(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年2月21日(21.02.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/035237 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 1/09 (2006.01)　*H05K 1/03* (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01)　*H05K 3/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/010915

(22) 国際出願日：　2018年3月20日(20.03.2018)

(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 2017-156511　2017年8月14日(14.08.2017)　JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 住友電工プリントサーキット株式会社(SUMITOMO ELECTRIC PRINTED CIRCUITS, INC.) [JP/JP]; 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 Shiga (JP).

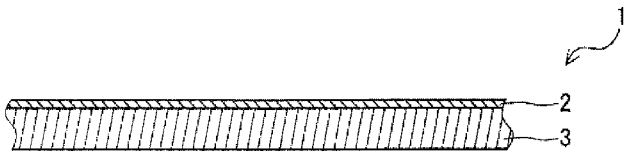
(72) 発明者: 橋爪　佳世 (HASHIZUME Kayo); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 岡 良雄(OKA Yoshio); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 正道(YAMAMOTO Masamichi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 春日 隆(KASUGA Takashi); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 久保 優吾(KUBO Yugo); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 柏原 秀樹(KASHIHARA Hideki); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP). 上田 宏(UEDA Hiroshi); 〒5280068 滋賀県甲賀市水口町ひのきが丘３０番地 住友電工プリントサーキット株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社内 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, 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, SUBSTRATE FOR PRINTED WIRING BOARD, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称： 樹脂フィルム、プリント配線板用基材及びプリント配線板



(57) **Abstract:** A resin film according to one embodiment of the present invention contains polyimide as a main component, and is provided with: a modified layer formed in the depth direction from at least one side; and a non-modified layer other than the modified layer, wherein the opening ratio of an imide ring of a polyimide of the modified layer is higher than the opening ratio of an imide ring of a polyimide of the unmodified layer, and the average thickness of the modified layer from the one side is 10-500 nm.

(57) 要約：本発明の一態様に係る樹脂フィルムは、ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムであって、少なくとも一方の面から深さ方向に形成される改質層と、上記改質層以外の非改質層とを備え、上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、上記一方の面からの上記改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

WO 2019/035237 A1

［続葉有］

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂フィルム、プリント配線板用基材及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂フィルム、プリント配線板用基材及びプリント配線板に関する。

本出願は、２０１７年８月１４日出願の日本出願第２０１７－１５６５１１号に基づく優先権を主張し、上記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] 樹脂等で形成される絶縁性のベースフィルムと、このベースフィルムの表面に積層される金属層とを有するプリント配線板用基材が知られている。このプリント配線板用基材は、金属層が平面視でパターニングされることで導電パターンを形成し、プリント配線板として用いられる。

[0003] プリント配線板用基材は、プリント配線板に曲げ応力が作用した際に、ベースフィルムから導電パターンが剥離しないよう、ベースフィルムと金属層との密着力に優れることが求められる。

[0004] また近年、電子機器の小型化及び高性能化に伴い、プリント配線板の高密度化が要求されている。高密度化されたプリント配線板は、導電パターンの微細化に伴って導電パターンがベースフィルムから剥離しやすくなる。そのため、この点からも、プリント配線板用基材にはベースフィルムと金属層との密着力が優れることが求められる。

[0005] このような要求に対し、ベースフィルムの表面に、例えばスパッタリング法を用いて金属層を形成し、この金属層上に電気めっき法を用いた電気めっき層を形成する技術が公知である。しかし、ベースフィルムに金属層を直接積層した場合、時間経過と共に、金属層の主金属原子がベースフィルム中に拡散し、金属層とベースフィルムとの間の密着力を低下させることが知られ

ている。

[0006] そこで、金属層を構成する銅箔のベースフィルムに対する接合面にスパッタリングによって金属クロム層を蒸着したうえ、ベースフィルムに対して熱圧着する技術が提案されている（特開２０００－３４０９１１号公報参照）。このように、金属層とベースフィルムとの界面に金属層の主金属とは異なる種類の金属の薄膜を介在させることによって、金属層の主金属のベースフィルムへの移動を阻害し、金属層の主金属原子のベースフィルムへの拡散による金属層とベースフィルムとの間の密着力の低下を抑制する効果が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０００－３４０９１１号公報

発明の概要

[0008] 本発明の一態様に係る樹脂フィルムは、ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムであって、少なくとも一方の面から深さ方向に形成される改質層と、上記改質層以外の非改質層とを備え、上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、上記一方の面からの上記改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0009] 本発明の他の一態様に係るプリント配線板用基材は、当該樹脂フィルムと、当該樹脂フィルムの上記改質層が形成される側の面に積層される金属層とを備える。

[0010] 本発明の他の一態様に係るプリント配線板は、ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムと、上記樹脂フィルムの少なくとも一方の面に積層される金属層とを備え、上記金属層が平面視でパターニングされているプリント配線板であって、上記樹脂フィルムが、上記金属層が積層される面から深さ方向に形成される改質層と、上記改質層以外の非改質層とを有し、上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、上記金属層が積層される面からの上記改質層の平均厚さが１

０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係る樹脂フィルムを示す模式的断面図である。

[図2]図１の樹脂フィルムを用いたプリント配線板用基材を示す模式的断面図である。

[図3]図２のプリント配線板用基材とは異なる形態に係るプリント配線板用基材を示す模式的断面図である。

[図4]図２及び図３のプリント配線板用基材とは異なる形態に係るプリント配線板用基材を示す模式的断面図である。

[図5]図４のプリント配線板用基材を用いたプリント配線板を示す模式的断面図である。

[図6A]図１の樹脂フィルムの製造方法を示す模式的断面図である。

[図6B]図２のプリント配線板用基材の製造方法の塗膜形成工程を示す模式的断面図である。

[図6C]図２のプリント配線板用基材の製造方法の金属層形成工程を示す模式的断面図である。

[図6D]図３のプリント配線板用基材の製造方法の無電解めっき層積層工程を示す模式的断面図である。

[図6E]図４のプリント配線板用基材の製造方法の電気めっき層積層工程を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] ［本開示が解決しようとする課題］

上記公報に記載される従来の構成では、銅箔の表面にスパッタリング法を用いて金属クロム層を形成しているので、真空設備を必要とし、設備の建設、維持、運転等におけるコストが高くなる。また設備面において、基材のサイズを大きくすることに限界がある。

[0013] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、金属層との密着力に優れる樹脂フィルムを提供することを課題とする。また、本発明は

、比較的安価で、かつベースフィルムと金属層との密着力に優れるプリント配線板用基材及びプリント配線板を提供することを課題とする。

[0014] ［本開示の効果］

本発明の一態様に係る樹脂フィルムは金属層との密着力に優れる。また、本発明のプリント配線板用基材及びプリント配線板は、比較的安価で、かつ樹脂フィルムと金属層との密着力に優れる。

[0015] ［本発明の実施形態の説明］

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

[0016] 本発明の一態様に係る樹脂フィルムは、ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムであって、少なくとも一方の面から深さ方向に形成される改質層と、上記改質層以外の非改質層とを備え、上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、上記一方の面からの上記改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0017] 当該樹脂フィルムは、ポリイミドのイミド環の開環率が高い改質層が一方の面から深さ方向に形成されているので、イミド環が開環した部分に金属原子が比較的結合しやすい。特に、本発明者らの知見によると、イミド環が開環した部分が金属層が積層される面から上記範囲の深さ領域に存在していることによって、このイミド環が開環した部分と金属原子との結合が強固となり、樹脂フィルムと金属層との密着力が高くなる。従って、当該樹脂フィルムは、金属層との密着力に優れる。

[0018] 上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率としては、１％以上５８％以下が好ましい。上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記範囲内であることによって、金属層との密着力を高めつつ、イミド環の開環に起因する強度低下を抑えることができる。

[0019] 本発明の他の一態様に係るプリント配線板用基材は、当該樹脂フィルムと、当該樹脂フィルムの上記改質層が形成される側の面に積層される金属層とを備える。

[0020] 当該プリント配線板用基材は、当該樹脂フィルムの上記改質層が形成され

る側の面に金属層が積層されているので、樹脂フィルムと金属層との密着力に優れる。また、当該プリント配線板用基材は、当該樹脂フィルムと金属層との密着力に優れるため、スパッタリング法を用いた金属クロム層等を要しない。そのため、当該プリント配線板用基材は、比較的安価に形成することができる。

[0021] 上記金属層が金属粒子の焼結体層であるとよい。このように、上記金属層が金属粒子の焼結体層であることによって、当該樹脂フィルムとの密着力に優れる金属層を比較的安価に形成することができる。

[0022] 上記金属粒子が銅ナノ粒子であるとよい。このように、上記金属粒子が銅ナノ粒子であることによって、緻密かつ均質な金属層を形成しやすく、これにより当該樹脂フィルムと金属層との密着力を高めやすい。

[0023] 本発明の他の一態様に係るプリント配線板は、ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムと、上記樹脂フィルムの少なくとも一方の面に積層される金属層とを備え、上記金属層が平面視でパターニングされているプリント配線板であって、上記樹脂フィルムが、上記金属層が積層される面から深さ方向に形成される改質層と、上記改質層以外の非改質層とを有し、上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、上記金属層が積層される面からの上記改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0024] 当該プリント配線板は、ポリイミドのイミド環の開環率が高い改質層が上記樹脂フィルムの金属層が積層される面から深さ方向に形成されており、上記金属層が積層される面からの上記改質層の平均厚さが上記範囲内であるので、イミド環が開環した部分に金属原子が比較的結合しやすい。従って、当該プリント配線板は、上記樹脂フィルムと金属層との密着力に優れる。また、当該プリント配線板は、上記樹脂フィルムと金属層との密着力に優れるため、スパッタリング法を用いた金属クロム層等を要しない。そのため、当該プリント配線板は、比較的安価に形成することができる。

[0025] なお、本発明において、「主成分」とは、最も含有量の多い成分をいい、

例えば含有量が５０質量％以上の成分をいい、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上の成分をいう。「イミド環の開環率」とは、Ｘ線光電分光法（ＸＰＳ：Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）測定によるＮ１ｓ殻結合エネルギースペクトルにおける、ポリイミドのイミド環の開環のピーク（イミド環が開環した部分の窒素原子に由来するピーク）である３９８．２ｅＶ以上３９９．８ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ１）と、ポリイミドのイミド環の閉環のピーク（イミド環の窒素原子に由来するピーク）である４００．０ｅＶ以上４０１．６ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ２）との和（Ｎ１＋Ｎ２）に対するピーク面積（Ｎ１）の比（Ｎ１／（Ｎ１＋Ｎ２））をいう。「改質層の平均厚さ」とは、任意の１０点における改質層の厚さの平均値をいう。「一方の面からの改質層の平均厚さ」は、一方の面から深さ方向にエッチングしていき、深さ毎にイミド環の開環の程度を測定することで求めることができる。「金属粒子の焼結体層」とは、複数の金属粒子を焼結して形成される層をいう。また、「焼結」とは、粒子間が堅固に接合される完全な焼結状態とすることだけでなく、完全な焼結状態に至る前段階にあって相互に密着して固体接合したような状態とすることを含む。「銅ナノ粒子」とは、径（直径）が１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満の銅粒子をいう。

[0026] ［本発明の実施形態の詳細］

本発明の好適な実施形態について、以下に図面を参照しつつ説明する。

[0027] ［第一実施形態］

＜樹脂フィルム＞

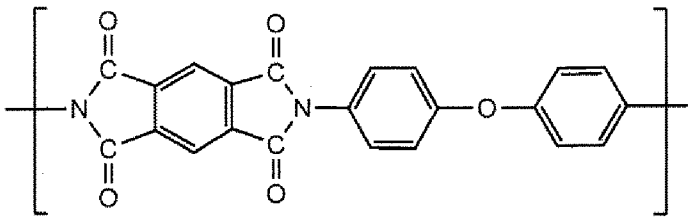
図１の樹脂フィルム１はポリイミドを主成分とする。当該樹脂フィルム１は、一方の面から深さ方向に形成される改質層２と、改質層２以外の非改質層３とを備える。当該樹脂フィルム１は、改質層２のポリイミドのイミド環の開環率が非改質層３のポリイミドのイミド環の開環率よりも高い。当該樹脂フィルム１は、上記一方の面からの改質層２の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0028] 当該樹脂フィルム１は、ポリイミドのイミド環の開環率が高い改質層２が一方の面から深さ方向に形成されているので、イミド環が開環した部分に金属原子が比較的結合しやすい。特に、本発明者らの知見によると、イミド環が開環した部分が金属層が積層される面から上記範囲の深さ領域に存在していることによって、このイミド環が開環した部分と金属原子との結合が強固となり、当該樹脂フィルム１と金属層との密着力が高くなる。従って、当該樹脂フィルム１は金属層との密着力に優れる。

[0029] 上記ポリイミドとしては、熱硬化性ポリイミド（縮合型ポリイミドともいう）又は熱可塑性ポリイミドを用いることができる。この中でも、耐熱性、引張強度、引張弾性率等の観点から熱硬化性ポリイミドが好ましい。

[0030] 上記ポリイミドは、１種の構造単位からなる単独重合体であっても２種以上の構造単位からなる共重合体であってもよいし、２種類以上の単独重合体をブレンドしたものであっても良いが、下記式（１）で表される構造単位を有するものが好ましい。

[0031] [化1]



・・・（１）

[0032] 上記式（１）で表される構造単位は、例えばピロメリット酸二無水物と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとを用いてポリイミド前駆体であるポリアミド酸を合成し、これを加熱等によりイミド化することで得られる。

[0033] 上記構造単位の含有量の下限としては、１０質量％が好ましく、１５質量％がより好ましく、１８質量％がさらに好ましい。一方、上記構造単位の含有量の上限としては、５０質量％が好ましく、４０質量％がより好ましく、３５質量％がさらに好ましい。上記構造単位の含有量が上記下限に満たない場合、当該樹脂フィルム１の強度が不十分となるおそれがある。逆に、上記構造単位の含有量が上記上限を超える場合、当該樹脂フィルム１の可撓性が

不十分となるおそれがある。

[0034] 当該樹脂フィルム１の平均厚さは、用途に応じて適宜設定可能である。当該樹脂フィルム１が後述するプリント配線板用基材のベースフィルムとして用いられる場合、当該樹脂フィルム１の平均厚さの下限としては、５μｍが好ましく、１２μｍがより好ましい。一方、当該樹脂フィルム１が後述するプリント配線板用基材のベースフィルムとして用いられる場合、当該樹脂フィルム１の平均厚さの上限としては、２．０ｍｍが好ましく、１．６ｍｍがより好ましい。当該樹脂フィルム１の平均厚さが上記下限より小さいと、プリント配線板用基材のベースフィルムとしての強度が不十分となるおそれがある。逆に、当該樹脂フィルム１の平均厚さが上記上限を超えると、薄型化が要求される電子機器への適用が困難となるおそれや可撓性が不十分となるおそれがある。なお、「平均厚さ」とは、任意の１０点の厚さの平均値をいう。

[0035] （改質層）

改質層２は、上述のように当該樹脂フィルム１の一方の面から深さ方向に形成される。改質層２は、当該樹脂フィルム１の平面視における全領域に形成されていることが好ましい。なお、「改質層」とは、少なくとも一部のポリイミドのイミド環が開環している層をいう。具体的には、改質層２は、当該樹脂フィルム１の一方の面からエッチングしていき、深さ毎にＸＰＳ測定によってイミド環の開環の有無を測定し、開環が確認されなくなるまでの深さ領域をいう。改質層２は、例えば当該樹脂フィルム１の一方の面にアルカリ処理、プラズマ処理等を施すことで形成される。なお、「イミド環が開環している」とは、ＸＰＳ測定によるＮ１ｓ殻結合エネルギースペクトルにおいて、ポリイミドのイミド環の開環のピークである３９８．２ｅＶ以上３９９．８ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ１）と、ポリイミドのイミド環の閉環のピークである４００．０ｅＶ以上４０１．６ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ２）との和（Ｎ１＋Ｎ２）に対するピーク面積（Ｎ１）の比（Ｎ１／（Ｎ１＋Ｎ２））がＮ１／（Ｎ１＋Ｎ２）＞０．５であることをいう。

[0036] 上述のように、改質層２の上記一方の面からの平均厚さは１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。改質層２の上記一方の面からの平均厚さの下限としては、５０ｎｍが好ましく、１００ｎｍがより好ましい。上記平均厚さが上記下限より小さいと、改質層２と金属層との密着力が不十分となるおそれがある。一方、改質層２の上記一方の面からの平均厚さの上限としては、４００ｎｍが好ましく、３００ｎｍがより好ましい。上記平均厚さが上記上限を超えると、改質層２と金属層との密着力の向上効果が余り高まらない一方、改質層２の形成が容易でなくなり、製造コストが増加するおそれがある。また、上記平均厚さが上記上限を超えると、当該ベースフィルム１の強度が不十分となるおそれがある。

[0037] 改質層２のポリイミドのイミド環の開環率の下限としては、１％が好ましく、５％がより好ましく、１０％がさらに好ましい。一方、改質層２のポリイミドのイミド環の開環率の上限としては、５８％が好ましく、４５％がより好ましく、３５％がさらに好ましい。上記開環率が上記下限に満たないと、改質層２と金属層との密着力が不十分となるおそれがある。逆に、上記開環率が上記上限を超えると、当該ベースフィルム１の強度が不十分となるおそれがある。

[0038] （非改質層）

非改質層３は、当該樹脂フィルム１の改質層２以外の領域を構成している。非改質層３は、ポリイミドのイミド環が実質的に開環されていない領域であり、換言するとポリイミドのイミド環が意図的には開環されていない領域である。

[0039] ［第二実施形態］

＜プリント配線板用基材＞

図２のプリント配線板用基材１１は、図１の樹脂フィルム１と、樹脂フィルム１の改質層２が形成される面に積層される金属層１２とを備える。当該プリント配線板用基材１１は、フレキシブルプリント配線板用基材であり、可撓性を有する。

[0040] 当該プリント配線板用基材１１は、当該樹脂フィルム１の改質層２が形成される側の面に金属層１２が積層されているので、当該樹脂フィルム１と金属層１２との密着力に優れる。また、当該プリント配線板用基材１１は、当該樹脂フィルム１と金属層１２との密着力に優れるため、スパッタリング法を用いた金属クロム層等を要しない。そのため、当該プリント配線板用基材１１は、比較的安価に形成することができる。

[0041] （樹脂フィルム）

樹脂フィルム１は、当該プリント配線板用基材１１のベースフィルムを構成する。当該プリント配線板用基材１１における樹脂フィルム１の改質層２の厚さは、酸性溶液を用いたエッチングにより金属層１２を除去した後に測定可能である。

[0042] 〈エッチング方法〉

金属層１２を除去するためのエッチングに用いる酸性溶液としては、一般的に導電層除去に用いられる酸性のエッチング液を使用でき、例えば塩化銅溶液、塩酸、硫酸、王水等が挙げられる。

[0043] エッチング時の上記エッチング液の温度の下限としては、１０℃が好ましく、２０℃がより好ましい。一方、上記エッチング液の温度の上限としては、９０℃が好ましく、７０℃がより好ましい。上記エッチング液の温度が上記下限より低いと、エッチングに要する時間が長くなり、作業性が低下するおそれがある。逆に、上記エッチング液の温度が上記上限を超えると、温度調節のためのエネルギーコストが不必要に増加するおそれがある。

[0044] 上記エッチング時間の下限としては、１分が好ましく、１０分がより好ましい。一方、上記エッチング時間の上限としては、６０分が好ましく、３０分がより好ましい。上記エッチング時間が上記下限より短いと、エッチング液の濃度が高くなり取扱い難くなるおそれがある。逆に、上記エッチング時間が上記上限を超えると、作業性が低下するおそれがある。

[0045] （金属層）

金属層１２は、金属粒子の焼結体層である。金属層１２は、樹脂フィルム

１の一方の面に直接（つまり、接着剤層等の他の層を介さず）積層される。当該プリント配線板用基材１１は、金属層１２が金属粒子の焼結体層であることによって、樹脂フィルム１との密着力に優れる金属層１２を比較的安価に形成することができる。

[0046] 上記金属粒子の平均粒子径の下限としては、１ｎｍが好ましく、１０ｎｍがより好ましく、３０ｎｍがさらに好ましい。一方、上記金属粒子の平均粒子径の上限としては、５００ｎｍが好ましく、３００ｎｍがより好ましく、１００ｎｍがさらに好ましい。つまり、上記金属粒子は、平均粒子径が上記範囲内の金属ナノ粒子であることが好ましい。上記平均粒子径が上記下限より小さいと、金属層１２を形成する際に用いられる金属粒子分散液（導電性インク）中での金属粒子の分散性及び安定性が低下するおそれがある。逆に、上記平均粒子径が上記上限を超えると、上記導電性インク中で金属粒子が沈殿しやすくなるおそれがあると共に、導電性インクを塗布した際に金属粒子の密度が不均一になるおそれがある。なお、上記金属粒子は、全てが金属ナノ粒子であることが好ましいが、金属ナノ粒子及びこの金属ナノ粒子以外の粒子（つまり、粒子径が１０００ｎｍ以上の金属粒子）を含んでいてもよい。金属層１２が上記金属ナノ粒子及びこの金属ナノ粒子以外の金属粒子を含む場合、全金属粒子１００質量部に対する上記金属ナノ粒子の含有割合の下限としては、７０質量部が好ましく、９０質量部がより好ましい。なお、「平均粒子径」とは、レーザー回折法により測定される粒子径の分布において体積積算値が５０％となる粒子径を意味する。

[0047] 金属層１２は、複数の上記金属粒子同士が金属酸化物等によって固着された構成を有する。上記金属粒子を構成する金属としては、銅、ニッケル、アルミニウム、金、銀等が挙げられる。中でも、導電性、樹脂フィルム１との密着力及びエッチング性に優れる銅が好ましい。上記金属粒子を構成する金属が銅であることによって、樹脂フィルム１の改質層２のポリイミドのイミド環が開環した部分に金属原子が強固に結合しやすい。特に、上記金属粒子は銅ナノ粒子であることが好ましい。上記金属粒子が銅ナノ粒子であること

によって、緻密かつ均質な金属層１２を形成しやすく、これにより樹脂フィルム１と金属層１２との密着力を高めやすい。

[0048] 金属層１２の平均厚さの下限としては、１０ｎｍが好ましく、５０ｎｍがより好ましく、１００ｎｍがさらに好ましい。一方、金属層１２の平均厚さの上限としては、１０００ｎｍが好ましく、７００ｎｍがより好ましく、５００ｎｍがさらに好ましい。金属層１２の平均厚さが上記下限より小さいと、平面視において金属層１２に切れ目が生じて導電性が低下するおそれがある。逆に、金属層１２の平均厚さが上記上限を超えると、例えばセミアディティブ法による配線形成に適用した際、導電パターン間の金属層１２の除去に時間を要し、生産性が低下するおそれがある。

[0049] ［第三実施形態］

＜プリント配線板用基材＞

図３のプリント配線板用基材２１は、図２のプリント配線板用基材１１と、このプリント配線板用基材１１の金属層１２（焼結体層）の外面（樹脂フィルム１と積層される側と反対側の面）に積層される無電解めっき層２２とを備える。当該プリント配線板用基材２１は、フレキシブルプリント配線板用基材であり、可撓性を有する。

[0050] （無電解めっき層）

無電解めっき層２２は無電解めっき金属によって形成される。この無電解めっき金属は金属層１２を構成する焼結体の空隙に充填されており、かつ上記焼結体の外面に積層されている。この無電解めっき金属は、上記焼結体の全ての空隙に充填されていることが好ましい。当該プリント配線板用基材２１は、上記焼結体の空隙に無電解めっき金属が充填されていることで、上記焼結体の空隙部分が破壊起点となって金属層１２が樹脂フィルム１から剥離するのを抑制することができる。

[0051] 無電解めっき層２２構成する金属としては、銅、ニッケル、コバルト、金、銀、スズ及びこれらの合金等が挙げられる。中でも、比較的安価で、かつエッチング性に優れる銅が好ましい。つまり、無電解めっき層２２は、無電

解銅めっきによって形成されることが好ましい。

[0052] 無電解めっき層２２の平均厚さの下限としては、５０ｎｍが好ましく、１００ｎｍがより好ましく、２００ｎｍがさらに好ましい。一方、無電解めっき層２２の平均厚さの上限としては、２．０μｍが好ましく、１．５μｍがより好ましく、１．０μｍがさらに好ましい。無電解めっき層２２の平均厚さが上記下限より小さいと、無電解めっき金属を上記焼結体の空隙に十分に充填することができないおそれがある。逆に、無電解めっき層２２の平均厚さが上記上限を超えると、無電解めっきに要する時間が長くなり生産性が低下するおそれがある。なお、「無電解めっき層の平均厚さ」とは、任意の１０点における無電解めっき層２２の外面と無電解めっき層２２及び金属層１２の界面との厚さ方向距離の平均値をいう。

[0053] ［第四実施形態］

＜プリント配線板用基材＞

図４のプリント配線板用基材３１は、図３のプリント配線板用基材２１と、このプリント配線板用基材２１の無電解めっき層２２の外面（樹脂フィルム１と積層される側と反対側の面）に積層される電気めっき層３２とを備える。当該プリント配線板用基材３１は、フレキシブルプリント配線板用基材であり、可撓性を有する。

[0054] （電気めっき層）

電気めっき層３２は電気めっき金属によって形成される。当該プリント配線板用基材３１は、電気めっき層３２を備えることで、当該プリント配線板用基材３１を用いて形成される後述のプリント配線板４１の導電パターン４２の厚さを容易かつ確実に調整することができる。

[0055] 電気めっき層３２を構成する金属としては、銅、ニッケル、コバルト、金、銀、スズ及びこれらの合金等が挙げられる。中でも、比較的安価で、かつエッチング性に優れる銅が好ましい。つまり、電気めっき層３２は、電気銅めっきによって形成されることが好ましい。

[0056] 電気めっき層３２の平均厚さは、どのようなプリント回路を作製するかに

よって設定されるもので特に限定されないが、例えば１μｍ以上１００μｍ以下とすることができる。

[0057] ［第五実施形態］

＜プリント配線板＞

図５のプリント配線板４１は、ポリイミドを主成分とする図１の樹脂フィルム１と、樹脂フィルム１の一方の面に積層される金属層１２とを備え、金属層１２が平面視でパターニングされている。具体的には、当該プリント配線板４１は、樹脂フィルム１の一方の面に金属層１２、無電解めっき層２２及び電気めっき層３２がこの順で積層された図４のプリント配線板用基材３１を用いている。当該プリント配線板４１は、金属層１２、無電解めっき層２２及び電気めっき層３２によって構成される積層体をパターニングした導電パターン４２を有する。この際のパターニング方法としては、例えば上記積層体にレジストパターン等のマスキングを施してエッチングする方法（サブトラクティブ法）を採用することができる。当該プリント配線板４１は、フレキシブルプリント配線板であって、可撓性を有する。

[0058] 当該プリント配線板４１は、樹脂フィルム１が、金属層１２が積層される面から深さ方向に形成される改質層２と、改質層２以外の非改質層３とを有する。当該プリント配線板４１は、改質層２のポリイミドのイミド環の開環率が非改質層３のポリイミドのイミド環の開環率よりも高い。樹脂フィルム１の金属層１２が積層される側の面からの改質層２の平均厚さは、上述のように１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である。

[0059] 当該プリント配線板４１は、ポリイミドのイミド環の開環率が高い改質層２が樹脂フィルム１の金属層１２が積層される面から深さ方向に形成されており、金属層１２が積層される面からの改質層２の平均厚さが上記範囲内であるので、イミド環が開環した部分に金属原子が比較的結合しやすい。従って、当該プリント配線板４１は、樹脂フィルム１と金属層１２との密着力に優れる。また、当該プリント配線板４１は、樹脂フィルム１及び金属層１２の密着力に優れるため、スパッタリング法を用いた金属クロム層等を要しな

い。そのため、当該プリント配線板４１は、比較的安価に形成することができる。

[0060] ＜樹脂フィルムの製造方法＞

次に、図６Ａを参照して、図１の樹脂フィルム１の製造方法について説明する。当該樹脂フィルムの製造方法は、ポリイミドを主成分とする改質されていない基材フィルムの一方の面をアルカリ処理する工程（アルカリ処理工程）を備える。

[0061] 当該樹脂フィルムの製造方法は、金属層との密着力に優れる当該樹脂フィルム１を容易かつ確実に製造することができる。

[0062] （アルカリ処理工程）

上記アルカリ処理工程では、上記基材フィルムの一方の面にアルカリ液を接触させることで、上記基材フィルムの一方の面から１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の深さ範囲に亘ってポリイミドのイミド環の一部を開環する。このアルカリ処理工程によって、上記基材フィルムの一方の面から深さ方向に改質層２が形成される。これにより、改質層２と改質層２以外の非改質層３とを備え、改質層２のポリイミドのイミド環の開環率が非改質層３のポリイミドのイミド環の開環率よりも高い上述の当該樹脂フィルム１が形成される。

[0063] 上記アルカリ処理工程で用いるアルカリ液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化カルシウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化リチウム、モノエタノールアミン等の水溶液やこれらと過酸化水素との水溶液などが挙げられ、一般的には水酸化ナトリウム水溶液が用いられる。

[0064] 上記アルカリ処理工程で用いるアルカリ液のｐＨとしては、例えば１２以上１５以下とすることができる。また、上記基材フィルムのアルカリ液との接触時間としては、例えば１０秒以上１０分以下とすることができる。アルカリ液の温度としては、例えば１０℃以上７０℃以下とすることができる。

[0065] 上記アルカリ処理工程は、アルカリ液接触後の上記基材フィルムを水洗いする水洗工程を有することが好ましい。この水洗工程では、アルカリ液接触

後の上記基材フィルムを水洗いして、この基材フィルムの表面に付着しているアルカリ液を除去する。また、上記アルカリ処理工程は、上記水洗工程後に洗浄水を乾燥する乾燥工程を有することがさらに好ましい。上記基材フィルム中の水分を蒸発させることによって、上記基材フィルム内のイオンを金属や金属酸化物として析出させたり、上記基材フィルムの樹脂成分等と結合させることによって、得られる樹脂フィルム１の品質を安定化することができる。

[0066] ＜プリント配線板用基材の製造方法＞

続いて、図６Ｂ～図６Ｅを参照して、当該樹脂フィルム１を用いたプリント配線板用基材の製造方法について説明する。

[0067] まず、図６Ｂ及び図６Ｃを参照して、図２のプリント配線板用基材１１の製造方法について説明する。当該プリント配線板用基材の製造方法は、金属粒子５１を含む導電性インクの塗布により、樹脂フィルム１の改質層２が形成された面に塗膜５２を形成する塗膜形成工程と、塗膜５２の焼成により金属粒子５１の焼結体層１２（図２の金属層１２）を形成する焼結体層形成工程とを備える。

[0068] 〔塗膜形成工程〕

上記塗膜形成工程では、図６Ｂに示すように、樹脂フィルム１の改質層２が形成された面に金属粒子５１を含む導電性インクを塗布し、この導電性インクを乾燥させることで塗膜５２を形成する。なお、塗膜５２には、上記導電性インクの分散媒等が含まれていてもよい。

[0069] 〈金属粒子〉

上記導電性インクに分散させる金属粒子５１は、高温処理法、液相還元法、気相法等で製造することができる。中でも、液相還元法によれば、製造コストをより低減できる上、水溶液中での攪拌等により、容易に金属粒子５１の粒子径を均一にすることができる。金属粒子５１は、このように、高温処理法、液相還元法、気相法等で製造されることによって、例えば平均粒子径が１ｎｍ以上５００ｎｍ以下に調整される。

[0070] 液相還元法によって金属粒子５１を製造するためには、例えば水に金属粒子５１を形成する金属のイオンのもとになる水溶性の金属化合物と分散剤とを溶解すると共に、還元剤を加えて一定時間金属イオンを還元反応させればよい。液相還元法の場合、製造される金属粒子５１は形状が球状又は粒状で揃っており、しかも微細な粒子とすることができる。上記金属イオンのもとになる水溶性の金属化合物として、例えば銅の場合は硝酸銅（ＩＩ）（Ｃｕ（NO_3）$_2$）、硫酸銅（ＩＩ）五水和物（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）等が挙げられる。また銀の場合は硝酸銀（Ｉ）（$AgNO_3$）、メタンスルホン酸銀（CH_3SO_3Ag）等、金の場合はテトラクロロ金（ＩＩＩ）酸四水和物（$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$）、ニッケルの場合は塩化ニッケル（ＩＩ）六水和物（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）、硝酸ニッケル（ＩＩ）六水和物（Ｎｉ（NO_3）$_2 \cdot 6H_2O$）等が挙げられる。他の金属粒子についても、塩化物、硝酸化合物、硫酸化合物等の水溶性の化合物を用いることができる。

[0071] 上記還元剤としては、液相（水溶液）の反応系において、金属イオンを還元及び析出させることができる種々の還元剤を用いることができる。この還元剤としては、例えば水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、３価のチタンイオンや２価のコバルトイオン等の遷移金属のイオン、アスコルビン酸、グルコースやフルクトース等の還元性糖類、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコールなどが挙げられる。中でも、上記還元剤としては３価のチタンイオンが好ましい。なお、３価のチタンイオンを還元剤とする液相還元法は、チタンレドックス法という。チタンレドックス法では、３価のチタンイオンが４価に酸化される際の酸化還元作用によって金属イオンを還元し、金属粒子５１を析出させる。チタンレドックス法で得られる金属粒子５１は、粒子径が小さくかつ揃っているため、金属粒子５１がより高密度に充填され、塗膜５２をより緻密な膜に形成することができる。

[0072] 金属粒子５１の粒子径を調整するには、金属化合物、分散剤及び還元剤の種類並びに配合割合を調整すると共に、金属化合物を還元反応させる際に、

攪拌速度、温度、時間、ｐＨ等を調整すればよい。反応系のｐＨの下限としては７が好ましく、反応系のｐＨの上限としては１３が好ましい。反応系のｐＨを上記範囲とすることで、微小な粒子径の金属粒子５１を得ることができる。このときｐＨ調整剤を用いることで、反応系のｐＨを上記範囲に容易に調整することができる。このｐＨ調整剤としては、塩酸、硫酸、硝酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の一般的な酸又はアルカリが使用できるが、特に周辺部材の劣化を防止するために、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン元素、硫黄、リン、ホウ素等の不純物を含まない硝酸及びアンモニアが好ましい。

[0073] 金属粒子５１の平均粒子径の下限としては、１ｎｍが好ましく、１０ｎｍがより好ましく、３０ｎｍがさらに好ましい。一方、金属粒子５１の平均粒子径の上限としては、５００ｎｍが好ましく、３００ｎｍがより好ましく、１００ｎｍがさらに好ましい。金属粒子５１の平均粒子径が上記下限より小さいと、導電性インク中での金属粒子５１の分散性及び安定性が低下するおそれがある。一方、金属粒子５１の平均粒子径が上記上限を超えると、金属粒子５１が沈殿しやすくなるおそれがあると共に、導電性インクを塗布した際に金属粒子５１の密度が不均一になるおそれがある。

[0074] 導電性インク中の金属粒子５１の含有割合の下限としては、５質量％が好ましく、１０質量％がより好ましく、２０質量％がさらに好ましい。また、導電性インク中の金属粒子５１の含有割合の上限としては、５０質量％が好ましく、４０質量％がより好ましく、３０質量％がさらに好ましい。金属粒子５１の含有割合を上記下限以上とすることで、塗膜５２をより緻密な膜に形成することができる。一方、金属粒子５１の含有割合が上記上限を超えると、塗膜５２の膜厚が不均一になるおそれがある。

[0075] 〈その他の成分〉

上記導電性インクには、金属粒子５１以外に分散剤が含まれていてもよい。この分散剤としては、特に限定されず、金属粒子５１を良好に分散させることができる種々の分散剤を用いることができる。

[0076] 上記分散剤は、周辺部材の劣化防止の観点より、硫黄、リン、ホウ素、ハロゲン及びアルカリを含まないものが好ましい。好ましい分散剤としては、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等の窒素含有高分子分散剤、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の分子中にカルボキシ基を有する炭化水素系の高分子分散剤、ポバール（ポリビニルアルコール）、スチレン－マレイン酸共重合体、オレフィン－マレイン酸共重合体、１分子中にポリエチレンイミン部分とポリエチレンオキサイド部分とを有する共重合体等の極性基を有する高分子分散剤などを挙げることができる。

[0077] 分散剤の分子量の下限としては、２，０００が好ましく、分散剤の分子量の上限としては、３０，０００が好ましい。分子量が上記範囲の分散剤を用いることで、金属粒子５１を導電性インク中に良好に分散させることができ、塗膜５２の膜質を緻密でかつ欠陥のないものにすることができる。上記分散剤の分子量が上記下限より小さいと、金属粒子５１の凝集を防止して分散を維持する効果が十分に得られないおそれがある。逆に、上記分散剤の分子量が上記上限を超えると、分散剤の嵩が大きすぎて、塗膜５２の焼成時において、金属粒子５１同士の焼結を阻害してボイドを生じさせるおそれがある。また、分散剤の嵩が大きすぎると、塗膜５２の緻密さが低下したり、分散剤の分解残渣が導電性を低下させるおそれがある。

[0078] 上記分散剤は、水又は水溶性有機溶媒に溶解させた溶液の状態で導電性インクに配合することもできる。導電性インクに分散剤を配合する場合、分散剤の含有割合の下限としては、１００質量部の金属粒子５１に対して１質量部が好ましい。一方、分散剤の含有割合の上限としては、１００質量部の金属粒子５１に対して６０質量部が好ましい。上記分散剤の含有割合が上記下限に満たないと、金属粒子５１の凝集防止効果が不十分となるおそれがある。逆に、上記分散剤の含有割合が上記上限を超えると、塗膜５２の焼成時に過剰の分散剤が金属粒子５１の焼結を阻害してボイドが発生するおそれがあり、また、分散剤の分解残渣が不純物として焼結体層１２中に残存して導電性を低下させるおそれがある。

[0079] 上記導電性インクにおける分散媒としては、例えば水が使用できる。水を分散媒とする場合、水の含有割合の下限としては、１００質量部の金属粒子５１に対して２０質量部が好ましい。また、水の含有割合の上限としては、１００質量部の金属粒子５１に対して１，９００質量部が好ましい。分散媒である水は、例えば分散剤を十分に膨潤させて分散剤で囲まれた金属粒子５１を良好に分散させる役割を果たすが、上記水の含有割合が上記下限に満たないと、この分散剤の膨潤効果が不十分となるおそれがある。一方、上記水の含有割合が上記上限を超えると、導電性インク中の金属粒子５１の含有割合が少なくなり、必要な厚さと密度とを有する良好な焼結体層１２を形成できないおそれがある。

[0080] 上記導電性インクに必要に応じて配合する有機溶媒として、水溶性である種々の有機溶媒が使用可能である。その具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコールやその他のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類等を挙げることができる。

[0081] 水溶性の有機溶媒の含有割合としては、金属粒子１００質量部当たり３０質量部以上９００質量部以下が好ましい。上記水溶性の有機溶媒の含有割合が上記下限に満たないと、上記有機溶媒による金属粒子分散液（導電性インク）の粘度調整及び蒸気圧調整の効果が十分に得られないおそれがある。逆に、上記水溶性の有機溶媒の含有割合が上記上限を超えると、水による分散剤の膨潤効果が不十分となり、導電性インク中で金属粒子５１の凝集が生じるおそれがある。

[0082] なお、液相還元法で金属粒子５１を製造する場合、液相（水溶液）の反応系で析出させた金属粒子５１は、ろ別、洗浄、乾燥、解砕等の工程を経て、

一旦粉末状としたものを用いて導電性インクを調製することができる。この場合は、粉末状の金属粒子５１と、水等の分散媒と、必要に応じて分散剤、有機溶媒等とを所定の割合で配合し、金属粒子５１を含む導電性インクとすることができる。このとき、金属粒子５１を析出させた液相（水溶液）を出発原料として導電性インクを調製することが好ましい。具体的には、析出した金属粒子５１を含む液相（水溶液）を限外ろ過、遠心分離、水洗、電気透析等の処理に供して不純物を除去し、必要に応じて濃縮して水を除去する。又は、逆に水を加えて金属粒子５１の濃度を調節した後、さらに必要に応じて有機溶媒を所定の割合で配合することによって金属粒子５１を含む導電性インクを調製する。この方法では、金属粒子５１の乾燥時の凝集による粗大で不定形な粒子の発生を防止することができ、緻密で均一な焼結体層１２を形成しやすい。

[0083] 〈導電性インクの塗布方法〉

金属粒子５１を分散させた導電性インクを樹脂フィルム１の改質層２が形成された面に塗布する方法としては、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法等の従来公知の塗布法を用いることができる。また、スクリーン印刷、ディスペンサ等により樹脂フィルム１の改質層２が形成された面の一部のみに導電性インクを塗布するようにしてもよい。導電性インクの塗布後、例えば室温以上の温度で乾燥することにより塗膜５２が形成される。乾燥温度の上限としては、１００℃が好ましく、４０℃がより好ましい。乾燥温度が上記上限を超えると、塗膜５２の急激な乾燥により、塗膜５２にクラックが発生するおそれがある。

[0084] 〔焼結体層形成工程〕

上記焼結体層形成工程では、図６Ｃに示すように、塗膜５２の焼成により金属粒子５１の焼結体層１２を形成する。

[0085] 〈焼成〉

上記焼成により金属粒子５１同士が焼結すると共に、焼結体が樹脂フィル

ム１の改質層２が形成された面に固着される。なお、導電性インクに含まれ得る分散剤やその他の有機物は、焼成によって揮発又は分解される。また、焼結体と樹脂フィルム１との界面近傍では、焼成によって金属粒子５１が酸化されるため、金属粒子５１に基づく金属水酸化物やその金属水酸化物に由来する基の生成を抑えつつ、金属粒子５１に基づく金属酸化物やその金属酸化物に由来する基が生成する。この焼結体と樹脂フィルム１との界面近傍に生成した金属酸化物及び金属酸化物に由来する基は、樹脂フィルム１を構成するポリイミドのイミド環の開環部分と強く結合するため、樹脂フィルム１と焼結体層１２との間の密着力が大きくなる。

[0086] 上記焼成は、焼結体と樹脂フィルム１との界面近傍の金属粒子５１の酸化を促進させるため、一定量の酸素が含まれる雰囲気下で行うことが好ましい。この場合、焼成雰囲気の酸素濃度の下限としては、１体積ｐｐｍが好ましく、１０体積ｐｐｍがより好ましい。一方、上記酸素濃度の上限としては、１０，０００体積ｐｐｍが好ましく、１，０００体積ｐｐｍがより好ましい。上記酸素濃度が上記下限に満たないと、焼結体と樹脂フィルム１との界面近傍における金属酸化物及び金属酸化物に由来する基の生成量が少なくなり、樹脂フィルム１と焼結体層１２との間の密着力を十分に向上させることができなくなるおそれがある。逆に、上記酸素濃度が上記上限を超えると、金属粒子５１の過度の酸化により焼結体層１２の導電性が低下するおそれがある。

[0087] 上記焼成の温度の下限としては、１５０℃が好ましく、２００℃がより好ましい。一方、上記焼成の温度の上限としては、５００℃が好ましく、４００℃がより好ましい。上記焼成の温度が上記下限に満たないと、焼結体と樹脂フィルム１との界面近傍における金属酸化物及び金属酸化物に由来する基の生成量が少なくなり、樹脂フィルム１と焼結体層１２との間の密着力を十分に向上させることができなくなるおそれがある。逆に、上記焼成の温度が上記上限を超えると、樹脂フィルム１が変形するおそれがある。なお、焼成時間については、特に限定されないが、例えば３０分以上６００分以下の範

囲とすればよい。

[0088] 次に、図６Ｄを参照して、図３のプリント配線板用基材２１の製造方法について説明する。当該プリント配線板用基材の製造方法は、上記焼結体層形成工程の後に焼結体層１２の外面（樹脂フィルム１と積層される側と反対側の面）に無電解めっき層２２を積層する無電解めっき層積層工程を備える。

[0089] 〔無電解めっき層積層工程〕

上記無電解めっき層積層工程で無電解めっきに用いる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、金、銀、スズ等が挙げられ、中でも銅が好ましい。上記無電解めっきの手順は特に限定されず、例えばクリーナ工程、水洗工程、酸処理工程、水洗工程、プレディップ工程、アクチベータ工程、水洗工程、還元工程、水洗工程等の処理と共に、公知の手段で無電解めっきを行えばよい。

[0090] また、無電解めっき層２２を形成した後、さらに熱処理を行うことが好ましい。無電解めっき層２２形成後に熱処理を施すと、焼結体層１２の樹脂フィルム１との界面近傍の金属酸化物等がさらに増加し、樹脂フィルム１と焼結体層１２との間の密着力がさらに大きくなる。この無電解めっき後の熱処理の温度及び酸素濃度は、上記焼結体層形成工程における焼成温度及び酸素濃度と同様とすることができる。

[0091] 次に、図６Ｅを参照して、図４のプリント配線板用基材３１の製造方法について説明する。当該プリント配線板用基材の製造方法は、上記無電解めっき層積層工程後に無電解めっき層２２の外面（樹脂フィルム１と積層される側と反対側の面）に電気めっき層３２を積層する電気めっき層積層工程を備える。

[0092] 〔電気めっき層積層工程〕

上記電気めっき層積層工程で電気めっきに用いる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、金、銀、スズ等が挙げられ、中でも銅が好ましい。上記電気めっきの手順は、特に限定されるものではなく、例えば公知の電解めっき浴及びめっき条件から適宜選択すればよい。この電気めっき層積層工程によ

り、プリント配線板用基材３１を用いて形成される図５のプリント配線板４１の導電パターン４２の厚さを所望の厚さになるように調整する。

[0093] ［その他の実施形態］

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0094] 例えば、当該樹脂フィルムは両側の面から深さ方向に一対の改質層が形成されてもよい。またこの場合、当該樹脂フィルムの両面にそれぞれ金属層が積層されてもよい。さらに、当該樹脂フィルムは必ずしもプリント配線板用基材に用いられなくてもよい。

[0095] 当該プリント配線板用基材及び当該プリント配線板は、当該樹脂フィルムの改質層が形成される側の面に金属層が積層される限り、この金属層の具体的構成は特に限定されるものではない。また、上記金属層が金属粒子の焼結体層である場合、この焼結体層の外面に直接電気めっき層が積層されてもよい。さらに、無電解めっきによって形成される無電解めっき金属は、焼結体の間隙に充填されればよく、必ずしも焼結体層の外面に積層されなくてもよい。

[0096] 当該プリント配線板は、当該樹脂フィルムの改質層が形成される側の面に金属層が積層されるプリント配線板用基材を用いる限り、必ずしも図４のプリント配線板用基材３１を用いなくてもよい。

[0097] 当該樹脂フィルムの製造方法では、例えばポリイミドを主成分とする改質されていない基材フィルムの一方の面にプラズマ処理等を施すことで改質層を形成してもよい。

[0098] 上記実施形態では、サブトラクティブ法によって導電パターンを形成する場合を例に説明したが、当該プリント配線板は、セミアディティブ法によって導電パターンが形成されてもよい。

実施例

[0099] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0100] 市販のポリイミドフィルム（カネカ製の「アピカルＮＰＩ」）の表面を、濃度９質量％の水酸化ナトリウム水溶液に温度４０℃で表１に示す時間浸漬することでアルカリ処理した（但し、Ｎｏ．１のポリイミドフィルムは未処理）。続いて、これらのポリイミドフィルムについて、Ｃ６０により加速電圧１０ｋＶでスパッタエッチングし、３ｎｍ毎にＸＰＳ測定し、Ｎ１ｓ殻結合エネルギースペクトル情報を得た。なお、このＸＰＳ測定装置としては、ＰＨＩ社製の「ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅ」）を用い、Ｘ線源には単色化ＡＩ（１４８６．６ｅＶ）を用い、検出領域を１００μｍφ、検出深さを４～５ｎｍ（取出角４５°）として測定した。

[0101] さらに、これらのポリイミドフィルムの表面に銅ナノインク（平均粒子径８０ｎｍの銅ナノ粒子を２６質量％含む金属粒子分散液）を塗布及び乾燥し、３５０℃の窒素雰囲気で２時間焼成して第１金属層（焼結体層）を積層した。次に、無電解銅めっきにより平均合計厚さが０．５μｍとなるように銅を積層し、３５０℃の窒素雰囲気で２時間焼成して第２金属層（無電解めっき層）を積層した。さらに、電気銅めっきにより銅を積層し、平均合計厚さ２０μｍとなるように第３金属層（電気めっき層）を積層した。

[0102]（改質層の平均厚さ）

ＸＰＳ測定によるＮ１ｓ殻結合エネルギースペクトルにおける、ポリイミドのイミド環の開環のピークである３９８．２ｅＶ以上３９９．８ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ１）と、ポリイミドのイミド環の閉環のピークである４００．０ｅＶ以上４０１．６ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ２）との和（Ｎ１＋Ｎ２）に対するピーク面積（Ｎ１）の比（Ｎ１／（Ｎ１＋Ｎ２））がＮ１／（Ｎ１＋Ｎ２）＞０．５となる厚さを任意の１０点について測定し、その平均値を改質層の平均厚さとして算出した。この算出結果を表１に示す。

[0103]（イミド環の開環率）

ＸＰＳ測定によるＮ１ｓ殻結合エネルギースペクトルにおける、ポリイミ

ドのイミド環の開環のピークである３９８．２ｅＶ以上３９９．８ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ１）と、ポリイミドのイミド環の閉環のピークである４００．０ｅＶ以上４０１．６ｅＶ以下のピーク面積（Ｎ２）との和（Ｎ１＋Ｎ２）に対するピーク面積（Ｎ１）の比（Ｎ１／（Ｎ１＋Ｎ２））によってポリイミドのイミド環の開環率を測定した。この測定結果を表１に示す。

[0104] （剥離強度）

ポリイミドフィルムをたわみ性被着剤として、ＪＩＳ－Ｋ６８５４－２（１９９９）「接着剤－はく離接着強さ試験方法－２部：１８０度はく離」に準じた方法で金属層の剥離強度を測定した。この測定結果を表１に示す。

[0105] [表1]

	アルカリ処理時間 [s]	改質層の平均厚さ [nm]	改質層のイミド環の開環率 [%]	剥離強度 [N/cm]
No.1	0	0	0	3.2
No.2	3	9	1	5.4
No.3	10	21	2	8.1
No.4	30	51	5	8.5
No.5	60	75	10	9.8
No.6	90	129	16	10.4
No.7	120	171	21	11.1
No.8	180	261	30	10.1
No.9	270	372	46	8.8
No.10	360	516	58	4.9

[0106] ＜評価結果＞

表１に示すように、ポリイミドフィルムの表面からの改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲に含まれるＮｏ．３～Ｎｏ．９のポリイミドフィルムは、金属層との剥離強度が８．１Ｎ／ｃｍ以上と高くなっている。中でも、改質層の平均厚さが７５ｎｍ～２６１ｎｍであり、改質層のポリイミドのイミド環の開環率が１０％～３０％であるＮｏ．５～Ｎｏ．８のポリイミドフィルムは、金属層との剥離強度が特に優れている。これは、ポリイミドのイミド環の開環率が１０％以上と比較的高い場合、上記第１金属層を構成する銅ナノ粒子が改質層の厚さ方向に食い込みやすくポリイミド及び銅ナノ粒子の接触面積が大きくなるためと考えられる。また、この銅ナノ粒子の食い込み深さは、改質層の平均厚さが一定以下である場合には改質の

厚さに対応して大きくなり、改質層の平均厚さが一定の値を超えると略一定で保たれるためと考えられる。具体的には、銅ナノ粒子の改質層への食い込み深さは２０ｎｍ程度で上限となる。一方、改質層の厚さが大きくなり過ぎるとポリイミドフィルムの強度の低下の影響で金属層との剥離強度が低くなる。その結果、改質層の平均厚さが７５ｎｍ～２６１ｎｍであるＮｏ．５～Ｎｏ．８のポリイミドフィルムの金属層との剥離強度が特に高くなっていると考えられる。なお、このように改質層への銅ナノ粒子の食い込み深さは一定以上に大きくなり難いため、銅ナノ粒子の食い込み過剰に起因して改質層表面の平滑性が損なわれるおそれは低い。そのため、改質層の表面に積層される金属層のエッチング性が低下するおそれは低い。

符号の説明

[0107] １　樹脂フィルム、２　改質層、３　非改質層

１１，２１，３１　プリント配線板用基材、１２　金属層（焼結体層）

２２　無電解めっき層、３２　電気めっき層、４１　プリント配線板

４２　導電パターン、５１　金属粒子、５２　塗膜

請求の範囲

[請求項1] ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムであって、

少なくとも一方の面から深さ方向に形成される改質層と、

上記改質層以外の非改質層とを備え、

上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、

上記一方の面からの上記改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である樹脂フィルム。

[請求項2] 上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が１％以上５８％以下である請求項１に記載の樹脂フィルム。

[請求項3] 請求項１又は請求項２に記載の樹脂フィルムと、

上記樹脂フィルムの上記改質層が形成される側の面に積層される金属層と

を備えるプリント配線板用基材。

[請求項4] 上記金属層が金属粒子の焼結体層である請求項３に記載のプリント配線板用基材。

[請求項5] 上記金属粒子が銅ナノ粒子である請求項４に記載のプリント配線板用基材。

[請求項6] ポリイミドを主成分とする樹脂フィルムと、

上記樹脂フィルムの少なくとも一方の面に積層される金属層とを備え、

上記金属層が平面視でパターニングされているプリント配線板であって、

上記樹脂フィルムが、

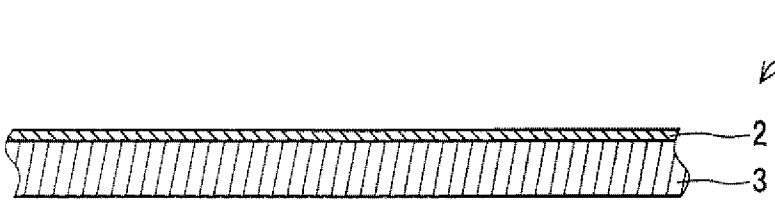
上記金属層が積層される面から深さ方向に形成される改質層と、

上記改質層以外の非改質層とを有し、

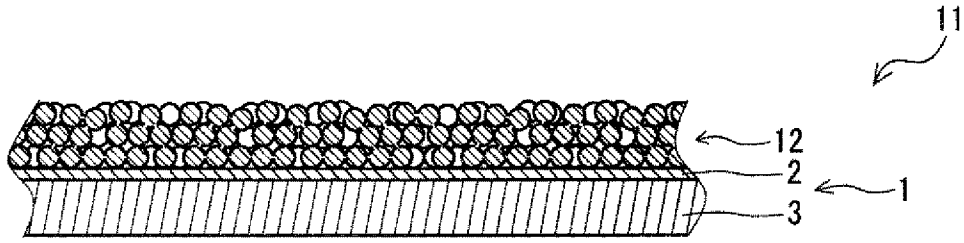
上記改質層のポリイミドのイミド環の開環率が上記非改質層のポリイミドのイミド環の開環率よりも高く、

上記金属層が積層される面からの上記改質層の平均厚さが１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であるプリント配線板。

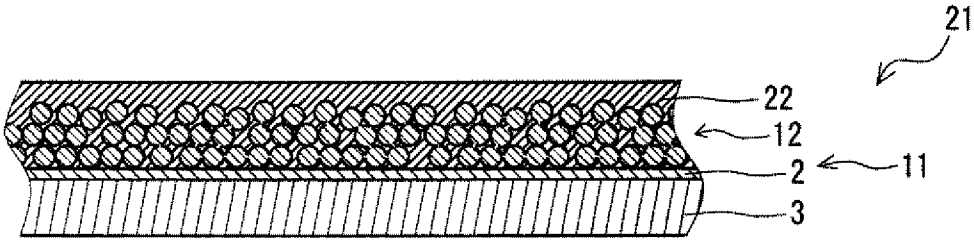
[図1]



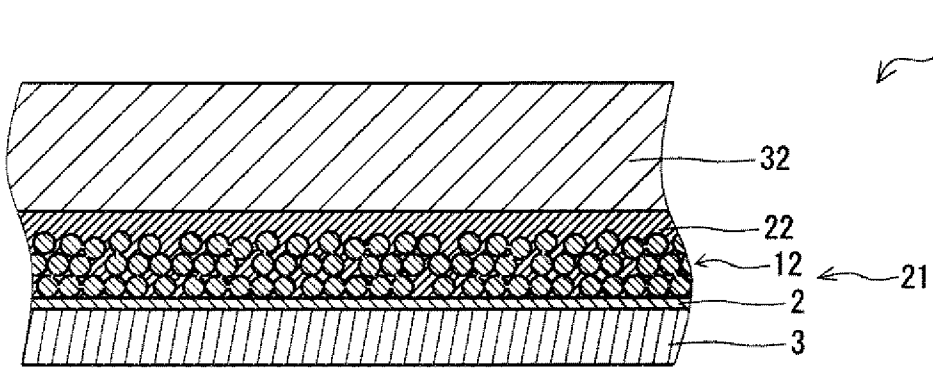
[図2]



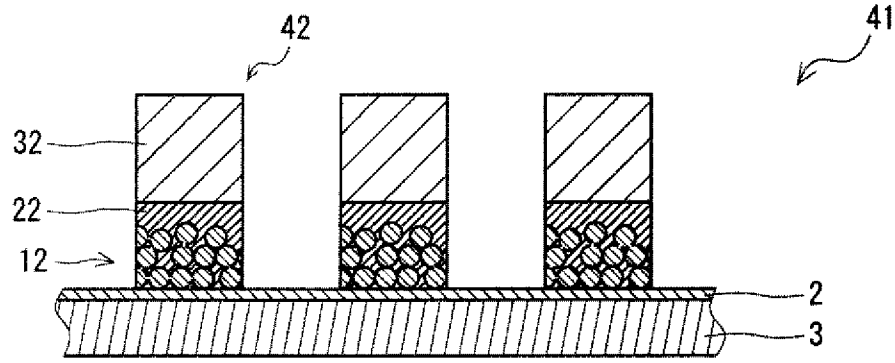
[図3]



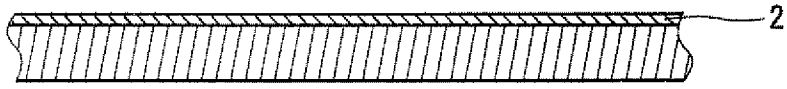
[図4]



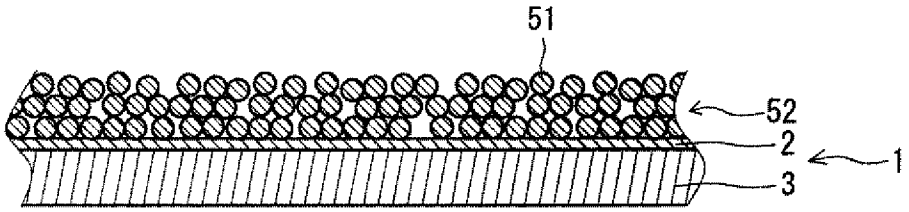
[図5]



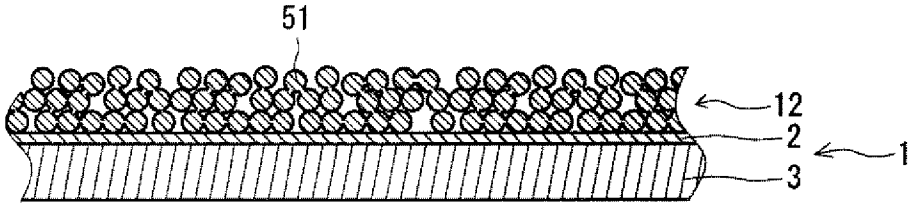
[図6A]



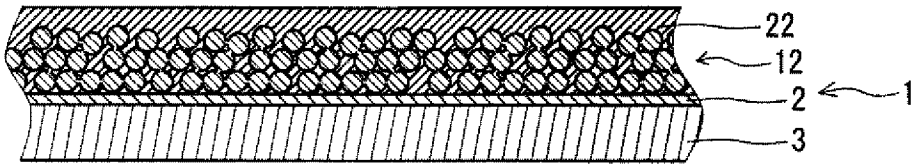
[図6B]



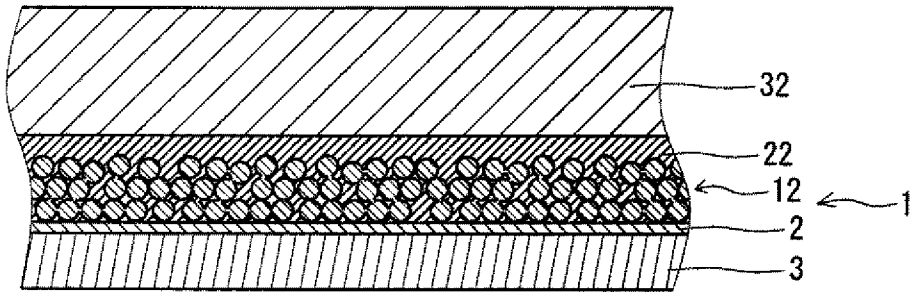
[図6C]



[図6D]



[図6E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/010915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H05K1/09(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/24(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H05K1/09, B32B15/088, H05K1/03, H05K3/24

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/090625 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 01 June 2017, paragraphs [0012], [0015], [0085]-[0096] (Family: none)	1-6
A	WO 2015/079717 A1 (NAKATA COATING CO., LTD.) 04 June 2015, entire text, all drawings & US 2016/0060483 A1, entire text, all drawings & EP 2924074 A1 & CN 104812811 A & KR 10-2015-0100489 A & TW 201520273 A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06.06.2018	19.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１０９１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K1/09(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/24(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K1/09, B32B15/088, H05K1/03, H05K3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2017/090625 A1 (住友電気工業株式会社) 2017.06.01, 段落[0012],[0015],[0085]-[0096] (ファミリーなし)	１－６
A	WO 2015/079717 A1 (株式会社仲田コーティング) 2015.06.04, 全文, 全図 & US 2016/0060483 A1,全文, 全図 & EP 2924074 A1 & CN 104812811 A & KR 10-2015-0100489 A & TW 201520273 A	１－６

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０６．２０１８	１９．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　３０４６
ゆずりは　広行
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１