(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
2025年5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100252 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/02* (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/037980

(22) 国際出願日： 2024年10月24日(24.10.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-192597 2023年11月10日(10.11.2023) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目７番１号 (JP).

(72) 発明者: 小沼 勇輔(ONUMA, Yusuke); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 (JP). 平城 慎也(HIRAKI, Shinya); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 (JP). 西岡 宏司(NISHIOKA, Koji); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 (JP).

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

(54) **Title:** LAMINATE

(54) 発明の名称： 積層体

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is a laminate having a high yield strength. A laminate includes: a resin film; and a metal layer provided on at least one surface of the resin film. A surface of the metal layer contacting the resin film conforms to ISO 25178, and the minimum autocorrelation length Sal and the surface property aspect ratio Str thereof satisfies the relationship of formula (I): Sal x Str ≥ 0.21, when measured by a laser microscope under the conditions of an observation magnification ratio of 100, an S filter cutoff wavelength of 0.375 μm, and no L filter.

(57) 要約：耐力が高い積層体を提供する。樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの少なくとも一方の面に設けられた金属層とを含み、前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、ＩＳＯ２５１７８に準拠して、レーザー顕微鏡により、観察倍率１００倍、Ｓフィルターによるカットオフ波長０．３７５μｍ及びＬフィルター無しの条件で測定される最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒが、式（Ｉ）：Ｓａｌ×Ｓｔｒ≧０．２１（Ｉ）の関係を満たす、積層体。

WO 2025/100252 A1

[続葉有]

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： 積層体

技術分野

[0001]　本発明は、樹脂フィルムと金属層とを含む積層体、特に高周波帯域用のプリント回路基板やアンテナ基板に対応可能な基板材料などに利用できる積層体、及び該積層体を含むフレキシブルプリント回路基板に関する。

背景技術

[0002]　フレキシブルプリント回路基板（以下、ＦＰＣと記載することがある）は、薄く軽量で可撓性を有するため、立体的、高密度な実装が可能であり、携帯電話、ハードディスク等の多くの電子機器に使用され、その小型化、軽量化に寄与している。従来、ＦＰＣには、耐熱性、機械物性、電気絶縁性に優れるポリイミド樹脂が広く用いられており、例えば、ＦＰＣに使用される銅張積層板（以下、ＣＣＬと略すことがある）等の金属張積層板として、樹脂フィルムの片面又は両面に金属層を有する積層体が知られている。

近年、５Ｇと称される第５世代移動通信システムが本格的に普及しつつあり（例えば特許文献１）、５Ｇ以降の高速通信用途に適した積層体が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０２１－１６１２８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　ＦＰＣにおいて使用される積層体には、加工時や繰り返し使用時等に変形が生じる可能性があり、変形に起因して電気的特性等の劣化等が生じないよう、変形に対する強さが求められる。しかし、積層体の誘電特性を適切な範囲に制御しながら、変形に対する強さを高めることは難しい。このため、変形に強く、５Ｇ以降の高速通信用途に用い得る積層体の開発が必要とされて

いる。

[0005] 本発明者らは、積層体の特性の劣化を抑制するには、特に積層体の塑性変形に対する強さを高めることが重要であることを見出した。したがって、本発明の目的は、塑性変形に対する強さの指標となる０．２％耐力（単に耐力ともいう）が高い積層体及び該積層体を含むフレキシブルプリント回路基板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、樹脂フィルムの少なくとも一方の面に金属層を含む積層体において、該金属層の樹脂フィルムと接する面における最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒが特定の式を満たすと、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明には、以下の態様が含まれる。

[0007] ［１］ 樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの少なくとも一方の面に設けられた金属層とを含む積層体であって、

前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、ＩＳＯ２５１７８に準拠して、レーザー顕微鏡により、観察倍率１００倍、Ｓフィルターによるカットオフ波長０．３７５μｍ及びＬフィルター無しの条件で測定される最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒが、式（ｌ）：

Ｓａｌ×Ｓｔｒ≧０．２１ （ｌ）

の関係を満たす、積層体。

［２］ 前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、前記条件で測定されるコア部のレベル差Ｓｋが０．４０μｍ以上である、［１］に記載の積層体。

［３］ 前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、前記条件で測定される最大山高さＳｐと最大谷深さＳｖとの差の絶対値が０．４８μｍ以下である、［１］又は［２］に記載の積層体。

［４］前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、前記条件で測定される展開面積比Ｓｄｒが２０％以下である、［１］～［３］のいずれかに記載の

積層体。

［５］　前記樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂、液晶ポリマー、フッ素系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、エポキシ系樹脂及びマレイミド系樹脂からなる群から選択される少なくとも１つの樹脂を含む、［１］～［４］のいずれかに記載の積層体。

［６］　前記樹脂フィルムの熱膨張係数は１０～２９ｐｐｍ／Ｋである、［１］～［５］のいずれかに記載の積層体。

［７］前記樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂を含有するポリイミド系フィルムである、［１］～［６］のいずれかに記載の積層体。

［８］　前記ポリイミド系フィルムは、ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）とポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）とを含む、［７］に記載の積層体。

［９］　前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）は前記金属層側に位置し、該ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）の厚みは、前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）の厚みの０．０５～０．３倍である、［８］に記載の積層体。

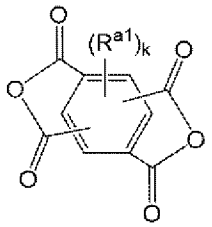
［１０］　前記ポリイミド系フィルムは、さらにポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－３）を含む、［８］又は［９］に記載の積層体。

［１１］　前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるポリイミド系樹脂、前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるポリイミド系樹脂、及びポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－３）に含まれるポリイミド系樹脂は、それぞれ４０℃における貯蔵弾性率が１．０×10^9Ｐａ以上であるポリイミド系樹脂を含む、［１０］に記載の積層体。

［１２］　前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）及び前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）の少なくとも１層は、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）を有するポリイミド系樹脂を含み、

前記構成単位（Ａ）は、式（Ａ１）：

[化1]



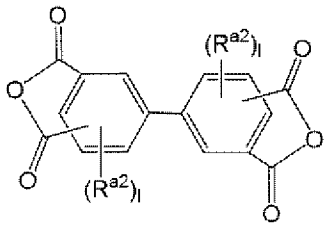
(A1)

［式（Ａ１）中、Ｒａ１は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｋは、０～２の整数を表す］

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ１）、及び／又は、式（Ａ２）：

[化2]



(A2)

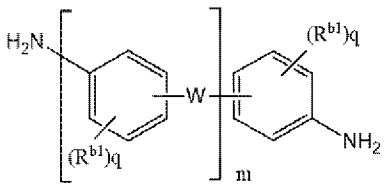
［式（Ａ２）中、Ｒａ２は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、ｌは、互いに独立に、０～３の整数である］

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ２）を含む、［８］～［１１］のいずれかに記載の積層体。

［１３］　前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）及び前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）の少なくとも１層は、ジアミン由来の構成単位（Ｂ）を有するポリイミド系樹脂を含み、

前記構成単位（Ｂ）は、式（Ｂ１）：

[化3]



(B1)

［式（Ｂ１）中、Ｒ^{b1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

Ｗは、互いに独立に、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ^c）－及び－ＣＯＮＨ－からなる群から選択される２価の連結基、又は、単結合（但し、ｍは２以上であり、少なくとも１つのＷは前記２価の連結基である）を表し、Ｒ^{c}は水素原子、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の一価の炭化水素基を表し、

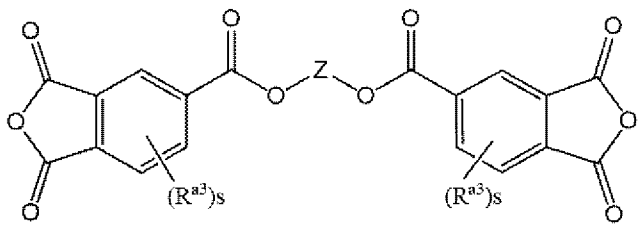
ｍは１～４の整数を表し、

ｑは互いに独立に、０～４の整数を表す］

で表されるジアミン由来の構成単位（Ｂ１）を含む、［８］～［１２］のいずれかに記載の積層体。

［１４］　少なくとも前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）は、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）を有するポリイミド系樹脂を含み、該構成単位（Ａ）は、式（Ａ３）：

[化4]



(A3)

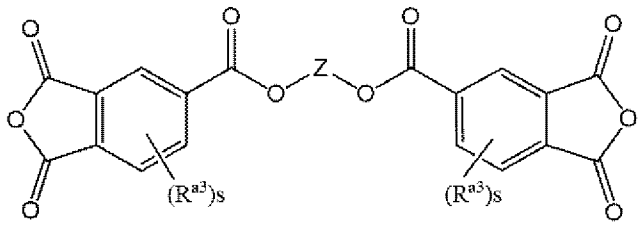
［式（Ａ３）中、Ｚは２価の有機基を表し、

Ｒ^{a3}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよい

アルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、
　ｓは互いに独立に、０～３の整数を表す］
で表されるエステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ３）を含む、［８］～［１３］のいずれかに記載の積層体。

［１５］　少なくとも前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるポリイミド系樹脂が前記構成単位（Ａ）を有し、該構成単位（Ａ）はさらに、該構成単位（Ａ）の総量に対して５０モル％以下の式（Ａ３）：

[化5]



(A3)

［式（Ａ３）中、Ｚは２価の有機基を表し、
　R^{a3}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、
　ｓは互いに独立に、０～３の整数を表す］
で表されるエステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ３）を含む、［１２］～［１４］のいずれかに記載の積層体。

［１６］前記樹脂フィルムの両面に金属層を有する、［１］～［１５］のいずれかに記載の積層体。

［１７］前記金属層は銅層である、［１］～［１６］のいずれかに記載の積層体。

［１８］［１］～［１７］のいずれかに記載の積層体を含む、フレキシブルプリント回路基板。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、高い耐力を有する積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の積層体の層構成の一例を示す概略断面図である。

[図2]走査型電子顕微鏡により積層体における厚み方向の断面画像を測定する方法を説明するための概略図である。

[図3]積層体において、補正前の輪郭曲線、傾き補正後の輪郭曲線、並びに、傾き補正及び平均補正後の輪郭曲線（断面曲線）を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。なお、本明細書に記載されている複数の上限値及び下限値は、任意に組合せて好適な数値範囲とすることができる。

[0011] ［積層体］

本発明の積層体は、樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの少なくとも一方の面に設けられた金属層とを含む。前記金属層の樹脂フィルムと接する面は、ＩＳＯ２５１７８に準拠して、レーザー顕微鏡により、観察倍率１００倍、Ｓフィルターによるカットオフ波長０．３７５μｍ及びＬフィルター無しの条件で測定される最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒが、式（ｌ）：

Ｓａｌ×Ｓｔｒ≧０．２１　　（ｌ）

の関係を満たす。なお、本明細書において、最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒは、それぞれ単に「Ｓａｌ」及び「Ｓｔｒ」と表記することがあり、後述する他の各粗さパラメータについても同様とする。

[0012] 〔金属層〕

＜表面粗さパラメータ＞

式（ｌ）中の最小自己相関長さＳａｌは、金属表面の凹凸状態の密集度合を長さの単位で数値化したものであり、面粗さの空間パラメータの１つである。より詳細には、Ｓａｌは、表面粗さの平面方向の周期性を表し、自己相

関関数が特定の値へ減衰する方向の水平距離を示す。Ｓａｌが小さいほど急激な段差があることを示し、Ｓａｌが大きいほどなだらかな形状であることを示す。また、式（Ｉ）中の表面性状のアスペクト比Ｓｔｒは、金属表面の等方性又は異方性の強さを定量化した三次元表面性状パラメータであり、０以上１以下の値をとる。Ｓｔｒが１に近い場合、金属表面は強い等方性を示し、表面の凹凸に規則的な方向性が見られないこと、すなわち表面に筋目等がないことを意味する。Ｓｔｒが０に近い場合、金属表面は強い異方性を示し、表面の凹凸に規則的な方向性が見られること、すなわち表面に筋目等があることを意味する。

[0013] 本発明者は、樹脂フィルムと金属層との界面に着目して検討を進めたところ、金属層の樹脂フィルムと接する面において、特定の条件で測定されるＳａｌ及びＳｔｒが式（Ｉ）を満たすと、意外なことに、積層体の０．２％耐力が向上することを見出した。この理由は定かではないが、積層体の厚み方向断面において、界面の凹凸状態により、樹脂フィルム及び金属層それぞれに働く応力集中の状態が異なり、界面において誘発される歪みや発生した内部応力の大きさが異なると考えられ、また界面付近の樹脂層の結晶性や配向性も変化することが予想される。金属層の樹脂フィルムと接する面が式（Ｉ）を満たす場合、金属表面において傾斜の緩やかな凸部、凹部がランダムに存在する表面性状となり得る。そのため、界面での応力集中が生じにくく、また成膜時に前記表面性状の影響を受け、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まり、積層体全体として変形に対する強さが向上するからだと考えられる。

[0014] 本発明の一実施形態において、積層体を金属積層板等として使用する場合、エッチング等により、樹脂フィルム上の金属層が部分的に除かれることがある。かかる積層体において、誘電特性及びＦＰＣ製造時の乾燥効率の観点から、金属層除去後の樹脂フィルムの耐水性が高いことが好ましい。本発明者らは、金属層の樹脂フィルムと接する面が式（Ｉ）を満たすと、意外なことに、金属層除去後の樹脂フィルムの耐水性及び乾燥速度が向上し得ること

も見出した。この理由は定かではないが、式（Ｉ）を満たすと、樹脂層表面の凹凸性状が水を吸収しにくい凹凸構造をとりやすくなり、また積層体の界面付近における樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まり、耐水性や乾燥速度の点で有利となり得るためだと推定される。本明細書において、耐水性は、積層体において金属層除去後の樹脂フィルムを純水に浸漬させた際に含水しにくい特性を示し、例えば実施例に記載の方法により評価できる。また、乾燥速度は、金属層除去後の樹脂フィルムを含水させた後、加熱乾燥した際に純水が減少する速度を示し、例えば実施例に記載の方法により評価できる。金属層を除去した後の樹脂フィルムの耐水性及び乾燥速度は、積層体の特性ともいえるため、それぞれ積層体の耐水性、積層体の乾燥速度と称する。

本明細書において、誘電特性とは、Ｄｆ、Ｄｋ等の誘電に関する特性を意味し、誘電特性が高まる又は向上するとは、Ｄｆ及び／又はＤｋが低減することをいう。積層体の誘電特性は、積層体中の樹脂フィルムの誘電特性により評価できる。また、機械物性とは、耐力、突刺強度、屈曲耐性、及び、弾性率を含む機械的物性を意味し、機械物性が高まる又は向上するとは、例えば、耐力、屈曲耐性、及び／又は弾性率が高くなることをいう。さらに、熱物性には、ＣＴＥ、ガラス転移温度（以下、Ｔｇと記載することがある）、熱による変性や劣化の程度等が含まれ得、熱物性が高まる又は向上するとは、例えば、ＣＴＥが低くなること、Ｔｇが高くなること、及び／又は、熱による変性や劣化が少ないこと等を意味する。

[0015] 式（Ｉ）中のＳａｌ×Ｓｔｒは、好ましくは０．２３μｍ以上、より好ましくは０．２５μｍ以上、さらに好ましくは０．３０μｍ以上、さらにより好ましくは０．４０μｍ以上、特に好ましくは０．５０μｍ以上、特により好ましくは１．０μｍ以上、２．０μｍ以上、３．０μｍ以上、５．０μｍ以上、又は７．０μｍ以上、特にさらに好ましくは８．０μｍ以上、特にさらにより好ましくは８．５μｍ以上、極めて好ましくは９．５μｍ以上である。また、式（Ｉ）中のＳａｌ×Ｓｔｒは、好ましくは２０μｍ以下、より好ましくは１７μｍ以下、さらに好ましくは１５μｍ以下、さらにより好ま

しくは１３μｍ以下、特に好ましくは１２．０μｍ以下、特により好ましくは１１．５μｍ以下、１１．０μｍ以下、又は１０．５μｍ以下である。Ｓａｌ×Ｓｔｒが前記下限以上及び／又は上限以下であると、積層体における界面の凹凸構造や樹脂層の結晶性及び／又は配向性が、本発明の効果をより一層発明できる状態になりやすいため、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度をより向上できる。

[0016] 本発明の一実施形態において、前記最小自己相関長さＳａｌは、式（ｌ）を満たしていれば特に限定されないが、例えば０．５０μｍ以上、１．００μｍ以上、１．３０μｍ以上、１．５０μｍ以上、又は２．００μｍ以上であってもよく、好ましくは２．２μｍ以上、より好ましくは３．０μｍ以上、さらに好ましくは５．０μｍ以上、さらにより好ましくは７．０μｍ以上、特に好ましくは１０．０μｍ以上、特により好ましくは１１．０μｍ以上、特にさらに好ましくは１１．６μｍ以上である。また、式（ｌ）中のＳａｌは、例えば３０μｍ以下、２５μｍ以下、又は２０μｍ以下であってもよく、好ましくは１７μｍ以下、より好ましくは１５μｍ以下、さらに好ましくは１４．０μｍ以下である。式（ｌ）中のＳａｌが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0017] 本発明の一実施形態において、前記表面性状のアスペクト比Ｓｔｒは、式（ｌ）を満たしていれば特に限定されないが、例えば０．０５以上であってもよく、好ましくは０．０７以上、より好ましくは０．１０以上、さらに好ましくは０．２０以上、さらにより好ましくは０．３０以上、特に好ましくは０．５０以上、特により好ましくは０．６０以上、特にさらに好ましくは０．８１以上であり、好ましくは０．９８以下、より好ましくは０．９５以下、さらに好ましくは０．９０以下である。式（ｌ）中のＳｔｒが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0018] 本発明の一実施形態において、金属層の樹脂フィルムと接する面は、上記の測定条件で測定されるコア部のレベル差Ｓｋが０．４０μｍ以上であることが好ましい。コア部のレベル差Ｓｋは、突出凸部と突出凹部を除いたコア

部の最大高さから最小高さを差し引いたものであり、コア部の高さのバラツキを表す。前記Ｓｋは、より好ましくは０．４２μｍ以上、さらに好ましくは０．４４μｍ以上であり、好ましくは２．０μｍ以下、より好ましくは１．０μｍ以下、さらに好ましくは０．６０μｍ以下、さらにより好ましくは０．５５μｍ以下、特に好ましくは０．５０μｍ以下である。Ｓｋが前記下限以上及び／又は上限以下であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を向上できる。このような効果が得られる理由は定かではないが、Ｓｋが前記範囲内であると、金属表面において大きすぎる凹凸部を有さず、さらに金属表面と樹脂との接触面積が適度に存在する表面性状となり得る。そのため、界面での応力集中が生じにくい凹凸性状となりやすく、また成膜時に該表面性状の影響を受け、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まり、積層体全体として変形に対する強さが向上するからだと推定される。さらに、樹脂フィルム表面の凹凸性状が水を吸収しにくい凹凸構造をとりやすく、また樹脂層の表面（つまり、積層体時の樹脂フィルム側の界面）付近の結晶性及び／又は配向性が高まることで耐水性や乾燥速度の点でも有利になるからだと推定される。

[0019] 本発明の一実施形態において、金属層の樹脂フィルムと接する面は、上記の測定条件で測定される最大山高さＳｐと最大谷深さＳｖとの差の絶対値（｜Ｓｐ－Ｓｖ｜と表記することがある）が好ましくは０．４８μｍ以下、より好ましくは０．４５μｍ以下又は０．４０μｍ以下、さらに好ましくは０．３３μｍ以下、さらにより好ましくは０．２７μｍ以下、特に好ましくは０．２５μｍ以下、特により好ましくは０．１５μｍ以下、特にさらに好ましくは０．１０μｍ以下、極めて好ましくは０．０４μｍ以下であり、例えば０．０３μｍ以下、又は０．０２μｍ以下であってもよい。また、前記｜Ｓｐ－Ｓｖ｜は、好ましくは０．００１μｍ以上、より好ましくは０．００５μｍ以上である。前記｜Ｓｐ－Ｓｖ｜が前記上限以下及び／又は前記下限以上であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を向上できる。このような効果が得られる理由は定かではないが、｜Ｓｐ－Ｓｖ｜が前記範囲内である

と、界面の凹凸が歪な表面性状となり得る。そのため、界面での応力集中が生じにくく、また成膜時に前記表面性状の影響を受け、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まり、積層体全体として変形に対する強さが向上するからだと推定される。さらに、樹脂フィルム表面の凹凸性状が水を吸収しにくい凹凸構造をとりやすく、また樹脂層の表面（つまり、積層体時の樹脂フィルム側の界面）付近の結晶性及び／又は配向性が高まることで耐水性や乾燥速度の点でも有利になるからだと推定される。

[0020] 本発明の一実施形態において、前記最大山高さＳｐは、好ましくは２．００μｍ以下、より好ましくは１．７０μｍ以下、さらに好ましくは１．５０μｍ以下、さらにより好ましくは１．２０μｍ以下、特に好ましくは１．１０μｍ以下又は１．００μｍ以下、特により好ましくは０．９０μｍ以下であり、好ましくは０．１０μｍ以上、より好ましくは０．３０μｍ以上、さらに好ましくは０．５０μｍ以上、さらにより好ましくは０．７０μｍ以上である。前記Ｓｐが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0021] 本発明の一実施形態において、前記最大谷深さＳｖは、好ましくは１．５０μｍ以下、より好ましくは１．３０μｍ以下であり、例えば１．２０μｍ以下、１．００μｍ以下、又は０．９０μｍ以下であってもよく、好ましくは０．３０μｍ以上、より好ましくは０．５０μｍ以上、さらに好ましくは０．７０μｍ以上である。Ｓｖが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0022] 本発明の一実施形態において、金属層の樹脂フィルムと接する面は、上記の測定条件で測定される展開面積比Ｓｄｒが、例えば１００％以下又は５０％以下であってもよく、好ましくは３５．０％以下、より好ましくは２０％以下である。展開面積比Ｓｄｒは、定義領域の展開面積（すなわち表面積）が、定義領域の面積に対してどれだけ増大しているかを表すものであり、具体的には完全に平坦な表面を１００％としたときに、完全に平坦な表面からの表面積の増加率を表す。Ｓｄｒが小さいほど平坦に近い表面形状であるこ

とを示し、完全に平坦な表面のＳｄｒは０％となる。一方、Ｓｄｒが大きいほど、凹凸が多い表面形状であることを示す。前記Ｓｄｒは、より好ましくは２０％未満、さらに好ましくは１８％以下又は１５％以下、さらにより好ましくは１３％以下、特に好ましくは１０％以下、特により好ましくは５％以下であり、好ましくは０．５％以上、より好ましくは１．０％以上、さらに好ましくは２％以上である。展開面積比Ｓｄｒが前記上限以下及び／又は下限以上であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。このような効果が得られる理由は定かではないが、Ｓｄｒが前記範囲内であると、金属表面において適度な凹凸部を有し、さらに金属表面と樹脂との接触面積が適度に存在する表面性状となり得る。そのため、界面での応力集中が生じにくい凹凸性状となりやすく、また成膜時に該表面性状の影響を受け、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まり、積層体全体として変形に対する強さが向上するからだと推定される。さらに、樹脂フィルム表面の凹凸性状が水を吸収しにくい凹凸構造をとりやすく、また樹脂層の表面（つまり、積層体時の樹脂フィルム側の界面）付近の結晶性及び／又は配向性が高まることで耐水性や乾燥速度の点でも有利になるからだと推定される。

[0023] 本発明の一実施形態において、金属層の樹脂フィルムと接する面は、上記の測定条件で測定されるスキューネスＳｋｕが、好ましくは３．８０以下、より好ましくは３．５０以下であり、好ましくは１．０以上、より好ましくは１．５以上、さらに好ましくは２．０以上、さらにより好ましくは２．５以上、特に好ましくは２．８以上、特により好ましくは３．００以上、特にさらに好ましくは３．１０以上、極めて好ましくは３．３０以上である。前記Ｓｋｕが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。レーザー顕微鏡により得られるスキューネスＳｋｕは、金属層表面の高さ分布の鋭さを示す指標である。

[0024] Ｓｋｕは、鋭さの尺度である尖度を意味し、高さ分布の鋭さ（尖り）を表す。Ｓｋｕ＞３のときは、尖った凸部や凹部が多いことを意味し、Ｓｋｕ＜

３のときは、先端がつぶれているような凹凸部が多く、表面が比較的平坦な形状であることを意味し、Ｓｋｕ＝３のときは、高さ分布が正規分布であることを意味する。

[0025] 本発明の一実施形態において、金属層の樹脂フィルムと接する面は、上記の測定条件で測定される算術平均高さＳａが、例えば０．０５μｍ以上又は０．１０μｍ以上であってもよく、好ましくは０．１４μｍ以上であり、また例えば０．５μｍ以下、０．４μｍ以下、又は０．３μｍ以下であってもよく、好ましくは０．２５μｍ未満、より好ましくは０．２２μｍ以下、さらに好ましくは０．２０μｍ以下、さらにより好ましくは０．１７μｍ以下又は０．１６μｍ以下である。前記Ｓａが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。算術平均高さＳａは、二次元のパラメータであるＲａを三次元に拡張したパラメータであり、平均面からの高低差の平均値を表す。

[0026] 本発明の一実施形態において、金属層の樹脂フィルムと接する面は、上記の測定条件で測定される最大高さＳｚは、好ましくは３．５μｍ以下、より好ましくは３．０μｍ以下、さらに好ましくは２．８μｍ以下、２．５０μｍ以下又は２．１μｍ以下、さらにより好ましくは２．００μｍ以下、特に好ましくは１．９０μｍ以下又は１．８０μｍ以下であり、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは０．５μｍ以上、さらに好ましくは１．０μｍ以上、さらにより好ましくは１．３μｍ以上、特に好ましくは１．５μｍ以上である。前記Ｓｚが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0027] 本明細書において、Ｓａｌ、Ｓｔｒ、Ｓｋ、Ｓｄｒ、Ｓｐ、Ｓｖ、Ｓｋｕ、Ｓａ、Ｓｚ、Ｓａｌ×Ｓｔｒ、及び｜Ｓｐ－Ｓｖ｜等を総称して、金属表面の「表面粗さパラメータ」ということがある。

[0028] 本発明の一実施形態では、金属層の樹脂フィルムと接する面において、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２０１３に準拠して、レーザー顕微鏡により、観察倍率１００倍の条件で測定される算術平均高さＲａは、好ましくは０．０１～０

．５μｍ、より好ましくは０．０５～０．３μｍ、さらに好ましくは０．１～０．２５μｍであり、例えば０．１２～０．２０μｍであってもよい。また、最大高さＲｚは、好ましくは０．１～２μｍ、より好ましくは０．５～１．６μｍであり、例えば０．６０～１．０μｍであってもよい。また、十点平均粗さＲｚｊｉｓは、好ましくは０．０５～２μｍ、より好ましくは０．１～１．５μｍ、さらに好ましくは０．２～１．０μｍ、さらにより好ましくは０．３０～０．８０μｍ、特に好ましくは０．３０～０．７０μｍである。

[0029] 金属表面の表面粗さパラメータは、レーザー顕微鏡を用いて、観察倍率１００倍にて、金属層の樹脂フィルムと接する側の面をレーザー観察して三次元的形状像を取得し、取得した三次元的形状像を解析することにより測定できる。Ｓａｌ、Ｓｔｒ、Ｓｋ、Ｓｄｒ、Ｓｐ、Ｓｖ、Ｓｋｕ、Ｓａ及びＳｚの解析は、ＩＳＯ　２５１７８にそれぞれ準拠して、Ｓフィルターによるカットオフ波長０．３７５μｍ及びＬフィルター無しの条件で行うことができ、Ｒａ、Ｒｚ及びＲｚｊｉｓの解析は、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２０１３に準拠して、取得した三次元的形状像において、λｓが２．５μｍ、λｃ及びλｆが設定無しの条件で、任意の箇所で取得した輪郭曲線を解析することにより行うことができる。金属表面の表面粗さパラメータは、例えば実施例に記載の方法により求められる。

[0030] 金属層は、例えば、電気メッキ法等の電解鋳造法や圧延等の塑性加工により製造してもよく、市販品を用いてもよい。金属層が金属箔の場合、該金属箔の少なくとも片方の表面に、電気メッキにより表面処理層が設けられていてもよく、表面処理層としては、粗化層や防錆層、さらに必要に応じて金属箔の表面と前記粗化層の間に設けられる合金層、防錆層の表面に設けられるクロメート層やシランカップリング剤層等が挙げられる。金属層が銅箔の場合、電解銅箔や圧延銅箔を使用することができ、該金属層は、銅、亜鉛、チタン、タングステン、モリブデン、ニッケル、コバルト、鉄、若しくはこれらのうちの２つ以上の元素からなる粗化層、及び／又は、亜鉛、錫、ニッケ

ル、コバルト、クロム、モリブデン、若しくはこれらのうちの２つ以上の元素からなる防錆層を有するものであることが好ましい。粗化層を均一に設ける観点からは、さらに、銅と、モリブデン、亜鉛、タングステン、ニッケル、コバルト及び鉄から選ばれる少なくとも１種以上の元素との合金層を銅箔の表面に設けておくことが好ましい。本明細書では、前記表面処理層も含めて「金属層」と称する。金属層は、上記表面粗さパラメータの範囲を満たす市販品を使用してもよく、例えば金属表面に所定の粗さを有する表面処理層を形成すること等により、表面粗さパラメータを上記範囲内に調整してもよい。

[0031] 前記表面処理層の厚さは、金属箔表面の表面粗さパラメータを調整しやすい観点から、２．０μｍ以下、好ましくは０．２μｍ以上１．５μｍ以下である。

[0032] 本発明の積層体が樹脂フィルムの両面に金属層を含む場合、少なくとも一方の金属層が樹脂フィルムと接する面において式（Ｉ）を満たせばよい。積層体の耐力、耐水性や乾燥速度の観点からは、両方の金属層が樹脂フィルムと接する面において式（Ｉ）を満たしていてもよい。また、各表面粗さパラメータは、一方の金属層が樹脂フィルムと接する面と、他方の金属層が樹脂フィルムと接する面において、同一であっても異なっていてもよい。

[0033] ＜金属層の種類及び厚さ＞

金属層は、樹脂フィルムの少なくとも一方の面に設けられている。すなわち、金属層は、樹脂フィルムの片面のみに設けられていても、両面に設けられていてもよい。

[0034] 本発明の一実施形態において、金属層を構成する金属としては、例えば、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、クロム、チタン、タンタル、ステンレス及びこれらの合金等が挙げられる。これらの中でも、金属層は、銅層、銅合金層、ＳＵＳ層、アルミニウム層等が好ましく、導電性及び金属加工性の観点から、銅層又は銅合金層がより好ましく、銅層が特に好ましい。また、金属加工性の観点から、金属層は、金属箔層であることが好ましく、前記例示

の各金属の金属箔がより好ましく、銅箔層又は銅合金箔層がさらに好ましく、銅箔層が特に好ましい。

[0035] 本発明の一実施形態において、金属層、特に銅層の厚さは、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、さらに好ましくは１０μｍ以上であり、また、回路の微細化をしやすく、屈曲耐性を向上しやすい観点から、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下、さらに好ましくは３０μｍ以下、特に好ましくは２０μｍ以下である。金属層、特に銅層の厚さは、膜厚計等を用いて測定できる。なお、樹脂フィルムの両面に金属層、特に銅層を含む場合、各金属層、特に各銅層の厚さは互いに同じであっても異なっていてもよい。

[0036] 〔樹脂フィルム〕

本発明の積層体は樹脂フィルムを含む。樹脂フィルムを構成する樹脂としては、特に限定されず、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、アニリン樹脂、アセトン－ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、マレイミド系樹脂、マレイミド－シアン酸エステル樹脂、シアン酸エステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、及びポリカルボジイミド樹脂から選択される熱硬化性樹脂；オレフィン系樹脂；アクリル系樹脂；スチレン系樹脂；ゴム系樹脂；フッ素系樹脂；ビニル系樹脂；汎用エンジニアリングプラスチック；液晶ポリマー、芳香族ポリエーテル系樹脂などのスーパーエンジニアリングプラスチック；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などのポリイミド系樹脂；並びに生分解性プラスチックなどが挙げられる。これらの樹脂は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの中でも、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高める観点から、樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂、液晶ポリマー、フッ素系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、エポキシ系樹脂及びマレイミド系樹脂からなる群から選択される少なくとも１つの樹脂を含むことが好ましく、ポリイミド系樹脂及び／又は液晶ポリマー

を含むことがより好ましく、ポリイミド系樹脂を含むことがさらに好ましい。

樹脂フィルムを構成する少なくとも１つの樹脂は、配向性及び／又は結晶性を有するものであることが好ましい。樹脂フィルム中の樹脂の配向性については、レーザーラマン分光法等により確認することができ、結晶性については小角Ｘ線散乱法、広角Ｘ線散乱法やＩＲ測定により確認することができる。

樹脂フィルムを構成する樹脂における重量平均分子量、重量平均分子量と数平均分子量との比、ガラス転移温度や引張弾性率は、特に限定されないが、例えば、後述のポリイミド系樹脂と同じ範囲から選択することができる。

[0037] 本発明の好適な実施形態では、前記樹脂フィルムは、好ましくはポリイミド系樹脂を含有するポリイミド系フィルムである。ポリイミド系樹脂を含有すると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を向上することができる。本明細書において、ポリイミド系フィルムを「ＰＩ系フィルム」ということがあり、ポリイミド系樹脂を「ＰＩ系樹脂」ということがある。

[0038] 樹脂フィルムは、単層フィルムであっても積層フィルムであってもよい。

[0039] 本発明の好適な実施形態において、ＰＩ系フィルムが積層フィルムである場合、ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）とポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）とを含むことが好ましい。ＰＩ系フィルムは、これらのＰＩ系樹脂含有層以外の他のＰＩ系樹脂含有層を含んでいてもよく、ＰＩ系樹脂含有層以外の他の層を含んでいてもよい。他の層としては、粘接着剤層などが挙げられる。本発明の好適な実施形態では、積層体の耐力を高める観点から、本発明におけるＰＩ系フィルムは、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）に加え、さらにＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）を含むことが好ましい。かかる実施形態では、本発明におけるＰＩ系フィルムは、積層体の耐力を高める観点から、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）をこの順に含むことが好ましく、互いに隣接してこの順に含むことがより好ましい。なお、

ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）（ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）～（ＰＩ－３）又は層（ＰＩ－１）～（ＰＩ－３）と表記することがある）を含むＰＩ系フィルムをＰＩ系フィルム（Ｌ）ということがある。また、本明細書において、「ＰＩ系フィルム」は、特に言及しない限り、単層フィルムと積層フィルムの両方を含み、ＰＩ系樹脂含有層、特にＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）及び／又はＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）について言及している場合は、積層フィルム形態のＰＩ系フィルムに関する。

[0040] 本発明の好適な実施形態におけるＰＩ系フィルム１０は、図１に示されるように、３層の隣接するＰＩ系樹脂含有層１１、ＰＩ系樹脂含有層１２及びＰＩ系樹脂含有層１３から構成され、金属層１４上に積層されて積層体１５を構成し、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高める観点からは、好ましくはＰＩ系樹脂含有層１１が層（ＰＩ－２）に、ＰＩ系樹脂含有層１２が層（ＰＩ－１）に、ＰＩ系樹脂含有層１３が層（ＰＩ－３）に相当する。また、ＰＩ系フィルム１０は、層（ＰＩ－１）、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）以外の他のＰＩ系樹脂含有層や、ＰＩ系樹脂含有層以外の他の層を含んでいてもよい。他の層としては、ＰＩ系樹脂以外のアクリル系樹脂などの高分子材料等から形成される粘接着剤層などが挙げられる。

[0041] 本発明の一実施形態において、樹脂フィルムの厚みは、好ましくは２０μｍ以上、より好ましくは２５μｍ以上、さらに好ましくは３０μｍ以上、さらにより好ましくは３５μｍ以上、特に好ましくは４０μｍ以上であり、好ましくは１５０μｍ以下、より好ましくは１３０μｍ以下、さらに好ましくは１００μｍ以下、さらにより好ましくは９０μｍ以下、特に好ましくは８０μｍ以下、特により好ましくは７０μｍ以下、特にさらに好ましくは６０μｍ以下である。樹脂フィルムの厚みが前記範囲内であると、積層体が高い耐力やフレキシブルプリント回路基板等に適する柔軟性などの機械物性を備え得る。また、Ｄｆを低減するとともに、耐力を向上させ得るため、フレキシブルプリント回路基板に適する機械物性と５Ｇ等の高速通信用途に適する

誘電特性とをバランスよく備えた積層体を得ることができる。

[0042] 本発明におけるＰＩ系フィルムが積層フィルムである場合、フィルムの厚みは上記樹脂フィルムの厚みの範囲から選択できるが、層（ＰＩ－１）の厚みは１０μｍ以上であることが好ましく、層（ＰＩ－２）の厚みは２μｍ以上であることが好ましい。層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）の厚みが前記下限以上であると、積層体の耐力をより向上できる。層（ＰＩ－１）の厚みは、より好ましくは１５μｍ以上、さらに好ましくは２０μｍ以上、さらにより好ましくは３０μｍ以上であり、好ましくは８０μｍ以下、より好ましくは６０μｍ以下、さらに好ましくは５５μｍ以下、さらにより好ましくは５０μｍ以下である。また、層（ＰＩ－２）の厚みは、より好ましくは２．５μｍ以上、さらに好ましくは３μｍ以上、さらにより好ましくは３．５μｍ以上であり、好ましくは２０μｍ以下、より好ましくは１５μｍ以下、さらに好ましくは１０μｍ以下、さらにより好ましくは８μｍ以下である。

[0043] 本発明におけるＰＩ系フィルムが層（ＰＩ－３）を有する場合、層（ＰＩ－３）の厚みは、上記層（ＰＩ－２）の厚みの範囲から選択してもよい。層（ＰＩ－２）の厚みと層（ＰＩ－３）の厚みとは、互いに同じであっても、異なっていてもよいが、積層体の反りを抑制する観点からは、好ましくは一方の値が他方の値の±２５％の範囲内、より好ましくは±２０％の範囲内である。なお、各層の厚みは、レーザー顕微鏡等を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

[0044] 本発明の一実施形態において、層（ＰＩ－２）の厚みは、層（ＰＩ－１）の厚みの０．０５～０．３倍であることが好ましい。前記厚みが前記関係にある場合、積層体が高い耐力やフレキシブルプリント回路基板等に適する柔軟性などの機械物性を備え得る。また、Ｄｆを低減するとともに耐力を向上させ得るため、フレキシブルプリント回路基板に適する機械物性と５Ｇ等の高速通信用途に適する誘電特性とをバランスよく備えた積層体を得ることができる。特に、層（ＰＩ－２）が金属層側に位置し、かつ層（ＰＩ－２）の厚みが、層（ＰＩ－１）の厚みの０．０５～０．３倍である場合、又は、Ｐ

Ｉ系フィルムの厚みが２０～１００μｍであり、かつ層（ＰＩ－２）の厚みが、層（ＰＩ－１）の厚みの０．０５～０．３倍である場合に前記本発明の効果はより得られやすくなる。層（ＰＩ－２）の厚みは、層（ＰＩ－１）の厚みに対し、より好ましくは０．０８倍以上、さらに好ましくは０．１０倍以上、特に好ましくは０．１２倍以上であり、より好ましくは０．２５倍以下、さらに好ましくは０．２３倍以下、特に好ましくは０．２０倍以下である。なお、本発明におけるＰＩ系フィルムが層（ＰＩ－３）を有する場合、層（ＰＩ－３）の厚みは、上記層（ＰＩ－２）の範囲から選択してもよい。

[0045] 本発明におけるＰＩ系フィルムにおいて、層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）を構成するＰＩ系樹脂は、その種類は特に限定されないが、優れた誘電特性を維持しつつ、耐力を高める観点から、層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）はそれぞれ、非熱可塑性のポリイミド系樹脂含有層（以下、ｍＰＩ層と記載することがある）及び／又は熱可塑性のポリイミド系樹脂含有層（以下、ＴＰＩ層と記載することがある）を含むことが好ましい。特に、耐力を高める観点から、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）はそれぞれ、ｍＰＩ層又はＴＰＩ層であることが好ましく、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）のうち、一方はｍＰＩ層であり、他方はＴＰＩ層であることがより好ましい。

ｍＰＩ層は、一般に、フレキシブルプリント回路基板用途のＰＩ系フィルムにおいて主となるＰＩ系樹脂含有層となる。ＴＰＩ層は、ＰＩ系フィルムを金属層（例えば銅層）と接着する接着層としても機能し得る層であり、ＰＩ系フィルムにおいて金属層と接し得る最外層に位置することが好ましい。

ＰＩ系樹脂含有層を３層以上含むＰＩ系フィルムにおいては、少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層がｍＰＩ層であり、少なくとも１層（好ましくは少なくとも２層）のＰＩ系樹脂含有層がＴＰＩ層であることが好ましく、ＴＰＩ層、ｍＰＩ層、ＴＰＩ層をこの順に備えることがより好ましい。したがって、ＰＩ系フィルム（Ｌ）においては、層（ＰＩ－１）はｍＰＩ層であることが好ましく、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）はそれぞれＴＰＩ層であることが好ましい。ＰＩ系フィルム（Ｌ）がこのような層構成であると、ｍ

ＰＩ層において向上した熱物性を確保して、熱変性や劣化を抑制し、ＰＩ系フィルムの寸法安定性を確保し得るとともに、ＴＰＩ層によって金属層（例えば銅層）との接着性を高めることができ、さらにはＰＩ系フィルムの耐力を向上することができる。

ＰＩ系フィルム（Ｌ）に複数層のＴＰＩ層又はｍＰＩ層が含まれる場合、複数層含まれるＴＰＩ層又はｍＰＩ層の構成はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。また、ＰＩ系フィルム（Ｌ）においては、通常、層（ＰＩ－１）と、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）との構成は異なるが、層（ＰＩ－２）と層（ＰＩ－３）との構成は同じであっても、異なっていてもよい。

[0046] 本発明の好適な別の実施形態において、ＰＩ系フィルムが単層フィルムである場合、１つのＰＩ系樹脂含有層から構成され、その種類は特に限定されず、優れた誘電特性を維持しつつ、耐力を高める観点から、前記層（ＰＩ－１）の構成を採用することが好ましい。ＰＩ系フィルムが単層フィルムの場合、フィルムの厚みは、上記樹脂フィルムの厚みの範囲から選択できる。

[0047] ＜ＰＩ系樹脂＞

ＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂は、イミド基を含む繰返し構造単位を含有する樹脂であり、イミド基及びアミド基の両方を含む繰り返し構造単位を含んでいてもよい。なお、本発明において「非熱可塑性」のポリイミド系樹脂とは、動的粘弾性測定装置（ＤＭＡ）を用いて測定した４０℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{9}Ｐａ以上であり、かつ、３００℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{8}Ｐａ以上であるポリイミド系樹脂を意味し、「熱可塑性」のポリイミド系樹脂とは、４０℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{9}Ｐａ以上であり、かつ、３００℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{8}Ｐａ未満であるポリイミド系樹脂を意味する。なお、貯蔵弾性率は、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

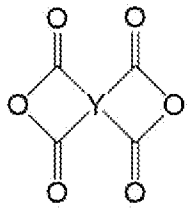
[0048] ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂は、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高める観点から、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（

Ａ）とジアミン由来の構成単位（Ｂ）とを含むことが好ましい。なお、本発明において「由来の構成単位」とは、「由来する構成単位」を意味し、例えば「テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）」は「テトラカルボン酸無水物に由来する構成単位（Ａ）」を意味する。また、「ＰＩ系フィルムが構成単位（Ａ）を含む」とは、該「ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）を含む」ことを意味し、「ＰＩ系樹脂含有層が構成単位（Ａ）を含む」とは、該「ＰＩ系樹脂含有層を構成するＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）を含む」ことを意味し、他の構成単位においても同様である。また、本明細書において、ＰＩ系フィルムを構成する（若しくは該ＰＩ系フィルムに含まれる）ＰＩ系樹脂は、特に言及しない限り、ＰＩ系樹脂含有層の少なくとも１層、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）の少なくとも１層、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）の少なくとも１層を構成する（若しくは該少なくとも１層に含まれる）ＰＩ系樹脂に読み替えることができる。

[0049]（テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ））

テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）（以下、単に、構成単位（Ａ）と略すことがある）は、例えば、式（１）：

[化6]



(1)

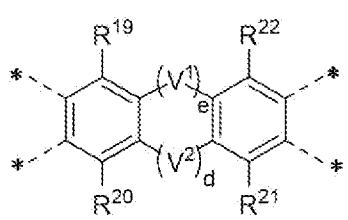
［式（１）中、Ｙは４価の有機基を表す］

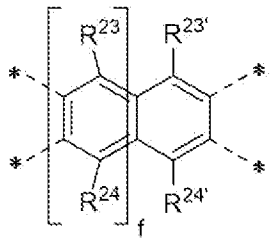
で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位であることが好ましい。

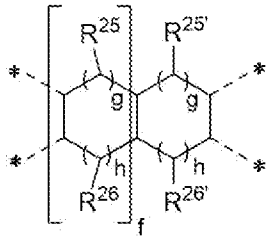
[0050] 式（１）において、Ｙは、互いに独立に４価の有機基を表し、好ましくは炭素数４～４０の４価の有機基を表し、より好ましくは環状構造を有する炭素数４～４０の４価の有機基を表す。環状構造としては、脂環、芳香環、ヘテロ環構造が挙げられる。前記有機基は、有機基中の水素原子がハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基又はハロゲン化炭化水素基で置換されていて

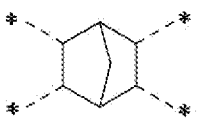
もよく、その場合、これらの基の炭素数は好ましくは１～８である。本発明においてＰＩ系樹脂は、複数種のＹを含み得、複数種のＹは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｙとしては、式（３１）～式（４０）で表される基又は構造；式（３１）～式（４０）で表される基中の水素原子がメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基；４価の炭素数１～８の鎖式炭化水素基などが挙げられる。

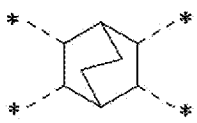
[0051] [化7]

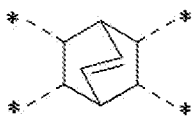

(31)

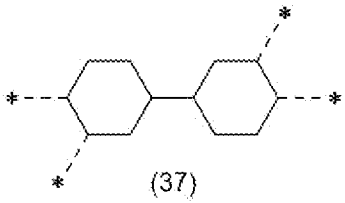

(32)

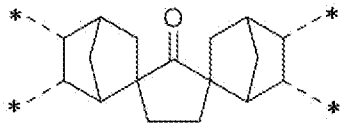

(33)

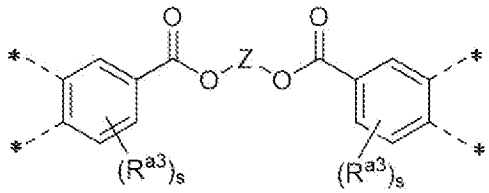

(34)

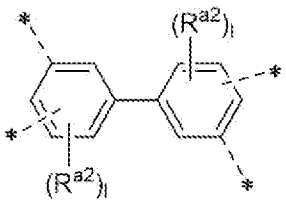

(35)


(36)


(37)


(38)


(39)

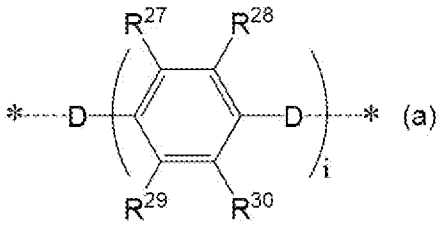

(40)

［式（３１）～式（３３）中、Ｒ^{19}～Ｒ^{26}及びＲ$^{23'}$～Ｒ$^{26'}$は、互いに独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又

は炭素数６～１２のアリール基を表し、Ｒ^{19}～Ｒ^{26}及びＲ$^{23'}$～Ｒ$^{26'}$に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

Ｖ^{1}及びＶ^{2}は、互いに独立に、単結合（ただし、ｅ＋ｄ＝１のときを除く）、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ^{j}）－、又は式（ａ）

[化8]



（式（ａ）中、Ｒ^{27}～Ｒ^{30}は、互いに独立に、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基を表し、

Ｄは互いに独立に、単結合、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－又は－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－を表し、

ｉは１～３の整数を表し、

＊は結合手を表す）

を表し、

Ｒ^{j}は、水素原子、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の一価の炭化水素基を表し、

ｅ及びｄは、互いに独立に、０～２の整数を表し（ただし、ｅ＋ｄは０ではない）、

ｆは０～３の整数を表し、

ｇ及びｈは、互いに独立に、０～４の整数を表し、

式（３９）中、Ｚは２価の有機基を表し、

Ｒ^{a3}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｓは互いに独立に、０～３の整数を表し、

式（４０）中、R^{a2}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｌは、互いに独立に、０～３の整数を表し、

＊は結合手を表す］。

[0052] 本発明において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂は、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高める観点から、式（１）中のＹとして、式（３１）、式（３２）、式（３３）、式（３９）及び式（４０）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１つの構造を含むことが好ましく、ベンゼン骨格を含有する構造からなる群から選択される少なくとも１つの構造を含むことがより好ましく、式（３２）、式（３９）及び式（４０）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１つの構造を含むことがさらに好ましい。

[0053] 式（３１）～式（３３）において、R^{19}～R^{26}及び$R^{23'}$～$R^{26'}$は、互いに独立に、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基が好ましく、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

[0054] 式（３１）において、V^1及びV^2は、互いに独立に、好ましくは単結合（ただし、ｅ＋ｄ＝１のときを除く）、－Ｏ－、－CH_2－、－$C(CH_3)_2$－、－$C(CF_3)_2$－又は－ＣＯ－を表し、より好ましくは単結合（ただし、ｅ＋ｄ＝１のときを除く）、－Ｏ－、－$C(CH_3)_2$－又は－$C(CF_3)_2$－を表す。

[0055] 式（３１）において、ｅ及びｄは、互いに独立に、好ましくは０又は１（ただし、ｅ＋ｄは０ではない）を表す。また、ｅ＋ｄは好ましくは１を表す。なお、式（３１）において、ｅが０のときは、２つのベンゼン環はV^1で結合していないことを示し、ｄが０のときは、２つのベンゼン環はV^2で結合していないことを示す。

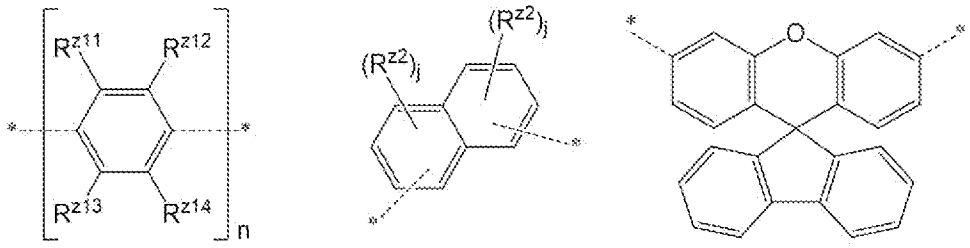
[0056] 式（３２）及び式（３３）において、ｆは、好ましくは０又は１、より好ましくは０を表す。

[0057] 式（３３）において、ｇ及びｈは、互いに独立に、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１を表す。また、ｇ＋ｈは好ましくは０～２の整数を表す。なお、ｆが１以上の場合、複数のｇ及びｈは、互いに独立に、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0058] 式（ａ）において、R^{27}～R^{30}は、互いに独立に、好ましくは水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子を表す。ｉは、好ましくは１又は２であり、ｉが２以上の場合、複数のＤ及びR^{27}～R^{30}は、互いに独立に、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0059] 式（３９）において、Ｚは、好ましくは炭素数４～４０の２価の有機基を表し、より好ましくは環状構造を有する炭素数４～４０の２価の有機基を表し、さらに好ましくは芳香環を有する炭素数４～４０の２価の有機基を表し、特に好ましくは式（ｚ１）、式（ｚ２）及び式（ｚ３）：

[化9]



(z1) (z2) (z3)

［式（ｚ１）～式（ｚ３）中、R^{z11}～R^{z14}は、互いに独立に、水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい１価の炭化水素基を表し、R^{z2}は、互いに独立に、ハロゲン原子を有してもよい１価の炭化水素基を表し、ｎは１～４の整数を表し、ｊは、互いに独立に、０～３の整数を表し、＊は結合手を表す］

からなる群から選択される２価の有機基を表し、特により好ましくは式（ｚ１）で表される２価の有機基を表す。

[0060] 式（ｚ１）において、R^{z11}～R^{z14}は、互いに独立に、好ましくは水素原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、より好ましくは水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、さらに好ま

しくは水素原子、又はハロゲン原子を有してもよい炭素数１～３のアルキル基、特に好ましくは水素原子を表す。式（ｚ１）におけるR^{z11}～R^{z14}を有するベンゼン環において、R^{z11}～R^{z14}の少なくとも１つがハロゲン原子を有してもよい１価の炭化水素基であってもよいが、R^{z11}～R^{z14}が全て水素原子であることが特に好ましい。

[0061] 式（ｚ１）において、ｎは、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１又は２、さらに好ましくは２を表す。

[0062] 式（ｚ２）において、R^{z2}は、互いに独立に、好ましくはハロゲン原子を有してもよいアルキル基、より好ましくはハロゲン原子を有してもよい炭素数１～６のアルキル基、さらに好ましくはハロゲン原子を有してもよい炭素数１～３のアルキル基を表す。

[0063] 式（ｚ２）において、ｊは、好ましくは互いに独立に０又は１、より好ましくは０であり、さらに好ましくは、ｊは全て０である。

[0064] 式（３９）において、R^{a3}は、好ましくは互いに独立に、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表す。

R^{a3}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、これらの中でも、R^{a3}は、互いに独立に、好ましくは炭素数１～６のアルキル基、より好ましくは炭素数１～３のアルキル基を表す。

[0065] 式（３９）において、ｓは、好ましくは互いに独立に０～２の整数、より好ましくは０又は１を表す。

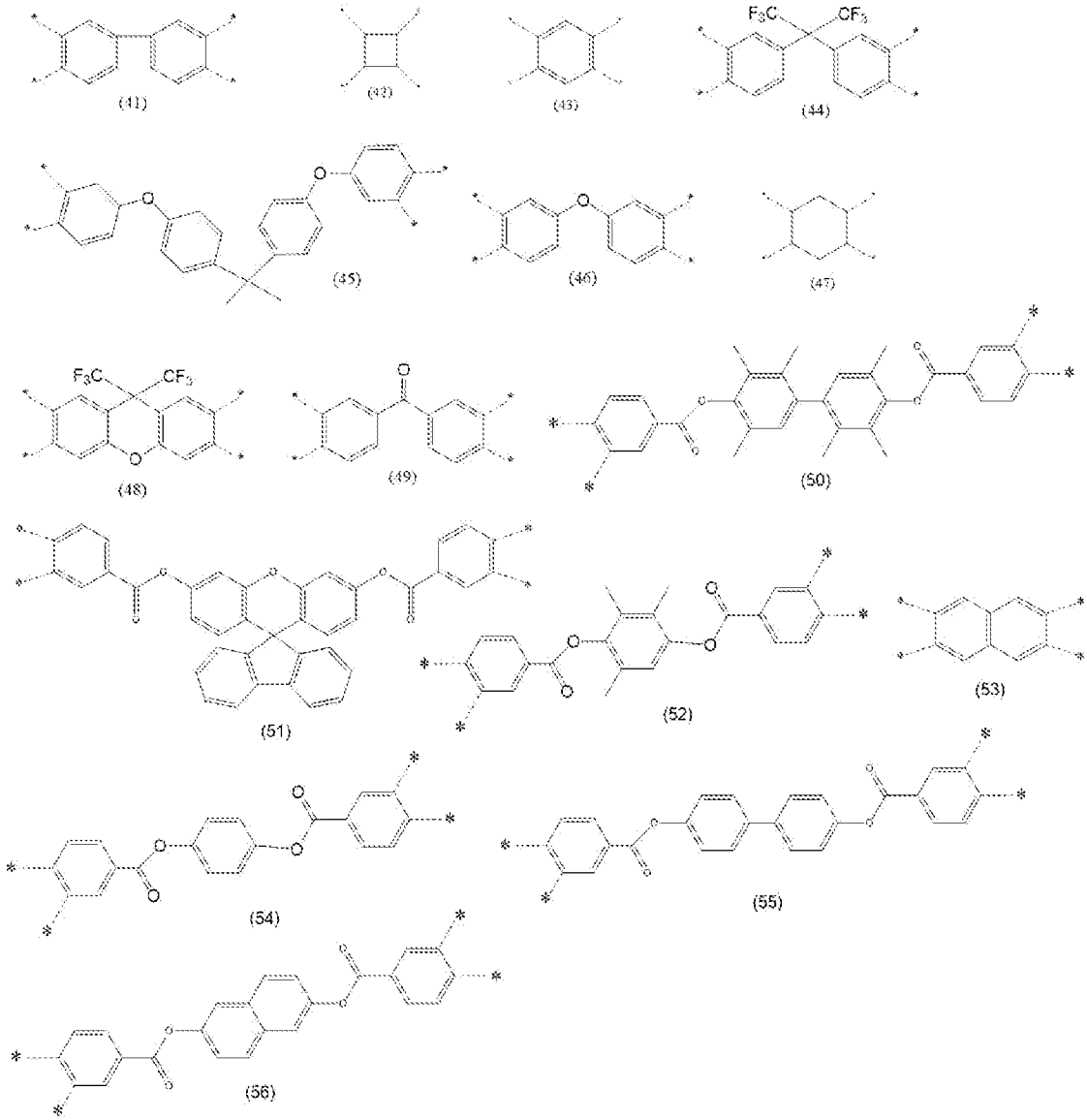
[0066] 式（４０）において、R^{a2}は、好ましくは互いに独立に、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基を表す。

R^{a2}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、これらの中でも、R^{a2}としては、互いに独立に、好ましくは炭素数１～６のアルキル基、より好ましくは炭素数１～３のアルキル基が挙げられる。

[0067] 式（４０）において、ｌは、好ましくは互いに独立に０～２の整数、より好ましくは０又は１を表す。

[0068] 式（３１）～式（３３）、式（３９）及び式（４０）で表される構造の具体例としては、式（４１）～式（５６）で表される構造が挙げられる。なお、これらの式中、＊は結合手を表す。

[0069] [化10]



[0070] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂が式（１）中のＹとして、式（３１）～式（３３）、式（３９）及び式（４０）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１つを含む場合、式（

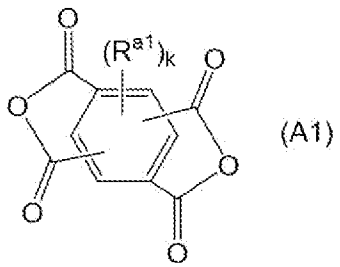
１）中のＹが式（３１）～式（３３）、式（３９）及び式（４０）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１つで表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位の割合、特に式（１）中のＹが式（３２）、式（３９）及び式（４０）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１つで表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位の割合は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。前記割合が上記範囲であると、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上において有利である。

前記構成単位の割合は、例えば^{1}Ｈ－ＮＭＲを用いて測定することができ、又は原料の仕込み比から算出することもできる。以下、ＰＩ系樹脂の構成単位の割合の算出において同じである。また、本明細書において、構成単位の「総量」とは、該構成単位が１つの単位からなる場合はその単位の量を表し、該構成単位が２以上の単位からなる場合はそれらの単位の合計量を表す。

[0071] （構成単位（Ａ１）及び構成単位（Ａ２））

本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂、好ましくは層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）の少なくとも１層、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）の少なくとも１層に含まれるＰＩ系樹脂は、構成単位（Ａ）を含み、該構成単位（Ａ）が式（Ａ１）：

[化11]

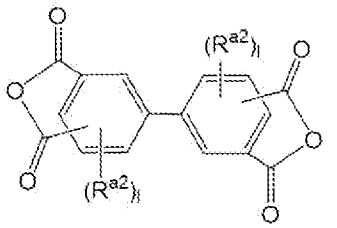


［式（Ａ１）中、Ｒ^{a1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｋは、０～２の整数を表す］

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ１）（以下、単に構成単位（Ａ１）と略すことがある）、及び／又は、式（Ａ２）：

[化12]



(A2)

［式（Ａ２）中、Ｒａ２は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、ｌは、互いに独立に、０～３の整数である］

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ２）（以下、単に構成単位（Ａ２）と略すことがある）を含むことが好ましい。

[0072] ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）として、構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高めることができる。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。

[0073] 積層体の耐力、耐水性、乾燥速度、誘電特性やＣＴＥ等の向上の観点から、式（Ａ１）及び式（Ａ２）において、Ｒａ１及びＲａ２は、好ましくは互いに独立に、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基又は炭素数６～１２のアリール基である。

炭素数１～６のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、２－メチル－ブチル基、３－メチル－ブチル基、２－エチル－プロピル基、ｎ－ヘキシル基等が挙げられる。

炭素数１～６のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオ

キシ基及びシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

炭素数６～１２のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基及びビフェニル基等が挙げられる。

R^{a1}及びR^{a2}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。これらの中でも、R^{a1}及びR^{a2}は、互いに独立に、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。

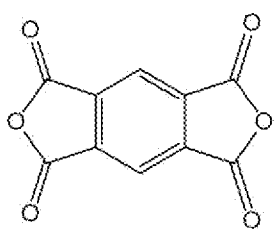
[0074] 式（Ａ１）におけるベンゼン環に結合する２つのカルボン酸無水物の結合位置は特に制限されないが、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度、誘電特性やＣＴＥ等の向上の観点から、１，２－位と４，５－位、又は、１，２－位と３，４－位であることが好ましく、１，２－位と４，５－位であることがより好ましい。ｋは、好ましくは０又は１であり、より好ましくは０である。

[0075] 式（Ａ２）におけるビフェニル骨格を構成するベンゼン環に結合する２つのカルボン酸無水物の結合位置は特に制限されず、２つのベンゼン環を結合する単結合を基準に、互いに独立に、３，４－位、又は、２，３－位であってもよく、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度、誘電特性やＣＴＥ等の向上の観点から、３，４－位であることが好ましい。

式（Ａ２）におけるlは互いに独立に、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは０である。

[0076] 本発明の好適な一実施形態において、式（Ａ１）は、式（Ａ１－１）：

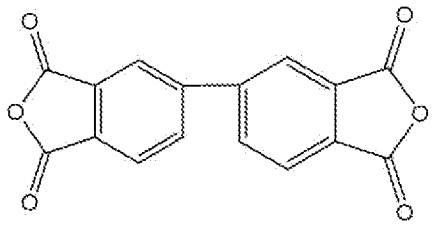
[化13]



(A1-1)

で表される構成単位（Ａ１－１）である。また、本発明の別の好適な一実施形態において、式（Ａ２）は、式（Ａ２－１）：

[化14]



(A2-1)

で表される構成単位（Ａ２－１）である。ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）として、構成単位（Ａ１－１）及び／又は構成単位（Ａ２－１）を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上において有利になる。さらに、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。

[0077] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）を含む場合、その含有量はそれぞれ、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは１５モル％以上、さらに好ましくは２０モル％以上、さらにより好ましくは２５モル％以上、特に好ましくは３０モル％以上であり、また、好ましくは９０モル％以下、より好ましくは８５モル％以下、さらに好ましくは８０モル％以下、さらにより好ましくは７５モル％以下、特に好ましくは７０モル％以下である。構成単位（Ａ１）及び構成単位（Ａ２）の含有量がそれぞれ上記範囲であると、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上において有利になる。さらに、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。

[0078] また、本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）とを含む場合、その含有量比（モル比、（Ａ１）：（Ａ２））は、好ましくは１０：９０～９０：１０、より好ましくは１５：８５～８０：２０、さらに好ましくは２０：８０～７０：３０、さらにより好ましくは２５：７５～６５：３５である。構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）との含有量比が上記範囲であると、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）を有することにより期待される本発明の上記効果が得られやすくなり、また、該効果をより一層高めることができる。

[0079] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂含有層が以下のいずれかの又は複数の構成を含むことが好ましい。

・ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）においてＰＩ系樹脂が、それぞれ構成単位（Ａ１）及び構成単位（Ａ２）の少なくとも一方を含む；

・ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）においてＰＩ系樹脂が、それぞれ構成単位（Ａ１）を含む；

・ＰＩ系フィルム中の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはＴＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）とを含む；

・ＰＩ系フィルム中の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはＴＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）とを含み、かつ、別の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはｍＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）を含む。

・ＰＩ系フィルム中の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはＴＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）とを含み、かつ、別の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはｍＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）を含むが構成単位（Ａ２）を実質的に含まない。なお、本明細書において、「構成単位を実質的に含まない」とは、その構成単位の含有量が１質量％以下、好ましくは０．１質量％以下、さらに好ましくは０．０１質量％以下、特に好ましくは０．００１質量％以下であることを意味する。例えば、構成単位（Ａ２）を実質的に含まないとは、構成単位（Ａ２）の含有量が、構成単位（Ａ）の総量に対して１質量％以下、好ましくは０．１質量％以下、さらに好ましくは０．０１質量％以下、特に好ましくは０．００１質量％以下であることを意味する。以下、他に明確に記載しない限り、他の構成単位に関しても同様である。

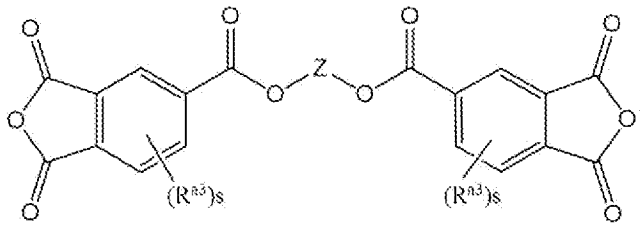
本明細書において、「ＰＩ系樹脂含有層の少なくとも１層」又は「少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層」は、「ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰ

Ｉ系樹脂含有層（ＰＩ－２）の少なくとも１層、又はＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）の少なくとも１層」に読み替えることができる。

[0080] （構成単位（Ａ３））

本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムに含まれる樹脂、好ましくは層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）の少なくとも１層、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）の少なくとも１層に含まれるＰＩ系樹脂は、構成単位（Ａ）として、式（Ａ３）：

[化15]



(A3)

［式（Ａ３）中、Ｚは２価の有機基を表し、

R^{a3}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｓは互いに独立に、０～３の整数を表す］

で表されるエステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ３）（以下、単に、構成単位（Ａ３）と略すことがある）を含んでいてもよい。

[0081] ＰＩ系樹脂が、構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ３）を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上において有利になり得る。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。さらに、比較的低温（例えば３５０℃以下）のイミド化温度においても、得られる積層体の耐力や誘電特性を高めることができるため、金属層との積層構成でＰＩ系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより積層体を製造しても金属層表面の劣化を抑制して、高い耐力を有しながら高周波特性にも優れる積層体を得ることができる。

[0082] 式（Ａ３）におけるR^{a3}としては、先に記載の式（３９）におけるR^{a3}と

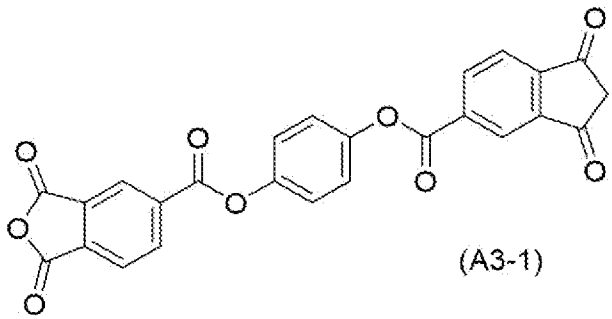
して例示したのと同様の基が挙げられ、好適な態様も同じである。

式（Ａ３）におけるｓは、互いに独立に、好ましくは０又は１、より好ましくは０を表す。

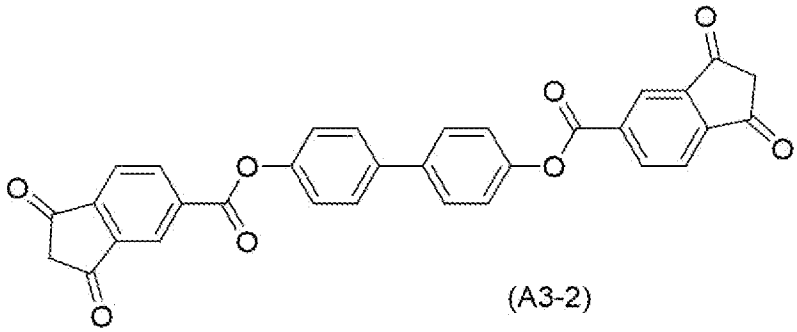
[0083] 式（Ａ３）におけるＺとしては、先に記載の式（３９）におけるＺとして例示したのと同様の２価の有機基が挙げられ、好適な態様も同じである。

[0084] 本発明の好適な一実施形態において、式（Ａ３）は、式（Ａ３－１）で表される構成単位（Ａ３－１）又は式（Ａ３－２）で表される構成単位（Ａ３－２）であることが好ましい。

[化16]



(A3-1)



(A3-2)

[0085] ＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂が、構成単位（Ａ）として、構成単位（Ａ３－１）及び／又は構成単位（Ａ３－２）を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上において有利になり得る。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。さらに、比較的低温（例えば３５０℃以下）のイミド化温度においても、得られる積層体の耐力や誘電特性を高めることができるため、金属層との積層構成でＰＩ系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより積層体を製造しても金属層表面の劣化を抑制して、高い耐力を有しながら高周波特性にも優れる積層体

を得ることができる。

[0086] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルム、好ましくは少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、より好ましくは少なくとも層（ＰＩ－１）、さらに好ましくはｍＰＩ層に含まれるＰＩ系樹脂が、構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ３）、特に構成単位（Ａ３－１）及び／又は構成単位（Ａ３－２）を含むと、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時に加熱により分岐構造を形成しやすく、得られる積層体の耐力をより向上できる。また、Ｄｆがより一層低減しやすくなるとともに、ＣＴＥを低減し、積層体の寸法安定性が高まる傾向にある。

[0087] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ３）を含む場合、その含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは３モル％以上、より好ましくは５モル％以上、さらに好ましくは７モル％以上、さらにより好ましくは１０モル％以上であり、例えば、２０モル％以上、３０モル％以上、又は４０モル％以上であってもよい。また、構成単位（Ａ３）の含有量は、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７０モル％以下、さらに好ましくは６５モル％以下、さらにより好ましくは６０モル％以下である。構成単位（Ａ３）の含有量が上記範囲であると、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ３）を有することにより期待される本発明の上記効果が得られやすくなり、また、該効果をより一層高めることができる。

[0088] 本発明の別の実施形態では、ＰＩ系フィルム、好ましくは少なくともＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ３）を含む場合、構成単位（Ａ３）は、構成単位（Ａ）の総量に対して、５０モル％以下（０～５０モル％）の構成単位（Ａ３）を含むことが好ましい。すなわち、かかる実施形態では、該ＰＩ系樹脂が有する構成単位（Ａ）は構成単位（Ａ３）を含んでいなくても含んでいてもよく、構成単位（Ａ３）を含む場合は５０モル％以下の量で含む。さらに構成単位（Ａ３）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、より好ましくは４５モル％以下、さらに好ましくは３５モル％以下、さらにより好ましくは２５モル％以下、特に好ましくは

１５モル％以下、特により好ましくは５モル％以下、特にさらに好ましくは１モル％以下であり、下限は０モル％以上であってよい。ＰＩ系樹脂中の構成単位（Ａ３）、特に構成単位（Ａ３－１）及び／又は構成単位（Ａ３－２）の含有量が前記上限以下であると、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性をより向上できる。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。

[0089] 本発明の一実施形態では、ＰＩ系フィルムを構成する少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはＴＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）とを含み、かつ、別の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層、好ましくはｍＰＩ層においてＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）から選択される少なくとも２種の構成単位、好ましくは構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）及び／又は構成単位（Ａ３）とを含むことがより好ましい。

[0090] （構成単位（Ａ４））

本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂は構成単位（Ａ）として、構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）以外のテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ４）（以下、単に構成単位（Ａ４）と略すことがある）を含んでいてもよい。

なお、本明細書において、「構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）以外のテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ４）」とは、構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）の何れにも該当しないテトラカルボン酸無水物由来の構成単位を意味し、「構成単位（Ａ４）の含有量」とは、構成単位（Ａ４）が複数存在する場合、構成単位（Ａ４）の総量を意味する。

[0091] 本発明の一実施形態において、構成単位（Ａ４）としては、例えば、式（１）中のＹが式（３１）、式（３３）～式（３８）で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位が挙げられる。積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を向上する観点から、好ましくは式（１）中のＹが式（４２）、

式（４４）～式（４９）又は式（５３）で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位、より好ましくは式（１）中のＹが式（４２）、式（４６）、式（４９）又は式（５３）で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位である。

[0092] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ４）を含む場合、その含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、例えば０．０１～５５モル％、もしくは０．０１～４０モル％であってよく、好ましくは４０モル％以下、より好ましくは３５モル％以下、さらに好ましくは３０モル％以下、特に好ましくは２５モル％以下であり、また、通常０．０１モル％以上、好ましくは１０モル％以上である。

[0093]（ジアミン由来の構成単位（Ｂ））

ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂は、通常、ジアミン由来の構成単位（Ｂ）（以下、単に、構成単位（Ｂ）と略すことがある）を含有する。構成単位（Ｂ）は、例えば、式（２）：

[化17]

$$H_2N—X—NH_2 \quad (2)$$

［式（２）中、Ｘは２価の有機基を表す］

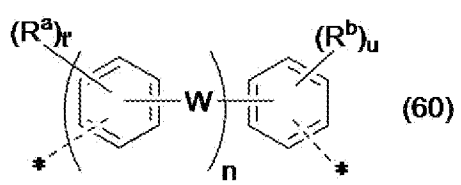
で表されるジアミン由来の構成単位であることが好ましい。

[0094] 式（２）において、Ｘは、２価の有機基を表し、好ましくは炭素数２～１００の２価の有機基を表す。２価の有機基としては、例えば２価の芳香族基、２価の脂肪族基等が挙げられ、２価の脂肪族基としては、例えば２価の非環式脂肪族基又は２価の環式脂肪族基が挙げられる。これらの中でも、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を向上する観点から、２価の環式脂肪族基及び２価の芳香族基が好ましく、２価の芳香族基がより好ましい。２価の有機基は、有機基中の水素原子がハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基又はハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよく、その場合、これらの基の炭素数は好ましくは１～８である。なお、本明細書において、２価の芳香族基は芳香族基を有する２価の有機基であり、その構造の一部に脂肪族

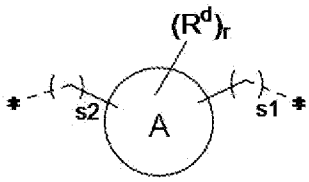
基又はその他の置換基を含んでいてもよい。また、２価の脂肪族基は脂肪族基を有する２価の有機基であり、その構造の一部にその他の置換基を含んでいてもよいが、芳香族基は含まない。

[0095] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂は、複数種のＸを含み得、複数種のＸは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。式（２）中のＸとしては、例えば式（６０）～式（６５）で表される基（構造）；式（６０）～式（６５）で表される基中の水素原子がメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、フルオロ基、クロロ基又はトリフルオロメチル基で置換された基などが挙げられる。

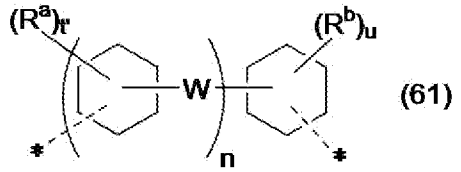
[0096] [化18]



(60)



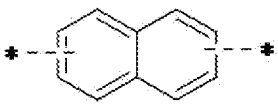
(62)



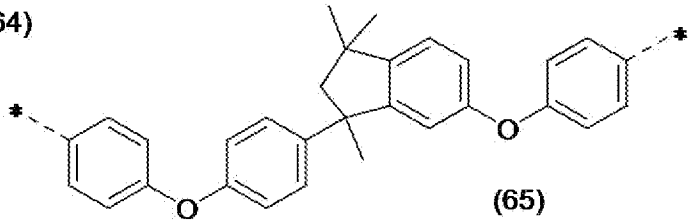
(61)



(63)



(64)



(65)

［式（６０）及び式（６１）中、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、Ｒ^{a}及びＲ^{b}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、

Wは、互いに独立に、単結合、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ^c）－又は－ＣＯＮＨ－を表し、Ｒ^{c}は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の一価の炭化水素基を表し、

ｔ’は０～４の整数を表し、ｕは０～４の整数を表し、ｎは０～４の整数を表し、

式（６２）中、環Ａは炭素数３～８のシクロアルカン環を表し、

Ｒ^{d}は炭素数１～２０のアルキル基を表し、

ｒは０以上であって、（環Ａの炭素数－２）以下の整数を表し、

Ｓ１及びＳ２は、互いに独立に、０～２０の整数を表し、

式（６０）～式（６５）中、＊は結合手を表す］。

[0097] 式（２）中のＸの他の例としては、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、プロピレン基、１，２－ブタンジイル基、１，３－ブタンジイル基、１，１２－ドデカンジイル基、２－メチル－１，２－プロパンジイル基、２－メチル－１，３－プロパンジイル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基などの２価の非環式脂肪族基が挙げられる。２価の非環式脂肪族基中の水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよく、炭素原子はヘテロ原子、例えば酸素原子、窒素原子等で置換されていてもよい。

[0098] これらの中でも、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を向上する観点から、本発明におけるＰＩ系樹脂は、式（２）中のＸとして、式（６０）及び式（６１）で表される構造を含むことが好ましく、式（６０）で表される構造を含むことがより好ましい。

[0099] 式（６０）及び式（６１）において、各ベンゼン環又は各シクロヘキサン環の結合手は、－Ｗ－又は各ベンゼン環又は各シクロヘキサン環を結ぶ単結合を基準に、それぞれ、オルト位、メタ位、若しくはパラ位、又は、α位、β位、若しくはγ位のいずれに結合していてもよく、積層体の耐力、耐水性

、乾燥速度や誘電特性を向上する観点から、好ましくはメタ位若しくはパラ位、又は、β位若しくはγ位、より好ましくはパラ位、又はγ位に結合することができる。ベンゼン環に直結するアミノ基と２価の連結基－Ｗ－とがメタ位にあると、ポリイミド分子鎖の柔軟性が向上する傾向にある。

[0100] 式（６０）及び式（６１）において、R^a及びR^bは、互いに独立に、好ましくはハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基若しくはアリール基、より好ましくはハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、又は炭素数６～１２のアリール基である。炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、及び炭素数６～１２のアリール基としては、先に例示したものが挙げられる。R^a及びR^bに含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R^a及びR^bは、互いに独立に、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数１～６のフッ化アルキル基であることが好ましく、金属層等との接着性の観点からは、フッ素を含有しない炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましく、フッ素を含有しない炭素数１～３のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0101] 式（６０）及び式（６１）において、ｔ’及びｕは、互いに独立に、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１である。

[0102] 式（６０）及び式（６１）において、Ｗは、互いに独立に、好ましくは単結合、－Ｏ－、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-SO_2-$、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－又は－ＣＯ－であり、より好ましくは、単結合、－Ｏ－、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－又は－ＣＯ－であり、さらに好ましくは単結合、－Ｏ－、$-CH_2-$又は$-C(CH_3)_2-$であり、特に好ましくは－Ｏ－又は$-C(CH_3)_2-$である。

[0103] 式（６０）及び式（６１）において、ｎは、好ましくは０～３の整数、より好ましくは１～３である。ｎが２以上の場合、複数のＷ、R^a、及びｔ’は

互いに同一であってもよく、異なっていてもよく、－Ｗ－を基準とした各ベンゼン環の結合手の位置も同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0104] 本発明におけるＰＩ系樹脂が、式（２）中のＸとして、式（６０）及び式（６１）のいずれかで表される構造を２つ以上含む場合、一方の式（６０）及び式（６１）におけるW、ｎ、R^a、R^b、ｔ’及びｕは、互いに独立に、他方の式（６０）及び式（６１）におけるW、ｎ、R^a、R^b、ｔ’及びｕと同一であってもよく、異なっていてもよい。

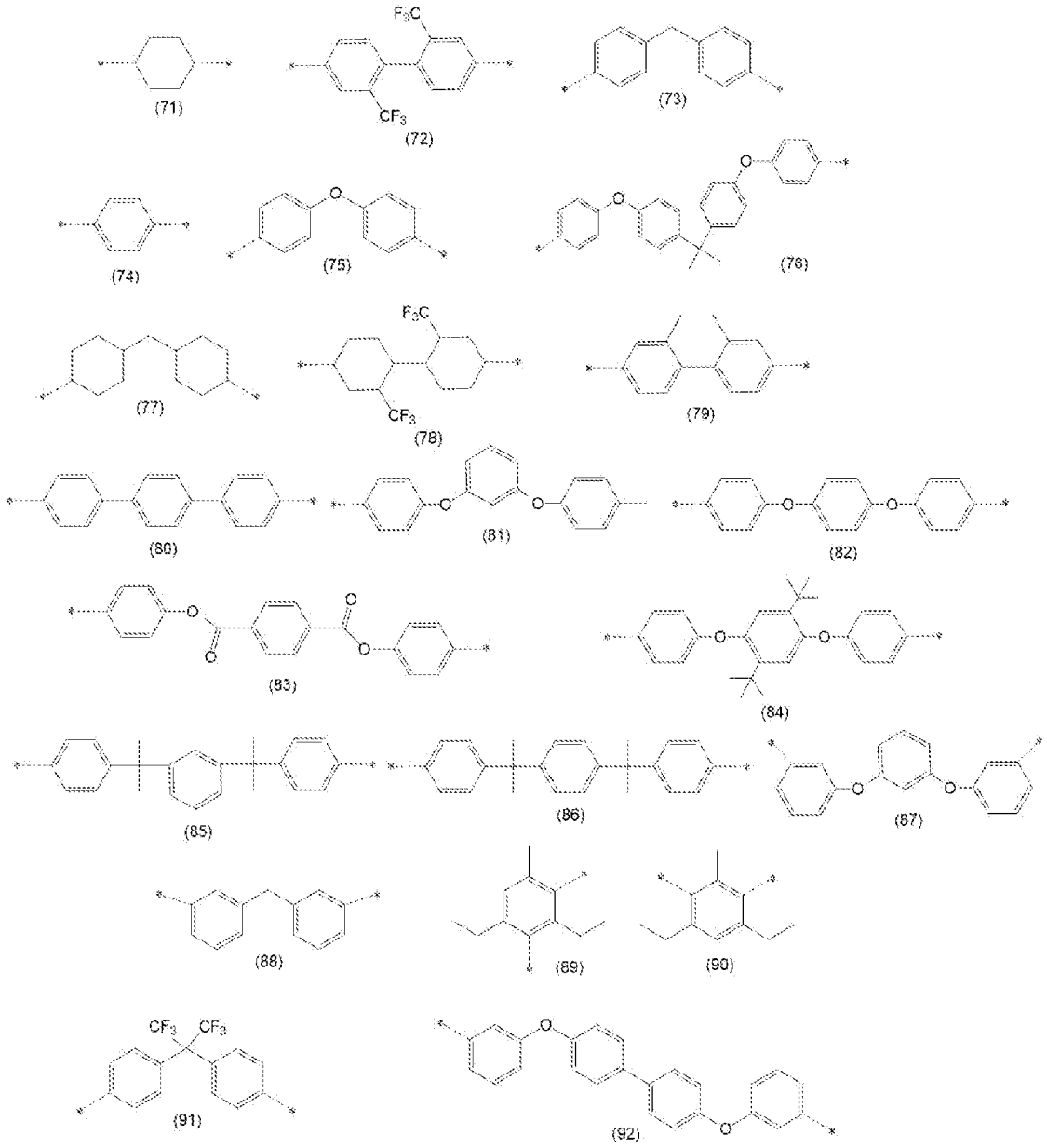
[0105] 式（６２）において、環Ａで表される炭素数３～８のシクロアルカン環としては、例えばシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環が挙げられ、好ましくは炭素数４～６のシクロアルカン環が挙げられる。環Ａにおいて、各結合手は、互いに隣接していてもよいし、隣接していなくてもよい。例えば、環Ａがシクロヘキサン環である場合、２つの結合手はα位、β位又はγ位の位置関係にあってもよく、好ましくはβ位又はγ位の位置関係にあってもよい。

[0106] 式（６２）中のR^dは、好ましくは炭素数１～１０のアルキル基である。式（６２）中のｒは、好ましくは０以上であり、好ましくは４以下である。式（６２）中のＳ１及びＳ２は、互いに独立に、好ましくは０以上、より好ましくは２以上であり、好ましくは１５以下である。

[0107] 式（６０）～式（６２）で表される構造の具体例としては、例えば式（７１）～式（９２）で表される構造が挙げられる。なお、これらの式中、＊は結合手を表す。

[0108]

[化19]



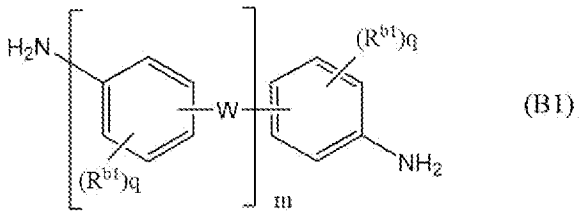
[0109] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂が式（２）中のＸとして、式（６０）及び式（６１）で表されるジアミン由来の構成単位を少なくとも１つ含む場合、式（２）中のＸが、式（６０）及び式（６１）で表されるジアミン由来の構成単位の割合は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上又は５０モル％超、さらに好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。式（２）中のＸが式

（６０）及び式（６１）で表されるジアミン由来の構成単位の割合が前記範囲であると、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高めることができる。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。

[0110] （構成単位（Ｂ１））

本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂、好ましくは層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）の少なくとも１層、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）の少なくとも１層に含まれるＰＩ系樹脂は、構成単位（Ｂ）を含み、該構成単位（Ｂ）が式（Ｂ１）：

[化20]



(B1)

［式（Ｂ１）中、R^{b1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

Ｗは、互いに独立に、－Ｏ－、－CH_2－、－CH_2－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｎ（R^c）－及び－ＣＯＮＨ－からなる群から選択される２価の連結基、又は、単結合（但し、ｍは２以上であり、少なくとも１つのＷは前記２価の連結基である）を表し、R^cは水素原子、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の一価の炭化水素基を表し、

ｍは１～４の整数を表し、

ｑは互いに独立に、０～４の整数を表す］

で表されるジアミン由来の構成単位（Ｂ１）（以下、単に、構成単位（Ｂ１）と略すことがある）を含むことが好ましい。

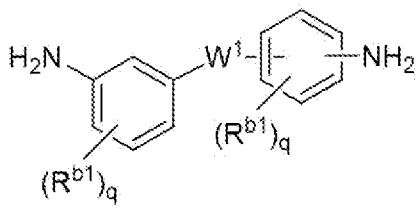
[0111] ＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ）として構成単位（Ｂ１）を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高めることができる。また、ＣＴＥを低減することができ、積層体の寸法安定性の向上が期待できるとともに、金属層との接着性の向上にも寄与し得る。さらに、比較的低温（例えば３５０℃以下）のイミド化温度においても、得られる積層体の耐力や誘電特性を高めることができるため、金属層との積層構成でＰＩ系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより積層体を製造しても金属層表面の劣化を抑制して、高い耐力を有しながら高周波特性にも優れる積層体を得ることができる。

[0112] 式（Ｂ１）中のR^{b1}としては、先に記載の式（６０）におけるR^{a}及びR^{b}として例示したのと同様の基が挙げられる。式（Ｂ１）中のｑは、互いに独立に、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１である。また、式（Ｂ１）中のｍは、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度、誘電特性やＣＴＥ等を向上する観点から、好ましくは１～３の整数、より好ましくは２又は３である。式（ｂ２）において、複数のW、R^{b2}、及びｑは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよく、各ベンゼン環の－NH_2を基準とした－Ｗ－の位置も同一であってもよく、異なっていてもよい。

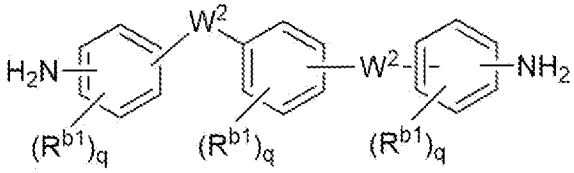
[0113] 式（Ｂ１）において、－Ｗ－は、互いに独立に、各ベンゼン環の－NH_2を基準に、それぞれ、オルト位、メタ位、若しくはパラ位、又は、α位、β位、若しくはγ位のいずれに結合していてもよく、好ましくはメタ位若しくはパラ位、又は、β位若しくはγ位、より好ましくはパラ位、又はγ位に結合することができる。ｍが２以上である場合、２つのWが結合するベンゼン環において、２つのWの結合位置は、互いにオルト位、メタ位、若しくはパラ位の関係、又は、α位、β位、若しくはγ位の関係であってもよく、好ましくはメタ位若しくはパラ位の関係、又は、β位若しくはγ位の関係であってもよい。

[0114] 式（Ｂ１）で表される構造の具体例としては、例えば式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－６）で表される構造が挙げられる。

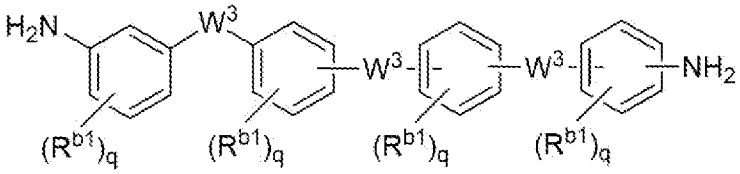
[化21]



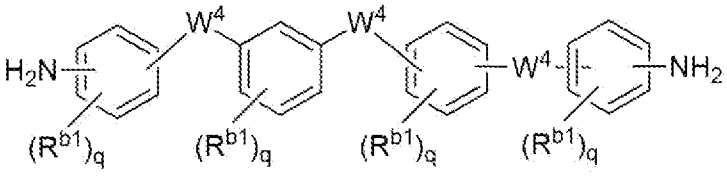
(B1-1)



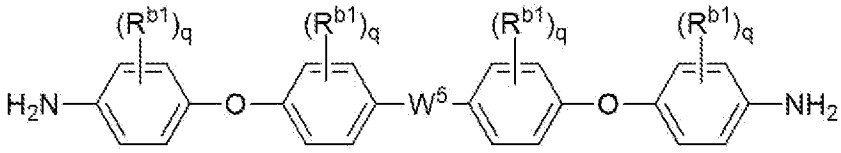
(B1-2)



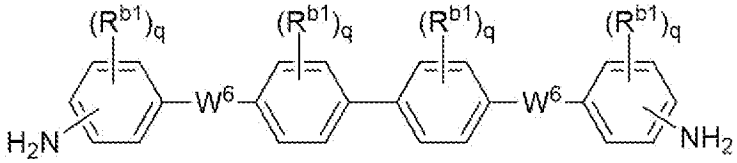
(B1-3)



(B1-4)



(B1-5)



(B1-6)

式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－６）中のＲ^{b1}及びｑは、式（Ｂ１）中のＲ^{b1}及びｑと同じに定義され、Ｗ^{1}～Ｗ^{6}は、互いに独立に、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ^{c}）－及び－ＣＯＮＨ－からなる群から選択される２価の連結基を表し、Ｒ^{c}は水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の一価の炭化水素基を表す。なお、式（Ｂ１－４）において式（Ｂ１－３）と

重複するものは式（Ｂ１－３）の化合物として扱う。以下、式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－６）に由来する構成単位を、それぞれ構成単位（Ｂ１－１）～構成単位（Ｂ１－６）と称することがある。

[0115] 式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－６）中のR^{b1}及びｑとしては、式（Ｂ１）中のR^{b1}及びｑとして例示したものと同じ態様が例示され、好適な態様も同じである。

[0116] 式（Ｂ１－１）～式（Ｂ１－６）中のW^1～W^6は、互いに独立に、－Ｏ－、$-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-C(CH_3)_2-$、$-C(CF_3)_2-$、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－、$-SO_2-$、－Ｓ－、－ＣＯ－又は－ＣＯＮＨ－であることが好ましい。式（Ｂ１－１）中のW^1は、好ましくは－Ｏ－、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-SO_2-$、－Ｓ－又は－ＣＯ－である。式（Ｂ１－２）、式（Ｂ１－４）及び式（Ｂ１－６）中のW^2、W^4及びW^6は、それぞれ好ましくは－Ｏ－である。式（Ｂ１－３）中のW^3は、好ましくは－Ｏ－、$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-SO_2-$、－ＣＯ－又は－ＣＯＮＨ－であり、式（Ｂ１－５）中のW^5は、好ましくは$-C(CH_3)_2-$、－Ｏ－、$-SO_2-$又は－ＣＯ－である。

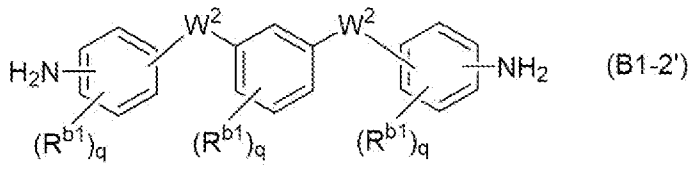
[0117] 本発明の一実施形態において、本発明の積層体中のＰＩ系フィルムが、構成単位（Ｂ）として、式（Ｂ１）中のｍが１又は２であるジアミン由来の構成単位、例えば前記構成単位（Ｂ１－１）及び／又は構成単位（Ｂ１－２）を含むことが好ましい。ｍが２であるジアミン由来の構成単位としては、例えば、前記構成単位（Ｂ１－２）を含むことが好ましい。このような構成単位を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高めることができる。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。さらに、これらの構成単位の含有は、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性の向上にも寄与し得る。

[0118] 本発明の別の実施形態において、本発明の積層体中のＰＩ系フィルムが、構成単位（Ｂ）として、ｍが３又は４であるジアミン由来の構成単位、例えば前記構成単位（Ｂ１－３）～構成単位（Ｂ１－６）を含むことが好ましく

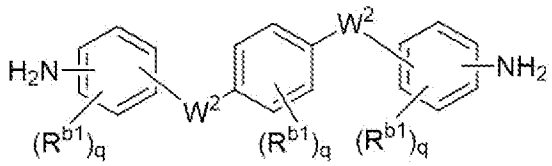
、ｍが３であるジアミン由来の構成単位を含むことがより好ましい。ｍが３であるジアミン由来の構成単位としては、例えば、前記構成単位（Ｂ１－５）を含むことが好ましい。このような構成単位を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高めることができる。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。さらに、これらの構成単位の含有は、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性の向上にも寄与し得る。

[0119] 本発明の一実施形態において、構成単位（Ｂ１）は構成単位（Ｂ１－２）であることが好ましく、構成単位（Ｂ１－２）は、式（Ｂ１－２’）及び／又は式（Ｂ１－２’’）で表される構成単位であることがより好ましい。

[化22]



(B1-2')

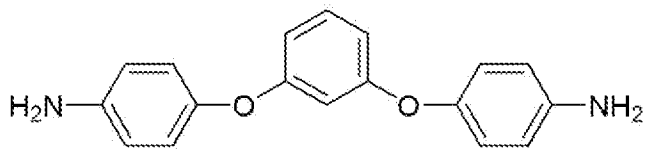


(B1-2'')

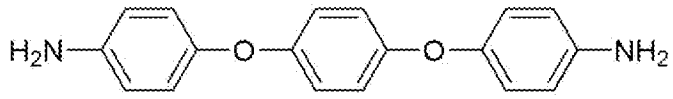
式（Ｂ１－２’）及び式（Ｂ１－２’’）中のＲ^{b1}、Ｗ^{2}、及びｑは、式（Ｂ１－２）中のＲ^{b1}、Ｗ^{2}、及びｑと同じに定義される。

[0120] 本発明の一実施形態において、式（Ｂ１－２’）又は式（Ｂ１－２’’）で表される構成単位は、それぞれ、式（Ｂ１－２’ａ）又は式（Ｂ１－２’’ａ）で表される構成単位であることが好ましい。

[化23]



(B1-2'a)

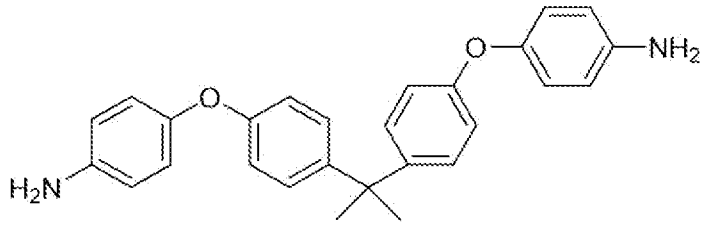


(B1-2"a)

構成単位（Ｂ）として、上記構成単位を含むと、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性を高めることができる。また、ＣＴＥが低減する傾向にあり、積層体の寸法安定性の向上が期待できる。さらに、これらの構成単位の含有は、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性の向上にも寄与し得る。

[0121] 本発明の別の一実施形態において、構成単位（Ｂ１）は構成単位（Ｂ１－５）であることが好ましく、構成単位（Ｂ１－５）は、式（Ｂ１－５ａ）で表される構成単位であることがより好ましい。

[化24]



(B1-5a)

構成単位（Ｂ）として、前記構成単位を含むと、積層体の耐力や誘電特性の向上、ＣＴＥの低減等において有利になる。

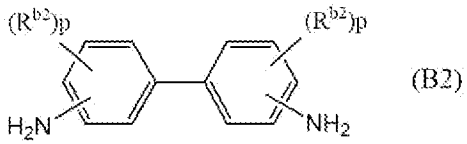
[0122] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂が構成単位（Ｂ１）を含む場合、その含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは３モル％以上、より好ましくは５モル％以上、さらに好ましくは７モル％以上、さらにより好ましくは１０モル％以上であり、例えば２０モル％以上、３０モル％以上、又は４０モル％以上であってもよい。構成単位（Ｂ１）の含有量が上記下限以上であると、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上、ＣＴＥの低減等において有利になる。また、構成単

位（Ｂ１）の総量が高くなると金属層との接着性が高まる傾向にあるため、かかる観点からは、構成単位（Ｂ１）の含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、例えば５０モル％以上、６０モル％以上又は７０モル％以上であってもよい。構成単位（Ｂ１）の含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは９９モル％以下、より好ましくは９５モル％以下、さらに好ましくは９０モル％以下である。

[0123] ＜構成単位（Ｂ２）＞

本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂、好ましくは層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）の少なくとも１層、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）の少なくとも１層に含まれるＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ）として、式（Ｂ２）：

[化25]



(B2)

［式（Ｂ２）中、R^{b2}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｐは０～４の整数を表す］

で表されるビフェニル骨格含有ジアミン由来の構成単位（Ｂ２）（以下、単に、構成単位（Ｂ２）と略すことがある）を含むことが好ましい。構成単位（Ｂ）が前記構成単位（Ｂ２）を含むと、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結晶性が高まる傾向があるため、積層体の耐力、誘電特性、耐水性や乾燥速度の向上、ＣＴＥの低減等において有利になる。

[0124] 式（Ｂ２）において、R^{b2}は、好ましくは互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基若しくはアリール基を表し、より好ましくはハロゲン原子、炭素数１～６のアルキル基、炭

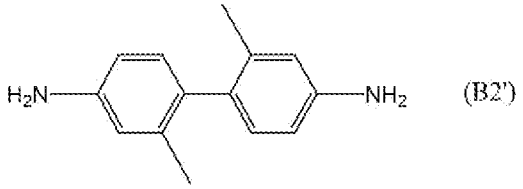
素数１～６のアルコキシ基、又は炭素数６～１２のアリール基を表す。炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、及び炭素数６～１２のアリール基としては、上記に例示したものが挙げられる。R^{b2}に含まれる水素原子は、互いに独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよく、該ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。R^{b2}は互いに独立に、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数１～６のフッ化アルキル基であることが好ましく、さらに金属層等との接着性の観点からは、フッ素を含有しない炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましく、フッ素を含有しない炭素数１～３のアルキル基であることがさらに好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0125] 式（Ｂ２）において、ｐは、互いに独立に、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１である。

[0126] 式（Ｂ２）において、各ベンゼン環に結合する－NH_2基は、各ベンゼン環を結ぶ単結合を基準に、それぞれ、オルト位、メタ位、若しくはパラ位、又は、α位、β位、若しくはγ位のいずれに結合していてもよく、積層体の耐力、誘電特性、耐水性や乾燥速度の向上、ＣＴＥ低減の観点から、好ましくはメタ位若しくはパラ位、又は、β位若しくはγ位、より好ましくはパラ位、又はγ位に結合することができる。

[0127] 本発明の好適な一実施形態において、式（Ｂ２）は、式（Ｂ２’）：

[化26]



で表されることが好ましい。少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層を構成するＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ）として、構成単位（Ｂ２）、特に式（Ｂ２’）で表されるジアミン由来の構成単位を有するＰＩ系樹脂を含むと、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結晶性が高まる傾向が

あるため、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上、ＣＴＥの低減等において有利になる。さらに、比較的低温（例えば３５０℃以下）のイミド化温度においても前記効果が得られるため、金属層との積層構成でＰＩ系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより積層体を製造しても金属層表面の劣化を抑制して、高い耐力を有しながら高周波特性にも優れる積層体を得ることができる。

[0128] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ｂ２）を含む場合、その含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは１モル％以上、より好ましくは５モル％以上、さらに好ましくは１０モル％以上であり、例えば２０モル％以上、３０モル％以上、３０モル％超、４０モル％以上、又は５０モル％以上であってもよい。構成単位（Ｂ２）の含有量が上記下限以上であると、積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上、ＣＴＥの低減等において有利になる。また、構成単位（Ｂ１）は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは９９モル％以下、より好ましくは９５モル％以下、さらに好ましくは９２モル％以下であり、例えば９０モル％以下、８０モル％以下、７０モル％以下、又は６０モル％以下であってもよい。

[0129] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂が構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含む場合、それらの合計含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは４０モル％以上、さらに好ましくは６０モル％以上、特に好ましくは７０モル％以上、特により好ましくは８０モル％以上、特にさらに好ましくは９０モル％以上、特にさらにより好ましくは９５モル％以上であり、好ましくは１００モル％以下である。構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）との合計含有量が前記下限以上であると、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ｂ１）及び構成単位（Ｂ２）を有することにより期待される本発明の上記効果が得られやすくなり、また、該効果をより一層高めることができる。

[0130] また、本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含む場合、その含有量比（モル比、（Ｂ１）：（Ｂ２）

）は、好ましくは９９：１～１：９９、より好ましくは９５：５～５：９５、さらに好ましくは９２：８～８：９２であり、例えば９２：８～２０：８０、又は９０：１０～６０：４０であってもよい。構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）との含有量比が上記範囲であると、ＰＩ系樹脂が構成単位（Ｂ１）及び構成単位（Ｂ２）を有することにより期待される本発明の上記効果が得られやすくなり、また、該効果をより一層高めることができる。

[0131] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂含有層が以下のいずれかの又は複数の構成を含むことが好ましい。

・ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）においてＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ１）及び構成単位（Ｂ２）の少なくとも一方を含む；

・ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）においてＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ１）を含む；

・ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－２）、又は層（ＰＩ－１）～層（ＰＩ－３）においてＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含む。

・ＰＩ系フィルム中の少なくとも１層のＰＩ系樹脂含有層においてＰＩ系樹脂が、構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含む。

[0132] （構成単位（Ｂ３））

本発明の一実施形態において、構成単位（Ｂ）は、構成単位（Ｂ１）及び構成単位（Ｂ２）以外のジアミン由来の構成単位（Ｂ３）（以下、単に構成単位（Ｂ３）と略すことがある）を含んでいてもよい。構成単位（Ｂ３）としては、例えば、式（Ｂ１）中のｍが０であるジアミン由来の構成単位、式（２）中のＸが式（６１）～式（６４）で表されるジアミン由来の構成単位等が挙げられ、これらの中でも、式（２）中のＸが式（７４）で表されるジアミン由来の構成単位（ｐ－フェニレンジアミン由来の構成単位）が好ましい。本明細書において、「構成単位（Ｂ１）及び構成単位（Ｂ２）以外のジアミン由来の構成単位（Ｂ３）」とは、構成単位（Ｂ１）及び構成単位（Ｂ

２）の何れとも異なるジアミン由来の構成単位を意味する。

[0133] 本発明の一実施形態において、構成単位（Ｂ）が構成単位（Ｂ３）を含む場合、構成単位（Ｂ３）の含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは２５モル％以下、より好ましくは２０モル％以下、さらに好ましくは１０モル％以下であり、通常、０．０１モル％以上である。

[0134] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるポリイミド系樹脂は、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるＰＩ系樹脂と同じ樹脂であっても異なる樹脂であってもよい。積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上、ＣＴＥの低減等の観点からは、各層に含まれるＰＩ系樹脂が異なる樹脂であることが好ましい。なお、該異なる樹脂とは、構成単位の種類が異なるものだけでなく、該構成単位の種類が同じであってもその含有量（又は比率）が異なるものも含む意味である。

[0135] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）は、それぞれ少なくとも二種のテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）を有するポリイミド系樹脂を含むことが好ましい。このような実施形態であると、積層体の耐力や誘電特性を向上しやすく、またＣＴＥを低減しやすい。

[0136] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）、又はＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）～（ＰＩ－３）、好ましくはｍＰＩ層及びＴＰＩ層においてＰＩ系樹脂が、構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）と、構成単位（Ｂ）として構成単位（Ｂ１）、好ましくは構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含むことが好ましい。

[0137] 本発明の好適な一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）、好ましくはｍＰＩ層に含まれるＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）から選択される少なくとも２種の構成単位（好ましくは構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）及び／又は構成単位（Ａ３）と）を含み、ＰＩ系樹脂含有

層（ＰＩ－２）、好ましくはＴＰＩ層に含まれるＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ１）及び構成単位（Ａ２）を含み、かつ、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）、好ましくはｍＰＩ層及びＴＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂がそれぞれ構成単位（Ｂ）として構成単位（Ｂ１）、好ましくは構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含む。

[0138] 本発明の好適な一実施形態において、さらにＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）を含む場合、ＰＩ系フィルム（Ｌ）を構成するＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）、好ましくはｍＰＩ層に含まれるＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）から選択される少なくとも２種の構成単位（好ましくは構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）及び／又は構成単位（Ａ３）と）を含み、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）、好ましくはＴＰＩ層に含まれるＰＩ系樹脂が構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ１）及び構成単位（Ａ２）を含み、かつ、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）～（ＰＩ－３）、好ましくはｍＰＩ層及びＴＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂がそれぞれ構成単位（Ｂ）として構成単位（Ｂ１）、好ましくは構成単位（Ｂ１）と構成単位（Ｂ２）とを含む。

[0139] ｍＰＩ層、ＴＰＩ層、層（ＰＩ－１）、層（ＰＩ－２）及び任意に層（ＰＩ－３）が、それぞれ、上記構成単位を組み合わせて含んで構成されると、各層のＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結晶性を高める傾向がある。さらに、隣接する２つの層間の相互作用を高めることができる。そのため、ＰＩ系樹脂が各構成単位を有することにより期待される本発明の上記各効果が得られやすくなり、また、該効果をより一層高めることができる。

[0140] ＜層（ＰＩ－１）＞

本発明の一実施形態において、層（ＰＩ－１）を構成するＰＩ系樹脂は、構成単位（Ａ）として、構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）を含み、好ましくは構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び構成単位（Ａ３）

から選択される少なくとも２種の構成単位を含み、より好ましくは、構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）及び／又は構成単位（Ａ３）とを含む。層（ＰＩ－１）がこれらの構成単位を含む場合、構成単位（Ａ１）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは３５モル％以上、特に好ましくは４０モル％以上であり、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７５モル％以下、さらに好ましくは７０モル％以下、特に好ましくは６５モル％以下である。構成単位（Ａ２）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは３５モル％以上、特に好ましくは４０モル％以上であり、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７５モル％以下、さらに好ましくは７０モル％以下、特に好ましくは６５モル％以下である。また、構成単位（Ａ３）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは３モル％以上、より好ましくは５モル％以上、さらに好ましくは７モル％以上、さらにより好ましくは１０モル％以上であり、例えば、２０モル％以上、３０モル％以上、又は４０モル％以上であってもよく、好ましくは７５モル％以下、より好ましくは７０モル％以下、さらに好ましくは６５モル％以下、特に好ましくは６０モル％以下である。また、別の実施形態では、構成単位（Ａ３）の含有量は、好ましくは５０モル％以下、より好ましくは４５モル％以下、さらに好ましくは３５モル％以下、さらにより好ましくは２５モル％以下、特に好ましくは１５モル％以下、特により好ましくは５モル％以下、特にさらに好ましくは１モル％以下であり、下限は０モル％であってよい。

構成単位（Ａ１）、構成単位（Ａ２）及び／又は構成単位（Ａ３）の含有量がそれぞれ上記範囲にあると、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結晶性を高める傾向がある。そのため、耐力、誘電特性や熱物性に優れた積層体を得ることができる。さらに、積層体は優れた耐水性や乾燥速度を有し得る。

[0141] 一方、本発明の別の一実施形態において、層（ＰＩ－１）を構成するＰＩ系樹脂における構成単位（Ａ２）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは３０モル％未満、より好ましくは２５モル％以下、さらに好ましくは２０モル％以下、特に好ましくは１０モル％以下である。本発明の一実施形態においては、層（ＰＩ－１）は構成単位（Ａ２）を実質的に含まなくてもよく、構成単位（Ａ２）の含有量の下限は０モル％であり得る。

[0142] 本発明の一実施形態において、層（ＰＩ－１）を構成するＰＩ系樹脂は、構成単位（Ｂ）として、構成単位（Ｂ１）を含むことが好ましい。構成単位（Ｂ１）としては、構成単位（Ｂ１－２）及び構成単位（Ｂ１－５）を含むことが好ましく、構成単位（Ｂ１－２）を含むことがより好ましく、（Ｂ１－２’’）を含むことがさらに好ましい。層（ＰＩ－１）を構成するＰＩ系樹脂における構成単位（Ｂ１）の含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは３モル％以上、より好ましくは５モル％以上、さらに好ましくは７モル％以上、さらにより好ましくは１０モル％以上であり、例えば２０モル％以上、３０モル％以上、又は４０モル％以上であってもよく、また好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７５モル％以下、さらに好ましくは７０モル％以下、特に好ましくは６５モル％以下である。また、層（ＰＩ－１）を構成するＰＩ系樹脂は、構成単位（Ｂ）として、構成単位（Ｂ２）をさらに含むことが好ましく、その含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは２０モル％以上、さらに好ましくは３０モル％以上又は３０モル％超、さらにより好ましくは３５モル％以上、特に好ましくは４０モル％以上であり、好ましくは９９モル％以下、より好ましくは９５モル％以下、さらに好ましくは９２モル％以下であり、例えば９０モル％以下、８０モル％以下、７０モル％以下、又は６０モル％以下であってもよい。

構成単位（Ｂ１）及び／又は構成単位（Ｂ２）の含有量がそれぞれ上記範囲にあると、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結

晶性を高める傾向がある。これにより、層（ＰＩ－１）の機械物性の向上やＤｆの低減が可能であり、さらにＣＴＥも効果的に低減することができるため、優れた耐力、誘電特性や熱物性を有する積層体を得ることができる。さらに、積層体は優れた耐水性や乾燥速度を有し得る。

[0143] ＜層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）＞

本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムは、層（ＰＩ－２）を含み、さらに層（ＰＩ－３）を含むことができる。層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）を構成するＰＩ系樹脂は、それぞれ、構成単位（Ａ）として構成単位（Ａ１）を含み、好ましくは構成単位（Ａ１）と構成単位（Ａ２）とを含む。これらの構成単位を含む場合、構成単位（Ａ１）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは１５モル％以上、さらに好ましくは２０モル％以上であり、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７０モル％以下、さらに好ましくは６０モル％以下である。また、構成単位（Ａ２）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは４０モル％以上、さらにより好ましくは５０モル％以上、特に好ましくは６０モル％以上であり、好ましくは９０モル％以下、より好ましくは８５モル％以下、さらに好ましくは８０モル％以下、さらにより好ましくは７５モル％以下である。

構成単位（Ａ１）及び／又は構成単位（Ａ２）の含有量がそれぞれ上記範囲にあると、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結晶性を高める傾向がある。これにより、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）の機械物性の向上やＤｆの低減が可能であり、さらにＣＴＥも効果的に低減することができるため、優れた耐力、誘電特性や熱物性を有する積層体を得ることができる。また、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性の向上効果を期待できる。さらに、積層体は優れた耐水性や乾燥速度を有し得る。

[0144] 本発明の一実施態様において、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）を構成

するＰＩ系樹脂中の構成単位（Ａ３）の含有量は、構成単位（Ａ）の総量に対して、好ましくは１０モル％以下、より好ましくは８モル％以下、さらに好ましくは５モル％以下、特に好ましくは３モル％以下である。本発明の一実施形態においては、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）は構成単位（Ａ３）を実質的に含まなくてもよく、構成単位（Ａ３）の含有量の下限は０モル％であり得る。

[0145] 本発明の一実施形態において、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）を構成するＰＩ系樹脂は、構成単位（Ｂ）として、構成単位（Ｂ１）を含むことが好ましい。構成単位（Ｂ１）としては、構成単位（Ｂ１－２）を含むことが好ましく、ＰＩ系樹脂の柔軟性を高める構成単位（Ｂ１－２’）を含むことがより好ましい。これらの層を構成するＰＩ系樹脂における構成単位（Ｂ１）の含有量は、構成単位（Ｂ）の総量に対して、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは３５モル％以上、特に好ましくは４０モル％以上であり、好ましくは９９モル％以下、より好ましくは９５モル％以下であり、さらに好ましくは９２モル％以下であり、例えば９０モル％以下、８０モル％以下、７０モル％以下、又は６０モル％以下であってもよい。また、構成単位（Ｂ）として、構成単位（Ｂ２）をさらに含むことが好ましく、その含有量は、好ましくは１モル％以上、より好ましくは５モル％以上、さらに好ましくは１０モル％以上であり、例えば２０モル％以上、３０モル％以上、３０モル％超、又は４０モル％以上であってもよく、また好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７０モル％以下、さらに好ましくは６５モル％以下、特に好ましくは６０モル％以下である。

層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）を構成するＰＩ系樹脂において、構成単位（Ｂ１）及び／又は構成単位（Ｂ２）の含有量がそれぞれ上記範囲にあると、ＰＩ系樹脂が剛直すぎず、ある程度自由度がある柔軟な構造となり得るため、イミド化時の加熱により分岐構造を形成しやすく、また、結晶性を高める傾向がある。これにより、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）の機械物性の向上やＤｆの低減が可能であり、ＣＴＥも効果的に低減しうるのでよ

り一層優れた耐力、誘電特性や熱物性を有する積層体を得ることができる。また、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性の向上効果を期待できる。さらに、積層体は優れた耐水性や乾燥速度を有し得る。

[0146] 上記構成単位（Ａ）及び／又は構成単位（Ｂ）を含んで構成されるＰＩ系樹脂の各種物性（分子量、ガラス転移温度など）は、ＰＩ系フィルムにおける各ＰＩ系樹脂含有層の役割や用途等に応じて、例えば以下の好適な範囲等に基づき適宜決定すればよい。

[0147] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムを構成するＰＩ系樹脂は、例えば上記の含ハロゲン原子置換基等によって導入することができる、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子を含有していてもよい。ＰＩ系樹脂がフッ素原子を含有する場合、得られるＰＩ系フィルムの比誘電率を低減しやすく、積層体の誘電特性の向上につながる。ＰＩ系樹脂にフッ素原子を含有させるために好ましい含フッ素置換基としては、例えばフルオロ基及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

また、本発明の別の一実施形態において、ＰＩ系樹脂は、ＰＩ系フィルムの金属層に対する接着性を高める観点からは、フッ素原子を含有していないことが好ましい。このため、例えば、金属層に接するＰＩ系樹脂含有層、好ましくはＴＰＩ層、特にＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）を構成するＰＩ系樹脂は、フッ素原子を含有していないことが好ましい。また、ＰＩ系樹脂がフッ素を含有すると分子鎖間の相互作用を弱める傾向があるため、ＰＩ系樹脂がフッ素原子を含有していない場合、ＰＩ系フィルムのＤｆが低減される傾向がある。

[0148] ＰＩ系樹脂がハロゲン原子を含有する場合、ＰＩ系樹脂におけるハロゲン原子、特にフッ素原子の含有量は、ＰＩ系樹脂の質量を基準として、好ましくは０．１～３５質量％、より好ましくは０．１～３０質量％、さらに好ましくは０．１～２０質量％、特に好ましくは０．１～１０質量％である。ハロゲン原子の含有量が前記下限以上であると、得られるＰＩ系フィルムの耐熱性及び誘電特性が高まりやすく、積層体の誘電特性や熱物性の向上につな

がる。ハロゲン原子の含有量が前記上限以下であると、コスト面で有利であり、ＣＴＥを低減しやすく、またＰＩ系樹脂の合成が容易となる。

[0149] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂のイミド化率は、好ましくは９０％以上、より好ましくは９３％以上、さらに好ましくは９５％以上であり、通常１００％以下である。積層体の耐力、耐水性、乾燥速度、誘電特性や熱物性の向上の観点から、イミド化率が前記下限以上であることが好ましい。イミド化率は、ＰＩ系樹脂中のテトラカルボン酸化合物に由来する構成単位のモル量の２倍の値に対する、ＰＩ系樹脂中のイミド結合のモル量の割合を示す。なお、ＰＩ系樹脂がトリカルボン酸化合物を含む場合には、ＰＩ系樹脂中のテトラカルボン酸化合物に由来する構成単位のモル量の２倍の値と、トリカルボン酸化合物に由来する構成単位のモル量との合計に対する、ＰＩ系樹脂中のイミド結合のモル量の割合を示す。また、イミド化率は、ＩＲ法、ＮＭＲ法などにより求めることができる。

[0150] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、積層体の耐力を高める観点から、好ましくは５０００以上、より好ましくは１００００以上、さらに好ましくは１５０００以上、特に好ましくは２００００以上である。また、ワニスの製造容易性や製膜性の観点から、好ましくは１２０００００以下、より好ましくは１０００００以下、さらに好ましくは８００００以下、特に好ましくは７００００以下である。例えば、ｍＰＩ層、特に、ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）のＭｗは、好ましくは５０００～８０００００であり、より好ましくは１００００～７０００００である。また、ＴＰＩ層、特にＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）のＭｗは、それぞれ、好ましくは１００００～１０００００であり、より好ましくは２００００～９００００である。

[0151] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、積層体の耐力や、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性の観点から、好ましくは１．１以上、より好ましく

は１．３以上、さらに好ましくは１．５以上、特に好ましくは１．７以上であり、好ましくは１５以下、より好ましくは１２以下、さらに好ましくは１１以下、特に好ましくは１０以下である。例えば、ｍＰＩ層、特に、ＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－１）のＭｗ／Ｍｎは、好ましくは１．１～１５であり、より好ましくは１．５～１０である。また、ＴＰＩ層、特にＰＩ系フィルム中の層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）のＭｗ／Ｍｎは、それぞれ、好ましくは１．１～１５であり、より好ましくは１．５～１０である。なお、Ｍｗ及びＭｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと記載することがある）測定を行い、標準ポリスチレン換算により求めることができる。

[0152] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂のＴｇは、得られる積層体の耐力の向上やＤｆの低減の観点から、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３３０℃以下、さらに好ましくは３１０℃以下、特に好ましくは３００℃以下である。また、ＰＩ系樹脂のＴｇは、積層体の耐力を高める観点、Ｄｆの低減や熱物性の向上の観点から、好ましくは２００℃以上、より好ましくは２０５℃以上、さらに好ましくは２１０℃以上、特に好ましくは２２０℃以上である。ＰＩ系樹脂含有層としてｍＰＩ層とＴＰＩ層を含む場合、ｍＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂のＴｇは、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３３０℃以下、さらに好ましくは３１０℃以下、特に好ましくは２９５℃以下であり、好ましくは２２０℃以上、より好ましくは２３０℃以上、さらに好ましくは２５０℃以上、さらにより好ましくは２６０℃以上、特に好ましくは２７０℃以上である。ｍＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂のＴｇが上記範囲であると、積層体の耐力を高めることができ、また誘電特性や熱物性を高めることができる。ＴＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂のＴｇは、好ましくは３１０℃以下、より好ましくは３００℃以下、さらに好ましくは２９０℃以下、さらにより好ましくは２７０℃以下、特に好ましくは２５０℃以下であり、好ましくは２００℃以上、より好ましくは２１０℃以上、さらに好ましくは２２０℃以上、特に好ましくは２３０℃以上である。ＴＰＩ層を構成す

るＰＩ系樹脂のＴｇが上記範囲であると、積層体の耐力を高めることができ、またＤｆの低減や熱物性の向上の他、ＰＩ系フィルムと金属層との接着性を高めることができる。ＰＩ系樹脂のＴｇは、動的粘弾性測定により測定できる。例えば、動的粘弾性測定装置を用いて得られる、貯蔵弾性率（Ｓｔｏｒａｇｅ　ｍｏｄｕｌｕｓ、Ｅ’）と損失弾性率（Ｌｏｓｓ　ｍｏｄｕｌｕｓ、Ｅ”）の値の比であるｔａｎδ曲線のピークに基づき算出できる。

[0153] ＰＩ系樹脂含有層としてｍＰＩ層とＴＰＩ層を含む一実施形態において、ｍＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂のＴｇが、上記範囲内、好ましくは２５０～３３０℃であり、またＴＰＩ層を構成するＰＩ系樹脂のＴｇが、上記範囲内、好ましくは２２０～３００℃であると、各ＰＩ系樹脂は、回転運動の抑制された好ましい高次構造を形成しやすい傾向がある。このため、当該実施形態にある場合、配向性が維持された高次構造を有するＰＩ系樹脂によって各ＰＩ系樹脂含有層を形成することができ、得られる積層体の変形に対する強度の向上に寄与すると考えられる。また、各ＰＩ系樹脂中の極性基の回転が抑制され、電気エネルギーが熱運動として失われることが低減されると推定されるゆえに、Ｔｇが上記範囲内にあるＰＩ系樹脂を用いることにより、Ｄｆが低いＰＩ系フィルムが得られると考えられる。さらに、このようなＰＩ系樹脂を用いることにより、イミド化温度が例えば３５０℃以下の低温であっても、得られる積層体の耐力や誘電特性を高めることができるため、金属層（銅層）との積層構成でＰＩ系樹脂前駆体塗膜を熱イミド化することにより積層体を製造しても金属層表面の劣化を抑制でき、高い耐力を有しながら高周波特性にも優れる積層体を得ることができる。

[0154] 本発明の一実施形態において、積層体中のＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂、好ましくはポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるＰＩ系樹脂、ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるＰＩ系樹脂、及びポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－３）に含まれるＰＩ系樹脂は、それぞれ、４０℃における貯蔵弾性率が、１．０×10^{9}Ｐａ以上であることが好ましい。ＰＩ系樹脂の貯蔵弾性率が前記範囲であると、積層体の耐力を高めやすい。

この理由は定かではないが、ＰＩ系フィルムと金属層の界面の凹凸に影響され、ＰＩ系樹脂が強度の向上しやすい結晶性や配向性を有しやすく、耐力が向上しやすいためである考えられる。なお、層（ＰＩ－１）、層（ＰＩ－２）及び層（ＰＩ－３）に含まれるポリイミド系樹脂の４０℃における貯蔵弾性率の好適な範囲は、それぞれ、後述のＥ’１、Ｅ’２及びＥ’３の範囲から適宜選択できる。

[0155] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系フィルムは、式（Ｘ）及び（Ｙ）：

０．８≦Ｅ’１／Ｅ’２≦４．５　　（Ｘ）

０．８≦Ｅ’１／Ｅ’３≦４．５　　（Ｙ）

［式中、Ｅ’１は、前記ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるＰＩ系樹脂の４０℃における貯蔵弾性率を示し、Ｅ’２は、前記ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるＰＩ系樹脂の４０℃における貯蔵弾性率を示し、Ｅ’３は、前記ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）に含まれるＰＩ系樹脂の４０℃における貯蔵弾性率を示す］

の関係を満たすことが好ましい。本発明の積層フィルムが式（Ｘ）及び式（Ｙ）を満たすと、積層体の耐力を高めやすい。この理由は定かではないが、積層体の、特に厚み方向にかかる力を緩和しやすいためであると考えられる。さらに、積層体の耐水性や乾燥速度も高めやすい。

[0156] 式（Ｘ）中のＥ’１／Ｅ’２及び式（Ｙ）中のＥ’１／Ｅ’３は、それぞれ、好ましくは０．９０以上、より好ましくは０．９５以上、さらに好ましくは０．９８以上、特に好ましくは１．００以上であり、好ましくは４．００以下、より好ましくは３．５０以下、さらに好ましくは３．００以下、さらにより好ましくは２．５０以下、特に好ましくは２．００以下、特により好ましくは１．５０以下である。Ｅ’１／Ｅ’２及びＥ’１／Ｅ’３が前記範囲であると、積層体の耐力、さらに耐水性や乾燥速度を向上しやすい。なお、Ｅ’１／Ｅ’２及びＥ’１／Ｅ’３は、同じ値であっても異なる値であってもよい。

[0157] 本発明の一実施形態において、式（Ｘ）及び式（Ｙ）中のＥ’１は、限定

されないが、好ましくは１．０×１０^{9}Ｐａ以上、より好ましくは１．５×１０^{9}Ｐａ以上、さらに好ましくは２．０×１０^{9}Ｐａ以上であり、好ましくは１．０×１０^{11}Ｐａ以下、より好ましくは５．０×１０^{10}Ｐａ以下、さらに好ましくは１．０×１０^{10}Ｐａ以下、さらにより好ましくは８．０×１０^{9}Ｐａ以下、特に好ましくは５．０×１０^{9}Ｐａ以下又は３．５×１０^{9}Ｐａ以下である。Ｅ’１が前記範囲であると、積層体の耐力を向上しやすい。

[0158] 本発明の一実施形態において、式（Ｘ）中のＥ’２及び式（Ｙ）中のＥ’３は、限定されないが、それぞれ、好ましくは１．０×１０^{9}Ｐａ以上、より好ましくは１．５×１０^{9}Ｐａ以上、さらに好ましくは２．０×１０^{9}Ｐａ以上であり、好ましくは５．０×１０^{10}Ｐａ以下、より好ましくは１．０×１０^{10}Ｐａ以下、さらに好ましくは８．０×１０^{9}Ｐａ以下、さらにより好ましくは５．０×１０^{9}Ｐａ以下又は３．５×１０^{9}Ｐａ以下である。Ｅ’２及び／又はＥ’３が前記範囲であると、積層体の耐力、さらには耐水性や乾燥速度を向上しやすい。なお、Ｅ’２及びＥ’３は同じ値であっても異なる値であってもよい。

[0159] 本発明の一実施形態において、積層体中のＰＩ系フィルムに含まれるＰＩ系樹脂、好ましくはＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるＰＩ系樹脂、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるＰＩ系樹脂、及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）に含まれるＰＩ系樹脂は、それぞれ、３００℃における貯蔵弾性率が１．０×１０^{8}Ｐａ以上、又は１．０×１０^{8}Ｐａ未満であってもよく、積層体の耐力を高める観点から、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるＰＩ系樹脂の３００℃における貯蔵弾性率（Ｅ’１ａということがある）は、限定されないが、好ましくは１．０×１０^{8}Ｐａ以上、より好ましくは１．５×１０^{8}Ｐａ以上、さらに好ましくは２．０×１０^{8}Ｐａ以上であり、例えば２．５×１０^{8}Ｐａ以上であってもよい。Ｅ’１ａは、好ましくは１．０×１０^{10}Ｐａ以下、より好ましくは５．０×１０^{9}Ｐａ以下、さらに好ましくは１．０×１０^{9}Ｐａ以下、さらにより好ましくは８．０×１０^{8}Ｐａ以下、特に好ましくは５．０×１０^{8}Ｐａ以下であり、例えば４．０×１０^{8}Ｐａ

以下であってもよい。E’１ａが前記範囲であると、積層フィルムの耐力を向上しやすい。

[0160] 本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるＰＩ系樹脂の３００℃における貯蔵弾性率（E’２ａということがある）、及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）に含まれるＰＩ系樹脂の３００℃における貯蔵弾性率（E’３ａということがある）は、限定されないが、それぞれ、好ましくは１．０×10^8Ｐａ未満、より好ましくは８．０×10^7Ｐａ以下、さらに好ましくは５．０×10^7Ｐａ以下、さらにより好ましくは３．０×10^7Ｐａ以下、特に好ましくは２．０×10^7Ｐａ以下であり、好ましくは１．０×10^6Ｐａ以上、より好ましくは５．０×10^6Ｐａ以上、さらに好ましくは１．０×10^7Ｐａ以上である。E’２ａ及び／又はE’３ａが前記範囲であると、積層体の耐力、さらには耐水性や乾燥速度を向上しやすい。なお、E’２ａとE’３ａは、同じ値であっても異なる値であってもよい。

[0161] 各ＰＩ系樹脂含有層に含まれるＰＩ系樹脂の貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置を用いて、例えば、室温（例えば２５℃）から３４２℃までの昇温速度５℃／分の条件下で測定できる。ＰＩ系樹脂の貯蔵弾性率は、ＰＩ系樹脂からなるＰＩ系樹脂フィルムを用いて測定してもよく、例えば実施例に記載の方法により測定できる。

[0162] E’１／E’２やE’１／E’３は、それぞれ、各ＰＩ系樹脂含有層に含まれるＰＩ系樹脂を構成する構成単位の種類及びそれらの構成、ＰＩ系樹脂の分子量、積層フィルムにおける各ＰＩ系樹脂含有層の構成及びその組み合わせなどを適宜調整することによって制御し得る。例えば、前述の積層体の耐力、耐水性、乾燥速度や誘電特性の向上等に有利な好ましい態様、例えば、前述の好ましいＰＩ系樹脂の構成単位及びその含有量などに基づいて、E’１／E’２を式（Ｘ）の範囲に、E’１／E’３を式（Ｙ）の範囲に適宜調整できる。

[0163] ＰＩ系樹脂のＴｇ及び貯蔵弾性率は、ＰＩ系樹脂を構成する構成単位の種

類やそれらの構成、ＰＩ系樹脂の分子量や製造方法、特にイミド化条件等を、適宜調整することによって調整し得、例えば本明細書内に好ましい態様として記載されている範囲内に調整することによって、上記範囲内に調整し得る。

[0164] ＜添加剤＞

本発明の一実施形態において、樹脂フィルム中の樹脂の含有量は、樹脂フィルムの質量に対して、好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、特に好ましくは９０質量％以上である。また、樹脂の含有量の上限は特に制限されず、樹脂フィルムの質量に対して、例えば１００質量％以下、９９質量％以下、又は９５質量％以下であってもよい。本発明の好適な実施形態では、ＰＩ系フィルムを構成する各ＰＩ系樹脂含有層中のＰＩ系樹脂の含有量は、それぞれ、該ＰＩ系樹脂含有層の質量に対して、好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、特に好ましくは９０質量％以上であり、例えば１００質量％以下、９９質量％以下、又は９５質量％以下であってもよい。樹脂の含有量が上記範囲であると、耐力、誘電特性や熱物性の向上した積層体を得ることができる。

[0165] 本発明における樹脂フィルム、好ましくはＰＩ系フィルムを構成する各ＰＩ系樹脂含有層は、必要に応じて、フィラーを含むことができる。フィラーとしては、シリカ、アルミナ等の金属酸化物粒子、炭酸カルシウム等の無機塩、フッ素樹脂、シクロオレフィンポリマー等のポリマー粒子等が挙げられる。フィラーは単独又は２種以上を組合せて使用することができる。フィラーを含む場合、その含有量は、樹脂フィルム、好ましくはＰＩ系フィルムを構成する各ＰＩ系樹脂含有層の質量に対して、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下であり、好ましくは０．０１質量％以上である。

[0166] また、本発明の一実施形態において、本発明における樹脂フィルム、好ましくはＰＩ系フィルムを構成する各ＰＩ系樹脂含有層は、それぞれ必要に応

じて、添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば酸化防止剤、難燃剤、架橋剤、界面活性剤、相溶化剤、イミド化触媒、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料などが挙げられる。添加剤は単独又は二種以上組合せて使用できる。各種添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択でき、各種添加剤を含む場合、その合計含有量は、樹脂フィルム、好ましくはＰＩ系フィルムを構成する各ＰＩ系樹脂含有層の質量に対して、好ましくは７質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは４質量％以下、特に好ましくは１質量％以下であり、好ましくは０．００１質量％以上である。

[0167] ＜樹脂フィルムの物性＞

プリント回路には、伝送損失が小さくなることが求められる。伝送損失は、誘電体で生じる電界によって発生する損失である誘電損失と、導体を流れる電流に起因して発生する損失である導体損失との和で表される。そして、誘電損失は、近似的に式（ｉ）で表される指標Ｅに比例することが知られている。

$$E = Df \times (Dk)^{1/2} \quad (i)$$

［式（ｉ）中、Ｄｆは誘電正接を表し、Ｄｋは比誘電率を表す］

５Ｇ等の高速通信用ＦＰＣで用いられる高周波数域では、誘電損失が大きくなる傾向にあるため、前記指標Ｅの値が小さく、誘電損失を抑制できる材料が特に求められている。

一方、高周波信号は導体のごく表面に電流が集中する。したがって、導体損失は接する誘電体の誘電特性に関連し、近似的に$(Dk)^{1/2}$に比例することが知られている。

[0168] 本発明の積層体中の樹脂フィルムは、Ｄｆ及びＤｋが小さく、誘電損失の指標Ｅ及び導体損失も小さくなるため、本発明の積層体を含む回路では伝送損失が低減できる。そのため、本発明の積層体は、優れた誘電特性を維持しつつ（特に低いＤｆを維持しつつ）、高い耐力を発現できる。

[0169] 本発明の一実施形態において、積層体中の樹脂フィルムの１０ＧＨｚにお

ける誘電損失の指標Ｅは、好ましくは０．００８０以下、より好ましくは０．００７５以下、さらに好ましくは０．００７０以下、さらにより好ましくは０．００６５以下、特に好ましくは０．００６０以下、特により好ましくは０．００５９以下、特にさらに好ましくは０．００５６以下であり、例えば０．００５３以下、０．００５２以下、０．００５１以下、０．００５０以下、又は０．００４９以下であってもよい。前記指標Ｅが小さければ小さいほど、積層体を含んでなる電子回路の伝送損失は低くなるため、前記指標Ｅの下限は特に制限されず、例えば０以上であってよい。

[0170] 本発明の一実施形態において、積層体中の樹脂フィルムの１０ＧＨｚにおけるＤｆは、積層体を電子回路に組み込んだ際に該電子回路の伝送損失を低減する観点から、好ましくは０．００４０以下、より好ましくは０．００３５以下、さらに好ましくは０．００３４以下、さらにより好ましくは０．００３３以下、特に好ましくは０．００３２以下、特により好ましくは０．００３１以下、特にさらに好ましくは０．００３０以下であり、例えば０．００２９以下、０．００２８以下、又は０．００２７以下であってもよい。前記Ｄｆが小さければ小さいほど、積層体を含んでなる電子回路の伝送損失は低くなるため、前記Ｄｆの下限は特に制限されず、例えば０以上であってよい。

[0171] 本発明の一実施形態において、積層体中の樹脂フィルムの１０ＧＨｚにおけるＤｋは、好ましくは３．５００以下、より好ましくは３．４５０以下、さらに好ましくは３．４００以下である。

[0172] 積層体中の樹脂フィルムのＤｆ及びＤｋは、ベクトルネットワークアナライザ及び共振器を用いて測定でき、例えば実施例に記載の方法で測定できる。

[0173] 本発明の一実施形態において、積層体中の樹脂フィルムの線膨張係数（ＣＴＥ）は、好ましくは４５ｐｐｍ／Ｋ未満、より好ましくは４０ｐｐｍ／Ｋ以下、さらに好ましくは３５ｐｐｍ／Ｋ以下、さらにより好ましくは３０ｐｐｍ／Ｋ以下、特に好ましくは２９ｐｐｍ／Ｋ以下、特により好ましくは２

８ｐｐｍ／Ｋ以下であり、例えば２７ｐｐｍ／Ｋ以下、２６ｐｐｍ／Ｋ以下、２５ｐｐｍ／Ｋ以下、２４ｐｐｍ／Ｋ以下、又は２３ｐｐｍ／Ｋ以下であってもよい。樹脂フィルムのＣＴＥが前記上限以下であると、熱物性に優れ、高い寸法安定性を有することが期待できる。また、樹脂フィルムのＣＴＥは、好ましくは０ｐｐｍ／Ｋ以上、より好ましくは５ｐｐｍ／Ｋ以上、さらに好ましくは８ｐｐｍ／Ｋ以上、特に好ましくは１０ｐｐｍ／Ｋ以上である。樹脂フィルムのＣＴＥが、上記上限下限の範囲にあると、金属層（特に銅層）と樹脂フィルム中のＰＩ系樹脂含有層のＣＴＥが近くなるため、金属層からの樹脂フィルムの剥がれを抑制する効果が得られる。なお、ＣＴＥは、例えば熱機械分析装置（以下、「ＴＭＡ」と記載することがある）により測定でき、実施例に記載の方法により求められる。

[0174] 積層体中の樹脂フィルムの耐水性は、金属層を除去した後の樹脂フィルムを２５℃の純水に２４時間浸漬した後の含水率により評価でき、該含水率は、実施例に記載の方法により測定できる。含水率が低いほど耐水性が高いことを示す。本発明の一実施形態において、樹脂フィルムを２５℃の純水に２４時間浸漬した後の含水率は、好ましくは４％以下、より好ましくは３．８％以下、さらに好ましくは３．５％以下、さらにより好ましくは３．０％以下、特に好ましくは２．５％以下、特により好ましくは２．０％以下、特にさらに好ましくは１．８％以下であり、例えば１．７％以下、１．６％以下、又は１．５％以下であってもよい。前記含水率が前記上限以下であると、エッチング等により積層体から金属層を除去した樹脂フィルム表面が高い耐水性を有することができ、前記エッチングやその後の洗浄工程における含水による誘電特性の悪化も抑制できる。また、理由は定かではないが、前記含水率が前記上限以下であると、積層体の耐力が増加する傾向がある。前記含水率は通常０％以上である。

[0175] 本発明の積層体中の樹脂フィルムの乾燥速度（％／分）は、好ましくは０．３８％／分以上、より好ましくは０．４０％／分以上、さらに好ましくは０．４５％／分以上、さらにより好ましくは０．５０％／分以上、特に好ま

しくは０．５３％／分以上、特により好ましくは０．５７％／分以上、特にさらに好ましくは０．６０％／分以上であり、例えば０．６２％／分以上であってもよい。前記乾燥速度が前記下限以上であると、金属層がエッチングされた樹脂フィルムの表面が優れた乾燥性能を有することができ、ＦＰＣ作製時のエッチングや洗浄工程後の乾燥を迅速に行うことができる。また、前記乾燥速度は通常３％／分以下、好ましくは１％／分以下であってもよい。前記乾燥速度は、金属層を除去した後の樹脂フィルムを２５℃の純水に２４時間浸漬直後の含水率と一定時間加熱乾燥した際の含水率の差を、該加熱乾燥時間で割ることで求められ、例えば実施例に記載の方法により求められる。

[0176] 本発明における樹脂フィルムには、通常工業的に採用されている方法によって、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0177] ＜樹脂フィルムの製造方法＞

本発明における樹脂フィルムの製造方法は、本発明の効果を奏する限り、特に限定されず、その種類に応じて慣用の方法により製造しても市販品を使用してもよい。例えば、キャスト成形、射出成形、熱プレス成形、カレンダー成形、真空成型、圧縮成形及び押出成形等により製造することができ、本発明の好適な実施形態であるＰＩ系フィルムは、後述の通り、ＰＩ系樹脂の構成に応じてそれぞれ適宜選択した、テトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とを反応させてＰＩ系樹脂前駆体を得る工程、及び、得られたＰＩ系樹脂前駆体をイミド化する工程を含む方法により製造することができる。例えば、本発明におけるＰＩ系フィルムの製造方法としては、支持基材に、対応するＰＩ系樹脂前駆体の溶液を塗布し、予備乾燥することにより塗膜を得た後、イミド化を行う方法が挙げられる。イミド化は支持基材を剥離した状態で行ってもよい。本発明の一実施形態では、塗膜全体に溶媒が十分に残存した状態、又は樹脂層間が良く馴染んだ状態でイミド化することにより、積層体の耐力を高めることができる。理由は定かではないが、このような状態で

あると、イミド化時まで樹脂分子の自由度が高くなり、ＰＩ系樹脂含有層の間で樹脂分子の状態が一定となりやすいためと考えられる。

また、例えば可溶性の液晶ポリマーは上記ＰＩ系樹脂と同様、キャスト成形により製造することができ、不溶性の液晶ポリマーやエポキシ樹脂、フッ素系樹脂（例えば、ＰＴＦＥ等）は押出成形（溶融押出等）、圧縮成形及びカレンダー成形等により製造することができる。押出成形で樹脂フィルムを製造する場合には、例えば、ダイのリップ開口量や塗工速度、成形ロールや冷却ロールの表面粗さや冷却プロファイルの変更等の製造条件を調整することにより、表面性状を調整することができる。

[0178] 本発明の好適な実施形態においては、樹脂フィルムがＰＩ系フィルムである場合、その製造方法としては、例えば、支持基材に、対応するＰＩ系樹脂前駆体の溶液を塗布し、予備乾燥することにより単層あるいは多層塗膜を得た後、イミド化を行う方法が挙げられる。イミド化は支持基材を剥離した状態で行ってもよい。

[0179] 支持基材の例としては、金属箔（例えば銅箔）、金属板（例えば銅板等）、ＳＵＳ箔、ＳＵＳベルト等のＳＵＳ板、ガラス基板、本発明における樹脂フィルム以外の他の樹脂フィルム（例えば、ＰＥＴフィルム、ＰＥＮフィルム、ＰＩ系樹脂フィルム、ポリアミド系樹脂フィルム）等が挙げられる。支持基材として金属層（例えば金属箔等）を用いることにより、金属層上に直接樹脂フィルムを形成することもできる。

[0180] 〔積層体の物性〕

本発明の積層体は、前記金属層の樹脂フィルムと接する面において、ＩＳＯ２５１７８に準拠して、特定の条件で測定される最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒが、式（Ｉ）の関係を満たすため、０．２％耐力が高く、変形に対する強さに優れている。また誘電特性にも優れ、優れた耐力と誘電特性とを両立することができる。さらに本発明の積層体は、耐水性に優れるため、エッチング等により金属層が除かれた部分における樹脂フィルム表面からの水の侵入を有効に抑制できる。また、乾燥速度にも

優れるため、水を含んでしまっても加熱により効率的に水を放出しやすい。したがって、本発明の積層体は、プリント回路基板やアンテナ基板に対応可能な基板材料などに好適に利用できる。また、本発明の積層体は、Ｄｆが低いため、高周波信号を伝送する高周波帯域であっても低い伝送損失を実現できる。そのため、特に５Ｇ等の高速通信用途のプリント回路基板やアンテナ基板に対応可能な基板材料として好適である。

[0181] 本発明の積層体は、樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、特定の表面粗さパラメータを有する金属層を積層して得られるものである。樹脂フィルムの少なくとも一方の面に、特定の表面粗さパラメータを有する金属層が直接（接するように）積層されていれば（又は設けられていれば）、さらに機能層等の他の層を含んでいてもよい。例えば、樹脂フィルムの一方の面に金属層が積層されている場合、樹脂フィルムの他方の面、及び／又は、該金属層の樹脂フィルムとは反対の面に他の層を含んでいてもよく、また樹脂フィルムの両面に金属層が積層されている場合、少なくとも一方の金属層の樹脂フィルムとは反対の面に他の層を含んでいてもよい。また、樹脂フィルムが積層フィルムである場合、樹脂フィルム中の各層（好ましくはＰＩ系フィルム中の各ＰＩ系樹脂含有層）の間に他の層を含んでいてもよい。機能層としては、例えば、接着層などが挙げられる。機能層は単独又は二種以上組合せて使用できる。積層体の耐力、耐水性、乾燥速度、耐熱性、寸法安定性、誘電特性や軽量化等の観点からは、積層体は機能層、特に接着層を含まないことが好ましい。

[0182] 本発明の効果を損なわない限り、金属層は樹脂フィルム表面の全体に積層されていても、樹脂フィルム表面に部分的に積層されていてもよい。

[0183] 本発明の一実施形態において、本発明の積層体は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭともいう）により取得した前記積層体の厚み方向の断面画像において、前記樹脂フィルムと前記金属箔層との界面の断面曲線から得られるスキューネスＰｓｋ（単に「Ｐｓｋ」と表記することがある）が－０．０５以上であることが好ましい。該Ｐｓｋが－０．０５以上であると、積層体の耐力、耐

水性や乾燥速度をより向上できる。この理由は定かではないが、厚み方向断面において、界面の凹凸状態により、樹脂フィルム及び金属層それぞれに働く応力集中の状態が異なり、界面において誘発される歪みや発生した内部応力の大きさが異なると考えられ、また界面付近の樹脂層の結晶性や配向性も変化することが予想される。Ｐｓｋが－０．０５以上であると、界面の断面曲線の凸部が尖りやすくなり、凸部間に存在する樹脂量が増えると考えられる。そのため、界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まったり、界面の特に凸部間で発生する内部応力が小さくなりやすく、またもしくは界面付近の樹脂の配向の影響を受け、樹脂フィルム全体の強度が高まり、積層体全体として変形に対する強さが高まると推定される。

[0184] 本発明の積層体において、Ｐｓｋは、好ましくは０以上又は０超、より好ましくは０．０５以上、さらに好ましくは０．１０以上、さらにより好ましくは０．１５以上、特に好ましくは０．２０以上、特により好ましくは０．２５以上、特にさらに好ましくは０．３０以上、極めて好ましくは０．３５以上である。また、Ｐｓｋは、好ましくは５．０以下、より好ましくは３．０以下、さらに好ましくは２．５以下、さらにより好ましくは２．０以下、特に好ましくは１．６以下、特により好ましくは１．５以下、特にさらに好ましくは１．０以下、特にさらにより好ましくは０．８０以下、極めて好ましくは０．６０以下又は０．５０以下である。Ｐｓｋが前記下限以上及び／又は前記上限以下であると、積層体における界面の凹凸構造や樹脂層の結晶性及び／又は配向性が、本発明の効果をより一層発現し得る状態になりやすいため、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度をより向上できる。

[0185] 本発明におけるＰｓｋは、樹脂フィルムと金属層との界面の断面曲線から得られる高さ分布の対称性を示す指標である。Ｐｓｋは、二乗平均平方根高さＰｑの三乗により無次元化した基準長さにおいて得られる断面曲線の高さＺ（ｘ）の三乗平均を示し、下記式：

[数1]

$$\mathrm{Psk} = \frac{1}{\mathrm{Pq}^3}\left[\frac{1}{L_r}\int_0^{L_r} \mathrm{Z}^3(x)\mathrm{d}x\right]$$

$$\mathrm{Pq} = \sqrt{\frac{1}{L_r}\int_0^{L_r} Z^2(x)\mathrm{d}x}$$

［式中、Ｐｓｋはスキューネスを表し、Ｐｑは二乗平均平方根高さを表し、Ｌｒは基準長さを表し、Ｚ（ｘ）は基準長さにおいて得られる任意の位置ｘにおける断面曲線の高さを表す］

で表すことができる。

[0186] Ｐｓｋは、歪度を意味し、断面曲線の高さ分布の対称性、すなわち、平均基準線を基準としたときの凸部と凹部の対称性を表す。Ｐｓｋ＞０のときは、界面の断面曲線の高さ分布が平均基準線に対して下側に偏っていることを意味し、Ｐｓｋ＜０のときは、界面の断面曲線の高さ分布が平均基準線に対して上側に偏っていることを意味し、Ｐｓｋ＝０のときは、界面の断面曲線の高さ分布が平均基準線に対して上下に対称（正規分布）であることを意味する。なお、後述の通り、金属層が下側（ｙ座標の負の側）、樹脂フィルム（樹脂層ともいう）が上側（ｙ座標の正の側）になるように解析を行うため、凸部はｙ軸の正の方向に、すなわち、金属層から樹脂層の方向に突出する部分（金属層上の突出部に相当）を表し、凹部はｙ軸の負の方向に、すなわち、樹脂層から金属層の方向に突出する部分（金属層上の凹部）を表す。

[0187] 本発明の一実施形態において、本発明の積層体は、前記断面曲線から得られる最大山高さＰｐ及び最大谷深さＰｖが、式（ＩＩ）：

｜Ｐｐ－Ｐｖ｜≧１．５ｎｍ （ＩＩ）

の関係式を満たすことが好ましい。式（ＩＩ）を満たすと、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を向上できる。この理由は定かではないが、積層体の界面が式（ＩＩ）を満たす場合、界面の凹凸が基準線に対して歪な表面性状となり得る。従って、界面での応力集中が生じにくく、また成膜時に前記表面性

状の影響を受け、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まっているためであると推定される。さらに式（ＩＩ）を満たすと、樹脂フィルム表面の凹凸性状が水を吸収しにくい凹凸構造をとりやすく、また樹脂層の表面（つまり、積層体時の樹脂フィルム側の界面）付近の結晶性及び／又は配向性が高まりやすくいため、積層体の耐水性や乾燥速度を向上できる。

[0188] 最大山高さＰｐは、前記断面曲線において、平均基準線（ｙ座標＝０の直線）からの高さの最大値を表し、より詳細には、ｙ座標の正に最も大きい凸部の高さを示す。また、最大谷深さＰｖは、前記断面曲線において、平均基準線からの高さの最小値の絶対値を表し、より詳細には、ｙ座標の負に最も大きい凹部の深さを示す。Ｐｐ及びＰｖはそれぞれ、上記のように積層体の断面曲線を作成し、該断面曲線から求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求められる。

[0189] 本発明の一実施形態において、｜Ｐｐ－Ｐｖ｜は、好ましくは３ｎｍ以上、よりこの好ましくは５ｎｍ以上、さらに好ましくは１０ｎｍ以上、さらにより好ましくは３０ｎｍ以上、特に好ましくは５０ｎｍ以上、特により好ましくは７０ｎｍ以上、特にさらに好ましくは８０ｎｍ以上である。また、｜Ｐｐ－Ｐｖ｜は、好ましくは１０００ｎｍ以下、より好ましくは５００ｎｍ以下、さらに好ましくは４００ｎｍ以下、さらにより好ましくは３００ｎｍ以下、特に好ましくは２００ｎｍ以下、特により好ましくは１６３ｎｍ以下又は１６０ｎｍ以下、特にさらに好ましくは１００ｎｍ以下又は８８ｎｍ以下である。｜Ｐｐ－Ｐｖ｜が前記下限以上及び／又は前記上限以下であると、積層体における界面の凹凸構造や樹脂層の結晶性及び／又は配向性が、本発明の効果をより一層発現し得る状態になりやすいため、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度をより向上できる

[0190] 本発明の一実施形態において、Ｐｐは、好ましくは１００ｎｍ以上、より好ましくは２００ｎｍ以上、さらに好ましくは２７５ｎｍ以上、さらにより好ましくは３００ｎｍ以上、特に好ましくは３３０ｎｍ以上であり、好まし

くは１０００ｎｍ以下、より好ましくは９００ｎｍ以下、さらに好ましくは８００ｎｍ以下、さらにより好ましくは７００ｎｍ以下、特に好ましくは６００ｎｍ以下、特により好ましくは５５０ｎｍ以下であり、例えば５００ｎｍ以下、４５０ｎｍ以下又は４００ｎｍ以下であってもよい。Ｐｐが上記の範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0191] 本発明の一実施形態において、Ｐｖは、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは１００ｎｍ以上、さらに好ましくは２００ｎｍ以上、さらにより好ましくは２５０ｎｍ以上であり、好ましくは１０００ｎｍ以下、より好ましくは９００ｎｍ以下、さらに好ましくは８００ｎｍ以下、さらにより好ましくは７００ｎｍ以下、特に好ましくは６５０ｎｍ以下であり、例えば５００ｎｍ以下、４００ｎｍ以下、３５０ｎｍ以下、３００ｎｍ以下又は２７０ｎｍ以下であってもよい。Ｐｖが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0192] 本発明の一実施形態において、本発明の積層体は、樹脂フィルムと金属層との界面の前記断面曲線から得られるスキューネスＰｓｋ及びクルトシスＰｋｕが、式（ＩＩＩ）：

｜Ｐｋｕ／Ｐｓｋ｜≦１００　　式（ＩＩＩ）

の関係式を満たすことが好ましい。式（ＩＩＩ）を満たすと、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を向上できる。この理由は定かではないが、積層体の界面が式（ＩＩＩ）を満たす場合、断面曲線の平均基準線に対する上下対称性が崩れた状態であり、かつ凸部や凹部が尖りすぎない表面性状となり得る。そのため、界面での応力集中が生じにくく、また成膜時に前記表面性状の影響を受け、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まり、積層体全体として変形に対する強さが高まると考えられる。さらに、式（ＩＩＩ）を満たすと、樹脂層表面の凹凸性状が水を吸収しにくい凹凸構造をとりやすくなり、また前述の通り、積層体における界面付近の樹脂層の結晶性及び／又は配向性が高まるため、積層体の耐水性や乾燥速度を向上できると考えられる。

[0193] 式（ＩＩＩ）中のスキューネスＰｓｋは上記に述べた通りである。式（ＩＩＩ）中のクルトシスＰｋｕは、樹脂フィルムと金属層との界面の断面曲線から得られる高さ分布の鋭さを示す指標である。Ｐｋｕは、二乗平均平方根高さＰｑの四乗により無次元化した基準長さにおいて断面曲線Ｚ（ｘ）の四乗平均を示し、下記式：

[数2]

$$\mathrm{Pku} = \frac{1}{\mathrm{Pq}^4}\left[\frac{1}{L_r}\int_0^{L_r} Z^4(x)\mathrm{d}x\right]$$

［式中、Ｐｋｕはクルトシスを表し、Ｐｑは二乗平均平方根高さを表し、Ｌｒは基準長さを表し、Ｚ（ｘ）は基準長さにおいて得られる任意の位置ｘにおける断面曲線の高さを表す］

で表すことができる。なお、Ｐｑは上記に述べた通りである。

[0194] Ｐｋｕは、鋭さの尺度である尖度を意味し、断面曲線の高さ分布の鋭さ（尖り）を表す。Ｐｋｕ＞３のときは、尖った凸部や凹部が多いことを意味し、Ｐｋｕ＜３のときは、先端がつぶれているような凹凸部が多く、表面が比較的平坦な形状であることを意味し、Ｐｋｕ＝３のときは、高さ分布が正規分布であることを意味する。

[0195] ｜Ｐｋｕ／Ｐｓｋ｜は、好ましくは９０以下、より好ましくは７０以下、さらに好ましくは６０以下、さらにより好ましくは５０以下、特に好ましくは４０以下、特により好ましくは３５以下である。また、｜Ｐｋｕ／Ｐｓｋ｜は、好ましくは１．０以上、より好ましくは５．０以上、さらに好ましくは９．０以上、さらにより好ましくは１０．０超以上又は１１．０以上、特に好ましくは１２．０以上、特により好ましくは１５．０以上、特にさらに好ましくは２０．０以上、特にさらにより好ましくは３０．０以上である。｜Ｐｋｕ／Ｐｓｋ｜が前記上限以下及び／又は前記下限以上であると、積層体における界面の凹凸構造や樹脂層の結晶性及び／又は配向性が、本発明の効果をより一層発現し得る状態になりやすいため、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度をより向上できる。

[0196] 本発明の一実施形態において、Ｐｋｕは、好ましくは３．０以上、より好ましくは５．０以上、さらに好ましくは７．０以上であり、例えば９．０以上、１０．０以上又は１１．０以上であってもよい。またＰｋｕは、好ましくは３０以下、より好ましくは２０以下、さらに好ましくは１８以下、さらにより好ましくは１６以下である。Ｐｋｕが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めることができる。

[0197] 本発明の積層体において、樹脂フィルムと金属層との界面の前記断面曲線から得られるから得られる最大高さＰｚは、好ましくは２０００ｎｍ以下、より好ましくは１５００ｎｍ以下、さらに好ましくは１２００ｎｍ以下、さらにより好ましくは１０６０ｎｍ以下であり、例えば１０００ｎｍ以下、９００ｎｍ以下、７００ｎｍ以下であってもよい。最大高さＰｚは、特に限定されないが、３０ｎｍ以上、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは１００ｎｍ以上、さらに好ましくは１５０ｎｍ以上、さらにより好ましくは３００ｎｍ以上、特に好ましくは５５０ｎｍ以上、特により好ましくは６００ｎｍ以上である。最大高さＰｚが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めやすく、さらに積層体を用いたＦＰＣの伝送損失を低減することができる。

[0198] 本発明の積層体において、樹脂フィルムと金属層との界面の前記断面曲線から得られる算術平均高さＰａは、特に限定されないが、好ましくは０．５０ｎｍ以上、より好ましくは１．０ｎｍ以上、さらに好ましくは５．０ｎｍ以上、さらにより好ましくは１０．０ｎｍ、特に好ましくは２０．０ｎｍ以上であり、好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは８０ｎｍ以下、さらに好ましくは６０ｎｍ以下であり、例えば５５ｎｍ以下、４５ｎｍ以下、又は３０ｎｍ以下であってもよい。算術平均高さＰａが前記範囲内であると、積層体の耐力、耐水性や乾燥速度を高めやすく、さらに積層体を用いたＦＰＣの伝送損失を低減することができる。

[0199] 最大高さＰｚは、前記断面曲線における高さの最大値（最も高い点から最も低い点までの距離）を表し、算術平均高さＰａは、前記断面曲線において

、平均基準線からの高低差の平均値を表す。Ｐｚ及びＰａはそれぞれ、上記のように積層体の断面曲線を作成し、該断面曲線から求めることができ、例えば実施例に記載の方法により求められる。

[0200] 本明細書では、樹脂層と金属層との界面の前記断面曲線から得られるＰｓｋ、Ｐｋｕ、Ｐｚ、Ｐａ、Ｐｐ、Ｐｖ、｜Ｐｐ－Ｐｖ｜、｜Ｐｋｕ／Ｐｓｋ｜等を総称して粗度パラメータということがある。

[0201] 上記Ｐｓｋ、Ｐｋｕ、Ｐｚ、Ｐａ、Ｐｐ、及びＰｖは、それぞれ、ＳＥＭにより積層体の厚み方向の断面画像を取得し、該断面画像から樹脂フィルムと金属箔層との界面の断面曲線を作成した際に、該断面曲線から得られるものである。断面曲線は、ＳＥＭ観察を行い積層体の厚み方向断面のＳＥＭ画像を取得した後、得られるＳＥＭ画像の画像処理及び解析を行うことにより取得できる。また、鮮明なＳＥＭ画像を得るために、ＳＥＭ観察サンプルの作製工程において、ＦＩＢ（集束イオンビーム）加工の前処理、ＦＩＢ加工処理、ＳＥＭ観察の前処理を順に行うことが好ましい。以下、断面曲線の取得方法の一例を具体的に説明する。

[0202] （１）ＦＩＢ加工

図２（ａ）に示すように、ＦＩＢ加工の前処理として、積層体の端面をミクロトームで加工し平滑な厚み方向断面を有する試料を作成し、さらにイオンスパッタ装置を用いて、積層体の金属層表面に白金蒸着を行う。次いで、図２（ｂ）に示すように、積層体の金属層表面に対して垂直方向から集束イオンビームを照射し、ミクロトームで加工した端面中央の一部を、金属層表面側から平面視したときにコの字型になるように切り取り、平滑な断面を作り出す。図２（ｃ）に示すように、加工した断面のうち、上述のミクロトーム加工面に平行な面を観察面とする。

[0203] （２）ＳＥＭ観察

ＳＥＭ観察の前処理として、イオンスパッタ装置を用いてＦＩＢ加工面（観察面）側に白金蒸着を行う。次いで、ＦＩＢ加工面において、金属層と樹脂層の界面が、取得する画像に対して水平になるよう角度を調整した上でＳ

ＥＭ観察を実施する。

[0204] （３）画像処理

得られるＳＥＭ画像（断面画像）を、画像処理ソフト（例えばＩｍａｇｅＪ）により、画像取り込み、スムージング処理、コントラスト調整、二値化（白黒の画像化）、ノイズ除去、輪郭抽出の順に画像処理を実施する。画像取り込みでは、金属層上の凸部が上向きになる方向（取得した積層体界面の画像において、金属層が下側、樹脂層側が上側となる方向）で取り込みを行い、コントラスト調整では、低輝度側に存在する樹脂層由来のヒストグラムの高輝度側端部を最小値、高輝度側に存在する金属層由来のヒストグラムの低輝度側端部を最大値としてコントラスト調整を行う。ノイズ除去過程では、ノイズ輝点を除去後、金属層部分及び樹脂層部分からそれぞれ孤立した部分（例えば、上記二値化により、金属層部分が白、樹脂層部分が黒の場合、金属層から孤立し、樹脂層部に存在する白粒部、樹脂層から孤立し、金属層部に存在する黒粒部）を手動で除去する。輪郭抽出過程では、輪郭曲線を作成後、輪郭曲線の座標をｃｓｖ形式で出力する。

[0205] （４）解析

画像処理により得られる輪郭曲線において、輪郭曲線単位をｐｉｘｅｌから距離（ｎｍ）に置き直した後、例えばＥｘｃｅｌにより、傾き補正及び平均補正を順に行い、金属層と樹脂層の界面の断面曲線を得る。なお、金属層側が下側（ｙ軸の負の側）、樹脂層側が上側（ｙ軸の正の側）になるように粗度パラメータを算出する。

例えば、図３は補正前及び各補正後の輪郭曲線を説明するための図であり、補正前の輪郭曲線が７であり、該輪郭曲線７に傾き補正を行った傾き補正後の輪郭曲線が８であり、該輪郭曲線８に、さらに平均補正を行った傾き補正及び平均補正後の輪郭曲線（断面曲線ともいう）が９である。傾き補正は、輪郭曲線の回帰直線の傾きａを算出し、各座標（ｘ，ｙ）においてｙ’＝ｙ－ｘ×ａを求め、（ｘ，ｙ’）として置き直す。また、平均値補正は、全座標のｙ’値を使用して平均値ｂを算出し、各座標（ｘ，ｙ’）においてｙ

’’＝ｙ’－ｂを求め、（ｘ，ｙ’’）と置き直す。ここで、上記解析により得た断面曲線は、ｙ”（ｘ）で表される。

[0206] 得られる断面曲線ｙ”（ｘ）を用いて、下記の式からＰｑ及びＰｓｋを求めることができる。なお、断面曲線、Ｐｑ及びＰｓｋは、例えば実施例に記載の方法により求めることができる。

[数3]

$$\mathrm{Psk} = \frac{1}{\mathrm{Pq}^3}\left[\frac{1}{L}\int_0^L y''^3(x)\mathrm{d}x\right]$$

$$\mathrm{Pq} = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L y''^2(x)\mathrm{d}x}$$

［式中、Ｐｓｋはスキューネスを表し、Ｐｑは二乗平均平方根高さを表し、Ｌは最大ｘ値－最小ｘ値（すなわち、断面曲線の端から端までの距離；基準長さ）を表し、ｙ’’（ｘ）は断面曲線を表す］

[0207] Ｐｓｋ以外の他の粗度パラメータも同様に、断面曲線ｙ”（ｘ）を用いることで算出できる。

[0208] 本発明の一実施形態において、樹脂フィルムがＰＩ系フィルムである場合、本発明の積層体は、比較的低いイミド化温度で成膜可能であり、金属層上でＰＩ系樹脂前駆体塗膜の熱イミド化を行うことによって金属層が銅層（好ましくは銅箔層）である積層体を製造しても、銅層表面の劣化を抑制しながら十分に高い耐力や低いＤｆを実現できる。そのため、本発明の積層体は、接着層がなくても優れた高周波特性を有する。

[0209] 本発明の一実施形態において、本発明の積層体の０．２％耐力は、好ましくは６６ＭＰａ以上、より好ましくは７０ＭＰａ以上、さらに好ましくは７２ＭＰａ以上、さらにより好ましくは７５ＭＰａ以上、特に好ましくは８０ＭＰａ以上、特により好ましくは８５ＭＰａ以上、特にさらに好ましくは８７ＭＰａ以上、極めて好ましくは９０ＭＰａ以上であり、例えば９２ＭＰａ以上又は９５ＭＰａ以上であってもよい。積層体の０．２％耐力が前記下限

以上であると、変形に対する強さに優れ、積層体を含むＦＰＣ等として使用する際の塑性変形に起因した電気的特性の劣化を抑制できる。また、本発明の積層体の０．２％耐力の上限は特に限定されないが、例えば３００ＭＰａ以下、好ましくは１５０ＭＰａ以下である。積層体の０．２％耐力は、温度２５℃、相対湿度５０％、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２０ｍｍ／分の条件で引張試験機を用いて得た応力－歪曲線（以下、Ｓ－Ｓ曲線ともいう）において、歪０における接線を歪方向に０．２％平行移動し、平行移動した直線がＳ－Ｓ曲線と交わる応力値を示す。０．２％耐力は、例えば実施例に記載の方法により求めることができる。

[0210] ［積層体の製造方法］

本発明の積層体の製造方法は、金属層の前記樹脂フィルムと接する面が式（Ｉ）を満たし、樹脂フィルムの少なくとも一方の面に金属層が直接積層可能な方法であれば特に限定されないが、例えばメッキ処理により樹脂フィルム上に金属層を形成する方法；金属層の表面上に、樹脂フィルムを構成する樹脂の溶液又は該樹脂の前駆体の溶液を塗布及び乾燥する製造方法；樹脂フィルムと金属層とを貼り合せる方法などが挙げられる。

[0211] 本発明の一実施形態において、メッキ処理による積層体の製造方法としては、例えば、＜樹脂フィルムの製造方法＞の項に記載のように、キャスト成形や押出成形等によって樹脂フィルムを作製後、該樹脂フィルム表面に金属メッキを行うことにより、樹脂フィルム表面に金属層（金属メッキ層）を設ける方法が挙げられる。金属メッキ層は、積層体の導電性の観点から、銅メッキ層又は銅合金メッキ層が好ましく、銅メッキ層がより好ましい。この場合、支持基材の樹脂フィルムと接する側の表面は、上記「金属表面の表面粗さパラメータ」と同様の表面性状を満たすことが好ましい。樹脂フィルムがＰＩ系フィルムである場合、ＰＩ系樹脂前駆体溶液の支持基材への塗布方法や予備乾燥方法、静置方法及びイミド化の加熱条件等は、後述する金属層を支持基材に用いた時と同様の条件を採用することができる。

本発明の別の一実施形態において、樹脂フィルム表面にエンボス加工、マ

ット加工、ヘアライン加工、ブラスト加工、デスミア処理等を行い、凹凸を付けた後、該樹脂フィルム表面に金属メッキを行い、樹脂フィルム表面に金属層（金属メッキ層）を設けることで積層体を製造することもできる。

[0212] 本発明の好適な実施形態において、樹脂フィルムがＰＩ系フィルムである場合、支持基材として金属層を使用し、金属層の表面上に直接樹脂フィルムを形成する方法としては、例えば金属層の表面上に、対応するＰＩ系樹脂前駆体の溶液を塗布及び予備乾燥して塗膜を得る工程（塗工及び予備乾燥工程ともいう）；得られた塗膜を静置する工程（静置工程ともいう）、並びに塗膜を加熱してＰＩ系樹脂をイミド化する工程（イミド化工程ともいう）を含む方法が挙げられる。なお、前記塗膜はＰＩ系フィルムが単層フィルムである場合は単層塗膜であり、積層フィルムである場合は多層塗膜である。なお、積層体の製造において、静置工程を含んでいなくてもよいが、静置工程を含むと、塗膜全体に溶媒が十分に残存した状態、又は樹脂層間が良く馴染んだ状態となりやすいため、イミド化時まで樹脂分子の自由度が高くなり、ＰＩ系樹脂含有層の間で樹脂分子の状態が一定となりやすい。そのため、積層体の耐力等の機械的強度を向上できる。ＰＩ系フィルムのもう一方の面にも金属層を形成する場合には、熱ラミネートや熱プレスなどの熱圧着により金属層をＰＩ系フィルムの他方の面に貼り合わせる方法が挙げられる。

[0213] （ＰＩ系樹脂前駆体の調製）

ＰＩ系樹脂前駆体は、テトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とを反応させて得ることができる。ＰＩ系樹脂前駆体の合成に用いられるテトラカルボン酸化合物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸化合物；及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸化合物等が挙げられる。テトラカルボン酸化合物は、単独で用いてもよいし、２種以上を組合せて用いてもよい。テトラカルボン酸化合物は、二無水物の他、酸クロリド化合物等のテトラカルボン酸化合物類縁体であってもよい。

[0214] テトラカルボン酸化合物としては、例えば、式（Ａ１）で表されるテトラ

カルボン酸無水物、式（Ａ２）で表されるテトラカルボン酸無水物、式（Ａ３）で表されるテトラカルボン酸無水物が挙げられ、当該分野で公知のテトラカルボン酸化合物を適宜選択して用いることができる。

そのようなテトラカルボン酸化合物としては、例えば、無水ピロメリット酸（以下、ＰＭＤＡと記載することがある）、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物（以下、ＢＰＡＤＡと記載することがある）、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、ＢＰＤＡと記載することがある）、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸二無水物（以下、６ＦＤＡと記載することがある）、４，４’－オキシジフタル酸二無水物（以下、ＯＤＰＡと記載することがある）、２，２’，３，３’－、２，３，３’，４’－又は３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３’，３，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ｐ－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸二無水物）（以下、ＴＡＨＱと記載することがある）、無水トリメリット酸と２，２’，３，３’，５，５’－ヘキサメチル－４，４’－ビフェノールとのエステル化物（以下、ＴＭＰＢＰと記載することがある）、４，４’－ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－イルカルボニルオキシ）ビフェニル（以下、ＢＰ－ＴＭＥと記載することがある）、２，３’，３，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、３，３”，４，４”－ｐ－テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３”，４”－ｐ－テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２”，３，３”－ｐ－テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－プロパン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、１，１－ビス（

２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，２，７，８－、１，２，６，７－フェナンスレン－テトラカルボン酸二無水物、１，２，９，１０－フェナンスレン－テトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）テトラフルオロプロパン二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（以下、ＨＰＭＤＡと記載することがある）、２，３，５，６－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、４，４’－ビス（２，３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルメタン二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（以下、ＣＢＤＡと記載することがある）、ノルボルナン－２－スピロ－α’－スピロ－２”－ノルボルナン－５，５’，６，６’－テトラカルボン酸無水物、ｐ－フェニレンビス（トリメリテート無水物）、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－アントラセンテトラカルボン酸二無水物、４，８－ジメチル－１，２，３，５，６，７－ヘキサヒドロナフタレン－１，２，５，６－テトラカルボン酸二無水物、２，６－ジクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，７－ジクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－テトラクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－テトラクロロナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－テトラクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－テトラクロロナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、２，３，８，９－ペリレン－テトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレン－テトラカルボン酸二無水物、４，５，１０，１１－ペリレン－テトラカルボン酸二無水物、５，６，１１，１２－ペリレン－テトラカルボン酸二無水物、ピラジン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無

水物、ピロリジン－２，３，４，５－テトラカルボン酸二無水物、チオフェン－２，３，４，５－テトラカルボン酸二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物などが挙げられる。中でも、得られる積層体の耐力の向上、ＤｆやＣＴＥの低減等の観点から、ＢＰＤＡ、ＰＭＤＡ、ＴＡＨＱ及び／又はＢＰ－ＴＭＥを組み合わせて用いることが好ましい。これらのテトラカルボン酸化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0215] ＰＩ系樹脂前駆体の合成に用いられるジアミン化合物としては、例えば、脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン及びこれらの混合物が挙げられる。なお、本実施形態において「芳香族ジアミン」とは、芳香環を有するジアミンを表し、その構造の一部に脂肪族基又はその他の置換基を含んでいてもよい。この芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフルオレン環等が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環である。また「脂肪族ジアミン」とは、脂肪族基を有するジアミンを表し、その構造の一部にその他の置換基を含んでいてもよいが、芳香環は有しない。

[0216] ジアミン化合物としては、例えば、式（Ｂ１）で表されるジアミン、式（Ｂ２）で表されるジアミン、式（２）で表されるジアミン等が挙げられ、当該分野で公知のジアミン化合物を適宜選択して用いることができる。

そのようなジアミン化合物としては、例えば、１，４－ジアミノシクロヘキサン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル（以下、ｍ－ＴＢと記載することがある）、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノジフェニル（以下、ＴＦＭＢと記載することがある）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、１，３－ＡＰＢと記載することがある）、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、ＴＰＥ－Ｑと記載することがある）、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、ＴＰＥ－Ｒと記載することが

ある）、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン（以下、ＢＡＰＰと記載することがある）、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２－ビス－［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）］ビフェニル、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［１－（４－アミノフェノキシ）］ビフェニル、ビス［１－（３－アミノフェノキシ）］ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）］ベンゾフェノン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）］ベンゾフェノン、２，２－ビス－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス－［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、４，４’－メチレンジ－ｏ－トルイジン、４，４’－メチレンジ－２，６－キシリジン、４，４’－メチレン－２，６－ジエチルアニリン、４，４’－メチレンジアニリン、３，３’－メチレンジアニリン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、３，３’－ジアミノジフェニルプロパン、４，４’－ジアミノジフェニルエタン、３，３’－ジアミノジフェニルエタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，３－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、３，３’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシベンジジン、４，４”－ジアミノ－ｐ－テルフェニル、３，３”－ジアミノ－ｐ－テルフェニル、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン（以下、ｐ－ＰＤＡと記載することがある）、レゾルシノール－ビス（３－アミノフェニル）エーテル、４，４’－［１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、４，４’－［１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（ｐ

－β－アミノ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エーテル、ビス（ｐ－β－メチル－δ－アミノペンチル）ベンゼン、ｐ－ビス（２－メチル－４－アミノペンチル）ベンゼン、ｐ－ビス（１，１－ジメチル－５－アミノペンチル）ベンゼン、１，５－ジアミノナフタレン、２，６－ジアミノナフタレン、２，４－ビス（β－アミノ－ｔｅｒｔ－ブチル）トルエン、２，４－ジアミノトルエン、ｍ－キシレン－２，５－ジアミン、ｐ－キシレン－２，５－ジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ピペラジン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ビシクロヘキサン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４”－ジアミノ－ｐ－ターフェニル、ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）－２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－ビス［２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル］ベンゼン、２，４－ジアミノ－３，５－ジエチルトルエン、２，６－ジアミノ－３，５－ジエチルトルエン、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－（ヘキサフルオロプロピリデン）ジアニリン、１，２－ジアミノエタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，２－ジアミノプロパン、１，２－ジアミノブタン、１，３－ジアミノブタン、２－メチル－１，２－ジアミノプロパン、２－メチル－１，３－ジアミノプロパン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、２’－メトキシ－４，４’－ジアミノベンズアニリド、４，４’－ジアミノベンズアニリド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、９，９－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、９，９－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミ

ノジフェニルスルホン、２，５－ジアミノ－１，３，４－オキサジアゾール、ビス［４，４’－（４－アミノフェノキシ）］ベンズアニリド、ビス［４，４’－（３－アミノフェノキシ）］ベンズアニリド、２，６－ジアミノピリジン、２，５－ジアミノピリジンなどが挙げられる。中でも、得られる積層体の耐力の向上、ＤｆやＣＴＥの低減等の観点から、ｍ－Ｔｂ、ＢＡＰＰ、ＴＰＥ－Ｑ、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン及び／又はＴＰＥ－Ｒを組み合わせて用いることが好ましい。ジアミン化合物は単独又は二種以上組合せて使用できる。

[0217] なお、前記ＰＩ系樹脂前駆体は、得られるＰＩ系フィルムの各種物性を損なわない範囲で、上記のＰＩ系樹脂前駆体合成に用いられるテトラカルボン酸化合物に加えて、他のテトラカルボン酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸並びにそれらの無水物及び誘導体をさらに反応させたものであってもよい。

[0218] 他のテトラカルボン酸としては、上記テトラカルボン酸化合物の無水物の水付加体が挙げられる。

[0219] ジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロリド化合物、酸無水物等が挙げられ、２種以上を組合せて用いてもよい。具体例としては、テレフタル酸；イソフタル酸；ナフタレンジカルボン酸；４，４’－ビフェニルジカルボン酸；３，３’－ビフェニルジカルボン酸；炭素数８以下である鎖式炭化水素のジカルボン酸化合物及び２つの安息香酸が単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－$C(CH_3)_2$－、－$C(CF_3)_2$－、－SO_2－又はフェニレン基で連結された化合物並びに、それらの酸クロリド化合物が挙げられる。

[0220] トリカルボン酸化合物としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸及びそれらの類縁の酸クロリド化合物、酸無水物等が挙げられ、２種以上を組合せて用いてもよい。具体例としては、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸の無水物；２，３，６－ナフタレントリカルボン酸－２，３－無水物；フタル酸無水物と安息香酸とが単結合、－Ｏ－、－CH_2－、－Ｃ（Ｃ

$H_3)_2$－、－Ｃ（$CF_3)_2$－、－SO_2－又はフェニレン基で連結された化合物が挙げられる。

[0221] ＰＩ系樹脂前駆体の製造において、ジアミン化合物、テトラカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物及びトリカルボン酸化合物の使用量は、所望とするＰＩ系樹脂前駆体の各構成単位の比率に応じて適宜選択できる。

本発明において、テトラカルボン酸化合物の総量１モルに対するジアミン化合物の総使用モル数をアミン比として定義する。本発明の好適な一実施形態においては、アミン比は、テトラカルボン酸化合物の総量１モルに対して、好ましくは０．９０モル以上であり、好ましくは０．９９９モル以下である。また、別の一実施形態においては、アミン比は、テトラカルボン酸化合物の総量１モルに対して、好ましくは１．００１モル以上であり、好ましくは１．１０モル以下である。

本発明の一実施形態において、アミン比が１以下である場合、アミン比は好ましくは０．９０モル以上０．９９９モル以下、より好ましくは０．９５モル以上０．９９７モル以下、さらに好ましくは０．９７モル以上０．９９５モル以下である。

本発明の一実施形態において、アミン比が１以上である場合、アミン比は好ましくは１．００１モル以上１．１０モル以下、より好ましくは１．００２モル以上１．０６モル以下、さらに好ましくは１．００３モル以上１．０５モル以下である

アミン比が１．０モルに近いと、合成時に急激に分子量が増大する傾向があり、１．０モルから大きく離れると得られるＰＩ系樹脂の分子量が低下しやすい傾向がある。分子量が急激に増大すると、合成マスの中で不均一に成長して、ＰＩ系樹脂前駆体から得られるＰＩ系樹脂の物性が安定しにくい傾向がある。一方、分子量が低すぎると機械物性が低下する傾向がある。

[0222] ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応温度は、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、さらに好ましくは３０℃以下である。また、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応温度は、好まし

くは５℃以上、より好ましくは１０℃以上、さらに好ましくは１５℃以上である。反応温度が前記上限及び下限の範囲内であると、本発明の効果を得やすく、また、反応速度を高め、重合時間を短くできる傾向にある。反応時間は特に限定されず、例えば０．５～３６時間程度、好ましくは１～２４時間であってもよい。

[0223] ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、反応に影響を与えない限り特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、２－ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等のエステル系溶媒；γ－ブチロラクトン（以下、ＧＢＬと記載することがある）、γ－バレロラクトン等のラクトン系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；テトラヒドロフラン及びジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；クロロホルム及びクロロベンゼン等の塩素含有溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（以下、ＤＭＡｃと記載することがある）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（以下、ＤＭＦと記載することがある）等のアミド系溶媒；ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；Ｎ－メチルピロリドン（以下、ＮＭＰと記載することがある）等のピロリドン系溶媒；及びそれらの組合せなどが挙げられる。これらの中でも、溶解性の観点から、好ましくはフェノール系溶

媒、ラクトン系溶媒、アミド系溶媒、ピロリドン系溶媒、より好ましくはアミド系溶媒を好適に使用できる。

[0224] 本発明の一実施形態において、ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応に用いる溶媒の沸点は、得られる積層体の耐力や誘電特性の点で有利なイミド化条件に適していることが好ましく、好ましくは２３０℃以下、より好ましくは２００℃以下、さらに好ましくは１８０℃以下であり、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上である。

[0225] ジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応は、必要に応じて、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性雰囲気下又は減圧の条件下において行ってもよく、不活性雰囲気、例えば、窒素雰囲気又はアルゴン雰囲気等の下、厳密に制御された脱水溶媒中で撹拌しながら行うことが好ましい。

[0226] 得られるＰＩ系樹脂前駆体は、慣用の方法により一旦単離してもよいが、単離することなく、ＰＩ系樹脂前駆体の合成により得られたＰＩ系樹脂前駆体を含む反応液を、必要に応じて溶媒で適宜希釈し、ＰＩ系樹脂前駆体溶液として用いてもよい。

[0227] （塗工及び予備乾燥工程）

本発明における積層体の製造において、塗工及び予備乾燥工程は、金属層の表面上に、対応するＰＩ系樹脂前駆体の溶液を塗布及び予備乾燥して塗膜（単層塗膜又は多層塗膜）を得る工程である。積層体中のＰＩ系フィルムが積層フィルムである場合には、金属層の表面上に、対応するＰＩ系樹脂前駆体の溶液を塗布及び予備乾燥することを複数回繰り返すことにより多層塗膜を得る方法（逐次パターンということがある）や、多層押出により、同時に各層に、対応するＰＩ系樹脂前駆体の溶液を多層に積層した状態で塗布及び予備乾燥することにより多層塗膜を得る方法（同時パターンということがある）が挙げられる。

例えば、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）をこの順に有するＰＩ系フィルム（Ｌ）の場合、逐次パターンでは、金属層の表面上に、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－

２）に対応するＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工し、予備乾燥させて塗膜を形成した後、該塗膜上に、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に対応するＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工し、予備乾燥させて２層塗膜を形成した後、該２層塗膜上に、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）に対応するＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工し、予備乾燥させて３層塗膜を形成する工程であってもよい。また、同時パターンでは、多層押出等により、金属層の表面上に、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－２）に対応するＰＩ系樹脂前駆体溶液、ＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－１）に対応するＰＩ系樹脂前駆体溶液、及びＰＩ系樹脂含有層（ＰＩ－３）に対応するＰＩ系樹脂前駆体溶液を同時に塗工し、予備乾燥させて３層塗膜を形成する工程であってもよい。

[0228] ＰＩ系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒は、ＰＩ系樹脂前駆体の製造におけるジアミン化合物とテトラカルボン酸化合物との反応に用いる溶媒として例示のものが挙げられ、好ましくはラクトン系溶媒、アミド系溶媒、ピロリドン系溶媒、より好ましくはアミド系溶媒である。また、本発明の一実施形態において、ＰＩ系樹脂前駆体溶液に含まれる溶媒の沸点は、得られる積層体の耐力や誘電特性の点で有利なイミド化条件に適していることが好ましく、好ましくは２３０℃以下、より好ましくは２００℃以下、さらに好ましくは１８０℃以下、特に好ましくは１７０℃以下であり、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上である。

[0229] ＰＩ系樹脂前駆体溶液に含まれるＰＩ系樹脂前駆体の含有量は、ＰＩ系樹脂前駆体溶液の総量に対して、好ましくは８質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、さらに好ましくは１２質量％以上、特に好ましくは１３質量％以上であり、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２５質量％以下、さらに好ましくは２３質量％以下、特に好ましくは２０質量％以下である。ＰＩ系樹脂前駆体の含有量が前記範囲内であると、製膜時の加工性に優れる。

[0230] ＰＩ系樹脂前駆体溶液の塗膜は、公知の塗工方法又は塗布方法により、金属の表面上にＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工することで形成できる。公知の塗

工方法としては、例えばワイヤーバーコーティング法、リバースコーティング、グラビアコーティング等のロールコーティング法、ダイコート法、カンマコート法、リップコート法、スピンコーティング法、スクリーン印刷コーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法、カーテンコート法、スロットコート法、アプリケーター法、流涎成形法等が挙げられる。積層体中のＰＩ系フィルムが積層フィルムである場合には、金属の表面上に１層ずつ又は複数回に分けてＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工して複数層のＰＩ系樹脂前駆体溶液の塗膜を形成してもよいし、同時に複数層のＰＩ系樹脂前駆体溶液の積層塗膜を形成してもよい。同時に複数層の塗膜を形成する方法としては、例えば、共押出加工法、多層カーテン塗工法等を採用できる。

[0231] 塗工及び予備乾燥工程において、ＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工する速度は、好ましくは０．１ｍ／分以上、より好ましくは０．３ｍ／分以上、さらにより好ましくは０．５ｍ／分以上であり、好ましくは２．０ｍ／分以下、より好ましくは１．０ｍ／分以下、さらに好ましくは０．８ｍ／分以下である。

[0232] 塗工及び予備乾燥工程において、塗膜（好ましくは多層塗膜）を予備乾燥する温度は、好ましくは６０℃以上、より好ましくは７０℃以上、さらに好ましくは８０℃以上、さらにより好ましくは９０℃以上であり、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１５０℃以下、さらに好ましくは１３０℃以下である。また、予備乾燥する時間は、好ましくは３０秒以上、より好ましくは１分以上、さらに好ましくは５分以上、さらにより好ましくは１０分以上であり、例えば１５分以上、２０分以上、又は２５分以上であってもよく、また好ましくは２４時間以下、より好ましくは１２時間以下、さらに好ましくは６時間以下、特に好ましくは１時間以下である。

[0233] （静置工程）

静置工程は、塗工及び予備乾燥工程で得られた塗膜（好ましくは多層塗膜）を静置する工程である。イミド化工程前に、静置工程に供することにより

、イミド化時に塗膜全体に溶媒が十分に残存した状態、又は樹脂層間が良く馴染んだ状態となりやすく、イミド化時まで樹脂分子の自由度を高くすることができるため、ＰＩ系樹脂含有層の間で樹脂分子の状態が一定となりやすい。さらに各ＰＩ系樹脂含有層の界面付近において各層を構成するＰＩ系樹脂が互いに混ざりやすくなり、界面付近に混ざり合った領域を形成し得ると考えられる。そのため、得られる積層体の耐力等の機械物性を向上できる。

[0234] 静置工程において、塗膜を静置する時間（静置時間ともいう）は、静置する際の温度（静置温度ともいう）に応じて適宜選択でき、特に限定されないが、好ましくは３時間以上、より好ましくは６時間以上、さらに好ましくは１２時間以上、さらにより好ましくは１８時間以上、特に好ましくは２２時間以上である。塗膜の静置時間の上限は、特に限定されず、通常４５０時間以下、好ましくは１００時間、より好ましくは５０時間以下であってもよい。塗膜の静置時間が前記範囲であると、積層体の耐力等の機械物性をより向上できる。

[0235] また、本発明の好適な実施形態では、静置工程は、塗膜を低温下（好ましくは冷蔵下）で静置（又は保管）する工程であることが好ましい。低温下で静置（又は保管）することにより、積層体の耐力等の機械物性をより向上できる。

[0236] 静置工程において、塗膜の静置温度は、好ましくは２０℃以下、より好ましくは１５℃以下、さらに好ましくは１０℃以下、さらにより好ましくは８℃以下、特に好ましくは５℃以下である。塗膜の静置温度が前記上限以下である場合、積層体の耐力等の機械物性をより向上できる。また、多層塗膜の静置温度の下限は、通常－３０℃以上、好ましくは－２０℃以上、さらに好ましくは－１０℃以上、さらにより好ましくは－５℃以上、特に好ましくは０℃以上である。なお、静置工程は、例えば空気中又は不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、密閉空間で行ってもよい。本発明の一実施形態において、静置工程は塗膜を密閉した状態で行うことが好ましく、例えば塗膜を密閉容器に入れたり、透湿度の低いフィルム（例えば、アルミラミネートフィルム

など）でラミネートした状態で静置することが好ましい。

[0237] （イミド化工程）

イミド化工程は、例えば２００℃以上５００℃以下の熱処理によって、金属の表面上の塗膜中のＰＩ系樹脂をイミド化する工程である。

[0238] 本発明の一実施形態において、イミド化工程は、比較的速い速度で低温（第１温度という）から高温（第２温度という）まで昇温し、該高温下で保持する工程を含むことが好ましい。比較的速い速度で、好ましくは急速に昇温させてイミド化を進め、高温に到達させた後該温度で一定時間保持してイミド化を完了することで、ＰＩ系樹脂の高次構造や分岐構造の形成の点で有利となり得るため、得られる積層体がＤｆを低く維持しつつ、耐力を向上しやすい。また、平滑な積層体を得る観点からも有利となり得る。

[0239] 本発明の一実施形態において、第１温度は、好ましくは２０℃以上５０℃以下、より好ましくは２５℃以上３５℃以下であり、第２温度は、好ましくは２００℃以上４５０℃以下、より好ましくは２５０℃以上４００℃以下、さらに好ましくは２７０℃以上３８０℃以下、特に好ましくは２９０℃以上３６０℃以下、特により好ましくは３００℃以上３５０℃以下であり、例えば３００℃以上３４０℃以下、３００℃以上３３０℃以下、又は３１０℃以上３２０℃以下であってもよい。本発明の積層体によれば、例えば３５０℃以下（好ましくは３２０℃以下）の比較的低温でイミド化を行っても、高い耐力を発現したり、Ｄｆの低減が可能になる。さらに、イミド化温度が３５０℃以下（好ましくは３２０℃以下）であると、金属層として銅層を用いた場合にも銅層の熱劣化を抑制し得るため、高周波特性に優れた積層体を得やすい。また、イミド化温度は、十分にイミド化率を向上する観点、耐力の向上やＤｆの低減の観点からは、好ましくは２００℃以上、より好ましくは２１０℃以上、さらに好ましくは２２０℃以上である。

[0240] 本発明の一実施形態において、第１温度から第２温度までの昇温は、一段階の昇温速度で行ってもよく、二段階以上の多段階の昇温速度で行ってもよい。本発明の一実施形態において、第１温度から第２温度までの昇温を一段

階で行う場合、その昇温速度は、好ましくは２℃／分以上、より好ましくは３℃／分以上、さらに好ましくは４℃／分以上であり、好ましくは３０℃／分以下、より好ましくは２０℃／分以下、さらに好ましくは１０℃／分以下である。上記のような昇温速度を採用すると、ＰＩ系樹脂の高次構造や分岐構造の形成の点で有利となり得るため、得られる積層体がＤｆを低く維持しつつ、耐力を向上しやすい。また、平滑な積層体を得る観点からも有利となり得る。

[0241] 本発明の一実施形態において、第１温度から第２温度までの昇温時間は、これらの温度や昇温速度に応じて適宜選択でき、好ましくは５時間以下、より好ましくは３時間以下、さらに好ましくは２時間以下、特に好ましくは１．５時間以下であり、また、好ましくは３分以上、より好ましくは１０分以上、さらに好ましくは３０分以上である。第１温度から第２温度までの昇温時間が前記範囲であると、得られる積層体がＤｆを低く維持しつつ、耐力を向上しやすい。

[0242] 本発明の一実施形態において、第２温度における保持時間は、好ましくは１分以上、より好ましくは１０分以上、さらに好ましくは３０分以上、さらにより好ましくは６０分以上であり、好ましくは５時間以下、より好ましくは３時間以下である。第１温度から第２温度までの昇温速度が上記範囲であり、さらに第２温度における保持時間が上記範囲にあると、ＰＩ系樹脂の高次構造や分岐構造の形成の点で有利となり得るため、得られる積層体がＤｆを低く維持しつつ、耐力を向上しやすい。

上記のようなイミド化工程、特に、好ましいイミド化工程（イミド化温度、昇温速度、昇温時間、保持時間等）を採用すると、得られる積層体の耐力を向上できる傾向がある。

[0243] 本発明の一実施形態において、樹脂フィルムと金属層とを貼り合せる方法としては、例えば、＜樹脂フィルムの製造方法＞の項に記載のように、キャスト成形や押出成形等によって樹脂フィルムを作製後、熱プレスや熱ラミネート等により金属層と貼合せる方法が挙げられる。

樹脂フィルムがＰＩ系フィルムである場合、積層体に含まれる金属層以外の別の支持基材上にＰＩ系樹脂前駆体溶液を塗工及び乾燥することにより得られるＰＩ系樹脂前駆体の塗膜を、前記基材から剥離し、剥離された前記ＰＩ系樹脂前駆体の塗膜を金属層に貼合せる方法であってもよい。

高い耐力を実現し得る観点からは、金属層上でＰＩ系樹脂前駆体塗膜の熱イミド化を行う上記方法であることが好ましい。

[0244] 樹脂フィルムの両面に金属層を有する場合、金属層を設ける方法は、両面が同じであっても異なっていてもよい。

[0245] ［フレキシブルプリント回路基板］

本発明の積層体は、耐力が高いため、ＦＰＣ基板材料として好適に利用できる。また、本発明の積層体は、低いＤｆを有し得るため、該積層体を組み込んでなる電気回路の伝送損失を低減することができる。さらに、本発明の積層体は、ＣＴＥも低く、熱物性にも優れるため、ＦＰＣ基板材料、特に５Ｇ等の高速通信用途のＦＰＣ基板材料として好適に利用できる。したがって、本発明は本発明の積層体を含むフレキシブルプリント回路基板も包含する。

実施例

[0246] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0247] 実施例及び比較例で使用した略号は、以下の化合物を示す。

ＢＰＤＡ：３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ＢＰ－ＴＭＥ：４，４’－ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－イルカルボニルオキシ）ビフェニル

ＰＭＤＡ：無水ピロメリット酸

ｍ－Ｔｂ：４，４’－ジアミノ－２，２’－ジメチルビフェニル

ＴＰＥ－Ｑ：１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン

ＴＰＥ－Ｒ：１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン

[0248] １．ポリイミド樹脂前駆体溶液の調製

（１）ポリイミド系樹脂前駆体溶液１

ｍ－Ｔｂ　４８．６１ｇ（２２８．９ｍｍｏｌ）、及びＴＰＥ－Ｑ　６６．９２ｇ（２２８．９ｍｍｏｌ）をＤＭＡｃ　１５９８ｇに溶解させた後、ＢＰ－ＴＭＥ　１１８．２２ｇ（２２１．２ｍｍｏｌ）を加えて窒素雰囲気下２０℃で１時間撹拌した。その後、ＰＭＤＡ　４８．２５ｇ（２２１．２ｍｍｏｌ）を加えて窒素雰囲気下２０℃で３時間撹拌し、ＰＩ系樹脂前駆体溶液１を得た。用いた酸二無水物モノマーに対するジアミンモノマーのモル比は１．０４であった。

[0249] （２）ポリイミド系樹脂前駆体溶液２

ｍ－Ｔｂ　１１．２２ｇ（５２．９ｍｍｏｌ）、及びＴＰＥ－Ｒ　１５．４５ｇ（５２．９ｍｍｏｌ）をＤＭＡｃ　４０５ｇに溶解させた後、ＢＰＤＡ　２１．６７ｇ（７３．７ｍｍｏｌ）、及びＰＭＤＡ　６．８９ｇ（３１．６ｍｍｏｌ）を順に加えて窒素雰囲気下２０℃で３時間撹拌し、ＰＩ系樹脂前駆体溶液２を得た。用いた酸二無水物モノマーに対するジアミンモノマーのモル比は１．００５であった。

[0250] （３）ポリイミド系樹脂前駆体溶液３

ｍ－Ｔｂ　９．８７ｇ（４６．５ｍｍｏｌ）、及びＴＰＥ－Ｒ　１２２．２９ｇ（４１８．３ｍｍｏｌ）をＤＭＡｃ　１８９０ｇに溶解させた後、ＰＭＤＡ　３０．２８ｇ（１３８．８ｍｍｏｌ）、及びＢＰＤＡ　９５．３０ｇ（３２３．９ｍｍｏｌ）を順に加えて窒素雰囲気下２０℃で３時間撹拌し、ＰＩ系樹脂前駆体溶液３を得た。用いた酸二無水物モノマーに対するジアミンモノマーのモル比は１．００５であった。

[0251] ２．積層体及び樹脂フィルムの作製

（実施例１）

表１及び２に示す粗化面側の粗さ性状を有する電解銅箔（厚さ１２μｍ）の粗化面側に、ＰＩ系樹脂前駆体溶液２を乾燥厚みが５μｍとなるように０．６ｍ／分の速度で塗工し、塗膜を得た。前記塗膜を１２０℃で１０分間加熱して乾燥させ、その乾燥させた塗膜上にＰＩ系樹脂前駆体溶液１を乾燥厚

みが４１μｍとなるように０．６ｍ／分の速度で塗工して２層積層塗膜を得た。前記２層積層塗膜を１２０℃で３０分間加熱して乾燥させ、乾燥させた２層積層塗膜上にＰＩ系樹脂前駆体溶液２を乾燥厚みが５μｍとなるように０．６ｍ／分の速度で塗工し、３層積層塗膜を得た。前記３層積層塗膜を１２０℃で３０分間加熱して乾燥後、この銅箔と前記３層積層塗膜とからなる積層体を密封容器に入れて温度４℃の環境下で２４時間静置した。その後、密閉容器から取り出した前記積層体が室温になったことを確認した後、金枠に固定し、酸素濃度０．０２％雰囲気下で、６０分間かけて３０℃から３２０℃まで昇温した後、３２０℃で１２０分間保持することで、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体１を得た。

得られた積層体１を大容量の濃度４０質量％の塩化第二鉄水溶液に室温で１０分間浸漬した後、塩化第二鉄水溶液を純水で洗浄した。目視で銅の残存がないことを確認した後、８０℃で１時間乾燥して、層（ＰＩ－２）（銅箔層側）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなる樹脂フィルム１を得た。該樹脂フィルム１の厚みは５１μｍであった。なお、上記ＰＩ系樹脂前駆体溶液の塗工は、アプリケーター（テスター産業（株）製、ＳＡ－２０４（幅２５０ｍｍ））を取り付けた自動塗工装置（テスター産業（株）製、ＰＩ－１２１０）により行った。

[0252]（実施例２）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／３９μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例１と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体２、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム２

を得た。

[0253]（実施例３）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／４３μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例１と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）（銅箔層側）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体３、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム３を得た。

[0254]（実施例４）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）として、ＰＩ系樹脂前駆体溶液３／ＰＩ系樹脂前駆体溶液１／ＰＩ系樹脂前駆体溶液３をそれぞれ乾燥厚みが５μｍ／３８μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例１と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体４、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム４を得た。

[0255]（実施例５）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅箔層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／３５μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例４と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体５、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム５を得た。

[0256]（実施例６）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）

を用い、層（ＰＩ－２）（銅箔層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／４１μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例４と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体６、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム６を得た。

[0257]（実施例７）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅箔層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／３４μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例４と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体７、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム７を得た。

[0258]（実施例８）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅箔層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／３５μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例４と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含有層と銅箔層とからなる積層体８、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム８を得た。

[0259]（比較例１）

粗化面側の粗さ性状の異なる電解銅箔（厚さ１２μｍ、表１及び２参照）を用い、層（ＰＩ－２）（銅層側）／層（ＰＩ－１）／層（ＰＩ－３）の乾燥厚みが５μｍ／４２μｍ／５μｍとなるように塗工したこと以外は実施例１と同様にして、銅箔層、層（ＰＩ－２）、層（ＰＩ－１）及び層（ＰＩ－３）（ＴＰＩ層、ｍＰＩ層及びＴＰＩ層）の順に積層してなるＰＩ系樹脂含

有層と銅箔層とからなる積層体９、及び銅箔層を取り除いた樹脂フィルム９を得た。

[0260] 実施例及び比較例で得られた積層体１～９及び樹脂フィルム１～９について、各測定及び評価を行った。以下に測定及び評価方法を説明する。

[0261] ＜膜厚測定＞

実施例及び比較例で得られた樹脂フィルム１～９から、それぞれ、５ｍｍ×５ｍｍで任意の箇所を切り出し、樹脂で包埋することで膜厚測定用サンプルを作製した。作製した膜厚測定用サンプルにおいて、ミクロトームにより切削することで測定断面を作製し、レーザー顕微鏡を用いて、下記条件にて３層のＰＩ系樹脂含有層の各厚み及び樹脂フィルムの厚みを測定した。

装置：オリンパス（株）製　ＬＥＸＴ　ＯＬＳ４１００

観察倍率：１００倍

[0262] ＜Ｄｆ及びＤｋの測定＞

実施例及び比較例で得られた樹脂フィルム１～９から、それぞれ、５０ｍｍ×５０ｍｍの測定サンプルを切り出し、Ｄｆ及びＤｋを以下の条件で測定した。なお、測定は、測定サンプルを２３℃／５０％ＲＨで２４時間サンプルを調湿した後に行った。

装置：アンリツ（株）製　コンパクトＵＳＢベクトルネットワークアナライザ（製品名：ＭＳ４６１２２Ｂ）

（株）エーイーティー製空洞共振器（ＴＥモード　１０ＧＨｚタイプ）

測定周波数：１０ＧＨｚ

測定雰囲気：２３℃／５０％ＲＨ

[0263] ＜線熱膨張係数（ＣＴＥ）の測定＞

実施例及び比較例で得られた樹脂フィルム１～９のＣＴＥは、熱機械分析装置ＴＭＡを用いて、下記条件で測定を行い、５０℃から１００℃におけるＣＴＥを算出した。

装置：（株）日立ハイテクサイエンス製　ＴＭＡ／ＳＳ７１００

荷重：５０．０ｍＮ

温度プログラム：２０℃から１３０℃まで５℃／分の速度で昇温

試験片：長さ４０ｍｍ、幅５ｍｍ

[0264] ＜貯蔵弾性率の測定＞

上記ＰＩ系樹脂前駆体溶液１～３から形成された各ＰＩ系樹脂の貯蔵弾性率は、以下の方法で作製したＰＩ系樹脂フィルムを、下記条件で測定することにより求めた。

各ＰＩ系樹脂前駆体溶液を、乾燥厚みが３０μｍとなるようにガラス基板上に流涎成形し、ＰＩ系樹脂前駆体溶液の塗膜を成形した。前記塗膜を１２０℃で３０分間加熱し、得られたフィルムをガラス基板から剥離した後、金枠にフィルムを固定した。金枠に固定したフィルムを酸素濃度１％雰囲気下で、３２０℃で５分間維持し、ＰＩ系樹脂フィルムを得た。

動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御（株）製、ＤＶＡ－２２０）を用い、次のような試料及び条件下で測定して、貯蔵弾性率（Ｓｔｏｒａｇｅ ｍｏｄｕｌｕｓ、Ｅ’）を得た。

試験片：長さ４０ｍｍ、幅５ｍｍ、厚さ３０μｍの直方体

実験モード：単一周波数、定速昇温

実験様式：引張

サンプルつかみ間長：１５ｍｍ

測定開始温度：室温～３４２℃

昇温速度：５℃／分

周波数：１０Ｈｚ

静／動応力比：１．８

上記方法により測定した結果、ＰＩ系樹脂前駆体溶液１から形成されたＰＩ系樹脂フィルムは、４０℃における貯蔵弾性率が２．３×10^{9}Ｐａ、３００℃における貯蔵弾性率が２．８×10^{8}Ｐａであり、ＰＩ系樹脂前駆体溶液２から形成されたＰＩ系樹脂フィルムは、４０℃における貯蔵弾性率が２．３×10^{9}Ｐａ、３００℃における貯蔵弾性率が１．２×10^{7}Ｐａであり、

ＰＩ系樹脂前駆体溶液３から形成されたＰＩ系樹脂フィルムは、４０℃における貯蔵弾性率が２．４×１０^{9}Ｐａ、３００℃における貯蔵弾性率が１．１×１０^{7}Ｐａであった。

[0265] ＜樹脂フィルムの含水率及び乾燥速度の測定＞

実施例及び比較例で得られた樹脂フィルム１～３、５～９から、それぞれ、５０ｍｍ×５０ｍｍで任意の箇所を切り出し、乾燥速度測定用サンプルを作製した。作製したサンプルを２５℃の純水に２４時間浸漬させ、十分に含水させた後、取り出してウェスで表面の水滴を拭きとり、サンプルの重量を測定した。その後すぐに、含水させたサンプルを強制循環式オーブンに入れ、１２０℃で６０分間乾燥させた後、再度サンプルの重量を測定した。６０分間乾燥後の樹脂フィルムの重量を基準として、下記式により、乾燥前の含水率（２４時間浸漬後の含水率）を算出した。また、樹脂フィルム１～２、６～９については、１２０℃で５分間乾燥させたタイミングでもサンプルの重量を測定し、下記式により、５分間乾燥後の含水率の変化速度（乾燥速度）を算出した。

樹脂フィルム１～３、５～９の含水率は、それぞれ順に、３．１２％、３．７４％、１．５８％、１．８４％、１．８６％、１．３７％、１．４６％、４．１８％であった。

また、樹脂フィルム１～２、６～９の乾燥速度は、それぞれ順に、０．４７％／分、０．５２％／分、０．５５％／分、０．６３％／分、０．６５％／分、０．３７％／分であった。

乾燥前の含水率（％）＝（含水直後の重量－６０分間乾燥後の重量）／含水直後の重量×１００

乾燥速度（％／分）＝［｛（含水直後の重量－６０分間乾燥後の重量）／含水直後の重量×１００｝－｛（５分間乾燥後の重量－６０分間乾燥後の重量）／５分間乾燥直後の重量×１００｝］／５

[0266] ＜０．２％耐力測定＞

実施例及び比較例で得られた積層体１～９から、それぞれ、１００ｍｍ×

１０ｍｍで任意の箇所を切り出し、試験片を作製した。（株）島津製作所製「オートグラフＡＧ－ＩＳ」を用い、温度２５℃、相対湿度５０％、チャック間距離５０ｍｍ、引張速度２０ｍｍ／分の条件で応力－歪曲線（Ｓ－Ｓ曲線）を測定し、以下の通り０．２％耐力を算出した。

１）Ｓ－Ｓ曲線のデータ整理

Ｓ－Ｓ曲線における測定開始点から連続１０点をサンプリングし、最小二乗法により二次関数にフィッティングした。その後、サンプリング範囲１０点の二次関数フィッティングにより上に凸の形状になるまで、測定開始点の左側から１点を除外し右側の１点を追加した。フィッティング関数が上に凸になった時点でデータ整理を終了とした。

[0267] ２）Ｓ－Ｓ曲線の接線方程式の計算

前記１）のデータのｎ＝ｉ～ｊ番目（ｊ＝２～５０）のデータで最小二乗法により傾きと切片を求めた。その後、ｊ－１個の傾きについてｋ番目（ｋ＝１～４８）から４９番目のデータを最小二乗法で１次関数にフィッティングし、歪が０の時の傾きを外挿により求めた。得られた４８点の中央値をとり、歪０のときの直線の傾き（Ｓ－Ｓ曲線接線）と定義した。切片についても同様に計算し、歪０におけるＳ－Ｓ曲線の接線の方程式を得た。

[0268] ３）０．２％耐力の計算

前記２）で得られたＳ－Ｓ曲線の歪０における接線を歪方向に０．２％平行移動した。平行移動した直線がＳ－Ｓ曲線と交わる応力値を０．２％耐力とした。

[0269] ＜銅箔層表面の粗さ測定＞

レーザー顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ社製ＬＥＸＴ　ＯＬＳ４０００）を用いて、以下の観察条件にて、銅箔層の樹脂フィルムと接触する側の面をレーザー観察し、三次元的形状像を取得した。続いて、撮影像処理ソフトＬＥＸＴ　ＯＬＳ４１００（ＯＬＹＭＰＵＳ；ｖｅｒ．３．１．１５．１）を用いて、以下の解析条件で三次元的形状像を解析することで表面粗さパラメータを算出した。Ｓａｌ、Ｓｔｒ、Ｓｋ、Ｓｄｒ、Ｓｐ、Ｓｖ、Ｓｋｕ、Ｓａ、Ｓ

ｚの測定は、ＩＳＯ　２５１７８にそれぞれ準拠して行い、Ｒａ、Ｒｚ、Ｒｚｊｉｓの測定は、ＪＩＳ　Ｂ０６０１：２０１３にそれぞれ準拠して行った。

[0270] 〔観察条件〕

装置：ＬＥＸＴ　ＯＬＳ４０００　（ＯＬＹＭＰＵＳ社製）

観察倍率：１００倍

対物レンズ：ＭＰＬＡＰＯＮ１００ＬＥＸＴ

撮影条件：撮影法；レーザー観察

走査モード：ＸＹＺ高精度

測定ピッチ：０．０６μｍ

測定範囲：１２８μｍ×１２８μｍ

[0271] 〔解析条件〕（Ｓａｌ、Ｓｔｒ、Ｓｋ、Ｓｄｒ、Ｓｐ、Ｓｖ、Ｓｋｕ、Ｓａ、Ｓｚ）

解析ソフト：ＬＥＸＴ　ＯＬＳ４１００　（ＯＬＹＭＰＵＳ）　Ｖｅｒ．３．１．１５．１

Ｓフィルター：０．３７５　μｍ

Ｌフィルター：無

[0272] 〔解析条件〕（Ｒａ、Ｒｚ、Ｒｚｊｉｓ）

解析ソフト：ＬＥＸＴ　ＯＬＳ４１００　（ＯＬＹＭＰＵＳ）　Ｖｅｒ．３．１．１５．１

取得した三次元的形状像において、像の下から４μｍ離れた位置から２５μｍ間隔で５本の断面曲線を取得した。それぞれの曲線を下記条件下で解析することで、Ｒａ、Ｒｚ、Ｒｚｊｉｓを評価し、平均値を算出した。

λｓ：２．５μｍ

λｃ、λｆ：設定なし

[0273] 各測定を行った結果を表１及び２に示す。

[0274]

[表1]

	層構成(樹脂フィルム)				銅箔層表面の粗さデータ							0.2%耐力 (MPa)	CTE (ppm/K)	誘電特性		
	PI系樹脂前駆体の種類			T(合計厚み)(μm)	Sal (μm)	Str	Sal*Str	Sk (μm)	Sdr (%)	Sp (μm)	Sv (μm)	|Sp-Sv| (μm)			Dk	Df	指標E
	PI-2	PI-1	PI-3													
実施例1	2	1	2	51	2.19	0.12	0.26	0.99	35.71	1.50	1.22	0.28	73.5	25.12	3.27	0.00283	0.00512
実施例2	2	1	2	49	1.44	0.29	0.41	0.65	24.83	1.23	1.18	0.05	83.3	27.20	3.25	0.00289	0.00521
実施例3	2	1	2	53	13.56	0.67	9.11	0.53	12.95	1.08	1.02	0.06	88.1	26.46	3.3	0.00303	0.0055
実施例4	3	1	3	48	1.38	0.28	0.39	0.62	22.14	1.20	0.86	0.34	71.4	26.03	3.35	0.00260	0.00476
実施例5	3	1	3	45	11.94	0.70	8.30	0.43	12.54	0.95	0.82	0.13	86.2	22.69	3.36	0.00278	0.00509
実施例6	3	1	3	51	14.78	0.80	11.77	0.56	12.51	1.41	1.11	0.30	85.8	25.25	3.31	0.00266	0.00483
実施例7	3	1	3	44	11.88	0.84	10.02	0.44	3.86	0.87	0.88	0.01	98.9	27.03	3.37	0.00272	0.00499
実施例8	3	1	3	45	11.50	0.19	2.16	0.57	6.39	0.94	0.87	0.06	87.5	25.42	3.31	0.00269	0.00489
比較例1	2	1	2	52	3.56	0.06	0.20	0.38	7.98	2.07	1.58	0.49	65.0	29.63	3.23	0.00263	0.00473

[0275] [表2]

	銅箔層表面の粗さデータ					
	Sku	Sa (μm)	Sz (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)	Rzjis (μm)
実施例1	2.73	0.31	2.71	0.24	1.51	1.22
実施例2	2.73	0.19	2.41	0.16	0.93	0.78
実施例3	3.19	0.16	2.09	0.12	0.75	0.39
実施例4	2.67	0.18	2.06	0.15	0.89	0.72
実施例5	3.23	0.14	1.76	0.11	0.64	0.34
実施例6	3.09	0.18	2.52	0.15	0.84	0.38
実施例7	3.31	0.15	1.76	0.14	0.78	0.44
実施例8	2.60	0.19	1.81	0.17	0.97	0.65
比較例1	3.85	0.13	3.64	0.11	0.80	0.53

[0276] 表１に示される通り、実施例で得られた積層体１～８は、比較例１で得られた積層体９と比べて、０．２％耐力が大きいことが確認された。よって、本発明の積層体は、高い耐力を有することが確認された。

[0277] ＜銅箔層－樹脂フィルム界面の粗度パラメータ測定＞

（ＦＩＢ加工前処理）

実施例及び比較例で得られた積層体１～９の一部をカットし、カットした試験片の端面をウルトラミクロトーム(Ｌｅｉｃａ社製、「Ｌｅｉｃａ ＥＭ ＵＣ７」）で加工し平滑な厚み方向断面を有する試料を作成した。その後、積層体の樹脂側が接着面となるように、この試料をＳＥＭのサンプルホルダーにカーボンテープで固定した。さらにイオンスパッタ装置を用いて、積層体の銅箔表面に、下記の条件で２回白金蒸着を行った（図１（ａ）参照）。

イオンスパッタ条件

装置：ＭＣ１０００ （（株）日立ハイテク）

電流値：１０ｍＡ

スパッタ時間：３００秒

[0278] （ＦＩＢ加工処理）

積層体の銅箔表面に対して垂直方向からビームを照射し、ミクロトームで加工した端面中央の一部を、銅箔表面側から平面視したときにコの字型にな

るように切り取り、平滑な断面（観察面）を作成した。加工時の加速電圧、ビーム電流は適宜調整し、最後の加工工程では下記の条件で仕上げた（図１（ｂ）参照）。加工した断面のうち、上述のミクロトーム加工面に平行な面を観察面とした（図１（ｃ）参照）。

仕上げ条件

ＦＩＢ－ＳＥＭ装置：Ｈｅｌｉｏｓ　Ｇ４　ＵＸ　（ＴｈｅｒｍｏＦｉｓｈｅｒ　ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＣ）

加速電圧：２０ｋＶ

ビーム電流：１．２ｎＡ

[0279] （ＳＥＭ観察前処理）

イオンスパッタ装置を用いて、下記の条件でＦＩＢ加工面（観察面）側に白金蒸着を行った。

イオンスパッタ条件

装置：ＭＣ１０００　（（株）日立ハイテク）

電流値：１０ｍＡ

スパッタ時間：２０秒

[0280] （ＳＥＭ観察）

下記の条件で、積層体１～９の観察面のＳＥＭ観察を実施し、ＳＥＭ像を得た。その際、銅箔層と樹脂フィルムの界面が画像に対して水平になるよう角度を調整した。

ＳＥＭ観察条件

装置：Ｈｅｌｉｏｓ　Ｇ４　ＵＸ　（ＴｈｅｒｍｏＦｉｓｈｅｒ　ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＣ）

ＳＥＭモード：Ｍｏｄｅ２

検出器：Ｔｈｒｕ－ｔｈｅ－Ｌｅｎｓ検出器

撮影条件：

観察倍率：１０，０００倍

観察像：ＢＳＥ像

加速電圧：５ｋＶ

ビーム電流：０．１ｎＡ

Ｄｗｅｌｌ　ｔｉｍｅ：５ｕｓ

Ｌｉｎｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ：１

解像度：３０７２×２０４８　（０．１４７ｐｉｘｅｌ／ｎｍ）

保存形式：Ｔｉｆｆ

[0281]　（断面曲線の作成）

Ｉｍａｇｅ　Ｊ（ＮＩＨ）を使用し、以下の工程により積層体１～９の銅箔層と樹脂フィルムとの界面の断面曲線（界面の輪郭形状曲線）を作成した（英語表記はＩｍａｇｅ　Ｊ内でのツール名）。

１）画像の取り込み

Ｉｍａｇｅ　Ｊにて、上記で得たＳＥＭ像を取り込んだ。この時、銅箔層の凸部が上向きになる方向で取り込みを行った。

２）スムージング

Ｓｍｏｏｔｈ機能を用い、２回スムージング処理を行った。

３）コントラスト調整

低輝度側に存在する樹脂フィルム（樹脂層）由来のヒストグラムの高輝度側端部を最小値、高輝度側に存在する銅箔層由来のヒストグラムの低輝度側端部を最大値としてコントラスト調整を実施した。

４）二値化

Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ機能を用い、Ａｕｔｏ　ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ　ｍｅｔｈｏｄとして、Ｄｅｆａｕｌｔ　（ｍｏｄｉｆｉｅｄ　ＩｓｏＤａｔａ　Ａｌｇｏｒｉｔｈｍ）を選択して実行した。

５）ノイズ除去

Ｒｅｍｏｖｅ　Ｏｕｔｌｉｅｒｓ機能を用い、下記条件での処理を順に実施した。

１回目

Ｒａｄｉｕｓ＝４ｐｉｘｅｌ

Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ＝５０

Ｗｉｔｃｈ　Ｏｕｔｌｉｅｒ＝ｗｈｉｔｅ

２回目

Ｒａｄｉｕｓ＝４ｐｉｘｅｌ

Ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ＝５０

Ｗｉｔｃｈ　Ｏｕｔｌｉｅｒ＝Ｂｌａｃｋ

その後、銅箔部分から孤立した白い粒状部分、樹脂部分から孤立した黒い粒状部分は、手動でｆｉｌｌ　ｔｏｏｌを使用して除去した。

６）輪郭抽出

Ｆｉｎｄ　Ｅｄｇｅ、Ｓｋｅｌｅｔｏｎｉｚｅの順で実行し、銅箔層と樹脂フィルムの界面である輪郭部を抽出することで、輪郭曲線を得た。その後、Ｓａｖｅ　ＸＹ　Ｃｏｏｒｄｉｎａｔｅｓを使用して、輪郭曲線の座標をｃｓｖ形式で出力した（輪郭曲線は、銅箔層の凸部に対応するピークが上向きの曲線であり、すなわち銅箔層が下側、樹脂フィルム側が上側にある場合の界面の輪郭線である）。

７）断面曲線の補正

まず、Ｅｘｃｅｌを用い、輪郭曲線の回帰直線の傾きａを算出し、各座標（ｘ，ｙ）においてｙ’＝ｙ－ｘ×ａを求め、（ｘ，ｙ’）として置き直し、輪郭曲線の傾き補正を行った。その後、全座標のｙ’値を使用して平均値ｂを算出し、各座標(ｘ，ｙ’)においてｙ’’＝ｙ’－ｂを求め、（ｘ，ｙ’’）と置き直し、輪郭曲線の平均値補正を行った。このとき、単位をｐｉｘｅｌからｎｍに変換した（０．１４７ｐｉｘｅｌ／ｎｍ）。これにより、傾き補正及び平均補正後の輪郭曲線、すなわち断面曲線を得た。

[0282]　（界面の粗度パラメータの算出）

上記断面曲線を用いて、下記の式より、Ｐｑ、Ｐｋｕ、Ｐｓｋを算出し、｜Ｐｋｕ／Ｐｓｋ｜を求めた。また、上記断面曲線から、最大山高さＰｐ、最大谷深さＰｖ、最大高さＰｚ、及び算術平均高さＰａも算出し、｜Ｐｐ－Ｐｖ｜を求めた。

[数4]

$$\mathrm{Psk} = \frac{1}{\mathrm{Pq}^3}\left[\frac{1}{L}\int_0^L y''^3(x)\mathrm{d}x\right]$$

$$\mathrm{Pku} = \frac{1}{\mathrm{Pq}^4}\left[\frac{1}{L}\int_0^L y''^4(x)\mathrm{d}x\right]$$

$$\mathrm{Pq} = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L y''^2(x)\mathrm{d}x}$$

[式中、Ｐｋｕはクルトシスを表し、Ｐｓｋはスキューネスを表し、Ｐｑは二乗平均平方根高さを表し、Ｌは最大ｘ値－最小ｘ値（すなわち、断面曲線の端から端までの距離；基準長さ）を表す]

[0283] 上記測定を行った結果を表３に示す。

[0284] [表3]

	銅箔層－樹脂層界面の粗さデータ							
	Psk	Pku	|Pku/Psk|	Pz (nm)	Pa (nm)	Pp (nm)	Pv (nm)	|Pp-Pv| (nm)
実施例1	1.73	17.3	10.0	1041.21	32.2	438.38	602.83	164.46
実施例2	0.97	10.5	10.8	831.14	38.3	514.19	316.95	197.24
実施例3	0.27	8.61	31.9	1047.76	51.1	443.90	603.86	159.96
実施例4	2.19	19.4	8.9	1089.40	34.3	759.72	329.68	430.04
実施例5	0.75	10.2	13.6	586.96	25.5	342.65	244.32	98.33
実施例6	0.63	9.23	14.6	859.52	41.0	342.51	517.00	174.49
実施例7	0.40	12.7	31.8	612.82	20.2	347.66	265.16	82.50
実施例8	0.13	8.5	65.4	928.46	41.9	508.98	419.48	89.50
比較例1	-0.10	10.8	108.0	542.15	18.5	270.48	271.67	1.19

符号の説明

[0285] １…白金蒸着

２…試料

３…サンプルホルダー

４…加工面（予めミクロトームで加工）

５…ＦＩＢ照射

６…ＳＥＭ観察向き（電子線照射方向）

７…補正前の輪郭曲線

８…傾き補正後の輪郭曲線

９…傾き補正及び平均値補正後の輪郭曲線（断面曲線）

１０…樹脂フィルム

１１…ポリイミド系樹脂含有層（層（ＰＩ－２）に相当）

１２…ポリイミド系樹脂含有層（層（ＰＩ－１）に相当）

１３…ポリイミド系樹脂含有層（層（ＰＩ－３）に相当）

１４…金属層

１５…積層体

請求の範囲

[請求項1] 樹脂フィルムと、該樹脂フィルムの少なくとも一方の面に設けられた金属層とを含む積層体であって、

前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、ＩＳＯ２５１７８に準拠して、レーザー顕微鏡により、観察倍率１００倍、Ｓフィルターによるカットオフ波長０．３７５μｍ及びＬフィルター無しの条件で測定される最小自己相関長さＳａｌ及び表面性状のアスペクト比Ｓｔｒが、式（ｌ）：

Ｓａｌ×Ｓｔｒ≧０．２１　　（ｌ）

の関係を満たす、積層体。

[請求項2] 前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、前記条件で測定されるコア部のレベル差Ｓｋが０．４０μｍ以上である、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、前記条件で測定される最大山高さＳｐと最大谷深さＳｖとの差の絶対値が０．４８μｍ以下である、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項4] 前記金属層の前記樹脂フィルムと接する面は、前記条件で測定される展開面積比Ｓｄｒが２０％以下である、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項5] 前記樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂、液晶ポリマー、フッ素系樹脂、芳香族ポリエーテル系樹脂、エポキシ系樹脂及びマレイミド系樹脂からなる群から選択される少なくとも１つの樹脂を含む、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項6] 前記樹脂フィルムの熱膨張係数は１０～２９ｐｐｍ／Ｋである、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項7] 前記樹脂フィルムは、ポリイミド系樹脂を含有するポリイミド系フィルムである、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項8] 前記ポリイミド系フィルムは、ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１

）とポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）とを含む、請求項７に記載の積層体。

[請求項9] 前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）は前記金属層側に位置し、該ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）の厚みは、前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）の厚みの０．０５～０．３倍である、請求項８に記載の積層体。

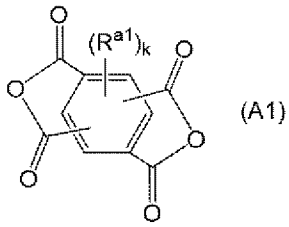
[請求項10] 前記ポリイミド系フィルムは、さらにポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－３）を含む、請求項８に記載の積層体。

[請求項11] 前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるポリイミド系樹脂、前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）に含まれるポリイミド系樹脂、及びポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－３）に含まれるポリイミド系樹脂は、それぞれ４０℃における貯蔵弾性率が１．０×10^9Ｐａ以上であるポリイミド系樹脂を含む、請求項１０に記載の積層体。

[請求項12] 前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）及び前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）の少なくとも１層は、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）を有するポリイミド系樹脂を含み、

前記構成単位（Ａ）は、式（Ａ１）：

[化1]



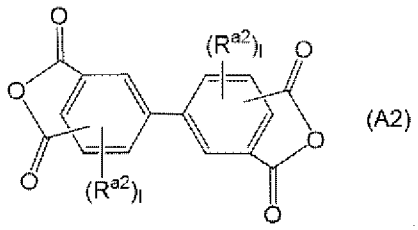
［式（Ａ１）中、R^{a1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｋは、０～２の整数を表す］

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ１）、及び／

又は、式（Ａ２）：

[化2]



(A2)

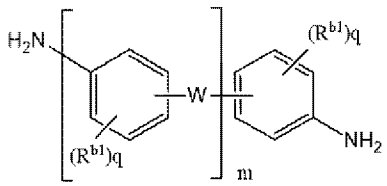
［式（Ａ２）中、Ｒ^{a2}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、ｌは、互いに独立に、０～３の整数である］

で表されるテトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ２）を含む、請求項８に記載の積層体。

[請求項13] 前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）及び前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－２）の少なくとも１層は、ジアミン由来の構成単位（Ｂ）を有するポリイミド系樹脂を含み、

前記構成単位（Ｂ）は、式（Ｂ１）：

[化3]



(B1)

［式（Ｂ１）中、Ｒ^{b1}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

Ｗは、互いに独立に、－Ｏ－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ^c）－及び－ＣＯＮＨ－からなる群から選択される２価の連結基、又は、単結合（但し、ｍは２以上であり、少なくとも１つのＷは前記

２価の連結基である）を表し、Ｒ^{c}は水素原子、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の一価の炭化水素基を表し、

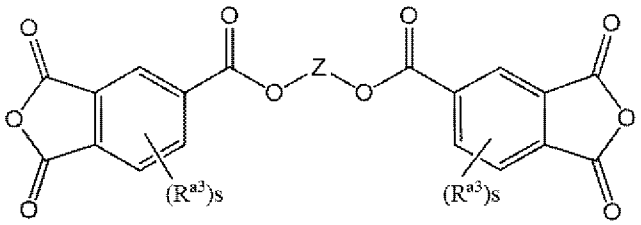
ｍは１～４の整数を表し、

ｑは互いに独立に、０～４の整数を表す］

で表されるジアミン由来の構成単位（Ｂ１）を含む、請求項８に記載の積層体。

［請求項14］　少なくとも前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）は、テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ）を有するポリイミド系樹脂を含み、該構成単位（Ａ）は、式（Ａ３）：

［化4］



(A3)

［式（Ａ３）中、Ｚは２価の有機基を表し、

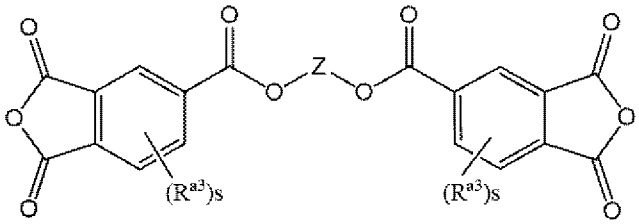
Ｒ^{a3}は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｓは互いに独立に、０～３の整数を表す］

で表されるエステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ３）を含む、請求項８に記載の積層体。

［請求項15］　少なくとも前記ポリイミド系樹脂含有層（ＰＩ－１）に含まれるポリイミド系樹脂が前記構成単位（Ａ）を有し、該構成単位（Ａ）はさらに、該構成単位（Ａ）の総量に対して５０モル％以下の式（Ａ３）：

[化5]



(A3)

[式（Ａ３）中、Ｚは２価の有機基を表し、

Ｒａ３は、互いに独立に、ハロゲン原子、又はハロゲン原子を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはアリールオキシ基を表し、

ｓは互いに独立に、０～３の整数を表す]

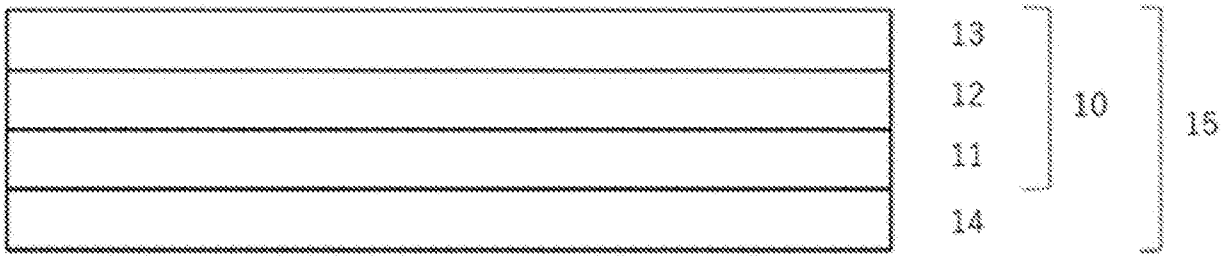
で表されるエステル結合含有テトラカルボン酸無水物由来の構成単位（Ａ３）を含む、請求項１２に記載の積層体。

[請求項16] 前記樹脂フィルムの両面に金属層を有する、請求項１又は２に記載の積層体。

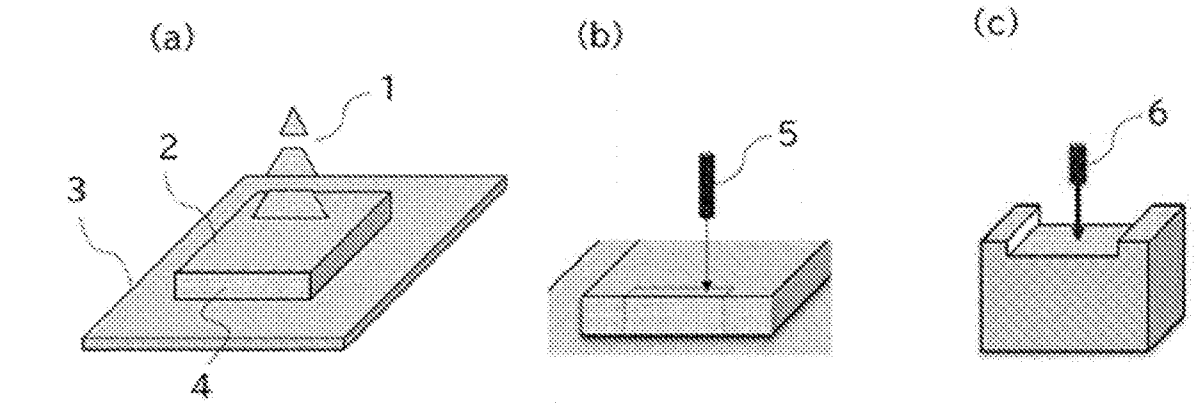
[請求項17] 前記金属層は銅層である、請求項１又は２に記載の積層体。

[請求項18] 請求項１又は２に記載の積層体を含む、フレキシブルプリント回路基板。

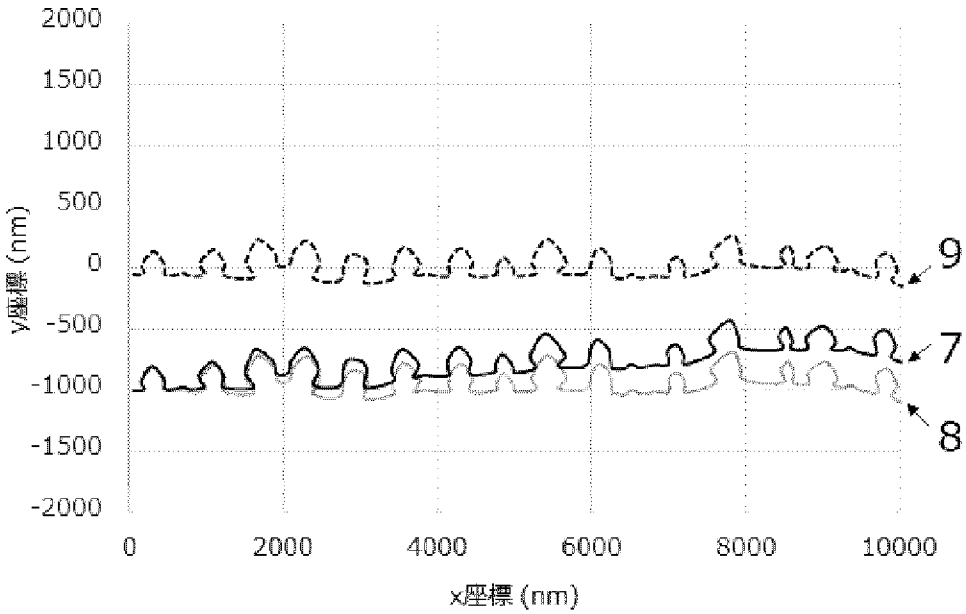
[図1]


13
12
11
14
10
15

[図2]


(a)
(b)
(c)
1
2
3
4
5
6

[図3]


2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
y座標 (nm)
0
2000
4000
6000
8000
10000
x座標 (nm)
9
7
8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/037980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 15/08(2006.01)i; ***B32B 15/088***(2006.01)i; ***H05K 1/02***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i
FI: B32B15/08 N; B32B15/088; H05K1/03 610N; H05K1/02 B; B32B15/08 M

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)

B32B15/08; B32B15/088; C25D7/06; H05K1/02; H05K1/03

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2023/127681 A1 (SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION) 06 July 2023 (2023-07-06) claims, paragraphs [0001]-[0047], [0175]-[0257], fig. 1-2	1, 3-5, 16-18
Y		2, 6-15
Y	WO 2022/255420 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 08 December 2022 (2022-12-08) claims, paragraphs [0017], [0037], [0069], fig. 5	2
Y	JP 2021-95596 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, paragraphs [0018], [0052]	2
Y	JP 7336614 B1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 31 August 2023 (2023-08-31) claims, paragraphs [0049]-[0060], [0220]-[0250], fig. 1-8	6-15

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 December 2024	**24 December 2024**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7357815 B1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 06 October 2023 (2023-10-06) claims, paragraphs [0001], [0039]-[0041], [0194]-[0239], fig. 1-6	6-15
A	JP 2010-120239 A (NIPPON STEEL CHEM CO., LTD.) 03 June 2010 (2010-06-03) entire text	1-18
A	JP 2013-28146 A (KANEKA CORP.) 07 February 2013 (2013-02-07) entire text	1-18
A	WO 2021/157363 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 12 August 2021 (2021-08-12) entire text	1-18
A	WO 2022/257800 A1 (GUANGZHOU FANGBANG ELECTRONICS CO., LTD.) 15 December 2022 (2022-12-15) entire text	1-18
A	US 2023/0082055 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 16 March 2023 (2023-03-16) entire text	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/037980

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2023/127681 A1	06 July 2023	CN 118414453 A	
		KR 10-2024-0131342 A	
		TW 202332803 A	
		TW 202336276 A	
		CN 118475721 A	
WO 2022/255420 A1	08 December 2022	CN 117480282 A	
		KR 10-2024-0017840 A	
		TW 202248462 A	
JP 2021-95596 A	24 June 2021	WO 2021/117339 A1	
		TW 202122642 A	
		KR 10-2022-0087525 A	
		CN 114761622 A	
JP 7336614 B1	31 August 2023	(Family: none)	
JP 7357815 B1	06 October 2023	(Family: none)	
JP 2010-120239 A	03 June 2010	(Family: none)	
JP 2013-28146 A	07 February 2013	(Family: none)	
WO 2021/157363 A1	12 August 2021	KR 10-2022-0106199 A	
		CN 115038818 A	
		TW 202134482 A	
WO 2022/257800 A1	15 December 2022	US 2024/0244755 A1	
		CN 113099605 A	
		KR 10-2023-0160367 A	
		JP 2024-515884 A	
US 2023/0082055 A1	16 March 2023	WO 2023/028983 A1	
		EP 4166696 A1	
		CN 116762194 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/037980

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 15/08(2006.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; H05K 1/02(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: B32B15/08 N; B32B15/088; H05K1/03 610N; H05K1/02 B; B32B15/08 M

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））

B32B15/08; B32B15/088; C25D7/06; H05K1/02; H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2023/127681 A1 (四国化成工業株式会社) 06.07.2023 (2023-07-06) 請求の範囲,段落[0001]-[0047],[0175]-[0257],図1-2	1,3-5,16-18 2,6-15
Y	WO 2022/255420 A1 (三井金属鉱業株式会社) 08.12.2022 (2022-12-08) 請求の範囲,段落[0017],[0037],[0069],図5	2
Y	JP 2021-95596 A (ＪＸ金属株式会社) 24.06.2021 (2021-06-24) 特許請求の範囲,段落[0018],[0052]	2
Y	JP 7336614 B1 (住友化学株式会社) 31.08.2023 (2023-08-31) 特許請求の範囲,段落[0049]-[0060],[0220]-[0250],図1-8	6-15
Y	JP 7357815 B1 (住友化学株式会社) 06.10.2023 (2023-10-06) 特許請求の範囲,段落[0001],[0039]-[0041],[0194]-[0239],図1-6	6-15
A	JP 2010-120239 A (新日鐵化学株式会社) 03.06.2010 (2010-06-03) 全文	1-18

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.12.2024	24.12.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）
松岡　美和 4S 9617
電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-28146 A (株式会社カネカ) 07.02.2013 (2013-02-07) 全文	1-18
A	WO 2021/157363 A1 (三井金属鉱業株式会社) 12.08.2021 (2021-08-12) 全文	1-18
A	WO 2022/257800 A1 (GUANGZHOU FANGBANG ELECTRONICS CO., LTD.) 15.12.2022 (2022-12-15) 全文	1-18
A	US 2023/0082055 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 16.03.2023 (2023-03-16) 全文	1-18

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/037980

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/127681 A1	06.07.2023	CN 118414453 A	
		KR 10-2024-0131342 A	
		TW 202332803 A	
		TW 202336276 A	
		CN 118475721 A	
WO 2022/255420 A1	08.12.2022	CN 117480282 A	
		KR 10-2024-0017840 A	
		TW 202248462 A	
JP 2021-95596 A	24.06.2021	WO 2021/117339 A1	
		TW 202122642 A	
		KR 10-2022-0087525 A	
		CN 114761622 A	
JP 7336614 B1	31.08.2023	（ファミリーなし）	
JP 7357815 B1	06.10.2023	（ファミリーなし）	
JP 2010-120239 A	03.06.2010	（ファミリーなし）	
JP 2013-28146 A	07.02.2013	（ファミリーなし）	
WO 2021/157363 A1	12.08.2021	KR 10-2022-0106199 A	
		CN 115038818 A	
		TW 202134482 A	
WO 2022/257800 A1	15.12.2022	US 2024/0244755 A1	
		CN 113099605 A	
		KR 10-2023-0160367 A	
		JP 2024-515884 A	
US 2023/0082055 A1	16.03.2023	WO 2023/028983 A1	
		EP 4166696 A1	
		CN 116762194 A	