(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
2008 年1 月31 日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/012940 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000777

(22) 国際出願日: 2007 年7 月19 日 (19.07.2007)

(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2006-200429 2006 年7 月24 日 (24.07.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 九鬼徹 (KUKI, Toru) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 小野寺稔 (ONODERA, Minoru) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 浅野誠 (ASANO, Makoto) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 杉本修司 (SUGIMOTO, Shuji); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀１丁目１０番２号 肥後橋ニッタイビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** RELEASE FILM FOR MANUFACTURE OF PRINTED WIRING PLATE

(54) 発明の名称: プリント配線板製造用離型フィルム

(57) **Abstract:** This invention provides a release film for use in pressing working of printed wiring boards, flexible printed wiring boards, multilayer printed wiring plates or other printed wiring plates, for preventing adhesion between a press hot plate and the printed wiring plate or cover lay film. The release film has excellent heat resistance, releasability, noncontamination properties, circuit pattern conformability, and workability in the pressing, and is small in environmental load in waste disposal. The release film comprises at least one thermoplastic resin layer having a modulus of elasticity in shear in the range of 5×10^5 to 10^7 Pa at a hot press lamination temperature, and at least one metal layer superimposed on top of each other.

(57) 要約: プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、または多層プリント配線板などのプリント配線板のプレス加工時に、プレス熱板と前記プリント配線板またはカバーレイフィルムとの接着を防ぐために用いられるための、耐熱性、離型性、非汚染性、回路パターンの追随性、加工時の作業性に優れ、廃棄時の環境負荷が小さい離型フィルムを提供する。前記離型フィルムは、熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^5～１０^{7}Ｐａの範囲内にある、少なくとも１種類の熱可塑性樹脂層と、少なくとも１種類の金属層とを重ね合わせて構成されている。

WO 2008/012940 A1

明　細　書

プリント配線板製造用離型フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板の熱プレス成形時に使用される、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルム、および該離型フィルムを使用したプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、プリント配線基板、フレキシブル配線基板、または多層プリント配線板などのプリント配線板の製造工程において、プリプレグ又は、光学的異方性の溶融相を形成する熱可塑性液晶ポリマーからなるフィルム（以下、熱可塑性液晶ポリマーフィルムと略す）を内在する銅張積層板又は、銅箔を熱プレスする際に、離型フィルムが使用されている。また、フレキシブルプリント配線板の製造工程において、電気回路を形成したフレキシブルプリント配線板本体に熱プレスにより熱硬化性接着剤で熱可塑性液晶ポリマーからなるカバーレイフィルムを熱接着する際にも、カバーレイフィルムと熱プレス板とが接着するのを防止するために、離型フィルムが広く使用されている。

[0003] 近年、離型フィルムに対して、熱プレス成形に耐え得る耐熱性、プリント配線板や熱プレス板に対する離型性といった機能に加えて、環境問題や安全性に対する社会的要請の高まりから、廃棄処理の容易性が求められるようになってきた。また、熱プレス時の製品歩留まり向上のため、銅配線に対する非汚染性も重要となってきている。

[0004] 従来、離型フィルムとしては、特許文献１や、特許文献２において開示されているような、フッ素系フィルム、シリコーン塗布ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム等が用いられてきた。

特許文献1：特開平２－１７５２４７号公報

特許文献2：特開平５－２８３８６２号公報

[0005] しかしながら、フッ素系フィルムは耐熱性、離型性には優れているが、カバーレイフィルムとの密着性が十分でなく回路変形を起こしやすく、高価であるうえ、廃棄処理において焼却する際に燃焼しにくく、有毒ガスを発生するという問題点があった。一方、シリコーン塗布ポリエチレンテレフタレートフィルム及び、ポリメチルペンテンフィルムは、シリコーンまたは、構成成分中の低分子量体が移行することによって、プリント配線板、とりわけ銅配線の汚染を引き起こし、品質を損なおそれがあるという問題点があった。

発明の開示

[0006] 本発明は、上記現状に鑑み、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルムを提供することを目的とするものである。

[0007] 本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決すべく、前述の特許文献１，２の技術を踏まえて研究を重ねた結果、熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａである少なくとも１種類の熱可塑性樹脂層と、少なくとも１種類の金属層を重ね合わせたものが、耐熱性、離型性、非汚染性に優れた離型フィルムになることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち本発明の第1の構成は、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材とするプリント配線基板、フレキシブルプリント配線板または多層プリント配線板などのプリント配線板の製造工程において、少なくとも熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材とする銅張積層板、又は銅箔などを熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線板、フレキシブルプリント配線板または、多層プリント配線板などのプリント配線板との接着を防ぐために用いられる、熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａである少なくとも１種類の熱可塑性樹脂層と、少なくとも１種類の金属層とを重ね合わせて構成されたことを特徴とする離型フィルムである。

[0009] また、本発明の第２の構成は、フレキシブルプリント配線板などの配線板の製造工程において、熱プレス成形により熱可塑性液晶ポリマーフィルムからなるカバーレイフィルムを配線板に熱溶融して接着、または、熱硬化性接着剤で接着する際に、

前記カバーレイフィルムと熱プレス板との接着を防ぐために用いられる熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａである少なくとも１種類の熱可塑性樹脂層と、少なくとも１種類の金属層を重ね合わせて構成されることを特徴とする離型フィルムである。この発明において、配線板としては、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材とするものだけでなく、公知のいずれのものでもよい。

[0010] 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン樹脂であることが好ましい。

[0011] 前記ポリオレフィン樹脂はポリエチレン樹脂であることが好ましい。

[0012] 前記ポリエチレン樹脂は超高分子量ポリエチレン樹脂であることが好ましい。

[0013] 前記超高分子量ポリエチレン樹脂は、粘度平均分子量が１００万以上であることが好ましい。

[0014] 前記金属層の金属がアルミニウムまたはステンレスであることが好ましい。

[0015] 金属層の厚みが、１μｍ～１００μｍであることが好ましい。

[0016] また、本発明の第３の構成は、前記のいずれかの離型フィルムを用いて製造されるプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、多層プリント配線板及びカバーフィルムを有するプリント配線板またはその製造法である。本発明において、プリント配線板という語は、金属薄層が張られた段階の回路形成前の基板、およびプリント回路が形成された段階の基板をも含む用語として用いられている。

[0017] さらにまた、本発明の第４の構成は、プリント配線板またはカバーレイフィルムを形成するための熱可塑性液晶ポリエステル樹脂フィルムと、

前記プリント配線板または前記カバーレイフィルムを挟むように、前記配線板または前記カバーレイフィルムの上下に置かれる金属層と組み合わされて離型フィルムを構成するための、超高分子量ポリエチレンフィルムと、からなることを特徴とする、プレス熱板間に挟まれて熱プレスが行われるための積層用材料を提供する。

[0018] 本発明の離型フィルムの熱可塑性樹脂層は、熱分解温度が高く、せん断弾性率の温度依存性が小さいことから耐熱性に優れるとともに、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、本発明の離型フィルムは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材とするプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板または多層プリント配線板などのプリント配線板の製造工程において、少なくとも熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材とする銅張積層板又は銅箔を熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線板との接着を防ぐために好適に用いられる。

[0019] 本発明の離型フィルムの熱可塑性樹脂層は、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、本発明の離型フィルムは、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを使用するフレキシブルプリント基板の製造工程において、熱プレス成形により熱可塑性液晶ポリマーフィルムからなるカバーレイフィルムを熱溶融による接着または熱硬化性接着剤で接着する際に、カバーレイフィルムと熱プレス板との接着を防ぐために好適に用いられる。

[0020] 本発明の離型フィルムは、耐熱性及び機械特性に優れ、廃棄時の環境負荷も小さい。また、本発明の離型フィルムは、超高分子量ポリエチレン樹脂の使用により、従来のポリオレフィン樹脂を使用した離型フィルムで問題となっていた熱変形によるクッション性の低下を、分子量の向上により溶融時の分子鎖の動きを制限することで防ぎ、配線パターン、スルーホール等の基板上の凹凸に対する優れた追従性を発現できる。また、ポリオレフィン樹脂由来の優れた離型性と耐熱性を併せ持つ。このように本発明の離型フィルムを用いることにより、プリント配線板の製造における熱プレス成形の際の製品歩留まりを飛躍的に向上させることができる。

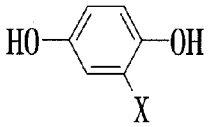
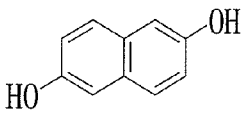
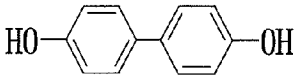
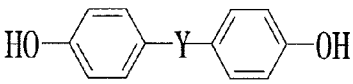
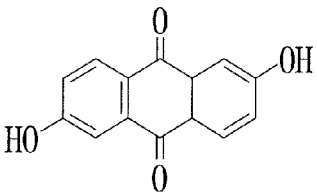
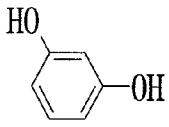
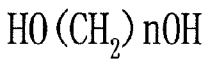
[0021] 本発明の離型フィルムは、金属層を有することにより、離型時のハンドリング性や、熱伝導性がよく、また、樹脂が流れた場合にプレス熱板を保護することができるので効果的である。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明においてプリント配線板の基材として、または、カバーレイフィルムとして使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムの原料は特に限定されるものではないが、その具体例として、以下に例示する（１）から（４）に分類される化合物およびその誘導体から導かれる公知のサーモトロピック液晶ポリエステルおよびサーモトロピック液晶ポリエステルアミドを挙げることができる。但し、光学的に異方性の溶融相を形成し得るポリマーを得るためには、各々の原料化合物の組み合わせには適当な範囲があることは言うまでもない。

[0023] （１）芳香族または脂肪族ジヒドロキシカルボン酸（代表例は表１参照）

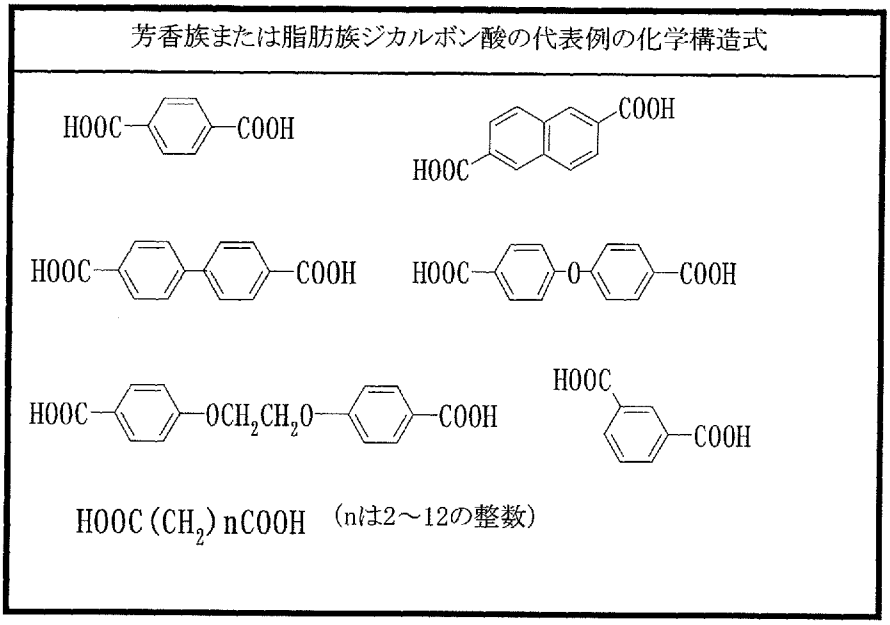
[表1]

芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物の代表例の化学構造式	
	（Xは水素原子またはハロゲン原子、低級アルキル基、フェニル基などの基）
	
	（Yは－O－、－CH_2－、－S－などの基）
	
	（nは2～12の整数）

[0024] （２）芳香族または脂肪族ジカルボン酸（代表例は表２参照）

[表2]

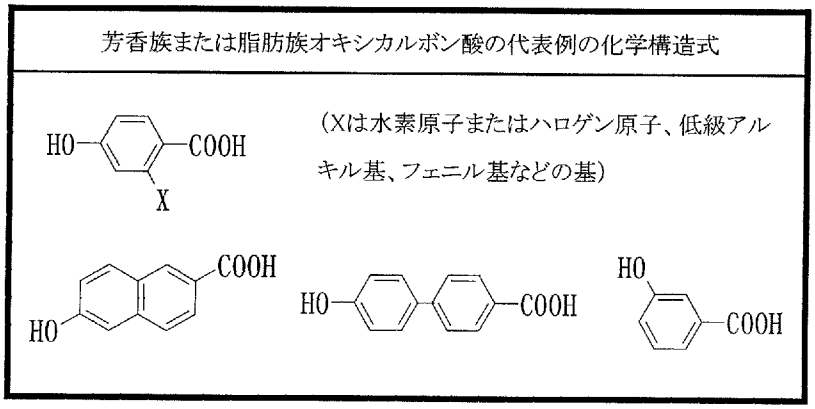
芳香族または脂肪族ジカルボン酸の代表例の化学構造式



[0025] （３）芳香族ヒドロキシカルボン酸（代表例は表３参照）

[表3]

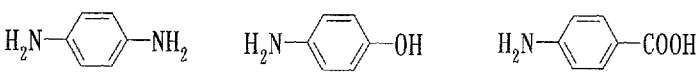
芳香族または脂肪族オキシカルボン酸の代表例の化学構造式



[0026] （４）芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸（代表例は表４参照）

[表4]

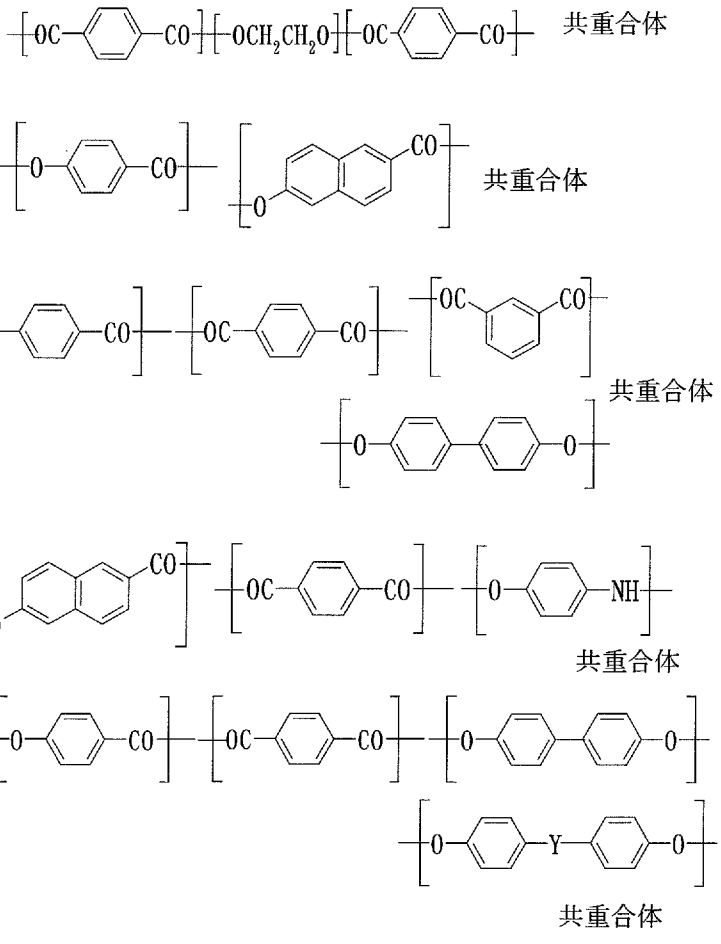
芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸の代表例の化学構造式



[0027] これらの原料化合物から得られる液晶高分子の代表例として表５に示す構造単位を有する共重合体を挙げることができる。

[表5]

熱可塑性液晶ポリマーの代表例



[0028] また、本発明に使用される熱可塑性液晶ポリマーとしては、フィルムの所望の耐熱性および加工性を得る目的においては、約２００～約４００℃の範囲内、とりわけ約２５０～約３５０℃の範囲内に融点を有するものが好ましいが、フィルム製造の点からは、比較的低い融点を有するものの方が、製造が容易である。

[0029] 本発明において、上記液晶ポリマーフィルムは、熱可塑性液晶ポリマーを

押出成形して得られる。任意の押出成形法がこの目的のために使用されるが、周知のＴダイ製膜延伸法、インフレーション法等が工業的に有利である。また、製膜されたフィルムと、支持フィルムとのラミネート体を延伸して得られるフィルムを用いることもできる。特にラミネート体延伸法やインフレーション法では、フィルムの機械軸方向（以下、ＭＤ方向と略す）だけでなく、これと直交する方向（以下、ＴＤ方向と略す）にも応力が加えられるため、ＭＤ方向とＴＤ方向における機械的性質および熱的性質のバランスのとれたフィルムを得ることができる。

[0030] 本発明において使用される熱可塑性液晶ポリマーフィルムは、任意の厚みであってもよく、そして、２ｍｍ以下の板状またはシート状のものをも包含する。ただし、電気絶縁層として熱可塑性液晶ポリマーフィルムを用いた銅張積層板をプリント配線板として使用する場合には、そのフィルムの膜厚は、２０～１５０μｍの範囲内にあることが好ましく、２０～５０μｍの範囲内がより好ましい。フィルムの厚さが薄過ぎる場合には、フィルムの剛性や強度が小さくなるため、得られるプリント配線板に電子部品を実装する際に加圧により変形して、配線の位置精度が悪化して不良の原因となる。また、パーソナルコンピューターなどのメイン配線板の電気絶縁層としては、上記の熱可塑性液晶ポリマーフィルムと他の電気絶縁性材料、例えばガラス布基材との複合体を用いることもできる。なお、熱可塑性液晶ポリマーフィルムには、滑剤、酸化防止剤などの添加剤が配合されていてもよい。

[0031] 本発明において、熱可塑性液晶フィルムが、カバーレイフィルムとして使用される場合であって、熱プレスによりカバーレイフィルムとプリント配線板との接着を行う場合には、熱プレス温度を、カバーレイフィルムの熱可塑性液晶フィルムの融点と同等以上の温度で熱プレスを行うか、または、エポキシ樹脂等の熱硬化樹脂を塗布して熱プレスを行うことにより、プリント配線板にカバーレイフィルムを積層する。

[0032] 本発明の離型フィルムを構成する熱可塑性樹脂層として用いられる樹脂の素材としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレ

ンエーテル樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂または、官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、ポリスチレン樹脂等のポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と相溶し得る熱可塑性樹脂との混合物；脂環式炭化水素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等が挙げられる。このなかでも、極性が少なく離型性のよいポリオレフィン樹脂の使用が好ましい。

[0033] 本発明においては、上記の樹脂は、プレス成形温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａの範囲内にあるものが選ばれ、これらの熱可塑性樹脂は、フィルム状に形成されて単層で用いられても良く、異なる素材からなるフィルムが複層化されて使用されてもよい。上記のせん断弾性率の範囲内にある樹脂を得るために、高分子量化したポリマーを使用してもよい。高分子量化したポリマーを得るために、ポリマー分子鎖を長くしてもよく、また、3次元的な架橋を導入しても良く、重合時にポリマーの重合度を上げるか、重合後に電子線架橋等の後処理を行っても良い。本発明において、プレス成形温度は、熱可塑性液晶ポリマーの種類により適当な温度が選ばれるが、フィルム同士またはフィルムと金属箔との接着性を考慮して、２６０～３２０℃の範囲内で選ばれる。

[0034] 上記熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン樹脂が好ましいが、ポリオレフィン樹脂を構成するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン等の炭素数２～２０のα－オレフィンなどを挙げることができ、これらの１種類又は、２種類以上を併用してポリマーとしたものを用いることができる。また、このようなオレフィン樹脂には、他の単

量体、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのα，β－不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、メタアクロレイン、エチルビニルエーテル、スチレン、酢酸ビニル等が共重合されてもよい。上記のポリオレフィン樹脂は、前述のせん断弾性率の範囲内になるように、高分子量化されることが好ましく、高分子量化されたポリオレフィンとしては、超高分子量ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）樹脂が挙げられ、その分子量としては、粘度平均分子量１００万以上が好ましい。

[0035] 以上説明した、ポリオレフィン樹脂の中でもポリエチレン樹脂を使用することが好ましく、粘度平均分子量が１００万以上でプレス成形温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａの範囲の超高分子量ポリエチレン樹脂を使用することがより好ましい。

[0036] 上記した超高分子量ポリエチレン樹脂を使用した離型フィルムは、せん断弾性率が上記弾性率よりも低い従来のポリオレフィン樹脂を使用した離型フィルムで問題となっていた熱変形によるクッション性の低下について、分子量の向上により溶融時の分子鎖の動きを制限することでプレス成形温度におけるせん断弾性率を５×１０^{5}Ｐａ以上保持し、それによりクッション性を維持することができ、回路パターン、スルーホール等の基板上の凹凸に対する優れた追従性を発現できる。また、ポリオレフィン樹脂由来の優れた離型性と耐熱性を併せ持つ。しかしながら、プレス成形温度における貯蔵せん断弾性率が１０^{7}Ｐａ以上では、回路パターンを破壊する可能性が高くなる。粘度平均分子量の算出に使用する極限粘度数の測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ７３６７－３：１９９９に準拠して測定できる。せん断弾性率は、動的粘弾性測定により得られ、粘弾性レオメータによって測定することができる。

[0037] 上記熱可塑性樹脂には必要に応じて無機充填材や、繊維、造核剤、離型剤

、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤等を配合されてもよい。これらは単独で用いられてもよく、２種類以上が併用されてもよい。

[0038] 上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素、ハイドロタルサイトのような層状複水和物等が挙げられる。

[0039] 上記繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維等の無機繊維；アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

[0040] 上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、３，９－ビス｛２－〔３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－プロピオニロキシ〕－１，１－ジメチルエチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５，５〕ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

[0041] 上記熱安定剤としては特に限定されず、例えば、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリラウリルホスファイト、２－ｔ－ブチル－α－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－ｐ－クメニルビス（ｐ－ノニルフェニル）ホスファイト、ジミリスチル３，３′－チオジプロピオネート、ジステアリル３，３′－チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス（３－ラウリルチオプロピオネート）、ジトリデシル３，３′－チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0042] 本発明の金属層の材質は特に限定されず、例えば、アルミニウム、ステンレス、銅、銀等が挙げられる。このなかでも経済的に優れるアルミニウムまたはステンレスの使用が好ましい。これらの金属層は、単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0043] 金属層の表面にシリコーン離型剤等を塗布して離型性を高めてもよい。

[0044] 本発明の離型フィルムは、上記熱可塑性樹脂層と金属層を重ね合わせた構成の離型フィルム（以下、離型フィルム（Ｉ）ともいう）である。重ね合わ

せは、単なる重ね合わせだけでなく一体化されていてもよい。離型フィルムを構成する樹脂層側をプリント配線板、フレキシブルプリント配線板、又は多層プリント配線板などのプリント配線板の回路面に当て、金属層側をプレス熱板に当てて使用する。熱可塑性樹脂層と金属層は、それぞれ一枚から構成されるのが通常であるが、複数枚重ねられたものを使用してもよい。

[0045] 離型フィルムの樹脂層を配線板の回路面に当てることにより優れた追従性を持たせ、金属層をプレス熱板に当てることにより高温時の取り出し性を改善でき、成形サイクルを短縮することができる。

[0046] 本発明の離型フィルム（Ｉ）に使用する熱可塑性樹脂層の表面は平滑性を有することが好ましいが、ハンドリングに必要なスリップ性、アンチブロッキング性等が付与されていてもよい。また、熱プレス成形時の空気抜けを目的として、少なくとも片面に適度のエンボス模様が設けられてもよい。

[0047] 本発明の離型フィルム（Ｉ）に使用する熱可塑性樹脂層の厚みは１０～３００μｍが好ましく、５０～２００μｍがより好ましい。１０μｍ以下ではクッション性が低下し追従性を発揮できないことがある。５００μｍ以上では熱プレス成形時の熱伝導率が悪くなることがある。

[0048] 本発明の離型フィルム（Ｉ）に使用する金属層の厚みは特に限定されないが、取り扱い性を考慮すると１μｍ～１００μｍの範囲が好ましい。１μｍ以下では金属層が破れやすく、また、回路変形を起こしやすく、１００μｍ以上では剛直で転写性が悪くなり、また、プリント配線板を破壊することもある。

[0049] 本発明の離型フィルム（Ｉ）に使用する熱可塑性樹脂層の製造方法としては特に限定されず、例えばスカイビング法や溶融成形法等が挙げられる。上記、スカイビング法としては特に限定されず、例えば、円柱の成形体を成形し円柱の側面を刃物で削り、フィルムを得る方法等が挙げられる。

[0050] 上記溶融成形法としては特に限定されず、従来公知の熱可塑性樹脂フィルムの製膜方法を用いることができ、具体的には、例えば、空冷式及び水冷式インフレーション押出法、Ｔダイ押出法等が挙げられる。

[0051] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、下記の方法により各種物性を測定した。

[0052] （１）せん断弾性率

粘弾性レオメータ（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ Ｊａｐａｎ社製、ＡＲ２０００）を用い、昇温速度４℃／分、周波数１Ｈｚ、ひずみ０．１％、法線応力５Ｎの条件で測定した。

[0053] （２）離型フィルムの樹脂層の樹脂フロー

直径５０ｍｍ、厚み１００μｍの円形樹脂フィルムを、プレス温度２８０℃、プレス圧２ＭＰａ、プレス時間６０分間の条件で真空プレス成形を行った後、円形樹脂フィルムの平均直径（４方向）Ｌを測定した。下記式（１）より寸法変化率を算出した。

寸法変化率（％）＝［（Ｌ－５０）／５０］×１００ （１）

[0054] （３）９０度引き剥がし強さ

ＪＰＣＡ－ＢＭ－０２の引きはがし強さＢ法（９０度方向引きはがし方法）に準拠し、離型フィルム（Ｉ）と配線板の引きはがし強さを測定した。

[0055] （４）密着性

目視（ボイドの有無）により評価した。

良好：ボイドなし

不良：ボイドあり

[0056] （５）回路変形

熱プレス後の配線板上の回路を目視により評価した。

[0057] （６）融点

示差走査熱量計を用いて、フィルムの熱挙動を観察して得た。つまり、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを１０℃／分の速度で昇温して完全に溶融させた後、溶融物を１０℃／分の速度で５０℃まで急冷し、再び１０℃／分の速度で昇温した時に現れる吸熱ピークの位置を、融点として記録した。

[0058] （７）離型フィルムと配線板との離型性

熱プレス後にカバーレイフィルムの穿孔部の配線基板と離型フィルムとの剥離性を評価した。

[0059] 実施例１

熱可塑性樹脂層として作新工業社製の１００μｍ厚の超高分子量ポリエチレンシート、金属層として東洋アルミニウム社製の５０μｍ厚のアルミニウムを使用して、離型フィルム（Ｉ）を構成した。

[0060] ｐ－ヒドロキシ安息香酸と６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の共重合物で、融点が２８０℃である熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出して、縦と横の延伸比を制御しながらインフレーションフィルム成形法により膜厚５０μｍ、融点が２８０℃のフィルムを得た。得られたフィルムをさらに２６０℃の熱風乾燥機中に３時間放置し熱処理することによって、融点２９０℃のフィルムを得た。このフィルムをベースフィルムとし、ベースフィルム上下に厚さ１８μｍの銅箔をセットし、プレス温度２９０℃、プレス圧４ＭＰａ、プレス時間６０分間保持した後、１００℃まで冷却してプレス圧を開放する条件にて銅張積層板を得た。さらに、プリント配線としてＩＰＣ　Ｂ－２５の評価パターンに準じて回路加工しプリント配線板とした。

[0061] ｐ－ヒドロキシ安息香酸と６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸の共重合物で、融点が２８０℃である熱可塑性液晶ポリマーを溶融押出して、縦と横の延伸比を制御しながらインフレーション成形法により膜厚２５μｍ、融点が２８０℃のフィルムを得た。このフィルムに、直径２０ｍｍの穿孔を任意に５箇所空け、カバーレイフィルムとして使用した。

[0062] （フレキシブルプリント配線板の作成）

上記離型フィルム（Ｉ）、カバーレイフィルム、プリント配線板、離型フィルム（Ｉ）の順に重ね合わせたものを１セットとして、１０セットを熱プレス板に設置し、プレス温度２８０℃、プレス圧２ＭＰａ、プレス時間６０分間保持した後、１００℃まで冷却してプレス圧を開放する条件にて真空プレス成形後、離型フィルム（Ｉ）を引き剥がして、フレキシブルプリント配線板を得た。

[0063] 実施例２

樹脂層として作新工業社製の超高分子量ポリエチレンシートの代わりに、淀川ヒューテック社製の１３０μｍ厚の超高分子量ポリエチレンシートを用いて離型フィルム（Ｉ）を得た事以外、実施例１と同様にしてフレキシブルプリント配線板を得た。

[0064] 比較例１

樹脂層として作新工業社製の超高分子量ポリエチレンシートの代わりに、大倉工業社製の１００μｍ厚の高密度ポリエチレンシート（ＨＤＰＥ）を用いて離型フィルム（Ｉ）を得た事以外、実施例１と同様にしてフレキシブルプリント配線板を得た。

[0065] 比較例２

樹脂層として作新工業社製の超高分子量ポリエチレンシートの代わりに、日東電工製の１００μｍ厚のテフロン（登録商標）シートを用いて離型フィルム（Ｉ）を得た事以外、実施例１と同様にしてフレキシブルプリント配線板を得た。

[0066] 比較例３

作新工業社製の１００μｍ厚の超高分子量ポリエチレンシート単体を離型フィルムとして使用した事以外、実施例１と同様にしてフレキシブルプリント配線板を得た。

[0067] [表6]

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
樹脂層	メーカー	作新工業	淀川	大倉工業	日東電工	作新工業
	銘柄	UM-PE	UM-PE	HDPE	テフロン	UM-PE
	厚み	100	130	100	100	100
金属層	メーカー	東洋アルミ	←	←	←	なし
	材質	アルミニウム	←	←	←	なし
	厚み	50	←	←	←	なし
せん断弾性率、280℃(Pa)		1.8×10^{6}	1.8×10^{6}	9.2×10^{4}	1.4×10^{8}	1.8×10^{6}
離型フィルムの樹脂層の樹脂フロー(%)		0	0	6	0	0
引きはがし強さ(N)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
密着性		良好	良好	良好	不良	良好
回路変形		なし	なし	あり	あり	あり
離型フィルムと配線板との離型性		良好	良好	良好	良好	良好

[0068] 表６から分かるように、離型フィルム（Ｉ）を構成する樹脂層に超高分子量ポリエチレンを使用した実施例１、２で作成されたフレキシブルプリント配線板では、比較例１、２、３で起きている回路変形や、比較例２で起きているカバーレイフィルムの密着不足の問題がない。また、離型フィルム（Ｉ）の剥離性は良好で、回路を汚染する有機物の付着も確認されなかった。

[0069] 本発明の離型フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを使用する、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板または多層プリント配線板などのプリント配線板の製造造工程において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムを基材とする銅張積層板又は銅箔を熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線板との接着を防ぐ離型フィルムとして有用である。

[0070] 本発明の離型フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、フレキシブルプリント配線板の製造工程において、熱可塑性液晶ポリマーフィルムからなるカバーレイフィルムを、該基板に熱プレス成形により溶融接着する、または熱硬化性接着剤で接着する際に、カバーレイフィルムと熱プレス板との接着を防ぐ離型フィルムとして広く用いることができる。

請求の範囲

[1] 光学的異方性の溶融相を形成する熱可塑性液晶ポリマーからなるフィルムを基材とするプリント配線板の製造工程において、プレス熱板と前記プリント配線板との間に挿入されて用いられる、熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａの範囲内にある、少なくとも１種類の熱可塑性樹脂層と、少なくとも１種類の金属層とを重ね合わせて構成されたことを特徴とする離型フィルム。

[2] 光学的異方性の溶融相を形成する熱可塑性液晶ポリマーからなるカバーレイフィルムを、熱プレス成形により、熱溶融により、または、熱硬化性接着剤を介して、プリント配線板に接着する際に、プレス熱板と前記カバーレイフィルムとの間に挿入されて用いられる、熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａの範囲内にある、少なくとも１種類の熱可塑性樹脂層と、少なくとも１種類の金属層とを重ね合わせて構成されたことを特徴とする離型フィルム。

[3] 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項１又は２に記載の離型フィルム。

[4] 前記熱可塑性樹脂は、ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項１～３のいずれか1項に記載の離型フィルム。

[5] 前記熱可塑性樹脂は、超高分子量ポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項１～４のいずれか1項に記載の離型フィルム。

[6] 前記超高分子量ポリエチレン樹脂は、粘度平均分子量が１００万以上を有することを特徴とする請求項５に記載の離型フィルム。

[7] 前記プリント配線板が、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板または多層プリント配線板である請求項１または２に記載の離型フィルム。

[8] 前記金属層の金属が、アルミニウムまたはステンレスであることを特徴とする請求項１～７のいずれか1項に記載の離型フィルム。

[9] 前記金属層の厚みが、１μｍ～１００μｍであることを特徴とする請求項

１～８のいずれか1項に記載の離型フィルム。

[10] 光学的異方性の溶融相を形成する熱可塑性液晶ポリマーからなるフィルムを基材とするプリント配線板の製造工程において、または、前記熱可塑性液晶ポリマーからなるカバーレイフィルムを、熱プレス成形により、熱溶融して、または、熱硬化性接着剤を介して、プリント配線板に接着させる製造工程において、プレス熱板側に金属層が接し、配線板またはカバーレイフィルム側に、熱プレス積層温度におけるせん断弾性率が５×１０^{5}～１０^{7}Ｐａの範囲内にある熱可塑性樹脂層が接するように、前記金属層と前記熱可塑性樹脂層とを重ね合わせて構成された離型フィルムを用いて、熱プレスを行うことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

[11] 請求項１に記載の離型フィルムを用いて製造されるプリント配線板。

[12] 請求項２に記載の離型フィルムを用いて製造されるカバーレイフィルムで保護されたプリント配線板。

[13] 請求項1に記載の離型フィルムを用いることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

[14] 請求項２に記載の離型フィルムを用いることを特徴とするカバーレイフィルムで保護されたプリント配線板の製造方法。

[15] プリント配線板またはカバーレイフィルムを形成するための熱可塑性液晶ポリエステル樹脂フィルムと、

前記プリント配線板または前記カバーレイフィルムを挟むように、前記配線板または前記カバーレイフィルムの上下に置かれる金属層と組み合わされて離型フィルムを構成するための、超高分子量ポリエチレンフィルムと、

からなることを特徴とする、プレス熱板間に挟まれて熱プレスが行われるための積層用材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/000777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B15/08(2006.01)i, *H05K1/03*(2006.01)i, *H05K3/28*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, H05K1/03, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 2000-286537 A (Kuraray Co., Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.00), Claim 1; Par. No. [0051]; Fig. 1 (Family: none)	5-9,11-15
A	JP 2000-62089 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claim 1; Par. Nos. [0002], [0006], [0013] (Family: none)	5-9,11-15
A	JP 2005-59543 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims 1, 4 (Family: none)	5-9,11-15

☐ 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
"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
16 August, 2007 (16.08.07)	04 September, 2007 (04.09.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/000777

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1 to 4 and 10
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The inventions described in claims 1 to 4 and 10 are inadequately disclosed within the meaning of PCT Article 5 and is inadequately supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

<Concerning the subject of search>

The modulus of elasticity in shear described in claims 1, 2 and 10 is used for specifying the invention by results which are obtained. Accordingly, all of thermoplastic resins having a modulus of elasticity in shear in the specified range are included. Further, the resins described in claims 3 and 4 include polyolefin resins and polyethylene resins having a modulus of elasticity in shear in the specified range. What is disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5, however, is only polyethylene resins having a specific molecular weight. Since the modulus of elasticity in shear of the resin is not considered to be determined only by the type of the resin, the claims are inadequately supported by the description within the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, search was made for ultrahigh-molecular weight polyethylene resins concretely described in the description.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０００７７７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/08(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, H05K1/03, H05K3/28

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２０００－２８６５３７　Ａ（株式会社クラレ）２０００．１０．１３，請求項１，段落【００５１】，図１（ファミリーなし）	５－９，１１－１５
Ａ	ＪＰ　２０００－６２０８９　Ａ（日新製鋼株式会社）２０００．０２．２９，請求項１，段落【０００２】，【０００６】，【００１３】（ファミリーなし）	５－９，１１－１５
Ａ	ＪＰ　２００５－５９５４３　Ａ（東洋アルミニウム株式会社）２００５．０３．１０，請求項１，請求項４（ファミリーなし）	５－９，１１－１５

☐　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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １６．０８．２００７	国際調査報告の発送日 ０４．０９．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４１７０ 深草　祐一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０００７７７

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☑ 請求の範囲　１－４，１０　は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲 1-4,10 に記載の発明は、PCT 第 5 条の意味での開示を欠き、また PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

＜調査の対象について＞

請求の範囲1，2，10に記載のせん断弾性率は、もたらされる結果により発明を特定しようとするものであり、特定の範囲のせん断弾性率を有するあらゆる熱可塑性樹脂を包含するものである。また、請求の範囲3，4に記載の樹脂は、特定の範囲のせん断弾性率を有するポリオレフィン樹脂及びポリエチレン樹脂を包含するものである。しかしながら、PCT第5条の意味において明細書に開示されているのは、特定の分子量を備えたポリエチレン樹脂のみであり、樹脂が有するせん断弾性率は樹脂の種類のみで決定されるものではないと考えられるから、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されている超高分子量ポリエチレン樹脂について行った。