

(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5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074765 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 27/12 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/040021

(22) 国際出願日: 2022年10月26日(26.10.2022)

(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 2021-175703 2021年10月27日(27.10.2021) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 澤木 恭平 (SAWAKI, Kyouhei); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 上田 有希 (UEDA, Yuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 奥野 晋吾 (OKUNO, Shingo); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 立道 麻有子 (TATEMICH, Mayuko); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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, 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: COMPOSITION, CIRCUIT BOARD, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物、回路基板、及び、組成物の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition having excellent UV laser processability and satisfactory electrical properties, a circuit board, and a method for producing the composition. The composition comprises a perfluorinated resin and zinc oxide.

(57) 要約: 本開示は、UVレーザ加工性に優れ、かつ電気特性が良好な組成物、回路基板、及び、組成物の製造方法を提供することを目的とする。パーフルオロ系フッ素樹脂及び酸化亜鉛を含有する組成物。

WO 2023/074765 A1

明 細 書

発明の名称：組成物、回路基板、及び、組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、回路基板、及び、組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 通信の高速化に伴い、電気機器、電子機器、通信機器等に用いられる回路基板には、低誘電、低損失の材料が求められている。このような材料としてフッ素樹脂が検討されているが、フッ素樹脂は、紫外線を吸収しにくく、UVレーザ加工性に劣るという点で改善の余地がある。

[0003] 特許文献1には、酸化チタン等をフッ素樹脂に配合し、紫外線吸収性を向上させる手法が記載されている。

[0004] また、特許文献2には、酸化亜鉛をフッ素樹脂に配合し、紫外線遮断機能を付与する手法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2020-37662号公報

特許文献2：特許第5246619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、UVレーザ加工性に優れ、かつ電気特性が良好な組成物、回路基板、及び、組成物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示(1)は、パーフルオロ系フッ素樹脂及び酸化亜鉛を含有する組成物(以下、「本開示の組成物」とも記載する)に関する。

[0008] 本開示(2)は、上記酸化亜鉛の含有量が、上記組成物に対して0.01～5.0質量%である本開示(1)の組成物である。

[0009] 本開示(3)は、上記酸化亜鉛の平均粒子径が、0.01～1.0 μ mであ

る本開示（１）又は（２）の組成物である。

[0010] 本開示（４）は、レーザ顕微鏡観察の画像解析において、上記酸化亜鉛の $10\mu\text{m}$ 以上の塊が 1mm^2 の面積あたり 200 個未満である本開示（１）～（３）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。

[0011] 本開示（５）は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂が、不安定末端基が炭素数 1×10^6 個あたり 200 個未満であり、上記不安定末端基は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂の主鎖末端に存在する $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOC}$
 H_3 、 $-\text{CONH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{OH}$ からなる群より選択する少なくとも 1 種である本開示（１）～（４）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。

[0012] 本開示（６）は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、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）共重合体及びテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種である本開示（１）～（５）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。

[0013] 本開示（７）は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、融点が $240 \sim 340^\circ\text{C}$ である本開示（１）～（６）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。

[0014] 本開示（８）は、上記酸化亜鉛以外の無機フィラーを含有する本開示（１）～（７）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。

[0015] 本開示（９）は、上記無機フィラーが、紫外線吸収性を持たないものである本開示（８）の組成物である。

[0016] 本開示（１０）は、上記無機フィラーが、 25°C 、 1GHz の比誘電率が 5.0 以下、かつ、 25°C 、 1GHz の誘電正接が 0.01 以下のものである本開示（８）又は（９）の組成物である。

[0017] 本開示（１１）は、上記無機フィラーの含有量が、上記組成物に対して 10～60 質量％である本開示（８）～（１０）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。

- [0018] 本開示（１２）は、２５℃、１０ＧＨｚの誘電正接が０．００３以下である本開示（１）～（１１）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。
- [0019] 本開示（１３）は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂の２５℃、１０ＧＨｚの誘電正接に対して、上記組成物の２５℃、１０ＧＨｚの誘電正接の増加率が３３０％以下である本開示（１）～（１２）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。
- [0020] 本開示（１４）は、回路基板の絶縁材料である本開示（１）～（１３）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。
- [0021] 本開示（１５）は、上記回路基板の絶縁材料は、低誘電材料である本開示（１）～（１４）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物である。
- [0022] 本開示（１６）はまた、本開示（１）～（１５）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物と、導電層とを有する回路基板（以下、「本開示の回路基板」とも記載する）に関する。
- [0023] 本開示（１７）は、上記導電層が、金属である本開示（１６）の回路基板である。
- [0024] 本開示（１８）は、上記金属が、上記組成物側の面の表面粗度 R_z が２．０ μm 以下である本開示（１７）の回路基板である。
- [0025] 本開示（１９）は、上記金属が、銅である本開示（１７）又は（１８）の回路基板である。
- [0026] 本開示（２０）は、上記銅が、圧延銅又は電解銅である本開示（１９）の回路基板である。
- [0027] 本開示（２１）は、プリント基板、積層回路基板又は高周波基板である本開示（１６）～（２０）のいずれかとの任意の組み合わせの回路基板である。
- [0028] 本開示（２２）はまた、本開示（１）～（１５）のいずれかとの任意の組み合わせの組成物の製造方法であって、上記パーフルオロ系フッ素樹脂及び上記酸化亜鉛を溶融混練し、上記組成物を得る組成物の製造方法（以下、「本開示の製造方法」とも記載する）に関する。
- [0029] 本開示（２３）はまた、本開示（１）～（１５）のいずれかとの任意の組み

合わせの組成物からなるフッ素樹脂シートの製造方法であって、上記組成物をペースト押出成形又は粉体圧延成形して、上記フッ素樹脂シートを得るフッ素樹脂シートの製造方法（以下、「本開示のフッ素樹脂シートの製造方法」とも記載する）に関する。

発明の効果

[0030] 本開示によれば、UVレーザ加工性に優れ、かつ電気特性が良好な組成物、回路基板、及び、組成物の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0031] 本明細書において、「有機基」は、1個以上の炭素原子を含有する基、又は有機化合物から1個の水素原子を除去して形成される基を意味する。

当該「有機基」の例は、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、
1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、
1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、
1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、
1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、
1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、
1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、
1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、
1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、
1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、
シアノ基、
ホルミル基、
R a O－、
R a C O－、
R a S O₂－、
R a C O O－、
R a N R a C O－、

R^aCONR^a- 、

R^aOCO- 、

R^aOSO_2- 、及び、

$R^aNR^bSO_2-$

(これらの式中、 R^a は、独立して、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアルケニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアルキニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルケニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいシクロアルカジエニル基、

1個以上の置換基を有していてもよいアリール基、

1個以上の置換基を有していてもよいアラルキル基、

1個以上の置換基を有していてもよい非芳香族複素環基、又は、

1個以上の置換基を有していてもよいヘテロアリール基、

R^b は、独立して、 H 又は1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基である)

を包含する。

上記有機基としては、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

[0032] 以下、本開示を具体的に説明する。

[0033] 本開示の組成物は、パーフルオロ系フッ素樹脂及び酸化亜鉛を含有する。

本開示の組成物は、酸化亜鉛を含むことから、パーフルオロ系フッ素樹脂を含んでいるにも関わらず、UVレーザ加工性に優れる。

また、特許文献1に記載された酸化チタン等を配合した場合、パーフルオロ系フッ素樹脂の電気特性が損なわれるおそれがあるが、酸化亜鉛は、電気特性への影響が少ないという利点がある。そのため、UVレーザ加工性に優れるだけでなく、電気特性も良好であるため、高周波基板等に好適な組成物と

なる。なお、酸化亜鉛を含むフッ素樹脂が特許文献 2 に記載されているが、特許文献 2 のフッ素樹脂は農業用ハウスフィルムとして使用されるもので、電気特性の評価はなく、上記利点は示されていなかった。

さらに、酸化亜鉛は、熱に強いため、溶融混練でフッ素樹脂と混合することができる。溶融混練を行うことで、フッ素樹脂中に酸化亜鉛を良好に分散させ、UV レーザ加工性をより向上させることができる。

加えて、本開示の組成物は、パーフルオロ系フッ素樹脂を使用しているため、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）等の他のフッ素樹脂と比較して、良好な電気特性が得られる。

[0034] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、パーフルオロモノマー等の含フッ素モノマーを主成分とする共重合体であって、主鎖を構成する繰返し単位において、炭素原子に結合した水素原子が非常に少ないフッ素樹脂であり、末端構造等、主鎖を構成する繰返し単位以外においては、炭素原子に結合した水素原子を有しても構わない。また、樹脂中の含フッ素モノマーの含有量が 90 mol % 以上であれば、含フッ素モノマー以外のモノマーを共重合しても構わない。含フッ素モノマーの含有量は、好ましくは 95 mol % 以上、より好ましくは 99 mol % 以上であり、100 mol % であってもよい。

上記パーフルオロ系フッ素樹脂としては、パーフルオロモノマーであるテトラフルオロエチレン [T F E] の重合体や、T F E と共重合可能な共重合モノマーとの共重合体等を用いることができる。

なお、本明細書において、上記「パーフルオロモノマー」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなるモノマーを意味する。

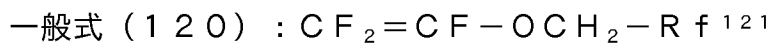
[0035] 上記共重合モノマーとしては、T F E との共重合が可能なもので、かつ主鎖を構成する炭素原子に結合した水素原子を含有しないものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン [H F P] や、後述のフルオロアルキルビニルエーテル、フルオロアルキルエチレン、一般式 (100) : $\text{CH}_2=\text{CFRf}^{101}$ (式中、 Rf^{101} は炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基) で表されるフルオロモノマー、フルオロアルキルアリ

ルエーテル等の含フッ素モノマーが挙げられる。また、含フッ素モノマー以外のモノマーとしては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、無水マレイン酸等が挙げられる。上記共重合モノマーは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

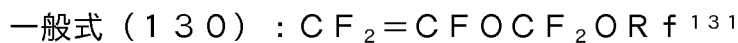
[0036] 上記フルオロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、



(式中、 R^{f111} は、パーフルオロ有機基を表す。) で表されるフルオロモノマー、



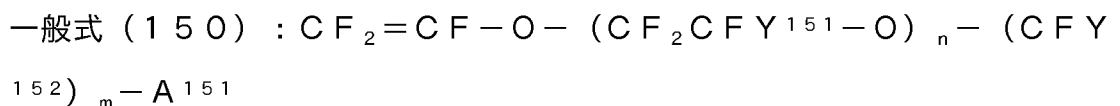
(式中、 R^{f121} は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基) で表されるフルオロモノマー、



(式中、 R^{f131} は炭素数1~6の直鎖又は分岐状パーフルオロアルキル基、炭素数5~6の環状パーフルオロアルキル基、1~3個の酸素原子を含む炭素数2~6の直鎖又は分岐状パーフルオロオキシアルキル基である。) で表されるフルオロモノマー、



(式中、 Y^{f141} はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。 m は1~4の整数である。 n は1~4の整数である。) で表されるフルオロモノマー、及び、



(式中、 Y^{f151} は、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基又はパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、エーテル性の酸素及び $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を含んでもよい。 n は、0~3の整数を表す。 n 個の Y^{f151} は、同一であってもよいし異なってもよい。 Y^{f152} は、フッ素原子、塩素原子又は $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を表す。 m は、1~5の整数を表す。 m 個の Y^{f152} は、同一であってもよいし異なってもよい。 A^{f151} は、 $-\text{SO}_2\text{X}^{\text{f151}}$ 、 $-\text{COZ}^{\text{f151}}$ 又は-

$POZ^{152}Z^{153}$ を表す。 X^{151} は、F、Cl、Br、I、 $-OR^{151}$ 又は $-NR^{152}R^{153}$ を表す。 Z^{151} 、 Z^{152} 及び Z^{153} は、同一又は異なって、 $-NR^{154}R^{155}$ 又は $-OR^{156}$ を表す。 R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 及び R^{156} は、同一又は異なって、H、アンモニウム、アルカリ金属、フッ素原子を含んでも良いアルキル基、アリール基、若しくはスルホニル含有基を表す。)で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

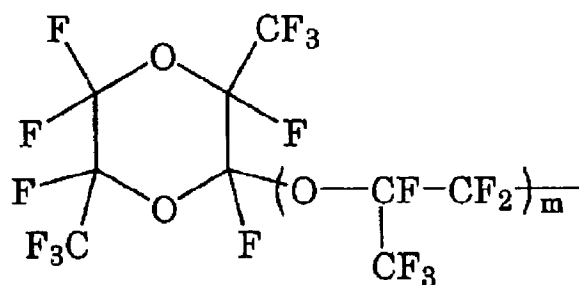
[0037] 本明細書において、上記「パーフルオロ有機基」とは、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基を意味する。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0038] 一般式(110)で表されるフルオロモノマーとしては、 R^{f111} が炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが挙げられる。上記パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

[0039] 一般式(110)におけるパーフルオロ有機基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。

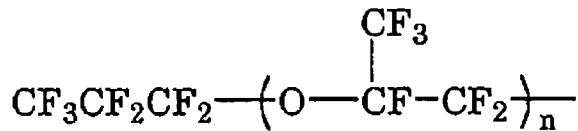
一般式(110)で表されるフルオロモノマーとしては、更に、上記一般式(110)において、 R^{f111} が炭素数4～9のパーフルオロ(アルコキシアルキル)基であるもの、 R^{f111} が下記式：

[0040] [化1]



(式中、 m は、0又は1～4の整数を表す。)で表される基であるもの、 R^{f111} が下記式：

[0041] [化2]



(式中、nは、1～4の整数を表す。)で表される基であるもの等が挙げられる。

[0042] 一般式(110)で表されるフルオロモノマーとしては、なかでも、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE] が好ましく、



(式中、R^{f161}は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるフルオロモノマーがより好ましい。R^{f161}は、炭素数が1～5のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0043] フルオロアルキルビニルエーテルとしては、一般式(160)、(130)及び(140)で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0044] 一般式(160)で表されるフルオロモノマー(PAVE)としては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [PMVE]、パーフルオロ(エチルビニルエーテル) [PEVE]、及び、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE] からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、及び、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

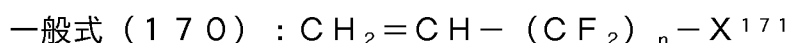
[0045] 一般式(130)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0046] 一般式(140)で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、及び、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0047] 一般式 (150) で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{SO}_2\text{F})_2$ からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

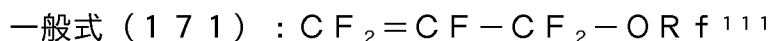
[0048] 一般式 (100) で表されるフルオロモノマーとしては、 Rf^{101} が直鎖のフルオロアルキル基であるフルオロモノマーが好ましく、 Rf^{101} が直鎖のパーフルオロアルキル基であるフルオロモノマーがより好ましい。 Rf^{101} の炭素数は 1～6 であることが好ましい。一般式 (100) で表されるフルオロモノマーとしては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E 体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z 体) 等が挙げられ、なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ で示される 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0049] フルオロアルキルエチレンとしては、



(式中、 X^{171} は H 又は F であり、 n は 3～10 の整数である。) で表されるフルオロアルキルエチレンが好ましく、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$ 、及び、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

[0050] 上記フルオロアルキルアリルエーテルとしては、例えば、



(式中、 Rf^{111} は、パーフルオロ有機基を表す。) で表されるフルオロモノマーが挙げられる。

[0051] 一般式 (171) の Rf^{111} は、一般式 (110) の Rf^{111} と同じである。

Rf^{111} としては、炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基または炭素数 1～10 のパーフルオロアルコキシアルキル基が好ましい。一般式 (171) で表されるフルオロアルキルアリルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2$

$-O-CF_3$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$ 、及び、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_2F_5$ 、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_3F_7$ 、及び、 $CF_2=CF-CF_2-O-C_4F_9$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、 $CF_2=CF-CF_2-O-CF_2CF_2CF_3$ が更に好ましい。

[0052] 上記共重合モノマーとしては、組成物の変形を少なくでき、線膨張率を低くできる点で、パーフルオロビニル基を有するモノマーが好ましく、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、及び、パーフルオロアリルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、PAVE、及び、HFPからなる群より選択される少なくとも1種が更に好ましく、組成物の半田加工時の変形を抑制できる点で、PAVEが特に好ましい。

[0053] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、上記共重合モノマー単位を合計で、全単量体単位の0.1質量%以上含むことが好ましく、1.0質量%以上含むことがより好ましく、1.1質量%以上含むことが更に好ましい。上記共重合モノマー単位の合計量は、また、全単量体単位の30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが更に好ましい。

上記共重合モノマー単位の量は、 ^{19}F -NMR法により測定する。

[0054] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂としては、組成物の変形を少なくでき、線膨張率を低くできる点で、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン（TFE）／パーフルオロ（アルキルビニル）エーテル（PAVE）共重合体（PFA）及びテトラフルオロエチレン（TFE）／ヘキサフルオロプロピレン（HFP）共重合体（FEP）からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、PFA及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、PFAが更に好ましい。

[0055] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂がTFE単位及びPAVE単位を含むPFA

である場合、PAVE単位を全重合単位に対して0.1～12質量%含むことが好ましい。PAVE単位の量は、全重合単位に対して0.3質量%以上であることがより好ましく、0.7質量%以上であることが更に好ましく、1.0質量%以上であることが更に好ましく、1.1質量%以上であることが特に好ましく、また、8.0質量%以下であることがより好ましく、6.5質量%以下であることが更に好ましく、6.0質量%以下であることが特に好ましい。

なお、上記PAVE単位の量は、 ^{19}F -NMR法により測定する。

[0056] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂がTFE単位及びHFP単位を含むFEPである場合、TFE単位とHFP単位との質量比(TFE/HFP)が70～99/1～30(質量%)であることが好ましい。上記質量比(TFE/HFP)は、85～95/5～15(質量%)がより好ましい。

上記FEPは、HFP単位を全単量体単位の1質量%以上、好ましくは1.1質量%以上含む。

[0057] 上記FEPは、TFE単位及びHFP単位とともに、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE] 単位を含むことが好ましい。

上記FEPに含まれるPAVE単位としては、上述したPFAを構成するPAVE単位と同様のものを挙げることができる。なかでも、PPVEが好ましい。

上述したPFAは、HFP単位を含まないので、その点で、PAVE単位を含むFEPとは異なる。

[0058] 上記FEPが、TFE単位、HFP単位、及び、PAVE単位を含む場合、質量比(TFE/HFP/PAVE)が70～99.8/0.1～25/0.1～25(質量%)であることが好ましい。上記範囲内であると、耐熱性、耐薬品性に優れている。

上記質量比(TFE/HFP/PAVE)は、75～98/1.0～15/1.0～10(質量%)であることがより好ましい。

上記FEPは、HFP単位及びPAVE単位を合計で全単量体単位の1質量

%以上、好ましくは1.1質量%以上含む。

[0059] 上記TFE単位、HFP単位、及び、PAVE単位を含むFEPは、HFP単位が全単量体単位の25質量%以下であることが好ましい。

HFP単位の含有量が上述の範囲内であると、耐熱性に優れた組成物を得ることができる。

HFP単位の含有量は、20質量%以下がより好ましく、18質量%以下が更に好ましい。特に好ましくは15質量%以下である。また、HFP単位の含有量は、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。特に好ましくは、2質量%以上である。

なお、HFP単位の含有量は、 ^{19}F -NMR法により測定することができる。

[0060] PAVE単位の含有量は、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。特に好ましくは3質量%以下である。また、PAVE単位の含有量は、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。なお、PAVE単位の含有量は、 ^{19}F -NMR法により測定することができる。

[0061] 上記FEPは、更に、他のエチレン性単量体(α)単位を含んでいてもよい。

他のエチレン性単量体(α)単位としては、TFE、HFP及びPAVEと共重合可能な単量体単位であれば特に限定されず、例えば、フッ化ビニル[V₂F₃]、フッ化ビニリデン[V₂dF₃]、クロロトリフルオロエチレン[CTFE]等の含フッ素エチレン性単量体や、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル等の非フッ素化エチレン性単量体等が挙げられる。

[0062] 上記FEPがTFE単位、HFP単位、PAVE単位、及び、他のエチレン性単量体(α)単位を含む場合、質量比(TFE/HFP/PAVE/他のエチレン性単量体(α))は、70~98/0.1~25/0.1~25/0.1~10(質量%)であることが好ましい。

上記FEPは、TFE単位以外の単量体単位を合計で全単量体単位の1質量

%以上、好ましくは1.1質量%以上含む。

[0063] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、上記PFA及び上記FEPであることも好ましい。言い換えると、上記PFAと上記FEPとを混合して使用することも可能である。上記PFAと上記FEPとの質量比(PFA/FEP)は、90/10~30/70であることが好ましく、90/10~50/50であることがより好ましい。

[0064] 上記PFA、上記FEPは、例えば、その構成単位となるモノマーや、重合開始剤等の添加剤を適宜混合して、乳化重合、懸濁重合を行う等の従来公知の方法により製造することができる。

[0065] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、上記PTFEであってもよい。

[0066] 上記PTFEは、変性ポリテトラフルオロエチレン（以下、変性PTFEという）であってもよいし、ホモポリテトラフルオロエチレン（以下、ホモPTFEという）であってもよいし、変性PTFEとホモPTFEの混合物であってもよい。なお、高分子PTFEにおける変性PTFEの含有割合は、ポリテトラフルオロエチレンの成形性を良好に維持させる観点から、10重量%以上98重量%以下であることが好ましく、50重量%以上95重量%以下であることがより好ましい。ホモPTFEは、特に限定されず、特開昭53-60979号公報、特開昭57-135号公報、特開昭61-16907号公報、特開昭62-104816号公報、特開昭62-190206号公報、特開昭63-137906号公報、特開2000-143727号公報、特開2002-201217号公報、国際公開第2007/046345号パンフレット、国際公開第2007/119829号パンフレット、国際公開第2009/001894号パンフレット、国際公開第2010/113950号パンフレット、国際公開第2013/027850号パンフレット等で開示されているホモPTFEを好適に使用できる。中でも、高い延伸特性を有する特開昭57-135号公報、特開昭63-137906号公報、特開2000-143727号公報、特開2002-201217号公報、国際公開第2007/046345号パンフレット、国際公開第20

07/119829号パンフレット、国際公開第2010/113950号パンフレット等で開示されているホモPTFEが好ましい。

[0067] 変性PTFEは、TFEと、TFE以外のモノマー（以下、変性モノマーという）とからなる。変性PTFEには、変性モノマーにより均一に変性されたもの、重合反応の初期に変性されたもの、重合反応の終期に変性されたものなどが挙げられるが、特にこれらに限定されない。変性PTFEは、TFE単独重合体の性質を大きく損なわない範囲内で、TFEとともに微量のTFE以外の単量体をも重合に供することにより得られるTFE共重合体であることが好ましい。変性PTFEは、例えば、特開昭60-42446号公報、特開昭61-16907号公報、特開昭62-104816号公報、特開昭62-190206号公報、特開昭64-1711号公報、特開平2-261810号公報、特開平11-240917、特開平11-240918、国際公開第2003/033555号パンフレット、国際公開第2005/061567号パンフレット、国際公開第2007/005361号パンフレット、国際公開第2011/055824号パンフレット、国際公開第2013/027850号パンフレット等で開示されているものを好適に使用できる。中でも、高い延伸特性を有する特開昭61-16907号公報、特開昭62-104816号公報、特開昭64-1711号公報、特開平11-240917、国際公開第2003/033555号パンフレット、国際公開第2005/061567号パンフレット、国際公開第2007/005361号パンフレット、国際公開第2011/055824号パンフレット等で開示されている変性PTFEが好ましい。

[0068] 変性PTFEは、TFEに基づくTFE単位と、変性モノマーに基づく変性モノマー単位とを含む。変性モノマー単位は、変性PTFEの分子構造の一部であって変性モノマーに由来する部分である。変性PTFEは、変性モノマー単位が全単量体単位の0.001~0.500重量%含まれることが好ましく、好ましくは、0.01~0.30重量%含まれる。全単量体単位は、変性PTFEの分子構造における全ての単量体に由来する部分である。

[0069] 変性モノマーは、TFEとの共重合が可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）等のパーフルオロオレフィン；クロロトリフルオロエチレン（CTFE）等のクロロフルオロオレフィン；トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン（VDF）等の水素含有フルオロオレフィン；パーフルオロビニルエーテル；パーフルオロアルキルエチレン（PFAE）、エチレン等が挙げられる。用いられる変性モノマーは1種であってもよいし、複数種であってもよい。

[0070] パーフルオロビニルエーテルは、特に限定されず、例えば、下記一般式（1）で表されるパーフルオロ不飽和化合物等が挙げられる。



[0071] 式中、Rfは、パーフルオロ有機基を表す。

[0072] 本明細書において、パーフルオロ有機基は、炭素原子に結合する水素原子が全てフッ素原子に置換されてなる有機基である。上記パーフルオロ有機基は、エーテル酸素を有していてもよい。

[0073] パーフルオロビニルエーテルとしては、例えば、上記一般式（1）において、Rfが炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）が挙げられる。パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。PAVEにおけるパーフルオロアルキル基としては、例えば、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等が挙げられる。PAVEとしては、パーフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE）、パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）が好ましい。

[0074] 上記パーフルオロアルキルエチレン（PFAE）は、特に限定されず、例えば、パーフルオロブチルエチレン（PFBE）、パーフルオロヘキシルエチレン（PFHE）等が挙げられる。

[0075] 変性PTFEにおける変性モノマーとしては、HFP、CTFE、VDF、PAVE、PFAE及びエチレンからなる群より選択される少なくとも1種

であることが好ましい。

- [0076] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、溶融成形不可能であることが好ましい。溶融成形不可能であるとは、融点以上に加熱しても、樹脂が十分な流動性を有さず、樹脂において一般的に使用される溶融成形の手法によって成型することができない樹脂を意味する。P T F E がこれに該当する。
- [0077] 本開示においては、このような溶融成形不可能であるようなパーフルオロ系フッ素樹脂を使用し、これをフィブリル化するような成形方法によってフッ素樹脂シートとするものであることが好ましい。当該成型方法については、後述する。
- [0078] 上記 P T F E は、S S G が 2. 0 ~ 2. 3 であることが好ましい。このような P T F E を使用すると、高い強度（凝集力及び単位厚さあたりの突き刺し強度）を有する P T F E 膜を得やすい。大きい分子量を有する P T F E は長い分子鎖を有するため、分子鎖が規則的に配列した構造を形成しにくい。この場合、非晶質部の長さが増加し、分子同士の絡み合いの度合いが増加する。分子同士の絡み合いの度合いが高い場合、P T F E 膜は、加えられた負荷に対して変形しにくく、優れた機械的強度を示すと考えられる。また、大きい分子量を有する P T F E を使用すると、小さい平均孔径を有する P T F E 膜を得やすい。
- [0079] 上記 S S G の下限は、2. 0 5 であることがより好ましく、2. 1 であることが更に好ましい。上記 S S G の上限は、2. 2 5 であることがより好ましく、2. 2 であることが更に好ましい。
- [0080] 標準比重〔S S G〕は A S T M D - 4 8 9 5 - 8 9 に準拠して試料を作製し、得られた試料の比重を水置換法によって測定したものである。
- [0081] 本実施形態において、P T F E 粉末を構成する P T F E の分子量（数平均分子量）は、例えば、2 0 0 ~ 1 2 0 0 万の範囲にある。P T F E の分子量の下限値は、3 0 0 万であってもよく、4 0 0 万であってもよい。P T F E の分子量の上限値は、1 0 0 0 万であってもよい。
- [0082] P T F E の数平均分子量の測定方法としては、標準比重（S t a n d a r d

Specific Gravity) から求める方法、及び、溶融時の動的粘弾性による測定法がある。標準比重から求める方法は、ASTM D-4895-98 に準拠して成形されたサンプルを用い、ASTM D-792 に準拠した水置換法によって実施することができる。動的粘弾性による測定法は、例えば、S. Wu によって、Polymer Engineering & Science, 1988, Vol. 28, 538、及び、同文献 1989, Vol. 29, 273 に説明されている。

[0083] 上記 PTFE は、屈折率が 1.2~1.6 の範囲内のものであることが好ましい。このような屈折率を有するものとすることで、低誘電であるという点で好ましい。屈折率を上記範囲内のものとするとは、分極率や主鎖の柔軟性を調整する方法等によって行うことができる。上記屈折率の下限は、1.25 であることがより好ましく、1.30 であることがより好ましく、1.32 であることが最も好ましい。上記屈折率の上限は、1.55 であることがより好ましく、1.50 であることがより好ましく、1.45 であることが最も好ましい。

[0084] 上記屈折率は、屈折計 (Abbe mat 300) を用いて測定した値である。

[0085] また、上記 PTFE は、最大吸熱ピーク温度 (結晶融点) は $340 \pm 7^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

[0086] PTFE は示差走査熱量計で測定した結晶融解曲線上の吸熱カーブの最大ピーク温度が 338°C 以下の低融点 PTFE と、示差走査熱量計で測定した結晶融解曲線上の吸熱カーブの最大ピーク温度が 342°C 以上の高融点 PTFE であっても良い。

[0087] 低融点 PTFE は、乳化重合法で重合し製造された粉末であり、前記の最大吸熱ピーク温度 (結晶融点) を有し、誘電率 (ϵ) は 2.08~2.2、誘電正接 ($\tan \delta$) は $1.9 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ である。市販品としては、たとえばダイキン工業 (株) 製のポリフロンファインパウダー F201、同 F203、同 F205、同 F301、同 F302；旭硝子工業 (株)

）製のCD090、CD076；デュポン社製のTF6C、TF62、TF40などがあげられる。

[0088] 高融点PTFE粉末も、乳化重合法で重合し製造された粉末であり、前記の最大吸熱ピーク温度（結晶融点）を有し、誘電率（ ϵ ）は2.0～2.1、誘電正接（ $\tan \delta$ ）は 1.6×10^{-4} ～ 2.2×10^{-4} と全体的に低い。市販品としては、たとえばダイキン工業（株）製のポリフロンファインパウダーF104、F106；旭硝子工業（株）製のCD1、CD141、CD123；デュポン社製のTF6、TF65などがあげられる。

[0089] なお、両PTFE重合粒子が2次凝集した粉末の平均粒径は通常、250～2000 μm であるのが好ましい。特に、溶媒を用いて造粒して得られる造粒粉末は予備成形の際の金型充填時の流動性が向上する点から好ましい。

[0090] 上述したような各パラメータを満たす粉末形状のPTFEは、従来の製造方法により得ることができる。例えば、国際公開第2015/080291号パンフレットや国際公開第2012/086710号パンフレット等に記載された製造方法に倣って製造すればよい。

[0091] 上記粉末状のPTFEは、一次粒子径が0.05～10 μm のものを使用することが好ましい。このようなものを使用することで、成形性、分散性に優れるという利点がある。なお、ここでの一次粒子径は、ASTM D 4895に準拠し測定した値である。

[0092] 上記粉末状のPTFEは、二次粒子径が500 μm 以上のポリテトラフルオロエチレン樹脂を50質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましい。二次粒子径が500 μm 以上のPTFEが当該範囲内のものであることによって、強度の高い合剤シートを作製できるという点で利点を有する。

二次粒子径が500 μm 以上のPTFEを用いることで、より抵抗が低く、韌性に富んだ合剤シートを得ることができる。

[0093] 上記二次粒子径の下限は、300 μm であることがより好ましく、350 μm であることが更に好ましい。上記二次粒子径の上限は、700 μm 以下で

あることがより好ましく、 $600\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。二次粒子径は例えばふるい分け法などで求めることができる。

[0094] 上記粉末状のPTFEは、より高強度でかつ均質性に優れるフッ素樹脂シートが得られることから、平均一次粒子径が 50nm 以上であることが好ましい。より好ましくは、 100nm 以上であり、更に好ましくは 150nm 以上であり、特に好ましくは 200nm 以上である。

PTFEの平均一次粒子径が大きいほど、その粉末を用いてペースト押出成形をする際に、ペースト押出圧力の上昇を抑えられ、成形性にも優れる。上限は特に限定されないが 500nm であってよい。重合工程における生産性の観点からは、 350nm であることが好ましい。

[0095] 上記平均一次粒子径は、重合により得られたPTFEの水性分散液を用い、ポリマー濃度を 0.22% に調整した水性分散液の単位長さに対する 550nm の投射光の透過率と、透過型電子顕微鏡写真における定方向径を測定して決定された平均一次粒子径との検量線を作成し、測定対象である水性分散液について、上記透過率を測定し、上記検量線をもとに決定できる。

[0096] 本開示に使用するPTFEは、コアシェル構造を有していてもよい。コアシェル構造を有するPTFEとしては、例えば、粒子中に高分子量のポリテトラフルオロエチレンのコアと、より低分子量のポリテトラフルオロエチレンまたは変性のポリテトラフルオロエチレンのシェルとを含む変性ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。このような変性ポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば、特表 $2005-527652$ 号公報に記載されるポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

[0097] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、不安定末端基が炭素数 1×10^6 個あたり 200 個未満であることが好ましく、 120 個未満がより好ましく、 70 個未満が更に好ましい。下限は特に限定されない。上記範囲内であれば、電気特性がより良好となる。

なお、上記不安定末端基は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂の主鎖末端に存在する $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{OH}$

からなる群より選択する少なくとも1種であることが好ましい。これらは、水と会合していてもよい。

[0098] 上記不安定末端基の数は、例えば、上記パーフルオロ系フッ素樹脂をフッ素化処理することで低減することができる。

上記フッ素化処理は公知の方法により行うことができ、例えば、フッ素化処理されていないフッ素樹脂とフッ素含有化合物とを接触させることにより行うことができる。

また、上記フッ素含有化合物としては、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源、例えば、 F_2 ガス、 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 、及び、フッ化ハロゲン（例えば IF_5 、 ClF_3 ）等が挙げられる。

[0099] 上記不安定末端基の数は、赤外分光分析法によって測定できる。具体的には、まず、上記パーフルオロ系フッ素樹脂を溶融押出成形して、厚さ0.25～0.3mmのフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析により分析して、上記共重合体の赤外吸収スペクトルを得、完全にフッ素化処理されて不安定末端基が存在しないベーススペクトルとの差スペクトルを得る。この差スペクトルに現れる特定の不安定末端基の吸収ピークから、下記式（A）に従って、上記共重合体における炭素原 10^6 個あたりの不安定末端基数Nを算出する。

$$N = I \times K / t \quad (A)$$

I：吸光度

K：補正係数

t：フィルムの厚さ（mm）

[0100] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、融点が240～340℃であることが好ましい。これにより、溶融混練を容易に行うことができる。

上記パーフルオロ系フッ素樹脂の融点は、より好ましくは318℃以下、更に好ましくは315℃以下であり、また、より好ましくは245℃以上、更に好ましくは250℃以上である。

なお、パーフルオロ系フッ素樹脂の融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0101] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂は、372℃におけるメルトフローレート（MFR）が0.1～100g/10分であることが好ましい。これにより、溶融混練を容易に行うことができる。

MFRは、0.5g/10分以上がより好ましく、1.5g/10分以上が更に好ましく、80g/10分以下がより好ましく、40g/10分以下が更に好ましい。

MFRは、ASTM D1238に従って、メルトインデクサー（（株）安田精機製作所製）を用いて、372℃、5kg荷重下で内径2mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（g/10分）として得られる値である。

[0102] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂の比誘電率と誘電正接は特に限定されず、25℃、周波数10GHzにおいて、比誘電率が4.5以下であればよいが、好ましくは4.0以下であり、より好ましくは3.5以下であり、更に好ましくは2.5以下である。また誘電正接が0.01以下であればよいが、好ましくは0.008以下であり、より好ましくは0.005以下である。これらの下限は特に限定されないが、例えば、比誘電率は1.0以上、誘電正接は0.0001以上であってよい。

[0103] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂の含有量は、上記組成物に対して、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であり、また、好ましくは99.9質量%以下、より好ましくは99.0質量%以下である。

[0104] 上記酸化亜鉛は、平均粒子径が0.01～1.0μmであることが好ましい。平均粒子径が上記範囲内であると、凝集が少なく、良好なUVレーザ加工性を得ることができる。上記平均粒子径の下限は、0.02μmであることがより好ましく、0.03μmであることが更に好ましい。上記平均粒子径

の上限は、 $0.50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.30\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

上記平均粒子径は、レーザ回折・散乱法によって測定した値である。

[0105] 上記酸化亜鉛は、表面処理されたものであってもよく、例えば、ケイ素酸化物で表面処理（好ましくは含水ケイ素酸化物）されたもの、すなわち、ケイ素酸化物の被覆層が表面に形成されたものであってもよい。上記ケイ素酸化物の被覆層により、上記酸化亜鉛の表面活性が抑制されるため、上記酸化亜鉛による電気特性の低下が生じにくくなり、本開示の組成物の電気特性がより良好となる。

[0106] 上記ケイ素酸化物によって形成される被覆層の量は、上記酸化亜鉛に対して、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。1質量%未満では、上記酸化亜鉛の表面活性を十分に抑制することができず、50質量%を超えると、上記酸化亜鉛の分散性が低下する傾向がある。

[0107] 上記ケイ素酸化物による上記酸化亜鉛の表面処理は、例えば、特開平11-302015号公報の段落[0020]～[0022]に記載の方法によって実施できる。この方法で表面処理を実施した酸化亜鉛は、例えば、 25°C における純水への溶解度がZnとして2ppm以下であるとともに、0.0005質量%硫酸水溶液への溶解度がZnとして20ppm以下となる。なお、これらの溶解度は原子吸光分析で測定できる。

このようなケイ素酸化物からなる被覆層を有する酸化亜鉛粒子の市販品として、堺化学工業（株）製の「NANOFINE」（登録商標）50-LP、100-LPなどが挙げられる。

[0108] 上記酸化亜鉛は、上述の方法でケイ素酸化物の被覆層（第1の被覆層）を形成した後、その上に第2の被覆層を形成してもよい。上記第2の被覆層としては、例えば、Al、Ti、Zr、Sn、Sb及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を用いて形成されたものが挙げられる。上記希土類元素としては、例えば、イットリウム、ランタン、セリウム、ネ

オジム等を挙げることができる。

[0109] 上記第2の被覆層は、例えば、特開平11-302015号公報の段落[0025]～[0028]に記載の方法で形成できる。

[0110] 上記第2の被覆層の量は、上記酸化亜鉛に対して、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

[0111] 上記酸化亜鉛は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂中での分散性を高めるために、上記第1の被覆層又は上記第2の被覆層を形成した後、更にオルガノポリシロキサンで表面処理してもよい。このような表面処理に用いるオルガノポリシロキサンは、上記酸化亜鉛に対して、通常、1～20質量部の範囲であり、好ましくは、3～10質量部の範囲である。上記オルガノポリシロキサンとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンやメチルヒドロジェンポリシロキサン等が好ましく用いられる。

[0112] 上記酸化亜鉛の含有量は、上記組成物に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、また、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは4.0質量%以下、更に好ましくは3.0質量%以下である。

[0113] 本開示の組成物は、レーザ顕微鏡観察の画像解析において、上記酸化亜鉛の10 μ m以上の塊が1mm²の面積あたり好ましくは200個未満、より好ましくは100個以下、更に好ましくは20個以下である。下限は特に限定されない。この範囲であれば、上記酸化亜鉛が良好に分散しており、UVレーザ加工性が特に良好となる。

上記レーザ顕微鏡観察の画像解析は、後述の実施例の方法で行う。

[0114] 本開示の組成物は、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、充填剤、架橋剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、発泡剤、発泡核剤、酸化防止剤、界面活性剤、光重合開始剤、摩耗防止剤、表面改質剤、樹脂（但し、上記改質フッ素樹脂を除く）、液晶ポリマー等の添加剤等を挙げることができる。

[0115] 上記他の成分としては、上記酸化亜鉛以外の無機フィラーが好ましい。無機フィラーを含むことで、強度の向上効果、線膨張係数の低下効果等が得られる。

[0116] 上記無機フィラーは、紫外線吸収性を持たないものが好ましい。紫外線吸収性を持たないとは、波長が355 nmの光の吸光度が0.1未満であることを意味する。

なお、上記光の吸光度は、紫外可視近赤外分光光度計（例えば、日本分光株式会社製「V-770」）を用いて、厚み100 μm となるように充填した上記無機フィラーの粉末に対し、反射配置で測定した際の値である。

[0117] また、上記無機フィラーは、25℃、1 GHzの比誘電率が5.0以下、かつ、25℃、1 GHzの誘電正接が0.01以下のものも好ましい。これらの下限は特に限定されないが、例えば、比誘電率は1.0以上、誘電正接は0.0001以上であってよい。

[0118] 上記無機フィラーの具体例としては、シリカ（より具体的には結晶性シリカ、溶融シリカ、球状溶融シリカ等）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、窒化珪素、炭化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、チタン酸カリウム、窒化アルミニウム、酸化インジウム、アルミナ、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、スズドープ酸化インジウム（ITO）等の無機化合物（酸化亜鉛を除く）が挙げられる。また、モンモリロナイト、タルク、マイカ、ベーマイト、カオリン、スメクタイト、ゾノライト、バーキュライト、セリサイト等の鉱物が挙げられる。その他の無機フィラーとしては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスバルーン等の各種ガラス等を挙げることができる。

[0119] 上記無機フィラーは、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

また、上記無機フィラーは、粉体をそのまま使用してもよく、樹脂中に分散させたものを用いてもよい。

- [0120] 上記無機フィラーとしては、強度の向上効果、線膨張係数の低下効果に優れるという点で、シリカ、窒化ホウ素、タルク及び水酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、シリカが特に好ましい。
- [0121] 上記無機フィラーの形状としては、特に限定されず、例えば、粒状、球状、鱗片状、針状、柱状、錘状、錘台状、多面体状、中空状等を用いることが出来る。特に球状、立方体、鉢状、円盤状、八面体状、鱗片状、棒状、板状、ロッド状、テトラポッド状、中空状であることが好ましく、球状、立方状、八面体状、板状、中空状であることがより好ましい。鱗片状又は針状の形状とすることで、異方性を有するフィラーを配列させることにより、より高い密着性を得ることができる。球状のフィラーは、表面積が小さいため、フッ素樹脂の特性への影響を小さくすることができ、また、液状物に配合した場合に増粘の程度が小さい点で好ましい。
- [0122] 本開示の組成物が上記無機フィラーを含む場合、上記無機フィラーの含有量は、上記組成物に対して、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、また、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。
- [0123] 上記無機フィラーは、平均粒子径が0.1～20 μm であることが好ましい。平均粒子径が上記範囲内であると、凝集が少なく、良好な表面粗度を得ることができる。上記平均粒子径の下限は、0.2 μm であることがより好ましく、0.3 μm であることが更に好ましい。上記平均粒子径の上限は、5 μm であることがより好ましく、2 μm であることが更に好ましい。上記平均粒子径は、レーザ回折・散乱法によって測定した値である。
- [0124] 上記無機フィラーは、最大粒子径が10 μm 以下であることが好ましい。最大粒子径が10 μm 以下であると、凝集が少なく、分散状態が良好である。更に、得られたフッ素樹脂材料の表面粗度を小さいものとすることができる。上記最大粒子径は、5 μm 以下であることがより好ましい。最大粒子径は、SEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、SEM用画像解析ソフトウェアを用いて、無作為に選択した粒子200個の画像データより求めた。

[0125] 上記無機フィラーは、表面処理されたものであってもよく、例えば、シリコン化合物で表面処理されたものであってもよい。上記シリコン化合物で表面処理することにより、無機フィラーの誘電率を低下させることができる。

上記シリコン化合物としては特に限定されず、従来公知のシリコン化合物を使用することができる。例えば、シランカップリング剤及びオルガノシラザンからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

上記シリコン化合物の表面処理量は、無機フィラー表面への表面処理剤の反応量が単位表面積 (nm^2) あたり 0.1 ~ 10 個であることが好ましく、0.3 ~ 7 個であることがより好ましい。

[0126] 上記無機フィラーは、例えば、BET法による比表面積が、1.0 ~ 25.0 m^2/g であることが好ましく、1.0 ~ 10.0 m^2/g であるのがより好ましく、2.0 ~ 6.4 m^2/g であるのが更に好ましい。比表面積が上記範囲内であることにより、フッ素樹脂材料中の無機フィラーの凝集が少なく表面が平滑であるため好ましい。

[0127] 本開示の組成物は、25℃、10GHzの比誘電率が、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.0以下、更に好ましくは3.5以下である。下限は特に設定されないが、例えば、1.0であってよい。

[0128] 本開示の組成物は、25℃、10GHzの誘電正接が、好ましくは0.003以下、より好ましくは0.002以下、更に好ましくは0.0015以下である。下限は特に限定されないが、例えば、0.0001以上であってよい。

また、上記パーフルオロ系フッ素樹脂の25℃、10GHzの誘電正接に対して、本開示の組成物の誘電正接の増加率は、好ましくは330%以下、より好ましくは310%以下、更に好ましくは300%以下であり、0%であってもよい。

[0129] 本開示の組成物は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂及び上記酸化亜鉛を熔融混練し、上記組成物を得る製造方法により、好適に製造することができる。

本開示は、上記製造方法も提供する。

なお、本開示の組成物は、上記製造方法以外の方法、例えば、射出成形、ブロー成形、インフレーション成形、真空・圧空成形で製造されてもよい。また、溶媒に分散又は溶解させた状態であれば、ペースト押出、キャスト法等で製造されてもよい。

[0130] 上記溶融混練に使用する装置は特に限定されず、二軸押出機、単軸押出機、多軸押出機、タンデム押出機等を使用できる。

[0131] 上記溶融混練の時間は、1～1800秒が好ましく、60～1200秒がより好ましい。時間が長すぎると、フッ素樹脂が劣化するおそれがあり、時間が短すぎると、上記酸化亜鉛を十分に分散できないおそれがある。

上記溶融混練の温度は、上記パーフルオロ系フッ素樹脂及び上記酸化亜鉛の融点以上であればよいが、240～450℃が好ましく、260～400℃がより好ましい。

[0132] パーフルオロ系フッ素樹脂と酸化亜鉛とを含む本開示の組成物は、UVレーザ加工性及び電気特性（低誘電率等）に優れ、さらに分散性も良好であることを本発明者らは見出した。これらの特性は、回路基板用材料に適したものである。

すなわち、本開示の組成物は、回路基板の絶縁材料（特に、低誘電材料）として好適に用いられる。

なお、本明細書において、「低誘電材料」は、25℃、10GHzの比誘電率が5.0以下、かつ、25℃、10GHzの誘電正接が0.003以下である材料を意味し、25℃、10GHzの比誘電率が4.0以下、かつ25℃、10GHzの誘電正接が0.002以下である材料がより好ましく、25℃、10GHzの比誘電率が3.5以下、かつ25℃、10GHzの誘電正接が0.0015以下である材料が更に好ましい。

[0133] 本開示の回路基板は、上述した本開示の組成物と、導電層とを有する。

[0134] 上記導電層としては、金属を用いることが好ましい。

上記金属としては、銅、ステンレス、アルミニウム、鉄、銀、金、ルテニウ

ム等が挙げられる。また、これらの合金も使用可能である。なかでも、銅が好ましい。

[0135] 上記銅としては、圧延銅、電解銅等を使用できる。

[0136] 上記金属は、上記組成物側の面の表面粗度 R_z が $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、上記組成物と上記金属とを接合した際の伝送損失が良好となる。

上記表面粗度 R_z は、より好ましくは $1.8 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、また、より好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。

なお、上記表面粗度 R_z は、JIS C 6515-1998の方法で算出される値（最大高さ粗さ）である。

[0137] 上記導電層の厚みは、例えば、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ であってよく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0138] 上記導電層は、本開示の組成物を含む層の片面のみに設けてもよく、両面に設けてもよい。

[0139] 本開示の組成物を含む層の膜厚は、例えば、 $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ であってよく、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、 $150 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは、 $100 \mu\text{m}$ 以下である。

[0140] 本開示の回路基板は、本開示の組成物及び導電層に、更にパーフルオロ系フッ素樹脂以外の樹脂が積層されたものでも構わない。

[0141] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂以外の樹脂としては、熱硬化性樹脂を好適に用いることができる。

上記熱硬化性樹脂は、ポリイミド、変性ポリイミド、エポキシ樹脂、熱硬化性変性ポリフェニレンエーテルからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、エポキシ樹脂、変性ポリイミド、熱硬化性変性ポリフェニレンエーテルであることがより好ましく、エポキシ樹脂、熱硬化性変性ポリフェニレンエーテルが更に好ましい。

[0142] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂以外の樹脂は、熱硬化性樹脂以外の樹脂であ

ってもよい。

熱硬化性樹脂以外の樹脂としては、液晶ポリマー、ポリフェニレンエーテル、熱可塑性変性ポリフェニレンエーテル、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0143] 上記パーフルオロ系フッ素樹脂以外の樹脂の厚みは、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $2000\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1500\ \mu\text{m}$ 以下である。

なお、上記パーフルオロ系フッ素樹脂以外の樹脂は、厚みが略一定のシート状であることが好ましいが、上記パーフルオロ系フッ素樹脂に厚みが異なる部分が存在する場合、上記厚みは、上記パーフルオロ系フッ素樹脂を長手方向に等間隔に10分割した地点の厚みを測定し、それらを平均したものである。

[0144] 本開示の回路基板の厚みは、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $5000\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3000\ \mu\text{m}$ 以下である。

なお、本開示の回路基板の形状は、厚みが略一定のシート状であることが好ましいが、上記基盤に厚みが異なる部分が存在する場合、上記基板を長手方向に等間隔に10分割した地点の厚みを測定し、それらを平均したものである。

[0145] 本開示の回路基板は、プリント基板、積層回路基板（多層基板）、高周波基板として好適に用いられる。

[0146] 高周波回路基板は、高周波帯域でも動作させることが可能な回路基板である。高周波帯域とは、 $1\ \text{GHz}$ 以上の帯域であってよく、 $3\ \text{GHz}$ 以上の帯域であることが好ましく、 $5\ \text{GHz}$ 以上の帯域であることがより好ましい。上限は特に限定されないが、 $100\ \text{GHz}$ 以下の帯域であってもよい。

[0147] 本開示の回路基板は、シートであることが好ましい。本開示の回路基板の厚みは、 $10\sim3500\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\sim3000\ \mu\text{m}$ であ

ることがより好ましい。

[0148] 本開示はまた、上述した本開示の組成物を成膜することによって得ることができるフッ素樹脂シートでもある。その成膜方法は限定するものではないが、ペースト押出成形、粉体圧延成形等によって行うことができる。本開示のフッ素樹脂シートは、上述した本開示の組成物をペースト押出成形又は粉体圧延成形して、上記フッ素樹脂シートを得る製造方法により、好適に製造することができる。本開示は、上記製造方法も提供する。

[0149] 上述したように、本開示のフッ素樹脂シートに使用するパーフルオロ系フッ素樹脂としては、熔融成形不可能であるパーフルオロ系フッ素樹脂を使用することが好ましい。このようなパーフルオロ系フッ素樹脂を使用した場合、これをシート状に成形する場合は、原料としての粉末状のPTFEをフィブリル化することで成形することが好ましい。

[0150] ペースト押出成形、粉体圧延成形の具体的な方法は特に限定されるものではないが、以下に一般的な方法を記載する。

[0151] (ペースト押出成形)

上記フッ素樹脂シートの製造方法は、炭化水素系界面活性剤を使用して得られたパーフルオロ系フッ素樹脂（好ましくはPTFE粉末）と酸化亜鉛と押出助剤とを混合する工程（1a）、得られた混合物をペースト押出成形する工程（1b）、押出成形で得られた押出物を圧延する工程（1c）、圧延後のシートを乾燥する工程（1d）、乾燥後のシートを焼成して成形体を得る工程（1e）を含むものであってよい。

上記ペースト押出成形は、上記PTFE粉末に顔料や充填剤等の従来公知の添加剤を加えて行うこともできる。

[0152] 上記押出助剤としては特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。例えば、炭化水素油等が挙げられる。

[0153] (粉体圧延成形)

上記フッ素樹脂シートは、粉体圧延成形によって成形することもできる。粉体圧延成形は、樹脂粉体に剪断力を付与することで、フィブリル化させ、こ

れによってシート状に成形する方法である。その後、焼成して成形体を得る工程を含むものであってよい。

より具体的には、

パーフルオロ系フッ素樹脂と酸化亜鉛とを含む原料組成物を混合しながら、剪断力を付与する工程（１）

前記工程（１）によって得られた混合物をバルク状に成形する工程（２）及び

前記工程（２）によって得られたバルク状の混合物をシート状に圧延する工程（３）

を有する製造方法によって得ることができる。

なお、このような粉体圧延成形によってシートとする場合は、パーフルオロ系フッ素樹脂と酸化亜鉛のみを混合して成形することが好ましい。

実施例

[0154] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0155] 実施例で使用する材料は、以下のとおりである。

（フッ素樹脂）

PFA（１）（TFE／PAVE（質量％）：94．6／5．4、含フッ素モノマーの含有量：100mol％、融点：303℃、MFR：14g／10分、比誘電率（25℃、10GHz）：2．1、誘電正接（25℃、10GHz）：0．00031、不安定末端基の数：炭素数 1×10^6 個あたり0個、不安定末端基の種類：-COF及び-COOH、並びに、水と会合した-COOH、-CH₂OH、-CONH₂及び-COOCH₃）

PFA（２）（TFE／PAVE（質量％）：94．6／5．4、含フッ素モノマーの含有量：100mol％、融点：303℃、MFR：14g／10分、比誘電率（25℃、10GHz）：2．1、誘電正接（25℃、10GHz）：0．0010、不安定末端基の数：炭素数 1×10^6 個あたり178個、不安定末端基の種類：-COF及び-COOH、並びに、水と会合し

た-COOH、-CH₂OH、-CONH₂及び-COOCH₃)

FEP (TFE/HFP (質量%)) : 90/10、含フッ素モノマーの含有量 : 100 mol %、融点 : 270℃、MFR : 6 g/10分、比誘電率 (25℃、10 GHz) : 2.1、誘電正接 (25℃、10 GHz) : 0.00080、不安定末端基の数 : 炭素数 1×10^6 個あたり 30 個、不安定末端基の種類 : -COF 及び -COOH、並びに、水と会合した -COOH、-CH₂OH、-CONH₂ 及び -COOCH₃)

PTFE

ETFE (エチレン/TFE (質量%)) : 21/79、含フッ素モノマーの含有量 : 52 mol %、比誘電率 (25℃、10 GHz) : 2.36、誘電正接 (25℃、10 GHz) : 0.0716)

(無機フィラー)

酸化亜鉛 (1) (平均粒子径 : 150 nm、表面処理 : なし)

酸化亜鉛 (2) (平均粒子径 : 35 nm、表面処理 : シラン処理 (平均粒子径 0.02 μm のケイ素酸化物で処理)、ケイ素酸化物によって形成された被覆層の量 : 4.9 質量%)

酸化チタン : (平均粒子径 : 150 nm、表面処理 : なし)

シリカ (紫外線吸収性なし (波長が 355 nm の光の吸光度 : 0.1 未満)、比誘電率 (25℃、1 GHz) : 2.8、誘電正接 (25℃、1 GHz) : 0.001、平均粒子径 : 0.5 μm、比表面積 : 6.1 m²/g、表面処理 : なし)

[0156] (実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4)

フッ素樹脂及び無機フィラーを、表 1 に示す割合 (質量%) で、ラボプラストミルミキサーを用いて溶融混練 (時間 : 600 秒、温度 : 350℃) し、組成物を得た。

得られた組成物を、表 1 に示す加工温度で押出成形し、表 1 に示す厚さのシートを得た。

実施例 7 は、実施例 1 で得られたシートを銅箔 (電解銅、厚み : 9 μm、シ

ートに接合される側の表面粗度 R_z : $1.5 \mu\text{m}$) と積層し、加熱温度 : 320°C 、圧力 : 15 kN で5分間プレスすることにより、銅箔の片面にシートが接合された接合体を得た。

[0157] 実施例8 : 表1に示す割合(質量%)のPTFEと酸化亜鉛(1)、並びに、助剤IP2028 22部を室温で混合攪拌し、16時間熟成した混合物を出口が平板形状のダイ(厚み 1 mm 、幅 100 mm)を使用して 40°C でペースト押出し、シートを得た。得られたシートをロール圧延することで表1に示す厚さのシートを作製し、さらにこれを 360°C で20分間焼成することで評価用のシートを得た。

[0158] (UVレーザ加工性)

上記シートに対し、以下の条件でUVレーザを照射した際の状態を評価した。実施例7は、接合体中のシートにUVレーザを照射した。

孔径 : $100 \mu\text{m}$

出力 : 2 W

繰り返しショット数 : 7回

評価は、下記基準で行った。

◎ : 貫通し、炭化無し

○ : 貫通しているが、炭化が発生

× : 貫通無し

[0159] (酸化亜鉛の塊の数(レーザ顕微鏡観察の画像解析)、添加剤分散性)

以下の方法で、 1 mm^2 の面積あたりの酸化亜鉛の $10 \mu\text{m}$ 以上の塊の数を評価した。

試料(シート)を剃刀で切出し、断面をレーザ顕微鏡で観察した。酸化亜鉛の塊の数は、倍率50倍で測定した画像で面積 0.069 mm^2 (縦 0.23 mm 、横 0.3 mm)の面積あたりの塊の数を数え、 1 mm^2 の面積あたりの塊の数に換算した。

また、以下に記した基準で、添加剤(酸化亜鉛)の分散性を評価した。

◎ : レーザ顕微鏡観察の画像解析で酸化亜鉛の $10 \mu\text{m}$ 以上の塊の数が2

0個未満

○：レーザ顕微鏡観察の画像解析で酸化亜鉛の $10\mu\text{m}$ 以上の塊の数が200個以上2000個未満であるが、目視評価で均一なもの

×：レーザ顕微鏡観察の画像解析で酸化亜鉛の $10\mu\text{m}$ 以上の塊の数が2000個以上であり、目視評価で不均一なもの

なお、酸化亜鉛の代わりに酸化チタンを配合した比較例3は、酸化チタンについて上記と同様に評価した。

[0160] (比誘電率(Dk)、誘電正接(Df))

実施例1、実施例2、比較例3、及び比較例4のシートに対して、スプリットシリンダ式誘電率・誘電正接測定装置(EM Lab社製)を用いて、 25°C 、 10GHz のDk及びDfを測定した。また、測定したDfについて、下記の計算式により、樹脂単独のDf(無機フィラー添加前のDf)に対する増加率を算出した。

その結果、

実施例1はDk：2.06、Df：0.00084、Dfの増加率：171%、

実施例2はDk：2.02、Df：0.00122、Dfの増加率：294%、

比較例3はDk：2.12、Df：0.00150、Dfの増加率：384%、

比較例4はDk：2.22、Df：0.0132、Dfの増加率： $<1\%$ 、であった。

比較例4はDfの増加率は低いものの、Dfの値が高かった。

[増加率の計算式]

$$(\text{増加率}/\%) = (\text{Df}2 - \text{Df}1) \times 100 / \text{Df}1$$

Df2：無機フィラー添加後のDf／－

Df1：無機フィラー添加前のDf／－

[0161]

[表1]

	表面処理	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成 (質量%)	PFA(1)	99	98	99	89			99		100	90	98	
	PFA(2)	—				99							
	FEP	—					98						
	PTFE	—							99				
	ETFE	—											98
	酸化亜鉛(1) 粒径150nm	1	2		1	1	2	1	1				2
銅張積層化(片面、銅箔厚み18μm)	酸化亜鉛(2)_粒径35nm			1									
	酸化チタン_粒径150nm											2	
	シリカ	—			10						10		
	—	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無	無
	加工温度/°C	350	350	350	350	350	300	350	40	350	350	350	310
	厚さ/μm	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
UVレーザー加工性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎
	添加剤分散性	○	○	◎	○	○	○	○	○	—	—	◎	○

請求の範囲

- [請求項1] パーフルオロ系フッ素樹脂及び酸化亜鉛を含有する組成物。
- [請求項2] 前記酸化亜鉛の含有量は、前記組成物に対して0.01～5.0質量％である請求項1記載の組成物。
- [請求項3] 前記酸化亜鉛の平均粒子径は、0.01～1.0 μm である請求項1又は2記載の組成物。
- [請求項4] レーザ顕微鏡観察の画像解析において、前記酸化亜鉛の10 μm 以上の塊が1 mm^2 の面積あたり200個未満である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
- [請求項5] 前記パーフルオロ系フッ素樹脂は、不安定末端基が炭素数 1×10^6 個あたり200個未満であり、
前記不安定末端基は、前記パーフルオロ系フッ素樹脂の主鎖末端に存在する $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ 及び $-\text{CH}_2\text{OH}$ からなる群より選択する少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。
- [請求項6] 前記パーフルオロ系フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、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）共重合体及びテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。
- [請求項7] 前記パーフルオロ系フッ素樹脂は、融点が240～340℃である請求項1～6のいずれかに記載の組成物。
- [請求項8] 前記酸化亜鉛以外の無機フィラーを含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。
- [請求項9] 前記無機フィラーは、紫外線吸収性を持たないものである請求項8記載の組成物。
- [請求項10] 前記無機フィラーは、25℃、1GHzの比誘電率が5.0以下、かつ、25℃、1GHzの誘電正接が0.01以下のものである請求項

8又は9記載の組成物。

- [請求項11] 前記無機フィラーの含有量は、前記組成物に対して10～60質量%である請求項8～10のいずれかに記載の組成物。
- [請求項12] 25℃、10GHzの誘電正接は、0.003以下である請求項1～11のいずれかに記載の組成物。
- [請求項13] 前記パーフルオロ系フッ素樹脂の25℃、10GHzの誘電正接に対して、前記組成物の25℃、10GHzの誘電正接の増加率が330%以下である請求項1～12のいずれかに記載の組成物。
- [請求項14] 回路基板の絶縁材料である請求項1～13のいずれかに記載の組成物。
- [請求項15] 前記回路基板の絶縁材料は、低誘電材料である請求項1～14のいずれかに記載の組成物。
- [請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の組成物と、導電層とを有する回路基板。
- [請求項17] 前記導電層は、金属である請求項16記載の回路基板。
- [請求項18] 前記金属は、前記組成物側の面の表面粗度R_zが2.0μm以下である請求項17記載の回路基板。
- [請求項19] 前記金属は、銅である請求項17又は18記載の回路基板。
- [請求項20] 前記銅は、圧延銅又は電解銅である請求項19記載の回路基板。
- [請求項21] プリント基板、積層回路基板又は高周波基板である請求項16～20のいずれかに記載の回路基板。
- [請求項22] 請求項1～15のいずれかに記載の組成物の製造方法であって、前記パーフルオロ系フッ素樹脂及び前記酸化亜鉛を溶融混練し、前記組成物を得る組成物の製造方法。
- [請求項23] 請求項1～15のいずれかに記載の組成物からなるフッ素樹脂シートの製造方法であって、前記組成物をペースト押出成形又は粉体圧延成形して、前記フッ素樹脂シートを得るフッ素樹脂シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/040021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 27/12*(2006.01)i; *C08L 27/18*(2006.01)i; *C08K 3/22*(2006.01)i; *H05K 1/03*(2006.01)i

FI: C08L27/12; C08L27/18; C08K3/22; H05K1/03 610H

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)

C08L27/12; C08L27/18; C08K3/22; H05K1/03

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2017/115812 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06 July 2017 (2017-07-06) claims, paragraphs [0006], [0021], [0065], [0069], [0071], [0127], examples 1-12, comparative examples 1, 3-7	1-13
Y		14-21
X	JP 2020-007476 A (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims, paragraphs [0007], [0026], examples 1-10, 16-23, comparative examples 1-8, 10- 14	1-13, 22
Y		14-21
X	WO 2014/021436 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06 February 2014 (2014-02-06) claims, paragraphs [0012], [0017], [0046], examples 2, 4-13, 15-26	1-13, 22-23
Y		14-21
X	JP 2010-143948 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 01 July 2010 (2010-07-01) claims, paragraphs [0010], [0019], [0027], [0028], examples, comparative examples	1-7, 12-13, 22-23
Y		14-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2022

Date of mailing of the international search report

27 December 2022

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/JP2022/040021**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/145133 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) claims, paragraphs [0073]-[0075]	14-21
A	JP 2020-037662 A (AGC INC.) 12 March 2020 (2020-03-12)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/040021

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/115812	A1	06 July 2017	TW 201736484 A	
JP	2020-007476	A	16 January 2020	US 2020/0291151 A1 claims, paragraphs [0016]- [0020], [0080], examples 1-10, 16-23, comparative examples 1-8, 10-14	
				WO 2020/013187 A1	
WO	2014/021436	A1	06 February 2014	US 2015/0107656 A1 claims, paragraphs [0021], [0036]-[0038], [0119], examples 2, 4-13, 15-26	
				EP 2881429 A1	
				CN 104508037 A	
				TW 201410758 A	
JP	2010-143948	A	01 July 2010	(Family: none)	
WO	2020/145133	A1	16 July 2020	JP 2022-97495 A	
				US 2021/0345485 A1 claims, paragraphs [0101]- [0103]	
				EP 3909758 A1	
				CN 112585007 A	
				KR 10-2021-0041053 A	
				TW 202031779 A	
JP	2020-037662	A	12 March 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 27/12(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08L27/12; C08L27/18; C08K3/22; H05K1/03 610H										
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）） C08L27/12; C08L27/18; C08K3/22; H05K1/03										
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										
<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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022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 2017/115812 A1（旭硝子株式会社）06.07.2017（2017-07-06） [請求の範囲], [0006], [0021], [0065], [0069], [0071], [0127], [実施例1-12], [比較例1,3-7]	1-13								
Y		14-21								
X	JP 2020-007476 A（古河電気工業株式会社）16.01.2020（2020-01-16） [特許請求の範囲], [0007], [0026], [実施例1-10,16-23], [比較例1-8,10-14]	1-13, 22								
Y		14-21								
X	WO 2014/021436 A1（旭硝子株式会社）06.02.2014（2014-02-06） [請求の範囲], [0012], [0017], [0046], [例2,4-13,15-26]	1-13, 22-23								
Y		14-21								
X	JP 2010-143948 A（東レフィルム加工株式会社）01.07.2010（2010-07-01） [特許請求の範囲], [0010], [0019], [0027-0028], [実施例], [比較例]	1-7, 12-13, 22-23								
Y		14-21								
Y	WO 2020/145133 A1（ダイキン工業株式会社）16.07.2020（2020-07-16） [請求の範囲], [0073-0075]	14-21								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 14.12.2022	国際調査報告の発送日 27.12.2022									
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） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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	JP 2020-037662 A (A G C株式会社) 12.03.2020 (2020 - 03 - 12)	1-23

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/JP2022/040021

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/115812	A1	06.07.2017	TW 201736484 A	
JP	2020-007476	A	16.01.2020	US 2020/0291151 A1 [特許請求の範囲], [0016]- [0020], [0080], [実施 例1-10, 16-23], [比較例 1-8, 10-14]	
				WO 2020/013187 A1	
WO	2014/021436	A1	06.02.2014	US 2015/0107656 A1 [請求の範囲], [0021], [0036]-[0038], [0119], [例2, 4-13, 15-26]	
				EP 2881429 A1	
				CN 104508037 A	
				TW 201410758 A	
JP	2010-143948	A	01.07.2010	(ファミリーなし)	
WO	2020/145133	A1	16.07.2020	JP 2022-97495 A	
				US 2021/0345485 A1 [請求の範囲], [0101-0103]	
				EP 3909758 A1	
				CN 112585007 A	
				KR 10-2021-0041053 A	
				TW 202031779 A	
JP	2020-037662	A	12.03.2020	(ファミリーなし)	