(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
2019年10月24日(24.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/203243 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01)　*H01B 13/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)　*H01B 17/56* (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)　*H05K 1/03* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/016355

(22) 国際出願日：　2019年4月16日(16.04.2019)

(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 2018-081794　2018年4月20日(20.04.2018)　JP

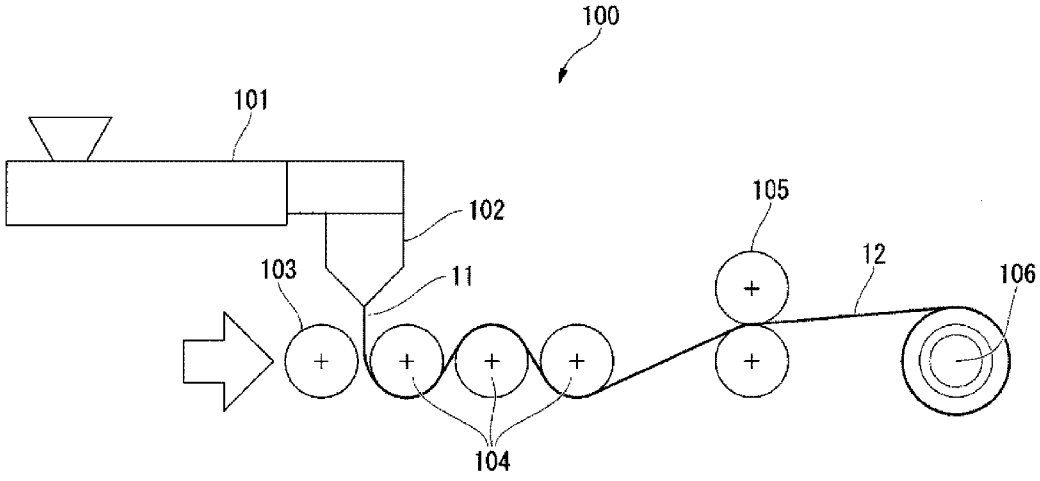
(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社(**AGC INC.**) [JP/JP]；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：小寺 省吾(**KOTERA Seigo**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 渉(**KASAI Wataru**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 中村 順悦(**NAKAMURA Junetsu**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 八百板 隆俊(**YAOITA Takatoshi**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外(**T.S. PARTNERS** et al.)；〒1010048 東京

(54) **Title:** ROLL FILM, METHOD FOR PRODUCING ROLL FILM, METHOD FOR PRODUCING COPPER-CLAD LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCIG PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称：ロールフィルム、ロールフィルムの製造方法、銅張積層体の製造方法、及びプリント基板の製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a dielectric film which is excellent in terms of dielectric property and stability in an electrolytic corrosion test and is suitable for producing high-precision printed wiring boards. The dielectric film is a roll film which comprises a heat-fusible fluororesin as a main component and has a thickness of 1-100 μm and which, when heated at 150 ° C for 30 minutes and then cooled to 25 ° C, has MD and TD dimensional changes less than 1.0% each, in terms of absolute value, with respect to the dimensions at 25°C.

(57) 要約：高精度なプリント基板を製造するために適する、誘電特性と電食試験での安定性とに優れた誘電体フィルムの提供。２５℃における寸法を基準として１５０℃で３０分間加熱し、その後２５℃まで冷却した際のＭＤ及びＴＤ各々の寸法変化率の絶対値が１．０％未満である、熱溶融性フッ素樹脂を主成分とする、厚さが１～１００μmのロールフィルム。

WO 2019/203243 A1

［続葉有］

都千代田区神田司町二丁目８番地１　ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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 ：

ロールフィルム、ロールフィルムの製造方法、銅張積層体の製造方法、及びプリント基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ロールフィルムと、ロールフィルム、銅張積層体及びプリント基板の製造方法とに関する。

背景技術

[0002] プリント基板の用途は、携帯電話、パソコン、自動車、オンラインシステム、人工衛星等、様々な電化製品やシステムに及んでいる。近年、情報の大容量化のため、信号の高周波化や、プリント基板のパターン回路の微細化が進んでいる。

[0003] プリント基板の製造において、一般に、誘電体フィルムの表面に銅箔を積層した銅張積層体が用いられる。最も簡単な構造の片面基板の製造においては、銅張積層体の銅箔の上に、得ようとする回路パターンをスクリーン印刷又は感光性粘着フィルムの焼き付け及び現像によって形成し、これをエッチングレジストとして銅箔をエッチングする。

両面基板や多層基板の製造においては、層間接続のためにスルーホールめっきが多用されている。スルーホールめっきでは、一般に、パネルめっきと呼ばれる全面めっきで層間接続用の穴内と基板表面を銅めっき膜で被覆する。回路パターンは、銅箔とその上に形成された銅めっき膜を一括エッチングすることで形成される。最近の微細回路基板では、エッチング精度向上のため、厚さ１２μｍ以下の薄銅箔が多用される。中でもライン幅５０μｍ、スペース幅５０μｍ程度のラインアンドスペースパターンのような微細回路の形成では、厚さ５μｍの極薄めっき銅箔を用いることで、回路形成時の銅厚を低減し、エッチング精度向上を容易にしている。

スルーホールめっきされたプリント基板には、仕上り状態の評価及び信頼

性試験が行われる。仕上り状態の評価は、めっき厚、めっき形状、めっき物性の３項目である。信頼性試験は、温度サイクルによる疲労寿命評価と、電食試験と呼ばれる恒温恒湿バイアス下での絶縁寿命評価が中心となる。電食試験では、くし型パターンを用いたパターン間絶縁信頼性試験が重要な信頼性試験であることが知られている（非特許文献１）。

[0004] 誘電体フィルムとしては、ポリイミドフィルム（特許文献１）、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂及びフッ素樹脂からなる群から選択された少なくとも１種で構成されたフィルム（特許文献２）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４８８０９１１号公報

特許文献2：特開２０１５－１４６４６９号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｈａｊｉｍｅ　ＮＡＫＡＹＡＭＡ、表面技術　Ｖｏｌ．５３、Ｎｏ．２、ｐ．１１０－１１５（２００２）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 電食試験は、スルーホール間やスルーホール－内層パターン間の恒温恒湿バイアス試験であり、めっき膜材や基材、製造状態等のスルーホールめっき部の安定性の総合評価試験として採用される。高精度なプリント基板を製造するためには、誘電特性と電食試験での安定性とに優れた誘電体フィルムが望まれる。しかし、特許文献１のフィルムは、比誘電率が高く、高い伝送性能を発現できない。特許文献２のフィルムは、電食試験での安定性に劣る。

フッ素樹脂フィルムは、誘電特性に優れることが知られている。しかし、そのロールフィルムを用いて製造されるプリント基板は電食試験での安定性が未だ充分ではない点と、その原因がロールフィルムの寸法安定性に起因す

る点とを、本発明者らは知見している。そのため、フッ素樹脂のロールフィルムを使用して、電食試験で優れた安定性を示すプリント基板を効率よく製造するのが困難である。

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、高精度なプリント基板の製造に適した、所定の厚さの寸法安定性に優れたフッ素樹脂のロールフィルムを得た。

本発明の目的は、電食試験での安定性に優れたプリント基板の効率的な製造に適する、フッ素樹脂のロールフィルム及びその製造方法と、前記ロールフィルムを用いた、銅張積層体及びプリント基板の製造方法との提供である。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の〔１〕～〔１５〕の構成を有する、ロールフィルム、ロールフィルムの製造方法、銅張積層体の製造方法、及びプリント基板の製造方法を提供する。

［１］ ２５℃における寸法を基準として１５０℃で３０分間加熱し、その後２５℃まで冷却した際のＭＤ及びＴＤ各々の寸法変化率の絶対値が１．０％未満である、熱溶融性フッ素樹脂を主成分とする、厚さが１～１００μｍのロールフィルム。

［２］ 前記ＭＤの寸法変化率の絶対値に対する巻き取りにおける張力の比が、１００～１００００００である、［１］に記載のロールフィルム。

［３］ 銅張樹脂積層体に用いられる、［１］又は［２］に記載のロールフィルム。

［４］ 前記熱溶融性フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレンに由来する単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に由来する単位とを含むフッ素樹脂である、［１］～［３］のいずれか１項に記載のロールフィルム。

［５］ 前記熱溶融性フッ素樹脂が、イオン捕捉能を発揮する官能基を有するフッ素樹脂である、［１］～［４］のいずれか１項に記載のロールフィルム。

［６］ イオン捕捉能を発揮する官能基を有する熱溶融性フッ素樹脂と該

熱溶融性フッ素樹脂以外の熱溶融性フッ素樹脂とを主成分とする、［１］～［５］のいずれか１項に記載のロールフィルム。

［７］　熱溶融性フッ素樹脂の層とイオン捕捉能を発揮する官能基を有する熱溶融性フッ素樹脂の層とを有する、［１］～［６］のいずれか１項に記載のロールフィルム。

［８］　イオン捕捉能を発揮する官能基が、カルボニル基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－）、カルボン酸エステル基、スルフォニル基、スルホ基及びスルフォン酸無水物基（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－）からなる群から選ばれる少なくとも１種である、［５］～［７］のいずれか１項に記載のロールフィルム。

［９］　厚さが、３～７５μｍである、［１］～［８］のいずれか１項に記載のロールフィルム。

［１０］　［１］～［９］のいずれか１項に記載のロールフィルムの製造方法であって、熱溶融性フッ素樹脂を主成分とする厚さが１～１００μｍのフィルムを、前記熱溶融性フッ素樹脂の溶融温度（Ｔｍ）より２１０℃低い温度からＴｍから２０℃低い温度にてアニール処理してから巻き取る、方法。

［１１］　前記フィルムにかかる張力を１０Ｎ／ｍ以下として前記アニール処理をする、［１０］に記載の製造方法。

［１２］　前記フィルムにかかる張力を５００Ｎ／ｍ以下として前記フィルムを巻き取る、［１０］又は［１１］に記載の製造方法。

［１３］　［１］～［９］のいずれか１項に記載のロールフィルムを巻き出し、巻き出されたフィルムの表面に銅層を形成する、銅張積層体の製造方法。

［１４］　交流抵抗値が１．０×１０$^{-9}$Ω・ｃｍ超の銅層を形成する、［１３］に記載の製造方法。

［１５］　［１３］又は［１４］に記載の製造方法により銅張積層体を製造し、前記銅層をエッチングしてパターン回路を形成する、プリント基板の

製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明のロールフィルムによれば、電食試験での安定性に優れたプリント基板が得られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]未処理フィルムの製造装置１００の一例を模式的に示す図である。

[図2]未処理フィルムと基材とを貼合する貼合装置の一例の概略構成を示す図である。

[図3]アニール処理装置の一例の概略構成を示す図である。

[図4]銅張積層体の一例を模式的に示す断面図である。

[図5]銅張積層体の他の一例を模式的に示す断面図である。

[図6]電食試験で用いるパターンを説明する図である。

[図7]電食試験の試験方法を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書における以下の用語の意味は、以下の通りである。

「ＭＤ」は、流れ方向（Machine Direction）を意味し、「ＴＤ」は、ＭＤと直交する方向（Transverse Direction）を意味する。

「寸法変化率」は、２５℃における寸法を基準として１５０℃で３０分間加熱し、その後２５℃まで冷却した際の寸法の変化率であり、詳しくは後述する実施例に記載の方法により求められる。

「熱溶融性樹脂」とは、溶融流動性の樹脂を意味し、荷重４９Ｎの条件下、樹脂の融点よりも２０℃以上高い温度において、溶融流れ速度が０．１～１０００ｇ／１０分となる温度が存在する樹脂を意味する。

「溶融流れ速度」とは、ＪＩＳ Ｋ ７２１０：１９９９（ＩＳＯ １１３３：１９９７）に規定される、樹脂のメルトマスフローレート（ＭＦＲ）を意味する。

「溶融温度」とは、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法で測定した、樹脂の融解ピークの最大値に対応する温度を意味する。

「ガラス転移温度」（以下、Ｔｇとも記す。）とは、樹脂のアモルファス領域の分子状態に起因する転移温度の一つで、Ｔｇより低い温度では樹脂の主鎖の凍結が生じ、ガラス状態を示すようになる。Ｔｇは、フィルムの固体動的粘弾性測定（ＤＭＡ）法で測定したｔａｎδピークの最大値を示す温度に対応する温度を意味する。

樹脂（重合体）における「単位」とは、単量体の重合により形成された前記単量体に由来する原子団を意味する。単位は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、重合体を処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。以下、単量体に由来する単位を、単に「単量体の単位」とも記す。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

図１～図７における寸法比は、説明の便宜上、実際のものとは異なったものである。

[0013] 本発明のロールフィルムは、２５℃における寸法を基準として１５０℃で３０分間加熱し、その後２５℃まで冷却した際のＭＤ及びＴＤ各々の寸法変化率の絶対値が１．０％未満であり、熱溶融性フッ素樹脂（以下、単に「フッ素樹脂」とも記す。）を主成分とし、厚さが１～１００μｍである。本発明のロールフィルムは、巻き取られたフィルムであり、ロール状に巻き取られた長尺（帯状）のフィルムが好ましい。

[0014] 本発明におけるフッ素樹脂は、フルオロオレフィンの単位を含む熱溶融性樹脂である。フルオロオレフィンは、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）又はフッ化ビニル（ＶＦ）が好ましく、ＴＦＥが特に好ましい。

フッ素樹脂の溶融温度は、２６０～３２０℃が好ましく、２８０～３１０℃が特に好ましい。

フッ素樹脂のＭＦＲは、荷重４９Ｎの条件下、フッ素樹脂の溶融温度よりも２０℃以上高い温度において、０．１～１００ｇ／１０分が好ましく、１

～４０ｇ／１０分がより好ましく、５～３０ｇ／１０分が特に好ましい。この場合、フッ素樹脂の成形加工性とロールフィルムの機械強度とがバランスしやすい。

[0015] フッ素樹脂の比誘電率は、３．０以下が好ましく、２．５以下がより好ましく、２．２以下が特に好ましい。比誘電率の下限は、例えば１．８である。この場合、ロールフィルムの電気特性が優れ、伝送効率に優れたプリント基板が得られる。

フッ素樹脂の比誘電率は、例えば、フッ素樹脂に含まれるフルオロオレフィンの単位の種類や含有量により調整できる。

[0016] フッ素樹脂の貯蔵弾性率は、例えば、後述するロールフィルムの製造方法におけるアニール処理の条件下にて、１ＭＰａ以上が好ましく、１０ＭＰａ以上がより好ましく、２０ＭＰａ以上が特に好ましい。上限値は、連続処理に必要とされるフッ素樹脂の可とう性の観点から、１００ＭＰａである。なお、貯蔵弾性率は、固体動的粘弾性等で測定できる。

[0017] フッ素樹脂としては、ＴＦＥの単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）の単位とを含むフッ素樹脂（ＰＦＡ）、ＴＦＥの単位とヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）の単位とを含むフッ素樹脂（ＦＥＰ）、ＴＦＥの単位とエチレンの単位とを含むフッ素樹脂（ＥＴＦＥ）、ＶＤＦの単位を含むフッ素樹脂（ＰＶＤＦ）、ＣＴＦＥの単位を含むフッ素樹脂（ＰＣＴＦＥ）、エチレンの単位とクロロトリフルオロエチレンの単位とを含むフッ素樹脂（ＥＣＴＦＥ）が挙げられ、寸法安定性と耐屈曲性により優れ、電食試験での安定性により優れたプリント基板が得られる観点から、ＰＦＡが好ましい。寸法安定性に優れ、所定の厚さのロールフィルムが得られる観点から、ＰＦＡは、全単位に対して、ＴＦＥの単位を９２～９９モル％含み、かつ、ＰＡＶＥの単位を１～８モル％含むのが好ましい。

[0018] フッ素樹脂は、イオン補足能を発揮する官能基（以下、「官能基ｉ」とも記す。）を有するフッ素樹脂（以下、「フッ素樹脂ｉ」とも記す。）が好ましい。

官能基ｉとは、８０℃以上３００℃以下の温度でアニール処理を行ったときにイオン性物質を捕捉する作用を有する官能基である。電食現象は、腐食現象が大きな要因と考えられる。腐食現象は、回路を形成する材料の電気化学的な反応又は変質により発生したイオンや、外部から表面付着等により取り込まれたイオン性物質（大気中の塩化水素、ＮＯｘ，ＳＯｘ等を吸着した粉塵や、油分等の付着物や、はんだフラックス、絶縁接着層等の他の基板構成材料に含まれる各種添加剤に由来するカウンターカチオン類。）が、マイグレーションや電気的な力によって移動し、電極作用をもつ物質表面にて電気化学的に反応して生じる。官能基ｉは、電食を引き起こす原因となりうるイオン性物質と反応し、不要なイオン性物質を固定化又は無害化すると考えられる。

[0019] 官能基ｉとしては、イオン捕捉能と熱安定性の点から、カルボニル基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－）、カルボン酸エステル基、スルフォニル基、スルホ基及びスルフォン酸無水物基（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－）からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、イオン化していない観点から、カルボキシ基、カルボン酸無水物基又はカルボン酸エステル基が特に好ましい。

[0020] フッ素樹脂ｉが有する官能基ｉは、官能基ｉを有する単量体に由来してもよく、重合開始剤や連鎖移動剤に由来してもよく、フッ素樹脂にグラフト重合された、官能基ｉを有する化合物に由来してもよい。

官能基ｉを有する単量体としては、後述するカルボン酸無水物基を含む環状単量体、ペルフルオロ［２－（フルオロスルホニルエトキシ）プロピルビニルエーテル］、メチルペルフルオロ－５－オキシ－６－ヘプテノエート（以下、「ＭＸＭ」とも記す。）等が挙げられる。

[0021] フッ素樹脂ｉ中の官能基ｉの含有量は、フッ素樹脂ｉの主鎖炭素数１×１０^{6}個に対し、フッ素樹脂ｉの溶融温度の観点から、１０～６００００個が好ましく、３００～５０００個が特に好ましい。この場合、ロールフィルムを使用して製造される銅張積層体のプリント基板での電食試験の安定性と、巻

き出されるロールフィルム及び銅層の密着性と、ロールフィルムの耐熱性、機械特性、電気特性とがバランスしやすい。

[0022] 官能基ｉの含有量は、核磁気共鳴分析、赤外吸収スペクトル分析等の方法によって測定でき、例えば、特開２００７－３１４７２０号公報に記載の方法によってフッ素樹脂ｉの全単位中の官能基ｉを有する単位の割合（モル％）を求めて算出できる。

[0023] フッ素樹脂ｉとしては、官能基ｉを有する単位や官能基ｉを有する末端基を含むフッ素樹脂が挙げられる。具体例としては、官能基ｉを有する熱溶融性ポリテトラフルオロエチレン、官能基ｉを有するＰＦＡ、官能基ｉを有するＦＥＰ、官能基ｉを有するエチレン／ＴＦＥ系共重合体（ＥＴＦＥ）、ＴＦＥ/ペルフルオロ［２－（フルオロスルホニルエトキシ）プロピルビニルエーテル］系共重合体（Ｄｕｐｏｎｔ社のＮａｆｉｏｎ等。）、ＴＦＥ／ＭＸＭ共重合体及びその酸型イオン交換樹脂（ＡＧＣ社のＦｌｅｍｉｏｎ等。）が挙げられる。フッ素樹脂ｉは２種以上の混合物であってもよい。なお、これらの共重合体における「系」は、他の単量体の単位をさらに含んでいてもよいことを示す。

フッ素樹脂ｉは、含フッ素量と加工性を両立する観点から、官能基ｉを有するＰＦＡ、官能基ｉを有するＦＥＰ、ＴＦＥ／ＭＸＭ重合体が好ましい。

[0024] フッ素樹脂ｉとしては、官能基ｉを有する単位を含むフッ素樹脂が好ましい。この場合、イオン捕捉能と、金属箔等の各種基材との接着性とがより向上しやすい。

[0025] 前記フッ素樹脂としては、巻き出したロールフィルム及び銅層の界面における密着性と、ロールフィルムの電気特性とがより優れる点から、ＴＦＥ又はＣＴＦＥの単位ｕ１と、カルボン酸無水物基を含む環状単量体又はＭＸＭの単位ｕ２と、含フッ素単量体の単位ｕ３とを有するフッ素樹脂（以下、「フッ素樹脂ｉｉ」とも記す。）が好ましい。

[0026] 単位ｕ１を構成する単量体としては、耐熱性が優れる点から、ＴＦＥが好ましい。

[0027] 前記環状単量体としては、無水イタコン酸（ＩＡＨ）、無水シトラコン酸（ＣＡＨ）、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物（ＮＡＨ）、無水マレイン酸等が挙げられる。前記環状単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

前記環状単量体は、ＩＡＨ、ＣＡＨ及びＮＡＨが好ましく、前記密着性にさらに優れる観点から、ＩＡＨ及びＮＡＨが好ましい。

[0028] フッ素樹脂ｉｉには、単位ｕ２におけるカルボン酸無水物基の一部が加水分解して形成されるジカルボン酸基（イタコン酸、シトラコン酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸、マレイン酸等）を有する単位が含まれる場合がある。この場合、前記単位の含有量は、単位ｕ２の含有量に含まれるとみなす。

[0029] 単位ｕ３を構成する含フッ素単量体としては、ＴＦＥ及びＣＴＦＥを除くフルオロオレフィン（ＶＦ、ＶＤＦ、CF_2＝ＣＨＦ、ＨＦＰ、ヘキサフルオロイソブチレン等。）、ＰＡＶＥ、CF_2＝$CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$、$CF_2$＝$CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3H$、$CF_2$＝$CFCF_2OCF$＝$CF_2$、$CF_2$＝$CFCF_2CF_2OCF$＝$CF_2$、フルオロアルキルエチレン（ＦＡＥ）、ペルフルオロ（２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール）、２，２，４－トリフルオロ－５－トリフルオロメトキシ－１，３－ジオキソール、ペルフルオロ（２－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソラン等が挙げられる。

[0030] 前記含フッ素単量体は、ＴＦＥ及びＣＴＦＥを除いた含フッ素単量体であり、フッ素樹脂ｉｉの成形性、ロールフィルムの耐屈曲性に優れる点から、ＨＦＰ、ＰＡＶＥ及びＦＡＥからなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、ＰＡＶＥが特に好ましい。

ＰＡＶＥとしては、CF_2＝$CFOCF_2CF_3$、CF_2＝$CFOCF_2CF_2CF_3$（ＰＰＶＥ）、CF_2＝$CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$、CF_2＝$CFO(CF_2)_8F$が挙げられ、ＰＰＶＥが好ましい。

[0031] ＦＡＥとしては、CH_2＝$CF(CF_2)_2F$、CH_2＝$CF(CF_2)_3F$、

$CH_2=CF(CF_2)_4F$、$CH_2=CF(CF_2)_5F$、$CH_2=CF(CF_2)_8F$、$CH_2=CF(CF_2)_2H$、$CH_2=CF(CF_2)_3H$、$CH_2=CF(CF_2)_4H$、$CH_2=CF(CF_2)_5H$、$CH_2=CF(CF_2)_8H$、$CH_2=CH(CF_2)_2F$、$CH_2=CH(CF_2)_3F$、$CH_2=CH(CF_2)_4F$、$CH_2=CH(CF_2)_5F$、$CH_2=CH(CF_2)_6F$、$CH_2=CH(CF_2)_8F$、$CH_2=CH(CF_2)_2H$、$CH_2=CH(CF_2)_3H$、$CH_2=CH(CF_2)_4H$、$CH_2=CH(CF_2)_5H$、$CH_2=CH(CF_2)_8H$等が挙げられ、$CH_2=CH(CF_2)_4F$（ＰＦＢＥ）及び$CH_2=CH(CF_2)_2F$（ＰＦＥＥ）が好ましい。

[0032] フッ素樹脂ｉｉ中の単位ｕ１と単位ｕ２と単位ｕ３との合計量に対する各単位の好ましい割合は、ロールフィルムの難燃性、耐薬品性等の観点から、下記のとおりである。

単位ｕ１の割合は、９０～９９．８９モル％が好ましく、９５～９９．４７モル％がより好ましく、９６～９８．９５モル％がさらに好ましい。

単位ｕ２の割合は、０．０１～３モル％が好ましく、０．０３～２モル％がより好ましく、０．０５～１モル％がさらに好ましい。この場合、フッ素樹脂ｉｉにおける、巻き出したロールフィルムと銅層との界面における密着性にさらに優れる。

単位ｕ３の割合は、０．１～９．９９モル％が好ましく、０．５～９．９７モル％がより好ましく、１～９．９５モル％がさらに好ましい。この場合、フッ素樹脂ｉｉの成形性、ロールフィルムの耐屈曲性等にさらに優れる。

[0033] 各単位の割合は、フッ素樹脂ｉｉの溶融ＮＭＲ分析、フッ素含有量分析、赤外吸収スペクトル分析等により算出できる。

[0034] フッ素樹脂ｉｉは、さらに他の単量体の単位ｕ４を含んでいてもよい。

他の単量体としては、オレフィン（エチレン、プロピレン、１－ブテン等）、ビニルエステル（酢酸ビニル等）等が挙げられる。他の単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。この他の単量体としては、ロールフィルムの機械的強度等の観点から、エチレン、プロピレン、１

－ブテンが好ましく、エチレンが特に好ましい。

[0035] フッ素樹脂ｉｉの具体例としては、ＴＦＥ／ＮＡＨ／ＰＰＶＥ共重合体、ＴＦＥ／ＩＡＨ／ＰＰＶＥ共重合体、ＴＦＥ／ＣＡＨ／ＰＰＶＥ共重合体、ＴＦＥ／ＩＡＨ／ＨＦＰ共重合体、ＴＦＥ／ＣＡＨ／ＨＦＰ共重合体、ＴＦＥ／ＩＡＨ／ＰＦＢＥ／エチレン共重合体、ＴＦＥ／ＣＡＨ／ＰＦＢＥ／エチレン共重合体、ＴＦＥ／ＩＡＨ／ＰＦＥＥ／エチレン共重合体、ＴＦＥ／ＣＡＨ／ＰＦＥＥ／エチレン共重合体、ＴＦＥ／ＩＡＨ／ＨＦＰ／ＰＦＢＥ／エチレン共重合体が挙げられる。

[0036] フッ素樹脂ｉｉとしては、官能基ｉを含むＰＦＡが好ましく、官能基ｉを含む単位を含むＰＦＡがより好ましく、ＴＦＥ／ＮＡＨ／ＰＰＶＥ共重合体、ＴＦＥ／ＩＡＨ／ＰＰＶＥ共重合体、ＴＦＥ／ＣＡＨ／ＰＰＶＥ共重合体が特に好ましい。

[0037] 本発明のロールフィルムは、フッ素樹脂を主成分とし、その含有量は５０～１００質量％が好ましく、８０～１００質量％が好ましい。ロールフィルムは、フッ素樹脂以外の他の樹脂、添加剤等をさらに含んでもよい。なお、フッ素樹脂を製造するために使用された成分（重合における界面活性剤等。）は、他の成分には含めない。

他の樹脂としては、非熱溶融性フッ素樹脂、含フッ素エラストマー、フッ素原子を含まない樹脂等が挙げられる。

[0038] 含フッ素エラストマーは、ＴＦＥ、ＨＦＰ、ＶＤＦ及びＣＴＦＥからなる群から選ばれる少なくとも１種のフルオロオレフィンの単位を含むエラストマーが好ましい。具体的には、特開平０５－７８５３９号公報等に記載されたＴＦＥ／プロピレン系共重合体、特開平１１－１２４４８２号公報等に記載されたＶＤＦ／ＨＦＰ共重合体、ＶＤＦ／ＨＦＰ／ＴＦＥ共重合体等、特開２００６－０８９７２０号公報等に記載されたＴＦＥの単位及び$CF_2=CFOCF_3$の単位を有する含フッ素重合体等が挙げられる。これらの重合体は、さらに他の単量体の単位を含んでいてもよい。

[0039] フッ素原子を含まない樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリオレフ

ィン、スチレン系樹脂、ウレタン樹脂、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、変性ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリレート、ポリエーテルニトリル、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0040] 添加剤としては、例えば、無機フィラー、有機フィラーが挙げられる。

無機フィラーとしては、シリカ、中空シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化錫、酸化アンチモン、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルーン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、グラファイト、炭素繊維、ガラスバルーン、炭素バルーン、木粉、ホウ酸亜鉛等が挙げられる。無機フィラーは、多孔質であってもよく、非多孔質であってもよい。無機フィラーは、樹脂への分散性の向上の点から、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の表面処理剤による表面処理が施されてもよい。無機フィラーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

有機フィラーとしては、他の樹脂を主成分とする粒子フィラー、特に低誘電特性を有する材料からなる粒子フィラーが好ましく、ＰＴＦＥ、ポリスチレン又はポリオレフィンの粒子フィラーや、それらの樹脂の中空フィラー等が挙げられる。

[0041] ロールフィルムのフッ素樹脂は、１種のフッ素樹脂からなってもよく、２

種以上のフッ素樹脂からなっていてもよい。後者の具体例としては、フッ素樹脂ｉとフッ素樹脂ｉ以外のフッ素樹脂からなる態様が挙げられる。

前記態様において、フッ素樹脂ｉはフッ素樹脂ｉｉが好ましく、フッ素樹脂ｉ以外のフッ素樹脂は官能基ｉを有さないＰＦＡが好ましい。

前記態様における、ロールフィルムのフッ素樹脂の全量に占める、フッ素樹脂ｉの割合は、０．１～４９質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましい。フッ素樹脂ｉ以外のフッ素樹脂の割合は、５１～９９．９質量％が好ましく、６０～９５質量％がより好ましい。

ロールフィルムは、フッ素樹脂のフィルムのみからなっていてもよく、他の基材の表面に形成されていてもよい。前者の場合、１層のフッ素樹脂のフィルムからなっていてもよく、２層以上のフッ素樹脂のフィルムからなっていてもよい。後者の場合、他の基材として、フッ素樹脂のフィルムを使用してもよい。

[0042] 本発明のロールフィルムの厚さは、１～１００μｍであり、３～７５μｍがより好ましく、３～５０μｍが特に好ましい。ロールフィルムの厚さが前記範囲の下限値以上であると、銅張積層体の形成性に優れる。ロールフィルムの厚さが前記範囲の上限値以下であると、薄いプリント基板が形成でき、多層形成性に優れる。さらに具体的なロールフィルムの厚さの態様としては、３～３０μｍの薄い態様、３０～６０μｍの厚い態様が挙げられる。

[0043] 本発明のロールフィルムにおいて、２５℃における寸法を基準として１５０℃で３０分間加熱し、その後２５℃まで冷却した際のＭＤ及びＴＤ各々の寸法変化率の絶対値が、１．０％未満である。以下、前者の絶対値を「変化率ＭＤ」と、後者の絶対値を「変化率ＴＤ」とも記す。

通常の熱溶融性フッ素樹脂のロールフィルムは、その製法（押出成形による溶融成形法等）に起因する成形歪が残存する。そのため、そのロールフィルムの寸法変化率は１．０％を超える。そこで、本発明は、フッ素樹脂のフィルムの厚さと、後述する、アニール処理の条件やフィルムの巻取条件の調整とにより、ロールフィルムのＭＤ及びＴＤ各々の寸法変化率を所定の範囲

に収束させつつ、電食現象を抑制している。そのため、本発明のロールフィルムを巻き出して銅層を形成すれば高精度な銅張積層体が得られ、電食現象が抑制されたプリント基板が得られる。

[0044] 変化率ＭＤは、０．５％未満が好ましく、０．１％以下が好ましく、０．０８％以下がより好ましく、０．０５％以下が特に好ましい。

変化率ＴＤは、０．５％未満が好ましく、０．１％以下が好ましく、０．０８％以下がより好ましく、０．０５％以下が特に好ましい。

[0045] 本発明のロールフィルムは、変化率ＭＤに対する巻取張力の比は、１００～１０００００００が好ましく、３００～１００００が特に好ましい。この場合、ロールフィルムの寸法安定率が、より向上しやすい。

さらに、変化率ＴＤに対する変化率ＭＤの比は、５以下が好ましく、３以下が特に好ましい。この場合、ロールフィルムが長尺であっても、より高精度なプリント基板を製造できる。前記比の下限は、通常、１である。

[0046] ロールフィルムの比誘電率は、３．０以下が好ましく、２．５以下がより好ましく、２．２以下が特に好ましい。比誘電率の下限は例えば１．８である。この場合、ロールフィルムから得られるプリント基板の伝送効率がより優れる。

[0047] 本発明のロールフィルムは、銅張積層体に用いられる。具体的には、ロールフィルムは、巻き出されて銅層と積層されて銅張積層体とされる。

[0048] 以上説明したロールフィルムにあっては、ロールフィルムを用いた銅張積層体から電食試験での安定性に優れたプリント基板が得られる。

また、フッ素樹脂が官能基ｉを有すれば、ロールフィルムと銅層の密着性も高まる。

[0049] また、電食現象は、イオン性物質に起因する腐食現象が大きな要因と考えられる。

フッ素樹脂が官能基ｉを有すれば、イオン性物質が官能基ｉによってイオン性物質が固定化又は無害化されているため、電食試験での安定性により優れたプリント基板が得られる。また、官能基ｉがフッ素樹脂の主鎖に化学的

に結合しているため、フッ素樹脂中に官能基ｉを含む低分子材料を含む場合に比べて、フィルム内での官能基ｉのモビリティが低い。そのため、回路通電時に生じる電場、磁場等によるイオン電導、拡散等を抑制でき、イオン性物質の固定化又は無害化効果が大きいと考えられる。

[0050] 本発明のロールフィルムの製造方法では、フッ素樹脂を主成分とする厚さが１～１００μｍのフィルム（以下、「未処理フィルム」とも記す。）を、フッ素樹脂の溶融温度（以下、「Ｔｍ」とも記す。）より２１０℃低い温度からＴｍから２０℃低い温度にてアニール処理してから巻き取る。

未処理フィルムは、変化率ＭＤと変化率ＴＤは各々１．０％超であり、典型的には、各々１．０％超５％以下である。

[0051] アニール処理における具体的な温度としては、（フッ素樹脂のガラス転移温度＋１０℃）以上（フッ素樹脂の溶融温度－２０℃）であり、通常のフッ素樹脂（溶融温度が２６０℃～３２０℃のＰＦＡ等。）であれば、８０～３００℃である。

アニール処理においては、フィルムのＭＤに対して、張力をかけるのが好ましい。この際の張力は、１０Ｎ／ｍ以下が好ましく、５Ｎ／ｍ以下が特に好ましい。この際の張力の下限は、通常、１Ｎ／ｍである。

アニール処理したフィルムの巻き取りにおいては、フィルムのＭＤに対して、張力（以下、「巻取張力」とも記す。）をかけるのが好ましい。巻取張力は、５００Ｎ／ｍ以下が好ましく、３００Ｎ／ｍ以下がより好ましく、１５０Ｎ／ｍ以下が特に好ましい。この際の張力の下限は、通常、１Ｎ／ｍである。また、巻取張力は、変化率ＭＤの絶対値に対する比が、１００～１０００００になるのが好ましく、３００～１００００になるのが特に好ましい。

[0052] なお、それぞれの張力（Ｎ／ｍ）は、フィルムのＭＤ１ｍ当たりの値であり、実際のフィルム処理装置においては、フィルム張力測定装置により測定された張力とその時のフィルム幅（ｍ）により求められる。このようなフィルム張力測定装置としては、例えば、大倉インダストリー社製の商品名「Ｍ

ｏｄｅｌ　１ＦＢ－５０００Ｎ」「Ｍｏｄｅｌ　ＨＤ－５００」、（Ｂｅｌｍａｔｉｃ社製の非接触ＷＥＢテンションメーターが挙げられる。巻取張力は、かかる測定装置を接続した３インチＡＢＳプラ管（厚さ６ｍｍ）を巻取ロールに設置して測定できる。

[0053] 図１を用いて、未処理フィルムの製造方法の一例を説明する。

図１は、未処理フィルムの製造装置１００の一例を模式的に示す図である。

製造装置１００は、押出機１０１と、押出機１０１に取り付けられたＴダイ１０２と、急冷ロール１０３と、複数の冷却ロール１０４と、一対のニップロール１０５と、巻取ロール１０６とを備える。

複数の冷却ロール１０４は、Ｔダイ１０２から吐出されたフィルム状の溶融体１１が、一対のニップロール１０５側に向かって複数の冷却ロール１０４を順次通過するように直列に配置されている。なお、ここでは３つの冷却ロール１０４を示したが、冷却ロール１０４の数は３つに限定されず、１つでもよい。

急冷ロール１０３は、複数の冷却ロール１０４のうち最もＴダイ１０２に近い冷却ロール１０４（以下、「第１の冷却ロール」とも記す。）に対向配置されている。

[0054] 製造装置１００において未処理フィルムは、以下の手順で製造される。

押出機１０１によって、フッ素樹脂を含み、必要に応じて、フッ素樹脂以外の他の樹脂、添加剤等を含む材料を溶融し、押出機１０１から押し出された溶融樹脂をＴダイ１０２に供給し、Ｔダイ１０２から溶融樹脂をフィルム状に吐出し、フィルム状の溶融体１１を、急冷ロール１０３によって第１の冷却ロール１０４に押し付け、次いで残りの冷却ロール１０４に順次接触させて冷却し、一対のニップロール１０５の間を通過させて搬送し、未処理フィルム１２とする。得られた未処理フィルム１２は、巻取ロール１０６に巻き取る。必要に応じて、未処理フィルム１２を裁断して枚葉状としてもよい。

[0055] Ｔダイ１０２のリップ幅に制限はないが、例えば５００～４０００ｍｍにできる。

成形速度、すなわちＴダイ１０２からの溶融体１１の吐出速度は、１～１００ｍ／分が好ましく、１～３０ｍ／分が特に好ましい。成形速度が前記範囲内であると、フィルム平坦性が優れる。成形速度が前記範囲の下限値未満であると、溶融体１１が冷却ロールに接触する前に冷却されるので、フィルム平坦性が悪くなるおそれがある。成形速度が前記範囲の上限値超であると、フィルム冷却が遅れるので、フィルム平坦性が悪くなるおそれがある。

溶融体１１がＴダイ１０２から吐出されてから第１の冷却ロール１０４に接触点までの距離は、５００ｍｍ以下が好ましく、３００ｍｍ以下が特に好ましい。前記時間の下限は、例えば１００ｍｍである。

冷却ロール１０４の表面温度は、樹脂材料中のＴｍ未満であり、室温以上かつ（Ｔｍ－２０℃）以下が好ましい。

急冷ロール１０３の表面温度は、冷却ロール１０４の表面温度と同様であってよい。

[0056] 前記製造方法では、急冷ロール１０３によって溶融体１１を第１の冷却ロール１０４に押し付けることにより、アニール処理時の変化率ＭＤが少なくなり、より穏和なアニール処理条件で変化率ＭＤの絶対値を抑制できる。これは、溶融体１１が急冷されることで、フィルム端部に成形歪がたまることを抑制され、フィルムのＭＤにおける歪の均一性が高くなるためと考えられる。

[0057] なお、前記製造方法において、急冷ロール１０３による押し付けを行わずに溶融体１１を冷却してもかまわない。

[0058] フッ素樹脂がフッ素樹脂ｉであれば、アニール処理における加熱により、腐食の原因となるイオン性物質が充分に官能基ｉによって固定化又は無害化され、ロールフィルムから電食試験での安定性に優れたプリント基板が得られやすい。また、アニール時のフィルム形態保持性にも優れる。

[0059] アニール処理の時間は、ロールフィルムの所望の寸法変化率及びアニール

処理の温度を考慮して適宜設定できる。アニール処理の時間は、１～６０分間が好ましく、１～３０分間が特に好ましい。アニール時間が前記範囲の下限値以上であると、ロールフィルムから電食試験での安定性に優れたプリント基板が得られやすい。アニール時間が前記範囲の上限値以下であると、処理効率が高く、工業的に製造しやすくなる。

[0060] アニール処理は、未処理フィルムに張力をかけた状態で行われるのが好ましい。この場合の態様としては、ロール状の未処理フィルムをロールツーロールでＭＤに搬送しながら加熱する例が挙げられる。

[0061] アニール処理の際に未処理フィルムにかかる張力は、１０Ｎ／ｍ以下が好ましく、５Ｎ／ｍ以下が特に好ましい。前記張力が前記上限値以下であると、未処理フィルムにかかる応力が少なく、ロールフィルムの残存応力を少なくできる。ロールフィルムの残存応力が少ないと、ロールフィルムが寸法安定性により優れる。

未処理フィルムをロールツーロールでＭＤに搬送しながら加熱する場合、搬送時に未処理フィルムにかかる張力（以下、「搬送張力」とも記す。）は、アニール処理として加熱されている領域で１Ｎ／ｍ以上が好ましい。搬送張力が前記下限値以上であると、フィルムを安定的に搬送できる。

[0062] 未処理フィルムに張力をかけた状態でアニール処理を行う場合、アニール処理の前に未処理フィルムに他の基材を積層し、基材が積層された状態でアニール処理を行うことが好ましい。これにより、未処理フィルムにかかる応力をより調整しやすい。

[0063] 他の基材としては、例えば、樹脂フィルムが挙げられる。

樹脂フィルムを構成する樹脂としては、熱溶融性フッ素樹脂、非熱溶融性フッ素樹脂、非フッ素系樹脂等が挙げられる。非フッ素系樹脂としては、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂（ＰＥＮ）等）、ポリイミド樹脂等が挙げられる。

樹脂フィルムとしては、他の基材と未処理フィルムの線膨張係数が近く、アニール処理時にカールが発生しにくい点から、フッ素樹脂のフィルムが好

ましい。フッ素樹脂のフィルムを構成するフッ素樹脂は、基材と未処理フィルムの線膨張係数がより近く、アニール処理時にカールがより発生しにくい点から、未処理フィルムに含まれるフッ素樹脂と同種のフッ素樹脂が好ましい。例えば、フッ素樹脂がＰＦＡである場合、樹脂フィルムを構成する樹脂もＰＦＡであることが好ましい。樹脂フィルムを構成するフッ素樹脂は、官能基ｉを有していなくてもよい。

基材の厚さは、２５～１００μｍが好ましい。

[0064] 基材は、未処理フィルムに直接積層されてもよく、粘着層を介して積層されてもよい。

基材と未処理フィルムとが直接積層された積層体は、例えば、前記製造方法において、熱溶融性フッ素樹脂を含む樹脂材料とともに、基材フィルムを構成する樹脂材料を共押し出しする方法により得られる。共押し出しの手法としては、フィードブロック法、マルチマニホールド法等が挙げられる。

基材と未処理フィルムとを粘着層を介して積層する場合、粘着層を構成する粘着剤は、特に限定されず、アクリル系、シリコーン系、ウレタン系、ポリオレフィン系等が挙げられる。

粘着層の厚さは、０．１～５μｍが好ましく、０．５～２μｍが特に好ましい。

[0065] 以下、図２～３を用いて、本発明のロールフィルムの製造方法の一例を説明する。図２は、未処理フィルムと基材とを貼合する貼合装置の一例の概略構成を示す図である。図３は、アニール処理装置の一例の概略構成を示す図である。

[0066] 図２に示す貼合装置２００は、ロール状に巻き取った未処理フィルム１２を順次巻き出す第１巻出ロール２０１と、ロール状に巻き取った粘着層付き基材１３を順次巻き出す第２巻出ロール２０２と、未処理フィルム１２と粘着層付き基材１３とを貼合して積層体１４とする一対の貼合ロール２０３，２０４と、積層体１４を巻き取る巻取ロール２０５と、を備える。

一対の貼合ロール２０３，２０４は、それらのロール間に未処理フィルム

１２と粘着層付き基材１３とを挟持して加圧することで、それらを貼合する。

粘着層付き基材１３は、基材の片面、具体的には基材が貼合ロール２０３を通過する際に未処理フィルム１２と接する側の面に粘着層が設けられたものである。

[0067] 図３に示すアニール処理装置３００は、ロール状に巻き取った積層体１４を順次巻き出す巻出ロール３０１と、積層体１４を加熱する加熱部３０２と、複数の搬送ロール３０３と、加熱後の積層体１４、すなわちロールフィルムと粘着層付き基材１３との積層体１５を巻き取る巻取ロール３０４と、を備える。

加熱部３０２には、積層体１４が搬送な空間Ｓが形成されており、空間Ｓ内に複数の搬送ロール３０３が配置されている。また、加熱部３０２には、空間Ｓに導入された積層体１４を加熱するための加熱機構（図示せず）が設けられている。

アニール処理装置３００においては、巻出ロール３０１及び巻取ロール３０４により、積層体１４の巻き出し速度及び巻き取り速度を制御して、搬送される積層体１４にかかる搬送張力と巻取張力とを制御できるようになっている。

[0068] 本例の製造方法では、ロールフィルムは、以下の手順で製造される。

まず、貼合装置２００にて、未処理フィルム１２を第１巻出ロール２０１から貼合ロール２０３，２０４に搬送し、粘着層付き基材１３を第２巻出ロール２０２から貼合ロール２０３，２０４に搬送し、貼合ロール２０３，２０４にて未処理フィルム１２と粘着層付き基材１３とを貼合し、得られた積層体１４を巻取ロール２０５に巻き取る。

次に、巻き取った積層体１４をアニール処理装置３００の巻出ロール３０１に移し、巻出ロール３０１から巻き出して加熱部３０２に搬送し、加熱部３０２にて加熱して未処理フィルム１２をロールフィルムとし、ロールフィルムと粘着層付き基材１３との積層体１５を巻取ロール３０４に巻き取る。

必要に応じて、積層体１５を裁断して枚葉状としてもよい。必要に応じて、積層体１５から粘着層付き基材１３を剥離してもよい。粘着層付き基材１３は通常、銅張積層体の製造時に剥離される。

[0069] 本発明のロールフィルムを用いた銅張積層体は、ロールフィルムから巻き出して形成される誘電体層と、前記誘電体層に接して設けられた銅層とを備える。

[0070] 図４は、銅張積層体の一例を模式的に示す断面図である。図４に示す銅張積層体４０は、巻き出されたロールフィルムからなる誘電体層４１と、誘電体層４１の厚さ方向の第１の表面４１ａに積層された銅層４２とを備える。

図５は、銅張積層体の他の一例を模式的に示す断面図である。図５に示す銅張積層体５０は、巻き出されたロールフィルムからなる誘電体層５１と、誘電体層５１の厚さ方向の第１の表面５１ａに積層された第１の銅層５２と、誘電体層５１の第１の表面５１ａとは反対側の第２の表面５１ｂに積層された第２の銅層５３と、を備える。

[0071] 銅層の厚さは、３～１８μｍが好ましい。微細回路を形成する場合には、銅層の厚さは１２μｍ以下が好ましい。

銅層は、銅箔を用いて形成することが好ましい。銅箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられる。

[0072] 本発明の銅張積層体の製造方法では、本発明のロールフィルム（又はその製造方法により製造した製品フィルム）を巻き出して、その表面に銅層を形成する。

銅層を形成するのは、ロールフィルムの厚さ方向の第１の表面のみでもよく、第１の表面及び第１の表面とは反対側の第２の表面の両方でもよい。

[0073] 巻き出されたロールフィルムの表面に銅層を形成する方法としては、ロールフィルムの表面に銅箔を積層（貼着）する方法、蒸着法、めっき法等が挙げられる。

銅箔を積層する方法としては、熱プレスによる方法が挙げられる。熱プレスの温度は、誘電体フィルムの融点＋２０℃～誘電体フィルムの融点＋１０

０℃が好ましい。熱プレスの時間は、例えば１～３０分間である。熱プレスの圧力は、例えば０．１～１０ＭＰａである。

[0074] 銅層と巻き出されたロールフィルムとの接着性を向上させるため、銅層を形成する前に、巻き出されたロールフィルムに対して表面処理を行うことが好ましい。表面処理としてはプラズマ処理、コロナ処理、紫外線（ＵＶ）照射法等が挙げられる。

[0075] 得られた銅張積層体は、プリント基板用材料として使用し得る。

プリント基板は、半導体やコンデンサチップ等の電子部品を電気的に接続すると同時に、限られた空間内に配置し固定するための板状部品である。

本銅張積層体から形成されるプリント基板の構成に特に制限はなく、公知のプリント基板の構成を採用できる。プリント基板は、リジッド基板、フレキシブル基板、リジッドフレキシブル基板のいずれであってもよい。プリント基板は、片面基板、両面基板、多層基板（ビルドアップ基板等）のいずれであってもよい。

[0076] 本発明のプリント基板の製造方法では、前記銅張積層体の製造方法により銅張積層体を製造し、前記銅層をエッチングしてパターン回路を形成する。

銅層のエッチング方法としては、公知の方法を採用できる。

[0077] プリント基板の製造では、銅層をエッチングしてパターン回路を形成した後に、前記パターン回路上に層間絶縁膜を形成し、前記層間絶縁膜上にさらにパターン回路を形成してもよい。

プリント基板の製造では、前記パターン回路上にソルダーレジストを積層してもよい。

プリント基板の製造では、カバーレイフィルムを積層してもよい。カバーレイフィルムは、典型的には、基材フィルムと、その表面に形成された接着剤層とから構成され、接着剤層側の面がプリント基板に貼り合わされる。

銅張積層体の銅層をエッチングして得られた基板を内層回路基板としてビルドアップ基板を製造してもよい。

[0078] 本発明のプリント基板の製造方法で得られるプリント基板は、種々の電化

製品やシステムに使用可能である。中でも、高周波特性が必要とされるレーダー、ネットワークのルーター、バックプレーン、無線インフラ等の電子機器用基板や自動車用各種センサ用基板、エンジンマネージメントセンサ用基板として有用であり、特にミリ波帯域の伝送損失低減を目的とする用途に好適である。

実施例

[0079] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

各例で使用した測定又は試験方法、及び材料を以下に示す。

[0080] （測定方法）

＜ＭＦＲ［ｇ／１０分］＞

メルトインデクサー（テクノ・セブン社製）を用い、３７２℃、４９Ｎ荷重下で、直径２ｍｍ、長さ８ｍｍのノズルから１０分間に流出するフッ素樹脂の質量（ｇ）を測定して求めた。

[0081] ＜厚さ＞

接触式厚み計ＯＧ－５２５Ｈ（小野測器社製）にて、測定子ＡＡ－０２６（φ１０ｍｍ　ＳＲ７）を使用して求めた。

[0082] ＜寸法変化率［％］＞

フィルムを長さ（ＭＤ）１２ｃｍ×幅（ＴＤ）１２ｃｍに裁断した試料を調製し、下記の方法で求めた。

２５℃において、試料に約１０ｃｍの長さの直線を、ＭＤ及びＴＤそれぞれの方向に沿って１本ずつ描き、各直線の端点間距離を初期長L_0とする。次いで、前記試料を１５０℃で３０分間熱処理し、２５℃まで冷却した後、試料上に描かれた直線の端点間の直線距離L_1を測定し、下式１により寸法変化率（％）を求めた。

寸法変化率（％）＝（L_1／L_0－１）×１００　　・・・式１

ＭＤに沿った直線について求めた寸法変化率の絶対値をＭＤの寸法変化率（変化率ＭＤ）とし、ＴＤに沿った直線について求めた寸法変化率の絶対値

をＴＤの寸法変化率（変化率ＴＤ）とした。

[0083] ＜剥離試験＞

作製した銅層積層体を幅１ｃｍにカットし、評価サンプルを作成した。評価サンプルの長さ方向の一端から５０ｍｍの位置まで誘電体フィルムと銅箔との間を剥離した。ついで、引張試験機を用いて、室温下、引張速度１００ｍｍ／分で９０°となるように剥離し、測定距離２０ｍｍから８０ｍｍの平均荷重を剥離強度（Ｎ／ｃｍ）とした。室温は２５℃であった。

[0084] ＜電食試験＞

“ガラス基材銅張積層板の絶縁信頼性”，サーキットテクノロジ　Ｖｏｌ．３，Ｎｏ．４，ｐ２１２－２１９（１９８８）に記載された簡易電食性評価法に従った。

電食試験では、図６に示す、２つのくし形パターン６０が組み合わされたパターンを用いる。各くし形パターン６０は、平行に配置された複数のライン部６１と、それらのライン部６１の長さ方向と直交する方向に延び、各ライン部６１を接続する基部６２とからなる。前記パターンにおいては、一方のくし形パターン６０の複数のライン部６１と他方のくし形パターン６０の複数のライン部６１とが、ライン部６１の長さ方向と直交する方向に交互に配置され、かつ各くし型パターン６０同士が接触していない。各くし形パターン６０において、ライン部６１の長さは１００ｍｍ、ライン部６１の幅は０．３３ｍｍ、ライン部６１の本数は１００本とした。隣り合うライン部６１間の間隔は０．１０ｍｍとした。

[0085] 作製した銅張積層体の銅層に、図６に示すように２つのくし形パターンをエッチングし、汎用恒温恒湿オーブン（タバイエスペック社ＰＬ－１ＫＴＨ）を用い、８５℃８５％ＲＨの恒温恒湿条件で、５００時間の処理時間保持し、試料７１を得た。

図７に示すように、試料７１の２つのくし形パターンをそれぞれ電源７２の＋極、－極に接続し、試料７１を電解液Ｌ（１μｍｏｌ／ＬのＨＣｌ水溶液）に浸漬し、電圧を印加した。印加電流は２０ＶＤＣ、印加時間は１００

分とした。その後、試料７１を電解液Ｌから取り出し、１０Ｈｚ、１Ａの条件で、２つのくし形パターン間の交流抵抗値（Ω・ｃｍ）を測定した。

測定された交流抵抗値から、電食試験での安定性を以下の基準で判定した。２つのくし形パターンが変形する等により相互に接触すると、交流抵抗値が小さくなる。交流抵抗値が大きいほど、電食試験での安定性に優れる。

〇（良好）：交流抵抗値が10^{-9}Ω・ｃｍ超。

×（不良）：交流抵抗値が10^{-9}Ω・ｃｍ以下。

[0086] ＜使用材料＞

ＰＦＡ１：国際公開第２０１６／０１７８０１号の［０１２４］と同様に合成して得たＰＦＡ。各単位の割合はＴＦＥ／ＮＡＨ／ＰＰＶＥ＝９７．９／０．１／２．０モル％である。このＰＦＡは官能基ｉとしてカルボン酸無水物基を有する。カルボン酸無水物基の含有量は主鎖炭素数1×10^{6}個に対し１０００個であり、溶融温度は３００℃であり、溶融流れ速度は１７．０ｇ／１０分であった。

ＰＦＡ２：旭硝子社製「Ｐ－６３Ｐ」、官能基ｉを有しないＰＦＡ（ＭＦＲ：１５．０ｇ／１０分）。

ＰＦＡ３：旭硝子社製「Ｐ－６２ＸＰ」、官能基ｉを有しないＰＦＡ（ＭＦＲ：２５．０ｇ／１０分）。

ＥＴＦＥ１：旭硝子社製「Ｃ８８ＡＸ」、官能基ｉを有しないＥＴＦＥ（ＭＦＲ：１５ｇ／１０分）。

銅箔：福田金属工業社製「ＣＦ－Ｔ４Ｘ－ＳＶＲ」、電解銅箔、厚さ１２μｍ。

[0087] （例１）

ＰＦＡ１のペレットを、７００ｍｍ幅のＴダイを有する６５ｍｍφ単軸押出機（東芝機械社製、Ｌ／Ｄ＝２５、圧縮比３．１）を用い、成形温度３４０℃、成形速度３．５ｍ／分でフィルム状に押出成形し、厚さ５０μｍ、幅５１０ｍｍのフィルム（ロール状に巻き取られた未処理フィルム）を得た。

[0088] このフィルムを、図３に示す構成のアニール処理装置３００を用い、巻出

ロール３０１から巻き出し、５Ｎ／ｍの張力をかけて加熱部３０２に搬送し、加熱部３０２にて１５０℃、５分の条件で加熱し、６２．５Ｎ／ｍの張力をかけて巻取ロール３０４に巻き取って、厚さ５０μｍのロールフィルムを得た。つまり、アニール処理条件は温度１５０℃、時間５分、搬送張力５Ｎ／ｍとし、巻き取り条件は巻取張力６２．５Ｎ／ｍとした。

得られたロールフィルムを巻き出して、長さ１５ｃｍ×幅１５ｃｍにカットし、一方の表面に同じ大きさの銅箔を配置し、真空プレス機を用い、３４０℃、１５分、１．５ＭＰａの条件で熱プレスして銅張積層体を得た。

得られた銅張積層体について、剥離試験及び電食試験をした結果を、表１に示す。

[0089] （例２～１４）

フッ素樹脂の種類、成形条件、ロールｔｏロール方式でのアニール処理条件、巻取条件を表１に示すように変更した以外は例１と同様にしてロールフィルムを得て、銅張積層体を製造し、その剥離試験及び電食試験をした。結果をまとめて、表１に示す。

[0090]

[表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14
フッ素樹脂の種類	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1 (10) PFA2 (90)	PFA1 (10) PFA3 (90)	PFA1	PFA1 (20) PFA2 (90)	PFA1 (10) PFA2 (90)
成形条件														
ダイ幅 [mm]	700	700	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900	1900
成形速度 [m/min]	3.5	3.5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
アニール処理条件														
温度 [℃]	150	150	150	150	150	150	240	90	150	150	150	なし	なし	なし
時間 [min]	5	5	5	15	5	5	5	5	5	15	15			
張力 [N/m]	5	10	5	10	5	5	5	5	5	5	5			
巻き取り条件 [N/m]														
張力 [N/m]	62.5	125	62.5	62.5	31.3	300	62.5	62.5	650	50	37.5	37.5	37.5	37.5
ロールフィルム物性														
構成	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜	単膜
厚さ [μm]	50	50	50	25	12	25	25	25	50	50	50	50	50	50
幅 [mm]	510	510	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
変化率MD [%]	0.05	0.1	0.05	0.19	0.11	0.91	0.5	0.99	1.0	0.04	0.03	1.2	1.7	1.3
変化率TD [%]	0.02	0.04	0.02	0.08	0.04	0.81	0.4	0.75	0.94	0.02	0.02	0.88	1.1	0.72
巻取張力／変化率M	1250	1250	1250	625	310	625	625	625	1250	1250	1250	31	22	29
銅張積層体														
剥離強度 [N/m]	17	16.9	17	18.6	17.5	18.1	17.1	18.3	17.9	16.9	17.7	16.5	1.7	17.1
交流抵抗値 [10^{-9} Ωcm]	8.7	8.8	8.7	9.2	8.7	8.7	9.0	8.7	0.1	25	18	0.69	0.84	0.67
判定	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	×	×

[0091] 表１中、例１０における「ＰＦＡ１（１０）、ＰＦＡ２（９０）」の表記は、ＰＦＡ１とＰＦＡ２をこの順に１０質量％、９０質量％の割合で併用したことを示す。他の例や他の表における、他の表記も同様である。

[0092] （例１５）

ＰＦＡ１を、１９００ｍｍ幅のＴダイを有する６５ｍｍφ単軸押出機（東芝機械社製、Ｌ／Ｄ＝２５、圧縮比３．１）を用い、成形温度３４０℃、成形速度２０ｍ／分でフィルム状に押出成形し、厚さ２５μｍ、幅１５００ｍｍのフィルムを得た。

[0093] このフィルムを、図２に示す構成の貼合装置２００及び図３に示す構成のアニール処理装置３００を用い、以下の手順でアニール処理し、巻き取って、フィルムと基材とが粘着層を介して積層されたロールフィルムを得た。

まず、貼合装置２００にて、未処理フィルム１２を第１巻出ロール２０１から貼合ロール２０３，２０４に搬送し、粘着層付き基材１３を第２巻出ロール２０２から貼合ロール２０３，２０４に搬送し、貼合ロール２０３，２０４にて、室温で、未処理フィルム１２と粘着層付き基材１３とを貼合し、得られた積層体１４を巻取ロール２０５に巻き取った。

粘着層付き基材１３の基材としては、ＰＦＡ２のペレットを前記と同様に押出成形して得た厚さ５０μｍのフィルムを用いた。粘着層は、ウレタンアクリレート系粘着剤を用いて厚さ２μｍに形成した。

次に、巻き取った積層体１４をアニール処理装置３００の巻出ロール３０１に移し、巻出ロール３０１から巻き出し、５Ｎ／ｍの張力をかけて加熱部３０２に搬送し、加熱部３０２にて１５０℃、５分の条件で加熱し、１００Ｎ／ｍ以下の張力をかけて巻取ロール３０４に巻き取ってロールフィルムを得た。つまり、アニール処理条件は温度１５０℃、時間５分、搬送張力５Ｎ／ｍとし、巻き取り条件は巻取張力１００Ｎ／ｍ以下とした。

[0094] 得られたロールフィルムを巻き出して、長さ１５ｃｍ×幅１５ｃｍにカットし、ロールフィルム側の表面（ＰＦＡ１側の表面）に同じ大きさの銅箔を配置し、粘着層付き基材を剥離した後、真空プレス機を用い、３４０℃、１

５分、１．５ＭＰａの条件で熱プレスして銅張積層体を得た。

得られた銅張積層体について、剥離試験及び電食試験をした結果を、表２に示す。

[0095] （例１６～２１）

フッ素樹脂の種類、基材およびロールｔｏロール方式でのアニール処理条件（温度、時間、搬送張力）を表２に示すように変更した以外は例１５と同様にしてロールフィルムを得て、銅張積層体を製造し、その剥離試験及び電食試験をした。結果をまとめて、表２に示す。

[0096] [表2]

	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21
フッ素樹脂の種類	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1	PFA1
アニール処理条件							
アニール温度 [℃]	150	150	150	150	なし	なし	なし
アニール時間 [min]	5	5	5	5			
アニール張力 [N/m]	5	10	5	5			
ロールフィルム物性							
構成	基材付	基材付	基材付	基材付	基材付	基材付	基材付
厚さ [μm]	25	25	12	6	25	12	6
幅 [mm]	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
変化率ＭＤ [%]	0.04	0.08	0.08	0.1	1.8	2.5	4.5
変化率ＴＤ [%]	0.02	0.04	0.04	0.08	1.0	1.8	2.8
銅張積層体							
剥離強度 [N/m]	16.5	16.4	15.2	15.2	16.3	15.1	14.2
交流抵抗値 [10^{-9}Ωcm]	8.9	8.8	5.4	5.4	0.7	0.3	0.1
判定	○	○	○	○	×	×	×

[0097] 表２中、例１８及び１９における基材１３は、厚さ５０μｍのＰＦＡ２のフィルムにかえて、厚さ７５μｍのＰＦＡ２のフィルムを使用した。

[0098] （例２２）

以下の手順で、２層構造の共押出フィルムを作成した。４００ｍ幅２層マルチマニホールドダイの第１のマニホールドに、ＰＦＡ１を、１５ｍｍφ単軸押出機（田辺プラスチック機械社製）を用い、設定温度３４０℃にて溶融させて供給し、第２のマニホールドに、ＥＴＦＥ１を、３０ｍｍφ単軸押出機（池貝社製）を用い、設定温度３４０℃にて溶融させて供給し、各溶融樹脂を前記マルチマニホールドダイから成形速度２ｍ／分でフィルム状に押出

成形し、第１の層（ＰＦＡ１）の厚さが２５μｍ、第２の層（ＥＴＦＥ１）の厚さが７５μｍ、幅３２０ｍｍの共押出フィルムを得た。この共押出フィルムを例１と同様にして、アニール処理して巻き取りロールフィルムを得た。このロールフィルムの変化率ＭＤは０．０３であり、変化率ＴＤは０．０２であった。このロールフィルムを用いて得られる銅張積層体の剥離強度は８．４Ｎ／ｍであり、交流抵抗値は８．４×１０$^{-9}$Ω・ｃｍであり、判定は「〇」であった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明のロールフィルムを用いれば、高周波デバイスに好適な高信頼性プリント基板を得ることができる。

なお、２０１８年０４月２０日に出願された日本特許出願２０１８－０８１７９４号の明細書、特許請求の範囲、要約書及び図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0100] １１　溶融体、１２　未処理フィルム、１３　粘着層付き基材、１４，１５　積層体、４０，５０　銅張積層体　４１，５１　誘電体層、４２　銅層、５２　第１の銅層、５３　第２の銅層、６０　くし形パターン、６１　ライン部、　６２　基部、７１　試料、７２　電源、Ｌ　電解液、１００　未処理フィルムの製造装置、１０１　押出機、１０２　Ｔダイ、１０３　急冷ロール、１０４　冷却ロール、１０５　ニップロール、１０６　巻取ロール、２００　貼合装置、２０１　第１巻出ロール、２０２　第２巻出ロール、２０３，２０４　貼合ロール、２０５　巻取ロール

請求の範囲

[請求項1] ２５℃における寸法を基準として１５０℃で３０分間加熱し、その後２５℃まで冷却した際のＭＤ及びＴＤ各々の寸法変化率の絶対値が１．０％未満である、熱溶融性フッ素樹脂を主成分とする、厚さが１～１００μｍのロールフィルム。

[請求項2] 前記ＭＤの寸法変化率の絶対値に対する巻き取りにおける張力の比が、１００～１００００００である、請求項１に記載のロールフィルム。

[請求項3] 銅張樹脂積層体に用いられる、請求項１又は２に記載のロールフィルム。

[請求項4] 前記熱溶融性フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレンに由来する単位とペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）に由来する単位とを含むフッ素樹脂である、請求項１～３のいずれか１項に記載のロールフィルム。

[請求項5] 前記熱溶融性フッ素樹脂が、イオン捕捉能を発揮する官能基を有するフッ素樹脂である、請求項１～４のいずれか１項に記載のロールフィルム。

[請求項6] イオン捕捉能を発揮する官能基を有する熱溶融性フッ素樹脂と該熱溶融性フッ素樹脂以外の熱溶融性フッ素樹脂とを主成分とする、請求項１～５のいずれか１項に記載のロールフィルム。

[請求項7] 熱溶融性フッ素樹脂の層とイオン捕捉能を発揮する官能基を有する熱溶融性フッ素樹脂の層とを有する、請求項１～６のいずれか１項に記載のロールフィルム。

[請求項8] イオン捕捉能を発揮する官能基が、カルボニル基、カルボキシ基、カルボン酸無水物基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－）、カルボン酸エステル基、スルフォニル基、スルホ基及びスルフォン酸無水物基（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－Ｏ－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－）からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項５～７のいずれか１項に記載のロールフ

ィルム。

[請求項9] 厚さが、３～７５μｍである、請求項１～８のいずれか１項に記載のロールフィルム。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載のロールフィルムの製造方法であって、

熱溶融性フッ素樹脂を主成分とする厚さが１～１００μｍのフィルムを、前記熱溶融性フッ素樹脂の溶融温度（Ｔｍ）より２１０℃低い温度からＴｍから２０℃低い温度にてアニール処理してから巻き取る、方法。

[請求項11] 前記フィルムにかかる張力を１０Ｎ／ｍ以下として前記アニール処理をする、請求項１０に記載の製造方法。

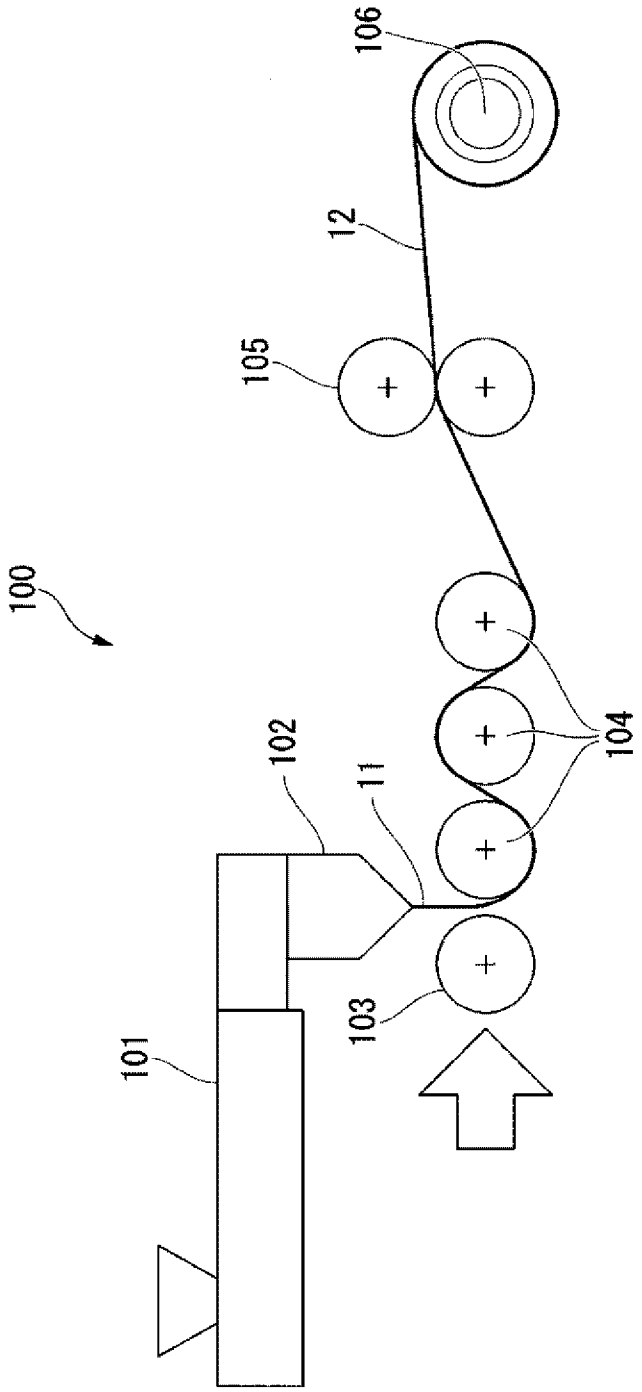
[請求項12] 前記フィルムにかかる張力を５００Ｎ／ｍ以下として前記フィルムを巻き取る、請求項１０又は１１に記載の製造方法。

[請求項13] 請求項１～９のいずれか１項に記載のロールフィルムを巻き出し、巻き出されたフィルムの表面に銅層を形成する、銅張積層体の製造方法。

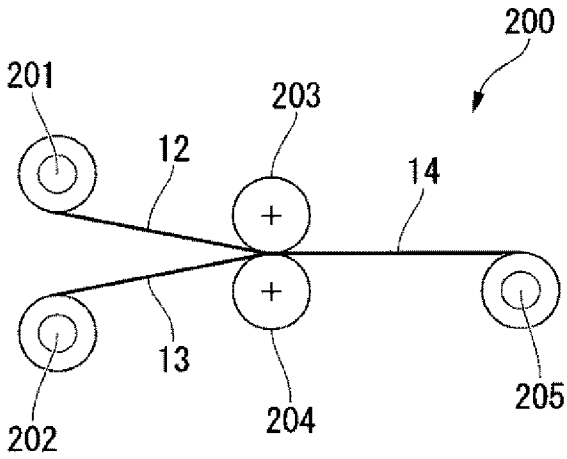
[請求項14] 交流抵抗値が１．０×１０$^{-9}$Ω・ｃｍ超の銅層を形成する、請求項１３に記載の製造方法。

[請求項15] 請求項１３又は１４に記載の製造方法により銅張積層体を製造し、前記銅層をエッチングしてパターン回路を形成する、プリント基板の製造方法。

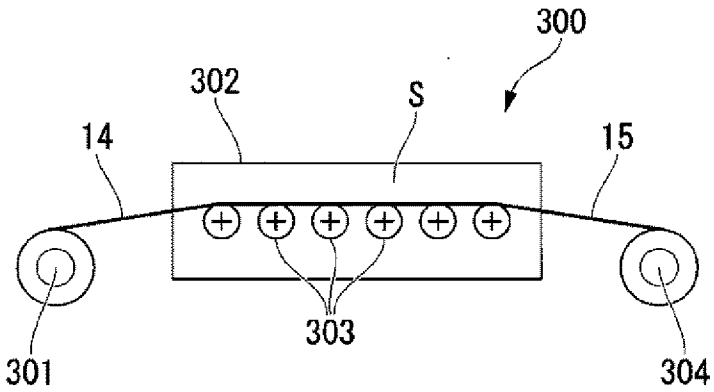
[図1]



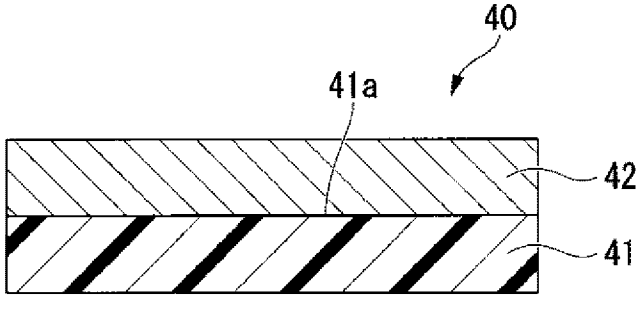
[図2]


200
201
203
12
14
13
204
205
202

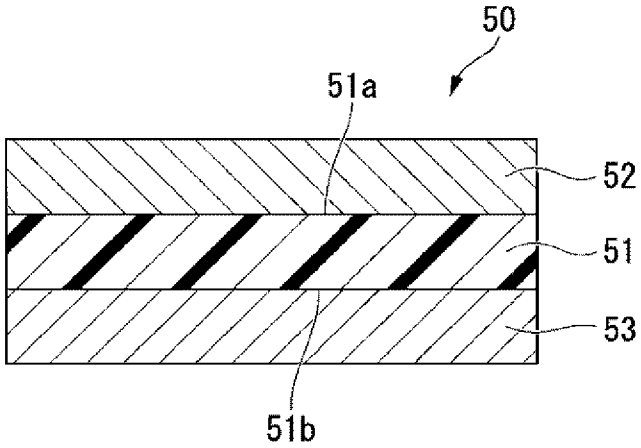
[図3]


300
302
S
14
15
303
301
304

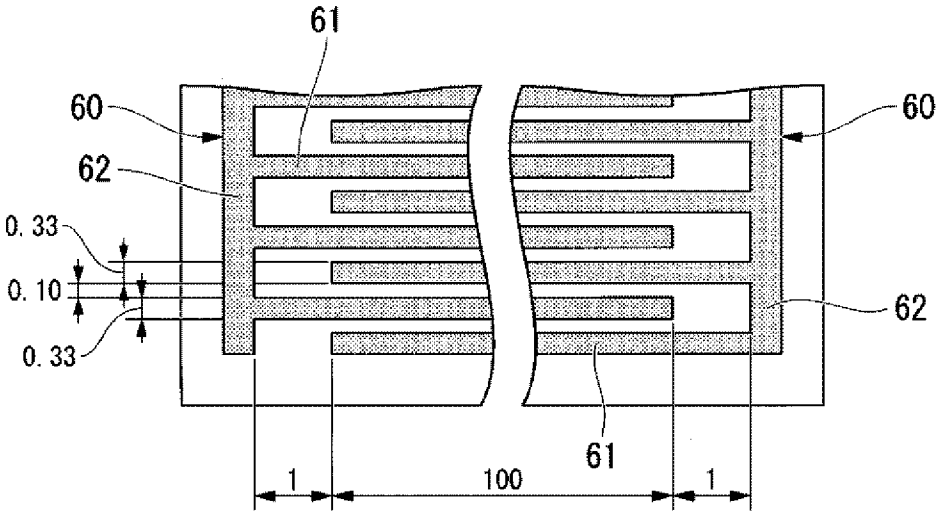
[図4]


40
41a
42
41

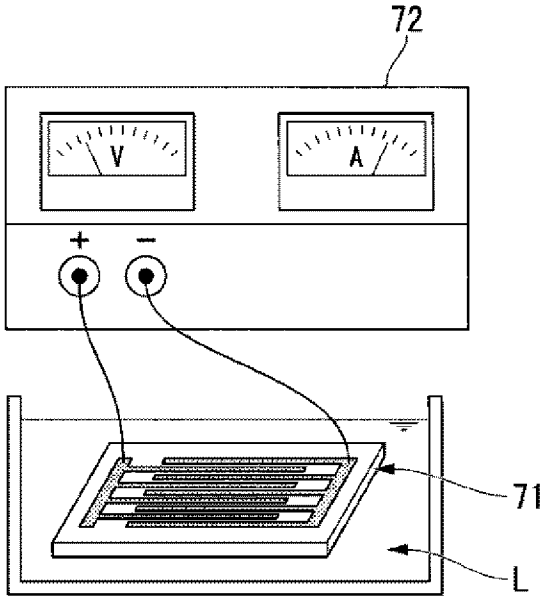
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/016355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01B17/56(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B32B1/00-43/00, B29C48/00-48/96, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, H01B3/16-5/16, H01B13/00, H01B17/56-19/04, 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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 Y	JP 63-280618 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17 November 1988, claims, page 2, upper right column, lines 2-12, page 2, lower right column, line 9 to page 3, lower right column, line 12 (Family: none)	1, 2, 9 1-15
X Y	JP 2002-083978 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 22 March 2002, claims 1, 5, paragraphs [0052], [0055], [0056] & US 2002/0020440 A1, paragraphs [0082], [0085], [0086] & EP 1172864 A1	1, 2, 9 1-15

☒ 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
02 July 2019 (02.07.2019)	16 July 2019 (16.07.2019)

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/JP2019/016355

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-090692 A (JUNKOSHA INC.) 30 March 1990, claims, page 1, lower left column, lines 14-17 (Family: none)	3, 13-15
Y	JP 2015-106629 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 08 June 2015, claim 3, paragraphs [0004], [0012], [0026], [0037] (Family: none)	3, 13-15
Y	WO 2016/104297 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 30 June 2016, claims, paragraphs [0028]-[0068], [0072]-[0100], [0111]-[0124], fig. 3 & CN 107107475 A & KR 10-2017-0101885 A & TW 201627152 A	1-15
A	WO 2010/084867 A1 (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 29 July 2010, claims, paragraphs [0005], [0009], [0011], [0012] & TW 201032680 A	1-15
A	JP 2014-120532 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 30 June 2014, paragraph [0014] & US 2014/0360581 A1, paragraphs [0055]-[0057] & WO 2013/100108 A1 & EP 2800149 A1 & TW 201334968 A & CN 104025313 A & KR 10-2014-0117371 A	1-15
A	JP 2013-237730 A (TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY) 28 November 2013, claims, paragraphs [0025], [0031] (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１６３５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01B17/56(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B32B1/00-43/00, B29C48/00-48/96, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, H01B3/16-5/16, H01B13/00, H01B17/56-19/04, 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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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	JP 63-280618 A（ダイキン工業株式会社）1988.11.17, 特許請求の範囲, 第２頁右上欄第2-12行, 第２頁右下欄第９行-第３頁右下欄第12行（ファミリーなし）	1,2,9 1-15
X Y	JP 2002-083978 A（三洋電機株式会社）2002.03.22, [請求項1], [請求項5], [0052], [0055], [0056] & US 2002/0020440 A1, [0082], [0085], [0086] & EP 1172864 A1	1,2,9 1-15

☑　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	国際調査報告の発送日
０２．０７．２０１９	１６．０７．２０１９

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）　４Ｆ　４５１６
深谷　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 02-090692 A (株式会社潤工社) 1990.03.30, 特許請求の範囲, 第1頁左下欄第14-17行 (ファミリーなし)	3,13-15
Y	JP 2015-106629 A (日本化薬株式会社) 2015.06.08, [請求項3], [0004], [0012], [0026], [0037] (ファミリーなし)	3,13-15
Y	WO 2016/104297 A1 (旭硝子株式会社) 2016.06.30, 請求の範囲, [0028]-[0068], [0072]-[0100], [0111]-[0124], [図3] & CN 107107475 A & KR 10-2017-0101885 A & TW 201627152 A	1-15
A	WO 2010/084867 A1 (東洋紡績株式会社) 2010.07.29, 特許請求の範囲, [0005], [0009], [0011], [0012] & TW 201032680 A	1-15
A	JP 2014-120532 A (三菱樹脂株式会社) 2014.06.30, [0014] & US 2014/0360581 A1, [0055]-[0057] & WO 2013/100108 A1 & EP 2800149 A1 & TW 201334968 A & CN 104025313 A & KR 10-2014-0117371 A	1-15
A	JP 2013-237730 A (国立大学法人東京農工大学) 2013.11.28, 特許請求の範囲, [0025], [0031] (ファミリーなし)	1-15