(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月21日(21.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/237224 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
B32B 7/025 (2019.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) *C08L 67/04* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/017577

(22) 国際出願日： 2024年5月13日(13.05.2024)

(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 2023-080082 2023年5月15日(15.05.2023) JP

(71) 出願人：株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]；〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者：杉井 浩晃(**SUGII, Hiroaki**)；〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 白神 基(**SHIRAGA, Motoi**)；〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 井手 彩矢佳(**IDE, Sayaka**)；〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 小野寺 稔(**ONODERA, Minoru**)；〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島７４７１番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人：杉本 修司，外 (**SUGIMOTO, Shuji** et al.)；〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目１０番２号 肥後橋ニッタイビル 野田・杉本特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, FILM, METAL-CLAD LAMINATE, AND CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、フィルム、金属張積層板および回路基板

(57) **Abstract:** Provided is a resin composition that has a low dielectric loss tangent at a high-frequency band and enables the formation of a film having reduced film thickness unevenness. The resin composition contains a thermoplastic liquid crystal polymer. The resin composition has a dielectric loss tangent at 5 GHz of no greater than 0.0015. When, after 12 minutes of measurement at a frequency of 1 rad/s using a rotary rheometer, the frequency is switched to 100 rad/s, the percentage of reduction in the complex viscosity η^* 7 minutes after the switch is 20% or less.

(57) 要約：高周波帯域における誘電正接が低く、膜厚斑を低減したフィルムの成形を可能にする樹脂組成物を提供することにある。前記樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマーを含む樹脂組成物であって、５ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１５以下であり、かつ回転式レオメータを用いて、周波数１ｒａｄ／ｓで１２分間測定後、周波数１００ｒａｄ／ｓに切り替えた時点から７分後の複素粘度η^*の減少率が２０％以下である。

WO 2024/237224 A1

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂組成物、フィルム、金属張積層板および回路基板

関連出願

[0001] 本願は２０２３年５月１５日出願の特願２０２３－０８００８２の優先権を主張するものであり、その全体を参照により本出願の一部をなすものとして引用する。

技術分野

[0002] 本発明は、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマー（以下、熱可塑性液晶ポリマーと称する）を含む樹脂組成物に関する。また、その樹脂組成物を含むフィルム、そのフィルムの少なくとも一方の表面に金属層が接合された金属張積層板、およびその樹脂組成物を含む絶縁層と導体層とを少なくとも備える回路基板に関する。

背景技術

[0003] 近年、情報処理分野や通信機器分野等の発展は目覚ましく、これらの分野に用いられる回路の伝送信号の高速化に伴い、信号の高周波化が進んでいる。これに伴い、回路基板に用いられる基材には、高周波領域での優れた誘電特性が要求されている。

[0004] 高周波領域での誘電特性（高周波特性）に優れる材料として、熱可塑性液晶ポリマーが注目されている。例えば、特許文献１（特許第４６３９７５６号公報）には、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸に由来する繰り返し単位が４０～７４．８モル％、ヒドロキノンまたは４，４’－ジヒドロキシビフェニルに由来する繰り返し単位が１２．５～３０モル％、２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位が１２．５～３０モル％およびテレフタル酸または４，４’－ビフェニルジカルボン酸に由来する繰り返し単位が０．２～１５モル％であり、テレフタル酸または４，４’－ビフェニルジカルボン酸に由来する繰り返し単位に由来する繰り返し単位のモル数が２，６

－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位のモル数以上であり、流動開始温度が３００～４００℃である芳香族液晶ポリエステルが開示されている。また、この芳香族液晶ポリエステルは、誘電損失が小さく、かつフィルム形状への加工性に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４６３９７５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１の実施例に記載の芳香族液晶ポリエステルは、そのフィルムが低誘電正接を示すものの、そのような芳香族液晶ポリエステルを製膜したフィルムには外観欠陥として膜厚斑が発生するという問題があった。

[0007] したがって、本発明の目的は、高周波帯域における誘電正接が低く、外観欠陥である膜厚斑を低減したフィルムの成形を可能にする熱可塑性液晶ポリマー樹脂組成物を提供することにある。

[0008] また、本発明の別の目的は、前記樹脂組成物を含むフィルム、前記フィルムの少なくとも一方の面に金属層が接合された金属張積層板、および導体層と前記樹脂組成物を含む絶縁層と備える回路基板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、熱可塑性液晶ポリマーを含む樹脂組成物において、５ＧＨｚにおける誘電正接が特定の範囲にあり、かつ複素粘度η*の減少率が特定の範囲にある樹脂組成物は、高周波帯域における誘電特性に優れながら膜厚斑を低減したフィルムを成形することが可能であることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、以下の態様で構成されうる。

〔態様１〕

熱可塑性液晶ポリマーを含む樹脂組成物であって、５ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１５以下（好ましくは０．００１４以下、より好ましくは０．００１３以下、さらに好ましくは０．００１２以下、さらにより好ましくは０．００１１以下、特に好ましくは０．００１０以下）であり、かつ回転式レオメータを用いて下記測定条件で、周波数１ｒａｄ／ｓで１２分間測定後、周波数１００ｒａｄ／ｓに切り替えた時点から７分後の複素粘度η*の減少率が２０％以下（好ましくは１９％以下、より好ましくは１８％以下、さらに好ましくは１５％以下、さらにより好ましくは１０％以下）である、樹脂組成物。

（測定条件）

・パラレルプレート測定

・ギャップ間距離：０．９ｍｍ

・プレート直径：２５ｍｍ

・測定温度：示差走査熱量計を用いて測定される熱可塑性液晶ポリマーに由来する吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃

・歪：３．０％

・周波数１ｒａｄ／ｓおよび１００ｒａｄ／ｓでの各測定時のＳｏａｋ　ｔｉｍｅ：０．０秒

・周波数１００ｒａｄ／ｓでの測定時のＳａｍｐｌｉｎｇ　ｉｎｔｅｒｖａｌ：５．０秒／ｐｔ

・予備加熱時間：５分間

〔態様２〕

態様１に記載の樹脂組成物であって、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、前記吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００ｓｅｃ$^{-1}$、予備加熱時間５分間の条件で測定される溶融粘度が３０～１２０Ｐａ・ｓ（好ましくは３５～８０Ｐａ・ｓ、より好ましくは４０～７０Ｐａ・ｓ、さらに好ましくは４２～６５Ｐａ・ｓ）である、樹脂組成物。

〔態様３〕

態様１または２に記載の樹脂組成物であって、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、前記吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００sec^{-1}、予備加熱時間５分間の条件で、キャピラリー出口からテンションプーリーの中心位置までの距離２００ｍｍ、引き取り速度３０ｍ／ｍｉｎで引っ張った際のメルトテンションが０．００２Ｎ以上（好ましくは０．００３Ｎ以上、より好ましくは０．００４Ｎ以上）である、樹脂組成物。

〔態様４〕

態様１～３のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、示差走査熱量計を用いて下記昇降温条件で昇温と降温のサイクルを繰り返した際の、１回目の昇温時の吸熱ピーク温度Tm_1と、６回目の昇温時の吸熱ピーク温度Tm_6との差Tm_1-Tm_6が１２℃以下（好ましくは１０℃以下、より好ましくは９℃以下、さらに好ましくは８℃以下）である、樹脂組成物。

（昇降温条件）

・昇温条件：２５℃から４００℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４００℃到達後２分間保持

・降温条件：４００℃から２５℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で降温し、２５℃到達後２分間保持

〔態様５〕

態様１～４のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、前記吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００sec^{-1}、予備加熱時間５分間の条件で測定される溶融粘度をＸ（Ｐａ・ｓ）とし、その後、同温度でバレル内で３０分間静置させた後に、同温度、同せん断速度の条件で測定される溶融粘度をＹ（Ｐａ・ｓ）とした場合、それらの比Ｙ／Ｘが１．３０以下（好ましくは１．２５以下、より好ましくは１．２０以下）である、樹脂組成物。

〔態様６〕

態様１～５のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性液晶ポリマーにおいて、全繰り返し単位の合計量に対して、下記式（１）で表される繰り返し単位が０～２５ｍｏｌ％（好ましくは０．１～２５ｍｏｌ％、より好ましくは１～２０ｍｏｌ％）、下記式（２）で表される繰り返し単位が２５～９０ｍｏｌ％（好ましくは２５～８０ｍｏｌ％、より好ましくは３０～７５ｍｏｌ％）、下記式（３）で表される繰り返し単位が０．１～４０ｍｏｌ％（好ましくは０．１～３７．５ｍｏｌ％、より好ましくは１～３５ｍｏｌ％、さらに好ましくは５～３０ｍｏｌ％）、および下記式（４）で表される繰り返し単位が０．１～４０ｍｏｌ％（好ましくは０．１～３７．５ｍｏｌ％、より好ましくは１～３５ｍｏｌ％、さらに好ましくは５～３０ｍｏｌ％）である、樹脂組成物。

－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－　（１）

－Ｏ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－　（２）

－ＣＯ－Ａｒ^{3}－ＣＯ－　（３）

－Ｏ－Ａｒ^{4}－Ｏ－　（４）

（式中、Ａｒ^{1}は、１，４－フェニレン基、Ａｒ^{2}は２，６－ナフチレン基であり、Ａｒ^{3}は、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基および２，６－ナフチレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、Ａｒ^{4}は、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基および４，４’－ビフェニリレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ａｒ^{3}およびＡｒ^{4}の芳香環の水素原子は、それぞれ独立して、C_{1-3}アルキル基、ハロゲン原子およびフェニル基からなる群から選択される少なくとも一種で置換されていてもよい）

〔態様７〕

態様６に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性液晶ポリマーが、全繰り返し単位の合計量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の合計量が４０ｍｏｌ％以上（好ましくは５０ｍｏｌ％以上、より好ましくは

６０ｍｏｌ％以上）である、樹脂組成物。

〔態様８〕

態様１～７のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、粒子状物を含む、樹脂組成物。

〔態様９〕

態様１～８のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、添加材料を含み、添加材料が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物および液晶性オリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種である、樹脂組成物。

〔態様１０〕

態様９に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂として、非晶性ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、およびフッ素系樹脂からなる群から選択される少なくとも一種を含む、樹脂組成物。

〔態様１１〕

態様９または１０に記載の樹脂組成物であって、前記無機化合物として、シリカおよび酸化チタンからなる群から選択される少なくとも一種を含む、樹脂組成物。

〔態様１２〕

態様９～１１のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、メジアン径の異なる二種以上の無機粒子を含む、樹脂組成物。

〔態様１３〕

態様９～１２のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、前記添加材料を二種以上含む、樹脂組成物。

〔態様１４〕

態様９～１３のいずれか一態様に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性液晶ポリマーと前記添加材料との重量比率（熱可塑性液晶ポリマー／添加材料）が６３．０／３７．０～９４．９／５．１（好ましくは６６．０／３

４．０～９４．５／５．５、より好ましくは７２．０／２８．０～９３．０／７．０）の範囲である、樹脂組成物。

〔態様１５〕

態様１～１４のいずれか一態様に記載の樹脂組成物を含むフィルム。

〔態様１６〕

態様１５に記載のフィルムであって、厚みが５～２００μｍ（好ましくは１０～１５０μｍ）である、フィルム。

〔態様１７〕

態様１５または１６に記載のフィルムであって、連続厚み計により測定されるフィルム幅方向における厚みの変動係数が１．９０％以下（好ましくは１．８０％以下、より好ましくは１．７５％以下、さらに好ましくは１．７０％以下、さらにより好ましくは１．４０％以下、特に好ましくは１．３０％以下）である、フィルム。

〔態様１８〕

態様１５～１７のいずれか一態様に記載のフィルムの少なくとも一方の表面に金属層が接合された金属張積層板。

〔態様１９〕

導体層と、態様１～１４のいずれか一態様に記載の樹脂組成物を含む絶縁層と、を少なくとも備える回路基板。

[0011] 本明細書で使用される場合、単数形、「a」、「an」及び「the」は、内容が明確にそうでないことを示さない限り、「at least one」を含む複数形を含むことを意図している。本明細書で使用される場合、用語「および／または」、「少なくとも１」、および「１以上」は、関連する列挙された項目の任意の及び全ての組合せを含む。

[0012] なお、請求の範囲および／または明細書に開示された少なくとも２つの構成要素のどのような組み合わせも、本発明に含まれる。特に、請求の範囲に記載された請求項の２つ以上のどのような組み合わせも本発明に含まれる。

発明の効果

[0013] 本発明の樹脂組成物は、高周波帯域における誘電正接が低く、膜厚斑を低減したフィルムを成形できる。

[0014] 本発明の樹脂組成物を含むフィルムは、高周波帯域における誘電正接が低いことから、回路基板材料等として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0015] ［熱可塑性液晶ポリマー］

樹脂組成物は熱可塑性液晶ポリマーを含む。熱可塑性液晶ポリマーは、溶融成形できる液晶性ポリマー（または光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマー）で構成され、溶融成形できる液晶性ポリマーであれば特にその化学的構成については特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性液晶ポリエステル、またはこれにアミド結合が導入された熱可塑性液晶ポリエステルアミドなどを挙げることができる。

[0016] また、熱可塑性液晶ポリマーは、芳香族ポリエステルまたは芳香族ポリエステルアミドに、更にイミド結合、カーボネート結合、カルボジイミド結合やイソシアヌレート結合などのイソシアネート由来の結合等が導入されたポリマーであってもよい。

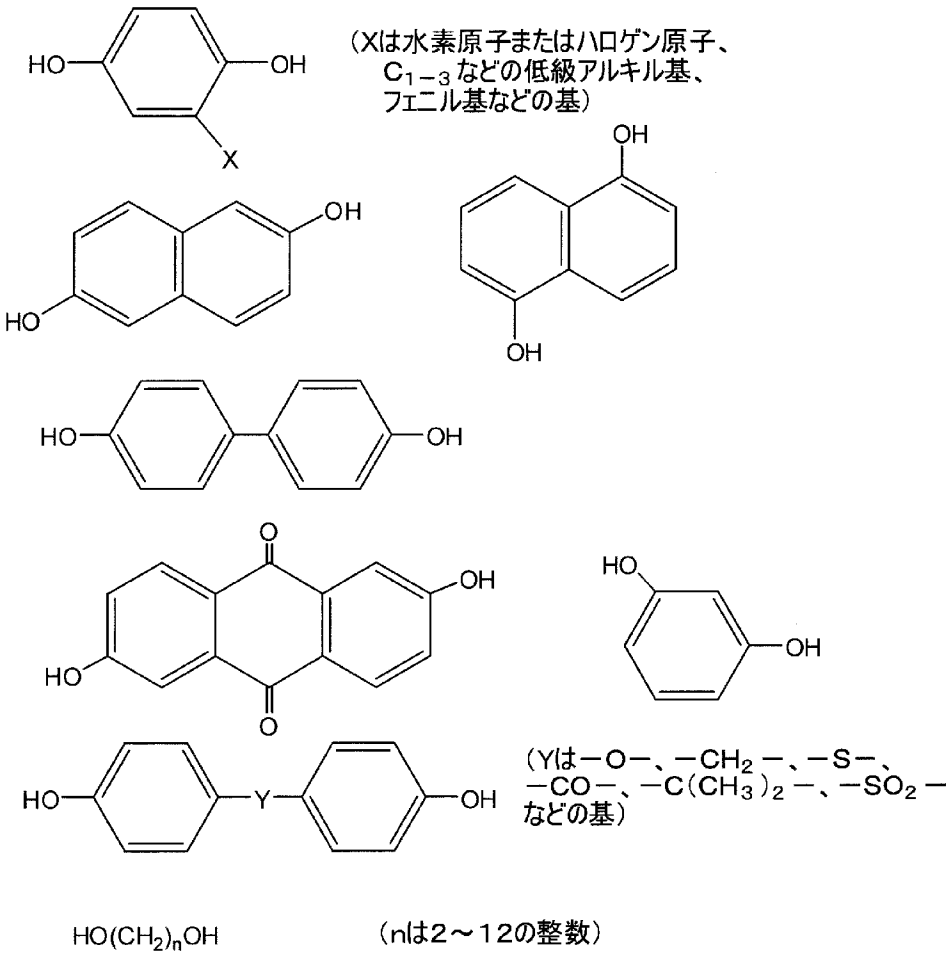
[0017] なお、本明細書において、光学的異方性の溶融相を形成し得るとは、例えば、試料をホットステージにのせ、窒素雰囲気下で昇温加熱し、試料の透過光を観察することにより認定できる。

[0018] 熱可塑性液晶ポリマーの具体例としては、以下に例示する（１）から（４）に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知の熱可塑性液晶ポリエステルおよび熱可塑性液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。ただし、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを形成するためには、種々の原料化合物の組合せには適当な範囲があることは言うまでもない。

[0019] （１）芳香族または脂肪族ジオール（代表例は表１参照）

[表1]

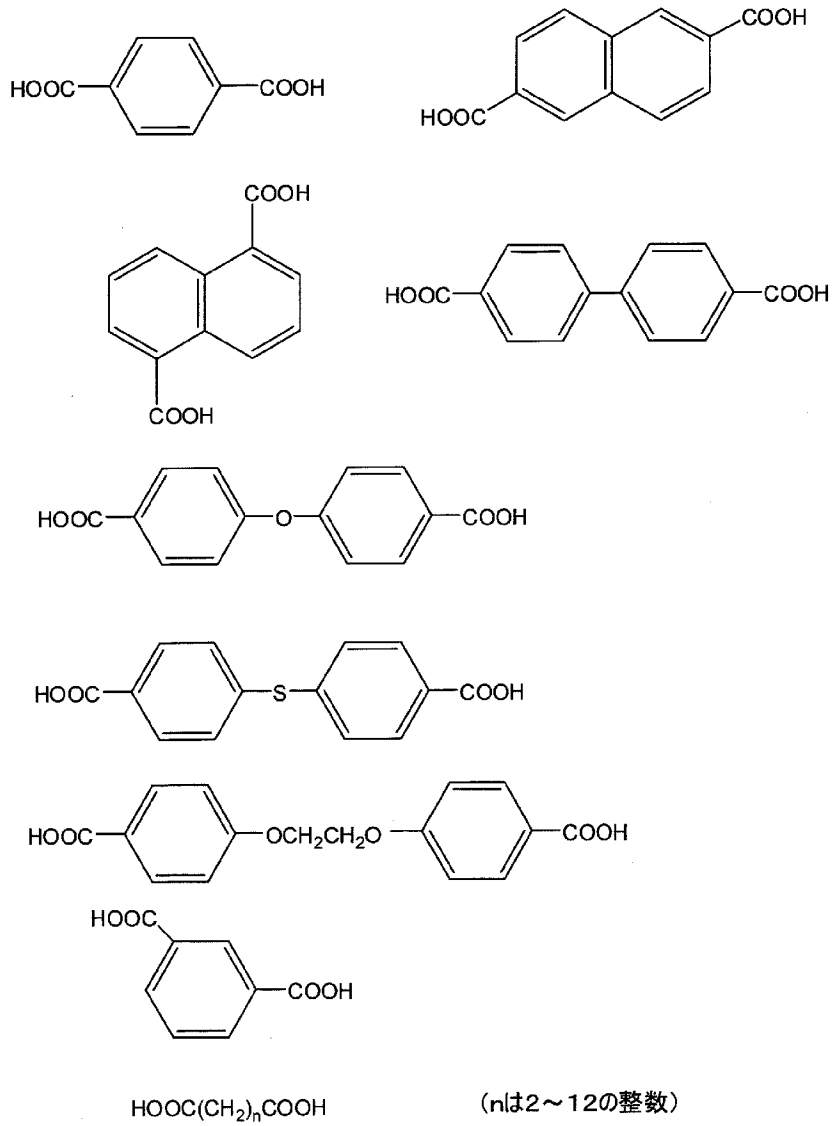
芳香族または脂肪族ジオールの代表例の化学構造式



[0020] （２）芳香族または脂肪族ジカルボン酸（代表例は表２参照）

[表2]

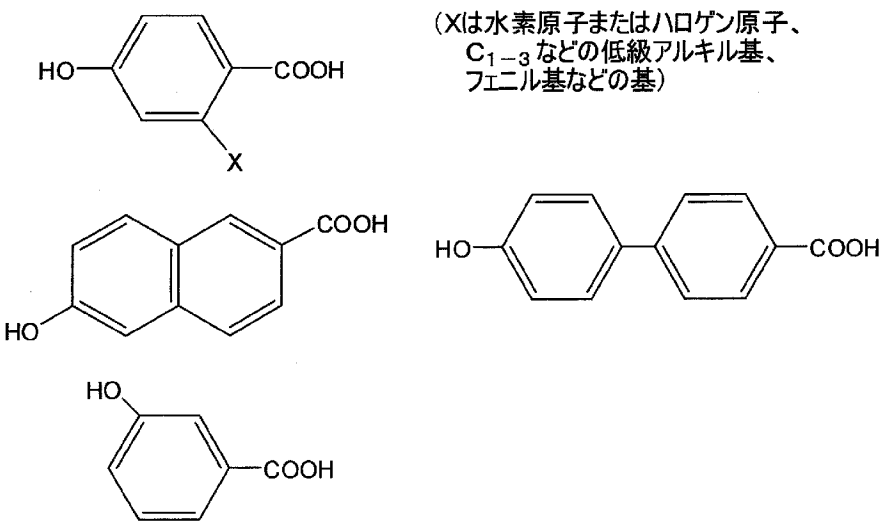
芳香族または脂肪族ジカルボン酸の代表例の化学構造式



[0021] （３）芳香族ヒドロキシカルボン酸（代表例は表３参照）

[表3]

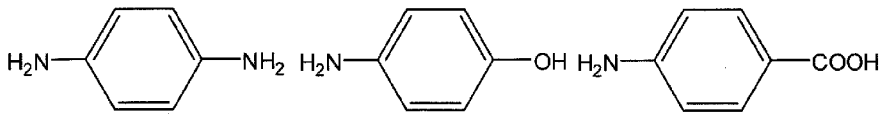
芳香族ヒドロキシカルボン酸の代表例の化学構造式



[0022] （４）芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸（代表例は表４参照）

[表4]

芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸の代表例の化学構造式

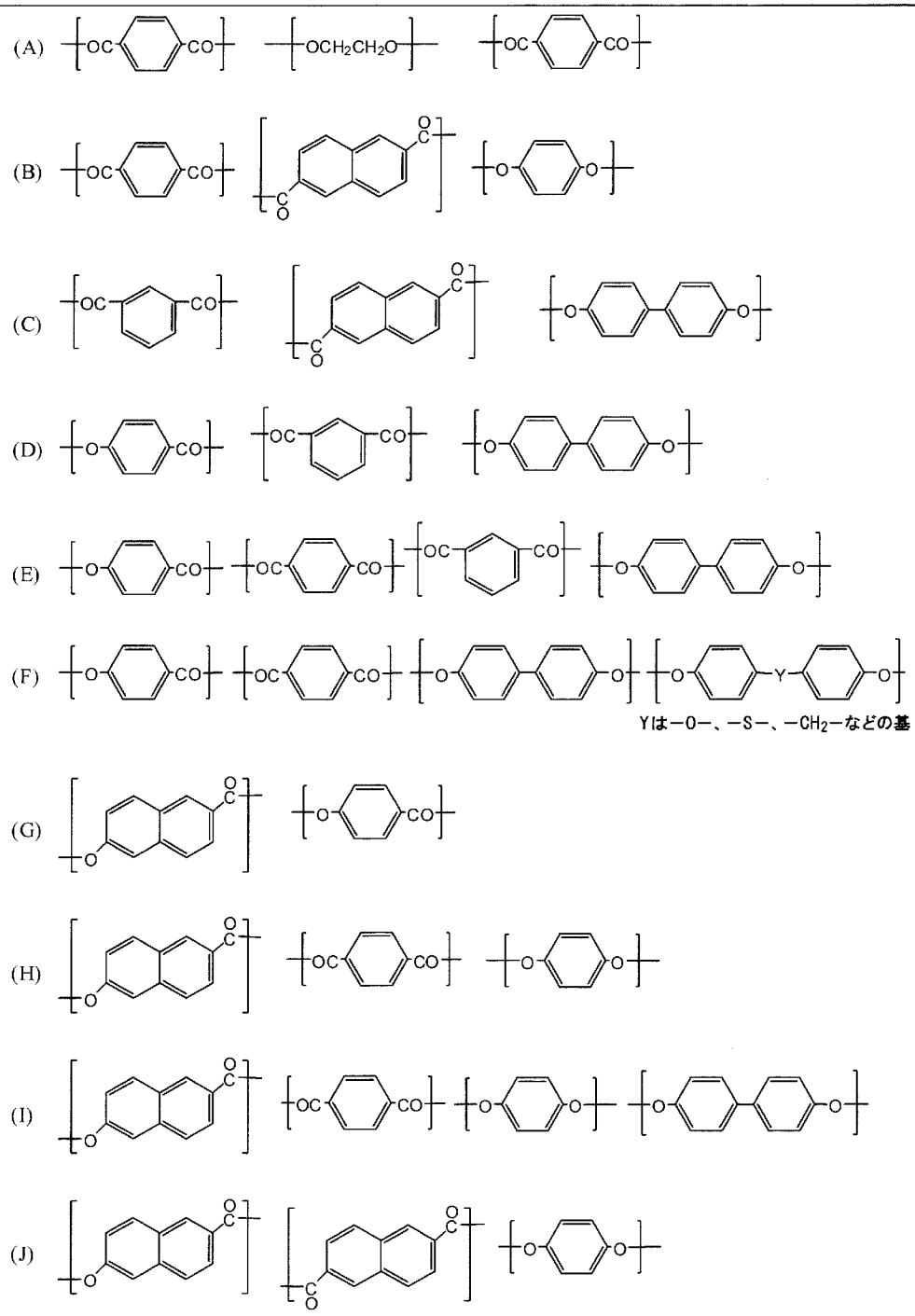


[0023] これらの原料化合物から得られる熱可塑性液晶ポリマーの代表例として表５および６に示す繰り返し単位を有する共重合体を挙げることができる。

[0024]

[表5]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例（１）

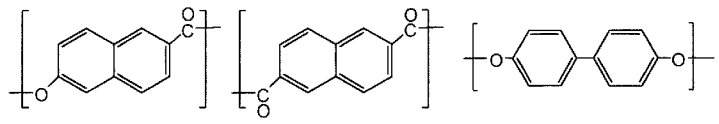


[0025]

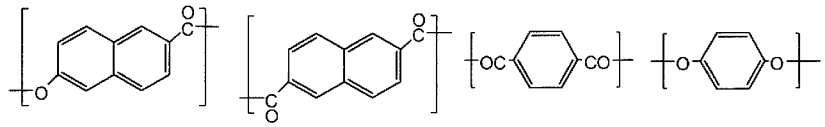
[表6]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例（２）

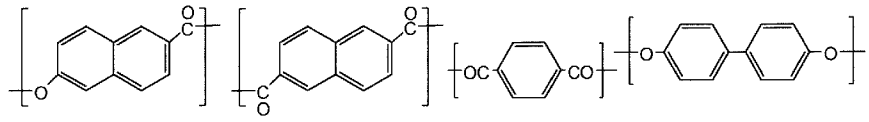
(K)



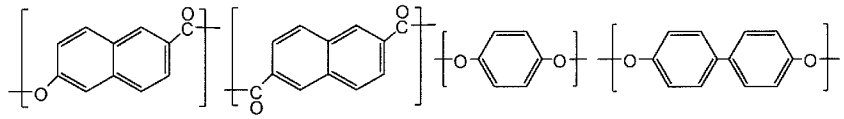
(L)



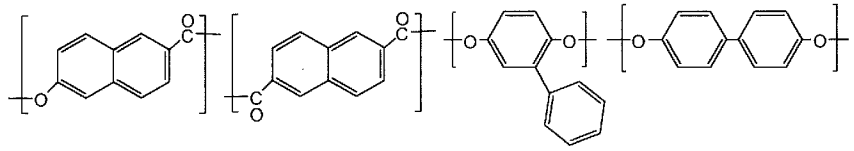
(M)



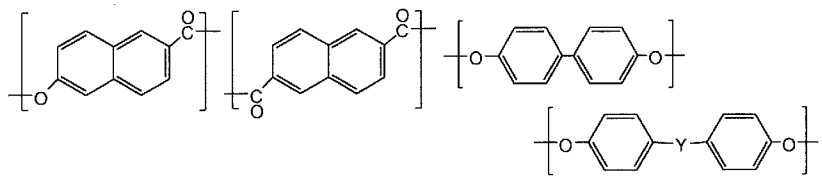
(N)



(O)

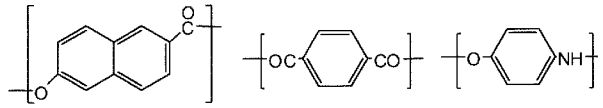


(P)



Yは－O－、－S－、－CH_2－などの基

(Q)



[0026] 熱可塑性液晶ポリマーを構成する共重合体としては、例えば、二種以上の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共重合体や、少なくとも一種の芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位と、少

なくとも一種の芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し単位と、少なくとも一種の芳香族ジオールおよび／または芳香族ヒドロキシアミンに由来する繰り返し単位とを含む共重合体等が挙げられる。例えば、芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位として、ｐ－ヒドロキシ安息香酸および／または６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰り返し単位を少なくとも含む共重合体が好ましい。樹脂組成物では、これらの共重合体のうち繰り返し単位の組合せやその含有率の異なる共重合体を二種以上含む混合物を含んでいてもよい。

[0027] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーは、少なくとも一種の芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し単位と、少なくとも一種の芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し単位と、少なくとも一種の芳香族ジオールおよび／または芳香族ヒドロキシアミンに由来する繰り返し単位とを含むことが好ましい。本明細書において、繰り返し単位の組合せやその含有率の異なる二種以上の共重合体を樹脂組成物中に含んでいる場合には、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーを構成する繰り返し単位は、それらの全ての共重合体の全繰り返し単位として表される。また、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーを構成する各繰り返し単位の含有率は、二種以上の各共重合体の繰り返し単位の組合せ、その含有率および分子量を考慮して算出される平均値として表される。

[0028] 例えば、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーは、全繰り返し単位の合計量に対して、下記式（１）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位（１）と称する場合がある）が０～２５ｍｏｌ％、下記式（２）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位（２）と称する場合がある）が２５～９０ｍｏｌ％、下記式（３）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位（３）と称する場合がある）が０．１～４０ｍｏｌ％、および下記式（４）で表される繰り返し単位（以下、繰り返し単位（４）と称する場合がある）が０．１～４０ｍｏｌ％であってもよい。

－Ｏ－Ａｒ^{1}－ＣＯ－　　（１）

－Ｏ－Ａｒ^{2}－ＣＯ－　（２）

－ＣＯ－Ａｒ^{3}－ＣＯ－　（３）

－Ｏ－Ａｒ^{4}－Ｏ－　（４）

（式中、Ａｒ^{1}は１，４－フェニレン基であり、Ａｒ^{2}は２，６－ナフチレン基であり、Ａｒ^{3}は、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基および２，６－ナフチレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、Ａｒ^{4}は、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基および４，４’－ビフェニリレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}、Ａｒ^{3}およびＡｒ^{4}の芳香環の水素原子は、それぞれ独立して、C_{1-3}アルキル基、ハロゲン原子およびフェニル基からなる群から選択される少なくとも一種で置換されていてもよい。）

[0029] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーが繰り返し単位（１）を含む場合、繰り返し単位（１）の含有率は、全繰り返し単位の合計量に対して、好ましくは０．１～２５ｍｏｌ％であってもよく、より好ましくは１～２０ｍｏｌ％であってもよい。

[0030] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーにおける繰り返し単位（２）の含有率は、全繰り返し単位の合計量に対して、好ましくは２５～８０ｍｏｌ％であってもよく、より好ましくは３０～７５ｍｏｌ％であってもよい。

[0031] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーにおける繰り返し単位（３）の含有率は、全繰り返し単位の合計量に対して、好ましくは０．１～３７．５ｍｏｌ％、より好ましくは１～３５ｍｏｌ％であってもよく、さらに好ましくは５～３０ｍｏｌ％であってもよい。

[0032] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーにおける繰り返し単位（４）の含有率は、全繰り返し単位の合計量に対して、好ましくは０．１～３７．５ｍｏｌ％、より好ましくは１～３５ｍｏｌ％であってもよく、さらに好ましくは５～３０ｍｏｌ％であってもよい。

[0033] 熱可塑性液晶ポリマーの分子量を高くしやすくして力学物性を向上させる観点からは、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーにおいて、繰り返し単位

（３）と繰り返し単位（４）とのモル比は、（３）／（４）として、９５／１００～１００／９５であってもよく、好ましくは９８／１００～１００／９８、より好ましくは９９／１００～１００／９９、さらに好ましくは１００／１００であってもよい。

[0034] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーは、誘電正接を低減する観点から、ナフタレン骨格を繰り返し単位として有することが好ましい。例えば、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーにおける２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の合計量は、全繰り返し単位の合計量に対して、４０ｍｏｌ％以上であってもよく、好ましくは５０ｍｏｌ％以上、より好ましくは６０ｍｏｌ％以上であってもよい。また、融点を調整し、溶融成形性を向上させる観点から、９５ｍｏｌ％以下であってもよく、好ましくは９０ｍｏｌ％以下、より好ましくは８５ｍｏｌ％以下であってもよい。２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位としては、繰り返し単位（２）（６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸に由来する繰り返し単位）およびＡｒ^{3}が２，６－ナフチレン基である繰り返し単位（３）（２，６－ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位）が好ましい。

[0035] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーにおいて、各繰り返し単位（１）～（４）は、それぞれ二種以上が含まれていてもよい。各繰り返し単位の上記含有率は、各繰り返し単位に該当する全ての繰り返し単位の含有率を表し、例えば、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーに繰り返し単位（３）として、Ａｒ^{3}が１，４－フェニレン基である繰り返し単位、および２，６－ナフチレン基である繰り返し単位の二種を含んでいる場合、繰り返し単位（３）の含有率は、それらの合計含有率を表す。

[0036] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーは、繰り返し単位（３）を二種以上、および／または繰り返し単位（４）を二種以上含んでいてもよい。

[0037] 樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーは、繰り返し単位（１）～（４）以外の繰り返し単位を有してもよいが、繰り返し単位（１）～（４）の合計含有率が、全繰り返し単位の合計量に対して、例えば、９５ｍｏｌ％以上であ

ってもよく、好ましくは９８ｍｏｌ％以上、より好ましくは９９ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0038] 熱可塑性液晶ポリマーは、公知の重縮合法により合成することができる。重縮合に供する単量体として、各種芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン等を用いてもよく、これらの単量体末端を活性化したヒドロキシ基のアシル化物や、カルボキシル基のエステル化物、酸ハロゲン化物、酸無水物などのカルボン酸誘導体を用いてもよい。

[0039] 重縮合は種々の重合触媒の存在下で行ってもよく、例えば、有機スズ系触媒（ジアルキルスズ酸化物等）、アンチモン系触媒（三酸化アンチモン等）、チタン系触媒（二酸化チタン等）、カルボン酸のアルカリ金属塩類またはアルカリ土類金属塩類（酢酸カリウム等）、ルイス酸塩（BF_3等）、有機化合物触媒（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン、１－メチルイミダゾール等）等が挙げられる。

[0040] 重縮合を溶融重合により行った後、固相重合を行ってもよい。固相重合は、溶融重合工程により得られたポリマーを抜き出し、それを粉砕して粉末状またはフレーク状、または押出機で造粒しペレット状にした後、真空下、または窒素等の不活性雰囲気下において、固相状態で熱処理する方法等により行うことができる。

[0041] ［樹脂組成物］

樹脂組成物は、５ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１５以下であり、かつ複素粘度η*の減少率が２０％以下である。このような樹脂組成物は、高周波帯域において優れた誘電特性を有しながら、膜厚斑が低減されたフィルムを成形することが可能である。

[0042] 本発明において発明者らは、従来の、高周波帯域における誘電正接が低い熱可塑性液晶ポリマーをフィルム成形した場合、得られるフィルムは膜厚斑を生じやすいという課題を見出した。この原因としては、従来技術における低誘電正接の熱可塑性液晶ポリマーは分子鎖方向の分極が弱い傾向にあり、

そのような熱可塑性液晶ポリマーの分子鎖の配向や配列が揃う領域である液晶ドメインは、製膜時のせん断下において安定性が低くなることから、成形されるフィルムの外観欠陥として膜厚斑が発生するものと考えられる。このように、高周波帯域において低誘電正接を示す熱可塑性液晶ポリマーの特性は、フィルム製膜においては不利に働くという、トレードオフの関係が見出された。本発明者らは、熱可塑性液晶ポリマーのせん断下における液晶ドメインの安定性が複素粘度η*の減少率と相関することを見出し、熱可塑性液晶ポリマーを含む樹脂組成物における複素粘度η*の減少率を特定の範囲に制御することにより、高周波帯域において低い誘電正接を示しながら、せん断下においても液晶ドメインの安定性が高く、膜厚斑を低減したフィルムを成形可能な樹脂組成物を見出した。

[0043] 樹脂組成物は、５ＧＨｚにおける誘電正接が、好ましくは０．００１４以下、より好ましくは０．００１３以下、さらに好ましくは０．００１２以下、さらにより好ましくは０．００１１以下、特に好ましくは０．００１０以下、特により好ましくは０．０００９以下であってもよい。また、５ＧＨｚにおける誘電正接は低いほどよく、その下限値は特に限定されないが、例えば、０．０００１以上であってもよい。本明細書において、樹脂組成物の誘電正接は、フィルム形状（またはシート形状）の試料を測定対象とし、面内の一方向（Ｘ方向）と、それに対する面内の直交方向（Ｙ方向）について測定され、Ｘ方向およびＹ方向の平均値として算出される値であり、具体的には、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。対象がフィルム形状ではない場合には、フィルム形状に成形することにより試料を作製し（例えば、熱プレス等）、樹脂組成物の誘電正接を測定することができる。

[0044] 樹脂組成物は、複素粘度η*の減少率が、好ましくは１９％以下、より好ましくは１８％以下、さらに好ましくは１５％以下、さらにより好ましくは１０％以下であってもよい。また、複素粘度η*の減少率の下限値は特に限定されず、例えば、０．１％以上であってもよく、０．２％以上であってもよい

。本明細書において、複素粘度η*の減少率は、回転式レオメータを用いて、プレート直径２５ｍｍ、ギャップ間距離０．９ｍｍのパラレルプレート測定において、測定温度：樹脂組成物に含まれる熱可塑性液晶ポリマーに由来する吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、歪：３．０％、周波数１ｒａｄ／ｓおよび１００ｒａｄ／ｓでの各測定時のＳｏａｋ　ｔｉｍｅ：０．０秒、周波数１００ｒａｄ／ｓでの測定時のＳａｍｐｌｉｎｇ　ｉｎｔｅｒｖａｌ：５．０秒／ｐｔの条件下、以下の操作により測定される値である。すなわち、まず、装置内温度が上記測定温度に到達してから５分間予備加熱し、次いで、周波数１ｒａｄ／ｓで１２分間測定した後、周波数１００ｒａｄ／ｓに切り替えた時点の複素粘度η^*_X、および切り替えてから７分後の複素粘度η^*_Yを測定することにより、複素粘度η*の減少率は（$\eta^*_X-\eta^*_Y$）／$\eta^*_X\times100$として算出される値である。

[0045] また、吸熱ピーク温度Tm_1は、樹脂組成物の示差走査熱量測定において、２５℃から４００℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で昇温した際に現れる、樹脂組成物に含まれる熱可塑性液晶ポリマーに由来する吸熱ピークの温度をいう。なお、「吸熱ピークの温度」とは吸熱ピークの頂点の温度である。なお、サンプルにおいて熱可塑性液晶ポリマー由来の吸熱ピークが複数観測される場合は、該サンプルにおいて重量比率の最も大きい熱可塑性液晶ポリマーに由来する吸熱ピーク温度をTm_1とする。また、サンプルにおいて熱可塑性液晶ポリマー由来の吸熱ピークが複数観測され、かつそれぞれの吸熱ピークに帰属される複数の熱可塑性液晶ポリマーの重量比率がそれぞれ等しい量含まれるような場合は、最も温度が低い吸熱ピーク温度をTm_1とする。吸熱ピーク温度Tm_1は、例えば、２６０～３７０℃の範囲であってもよく、好ましくは２８０～３６０℃の範囲、より好ましくは２９０～３５０℃の範囲であってもよい。

[0046] 樹脂組成物は、溶融成形性の観点から、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００sec^{-1}、予備加熱時間５分間の条件で測

定される溶融粘度が３０～１２０Ｐａ・ｓであってもよい。また、樹脂組成物の溶融粘度は、好ましくは３５～８０Ｐａ・ｓ、より好ましくは４０～７０Ｐａ・ｓ、さらに好ましくは４２～６５Ｐａ・ｓであってもよい。この値が高すぎれば溶融成形工程において溶融樹脂の滞留が生じる場合があり、低すぎると製膜時に十分な溶融張力を発現しない場合がある。溶融粘度は、後述する実施例に記載した方法により測定される値である。

[0047] 樹脂組成物は、溶融成形性の観点から、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００ｓｅｃ$^{-1}$、予備加熱時間５分間の条件で測定される溶融粘度をＸ（Ｐａ・ｓ）とし、その後、同温度でバレル内で３０分間静置させた後に、同温度、同せん断速度の条件で測定される溶融粘度をＹ（Ｐａ・ｓ）とした場合、それらの比Ｙ／Ｘが１．３０以下であってもよい。溶融粘度の比Ｙ／Ｘが大きすぎる場合、樹脂組成物が加熱されることによって増粘してしまうため、溶融成形の際に樹脂組成物の溶融物が滞留し、溶融成形性に劣る傾向にある。樹脂組成物の溶融粘度の比Ｙ／Ｘは、好ましくは１．２５以下、より好ましくは１．２０以下であってもよい。また、樹脂組成物の溶融粘度の比Ｙ／Ｘの下限値は特に限定されないが、例えば、１．００以上であってもよい。

[0048] 樹脂組成物は、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、キャピラリー出口からテンションプーリーの中心位置までの距離２００ｍｍで、吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００ｓｅｃ$^{-1}$、予備加熱時間５分間の条件で、引き取り速度３０ｍ／ｍｉｎで引っ張った際のメルトテンションが０．００２Ｎ以上であってもよい。メルトテンション（溶融張力）が低すぎる場合、Ｔダイを用いたフィルム成形時にドローレゾナンスが起こったり、インフレーション成形時にバブルが不安定になったりする等、溶融成形における製膜トラブルに繋がる可能性がある。樹脂組成物のメルトテンションは、好ましくは０．００３Ｎ以上、より好ましくは０．００４Ｎ以上であってもよい。また、樹脂組成物の

メルトテンションの上限は特に限定されないが、例えば、０．０１Ｎ以下であってもよい。

[0049] 樹脂組成物は、耐熱性の観点から、示差走査熱量計を用いて、１回目の昇温時の吸熱ピーク温度Tm_1と６回目の昇温時の吸熱ピーク温度Tm_6との差Tm_1-Tm_6が１２℃以下であってもよい。これらの吸熱ピーク温度は、樹脂組成物の示差走査熱量測定において、２５℃から４００℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４００℃到達後２分間保持する昇温条件、およびその後、４００℃から２５℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で降温し、２５℃到達後２分間保持する降温条件による昇温と降温のサイクルを６回繰り返した際に、１回目の昇温時の吸熱ピークの温度をTm_1（℃）、６回目の昇温時の吸熱ピークの温度をTm_6（℃）としている。吸熱ピーク温度の差Tm_1-Tm_6は、昇降温サイクルによる熱履歴で熱可塑性液晶ポリマーの融点を意味する吸熱ピーク温度がどの程度下がっているかを示す指標であり、これが大きすぎる場合、加熱によって熱可塑性液晶ポリマーのエステル交換が生じていることが予想され、熱履歴により耐熱性が劣る傾向にある。吸熱ピーク温度の差Tm_1-Tm_6は、好ましくは１０℃以下、より好ましくは９℃以下、さらに好ましくは８℃以下であってもよい。

[0050] 樹脂組成物は、誘電正接および複素粘度η^*の減少率が特定の範囲にある限り限定されないが、例えば、粒子状物を含んでいてもよい。本明細書において、粒子状物とは、樹脂組成物中に主成分として含有されている所定の組成（繰り返し単位の組合せおよびその含有率）を有する熱可塑性液晶ポリマーのマトリックスに対して、室温で相溶せずに分散して存在する成分をいう。粒子状物の形状は特に限定されず、球状、円柱状、ハニカム状、繊維状、不定形状等どのような粒子形状で存在していてもよい。粒子状物は、主成分として含有する熱可塑性液晶ポリマーのマトリックス中に分散していることを確認できればよく、例えば、粒子状物の平均粒子径は、５０μｍ以下であってもよく、好ましくは３０μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下であってもよく、また、下限値は特に限定されないが、例えば、０．０１μｍ以上で

あってもよい。粒子状物の平均粒子径は、電子顕微鏡（例えば、ＳＥＭ）での画像解析法によるマトリックス中に分散した粒子状物の最大径の平均値として算出される。粒子状物には、後述の添加材料だけでなく、主成分として含有する熱可塑性液晶ポリマーとは組成の異なる粒子状の熱可塑性液晶ポリマーも該当し得る。なお、本明細書において、「主成分」とは、樹脂組成物中に最も多い含有量で含まれている成分をいう。また、粒子状物として熱可塑性液晶ポリマーを含んでいる場合でも、上述のように、樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマーの繰り返し単位およびその含有率については、主成分および粒子状物で区別することなく、樹脂組成物中に含まれる全ての熱可塑性液晶ポリマーの全繰り返し単位およびその含有率の平均値で表される。

[0051] 樹脂組成物は、誘電正接および複素粘度η*の減少率が特定の範囲にある限り限定されないが、例えば、添加材料を含んでいてもよい。添加材料は、熱可塑性液晶ポリマー以外の成分であり、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物および液晶性オリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。添加材料は、熱可塑性樹脂および無機化合物からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0052] 熱可塑性樹脂としては、上述の熱可塑性液晶ポリマー以外の熱可塑性樹脂であれば特に限定されないが、例えば、非晶性ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。なお、非晶性ポリアリレート系樹脂は、二価フェノールと芳香族ジカルボン酸との重縮合による非晶性の芳香族系ポリエステルをいい、例えば、ビスフェノールＡとテレフタル酸およびイソフタル酸との共重合体等が挙げられる。また、フッ素系樹脂は、分子鎖にフッ素原子を有するポリマーをいい、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体（ＰＦＡ）等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂のうち、非晶性ポリアリレ

ート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂およびフッ素系樹脂が好ましい。

[0053] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化性ポリイミド系樹脂、ビスマレイミド系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、熱硬化性ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。

[0054] 無機化合物としては、シリカ（酸化ケイ素）、アルミナ（酸化アルミニウム）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、チタン酸バリウム、ガラス、マイカ、タルク等が挙げられる。これらの無機化合物のうち、好ましくはシリカおよび酸化チタンからなる群から選択される少なくとも一種であってもよく、より好ましくはシリカであってもよい。

[0055] また、無機化合物は、無機粒子として含まれていることが好ましい。無機粒子のメジアン径が０．０１～１０μｍであってもよく、好ましくは０．０３～５μｍ、より好ましくは０．０５～１μｍであってもよい。本明細書において、無機粒子のメジアン径は、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布における積算値５０％になる粒子径を示す。

[0056] 樹脂組成物は、メジアン径の異なる二種以上の無機粒子を含んでいてもよい。メジアン径の異なる無機粒子は、同じ種類でメジアン径の異なる無機粒子であってもよいし、異なる種類でメジアン径の異なる無機粒子であってもよい。

[0057] 液晶性オリゴマーは、上述の熱可塑性液晶ポリマーで例示した各種繰り返し単位から選択された繰り返し単位から構成される１０量体以下のオリゴマーを指し、上述の原料化合物（モノマー）の重縮合など公知の重合方法により作製される。１０量体以下とは、１分子中の繰り返し単位の数が合計で１０以下であることを意味する。

[0058] 樹脂組成物は、添加材料を二種以上含んでいてもよい。添加材料は、化学構造の異なる二種以上を用いることができ、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物または液晶性オリゴマーのそれぞれから二種以上を用い

てもよいし（例えば、熱可塑性樹脂を二種以上、無機化合物を二種以上等）、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物および液晶性オリゴマーからなる群から少なくとも二種以上を用いてもよい（例えば、熱可塑性樹脂を一種以上および無機化合物を一種以上、熱可塑性樹脂を一種以上および熱硬化性樹脂を一種以上等）。

[0059] 樹脂組成物は、用いる添加材料とその含有量によって誘電正接および複素粘度η*の減少率を調整することができるが、例えば、熱可塑性液晶ポリマーと添加材料との重量比率（熱可塑性液晶ポリマー／添加材料）が６３．０／３７．０～９４．９／５．１の範囲であってもよく、好ましくは６６．０／３４．０～９４．５／５．５、より好ましくは７２．０／２８．０～９３．０／７．０であってもよい。本明細書において、樹脂組成物が添加材料を二種以上含んでいる場合は、この重量比率は全ての添加材料の合計量によって算出される。

[0060] 一実施態様では、樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマーおよび無機化合物を含んでいてもよい。無機化合物は、上述の無機化合物を用いることができ、無機粒子を用いることが好ましく、例えば、シリカ粒子および酸化チタン粒子からなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。また、これらの無機粒子にはメジアン径の異なる二種以上を用いてもよく、例えば、樹脂組成物は、メジアン径の異なるシリカ粒子および酸化チタン粒子を含んでいてもよく、また、メジアン径の異なる二種以上のシリカ粒子を含んでいてもよい。

[0061] 別の実施態様では、樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマーおよび熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂は、上述の熱可塑性樹脂を用いることができ、非晶性ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂およびフッ素系樹脂からなる群から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0062] また、樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂粒子として含んでいてもよく、例えば、フッ素系樹脂粒子を含んでいてもよい。

[0063] また、別の実施態様では、樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマー、熱可塑性樹脂および無機化合物を含んでいてもよい。例えば、樹脂組成物は、熱可塑性樹脂として非晶性ポリアリレート系樹脂およびポリフェニレンエーテル系樹脂からなる群から選択される少なくとも一種を含み、無機化合物としてシリカを含んでいてもよい。

[0064] 樹脂組成物は、組成の異なる二種以上の熱可塑性液晶ポリマーを含んでいてもよい。例えば、樹脂組成物は、主成分としての熱可塑性液晶ポリマー以外の成分として、粒子状物としての熱可塑性液晶ポリマーを含んでいてもよい。

[0065] 樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマーおよび無機化合物を含んでいる場合、熱可塑性液晶ポリマーと無機化合物との重量比率（熱可塑性液晶ポリマー／無機化合物）が６６．０／３４．０～９６．０／４．０の範囲であってもよく、好ましくは８０．０／２０．０～９４．９／５．１、より好ましくは９０．０／１０．０～９４．０／６．０であってもよい。

[0066] 樹脂組成物中の無機化合物の含有率は、樹脂組成物中の固形分重量に対して、０～３０重量％であってもよく、好ましくは１～１５重量％、より好ましくは４．５～９．５重量％であってもよい。

[0067] 樹脂組成物は、熱可塑性液晶ポリマーおよび熱可塑性樹脂を含んでいる場合、熱可塑性液晶ポリマーと熱可塑性樹脂との重量比率（熱可塑性液晶ポリマー／熱可塑性樹脂）が６０．０／４０．０～９６．０／４．０の範囲であってもよく、好ましくは６３．０／３７．０～９４．９／５．１、より好ましくは６５．０／３５．０～９４．０／６．０であってもよい。

[0068] 樹脂組成物中の熱可塑性樹脂の含有率は、樹脂組成物中の固形分重量に対して、０～３７重量％であってもよく、好ましくは３～３０重量％、より好ましくは５～２８重量％であってもよい。

[0069] 樹脂組成物中の無機化合物および熱可塑性樹脂の合計含有率は、樹脂組成物中の固形分重量に対して、４～３７重量％であってもよく、好ましくは５～３０重量％、より好ましくは６～２０重量％であってもよい。

[0070] ［樹脂組成物の製造方法］

樹脂組成物は、上述の熱可塑性液晶ポリマーと添加材料とを公知の方法で混合することにより製造することができる。樹脂組成物は、組成の異なる二種以上の熱可塑性液晶ポリマーを混合することにより製造してもよい。また、これらの熱可塑性液晶ポリマーは溶融重合により得られた後、固相重合により重合度を調整した熱可塑性液晶ポリマーを混合してもよい。

[0071] 樹脂組成物は、上述の熱可塑性液晶ポリマーや添加材料等の原料を押出機で溶融混練することにより製造してもよい。溶融混練のために用いる押出機に特に制限はないが、例えば、単軸押出機、二軸押出機および多軸押出機等が挙げられる。これらの中でも、樹脂組成物中に副成分（例えば、添加材料）を均一分散させる観点から二軸押出機が好ましい。

[0072] 押出機のＬ／Ｄは、原料成分を均一混合させる観点から、１０～１００であることが好ましく、１５～８０であることがより好ましく、２０～６０であることが更に好ましい。Ｌ／Ｄが１０以上の場合、更に良好な混練状態を得やすくなる。また、Ｌ／Ｄが１００以下であると、混練時のせん断発熱を低減でき、樹脂組成物中の各成分の熱分解を抑制できる。なお、Ｌ［単位：ｍｍ］は押出機が有するシリンダーの長さ、Ｄ［単位：ｍｍ］は押出機が有するシリンダーの内径である。

[0073] 押出機は、１個以上の開放ベント部を備えることが好ましい。このような押出機を用いることで、開放ベント部から分解物や揮発成分を吸引することができ、得られる樹脂組成物の品質を向上できる。開放ベント部から分解物等を吸引するために、例えば、開放ベント部を減圧状態にすることが好ましい。減圧する場合、その圧力は、０．１～９０ｋＰａであることが好ましく、０．３～８０ｋＰａであることがより好ましく、０．５～５０ｋＰａであることが更に好ましく、０．７～１０ｋＰａであることが特に好ましい。開放ベント部の圧力が９０ｋＰａ以下であることで、分解物や揮発成分の残存量を低減できる。また、開放ベント部の圧力が０．１ｋＰａ以上であることで、樹脂組成物の生産性を向上させることができる。

[0074] 押出機には、所望の樹脂組成物の形状に応じて公知のダイを接続することができる。例えばストランドダイを接続し、押し出された樹脂組成物を所望の長さで切断することで粒状又は柱状の樹脂組成物が得られる。

[0075] 樹脂組成物の原料の押出機への供給方法は、特に限定されず、全てを合わせて重量フィーダーから原料供給ホッパーへ供給してもよいし、各々又は一部の原料を合わせて２台以上の重量フィーダーを用いて原料供給ホッパーへ供給してもよい。原料の一部、あるいは全てを混合して予備混合品を製造する場合は、その製造方法に特に制限はなく、例えば、公知のタンブラーミキサーやヘンシェルミキサー等の混合機を用いて混合することができる。

[0076] 押出機のスクリュー構成の一例として、樹脂組成物の原料や混練物を搬送するフルフライトスクリューセグメントを備える搬送部と、樹脂組成物の原料を混練するニーディングディスク（順送り、中立、逆送り等あり）や溶融樹脂の送り方向が逆のスクリューセグメント（螺旋の巻き方向が逆のスクリューセグメント、逆フライト）を備える混練部と、を有するものが挙げられる。樹脂組成物中に副成分（例えば、添加材料）を均一分散させる観点から、混練部を１又は２以上有することが好ましい。また、搬送部は、二軸押出機ヘッド部での樹脂圧の上昇を避けるために、樹脂組成物の混練物をダイ部等へ搬送する混練部の後方に設置されていることが好ましい。

[0077] 樹脂組成物の劣化を防ぐ観点から、押出機内に不活性ガスを通じながら溶融混練されてもよい。

[0078] 異物を除去するため押出機の後方にポリマーフィルターが設置されていてもよい。ポリマーフィルターとしては、例えばキャンドル型ポリマーフィルター、リーフディスク型ポリマーフィルター等が挙げられる。

[0079] ［フィルム］

上述の樹脂組成物は、フィルムの成形に好適に用いることができる。フィルムは、樹脂組成物を押出成形することにより製造することができる。押出成形法としては任意の方法のものが使用されるが、周知のＴダイ法、インフレーション法等が工業的に有利である。特にインフレーション法では、フィ

ルムの機械軸方向（以下、ＭＤ方向と略す）だけでなく、これと直交する方向（以下、ＴＤ方向と略す）にも応力が加えられ、ＭＤ方向、ＴＤ方向に均一に延伸できることから、ＭＤ方向とＴＤ方向における分子配向性、誘電特性などを制御したフィルムが得られる。

[0080] また、フィルムには、押出成形した後に、必要に応じて延伸を行ってもよい。延伸方法自体は公知であり、二軸延伸、一軸延伸のいずれを採用してもよいが、分子配向度を制御することがより容易であることから、二軸延伸が好ましい。また、延伸は、公知の一軸延伸機、同時二軸延伸機、逐次二軸延伸機等が使用できる。

[0081] 押出成形では、配向を制御するために、延伸処理を伴ってもよく、例えば、Ｔダイ法による押出成形では、Ｔダイから押出した溶融体シートを、熱可塑性液晶ポリマーフィルムのＭＤ方向だけでなく、これとＴＤ方向の双方に対して同時に延伸して製膜してもよいし、またはＴダイから押出した溶融体シートを一旦ＭＤ方向に延伸し、ついでＴＤ方向に延伸して製膜してもよい。

[0082] また、インフレーション法による押出成形では、リングダイから溶融押出された円筒状シートに対して、所定のドロー比（ＭＤ方向の延伸倍率に相当する）およびブロー比（ＴＤ方向の延伸倍率に相当する）で延伸して製膜してもよい。

[0083] このようにして得られるフィルムは、上述の樹脂組成物で構成される。上述の樹脂組成物は、複素粘度η*の減少率が特定の範囲で低いため、せん断下における液晶ドメインの安定性が高く、膜厚斑を低減したフィルムを成形することが可能である。例えば、フィルムは、フィルム幅方向において、連続厚み計における厚みの変動係数が１．９０％以下であってもよく、好ましくは１．８０％以下、より好ましくは１．７５％以下、さらに好ましくは１．７０％以下、さらにより好ましくは１．４０％以下、特に好ましくは１．３０％以下であってもよい。本明細書において、厚みの変動係数は、フィルム幅方向における厚みの測定値データによって厚み標準偏差／厚み平均値×１

００で算出され、後述の実施例に記載した方法により測定される。

[0084] フィルムの厚みは、用途に応じて適宜設定することができ、例えば、１～５００μｍの広い範囲から選択可能であるが、回路基板の絶縁層の材料に用いることを考慮すると、好ましくは５～２００μｍであってもよく、より好ましくは１０～１５０μｍであってもよい。

[0085] フィルムは、融点（Ｔｍ）が２６０～３７０℃の範囲であってもよく、好ましくは２８０～３６０℃の範囲、より好ましくは２８５～３５０℃の範囲であってもよい。なお、フィルムの融点は、示差走査熱量計を用いて、フィルムサンプルを２５℃から２０℃／ｍｉｎの速度で昇温した際に現れる熱可塑性液晶ポリマー由来の吸熱ピークの温度をフィルムの融点Ｔｍとする。

[0086] ［金属張積層板］

上述のフィルムは、その少なくとも一方の表面に金属層が接合された金属張積層板に用いることができる。金属張積層板は、フィルムの一方の面に金属層を有する片面金属張積層板であってもよく、またはフィルムの両面に金属層を有する両面金属張積層板であってもよい。金属張積層板は、フィルムと金属層とが接着層（例えば、接着剤）を介して積層されていてもよいが、回路基板製造材料として厚さを薄くする観点から、フィルムと金属層とが接着層を介することなく直接積層された金属張積層板であることが好ましい。

[0087] 金属張積層板は、上述のフィルムに対して、熱圧着により金属箔を接着させて金属層を形成してもよく、スパッタリング、蒸着、無電解めっき等により金属層を形成させてもよく、金属箔に樹脂組成物をキャストすることにより製造してもよい。

[0088] 金属層を形成する金属としては、特に制限はなく、例えば、金、銀、銅、鉄、すず、ニッケル、アルミニウム、クロムまたはこれらの合金金属等であってもよい。これらの金属には、２０００質量ｐｐｍ以下で他の金属種が含まれていてもよく、不可避不純物が存在していてもよい。

[0089] 金属層として金属箔を用いる場合、例えば、上記金属で形成される金属箔であってもよく、導電性、取り扱い性、およびコスト等の観点から、銅箔や

ステンレス箔が好ましい。銅箔としては、圧延法や電解法によって製造されるものを使用することができる。また、金属箔には、本発明の金属張積層体の高周波特性を損なわない範囲で、通常施される粗化処理等の表面処理が行われていてもよい。

[0090] スパッタリング法または蒸着法では、金属をスパッタリングまたは蒸着することにより金属部分を接触させ、両者を接着する工程が行われる。スパッタリング法または蒸着法は、回路基板製造の分野では公知の方法である。スパッタリング用または蒸着用の金属としては、例えば、銅、アルミニウム、金、すず、クロム等が挙げられる。

[0091] 無電解めっき法では、金属イオンを含む溶液から金属を析出させることにより両者を接着する工程が行われる。無電解めっき法は、非導電性材料（プラスチックやセラミック等）にめっき製品の製造分野で公知の方法であり、金属としては、銅、ニッケル、コバルト、金、すず、クロム等が挙げられる。

[0092] 金属張積層板は、電気・電子分野や、事務機器・精密機器分野、パワー半導体分野等において用いられる部品、例えば、回路基板材料として有効に用いることができる。

[0093] ［回路基板］

上述の樹脂組成物は、それを含む絶縁層と導体層とを少なくとも備える回路基板に用いることができる。例えば、上述のフィルムに対して、表面上に導体パターンを形成することにより回路基板を製造することができる。また、上述の金属張積層板に対して、金属層を配線回路加工することにより回路基板を製造することができる。回路加工方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、サブトラクティブ法により、フィルム上の金属層をエッチング加工して回路を形成してもよい。

[0094] 導体層は、例えば、少なくとも導電性を有する金属から形成され、この導体層に公知の回路加工方法を用いて回路が形成される。導体層を形成する導体としては、導電性を有する各種金属、例えば、金、銀、銅、鉄、すず、ニ

ッケル、アルミニウム、クロムまたはこれらの合金金属等であってもよい。

[0095] 回路基板は、各種高周波回路基板として用いることが可能である。また、回路基板は、半導体素子（例えば、ＩＣチップ）を搭載している回路基板（または半導体素子実装基板）であってもよい。また、回路基板は、誘電正接が低く制御されているため、各種伝送線路、例えば、同軸線路、ストリップ線路、マイクロストリップ線路、コプレナー線路、平行線路などの公知または慣用の伝送線路に用いてもよいし、アンテナ（例えば、マイクロ波またはミリ波用アンテナ）に用いてもよい。また、回路基板は、アンテナと伝送線路が一体化したアンテナ装置に用いてもよい。例えば、各種センサ、特に車載レーダに用いてもよい。

[0096] アンテナとしては、導波管スロットアンテナ、ホーンアンテナ、レンズアンテナ、プリントアンテナ、トリプレートアンテナ、マイクロストリップアンテナ、パッチアンテナ等のミリ波やマイクロ波を利用するアンテナが挙げられる。

実施例

[0097] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例においては、下記の方法により各種物性を測定した。

[0098] ［吸熱ピーク温度］

示差走査熱量計（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製「ＤＳＣ　Ｑ２０００」）を用いて、樹脂組成物５．０ｍｇを試料容器に入れ、下記昇降温条件で昇温と降温のサイクルを６回繰り返した。その際に、１回目の昇温時の熱可塑性液晶ポリマー由来の吸熱ピークの温度をTm_1（℃）、６回目の昇温時の熱可塑性液晶ポリマー由来の吸熱ピークをTm_6（℃）とした。それらの値よりTm_1-Tm_6（℃）を算出した。

（昇降温条件）

・昇温条件：２５℃から４００℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４００℃到達後２分間保持

・降温条件：４００℃から２５℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で降温し、２５℃到達後２分間保持

[0099] ［フィルム融点］

示差走査熱量計（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製「ＤＳＣ　Ｑ２０００」）を用いて、実施例および比較例で得られたフィルムから所定の大きさをサンプリングして試料容器に入れ、２５℃から４００℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で昇温した際に現れる吸熱ピークの温度をフィルムの融点Ｔｍとした。

[0100] ［誘電正接］

実施例および比較例で得られたフィルムを、ＭＤ方向にカットし、長さ８ｃｍ、幅２ｍｍのサンプル片を得た。ＴＤ方向についても同様に切り出し、長さ８ｃｍ、幅２ｍｍのサンプル片を得た。誘電正接測定は周波数５ＧＨｚで空洞共振器摂動法により実施した。ネットワークアナライザ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ社製「Ｅ８３６２Ｂ」）に５ＧＨｚの空洞共振器（（株）関東電子応用開発製）を接続し、空洞共振器に上記のサンプル片を挿入し、２５℃で測定を行い、ＭＤ方向およびＴＤ方向の誘電正接を測定し、それらの平均値を誘電正接として算出した。

[0101] ［複素粘度η*の減少率］

（サンプル作製方法）

実施例、比較例で得られた樹脂組成物をTm_1＋１５～Tm_1＋３０℃（Tm_1は、上記で測定した、１回目の昇温時の熱可塑性液晶ポリマー由来の吸熱ピーク温度を示す）の条件で、圧力１００ｋｇ／ｃｍ^{2}で熱プレスを行い、厚み０．９ｍｍ、縦１０ｃｍ、横１０ｃｍの１０ｃｍ角シートを得た。次いで、得られたシートを、直径２５ｍｍの円板状に打ち抜き、測定用サンプルを得た。

[0102] （測定方法）

回転式レオメータ（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製「ＡＲＥＳ－Ｇ２」）を用いて、プレート直径２５ｍｍのパラレルプレー

トに測定用サンプルをセットし、ギャップ間距離：０．９ｍｍ、測定温度：上記で得られた樹脂組成物の吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、歪：３．０％、周波数１ｒａｄ／ｓおよび１００ｒａｄ／ｓでの各測定時のＳｏａｋ　ｔｉｍｅ：０．０秒、周波数１００ｒａｄ／ｓでの測定時のＳａｍｐｌｉｎｇ　ｉｎｔｅｒｖａｌ：５．０秒／ｐｔの条件下において、以下の操作により測定を行った。まず、装置温度が上記測定温度に到達してから５分間予備加熱した。次いで、周波数１ｒａｄ／ｓで１２分間測定した後、周波数１００ｒａｄ／ｓに切り替え、測定を続けた。周波数１００ｒａｄ／ｓに切り替えた時点の複素粘度をη^*_Xとし、切り替えてから７分後の複素粘度をη^*_Yとした。複素粘度η^*の減少率（％）を（$\eta^*_X-\eta^*_Y$）／η^*_X×１００から算出した。

[0103] ［溶融粘度］

実施例、比較例で得られた樹脂組成物を、真空乾燥機を用いて、１４０℃、減圧度１．４ｋＰａで１６時間乾燥した。キャピラリーレオメータ（株式会社東洋精機製作所製「キャピログラフ（登録商標）Ｆ－２」；バレル径１５ｍｍ）を用いて、樹脂組成物をバレル内に投入し、キャピラリー径：１．０ｍｍ、キャピラリー長：２０ｍｍ、測定温度：上記で得られた樹脂組成物の吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃の条件下において、以下の操作により測定を行った。バレル内温度が上記測定温度に到達してから５分間バレル内で予備加熱した後、上記測定温度、せん断速度１０００sec^{-1}の条件で溶融粘度を測定し、この溶融粘度をＸ（Ｐａ・ｓ）とした。

[0104] 上記溶融粘度Ｘを測定後、ピストンを停止させ、３０分間バレル内に溶融樹脂を静置させた後、同温度、同せん断速度の条件で溶融粘度を測定し、この溶融粘度をＹ（Ｐａ・ｓ）とした。溶融粘度の比Ｙ／Ｘを算出した。

[0105] ［メルトテンション］

実施例、比較例で得られた樹脂組成物を、真空乾燥機を用いて、１４０℃、減圧度１．４ｋＰａで１６時間乾燥した。キャピラリーレオメータ（株式会社東洋精機製作所製「キャピログラフ（登録商標）Ｆ－２」；バレル径１

５ｍｍ）を用いて、樹脂組成物をバレル内に投入し、キャピラリー径：１．０ｍｍ、キャピラリー長：２０ｍｍ、測定温度：上記で得られた樹脂組成物の吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、キャピラリー出口からテンションプーリーの中心位置までの距離：２００ｍｍの条件下において、以下の操作により測定を行った。バレル内温度が上記測定温度に到達してから５分間バレル内で予備加熱した後、上記測定温度、ピストンスピード３３．３３ｍｍ／ｍｉｎ(せん断速度１０００sec^{-1})の条件で、引き取り速度を２５ｍ／ｍｉｎから、引き取り速度の加速度０．０２７７８m/s^2で上昇させながら５０ｍ／ｍｉｎまで引き取った際のメルトテンションを測定し、引き取り速度３０ｍ／ｍｉｎで引っ張った際のメルトテンション（Ｎ）を読み取った。

[0106] ［フィルム厚み］

実施例および比較例で得られたフィルムについて、ＴＤ方向幅２１０ｍｍ、ＭＤ方向幅３０ｍｍのサンプル片を５本切り出した。卓上厚み計（明産株式会社製「ＲＣ－１Ｗ」）を用いて、６０ｍｍ／ｓｅｃの搬送速度で上記５本のサンプル片についてＴＤ方向に搬送しながら、０．５ｍｍ間隔で厚み測定を行った。まず、各サンプル片について搬送方向に測定した厚みの平均値を求めた。そして、各々求めた５本のサンプル片の厚みの平均値を厚みのデータとして用いて、その５点の厚みデータから平均値を厚み（μｍ）として算出した。また、５点の厚みデータから標準偏差を厚み標準偏差（μｍ）として算出し、以下の式より厚みの変動係数（％）を算出した。

厚みの変動係数＝厚み標準偏差／厚み平均値×１００

[0107] （参考例１）

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸１０３４．９９ｇ（ＨＮＡ；５．５ｍｏｌ）、テレフタル酸８３．０７ｇ（ＴＰＡ；０．５ｍｏｌ）、２，６－ナフタレンジカルボン酸３７８．３３ｇ（ＮＤＣＡ；１．７５ｍｏｌ）、ヒドロキノン２７２．５２ｇ（ＨＱ；２．４７５ｍｏｌ、０．２２５ｍｏｌ過剰に使用）、無水酢酸１２２６．８７（１１．９ｍｏｌ）および触

媒として１－メチルイミダゾール０．１７ｇを投入した。窒素雰囲気下、室温で１５分間攪拌した後、攪拌しながら昇温し、１４５℃で１時間保持した。次に、留出する副生酢酸、および未反応の無水酢酸を留去しながら、１４５℃から３１０℃まで３時間３０分かけて昇温した。３１０℃で３時間保持し、その後、室温まで冷却し、粉砕機で粉砕して、熱可塑性液晶ポリマーの粉末を得た。

[0108] 得られた粉末を加熱雰囲気下で加熱した。２５℃から２５０℃まで１時間かけて昇温したのち、２５０℃から３１５℃まで５時間かけて昇温した。次いで３１５℃で保持し、吸熱ピーク温度が３２０．５℃、３４０．５℃におけるせん断速度１０００ｓ$^{-1}$の溶融粘度が５４Ｐａ・ｓになるまで固相重合を行った。その後、固相重合した粉末を冷却し、冷却後の粉末について二軸混練押出機を用いて３４０℃で造粒して、熱可塑性液晶ポリマーＡのペレットを得た。

[0109]（参考例２）

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸２０．１９ｇ（ＨＮＡ；１０７．３ｍｍｏｌ）、２，６－ナフタレンジカルボン酸７．７３ｇ（ＮＤＣＡ；３５．８ｍｍｏｌ）、ヒドロキノン１．９７ｇ（ＨＱ；１７．９ｍｍｏｌ）、４，４’－ジヒドロキシビフェニル３．３３ｇ（ＢＰ；１７．９ｍｍｏｌ）、無水酢酸２０．０８ｇ（１９６．７ｍｍｏｌ）、および触媒として酢酸カリウム３．７７ｍｇを投入した。窒素雰囲気下で攪拌しながら室温から昇温し、１６０℃で約２時間保持した。その後、昇温し、２８０℃で０．５時間、３２０℃で１時間、３６０℃で１時間保持した。次に、減圧処理（１００Ｐａ）を発泡が収まったのが確認されるまで（３０～１２０分間）行い、その後、窒素置換をして、室温まで冷却し、粉砕機で粉砕して、熱可塑性液晶ポリマーの粉末を得た。冷却後の粉末は、吸熱ピーク温度が２９１．１℃、３１１．１℃におけるせん断速度１０００ｓ$^{-1}$の溶融粘度５５Ｐａ・ｓであった。冷却後の粉末について二軸混練押出機を用いて３１５℃で造粒

して、熱可塑性液晶ポリマーＢのペレットを得た。

[0110] （参考例３）

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸６６０．５ｇ（ＨＮＡ；３．５１ｍｏｌ）、テレフタル酸２４８．３ｇ（ＴＰＡ；１．４９ｍｏｌ）、ヒドロキノン１４．３ｇ（ＨＱ；０．１３ｍｏｌ）、および４，４’－ジヒドロキシビフェニル２５４．２ｇ（ＢＰ；１．３７ｍｏｌ）を投入し、さらに全モノマーの水酸基量（ｍｏｌ）に対して１．０３倍ｍｏｌの無水酢酸を投入した。窒素雰囲気下で攪拌しながら室温から１５０℃まで１時間かけて昇温し、１５０℃で１時間保持した。次いで、副生する酢酸を留出させつつ３５０℃まで７時間かけて昇温した後、９０分間かけて１３３３Ｐａにまで減圧した。所定のトルクを示した時点で重合反応を終了し、室温まで冷却し、粉砕機で粉砕して、熱可塑性液晶ポリマーの粉末を得た。

[0111] 得られた粉末を加熱雰囲気下で加熱した。２５℃から２５０℃まで１時間かけて昇温したのち、２５０℃から３２５℃まで２時間かけて昇温した。次いで３２５℃で保持し、吸熱ピーク温度が３４０．０℃、３６０．０℃におけるせん断速度１０００s^{-1}の溶融粘度５５Ｐａ・ｓになるまで固相重合を行った。冷却後の粉末について二軸混練押出機を用いて３６０℃で造粒して、熱可塑性液晶ポリマーＣのペレットを得た。

[0112] （参考例４）

熱可塑性液晶ポリマー（ポリプラスチックス（株）製「Ａ９２０ＲＸ」；ＨＢＡ／ＨＮＡ＝７３／２７（ｍｏｌ））を２５℃から２４０℃まで１時間かけて昇温した。次いで２４０℃で保持し、吸熱ピーク温度が２９５．０℃であり、３１５．０℃におけるせん断速度１０００s^{-1}の溶融粘度が５３Ｐａ・ｓになるまで固相重合を行った。冷却後の粉末について二軸混練押出機を用いて３１５℃で造粒して、熱可塑性液晶ポリマーＤのペレットを得た。

[0113] 添加材料として以下を使用した。

・シリカ粒子Ａ（株式会社アドマテックス製「表面処理アドマファインシリ

カＳＣ２５００－ＳＱ」、メジアン径０．５μｍ）

・シリカ粒子Ｂ（株式会社アドマテックス製、メジアン径０．３μｍ）

・ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ；旭化成株式会社製「ザイロンＳ２０１Ａ」）

・非晶性ポリアリレート（ＰＡＲ；ユニチカ株式会社製「Ｕ－１００」）

[0114]（実施例１）

参考例１で得られた熱可塑性液晶ポリマーＡ９０．９重量%、およびシリカ粒子Ａ９．１重量%を、二軸混練押出機を用いて、シリンダー設定温度３３０℃で溶融混練し、樹脂組成物を作製した。得られた樹脂組成物の分析結果を表７に示す。

[0115] 得られた樹脂組成物を用いて、環状インフレーションダイ（ダイ直径４６．０ｍｍ、ダイスリット間隔９００μｍ）から、ドロー比２．０、ブロー比４．２で溶融押出し、フィルムを作製した。得られたフィルムの分析結果を表７に示す。

[0116]（実施例２～９、比較例１～５）

表７に示す重量率で各成分を用いた以外は実施例１と同様に樹脂組成物およびフィルムを作製した。得られた樹脂組成物およびフィルムの分析結果を表７に示す。

[0117]

[表7]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
樹脂組成物中の熱可塑性液晶ポリマー重量率(wt%)		90.9	90.9	92.6	75.0	90.9	94.4	88.1	90.9	90.2	100.0	100.0	97.0	60.0	95.0
熱可塑性液晶ポリマー重量率(wt%)	熱可塑性液晶ポリマーA	90.9	90.9	92.6	75.0	77.3	80.2	73.8		90.2	100.0		97.0	60.0	
	熱可塑性液晶ポリマーB								77.3			100.0			
	熱可塑性液晶ポリマーC														95.0
	熱可塑性液晶ポリマーD					13.6	14.2	14.3	13.6						
熱可塑性液晶ポリマー組成比(mol%)	HBA					12.5	12.5	13.5	13.2						
	HNA	55.0	55.0	55.0	55.0	50.3	50.3	49.8	54.0	55.0	55.0	60.0	55.0	55.0	54.0
	TPA	5.0	5.0	5.0	5.0	4.1	4.1	4.1		5.0	5.0		5.0	5.0	23.0
	NDCA	17.5	17.5	17.5	17.5	14.5	14.5	14.3	16.4	17.5	17.5	20.0	17.5	17.5	
	HQ	22.5	22.5	22.5	22.5	18.6	18.6	18.3	8.2	22.5	22.5	10.0	22.5	22.5	2.0
	BP								8.2			10.0			21.0
樹脂組成物中の添加剤重量率(wt%)		9.1	9.1	7.4	25.0	9.1	5.6	11.9	9.1	9.8	0.0	0.0	3.0	40.0	5.0
無機粒子重量率(wt%)	シリカ粒子A	9.1		4.6		9.1	2.8	4.8	9.1	4.8			3.0	40.0	
	シリカ粒子B		9.1	2.8			2.8								
熱可塑性樹脂重量率(wt%)	PAR									5.0					5.0
	PPE				25.0			7.1							
樹脂組成物	誘電正接	0.0008	0.0010	0.0010	0.0014	0.0011	0.0010	0.0012	0.0010	0.0015	0.0008	0.0007	0.0009	0.0021	0.0010
	複素粘度η^*減少率(%)	7.9	6.4	16.3	18.9	2.3	19.0	12.0	0.7	19.5	45.2	33.6	31.0	0.1	31.2
	吸熱ピーク温度Tm_1(℃)	320.7	320.6	320.5	319.9	319.3	319.2	321.4	290.1	321.5	320.5	291.1	320.7	321.2	339.0
	吸熱ピーク温度の差Tm_1-Tm_6(℃)	5.0	4.4	5.2	7.2	6.6	6.1	9.0	6.3	4.1	3.4	3.1	4.3	5.8	5.3
	溶融粘度X(Pa・s)	42	50	44	57	44	50	51	43	47	54	55	50	52	57
	溶融粘度の比Y/X	1.21	1.19	1.20	1.06	1.09	1.12	1.08	1.10	1.28	1.27	1.24	1.22	1.05	1.26
	メルトテンション(N)	0.0030	0.0043	0.0033	0.0079	0.0049	0.0062	0.0055	0.0046	0.0048	0.0071	0.0066	0.0061	0.001	0.0071
フィルム	厚み平均値(μm)	106.1	107.2	107.3	108.0	105.6	108.0	106.5	106.0	108.2	109.2	108.9	108.9	106.0	108.7
	厚み標準偏差(μm)	0.97	0.75	1.42	1.45	0.69	1.55	1.16	0.62	1.85	2.75	2.20	2.10	0.58	2.15
	厚みの変動係数 (%)	0.91	0.70	1.32	1.34	0.66	1.44	1.09	0.58	1.71	2.52	2.02	1.93	0.55	1.98
	融点Tm(℃)	317.0	317.2	316.8	316.0	316.3	316.4	315.7	287.3	317.2	316.0	287.5	316.1	316.5	335.1

[0118] 表７に示すように、実施例１～９の樹脂組成物は、５ＧＨｚにおける誘電

正接および複素粘度η*の減少率が特定の範囲にあるため、そのような樹脂組成物を成形して得られたフィルムは、厚みの変動係数を小さくできている。

[0119] 一方、比較例１および２では、その熱可塑性液晶ポリマーの５ＧＨｚにおける誘電正接は低いものの、複素粘度η*の減少率が高いため、このような熱可塑性液晶ポリマーを成形して得られたフィルムは、厚みの変動係数が大きく、外観欠陥として膜厚斑が生じている。

[0120] 比較例３および５の樹脂組成物は、５ＧＨｚにおける誘電正接は低いものの、複素粘度η*の減少率が高いため、このような樹脂組成物を成形して得られたフィルムは、厚みの変動係数が大きく、外観欠陥として膜厚斑が生じている。

[0121] 比較例４の樹脂組成物は、複素粘度η*の減少率が低いため、これを成形して得られたフィルムは、厚みの変動係数が小さいが、５ＧＨｚにおける誘電正接が高いため、各種回路基板に要求される高周波領域での誘電特性が十分ではない。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の樹脂組成物は、高周波帯域における誘電正接が低く、膜厚斑を低減したフィルムを成形できるため、樹脂組成物を成形して得られたフィルムは、電気・電子分野や、事務機器・精密機器分野、パワー半導体分野等における高周波用回路基板材料として好適に用いることができる。

[0123] 以上のとおり、本発明の好適な実施例を説明したが、当業者であれば、本件明細書を見て、自明な範囲内で種々の変更および修正を容易に想定するであろう。

したがって、そのような変更および修正は、請求の範囲から定まる発明の範囲内のものと解釈される。

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性液晶ポリマーを含む樹脂組成物であって、５ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１５以下であり、かつ回転式レオメータを用いて下記測定条件で、周波数１ｒａｄ／ｓで１２分間測定後、周波数１００ｒａｄ／ｓに切り替えた時点から７分後の複素粘度η*の減少率が２０％以下である、樹脂組成物。

（測定条件）

・パラレルプレート測定

・ギャップ間距離：０．９ｍｍ

・プレート直径：２５ｍｍ

・測定温度：示差走査熱量計を用いて測定される熱可塑性液晶ポリマーに由来する吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃

・歪：３．０％

・周波数１ｒａｄ／ｓおよび１００ｒａｄ／ｓでの各測定時のＳｏａｋ　ｔｉｍｅ：０．０秒

・周波数１００ｒａｄ／ｓでの測定時のＳａｍｐｌｉｎｇ　ｉｎｔｅｒｖａｌ：５．０秒／ｐｔ

・予備加熱時間：５分間

[請求項2] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、前記吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００ｓｅｃ$^{-1}$、予備加熱時間５分間の条件で測定される溶融粘度が３０～１２０Ｐａ・ｓである、樹脂組成物。

[請求項3] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、前記吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００ｓｅｃ$^{-1}$、予備加熱時間５分間の条件で、キャピラリー出口からテンションプーリーの中心位置までの距離２００ｍｍ、引き取り速度３０ｍ／ｍｉｎで引

っ張った際のメルトテンションが０．００２Ｎ以上である、樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、示差走査熱量計を用いて下記昇降温条件で昇温と降温のサイクルを繰り返した際の、１回目の昇温時の吸熱ピーク温度Tm_1と、６回目の昇温時の吸熱ピーク温度Tm_6との差Tm_1-Tm_6が１２℃以下である、樹脂組成物。

（昇降温条件）

・昇温条件：２５℃から４００℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で昇温し、４００℃到達後２分間保持

・降温条件：４００℃から２５℃まで２０℃／ｍｉｎの速度で降温し、２５℃到達後２分間保持

[請求項5] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、キャピラリーレオメータを用いて、キャピラリー径１．０ｍｍ、キャピラリー長２０ｍｍ、前記吸熱ピーク温度Tm_1＋２０℃、せん断速度１０００sec^{-1}、予備加熱時間５分間の条件で測定される溶融粘度をＸ（Ｐａ・ｓ）とし、その後、同温度でバレル内で３０分間静置させた後に、同温度、同せん断速度の条件で測定される溶融粘度をＹ（Ｐａ・ｓ）とした場合、それらの比Ｙ／Ｘが１．３０以下である、樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性液晶ポリマーにおいて、全繰り返し単位の合計量に対して、下記式（１）で表される繰り返し単位が０～２５ｍｏｌ％、下記式（２）で表される繰り返し単位が２５～９０ｍｏｌ％、下記式（３）で表される繰り返し単位が０．１～４０ｍｏｌ％、および下記式（４）で表される繰り返し単位が０．１～４０ｍｏｌ％である、樹脂組成物。

$-O-Ar^1-CO-$ （１）

$-O-Ar^2-CO-$ （２）

$-CO-Ar^3-CO-$ （３）

$-O-Ar^4-O-$ （４）

（式中、Ａｒ[1]は、１，４－フェニレン基、Ａｒ[2]は２，６－ナフチレン基であり、Ａｒ[3]は、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基および２，６－ナフチレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、Ａｒ[4]は、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基および４，４’－ビフェニリレン基からなる群から選択される少なくとも一種であり、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]、Ａｒ[3]およびＡｒ[4]の芳香環の水素原子は、それぞれ独立して、C_{1-3}アルキル基、ハロゲン原子およびフェニル基からなる群から選択される少なくとも一種で置換されていてもよい）

[請求項7] 請求項６に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性液晶ポリマーが、全繰り返し単位の合計量に対して、２，６－ナフチレン基を含む繰り返し単位の合計量が４０ｍｏｌ％以上である、樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、粒子状物を含む、樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１に記載の樹脂組成物であって、添加材料を含み、添加材料が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物および液晶性オリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種である、樹脂組成物。

[請求項10] 請求項９に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂として、非晶性ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、およびフッ素系樹脂からなる群から選択される少なくとも一種を含む、樹脂組成物。

[請求項11] 請求項９に記載の樹脂組成物であって、前記無機化合物として、シリカおよび酸化チタンからなる群から選択される少なくとも一種を含む、樹脂組成物。

[請求項12] 請求項９に記載の樹脂組成物であって、メジアン径の異なる二種以上の無機粒子を含む、樹脂組成物。

[請求項13] 請求項９に記載の樹脂組成物であって、前記添加材料を二種以上含む、樹脂組成物。

[請求項14] 請求項９に記載の樹脂組成物であって、前記熱可塑性液晶ポリマーと前記添加材料との重量比率（熱可塑性液晶ポリマー／添加材料）が６３．０／３７．０～９４．９／５．１の範囲である、樹脂組成物。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むフィルム。

[請求項16] 請求項１５に記載のフィルムであって、厚みが５～２００μｍである、フィルム。

[請求項17] 請求項１５に記載のフィルムであって、連続厚み計により測定されるフィルム幅方向における厚みの変動係数が１．９０％以下である、フィルム。

[請求項18] 請求項１５に記載のフィルムの少なくとも一方の表面に金属層が接合された金属張積層板。

[請求項19] 導体層と、請求項１～１４のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む絶縁層と、を少なくとも備える回路基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/017577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/12(2006.01)i; ***B32B 7/025***(2019.01)i; ***B32B 15/09***(2006.01)i; ***B32B 27/36***(2006.01)i; ***C08J 5/18***(2006.01)i; ***C08K 3/22***(2006.01)i; ***C08K 3/36***(2006.01)i; ***C08L 67/04***(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i
FI: C08L101/12; C08K3/36; C08K3/22; C08L67/04; C08L101/00; B32B15/09 Z; B32B27/36; B32B7/025; H05K1/03 610M; C08J5/18 CFD

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)

C08L101/12; B32B7/025; B32B15/09; B32B27/36; C08J5/18; C08K3/22; C08K3/36; C08L67/04; C08L101/00; H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/181222 A1 (KURARAY CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04)	1-19
A	WO 2017/150336 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 08 September 2017 (2017-09-08)	1-19
A	WO 2022/138665 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 30 June 2022 (2022-06-30)	1-19
A	JP 2019-163431 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 26 September 2019 (2019-09-26)	1-19
A	JP 2020-132849 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 31 August 2020 (2020-08-31)	1-19

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 July 2024	**16 July 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017577

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/181222 A1	04 October 2018	US 2020/0017769 A1	
		EP 3604381 A1	
		CN 110446738 A	
		KR 10-2019-0132387 A	
		TW 201843211 A	
WO 2017/150336 A1	08 September 2017	CN 108884325 A	
		TW 201803938 A	
WO 2022/138665 A1	30 June 2022	CN 116600986 A	
		KR 10-2023-0107302 A	
		TW 202239833 A	
JP 2019-163431 A	26 September 2019	US 2021/0002507 A1	
		WO 2019/181856 A1	
		TW 201940590 A	
		CN 111886294 A	
		KR 10-2020-0135325 A	
JP 2020-132849 A	31 August 2020	US 2022/0089899 A1	
		WO 2020/166651 A1	
		CN 113396180 A	
		KR 10-2021-0132015 A	
		TW 202045580 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/017577

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/12(2006.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; B32B 15/09(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: C08L101/12; C08K3/36; C08K3/22; C08L67/04; C08L101/00; B32B15/09 Z; B32B27/36; B32B7/025; H05K1/03 610M; C08J5/18 CFD

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））

C08L101/12; B32B7/025; B32B15/09; B32B27/36; C08J5/18; C08K3/22; C08K3/36; C08L67/04; C08L101/00; H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2018/181222 A1 (株式会社クラレ) 04.10.2018 (2018-10-04)	1-19
A	WO 2017/150336 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 08.09.2017 (2017-09-08)	1-19
A	WO 2022/138665 A1 (富士フイルム株式会社) 30.06.2022 (2022-06-30)	1-19
A	JP 2019-163431 A (住友化学株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26)	1-19
A	JP 2020-132849 A (住友化学株式会社) 31.08.2020 (2020-08-31)	1-19

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“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
02.07.2024	16.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
松元　洋 4W 4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2024/017577

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/181222 A1	04.10.2018	US 2020/0017769 A1	
		EP 3604381 A1	
		CN 110446738 A	
		KR 10-2019-0132387 A	
		TW 201843211 A	
WO 2017/150336 A1	08.09.2017	CN 108884325 A	
		TW 201803938 A	
WO 2022/138665 A1	30.06.2022	CN 116600986 A	
		KR 10-2023-0107302 A	
		TW 202239833 A	
JP 2019-163431 A	26.09.2019	US 2021/0002507 A1	
		WO 2019/181856 A1	
		TW 201940590 A	
		CN 111886294 A	
		KR 10-2020-0135325 A	
JP 2020-132849 A	31.08.2020	US 2022/0089899 A1	
		WO 2020/166651 A1	
		CN 113396180 A	
		KR 10-2021-0132015 A	
		TW 202045580 A	