

(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
2020年8月27日(27.08.2020)



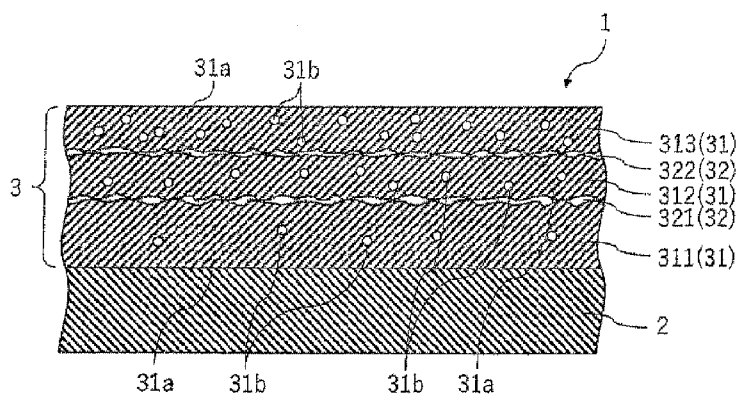
(10) 国際公開番号

WO 2020/171024 A1

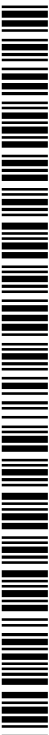
- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006114
- (22) 国際出願日: 2020年2月17日(17.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-029014 2019年2月21日(21.02.2019) JP
特願 2019-075502 2019年4月11日(11.04.2019) JP
特願 2019-144667 2019年8月6日(06.08.2019) 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: 山邊 敦美 (YAMABE Atsumi);
〒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). 細田 朋也 (HOSODA Tomoya); 〒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). 笠井 涉 (KASAI Wataru); 〒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). 寺田 達也 (TARADA Tatsuya); 〒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: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P MO 神田司町3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体及び積層体の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a laminate having a low warpage rate while having a thick polymer layer of TFE-based polymer; and a method for producing same. This laminate 1 is obtained by laminating, on a long substrate layer 2, a polymer layer 3 including a plurality of unit polymer layers 31 containing a tetrafluoroethylene-based polymer, wherein the polymer layer 3 has an absolute value of a linear expansion coefficient of at most 50 ppm/ ° C. In addition, in the laminate 1, each unit polymer layer 31 is formed from a powder dispersion liquid containing: tetrafluoroethylene-based polymer powder; a dispersant or binder; and a liquid dispersion medium.



WO 2020/171024 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：TFE系ポリマーの分厚いポリマー層を有しつつも、反り率の低い積層体、及びその製造方法の提供。積層体1は、長尺の基材層2に、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有する複数の単位ポリマー層31を含むポリマー層3が積層されてなり、前記ポリマー層3の線膨張係数の絶対値が $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である。また、かかる積層体1は、各単位ポリマー層31を、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと分散剤又は結着剤と液状分散媒とを含むパウダー分散液から形成する。

明 細 書

発明の名称：積層体及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、長尺の基材層に、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有する複数の単位ポリマー層を含むポリマー層が積層されてなる積層体、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のテトラフルオロエチレン系ポリマー（TFE系ポリマー）は、耐薬品性、撥水撥油性、耐熱性、電気特性等の物性に優れている。このため、TFE系ポリマーのポリマー層又はフィルムを基材層に積層すれば、上記特性を具備する積層体が得られる。かかる積層体は、プリント配線板の材料として好適に使用される。

ただし、TFE系ポリマーは接着力が乏しいため、そのポリマー層を基材層の表面に形成する際に、分散液及びフィルムのいずれを使用する場合も熱処理が必要となる。この場合、TFE系ポリマーの高い線膨張係数が原因となり、積層体に反りが生じやすい。そのため、ポリマー層の厚さを制限したり、線膨張係数の異なる他の層を組み合わせる対策が取られている（特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-011457号公報

特許文献2：特開2016-046433号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献1及び2の積層体の場合、ポリマー層の構成（厚さ、層構成）や使用可能な基材層が限定されるため、その態様には限界がある。大面積の薄い基材層、特に長尺の金属箔の表面にTFE系ポリマーを主成分と

する分厚いポリマー層のみが形成された、反り率が低く、両者が強固に接着した積層体が得られない。

本発明者らは、鋭意検討した結果、TFE系ポリマーを使用する際に、ポリマー層を複数の単位ポリマー層を積層して構成し、各単位ポリマー層の条件（厚さ、成形条件等）を設定すれば、分厚いポリマー層を有しつつも、反り率の低い積層体が得られることを知見した。

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] 長尺の基材層に、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有する複数の単位ポリマー層を含むポリマー層が積層されてなり、前記ポリマー層の線膨張係数の絶対値が $50\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である、積層体。

[2] 前記ポリマー層の厚さが、前記基材層の厚さより大きい、[1]の積層体。

[3] 前記ポリマー層の厚さが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、[1]又は[2]の積層体。

[4] 各前記単位ポリマー層の厚さが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、[1]～[3]のいずれかの積層体。

[5] 前記基材層の厚さが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、[1]～[4]のいずれかの積層体。

[0006] [6] 前記ポリマー層が、隣り合う2つの単位ポリマー層において、前記基材層に近い側の前記単位ポリマー層の厚さが前記基材層から遠い側の前記単位ポリマー層の厚さより大きい、単位ポリマー層の組み合わせを含む、[1]～[5]のいずれかの積層体。

[7] 前記ポリマー層が、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーと異なる成分をそれぞれ含む隣り合う2つの単位ポリマー層を有し、隣り合う2つの前記単位ポリマー層において、前記基材層に近い側の前記単位ポリマー層中に含まれる前記異なる成分の分布密度が前記基材層から遠い側の前記単位ポリマー層中に含まれる前記異なる成分の分布密度より低い、単位ポリマー層

の組み合わせを含む、[1]～[6]のいずれかの積層体。

[8] 前記ポリマー層が、隣り合う2つの前記単位ポリマー層同士の間、微小空間を有する、[1]～[7]のいずれかの積層体。

[9] 前記基材層が、金属箔である、[1]～[8]のいずれかの積層体。

[10] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、酸素含有極性基を有するポリマーである、[1]～[9]のいずれかの積層体。

[0007] [11] 長尺の基材層に、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有する複数の単位ポリマー層を含むポリマー層が積層されてなり、前記ポリマー層の線膨張係数の絶対値が $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である積層体を製造する方法であって、各前記単位ポリマー層を、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと分散剤又は結着剤と液状分散媒とを含むパウダー分散液から形成する、積層体の製造方法。

[12] 前記分散剤が、熱分解性フルオロポリマーからなる分散剤である、[11]の製造方法。

[13] 前記結着剤が、ポリアミドイミド又はポリイミドである、[11]又は[12]の製造方法。

[14] 各前記単位ポリマー層を、その厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下となるように形成する、[11]～[13]のいずれかの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含む複数の単位ポリマー層を積層するので、低い反り率でありながら、分厚いポリマー層を有する積層体を得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の積層体の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明において使用される積層体の製造装置の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0010] 「パウダーのD50」は、パウダーの体積基準累積50%径であり、レー

ザー回折・散乱法によってパウダーの粒度分布を測定し、パウダー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。

「パウダーのD90」は、同様にして求められる、パウダーの体積基準累積90%径である。

「ポリマーの溶融粘度」は、ASTM D 1238に準拠し、フローテスター及び2Φ-8Lのダイを用い、予め測定温度にて5分間加熱しておいたポリマーの試料(2g)を0.7MPaの荷重にて測定温度に保持して測定した値である。

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

「パウダー分散液の粘度」は、E型粘度計を用い、25℃±2℃の環境下でローターの回転数を50rpmとして測定される、パウダー分散液の粘度である。

「パウダー分散液の粘度比」は、E型粘度計を用い、25℃±2℃の環境下でローター回転数を変えながらパウダー分散液の粘度を測定し、回転数が5rpmのときの粘度を回転数が50rpmのときの粘度で除算して求めた値である。

「十点平均粗さ(Rzjis)」は、JIS B 0601:2013の附属書JAで規定される値である。

「算術平均粗さ(Ra)」は、JIS B0601:2013(ISO4287:1997, Amd. 1:2009)に基づき測定される算術平均粗さである。Raを求める際の、粗さ曲線用の基準長さlr(カットオフ値λc)は0.8mmとした。

「積層体の反り率」は、積層体から180mm角の四角い試験片を切り出し、試験片についてJIS C 6471:1995(対応国際規格IEC 249-1:1982)に規定される測定方法にしたがって測定される値である。

「ポリマー層の線膨張係数」は、積層体からポリマー層の単独片（長さ20cm、幅4cm）を調製し、その単独片を、150℃にて30分間のアニール処理した上で、窒素ガス雰囲気下、6mNの張力をかけた状態にて、30℃から200℃に2℃/minにて昇温させて測定される、単独片の寸法変化率から求められる値（ppm/℃）である。

[0011] 以下、本発明の積層体及びその製造方法について、添付図面に示す好適実施形態に基づいて説明する。

図1は、本発明の積層体の一実施形態を模式的に示す断面図、図2は、本発明において使用される積層体の製造装置の一例を示す概略構成図である。

なお、以下では、説明の都合上、図1及び図2中の上側を「上」又は「上方」、下側を「下」又は「下方」と記載する。また、図1及び図2における寸法比は、説明の便宜上、実際とは異なっている。

[0012] 図1に示す積層体1は、長尺の基材層2と、この基材層2に積層されたポリマー層3とを有している。また、ポリマー層3は、テトラフルオロエチレン系ポリマー（TFE系ポリマー）を含有する複数（本実施形態では3つ）の単位ポリマー層31と、隣り合う2つの単位ポリマー層31同士の間位置する微小空間32とを備えている。

3つの単位ポリマー層31を区別する場合、下側から順に、単位ポリマー層311、単位ポリマー層312、単位ポリマー層313と記載する。また、2つの微小空間32を区別する場合、下側から順に、微小空間321、微小空間322と記載する。

なお、積層体の断面分析により、それぞれの単位ポリマー層間の界面は、単位ポリマー層間の成分差や層間の微小空間によって区別される場合と、それぞれの単位ポリマー層が高度に一体化して区別されない場合とがある。

[0013] かかる積層体1は、例えば、図2に示す製造装置を用いて製造できる。

図2に示す製造装置100は、基材層2が巻き回されたロール10と、パウダー分散液300を基材層2の表面に塗布してウェット膜を形成するダイコーター12と、ウェット膜から液状分散媒を除去してドライ膜を形成する

乾燥炉Dと、ドライ膜を焼成して単位ポリマー層31を形成する焼成炉Fと、単位ポリマー層31が形成された基材層2を巻き取るロール16とを備えている。

[0014] また、製造装置100は、ロール10から巻き出された基材層2をダイコーター12に案内するガイドロール18と、基材層2を介してダイコーター12と対向配置され、ウェット膜が形成された基材層2を乾燥炉Dに案内するダイバックロール20と、乾燥炉D及び焼成炉Fを通過し、単位ポリマー層31が形成された基材層2をロール16に案内するガイドロール22及びガイドロール24とを備えている。

[0015] さらに、製造装置100は、パウダー分散液300を貯留するタンク26と、タンク26内のパウダー分散液300を攪拌する攪拌翼28を有する攪拌装置30と、タンク26内のパウダー分散液300に超音波を照射する超音波装置32と、タンク26内のパウダー分散液300をダイコーター12に送液するための送液ライン34と、送液ライン34の途中に設けられたポンプ36と、送液ライン34の途中に設けられたフィルター38とを備えている。

[0016] 本発明における基材層2は、金属箔が好ましい。金属箔を加工すれば、積層体1をプリント配線板として好適に使用できる。金属箔を構成する金属としては、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金が挙げられる。

金属箔としては、銅箔が好ましく、表裏の区別のない圧延銅箔又は表裏の区別のある電解銅箔がより好ましく、圧延銅箔がさらに好ましい。圧延銅箔は、表面粗さが小さいため、積層体1をプリント配線板に加工した場合でも、伝送損失を低減できる。また、圧延銅箔は、炭化水素系有機溶剤に浸漬し圧延油を除去してから使用することが好ましい。

[0017] 基材層2の表面の十点平均粗さ（Rzjis）は、0.01 μ m以上が好ましく、0.2 μ m以上がより好ましく、0.7 μ m以上がさらに好ましい

。十点平均粗さは、 $4\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満がさらに好ましい。この場合、ポリマー層3との接着性が良好となり、伝送特性に優れたプリント配線板が得られやすい。

基材層2の厚さは、積層体1の用途において十分な機能が発揮できる厚さであればよい。基材層2の厚さは、 $20\ \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $2\sim 15\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

また、基材層2の表面は、その一部又は全部がシランカップリング剤により処理されていてもよい。

基材層2の表面の十点平均粗さは、表面のエッチングや粗化処理層の形成によって、適宜調製できる。

[0018] 本発明におけるパウダー分散液300は、TFE系ポリマーのパウダーと、分散剤又は結着剤と、液状分散媒とを含む。

本発明におけるパウダーのD50は、 $0.05\sim 6\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 3\ \mu\text{m}$ がより好ましい。この範囲において、パウダーの流動性と分散性が良好となり、ポリマー層3の電気特性（低誘電率等）や耐熱性が最も発現しやすい。パウダーのD90は、 $8\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。この範囲において、パウダーの流動性と分散性が良好となり、ポリマー層3の電気特性（低誘電率等）や耐熱性が最も発現しやすい。

[0019] 本発明におけるパウダーとしては、TFE系ポリマーを主成分とするパウダーであることが好ましい。パウダーにおけるTFE系ポリマーの含有量は、80質量%以上が好ましく、100質量%がより好ましい。

パウダーは、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド等の耐熱性非フッ素ポリマーを含んでいてもよい。

パウダーの疎充填嵩密度は、 $0.08\sim 0.5\ \text{g/mL}$ が好ましい。パウダーの密充填嵩密度は、 $0.1\sim 0.8\ \text{g/mL}$ がより好ましい。

本発明におけるTFE系ポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）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。

T F E系ポリマーの380℃における溶融粘度は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ Pa · sが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Pa · sがより好ましい。

[0020] T F E系ポリマーとしては、T F E単位からなるホモポリマー（P T F E）、T F E単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位（以下、「P A V E単位」とも記す。）とを含むコポリマー（以下、「P F A」とも記す。）、T F E単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく単位（以下、「H F P単位」とも記す。）とを含むコポリマー、及びT F E単位とフルオロアルキルエチレンに基づく単位（以下、「F A E単位」とも記す。）とを含むコポリマーが好ましい。

T F E単位からなるホモポリマーは、T F E単位以外の単位を極微量含むポリマー（いわゆる、変性P T F E）も包含するものとする。他の単位を極微量含むポリマーは、このポリマーに含まれる全単位に対して、T F E単位を99.5モル%以上含むことが好ましく、99.9モル%以上含むことがより好ましい。

[0021] また、P T F Eは、低分子量のP T F Eも包含するものとする。

低分子量のP T F Eとしては、高分子量のP T F E（溶融粘度が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa · s程度）に放射線を照射して得られるポリマー（国際公開第2018/026012号等参照）、T F Eを重合する際に連鎖移動剤を用いて得られるポリマー（国際公開第2010/114033号等参照）、コア部分とシェル部分とからなるコア-シェル構造を有し、シェル部分のみが上記溶融粘度を有するポリマー（国際公開第2016/170918号等参照）等が挙げられる。

低分子量のP T F Eの標準比重（A S T M D 4 8 9 5 - 0 4 に準拠して測定される比重）は、2.14~2.22が好ましく、2.16~2.20がより好ましい。

[0022] T F E系ポリマーは、前記のように、T F E単位以外の単位を含むコポリマーも包含する。他の単位を含むコポリマーは、このポリマーの全単位に対して、他の単位を0.5モル%超含むことが好ましい。かかる他の単位とし

ては、前記PAVE単位、HF P単位、FAE単位以外に後述する官能基を有する単位が好ましい。

T F E系ポリマーは、酸素含有極性基を有することが好ましい。酸素含有極性基は、基材層2である金属箔の表面に存在する酸化物や金属原子と強く相互作用し、ポリマー層3が基材層2との高い接着性を発現すると考えられる。

[0023] 酸素含有極性基は、酸素含有極性基を有するモノマーに基づく単位に含まれていてもよく、ポリマー主鎖末端部に含まれていてもよく、表面処理（放射線処理、電子線処理、コロナ処理、プラズマ処理等）によりポリマー中に導入されていてもよい。また、酸素含有極性基は、酸素含有極性基を形成し得る基を有するポリマーを変性して調製された基であってもよい。ポリマー主鎖末端部に含まれる酸素含有極性基の種類は、そのポリマーの重合に際して使用する成分（重合開始剤、連鎖移動剤等）を調整して得られる。

酸素含有極性基を有するT F E系ポリマーとしては、酸素含有極性基を有するモノマーに基づく単位を有するコポリマーが好ましい。

酸素含有極性基は、酸素原子を含有する極性の原子団である。ただし、酸素含有極性基には、エステル結合自体とエーテル結合自体とは含まれず、これらの結合を特性基として含む原子団は含まれる。

[0024] 酸素含有極性基としては、水酸基、カルボニル基含有基、アセタール基及びオキシシクロアルカン基が好ましく、 $-CF_2CH_2OH$ 、 $-C(CF_3)_2OH$ 、1, 2-グリコール基（ $-CH(OH)CH_2OH$ ）、アセタール基、 $>C(O)$ 、 $-CF_2C(O)OH$ 、 $>CFC(O)OH$ 、カルボキシアミド基（ $-C(O)NH_2$ 等）、酸無水物残基（ $-C(O)OC(O)-$ ）、イミド残基（ $-C(O)NHC(O)-$ 等）、ジカルボン酸残基（ $-CH(C(O)OH)CH_2C(O)OH$ 等）、カーボネート基（ $-OC(O)O-$ ）、エポキシ基及びオキシエタニル基がより好ましく、酸無水物残基がさらに好ましい。

[0025] T F E系ポリマーは、T F E単位と、HF P単位、PAVE単位又はFA

E単位（以下、これらを総称して「PAE単位」とも記す。）と、酸素含有極性基を有するモノマーに基づく単位（以下、「極性単位」とも記す。）とを含むポリマーが好ましい。

TFE単位の割合は、TFE系ポリマーを構成する全単位に対して、50～99モル%が好ましく、90～99モル%が特に好ましい。

PAE単位としては、PAVE単位及びHFPE単位が好ましく、PAVE単位が特に好ましい。TFE系ポリマーは、PAE単位を2種類以上含んでもよい。

PAE単位の割合は、TFE系ポリマーを構成する全単位に対して、0～10モル%が好ましく、0.5～9.97モル%が特に好ましい。

[0026] PAVE単位となるモノマーとしては、 $CF_2=CFOCF_3$ (PMVE)、 $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (PPVE)、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_8F$ が挙げられ、PMVE及びPPVEが好ましい。

FAE単位となるモノマーとしては、 $CH_2=CH(CF_2)_2F$ (PFEE)、 $CH_2=CH(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_4F$ (PFBE)、 $CH_2=CF(CF_2)_3H$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_4H$ が挙げられ、PFEE及びPFBEが好ましい。

PAE単位の割合は、TFE系ポリマーを構成する全単位に対して、0.5～9.97モル%が好ましい。

極性単位としては、環状酸無水物残基を有するモノマー単位が好ましい。TFE系ポリマーに含まれる極性単位は、2種類以上であってもよい。

環状酸無水物残基を有するモノマーとしては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（別称：無水ハイミック酸。以下、「NAH」とも記す。）及び無水マレイン酸が好ましく、NAHが特に好ましい。

極性単位の割合は、TFE系ポリマーを構成する全単位に対して、0.01～3モル%が好ましい。

[0027] また、この場合のTFE系ポリマーは、TFE単位、PAE単位及び極性単位以外の単位（以下、「第4の単位」とも記す。）を、さらに含んでもよい。第4の単位は、2種類以上であってもよい。

第4の単位を形成するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン（VDF）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）が挙げられる。第4の単位を形成するモノマーとしては、エチレン、VDF及びCTFEが好ましく、エチレンが特に好ましい。

TFE系ポリマーにおける第4の単位の割合は、TFE系ポリマーを構成する全単位に対して、0～50モル%が好ましく、0～40モル%が特に好ましい。

TFE系ポリマーの溶融温度は、140～320℃が好ましく、200～320℃がより好ましく、260～320℃が特に好ましい。この場合、ポリマー層3の基材層2に対する接着性を更に向上させやすい。

[0028] TFE系ポリマーとしては、全単位に対して、PAVE単位を2モル%以上含むPFAが好ましい

PFAとしては、TFE単位、PAVE単位及び極性官能基を有するモノマーに基づく単位を含む、極性官能基を有するPFA（1）、及び、TFE単位及びPAVE単位を含み全単位に対してPAVE単位を2.0～5.0モル%含む、極性官能基を有さないPFA（2）がより好ましい。

[0029] PFA（1）は、全単位に対して、TFE単位を90～99モル%、PAVE単位を1.5～9.97モル%及び極性官能基を有するモノマーに基づく単位を0.01～1.5モル%、それぞれ含有することが好ましい。

また、極性官能基を有するモノマーとしては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及びNAHが好ましい。

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

[0030] PFA（2）は、TFE単位及びPAVE単位のみからなり、全単位に対

して、TFE単位を95.0～98.0モル%、PAVE単位を2.0～5.0モル%含有することが好ましい。

PFA(2)におけるPAVE単位の含有量は、全単位に対して、2.1モル%以上が好ましく、2.2モル%以上がより好ましい。

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

[0031] PFA(2)は、ポリマーの主鎖の末端基として極性官能基を生じない、重合開始剤や連鎖移動剤等を使用して製造してもよく、極性官能基を有するPFA(重合開始剤に由来する極性官能基をポリマーの主鎖の末端基に有するPFA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。

[0032] 本発明における液状分散媒は、パウダーを分散させる分散媒であり、25℃で液体の化合物であり、水性液状分散媒であってもよく、非水性液状分散媒であってもよい。

液状分散媒としては、水、アミド、アルコール、スルホキシド、エステル、ケトン及びグリコールエーテルが好ましく、水、ケトン及びアミドがより好ましく、ケトン及びアミドがさらに好ましい。分散剤(特に、後述するEOポリマー)は、これらの液状分散媒との相互作用が高く、よってパウダー分散液300の塗膜形成性(チキソ比、接着性、透明性等)が向上しやすい。液状分散媒は、2種以上を併用してもよい。

[0033] 液状分散媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジオキサン、乳酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、

メチルイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、セロソルブ（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）が挙げられる。

[0034] 液状分散媒は、瞬間的に揮発しない化合物が好ましく、具体的には、沸点が80～275℃の化合物がより好ましく、沸点が125～250℃の化合物がさらに好ましい。この範囲において、パウダー分散液300から液状分散媒を加熱留去させた際、液状分散媒の揮発と分散剤の分解及び流動とが効果的に進行する。

かかる液状分散媒としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、（N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン及びシクロペンタノンが好ましく、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン及びN-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。

[0035] 本発明における分散剤としては、TFE系ポリマーとは異なる、熱分解性フルオロポリマーが好ましく、熱分解開始温度が50～150℃であり、かつ、150℃における質量減少率が50質量%/分以上であるフルオロポリマーがより好ましい。後述するように、この範囲において、分散剤に由来する成分がポリマー層に偏在して、積層体の反り率が一層コントロールされやすい。

なお、熱分解開始温度は、熱重量分析計を使用した分散剤の分析において、分散剤の質量減少が開始する温度である。

また、質量減少率とは、熱重量分析計を使用した分散剤の分析において、150℃にて30分間、分散剤を曝した場合の質量減少率（%）である。

熱分解性フルオロポリマーの重量平均分子量は、2000～80000が好ましく、6000～20000がより好ましい。かかる重量平均分子量の熱分解性フルオロポリマーは、分散剤としての機能に優れるとともに、ポリマー層3中に残存する熱分解性フルオロポリマーに由来する成分（例えば分解物）の量を制御しやすい。

[0036] また、かかる熱分解性フルオロポリマーは、良好な熱分解挙動を示す点から、オキシエチレン基（以下、「EO基」とも記す。）及びポリフルオロアルキルオキシカルボニル基（以下、「F基」とも記す。）を有するオキシエチレン系ポリマー（以下、「EOポリマー」とも記す。）が好ましい。

この場合、EOポリマーのEO基の含有量は、20～50質量%が好ましく、25～40質量%がより好ましい。上記含有量でEO基を有するEOポリマーであれば、EO基の含有量とF基の含有量とのバランスがよくなるため、ウェット膜をドライ膜とする温度領域において、分散剤として好適に機能する。また、かかるEOポリマーを使用すれば、ポリマー層3中におけるEOポリマーに由来する成分の量がより制御しやすい。したがって、ポリマー層3は、高い接着性と優れた電気特性とを発揮するとともに、低い反り率に形成しやすい。

[0037] EO基を含む基としては、EOポリマーの側鎖に含まれる、式： $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_n-R^H$ で表される基が好ましい。

式中の記号は、以下の意味を示す。

nは、12～200であり、20～120が好ましい。

R^Hは、水素原子、アルキル基又はフェニル基であり、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

かかる構造のEO基を含む側鎖は、ウェット膜をドライ膜とする温度領域で分解を開始するため好ましい。また、nの数やR^Hの種類を選択すれば、それに応じて、パウダーや液状分散媒に対するEOポリマーの親和性を調整できる。

[0038] 前記式で表される基の具体例としては、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{90}-H$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{120}-H$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{23}-CH_3$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{66}-CH_3$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{90}-CH_3$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{120}-CH_3$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{30}-(CH_2)_{12}H$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)_{30}-(CH_2)_{18}H$ 、 $-C(O)O-(CH_2CH_2O)$

)₄ - (CH₂)₁₂H、-C(O)O-(CH₂CH₂O)₆·(CH₂CH(C H₃)O)₅-Phが挙げられる。なお、上記式中、Phはフェニル基を示す。

[0039] 一方、EOポリマーのフッ素含有量は、20～40質量%が好ましく、25～40質量%がより好ましい。上記フッ素含有量のEOポリマーであれば、F基の含有量とEO基の含有量とのバランスがよくなるため、ウェット膜をドライ膜とする温度領域において、分散剤として好適に機能する。また、かかるEOポリマーを使用すれば、ポリマー層3中におけるEOポリマーに由来する成分の量をより制御しやすい。したがって、ポリマー層3は、高い接着性と優れた電気特性とを発揮するとともに、低い反り率に形成しやすい。

[0040] F基は、EOポリマーの側鎖に含まれる、式：-C(O)O-Q^H-R^Fで表される基がより好ましい。

式中の記号は、以下の意味を示す。

Q^Hは、メチレン基(-CH₂-)又はエチレン基(-CH₂CH₂-)であり、エチレン基が好ましい。

R^Fは、炭素数1～6のポリフルオロアルキル基であり、-(CF₂)₄F又は-(CF₂)₆Fであることが好ましい。

かかるF基を含む側鎖は、Q^Hの炭素数が少ないため、R^Fのフッ素原子による電子吸引性の影響がより高まりエステル結合の切断が生じやすくなる。このため、ポリマー層3中におけるEOポリマーの分解物の量がさらに制御しやすい。なお、R^Fの種類を選択すれば、それに応じて、パウダーや液状分散媒に対するEOポリマーの親和性を調整できる。

F基の具体例としては、-C(O)OCH₂(CF₂)₆F、-C(O)OCH₂(CF₂)₄F、-C(O)OCH₂CH₂(CF₂)₆F、-C(O)OCH₂CH₂(CF₂)₄Fが挙げられる。

[0041] 本発明におけるEOポリマーとしては、式：CH₂=CX^HC(O)O-(CH₂CH₂O)_n-R^Hで表される化合物に基づく単位(以下、「単位EO」

とも記す。)と、式： $\text{CH}_2=\text{CX}^{\text{F}}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Q}^{\text{H}}-\text{R}^{\text{F}}$ で表される化合物に基づく単位(以下、「単位F」とも記す。)を含むポリマーが好ましい。

式中の記号は、以下の意味を示す。

X^{H} は、水素原子又はメチル基である。

R^{H} は、上記と同じ意味を示す。

X^{F} は、水素原子、塩素原子又はメチル基であり、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

Q^{H} 及び R^{F} は、それぞれ上記と同じ意味を示す。

[0042] EOポリマーに含まれる全単位に対する、単位EOの量と単位Fの量は、この順に、10～40モル%、60～90モル%が好ましい。

EOポリマーに含まれる全単位に対する各単位の量が上記範囲であれば、パウダー分散液300の分散性がより向上し、ポリマー層3中におけるEOポリマーに由来する成分の量を好適に制御できる。このため、ポリマー層3は、接着性及び電気特性を含む各種物性がバランスよく発現するとともに、より低い反り率に形成しやすい。

EOポリマーは、単位EO及び単位Fのみからなってもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、単位EO及び単位F以外の追加の単位をさらに含んでもよい。

[0043] EOポリマーの150℃における質量減少率は、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上がさらに好ましい。150℃における質量減少率が上記範囲にあれば、ウェット膜をドライ膜とする温度領域において、優先的なEO基の分解とともにF基の分解も生じていると考えられる。このため、EOポリマーは、ウェット膜を乾燥する過程で、パウダーの分散剤として十分に機能して、形状安定性に優れたドライ膜が得られる。

また、EOポリマーの350℃における質量減少率は、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。150℃及び350℃における質量減少率が上記関係であれば、ドライ膜をポリマー層3(焼成膜)とする温度領域

において、残存するEOポリマーに由来する成分が徐々に分解すると考えられる。このため、EOポリマーに由来する成分の分解により発生するガスの量が少なく、得られるポリマー層3の表面の平滑性が低下し過ぎるのを抑制し易い。

このようなEOポリマーの熱分解挙動は、EO基及びF基の種類を選択や、EO基及びF基の含有量の設定により調整できる。

[0044] 本発明における結着剤は、TFE系ポリマー及び分散剤を構成するポリマーとは異なる剤であり、ポリアミドイミド又はポリイミドであることが好ましい。

パウダー分散液が結着剤を含めば、パウダーの粉落ちが抑制され、ポリマー層3の均一性及び表面平滑性がより向上して、その線膨張性が平準化されやすい。さらに、パウダー分散液の分散安定性及び物性（粘度、チキソ比等）がより向上し、ポリマー層3の形成がより緻密に進行しやすい。その結果、結着剤により、積層体1の反り率の上昇が抑制されるだけでなく、基材層2とポリマー層3の接着性がより向上しやすい。

[0045] 結着剤の5%重量減少温度は、260℃以上が好ましく、320℃以上がより好ましい。結着剤の5%重量減少温度は、600℃以下が好ましい。この場合、基材層2及びポリマー層3と、隣り合う2つのポリマー層31の密着性がより向上しやすい。

結着剤は、パウダー分散液の液状分散媒に可溶であり、パウダー分散液の液状分散媒に対する25℃における溶解度（g/液状分散媒100g）が5～30であることが好ましい。この場合、電気特性等のTFE系ポリマーの元来の物性がそのまま発現しつつ、密着性が向上しやすい。特に、パウダー分散液中の結着剤の割合が低い場合、かかる効果がより向上しやすい。

[0046] 結着剤を構成するポリマーは、非反応型のポリマーであってもよく、反応型のポリマーであってもよい。

非反応型のポリマーとは、パウダー分散液の使用条件において反応が生じる反応性基を有しないポリマーを意味する。例えば、非反応型のポリイミド

とは、既にイミド化が完了したポリイミドであり、イミド化反応がさらに生じないポリイミドを意味する。

一方、反応型のポリマーとは、上記反応性基を有し、パウダー分散液の使用条件において、反応（縮合反応、付加反応等）が生じるポリマーを意味する。例えば、反応型のポリイミドとは、ポリイミドの前駆体（ポリアミック酸等の部分的にイミド化反応が進行したポリイミド等）であり、パウダー分散液の使用条件（加熱等）においてイミド化反応がさらに生じるポリイミドを意味する。

[0047] 結着剤を構成するポリマーは、熱可塑性であってもよく、熱硬化性であってもよい。

前記ポリマーが熱可塑性であれば、パウダー分散液から層（塗膜）を形成する際の加熱において、結着樹脂の流動性が亢進し、緻密かつ均一なポリマー層が形成され、密着性が向上しやすい。熱可塑性のポリマーとしては、非反応型の熱可塑性ポリマーが好ましい。

熱可塑性のポリマーのガラス転移点は、500℃以下が好ましい。ガラス転移点は、200℃以上がより好ましい。この場合、ポリマー層3の形成において、緻密なパッキングがより亢進しやすい。

一方、結着剤を構成するポリマーが熱硬化性であれば、ポリマー層に、その硬化物が含まれることにより、その線膨張性が一層低下させやすい。熱硬化性のポリマーとしては、反応型の熱硬化性のポリマーが好ましい。

[0048] 結着剤の具体例としては、「HPC」シリーズ（日立化成社製）等のポリアミドイミド、「ネオプリム」シリーズ（三菱ガス化学社製）、「スピクセリア」シリーズ（ソマール社製）、「Q-PILON」シリーズ（ピーアイ技術研究所製）、「WINGO」シリーズ（ウィンゴテクノロジー社製）、「トーマイド」シリーズ（T&K TOKA社製）、「KPI-MX」シリーズ（河村産業社製）、「ユピアーAT」シリーズ（宇部興産社製）等のポリイミドが挙げられる。

[0049] 本発明におけるパウダー分散液300中のパウダーの割合は、20～60

質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。この範囲において、電気特性と耐熱性とに優れたポリマー層3を形成し易い。

本発明におけるパウダー分散液300中の分散剤の割合は、1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。この範囲において、パウダー分散液300の分散性がより向上し、さらにポリマー層3の物性（電気特性、接着性等）がより向上しやすい。

本発明におけるパウダー分散液300中の液状分散媒の割合は、30～70質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましい。この範囲において、パウダー分散液300の塗布性が優れ、かつ層（塗膜）形成性が向上し易い。

[0050] 本発明におけるパウダー分散液300は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の材料を含んでもよい。他の材料は、パウダー分散液300に溶解してもよく、溶解しなくてもよい。

かかる他の材料は、非硬化性樹脂が挙げられる。

非硬化性樹脂としては、非溶融性樹脂、熱溶融性樹脂が挙げられる。

非溶融性樹脂としては、硬化性樹脂の硬化物が挙げられる。

熱溶融性樹脂としては、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂の熱溶融性の硬化物が挙げられる。

[0051] 熱可塑性樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート、熱可塑性ポリイミド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアリールスルホン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミド、液晶性ポリエステル、ポリフェニレンエーテルが挙げられ、熱可塑性ポリイミド、液晶性ポリエステル及びポリフェニレンエーテルが好ましい。

また、かかる他の材料としては、チキソ性付与剤、消泡剤、無機フィラー、反応性アルコキシシラン、脱水剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、表面処理剤、粘

度調節剤、難燃剤も挙げられる。

[0052] 本発明におけるパウダー分散液300の粘度は、10～10000 mPa・sが好ましく、15～1000 mPa・sがより好ましく、25～500 mPa・sがさらに好ましい。この場合、パウダー分散液300の分散性に優れるだけでなく、その塗工性や異種のポリマーのワニスとの混合性にも優れている。

本発明におけるパウダー分散液300のチキソ比 (η_1/η_2) は、0.8～1.4が好ましい。この場合、パウダー分散液300の分散性に優れるだけでなく、パウダー分散液300の塗工性も良好であり、単位ポリマー層31の均質性が向上し易い。また、かかるパウダー分散液300は、異種のポリマーのワニスとの混合性がより高まる。なお、チキソ比 (η_1/η_2) は、回転数が30 rpmの条件で測定されるパウダー分散液300の粘度 η_1 を、回転数が60 rpmの条件で測定されるパウダー分散液300の粘度 η_2 で除して算出される。

[0053] 図1に示す積層体1は、図2に示す製造装置100を使用して、次のようにして製造される。

まず、ロール10から巻き出された基材層2の表面に、ダイコーター12によりパウダー分散液300を塗布し、乾燥炉D及び焼成炉Fを順に通過させて、単位ポリマー層311を形成し、基材層2をロール16に巻き取る。

次に、単位ポリマー層311が形成された基材層2をロール16から巻き出し、上記と同様にして単位ポリマー層311の表面に単位ポリマー層312を形成し、基材層2をロール10に巻き取る。

さらに、単位ポリマー層311及び312が形成された基材層2をロール10から巻き出し、上記と同様にして単位ポリマー層312の表面に単位ポリマー層313を形成し、基材層2をロール16に巻き取る。

[0054] パウダー分散液300は、ダイコーター12に移送する直前まで、攪拌装置30及び超音波装置32により分散処理されることが好ましい。これにより、パウダー分散液300に含まれるパウダーを十分に分散させ、凝集を抑

制できる。

分散処理における温度は、パウダーの分散を促進する観点から、25～75℃が好ましく、35～60℃が特に好ましい。

攪拌処理における攪拌速度は、100～5000rpmが好ましく、300～1000rpmがより好ましい。この範囲において、パウダー分散液300にパウダーを均一に分散させつつ、TFE系ポリマーの変質（凝集、フィブリル化等）を抑制しやすい。

攪拌処理におけるパウダー分散液300の流動形態は、パウダー分散液300の沈降成分の再分散を促す観点から、上昇流又は上下循環流であることが好ましい。

[0055] 分散処理されたパウダー分散液300を、送液ライン34を介してダイコーター12に送液する際には、パウダー分散液300にかかるせん断応力を低下させ、TFE系ポリマーの変質を抑制することが好ましい。

例えば、パウダー分散液300にかかる圧力（絶対値）は、0MPa超0.1MPa以下がより好ましい。

なお、送液中に異物を除去すべく、パウダー分散液300をフィルター38に通過させる際に、パウダー分散液300にかかる圧力も上記せん断応力に包含される。

なお、このフィルター38の孔径は、50～250μmが好ましい。

[0056] 送液されたパウダー分散液300は、ダイコーター12から吐出され、搬送される基材層2又は単位ポリマー層31の表面に塗布されて、ウェット膜（液状被膜）が形成される。

本実施形態のように、ロールツーロールにて長尺の基材層2を搬送しながら、パウダー分散液300を塗布すれば、積層体1の生産性が高まる。

なお、パウダー分散液300の塗布には、ダイコーター12によるダイコート法に代えて、スプレー法、ロールコート法、スピコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、グラビアオフセット法、ナイフコート法、キスコート法、バーコート法、ファウンテンメイヤーバー法、スロッ

トダイコート法も使用可能である。

[0057] 乾燥炉Dでは、ウェット膜を液状分散媒の揮発温度にて保持し、ウェット膜から液状分散媒を除去して乾燥させる。

「乾燥温度（液状分散媒の揮発温度）」は、液状分散媒の沸点以上の温度が好ましく、液状分散媒の沸点+50℃の温度がより好ましい。なお、乾燥温度は、乾燥炉D内の雰囲気温度を意味する。この際、パウダー分散液300中に含まれる液状分散媒の50質量%以上を揮発させることが好ましい。

乾燥は、異なる温度にて2段階以上で行ってもよい。

乾燥は、常圧下、減圧下のいずれの状態で行ってよい。

乾燥雰囲気は、酸化性ガス雰囲気（酸素ガス等）、還元性ガス雰囲気（水素ガス等）、不活性ガス雰囲気（ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等）のいずれであってもよい。

乾燥温度は、50～280℃が好ましく、120～260℃がより好ましい。乾燥時間は、0.1～30分間が好ましく、0.5～20分間がより好ましい。

以上のような条件でウェット膜を乾燥すれば、高い生産性を維持しつつ、積層体1を好適に製造できる。

乾燥炉Dには、オーブン、通風乾燥炉、赤外線等の熱線を照射する装置が用いられる。

[0058] 焼成炉Fでは、上記乾燥温度を超える焼成温度にてTFE系ポリマーを焼成して、単位ポリマー層31を形成する。ウェット膜から液状分散媒を除去した後のドライ膜を焼成するので、パウダーが密にパッキングした状態でTFE系ポリマーの融着が進行するため、均質な単位ポリマー層31が形成される。

なお、パウダー分散液300が熱溶融性樹脂を含めば、TFE系ポリマーと熱溶解性樹脂との混合物からなる単位ポリマー層31が形成され、パウダー分散液300が熱硬化性樹脂を含めば、TFE系ポリマーと熱硬化性樹脂

の硬化物とからなる単位ポリマー層 3 1 が形成される。

[0059] 焼成温度は、300℃以上が好ましく、330～380℃がより好ましく、350～370℃がさらに好ましい。この範囲において、TFE系ポリマーの融着とTFE系ポリマーの分解によるフッ化水素酸の発生抑制とをバランスさせやすい。なお、焼成温度は、焼成炉D内の雰囲気温度を意味する。

焼成時間としては、30秒間～30分間が好ましく、1分間～1分30秒間がより好ましい。この範囲において、TFE系ポリマーの融着と、積層体1の生産性とをバランスさせやすい。

また、焼成は、常圧下、減圧下のいずれの状態で行ってもよい。

[0060] 焼成雰囲気は、酸化性ガス雰囲気（酸素ガス等）、還元性ガス雰囲気（水素ガス等）、不活性ガス雰囲気（ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等）のいずれであってもよい。ただし、基材層2及び形成される単位ポリマー層31のそれぞれの酸化劣化を抑制する観点から、焼成雰囲気としては、還元性ガス雰囲気及び不活性ガス雰囲気が好ましい。

不活性ガス雰囲気における酸素ガス濃度は低く制御され、その濃度は100～500ppmが好ましく、200～300ppmがより好ましい。

また、還元性ガス雰囲気は、不活性ガスと還元性ガスとから構成され、酸素ガス濃度が低く抑制された混合ガスが好ましく、窒素ガスと0.1体積%以上4体積%未満の水素ガスとから構成され、酸素ガス濃度が100～500ppmに抑制された混合ガスがより好ましい。なお、混合ガス中の酸素ガス濃度は、200～300ppmがさらに好ましい。

[0061] また、焼成に際しては、単位ポリマー層31の表面の平滑性を高めるために、加熱板、加熱ロール等で加圧してもよい。

焼成炉Fには、オーブン、通風乾燥炉、赤外線等の熱線を照射する装置等が用いられる。なお、短時間で焼成でき、比較的コンパクトである点から、焼成炉Fは、遠赤外線を照射する装置（遠赤外線炉）が好ましい。

焼成炉Fの熱源には、赤外線照射源と熱風供給源とを組み合わせてもよい

。

遠赤外線の有効波長帯は、TFE系ポリマーの均質な融着を促す点から、 $2\sim 20\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0062] 上記乾燥炉D及び焼成炉Fにおいては、ウェット膜及びドライ膜を直接加熱するように、熱源を炉内の上方に配置することが好ましい。かかる配置により、基材層2に優先的な熱伝導が生じるのを防止できる。その結果、ウェット膜及びドライ膜が均一に加熱されやすくなり、得られる単位ポリマー層31に焼成不良が生じにくい。

以上のようにして、複数の単位ポリマー層31を積層すれば、ポリマー層3が形成されて積層体1が得られる。

積層体1のポリマー層の線膨張係数の絶対値は、 $50\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であり、 $30\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $25\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下がより好ましい。積層体1のポリマー層の線膨張係数の絶対値は、 $0.1\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $1\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上がより好ましい。かかる線膨張係数のポリマー層を有する積層体1であれば、その反りがより抑制されるため、特性に優れたプリント配線板が製造可能である。

[0063] このような積層体1は、各単位ポリマー層31の条件を適宜設定することで得られる。

各単位ポリマー層31は、TFE系ポリマーを主成分とすることが好ましい。各単位ポリマー層31におけるTFE系ポリマーの含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%がより好ましい。その上限は、100質量%である。かかる各単位ポリマー層31が複数積層される構成により、大面積の薄い基材層にTFE系ポリマーを主成分とするポリマー層3のみが形成された、反りにくい積層体1が得られる。

各単位ポリマー層31の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。なお、各単位ポリマー層31の厚さの下限値は、通常、 $0.5\ \mu\text{m}$ である。各単位ポリマー層31の厚さを小さくすれば、各単位ポリマー層31自体の線膨張係数が小さくなる。こ

のため、複数の単位ポリマー 31 を積層しても、ポリマー層 3 全体としての線膨張係数を低く抑えられたと考えられる。

なお、ポリマー層 3 は、基材層 2 の一方の表面にのみに形成するようにしてもよく、基材層 2 の両方の表面に形成するようにしてもよい。

また、単位ポリマー層の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下であると、積層体の耐薬品性等の物性も一層向上しやすい。例えば、ポリマー層 3 の厚さが同じ積層体において、各単位ポリマー層 31 の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下である積層体は、耐エッチング性により優れている。具体的には、積層体の基材（銅箔等）をエッチング液により除去する際のポリマー層 3 の膨張が抑制され易い。

[0064] また、上述したように、各単位ポリマー層 31 は、パウダーが密にパッキングした状態で T F E 系ポリマーの融着が進行して形成される。このため、各単位ポリマー層 31 は、締まった状態となると考えられる。このような状態の単位ポリマー層 31 の表面に、次の単位ポリマー層 31 を形成すると、図 1 に示すように、2 つの単位ポリマー層 31 同士の間位置する微小空間 32 が形成されやすいと考えられる。この微小空間 32 には、パウダー分散液 300 を塗布する際の雰囲気ガス、分散剤のガス状分解物が存在するものとも考えられる。

かかる微小空間 32 の存在により、T F E 系ポリマーの膨張及び伸縮に伴って生じる隣り合う 2 つの単位ポリマー層 31 間における応力の差が緩和され、ポリマー層 3 全体としての線膨張係数の低減効果がより顕著となったと考えられる。すなわち、微小空間 32 は、隣り合う 2 つの単位ポリマー層 31 間に生じる応力の差を緩和するバッファーとして機能する。したがって、単位ポリマー層間にはこのような微小空間 32 が存在することが好ましい。

[0065] 各単位ポリマー層 31 の厚さは、同じであっても、異なってもよい。異なる場合は、基材に近い側の単位ポリマー層の厚さは基材に遠い側の単位ポリマー層の厚さより大きいことが好ましい。ポリマー層 31 が 3 層以上の単位ポリマー層からなる場合は、隣り合う 2 つの単位ポリマー層において、基材層に近い側の単位ポリマー層の厚さが基材層から遠い側の単位ポリマー層の

厚さより大きい、単位ポリマー層の組み合わせを含むポリマー層であることが好ましい。単位ポリマー層の上記組み合わせを含むポリマー層は、さらに、隣り合う2つの単位ポリマー層の厚さが等しい組み合わせを含んでいてもよい。

具体的には、図1に示すポリマー層3では、隣り合う2つの単位ポリマー層31において、下側（基材層2に近い側）の単位ポリマー層31の厚さが、上側（基材層2から遠い側）の単位ポリマー層31の厚さより大きくなっている。換言すれば、単位ポリマー層311、単位ポリマー層312、単位ポリマー層313の順に、厚さが小さくなっている。これにより、基材層2から遠ざかるにつれて、単位ポリマー層31の反り率が小さくなるので、ポリマー層3全体としての線膨張係数がより低く抑えられる。

この場合、単位ポリマー層311の厚さは7～9 μm が好ましく、単位ポリマー層312の厚さは5～7 μm が好ましく、単位ポリマー層313の厚さは3～5 μm が好ましい。

なお、図1に示すポリマー層3において、単位ポリマー層312の厚さと単位ポリマー層313の厚さとが等しくてもよい。

[0066] ポリマー層3の厚さは、基材層2の厚さより大きいことが好ましい。本発明の製造方法によれば、このように分厚いポリマー層3を有する積層体1が容易に得られる。ポリマー層3の具体的な厚さは、20 μm 以上が好ましく、25 μm 以上がより好ましく、30 μm 以上がさらに好ましい。ポリマー層3の厚さの上限は、通常、100 μm である。

[0067] また、ポリマー層3は、TFE系ポリマーと異なる成分を含むことが好ましい。単位ポリマー層が上記成分を含む場合、基材に近い側の単位ポリマー層に含まれる上記成分の分布密度は基材に遠い側の単位ポリマー層に含まれる上記成分の分布密度より低いことが好ましい。基材に近い側の単位ポリマー層は上記成分を含まなくてもよい。

ポリマー層3が3層以上の単位ポリマー層からなる場合は、隣り合う2つの単位ポリマー層において、基材層に近い側の単位ポリマー層中に含まれる

上記成分の分布密度が基材層から遠い側の単位ポリマー層中に含まれる上記成分の分布密度より低い、単位ポリマー層の組み合わせを含むポリマー層であることが好ましい。単位ポリマー層の上記組み合わせを含むポリマー層は、さらに、隣り合う2つの単位ポリマー層中に含まれる上記成分の分布密度が等しい組み合わせやいずれの単位ポリマー層も上記成分含まない組み合わせを含んでいてもよい。

具体的には、図1に示すポリマー層3では、隣り合う2つの単位ポリマー層31において、上側（基材層2から遠い側）の単位ポリマー層31が、TFE系ポリマー層と異なる成分を含むことが好ましい。

ポリマー層3が上記成分を含む場合の好適な態様としては、前記成分が各単位ポリマー層31に含まれ、隣り合う2つの単位ポリマー層のうち、基材層に近い側の単位ポリマー層31中に含まれる前記成分の分布密度が、基材層から遠い側の単位ポリマー層31中に含まれる前記成分の分布密度より低い態様が挙げられる。

[0068] また、好適な態様としては、異なる成分として、無機フィラーを含む態様が挙げられる。無機フィラーとしては、窒化ホウ素フィラー、ベリリアフィラー、シリカフィラー、ウォラストナイトフィラー、タルクフィラー、酸化セリウムフィラー、酸化アルミニウムフィラー、酸化マグネシウムフィラー、酸化亜鉛フィラー、酸化チタンフィラー等が挙げられる。かかる態様において、それぞれの単位ポリマー層に含まれる無機フィラーは、同一の無機フィラーであってもよく、異なる無機フィラーであってもよい。また、それぞれの単位ポリマー層に含まれる無機フィラーの形状及び含有量は、それぞれ、同一であってもよく、異なってもよい。

例えば、図1に示す、積層体1のポリマー層3が、球状シリカフィラー、鱗片状シリカフィラー及び繊維状シリカフィラーからなる群から選ばれる少なくとも2種の異形状のシリカフィラーを含む場合、それぞれの単位ポリマー層である、単位ポリマー層311、単位ポリマー層312、単位ポリマー層313に含まれるシリカフィラーの形状は、それぞれ、この順に、鱗片状、

球状、繊維状であってもよく、繊維状、鱗片状、球状であってもよく、球状、鱗片状、繊維状であってもよく、鱗片状、球状、鱗片状であってもよく、球状、鱗片状、球状であってもよく、繊維状、球状、繊維状であってもよく、球状、繊維状、球状であってもよい。

これらの好適な態様においては、前記成分の有する物性に基づいて、積層体 1 のポリマー層の線膨張係数等の諸物性をより調整しやすい。

[0069] 好適な T F E 系ポリマーと異なる成分としては、分散剤に由来する成分が挙げられる。上記成分は、分散剤自体又は分散剤の分解物（分解残渣）が好ましい。

好適な T F E 系ポリマーと異なる成分としては、結着剤に由来する成分が挙げられる。上記成分は、結着剤自体又は結着剤の反応物（結着剤が硬化性ポリマーで構成される場合の、硬化性ポリマーの硬化物等）が好ましい。

T F E 系ポリマーと異なる成分は、粒子としてポリマー層 3 に含まれていてもよく、T F E 系ポリマーと相溶してポリマー層 3 に含まれていてもよい。前者の場合、T F E 系ポリマーをマトリックスとする層中に粒子として含まれることが好ましい。

[0070] 例えば、図 1 に示すポリマー層 3 では、各单位ポリマー層 3 1 は、T F E 系ポリマーをマトリックス 3 1 a とし、このマトリックス 3 1 a に T F E 系ポリマーと異なる成分の粒子 3 1 b が分散している。

粒子 3 1 b は、T F E 系ポリマーと異なる成分の粒子であり、分散剤（フルオロポリマー）又はその分解物の粒子の他、パウダー分散液 3 0 0 に別途添加される熱可塑性樹脂の粒子がであってもよい。粒子 3 1 b の線膨張係数は、T F E 系ポリマーの線膨張係数より高いため、単位ポリマー層 3 1 が粒子 3 1 b を含めば、その線膨張係数をより低減できる。

また、図 1 に示すように、隣り合う 2 つの単位ポリマー層 3 1 において、下側（基材層 2 に近い側）の単位ポリマー層 3 1 中に含まれる粒子 3 1 b の量が、上側（基材層 2 から遠い側）の単位ポリマー層 3 1 中に含まれる粒子 3 1 b の量より少なくなっている。換言すれば、単位ポリマー層 3 1 中に含

まれる粒子31bの量が、単位ポリマー層311、単位ポリマー層312、単位ポリマー層313の順に多くなっている。これにより、基材層2から遠ざかるにつれて、単位ポリマー層31の線膨張係数が小さくなるので、ポリマー層3全体としての線膨張係数がより低く抑えられる。

[0071] 粒子31bが分散剤の分解物の粒子である場合、上記構成は、単位ポリマー層31を積層する際に形成できる。すなわち、ポリマー層3を形成する際に、下側の単位ポリマー層311は、3回の乾燥・焼成による熱履歴を受け、中間の単位ポリマー層312は、2回の乾燥・焼成による熱履歴を受け、上側の単位ポリマー層313は、1回の乾燥・焼成による熱履歴を受ける。この受ける熱履歴の違いにより、単位ポリマー層311～313中では、分散剤の分解の程度に差が生じる。これが、上記構成が形成される要因であると考えられる。したがって、かかる構成は、本発明のように、単位ポリマー層31を積層すれば容易に得られる。

同様の理由から、積層体3中に微小空間321及び322が形成される場合、分散剤のガス状分解物の量の違いにより、微小空間321の厚さ（容積）が微小空間322の厚さ（容積）より大きくなる傾向にある。

一方、粒子31bが熱可塑性樹脂の粒子である場合、上記構成は、各単位ポリマー層31に使用するパウダー分散液300中に含まれる熱可塑性樹脂の量を調製すれば、簡便に形成できる。

[0072] また、各単位ポリマー層31を、加熱温度（乾燥温度又は焼成温度）、加熱時間（乾燥時間又は焼成時間）及び加熱雰囲気（乾燥雰囲気又は焼成雰囲気）のうちの少なくとも1つが異なる条件で形成すれば、上記構成を積極的に得ることもできる。

なお、積層体1は上記範囲の反り率となればよいので、単位ポリマー層31の全てが粒子31bを含む必要はなく、複数の単位ポリマー層31のうちの1つのみ（例えば単位ポリマー層313のみ）又は2つ（例えば単位ポリマー層313及び312）が粒子31bを含んでいてもよく、単位ポリマー層31の全てが粒子31bを含んでいなくてもよい。かかる構成のポリマー

層3は、各单位ポリマー層31の成形条件を調整して得られる。

[0073] また、図2に示す製造装置100を使用すれば、単位ポリマー層311が形成された基材層2を巻き取るロール16の回転方向が時計回りであるのに対し、単位ポリマー層312まで形成された基材層2を巻き取るロール10の回転方向は反時計回りである。また、単位ポリマー層313まで形成された基材層2を巻き取るロール16の回転方向は時計回りである。このように、単位ポリマー層31を形成する毎に、基材層2を巻き取るロールの回転方向が逆転する。このため、単位ポリマー層31を形成する毎に、単位ポリマー層31に付与される引張力の方向が逆転する。これも、積層体1の反り率の低減効果に寄与すると考えられる。

[0074] 積層体1には、ポリマー層3の線膨張係数を低減したり、ポリマー層3の接着性を調整するために、ポリマー層3の表面に表面処理をしてもよい。

この表面処理としては、アニール処理、コロナ放電処理、大気圧プラズマ処理、真空プラズマ処理、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、微粗面化処理が挙げられる。

アニール処理における、温度、圧力、時間は、この順に、120~180℃、0.005~0.015MPa、30~120分間が好ましい。

[0075] プラズマ処理におけるプラズマ照射装置としては、高周波誘導方式、容量結合型電極方式、コロナ放電電極-プラズマジェット方式、平行平板型、リモートプラズマ型、大気圧プラズマ型、ICP型高密度プラズマ型等挙げられる。

プラズマ処理に用いるガスとしては、酸素ガス、窒素ガス、希ガス（アルゴン等）、水素ガス、アンモニアガス等が挙げられ、希ガス及び窒素ガスが好ましい。

プラズマ処理に用いるガスの具体例としては、アルゴンガス、水素ガスと窒素ガスとの混合ガス、水素ガスと窒素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが挙げられる。

プラズマ処理における雰囲気は、希ガス又は窒素ガスの体積分率が70体

積%以上の雰囲気が好き、これらのガスの体積分率が100体積%の雰囲気が好き。この範囲において、ポリマー層3の表面の算術平均粗さ(Ra)を2.0μm以下に調整して、ポリマー層3の表面に微細凹凸を形成しやすい。

[0076] 本発明の積層体1は、ポリマー層3を接合層として、その2枚以上を積層して多層積層体を構成でき、また、他の板体やフィルムと積層して多層積層体を構成できる。他の板体やフィルムとしては、樹脂フィルム、繊維強化樹脂板、その前駆体であるプリプレグ等の基板、金属箔が挙げられる。なお、ここにおける金属箔は、前記基材層2と同様の金属箔（例えば、銅箔）が好ましい。

本発明の積層体1としては、プリント配線板、特に、フレキシブルプリント配線板の製造に用いられる銅張積層板が好ましい。この銅張積層板の銅箔部分をエッチング等により加工すれば、プリント配線板が得られる。

上記多層積層体の層構成としては、基板/ポリマー層3/基材層2、金属箔/ポリマー層3/基材層2、金属箔/ポリマー層3/基材層2/ポリマー層3/金属箔が挙げられる。「金属箔/ポリマー層3/基材層2」とは、金属箔とポリマー層3と基材層2とがこの順に配置された層構成を示し、他の層構成も同様である。例えば、金属箔/ポリマー層3/基材層2の層構成を有する多層積層体は、本発明の積層体1のポリマー層3の表面に金属箔を積層して製造できる。

[0077] 基板としては、耐熱性樹脂フィルム、繊維強化樹脂板、耐熱性樹脂フィルム層を有する積層板、繊維強化樹脂層を有する積層板が挙げられる。本発明の積層体1を用いてフレキシブルプリント配線板を作製するための多層積層体を製造する場合、基板としては耐熱性樹脂フィルムが好ましい。なお、耐熱性樹脂とは、熔融温度が280℃以上の高分子化合物、又はJIS C 4003:2010(IEC 60085:2007)で規定される最高連続使用温度が121℃以上の高分子化合物を意味する。

耐熱性樹脂フィルムは、耐熱性樹脂の1種以上を含むフィルムであり、単

層フィルムであっても多層フィルムであってもよい。

耐熱性樹脂としては、ポリイミド（芳香族ポリイミド等）、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアリールスルホン（ポリエーテルスルホン等）、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミド、液晶ポリエステルが挙げられる。

耐熱性樹脂フィルムの厚さは、プリント配線板の薄肉化や機械的強度の点から、0.5～100 μ mが好ましく、3～25 μ mがより好ましい。

[0078] プリプレグは、強化繊維（ガラス繊維、炭素繊維等）の基材（トウ、織布等）に熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含浸させたシート状の基板である。

積層の方法としては、本発明の積層体1と基板とを熱プレスする方法が挙げられる。

基板がプリプレグの場合のプレス温度は、TFE系ポリマーの熔融温度以下が好ましく、160～220 $^{\circ}$ Cが特に好ましい。この範囲において、プリプレグの熱劣化を抑制しつつ、ポリマー層3とプリプレグとを強固に接着できる。

基板が耐熱性樹脂フィルムの場合のプレス温度は、310～400 $^{\circ}$ Cが好ましい。この範囲において、耐熱性樹脂フィルムの熱劣化を抑制しつつ、ポリマー層3と耐熱性樹脂フィルムとを強固に接着できる。

[0079] 熱プレスは、減圧雰囲気下で行うことが好ましく、20kPa以下の真空度で行うのが特に好ましい。この範囲において、ポリマー層3と基板又は金属箔との界面への気泡混入が抑制でき、多層積層体の酸化による劣化を抑制できる。

また、熱プレス時は上記真空度に到達した後に昇温することが好ましい。このようにすれば、ポリマー層3が軟化する前の状態、すなわち一定程度の流動性、密着性が発現する前の状態にて圧着されるので、気泡の発生を防止できる。

熱プレスにおける圧力は、0.2MPa以上が好ましい。また、圧力の上

限は、10MPa以下が好ましい。この範囲において、基板の破損を抑制しつつ、ポリマー層3と基板とを強固に密着できる。

[0080] 本発明の積層体1を用いて作製された多層積層体は、フレキシブル銅張積層板やリジッド銅張積層板として、プリント配線板の製造に使用できる。

例えば、本発明の積層体1の基材層2をエッチング等によって所定のパターンの導体回路に加工する方法や、本発明の積層体1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）によって導体回路に加工する方法を使用すればプリント配線板を製造できる。

プリント配線板の製造においては、導体回路を形成した後に、導体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、導体回路上にソルダーレジストやカバーレイフィルムを積層してもよい。層間絶縁膜、ソルダーレジスト及びカバーレイフィルムは、例えば、パウダー分散液300によって形成できる。

[0081] 以上、本発明の積層体及び積層体の製造方法について説明したが、本発明は、上述した実施形態の構成に限定されない。

例えば、本発明の積層体は、上記実施形態に構成において、他の任意の構成を追加してもよいし、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよい。

また、本発明の積層体の製造方法は、上述した実施形態に構成において、他の任意の工程を追加してもよいし、同様の機能を発揮する任意の工程と置換されてもよい。

単位ポリマー層31の数は、3つに限らず、2つ又は4つ以上であってもよい。

また、微小空間321及び322の少なくとも一方を省略してもよい。例えば、微小空間321を省略する場合、単位ポリマー層312を減圧下で形成すればよい。

さらに、パウダー分散液300の塗布は、基材層2をロールツーロールに

て搬送せず、基台に固定した状態で行ってもよい。

実施例

[0082] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

1. 各成分の準備

[TFE系ポリマー]

TFE系ポリマー1：TFEに基づく単位、NAHに基づく単位及びPPVEに基づく単位を、この順に97.9モル%、0.1モル%、2.0モル%含むコポリマー（溶融温度：300℃、380℃の溶融粘度： 3×10^5 Pa·s）

TFE系ポリマー2：TFE単位及びPPVE単位を、この順に98.7モル%、1.3モル%含むコポリマー（溶融温度305℃、380℃の溶融粘度： 3×10^5 Pa·s）

[0083] [パウダー]

パウダー1：D50が2.6 μ m、D90が7.1 μ mである、TFE系ポリマー1からなるパウダー

パウダー2：D50が2.3 μ m、D90が6.9 μ mである、TFE系ポリマー2からなるパウダー

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

[0084] [分散剤]

フルオロポリマー1： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ に基づく単位及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{H}$ に基づく単位を、この順に81モル%、19モル%含むコポリマー（150℃における質量減少率：70%、350℃における質量減少率：90%）

[結着剤]

ポリイミド1：非反応型の熱可塑性ポリイミド（5%重量減少温度：30

0℃以上、ガラス転移点：260℃)

[0085] 2. 分散液の調製

(分散液1)

47質量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と、2.5質量部のフルオロポリマー1と、50質量部のパウダー1とをポットに投入した後、ポット内にジルコニアボールを投入した。その後、150rpmにて1時間、ポットをころがし、パウダー1をNMPに分散させて分散液1を調製した。

(分散液2)

46.5質量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と、2.5質量部のフルオロポリマー1と、0.5質量部のポリイミド1と、50質量部のパウダー1とをポットに投入した後、ポット内にジルコニアボールを投入した。その後、150rpmにて1時間、ポットをころがし、パウダー1をNMPに分散させて分散液2を調製した。

(分散液3)

パウダー1に代えてパウダー2を使用した以外は、分散液1と同様にして、分散液3を調製した。

[0086] [例1] 積層体の製造評価例(その1)

[例1-1]

まず、長尺の銅箔(厚さ18 μ m)の表面に、バーコーターを用いて分散液1を塗布して、ウェット膜を形成した。次いで、このウェット膜が形成された銅箔を、120℃にて5分間、乾燥炉に通し、加熱により乾燥させて、ドライ膜を得た。その後、窒素オーブン中で、ドライ膜を380℃にて3分間、加熱した。これにより、銅箔の表面に1層目の単位ポリマー層(厚さ5 μ m)を形成した。なお、乾燥炉及び焼成炉における熱源は、ウェット膜及びドライ膜が直接加熱されるように、炉内の上方に配置した。

次に、1層目の単位ポリマー層の表面に、上記と同様にして、単位ポリマー層(厚さ5 μ m)を形成する操作を5回繰り返して、ポリマー層(総厚3

0 μm) を有する積層体 1 1 を製造した。

なお、積層体 1 1 の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で確認した結果、2つの隣り合う単位ポリマー層同士の間には微小空間が存在することが確認された。また、フルオロポリマー 1 とは異なる粒子状の成分が、それぞれの単位ポリマー層中に存在し、銅箔に近い側の単位ポリマー層中に含まれる前記成分の分布密度は、基材から遠い側の単位ポリマー層中に含まれる前記成分の分布密度より低いことが確認された。

[0087] [例 1 - 2]

例 1 - 1 における 1 層目及び 2 層目の単位ポリマー層の厚さを 8 μm とし、3 層目及び 4 層目の単位ポリマー層の厚さを 4 μm とし、5 層目及び 6 層目の単位ポリマー層の厚さを 3 μm とする以外は、例 1 - 1 と同様にして、積層体 1 2 を製造した。

[例 1 - 3]

例 1 - 1 における 1 層目の単位ポリマー層の形成に際して、分散液 1 に代えて分散液 2 を使用した以外は、例 1 - 1 と同様にして、積層体 1 3 を製造した。

[例 1 - 4]

例 1 - 1 における分散液 1 に代えて分散液 3 を使用した以外は、例 1 - 1 と同様にして、積層体 1 4 を製造した。

[例 1 - 5 (比較例)]

1 回の操作でポリマー層 (厚さ 30 μm) を形成した以外は、例 1 - 1 と同様にして、積層体 1 5 を製造した。

[0088] それぞれの積層体に関して、以下の評価を実施した。

<積層体の線膨張係数>

積層体から長さ 20 mm × 幅 4 mm の四角いポリマー層の試験片を切り出した。その試験片に、長さ方向に 6 mN の張力をかけた状態で、150℃にて 30 分間のアニール処理を施した。その後、30℃から 200℃に 2℃/min にて昇温する雰囲気下に試験片を曝した際の、試験片の寸法変化率を

測定し、積層体の線膨張係数（ppm/°C）とした。

＜積層体の剥離強度＞

積層体から矩形状（長さ100mm、幅10mm）の試験片に切り出した。試験片の長さ方向の一端から50mmの位置を固定し、引張り速度50mm/分、長さ方向の片端から試験片に対して90°で、銅箔とポリマー層とを剥離させ、その際の最大荷重を測定し、積層体の剥離強度（N/cm）とした。

結果をまとめて表1に示す。

[0089] [表1]

例	積層体	線膨張係数 [ppm/°C]	剥離強度 [N/cm]
例1-1	積層体11	30	8
例1-2	積層体12	25	10
例1-3	積層体13	20	12
例1-4	積層体14	40	7
例1-5	積層体15	150	6

[0090] [例2] 積層体の製造評価例（その2）

[例2-1]

単位ポリマー層の厚さを8μmとし、単位ポリマー層を形成する操作を3回とした以外は、例1-1と同様にして、3層の単位ポリマー層からなるポリマー層（総厚24μm）を有する積層体21を製造した。

[例2-2]

単位ポリマー層の厚さを12μmとし、単位ポリマー層を形成する操作を2回とした以外は、例1-1と同様にして、2層の単位ポリマー層からなるポリマー層（総厚24μm）を有する積層体22を製造した。

それぞれの積層体の線膨張係数の絶対値は、25ppm/°C以下であった。

それぞれの積層体の銅箔を酸性水溶液によるエッチング処理で除去し、エッチング処理後のポリマー層の厚さを測定した。エッチング処理後の積層体

21であるポリマー膜の厚さは26 μ mであり、積層体22のそれは30 μ mであった。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の積層体は、電気特性及び接着性に優れ、基材層に強固に固定されたポリマー層を有するため、アンテナ部品、プリント配線板、パワー半導体の絶縁層、航空機用部品、自動車用部品等に加工して使用できる。

なお、2019年02月21日に出願された日本特許出願2019-029014号、2019年04月11日に出願された日本特許出願2019-075502号及び2019年08月06日に出願された日本特許出願2019-144667号の明細書、特許請求の範囲、要約書及び図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0092] 1…積層体、2…基材層3…ポリマー層、31(311~312)…単位ポリマー層、31a…マトリックス、31b…粒子、32(321~322)…微小空間、100…製造装置、10…ロール、12…ダイコーター、16…ロール、18…ガイドロール、20…ダイバックロール、22…ガイドロール、24…ガイドロール、26…タンク、28…攪拌翼、30…攪拌装置、32…超音波装置、34…送液ライン、36…ポンプ、38…フィルター、D…乾燥炉、F…焼成炉、300…パウダー分散液

請求の範囲

- [請求項1] 長尺の基材層に、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有する複数の単位ポリマー層を含むポリマー層が積層されてなり、前記ポリマー層の線膨張係数の絶対値が $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である、積層体。
- [請求項2] 前記ポリマー層の厚さが、前記基材層の厚さより大きい、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記ポリマー層の厚さが、 $20 \mu\text{m}$ 以上である、請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 各前記単位ポリマー層の厚さが、 $10 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記基材層の厚さが、 $20 \mu\text{m}$ 未満である、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記ポリマー層が、隣り合う2つの単位ポリマー層において、前記基材層に近い側の前記単位ポリマー層の厚さが前記基材層から遠い側の前記単位ポリマー層の厚さより大きい、単位ポリマー層の組み合わせを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] 前記ポリマー層が、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーと異なる成分をそれぞれ含む隣り合う2つの単位ポリマー層を有し、隣り合う2つの前記単位ポリマー層において、前記基材層に近い側の前記単位ポリマー層中に含まれる前記異なる成分の分布密度が前記基材層から遠い側の前記単位ポリマー層中に含まれる前記異なる成分の分布密度より低い、単位ポリマー層の組み合わせを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項8] 前記ポリマー層が、隣り合う2つの前記単位ポリマー層同士の間、微小空間を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項9] 前記基材層が、金属箔である、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項10] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、酸素含有極性基を有す

るポリマーである、請求項1～9のいずれか1項に記載の積層体。

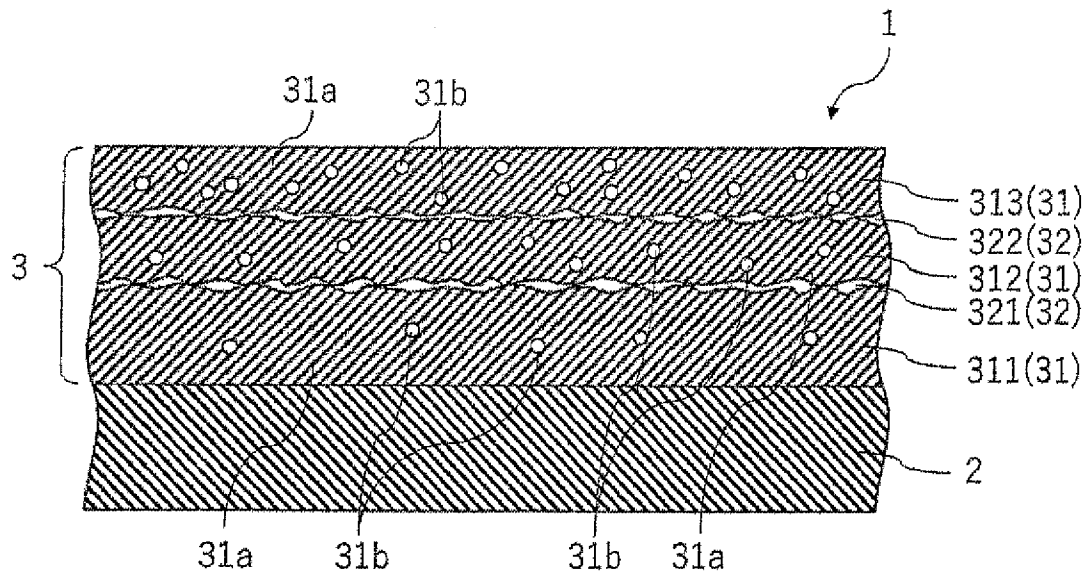
[請求項11] 長尺の基材層に、テトラフルオロエチレン系ポリマーを含有する複数の単位ポリマー層を含むポリマー層が積層されてなり、前記ポリマー層の線膨張係数の絶対値が $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である積層体を製造する方法であって、各前記単位ポリマー層を、前記テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと分散剤又は結着剤と液状分散媒とを含むパウダー分散液から形成する、積層体の製造方法。

[請求項12] 前記分散剤が、熱分解性フルオロポリマーからなる分散剤である、請求項11に記載の製造方法。

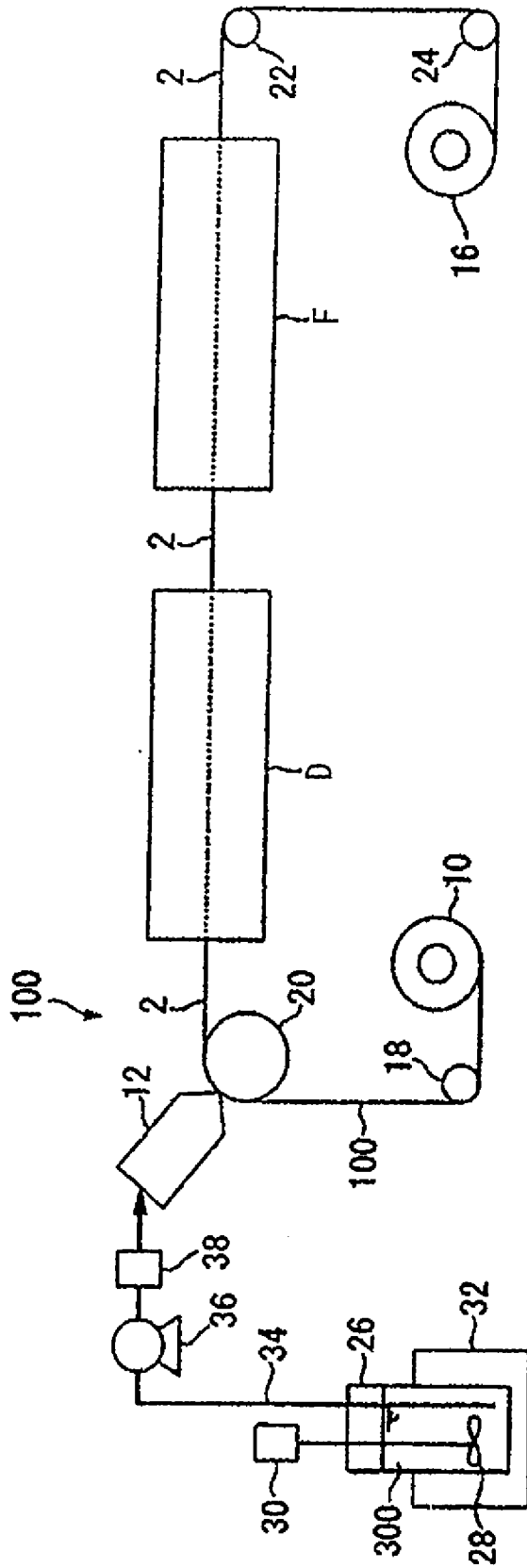
[請求項13] 前記結着剤が、ポリアミドイミド又はポリイミドである、請求項11又は12に記載の製造方法。

[請求項14] 各前記単位ポリマー層を、その厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下となるように形成する、請求項11～13のいずれか1項に記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/30(2006.01)i; B05D 1/36(2006.01)i; B05D 7/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
 FI: B32B27/30 D; B05D7/00 A; B05D7/24 302L; B05D7/24 303A; B05D7/24 301E; B05D1/36 Z; H01B5/14 Z; 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)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, H01B5/00-5/16, H05K1/03

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/031071 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 14.02.2019 (2019-02-14) claims, paragraphs [0018], [0060], [0075]-[0079], fig. 2, 5, 7, examples	1-5, 9-11, 14
A	claims, paragraphs [0018], [0060], [0075]-[0079], fig. 2, 5, 7, examples	6-8, 12-13
A	WO 2010/084867 A1 (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 29.07.2010 (2010-07-29) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2011-11456 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 20.01.2011 (2011-01-20) entire text, all drawings	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 13 April 2020 (13.04.2020)

Date of mailing of the international search report
 28 April 2020 (28.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 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/JP2020/006114

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/031071 A1	14 Feb. 2019	US 2019/0215957 A1 claims, paragraphs [0030], [0119], [0164]-[0181], fig. 2, 5, 7, examples CN 110024492 A	
WO 2010/084867 A1	29 Jul. 2010	TW 201032680 A entire text, all drawings	
JP 2011-11456 A	20 Jan. 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/30(2006.01)i; B05D 1/36(2006.01)i; B05D 7/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: B32B27/30 D; B05D7/00 A; B05D7/24 302L; B05D7/24 303A; B05D7/24 301E; B05D1/36 Z; H01B5/14 Z; 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）） B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, H01B5/00-5/16, H05K1/03 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/031071 A1 (住友電気工業株式会社) 14.02.2019 (2019-02-14) [請求の範囲]、[0018]、[0060]、[0075] - [0079]、 [図2]、[図5]、[図7]、実施例	1-5,9-11,14
A	[請求の範囲]、[0018]、[0060]、[0075] - [0079]、 [図2]、[図5]、[図7]、実施例	6-8,12-13
A	WO 2010/084867 A1 (東洋紡績株式会社) 29.07.2010 (2010-07-29) 全文、全図	1-14
A	JP 2011-11456 A (東洋紡績株式会社) 20.01.2011 (2011-01-20) 全文、全図	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
13.04.2020	28.04.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 石塚 寛和 4S 1203 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/006114

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/031071	A1	14.02.2019	US	2019/0215957	A1	
				[請求の範囲]、[0030]、[0119]、[0164] - [0181]、[図2]、[図5]、[図7]、実施例			
				CN	110024492	A	
WO	2010/084867	A1	29.07.2010	TW	201032680	A	
				全文、全図			
JP	2011-11456	A	20.01.2011	(ファミリーなし)			