

(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
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181710 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 7/30* (2018.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C09J 201/06* (2006.01)
C09J 7/20 (2018.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007681
- (22) 国際出願日: 2022年2月24日(24.02.2022)
- (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 2021-027803 2021年2月24日(24.02.2021) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 弦也(TANAKA Genya); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 北川 浩隆(KITAGAWA Hirotaka); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: POLYMER FILM WITH ADHESIVE LAYER, MULTILAYER BODY AND METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 接着剤層付きポリマーフィルム、積層体、及び、積層体の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a polymer film with an adhesive layer, the polymer film being capable of forming a multilayer body wherein: a metal layer which is formed of a metal foil that is arranged on and compression bonded to the adhesive layer exhibits excellent adhesion; and portions other than the metal layer have low dielectric loss tangents. The present invention also addresses the problem of providing: a multilayer body which is obtained using this polymer film with an adhesive layer; and a method for producing a multilayer body. A polymer film with an adhesive layer according to the present invention comprises a polymer film which contains a polymer having a standard dielectric loss tangent of 0.005 or less and an adhesive layer which is arranged on the polymer film; the atomic ratio of oxygen atoms to carbon atoms in the adhesive layer-side surface of the polymer film is 0.27 or more as determined by X-ray photoelectron spectroscopy; the adhesive layer contains a compound that has a reactive group; the adhesive layer has a thickness of 1 μ m or less; and the elastic modulus of the adhesive layer after curing is 0.8 GPa or more.

(57) 要約: 本発明は、接着剤層上に金属箔を配置して圧着した際に、金属箔から形成される金属層の密着性に優れ、かつ、金属層以外の部分の誘電正接が低い積層体を形成できる、接着剤層付きポリマーフィルムの提供を課題とする。本発明は、接着剤層付きポリマーフィルムを用いて得られる積層体、及び、積層体の製造方法の提供も課題とする。本発明の接着剤層付きポリマーフィルムは、標準誘電正接が0.005以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、を有し、ポリマーフィルムの接着剤層側の表面をX線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が0.27以上であり、接着剤層が反応性基を有する化合物を含み、接着剤層の厚みが1 μ m以下であり、接着剤層の硬化後の弾性率が0.8 GPa以上である。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

接着剤層付きポリマーフィルム、積層体、及び、積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤層付きポリマーフィルム、積層体、及び、積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 次世代通信技術とされる第5世代（5 G）移動通信システムには、これまで以上の高周波数及び広帯域が用いられる。そのため、5 G移動通信システムのための回路基板用の基板フィルムとして、低誘電率及び低誘電正接の特性を有するものが求められており、種々の素材による開発が進められている。そのような基板フィルムの1つとして液晶ポリマーフィルムがある。液晶ポリマー（LCP：liquid crystal polymer）フィルムは、ポリイミドフィルム及びガラスエポキシフィルム等の第4世代（4 G）移動通信システムにおいて多く使用されているフィルムよりも、低い誘電率、及び、低い誘電正接を有している。

[0003] 例えば、特許文献1には、液晶ポリマーフィルム上に、特定構造のビニル化合物、マレイミド樹脂、熱可塑性エラストマーを含有する熱硬化性接着剤組成物が形成された基材付き接着フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-112642号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 誘電正接が低いポリマーフィルムと金属層とを有する積層体は、例えば、回路基板の製造に用いられる。このような積層体において、ポリマーフィルムからの金属層の剥離が生じた場合、回路基板の信頼性が損なわれてしまう

ため、ポリマーフィルムと金属層との密着性の向上が要求されている。

ポリマーフィルムと金属層との密着性を向上させる方法としては、特許文献1に記載されているような接着剤組成物を用いて得られる層（接着剤層）を、ポリマーフィルムと金属層との間に配置する方法が考えられる。

本発明者らは、特許文献1を参考にして接着剤層付きポリマーフィルムを作製して、接着剤層と金属箔とを圧着したところ、金属箔から形成される金属層の密着性は良好であるものの、積層体に含まれる金属層以外の部分の誘電正接が高くなり、改善の余地があることを知見した。

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、接着剤層上に金属箔を配置して圧着した際に、金属箔から形成される金属層の密着性に優れ、かつ、金属層以外の部分の誘電正接が低い積層体を形成できる、接着剤層付きポリマーフィルムを提供することを課題とする。

また、本発明は、接着剤層付きポリマーフィルムを用いて得られる積層体、及び、積層体の製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] [1]

温度23℃及び周波数28GHzの条件下での誘電正接が0.005以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、

上記ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、
を有する接着剤層付きポリマーフィルムであって、

上記ポリマーフィルムの上記接着剤層側の表面をX線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が0.27以上であり、

上記接着剤層が反応性基を有する化合物を含み、

上記接着剤層の厚みが1μm以下であり、

上記接着剤層の硬化後の弾性率が0.8GPa以上である、接着剤層付き

ポリマーフィルム。

[2]

温度 23℃ 及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーフィルムと、

上記ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、
を有する接着剤層付きポリマーフィルムであって、

上記ポリマーフィルムの上記接着剤層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、

上記接着剤層が反応性基を有する化合物を含み、

上記接着剤層の厚みが 1 μ m 以下であり、

上記接着剤層の硬化後の弾性率が 0.8 GPa 以上である、接着剤層付きポリマーフィルム。

[3]

上記反応性基が、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、酸無水物基、カルボジイミド基、N-ヒドロキシエステル基、グリオキサール基、イミドエステル基、ハロゲン化アルキル基、及び、チオール基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の基である、[1] 又は [2] に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。

[4]

上記接着剤層の硬化後における温度 23℃ 及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.01 以下である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の接着剤層付きポリマーフィルム。

[5]

上記接着剤層の硬化後の弾性率が 1.2 GPa 以上である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の接着剤層付きポリマーフィルム。

[6]

上記接着剤層が更にバインダー樹脂を含む、[1] ~ [5] のいずれかに

記載の接着剤層付きポリマーフィルム。

[7]

上記反応性基を有する化合物が上記反応性基を 3 個以上有する、[1] ～ [6] のいずれか 1 項に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。

[8]

温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、

上記ポリマーフィルム上に配置される樹脂層と、

上記樹脂層上に配置される金属層と、

を有する積層体であって、

上記ポリマーフィルムの上記樹脂層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、

上記樹脂層の厚みが 1 μm 以下であり、

上記樹脂層の弾性率が 0.8 GPa 以上である、積層体。

[9]

温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーフィルムと、

上記ポリマーフィルム上に配置される樹脂層と、

上記樹脂層上に配置される金属層と、

を有する積層体であって、

上記ポリマーフィルムの上記樹脂層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、

上記樹脂層の厚みが 1 μm 以下であり、

上記樹脂層の弾性率が 0.8 GPa 以上である、積層体。

[10]

上記金属層の上記樹脂層側の表面の最大高さ R_z が、0.6～2.0 μm である、[8] 又は [9] に記載の積層体。

[11]

上記樹脂層の温度 23℃及び周波数 28GHz の条件下での誘電正接が 0.01 以下である、[8]～[10] のいずれかに記載の積層体。

[12]

上記樹脂層の弾性率が 1.2GPa 以上である、[8]～[11] のいずれかに記載の積層体。

[13]

[8]～[12] のいずれかに記載の積層体の製造方法であって、

反応性基を有する化合物を含む接着剤層形成用組成物をポリマーフィルム上に付着させて、上記ポリマーフィルム上に接着剤層が配置された接着剤層付きポリマーフィルムを得る工程と、

上記接着剤層付きポリマーフィルムの上記接着剤層上に金属箔を配置して、上記接着剤層と上記金属箔とを熱圧着して、上記接着剤層が硬化してなる樹脂層上に金属層を形成する工程と、を有する、積層体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、接着剤層上に金属箔を配置して圧着した際に、金属箔から形成される金属層の密着性に優れ、かつ、金属層以外の部分の誘電正接が低い積層体を形成できる、接着剤層付きポリマーフィルムを提供できる。

また、本発明によれば、接着剤層付きポリマーフィルムを用いて得られる積層体、及び、積層体の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明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、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書中における基（原子団）の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。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。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

[0011] 本明細書において、ポリマーフィルムが長尺状である場合には、ポリマーフィルムの幅方向とは、短手方向及びTD (transverse direction) 方向を意味し、長さ方向とは、ポリマーフィルムの長手方向及びMD (machine direction) 方向を意味する。

本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独で使用してよく、2種以上を使用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を使用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、2種以上の物質の合計含有量を指す。

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

本明細書において、温度23℃及び周波数28GHzの条件下で測定される誘電正接を、「標準誘電正接」とも記載する。

本明細書において、「フィルム幅」とは、長尺状であるポリマーフィルムの幅方向の両端間の距離を意味する。

本明細書において、ポリマーフィルムを単に「フィルム」という場合がある。

本明細書において、(メタ)アクリル酸とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

[0012] [接着剤層付きポリマーフィルム]

本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態は、標準誘電正接が0.005以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、を有する接着剤層付きポリマーフィルムである。また、上記ポリマーフィルムの上記接着剤層側の表面をX線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が0.27以上である。また、上記接着剤層が反応性基を有する化合物を含む。また、上記接着剤層の厚みが1μm以下である。また、上記接着剤層の硬化後の弾

性率が0.8 GPa以上である。

本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態によれば、接着剤層上に金属箔を配置して圧着した際に、金属箔から形成される金属層の密着性に優れ、かつ、金属層以外の部分の標準誘電正接が低い積層体を形成できる。この理由の詳細は明らかではないが、概ね以下のように推定している。

[0013] 接着剤層付きポリマーフィルムにおける接着剤層の厚みが厚いと、これを用いて得られる積層体が有する金属層の密着性は向上するが、標準誘電正接が低いポリマーフィルムを用いても、積層体を構成する誘電体の標準誘電正接が高くなってしまう。なお、積層体を構成する誘電体とは、積層体を構成する金属層以外の部分であり、例えば、接着剤層の硬化させた樹脂層、及び、ポリマーフィルムが挙げられる。

一方で、接着剤層付きポリマーフィルムにおける接着剤層の厚みが薄いと、積層体を構成する誘電体の標準誘電正接を低くできるが、これを用いて得られる積層体が有する金属層の密着性が低下する。

このように、金属層の密着性の向上と、積層体を構成する誘電体の標準誘電正接の低減とは、トレードオフの関係にあった。

[0014] 上記問題に対して、本発明者らは、接着剤層の厚みを薄くした場合であっても、ポリマーフィルムの上記接着剤層側の表面における炭素原子に対する酸素原子の原子比（以下、「ポリマーフィルム表面の酸素比率」ともいう。）が0.27以上であり、上記接着剤層が反応性基を有する化合物を含み、上記接着剤層の硬化後の弾性率が0.8 GPa以上であれば、金属層の密着性の向上と、積層体を構成する誘電体の標準誘電正接の低減と、を両立できることを見出した。

ポリマーフィルム表面の酸素比率が上記値以上であることで、ポリマーフィルム表面の酸素原子を含む基と、接着剤層中の反応性化合物が有する反応性基とが、積層体の形成時に十分に反応して、樹脂層（接着剤層を硬化して得られる層）とポリマーフィルムとの密着性が向上すると考えられる。

また、接着剤層の硬化後の弾性率が上記値以上であることで、接着剤層を

硬化して得られる層（樹脂層）への応力が緩和されて、樹脂層の凝集破壊が抑制され则认为られる。

これらの作用が相乗的に機能して、接着剤層の厚みを薄くした場合であっても、金属層の密着性を向上できたと推測される。

[0015] 〔ポリマーフィルム〕

ポリマーフィルムは、標準誘電正接が0.005以下のポリマーを含む。標準誘電正接が0.005以下のポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、液晶ポリマー、ポリフェニレンサルファイド、シンジオタクチックポリスチレン、環状ポリオレフィン、フッ素樹脂、及び、ポリイミド等が挙げられる。本開示におけるポリマーの誘電正接の測定は、各層を構成するポリマーの化学構造を特定するか又は単離し、測定するポリマーを粉末としたサンプルを用いて、後述の実施例欄に記載する標準誘電正接の測定方法に従って行うものとする。

以下、液晶ポリマーを例に挙げて、ポリマーフィルムについてより詳細に説明する。

[0016] <液晶ポリマー>

ポリマーフィルムは、液晶ポリマーを含むことが好ましい。

液晶ポリマーは、サーモトロピック液晶ポリマーが好ましい。サーモトロピック液晶ポリマーは、所定の温度範囲で液晶性を示すポリマーを意味する。

サーモトロピック液晶ポリマーは、溶融成形できる液晶ポリマーであればその化学的組成については特に制限されず、例えば、熱可塑性液晶ポリエステル、及び、熱可塑性液晶ポリエステルのアミド結合が導入された熱可塑性ポリエステルアミドが挙げられる。

液晶ポリマーとしては、例えば、国際公開第2015/064437号明細書、及び、特開2019-116586号公報に記載の熱可塑性液晶ポリマーを使用できる。

[0017] 液晶ポリマーの好ましい具体例としては、芳香族ヒドロキシカルボン酸、

芳香族もしくは脂肪族ジオール、芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン、及び、芳香族アミノカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1つに由来する繰り返し単位を有する、熱可塑性液晶ポリエステル又は熱可塑性液晶ポリエステルアミドが挙げられる。

[0018] 芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、パラヒドロキシ安息香酸、メタヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、及び、4-(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸が挙げられる。これらの化合物は、ハロゲン原子、低級アルキル基及びフェニル基等の置換基を有してもよい。なかでも、パラヒドロキシ安息香酸、又は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸が好ましい。

芳香族又は脂肪族ジオールとしては、芳香族ジオールが好ましい。芳香族ジオールとしては、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール及びこれらのアシル化物が挙げられ、ヒドロキノン又は4,4'-ジヒドロキシビフェニルが好ましい。

芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸が好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、及び、2,6-ナフタレンジカルボン酸が挙げられ、テレフタル酸が好ましい。

芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミン、及び、芳香族アミノカルボン酸としては、例えば、p-フェニレンジアミン、4-アミノフェノール、及び、4-アミノ安息香酸が挙げられる。

[0019] 液晶ポリマーは、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位、芳香族ジオールに由来する繰り返し単位、及び、芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを有することが好ましい。

なかでも、液晶ポリマーは、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位を少なくとも有することがより好ましく、パラヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し単位、及び、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来す

る繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを有することが更に好ましく、パラヒドロキシ安息香酸に由来する繰り返し単位、及び、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰り返し単位を有することが特に好ましい。

[0020] また、他の好ましい態様として、液晶ポリマーは、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰り返し単位、芳香族ジオールに由来する繰り返し単位、テレフタル酸に由来する繰り返し単位、及び、2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを有することがより好ましく、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸に由来する繰り返し単位、芳香族ジオールに由来する繰り返し単位、テレフタル酸に由来する繰り返し単位、及び、2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位をすべて有することが、更に好ましい。

[0021] 液晶ポリマーが芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位を含む場合、その組成比は、液晶ポリマーの全繰り返し単位に対して50～65モル%が好ましい。また、液晶ポリマーが、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位のみを有することも好ましい。

液晶ポリマーが芳香族ジオールに由来する繰り返し単位を含む場合、その組成比は、液晶ポリマーの全繰り返し単位に対して17.5～25モル%が好ましい。

液晶ポリマーが芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し単位を含む場合、その組成比は、液晶ポリマーの全繰り返し単位に対して11～23モル%が好ましい。

液晶ポリマーが芳香族ジアミン、芳香族ヒドロシアミン及び芳香族アミノカルボン酸のいずれかに由来する繰り返し単位を含む場合、その組成比は、液晶ポリマーの全繰り返し単位に対して2～8モル%が好ましい。

[0022] 液晶ポリマーの合成方法は特に制限されず、上記化合物を、熔融重合、固相重合、溶液重合及びスラリー重合等の公知の方法で重合することにより、合成できる。

液晶ポリマーとしては、市販品を用いてもよい。液晶ポリマーの市販品としては、例えば、ポリプラスチック社製「ラペロス」、セラニーズ社製「ベクトラ」、上野製薬社製「UENO LCP」、住友化学社製「スミカスーパーLCP」、ENEOS社製「ザイダー」、及び、東レ社製「シベラス」が挙げられる。

なお、液晶ポリマーは、ポリマーフィルム中において、任意成分である架橋剤又は相溶成分（反応性相溶化剤）等と、化学結合を形成していてもよい。この点は、液晶ポリマー以外の成分についても同様である。

[0023] 液晶ポリマーの標準誘電正接は、0.005以下であり、金属層以外の部分の標準誘電正接が低い積層体が得られる点、及び、伝送損失がより小さい通信用回路基板を製造できる点で、0.003以下が好ましく、0.0025以下がより好ましく、0.002以下が更に好ましい。

下限値は特に制限されず、例えば、0.0001以上であってよい。

本明細書において、ポリマーフィルムが2種以上の液晶ポリマーを含む場合、「液晶ポリマーの誘電正接」は、2種以上の液晶ポリマーの誘電正接の質量平均値を意味する。

[0024] ポリマーフィルムに含まれる液晶ポリマーの誘電正接は、下記の方法で測定できる。

まず、ポリマーフィルムの全質量に対して1000質量倍の有機溶剤（例えば、ペンタフルオロフェノール）に浸漬した後、120℃で12時間加熱して、液晶ポリマーを含む有機溶剤可溶成分を、有機溶剤中に溶出させる。次いで、ろ過により液晶ポリマーを含む溶出液と非溶出成分とを分離する。続いて、溶出液に貧溶媒としてアセトンを加え、液晶ポリマーを析出させ、ろ過により析出物を分離する。

得られた析出物をPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（外径2.5mm、内径1.5mm、長さ10mm）に充填し、空洞共振器（例えば、関東電子応用開発社製「CP-531」）を用いて、温度23℃、湿度50%RH及び周波数28GHzの条件下、空洞共振器摂動法により誘

電特性を測定し、P T F E 製チューブ内の空隙の影響を B r u g g e m a n の式と空隙率で補正することで、液晶ポリマーの誘電正接が得られる。

上記空隙率（チューブ内における空隙の体積率）は、以下のように算出される。上記チューブの内径及び長さから、チューブ内の空間の体積を求める。次いで、析出物を充填する前後のチューブの重さを測定して充填した析出物の質量を求めた後、得られた質量と析出物の比重から、充填した析出物の体積を求める。このようにして得られた析出物の体積を、上記で求めたチューブ内の空間の体積で割って、充填率を算出することにより、空隙率を算出できる。

なお、液晶ポリマーの市販品を使用する場合、その市販品のカタログ値として記載されている誘電正接の数値を用いてもよい。

[0025] 液晶ポリマーとしては、本発明の効果がより優れる点で、融点 T_m が 270°C 以上であることが好ましく、 285°C 以上であることがより好ましく、 300°C 以上であることが更に好ましい。

液晶ポリマーの融点 T_m の上限値は特に制限されないが、 400°C 以下が好ましく、 380°C 以下がより好ましい。

液晶ポリマーの融点 T_m は、示差走査熱量計（島津製作所社製「D S C - 6 0 A」）を用いて吸熱ピークが現れる温度を測定することにより、求めることができる。液晶ポリマーの市販品を使用する場合、その市販品のカタログ値として記載されている融点 T_m を用いてもよい。

[0026] 液晶ポリマーは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

液晶ポリマーの含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して、 $40\sim 99.9$ 質量% が好ましく、 $60\sim 99$ 質量% がより好ましく、 $80\sim 90$ 質量% が更に好ましい。

[0027] <任意成分>

ポリマーフィルムは、任意成分として、液晶ポリマー以外の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、ポリオレフィン、相溶成分、熱安定剤、及

び、架橋剤、滑剤が挙げられる。

[0028] (ポリオレフィン)

本明細書において、ポリオレフィンとは、オレフィンに基づく繰り返し単位を有する樹脂（ポリオレフィン樹脂）を意図する。

ポリマーフィルムは、液晶ポリマーに加えて、ポリオレフィンを更に含むことが好ましく、ポリオレフィン及び相溶成分を更に含むことがより好ましい。

液晶ポリマーとともにポリオレフィンを含むポリマーフィルムを製造することにより、ポリオレフィンにより形成される分散相を有するポリマーフィルムを製造できる。上記分散相を有するポリマーフィルムの製造方法については後述する。

[0029] ポリオレフィンとは、直鎖状でも分岐状でもよい。また、ポリオレフィンは、ポリシクロオレフィンのように、環状構造を有していてもよい。

ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン（三井化学社製TPX等）、水添ポリブタジエン、シクロオレフィンポリマー（COP、日本ゼオン社製ゼオノア等）、及び、シクロオレフィンコポリマー（COC、三井化学社製アペル等）が挙げられる。

ポリエチレンは、高密度ポリエチレン（HDPE）及び低密度ポリエチレン（LDPE）のいずれでもよい。また、ポリエチレンは、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）であってもよい。

[0030] ポリオレフィンとは、オレフィンと、アクリレート、メタクリレート、スチレン、及び／又は、ビニルアセテート系モノマーのようなオレフィン以外の共重合成分との共重合体でもよい。

上記共重合体であるポリオレフィンとしては、例えば、スチレンーエチレン／ブチレンーエチレン共重合体（SEBS）が挙げられる。SEBSは水添されていてもよい。

ただし、本発明の効果がより優れる点でオレフィン以外の共重合成分の共

重合比は小さいことが好ましく、共重合成分を含まないことがより好ましい。例えば、上記共重合成分の含有量は、ポリオレフィンの全質量に対して、0～40質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましい。

また、ポリオレフィンは、後述の反応性基を実質的に含まないことが好ましく、反応性基を有する繰り返し単位の含有量は、ポリオレフィンの全質量に対して、0～3質量%が好ましい。

[0031] ポリオレフィンとしては、本発明の効果がより優れる点で、ポリエチレン、COP、又は、COCが好ましく、ポリエチレンがより好ましく、低密度ポリエチレン（LDPE）が更に好ましい。

[0032] ポリオレフィンは、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

ポリオレフィンの含有量は、ポリマーフィルムの表面性がより優れる点で、ポリマーフィルムの全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。

上記含有量の上限は、ポリマーフィルムの平滑性がより優れる点で、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、25質量%以下が更に好ましい。またポリオレフィンの含有量を50質量%以下とすれば、熱変形温度を十分に高くしやすく、ハンダ耐熱性を良好にできる。

[0033] （相溶成分）

相溶成分としては、例えば、液晶ポリマーに対して相溶性又は親和性が高い部分を有する重合体（非反応性相溶化剤）、及び、液晶ポリマーの末端のフェノール性水酸基又はカルボキシ基に対する反応性基を有する重合体（反応性相溶化剤）が挙げられる。

反応性相溶化剤が有する反応性基としては、エポキシ基、又は、無水マレイン酸基が好ましい。

相溶成分としては、ポリオレフィンに対して相溶性又は親和性が高い部分を有する共重合体が好ましい。また、ポリマーフィルムがポリオレフィン及び相溶成分を含む場合、相溶成分としては、ポリオレフィンを微分散化でき

る点で、反応性相溶化剤が好ましい。

なお、相溶成分（特に反応性相溶化剤）は、ポリマーフィルム中において、液晶ポリマー等の成分と化学結合を形成していてもよい。

[0034] 反応性相溶化剤としては、例えば、エポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体、エポキシ基含有ビニル系共重合体、無水マレイン酸含有ポリオレフィン系共重合体、無水マレイン酸含有ビニル共重合体、オキサゾリン基含有ポリオレフィン系共重合体、オキサゾリン基含有ビニル系共重合体、及び、カルボキシ基含有オレフィン系共重合体が挙げられる。中でも、エポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体、又は、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン系共重合体が好ましい。

[0035] エポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体としては、例えば、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート／酢酸ビニル共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体へのポリスチレングラフト共重合体（E GMA－g－P S）、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体へのポリメチルメタクリレートグラフト共重合体（E GMA－g－P MMA）、及び、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体へのアクリロニトリル／スチレングラフト共重合体（E GMA－g－A S）が挙げられる。

エポキシ基含有ポリオレフィン系共重合体の市販品としては、例えば、住友化学社製ボンドファースト2 C、及び、ボンドファーストE；アルケマ社製L o t a d a r；並びに、日油社製モディパーA 4 1 0 0、及び、モディパーA 4 4 0 0が挙げられる。

[0036] エポキシ基含有ビニル系共重合体としては、例えば、グリシジルメタクリレートグラフトポリスチレン（P S－g－GMA）、グリシジルメタクリレートグラフトポリメチルメタクリレート（P MMA－g－GMA）、及び、グリシジルメタクリレートグラフトポリアクリロニトリル（P A N－g－GMA）が挙げられる。

[0037] 無水マレイン酸含有ポリオレフィン系共重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン ($PP-g-MAH$)、無水マレイン酸グラフトエチレン／プロピレングム ($EPR-g-MAH$)、及び、無水マレイン酸グラフトエチレン／プロピレン／ジエングム ($EPDM-g-MAH$) が挙げられる。

無水マレイン酸含有ポリオレフィン系共重合体の市販品としては、例えば、アルケマ社製 *Orevac G* シリーズ；及び、ダウ・ケミカル社製 *FUSABOND E* シリーズが挙げられる。

[0038] 無水マレイン酸含有ビニル共重合体としては、例えば、無水マレイン酸グラフトポリスチレン ($PS-g-MAH$)、無水マレイン酸グラフトスチレン／ブタジエン／スチレン共重合体 ($SBS-g-MAH$)、無水マレイン酸グラフトスチレン／エチレン／ブテン／スチレン共重合体 ($SEBS-g-MAH$)、及び、スチレン／無水マレイン酸共重合体及びアクリル酸エステル／無水マレイン酸共重合体が挙げられる。

無水マレイン酸含有ビニル共重合体の市販品としては、旭化成社製 *タフテックM* シリーズ ($SEBS-g-MAH$) が挙げられる。

[0039] 相溶成分としては、その他にも、オキサゾリン系相溶化剤（例えば、ビスオキサゾリンー スチレンー 無水マレイン酸共重合体、ビスオキサゾリンー 無水マレイン酸変性ポリエチレン、及び、ビスオキサゾリンー 無水マレイン酸変性ポリプロピレン）、エラストマー系相溶化剤（例えば、芳香族系樹脂、石油樹脂）、エチレングリシジルメタクリレート共重合体、エチレン無水マレイン酸エチルアクリレート共重合体、エチレングリシジルメタクリレートーアクリロニトリルスチレン、酸変性型ポリエチレンワックス、 $COOH$ 化ポリエチレングラフトポリマー、 $COOH$ 化ポリプロピレングラフトポリマー、ポリエチレンーポリアミドグラフト共重合体、ポリプロピレンーポリアミドグラフト共重合体、メチルメタクリレートーブタジエンー スチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンゴム、 $EVA-PVC$ ーグラフト共重合体、酢酸ビニルーエチレン共重合体、エチレンー α ーオレフィン共重合体

、プロピレンー α -オレフィン共重合体、水添スチレンーイソプロピレンーブロック共重合体、並びに、アミン変性スチレンーエチレンーブテンースチレン共重合体が挙げられる。

[0040] また、相溶成分として、アイオノマー樹脂を使用してもよい。

このようなアイオノマー樹脂としては、例えば、エチレンーメタクリル酸共重合体アイオノマー、エチレンーアクリル酸共重合体アイオノマー、プロピレンーメタクリル酸共重合体アイオノマー、プロピレンーアクリル酸共重合体アイオノマー、ブチレンーアクリル酸共重合体アイオノマー、エチレンービニルスルホン酸共重合体アイオノマー、スチレンーメタクリル酸共重合体アイオノマー、スルホン化ポリスチレンアイオノマー、フッ素系アイオノマー、テレケリックポリブタジエンアクリル酸アイオノマー、スルホン化エチレンープロピレンージエン共重合体アイオノマー、水素化ポリペンタマーアイオノマー、ポリペンタマーアイオノマー、ポリ（ビニルピリジウム塩）アイオノマー、ポリ（ビニルトリメチルアンモニウム塩）アイオノマー、ポリ（ビニルベンジルホスホニウム塩）アイオノマー、スチレンーブタジエンアクリル酸共重合体アイオノマー、ポリウレタンアイオノマー、スルホン化スチレンー2-アクリルアミドー2-メチルプロパンサルフェイトアイオノマー、酸ーアミンアイオノマー、脂肪族系アイオネン、及び、芳香族系アイオネンが挙げられる。

[0041] ポリマーフィルムが相溶成分を含む場合、その含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して、0.05～30質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましい。

[0042] （熱安定剤）

熱安定剤としては、例えば、ラジカル捕捉作用を有するフェノール系安定剤及びアミン系安定剤；過酸化物の分解作用を有するフォスファイト系安定剤及び硫黄系安定剤；並びに、ラジカル捕捉作用と過酸化物の分解作用とを有するハイブリッド型安定剤が挙げられる。

ポリマーフィルムは、熱安定剤を含むことが好ましく、液晶ポリマー、ポ

リオレフィン及び相溶成分とともに、熱安定剤を含むことが好ましい。ポリマーフィルムが熱安定剤を含むことにより、溶融押出製膜時の熱酸化劣化を抑止し、ポリマーフィルム表面の表面性及び平滑性が向上する。

[0043] フェノール系安定剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系安定剤、セミヒンダードフェノール系安定剤、及び、レスヒンダードフェノール系安定剤が挙げられる。

ヒンダードフェノール系安定剤の市販品としては、例えば、ADEKA社製アデカスタブAO-20、AO-50、AO-60、及び、AO-330；並びに、BASF社製Irganox 259、1035、及び、1098が挙げられる。

セミヒンダードフェノール系安定剤の市販品としては、例えば、ADEKA社製アデカスタブAO-80；及び、BASF社製Irganox 245が挙げられる。

レスヒンダードフェノール系安定剤の市販品としては、例えば、大内新興化学工業社製ノクラック300；並びに、ADEKA社製アデカスタブAO-30、及び、AO-40が挙げられる。

フォスファイト系安定剤の市販品としては、例えば、ADEKA社製アデカスタブ2112、PEP-8、PEP-36、及び、HP-10を挙げられる。

ハイブリッド型安定剤の市販品としては、例えば、住友化学製スミライザーGPが挙げられる。

[0044] 熱安定剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

ポリマーフィルムが熱安定剤を含む場合、その含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して、0.0001～10質量%が好ましく、0.001～5質量%がより好ましく、0.01～2質量%が更に好ましい。

[0045] (架橋剤)

架橋剤は、2つ以上の反応性基を有する低分子化合物である。反応性基とは、液晶ポリマーの末端のフェノール性水酸基又はカルボキシ基と反応し得

る官能基である。

反応性基としては、例えば、エポキシ基、無水マレイン酸基、オキサゾリン基、イソシアネート基、及び、カルボジイミド基が挙げられる。

架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、及び、ジイソシアネート化合物が挙げられる。

架橋剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。架橋剤の含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して、0～10質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましい。

[0046] (その他の添加剤)

ポリマーフィルムは、その他の添加剤を含んでもよい。

その他の添加剤としては、可塑剤、滑剤、無機粒子及び有機粒子、並びに、UV吸収材が挙げられる。

[0047] 可塑剤としては、アルキルフタルリルアルキルグリコレート化合物、ビスフェノール化合物（ビスフェノールA、ビスフェノールF）、アルキルフタルリルアルキルグリコレート化合物、リン酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物、及び、多価アルコールが挙げられる。可塑剤の含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して0～5質量%であってよい。

滑剤としては、脂肪酸エステル及び、金属石鹸（例えばステアリン酸無機塩）が挙げられる。滑剤の含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して0～5質量%であってよい。

ポリマーフィルムは、補強材、マット剤、誘電率、又は、誘電正接改良材として、無機粒子及び／又は有機粒子を含有してもよい。無機粒子としては、シリカ、酸化チタン、硫酸バリウム、タルク、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラスビーズ、グラファイト、タングステンカーバイド、カーボンブラック、クレイ、マイカ、炭素繊維、ガラス繊維及び金属粉が挙げられる。有機粒子としては、架橋アク

リル、及び、架橋スチレンが挙げられる。無機粒子及び有機粒子の含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して0～50質量%であってよい。

UV吸収材としては、サリチレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、置換アクリロニトリル化合物、及び、s-トリアジン化合物が挙げられる。UV吸収材の含有量は、ポリマーフィルムの全質量に対して0～5質量%であってよい。

[0048] <ポリマーフィルムの物性>

(誘電特性)

ポリマーフィルムは、標準誘電正接に優れる。具体的には、ポリマーフィルムの標準誘電正接は、0.005以下が好ましく、0.0025以下が好ましく、0.002以下がより好ましく、0.0015以下が更に好ましい。下限値は特に制限されず、0.0001以上であってよい。

また、ポリマーフィルムの比誘電率は、その用途によって異なるが、2.0～4.0が好ましく、2.5～3.5がより好ましい。

ポリマーフィルムの誘電正接及び比誘電率を含む誘電特性は、空洞共振器摂動法により測定できる。ポリマーフィルムの誘電特性の具体的な測定方法は、後述の実施例欄に記載する。

[0049] (厚み)

ポリマーフィルムの厚みは、5～1000 μm が好ましく、10～500 μm がより好ましく、20～300 μm が更に好ましい。

[0050] (表面粗さ)

ポリマーフィルムの表面粗さ R_a は、430nm未満が好ましく、400nm未満がより好ましく、350nm未満が特に好ましく、300nm未満が更に好ましい。

ポリマーフィルムの表面粗さ R_a の下限値は特に制限されず、例えば10nm以上である。

ポリマーフィルムの表面粗さ R_a が上記範囲内であれば、ポリマーフィルムに生じる寸法変化を吸収しやすく、より優れた表面性及び平滑性が実現で

きると考えられる。

ポリマーフィルムの表面粗さ R_a は、ポリマーフィルムのセンター部分の $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の領域内のランダムに選んだ5箇所において、JIS B 0601に従って触針式粗さ計を用いて測定した測定値を算術平均することにより、求められる。

[0051] (分散相)

ポリマーフィルムがポリオレフィンを含む場合、ポリオレフィンはポリマーフィルム中で分散相を形成していることが好ましい。

上記分散相とは、いわゆる海島構造を形成しているポリマーフィルムにおける、島の部分に該当する。

ポリマーフィルムに海島構造を形成させて、ポリオレフィンを分散相として存在させる方法に制限はなく、例えば、ポリマーフィルム中における液晶ポリマー及びポリオレフィンの含有量を、それぞれ上述の好適含有量の範囲に調整することにより、ポリオレフィンの分散相が形成できる。

[0052] 上記分散相の平均分散径は、ポリマーフィルムの平滑性がより優れる点で、 $0.001 \sim 50.0\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 20.0\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。

上記平均分散径の測定方法は、後述の実施例欄に記載する。

[0053] 分散相は、扁平状であることも好ましく、扁平状な分散相の平らな面がポリマーフィルムに対して略平行であることが好ましい。

また、ポリマーフィルムの異方性を低減する点で、扁平状な分散相の平らな面は、ポリマーフィルムの面に対して垂直な方向から観察した場合において、略円形であることが好ましい。このような分散相がポリマーフィルム中に分散していると、ポリマーフィルムに生じる寸法変化を吸収でき、より優れた表面性及び平滑性が実現できると考えられている。

[0054] (ポリマーフィルム表面の酸素比率)

ポリマーフィルム表面の酸素比率は、 0.27 以上である。「ポリマーフィルム表面の酸素比率」とは、上述した通り、ポリマーフィルムの接着剤層

側の表面をX線光電子分光法によって測定した際における、炭素原子に対する酸素原子の原子比（酸素原子／酸素原子）を意味する。

ポリマーフィルム表面の酸素比率は、金属層の密着性がより優れる点から、0.28以上が好ましく、0.30以上がより好ましい。

ポリマーフィルム表面の酸素比率は、低誘電正接の点から、0.90以下が好ましく、0.70以下がより好ましく、0.50以下が更に好ましい。

ポリマーフィルム表面の酸素比率は、X線光電子分光法により測定され、具体的な測定方法は後述の実施例欄に記載する。

ポリマーフィルム表面の酸素比率を上述の範囲にする方法としては、特に制限されないが、例えば、ポリマーフィルムに対して後述の表面処理（コロナ処理、プラズマ処理等）を行う方法が挙げられる。

[0055] <ポリマーフィルムの製造方法>

ポリマーフィルムの製造方法は、特に制限されないが、例えば、上述の各成分を混練してペレットを得るペレット化工程と、上記ペレットを用いて液晶ポリマーフィルムを得る製膜工程と、を含むことが好ましい。以下において工程毎に説明する。

[0056] （ペレット化工程）

（1）原料形態

フィルム製膜に用いる液晶ポリマーは、ペレット形状、フレーク状又は粉体状態のものをそのまま用いることもできるが、製膜の安定化又は添加剤（液晶ポリマー以外の成分を意味する。以下同様。）の均一分散を目的として、1種類以上の原料（液晶ポリマー及び添加剤の少なくとも1つを意味する。以下同様。）を、押出機を用いて混練し、ペレット化して得られるペレットを使用することが好ましい。

以下、重合体である原料、及び、ポリマーフィルムの製造に用いられる重合体を含む混合物を総称して樹脂ともいう。

[0057] （2）乾燥又はベントによる乾燥代替

ペレット化を行うにあたり、液晶ポリマー及び添加剤は事前に乾燥を行う

ことが好ましい。乾燥方法としては、低露点の加熱エアーを循環させること、及び、真空乾燥により除湿する方法等がある。特に、酸化し易い樹脂の場合には、真空乾燥又は不活性気体を用いた乾燥が好ましい。

[0058] (3) 原料供給法

原料供給法は、混練ペレット化する前に原料を予め混ぜ合わせておいて供給する方法であってもよく、押出機内へ一定割合になるように原料を別々に供給する方法であってもよく、両者を組み合わせた方法であってもよい。

[0059] (4) 押出し時の雰囲気

熔融押出しする際には、均一分散を妨げない範囲で、可能な限り熱及び酸化劣化を防止することが好ましく、真空ポンプを用いて減圧したり、不活性ガスを流入したりして酸素濃度を低下させることも有効である。これらの方法は単独でも組み合わせて実施してもよい。

[0060] (5) 温度

混練温度は、液晶ポリマー及び添加剤の熱分解温度以下にすることが好ましく、押出機の負荷及び均一混練性低下が問題にならない範囲で、可能な限り低温にすることが好ましい。

[0061] (6) 圧力

ペレット化時の混練樹脂圧力は、0.05～30MPaで行うことが好ましい。せん断により着色又はゲルが発生し易い樹脂の場合には、押出機内に1～10MPa程度の内圧を加えて、樹脂原料を2軸押出機内に充填させることが好ましい。

[0062] (7) ペレタイズ方法

ペレタイズ方法としては、ヌードル状に押出したものを水中で固化したのち、裁断する方法が一般的であるが、押出機による熔融後、水中に口金より直接押出ながらカットするアンダーウォーターカット法、又は、熱い状態のままカッティングするホットカット法によってペレット化を行ってもよい。

[0063] (8) ペレットサイズ

ペレットサイズは、断面積が1～300mm²であり、長さが1～30mm

であるのが好ましく、断面積が $2 \sim 100 \text{ mm}^2$ であり、長さが $1.5 \sim 10 \text{ mm}$ であるのがより好ましい。

[0064] (乾燥)

(1) 乾燥の目的

溶融製膜の前に、ペレット中の水分及び揮発分を減少させることが好ましく、ペレットの乾燥を行うことが有効である。ペレット中に水分又は揮発分が含まれている場合には、製膜フィルムへの泡混入又はヘイズの低下による外観の低下を引き起こすのみでなく、液晶ポリマーの分子鎖切断による物性の低下、又は、モノマーもしくはオリゴマーの発生によるロール汚れが発生する場合がある。また、用いる液晶ポリマーの種類によっては、乾燥による溶存酸素除去により、溶融製膜時の酸化架橋体の生成を抑制できる場合もある。

[0065] (2) 乾燥方法・加熱方法

乾燥の方法については、乾燥効率及び経済性の点で除湿熱風乾燥機を用いることが一般的であるが、目的とする含水率が得られるのであれば特に制限されない。また、液晶ポリマーの物性の特性に合わせて、より適切な方法を選定することも問題ない。

加熱方法としては、加圧水蒸気、ヒーター加熱、遠赤外線照射、マイクロ波加熱、及び、熱媒循環加熱方式が挙げられる。

[0066] (製膜工程)

以下、製膜工程について説明する。

[0067] (1) 押出し条件

・原料乾燥

押出機によるペレットの溶融可塑化工程でも、ペレット化工程と同様に水分及び揮発分を減少させることが好ましく、ペレットの乾燥を行うことが有効である。

[0068] ・原料供給法

押出機の供給口から投入される原料（ペレット）が、複数種類の場合には

、予め混ぜ合わせておいてもよいし（プレミックス法）、押出機内へ一定割合になるように別々に供給してもよいし、又は、両者を組み合わせた方法であってもよい。また、押出し安定化のために、供給口から投入する原料の温度及びかさ比重の変動を小さくすることが一般的に行われている。また、可塑化効率の点で、原料温度は粘着して供給口にブロッキングしない範囲であれば高温であることが好ましく、非結晶状態の場合には $\{T_g (^\circ\text{C}) - 150^\circ\text{C}\} \sim \{T_g (^\circ\text{C}) - 1^\circ\text{C}\}$ 、結晶性樹脂の場合には $\{\text{融点} (T_m) (^\circ\text{C}) - 150^\circ\text{C}\} \sim \{T_m (^\circ\text{C}) - 1^\circ\text{C}\}$ の範囲が好ましく、原料の加温又は保温が行われる。また、原料のかさ比重は、可塑化効率の点で、熔融状態の0.3倍以上であることが好ましく、0.4倍以上であることがより好ましい。原料のかさ比重が熔融状態の比重の0.3倍未満の時には、原料を圧縮して擬似ペレット化する等の加工処理が行われることも好ましい。

[0069] ・押出し時の雰囲気

熔融押出し時の雰囲気は、ペレット化工程と同様に均一分散を妨げない範囲で、可能な限り熱及び酸化劣化を防止することが必要であり、不活性ガス（窒素等）の注入、真空ホッパーを用いて押出機内の酸素濃度を下げること、及び、押出機にベント口を設けて真空ポンプによる減圧を行うことも有効である。これらの減圧、不活性ガスの注入は独立で実施しても、組み合わせて実施しても構わない。

[0070] ・回転数

押出機の回転数は5～300rpmが好ましく、10～200rpmがより好ましく、15～100rpmが更に好ましい。回転速度が下限値以上であれば、滞留時間が短くなり、熱劣化により分子量が低下を抑制でき、変色を抑制できる。回転速度が上限値以下であれば、剪断による分子鎖の切断を抑制でき、分子量低下及び架橋ゲルの増加を抑制できる。回転数は、均一分散性と滞留時間延長による熱劣化の両面から適正条件を選定することが好ましい。

[0071] ・温度

バレル温度（供給部温度 T_1 °C、圧縮部温度 T_2 °C、計量部温度 T_3 °C）は、一般的には以下の方法で決定される。ペレットを押出機により目標温度 T °C で熔融可塑化させる場合、計量部温度 T_3 はせん断発熱量を考慮して $T \pm 20$ °C に設定される。この時 T_2 は $T_3 \pm 20$ °C の範囲内で押出安定性と樹脂の熱分解性を考慮して設定する。 T_1 は一般的には $\{T_2$ (°C) $- 5$ °C $\} \sim \{T_2$ (°C) $- 150$ °C $\}$ とし、樹脂を送る駆動力（フィード力）となる樹脂とバレルとの摩擦確保と、フィード部での予熱の両立の点で、最適値を選定する。通常の押出機の場合には、 $T_1 \sim T_3$ 各ゾーンを細分して温度を設定することが可能であり、各ゾーン間の温度変化がなだらかなる様な設定を行うことで、より安定化させることが可能となる。この際、 T は樹脂の熱劣化温度以下とすることが好ましく、押出機のせん断発熱によって、熱劣化温度を超える場合には、積極的にせん断発熱を冷却除去することも一般的に行われる。また、分散性アップと熱劣化の両立のために、押出機の前半部分で比較的高温で熔融混合させて、後半で樹脂温度を下げる条件も有効である。

[0072] ・圧力

押出機内の樹脂圧力は $1 \sim 50$ MPa が一般的であり、押出しの安定性と熔融均一性の点で $2 \sim 30$ MPa が好ましく、 $3 \sim 20$ MPa がより好ましい。押出機内の圧力が 1 MPa 以上であれば、押出機内のメルトの充填率が十分であるため、押出し圧力の不安定化及び滞留部発生による異物発生が抑制できる。また、押出機内の圧力が 50 MPa 以下であれば、押出機内部で受けるせん断応力が過多となることを抑制できるので、樹脂温度の上昇による熱分解を抑制できる。

[0073] ・滞留時間

押出機における滞留時間（製膜時の滞留時間）は、ペレット化工程と同様に、押出機部分の容積と、ポリマーの吐出容量とから算出することができる。滞留時間は、 10 秒間～ 60 分間が好ましく、 15 秒間～ 45 分間がより好ましく、 30 秒間～ 30 分間が更に好ましい。滞留時間が 10 秒間以上で

あれば、熔融可塑化と添加剤の分散が十分となる。滞留時間が30分間以下であれば、樹脂劣化と樹脂の変色を抑えることができる点で好ましい。

[0074] (濾過)

・種類、設置目的、構造

原料中に含まれる異物によるギアポンプの損傷防止、及び、押出機下流に設置する微細な孔径のフィルター寿命延長のために、押出機出口部に濾過設備を設けることが一般的に用いられる。メッシュ状の濾材を、強度を有する開口率の高い補強板と組み合わせて用いる、いわゆるブレーカープレート式の濾過を行うことが好ましい。

[0075] ・メッシュサイズ、濾過面積

メッシュサイズは40～800メッシュが好ましく、60～700メッシュがより好ましく、100～600メッシュが更に好ましい。メッシュサイズが40メッシュ以上であれば、異物がメッシュを通過することを十分に抑制できる。また、800メッシュ以下であれば、濾過圧力上昇スピードの向上を抑制でき、メッシュ交換頻度を低くできる。また、フィルターメッシュは濾過精度と強度保持の点で、メッシュサイズの異なる複数種類を重ね合わせて用いることが一般的に用いられる。また、濾過開口面積を広くとることが可能であり、メッシュの強度保持が可能なことからブレーカープレートを用いてフィルターメッシュを補強することも用いられる。用いるブレーカープレートの開口率は濾過効率と強度の点で30～80%が一般的に用いられる。

また、スクリーンチェンジャーは、押出機のパレル径と同径のものが用いられることが多いが、濾過面積を増やすためにテーパ状の配管を用いて、より大径のフィルターメッシュを用いたり、流路を分岐して複数のブレーカープレートを用いることも一般的に用いられる。濾過面積は1秒間あたりの流量 $0.05 \sim 5 \text{ g/cm}^2$ を目安に選定することが好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{ g/cm}^2$ がより好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ g/cm}^2$ が更に好ましい。

異物を捕捉することによりフィルターは目詰りを起こして濾圧が上昇する

。その際には押出機を停止してフィルターを交換する必要があるが、押出を継続しながらフィルターを交換可能なタイプも使用することができる。また、異物捕捉による濾過圧力上昇対策として、フィルターに捕捉された異物をポリマーの流路を逆にして洗浄除去することにより濾過圧力を低下させる機能を有するものも使用できる。

[0076] (ダイ)

・種類、構造、素材

濾過により異物を取り除かれ、更にミキサーにより温度を均一化された溶融樹脂は、ダイに連続的に送られる。ダイは溶融樹脂の滞留が少ない設計であれば、一般的に用いられるＴダイ、フィッシュテールダイ、及び、ハンガーコートダイの何れのタイプも使用できる。この中で、厚み均一性と滞留の少ない点で、ハンガーコートダイが好ましい。

[0077] ・多層製膜

フィルムの製造には、設備コストの安い単層製膜装置が一般的に用いられる。他にも、表面保護層、粘着層、易接着層、及び／又は、帯電防止層等の機能層を外層に設けるために、多層製膜装置を用いてもよい。具体的には、多層用フィードブロックを用いて多層化を行う方法、及び、マルチマニホールドダイを用いる方法が挙げられる。一般的には機能層を表層に薄く積層することが好ましいが、特に層比を制限するものではない。

[0078] (キャスト)

製膜工程は、溶融状態の液晶ポリマーを供給手段から供給する工程と、溶融状態の液晶ポリマーをキャストロール上に着地させてフィルム状に成形する工程と、を含むことが好ましい。これを冷却及び固化してそのままフィルムとして巻き取ってもよいし、一对の挟圧面の間を通過させて連続的に挟圧してフィルム状に成形してもよい。

その際、溶融状態の液晶ポリマー（メルト）を供給する手段に特に制限はない。例えば、メルトの具体的な供給手段として、液晶ポリマーを溶融してフィルム状に押出す押出機を用いる態様でもよく、押出機及びダイを用いる

態様でもよく、液晶ポリマーを一度固化してフィルム状とした後に加熱手段により溶融してメルトを形成し、製膜工程に供給する態様でもよい。

ダイよりシート状に押し出された溶融樹脂を一对の挟圧面を有する装置により挟圧する場合には、挟圧面の表面形態をフィルムに転写させることができるだけでなく、液晶ポリマーを含む組成物に伸長変形を与えることにより配向性を制御させることができる。

[0079] ・製膜方法、種類

溶融状態の原料をフィルム状に成形する方法の中でも、高い挟圧力を付与可能であり、フィルム面状に優れる点で、2つのロール（例えば、タッチロール及びチルロール）間を通過させることが好ましい。なお、本明細書では、溶融物を搬送するキャストロールを複数有している場合、最上流の液晶ポリマーの供給手段（例えば、ダイ）に最も近いキャストロールのことをチルロールという。その他にも、金属ベルト同士で挟圧する方法、又は、ロールと金属ベルトを組み合わせた方法も使用できる。また、場合によっては、ロール又は金属ベルトとの密着性を上げるために、キャストドラム上で静電印加法、エアナイフ法、エアーチャンバー法、及び、バキュームノズル法等の製膜法を組み合わせることもできる。

また、多層構造のフィルムを得る場合には、ダイから多層で押出された溶融ポリマーを挟圧することにより得ることが好ましいが、単層構造のフィルムを、溶融ラミネートの要領で挟圧部に導入して多層構造のフィルムを得ることもできる。また、この際に挟圧部の周速差又は配向軸方向を変更することにより、厚み方向で傾斜構造の異なるフィルムが得られ、この工程を数回行うことで、3層以上のフィルムを得ることも可能である。

更に、挟圧の際にTD方向にタッチロールを周期振動させる等して、変形を与えてもよい。

[0080] ・溶融ポリマー温度

吐出温度（供給手段の出口の樹脂温度）は、液晶ポリマーの成形性向上と劣化抑制の点で、（液晶ポリマーの $T_m - 10$ ）℃～（液晶ポリマーの T_m

+40)℃であることが好ましい。溶融粘度の目安としては50～3500 Pa・sが好ましい。

エアーギャップ間での溶融ポリマーの冷却は可能な限り小さいことが好ましく、製膜速度を速くする、エアーギャップを短くする等の工夫をして冷却による温度低下を小さくすることが好ましい。

[0081] ・タッチロール温度

タッチロールの温度は、液晶ポリマーのT_g以下に設定するのが好ましい。タッチロールの温度が液晶ポリマーのT_g以下であれば、溶融ポリマーがロールに粘着することを抑制できるので、フィルム外観が良好になる。チルロール温度も同様の理由から、液晶ポリマーのT_g以下に設定するのが好ましい。

[0082] (ポリマーフィルムの製膜手順)

・製膜手順

製膜工程では、フィルム製膜工程と品質の安定化の点で、以下の手順で製膜を行うことが好ましい。

ダイから吐出した溶融ポリマーはキャストロール上に着地させてフィルム状に成形した後、これを冷却及び固化してフィルムとして巻き取る。

溶融ポリマーの挟圧を行う場合は、所定の温度に設定した第一挟圧面と第二挟圧面との間に溶融ポリマーを通過させ、これを冷却及び固化してフィルムとして巻き取る。

[0083] (延伸工程、熱緩和処理、熱固定処理)

更に、上記方法により未延伸フィルムを製膜した後、連続又は非連続で延伸、及び／又は、熱緩和処理もしくは熱固定処理を行ってもよい。例えば、以下の(a)～(g)の組合せで各工程を実施することができる。また、縦延伸と横延伸の順序を逆にしてもよく、縦延伸及び横延伸の各工程を多段で行ってもよく、縦延伸及び横延伸の各工程を斜め延伸もしくは同時二軸延伸と組み合わせてもよい。

(a) 横延伸

- (b) 横延伸→熱緩和処理
- (c) 縦延伸
- (d) 縦延伸→熱緩和処理
- (e) 縦（横）延伸→横（縦）延伸
- (f) 縦（横）延伸→横（縦）延伸→熱緩和処理
- (g) 横延伸→熱緩和処理→縦延伸→熱緩和処理

[0084] ・ 縦延伸

縦延伸は、2対のロール間を加熱しながら出口側の周速を入口側の周速より速くすることで達成できる。フィルムのカールの点で、フィルム温度は、表裏面が同じ温度であることが好ましいが、厚み方向で光学特性を制御する場合には、表裏異なった温度でも延伸を行うことができる。なお、ここでの延伸温度とは、フィルム表面の低い側の温度と定義する。縦延伸工程は、1段階で実施しても多段階で実施しても構わない。フィルムの予熱は、温度制御した加熱ロールを通過させることにより行うことが一般的であるが、場合によってはヒーターを用いてフィルムを加熱することもできる。また、フィルムのロールへの粘着防止のために、粘着性を改善したセラミックロール等を用いることもできる。

[0085] ・ 横延伸

横延伸工程としては、通常の横延伸を採用することができる。すなわち、通常の横延伸とは、フィルムの幅方向の両端をクリップで把持し、テンターを用いオープン内で加熱しながらクリップを拡幅する延伸法が挙げられる。横延伸工程については、例えば、実開昭62-035817号公報、特開2001-138394号公報、特開平10-249934号公報、特開平6-270246号公報、実開平4-030922号公報、及び、特開昭62-152721号各公報に記載の方法を使用でき、これらの方法は本明細書に組み込まれる。

[0086] 横延伸工程におけるフィルムの幅方向の延伸倍率（横延伸倍率）は、1.2～6倍が好ましく、1.5～5倍がより好ましく、2～4倍が更に好まし

い。また、横延伸倍率は、縦延伸を行った場合、縦延伸の延伸倍率より大きいことが好ましい。

横延伸工程における延伸温度は、テンター内に所望の温度の風を送ることによって延伸温度を制御できる。フィルム温度は、縦延伸と同様の理由から、表裏面同じ場合又は異なる場合のいずれもある。ここで用いる延伸温度は、フィルム表面の低い側の温度と定義する。横延伸工程は、1段階で実施しても多段階で実施しても構わない。また、多段で横延伸を行なう場合には、連続的に行ってもよく、間に拡幅を行わないゾーンを設けて間欠的に行ってもよい。このような横延伸は、テンター内でクリップを幅方向に拡幅する通常の横延伸以外に、これらと同様にクリップで把持して拡幅する下記のような延伸方法も適用できる。

[0087] ・斜め延伸

斜め延伸工程では、通常の横延伸と同様、横方向にクリップを拡幅するが、左右のクリップの搬送速度を変えることで斜め方向に延伸できる。斜め延伸工程としては、例えば、特開2002-022944号公報、特開2002-086554号公報、特開2004-325561号公報、特開2008-23775号公報、及び、特開2008-110573号公報に記載の方法を使用できる。

[0088] ・同時2軸延伸

同時2軸延伸は、通常の横延伸と同様、横方向にクリップを拡幅し、それと同時に縦方向に延伸又は収縮する。同時2軸延伸としては、例えば、実開昭55-093520号公報、特開昭63-247021号公報、特開平6-210726号公報、特開平6-278204号公報、特開2000-334832号公報、特開2004-106434号公報、特開2004-195712号公報、特開2006-142595号公報、特開2007-210306号公報、特開2005-022087号公報、特表2006-517608号公報、及び、特開2007-210306号公報に記載の方法を使用できる。

[0089] ・ボーイング（軸ズレ）改善のための熱処理

上記横延伸工程で、フィルムの端部はクリップにより把持されているため、熱処理時に生じる熱収縮応力によるフィルムの変形は、フィルムの中央部で大きく、端部で小さくなり、結果として幅方向の特性に分布ができることとなる。熱処理工程前のフィルムの面上に横方向に沿って直線を描いておくと、熱処理工程を出たフィルムの面上の直線は、下流に向かってセンター部が凹む弓形のものとなる。この現象は、ボーイング現象と称されるものであり、フィルムの等方性及び幅方向の均一性を乱す原因となっている。

改善法として、横延伸の前に予熱を行うか、或いは、延伸の後に熱固定を行うことでボーイングに伴う配向角のばらつきを小さくできる。予熱及び熱固定はどちらか一方であってもよいが、両方行うのがより好ましい。これらの予熱及び熱固定はクリップで把持して行うことが好ましく、即ち延伸と連続して行うことが好ましい。

[0090] 予熱は延伸温度より 1～5 0℃程度高い温度で行うことが好ましく、2～4 0℃高くすることがより好ましく、3～3 0℃高くすることが更に好ましい。予熱時間は、1 秒間～1 0 分間が好ましく、5 秒間～4 分間がより好ましく、1 0 秒間～2 分間が更に好ましい。

予熱の際、テンターの幅をほぼ一定に保つことが好ましい。ここで「ほぼ」とは未延伸フィルムの幅の±1 0%を指す。

[0091] 熱固定は延伸温度より 1～5 0℃低い温度で行うことが好ましく、2～4 0℃低くすることがより好ましく、3～3 0℃低くすることが更に好ましい。特に好ましくは、延伸温度以下でかつ液晶ポリマーの T_g 以下にするのが好ましい。

熱固定時間は 1 秒間～1 0 分間が好ましく、5 秒間～4 分間がより好ましく、1 0 秒間～2 分間が更に好ましい。熱固定の際、テンターの幅はほぼ一定に保つことが好ましい。ここで「ほぼ」とは延伸終了後のテンター幅の 0%（延伸後のテンター幅と同じ幅）～-3 0%（延伸後のテンター幅より 3 0%縮める＝縮幅）を指す。その他の公知の方法として、特開平 1-165

423号公報、特開平3-216326号公報、特開2002-018948号公報、及び、特開2002-137286号公報に記載の方法が挙げられる。

[0092] ・熱緩和処理

上記延伸工程の後、フィルムを加熱してフィルムを収縮させる熱緩和処理を行ってもよい。熱緩和処理を行うことで、フィルムの使用時の熱収縮率を低減させることができる。熱緩和処理は、製膜後、縦延伸後及び横延伸後の少なくとも1つのタイミングで実施することが好ましい。

熱緩和処理は、延伸後に連続してオンラインで行ってもよく、延伸後に巻き取った後、オフラインで行ってもよい。熱緩和処理の温度としては、例えば、液晶ポリマーのガラス転移温度 T_g 以上融点 T_m 以下が挙げられる。フィルムの酸化劣化が懸念される場合は、窒素ガス、アルゴンガス、又は、ヘリウムガスなどの不活性ガス中での熱緩和処理を行ってもよい。

[0093] （後加熱処理）

上記方法により製膜された未延伸フィルム又は縦延伸を行ったフィルムに対して、上記の横延伸を行った後、フィルム幅を固定しながら加熱する後加熱処理を行ってもよい。

[0094] 後加熱処理では、フィルムの幅方向の両端部をクリップで把持すること等の固定方法により、フィルム幅を固定しながら、熱処理を行う。後加熱処理後のフィルム幅は、後加熱処理前のフィルム幅に対して、85～105%が好ましく、95～102%がより好ましい。

後加熱処理における加熱温度は、液晶ポリマーの融点を T_m (°C) として、 $\{T_m - 200\}$ °C以上が好ましく、 $\{T_m - 100\}$ °C以上がより好ましく、 $\{T_m - 50\}$ °C以上が更に好ましい。或いは、後加熱処理における加熱温度は、240°C以上が好ましく、255°C以上がより好ましく、270°C以上が更に好ましい。後加熱処理における加熱温度の上限としては、 $\{T_m\}$ °C以下が好ましく、 $\{T_m - 2\}$ °C以下がより好ましく、 $\{T_m - 5\}$ °C以下が更に好ましい。

後加熱処理に用いる加熱手段としては、熱風乾燥機、及び、赤外線ヒーターが挙げられ、短時間で所望の融解ピーク面積を有するフィルムを作製できることから、赤外線ヒーターが好ましい。また、加熱手段として、加圧水蒸気、マイクロ波加熱、及び、熱媒循環加熱方式を用いてもよい。

後加熱処理の処理時間は、液晶ポリマーの種類、目的の融解ピーク面積、加熱手段及び加熱温度に応じて適宜調整でき、赤外線ヒーターを使用する場合、1～120秒間が好ましく、3～90秒間がより好ましい。また、熱風乾燥機を使用する場合、0.5～30分間が好ましく、1～10分間がより好ましい。

[0095] (表面処理)

ポリマーフィルムと樹脂層との密着性をより向上できる点、及び、積層体中の金属層の密着性をより向上できる点から、ポリマーフィルムに対して表面処理を行うことが好ましい。表面処理としては、例えば、グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、及び、酸又はアルカリ処理が挙げられる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20$ Torrの低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。

グロー放電処理はプラズマ励起性気体を使用して行う。プラズマ励起性気体とは、上記のような条件においてプラズマ励起される気体であり、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物が挙げられる。

[0096] 巻取られたポリマーフィルムの機械特性、熱寸法安定性、又は、巻き姿改善等のため、ポリマーフィルムを液晶ポリマーの T_g 以下の温度でエージング処理することも有用である。

また、ポリマーフィルムは、製膜工程を経た後に、更に、加熱ロールでフィルムを狭圧する工程及び／又は延伸する工程を通して、フィルムの平滑性を更に向上させてもよい。

[0097] 上記の製造方法では、ポリマーフィルムが単層である場合について説明し

ているが、ポリマーフィルムは、複数層が積層されてなる積層構造を有していてもよい。

[0098] 〔接着剤層〕

接着剤層は、ポリマーフィルム上に配置されており、ポリマーフィルムに接するように配置されていることが好ましい。接着剤層は、ポリマーフィルムの片面に配置されていてもよく、ポリマーフィルムの両面に配置されていてもよい。

[0099] <反応性基を有する化合物>

接着剤層は、反応性基を有する化合物（以下、「反応性化合物」ともいう。）を含む。

反応性基は、ポリマーフィルムの表面に存在し得る基（特に、カルボキシ基及びヒドロキシ基等の酸素原子を有する基）と反応可能な基であることが好ましい。

反応性基は、本発明の効果がより優れる点から、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、酸無水物基、カルボジイミド基、N-ヒドロキシエステル基、グリオキサール基、イミドエステル基、ハロゲン化アルキル基、及び、チオール基よりなる群から選択される少なくとも1種の基が好ましく、エポキシ基、酸無水物基、及び、カルボジイミド基よりなる群から選択される少なくとも1種の基がより好ましく、エポキシ基が更に好ましい。

[0100] エポキシ基を有する反応性化合物の具体例としては、芳香族グリシジルアミン化合物（例えば、N, N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、N, N-ジグリシジル-ortho-トルイジン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル）、脂肪族グリシジルアミン化合物（例えば、1, 3-ビス(ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等）、脂肪族グリシジルエーテル化合物（例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル）が挙げられる。中でも、本発明の効果がより優れる点から、芳香族グリシジルアミン化合物が好ましい。

[0101] 酸無水物基を有する反応性化合物の具体例としては、テトラカルボン酸二無水物（例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィド二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、p-ビフェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、m-ターフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2, 2-ビス[(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(2, 2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物)が挙げられる。

[0102] カルボジイミド基を有する反応性化合物の具体例としては、モノカルボジイミド化合物（例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-t-ブチルカルボジイミド、ジ-β-ナフチルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド）、ポリカルボジイミド化合物（例えば、米国特許第2941956

号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28巻、p2069-2075(1963)、及び、Chemical Review 1981、81巻、第4号、p. 619-621等に記載された方法により製造された化合物)が挙げられる。

カルボジイミド基を有する反応性化合物の市販品としては、カルボジライト HMV-8CA、LA-1、V-03(日清紡ケミカル社製)、スタバクゾール P、P100、P400(ラインケミー社製)、スタビライザー 9000(ラシヒケミ社製)等が挙げられる。

[0103] 反応性化合物が有する反応性基の数は、1個以上であるが、金属層の密着性がより優れる点から、3個以上が好ましい。

反応性化合物が有する反応性基の数は、金属層以外の部分の誘電正接がより低い積層体を得られる点から、6個以下が好ましく、5個以下がより好ましく、4個以下が更に好ましい。

[0104] 反応性化合物の含有量は、接着剤層の全質量に対して、0.1~40質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、3~20質量%が更に好ましい。下限値以上であれば、金属層の密着性がより優れ、上限値以下であれば、金属層以外の部分の誘電正接がより低い積層体を得られる。

[0105] <バインダー樹脂>

接着剤層は、バインダー樹脂を含むことが好ましい。

バインダー樹脂の具体例としては、(メタ)アクリル樹脂、ポリ桂皮酸ビニル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリパラキシレン、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、セルロースアシレート、フッ素化樹脂、液晶ポリマー、シンジオタクチックポリスチレン、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、芳香族ス

ルホンアミド、ベンゾグアナミン樹脂、シリコンエラストマー、脂肪族ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、環状オレフィンコポリマー等が挙げられる。中でも、本発明の効果がより優れる点から、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリイミド、シンジオタクチックポリスチレン及び環状オレフィンコポリマーが好ましく、ポリイミドがより好ましい。

[0106] バインダー樹脂の含有量は、接着剤層の全質量に対して、60～99.9質量%が好ましく、70～99.0質量%がより好ましく、80～97.0質量%が更に好ましい。

[0107] <添加剤>

接着剤層は、反応性化合物及びバインダー樹脂以外の成分（以下、「添加剤」ともいう。）を含んでいてもよい。

添加剤としては、無機フィラー、硬化触媒及び難燃剤等が挙げられる。

添加剤の含有量は、接着剤層の全質量に対して、0.1～40質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、3～20質量%が更に好ましい。

[0108] <接着剤層の物性>

（厚み）

接着剤層の厚みは、1 μm 以下であり、金属層以外の部分の標準誘電正接がより低い積層体を形成できる点から、0.8 μm 以下が好ましく、0.7 μm 以下がより好ましく、0.6 μm 以下が更に好ましい。

接着剤層の厚みは、金属層の密着性がより優れる点から、0.05 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がより好ましく、0.2 μm 以上が更に好ましい。

接着剤層の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）による接着剤層付きポリマーフィルムの断面画像に基づいて測定され、任意の異なる100点における接着剤層の厚みの測定値の算術平均値である。

[0109] （弾性率）

接着剤層の硬化後の弾性率は、0.8 GPa以上であり、金属層の密着性がより優れる点から、1.0 GPa以上が好ましく、1.1 GPa以上がよ

り好ましく、1.2 GPa以上が更に好ましい。

接着剤層の硬化後の弾性率の下限値は特に制限されず、例えば5 GPa以下である。

接着剤層の硬化後の弾性率は、ISO 14577にしたがって測定される押し込み弾性率であり、具体的な測定方法は後述の実施例欄に記載する。

[0110] (標準誘電正接)

接着剤層の硬化後における標準誘電正接は、金属層以外の部分の標準誘電正接がより低い積層体を形成できる点から、0.01以下が好ましく、0.008以下がより好ましく、0.005以下が更に好ましい。下限値は特に制限されず、0.0001以上であってもよい。

接着剤層の硬化後の標準誘電正接は、空洞共振器摂動法により測定され、具体的な測定方法は後述の実施例欄に記載する。

[0111] 本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態は、標準誘電正接が0.005以下のポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、を有する接着剤層付きポリマーフィルムである。また、上記ポリマーフィルムの上記接着剤層側の表面をX線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が0.27以上である。また、上記接着剤層が反応性基を有する化合物を含む。また、上記接着剤層の厚みが1 μ m以下である。また、上記接着剤層の硬化後の弾性率が0.8 GPa以上である。

本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態と、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態とは、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態が標準誘電正接が0.005以下のポリマーフィルムを含む点以外は、同様の構成を有する。

[0112] 本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態におけるポリマーフィルムの標準誘電正接は0.005以下であり、その好適範囲は上述した接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態におけるポリマーフィルムの標準誘電正接の好適範囲と同じである。

ポリマーフィルムの誘電正接及び比誘電率を含む誘電特性は、空洞共振器摂動法により測定できる。ポリマーフィルムの誘電特性の具体的な測定方法は、後述の実施例欄に記載する。

[0113] 本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態におけるポリマーフィルムは、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態におけるポリマーフィルムに含まれる標準誘電正接が0.005以下のポリマーを含むことが好ましい。標準誘電正接が0.005以下のポリマーの態様は、上述した通りである。

本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態におけるポリマーフィルムに含まれる材料の好適態様としては、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態におけるポリマーフィルムに含まれる材料の好適態様と同じである。例えば、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態におけるポリマーフィルムは、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態におけるポリマーフィルムに含まれてもよい<任意成分>を含んでいてもよい。

また、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第2実施形態におけるポリマーフィルムの特性（例えば、厚みなど）の好適範囲は、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの第1実施形態におけるポリマーフィルムの特性（例えば、厚みなど）の好適範囲と同じである。

[0114] [接着剤層付きポリマーフィルムの製造方法]

本発明の接着剤層付きポリマーフィルムの製造方法は特に制限されず、例えば、接着剤層形成用組成物をポリマーフィルム上に付着させて、ポリマーフィルム上に付着した接着剤層形成用組成物を必要に応じて乾燥させることにより、ポリマーフィルムと接着剤層とを有する接着剤層付きポリマーフィルムを製造できる。

[0115] 接着剤層形成用組成物には、反応性化合物が含まれており、バインダー樹脂、添加剤、溶媒等が含まれていてもよい。反応性化合物、バインダー樹脂及び添加剤については、上述した通りであるので、その説明を省略する。

溶媒としては、水及び有機溶剤が挙げられ、水及び有機溶剤の混合溶媒を用いてもよい。

有機溶剤としては、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸－*n*－ブチル、酢酸イソブチル）、エーテル類（例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル）、ケトン類（例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2－ヘプタノン、3－ヘプタノン）、炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン）が挙げられる。

[0116] 反応性化合物の含有量は、接着剤層形成用組成物の全質量に対して、0.1～40質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、3～20質量%が更に好ましい。

バインダー樹脂の含有量は、接着剤層形成用組成物の全質量に対して、60～99.9質量%が好ましく、70～99質量%がより好ましく、80～97質量%が更に好ましい。

添加剤の含有量は、接着剤層形成用組成物の全質量に対して、0.1～40質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、3～20質量%が更に好ましい。

[0117] ポリマーフィルム上に接着剤層形成用組成物を付着させる方法としては、特に制限されないが、例えば、バーコート法、スプレーコート法、スキージコート法、フローコート法、スピコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、カーテンコート法が挙げられる。

[0118] ポリマーフィルム上に付着させた接着剤層形成用組成物を乾燥する場合、乾燥条件は特に制限されないが、乾燥温度は25～200℃が好ましく、乾燥時間は1秒～120分が好ましい。

[0119] [積層体]

本発明の積層体の第1実施形態は、標準誘電正接が0.005以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルム上に配置される樹脂層と、上記樹脂層上に配置される金属層と、を有する。また、上記ポリマーフィルムの上記樹脂層側の表面をX線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が0.27以上である。また、上記樹脂層の厚みが1 μ m以下である。また、上記樹脂層の弾性率が0.8 GPa以上である。

[0120] [ポリマーフィルム]

本発明の積層体の第1実施形態が有するポリマーフィルムは、上述したポリマーフィルムの第1実施形態と同様であるので、その説明を省略する。

[0121] [樹脂層]

樹脂層は、ポリマーフィルム上に配置されており、ポリマーフィルムに接するように配置されていることが好ましい。樹脂層は、ポリマーフィルムの片面に配置されていてもよく、ポリマーフィルムの両面に配置されていてもよい。

樹脂層は、上述した接着剤層を硬化させた層であることが好ましい。

[0122] 樹脂層は、上述の反応性化合物の反応物を含むことが好ましい。反応性化合物の反応物としては、反応性化合物の反応性基がポリマーフィルムの表面に存在する酸素原子を含む基と反応した反応物が挙げられる。

樹脂層の全質量に対する反応性化合物の反応物の含有量は、接着剤層の全質量に対する反応性化合物の含有量と同様であるのが好ましい。

[0123] 樹脂層は、上述のバインダー樹脂を含むことが好ましい。

樹脂層の全質量に対するバインダー樹脂の含有量は、接着剤層の全質量に対するバインダー樹脂の含有量と同様であるのが好ましい。

[0124] 樹脂層は、上述の添加剤を含んでいてもよい。

樹脂層の全質量に対する添加剤の含有量は、接着剤層の全質量に対する添加剤の含有量と同様であるのが好ましい。

[0125] 樹脂層の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、金属層以外の部分の標準誘電正接がより低い積層体を形成できる点から、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

樹脂層の厚みは、金属層の密着性がより優れる点から、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

樹脂層の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）による積層体の断面画像に基づいて測定され、任意の異なる100点における樹脂層の厚みの測定値の算術平均値である。

[0126] 樹脂層の弾性率は、 $0.8\ \text{GPa}$ 以上であり、金属層の密着性がより優れる点から、 $1.0\ \text{GPa}$ 以上が好ましく、 $1.1\ \text{GPa}$ 以上がより好ましく、 $1.2\ \text{GPa}$ 以上が更に好ましい。

樹脂層の弾性率の下限値は特に制限されず、例えば $5\ \text{GPa}$ 以下である。

樹脂層の弾性率は、ISO 14577にしたがって測定される押し込み弾性率であり、具体的な測定方法は後述の実施例欄に記載する。

[0127] 樹脂層の標準誘電正接は、金属層以外の部分の標準誘電正接がより低い積層体を得られる点から、 0.01 以下が好ましく、 0.008 以下がより好ましく、 0.005 以下が更に好ましい。下限値は特に制限されず、 0.0001 以上であってもよい。

樹脂層の標準誘電正接は、空洞共振器摂動法により測定され、具体的な測定方法は後述の実施例欄に記載する。

[0128] [金属層]

金属層は、樹脂層上に配置されており、樹脂層に接するように配置されていることが好ましい。樹脂層がポリマーフィルムの両面に配置されている場合には、金属層は、一方の樹脂層上のみに配置されてもよく、両方の樹脂層上に配置されていてもよい。

[0129] 金属層を構成する材料としては、電氣的接続に使用される金属が好ましい。そのような金属としては、例えば、銅、金、銀、ニッケル、アルミニウム

、及び、これらのいずれかの金属を含む合金が挙げられる。合金としては、例えば、銅－亜鉛合金、銅－ニッケル合金、及び、亜鉛－ニッケル合金が挙げられる。

金属層としては、導電性及び加工性に優れる点で、銅層が好ましい。銅層とは、銅又は銅を95質量%以上含む銅合金からなる層である。銅層としては、例えば、圧延法によって製造される圧延銅箔、及び、電気分解法によって製造される電解銅箔が挙げられる。金属層には、酸洗浄等の化学的処理が施されていてもよい。

[0130] 金属層の厚みは特に限定されず、回路基板の用途に応じて適宜選択されるが、配線の導電性及び経済性の点で、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0131] 金属層の樹脂層側の表面の最大高さ R_z は、通信用回路基板として用いたときの積層体の伝送損失を小さくできる点で、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4.0 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3.0 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

。下限は特に制限されないが、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

金属層の上記表面の最大高さ R_z は、積層体から剥離した金属層の樹脂層側の表面において、JIS B 0601に従い、触針式粗さ計を用いて最大高さ R_z を任意の30箇所で測定し、得られた測定値を算術平均することにより、求められる。

金属層として市販されている金属箔を使用する場合、その市販品のカタログ値として記載されている最大高さ R_z の数値を用いてもよい。

[0132] 積層体から金属層を剥離させる場合の剥離強度は、 0.50 kN/m 以上が好ましく、 0.60 kN/m 以上がより好ましく、 0.65 kN/m 以上が更に好ましく、 0.70 kN/m 以上が特に好ましい。上記剥離強度が大きいほど、ポリマーフィルムと金属層との密着性に優れる。

上記剥離強度の上限値は特に制限されず、 2.0 kN/m 以下であってよ

い。

上記剥離強度の測定方法は、後述する実施例欄に記載する。

[0133] 積層体を構成する誘電体（積層体を構成する金属層以外の部分であり、例えば、樹脂層、及び、ポリマーフィルムが挙げられる。）の標準誘電正接は、0.0024以下が好ましく、0.0020以下がより好ましく、0.0010以下が更に好ましい。下限値は特に制限されず、0.0001以上であってもよい。

誘電体の標準誘電正接は、空洞共振器摂動法により測定され、具体的な測定方法は後述の実施例欄に記載する。

[0134] 積層体は、必要に応じて、ポリマーフィルム、樹脂層及び金属層以外の他の層を有していてもよい。他の層としては、防錆層及び耐熱層が挙げられる。

[0135] 本発明の積層体の第2実施形態は、標準誘電正接が0.005以下のポリマーフィルムと、上記ポリマーフィルム上に配置される樹脂層と、上記樹脂層上に配置される金属層と、を有する。また、上記ポリマーフィルムの上記樹脂層側の表面をX線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が0.27以上である。また、上記樹脂層の厚みが1 μ m以下である。また、上記樹脂層の弾性率が0.8 GPa以上である。

本発明の積層体の第1実施形態と、本発明の積層体の第2実施形態とは、本発明の積層体の第2実施形態が標準誘電正接が0.005以下のポリマーフィルムを含む点以外は、同様の構成を有する。

また、本発明の積層体の第2実施形態が有するポリマーフィルムは、上述したポリマーフィルムの第2実施形態と同様であるので、その説明を省略する。

[0136] 〔積層体の製造方法〕

本発明の積層体の製造方法は、反応性化合物を含む接着剤層形成用組成物をポリマーフィルム上に付着させて、上記ポリマーフィルム上に接着剤層が配置された接着剤層付きポリマーフィルムを得る工程（以下、「工程1」と

もいう。)と、上記接着剤層付きポリマーフィルムの上記接着剤層上に金属箔を配置して、上記接着剤層と上記金属箔とを熱圧着して、上記接着剤層が硬化してなる樹脂層上に金属層を形成する工程(以下、「工程2」ともいう。))と、を有する。

[0137] <工程1>

工程1は、上述の接着剤層付きポリマーフィルムの製造方法と同様であるので、その説明を省略する。

[0138] <工程2>

工程2における接着剤層と金属箔とを熱圧着する方法及び条件は、特に制限されず、公知の方法及び条件から適宜選択される。熱圧着の温度条件としては、100～300℃が好ましく、熱圧着の圧力条件としては、0.1～20MPaが好ましい。

工程2による熱圧着によって、接着剤層が硬化して樹脂層が形成され、金属箔を熱圧着して得られる金属層が樹脂層上に形成される。

[0139] 積層体の用途としては、積層回路基板、フレキシブル積層板、及び、フレキシブルプリント配線板(FPC)等の配線基板が挙げられる。積層体は、特に、高速通信用基板として使用されることが好ましい。

実施例

[0140] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容及び処理手順などは、本発明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、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0141] [実施例1]

<フィルムの作製>

ポリマーフィルム(クラレ社製「ベクスター CTQ-25」、厚み25μm、液晶ポリマーを含むポリマーフィルム)の片面に、大気圧プラズマ処理(11kV、16mm/s、1周、He又はN₂プラズマ)を行い、ポリマーフィルム1(厚み25μm)を作製した。

ポリマーフィルム 1 に含まれる液晶ポリマーの標準誘電正接を上述の方法にしたがって測定したところ、0.0021であった。

[0142] <積層体の作製>

ポリイミド樹脂溶液（荒川化学工業社製「PIAD-200」、固形分30質量%、溶媒：シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びエチレングリコールジメチルエーテル）17.7g、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン（シグマアルドリッチ社製）0.27g、及び、トルエン1.97gを混合し、攪拌することによって、固形分濃度28質量%の接着剤ワニス1（接着剤層形成用組成物）を得た。

得られた接着剤ワニスを、ポリマーフィルム1の表面処理を施した面にアプリケーションャーを用いて塗布した。塗布膜を85℃及び1時間の条件で乾燥することで、厚み0.8μmの接着剤層を設け、接着剤層付きポリマーフィルム1を作製した。

[0143] 接着剤層付きポリマーフィルム1及び無粗化処理銅箔（福田金属箔粉社製「CF-T9DA-SV-18」、厚み18μm）を、接着剤層付きフィルム1の接着剤層と無粗化処理銅箔の無粗化処理面（最大高さRz0.85μm）とが互いに接するように積層し、次いで、熱プレス機（東洋精機製作所社）を用いて200℃及び4MPaの条件で1時間圧着することにより、ポリマーフィルム1、樹脂層（接着剤層の硬化膜）及び金属層（銅箔）がこの順に積層してなる積層体1を作製した。

[0144] [実施例2及び3]

接着剤層の厚みが表1に記載の通りになるように、接着剤ワニス1の塗布量を調節した以外は、実施例1に記載の方法にしたがって、実施例2及び3の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0145] [実施例4]

ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）15.9g、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン0.88g、及び、トルエン3.19gを混合し、攪拌することによって、固形分濃度28質量%の接

着剤ワニス 2（接着剤層形成用組成物）を得た。

接着剤ワニス 1 の代わりに接着剤ワニス 2 を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、実施例 4 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0146] [実施例 5]

ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）、N，N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、及び、トルエンを混合し、攪拌することによって、固形分濃度 28 質量%の接着剤ワニス 3（接着剤層形成用組成物）を得た。なお、各成分の添加量は、ポリイミド樹脂溶液の固形分量と、N，N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリンの固形分量とが表 1 に記載の値になるように適宜調節した。

接着剤ワニス 1 の代わりに接着剤ワニス 3 を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、実施例 5 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0147] [実施例 6]

ポリマーフィルム（上述の「ベクスター CTQ-25」）の片面に、コロナ処理（春日電機社製「TEC-4AX」、150W、0.5m/分、6周）を行い、ポリマーフィルム 2 を作製した。ポリマーフィルム 2 に含まれる液晶ポリマーの標準誘電正接を上述の方法にしたがって測定したところ、0.0021 であった。

ポリマーフィルム 1 の代わりにポリマーフィルム 2 を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、実施例 6 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0148] [実施例 7]

ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）17.7g、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル（東京化成工業社製）0.27g、及び、トルエン 1.97g を混合し、攪拌することによって、固形分濃度 28 質量%の接着剤ワニス 4（接着剤層形成用組成物）を得た。

接着剤ワニス 1 の代わりに接着剤ワニス 4 を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、実施例 7 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0149] [実施例 8]

ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）17.7 g、カルボジライト V-03（日清紡ケミカル社製、固形分濃度 50 質量%、溶媒：トルエン、カルボジイミド基を有する反応性化合物）0.27 g、及び、トルエン 1.97 g を混合し、攪拌することによって、固形分濃度 28 質量%の接着剤ワニス 5（接着剤層形成用組成物）を得た。

接着剤ワニス 1 の代わりに接着剤ワニス 5 を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、実施例 8 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0150] [実施例 9]

ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）17.7 g、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（東京化成工業社製）0.27 g、及び、トルエン 1.97 g を混合し、攪拌することによって、固形分濃度 28 質量%の接着剤ワニス 6（接着剤層形成用組成物）を得た。

接着剤ワニス 1 の代わりに接着剤ワニス 6 を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、実施例 9 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0151] [比較例 1]

ポリマーフィルム 1 の代わりに、表面処理を行っていないポリマーフィルム（上述の「ベクスター CTQ-25」）を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法にしたがって、比較例 1 の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

ポリマーフィルム（上述の「ベクスター CTQ-25」）に含まれる液晶ポリマーの標準誘電正接を上述の方法にしたがって測定したところ、0.

0021であった。

[0152] [比較例2]

接着剤ワニス1の代わりに、ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）そのものを接着剤ワニス7として用いた以外は、実施例1に記載の方法にしたがって、比較例2の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0153] [比較例3]

ポリイミド樹脂溶液（上述の「PIAD-200」）11.2g、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン2.24g、及び、トルエン6.55gを混合し、攪拌することによって、固形分濃度28質量%の接着剤ワニス8（接着剤層形成用組成物）を得た。

接着剤ワニス1の代わりに接着剤ワニス8を用いた以外は、実施例1に記載の方法にしたがって、比較例3の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0154] [比較例4]

接着剤層の厚みが表1に記載の通りになるように、接着剤ワニス1の塗布量を調節した以外は、実施例1に記載の方法にしたがって、比較例4の接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体を得た。

[0155] [評価試験]

上記の各例の製造方法によって作製された接着剤層付きポリマーフィルム及び積層体について、以下の評価試験を行った。

[0156] <膜厚>

接着剤層及び樹脂層の厚みは、走査型電子顕微鏡（SEM）によって得られた接着剤層付きポリマーフィルム又は積層体の断面画像に基づいて求めた。なお、任意の異なる100点における接着剤層又は樹脂層の厚みの算術平均値を、接着剤層又は樹脂層の厚みとした。

[0157] <ポリマーフィルム表面の酸素比率>

X線光電子分光分析装置（Ulvac-PHI社製「PHI 5000 V

「e r s a P r o b e ⅠⅠ」を用いて、ポリマーフィルムの接着剤層側の表面について、炭素原子に対する酸素原子の原子比（ポリマーフィルム表面の酸素比率）を測定した。

[0158] <弾性率>

各例の製造方法によって作製された接着剤層付きポリマーフィルムの接着剤層表面にフッ素樹脂シートを積層した後、熱プレス機（東洋精機製作所社）によって200℃及び4MPaの条件で1時間加熱して、接着剤層の硬化膜（樹脂層）を得た。フッ素樹脂シートを剥離した後、ナノインデンテーション法により硬化膜の押し込み弾性率を測定した。

測定はベルコピッチ圧子を用いて行い、最大荷重時での押し込み深さは硬化膜の膜厚の1/10に設定した。皮膜硬さ計：フィッシャースコープHM500（フィッシャー・インストルメンツ（株）製）を用いて、負荷時間：10秒、除荷時間：10秒の条件にて、それぞれ10点ずつ測定し、10点の算術平均値を硬化後の弾性率とした。

[0159] <誘電正接>

積層体を40%塩化鉄（ⅠⅠⅠ）水溶液（和光純薬工業社製、1級）に浸漬し、エッジング処理により金属層を溶解して、ポリマーフィルムの表面に樹脂層が設けられたサンプルA（サイズ25mm×50mm）を作製した。また、積層体から金属層及び樹脂層を剥離して、ポリマーフィルムからなるサンプルB（サイズ25mm×50mm）を作製した。

スプリットシリンダ型共振器（関東電子応用開発社製「CR-728」、空洞共振器）にネットワークアナライザ（キーサイト・テクノロジー社製「Keysight N5230A」）を接続し、上記共振器にサンプルA又はサンプルBを挿入し、挿入前後の共振周波数の変化に基づいて、関東電子応用開発社製の解析ソフトを用いて、標準誘電正接（温度23℃及び周波数28GHzの条件下で測定される誘電正接）を求めた。樹脂層の標準誘電正接は、サンプルAおよびBの誘電正接および膜厚から、下記計算式により算出した。なお、サンプルA及びサンプルBは、温度24℃、湿度50%RH

の環境下で24時間調湿した後、直ちに用いた。

樹脂層（接着剤層の硬化膜）の標準誘電正接＝{（サンプルAの標準誘電正接×サンプルAの膜厚〔 μm 〕）－（サンプルBの標準誘電正接×サンプルBの膜厚〔 μm 〕）}÷樹脂層の膜厚〔 μm 〕

[0160] <剥離強度試験>

各積層体を1cm×5cmの短冊状に切断して、サンプルを作製した。得られたサンプルの剥離強度（単位：kN/m）を、JIS C 6481に記載の常態での引きはがし強さの測定方法に従って測定した。剥離強度試験におけるサンプルからの金属層の剥離は、サンプルに対して90°の角度で、50mm/秒の剥離速度で実施した。

また、試験後のサンプルの剥離モードの特定は、剥離面の目視観察、膜厚変化評価、及び、剥離面をATR-IR（Attenuated Total Reflection - infrared spectroscopy、Thermo Scientific社製、製品名：Nicolet6700）にて測定し、樹脂層がポリマーフィルムもしくは金属層側のどちらに転写されているか確認することで実施した。「LCPの凝集破壊」とは、ポリマーフィルムが凝集破壊したことを意味する。「LCP/樹脂層の界面剥離」とは、ポリマーフィルムと樹脂層との間で界面剥離したことを意味する。「樹脂層の凝集破壊」とは、樹脂層が凝集破壊したことを意味する。「LCPの凝集破壊」であれば、金属層が十分に密着性しているといえる。

[0161] <評価結果>

評価試験の結果を下記表1に示す。

なお、表1の「接着剤層」の欄における添加量は、固形分量を意味する。

また、各実施例及び比較例において、接着剤層の厚みと、接着剤層を硬化させた樹脂層の厚みは、同一であった。

また、各実施例及び比較例におけるポリマーフィルムの標準誘電正接は、ポリマーフィルムに含まれる液晶ポリマーの標準誘電正接と同じで値であった。

[0162]

[表1]

No.	ポリマーフィルム				接着剤層					金属層		剥離強度 [kN/m]	剥離モード			
	種類	膜厚 [μm]	表面処理		液晶ポリマー の誘電正接	バインダー樹脂		反応性化合物		硬化後の 誘電正接	硬化後の 弾性率 [GPa]					
			処理	表面の 酸素比率		素材	添加量 [質量%]	素材	添加量 [質量%]							
実施例1	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	5	0.8	0.0035	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00224	LCP の凝集破壊
実施例2	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	5	0.2	0.0035	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00221	LCP の凝集破壊
実施例3	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	5	0.1	0.0035	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00221	LCP の凝集破壊
実施例4	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	85	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	15	0.8	0.0067	1.1	CF-T9DA -SV-18	18	0.00234	LCP の凝集破壊
実施例5	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	80	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	20	0.8	0.0080	0.9	CF-T9DA -SV-18	18	0.00238	LCP の凝集破壊
実施例6	CTQ-25	25	コロナ	0.29	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	5	0.8	0.0035	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00224	LCP の凝集破壊
実施例7	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (単官能エポキシ)	5	0.8	0.0024	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00221	LCP の凝集破壊
実施例8	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	加「グ」リジ「ル」V-03 (カルボキシミド)	5	0.8	0.0032	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00223	LCP の凝集破壊
実施例9	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	3,3',4,4'-ベンゾ「グ」リジ「ル」 「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (二官能カルボキシ酸 無水物)	5	0.8	0.0031	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00223	LCP の凝集破壊
比較例1	CTQ-25	25	なし	0.25	0.0021	PIAD-200 (ポリイミド)	95	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	5	0.8	0.0035	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00214	LCP/樹脂層 の界面剥離
比較例2	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	100	なし	0	0.8	0.0015	1.4	CF-T9DA -SV-18	18	0.00218	LCP/樹脂層 の界面剥離
比較例3	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	60	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	40	0.8	0.0140	0.6	CF-T9DA -SV-18	18	0.00257	樹脂層 の凝集破壊
比較例4	CTQ-25	25	大気圧プラズマ	0.30	0.0022	PIAD-200 (ポリイミド)	95	N,N-ジ「グ」リジ「ル」 -4-「グ」リジ「ル」材料7-「リ」 (3官能エポキシ)	5	8	0.0035	1.3	CF-T9DA -SV-18	18	0.00252	LCP の凝集破壊

[0163] 表1に示すように、本発明の接着剤層付きポリマーフィルムを用いれば（

実施例 1 ～ 9)、金属層の密着性に優れ、かつ、金属層以外の部分の誘電正接が低い積層体を形成できることが示された。

実施例 1 及び 7 ～ 9 の対比から、エポキシ基を有する反応性化合物を用いた場合（実施例 1 及び 7）、金属層の密着性がより優れることが示された。

実施例 1 及び 7 の対比から、反応性基を 3 個以上有する反応性化合物を用いた場合（実施例 1）、金属層の密着性がより優れることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] 温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、
前記ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、
を有する接着剤層付きポリマーフィルムであって、
前記ポリマーフィルムの前記接着剤層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、
前記接着剤層が反応性基を有する化合物を含み、
前記接着剤層の厚みが 1 μm 以下であり、
前記接着剤層の硬化後の弾性率が 0.8 GPa 以上である、接着剤層付きポリマーフィルム。
- [請求項2] 温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーフィルムと、
前記ポリマーフィルム上に配置される接着剤層と、
を有する接着剤層付きポリマーフィルムであって、
前記ポリマーフィルムの前記接着剤層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、
前記接着剤層が反応性基を有する化合物を含み、
前記接着剤層の厚みが 1 μm 以下であり、
前記接着剤層の硬化後の弾性率が 0.8 GPa 以上である、接着剤層付きポリマーフィルム。
- [請求項3] 前記反応性基が、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、酸無水物基、カルボジイミド基、N-ヒドロキシエステル基、グリオキサール基、イミドエステル基、ハロゲン化アルキル基、及び、チオール基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の基である、請求項 1 または 2 に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。

- [請求項4] 前記接着剤層の硬化後における温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.01 以下である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。
- [請求項5] 前記接着剤層の硬化後の弾性率が 1.2 GPa 以上である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。
- [請求項6] 前記接着剤層が更にバインダー樹脂を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。
- [請求項7] 前記反応性基を有する化合物が前記反応性基を 3 個以上有する、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の接着剤層付きポリマーフィルム。
- [請求項8] 温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーを含むポリマーフィルムと、
前記ポリマーフィルム上に配置される樹脂層と、
前記樹脂層上に配置される金属層と、
を有する積層体であって、
前記ポリマーフィルムの前記樹脂層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、
前記樹脂層の厚みが 1 μm 以下であり、
前記樹脂層の弾性率が 0.8 GPa 以上である、積層体。
- [請求項9] 温度 23℃及び周波数 28 GHz の条件下での誘電正接が 0.005 以下のポリマーフィルムと、
前記ポリマーフィルム上に配置される樹脂層と、
前記樹脂層上に配置される金属層と、
を有する積層体であって、
前記ポリマーフィルムの前記樹脂層側の表面を X 線光電子分光法によって測定した際に、炭素原子に対する酸素原子の原子比が 0.27 以上であり、
前記樹脂層の厚みが 1 μm 以下であり、

前記樹脂層の弾性率が0.8 GPa以上である、積層体。

[請求項10] 前記金属層の前記樹脂層側の表面の最大高さ R_z が、0.6～2.0 μm である、請求項8又は9に記載の積層体。

[請求項11] 前記樹脂層の温度23℃及び周波数28 GHzの条件下での誘電正接が0.01以下である、請求項8～10のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項12] 前記樹脂層の弾性率が1.2 GPa以上である、請求項8～11のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項13] 請求項8～12のいずれか1項に記載の積層体の製造方法であって、

反応性基を有する化合物を含む接着剤層形成用組成物をポリマーフィルム上に付着させて、前記ポリマーフィルム上に接着剤層が配置された接着剤層付きポリマーフィルムを得る工程と、

前記接着剤層付きポリマーフィルムの前記接着剤層上に金属箔を配置して、前記接着剤層と前記金属箔とを熱圧着して、前記接着剤層が硬化してなる樹脂層上に金属層を形成する工程と、を有する、積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/00(2006.01)i; **B32B 15/08**(2006.01)i; **C09J 7/20**(2018.01)i; **C09J 7/30**(2018.01)i; **C09J 201/06**(2006.01)i;
H05K 1/03(2006.01)i

FI: B32B27/00 C; B32B15/08 N; C09J7/20; C09J7/30; C09J201/06; H05K1/03 610G

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)

B32B1/00-43/00; C09J7/20; C09J7/30; 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.
A	WO 2018/163999 A1 (MURATA MANUFACTURING CO) 13 September 2018 (2018-09-13) claims, paragraphs [0006], [0032], [0035], [0042]-[0044], [0050], [0052], [0074]-[0075], table 3	1-13
A	JP 2012-140010 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 26 July 2012 (2012-07-26) claims, paragraphs [0010]-[0011], [0126]-[0134]	1-13
A	JP 2015-179849 A (FUJIMORI KOGYO CO) 08 October 2015 (2015-10-08) claims, paragraphs [0033]-[0034], examples	1-13
A	WO 2019/188087 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO) 03 October 2019 (2019-10-03) claims, paragraphs [0006], [0009], [0021], [0025]-[0027], [0032], examples	1-13
P, A	JP 2021-54012 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 08 April 2021 (2021-04-08) claims, paragraphs [0017], [0023]-[0024], [0039], [0050]-[0057]	1-13



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

19 April 2022

Date of mailing of the international search report

10 May 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007681

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/163999	A1	13 September 2018	US 2019/0357355 A1 claims, paragraphs [0007], [0039], [0042], [0049]-[0051], [0057], [0059], [0089]-[0094] CN 110290921 A	
JP	2012-140010	A	26 July 2012	US 2009/0323300 A1 claims, paragraphs [0009]-[001 0], [0140]-[0146] WO 2007/125922 A1 KR 10-2009-0005070 A CN 101432134 A KR 10-1122846 B1 CN 103124474 A	
JP	2015-179849	A	08 October 2015	(Family: none)	
WO	2019/188087	A1	03 October 2019	US 2021/0029823 A1 claims, paragraphs [0008], [0011]-[0017], [0031], [0035]- [0037], [0042], examples KR 10-2020-0118144 A CN 111836716 A	
JP	2021-54012	A	08 April 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C09J 7/20(2018.01)i; C09J 7/30(2018.01)i; C09J 201/06(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: B32B27/00 C; B32B15/08 N; C09J7/20; C09J7/30; C09J201/06; H05K1/03 610G		
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）） B32B1/00-43/00; C09J7/20; C09J7/30; 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 1971-2022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
A	WO 2018/163999 A1（株式会社村田製作所）13.09.2018（2018-09-13） 請求の範囲, [0006], [0032], [0035], [0042]-[0044], [0050], [0052], [0074]- [0075], 表3	1-13
A	JP 2012-140010 A（日立化成工業株式会社）26.07.2012（2012-07-26） 特許請求の範囲, [0010]-[0011], [0126]-[0134]	1-13
A	JP 2015-179849 A（藤森工業株式会社）08.10.2015（2015-10-08） 特許請求の範囲, [0033]-[0034], 実施例	1-13
A	WO 2019/188087 A1（三井金属鉱業株式会社）03.10.2019（2019-10-03） 請求の範囲, [0006], [0009], [0021], [0025]-[0027], [0032], 実施例	1-13
P, A	JP 2021-54012 A（大日本印刷株式会社）08.04.2021（2021-04-08） 特許請求の範囲, [0017], [0023]-[0024], [0039], [0050]-[0057]	1-13
☐ 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 19.04.2022		国際調査報告の発送日 10.05.2022
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） 増田 亮子 4S 9267 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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/JP2022/007681

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/163999	A1	13.09.2018	US 2019/0357355 A1 クレーム, [0007], [0039], [0042], [0049]-[0051], [0057], [0059], [0089]- [0094] CN 110290921 A	
JP	2012-140010	A	26.07.2012	US 2009/0323300 A1 クレーム, [0009]-[0010], [0140]-[0146] WO 2007/125922 A1 KR 10-2009-0005070 A CN 101432134 A KR 10-1122846 B1 CN 103124474 A	
JP	2015-179849	A	08.10.2015	(ファミリーなし)	
WO	2019/188087	A1	03.10.2019	US 2021/0029823 A1 クレーム, [0008], [0011]- [0017], [0031], [0035]- [0037], [0042], 実施例 KR 10-2020-0118144 A CN 111836716 A	
JP	2021-54012	A	08.04.2021	(ファミリーなし)	