

(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10月17日(17.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/214645 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 1/03 (2006.01) B32B 15/088 (2006.01)
B32B 15/082 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/014066

(22) 国際出願日: 2024年4月5日(05.04.2024)

(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 2023-063254 2023年4月10日(10.04.2023) JP

(71) 出願人: A G C 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: 森野 正行 (MORINO Masayuki);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 藤岡 蔵 (FUJIOKA Osamu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 山中 大輔 (YAMANAKA Daisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一

丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 庭野 和彦 (NIWANO Kazuhiko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号内 神田中央ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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.

(54) Title: TRANSMISSION CIRCUIT BOARD AND LAMINATED FILM

(54) 発明の名称: 伝送回路基板及び積層フィルム

(57) Abstract: Provided are a transmission circuit board having low transmission loss and excellent electrical characteristics even in a high-frequency range, and a laminated film constituting the transmission circuit board. The transmission circuit board comprises a first laminated film, a metal pattern layer, and a second laminated film laminated in this order. The first laminated film has a first resin layer containing a tetrafluoroethylene-based polymer, a polyimide layer, and a second resin layer containing a tetrafluoroethylene-based polymer, laminated in this order. The second laminated film has a third resin layer containing a tetrafluoroethylene-based polymer, a polyimide layer, and a fourth resin layer containing a tetrafluoroethylene-based polymer, laminated in this order. The ratio of the total thickness of the first resin layer, the second resin layer, the third resin layer, and the fourth resin layer to the total thickness of the first laminated film, the metal pattern layer, and the second laminated film is greater than 50% and 75% or less, and the total thickness is greater than 150 μm and 400 μm or less.

(57) 要約: 高周波領域においても伝送損失が小さく電気特性に優れる伝送回路基板、及び該伝送回路基板を構成する積層フィルムの提供。第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、前記第2の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さに対する、前記第1の樹脂層、前記第2の樹脂層、前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下であり、前記総厚さが150 μm 超400 μm 以下である、伝送回路基板。

(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))

明 細 書

発明の名称：伝送回路基板及び積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、伝送回路基板及び積層フィルムに関する。詳細には、本発明は、高周波領域においても伝送損失が小さい伝送回路基板、及びかかる伝送回路基板を構成する、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む樹脂層を有する積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話等の移動体通信機器における高速化、高周波化に対応するため、通信機器のプリント基板の材料には高熱伝導、低線膨張係数、低誘電率かつ低誘電正接である材料が求められ、低誘電率かつ低誘電正接であるテトラフルオロエチレン系ポリマーが注目されている。

例えば特許文献1には、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の層を設けた3層構成のフィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2015／080260号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1で提案される3層構成のフィルムは、ポリイミドに基づく機械的物性、及びテトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく電気特性や耐熱性を備えており、プリント基板、電線被覆等の電気・電子分野に適用できる素材として有用である。

本発明者らは、かかるフィルムの適用分野を拡大すべく検討した結果、ポリイミドのベースフィルムとテトラフルオロエチレン系ポリマーを含む樹脂層とを有するフィルムにおいて、両者を特定範囲の厚さとし、かつテトラフ

ルオロエチレン系ポリマーを含む樹脂層の厚さを特定割合とすると、高周波領域における伝送損失が改善されることを知見した。そして、伝送回路基板の作成に有効に適用できることを見出し、本発明に至った。

本発明の目的は、高周波領域においても伝送損失が小さく電気特性に優れた伝送回路基板、及びかかる伝送回路基板を構成する、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む樹脂層を有する積層フィルムの提供である。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、前記第2の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さが $150\mu\text{m}$ 超 $400\mu\text{m}$ 以下であり、前記総厚さを厚さSとし、前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の総厚さが厚さSに占める割合を割合Fとすると、厚さSと割合Fとが下式(1)で表される式を満たす、伝送回路基板。

$$\text{割合F} \geq 43872 \times (\text{厚さS})^{-2.14} \quad \dots (1)$$

[2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、[1]の伝送回路基板。

[3] さらに、片側又は両側の最外層に金属層を有する、[1]又は[2]の伝送回路基板。

[4] 第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、前記第2の積層フィル

ムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さに対する、前記第1の樹脂層、前記第2の樹脂層、前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下であり、前記総厚さが150 μ m超400 μ m以下である、伝送回路基板。

[5] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、[4]の伝送回路基板。

[6] さらに、片側又は両側の最外層に金属層を有する、[4]又は[5]の伝送回路基板。

[7] テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層され、前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層の総厚さが50 μ m超200 μ m以下であり、前記総厚さを S_a とし、前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の総厚さが厚さと厚さ S_a に占める割合を割合 F_a とすると、厚さ S_a と割合 F_a とが下式(11)で表される式を満たす、積層フィルム。

$$\text{割合 } F_a \geq 43872 \times (\text{厚さ } S_a)^{-2.14} \quad \dots (11)$$

[8] 前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の厚さが、それぞれ20 μ m超100 μ m以下であり、かつ、前記ポリイミド層の厚さが、50 μ m以下である、[7]の積層フィルム。

[9] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、[7]または[8]の積層フィルム。

[10] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基を有する、熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーである、[7]～[9]のいずれかの積層フィルム。

[11] テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミ

ド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層され、前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層の総厚さが $50\mu\text{m}$ 超 $200\mu\text{m}$ 以下であり、前記総厚さに対する、前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の合計厚さの割合が 50% 超 75% 以下である、積層フィルム。

[12] 前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の厚さが、それぞれ $20\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記ポリイミド層の厚さが、 $50\mu\text{m}$ 以下である、[11]の積層フィルム。

[13] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、[11]または[12]の積層フィルム。

[14] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基を有する、熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーである、[11]～[13]のいずれかの積層フィルム。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、高周波領域においても伝送損失が小さく電気特性に優れた伝送回路基板、及びかかる伝送回路基板を構成する、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む樹脂層を有する積層フィルムが提供される。

発明を実施するための形態

[0007] 以下の用語は、以下の意味を有する。

「平均粒子径（D50）」は、レーザー回折・散乱法によって求められる、粒子の体積基準累積 50% 径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を 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% となる点の粒子径である。

粒子のD50は、粒子を水中に分散させ、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置（堀場製作所社製、LA-920測定器）を用いたレーザー回折・散乱法により分析して求められる。

「溶融温度」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。

「ガラス転移温度（ T_g ）」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。

「粘度」は、B型粘度計を用いて、 25°C で回転数が 30rpm の条件下で組成物を測定して求められる。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

「チキソ比」とは、組成物の、回転数が 30rpm の条件で測定される粘度 η_1 を、回転数が 60rpm の条件で測定される粘度 η_2 で除して算出される値である。それぞれの粘度の測定は、3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

ポリマーにおける「単位」とは、モノマーの重合により形成された前記モノマーに基づく原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。以下、モノマーaに基づく単位を、単に「モノマーa単位」とも記す。

[0008] 本発明の第1の伝送回路基板（以下、「本伝送回路基板1」とも記す。）は、第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマー（以下、「Fポリマー」とも記す。）を含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、前記第2の積層フィルムは、Fポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さが $150\mu\text{m}$ 超 $400\mu\text{m}$ 以下であり、前記総厚さを厚さSとし、前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の総厚さが厚さSに占める割合を割合Fとすると、厚さSと割合Fとが下式（1）で表される式を満たす、伝送回路基板である。

$$\text{割合}F \geq 43872 \times (\text{厚さ}S)^{-2.14} \quad \dots (1)$$

[0009] また、本発明の第2の伝送回路基板（以下、「本伝送回路基板2」とも記

す。)は、第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、前記第2の積層フィルムは、Fポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さに対する、前記第1の樹脂層、前記第2の樹脂層、前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下であり、前記総厚さが150 μ m超400 μ m以下である、伝送回路基板である。

なお、以下においては、本伝送回路基板1および本伝送回路基板2を、総称して「本伝送回路基板」と記す場合もある。

[0010] また、本発明の第1の積層フィルム（以下、「本積層フィルム1」とも記す。）は、Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層され、前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層の総厚さが50 μ m超200 μ m以下であり、前記総厚さを S_a とし、前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の総厚さが厚さと厚さ S_a に占める割合を割合 F_a とすると、厚さ S_a と割合 F_a とが下式（11）で表される式を満たす、積層フィルムである。

$$\text{割合 } F_a \geq 43872 \times (\text{厚さ } S_a)^{-2.14} \quad \dots (11)$$

[0011] また、本発明の第2の積層フィルム（以下、「本積層フィルム2」とも記す。）は、Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層され、前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層の総厚さが50 μ m超200 μ m以下であり、前記総厚さに対する、前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下である。

なお、以下においては、本積層フィルム1および本積層フィルム2を、総称して「本積層フィルム」と記す場合もある。

[0012] 本伝送回路基板は、好適には、本積層フィルム、金属パターン層、及び本

積層フィルムがこの順に積層されている。そして、各積層フィルム層が有する、ポリイミド層及びFポリマーを含む樹脂層に基づく機械的物性、耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れており、特に高周波領域における伝送損失が小さい。

[0013] Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層される3層構成の積層フィルムでは、各層の厚さについて、以下が考慮されていた。すなわち、ポリイミド層は、積層フィルムの折り曲げ性等の機械的物性を確保する観点から一定の厚さを持たせる。一方、第1の樹脂層及び第2の樹脂層の厚さは、Fポリマーの線膨張係数が高いことから、反りを抑制し寸法安定性を確保する観点より、2つの樹脂層の厚さを等しくし、かつ、プリント基板全体を薄くする観点から、耐熱性及び電気特性を確保可能な範囲でできるだけ薄くする。

一方、本発明者らの検討によると、かかる層構成の積層フィルムにおいて、積層フィルム全体の厚さが所定の範囲にあり、第1の樹脂層及び第2の樹脂層の厚さの合計厚さが積層フィルム全体の厚さの所定のべき乗数以上である場合、換言すれば、積層フィルムの厚さ全体に占めるFポリマーを含む層の厚さが大きい場合においても、機械的物性を具備するだけでなく、より高度な電気特性を発現する積層フィルム、すなわち、積層フィルム1が得られることを知見した。

[0014] さらに、意外なことに、第1の樹脂層、ポリイミド層及び第2の樹脂層の総厚さ（すなわち積層フィルム全体の厚さ）に対する、第1の樹脂層及び第2の樹脂層の合計厚さの割合が、積層フィルムの、高周波領域における伝送損失を改善する観点から重要であることを本発明者らは知見した。そして、前記総厚さ、及び前記総厚さに対する、第1の樹脂層及び第2の樹脂層の合計厚さを特定範囲とすると、反りを抑制し、耐熱性、折り曲げ性等の機械物性、電気特性に優れるだけでなく、さらに伝送損失を小さくできる積層フィルム、すなわち、積層フィルム2が得られることを知見した。

また、第1の樹脂層及び第2の樹脂層が後述する特定のFポリマーを含む

場合は、かかる効果が顕著に発現することも知見した。

- [0015] 本積層フィルムを構成するFポリマーは、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）に基づく単位（以下、「TFE単位」とも記す。）を含むポリマーである。

Fポリマーは、熱溶融性であるのが好ましい。ここで、熱溶融性のポリマーとは、荷重49Nの条件下、溶融流れ速度が1～1000g/10分となる温度が存在するポリマーを意味する。

Fポリマーの溶融温度は、200℃以上が好ましく、260℃以上がさらに好ましい。前記Fポリマーの溶融温度は、325℃以下が好ましく、320℃以下がより好ましい。

- [0016] Fポリマーのガラス転移温度は、60℃以上が好ましく、75℃以上がより好ましい。Fポリマーのガラス転移温度は、120℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。

Fポリマーのフッ素含有量は、70質量%以上が好ましく、72～76質量%がより好ましい。

Fポリマーの表面張力は、16～26mN/mが好ましい。なお、Fポリマーの表面張力は、Fポリマーで作製された平板上に、JIS K 6768に規定されているぬれ張力試験用混合液（和光純薬社製）の液滴を載置して測定できる。

- [0017] Fポリマーは、TFE単位とエチレンに基づく単位とを含むポリマー（ETFE）、TFE単位とプロピレンに基づく単位とを含むポリマー、TFE単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）に基づく単位（PAVE単位）とを含むポリマー（PFA）、TFE単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく単位とを含むポリマー（FEP）が好ましく、PFA及びFEPがより好ましく、PFAがさらに好ましい。これらのポリマーは、さらに他のモノマーに基づく単位を含んでもよい。

PAVEは、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （以下、「PPVE」とも記す。）が好ましく、PP

VEがより好ましい。

[0018] Fポリマーは、酸素含有極性基を有するのが好ましく、水酸基含有基又はカルボニル基含有基を有するのがより好ましく、カルボニル基含有基を有するのがさらに好ましい。

この場合、本積層フィルムにおける第1の樹脂層及び第2の樹脂層の、ポリイミド層との密着性がより高まりやすく、本積層フィルムの最表面の密着性も向上しやすい。また、本積層フィルムが、耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性に優れやすいばかりか、それから形成された伝送回路基板の高周波領域における伝送損失が小さくなりやすい。

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、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ がより好ましい。

カルボニル基含有基は、カルボキシ基、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（ $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}_2$ ）、酸無水物残基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ）、イミド残基（ $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ 等）、ホルミル基、ハロゲノホルミル基、ウレタン基（ $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ ）、カルバモイル基（ $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ）、ウレイド基（ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ）、オキサモイル基（ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ ）及びカーボネート基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ ）が好ましく、酸無水物残基がより好ましい。

Fポリマーが酸素含有極性基を有する場合、Fポリマーにおける酸素含有極性基の数は、主鎖の炭素数 1×10^6 個あたり、 $10 \sim 5000$ 個が好ましく、 $100 \sim 3000$ 個がより好ましい。なお、Fポリマーにおける酸素含有極性基の数は、ポリマーの組成又は国際公開第2020/145133号に記載の方法によって定量できる。

[0019] 酸素含有極性基は、Fポリマー中のモノマーに基づく単位に含まれていてもよく、Fポリマーの主鎖の末端基に含まれていてもよく、前者が好ましい。後者の態様としては、重合開始剤、連鎖移動剤等に由来する末端基として

酸素含有極性基を有するFポリマー、Fポリマーをプラズマ処理や電離線処理して得られるFポリマーが挙げられる。

[0020] Fポリマーは、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、酸素含有極性基を有さないポリマー（1）か、又は、TFE単位及びPAVE単位を含む、酸素含有極性基を有するポリマー（2）が好ましい。かかるF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、本積層フィルムにおける第1の樹脂層及び第2の樹脂層は、その表面平滑性が高くなり、ポリイミド層との密着性がより向上する。

[0021] ポリマー（1）は、TFE単位及びPAVE単位のみからなり、全単位に対してPAVE単位を2.5モル%超5.0モル%以下含有するのがより好ましい。なお、ポリマー（1）が酸素含有極性基を有さないとは、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、ポリマーが有する酸素含有極性基の数が500個未満であることを意味する。上記酸素含有極性基の数は、100個以下が好ましく、50個未満がより好ましい。上記酸素含有極性基の数の下限は1個である。

ポリマー（1）は、ポリマー鎖の末端基として酸素含有極性基を生じない、重合開始剤や連鎖移動剤等を使用して製造してもよく、酸素含有極性基を有するFポリマー（重合開始剤に由来する酸素含有極性基をポリマー主鎖の末端基に有するF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。

[0022] ポリマー（2）は、TFE単位及びPAVE単位を含む、カルボニル基含有基を有する熱溶融性のFポリマーであるのが好ましく、TFE単位、PAVE単位及びカルボニル基含有基を有するモノマーに基づく単位を含み、全単位に対して、これらの単位をこの順に、90～99モル%、0.99～9.97モル%、0.01～3モル%含むポリマーであるのがさらに好ましい。かかるFポリマーの具体例としては、国際公開第2018/16644号

に記載されるポリマーが挙げられる。

カルボニル基含有基を有するモノマーは、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及び5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（以下、「NAH」とも記す。）が好ましく、NAHがより好ましい。

[0023] 本積層フィルムを構成するポリイミド層は、ポリイミドのベースフィルム（以下、「ポリイミドフィルム」とも記す。）より形成されるのが好ましい。

ポリイミドフィルムは高い降伏強度を有するのが好ましく、具体的には、5%ひずみ時応力が180MPa以上500MPa以下であるのが好ましい。

また、ポリイミドフィルムは、難塑変形性であるのが好ましく、具体的には、15%ひずみ時応力が225MPa以上580MPa以下であるのが好ましい。

本積層フィルムを構成するポリイミド層が上記の特性を有するポリイミドフィルムであると、本積層フィルムの線膨張係数の絶対値を十分に低くしやすく、また反りの発生を抑制できる。

ポリイミドフィルムの320℃における引張弾性率は、本積層フィルムの加工性及び柔軟性の観点から、0.2GPa以上10GPa以下が好ましい。

[0024] 本積層フィルムでは、第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層される。第1の樹脂層とポリイミド層、またポリイミド層と第2の樹脂層とが直接接しているのが好ましい。すなわち、ポリイミドフィルムの両方の表面に、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、樹脂層が直接形成（積層）されているのが好ましい。この場合、本積層フィルムの、Fポリマー及びポリイミド層に基づく物性がより発揮されやすい。なお、本積層フィルムでは、上述した構成により、ポリイミド層と樹脂層とが直接接触していても、ポリイミド層と樹脂層との間に高い密着性が発現しやすい。

[0025] 本積層フィルムの第1の樹脂層、ポリイミド層及び第2の樹脂層の総厚さは、 $50\mu\text{m}$ 超 $200\mu\text{m}$ 以下である。総厚さは、 $65\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $80\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。総厚さは、 $180\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $160\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の厚さは、それぞれ、 $20\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。第1の樹脂層及び第2の樹脂層の厚さは、それぞれ、 $25\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $25\mu\text{m}$ 超がさらに好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。前記厚さは、それぞれ、 $75\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $65\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の厚さは異なってもよいが、等しいのが好ましい。この場合、2つの樹脂層の線膨張係数がより近づくため、本積層フィルムに反りが発生しにくい。

[0026] ポリイミド層の厚さは、 $15\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。ポリイミド層の厚さは、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

なお、本積層フィルム、ポリイミド層を構成するポリイミドフィルム、第1の樹脂層、第2の樹脂層の厚さは、接触式厚み計DG-525H（小野測器社製）にて、測定子AA-026（ $\Phi 10\text{mm}$ 、SR7）を使用して求められる。

[0027] 本積層フィルムは、総厚さに対する、第1の樹脂層及び第2の樹脂層の合計厚さの割合が 50% 超 75% 以下である。前記割合は、 55% 以上が好ましく、 60% 以上がより好ましい。前記割合は、 72% 以下が好ましく、 70% 以下がより好ましい。

本積層フィルムのポリイミド層の厚さに対する、第1の樹脂層及び第2の樹脂層の合計での厚さの比が、 1 超 2 以下であるのが好ましい。

この場合、ポリイミドフィルムの物性と、Fポリマーの低誘電率、低誘電正接等の電気特性、低吸水性等の物性とがバランスよく発現しやすい。また、本積層フィルムの反りや剥離を抑制しやすく、さらに、高周波領域におけ

る伝送損失をより改善しやすい。

[0028] 第1の樹脂層及び第2の樹脂層におけるFポリマーの含有量は、それぞれ80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。また、上記含有量は、それぞれ100質量%であってもよく、100質量%未満であってもよい。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の表面（ポリイミドフィルムと反対側の面）には、酸素含有極性基が存在するのが好ましい。酸素含有極性基が層の表面に存在すると密着性が増大し、フィルムの表面に接合させる金属箔や他の部材等との接着強度を向上できる。かかる酸素含有極性基は、水酸基含有基又はカルボニル基含有基が好ましい。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の表面に酸素含有極性基を存在させる方法としては、酸素含有極性基を有するFポリマーを使用する方法、又は、第1の樹脂層及び第2の樹脂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行い、酸素含有極性基を導入する方法が挙げられる。

[0029] 本積層フィルムの誘電率（比誘電率）は、2.0～3.0が好ましい。

本積層フィルムの誘電正接は、0.0001～0.003が好ましい。本積層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。

[0030] 本積層フィルムの線膨張係数の絶対値は、30ppm/°C以下が好ましく、15ppm/°C以下がより好ましい。この場合、本積層フィルムが配置される雰囲気温度等に依らず、本積層フィルムの反りの発生が効果的に防止される。本積層フィルムの線膨張係数の絶対値の下限は、0ppm/°Cである。

本積層フィルムの剥離強度は、10N/cm以上が好ましく、15N/cm以上がより好ましい。この場合、本積層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。本積層フィルムの剥離強度の上限は、100N/cmである。

本積層フィルムの吸水率は、0.1%以下が好ましい。この場合、本積層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。吸水率は、ASTM D570に準拠して求められる。

[0031] 本積層フィルムにおける第1の樹脂層及び第2の樹脂層は、Fポリマーを含む樹脂フィルムから形成されるのが好ましい。具体的には、第1の樹脂層及び第2の樹脂層となるFポリマーを含む樹脂フィルムを、ポリイミドのベースフィルムの両方の表面に配置し、好適には熱プレスにより積層して、前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層を形成することで、本積層フィルムを製造できる。

[0032] また、本積層フィルムにおける第1の樹脂層及び第2の樹脂層は、Fポリマーの粒子（以下、「F粒子」とも記す。）と分散媒とを含む液状組成物から形成されるのが好ましい。具体的には、F粒子と分散媒とを含む液状組成物（以下、「本液状組成物」とも記す。）を、ポリイミドのベースフィルム（以下、「ポリイミドフィルム」とも記す。）の両方の表面に塗布して配置し、加熱して、第1の樹脂層及び第2の樹脂層を形成する方法により、本積層フィルムを製造できる。

[0033] F粒子は、平均粒子径（D50）が0.3 μm 以上10 μm 未満であるのが好ましい。

F粒子のD50は、0.5 μm 以上が好ましく、1.0 μm 以上がより好ましい。F粒子のD50は、10 μm 未満が好ましく、8 μm 以下がより好ましい。この場合、本液状組成物が分散性と加工性に優れやすく、本液状組成物から形成される樹脂層が、耐熱性、電気特性（低線膨張係数、低誘電率及び低誘電正接）等の物性や、表面外観に優れやすい。

F粒子は、Fポリマーを含む粒子であり、Fポリマーからなるのが好ましい。

F粒子は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0034] 本液状組成物が含む分散媒は、水、アミド、ケトン及びエステルからなる

群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

アミドとしては、N-メチル-2-ピロリドン、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,N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。

ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンが挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトンが挙げられる。

[0035] 本液状組成物は、さらに界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤としてはノニオン性界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤としては、グリコール系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤又はフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0036] 本液状組成物は、無機粒子をさらに含有してもよい。

無機粒子としては、例えば石英粉、シリカ、ウォラストナイト、タルク、窒化ケイ素、炭化ケイ素、雲母等のケイ素化合物；窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の窒素化合物；酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化銅、酸化鉄、酸化銀等の金属酸化物；炭素繊維；グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素同素体；銀、銅等の金属；が挙げられる。無機粒子は、1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] 本液状組成物は、Fポリマーとは異なる他の樹脂をさらに含んでもよ

い。かかる他の樹脂は、本液状組成物に非中空状の粒子として含まれていてもよく、本液状組成物を構成する液体化合物等の液状分散媒（以下、「液状分散媒」とも記す。）に溶解又は分散して含まれていてもよい。

他の樹脂としては、液晶性の芳香族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が挙げられる。

他の樹脂としては、ポリイミド又はその前駆体が好ましく、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミック酸、芳香族ポリアミドイミド及び芳香族ポリアミドイミドの前駆体からなる群から選ばれる少なくとも１種のポリイミド又はその前駆体がより好ましい。

ポリイミド又はその前駆体は、本液状組成物中で、液状分散媒に溶解したワニスとして含まれるのが好ましい。

本液状組成物がポリイミド又はその前駆体をさらに含む場合、F粒子に対する含有量は、１～２５質量％が好ましい。

[0038] 本液状組成物は、さらに、チキソ性付与剤、粘度調節剤、消泡剤、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、難燃剤等の添加剤を含有してもよい。

[0039] 本液状組成物におけるF粒子の含有量は、２５質量％以上であるのが好ましく、３０質量％以上であるのがより好ましい。F粒子の含有量は、７５質量％以下であるのが好ましく、６０質量％以下であるのがより好ましい。

本液状組成物の粘度は、１０ｍPa・s以上が好ましく、１００ｍPa・s以上がより好ましい。本液状組成物の粘度は、１００００ｍPa・s以下が好ましく、３０００ｍPa・s以下がより好ましい。この場合、本液状組成物は塗工性に優れ、任意の厚さを有する樹脂層を形成しやすい。また、かかる範囲の粘度範囲にある本液状組成物は、それから形成される樹脂層において、Fポリマーの物性が高度に発現しやすい。

[0040] 本積層フィルムの作成に際し、好適には、ポリイミドフィルムの両方の表

面に本液状組成物を塗工して、ポリイミドフィルムの両方の表面に本液状組成物からなる塗工層をまず形成する。本液状組成物の塗工の方法としては、塗布法、液滴吐出法、浸漬法が挙げられ、ロールコート法、ナイフコート法、バーコート法、ダイコート法又はスプレー法が好ましい。

[0041] 次に、前記塗工層を有するポリイミドフィルムを加熱して、本液状組成物を構成する液体化合物を除去する。液体化合物の除去に際する加熱は、100～200℃にて、0.1～30分間で行うのが好ましい。この際の加熱において、液体化合物は、完全に除去する必要はなく、F粒子のパッキングにより形成される層が自立膜を維持できる程度まで除去すればよい。また、加熱に際しては、空気を吹き付け、風乾によって液体化合物の除去を促してもよい。

Fポリマーの焼成に際する加熱は、Fポリマーの溶融温度以上の温度域にて行うのが好ましく、具体的には340～400℃で、0.1～30分間行うのが好ましい。

[0042] それぞれの加熱における加熱装置としては、オーブン、通風乾燥炉が挙げられる。装置における熱源は、接触式の熱源（熱風、熱板等）であってもよく、非接触式の熱源（赤外線等）であってもよい。

それぞれの加熱は、常圧（大気圧）下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。

また、それぞれの加熱における雰囲気は、空気雰囲気、不活性ガス（ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等）雰囲気のいずれであってもよい。

[0043] 第1の樹脂層及び第2の樹脂層は、ポリイミドフィルムへの本液状組成物の塗工、及び加熱の工程を経て形成される。これら工程は1回ずつ行ってもよく、2回以上繰り返してもよい。例えば、ポリイミドフィルムの表面に本液状組成物を塗工して塗工層を得、加熱により樹脂層を形成し、さらに前記樹脂層の表面に本液状組成物を塗工して塗工層を形成して、加熱により2層目の樹脂層を形成してもよい。また、ポリイミドフィルムの表面に本液状組

成物を塗工して塗工層を得、加熱により液体化合物を除去した段階で、さらにその表面に本液状組成物を塗工し、加熱によって樹脂層を形成してもよい。

以上のようにして、ポリイミドフィルムの両方の表面にFポリマーを含む樹脂層を有する、本積層フィルムを得る。

[0044] 本液状組成物が、Fポリマーとは異なる他の樹脂としてポリイミド又はその前駆体を含む場合、ポリイミド又はその前駆体に由来するポリイミド成分が、第1の樹脂層及び第2の樹脂層のそれぞれにおけるポリイミド層側に偏在していることが好ましい。この場合、第1の樹脂層及び第2の樹脂層とポリイミド層との密着性がより向上し、両層に基づく物性、及び高周波領域における伝送損失を低減できる。

[0045] 第1の樹脂層及び第2の樹脂層の誘電率は2.4以下であるのが好ましく、2.0以下であるのがより好ましい。また、誘電率は1.0超であるのが好ましい。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の誘電正接は、0.0022以下であるのが好ましく、0.0020以下であるのがより好ましい。また、誘電正接は、0.0010超であるのが好ましい。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の熱伝導率は $1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であるのが好ましく、 $3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上がより好ましい。なお、樹脂層の熱伝導率とは、樹脂層の面内方向における熱伝導率を意味する。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層の線膨張係数は、 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $80\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がより好ましい。第1の樹脂層及び第2の樹脂層の線膨張係数の下限は、 $10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。なお、線膨張係数は、JIS C 6471:1995に規定される測定方法に従って、 25°C 以上 260°C 以下の範囲における、試験片の線膨張係数を測定した値を意味する。

第1の樹脂層及び第2の樹脂層とポリイミドフィルム（ポリイミド層）との剥離強度は、 10 N/cm 以上が好ましく、 15 N/cm 以上がより好ま

しい。上記剥離強度は、 $100\text{N}/\text{cm}$ 以下が好ましい。

[0046] 本伝送回路基板は、Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されている第1の本積層フィルムと、金属パターン層と、Fポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されている第2の本積層フィルムがこの順に積層されており、第1の積層フィルム、金属パターン層及び第2の積層フィルムの総厚さに対する、第1の樹脂層、第2の樹脂層、第3の樹脂層及び第4の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下である、前記総厚さが $150\mu\text{m}$ 超 $400\mu\text{m}$ 以下である伝送回路基板である。

第1の本積層フィルム及び第2の本積層フィルムにおける、第1の樹脂層、第2の樹脂層、第3の樹脂層及び第4の樹脂層が含むFポリマー、並びにポリイミド層の詳細は上述したとおりである。また、第1の樹脂層及び第2の樹脂層、第3の樹脂層及び第4の樹脂層、並びにポリイミド層の厚さの好適な範囲についても上述したとおりである。

[0047] 本伝送回路基板の総厚さは、 $150\mu\text{m}$ 超 $400\mu\text{m}$ 以下であり、 $160\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。総厚さは、 $360\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $330\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、第1の積層フィルム、金属パターン層及び第2の積層フィルムの総厚さに対する、第1の樹脂層、第2の樹脂層、第3の樹脂層及び第4の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下である。前記割合は、55%以上が好ましく、55%以上がより好ましい。前記割合は、72%以下が好ましく、70%以下がより好ましい。この範囲であれば、本伝送回路基板の、高周波領域における伝送損失が小さく、電気特性に優れる。

[0048] 本伝送回路基板を構成する金属パターン層は、接着性樹脂で包接されることが好ましい。接着性樹脂としては、エポキシ樹脂等の市販の熱硬化性樹脂が挙げられる。

ボンディングシートとして市販されている接着性樹脂を用いて、金属パターン層を包接することができる。

[0049] 本伝送回路基板は、好適には、前記した第2の本積層フィルムの片側の表面に形成された金属箔層から金属パターン層を形成し、ボンディングシートとして市販されている接着性樹脂を用いて、金属パターン層を包接し、包接された金属パターン層の表面に第1の積層フィルムをさらに重ねてプレスすることにより作成できる。

[0050] 金属箔層の金属としては、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、それらの合金等の金属箔が挙げられる。中でも、銅が好ましい。

金属箔層の表面の十点平均粗さは、 $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$ が好ましい。この場合、樹脂層との密着性が良好となり、伝送特性に優れたプリント基板が得られやすい。

金属箔の厚さは、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましい。

本伝送回路基板は、両側の最外層がFポリマーを含む樹脂層であり、密着性に優れるため、金属層の剥離を抑制できる。

本伝送回路基板は、さらに、片側又は両側の最外層に、金属層又は金属パターン層を有していてもよい。

本伝送回路基板の表面に金属層を積層する方法としては、本伝送回路基板と金属箔とを熱プレスする方法が挙げられる。

[0051] 本伝送回路基板は、アンテナ部品、プリント基板、航空機用部品、自動車用部品等として有用であり、特にフレキシブルプリント配線基板、リジッドプリント配線基板等のプリント基板材料として有用である。

プリント基板は、例えば、最外層の片側又は両側に金属層を有する本伝送回路基板の金属層を、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、本伝送回路基板を電解めっき法（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、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。また、パターン回路上にソルダーレジストを積層してもよく、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。

[0052] 以上、本伝送回路基板及び本積層フィルムについて説明したが、本発明は、前述した実施形態の構成に限定されない。例えば、本伝送回路基板及び本積層フィルムは、上記実施形態の構成において、他の任意の構成を追加で有してもよいし、同様の作用を生じる任意の構成と置換されていてよい。

実施例

[0053] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

1. 各成分の準備

[F ポリマー]

F 粒子 1 : T F E 単位、N A H 単位及び P P V E 単位を、この順に 9 7 . 9 モル%、0 . 1 モル%、2 . 0 モル% 含み、カルボニル基含有基を主鎖炭素数 1×10^6 個あたり 1 0 0 0 個有するテトラフルオロエチレン系ポリマー（融融温度 : 3 0 0 °C）の粒子（D 5 0 : 2 . 4 μ m、T g : 8 5 °C、比表面積 : 9 m²/g）

[0054] 2. 液状組成物の製造例

[製造例 1]

自転公転ミキサーを用いて、F 粒子 1 と水とを混合し、F 粒子 1 の含有量が 3 3 質量%である液状組成物 1 を製造した。

[0055] 3. 積層フィルムの製造例

[例 1]

ロール・ツー・ロールプロセスにより、ポリイミドのフィルム（厚さ 2 5 μ m）の一方の表面に、製造例 1 に従って得た液状組成物 1 を小径グラビアリバーズ法で塗工して塗工層を形成し、通風乾燥炉（炉温 1 5 0 °C）に 3 分間で通過させて、水を除去してドライ膜を形成した。また、ポリイミドのフィルムの他方の表面にも同様に液状組成物 1 を塗工して塗工層を形成し、乾燥してドライ膜を形成した。次いで、両面にドライ膜が形成された基材を、

炉温 350℃の遠赤外線炉に5分間で通過させてF粒子1を溶融焼成し、Fポリマーを含む第1の樹脂層（厚さ12.5μm）、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層（厚さ12.5μm）がこの順に積層された積層フィルム1を得た。

[0056] [例2～5]

ポリイミド層の厚さとポリイミド層に塗工する液状組成物1の塗工層の厚さを、表1に示すとおり変化させる以外は例1と同様の操作を行って、Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層された積層フィルム2～5を得た。

[0057] [表1]

積層フィルム番号	1	2	3	4	5
第1の樹脂層の厚さ [μm]	12.5	17	22	33	49
ポリイミド層の厚さ [μm]	25	34	20	34	34
第2の樹脂層の厚さ [μm]	12.5	17	22	33	49
総厚さ [μm]	50	68	64	100	132
樹脂層の総厚さに占める 第1～2樹脂層の割合	50%	50%	69%	66%	74%

[0058] 4. 伝送回路基板の製造例

[例6]

積層フィルム1と電解銅箔（福田金属箔粉工業社製、「CF-T49A-DS-HD2」、厚さ：12μm）を対向させ、温度270℃、圧着圧力1MPa、雰囲気圧力10kPaの条件にて熱圧着させて、積層フィルム1付きの銅箔を得た。積層フィルム1付きの銅箔の銅箔をエッチング処理して、積層フィルム1の表面に金属パターン層を形成した。さらに、この積層フィルム1の金属パターン層側に、ボンディング剤である熱硬化性接着剤を配置し、さらに積層フィルム2を配置してから、同様に熱圧着をすることにより、積層フィルム1、ボンディング剤で包接された金属パターン層、積層フィルム2をこの順に有する伝送回路基板1を得た。

[0059] [例7、8]

積層フィルムの種類を表2に示すとおり変化させた以外は、例5と同様に

して、伝送回路基板 2 および 3 を得た。

[0060] 5. 評価

5-1. 伝送損失

各例で得た伝送回路基板の両面に、電解銅箔（福田金属箔粉工業社製、「CF-T49A-DS-HD2」、厚さ：12 μm ）を配し、340℃にて20分間、真空下でプレスして、両面銅張積層体であるプリント基板をそれぞれ作製し、その信号伝送損失を以下の方法で測定した。

40GHzまでの信号をベクトルネットワークアナライザ（キーサイトテクノロジー社製、E8361A）を用いて処理し、ソルダレスコネクタによって測定した。

プリント基板に形成する伝送線路は、マイクロストリップ線路（MSL）を用い、線路の特性インピーダンスは、50 Ω とした。プリント基板の導体である銅の表面には防錆処理を施した。校正方法はTRL校正（Thru-Reflect-Line校正）を用いた。線路の長さは50mmとし、単位長さあたりの伝送損失を測定した。

伝送損失の尺度として、高周波電子回路や高周波電子部品の特性を表すために使用される回路網パラメータの一つである「S-parameter」（以下、S値とも記す。）を使用した。S値のうちS21値は、その値が0に近い程、伝送損失が小さいことを意味する。

周波数10GHzにおける、伝送回路基板 2 および 3 のS21の絶対値は、2.0 [dB/100mm] 以上であり、その値は伝送回路基板 1 の値より20%以上小さくなることが確認され、伝送回路基板 2 および 3 は伝送回路基板 1 に比較して高周波領域における伝送損失が大幅に小さいことが確認された。なお、表 2 において、伝送回路基板の構成が、式（1）で表される式を満たす場合には式（1）に適合すると記し（式（1）適合性評価欄には、「する」と記し）、式（1）で表される式を満たさない場合には式（1）に適合しないと記す（式（1）適合性評価欄には、「しない」と記す）。

[0061] 5-2. 機械的物性（折り曲げ性）

各例で得た伝送回路基板を、5 mm角に切断し、曲率半径（300 μ m）の条件で180° 折り曲げ、上から荷重（50 mN、1 分間）をかけた後に折り曲げを戻した際の外観により評価した。伝送回路基板1～3の折り曲げ性は同等であり、いずれの伝送回路基板も機械的物性に優れていた。

[0062] [表2]

伝送回路基板の構成	例6	例7	例8
第1の積層フィルムの種類 (厚さ： μ m)	積層フィルム1	積層フィルム3	積層フィルム4
金属パターン層の厚さ	32	32	32
第2の積層フィルムの種類 (厚さ： μ m)	積層フィルム2	積層フィルム4	積層フィルム5
総厚さ [μ m]	150	196	264
層厚さに占める 第1～4樹脂層の割合	39%	56%	62%
式(1) 適合性	しない	する	する

式(1)：第1～4の樹脂層の厚さが総厚さに占める割合 $\geq 43812 \times (\text{総厚さ})^{-2.14}$

[0063] [例9]

ポリイミド層の厚さとポリイミド層に塗工する液状組成物1の塗工層の厚さとを、表3に示すとおり変化させる以外は例1と同様の操作を行って、Fポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、Fポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層された積層フィルム6～9を得る。なお、積層フィルム6及び8は式(11)で表される式を満たし、積層フィルム7及び9は下式(11)で表される式を満たさない。

[0064]

[表3]

積層フィルム番号	6	7	8	9
第1の樹脂層の厚さ [μm]	58	45	63	42
ポリイミド層の厚さ [μm]	75	100	45	86
第2の樹脂層の厚さ [μm]	58	45	63	42
総厚さ [μm]	190	190	170	170
樹脂層の総厚さに占める 第1～2樹脂層の割合	61%	47%	74%	49%
式(11) 理論値	58%以上	58%以上	73%以上	74%以上
式(11) 適合性	する	しない	する	しない

式(11)：第1～2の樹脂層の厚さが総厚さに占める割合 $\geq 43812 \times (\text{総厚さ})^{-2.14}$

[0065] 積層フィルム6及び積層フィルム8から、それぞれ得られる伝送回路基板は、上記「5－1．伝送損失」の評価に供した場合、そのS21の絶対値が、2.0[dB/100mm]以上であり、積層フィルム7及び積層フィルム9のそれぞれから得られる伝送回路基板に比較して、高周波領域における伝送損失が大幅に小さい。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の伝送回路基板は、Fポリマーの物性に基づく耐熱性、力学的特性、電気特性等に優れ、さらに高周波領域における伝送損失が小さい。そのため、高速化、高周波化に対応した携帯電話等の、各種移動体通信機器におけるプリント基板等に有効に使用できる。

[0067] なお、2023年4月10日に出願された日本特許出願2023-063254号の明細書、特許請求の範囲、および要約書の全内容をここに引用し、本発明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] 第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、
- 前記第2の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、
- 前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さが $150\mu\text{m}$ 超 $400\mu\text{m}$ 以下であり、
- 前記総厚さを厚さ S とし、前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の総厚さが厚さ S に占める割合を割合 F とすると、厚さ S と割合 F とが下式(1)で表される式を満たす、伝送回路基板。
- $$\text{割合 } F \geq 43872 \times (\text{厚さ } S)^{-2.14} \dots (1)$$
- [請求項2] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、請求項1に記載の伝送回路基板。
- [請求項3] さらに、片側又は両側の最外層に金属層を有する、請求項1に記載の伝送回路基板。
- [請求項4] 第1の積層フィルム、金属パターン層、及び第2の積層フィルムがこの順に積層され、前記第1の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層されており、
- 前記第2の積層フィルムは、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第3の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第4の樹脂層がこの順に積層されており、
- 前記第1の積層フィルム、前記金属パターン層及び前記第2の積層フィルムの総厚さに対する、前記第1の樹脂層、前記第2の樹脂層、

前記第3の樹脂層及び前記第4の樹脂層の合計厚さの割合が50%超75%以下であり、

前記総厚さが150 μm 超400 μm 以下である、伝送回路基板。

[請求項5] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、請求項4に記載の伝送回路基板。

[請求項6] さらに、片側又は両側の最外層に金属層を有する、請求項4に記載の伝送回路基板。

[請求項7] テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの順に積層され、

前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層の総厚さが50 μm 超200 μm 以下であり、

前記総厚さを S_a とし、前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の総厚さが厚さと厚さ S_a に占める割合を割合 F_a とすると、厚さ S_a と割合 F_a とが下式(11)で表される式を満たす、積層フィルム。

$$\text{割合 } F_a \geq 43872 \times (\text{厚さ } S_a)^{-2.14} \dots (11)$$

[請求項8] 前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の厚さが、それぞれ20 μm 超100 μm 以下であり、かつ、前記ポリイミド層の厚さが、50 μm 以下である、請求項7に記載の積層フィルム。

[請求項9] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、請求項7に記載の積層フィルム。

[請求項10] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基を有する、熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーである、請求項7に記載の積層フィルム。

[請求項11] テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第1の樹脂層、ポリイミド層、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む第2の樹脂層がこの

順に積層され、

前記第1の樹脂層、前記ポリイミド層及び前記第2の樹脂層の総厚さが $50\mu\text{m}$ 超 $200\mu\text{m}$ 以下であり、前記総厚さに対する、前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の合計厚さの割合が 50% 超 75% 以下である、積層フィルム。

[請求項12] 前記第1の樹脂層及び前記第2の樹脂層の厚さが、それぞれ $20\mu\text{m}$ 超 $100\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、前記ポリイミド層の厚さが、 $50\mu\text{m}$ 以下である、請求項11に記載の積層フィルム。

[請求項13] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、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、請求項11に記載の積層フィルム。

[請求項14] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、カルボニル基含有基を有する、熱溶融性のテトラフルオロエチレン系ポリマーである、請求項11に記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/014066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H05K 1/03 (2006.01)i; B32B 15/082 (2006.01)i; B32B 15/088 (2006.01)i FI: H05K1/03 630E; B32B15/082 B; B32B15/088; H05K1/03 610N; H05K1/03 610H 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) H05K1/03; B32B15/082; B32B15/088 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.
X	WO 2021/039735 A1 (AGC INC.) 04 March 2021 (2021-03-04) paragraphs [0038], [0068], [0073], [0075], [0078], [0087], [0095]	1-14
X	WO 2015/080260 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 04 June 2015 (2015-06-04) paragraphs [0071]-[0073], [0091], [0093], [0102]	4-6, 11-14
A		1-3, 7-10
☐ 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 31 May 2024		Date of mailing of the international search report 11 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/014066

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/039735	A1	04 March 2021	US	2022/0157487	A1	
				paragraphs [0094], [0174],			
				[0196]-[0198], [0205], [0213]-			
				[0215], [0227], [0244]			
				CN	114302908	A	
-----				KR	10-2022-0055462	A	
				TW	202116559	A	

WO	2015/080260	A1	04 June 2015	US	2016/0242274	A1	
				paragraphs [0208]-[0214],			
				[0240], [0245], [0259]			
				CN	105793373	A	
				KR	10-2016-0090797	A	
-----				TW	201927960	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H05K 1/03(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i
FI: H05K1/03 630E; B32B15/082 B; B32B15/088; H05K1/03 610N; H05K1/03 610H

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））
H05K1/03; B32B15/082; B32B15/088

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
X	WO 2021/039735 A1（AGC株式会社）04.03.2021（2021-03-04） 段落[0038], [0068], [0073], [0075], [0078], [0087], [0095]	1-14
X	WO 2015/080260 A1（旭硝子株式会社）04.06.2015（2015-06-04） 段落[0071]-[0073], [0091], [0093], [0102]	4-6, 11-14
A		1-3, 7-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“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

31.05.2024

国際調査報告の発送日

11.06.2024

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）

沼生 泰伸 3T 3825

電話番号 03-3581-1101 内線 3368

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/014066

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/039735	A1	04.03.2021	US 2022/0157487 A1 段落[0094], [0174], [0196]- [0198], [0205], [0213]- [0215], [0227], [0244] CN 114302908 A KR 10-2022-0055462 A TW 202116559 A	
WO	2015/080260	A1	04.06.2015	US 2016/0242274 A1 段落[0208]-[0214], [0240], [0245], [0259] CN 105793373 A KR 10-2016-0090797 A TW 201927960 A	