

(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
2022年11月17日(17.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/239657 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01) **H05K 1/03** (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019095

(22) 国際出願日: 2022年4月27日(27.04.2022)

(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 2021-080980 2021年5月12日(12.05.2021) JP

(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).

(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18号 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 伊藤 卓 (**ITO, Takashi**); 〒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 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (**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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) **Title:** RESIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, METALLIZED RESIN FILM, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂フィルムおよびその製造方法、ならびに金属化樹脂フィルム、プリント配線板

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a novel resin film, etc., having excellent solder resistance and adhesion. The above purpose is achieved by configuring a resin film in which a layer A including a polyimide resin and a fumed metal oxide is formed on at least one surface of a layer B which is a heat-resistant resin film having a coefficient of linear expansion of 20 ppm/°C or less, and the coefficient of linear expansion of the polyimide resin is 30 ppm/°C to 100 ppm/°C.

(57) 要約: 耐半田性および密着性に優れる、新規の樹脂フィルム等を提供することを目的とする。ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物を含む層Aが、線膨張係数が20ppm/°C以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が30ppm/°C以上、100ppm/°C以下である樹脂フィルム、とすることにより上記課題を解決することができる。



WO 2022/239657 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂フィルムおよびその製造方法、ならびに金属化樹脂フィルム、プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂フィルムおよびその製造方法、ならびに金属化樹脂フィルム、プリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 絶縁基板上に金属導体からなる回路を備えるプリント配線板は、プリント配線板上に各種電子部品が実装され、電子機器の機能を発現させる部品として広く使用されている。電子機器の高機能化、高性能化、小型化に伴い、プリント配線板には、回路配線のさらなる狭ピッチ化が求められている。具体的に、電子機器の内部にコンパクトに折り曲げて収納できる（a）フレキシブルプリント配線板、（b）リジッドフレックス基板、（c）多層フレキシブル基板、および（d）COF（チップオンフィルム）等の可撓性のあるフィルム部分に狭ピッチの回路形成がなされたプリント配線板が求められている。

[0003] 狭ピッチの回路形成に対応する方法として、特許文献1では、キャリア付きの薄膜の銅箔をポリイミドシートと貼り合わせる方法が開示されている。

[0004] また、特許文献2では、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的蒸着法を用い、ポリイミドフィルム上に金属層を形成する方法が開示されている。

[0005] また、特許文献3では、シリコン構造を含むポリイミド樹脂とヒュームドシリカとを含む材料の上に無電解めっきで直接銅めっきを行った例が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-76091号公報

特許文献2：特許第6706013号公報

特許文献3：特許第5037168号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上述のような従来技術は、耐半田性および密着性という観点からは、十分なものでなく、さらなる改善の余地があった。

[0008] 本発明の一実施形態は、前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、耐半田性および密着性に優れる、新規の樹脂フィルム及びその製造方法、並びに当該樹脂フィルムから得られる金属化樹脂フィルム及びプリント配線板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、上記課題を克服できることを見出した。

[0010] すなわち、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムは、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、線膨張係数が $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が $30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

[0011] また、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムの製造方法は、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、線膨張係数が $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が $30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、ポリイミド樹脂の前駆体のポリアミド酸溶液とフュームド金属酸化物とを混合し、得られたフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液をイミド化することにより得られる。

発明の効果

[0012] 本発明の一実施形態によれば、優れた半田耐熱性を示し、狭ピッチの回路形成に対応できる材料およびその方法、具体的には優れた半田耐熱性と低粗度の表面に強い密着性を示す無電解めっき層を形成できる樹脂フィルム及びその製造方法、樹脂フィルムから得られる金属化樹脂フィルム及びプリント配線板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] [本発明の一実施形態の技術的思想]

本発明者らが鋭意検討した結果、上述した先行技術文献 1～3 に記載の技術には、以下に示すような改善の余地または問題点があることを見出した。

[0014] 例えば、特許文献 1 では、絶縁基材と銅箔との密着性を確保するために意図的に銅箔表面に凹凸が形成されている。そのため、特許文献 1 では、銅層厚みが通常銅箔の限界よりも薄いとはいえ、エッチング工程での回路形状に与える悪影響はあり、狭ピッチ化の限界があり、また伝送特性に与える悪影響がある。

[0015] また、特許文献 2 の技術では、ニッケル、クロム、バナジウム、チタン、モリブデン等の金属を物理蒸着法により基材表面に形成する。しかし、特許文献 2 の技術によると、回路形成の際に銅用のエッチング液でエッチングしただけでは、ニッケル、クロム、チタン等の金属を完全には除去できず、完全に除去する為に別のエッチング液を用いる必要があり、工程上煩雑であるという問題があった。

[0016] また、特許文献 3 は、低粗度の表面に無電解めっき層を形成できる樹脂フィルムについて開示されているものの、耐半田性などに改善の余地のあるものであった。

[0017] 本発明は、本発明は前記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、耐半田性および密着性に優れる、新規の樹脂フィルム及びその製造方法、並びに当該樹脂フィルムから得られる金属化樹脂フィルム及びプリント配線板を提供することである。本発明の一実施形態は、例えば、優れた半田耐熱性を示し、狭ピッチの回路形成に対応できる材料（樹脂フィルム）およびその

方法、具体的には優れた半田耐熱性を有し、かつ低粗度の表面に対する強い密着性を示す無電解めっき層を形成できる樹脂フィルム及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明の一実施形態は、当該樹脂フィルムから得られる金属化樹脂フィルム及びプリント配線板を提供することも目的とする。

[0018] 〔樹脂フィルム〕

本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムは、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、線膨張係数が $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が $30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

[0019] 本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムは、前記構成を有することにより、耐半田性および密着性に優れるという利点を有する。一例として、本明細書では、密着性はピール強度 (N/cm) により評価し、耐半田性は吸湿半田耐熱性で評価している。

[0020] ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層A（層Aと表すこともある）について説明する。

[0021] ＜ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物を含む層A（層A）＞

本発明の一実施形態の層Aはポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含むことを必須要件とする。また、当該構成にすることにより樹脂フィルムと無電解金属めっき層との密着性、特に加熱等行うことなく、無電解金属めっき層形成直後の状態での密着性を大きく改善することができる。密着性の発現メカニズムの考え方につき以下に記載する。

[0022] 無電解金属めっきのプロセスは複数の独立した薬液浴で構成されている。これら薬液浴は所定の条件（濃度、温度等）で管理されており、被めっき物の表面は浸漬、シャワーリング等の方法でこれら薬液と所定時間接触し、同表面は化学的な変化、場合により物理的な形状変化が生じる。これら薬液は種々の成分を含んでおり、pHも薬液種により様々であり、強アルカリ性、

強酸性を示す薬液もある。一方、本発明の一実施形態に必須のポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とはいずれもこれら薬液と相互作用があり、化学構造の変化および物理的な形状の変化を生じており、無電解金属めっきとの密着性改善に影響していると考えている。フュームド金属酸化物およびポリイミド樹脂は、共にアルカリ性環境で化学的に変化を受ける。例えば、フュームド金属酸化物は、アルカリ性環境で溶解し、イオン状金属酸化物を生成する。例えば、ポリイミド樹脂は、アルカリ性環境でイミド環の開裂反応によりイオン性を示すアミド酸基を生成する。これらイオン性化合物（イオン状金属酸化物およびイオン性を示すアミド酸基など）は無電解金属めっき浴中の金属イオンと反応し、「フュームド金属酸化物」－「金属（例えば銅）」－「ポリイミド樹脂」の3成分に由来する化合物がポリイミド樹脂と金属めっきとの界面に形成され得る。当該化合物が密着性に寄与しており、結果としてポリイミド樹脂と金属めっきとの密着性は高くなると考えている。

[0023] 一方、ポリイミド樹脂およびフュームド金属酸化物のアルカリ性環境での溶解速度は、それぞれ、ポリイミド樹脂の化学構造および凝集構造、並びに、フュームド金属酸化物の化学構造および比表面積等により影響されると考えられる。本発明の一実施形態のポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aをアルカリ性環境に晒した場合、ポリイミド樹脂およびフュームド金属酸化物それぞれの溶解速度に応じた溶解が起こる。本発明の一実施形態のA層はポリイミド樹脂相に埋没した状態でフュームド金属酸化物が存在する構造となっている。そのため、本発明の一実施形態の層Aをアルカリ性環境に晒した場合、ポリイミド樹脂およびフュームド金属酸化物それぞれのアルカリ性薬品に対する溶解速度に応じ、層Aの表面にフュームド金属酸化物の粒子径と同程度の微細な凹凸が生成され、結果として層Aの表面積が増加し得る。この層Aの表面積の増加も密着強度の改善に寄与しているものと考えている。

[0024] また、本発明の一実施形態に必須のフュームド金属酸化物は一次粒子が凝集した構造を有しており、ポリイミド樹脂相に埋没した状態で存在している

。また、本発明の一実施形態に必須のフュームド金属酸化物の、ある構造単位の一部は表面に露出および／または表面近傍に存在しており、その他の部分はバルク方向に存在していることで両者が強固に結着し、密着強度の改善に寄与しているものと考えている。つまり、(i) 前記「フュームド金属酸化物」－「金属（例えば銅）」－「ポリイミド樹脂」の3成分に由来する化合物が存在する界面の面積が増えること、および(ii) フュームド金属酸化物はポリイミド樹脂相に埋没し、強固に結着していること、が無電解金属めっきとの密着強度の増大に寄与しているものと考えている。なお、本発明は、密着性の発現メカニズムに関する上述した考え（推測）になんら限定されるものではない。

[0025] <層Aのポリイミド樹脂>

次に層Aに用いるポリイミド樹脂につき説明する。ポリイミド樹脂は化学骨格中にイミド基を含んでいることが特徴である。ポリイミド樹脂中の当該イミド基（官能基）がフュームド金属酸化物、および金属元素（例えば、銅元素）と相互作用し、無電解金属めっき層との密着性を向上すると考えている。従い、本発明の一実施形態の効果である密着性の発現の為には、ポリイミド樹脂がイミド基を含んでいることが必須要件である。一方で、本発明者らは、鋭意検討過程で、層Aに用いるポリイミド樹脂の線膨張係数が密着性に影響し、具体的には $30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上である場合に良好な密着性を示すことを独自に見出し、本発明の一実施形態に至っている。本明細書において、ポリイミド樹脂の線膨張係数は、層Aに用いるポリイミド樹脂をフィルム状にしたときの面方向の線膨張係数であり、ポリイミド分子鎖の層A内での面内配向の程度を反映したものである。ポリイミド樹脂の線膨張係数が小さいほどポリイミド分子鎖が面方向に配向していることを示し、逆に大きいほど厚み方向にもポリイミド分子鎖が配向していることを示している。

[0026] ポリイミド樹脂の線膨張係数は使用するモノマー種により制御することができることが知られている。ポリイミド樹脂の線膨張係数を小さくするためには、剛直な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くするこ

とが有効である。剛直な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることにより、フィルム状に加工（成型）した際に面方向にポリイミド分子鎖が配向し、更にその分子鎖が厚み方向に堆積した状態が形成される。

[0027] 上述したように、層Aのポリイミド樹脂の線膨張係数が小さすぎる場合、樹脂フィルムと無電解金属めっき層との密着性が低下するという知見を、本発明者らは独自に見出した。この理由は定かではないが、以下のように推測される。剛直な化学構造を有するモノマーを使用し、当該モノマーの組成比を高くしたモノマー混合物から得られるポリイミドをアルカリ性薬液に晒した場合、表面近傍のポリイミド分子はイミド環の開裂反応によりポリアミド酸に変性し、面方向に配向したポリアミド酸分子が厚み方向に堆積した状態が形成される。ポリアミド酸分子鎖同士の凝集力はポリイミド分子鎖同士の凝集力と比較し弱い。その為、前記ポリイミドをアルカリ性薬液に晒して得られるフィルムの表面に無電解金属めっき層（膜）を形成し、密着性を評価した場合、凝集力が弱いポリアミド酸分子鎖間で層状に破壊した界面で剥離し、結果としてフィルムとめっき層（膜）との密着強度は低くなる傾向がある、と推測される。なお、本発明は、かかる推測になんら限定されるものではない。

[0028] 逆に、ポリイミド樹脂の線膨張係数を大きくするためには、柔軟な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることが有効である。柔軟な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることにより、フィルム状に成型した際にポリイミド分子鎖は面方向に配向するだけでなく、厚み方向にも配向する、つまりランダム配向を示す傾向がある。

[0029] 上述したように、層Aのポリイミド樹脂の線膨張係数が大きい（例えば、 $30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上）場合、樹脂フィルムと無電解金属めっき層との密着性が増強するという知見を、本発明者らは独自に見出した。この理由は定かではないが、以下のように推測される。柔軟な化学構造を有するモノマーを使用し、当該モノマーの組成比を高くしたモノマー混合物から得られるポリイ

ミドをアルカリ性薬液に晒した場合、表面近傍のポリイミド分子はイミド環の開裂反応によりポリアミド酸に変性するが、厚み方向にも高分子鎖の共有結合が数多く存在しており、従い、分子鎖同士の凝集力が高い状態を保っている。それ故、前記ポリイミドをアルカリ性薬液に晒して得られるフィルムの表面に無電解金属めっき膜を形成し、密着性を評価した場合、上述のようにポリイミドの線膨張係数が小さく、面内分子配向が進んだポリイミドの場合のようにポリアミド酸分子鎖間で層状に剥離したりすることではなく、結果として無電解金属めっきとの密着強度は大きくなる傾向がある、と推測される。なお、本発明は、かかる推測になんら限定されるものではない。

[0030] 以上より、層Aに用いるポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂をアルカリ性薬液に晒してもポリイミド樹脂自身の凝集力を低下させないとの視点より、面内分子配向が進んだポリイミド樹脂よりも、ランダム配向した傾向のあるポリイミド樹脂、つまり等方的に分子配向している傾向があるポリイミド樹脂であることが好ましい。

[0031] ポリイミド樹脂に関して、面内分子配向の程度と線膨張係数との間には相関がある。ポリイミド樹脂に関して、高度に面内分子配向が進んだ状態、結果として面配向した高分子鎖間の剥離強度も弱くなる状態の場合、線膨張係数は30 ppm/°Cよりも小さくなる。層Aに用いるポリイミド樹脂には面方向だけではなく、厚み方向にも配向している、ランダム配向傾向があることが好ましく、これにより無電解金属めっきとの密着性も向上する。ポリイミド樹脂の線膨張係数は30 ppm/°C以上であることが好ましく、30 ppm/°Cよりも大きいことがより好ましく、35 ppm/°C以上であることがより好ましく、40 ppm/°C以上であると更に好ましく、45 ppm/°C以上であることがより更に好ましく、50 ppm/°C以上であることが特に好ましい。

[0032] 一方、層Aのポリイミド樹脂の線膨張係数が大きくなると、層Aと層Bとで構成される本発明の一実施形態の樹脂フィルム全体の線膨張係数も大きくなる傾向がある。本発明の一実施形態の樹脂フィルムをプリント配線板用に

使う場合、樹脂フィルム全体の線膨張係数が大きくなると、実装工程において求められる寸法精度も悪くなる傾向があり、好ましくない。また、本発明者らは、鋭意検討の過程において、ポリイミド樹脂の線膨張係数を100 ppm以下とすることで、驚くべきことに、半田耐熱など耐熱性に優れる傾向がある、換言すれば耐半田性に優れる傾向がある、という新規知見を独自に得た。

従い、層Aのポリイミド樹脂の線膨張係数は100 ppm/°C以下であることが好ましく、より好ましくは90 ppm/°C以下であり、より好ましくは80 ppm/°C以下であり、より好ましくは75 ppm/°C以下であり、更に好ましくは70 ppm/°C以下であり、より更に好ましくは65 ppm/°C以下であり、特に好ましくは60 ppm/°C以下である。

[0033] <層Aのポリイミド樹脂の耐熱性、ガラス転移温度および高温時弾性率>

層Aに用いるポリイミド樹脂の線膨張係数は30 ppm/°C以上であることが好ましく、30 ppm/°Cよりも大きいことがより好ましい。ポリイミド樹脂の、線膨張係数が大きくなると、ポリイミド樹脂が熱可塑性を示す傾向がある。熱可塑性樹脂はある温度に達すると軟化し、そのことを利用して加工ができる、例えば銅箔と熱圧着できる等の利点がある。本発明の一実施形態の目的である無電解金属めっきとの密着性の改善の視点からは熱可塑性は必須要件ではない。

[0034] 他方、本発明の一実施形態の樹脂フィルムをプリント配線板用を使うことを想定した場合、ポリイミド樹脂がその加工プロセス中の高温プロセスの温度、および部品実装される際の高温にも耐えることが好ましい。それ故、層Aに用いるポリイミド樹脂はガラス転移温度および高温での弾性率が高い方が好ましく、高すぎることに特段の不都合はない。以上の視点より、耐熱性の指標となるポリイミド樹脂のガラス転移温度はできるだけ高いことが好ましく、例えば好ましくは180°C以上であり、更に好ましくは230°C以上である。また、良好な半田耐熱性発現のためには層Aに用いるポリイミド樹脂は半田の融点近傍においても一定以上の弾性率を有していることが好まし

い。具体的に、層A中に含まれるポリイミド樹脂は300℃における貯蔵弾性率が $0.2 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましく、 $0.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であることがより好ましく、 $0.8 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であることが特に好ましい。

[0035] <層Aのポリイミド樹脂の溶解性>

層Aのポリイミド樹脂として有機溶媒に可溶な溶解性ポリイミドを用い本発明の一実施形態の樹脂フィルムを製造することは可能である。具体的には溶解性ポリイミドを有機溶媒に溶解し、得られた溶解液にさらにフュームド金属酸化物を分散させて得られた分散液を耐熱性樹脂フィルムである層Bに塗布し、次いで層Bを乾燥し、本発明の一実施形態の樹脂フィルムを得ることができる。しかし、本発明の一実施形態の樹脂フィルムをプリント配線板用を使う場合、プリント基板の製造工程および実装工程における有機溶剤が用いられる工程にて樹脂溶解等の不具合が起こらないように層Aで用いるポリイミド樹脂は非溶解性であることが好ましい。また、ポリイミド樹脂は、有機溶媒に溶解しない場合でも、有機溶媒によって膨潤しないことがより好ましい。一方、層Aのポリイミド樹脂と耐熱性樹脂フィルムである層Bとは強固に密着していることが信頼性の観点より好ましい。層Aのポリイミド樹脂と層Bとの密着性をあげるためには、層Aのポリイミド樹脂の前駆体（または前駆体を含む溶液）を層Bと接触させた後に、前記前駆体をイミド化することが好ましい。

[0036] 以上より、層Aに用いるポリイミド樹脂は溶解性でも非溶解性でも本発明の一実施形態を達成することが可能であるが、好ましくは非溶解性である。換言すると、層Aに含まれるポリイミド樹脂が非溶解性ポリイミド樹脂であることが好ましい。非溶解性のポリイミド樹脂の前駆体（または前駆体を含む溶液）を層Bと接触させた後に、前記前駆体をイミド化することで、非溶解性ポリイミド樹脂を含む層Aを備える本発明の一実施形態の樹脂フィルムを得ることができる。これにより溶媒に対する耐久性に優れ、かつ層Aと層Bとの密着性に優れる樹脂フィルムを得ることができ、好ましく実施される

。

[0037] ここでポリイミド樹脂の非溶解性について説明する。本明細書において、ポリイミド樹脂が非溶解性であるとは、ポリイミド樹脂が一般的に工業用途で使われる有機溶剤に対し溶解しないことを指している。具体的にはポリイミド樹脂が20℃～30℃の有機溶媒に10重量%以上溶解しないことが好ましく、5重量%以上溶解しないことが更に好ましい。有機溶媒の種類としてはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；トルエン、キシレン、クレゾール、ベンゼン等の芳香族系溶媒；ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒、を挙げることができるがこれらに限定されるわけではない。

[0038] <層Aのポリイミド樹脂の処方>

次に層Aに用いるポリイミド樹脂に用いるモノマー種、重合方法等につき説明する。

層Aに用いるポリイミド樹脂は線膨張係数が30ppm/℃以上、100ppm/℃以下であることを必須要件とする。ポリイミド樹脂は、それ以外にもガラス転移温度、高温時の貯蔵弾性率、有機溶剤に対する溶解性等の物性を適切に制御することが好ましい。これら物性を適切な範囲に制御する手段としては、使用する原料の選定が挙げられる。ポリイミド樹脂の原料モノマーとしては柔軟な骨格を有するモノマーと剛直な骨格を有するモノマーと、があり、これらを適宜選択し、更に配合比を調整することにより、所望の物性を実現することが可能となる。

[0039] 柔軟な骨格を有するジアミンとしては、4，4'-オキシジアニリン、3，3'-オキシジアニリン、3，4'-オキシジアニリン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2，2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)}

フェニル} スルホン、4, 4' -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、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 4' -ジアミノジフェニルプロパン、3, 3' -ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 4' -ジアミノベンゾフェノン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、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(3-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、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、2, 2-ビス[4-(3-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]プロパン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、などが挙げられる。

[0040] 一方、剛直な骨格を有するジアミンとしては、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、1, 2-ジアミノベンゼン、ベンジジン、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、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベン

ジジン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、などが挙げられる。

[0041] これらのうち、熱特性の制御ならびに工業的に入手しやすい点から、柔軟な骨格を有するジアミンとして、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2, 2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、ビス{4-(3-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、3, 3'-ジアミノベンゾフェノンおよび4, 4'-ジアミノベンゾフェノンからなる群から選択される1種以上が好ましく用いられ得る。特に、4, 4'-オキシジアニリン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンおよび2, 2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンからなる群から選択される1種以上が好ましく用いられ得る。剛直な骨格を有するジアミンとしては、比較的少量で高分子鎖を固くする効果を発現する点、および工業的に入手しやすい点から、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼンおよび2, 2'-ジメチルベンジジンからなる群から選択される1種以上が好ましく用いられ得る。特に、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)および2, 2'-ジメチルベンジジンの少なくとも一方が好ましく用いられ得る。これらのジアミンは一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して(組み合わせて)用いても良い。

[0042] 柔軟な骨格を有するテトラカルボン酸二無水物としては、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、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-オキシ

ジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)フタル酸無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、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)などが挙げられる。

[0043] 一方、剛直な骨格を有するテトラカルボン酸二無水物としては、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, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0044] これらのうち、熱特性の制御ならびに工業的に入手しやすい点から、柔軟な骨格を有するテトラカルボン酸二無水物として、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、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物および4, 4'-オキシジフタル酸無水物からなる群から選択される1種以上が好ましく用いられ得る。中でも、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物がより好ましく、本発明の好ましい一実施形態で所望される各種物性、即ち無電解めっき膜との密着性、高温時の弾性率、ガラス転移温度、ポリイミド樹脂の線膨張係数等をバランスよく発現させるために有効に用いることができる。

剛直な骨格を有するテトラカルボン酸二無水物としては、比較的少量で高分子鎖を固くする効果を発現する点、および工業的に入手しやすい点から、ピ

ロメリット酸二無水物が好ましく用いられ得る。これらのテトラカルボン酸二無水物は二種以上を混合して用いても良い。

[0045] 本発明の一実施形態における密着性と層Aポリイミド樹脂化学構造との関係については不明な点も多く、明確な説明は難しい。本発明者らの鋭意検討の過程で得られた経験的にはポリイミド樹脂のイミド環の分極を低減する酸二無水物類とジアミン類とを組み合わせる用いることが良好な密着性を示す傾向がある。具体的には酸二無水物として4, 4'-オキシジフタル酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一方と、ジアミンとして2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、の組み合わせが有効である。好ましいジアミンおよび酸二無水物の組合せは特に限定されるわけではない。ジアミンとして2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、4, 4'-オキシジアニリン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンおよび2, 2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンからなる群から選択される1種以上と、酸二無水物として4, 4'-オキシジフタル酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一方との組み合わせを選択し、更にヒュームド金属酸化物を適切な種類と配合量で組み合わせることが好ましい。当該構成(組み合わせ)により、本発明の一実施形態の無電解金属めっき層との密着性を向上することができ、特に無電解金属めっき層形成後の初期状態を大きく改善することができ、好ましい。尚、高温時の弾性率、ガラス転移温度、線膨張係数等をバランスよく発現させるために、上述した好ましいジアミンおよび酸二無水物と共に、その他のジアミンおよび酸二無水物を併用することも好ましく実施可能である。

[0046] 層Aのポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、前記ジアミンと酸二無水物とを有機溶媒中で実質的に等モルまたは略等モルになるように混合し、これらを反応させることにより得られる。使用する有機溶媒は、ポリアミド酸を溶解できる溶媒であればいかなるものも用いることができる。前記有機溶媒としては、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N,

N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが好ましく、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN, N-ジメチルアセトアミドの少なくとも一方が特に好ましく用いられ得る。ポリアミド酸の固形分濃度は特に限定されず、5重量%~35重量%の範囲内であればポリイミドとした際に十分な機械強度を有するポリアミド酸が得られる。

[0047] 原料であるジアミンおよび酸二無水物の添加順序についても特に限定されない。原料であるジアミンおよび酸二無水物の化学構造だけでなく、これらの添加順序を制御することによっても、得られるポリイミドの特性を制御することが可能である。

[0048] また、原料として1, 4-ジアミノベンゼンおよびピロメリット酸二無水物を用いる場合、両者が結合して得られるポリイミド構造はデスミア液に対する耐久性が低いため、1, 4-ジアミノベンゼンおよびピロメリット酸二無水物の添加順序を調整して両者が直接結合した構造を形成しないようにすることが好ましい。

[0049] 層Aは、樹脂成分として、上述したポリイミド樹脂以外の樹脂を含んでもよい。層Aに含まれる樹脂成分中のポリイミド樹脂の含有比率は、多いことが好ましい。例えば、層Aに含まれている樹脂成分100重量%中、ポリイミド樹脂が50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることが更に好ましく、95重量%以上であることがより特に好ましい。層Aに含まれている樹脂成分100重量%中、ポリイミド樹脂が100重量%であることが最も好ましく、換言すれば、層Aは、樹脂成分としてポリイミド樹脂のみを含むことが最も好ましい。

[0050] <フュームド金属酸化物>

本発明の一実施形態で用いるフュームド金属酸化物はシリカ、アルミナ、チタニア等を主成分とする金属酸化物である。本発明の一実施形態で用いるフュームド金属酸化物は、気相合成により得られる金属酸化物であることが

好ましい。気相合成により得られる場合、その製法上の特徴から、得られるフュームド金属酸化物は、一次粒子が凝集した構造体が構造単位となっているという特徴がある。換言すれば、フュームド金属酸化物は、一次粒子が凝集した構造体が構造単位となっている（例えば、ブドウの房のような凝集構造を有する）ことが好ましい。フュームド金属酸化物はポリイミド樹脂と混合され本発明の一実施形態の層Aを構成する。本発明者らの種々検討の結果、層Aは、（i）空隙が低い状態でフュームド金属酸化物の構造単位がポリイミド樹脂中に埋没しており、（i i）当該構造単位が層Aの表面および／または表面近傍からバルク方向にかけて存在し、かつ（i i i）当該構造単位が層A中に均等に存在および分散している状態、であることが好ましく、そのような状態が本発明の一実施形態の目的である密着性発現に有効であると考えている。尚、本発明の一実施形態で好適に用いられる凝集構造を有しているフュームド金属酸化物とは異なり、一次粒子が独立して存在する球状または不定形形状の金属酸化物粒子（例えば、コロイダルシリカ）の場合、フュームド金属酸化物と比較しポリイミド樹脂との結着力が弱くなる傾向があり好ましくない。

[0051] なお、層Aがポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む限り、層Aは、一次粒子が独立して存在する球状または不定形形状の金属酸化物粒子をさらに含んでもよい。層Aにおける、前記金属酸化物粒子の量は少ないほど好ましい。例えば、層Aにおいて、ポリイミド樹脂の前駆体100重量部に対し、前記金属酸化物粒子の配合部数が10重量部未満であることが好ましく、5重量部以下であることがより好ましく、1重量部以下であることがより好ましく、0.5重量部以下であることがさらに好ましく、0.1重量部以下であることが特に好ましい。

[0052] ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物との配合において、フュームド金属酸化物の配合比率を高くすると層A中の空隙率が上がる傾向がある。層A中の空隙率が高すぎない場合、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物との結着力が低下することが無く、層A自体の強度が良好となる傾向を示し、結

果として無電解金属めっきとの密着性が良好となる傾向、更には層Aと層Bとの密着性も良好となる傾向がある。そのため、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物と配合において、フュームド金属酸化物の配合比率は、高すぎないことが好ましい。ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物と配合において、逆にフュームド金属酸化物の配合比率が低くなると空隙率は低くなる傾向がある。層A中の空隙率が低すぎない場合、無電解金属めっきとの十分な密着性を発現し易くなり好ましい。これはフュームド金属酸化物の比率が低すぎないために、「フュームド金属酸化物」－「金属（例えば銅）」－「ポリイミド樹脂」の3成分に由来する化合物の生成量が充分量となることが理由と考えている。なお、本発明は、かかる推測に限定されるものではない。

[0053] 以上より、良好な密着性発現の為にはポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物との配合比率を適切な範囲に制御することが好ましい。一方、フュームド金属酸化物には一次粒子径、一次粒子が凝集した構造体の構造および表面処理種が異なる各種グレードがあり、これらも影響した適切な配合比率が存在すると考えている。

[0054] <フュームド金属酸化物の一次粒子径および比表面積>

無電解金属めっきプロセスの薬液により、表面近傍のフュームド金属酸化物は一部が溶解するが、溶解しても層Aの表面粗度が大きくなり過ぎないことが好ましい。その為に、フュームド金属酸化物の一次粒子径は小さいことが好ましく、具体的に、好ましくは5ナノメートル以上1,000ナノメートル以下、より好ましくは5ナノメートル以上100ナノメートル以下、更に好ましくは5ナノメートル以上50ナノメートル以下、更に好ましくは10ナノメートル以上20ナノメートル以下である。また、フュームド金属酸化物の比表面積も一次粒子径を表現する物性値であり、一次粒子径が大きいほど比表面積は小さくなる。フュームド金属酸化物の比表面積は30平方メートル／グラム以上400平方メートル／グラム以下であることが好ましく、より好ましくは100平方メートル／グラム以上250平方メートル／グラム以下である。

[0055] <フュームド金属酸化物の見掛比重>

フュームド金属酸化物は一次粒子径が凝集した構造体であり、フュームド金属酸化物の構造の状態を表す指標として見掛比重を用いることができる。フュームド金属酸化物の見掛比重が小さければ、フュームド金属酸化物の構造体は嵩張った構造を有しており、空隙が大きいことを表す。逆に、フュームド金属酸化物の見掛比重が大きければ、フュームド金属酸化物の構造体は嵩張りの程度が低い構造を有しており、空隙は小さいことを表す。

[0056] フュームド金属酸化物の一次粒子径が凝集した構造体が有する空隙をポリイミド樹脂成分で満たすことにより、空隙率の小さい層Aを作製することができる。フュームド金属酸化物の見掛比重が小さいほど、フュームド金属酸化物の構造体の空隙が多く、多くのポリイミド樹脂成分を使用することで当該空隙を満たすことが可能となる。フュームド金属酸化物の見掛比重が大きくなるほど、少量のポリイミド樹脂成分でもフュームド金属酸化物の構造体の空隙を満たすことが可能となる。逆に表現すると、ある一定量のポリイミド樹脂にフュームド金属酸化物を配合して空隙率の小さい層Aを作製するにあたり、(i) 見掛比重が小さいフュームド金属酸化物の場合、フュームド金属酸化物の配合量の上限は低くなり、逆に(ii) 見掛比重が大きいフュームド金属酸化物の場合、多くのフュームド金属酸化物を配合することができ、すなわちフュームド金属酸化物の配合量の上限は高くなる。先にも記載したがフュームド金属酸化物の配合量が多すぎない場合、層A中に過剰な空隙が発生する虞がない。その結果、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物との結着力が低下することが無く、層A自体の強度が良好となる傾向を示し、結果として無電解金属めっきとの密着性も良好となる傾向、および層Aと層Bとの密着性も良好となる傾向がある。そのため、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物と配合において、フュームド金属酸化物の配合比率は、高すぎないことが好ましい。逆にフュームド金属酸化物の比率が低すぎない場合、無電解金属めっきとの十分な密着性を発現し易い。つまり、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物と配合において、フュームド金属酸化物を

配合量の上限付近で配合することが、良好な密着性の発現に効果的である。

[0057] 空隙率の小さい層Aを作るための、ある一定量のポリイミド樹脂に対するフュームド金属酸化物の配合量の上限は、フュームド金属酸化物の見掛比重および表面処理種により変わる。つまり、フュームド金属酸化物の見掛比重および表面処理種に応じて、ある一定量のポリイミド樹脂に対するフュームド金属酸化物の配合量を調節することにより、密着性をさらに向上させることができる。本発明の一実施形態において、フュームド金属酸化物の見掛比重は20グラム／リットル以上250グラム／リットル以下であることが好ましく、20グラム／リットル以上220グラム／リットル以下であることがより好ましい。また、フュームド金属酸化物の見掛比重が大きいほど、フュームド金属酸化物の配合量の上限があがり、密着性もより改善される傾向がある。その為、フュームド金属酸化物の見掛比重が50グラム／リットルより大きく250グラム／リットル以下であることがより好ましく、60グラム／リットル以上250グラム／リットル以下であることがより好ましく、70グラム／リットル以上250グラム／リットル以下であることが更に好ましく、70グラム／リットル以上220グラム／リットル以下であることがより更に好ましい。尚、フュームド金属酸化物の見掛比重は、フュームド金属酸化物に対して機械的にせん断等の応力を加えることによるフュームド金属酸化物の構造改質により、変化させることも可能である。

[0058] フュームド金属酸化物に対し、各種表面処理が可能である。フュームド金属酸化物の表面状態としてシラノール（未処理）、ジメチルシリル、オクチルシリル、トリメチルシリル、ジメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン、アミノアルキルシリル、メタクリルシリル等があり、いずれも工業的に入手可能である。フュームド金属酸化物の表面処理種とポリイミド樹脂成分の極性とが近い場合、フュームド金属酸化物の配合量の上限は高くなる傾向がある。また、フュームド金属酸化物が表面未処理の場合、無電解金属めっきプロセス中のアルカリ性薬液との濡れ性が良すぎる為、フュームド金属酸化物の溶解量が多くなり、層Aの表面粗度が大きくなる傾向がある。それ故

、フュームド金属酸化物の表面は、適度な疎水性処理がなされているのが好ましい。尚、フュームド金属酸化物の見掛比重は $|S O 7 8 7 / X |$ により測定することが可能である。

[0059] <フュームド金属酸化物の具体例>

以下、本発明の一実施形態において好ましく使用可能なフュームド金属酸化物について具体例を示すが、これらに限らない。見掛比重を含む各種特性の要件を満たすフュームド金属酸化物が、本発明の一実施形態においてより好適に使用可能である。一次粒子径、比表面積、表面処理種、見掛比重および金属酸化物種の異なる各種グレードのフュームド金属酸化物を日本アエロジル社、旭化成ワッカーシリコン社およびキャボット社から入手可能であり、好ましく使用可能である。以下日本アエロジル社製品のフュームド金属酸化物を例として具体的に説明する。見掛比重以外は略同等であるアエロジルR 9 7 2、R 9 7 2 C F、R 9 7 2 Vなどを好ましく使用可能であり、この中で見掛比重の高いR 9 7 2（50グラム／リットル）をより好ましく使用可能である。同様に、見掛比重以外は同等であるアエロジルR 9 7 4、R 9 2 0 0、V P R S 9 2 0などを好ましく使用可能であり、この中で見掛比重の高いアエロジルR 9 2 0 0（200グラム／リットル）およびアエロジルV P R S 9 2 0（80グラム／リットル以上120グラム／リットル以下）をより好ましく使用可能である。また、これら以外にも本発明の一実施形態の好ましい物性の一つである見掛比重が比較的低く、70グラム／リットル以下の日本アエロジル社製フュームド金属酸化物として、アエロジルN X 1 3 0、R Y 2 0 0 S、R 9 7 6、N A X 5 0、N X 9 0 G、N X 9 0 S、R X 2 0 0、R X 3 0 0、R 8 1 2、R 8 1 2 S等を好ましく使用可能である。また、見掛比重が比較的高く、70グラム／リットル以上の日本アエロジル社製フュームド金属酸化物として、アエロジル200V、A E R O I D E T i O 2 P 9 0、A E R O I D E T i O 2 N K T 9 0、O X 5 0、R Y 5 0、R Y 5 1、A E R O I D E T i O 2 P 2 5、R 8 2 0 0、R M 5 0、R X 5 0、A E R O I D E T i O 2 T 8 0 5、R 7 2 0

0等も好ましく使用可能である。尚、アエロジルVP RS920は、2021年11月以降、「アエロジルE9200」という名称で販売されている。

また、「アエロジル」または「AEROSIL」は、エボニック オペレーションズ ゲーエムベーハーの登録商標である。また、フュームド金属酸化物としては、気相合成で合成されたものであり、それにより一次粒子径が凝集した構造体を有するフュームド金属酸化物が、好ましく使用可能である。

[0060] これらのフュームド金属酸化物の中でも、アエロジルR972、972V、NX130、R9200、VP RS920、R974、R976、R8200等のフュームドシリカが、アルカリ性環境での溶解により形成される層Aの表面形状が良好で、表面粗度も適切な範囲となる点で好ましい。

[0061] <フュームド金属酸化物の配合部数>

ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、該ポリイミド樹脂の前駆体とフュームド金属酸化物との混合物(例えば、後述するフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液)のイミド化物であることが好ましい。具体的には、フュームド金属酸化物を層Aを構成するポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸溶液と混合し、(a)得られた混合物を層Bの耐熱性フィルムに塗布し、層Bを乾燥し、当該混合物をイミド化する、(b)得られた混合物を層Bの前駆体フィルムに塗布し、当該フィルムを乾燥し、当該混合物をイミド化する、または(c)得られた混合物を層Bの樹脂前駆体溶液または層Bの樹脂溶液等と共押出しし、得られた押出物を乾燥し、当該混合物をイミド化する、等の方法で本発明の一実施形態の樹脂フィルムを得ることができる。

[0062] 層Aのポリイミド樹脂の前駆体100重量部に対し、フュームド金属酸化物の配合部数が10重量部以上130重量部以下であることが好ましい。上述の通り、層Aのポリイミド前駆体(ポリイミド樹脂)に対するフュームド金属酸化物の好ましい配合部数はフュームド金属酸化物の見掛比重によりある程度調整できるが、フュームド金属酸化物の表面処理の影響等もあり、明

確なことは言えない。ここでは指標として、フュームド金属酸化物の好ましい配合部数につき記載する。

- [0063] フュームド金属酸化物の見掛比重が20グラム／リットル以上70グラム／リットル以下の場合のフュームド金属酸化物の配合部数（対ポリイミド（前駆体）樹脂固形分）は、ポリイミド樹脂の前駆体100重量部に対し、15重量部以上80重量部以下が好ましく、より好ましくは20重量部以上60重量部以下である。

フュームド金属酸化物の見掛比重が70グラム／リットル以上250グラム／リットル以下の場合のフュームド金属酸化物の配合部数（対ポリイミド（前駆体）樹脂固形分100重量部）は10重量部以上130重量部以下が好ましく、より好ましくは15重量部以上120重量部以下、更に好ましくは20重量部以上100重量部以下である。

- [0064] 上述の通り、フュームド金属酸化物の見掛比重により好ましい配合部数は変わり、当該見掛比重が大きいフュームド金属酸化物であるほど、その配合量を多くすることが可能となり、好ましい配合量も多くなる傾向がある。ポリイミド樹脂の前駆体100重量部に対しフュームド金属酸化物を上述の範囲で配合することにより、密着強度をより良好に発現させることが可能となり、特に無電解めっき膜形成後の初期状態においてより強固に密着させることが可能となる。尚、一次粒子径、比表面積、表面処理種、見掛比重、金属酸化物種等の異なる複数種類のフュームド金属酸化物を混合して（組み合わせ）用いることも可能である。

- [0065] <フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液>

本発明の一実施形態の層Aを得るためには層Aのポリイミド樹脂の前駆体溶液とフュームド金属酸化物とを混合および分散し、フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液（以下、層A分散液と称する場合も有る。）を得ることが好ましい。当該層A分散液をイミド化することにより、層Aを得ることができる。換言すれば、層Aは、ポリイミド樹脂の前駆体と前記フュームド金属酸化物との混合物のイミド化物であることが好ましい。当該構成による

と、層Aと層Bとの密着性が高くなるという利点を有する。

以下、層A分散液を得る手順につき具体的に記載するが本発明の一実施形態はこれに限定されない。

[0066] (1) フュームド金属酸化物に有機溶媒を添加し、フュームド金属酸化物を有機溶媒中で一次粒子が凝集した構造体の構造単位まで分散させる。分散の方法はディスパー、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ビーズミル、自転公転ミキサー、ロール、ニーダー、高圧分散機、超音波、レゾルバ等が挙げられる。尚、本発明の一実施形態の効果が得られる限り、フュームド金属酸化物を有機溶媒中で前記構造単位まで分散しなくても構わない。尚、フュームド金属酸化物を前記構造単位まで分散できている場合、層A中でフュームド金属酸化物が固まって存在することがなくなり、その場合、層Aの表面粗度が小さく、本発明の一実施形態の狙いである微細配線形成性に有利となり好ましい。また、フュームド金属酸化物の構造単位をさらに小さくする条件で分散および粉碎することも可能である。有機溶媒はポリアミド酸の重合に用いる溶媒などを用いることができアミド系溶媒すなわちN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが好ましく用いられ得るが、これに限定されない。

[0067] (2) 前記(1)で得た液と層Aのポリイミド樹脂の前駆体溶液とを所望の配合比率で混合および攪拌し、層A分散液を得る。前記(1)の段階で既にフュームド金属酸化物が有機溶媒中に分散していれば、前記(1)で得た液と前記前駆体溶液とを混合した後、攪拌等の方法で層A分散液を得ることができる。あるいは単に攪拌だけでなく、前記(1)で記載した各種分散方法を用いることで層A分散液を得ることも可能である。

[0068] 最終的に得られる層A分散液の濃度は特に限定されるものではないが、次のプロセスに適した濃度および粘度にすることが好ましい。層A分散液の濃度および粘度の調整の為に適宜有機溶媒を用いることが可能である。また、層Bとの密着性付与目的のアミン類、ポリアミド酸をイミド化反応させるための脱水剤、触媒等を層A分散液等にさらに添加しても構わない。

[0069] また、層A分散液には、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。

[0070] また、得られる樹脂層全体としての特性を損なわない範囲で、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどの熱可塑性樹脂を使用しても良い。これら樹脂の添加方法としては、溶剤に可溶のものであれば前記ポリアミド酸に添加する方法が挙げられる。ポリイミドも可溶性のものであるなら、ポリイミド溶液に添加しても良い。以上の手順により層A分散液を得ることができる。

[0071] <層B>

本発明の一実施形態の耐熱性樹脂フィルムであるB層はその片面または両面に層Aが形成されている。本発明の一実施形態の樹脂フィルムをプリント配線板用途に用いる場合の寸法安定性の視点より、層Bの線膨張係数は $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。層Bの樹脂組成は特に限定されるものではないが液晶ポリマーフィルム、強化繊維を含む樹脂フィルム、無機フィラーを含む樹脂フィルムおよびポリイミド等が好ましい。層Bは、耐熱性、屈曲性、耐熱性等の観点より、ポリイミドを含む（または、ポリイミドからなる）フィルムであることがより好ましく、非熱可塑性ポリイミドを含む（または、非熱可塑性ポリイミドからなる）フィルムであることがさらに好ましい。

[0072] ポリイミド樹脂フィルムの線膨張係数は使用するモノマー種により制御することができることが知られている。ポリイミド樹脂フィルムの線膨張係数を小さくするためには、剛直な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることが有効である。剛直な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることにより、フィルム状に成型（加工）した際に面方向にポリイミド分子鎖が配向し、さらに厚み方向に分子鎖が堆積した状

態が形成され得る。逆に、ポリイミド樹脂フィルムの線膨張係数を大きくするためには、柔軟な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることが有効である。柔軟な化学構造を有するモノマーを使用し、その組成比を高くすることにより、フィルム状に成型した際にポリイミド分子鎖は面方向に配向するだけでなく、厚み方向にも配向する、つまりランダム配向を示す傾向がある。層Bに非熱可塑性ポリイミドフィルムを用いる場合、非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造に使用するジアミンについては特に限定されるものではないが、最終的に得られるポリイミドフィルムの線膨張係数を20 ppm/°C以下にする必要がある。そのため、非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造において、酸二無水物の構造に合わせて剛直構造のジアミンと柔軟構造のジアミンとを適切に組み合わせて使用することが好ましい。

[0073] 非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造に好適に用いられる、剛直構造を有するジアミンは例えば、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリドなどが挙げられる。

[0074] 非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造に好適に用いられる、柔軟構造を有するジアミンは例えば、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、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、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられる。非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造において、層Aのポリイミド樹脂を説明した際に列挙したジアミン類を適宜用いることも可能である。

[0075] 層Bに非熱可塑性ポリイミドフィルムを用いる場合、非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造に使用する酸二無水物についても特に限定されるものではないが、最終的に得られるポリイミドの線膨張係数が20 ppm/°C以下にする必要がある。そのため、非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造において

、ジアミンの構造に合わせて剛直構造の酸二無水物と柔軟構造の酸二無水物とを適切に組み合わせて使用することが好ましい。非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造に好適に用いられる、具体的な剛直構造を有する酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物などが挙げられる。非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造に好適に用いられる、柔軟構造を有する酸二無水物は3, 3', 4, 4'-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などが挙げられる。非熱可塑性ポリイミドフィルムの製造において、層Aのポリイミド樹脂を説明した際に列挙した酸二無水物類を適宜用いることも可能である。

[0076] ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、前記ジアミンと酸二無水物とを有機溶媒中で実質的に等モルまたは略等モルになるように混合し、これらを反応させることにより得られる。使用する有機溶媒は、ポリアミド酸を溶解できる溶媒であればいかなるものも用いることができる。前記有機溶媒としては、アミド系溶媒すなわちN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが好ましく、N, N-ジメチルホルムアミドおよびN, N-ジメチルアセトアミドの少なくとも一方が特に好ましく用いられ得る。ポリアミド酸の固形分濃度は特に限定されず、5重量%～35重量%の範囲内であればポリイミドとした際に十分な機械強度を有するポリアミド酸が得られる。

[0077] 原料であるジアミンおよび酸二無水物の添加順序についても特に限定されない。原料であるジアミンおよび酸二無水物の化学構造だけでなく、これらの添加順序を制御することによっても、得られるポリイミドの特性を制御することが可能である。

[0078] 前記ポリアミド酸には、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。

[0079] また、得られる樹脂層全体としての特性を損なわない範囲で、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどの熱可塑性樹脂を使用しても良い。これら樹脂の添加方法としては、溶剤に可溶のものであれば前記ポリアミド酸に添加する方法が挙げられる。ポリイミドも可溶性のポリイミドであるなら、ポリイミド溶液に添加しても良い。溶剤に不溶のポリイミドであれば、前記ポリアミド酸を先にイミド化した後、イミド化により得られたポリイミドと、さらに添加する溶剤に不溶のポリイミドとを、溶融混練で複合化する方法が挙げられる。但し、得られるフレキシブル金属張積層体の半田耐熱性および／または加熱収縮率などが悪化する可能性があるため、本発明の一実施形態では溶融性のあるポリイミドは使用しないことが望ましい。従って、ポリイミドと混合する樹脂は可溶性のものをを用いることが望ましい。

[0080] 本発明の一実施形態の層Bに好ましく用いられる非熱可塑性ポリイミドフィルムを得る方法は、以下の工程（i）～（iv）を含むことが好ましい。

[0081] （i）有機溶剤中で芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを反応させてポリアミド酸溶液を得る工程、

（ii）前記ポリアミド酸溶液を含む製膜ドープを支持体上に流延する工程、

（iii）支持体上で前記製膜ドープを加熱した後、支持体から得られたゲルフィルムを引き剥がす工程、

（iv）ゲルフィルムを更に加熱して、ゲルフィルム中に残ったポリアミド酸をイミド化し、かつ乾燥させる工程。

[0082] （ii）以降の工程の方法は、熱イミド化法と化学イミド化法とに大別される。熱イミド化法は、脱水閉環剤等を使用せず、ポリアミド酸溶液を製膜ドープとして支持体に流延、加熱だけでイミド化を進める方法である。一方の化学イミド化法は、ポリアミド酸溶液に、イミド化促進剤として脱水閉環剤及び触媒の少なくともいずれかを添加したものを製膜ドープとして使用し

、イミド化を促進する方法である。どちらの方法を用いても構わないが、化学イミド化法の方が生産性に優れる。

[0083] 脱水閉環剤としては、無水酢酸に代表される酸無水物が好適に用いられ得る。触媒としては、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、複素環式第三級アミン等の三級アミンが好適に用いられ得る。

[0084] 製膜ドープを流延する支持体としては、ガラス板、アルミ箔、エンドレスステンレスベルト、ステンレスドラム等が好適に用いられ得る。最終的に得られるフィルムの厚みおよび／または生産速度に応じて加熱条件を設定し、製膜ドープについて部分的にイミド化または乾燥のいずれか一方を行った後、支持体からイミド化物を剥離してポリアミド酸フィルム（以下、ゲルフィルムという）を得る。

[0085] 前記ゲルフィルムの端部を固定して硬化時の収縮を回避しながらゲルフィルムを乾燥し、ゲルフィルムから、水、残留溶媒、イミド化促進剤を除去する。そうして、ゲルフィルム中に残ったアミド酸を完全にイミド化して、ポリイミドを含有するフィルムが得られる。加熱条件については、最終的に得られるフィルムの厚みおよび／または生産速度に応じて適宜設定すれば良い。

[0086] また、本発明の一実施形態の層Bとして工業的に入手可能なポリイミドフィルムを使用することが好ましく使用可能である。市販されている層Bとして利用可能なポリイミドフィルムの例としては、例えば、「アピカル」（カネカ製）、「カプトン」（デュポン、東レ・デュポン製）、「ユーピレックス」（宇部興産製）などが挙げられる。

[0087] 本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムは、以下のような態様であってもよい：

層Aと層Bとを含み、

前記層Aは、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含み、

前記層Bは、線膨張係数が20ppm/°C以下の耐熱性樹脂フィルムを含むか、または当該耐熱樹脂フィルムであり、

前記層 A は、前記層 B の少なくとも一方の面に形成されており、
前記ポリイミド樹脂の線膨張係数は、 $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である、樹脂フィルム。

[0088] <層 A および層 B を含む樹脂フィルムの製法>

本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムの製造方法は、ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層 A が、線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムである層 B の少なくとも一方の面に形成されており、前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記ポリイミド樹脂と前記フュームド金属酸化物とを含む前記層 A が、前記ポリイミド樹脂の前駆体のポリアミド酸溶液と前記フュームド金属酸化物とを混合し、得られたフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液をイミド化することにより得られる。

[0089] 本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムの製造方法は、以下のような態様であってもよい：

樹脂フィルムの製造方法であって、
ポリイミド樹脂の前駆体のポリアミド酸溶液とフュームド金属酸化物とを混合する工程 1 と、
前記工程 1 で得られたフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液をイミド化する工程 2 と、を含み、
前記樹脂フィルムは、
前記層 A と前記層 B とを含み、
前記層 A は、前記ポリイミド樹脂と前記フュームド金属酸化物とを含み、
前記層 B は、線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムを含むか、または当該耐熱樹脂フィルムであり、
前記層 A は、前記層 B の少なくとも一方の面に形成されており、
前記ポリイミド樹脂の線膨張係数は、 $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である、樹脂フィルムの製造方法。

[0090] 工程 1 および工程 1 で得られるフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶

液については、前記＜フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液＞の項で説明した態様と同じであるので、当該記載を援用し、ここでは説明を省略する。前記＜フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液＞の項で説明した好ましい態様が、工程 1 および工程 1 で得られるフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液についても好ましい態様である。

[0091] 本発明の一実施形態の樹脂フィルムは層 A と層 B とを含む。また、本発明の一実施形態の樹脂フィルムは層 A と層 B とから構成される。本発明の一実施形態の層 B は線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下である耐熱性樹脂フィルムであることが必要である。層 B、すなわち前記耐熱性樹脂フィルムとしては、液晶ポリマーフィルム、強化繊維を含む樹脂フィルム、無機フィラーを含む樹脂フィルム、工業的に入手可能なポリイミドフィルム、および、前記 (i) ~ (iv) 工程を経て製造した非熱可塑性ポリイミドフィルム、等が挙げられる。これらの耐熱性樹脂フィルム（層 B）の表面に工程 1 で得られた層 A 分散液を塗工（塗布）し、層 A 分散液を乾燥し、かつイミド化させ本発明の一実施形態の樹脂フィルムを得ることが好ましく実施可能である。

[0092] または、前記 (ii) 工程において複数の流路を有する共押出しダイを使用して複層を有する本発明の一実施形態の樹脂フィルムを得ても良い。また、前記 (iii) 工程のゲルフィルムの表面に層 A 分散液を塗工し、ゲルフィルムおよび層 A の両者を同時に乾燥し、かつイミド化させ本発明の一実施形態の樹脂フィルムを得ても良い。いずれの場合も加熱条件は各種フィルム特性および／または無電解金属めっき層との密着性にも影響する場合がある。その為、適切な加熱温度および加熱時間を設定することが好ましい。また、層 A 分散液に含まれるポリアミド酸の化学構造、濃度、溶媒種および／または層 A の最終的な厚みに応じ、適切な加熱条件を設定することも好ましく、一概に好適な加熱条件を説明できない。例えば層 A の厚みが 10 ミクロン 以下を想定する。この場合、次の (1) ~ (3) を行い（ただし、(2) は必要に応じて行い）、層 A 分散液等をイミド化することが好ましい：(1) 比較的低めの加熱温度、即ち 100°C 以上 200°C 以下の加熱温度で 1 分間

以上5分間以下、層A分散液等を乾燥する；（2）続いて必要に応じ200℃以上300℃以下の温度で層A分散液等の加熱を行う；（3）最終的な加熱条件として300℃以上500℃以下の温度で1分間以上5分間以下、層A分散液等を加熱する。

[0093] 工程2のイミド化には、大きく2つの方法、熱イミド化法および化学イミド化法がある。フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液（層A分散液）のイミド化は、脱水閉環剤等を使用せず加熱だけでイミド化を進める方法である、熱イミド化法が採用されることが好ましい。

[0094] 層Aは無電解金属めっき層を密着する機能を有している。この層Aに対して銅箔をラミネートして銅張積層体を製造することを想定する。この場合、銅箔の粗化面の表面凹凸を噛みこむだけの接着層厚みを有することが好ましいが、本発明の一実施形態の層Aはその表面に無電解金属めっき層が析出することにより金属層を得る為、層Aの厚みは比較的薄くても本来の機能の無電解金属めっき層との密着性が発現し得る。工業的に安定的に層Aを形成するという視点から、層Aは、0.1ミクロン以上30ミクロン以下の厚みを有することが好ましく、1ミクロン以上10ミクロン以下の厚みを有することが更に好ましい。他方、本発明の一実施形態の樹脂フィルムがプリント配線板に使用される場合、線膨張係数を適切に設計することが好ましく、それにより無電解金属めっき層を含む導体層との複合体の温度環境変化による反りを制御することが可能となる。層Aの厚み、層A単独の線膨張係数、層Bの厚み、層B単独の線膨張係数等のパラメータを考慮することにより本発明の一実施形態の樹脂フィルムの線膨張係数を制御可能である。前記パラメータを考慮することにより、例えば導体層である銅の線膨張係数と、本発明の一実施形態の樹脂フィルムの線膨張係数と、を一致させることが好ましく実施可能である。

[0095] <無電解金属めっき>

本発明の一実施形態の樹脂フィルムの層Aの表面には無電解金属めっき層を形成できる。前記層Aの表面に無電解金属めっき層を形成することにより

、金属化樹脂フィルムを得ることができる。前記層Aの表面に無電解金属めっき層が形成されている金属化樹脂フィルムもまた、本発明の一実施形態である。無電解金属めっきにより得られる無電解金属めっき層（膜）は一般の銅箔と比較して厚みを薄くすることができる。前記無電解金属めっき層の厚さは、好ましくは0.01ミクロン～10.00ミクロン、より好ましくは0.10ミクロン～2.00ミクロン、更に好ましくは、0.20ミクロン～1.00ミクロンである。

[0096] 本発明の一実施形態の無電解金属めっきは化学反応を利用した還元型の無電解めっきを好ましく適用可能である。無電解金属めっきの金属種は銅、ニッケル、金、銀等を挙げる事ができ、いずれも本発明の一実施形態に適用可能である。これらの内、無電解銅めっきおよび無電解ニッケルめっきが好ましく、中でも無電解銅めっきはプリント配線板のスルーホールおよびヴィアの壁面の絶縁樹脂表面を導電化するプロセスとして広く一般に使用されている実績があり、最も好ましく使用可能である。換言すれば、本発明の一実施形態の無電解金属めっきが無電解銅めっきであることが好ましい。プリント配線板用に広く使用される無電解銅めっきプロセスはめっき薬液メーカー各社の薬液プロセスを利用することができる。また、無電解銅めっきの前にデスミア処理を行うことも一般に行われる。デスミア処理は本来、スルーホール形成工程、およびレーザーヴィア形成工程で生じた銅の表面に生じたスミアを除去する目的で行われる。デスミア処理は、本発明の一実施形態の樹脂フィルムの表面にも化学的な変化を与え、好ましく使用可能である。デスミアプロセスおよび無電解銅めっきプロセスは、それぞれ、複数の薬液で被めっき物を順に処理して行われる。例えばデスミアプロセスは、膨潤を担う薬液、エッチングを担う薬液、および還元を担う薬液で構成される。また無電解銅めっきプロセスは、クリーニングおよびコンディショナーを担う薬液、ソフトエッチングを担う薬液、プレディップを担う薬液、触媒付与を担う薬液、活性化を担う薬液、および無電解銅めっきを担う薬液など、一連の各役割を担う各々の薬液で構成されている。これらの一連のプロセスとしてめっ

き薬液メーカー各社の薬液プロセスを利用することができる。例えば、アトテック社製の薬液、奥野製薬工業株式会社製アドカップパーIW、上村工業株式会社製スルカップPEA、ロームアンドハース電子材料株式会社製の薬液、メルテックス株式会社製の薬液等、各薬液およびプロセスを適用可能であり、適宜組み合わせることも可能である。これらの無電解銅めっきには微量のニッケル成分が添加されていることがあるが、本発明の一実施形態の効果を損なわない範囲でこれらの無電解金属めっき（無電解銅めっき）を使用可能である。尚、層Aに対して無電解めっきをする場合、層Aに対して直接無電解めっきを施してもよいし、前処理として層Aに対してアルカリ処理、デスミア処理等の前処理を施した後、前処理後の層Aに対して無電解めっきを施してもよい。アルカリ処理のアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カリウム水溶液など、を一例として挙げることもできる。

[0097] 本発明の一実施形態では、樹脂フィルムに対して無電解金属めっき層の形成処理（無電解金属めっき工程）のみを行って得られる金属化樹脂フィルムにおいて、樹脂フィルムと無電解金属めっきとの十分な密着性が発現することを狙いとしている。前記密着性が低い場合、その後の回路形成工程で回路が樹脂フィルム基材から剥離する等の問題が発生し得る。金属化樹脂フィルムにおける樹脂フィルムと無電解金属めっきとの密着性の改善の為に、無電解めっき工程の後に、例えば150℃以上の温度で金属化樹脂フィルムの加熱を行うことで当該密着性を向上させることが行われる場合がある。しかし、金属化樹脂フィルムの加熱を行う場合、（a）その工程の煩雑さがあり、また（b）加熱により生じる無電解金属めっき層の表面酸化が原因となりその後の工程での悪影響および不具合が生じたり、また（c）加熱しても十分な密着性改善効果が発現しない場合がある。本発明の一実施形態においては、金属化樹脂フィルムを高温加熱しない場合でも、良好な密着性を得ることができ、またプリント配線板として利用する場合の耐熱性も有する。換言すれば、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムが密着性に優れるとは、少な

くとも、樹脂フィルムの層Aの表面に無電解金属めっき層を形成して得られる金属化樹脂フィルムについて、当該金属化樹脂フィルムに対して150℃以上の加熱処理を行うことなく、当該金属化樹脂フィルムにおける無電解金属めっき層がピール強度に優れる（例えば、3 N/cm以上のピール強度を発現する）ことを意図する。本明細書において、樹脂フィルムの層Aの表面に無電解金属めっき層を形成して得られる金属化樹脂フィルムであって、かつ当該金属化樹脂フィルムに対して150℃以上の加熱処理を行っていない金属化樹脂フィルムにおける、無電解金属めっき層のピール強度を「初期ピール強度」と称する場合も有る。本発明の一実施形態では、樹脂フィルムの層Aの表面に無電解金属めっき層を形成して得られる金属化樹脂フィルムについて、当該金属化樹脂フィルムに対して150℃以上の加熱処理を行うことなく、当該金属化樹脂フィルムにおける無電解金属めっき層が3 N/cm以上、より好ましくは5 N/cm以上のピール強度を発現することが好ましい。本発明の一実施形態では、前記金属化樹脂フィルムにおいて、前記無電解金属めっき層を形成した後、150℃以上の加熱処理を行うことなく、3 N/cm以上、より好ましくは5 N/cm以上のピール強度を発現することが好ましい。

[0098] また無電解金属めっきにより基材（樹脂フィルム）を導体化する場合、基材（樹脂フィルム）の裏面に回路パターンがない場合は良好な密着強度が発現したとしても、基材（樹脂フィルム）の裏面に回路パターンがある場合には十分な密着強度が発現しない場合もある。本発明の好ましい一実施形態においては、金属化樹脂フィルムを高温加熱しない場合でも、裏面の回路パターンの有無によらず良好な密着性を得ることができ、またプリント配線板として利用する場合の耐熱性も有する。換言すれば、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムは、必須ではないが、樹脂フィルムの層Aの両面に無電解金属めっき層を形成して得られる金属化樹脂フィルムについて、当該金属化樹脂フィルムに対して150℃以上の加熱処理を行うことなく、当該金属化樹脂フィルムにおける無電解金属めっき層がピール強度に優れる（例えば、3

N/cm以上のピール強度を発現する)ことが好ましい。本発明の一実施形態では、樹脂フィルムの層Aの両面に無電解金属めっき層を形成して得られる金属化樹脂フィルムについて、当該金属化樹脂フィルムに対して150℃以上の加熱処理を行うことなく、当該金属化樹脂フィルムにおける無電解金属めっき層が3N/cm以上、より好ましくは5N/cm以上のピール強度を発現することが好ましい。本発明の一実施形態では、前記金属化樹脂フィルムにおいて、両面に前記無電解金属めっき層を形成した後、150℃以上の加熱処理を行うことなく、3N/cm以上、より好ましくは5N/cm以上のピール強度を発現することが好ましい。

[0099] さらに、本発明の一実施形態においては、樹脂フィルムの層Aの表面に無電解金属めっき層を形成して得られる金属化樹脂フィルムについて、積極的な加熱は行わず、室温で乾燥させた場合でも十分な密着性を得ることができる。無電解金属めっき層の形成処理後に得られる金属化樹脂フィルムが水等の洗浄液に濡れている状態では次のプロセス、例えばドライフィルムレジストのラミネート工程において不具合が生じる場合も有る。そのため、無電解金属めっき層の形成処理により得られる金属化樹脂フィルムに対して、乾燥を目的とした加熱乾燥処理は好ましく実施可能である。前記加熱乾燥処理における加熱温度は、好ましくは150℃以下、より好ましくは150度未満、更に好ましくは100℃以下である。加熱乾燥処理における加熱時間は、30分以下が好ましく、更に好ましくは10分以下である。前記の範囲内の穏やかな条件で金属化樹脂フィルムを加熱乾燥することにより無電解金属めっきの酸化を実用上問題のないレベルに抑えることが可能となり、同時に良好な密着性も得ることができる。そのため、前記の範囲内の穏やかな条件での金属化樹脂フィルムの加熱乾燥処理が好ましく実施可能である。

[0100] プリント配線板製造における回路形成工程での回路パターン剥離を抑制する為には、樹脂フィルムに対して無電解金属めっき層の形成処理のみを行って得られる金属化樹脂フィルム(150℃以上の加熱処理を行っていない金属化樹脂フィルム)が、十分な密着性を有していることが好ましい。当該金

属化樹脂フィルムのピール強度（初期ピール強度）は 3 N/cm 以上が好ましく、 5 N/cm 以上がより好ましく、更に好ましくは 6 N/cm 以上、より更に好ましくは 7 N/cm 以上である。

[0101] <プリント配線板>

本発明の一実施形態に係る樹脂フィルム、または本発明の一実施形態に係る金属化樹脂フィルムを用いたプリント配線板もまた、本発明の一実施形態である。以下、本発明の一実施形態の樹脂フィルムを用いてプリント配線板を製造する方法につき説明する。本発明の一実施形態の樹脂フィルムは低粗度の層Aの表面に無電解金属めっき、特に汎用の無電解銅めっき薬液を用いて強固に密着した無電解銅めっき被膜（無電解銅めっき層）を形成された金属化樹脂フィルムとすることができる。本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムまたは金属化フィルムを利用することにより、サブトラクティブ法およびアディティブ法を問わず、またボタンめっき工法等の煩雑な工法を使うことなく、狭ピッチ回路形成が可能である。また、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムまたは金属化フィルムを利用することにより、狭ピッチかつ良好な回路形状を有し、優れた伝送特性を有し、かつ厚みの薄い導体層および回路を得ることができる。すなわち、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムまたは金属化フィルムを利用することにより、高屈曲性を有する、プリント配線板が製造可能であり、フレキシブルプリント配線板、多層フレキシブルプリント配線板、リジッドフレックス基板、チップオンフィルム基板等を製造可能である。

[0102] 本発明の一実施形態の樹脂フィルムの少なくとも片方の面に無電解金属めっき層を形成するプロセスと、公知の方法であるサブトラクティブ法およびアディティブ法による回路形成プロセス、多層化、ビルドアップ多層化等の技術と、を組み合わせることも可能である。多層化の場合、適当な接着剤および接着シートと組み合わせることが可能である。また、スルーホール形成およびブラインドヴィア形成と組み合わせることも可能である。例えば本発明の一実施形態の樹脂フィルムに対して、次の（１）～（３）の方法等を行

うことにより、先に記載した多様なプリント配線板を得ることが可能である；（１）先ずスルーホールを形成し、次いで無電解金属めっき層の形成処理を施すことにより、スルーホール壁面および樹脂フィルム表面に同時に無電解金属めっき層（膜）を形成する；次いで（２）公知の方法で回路形成する；さらに（３）公知の方法で多層化处理、保護膜形成処理、および表面処理などを行う。尚、狭ピッチ回路を形成をする為には本発明の一実施形態の樹脂フィルムの表面粗度は小さいことが好ましい。本発明の一実施形態において、無電解金属めっき層（膜）をエッチングにより除去することにより露出する樹脂フィルム（層Ａ）の表面粗度 R_a は２００ナノメートル以下であることが好ましく、１５０ナノメートル以下であることがより好ましく、更に好ましくは１００ナノメートル以下である。前記表面粗度は、ポリイミド前駆体に対するフュームド金属酸化物の添加部数、フュームド金属酸化物の種類（見掛け比重、表面処理など）、層Ａのポリイミド樹脂の化学構造、デスミア条件、無電解金属めっき層の形成処理の条件などを変更することにより、調節できる。

[0103] 本発明の一実施形態によって得られるプリント配線板は、本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムまたは金属化樹脂フィルムを用いることにより、GHz帯の電気信号を伝送することが可能となる。ここでいう、GHz帯の電気信号を伝送するとは、厚み１２ミクロンの信号線／厚み２５ミクロンの本発明の一実施形態に係る樹脂フィルム／厚み１２ミクロンのグラウンド層を順に有し、特性インピーダンスが５０Ωになるよう加工されたマイクロストリップライン伝送路をネットワークアナライザE5071C(Keysight Technologies)とGSG250プローブを用いて挿入損失S21パラメータを測定した場合に、１０GHzにおける伝送ロスが７dB／１００mmよりも小さく、かつ、２０GHzにおける伝送ロスが１１dB／１００mmよりも小さく、かつ３０GHzにおける伝送ロスが１４dB／１００mmよりも小さいことを意味する。ここで、厚み１２ミクロンの信号線とは、無電解金属めっき層および電解銅めっき層からなるトータル厚み１２

ミクロンの導体層からなる配線を意図する。また、厚み12ミクロンのグラウンド層とは、無電解金属めっき層と電解銅めっき層からなるトータル厚み12ミクロンの導体層からなるグラウンド層を意図する。また、(i)厚み12ミクロンの信号線／厚み25ミクロンの本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムを順に有するフィルム（積層体）、および(ii)厚み12ミクロンの信号線／厚み25ミクロンの本発明の一実施形態に係る樹脂フィルム／厚み12ミクロンのグラウンド層を順に有するフィルム（積層体）は、本発明の一実施形態に係る金属化樹脂フィルムともいえる。

[0104] [1] ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、線膨張係数が20ppm/°C以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、

前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が30ppm/°C以上、100ppm/°C以下であることを特徴とする樹脂フィルム。

[0105] [2] 前記フュームド金属酸化物の見掛比重が20グラム／リットル以上220グラム／リットル以下であることを特徴とする[1]に記載の樹脂フィルム。

[0106] [3] 前記フュームド金属酸化物の、前記ポリイミド樹脂の前駆体100重量部に対する配合部数が10重量部から130重量部であることを特徴とするであることを特徴とする[1]または[2]に記載の樹脂フィルム。

[0107] [4] 前記フュームド金属酸化物がフュームドシリカであることを特徴とする[1]から[3]のいずれか1つに記載の樹脂フィルム。

[0108] [5] 前記ポリイミド樹脂と前記フュームド金属酸化物とを含む層Aが該ポリイミド樹脂の前駆体と前記フュームド金属酸化物の混合物のイミド化物であることを特徴とする[1]から[4]のいずれか1つに記載の樹脂フィルム。

[0109] [6] 前記ポリイミド樹脂の300°Cにおける貯蔵弾性率が 1×10^8 Pa以上であることを特徴とする[1]から[5]のいずれか1つに記載の樹脂フィルム。

- [0110] [7] 前記ポリイミド樹脂が非溶解性ポリイミド樹脂であることを特徴とする[1]から[6]のいずれか1つに記載の樹脂フィルム。
- [0111] [8] 前記層Bがポリイミド樹脂を含むことを特徴とする[1]から[7]のいずれか1つに記載の樹脂フィルム。
- [0112] [9] [1]から[8]のいずれか1つに記載の樹脂フィルムの、前記層Aの表面に無電解金属めっき層が形成されている金属化樹脂フィルム。
- [0113] [10] 前記無電解金属めっきが無電解銅めっきであることを特徴とする[9]に記載の金属化樹脂フィルム。
- [0114] [11] 前記金属化樹脂フィルムの前記無電解金属めっき層をエッチングにより除去し、露出した前記樹脂フィルムの表面粗度 R_a が200ナノメートル以下であることを特徴とする[9]または[10]に記載の金属化樹脂フィルム。
- [0115] [12] 前記金属化樹脂フィルムにおいて、前記無電解金属めっき層を形成した後、150℃以上の加熱処理を行うことなく、5N/cm以上のピール強度を発現することを特徴とする[9]から[11]のいずれか1つに記載の金属化樹脂フィルム。
- [0116] [13] [1]から[8]のいずれか1つに記載の樹脂フィルムまたは、[9]から[12]のいずれか1つに記載の金属化樹脂フィルムを用いたプリント配線板。
- [0117] [14] GHz帯の電気信号を伝送することが可能な[13]に記載のプリント配線板。
- [0118] [15] ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、線膨張係数が20ppm/℃以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が30ppm/℃以上、100ppm/℃以下であり、前記ポリイミド樹脂と前記フュームド金属酸化物とを含む前記層Aが、前記ポリイミド樹脂の前駆体のポリアミド酸溶液と前記フュームド金属酸化物とを混合し、得られたフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液をイミド化することにより得られることを特徴

とする樹脂フィルムの製造方法。

[0119] 〔１６〕前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液を前記耐熱性樹脂フィルムからなる前記層Ｂに塗布し、前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液を乾燥し、かつイミド化することを特徴とする〔１５〕に記載の樹脂フィルムの製造方法。

[0120] 〔１７〕前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液を前記耐熱性樹脂フィルムからなる前記層Ｂの前駆体溶液と共押出し、前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液および前記前駆体溶液を乾燥し、かつイミド化することを特徴とする〔１５〕に記載の樹脂フィルムの製造方法。

実施例

[0121] 以下、実施例及び比較例に基づき、本発明の一実施形態について更に具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0122] ＜層Ａのポリイミド樹脂の単層フィルムの作製＞

合成例で得られたポリアミド酸溶液をアルミ箔に塗工し、当該ポリアミド酸溶液を１２０℃で３６０秒、２００℃で６０秒、３５０℃で２００秒、および４５０℃で３０秒、順次加熱し、イミド化を行った。次いでエッチング液を用いてアルミ箔の溶解および除去を行い、層Ａのポリイミド樹脂の単層フィルムを得た。当該単層フィルムを用い、線膨張係数、貯蔵弾性率、ガラス転移温度および溶解性の評価を行った。

[0123] ＜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を用いて行った。サンプルサイズは、幅３ｍｍおよび長さ１０ｍｍとした。サンプルに対して、荷重３ｇで、１０℃／分で１０℃から４００℃までサンプルの温度を一旦昇温させた後、サンプルの温度を１０℃まで冷却し、更に１０℃／分でサンプルの温度を昇温させて、２回目の昇温時の１００℃から２００℃までにおける熱膨張率から平均値として計算した。

[0124] ＜層Ａの貯蔵弾性率およびガラス転移温度の測定＞

前記＜層Ａのポリイミド樹脂の単層フィルムの作製＞の項で得られた単層

フィルムを試料（サンプル）として、セイコー電子（株）社製のDMS 6100を用いて貯蔵弾性率およびガラス転移温度の測定を行った。サンプルサイズは、幅9 mmおよび長さ50 mmとした。周波数は1、5および10 Hzで、昇温速度3℃/minで20℃から400℃までの温度範囲で測定し、300℃の貯蔵弾性率の値を読み取った。ガラス転移温度（以下、「T_g」という）は貯蔵弾性率の変曲点の値によりもとめた。

[0125] <溶解性>

前記<層Aのポリイミド樹脂の単層フィルムの作製>の項で得られた単層フィルムについて、以下の有機溶媒に対する溶解性を評価した。いずれか一つでも10重量%以上の濃度で溶解する有機溶媒があった場合、溶解性があり×（悪）とし、10重量%以上溶解しない場合は非溶解性であり○（良）とした。有機溶媒の温度は25℃とした。

有機溶媒種；メタノール、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン、N，N－ジメチルホルムアミド

<評価用両面銅張積層板の作製>

実施例ならびに比較例で得られた樹脂フィルムに対し、表1～3の条件（アトテック社）で樹脂フィルムにデスマア処理、無電解銅めっきおよび電解銅めっきを順次行い、評価用両面積層板を得た。電解銅めっき厚みは12ミクロンとした。

[表1]

(表1)
デスミア／無電解Cuめっき／電解Cuめっき条件

		配合処方		処理条件
Desmear	Swelling	Securiganth P Sweller	500ml/L	60℃×5min
	(rinse)	NaOH	3g/L	
	Etching	Compact CP Concentrate	600ml/L	80℃×5min
			40g/L	
	(rinse)			
	Reduction	Securiganth P500 Reduction Solution	100ml/L	40℃×5min
			50% H ₂ SO ₄	
	(rinse)			
Desmear後の処理	---	---	---	水滴拭き取り+ドライヤ乾燥 +1晩風乾

[表2]

(表2)
デスミア／無電解Cuめっき／電解Cuめっき条件

		配合処方	処理条件
無電解Cuめっき	Cleaning	Securiganth 902 Cleaner	60℃×4min
	(rinse)	NaOH	20g/L
	Soft-etching	NaPS	150g/L
		50% H ₂ SO ₄	35g/L
		Cu	<20g/L
	(rinse)		
	Pre-dip	Neoganth B Pre Dip	RT×1min
	Activation	Neoganth Activator 834	40ml/L
		(Pd)	200mg/L
		pH	11.3
	(rinse)		
	Reduction	Neoganth WA Reducer	6ml/L
		Reducer Accelerator 810 mod.	100ml/L
	(rinse)		
	Electroless Copper	Printoganth MV Basic TP1	140ml/L
		Printoganth MV Copper TP1	85ml/L
		Printoganth MV Moderator TP1	3ml/L
		Printoganth MV Stabilizer TP1	0.6ml/L
		Cu Reduction Solution	16ml/L
乾燥	(rinse)	NaOH	3g/L
			水滴拭き取り+ドライヤ乾燥 80℃×30min

[表3]

(表3)
デスミア／無電解Cuめっき／電解Cuめっき条件

			配合処方		処理条件
			メレテックス	PC-316	
硫酸銅めっき	Acid Dip	Electrolytic Cu			45℃×3min
	(rinse)				
			CuSO ₄ ·5H ₂ O	80g/L	23℃ 27.5min(2ASD)
			98% H ₂ SO ₄	200g/L	
			Cl ⁻	50mg/L	
			Leveller Cupracid TP1	20mL/L	
			Brightener Cupracid Universal	0.6mL/L	
乾燥	(rinse)				水滴拭き取り+ドライヤ乾燥 80℃×30min

<ピール強度>

本発明の一実施形態では、金属化樹脂フィルムにおける樹脂フィルムと無電解金属めっき層との密着に関し、

(a) 無電解金属めっき層の形成処理のみを行って得られる金属化樹脂フィルムにおいて、十分な密着性が発現すること、

(b) 金属化樹脂フィルムを高温で加熱処理することなく良好な密着性が発現すること、

(c) 金属化樹脂フィルムの裏面の回路パターンの有無によらず良好な密着性を得ること、および

(d) プリント配線板としての耐熱性を有すること、換言すれば金属化樹脂フィルムを高温で放置後にも良好な密着性を有すること、

を実現することができる。これにより、回路形成工程で回路が樹脂フィルム基材から剥離することによる、プリント配線板としての信頼性低下等の問題を回避することができる。以上を鑑み、密着性の評価のため、以下の手順でピール強度の測定を行った。

[0127] (ピール強度測定用サンプル作製)

実施例ならびに比較例で得られた樹脂フィルムから作製した金属化樹脂フィルム(両面銅張積層板)から、裏面に銅のないピール強度測定用サンプル、および裏面に銅のあるピール強度測定用サンプルを作製した。それぞれのピール強度測定用サンプルにつき初期ピール強度、高温加熱処理後ピール強度および耐熱ピール強度を測定した。

[0128] (形態1ー裏面銅なし)

両面銅張積層板の片方の面の銅層をエッチングにより全面除去し、残る片面の銅層に対しマスキングテープを用いたエッチング法で5mm幅の銅パターンを作製した。次に示す手順で初期ピール強度、高温加熱処理後ピール強度および耐熱ピール強度を測定した。

[0129] 「初期ピール強度ー裏面銅なし」；パターンエッチング後、両面銅張積層板の水滴を拭き取り、マスキングテープを除去した後、直ちにピール強度を測定した。乾燥も高温の加熱もしない状態、つまり無電解めっき層の形成処理のみを行った直後の両面銅張積層板の密着性を評価した。

[0130] 「高温加熱処理後ピール強度ー裏面銅なし」；パターンエッチング後、両面銅張積層板の水滴を拭き取り、マスキングテープを除去し、50℃×10分の乾燥を行った。次いで、両面銅張積層板を180℃×15分の耐熱性試

験環境に投入した後、ピール強度を測定した。密着性に対する高温処理の効果確認の為に実施した。

[0131] 「耐熱ピール強度－裏面銅なし」；パターンエッチング後、両面銅張積層板の水滴を拭き取り、マスキングテープを除去し、50℃×10分の乾燥を行った。次いで、両面銅張積層板を150℃×168時間の耐熱性試験環境に投入した後、ピール強度を測定した。耐熱性の評価の為に実施した。

[0132] （形態2－裏銅あり）

両面銅張積層板の片方の面の銅層に対しマスキングテープを用いたエッチング法で5mm幅の銅パターンを作製し、その裏面には全面に銅層がある状態の評価用パターンを作製した。次に示す手順で初期ピール強度、高温加熱処理後ピール強度および耐熱ピール強度を測定した。

[0133] 「初期ピール強度－裏面銅あり」；パターンエッチング後、両面銅張積層板の水滴を拭き取り、マスキングテープを除去した後、直ちにピール強度を測定した。乾燥も高温の加熱もしない状態、つまり無電解めっき層の形成処理のみを行った直後の両面銅張積層板の密着性の評価として実施した。

[0134] 「高温加熱処理後ピール強度－裏面銅あり」；パターンエッチング後、両面銅張積層板の水滴を拭き取り、マスキングテープを除去し、50℃×10分の乾燥を行った。次いで、両面銅張積層板を180℃×15分の耐熱性試験環境に投入した後、ピール強度を測定した。密着性に対する高温処理の効果確認の為に実施した。

[0135] 「耐熱ピール強度－裏面銅あり」；パターンエッチング後、両面銅張積層板の水滴を拭き取り、マスキングテープを除去し、50℃×10分の乾燥を行った。次いで、両面銅張積層板を150℃×168時間の耐熱性試験環境に投入した後、ピール強度を測定した。耐熱性の評価の為に実施した。

[0136] （ピール強度測定）

一つの両面銅張積層板に対し、前記6種類のピール強度測定を行った。ピール強度はクロスヘッドスピード50mm/分および剥離角度180°で剥離し、その荷重を測定した。

[0137] <吸湿半田耐熱性>

実施例ならびに比較例で得られた評価用両面銅張積層板について、3.5 cm角に切り出した。次いで、3.5 cm角の評価用両面銅張積層板について、片面（便宜的にA面とする）は2.5 cm角の銅箔層がサンプル中央に残るように、反対面（便宜的にB面とする）は銅箔層が全面に残るように、エッチング処理で余分な銅箔層を除去してサンプルを15個作製した。得られたサンプルを40℃、90% R. H. の加湿条件下で、96時間放置し、吸湿処理を行った。吸湿処理後、サンプルを5つずつ、260℃又は280℃又は300℃の半田浴に10秒間浸漬させた。つまり、一つの温度条件でサンプル5つを用いた。半田浸漬後のサンプルについて、B面の銅箔層をエッチングにより完全に除去し、銅箔が重なっていた部分の外観を観察した。外観に白化、膨れ、銅箔層の剥離のいずれかが確認された場合は外観に変化があると判定した。300℃の条件で5つのサンプル全てにおいて外観に変化が無い場合は○（良）、5つのサンプルのうちいずれか1つ以上において300℃の条件で外観に変化があるが、260℃では外観に変化が無い場合は△（合格）、5つのサンプルのうちいずれか1つ以上において260℃で外観に変化がある場合は×（悪）と評価した。

[0138] <表面粗度 R a >

実施例ならびに比較例で得られた評価用両面銅張積層板の銅層をエッチングにより、溶解除去した。露出した樹脂フィルムの表面粗度（R a）を走査型プローブ顕微鏡（SPM、Bruker AXS製 Dimension Icon）を用いて、JIS C 0601-2001に準拠して測定した。

[0139] （合成例1；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000 mlのガラス製フラスコにN，N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を322.3 gおよび1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、TPERと称することもある）を33.9 g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラ

スコ内に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAと称することもある）33.6gを添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.51gのBPDAを9.7gのDMFに溶解させた溶液（以下、BPDA溶液（1）と称することもある）を別途調製した。BPDA溶液（1）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000 poiseに達したところでBPDA溶液（1）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0140] （合成例2；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと称することもある）を321.4g、4, 4'-オキシジアニリン（以下、ODAと称することもある）を12.5gおよびTPERを18.3g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にBPDAを36.4g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.55gのBPDAを10.5gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、BPDA溶液（2）と称することもある）た。BPDA溶液（2）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000 poiseに達したところでBPDA溶液（2）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0141] （合成例3；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.8g、TPERを24.7gおよび2, 2'-ジメチルベンジジン（以下、m-TBと称することもある）を7.6g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にBPDAを35.0g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1

時間撹拌した。0.53 gのBPDAを10.1 gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、BPDA溶液（3）と称することもある）た。BPDA溶液（3）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の撹拌を行った。反応溶液の粘度が1000 poiseに達したところでBPDA溶液（3）の添加および反応溶液の撹拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0142] （合成例4；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000 mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.9 gおよびTPERを35.0 g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で撹拌しながら、フラスコ内にピロメリット酸二無水物（以下、PMDAと称することもある）を6.5 gおよびBPDAを25.9 g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間撹拌した。0.52 gのBPDAを10.0 gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、BPDA溶液（4）と称することもある）た。BPDA溶液（4）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の撹拌を行った。反応溶液の粘度が1000 poiseに達したところでBPDA溶液（4）の添加および反応溶液の撹拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0143] （合成例5；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000 mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.6 gおよびTPERを36.2 g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で撹拌しながら、フラスコ内にPMDAを13.5 gおよびBPDAを17.6 g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間撹拌した。0.54 gのBPDAを10.3 gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、BPDA溶液（5）と称することもある）た。BPDA溶液（5）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の撹拌を行った。反応溶液の粘度が1000 poiseに達したところでBPDA溶液（5）の添加および反応溶

液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0144] (合成例6；層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を320.4gおよびODAを27.5g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にBPDAを39.8g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.60gのBPDAを11.5gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、BPDA溶液（6）と称することもある）た。BPDA溶液（6）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでBPDA溶液（6）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0145] (合成例7；層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.6g、2,2'-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン（以下、BAPPと称することもある）を25.2gおよび1,4-ジアミノベンゼン（以下、p-PDAと称することもある）を6.6g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にBPDAを35.6g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.54gのBPDAを10.3gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、BPDA溶液（7）と称することもある）た。BPDA溶液（7）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでBPDA溶液（7）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0146] (合成例8；層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を319.0g、ODAを14.6gおよびp-PDAを7.9g、加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内に4,4'-オキシジフタル酸二無水物（以下、ODPAと称することもある）を44.7g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.68gのODPAを12.9gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、ODPA溶液（1）と称することもある）た。ODPA溶液（1）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでODPA溶液（1）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0147] （合成例9；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.1gおよびTPERを35.7g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にPMDAを13.3gおよびODPAを18.3g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.56gのODPAを10.8gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、ODPA溶液（2）と称することもある）た。ODPA溶液（2）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでODPA溶液（2）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0148] （合成例10；層Aのポリイミド前駆体の合成）

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.7g、ODAを12.2gおよび4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル（以下、4-APBPと称す

ることもある)を22.5g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にPMDAを8.0gおよびBPDAを24.6g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.54gのBPDAを10.2gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し(以下、BPDA溶液(8)と称することもある)た。BPDA溶液(8)を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでBPDA溶液(8)の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0149] (合成例11; 層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFともいう)を323.9gおよびBAPPを39.6g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にBPDAを39.6g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.42gのBPDAを8.0gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し(以下、BPDA溶液(9)と称することもある)た。BPDA溶液(9)を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでBPDA溶液(9)の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0150] (合成例12; 層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFともいう)を320.0gおよびODAを26.0g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内に3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下、BTDAと称することもある)を41.3g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.62gのBTDAを11.9gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し(以下、BTDA溶液(1)と称することもある)た

。B T D A 溶液（１）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が 1 0 0 0 p o i s s e に達したところで B T D A 溶液（１）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0151] （合成例 1 3 ; 層 A のポリイミド前駆体の合成）

容量 2 0 0 0 m l のガラス製フラスコに N , N - ジメチルホルムアミド（以下、DMF ともいう）を 3 1 8 . 8 g 、 O D A を 1 4 . 2 g および p - P D A を 7 . 7 g 加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内に B T D A を 4 5 . 3 g 添加し、フラスコ内の溶液を 2 5 ° C で 1 時間攪拌した。0 . 6 8 g の B T D A を 1 3 . 1 g の DMF に溶解させた溶液を別途調製し（以下、B T D A 溶液（２）と称することもある）た。B T D A 溶液（２）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が 1 0 0 0 p o i s s e に達したところで B T D A 溶液（２）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0152] （合成例 1 4 ; 層 A のポリイミド前駆体の合成）

容量 2 0 0 0 m l のガラス製フラスコに N , N - ジメチルホルムアミド（以下、DMF ともいう）を 1 1 . 7 g および O D A を 2 6 . 6 g 加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内に O D P A を 4 0 . 7 g 添加し、フラスコ内の溶液を 2 5 ° C で 1 時間攪拌した。0 . 6 1 g の O D P A を 1 1 . 7 g の DMF に溶解させた溶液を別途調製し（以下、O D P A 溶液（３）と称することもある）た。O D P A 溶液（３）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が 1 0 0 0 p o i s s e に達したところで O D P A 溶液（３）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0153] (合成例15；層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を322.0gおよびTPERを32.9g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にODPAを34.4g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.52gのODPAを9.9gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、ODPA溶液（4）と称することもある）た。ODPA溶液（4）を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでODPA溶液（4）の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0154] (合成例16；層Aのポリイミド前駆体の合成)

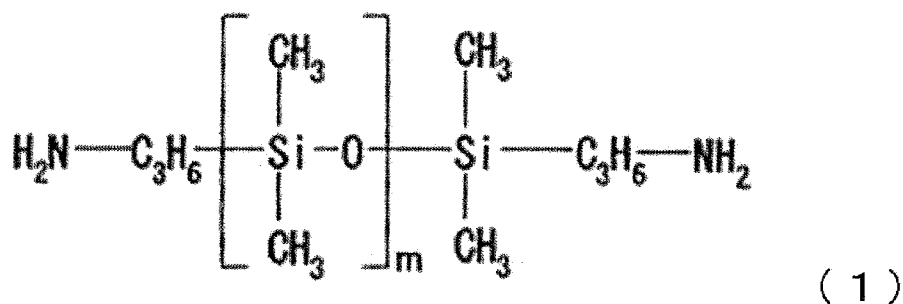
容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を321.3g、ODAを25.8gおよびp-PDAを4.6g、加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内にPMDAを36.9g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.56gのPMDAを10.6gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し（以下、PMDA溶液と称することもある）た。PMDA溶液を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでPMDA溶液の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。

[0155] (合成例17；層Aのポリイミド前駆体の合成)

容量2000mlのガラス製フラスコにN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を320.9g、ODAを10.4gおよび信越化学工業株式会社製KF-8010を18.7g加えた。次いで、フラスコ内の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌しながら、フラスコ内に4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス（無水フタル酸）（以下、BPA

DAと称することもある)を38.1g添加し、フラスコ内の溶液を25℃で1時間攪拌した。0.58gのBPADAを11.0gのDMFに溶解させた溶液を別途調製し(以下、BPADA溶液と称することもある)た。BPADA溶液を前記反応溶液に、粘度に注意しながら徐々に添加し、フラスコ内の反応溶液の攪拌を行った。反応溶液の粘度が1000poiseに達したところでBPADA溶液の添加および反応溶液の攪拌をやめた。かかる操作により、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。信越化学工業株式会社製KF-8010の化学構造式を一般式(1)に示す。

[0156] [化1]



(調合例1；層A用のフュームド金属酸化物の分散液)

日本アエロジル株式会社製アエロジルR9200を20gとDMF80gとを混合した。得られた混合物を、回転刃式ホモジナイザー(回転刃直径は20mm)にて回転数10,000rpmで5分間攪拌を行いフュームド金属酸化物の分散液を得た。

[0157] (調合例2；層A用のフュームド金属酸化物の分散液)

調合例1の日本アエロジル株式会社製アエロジルR9200を日本アエロジル株式会社製アエロジルR972に変えた以外は調合例1と同様の操作を行い、フュームド金属酸化物の分散液を得た。

[0158] (調合例3；層A用のフュームド金属酸化物の分散液)

調合例1の日本アエロジル株式会社製アエロジルR9200を日本アエロジル株式会社製アエロジルNX130に変えた以外は調合例1と同様の操作を行い、フュームド金属酸化物の分散液を得た。

[0159] (調合例4；層A用のフュームド金属酸化物の分散液)

調合例 1 の日本アエロジル株式会社製アエロジル R 9 2 0 0 を日本アエロジル株式会社製アエロジル V P R S 9 2 0 に変えた以外は調合例 1 と同様の操作を行い、フュームド金属酸化物の分散液を得た。

[0160] 調合例 1 ～ 4 で得られたフュームド金属酸化物の分散液中の、フュームド金属酸化物の濃度は、20 重量／重量％であった。

[0161] (調合例 5 ; 層 A 用のフュームド金属酸化物の分散液)

株式会社アドマテックス製アドマナノー粒子径 10 nm の分散液 (溶媒 DMF、濃度 30 重量／重量％) を 60 g に DMF 30 g を混合し、分散液を得た。

[0162] (調合例 6 ; 層 A 用のフュームド金属酸化物の分散液)

株式会社アドマテックス製アドマナノー粒子径 50 nm の分散液 (溶媒 DMF、濃度 20 重量／重量％) をそのまま分散液とした。

[0163] (実施例 1)

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液 40 g と調合例 1 の分散液 17 g とを混合し、得られた混合物に更に DMF 40 g およびルチジン 2 g を混合し、層 A 分散液を得た。当該層 A 分散液を非熱可塑性ポリイミドフィルム (アピカル F P、厚み 17 ミクロン、株式会社カネカ製) の片面に最終の片面の層 A の厚みが 4 ミクロンとなるように塗布し、120℃×2 分の条件で層 A 分散液の乾燥を行い、次いで残る面にも同様の手順で前記層 A 分散液を塗布および乾燥した。続いて、層 A 分散液が塗布された非熱可塑性ポリイミドフィルムを 450℃で 12 秒間加熱して層 A のポリアミド酸をイミド化させ、層 A (ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む) / 非熱可塑性ポリイミドフィルム / 層 A がこの順で積層してなる構成の樹脂フィルムを得た。尚、非熱可塑性ポリイミドフィルム (アピカル F P) は層 B に相当する。すなわち、実施例 1 において、層 B はポリイミド樹脂からなり、具体的に非熱可塑性ポリイミドフィルムのみから構成されている。また、当該アピカル F P の線膨張係数は 12 ppm/℃であった。

[0164] 前記樹脂フィルムに表 1 に示す条件でデスミア処理、無電解銅めっき、電

解銅めっきを行い、両面銅張積層板を得、ピール強度、吸湿半田耐熱性、表面粗度 R_a の評価を行った。組成および結果を表 4～表 7 に示す。

[0165] (実施例 2)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液を調合例 2 の分散液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4～表 7 に示す。

[0166] (実施例 3)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液を調合例 3 の分散液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4～表 7 に示す。

[0167] (実施例 4)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液を調合例 4 の分散液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4～表 7 に示す。

[0168] (比較例 1)

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液 40 g と DMF 40 g およびルチジン 2 g とを混合し、混合液を得た。実施例 1 で用いた層 A 分散液を前記混合液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。初期ピール強度は裏銅なし、裏銅ありの両者において十分な値を示さなかった。また、高温加熱処理後ピール強度は裏銅なしの場合は良好な密着性を示したが裏銅ありの場合は十分な値を示さず、裏銅の有無により密着性結果が異なった。組成および結果を表 4～表 7 に示す。

[0169] (実施例 5)

実施例 2 で用いた調合例 2 の分散液の分量を 3.4 g に変更した以外は実施例 2 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4～表 7 に示す。

[0170] (実施例 6)

実施例 2 で用いた調合例 2 の分散液の分量を 6.8 g に変更した以外は実施例 2 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0171] (実施例 7)

実施例 2 で用いた調合例 2 の分散液の分量を 10.2 g に変更した以外は実施例 2 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0172] (実施例 8)

実施例 2 で用いた調合例 2 の分散液の分量を 34 g に変更した以外は実施例 2 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0173] (実施例 9)

実施例 3 で用いた調合例 3 の分散液の分量を 3.4 g に変更した以外は実施例 3 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0174] (実施例 10)

実施例 3 で用いた調合例 3 の分散液の分量を 6.8 g に変更した以外は実施例 3 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0175] (実施例 11)

実施例 3 で用いた調合例 3 の分散液の分量を 10.2 g に変更した以外は実施例 3 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0176] (実施例 12)

実施例 3 で用いた調合例 3 の分散液の分量を 34 g に変更した以外は実施例 3 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0177] (実施例 13)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液の分量を 6.8 g に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0178] (実施例 14)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液の分量を 10.2 g に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0179] (実施例 15)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液の分量を 34 g に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0180] (実施例 16)

実施例 1 で用いた調合例 1 の分散液の分量を 51 g に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0181] (実施例 17)

実施例 4 で用いた調合例 4 の分散液の分量を 6.8 g に変更した以外は実施例 4 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0182] (実施例 18)

実施例 4 で用いた調合例 4 の分散液の分量を 10.2 g に変更した以外は実施例 4 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0183] (実施例 19)

実施例 4 で用いた調合例 4 の分散液の分量を 34 g に変更した以外は実施例 4 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0184] (実施例 20)

実施例 4 で用いた調合例 4 の分散液の分量を 51 g に変更した以外は実施例 4 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0185] (実施例 2 1)

実施例 1 の両面銅張積層板を作製する際の表 1 記載の加工条件の内、無電解銅めっき後の乾燥工程の条件を水滴拭き取りのみに変更し、また硫酸銅めっき後の乾燥工程を水滴拭き取りのみに変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。実施例 2 1 の金属化樹脂フィルム（両面銅張積層板）において、6 種類のピール強度は実施例 1 と同様に良好な値を示した。すなわち、無電解金属めっき層形成処理後に加熱することなく、金属めっき層が樹脂フィルムに良好に密着していた。

[0186] (実施例 2 2)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 2 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0187] (実施例 2 3)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 3 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0188] (実施例 2 4)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 4 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0189] (実施例 2 5)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 5 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0190] (実施例 26)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 6 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0191] (実施例 27)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 7 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0192] (実施例 28)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 8 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0193] (実施例 29)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 9 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0194] (実施例 30)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 10 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0195] (実施例 31)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 11 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。吸湿半田耐熱性評価は△であった。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0196] (実施例 32)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 12 のポリアミド

酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。吸湿半田耐熱性評価は△であった。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0197] (比較例 2)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 1 3 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。吸湿半田耐熱性評価は×であった。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0198] (実施例 3 3)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 1 4 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。吸湿半田耐熱性評価は△であった。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0199] (実施例 3 4)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 1 5 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。吸湿半田耐熱性評価は△であった。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0200] (比較例 3)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 1 6 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。また、吸湿半田耐熱性評価は×であった。組成および結果を表 4 ～表 7 に示す。

[0201] (比較例 4)

実施例 1 で用いた合成例 1 のポリアミド酸溶液を合成例 1 7 のポリアミド酸溶液に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、樹脂フィルム、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。層 A のポリイミド樹脂はシリコーン骨格を含んでおり、主鎖骨格中からシロキサン成分が揮発による電子機器の

接点障害、工程汚染の危険性がある。また層Aは線膨張係数が大きく、吸湿半田耐熱性評価は×であった。寸法安定性に劣り、有機溶剤にも溶解性があり、プリント配線板製造工程での有機溶媒に対する耐性も劣る。組成および結果を表4～表7に示す。

[0202] (比較例5)

合成例17のポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、120分、665Paで減圧加熱し、ポリイミド樹脂を得た。得られたポリイミド樹脂をジオキソランとトルエンの混合溶媒（混合比＝50重量％／50重量％）を溶解し、17重量％のポリイミド溶液を得た。別途、日本アエロジル株式会社製アエロジルR9200を20gと前記混合溶媒80gとを混合し、得られた混合物を回転刃式ホモジナイザー（回転刃直径は20mm）にて回転数10,000rpmで5分間攪拌を行いフュームド金属酸化物の分散液を得た。前記ポリイミド溶液40gと前記フュームド金属酸化物の分散液17gを混合し、フュームド金属酸化物分散ポリイミド溶液（以下、層A溶液とも称する。）を得た。当該層A溶液を非熱可塑性ポリイミドフィルム（アピカルFP、厚み17ミクロン、株式会社カネカ製）の片面に最終の片面の層Aの厚みが4ミクロンとなるように塗布し、60℃で5分、150℃で5分の条件で層A溶液の乾燥を行い、次いで残る面にも同様の手順で前記層A溶液を塗布および乾燥した。かかる操作により、層A／非熱可塑性ポリイミドフィルム／層Aなる構成の樹脂フィルムを得た。その後は実施例1と同様の操作を行い、両面銅張積層板を得、同様の評価を行った。層Aのポリイミド樹脂はシリコーン骨格を含んでおり、主鎖骨格中からシロキサン成分が揮発による電子機器の接点障害、工程汚染の危険性がある。また、吸湿半田耐熱性評価は×であった。また層Aは線膨張係数が大きく、寸法安定性に劣り、有機溶剤にも溶解性があり、プリント配線板製造工程での有機溶媒に対する耐性も劣る。組成および結果を表4～表7に示す。

[表4]

(表4)

	層Aのポリイミド樹脂					
	ポリイミド樹脂 の前駆体の合成	化学組成 (モノマー種、モル分率)	線膨張係数 /ppm/°C	溶解性 溶解性あり；× 非溶解性；○	Tg/°C	貯蔵弾性率 @300°C /GPa
実施例 1	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 2	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 3	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 4	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
比較例 1	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 5	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 6	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 7	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 8	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 9	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 10	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 11	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 12	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 13	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 14	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 15	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 16	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38
実施例 17	合成例 1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38

[表5]

(表5)

層Aのポリイミド樹脂									
	ポリイミド樹脂 の前駆体の合成	化学組成 (モノマー種、モル分率)	線膨張係数 /ppm/°C	溶解性 溶解性あり；× 非溶解性；○	Tg/°C	貯蔵弾性率 @300°C /GPa			
実施例 1 8	合成例1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38			
実施例 1 9	合成例1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38			
実施例 2 0	合成例1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38			
実施例 2 1	合成例1	BPDA100/ TPE-R100/	54	○	219	0.38			
実施例 2 2	合成例2	BPDA100/ TPE-R50/ ODA50/	53	○	236	0.47			
実施例 2 3	合成例3	BPDA100/ TPE-R70/ m-TB30/	43	○	238	1.17			
実施例 2 4	合成例4	PMDA25/ BPDA75/ TPE-R100/	44	○	238	0.53			
実施例 2 5	合成例5	PMDA50/ BPDA50/ TPE-R100/	39	○	249	0.63			
実施例 2 6	合成例6	BPDA100/ ODA100/	53	○	253	0.55			
実施例 2 7	合成例7	BPDA100/ BAPP50/p-PDA50	45	○	270	0.11			
実施例 2 8	合成例8	ODPA100/ ODA50/p-PDA50/	38	○	288	0.11			
実施例 2 9	合成例9	PMDA50/ODPA50/TPE-R100	46	○	229	0.26			
実施例 3 0	合成例10	PMDA30/ BPDA70/ 4-APBP50/ ODA50/	43	○	272	0.70			
実施例 3 1	合成例11	BPDA100/ BAPP100/	60	○	245	0.01			
実施例 3 2	合成例12	BTDA100/ ODA100/	35	○	276	0.01			
比較例 2	合成例13	BTDA100/ ODA50/p-PDA50/	20	○	301	0.11			
実施例 3 3	合成例14	ODPA100/ ODA100/	53	○	263	0.01			
実施例 3 4	合成例15	ODPA100/ TPE-R100/	61	○	210	<0.01			
比較例 3	合成例16	PMDA100/p-PDA25/ODA75	18	○	>300	>0.1			
比較例 4	合成例17	BPADA100/ ODA70/ KF8010-30/	113	×	200	<0.01			
比較例 5	合成例17	BPADA100/ ODA70/ KF8010-30/	113	×	200	<0.01			

[表6]

(表 6)

	層Aのヒュームド金属酸化物		
	種類	見掛比重/g/L	層A用のフュームド金属酸化物の分散液の調合例
実施例 1	R9200	200	調合例1
実施例 2	R972	50	調合例2
実施例 3	NX130	40	調合例3
実施例 4	VP RS920	80－120	調合例4
比較例 1	なし	---	---
実施例 5	R972	50	調合例2
実施例 6	R972	50	調合例2
実施例 7	R972	50	調合例2
実施例 8	R972	50	調合例2
実施例 9	NX130	40	調合例3
実施例 1 0	NX130	40	調合例3
実施例 1 1	NX130	40	調合例3
実施例 1 2	NX130	40	調合例3
実施例 1 3	R9200	200	調合例1
実施例 1 4	R9200	200	調合例1
実施例 1 5	R9200	200	調合例1
実施例 1 6	R9200	200	調合例1
実施例 1 7	VP RS920	80－120	調合例4

[表7]

(表 7)

	層Aのヒュームド金属酸化物		
	種類	見掛比重/g/L	層A用のフュームド金属酸化物の分散液の調合例
実施例 1 8	VP RS920	80 – 120	調合例4
実施例 1 9	VP RS920	80 – 120	調合例4
実施例 2 0	VP RS920	80 – 120	調合例4
実施例 2 1	R9200	200	調合例1
実施例 2 2	R9200	200	調合例1
実施例 2 3	R9200	200	調合例1
実施例 2 4	R9200	200	調合例1
実施例 2 5	R9200	200	調合例1
実施例 2 6	R9200	200	調合例1
実施例 2 7	R9200	200	調合例1
実施例 2 8	R9200	200	調合例1
実施例 2 9	R9200	200	調合例1
実施例 3 0	R9200	200	調合例1
実施例 3 1	R9200	200	調合例1
実施例 3 2	R9200	200	調合例1
比較例 2	R9200	200	調合例1
実施例 3 3	R9200	200	調合例1
実施例 3 4	R9200	200	調合例1
比較例 3	R9200	200	調合例1
比較例 4	R9200	200	調合例1
比較例 5	R9200	200	調合例1

[表8]

(表 8)

	層Aの製法		層B	その他
	フュームド金属酸化物の 添加部数 (層Aポリイミド樹脂前駆 体に対する添加部数)			
実施例 1	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 3	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 4	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
比較例 1	0	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 5	10	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 6	20	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 7	30	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 8	100	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 9	10	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 0	20	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 1	30	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 2	100	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 3	20	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 4	30	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 5	100	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 6	150	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 7	20	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃

[表9]

(表 9)

	層Aの製法		層B	その他
	フュード金属酸化物の 添加部数 (層Aポリイミド樹脂前駆 体に対する添加部数)			
実施例 1 8	30	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 1 9	100	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 0	150	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 1	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	水滴拭き取りのみ
実施例 2 2	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 3	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 4	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 5	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 6	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 7	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 8	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 2 9	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 3 0	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 3 1	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 3 2	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
比較例 2	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 3 3	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
実施例 3 4	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
比較例 3	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
比較例 4	50	層Aのポリイミド前駆 体を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃
比較例 5	50	層Aのポリイミド樹脂 を層Bに塗布	アピカルFP	表 2 記載条件、80℃

[表10]

(表10)

	ピール強度/N/cm						吸湿半田耐熱性	表面粗度Ra/nm
	初期 -裏銅なし	高温加熱 処理後 -裏銅なし	耐熱 -裏銅なし	初期 -裏銅あり	高温加熱 処理後 -裏銅あり	耐熱 -裏銅あり		
実施例 1	11	13	10	8	10	12	○	98
実施例 2	5	4	4	5	4	4	○	150
実施例 3	6	9	10	4	8	8	○	118
実施例 4	9	11	8	6	8	10	○	110
比較例 1	2	10	8	2	3	8	×	21
実施例 5	3	9	8	3	4	8	○	46
実施例 6	7	8	6	6	8	7	○	72
実施例 7	7	5	4	5	5	5	○	98
実施例 8	3	1	1	3	1	1	○	280
実施例 9	3	8	8	3	4	8	○	39
実施例 10	7	11	8	7	8	8	○	68
実施例 11	7	10	9	6	9	8	○	71
実施例 12	4	2	1	3	2	1	○	220
実施例 13	7	10	8	7	7	8	○	48
実施例 14	9	11	9	7	8	10	○	65
実施例 15	7	10	9	5	10	9	○	180
実施例 16	4	5	4	3	4	4	○	260
実施例 17	7	10	7	7	7	7	○	56

[表11]

(表 1 1)

	ピール強度/N/cm						吸湿半田耐熱性		表面粗度Ra/nm
	初期 -裏銅なし	高温加熱 処理後 -裏銅なし	耐熱 -裏銅なし	初期 -裏銅あり	高温加熱 処理後 -裏銅あり	耐熱 -裏銅あり	○ ; 300℃以上 △ ; 260以上300℃未満 × ; 260℃未満		
実施例 1 8	8	11	7	8	8	9	○	74	
実施例 1 9	6	10	8	7	7	6	○	190	
実施例 2 0	3	4	4	4	4	4	○	290	
実施例 2 1	11	12	10	9	10	11	○	95	
実施例 2 2	11	15	11	9	10	13	○	86	
実施例 2 3	9	12	10	7	10	11	○	110	
実施例 2 4	10	12	6	8	10	13	○	125	
実施例 2 5	10	8	5	8	10	10	○	151	
実施例 2 6	10	14	9	10	10	11	○	95	
実施例 2 7	11	6	6	11	10	9	○	108	
実施例 2 8	10	6	6	7	10	9	○	145	
実施例 2 9	10	6	8	7	10	11	○	137	
実施例 3 0	11	12	8	9	10	10	○	142	
実施例 3 1	11	11	6	11	9	9	△	89	
実施例 3 2	9	9	5	6	7	9	△	134	
比較例 2	3	3	1	3	7	3	×	168	
実施例 3 3	10	10	6	6	8	9	△	132	
実施例 3 4	10	11	8	7	8	10	△	120	
比較例 3	3	3	2	3	3	3	×	170	
比較例 4	8	9	6	7	8	6	×	180	
比較例 5	1	1	1	1	1	1	×	160	

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層Aが、線膨張係数が $20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムである層Bの少なくとも一方の面に形成されており、
- 前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする樹脂フィルム。
- [請求項2] 前記フュームド金属酸化物の見掛比重が $20 \text{ g}/\text{リットル}$ 以上 $220 \text{ g}/\text{リットル}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項3] 前記フュームド金属酸化物の、前記ポリイミド樹脂の前駆体 100 重量部に対する配合部数が 10 重量部から 130 重量部であることを特徴とするであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項4] 前記フュームド金属酸化物がフュームドシリカであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項5] 前記ポリイミド樹脂と前記フュームド金属酸化物とを含む層Aが該ポリイミド樹脂の前駆体と前記フュームド金属酸化物の混合物のイミド化物であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項6] 前記ポリイミド樹脂の 300°C における貯蔵弾性率が $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項7] 前記ポリイミド樹脂が非溶解性ポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項8] 前記層Bがポリイミド樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項9] 請求項1に記載の樹脂フィルムの、前記層Aの表面に無電解金属めっき層が形成されている金属化樹脂フィルム。
- [請求項10] 前記無電解金属めっきが無電解銅めっきであることを特徴とする請求項9に記載の金属化樹脂フィルム。
- [請求項11] 前記金属化樹脂フィルムの前記無電解金属めっき層をエッチングに

より除去し、露出した前記樹脂フィルムの表面粗度 R_a が 200 ナノメートル以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の金属化樹脂フィルム。

[請求項12] 前記金属化樹脂フィルムにおいて、前記無電解金属めっき層を形成した後、 150°C 以上の加熱処理を行うことなく、 5 N/cm 以上のピール強度を発現することを特徴とする請求項 9 に記載の金属化樹脂フィルム。

[請求項13] 請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂フィルムまたは、請求項 9 から 12 のいずれか 1 項に記載の金属化樹脂フィルムを用いたプリント配線板。

[請求項14] GHz 帯の電気信号を伝送することが可能な請求項 13 に記載のプリント配線板。

[請求項15] ポリイミド樹脂とフュームド金属酸化物とを含む層 A が、線膨張係数が $20\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下の耐熱性樹脂フィルムである層 B の少なくとも一方の面に形成されており、

前記ポリイミド樹脂の線膨張係数が $30\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、

前記ポリイミド樹脂と前記フュームド金属酸化物とを含む前記層 A が、前記ポリイミド樹脂の前駆体のポリアミド酸溶液と前記フュームド金属酸化物とを混合し、得られたフュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液をイミド化することにより得られることを特徴とする樹脂フィルムの製造方法。

[請求項16] 前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液を前記耐熱性樹脂フィルムからなる前記層 B に塗布し、前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液を乾燥し、かつイミド化することを特徴とする請求項 15 に記載の樹脂フィルムの製造方法。

[請求項17] 前記フュームド金属酸化物分散ポリアミド酸溶液を前記耐熱性樹脂フィルムからなる前記層 B の前駆体溶液と共押出し、前記フュームド

金属酸化物分散ポリアミド酸溶液および前記前駆体溶液を乾燥し、かつイミド化することを特徴とする請求項 15 に記載の樹脂フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/20**(2006.01)i; **B32B 27/34**(2006.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i

FI: B32B27/34; B32B27/20 Z; H05K1/03 610N

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)

B32B27/20; B32B27/34; 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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2017/065319 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 20 April 2017 (2017-04-20) claims, paragraph [0024], examples 1-3	1-17
A	JP 2019-210342 A (KANEKA CORP.) 12 December 2019 (2019-12-12) claims, paragraphs [0036], [0047], synthesis examples 1-6, examples 1-4, comparative examples 1-4	1-17
A	JP 5037168 B2 (KANEKA CORP.) 26 September 2012 (2012-09-26) claims, paragraph [0058], examples 1-13	1-17
A	JP 2017-501907 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, examples 1-25, fig. 2	1-17
A	JP 2018-500211 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 11 January 2018 (2018-01-11) claims, examples 1-4, fig. 2	1-17
A	JP 2021-70727 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 06 May 2021 (2021-05-06) claims, examples 1-6	1-17



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

15 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/019095

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017/065319	A1	20 April 2017	CN	108136755	A	
				KR	10-2018-0069790	A	
JP	2019-210342	A	12 December 2019	(Family: none)			
JP	5037168	B2	26 September 2012	(Family: none)			
JP	2017-501907	A	19 January 2017	US	2015/0166833	A1	
				claims, examples 1-25, fig. 2			
				WO	2015/094848	A1	
				CN	105916684	A	
				KR	10-2016-0097345	A	
JP	2018-500211	A	11 January 2018	WO	2016/093816	A1	
				claims, examples 1-4, fig. 2			
				CN	107000369	A	
				KR	10-2017-0094293	A	
JP	2021-70727	A	06 May 2021	CN	112745676	A	
				KR	10-2021-0052283	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/34(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: B32B27/34; B32B27/20 Z; H05K1/03 610N														
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）） B32B27/20; B32B27/34; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	WO 2017/065319 A1（新日鉄住金化学株式会社）20.04.2017（2017-04-20） 請求の範囲、段落[0024]、実施例1-3	1-17												
A	JP 2019-210342 A（株式会社カネカ）12.12.2019（2019-12-12） 特許請求の範囲、段落[0036]、[0047]、合成例1-6、実施例1-4、比較例1-4	1-17												
A	JP 5037168 B2（株式会社カネカ）26.09.2012（2012-09-26） 特許請求の範囲、段落[0058]、実施例1-13	1-17												
A	JP 2017-501907 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、実施例1-25、図2	1-17												
A	JP 2018-500211 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー） 11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、実施例1-4、図2	1-17												
A	JP 2021-70727 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）06.05.2021（2021-05-06） 特許請求の範囲、実施例1-6	1-17												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 15.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 増永 淳司 4S 4511 電話番号 03-3581-1101 内線 3430												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/019095

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/065319	A1	20.04.2017	CN	108136755	A	
				KR	10-2018-0069790	A	
JP	2019-210342	A	12.12.2019	(ファミリーなし)			
JP	5037168	B2	26.09.2012	(ファミリーなし)			
JP	2017-501907	A	19.01.2017	US	2015/0166833	A1	
				Claims, Examples 1-25, Fig. 2			
				WO	2015/094848	A1	
				CN	105916684	A	
				KR	10-2016-0097345	A	
JP	2018-500211	A	11.01.2018	WO	2016/093816	A1	
				Claims, Examples 1-4, Fig. 2			
				CN	107000369	A	
				KR	10-2017-0094293	A	
JP	2021-70727	A	06.05.2021	CN	112745676	A	
				KR	10-2021-0052283	A	