

(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)



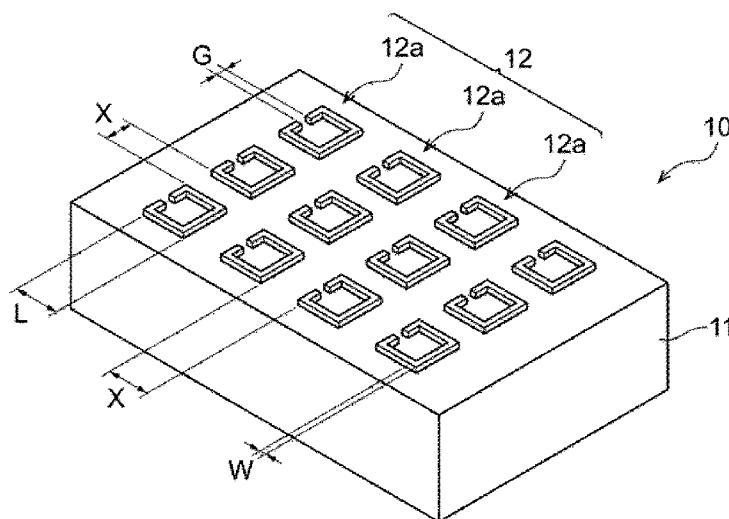
(10) 国際公開番号

WO 2023/162662 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
B32B 7/028 (2019.01) *H01P 1/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *H01P 7/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003882
- (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 2022-030214 2022年2月28日(28.02.2022) 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, 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,

(54) Title: METAMATERIAL SUBSTRATE, METAMATERIAL, LAMINATE BODY, AND METAMATERIAL PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: メタマテリアル用基材、メタマテリアル、積層体及びメタマテリアルの製造方法



(57) Abstract: Provided are: a metamaterial substrate having a thermal dimensional change rate, when left to stand for 24 hours in a 90° C environment, of at least 0.01% but less than 10%; a metamaterial and laminate body provided with the metamaterial substrate; and a metamaterial production method.

(57) 要約: 90°Cの環境において、24時間静置したときの熱寸法変化率が、0.01%以上、10%未満である、メタマテリアル用基材、上記メタマテリアル用基材を備えるメタマテリアル及び積層体、並びにメタマテリアルの製造方法。

[続葉有]



WO 2023/162662 A1

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：

メタマテリアル用基材、メタマテリアル、積層体及びメタマテリアルの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、メタマテリアル用基材、メタマテリアル、積層体及びメタマテリアルの製造方法に関する。

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 $0.1 \sim 10 \text{ THz}$ （波長が $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ ）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 $0.5 \mu\text{m}$ 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。）、メタマテリアル用基材、メタマテリアル、積層体及びメタマテリアルの製造方法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> 90℃の環境において、24時間静置したときの熱寸法変化率が、-0.01%以下である、メタマテリアル用基材。
- <2> 上記熱寸法変化率が-10%より大きい、上記<1>に記載のメタマテリアル用基材。
- <3> 誘電正接が0.01以下である、上記<1>又は<2>に記載のメタマテリアル用基材。
- <4> 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>~<3>のいずれか1つに記載のメタマテリアル用基材。
- <5> 上記<1>~<4>のいずれか1つに記載のメタマテリアル用基材と、
上記メタマテリアル用基材の表面に設けられたパターンと、を備え、且つ
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る、メタマテリアル。
- <6> 上記パターンの厚さが、5μm未満である、上記<5>に記載のメタマテリアル。
- <7> 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<5>又は<6>に記載のメタマテリアル。
- <8> 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<5>~<7>のいずれか1つに記載のメタマテリアル。
- <9> 上記メタマテリアル用基材の厚さ及び25℃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℃における貯蔵弾性率の積の比が、10未満である、上記<5>~<8>のいずれか1つに記載のメタマテリアル。

<10> 上記<5>~<9>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。<11> 上記有機膜の温度40℃、相対湿度90%の環境下における透湿度が、3000g/(m²・24時間)以下である、上記<10>に記載の積層体。

<12> 上記有機膜が、紫外線吸収剤を含有する、上記<10>又は<11>に記載の積層体。

<13> 上記<1>~<4>のいずれか1つに記載のメタマテリアル用基材の表面に、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を配置する工程と、上記メタマテリアル用基材の表面に配置した、上記導電性材料、及び、上記不導体から導体に変化する材料をパターンニングし、パターンを形成する工程と、を含む、メタマテリアルの製造方法。

発明の効果

[0006] 本開示の一実施形態によれば、優れたクラック抑制性を有する、メタマテリアル用基材、メタマテリアル、積層体及びメタマテリアルの製造方法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 $0.01\text{ THz} \sim 10\text{ THz}$ （波長が $30\ \mu\text{m} \sim 30000\ \mu\text{m}$ ）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 $0.1\text{ THz} \sim 10\text{ THz}$ （波長が $30\ \mu\text{m} \sim 3000\ \mu\text{m}$ ）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、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、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、 $10\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 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 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、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 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、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（ M_w ）は、特に断りのない限り、TS

K g e l S u p e r H M - 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 P F P (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、重量平均分子量 (Mw) は、特に断りのない限り、T S K g e l S u p e r H M - 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 P F P (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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] [メタマテリアル用基材]

本開示のメタマテリアル用基材は、90℃の環境において、24時間静置したときの熱寸法変化率が、-0.01%以下である。

[0020] 本開示のメタマテリアル用基材は、クラック抑制性に優れる。上記効果が奏されるメカニズムは明らかではないが、以下のように推測する。本発明のメタマテリアル用基材の表面にパターンを設け、メタマテリアルとし、温度の変化等によりメタマテリアル用基材が伸縮した場合、パターンには内部応

力が生じることとなるが、特に引張り方向の内部応力がパターンの破断応力を超えた場合、パターンにはクラックが発生する。本開示のメタマテリアル用基材は特定の熱寸法変化率を有しており、温度等の外部刺激によって縮むため、パターンには圧縮側の変形量が加算され、先述の引張り方向の変形量が緩和される。これにより、パターンに生じる内部応力は低減されることとなるため、クラックの発生が抑制されると推測する。

[0021] クラック抑制性の観点からは、メタマテリアル用基材の熱寸法変化率は、 -0.05% 以下であることが好ましく、 -0.1% 以下であることがより好ましく、 -0.3% 以下であることが更に好ましく、 -0.5% 以下であることが特に好ましい。

パターンにおけるシワの発生を抑制する（以下、シワ抑制性ともいう。）観点からは、メタマテリアル用基材の熱寸法変化率は、 -10% より大きいことが好ましく、 -8% 以上であることがより好ましく、 -5% 以上であることが更にこのましく、 -3% 以上であることが特に好ましい。

クラック抑制性及びシワ抑制性の観点から、メタマテリアル用基材の熱寸法変化率は、 -0.05% 以下、 -10% より大きいことが好ましく、 $-8\% \sim -0.1\%$ がより好ましく、 $-5\% \sim -0.3\%$ が更に好ましく、 $-3\% \sim -0.5\%$ が特に好ましい。

メタマテリアル用基材の熱寸法変化率は、メタマテリアル用基材に含有させる材料を変更すること、メタマテリアル用基材を製造する際の延伸処理の条件を変更すること等により調整することができる。

[0022] 本開示において、メタマテリアル用基材の熱寸法変化率の測定は以下の方法により行う。

まず、メタマテリアル用基材を、 $30\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ に切り出し、試験片とする。

試験片に 10 cm の間隔でマーキングをつけ、 25°C 、相対湿度 60% の環境において 24 時間調湿後、マーキングの間隔を測長する（測定値を L_0 とする）。

次いで、試験片を、90℃の熱風乾燥機内に24時間静置した後、25℃、相対湿度60%の環境において、24時間調湿し、マーキングの間隔を測長する（測定値をL1とする）。下記式により求められる熱寸法変化率は、マイナスの値の場合には収縮したことを、プラスの値の場合には膨張したことを意味する。

L0及びL1を下記式に代入し、熱寸法変化率を算出する。

$$\text{熱寸法変化率 [\%]} = ((L1 - L0) / L0) \times 100$$

[0023] 電気特性の観点から、メタマテリアル用基材の誘電正接は、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。

メタマテリアル用基材の誘電正接は、メタマテリアル用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、メタマテリアル用基材の誘電正接は、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100mm×100mm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1THz）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、メタマテリアル用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メタマテリアル用基材を使用して、上記誘電正接の測定を行う。

[0025] メタマテリアル用基材は、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。

[0026] （樹脂）

メタマテリアル用基材を構成する材料は、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。

メタマテリアル用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、クラック抑制性、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。

[0027] 液晶ポリマーは、熔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℃以下の温度で熔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。

[0028] 液晶ポリマーの例としては、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。

[0029] 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

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。

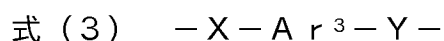
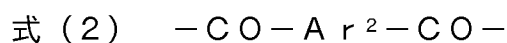
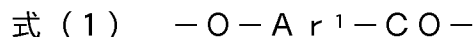
芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシアミンのようなヒドロキシ基を有する化合物の重合可能な誘導体の例としては、ヒドロキシ基をアシル化してアシルオキシ基に変換してなるもの（アシル化物）が挙げられる。

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。

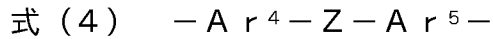
例えば、アミノ基をアシル化してアシルアミノ基に変換することにより、芳香族ヒドロキシアミン及び芳香族ジアミンをそれぞれ、アシル化物に置き換えることができる。

[0030] 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、 $A r^1 \sim A r^3$ 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ア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。

[0031] 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。

上記アリアル基としては、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。上記アリアル基の炭素数は、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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 構成単位（3）は、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシ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。

[0036] 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3

5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。

[0037] 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0.9/1~1/0.9、より好ましくは0.95/1~1/0.95、更に好ましくは0.98/1~1/0.98である。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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、3,000~300,000であることがより好ましく、

5,000~100,000であることが更に好ましく、5,000~30,000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、メタマテリアル用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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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サタン等が挙げられる。

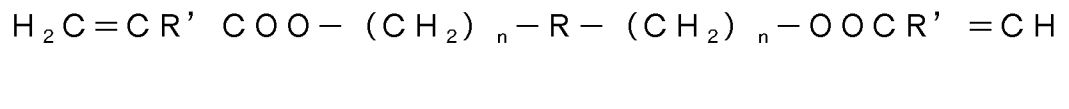
フッ素系ポリマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0045] 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

イ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 (DuPont) 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。

[0046] 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。

[0047] 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：



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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

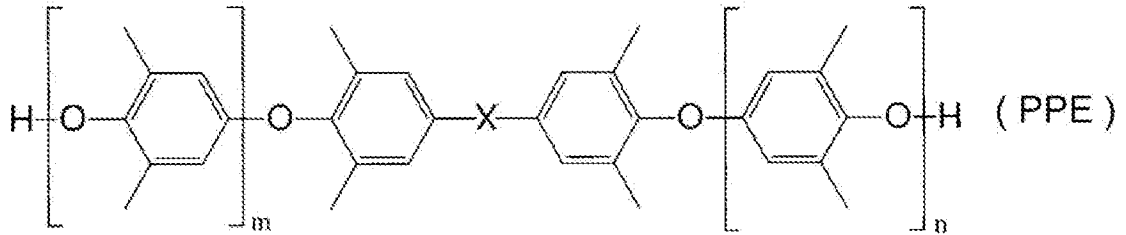
ポリフェニレンエーテルの水酸基数又はフェノール性水酸基は、例えば、ポリフェニレンエーテルの製品の規格値からわかる。また、末端水酸基数又は末端フェノール性水酸基数としては、例えば、ポリフェニレンエーテル1モル中に存在する全てのポリフェニレンエーテルの1分子あたりの水酸基又はフェノール性水酸基の平均値を表した数値等が挙げられる。

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。

[0052] 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。

[0053] [化1]



[0054] 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。

[0055] 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。

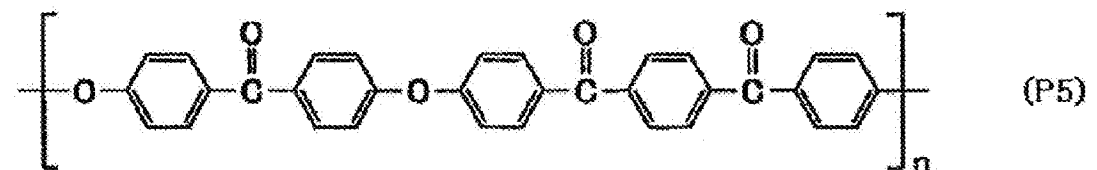
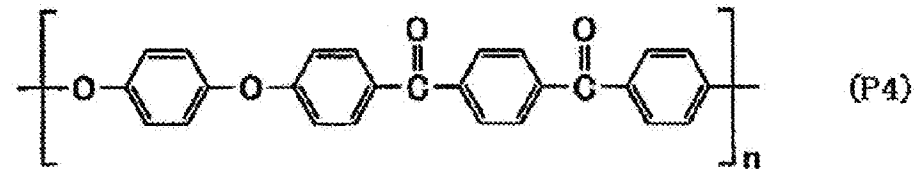
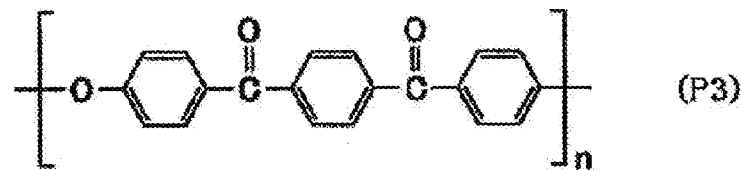
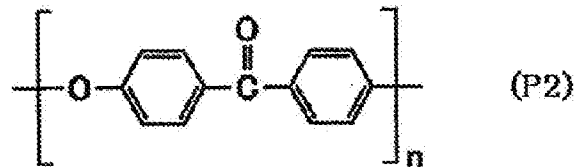
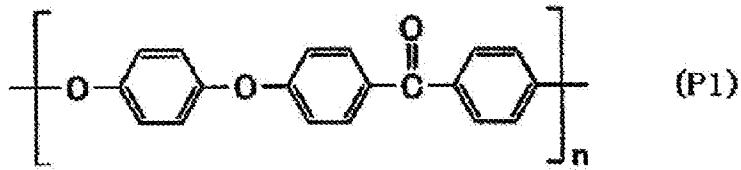
芳香族ポリエーテルケトンは、ポリエーテルエーテルケトンであることが好ましい。

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。

[0056] 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。

[0057] [化2]



[0058] 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。

[0059] メタマテリアル用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。

[0060] (官能基を有する化合物)

メタマテリアル用基材は、官能基を有する化合物を含有してもよい。

クラック抑制性、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」、「導電性材料等とイオン結合可能な基」、「導電性材料等と水素結合可能な基」、「導電性材料等と双極子相互作用可能な基」、及び、「導電性材料等と硬化反応可能な基」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。

メタマテリアル用基材が多層構造を有する場合、官能基を有する化合物は、パターンが設けられる層に含有されることが好ましい。例えば、メタマテリアル用基材が、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1の層に官能基を有する化合物を含有させることが好ましい。

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。

[0061] 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、メタマテリアル用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、メタマテリアル用基材の耐熱性、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。

[0062] 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、メタマテリアル用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。

[0063] 更に、メタマテリアル用基材の誘電正接、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、メタマテリアル用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、メタマテリアル用基材の誘電正接、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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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より好ましい。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] クラック抑制性、及びパターンとの密着性の観点から、メタマテリアル用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。

メタマテリアル用基材が多層構造を有する場合、官能基を有する化合物が含有される層の総質量に対する官能基を有する化合物の含有率は、クラック抑制性、及びパターンとの密着性の観点から、0.5質量%~15質量%であることが好ましく、0.7質量%~10質量%であることがより好ましく、1質量%~5質量%であることが更に好ましい。

[0073] (フィラー)

メタマテリアル用基材は、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、メタマテリアル用基材は、シリカ粒子を含有することが好ましい。

メタマテリアル用基材が多層構造を有する場合、メタマテリアル用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、メタマテリアル用基材が、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。

[0074] 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、5nm~20 μ mであることが好ましく、10nm~10 μ mであることがより好ましく、20nm~1 μ mであることが更に好ましく、25nm~500nmであることが特に好ましい。

[0075] 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。

[0076] メタマテリアル用基材の熱膨張係数、及び、パターンとの密着性の観点から、メタマテリアル用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。

メタマテリアル用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、フィラーを含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。

[0077] (添加剤)

メタマテリアル用基材は、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。

[0078] また、メタマテリアル用基材として、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メタマテリアル用基材として使用してもよい。

[0079] メタマテリアル用基材の厚みは、特に限定されるものでなく、取扱い性の観点からは、5 μm ~200 μm であることが好ましく、10 μm ~180 μm であることがより好ましく、15 μm ~150 μm であることが更に好ましい。

[0080] [メタマテリアル]

本開示のメタマテリアルは、メタマテリアル用基材と、上記メタマテリアル用基材の表面に設けられたパターンと、を備え、且つ上記パターンが、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る。なお、メタマテリアル用基材については、上記したため、ここでは記載を省略する。

[0081] 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、メタマテリアル

ル用基材の厚さ及び25℃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℃における貯蔵弾性率の積の比（パターンの厚さ及び25℃における貯蔵弾性率の積／メタマテリアル用基材の厚さ及び25℃における貯蔵弾性率の積）は、10未満であることが好ましく、0.01～1.0であることがより好ましく、0.03～0.5であることが更に好ましい。

[0082] (パターン)

パターンは、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。

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、パターンの平滑性、クラック抑制性等の観点から、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。

[0083] 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、不導体から導体とな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、アンチモントレル（SbTe）合金、ゲルマニウムテルル（GeTe）合金、ゲルマニウムアンチモントレル（GeSbTe）合金、インジウムアンチモントレル（InSbTe）合金、銀インジウムアンチモントレル（AgInSbTe）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、パターンの平滑性の観点、クラック抑制性の観点等からは、酸化

バナジウム又はGeSbTe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（ITO：Indium Tin Oxide）、インジウム亜鉛酸化物（IZO：Indium Zinc Oxide）、亜鉛酸化物（ZnO：Zinc Oxide）、インジウムガリウム亜鉛酸化物（IGZO：Indium Tin Oxide）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。

[0084] 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、メタマテリアル用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。

[0085] 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、メタマテリアル用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。

パターンの平滑性の観点から、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、パターンの平滑性の観点から、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。

[0086] メタマテリアル用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、メタマテリアル用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、構造体をメタマテリアル用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。

[0087] メタマテリアル用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、ペ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、メタマテリアル用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。

[0088] コスト低減の観点から、パターンの厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}\sim 4\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[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、メタマテリアル用基材11と、メタマテリアル用基材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 $40\ ^\circ\text{C}$ 、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] 有機膜は樹脂が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、 $10\text{ 質量}\% \sim 90\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $20\text{ 質量}\% \sim 80\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $30\text{ 質量}\% \sim 70\text{ 質量}\%$ 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tria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、 $0.01\text{ 質量}\% \sim 30\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $0.1\text{ 質量}\% \sim 10\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $0.5\text{ 質量}\% \sim 5\text{ 質量}\%$ 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、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0100] [メタマテリアルの製造方法]

本開示のメタマテリアルの製造方法は、上記メタマテリアル用基材の表面に、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を配置する工程と、

上記メタマテリアル用基材の表面に配置した、上記導電性材料、及び、上記不導体から導体に変化する材料をパターンニングし、パターンを形成する工程と、

を含む。

[0101] 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のメタマテリアル用基材の表面への配置は、スパッタ法、蒸着法等の方法により実施することができる。

[0102] 導電性材料、及び、不導体から導体に変化する材料をパターンニングする方法は、特に限定されるものではなく、スパッタ膜又は蒸着膜の表面に、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方法等が挙げられる。

[0103] 本開示のメタマテリアルの製造方法に使用するメタマテリアル用基材は、上記熱寸法変化率の条件を満たす限り特に限定されるものではなく、市販されるものを使用してもよく、従来公知の方法により製造してもよい。

メタマテリアル用基材を製造する場合、その製造方法は、基材を延伸処理する工程を含むことが好ましく、これにより、メタマテリアル用基材の熱寸法変化率を制御することができる。なお、市販されるフィルムに対して、延伸処理を施し、メタマテリアル用基材として使用してもよい。メタマテリアル用基材の製造方法の一例を実施例において示す。

延伸処理は、基材のガラス転移温度以下の温度環境において実施することが好ましく、基材のガラス転移温度より5℃以上低い温度環境において実施

することがより好ましく、基材のガラス転移温度より10℃以上低い温度環境において実施することが更に好ましい。

[0104] 本開示において、延伸処理前の基材のガラス転移温度は、以下の方法により測定する。

測定パンに基材片を封入し、示差走査熱量計を用い、20℃/分の速度で昇温させて得られたサーモグラムから、ベースラインと、変曲点での接線との交点温度をガラス転移温度として求める。

示差走査熱量計としては、セイコーインスツルメンツ（株）製のDSC 6200又はこれと同程度の装置を使用することができる。

実施例

[0105] 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。

[0106] (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。

[0107] 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、粉碎機で粉碎して、粉末状の液晶ポリエステルA2を得た。

[0108] 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。

[0109] (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1034.99g(5.5モル)、2,6-ナフタレンジカルボン酸378.33g(1.75モル)、テレフタル酸83.07g(0.5モル)、ヒドロキノン272.52g(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1226.87g(12モル)、及び触媒として1-メチルイミダゾール0.17g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。

[0110] 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。

[0111] 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を粉碎し、フィラーF-1を得た。フィラーF-1の平均粒子径は9μmであった。

[0112] <実施例1>

表1に記載の液晶ポリエステルの、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10μmの焼結織

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Aを得た。

組成物Aに、表1に記載のフィラーを加え、25 $^{\circ}$ C30分攪拌し、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。

次に、組成物A及び組成物Bを、公称孔径10 μ mの焼結繊維金属フィルター通過させ、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た。

[0113] 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、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。）、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層構造を有する延伸用の原膜を作製した。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 $^{\circ}$ 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、室温まで冷却した後に、アルミニウム箔を剥がし、更に200 $^{\circ}$ Cで1分加熱した。

[0114] 測定パンに原膜片を封入し、セイコーインスツルメンツ（株）製の示差走査熱量計（DSC6200）を用い、20 $^{\circ}$ C/分の速度で昇温させて得られたサーモグラムから、ベースラインと、変曲点での接線との交点温度をガラス転移温度として求めたところ、184 $^{\circ}$ Cであった。

[0115] 前述の原膜をガラス転移温度よりも10 $^{\circ}$ C低い温度環境において延伸し、メタマテリアル用基材を得た。基材の熱寸法変化率は、予め作成した延伸倍率と熱寸法変化率との検量線を用いて延伸倍率で調整し、延伸によりフィル

ム厚みが1%以上変動した場合は、原膜の厚みを調整して補正した。

メタマテリアル用基材において、延伸後の第1の層の厚さは15 μm、第2の層の厚さは35 μm、第3の層の厚さは10 μmであった。

[0116] 上記のようにして作製したメタマテリアル用基材の熱寸法変化率を以下の方法により測定したところ、-0.1%であった（収縮）。

メタマテリアル用基材を、30mm×120mmに切り出し、試験片とした。

試験片に10cmの間隔でマーキングをつけ、25℃、相対湿度60%の環境において24時間調湿後、マーキングの間隔を測長した（測定値をL0とする）。

次いで、試験片を、90℃の熱風乾燥機内において、24時間静置した後、25℃、相対湿度60%の環境において、24時間調湿し、マーキングの間隔を測長した（測定値をL1とする）。

L0及びL1を下記式に代入し、熱寸法変化率を算出した。

$$\text{熱寸法変化率 [\%]} = ((L1 - L0) / L0) \times 100$$

[0117] 上記のようにして作製したメタマテリアル用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、メタマテリアル用基材を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。

[0118] 上記のようにして作製したメタマテリアル用基材の熱膨張係数を以下方法により測定したところ、42 ppm/Kであった。

まず、メタマテリアル用基材を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。

[0119] メタマテリアル用基材を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、4.0GPaであった。

[0120] 上記メタマテリアル用基材の第1の層の表面に、厚さ0.5μmの銅のスパッタ膜を形成した。

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、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。

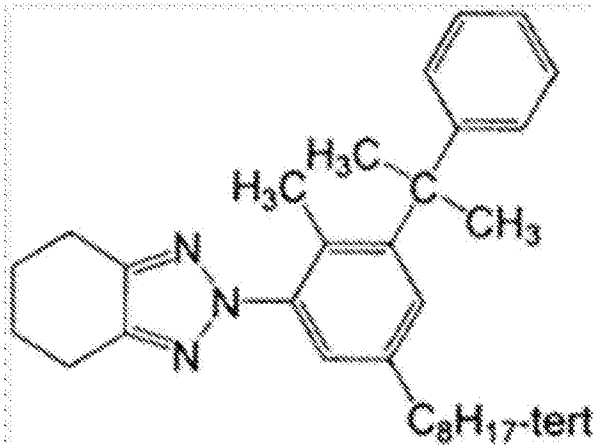
[0121] 上記パターンを5mm×5mmのサイズに切り出し、試験片を作製した。

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。

[0122] 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/(m²・24時間)であった。

[0123] [化3]



[0124] <実施例 2>

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、jER630LSD、三菱ケミカル（株）製、パターンを構成する導電性材料（銅）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℃30分攪拌して、組成物Cを得た。

組成物C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Cは、液晶ポリエステルの固形分濃度を10質量%とした。

[0125] 実施例 1 において調製した組成物 A 及び組成物 B、並びに組成物 C 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、15μmの厚みの組成物Cからなる層（表 1 においては、第 1 の層と記載する。）、35μm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10μm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。

[0126] 実施例1と同様の方法により、基材のガラス転移温度を測定し、基材をガラス転移温度よりも10℃低い温度環境において、延伸し、メタマテリアル用基材を得た。

メタマテリアル用基材において、第1の層の厚さは15μm、第2の層の厚さは35μm、第3の層の厚さは10μmであった。

メタマテリアル用基材を、上記メタマテリアル用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。

実施例1と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、-0.1%であった（収縮）。

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。

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。

[0127] <実施例3>

基材の延伸条件を、基材の熱寸法変化率が-0.3%となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、メタマテリアル用基材、メタマテリアル及び積層体を製造した。

メタマテリアル用基材において、第1の層の厚さは15μm、第2の層の厚さは35μm、第3の層の厚さは10μmであった。

実施例1と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、-0.3%であった（収縮）。

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。

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。

[0128] <実施例 4>

基材の延伸条件を、基材の熱寸法変化率が-0.5%となるように変更した以外は、実施例 1 と同様に、メタマテリアル用基材、メタマテリアル及び積層体を製造した。

メタマテリアル用基材において、第 1 の層の厚さは15 μm、第 2 の層の厚さは35 μm、第 3 の層の厚さは10 μmであった。

実施例 1 と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、-0.5%であった（収縮）。

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。

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。

[0129] <実施例 5>

フィラー F-1 を、フィラー F-2 に変更した以外は、実施例 1 と同様に、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 の詳細は、以下の通りである。

実施例 1 と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、-0.3%であった（収縮）。

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。

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。

[0130] ・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）

[0131] <実施例 6>

基材として、厚さ100 μ m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、ガラス転移温度136 $^{\circ}$ C、弾性率2.1GPa、表1においては、PF-1と記載する。）を用意した。

基材を、ガラス転移温度よりも10 $^{\circ}$ C低い温度環境において、延伸し、厚さ100 μ mのメタマテリアル用基材を得た。

メタマテリアル用基材を、上記メタマテリアル用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。

実施例1と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、-0.8%であった（収縮）。

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。

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。

[0132] <実施例7>

基材として、厚さ50 μ mの液晶ポリマーフィルム（（株）クラレ製、ベクスター（登録商標）CTQ、ガラス転移温度214 $^{\circ}$ C、弾性率3.6GPa、表1においては、PF-2と記載する。）を用意した。

基材を、ガラス転移温度よりも10 $^{\circ}$ C低い温度環境において、延伸し、厚さ50 μ mのメタマテリアル用基材を得た。

メタマテリアル用基材を、上記メタマテリアル用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。

実施例1と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、-0.3%であった（収縮）。

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。

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、19ppm/Kであった。

[0133] <実施例 8>

基材の延伸条件、基材の熱寸法変化率が -10% となるように変更した以外は、実施例 6 と同様に、厚さ $90\mu\text{m}$ のメタマテリアル用基材、メタマテリアル及び積層体を製造した。

実施例 1 と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、 -10% であった（収縮）。

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。

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。

[0134] <比較例 1>

基材に延伸処理を施さなかった以外は、実施例 6 と同様に、メタマテリアル用基材、メタマテリアル及び積層体を製造した。

実施例 1 と同様の方法により、基材の熱寸法変化率を測定したところ、 0% であった。

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、 0.001 未満であった。

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。

[0135] <<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 T S A シリーズ）に、試験片を投入した。

試験片を -65°C で 30 分放置した後、 125°C に切り替えて 30 分放置し、 -65°C 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°C 、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、5個以下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。

[0136] <<シワ抑制性評価>>

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、シワの発生は観察されなかった
- B：1個以上、5個以下の分割リング共振器にシワ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シワの発生が観察された。

[0137]

[0138] [表2]

	メタマテリアル用基材			メタマテリアル用基材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	シワ抑制性 評価
	熱寸法変化率 (%)	誘電正接	熱膨張係数 (ppm/K)			
実施例 1	-0.1	0.003	42	0.06	B	A
実施例 2	-0.1	0.003	42	0.06	A	A
実施例 3	-0.3	0.003	42	0.06	A	A
実施例 4	-0.5	0.003	42	0.06	A	A
実施例 5	-0.3	0.002	42	0.06	A	A
実施例 6	-0.8	<0.001	82	0.07	A	A
実施例 7	-0.3	0.002	19	0.08	A	A
実施例 8	-10	<0.001	82	0.08	A	C
比較例 1	0	<0.001	82	0.07	C	A

[0139] 表 2 から、実施例において得られたメタマテリアル用基材、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用基材、メタマテリアル及び積層体に比べ、クラック抑制性及びシワ抑制性に優れていることが分かる。

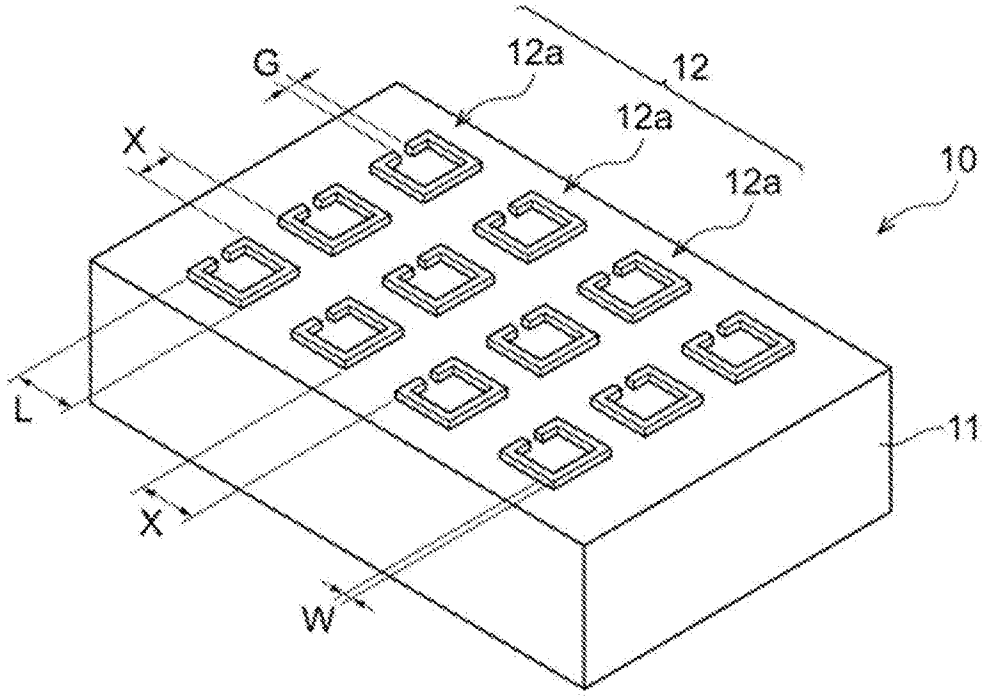
[0140] 2022年2月28日に出願された日本国特許出願2022-030214号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記載された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 90℃の環境において、24時間静置したときの熱寸法変化率が、 -0.01% 以下である、メタマテリアル用基材。
- [請求項2] 前記熱寸法変化率が -10% より大きい、請求項1に記載のメタマテリアル用基材。
- [請求項3] 誘電正接が 0.01 以下である、請求項1又は請求項2に記載のメタマテリアル用基材。
- [請求項4] 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～請求項3のいずれか一項に記載のメタマテリアル用基材。
- [請求項5] 請求項1～請求項4のいずれか一項に記載のメタマテリアル用基材と、
前記メタマテリアル用基材の表面に設けられたパターンと、を備え、且つ
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る、メタマテリアル。
- [請求項6] 前記パターンの厚さが、 $5\mu\text{m}$ 未満である、請求項5に記載のメタマテリアル。
- [請求項7] 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5又は請求項6に記載のメタマテリアル。
- [請求項8] 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5～請求項7のいずれか一項に記載のメタマテリアル。
- [請求項9] 前記メタマテリアル用基材の厚さ及び 25°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°C における貯蔵弾性率の積の比が、 10 未満である、請求項5～請求項8のいずれか一項に記載のメタマテリアル。

- [請求項10] 請求項5～請求項9のいずれか一項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11] 前記有機膜の温度40℃、相対湿度90%の環境下における透湿度が、3000g/(m²・24時間)以下である、請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] 前記有機膜が、紫外線吸収剤を含有する、請求項10又は請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] 請求項1～請求項4のいずれか一項に記載のメタマテリアル用基材の表面に、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を配置する工程と、
前記メタマテリアル用基材の表面に配置した、前記導電性材料、及び、前記不導体から導体に変化する材料をパターンニングし、パターンを形成する工程と、
を含む、メタマテリアルの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/028</i> (2019.01)i; <i>B32B 27/30</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/36</i> (2006.01)i; <i>H01P 1/00</i> (2006.01)i; <i>H01P 7/08</i> (2006.01)i FI: C08J5/18 CEZ; B32B27/30 D; B32B27/36; H01P1/00 Z; H01P7/08; B32B7/028		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J5/18; B32B7/028; B32B27/30; B32B27/36; H01P1/00; H01P7/08		
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.
X	JP 2021-160148 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 11 October 2021 (2021-10-11) claims, paragraphs [0169], [0175], comparative examples 1, 3	1-6, 8-9, 13
Y	paragraph [0095]	3
X	JP 2002-331589 A (KURARAY CO., LTD.) 19 November 2002 (2002-11-19) claims, paragraphs [0030], [0048], example 5	1-2, 4-6, 8-9, 13
Y		3, 7
Y	JP 2019-100837 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24) paragraphs [0002], [0003]	7
Y	JP 2017-175201 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 28 September 2017 (2017-09-28) paragraph [0025], fig. 1, 3	7
A	JP 2006-137011 A (KURARAY CO., LTD.) 01 June 2006 (2006-06-01) claims, examples 1, 2	1-13
<input checked="" 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 27 March 2023		Date of mailing of the international search report 04 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

International application No.

PCT/JP2023/003882

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-281502 A (KURARAY CO., LTD.) 07 October 2004 (2004-10-07) claims, example 1	1-13
A	WO 2018/221500 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 December 2018 (2018-12-06) claims, examples 1-10	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/003882

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-160148	A	11 October 2021	CN 113462300	A
				KR 10-2021-0122142	A
				TW 202140622	A
JP	2002-331589	A	19 November 2002	US 2002/0170939	A1
				claims, paragraphs [0034]-[0038], [0064], example 5	
				EP 1238800	A2
				CN 1374192	A
JP	2019-100837	A	24 June 2019	(Family: none)	
JP	2017-175201	A	28 September 2017	(Family: none)	
JP	2006-137011	A	01 June 2006	US 2008/0107833	A1
				claims, examples 1, 2	
				WO 2006/051693	A1
				CN 101056758	A
				TW 200621480	A
				KR 10-2007-0085861	A
JP	2004-281502	A	07 October 2004	(Family: none)	
WO	2018/221500	A1	06 December 2018	US 2020/0114623	A1
				claims, examples 1-10	
				CN 110691697	A
				KR 10-2020-0014329	A
				TW 201902695	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J 5/18(2006.01)i; B32B 7/028(2019.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; H01P 1/00(2006.01)i; H01P 7/08(2006.01)i FI: C08J5/18 CEZ; B32B27/30 D; B32B27/36; H01P1/00 Z; H01P7/08; B32B7/028</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J5/18; B32B7/028; B32B27/30; B32B27/36; H01P1/00; H01P7/08</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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																			
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																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-160148 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲、段落 [0169]、[0175]、比較例1、3</td> <td>1-6, 8-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落 [0095]</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-331589 A（株式会社クラレ）19.11.2002（2002 - 11 - 19） 特許請求の範囲、段落 [0030]、[0048]、実施例5</td> <td>1-2, 4-6, 8-9, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3, 7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-100837 A（日本電信電話株式会社）24.06.2019（2019 - 06 - 24） 段落 [0002] - [0003]</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-175201 A（三井化学株式会社）28.09.2017（2017 - 09 - 28） 段落 [0025]、図1、3</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-137011 A（株式会社クラレ）01.06.2006（2006 - 06 - 01） 特許請求の範囲、実施例1 - 2</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-281502 A（株式会社クラレ）07.10.2004（2004 - 10 - 07） 特許請求の範囲、実施例1</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2021-160148 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲、段落 [0169]、[0175]、比較例1、3	1-6, 8-9, 13	Y	段落 [0095]	3	X	JP 2002-331589 A（株式会社クラレ）19.11.2002（2002 - 11 - 19） 特許請求の範囲、段落 [0030]、[0048]、実施例5	1-2, 4-6, 8-9, 13	Y		3, 7	Y	JP 2019-100837 A（日本電信電話株式会社）24.06.2019（2019 - 06 - 24） 段落 [0002] - [0003]	7	Y	JP 2017-175201 A（三井化学株式会社）28.09.2017（2017 - 09 - 28） 段落 [0025]、図1、3	7	A	JP 2006-137011 A（株式会社クラレ）01.06.2006（2006 - 06 - 01） 特許請求の範囲、実施例1 - 2	1-13	A	JP 2004-281502 A（株式会社クラレ）07.10.2004（2004 - 10 - 07） 特許請求の範囲、実施例1	1-13
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																											
X	JP 2021-160148 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲、段落 [0169]、[0175]、比較例1、3	1-6, 8-9, 13																											
Y	段落 [0095]	3																											
X	JP 2002-331589 A（株式会社クラレ）19.11.2002（2002 - 11 - 19） 特許請求の範囲、段落 [0030]、[0048]、実施例5	1-2, 4-6, 8-9, 13																											
Y		3, 7																											
Y	JP 2019-100837 A（日本電信電話株式会社）24.06.2019（2019 - 06 - 24） 段落 [0002] - [0003]	7																											
Y	JP 2017-175201 A（三井化学株式会社）28.09.2017（2017 - 09 - 28） 段落 [0025]、図1、3	7																											
A	JP 2006-137011 A（株式会社クラレ）01.06.2006（2006 - 06 - 01） 特許請求の範囲、実施例1 - 2	1-13																											
A	JP 2004-281502 A（株式会社クラレ）07.10.2004（2004 - 10 - 07） 特許請求の範囲、実施例1	1-13																											
<p><input checked="" 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。</p>																													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.04.2023</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>増永 淳司 4F 4511</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																												

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/221500 A1 (パナソニック IP マネジメント株式会社) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06) 請求の範囲、実施例 1 - 1 0	1-13
.....		

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/JP2023/003882

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-160148 A	11.10.2021	CN 113462300 A KR 10-2021-0122142 A TW 202140622 A	
JP 2002-331589 A	19.11.2002	US 2002/0170939 A1 Claims, [0034]-[0038], [0064], Example 5 EP 1238800 A2 CN 1374192 A	
JP 2019-100837 A	24.06.2019	(ファミリーなし)	
JP 2017-175201 A	28.09.2017	(ファミリーなし)	
JP 2006-137011 A	01.06.2006	US 2008/0107833 A1 Claims, Examples 1-2 WO 2006/051693 A1 CN 101056758 A TW 200621480 A KR 10-2007-0085861 A	
JP 2004-281502 A	07.10.2004	(ファミリーなし)	
WO 2018/221500 A1	06.12.2018	US 2020/0114623 A1 Claims, Examples 1-10 CN 110691697 A KR 10-2020-0014329 A TW 201902695 A	