

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/105481 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 3/18 (2006.01) H05K 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053462
- (22) 国際出願日: 2008年2月28日 (28.02.2008)
- (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2007-052055 2007年3月1日 (01.03.2007) JP
特願2007-052060 2007年3月1日 (01.03.2007) JP
特願2007-216342 2007年8月22日 (22.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 味の素株式会社 (AJINOMOTO CO., INC.) [JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目15番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奈良橋 弘久 (NARAHASHI, Hirohisa) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP). 中村 茂雄 (NAKAMURA, Shigeo) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP). 横田 忠彦 (YOKOTA, Tadahiko) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目1番1号 明治安田生命大阪御堂筋ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 回路基板の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a circuit board, in which an insulating layer and a metal film layer excelling in uniformity and adherence to the insulating layer can be efficiently formed. The process for producing a circuit board comprises the steps of laminating a substrate with an adhesive film with metal film composed of a support layer and, sequentially superimposed thereon, a water-soluble polymer release layer, a metal film layer and a hardening resin composition layer, the above water-soluble polymer release layer having such a detachability that it is detachable at the interface of the support layer and itself after the below-mentioned step of hardening of the hardening resin composition layer, so that the hardening resin composition layer is brought into contact with the substrate; hardening the hardening resin composition layer; detaching the support layer; and dissolving away with an aqueous solution the water-soluble polymer release layer being present on the metal film layer. By virtue of the constitution of this process, a metal film layer of high uniformity and adherence can be formed on the surface of the insulating layer without the need to roughen the surface by an oxidizer, such as an alkaline potassium permanganate solution. Therefore, the etching for circuit formation can be performed under milder conditions, so that excellent effects can be exerted in the realization of micro wiring on circuit board, such as a multilayer printed wiring board or a flexible printed wiring board.

(57) 要約: 絶縁層と、該絶縁層に対する密着性及び均一性に優れる金属膜層とを効率的に形成することができる、回路基板の製造方法を提供する。支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層がこの順に形成されてなり、前記水溶性高分子離型層が、後記の硬化性樹脂組成物層の硬化工程後に支持体層-離型層間で剥離可能となる剥離性を有する金属膜付き接着フィルムを、硬化性樹脂組成物層が基板と接するよう基板に重ねて積層する工程、硬化性樹脂組成物層を硬化する工程、支持体層を剥離する工程、及び金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する工程を含む、回路基板の製造方法。該構成により、絶縁層表面をアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液等の酸化剤で粗化することなく、該表面に密着性及び均一性の高い金属膜層を形成することができるので、回路形成におけるエッチングをより温和な条件で実施することが可能となり、多層プリント配線板、フレキシブルプリント配線板等の回路基板の微細配線化に優れた効果を発揮する。

WO 2008/105481 A1

明 細 書

回路基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は回路基板の製造方法に関し、詳しくは、金属膜付き接着フィルムを使用して金属膜層及び絶縁層を形成する回路基板の製造方法に関する。本発明はさらに、前記回路基板の製造に好適に使用される金属膜付き接着フィルムに関する。

背景技術

[0002] 各種電子機器に広く使用されている多層プリント配線板、フレキシブルプリント配線板等の回路基板は、電子機器の小型化、高機能化のために、層の薄型化や回路の微細配線化が求められている。そして、その製造方法としては、例えば、内層回路基板上に接着フィルムにより硬化性樹脂組成物を積層し、該硬化性樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成した後、該絶縁層をアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液等の酸化剤で粗化し、その粗面に無電解メッキによりメッキシード層を形成し、次いで電解メッキにより導体層を形成する、セミアディティブ法が知られている。ここで、該方法では、密着強度の高い導体層を得るために、上記のように、絶縁層表面を酸化剤で粗化して(表面に凹凸を形成して)導体層との間にアンカー効果が得られるようにする必要があるが、回路形成時にエッチングで不要なメッキシード層を除去する際、アンカー部分のシード層が除去され難く、アンカー部分のシード層を十分に除去し得る条件でエッチングした場合、配線パターンの溶解が顕著化し、微細配線化の妨げになるという問題が生じていた。

[0003] そこで、このような問題を解決する方法として、転写フィルムにより、メッキシード層となり得る金属膜層を被着体(被転写体)上に転写する方法が試みられている。例えば、特許文献1、2には、支持体上に離型層を介して蒸着等により金属膜層を形成した転写フィルムを作製し、該転写フィルムの金属膜層を基板上の樹脂組成物層(絶縁層)表面やプリプレグ表面に転写し、転写された金属膜層上にメッキ等により導体層を形成する方法が開示されている。なお、特許文献1の方法は離型層として、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂を使用した転写フィルムを用い

る方法であり、特許文献2の方法は、離型層としてアクリル樹脂やメラミン樹脂等の粘着樹脂を含有する粘着剤を使用した転写フィルムを用いる方法である。一方、特許文献3には、支持体上に直接蒸着等により金属膜層を形成し、その上に樹脂組成物層を形成した接着フィルムが開示されている。

特許文献1:特開2004-230729号公報

特許文献2:特開2002-324969号公報

特許文献3:特開平9-296156号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1、2の方法は、接着剤を介して転写フィルムを被着体に貼り付ける方法であり、良好な金属膜の転写性を得るためには接着剤と金属膜との間に高い接着性が必要であり、接着性が相対的に低い被着体(基板上の樹脂組成物層やプリプレグ等)の表面への転写は一般に困難である。また、転写の際、樹脂組成物層やプリプレグを硬化することで、金属膜層との接着性を向上させることができるが、本発明者らが、特許文献1に記載の、フッ素樹脂系離型層付きポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを使用した転写用フィルムにより、樹脂組成物層への銅膜の転写を試みたところ、硬化した樹脂組成物層に接着した銅膜からのPETフィルムの剥離性が悪く、均一な銅膜の転写が困難であった。また、本発明者らは、特許文献2に記載の、アクリル樹脂系離型層付きPETフィルム及びメラミン樹脂系離型層付きPETフィルムにより、樹脂組成物層への銅膜の転写を試みたが、やはり硬化した樹脂組成物層に接着した銅膜からのPETフィルムの剥離性が悪く、均一な銅膜の転写は困難であった。また、特許文献3では、接着フィルムにおいて、樹脂組成物層の硬化前に金属膜層の形成または転写を試みているが、金属膜層にしわや損傷が生じるなど、均一な金属膜層を形成し難い。また、離型層を有しない支持体層を使用しているため、樹脂組成物層の硬化後に金属膜を樹脂組成物層に転写することも困難である。

[0005] 従って、本発明が解決しようとする課題は、絶縁層と該絶縁層に対する密着性及び均一性に優れる金属膜層とを効率的に形成することができる、回路基板の製造方法

を提供することである。また、かかる回路基板の製造方法に好適な金属膜付き接着フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、支持体層／離型層／金属膜層／硬化性樹脂組成物層の層構成にて接着フィルムを形成し、さらに離型層として、硬化性樹脂組成物層の硬化工程後に支持体層－離型層間で剥離可能となる剥離性を有する水溶性高分子層を採用した。そして、当該フィルムを基板にラミネートし、硬化性樹脂組成物層を硬化した後、支持体層－離型層間で剥離し、剥離後の金属膜層上に残存する離型層を水溶液により溶解除去することで、基板に対して、均一な性状の金属膜層と、その下地となる絶縁層(硬化済みの硬化性樹脂組成物層)とを一括形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は以下の内容を含む。

(1) 支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層がこの順に形成されてなり、前記水溶性高分子離型層が、後記の硬化性樹脂組成物層の硬化工程後に支持体層－離型層間で剥離可能となる剥離性を有する金属膜付き接着フィルムを、硬化性樹脂組成物層が基板と接するよう基板に重ねて積層する工程、硬化性樹脂組成物層を硬化する工程、支持体層を剥離する工程、及び金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する工程を含む、回路基板の製造方法。

(2) 金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する工程の後、該金属膜層上にメッキにより導体層を形成する工程をさらに含む上記(1)記載の方法。

(3) 水溶性高分子離型層が水溶性セルロース離型層である、上記(1)又は(2)記載の方法。

(4) 水溶性セルロース層離型層が、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート及びヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレートからなる群より選択される1種又は2種以上で形成されている、上記(3)記載の方法。

(5) 支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層がこの順に形成されてなり、前記水溶性高分子離型層が、硬化性樹脂組成物層の硬化後に、支持体層－離型層間で剥離可能となる剥離性を有する、金属膜付き接着フィルム。

(6) 水溶性高分子離型層が、水溶性セルロース樹脂、水溶性アクリル樹脂及び水溶性ポリエステル樹脂から選択される1種以上から形成されている、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(7) 水溶性高分子離型層が、水溶性セルロース樹脂で形成されている、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(8) 水溶性セルロース樹脂が、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート及びヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレートからなる群より選択される1種又は2種以上である、上記(6)又は(7)記載の金属膜付き接着フィルム。

(9) 水溶性ポリエステル樹脂が、スルホ基もしくはその塩及び／又はカルボキシル基もしくはその塩を有する水溶性ポリエステルであり、水溶性アクリル樹脂が、カルボキシル基又はその塩を有する水溶性アクリル樹脂である、上記(6)記載の金属膜付き接着フィルム。

(10) 支持体層がプラスチックフィルムである、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(11) 支持体層がポリエチレンテレフタレートフィルムである、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(12) 金属膜層が、クロム、ニッケル、チタン、ニッケル・クロムアロイ、アルミニウム、金、銀及び銅からなる群より選択される金属により形成された1層又は2層以上の層である、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(13) 金属膜層が、銅により形成されている、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(14) 金属膜層が、水溶性高分子離型層上に、銅層と、クロム層、ニッケル・クロムアロイ層又はチタン層とをこの順に形成したものである、上記(5)記載の金属膜付き接

着フィルム。

(15) 金属膜層が、蒸着法又は／及びスパッタリング法により形成されたものである、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(16) 硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有する、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(17) 硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂及び硬化剤を含有する、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(18) 硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂及びシアネートエステル樹脂を含有する、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(19) 硬化性樹脂組成物が無機充填材をさらに含有する、上記(16)～(18)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルム。

(20) 硬化性樹脂組成物層が硬化性樹脂組成物を繊維からなるシート状補強基材中に含浸したプリプレグである、上記(5)記載の金属膜付き接着フィルム。

(21) 支持体層の層厚が $10\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ である、上記(5)～(20)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルム。

(22) 水溶性高分子離型層の層厚が $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である、上記(5)～(20)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルム。

(23) 水溶性高分子離型層の層厚が $0.2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ である、上記(5)～(20)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルム。

(24) 金属膜層の層厚が 50nm ～ 5000nm である、上記(5)～(20)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルム。

(25) 金属膜層の層厚が 50nm ～ 1000nm である、上記(5)～(20)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルム。

(26) 上記(5)～(25)のいずれかに記載の金属膜付き接着フィルムを使用して製造された回路基板。

発明の効果

[0008] 本発明の回路基板の製造方法では、金属膜付き接着フィルムを基板に積層し、硬化性樹脂組成物層を硬化して基板と一体化した後、金属膜層－離型層間で剥離す

るのではなく、剥離層－支持体層間で剥離を行い、その後、金属膜層上の剥離層を溶解除去するので、かかる転写工程の間に金属膜層に作用する力学的な負荷が小さく、均一な金属膜層の転写が可能となり、しかも、基板上に、絶縁層（硬化済みの硬化性樹脂組成物層）と、金属膜層との積層構造（絶縁層／金属膜層）を簡単に形成することができる。従って、絶縁層表面をアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液等の酸化剤で粗化することなく、該表面に密着性及び均一性の高い金属膜層を形成することができるので、回路形成におけるエッチングをより温和な条件で実施することが可能となり、多層プリント配線板、フレキシブルプリント配線板等の回路基板の微細配線化に優れた効果を発揮する。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

本発明の回路基板の製造方法は、
支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層をこの順に形成してなる金属膜付き接着フィルムを、その硬化性樹脂組成物層が基板と接するよう基板に重ねて積層する工程、
硬化性樹脂組成物層を硬化する工程、
支持体層を剥離する工程、及び
金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する工程を含むことが主たる特徴である。

[0010] 本発明で使用する金属膜付き接着フィルムは、上記のとおり、支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層をこの順序に積層したものである。

<支持体層>

本発明で使用する金属膜付き接着フィルムにおいて、支持体層は自己支持性を有するフィルム乃至シート状物であり、プラスチックフィルムが好適に用いられる。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられ、ポリエチレンテレフタ

レートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましく、中でも、安価なポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。水溶性高分子離型層と接触する側の支持体フィルム表面には、シリコーン系離型剤、アルキッド系離型剤、フッ素系離型剤等の離型剤による離型処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また水溶性高分子と接触しない側の支持体フィルム表面にも、マツト処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。

[0011] また、支持体層の層厚は、通常 $10\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ である。層厚が小さすぎると、取り扱い性に劣り、また支持体層の剥離性や金属膜層の平滑性が低下する傾向にある。層厚が大きすぎると、コスト的に不利となり実用的でない。

[0012] <水溶性高分子離型層>

水溶性高分子離型層としては、硬化性樹脂組成物層の硬化後に支持体層－離型層間で剥離可能となる剥離性を有するものが用いられる。水溶性高分子離型層を構成する水溶性高分子としては、具体的には、水溶性セルロース樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性アクリル樹脂等が使用される。水溶性セルロース樹脂及び水溶性ポリエステル樹脂がより好ましく、特に水溶性セルロース樹脂が好ましい。通常、水溶性高分子離型層には、いずれかの水溶性高分子が単独で用いられるが、2種以上の水溶性高分子を混合して用いることもできる。また、通常、水溶性高分子離型層は単層で形成されるが、使用される水溶性高分子が互いに異なる2以上の層から形成される多層構造を有していてもよい。

[0013] (水溶性セルロース樹脂)

本発明でいう「水溶性セルロース樹脂」とは、セルロースに水溶性を付与するための処理を施したセルロース誘導体のことであり、好適には、セルロースエーテル、セルロースエーテルエステル等が挙げられる。

[0014] セルロースエーテルは、セルロースポリマーに1以上のエーテル連結基を与えるために、セルロースポリマーの1以上の無水グルコース繰り返し単位に存在する1以上のヒドロキシル基の変換により形成されるエーテルのことであり、エーテル連結基には、通常、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基(炭素数1～4)及びヒドロキシ

アルコキシ基(炭素数1~4)から選択される1種以上の置換基により置換されていて
もよいアルキル基(炭素数1~4)が挙げられる。具体的には、2-ヒドロキシエチル、2-
ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシアルキル基(炭素数1~
4);2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、2-メトキシプロピル、2-エトキシエチ
ルなどのアルコキシ(炭素数1~4)アルキル基(炭素数1~4);2-(2-ヒドロキシエ
トキシ)エチルまたは2-(2-ヒドロキシプロポキシ)プロピルなどのヒドロキシアルコキ
シ(炭素数1~4)アルキル基(炭素数1~4)、カルボキシメチルなどのカルボキシア
ルキル基(炭素数1~4)等が挙げられる。ポリマー分子中のエーテル連結基は単一
種でも複数種でもよい。すなわち、単一種のエーテル連結基を有するセルロースエ
ーテルであっても、複数種のエーテル連結基を有するセルロースエーテルであって
もよい。

[0015] セルロースエーテルの具体例としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチ
ルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒ
ドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、カルボキシメ
チルセルロース及びこれらの水溶性塩(例えば、ナトリウム塩等のアルカリ金属塩)が
挙げられる。

[0016] なお、セルロースエーテルにおける単位グルコース環当りに置換されたエーテル基
の平均モル数は特に限定されないが、1~6程度が好ましい。また、セルロースエー
テルの分子量は重量均分子量が20000~60000程度が好適である。

[0017] 一方、セルロースエーテルエステルは、セルロース中に存在する1以上のヒドロキシ
ル基および1以上の好適な有機酸またはその反応性誘導体との間で形成され、それ
によりセルロースエーテルにおいてエステル連結基を形成するエステルのことである
。なお、ここでいう「セルロースエーテル」は上述の通りであり、「有機酸」は脂肪族ま
たは芳香族カルボン酸(炭素数2~8)を含み、脂肪族カルボン酸は、非環状(分枝
状または非分枝状)または環状であってもよく、飽和または不飽和であってもよい。具
体的には、脂肪族カルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、
マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸等の置換又は非置換の非環
状脂肪族ジカルボン酸;グリコール酸または乳酸などの非環状脂肪族ヒドロキシ置換

モノカルボン酸;リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの非環状脂肪族ヒドロキシ置換ジ- またはトリ-カルボン酸等が挙げられる。また、芳香族カルボン酸としては、炭素数が 14 以下のアリールカルボン酸が好ましく、1 以上のカルボキシル基(例えば、1、2 または 3 のカルボキシル基)を有するフェニルまたはナフチル基などのアリール基を含むアリールカルボン酸が特に好ましい。なお、アリール基は、ヒドロキシ、炭素数が 1 ~4 のアルコキシ(例えば、メキシ)およびスルホニルから選択される、同一または異なってもよい 1 以上の(例えば、1、2 または 3)の基により置換されていてもよい。アリールカルボン酸の好適な例には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸またはトリメリット酸(1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸)等が挙げられる。

[0018] 有機酸が 1 以上のカルボキシル基を有する場合、好適には、酸のただ 1 つのカルボキシル基が、セルロースエーテルに対してエステル連結を形成する。例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロースサクシネートの場合、各サクシネート基の 1 つのカルボキシル基がセルロースとエステル連結を形成し、他のカルボキシル基が遊離の酸として存在する。「エステル連結基」は、セルロースまたはセルロースエーテルと、既述の好適な有機酸またはその反応性誘導体による反応により形成される。好適な反応性誘導体には、例えば、無水フタル酸などの酸無水物が含まれる。

[0019] ポリマー分子中のエステル連結基は単一種でも複数種でもよい。すなわち、単一種のエステル連結基を有するセルロースエーテルエステルであっても、複数種のエステル連結基を有するセルロースエーテルエステルであってもよい。例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネートは、サクシネート基とアセテート基の両方を有するヒドロキシプロピルメチルセルロースの混合エステルである。

[0020] 好適なセルロースエーテルエステルは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースまたはヒドロキシプロピルセルロースのエステルであり、具体的には、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルローストリメリテート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートトリメリテート、ヒドロキシプロピルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルセル

ロースブチレートフタレート、ヒドロキシプロピルセルロースアセテートフタレートサクシネートおよびヒドロキシプロピルセルロースアセテートトリメリテートサクシネート等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を使用できる。

[0021] これらの中でも、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレートが好ましい。

[0022] なお、セルロースエーテルエステルにおける単位グルコース環あたりに置換されたエステル基の平均モル数は特に限定されないが、例えば0.5～2モル程度が好ましい。また、セルロースエーテルエステルの分子量は特に限定されないが、例えば重量平均分子量が20000～60000程度が好適である。

[0023] セルロースエーテル、セルロースエーテルエステルの製法は公知であり、天然由来のセルロース(パルプ)を原料とし、定法に従って、エーテル化剤、エステル化剤を反応させることによって得ることができるが、本発明では市販品を使用してもよい。例えば、信越化学工業(株)製「HP-55」、「HP-50」(ともにヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート)等が挙げられる。

[0024] (水溶性ポリエステル樹脂)

本発明でいう「水溶性ポリエステル樹脂」とは、多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と多価アルコールまたはそのエステル形成性誘導体を主たる原料とする通常の重縮合反応によって合成されるような、実質的に線状のポリマーからなるポリエステル樹脂であって、分子中または分子末端に親水基が導入されたものである。ここで、親水基としては、スルホ基、カルボキシル基、リン酸基等の有機酸基またはその塩等が挙げられ、好ましくはスルホ基またはその塩、カルボキシル基またはその塩である。水溶性ポリエステル樹脂としては、特にスルホ基もしくはその塩及び／又はカルボキシル基もしくはその塩を有するものが好ましい。

[0025] 当該ポリエステル樹脂の多価カルボン酸成分の代表例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、アジピン酸などであり、これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよい。また、上記の種々の化合物と共に、p-ヒドロキシ安息香酸などのようなヒド

ロキシカルボン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸などのような不飽和カルボン酸も少量であれば併用してもよい。

[0026] 当該ポリエステル樹脂の多価アルコール成分の代表例としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 4-シクロヘキサメタノール、キシリレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパンまたはポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール等であり、これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよい。

[0027] 当該ポリエステル樹脂の分子中または分子末端への親水基の導入は公知慣用の方法で行えばよいが、親水基を含有するエステル形成性化合物(例えば、芳香族カルボン酸化合物、ヒドロキシ化合物等)を共重合する態様が好ましい。

[0028] 例えば、スルホン酸塩基を導入する場合、5-スルホン酸ナトリウムイソフタル酸、5-スルホン酸アンモニウムイソフタル酸、4-スルホン酸ナトリウムイソフタル酸、4-メチルスルホン酸アンモニウムイソフタル酸、2-スルホン酸ナトリウムテレフタル酸、5-スルホン酸カリウムイソフタル酸、4-スルホン酸カリウムイソフタル酸および2-スルホン酸カリウムテレフタル酸等から選ばれる1または2種以上を共重合するのが好適である。

[0029] また、カルボキシル基を導入する場合、たとえば、無水トリメリット酸、トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、ジメチロールプロピオン酸等から選ばれる1または2種以上を共重合するのが好適であり、当該共重合反応の後、アミノ化合物、アンモニアまたはアルカリ金属塩などで中和せしめることによって、カルボン酸塩基を分子中に導入することが出来る。

[0030] 水溶性ポリエステル樹脂の分子量は特に制限はないが、重量平均分子量が10000~40000程度が好ましい。重量平均分子量が10000未満では、層形成性が低下する傾向となり、40000を超えると、溶解性が低下する傾向となる。

[0031] 本発明において、水溶性ポリエステル樹脂は、市販品を使用することができ、例えば、互応化学工業(株)製の「プラスコート Z-561」(重量平均分子量:約27000)、「プラスコート Z-565」(重量平均分子量:約25000)等が挙げられる。

[0032] (水溶性アクリル樹脂)

本発明でいう「水溶性アクリル樹脂」とは、カルボキシル基含有単量体を必須成分として含有することで、水に分散乃至溶解するアクリル樹脂である。

[0033] 当該アクリル樹脂は、より好ましくは、カルボキシル基含有単量体及び(メタ)アクリル酸エステルが必須の単量体成分であり、必要に応じてその他の不飽和単量体を単量体成分として含有するアクリル系重合体である。

[0034] 上記単量体成分において、カルボキシル基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸が好適である。

[0035] また、(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル等のアルキルの炭素数が1~18であるメタアクリル酸アルキルエステルが挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。

[0036] また、その他の不飽和単量体としては、例えば、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、水酸基含有単量体等をあげることができる。芳香族アルケニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等をあげることができる。シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等をあげることができる。共役ジエン系化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン等をあげることができる。ハロゲン含有不飽和化合物としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等をあげることができる。水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)ア

クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、 α -ヒドロキシメチルエチル(メタ)アクリレート等をあげることができる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

[0037] 後述するように、本発明において、水溶性高分子離型層は、好適には、水溶性高分子を含む塗工液を支持体に塗布・乾燥する方法によって形成される。水溶性アクリル樹脂を使用する場合、その塗工液はエマルジョン形態でも、水溶液形態でも使用可能である。

[0038] 水溶性アクリル樹脂をエマルジョン形態で使用する場合、コアシェル型エマルジョンが好適であり、コアシェル型エマルジョンでは、コアシェル粒子のシェルにカルボキシル基が存在することが重要であり、従って、シェルはカルボキシル基含有単量体及び(メタ)アクリル酸エステルを含むアクリル樹脂で構成される。

[0039] このようなコアシェル粒子の分散品(エマルジョン)は市販品を使用することができ、例えば、ジョンクリル7600(Tg:約35°C)、7630A(Tg:約53°C)、538J(Tg:約66°C)、352D(Tg:約56°C)(いずれもBASFジャパン社(株)製)等が挙げられる。

[0040] 水溶性アクリル樹脂を水溶液形態で使用する場合、当該アクリル樹脂は、カルボキシル基含有単量体及び(メタ)アクリル酸エステルを含むアクリル樹脂であり、比較的分子量であることが重要である。よって、重量平均分子量が1000~50000であるのが好ましく、重量平均分子量が1000未満では、層形成性が低下する傾向となり、重量平均分子量が50000を超えると、支持体との密着性が高くなり、硬化後の支持体の剥離性が低下する傾向となる。

[0041] このような水溶性アクリル樹脂の水溶液は、市販品を使用することができ、例えば、ジョンクリル354J(BASFジャパン社(株)製)等を挙げることができる。

[0042] なお、水溶性アクリル樹脂のエマルジョンと水溶液では、エマルジョンの方が分子量が高いために薄膜化しやすい。従って、水溶性アクリル樹脂のエマルジョンが好適である。

[0043] 水溶性高分子離型層の層厚は、通常0.1 μ m~20 μ m、好ましくは0.2 μ m~10 μ m、より好ましくは0.2~5 μ mである。ここでいう「層厚」とは水溶性高分子離型

層が単層の場合はその厚みであり、多層の場合は、多層の総厚みである。層厚が薄すぎると、支持体層の剥離性が低下するおそれがあり、層厚が厚すぎると、硬化性樹脂組成物層を熱硬化する場合に、金属膜層と離型層との熱膨張率の相違によって金属膜層にひびや傷が入るなどの不具合を生じるおそれがある。

[0044] <金属膜層>

本発明で使用する金属膜付き接着フィルムにおいて、金属膜層としては、金、白金、銀、銅、コバルト、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ、インジウム等の金属単体のほか、適宜2種類以上の金属の固溶体(アロイ)などのあらゆる種類の金属を使用することができるが、中でも、コスト、蒸着法やスパッタリング法を適用できる汎用性、電気伝導性等の点から、クロム、ニッケル、チタン、ニッケル・クロムアロイ、銅・ニッケルアロイ、銅・チタンアロイ、金、銀及び銅が好ましく、クロム、ニッケル、チタン、ニッケル・クロムアロイ、金、銀及び銅がより好ましく、銅が特に好ましい。また、金属膜層は単層であっても2層以上の積層で構成されていてもよい。例えば、硬化性樹脂組成物層の熱硬化の際に、銅層の硬化性樹脂組成物層への拡散によって樹脂の熱劣化(分解)等が懸念される系では、必要により、銅層上にクロム層、ニッケル・クロムアロイ層又はチタン層を設けることができる。すなわち、水溶性高分子離型層上に銅層を形成した後、クロム層、ニッケル・クロム層又はチタン層を更に形成することができる。

[0045] 金属膜層の層厚は特に制限はないが、通常、好ましくは50nm～3000nm、より好ましくは100nm～3000nm、とりわけ好ましくは100nm～1000nmである。層厚が小さすぎる場合、回路基板製造において、電解メッキ操作中の傷等により、金属膜層にムラが生じ、導体層形成に不具合が生じるおそれがある。一方、層厚が大きすぎる場合、スパッタリング法又は／及び蒸着法による金属膜の形成に長時間を要し、コスト的観点から好ましくない。なお、上記のような銅層／クロム層、ニッケル・クロムアロイ層又はチタン層の2層構造とする場合の全体の層厚は上記と同じであり、またクロム層、ニッケル・クロム層又はチタン層の厚さは好ましくは5nm～100nm、より好ましくは5nm～50nm、とりわけ好ましくは5nm～30nm、最も好ましくは5nm～20nmである。

[0046] <硬化性樹脂組成物層>

本発明で使用する金属膜付き接着フィルムにおいて、硬化性樹脂組成物層に使用する硬化性樹脂組成物は、その硬化物が、十分な硬度と絶縁性を有するものであれば、特に限定なく使用でき、例えば、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニルベンジル樹脂等の硬化性樹脂にその硬化剤を少なくとも配合した組成物が使用される。硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を含有する組成物が好ましく、例えば(a)エポキシ樹脂、(b)熱可塑性樹脂及び(c)硬化剤を少なくとも含有する組成物が好ましい。

[0047] (a)エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のグリシジルエーテル化物、及びアルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びにこれらのエポキシ樹脂のアルキル置換体、ハロゲン化物及び水素添加物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を使用するか2種以上を混合して用いてもよい。

[0048] エポキシ樹脂は、これらの中でも、耐熱性、絶縁信頼性、金属膜との密着性の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、例えば、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート828EL」)、ナフタレン型2官能エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製「HP4032」、「HP4032D」)、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製「HP4700」)、ナフトール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製「ESN-475V」)、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂(ダイセル化学工業(株)製「PB-3600」)、ビフェニル構造を有するエポキシ樹脂(日本化薬(株)製「NC3000H」、「NC3000L」、ジャパンエポキシレジン(株)製「YX4000」)などが挙げら

れる。

- [0049] (b)熱可塑性樹脂は、硬化後の組成物に適度な可撓性を付与する等の目的で配合されるものであり、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等が挙げられる。これらはいずれか1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。当該熱可塑性樹脂は硬化性樹脂組成物の不揮発成分を100質量%としたとき、0.5～60質量%の割合で配合するのが好ましく、より好ましくは3～50質量%である。熱可塑性樹脂の配合割合が0.5質量%未満の場合、樹脂組成物粘度が低いために、均一な硬化性樹脂組成物層を形成することが難しくなる傾向となり、60質量%を超える場合、樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎて、基板上の配線パターンへの埋め込みが困難になる傾向となる。
- [0050] フェノキシ樹脂の具体例としては、例えば、東都化成(株)製FX280、FX293、ジャパンエポキシレジン(株)製YX8100、YL6954、YL6974等が挙げられる。
- [0051] ポリビニルアセタール樹脂はポリビニルブチラール樹脂が好ましく、ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、電気化学工業(株)製、電化ブチラール4000-2、5000-A、6000-C、6000-EP、積水化学工業(株)製エスレックBHシリーズ、BXシリーズ、KSシリーズ、BLシリーズ、BMシリーズ等が挙げられる。
- [0052] ポリイミドの具体例としては、新日本理化(株)製のポリイミド「リカコートSN20」および「リカコートPN20」が挙げられる。また、2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を反応させて得られる線状ポリイミド(特開2006-37083号公報記載のもの)、ポリシロキサン骨格含有ポリイミド(特開2002-12667号公報、特開2000-319386号公報等に記載のもの)等の変性ポリイミドが挙げられる。
- [0053] ポリアミドイミドの具体例としては、東洋紡績(株)製のポリアミドイミド「バイロマックスHR11NN」および「バイロマックスHR16NN」が挙げられる。また、日立化成工業(株)製のポリシロキサン骨格含有ポリアミドイミド「KS9100」、「KS9300」等の変性ポリアミドイミドが挙げられる。
- [0054] ポリエーテルスルホンの具体例としては、住友化学(株)社製のポリエーテルスルホン「PES5003P」等が挙げられる。

- [0055] ポリスルホンの具体例としては、ソルベンアドバンストポリマーズ(株)社製のポリスルホン「P1700」、「P3500」等が挙げられる。
- [0056] (c)硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、グアニジン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、酸無水物系硬化剤又はこれらのエポキシアダクトやマイクロカプセル化したもの、シアネートエステル樹脂等を挙げることができる。中でも、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、シアネートエステル樹脂が好ましい。なお、本発明において、硬化剤は1種であっても2種以上を併用してもよい。
- [0057] フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤の具体例としては、例えば、MEH-7700、MEH-7810、MEH-7851(明和化成(株)製)、NHN、CBN、GPH(日本化薬(株)製)、SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395(東都化成(株)製)、LA7052、LA7054、LA3018、LA1356(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。
- [0058] また、シアネートエステル樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート(オリゴ(3-メチレン-1,5-フェニレンシアネート))、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェニルシアネート)、4,4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2,2-ビス(4-シアネート)フェニルプロパン、1,1-ビス(4-シアネートフェニルメタン)、ビス(4-シアネート-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,3-ビス(4-シアネートフェニル-1-(メチルエチリデン))ベンゼン、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアネートフェニル)エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。市販されているシアネートエステル樹脂としては、フェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂(ロンザジャパン(株)製「PT30」、シアネート当量124)やビスフェノールAジシアネートの一部または全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー(ロンザジャパン(株)製「BA230」、シアネート当量232)等が挙げられる。
- [0059] (a)エポキシ樹脂と(c)硬化剤の配合比率は、フェノール系硬化剤またはナフトール

系硬化剤の場合、エポキシ樹脂のエポキシ当量1に対してこれら硬化剤のフェノール性水酸基当量が0.4～2.0の範囲となる比率が好ましく、0.5～1.0の範囲となる比率がより好ましい。シアネートエステル樹脂の場合は、エポキシ当量1に対してシアネート当量が0.3～3.3の範囲となる比率が好ましく、0.5～2.0の範囲となる比率がより好ましい。反応基当量比がこの範囲外であると、硬化物の機械強度や耐水性が低下する傾向にある。

[0060] なお、当該硬化性樹脂組成物には、(c)硬化剤に加え、(d)硬化促進剤をさらに配合することができる。このような硬化促進剤としては、イミダゾール系化合物、有機ホスフィン系化合物等が挙げられ、具体例としては、例えば、2-メチルイミダゾール、トリフェニルホスフィンなどを挙げるができる。(d)硬化促進剤を用いる場合、エポキシ樹脂に対して0.1～3.0質量%の範囲で用いるのが好ましい。なお、エポキシ樹脂硬化剤にシアネートエステル樹脂を使用する場合には、硬化時間を短縮する目的で、従来からエポキシ樹脂組成物とシアネート化合物とを併用した系で硬化触媒として用いられている有機金属化合物を添加してもよい。有機金属化合物としては、銅(II)アセチルアセトナート等の有機銅化合物、亜鉛(II)アセチルアセトナート等の有機亜鉛化合物、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等の有機コバルト化合物などが挙げられる。有機金属化合物の添加量は、シアネートエステル樹脂に対し、金属換算で通常10～500ppm、好ましくは25～200ppmの範囲である。

[0061] また、当該硬化性樹脂組成物には、硬化後の組成物の低熱膨張化のために(e)無機充填剤を含有させることができる。無機充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、雲母、マイカ、珪酸塩、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン等が挙げられ、シリカ、アルミナが好ましく、特にシリカが好ましい。なお、無機充填剤は絶縁信頼性の観点から、平均粒径が3 μ m以下であるのが好ましく、平均粒径が1.5 μ m以下であるのがより好ましい。硬化性樹脂組成物中の無機充填剤の含有量は、硬化性樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした時、好ましくは20～60質量%であり、より好ましくは20～50質量%である。無機充填剤の含有量が20重量%未満の場合、熱膨張率の低下効果が十分に発揮されない傾向にあり、無機充填剤の含有量が60

重量%を超えると、硬化物の機械強度が低下するなどの傾向となる。

[0062] 硬化性樹脂組成物には、必要に応じて他の成分を配合することができる。他の成分としては、例えば、有機リン系難燃剤、有機系窒素含有リン化合物、窒素化合物、シリコーン系難燃剤、金属水酸化物等の難燃剤、シリコーンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の充填剤、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シラン系カップリング剤等の密着性付与剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、カーボンブラック等の着色剤等を挙げることができる。

[0063] なお、硬化性樹脂組成物層は、繊維からなるシート状補強基材中に上述の硬化性樹脂組成物を含浸したプリプレグであってもよい。シート状補強基材の繊維としては、例えば、ガラスクロスやアラミド繊維等、プリプレグ用繊維として常用されているものを用いることができる。プリプレグは硬化性樹脂組成物をシート状補強基材にホットメルト法又は溶剤法により含浸させ、加熱により半硬化させることで形成することができる。なお、ホットメルト法は、樹脂組成物を有機溶剤に溶解することなく、樹脂組成物を樹脂組成物と剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状補強基材にラミネートする、あるいはダイコタにより直接塗工するなどして、プリプレグを製造する方法である。また、溶剤法は、樹脂組成物を有機溶剤に溶解したワニスにシート状補強基材を浸漬し、ワニスをシート状補強基材に含浸させ、その後乾燥させる方法である。

[0064] 本発明で使用する金属膜付き接着フィルムにおいて、硬化性樹脂組成物層の厚さは、内層回路導体層の厚み等によっても異なるが、層間での絶縁信頼性等の観点から、10～150 μ m程度が好ましく、より好ましくは15～80 μ mである。

[0065] 本発明で使用する金属膜付き接着フィルムの製造方法は、特に制限されず、例えば、支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層を順次形成することによって製造する方法や、支持体層上に水溶性高分子離型層と金属膜層を順次形成した金属膜転写フィルムを作製する一方、支持体上に硬化性樹脂組成物層を形成した接着フィルムを作製し、これら転写フィルムと接着フィルムとを硬

化性樹脂組成物層と金属膜層が接触するように加熱条件下で貼り合わせる方法などが挙げられる。接着フィルムの支持体としては、前述したプラスチックフィルム等が挙げられる。また、支持体の硬化性樹脂組成物層を形成する面にはシリコン系離型剤、アルキッド系離型剤、フッ素系離型剤等の離型剤による離型処理を施しておくのが好ましい。

[0066] 上記金属膜転写フィルムの作製において、支持体層上への水溶性高分子離型層の形成方法は特に限定されず、熱プレス、熱ロールラミネート、押出しラミネート、塗工液の塗布・乾燥等の公知の積層方法を採用できるが、簡便で、性状均一性の高い層を形成し易い等の点から、水溶性高分子を含む塗工液を塗布・乾燥する方法が好ましい。

[0067] また、金属膜層の形成方法は、膜性能の点及び硬化性樹脂組成物層との密着の観点から、スパッタリング法又は／及び蒸着法で形成するのが好ましい。

[0068] 一方、接着フィルムは、支持体の片面（離型処理を施してある場合はその面）に硬化性樹脂組成物の溶液乃至分散液からなるワニス調製し、該ワニスを金属膜層上に塗布、乾燥することによって形成することができる。なお、硬化性樹脂組成物層がプリプレグである場合、プリプレグを支持体上に、例えば、真空ラミネート法により積層する。

[0069] 転写フィルムと接着フィルム（プリプレグ）の貼り合わせは、転写フィルムの金属膜層と接着フィルム（プリプレグ）の硬化性樹脂組成物層とを対向するように、転写フィルムと接着フィルム（プリプレグ）を重ねて、熱プレス、熱ロール等で加熱圧着する。加熱温度は、60～140℃が好ましく、より好ましくは80～120℃である。加熱温度が60℃未満であると、十分な接着ができない傾向となり、加熱温度が140℃を超えると樹脂の浸み出しが起こる傾向となるため好ましくない。また、圧着圧力は、1～11kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²）の範囲が好ましく、2～7kgf/cm²（19.6×10⁴～68.6×10⁴N/m²）の範囲が特に好ましい。圧着圧力が1kgf/cm²（9.8×10⁴N/m²）未満であると、樹脂組成物の流動性が不十分となり金属膜層との十分な密着性が得られなく、転写フィルム上の金属膜層との界面にボイドが残りやすくなる傾向となり、圧着圧力が11kgf/cm²（107.9×10⁴N/m²）を超えると樹脂のしみだし

が激しくなり、所定の膜厚を維持させることができなくなる傾向となるため好ましくない。

[0070] 本発明の回路基板の製造方法は、少なくとも以下の(A)～(D)の工程を経る方法である。

[0071] (A)基板に、上記のようにして作製した金属膜付き接着フィルムを、硬化性樹脂組成物層が基板に接するよう重ねて積層する。

(B)次に、硬化性樹脂組成物層を硬化する。これにより、金属膜付き接着フィルムの硬化性樹脂組成物層と基板とが接着する。

(C)次に、金属膜付き接着フィルムの支持体層を剥離する。支持体層の剥離は、手で剥離してもよく、自動剥離装置により機械的に剥離してもよい。

(D)次に、支持体層を剥離した後の金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する。これにより、基板上に、絶縁層と、導体層形成のシード層となり得る金属膜層との積層構造(絶縁層／金属膜層)が形成される。

[0072] 本発明でいう「基板」とは、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等や、これら基板の片面又は両面にパターン加工された(回路形成された)導体層を有し、回路基板を製造する際に、さらに絶縁層および導体層が形成されるべき中間製造物となる所謂「内層回路基板」を含む概念である。

[0073] また、本発明でいう「回路基板」は、絶縁層と回路形成された導体層を有していれば、特に限定されず、多層プリント配線板、フレキシブルプリント配線板等の各種回路基板が挙げられる。

[0074] 金属膜付き接着フィルムの基板への積層は、作業性及び一様な接触状態が得られやすい点から、ロールやプレス圧着等でフィルムを被着体表面にラミネート処理するのが好ましい。なかでも、真空ラミネート法により減圧下でラミネートするのが好適である。また、ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。

[0075] ラミネートの条件は、一般的には、圧着圧力を $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 1.07 \times 10^5 \text{ N/m}^2$)の範囲とし、空気圧が20mmHg (26.7hPa)以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。

- [0076] 真空ラミネートは市販の真空ラミネーターを使用して行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、(株)名機製作所製 バッチ式真空加圧ラミネーター MVLP-500、ニチゴー・モートン(株)製 バキュームアップリケーター、(株)名機製作所製 真空加圧式ラミネーター、(株)日立インダストリイズ製 ロール式ドライコータ、日立エーアイシー(株)製 真空ラミネーター等を挙げることができる。
- [0077] 硬化性樹脂組成物層の硬化処理は、通常、熱硬化処理であり、その条件は、硬化性樹脂の種類等によっても異なるが、一般に硬化温度が120～200℃、硬化時間が15～90分である。なお、比較的低い硬化温度から高い硬化温度へ段階的に硬化させる、又は上昇させながら硬化させる方が、形成される絶縁層表面のしわ防止の観点から好ましい。
- [0078] 硬化性樹脂組成物層の硬化処理により絶縁層形成後、支持体層が剥離される。なお、硬化処理前に剥離した場合、金属膜層が十分に転写されない、硬化性樹脂組成物の硬化後に金属膜層に亀裂が入る等の不具合が生じ易く、支持体層の剥離は、硬化性樹脂組成物層の硬化処理後に行うことが必要である。
- [0079] 本発明において、支持体層を剥離した後の金属膜層上の水溶性高分子離型層を溶解除去するための水溶液としては、好ましくは、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を0.5～10重量%の濃度で水に溶解させたアルカリ性水溶液等が挙げられる。通常は、その必要はないが、回路基板等の製造上問題のない範囲で、水溶液中にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールが含まれていてもよい。溶解除去の方法は特に限定されず、例えば支持体層を剥離した後、水溶液中に基板を浸漬させて溶解除去する方法、水溶液をスプレー状や霧状に吹き付けて溶解除去する方法等が挙げられる。水溶液の温度は通常、室温～80℃程度であり、浸水、吹き付け等の処理時間は通常10秒～10分で行うことができる。アルカリ性水溶液としては、回路基板製造に使用される、アルカリ現像機のアリカリ型現液(例えば、0.5～2重量%の炭酸ナトリウム水溶液、25℃～40℃)、ドライフィルム剥離機の剥離液(例えば、1～5重量%の水酸化ナトリウム水溶液、40～60℃)、デスミア工程で使用する膨潤液(例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等を含むアルカリ水溶液、60～80℃)等を使用することもできる。

[0080] なお、必要により、基板上に形成された絶縁層に穴あけを行いビアホール、スルーホールを形成する。穴あけ工程は、金属膜付き接着フィルムのラミネート及び硬化処理後に支持体上から行ってもよく、また支持体剥離後、水溶性セルロース上から行ってもよく、また、水溶性高分子離型層を除去後、金属膜上から行ってもよい。穴あけは、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等の公知の方法により、また必要によりこれらの方法を組み合わせて行うことができるが、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー等のレーザーによる穴あけがもっとも一般的な方法である。穴あけ工程後、デスミア工程によりビアホール底等に存在するスミアを除去する。デスミア工程は、プラズマ等のドライ法、アルカリ性過マンガン酸溶液等の酸化剤処理によるウエット法など公知の方法によることができる。

[0081] 上記(A)～(D)の工程を経た後、金属膜層をそのまま導体層とするか、或いは、(E)金属膜層上にメッキ(無電解メッキ及び／又は電解メッキ)によりさらに金属層を成長させて導体層を形成する。電解メッキによる金属層は、通常は、金属膜層と同じ金属種の金属層であるが、異なる金属種の金属層を形成することもできる。好適な一例として、例えば、金属膜層が銅層か、或いは、銅層上にクロム層、ニッケル・クロムアロイ層又はチタン層を形成した積層である場合に、転写後に表層となる銅層上に銅メッキ層を形成する態様が挙げられる。本発明において、電解メッキ層の厚みは、金属膜層の厚み、所望の回路基板のデザインにもよるが、一般的には、3～35 μm 、好ましくは5～30 μm である。なお、穴あけ工程を行った場合は、無電解メッキと電解メッキの組み合わせやダイレクトプレーティング等の公知方法により、ホール内に導体層を形成することができる。

[0082] 以下、実施例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何等限定されるものではない。なお、以下の記載中の「部」は「重量部」を意味する。

実施例 1

[0083] <金属膜転写フィルムの作製>

厚み38 μm のポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)フィルム上に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート(信越化学工業(株)製「HP-55」)の固形分

10%のメチルエチルケトン(以下MEKと略す)とN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)の1:1溶液をダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて室温から140℃まで昇温速度3℃/秒で昇温することで溶剤を除去し、PETフィルム上に1 μ mのヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート層を形成させた。次いで、ヒドロキシプロピルセルロースフタレート層上にスパッタリング(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層500nm、さらに該銅層上にクロム層20nmを形成し、金属膜層520nmの金属膜転写フィルムを作製した。

[0084] <接着フィルムの作製>

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート828EL」)28部と、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(エポキシ当量163、大日本インキ化学工業(株)製「HP4700」)28部とをMEK15部とシクロヘキサノン15部の混合液に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、ナフトール系硬化剤(水酸基当量215、東都化成(株)製「SN-485」)の固形分50%のMEK溶液110部、硬化触媒(四国化成工業(株)製、「2E4MZ」)0.1部、球形シリカ(平均粒径0.5 μ m、(株)アドマテックス製「SOC2」)70部、ポリビニルブチラル樹脂(積水化学工業(株)製「KS-1」)の固形分15%のエタノールとトルエンの1:1溶液30部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。アクリル系離型樹脂を有する厚み38 μ mの離型PETフィルム(東レフィルム加工(株)製、「セラピールHP2」)の離型層上に上記ワニスをダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて溶剤を除去し、硬化性樹脂組成物層の厚みが40 μ mである接着フィルムを作製した。

[0085] <金属膜付き接着フィルムの作製>

上記接着フィルムと転写フィルムとを硬化性樹脂組成物層と金属膜転写フィルムが接触するように90℃で貼り合わせて巻取り、金属膜付き接着フィルムを得た。

[0086] <金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成>

18 μ m厚の銅層で回路が形成されているガラスエポキシ基板の銅層上をCZ8100(アゾール類の銅錯体、有機酸を含む表面処理剤。メック(株)製)処理にて粗化を施した。次いで上記作製した金属膜付き接着フィルムの接着フィルム側の支持体を剥

離し、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500((株)名機製作所製商品名)を用いて、金属膜付き接着フィルムを回路基板の両面にラミネートさせ、回路基板上に硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下で行った。その後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。該絶縁層から金属膜転写フィルム側の支持体層であるPETフィルムを剥離した。剥離性は良好で手で容易に剥離された。その後、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート層を1%炭酸ナトリウム水溶液に室温で1分間浸漬(攪拌付き)し、溶解除去した。金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

[0087] <銅メッキ層形成>

金属膜層上に電気銅メッキを行い、約30 μ m厚の銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。

実施例 2

[0088] <接着フィルムの作製>

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(828EL)28部と、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(HP-4700)28部とをMEK15部とシクロヘキサノン15部の混合液に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、フェノール系硬化剤であるノボラック樹脂(固形物のフェノール性水酸基当量120、大日本インキ化学工業(株)製「LA7052」、固形分60%のMEK溶液)50部、フェノキシ樹脂(分子量 50000、ジャパンエポキシレジン(株)製「E1256」、固形分40%のMEK溶液)20部、硬化触媒(2E4MZ)0.1部、球形シリカ(SOC2)55部、実施例1で記したポリビニルブチラル樹脂溶液30部、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂(分子量27000、ダイセル化学工業(株)製「PB-3600」)3部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。厚み38 μ mのPETフィルム上に上記ワニスをダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて溶剤を除去し、硬化性樹脂組成物層の厚みが40 μ mである接着フィルムを作製した。

[0089] <金属膜付き接着フィルムの作製>

上記接着フィルムと実施例1で作製した金属膜転写フィルムとを硬化性樹脂組成物層と金属膜層が接触するように90℃で貼り合わせて巻取り、金属膜付き接着フィルムを得た。

[0090] <金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成>

18 μ m厚の銅層で回路が形成されているガラスエポキシ基板の銅層上をCZ8100 (アゾール類の銅錯体、有機酸を含む表面処理剤。メック(株)製)処理にて粗化を施した。次いで上記記載した金属膜付き接着フィルムの接着フィルム側の支持体を剥離し、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500((株)名機製作所製商品名)を用いて、金属膜付き接着フィルムを回路基板の両面にラミネートし、回路基板上に硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13 hPa以下で行った。その後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。該絶縁層から支持体層であるPETフィルムを剥離した。剥離性は良好で手で容易に剥離された。その後、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート層を1%炭酸ナトリウム水溶液で溶解除去した。金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属層間の膨れ、金属層のしわ、金属層の亀裂といった異常は見られなかった。

[0091] <銅メッキ層形成>

金属膜層上に電気銅メッキを行い、約30 μ m厚の銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。

実施例 3

[0092] <金属膜付き接着フィルムの作製>

ビスフェノールAジシアネートのプレポリマー(シアネート当量232、ロンザジャパン(株)製「BA230S75」、固形分75%のMEK溶液)30部、フェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂(シアネート当量124、ロンザジャパン(株)製「PT30」)10部、ナフトール型エポキシ樹脂(エポキシ当量340、東都化成(株)製「ESN-475V」)の固形分65%のMEK溶液40部、さらに液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(828EL)5部、フェノキシ樹脂溶液(東都化成(株)製「YP-70」、固形分40%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液)15部、硬化触媒としてコバルト(II)アセチルアセト

ナート(東京化成(株)製、固形分1%のDMF溶液)4部、および球形シリカ(SOC2)40部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。実施例1で作製した金属膜転写フィルムの金属膜層上に上記ワニスをダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて溶剤を除去し、硬化性樹脂組成物層の厚みが40 μ mである金属膜付き接着フィルムを作製した。

- [0093] 実施例2と同様の方法により、金属膜付き接着フィルムにより回路基板上へ硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。その後、実施例2と同様の方法により、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート層を1%炭酸ナトリウム水溶液で溶解除去し、電気銅メッキにより銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また、金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 4

- [0094] <変性ポリイミドの調製>

反応容器にG-3000(2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、数平均分子量=5047(GPC法)、ヒドロキシル基当量=1798g/eq.、固形分100w%:日本曹達(株)製)50gと、イプゾール150(芳香族炭化水素系混合溶媒:出光石油化学(株)製)23.5g、ジブチル錫ラウレート0.007gを混合し、均一に溶解させた。均一になったところで50°Cに昇温し、更に攪拌しながら、トルエン-2,4-ジイソシアネート(イソシアネート基当量=87.08g/eq.)4.8gを添加し約3時間反応を行った。次いで、この反応物を室温まで冷却してから、これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(酸無水物当量=161.1g/eq.)8.83gと、トリエチレンジアミン0.07gと、エチルジグリコールアセテート(ダイセル化学工業(株)製)74.09gを添加し、攪拌しながら130°Cまで昇温、約4時間反応を行った。FT-IRより2250 cm^{-1} のNCOピークの消失が確認された時点でさらに、トルエン-2,4-ジイソシアネート(イソシアネート基当量=87.08g/eq.)1.43gを添加し、再び130°Cで2~6時間攪拌反応を行いながらFT-IRによりNCOピーク消失の確認を行った。NCOピーク消失の確認をもって反応の終点とみなし、これを室温まで降温してから100メッシュの濾布で濾過し、変性ポリイミド樹脂を得た。

[0095] 変性ポリイミド樹脂の性状

粘度 = 7.0 Pa·s (25°C、E型粘度計)

酸価 = 6.9 mgKOH/g

固形分 = 40w%

数平均分子量 = 19890

ポリブタジエン構造部分の含有率 = $50 \times 100 / (50 + 4.8 + 8.83 + 1.43) = 76.9\%$

[0096] <接着フィルムの作製>

上記変性ポリイミド樹脂ワニス40部、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(828EL)4部、ジシクロペンタジエン含有多官能エポキシ樹脂(エポキシ当量279、大日本インキ化学工業(株)製「HP-7200H」)12部、フェノールノボラック樹脂(固形物のフェノール性水酸基当量120、大日本インキ化学工業(株)製「TD-2090」、固形分60%のMEK溶液)8.5部および球形シリカ(SOC2)10部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。厚み38 μmのPETフィルム上に上記ワニスをダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて溶剤を除去し、硬化性樹脂組成物層の厚みが40 μmである接着フィルムを作製した。

[0097] <金属膜付き接着フィルムの作製>

上記接着フィルムと実施例1で作成した金属膜転写フィルムとを硬化性樹脂組成物層と金属膜層が接触するように90°Cで貼り合わせて巻取り、金属膜付き接着フィルムを得た。

[0098] <金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成>

18 μm厚の銅層で回路が形成されているガラスエポキシ基板の銅層上をCZ8100(アゾール類の銅錯体、有機酸を含む表面処理剤。メック(株)製)処理にて粗化を施した。バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500((株)名機製作所製、商品名)を用いて、金属膜付き接着フィルムを回路基板の両面にラミネートし、回路基板上に硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13 hPa以下で行った。その後、硬化性樹脂組成物層を150°Cで30分、更に180°Cで30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。該絶縁層から支持体層であるPET

フィルムを剥離した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。その後、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート層を1%炭酸ナトリウム水溶液で溶解除去した。金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

[0099] <銅メッキ層形成>

金属膜層上に電気銅メッキを行い、約30 μ m厚の銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 5

- [0100] 金属膜転写フィルムの金属膜層を、銅層500nmのみで構成(クロム層なし)したこと以外は、実施例1と同様の方法により、多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 6

- [0101] 金属膜転写フィルムの金属膜層が、銅層250nmのみで構成(クロム層なし)したこと以外は、実施例1と同様の方法により、多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 7

- [0102] <金属膜転写フィルムの作製>

厚み38 μ mのポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)フィルム上に、水溶性ポリエステル樹脂、プラスコートZ-561(互応化学工業(株)製)の固形分2.5%のメチルエチルケトン(以下MEKと略す)とN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)の1:1溶液をダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて室温から120°Cで15分間乾燥させることで溶剤を除去し、PETフィルム上に1 μ mの水溶性ポリエステル樹脂層を形成させた。次いで水溶性ポリエステル樹脂層上にスパッタリング(E-400 S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層500nm、さらに該銅層上にクロム層20nm

を形成し、金属膜層520nmの金属膜転写フィルムを作製した。

[0103] <接着フィルムの作製>

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(828EL)28部と、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(HP-4700)28部とをMEK15部とシクロヘキサノン15部の混合液に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、フェノール系硬化剤であるトリアジン構造を含むノボラック樹脂(固形物のフェノール性水酸基当量120、大日本インキ化学工業(株)製「LA7052」、固形分60%のMEK溶液)50部、フェノキシ樹脂(分子量 50000、ジャパンエポキシレジン(株)製「E1256」固形分40%のMEK溶液)20部、硬化触媒(2E4MZ)0.1部、球形シリカ(SOC2)55部、ポリビニルブチラル樹脂溶液(積水化学工業(株)製「KS-1」の固形分15%のエタノールとトルエンの1:1溶液)30部、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂(分子量 27000、ダイセル化学工業(株)製「PB-3600」)3部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。厚み38 μ mのPETフィルム上に上記ワニスをダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて溶剤を除去し、硬化性樹脂組成物層の厚みが40 μ mである接着フィルムを作製した。

[0104] <金属膜付き接着フィルムの作製>

上記接着フィルムと転写フィルムとを硬化性樹脂組成物層と金属膜転写フィルムが接触するように90℃で貼り合わせて巻取り、金属膜付き接着フィルムを得た。

[0105] <金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成>

18 μ m厚の銅層で回路が形成されているガラスエポキシ基板の銅層上をCZ8100(アゾール類の銅錯体、有機酸を含む表面処理剤(メック(株)製))処理にて粗化を施した。次いで上記作製した金属膜付き接着フィルムの接着フィルム側の支持体を剥離し、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500((株)名機製作所製商品名)を用いて、金属膜付き接着フィルムを回路基板の両面にラミネートさせ、回路基板上に硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、圧力7.54kgf/cm²でプレスすることにより行った。その後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。該絶縁層から金属膜転写フィルム側の支持体層で

あるPETフィルムを剥離した。剥離性は良好で手で容易に剥離された。その後、水溶性ポリエステル層を40℃の10%水酸化ナトリウム水溶液で溶解除去した。金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属層間の膨れ、金属層のしわ、金属層の亀裂といった異常は見られなかった。

[0106] <銅メッキ層形成>

金属膜層上に電気銅メッキを行い、約30 μ m厚の銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。

実施例 8

[0107] <金属膜転写フィルムの作製>

厚み38 μ mのPETフィルム上に、水溶性アクリル樹脂、ジョンクリル7600(BASF ジャパン(株)製、固形分47%の水分散品)をダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて室温から120℃で15分間乾燥させることで溶剤を除去し、PETフィルム上に1 μ mの水溶性アクリル樹脂層を形成させた。次いで水溶性アクリル樹脂層上にスパッタリング(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層500nm、さらに該銅層上にクロム層20nmを形成し、金属膜層520nmの金属膜転写フィルムを作製した。

[0108] <金属膜付き接着フィルムの作製>

実施例7で作製した接着フィルムと上記金属膜転写フィルムとを硬化性樹脂組成物層と金属膜転写フィルムが接触するように90℃で貼り合わせて巻取り、金属膜付き接着フィルムを得た。

[0109] <金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成>

18 μ m厚の銅層で回路が形成されているガラスエポキシ基板の銅層上をCZ8100(アゾール類の銅錯体、有機酸を含む表面処理剤(メック(株)製))処理にて粗化を施した。次いで上記作製した金属膜付き接着フィルムの接着フィルム側の支持体を剥離し、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500((株)名機製作所製商品名)を用いて、金属膜付き接着フィルムを回路基板の両面にラミネートさせ、回路基板上に硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、圧力7.54kgf/cm²でプレスすることにより行った。その後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ

、絶縁層(硬化物層)を形成した。該絶縁層から支持体層であるPETを剥離した。剥離性は良好で手で容易に剥離された。その後、水溶性アクリル樹脂層を40℃の10%水酸化ナトリウム水溶液で溶解除去した。金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属層間の膨れ、金属層のしわ、金属層の亀裂といった異常は見られなかった。

[0110] <銅メッキ層形成>

金属膜層上に電気銅メッキを行い、約30 μ m厚の銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。

実施例 9

[0111] <金属膜転写フィルムの作製>

厚み38 μ mのポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)フィルム上に、水溶性アクリル樹脂、ジョンクリル354J(BASFジャパン(株)製、固形分33.5%の水溶液)をダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて室温から120℃で15分間乾燥させることで溶剤を除去し、PETフィルム上に1 μ mの水溶性アクリル樹脂層を形成させた。次いで水溶性アクリル樹脂層上にスパッタリングにより(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)、銅層500nm、さらに該銅層上にクロム層20nmを形成し、金属膜層520nmの金属膜転写フィルムを作製した。

[0112] <金属膜付き接着フィルムの作製>

実施例7で作製した接着フィルムと上記金属膜転写フィルムとを硬化性樹脂組成物層と金属膜転写フィルムが接触するように90℃で貼り合わせて巻取り、金属膜付き接着フィルムを得た。

[0113] <金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成>

18 μ m厚の銅層で回路が形成されているガラスエポキシ基板の銅層上をCZ8100(アゾール類の銅錯体、有機酸を含む表面処理剤(メック(株)製))処理にて粗化を施した。次いで上記作製した金属膜付き接着フィルムの接着フィルム側の支持体を剥離し、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500(名機(株)製商品名)を用いて、金属膜付き接着フィルムを回路基板の両面にラミネートさせ、回路基板上に硬化性樹脂組成物層と金属膜層を形成した。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、圧力7.54kgf/cm²でプレスすることにより行った。その

後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ、絶縁層（硬化物層）を形成した。該絶縁層から支持体層であるPETを剥離した。剥離性は良好で手で容易に剥離された。その後、水溶性アクリル樹脂層を40℃の10%水酸化ナトリウム水溶液で溶解除去した。金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属層間の膨れ、金属層のしわ、金属層の亀裂といった異常は見られなかった。

[0114] <銅メッキ層形成>

金属膜層上に電気銅メッキを行い、約30 μ m厚の銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。

実施例 10

- [0115] 接着フィルムに実施例4で作製した接着フィルムを用いた以外は、実施例8と同様にして、金属膜付き接着フィルムの作製及び金属膜付き接着フィルムによる回路基板上への硬化性樹脂組成物層形成を行った。その後、実施例8と同様の方法で金属膜を絶縁層上に転写し、電気銅メッキにより銅メッキ層を形成し、多層プリント配線板を作製した。この際、支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属層間の膨れ、金属層のしわ、金属層の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 11

- [0116] 金属膜転写フィルム(金属膜付き接着フィルム)の金属膜層を、銅層500nmのみで構成(クロム層なし)したこと以外は、実施例8と同様にして、多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 12

- [0117] 金属膜転写フィルム(金属膜付き接着フィルム)の金属膜層を、銅層250nmのみで構成(クロム層なし)したこと以外は、実施例8と同様の方法により、多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

実施例 13

[0118] <金属膜転写用フィルムの作製>

アルキッド系離型剤により離型処理がされている厚み $38\mu\text{m}$ のPETフィルム(リンテック(株)製「AL-5」)の離型処理面に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート(信越化学工業(株)製「HP-55」)の固形分10%のメチルエチルケトン(以下MEKと略す)とN、N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)の1:1溶液をダイコータにより塗布し、熱風乾燥炉を用いて室温から 140°C まで昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ で昇温することで溶剤を除去し、PETフィルム上に $1\mu\text{m}$ のヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート層を形成させた。次いでヒドロキシプロピルセルロースフタレート層上にスパッタリング(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層 500nm を形成し、金属膜転写用フィルムを作製した。該金属膜転写フィルムを用い、実施例1と同様の方法により金属膜付き接着フィルムを得た。該金属膜付き接着フィルムを用い、実施例1と同様の方法により多層プリント配線板を作製した。支持体層の剥離性は良好で手で容易に剥離された。また金属膜層は均一に転写され、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。

[0119] 以上記載の実施例及び下記参考例における物性評価は次の方法で行った。

<導体層のピール強度測定>

導体層のピール強度の測定をJIS C6481に準拠して行った。導体厚は約 $30\mu\text{m}$ とした。

[0120] <絶縁層表面粗さ測定>

絶縁層表面粗さの測定は、作製した多層プリント配線板上の銅メッキ層及び金属膜層を銅エッチング液または必要に応じてクロムエッチング液で除去し、非接触型表面粗さ計(ビーコインスツルメンツ製WYKO NT3300)を用いて、VSIコンタクトモード、50倍レンズにより測定範囲を $121\mu\text{m}\times 92\mu\text{m}$ として、絶縁層表面のRa値(算術平均粗さ)を求めた。

[0121] <硬化後の金属膜の状態>

樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂の有無を目視で確認した。不良がない場合は○、不良がある場合はその様子を記録した。

[0122] <支持体層の剥離性の評価>

支持体層を手で剥離することにより、支持体層の剥離性を評価した。

[0123] [参考例1]

離型機能を有する支持体層として厚み $50\mu\text{m}$ の熱可塑性フッ素樹脂フィルム(ETFE:エチレントリフルオロエチレン共重合体、東レ(株)製「トヨフロン」)を使用し実施例1と同様の実験を行った。すなわち、該熱可塑性フッ素樹脂フィルム上にスパッタリング(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層 500nm 、さらに該銅層上にクロム層 20nm を形成し、金属膜層 520nm の金属膜転写フィルムを作製し、実施例1と同様にして、実施例1で作成した接着フィルムを張り合わせ、金属膜付き接着フィルムを作成し、該金属膜付き接着フィルムを回路基板に積層した。その後、硬化性樹脂組成物層を 150°C で30分、更に 180°C で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。透明である熱可塑性フッ素樹脂フィルム上から観察したところ、金属膜層に多くのしわが入っていた。また熱可塑性フッ素樹脂フィルム層の剥離性が悪く、手で剥離したが、一部熱可塑性フッ素樹脂フィルムが金属膜と剥離せずに残存し、完全に剥離をすることができなかった。

[0124] [参考例2]

メラミン系離型樹脂を有する厚み $20\mu\text{m}$ の離型PETフィルム((株)麗光製、「ファインピール」)を使用し実施例1と同様の実験を行った。すなわち、メラミン系離型樹脂層にスパッタリング(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層 500nm 、さらに該銅層上にクロム層 20nm を形成し、金属膜層 520nm の金属膜転写フィルムを作製し、実施例1と同様にして、実施例1で作成した接着フィルムと金属膜転写フィルムとを張り合わせ、金属膜付き接着フィルムを作成し、該金属膜付き接着フィルムを回路基板に積層した。その後、硬化性樹脂組成物層を 150°C で30分、更に 180°C で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。透明であるPETフィルム上から観察したところ、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。しかし、PETフィルムの剥離は困難であった。

[0125] [参考例3]

アクリル系離型樹脂を有する厚み $38\mu\text{m}$ の離型PETフィルム(東レフィルム加工(

株)製、「セラピールHP2」)を使用し実施例1と同様の実験を行った。すなわち、アクリル系離型樹脂層にスパッタリング(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)により、銅層500nm、さらに該銅層上にクロム層20nmを形成し、金属膜層520nmの金属膜転写フィルムを作製し、実施例1と同様にして、実施例1で作成した接着フィルムと金属膜転写フィルムとを張り合わせ、金属膜付き接着フィルムを作成し、該金属膜付き接着フィルムを回路基板に積層した。その後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。透明であるPETフィルム上から観察したところ、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。しかし、PETフィルムの剥離は困難であった。なお、PETフィルム上のアクリル系離型樹脂は、水及びアルカリ性水溶液のいずれにも溶解しなかった。

[0126] [参考例4]

ポリビニルアルコール((株)クラレ製、「PVA-203」)の固形分15%のエタノールと水の1:1溶液をダイコータによりPETフィルム上に塗布し、熱風乾燥炉を用いて室温から140℃まで昇温速度3℃/秒で昇温することで溶剤を除去し、PETフィルム上に1μmのポリビニルアルコール樹脂層を形成させた。そして、実施例3と同様の実験を行った。すなわち、ポリビニルアルコール樹脂層にスパッタリングにより(E-400S、キャノンアネルバ(株)製)、銅層500nm、さらに該銅層上にクロム層20nmを形成し、金属膜層520nmの金属膜転写フィルムを作製し、実施例3と同様にして、該金属膜転写フィルム上に実施例3で作成した樹脂ワニス进行コーティングし、金属膜付き接着フィルムを作成し、該金属膜付き接着フィルムを回路基板に積層した。その後、硬化性樹脂組成物層を150℃で30分、更に180℃で30分間硬化させ、絶縁層(硬化物層)を形成した。透明であるPETフィルム上から観察したところ、樹脂と金属膜間の膨れ、金属膜のしわ、金属膜の亀裂といった異常は見られなかった。しかし、PETフィルムの剥離は困難であった。

[0127] 表1～3が実施例1～13の結果であり、表4が参考例1～4の結果である。

[0128] [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
硬化後の金属膜の状態	○	○	○	○	○	○
支持体層の剥離性	容易	容易	容易	容易	容易	容易
表面粗さ (Ra) (nm)	50	60	30	70	60	50
ピール強度 (kgf/cm)	0.8	0.8	0.5	1.2	1.0	1.0

[0129] [表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
硬化後の金属膜の状態	○	○	○	○	○	○
支持体層の剥離性	容易	容易	容易	容易	容易	容易
表面粗さ (Ra) (nm)	50	50	50	70	60	55
ピール強度 (kgf/cm)	0.7	0.8	0.7	1.2	0.9	0.8

[0130] [表3]

	実施例 13
硬化後の金属膜の状態	○
支持体層の剥離性	容易
表面粗さ (Ra) (nm)	50
ピール強度 (kgf/cm)	0.8

[0131] [表4]

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
硬化後の金属膜の状態	しわあり	○	○	○
支持体層の剥離性	不良	不可	不可	不可
表面粗さ (Ra) (nm)	—	—	—	—
ピール強度 (kgf/cm)	—	—	—	—

※表中、—は、支持体層の剥離性が不良か、剥離困難なため、評価不実施。

[0132] 表1～3から、支持体層上の離型層として水溶性高分子離型層を使用した金属膜付き接着フィルムを使用する本発明方法では、金属膜の転写性(支持体層の剥離性)が良好で、転写された金属膜層が良好な膜性状を有するものになること、また、該金属膜層が絶縁層(硬化性樹脂組成物の硬化層)表面を粗化することなく、該層に

対して高い接着力で接着しているため、回路形成後にエッチングで不要部分を除去する際も容易に除去でき、配線(導体層)の溶解等という不具合も起こりにくくなることが分かる。

一方、表4から、支持体層上の離型層として水溶性高分子離型層を使用しなかった参考例1～4の金属膜付き接着フィルムの場合、支持体層を剥離できても、剥離しにくく、そのために、転写された金属膜層にしわ等の不具合が生じやすく、また、支持体層を剥離できない場合もあり、実用性に乏しいものであることが分かる。

産業上の利用の可能性

[0133] 本発明の金属膜付き接着フィルムを使用すれば、基板上への絶縁層と金属膜層の積層構造(均一な性状の金属膜層と、その下地となる絶縁層)を一括形成できる。よって、当該金属膜付き接着フィルムの使用により、基板上に密着性及び均一性の高い金属膜層を形成でき、回路形成におけるエッチングをより温和な条件で実施することが可能となる。従って、本発明は、多層プリント配線板、フレキシブルプリント配線板等の回路基板製造での微細配線化と工程簡略化に極めて有利に作用する。

本出願は日本で出願された特願2007-052055、特願2007-052060及び特願2007-216342を基礎としており、それらの内容は本明細書に全て包含される。

請求の範囲

- [1] 支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層がこの順に形成されてなり、前記水溶性高分子離型層が、後記の硬化性樹脂組成物層の硬化工程後に支持体層－離型層間で剥離可能となる剥離性を有する金属膜付き接着フィルムを、硬化性樹脂組成物層が基板と接するよう基板に重ねて積層する工程、硬化性樹脂組成物層を硬化する工程、支持体層を剥離する工程、及び金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する工程を含む、回路基板の製造方法。
- [2] 金属膜層上に存在する水溶性高分子離型層を水溶液で溶解除去する工程の後、該金属膜層上にメッキにより導体層を形成する工程をさらに含む請求項1記載の方法。
- [3] 水溶性高分子離型層が水溶性セルロース離型層である、請求項1又は2記載の方法。
- [4] 水溶性セルロース層離型層が、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート及びヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレートからなる群より選択される1種又は2種以上で形成されている、請求項3記載の方法。
- [5] 支持体層上に、水溶性高分子離型層、金属膜層及び硬化性樹脂組成物層がこの順に形成されてなり、前記水溶性高分子離型層が、硬化性樹脂組成物層の硬化後に、支持体層－離型層間で剥離可能となる剥離性を有する、金属膜付き接着フィルム。
- [6] 水溶性高分子離型層が、水溶性セルロース樹脂、水溶性アクリル樹脂及び水溶性ポリエステル樹脂から選択される1種以上から形成されている、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [7] 水溶性高分子離型層が、水溶性セルロース樹脂で形成されている、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [8] 水溶性セルロース樹脂が、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート及びヒドロキシプロピルメチルセ

ルロースアセテートフタレートからなる群より選択される1種又は2種以上である、請求項6又は7記載の金属膜付き接着フィルム。

- [9] 水溶性ポリエステル樹脂が、スルホ基もしくはその塩及び／又はカルボキシル基もしくはその塩を有する水溶性ポリエステルであり、水溶性アクリル樹脂が、カルボキシル基又はその塩を有する水溶性アクリル樹脂である、請求項6記載の金属膜付き接着フィルム。
- [10] 支持体層がプラスチックフィルムである、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [11] 支持体層がポリエチレンテレフタレートフィルムである、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [12] 金属膜層が、クロム、ニッケル、チタン、ニッケル・クロムアロイ、アルミニウム、金、銀及び銅からなる群より選択される金属により形成された1層又は2層以上の層である、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [13] 金属膜層が、銅により形成されている、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [14] 金属膜層が、水溶性高分子離型層上に、銅層と、クロム層、ニッケル・クロムアロイ層又はチタン層とをこの順に形成したものである、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [15] 金属膜層が、蒸着法又は／及びスパッタリング法により形成されたものである、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [16] 硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有する、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [17] 硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂及び硬化剤を含有する、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [18] 硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂及びシアネートエステル樹脂を含有する、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。
- [19] 硬化性樹脂組成物が無機充填材をさらに含有する、請求項16～18のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルム。
- [20] 硬化性樹脂組成物層が硬化性樹脂組成物を繊維からなるシート状補強基材中に含浸したプリプレグである、請求項5記載の金属膜付き接着フィルム。

- [21] 支持体層の層厚が $10\mu\text{m}$ ～ $70\mu\text{m}$ である、請求項5～20のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルム。
- [22] 水溶性高分子離型層の層厚が $0.1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である、請求項5～20のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルム。
- [23] 水溶性高分子離型層の層厚が $0.2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ である、請求項5～20のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルム。
- [24] 金属膜層の層厚が 50nm ～ 5000nm である、請求項5～20のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルム。
- [25] 金属膜層の層厚が 50nm ～ 1000nm である、請求項5～20のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルム。
- [26] 請求項5～25のいずれか1項に記載の金属膜付き接着フィルムを使用して製造された回路基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053462

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/18(2006.01)i, H05K3/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K3/18, H05K3/20

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 2004-230729 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 19 August, 2004 (19.08.04), Par. Nos. [0018], [0025] to [0033] (Family: none)	1-26
Y	JP 2006-228919 A (NEC Corp.), 31 August, 2006 (31.08.06), Par. Nos. [0079] to [0097] (Family: none)	1-26
Y	JP 63-228798 A (Sony Corp.), 22 September, 1988 (22.09.88), Page 1, lower right column, line 16 to page 2, upper left column, line 8; Fig. 2 & KR 10-0122726 B	2



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

04 April, 2008 (04.04.08)

Date of mailing of the international search report

15 April, 2008 (15.04.08)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053462

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 2005-56269 A (Konica Minolta Photo Imaging, Inc.), 03 March, 2005 (03.03.05), Par. Nos. [0047] to [0049], [0056] to [0057] (Family: none)	3-4, 7-8
Y	JP 2003-95947 A (Kyukyu Pharmaceutical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims 1, 9 & US 2004/0126330 A1 & EP 1430896 A1 & WO 2003/026654 A1 & CA 2449066 A & CN 1514728 A	4, 8
Y	JP 2005-311202 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Par. Nos. [0031] to [0035] (Family: none)	17-19
Y	JP 2002-324969 A (Panac Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0013] to [0014] (Family: none)	20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/18(2006.01)i, H05K3/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/18, H05K3/20

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	1 9 2 2－1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 8 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-230729 A（三菱樹脂株式会社）2004.08.19, 段落【0018】、【0025】－【0033】（ファミリーなし）	1-26
Y	JP 2006-228919 A（日本電気株式会社）2006.08.31, 段落【0079】－【0097】（ファミリーなし）	1-26
Y	JP 63-228798 A（ソニー株式会社）1988.09.22, 第1頁下右欄第16行－第2頁上左欄第8行、第2図 & KR 10-0122726 B	2

☒ 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

0 4 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

黒石 孝志

電話番号 03-3581-1101 内線 3391

3 S

3 8 2 7

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-56269 A (コニカミノルタフォトイメージング株式会社) 2005.03.03, 段落【0047】－【0049】, 【0056】－【0057】 (ファミリーなし)	3-4, 7-8
Y	JP 2003-95947 A (救急薬品工業株式会社) 2003.04.03, 請求項1, 9 & US 2004/0126330 A1 & EP 1430896 A1 & WO 2003/026654 A1 & CA 2449066 A & CN 1514728 A	4, 8
Y	JP 2005-311202 A (松下電工株式会社) 2005.11.04, 段落【0031】－【0035】 (ファミリーなし)	17-19
Y	JP 2002-324969 A (パナック株式会社) 2002.11.08, 請求項1－6, 段落【0013】－【0014】 (ファミリーなし)	20