたメタマテリアル及び積層体に比べ、クラック抑制性に優れていることが分かる。

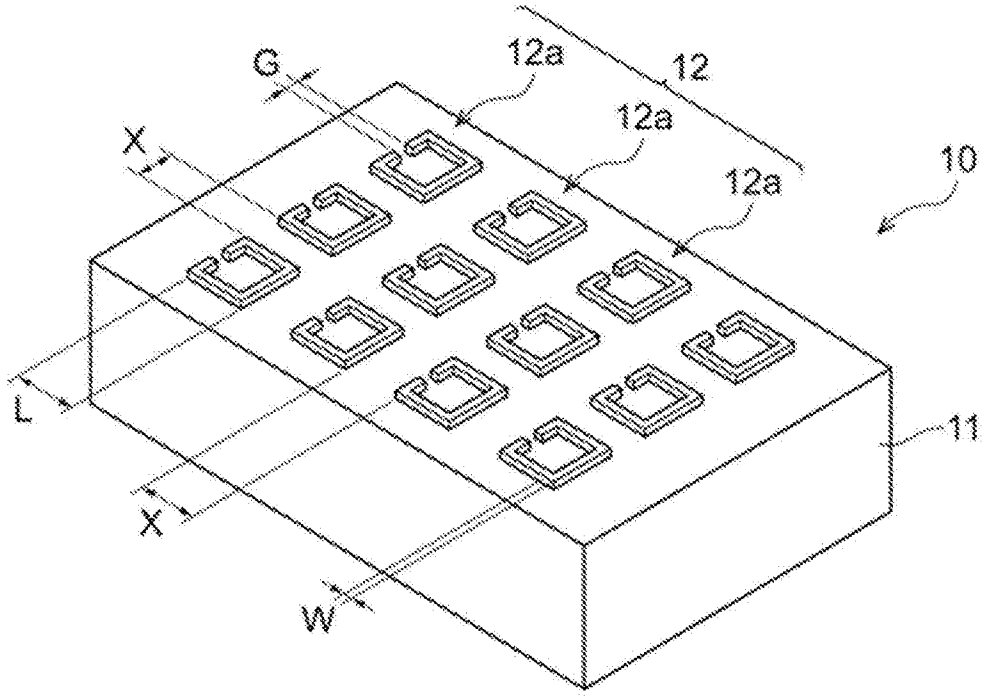
[0148] 2022年2月28日に出願された日本国特許出願2022-030209号の開示、及び2022年7月21日に出願された日本国特許出願2022-116675号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記載された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
前記基材表面に設けられたパターンとを備え、
前記パターンが、導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料の少なくとも一方により構成され、
前記基材の熱膨張係数が 80 ppm/K 以下である、
メタマテリアル。
- [請求項2] 前記基材の誘電正接が 0.01 以下である、請求項1に記載のメタマテリアル。
- [請求項3] 前記パターンの厚さが、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアル。
- [請求項4] 前記基材の厚さ及び $25\text{ }^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率の積に対する、前記パターンの厚さ及び $25\text{ }^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率の積の比が、 10 未満である、請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアル。
- [請求項5] 前記パターンが複数の構造体を含み、且つ
前記構造体が、分割リング共振器である、請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアル。
- [請求項6] 前記パターンが、前記導電性材料により構成され、且つ前記導電性材料が金属を含む、請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアル。
- [請求項7] 前記基材が、フッ素系ポリマー及び液晶ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアル。
- [請求項8] 請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアルと、
前記メタマテリアルの前記パターン側表面に設けられた有機膜と、
を備える、積層体。
- [請求項9] 前記有機膜の温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 90% の環境下における透湿度が、 $3000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ 時間})$ 以下である、請求項8に記載の積層体。

[請求項10] 前記有機膜が、紫外線吸収剤を含有する、請求項8又は請求項9に記載の積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01P 1/00</i> (2006.01)i FI: H01P1/00 Z		
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) H01P1/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2016-57223 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 21 April 2016 (2016-04-21) paragraphs [0010]-[0017], fig. 11-14, paragraphs [0029]-[0045], fig. 1-5	1-3, 5-7
Y	JP 2021-161387 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO LTD) 11 October 2021 (2021-10-11) paragraph [0174]	1-3, 5-7
A	JP 2009-153089 A (ASAHI GLASS CO LTD) 09 July 2009 (2009-07-09)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 April 2023		Date of mailing of the international search report 18 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/003878

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-57223 A	21 April 2016	(Family: none)	
JP 2021-161387 A	11 October 2021	CN 113402708 A	
		KR 10-2021-0116311 A	
		TW 202136377 A	
JP 2009-153089 A	09 July 2009	US 2010/0053019 A1	
		EP 2148386 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01P 1/00(2006.01)i FI: H01P1/00 Z		
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）） H01P1/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-57223 A（日本電信電話株式会社）21.04.2016（2016 - 04 - 21） 段落[0010]-[0017], 図11-14, および、段落[0029]-[0045], 図1-5	1-3, 5-7
Y	JP 2021-161387 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 段落[0174]	1-3, 5-7
A	JP 2009-153089 A（旭硝子株式会社）09.07.2009（2009 - 07 - 09）	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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	07. 04. 2023	国際調査報告の発送日 18. 04. 2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岸田 伸太郎 5K 9183 電話番号 03-3581-1101 内線 3556	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/003878

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-57223 A	21.04.2016	(ファミリーなし)	
JP 2021-161387 A	11.10.2021	CN 113402708 A KR 10-2021-0116311 A TW 202136377 A	
JP 2009-153089 A	09.07.2009	US 2010/0053019 A1 EP 2148386 A1	