(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
2021年3月4日(04.03.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/039735 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/30 (2006.01)	***C08L 79/08*** (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)	***B32B 15/082*** (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)	***B32B 15/088*** (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)	***H05K 1/03*** (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)	***C08J 7/04*** (2020.01)
C08L 33/06 (2006.01)	***C08J 7/043*** (2020.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/031873

(22) 国際出願日： 2020年8月24日(24.08.2020)

(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 2019-154856	2019年8月27日(27.08.2019)	JP
特願 2019-175255	2019年9月26日(26.09.2019)	JP
特願 2020-025351	2020年2月18日(18.02.2020)	JP

(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 笠井 渉(**KASAI Wataru**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 細田 朋也(**HOSODA Tomoya**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 山邊 敦美(**YAMABE Atsumi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 寺田 達也(**TERADA Tatsuya**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 結城 創太(**YUKI Sota**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

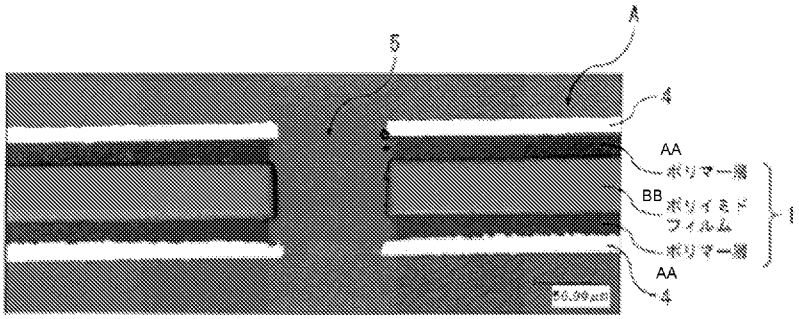
(74) 代理人: 特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外(**T.S. PARTNERS** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１ ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** FILM, METHOD FOR PRODUCING FILM, METAL-CLAD LAMINATE, AND COATED METAL CONDUCTOR

(54) 発明の名称： フィルム、フィルムの製造方法、金属張積層体、及び被覆金属導体

［図1］



AA Polymer layer
BB Polyimide film

(57) **Abstract:** Provided are: a film that has exceptional heat resistance, is not susceptible to warping, and has high adhesiveness; a method for producing the film; and a metal-clad laminate and a coated metal conductor in which such a film is used. This film has: an aromatic polyimide base film; and layers that contain a polymer containing units based on tetrafluoroethylene and units based on perfluoro(alkylvinyl ether), and an aromatic polymer, the layers being provided to each of the two surfaces of the base film.

(57) 要約：耐熱性に優れた、反りが生じにくい密着力の高いフィルム及びその製造方法、並びに、かかるフィルムを使用した、金属張積層体及び被覆金属導体の提供。 本発明のフィルムは、芳香族性ポリイミドのベースフィルムと、前記ベースフィルムの両面にそれぞれ設けられた、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含有するポリマーと芳香族性ポリマーとを含む層と、を有する。

［続葉有］

WO 2021/039735 A1

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, 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, 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 ：

フィルム、フィルムの製造方法、金属張積層体、及び被覆金属導体

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族性ポリイミドのベースフィルムの両面のそれぞれに、所定のテトラフルオロエチレン系ポリマーと芳香族性ポリマーとを含むポリマー層を有するフィルム及びその製造方法、並びに、かかるフィルムを使用した、金属張積層体及び被覆金属導体に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドフィルムをベースフィルムとし、その両面のそれぞれに、テトラフルオロエチレン系ポリマー（ＴＦＥ系ポリマー）の層を設けた３層構成のフィルムが知られている（特許文献１参照）。

ポリイミドは成形特性や機械的性質に優れたエンジニアリングプラスチックであり、ＴＦＥ系ポリマーは電気特性及び耐熱性に特に優れるため、かかる３層構成のフィルムは、プリント基板、電線被覆等のハイエンドな電気・電子分野に使用される材料として有用である。

また、特許文献２には、かかるフィルムにおける層を、ＴＦＥ系ポリマーのパウダーを含むパウダー分散液から形成する手法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開２０１５／０８０２６０号

特許文献2：特開平０９－１５７４１８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、上記フィルムの使用態様（はんだリフロー工程等の高温領域での使用等）を拡張させるべく、溶融温度が高く耐熱性に優れた、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル

）に基づく単位を含有するポリマー（ＰＦＡ系ポリマー）の使用を検討した。その際、それから得られる３層構成のフィルムは反りやすく、その寸法安定性が低下する課題と、ＰＦＡ系ポリマーの層及びポリイミドフィルムが剥離する課題とがある点を、本発明者らは知見した。

また、かかる３層構成のフィルムを他の基材に貼着する場合、その密着力は未だ充分とは言えず、特に高温領域において、その密着力が低下しやすい課題を知見した。さらに、上記フィルムにおける、ＴＦＥ系ポリマーの物性（特に電気特性）を調整する観点から、上記層を厚くすると、これらの課題がより顕著になる点を知見した。

[0005] 本発明者らは、上記課題を解消すべく鋭意検討した結果、芳香族性ポリイミドのベースフィルムとＰＦＡ系ポリマーの層とを有するフィルムにおいて、ＰＦＡ系ポリマーの層中へ芳香族性ポリマーを配合すれば、フィルムの反りを好適に抑制できる点を知見した。また、芳香族性ポリマーの配合により、上記層と芳香族性ポリイミドフィルムとの密着性がより向上するだけでなく、ＵＶ吸収性等の光学物性、折り曲げ性等の機械物性というフィルム物性も向上し、構成の自由度が高いフィルムが得られる点を知見した。

[0006] 本発明は、かかる知見に基づいてなされた発明であり、その目的は、耐熱性に優れた、反りが生じにくい密着力の高いフィルム及びその製造方法、並びに、かかるフィルムを使用した、金属張積層体及び被覆金属導体の提供にある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記の態様を有する。

［１］ 芳香族性ポリイミドのベースフィルムと、前記ベースフィルムの両面にそれぞれ設けられた、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含有するポリマーと芳香族性ポリマーとを含む層と、を有する、フィルム。

［２］ 前記ベースフィルムと前記層とが直接接触している、［１］に記載のフィルム。

［３］　前記ポリマーが、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含む、極性官能基を有するポリマー、又は、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含み全単位に対してペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を２．０～５．０モル％含む、極性官能基を有さないポリマーである、［１］又は［２］に記載のフィルム。

［４］　前記芳香族性ポリマーが芳香族性ポリイミドである、［１］～［３］のいずれか１項に記載のフィルム。

［５］　前記層の表面に極性官能基が存在する、［１］～［４］のいずれか１項に記載のフィルム。

［６］　前記フィルムの厚さが２５μｍ以上であり、前記ベースフィルムの厚さに対する２つの前記層の合計での厚さの比が１以上である、［１］～［５］のいずれか１項に記載のフィルム。

［７］　前記層において、前記ポリマーと前記芳香族性ポリマーとの合計量に対する、前記芳香族性ポリマーの量が１０質量％以下である、［１］～［６］のいずれか１項に記載のフィルム。

［８］　前記フィルムの吸水率が０．１％以下である、［１］～［７］のいずれか１項に記載のフィルム。

［９］　前記フィルムの波長３５５ｎｍの光線吸収率が５０％以上である、［１］～［８］のいずれか１項に記載のフィルム。

［１０］　前記フィルムの誘電正接が０．００３未満である、［１］～［９］のいずれか１項に記載のフィルム。

［１１］　芳香族性ポリイミドのベースフィルムの表面に、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含有するポリマーのパウダーと、芳香族性ポリマー又はその前駆体と、液状媒体とを含むパウダー分散液を塗布し、加熱して層を形成し、前記ベースフィルムの両面にそれぞれ前記層が設けられたフィルムを得る、フィ

ルムの製造方法。

［１２］　前記パウダー分散液が、さらに熱分解性のノニオン性の界面活性剤を含む、［１１］に記載の製造方法。

［１３］　酸素ガスを含む雰囲気下、加熱して層を形成する、［１１］又は［１２］に記載の製造方法。

［１４］　前記［１］～［１１］のいずれか１項に記載のフィルムと、前記フィルムの両面にそれぞれ貼着された金属箔とを有する、金属張積層体。

［１５］　金属導体と、前記金属導体を被覆するように設けられた［１］～［１１］のいずれか１項に記載のフィルムとを有する、被覆金属導体。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、耐熱性に優れ、反りが生じにくい密着力の高いフィルム、並びに、かかるフィルムを使用した、金属張積層体及び被覆金属導体が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]フィルム１から得られた両面銅張積層体における貫通孔の周辺の断面を撮影した顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0010]　以下の用語は、以下の意味を有する。

「降伏強度」とは、歪みが大きくなると、歪みと応力との関係が比例しなくなり、応力を除去しても歪みが残る現象が起き始める応力を意味し、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従って、ベースフィルムの引張弾性率を測定した際の「５％ひずみ時応力」の値で規定する。

「難塑変形性」とは、ベースフィルムを塑性変形させた際に応力が増加していく特性、又は塑性変形させた際に必要な応力が大きい特性を意味し、ＡＳＴＭ　Ｄ８８２に従って、ベースフィルムの引張弾性率を測定した際の「１５％ひずみ時応力」の値で規定する。

「テトラフルオロエチレン系ポリマー」とは、テトラフルオロエチレンに基づく単位を含有するポリマーであり、単に「ＴＦＥ系ポリマー」とも記す

。

「パウダーのＤ５０」は、レーザー回折・散乱法によってパウダーの粒度分布を測定し、パウダーを構成する粒子（以下、「パウダー粒子」とも記す。）の集団の全体積を１００％として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が５０％となる点の粒子径（体積基準累積５０％径）である。

「パウダーのＤ９０」は、同様にして測定される、パウダーの体積基準累積９０％径である。

なお、Ｄ５０及びＤ９０は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所社製、ＬＡ－９２０測定器）を用い、パウダーを水中に分散させて測定した値である。

「ポリマーの溶融粘度」は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に準拠し、フローテスター及び２Φ－８Ｌのダイを用い、予め測定温度にて５分間加熱しておいたポリマーの試料（２ｇ）を０．７ＭＰａの荷重にて測定温度に保持して測定した値である。

「ポリマーの溶融温度（融点）」は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法で測定したポリマーの融解ピークの最大値に対応する温度である。

「ポリマーのガラス転移点」は、動的粘弾性測定（ＤＭＡ）法でポリマーを分析して測定される値である。

「パウダー分散液の粘度」は、Ｂ型粘度計を用いて、室温下（２５℃）で回転数が３０ｒｐｍの条件下でパウダー分散液について測定される値である。測定を３回繰り返し、３回分の測定値の平均値とする。

「フィルムの引張弾性率」は、広域粘弾性測定装置を用いて、測定周波数１０Ｈｚにて測定される値である。

ポリマーにおける「単位」は、重合反応によってモノマーから直接形成された原子団であってもよく、重合反応によって得られたポリマーを所定の方法で処理して、構造の一部が変換された原子団であってもよい。また、モノマーＡに基づく単位をモノマーＡ単位とも記す。

「金属箔の表面の十点平均粗さ（Ｒｚｊｉｓ）」は、ＪＩＳ　Ｂ　０６０

１：２０１３の附属書ＪＡで規定される値である。

[0011] 本発明のフィルムは、芳香族性ポリイミド（以下、「芳香族性ＰＩ」とも記す。）のベースフィルムと、このベースフィルムの両面にそれぞれ設けられた、テトラフルオロエチレンに基づく単位（ＴＦＥ単位）及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位（ＰＡＶＥ単位）を含有するポリマー（以下、「ＰＦＡ系ポリマー」とも記す。）と芳香族性ポリマー（以下、「ＡＲ系ポリマー」とも記す。）とを含む層（以下、「ポリマー層」とも記す。）と、を有する。

[0012] ＰＦＡ系ポリマーは、例えば、同じＴＦＥ系ポリマーである、ＴＦＥ単位及びヘキサフルオロプロピレンに基づく単位を含有するポリマー（ＦＥＰ）に比較して、溶融温度が高く耐熱性に優れる。しかし、ＰＦＡ系ポリマーの線膨張係数は高く、その成形品（ポリマー層等）は反りやすい。また、ＰＦＡ系ポリマーは、その柔軟性が高い反面、他の基材に対する密着力は低いとされ、その成形品は他の基材に貼着しにくい。

これに対して、本発明のフィルムは、ＰＦＡ系ポリマーを使用しながらも、反りが発生しにくく、その耐熱性が向上している。この要因は、ベースフィルムの両面に形成されたポリマー層が、それぞれのポリマー層による反りを、ある程度、相殺するためと考えられる。しかし、本発明者らの検討によれば、それだけでは、フィルムの反りは充分に抑制されず、上記層とベースフィルムと間の剥離も生じやすい。また、他の基材に対する貼着性も未だ充分ではない。

[0013] 本発明者らは、ポリマー層中にＡＲ系ポリマーを配合すれば、反りと剥離とが充分に抑制され、他の基材に対する貼着性も向上した、ＴＦＥ系ポリマーの物性（特に電気特性）を高度に発現する耐熱性フィルム（本発明のフィルム）が得られる点を知見したのである。この要因は、ポリマー層中に高度に分散したＡＲ系ポリマーがポリマー層の線膨張を緩和するため、及び、ポリマー層の表層に存在するＡＲ系ポリマーの芳香族環が相互作用するためと考えられる。具体的には、ポリマー層とベースフィルムとの界面付近に存在

する、ＡＲ系ポリマーの芳香族環と芳香族性ＰＩの芳香族環とがスタッキングするため、ポリマー層のベースフィルムに対する密着性が向上したと考えられる。

[0014] 本発明のフィルムの線膨張係数の絶対値は、３０ｐｐｍ／℃以下が好ましく、２０ｐｐｍ／℃以下がより好ましく、１０ｐｐｍ／℃以下がさらに好ましい。この場合、フィルムが配置される雰囲気の温度等に依らず、フィルムの反りの発生が効果的に防止される。フィルムの線膨張係数の絶対値の下限は、０ｐｐｍ／℃である。

本発明のフィルムの剥離強度は、１０Ｎ／ｃｍ以上が好ましく、１５Ｎ／ｃｍ以上がより好ましく、２０Ｎ／ｃｍ以上がさらに好ましい。この場合、フィルムをプリント基板材料、金属導体の被覆材料（電線等の被覆材料）として好適に使用できる。フィルムの剥離強度の上限は、１００Ｎ／ｃｍである。

[0015] また、本発明のフィルムは、紫外線（ＵＶ）吸収性が高く、ＵＶ－ＹＡＧレーザー等のレーザーによる加工に適する。この要因は、ポリマー層中において、ＡＲ系ポリマーが、高度に分散し、ある種のマトリックスを形成しつつ、均一に分布するため、ＡＲ系ポリマーが有する芳香族環の良好なＵＶ吸収性が発現した点にあると考えられる。

かかるフィルムは、レーザー加工により、良好な形状を有するビアホールを簡便に形成できるため、特に、プリント基板材料として好適に使用できる。

本発明のフィルムの波長３５５ｎｍの光線吸収率は、５０％以上であるのが好ましく、７５％以上であるのがより好ましく、９０％以上であるのがさらに好ましい。前記光線吸収率の上限は、１００％である。

なお、フィルムの波長３５５ｎｍの光線吸収率は、分光光度計（株式会社島津製作所製、「ＵＶ－３６００」）を使用して測定できる。

[0016] さらに、本発明のフィルムは、低い吸水性（高い水バリア性）を発揮する。この要因は、ポリマー層とベースフィルムとが相溶した一体化物でなく、

互いに独立して存在するため、ＰＦＡ系ポリマーの低吸水性が芳香族性ＰＩの高吸水性を補完するためであると考えられる。

フィルムの吸水率は、０．１％以下が好ましく、０．０７％以下がより好ましく、０．０５％以下がさらに好ましい。この場合、フィルムは、水蒸気がより透過し難く、長期にわたって優れた絶縁性を発揮するため、特に、金属導体の被覆材料として好適に使用できる。フィルムの吸水率の下限は、０％である。

なお、フィルムの吸水率は、ＡＳＴＭ　Ｄ５７０に準拠して求められる。具体的には、フィルムを５０℃×４８時間で予備乾燥した後、２３℃の純水に２４時間浸漬し、純水に浸漬する前後のフィルムの質量を測定し、以下の式に基づいて求められる。

吸水率（％）＝（水浸漬後質量－予備乾燥後質量）／予備乾燥後質量×１００

[0017] 本発明におけるベースフィルムは、高い降伏強度を有するのが好ましい。具体的には、ベースフィルムの５％ひずみ時応力は、１８０ＭＰａ以上が好ましく、２１０ＭＰａ以上がより好ましい。上記５％ひずみ時応力は、５００ＭＰａ以下が好ましい。

さらに、本発明におけるベースフィルムは、難塑変形性であるのが好ましい。具体的には、ベースフィルムの１５％ひずみ時応力は、２２５ＭＰａ以上が好ましく、２４５ＭＰａ以上がより好ましい。上記１５％ひずみ時応力は、５８０ＭＰａ以下が好ましい。

本発明におけるベースフィルムが、高い降伏強度、特に難塑性変形性を有すれば、本発明のフィルムの線膨張係数の絶対値を充分に低くしやすく、反りの発生をより確実に防止できる。

[0018] ベースフィルムの３２０℃における引張弾性率は、０．２ＧＰａ以上が好ましく、０．４ＧＰａ以上がより好ましい。その引張弾性率は、１０ＧＰａ以下が好ましく、５ＧＰａ以下がより好ましい。

この場合の本発明のフィルムは、それを加工する際に加熱及び冷却しても

ハンドリング性に優れている。つまり、ベースフィルムの引張弾性率が、上記下限値以上であれば、加工時の加熱及び冷却に際して、ポリマー層の収縮がベースフィルムの弾性により効果的に緩和され、フィルムに皺が生じにくくなり、得られる加工品の物性（表面平滑性等）が向上しやすい。かかる傾向は、ポリマー層中のＰＦＡ系ポリマーの含有量やポリマー層の厚さが大きい場合に顕著になる。また、ベースフィルムの引張弾性率が、上記上限値以下であれば、本発明のフィルムの柔軟性が一層高まりやすい。

[0019] ベースフィルムを構成する芳香族性ＰＩのイミド基密度は、０．２０～０．３５が好ましい。イミド基密度が上記上限値以下であれば、ベースフィルムの吸水率がより低くなり、本発明のフィルムの誘電特性の変化をより抑制しやすい。イミド基密度が上記下限値以上であれば、イミド基が極性基として機能して、ベースフィルムとポリマー層との密着力がより向上するだけでなく、吸水率が顕著に低下しやすい。

また、上記イミド基密度がかかる範囲にあれば、本発明のフィルムの加工において皺が発生し難い。なお、かかる皺は、ベースフィルムにおける芳香族性ＰＩのガラス転移点が低い場合に発生しやすい。

[0020] なお、イミド基密度は、ポリイミド前駆体をイミド化したポリイミドにおいて、イミド基部分の単位当たりの分子量（１４０．１）をポリイミドの単位当たりの分子量で除した値である。例えば、ピロメリット酸二無水物（分子量：２１８．１）の１モルと３，４’－オキシジアニリン（分子量：２００．２）の１モルとの２成分からなるポリイミド前駆体をイミド化したポリイミド（単位当たりの分子量：３８２．２）のイミド基密度は、１４０．１を３８２．２で除した値である０．３７となる。

[0021] 芳香族性ＰＩとは、芳香族基を繰り返し単位構造に含むポリイミドであり、例えば、ジアミンとカルボン酸二無水物とを反応させてポリアミック酸を合成し、このポリアミック酸を熱イミド化法又は化学イミド化法によりイミド化して得られる芳香族性ポリイミドが挙げられる。

ポリアミド酸を合成するための溶媒としては、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－２－ピロリドンが挙げられる。

[0022] ジアミンとしては、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－オキシジアニリン、３，３’－オキシジアニリン、３，４’－オキシジアニリン、４，４’－ジアミノジフェニルジエチルシラン、４，４’－ジアミノジフェニルシラン、１，４－ジアミノベンゼン（ｐ－フェニレンジアミン）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２－ビス｛４－（４－アミノフェノキシ）フェニル｝プロパン、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノ－１，１’－ビフェニル、２，４－ジアミノトルエンが挙げられる。これらのジアミン成分は、１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0023] カルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、３，３’４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，２’，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、１，

３－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，３，３－テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物が挙げられる。これらのカルボン酸二無水物成分は、１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0024] また、ジアミンとカルボン酸二無水物との合計モル数に対する、ジアミン及びカルボン酸二無水物が含有するエーテル結合に由来する酸素原子の総モル数の割合は、３５～７０％が好ましく、４５～６５％がより好ましい。この場合、芳香族性ＰＩのポリマー主鎖の柔軟性が高まり、芳香族環のスタック性が向上して、ベースフィルムとポリマー層との接着性がより向上する。また、この場合、本発明のフィルムのＵＶ加工性もより良好になる。

本発明におけるベースフィルムには、降伏強度、難塑性変形性、熱伝導性、ループスティフネス等の特性を高める目的で、無機フィラーを添加してもよい。かかる無機フィラーとしては、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、酸化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウムが挙げられ、シリカ及び窒化ホウ素が好ましい。

[0025] 本発明におけるＰＦＡ系ポリマーは、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含有する。ＰＦＡ系ポリマーは、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位のみからなってもよく、さらに他の単位を含有してもよい。

ＰＦＡ系ポリマーは、さらに、極性官能基を有するのが好ましい。この場合、ポリマー層のベースフィルムに対する接着性がより向上する。その結果、フィルムの剥離強度がより高くなりやすい。また、フィルムの外側の最表面の接着性も向上しやすい。

極性官能基としては、水酸基含有基、カルボニル基含有基、アセタール基又はホスホノ基（－ＯＰ（Ｏ）ＯＨ$_2$）が好ましく、基材との接着性をより高める観点から、水酸基含有基又はカルボニル基含有基がより好ましい。

水酸基含有基は、アルコール性水酸基を含有する基が好ましく、－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ又は１，２－グリコール基（－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$ＯＨ）がより好ましい。

カルボニル基含有基は、カルボニル基（＞Ｃ（Ｏ））を含む基であり、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、イソシアネート基、カルバメート基（－ＯＣ（Ｏ）ＮＨ$_2$）、酸無水物残基（－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－）、イミド残基（－Ｃ（Ｏ）ＮＨＣ（Ｏ）－等）又はカーボネート基（－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－）が好ましい。

[0026] 極性官能基は、ＰＦＡ系ポリマーを構成する単位に含まれてもよく、ポリマー主鎖の末端基に含まれてもよい。極性官能基は、プラズマ処理等によりＰＦＡ系ポリマーに導入してもよい。ポリマー主鎖の末端基に極性官能基が含まれるＰＦＡ系ポリマーとしては、重合開始剤、連鎖移動剤等に由来する末端基として極性官能基を有するＰＦＡ系ポリマーが挙げられる。

極性官能基を有するＰＦＡ系ポリマーは、ベースフィルムに対する密着性をより高める観点から、ＴＦＥ単位、ＰＡＶＥ単位及び極性官能基を有する単位（極性官能基を有するモノマーに基づく単位）を有するのが好ましい。

[0027] 極性官能基を有するモノマーは、酸無水物残基を有するモノマーが好ましく、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物（別称：無水ハイミック酸；以下、「ＮＡＨ」とも記す。）又は無水マレイン酸がより好ましい。

ＰＡＶＥは、ＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_3$（ＰＭＶＥ）、ＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、ＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$（ＰＰＶＥ）が好ましく、ＰＦＡ系ポリマーの溶融粘度又は溶融温度を後述する範囲に調整しやすい観点から、ＰＰＶＥがより好ましい。

[0028] ＰＦＡ系ポリマーは、ＰＡＶＥ単位を含み、全単位に対してＰＡＶＥ単位を１～５モル％含むポリマーが好ましい。

ＰＦＡ系ポリマーは、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含む、極性官能基を有するポリマー（１）、又は、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位を含み全単位に

対してＰＡＶＥ単位を２．０～５．０モル％含む、極性官能基を有さないポリマー（２）が好ましい。

かかるＰＦＡ系ポリマーを使用すれば、比較的小さい半径を有する球晶が形成されやすい。このため、ポリマー層は、表面平滑性が高くなり、ベースフィルムに対する接着性がより向上する。

[0029] ポリマー（１）は、ＴＦＥ単位、ＰＡＶＥ単位及び極性官能基を有するモノマーに基づく単位を含む、極性官能基を有するポリマーか、ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とを含み主鎖末端基に極性官能基を有するポリマーが好ましく、前者のポリマーがより好ましい。極性官能基としては、水酸基含有基及びカルボニル基含有基が好ましい。

ポリマー（１）は、全単位に対して、ＴＦＥ単位を９０～９９モル％、ＰＡＶＥ単位を０．５～９．９７モル％及び極性官能基を有するモノマーに基づく単位を０．０１～３モル％、それぞれ含有するのが好ましい。

また、極性官能基を有するモノマーは、無水イタコン酸、無水シトラコン酸又は５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物（ＮＡＨ）が好ましい。

ポリマー（１）の具体例としては、国際公開第２０１８／１６６４４号に記載されるポリマーが挙げられる。

[0030] ポリマー（２）は、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位のみからなり、全単位に対して、ＴＦＥ単位を９５．０～９８．０モル％、ＰＡＶＥ単位を２．０～５．０モル％含有するのが好ましい。

ポリマー（２）におけるＰＡＶＥ単位の含有量は、全単位に対して、２．１モル％以上が好ましく、２．２モル％以上がより好ましい。

なお、ポリマー（２）が極性官能基を有さないとは、ポリマー主鎖を構成する炭素原子数の１×10^6個あたりに対して、ポリマーが有する極性官能基の数が、５００個未満であることを意味する。上記極性官能基の数は、１００個以下が好ましく、５０個未満がより好ましい。上記極性官能基の数の下限は、通常、０個である。

ポリマー（２）は、ポリマー鎖の末端基として極性官能基を生じない、重合開始剤や連鎖移動剤等を使用して製造してもよく、極性官能基を有するＰＦＡ系ポリマー（重合開始剤に由来する極性官能基をポリマーの主鎖の末端基に有するＰＦＡ系ポリマー等）をフッ素化処理して製造してもよい。フッ素化処理の方法としては、フッ素ガスを使用する方法（特開２０１９－１９４３１４号公報等を参照）が挙げられる。

[0031] ＰＦＡ系ポリマーは、熱溶融性であるのが好ましく、その３８０℃における溶融粘度は、１×１０^{2}～１×１０^{6}Ｐａ・ｓが好ましく、１×１０^{3}～１×１０^{6}Ｐａ・ｓがより好ましい。

ＰＦＡ系ポリマーの溶融温度は、２８０℃以上が好ましく、２９０℃以上がより好ましい。上記溶融温度は、３２５℃以下が好ましく、３２０℃以下がより好ましい。かかるＰＦＡ系ポリマーを使用すれば、緻密かつ密着性に優れたポリマー層が形成されやすく、耐熱性に優れたフィルムが得られやすい。

[0032] 本発明におけるＡＲ系ポリマーは、芳香族基を繰り返し単位構造に含むポリマーであり、例えば、芳香族性ポリアミド、芳香族性ポリイミド、芳香族性ポリアミドイミド、芳香族マレイミド、スチレンエラストマー、液晶ポリエステルなどが挙げられ、その中でも、本発明においては、芳香族性ポリイミドであるのが好ましい。ＡＲ系ポリマーが芳香族性ポリイミドである場合、ポリマー層のベースフィルムに対する密着性が向上しやすいだけでなく、フィルム物性（ＵＶ吸収性等）が向上しやすい。

ＡＲ系ポリマーの５％重量減少温度は、２６０℃以上が好ましく、３００℃以上がより好ましく、３２０℃以上がさらに好ましい。ＡＲ系ポリマーの５％重量減少温度は、６００℃以下が好ましい。

上記範囲において、ＡＲ系ポリマーの分解ガス（気泡）やＡＲ系ポリマー自体の反応に伴う副生物によるガス（気泡）による、ポリマー層の界面荒れを効果的に抑制でき、ポリマー層のベースフィルムに対する接着性が一層向上しやすい。

[0033] ＡＲ系ポリマーは、熱可塑性であってもよく、熱硬化性であってもよい。

ＡＲ系ポリマーが熱可塑性であれば、その可塑性により、ポリマー層中のＡＲ系ポリマーの分散性がより向上し、緻密かつ均一なポリマー層が形成されやすい。その結果、ポリマー層のベースフィルムに対する密着性と、フィルム物性（ＵＶ吸収性等）とが向上しやすい。

熱可塑性のＡＲ系ポリマーは、熱可塑性ポリイミドが好ましい。熱可塑性ポリイミドとは、イミド化が完了した、イミド化反応がさらに生じないポリイミドを意味する。

熱可塑性のＡＲ系ポリマーのガラス転移点は、５００℃以下が好ましく、ＰＦＡ系ポリマーの溶融温度以下がより好ましい。熱可塑性のＡＲ系ポリマーのガラス転移点は、ＰＦＡ系ポリマーのガラス転移点以上が好ましく、２００℃以上がより好ましい。この場合、上記効果が、一層発現しやすい。

[0034] ＡＲ系ポリマーが熱硬化性であれば、換言すれば、熱硬化性の芳香族性ポリマーの硬化物であれば、ポリマー層の線膨張性が一層低下し、フィルムの反りが抑制されやすい。

熱硬化性のＡＲ系ポリマーとしては、マレイミド、及び、ポリイミド前駆体（ポリアミック酸等）のイミド化反応により形成される可塑性を有さないポリイミドが好ましい。

[0035] ＡＲ系ポリマーの具体例としては、「ＨＰＣ」シリーズ（日立化成社製）等の芳香族性ポリアミドイミド、「ネオプリム」シリーズ（三菱ガス化学社製）、「スピクセリア」シリーズ（ソマール社製）、「Ｑ－ＰＩＬＯＮ」シリーズ（ピーアイ技術研究所製）、「ＷＩＮＧＯ」シリーズ（ウィンゴーテクノロジー社製）、「トーマイド」シリーズ（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製）、「ＫＰＩ－ＭＸ」シリーズ（河村産業社製）、「ユピア－ＡＴ」シリーズ（宇部興産社製）等の芳香族性ポリイミドが挙げられる。ＡＲ系ポリマーである芳香族性ポリイミドとして、ベースフィルムで説明した芳香族性ＰＩを使用してもよい。

[0036] 本発明におけるＰＦＡ系ポリマー及びＡＲ系ポリマーの好適な態様として

は、ＡＲ系ポリマーのガラス転移点がＰＦＡ系ポリマーの溶融温度以下であり、ＰＦＡ系ポリマーの溶融温度が２８０～３２５℃であり、ＡＲ系ポリマーのガラス転移点が１８０～３６０℃である態様が挙げられる。ＡＲ系ポリマーのガラス転移点のより具体的な態様としては、２００～３２０℃である態様や、２６０～３６０℃である態様が挙げられる。

これらの態様においては、ポリマー層中でＰＦＡ系ポリマーとＡＲ系ポリマーとが均一に分散してフィルム物性が向上しやすいだけでなく、高温環境下において、ＰＦＡ系ポリマーとＡＲ系ポリマーとが高度に相互作用して、フィルムの耐熱性がより向上しやすい。

[0037] 本発明のフィルムでは、ベースフィルムとポリマー層とが直接接触しているのが好ましい。すなわち、ベースフィルムの表面に、シランカップリング剤、接着剤等による表面処理を施すことなく、ポリマー層が直接形成（積層）されているのが好ましい。この場合、本発明のフィルム物性が低下しにくい。なお、本発明のフィルムによれば、上述した構成により、ベースフィルムとポリマー層とが直接接触していても、ベースフィルムとポリマー層との間に高い接着性が発現する。

本発明のフィルムの厚さ（総厚）は、２５μｍ以上が好ましく、５０μｍ以上がより好ましい。上記厚さは、１０００μｍ以下が好ましく、３００μｍ以下がより好ましい。

ポリマー層の厚さは、５μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上がより好ましい。ポリマー層の厚さは、２００μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下がより好ましい。

ベースフィルムの厚さは、１０μｍ以上が好ましく、２０μｍ以上がより好ましい。ベースフィルムの厚さは、２００μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下がより好ましい。

[0038] ベースフィルムの厚さに対する、２つのポリマー層の合計での厚さの比は、１以上が好ましい。上記比は、３以下が好ましい。この場合、ベースフィルムにおける芳香族性ＰＩの物性（高降伏強度、難塑性変形性等）と、ポリ

マー層におけるＰＦＡ系ポリマーの物性（低誘電率、低誘電正接等の電気特性、低吸水性等）とがバランスよく発現しやすい。また、上記比が大きく、ポリマー層が厚いフィルムにおいても、反りや剥離が抑制されやすい。特に、ベースフィルムの引張弾性率が上述した下限値以上であると、この傾向が顕著になりやすい。

[0039] また、２つのポリマー層の厚さは等しいのが好ましい。この場合、２つのポリマー層の線膨張係数がより近づくため、フィルムに反りが一層発生しにくくなる。

なお、本発明のフィルム、ベースフィルム又はポリマー層の厚さは、接触式厚み計ＤＧ－５２５Ｈ（小野測器社製）にて、測定子ＡＡ－０２６（Φ１０ｍｍ、ＳＲ７）を使用して求められる。

[0040] 本発明のフィルムの誘電率（比誘電率）は、２．０～３．０が好ましい。この場合、低誘電率が求められるプリント基板材料等に、本発明のフィルムを好適に使用できる。

本発明のフィルムの誘電正接は、０．０００１～０．００３が好ましい。より具体的には、本発明のフィルムの誘電正接は、０．００３未満が好ましく、０．００２５以下がより好ましく、０．００２以下がさらに好ましい。

[0041] それぞれのポリマー層におけるＰＦＡ系ポリマーの含有量は、６０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましい。また、上記含有量は、１００質量％未満であって、９９質量％以下が好ましい。

それぞれのポリマー層におけるＡＲ系ポリマーの含有量は、０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましい。また、上記含有量は、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

それぞれのポリマー層において、ＰＦＡ系ポリマーとＡＲ系ポリマーとの合計量に対する、ＡＲ系ポリマーの量は、１０質量％以下が好ましく、７．５質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。また、上記ＡＲ系ポリマーの量は、０．１質量％以上が好ましい。

ポリマー層に含まれるＰＦＡ系ポリマー及びＡＲ系ポリマーのそれぞれの

含有量が上記比率を満たし、ＰＦＡ系ポリマーに対するＡＲ系ポリマーの含有割合が低い状態にあれば、ポリマー層において、ＡＲ系ポリマーがＰＦＡ系ポリマー中に高度に分散した状態を形成しやすい。その結果、ポリマー層における、ＰＦＡ系ポリマーの物性（上述した電気特性や低吸水性等）の発現と、ＡＲ系ポリマーによるベースフィルムに対する接着性の向上と、それによるフィルムの反り及び剥離の抑制とがバランスしやすい。

[0042] それぞれのポリマー層の表面（ベースフィルムと反対側の面）には、極性官能基が存在するのが好ましい。極性官能基がポリマー層の表面に存在すれば、その表面の接着性が増大するため、フィルムの表面に接合（接着）させる基材（金属箔、電線等）との接着強度を向上できる。また、ポリマー層の線膨張係数を低減する効果も期待できる

ポリマー層の表面に存在する極性官能基は、水酸基含有基又はカルボニル基含有基が好ましい。

ポリマー層の表面に極性官能基を存在させる方法としては、極性官能基を有するＰＦＡ系ポリマーを使用する方法、又は、ポリマー層の表面に対して、コロナ放電処理、プラズマ処理、ＵＶオゾン処理、エキシマ処理、ケミカルエッチング、シランカップリング処理等の表面処理をして、極性官能基を導入する方法を採用できる。

[0043] コロナ放電処理は、効率的に極性官能基を導入できる観点から、可燃性ガス（酢酸ビニル等）の存在下に行うのが好ましい。

プラズマ処理におけるプラズマ照射装置としては、高周波誘導方式、容量結合型電極方式、コロナ放電電極－プラズマジェット方式、平行平板型、リモートプラズマ型、大気圧プラズマ型、ＩＣＰ型高密度プラズマ型等が挙げられる。

プラズマ処理に用いるガスは、希ガス、水素ガス又は窒素ガスが好ましい。かかるガスの具体例としては、アルゴンガス、水素ガスと窒素ガスとの混合ガス、水素ガスと窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが挙げられる。

さらに、本発明のフィルムは、アニール処理に供して、その残留応力が調

整されてもよい。アニール処理における条件は、温度１２０～１８０℃、圧力０．００５～０．０１５ＭＰａ、時間３０～１２０分間が好ましい。

[0044] 本発明のフィルムは、好適には、芳香族性ＰＩのベースフィルムの表面に、ＰＦＡ系ポリマーのパウダー（以下、「Ｆパウダー」とも記す。）とＡＲ系ポリマー又はその前駆体と液状媒体とを含むパウダー分散液を塗布し加熱して、ポリマー層を形成し、ベースフィルムの両面にそれぞれポリマー層が設けられたフィルムを得る方法（本法）によって製造できる。

[0045] 本法におけるＦパウダーのＤ５０は、５０μｍ以下が好ましく、２０μｍ以下がより好ましく、３μｍ以下がさらに好ましい。ＦパウダーのＤ５０は、０．０５μｍ以上が好ましく、０．３μｍ以上がより好ましく、１μｍ以上がさらに好ましい。また、ＦパウダーのＤ９０は、１００μｍ未満が好ましく、６μｍ以下がより好ましい。

Ｆパウダーの比表面積は、１～８ｍ^2／ｇが好ましく、１～５ｍ^2／ｇがより好ましく、１～３ｍ^2／ｇがさらに好ましい。

この場合、Ｆパウダーの流動性と分散性とが良好となり、ポリマー層の電気物性や耐熱性がより発現しやすい。

Ｆパウダーは、ＰＦＡ系ポリマーを主成分とするのが好ましく、ＰＦＡ系ポリマーからなるのがより好ましい。パウダーにおけるＰＦＡ系ポリマーの含有量は、８０質量％以上が好ましく、１００質量％がより好ましい。Ｆパウダーは、Ｆポリマーとは異なるポリマーを含んでもよい。異なるポリマーとしては、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシドが挙げられる。

Ｆパウダーは、無機物を含んでもよい。無機物としては、酸化物、窒化物、金属単体、合金、カーボンが挙げられ、より具体的には、酸化ケイ素（シリカ）、金属酸化物（酸化ベリリウム、酸化セリウム、アルミナ、ソーダアルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン等）、窒化ホウ素、メタ珪酸マグネシウム（ステアタイト）が挙げられる。無機物を含むＦパウダーは、ＰＦＡ系ポリマーをコアとし、このコアの表面に、無機物を有するのが

好ましい。

[0046] 本法におけるＡＲ系ポリマー又はその前駆体は、パウダー分散液の液状媒体に可溶なポリマーが好ましい。これにより、パウダー分散液中でのＡＲ系ポリマーと他成分（ＰＦＡ系ポリマー、液状媒体）との相互作用が高まり、パウダー分散液の分散性がより向上しやすい。その結果、ポリマー層の形成における加熱において、ＡＲ系ポリマーの流動性が高まり、ＡＲ系ポリマーが高度に分散しつつ、電気特性等のＰＦＡ系ポリマー物性が高度に発現した、ベースフィルムに対する接着性のより高い、ポリマー層が形成されやすい。

[0047] ＡＲ系ポリマー又はその前駆体の、パウダー分散液の液状媒体に対する２５℃における溶解度（ｇ／溶媒１００ｇ）は、５～３０が好ましい。

なお、ＡＲ系ポリマーの前駆体とは、ポリマー層の形成における加熱において、ＡＲ系ポリマーを形成する化合物である。例えば、ＡＲ系ポリマーがポリイミドである場合には、その前駆体としては、ポリアミック酸が挙げられる。

[0048] 本法における液状媒体は、２５℃で液状のＦパウダーと反応しないＦパウダーの分散媒であり、ＡＲ系ポリマーを溶解する溶媒が好ましい。液状媒体は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

液状媒体の沸点は、１２５～２５０℃が好ましい。この範囲において、パウダー分散液から液状媒体を揮発させる際に、Ｆパウダーが、高度に流動して緻密にパッキングし、その結果、緻密なポリマー層が形成されやすい。

液状媒体は、非プロトン性の極性媒体であるのが好ましい。

[0049] 液状媒体の具体例としては、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジオキサン、酢酸ブチル、メチルイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチレ

ングリコールモノイソプロピルエーテル、セロソルブ（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）が挙げられる。

液状媒体は、パウダー分散液の液物性（粘度、チキソ比等）の調整と各成分の高度な相互作用との観点から、エステル、ケトン又はアミドが好ましく、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びＮ－メチル－２－ピロリドンがより好ましい。

[0050] 本法におけるパウダー分散液は、Ｆパウダーの分散及びＡＲ系ポリマーとの相互作用を促し、形成されるポリマー層の物性を向上させる観点から、さらにポリマー分散剤を含むのが好ましい。なお、ポリマー分散剤は、ＰＦＡ系ポリマーともＡＲ系ポリマーとも異なる成分（化合物）であり、親水部位と疎水部位とを有するノニオン性の界面活性剤であるのが好ましい。

親水部位は、ノニオン性の官能基（アルコール性水酸基、オキシアルキレン基等）を含む分子鎖が好ましい。

疎水部位は、アルキル基、アセチレン基、シロキサン基又は含フッ素基を含む分子鎖が好ましく、含フッ素基を含む分子鎖がより好ましい。

かかるノニオン性の界面活性剤をパウダー分散液が含めば、その分散安定性が向上し、加熱により形成される層の均一性が向上しやすい。

[0051] ノニオン性の界面活性剤は、熱分解性のノニオン性の界面活性剤であるのが好ましく、加熱により層を形成する温度範囲内にて熱分解するノニオン性の界面活性剤であるのがより好ましい。かかる界面活性剤との具体例としては、８０～３００℃の温度領域における質量減少率が１質量％／分以上であるノニオン性の界面活性剤が挙げられ、より具体的には、１００～２００℃の温度領域における質量減少率が１質量％／分以上であるノニオン性の界面活性剤、２００～３００℃の温度領域における質量減少率が１質量％／分以上であるノニオン性の界面活性剤が挙げられる。

[0052] 界面活性剤の質量減少率は、昇温ペースを１０℃／分とし、界面活性剤の試料量は１０ｍｇとし、混合ガス（ヘリウム９０体積％と酸素１０体積％）雰囲気下にて、熱重量測定装置（ＴＧ）、熱重量示差熱分析装置（ＴＧ－Ｄ

ＴＡ）を使用して測定できる。

例えば、「界面活性剤の２００～３００℃の温度領域における質量減少率」は、界面活性剤の１０ｍｇを、熱重量示差熱分析装置（ＴＧ－ＤＴＡ）を用い、混合ガス（ヘリウム９０体積％と酸素１０体積％）雰囲気下、１０℃／分のペースで２００℃から３００℃に昇温させた際の質量減少量を、昇温時間（１０分）と界面活性剤の試料量（１０ｍｇ）とで除した値のパーセンテージ値として求められる。

質量減少率の上限は、５０質量％／分が好ましい。

質量減少率は、２～５０質量％／分が好ましく、４～２０質量％／分がより好ましく、６～１５質量％／分が特に好ましい。

[0053] パウダー分散液がかかる界面活性剤を含めば、加熱により層を形成した際に界面活性剤の分解し、形成されるポリマー層の表面に界面活性剤の分解物に由来する親水性成分が偏析し、本発明のフィルムの剥離強度や、本発明のフィルムと他の基材（銅箔等）との接着性を調整しやすい。また、ポリマー層中の界面活性剤の残渣量が低減され、その物性（電気特性等）が向上しやすい。

かかる界面活性剤の具体例としては、ポリオルガノシロキサン、ポリオール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリカプロラクタムが挙げられる。ポリオールとしては、炭素－炭素不飽和二重結合を有するモノマーに基づく単位と２以上の水酸基を有するポリマー状ポリマーが好ましく、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール及びフルオロポリオールがより好ましい。

[0054] ノニオン性の界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤が挙げられる。

フッ素系界面活性剤の好適な態様としては、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基とオキシアルキレン基又はアルコール性水酸基とをそれぞれ側鎖に有するポリマー界面活性剤が挙げられる。

[0055] ポリマー界面活性剤は、ノニオン性が好ましい。

ポリマー界面活性剤の重量平均分子量は、２０００～８００００が好ましい。

ポリマー界面活性剤のフッ素含有量は、２０～５０質量％が好ましい。

オキシアルキレン基を有する場合のポリマー界面活性剤のオキシアルキレン基含有量は、２０～５０質量％が好ましい。

アルコール性水酸基を有する場合のポリマー界面活性剤の水酸基価は、１０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。

[0056] 上記ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基の炭素数は、４～１６が好ましい。また、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基の炭素原子－炭素原子間には、エーテル性酸素原子が挿入されていてもよい。

上記オキシアルキレン基は、１種のオキシアルキレン基から構成されていてもよく、２種以上のオキシアルキレン基から構成されていてもよい。後者の場合、種類の違うオキシアルキレン基は、ランダム状に配置されていてもよく、ブロック状に配置されていてもよい。

オキシアルキレン基は、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

ポリマー分散剤の好適な具体例としては、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有する（メタ）アクリレートと、オキシアルキレン基又はアルコール性水酸基を有する（メタ）アクリレートとのコポリマーが挙げられる。

[0057] 前者の（メタ）アクリレートの具体例としては、$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_4F$、$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2(CF_2)_6F$、$CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$、$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$、$CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2CH_2CH_2OCF(CF_3)C(=C(CF_3)_2)(CF(CF_3)_2)$、$CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_2$

ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）Ｃ（＝Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$）（ＣＦ（ＣＦ$_3$）$_2$）が挙げられる。

[0058] 後者の（メタ）アクリレートの具体例としては、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＨ、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_4$ＯＨ、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_9$ＯＨ、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_{23}$ＯＨ、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_9$ＯＣＨ$_3$、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_{23}$ＯＣＨ$_3$、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_{66}$ＯＣＨ$_3$、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｏ）（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_{120}$ＯＣＨ$_3$が挙げられる。

かかるポリマー分散剤の具体例としては、「フタージェント」シリーズ（ネオス社製）、「サーフロン」シリーズ（ＡＧＣセイミケミカル社製）、「メガファック」シリーズ（ＤＩＣ社製）、「ユニダイン」シリーズ（ダイキン工業社製）が挙げられる。

[0059] パウダー分散液中のＰＦＡ系ポリマーの割合（含有量）は、２０～５０質量％が好ましい。

パウダー分散液中のＡＲ系ポリマー又はその前駆体の割合（含有量）は、０．１～２５質量％が好ましい。

パウダー分散液中の液状媒体の割合（含有量）は、４０～８０質量％が好ましい。

パウダー分散液中において、ＰＦＡ系ポリマーとＡＲ系ポリマーとの合計量に対する、ＡＲ系ポリマーの量は、１０質量％以下が好ましく、７．５質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。また、上記ＡＲ系ポリマーの量は、０．１質量％以上が好ましい。この範囲において、パウダー分散液の分散性がより向上し、形成されるポリマー層の物性（電気特性、接着性、表面平滑性、ＵＶ吸収性等）と、形成されるポリマー層のベースフィルムに対する接着性がより向上しやすい。なお、上記比率は、形成されるポリマー層においても維持される。

[0060] パウダー分散液は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに他の材料を

含んでいてもよい。かかる他の材料としては、チキソ性付与剤、消泡剤、無機フィラー、反応性アルコキシシラン、脱水剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、表面処理剤、粘度調節剤、難燃剤が挙げられる。

これらの他の材料は、パウダー分散液に溶解してもよく、溶解しなくてもよい。

[0061] パウダー分散液の粘度は、５０～１００００００ｍＰａ・ｓがより好ましく、７５～１０００ｍＰａ・ｓがより好ましい。この場合、パウダー分散液の塗工性に優れるため、任意の厚さを有するポリマー層を形成しやすい。

パウダー分散液のチキソ比（η_1/η_2）は、１．０～２．２が好ましい。この場合、パウダー分散液の塗工性に優れるだけでなく、その均質性にも優れるため、より緻密なポリマー層を形成しやすい。なお、チキソ比（η_1/η_2）は、回転数が３０ｒｐｍの条件で測定されるパウダー分散液の粘度η_1を、回転数が６０ｒｐｍの条件で測定されるパウダー分散液の粘度η_2で除して算出される。

[0062] パウダー分散液のベースフィルムへの塗布方法は、ベースフィルムの表面にパウダー分散液からなる安定した液状被膜が形成される方法であればよく、スプレー法、ロールコート法、スピンコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、グラビアオフセット法、ナイフコート法、キスコート法、バーコート法、ダイコート法、ファウンテンメイヤーバー法、スロットダイコート法が挙げられる。

[0063] 液状被膜が形成されたベースフィルムを加熱する際には、低温領域の温度に保持して、液状媒体を留去（すなわち乾燥）するのが好ましい。これにより、乾燥被膜が得られる。低温領域の温度は、８０℃以上１８０℃未満が好ましい。低温領域の温度は、乾燥における雰囲気の温度を意味する。

低温領域の温度での保持は、１段階で実施してもよく、異なる温度にて２段階以上で実施してもよい。

低温領域の温度に保持する際の雰囲気は、常圧下、減圧下のいずれの状態

であってよい。また、上記雰囲気は、酸化性ガス（酸素ガス等）雰囲気、還元性ガス（水素ガス等）雰囲気、不活性ガス（希ガス、窒素ガス）雰囲気のいずれであってもよい。

[0064] 本法においては、さらに、低温領域での保持温度を超える温度領域（以下、「焼成領域」とも記す。）にて乾燥被膜を加熱し、Ｆパウダー（ＰＦＡ系ポリマー）を加熱して、つまり、Ｆパウダー（ＰＦＡ系ポリマー）を焼成させて、ベースフィルムの表面にポリマー層を形成するのが好ましい。焼成領域の温度は、焼成における雰囲気の温度を意味する。

ポリマー層の形成は、Ｆパウダーの粒子が密にパッキングし、Ｆパウダー（ＰＦＡ系ポリマー）が融着して進行すると考えられる。なお、ＡＲ系ポリマーが熱溶融性であれば、ＰＦＡ系ポリマーとＡＲ系ポリマーとの混合物からなるポリマー層が形成され、ＡＲ系ポリマーが熱硬化性であれば、ＰＦＡ系ポリマーとＡＲ系ポリマーの硬化物とからなるポリマー層が形成される。なお、パウダー分散液が、上述した熱分解性の界面活性剤を含む場合には、界面活性剤の熱分解が進行するため、ポリマー層が電気特性に優れやすい。

[0065] 焼成における雰囲気は、常圧下、減圧下のいずれの状態であってよい。また、上記雰囲気は、酸化性ガス（酸素ガス等）雰囲気、還元性ガス（水素ガス等）雰囲気、不活性ガス（希ガス、窒素ガス）雰囲気のいずれであってもよい。

焼成における雰囲気は、酸素ガスを含む雰囲気が好ましい。この際の酸素ガス濃度（体積基準）は、１×１０^{2}～３×１０^{5}ｐｐｍが好ましく、０．５×１０^{3}～１×１０^{4}ｐｐｍが特に好ましい。この場合、各成分の流動が促進され、特に、パウダー分散液が上述した熱分解性の界面活性剤を含む場合には、その分解及び流動が促され、ポリマー層の接着性と、ポリマー層の物性（電気物性等）とが、より向上しやすい。

焼成領域の温度は、ＰＦＡ系ポリマーの溶融温度以上が好ましく、３００～３８０℃がより好ましい。

焼成領域の温度に保持する時間は、３０秒～５分間が好ましく、１～２分

間が特に好ましい。

[0066] この際、ベースフィルムの３２０℃における引張弾性率は、０．２ＧＰａ以上が好ましく、０．４ＧＰａ以上がより好ましい。また、その引張弾性率は、１０ＧＰａ以下が好ましく、５ＧＰａ以下がより好ましい。ベースフィルムの引張弾性率が、上記下限値以上であれば、Ｆパウダーの焼成や、熱プレス後の冷却に際するポリマー層の収縮がベースフィルムの弾性により効果的に緩和されやすい。その結果、本発明のフィルムに皺が生じにくくなり、表面平滑性等の物性により優れたフィルムが得られやすい。かかる傾向は、ベースフィルムにおける芳香族性ＰＩの、イミド基密度又はガラス転移点が低い場合に顕著になる。また、ベースフィルムの引張弾性率が、上記上限値以下であれば、本発明のフィルムの柔軟性が一層優れやすい。

なお、本発明のフィルムは、上述した製造方法に限らず、ポリマー層となる２つのポリマーフィルムで、別途作製したベースフィルムを挟持した状態とした後、これらを熱プレスしても製造できる。

[0067] 本発明のフィルムは、ポリマー層の表面の接着性に優れるため、他の基材と容易かつ強固に接合できる。他の基材としては、金属箔、金属導体が挙げられる。

本発明の金属張積層体は、本発明のフィルムと、本発明のフィルムの両面にそれぞれ貼着された金属箔とを有する。金属箔を加工すれば、金属張積層体をプリント基板に容易に加工できる。金属箔を構成する金属としては、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金（４２合金も含む）、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金が挙げられる。

金属箔としては、銅箔が好ましく、表裏の区別のない圧延銅箔又は表裏の区別のある電解銅箔がより好ましく、圧延銅箔がさらに好ましい。圧延銅箔は、表面粗さが小さいため、金属張積層体をプリント配線板に加工した場合でも、伝送損失を低減できる。また、圧延銅箔は、炭化水素系有機溶剤に浸漬し圧延油を除去してから使用するのが好ましい。

[0068] 金属箔の表面の十点平均粗さは、０．０１～４μｍが好ましい。この場合

、ポリマー層との接着性が良好となり、伝送特性に優れたプリント基板が得られやすい。

金属箔の表面は、粗化処理されていてもよい。粗化処理の方法としては、粗化処理層を形成する方法、ドライエッチング法、ウエットエッチング法が挙げられる。

金属箔の厚さは、金属張積層体の用途において充分な機能が発揮できる厚さであればよい。金属箔の厚さは、２０μｍ未満が好ましく、２～１５μｍがより好ましい。

また、金属箔の表面は、その一部又は全部がシランカップリング剤により処理されていてもよい。

[0069] 本発明の金属張積層体において、ポリマー層の表面に金属箔を積層する方法としては、本発明のフィルムと金属箔とを熱プレスする方法が挙げられる。

熱プレスにおけるプレス温度は、３１０～４００℃が好ましい。

熱プレスは、気泡混入を抑制し、酸化による劣化を抑制する観点から、２０ｋＰａ以下の真空度で行うのが好ましい。

また、熱プレス時には上記真空度に到達した後に昇温することが好ましい。上記真空度に到達する前に昇温すると、ポリマー層が軟化した状態、すなわち一定程度の流動性、密着性がある状態にて圧着されてしまい、気泡の原因となる場合がある。

熱プレスにおける圧力は、金属箔の破損を抑制しつつ、ポリマー層と金属箔とを強固に密着させる観点から、０．２～１０ＭＰａが好ましい。

特に、ベースフィルムの引張弾性率が上述した下限値以上であると、熱プレスにおける加熱冷却による皺の発生を抑制しやすい。

[0070] 本発明の金属張積層体は、フレキシブル銅張積層板やリジッド銅張積層板として、プリント基板の製造に使用できる。

プリント基板は、例えば、本発明の金属張積層体における金属箔をエッチング等によって所定のパターンの導体回路（パターン回路）に加工する方法

や、本発明の金属張積層体を電解めっき法（セミアディティブ法（ＳＡＰ法）、モディファイドセミアディティブ法（ＭＳＡＰ法）等）によってパターン回路に加工する方法を使用して製造できる。

プリント基板の製造においては、パターン回路を形成した後に、パターン回路上に層間絶縁膜を形成し、層間絶縁膜上にさらに導体回路を形成してもよい。層間絶縁膜は、上記パウダー分散液によって形成してもよい。

プリント基板の製造においては、パターン回路上にソルダーレジストを積層してもよい。ソルダーレジストは、上記パウダー分散液によって形成してもよい。

プリント基板の製造においては、パターン回路上にカバーレイフィルムを積層してもよい。

[0071] 本発明の被覆金属導体は、金属導体と、この金属導体を被覆するように設けられた、本発明のフィルムとを有する。かかる被覆金属導体は、例えば、航空宇宙用の電線又は電線コイルに好適に使用できる。

金属導体の構成材料は、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金が好ましい。これらの金属は、優れた導電性を有するためである。

また、金属導体の横断面形状は、円形であってもよく、矩形であってもよい。

本発明の被覆金属導体は、本発明のフィルムの一方の表面に金属導体を配置し、フィルムで金属導体を被覆する方法で製造できる。

かかる被覆金属導体の製造方法としては、本発明のフィルムを細幅の帯状に切断してテープを作製し、このテープを金属導体の周囲に螺旋状に巻回して製造する方法が挙げられる。また、金属導体の周囲にテープを巻回した後、さらにその周囲にテープを重ねて巻回してもよい。なお、テープは、ラッピングマシーン等を用いて金属導体の周囲に巻回してもよい。

[0072] 以上、本発明のフィルム、フィルムの製造方法、金属張積層体、及び被覆金属導体について説明したが、本発明は、上述した実施形態の構成に限定されない。

例えば、本発明のフィルム、金属張積層体及び被覆金属導体は、いずれも上述した実施形態の構成において、他の任意の構成を追加してもよいし、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよい。

また、本発明のフィルムの製造方法は、いずれも上述した実施形態の構成において、他の任意の工程を追加してもよいし、同様の機能を発揮する任意の工程と置換されていてよい。

実施例

[0073] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

１．各成分の準備

［ＴＦＥ系ポリマー］

Ｆポリマー１：ＴＦＥ単位、ＮＡＨ単位及びＰＰＶＥ単位を、この順に９８．０モル％、０．１モル％、１．９モル％含むＰＦＡ系ポリマー（溶融温度：３００℃）

Ｆポリマー２：ＴＦＥ単位及びＰＰＶＥ単位を、この順に９７．５モル％、２．５モル％含むＰＦＡ系ポリマー（溶融温度：３０５℃）

Ｆポリマー３：ＴＦＥ単位及びＨＦＰ単位からなる非ＰＦＡ系ポリマー（ＦＥＰ。溶融温度：２５０℃）

［パウダー］

パウダー１：Ｄ５０が１．９μｍである、Ｆポリマー１からなるパウダー

パウダー２：Ｄ５０が０．３μｍである、Ｆポリマー２からなるパウダー

パウダー３：Ｄ５０が０．３μｍである、Ｆポリマー３からなるパウダー

[0074] ［ＡＲ系ポリマー１のワニス］

ＡＲポリマー１のワニス：芳香族性ポリイミドとしてＡＲ系ポリマー１を含むＮＭＰ溶液（固形分：１０重量％、対数粘度：１．２ｄＬ／ｇ）

なお、ＡＲ系ポリマー１は、３，３’４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、２，４－ジアミノトルエンと、３，３’４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、２，２－ビス｛４－（４－アミノフ

ェノキシ）フェニル｝プロパンとのブロックコポリマー（モル比＝１：１：１：１）であり、そのガラス転移点は３２２℃である。

［界面活性剤］

界面活性剤１：CH_2＝CHCOO（CH_2）$_4$OCF（CF_3）（C（CF（CF_3）$_2$）（＝C（CF_3）$_2$）とCH_2＝CHCOO（CH_2CH_2O）$_8$OHとのコポリマー（モル比＝１：１、重量平均分子量：約１００００、２００～３００℃における質量減少率:６質量％／分、ノニオン性）

[0075] ［ベースフィルム］

ポリイミドフィルム１：厚さが５０μｍ、ガラス転移点が３１０℃、イミド基密度が０．２５、３２０℃における引張弾性率が０．３ＧＰａの芳香族性ポリイミドフィルム（ＳＫＣ　Ｋｏｌｏｎ　ＰＩ社製、「ＦＳ－２００」）

ポリイミドフィルム２：厚さが５０μｍ、ガラス転移点が２９８℃、イミド基密度が０．２６、３２０℃における引張弾性率が０．１ＧＰａの芳香族性ポリイミドフィルム

ポリイミドフィルム３：厚さが５０μｍ、ガラス転移点が４２０℃、イミド基密度が０．３８、３２０℃における引張弾性率が７ＧＰａの芳香族性ポリイミドフィルム

[0076] ２．パウダー分散液の調製

（パウダー分散液１）

まず、４７質量部のＮＭＰと、３質量部の界面活性剤１と、４９．５質量部のパウダー１とをポットに投入した後、ポット内にジルコニアボールを投入した。その後、１５０ｒｐｍ×１時間の条件でポットをころがし、パウダー１を分散して、混合液を得た。

次に、この混合液に、ＡＲ系ポリマー１のワニスを、攪拌機を５００ｒｐｍの回転数で撹拌しつつ、パウダー分散液中のＡＲポリマー１の量（固形分）が０．５質量％となるように添加して、パウダー分散液１を調製した。つまり、Ｆポリマー１とＡＲポリマー１との合計量に対するＡＲポリマー１の

量は、１質量％である。

[0077] （パウダー分散液２）

パウダー１をＦパウダー２に変更した以外は、パウダー分散液１と同様にして、パウダー分散液２を調製した。

（パウダー分散液３）

パウダー分散液２の調製過程で得られる混合液（ＮＭＰ、界面活性剤１及びパウダー２のみを含む混合液）を、そのままパウダー分散液３とした。

（パウダー分散液４）

パウダー１をパウダー３に変更した以外は、パウダー分散液１と同様にして、パウダー分散液４を調製した。

[0078] ３．フィルムの製造

（例１）

ポリイミドフィルム１の一方の面に、パウダー分散液１を小径グラビアリバース法で塗布し、通風乾燥炉（炉温：１５０℃）に３分間で通過させて、ＮＭＰを除去して乾燥被膜を形成した。

さらに、ポリイミドフィルム１の他方の面にも、同様に、パウダー分散液１を塗布、乾燥し、乾燥被膜を形成した。

次いで、両面に乾燥被膜が形成されたポリイミドフィルム１を、遠赤外線炉（炉温：３８０℃）に２０分間で通過させて、パウダー１を溶融焼成させた。これにより、ポリイミドフィルム１の両面にＦポリマー１及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム１）を得た。

[0079] （例２）

パウダー分散液１に代えて、パウダー分散液２を使用した以外は、例１と同様にして、ポリイミドフィルム１の両面にＦポリマー２及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フ

ィルム２）を得た。

（例３）

パウダー分散液１に代えて、パウダー分散液３を使用した以外は、例１と同様にして、ポリイミドフィルム１の両面にＦポリマー２を含み、ＡＲポリマー１を含まないポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム３）を得た。

[0080] （例４）

パウダー分散液１に代えて、パウダー分散液４を使用した以外は、例１と同様にして、ポリイミドフィルム１の両面にＦポリマー３及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム４）を得た。

（例５）

ポリイミドフィルム１に代えて、ポリイミドフィルム２を使用した以外は、例１と同様にして、ポリイミドフィルム２の両面にＦポリマー１及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム５）を得た。

[0081] （例６）

ポリイミドフィルム１に代えて、ポリイミドフィルム３を使用した以外は、例１と同様にして、ポリイミドフィルム３の両面にＦポリマー１及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム６）を得た。

それぞれのフィルムの外観を目視にて確認した結果、フィルム１～４及び６には波皺の発生が認められず、フィルム５には波皺の発生が認められた。

[0082] ３．測定

３－１．線膨張係数の測定

熱機械的分析装置（ＳＩＩナノテクノロジー社製、「ＴＭＡ／ＳＳ６１００」）を用いて、フィルム（幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍ）を、１０℃／分にて０℃から４００℃に昇温させた後、４０℃／分にて１０℃まで冷却し、さらに１０℃／分にて１０℃から２００℃に昇温させた際の線膨張係数として求めた。なお、測定荷重を２９．４ｍＮとし、測定雰囲気を空気雰囲気とした。

[0083] ３－２．剥離強度の測定

フィルムから、長さ１００ｍｍ、幅１０ｍｍの矩形状の試験片を切り出した。その後、試験片の長さ方向の一端から５０ｍｍの位置まで、ベースフィルムとポリマー層とを剥離した。次いで、試験片の長さ方向の一端から５０ｍｍの位置を中央にして、引張り試験機（オリエンテック社製）を用いて、引張り速度５０ｍｍ／分で９０度剥離し、最大荷重を剥離強度（Ｎ／ｃｍ）とした。

[0084] ３－３．吸水率の測定

フィルムを、ＡＳＴＭ　Ｄ５７０に準拠して、５０℃×４８時間で予備乾燥した後、２３℃の純水に２４時間浸漬した。純水に浸漬する前後のＦ層の質量を測定し、以下の式に基づき、吸水率を求めた。

吸水率（％）＝（水浸漬後質量－予備乾燥後質量）／予備乾燥後質量×１００

以上の例１～４の測定結果を、以下の表１に示す。

[0085] [表1]

	例１	例２	例３	例４
フィルムの種類	フィルム１	フィルム２	フィルム３	フィルム４
線膨張係数 [ppm/℃]	30以下	30以下	30超	30以下
剥離強度 [N/cm]	10以上	10以上	10未満	10以上
吸水率 [%]	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下

[0086] なお、それぞれのフィルムの波長３５５ｎｍの光線吸収率は、フィルム１及び２がそれぞれ９０％であり、フィルム３が１０％であり、フィルム４が５０％であった。

[0087] ４．両面銅張積層体

上記で得られたフィルムの両面に、銅箔（電解銅箔ＣＦ－Ｔ４９Ａ－ＤＳ－ＨＤ２－１２、福田金属箔粉工業株式会社）を配し、３４０℃にて２０分間、真空下でプレスした。これにより、フィルム１から両面銅張積層体１を、フィルム２から両面銅張積層体２を、フィルム３から両面銅張積層体３を、フィルム４から両面銅張積層体４をそれぞれ作製した。両面銅張積層体１～４の外観を目視にて確認した結果、波皺の発生は認められなかった。

[0088] ５－１．ＵＶレーザー加工性の評価

レーザー加工機を使用して、両面銅張積層体に対して、直径１００μｍの円周上を周回するように、波長３５５ｎｍのＵＶ－ＹＡＧレーザーを照射した。これにより、両面銅張積層体に円形の貫通孔を形成した。なお、レーザー出力を１．２Ｗ、レーザー焦点径を２５μｍ、円周上の周回回数を２０回、発振周波数を４０ｋＨｚとした。

その後、貫通孔を含む両面銅張積層体の断片を切り出し、熱硬化性エポキシ樹脂で固めた。次いで、貫通孔の断面が露出するまで研磨し、貫通孔が形成された部分の断面を顕微鏡で観察した。

[0089] 両面銅張積層体１における貫通孔５の周辺の断面を撮影した顕微鏡写真を図１に示す。

両面銅張積層体１では、ポリマー層が芳香族性ポリイミドを含むので、ＵＶ加工性が良好である。このため、図１の顕微鏡写真に示す通り、貫通孔５の周囲においてＵＶによるポリマー層及びポリイミドフィルムの劣化の程度が抑制された。

一方、両面銅張積層体３では、ポリマー層が芳香族性ポリイミド（ＡＲポリマー１）を含まないため、貫通孔５を形成するのにＵＶの照射時間を長くせざるを得ず、貫通孔５の周囲においてＵＶによるポリマー層及びポリイミ

ドフィルムの劣化の程度が激しかった。

また、両面銅張積層体４においても、貫通孔５を形成するのにＵＶの照射時間を長くせざるを得ず、貫通孔５の周囲においてＵＶによるポリマー層及びポリイミドフィルムの劣化の程度が激しかった。

[0090] ５－２．はんだリフロー耐性の評価

両面銅張積層体１～４を２８８℃のはんだ浴に６０秒間、１０回浮かべた後、ポリマー層と銅箔との界面の膨れの有無、及び、上記界面の剥離の有無を確認し、以下の評価基準に従って評価した。

○（良）　：上記界面に膨れ及び剥離のいずれも発生していない。

△（可）　：上記界面に膨れは発生していないが、一部の縁で剥離が発生している。

×（不可）：上記界面に膨れ及び剥離の双方が発生している。

この評価結果を、以下の表２に示す。

[0091] [表2]

	例１	例２	例３	例４
フィルムの種類	フィルム１	フィルム２	フィルム３	フィルム４
はんだリフロー耐性	○	△	×	＊

＊：評価試験の途中で、ポリマー層が融解し、評価できなかった。

[0092] また、面銅張版両面銅張積層体１と同様にして、フィルム５から両面銅張積層体５を、フィルム６から両面銅張積層体６をそれぞれ作成した。外観を目視にて確認した結果、両面銅張積層体５には、ポリマー層に由来する波皺の発生が認められ、両面銅張積層体６には、波皺の発生が認められなかった。

それぞれの両面銅張積層体を、５ｍｍ角に切断し、曲率半径（３００μｍ）の条件で１８０°折り曲げ、上から荷重（５０ｍＮ、１分間）をかけた後に折り曲げを戻し、外観を確認した結果、両面銅張積層体１～５では折り目に外観異常は認められず、両面銅張積層体６では折り目に白化が認められた

。

[0093] （例７）

遠赤外線炉の炉温を３３０℃、遠赤外線炉の雰囲気ガスを、酸素ガス濃度８０００ｐｐｍの窒素ガスとし、３分間で通過させた以外は、例１と同様にして、ポリイミドフィルム１の両面にＦポリマー１及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム７）を得た。

（例８）

遠赤外線炉の雰囲気ガスを、酸素ガス濃度１００ｐｐｍ未満の窒素ガスとした以外は、例７と同様にして、ポリイミドフィルム１の両面にＦポリマー１及びＡＲポリマー１を含むポリマー層（厚さ：２５μｍ）を形成し、上記ポリマー層、上記ポリイミドフィルム、上記ポリマー層がこの順に直接形成されたフィルム（フィルム８）を得た。

[0094] フィルム７及び８について、ＳＰＤＲ（スプリットポスト誘電体共振）法にて、上記ポリマー層の誘電正接（測定周波数：１０ＧＨｚ）を測定した。その結果、フィルム７の誘電正接は０．００２、フィルム８の誘電正接は０．００３であり、フィルム７の電気特性はより向上していた。また、フィルム７の表面の親水性と、フィルム８の表面の親水性は異なっていた。なお、フィルム７の製造において、パウダー分散液１における界面活性剤１を非熱分解性の界面活性剤にかえた場合には、これらの効果は発現しなかった。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明のフィルムが有するポリマー層は、ＵＶ加工性、低吸水性及び接着性を具備した耐熱性や電気特性等のＴＦＥ系ポリマー物性に優れる。このため、かかるフィルムを含む金属張積層体は、アンテナ部品、プリント基板、航空機用部品、自動車用部品等に加工して使用できる。また、かかるフィルムで被覆された金属導体は、長期にわたって高い絶縁性を発揮し、航空宇宙用の電線又は電導コイルに好適に使用できる。

符号の説明

[0096] １…フィルム、４…銅箔、５…貫通孔、Ａ…両面銅張積層体

[0097] なお、２０１９年９月２６日に出願された日本特許出願２０１９－１７５２５５号、２０２０年２月１８日に出願された日本特許出願２０２０－０２５３５１号、および２０１９年８月２７日に出願された日本特許出願２０１９－１５４８５６号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族性ポリイミドのベースフィルムと、前記ベースフィルムの両面にそれぞれ設けられた、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含有するポリマーと芳香族性ポリマーとを含む層と、を有する、フィルム。

[請求項2] 前記ベースフィルムと前記層とが直接接触している、請求項１に記載のフィルム。

[請求項3] 前記ポリマーが、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含む、極性官能基を有するポリマー、又は、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含み全単位に対してペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を２．０～５．０モル％含む、極性官能基を有さないポリマーである、請求項１又は２に記載のフィルム。

[請求項4] 前記芳香族性ポリマーが芳香族性ポリイミドである、請求項１～３のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項5] 前記層の表面に極性官能基が存在する、請求項１～４のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項6] 前記フィルムの厚さが２５μｍ以上であり、前記ベースフィルムの厚さに対する２つの前記層の合計での厚さの比が１以上である、請求項１～５のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項7] 前記層において、前記ポリマーと前記芳香族性ポリマーとの合計量に対する、前記芳香族性ポリマーの量が１０質量％以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項8] 前記フィルムの吸水率が０．１％以下である、請求項１～７のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項9] 前記フィルムの波長３５５ｎｍの光線吸収率が５０％以上である、請求項１～８のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項10] 前記フィルムの誘電正接が０．００３未満である、請求項１～９のいずれか１項に記載のフィルム。

[請求項11] 芳香族性ポリイミドのベースフィルムの表面に、テトラフルオロエチレンに基づく単位及びペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位を含有するポリマーのパウダーと、芳香族性ポリマー又はその前駆体と、液状媒体とを含むパウダー分散液を塗布し、加熱して層を形成し、前記ベースフィルムの両面にそれぞれ前記層が設けられたフィルムを得る、フィルムの製造方法。

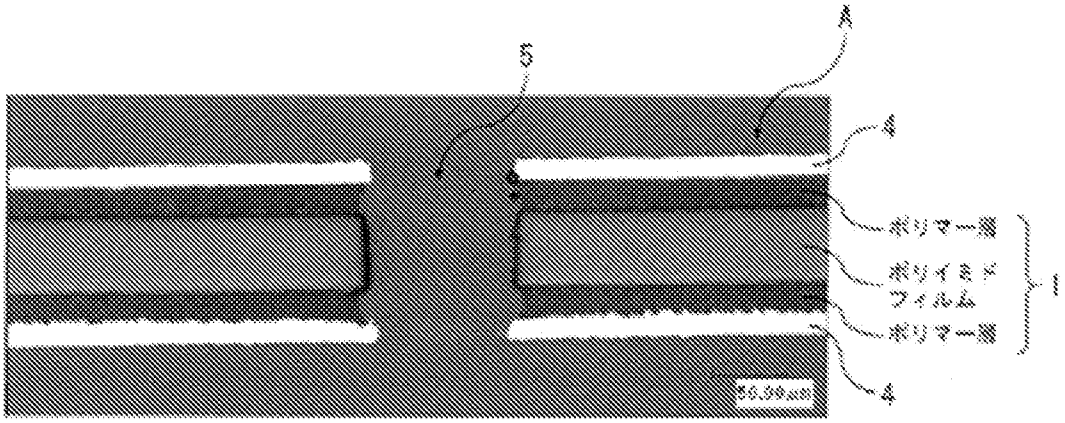
[請求項12] 前記パウダー分散液が、さらに熱分解性のノニオン性の界面活性剤を含む、請求項１１に記載の製造方法。

[請求項13] 酸素ガスを含む雰囲気下、加熱して層を形成する、請求項１１又は１２に記載の製造方法。

[請求項14] 請求項１～１１のいずれか１項に記載のフィルムと、前記フィルムの両面にそれぞれ貼着された金属箔とを有する、金属張積層体。

[請求項15] 金属導体と、前記金属導体を被覆するように設けられた請求項１～１１のいずれか１項に記載のフィルムとを有する、被覆金属導体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/031873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, C08J7/04(2020.01)i, C08J7/043(2020.01)i
FI: B32B27/34, C08L33/06, C08L79/08Z, C08K5/07, C08K5/20, B32B15/082B, H05K1/03610H, B32B27/30D, B32B15/088, H05K1/03610N, C08J7/043ACFG, C08J7/04BCFG, C08L27/18

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)
Int.Cl. 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2018/016644 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 25.01.2018 (2018-01-25), claims, examples	1-15
A	WO 2015/002251 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08.01.2015 (2015-01-08), claims, examples	1-15
A	JP 2018-2980 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 11.01.2018 (2018-01-11), claims, examples	1-15
A	JP 2000-143922 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 26.05.2000 (2000-05-26), claims, examples	1-15
A	JP 6-172745 A (KABUSHIKI KAISHA RIKEN) 21.06.1994 (1994-06-21), claims, examples	1-15
A	JP 2017-78102 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 27.04.2017 (2017-04-27), claims, examples	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10.09.2020	29.09.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/031873

WO 2018/016644 A1	25.01.2018	US 2019/0144700 A1 claims, examples EP 3489299 A1 CN 109476897 A KR 10-2019-0034526 A TW 201821517 A
WO 2015/002251 A1	08.01.2015	US 2016/0078979 A1 claims, examples
JP 2018-2980 A	11.01.2018	CN 107434944 A KR 10-2017-0133278 A TW 201815905 A
JP 2000-143922 A	26.05.2000	(Family: none)
JP 6-172745 A	21.06.1994	(Family: none)
JP 2017-78102 A	27.04.2017	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/031873

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; C08K 5/07(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C08J 7/043(2020.01)i
FI: B32B27/34; C08L33/06; C08L79/08 Z; C08K5/07; C08K5/20; B32B15/082 B; H05K1/03 610H; B32B27/30 D; B32B15/088; H05K1/03 610N; C08J7/043 A CFG; C08J7/04 B CFG; C08L27/18

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; 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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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 2018/016644 A1 (旭硝子株式会社) 25.01.2018 (2018-01-25) 請求の範囲、実施例	1-15
A	WO 2015/002251 A1 (旭硝子株式会社) 08.01.2015 (2015-01-08) 請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 2018-2980 A (三菱鉛筆株式会社) 11.01.2018 (2018-01-11) 特許請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 2000-143922 A (旭硝子株式会社) 26.05.2000 (2000-05-26) 特許請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 6-172745 A (株式会社リケン) 21.06.1994 (1994-06-21) 特許請求の範囲、実施例	1-15
A	JP 2017-78102 A (三菱鉛筆株式会社) 27.04.2017 (2017-04-27) 特許請求の範囲、実施例	1-15

☐ 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	国際調査報告の発送日
10.09.2020	29.09.2020

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）
相田　元　4S 3647

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/JP2020/031873

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/016644 A1	25.01.2018	US 2019/0144700 A1 Claims, Examples EP 3489299 A1 CN 109476897 A KR 10-2019-0034526 A TW 201821517 A	
WO 2015/002251 A1	08.01.2015	US 2016/0078979 A1 Claims, Examples	
JP 2018-2980 A	11.01.2018	CN 107434944 A KR 10-2017-0133278 A TW 201815905 A	
JP 2000-143922 A	26.05.2000	（ファミリーなし）	
JP 6-172745 A	21.06.1994	（ファミリーなし）	
JP 2017-78102 A	27.04.2017	（ファミリーなし）	