(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月10日(10.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/179443 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/40 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
B32B 7/025 (2019.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/006407

(22) 国際出願日： 2020年2月19日(19.02.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-037593 2019年3月1日(01.03.2019) JP

(71) 出願人：ＪＳＲ株式会社(**JSR CORPORATION**) [JP/JP]；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

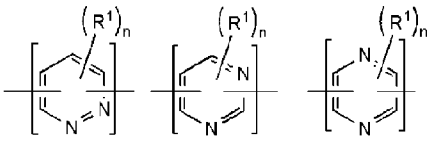
(72) 発明者：西村 功(**NISHIMURA, Isao**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 奥田 隆一(**OKUDA, Ryuuichi**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 藤冨 晋太郎(**FUJITOMI, Shintarou**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 多田羅 了嗣(**TATARA, Ryoji**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 宮木 伸行(**MIYAKI, Nobuyuki**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：大渕 美千栄，外(**OFUCHI, Michie** et al.)；〒1010064 東京都千代田区神田猿楽町二丁目８番１６号 平田ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** LAMINATE FOR HIGH-FREQUENCY CIRCUIT, METHOD FOR PRODUCING SAME, FLEXIBLE PRINTED BOARD, B STAGE SHEET, AND WOUND LAMINATE

(54) 発明の名称： 高周波回路用積層体及びその製造方法、フレキシブルプリント基板、Ｂステージシート、並びに積層体捲回体



(1-1) (1-2) (1-3)

(57) **Abstract:** Provided is a laminate for high-frequency circuit with which it is possible to reduce the transmission loss of an electrical signal in a high-frequency circuit, and to produce a circuit board with outstanding smoothing properties. The laminate for high-frequency circuits according to this invention is obtained by laminating a film layer having a glass transition temperature of at least 150°C, and a resin layer, in contact with one another. The resin layer contains a polymer having at least one type of repeating unit selected from among repeating units represented by general formulas (1-1), (1-2) and (1-3). The modulus of elasticity of the resin layer falls within the range of 0.1-3.0 GPa, and at a temperature of 23 ° C, the dielectric loss tangent of the resin layer at a frequency of 10 GHz falls within the range of 0.001-0.01 and the relative dielectric constant falls within the range of 2.0-3.0.

(57) 要約：高周波回路における電気信号の伝送損失を低減し、平滑性に優れた回路基板を製造可能な高周波回路用積層体を提供する。 本発明に係る高周波回路用積層体は、ガラス転移温度が１５０℃以上のフィルム層と、樹脂層とが接して積層され、前記樹脂層が、下記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位を有する重合体を含有し、前記樹脂層の弾性率が０．１～３．０ＧＰａであり、２３℃において前記樹脂層の周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１～０．０１であり、かつ、比誘電率が２．０～３．０である。

WO 2020/179443 A1

［続葉有］

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

高周波回路用積層体及びその製造方法、フレキシブルプリント基板、Ｂステージシート、並びに積層体捲回体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂層とフィルム層とを貼り合わせてなる高周波回路用積層体及びその製造方法、フレキシブルプリント基板、並びにＢステージシートに関する。また、本発明は、高周波回路基板として好適に使用される積層体捲回体に関する。

背景技術

[0002] 近年の情報端末機器の高性能化やネットワーク技術の飛躍的進歩に伴い、情報通信分野で扱う電気信号は高速・大容量伝送に向けた高周波数化が進んでいる。これに対応するため、使用されるプリント配線板にも高周波信号や高速デジタル信号を伝送・処理する上で課題となる伝送損失を低減できる低誘電率（低ε_r）・低誘電正接（低ｔａｎδ）材料に対する要求が高まっている（例えば、特許文献１～４参照）。

[0003] プリント配線板としては、フレキシブルプリント基板（以下、「ＦＰＣ」ともいう。）やフレキシブルフラットケーブル（以下、「ＦＦＣ」ともいう。）が、電子・電気機器に使用されている。ＦＰＣは、絶縁体層と銅箔層とからなる銅張積層体（ＣＣＬ）を加工して電気回路を形成した後、該回路部を保護するために絶縁層と接着剤層からなるカバーレイ（ＣＬ）の接着剤部を回路部へ取り付ける工程を経て製造される。また、ＦＦＣは、絶縁体層と接着剤層からなる基材と配線状に形成した銅箔等の導体を用い、基材の接着剤部同士の間に導体を複数本並べ、接着して得られる電気回路である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－１９７６１１号公報

特許文献2：特開２０１５－１７６９２１号公報

特許文献3：特開２０１６－０８７７９９号公報

特許文献4：特開２０１６－０３２０９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、電気信号は高周波になればなるほど減衰しやすく、伝送損失が大きくなる傾向にある。そのため、次世代高周波（１０ＧＨｚ以上）対応実装基板では、配線間クロストーク低減のための低誘電や電気信号の伝送損失を抑制するための低誘電損失特性が、絶縁体材料に必要不可欠な特性となっている。また、電気信号の伝送損失を抑制するためには、実装基板が平滑性に優れていることも重要である。特にＦＰＣやＦＦＣでは、樹脂層とフィルム層とを積層させるために接着剤が使用されるが、接着剤によって形成される接着層が実装基板の低誘電損失特性や平滑性を損なう一因であると考えられる。

[0006] さらに、接着剤を介在させた樹脂層とフィルム層との積層体は、巻芯に捲回させた捲回体として保管した場合に、外的な要因（例えば保管環境）により接着層が変質して硬化するために、引き出したときに巻癖が発生しやすいという課題があった。

[0007] 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、高周波回路における電気信号の伝送損失を低減し、平滑性に優れた回路基板を製造可能な高周波回路用積層体を提供することを課題とする。また、本発明は、低温での貼り合わせによる製造が可能であり、樹脂層とフィルム層間の接着性に優れる高周波回路用積層体の製造方法を提供することを課題とする。

[0008] さらに、高周波信号の伝送損失を低減することが可能な高周波回路用積層体を巻芯に捲回して保管した場合であっても巻癖を効果的に抑制できる積層体捲回体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであ

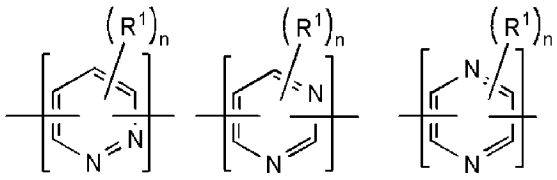
り、以下のいずれかの態様として実現することができる。

[0010] 本発明に係る高周波回路用積層体の一態様は、

ガラス転移温度が１５０℃以上のフィルム層と、樹脂層とが接して積層され、

前記樹脂層が、下記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位を有する重合体を含有し、前記樹脂層の弾性率が０．１～３．０ＧＰａであり、２３℃において前記樹脂層の周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１～０．０１であり、かつ、比誘電率が２．０～３．０である。

[化1]



（1-1） （1-2） （1-3）

〔上記一般式（１－１）～（１－３）中、Ｒ[1]は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、シアノ基、１～３級アミノ基、又は１～３級アミノ基の塩である。ｎは、それぞれ独立して、０～２の整数である。ｎが２の場合、複数のＲ[1]は、同一であっても異なっていてもよく、任意の組み合わせで結合して環構造の一部を形成していてもよい。〕

[0011] 上記高周波回路用積層体の一態様において、

前記樹脂層の厚さが１～３０μｍであり、かつ、前記フィルム層の厚さが１０～３００μｍであることができる。

[0012] 上記高周波回路用積層体のいずれかの態様において、

前記樹脂層と前記フィルム層との剥離強度が５．０Ｎ／ｃｍ以上であることができる。

[0013] 上記高周波回路用積層体のいずれかの態様において、

前記フィルム層と接していない前記樹脂層の面に、さらに金属層が接して積層されることができる。

[0014] 上記高周波回路用積層体のいずれかの態様において、

前記樹脂層と前記金属層との剥離強度が５．０Ｎ／ｃｍ以上であることができる。

[0015] 上記高周波回路用積層体のいずれかの態様において、

前記金属層の厚さが３～５０μｍであることができる。

[0016] 上記高周波回路用積層体のいずれかの態様において、

前記フィルム層が、ポリイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、シクロオレフィンポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリーレンエーテルケトン、及びポリフェニレンエーテルからなる群より選択される１種であることができる。

[0017] 本発明に係るフレキシブルプリント基板の一態様は、

上記いずれかの態様の高周波回路用積層体を備えたものである。

[0018] 本発明に係る高周波回路用積層体の製造方法の一態様は、

ガラス転移温度が１５０℃以上のフィルム層と、表面粗さＲａが１～１００ｎｍのＢステージ樹脂層とを、５０～２００℃に加熱して１～１９ｋＮ／ｍの線荷重を掛けて貼り合わせる工程を含む。

[0019] 上記高周波回路用積層体の製造方法の一態様において、

さらに、前記Ｂステージ樹脂層の前記フィルム層を貼り合わせる面の裏面に、表面粗さＲａが１０～３００ｎｍの金属層を貼り合わせる工程を含むことができる。

[0020] 本発明に係るＢステージシートの一態様は、

Ｂステージ樹脂層と、前記Ｂステージ樹脂層の少なくとも一方の面に形成されたフィルム層と、を有するＢステージシートであって、

前記Ｂステージ樹脂層が硬化されてＣステージ樹脂層となったときの、

前記Ｃステージ樹脂層の弾性率が０．１～３．０ＧＰａであり、

前記Ｃステージ樹脂層及び前記フィルム層の２３℃での周波数１０ＧＨｚ

における誘電正接が０．００１～０．０１であり、かつ、比誘電率が２．０～３．０である。

[0021] 本発明に係る積層体捲回体の一態様は、

上記いずれかの態様の高周波回路用積層体が、半径１０～１００ｍｍの巻芯に捲回されたものである。

発明の効果

[0022] 本発明に係る高周波回路用積層体によれば、高周波回路における電気信号の伝送損失を低減し、平滑性に優れた回路基板を製造することができる。また、本発明に係る高周波回路用積層体の製造方法によれば、低温での貼り合わせによる製造が可能であり、樹脂層とフィルム層間の接着性に優れる高周波回路用積層体を製造することができる。さらに、本発明に係る積層体捲回体によれば、高周波信号の伝送損失を低減することが可能な高周波回路用積層体を巻芯に捲回して保管した場合であっても巻癖を効果的に抑制できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1A]図１Ａは、高周波回路用積層体の製造例Ａにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図1B]図１Ｂは、高周波回路用積層体の製造例Ａにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図1C]図１Ｃは、高周波回路用積層体の製造例Ａにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図1D]図１Ｄは、高周波回路用積層体の製造例Ａにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図1E]図１Ｅは、高周波回路用積層体の製造例Ａにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図2A]図２Ａは、高周波回路用積層体の製造例Ｂにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図2B]図２Ｂは、高周波回路用積層体の製造例Ｂにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図2C]図２Ｃは、高周波回路用積層体の製造例Ｂにおける工程の一部を模式的に示す断面図である。

[図3]図３は、本実施形態に係る積層体捲回体の一例を示す斜視図である。

[図4]図４は、巻芯の一例を示す斜視図である。

[図5]図５は、従来の積層体捲回体から積層体を巻き戻した際に発生する押し跡の様子を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。

[0025] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

[0026] １．高周波回路用積層体

本明細書で用いられる用語を以下のように定義する。

・「高周波信号」とは、１０ＧＨｚ以上の周波数の電気信号または電波のことをいう。

・「高周波回路用積層体」とは、１０ＧＨｚ以上の周波数で駆動する高周波回路を製造する際に使用するための積層体のことをいう。

・「Ｂステージ樹脂層」とは、樹脂が半硬化した状態の層のことをいう。

・「Ｃステージ樹脂層」とは、樹脂が完全に硬化した状態の層のことをいう。なお、本願発明において、「Ｃステージ樹脂層」を単に「樹脂層」ということもある。

・「Ｂステージシート」とは、フィルム層の少なくとも一方の面にＢステージ樹脂層が形成された積層構造を含むシートのことをいう。

・「捲回体」とは、巻芯上に、一様の幅の高周波回路用積層体が所定の長さ分だけ捲回されたものをいう。巻長や幅は特に限定されるものではないが、通常巻長は０．５～１００ｍ、幅は数十～１０００ｍｍ程度である。

[0027] 本実施形態に係る高周波回路用積層体は、フィルム層と樹脂層とが接して積層された構造を有していればよく、該構造を含む多層構造としてもよい。また、本実施形態に係る高周波回路用積層体は、フィルム層と接していない樹脂層の面に、さらに金属層が積層されていてもよい。これらの各層の組合せや順番は、高周波回路を製造するために任意に選択することができる。

[0028] 本実施形態に係る高周波回路用積層体は、フィルム層と樹脂層とが接して積層されてなるものであり、フィルム層と樹脂層との間にプライマー樹脂層のような接着層を介在しない。一般的な回路用積層体は、フィルム層と樹脂層との密着性を向上させるために、樹脂層とフィルム層との間に接着層を介在させている。接着層は、主に極性官能基を有する重合体を含有する接着剤を用いて、塗布などの方法によって形成される。しかしながら、このような接着層は、電気特性が悪いので、絶縁機能を担う樹脂層の実効誘電率や実効誘電損失が大きくなってしまい、高周波回路には不適であった。これに対して、本実施形態に係る高周波回路用積層体は、接着剤を使用しなくてもフィルム層と樹脂層との密着性が良好である。加えて、フィルム層と樹脂層とが接して積層されることによって、樹脂層の実効電気特性を劣化させずに高周波回路に適した積層体を得ることに成功した。

[0029] 本実施形態に係る高周波回路用積層体は、樹脂層とフィルム層との剥離強度が５．０Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましく、５．３Ｎ／ｃｍ以上であることがより好ましく、６．０Ｎ／ｃｍ以上であることが特に好ましい。本実施形態に係る高周波回路用積層体は、上記範囲の剥離強度を有するため、接着剤を使用しなくても金属層と樹脂層との密着性が良好である。なお、剥離強度は、「ＩＰＣ－ＴＭ－６５０　２．４．９」に記載されている方法に準じて測定することができる。

[0030] 本実施形態に係る高周波回路用積層体の厚さは、２０～２００μｍであることが好ましく、３０～１８０μｍであることがより好ましく、５０～１５０μｍであることが特に好ましい。高周波回路用積層体の厚さが前記範囲にあると、薄厚化された高周波回路基板を作製できるだけでなく、巻芯に捲回

した場合に巻癖が付きにくくなる。

[0031] また、高周波回路用積層体の厚さは、巻芯に段差部が形成されている場合には、段差部の高さ（μｍ）±１０μｍであることが特に好ましい。高周波回路用積層体の厚さが前記範囲内であると、巻芯の段差部と高周波回路用積層体との接合部における段差が解消されるため、積層体捲回体の押し跡が形成されることをより効果的に抑制することができる。

[0032] 以下、本実施形態に係る高周波回路用積層体を構成する各層の構成、製造方法について、詳細に説明する。

[0033] １．１．樹脂層

本実施形態に係る高周波回路用積層体は、樹脂層を備える。樹脂層の弾性率は、０．１～３．０ＧＰａであり、０．２～２．５ＧＰａであることが好ましい。樹脂層の弾性率が前記範囲であると、柔軟性に優れた高周波回路用積層体となるため、より自由な条件で回路基板を製造することができる。樹脂層の弾性率とは、引張弾性率のことであり、ＪＩＳ　Ｋ　７１６１に準じて測定することができる。

[0034] ２３℃における樹脂層の周波数１０ＧＨｚでの比誘電率は、２．０～３．０であり、２．１～２．８であることが好ましい。また、樹脂層の２３℃における周波数１０ＧＨｚでの誘電正接は、０．００１～０．０１であり、０．００２～０．００９であることが好ましい。比誘電率及び誘電正接が前記範囲であると、高周波特性に優れた回路基板を製造することができる。２３℃における樹脂層の周波数１０ＧＨｚでの比誘電率及び誘電正接は、空洞共振器摂動法誘電率測定装置を用いて測定することができる。

[0035] また、樹脂層の厚さの下限は、好ましくは１μｍであり、より好ましくは３μｍであり、特に好ましくは５μｍである。樹脂層の厚さの上限は、好ましくは３０μｍであり、より好ましくは２５μｍである。

[0036] 本願発明では、樹脂層は異なる複数の樹脂層から構成されている態様も含む。樹脂層が複数の樹脂層からなる場合、各樹脂単層の弾性率、比誘電率、誘電正接は、必ずしも上記に記載の好ましい範囲に限定される必要はなく、

全体として好ましい範囲となっていればよい。

[0037] このような樹脂層の製造方法については、特に限定されないが、樹脂層用組成物をフィルム層や金属箔等の基材に塗布したり、押出成形して自立フィルムを作製する等の方法により作製することができる。

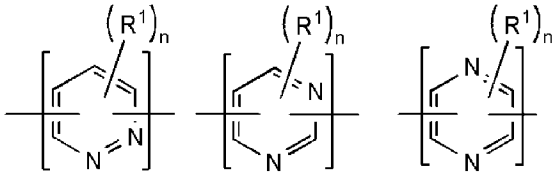
[0038] 樹脂層用組成物の組成は、後述する下記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位を有する重合体を含有すれば特に限定されないが、硬化性化合物、必要に応じて、その他の重合体、硬化助剤、溶媒を含有してもよい。

[0039] １．１．１．樹脂層用組成物

＜重合体＞

樹脂層用組成物は、重合体として、下記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位を有する重合体（以下、「特定重合体」ともいう。）を含有する。また、樹脂層用組成物は、その他の重合体、例えばエポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアリーレン等、低誘電率かつ低誘電正接の特性を有する公知の材料を適時含有することができる。

[0040] [化2]



（１-１） （１-２） （１-３）

〔式（１－１）～（１－３）中、Ｒ[1]は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、シアノ基、１～３級アミノ基、又は１～３級アミノ基の塩である。ｎは、それぞれ独立して、０～２の整数である。ｎが２の場合、複数のＲ[1]は、同一であっても異なっていてもよく、任意の組み合わせで結合して環構造の一部を形成していてもよい。〕

[0041] Ｒ[1]としては、ハロゲン原子、炭素数１～６の１価の炭化水素基、炭素数１～６の１価のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、シアノ基、１～３級アミノ基、又は１～３級アミノ基の塩が好ましく、フッ素原子、塩素原子、メチル基、ニトロ基、シアノ基、ｔｅｒｔ－ブチル基、フェニル基、アミノ基がより好ましい。ｎとしては、０又は１が好ましく、０がより好ましい。

[0042] 繰り返し単位の一方の結合手に対する他方の結合手の位置は特に限定されないが、繰り返し単位を与える単量体の重合反応性を向上させるためにはメタ位が好ましい。また、繰り返し単位としては、ピリミジン骨格を有する上記一般式（１－２）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0043] このような繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、４，６－ジクロロピリミジン、４，６－ジブロモピリミジン、２，４－ジクロロピリミジン、２，５－ジクロロピリミジン、２，５－ジブロモピリミジン、５－ブロモ－２－クロロピリミジン、５－ブロモ－２－フルオロピリミジン、５－ブロモ－２－ヨードピリミジン、２－クロロ－５－フルオロピリミジン、２－クロロ－５－ヨードピリミジン、２，４－ジクロロ－５－フルオロピリミジン、２，４－ジクロロ－５－ヨードピリミジン、５－クロロ－２，４，６－トリフルオロピリミジン、２，４，６－トリクロロピリミジン、４，５，６－トリクロロピリミジン、２、４，５－トリクロロピリミジン、２，４，５，６－テトラクロロピリミジン、２－フェニル－４，６－ジクロロピリミジン、２－メチルチオ－４，６－ジクロロピリミジン、２－メチルスルフォニル－４，６－ジクロロピリミジン、５－メチル－４，６－ジクロロピリミジン、２－アミノ－４，６－ジクロロピリミジン、５－アミノ－４，６－ジクロロピリミジン、２，５－ジアミノ－４，６－ジクロロピリミジン、４－アミノ－２，６－ジクロロピリミジン、５－メトキシ－４，６－ジクロロピリミジン、５－メトキシ－２，４－ジクロロピリミジン、５－フルオロ－２，４－ジクロロピリミジン、５－ブロモ－２，４－ジクロロピリミジン、５－ヨード－２，４－ジクロロピリミジン、２－メチル－４，６－ジクロロピリミジン、５－メチル－４，６－ジクロロピリミジン、６－メチル－２，４－

ジクロロピリミジン、５－メチル－２，４－ジクロロピリミジン、５－ニトロ－２，４－ジクロロピリミジン、４－アミノ－２－クロロ－５－フルオロピリミジン、２－メチル－５－アミノ－４，６－ジクロロピリミジン、５－ブロモ－４－クロロ－２－メチルチオピリミジン；３，６－ジクロロピリダジン、３，５－ジクロロピリダジン、４－メチル－３，６－ジクロロピリダジン；２，３－ジクロロピラジン、２，６－ジクロロピラジン、２，５－ジブロモピラジン、２，６－ジブロモピラジン、２－アミノ－３，５－ジブロモピラジン、５，６－ジシアノ－２，３－ジクロロピラジン等が挙げられる。なお、これらの単量体は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0044] 特定重合体中の上記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位の含有割合は、特定重合体中の全繰り返し単位の合計を１００モル％とした場合に、５～９５モル％であることが好ましく、１０～６０モル％であることがより好ましい。

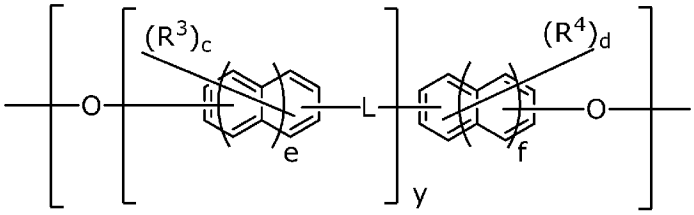
[0045] 特定重合体の合成方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、上記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位を与える単量体と、必要に応じてその他の単量体とを、有機溶媒中、アルカリ金属等と共に加熱することで合成することができる。

[0046] 特定重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）の下限は、５００であることが好ましく、１，０００であることがより好ましく、１０，０００であることがさらにより好ましく、３０，０００であることが特に好ましい。重量平均分子量（Ｍｗ）の上限は、６００，０００であることが好ましく、４００，０００であることがより好ましく、３００，０００であることがさらにより好ましく、２００，０００であることが特に好ましい。

[0047] 特定重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）の下限は、１５０℃が好ましく、１８０℃がより好ましい。ガラス転移温度（Ｔｇ）の上限は、３２０℃が好ましく、３００℃がより好ましい。

[0048] 特定重合体は、さらに下記一般式（２）で示される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0049] [化3]



(2)

（式（２）中、Ｒ^{3}及びＲ^{4}はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基又は炭素数１～２０の１価の有機基、ｃ及びｄはそれぞれ独立して０～８の整数、ｅ、ｆ、ｙはそれぞれ独立して０～２の整数、Ｌは、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＳＯ－、－ＳＯ$_{2}$－又は炭素数１～２０の２価の有機基である。）

[0050] Ｒ^{3}及びＲ^{4}で表される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、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0051] Ｒ^{3}及びＲ^{4}で表される炭素数１～２０の１価の有機基としては、例えば、１価の鎖状炭化水素基、１価の脂環式炭化水素基、１価の芳香族炭化水素基、１価のハロゲン化炭化水素基等が挙げられる。

[0052] 上記１価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。

[0053] 上記１価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニ

ル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0054] 上記１価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0055] 上記１価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、上記R^3及びR^4で表される基として例示した炭素数１～２０の１価の炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子で置換した基等が挙げられる。

[0056] Ｌで表される炭素数１～２０の２価の有機基としては、例えば、炭素数１～２０の２価の鎖状炭化水素基、炭素数１～２０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数１～２０の２価のフッ素化鎖状炭化水素基、炭素数６～２０の２価の芳香族炭化水素基又は炭素数６～２０の２価のフッ素化芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0057] 上記２価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、ｎ－ブチレン基、ｓｅｃ－ブチレン基、ｔ－ブチレン基、ネオペンチレン基、４－メチル－ペンタン－２，２－ジイル基、ノナン－１，９－ジイル基等が挙げられる。

[0058] 上記２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0059] 上記２価のフッ素化鎖状炭化水素基としては、例えば、上記Ｌで表される基として例示した炭素数１～２０の２価の鎖状炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した基等が挙げられる。

[0060] 上記２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0061] 特定重合体中の上記一般式（２）で表される繰り返し単位の含有割合は、特定重合体中の全繰り返し単位の合計を１００モル％とした場合に、５～９５モル％であることが好ましく、１０～６０モル％であることがより好ましい。

[0062] これら重合体としては、例えば、特開２０１５－２０９５１１号公報、国際公開第２０１６／１４３４４７号、特開２０１７－１９７７２５号公報、特開２０１８－０２４８２７号公報等に記載の重合体を例示できる。

[0063] 樹脂層用組成物中の重合体の含有割合は、後述する硬化性化合物及び重合体の合計１００質量部に対して、１０質量部以上９０質量部以下であることが好ましい。

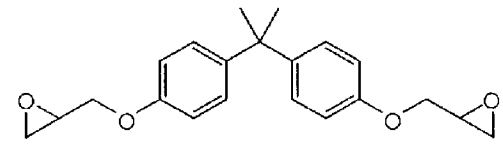
[0064] ＜硬化性化合物＞

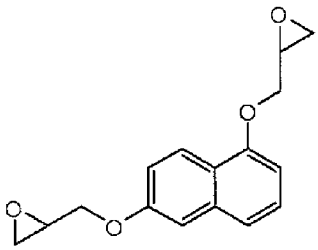
硬化性化合物は、熱や光（例えば、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線、電子線等）の照射により硬化する化合物であり、後述する硬化助剤を必要とするものであってもよい。このような硬化性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコーン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、アクリル化合物、メタクリル化合物、ウレタン化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、及びプロパルギル化合物が挙げられる。これらは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。これらの中でも、前記特定重合体との相溶性、耐熱性等を高めるためには、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、シリコーン化合物、オキサジン化合物、マレイミド化合物、及びアリル化合物のうちの少なくとも１種であることが好ましく、エポキシ化合物、シアネートエステル化合物、ビニル化合物、アリル化合物、及びシリコーン化合物のうちの少なくとも１種であることがより好

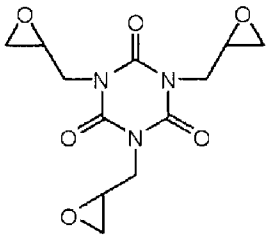
ましい。

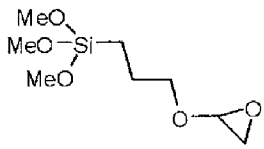
[0065] 前記エポキシ化合物としては、例えば、下記式（ｃ１－１）～（ｃ１－６）で表される化合物が挙げられる。なお、下記式（ｃ１－６）で表される化合物は、ＪＳＲ（株）製のエポキシ基含有ＮＢＲ粒子「ＸＥＲ－８１」である。前記エポキシ化合物としては更に、ジシクロペンタジエン・フェノール重合物のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック型液状エポキシ化合物、スチレン－ブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、３’，４’－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等も挙げられる。

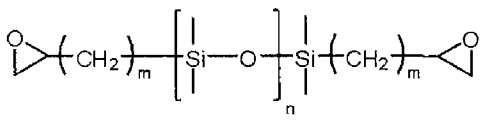
[0066] [化4]

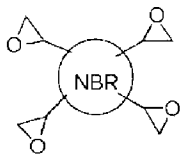

(c1-1)


(c1-2)


(c1-3)


(c1-4)


(c1-5)

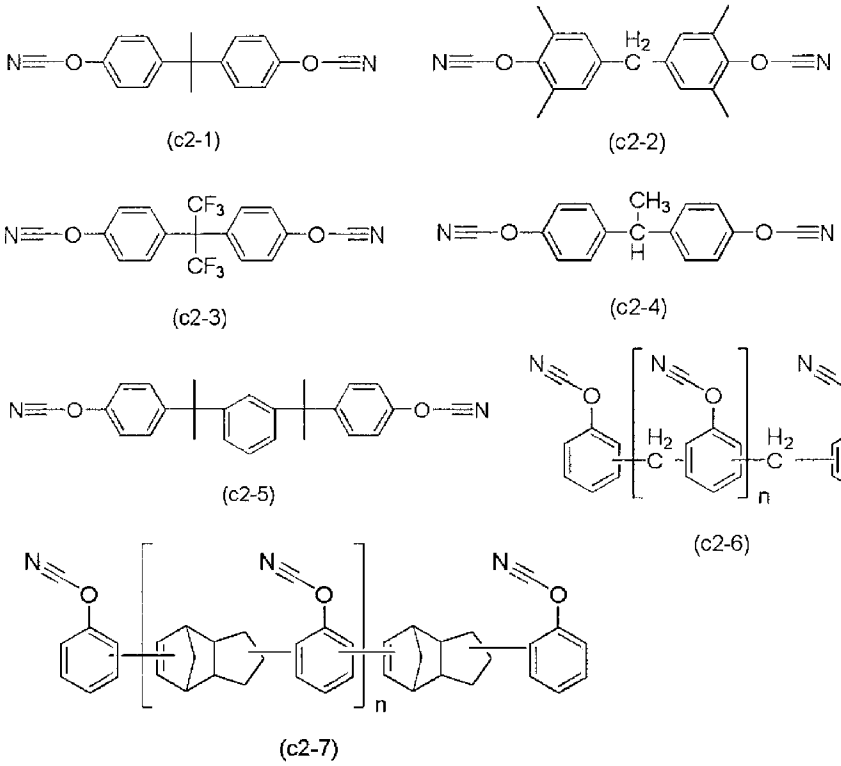

(c1-6)

[式（ｃ１－５）中、ｎは０～５０００であり、ｍは独立して、０～５０００である。]

[0067] 前記シアネートエステル化合物としては、例えば、下記式（ｃ２－１）～（ｃ２－７）で表される化合物が挙げられる。

[0068]

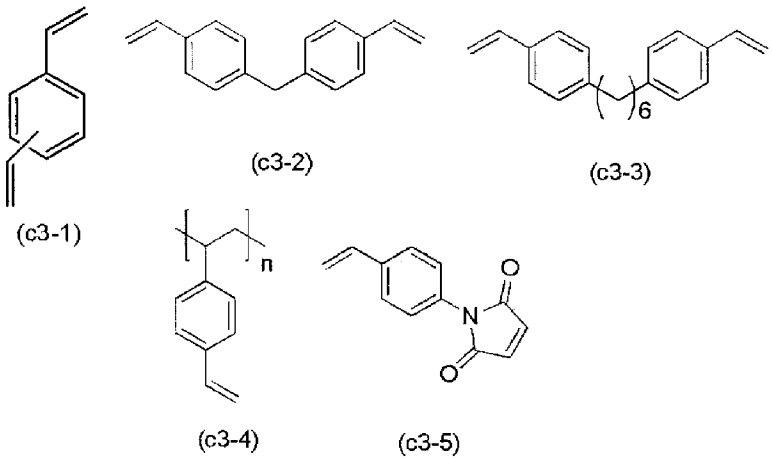
[化5]



[式（ｃ２－６）及び（ｃ２－７）中、ｎは独立して、０～３０である。]

[0069] 前記ビニル化合物としては、例えば、下記式（ｃ３－１）～（ｃ３－５）で表される化合物が挙げられる。

[0070] [化6]



[式（ｃ３－４）中、ｎは１～５０００である。]

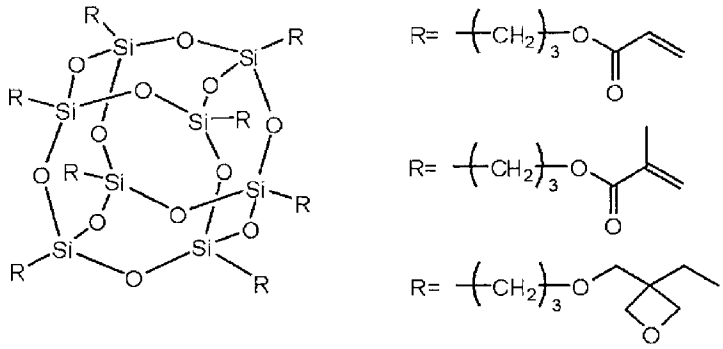
[0071] 前記シリコーン化合物としては、例えば、下記式（ｃ４－１）～（ｃ４－

１６）で表される化合物が挙げられる。なお、式（ｃ４－１）におけるＲとしては、下記のいずれかが選択され、ビニル基を備えるものが選択される場合には、前記ビニル化合物として取り扱うこともでき、オキセタン基を備えるものが選択される場合には、前記オキセタン化合物として取り扱うこともできる。また、式（ｃ４－２）～（ｃ４－１６）において、Ｒはそれぞれ独立して、アルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基、及びアルケニル基から選ばれる有機基であり、ｎは０～１０００の整数（好ましくは０～１００の整数）である。

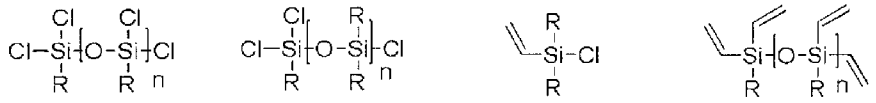
[0072] アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。アルケニル基としては、エテニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基等が挙げられる。

[0073]

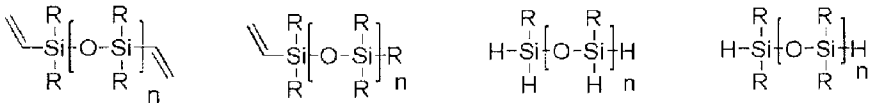
[化7]



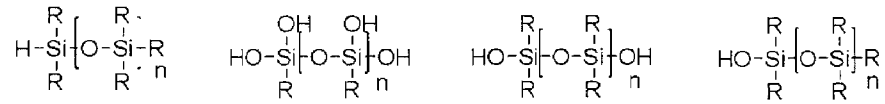
(c4-1)



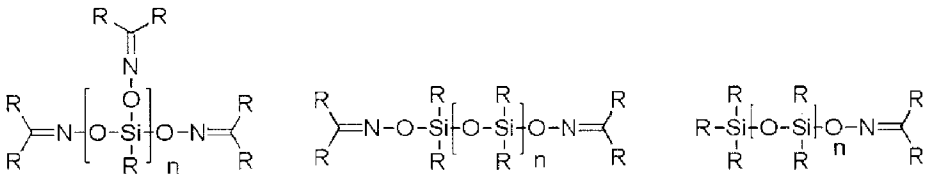
(c4-2) (c4-3) (c4-4) (c4-5)



(c4-6) (c4-7) (c4-8) (c4-9)



(c4-10) (c4-11) (c4-12) (c4-13)

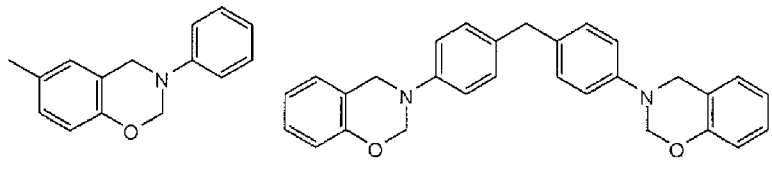


(c4-14) (c4-15) (c4-16)

[0074] 前記オキサジン化合物としては、例えば、下記式（ｃ５－１）～（ｃ５－５）で表される化合物が挙げられる。

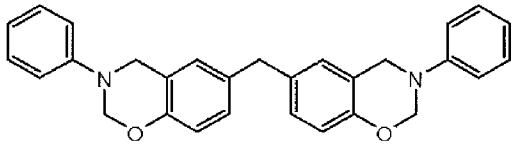
[0075]

[化8]

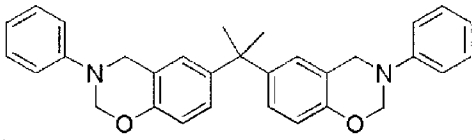


(c5-1)

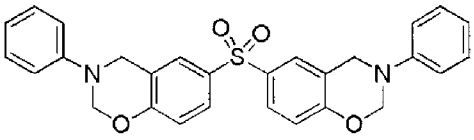
(c5-2)



(c5-3)



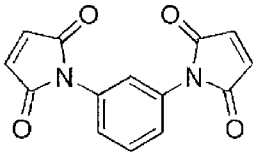
(c5-4)



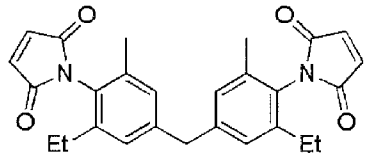
(c5-5)

[0076] 前記マレイミド化合物としては、例えば、下記式（ｃ６－１）～（ｃ６－５）で表される化合物が挙げられる。

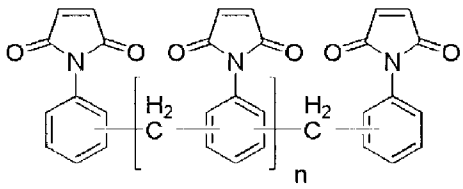
[0077] [化9]



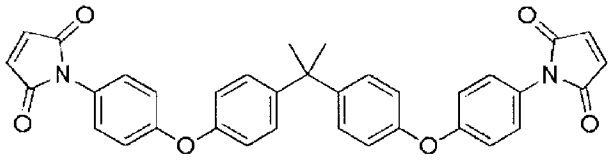
(c6-1)



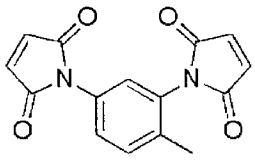
(c6-2)



(c6-3)



(c6-4)

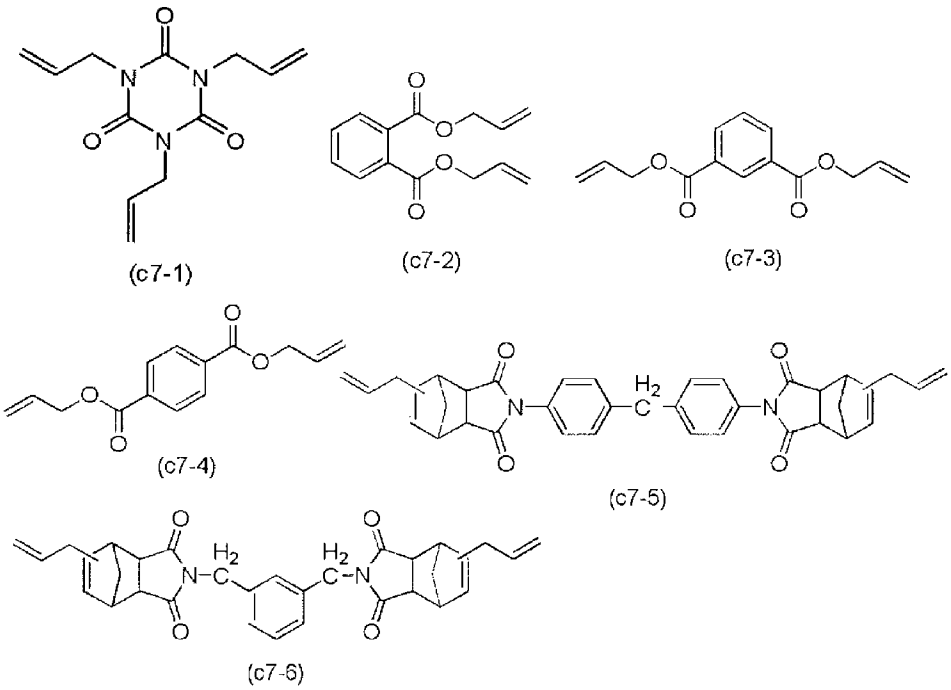


(c6-5)

[式（ｃ６－２）中、Ｅｔはエチル基であり、式（ｃ６－３）中、ｎは０～３０である。]

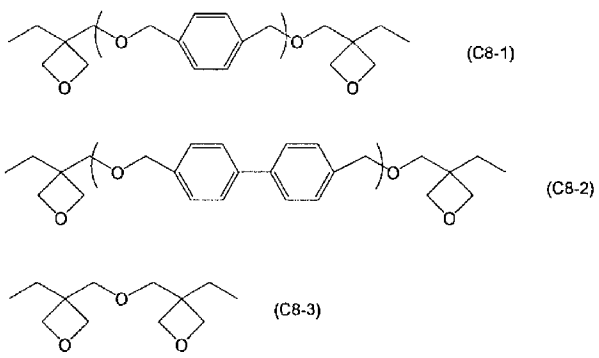
[0078] 前記アリル化合物としては、例えば、下記式（ｃ７－１）～（ｃ７－６）で表される化合物が挙げられる。特に、このアリル化合物としては、２つ以上（特に２～６、更には２～３）のアリル基を有する化合物が好ましい。

[0079] [化10]



[0080] 前記オキセタン化合物としては、例えば、下記式（ｃ８－１）～（ｃ８－３）で表される化合物が挙げられる。

[0081] [化11]



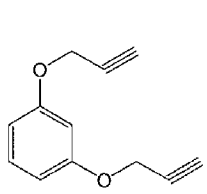
［式（ｃ８－１）及び（ｃ８－２）中、括弧で括った繰り返し単位の繰り返し単位数はそれぞれ独立に、０～３０である。］

[0082] 前記メチロール化合物としては、例えば、特開２００６－１７８０５９号

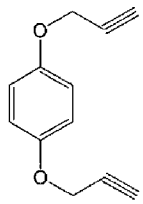
公報、及び特開２０１２－２２６２９７号公報に記載のメチロール化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメチロール化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のメラミン系メチロール化合物；ポリメチロール化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等のグリコールウリル系メチロール化合物；３，９－ビス［２－（３，５－ジアミノ－２，４，６－トリアザフェニル）エチル］－２，４，８，１０－テトラオキソスピロ［５．５］ウンデカン、３，９－ビス［２－（３，５－ジアミノ－２，４，６－トリアザフェニル）プロピル］－２，４，８，１０－テトラオキソスピロ［５．５］ウンデカン等のグアナミンをメチロール化した化合物、及び当該化合物中の活性メチロール基の全部又は一部をアルキルエーテル化した化合物等のグアナミン系メチロール化合物が挙げられる。

[0083] 前記プロパギル化合物としては、例えば、下記式（ｃ９－１）～（ｃ９－２）で表される化合物が挙げられる。

[0084] [化12]



(C9-1)



(C9-2)

[0085] 樹脂層用組成物中の硬化性化合物の含有割合は、樹脂層用組成物１００質量部に対して、１０質量部以上９０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以上８０質量部以下であることがより好ましい。

[0086] ＜硬化助剤＞

硬化助剤としては、例えば、光反応開始剤（光ラジカル発生剤、光酸発生剤、光塩基発生剤）等の重合開始剤を挙げることができる。硬化助剤の具体例としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合

物、スルホンイミド化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物、トリアジン化合物、ニトロベンジル化合物、ベンジルイミダゾール化合物、有機ハロゲン化物類、オクチル酸金属塩、ジスルホン等が挙げられる。これらの硬化助剤は、種類を問わず、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0087] 樹脂層用組成物中の硬化助剤の含有割合は、樹脂層用組成物１００質量部に対して、５質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、５質量部以上１０質量部以下であることがより好ましい。

[0088] ＜溶媒＞

樹脂層用組成物は、必要に応じて溶媒を含有してもよい。溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；γ－ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン系溶媒、１，２－メトキシエタン、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶媒、１－メトキシ－２－プロパノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の多官能性溶媒；スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジフェニルスルホン等のスルホン系溶媒の他、塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数；１～４）、トリアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数；１～４）等が挙げられる。これらの溶媒は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0089] 樹脂層用組成物が溶媒を含有する場合、溶媒を除いた樹脂層用組成物１００質量部に対して、２０００質量部以下が好ましく、２００質量部以下がより好ましい。

[0090] ＜その他の成分＞

樹脂層用組成物は、必要に応じてその他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、例えば、酸化防止剤、強化剤、滑剤、難燃剤、抗菌剤、着色剤、離型剤、発泡剤、前記重合体以外の他の重合体等が挙げられる。

[0091] ＜樹脂層用組成物の調製方法＞

樹脂層用組成物の調製方法は特に限定されないが、例えば、重合体、硬化性化合物、及び必要に応じて他の添加剤（例えば、硬化助剤、溶媒、酸化防止剤等の他の成分）を均一に混合することによって調製することができる。また、組成物の形態は、液状、ペースト状等とすることができる。

[0092] １．２．フィルム層

本実施形態に係る高周波回路用積層体は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１５０℃以上のフィルム層を備える。フィルム層としては、ポリイミド（ＰＩ）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリスチレン（ＰＳ）、シクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリアリーレンエーテルケトン（ＰＡＥＫ）及びポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）からなる群より選択される１種のフィルムであることが好ましい。これらの中でも、ポリイミド（ＰＩ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）がより好ましく、ポリイミド（ＰＩ）、液晶ポリマー（ＬＣＰ）が特に好ましい。また、本実施形態に係る高周波回路用積層体が複数のフィルム層を有する場合には、該フィルム層には同種のフィルムを用いてもよいし、異種のフィルムを用いてもよい。

[0093] ポリイミド（ＰＩ）の具体例としては、商品名「カプトン（登録商標）」（東レデュポン社製）等が挙げられる。ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）の具体例としては、商品名「スペリオ」（三菱化学社製）等が挙げられる。液晶ポリマー（ＬＣＰ）の具体例としては、商品名「ベクスター」（クラレ社製）等が挙げられる。ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）の具体例としては、商品名「テオネックス」（帝人社製）等が挙げられる。シクロオレフィン

ポリマー（ＣＯＰ）の具体例としては、商品名「ゼオノア」（日本ゼオン社製）等が挙げられる。ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）の具体例としては、商品名「ＡＰＴＩＶ」（Ｖｉｃｔｅｘ社製）等が挙げられる。ポリアリーレンエーテルケトン（ＰＡＥＫ）の具体例としては、商品名「ＡｖａＳｐｉｒｅ」（Ｓｏｌｖａｙ社製）等が挙げられる。ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）の具体例としては、商品名「ＮＯＲＹＬ」（ＳＡＢＩＣ社製）等が挙げられる。

[0094] フィルム層の厚みの下限は、好ましくは１０μｍであり、より好ましくは１５μｍであり、特に好ましくは２０μｍである。フィルム層の厚みの上限は、好ましくは３００μｍであり、より好ましくは２５０μｍであり、さらにより好ましくは２００μｍであり、特に好ましくは１８０μｍである。

[0095] １．３．金属層

本実施形態に係る高周波回路用積層体は、フィルム層の他に金属層を備えていてもよい。金属層としては、金属箔やスパッタ膜を使用することが好ましい。金属箔としては銅箔が好ましい。銅箔の種類には電解箔と圧延箔とがあるが、どちらを用いてもよい。

[0096] 金属層の表面粗さＲａは、１０～３００ｎｍであることが好ましく、３０～２００ｎｍであることがより好ましく、３０～１００ｎｍであることが特に好ましい。金属層の表面粗さＲａが前記範囲であると、高周波回路用積層体を作成する際に、樹脂層と金属層との密着性をより向上させることができる。さらに、高周波回路用積層体の面内での厚みをより均一にすることができ、高周波回路用積層体を捲回させてロール状にする際に樹脂層と金属層の剥離を抑制することができる。なお、金属層の表面粗さＲａは、ＪＩＳ Ｂ０６０１－２００１に準拠して測定した「算術平均粗さ」のことをいう。

[0097] 金属層の厚みの下限は、好ましくは３μｍであり、より好ましくは５μｍであり、特に好ましくは７μｍである。金属層の厚みの上限は、好ましくは５０μｍであり、より好ましくは４０μｍであり、特に好ましくは３５μｍである。

[0098] 金属層として金属箔を用いる場合、金属箔の表面粗さＲａが前記範囲であれば薄厚化したものをそのまま用いてもよいが、その表面を物理的または化学的に処理して表面粗さＲａを前記範囲に制御したものを用いてもよい。金属箔の表面の粗さを制御する方法としては、金属箔にエッチング処理（酸処理など）、レーザー処理、電解メッキ、無電解メッキ、スパッタ処理、サンドブラストなどの方法があるが、これらに限定されるものではない。

[0099] １．４．高周波回路用積層体の製造方法

本実施形態に係る高周波回路用積層体の製造方法は、樹脂層とフィルム層とを接して積層させることができればその方法は特に限定されない。「樹脂層とフィルム層とが接する」とは、樹脂層の一方の面がフィルム層と全面に接している場合に限られず、樹脂層の一方の面の少なくとも一部がフィルム層と接している場合を含む。

[0100] 以下に、本実施形態に係る高周波回路用積層体の好ましい製造例について説明する。なお、各製造例の途中の段階であっても、必要な積層体であれば適宜利用できる。

[0101] ＜製造例Ａ＞

図１Ａ～図１Ｅは、製造例Ａの各工程における断面を模式的に示す図である。図１Ａ～図１Ｅを参照しながら、製造例Ａについて説明する。

[0102] （工程Ａ１）

図１Ａに示すように、フィルム層１０上へ樹脂層用組成物を塗工してＢステージ樹脂層１２を形成し、「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を作製する。フィルム層１０としては、ＰＩ、ＰＥＩ、ＬＣＰ、ＰＥＮ、ＰＳ、ＣＯＰ、ＰＥＥＫ、ＰＡＥＫ、ＰＰＥ等の材質からなるフィルムを使用することができる。樹脂層用組成物の塗工方法は、公知の塗工方法を使用することができるが、例えばバーコーターを用いて膜厚を調整して塗工することが好ましい。

[0103] このようにフィルム層１０へ樹脂層用組成物を塗工した後、オーブン等公知の加熱手段を用いて半硬化状態のＢステージ樹脂層１２を形成することが

好ましい。加熱温度としては、５０～１５０℃であることが好ましく、７０～１３０℃であることがより好ましい。加熱する際、例えば５０～１００℃と１００～１５０℃等の多段階に加熱してもよい。また、加熱時間の合計は、３０分未満が好ましく、２０分未満がより好ましい。前記範囲の温度と時間の条件で加熱することにより、膜厚均一性の高いＢステージ樹脂層１２を作製することができる。

[0104] 表面に露出しているＢステージ樹脂層１２の表面粗さＲａは、１～１００ｎｍであることが好ましく、１０～５０ｎｍであることがより好ましい。Ｂステージ樹脂層１２の表面粗さＲａが前記範囲であると、高周波回路用積層体を製造する場合、樹脂層とフィルム層や、樹脂層と金属層の密着性をより向上させることができる。なお、本願発明におけるＢステージ樹脂層の表面粗さＲａとは、ＪＩＳ　Ｂ０６０１－２００１に準拠して測定した「算術平均粗さ」のことをいう。

[0105] Ｂステージ樹脂層１２の弾性率は、１Ｈｚの測定条件で、５０℃以上８０℃未満での弾性率（ＭＰａ）の最大値が１ＭＰａ以上であることが好ましく、３ＭＰａ以上であることがより好ましい。また、８０℃以上２００℃以下の温度範囲内での弾性率（ＭＰａ）の最小値が２０ＭＰａ以下であることが好ましく、１５ＭＰａ以下であることがより好ましい。Ｂステージ樹脂層の弾性率が各温度範囲であると、高周波回路用積層体を熱プレスして製造した場合に、配線部と非配線部の凹凸を抑制することができ、伝送損失を抑制することができる。

[0106]（工程Ａ２）

図１Ｂに示すように、工程Ａ１で作製した「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」の露出した樹脂層面１３と金属層１４とを貼り合わせて「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を作製する。樹脂層面１３と貼り合わせる金属層１４の表面粗さＲａは、１０～３００ｎｍであることが好ましく、３０～２００ｎｍであることがより好ましく、３０～１００ｎｍであることが特に好ましい。

[0107] 貼り合わせる際には、「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」の樹脂層面１３と金属層１４とを重ね合わせた後、さらに加熱したロール（本明細書中において「熱ロール」ともいう。）等を用いて加熱圧着することが好ましい。加熱圧着する際の線荷重は１～１９ｋＮ／ｍが好ましく、５～１８ｋＮ／ｍがより好ましい。加熱圧着の温度としては、５０～２００℃が好ましく、５０～１５０℃がより好ましく、７０～１３０℃が特に好ましい。

[0108] また、工程Ａ２では、貼り合わせ直後の「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を、引き続き、加熱されたロールに接触させたりまたは加熱炉を通したりすることで、アニール処理を行ってもよい。このようなアニール処理は、樹脂の融点以上の温度であればよいが、例えば１００～２５０℃が好ましく、１１０～２３０℃がより好ましい。加熱する時間は、特に限定されないが、好ましくは５～６００秒間、より好ましくは１０～３００秒間である。熱ロールを用いて、例えば５～６００秒程度の短時間でアニール処理することにより、膜厚均一性の高いＢステージ樹脂層を作製することができる。なお、上述した『貼り合わせ直後の「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を、引き続き、』処理するとは、積層体の貼り合わせを行う製造ラインにおいて、貼り合わせを行った積層体を製造ラインから取り出すことなく、貼り合わせ処理後に引き続いてインラインで処理する工程である。

[0109] （工程Ａ３）

図１Ｃに示すように、工程Ａ２で作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」のフィルム層１０上にＢステージ樹脂層１６を、工程Ａ１と同様にして形成する。Ｂステージ樹脂層１６の材質は、Ｂステージ樹脂層１２の材質と同じであってもよく、異なっていてもよい。

[0110] （工程Ａ４）

図１Ｄに示すように、工程Ａ３で作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層」のＢステージ樹脂層１６上に金属層１８を、工程Ａ２と同様にして貼り合わせて「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィル

ム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体」を作製する。工程Ａ４においては、工程Ａ２と同様の圧着工程を行うことが好ましい。

[0111]（工程Ａ５）

図１Ｅに示すように、Ｂステージ樹脂層１２及び１６を硬化させて、それぞれＣステージ樹脂層２０及び２２とすることにより、高周波回路用積層体１００が得られる。Ｂステージ樹脂層１２及び１６を硬化させるために、工程Ａ４で得られた積層体をオーブン等の公知の加熱手段を用いて５０～２００℃に加熱することが好ましく、１００～２００℃に加熱することがより好ましい。加熱する際、例えば５０～１００℃と１００～２００℃等の多段階に加熱してもよい。また、加熱時間は５時間未満が好ましく、３時間未満がより好ましい。前記範囲の温度と時間の条件で加熱することにより、Ｂステージ樹脂層を硬化させた、膜厚均一性の高いＣステージ樹脂層を作製することができる。

[0112]＜製造例Ｂ＞

図２Ａ～図２Ｃは、製造例Ｂの各工程における断面を模式的に示す図である。図２Ａ～図２Ｃを参照しながら、製造例Ｂについて説明する。

[0113]（工程Ｂ１）

図２Ａに示すように、金属層３０へ樹脂層用組成物を塗工してＢステージ樹脂層３２を形成し、「金属層／Ｂステージ樹脂層積層体」を作製する。樹脂層用組成物の塗工方法は、公知の塗工方法を使用することができるが、例えばバーコーターを用いて膜厚を調整して塗工することが好ましい。

[0114] このように金属層３０へ樹脂層用組成物を塗工した後、オーブン等公知の加熱手段を用いて半硬化状態のＢステージ樹脂層３２を形成することが好ましい。加熱温度としては、５０～１５０℃であることが好ましく、７０～１３０℃であることがより好ましい。加熱する際、例えば５０～１００℃と１００～１５０℃等の多段階に加熱してもよい。また、加熱時間の合計は３０分未満が好ましく、２０分未満がより好ましい。前記範囲の温度と時間の条件で加熱することにより、膜厚均一性の高いＢステージ樹脂層３２を作製す

ることができる。

[0115] （工程Ｂ２）

図２Ｂに示すように、工程Ｂ１で作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層積層体」を２つ用意して、フィルム層３４の両面に「金属層／Ｂステージ樹脂層積層体」の露出した樹脂層面３３をそれぞれ貼り合わせて、「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体」を作製する。露出した樹脂層面３３にフィルム層３４を貼り合わせる場合、露出した樹脂層面３３とフィルム層３４とを重ね合わせた後、さらに熱ロール等を用いて加熱圧着することが好ましい。また、加熱圧着は、上記工程Ａ２と同様の条件が好ましい。

[0116] また、工程Ｂ２では、貼り合わせ直後の「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体」を、引き続き、加熱されたロールに接触させたりまたは加熱炉を通したりすることで、アニール処理を行ってもよい。アニール処理は、上記工程Ａ２と同様の条件が好ましい。

[0117] 露出した樹脂層面３３の表面粗さＲａは、１～１００ｎｍであることが好ましく、１０～５０ｎｍであることがより好ましい。Ｂステージ樹脂層の表面粗さＲａが前記範囲であると、高周波回路用積層体を製造する場合、樹脂層とフィルム層の密着性をより向上させることができる。また、樹脂層面３３と貼り合わせるフィルム層３４のガラス転移温度（Ｔｇ）は、１５０℃以上であることが好ましく、１６０℃以上であることがより好ましく、１７０℃以上であることが特に好ましい。

[0118] （工程Ｂ３）

図２Ｃに示すように、Ｂステージ樹脂層３２を硬化させてＣステージ樹脂層３６とすることにより、高周波回路用積層体２００が得られる。工程Ｂ３では、工程Ｂ２で作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体」をオーブン等公知の加熱手段を用いて５０～２００℃に加熱することが好ましく、１００～２００℃に加熱することがより好ましい。加熱する際、例えば５０～１００℃と１００～２００℃等の二

段階に加熱してもよい。また、加熱時間は５時間未満が好ましく、３時間未満がより好ましい。前記範囲の温度と時間の条件で加熱することにより、Ｂステージ樹脂層３２を硬化させた、膜厚均一性の高いＣステージ樹脂層３６を作製することができる。

[0119] ２．積層体捲回体

本実施形態に係る積層体捲回体は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１５０℃以上のフィルム層と、特定重合体を含有する樹脂層とが接して積層された構造を含む高周波回路用積層体が、半径１０～１００ｍｍの巻芯に捲回されてなることを特徴とする。

[0120] 以下、図面を参照しながら、本実施形態に係る積層体捲回体について説明する。

[0121] 図３は、本実施形態に係る積層体捲回体の一例を示す斜視図である。図４は、本実施形態で使用可能な巻芯の一例を示す斜視図である。図３に示すように、本実施形態に係る積層体捲回体３００は、巻芯４０と、巻芯４０に捲回された高周波回路用積層体５０とを備える。このような高周波回路用積層体は、加工を効率的に行うために一定の幅を有する長尺のシート状とし、それを巻芯に捲回した積層体捲回体の状態で使用または保管されることが一般的である。

[0122] 本実施形態に係る積層体捲回体は、略円柱状の巻芯を使用することが好ましい。この場合、円柱状の巻芯の半径を小さくし、曲率半径をできるだけ小さくすることで、同じ長さの高周波回路用積層体が捲回されたロールでも、より小型化が可能となり、生産性を向上させることができる。ところが、曲率半径が小さい積層体捲回体では、高周波回路用積層体に巻癖が残留しやすく、高周波回路用積層体の加工が困難になる傾向があった。このため、高周波回路用積層体に残留する巻癖を抑制するために、積層体捲回体の曲率半径を小さくすることは困難であった。

[0123] また、従来の高周波回路用積層体は、樹脂層とフィルム層との密着性を向上させるために接着層を介在させていた。このため、従来の高周波回路用積

層体を巻芯に捲回させた積層体捲回体を保管する場合、外的な要因により接着層が変質して硬化するために、引き出したときに巻癖が発生しやすかった。

[0124] しかしながら、本実施形態に係る積層体捲回体では、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１５０℃以上のフィルム層と、特定重合体を含有する樹脂層とが接して積層された構造を含む高周波回路用積層体を用いることで、半径１０～１００ｍｍの巻芯に捲回された、小型の高周波回路用積層体捲回体を作製することが可能となった。

[0125] 巻芯４０と高周波回路用積層体５０とは、接合部材を用いて接合されていてもよく、接合されていなくてもよい。例えば図４に示すように、巻芯４０が段差部４２を有する場合、高周波回路用積層体５０の端部で接合部材を介して巻芯４０の段差部４２に接合した後、巻芯４０を回転させて高周波回路用積層体５０を巻き取り、積層体捲回体３００を作製することができる。なお、段差部が形成された巻芯については、例えば実用新案登録第３１４７７０６号公報に記載されている巻芯等を使用することができる。

[0126] なお、接合部材の種類は、特に限定されず各種接合部材を用いることができ、例えば接着剤、粘着剤、及び両面テープ等を用いることができる。これらは１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、この接合部材は、高周波回路用積層体５０の幅方向の全長を巻芯４０に接合してもよく、一部のみを接合してもよい。

[0127] 巻芯４０の半径は、１０～１００ｍｍであるが、１０～５０ｍｍであることが好ましく、１５～４０ｍｍであることがより好ましい。巻芯４０の半径が前記範囲であると、積層体捲回体３００から高周波回路用積層体５０を引き出して加工する際に、高周波回路用積層体５０と巻芯４０との接合部（捲回開始部）の段差に起因する、図５に示すような押し跡５１が形成されることを効果的に抑制することができる。なお、このような押し跡５１は、高周波回路用積層体加工の際に歩留まりの低下の主要因となるため、生産性向上のためには可能な限り抑制するべき巻癖の一つである。

[0128] 段差部４２の高さは、５０～３００μｍであることが好ましく、６０～１８０μｍであることがより好ましく、７０～１５０μｍであることが特に好ましい。また、段差部４２の高さは、高周波回路用積層体５０の厚さ（μｍ）±１０μｍであることが特に好ましい。段差部４２の高さが前記範囲内であると、巻芯４０の段差部４２と高周波回路用積層体５０との接合部における段差が解消されるため、積層体捲回体３００の押し跡が形成されることをより効果的に抑制することができる。

[0129] 巻芯４０の材質としては、特に限定されないが、紙、金属、熱可塑性樹脂等を挙げることができる。巻芯４０の材質が紙である場合、樹脂等で表面をコートしてもよい。金属としては、ＳＵＳ、鉄、アルミニウム等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、スチレン系樹脂（ＡＢＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＡＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂、ポリスチレン等）、ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン系樹脂、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール、スチレン系ブロックコポリマー樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエステル（ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等）、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、非晶ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン類、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド類、シンジオ型ポリスチレン等が挙げられる。これらは１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。巻芯４０の材質が熱可塑性樹脂である場合、巻芯４０及びその段差部４２は、押出成形または切削成形により作製することができる。

[0130] 前記貼り合わせた高周波回路用積層体をロール状に巻き取る方法は、特に限定されず、高周波回路用積層体やフィルムの製造において使用される方法に従ってよい。

[0131] ３．回路基板（フレキシブルプリント基板）

上述した本願発明の高周波回路用積層体を用いてＦＰＣ等の回路基板を製

造することができる。このような回路基板は、本願発明の高周波回路用積層体を積層構造の少なくとも一部とすることにより、高周波で駆動しても伝送損失を低減することができる。このような回路基板は、本願発明の高周波回路用積層体を積層構造の一部として備えていればよく、公知の方法により製造することができ、例えば国際公開第２０１２／０１４３３９号、特開２００９－２３１７７０号公報等に記載されている製造プロセスを適用して製造することができる。

[0132] 本願発明の高周波回路用積層体を積層したり、本願発明の高周波回路用積層体の金属層をエッチングによりパターニングしたり、穴を穿ったり、必要な大きさに切断する等により、回路基板を製造することができる。

[0133] このような回路基板は、接着層を介在しないため、凸部である金属配線層を被覆する樹脂層が大きな段差にならず、樹脂層表面が平滑となる。このため、回路を積層しても、高い位置決め精度を満足することができ、より多層の回路を集積することが可能となる。

[0134] このような回路基板は、例えば、

・工程（ａ）：回路用基板に樹脂フィルムを積層して樹脂層を形成する工程、

・工程（ｂ）：樹脂層を加熱・加圧して平坦化する工程、

・工程（ｃ）：樹脂層上に回路層をさらに形成する工程、

等を経て製造することができる。

[0135] 工程（ａ）において回路用基板に樹脂フィルムを積層する方法は特に限定されないが、例えば、多段プレス、真空プレス、常圧ラミネーター、真空下で加熱加圧するラミネーターを用いて積層する方法等が挙げられ、真空下で加熱加圧するラミネーターを用いる方法が好ましい。これにより、回路用基板が表面に微細配線回路を有していてもボイドがなく回路間を樹脂で埋め込むことができる。ラミネート条件は特に限定されないが、圧着温度が７０～１３０℃、圧着圧力が１～１１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であって、減圧又は真空下で積層するのが好ましい。ラミネートは、バッチ式であってもよく、また、ロー

ルでの連続式であってもよい。

[0136] 回路用基板としては、特に限定されず、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、ＢＴレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板、フッ素樹脂基板等を使用することができる。回路用基板の樹脂フィルムが積層される面の回路表面は予め粗化処理されていてもよい。また、回路用基板の回路層数は限定されない。例えば、ミリ波レーダー用印刷配線板を作製する場合、その設計に応じて２層～２０層等と自由に選択することができる。

[0137] 工程（ｂ）では、工程（ａ）で積層した樹脂フィルムと回路用基板とを加熱加圧し、平坦化する。条件は特に限定されないが、温度１００℃～２５０℃、圧力０．２～１０ＭＰａ、時間３０～１２０分間の範囲が好ましく、１５０℃～２２０℃がより好ましい。

[0138] 工程（ｃ）では、樹脂フィルムと回路用基板を加熱加圧して作製した樹脂層上にさらに回路層を形成する。このように樹脂層上に作製される回路層の形成方法は特に限定されず、例えば、サブトラクティブ法等のエッチング法、セミアディティブ法等によって形成してもよい。

[0139] サブトラクティブ法は、金属層の上に、所望のパターン形状に対応した形状のエッチングレジスト層を形成し、その後の現像処理によって、レジストの除去された部分の金属層を薬液で溶解し除去することによって、所望の回路を形成する方法である。

[0140] セミアディティブ法は、無電解めっき法により樹脂層の表面に金属被膜を形成し、金属被膜上に所望のパターンに対応した形状のめっきレジスト層を形成し、次いで、電解めっき法によって金属層を形成した後、不要な無電解めっき層を薬液等で除去し、所望の回路層を形成する方法である。

[0141] また、樹脂層には、必要に応じてビアホール等のホールを形成してもよい。ホールの形成方法は限定されないが、ＮＣドリル、炭酸ガスレーザー、ＵＶレーザー、ＹＡＧレーザー、プラズマ等を適用できる。

[0142] ４．実施例

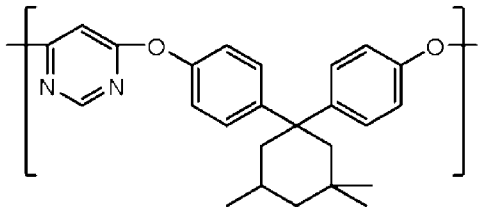
以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0143] ４．１．重合体の合成

＜合成例１＞

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ＢｉｓＴＭＣ）（１８．６ｇ、６０．０ｍｍｏｌ）、４，６－ジクロロピリミジン（Ｐｙｍ）（８．９ｇ、６０．０ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（１１．１ｇ、８１．０ｍｍｏｌ）を量り入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（６４ｇ）を加え、窒素雰囲気下、１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（３６８ｇ）を加えて、濾過により塩を除去した後、この溶液をメタノール（９．１ｋｇ）に投入した。析出した固体を濾別し、少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、真空乾燥機を用いて減圧下１２０℃で１２時間乾燥し、下記式（Ｐ－１）で表される構造単位を有する重合体Ｐ－１を得た（収量；２０．５ｇ、収率；９０%、重量平均分子量（Ｍｗ）；３２，０００、ガラス転移温度（Ｔｇ）；２０６℃）。

[0144] [化13]



(P-1)

[0145] なお、ガラス転移温度（Ｔｇ）は、動的粘弾性測定装置（セイコーインスツル社製、「ＤＭＳ７１００」）を用いて、周波数１Ｈｚ、昇温速度１０℃／分で測定し、損失正接が極大となる温度とした。損失正接は、貯蔵弾性率を損失弾性率で割った値とした。

[0146] また、重量平均分子量（Ｍｗ）は、ＧＰＣ装置（東ソー社の「ＨＬＣ－８３２０型」）を使用し、下記条件で測定した。

カラム：東ソー社の「ＴＳＫｇｅｌ　α－Ｍ」と、東ソー社の「ＴＳＫｇｅｌ　ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　α」とを連結したもの

展開溶媒：Ｎ－メチル－２－ピロリドン

カラム温度：４０℃

流速：１．０ｍＬ／分

試料濃度：０．７５質量％

試料注入量：５０μＬ

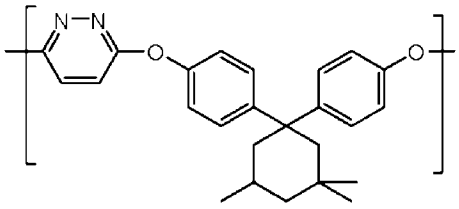
検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0147] ＜合成例２＞

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ＢｉｓＴＭＣ）（１０．７ｇ、３４．５ｍｍｏｌ）、３，６－ジクロロピリダジン（Ｐｙｄ）（５．１ｇ、３４．２ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（６．５ｇ、４７．０ｍｍｏｌ）を量り入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（３６ｇ）を加え、窒素雰囲気下、１４５℃で９時間反応させた。反応終了後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（１５０ｇ）を加えて希釈し、濾過により塩を除去した後、この溶液をメタノール（３ｋｇ）に投入した。析出した固体を濾別し、少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、合成例１と同じ条件で乾燥し、下記式（Ｐ－２）で表される構造単位を有する重合体Ｐ－２を得た（収量７．６ｇ、収率４８％、重量平均分子量（Ｍｗ）；３０，０００、ガラス転移温度（Ｔｇ）；２３２℃）。なお、重量平均分子量及びガラス転移温度は合成例１と同様に測定した。

[0148] [化14]

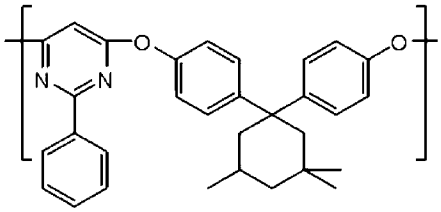


(P-2)

[0149] ＜合成例３＞

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ＢｉｓＴＭＣ）（１８．６ｇ、６０．０ｍｍｏｌ）、４，６－ジクロロ－２－フェニルピリミジン（ＰｈＰｙｍ）（１３．７ｇ、６１．１ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（１１．４ｇ、８２．５ｍｍｏｌ）を量り入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（７５ｇ）を加え、窒素雰囲気下、１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（３６８ｇ）を加えて希釈し、濾過により塩を除去した後、この溶液をメタノール（９．１ｋｇ）に投入した。析出した固体を濾別し、少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、合成例１と同じ条件で乾燥し、下記式（Ｐ－３）で表される構造単位を有する重合体Ｐ－３を得た（収量２０．５ｇ、収率９０％、重量平均分子量（Ｍｗ）；１８７，０００、ガラス転移温度（Ｔｇ）；２２３℃）。なお、重量平均分子量及びガラス転移温度は合成例１と同様に測定した。

[0150] [化15]



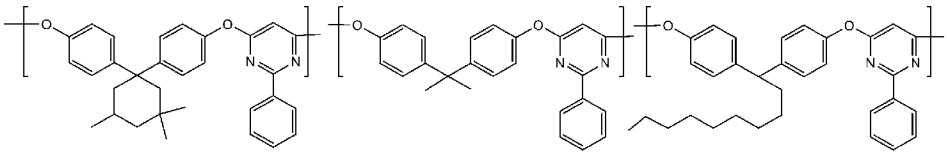
(P-3)

[0151] ＜合成例４＞

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ＢｉｓＴＭＣ）（１２．４ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン（ＢｉｓＡ）（２．３ｇ、１０．０ｍｍｏｌ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ノナン（ＢｉｓＰ－ＤＥＤ）（３．３ｇ、１０．０ｍｍｏｌ）、４，６－ジクロロ－２－フェニルピリミジン（ＰｈＰｙｍ）（１３．７ｇ、６１．１ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（１１．４ｇ、８２．５ｍｍｏｌ）を量り入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（７５ｇ

）を加え、窒素雰囲気下、１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（３６８ｇ）を加えて希釈し、濾過により塩を除去した後、この溶液をメタノール（９．１ｋｇ）に投入した。析出した固体を濾別し、少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、合成例１と同じ条件で乾燥し、下記式（Ｐ－４）で表される構造単位を有する重合体Ｐ－４を得た（収量２３．５ｇ、収率８７％、重量平均分子量（Ｍｗ）；１６５，０００、ガラス転移温度（Ｔｇ）；１９６℃）。なお、重量平均分子量及びガラス転移温度は合成例１と同様に測定した。

[0152] [化16]

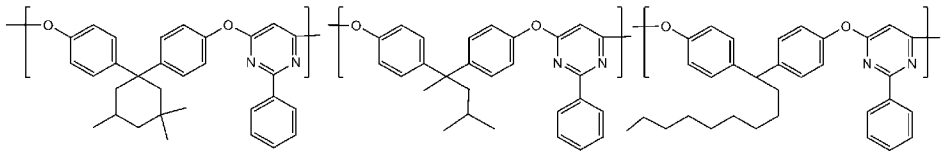


[0153] ＜合成例５＞

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（ＢｉｓＴＭＣ）（１２．４ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、４，４’－（１，３－ジメチルブチリデン）ビスフェノール（ＢｉｓＰ－ＭＩＢＫ）（２．７ｇ、１０．０ｍｍｏｌ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ノナン（ＢｉｓＰ－ＤＥＤ）（３．３ｇ、１０．０ｍｍｏｌ）、４，６－ジクロロ－２－フェニルピリミジン（ＰｈＰｙｍ）（１３．７ｇ、６１．１ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（１１．４ｇ、８２．５ｍｍｏｌ）を量り入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（７５ｇ）を加え、窒素雰囲気下、１３０℃で６時間反応させた。反応終了後、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（３６８ｇ）を加えて希釈し、濾過により塩を除去した後、この溶液をメタノール（９．１ｋｇ）に投入した。析出した固体を濾別し、少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、合成例１と同じ条件で乾燥し、下記式（Ｐ－５）で表される構造単位を有する重合体Ｐ－５を得た（収量２３．８ｇ、収率８８％、重量平均分子量（Ｍｗ）；１５７，０００、ガラス転移温度（Ｔｇ）；１９０℃）。なお

、重量平均分子量及びガラス転移温度は合成例１と同様に測定した。

[0154] [化17]



(P-5)

[0155] ４．２．実施例１

４．２．１．Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体の作製

重合体Ｐ－１を５０部、硬化性化合物として２，２’－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン（東京化成工業社製）を５０部、硬化助剤として１－ベンジル－２－メチルイミダゾール（三菱化学社製、製品名「ＢＭＩ　１２」）を５部、及びシクロペンタノンを１６０部混合し、樹脂層用組成物を調製した。

[0156] 剥離層として、厚さ１００μｍのＰＥＴフィルム（帝人フィルムソリューション社製、テイジンテトロンフィルムＧ２）上に、硬化後の膜厚が２５μｍとなるように上記で調製した樹脂層用組成物を、バーコーターを用いて塗工し、オーブンを用いて７０℃で１０分加熱した後、さらに１３０℃で１０分加熱して、ＰＥＴフィルム上にＢステージ樹脂層が積層された「Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体」を得た。

[0157] ＜表面粗さＲａ＞

上記で得られた「Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体」の樹脂層の表面を、白色干渉顕微装置（ＺＹＧＯ社製　Ｎｅｗ　Ｖｉｅｗ　５０３２）を用いて測定し、ＪＩＳ　Ｂ０６０１－２００１に準拠して１０μｍ×１０μｍの範囲について算出した「算術平均粗さ」を表面粗さＲａとした。その結果を表１に示す。

[0158] ＜樹脂層の５０℃～２００℃の弾性率測定＞

上記で得られた「Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体」から剥離層（ＰＥＴフィルム）を剥離し、試験片（幅３ｍｍ×長さ２ｃｍ）を切り出し、ＤＭＳ試験器（セイコーインスツル社製）にて、１Ｈｚ、１０℃／分の測定条件で

、５０℃以上８０℃未満の温度範囲での弾性率（ＭＰａ）の最大値及び８０℃以上２００℃以下の温度範囲での弾性率（ＭＰａ）の最小値を測定した。その結果を表１に示す。

[0159] ４．２．２．Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体の作製

フィルムとして、厚さ２５μｍのＰＩフィルム（東レデュポン社製、カプトンＥＮ）上に、硬化後の膜厚が５μｍとなるように上記で調製した樹脂層用組成物を、バーコーターを用いて塗工し、オーブンを用いて７０℃で１０分加熱した後、さらに１３０℃で１０分加熱して、ＰＩフィルム上にＢステージ樹脂層が積層された「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を得た。

[0160] ４．２．３．金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体の作製

上記で得られた「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」の露出した樹脂層上に、厚さ１８μｍの銅箔（三井金属社製、型番「ＴＱ－Ｍ４－ＶＳＰ」、表面粗さ１１０ｎｍ）を重ね合わせ、さらに１５０℃の熱ロールで線荷重１０ｋＮ／ｍの条件でプレスし、銅箔／Ｂステージ樹脂層／フィルム層の積層構造を有する「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を作製した。なお、銅箔の表面粗さＲａは、白色干渉顕微装置（ＺＹＧＯ社製　Ｎｅｗ　Ｖｉｅｗ　５０３２）を用いて測定し、ＪＩＳ　Ｂ０６０１－２００１に準拠して１０μｍ×１０μｍの範囲について算出した「算術平均粗さ」を表面粗さＲａとした。その結果を表１に示す。

[0161] ＜フィルム層剥離後の表面粗さＲａ＞

上記で得られた「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」からフィルム層を剥離し、露出した樹脂層の表面を、白色干渉顕微装置（ＺＹＧＯ社製　Ｎｅｗ　Ｖｉｅｗ　５０３２）を用いて測定し、ＪＩＳ　Ｂ０６０１－２００１に準拠して１０μｍ×１０μｍの範囲について算出した「算術平均粗さ」を表面粗さＲａとした。その結果を表１に示す。

[0162] ４．２．４．金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層積層体の作製

上記で得られた「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」のフィ

ルム面の上に上記で調製した樹脂層用組成物を、硬化後の膜厚が５μｍとなるようにバーコーターを用いて塗工し、オーブンを用いて７０℃で１０分加熱した後、さらに１３０℃で１０分加熱して、フィルム層の上にＢステージ樹脂層を積層させ、「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層積層体」を作製した。

[0163] ４．２．５．金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体の作製

上記で得られた「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層積層体」の外側のＢステージ樹脂層に、厚さ１８μｍの銅箔（三井金属社製、型番「ＴＱ－Ｍ４－ＶＳＰ」、表面粗さ１１０ｎｍ）を重ね合わせ、さらに１５０℃の熱ロールで線荷重１０ｋＮ／ｍの条件でプレスし、「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体」を作製した。

[0164] ４．２．６．高周波回路用積層体の作製及び評価

上記で得られた「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層／Ｂステージ樹脂層／金属層積層体」を１５０℃の熱ロールで線荷重１０ｋＮ／ｍの条件でプレスし、その後オーブンを用いて２５０℃で３時間加熱して、フィルム層の両面にＣステージ樹脂層が積層された「銅箔（膜厚１８μｍ）／Ｃステージ樹脂層（膜厚５μｍ）／フィルム層（２５μｍ）／Ｃステージ樹脂層（膜厚５μｍ）／銅箔（膜厚１８μｍ）」の積層構造を有する高周波回路用積層体を作製した。なお、銅箔（金属層）の表面粗さＲａは、白色干渉顕微装置（ＺＹＧＯ社製　Ｎｅｗ　Ｖｉｅｗ　５０３２）を用いて測定し、ＪＩＳＢ０６０１－２００１に準拠して１０μｍ×１０μｍの範囲について算出した「算術平均粗さ」を表面粗さＲａとした。その結果を表１に示す。

[0165] ＜剥離強度＞

作製した高周波回路用積層体から試験片（幅１ｃｍ×長さ１０ｃｍ）を切り出し、インストロン社製「Ｉｎｓｔｒｏｎ５５６７」を用い、金属層を５００ｍｍ／分の条件で９０度方向に引っ張り、「ＩＰＣ－ＴＭ－６５０　２

．４．９」に準拠して剥離強度を測定した。次に、金属層が剥離された高周波回路用積層体からＣステージ樹脂層をさらに剥離した後、上記の金属層を剥離したときと同様の条件でフィルム層を９０度方向に引っ張り、「ＩＰＣ－ＴＭ－６５０　２．４．９」に準拠して剥離強度を測定した。結果を表１に示す。

[0166]　４．２．７．Ｃステージ樹脂特性の評価

＜引張強度及び引張伸び＞

上記で調製した樹脂層用組成物を、硬化後の膜厚が２０μｍとなるようにバーコーターを用いて金属層上に塗工し、オーブンを用いて７０℃で１０分加熱した後、さらに１３０℃で１０分加熱して、「金属層／Ｂステージ樹脂層積層体」を作製した。更にオーブンを用いて２５０℃で３時間加熱した高周波回路用積層体にエッチング処理して銅箔を除去することによりＣステージ樹脂層を取り出して、それを評価用樹脂フィルムとした。作成した樹脂フィルムからＪＩＳ　Ｋ　７１６１　７号ダンベル形試験片を切り出し、島津製作所社製「Ｅｚ－ＬＸ」を用い、５ｍｍ／分で引っ張り、破断した際の応力を引張強度、伸びを引張伸びとして測定した。結果を表１に示す。

[0167] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

上記で作成した樹脂フィルムから試験片（幅３ｍｍ×長さ１ｃｍ）を切り出し、ＤＭＳ試験器（セイコーインスツル社製、型番「ＥＸＳＴＡＲ４０００」）にてガラス転移温度（Ｔｇ）を測定した。結果を表１に示す。

[0168] ＜弾性率＞

上記で作成した樹脂フィルムからＪＩＳ　Ｋ　７１６１　７号ダンベルを切り出し、島津製作所社製「Ｅｚ－ＬＸ」を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７１６１に準じて５ｍｍ／分で引張試験を行い、引張弾性率を測定した。結果を表１に示す。

[0169] ＜電気特性（比誘電率、誘電正接）＞

上記で作成した樹脂フィルムから試験片（幅２．６ｍｍ×長さ８０ｍｍ）を切り出し、空洞共振器摂動法誘電率測定装置（アジレントテクノロジー社

製、型番「ＰＮＡ－Ｌネットワークアナライザー Ｎ５２３０Ａ」、関東電子応用開発社製、型番「空洞共振器１０ＧＨｚ用ＣＰ５３１）を用いて２３℃、１０ＧＨｚにおける比誘電率及び誘電正接の測定を行った。結果を表１に示す。

[0170] ４．２．８．積層体捲回体の作製及び評価

上記で作製した高周波回路用積層体を、幅２５０ｍｍ、巻芯半径４０ｍｍの厚紙製の巻芯に厚さ１０μｍの両面テープを幅方向中央に長さ１００ｍｍにわたって貼り付けた。その後、作製した高周波回路用積層体を両面テープに接合した後、巻き取り張力１５０Ｎ／ｍで巻芯に高周波回路用積層体を１，０００層に巻き、積層体捲回体を作製した。

[0171] 作製した積層体捲回体に捲回された高周波回路用積層体を２５℃で１ヶ月保存した後、巻芯から積層体を全て巻き戻した。その後、巻き戻した積層体の巻癖を目視で評価した。巻癖が認められない場合は「良好」と判断し、巻癖が激しく、実用に供することができない場合には「不良」と判断した。結果を表１に示す。

[0172] ４．２．９．回路基板の作製及び評価

上記で作製した高周波回路用積層体の片面を、感光性ドライフィルムを用いて銅箔をパターニングし、ピッチが１５０μｍで線幅がそれぞれ４０、４５、５０、５５、６０μｍ、及びピッチが７５０μｍで線幅がそれぞれ２００、２２０、２４０、２６０、２８０μｍの銅配線パターンを作製した。次いで、作製した銅配線パターンの表面に、上記で作製した「Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体」をＢステージ樹脂層側がパターニングした高周波回路用積層体の銅配線に接するように載置した後、その上に鏡板を乗せ、１２０℃／３．０ＭＰａ／５分のプレス条件で加熱加圧成形後、剥離層（ＰＥＴフィルム）を剥離して２５０℃で３時間加熱して、回路基板を作製した。

[0173] ＜伝送損失評価＞

上記で作製した回路基板について、測定プローブ（カスケードマイクロテック社製、シングル（ＡＣＰ４０ＧＳＧ２５０）、ベクトル型ネットワーク

アナライザー（Ｋｅｙｓｉｇｈｔ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｅ８３６３Ｂ）を用いて２５℃における周波数２０ＧＨｚの伝送損失を測定した。伝送損失が－５ｄＢ／１００ｍｍ以上の場合、良好と判断した。

[0174] ＜基板段差評価＞

上記で作製した高周波回路用積層体の両面を、銅箔の厚みが９μｍになるように両面エッチングを行い、さらに感光性ドライフィルムを用いて銅箔をパターニングし、ピッチが１００μｍで線幅が５０μｍの銅配線パターンを作製した。

次に、上記で作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体」から、剥離層（ＰＥＴフィルム）を剥離し、剥離して露出した樹脂層と、作製した銅配線パターンが接するように両面に配置し、さらに鏡板で挟み込み、１２０℃／１．１ＭＰａ／２分のプレス条件で加熱加圧し、さらに２５０℃で３時間加熱した。

その後、感光性ドライフィルムを用いて銅箔をパターニングし、ピッチが１００μｍで線幅が５０μｍの銅配線パターンを両面に作製した。

最後に、上記で作製した「Ｂステージ樹脂層／剥離層積層体」から、剥離層（ＰＥＴフィルム）を剥離し、剥離面の樹脂層と、作製した銅配線パターンが接するように両面に配置し、さらに鏡板で挟み込み、１２０℃／１．１ＭＰａ／２分のプレス条件で加熱加圧成形後、さらに２５０℃で３時間加熱し、４層の銅配線を有する評価用基板を作製した。

[0175] 作製した評価用基板の断面形状を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、凹部と凸部の差が５％以下の場合、実用可能であり良好と判断、５％超の場合、実用不可でありと不良と判断した。結果を表１に示す。

[0176] ４．３．実施例２～６、９及び比較例１～３

樹脂層用組成物を表１の組成に変更し、金属層及びフィルム層の種類や各種膜厚、積層条件、積層体捲回体の作製条件を表１のように変更した以外は実施例１と同様の方法で高周波回路用積層体を作製し評価した。結果を表１に示す。

[0177] ４．４．実施例７

厚さ１８μｍの銅箔（三井金属社製、型番「ＴＱ－Ｍ４－ＶＳＰ」、表面粗さ１１０ｎｍ）上に、硬化後の膜厚が１５μｍとなるように、表１に記載の樹脂層用組成物を、バーコーターを用いて塗工し、オーブンを用いて７０℃で１０分間加熱した後、さらに１３０℃で１０分間加熱して、銅箔／Ｂステージ樹脂層の積層構造を有する「金属層／Ｂステージ樹脂層積層体」を作製した。

[0178] 一方、フィルムとして、厚さ７５μｍのＰＡＥＫフィルム（Ｓｏｌｖａｙ社製、ＡｖａＳｐｉｒｅ）上に、硬化後の膜厚が１５μｍとなるように表１に記載の樹脂層用組成物を、バーコーターを用いて塗工し、オーブンを用いて７０℃で１０分加熱した後、さらに１３０℃で１０分加熱して、ＰＡＥＫフィルム上にＢステージ樹脂層が積層された「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を得た。得られた「Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」の露出した樹脂層上に、厚さ１８μｍの銅箔（三井金属社製、型番「ＴＱ－Ｍ４－ＶＳＰ」、表面粗さ１１０ｎｍ）を重ね合わせ、さらに１５０℃の熱ロールで線荷重１０ｋＮ／ｍの条件でプレスし、銅箔／Ｂステージ樹脂層／フィルム層の積層構造を有する「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を作製した。

[0179] 作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層積層体」の露出した樹脂層面へ、上記で作製した「金属層／Ｂステージ樹脂層／フィルム層積層体」を重ね合わせ、１５０℃の熱ロールを用いて線荷重１０ｋＮ／ｍの条件でプレスし、その後、オーブンを用いて２５０℃で３時間加熱し、「銅箔（膜厚１８μｍ）／Ｃステージ樹脂層（膜厚１５μｍ）／フィルム層（膜厚７５μｍ）／Ｃステージ樹脂層（１５μｍ）／銅箔（膜厚１８μｍ）」の積層構造を有する高周波回路用積層体を作製した。このようにして作製された高周波回路用積層体について、実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

[0180] ４．５．実施例８、比較例４

表１の組成となるように樹脂層用組成物を実施例１と同様に調製し、その

樹脂層用組成物を使用して上記実施例７と同様にして高周波回路用積層体を作製した。このようにして作製された高周波回路用積層体について、実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

[0181] ４．６．比較例５

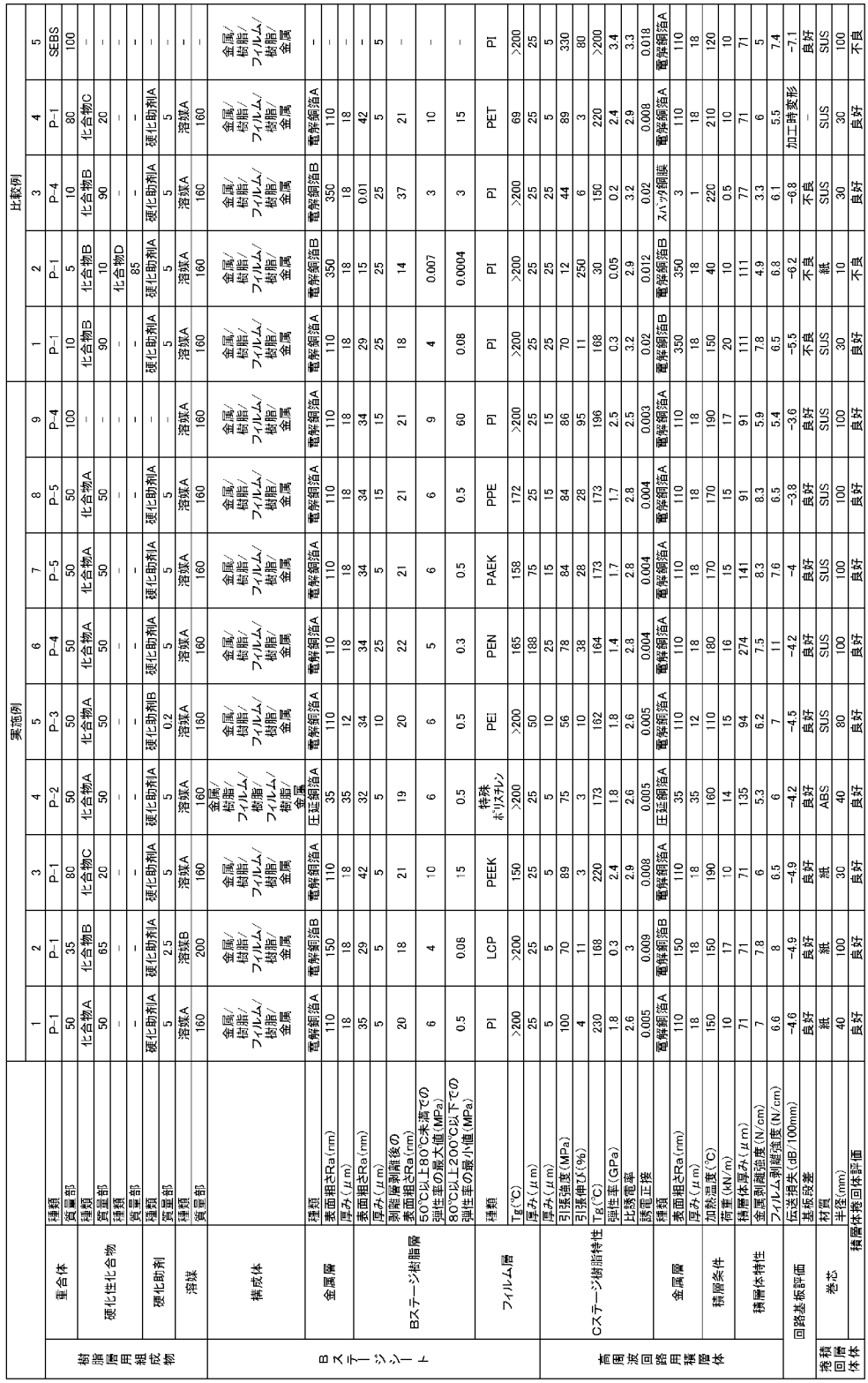
フィルム層として、厚さ２５μｍポリイミドフィルム（東レデュポン社製、商品名「カプトン１００Ｈ」）を使用した。また、樹脂層用組成物の代わりに、接着層を作製するためのマレイン酸変性スチレン－エチレンブチレン－スチレンブロック共重合体（旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテックＭ１９１３」）を用いた以外は、実施例１と同様にして高周波回路用積層体を作製した。このようにして作製された高周波回路用積層体について、実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

[0182] ４．７．評価結果

表１に、各実施例及び各比較例で使用した樹脂層用組成物の組成、各層及び高周波回路用積層体及び積層体捲回体の評価結果を示す。

[0183]

[表1]



			実施例										比較例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
樹脂層用組成物	重合体	種類	P-1	P-1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-5	P-4	P-1	P-1	P-4	P-1	SEBS
		質量部	50	35	80	50	50	50	50	50	100	10	5	10	80	100
	硬化性化合物	種類	化合物A	化合物B	化合物C	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	化合物A	–	化合物B	化合物B	化合物B	化合物C	–
		質量部	50	65	20	50	50	50	50	50	–	90	10	90	20	–
		種類	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	化合物D	–	–	–
		質量部	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	85	–	–	–
	硬化助剤	種類	硬化助剤A	硬化助剤A	硬化助剤A	硬化助剤A	硬化助剤B	硬化助剤A	硬化助剤A	硬化助剤A	–	硬化助剤A	硬化助剤A	硬化助剤A	硬化助剤A	–
		質量部	5	2.5	5	5	0.2	5	5	5	–	5	5	5	5	–
	溶媒	種類	溶媒A	溶媒B	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	溶媒A	–
		質量部	160	200	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	–
Bステージシート	構成体		金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属	金属/樹脂/フィルム/樹脂/金属
	金属層	種類	電解銅箔A	電解銅箔B	電解銅箔A	圧延銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔B	電解銅箔B	電解銅箔B	電解銅箔A
		表面粗さRa(nm)	110	150	110	35	110	110	110	110	110	110	350	350	110	–
		厚み(μm)	18	18	18	35	12	18	18	18	18	18	18	18	18	–
	Bステージ樹脂層	表面粗さRa(nm)	35	29	42	32	34	34	34	34	34	29	15	0.01	42	–
		厚み(μm)	5	5	5	5	10	25	5	15	15	25	25	25	5	5
		剥離層剥離後の表面粗さRa(nm)	20	18	21	19	20	22	21	21	21	18	14	37	21	–
		50℃以上80℃未満での弾性率の最大値(MPa)	6	4	10	6	6	5	6	6	9	4	0.007	3	10	–
		80℃以上200℃以下での弾性率の最小値(MPa)	0.5	0.08	15	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	60	0.08	0.0004	3	15	–
	フィルム層	種類	PI	LCP	PEEK	特殊ポリオレフィン	PEI	PEN	PAEK	PPE	PI	PI	PI	PI	PET	PI
		Tg(℃)	>200	>200	150	>200	>200	165	158	172	>200	>200	>200	>200	69	>200
		厚み(μm)	25	25	25	25	50	188	75	25	25	25	25	25	25	25
		厚み(μm)	5	5	5	5	10	25	15	15	15	25	25	25	5	5
		引張強度(MPa)	100	70	89	75	56	78	84	84	86	70	12	44	89	330
		引張伸び(%)	4	11	3	3	10	38	28	28	95	11	250	6	3	80
高周波回路用積層体	Cステージ樹脂特性	Tg(℃)	230	168	220	173	162	164	173	173	196	168	30	150	220	>200
		弾性率(GPa)	1.8	0.3	2.4	1.8	1.8	1.4	1.7	1.7	2.5	0.3	0.05	0.2	2.4	3.4
		比誘電率	2.6	3	2.9	2.6	2.6	2.8	2.8	2.8	2.5	3.2	2.9	3.2	2.9	3.3
		誘電正接	0.005	0.009	0.008	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.02	0.012	0.02	0.008	0.018
	積層条件	種類	電解銅箔A	電解銅箔B	電解銅箔A	圧延銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔B	電解銅箔B	電解銅箔A	電解銅箔A	電解銅箔A
		表面粗さRa(nm)	110	150	110	35	110	110	110	110	110	350	350	3	110	110
		厚み(μm)	18	18	18	35	12	18	18	18	18	18	18	1	18	18
		加熱温度(℃)	150	150	190	160	110	180	170	170	190	150	40	220	210	120
		荷重(kN/m)	10	17	10	14	15	16	15	15	17	20	10	0.5	10	10
	積層体特性	積層体厚み(μm)	71	71	71	135	94	274	141	91	91	111	111	77	71	71
		金属剥離強度(N/cm)	7	7.8	6	5.3	6.2	7.5	8.3	8.3	5.9	7.8	4.9	3.3	6	5
		フィルム剥離強度(N/cm)	6.6	8	6.5	6	7	11	7.6	6.5	5.4	6.5	6.8	6.1	5.5	7.4
	回路基板評価	伝送損失(dB/100mm)	-4.6	-4.9	-4.9	-4.2	-4.5	-4.2	-4	-3.8	-3.6	-5.5	-6.2	-6.8	加工時変形	-7.1
		基板段差	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	–	良好
巻積回層体	巻芯	材質	紙	紙	紙	ABS	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	紙	SUS	SUS	SUS
		半径(mm)	40	100	30	40	80	100	100	100	100	30	10	30	30	100
	積層体巻回体評価		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	不良

[0184] 上表１中、下記の略称等について補足する。

＜重合体＞

・ＳＥＢＣ：マレイン酸変性スチレン－エチレンブチレン－スチレンブロック共重合体（旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテックＭ１９１３」）

＜硬化性化合物＞

・化合物Ａ：２，２’－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン（東京化成工業社製）

・化合物Ｂ：ＳＲ－１６Ｈ（坂本薬品工業社製、エポキシ当量；１６０ｇ／ｅｑ）

・化合物Ｃ：ＨＰ－４０３２Ｄ（ＤＩＣ社製、エポキシ当量；１４１ｍｅｑ／ｇ）

・化合物Ｄ：ＳＲ－４ＰＧ（坂本薬品工業社製、エポキシ当量；３０５ｇ／ｅｑ）

＜硬化助剤＞

・硬化助剤Ａ：１－ベンジル－２－メチルイミダゾール（三菱化学社製、製品名「ＢＭＩ　１２」）

・硬化助剤Ｂ：２－エチルオクチル酸亜鉛（和光純薬工業社製）

＜溶媒＞

・溶媒Ａ：シクロペンタノン（東京化成工業社製）

・溶媒Ｂ：塩化メチレン（東京化成工業社製）

＜金属層種類＞

・電解銅箔Ａ：三井金属株式会社製、品番「ＴＱ－Ｍ４－ＶＳＰ」

・電解銅箔Ｂ：三井金属株式会社製、品番「３ＥＣ－Ｍ３Ｓ－ＨＴＥ」

・圧延銅箔Ａ：ＪＸ金属株式会社製、品番「ＧＨＹ５－ＨＡ」

＜フィルム層種類＞

・ＰＩ：東レデュポン社製、商品名「カプトン１００Ｈ」、ポリイミド

・ＬＣＰ：クラレ社製、商品名「ベクスター」、液晶ポリマー

・ＰＥＥＫ：Ｓｏｌｖａｙ社製、商品名「ＫＴ－８２０」、ポリエーテルエーテルケトン

・特殊ポリスチレン：クラボウ社製、商品名「オイディス」

・ＰＥＩ：Ｓｏｌｖａｙ社製、商品名「Ａｊｅｄｉｕｍ」、ポリエーテルイミド

・ＰＥＮ：帝人社製、商品名「テオネックス」、ポリエチレンナフタレート

・ＰＡＥＫ：Ｓｏｌｖａｙ社製、商品名「ＡＶ－６３０」、ポリアリーレンエーテルケトン

・ＰＰＥ：Ｓａｂｉｃ社製、商品名「Ｎｏｒｙ　ＥＦＲ－７３５」、ポリフェニレンオキシド

・ＰＥＴ：帝人フィルムソリューション社製、商品名「テイジンテトロン」、ポリエチレンテレフタレート

[0185] 表１の結果より、実施例１～８で得られた高周波回路用積層体を用いて回路基板を作成すると、高周波回路における電気信号の伝送損失が低減され、平滑性に優れた回路基板を作製できることがわかった。

[0186] また、表１の結果より、実施例１～８で得られた積層体捲回体は、高周波回路における電気信号の伝送損失が低減される高周波回路用積層体を、巻芯に捲回して保管した場合であっても巻癖を効果的に抑制できることがわかった。

符号の説明

[0187] １０…フィルム層、１１…樹脂層面（露出面）、１２・１６…Ｂステージ樹脂層、１３…樹脂層面（露出面）、１４・１８…金属層、２０・２２…Ｃステージ樹脂層、３０…金属層、３２…Ｂステージ樹脂層、３３…樹脂層面（露出面）、３４…フィルム層、３６…Ｃステージ樹脂層、４０…巻芯、４２…段差部、５０…高周波回路用積層体、５１…押し跡（巻癖）、１００…高周波回路用積層体、２００…高周波回路用積層体、３００…積層体捲回体

請求の範囲

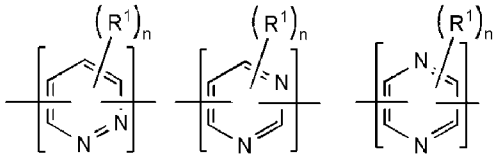
[請求項1] ガラス転移温度が１５０℃以上のフィルム層と、樹脂層とが接して積層され、

前記樹脂層が、下記一般式（１－１）、（１－２）及び（１－３）で表される繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位を有する重合体を含有し、

前記樹脂層の弾性率が０．１～３．０ＧＰａであり、

２３℃において前記樹脂層の周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１～０．０１であり、かつ、比誘電率が２．０～３．０である、高周波回路用積層体。

[化1]



(1-1) (1-2) (1-3)

〔上記一般式（１－１）～（１－３）中、Ｒ[1]は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、シアノ基、１～３級アミノ基、又は１～３級アミノ基の塩である。ｎは、それぞれ独立して、０～２の整数である。ｎが２の場合、複数のＲ[1]は、同一であっても異なっていてもよく、任意の組み合わせで結合して環構造の一部を形成していてもよい。〕

[請求項2] 前記樹脂層の厚さが１～３０μｍであり、かつ、前記フィルム層の厚さが１０～３００μｍである、請求項１に記載の高周波回路用積層体。

[請求項3] 前記樹脂層と前記フィルム層との剥離強度が５．０Ｎ／ｃｍ以上である、請求項１または請求項２に記載の高周波回路用積層体。

[請求項4] 前記フィルム層と接していない前記樹脂層の面に、さらに金属層が

接して積層されてなる、請求項１ないし請求項３のいずれか一項に記載の高周波回路用積層体。

[請求項5] 前記樹脂層と前記金属層との剥離強度が５．０Ｎ／ｃｍ以上である、請求項４に記載の高周波回路用積層体。

[請求項6] 前記金属層の厚さが３～５０μｍである、請求項４または請求項５に記載の高周波回路用積層体。

[請求項7] 前記フィルム層が、ポリイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、シクロオレフィンポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリーレンエーテルケトン、及びポリフェニレンエーテルからなる群より選択される１種である、請求項１ないし請求項６のいずれか一項に記載の高周波回路用積層体。

[請求項8] 請求項１ないし請求項７のいずれか一項に記載の高周波回路用積層体を備えたフレキシブルプリント基板。

[請求項9] ガラス転移温度が１５０℃以上のフィルム層と、表面粗さＲａが１～１００ｎｍのＢステージ樹脂層とを、５０～２００℃に加熱して１～１９ｋＮ／ｍの線荷重を掛けて貼り合わせる工程を含む、高周波回路用積層体の製造方法。

[請求項10] さらに、前記Ｂステージ樹脂層の前記フィルム層を貼り合わせる面の裏面に、表面粗さＲａが１０～３００ｎｍの金属層を貼り合わせる工程を含む、請求項９に記載の高周波回路用積層体の製造方法。

[請求項11] Ｂステージ樹脂層と、前記Ｂステージ樹脂層の少なくとも一方の面に形成されたフィルム層と、を有するＢステージシートであって、

前記Ｂステージ樹脂層が硬化されてＣステージ樹脂層となったときの、

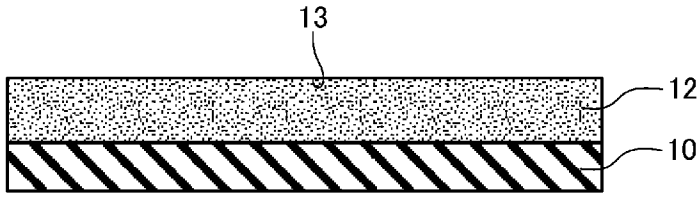
前記Ｃステージ樹脂層の弾性率が０．１～３．０ＧＰａであり、

前記Ｃステージ樹脂層及び前記フィルム層の２３℃での周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接が０．００１～０．０１であり、かつ、比誘

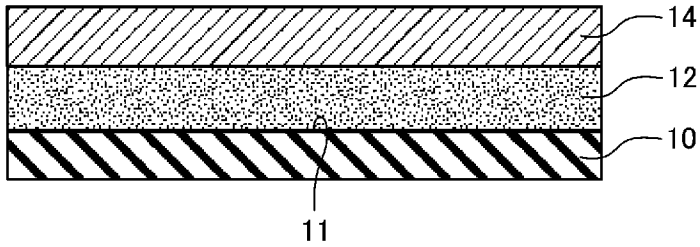
電率が２．０～３．０である、Ｂステージシート。

[請求項12] 請求項１ないし請求項７のいずれか一項に記載の高周波回路用積層体が、半径１０～１００ｍｍの巻芯に捲回された、積層体捲回体。

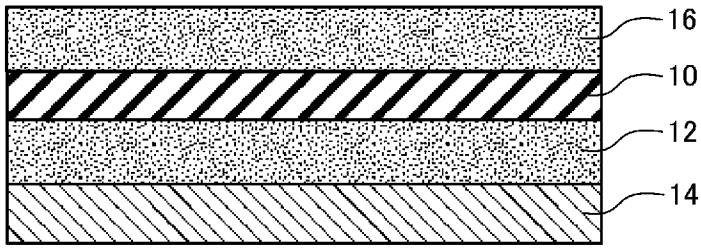
[図1A]



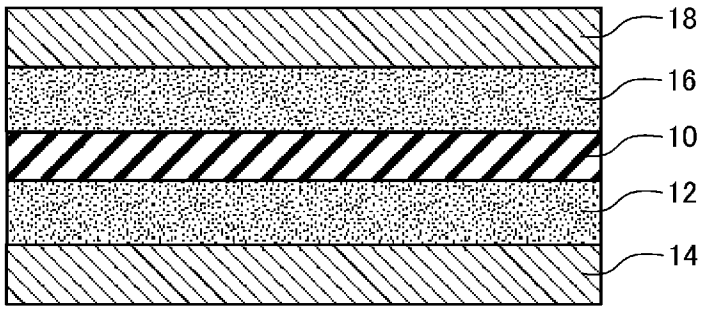
[図1B]



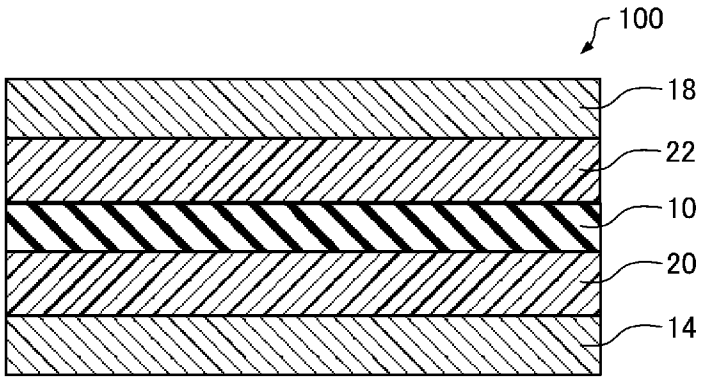
[図1C]



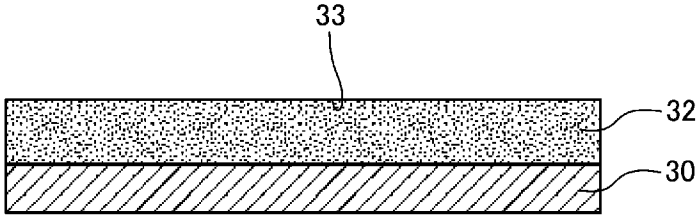
[図1D]



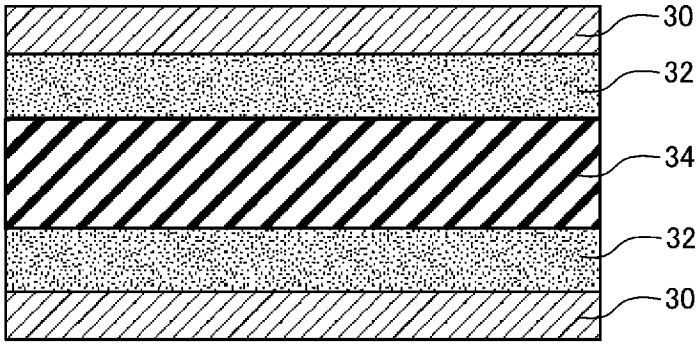
[図1E]



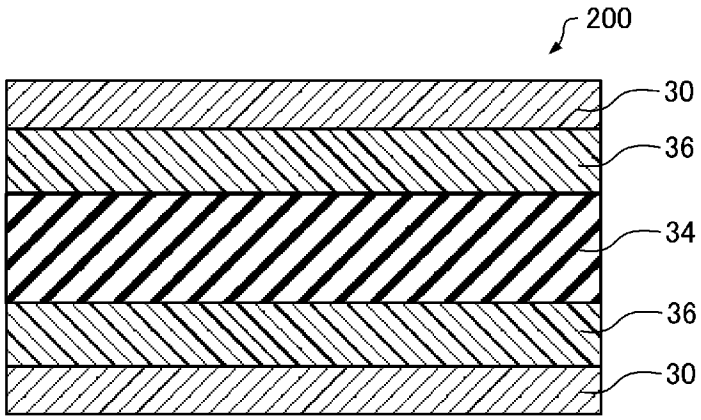
[図2A]



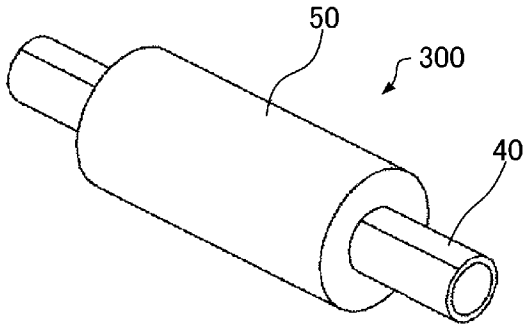
[図2B]



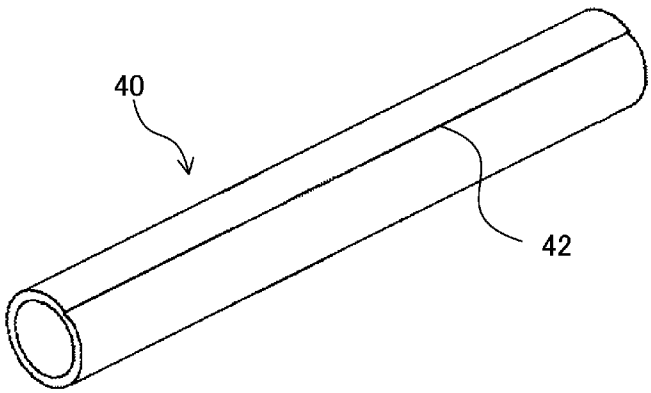
[図2C]



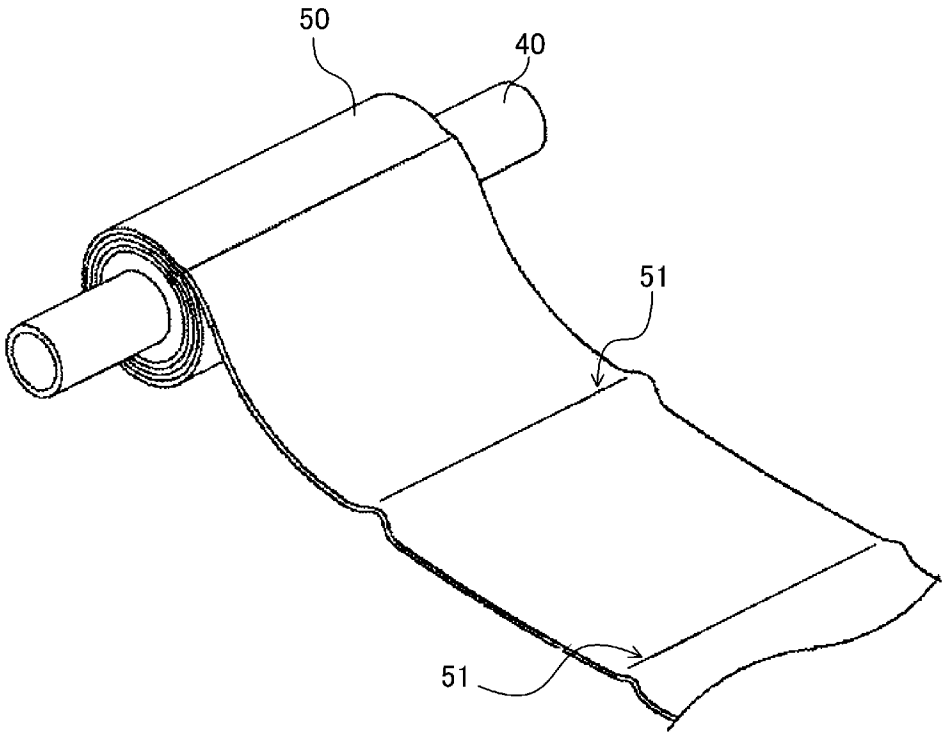
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/006407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G65/40(2006.01)i, B32B7/025(2019.01)i, H05K1/03(2006.01)i
FI: B32B7/025, H05K1/03610H, H05K1/03670Z, C08G65/40

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)
Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08G65/40, H05K1/03

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-137486 A (JSR CORPORATION) 10.08.2017 (2017-08-10), entire text	1-12
A	WO 2016/143447 A1 (JSR CORPORATION) 15.09.2016 (2016-09-15), entire text	1-12
A	JP 2016-203426 A (NAMICS CORP. and 1 other) 08.12.2016 (2016-12-08), entire text	1-12
A	WO 2018/056466 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 29.03.2018 (2018-03-29), entire text	1-12
A	JP 2016-32098 A (JSR CORPORATION) 07.03.2016 (2016-03-07), entire text	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01.04.2020	14.04.2020

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/006407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/114287 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 21.07.2016 (2016-07-21), entire text	1-12
A	JP 2011-40727 A (AJINOMOTO CO., INC.) 24.02.2011 (2011-02-24), entire text	1-12
A	JP 2012-151829 A (CANON COMPONENTS INC.) 09.08.2012 (2012-08-09), entire text	1-12
A	JP 2014-45076 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 13.03.2014 (2014-03-13), entire text	1-12
A	JP 2008-284716 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27.11.2008 (2008-11-27), entire text	1-12
P, X	WO 2019/054334 A1 (JSR CORPORATION) 21.03.2019 (2019-03-21), entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/006407

JP 2017-137486 A	10.08.2017	(Family: none)
WO 2016/143447 A1	15.09.2016	US 2017/0369649 A1 whole document EP 3272784 A1 CN 107250212 A KR 10-2017-0128272 A
JP 2016-203426 A	08.12.2016	(Family: none)
WO 2018/056466 A1	29.03.2018	US 2019/0281697 A1 whole document CN 109791916 A KR 10-2019-0055182 A TW 201819534 A
JP 2016-32098 A	07.03.2016	TW 201604232 A
WO 2016/114287 A1	21.07.2016	US 2018/0009195 A1 whole document CN 107113968 A KR 10-2017-0097215 A SG 11201705674T A TW 201640963 A TW 201929618 A JP 2018-201024 A
JP 2011-40727 A	24.02.2011	KR 10-2011-0006626 A TW 201124502 A
JP 2012-151829 A	09.08.2012	US 2012/0162047 A1 whole document
JP 2014-45076 A	13.03.2014	(Family: none)
JP 2008-284716 A	27.11.2008	(Family: none)
WO 2019/054334 A1	21.03.2019	JP 2019-51709 A JP 2019-51710 A TW 201932301 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/006407

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 65/40(2006.01)i; B32B 7/025(2019.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: B32B7/025; H05K1/03 610H; H05K1/03 670Z; C08G65/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B1/00-43/00; C08G65/40; H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2017-137486 A (ＪＳＲ株式会社) 10.08.2017 (2017-08-10) 全文	1-12
A	WO 2016/143447 A1 (ＪＳＲ株式会社) 15.09.2016 (2016-09-15) 全文	1-12
A	JP 2016-203426 A (ナミックス株式会社, 外1名) 08.12.2016 (2016-12-08) 全文	1-12
A	WO 2018/056466 A1 (日立化成株式会社) 29.03.2018 (2018-03-29) 全文	1-12
A	JP 2016-32098 A (ＪＳＲ株式会社) 07.03.2016 (2016-03-07) 全文	1-12
A	WO 2016/114287 A1 (日立化成株式会社) 21.07.2016 (2016-07-21) 全文	1-12
A	JP 2011-40727 A (味の素株式会社) 24.02.2011 (2011-02-24) 全文	1-12

☑ 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
“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
01.04.2020	14.04.2020

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

権限のある職員（特許庁審査官）
清水　晋治 4S 3535

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 2012-151829 A (キヤノン・コンポーネンツ株式会社) 09.08.2012 (2012-08-09) 全文	1-12
A	JP 2014-45076 A (日本化薬株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13) 全文	1-12
A	JP 2008-284716 A (住友化学株式会社) 27.11.2008 (2008-11-27) 全文	1-12
P, X	WO 2019/054334 A1 (ＪＳＲ株式会社) 21.03.2019 (2019-03-21) 全文	1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/006407

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-137486 A	10.08.2017	（ファミリーなし）	
WO 2016/143447 A1	15.09.2016	US 2017/0369649 A1 whole document EP 3272784 A1 CN 107250212 A KR 10-2017-0128272 A	
JP 2016-203426 A	08.12.2016	（ファミリーなし）	
WO 2018/056466 A1	29.03.2018	US 2019/0281697 A1 whole document CN 109791916 A KR 10-2019-0055182 A TW 201819534 A	
JP 2016-32098 A	07.03.2016	TW 201604232 A	
WO 2016/114287 A1	21.07.2016	US 2018/0009195 A1 whole document CN 107113968 A KR 10-2017-0097215 A SG 11201705674T A TW 201640963 A TW 201929618 A JP 2018-201024 A	
JP 2011-40727 A	24.02.2011	KR 10-2011-0006626 A TW 201124502 A	
JP 2012-151829 A	09.08.2012	US 2012/0162047 A1 whole document	
JP 2014-45076 A	13.03.2014	（ファミリーなし）	
JP 2008-284716 A	27.11.2008	（ファミリーなし）	
WO 2019/054334 A1	21.03.2019	JP 2019-51709 A JP 2019-51710 A TW 201932301 A	