

(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6月13日(13.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/122276 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) C08L 77/12 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08L 101/02 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040817

(22) 国際出願日: 2023年11月13日(13.11.2023)

(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 2022-197495 2022年12月9日(09.12.2022) 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).

(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).

(72) 発明者: 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). 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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,

(54) Title: POLYMER FILM, LAYERED BODY, AND LAYERED BODY WITH METAL

(54) 発明の名称: ポリマーフィルム、積層体及び金属付き積層体

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a polymer film having excellent level difference conformability and heat resistance. The present invention relates to a polymer film that comprises a polymer and has a modulus of elasticity at 160 °C of 10 MPa or less, a modulus of elasticity at 260 °C of 0.1 MPa or greater, an equilibrium coefficient of moisture absorption at 85 °C and 85% relative humidity of 2.5 mass% or less, and a dielectric loss tangent of 0.01 or less.

(57) 要約: 本発明は、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を課題とする。ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下であり、260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、誘電正接が0.01以下である、ポリマーフィルムに関するものである。

WO 2024/122276 A1

明 細 書

発明の名称：ポリマーフィルム、積層体及び金属付き積層体

技術分野

[0001] 本開示は、ポリマーフィルム、積層体金属付き積層体に関する。

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2022-126429号公報には、層Aと、層Aの少なくとも一方の面に設けられた層Bとを有し、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、温度40℃、相対湿度90%における透湿度が100g/(m²・day)以下である、ポリマーフィルムが記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 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で製造される。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。

[0005] 本開示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、本開示の他の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積層体及び金属付き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

[0006] 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> ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下であり、

260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、

85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、

誘電正接が0.01以下である、

ポリマーフィルム。

<2> 上記ポリマーが、液晶ポリマーを含む、上記<1>に記載のポリマーフィルム。<3> 上記ポリマーが、芳香族ポリエステルアミドを含む、上記<1>又は<2>に記載のポリマーフィルム。

<4> 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、上記<1>~<3>のいずれか1つに記載のポリマーフィルム。

<5> 硬化剤、及び上記硬化剤と上記熱可塑性樹脂との硬化物の少なくとも一方を含み、

上記硬化剤が、エポキシ基及びマレイミド基の少なくとも一方を有する、上記<4>に記載のポリマーフィルム。

<6> シリカ、水酸化アルミニウム及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種の無機フィラーを含む、上記<1>~<5>のいずれか1つに記載のポリマーフィルム。

<7> 層Aの少なくとも一方の面に、層Bを有する積層体であって、

上記層Bが、ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下

であり、260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、

上記積層体の85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、誘電正接が0.01以下である、積層体。

<8> 上記層Bの160℃における弾性率に対する、上記層Aの160℃における弾性率の比が、50以上である、上記<7>に記載の積層体。

<9> 上記ポリマーが、液晶ポリマーを含む、上記<7>又は<8>に記載の積層体。<10> 上記ポリマーが、芳香族ポリエステルアミドを含む、上記<7>又は<8>に記載の積層体。

<11> 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、上記<7>~<10>のいずれか1つに記載の積層体。

<12> 硬化剤、及び上記硬化剤と上記熱可塑性樹脂との硬化物の少なくとも一方を含み、

上記硬化剤が、エポキシ基及びマレイミド基の少なくとも一方を有する、上記<11>に記載の積層体。

<13> シリカ、水酸化アルミニウム及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種の無機フィラーを含む、上記<7>~<12>のいずれか1つに記載の積層体。<14> 層Cを有し、

上記層B、上記層A、上記層Cをこの順に有する、上記<7>~<13>のいずれか1つに記載の積層体。

<15> 上記<1>~<6>のいずれか1つに記載のポリマーフィルム又は上記<7>~<14>のいずれか1つに記載の積層体と、上記ポリマーフィルム又は上記積層体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、を含む金属付き積層体。

<16> 上記ポリマーフィルム又は上記積層体と、上記金属層又は上記金属配線との260℃におけるピール強度が、0.02kN/m以上である、上記<15>に記載の金属付き積層体。

発明の効果

[0007] 本開示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、本開示の他の実施形態によれば、段差追従性及び耐熱性に優れる積層体及び金属付き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

[0008] 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値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。

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。

更に、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、TSKg e l GMH x L、TSKg e l G4000H x L、TSKg e l G2000H x L（何れも東ソー（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（GP

C) 分析装置により、溶剤THF（テトラヒドロフラン）、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。

本開示において、「ポリマー」とは、重量平均分子量が3000以上であり、かつ、ガラス転移温度が25℃より高い化合物である。

本開示において、「エラストマー」とは、重量平均分子量が3000以上であり、かつ、ガラス転移温度が25℃以下である化合物である。

なお、本開示において、ガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）により測定する。例えば、製品名「DSC-60A Plus」（島津製作所製）等を用いて測定することができる。なお、測定における昇温速度は10℃/分とする。

[0009] [ポリマーフィルム]

本開示に係るポリマーフィルムは、ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下であり、260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、誘電正接が0.01以下である。

[0010] 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。

本開示に係るポリマーフィルムでは、層Bの、160℃における弾性率が10MPa以下であり、これにより、熱プレスにより積層される際に段差形状にあわせて変形されることにより、段差追従性が向上すると推察される。

また、本開示に係るポリマーフィルムでは、85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であるため、吸湿しにくく、加熱による層間剥離が生じにくい。すなわち、耐熱性に優れる。

[0011] 段差追従性の観点から、ポリマーフィルムの160℃における弾性率は、0.1MPa～8MPaであることが好ましく、0.3MPa～5MPaであることがより好ましく、0.5MPa～4MPaであることが更に好まし

い。

[0012] 本開示において、ポリマーフィルムの160℃における弾性率は、以下の方法により測定する。

まず、断面が50μmになるようにミクロトームで斜め切削して作製したフィルム断面サンプル（長さ2mm×幅2mm）を用意する。

次に、フィルム断面サンプルの160℃弾性率を、ナノインデンテーション法を用いて、押し込み弾性率として測定する。押し込み弾性率は、微小硬度計（例えば、製品名「DUH-W201」、（株）島津製作所製）を用い、ビッカース圧子により0.5mN/秒の荷重速度で負荷をかけ、最大荷重10mNを10秒間保持した後に、0.5mN/秒の荷重速度で除荷を行うことにより、測定する。

なお、後述する積層体が備える層Bの160℃における弾性率は、積層体が金属層等の支持体を有する場合には、これをエッチングした後、層Bの断面が50μmになるようにミクロトームで斜め切削して作製したフィルム断面サンプル（長さ2mm×幅2mm）を用意し、測定する。

[0013] 耐熱性の観点から、ポリマーフィルムの260℃における弾性率は、10MPa～0.1MPaであることが好ましく、9.5MPa～0.1MPaであることがより好ましく、1.5MPa～0.1MPaであることが更に好ましい。

[0014] 本開示において、ポリマーフィルムの260℃における弾性率は、以下の方法により測定する。

まず、断面が50μmになるようにミクロトームで斜め切削して作製したフィルム断面サンプル（長さ2mm×幅2mm）を用意する。

次に、フィルム断面サンプルの260℃弾性率を、ナノインデンテーション法を用いて、押し込み弾性率として測定する。押し込み弾性率は、微小硬度計（例えば、製品名「DUH-W201」、（株）島津製作所製）を用い、ビッカース圧子により0.28mN/秒の荷重速度で負荷をかけ、最大荷重10mNを10秒間保持した後に、0.28mN/秒の荷重速度で除荷を

行うことにより、測定する。

なお、後述する積層体が備える層Bの260℃における弾性率は、積層体が金属層等の支持体を有する場合には、これをエッチングした後、層Bの断面が50μmになるようにミクロトームで斜め切削して作製したフィルム断面サンプル（長さ2mm×幅2mm）を用意し、測定する。

[0015] ポリマーフィルムの85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率は、耐熱性の観点から、2.2質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましく、0.8質量%以下であることが更に好ましく、0.5質量%以下であることが特に好ましく、0.25質量%以下であることが最も好ましい。上記平衡吸湿率の下限は0質量%であってもよい。

[0016] 本開示において、平衡吸湿率は以下のようにして測定する。

ポリマーフィルムを温度85℃、相対湿度85%にて24時間放置し、平衡状態にした後、その試料0.1gをカールフィッシャー水分測定装置及びそれに付属した水分気化装置を用いて150℃の温度でカールフィッシャー水分量を測定する。

そして、吸湿率は、測定水分量÷積層体質量×100（%）から算出する。

測定装置としては、“CA-03”、“VA-05”等（三菱ケミカル（株）製）を使用することができる。

なお、後述する積層体の平行吸湿率は、ポリマーフィルムに代えて積層体を放置して測定する。

[0017] ポリマーフィルムの誘電正接は、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。

[0018] 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（例えば、Agilent Technology社製「E8363B」）に10GHzの空洞共振器（例えば、（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測定する。

なお、後述する積層体の誘電正接は、ポリマーフィルムに代えて積層体を挿入して測定する。

[0019] ポリマーフィルムの平均厚みは、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 であることが更に好ましい。

[0020] 本開示において、平均厚みの測定方法は、以下のとおりである。

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。

なお、後述する積層体における各層の平均厚みは、積層体の面方向に垂直な面で切断し、その断面において、各槽の 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。

[0021] 耐熱性及び段差追従性の観点から、本開示に係るポリマーフィルムは、少なくとも 2 つの相を含む相分離構造を有することが好ましい。

本開示において、「相分離構造」とは、ポリマーフィルム又は層中に、互いに異なる成分を含む少なくとも 2 つの部分が存在する構造を意味する。

[0022] 相分離構造としては、例えば、海島構造、共連続構造、シリンダー構造、及びラメラ構造が挙げられる。海島構造は、少なくとも 2 つの相のうち 1 つの相が連続相を形成しており、他の相が非連続に分散して存在する構造を意味する。また、共連続構造とは、少なくとも 2 つの相がいずれも連続相を形成している構造を意味する。シリンダー構造とは、少なくとも 2 つの相のうち少なくとも 1 つの相中に他の相である複数の棒状である相を有する構造を意味する。ラメラ構造とは、少なくとも 2 つの相が交互に重なり合った層状の構造を意味する。シリンダー構造及びラメラ構造はいずれも、少なくとも 2 つの相がいずれも連続相を形成している構造であるが、上記のような特徴（棒状又は層状）を有するため、共連続構造とは区別される。

[0023] 本開示に係るポリマーフィルムでは、少なくとも2つの相がいずれも連続相を形成している相分離構造を有することが好ましい。具体的には、本開示に係るポリマーフィルムにおける相分離構造は、共連続構造、シリンダー構造、又はラメラ構造であることが好ましい。

[0024] 相分離構造を有することは、フィルム表面、フィルム断面、又はフィルム表面と断面の両方について、形態観察、素材分布評価、力学特性分布評価等の手段を用いることにより確認することができる。形態観察は、公知の光学顕微鏡、電子顕微鏡等を用いて行うことができる。素材分布評価は、赤外分光法、ラマン分光法、X線光電子分光分析装置等のイメージングを用いて行うことができる。力学特性分布評価は、原子間力顕微鏡等を用いて行うことができる。

一実施形態において、ポリマーフィルムが相分離構造を有しているか否かは、表面全体の示差走査熱量測定（DSC）を行うことにより確認することができる。具体的には、室温（25℃）以下のガラス転移温度（T_g）と、室温以上のT_gとが検出された場合は、相分離していると判断することができる。

[0025] 相分離構造は、後述するポリマーと、エラストマー等の熱可塑性樹脂、並びに熱可塑性樹脂及び硬化剤の硬化物の少なくとも一方と、により形成される。

[0026] ーポリマーー

ポリマーとしては、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物、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；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。

上記した中でも、ポリマーは、誘電正接を低下させる観点から、液晶ポリ

マーを含むことが好ましい。

[0027] ー液晶ポリマーー

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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 更に、液晶ポリマーは、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドに、更にイミド結合、カルボジイミド結合、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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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℃であることが更に好ましい。

[0034] 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。

[0035] 液晶ポリマーの重量平均分子量は、1,000,000以下であることが好ましく、3,000～300,000であることがより好ましく、5,000～100,000であることが更に好ましく、5,000～30,000であることが特に好ましい。

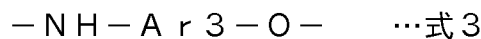
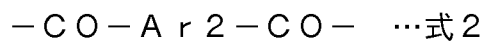
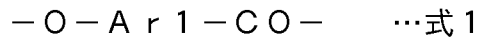
[0036] 液晶ポリマーは、誘電正接をより低下させる観点から、芳香族ポリエステルアミドを含むことが好ましい。芳香族ポリエステルアミドとは、少なくとも1つの芳香環を有し、かつ、エステル結合及びアミド結合を有する樹脂である。中でも、耐熱性の観点から、芳香族ポリエステルアミドは、全芳香族ポリエステルアミドであることが好ましい。

[0037] 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℃/分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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 式1中、Ar1は、p-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、又は4,4'-ビフェニリ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。

[0043] 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-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸に由来する構成単位である。

Ar1が、4,4'-ビフェニリレン基である場合、単位1は、例えば、4'-ヒドロキシー-4-ビフェニルカルボン酸に由来する構成単位である。

[0044] 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。

[0045] Ar 2 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。

Ar 2 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。

Ar 2 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。

[0046] 式 3 中、Ar 3 は、p-フェニレン基又は 4, 4'-ビフェニリ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。

[0047] Ar 3 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。

Ar 3 が 4, 4'-ビフェニリレン基である場合、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。

[0048] 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%であることが更に好ましく、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%であることが更に好ましく、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%であることが更に好ましく、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。

[0049] 単位2の含有量と単位3の含有量との比率は、[単位2の含有量] / [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 ~ 1 / 0.9、より好ましくは0.95 / 1 ~ 1 / 0.95、更に好ましくは0.98 / 1 ~ 1 / 0.98である。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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であることが更に好ましく、5,000～30,000であることが特に好ましい。

[0053] ーフッ素樹脂ー

ポリマーは、耐熱性、及び、力学的強度の観点から、フッ素樹脂を含んでもよい。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] フッ素化 α -オレフィンモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、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（ $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ）、クロロトリフルオロエチレン（ $\text{CClF}=\text{CF}_2$ ）、（パーフルオロブチル）エチレン、フッ化ビニリデン（ $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ）、及び、ヘキサフルオロプロピレン（ $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ）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。

[0057] 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ープロピレン) (FEPM)、ポリ(テトラフルオロエチレンー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ー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ー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(フッ化ビニリデンー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。

[0058] 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。

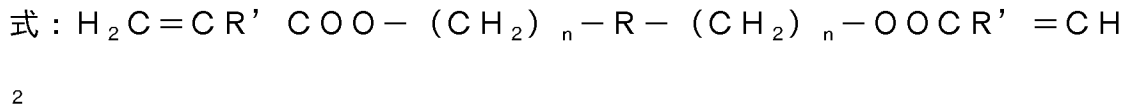
[0059] フッ素樹脂は、FEP、PFA、ETFE、又は、PTFEであることが好ましい。

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(NEOFロン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(NEOFロン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。

[0060] 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。

[0061] 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 $-\text{CH}_3$ 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。

[0062] 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。

[0063] 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

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を含んでいてもよい。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] ポリフェニレンエーテルー

ポリマーは、ポリフェニレンエーテルを含んでいてもよい。

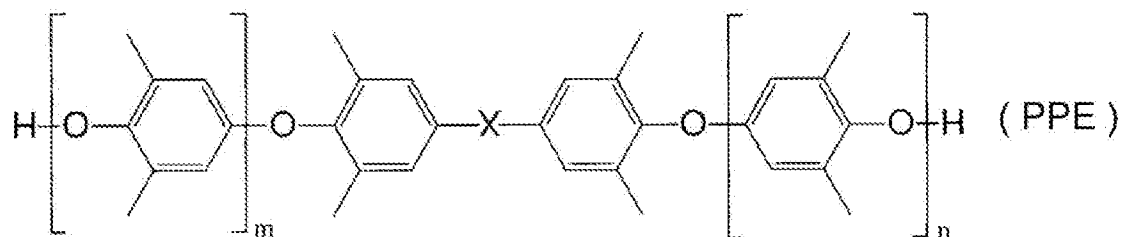
ポリフェニレンエーテルは、分子末端のフェノール性水酸基の1分子当たりの平均個数（末端水酸基数）が、誘電正接、及び、耐熱性の観点から、1個～5個であることが好ましく、1.5個～3個であることがより好ましい。

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。

[0069] 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。

[0070] [化1]



[0071] 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。

[0072] ポリフェニレンエーテルの重量平均分子量（M_w）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であることがより好ましい。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であることがより好ましい。

[0073] ー芳香族ポリエーテルケトンー

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。

[0074] 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。

[0075] 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。

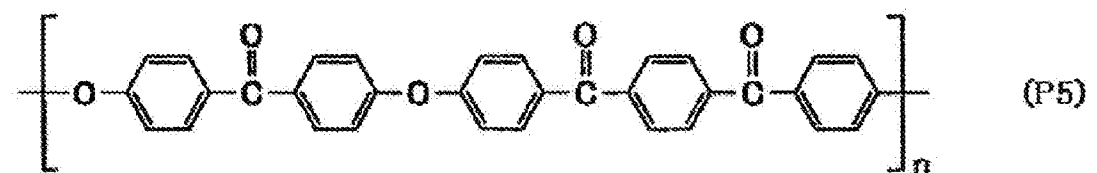
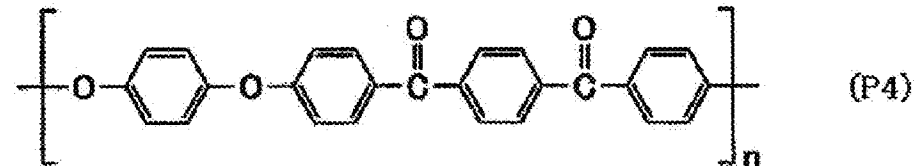
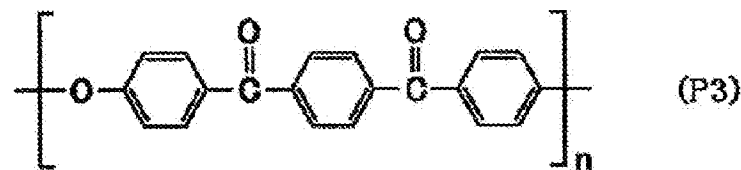
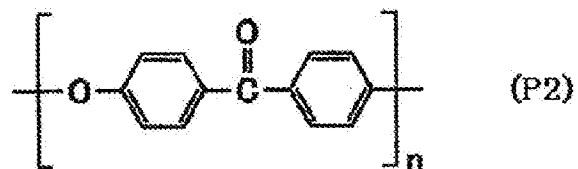
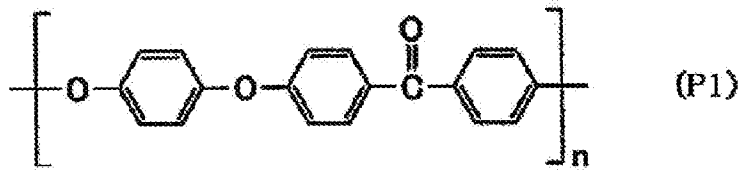
[0076] ポリエーテルエーテルケトンは、芳香族ポリエーテルケトンの1種であり、エーテル結合、エーテル結合、及びカルボニル結合の順に結合が配置されたポリマーである。各結合間は、2価の芳香族基により連結されていることが好ましい。

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。

[0077] 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。

[0078] [化2]



[0079] 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。

[0080] ポリマーフィルムの誘電正接の観点から、ポリマーフィルムの全質量に対するポリマーの含有率は、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%であることが更に好ましく、20質量%～40質量%であることが特に好ましい。

ポリマーが、液晶ポリマー（好ましくは芳香族ポリエステルアミド）を含む場合、誘電正接を低下させる観点から、ポリマーの全質量に対する液晶ポリマーの含有率は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、100質量%であってもよい。

[0081] ー芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を含む熱可塑性樹脂ー

誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、ポリマーフィルムは、芳香族炭化水素基を有する単量体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い。

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スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体（SIS）、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ジブロック共重合体（SEB）、ポリスチレンーポリ（エチレンープロピレン）ーポリスチレントリブロック共重合体（SEBS）、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）、及びポリスチレンーポリ（エチレン／エチレンープロピレン）ーポリスチレントリブロック共重合体（SEEPS）、スチレンーイソブチレンー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。

[0082] 誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、ポリマーフィルムの全質量に対する上記した熱可塑性樹脂の含有率は、40質量%～85質量%であることが好ましく、40質量%～80質量%であることがより好ましく、60質量%～80質量%であることが更に好ましい。

[0083] ー硬化剤ー

誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、ポリマーフィルムは、硬

化剤、及び上記熱可塑性樹脂と硬化剤との硬化物の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0084] 硬化剤は、マレイミド基、アリル基、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、シアネート基、ベンゾオキサジン基等を有する化合物が挙げられる。

上記熱硬化性化合物としては、レーザー加工適性、及び、段差追従性の観点から、マレイミド基、アリル基、ビニル基、シアネート基、及び、ベンゾオキサジン基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有することが好ましく、耐熱性の観点から、マレイミド基、エポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有する樹脂を含むことがより好ましい。

[0085] 誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、ポリマーフィルムの全質量に対する硬化剤の含有率は、1質量%～20質量%であることが好ましく、3質量%～15質量%であることがより好ましく、5質量%～13質量%であることが更に好ましい。

[0086] フィラー

ポリマーフィルムは、誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、フィラーを含むことが好ましい。

フィラーとしては、粒子状であってもよく、繊維状であってもよい。また、フィラーは、無機フィラーであってもよく、有機フィラーであってもよい。フィラーは、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、無機フィラーであることが好ましい。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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、 $5\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0091] 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、窒化ホウ素 (BN)、 Al_2O_3 、窒化アルミニウム (AlN)、 TiO_2 、シリカ (SiO_2)、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、シリカ、水酸化アルミニウム、及び窒化ホウ素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。

[0092] 無機フィラーの平均粒径は、層Aの厚みの約20%～約40%であることが好ましく、例えば、層A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、 $5\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $25\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることが特に好ましい。

[0093] ポリマーフィルムは、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。

ポリマーフィルムがフィラーを含む場合、フィラーの含有率は、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、ポリマーフィルムの全質量に対し、3質量%～25質量%であることが好ましく、5質量%～23質量%であることがより好ましく、10質量%～20質量%であることが更に好ましい。

[0094] ーその他の添加剤ー

ポリマーフィルムは、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、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。

[0095] [積層体]

本開示に係る積層体は、層Aの少なくとも一方の面に、層Bを有する積層体であって、層Bが、ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下であり、260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、

積層体の85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、誘電正接が0.01以下である。

[0096] 積層体の85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率は、2.2質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましく、0.8質量%以下であることが更に好ましく、0.5質量%以下であることが特に好ましく、0.25質量%以下であることが最も好ましい。上記平衡吸湿率は0質量%であってもよい。

[0097] 積層体の誘電正接は、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。

[0098] ー層Aー

層Aは、ポリマーを含むことができる。ポリマーについては、ポリマーフィルムにおいて記載した通りであり、好ましい種類、含有率等については、ここでは記載を省略する。

[0099] 層Aは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を含む熱可塑性樹脂、硬化剤、熱可塑性樹脂及び硬化剤の硬化物、フィラー、その他の添加剤等を含んでいてもよい。これらについては、ポリマーフィルムにおいて記載した通りであり、ここでは記載を省略する。

[0100] 層Aの平均厚みは、特に制限はないが、誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、 $5\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0101] 段差追従性の観点から、層Aの 160°C における弾性率は、 $50\text{MPa}\sim 2000\text{MPa}$ であることが好ましく、 $70\text{MPa}\sim 1500\text{MPa}$ であることがより好ましく、 $150\text{MPa}\sim 950\text{MPa}$ であることが更に好ましい。

耐熱性及び段差追従性の観点から、層Bの 160°C における弾性率に対する、層Aの 160°C における弾性率の比（層Aの 160°C における弾性率／層Bの 160°C における弾性率）は、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましく、200以上であることが更に好ましく、1000以上であることが特に好ましい。上記比の上限は、2000としてもよい。

[0102] 本開示において、層Aの 160°C における弾性率は、以下の方法により測定する。

ポリマーフィルム、または、積層体を、層Aの断面が $50\mu\text{m}$ になるようにミクロトームで斜め切削して断面サンプル（長さ $2\text{mm}\times$ 幅 2mm ）を作製し、ナノインデンテーション法を用いて、ビッカース圧子を備えた微小硬度計（製品名「DUH-W201」、（株）島津製作所製）を用い、 160°C における押し込み弾性率を測定する。

層Aが薄く、ナノインデンテーション法の適用が困難な場合は、不要な層をカミソリで削り取ったり、金属層を塩化第二鉄の水溶液等を用いて、公知のウェットエッチング手法で除去し、純水で洗浄後、乾燥して得られたサン

プルを用いて測定される。

[0103] ー層Bー

層Bは、ポリマーを含むことができる。ポリマーについては、ポリマーフィルムにおいて記載した通りであり、好ましい種類、含有率等については、ここでは記載を省略する。

層Bは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を含む熱可塑性樹脂、硬化剤、熱可塑性樹脂及び硬化剤の硬化物、フィラー、その他の添加剤等を含んでいてもよい。これらについては、ポリマーフィルムにおいて記載した通りであり、ここでは記載を省略する。

[0104] 層Bの160℃における弾性率、260℃における弾性率、85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率、誘電正接、平均厚み等は、ポリマーフィルムと同様であるため、ここでは記載を省略する。

また、層Bは、上記した相分離構造を有することが好ましい。

[0105] ー層Cー

本開示に係る積層体は、層Cを有し、層B、層A、層Cをこの順に有していてもよい。

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

[0106] 層Cは、ポリマーを含むことができる。ポリマーについては、ポリマーフィルムにおいて記載した通りであり、好ましい種類については、ここでは記載を省略する。

[0107] 接着性の観点から、層Cの全質量に対するポリマーの含有率は、50質量%～100質量%であることが好ましく、60質量%～99.8質量%であることがより好ましく、70質量%～99.7質量%であることが更に好ましい。

[0108] 層Cは、芳香族炭化水素基を有する単量体に由来する構成単位を含む熱可塑性樹脂、硬化剤、熱可塑性樹脂及び硬化剤の硬化物、フィラー、その他の添加剤等を含んでいてもよい。これらについては、ポリマーフィルムにおい

て記載した通りであり、ここでは記載を省略する。

[0109] 層Cの平均厚みは、特に制限はないが、誘電正接、耐熱性、及び段差追従性の観点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $8\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0110] [積層体の製造方法]

本開示に係る積層体の製造方法は、特に制限はなく、公知の製膜方法を参照することができる。

[0111] 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。

[0112] 積層体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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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、ポリイミド（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 $25\mu\text{m}$ ～ $75\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $75\mu\text{m}$ である。

[0118] 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。

[0119] （延伸）

本開示に係る積層体は、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、乾膜の状態で実施してもよい。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。

[0120] [用途]

本開示に係るポリマーフィルム及び積層体は、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及び積層体は、金属接着用の液晶ポリマーフィルム及び積層体として好適に用いることができる。

[0121] [金属付き積層体]

本開示に係る金属付き積層体は、本開示に係るポリマーフィルム又は本開示に係る積層体と、上記ポリマーフィルム又は上記積層体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。

金属層又は金属配線は、従来公知の材料により構成してもよく、好ましくは、銀又は銅により構成されることが好ましく、銅により構成されることがより好ましい。

[0122] 金属層又は金属配線は、上記ポリマーフィルム又は上記積層体の両面に配置されてもよい。この場合、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又は金属配線であってもよい。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。

[0123] 一実施形態において、金属層は、圧延法により形成された圧延金属箔、又は、電解法により形成された電解金属箔である。

[0124] 上記ポリマーフィルム又は上記積層体と、上記金属層又は上記金属配線との260℃におけるピール強度は、0.02kN/m以上であることが好ましく、0.05kN/m以上であることがより好ましく、0.08kN/m以上であることが更に好ましい。ピール強度の上限は、3kN/mとしてもよい。

[0125] 本開示において、ポリマーフィルム又は積層体と、金属層又は金属配線との260℃におけるピール強度は、以下の方法により測定するものとする。

ポリマーフィルム又は積層体と、金属層又は金属配線との積層体（金属付き積層体）から1.0cm幅の剥離用試験片を作製し、剥離用試験片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/分の速度で剥離したときの強度（kN/m）を

測定する。

[0126] 金属層の平均厚みは、特に限定されないが、 $2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0127] 金属層が銅箔である場合、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、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $18\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0128] 層Bの平均厚みは、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、金属の平均厚みより大きいことが好ましい。

[0129] 金属層は、回路パターンを有する金属層であってもよい。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。

[0130] [金属付き積層体の製造方法]

本開示に係る金属付き積層体は、本開示に係る積層体の製造方法において、支持体として、金属層又は金属配線を使用することにより製造することができる。

支持体が設けられた側とは反対の積層体の面に、金属層又は金属配線を熱圧着等により設けてもよい。

実施例

[0131] 以下に実施例を挙げて本開示を更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。

[0132] 積層体が有する各層の形成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。

[0133] <ポリマー又はエラストマー>

- ・下記合成方法に従って合成した芳香族ポリエステルアミド P 1（なお、表 1 においては、「P 1」と記す。）

[0134] −芳香族ポリエステルアミド P 1 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 940.9 g（5.0 モル）、イソフタル酸 415.3 g（2.5 モル）、アセトアミノフェン 377.9 g（2.5 モル）、及び無水酢酸 867.8 g（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 分間保持した。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 A 1 a を得た。芳香族ポリエステルアミド A 1 a 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 A 1 a 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 A 1 a 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 A 1 b を得た。芳香族ポリエステルアミド A 1 b 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 A 1 b 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 分かけて昇温し、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 P 1 を得た。

芳香族ポリエステルアミド P 1 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P1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P1は、140℃のN-メチルピロリドンに対する溶解度は、1質量%以上であった。

[0135] ・下記合成方法に従って合成したポリイミド前駆体P1（なお、表1においては、「P1」と記す。）

[0136] ーポリイミド前駆体P1の合成ー

N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）850kgに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）を68.74kg添加し、パラフェニレンジアミン（PDA）を23.6kg添加し、次いで窒素雰囲気下で30分間攪拌して溶解させ、重合物を得た。これまでに添加した成分が非熱可塑性ブロック成分となり、これ以降に添加する成分が熱可塑性ブロック成分となる。上記非熱可塑性ブロック成分を含む重合溶液に、4,4'-オキシジフタル酸無水物（ODPA）を14.5kg投入し、ピロメリット酸二無水物（PMDA）を6.8kg添加し、更に2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（BAPP）を19.2kg投入し、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル（BAPB）を17.2kg投入し、1時間攪拌して、23℃での粘度が2500ポイズのポリアミド酸PA-Aを得た。

[0137] ポリアミド酸PA-Aに、無水酢酸（ポリアミド酸PA-Aのアミド酸ユニット1モルに対して1.6モル）、イソキノリン（ポリアミド酸PA-Aのアミド酸ユニット1モルに対して0.5モル）、DMF（無水酢酸、イソキノリン、DMFの合計質量がポリアミド酸PA-Aの45%となる質量）を添加し、ポリイミド前駆体（P1-A）溶液を得た。表1に記載の添加剤を添加した場合には、添加後に更に25℃30分間攪拌して、ポリイミド前駆体P1を得た。

[0138] ・水添スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）：製品名「タフテックM1913」、旭化成ケミカルズ（株）製、エラストマー

[0139] <添加剤>

・下記合成方法に従って合成した液晶ポリマー粒子PP-1（なお、表1においては、「PP-1」と記す。）

[0140] ー液晶ポリマー粒子PP-1の作製ー

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236.06g（1.42モル）、4,4-ジヒドロキシビフェニル341.39g（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）を更に添加した。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、液晶ポリマー粒子PP-1を得た。液晶ポリマー粒子PP-1は、メジアン径（D50）7μm、誘電正接0.0007、融点334℃であった。

[0141] ・エラストマー粒子PP-2（なお、表1においては、「PP-2」と記す。）

）：水添スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS、製品名「タフテックM1913」、旭化成ケミカルズ（株）製の凍結粉碎品（平均粒径5.0μm（D50））、熱可塑性樹脂

・エラストマー粒子PP-3（なお、表1においては、「PP-3」と記す。）：水添スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体粒子、（株）カネカ製SIBSTAR 103T-ULの凍結粉碎品（平均粒径5.0μm（D50））、熱可塑性樹脂

・硬化剤C1（なお、表1においては、「C1」と記す。）：JER YX

8800、三菱化学（株）製、縮合多縮型エポキシ樹脂

・硬化剤C2（なお、表1においては、「C2」と記す。）：マレイミド硬化剤、

・硬化剤C3（なお、表1においては、「C3」と記す。）：JER630、三菱化学（株）製、アミノフェノール型エポキシ樹脂

・シリカ粒子A1（なお、表1においては、「A1」と記す。）：SC2050-MB、（株）アドマテックス製

・水酸化アルミニウム粒子A2（なお、表1においては、「A2」と記す。）：AO-502、（株）アドマテックス製

・窒化ホウ素粒子A3（なお、表1においては、「A3」と記す。）：HP40MF100、水島合金鉄（株）製

[0142] <銅箔>

・銅箔M1（なお、表1においては、「M1」と記す。）：CF-T9DA-SV-18、福田金属箔粉工業（株）製、平均厚み18 μ m

・銅箔M2（なお、表1においては、「M2」と記す。）：MT18FL、三井金属鉱業（株）製、平均厚み1.5 μ m

・銅箔M3（なお、表1においては、「M3」と記す。）：CF-T4X-SV-18、福田金属箔粉工業（株）製、平均厚み18 μ m

[0143] [実施例1～実施例9、及び比較例2～比較例3]

層A～層Cの形成に使用した溶液は、以下の方法に従って調製した。

[0144] 一層A用溶液の調製

表1に記載のポリマー又はエラストマーの溶液及び添加剤を、表1に記載の質量比率となるように混合し、N-メチルピロリドンを加え固形分濃度が25質量%となるように調製し、層A用溶液を得た。

[0145] 一層B用溶液の調製

表1に記載のポリマー又はエラストマーの溶液及び添加剤を、表1に記載の質量比率となるように混合し、N-メチルピロリドンを加え固形分濃度が20質量%となるように調製し、層B用溶液を得た。

[0146] ー層C用溶液の調製ー

芳香族ポリエステルアミドP 1 8質量部を、N-メチルピロリドン92質量部に加え、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溶液P 1（固形分濃度8質量%）を得た。次いで、表1に記載の添加剤を表1に記載の質量比率となるように混合し、層C用溶液を得た。

[0147] ー片面銅張積層板の作製ー

得られた層C用溶液、層B用溶液、及び、層A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（第1の金属層）の処理面上に、乾燥後の厚みが表1に記載する平均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。更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、第1の金属層（銅層）を有する積層体（片面銅張積層板）を得た。

[0148] ー両面銅張積層板の作製ー

表1に記載の第2の金属層（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。

[0149] [比較例1]

ー積層体の作製ー

ポリイミド前駆体P 1-A溶液を公称孔径10μmの焼結繊維金属フィルターに通過させ、更に、公称孔径10μmの焼結繊維フィルターを通過させ、比較用の層B用溶液とした。そして、共流延用に調整したフィードブロックを装備した流延ダイに、上記層B用溶液、層A用溶液、及び、層C用溶液

をそれぞれ送液し、ステンレス製ベルト（支持体）上に流延した。流延後、 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲で段階的に加熱し、自己支持性のゲルフィルムの状態で支持体から剥離した。続けてピンテンターで把持しながら窒素雰囲気下で段階的に加熱し、積層体を得た。このときの加熱温度は、 $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ とした。

[0150] 一片銅張積層板の作製－

得られた積層体の片面に、表1に記載の銅箔の処理面が、層Cと接するように配置し、ラミネータ（ニッコー・マテリアルズ社製「真空ラミネータV-130」）を使用して、 140°C 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、片面銅張積層板の前駆体を得た。続いて、熱圧着機（（株）東洋精機製作所製「MP-SNL」）を用いて、得られた銅張積層板前駆体を 300°C 4.5MPa の条件で10分間熱圧着することにより、片面銅張積層板を作製した。

[0151] 両面銅張積層板の作製－

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°C 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、 300°C 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。

[0152] [実施例12～実施例17]

－片面銅張積層板の作製－

得られた層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（第1の金属層）の処理面上に、乾燥後の厚みが表1に記載する平均厚みになるように流量を調整して1層構成（層B）で塗布した。 40°C 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。更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、第1の金属層（銅層）を有する積層体（片面銅張積層板）を得た。

[0153] ー両面銅張積層板の作製ー

表1に記載の第2の金属層（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。

[0154] ーポリマーフィルムの作製ー

両面銅張積層板の第1の金属層及び第2の金属層を、塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥し、ポリマーフィルムを得た。

[0155]

[表1]

	第1の全 層層	層C				層A				層B				第2の全 層層					
		ポリマ-	添加剤		平均厚み (μm)	ポリマ-	添加剤		平均厚み (μm)	ポリマ-	添加剤-1		平均厚み (μm)						
			種類	含有量 (質量%)			種類	含有量 (質量%)			種類	含有量 (質量%)			種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	
比較例1	M1	-	-	-	-	P1	100	-	-	20	P1	40	PP-2	60	-	30	M1		
比較例2	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	100	-	20	P1	90	PP-2	10	-	30	M1		
比較例3	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	100	-	20	P1	20	PP-2	80	-	30	M1		
実施例1	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	100	-	20	P1	40	PP-2	60	-	30	M1		
実施例2	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	40	PP-2	60	-	30	M1	
実施例3	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	60	PP-2	40	-	30	M1	
実施例4	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	40	PP-3	60	-	30	M1	
実施例5	M2	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	40	PP-3	60	-	30	M2	
実施例6	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	40	PP-3	60	-	30	M3	
実施例7	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	28	PP-2	60	C1	12	30	M1
実施例8	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	28	PP-2	60	C2	12	30	M1
実施例9	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	22	PP-2	60	A1	18	30	M1
実施例10	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	22	PP-2	60	A2	18	30	M1
実施例11	M1	P1	99.6	C3	0.4	3	P1	25	PP-1	75	20	P1	22	PP-2	60	A3	18	30	M1
実施例12	M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	PP-3	60	-	-	30	M1	
実施例13	M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	PP-3	60	C1	6	30	M1	
実施例14	M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	PP-3	60	C2	6	30	M1	
実施例15	M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	PP-3	60	A1	18	30	M1	
実施例16	M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	PP-3	60	A2	18	30	M1	
実施例17	M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	PP-3	60	A3	18	30	M1	

[0156] <<層Bの160℃及び260℃における弾性率の測定>>

両面銅張積層板の層B側の銅箔を、塩化第二鉄の水溶液で除去し、純水で洗浄後、乾燥した。層Bの断面が50 μm になるようにミクロトームで斜め切削して断面サンプル（長さ2 mm×幅2 mm）を作製した。

次に、フィルム断面サンプルの160℃弾性率及び260℃弾性率を、ナノインデンテーション法を用いて、押し込み弾性率として測定した。押し込み弾性率は、微小硬度計（製品名「DUH-W201」、（株）島津製作所製）を用い、ビッカース圧子により0.5 mN/秒の荷重速度で負荷をかけ、最大荷重10 mNを10秒間保持した後に、0.5 mN/秒の荷重速度で除荷を行うことにより、測定した。結果を表2に示す。

[0157] <<誘電正接の測定>>

両面銅張積層板から第1の金属層及び第2の金属層をエッチングした。

下記方法により、取り出した積層体の誘電正接の測定を行った。結果を表1に示す。

誘電率測定は周波数10 GHz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10 GHzの空洞共振器（（株）関東電子応用開発製CP531）を接続し、空洞共振器に積層体を挿入し、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、積層体誘電正接を測定した。結果を表2に示す。

[0158] <<平衡吸湿率の測定>>

両面銅張積層板から第1の金属層及び第2の金属層をエッチングした。

下記方法により、積層体の85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率を測定した。結果を表2に示す。

積層体を、温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿度下で24時間放置し、平衡状態にした後、その試料0.1 gをカールフィッシャー水分測定装置及びそれに付属した水分気化装置（いずれも三菱化学製）を用いて150℃の温度でカールフィッシャー水分量を測定した。

吸湿率は、測定水分量÷積層体質量×100（%）から算出した。

[0159] <<段差追従性評価>>

ー配線パターン付き基材Aの作製ー

銅箔（製品名「CF-T9DA-SV-18」、平均厚み18 μ m、福田金属箔粉工業（株）製）と、基材として液晶ポリマーフィルム（製品名「CTQ-50」、平均厚み50 μ m、クラレ社製）とを準備した。

銅箔の処理面が基材と接するように、銅箔と基材と銅箔とをこの順に重ねた。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、両面銅箔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、300℃及び4.5MPaの条件で10分間熱圧着することにより、両面銅張積層板を作製した。

上記両面銅張積層板の両面の銅箔に対して表面粗化し、ドライフィルムレジストを貼合した。配線パターンが残るように露光、現像をし、エッチングし、更にドライフィルムを除去することで、基材の両側にグランド線及び3対の信号線を含むライン／スペースが100 μ m／100 μ mとなる配線パターン付き基材Aを作製した。信号線の長さは50mm、幅は特性インピーダンスが50 Ω になるように設定した。

[0160] ー配線パターン付き基材Bの作製ー

銅箔（製品名「MT18FL」、平均厚み1.5 μ m、キャリア銅箔（厚み18 μ m）付き、三井金属鉱業（株）製）と、基材として液晶ポリマーフィルム（製品名「CTQ-50」、平均厚み50 μ m、（株）クラレ製）とを準備した。

銅箔の処理面が基材と接するように、銅箔と基材と銅箔とをこの順に重ねた。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（株）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、片面銅箔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、得られた片面銅張積層板の前駆体を、 300°C 及び 4.5 MPa の条件で10分間熱圧着することにより、片面銅張積層板を作製した。

片面銅張積層板の基材と反対面にあるキャリア銅箔とを剥離し、露出した $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔を表面粗化し、ドライフィルムレジストを貼合した。配線パターン露光、現像し、レジストパターンが配置されていない領域にめっき処理をした。更に、ドライフィルムレジストを剥離し、剥離工程によって露出した銅をフラッシュエッチングにより除去することで、ライン／スペースが $20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ となる配線パターン付き基材Bを作製した。

[0161] 実施例及び比較例において作製した片面銅張積層板の層A側に、配線パターン付き基材A又は配線パターン付き基材Bを重ね合わせ、 160°C 及び 4 MPa の条件で、1時間の熱プレスを行うことにより、配線基板を得た。

得られた配線基板は、配線パターン（グランド線及び信号線）が埋設されており、配線パターン付き基材Aを用いた場合は配線パターンの厚みは $18\text{ }\mu\text{m}$ 、配線パターン付き基材Bを用いた場合は配線パターンの厚みは $12\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0162] 配線基板をミクロトームで厚み方向に沿って切削し、断面を光学顕微鏡で観察した。樹脂層と配線パターン間において面内方向に生じる隙間の長さLを測定した。10箇所における平均値を算出し、下記評価基準に基づいて、段差追従性を評価した。結果を表2に示す。

（評価基準）

A：隙間は確認されなかった。

B：Lが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満であった。

C：Lが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であった。

[0163] <<耐熱性評価>>

実施例及び比較例において作製した両面銅張積層板を $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ サイズに切り出し、サンプルとした。 85°C 相対湿度85%の恒温恒湿槽にて、サンプルを168時間処理した。

260℃に設定したオーブンに処理済みサンプルを入れ、15分加熱した。加熱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、下記評価基準に基づいて、耐熱性を評価した。結果を表2に示す。

(評価基準)

A：層Bと第2の金属層との間において、剥離が認められなかった。

B：層Bと第2の金属層との間において、1mm以下の幅で剥離が認められた。

C：層Bと第2の金属層との間において、1mmより大きい幅で剥離が認められた。

[0164] <<層Aの160℃における弾性率／層Bの160℃における弾性率の算出>>

両面銅張積層板から第1の金属層及び第2の金属層を塩化第二鉄の水溶液を用いてエッチングした。

層Aの断面が50μmになるようにミクロトームで斜め切削して断面サンプル（長さ2mm×幅2mm）を用意し、上記した層Bと同様の方法にして、層Aの160℃弾性率を測定した。結果を表2に示す。

層Bの160℃における弾性率に対する、層Aの160℃における弾性率の比（層Aの160℃における弾性率／層Bの160℃における弾性率）を算出し、表2にまとめた。

[0165] <<両面銅張積層板のピール強度測定>>

実施例及び比較例において作製した両面銅張積層板から1.0cm幅の剥離用試験片を作製し、両面銅張積層板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、260℃の環境下において、50mm／分の速度で両面銅張積層板から第2の金属層を剥離し、層Bと第2の金属層との間のピール強度（kN／m）を測定した。結果を表2に示す。

[0166]

[表2]

	層Bの160℃ 弾性率 (Mpa)	層Bの260℃ 弾性率 (Mpa)	ネーラ-フィルム/ 積層体の 誘電正接	ネーラ-フィルム/ 積層体の 平均吸湿率 (質量%)	段差迫従性評価		耐熱性評価	層Aの160℃ 弾性率 (Mpa)	層Aの160℃における弾性率/層Bの 160℃における弾性 率	両面銅箔積層板の ピール強度測定 (k N/m)
					配線パターン付 基基材 A	配線パターン付 基基材 B				
比較例1	0.75	0.11	0.015	3.50	A	A	C	3400	4500	0.030
比較例2	11.20	0.51	0.003	1.10	C	C	A	100	43	0.060
比較例3	0.48	0.061	0.003	0.87	A	A	C	100	210	0.014
実施例1	0.75	0.11	0.002	1.20	A	A	B	100	130	0.024
実施例2	0.75	0.11	0.002	0.56	A	A	B	770	1020	0.023
実施例3	1.40	0.15	0.002	0.79	B	B	B	770	570	0.023
実施例4	0.60	2.74	0.002	0.25	A	A	A	770	1300	0.056
実施例5	0.60	2.74	0.002	0.25	A	A	A	770	1300	0.076
実施例6	0.60	2.74	0.002	0.25	A	A	A	770	1300	0.150
実施例7	3.50	168	0.003	2.40	B	B	A	770	220	0.150
実施例8	3.70	171	0.003	2.30	B	B	A	770	220	0.150
実施例9	1.10	1.40	0.002	0.27	A	A	A	770	690	0.024
実施例10	1.30	1.70	0.002	0.24	A	A	A	770	600	0.024
実施例11	9.40	96	0.002	0.20	B	B	A	770	82	0.025
実施例12	0.60	2.74	0.002	0.28	A	A	A	-	-	0.046
実施例13	3.50	168	0.005	2.40	B	B	A	-	-	0.130
実施例14	3.70	171	0.005	2.30	B	B	A	-	-	0.130
実施例15	1.10	1.40	0.002	0.31	A	A	A	-	-	0.022
実施例16	1.30	1.70	0.002	0.27	A	A	A	-	-	0.021
実施例17	9.40	96	0.002	0.20	B	B	A	-	-	0.024

[0167] 表 2 に記載の結果から、本開示に係る積層体である実施例 1 ～実施例 1 1 の積層体は、比較例 1 ～比較例 3 の積層体に比べ、段差追従性及び耐熱性に優れることが分かる。

また、実施例 1 2 ～実施例 1 7 のポリマーフィルムは、実施例 1 ～実施例 1 1 の積層体と同様に、段差追従性及び耐熱性に優れることが分かる。

[0168] なお、2022 年 12 月 9 日に出願された日本国特許出願 2022-197495 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] ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下であり、
、
260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、
85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、
誘電正接が0.01以下である、
ポリマーフィルム。
- [請求項2] 前記ポリマーが、液晶ポリマーを含む、請求項1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項3] 前記ポリマーが、芳香族ポリエステルアミドを含む、請求項1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項4] 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1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項5] 硬化剤、及び前記硬化剤と前記熱可塑性樹脂との硬化物の少なくとも一方を含み、
前記硬化剤が、エポキシ基及びマレイミド基の少なくとも一方を有する、請求項4に記載のポリマーフィルム。
- [請求項6] シリカ、水酸化アルミニウム及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種の無機フィラーを含む、請求項1に記載のポリマーフィルム。
- [請求項7] 層Aの少なくとも一方の面に、層Bを有する積層体であって、
前記層Bが、ポリマーを含み、160℃における弾性率が10MPa以下であり、260℃における弾性率が0.1MPa以上であり、
前記積層体の85℃、相対湿度85%における平衡吸湿率が2.5質量%以下であり、誘電正接が0.01以下である、積層体。
- [請求項8] 前記層Bの160℃における弾性率に対する、前記層Aの160℃における弾性率の比が、50以上である、請求項7に記載の積層体。

- [請求項9] 前記ポリマーが、液晶ポリマーを含む、請求項7に記載の積層体。
- [請求項10] 前記ポリマーが、芳香族ポリエステルアミドを含む、請求項7に記載の積層体。
- [請求項11] 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7に記載の積層体。
- [請求項12] 硬化剤、及び前記硬化剤と前記熱可塑性樹脂との硬化物の少なくとも一方を含み、
前記硬化剤が、エポキシ基及びマレイミド基の少なくとも一方を有する、請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] シリカ、水酸化アルミニウム及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも1種の無機フィラーを含む、請求項7に記載の積層体。
- [請求項14] 層Cを有し、
前記層B、前記層A、前記層Cをこの順に有する、請求項7に記載の積層体。
- [請求項15] 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマーフィルム又は請求項7～請求項14のいずれか1項に記載の積層体と、前記ポリマーフィルム又は前記積層体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、を含む金属付き積層体。
- [請求項16] 前記ポリマーフィルム又は前記積層体と、前記金属層又は前記金属配線との260℃におけるピール強度が、0.02kN/m以上である、請求項15に記載の金属付き積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i; *B32B 27/00*(2006.01)i; *C08K 3/013*(2018.01)i; *C08L 53/02*(2006.01)i; *C08L 77/12*(2006.01)i; *C08L 101/00*(2006.01)i; *C08L 101/02*(2006.01)i; *H05K 1/03*(2006.01)i
 FI: C08J5/18 CFD; B32B27/00 B; C08K3/013; C08L53/02; C08L77/12; C08L101/00; C08L101/02; H05K1/03 610M; H05K1/03 610R

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B32B1/00-43/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; 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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	WO 2022/113961 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) entire text	1-16
A	WO 2022/113962 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) entire text	1-16
A	WO 2022/113964 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) entire text	1-16
A	WO 2022/113973 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) entire text	1-16
A	WO 2022/114159 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) entire text	1-16

☒ 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

30 January 2024

Date of mailing of the international search report

13 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040817

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022/202789 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 September 2022 (2022-09-29) entire text	1-16
A	WO 2022/202790 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 September 2022 (2022-09-29) entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/040817

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/113961	A1	02 June 2022	US	2023/0292434	A1	
				claims, examples			
				CN	116457199	A	
WO	2022/113962	A1	02 June 2022	CN	116568753	A	
WO	2022/113964	A1	02 June 2022	US	2023/0286250	A1	
				claims, examples			
				CN	116438067	A	
WO	2022/113973	A1	02 June 2022	CN	116507670	A	
WO	2022/114159	A1	02 June 2022	CN	116648354	A	
WO	2022/202789	A1	29 September 2022	(Family: none)			
WO	2022/202790	A1	29 September 2022	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C08L 77/12(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 101/02(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08J5/18 CFD; B32B27/00 B; C08K3/013; C08L53/02; C08L77/12; C08L101/00; C08L101/02; H05K1/03 610M; H05K1/03 610R		
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）） C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B32B1/00-43/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	WO 2022/113961 A1（富士フイルム株式会社）02.06.2022（2022-06-02） 全文	1-16
A	WO 2022/113962 A1（富士フイルム株式会社）02.06.2022（2022-06-02） 全文	1-16
A	WO 2022/113964 A1（富士フイルム株式会社）02.06.2022（2022-06-02） 全文	1-16
A	WO 2022/113973 A1（富士フイルム株式会社）02.06.2022（2022-06-02） 全文	1-16
A	WO 2022/114159 A1（富士フイルム株式会社）02.06.2022（2022-06-02） 全文	1-16
A	WO 2022/202789 A1（富士フイルム株式会社）29.09.2022（2022-09-29） 全文	1-16
☒ 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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 “I” 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 30.01.2024	国際調査報告の発送日 13.02.2024	
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） 石塚 寛和 4F 1203 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2022/202790 A1 (富士フイルム株式会社) 29.09.2022 (2022 - 09 - 29) 全文	1-16

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/JP2023/040817

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/113961	A1	02.06.2022	US	2023/0292434	A1	
				Claims, Examples			
				CN	116457199	A	
WO	2022/113962	A1	02.06.2022	CN	116568753	A	
WO	2022/113964	A1	02.06.2022	US	2023/0286250	A1	
				Claims, Examples			
				CN	116438067	A	
WO	2022/113973	A1	02.06.2022	CN	116507670	A	
WO	2022/114159	A1	02.06.2022	CN	116648354	A	
WO	2022/202789	A1	29.09.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/202790	A1	29.09.2022	(ファミリーなし)			