

(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  
2016年2月4日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/017801 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 3/12 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)  
C08F 214/26 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071803
- (22) 国際出願日: 2015年7月31日(31.07.2015)
- (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 2014-157574 2014年8月1日(01.08.2014) JP  
特願 2015-058672 2015年3月20日(20.03.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [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: 細田 朋也 (HOSODA, Tomoya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 西 栄一 (NISHI, Eiichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 徹 (SASAKI, Toru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 木寺 信隆 (KIDERA, Nobutaka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), ユーロアジア (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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME, COMPLEX, MOLDED ARTICLE, METHOD FOR PRODUCING CERAMIC MOLDED ARTICLE, METAL LAMINATED PLATE, PRINT SUBSTRATE, AND PREPREG

(54) 発明の名称: 樹脂パウダー、その製造方法、複合体、成形体、セラミックス成形体の製造方法、金属積層板、プリント基板及びプリプレグ

(57) Abstract: Provided is a method for producing, by means of mechanical pulverization, a resin powder having a high bulk density and an average particle size of 50 μm or less from resin particles having a PFA melting point of 260-320 °C and having a fluorine-containing copolymer as the main component. This method is used to obtain a resin powder having an average particle size of 0.02-50 μm by carrying out mechanical pulverization treatment on resin particles (A) having an average particle size of 100 μm or more. The resin particles (A) comprise a material (X) having a fluorine-containing copolymer (X1) as the main component, said fluorine-containing copolymer (X1) having a unit (1) based on a monomer that includes at least one type of functional group selected from the group consisting of carbonyl group-containing groups, hydroxy groups, epoxy groups, and isocyanate groups, and having a unit (2) based on tetrafluoroethylene, wherein the melting point is 260-320 °C.

(57) 要約: 機械的粉碎によって、PFA等の融点が260~320°Cである含フッ素共重合体を主成分とする樹脂粒子から、嵩密度が大きい平均粒径50 μm以下の樹脂パウダーを製造できる方法の提供。平均粒径100 μm以上の樹脂粒子(A)に機械的粉碎処理を施し、平均粒径0.02~50 μmの樹脂パウダーを得る方法。樹脂粒子(A)は、含フッ素共重合体(X1)を主成分とする材料(X)からなり、含フッ素共重合体(X1)は、カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びビソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単量体に基づく単位(1)とテトラフルオロエチレンに基づく単位(2)とを有し、融点が260~320°Cである。



WO 2016/017801 A1

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂パウダー、その製造方法、複合体、成形体、セラミックス成形体の製造方法、金属積層板、プリント基板及びプリプレグ

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂パウダー、その製造方法、複合体、成形体、セラミックス成形体の製造方法、金属積層板、プリント基板及びプリプレグに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス製品の軽量化、小型化、高密度化に伴い、各種プリント基板の需要が伸びている。プリント基板としては、例えば、ポリイミド等の絶縁材料からなる基板の上に金属箔を積層し、該金属箔をパターンニングして回路を形成したものが用いられている。

最近では、プリント基板に、高周帯域の周波数に対応する優れた電気的特性（低誘電率等）や、ハンダ作業に耐え得る優れた耐熱性等が求められている。中でも電気特性の向上が求められている。

[0003] 誘電率が低く、プリント基板に有用な材料として、 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有するフルオロポリマー微細粉末をポリイミドに充填した複合体が提案されている（特許文献1）。

特許文献1では、市販のポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」ともいう。）の粉末をハンマーミルで粉砕してフルオロポリマー微細粉末を作製している。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本特開2005-142572号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、「PFA」ともいう。）を主成分とする粒子をハンマーミルで粉碎し、平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以下のパウダーを得ようとする、嵩密度が小さくなる問題があることを見出した。また、さらに検討したところ、PFA以外の、融点が $260\sim 320^\circ\text{C}$ である含フッ素共重合体を主成分とする粒子についても、上記と同様の問題があることを見出した。平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以下で嵩密度が小さいパウダーは、他材料と複合する場合に工業的な取り扱いとなると余計な貯蔵スペースが必要になる。

[0006] 本発明は、機械的粉碎によって、PFA等の、融点が $260\sim 320^\circ\text{C}$ である含フッ素共重合体を主成分とする樹脂粒子から、嵩密度が大きい平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の樹脂パウダーを製造できる製造方法、該製造方法により得られる樹脂パウダー、これを用いた複合体、成形体、セラミックス成形体の製造方法、金属積層板、プリント基板、およびプリプレグを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、PFAとして、特定の官能基を含む単位が導入されたPFAを用いた場合、該単位が導入されていない一般的なPFAを用いる場合に比べて、同じ条件で機械的粉碎を行って得られる粉碎物の平均粒径が小さく、かつ嵩密度が大きくなる傾向があることを見出した。また、PFA以外の、融点が $260\sim 320^\circ\text{C}$ である含フッ素共重合体についても、特定の官能基を含む単位が導入されたものを用いた場合に、上記と同様の傾向があることを見出した。これらの知見に基づき、本発明を完成させた。

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

(1) 平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の樹脂粒子(A)に機械的粉碎処理を施し、平均粒径 $0.02\sim 50\mu\text{m}$ の樹脂パウダーを得る方法であって、前記樹脂粒子(A)が、下記含フッ素共重合体(X1)を主成分とする材料(X)からなることを特徴とする樹脂パウダーの製造方法。

含フッ素共重合体 (X1) : カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位 (1) と、テトラフルオロエチレンに基づく単位 (2) とを有し、融点が260~320℃である含フッ素共重合体。

(2) 前記含フッ素共重合体 (X1) が、下記含フッ素共重合体 (X1-1) である、上記(1)に記載の樹脂パウダーの製造方法。

含フッ素共重合体 (X1-1) : 前記単位 (1) と、前記単位 (2) と、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) に基づく単位 (3-1) とを有し、

全単位の合計に対する前記単位 (1) の割合が0.01~3モル%であり、前記単位 (2) の割合が90~99.89モル%であり、前記単位 (3-1) の割合が0.1~9.99モル%であり、

融点が260~320℃である含フッ素共重合体。

(3) 前記含フッ素共重合体 (X1) が、下記含フッ素共重合体 (X1-2) である、上記(1)に記載の樹脂パウダーの製造方法。

含フッ素共重合体 (X1-2) : 前記単位 (1) と、前記単位 (2) と、ヘキサフルオロプロピレンに基づく単位 (3-2) とを有し、

全単位の合計に対する前記単位 (1) の割合が0.01~3モル%であり、前記単位 (2) の割合が90~99.89モル%であり、前記単位 (3-2) の割合が0.1~9.99モル%であり、

融点が260~320℃である含フッ素共重合体。

[0009] (4) 前記単位 (1) が、カルボニル基含有基を含む単位を含み、

前記カルボニル基含有基が、炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有してなる基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基及び酸無水物残基からなる群から選択される少なくとも1種である、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の樹脂パウダーの製造方法。

(5) 前記樹脂パウダーの平均粒径が0.02~10μmである、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の樹脂パウダーの製造方法。

(6) 前記樹脂パウダーの平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、 $D_{90}$ が $8 \mu\text{m}$ 以下である、上記(1)～(5)のいずれかに記載の樹脂パウダーの製造方法。

(7) 前記機械的粉碎処理が、前記樹脂粒子(A)を $-40^\circ\text{C}$ 以下の温度に冷却した後に行われる、又はジェットミルを用いて行われる、上記(1)～(6)のいずれかに記載の樹脂パウダーの製造方法。

(8) 前記機械的粉碎処理が、ジェットミルを用いて行われる、上記(7)に記載の樹脂パウダーの製造方法。

[0010] (9) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の製造方法で樹脂パウダーを製造し、得られた樹脂パウダーを、樹脂(C) (ただし、前記含フッ素共重合体(X1)を除く。)中に分散する、複合体の製造方法。

(10) 前記樹脂(C)が熱硬化性樹脂又は感光性樹脂である、上記(9)に記載の複合体の製造方法。

(11) 前記樹脂(C)が熱硬化性樹脂であり、

前記熱硬化性樹脂が、ポリイミド及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記(10)に記載の複合体の製造方法。

(12) 比誘電率( $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて、周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値)が $2.0 \sim 3.5$ である、上記(11)に記載の複合体の製造方法。

(13) プリント基板の層間絶縁膜、カバーレイフィルム及びソルダーレジストのうちの少なくとも1つを形成するために用いられる、上記(9)～(12)のいずれかに記載の複合体の製造方法。

[0011] (14) 上記(9)～(12)のいずれかに記載の製造方法で複合体を製造し、得られた複合体を成形する、成形体の製造方法。

(15) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の製造方法で樹脂パウダーを製造し、得られた樹脂パウダーとセラミックス粉体とを混合して混合物を得て、前記混合物を成形してセラミックス成形体を得る工程を含む、セラミックス成形体の製造方法。

(16) 上記(14)に記載の製造方法で成形体を製造し、得られた成形体からなる基板の片面又は両面に、金属層を積層する金属積層板の製造方法。

(17) 上記(16)に記載の製造方法で金属積層板を製造し、得られた金属積層板の前記金属層をエッチングしてパターン回路を形成するプリント基板の製造方法。

(18) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の製造方法で樹脂パウダーを製造し、得られた樹脂パウダーを含む熱硬化性樹脂組成物及び樹脂パウダーを含む熱可塑性樹脂組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種を繊維基材に含浸させるプリプレグの製造方法。

(19) 耐熱性樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、上記(9)に記載の製造方法で得られた複合体からなる層を積層する接着フィルムの製造方法であって、

前記樹脂パウダーは平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、 $D_{90}$ が $80 \mu\text{m}$ 以下であり、前記接着フィルムの比誘電率( $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値)が $2.0 \sim 3.5$ である接着フィルムの製造方法。

[0012] (20) 上記(19)に記載の製造方法で得られた接着フィルムの複合体からなる層の少なくとも1つの層上に、金属層を積層する金属積層板の製造方法。

(21) 耐熱性樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、含フッ素共重合体(X1)を主成分とする材料(X)からなる樹脂パウダーが樹脂(C) (ただし、全基含フッ素共重合体(X1)を除く。)中に分散した複合体からなる層が積層されている接着フィルムであって、

前記含フッ素共重合体(X1)はカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位(1)と、テトラフルオロエチレンに基づく単位(2)とを有し、融点が $260 \sim 320^\circ\text{C}$ であり、前記樹脂パウダーは平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、 $D_{90}$ が $80 \mu\text{m}$ 以下であり、前記接着フィルムの

比誘電率（ $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値）が $2.0 \sim 3.5$ である接着フィルム。

（22）上記（21）に記載の接着フィルムの複合体からなる層の少なくとも1つの層上に、直接積層した金属層を有する金属積層板。

（23）プリント基板の層間絶縁膜、カバーレイフィルム及びソルダーレジストのうちの少なくとも1つを形成するために用いられる複合体であって、

該複合体は含フッ素共重合体（X1）を主成分とする材料（X）からなる樹脂パウダーが樹脂（C）（ただし、全基含フッ素共重合体（X1）を除く。

）中に分散した複合体であって、前記含フッ素共重合体（X1）はカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位（1）と、テトラフルオロエチレンに基づく単位（2）とを有し、融点が $260 \sim 320^{\circ}\text{C}$ であり、前記樹脂パウダーは平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、D90が $80 \mu\text{m}$ 以下であり、前記複合体の比誘電率（ $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値）が $2.0 \sim 3.5$ である複合体。

[0013] （24）樹脂パウダーを含む熱硬化性樹脂組成物及び樹脂パウダーを含む熱可塑性樹脂組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種が繊維基材に含浸したプレプリグであって、

該硬化性樹脂組成物及び熱可塑性樹脂組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種は、含フッ素共重合体（X1）を主成分とする材料（X）からなる樹脂パウダーが、樹脂（C）（ただし、全基含フッ素共重合体（X1）を除く。）中に分散した複合体であり、前記含フッ素共重合体（X1）はカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位（1）と、テトラフルオロエチレンに基づく単位（2）とを有し、融点が $260 \sim 320^{\circ}\text{C}$ であり、前記樹脂パウダーは平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、D90が $80 \mu\text{m}$ 以下であり、前記該硬化性樹脂組成物及び／又は熱可塑性樹脂組成物の比誘

電率（ $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値）が $2.0 \sim 3.5$ であるプレプリグ。

（25）上記（24）に記載のプレプリグの片面又は両面に積層した金属層を備える金属積層板。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、機械的粉碎によって、PFA等の、融点が $260 \sim 320^{\circ}\text{C}$ である含フッ素共重合体を主成分とする樹脂粒子から、嵩密度が大きい平均粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下の樹脂パウダーを製造できる製造方法、該製造方法で得られる樹脂パウダー、これを用いた複合体、成形体、セラミックス成形体の製造方法、金属積層板、プリント基板及びプリプレグを提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下の用語の定義は、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

「比誘電率」は、SPDR（スピリットポスト誘電体共振器）法により、 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて、周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値である。

「単位」は、単量体が重合することによって形成された、該単量体に由来する単位を示す。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、重合反応によって得られた重合体を処理することによって該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。

「単量体」とは、重合性炭素-炭素二重結合等の重合性不飽和結合を有する化合物である。

「カルボニル基含有基」とは、構造中にカルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）を含む基である。

「エーテル性酸素原子」とは、炭素-炭素原子間に1個存在する酸素原子（ $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ）である。

「ペルフルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基である。「ペルフルオロアルキレン基」とは、アルキ

レン基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基である。

「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

[0016] <<樹脂パウダーの製造方法>>

本発明の樹脂パウダーの製造方法では、平均粒径100 $\mu$ m以上の樹脂粒子(A)に、機械的粉碎処理を施す工程(以下、「粉碎工程」ともいう。)を経て、平均粒径0.02~50 $\mu$ mの樹脂パウダー(以下、「樹脂パウダー(B)」ともいう。)を得る。

本発明の製造方法は、粉碎工程の後、粉碎工程で得られた粉碎物を分級する工程(以下、「分級工程」ともいう。)を含んでもよい。

樹脂粒子(A)は、材料(X)からなる。

[0017] <材料(X)>

材料(X)は、含フッ素共重合体(X1)を主成分とする。

材料(X)が「含フッ素共重合体(X1)を主成分とする」とは、材料(X)の全量(100質量%)に対する含フッ素共重合体(X1)の割合が、80質量%以上であることを意味する。材料(X)の全量(100質量%)に対する含フッ素共重合体(X1)の割合は、85質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。含フッ素共重合体(X1)が主成分であれば、樹脂パウダー(B)として嵩密度の大きいものが得られる。樹脂パウダー(B)の嵩密度が大きいほど、ハンドリング性が優れる。

材料(X)に含まれる含フッ素共重合体(X1)は1種でも2種以上でもよい。

材料(X)は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素共重合体(X1)以外の他の樹脂(X2)をさらに含んでもよい。

[0018] [含フッ素共重合体(X1)]

含フッ素共重合体(X1)は、下記単位(1)と、下記単位(2)とを有する。必要に応じて、単位(1)及び単位(2)以外の他の単位をさらに有

してもよい。

[0019] 単位（１）は、カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも１種の官能基（以下、「官能基（i）」ともいう。）を含む単位である。

カルボニル基含有基としては、構造中にカルボニル基を含む基であれば特に制限はなく、例えば、炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有してなる基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基、酸無水物残基、ポリフルオロアルコキシカルボニル基、脂肪酸残基等が挙げられる。

上記のうち、機械粉碎性向上、金属との接着性向上の点で、炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有してなる基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基及び酸無水物残基からなる群から選択される少なくとも１種が好ましく、カルボキシ基及び酸無水物残基のいずれか一方又は両方がより好ましい。

[0020] 前記炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有してなる基における炭化水素基としては、例えば、炭素数２～８のアルキレン基等が挙げられる。なお、該アルキレン基の炭素数は、カルボニル基を含まない状態での炭素数である。該アルキレン基は直鎖状でも分岐状でもよい。

ハロホルミル基は、 $-C(=O)-X$ （ただしXはハロゲン原子である。）で表される。ハロホルミル基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。すなわち、ハロホルミル基としてはフルオロホルミル基（カルボニルフルオリド基ともいう。）が好ましい。

アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、炭素数１～８のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基が特に好ましい。

[0021] 単位（１）としては、官能基（i）を含む単量体（以下、「単量体（m 1）」ともいう。）に基づく単位が好ましい。

単量体 (m 1) が有する官能基 (i) は 1 個でも 2 個以上でもよい。2 個以上の官能基 (i) を有する場合、該 2 個以上の官能基 (i) は、それぞれ同じでもよく、異なってもよい。

単量体 (m 1) としては、官能基 (i) を 1 つ有し、重合性二重結合を 1 つ有する化合物が好ましい。

[0022] 単量体 (m 1) のうち、カルボニル基含有基を含む単量体としては、例えば、酸無水物残基と重合性不飽和結合とを有する環状炭化水素化合物（以下、「単量体 (m 1 1)」ともいう。）、カルボキシ基を有する単量体（以下「単量体 (m 1 2)」ともいう。）、ビニルエステル、(メタ)アクリレート、 $CF_2=CFOR^{f1}CO_2X^1$ （ただし、 $R^{f1}$ は、エーテル性酸素原子を含んでもよい炭素数 1～10 のペルフルオロアルキレン基であり、 $X^1$ は、水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基である。）等が挙げられる。

[0023] 単量体 (m 1 1) としては、不飽和ジカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸の酸無水物としては、無水イタコン酸（以下、「IAH」ともいう。）、無水シトラコン酸（以下、「CAH」ともいう。）、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（別称：無水ハイミックス酸。以下、「NAH」ともいう。）、無水マレイン酸等が挙げられる。

単量体 (m 1 2) としては、イタコン酸、シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸等が挙げられる。

ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル等が挙げられる。

(メタ)アクリレートとしては、(ポリフルオロアルキル)アクリレート、(ポリフルオロアルキル)メタクリレート等が挙げられる。

[0024] ヒドロキシ基を含む単量体としては、例えば、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、(メタ)アクリレート系化合物などであって末端又は側鎖に 1 個又は複数のヒドロキシ基を有するもの、クロトン酸ヒドロキシエチルなどのクロトン酸変性の化合物、アリルアルコール等が挙げ

られる。

エポキシ基を含む単量体としては、例えば、不飽和グリシジルエーテル類（例えば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル等。）、不飽和グリシジルエステル類（例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等。）等が挙げられる。

イソシアネート基を含む単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)エチルイソシアネート、1,1-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等のイソシアネート基を有する不飽和単量体等が挙げられる。

[0025] 単量体(m1)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

単位(1)は、機械粉碎性向上、金属との接着性向上の点から、官能基(i)として少なくともカルボニル基含有基を有することが好ましい。したがって、単量体(m1)は、カルボニル基含有基を含む単量体を含むことが好ましい。

カルボニル基含有基を含む単量体としては、熱安定性、金属との接着性向上の点から、単量体(m11)が好ましい。中でも、IAH、CAH、及びNAHからなる群から選ばれる少なくとも1種が特に好ましい。IAH、CAH、及びNAHからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いると、無水マレイン酸を用いた場合に必要となる特殊な重合方法（日本特開平11-193312号公報参照。）を用いることなく、酸無水物残基を含有する含フッ素共重合体を容易に製造できる。

IAH、CAH、及びNAHのなかでは、樹脂パウダー(B)と複合体を形成する他の樹脂(C)（ポリイミド等）との間の密着性がより優れる点から、NAHが好ましい。

[0026] 単位(2)は、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）

に基づく単位である。

単位（１）及び単位（２）以外の他の単位としては、例えば後述する単位（３－１）、単位（３－２）、単位（４）等が挙げられる。

[0027] 含フッ素共重合体（X 1）としては、例えば、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（P F A）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、及びこれらの変性品等が挙げられる。

含フッ素共重合体（X 1）としては、下記含フッ素共重合体（X 1－１）、含フッ素共重合体（X 1－２）等が好ましく、含フッ素共重合体（X 1－１）が特に好ましい。

[0028]（含フッ素共重合体（X 1－１））

含フッ素共重合体（X 1－１）は、前記単位（１）と、前記単位（２）と、下記単位（３－１）とを有する。必要に応じて、下記単位（３－２）及び／又は単位（４）をさらに有してもよい。

[0029] 単位（３－１）は、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「P A V E」ともいう。）に基づく単位である。

P A V Eとしては、例えば、 $C F_2 = C F O R^{f 2}$ （ただし、 $R^{f 2}$ は、エーテル性酸素原子を含んでもよい炭素数１～１０のペルフルオロアルキル基である。）が挙げられる。

$R^{f 2}$ におけるペルフルオロアルキル基は、直鎖状でもよく分岐状でもよい。 $R^{f 2}$ の炭素数は１～３が好ましい。

$C F_2 = C F O R^{f 2}$ としては、 $C F_2 = C F O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O (C F_2)_8 F$ 等が挙げられ、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_3$ （以下、「P P V E」ともいう。）が好ましい。

P A V Eは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0030] 単位（３－２）は、ヘキサフルオロプロピレン（以下、「H F P」ともいう。）に基づく単位である。

[0031] 単位 (4) は、単位 (1)、(2)、(3-1)、及び (3-2) 以外の他の単位であり、例えば、単量体 (m1)、TFE、PAVE及びHFPE以外の他の単量体に基づく単位が挙げられる。

他の単量体としては、含フッ素単量体 (ただし、単量体 (m1)、TFE、PAVE及びHFPEを除く。) (以下、「単量体 (m41)」ともいう。)、非含フッ素単量体 (ただし、単量体 (m1) を除く。) (以下、「単量体 (m42)」ともいう。) 等が挙げられる。

[0032] 単量体 (m41) としては、重合性二重結合を1つ有する含フッ素化合物が好ましく、例えば、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン (以下、「VdF」ともいう。)、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン (以下、「CTFE」ともいう。) 等のフルオロオレフィン (ただし、TFE及びHFPEを除く。)、 $CF_2=CFOR^{f3}SO_2X^3$  (ただし、 $R^{f3}$  は、炭素数1~10のペルフルオロアルキレン基、又はエーテル性酸素原子を含む炭素数2~10のペルフルオロアルキレン基であり、 $X^3$  はハロゲン原子又はヒドロキシ基である。)、 $CF_2=CF(CF_2)_pOCF=CF_2$  (ただし、 $p$  は1又は2である。)、 $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$  (ただし、 $X^4$  は水素原子又はフッ素原子であり、 $q$  は2~10の整数であり、 $X^5$  は水素原子又はフッ素原子である。)、ペルフルオロ (2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン) 等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上用いてもよい。

[0033] 単量体 (m41) としては、VdF、CTFE及び $CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$  からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

$CH_2=CX^4(CF_2)_qX^5$  としては、 $CH_2=CH(CF_2)_2F$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_4F$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_3H$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_4H$  等が挙げられ、 $CH_2=CH(CF_2)_4F$ 、又は $CH_2=CH(CF_2)_2F$  が好ましい。

[0034] 単量体 (m42) としては、重合性二重結合を1つ有する非含フッ素化合物が好ましく、例えば、エチレン、プロピレン等の炭素数3以下のオレフィ

ン等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上用いてもよい。

単量体 (m 4 2) としては、エチレン又はプロピレンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

[0035] 他の単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、2種以上の単量体 (m 4 1) を併用してもよく、2種以上の単量体 (m 4 2) を併用してもよく、1種以上の単量体 (m 4 1) と1種以上の単量体 (m 4 2) とを併用してもよい。

[0036] 含フッ素共重合体 (X 1 - 1) は、単位 (1) と単位 (2) と単位 (3 - 1) とからなるものでもよく、単位 (1) と単位 (2) と単位 (3 - 1) と単位 (3 - 2) とからなるものでもよく、単位 (1) と単位 (2) と単位 (3 - 1) と単位 (4) とからなるものでもよく、単位 (1) と単位 (2) と単位 (3 - 1) と単位 (3 - 2) と単位 (4) とからなるものでもよい。

含フッ素共重合体 (X 1 - 1) としては、カルボニル基含有基を含む単量体に基づく単位と、単位 (2) と、単位 (3 - 1) とを有する共重合体が好ましく、単量体 (m 1 1) に基づく単位と、単位 (2) と、単位 (3 - 1) とを有する共重合体が特に好ましい。

含フッ素共重合体 (X 1 - 1) の好ましい具体例としては、TFE/PPVE/NAH共重合体、TFE/PPVE/IAH共重合体、TFE/PPVE/CAH共重合体等が挙げられる。

[0037] 含フッ素共重合体 (X 1 - 1) は、主鎖末端基として官能基 (i) を有していてもよい。主鎖末端基としての官能基 (i) としては、アルコキシカルボニル基、カーボネート基、カルボキシル基、フルオロホルミル基、酸無水物残基、ヒドロキシ基等が好ましい。これらの官能基は、含フッ素共重合体 (X 1 - 1) の製造時に用いられる、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を適宜選定することにより導入できる。

[0038] 組成：

含フッ素共重合体 (X 1 - 1) を構成する全単位の合計 (100モル%)

に対する単位（１）の割合は、０．０１～３モル％であり、０．０３～２モル％が好ましく、０．０５～１モル％が特に好ましい。単位（１）の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、樹脂粒子（Ａ）の機械的粉碎により得られる樹脂パウダー（Ｂ）の嵩密度が、含フッ素共重合体（Ｘ１－１）以外のＰＦＡを主成分とする同じ平均粒径の樹脂粒子を、同じ条件で粉碎した場合に比べて、大きくなる傾向がある。また、樹脂パウダー（Ｂ）と複合体を形成する他の樹脂（Ｃ）との間の密着性、該複合体と他材料（金属等）とを積層して得られる積層体（金属積層板等）の層間密着性が良好である。単位（１）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、含フッ素共重合体（Ｘ１－１）の耐熱性や色目等が良好である。

[0039] 含フッ素共重合体（Ｘ１－１）を構成する全単位の合計に対する単位（２）の割合は９０～９９．８９モル％であり、９５～９９．４７モル％が好ましく、９６～９８．９５モル％が特に好ましい。単位（２）の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、含フッ素共重合体（Ｘ１－１）が電気特性（低誘電率等）、耐熱性、耐薬品性等に優れる。単位（２）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、含フッ素共重合体（Ｘ１－１）が熔融成形性、耐ストレスクラック性等に優れる。

[0040] 含フッ素共重合体（Ｘ１－１）を構成する全単位の合計に対する単位（３－１）の割合は０．１～９．９９モル％であり、０．５～９．９７モル％が好ましく、１～９．９５モル％が特に好ましい。単位（３－１）の含有量が前記範囲の範囲内であれば、含フッ素共重合体（Ｘ１－１）が成形性に優れる。

含フッ素共重合体（Ｘ１－１）中の全単位の合計に対する、単位（１）、（２）、及び（３－１）の合計の割合は、９０モル％以上が好ましく、９５モル％以上がより好ましく、９８モル％以上がさらに好ましい。該割合の上限は特に限定されず、１００モル％であってもよい。

[0041] 含フッ素共重合体（Ｘ１－１）中の各単位の含有量は、熔融核磁気共鳴（ＮＭＲ）分析等のＮＭＲ分析、フッ素含有量分析、赤外吸収スペクトル分析

等により測定できる。例えば、日本特開2007-314720号公報に記載のように、赤外吸収スペクトル分析等の方法を用いて、含フッ素共重合体(X1-1)を構成する全単位中の単位(1)の割合(モル%)を求めることができる。

[0042] (含フッ素共重合体(X1-2))

含フッ素共重合体(X1-2)は、前記単位(1)と、前記単位(2)と、前記単位(3-2)とを有する。必要に応じて、前記単位(3-1)及び/又は前記単位(4)をさらに有してもよい。

[0043] 含フッ素共重合体(X1-2)は、単位(1)と単位(2)と単位(3-2)とからなるものでもよく、単位(1)と単位(2)と単位(3-2)と単位(3-1)とからなるものでもよく、単位(1)と単位(2)と単位(3-2)と単位(4)とからなるものでもよく、単位(1)と単位(2)と単位(3-2)と単位(3-1)と単位(4)とからなるものでもよい。

含フッ素共重合体(X1-2)としては、カルボニル基含有基を含む単量体に基づく単位と、単位(2)と、単位(3-2)とを有する共重合体が好ましく、単量体(m11)に基づく単位と、単位(2)と、単位(3-2)とを有する共重合体が特に好ましい。

[0044] 含フッ素共重合体(X1-2)の好ましい具体例としては、TFE/HFP/NAH共重合体、TFE/HFP/IAH共重合体、TFE/HFP/CAH共重合体等が挙げられる。

[0045] 含フッ素共重合体(X1-2)は、主鎖末端基として官能基(i)を有していてもよい。官能基(i)としては、前記と同様のものが挙げられる。

[0046] 組成：

含フッ素共重合体(X1-2)を構成する全単位の合計(100モル%)に対する単位(1)の割合は0.01~3モル%であり、0.02~2モル%が好ましく、0.05~1.5モル%が特に好ましい。単位(1)の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、樹脂粒子(A)の機械的粉砕により得られる樹脂パウダー(B)の嵩密度が、含フッ素共重合体(X1-2)以外

のFEPを主成分とする同じ平均粒径の樹脂粒子を、同じ条件で粉碎した場合に比べて、大きくなる傾向がある。また、樹脂パウダー（B）と複合体を形成する他の樹脂（C）との間の密着性、該複合体と他材料（金属等）とを積層して得られる積層体（金属積層板等）の層間密着性が良好である。単位（1）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、含フッ素共重合体（X1-2）の耐熱性や色目等が良好である。

[0047] 含フッ素共重合体（X1-2）を構成する全単位の合計に対する単位（2）の割合は90～99.89モル%であり、91～98モル%が好ましく、92～96モル%が特に好ましい。単位（2）の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、含フッ素共重合体（X1-2）が電気特性（低誘電率等）、耐熱性、耐薬品性等に優れる。単位（2）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、含フッ素共重合体（X1-2）が溶融成形性、耐ストレスクラック性等に優れる。

[0048] 含フッ素共重合体（X1-2）を構成する全単位の合計に対する単位（3-2）の割合は0.1～9.99モル%であり、1～9モル%が好ましく、2～8モル%が特に好ましい。単位（3-2）の含有量が前記範囲の範囲内であれば、含フッ素共重合体（X1-2）が成形性に優れる。

含フッ素共重合体（X1-2）中の全単位の合計に対する単位（1）、（2）、及び（3-2）の合計の割合は、90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、98モル%以上がさらに好ましい。該割合の上限は特に限定されず、100モル%であってもよい。

[0049] 含フッ素共重合体（X1）の融点は260～320℃であり、280～320℃が好ましく、295～315℃がより好ましく、295～310℃が特に好ましい。含フッ素共重合体（X1）の融点が上記範囲の下限値以上であると、耐熱性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、溶融成形性に優れる。

含フッ素共重合体（X1）の融点は、当該含フッ素共重合体（X1）を構成する単位の種類や含有割合、分子量等によって調整できる。例えば、単位

(2) の割合が多くなるほど、融点が増える傾向がある。

[0050] 含フッ素共重合体 (X1) において、該含フッ素共重合体 (X1) の融点よりも 20℃ 以上高い温度 (通常、372℃ が採用される。) における溶融流れ速度 (Melt Flow Rate: 以下、「MFR」という。) は、0.1~1000g/10分が好ましく、0.5~100g/10分がより好ましく、1~30g/10分がさらに好ましく、5~20g/10分が特に好ましい。

MFR が上記範囲の下限値以上であると、含フッ素共重合体 (X1) が成形加工性に優れ、樹脂パウダー (B) を含む複合体から形成された成形体が表面平滑性、外観に優れる。MFR が上記範囲の上限値以下であると、含フッ素共重合体 (X1) が機械強度に優れ、樹脂パウダー (B) を含む複合体から形成された成形体が機械強度に優れる。

[0051] MFR は、含フッ素共重合体 (X1) の分子量の目安であり、MFR が大きいと分子量が小さく、MFR が小さいと分子量が大きいことを示す。

含フッ素共重合体 (X1) の分子量、ひいては MFR は、含フッ素共重合体 (X1) の製造条件によって調整できる。例えば、単量体の重合時に重合時間を短縮すると、MFR が大きくなる傾向がある。

[0052] 含フッ素共重合体 (X1) の比誘電率は、2.5 以下であることが好ましく、2.4 以下が特に好ましい。通常は、比誘電率は 2.0~2.4 である。含フッ素共重合体 (X1) の比誘電率が低いほど、樹脂パウダー (B) を含む複合体から形成される成形体の電気特性がより優れる。例えば、該成形体をプリント基板の基板として用いた場合に優れた伝送効率が得られる。

含フッ素共重合体 (X1) の比誘電率は、単位 (2) の含有量により調整できる。

[0053] (含フッ素共重合体 (X1) の製造方法)

含フッ素共重合体 (X1) は、常法により製造できる。

含フッ素共重合体 (X1) の製造方法としては、例えば、(α) 単量体 (m1) と、TFE と、必要に応じて、他の単量体 (PAVE、FEP、それ

ら以外の他の単量体等)とを重合させる方法が挙げられる。

[0054] 重合方法としては、特に制限はないが、例えば、ラジカル重合開始剤を用いる重合方法が好ましい。

該重合方法としては、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体と、必要に応じて適当な有機溶剤とを使用する懸濁重合、水性媒体と乳化剤とを使用する乳化重合等が挙げられ、なかでも溶液重合が好ましい。

[0055] ラジカル重合開始剤としては、その半減期が10時間である温度が、0～100℃である開始剤が好ましく、20～90℃である開始剤がより好ましい。

具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシピバレート、*tert*-ブチルペルオキシイソブチレート、*tert*-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル、 $(Z(CF_2)_rCOO)_2$  (ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、*r*は1～10の整数である。)で表される化合物等の含フッ素ジアシルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。

[0056] 重合時には、含フッ素共重合体(X1)の分子量や熔融粘度を制御するために、連鎖移動剤を使用することも好ましい。

連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロ hidrocarbon、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の hidrocarbon、酢酸、無水酢酸等の酢酸誘導体、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール等が挙げられる。

[0057] ラジカル重合開始剤及び連鎖移動剤の少なくとも一方に、官能基（i）を有する化合物を用いてもよい。これにより、製造される含フッ素共重合体（X1）の主鎖末端に、官能基（i）を導入することができる。

このようなラジカル重合開始剤としては、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートなどが挙げられ、連鎖移動剤としては、酢酸、無水酢酸、酢酸メチル、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

[0058] 溶液重合で使用される溶媒としては、ペルフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、クロロヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロエーテル等が挙げられる。これらの溶媒の炭素数は、4～12が好ましい。

ペルフルオロカーボンの具体例としては、ペルフルオロシクロブタン、ペルフルオロペンタン、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロシクロペンタン、ペルフルオロシクロヘキサン等が挙げられる。

ヒドロフルオロカーボンの具体例としては、1-ヒドロペルフルオロヘキサン等が挙げられる。

クロロヒドロフルオロカーボンの具体例としては、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン等が挙げられる。

ヒドロフルオロエーテルの具体例としては、メチルペルフルオロブチルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチル2,2,1,1-テトラフルオロエチルエーテル等が挙げられる。

[0059] 重合条件は特に限定されない。重合温度は0～100℃が好ましく、20～90℃がより好ましい。重合圧力は0.1～10MPaが好ましく、0.5～3MPaがより好ましい。重合時間は1～30時間が好ましい。

単量体（m1）として単量体（m11）を用いる場合、重合中の単量体（m11）の濃度は、全単量体の合計に対して0.01～5モル%が好ましく、0.1～3モル%がより好ましく、0.1～2モル%が最も好ましい。単

量体 (m 1 1) の濃度が上記範囲内にあると、製造時の重合速度が適度である。単量体 (m 1 1) の濃度が高すぎると、重合速度が低下する傾向がある。

重合中、単量体 (m 1 1) が重合で消費されるに従って、消費された量を連続的又は断続的に重合槽内に供給し、該モノマーの濃度を上記範囲内に維持することが好ましい。

[0060] なお、含フッ素共重合体 (X 1) の製造方法は、前記の方法 ( $\alpha$ ) に限定されない。例えば、

( $\beta$ ) 熱により分解して官能基 (i) を生成する官能基 (以下、「官能基 (i i)」ともいう。) を含む単位 (以下、「単位 (1 A)」ともいう。) と、単位 (2) とを有する含フッ素共重合体を加熱し、単位 (1 A) 中の官能基 (i i) を熱分解することで、官能基 (i) (例えばカルボキシ基。) を生成させ、単位 (1 A) を単位 (1) に変換して含フッ素共重合体 (X 1) を得る方法、

( $\gamma$ ) 単位 (2) を有する含フッ素共重合体に、官能基 (i) を有する単量体をグラフト重合して含フッ素共重合体 (X 1) を得る方法、等が挙げられる。

[0061] [他の樹脂 (X 2)]

樹脂 (X 2) は、含フッ素共重合体 (X 1) 以外の他の樹脂である。

樹脂 (X 2) としては、電氣的信頼性の特性を損なわない限り特に限定されるものではないが、例えば、含フッ素共重合体 (X 1) 以外の含フッ素共重合体、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等が挙げられる。

含フッ素共重合体 (X 1) 以外の含フッ素共重合体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (ただし、含フッ素共重合体 (X 1) を除く。)、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (ただし、含フッ素共重合体 (X 1) を除く。)、エチレン／テトラフルオロエチレン共重

合体等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上用いてもよい。

[0062] 樹脂(X2)としては、電氣的信頼性の観点から、含フッ素共重合体(X1)以外の含フッ素共重合体が好ましい。

含フッ素共重合体(X1)以外の含フッ素共重合体としては、融点が280℃以上であるものが好ましい。融点が280℃以上であると、後述する複合体からなる成形体が、はんだリフロー(Reflow)に相当する高温雰囲気曝されたときに、熱による膨れ(発泡)が生じにくい傾向がある。

[0063] <樹脂粒子(A)>

樹脂粒子(A)は、前述の材料(X)からなる。

樹脂粒子(A)の平均粒径は100μm以上であり、100~10000μmが好ましく、100~50000μmが特に好ましい。平均粒径が前記の下限値以上であれば、操作性が良好である。平均粒径が前記の好ましい範囲の上限値以下であれば、粉碎工程での負荷が少ない。

樹脂粒子(A)の平均粒径は、篩分け法等により求められる。

[0064] 樹脂粒子(A)は、所望の樹脂粒子が市販されていればそれを用いてもよく、適当な方法により製造したものを用品でもよい。

樹脂粒子(A)の製造方法としては、例えば、

(1) 前記方法(α)による含フッ素共重合体(X1)の製造を、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合により行い、重合後、媒体(有機溶媒又は水性媒体)を除去して粒状の含フッ素共重合体(X1)を回収し、必要に応じて得られた粒状の含フッ素共重合体(X1)を分級(篩い分け等)する方法。

(2) 含フッ素共重合体(X1)を単独で、又は含フッ素共重合体(X1)を含む2種以上の樹脂成分(2種以上の含フッ素共重合体(X1)、又は1種以上の含フッ素共重合体(X1)と1種以上の樹脂(X2))を熔融混練し、得られた混練物を粉碎し、必要に応じて得られた粉碎物を分級(篩い分け等)する方法、等が挙げられる。

[0065] <粉碎工程>

粉碎工程では、樹脂粒子（A）に機械的粉碎処理を施して粉碎物を得る。

「機械的粉碎処理」とは、粉碎対象の材料（樹脂粒子（A）等）を破壊して、より小さい破片にするのに十分な剪断力及び／又は破砕力を作用させることのできる装置を用いて粉碎することを意味する。

そのような装置としては、ディスインテグレーターを含むハンマーミル、ピンミル、ディスクミル、ロータリーミル、ジェットミル、流動床エアジェットミル、ジョークラッシャー、ジャイレートリークラッシャー、ケージミル、パンクラッシャー、ボールミル、ペブルミル、ロッドミル、チューブミル、ディスクアトリションミル、アトライター、ディスクリファイナー等が挙げられる。

[0066] 好ましい実施形態において、機械的粉碎処理は、ハンマーミル、ピンミル、ディスクミル、ロータリーミル又はジェットミルを用いて行われる処理である。これらの装置を用いることで、粉碎物の平均粒径を小さくしやすい。

[0067] 他の好ましい実施形態において、機械的粉碎処理は、樹脂粒子（A）を $-40^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に冷却した後に行われる処理（以下、「低温粉碎処理」ともいう。）である。低温粉碎処理では、含フッ素共重合体（X1）の低温脆性を利用する。 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下の低温に曝した後に粉碎を行うことで、樹脂粒子（A）を冷却しない場合に比べて、粉碎物の平均粒径を小さくしやすい。

低温粉碎処理における冷却温度は、 $-100^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $-160^{\circ}\text{C}$ 以下が更に好ましい。

低温粉碎処理においては、冷却後の粉碎を $-40^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $-100^{\circ}\text{C}$ 以下の温度雰囲気を実施することが好ましい。これにより、平均粒径をより小さくできる傾向がある。

冷却は、例えば、固体化した二酸化炭素又は液体窒素を用いて行うことができる。

低温粉碎処理で粉碎に用いる装置は、前記の各種装置のなかから任意に選択できるが、粉碎物の平均粒径をより小さくしやすい点で、ハンマーミル、ピンミル、ディスクミル、ロータリーミル又はジェットミルが好ましい。

[0068] 機械的粉砕処理は、低温粉砕処理であるか、又はジェットミルを用いて行われる処理であることが特に好ましい。

粉砕工程で得られる粉砕物は、平均粒径が $0.02 \sim 50 \mu\text{m}$ であれば、そのまま樹脂パウダー（B）とすることができる。必要に応じて次の分級工程に供される。

[0069] <分級工程>

分級工程では、粉砕工程で得られた粉砕物を分級して樹脂パウダー（B）を得る。

分級は、典型的には、粒径の大きすぎる粒子及び粒径の小さすぎる粒子のいずれか一方又は両方を除去する処理である。

分級方法としては、篩い分けによる方法、風力分級等が挙げられる。例えば、任意の篩サイズの篩を用いて粉砕物の篩い分けを行い、篩を通過した篩過物を樹脂パウダー（B）とすることができる。

分級工程は、例えば、機械的粉砕処理に用いる装置として分級機を備えるものを用いる等により、粉砕工程から連続して行ってもよい。

[0070] <樹脂パウダー（B）>

樹脂パウダー（B）は、前記樹脂粒子（A）に機械的粉砕処理を施し、必要に応じて粉砕物を分級することにより得られるものである。

そのため、樹脂パウダー（B）は、樹脂粒子（A）と同様に、含フッ素共重合体（X1）を主成分とする。

[0071] 樹脂パウダー（B）の平均粒径は $0.02 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、 $0.02 \sim 35 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 25 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

樹脂パウダー（B）を後述の複合体とする場合、樹脂パウダー（B）の平均粒径が小さいほど、樹脂（C）への樹脂パウダー（B）の充填率を高くすることができる。充填率が高いほど、複合体の電気特性（低誘電率等）が優れる。また、樹脂パウダー（B）の平均粒径が小さいほど、該複合体からなる成形体の厚みを薄くすることができる。

樹脂パウダー（B）の平均粒径が前記範囲の上限値以下であれば、十分に高い充填率を達成できる。また、成形体の厚みを薄く、例えば、フレキシブルプリント基板の用途に有用な薄さにすることができる。

[0072] 樹脂パウダー（B）の平均粒径は、レーザー回折・散乱法により求められる体積基準累積50%径（D50）である。すなわち、レーザー回折・散乱法により粒度分布を測定し、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。

[0073] 樹脂パウダー（B）の平均粒径が10 $\mu$ m超50 $\mu$ m以下である場合には、樹脂パウダー（B）の疎充填嵩密度は、0.18g/mL以上が好ましく、0.18~0.85g/mLがより好ましく、0.2~0.85g/mLが特に好ましい。樹脂パウダー（B）の平均粒径が0.02~10 $\mu$ mである場合には、樹脂パウダー（B）の疎充填嵩密度は、0.05g/mL以上が好ましく、0.05~0.5g/mLがより好ましく、0.08~0.5g/mLが特に好ましい。

樹脂パウダー（B）の平均粒径が10 $\mu$ m超50 $\mu$ m以下である場合には、樹脂パウダー（B）の密充填嵩密度は、0.25g/mL以上が好ましく、0.25~0.95g/mLがより好ましく、0.4~0.95g/mLが特に好ましい。樹脂パウダー（B）の平均粒径が0.02~10 $\mu$ mである場合には、樹脂パウダー（B）の密充填嵩密度は、0.05g/mL以上が好ましく、0.05~0.8g/mLがより好ましく、0.1~0.8g/mLが特に好ましい。

疎充填嵩密度又は密充填嵩密度が大きいほど、樹脂パウダー（B）のハンドリング性がより優れる。また、樹脂（C）への樹脂パウダー（B）の充填率を高くすることができる。一方、疎充填嵩密度又は密充填嵩密度が前記範囲の上限値以下であれば、汎用的なプロセスで使用できる。

樹脂パウダー（B）の疎充填嵩密度、密充填嵩密度は、実施例に記載の方法により測定される。

[0074] 樹脂パウダー（B）は、厚み50 $\mu$ m以下の薄膜成形品の作製の点では、

平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、 $D90$ が $8 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、平均粒径が $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、 $D90$ が $6 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

樹脂パウダー (B) の $D90$ は、レーザー回折・散乱法により求められる体積基準累積 $90\%$ 径である。すなわち、レーザー回折・散乱法により粒度分布を測定し、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 $90\%$ となる点の粒子径である。

[0075] 樹脂パウダー (B) は、好ましくは、後述する複合体の製造、セラミック成形体の製造、又はプリプレグの製造に用いられる。

[0076] <作用効果>

本発明の樹脂パウダーの製造方法にあつては、平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 以上の樹脂粒子 (A) に機械的粉碎処理を施し、平均粒径 $0.02 \sim 50 \mu\text{m}$ の樹脂パウダー (B) を得る際に、樹脂粒子 (A) として含フッ素共重合体 (X1) を主成分とする材料 (X) からなるものを用いることにより、含フッ素共重合体 (X1) 以外の、融点が $260 \sim 320^\circ\text{C}$ である含フッ素共重合体を主成分とする樹脂粒子に同じ機械的粉碎処理を施す場合に比べて、嵩密度が大きい樹脂パウダー (B) が得られる。かかる樹脂パウダー (B) は、ハンドリング性が良好である。

また、樹脂パウダー (B) は、含フッ素共重合体 (X1) 以外の、融点が $260 \sim 320^\circ\text{C}$ である含フッ素共重合体を主成分とする樹脂粒子に同じ機械的粉碎処理を施して得られる樹脂パウダーに比べて、平均粒径が小さい傾向がある。平均粒径が小さいほど、樹脂 (C) 中に樹脂パウダー (B) が分散した複合体中の樹脂パウダー (B) の充填率を高くして、複合体の比誘電率を低くすることができる。また、該複合体からなる成形体の厚みを薄くすることができる。

また、含フッ素共重合体 (X1) は高い耐熱性を有し、溶融成形が可能であるため、樹脂パウダー (B) も高い耐熱性を有し、溶融成形が可能である。

[0077] また、含フッ素共重合体（X1）が官能基（i）を有するため、樹脂パウダー（B）と樹脂（C）との間の密着性、複合体中での樹脂パウダー（B）の分散性、複合体からなる成形体と他の材料（金属等）とを積層して得られる積層体（金属積層板等）の層間密着性等が良好である。

例えば、樹脂（C）が熱硬化性樹脂である場合、複合体とする段階で硬化熱が発生する。含フッ素共重合体（X1）は熔融流動性を有するため、該硬化熱により、熱硬化性樹脂中に分散した樹脂パウダー（B）の表面が熔融、低粘度化し、熱硬化性樹脂と反応しやすくなり、熱硬化性樹脂中に良好に分散しやすいと考えられる。

そのため、樹脂パウダー（B）は、熱硬化性樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物中に良好に分散し、熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させたプリプレグの製造用途に有用である。

また、金属積層板の場合、融点が260～320℃である含フッ素共重合体のパウダーであって、官能基（i）を有しないパウダーの場合、樹脂（C）中への充填率が高くなると、複合体からなる基板と金属層との間の密着性が低下するが、官能基（i）を有することで、充填率を高くしても、基板と金属層との間の密着性が低下しにくい。特に、含フッ素共重合体（X1）の融点近傍ないし融点を超える温度で基板と金属層とを積層すると、従来のPTFEパウダーを使用した場合と比べて、層間の密着性の向上が期待できる。

そのため、樹脂パウダー（B）は、プリント基板用途に有用である。また、プリント基板用途のほか、セラミックス成形体用途にも有用である。また、形状自由度が高い射出成形や押出成形にも適用することができる。

[0078] 《複合体》

本発明の複合体は、樹脂パウダー（B）が樹脂（C）（ただし、前記含フッ素共重合体（X1）を除く。）中に分散したものである。

本発明の複合体は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、添加剤（D）（ただし、樹脂パウダー（B）を除く。）を含有してもよい。

[0079] 本発明の複合体中の樹脂パウダー（B）の含有量は、樹脂（C）100質量部に対して5～500質量部が好ましく、10～400質量部が好ましく、20～300質量部が特に好ましい。樹脂パウダー（B）の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、複合体が電気特性に優れる。樹脂パウダー（B）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、複合体が機械的強度に優れる。ただし本発明はこれに限定されるものではなく、複合体の用途、所望の特性等に応じて適宜設定できる。

[0080] <樹脂（C）>

樹脂（C）は、含フッ素共重合体（X1）以外の樹脂であれば特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、感光性樹脂等が挙げられる。

樹脂（C）は、非含フッ素樹脂であることが好ましい。

[0081] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリカプロラクトン、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド（以下、「PEI」ともいう。）、半芳香族ポリアミド、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体（ABS）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリルゴム、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-フェニルマレイミド共重合体、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド（以下、「PAI」ともいう。）、熱可塑性ポリイミド（以下、「TPI」ともいう。）等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

上記のなかでは、融点が280℃以上である熱可塑性樹脂が好ましい。融点が280℃以上であると、複合体からなる成形体が、はんだリフローに相当する雰囲気曝されたときに、熱による膨れ（発泡）が抑制できる傾向がある。

[0082] 熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。

熱硬化性樹脂としては、ポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド樹脂、又はポリフェニレンエーテル樹脂が好ましい。樹脂（C）がこれらの熱硬化性樹脂である複合体は、プリント基板に好適に使用することができる。これらの熱硬化性樹脂は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

熱硬化性樹脂としては、ポリイミド及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0083] ポリイミドとしては、芳香族ポリイミドが好ましい例として挙げられる。中でも、芳香族多価カルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの縮重合で製造される全芳香族ポリイミドが好ましい。

ポリイミドは、一般的に、多価カルボン酸二無水物（又はその誘導体）とジアミンとの反応（重縮合）によって、ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）を経由して得られる。

ポリイミド、特に、芳香族ポリイミドは、その剛直な主鎖構造により、溶媒等に対して不溶であり、また不融の性質を有する。そのため、先ず、多価カルボン酸二無水物とジアミンとの反応により、有機溶媒に可溶性ポリイミド前駆体（ポリアミック酸、又はポリアミド酸）を合成し、このポリイミド前駆体の段階で様々な方法で成形加工が行われる。その後ポリアミック酸を加熱もしくは化学的な方法で脱水反応させて環化（イミド化）しポリイミドとされる。

[0084] 上記芳香族多価カルボン酸二無水物の具体例としては、日本特開2012

－ 1 4 5 6 7 6 号公報の [ 0 0 5 5 ] に記載したものの等が挙げられる。

また、非芳香族系の多価カルボン酸二無水物であるエチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物も、芳香族系のものと遜色なく用いることができる。

これらは単独又は 2 種以上混合して用いられる。

[0085] 芳香族ジアミンの具体例としては、日本特開 2 0 1 2 - 1 4 5 6 7 6 号公報の [ 0 0 5 7 ] に記載したものの等が挙げられる。これらは単独又は 2 種以上を混合して使用される。

[0086] エポキシ樹脂としては、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェノール F 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

エポキシ樹脂の市販品として、例えば、ビスフェノール A 等に基づくエピビス型化合物のエピコート 8 2 8 ( シェル化学社製 ) 、アルキル変性型の E P I C L O N 8 0 0 、 E P I C L O N 4 0 5 0 、 E P I C L O N 1 1 2 1 N ( D I C 社製 ) 、ショーダイン ( 昭和電工社製 ) 、アラルナイト C Y - 1 8 3 ( チバガイギー社製 ) 等のグリシジルエステル系化合物、ノボラック型のエピコート 1 5 4 ( シェル化学社製 ) 、 D E N 4 3 1 、 D E N 4 3 8 ( ダウケミカル社製 ) 、クレゾールノボラック型の E C N 1 2 8 0 、 E C N 1 2 3 5 ( チバガイギー社製 ) 、ウレタン変性型 E P U - 6 、 E P U - 1 0 ( A D E K A 社製 ) 等が挙げられる。

エポキシ樹脂の重量平均分子量は、1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 が好ましく、1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 がより好ましい。エポキシ樹脂の重量平均分子量が前記範囲内であると、複合体からなる成形体と金属層とをより強固に密着す

る。

エポキシ樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定することができる。

[0087] ビスマレイミド樹脂としては、例えば、日本特開平7-70315号公報に記載されるような、ビスフェノールA型シアン酸エステル樹脂とビスマレイミド化合物とを併用した樹脂組成物が挙げられる。かかる樹脂組成物はBTレジンと称され、電気特性、機械特性、耐薬品性などに優れた特性を有するため、半導体素子の封止材料として適している。最近では、ビスマレイミド樹脂について、硬化物の熱膨張率低減のための検討がなされており、例えば、国際公開第2013/008667号に記載の発明やその背景技術に記載のものが挙げられる。このようなビスマレイミド樹脂も樹脂（C）として使用できる。

[0088] 感光性樹脂としては、レジスト材料等に用いられている各種の感光性樹脂を用いることができる。例えば、アクリル樹脂等が挙げられる。また、上記した熱硬化性樹脂に感光性を付与したのも用いることができる。熱硬化性樹脂に感光性を付与した感光性樹脂の具体例としては、熱硬化性樹脂の熱硬化基（例えば、エポキシ樹脂におけるエポキシ基）にメタクリル酸やアクリル酸等を反応させ、メタクリル基やアクリル基等を付与したものが挙げられる。

[0089] <添加剤（D）>

添加剤（D）としては、誘電率や誘電正接が低い無機フィラーが好ましい。該無機フィラーとしては、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維

、ガラスビーズ、シリカ系バルーン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラファイト、炭素繊維、ガラスバルーン、炭素バーン、木粉、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。無機フィラーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

無機フィラーは、多孔質でも非多孔質でもよい。誘電率や誘電正接がさらに低い点で、多孔質であることが好ましい。

無機フィラーは、樹脂(C)への分散性の向上のために、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の表面処理剤による表面処理が施されてもよい。

無機フィラーを含有する場合、複合体中の無機フィラーの含有量は、樹脂(C)100質量部に対して0.1~100質量部が好ましく、0.1~60質量部がより好ましい。

[0090] 本発明の複合体の比誘電率は、2.0~3.5が好ましく、2.0~3.0が特に好ましい。比誘電率が前記範囲の上限値以下であれば、プリント基板用途等の低誘電率が求められる用途に有用である。比誘電率が前記範囲の下限値以上であれば、電気特性と接着性の双方に優れる。

[0091] 本発明の複合体は、常法により製造できる。

樹脂(C)が熱可塑性樹脂である場合、例えば、樹脂パウダー(B)と熱可塑性樹脂とをブレンドし、溶融混練することにより複合体を製造できる。

樹脂(C)が熱硬化性樹脂である場合、例えば、熱硬化前の熱硬化性樹脂のワニスに樹脂パウダー(B)を分散させて、硬化させることにより複合体を製造できる。

[0092] 本発明の複合体の用途としては、後述する金属積層板を製造する用途、後述するプリント基板を製造する用途が好ましい。また、プリント基板の層間絶縁膜、カバーレイフィルム及びソルダーレジストのうちの少なくとも1つを形成するために用いることもできる。

本発明の複合体を用いた層間絶縁膜、カバーレイフィルム(Cover Lay Film)及びソルダーレジスト(Solder Resist)は、それぞれ、公知の方法、例

例えば、日本特開2013-21374号公報、国際公開第2014/188856号等に記載の方法を参考にして製造することができる。

ただし本発明の複合体の用途はこれに限定されるものではなく、他の用途に用いてもよい。例えば、高周波特性が必要とされるレーダー、ネットワークのルーター、バックプレーン、無線インフラ等の電子機器用基板や自動車用各種センサ用基板、エンジンマネージメントセンサ用基板とも有用であり、特にミリ波帯域の伝送損失低減を目的とする用途にも好適である。

[0093] <接着フィルム>

本発明の接着フィルムは、耐熱性樹脂フィルムの少なくとも一方に、本発明の複合体からなる層が積層されている。

本発明の複合体からなる層は、耐熱性樹脂フィルムの片面のみに積層しても、両面に積層してもよい。接着フィルムの反りを抑制する、電気的信頼性に優れる両面金属積層板を得る等の点では、耐熱性樹脂フィルムの両面に本発明の複合体からなる層が積層していることが好ましい。

耐熱性樹脂フィルムの両面に本発明の複合体からなる層が積層している場合、各本発明の複合体からなる層の組成や厚みは同じでも異なってもよい。接着フィルムの反りの抑制の点では、各本発明の複合体からなる層の組成や厚みは同じであることが好ましい。

[0094] <耐熱性樹脂フィルム>

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、単層フィルムでも多層フィルムでもよい。ただし、耐熱性樹脂フィルムは、含フッ素重合体を含まない。

本明細書において、耐熱性樹脂とは、融点が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。

耐熱性樹脂としては、例えば、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

ルファイド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド、液晶ポリエステル等が挙げられる。

[0095] 耐熱性樹脂フィルムは、例えば、耐熱性樹脂、又は耐熱性樹脂を含む樹脂組成物を、公知の成形方法（キャスト法、押出成形法、インフレーション成形法等。）によってフィルム状に成形する方法等で製造できる。耐熱性樹脂フィルムは、市販品を用いてもよい。

耐熱性樹脂フィルムの表面、例えば、含フッ素樹脂層と積層する面に表面処理が施されてもよい。表面処理方法としては特に限定されず、コロナ放電処理、プラズマ処理等の公知の表面処理方法のなかから適宜選択できる。

[0096] 耐熱性樹脂フィルムとしては、ポリイミドフィルムが好ましい。ポリイミドフィルムは、ポリイミドから構成されるフィルムである。ポリイミドフィルムは、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、添加剤を含有してもよい。

[0097] <<成形体>>

本発明の成形体は、前記の本発明の複合体からなる。

成形体の形状は特に限定されず、例えば、シート状（板状、フィルム状等）、立体成形状、チューブ状、その他押出物等が挙げられる。成形体が金属積層板用途、プリント基板用途に用いられる場合は、シート状が好ましい。

シート状の成形体の厚みは、1～3000 $\mu\text{m}$ が好ましい。電子基板用途の場合は、3～2000 $\mu\text{m}$ がより好ましく、5～1000 $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、6～500 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0098] 本発明の成形体は、前述の複合体の製造方法と同様の方法により製造できる。必要に応じて、そのようにして得られた複合体に切断、切削等の加工を施して本発明の成形体としてもよい。

本発明の成形体の用途としては、後述する金属積層板又はプリント基板が好ましい。ただし、本発明の成形体の用途はこれに限定されるものではなく、他の用途に用いてもよい。

[0099] 例えば、被覆物品を構成することもできる。上記含フッ素共重合体（X1

)は耐食性に優れるものであるため、これを主成分とする樹脂パウダー(B)が分散した複合体も、樹脂パウダー(B)を含まない場合に比べて、耐食性が向上している。そのため、耐食性が求められるあらゆる分野において好適に用いることができる。

被覆物品としては特に限定されず、含フッ素共重合体が有する非粘着性、耐熱性、滑り性等を利用した用途に使用することができる。例えば、非粘着性を利用したものとして、フライパン、圧力鍋、鍋、グリル鍋、炊飯釜、オーブン、ホットプレート、パン焼き型、包丁、ガステーブル等の調理器具；電気ポット、製氷トレイ、金型、レンジフード等の厨房用品；練りロール、圧延ロール、コンベア、ホッパー等の食品工業用部品；オフィスオートメーション(OA)用ロール、OA用ベルト、OA用分離爪、製紙ロール、フィルム製造用カレンダーロール等の工業用品；発泡スチロール成形用等の金型、鋳型、合板・化粧板製造用離型板等の成形金型離型；工業用コンテナ(特に半導体工業用)；等が挙げられる。滑り性を利用したものとして、のこぎり、やすり等の工具；アイロン、鋏、包丁等の家庭用品；金属箔、電線、食品加工機、包装機、紡織機械等のすべり軸受；カメラ・時計の摺動部品；パイプ、バルブ、ベアリング等の自動車部品；雪かきシャベル、すき、シュート、モータ等のコイル用電線、電気・電子部品用封止材料、排気ダクト、メッキ治具、遠心分離機のバスケット；等が挙げられる。

[0100] 《セラミックス成形体の製造方法》

本発明のセラミックス成形体の製造方法は、樹脂パウダー(B)とセラミックス粉体とを混合して混合物を得る工程(以下、「混合工程」ともいう。)と、前記混合物を成形してセラミックス成形体を得る工程(以下、「成形工程」ともいう。)とを含む。

[0101] セラミックス粉体の材質としては、例えば、フォルステライト系セラミックス、アルミナ系セラミックス、チタン酸カルシウム系セラミックス、チタン酸マグネシウム系セラミックス、チタン酸ストロンチウム系セラミックス、ジルコニウム-鉛-チタン系セラミックス、ジルコニウム-スズ-チタン系セ

ラミックス、チタン酸バリウム系セラミックス、鉛-カルシウム-ジルコニア系セラミックス、鉛-カルシウム-鉄-ニオブ系セラミックス、鉛-カルシウム-マグネシウム-ニオブ系セラミックス等が挙げられる。

セラミックス粉体は、表面処理剤（チタネート系、アルミ系、シラン系等）で表面処理が施されていてもよい。

[0102] 混合工程では、必要に応じて、樹脂パウダー（B）及びセラミックス粉体以外の他の成分がさらに混合されてもよい。該他の成分としては、セラミックス成形体の添加剤として公知のものを用いることができる。

混合工程において、樹脂パウダー（B）とセラミックス粉体と（必要に応じて他の成分と）の混合は、常法により行うことができる。例えば、樹脂パウダー（B）とセラミックス粉体とを、固相状態で均一にブレンドする方法が挙げられる。

混合工程で得られる混合物中の樹脂パウダー（B）の含有量は、セラミックス粉体100質量部に対し、5～500質量部が好ましく、20～200質量部がより好ましい。

[0103] 成形工程は、セラミックス成形体の製造に用いられている公知の成形方法により行うことができる。例えば、前記混合物を溶融混練した混練物を、溶融成形（押出成形、プレス成形、射出成形等）する方法等が挙げられる。

得られるセラミックス成形体の用途としては、例えば、アンテナ部品が挙げられる。特に好ましくはアンテナ基体である。

[0104] <<金属積層板>>

本発明の金属積層板は、基板と、前記基板の片面又は両面に積層した金属層とを備える。

基板は、前記の本発明の成形体である。なお、前記接着フィルムのように、耐熱性樹脂フィルムと本発明の複合体からなる層の積層体であっても構わない。また、基板は、本発明の複合体を塗布して得たものであっても構わない。

基板の厚みの好ましい範囲は、前記シート状の成形体の厚みの好ましい範

困と同様である。

なお、本発明の金属積層板の構造は、「本発明の複合体からなる層／金属層」「金属層／本発明の複合体からなる層／金属層」「耐熱性樹脂フィルムからなる層／本発明の複合体からなる層／金属層」「本発明の複合体からなる層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／金属層」などが挙げられる。またこれらの層や含フッ素共重合体（X1）からなる層を組み合わせることで「金属層／本発明の複合体からなる層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／含フッ素共重合体（X1）からなる層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／本発明の複合体からなる層／金属層」「金属層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／本発明の複合体からなる層／含フッ素共重合体（X1）からなる層／本発明の複合体からなる層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／金属層」「金属層／本発明の複合体からなる層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／本発明の複合体からなる層／含フッ素共重合体（X1）からなる層／本発明の複合体からなる層／耐熱性樹脂フィルムからなる層／本発明の複合体からなる層／金属層」などの構造としても構わない。

[0105] 金属層を構成する金属としては、特に限定されず、用途に応じて適宜設定し得る。例えば、電子機器・電気機器用途に本発明の金属積層板を用いる場合、金属としては、銅若しくは銅合金、ステンレス鋼若しくはその合金、ニッケル若しくはニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウム若しくはアルミニウム合金等が挙げられる。

金属層の厚みは、特に限定されず、金属積層板の用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みを選定するとよい。

[0106] 本発明の積層板の製造方法としては、例えば、金属箔と基板とを積層する方法、基板の表面に金属を蒸着する方法等が挙げられる。

金属箔と基板との積層は、例えば、キャスト法、熱ラミネート等により行うことができる。

金属の蒸着方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられる。

[0107] 金属箔としては、市販のものを用いることができる。例えば、電子機器・電気機器用途において一般的な金属積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用されており、本発明においても好ましく用いることができる。

金属箔の表面には、防錆層（例えばクロメート等の酸化物皮膜）や耐熱層が形成されていてもよい。また、基板との密着性を向上させる為に、金属箔の表面にカップリング剤処理等が施されてもよい。

[0108] 《プリント配線基板》

本発明のプリント基板は、前記本発明の金属積層板の金属層をエッチングして形成されたパターン回路を備える。すなわち、本発明の成形体である基板と、該基板の片面又は両面に積層した金属からなるパターン回路とを備えるものである。

本発明のプリント基板においては、パターン回路上に、層間絶縁膜と、金属から成るパターン回路とが順次積層されていてもよい。前記層間絶縁膜は、本発明の複合体を用いて形成されたものであってもよい。

本発明のプリント基板においては、パターン回路上に、ソルダーレジストが積層されていてもよい。前記ソルダーレジストは、本発明の複合体を用いて形成されたものであってもよい。

本発明のプリント基板に、カバーレイフィルムが積層されてもよい。カバーレイフィルムは、典型的には、基材フィルムと、その表面に形成された接着剤層とから構成され、接着剤層側の面がプリント基板に張り合わされる。前記カバーレイフィルムは、本発明の複合体を用いて形成されたものであってもよい。例えば、前記基材フィルムが、本発明の複合体を用いて形成された成形体であってもよい。

また、本発明のプリント基板は、パターン回路上に、層間絶縁膜（接着層）として本発明の複合体を用い、カバーレイフィルムとしてポリイミドフィルムが積層されたものであってもよい。

本発明の複合体は、層間絶縁膜として、例えば、国際公開第2009/035014号に記載されるような、多層プリント配線板のビルドアップされ

た絶縁層を形成するためのものとしても好適に使用することができる。

[0109] 《プレプリグ》

本発明のプレプリグは、本発明の樹脂パウダーを含む熱硬化性樹脂組成物及び本発明の樹脂パウダーを含む熱可塑性樹脂組成物から選ばれる少なくとも一種を繊維基材に含浸させて得られるものである。

熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を含んでおり、熱硬化性樹脂としては、前記樹脂（C）に記載したものが挙げられる。熱硬化性樹脂としてはエポキシ樹脂が好ましい。

熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含んでおり、熱可塑性樹脂としては、前記樹脂（C）に記載したものが挙げられる。熱可塑性樹脂としてはポリアミド6、ポリアミド12、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアリールケトン（PEEK等）、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等が好ましい。

熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂及び本発明の樹脂パウダー以外に、必要に応じて、アクリルゴム等の他の成分を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂組成物も同様である。

繊維基材としては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維等が挙げられる。

[0110] 本発明のプレプリグは、繊維基材に含浸させる熱硬化性樹脂組成物として、本発明の樹脂パウダーを含むものを用いる以外は、公知の製造方法により製造できる。プレプリグの製造方法としては、例えば、日本特開2003-171480号公報、日本特開2007-138152号公報、国際公開第2014/050034号等に記載の方法が挙げられる。例えば、熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させ、必要に応じて半硬化状態となるまで加熱乾燥することによりプリプレグが得られる。

[0111] 本発明のプレプリグは、金属箔と積層し成形することで、金属箔張積層板とすることができる。この金属箔張積層板も、本発明の金属積層板に含まれる。

また、この金属箔張積層板の金属箔（金属層）をエッチングすることにより、プリント配線基板を得ることができる。このプリント配線基板も、本発明のプリント配線基板に含まれる。

これらの金属箔張積層板、プリント配線基板等は、例えば、日本特開2003-171480号公報、日本特開2007-138152号公報、国際公開第2014/050034号等を参考にして製造することができる。

本発明のプレプリグは、電子部品用途以外にも使用可能である。例えば、日本特開2007-239255号公報に記載されているような、岸壁工事に用いられる、耐久性と軽量性が必要とされる矢板の材料として用いることができる。

また、本発明のプレプリグは、強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化プラスチック（FRP）の材料として用いることができる。FRP、特に強化繊維（繊維基材）として炭素繊維を用いた炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、例えば、国際公開第2013/175581の背景技術に記載されているように、機械特性、軽量性、耐腐食性等に優れることから、航空機、自動車、船舶、風車、スポーツ用具等、様々な用途に向けた部材を製造する材料として広く使用される。

## 実施例

[0112] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

含フッ素共重合体及び樹脂粒子についての測定方法、ならびに使用した樹脂粒子を以下に示す。

[0113] (1) 共重合組成

含フッ素共重合体の共重合組成のうち、NAHに基づく単位の割合（モル％）は、以下の赤外吸収スペクトル分析によって求めた。他の単位の割合は、溶融NMR分析及びフッ素含有量分析により求めた。

[0114] 「NAHに基づく単位の割合（モル％）」

含フッ素共重合体をプレス成形して200 $\mu$ mのフィルムを得た。赤外吸

収スペクトルにおいて、含フッ素共重合体中のN A Hに基づく単位における吸収ピークは、いずれも $1778\text{ cm}^{-1}$ に現れる。該吸収ピークの吸光度を測定し、N A Hのモル吸光係数 $20810\text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ を用いて、含フッ素共重合体におけるN A Hに基づく単位の割合を求めた。

[0115] (2) 融点 (°C)

セイコー電子社製の示差走査熱量計 (D S C装置) を用い、含フッ素共重合体を $10\text{ °C}/\text{分}$ の速度で昇温したときの融解ピークを記録し、極大値に対応する温度 (°C) を融点 ( $T_m$ ) とした。

(3) M F R (g / 10分)

テクノセブン社製のメルトインデクサーを用い、 $372\text{ °C}$ 、 $49\text{ N}$ 荷重下で、直径 $2\text{ mm}$ 、長さ $8\text{ mm}$ のノズルから10分間 (単位時間) に流出する含フッ素共重合体の質量 (g) を測定した。

[0116] (4) 比誘電率

A S T M D 150準拠の変成器ブリッジ法にて、温度を $23\text{ °C}\pm 2\text{ °C}$ の範囲内、相対湿度を $50\%\pm 5\%\text{ RH}$ の範囲内に保持した試験環境において、絶縁破壊試験装置 (Y S Y-243-100RHO (ヤマヨ試験機社製)) にて、 $1\text{ MHz}$ で求めた値を比誘電率とした。

[0117] (5) 疎充填嵩密度及び密充填嵩密度

樹脂粒子の疎充填嵩密度及び密充填嵩密度は、筒井理化学器械社製のA、B、D粉体特性測定器 (A B D-100型) を用い、容量 $100\text{ mL}$ の試料容器を用いて測定した。具体的には、疎充填嵩密度については、下記の(6 $\alpha$ )の方法で測定した試料容器 (試料容器+樹脂粒子) の質量と、樹脂粒子を供給する前に測定しておいた試料容器の質量とから試料容器内の樹脂粒子の質量を算出し、その値から密度 (g / mL) を算出し、その値を疎充填嵩密度とした。密充填嵩密度については、(6 $\alpha$ )の方法で測定した試料容器の質量の代わりに、下記の(6 $\beta$ )の方法で測定した試料容器の質量を用いた以外は、前記と同様にして密度 (g / mL) を算出し、その値を密充填嵩密度とした。

[0118] (6 $\alpha$ ) : 樹脂粒子を試料容器に、30～60秒で試料容器がいっぱいになるように供給し、試料容器の上端を超えて山になった部分の樹脂粒子をヘラですり切り、試料容器の周りに付着した樹脂粒子を払落し、試料容器の質量を電子天秤にて計量した。

(6 $\beta$ ) : 樹脂粒子を試料容器に、30～60秒で試料容器がいっぱいになるように供給し、180回タッピングを行った後に、試料容器の上端を超えて山になった部分の樹脂粒子をヘラですり切り、試料容器の周りに付着した樹脂粒子を払落し、試料容器の質量を電子天秤にて計量した。

[0119] (6) 樹脂粒子 (A) の平均粒径

2.000メッシュ篩 (目開き2.400mm)、1.410メッシュ篩 (目開き1.705mm)、1.000メッシュ篩 (目開き1.205mm)、0.710メッシュ篩 (目開き0.855mm)、0.500メッシュ篩 (目開き0.605mm)、0.250メッシュ篩 (目開き0.375mm)、0.149メッシュ篩 (目開き0.100mm)、及び受け皿をこの順に上から重ねた。その上から試料 (樹脂粒子 (A)) を入れ、30分間振とう器で篩分けを行った。その後、各篩の上に残った試料の質量を測定し、各目開き値に対する通過質量の累計をグラフに表し、通過質量の累計が50%の時の粒径を試料の平均粒径とした。

[0120] (7) 樹脂パウダー (B) の平均粒径及びD90

堀場製作所社製のレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置 (LA-920測定器) を用い、樹脂パウダー (B) をイソプロピルアルコール中に分散させ、粒度分布を測定し、平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) 及びD90 ( $\mu\text{m}$ ) を算出した。

[0121] (8) 銅箔との剥離強度

両面銅張積層体における基板と銅箔との間の剥離強度 (又は片面銅張積層体における熱硬化性変性ポリイミド層と銅箔との間の剥離強度) と銅箔との間の剥離強度を測定するため、両面銅張積層体又は片面銅張積層体を、長さ100mm、幅10mmの大きさに切断し、試験片を作製した。試験片の長さ方向の一端から50mmの位置まで銅箔と基板とを剥離した。次いで、試

験片の長さ方向の一端から50mmの位置を中央にして、引張り試験機（オリエンテック社製）を用いて、引張り速度50mm/分で90度剥離し、最大荷重を剥離強度（N/10mm）とした。剥離強度が大きいほど、基板と銅箔との間の密着性が優れていることを示す。

[0122] (9) 比誘電率

両面銅張積層体の銅箔箇所をエッチングにより除去し、露出させた基板について、スプリットポスト誘電体共振器法（SPDR法）により、周波数2.5GHzの比誘電率を求めた。

誘電率測定に使用した機器類は、QWED社製の公称基本周波数2.5GHzタイプスプリットポスト誘電体共振器、キーサイト社製のベクトルネットワークアナライザーE8361C及びキーサイト社製の85071Eオプション300誘電率算出用ソフトウェアである。

[0123] (樹脂粒子 (A-1))

単位(1)を形成する単量体としてNAH（無水ハイミックス酸、日立化成社製）を、単位(3)を形成する単量体としてPPVE（ $CF_2=CF(O-CF_2)_3F$ 、旭硝子社製）を用いて、以下の手順で含フッ素共重合体（X1-1）を製造した。

まず、369kgの1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（AK225cb、旭硝子社製）（以下、「AK225cb」という。）と、30kgのPPVEとを、予め脱気された内容積430L（リットル）の攪拌機付き重合槽に仕込んだ。次いで、この重合槽内を加熱して50℃に昇温し、さらに50kgのTFEを仕込んだ後、当該重合槽内の圧力を0.89MPa/Gまで昇圧した。なお、「/G」は、その圧力がゲージ圧であることを示す。

さらに、（ペルフルオロブチリル）ペルオキシドを0.36質量%の濃度及びPPVEを2質量%の濃度でAK225cbに溶解した重合開始剤溶液を調製し、重合槽中に当該重合開始剤溶液の3Lを、1分間に6.25mLの速度にて連続的に添加しながら重合を行った。また、重合反応中における

重合槽内の圧力が0.89MPa/Gを保持するように、TFEを連続的に仕込んだ。また、NAHを0.3質量%の濃度でAK225cbに溶解した溶液を、重合中に仕込むTFEのモル数に対して0.1モル%に相当する量ずつ連続的に仕込んだ。

重合開始8時間後、32kgのTFEを仕込んだ時点で、重合槽内の温度を室温まで降温するとともに、圧力を常圧までパーズした。得られたスラリを、AK225cbと固液分離した後、150℃で15時間乾燥することにより、33kgの粒状の含フッ素共重合体(X1-1)を得た。

[0124] 溶融NMR分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、この含フッ素共重合体(X1-1)の共重合組成は、NAHに基づく単位/TFEに基づく単位/PPVEに基づく単位=0.1/97.9/2.0(モル%)であった。また、この含フッ素共重合体(X1-1)の融点は300℃であり、誘電率は2.1、MFRは17.6g/10分であった。

また、含フッ素共重合体(X1-1)の平均粒径は1554μmであった。この含フッ素共重合体(X1-1)を樹脂粒子(A-1)として用いた。

[0125] (樹脂粒子(A-2))

樹脂粒子(A-2)としては、市販の粒状のPFA(旭硝子社製、製品名「Fluon(登録商標)PFA63P」)を用いた。

樹脂粒子(A-2)を構成するPFAは、官能基(i)を含有しないものであり、融点は300℃、誘電率は2.1、MFRは12.8g/10分であった。

[0126] <樹脂パウダーの製造>

[実施例1]

ローターミル(フリッチュ社製、ロータースピードミルP-14)を用い、回転数1300rpmの条件で樹脂粒子(A-1)を粉砕した。得られた粉砕物を篩にかけ、篩サイズ0.5mmを通過したものを回収して樹脂パウダー(B-1)を得た。

樹脂パウダー(B-1)の特性(平均粒径、疎充填嵩密度、及び密充填嵩

密度)を測定した。結果を以下に示す。

平均粒径：22.08  $\mu\text{m}$ 。

疎充填嵩密度：0.513 g/mL。

密充填嵩密度：0.686 g/mL。

[0127] [比較例1]

樹脂粒子(A-1)の代わりに樹脂粒子(A-2)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、樹脂パウダー(B-2)を得た。

樹脂パウダー(B-2)の特性を測定した。結果を以下に示す。

平均粒径：33.56  $\mu\text{m}$ 。

疎充填嵩密度：0.162 g/mL。

密充填嵩密度：0.205 g/mL。

[0128] [実施例2]

樹脂粒子(A-1)を液体窒素で-196°Cに冷却した後、ハンマーミル(ホソカワミクロン社製及びリキッドガス社製、リンレックスミルLX-0)を用い、回転数80 m/s、処理量3 kg/時間の条件で、-160°Cの環境下で粉砕して樹脂パウダー(B-3)を得た。

樹脂パウダー(B-3)の特性を測定した。結果を以下に示す。

平均粒径：6.2  $\mu\text{m}$ 。

D90：13.2  $\mu\text{m}$ 。

疎充填嵩密度：0.199 g/mL。

密充填嵩密度：0.243 g/mL。

[0129] [実施例3]

ジェットミル(セイシン企業社製、シングルトラックジェットミルFS-4型)を用い、粉砕圧力0.5 MPa、処理速度1 kg/hrの条件で、樹脂粒子(A-1)を粉砕して樹脂パウダー(B-4)を得た。

樹脂パウダー(B-4)の特性を測定した。結果を以下に示す。

平均粒径：2.58  $\mu\text{m}$ 。

D90：7.1  $\mu\text{m}$ 。

疎充填嵩密度：0.278 g/mL。

密充填嵩密度：0.328 g/mL。

[0130] 実施例1と比較例1との対比から、PFAが官能基(i)を含有することで、同じ粉碎条件で機械的粉碎を行って得られる樹脂パウダーの平均粒径が小さく、嵩密度(疎充填嵩密度及び密充填嵩密度)が大きくなることが確認できた。

実施例2及び3の結果から、樹脂粒子(A-1)の機械的粉碎を、-40℃以下に冷却した後に行うことにより、又はジェットミルを用いて行うことにより、平均粒径10μm以下の微細な樹脂パウダーが容易に得られることが確認できた。

[0131] [実施例4]

樹脂パウダー(B-4)を、粒径10μm以下の樹脂パウダー(B-5)を得る目的で、高効率精密気流分級機(セイシン企業社製、クラッシールN-01型)を用いて、処理量0.5kg/hrの条件で分級した。分級により得られた樹脂パウダー(B-5)の収率は89.4%であり、平均粒径は1.8μmであり、D90は4.6μmであった。

[0132] [実施例5]

樹脂パウダー(B-4)の代わりに樹脂パウダー(B-3)を用いた以外は、実施例4と同様の操作を行い樹脂パウダー(B-6)を得た。樹脂パウダー(B-6)の収率は65.1%であり、平均粒径は2.9μmであり、D90は6.6μmであった。

[0133] [実施例6]

樹脂パウダー(B-6)の平均粒径を更に小さくする目的で、再度実施例2と同条件で粉碎した後、実施例4と同様の操作を行い、樹脂パウダー(B-7)を得た。平均粒径は2.0μmであり、D90は4.5μmであった。

[0134] [比較例2]

ジェットミル(セイシン企業社製、シングルトラックジェットミル FS

－4型)を用い、粉碎圧力0.5MPa、処理速度1kg/hの条件で、樹脂粒子(A-2)を粉碎して樹脂パウダー(B-8)を得た。

樹脂パウダー(B-8)の特性を測定した。結果を以下に示す。

平均粒径：7.6 $\mu$ m。

[0135] [比較例3]

樹脂パウダー(B-8)を、粒径10 $\mu$ m以下の樹脂パウダー(B-9)を得る目的で、高効率精密気流分級機(セイシン企業社製、クラッシールN-01型)を用いて、処理量0.5kg/hの条件で分級したところ、分級の実施中に目詰りが発生し、樹脂パウダー(B-9)の収率は41%にとどまった。樹脂パウダー(B-9)の平均粒径は6.8 $\mu$ mであった。

[0136] <銅張積層体の製造>

[実施例7]

エポキシ基を有する熱硬化性変性ポリイミドワニス(ピーアイ研究所社製、溶媒：N-メチルピロリドン(以下、「NMP」という。)、固形分：15質量%)に、樹脂パウダー(B-4)を、熱硬化性変性ポリイミド：樹脂パウダー(B-4)＝75：25(質量比)となるように添加し、攪拌機で1000rpmの条件下で1時間攪拌した。その後、真空脱泡処理を2時間行い、溶液組成物を得た。

真空脱泡処理後、この溶液組成物において、外観上は樹脂パウダーの凝集はみられなかった。この溶液組成物について、100メッシュのフィルターにてろ過を実施したところ、特にフィルター部で凝集することはなく、溶液組成物をろ過することができた。

次いで、厚み12 $\mu$ mの電解銅箔(福田金属箔粉社製、CF-T4X-SVR-12、表面粗さ(Rz)1.2 $\mu$ m)上に、フィルターにてろ過した溶液組成物を、下記乾燥条件での乾燥後の塗膜(基板)の厚みが25 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥して基板を形成し、銅箔/基板の構成の片面銅張積層体を得た。

乾燥条件：オーブンで、90℃で5分間、次いで、120℃で5分間、最

後に、150℃で5分間加熱することで乾燥を実施した。

得られた片面銅張積層体について、基板中の凝集物の有無を目視で確認したところ、わずかに凝集物が散見された。

[0137] [実施例8]

樹脂パウダー（B-4）の代わりに樹脂パウダー（B-5）を用いた以外は、実施例7と同様の操作を行い、溶液組成物を得た。

真空脱泡処理後、この溶液組成物において、外観上は樹脂パウダーの凝集はみられなかった。この溶液組成物について、100メッシュのフィルターにてろ過を実施したところ、特にフィルター部で凝集することはなく、溶液組成物をろ過することができた。

実施例7と同様の操作、乾燥を行い、銅箔／基板の構成の片面銅張積層体を得た。得られた片面銅張積層体について、基板中の凝集物の有無を目視で確認したところ、凝集物が散見されなかった。

[0138] [実施例9]

樹脂パウダー（B-4）の代わりに樹脂パウダー（B-6）を用いた以外は、実施例7と同様の操作を行い溶液組成物を得た。

真空脱泡処理後、この溶液組成物において外観上に樹脂パウダーの凝集はみられなかった。この溶液組成物について、100メッシュのフィルターにてろ過を実施したところ、特にフィルター部で凝集することはなく、溶液組成物をろ過することができた。

実施例7と同様の操作、乾燥を行い、銅箔／基板の構成の片面銅張積層体を得た。得られた片面銅張積層体について、基板中の凝集物の有無を目視で確認したところ、わずかに凝集物が散見された。

[0139] [実施例10]

樹脂パウダー（B-4）の代わりに樹脂パウダー（B-7）を用いた以外は、実施例7と同様の操作を行い、溶液組成物を得た。

真空脱泡処理後、この溶液組成物において外観上に樹脂パウダーの凝集はみられなかった。この溶液組成物について、100メッシュのフィルターに

てろ過を実施したところ、特にフィルター部で凝集することはなく、溶液組成物をろ過することができた。

実施例 7 と同様の操作、乾燥を行い、銅箔／基板の構成の片面銅張積層体を得た。得られた片面銅張積層体について、基板中の凝集物の有無を目視で確認したところ、わずかに凝集物が散見された。

[0140] [比較例 4]

樹脂パウダー (B-4) の代わりに樹脂パウダー (B-8) を用いた以外は、実施例 7 と同様の操作を行い、溶液組成物を得た。

真空脱泡処理後、この溶液組成物において外観上に樹脂パウダーの凝集が観測された。この溶液組成物について、100メッシュのフィルターにてろ過を実施したところ、フィルター部で凝集し、フィルター詰り発生により、実施例 7 ~ 10 のように片面銅張積層体を作製する段階まで至らなかった。

[0141] [実施例 11]

実施例 8 で作製した片面銅張積層体の基板面に対して、厚み  $12\ \mu\text{m}$  の電解銅箔 (福田金属箔粉社製、CF-T4X-SVR-12、表面粗さ (Rz)  $1.2\ \mu\text{m}$ ) を重ねて、温度  $220^\circ\text{C}$ 、 $3\ \text{MPa}$  の条件で 60 分間真空プレスし、両面銅張積層体を得た。

得られた両面銅張積層体について、片面銅張積層体とその基板面に重ねた銅箔との剥離強度、及び基板の比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0142] [比較例 5]

エポキシ基を有する熱硬化性変性ポリイミドワニス (ピーアイ研究所社製、溶媒 NMP、固形分 15 質量%) について、100メッシュのフィルターにてろ過を実施し、溶液組成物を得た。得られた溶液組成物を、実施例 7 と同様の条件下で、実施例 7 と同様の電解銅箔上に、塗布し、乾燥して、銅箔／基板の構成の片面銅張積層体を得た。

次に、実施例 8 で作製した片面銅張積層体の代わりに、上記で得られた片面銅張積層体を用いた以外は、実施例 11 と同様にして両面銅張積層体を得た。

得られた両面銅張積層体について、片面銅張積層体とその基板面に重ねた銅箔との剥離強度、及び基板の比誘電率を測定した。結果を表1に示す。

[0143] [表1]

	実施例11	比較例5
樹脂パウダー	(B-5)	—
銅箔との剥離強度 (N/cm)	14.7	12.2
比誘電率	2.85	3.05

[0144] [実施例12]

樹脂パウダー (B-4) の代わりに樹脂パウダー (B-5) を用いた以外は、実施例7と同様の操作を行い、溶液組成物を得た。

真空脱泡処理後、この溶液組成物において、外観上は樹脂パウダーの凝集はみられず、この溶液組成物を100メッシュのフィルターにてろ過を実施したところ、特にフィルター部で凝集することはなく、溶液組成物をろ過することができた。

厚み25 $\mu$ mのポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、製品名「カプトン（登録商標）」）上に、フィルターにてろ過した溶液組成物を、下記乾燥条件での乾燥後の塗膜（熱硬化性変性ポリイミド層）の厚みが25 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥して塗膜を形成し、ポリイミドフィルム／熱硬化性変性ポリイミド層の構成の積層体を得た。

乾燥条件：オープンで、90℃で5分間、次いで、120℃で5分間、最後に、150℃で5分間加熱することで乾燥を実施した。

得られた積層体について、熱硬化性変性ポリイミド層中の凝集物の有無を目視で確認したところ、凝集物が散見されなかった。

[0145] [実施例13]

実施例12で作製した積層体の熱硬化性変性ポリイミド層面に対して、厚み12 $\mu$ mの電解銅箔（福田金属箔粉社製、CF-T4X-SVR-12、表面粗さ (Rz) 1.2 $\mu$ m) を重ねて、温度220℃、3MPaの条件で、60分間真空プレスし、片面銅張積層体を得た。

得られた片面銅張積層体について、熱硬化性変性ポリイミド層と銅箔との

剥離強度を測定した。結果を表2に示す。

[0146] [比較例6]

樹脂パウダー（B-5）を添加しなかったこと以外は、実施例12と同様の操作を行い、ポリイミドフィルム／熱硬化性変性ポリイミド層の構成の積層体を得た。

実施例7と同じ乾燥条件で乾燥を実施した後、実施例12で作製した積層体の代わりに、上記で得られた積層体を用いた以外は、実施例13と同様にして片面銅張積層体を得た。

得られた片面銅張積層体について、熱硬化性変性ポリイミド層と銅箔との剥離強度を測定した。結果を表2に示す。

[0147] [表2]

	実施例13	比較例6
樹脂パウダー	(B-5)	—
銅箔との剥離強度 (N/cm)	13.8	12.4

[実施例14]

含フッ素共重合体（X1-1）を、750mm巾コートハンガーダイを有する30mmφ単軸押出機を用いて、ダイ温度340℃で押出成形し、厚み50μmの含フッ素樹脂フィルム（以下、「フィルム1」という。）を得た。フィルム1及び厚み25μmのポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、製品名「カプトン（登録商標）」）をポリイミドフィルム／フィルム1／ポリイミドフィルムの順で積層し、温度360℃、圧力3.7MPaで10分間真空プレスし、「積層フィルム1」を得た。次いで、実施例8で得た片面銅張積層体2枚及び積層フィルム1を、片面銅張積層体／積層フィルム1／片面銅箔積層体の順で、温度220℃、3MPaの条件で60分間真空プレスし、両面銅張積層体を作製した。なお、片面銅張積層体は積層フィルム1と接合する面を塗膜（基板）の面とした。この両面銅張積層体における銅箔以外の絶縁層（150μm）について誘電率を測定したところ、2.86であった。

## [0148] [実施例 15]

実施例 8 で得た片面銅張積層体 2 枚及び実施例 14 で得たフィルム 1 を、片面銅張積層体／フィルム 1／片面銅箔積層体の順で、温度 220℃、3 MPa の条件で 60 分間真空プレスし、両面銅張積層体を作製した。なお、片面銅張積層体はフィルム 1 と接合する面を塗膜（基板）の面とした。この両面銅張積層体における銅箔以外の絶縁層（100 μm）について誘電率を測定したところ、2.47 であった。

**産業上の利用可能性**

[0149] 本発明で得られる樹脂パウダーを用いて形成される複合体、成形体、セラミックス成形体、金属積層板、プリント基板、プリプレグ等は、アンテナ部品、プリント配線基板、航空機用部品、自動車用部品、スポーツ用具や、食品工業用品、のこぎり、すべり軸受けなどの被覆物品等として使用できる。

なお、2014 年 8 月 1 日に出願された日本特許出願 2014-157574 号、及び 2015 年 3 月 20 日に出願された日本特許出願 2015-058672 号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] 平均粒径100 $\mu\text{m}$ 以上の樹脂粒子(A)に機械的粉碎処理を施し、平均粒径0.02~50 $\mu\text{m}$ の樹脂パウダーを得る方法であって、前記樹脂粒子(A)が、下記含フッ素共重合体(X1)を主成分とする材料(X)からなることを特徴とする樹脂パウダーの製造方法。
- 含フッ素共重合体(X1)：カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位(1)と、テトラフルオロエチレンに基づく単位(2)とを有し、融点が260~320 $^{\circ}\text{C}$ である含フッ素共重合体。
- [請求項2] 前記含フッ素共重合体(X1)が、下記含フッ素共重合体(X1-1)である、請求項1に記載の樹脂パウダーの製造方法。
- 含フッ素共重合体(X1-1)：前記単位(1)と、前記単位(2)と、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく単位(3-1)とを有し、
- 全単位の合計に対する前記単位(1)の割合が0.01~3モル%であり、前記単位(2)の割合が90~99.89モル%であり、前記単位(3-1)の割合が0.1~9.99モル%であり、
- 融点が260~320 $^{\circ}\text{C}$ である含フッ素共重合体。
- [請求項3] 前記含フッ素共重合体(X1)が、下記含フッ素共重合体(X1-2)である、請求項1に記載の樹脂パウダーの製造方法。
- 含フッ素共重合体(X1-2)：前記単位(1)と、前記単位(2)と、ヘキサフルオロプロピレンに基づく単位(3-2)とを有し、
- 全単位の合計に対する前記単位(1)の割合が0.01~3モル%であり、前記単位(2)の割合が90~99.89モル%であり、前記単位(3-2)の割合が0.1~9.99モル%であり、
- 融点が260~320 $^{\circ}\text{C}$ である含フッ素共重合体。
- [請求項4] 前記単位(1)が、カルボニル基含有基を含む単位を含み、

前記カルボニル基含有基が、炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有してなる基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基及び酸無水物残基からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂パウダーの製造方法。

[請求項5] 前記樹脂パウダーの平均粒径が $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂パウダーの製造方法。

[請求項6] 前記樹脂パウダーの平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、D90が $8 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂パウダーの製造方法。

[請求項7] 前記機械的粉碎処理が、前記樹脂粒子(A)を $-40^\circ\text{C}$ 以下の温度に冷却した後に行われる、又はジェットミルを用いて行われる、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂パウダーの製造方法。

[請求項8] 前記機械的粉碎処理が、ジェットミルを用いて行われる、請求項7に記載の樹脂パウダーの製造方法。

[請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法で樹脂パウダーを製造し、得られた樹脂パウダーを、樹脂(C) (ただし、前記含フッ素共重合体(X1)を除く。)中に分散する、複合体の製造方法。

[請求項10] 前記樹脂(C)が熱硬化性樹脂又は感光性樹脂である、請求項9に記載の複合体の製造方法。

[請求項11] 前記樹脂(C)が熱硬化性樹脂であり、  
前記熱硬化性樹脂が、ポリイミド及びエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項10に記載の複合体の製造方法。

[請求項12] 比誘電率( $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて、周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値)が $2.0 \sim 3.5$ である、請求項11に記載の複合体の製造方法。

[請求項13] プリント基板の層間絶縁膜、カバーレイフィルム及びソルダーレジ

ストのうちの少なくとも1つを形成するために用いられる請求項9～12のいずれか一項に記載の複合体の製造方法。

[請求項14] 請求項9～12のいずれか一項に記載の製造方法で複合体を製造し、得られた複合体を成形する、成形体の製造方法。

[請求項15] 請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法で樹脂パウダーを製造し、得られた樹脂パウダーとセラミックス粉体とを混合して混合物を得て、前記混合物を成形してセラミックス成形体を得る工程を含む、セラミックス成形体の製造方法。

[請求項16] 請求項14に記載の製造方法で成形体を製造し、得られた成形体からなる基板の片面又は両面に、金属層を積層する金属積層板の製造方法。

[請求項17] 請求項16に記載の製造方法で金属積層板を製造し、得られた金属積層板の前記金属層をエッチングしてパターン回路を形成するプリント基板の製造方法。

[請求項18] 請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法で樹脂パウダーを製造し、得られた樹脂パウダーを含む熱硬化性樹脂組成物及び得られた樹脂パウダーを含む熱可塑性樹脂組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種を繊維基材に含浸させるプリプレグの製造方法。

[請求項19] 耐熱性樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、請求項9に記載の製造方法で得られた複合体からなる層を積層する接着フィルムの製造方法であって、

前記樹脂パウダーは平均粒径が $0.02 \sim 6 \mu\text{m}$ であり、D90が $80 \mu\text{m}$ 以下であり、前記接着フィルムの比誘電率 ( $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ の範囲内の環境下にて周波数 $2.5 \text{GHz}$ で測定される値) が $2.0 \sim 3.5$ である接着フィルムの製造方法。

[請求項20] 請求項19に記載の製造方法で得られた接着フィルムの複合体からなる層の少なくとも1つの層上に、金属層を積層する金属積層板の製造方法。

[請求項21] 耐熱性樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、含フッ素共重合体（X1）を主成分とする材料（X）からなる樹脂パウダーが樹脂（C）（ただし、全基含フッ素共重合体（X1）を除く。）中に分散した複合体からなる層が、積層されている接着フィルムであって、

前記含フッ素共重合体（X1）はカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位（1）と、テトラフルオロエチレンに基づく単位（2）とを有し、融点が260～320℃であり、前記樹脂パウダーは平均粒径が0.02～6μmであり、D90が80μm以下であり、前記接着フィルムの比誘電率（23℃±2℃、50±5%RHの範囲内の環境下にて周波数2.5GHzで測定される値）が2.0～3.5である接着フィルム。

[請求項22] 請求項21に記載の接着フィルムの複合体からなる層の少なくとも1つの層上に、直接積層した金属層を有する金属積層板。

[請求項23] プリント基板の層間絶縁膜、カバーレイフィルム及びソルダーレジストからなる群から選ばれる少なくとも1つを形成するために用いられる複合体であって、

該複合体は含フッ素共重合体（X1）を主成分とする材料（X）からなる樹脂パウダーが樹脂（C）（ただし、全基含フッ素共重合体（X1）を除く。）中に分散した複合体であって、前記含フッ素共重合体（X1）はカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位（1）と、テトラフルオロエチレンに基づく単位（2）とを有し、融点が260～320℃であり、前記樹脂パウダーは平均粒径が0.02～6μmであり、D90が80μm以下であり、前記複合体の比誘電率（23℃±2℃、50±5%RHの範囲内の環境下にて周波数2.5GHzで測定される値）が2.0～3.5である複合体。

[請求項24] 樹脂パウダーを含む熱硬化性樹脂組成物及び樹脂パウダーを含む熱可塑性樹脂組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種が繊維基材に含浸したプレプリグであって、

該硬化性樹脂組成物及び熱可塑性樹脂組成物からなる群から選ばれる少なくとも一種は、含フッ素共重合体 (X1) を主成分とする材料 (X) からなる樹脂パウダーが、樹脂 (C) (ただし、全基含フッ素共重合体 (X1) を除く。) 中に分散した複合体であり、前記含フッ素共重合体 (X1) はカルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を含む単位 (1) と、テトラフルオロエチレンに基づく単位 (2) とを有し、融点が260~320℃であり、前記樹脂パウダーは平均粒径が0.02~6 μmであり、D90が80 μm以下であり、前記該硬化性樹脂組成物及び／又は熱可塑性樹脂組成物の比誘電率 (23℃±2℃、50±5%RHの範囲内の環境下にて周波数2.5GHzで測定される値) が2.0~3.5であるプレプリグ。

[請求項25] 請求項24に記載のプレプリグの片面又は両面に積層した金属層を備える金属積層板。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/071803

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C08J3/12(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i*

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)  
*C08J3/00-3/28, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, B32B15/08, C08F214/26, C08L27/18, C08L101/00, H05K1/03*

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 2008-260864 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraphs [0012] to [0013], [0023] to [0027], [0043] to [0044]; examples & KR 10-2008-0092860 A & CN 101284910 A	1-8 9-25
A	JP 2011-225677 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraphs [0027] to [0028], [0030] to [0031], [0033], [0111] (Family: none)	1-25

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 October 2015 (16.10.15)	Date of mailing of the international search report 27 October 2015 (27.10.15)
---	--

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

International application No.

PCT/JP2015/071803

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-128934 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims; examples & US 6610788 B1 claims; examples & WO 2000/011094 A1 & EP 1160298 A1	1-25
A	JP 2002-20409 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 January 2002 (23.01.2002), claims; examples (Family: none)	1-25
A	JP 2014-526399 A (LG Chem, Ltd.), 06 October 2014 (06.10.2014), claims & US 2013/0065018 A1 claims & WO 2013/036077 A & KR 10-2013-0027442 A & TW 201317122 A & CN 103958188 A	9-25
A	JP 11-80507 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), claims; paragraph [0014] (Family: none)	9-25
A	JP 2009-138074 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; paragraphs [0001], [0013] (Family: none)	9-25
A	JP 2010-202741 A (Daikin Industries, Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraphs [0069] to [0072] (Family: none)	9-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i		
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)) Int.Cl. C08J3/00-3/28, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, B32B15/08, C08F214/26, C08L27/18, 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 A	JP 2008-260864 A (ダイキン工業株式会社) 2008. 10. 30, 特許請求の範囲, 段落[0012]-[0013], [0023]-[0027], [0043]-[0044], 実施例 & KR 10-2008-0092860 A & CN 101284910 A	1-8 9-25
A	JP 2011-225677 A (旭硝子株式会社) 2011. 11. 10, 段落 [0027]-[0028], [0030]-[0031], [0033], [0111] (ファミリーなし)	1-25
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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矛盾するものではなく、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 16. 10. 2015	国際調査報告の発送日 27. 10. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中尾 奈穂子 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4 F   3938

C (続き) . 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	JP 2000-128934 A (旭硝子株式会社) 2000. 05. 09, 特許請求の範囲, 実施例 & US 6610788 B1, 請求の範囲, 実施例 & WO 2000/011094 A1 & EP 1160298 A1	1-25
A	JP 2002-20409 A (旭硝子株式会社) 2002. 01. 23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2014-526399 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2014. 10. 06, 特許請求の範囲 & US 2013/0065018 A1, 請求の範囲 & WO 2013/036077 A & KR 10-2013-0027442 A & TW 201317122 A & CN 103958188 A	9-25
A	JP 11-80507 A (日産自動車株式会社) 1999. 03. 26, 特許請求の範囲, 段落[0014] (ファミリーなし)	9-25
A	JP 2009-138074 A (日立化成工業株式会社) 2009. 06. 25, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0013] (ファミリーなし)	9-25
A	JP 2010-202741 A (ダイキン工業株式会社) 2010. 09. 16, 特許請求の範囲, 段落[0069]-[0072] (ファミリーなし)	9-25