

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 12 月 4 日 (04.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/146448 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)

(74) 代理人: 原田洋平 (HARADA, Yohei); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町 1 丁目 10 番 10 号オーエックス西本町ビル 4 階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/001164

(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.

(22) 国際出願日: 2008 年 5 月 9 日 (09.05.2008)

(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2007-136969 2007 年 5 月 23 日 (23.05.2007) JP
特願2007-160676 2007 年 6 月 18 日 (18.06.2007) JP
特願2007-188783 2007 年 7 月 19 日 (19.07.2007) 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, 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).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1 丁目 50 番地 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古川幹夫 (FURUKAWA, Mikio). 瀬島清治 (SEJIMA, Seiji). 越後良彰 (ECHIGO, Yoshiaki).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PEELABLE LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ピーラブル性を有する積層体およびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a peelable laminate wherein a metal conductive layer is formed on at least one side of a heat-resistant base. The heat-resistant base is peelable from the metal conductive layer. The heat-resistant base is preferably composed of a metal foil or a film made of a non-thermoplastic polyimide resin. The metal conductive layer is preferably composed of a vapor-deposited metal layer and/or a plated metal layer. The metal conductive layer preferably contains a metal layer (I) vapor-deposited on the interface with the heat-resistant base, and one or more metal layers (II) formed on the metal layer (I) by vapor deposition or electroplating. At least one insulating film layer made of a non-thermoplastic polyimide resin may be formed on the metal conductive layer.

(57) 要約: 耐熱性基材の少なくとも片面に金属導体層が形成されている。耐熱性基材は、金属導体層に対してピーラブルである。耐熱性基材は、金属箔または非熱可塑性ポリイミド樹脂製のフィルムであることが好適である。金属導体層は蒸着金属層および/またはめっき金属層であることが好適である。金属導体層が、耐熱性基材との界面に蒸着された金属層 (I) と、蒸着または電気めっきにより金属層 (I) 上に形成された 1 層以上の金属層 (II) とを含むことが好適である。金属導体層上に、さらに、非熱可塑性ポリイミド系樹脂製の少なくとも 1 層の絶縁性フィルム層を積層することができる。

WO 2008/146448 A1

明 細 書

ピーラブル性を有する積層体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用基板、電極材等に用いることのできるピーラブル性を有する積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板用基板や、コンデンサーのニッケル箔電極などには、銅箔などの金属箔を用いた積層体が部材として用いられている。例えばプリント配線板用基板として用いられる銅張積層板は、金属導体である銅箔を、ガラス／エポキシ基材、フェノール／紙基材、ポリイミドなどのフィルム基材といった絶縁性基材に接着した積層板である。こうした積層板を製造する際に、薄い金属箔の取り扱いを簡便にする目的で、キャリアと呼ばれる基材上に金属箔層を設けた、いわゆる「キャリア付金属箔」が用いられている。

[0003] キャリア付金属箔におけるキャリアは、支持材として機能する金属製や樹脂製のシート状素材である。キャリアは、積層板等の製造工程において銅箔を保護するために、一定の耐熱性と強度とが必要とされる。キャリア付金属箔は、キャリアを伴った状態で金属箔が絶縁性基材と接着される。その後、表面のキャリアが除去されることで、残された金属箔／絶縁性基材の構成にて、さらに各種用途に使用される。

[0004] プリント配線板用基板として用いられる銅張積層板は、一般的に熱間プレス法によって製造される。詳細には、銅箔と絶縁性基材とを積層した、いわゆるスタックを、多数重ね、プレス機の熱盤に配置して、必要に応じて減圧状態にした後、高温雰囲気下で一對の熱盤にて加圧することで、銅箔を絶縁性基材に接着・一体化して、銅張積層板とする。

[0005] この工程の問題として、銅箔にしわが入ったり、スタック間に雰囲気中の異物が混入したりすることにより、銅張積層板の歩留りが低下するということが挙げられる。

- [0006] プリント配線板用基板は、近年の電気・電子機器における、より小型化・高性能化への潮流のなかで、より薄く、より高密度な構成への要求が高まっている。銅張積層板における銅箔をより薄くすることにより、微細な回路パターンを形成して高密度な配線を確保するという検討が行われてきている。しかし、銅張積層板の製造において、銅箔を薄くすることは、スタックを組む際に、よりいっそうしわが入りやすくなる傾向につながる。このように、銅箔が薄くなるにつれて、前述のように熱間プレス工程における銅張積層板の歩留りが悪化する傾向にある。このことは、いわゆる当業者において周知の事実である。しかし、依然としてキャリア付銅箔は当該用途に使用され続けている。
- [0007] キャリア付金属箔は、キャリアを除去する方法により、2種に分類される。キャリアのみを物理的に剥離して除去する方法と、キャリアのみを選択的に溶解する薬剤によりエッチング除去する方法である。一般に前者をピーラブルタイプ、後者をエッチャブルタイプと呼び、それぞれのキャリア付金属箔をピーラブル金属箔、エッチャブル金属箔と呼称することもある。
- [0008] 使用上の利便性を考慮すれば、ピーラブルタイプのものが好ましい。従来のピーラブル金属箔は、ピーラブル性を発現させる目的で、キャリアと金属箔の間に離型層（「剥離層」や「接合界面層」などと表記されることもある）を設けている。ところが、この離型層が熱間プレス工程において熱劣化することにより、剥離強度が安定しなかったり、使用温度が制限されたりするといった問題を有している。
- [0009] ピーラブルタイプのキャリア付金属箔の製法は、2通りに大別することができる。1つは、既製の金属箔とキャリアをそれぞれ用意して貼り合わせるものである。他の方法は、湿式法、すなわち電気めっき法によりキャリア上へ金属箔を電析させる方法である。いずれの製法においても、ピーラブル金属箔における前記問題点は、金属箔とキャリアの間に配置された離型層の検討を中心として、その解決が進められている。
- [0010] 例えば、JP2004-169181Aでは、ピーラブル銅箔において剥

離層と銅箔との間に、リン元素を含有する銅もしくは銅合金をストライクめっきした層を設けることが提案されている。JP 2003-181970Aでは、キャリア箔と銅箔との界面に設けられる接合界面層を金属酸化物層と有機剤層とで構成することにより、上記問題を解決する試みが提案されている。

[0011] これらの検討によって、一定の安定した剥離性を有するピーラブル金属箔が得られることが判明している。しかし、未だ耐熱性が充分とは言えない。しかも、その離型層を形成する工程が煩雑であったり量産性に劣ったりするといった問題も依然有している。

[0012] ところで、公知のフレキシブルプリント配線板用基板は、ポリイミドフィルムからなる絶縁層と金属導体層とを、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの接着剤を介して貼り合わせて製造されている。例えば、絶縁層の片面ないし両面に、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの接着剤を介して金属導体層が積層された、フレキシブルプリント配線板用基板が知られている。しかしながら、この基板は、金属導体層と絶縁層との間に接着剤が存在するために、耐熱性、難燃性、電気的特性などが低下するという問題がある。

[0013] このような問題を解決するために、ポリイミドフィルムと金属導体層とを積層する際に、熱圧着性を有する熱可塑性ポリイミドを接着層として用いることにより、上記問題を解決しようとする提案がなされている（JP 2000-103010A）。しかしながら、この構成では、金属導体上に直接接しているのは熱可塑性ポリイミドであるため、耐熱性、難燃性、電気的特性などの改良が十分とは言えない。

[0014] 一方、フィルム上へ直接導体層としての金属層を設けることにより、2層構造のフレキシブルプリント配線板用基板を得る方法が知られている（スパッタ／メッキ法）。この方法によれば、金属導体層と絶縁層の間に接着剤が存在しないので、接着剤に起因する諸問題を解決できるフレキシブルプリント配線板が得られるものと期待されている。しかし、フィルム上へ真空蒸着やめっきなどにより金属層を形成するので、フィルムと金属層との密着力を

確保することが難しい。そこで、フィルム表面をエッチング処理によって活性化させて密着力を確保する試みなどがなされている。しかし、未だ十分な密着力を有するフレキシブルプリント配線板用基板を得るには至っていない。この方法は、金属層を任意の厚みに形成させる方法として優れており、特に近年フレキシブルプリント配線板に求められる高密度化に対して金属層すなわち金属導体層を薄く形成できるという観点から、優れた方法といわれている。

[0015] 接着剤を用いない別の方法としては、金属箔上へポリイミドに代表される樹脂層を塗工により形成させる方法が知られている（キャスト法）。この方法は、一般的に塗工膜を熱処理して硬化させて絶縁層とすることから、金属箔と絶縁層の密着力に優れており、特性の優れたフレキシブルプリント配線板が得られる。しかし、金属箔を出発原料とするので、前記した高密度化に対応して導電層を薄くするには限界がある。例えば、本発明者らの知見によれば、導電層に銅箔を用いる場合、厚みが9 μm 未満の銅箔を出発材料として工業的な生産を行うことは、非常に困難である。

[0016] JP2004-009357Aでは、離型層を設けたフィルム基材（キャリア）上へ蒸着金属層およびめっき層を設け、さらにその上にポリイミド層を形成した構成の積層体が提案されている。これによれば、実質的に接着層を有しない2層構造のフレキシブルプリント配線板用基板を得ることができる。しかし、フィルム基材と金属層とを剥離するために設ける離型層が耐熱性に乏しいため、結果的に耐熱性の絶縁層を適用することができず、絶縁層の性能が充分とはいえないものしか得られない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、上記状況に鑑みなされたもので、極薄の金属箔と、基材であるキャリアとの間に実質的に離型層を有せずに、優れた耐熱性とピーラブル性とを有する積層体、および、その製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0018] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、耐熱性を有する基材をキャリアとして用いて、その表面に直接、極薄の金属導体層を形成することにより、安定した剥離性を有する積層体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0019] 本発明の要旨は次の通りである。
- [0020] (1) 耐熱性基材の少なくとも片面に金属導体層が形成されており、前記耐熱性基材が金属導体層に対してピーラブルであることを特徴とする積層体。
- [0021] (2) 耐熱性基材と金属導体層との間に離型層が非介在であることを特徴とする(1)の積層体。
- [0022] (3) 耐熱性基材と金属導体層との界面の剥離強度が 0.5 kN/m 以下であることを特徴とする(1)または(2)の積層体。
- [0023] (4) 金属導体層の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)の積層体。
- [0024] (5) 耐熱性基材が金属箔であることを特徴とする(1)または(2)の積層体。
- [0025] (6) 耐熱性基材が非熱可塑性ポリイミド樹脂製のフィルムであることを特徴とする(1)または(2)の積層体。
- [0026] (7) 金属導体層が蒸着金属層および／またはめっき金属層であることを特徴とする(1)または(2)の積層体。
- [0027] (8) 金属導体層が、耐熱性基材との界面に蒸着された金属層(I)と、蒸着または電気めっきにより金属層(I)上に形成された1層以上の金属層(II)とを含むことを特徴とする(1)または(2)の積層体。
- [0028] (9) 金属層(I)の厚みが $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(8)の積層体。
- [0029] (10) 金属層(I)および金属層(II)の各層が、それぞれ、銅、ニッケル、亜鉛、スズ、クロム、コバルト、チタン、白金、金、銀、もしくはこれらを含む合金から選ばれた金属種にて形成されていることを特徴とする

(8) の積層体。

[0030] (1 1) 金属導体層上に、さらに、非熱可塑性ポリイミド系樹脂製の少なくとも 1 層の絶縁性フィルム層が積層されていることを特徴とする (1) の積層体。

[0031] (1 2) 一对の積層体が絶縁性フィルム層同士で貼り合わされて、新たな積層体が構成されていることを特徴とする (1 1) の積層体。

[0032] (1 3) 積層体から耐熱性基材が剥離除去されたものであることを特徴とする (1 1) または (1 2) の積層体。

[0033] (1 4) 上記 (1 3) の積層体を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板。

[0034] (1 5) 上記 (1 3) の積層体を有して、コンデンサー用電極材と、キャパシタと、二次電池とのいずれかを構成していることを特徴とする電子部品。

[0035] (1 6) 上記 (1) から (1 2) までのいずれかの積層体を製造するに際し、耐熱性基材の少なくとも片面に、蒸着および／またはめっきにより金属導体層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

[0036] (1 7) 上記 (1) から (1 2) までのいずれかの積層体を製造するに際し、耐熱性基材の少なくとも片面に蒸着により金属を析出させて金属層 (I) を形成し、次いで、金属層 (I) の上にさらに蒸着または電気めっきにより金属を析出させて金属層 (II) を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、耐熱性基材上に直接、極薄の金属導体層を設けてなる積層体であって、耐熱性基材と金属導体層の界面において良好なピーラブル性を発現する積層体が提供される。

[0038] 本発明の積層体は、耐熱性基材と金属導体層の界面がピーラブル性を有するため、必要に応じて耐熱性基材を容易に剥離除去することができる。すなわち、この積層体は、いわゆるピーラブル金属箔として良好に使用できる。

- [0039] 耐熱性基材を金属箔または非熱可塑性ポリイミド系樹脂フィルムとすることで、表面が平滑でボイドや欠陥の無い金属導体層が得られる。
- [0040] 耐熱性基材と金属導体層の界面に非耐熱性離型層を有していないので、高温でのプレスなどの際にも、非耐熱性離型層に由来する問題の発生がなく、安定した耐熱性とピーラブル性を有した積層体とすることができる。
- [0041] したがって、この積層体を使用する際には、次のような長所がある。例えば、プレス時のプロセス温度を高く設定できる。また、非耐熱性離型層画存在しないために、その耐薬品性を考慮する必要がなく、処理工程で使用する薬品に対する制約がなくなる。そのため、例えば、プリント配線板用の基板材料として加工する際、300～380℃といった比較的高温での熱間プレスを必要とするポリイミド銅張積層板やフッ素樹脂銅張積層板の製造にとって好適な部材である。
- [0042] さらに、本発明の積層体の製造方法によれば、極薄の金属導体層を有し、かつ耐熱性基材と金属導体層の界面がピーラブル性を発現する積層体を、簡便に生産性良く得ることができる。
- [0043] さらに、本発明の積層体は、優れた耐熱性を有するために、金属導体層上に直接、非熱可塑性ポリイミド前駆体溶液を塗布し、これを高温でイミド化して、非熱可塑性ポリイミドからなる絶縁性フィルム層を設けることができる。非熱可塑性ポリイミドは、優れた難燃性、寸法安定性、電気的特性を有しており、こうした優れた特性を有した絶縁性フィルム層を、積層体に設けることができる。
- [0044] 本発明によれば、絶縁性フィルム層を設けた2枚の積層体を、接着剤等を介して絶縁性フィルム層同士で貼り合わせるにより、絶縁性フィルム層の両面に金属導体層を有する積層体を、容易に得ることができる。
- [0045] 絶縁性フィルム層を設けた積層体から耐熱性基材を剥離除去することで、金属導体層／絶縁性フィルム層の構成を有する積層体を容易に得ることができる。この積層体は、銅張積層板を製造するための部材として用いることができる。その他に、極薄の金属箔を適用しうる部材のための素材として好適

である。例示すると、フィルムコンデンサーや薄膜コンデンサー用の電極部材、キャパシタや二次電池用の電極部材、フラットパネルディスプレイ用の電磁波シールド部材、燃料電池用の電極部材、コネクタの端子用部材、太陽電池パネル用の電極部材など、主に電気・電子機器分野での使用が例示される。特に、フレキシブルプリント配線板用基板、コンデンサー用電極材、キャパシタまたは二次電池のような用途に良好に使用することができる。絶縁性フィルム層の両面に金属導体層を有する積層体を用いると、両面板構造のフレキシブルプリント配線板用基板として好適に利用できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0046] 以下、本発明を詳細に説明する。
- [0047] 本発明の積層体およびその製造方法は、次の4つのグループに大別される。
- [0048] グループI：「耐熱性基材／金属導体層」の構成を有する積層体。
- [0049] グループII：「耐熱性基材／金属導体層／絶縁性フィルム層」の構成を有する積層体。
- [0050] グループIII：「金属導体層／絶縁性フィルム層」の構成を有する積層体。
- [0051] グループIV：「耐熱性基材／金属導体層」の構成を有する積層体（グループIの積層体）の製造方法。
- [0052] グループIの積層体は、耐熱性基材と金属導体層を層構造として有する積層体である。
- [0053] 耐熱性基材は、本発明の積層体の取扱い時に金属導体層に皺や折れなどを防止する支持材料であり、一般に「キャリア」ということもある。
- [0054] 積層体は、耐熱性基材を金属導体層から工業的に容易に剥離できることが必要である。つまり、本発明における耐熱性基材は、金属導体層に対して易剥離であることが必要である。本発明において「易剥離である」あるいは「易剥離性を有する」とは、積層体を製造もしくは使用する工程においては耐熱性基材と金属導体層との界面で自己剥離することはないが、剥離したい場合、例えばリワインダー等のフィルム装置を用いてロール状とした本発明の

積層体から耐熱性基材を剥離しながら巻き返すような工程においては、耐熱性基材と金属導体層との界面できれいに界面剥離し、本発明の積層体を構成する各層に材料破壊が発生しないような特性をいう。このような状態を当業者が「ピーラブル (peelable)」と呼ぶ場合もある（例えば、JP 2002-33581A）。

[0055] 易剥離の指標となる耐熱性基材と金属導体層との界面の具体的な剥離強度を説明すると、その上限としては0.5 kN/m以下であることが好ましく、より好ましくは0.3 kN/m以下であり、さらに好ましくは0.2 kN/m以下であり、もっとも好ましくは0.1 kN/m以下である。下限としては0.01 kN/m以上であることが好ましく、0.02 kN/m以上がより好ましく、さらに好ましくは0.03 kN/m以上である。

[0056] 剥離強度は、次の方法で測定される応力の平均値を試料の幅で割り算することにより得られる値である。すなわち、長さ150 mm×幅10 mmに裁断した試料の端部を、測定する剥離界面で予め30 mmほど剥離させておく。この試料を、JIS-C6471の8.1項に記載されているものに類似するしゅう動形支持金具に、両面テープを用いて固定する。しゅう動形支持金具を引っ張り試験機（インテスコ社製）に取り付けて、固定されていない剥離面の片端部を掴み具に固定して、掴み具を毎分50 mmの速度で引き上げて剥離面が90°の角度で剥離される際の応力を記録する。

[0057] 耐熱性基材は、後述の耐熱性を有し、かつ可撓性を有したシート状のものであれば、特に限定されない。しかし、表面が平滑であることが好ましい。耐熱性基材を平滑なシート状とすることにより、この基材の上に形成される金属導体層の表面を、平滑性に優れたものとすることができる。

[0058] このような耐熱性基材は、無機物であっても有機物であってもよい。

[0059] 無機物系の耐熱性基材としては、金属箔、カーボンシート、セラミックシートなどの種々の無機物系シート状物が例示される。

[0060] これら無機物系シート状物の「耐熱性」とは、本発明の積層体を加工する際の熱処理工程などにおいて熱変形や熱劣化などを起こさないことを意味す

る。例えば、300℃の雰囲気においても変形や劣化などを起こさないことが必要である。

[0061] 無機物系シート状物の中では、金属箔が好ましい。金属箔としては、銅箔、アルミ箔、ステンレス箔、ニッケル箔などが挙げられる。これらのうち、自然酸化による酸化皮膜を表面に有する金属箔が、特に好ましい。このような金属箔としては、例えば銅箔やアルミ箔が例示される。銅箔やアルミ箔は、通常の雰囲気下において大気中の酸素により自然酸化され、表面に極薄く酸化皮膜を形成する。よって、通常、銅箔やアルミ箔上に金属導体層を形成すると、実質的には酸化皮膜層上に金属導体層が形成されることとなり、酸化皮膜層が離型層として機能し、後述の易剥離性が発現する傾向にあると考えられる。

[0062] 有機物系の耐熱性基材としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリベンズオキサゾール樹脂、アラミド樹脂などの耐熱性樹脂のフィルムが挙げられる。

[0063] 本発明において、耐熱性樹脂フィルムの「耐熱性」とは、DSC測定における樹脂フィルムのガラス転移温度が250℃以上であることをいう。より好ましくは300℃以上であり、特に好ましくは350℃以上である。

[0064] 樹脂フィルムとしては、非熱可塑性樹脂からなるフィルムが、一般に加熱による変形が小さいため、好ましい。本発明において、非熱可塑性とは、DSC測定において350℃以下の温度範囲においてガラス転移温度が観測されないことをいう。

[0065] 耐熱樹脂フィルムとしては、非熱可塑性のポリイミド樹脂フィルムが好適である。例えば、「カプトン（商標）」や「ユーピレックスS（商標）」として市販されているフィルムが例示される。このほか、後述する絶縁性フィルム層として使用される非熱可塑性ポリイミド系樹脂を耐熱性基材として用いることもできる。

[0066] 耐熱性基材には、上記した易剥離性を発現させる目的で、剥離界面にドライエッチング処理やウェットエッチング処理を施したり、剥離界面に耐熱性

を有する離型剤等を塗布したりするなど、種々の表面処理を施すこともできる。

[0067] なお、本発明者らの検討によれば、耐熱性基材としては、表面処理を施していない非熱可塑性ポリイミド樹脂からなるフィルム、もしくは、銅箔またはアルミ箔が、特に好ましい。前記したように、銅やアルミは大気中の酸素で自然酸化され、表面に極薄く酸化皮膜を形成する。よって、通常の方法で得られる銅箔やアルミ箔上には酸化皮膜層が形成されており、これが離型層として機能する。このことから、特に表面処理を施さずとも、易剥離性を有する傾向にあるものと考えられる。

[0068] 耐熱性基材は、前記した素材を複数組み合わせた積層構造を有するものであってもよい。例えば、金属箔と非熱可塑性ポリイミドからなる積層シート状物や、金属箔にセラミックを溶射して得られる積層シート状物などが挙げられる。

[0069] 耐熱性基材の厚みは、特に限定されるものではないが、本発明の積層体を取り扱う際の補強材としての機能を考慮すると、 $12 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。素材によってその可撓性などの材料特性が変化するため、使用する素材に応じて、上記の範囲内で基材として好適な厚みを選択すればよい。厚みが $12 \mu\text{m}$ 未満であると、得られる積層体の取扱い性が損なわれる傾向にある。すなわち、キャリアとしての耐熱性基材自体が取扱い時に容易に変形して、金属導体層に復元不可能な皺や折れが入りやすいものとなる傾向になる。このため、特に $25 \mu\text{m}$ 以上の厚みを有するものであることが好ましい。厚みが $25 \mu\text{m}$ 未満であると、積層体を取り扱う際、例えば紙管へ巻き取る際に、積層体に皺が入ったり裂けたりするなどといった支障が発生し易くなる傾向にある。また、 $600 \mu\text{m}$ を超える厚みになると、支持材料として過剰な剛性を有するので無駄であり、また、耐熱性基材を剥離する際の作業性が低下する傾向にある。すなわち、剥離する作業は耐熱性基材を撓ませながら引き剥がすのであるが、撓ませるために、引き剥がす際に過大な力を加える必要が生じ、剥離しづらくなる。

- [0070] 金属導体層は、前記した耐熱性基材上へ、真空蒸着やスパッタ処理などによって金属蒸着するか、または電解めっきすることにより、後述するような極薄の厚みで容易に形成することができる。本発明における蒸着とは、乾式で行われる物理的な金属製膜法全般を指す。例示すると、真空中高温で金属を気化もしくは昇華させて基材に析出させる手法である真空蒸着をはじめ、真空中で金属にイオン化したアルゴンをあてて金属原子を弾き飛ばして基材上へ析出させるスパッタリング法や、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、イオンビームデポジション法、イオン注入法、CVD法などが挙げられる。
- [0071] 金属導体層を構成する金属としては、導電性を有するものであれば特に限定されない。銅、ニッケル、スズ、クロム、コバルト、チタン、亜鉛、銀、金、白金、パラジウムなどが例示される。これらから選ばれる複数の金属からなる合金、もしくはその他金属種を含む合金も例示される。
- [0072] 金属導体層を、異なる金属種からなる積層構造とすることもできる。金属蒸着面にさらに電解めっき処理を施してもよいし、電解めっきに加え、無電解めっきにより積層構造を形成してもよいし、蒸着層を重ねて形成してもよい。例えば、金属層の酸化防止の目的で、ニッケル、クロム、亜鉛、などからなる合金を金属層の表面にnmオーダーの厚さで蒸着させることが例示される。
- [0073] 金属導体層は、特に、耐熱性基材の表面に蒸着された金属層（I）と、蒸着もしくは電気めっきにより金属層（I）上に形成された金属層（II）とで構成することが好ましい。乾式法である蒸着法にて特定の耐熱性基材の表面に直接金属層（I）を形成することにより、耐熱性基材と金属導体層との界面に安定したピーラブル性が得られる。易剥離とするために、通常、基材と金属導体層との界面には何らかの第3成分からなる層、つまりいわゆる離型層（剥離層や接合界面層などと呼ぶこともある）を形成することが当業者の慣例となっている。しかし、本発明によれば、耐熱性基材の表面に蒸着された金属層（I）を有する構成を採ることにより、実質的に離型層に該当す

る層を有しないにも拘らず、良好なピーラブル性が発現する。

- [0074] 金属層（I）の厚みは、0.01～2 μm の範囲であることが好ましく、0.05～1 μm の範囲であることがより好ましい。厚みが0.01 μm 未満では、安定したピーラブル性を確保することが難しくなる傾向にある。反対に厚みが2 μm を超えると、蒸着に要する時間を考慮すれば、生産性に劣る傾向となる。
- [0075] 金属層（I）の上に形成する金属層（II）は、蒸着、もしくは、電気めっきに代表されるめっきにて形成する方法を採用することが好ましい。この際、必要に応じて蒸着もしくはめっきを繰り返すことにより、複数種の金属種を層形成してもよい。
- [0076] 金属層（I）および金属層（II）を構成する金属は、それぞれ、金属導体層を構成する金属として前記した金属種から、選択して使用される。
- [0077] 金属導体層の総厚みは、0.1～9 μm の範囲とすることが好ましく、0.5～9 μm の範囲とすることがより好ましく、0.5～7.5 μm の範囲とすることがよりいっそう好ましい。もっとも好ましくは、2～5 μm の範囲である。厚みが0.1 μm 未満であると、電解めっき工程での製膜が不均質なものとなり易く、例えばピンホールが随所に発生する傾向にある。厚みが9 μm を超えると、製膜に長大な時間を要し生産性が劣るうえに、本発明の積層体をフレキシブルプリント配線板用基板として使用する場合などにおいて、微細な回路を形成することが難しくなる傾向にある。
- [0078] 積層体における耐熱性基材と金属導体層との界面の面粗度が、ピーラブル性に影響する傾向にある。つまり、耐熱性基材表面の面粗度が大きいと、一般的にアンカー効果にてその界面の密着度は増し、本発明の目的に対してはマイナスの効果を呈する。さらに、耐熱性基材表面の粗化プロファイルが、そのまま、耐熱性基材と接している側の金属導体層の表面の平滑性に反映される。したがって、耐熱性基材における金属導体層を積層する側の表面は、極力平滑であることが好ましい。逆の観点からすれば、耐熱性基材の表面粗度を調整することにより、ピーラブル性を調整することが可能であるともい

える。

[0079] 次に、上述のグループIVの発明であるところの、前記積層体の製造方法を説明する。

[0080] まず、前記した耐熱性基材の表面に金属層（I）を蒸着する工程を採る。蒸着に先立ち、耐熱性基材の表面の油分や有機性付着物など、いわゆる汚れを取り除く洗浄工程を行ってもよい。しかし、酸やアルカリを含む洗浄剤にて洗浄することは、耐熱性基材自身を溶解するおそれがあり、好ましくない場合がある。中性洗剤による洗浄もしくは有機溶剤による洗浄が好ましい。

[0081] 蒸着による金属層（I）は、耐熱性基材の少なくとも片面に形成するが、金属層を形成したくない面には、マスキングなどの処理を施して蒸着金属層の形成を回避することが可能である。

[0082] 次に、金属層（I）の表面に金属層（II）を形成する。金属層（II）の形成は、蒸着、もしくは湿式法である化学めっきや電気めっきにて行えばよい。一般に真空蒸着よりも、スパッタリング法の方が比較的効率よく厚膜を製膜できる。また、その方法上、真空蒸着よりも、スパッタリング法やイオンプレーティング法の方が、比較的均一で厚み斑の無い金属層を得ることができるといわれている。本発明においては、蒸着する方法は適宜選択すればよい。

[0083] 必要に応じ、繰り返し蒸着もしくは繰り返しめっきにて、金属層を積層することもできる。この際、微細な金属粒子を析出させるこぶ状めっきを施して粗化層を形成し、次いで金属粒子を保持するために被せめっきすることにより、粗化処理を行ってもよい。

[0084] さらに水洗後、防錆剤やシランカップリング剤等のコーティング剤による表面処理を施してもよい。これらの処理は、通常、対象物をコーティング剤に浸漬した後に乾燥させることにより、容易に行える。コーティングの膜厚は、コーティング剤の液濃度を調整することにより調節可能である。

[0085] 次にグループIIの積層体について説明する。

[0086] このグループIIは、グループIの積層体の金属導体層の上に、さらに例えば

非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる少なくとも1層の絶縁性フィルム層を積層した積層体に関するものである。この積層体は、「耐熱性基材／金属導体層／絶縁性フィルム層」の構成を有する。

[0087] また、耐熱性基材と金属導体層と絶縁性フィルム層とを積層した積層体を2枚、絶縁性フィルム層同士が向き合うように貼り合せて、別の積層体とすることができる。この別の積層体は、「耐熱性基材／金属導体層／絶縁性フィルム層／金属導体層／耐熱性基材」の構成を有する。

[0088] 絶縁性フィルム層を形成するにあたり、通常、金属導体層の表面は、そのままでは絶縁性材料として用いる非熱可塑性ポリイミド系樹脂等との界面の密着性が不十分となる傾向にある。例えば、金属導体が銅であると、銅表面には自然酸化によりごく薄い酸化銅皮膜が形成されるために、界面の接着強度が低下するといわれている。よって、界面の密着性を向上させるために、金属導体層表面に防錆層を設けることが有効である。防錆層には、ニッケル、クロム、亜鉛、モリブデンもしくはこれらを含む合金類などを用いることができる。

[0089] 金属導体層の表面には、前記処理以外にも、防錆やピール強度向上等の目的で、種々の処理を施すことができる。例えば、微細な金属粒子を析出させた粗化層をこぶ状めっきにて設けること、この上にさらに金属粒子の脱落を防止するための被せめっきを施すことなどを実施できる。また、上記した防錆層を形成することによって、界面のピール強度を向上させることができる。

[0090] 金属導体層の表面を薬剤で処理してもよい。例えば、ベンズトリアゾール類やイミダゾール類を防錆剤としてコーティングしたり、シランカップリング剤を接着力向上剤としてコーティングしたりすることもできる。薬液によりソフトエッチングすることで粗化させることもできる。

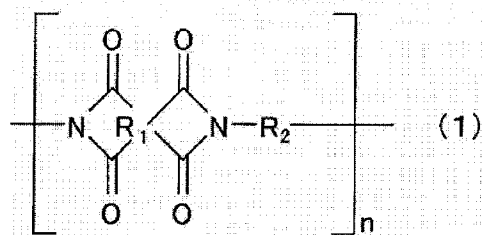
[0091] 金属導体層の上に形成される絶縁性フィルム層は、少なくとも非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるフィルムを含む層で形成されていることが好適である。非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなるフィルム単層であってもよいが

、積層体のカールなど諸特性を改善する目的で、その他の化学構造の異なる樹脂層が積層されていてもよい。しかし、耐熱性や寸法安定性などを確保するためには、非熱可塑性ポリイミド系樹脂のフィルム層が絶縁性フィルム層中に占める割合を、厚み比で60%以上にしておくことが好ましい。

[0092] 「ポリイミド系樹脂」とは、その主鎖骨格中にイミド基を含有する樹脂をいう。例えば、ポリイミド、ポリベンズオキサゾールイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリシロキサンイミド等のホモポリマーや；ポリイミドと、ポリベンズオキサゾール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリシロキサンイミド等との共重合ポリマーが挙げられる。これらのうち最も好ましい非熱可塑性ポリイミド系樹脂としては、ポリイミドがあげられる。

[0093] 非熱可塑性ポリイミド系樹脂は、全芳香族であることが好ましく、下記構造式(1)で示される構造を有するものがあげられる。

[0094] [化1]

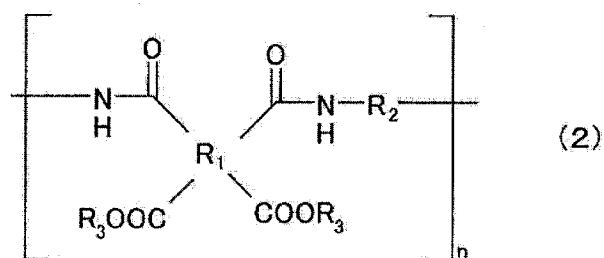


[0095] ここで、 R_1 は4価の芳香族残基を表し、 R_2 は2価の芳香族残基を表す。

[0096] 非熱可塑性ポリイミド系樹脂のフィルム層は、例えば、金属導体層上へポリイミド前駆体溶液を塗工したのち、乾燥、熱硬化することにより製造することができる。ここで、ポリイミド前駆体とは、熱硬化したのち、上記した構造式(1)となるものであり、そのような化合物であれば如何なるものも用いることができる。ポリイミド前駆体としては、例えば、下記構造式(2)で示されるポリアミック酸が挙げられる。ポリイミド前駆体溶液は、通常、ポリアミック酸と溶媒とを含有する。

[0097]

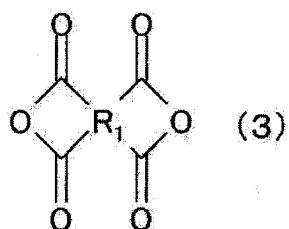
[化2]



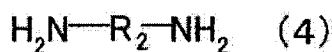
[0098] ここで、 R_1 は4価の芳香族残基を表し、 R_2 は2価の芳香族残基を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基である。

[0099] ポリアミック酸を含有する溶液は、下記構造式(3)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物と、下記構造式(4)で示される芳香族ジアミンとを、溶媒、例えばN,N-ジメチルアセトアミドに代表される非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、得られる。

[0100] [化3]



[0101] [化4]



[0102] ここで、 R_1 は4価の芳香族残基を表し、 R_2 は2価の芳香族残基を表す。

[0103] 上記反応において、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの割合は、芳香族ジアミン1モルに対して芳香族テトラカルボン酸二無水物が1.03～0.97モルの範囲であることが好ましい。より好ましくは、芳香族ジアミン1モルに対し芳香族テトラカルボン酸二無水物が1.01～0.99モルである。反応温度は、 $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-20 \sim 40^\circ\text{C}$ がより好ましい。

[0104] 上記反応において、モノマー及び溶媒の混合順序は、特に制限がなく、いかなる順序でもよい。溶媒として混合溶媒を用いる場合は、個々の溶媒に別々のモノマーを溶解又は懸濁させておき、それらを混合し、攪拌下、所定の温度と時間で反応させることによって、ポリアミック酸からなる溶液が得られる。このポリイミド樹脂前駆体の溶液は、2種類以上混合して用いることもできる。

[0105] 上記構造式(3)で示される芳香族テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸(BPDA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンの二無水物等が挙げられる。これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物は、2種類以上を混合して用いることもできる。本発明においては、ピロメリット酸または3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはこれらの混合物が特に好適に使用できる。

[0106] 上記構造式(4)で示す芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2

ービス（アニリノ）エタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノベンゾエート、ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ービス（p-アミノフェニル）プロパン、2, 2-ービス（p-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、1, 5-ジアミノナフタレン、ジアミノトルエン、ジアミノベンゾトリフルオライド、1, 4-ービス（p-アミノフェノキシ）ベンゼン、4, 4'-ービス（p-アミノフェノキシ）ビフェニル、ジアミノアントラキノン、4, 4'-ービス（3-アミノフェノキシフェニル）ジフェニルスルホン、1, 3-ービス（アニリノ）ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ービス（アニリノ）オクタフルオロブタン、1, 5-ービス（アニリノ）デカフルオロペンタン、1, 7-ービス（アニリノ）テトラデカフルオロヘプタン等が挙げられる。これらの芳香族ジアミンは、2種類以上を混合して用いることもできる。本発明においては、p-フェニレンジアミン、または4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルまたはこれらの混合物が特に好ましい。

[0107] 本発明においては、ポリイミド前駆体溶液を製造する際に、重合性不飽和結合を有するアミン、ジアミン、ジカルボン酸、トリカルボン酸、および、またはテトラカルボン酸の誘導体を添加して、熱硬化時に橋かけ構造を形成させることができる。具体的には、マレイン酸、ナジック酸、テトラヒドロフタル酸、エチルアニリン等が使用できる。

[0108] ポリイミド樹脂前駆体の合成条件、乾燥条件、その他の理由等により、ポリイミド樹脂前駆体中に部分的にイミド化されたものが存在していても、特に支障はない。

[0109] これらのポリイミド樹脂前駆体の溶液を製造する際に、上記の溶媒に可溶性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等、他の耐熱性樹脂を混合してもよい。さらに、接着性（密着性）の向上やフィルム物性の向上を図るため、シラン系カップリング剤や各種界面活性剤を微量添加することもできる。

[0110] 寸法安定性やフィルム物性を改善する目的で、粒子状フィラーを配合してもよい。粒子状フィラーは、特に限定されるものではないが、耐熱性を有し

ポリイミド前駆体を熱硬化させる際に熱劣化しないものが好ましい。このような粒子状フィラーを例示すると、シリカ、マイカ、グラファイト、カーボンブラック、アルミナ、窒化ホウ素、窒化アルミ、窒化珪素、炭化珪素、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、酸化マグネシウム、その他金属粉などからなる粒子が挙げられる。粒子状フィラーの配合量は、絶縁性などの特性を損なわない範囲とすることができる。通常は、絶縁性フィルム層100質量部に対して、0.5～60質量部の範囲にあることが好ましい。添加量が0.5質量部未満であると、粒子状フィラーの添加効果が明確に現れない傾向にある。添加量が60質量部を超えると、絶縁性やフィルム特性に悪影響を及ぼす傾向にある。

[0111] 前述のように、2枚の積層体を絶縁性フィルム層同士を向かい合わせて接着剤で貼り合わせて一体化することにより、絶縁性フィルム層の両面に金属導体層が積層された新たな積層体を得ることができる。この新たな積層体は、両外層の耐熱性基材を剥離除去すると、両面に金属導体層を有するフレキシブルプリント配線板用の基板（両面銅張積層板）とすることができる。

[0112] 用いられる接着剤は、特に限定されるものではないが、フレキシブルプリント配線板として要求される耐熱性を有し、加熱加圧により接着できるものが好ましい。このような接着剤としては、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミド、エポキシ樹脂などが例示される。

[0113] 接着は、積層体の絶縁性フィルム層の片方ないしは両方に接着剤を塗布、乾燥して接着層を形成後、真空式の単板プレス機やロールラミネーターなどの装置を用いて公知の方法にて張り合わせて、行うことができる。

[0114] 次に、グループIIIの積層体について説明する。

[0115] この積層体は、グループIIの積層体から耐熱性基材を剥離して得られる、金属導体層と絶縁性フィルム層とを有する積層体である。このような積層体は、耐熱性、寸法安定性、耐屈曲性などの諸特性に優れ、微細な回路形成が可能である。その用途として、銅張積層板の製造部材を挙げることができる。その他に、極薄の金属箔を適用しうる部材用の素材として好適である。例

示すると、フィルムコンデンサーや薄膜コンデンサー用の電極部材、キャパシタや二次電池用の電極部材、フラットパネルディスプレイ用の電磁波シールド部材、燃料電池用の電極部材、コネクタの端子用部材、太陽電池パネル用の電極部材など、主に電気・電子機器分野での使用が例示される。特に、フレキシブルプリント配線板用基板、コンデンサー用電極材、キャパシタまたは二次電池のような用途に良好に使用することができる。前記したように絶縁性フィルム層の両面に金属導体層を有する積層体を用いると、両面板のフレキシブルプリント配線板用基板としても好適に利用できる。

- [0116] 本発明により得られるフレキシブルプリント配線板用基板は、回路形成、部品実装などの工程によりフレキシブルプリント配線板に加工された後、電子機器、通信機器、制御機器、家電製品、自動車部品、航空機部品、医療機器など種々の電気／電子分野への適用が可能である。

実施例

- [0117] 次に実施例に基づき本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

- [0118] 以下の実施例および比較例において、各種物性値の測定方法は、次のとおりである。

- [0119] (1) ピーラブル性評価（熱間プレス試験）

両面に熱可塑性ポリイミドからなる接着層が積層されたポリイミドフィルム（厚み $25\mu\text{m}$ 、宇部興産社製、VT25）を 250mm 角に裁断したものを用意し、この両面に積層体（耐熱性基材に導体金属層を設け、絶縁性ポリイミドフィルム層を設けていないもの）を、金属導体層側が上記ポリイミドフィルムに面するように配置した。これを1セットとし、5セット分をレイアップしたものの最外層両面にのみ、厚さが 1.5mm のステンレス製鏡面板を配置し、プレス機（北川精機社製 200トン 真空プレス機）の熱盤に設置した。

- [0120] 次いで、雰囲気気を 1.33kPa （ 10Torr ）まで減圧し、熱盤の上下を近接することによりレイアップしたものに 3MPa の加圧力を加え、こ

の加圧力を保持した。同時に上下の熱盤を加熱し、熱盤表面の温度が350℃で安定した後、30分間350℃で3MPaの加圧を続けた。次いで熱盤を約80℃になるまで冷却した。この際も加圧は保持し続けた。

[0121] そして加圧力を解除し、雰囲気常圧に戻した後にセットを取り出して、各セットごとに一体化した積層板となっていることを確認し、外観検査を行った。

[0122] 次いで、得られた各積層板の両表面よりキャリアとしての耐熱性基材を剥離して除去した。剥離は、四隅の一角より耐熱性基材のみ除去するための取り口を取り、平滑な台の上に平置し、上面の耐熱性基材のみを撓ませながら手で剥離させ、得られた積層板が撓まないよう注意しながら剥離除去した。反対面も同様にして耐熱性基材を剥離除去した。

[0123] 耐熱性基材を手で剥離する際のピールブル性を評価した。つまり、剥離界面に材料破壊など起こらず、界面で剥離してキャリアのみ除去できたものを良好と評価した。これに対し、剥離界面で材料破壊が発生したり、剥離が非常に困難であったりしたものを、不良と評価した。

[0124] (2) 剥離強度 (kN/m)

積層体における剥離界面の剥離強度を、引っ張り試験機（インテスコ社製、精密万能材料試験機2020型）を用いて測定した。測定に際しては、試験片を幅10mm、長さ150mmに切断して試験片を作製し、粘着剤が両面に塗布された両面粘着テープを用いて、試験片の一方の面をしゅう動形支持金具に固定した。そして、測定界面で剥離した、固定されていない側の面を、90度方向に50mm/分間の速度で引っ張る際の応力の平均値から、接着層界面の剥離強度を求めた。

[0125] (3) 積層体の各層の厚み

透過電子顕微鏡（TEM、日本電子社製 JEM-1230）にて撮像した写真より測定した。

[0126] (4) はんだ耐熱試験：得られた片面板または両面板を、260℃、280℃、300℃のそれぞれの温度のはんだ浴に浸漬し、状態を観察した。

[0127] [ポリイミド前駆体溶液]

以下の実施例および比較例において使用したポリイミド前駆体溶液は、次のようにして製造した。

[0128] (A) :

4, 4'-オキシジアニリン0.15mol、p-フェニレンジアミン0.85mol、N-メチル-2-ピロリドン3330gを秤取し、30分間攪拌した。その後、BPDA1.00molを加え、40℃の湯浴中で1時間攪拌を行い、ポリアミック酸からなる均一なポリイミド樹脂前駆体の溶液を得た。以下、これにより得られたポリイミド樹脂前駆体溶液を、「ポリイミド前駆体溶液(A)」と称する。

[0129] (B) :

4, 4'-オキシジアニリン0.25mol、p-フェニレンジアミン0.75mol、N-メチル-2-ピロリドン3330gを秤取し、30分間攪拌した。その後、BPDA1.00molを加え、40℃の湯浴中で1時間攪拌を行い、ポリアミック酸からなる均一なポリイミド樹脂前駆体の溶液を得た。以下、これにより得られたポリイミド樹脂前駆体溶液を、「ポリイミド前駆体溶液(B)」と称する。

[0130] 実施例1

耐熱性基材として厚みが50μmの非熱可塑性のポリイミドフィルム(ユーピレックス-50S、宇部興産社製、以下、「PIフィルム」と略称することがある)を用い、その片面に、金属層(I)として、スパッタ処理により厚み0.2μmの銅層を形成した。次いで、このスパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施し、金属層(II)として、厚み1.8μmの銅層を形成した。これにより、合計厚み2.0μmの銅製の金属導体層を形成した。この金属導体層上にポリイミド前駆体溶液(A)をコンマコーターにて均一に塗布し、その後、140℃で粘性が無くなるまで乾燥し、さらに350℃の窒素ガス雰囲気にある炉中で加熱してポリイミド前駆体を硬化させてポリイミドに変換することで、厚みが25μmの絶縁性フィル

ム層を得た。この絶縁性フィルム層のDSC測定においては、350℃までの測定ではガラス転移温度は観測されなかった。得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0131] 実施例 2

実施例 1 で得られた積層体より、耐熱性基材として用いたポリイミドフィルムを剥離除去した。そのときに剥離界面の剥離強度を測定したところ、その剥離強度は0.08 kN/mであった。剥離除去は容易に行うことができた。その結果、銅を成分とする金属導体層／非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成される、総厚みが27 μmのフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0132] 実施例 3

耐熱性基材として、厚みが50 μmのポリイミドフィルム（ユーピレックス50S、宇部興産社製）を用い、その片面に、金属層（I）として、スパッタ処理により厚み0.2 μmの銅層を形成した。次いで、スパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施し、金属層（II）として、厚み1.8 μmの銅層を形成した。これにより、合計厚み2.0 μmの銅層を形成した。この上にさらに、防錆目的でニッケルクロム合金（Ni/Cr = 90/10（質量比））からなる層を蒸着により厚み0.15 μmで形成した。形成した金属導体層上に、ポリイミド前駆体溶液（B）を用いた。

[0133] それ以外は実施例 1 同様の工程にて、厚みが9 μmの絶縁性フィルム層を形成した。この絶縁性フィルム層のDSC測定においては、350℃までの測定ではガラス転移温度は観測されなかった。得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0134] 実施例 4

実施例 3 で得られた積層体より、耐熱性基材として用いたポリイミドフィルムを剥離除去した。そのときに剥離界面の剥離強度を測定したところ、そ

の剥離強度は 0.24 kN/m であった。剥離除去は容易に行うことができた。その結果、銅を主成分とする金属導体層／非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成される、総厚みが $11 \mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0135] 実施例 5

耐熱性基材として厚みが $50 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（ユーピレックス-50S、宇部興産社製）を用い、その片面にスパッタ処理により厚み $1.0 \mu\text{m}$ の銅層を形成した。さらに、実施例 1 同様の工程にて、金属導体層上に厚み $25 \mu\text{m}$ の絶縁性フィルム層を形成した。得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0136] 次いで、実施例 2 と同様に、耐熱性基材として用いたポリイミドフィルムを積層体より剥離除去した。この剥離除去は容易に行うことができ、銅を成分とする金属導体層／非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成される、総厚みが $26 \mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0137] 実施例 6

耐熱性基材として厚みが $50 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（ユーピレックス-50S、宇部興産社製）を用い、その片面に、金属層（I）として、スパッタ処理により厚み $0.2 \mu\text{m}$ の銅層を形成した。

[0138] 次いで、スパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施し、金属層（II）として厚み $4.8 \mu\text{m}$ の銅層を形成した。これにより、合計厚みが $5.0 \mu\text{m}$ の金属導体層を形成し、積層体を得た。さらに実施例 1 と同様の工程にて金属導体層上に厚みが $25 \mu\text{m}$ の絶縁性フィルム層を形成した。得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0139] 次いで実施例 2 と同様に耐熱性基材として用いたポリイミドフィルムを積層体より剥離除去した。剥離除去は容易に行うことができ、銅を成分とする

金属導体層／非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成される、総厚みが $30\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0140] 実施例 7

実施例 1 で得られた積層体の絶縁性フィルム層面に、エポキシ樹脂を主成分とする接着剤（アロンマイティ AS-60、東亜合成社製）を、ロールコーターにて塗布した。その後 130°C で乾燥して、接着層を設けた。乾燥後の接着層の厚みは、 $2\mu\text{m}$ であった。接着層同士を向かい合わせにして 2 枚の積層体を積層し、真空式の単板プレス機を用いて、真空下 150°C で 30MPa の加圧を 30 分間行って、積層体同士を貼り合わせた。これにより得られた新たな積層体は、取り扱い時にしわが入るような事はなく、良好に取り扱うことが可能であった。得られた新たな積層体の両外面より、実施例 2 と同様にしてポリイミドフィルムを剥離除去することで、総厚みが $58\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板（両面板）が得られた。

[0141] 実施例 8

実施例 3 で得られた積層体の絶縁性フィルム層面に、実施例 7 と同様にして接着層を設けた。乾燥後の接着層の厚みは、 $1\mu\text{m}$ であった。さらに実施例 7 と同様にして積層体同士を貼り合わせた。得られた新たな積層体は、取り扱い時にしわが入るような事はなく、良好に取り扱うことが可能であった。得られた新たな積層体の両外面より、実施例 2 と同様にしてポリイミドフィルムを剥離除去することで、総厚みが $24\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板（両面板）が得られた。

[0142] 実施例 9

厚みが $50\mu\text{m}$ のアルミ箔（東洋アルミ社製、HTA 箔）の片面に Uワニス-S（宇部興産社製、非熱可塑性ポリイミド前駆体溶液）からなる溶液をキャストおよび熱硬化して、厚みが $1\mu\text{m}$ の非熱可塑性ポリイミド層を形成した。得られたポリイミド層／アルミ箔からなるシート状物を耐熱性基材として用いた。この耐熱性基材のポリイミド面側に、実施例 3 と同様にして、厚

み2.0 μm の銅層および厚み0.15 μm のNi/Cr合金層を形成するとともに、ポリイミド前駆体溶液（B）を用いて厚み12 μm の絶縁性フィルム層を形成した。

[0143] 得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0144] さらに、実施例2と同様に、耐熱性基材として用いたポリイミド/アルミからなるシート状物を積層体より剥離除去した。この剥離除去は容易に行うことができた。その結果、銅を主成分とする金属導体層と、非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層とで構成された、総厚みが14 μm のフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0145] 実施例10

耐熱性基材として厚みが50 μm の圧延アルミ箔（東洋アルミニウム社製、HA箔）を用い、その片面に、スパッタ処理により、金属層（I）として、厚み0.4 μm の銅層を形成した。

[0146] 次いで、スパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施し、金属層（II）として厚み2.6 μm の銅層を形成した。これにより、合計厚みが3.0 μm の銅層を形成した。次いで、銅層上に防錆目的でニッケルクロム合金（Ni/Cr=90/10（質量比））からなる層を蒸着により厚み0.15 μm で形成した。これにより得られた金属導体層上に、実施例1と同様の工程にて、厚みが25 μm の絶縁性フィルム層を形成した。得られた積層体は、取り扱い時においてしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0147] 次いで、実施例2と同様に、耐熱性基材として用いたアルミ箔を積層体より剥離除去した。この剥離除去は容易に行うことができ、それによって、銅を成分とする金属導体層/非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成された、総厚みが28 μm のフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0148] 実施例11

耐熱性基材として厚みが $18\mu\text{m}$ の電解銅箔（古河サーキットフォイル社製、F2箔）を用い、その光沢面側に、スパッタ処理により、金属層（I）として、厚み $0.4\mu\text{m}$ の銅層を形成した。

[0149] 次いで、スパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施して、金属層（II）として厚み $2.6\mu\text{m}$ の銅層を形成した。これにより、銅からなる合計厚みが $3.0\mu\text{m}$ の金属導体層を形成した。さらに、実施例1同様の工程にて、金属導体層上に、厚みが $25\mu\text{m}$ の絶縁性フィルム層を形成した。これにより得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0150] 次いで、実施例2と同様に、耐熱性基材として用いた電解銅箔を積層体より剥離除去した。この剥離除去は容易に行うことができ、その結果、銅を成分とする金属導体層／非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成された、総厚みが $28\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基板（片面板）が得られた。

[0151] 実施例12

耐熱性基材として厚みが $18\mu\text{m}$ の圧延銅箔（福田金属箔粉工業社製、RCF-T5B箔）を用い、その光沢面側に、スパッタ処理により、金属層（I）として、厚み $0.4\mu\text{m}$ の銅層を形成した。

[0152] 次いで、スパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施すことで、金属層（II）として厚み $2.6\mu\text{m}$ の銅層を形成した。これにより、合計厚みが $3.0\mu\text{m}$ の銅層からなる金属導体層を形成した。さらに、実施例1と同様の工程にて、金属導体層上に、厚みが $25\mu\text{m}$ の絶縁性フィルム層を形成した。これにより得られた積層体は、取り扱い時にしわが入ったり折れ曲がったりすることが無く、良好に取り扱うことが可能であった。

[0153] 次いで、実施例2と同様に、耐熱性基材として用いた圧延銅箔を積層体より剥離除去した。この剥離除去は容易に行うことができ、それによって、銅を成分とする金属導体層／非熱可塑性ポリイミド系樹脂からなる絶縁性フィルム層で構成された、総厚みが $28\mu\text{m}$ のフレキシブルプリント配線板用基

板（片面板）が得られた。

[0154] 実施例 1 ～ 1 2 の積層体やフレキシブルプリント配線板用基板の特性を表 1 に示す。

[0155]

[表1]

	耐熱性基材 —厚み(μm)	金属導体層の構成(形成方法、種類—厚み(μm))			積層体 外観	ピール性	剥離強度 (kN/m)	はんだ 耐熱試験
		金属層(I)	金属層(II)	総厚 (μm)				
実施例1、2	PIフィルム-50	スパッタ Cu-0.2	めっき Cu-1.8	—	良好	良好	0.08	外観変化なし
実施例3、4	PIフィルム-50	スパッタ Cu-0.2	めっき Cu-1.8	蒸着 Ni/Cr-0.15	良好	良好	0.24	外観変化なし
実施例5	PIフィルム-50	スパッタ Cu-1.0	—	—	良好	良好	0.06	外観変化なし
実施例6	PIフィルム-50	スパッタ Cu-0.2	めっき Cu-4.8	—	良好	良好	0.18	外観変化なし
実施例9	アルミ箔-50/ PI-1	スパッタ Cu-0.2	めっき Cu-1.8	蒸着 Ni/Cr-0.15	良好	良好	0.21	外観変化なし
実施例10	アルミ箔-50	スパッタ Cu-0.4	めっき Cu-2.6	蒸着 Ni/Cr-0.15	良好	良好	0.16	外観変化なし
実施例11	電解銅箔-18	スパッタ Cu-0.4	めっき Cu-2.6	—	良好	良好	0.25	外観変化なし
実施例12	圧延銅箔-18	スパッタ Cu-0.4	めっき Cu-2.6	—	良好	良好	0.19	外観変化なし
比較例1	PETフィルム-50 /シリコン離型層	スパッタ Cu-0.2	めっき Cu-1.8	—	不良	—	—	—

[0156] 表 1 に示すように、何れの実施例においても熱間プレスにおいて外観の不良は見られず、また、耐熱性基材を剥離除去する際のピール性は良好であった。さらにはんだ耐熱性も良好であった。このように、本発明の各実施例の積層体やフレキシブルプリント配線板用基板は、優れた特性を有するものであった。

[0157] 比較例 1

耐熱性が不足する基材として、厚みが $50\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（エンブレット、ユニチカ社製、ガラス転移温度 72°C 、以下、「PET フィルム」と略称する）上に離型層としてシリコン系離型剤（SEPA-COAT、信越化学工業社製）を塗布／乾燥したものを用いた。該基材の離型層面に、スパッタ処理により、金属層（I）として厚み $0.2\ \mu\text{m}$ の銅層を形成した。次いで、このスパッタ処理により形成した銅層の上に電解銅めっき処理を施し、金属層（II）として厚み $1.8\ \mu\text{m}$ の銅層を形成した。これにより、合計厚みが $2.0\ \mu\text{m}$ の銅製の金属導体層を形成した。次いで、実施例 1 同様に、金属導体層上にポリイミド前駆体溶液をコンマコーターにて均一に塗布後、 140°C で粘性が無くなるまで乾燥し、さらに 350°C の窒素ガス雰囲気にある炉中で加熱してポリイミド前駆体を硬化させてポリイミドに変換する操作を行った。そうしたところ、得られた積層体は随所にしわが入っており変形が激しく、また、大部分の箇所では基材と金属導体層とが剥離していた。そのため、それ以降に取り扱うことが不可能なものであった。

[0158] 比較例 1 の積層体の特性を表 1 に示す。

請求の範囲

- [1] 耐熱性基材の少なくとも片面に金属導体層が形成されており、前記耐熱性基材が金属導体層に対してピーラブルであることを特徴とする積層体。
- [2] 耐熱性基材と金属導体層との間に離型層が非介在であることを特徴とする請求項 1 記載の積層体。
- [3] 耐熱性基材と金属導体層との界面の剥離強度が 0.5 kN/m 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。
- [4] 金属導体層の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。
- [5] 耐熱性基材が金属箔であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。
- [6] 耐熱性基材が非熱可塑性ポリイミド樹脂製のフィルムであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。
- [7] 金属導体層が蒸着金属層および／またはめっき金属層であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。
- [8] 金属導体層が、耐熱性基材との界面に蒸着された金属層（I）と、蒸着または電気めっきにより金属層（I）上に形成された 1 層以上の金属層（II）とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層体。
- [9] 金属層（I）の厚みが $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 8 記載の積層体。
- [10] 金属層（I）および金属層（II）の各層が、それぞれ、銅、ニッケル、亜鉛、スズ、クロム、コバルト、チタン、白金、金、銀、もしくはこれらを含む合金から選ばれた金属種にて形成されていることを特徴とする請求項 8 記載の積層体。
- [11] 金属導体層上に、さらに、非熱可塑性ポリイミド系樹脂製の少なくとも 1 層の絶縁性フィルム層が積層されていることを特徴とする請求項 1 記載の積層体。
- [12] 一対の積層体が接着剤を介して絶縁性フィルム層同士で貼り合わされて、

新たな積層体が構成されていることを特徴とする請求項 1 1 記載の積層体。

[13] 積層体から耐熱性基材が剥離除去されたものであることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 記載の積層体。

[14] 請求項 1 3 記載の積層体を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線板用基板。

[15] 請求項 1 3 記載の積層体を有して、コンデンサー用電極材と、キャパシタと、二次電池とのいずれかを構成していることを特徴とする電子部品。

[16] 請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項記載の積層体を製造するに際し、耐熱性基材の少なくとも片面に、蒸着および／またはめっきにより金属導体層を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

[17] 請求項 1 から 1 2 までのいずれか 1 項記載の積層体を製造するに際し、耐熱性基材の少なくとも片面に蒸着により金属を析出させて金属層 (I) を形成し、次いで、金属層 (I) の上にさらに蒸着または電気めっきにより金属を析出させて金属層 (II) を形成することを特徴とする積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01) i, B32B15/08(2006.01) i, H05K1/03(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B15/088, B32B15/08, H05K1/03

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.
X	JP 2001-295079 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims; Par. Nos. [0004], [0006] to [0009]	1, 2, 4, 7, 8, 10 11, 13 16, 17
Y	(Family: none)	3, 5, 6 9, 12 14, 15
Y	JP 2006-22406 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 26 January, 2006 (26.01.06), Claims; Par. No. [0098] & US 2004/0038049 A1 & US 2005/0249927 A1 & EP 1331088 A1 & WO 2002/024444 A1 & CN 1466517 A & TW 276708 B	3, 5

☒ 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
29 July, 2008 (29.07.08)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2008 (12.08.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/001164

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 8-8400 B2 (Toyo Metallizing Co., Ltd.), 29 January, 1996 (29.01.96), Claims; Par. Nos. [0009] to [0010] (Family: none)	6
Y	JP 2007-7937 A (Furukawa Circuit Foil Japan Co., Ltd.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	9
Y	JP 6-112610 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 April, 1994 (22.04.94), Claims (Family: none)	12,14
Y	JP 2003-33595 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims & US 2002/0189515 A1 & KR 10-2002-0091484 A & TW 554114 B & CN 1388283 A	15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/088 (2006. 01) i, B32B15/08 (2006. 01) i, H05K1/03 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/088, B32B15/08, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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
X	JP 2001-295079 A（株式会社日鉱マテリアルズ）2001. 10. 26, 特許請求の範囲、段落【0004】、段落【0006】～【0009】（ファミリーなし）	1、2、4、 7、8、10 11、13 16、17
Y		3、5、6 9、12 14、15
Y	JP 2006-22406 A（古河サーキットフォイル株式会社）2006. 01. 26,	3、5

☒ 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

2 9 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 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）

鴨野 研一

4 S

7 1 4 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲、段落【0098】 & US 2004/0038049 A1 & US 2005/0249927 A1 & EP 1331088 A1 & WO 2002/024444 A1 & CN 1466517 A & TW 276708 B	
Y	JP 8-8400 B2 (東洋メタライジング株式会社) 1996.01.29, 特許請求の範囲、段落【0009】～段落【0010】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2007-7937 A (古河サーキットフォイル株式会社) 2007.01.18, 特許請求の範囲、段落【0017】 (ファミリーなし)	9
Y	JP 6-112610 A (三井東圧化学株式会社) 1994.04.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 2, 1 4
Y	JP 2003-33595 A (三井金属鉱業株式会社) 2003.02.13, 特許請求の範囲 & US 2002/0189515 A1 & KR 10-2002-0091484 A & TW 554114 B & CN 1388283 A	1 5