

(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
2024年5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/095642 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/034982

(22) 国際出願日:

2023年9月26日(26.09.2023)

(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 2022-175012 2022年10月31日(31.10.2022) 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). 柴野 美代子 (SHIBANO, Miyoko); 〒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). ▲高▼橋 慶太 (TAKAHASHI, Keita); 〒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, MU, 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, 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))

(54) Title: POLYMER FILM AND LAMINATE

(54) 発明の名称: ポリマーフィルム及び積層体

(57) Abstract: A polymer film in which the proportion of a first moisture permeability to a second moisture permeability is higher than 1.00, the first moisture permeability being the moisture permeability at 80°C and a relative humidity of 90% along a first direction, which is parallel to the main surfaces, and the second moisture permeability being the moisture permeability at 80°C and a relative humidity of 90% along a second direction, which is the thickness direction orthogonal to the first direction; and an application of the polymer film.

(57) 要約: 主面に平行な第1方向の80°C、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80°C、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、第2透湿量に対する第1透湿量の比率が1.00より大きい、ポリマーフィルム及びその応用。



WO 2024/095642 A1

明 細 書

発明の名称：ポリマーフィルム及び積層体

技術分野

[0001] 本開示は、ポリマーフィルム及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、通信機器に使用される周波数は非常に高くなる傾向にある。高周波帯域における伝送損失を抑えるため、回路基板に用いられる絶縁材料の比誘電率と誘電正接とを低くすることが要求されている。回路基板を構成する部材として銅張積層板が好適に用いられ、銅張積層板の製造には、ポリマーフィルムが好適に用いられる。

[0003] 例えば、特開平6-297648号公報には、高透湿度フィルム層(A)と低透湿度フィルム層(B)との積層フィルムであって、高透湿度フィルム層(A)および低透湿度フィルム層(B)のJIS Z0208に基づく温度40℃、相対湿度90%RHにおける透湿度($g/m^2 \cdot 24hr$)をそれぞれPa、Pbとするとき、Paが300以上、Pbが100以上、PaがPbの3倍以上である水分移行性積層フィルムが記載されている。

[0004] 特開2017-213721号公報には、透湿性の基材シートと、基材シートに積層され、ポリビニルアルコールからなる透湿吸水層と、を備え、透湿吸水層は、層厚が3.5 μm 以上、JIS P8117に基づく王研式透気度が99999秒/100ml以上、気温25℃、湿度50%におけるJIS A1324に基づく透湿抵抗が300 $m^2 \cdot h \cdot mmHg/g$ 以上である積層シートが記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 通常、銅張積層板は、ポリマーフィルムの表面に銅箔を積層することによって製造される。また、配線基板は、銅張積層板と配線基材とを、銅張積層板におけるポリマーフィルムと配線基材とが接するように重ね合わせること

によって製造される。配線基板を製造する場合には、密着性の観点から、配線基材の表面に形成されている段差に対してポリマーフィルムが追従して変形することが求められている。

一方、銅張積層板に、配線基材に対する段差追従性に優れるポリマーフィルムを用いた場合に、電子部品を実装する際に行うリフローはんだ付け工程において、層間剥離が生ずる場合があった。このため、配線基材に対する段差追従性を有することと、リフローはんだ付けの際の密着性に優れること（すなわち、耐熱性に優れること）との両立が求められていた。

[0006] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、段差追従性及び耐熱性に優れるポリマーフィルムを提供することである。

また、本発明の他の実施形態が解決しようとする課題は、上記ポリマーフィルムを用いた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

[0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1>

主面に平行な第1方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、

第2透湿量に対する第1透湿量の比率が1.00より大きい、ポリマーフィルム。

<2>

誘電正接が0.01以下である、<1>に記載のポリマーフィルム。

<3>

アスペクト比が1.1以上の物質を含む、<1>に記載のポリマーフィルム。

<4>

第1方向における物質の吸光度を第1吸光度とし、第2方向における物質の吸光度を第2吸光度とした場合に、

第2吸光度に対する第1吸光度の比率が1.00より大きい、<3>に記載のポリマーフィルム。

<5>

層Aと、層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載のポリマーフィルム。

<6>

層A及び層Bの少なくとも一方は、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含む、<5>に記載のポリマーフィルム。

<7>

誘電正接が0.01以下であるポリマーは、液晶ポリマーを含む、<6>に記載のポリマーフィルム。

<8>

液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルアミドを含む、<7>に記載のポリマーフィルム。

<9>

層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含み、

層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を含む、<5>~<8>のいずれか1つに記載のポリマーフィルム。

<10>

温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50μmとして換算した場合に560g/(m²・day)より大きい層を含み、

誘電正接が0.01以下である、ポリマーフィルム。

<11>

温度25℃、相対湿度80%における吸湿率が2.5%以下である、<10>

に記載のポリマーフィルム。

<12>

層Aと、層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを含み、

層A及び層Bの少なくとも一方が温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50 μ mとして換算した場合に560g/(m²·day)より大きい層である、<10>又は<11>に記載のポリマーフィルム。

<13>

層A及び層Bの少なくとも一方は、空隙を含む、<12>に記載のポリマーフィルム。<14>

層A及び層Bの少なくとも一方は、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含む、<12>又は<13>に記載のポリマーフィルム。

<15>

誘電正接が0.01以下であるポリマーは、液晶ポリマーを含む、<14>に記載のポリマーフィルム。

<16>

液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルアミドを含む、<15>に記載のポリマーフィルム。

<17>

層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含み、

層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を含む、<12>~<16>のいずれか1つに記載のポリマーフィルム。

<18>

<1>~<17>のいずれか1つに記載のポリマーフィルムと、ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に配置された金属層又は金属配線と、を含む積層体。

<19>

ポリマーフィルムと、金属層又は金属配線との剥離強度は、0.5kN/m以上である<18>に記載の積層体。

発明の効果

[0008] 本発明の一実施形態によれば、段差追従性及び耐熱性に優れるポリマーフ

ィルムを提供することができる。

また、本発明の他の実施形態によれば、上記ポリマーフィルムを用いた積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

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。

また、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「（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用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

また、本明細書中の「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。

さらに、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

また、本開示における重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、特に断りのない限り、TSK gel SuperHM-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。

[0010] [ポリマーフィルム]

本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、主面に平行な第1方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、第2透湿量に対する第1透湿量の比率が1.00より大きい。

本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムは、温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50 μm として換算した場合に560g / ($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)より大きい層を含み、誘電正接が0.01以下である。

[0011] 本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、段差追従性及び耐熱性に優れるポリマーフィルムを提供できることを見出した。

上記効果が得られる詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推測される。

本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムでは、第2透湿量に対する第1透湿量の比率が1.00より大きい。これにより、主面に平行な第1方向へ水分が抜けやすく、ポリマーフィルム内部に水分が溜まりにくい。そのため、水分が加熱によって気化することによって生じる層間剥離を抑制することができると考えられる。

また、本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムでは、温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50 μm として換算した場合に560g / ($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)より大きい層が含まれており、ポリマーフィルムの内部での水分の拡散速度が速いため、水分が局所的に溜まりにくく水分が抜け

やすい。そのため、水分が加熱によって気化することによって生じる層間剥離を抑制することができると考えられる。

本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルム及び第2実施形態に係るポリマーフィルムではいずれも、水分が加熱によって気化することによって生じる層間剥離を抑制することができ、耐熱性に優れる。

[0012] これに対して、特開平6-297648号公報及び特開2017-213721号公報には、段差追従性及び耐熱性の両立に着目した記載はない。

[0013] <<第1実施形態>>

本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、主面に平行な第1方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、第2透湿量に対する第1透湿量の比率が1.00より大きい。これにより、主面に平行な第1方向へ水分が抜けやすく、ポリマーフィルム内部に水分が溜まりにくい。

なお、「主面」とは、ポリマーフィルムにおける面積の最も大きい面を指し、一般にフィルムは互いに向き合う2つの面を有している。また、「第1方向」は、主面に平行な面内方向であり、「第2方向」はフィルム厚み方向である。

[0014] 耐熱性をより向上させる観点から、第2透湿量に対する第1透湿量の比率は1.50以上であることが好ましく、2.00以上であることがより好ましい。上記比率の上限值は特に限定されず、例えば、100である。

[0015] 本開示において、第1透湿量及び第2透湿量は、以下の方法で測定される。

[0016] ポリマーフィルム全体の透湿度は、銅張積層板の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥して得られたポリマーフィルムを用いて測定される。

また、各層の透湿度は、以下の方法で測定される。まず、両面銅張積層板のうち一方の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄した後に、不

要な層をカミソリで削り取る。もう一方の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄する。各層の透湿度は、乾燥して得られた部分を用いて測定される。また、透湿度は、膜厚に応じて変化するため、実測した透湿度に実測した膜厚を乗じ、それを50で除して「膜厚50 μm として換算した場合の透湿度」とする。

[0017] (第1の透湿度)

銅張積層板の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥させ、ポリマーフィルムを得る。得られたポリマーフィルムを積層した後、真空プレス装置を用いて熱圧着してブロック状の試料を作製し、得られた試料をフィルムの法線方向に切削し、研磨して厚さ1mmの評価用試料を作製する。評価用試料を、塩化カルシウムを入れた内径20mm ϕ の透湿カップにセットし、温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%の恒温恒湿装置中に240時間置いた前後の質量変化から、第1の透湿度を求めることができる。

[0018] (第2の透湿度)

JIS Z 0208:1976の透湿度試験(カップ法)を参考に、塩化カルシウムを入れた内径20mm ϕ の透湿カップにポリマーフィルムをセットし、温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%の恒温恒湿装置中に24時間置いた前後の質量変化から、第2の透湿度を求めることができる。

[0019] 第2透湿量に対する第1透湿量の比率を1.00より大きくする方法としては、例えば、ポリマーフィルムの内部に、アスペクト比が1.1以上の物質を添加し面配向を進める方法；ポリマーフィルムの内部、又は、ポリマーフィルムと金属箔との界面付近に、面内方向に延びる空隙や溝を形成する方法；ポリマーフィルムの内部に、中空の繊維等を埋め込む方法等が挙げられる。

[0020] 本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、誘電正接が0.01以下であることが好ましく、0.005以下であることがより好ましく、0を超え0.003以下であることがさらに好ましい。

[0021] 本開示において、誘電正接は、以下の方法により測定するものとする。

誘電正接の測定は、周波数10GHzで共振摂動法により実施する。ネットワークアナライザ（Agilent Technology社製「E8363B」）に10GHzの空洞共振器（（株）関東電子応用開発製「CP531」）を接続し、空洞共振器にポリマーフィルムを挿入し、温度25℃、湿度60%RH環境下、96時間の挿入前後の共振周波数の変化から誘電正接を測定する。

- [0022] 第2透湿量に対する第1透湿量の比率を1.00より大きくする観点から、本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、アスペクト比が1.1以上の物質を含むことが好ましい。
- [0023] アスペクト比は物質の短径に対する長径の比であり、例えば、物質の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。
- [0024] アスペクト比が1.1以上の物質において、物質の種類は特に限定されず、有機フィラー又は無機フィラーが好ましく、例えば、カーボンナノチューブ、層状粘土鉱物が挙げられる。層状粘土鉱物としては、スメクタイト（ヘクトライト、サポナイト、スチブンスイト、バイデライト、モンモリロナイト）、マイカ等が挙げられ、天然物であってもよく、化学的に合成したものであってもよく、置換体、誘導体又は混合物であってもよい。
- [0025] 第2透湿量に対する第1透湿量の比率を1.00より大きくする観点から、物質のアスペクト比は、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましい。アスペクト比の上限値は特に限定されず、例えば、10,000である。
- [0026] アスペクト比が1.1以上の物質の含有量は、段差追従性及び耐熱性の観点から、ポリマーフィルムの全質量に対して、5体積%～70体積%であることが好ましく、10体積%～50体積%であることがより好ましい。
- [0027] 本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、第1方向における上記物質の吸光度を第1吸光度とし、第2方向における上記物質の吸光度を第2吸光度とした場合に、第2吸光度に対する第1吸光度の比率が1.00より大きいことが好ましい。以下、第2吸光度に対する第1吸光度の比率を二色

比ともいう。

[0028] 本開示において、二色比は、以下の方法で測定される。

[0029] フィルムに含まれるアスペクト比が1.1以上の物質の二色比は、以下に示す偏光ATR-IR法を用い、上記物質由来の特性吸収を用いて、面内の吸光度（第1吸光度）、および面外の吸光度（第2吸光度）の比から、第1吸光度／（第2吸光度×2）で算出することができる。

[0030] 1回反射のATRプリズムMKII Golden Gate Single Reflection ATR System（ゲルマニウム結晶、入射角45°、Specac社製）、およびワイヤーグリッド偏光子を備えたフーリエ変換赤外分光装置NICOLET 6700（サーモフィッシャー製）を用い、温度25℃、相対湿度60%の環境において、サンプル表面と平行な偏波で測定した吸収強度を第1強度、垂直な偏波で測定した吸収強度を第2強度とする。なお、試料の押し付け圧力は、押し付け治具と試料の間にシリコンゴムを挟むことで、試料とプリズムとの密着再現性を得ることができる。

[0031] 本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、1層であってもよく、2層以上であってもよく、段差追従性及び耐熱性の観点から、2層以上であることが好ましい。すなわち、本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、層Aと、層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを含むことが好ましい。層Bは、表面層（最外層）であることが好ましい。

[0032] 層A及び層Bに含まれる成分は特に限定されないが、少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。層A及び層Bの少なくとも一方は、ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含むことが好ましい。

[0033] 層A及び層Bは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0034] 誘電正接が0.01以下であるポリマーの誘電正接は、ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、0.005以下であることが好ましく、0を超え0

、0.03以下であることがより好ましい。

[0035] 誘電正接が0.01以下であるポリマーとしては、例えば、液晶ポリマー、フッ素樹脂、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、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、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、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

[0036] ー液晶ポリマーー

ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、誘電正接が0.01以下であるポリマーは、液晶ポリマーであることが好ましい。すなわち、層A及び層Bの少なくとも一方は、液晶ポリマーを含むことが好ましい。

[0037] 液晶ポリマーの種類は特に限定されず、公知の液晶ポリマーを用いることができる。

また、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、サーモトロピック液晶の場合は、450℃以下の温度で溶融するものであることが好ましい。

[0038] 液晶ポリマーとしては、例えば、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、及び、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が挙げられる。

[0039] また、液晶ポリマーは、液晶性の観点から、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。

[0040] さらに、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、さらにイミド結合、カルボジイミド結合、イソシアヌレート結合等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。

[0041] 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。

[0042] 液晶ポリマーとしては、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。

[0043] 液晶ポリマーの融点は、250℃以上であることが好ましく、250℃～350℃であることがより好ましく、260℃～330℃であることがさらに好ましい。

[0044] 本開示において、融点は、示差走査熱量分析装置を用いて測定される。例えば、製品名「DSC-60A Plus」（島津製作所製）を用いて測定される。なお、測定における昇温速度は10℃/分とする。

[0045] 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であることがさらに好ましく、5,000～30,000であることが特に好ましい。

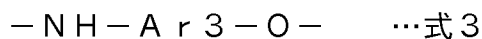
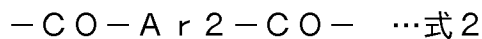
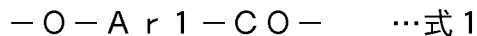
[0046] 液晶ポリマーは、誘電正接をより低下させる観点から、芳香族ポリエステルアミドを含むことが好ましい。すなわち、層A及び層Bの少なくとも一方は、芳香族ポリエステルアミドを含むことが好ましい。

[0047] 芳香族ポリエステルアミドとは、少なくとも1つの芳香環を有し、かつ、エステル結合及びアミド結合を有する樹脂である。中でも、耐熱性の観点から、芳香族ポリエステルアミドは、全芳香族ポリエステルアミドであることが好ましい。

[0048] 芳香族ポリエステルアミドは、結晶性ポリマーであることが好ましい。本開示に係るポリマーフィルムは、結晶性の芳香族ポリエステルアミドを含むことが好ましい。フィルムに含まれる芳香族ポリエステルアミドが結晶性であることで、誘電正接がより低下する。

なお、結晶性ポリマーとは、示差走査熱量測定（DSC）において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するものをいう。具体的には、例えば、昇温速度10℃/minで測定した際の吸熱ピークの半値幅が10℃以内であることを意味する。半値幅が10℃を超えるポリマー及び明確な吸熱ピークが認められないポリマーは、非晶性ポリマーとして結晶性ポリマーと区別される。

[0049] 芳香族ポリエステルアミドは、下記式1で表される構成単位、下記式2で表される構成単位、及び下記式3で表される構成単位を含むことが好ましい。



式1～式3中、Ar1、Ar2、及びAr3はそれぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニリレン基を表す。

以下、式1で表される構成単位等を、「単位1」等ともいう。

[0050] 単位1は、例えば、原料として芳香族ヒドロキシカルボン酸を用いることにより、導入することができる。

単位2は、例えば、原料として芳香族ジカルボン酸を用いることにより、導入することができる。

単位3は、例えば、原料として芳香族ヒドロキシルアミンを用いることにより、導入することができる。

[0051] 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、及び芳香族ヒドロキシル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。

[0052] 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縮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及び芳香族ヒドロキシルアミンをそれぞれ、アシル化物に置き換えることができる。

芳香族ヒドロキシルアミンの重縮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をアシル化物に置き換えることができる。

[0053] 式1中、Ar1は、p-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、又は4,4'-ビフェニレン基であることが好ましく、2,6-ナフチレン基であることがより好ましい。

[0054] Ar1がp-フェニレン基である場合、単位1は、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸に由来する構成単位である。

Ar1が2,6-ナフチレン基である場合、単位1は、例えば、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する構成単位である。

Ar1が、4,4'-ビフェニレン基である場合、単位1は、例えば、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である。

[0055] 式2中、Ar2は、p-フェニレン基、m-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基であることが好ましく、m-フェニレン基であることがより好ましい。

[0056] Ar2がp-フェニレン基である場合、単位2は、例えば、テレフタル酸に由来する構成単位である。

Ar2がm-フェニレン基である場合、単位2は、例えば、イソフタル酸に由来する構成単位である。

Ar2が2,6-ナフチレン基である場合、単位2は、例えば、2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である。

[0057] 式3中、Ar3は、p-フェニレン基又は4,4'-ビフェニレン基であることが好ましく、p-フェニレン基であることがより好ましい。

[0058] Ar3がp-フェニレン基である場合、単位2は、例えば、p-アミノフェノールに由来する構成単位である。

Ar3が4,4'-ビフェニレン基である場合、単位2は、例えば、4-アミノ-4'-ヒドロキシビフェニルに由来する構成単位である。

[0059] 単位1、単位2、及び単位3の合計含有量に対して、単位1の含有量は、30モル%以上であることが好ましく、単位2の含有量は、35モル%以下であることが好ましく、単位3の含有量は35モル%以下であることが好ま

しい。

単位1の含有量は、単位1、単位2、及び単位3の合計含有量に対して、30モル%～80モル%であることがより好ましく、30モル%～60モル%であることがさらに好ましく、30モル%～40モル%であることが特に好ましい。

単位2の含有量は、単位1、単位2、及び単位3の合計含有量に対して、10モル%～35モル%であることが好ましく、20モル%～35モル%であることがさらに好ましく、30モル%～35モル%であることが特に好ましい。

単位3の含有量は、単位1、単位2、及び単位3の合計含有量に対して、10モル%～35モル%であることが好ましく、20モル%～35モル%であることがさらに好ましく、30モル%～35モル%であることが特に好ましい。

なお、各構成単位の合計含有量は、各構成単位の物質量（モル）を合計した値である。各構成単位の物質量は、芳香族ポリエステルアミドを構成する各構成単位の質量を、各構成単位の式量で割ることにより算出される。

[0060] 単位2の含有量と単位3の含有量との比率は、 $[\text{単位2の含有量}] / [\text{単位3の含有量}]$ （モル/モル）で表した場合に、好ましくは $0.9 / 1 \sim 1 / 0.9$ 、より好ましくは $0.95 / 1 \sim 1 / 0.95$ 、さらに好ましくは $0.98 / 1 \sim 1 / 0.98$ である。

[0061] なお、芳香族ポリエステルアミドは、単位1～単位3をそれぞれ独立に、2種以上有してもよい。また、芳香族ポリエステルアミドは、単位1～単位3以外の他の構成単位を有してもよい。他の構成単位の含有量は、全構成単位の合計含有量に対して、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。

[0062] 芳香族ポリエステルアミドは、芳香族ポリエステルアミド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。

[0063] 芳香族ポリエステルアミド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であることがさらに好ましく、5,000~30,000であることが特に好ましい。

[0064] フッ素樹脂-

誘電正接が0.01以下であるポリマーは、耐熱性、及び、力学的強度の観点から、フッ素樹脂であってもよい。

[0065] 本開示において、フッ素樹脂の種類は特に限定されず、公知のフッ素樹脂を用いることができる。

[0066] フッ素樹脂としては、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に由来す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。また、フッ素樹脂としては、フッ素化 α -オレフィンモノマーに由来する構成単位と、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に由来する構成単位と、を含むコポリマーが挙げられる。

[0067] フッ素化 α -オレフィンモノマーとしては、 $CF_2=CF_2$ 、 $CHF=CF_2$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CHCl=CHF$ 、 $CClF=CF_2$ 、 $CCl_2=CF_2$ 、 $CClF=CClF$ 、 $CHF=CCl_2$ 、 $CH_2=CClF$ 、 $CCl_2=CClF$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CHF$ 、 $CF_3CH=CF_2$ 、 $CF_3CH=CH_2$ 、 $CHF_2CH=CHF$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、及びパーフルオロ（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、及びパーフルオロオクチルビニルエーテル）が挙げられる。中でも、フッ素化 α -オレフィンモノマーは、テトラフルオロエチレン（ $CF_2=CF_2$ ）、クロロトリフルオロエチレン（ $CClF=CF_2$ ）、（パーフルオロブチル）エチレン、フッ化ビニリデン（ $CH_2=CF_2$ ）、及び、ヘキサフルオロプロピレン（ $CF_2=CF_2$ ）よりなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーであることが好ましい。

非フッ素化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。

[0068] フッ素樹脂としては、例えば、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）（FEP）、ポリ（テトラフルオロエチレン-プロピレン）（FEPM）、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）、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）（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、及びパーフルオロポリオキセタンが挙げられる。

[0069] フッ素樹脂は、フッ素化エチレン又はフッ素化プロピレンに由来する構成単位を有していてもよい。

フッ素樹脂は、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。

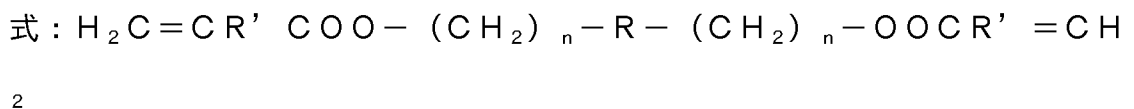
[0070] フッ素樹脂は、FEP、PFA、ETFE、又は、PTFEであることが好ましい。

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る。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・ソレクシス (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。

[0071] フッ素樹脂は、PTFEを含むことがより好ましい。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であってもよい。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。

[0072] フッ素樹脂は、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)アクリロイルオキシ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、



で表すことができる。式中、Rは、フッ素化 α -オレフィンモノマーに由来する構成単位を含む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。

[0073] フッ素樹脂上の(メタ)アクリロイルオ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)アクリロイルオ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、デュポン社製のバイトンBが挙げられる。

[0074] 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物ー

誘電正接が0.01以下であるポリマーは、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物であってもよい。

[0075] 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モノマーに由来する構成単位を有する熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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としては、特に制限はなく、環状脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート化合物、環状脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリルアミド化

合物、環状脂肪族炭化水素基を有するビニル化合物等が挙げられる。中でも、環状脂肪族炭化水素基を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましく挙げられる。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。

[0079] −ポリフェニレンエーテル−

誘電正接が0.01以下であるポリマーは、ポリフェニレンエーテルであってもよい。

ポリフェニレンエーテルは、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。

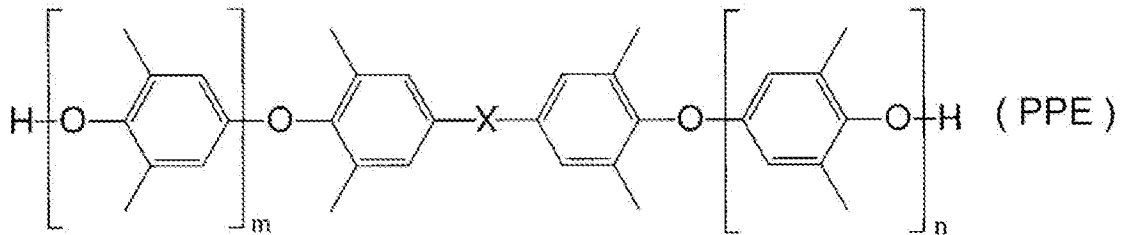
ポリフェニレンエーテルの末端水酸基数は、例えば、ポリフェニレンエーテルの製品の規格値からわかる。また、末端水酸基数は、例えば、ポリフェニレンエーテル1モル中に存在する全てのポリフェニレンエーテルの1分子当たりのフェノール性水酸基の個数の平均値として表される。

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。

[0080] 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、並びに、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)が挙げられる。ポリフェニレンエーテルは、より具体的には、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。

[0081] [化1]



[0082] 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が挙げられる。

[0083] ポリフェニレンエーテルの重量平均分子量(Mw)は、製膜後に熱硬化する場合には、耐熱性、及び、膜形成性の観点から、500~5,000であることが好ましく、500~3,000であることが好ましい。また、熱硬化しない場合には、特に限定されないが、3,000~100,000であることが好ましく、5,000~50,000であることが好ましい。

[0084] -芳香族ポリエーテルケトン-

誘電正接が0.01以下であるポリマーは、芳香族ポリエーテルケトンであってもよい。

[0085] 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。

[0086] 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。

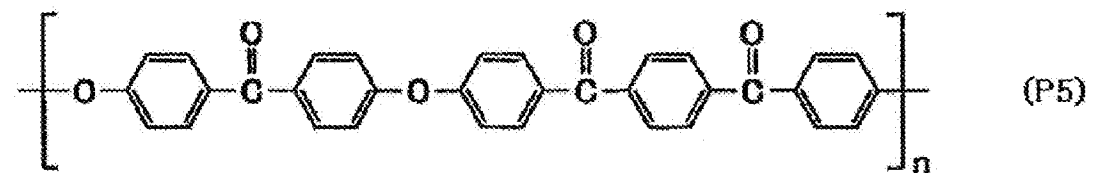
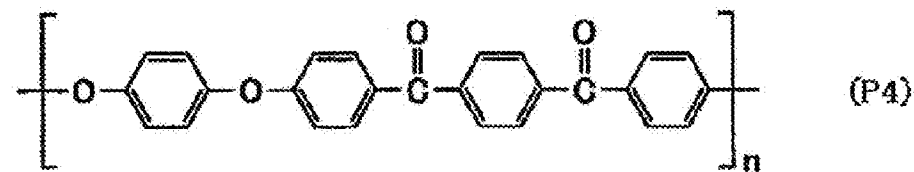
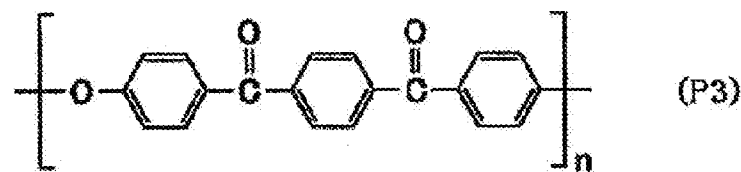
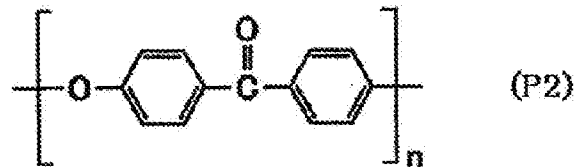
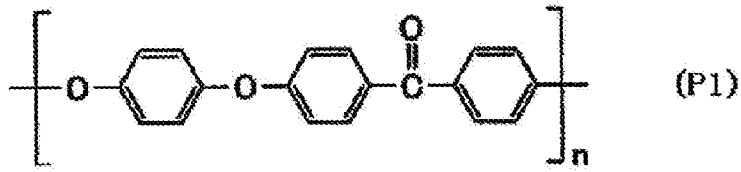
[0087] ポリエーテルエーテルケトンは、芳香族ポリエーテルケトンの1種であり、エーテル結合、エーテル結合、及びカルボニル結合の順に結合が配置されたポリマーである。各結合間は、2価の芳香族基により連結されていることが好ましい。

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。

[0088] 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）、及び下記式（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。

[0089]

[化2]



[0090] 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。

[0091] 誘電正接が0.01以下であるポリマーの含有量は、ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、層Aの全質量に対し、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%~98質量

%であることが特に好ましい。

[0092] 誘電正接が0.01以下であるポリマーの含有量は、ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、層B（層Aと異なる層）の全質量に対し、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%～60質量%であることが特に好ましい。

[0093] また、層A又は層Bは、ポリマーフィルムの誘電正接、及び、段差追従性の観点から、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂は、熱可塑性エラストマーであってもよい。なお、エラストマーとは、弾性変形を示す高分子化合物を表す。すなわち外力を加えたときに、その外力に応じて変形し、かつ外力を除いたときには、短時間に元の形状を回復する性質を有する高分子化合物が該当する。

[0094] 熱可塑性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィンコポリマーからなる樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂）、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、フルオレン環変性ポリカーボネート樹脂、脂環変性ポリカーボネート樹脂、及びフルオレン環変性ポリエステル樹脂が挙げられる。

[0095] 熱可塑性エラストマーとしては、特に限定されず、例えば、スチレン由来の構成繰り返し単位を含むエラストマー（ポリスチレン系エラストマー）、ポリエステル系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリアクリル系エラストマー、シリコン系エラストマー、ポリイミド系エラストマー等が挙げられる。なお、熱可塑性エラストマーは、水添物であってもよい。

[0096] ポリスチレン系エラストマーとしては、スチレンーブタジエーンースチレン

ブロック共重合体（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体（SIS）、ポリスチレン-ポリ（エチレン-プロピレン）ジブロック共重合体（SEB）、ポリスチレン-ポリ（エチレン-プロピレン）-ポリスチレントリブロック共重合体（SEPS）、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体（SEBS）、及びポリスチレン-ポリ（エチレン/エチレン-プロピレン）-ポリスチレントリブロック共重合体（SEEPS）、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体（SIBS）、並びに、これらの水添物が挙げられる。

[0097] 中でも、層A又は層Bは、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、芳香族炭化水素基を有するモノマーに由来する構成単位を含む熱可塑性樹脂を含むことが好ましく、ポリスチレン系エラストマーを含むことがより好ましく、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、又はスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体を含むことがより好ましい。

[0098] 熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されないが、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、層A又は層Bの全質量に対し、30質量%~90質量%であることが好ましく、50質量%~85質量%であることがより好ましい。

[0099] 中でも、層Aをコア層、層Bを段差追従層としての役割を持たせる観点から、層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含み、層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。

[0100] また、層A及び層Bの少なくとも一方は、アスペクト比が1.1以上の物質を含むことが好ましい。層Bが、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を含む場合、層Bが、アスペクト比が1.1以上の物質を含むことが好ましい。

[0101] さらに、層A及び層Bの少なくとも一方は、ポリマー、及び、アスペクト比が1.1以上の物質以外にフィラーを含んでもよい。

[0102] フィラー

フィラーとしては、粒子状でも繊維状のものでもよく、無機フィラーであっても、有機フィラーであってもよいが、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、有機フィラーであることが好ましい。

[0103] 有機フィラーとしては、公知の有機フィラーを用いることができる。

有機フィラーの材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、尿素ホルマリンフィラー、ポリエステル、セルロース、アクリル樹脂、フッ素樹脂、硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリル樹脂、液晶ポリマー、及び、これらを2種以上含む材質が挙げられる。

[0104] また、有機フィラーは、ナノファイバーのような繊維状であってもよく、中空樹脂粒子であってもよい。

[0105] 中でも、有機フィラーとしては、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、フッ素樹脂粒子、ポリエステル系樹脂粒子、ポリエチレン粒子、液晶ポリマー粒子、又は、セルロース系樹脂のナノファイバーであることが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン粒子、ポリエチレン粒子、又は、液晶ポリマー粒子であることがより好ましく、液晶ポリマー粒子であることが特に好ましい。ここで、液晶ポリマー粒子とは、限定的ではないが、液晶ポリマーを重合させ、粉碎機等で粉碎して、粉末状の液晶としたものをいう。液晶ポリマー粒子は、各層の厚みよりも小さいことが好ましい。

[0106] 有機フィラーの平均粒径は、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、5 nm～20 μmであることが好ましく、100 nm～10 μmであることがより好ましい。

[0107] 無機フィラーとしては、公知の無機フィラーを用いることができる。

無機フィラーの材質としては、例えば、BN、Al₂O₃、AlN、TiO₂、SiO₂、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、及び、これらを2種以上含む材質が挙げられる。

中でも、無機フィラーとしては、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、

及び段差追従性の観点から、金属酸化物粒子、又は、繊維が好ましく、シリカ粒子、又は、チタニア粒子、又は、ガラス繊維がより好ましく、シリカ粒子、又は、ガラス繊維が特に好ましい。

無機フィラーの平均粒径は、層A又は層Bの厚みの約20%～約40%であることが好ましく、例えば、層A又は層Bの厚みの25%、30%又は35%にあるものを選択してもよい。粒子、又は、繊維が扁平状の場合には、短辺方向の長さを示す。

また、無機フィラーの平均粒径は、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、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であることがさらに好ましく、25nm～500nmであることが特に好ましい。

[0108] 層A及び層Bはそれぞれ、フィラーを1種のみ含んでいても、2種以上含んでいてもよい。

層Aがフィラーを含む場合、フィラーの含有量は、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、層Aの全質量に対し、10体積%～85体積%であることが好ましく、20体積%～80体積%であることがより好ましく、30体積%～75体積%であることが特に好ましい。

層Bがフィラーを含む場合、フィラーの含有量は、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、層Bの全質量に対し、5体積%～70体積%であることが好ましく、10体積%～60体積%であることがより好ましく、15体積%～50体積%であることが特に好ましい。

[0109] 中でも、層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマー、及び、有機フィラー（好ましくは、液晶ポリマー粒子）、を含み、層Bは、誘電正接が0.01であるポリマー、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂、及びアスペクト比が1.1以上の物質を含むことが好ましい。

[0110] ーその他の添加剤ー

層A及び層Bは、上述した成分以外のその他の添加剤を含んでいてもよい

。

その他の添加剤としては、公知の添加剤を用いることができる。具体的には、例えば、硬化剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤等が挙げられる。

[0111] また、層A及び層Bは、その他の添加剤として、誘電正接が0.01以下であるポリマー以外の樹脂を含んでいてもよい。

誘電正接が0.01以下であるポリマー以外の樹脂の例としては、ポリプロピレン、ポリアミド、液晶ポリエステル以外のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、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液晶ポリエステル以外の熱可塑性樹脂；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。

[0112] 層A及び層Bにおけるその他の添加剤の総含有量は、誘電正接が0.01以下であるポリマーの含有量100質量部に対して、好ましくは25質量部以下であり、より好ましくは10質量部以下であり、さらに好ましくは5質量部以下である。

[0113] 層Aの平均厚みは、特に制限はないが、ポリマーフィルムの誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、5 μm ～90 μm であることが好ましく、10 μm ～70 μm であることがより好ましく、15 μm ～50 μm であることが特に好ましい。

[0114] 層Bの平均厚みは、耐熱性及び段差追従性の観点から、5 μm ～90 μm であることが好ましく、10 μm ～70 μm であることがより好ましく、15 μm ～50 μm であることが特に好ましい。

[0115] 本開示に係るポリマーフィルムにおける各層の平均厚みの測定方法は、以下のとおりである。

[0116] ポリマーフィルムを、ポリマーフィルムの面方向に垂直な面で切断し、その断面において、5点以上厚みを測定し、それらの平均値を平均厚みとする

。

[0117] 本開示に係るポリマーフィルムは、耐熱性及び段差追従性の観点から、上記層A及び上記層Bに加え、層Cをさらに有することが好ましく、上記層Bと、上記層Aと、上記層Cとをこの順で有することがより好ましい。

[0118] <層C>

層Cは、接着層であることが好ましい。すなわち、層Cは、表面層（最外層）であることが好ましい。

[0119] 層Cは、フィルムの誘電正接の観点から、少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。

[0120] 層Cに用いられるポリマーの好ましい態様は、層Aに用いられる、誘電正接が0.01以下のポリマーの好ましい態様と同様である。

[0121] 層Cに含まれるポリマーは、層A又は層Bに含まれるポリマーと同じであってもよく、異なってもよいが、層Aと層Cとの密着性の観点から、層Aに含まれるポリマーと同じであることが好ましい。

[0122] また、層Cは、金属層と層Aとを接着させるため、エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0123] エポキシ樹脂は、多官能エポキシ化合物の架橋体であることが好ましい。多官能エポキシ化合物とは、エポキシ基を2つ以上有する化合物のことをいう。多官能エポキシ化合物におけるエポキシ基の数は、2～4であることが好ましい。

[0124] 特に、層Cは、フィルムの誘電正接、及び、金属層との接着性の観点から、芳香族ポリエステルアミド及びエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0125] 層Cは、フィラーを含んでもよい。

層Cに用いられるフィラーの好ましい態様は、層A又は層Bに用いられるフィラーの好ましい態様と同様である。

[0126] 層Cは、上記以外のその他の添加剤を含んでもよい。

層Cに用いられるその他の添加剤の好ましい態様は、後述する以外、層A又は層Bに用いられるその他の添加剤の好ましい態様と同様である。

[0127] 層Cの平均厚みは、フィルムの誘電正接、及び、金属との密着性の観点から、層A又は層Bの平均厚みよりも薄いことが好ましい。

[0128] 層Aの平均厚み T^A と層Cの平均厚み T^C との比である T^A/T^C の値は、フィルムの誘電正接、及び、金属層との密着性の観点から、1より大きいことが好ましく、2~100であることがより好ましく、2.5~20であることがさらに好ましく、3~10であることが特に好ましい。

層Bの平均厚み T^B と層Cの平均厚み T^C との比である T^B/T^C の値は、フィルムの誘電正接、及び、金属層との密着性の観点から、1より大きいことが好ましく、2~100であることがより好ましく、2.5~20であることがさらに好ましく、3~10であることが特に好ましい。

[0129] さらに、層Cの平均厚みは、フィルムの誘電正接、及び、金属層との密着性の観点から、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $2\mu\text{m}$ ~ $8\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0130] 本開示に係るポリマーフィルムの平均厚みは、強度、及び、金属層との積層体にした際の電気特性（特性インピーダンス）の観点から、 $6\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $12\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20\mu\text{m}$ ~ $80\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0131] ポリマーフィルムの平均厚みは、任意の5箇所について、接着式の膜厚計、例えば、電子マイクロメータ（製品名「KG3001A」、アンリツ社製）を用いて測定し、それらの平均値とする。

[0132] <ポリマーフィルムの物性>

本開示の第1実施形態に係るポリマーフィルムは、温度 25°C 、相対湿度80%における吸湿率が2.5%以下であることが好ましい。

[0133] 吸湿率が2.5%以下であると、ポリマーフィルム内部に水分がたまりにくく、層間剥離が抑制され、耐熱性に優れる。

[0134] ポリマーフィルムの耐熱性をより向上させる観点から、吸湿率は、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることがさらに好まし

い。吸湿率の下限値は特に限定されず、例えば、0.02%である。

[0135] 本開示において、吸湿率は、以下の方法で測定される。

[0136] ポリマーフィルムを温度25℃、相対湿度80%にて24時間調湿後、水分測定器、試料乾燥装置“CA-03”及び“VA-05”（三菱ケミカル（株）製）にてカールフィッシャー法で測定し、水分量（g）を試料質量（g、水分量を含む）で除して算出することができる。

[0137] <<第2実施形態>>

本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムは、温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50μmとして換算した場合に560g/(m²・day)より大きい層を含み、誘電正接が0.01以下である。

[0138] 温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50μmとして換算した場合に560g/(m²・day)より大きい層とするために、このような層を構成する主材料として、自由体積の大きい材料を用いることが好ましい。また、透湿度を、膜厚50μmとして換算した場合に560g/(m²・day)より大きくするために、自由体積を大きくする効果のある添加剤を添加することも有効である。

自由体積の大きい材料としては、例えば、空隙又は気泡を有する材料；ガラス転移温度（T_g）が温度80℃、相対湿度90%を下回るポリマー材料等が挙げられる。

自由体積を大きくする効果のある添加剤としては、例えば、発泡剤、中空粒子、中空繊維等が挙げられる。

[0139] 本開示において、透湿度は、以下の方法で測定される。

[0140] ポリマーフィルム全体の透湿度は、銅張積層板の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥して得られたポリマーフィルムを用いて測定される。

また、各層の透湿度は、以下の方法で測定される。まず、両面銅張積層板のうち一方の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄した後に、不要な層をカミソリで削り取る。もう一方の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去

し、純水で洗浄する。各層の透湿度は、乾燥して得られた部分を用いて測定される。また、透湿度は、膜厚に応じて変化するため、実測した透湿度に実測した膜厚を乗じ、それを50で除して「膜厚50 μm として換算した場合の透湿度」とする。

透湿度は、JIS Z 0208:1976の透湿度試験（カップ法）を参考に、塩化カルシウムを入れた内径20mm ϕ の透湿カップにポリマーフィルムをセットし、温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%の恒温恒湿装置中に24時間置いた前後の質量変化から求めることができる。

[0141] 透湿度は、耐熱性の観点から、膜厚50 μm として換算した場合に580 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であることが好ましく、620 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であることがより好ましく、650 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であることがさらに好ましい。透湿度の上限値は特に限定されず、例えば、2,000 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ である。

[0142] 本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムは、誘電正接が0.01以下であり、0.005以下であることが好ましく、0を超え0.003以下であることがより好ましい。

[0143] 本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムは、温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度80%における吸湿率が2.5%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることがさらに好ましい。吸湿率の下限値は特に限定されず、例えば、0.03%である。

[0144] 吸湿率が2.5%以下であると、ポリマーフィルム内部に水分がたまりにくく、層間剥離が抑制され、耐熱性に優れる。

[0145] 本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムは、1層であってもよく、2層以上であってもよく、段差追従性及び耐熱性の観点から、2層以上であることが好ましい。すなわち、本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムは、層Aと、層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを含むことが好ましく、層A及び層Bの少なくとも一方が、温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50 μm として換算した場合に560 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}$

a y) より大きい層であることが好ましい。層Bは、表面層（最外層）であることが好ましい。

[0146] 層A及び層Bの少なくとも一方は、空隙を含むことが好ましい。空隙が含まれていると、温度80℃、相対湿度90%における透湿度が560g/($m^2 \cdot day$)より大きくなる。空隙の形態は特に限定されず、例えば、気泡、中空粒子、中空繊維、及び溝が挙げられる。

層A又は層Bにおける空隙の割合（空隙率）は、層A又は層Bの全体積に対して、20%~80%であることが好ましく、30%~50%であることがより好ましい。

[0147] 本開示において、空隙率は、以下の方法で測定される。

[0148] ポリマーフィルムをマイクロトームで厚み方向に沿って切削し、断面を走査型電子顕微鏡で観察した。評価対象となる層を観察し、物体がある部分と無い部分との面積比から空隙率を測定する。10箇所の断面における空隙率の平均値を算出して、空隙率を求める。

[0149] 層A及び層Bに含まれる成分は特に限定されないが、少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。層A及び層Bの少なくとも一方は、ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含むことが好ましい。誘電正接が0.01以下であるポリマーの好ましい態様は、本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムに含まれ得る、誘電正接が0.01以下であるポリマーの好ましい態様と同様である。

[0150] 層A及び層Bの少なくとも一方は、液晶ポリマーを含むことが好ましく、芳香族ポリエステルアミドを含むことがより好ましい。

[0151] また、層A又は層Bは、ポリマーフィルムの誘電正接、及び、段差追従性の観点から、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂の好ましい態様は、本開示の第2実施形態に係るポリマーフィルムに含まれ得る、熱可塑性樹脂の好ましい態様と同様である。

[0152] 中でも、層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含み、層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を

含むことが好ましい。

[0153] <ポリマーフィルムの製造方法>

(製膜)

本開示に係るポリマーフィルムの製造方法は、特に制限はなく、公知の方法を参照することができる。

[0154] 製膜方法としては、例えば、共流延法、重層塗布法、共押出法等が好適に挙げられる。中でも、製膜方法は、共流延法であることが好ましい。

[0155] ポリマーフィルムにおける多層構造を共流延法又は重層塗布法により製造する場合、液晶ポリマー等の各層の成分をそれぞれ溶媒に溶解又は分散した層A形成用組成物、層B形成用組成物、層C形成用組成物等を用いて、共流延法又は重層塗布法を行うことが好ましい。

[0156] 溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1-クロロブタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；*p*-クロロフェノール、ペンタクロロフェノール、ペンタフルオロフェノール等のハロゲン化フェノール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル；アセトン、シクロヘキサノン等のケトン；酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート；トリエチルアミン等のアミン；ピリジン等の含窒素複素環芳香族化合物；アセトニトリル、スクシノニトリル等のニトリル；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド、テトラメチル尿素等の尿素化合物；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物；ヘキサメチルリン酸アミド、トリ n -ブチルリン酸等のリン化合物等が挙げられ、それらを2種以上用いてもよい。

[0157] 溶媒としては、腐食性が低く、取り扱い易いことから、非プロトン性化合物、特にハロゲン原子を有しない非プロトン性化合物を主成分とする溶媒が

好ましく、溶媒全体に占める非プロトン性化合物の割合は、好ましくは50質量%~100質量%、より好ましくは70質量%~100質量%、特に好ましくは90質量%~100質量%である。また、上記非プロトン性化合物としては、液晶ポリマーを溶解し易いことから、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン等のアミド又はγ-ブチロラクトン等のエステルを用いることが好ましく、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドンがより好ましい。

[0158] また、溶媒としては、液晶ポリマーを溶解し易いことから、双極子モーメントが3~5である化合物を主成分とする溶媒が好ましく、溶媒全体に占める双極子モーメントが3~5である化合物の割合は、好ましくは50質量%~100質量%、より好ましくは70質量%~100質量%、特に好ましくは90質量%~100質量%である。

上記非プロトン性化合物として、双極子モーメントが3~5である化合物を用いることが好ましい。

[0159] また、溶媒としては、除去し易いことから、1気圧における沸点が220℃以下である化合物を主成分とする溶媒が好ましく、溶媒全体に占める1気圧における沸点が220℃以下である化合物の割合は、好ましくは50質量%~100質量%、より好ましくは70質量%~100質量%、特に好ましくは90質量%~100質量%である。

上記非プロトン性化合物として、1気圧における沸点が220℃以下である化合物を用いることが好ましい。

[0160] また、本開示に係るポリマーフィルムの製造方法は、上記共流延法、重層塗布法及び共押出法等により製造する場合、支持体を使用してもよい。

支持体としては、例えば、金属ドラム、金属バンド、ガラス板、樹脂フィルム又は金属箔が挙げられる。中でも、支持体は、金属ドラム、金属バンド、又は樹脂フィルムが好ましい。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリアミド（PI）フィルムが挙げられ

、市販品の例としては、宇部興産（株）製UーピレックスS及びUーピレックスR、東レデュポン（株）製カプトン、並びに、SKCコーロンPI社製IF30、IF70及びLV300等が挙げられる。

また、支持体は、容易に剥離できるように、表面に表面処理層が形成されていてもよい。表面処理層は、ハードクロムメッキ、フッ素樹脂等を用いることができる。

樹脂フィルム支持体の平均厚みは、特に制限はないが、好ましくは25 μ m以上75 μ m以下であり、より好ましくは50 μ m以上75 μ mである。

[0161] また、流延、又は、塗布された膜状の組成物（塗膜）から溶媒の少なくとも一部を除去する方法としては、特に制限はなく、公知の乾燥方法を用いることができる。

[0162] （延伸）

本開示に係るポリマーフィルムは、分子配向を制御し、熱膨張係数や力学物性を調整する観点で、適宜、延伸を組み合わせることができる。延伸の方法は、特に制限はなく、公知の方法を参照することができ、溶媒を含んだ状態で実施してもよく、乾膜の状態でもよい。溶媒を含んだ状態での延伸は、フィルムを把持して伸長してもよく、伸長せずに乾燥による自己収縮を利用して実施してもよい。延伸は、無機フィラー等の添加によってフィルム脆性が低下した場合に、破断伸度や破断強度を改善する目的で特に有効である。

<用途>

本開示に係るポリマーフィルムは、種々の用途に用いることができる、中でも、プリント配線板などの電子部品用フィルムに好適に用いることができ、フレキシブルプリント回路基板により好適に用いることができる。

また、本開示に係るポリマーフィルムは、金属接着用液晶ポリマーフィルムとして好適に用いることができる。

[0163] [積層体]

本開示に係る積層体は、本開示に係るポリマーフィルムを含む積層体であ

ればよい。本開示に係る積層体は、本開示に係るポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に配置された金属層又は金属配線と、を含むことが好ましく、上記金属層又は金属配線が、銅層又銅配線であることがより好ましい。

[0164] また、本開示に係る積層体は、層A及び層Bを有する本開示に係るポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルムにおける上記層A側の面に配置された金属層又は金属配線とを有することが好ましく、上記金属層又は金属配線が、銅層又銅配線であることがより好ましい。

[0165] また、本開示に係る積層体は、層Bと、層Aと、層Cとをこの順で有する本開示に係るポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルムの層C側の面に配置された金属層又は金属配線とを有することが好ましく、上記金属層又は金属配線が、銅層又銅配線であることがより好ましい。

[0166] ポリマーフィルムの両方の面に金属層又は金属配線が配置される場合、2つの金属層又は金属配線は、同じ材質、厚さ及び形状の金属層又は金属配線であっても、互いに異なる材質、厚さ及び形状の金属層であってもよい。特性インピーダンス調整の観点からは、2つの金属層又は金属配線は、互いに異なる材質及び厚みの金属層又は金属配線であってもよい。

[0167] 上記金属層及び金属配線は、特に制限はなく、公知の金属層及び金属配線であればよいが、例えば、銀層、銀配線、銅層又は銅配線であることが好ましく、銅層又は銅配線であることがより好ましい。

[0168] さらに、特性インピーダンス調整の観点から、層B又は層Cのうち、一方の側に金属層又は金属配線が積層され、他方の側に他のフィルム（好ましくは他のポリマーフィルム）が積層される態様も好ましく挙げられる。

[0169] 上記ポリマーフィルムと上記金属層との剥離強度は、 0.5 kN/m 以上であることが好ましく、 0.7 kN/m 以上であることがより好ましく、 $0.7 \text{ kN/m} \sim 2.0 \text{ kN/m}$ であることがさらに好ましく、 $0.9 \text{ kN/m} \sim 1.5 \text{ kN/m}$ であることが特に好ましい。

[0170] 本開示において、ポリマーフィルムと金属層（例えば、銅層）との剥離強

度は、以下の方法により測定するものとする。

ポリマーフィルムと金属層との積層体から1.0cm幅の剥離用試験片を作製し、フィルムを両面接着テープで平板に固定し、JIS C 5016 (1994) に準じて180°法により、50mm/分の速度で金属層からポリマーフィルムを剥離したときの強度(kN/m)を測定する。

[0171] 金属層は、銀層又は銅層であることが好ましく、銅層であることがより好ましい。銅層としては、圧延法により形成された圧延銅箔、又は、電解法により形成された電解銅箔が好ましく、耐屈曲性の観点から、圧延銅箔であることがより好ましい。

[0172] 金属層、好ましくは銅層の平均厚みは、特に限定されないが、2 μ m~20 μ mであることが好ましく、3 μ m~18 μ mであることがより好ましく、5 μ m~12 μ mであることがさらに好ましい。銅箔は、支持体(キャリア)上に剥離可能に形成されているキャリア付き銅箔であってもよい。キャリアとしては、公知のものを用いることができる。キャリアの平均厚みは、特に限定されないが、10 μ m~100 μ mであることが好ましく、18 μ m~50 μ mであることがより好ましい。

[0173] 層Bの厚みは、金属配線と接着した際に、金属配線の歪みを抑制する観点から、金属層(例えば、銅層)の厚さより大きいことが好ましい。

[0174] 本開示に係る積層体における金属層は、回路パターンを有する金属層であってもよい。

本開示に係る積層体における金属層を、例えば、エッチングにより所望の回路パターンに加工し、フレキシブルプリント回路基板することも好ましい。エッチング方法としては、特に制限はなく、公知のエッチング方法を用いることができる。

実施例

[0175] 以下に実施例を挙げて本開示をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本開示の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。したがって、本開示の範囲は以下

に示す具体例に限定されるものではない。

[0176] 層A、層B、層C、層Dの作製に用いたポリマー及び添加剤（ポリマー以外の成分）、並びに、銅箔の詳細は以下のとおりである。

[0177] <ポリマー>

・LC-A：下記製造方法に従って作製した芳香族ポリエステルアミド（液晶ポリマー）

[0178] -芳香族ポリエステルアミド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に、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸940.9g（5.0モル）、イソフタル酸415.3g（2.5モル）、アセトアミノフェン377.9g（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℃、以下同じ）から140℃まで60分かけて昇温し、140℃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、300℃で30分保持した。その後、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、粉末状の芳香族ポリエステルアミドA1aを得た。芳香族ポリエステルアミドA1aの流動開始温度は、193℃であった。また、芳香族ポリエステルアミドA1aは、全芳香族ポリエステルアミドであった。

芳香族ポリエステルアミドA1a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、冷却した。次いで、粉砕機で粉砕して、粉末状の芳香族ポリエステルアミドA1bを得た。芳香族ポリエステルアミドA1bの流動開始温度は、220℃であった。

芳香族ポリエステルアミドA1bを、窒素雰囲気下、室温から180℃まで1時間25分かけて昇温し、次いで180℃から255℃まで6時間40

分けて昇温し、255℃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、粉末状の芳香族ポリエステルアミドLC-Aを得た。

芳香族ポリエステルアミドLC-Aの流動開始温度は、302℃であった。また、芳香族ポリエステルアミドLC-Aの融点を、示差走査熱量分析装置を用いて測定した結果、311℃であった。芳香族ポリエステルアミドLC-Aの誘電正接は、0.005であった。

[0179] <添加剤>

- ・F-1 (LCP粒子) : 下記製造方法に従って作製した液晶ポリマー粒子
- ・F-2 (SEBS粒子 : 水添スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体粒子、旭化成ケミカルズ(株)製タフテックM1913の凍結粉碎品(平均粒径5.0 μ m(D50))
- ・A-1 (硬化剤) : アミノフェノール型エポキシ樹脂、製品名「JER630」、三菱ケミカル(株)製
- ・F-3 (異方性フィラー1 : 窒化ホウ素、製品名「HP-P1」、JFEミネラル(株)社製、アスペクト比>1.1
- ・F-4 (異方性フィラー2 : 合成雲母、製品名「ME-X22-DS」、片倉コープアグリ(株)社製、アスペクト比>1.1
- ・F-5 (中空粒子) : 製品名「ガラスバブルズiM30K」、スリーエムジャパン(株)社製、平均粒径(D50)16 μ m、アスペクト比1.0
- ・F-6 (異方性中空粒子) : 中空シリカ、殻の厚み30nm、中空率66%、粒径0.95 μ m、アスペクト比3.3
- ・B-1 (発泡剤) : アクリル樹脂微粒子、製品名「ファインスフェアMG-351」、日本ペイント・インダストリアルコーティングス(株)社製、熱分解開始温度250℃

[0180] -F-1 (LCP粒子) の作製-

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89.18g(0.41モル)、テ

レフタル酸 236.06 g (1.42 モル)、4,4-ジヒドロキシビフェニル 341.39 g (1.83 モル) 及び触媒として酢酸カリウムと酢酸マグネシウムを入れた。反応器内のガスを窒素ガスで置換した後、無水酢酸（水酸基に対して 1.08 モル当量）をさらに添加した。窒素ガス気流下、攪拌しながら、室温から 150℃まで 15 分かけて昇温し、150℃で 2 時間還流させた。

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、150℃から 310℃まで 5 時間かけて昇温し、重合物を取り出して室温まで冷却した。得られた重合物を室温から 295℃まで 14 時間かけて昇温し、295℃で 1 時間固相重合した。固相重合後、5 時間かけて室温冷却した。

[0181] ジェットミル（（株）栗本鐵工所製「KJ-200」）を用いて、得られた液晶ポリエステルを粉碎し、F-1（LCP 粒子）を得た。F-1（LCP 粒子）は、メジアン径（D50）7 μm、誘電正接 0.0007、融点 334℃であった。

[0182] <銅箔>

M1：製品名「CF-T9DA-SV-18」、福田金属箔粉工業（株）製、平均厚み 18 μm

M2：製品名「CF-T4X-SV-18」、福田金属箔粉工業（株）製、平均厚み 18 μm

M3：製品名「MT18FL」、三井金属鉱業（株）製、平均厚み 1.5 μm、18 μm キャリア箔付き

[0183] [実施例 1-1～実施例 1-8、実施例 2-1～実施例 2-6、比較例 1～比較例 2]

なお、実施例 1-1～実施例 1-8 は、本開示に係るポリマーフィルムの第 1 実施形態に対応する例であり、実施例 2-1～実施例 2-6 は、本開示に係るポリマーフィルムの第 2 実施形態に対応する例である。

[0184] 一層 C 用溶液の調製

芳香族ポリエステルアミド LC-A 8 部を、N-メチルピロリドン 92

部に加え、窒素雰囲気下、140℃4時間攪拌し、芳香族ポリエステルアミドLC-Aの溶液（固形分濃度8質量%）を得た。

芳香族ポリエステルアミドLC-Aの溶液及び添加剤を、表1に記載の質量比率のポリマー及び添加剤を含む組成になるように混合し、層C用溶液を調製した。

[0185] ー層A用溶液の調製ー

芳香族ポリエステルアミドLC-Aの溶液及び添加剤を、表1に記載の質量比率のポリマー及び添加剤を含む組成になるように混合し、N-メチルピロリドンを加え固形分濃度が25質量%となるように調整し、層A用溶液を得た。

[0186] ー層B用溶液の調製ー

芳香族ポリエステルアミドLC-Aの溶液及び添加剤を、表1に記載の質量比率のポリマー及び添加剤を含む組成になるように混合し、N-メチルピロリドンを加え固形分濃度が20質量%となるように調整し、層B用溶液を得た。

[0187] ー片面銅張積層板の作製ー

得られた層C用溶液、層A用溶液、及び、層B用溶液を、スライドコーターを装備したスロットダイコーターに送液し、表1に記載の銅箔の処理面上に、乾燥後の厚みが表1に記載する厚みになるように流量を調整して3層構成（層C／層A／層B）で塗布した。40℃にて4時間乾燥することにより、塗膜から溶媒を除去した。さらに窒素雰囲気下で室温から300℃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、銅層を有するポリマーフィルム（片面銅張積層板）を得た。

なお、実施例2-1～2-3では、層B用溶液に発泡剤B-1を添加し、窒素雰囲気下での熱処理工程において、B-1を熱分解させることで層B内に空隙を有するポリマーフィルム（片面銅張積層板）を得た。空隙率は、層B用溶液に添加するB-1の添加量で調整した。

また、実施例2-6では、銅箔の処理面上に市販のポリエステル系中空糸

膜を載せ、塗布することで層A内に空洞を有するポリマーフィルム（片面銅張積層板）を得た。

[0188] ー両面銅張積層板の作製ー

表1に記載の銅箔の処理面が片面銅張積層板の層Bと接するように、銅箔と片面銅張積層板をこの順に重ねた。ラミネータ（製品名「真空ラミネータV-130」、ニッコー・マテリアルズ社製）を使用して、140℃及びラミネート圧0.4MPaの条件で1分間のラミネート処理を行い、両面銅張積層板の前駆体を得た。続いて、熱圧着機（製品名「MP-SNL」、（株）東洋精機製作所製）を用いて、得られた両面銅張積層板の前駆体を、200℃及び4MPaの条件で60分間熱圧着することにより、両面銅張積層板を作製した。

[0189] 得られた両面銅張積層板又は片面銅張積層板を用いて、層A及び層Bの温度80℃、相対湿度90%における透湿度、ポリマーフィルムの温度25℃、相対湿度80%における吸湿率、及び、ポリマーフィルムの誘電正接を測定した。測定方法は、以下のとおりである。なお、銅箔M2を用いた場合は、前述の銅張積層板を作製した後に、M2のキャリア箔を剥離して除去し、現れた表面に銅メッキを行うことで、銅張積層板を完成させた。また、パターンニングを伴う場合は、キャリア箔を除去して現れた表面に、公知のドライフィルムレジストを貼合し、公知のフォトファブ리케이션手法によりパターンニングを行った後、銅メッキを行い、さらに残ったドライフィルムレジストを除去することで、所望の配線基板を完成させた。

[0190] <誘電正接>

誘電正接の測定は、周波数10GHzで共振摂動法により実施した。ネットワークアナライザ（Agilent Technology社製「E8363B」）に10GHzの空洞共振器（（株）関東電子応用開発製「CP531」）を接続し、空洞共振器にポリマーフィルムを挿入し、温度25℃、湿度60%RH環境下、96時間の挿入前後の共振周波数の変化から、ポリマーフィルムの誘電正接を測定した。

[0191] <吸湿率>

両面銅張積層板の金属層をエッチングし、ポリマーフィルムを取り出した。

ポリマーフィルムを温度25℃、相対湿度80%にて24時間調湿後、水分測定器、試料乾燥装置“CA-03”及び“VA-05”（三菱ケミカル（株）製）にてカールフィッシャー法で測定し、水分量（g）を試料質量（g、水分量を含む）で除して算出した。

[0192] <透湿度>

ポリマーフィルム全体の透湿度は、銅張積層板の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥して得られたポリマーフィルムを用いて測定した。

また、各層の透湿度は、以下の方法で測定した。まず、両面銅張積層板のうち一方の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄した後に、不要な層をカミソリで削り取る。もう一方の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄した。各層の透湿度は、乾燥して得られた部分を用いて測定した。

[0193] （第1の透湿度）

銅張積層板の銅箔を塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥させ、ポリマーフィルムを得た。得られたポリマーフィルムを積層した後、真空プレス装置を用いて熱圧着してブロック状の試料を作製し、得られた試料をフィルムの法線方向に切削し、研磨して厚さ1mmの評価用試料を作製した。評価用試料を、塩化カルシウムを入れた内径20mmφの透湿カップにセットし、温度80℃、相対湿度90%の恒温恒湿装置中に240時間置いた前後の質量変化から、第1の透湿度を求めた。

[0194] （第2の透湿度）

JIS Z 0208：1976の透湿度試験（カップ法）を参考に、塩化カルシウムを入れた内径20mmφの透湿カップにポリマーフィルムをセットし、温度80℃、相対湿度90%の恒温恒湿装置中に24時間置いた前

後の質量変化から、第2の透湿度を求めた。

[0195] 得られた両面銅張積層板又は片面銅張積層板を用いて、段差追従性及び耐熱性の評価を行った。評価方法は、以下のとおりである。

[0196] <段差追従性>

作製した銅張積層板を用い、外層プレーン（グラウンド層）の4層ストリップライン構造を有するフレキシブル配線基板を作製した。

[0197] -配線基材の形成工程-

公知のフォトファブ리케이션手法により、上記両面銅張積層板の銅箔をパターンニングして、3対の信号線を含む配線基材を作製した。信号線の長さは100mm、幅は特性インピーダンスが50Ωになるように設定した。

[0198] -積層工程-

上記配線基材及び一対の上記片面銅張積層板を用い、片面銅張積層板のフィルム側が配線基材と接するように、片面銅張積層板/配線基材/片面銅張積層板となるように重ねた。真空プレス装置を使用して、プレス温度160℃で積層し、フレキシブル配線基板を作製した。

[0199] 作製したフレキシブル配線基板を用いて、配線の歪みに関する評価を行った。評価方法は以下のとおりである。評価結果を表2に示す。

[0200] フレキシブル配線基板をマイクロトームで切削し、断面を光学顕微鏡で観察し、下記の評価基準に基づいて、配線の歪みを評価した。

A：信号線及びグラウンド線に歪みが認められない。

B：信号線に歪みは認められないが、グラウンド線に歪みが認められる。

C：1対の信号線に歪みが認められる。

D：2対又は3対の信号線に歪みが認められる。

[0201] <耐熱性>

作製した両面銅張積層板を30mm×30mmに切り出し、温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽にて168時間処理した。260℃のオーブンに処理したサンプルを入れた。15分加熱した後のサンプルを剃刀で切削し、断面を光学顕微鏡で観察し、下記の評価基準に基づいて、剥離状態を評価

した。

A：剥離が認められなかった。

B：1 mm以下の幅で剥離が認められた。

C：1 mmより大きい幅で剥離が認められた。

[0202] 表1に、評価結果を示す。表1中、透湿度は、温度80℃、相対湿度90%における膜厚50 μ mとして換算した場合のフィルム厚み方向の透湿度を意味し、単位は「g/(m²·day)」である。吸湿率は、温度25℃、相対湿度80%における吸湿率を意味し、単位は「%」である。「第1透湿量/第2透湿量」は、主面に平行な第1方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、第2透湿量に対する第1透湿量の比率を意味する。二色比は、第1方向におけるアスペクト比1.1以上の物質の吸光度を第1吸光度とし、第2方向におけるアスペクト比1.1以上の物質の吸光度を第2吸光度とした場合に、第2吸光度に対する第1吸光度の比率を意味する。

[0203]

[0204] 表1に示すように、実施例1-1～実施例1-8では、主面に平行な第1方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、第2透湿量に対する第1透湿量の比率が1.00より大きいため、段差追従性及び耐熱性に優れる。

また、実施例2-1～実施例2-6では、温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50μmとして換算した場合に560g/(m²・day)より大きい層を含み、誘電正接が0.01以下であるため、段差追従性及び耐熱性に優れる。

[0205] なお、2022年10月31日に出願された日本国特許出願2022-175012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。また、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された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 主面に平行な第1方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第1透湿量とし、前記第1方向と直交する厚み方向である第2方向の80℃、相対湿度90%における透湿量を第2透湿量とした場合に、前記第2透湿量に対する前記第1透湿量の比率が1.00より大きい、ポリマーフィルム。
- [請求項2] 誘電正接が0.01以下である、請求項1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項3] アスペクト比が1.1以上の物質を含む、請求項1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項4] 前記第1方向における前記物質の吸光度を第1吸光度とし、前記第2方向における前記物質の吸光度を第2吸光度とした場合に、前記第2吸光度に対する前記第1吸光度の比率が1.00より大きい、請求項3に記載のポリマーフィルム。
- [請求項5] 層Aと、前記層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを含む、請求項1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項6] 前記層A及び前記層Bの少なくとも一方は、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含む、請求項5に記載のポリマーフィルム。
- [請求項7] 前記誘電正接が0.01以下であるポリマーは、液晶ポリマーを含む、請求項6に記載のポリマーフィルム。
- [請求項8] 前記液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルアミドを含む、請求項7に記載のポリマーフィルム。
- [請求項9] 前記層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含み、前記層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を含む、請求項5に記載のポリマーフィルム。
- [請求項10] 温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50 μm として換算した場合に560 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ より大きい層を含み、誘電正接が0.01以下である、ポリマーフィルム。

- [請求項11] 温度25℃、相対湿度80%における吸湿率が2.5%以下である、請求項10に記載のポリマーフィルム。
- [請求項12] 層Aと、前記層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを含み、
前記層A及び層Bの少なくとも一方が温度80℃、相対湿度90%における透湿度が、膜厚50μmとして換算した場合に560g/(m²・day)より大きい層である、請求項10に記載のポリマーフィルム。
- [請求項13] 前記層A及び前記層Bの少なくとも一方は、空隙を含む、請求項12に記載のポリマーフィルム。
- [請求項14] 前記層A及び前記層Bの少なくとも一方は、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含む、請求項12に記載のポリマーフィルム。
- [請求項15] 前記誘電正接が0.01以下であるポリマーは、液晶ポリマーを含む、請求項14に記載のポリマーフィルム。
- [請求項16] 前記液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルアミドを含む、請求項15に記載のポリマーフィルム。
- [請求項17] 前記層Aは、誘電正接が0.01以下であるポリマーを含み、
前記層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に基づく構成単位を含む熱可塑性樹脂を含む、請求項12に記載のポリマーフィルム。
- [請求項18] 請求項1～請求項17のいずれか1項に記載のポリマーフィルムと、前記ポリマーフィルムの少なくとも一方の面に配置された金属層又は金属配線と、を含む積層体。
- [請求項19] 前記ポリマーフィルムと、前記金属層又は前記金属配線との剥離強度は、0.5kN/m以上である請求項18に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/034982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i		
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) B32B27/00		
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.
X	WO 2020/235532 A1 (AGC INC.) 26 November 2020 (2020-11-26) claims, paragraphs [0029]-[0038], [0058], examples	1-6, 18-19
X	JP 2022-083294 A (FUJIFILM CORP.) 03 June 2022 (2022-06-03) claims, paragraphs [0017], [0028]-[0029], [0049]-[0063], examples	1-8, 10-16, 18-19
Y		9, 17
Y	WO 2022/163776 A1 (FUJIFILM CORP.) 04 August 2022 (2022-08-04) claims, examples	9, 17
<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 28 November 2023		Date of mailing of the international search report 12 December 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/JP2023/034982

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/235532	A1	26 November 2020	TW	202106730	A	
JP	2022-083294	A	03 June 2022	(Family: none)			
WO	2022/163776	A1	04 August 2022	TW	202239615	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i		
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）） B32B27/00		
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
X	WO 2020/235532 A1 (AGC株式会社) 26.11.2020 (2020-11-26) 請求の範囲,段落0029-0038,0058,実施例	1-6,18-19
X	JP 2022-083294 A (富士フイルム株式会社) 03.06.2022 (2022-06-03) 請求の範囲,段落0017,0028-0029,0049-0063,実施例	1-8,10-16,18-19
Y		9,17
Y	WO 2022/163776 A1 (富士フイルム株式会社) 04.08.2022 (2022-08-04) 請求の範囲,実施例	9,17
<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、一般的な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 28.11.2023	国際調査報告の発送日 12.12.2023	
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） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

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/JP2023/034982

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/235532	A1	26.11.2020	TW	202106730	A	
JP	2022-083294	A	03.06.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/163776	A1	04.08.2022	TW	202239615	A	