

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208730 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
B29C 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068861
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 24 日(24.06.2016)
- (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 2015-129288 2015 年 6 月 26 日(26.06.2015) JP
特願 2015-177868 2015 年 9 月 9 日(09.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山岡 友洋(YAMAOKA, Tomohiro); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MANUFACTURING DEVICE AND MANUFACTURING METHOD FOR ONE-SIDE METAL-CLAD LAMINATED SHEET

(54) 発明の名称: 片面金属張積層板の製造方法および製造装置

(57) Abstract: Provided are a manufacturing device and a manufacturing method, for a one-side metal-clad laminated sheet (E), enabling: manufacturing a one-side metal-clad laminated sheet (E) without a thermoplastic resin layer (B) surface, on the side on which metal foil (D) is not laminated, being fused with a metal roller or a protective film even if the thermoplastic resin layers (B) are provided on both sides of a heat-resisting film (A) that is a core layer; and inexpensively and easily obtaining a one-side metal laminated sheet in which warpage is inhibited from occurring.

(57) 要約: コア層である耐熱性フィルム (A) の両面に熱可塑性樹脂層 (B) を設けているにも拘らず、金属箔 (D) を積層しない側の熱可塑性樹脂層 (B) 表面が金属ロールや保護フィルムに融着することなく片面金属張積層板 (E) を製造でき、反りの発生が抑制された片面金属積層板を安価および容易に得ることができる片面金属張積層板 (E) の製造方法および製造装置を提供する。



WO 2016/208730 A1

明 細 書

発明の名称： 片面金属張積層板の製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、フレキシブルプリント基板（以下、FPCともいう）等に好適に用いられる片面金属張積層板の製造方法に関する。更に詳しくは、両面金属張積層板を生産するための両面に熱可塑性樹脂層を有した耐熱性フィルムを用いた片面金属張積層板の製造方法および製造装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、電子電気機器用印刷回路基板として好適な金属張積層板としては、ポリイミドフィルムの表裏両面に金属箔を積層した構造である、両面金属張積層板および片面のみに金属箔を積層した構造のフレキシブル積層板である片面金属張積層板が知られている。

[0003] このような片面金属張積層板を熱圧着（以下、熱ラミネートともいう）等の方法により製造する場合、コア層（耐熱性フィルム）の表裏両面に熱可塑性ポリイミド層を配した構造を有する接着シートを用いると、金属箔を積層しない側の表面に存在する熱可塑性ポリイミド層が金属ロールや保護フィルムに融着し、片面金属張積層板の製造自体が困難であるという問題が存在する。そこで、金属箔を貼り付けない側の熱可塑性ポリイミド層に特定の構造のポリイミドを用いる技術が開示されている（例えば、特許文献1）。また、金属箔を積層しない側に剥離フィルムを用い、さらに金属ロールと被積層材料との間の少なくとも一方に保護フィルムを配置する技術が開示されている（例えば、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2013-176931号公報（2013年9月9日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2007-109694号公報（20

07年4月26日公開)」

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、特許文献1による方法では、特殊なポリイミドを製造し、さらに耐熱性フィルムの両面の表面と裏面に異なる熱可塑性ポリイミド層を積層することになるため、線膨張係数が異なるなど片面金属張積層板全体ではバランスが悪化して、片面金属張積層板として反りが発生するという課題を見出した。特許文献2による方法では、剥離フィルムおよび保護フィルムを剥離する工程において、片面金属張積層板からの剥離フィルムおよび保護フィルムの剥離が不十分であったり、片面金属張積層板にシワが生じるなどの課題が生じることがわかった。

[0006] また、両面金属張積層板を用いて、その片面の金属箔のみエッチング処理することにより片面金属張積層板を得ることができる。しかしながら、このような方法においては、エッチング処理のために製造工程が1つ増加する。さらにエッチング処理される不要な金属箔を使用することから供給、コストの課題も存在する。

[0007] 本発明は、上述課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、コア層である耐熱性フィルムの両面に熱可塑性樹脂層を設けているにも拘らず、金属箔を積層しない側の熱可塑性樹脂層表面が金属ロールや保護フィルムに融着することなく片面金属張積層板を効率よく製造でき、さらに反りの発生が抑制された片面金属積層板を安価および容易に得ることができる片面金属張積層板の製造方法および製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下の方法により上記課題を解決して目的の片面金属張積層板（E）が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造方法は、耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）を用

い、接着シート（C）の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）を積層し、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B）を介して保護材料（G）を積層する工程を含む片面金属張積層板（E）の製造方法であって、さらに保護材料（G）を剥離する工程を含み、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満であることを特徴としている。

[0010] また、本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造装置は、耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）と、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）とを、熱ラミネートする熱ラミネート部と、その後段に設けられている、保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から剥離する保護材料剥離部とを含む、片面金属張積層板（E）の製造装置であって、前記保護材料剥離部は、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満となるように構成されていることを特徴としている。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、従来より生産されている両面金属張積層板用の材料および装置を使用し、容易に片面金属張積層板を生産することができるうえに、片面の金属箔をエッチングする必要もなく安価に生産性を向上させることができる。本発明の製造方法は、特に、熱ラミネート法で連続的に片面金属張積層板を製造する場合に顕著な効果を発現する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態によって製造される片面金属張積層板（E）の熱圧着時における模式的な拡大断面図の一例である。熱圧着後、保護材料（G）は片面金属張積層板（E）から剥離される。

[図2]本発明の一実施形態によって製造される片面金属張積層板（E）の熱圧

着時における模式的な拡大断面図の一例である。熱圧着後、保護フィルム（F）および保護材料（G）は片面金属張積層板（E）から剥離される。

[図3]本発明に用いられる片面金属張積層板（E）の製造方法（装置）の好ましい一例を示す概念断面図である。

[図4]従来技術である両面金属張積層板の製造方法（装置）の一例を示す概念断面図である。

[図5]本発明に用いられる片面金属張積層板（E）の製造方法（装置）の好ましい一例を示す概念断面図である。

[図6]本発明の比較例となる片面金属張積層板（E）の製造方法（装置）の一例を示す概念断面図である。

[図7]本発明の比較例となる片面金属張積層板（E）の製造方法（装置）の一例を示す概念断面図である。

[図8]従来技術である両面金属張積層板の製造方法（装置）の一例を示す概念断面図である。

[図9]本発明に用いられる片面金属張積層板（E）の製造方法（装置）の一例を示す概念断面図である。

[図10]片面金属張積層板（E）の引き剥がし強度の測定方法を説明する図である。

[図11]片面金属張積層板（E）の引き剥がし強度の測定方法を説明する図である。

[図12]本発明に用いられる片面金属張積層板（E）の製造方法（装置）の一例を示す概念断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではなく、記述した範囲内で種々の変形を加えた態様で実施できる。

[0014] なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上（Aを含みかつAより大きい）、B以下（Bを含みかつBより小さい）」を意味する。

い)」を意味する。

[0015] <耐熱性フィルム（A）>

本発明において「耐熱性」とは、熱ラミネート時の加熱温度での使用に耐え得ることを意味する。従って、耐熱性フィルム（A）としては、上記性質を満たすフィルムであれば特に制限はなく、例えば、ポリイミドフィルムやポリエチレンナフタレートなどの公知の各種フィルムを用いることができる。中でも、耐熱性のみならず電気特性等の物性にも優れている点から、耐熱性フィルム（A）は耐熱性ポリイミドフィルムであることが好ましい。

[0016] 前記「耐熱性ポリイミドフィルム」は、非熱可塑性ポリイミドを90重量％以上含有して形成されていればよく、非熱可塑性ポリイミドの分子構造、厚みは特に限定されない。耐熱性ポリイミドフィルムの形成に用いられる非熱可塑性ポリイミドは、一般にポリアミド酸（ポリアミック酸ともいう）を前駆体として用いて製造されるものであるが、前記非熱可塑性ポリイミドは、完全にイミド化していてもよいし、イミド化されていない前駆体すなわちポリアミド酸を一部に含んでいてもよい。ここで、非熱可塑性ポリイミドとは、一般に加熱しても軟化、接着性を示さないポリイミドをいう。本発明では、フィルムの状態で450℃、2分間加熱を行い、シワが入ったり伸びたりせず、形状を保持しているポリイミド、若しくは実質的にガラス転移温度を有しないポリイミドをいう。なお、ガラス転移温度は動的粘弾性測定装置（DMA）により測定した貯蔵弾性率の変曲点の値により求めることができる。また、「実質的にガラス転移温度を有しない」とは、ガラス転移状態になる前に熱分解が開始するものをいう。

[0017] 一般にポリイミドフィルムは、ポリアミド酸を前駆体として用いて製造されうる。ポリアミド酸の製造方法としては公知のあらゆる方法を用いることができ、通常、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、実質的等モル量有機溶媒中に溶解させて、制御された温度条件下で、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造されうる。これらのポリアミド酸溶液は通常5重量％～3

5重量%、好ましくは10重量%～30重量%の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合に好適な分子量と溶液粘度を得ることができる。

[0018] 重合方法としてはあらゆる公知の方法およびそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ポリアミド酸の重合における重合方法の特徴はそのモノマーの添加順序にあり、このモノマー添加順序を制御することにより得られるポリイミドの諸物性を制御することができる。従い、本発明においてポリアミド酸の重合にはいかなるモノマーの添加方法を用いても良い。代表的な重合方法として次のような方法が挙げられる。すなわち、

1) 芳香族ジアミンを有機極性溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合する方法。

2) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。

3) 芳香族テトラカルボン酸二無水物とこれに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合する方法。

4) 芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解および／または分散させた後、実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。

5) 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を有機極性溶媒中で反応させて重合する方法。

などのような方法である。これら方法を単独で用いても良いし、部分的に組み合わせ用いることもできる。

[0019] 本発明においては、上記のいかなる重合方法を用いて得られたポリアミド

酸を用いても良く、重合方法は特に限定されるものではない。

[0020] 上記芳香族ジアミンとしては、これに限定されるものではないが、例えば、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン、2, 2'-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス {4- (3-アミノフェノキシ) フェニル} スルホン、ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} スルホン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、1, 4-ジアミノベンゼン (p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン (m-フェニレンジアミン)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、9, 9'-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、4, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4'- (1, 3-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド等、またはこれらの2種類以上の組み合わせを挙げることができる。

[0021] また、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、これに限定されるものではないが、例えば、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 4'-オキシフタル酸二無水物、エチレンビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス (トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジ

フェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリレンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、p-フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等、またはこれらの2種類以上の組み合わせを挙げることができる。

[0022] なお、上記芳香族ジアミンと上記芳香族テトラカルボン酸二無水物は、実質的に等モル量となるように反応させればよく、添加の順序、モノマーの組み合わせおよび組成は特に限定されるものではない。

[0023] ポリアミド酸を製造するための重合用溶媒として用いられる有機溶媒は、芳香族ジアミン、芳香族テトラカルボン酸二無水物、および得られるポリアミド酸を溶解するものであれば、特に限定されるものではない。上記重合用溶媒として、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒が好ましく、これらを用いれば、得られるポリアミド酸の有機溶媒溶液（ポリアミド酸溶液）をそのまま用いて樹脂溶液を調製することができる。

[0024] ポリアミド酸を製造するための反応温度は、-10℃～50℃であることが好ましい。かかる温度範囲内に制御されることにより、良好な反応速度で反応が進み、生産性に優れるため好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではないが、通常数分～数時間である。

[0025] 本発明において硬化剤とは、脱水剤および触媒の少なくとも一方を含む趣旨である。

[0026] ここで脱水剤とは、ポリアミド酸を脱水閉環作用により脱水できれば特に

限定されるものではないが、例えば、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N'-ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族酸無水物、アリールスルホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物等を挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2種類以上を適宜組み合わせて用いても良い。これらの中でも、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物を特に好適に用いることができる。

[0027] 触媒は、ポリアミド酸に対する上記脱水剤の脱水閉環作用を促進する効果を有する成分であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、脂肪族3級アミン、芳香族3級アミン、複素環式3級アミン等を挙げることができる。

[0028] 摺動性、熱伝導性、導電性、耐コロナ性、ループスティフネス等のフィルムの諸特性を改善する目的で、耐熱性フィルム（A）にはフィラーを添加することもできる。フィラーとしてはいかなるものを用いても良いが、好ましい例としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、雲母などが挙げられる。

[0029] <熱可塑性樹脂層（B）>

本発明において、熱可塑性樹脂層（B）としては、例えば、ポリカーボネート系樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂等が例示されるが、耐熱性の点から、特に熱可塑性ポリイミド樹脂が好ましく用いられうる。前記熱可塑性ポリイミド樹脂は、金属箔との有意な接着力や好適な線膨張係数など、所望の特性が発現されれば、当該層に含まれる熱可塑性ポリイミド樹脂の含有量、分子構造、厚みは特に限定されるものではない。しかしながら、有意な接着力や好適な線膨張係数などの所望の特性の発現のためには、実質的には熱可塑性ポリイミド樹脂を熱可塑性樹脂層（B）中に50重量%以上含有することが好ましい。更に、耐熱性フィルムを介して対向する熱可塑性樹脂層（B）に含まれる熱可塑性ポリイミド樹脂は、接着シート全体での線膨張係数のバランスや、製造工程を簡略化する等の観点から、同種であることが好ましい。

- [0030] 熱可塑性樹脂層（B）に含有される熱可塑性ポリイミド樹脂としては、例えば、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等を好適に用いることができる。
- [0031] 熱可塑性樹脂層（B）に含有される熱可塑性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸からの転化反応により得ることができる。当該ポリアミド酸の製造方法としては、前記耐熱性フィルム（A）に用いられうる非熱可塑性ポリイミド樹脂の前駆体と同様、公知のあらゆる方法を用いることができる。
- [0032] 金属箔（D）との有意な接着力を発現し、かつ得られる片面金属張積層板（E）の耐熱性を損なわないという点から考えると、本発明に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂は、 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲にガラス転移温度（ T_g ）を有していることが好ましい。なお、 T_g は動的粘弾性測定装置（DMA）により測定した貯蔵弾性率の変曲点の値により求めることができる。
- [0033] 本発明に用いられうる熱可塑性ポリイミドの前駆体のポリアミド酸についても、特に限定されるわけではなく、公知のあらゆるポリアミド酸を用いることができる。ポリアミド酸溶液の製造に関しても、前記で例示した原料および前記製造条件等を適宜選択して同様に用いることができる。
- [0034] 熱可塑性ポリイミドは、使用する芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミン等の原料を種々組み合わせることにより、諸特性を調節することができるが、一般に剛直構造の芳香族ジアミンの使用比率が大きくなるとガラス転移温度が高くなったり、加熱時の貯蔵弾性率が大きくなり、接着性・加工性が低くなる場合がある。例えば、前記剛直構造の芳香族ジアミンの使用比率は、芳香族ジアミン全量に対して、好ましくは $40\text{mol}\%$ 以下、さらに好ましくは $30\text{mol}\%$ 以下、特に好ましくは $20\text{mol}\%$ 以下である。
- [0035] 好ましい熱可塑性ポリイミド樹脂に使用される芳香族ジアミンや芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、前述の耐熱性ポリイミドフィルムに使用されうる芳香族ジアミンや芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用

できる。より好ましくは、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の酸二無水物とアミノフェノキシ基を有する芳香族ジアミンを重合反応せしめたものなどが挙げられる。

[0036] さらに、本発明に係る接着シートのすべり性を制御する目的で、必要に応じて無機あるいは有機物のフィラー、さらにはその他樹脂を添加しても良い。

[0037] <接着シート（C）の製造方法>

本発明にかかる接着シート（C）の製造方法については特に限定されるものではないが、三層構造の接着シート（C）の場合、コア層となる耐熱性フィルム（A）に熱可塑性樹脂層（B）を片面毎に、もしくは両面同時に形成する方法、熱可塑性樹脂層（B）をシート状に成形し、これを上記コア層となる耐熱性フィルム（A）の表面に貼り合わせる方法等が挙げられる。あるいは、コア層となる耐熱性フィルム（A）と熱可塑性樹脂層（B）を共押出しして、実質的に一工程で積層体を製膜する接着シート（C）を作製する方法であってもよい。

[0038] また、例えば、熱可塑性樹脂層（B）に熱可塑性ポリイミド樹脂を用いる場合には、熱可塑性ポリイミド樹脂またはこれを含む樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散して得られる樹脂溶液を耐熱性フィルム（A）の表面に塗布してもよいが、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を調製して、これを耐熱性フィルムの表面に塗布し、次いでイミド化してもよい。このときのポリアミド酸の合成やポリアミド酸のイミド化の条件等については特に限定されるものではないが、従来公知の原料や条件等を用いることができる。ポリアミド酸を焼成する際、過剰に過熱するとタック性を低くできるが、吸湿率の増加やフィルムの劣化といった問題が生じる場合がある。また、前記ポリアミド酸溶液には、用途に応じて、例えば、カップリング剤などが含まれていてもよい。

[0039] また、本発明における接着シート（C）に係る各層の厚み構成については

、用途に応じた総厚みになるように適宜調整すればよいが、接着シート（C）の状態では反りが生じないように、各層の線膨張係数を考慮しながら、各熱可塑性樹脂層（B）の厚みバランスを調整するのが好ましい。耐熱性フィルム（A）と、耐熱性フィルム（A）を介して対向する熱可塑性樹脂層（B）との線膨張係数の差が小さい場合は、厚みバランスを取るのが容易となる。また、接着シート（C）の総厚みは、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $7\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。この範囲内であれば、FPCの基材として好適に使用することができる。

[0040] 本発明における接着シート（C）としては、株式会社カネカ製ピクシオ（登録商標）を使用することも可能である。

[0041] <金属箔（D）>

本発明において、金属箔（D）としては特に限定されるものではないが、電子機器・電気機器用途に本発明の片面金属張積層板（E）を用いる場合には、例えば、銅または銅合金、ステンレス鋼またはその合金、ニッケルまたはニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる箔を挙げることができる。一般的な金属張積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用されるが、本発明においてもこれらの銅箔を金属箔（D）として好ましく用いることができる。なお、これらの金属箔（D）の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。また、上記金属箔（D）の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。金属箔（D）の厚みは、例えば、 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。金属箔（D）の表面粗度（R_z）は $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。金属箔（D）の表面粗度（R_z）がこの範囲外の場合は熱可塑性樹脂層（B）との接着性が劣る場合などがある。

[0042] <保護フィルム（F）>

本発明においては、得られる片面金属張積層板（E）の外観を良好なものとするために、金属箔（D）を積層する側は、熱可塑性樹脂層（B）を介し

て金属箔（D）を積層し、さらに金属箔（D）に接して保護フィルム（F）を積層することが好ましい。熱圧着方法を用いる場合は、具体的には、加圧面（例えば、金属ロール）と、接着シート（C）および金属箔（D）と、の間に保護フィルム（F）を積層する。言い換えれば、加圧面（例えば、金属ロール）と金属箔（D）との間に保護フィルム（F）を積層する。

[0043] 保護フィルム（F）としては、熱圧着工程の加熱温度に耐えうるものであれば特に限定されず、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチック、銅箔、アルミニウム箔、SUS箔等の金属箔等を好適に用いることができる。中でも、耐熱性、リサイクル性等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムがより好ましく用いられる。非熱可塑性ポリイミドフィルムとしては各種公知のフィルムを使用することができるが、例えば、株式会社カネカ製アピカル（登録商標）、宇部興産株式会社製ユーピレックス（登録商標）、東レ・デュポン株式会社製カプトン（登録商標）、等が例示される。

[0044] 保護フィルム（F）は、保護材料（G）を剥離する工程において、片面金属張積層板（E）が保護フィルム（F）から剥離するなどの不具合が発生しない厚みを有することができれば、特に制限されない。好ましくは $25\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ である。

[0045] <保護材料（G）>

本発明においては、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側は、熱可塑性樹脂層（B）に直接保護材料（G）を積層する。具体的には、加圧面（例えば、金属ロール）と接着シート（C）との間に保護材料（G）を積層する。

[0046] 保護材料（G）としては、熱圧着工程の加熱温度に耐えうるものであれば特に限定されず、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチック、銅箔、アルミニウム箔、SUS箔等の金属箔等を好適に用いることができる。中でも、耐熱性、リサイクル性等のバランスが優れる点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムがより好ましく用いられる。

[0047] 保護材料（G）は、保護フィルム（F）を剥離する工程において、片面金属張積層板（E）が保護材料（G）から剥離するなどの不具合が発生しない厚みを有することができれば、特に制限されない。好ましくは $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $25\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ である。

[0048] 非熱可塑性ポリイミドフィルムとしては各種公知のフィルムを使用することができるが、例えば、株式会社カネカ製アピカル（登録商標）、宇部興産株式会社製ユーピレックス（登録商標）、東レ・デュポン株式会社製カプトン、等が例示される。

[0049] <保護材料（G）の線膨張係数>

本発明においては、接着シート（C）の線膨張係数を $X1$ 、保護材料（G）の線膨張係数を $X2$ とすると、 $|X1 - X2| \geq 3\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である保護材料（G）を使用することが好ましい。保護材料（G）の線膨張係数 $X2$ が当該関係式を満たす範囲にあれば、巻取工程において保護材料（G）を剥離した後や、必要に応じて行うエッチング工程後の接着シート（C）のカールを抑制できる。 $|X1 - X2|$ は好ましくは $3\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim 15\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $4\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim 12\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である。接着シート（C）全体の線膨張係数制御により、得られる片面金属張積層板（E）の反りの発生を抑制することが可能となる。 $|X1 - X2|$ はさらに好ましくは $4.5\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim 8.5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $5\text{ppm}/^\circ\text{C}\sim 8\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である。この範囲内であれば、得られる片面金属張積層板（E）の反りを抑制することが可能であり、さらに寸法変化率も小さくすることが可能となる。

[0050] <保護材料（G）の表面粗度>

本発明においては、保護材料（G）の表面粗度が $0.01\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。表面粗度がこの範囲内の保護材料（G）を用いる場合は、接着シート（C）と保護材料（G）を剥離させることが容易となり、得られた

片面金属張積層板（E）がカールすることを抑制できる。なお、ここで、保護材料（G）の表面粗度とは、保護材料（G）の接着シート（C）と接する側の表面の表面粗度をいう。

[0051] <片面金属張積層板（E）の製造方法>

本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造方法は、例えば図1及び図2を参照して説明すれば、耐熱性フィルム（A）1の両面に熱可塑性樹脂層（B）2を有する接着シート（C）3を用い、接着シート（C）3の片面に熱可塑性樹脂層（B）2を介して金属箔（D）4を積層することによる片面金属張積層板（E）5の製造方法である。金属箔（D）4を積層する側は、熱可塑性樹脂層（B）2を介して金属箔（D）4を積層し、金属箔（D）4を積層しない側は、熱可塑性樹脂層（B）2に直接保護材料（G）7を積層することを特徴とする。金属箔（D）4を積層する側は、熱可塑性樹脂層（B）2を介して金属箔（D）4を積層し、さらに金属箔（D）4に接して保護フィルム（F）6を積層することも可能である。

[0052] 積層する方法としては各種公知の方法を適用可能であるが、熱圧着により上述した層を貼り合わせて得る熱圧着方法が片面金属張積層板（E）のシワ等の発生を抑制できる点から好ましい。接着シート（C）と金属箔（D）の貼り合わせ方法としては、例えば、単板プレスによるバッチ処理による熱圧着方法、熱ロールラミネート装置（熱ラミネート装置ともいう）或いはダブルベルトプレス（DBP）装置による連続処理による熱圧着方法などが挙げられるが、生産性、維持費も含めた設備コストの点から、一對以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置を使用した熱圧着方法が好ましい。ここでいう「一對以上の金属ロールを有する熱ロールラミネート装置」とは、材料を加熱加圧するための金属ロールを有している装置であればよく、その具体的な装置構成は特に限定されるものではない。

[0053] 本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造方法は、上述した層を積層する前に接着シート（C）を加熱する工程を含んでもよい。接着シート（C）を加熱する方法は特に限定されるものではないが、例えばヒーターを用

いる方法を挙げることができる。前記加熱に用いるヒーターは、接着シート（C）の保護材料（G）を積層する側に設置されることがより好ましい。これによりピール強度が適切となり、剥離挙動が良好となるため好ましい。また、前記接着シート（C）は、250℃以上の温度で加熱することが好ましく、より好ましくは300℃以上であり、さらに好ましくは400℃以上である。また、上限は好ましくは550以下であり、より好ましくは500℃以下である。接着シート（C）を上記温度範囲で加熱することにより、保護材用（G）をさらに容易に剥離することができ、また、片面金属張積層板（E）が垂れたりシワが発生したりすることをより好適に回避することができる。また、加熱時間も特に限定されるものではないが、例えば、0.1分～1分である。

[0054] 熱圧着後には、保護フィルム（F）または保護材料（G）の少なくとも一方を片面金属張積層板（E）に積層したまま次の工程で使用することも可能であるが、FPCとして使用する場合は、片面金属張積層板（E）から保護材料（G）または保護フィルム（F）或いはこれらの両方を剥離することが工程の簡略化から非常に重要であることを見出した。

[0055] したがって、本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造方法の好ましい一実施形態は、図3に示すように、耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）3を用い、接着シート（C）3の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）4のみを積層し、接着シート（C）3の金属箔（D）4を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B）を介して保護材料（G）7を積層する工程を含み、さらに保護材料（G）7を剥離する工程を含む。

[0056] また、本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造方法の好ましい他の一実施形態は、図5に示すように、耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）3を用い、接着シート（C）3の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）4を積層し、さらに金属箔（D）4に接して保護フィルム（F）6を積層し、接着シート（C）3の金属

箔（D）4を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B）を介して保護材料（G）7を積層する工程を含み、さらに保護材料（G）7および保護フィルム（F）6を剥離する工程を含む。

[0057] 特に、保護材料（G）を先に片面金属張積層板（E）から剥離し、その後保護フィルム（F）を剥離する場合は、片面金属張積層板（E）にシワや反りが生じる頻度が極めて少なく、好ましい。保護材料（G）と保護フィルム（F）を同時に片面金属張積層板（E）から剥離することも可能であるが、その場合は片面金属張積層板（E）の両面を保護していた保護材料（G）と保護フィルム（F）が同時に剥離されることから、片面金属張積層板（E）の搬送が不安定になり、片面金属張積層板（E）にシワや反りが発生する場合があります、FPCの品質不良の原因となることがある。また、保護フィルム（F）を先に片面金属張積層板（E）から剥離し、その後保護材料（G）を剥離する場合は、保護フィルム（F）を剥離した際、相対的に厚みが薄く、フィルムの剛性にも乏しい保護材料（G）と片面金属張積層板（E）との積層状態となるために、その後に保護材料（G）を剥離する際に、片面金属張積層板（E）シワや反りが発生しやすくなる。

[0058] この機構の詳細は、保護材料（G）と片面金属張積層板（E）との接着強度（ピール強度）と、保護フィルム（F）と片面金属張積層板（E）との接着強度（ピール強度）によることが要因の一つと推察している。

[0059] 加えて、保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する順番とともに、剥離角度、つまり保護材料（G）と片面金属張積層板（E）とがなす角度、または保護フィルム（F）と片面金属張積層板（E）とがなす角度も、保護材料（G）および保護フィルム（F）を剥離した片面金属張積層板（E）の品質、特にシワや反りに大きな影響を及ぼすことを見出した。すなわち、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α は0より大きく90°未満であることが好ましい。なお、後述する蛇行するパスラインを採用する場合は、図12に示すように、 α は保護材料（G）を剥離する直前の片

面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度である。 α がこの範囲内の場合は、保護材料（G）と片面金属張積層板（E）の引き剥がし強度（ピール強度）が小さくなるため好適であり、保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から適切に剥離することが可能である。 α はより好ましくは 10° 以上 80° 未満、さらに好ましくは 10° 以上 70° 未満、特に好ましくは 10° 以上 60° 未満である。

[0060] 保護材料（G）と片面金属張積層板（E）との引き剥がし強度（ピール強度）は、保護材料（G）を剥離前の片面金属張積層板（E）に対して上記 α の角度で引っ張って引き剥がす場合（後述するⅠ法）は、好ましくは、 $0.01\text{ N/cm} \sim 1.8\text{ N/cm}$ であり、より好ましくは $0.05\text{ N/cm} \sim 0.2\text{ N/cm}$ である。また、片面金属張積層板（E）、具体的には、接着シート（C）と金属箔（D）との積層体を、剥離前の保護材料（G）に対して上記 $(180^\circ - \alpha)$ の角度で引っ張って引き剥がす場合（後述するⅡ法）は、好ましくは、 $0.01\text{ N/cm} \sim 2.0\text{ N/cm}$ であり、より好ましくは $0.05\text{ N/cm} \sim 0.2\text{ N/cm}$ である。保護材料（G）と片面金属張積層板（E）との引き剥がし強度（ピール強度）が、上述した上限以下であれば、保護材料（G）の一部が片面金属張積層板（E）に残ったり、剥離することができなかつたりするなどの不都合が発生することがなく、一方、保護材料（G）と片面金属張積層板（E）との引き剥がし強度（ピール強度）が、上述した下限以上であれば、保護材料（G）が片面金属張積層板（E）から工程中で剥離したり、浮いてしまいシワが生じるなどの不都合が発生しないため好ましい。

[0061] また、保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する実施形態では、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が 0 より大きく 90° 未満であるとともに、保護フィルム（F）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護フィルム（F）とがなす角度 β が 0 より大きく 90° 未満であることが好ましい。 α については上述したとおりであるの

で、ここでは説明を省略する。なお、後述する蛇行するパスラインを採用する場合は、図12に示すように、 β は保護フィルム(F)を剥離する直前の片面金属張積層板(E)と、剥離された保護フィルム(F)とがなす角度である。 β がこの範囲内であれば、保護材料(G)を剥離した後であっても保護フィルム(F)の工程中の剥離が生じない。また、保護フィルム(F)の剥離時に片面金属張積層板(E)に保護フィルム(F)が残存することがない。また、 β は鋭角であるほど、得られる片面金属張積層板(E)の反りが発生しにくいため、好ましい。 β はより好ましくは 10° 以上 80° 未満、さらに好ましくは 10° 以上 70° 未満、特に好ましくは 10° 以上 60° 未満である。

[0062] 保護フィルム(F)と片面金属張積層板(E)との引き剥がし強度(ピール強度)は、保護フィルム(F)を剥離前の片面金属張積層板(E)に対して上記 β の角度で引っ張って引き剥がす場合(後述するI法)は、好ましくは、 $0.01\text{ N/cm} \sim 1.8\text{ N/cm}$ であり、より好ましくは $0.05\text{ N/cm} \sim 0.2\text{ N/cm}$ である。また、片面金属張積層板(E)、具体的には、接着シート(C)と金属箔(D)との積層体を、剥離前の保護フィルム(F)に対して上記($180^\circ - \beta$)の角度で引っ張って引き剥がす場合(後述するII法)は、好ましくは、 $0.01\text{ N/cm} \sim 2.0\text{ N/cm}$ であり、より好ましくは $0.05\text{ N/cm} \sim 0.2\text{ N/cm}$ である。保護フィルム(F)と片面金属張積層板(E)との引き剥がし強度(ピール強度)が、上述した上限以下であれば、保護フィルム(F)の一部が片面金属張積層板(E)に残ったり、剥離することができなかつたりするなどの不都合が発生することがなく、一方、保護フィルム(F)と片面金属張積層板(E)との引き剥がし強度(ピール強度)が、上述した下限以上であれば、保護フィルム(F)が片面金属張積層板(E)から工程中で剥離したり、浮いてしまいシワが生じるなどの不都合が発生しないため好ましい。

[0063] 片面金属張積層板(E)におけるシワや反りの発生は、銅箔の種類および厚みにも影響を受けることがある。例えば、圧延銅箔では、 α が $10^\circ \sim 8$

0° の範囲内であることが好ましい。圧延銅箔は、一般的には、同じ厚みの電解銅箔より柔軟性に優れるものの、その柔軟性のために、保護材料（G）および保護フィルム（F）の剥離時の応力の影響を受けるためと考えられる。

[0064] また、熱圧着装置における各フィルムの通し方（パスラインともいう）は種々好適な構成を採用することができる。例えば、図3及び図5に示すように、ロール状態の接着シート（C）3がロールから繰り出された後、該接着シート（C）3に金属箔（D）4、保護材料（G）7および必要に応じて保護フィルム（F）6が貼り合わされ、貼り合わされた被積層材料がその後一対以上の金属ロール9を通して熱圧着され、さらに一対以上の剥離ロール10を通して保護材料（G）7および必要に応じて保護フィルム（F）6を剥離して、片面金属張積層板（E）5とする工程において、接着シート（C）3、熱圧着された被積層材料、及び、片面金属張積層板（E）5は、一直線状であってもよく、一対以上の金属ロール9や一対以上の剥離ロール10などを含む熱圧着装置に備えられた各種ロールの間を蛇行しながら通過してもよい。なお、一直線状であるとは、接着シート（C）3、熱圧着された被積層材料、及び、片面金属張積層板（E）5が、蛇行しないで、単一平面上を移動することを意味する。勿論、接着シート（C）3、熱圧着された被積層材料、及び、片面金属張積層板（E）5は、パスラインの一部において一直線状であり、他の部分において蛇行していてもよい。

[0065] 保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から剥離するための、一対の剥離ロールの半径は、保護材料（G）側の剥離ロールの半径 r_a が、反対側の片面金属張積層板（E）側（すなわち、金属箔（D）側または保護フィルム（F）側）の剥離ロールの半径 r_b より小さいことが好ましい。

[0066] また、保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離するための、一対の剥離ロールの半径は、保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a が、反対側の片面金属張積層板（E）側（すなわち、接着シート（C）側または保護材料（G）側）の剥離ロールの半径 r_b より小さいことが好まし

い。

[0067] 剥離される保護材料（G）側、または、剥離される保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a が小さいほど、剥離される保護材料（G）または保護フィルム（F）の剥離時の曲率半径が小さくなる、言い換えれば、急カーブの形に近づき、剥離角度（剥がれる瞬間の角度）、すなわち上記 α 、 β も 90° 未満となる。

[0068] 言い換えれば、剥離される保護材料（G）側、または、剥離される保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a と、反対側の片面金属張積層板（E）側の剥離ロールの半径 r_b との半径比 r_a / r_b は 1 未満であることが好ましい。これにより、シワや反りのない片面金属張積層板（E）を得ることができる。 r_a / r_b は、より好ましくは 0.75 未満であり、さらに好ましくは 0.4 未満である。

[0069] 保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する速度、すなわち、金属張積層板の搬送スピードは、好ましくは、 3.5 m/min 以下、より好ましくは 2 m/min である。前記剥離する速度が 3.5 m/min 以下であれば、剥離時の均一性を保つことができるため好ましい。

[0070] 上記熱圧着方法における被積層材料の加熱方式は特に限定されるものではなく、例えば、熱循環方式、熱風加熱方式、誘導加熱方式等、所定の温度で加熱し得る従来公知の方式を採用した加熱方法を用いることができる。同様に、上記熱圧着方法における被積層材料の加圧方式も特に限定されるものではなく、例えば、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等、所定の圧力を加えることができる従来公知の方式を採用した加圧方法を用いることができる。

[0071] <圧着温度>

上記熱圧着の工程における加熱温度、すなわち圧着温度（ラミネート温度） T_1 （ $^\circ\text{C}$ ）は、用いる接着シート（C）の熱可塑性樹脂層（B）のガラス転移温度（ T_g ） T_2 （ $^\circ\text{C}$ ）より $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 高い温度であることが好ま

しく、接着シート（C）の熱可塑性樹脂層（B）の T_g より $50^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 高い温度であることがより好ましい。 T_1-T_2 がこの範囲であれば、接着シート（C）と保護材料（G）とを良好に剥離させることができる。

[0072] 上記熱圧着の工程におけるラミネート速度、すなわち、金属張積層板の搬送スピードは、 0.5 m/min 以上であることが好ましく、 1.0 m/min 以上であることがより好ましい。 0.5 m/min 以上であれば十分な熱圧着が可能になり、 1.0 m/min 以上であれば生産性をより一層向上することができる。

[0073] 上記熱圧着の工程における圧力、すなわちラミネート圧力は、高ければ高いほどラミネート温度を低く、かつラミネート速度を速くすることができる利点がある。一方、一般にラミネート圧力が高すぎると得られる片面金属張積層板（E）の寸法変化が悪化する傾向がある。逆にラミネート圧力が低すぎると得られる片面金属張積層板（E）の金属箔の接着強度が低くなる傾向がある。そのためラミネート圧力は、 $49\text{ N/cm}\sim 490\text{ N/cm}$ （ $5\text{ kgf/cm}\sim 50\text{ kgf/cm}$ ）の範囲内であることが好ましく、 $98\text{ N/cm}\sim 294\text{ N/cm}$ （ $10\text{ kgf/cm}\sim 30\text{ kgf/cm}$ ）の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であれば、ラミネート温度、ラミネート速度およびラミネート圧力の三条件を良好なものにすることができ、生産性をより一層向上することができる。

[0074] <片面金属張積層板（E）の製造装置>

本発明にかかる片面金属張積層板（E）の製造方法によって片面金属張積層板（E）を得るためには、接着シート（C）に、金属箔（D）、保護フィルム（F）、保護材料（G）などを貼り合わせて得られる、貼り合わされた被積層材料を連続的に加熱しながら圧着する熱ロールラミネート装置を用いることが好ましい。この熱ラミネート装置では、熱ラミネートを行う熱ラミネート部の後段に、保護材料（G）および必要に応じて保護フィルム（F）を、片面金属張積層板（E）から剥離する、保護材料等剥離部が設けられている。この熱ロールラミネート装置では、熱ラミネートを行う熱ラミネート

部の前段に、被積層材料を繰り出す被積層材料繰出部を設けてもよいし、熱ラミネート部の後段に、被積層材料を巻き取る被積層材料巻取部を設けてもよい。これらの各部を設けることで、上記熱ロールラミネート装置の生産性をより一層向上させることができる。上記被積層材料繰出部および被積層材料巻取部の具体的な構成は特に限定されるものではなく、例えば、接着シート（C）や金属箔（D）、あるいは得られる片面金属張積層板（E）を巻き取ることのできる公知のロール状巻取機等を挙げることができる。

[0075] 本発明の好ましい一実施形態では、片面金属張積層板（E）の製造装置は、図3に示すように、耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）3と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）4と、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）7とを、熱ラミネートする熱ラミネート部9と、その後段に設けられている、保護材料（G）7を片面金属張積層板（E）5から剥離する保護材料剥離部とを含む。そして、前記保護材料剥離部は、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満となるように構成されている。上記構成によれば、保護材料（G）と片面金属張積層板（E）の引き剥がし強度（ピール強度）が小さくなるため好適であり、保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から適切に剥離することが可能である。また、さらに反りの発生が抑制された片面金属積層板を得ることができる。

[0076] また、本発明の好ましい他の一実施形態では、片面金属張積層板（E）の製造装置は、図5に示すように、耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）3と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）4と、金属箔（D）4に接して配置されている保護フィルム（F）6と、接着シート（C）3の金属箔（D）4を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）7とを、熱ラミネートする熱ラミネート部9と、その後段に設けられて

いる、保護材料（G）7を片面金属張積層板（E）5から剥離する保護材料剥離部と、保護フィルム（F）6を片面金属張積層板（E）5から剥離する保護フィルム剥離部とを含む。そして、前記保護材料剥離部は、保護材料（G）7を剥離する前の片面金属張積層板（E）5と、剥離された保護材料（G）7とがなす角度 α が0より大きく90°未満となるように構成されているとともに、前記保護フィルム剥離部は、保護フィルム（F）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護フィルム（F）とがなす角度 β が0より大きく90°未満となるように構成されている。上記構成によれば、保護材料（G）および保護フィルム（F）と片面金属張積層板（E）との引き剥がし強度（ピール強度）が小さくなるため好適であり、保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から適切に剥離することが可能である。また、さらに反りの発生が抑制された片面金属積層板を得ることができる。

[0077] 保護材料剥離部および保護フィルム剥離部が設けられている実施形態では、前記保護材料剥離部の後段に、保護フィルム剥離部が設けられていることがより好ましい。

[0078] また、本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造装置では、前記熱ラミネート部の前段に、接着シート（C）を加熱するためのヒーターが備えられていることがより好ましい。

[0079] 前記保護材料剥離部、または前記保護材料剥離部および保護フィルム剥離部は、それぞれ、一对の剥離ロールを介して、保護材料（G）または保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離するようになっていることがより好ましい。一对の剥離ロールを介することにより、例えば単一の剥離ロールを介する場合と比較して、片面金属張積層板（E）或いは保護材料（G）または保護フィルム（F）に引っ張られることがないため、安定した剥離が可能となる。また、剥離される保護材料（G）側または剥離される保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a と、反対側の片面金属張積層板（E）側の剥離ロールの半径 r_b との半径比 r_a / r_b

は、上述したように1未満であることが好ましい。

[0080] 片面金属張積層板（E）の製造装置、並びに、前記熱ラミネート部9、保護材料剥離部、および保護フィルム剥離部の構成については、「片面金属張積層板（E）の製造方法」に記載した内容を参照することができる。

[0081] さらに、本発明の片面金属張積層板（E）の製造装置には、剥離された保護材料（G）および剥離された保護フィルム（F）を巻き取るための巻取部や繰り出すための繰出部を設けることも好ましい。これら巻取部および繰出部を備えていれば、熱圧着の工程で、一度使用された保護材料（G）および保護フィルム（F）を巻き取って繰り出し側に再度設置することで、保護材料（G）および保護フィルム（F）を再使用することができる。また、保護材料（G）および保護フィルム（F）を巻き取る際に、これらの両端部を揃えるために、端部位置検出部および巻取位置修正部を設けてもよい。これによって、精度よくこれらの端部を揃えて巻き取ることができるので、再使用の効率を高めることができる。なお、これら巻取部、繰出部、端部位置検出部および巻取位置修正部の具体的な構成は特に限定されるものではなく、従来公知の各種装置を用いることができる。

[0082] 上述した接着シート（C）全体の線膨張係数制御により、得られる片面金属張積層板（E）の反りの発生を抑制することが可能となる。具体的には、7cm幅×20cm長サイズの長方形の片面金属張積層板（E）を作製した場合、20℃、60%RHの環境下に12時間放置した後の四隅の反りがいずれも1.0mm以下となることが好ましい。片面金属張積層板（E）の反りが上記範囲内であれば、工程中を搬送する際の反りならびにエッチングにより回路形成を行った後のFPCの反りを抑えることができる。

[0083] すなわち、本願発明は以下の構成を有するものである。

[0084] 〔1〕耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）を用い、接着シート（C）の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）を積層し、

接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B

）を介して保護材料（G）を積層する工程を含む片面金属張積層板（E）の製造方法であって、さらに保護材料（G）を剥離する工程を含み、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満であることを特徴とする、片面金属張積層板（E）の製造方法。

[0085] 〔2〕耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）を用い、接着シート（C）の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）を積層し、さらに金属箔（D）に接して保護フィルム（F）を積層し、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B）を介して保護材料（G）を積層する工程を含む片面金属張積層板（E）の製造方法であって、さらに保護材料（G）および保護フィルム（F）を剥離する工程を含み、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満であるとともに、保護フィルム（F）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護フィルム（F）とがなす角度 β が0より大きく90°未満である、〔1〕に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[0086] 〔3〕保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する際、保護材料（G）、その後保護フィルム（F）の順に剥離する、〔2〕に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[0087] 〔4〕熱圧着方法を用いる、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[0088] 〔5〕熱圧着方法が、一対以上の金属ロールを有する熱ラミネート装置を用いる、〔4〕に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[0089] 〔6〕熱圧着する際の圧着温度 T_1 が、接着シート（C）の熱可塑性樹脂層（B）のガラス転移温度 T_2 より20～90℃高い、〔4〕または〔5〕に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[0090] 〔7〕熱圧着前に、接着シート（C）を250～550℃の温度で加熱する、〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法

- 。
- [0091] 〔8〕接着シート（C）の線膨張係数を $X1$ 、保護材料（G）の線膨張係数を $X2$ とすると、 $|X1 - X2| \geq 3 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ である保護材料（G）を使用する、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [0092] 〔9〕表面粗度が $0.01 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である保護材料（G）を使用する、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [0093] 〔10〕耐熱性フィルム（A）が、非熱可塑性ポリイミドフィルムである、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [0094] 〔11〕熱可塑性樹脂層（B）が熱可塑性ポリイミド樹脂を含む、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [0095] 〔12〕保護材料（G）または保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する速度が $3.5 \text{ m}/\text{min}$ 以下である、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- 。
- [0096] 〔13〕保護材料（G）または保護材料（G）および保護フィルム（F）は、それぞれ、一对の剥離ロールを介して、片面金属張積層板（E）から剥離され、剥離される保護材料（G）側または剥離される保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a と、反対側の片面金属張積層板（E）側の剥離ロールの半径 r_b との半径比 r_a / r_b が、1未満である、〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [0097] 〔14〕耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）と、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）とを、熱ラミネートする熱ラミネート部と、その後段に設けられている、保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から剥離する保護材料剥離部とを含む、片面金属張積層板（E）の製造装置であって、前記保護材料剥離部は、保護材料（G）を

剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満となるように構成されていることを特徴とする、片面金属張積層板（E）の製造装置。

[0098] 〔15〕耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）と、金属箔（D）に接して配置されている保護フィルム（F）と、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）とを、熱ラミネートする熱ラミネート部と、その後段に設けられている、保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から剥離する保護材料剥離部と、保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する保護フィルム剥離部とを含む、片面金属張積層板（E）の製造装置であって、前記保護材料剥離部は、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満となるように構成されているとともに、前記保護フィルム剥離部は、保護フィルム（F）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護フィルム（F）とがなす角度 β が0より大きく90°未満となるように構成されている、〔14〕に記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

[0099] 〔16〕前記保護材料剥離部の後段に、保護フィルム剥離部が設けられている、〔15〕に記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

[0100] 〔17〕前記熱ラミネート部の前段に、接着シート（C）を加熱するためのヒーターが備えられている、〔14〕～〔16〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

[0101] 〔18〕耐熱性フィルム（A）が、非熱可塑性ポリイミドフィルムである、〔14〕～〔17〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

[0102] 〔19〕熱可塑性樹脂層（B）が熱可塑性ポリイミド樹脂を含む、〔14〕～〔18〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

[0103] 〔20〕前記保護材料剥離部、または前記保護材料剥離部および保護フィルム剥離部は、それぞれ、一对の剥離ロールを介して、保護材料（G）または保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離するようになっており、剥離される保護材料（G）側または剥離される保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a と、反対側の片面金属張積層板（E）側の剥離ロールの半径 r_b との半径比 r_a / r_b が、1未満である、〔14〕～〔19〕のいずれかに記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

実施例

[0104] 以下、本発明に係る片面金属張積層板（E）の製造方法を実施例により詳しく説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

[0105] （フィルムの線膨張係数の測定）

線膨張係数の測定は、セイコー電子（株）社製TMA120Cを用いて（サンプルサイズ 幅3mm、長さ10mm）、荷重3gで10℃/minで10℃～400℃まで一旦昇温させた後、10℃まで冷却し、更に10℃/minで昇温させて、2回目の昇温時の100℃から200℃における熱膨張率から平均値として計算した。

[0106] （フィルムの表面粗度（R_z）の測定）

フィルムの表面粗度（R_z）の測定は、株式会社キーエンス社製VK-X200を用いて、JIS B 0601 1994に準拠して測定した。

[0107] （引き剥がし強度の測定）

実施例および比較例で得られた引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて、10mm×100mmの短冊状にカットして、試験片を作製した。

[0108] 図10の（a）および（b）に示すように、試験片の引っ張る面の反対側にソニーケミカル株式会社製両面テープG9052（図中、両面テープ13）を貼りつけ、当該両面テープ13を介して上記試験片を基板14に積層した。剥離角度 ϕ_1 、 ϕ_2 および θ_1 、 θ_2 を表1に記載の角度に設定し、J

JIS C 6471の「8. 1 引きはがし強さ」に準じて、50mm／分の条件で剥離し、その荷重を測定した。

[0109] その際、図10の(a)に示すように、引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板(A)から耐熱性両面接着シート3および銅箔4の積層体を剥離角度 $\phi 2$ で剥離するピール強度測定(II法)、および引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板(A)から保護材料7を剥離角度 $\phi 1$ で剥離するピール強度測定(I法)を用いた。

[0110] また、図10の(b)に示すように、引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板(B)から、耐熱性両面接着シート3および銅箔4の積層体を剥離角度 $\theta 2$ で剥離するピール強度測定(II法)、および引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板(B)から、保護フィルム6を剥離角度 $\theta 1$ で剥離するピール強度測定(I法)を用いた。

[0111] なお、JIS C 6471では、90°方向引き剥がしおよび180°方向引き剥がしが記載されているが、本測定では、表1に記載の剥離角度での引き剥がし強度を測定した。具体的には、図11に示すように、試料を台座15にセットして上方に引っ張ったときに、剥離角度が表1のそれぞれの角度となるように設置された台座15を用いて行った。なお、台座15は、試料を上方に引っ張ったときに、剥離角度が一定に保たれるようにスライド可能となっている。なお、図11は剥離角度が120°の場合を例示している。

[0112] (保護材料の剥離状況の評価)

保護材料の剥離状況を観察し、剥離後の熱可塑性ポリイミド層が熱ラミネート前と同じ状態である状態に剥離できた場合を◎、剥離可能であって剥離後の熱可塑性ポリイミド層が熱ラミネート前より若干光沢が低下したものの使用上は問題ない状態である場合を○、剥離可能であって剥離後の熱可塑性ポリイミド層に部分的にミクロ的なキズが生じているものの使用上は問題ない状態である場合を△、剥離困難であって剥離できたとしても剥離後の熱可塑性ポリイミド層が全体的に波打つような状態である場合を×と評価した。

[0113] (保護フィルムの剥離状況の評価)

保護フィルムの剥離状況を観察し、保護材料の剥離状況の評価と同様の基準で評価を行った。

[0114] (片面金属張積層板 (E) の反りの評価)

得られた片面金属張積層板 (E) から、7 cm 幅×20 cm 長サイズの評価用試料を切り出した。この試料を20℃、60% R. H. の環境下に、12時間放置した後、試料の四隅の反りを測定した。四隅の反りがいずれも1.0 mm 以下で反りが無い場合を◎、四隅の反りがいずれも3.0 mm 以下の場合を○、四隅の反りがいずれも5.0 mm 以下である場合を△、少なくとも1つの隅の反りが5.0 mm 以上であり明確に反りがある場合を×と評価した。

[0115] (実施例 1)

線膨張係数20 ppm/℃、熱可塑性樹脂層のT_g290℃の耐熱性両面接着シート（株式会社カネカ製ピクシオFRS、幅255 mm）に対して、金属箔である厚み12 μmの圧延銅箔（JX日鉱日石金属株式会社製GHY5-82F-HA、幅270 mm）を積層させ、更にこの金属箔を接着シートと挟むようにして保護フィルム（株式会社カネカ製アピカル（登録商標）125 NPI）を配し、接着シートの逆面に保護材料として線膨張係数16 ppm/℃、R_z=2.2 μmのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製アピカル（登録商標）75 NPI）を配して、熱ロールラミネート装置の一对の金属ロール間を通すことにより、ラミネート温度360℃、ラミネート圧力245 N/cm、ラミネート速度（金属張積層板の搬送スピード）1 m/minの条件で熱ラミネートを行った。なお、接着シートは熱ラミネート前に保護材料側から300℃のヒーター温度で加熱した。用いたヒーターの長さは300 mmであり、加熱時間は0.3分であった。その後、図5の方法で、それぞれ、2本の剥離ロールの半径の比（ r_a/r_b ）が0.32（40 mm/125 mm）である、一对の剥離ロール間を通して、保護材料および保護フィルムをこの順に剥離することにより、本発明に係る片面金属張積

層板（E）を製造した。剥離する工程での α は 55° 、 β は 30° であった。

[0116] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。その結果を表1に示す。

[0117] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シーツの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板（E）に反りも生じなかった。

[0118] 次に、保護材料を剥離せずに、保護フィルムを剥離し、保護材料、耐熱性両面接着シート、銅箔から構成される引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板（A）を作製した。さらに、保護材料を剥離し、保護フィルムを剥離せずに、耐熱性両面接着シート、銅箔および保護フィルムから構成される引き剥がし強度評価用の片面金属張積層板（B）を作製した。片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0119] （実施例2）

実施例1において、保護材料として線膨張係数 $12\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、 $R_z = 0.3\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（宇部興産株式会社製ユープレックス（登録商標）25S）を使用したことを除き、他は実施例1と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0120] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表1に示す。

[0121] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シーツの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板（E）に反りも生じなかった。

[0122] （実施例3）

実施例1において、保護材料として線膨張係数 $32\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 、 $R_z = 2.1\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（株式会社カネカ製アピカル（登録商標）1

2. 5 A H) を使用したことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板 (E) を製造した。

[0123] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板 (E) の反りを評価した。また、片面金属張積層板 (A) および片面金属張積層板 (B) を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0124] 片面金属張積層板 (E) の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板 (E) に反りも生じなかった。

[0125] (実施例 4)

金属箔として、厚み $12\ \mu\text{m}$ の電解銅箔 (三井金属製 3 E C - M 3 S - H T E) を使用したことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板 (E) を製造した。

[0126] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板 (E) の反りを評価した。また、片面金属張積層板 (A) および片面金属張積層板 (B) を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0127] 片面金属張積層板 (E) の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板 (E) に反りも生じなかった。

[0128] (実施例 5)

実施例 1 において、保護材料および保護フィルムの剥離に、それぞれ 2 本の剥離ロールの半径の比 (r_a / r_b) が 0.5 ($50\text{mm} / 100\text{mm}$) である一対の剥離ロールを用いたことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板 (E) を製造した。

[0129] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板 (E) の反りを評価した。また、片面金属張積層板 (A) および片面金属張積層板 (B) を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0130] 片面金属張積層板 (E) の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板 (E) に反

りも生じなかった。

[0131] (実施例 6)

実施例 1 において、ラミネート速度（金属張積層板の搬送スピード）3 m / m i n の条件で熱ラミネートを行ったことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0132] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0133] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板（E）に反りもほぼ生じなかった。

[0134] (実施例 7)

実施例 1 において、保護材料を剥離する工程における α を 85℃ としたことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0135] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0136] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板（E）に反りも生じなかった。

[0137] (実施例 8)

実施例 1 において、接着シートを熱ラミネート前に保護材料側から 500℃ のヒーター温度で加熱したことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0138] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0139] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シー

トの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板（E）に反りも生じなかった。

[0140] （実施例 9）

実施例 1 において、保護材料として線膨張係数 $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、 $R_z = 0.5 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（宇部興産株式会社製ユーピレックス（登録商標）50S）を使用したことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0141] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0142] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなかった。得られた片面金属張積層板（E）に少し反りは生じたが許容できる範囲であった。また、接着シート（片面金属張積層板）と保護材料の密着力は実施例 1 より大きく、剥離しにくい状況であったが、剥離可能な範囲であった。

[0143] （実施例 10）

実施例 1 において、2 本の剥離ロールの半径の比（ r_a / r_b ）が $1 (100 \text{ mm} / 100 \text{ mm})$ である一対の剥離ロールを、保護材料の剥離および保護フィルムの剥離にそれぞれ用いたことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0144] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0145] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなかった。得られた片面金属張積層板（E）に少し反りは生じたが許容できる範囲であった。また、保護材料および保護フィルムの剥離状況は、実施例 1 より劣っていたが、剥離可能な範囲であった。

[0146] (実施例 1 1)

実施例 1 において、ラミネート速度（金属張積層板の搬送スピード）を 4 m/min の条件で熱ラミネートを行ったことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0147] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0148] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなかった。得られた片面金属張積層板（E）に少し反りは生じたが許容できる範囲であった。また、保護材料および保護フィルムの剥離状況は、実施例 1 よりは劣っていたが、剥離可能な範囲であった。

[0149] (実施例 1 2)

実施例 1 において、保護材料として線膨張係数 $20\text{ ppm/}^{\circ}\text{C}$ 、 $R_z = 3.5\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（サンドブラスト処理をしたカネカ製ポリイミドフィルムアピカル）を使用したことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0150] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0151] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなかった。得られた片面金属張積層板（E）に少し反りは生じたが許容できる範囲であった。また、保護材料および保護フィルムの剥離状況は、実施例 1 よりは劣っていたが、剥離可能な範囲であった。

[0152] (実施例 1 3)

実施例 1 において、接着シートを熱ラミネート前に加熱しなかったことを除き、他は実施例 1 と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0153] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0154] 片面金属張積層板（E）の製造工程において、搬送ロール等への接着シートの熱可塑性樹脂の張り付きはなく、得られた片面金属張積層板（E）に反りも生じなかった。また、保護材料の剥離状況は、実施例1よりは若干劣っていたが、剥離可能な範囲であった。

[0155] （比較例1）

図6に示すように、実施例1において、剥離前の保護材料（G）と片面金属張積層板（E）がなす角度 α を、 165° としたことを除き、他は実施例1と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0156] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0157] その結果、搬送ロール等への張り付きはないものの、接着シートと保護材料の密着力は実施例1より大きく剥離しにくい状況であった。また得られた片面金属張積層板（E）には反りが生じた。

[0158] （比較例2）

図7に示すように、実施例1において、剥離前の保護フィルム（F）と片面金属張積層板（E）がなす角度 β を、 165° としたことを除き、他は実施例1と同様にして片面金属張積層板（E）を製造した。

[0159] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板（E）の反りを評価した。また、片面金属張積層板（A）および片面金属張積層板（B）を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0160] その結果、搬送ロール等への張り付きはないものの、銅箔（片面金属張積層板（E））と保護フィルムの密着力は実施例1より大きく剥離しにくい状況であった。また得られた片面金属張積層板（E）には反りが生じた。

[0161] （比較例3）

図9に示すように、保護材料を剥離する角度 α を 90° 、保護フィルムを剥離する角度 β を 90° とし、保護材料側および保護フィルム側にそれぞれ1個の剥離ロール12のみを使用することを除き、他は実施例1と同様にして片面金属張積層板(E)を製造した。

[0162] 保護材料及び保護フィルムの剥離状況、および片面金属張積層板(E)の反りを評価した。また、片面金属張積層板(A)および片面金属張積層板(B)を用いて引き剥がし強度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0163] その結果、搬送ロール等への張り付きはないものの、接着シート(片面金属張積層板(E))と保護材料の密着力および銅箔(片面金属張積層板(E))と保護フィルムの密着力は実施例1より大きく剥離困難な状況であった。また得られた片面金属張積層板(E)には反りが生じた。

[0164]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ロールパス図	図5	図5	図5	図5	図5	図5	図5	図5
銅箔種	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	電解銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔
金属張積層板の搬送スピード (m/min)	1	1	1	1	1	3	1	1
一对の剥離ロールの 半径の比 (ra/rb)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.5	0.32	0.32	0.32
ヒーター (温度) (°C)	300	300	300	300	300	300	300	500
保護材料	保護材料	アピカル75NPI	アピカル12.5AH	アピカル75NPI	アピカル75NPI	アピカル75NPI	アピカル75NPI	アピカル75NPI
	厚み (μm)	75	25	12.5	75	75	75	75
	線膨張係数X2 (ppm/°C)	16	12	32	16	16	16	16
	X1-X2 (ppm/°C)	4	8	12	4	4	4	4
	Rz (μm)	2.2	0.3	2.1	55	2.2	2.2	2.2
	α (°)	55	55	55	55	55	85	55
	引き剥がし角度φ1 (°) (I法)	55	55	55	55	55	85	55
	引き剥がし角度φ2 (°) (II法)	125	125	125	125	125	85	125
	ピール強度 (N/cm) (I法)	0.15	0.05	0.10	0.15	0.15	0.2	0.14
	ピール強度 (N/cm) (II法)	0.10	0.02	0.05	0.10	0.10	0.12	0.10
保護フィルム	保護フィルム	アピカル125NPI	アピカル125NPI	アピカル125NPI	アピカル125NPI	アピカル125NPI	アピカル125NPI	アピカル125NPI
	厚み (μm)	125	125	125	125	125	125	125
	β (°)	30	30	30	30	30	30	30
	引き剥がし角度θ1 (°) (I法)	30	30	30	30	30	30	30
	引き剥がし角度θ2 (°) (II法)	150	150	150	150	150	150	150
	ピール強度 (N/cm) (I法)	0.12	0.12	0.12	0.08	0.12	0.12	0.12
	ピール強度 (N/cm) (II法)	0.1	0.1	0.1	0.06	0.1	0.1	0.1
得られた片面金属張積層板の反り	保護材料の剥離状況	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	保護フィルムの剥離状況	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	得られた片面金属張積層板の反り	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

[0165]

[表2]

ロールバツ図		実施例9 図5	実施例10 図5	実施例11 図5	実施例12 図5	実施例13 図5	比較例1 図6	比較例2 図7	比較例3 図9
銅箔層		圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔	圧延銅箔
金属張積層板の搬送スピード (m/min)		1	1	4	1	1	1	1	1
一對の剥離ロールの 半径の比 (ra/rb)		0.32	1	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	-
ヒーター (温度) (℃)		300	300	300	300	無し	300	300	300
保護材料	保護材料	ユーピレックス50S	アビカル75NPI	アビカル75NPI	アビカル75NPI	アビカル75NPI	アビカル75NPI	アビカル75NPI	アビカル75NPI
	厚み (μm)	50	75	75	75	75	75	75	75
	線膨張係数X2 (ppm/℃)	20	16	16	16	16	16	16	16
	X1-X2 (ppm/℃)	0	4	4	4	4	4	4	4
	Rz (μm)	0.5	2.2	2.2	3.5	2.2	2.2	2.2	2.2
	α (°)	55	55	55	55	55	165	55	90
	引き剥がし角度φ1 (°) (I法)	55	55	55	55	55	165	55	90
	引き剥がし角度φ2 (°) (II法)	125	125	125	125	125	15	125	90
	ピール強度 (N/cm) (I法)	0.4	0.15	0.15	1.2	0.21	2	0.15	0.2
	ピール強度 (N/cm) (II法)	0.35	0.10	0.10	1	0.16	5	0.10	0.12
保護フィルム	保護フィルム	アビカル125NPI	アビカル125NPI	アビカル125NPI	アビカル125NPI	アビカル125NPI	アビカル125NPI	アビカル125NPI	アビカル125NPI
	厚み (μm)	125	125	125	125	125	125	125	125
	β (°)	30	30	30	30	30	30	165	90
	引き剥がし角度θ1 (°) (I法)	30	30	30	30	30	30	165	90
	引き剥がし角度θ2 (°) (II法)	150	150	150	150	150	150	15	90
	ピール強度 (N/cm) (I法)	0.12	0.12	0.12	1.5	0.12	0.12	2.5	0.18
	ピール強度 (N/cm) (II法)	0.1	0.1	0.1	1.2	0.1	0.1	5.5	0.11
	保護材料の剥離状況	△	○	△	△	○	×	◎	×
	保護フィルムの剥離状況	◎	○	△	△	◎	◎	×	×
	得られた片面金属張積層板の反り	△	△	△	△	◎	×	×	×

産業上の利用可能性

[0166] 本発明に係る片面金属張積層板の製造方法および製造装置は、従来より生産されている両面金属積層板用の材料および装置を使用して、金属箔を積層しない側の熱可塑性樹脂層表面が金属ロールや保護フィルムに融着することなく片面金属張積層板を製造でき、反りの発生が抑制された片面金属積層板を安価および容易に得ることができるので、電子電気機器用印刷回路基板として好適な片面金属張積層板の製造に好適に用いることができる。

符号の説明

- [0167]
- 1 耐熱性フィルム（A）
 - 2 熱可塑性樹脂層（B）
 - 3 接着シート（C）
 - 4 金属箔（D）
 - 5 片面金属張積層板（E）
 - 6 保護フィルム（F）
 - 7 保護材料（G）
 - 8 両面金属張積層板
 - 9 一对の金属ロール
 - 10 一对の剥離ロール
 - 11 ヒーター
 - 12 剥離ロール
 - 13 両面テープ
 - 14 基板
 - 15 台座

請求の範囲

- [請求項1] 耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）を用い、接着シート（C）の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）を積層し、
- 接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B）を介して保護材料（G）を積層する工程を含む片面金属張積層板（E）の製造方法であって、
- さらに保護材料（G）を剥離する工程を含み、
- 保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満であることを特徴とする、片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [請求項2] 耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）を用い、接着シート（C）の片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して金属箔（D）を積層し、さらに金属箔（D）に接して保護フィルム（F）を積層し、
- 接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に、熱可塑性樹脂層（B）を介して保護材料（G）を積層する工程を含む片面金属張積層板（E）の製造方法であって、
- さらに保護材料（G）および保護フィルム（F）を剥離する工程を含み、
- 保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が0より大きく90°未満であるとともに、保護フィルム（F）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護フィルム（F）とがなす角度 β が0より大きく90°未満であることを特徴とする、請求項1に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。
- [請求項3] 保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する際、保護材料（G）、その後保護フィルム（F）の順

に剥離することを特徴とする、請求項2に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項4] 熱圧着方法を用いることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項5] 熱圧着方法が、一对以上の金属ロールを有する熱ラミネート装置を用いることを特徴とする、請求項4に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項6] 熱圧着する際の圧着温度 T_1 が、接着シート（C）の熱可塑性樹脂層（B）のガラス転移温度 T_2 より $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ 高いことを特徴とする、請求項4または5に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項7] 熱圧着前に、接着シート（C）を $250\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱することを特徴とする、請求項4～6のいずれか1項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項8] 接着シート（C）の線膨張係数を X_1 、保護材料（G）の線膨張係数を X_2 とすると、 $|X_1 - X_2| \geq 3 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ である保護材料（G）を使用することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項9] 表面粗度が $0.01 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ である保護材料（G）を使用することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項10] 耐熱性フィルム（A）が、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項11] 熱可塑性樹脂層（B）が熱可塑性ポリイミド樹脂を含むことを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項12] 保護材料（G）または保護材料（G）および保護フィルム（F）を片面金属張積層板（E）から剥離する速度が $3.5 \text{ m}/\text{min}$ 以下で

あることを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項13] 保護材料（G）または保護材料（G）および保護フィルム（F）は、それぞれ、一对の剥離ロールを介して、片面金属張積層板（E）から剥離され、剥離される保護材料（G）側または剥離される保護フィルム（F）側の剥離ロールの半径 r_a と、反対側の片面金属張積層板（E）側の剥離ロールの半径 r_b との半径比 r_a / r_b が、1 未満であることを特徴とする、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の片面金属張積層板（E）の製造方法。

[請求項14] 耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）と、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）とを、熱ラミネートする熱ラミネート部と、

その後段に設けられている、保護材料（G）を片面金属張積層板（E）から剥離する保護材料剥離部とを含む、片面金属張積層板（E）の製造装置であって、

前記保護材料剥離部は、保護材料（G）を剥離する前の片面金属張積層板（E）と、剥離された保護材料（G）とがなす角度 α が 0 より大きく 90° 未満となるように構成されていることを特徴とする、片面金属張積層板（E）の製造装置。

[請求項15] 耐熱性フィルム（A）の両面に熱可塑性樹脂層（B）を有する接着シート（C）と、その片面に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている金属箔（D）と、金属箔（D）に接して配置されている保護フィルム（F）と、接着シート（C）の金属箔（D）を積層しない側に熱可塑性樹脂層（B）を介して配置されている保護材料（G）とを、熱ラミネートする熱ラミネート部と、

その後段に設けられている、保護材料（G）を片面金属張積層板（

Ｅ）から剥離する保護材料剥離部と、保護フィルム（Ｆ）を片面金属張積層板（Ｅ）から剥離する保護フィルム剥離部とを含む、片面金属張積層板（Ｅ）の製造装置であって、

前記保護材料剥離部は、保護材料（Ｇ）を剥離する前の片面金属張積層板（Ｅ）と、剥離された保護材料（Ｇ）とがなす角度 α が０より大きく 90° 未満となるように構成されているとともに、保護フィルム（Ｆ）を剥離する前の片面金属張積層板（Ｅ）と、剥離された保護フィルム（Ｆ）とがなす角度 β が０より大きく 90° 未満となるように構成されていることを特徴とする、請求項１４に記載の片面金属張積層板（Ｅ）の製造装置。

[請求項16] 前記保護材料剥離部の後段に、保護フィルム剥離部が設けられていることを特徴とする、請求項１５に記載の片面金属張積層板（Ｅ）の製造装置。

[請求項17] 前記熱ラミネート部の前段に、接着シート（Ｃ）を加熱するためのヒーターが備えられていることを特徴とする、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の片面金属張積層板（Ｅ）の製造装置。

[請求項18] 耐熱性フィルム（Ａ）が、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする、請求項１４～１７のいずれか１項に記載の片面金属張積層板（Ｅ）の製造装置。

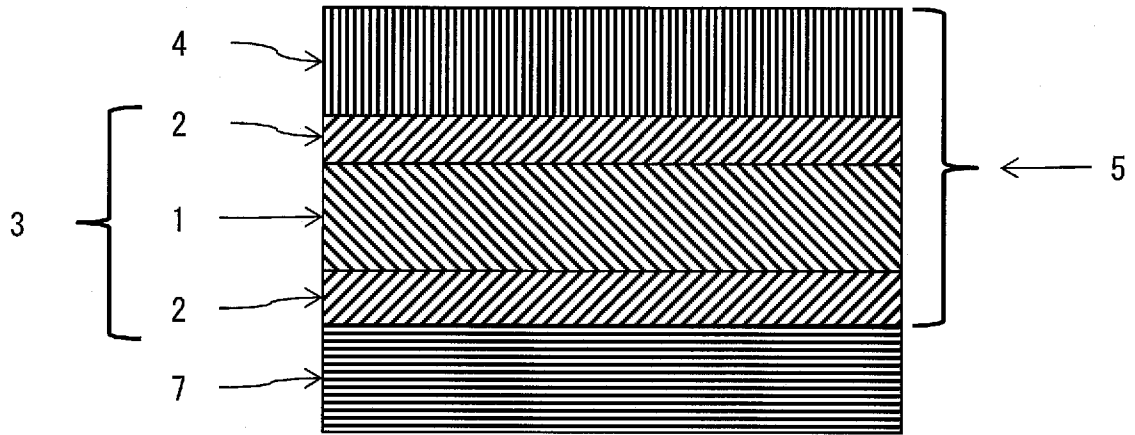
[請求項19] 熱可塑性樹脂層（Ｂ）が熱可塑性ポリイミド樹脂を含むことを特徴とする、請求項１４～１８のいずれか１項に記載の片面金属張積層板（Ｅ）の製造装置。

[請求項20] 前記保護材料剥離部、または前記保護材料剥離部および保護フィルム剥離部は、それぞれ、一对の剥離ロールを介して、保護材料（Ｇ）または保護材料（Ｇ）および保護フィルム（Ｆ）を片面金属張積層板（Ｅ）から剥離するようになっており、剥離される保護材料（Ｇ）側または剥離される保護フィルム（Ｆ）側の剥離ロールの半径 r_a と、反対側の片面金属張積層板（Ｅ）側の剥離ロールの半径 r_b との半径

比 r_a / r_b が、1 未満であることを特徴とする、請求項 14 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の片面金属張積層板（E）の製造装置。

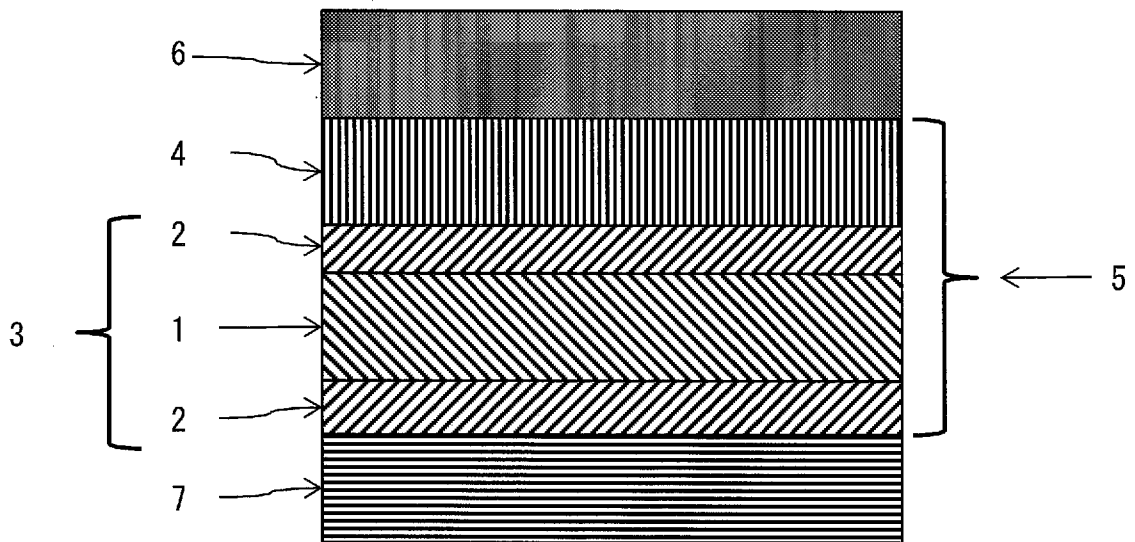
[図1]

図 1



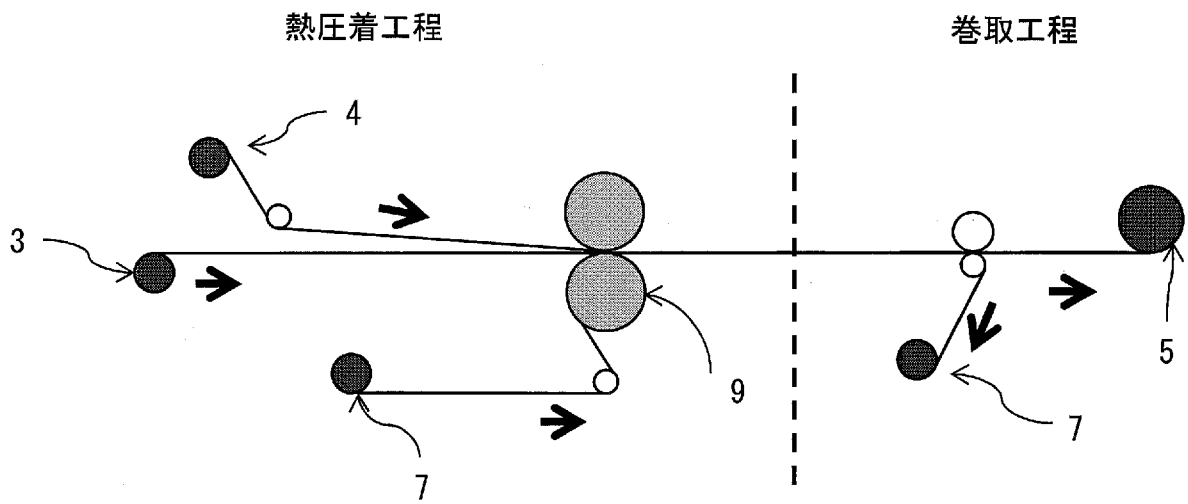
[図2]

図 2



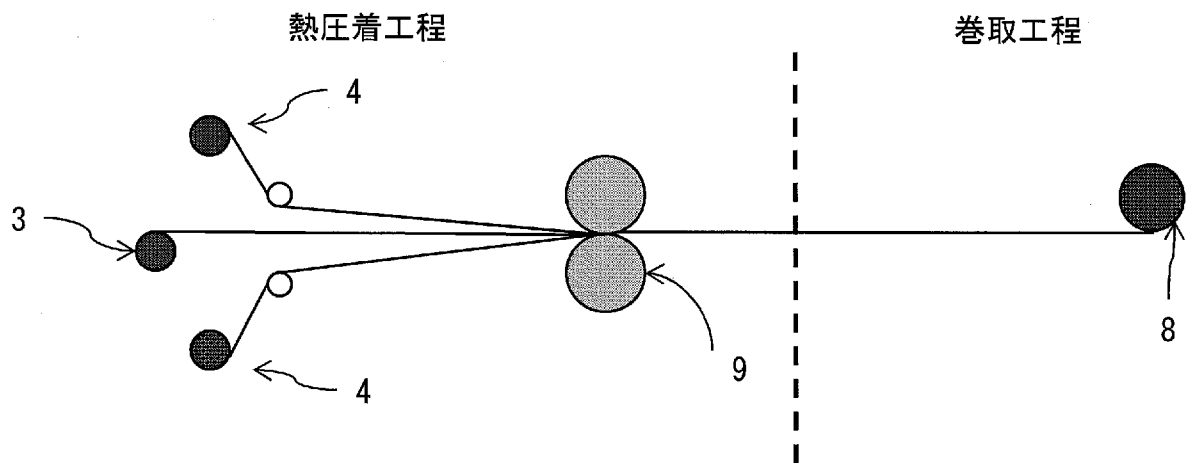
[図3]

図 3



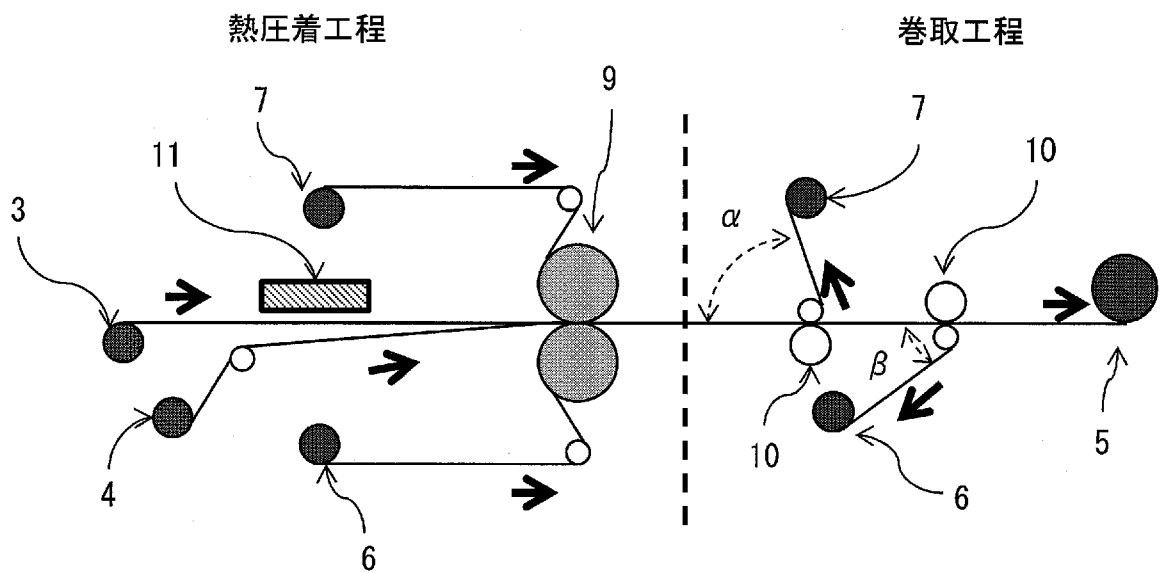
[図4]

図 4



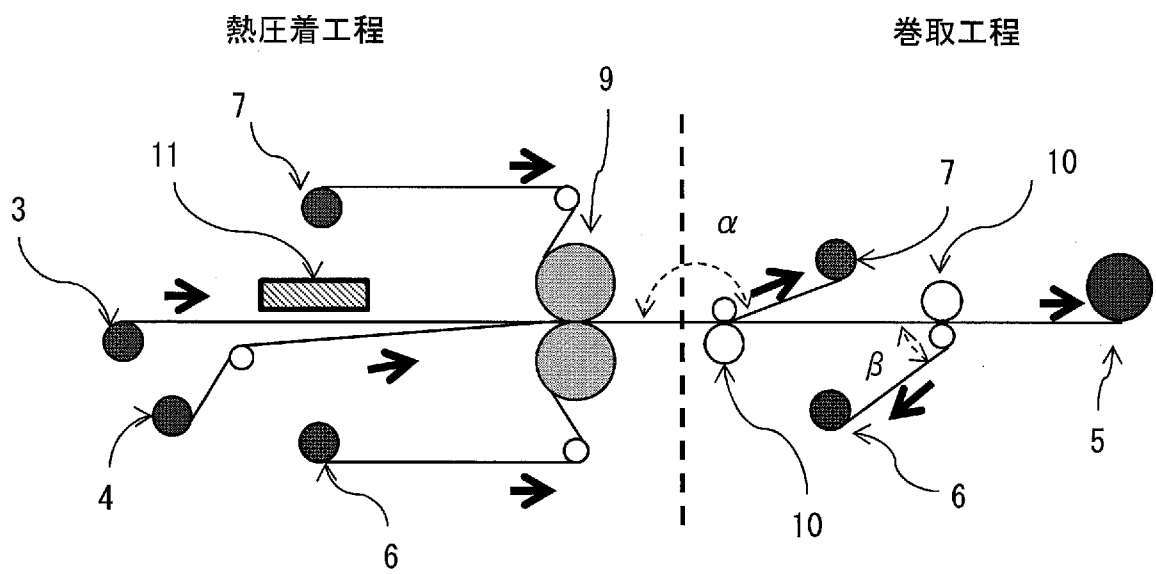
[図5]

図 5



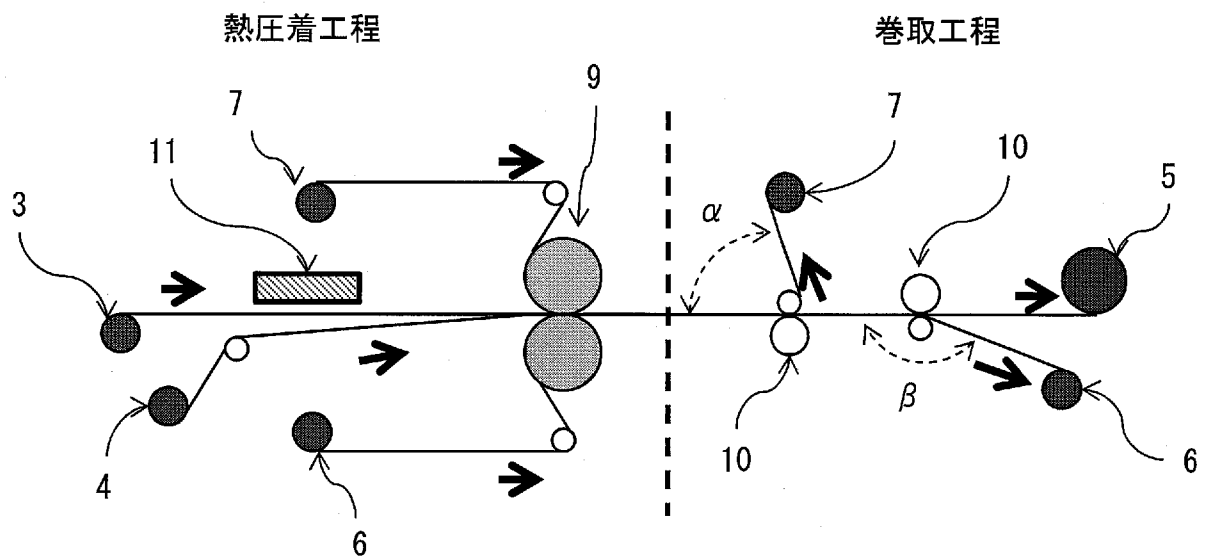
[図6]

図 6



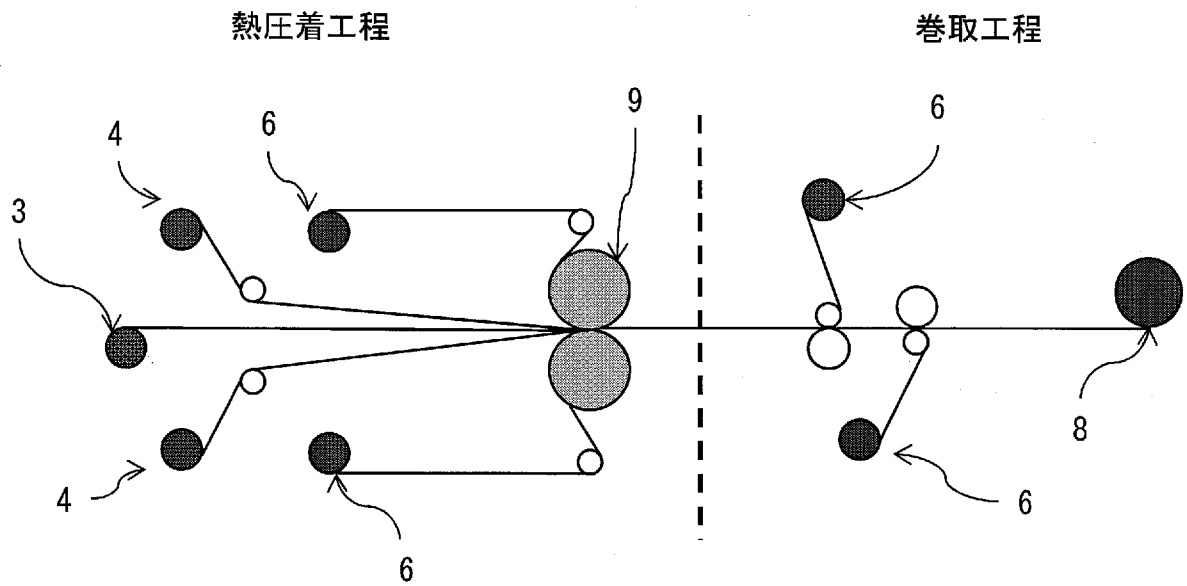
[図7]

図 7



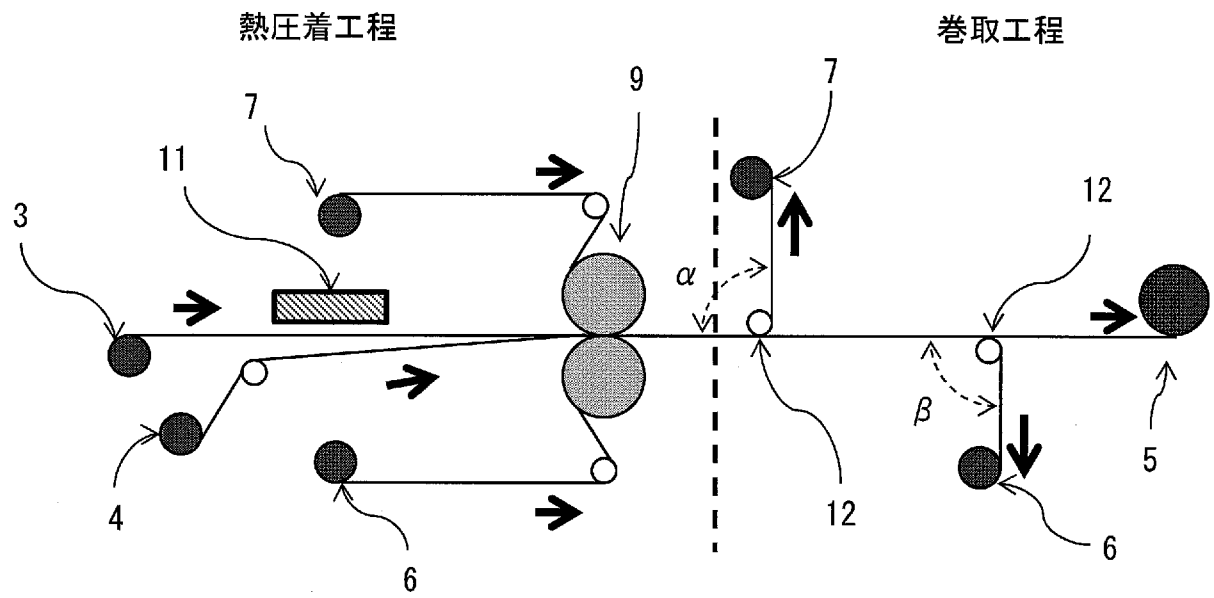
[図8]

図 8



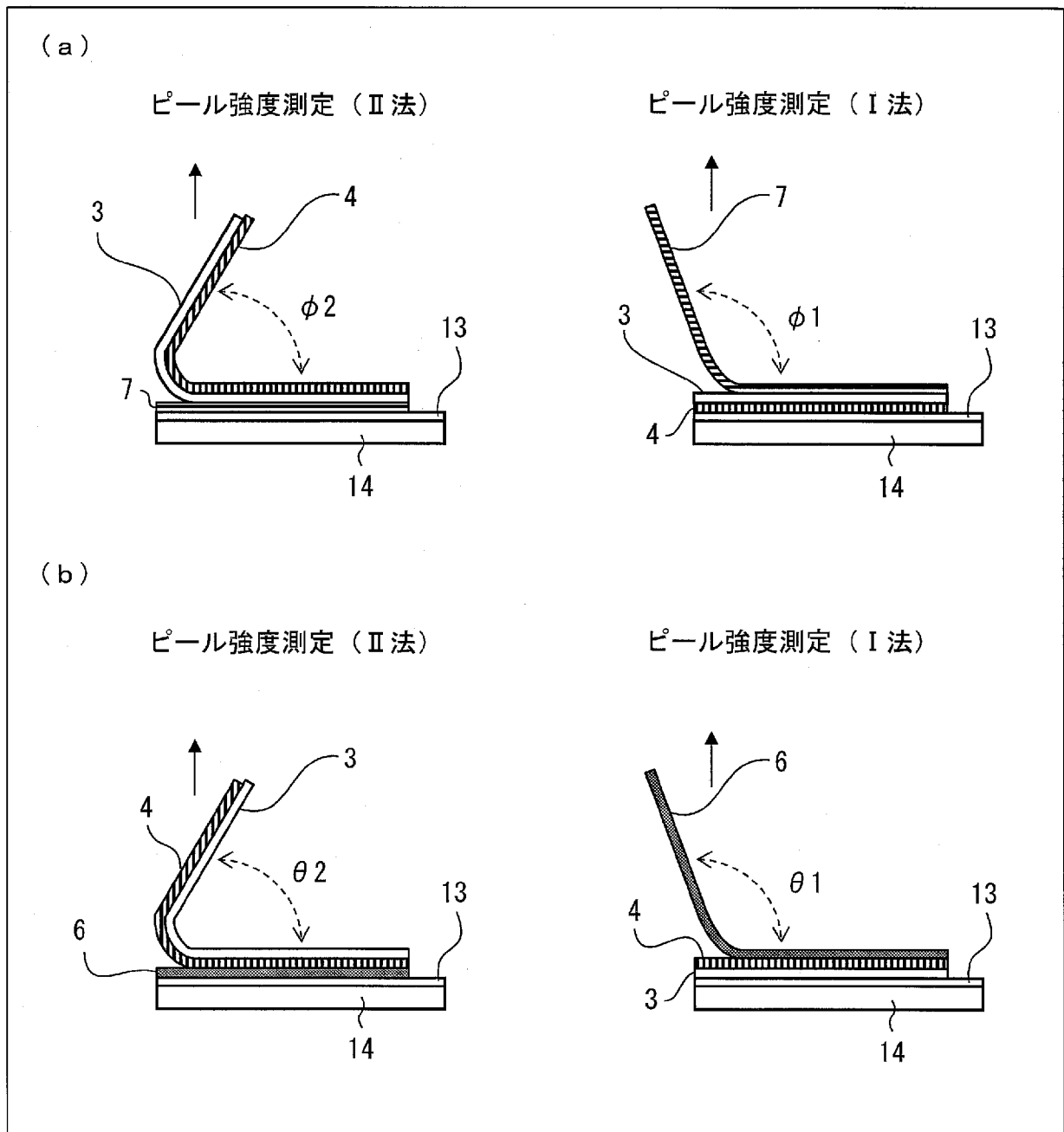
[図9]

図 9



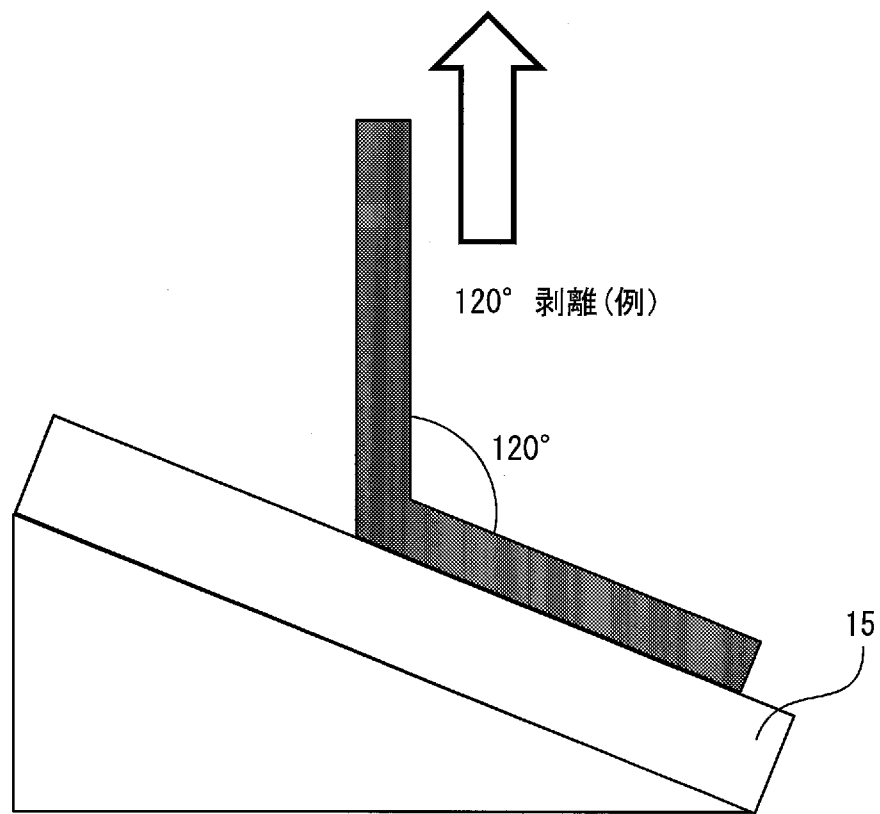
[図10]

図 10



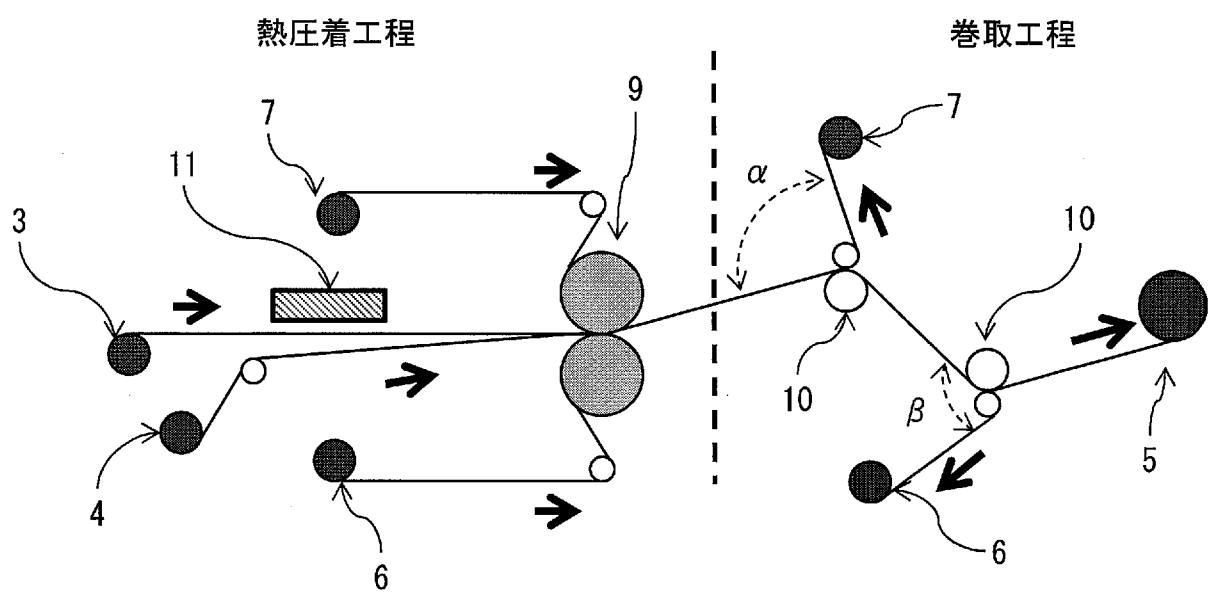
[図11]

図 11



[図12]

図 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01)i, B29C65/40(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B15/088, B29C65/40, H05K3/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2008-272958 A (Kaneka Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims 1, 3 to 6; paragraphs [0024], [0077], [0088], [0089] (Family: none)	1-20
Y	JP 2007-109694 A (Toray Industries, Inc.), 26 April 2007 (26.04.2007), claim 1; paragraphs [0016], [0022]; table 1; fig. 2 (Family: none)	1-20
Y	JP 2003-311882 A (Kaneka Corp.), 06 November 2003 (06.11.2003), paragraph [0019] (Family: none)	1-20

☒ 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
23 August 2016 (23.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068861

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 2009-66911 A (Toray Industries, Inc.), 02 April 2009 (02.04.2009), claim 4; paragraph [0019] (Family: none)	1-20
Y	JP 2008-251941 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraph [0024] (Family: none)	7, 17
Y	JP 2013-176931 A (Toray Industries, Inc.), 09 September 2013 (09.09.2013), claims 4, 5; paragraphs [0036], [0037] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B15/088(2006.01)i, B29C65/40(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)n

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. B32B15/088, B29C65/40, H05K3/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2008-272958 A（株式会社カネカ）2008.11.13, 請求項1、3-6、[0024]、[0077]、[0088]、[0089]（ファミリーなし）	1-20
Y	JP 2007-109694 A（東レ株式会社）2007.04.26, 請求項1、[0016]、[0022]、表1、図2（ファミリーなし）	1-20
Y	JP 2003-311882 A（鐘淵化学工業株式会社）2003.11.06, [0019]（ファミリーなし）	1-20

☒ 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

23.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小石 真弓

4S

6290

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2009-66911 A (東レ株式会社) 2009.04.02, 請求項4、[0019] (ファミリーなし)	1-20
Y	JP 2008-251941 A (新日鐵化学株式会社) 2008.10.16, [0024] (ファミリーなし)	7, 17
Y	JP 2013-176931 A (東レ株式会社) 2013.09.09, 請求項4、5、[0036]、[0037] (ファミリーなし)	9