

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6760404号
(P6760404)

(45) 発行日 令和2年9月23日 (2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月7日 (2020.9.7)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E W
C O 8 J 3/24 (2006.01)	C O 8 J 3/24 Z
H O 1 G 4/32 (2006.01)	H O 1 G 4/32 5 1 1 L
	H O 1 G 4/32 5 1 1 K

請求項の数 18 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-566034 (P2018-566034)	(73) 特許権者	000002853
(86) (22) 出願日	平成30年1月17日 (2018.1.17)		ダイキン工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/001180		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
(87) 国際公開番号	W02018/142933		梅田センタービル
(87) 国際公開日	平成30年8月9日 (2018.8.9)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成31年4月12日 (2019.4.12)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2017-16033 (P2017-16033)	(72) 発明者	横谷 幸治
(32) 優先日	平成29年1月31日 (2017.1.31)		日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		12号 梅田センタービル ダイキン工業
		(72) 発明者	小松 信之
			日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番
			12号 梅田センタービル ダイキン工業
			株式会社内
			株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素樹脂を含むフッ素樹脂フィルムであって、
 少なくとも一方の表面の10点平均粗さが0.100～1.200 μm 、かつ、算術平均粗さが0.010～0.050 μm であり、絶縁破壊強さが400 V/ μm 以上であり、
前記フッ素樹脂は、フッ化ビニリデン単位を含むフルオロポリマーである
 ことを特徴とするフッ素樹脂フィルム。

【請求項 2】

フッ素樹脂は、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体である請求項1記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 3】

フッ素樹脂は、更に、エチレン性不飽和単量体（但し、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを除く。）に基づく共重合体単位を含む請求項2記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 4】

フッ素樹脂を含むフッ素樹脂フィルムであって、
 少なくとも一方の表面の10点平均粗さが0.100～1.200 μm 、かつ、算術平均粗さが0.010～0.050 μm であり、絶縁破壊強さが400 V/ μm 以上であり、
前記フッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、又は、テトラフルオロエチレン／パーフロアルキルビニルエーテル共重合体である

ことを特徴とするフッ素樹脂フィルム。

【請求項 5】

更に、無機粒子を含む請求項 1、2、3又は4記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 6】

無機粒子の含有量は、フッ素樹脂 100 質量部に対して 0.01～5 質量部である請求項 5 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 7】

エンボス加工された請求項 1、2、3、4、5又は6記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 8】

表面コーティングされた請求項 1、2、3、4、5、6又は7記載のフッ素樹脂フィルム 10

【請求項 9】

フッ素樹脂として、2 種のフッ素樹脂を含む請求項 1、2、3、4、5、6、7又は8 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 10】

フッ素樹脂として、未架橋フッ素樹脂と架橋フッ素樹脂とを含む請求項 9 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 11】

フッ素樹脂として、メルトフローレートが異なる 2 種のフッ素樹脂を含む請求項 9 又は 10 記載のフッ素樹脂フィルム。 20

【請求項 12】

一方は、メルトフローレートが 2.0～30.0 g/10 分のフッ素樹脂であり、他方は、メルトフローレートが 0.1～1.9 g/10 分のフッ素樹脂である請求項 9、10 又は 11 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 13】

フッ素樹脂として、重合単位の組成比が異なる 2 種のフッ素樹脂を含む請求項 9、10、11 又は 12 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 14】

一方が、フッ化ビニリデン単位/テトラフルオロエチレン単位がモル比で 95.0/5.0～39.0/61.0 のフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体であり、 30
他方が、フッ化ビニリデン単位/テトラフルオロエチレン単位がモル比で 38.9/61.1～5.0/95.0 のフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体である請求項 9、10、11、12 又は 13 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 15】

二軸延伸フィルムである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 又は 14 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 16】

厚みが 1～100 μm である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 又は 15 記載のフッ素樹脂フィルム。

【請求項 17】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 又は 16 記載のフッ素樹脂フィルムの少なくとも片面に電極層を備えるフィルムコンデンサ用フィルム。 40

【請求項 18】

請求項 17 記載のフィルムコンデンサ用フィルムを備えるフィルムコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素樹脂フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ビニリデンフルオライドの単独重合体のフィルムや、ビニリデンフルオライドと他のモノマーとからなる共重合体のフィルムは、高い比誘電率を有することが知られている。

【0003】

特許文献1には、フッ化ビニリデン単位およびテトラフルオロエチレン単位を合計で95モル%以上含むフッ素樹脂を用いて形成される高誘電体フィルムが記載されている。

【0004】

特許文献2には、フッ化ビニリデン単位およびテトラフルオロエチレン単位をフッ化ビニリデン単位／テトラフルオロエチレン単位（モル%比）で0／100～49／51の範囲で含むテトラフルオロエチレン系樹脂をフィルム形成樹脂として含むフィルムコンデンサ用フィルムが記載されている。

10

【0005】

ところで、特許文献3には、プロピレンを主体とするポリプロピレン樹脂からなるポリプロピレンフィルムであって、該ポリプロピレン樹脂が、直鎖状ポリプロピレンに、230℃で測定したときの熔融張力(MS)と熔融流動指数(MFR)が、 $\log(MS) > -0.561 \log(MFR) + 0.74$ なる関係式を満たす分岐鎖状ポリプロピレン(H)が0.1～1.5重量%混合されたものであり、該フィルム表面の少なくとも一方の面が梨地調の凹凸からなる基層を有し、該表面の10点平均粗さ(Rz)が0.50～1.50μm、表面光沢度が90～135%であることを特徴とする二軸配向ポリプロピレンフィルムが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2008／090947号

【特許文献2】国際公開第2012／039424号

【特許文献3】特許第4940986号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、フィルムコンデンサ等に使用されるフッ素樹脂フィルムには、高い比誘電率に加えて、高い絶縁破壊強さを有しながら、フィルムの巻き取り性を改善するために低い静摩擦係数を有することが求められる。しかし、高い絶縁破壊強さを維持しながら、低い静摩擦係数を有するフッ素樹脂フィルムは得られていなかった。

30

【0008】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、低い静摩擦係数及び高い絶縁破壊強さを有するフッ素樹脂フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、フッ素樹脂を含むフッ素樹脂フィルムであって、少なくとも一方の表面の10点平均粗さが0.100～1.200μm、かつ、算術平均粗さが0.010～0.050μmであり、絶縁破壊強さが400V／μm以上であることを特徴とするフッ素樹脂フィルムである。

40

【0010】

上記フッ素樹脂は、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体であることが好ましい。また、上記フッ素樹脂は、更に、エチレン性不飽和単量体（但し、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを除く。）に基づく共重合体単位を含むことも好ましい。

【0011】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、更に、無機粒子を含むことが好ましい。無機粒子の含有量は、フッ素樹脂100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましい。

50

【0012】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、エンボス加工されたものであることが好ましい。

【0013】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、表面コーティングされたものであることも好ましい。

【0014】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、2種のフッ素樹脂を含むことが好ましい。

【0015】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、未架橋フッ素樹脂と架橋フッ素樹脂とを含むことが好ましい。

10

【0016】

また、本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、メルトフローレートが異なる2種のフッ素樹脂を含むことも好ましい。フッ素樹脂の一方は、メルトフローレートが2.0～30.0g/10分のフッ素樹脂であり、他方は、メルトフローレートが0.1～1.9g/10分のフッ素樹脂であることが好ましい。

【0017】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、重合単位の組成比が異なる2種のフッ素樹脂を含むことが好ましい。フッ素樹脂の一方は、フッ化ビニリデン単位/テトラフルオロエチレン単位がモル比で95.0/5.0～39.0/61.0のフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体であり、他方は、フッ化ビニリデン単位/テトラフルオロエチレン単位がモル比で38.9/61.1～5.0/95.0のフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体であることが好ましい。

20

【0018】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、二軸延伸フィルムであることが好ましい。

【0019】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、厚みが1～100μmであることが好ましい。

【0020】

本発明はまた、上記フッ素樹脂フィルムの少なくとも片面に電極層を備えるフィルムコンデンサ用フィルムでもある。

【0021】

本発明は更に、上記フィルムコンデンサ用フィルムを備えるフィルムコンデンサでもある。

30

【発明の効果】

【0022】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、上記構成を有していることから、低い静摩擦係数及び高い絶縁破壊強さを有している。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明を具体的に説明する。

【0024】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂を含み、少なくとも一方の表面の10点平均粗さが0.100～1.200μm、かつ、算術平均粗さが0.010～0.050μmであり、絶縁破壊強さが400V/μm以上であることによって、高い絶縁破壊強さを有するにも関わらず、低い静摩擦係数をも有する。これにより、優れた巻き取り性も実現される。

40

また、フッ素樹脂フィルムをフィルムコンデンサ用の高誘電性フィルムとして用いた場合に絶縁破壊が生じると、ガスが発生して信頼性が低下するが、本発明のフッ素樹脂フィルムは、上記構成を有することによって、発生したガスが抜けやすくなり優れた信頼性（例えば、長期耐久性等）をも有する。

更に、フッ素樹脂を含むことから、誘電率の低い樹脂を使用した場合と比較して、フィル

50

ムの厚みを薄くしても高い電気容量が得られる。

【0025】

一般に、ビニリデン系フッ素樹脂は、汎用樹脂と比較して高誘電材料であり、静電気を帯びやすい（帯電しやすい）樹脂である。そのため、静電気の働きにより、フィルム同士や、フィルム成形中にもロールに対して密着しやすく、取扱い性が難しく、生産性が低い。さらに、フィルム表面が平滑であると（接する面積が大きいほど）、ファンデルワールス力（分子間力）も働き、フィルム同士、ロールに対して密着しやすくなる等、より取扱い性が難しくなる。

本発明のフッ素フィルムは、特定の絶縁破壊強さ、かつ特定の表面性状を有するため、高誘電材料でも、フィルム同士や、フィルム生産時に成形機の各ロールに密着することなく滑り、フィルムの取扱い性、フィルム生産性を落とすことのない高誘電性フィルムを提供することができる。

10

【0026】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、少なくとも一方の表面の10点平均粗さが0.100～1.200 μm 、かつ、算術平均粗さが0.010～0.050 μm である。

フッ素樹脂フィルムの静摩係数が低くなること及び信頼性が優れる点から、上記10点平均粗さは、0.150～1.150 μm であることが好ましく、0.170～1.100 μm であることがより好ましく、0.200～1.000 μm であることが更に好ましい。また、上記算術平均粗さは、0.011～0.048 μm であることが好ましく、0.012～0.045 μm であることがより好ましく、0.013～0.045 μm であることが更に好ましい。

20

【0027】

上記10点平均粗さ及び算術平均粗さの値は、JIS B-0601-2001に基づき測定した値である。例えば、株式会社キーエンス製「レーザー顕微鏡」を用いて測定することができる。

【0028】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、絶縁破壊強さが400 V/ μm 以上であり、好ましくは420 V/ μm 以上、さらに好ましくは450 V/ μm 以上であり、特に好ましくは500 V/ μm 以上である。上記絶縁破壊強さの上限は限定されないが、例えば、1000 V/ μm 以下であってもよく、800 V/ μm 以下であってもよい。また、700 V/ μm 以下であってもよく、650 V/ μm 以下であってもよい。

30

上記絶縁破壊強さは、上記フィルムを下部電極に置き、上部電極として $\phi 2.5\text{mm}$ 、重さ500 gの分銅を置いて、両端に電圧を100 V/secで増加させて、破壊する電圧を測定する。測定数は50点とし、上下5点を削除して平均値を算出し、厚みで除した値で絶縁破壊強さを求める。

【0029】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、結晶化度が50%以上であることが好ましい。フッ素樹脂フィルムの結晶化度が上記範囲内であることによって、上記絶縁破壊強さを有するフッ素樹脂フィルムを製造することができる。上記結晶化度としては、60%以上がより好ましく、70%以上が更に好ましい。結晶化度の上限は特に限定されないが、100%であってよい。結晶性の高い樹脂は、絶縁破壊強さを400 V/ μm 以上とするのに有効である。

40

上記結晶化度は、フィルムをX線回折装置にてピーク分離法を用いて測定する。具体的には、複数のフィルムを合計の厚みが40 μm 以上になるように重ねあわせた測定サンプルをサンプルホルダーにセットし、X線回折装置にて得られた回折スペクトルの結晶質部分と非晶質部分の面積比から結晶化度を算出する。

【0030】

本発明は、フッ素樹脂を含むフッ素樹脂フィルムである。

【0031】

上記フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチ

50

レン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン／パーフロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。フッ素樹脂としては、熔融加工性のフッ素樹脂がより好ましい。

より優れた耐熱性、高誘電性を示すことから、フッ化ビニリデン単位を含むフルオロポリマーが好ましく、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及び、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

【0032】

上記フッ素樹脂は、メルトフローレート（MFR）が0.1～100 g／10分であることが好ましく、0.1～50 g／10分であることがより好ましい。

上記MFRは、ASTM D3307-01に準拠し、297℃、5 kg荷重下で内径2 mm、長さ8 mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（g／10分）である。

【0033】

上記フッ素樹脂は、周波数1 kHz、30℃での比誘電率（ ϵ ）が8以上であることが好ましく、9以上がより好ましい。上記比誘電率の上限は特に限定されないが、例えば、15であってよい。

上記比誘電率は、上記フッ素樹脂を成形したフィルムの表面にφ50 mmのアルミ蒸着を実施し、その反対面にも全面にアルミ蒸着を実施してサンプルとし、LCRメーターを用いて容量（C）を測定し、容量、電極面積（S）、フィルムの厚み（d）から、式 $C = \epsilon \times \epsilon_0 \times S / d$ （ ϵ_0 は真空の誘電率）で算出する値である。

【0034】

上記フッ素樹脂は、融点が180℃以上であることが好ましく、上限は320℃であってよい。より好ましい下限は190℃であり、上限は300℃である。

上記融点は、示差走査熱量計を用い、ASTM D-4591に準拠して、昇温速度10℃／分にて熱測定を行い、得られる吸熱曲線のピークにあたる温度を融点とする。

【0035】

上記フッ素樹脂は、熱分解開始温度（1%質量減温度）が360℃以上であるものが好ましい。より好ましい下限は370℃である。上記熱分解開始温度は、上記範囲内であれば、上限を例えば410℃とすることができる。

上記熱分解開始温度は、加熱試験に供した共重合体の1質量%が分解する温度であり、示差熱・熱重量測定装置〔TG-DTA〕を用いて加熱試験に供した共重合体の質量が1質量%減少する時の温度を測定することにより得られる値である。

【0036】

上記フッ素樹脂は、動的粘弾性測定による170℃における貯蔵弾性率（ E' ）が60～400 MPaであることが好ましい。

上記貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定により170℃で測定する値であり、より具体的には、動的粘弾性装置で長さ30 mm、巾5 mm、厚み0.25 mmのサンプルを引張モード、つかみ巾20 mm、測定温度25℃から250℃、昇温速度2℃／min、周波数1 Hzの条件で測定する値である。170℃における好ましい貯蔵弾性率（ E' ）は80～350 MPaであり、より好ましい貯蔵弾性率（ E' ）は100～350 MPaである。

測定サンプルは、例えば、成形温度を共重合体の融点より50～100℃高い温度に設定し、3 MPaの圧力で厚さ0.25 mmに成形したフィルムを、長さ30 mm、巾5 mmにカットすることで作成することができる。

【0037】

上記フッ素樹脂としては、優れた高誘電性、低い静摩擦係数、高い絶縁破壊強さの観点から、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体（VdF／TFE共重合体）が好ましい。

上記VdF／TFE共重合体は、フッ化ビニリデン単位／テトラフルオロエチレン単位が

10

20

30

40

50

モル比で5/95～95/5であることが好ましく、10/90～90/10であることがより好ましく、さらには10/90～49/51であることが好ましい。20/80以上（VdF単位とTFE単位との合計100モル%に対して、VdF単位が20モル%以上、TFE単位が80モル%以下）であることがより好ましく、45/55以下（VdF単位とTFE単位との合計100モル%に対して、VdF単位が45モル%以下、TFE単位が55モル%以上）であることが更に好ましい。

【0038】

上記VdF/TFE共重合体は、更に、エチレン性不飽和単量体（但し、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを除く。）の共重合単位を含むことが好ましい。

上記エチレン性不飽和単量体の共重合単位の含有量としては、全共重合単位に対して0～50モル%であってよく、0～40モル%であってよく、0～30モル%であってよく、0～15モル%であってよく、0～10モル%であってよく、0～5モル%であってよい。エチレン性不飽和単量体の共重合体の含有量は、0.1モル%以上であってよい。

【0039】

上記エチレン性不飽和単量体としては、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体であれば特に制限されないが、下記の式（1）及び（2）で表されるエチレン性不飽和単量体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0040】

$$\text{式（1）： } \text{C X}^1 \text{X}^2 = \text{C X}^3 (\text{C F}_2)_n \text{X}^4 \quad (1)$$

（式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、H、F又はClを表し、nは0～8の整数を表す。但し、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを除く。）

【0041】

$$\text{式（2）： } \text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O R f}^1 \quad (2)$$

（式中、 R f^1 は炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3のフルオロアルキル基を表す。）

【0042】

式（1）で表されるエチレン性不飽和単量体としては、 $\text{C F}_2 = \text{C F C l}$ 、 $\text{C F}_2 = \text{C F C F}_3$ 、下記式（3）：

$$\text{C H}_2 = \text{C F} - (\text{C F}_2)_n \text{X}^4 \quad (3)$$

（式中、 X^4 及びnは上記と同じ。）及び、下記式（4）：

$$\text{C H}_2 = \text{C H} - (\text{C F}_2)_n \text{X}^4 \quad (4)$$

（式中、 X^4 及びnは上記と同じ。）

からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、 $\text{C F}_2 = \text{C F C l}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C F C F}_3$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H} - \text{C}_4 \text{F}_9$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H} - \text{C}_6 \text{F}_{13}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C F} - \text{C}_3 \text{F}_6 \text{H}$ 及び $\text{C F}_2 = \text{C F C F}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、 $\text{C F}_2 = \text{C F C l}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H} - \text{C}_6 \text{F}_{13}$ 及び $\text{C H}_2 = \text{C F C F}_3$ から選択される少なくとも1種であることが更に好ましい。

【0043】

式（2）で表されるエチレン性不飽和単量体としては、 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O C F}_3$ 、 $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O C F}_2 \text{C F}_3$ 及び $\text{C F}_2 = \text{C F} - \text{O C F}_2 \text{C F}_2 \text{C F}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0044】

上記VdF/TFE共重合体は、

55. 0～90.0モル%のテトラフルオロエチレン、

5. 0～44.9モル%のフッ化ビニリデン、及び、

0.1～10.0モル%の式（1）：

$$\text{C X}^1 \text{X}^2 = \text{C X}^3 (\text{C F}_2)_n \text{X}^4 \quad (1)$$

（式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、同一又は異なって、H、F又はClを表し、nは0～8の整数を表す。但し、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを除く。）

で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体であることが好ましい。

【0045】

より好ましくは、

55. 0～85. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
10. 0～44. 9モル%のフッ化ビニリデン、及び、
0. 1～5. 0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体である。

【0046】

更に好ましくは、

55. 0～85. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
13. 0～44. 9モル%のフッ化ビニリデン、及び、
0. 1～2. 0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体である。

【0047】

VdF/TFE共重合体の高温および低温での機械的強度を向上させる観点から、式(1)
で表されるエチレン性不飽和単量体が $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 及び $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_3\text{F}_6\text{H}$ からなる群より選択される少なくとも1種の単量体
であることが好ましい。より好ましくは、式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体がC
H₂=CH-C₄F₉、CH₂=CH-C₆F₁₃及びCH₂=CF-C₃F₆Hからな
る群より選択される少なくとも1種の単量体であり、かつ、共重合体が

55. 0～80. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
19. 5～44. 9モル%のフッ化ビニリデン、及び、
0. 1～0. 6モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体であることである。

【0048】

上記VdF/TFE共重合体は、

58. 0～85. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
10. 0～41. 9モル%のフッ化ビニリデン、及び、
0. 1～5. 0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体であってもよい。

【0049】

上記VdF/TFE共重合体は、

55. 0～90. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
9. 2～44. 2モル%のフッ化ビニリデン、及び、
0. 1～0. 8モル%の式(2)：



(式中、Rf¹は炭素数1～3のアルキル基又は炭素数1～3のフルオロアルキル基を表
す。)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体であることも好ましい。

【0050】

より好ましくは、

58. 0～85. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
14. 5～39. 9モル%のフッ化ビニリデン、及び、
0. 1～0. 5モル%の式(2)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体である。

【0051】

上記VdF/TFE共重合体は、

55. 0～90. 0モル%のテトラフルオロエチレン、
5. 0～44. 8モル%のフッ化ビニリデン、

0.1～10.0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、及び、
0.1～0.8モル%の式(2)で表されるエチレン性不飽和単量体、
の共重合単位を含む共重合体であることも好ましい。

【0052】

より好ましくは、

55.0～85.0モル%のテトラフルオロエチレン、

9.5～44.8モル%のフッ化ビニリデン、

0.1～5.0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、及び、

0.1～0.5モル%の式(2)で表されるエチレン性不飽和単量体、

の共重合単位を含む共重合体である。

10

【0053】

更に好ましくは、

55.0～80.0モル%のテトラフルオロエチレン、

19.8～44.8モル%のフッ化ビニリデン、

0.1～2.0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、及び、

0.1～0.3モル%の式(2)で表されるエチレン性不飽和単量体、

の共重合単位を含む共重合体である。上記共重合体がこの組成を有する場合、低透過性に特に優れる。

【0054】

上記共重合体は、

58.0～85.0モル%のテトラフルオロエチレン、

9.5～39.8モル%のフッ化ビニリデン、

0.1～5.0モル%の式(1)で表されるエチレン性不飽和単量体、及び、

0.1～0.5モル%の式(2)で表されるエチレン性不飽和単量体、

の共重合単位を含む共重合体であってもよい。

20

【0055】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、実質的にフッ素樹脂のみからなるフィルムであってもよいし、フッ素樹脂以外の他の成分を含むものであってもよい。本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂を50質量%以上含むものであることが好ましい。

【0056】

以下、本発明のより好適な形態について説明する。

30

【0057】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、更に、無機粒子を含んでもよい。フッ素樹脂フィルムに無機粒子を配合することによって、上記10点平均粗さ及び算術平均粗さを有するフッ素樹脂フィルムを製造することができ、巻き取り性を改善することができる。また、無機粒子を含むことによって、機械強度の特性が向上する。

上記10点平均粗さ及び算術平均粗さを有するフッ素樹脂フィルムを得る観点から、無機粒子の含有量は、フッ素樹脂100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましい。より好ましくは、フッ素樹脂100質量部に対して、0.05～4質量部であり、更に好ましくは、0.1～3質量部である。

40

【0058】

上記無機粒子としては、シリカ、高誘電性無機粒子、補強用フィラー等が挙げられる。

【0059】

上記シリカは、フィルムの機械的強度を損なわずにフィルムの巻き取り性を改善できる点から好ましい。シリカの含有量は、フィルムの巻き取り性及び絶縁破壊強さの点から、フッ素樹脂100質量部に対して、0.01～1質量部であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましい。また、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながるおそれがある。

【0060】

上記高誘電性無機粒子としては、チタン酸バリウム系酸化物粒子、チタン酸ストロンチウ

50

ム系酸化物粒子等が挙げられる。フィルムの巻き取り性及び絶縁破壊強さの点から、高誘電性無機粒子の含有量は、フッ素樹脂100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましい。また、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながるおそれがある。

【0061】

上記チタン酸バリウム系酸化物粒子を含有すると誘電率は向上するが、誘電損失の増大、耐電圧の低下が見られる。よって、上記チタン酸バリウム系酸化物粒子の含有量は、フッ素樹脂100質量部に対して10質量部程度が上限となる。また、巻き取り性、誘電率向上の改善効果の点から、チタン酸バリウム系酸化物粒子の含有量は0.1質量部以上が好ましい。また、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながるおそれがある。

10

【0062】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、エンボス加工されたものであることも好適な形態の一つである。エンボス加工することによって、上記10点平均粗さ及び算術平均粗さを有するフッ素樹脂フィルムを製造することができ、静摩擦係数を低くし、ひいては巻き取り性を改善することができる。また、エンボス加工することによって、フィルム加工時のシワ発生を抑制することにより欠陥を低減し信頼性が向上する。上記エンボス加工は、フッ素樹脂フィルムが上記10点平均粗さ、算術平均粗さ及び絶縁破壊強さを満足するように行えばよく、通常のエンボス加工を採用できる。

具体的には、フィルムにストライプや梨地、スクエア、ウェーブ、台形、菱形、布目、絹目、斜線、ドットなどの凸凹のあるエンボスロールを常温常湿で圧接させることによりフィルム表面にエンボス加工することができる。

20

エンボス加工において、深い凹みを付けすぎると膜厚が薄くなり、その部分の絶縁破壊強さが低下する。従って、エンボス加工における凹みは、膜厚の5%以内であることが好ましい。

【0063】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、表面コーティングされたものであることも好適な形態の一つである。表面コーティングすることによって、上記10点平均粗さ及び算術平均粗さを有するフッ素樹脂フィルムを製造することができ、静摩擦係数を低くし、ひいては巻き取り性を改善することができる。また、表面コーティングすることによって、絶縁破壊強さの特性が向上する。上記表面コーティングは、上記10点平均粗さ、算術平均粗さ及び絶縁破壊強さを満足するように行えばよく、従来の表面コーティングを採用できる。

30

具体的には、ナノ粒子分散溶液をフィルム表面にコーティングし、溶媒の沸点以上で乾燥処理をすることでフィルム表面にコーティングすることができる。ナノ粒子としては粒子径500nm以下が好ましく、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。また溶媒の制約はないが、均一にフィルム表面上にコーティングできないと、ムラにつながるため、フッ素樹脂フィルム上ではじきにくいエーテル系、ケトン系の溶媒が好ましい。また、ナノ粒子と溶媒とを併用するだけでは、表面コーティングがフィルム表面にくっつかないことから、バインダーの添加も必要である。バインダーの例としては、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

40

【0064】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、2種のフッ素樹脂を含むことが好適な形態の一つである。2種のフッ素樹脂を含むことによって、上記10点平均粗さ及び算術平均粗さを有するフッ素樹脂フィルムを製造することができ、静摩擦係数を低くし、ひいては巻き取り性を改善することができる。また、2種のフッ素樹脂を含む場合、フィルムに加工する際に破れにくく、機械的強度に優れたフッ素樹脂フィルムを得ることができる。

2種のフッ素樹脂は、互いに相溶する重合体であることが好ましい。互いに相溶する重合体を用いることによって、より破れにくく、機械的強度に優れたフッ素樹脂フィルムが得られる。

50

本明細書において、「互いに相溶する」とは、2種のフッ素樹脂が溶融し均一に混ざり合う状態になることを意味する。

【0065】

上記フッ素樹脂は、未架橋フッ素樹脂と架橋フッ素樹脂とを含むことが好ましい。未架橋フッ素樹脂と架橋フッ素樹脂とを含む場合、他素材の複合体ではなく、同じフッ素材料であるため、界面ができにくく欠陥が少ないフィルムを得ることができる。

上記架橋フッ素樹脂は、例えば、未架橋フッ素樹脂に、電子線を照射することによって製造することができる。すなわち、上記架橋フッ素樹脂は、電子線を照射されたものであってよい。電子線による架橋としては、吸収線量として常温で20kGy～100kGyの範囲が好ましい。電子線照射することによって分子鎖間で三次元ネットワークを形成することで、降伏点応力、弾性率を向上させることができる。

また、架橋フッ素樹脂は、架橋剤を添加し熱硬化、紫外線硬化させることによって製造することができる。架橋剤としては、ジアルキルパーオキシサイド、トリアルリソシアヌレート、パーオキシエステルなどが挙げられる。

【0066】

互いに相溶しやすく、機械的強度に優れたフッ素樹脂フィルムが得られることから、上記未架橋フッ素樹脂及び架橋フッ素樹脂は、同じ重合単位を有するフッ素樹脂であることが好ましく、いずれもVdF単位を有するフッ素樹脂であることがより好ましく、いずれもVdF/TFE共重合体であることが好ましい。また、上記未架橋フッ素樹脂及び架橋フッ素樹脂は、同じ組成比を取ることが好ましい。上記組成比は、上記フッ素樹脂について述べた通りのものをとることができる。

本明細書において、「架橋」とは分子鎖が繋がれ三次元ネットワークを形成した状態であることを意味する。

【0067】

架橋フッ素樹脂は、フッ素樹脂フィルムの絶縁破壊強さ、機械的強度の点から、架橋フッ素樹脂と未架橋フッ素樹脂の合計に対して、0.01～10質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.03質量%以上であり、更に好ましくは、0.05質量%以上であり、特に好ましくは、0.1質量%以上である。また、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながることから、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下が更に好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

【0068】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、メルトフローレートが異なる2種のフッ素樹脂を含むことも好適な形態の一つである。

フッ素樹脂フィルムの絶縁破壊強さ、機械的強度の点から、上記フッ素樹脂は、一方のメルトフローレートが2.0～30.0g/10分であり、他方は、メルトフローレートが0.1～1.9g/10分であることが好ましい。また、一方のメルトフローレートが2.0～20.0g/10分であり、他方のメルトフローレートが0.1～1.9g/10分であることが好ましい。より好ましくは、一方のメルトフローレートが2.1～10.0g/10分であり、他方のメルトフローレートが0.5～1.8g/10分である。

【0069】

フッ素樹脂フィルムの絶縁破壊強さ、機械的強度の点から、他方に対して小さいメルトフローレートを有するフッ素樹脂は、フッ素樹脂の合計100質量%に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～8質量%であることがより好ましく、1～5質量%であることが更に好ましい。

【0070】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、重合単位の組成比が異なる2種のフッ素樹脂を含むことも好適な形態の一つである。

フッ素樹脂フィルムの絶縁破壊強さ、機械的強度の点から、フッ素樹脂としては、VdFに基づく重合単位を含み、VdFに基づく重合単位の割合が異なる2種の重合体を含むことが好ましい。

VdFに基づく重合単位の割合が異なるフッ素樹脂を含む場合、フッ素樹脂フィルムの絶縁破壊強さ、機械的強度の点、及び、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながることから、VdFに基づく重合単位の割合が少ない重合体の含有量は、フッ素樹脂の合計に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～8質量%であることがより好ましい。

【0071】

フッ素樹脂フィルムの絶縁破壊強さ、機械的強度の点から、フッ素樹脂の一方が、フッ化ビニリデン（VdF）単位／テトラフルオロエチレン（TFE）単位がモル比で35.0／65.0～50.0／50.0のVdF／TFE共重合体であり、他方が、VdF単位／TFE単位がモル比で10.0／90.0以上35.0／65.0未満（VdF単位とTFE単位との合計100モル%に対して、VdF単位が10.0モル%以上35.0モル%未満、TFE単位が90.0モル%以下65.0モル%超である）のVdF／TFE共重合体であることがより好ましい。

10

【0072】

また、上記フッ素樹脂の一方は、フッ化ビニリデン単位／テトラフルオロエチレン単位がモル比で95.0／5.0～39.0／61.0のフッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体であり、他方が、フッ化ビニリデン単位／テトラフルオロエチレン単位がモル比で38.9／61.1～5.0／95.0のフッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体であることも好ましい。

また、上記フッ素樹脂の一方は、フッ化ビニリデン単位／テトラフルオロエチレン単位がモル比で50.0／50.0～39.0／61.0のフッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体であり、他方が、フッ化ビニリデン単位／テトラフルオロエチレン単位がモル比で38.9／61.1～10.0／90.0のフッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体であることも好ましい。

20

上記フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体はいずれも、さらにエチレン性不飽和単量体（但し、テトラフルオロエチレン及びフッ化ビニリデンを除く。）の共重合単位を含むことが好ましく、上記エチレン性不飽和単量体の共重合単位の含有量としては、全共重合単位に対して0.1モル%から5.0モル%が好ましい。

【0073】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体とポリフッ化ビニリデンとを含むことも好ましい。フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体とポリフッ化ビニリデンを併用した場合、フッ素樹脂フィルムの機械特性がより向上する。

30

ポリフッ化ビニリデンは、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体とポリフッ化ビニリデンの合計に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上であり、更に好ましくは、1質量%以上である。また、8質量%以下がより好ましく、6質量%以下が特に好ましい。

本明細書において、ポリフッ化ビニリデンは、フッ化ビニリデンに基づく単量体単位のみからなる重合体を意味する。

【0074】

40

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体とヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体（FEP）とを含むことも好ましい。フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体とヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体を併用した場合、フッ素樹脂フィルムの機械特性がより向上する。

ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながることから、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン共重合体とヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体の合計に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上であり、更に好ましくは、1質量%以上である。また、8質量%以下がより好ましく

50

、6質量%以下が特に好ましい。

【0075】

上記ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体（FEP）は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位及びヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位を含む。

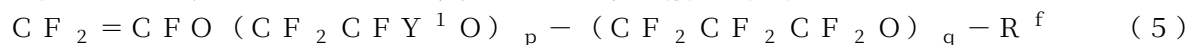
【0076】

上記FEPは、TFE単位とHFP単位との質量比（TFE／HFP）が70～99／1～30（質量%）であることが好ましい。上記質量比（TFE／HFP）は、85～95／5～15（質量%）がより好ましい。

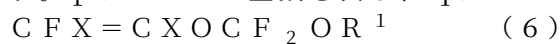
【0077】

上記FEPは、TFE単位及びHFP単位に加え、更にパーフルオロアルキルビニルエーテル（PAVE）単位を含むTFE／HFP／PAVE共重合体であることも好ましい。

上記FEPに含まれるPAVE単位としては、一般式（5）：



（式中、 Y^1 はF又は CF_3 を表し、 R^f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。 p は0～5の整数を表し、 q は0～5の整数を表す。）及び、一般式（6）：



（式中、Xは、同一又は異なり、F又は CF_3 を表し、 R^1 は、直鎖又は分岐した、炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基、若しくは、炭素数が5又は6の環状パーフルオロアルキル基を表す。）

からなる群より選択される少なくとも1種に基づく単位を挙げることができる。

具体的には、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔PMVE〕、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）〔PEVE〕、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）〔PBVE〕等が挙げられる。

なかでも、上記PAVEとしては、バルキーな側鎖を有するものが好ましく、具体的には、PPVEが好ましい。

【0078】

上記FEPは、全重合単位に対して、TFE、HFP及びPAVEに基づく重合単位の合計が90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることが更に好ましい。

上記FEPは、TFE及びHFPに基づく重合単位のみからなってもよいし、TFE、HFP及びPAVEに基づく重合単位のみからなってもよい。

【0079】

上記FEPが、TFE／HFP／PAVE共重合体である場合、質量比（TFE／HFP／PAVE）が70～99．8／0．1～25／0．1～25（質量%）であることが好ましい。上記範囲内であると、より耐熱性に優れる。

上記質量比（TFE／HFP／PAVE）は、75～98／1．0～15／1．0～10（質量%）であることがより好ましい。

上記TFE／HFP／PAVE共重合体は、HFP単位及びPAVE単位を合計で1質量%以上含む。

【0080】

上記TFE／HFP／PAVE共重合体は、HFP単位が全単量体単位の25質量%以下であることが好ましい。HFP単位の含有量が上述の範囲内であると、より耐熱性に優れる。HFP単位の含有量は、20質量%以下がより好ましく、18質量%以下が更に好ましい。特に好ましくは15質量%以下である。また、HFP単位の含有量は、0．1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。特に好ましくは、2質量%以上である。

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

【0081】

上記TFE／HFP／PAVE共重合体において、PAVE単位の含有量は、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。特に好ましくは3質量%以下である。また、PAVE単位の含有量は、0．1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより

10

20

30

40

50

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

【0082】

上記FEPは、更に、他のエチレン性単量体（ α ）単位を含んでいてもよい。

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

【0083】

上記共重合体がTFE/HFP/PAVE/他のエチレン性単量体（ α ）共重合体である場合、質量比（TFE/HFP/PAVE/他のエチレン性単量体（ α ））は、 $70 \sim 98/0.1 \sim 25/0.1 \sim 25/0.1 \sim 25$ （質量％）であることが好ましく、 $70 \sim 98/0.1 \sim 25/0.1 \sim 20/0.1 \sim 15$ （質量％）であることがより好ましく、 $70 \sim 98/0.1 \sim 20/0.1 \sim 10/0.1 \sim 5$ （質量％）であることが更に好ましい。

上記TFE/HFP共重合体は、TFE単位以外の重合単位を合計で1質量％以上含む。

【0084】

上記FEPは、融点が $200 \sim 300^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは 210°C 以上であり、更に好ましくは、 220°C 以上である。また、 280°C 以下がより好ましく、 270°C 以下が特に好ましい。

上記融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

【0085】

上記FEPは、ガラス転移温度（ T_g ）が $60 \sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 65°C 以上であることがより好ましく、 100°C 以下であることがより好ましい。上記ガラス転移温度は、動的粘弾性測定により測定して得られる値である。

【0086】

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

【0087】

上記FEPは、メルトフローレート（MFR）が $0.1 \sim 10$ であることが好ましく、より好ましくは 0.5 以上であり、更に好ましくは、 1 以上である。また、 5 以下がより好ましく、 3 以下が特に好ましい。

上記MFRは、ASTM D3307-01に準拠し、 297°C 、 5 kg 荷重下で内径 2 mm 、長さ 8 mm のノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（ $\text{g}/10\text{分}$ ）である。

【0088】

また、本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂として、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロアルキルビニルエーテル/テトラフルオロエチレン共重合体（PFA）とを含むことも好ましい。フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロアルキルビニルエーテル/テトラフルオロエチレン共重合体を併用した場合、フィルムの表面粗さが大きくなり、摩擦係数が低下することで、フィルムのハンドリング性が向上する。

パーフルオロアルキルビニルエーテル/テトラフルオロエチレン共重合体は、添加量が多すぎると、添加剤との界面が大きくなり、欠陥につながることから、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体とパーフルオロアルキルビニルエーテル/テトラフルオロエチレン共重合体の合計に対して、 $0.1 \sim 10$ 質量％であることが好ましく、より好ましくは 0.3 質量％以上であり、更に好ましくは、 0.5 質量％以上である。また、 8

10

20

30

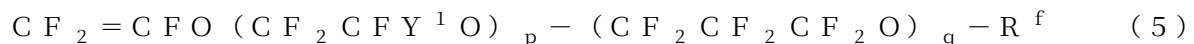
40

50

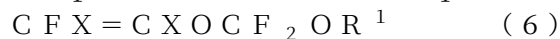
質量%以下がより好ましく、6質量%以下が特に好ましい。

【0089】

上記PFAを構成するPAVEとしては、一般式(5)：



(式中、 Y^1 はF又は CF_3 を表し、 R^f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。 p は0～5の整数を表し、 q は0～5の整数を表す。)、及び、一般式(6)：



(式中、Xは、同一又は異なり、F又は CF_3 を表し、 R^1 は、直鎖又は分岐した、炭素数が1～6のパーフルオロアルキル基、若しくは、炭素数が5又は6の環状パーフルオロアルキル基を表す。)

からなる群より選択される少なくとも1種を挙げることができる。

具体的には、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)〔PMVE〕、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)〔PEVE〕、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)〔PBVE〕等が挙げられる。

【0090】

なかでも、上記PAVEとしては、バルキーな側鎖を有するものが好ましく、具体的には、PPVEが好ましい。

【0091】

上記PFAは、PAVEに基づく重合単位を全重合単位に対して1.0～10質量%含むことが好ましい。

上記PAVEに基づく重合単位の量は、全重合単位に対して、2.0質量%以上がより好ましく、3.5質量%以上が更に好ましく、4.0質量%以上が特に好ましく、5.0質量%以上が最も好ましく、8.0質量%以下がより好ましく、7.0質量%以下が更に好ましく、6.5質量%以下が特に好ましく、6.0質量%以下が最も好ましい。なお、上記PAVEに基づく重合単位の量は、 ^{19}F -NMR法により測定する。

上記PFAは、全重合単位に対して、TFE及びPAVEに基づく重合単位の合計が90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることが更に好ましい。上記PFAは、TFE及びPAVEに基づく重合単位のみからなることも好ましい。なお、上記PFAはHFP単位を含まない。

【0092】

上記PFAは、主鎖炭素数 10^6 個当たり400個以下の不安定末端基を有していてもよい。上記不安定末端基は、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 等であり、上記個数は、これら不安定末端基の総数である。上記個数は、20個以下であってよく、10個以下であってもよい。下限は0個であってよい。特に、主鎖炭素数 10^6 個当たり20個以下の不安定末端基を有するPFAは、高周波領域(10GHz以上)での低誘電正接の点で好ましい。

【0093】

上記不安定末端基数は、赤外分光分析法により測定することができる。

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

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

I：吸光度

K：補正係数

t：フィルムの厚さ(mm)

【0094】

上記PFAは、融点が280～322℃であることが好ましい。

上記融点は、290℃以上であることがより好ましく、315℃以下であることがより好ましい。

上記融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

【0095】

上記PFAは、ガラス転移温度(T_g)が70～110℃であることが好ましい。ガラス転移温度は、80℃以上がより好ましく、100℃以下がより好ましい。

上記ガラス転移温度は、動的粘弾性測定により測定して得られる値である。

【0096】

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

【0097】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、フッ素樹脂以外の他のポリマーを含んでもよい。他のポリマーとしては、たとえば可撓性を高めるためにはポリカーボネート(PC)、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シリコーン樹脂、ポリエーテル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)などが好ましく、強度を高めるためにはポリ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ポリアミド(PA)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、PC、ポリスチレン、ポリベンゾイミダゾール(PBI)などがあげられ、また高誘電性を補足する点から奇数ポリアミド、シアノプルラン、銅フタロシアニン系ポリマーなどがあげられる。

【0098】

上記フッ素樹脂と他のポリマーとの質量比は、50/50～99/1であることが好ましく、75/25～99/1であることがより好ましい。

【0099】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、親和性向上剤を含むものであってもよい。親和性向上剤としては、カップリング剤、官能基変性ポリオレフィン、スチレン改質ポリオレフィン、官能基変性ポリスチレン、ポリアクリル酸イミド、クミルフェノールなどがあげられ、本発明の効果を損なわない範囲内で含んでもよい。尚、耐電圧の点からはこれらの成分は含まないことがより好ましい。

【0100】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、厚みが100μm以下であることが好ましく、50μm以下であることがより好ましく、30μm以下であることが更に好ましく、10μm以下であることが特に好ましい。フッ素樹脂フィルムの厚みは、1μm以上であってよい。上記厚みは、デジタル測長機を用いて測定できる。

【0101】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、周波数1kHz、30℃での比誘電率(ε)が9以上であることが好ましく、10以上がより好ましい。

上記比誘電率は、上記フィルムの表面にφ50mmのアルミ蒸着を実施し、その反対面にも全面にアルミ蒸着を実施してサンプルとし、LCRメーターを用いて容量(C)を測定し、容量、電極面積(S)、フィルムの厚み(d)から、式 $C = \epsilon \times \epsilon_0 \times S / d$ (ε₀は真空の誘電率)で算出する値である。

【0102】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、30℃での体積抵抗率が1E+15Ω・cm以上であることが好ましく、より好ましくは、2E+15Ω・cm以上である。

上記体積抵抗率は、真空中で上記フィルムの片面にアルミニウムを蒸着しサンプルとする。次に、このサンプルを恒温槽内(30℃、25%RH)に設置してデジタル超絶縁計/微小電流計にて、50V/μmの電圧をサンプルに印加し、体積抵抗率(Ω・cm)を測定する。

10

20

30

40

50

【0103】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、周波数1kHz、150℃での誘電正接が7%以下であることが好ましく、6%以下であることがより好ましい。

上記誘電正接は、LCRメーターを用いて測定する。

【0104】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、長手方向(MD)の25℃での引張弾性率が800MPa以上であることが好ましく、900MPa以上であることがより好ましい。

上記引張弾性率は、ASTM D1708に準拠して測定できる。

【0105】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、長手方向(MD)の25℃での弾性率が800MPa以上であって、かつ、厚みが100μm以下であってよい。上記弾性率は、900MPa以上であることがより好ましい。また、上記厚みは、30μm以下であることがより好ましく、10μm以下であることが更に好ましく、1μm以上であることが好ましい。

10

【0106】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、例えば、フッ素樹脂を含む加工前フィルムにエンボス加工を施す工程又は表面コーティング加工を施す工程を含む製造方法により製造することができる。上記加工前フィルムは、例えば、フッ素樹脂を溶融押出成形することによりフィルムを得る工程により得ることができる。また、溶融押出成形により得られたフィルムは、更に、延伸されたものであってもよい。溶融押出成形及び延伸については後述する。

【0107】

20

また、本発明のフッ素樹脂フィルムがフッ素樹脂として2種のフッ素樹脂を含む場合、2種のフッ素樹脂を混合してフッ素樹脂混合物を得る工程、及び、該フッ素樹脂混合物を溶融押出成形することによりフィルムを得る工程、及び、得られたフィルムを延伸することにより、延伸フィルムを得る工程を含む製造方法により製造することができる。

上記フッ素樹脂混合物を得る工程及びフィルムを得る工程は、別々に行ってもよいし、同時に行うものであってもよい。例えば、2種のフッ素樹脂の混合及び溶融押出成形を溶融押出成形機にて同時に行ってもよい。

【0108】

上記溶融押出成形は、250～380℃で行うことができる。

上記溶融押出成形は、また、溶融押出成形機を使用して行うことができ、シリンダー温度を250～350℃、ダイ温度を300～380℃とすることが好ましい。

30

【0109】

上記製造方法は、上記押出成形で得られたフィルムをロールにより巻き取る工程を含むことも好ましい。上記ロールの温度は、0～180℃とすることが好ましい。

【0110】

上記押出成形の後、得られたフィルムを延伸して延伸フィルムを得る。上記延伸は、一軸延伸であっても、二軸延伸であってもよい。

【0111】

上記一軸延伸では、押出成形において上記フッ素樹脂を押し出した方向と同じ縦方向(MD)にフィルムを延伸する。

40

上記一軸延伸における延伸倍率は、2～10倍であることが好ましく、3倍以上であることがより好ましい。

上記一軸延伸における延伸温度は、0～180℃であることが好ましく、30℃以上であることがより好ましく、120℃以下であることがより好ましい。

【0112】

上記二軸延伸では、縦方向(MD)と垂直な横方向(TD)にフィルムを延伸する。

上記二軸延伸における延伸倍率は、MDおよびTDの各倍率で2～10倍であることが好ましく、3倍以上であることがより好ましい。

上記二軸延伸における延伸温度は、0～200℃であることが好ましく、30℃以上であることがより好ましく、120℃以下であることがより好ましい。

50

【0113】

上記二軸延伸は、逐次二軸延伸であっても、同時二軸延伸であってもよい。

上記二軸延伸の方法としては、テンター式二軸延伸、チューブラー式二軸延伸等の方法が採用でき、テンター式二軸延伸が好ましい。

上記二軸延伸における延伸温度は、0～200℃であることが好ましく、30℃以上であることがより好ましく、120℃以下であることがより好ましい。

逐次二軸延伸法は、一般に縦延伸（MD方向）をロールの回転差を利用して延伸し、続いて横延伸ではロール状フィルムの端部（TD側）をクリップで掴みTD方向に延伸する方法である。場合によっては、縦延伸、横延伸、縦延伸の順にMD方向に引張を加える場合もある。

10

同時二軸延伸法は、ロール状フィルムの端部（TD側）をクリップで掴み、そのクリップ間隔がMD方向、TD方向の両方に広がることでフィルムを延伸する方法である。

【0114】

上記製造方法は、上記延伸の後、得られた延伸フィルムを熱固定する工程を含むことも好ましい。熱固定をすることにより、熱等の影響によるフィルムの収縮を抑制したり、耐久性が向上したりする効果が得られる。

上記熱固定の温度は、100～250℃であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、200℃以下であることがより好ましい。熱固定時間は短時間で良く、連続延伸では5分以下で良い。

【0115】

20

上述した10点平均粗さ、算術平均粗さ及び絶縁破壊強さを有するフッ素樹脂フィルムを得ることができるとともに、体積抵抗率を向上できる点から、本発明のフッ素樹脂フィルムは、二軸延伸フィルムであることが好ましく、上述したフッ素樹脂として2種のフッ素樹脂を含む二軸延伸フィルムであることがより好ましい。

【0116】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、高誘電性フィルム又は圧電フィルムとして好適である。

【0117】

本発明のフィルムを圧電フィルムとする場合、フィルムを分極処理することが好ましい。上記分極処理は、コロナ放電により行うことができ、例えば；特開2011-181748号公報に記載のようにフィルムに対して線状電極を用いて印加を実施すること；又はフィルムに対して針状電極を用いて印加を実施すること；により行うことができる。上記分極処理をした後、熱処理してもよい。

30

【0118】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、また、フィルムコンデンサ、エレクトロウェットティングデバイス、又は、圧電パネルに好適に使用できる。

【0119】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、低い静摩擦係数を有することによって優れた巻き取り性を有し、更に、絶縁破壊強さに優れることから、フィルムコンデンサの高誘電性フィルムとして特に好適に使用できる。

上記フッ素樹脂フィルムの少なくとも片面に電極層を備えるフィルムコンデンサ用フィルムも本発明の一つである。また、上記フィルムコンデンサ用フィルムを備えるフィルムコンデンサも本発明の一つである。

40

【0120】

フィルムコンデンサの構造としては、たとえば、電極層と高誘電性フィルムが交互に積層された積層型（特開昭63-181411号公報、特開平3-18113号公報など）や、テープ状の高誘電性フィルムと電極層を巻き込んだ巻回型（高誘電性フィルム上に電極が連続して積層されていない特開昭60-262414号公報などに開示されたものや、高誘電性フィルム上に電極が連続して積層されている特開平3-286514号公報などに開示されたものなど）などがあげられる。構造が単純で、製造も比較的容易な、高誘電性フィルム上に電極層が連続して積層されている巻回型フィルムコンデンサの場合は、一

50

般的には片面に電極を積層した高誘電性フィルムを電極同士が接触しないように2枚重ねて巻き込んで、必要に応じて、巻き込んだ後に、ほぐれないように固定して製造される。

【0121】

電極層は、特に限定されないが、一般的に、アルミニウム、亜鉛、金、白金、銅などの導電性金属からなる層であって、金属箔として、または蒸着金属被膜として用いる。金属箔と蒸着金属被膜のいずれでも、また、両者を併用しても構わない。電極層を薄くでき、その結果、体積に対して容量を大きくでき、誘電体との密着性に優れ、また、厚さのバラつきが小さい点で、通常は、蒸着金属被膜が好ましい。蒸着金属被膜は、一層のものに限らず、たとえば耐湿性を持たせるためにアルミニウム層にさらに半導体の酸化アルミニウム層を形成して電極層とする方法（たとえば特開平2-250306号公報など）など、必要に応じて多層にしてもよい。蒸着金属被膜の厚さも特に限定されないが、好ましくは100～2,000オングストローム、より好ましくは200～1,000オングストロームの範囲とする。蒸着金属被膜の厚さがこの範囲である時に、コンデンサの容量や強度がバランスされ好適である。

10

【0122】

電極層として蒸着金属被膜を用いる場合、被膜の形成方法は特に限定されず、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを採用することができる。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0123】

真空蒸着法としては、たとえば成形品のバッチ方式と、長尺品で使用される半連続（セミコンテナス）方式と連続（air to air）方式などがあり、現在は、半連続方式が主力として行われている。半連続方式の金属蒸着法は、真空系の中で金属蒸着、巻き取りした後、真空系を大気系に戻し、蒸着されたフィルムを取り出す方法である。

20

【0124】

半連続方式については、具体的には、たとえば特許第3664342号明細書の図1を参照して記載されている方法で行うことができる。

【0125】

フィルム上に金属薄膜層を形成する場合、あらかじめフィルム表面に、コロナ処理、プラズマ処理など、接着性向上のための処理を施しておくこともできる。電極層として金属箔を用いる場合も、金属箔の厚さは特に限定されないが、通常は、0.1～100μm、好ましくは1～50μm、より好ましくは3～15μmの範囲である。

30

【0126】

固定方法は、特に限定されず、たとえば樹脂で封止したり絶縁ケースなどに封入したりすることにより、固定と構造の保護とを同時に行えばよい。リード線の接続方法も限定されず、溶接、超音波圧接、熱圧接、粘着テープによる固定などが例示される。巻き込む前から電極にリード線を接続しておいてもよい。絶縁ケースに封入する場合など、必要に応じて、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で開口部などを封止して酸化劣化などを防止してもよい。

【0127】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、エレクトロウエットティングデバイスの高誘電性フィルムとして好適に使用できる。

40

【0128】

上記エレクトロウエットティングデバイスは、第1電極と、第2電極と、第1電極と第2電極との間に、移動可能に配置された導電性液体と、第1電極と前記導電性液体との間に、第1電極を前記第2電極から絶縁するように配置された、本発明のフィルム（高誘電性フィルム）と、を有するものであってよい。本発明のフィルムの上には、撥水層を設けてもよい。第1電極と第2電極との間には、導電性液体に加えて、絶縁性液体が保持されており、導電性液体と絶縁性液体が2層を構成してよい。

【0129】

上記エレクトロウエットティングデバイスは、光学素子、表示装置（ディスプレイ）、可変

50

焦点レンズ、光変調装置、光ピックアップ装置、光記録再生装置、現像装置、液滴操作装置、分析機器（例、試料の分析のため微小の導電性液体を移動させる必要がある、化学、生化学、および生物学的分析機器）に使用できる。

【0130】

本発明のフッ素樹脂フィルムは、圧電パネルの圧電フィルムとしても好適に使用できる。

【0131】

上記圧電パネルは、第1電極と、本発明のフッ素樹脂フィルム（圧電フィルム）と、第2電極と、をこの順で有するものであってよい。第1電極は、フィルム的一方の主面上に直接又は間接的に配置され、第2電極はフィルムの他方の主面上に直接又は間接的に配置される。

10

【0132】

上記圧電パネルは、タッチパネルに使用することができる。上記タッチパネルは、入力装置に用いることができる。上記タッチパネルを有する入力装置は、タッチ位置、タッチ圧、又はその両方に基づく入力が可能である。上記タッチパネルを有する入力装置は、位置検出部及び圧力検出部を有することができる。

【0133】

上記入力装置は、電子機器（例、携帯電話（例、スマートフォン）、携帯情報端末（PDA）、タブレットPC、ATM、自動券売機、及びカーナビゲーションシステム）に用いることができる。当該入力装置を有する電子機器は、タッチ位置、タッチ圧又はその両方に基づく操作及び動作が可能である。

20

【0134】

また振動発電などの環境発電、タッチセンサー、タッチパネル、触感センサー、誘電ポロメーター、フィルムスピーカー、触覚フィードバック（ハプティクス）、などの強誘電体用途、あるいは電歪アクチュエーターなどでのフィルムとしても使用することができる。

【実施例】

【0135】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0136】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

30

【0137】

フルオロポリマーの単量体組成

核磁気共鳴装置を用い、測定温度を（ポリマーの融点+20）℃として¹⁹F-NMR測定を行い、各ピークの積分値およびモノマーの種類によっては元素分析を適宜組み合わせて求めた。

【0138】

融点

示差走査熱量計を用い、ASTM D-4591に準拠して、昇温速度10℃/分にて、熱測定を行い、得られた吸熱曲線のピークから融点を求めた。

【0139】

40

厚み

デジタル測長機を用いて、基板に載せたフィルムを室温下にて測定した。

【0140】

比誘電率

真空中でフィルムの両面にアルミニウムを蒸着しサンプルとする。このサンプルをLCRメーターにて、30℃で、周波数1kHzでの静電容量を測定する。得られた各静電容量から比誘電率を算出した。

【0141】

体積抵抗率

真空中でフィルムの片面にアルミニウムを蒸着しサンプルとする。次に、このサンプルを

50

恒温槽内（30℃、25%RH）に設置してデジタル超絶縁計／微小電流計にて、50V／ μm の電圧をサンプルに印加し、体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定した。

【0142】

絶縁破壊強さは、JISC2110に基づき測定した値である。

フィルムを下部電極に置き、上部電極として $\phi 25\text{mm}$ 、重さ500gの分銅を置いて両端に電圧を100V／secで増加させて破壊する電圧を測定した。測定数は50点とし、上下5点を削除して平均値を算出し、厚みで除した値で絶縁破壊強さを求めた。

【0143】

10点平均粗さ及び算術平均粗さの値は、JIS B-0601-2001に基づき測定した値である。

【0144】

静摩擦係数

表面性測定機を用いて、速度：150mm/min、測定長さ：15.0mm、ローラー荷重100g、ローラー（幅60mm直径30mm）の測定条件で静摩擦係数を求めた。測定時はローラーにもフィルムを張り付け、2枚重ね合わせたフィルム間の静摩擦係数を測定した。滑らず静摩擦係数を測定できない場合、評価結果は×とする。

【0145】

結晶化度

結晶化度は、フィルムをX線回折装置にてピーク分離法を用いて測定した。具体的には、複数のフィルムを合計の厚みが40 μm 以上になるように重ねあわせた測定サンプルをサンプルホルダーにセットし、X線回折装置にて得られた回折スペクトルの結晶質部分と非晶質部分の面積比から結晶化度を算出した。

【0146】

実施例及び比較例で使用した各成分は以下の通りである。

フッ素樹脂（1）：VdF／TFE共重合体、VdF／TFE＝40.0／60.0（モル比）、MFR：2.7g／10分、融点：216℃（VdF及びTFE以外のエチレン性不飽和単量体の構成単位は1重量%以下）

添加剤

添加剤A：架橋フッ素樹脂：VdF／TFE共重合体（VdF／TFE＝40.0／60.0（モル比）、VdF及びTFE以外のエチレン性不飽和単量体の構成単位は1重量%以下、MFR：0.8g／10分、融点：216℃）に20kGyの電子線を照射し、架橋フッ素樹脂を得た。

添加剤B：PVDf：MFR：1g／10分、融点：172℃

添加剤C：VdF系ポリマー1：VdF／TFE共重合体、VdF／TFE＝31.0／69.0（モル比）、MFR：1.5g／10分、融点：240℃（VdF及びTFE以外のエチレン性不飽和単量体の構成単位は1重量%以下）

添加剤D：VdF系ポリマー2：VdF／TFE共重合体、VdF／TFE＝22.0／78.0（モル比）、MFR：1.6g／10分、融点：270℃（VdF及びTFE以外のエチレン性不飽和単量体の構成単位は1重量%以下）

添加剤E：FEP（ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体）、MFR：1g／10分、融点：260℃

【0147】

実施例1

フッ素樹脂（1）のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Aを1質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85 μm のフィルムを得た。その85 μm のフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚9 μm の延伸フィルムを得た。

【0148】

実施例2

フッ素樹脂（1）のペレット樹脂97質量部に対し、添加剤Aを3質量部加え、290～

10

20

30

40

50

350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚75μmのフィルムを得た。その75μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚7μmの延伸フィルムを得た。

【0149】

実施例3

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂95質量部に対し、添加剤Aを5質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚80μmのフィルムを得た。その80μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚8μmの延伸フィルムを得た。

【0150】

10

実施例4

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Bを1質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚10μmの延伸フィルムを得た。

【0151】

実施例5

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂97質量部に対し、添加剤Bを3質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚80μmのフィルムを得た。その80μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚9μmの延伸フィルムを得た。

20

【0152】

実施例6

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂95質量部に対し、添加剤Bを5質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚10μmの延伸フィルムを得た。

【0153】

実施例7

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Cを1質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚80μmのフィルムを得た。その80μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚8μmの延伸フィルムを得た。

30

【0154】

実施例8

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂97質量部に対し、添加剤Cを3質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚80μmのフィルムを得た。その80μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚8μmの延伸フィルムを得た。

【0155】

40

実施例9

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂95質量部に対し、添加剤Cを5質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚9μmの延伸フィルムを得た。

【0156】

実施例10

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Dを1質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚75μmのフィルムを得た。その75μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚7μmの延伸フ

50

ィルムを得た。

【0157】

実施例11

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂97質量部に対し、添加剤Dを3質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚75μmのフィルムを得た。その75μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚7μmの延伸フィルムを得た。

【0158】

実施例12

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂95質量部に対し、添加剤Dを5質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚9μmの延伸フィルムを得た。

10

【0159】

実施例13

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Eを1質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚9μmの延伸フィルムを得た。

【0160】

20

実施例14

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Eを1.5質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で3.5倍延伸し、フィルム厚9μmの延伸フィルムを得た。

【0161】

実施例15

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99質量部に対し、添加剤Eを1質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その85μmのフィルムを、二軸延伸機にて60℃で4.0倍延伸し、フィルム厚7μmの延伸フィルムを得た。

30

【0162】

比較例1

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂を290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、Tダイ成形押出機にて製膜し、フィルム厚85μmのフィルムを得た。その30μmのフィルムを、一軸延伸機にて60℃で3.0倍延伸し、フィルム厚10μmの延伸フィルムを得た。静摩擦係数は滑らず測定できなかった。

【0163】

比較例2

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂99.95質量部に対し、添加剤Bを0.05質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚29μmのフィルムを得た。その29μmのフィルムを、一軸延伸機にて60℃で3.0倍延伸し、フィルム厚10μmの延伸フィルムを得た。静摩擦係数は滑らず測定できなかった。

40

【0164】

比較例3

フッ素樹脂(1)のペレット樹脂89質量部に対し、添加剤Bを11質量部加え、290～350℃で溶融押出成形機にて製膜し、フィルム厚30μmのフィルムを得た。その30μmのフィルムを、一軸延伸機にて60℃で3.0倍延伸し、フィルム厚11μmの延伸フィルムを得た。

表1及び2に実施例及び比較例で得られたフィルムの物性を示す。

50

【0165】

【表1】

実施例															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
樹脂特性 (mol%)															
VDF								40.0							
TFE								60.0							
融点(℃)								215							
二軸延伸	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	4.0
膜厚(μm)	9	7	8	10	9	10	8	8	9	7	7	9	9	9	7
添加剤															
品種		A			B			C			D			E	
添加量wt%	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	1.5	1
フィルム特性	11	11	11	12	11	8	12	12	12	12	12	12	11	11	11
	2E+15	2E+15	1E+15	2E+15	1E+15	1E+15	2E+15	2E+15	2E+15	2E+15	2E+15	2E+15	2E+15	2E+15	2E+15
	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm	Ω・cm
	10点平均粗さ	0.171	0.428	0.674	0.225	0.537	0.852	0.586	0.622	0.792	0.526	0.672	0.327	0.720	0.306
	表面粗さ	0.010	0.017	0.024	0.010	0.016	0.022	0.012	0.016	0.028	0.016	0.020	0.031	0.018	0.015
静摩擦係数	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
絶縁破壊電圧	580	570	540	520	500	470	590	580	560	590	580	550	570	560	600
結晶化度	64	63	61	60	60	58	65	64	63	63	63	61	62	62	71

【0166】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例		
		1	2	3
樹脂特性				
(mol%)	VDF	40.0		
	TFE	60.0		
融点(°C)		215		
一軸延伸		3.0	3.0	3.0
膜厚(μm)		10	10	11
添加剤	品種	無	B	B
	添加量wt%	－	0.05	11
フィルム特性				
比誘電率	1kHz 30°C	10	11	7
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	1E+15	1E+15	1E+14
表面粗さ	10点平均粗さ	0.091	0.093	1.412
	算術平均粗さ	0.006	0.007	0.073
静摩擦係数		×	×	0.2
絶縁破壊電圧	V/μm	490	480	330
結晶化度		60	58	49

フロントページの続き

- (72)発明者 碓 武史
日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 立道 麻有子
日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 檜垣 章夫
日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 樋口 達也
日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 山▲崎▼ 景子
日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 福井 弘子

- (56)参考文献 特開2012-089609 (JP, A)
特開2012-089608 (JP, A)
国際公開第2009/116527 (WO, A1)
国際公開第2008/090947 (WO, A1)
特開2014-156581 (JP, A)
国際公開第2011/089948 (WO, A1)
特開2012-089832 (JP, A)
特開昭60-006220 (JP, A)
特開昭64-009261 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	5/00-5/02
C08J	5/12-5/22
C08J	3/24
H01G	4/32