

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月22日 (22.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/132529 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 5/56 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/309813
- (22) 国際出願日: 2006年5月17日 (17.05.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ピーアイ技術研究所 (PI R & D Co., LTD.) [JP/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永田 英史 (NAGATA, Eiji) [JP/JP]; 〒2360002 神奈川県横浜市金沢区鳥浜町12-5 株式会社ピーアイ技術研究所内 Kanagawa (JP). 石井 裕之 (ISHII, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3050044 茨城県つくば市並木3-16-3-203 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 谷川 英次郎 (TANIGAWA, Hidejiro); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋4丁目5番12号岩田ビル6階 谷川国際特許事務所内 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL COMPOSITE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属複合フィルム及びその製造方法

(57) Abstract: A metal composite film that excels in heat resistance and adhesion, being suitable for use in a flexible printed wiring board capable of minute wiring formation; and a process for producing the same. There is provided a metal composite film obtained by forming a thermoplastic polyimide layer on at least one major surface of an insulating film and further forming a metal layer on the surface of the thermoplastic polyimide layer by electroless plating followed by electrolytic plating. This metal composite film excels in heat resistance and adhesion, and also excels in adhesion even after minute wiring formation, so that the metal composite film finds appropriate application in high-density flexible printed wiring boards having minute circuits.

(57) 要約: 耐熱性及び密着性に優れた、微細配線形成可能なフレキシブルプリント配線板に適した金属複合フィルム及びその製造方法が開示されている。この金属複合フィルムは、絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を形成し、更に該熱可塑性ポリイミド層表面に無電解メッキ、次いで電解メッキを行うことにより金属層を形成させたものである。この金属複合フィルムは、耐熱性、密着性に優れ、微細配線形成後も密着性に優れるため、微細回路を有する高密度フレキシブルプリント配線板として好適に使用される。

WO 2007/132529 A1

明 細 書

金属複合フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はフレキシブルプリント配線板として使用でき、金属と絶縁層との密着性及び微細配線での密着力に優れた金属複合フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から接着剤としてエポキシ系、アクリル系、ポリアミド系、フェノール系等を使用した、絶縁性基材／接着剤／金属箔の3層構造のフレキシブルプリント配線板がよく知られているが、耐熱性や金属層の密着性は接着剤の特性によって決まってしまう、耐熱性の点で問題が多かった。また、耐熱性を向上させる接着剤として熱可塑性ポリイミドの前駆体を用い、金属箔を高温で熱圧着させたフレキシブルプリント配線板（例えば特許文献1, 2）が知られているが、金属箔を高温で熱圧着しなければならないため加工後に残留歪みの問題が生じ、圧着に用いる金属箔の厚さが通常10 μ m以上であるのでピッチの狭いパターンニングが困難であるという欠点があった。

[0003] また、絶縁性フィルム、例えば非熱可塑性ポリイミドフィルムやアラミドフィルムに直接金属をスパッタリング又は無電解メッキした後、電解メッキにて金属層を形成する2層構造のフレキシブルプリント配線板も知られているが、密着性が低く特に熱負荷後の密着性の低下が大きいという欠点がある。

[0004] また、非熱可塑性ポリイミドに熱可塑性ポリイミド層を設け、その面上に銅をスパッタリングした後、電解メッキにより金属層を形成するフレキシブルプリント配線板も知られているが（例えば特許文献3）、微細配線における密着力が低くなる問題があった。

[0005] 特許文献1:特開平4-146690号公報

特許文献2:特開2000-167980号公報

特許文献3:特開2003-251773号公報

特許文献4:国際公開公報WO99/19771

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、耐熱性及び密着性に優れた、微細配線形成可能なフレキシブルプリント配線板用の金属複合フィルム及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本願発明者らは、鋭意研究の結果、絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を設け、該熱可塑性ポリイミド層上に無電解メッキ、次いで電解メッキによって金属層を形成することにより、耐熱性及び密着性に優れた、微細配線形成可能なフレキシブルプリント配線板用の金属複合フィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

[0008] すなわち、本発明は、絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を形成し、更に該熱可塑性ポリイミド層表面に無電解メッキ、次いで電解メッキを行うことにより金属層を形成させた金属複合フィルムを提供する。また、本発明は、絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を形成する工程と、該熱可塑性ポリイミド層表面に無電解メッキにより第1の金属層を形成する工程と、該第1の金属層上に電解メッキを行うことにより第2の金属層を形成する工程とを含む、複合金属フィルムの製造方法を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明で得られた金属複合フィルムは、耐熱性、密着性に優れ、微細配線形成後も密着性に優れるため、微細回路を有する高密度フレキシブルプリント配線板として好適に使用されることから、本発明の金属複合基板の工業的な実用性は極めて高いものである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明に用いられる絶縁性フィルムは、絶縁性のフィルムであれば、特に限定されず、好ましい例として、従来からフレキシブルプリント配線板に用いられているポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アラミカ(帝人アドバンスフィルム株式会社製)等の芳香族ポリアミド系樹脂、商品名「カプトン」(東レ・デュポン株式会社製)、デュポン株式会社製の非熱可塑性ポリイミドシリーズ、商品名「ユーピレックス」(宇部興産株式会社製)の非熱可塑性ポリイミドシリーズ、商品名「アピカル」(鐘淵化学

株式会社製)の非熱可塑性ポリイミドシリーズ等のポリイミド系樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、フッ化エチレンプロピレン共重合樹脂、パーフルオロアルコキシ樹脂等のフッ素系樹脂、商品名「ベクスター」(クラレ株式会社製)等の液晶ポリマー等を挙げることができる。

[0011] 絶縁性フィルムの厚さは、特に限定されないが、5~500 μm が好ましく、さらに好ましくは5~125 μm である。

[0012] 本発明に用いられる熱可塑性ポリイミドは、好ましくは溶剤可溶性のポリイミド樹脂が用いられる。なお、ここで、「溶剤可溶」とは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に、5重量%以上、好ましくは10重量%以上の濃度で溶解することを意味する。絶縁性フィルムがポリイミド系樹脂のように耐熱性が高い場合、該熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を塗布後、加熱脱水閉環反応を行うことで熱可塑性ポリイミド層を設けることも可能であるが、耐熱性の低い基材に適用することを考慮すると、ポリイミド溶液を塗布、乾燥する方法がより広範な絶縁性フィルムに適用できる。

[0013] 溶剤可溶性のポリイミドは、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物との直接的なイミド化反応により製造することができる(特許文献4)。該ポリイミドを構成するテトラカルボン酸二無水物の好ましい例(モノマーの形態で記載)として、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン無水物、ピロメリト酸、4, 4'-(2, 2-イソプロピリデン)ジフタル酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等があげられる。

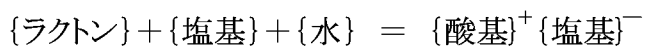
[0014] また、該ポリイミドを構成するジアミン成分の好ましい例(モノマーの形態で記載)として、3, 3'-ジカルボキシル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノフェニル酢酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、1, 4-ジアミノ-2-ナフタレンカルボン酸、2, 5-ジアミノ-n-吉草酸、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチ

ル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

[0015] 用いるポリイミドが、カルボキシル基を含んでいると、耐熱性、密着性に特に優れるので好ましい。カルボキシル基を含むポリイミドは、好ましくは、カルボキシル基を有するジアミン成分を用いることにより製造することができる。このようなジアミン成分の例として、3, 3'-ジカルボキシル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノフェニル酢酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、1, 4-ジアミノ-2-ナフタレンカルボン酸及び2, 5-ジアミノ-n-吉草酸等を例示することができる。

[0016] また、テトラカルボン酸二無水物成分として、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物を含んでいると、耐熱性、密着性に特に優れるので好ましい。

[0017] ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分との直接イミド化反応は、ラクトンと塩基と水との次の平衡反応を利用した触媒系を用いて行なうことができる。



[0018] この $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ 系を触媒として、120~200°Cに加熱してポリイミド溶液を得る

ことができる。イミド化反応により生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、{酸基}⁺{塩基}⁻はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま使用可能である。また、p-トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いることも可能である。

[0019] 上記イミド化反応に使われる反応溶媒は、上記したトルエンに加え、極性の有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素、 γ -ブチロラクトン等、ポリイミドを溶解する極性溶媒が挙げられる。また、エステル系又はケトン系又はエーテル系の溶媒を混合して使用する事も可能であり、エステル系溶媒としては安息香酸メチル等が、ケトン系溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-n-オン等が、エーテル系溶媒としてはジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルアルコール、エチル-t-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クエジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール等が使用可能である。

[0020] また、ラクトンとしては γ -バレロラクトンが好ましく、塩基としてはピリジン及び/又はメチルモルフォリンが好ましい。

[0021] 上記イミド化反応に供するテトラカルボン酸二無水物とジアミンとの混合比率(酸/ジアミン)は、モル比で1.05~0.95程度が好ましい。また、反応開始時における反応混合物全体中の酸二無水物の濃度は4~16重量%程度が好ましく、ラクトンの濃度は0.2~0.6重量%程度が好ましく、塩基の濃度は0.3~0.9重量%程度が好ましく、トルエンの濃度は6~15重量%程度が好ましい。また、反応時間は特に限定されず、製造しようとするポリイミドの分子量等により異なるが、通常2~10時間程度であ

る。また、反応は攪拌下に行なうことが好ましい。

- [0022] なお、ラクトン及び塩基から成る2成分系触媒を用いたポリイミドの製造方法自体は公知であり、例えば特許文献4に記載されている。
- [0023] 上記のイミド化反応を、異なる酸二無水物及び／又は異なるジアミンを用いて逐次的に2段階行なうことにより、ブロック共重合ポリイミドを製造することができる。従来のポリアミック酸を経由するポリイミドの製造方法によれば、共重合体はランダム共重合体しか製造できなかつた。任意の酸及び／又はジアミン成分を選択してブロック共重合ポリイミドを製造することができるので、接着性や寸法安定性の付与、低誘電率化等の任意の所望の性質又は機能をポリイミドに付与することができる。本発明では、このような共重合ポリイミドを好ましく採用することもできる。
- [0024] ブロック共重合ポリイミドを製造する場合の好ましい方法として、上記のラクトンと塩基により生成した酸触媒を用いて、芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで芳香族ジアミン及び／又はテトラカルボン酸二無水物を加えて(全芳香族ジアミンと全テトラカルボン酸二無水物のモル比は、1.05—0.95である)2段階重縮合する方法を挙げることができる。
- [0025] 本発明に用いられる熱可塑性ポリイミドは、膜性の観点から重量平均分子量は50000以上が望ましく、塗料粘度の観点から重量平均分子量は300000以下が好ましい。また、分子量制御のために、用いるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの比率は必ずしも等モルである必要はない。また、樹脂末端をマレイン酸無水物やフタル酸無水物のような酸無水物、あるいは、アニリン等のモノアミンで封止してもよい。
- [0026] 本発明の熱可塑性ポリイミド層は、前述の方法で得られたポリイミド溶液を絶縁性のフィルムの上に塗工、乾燥することで、容易に形成することができる。塗工の方式は、リバーロール、ロッド(バー)、ブレード、ナイフ、コンマ、ダイ、リップ、グラビア、ロータリースクリーン等の種々の方式が可能である。乾燥には、熱風乾燥機や赤外線乾燥機等、使用する溶媒の除去に十分な温度をかける事が出来るものであれば特に限定されるものではない。本発明の熱可塑性ポリイミド層の厚さ(乾燥後)は1~20 μm が好ましく2~10 μm であることがさらに好ましい。1 μm 以下であれば、樹脂層の効果が十分に得られず密着性が低下する。一方20 μm より厚くなると、寸法変化

率や吸湿時のハンダ耐熱が低下する問題がある。

[0027] 本発明において金属層に用いられる金属は、配線として実用的な金属であれば特に限定されず、銅が好適に用いられる。金属層の形成には種々の方法が可能であるが、本発明では、熱可塑性ポリアミド層の上に無電解メッキで第1の金属層を形成し、次いで、形成された第1の金属層の上に、電解メッキにより第2の金属層を形成する。

[0028] 無電解メッキの方法自体は周知であり、種々の無電解メッキ用の溶液が市販されているので、本発明においてもこれらの市販の溶液を好ましく用いることができる。例えば、荏原ユーザライト(株)製のデスマリア液DS-250、中和還元液DS-350で処理後、プレディップ液PI-3000、キャタリスト液PI-3500、アクセレレーター液PI-4000の処理を行うことができる。その後、無電解銅めっき液PI-5000に浸漬することで、無電解銅めっき皮膜を析出させることができる。無電解メッキにより形成される第1の金属層の厚さは、特に限定されないが、通常、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 程度である。

[0029] 電解メッキの方法自体は周知であり、種々の装置及びそのための溶液が市販されているので、本発明においてもこれらの市販の装置及び溶液を好ましく用いることができる。例えば、荏原ユーザライト(株)製の酸性脱脂液PB-242D処理後、酸活性を行い、Cu-Brite TH-RII(商品名)を用いて電解銅めっき処理を行うことができる。電流密度、めっき時間を変化させることで、任意の銅箔厚を得ることができる。

[0030] 上記無電解メッキ及び電解メッキにより形成される金属層の厚さ(両メッキの合計の厚さ)は、配線として適度の導電性を有し、また、適度の可撓性を有するという観点から、 $1\sim 40\ \mu\text{m}$ が好ましい。

実施例

[0031] 以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0032] 合成例1

(2リッター容量の三つロセパラブルフラスコに、ステンレス製のイカリ型攪拌器、窒素ガス導入管及びストップコックのついたトラップの上に玉付き冷却管をつけた還流冷却器を取り付け、窒素ガス気流中で反応する。ビスクロ[2, 2, 2]オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物44.9g(200ミリモル)、3, 5-ジアミノ安

息香酸15.22g(100ミリモル)、 γ -バレロラクトン3.0g(30ミリモル)、ピリジン3.6g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン300gとトルエン60gを加えた。これに窒素ガスを通じながら180°Cで1時間反応した。トルエンと水の共沸物を除いた。この反応液中に、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物29.4g(100ミリモル)、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン58.46g(200ミリモル)、N-メチルピロリドン268gとトルエン40gを加え、窒素ガスを通じながら室温で1時間反応した。次いで180°Cで3時間、トルエンと水の共沸物を除きながら反応した。重合したポリイミドのポリスチレン換算分子量は、数平均分子量で58,900、重量平均分子量で95,000であった。このポリイミドのガラス転移温度は、213-226°C、熱分解開始温度は422°Cであった。また、得られたポリイミド溶液中のポリイミドの濃度は19.5重量%であった。

[0033] 実施例1

合成例1で得られた熱可塑性ポリイミド溶液を、リバースロール塗工機でカプトン100EN(商品名、東レ・デュポン株式会社製)に乾燥後5 μ mの厚みになるよう、塗工、乾燥し、熱可塑性ポリイミド層を設けた。市販(荏原ユージライト社製)の無電解メッキ用キットを用いて表1の工程で無電解銅めっき処理を行い、次いで、市販(荏原ユージライト社製)の装置及びキットを用いて、表2の工程で電解銅めっき処理を行った。金属層厚み12 μ mの本発明の金属複合基板が得られた。評価結果を表3に示す。なお、表1及び表2に記載されている各種溶液の名称は、荏原ユージライト社の商品名である。

[0034] 実施例2

カプトン100EN(商品名)の代わりにアピカル25NPI(商品名、鐘淵化学株式会社製)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして本発明の金属複合基板を得た。

[0035] 実施例3

カプトン100EN(商品名)の代わりにユープレックス25SGA(商品名、宇部興産株式会社製)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして本発明の金属複合基板を得た。

[0036] [表1]

表1 無電解銅めっき工程 (荏原ユーザライト㈱社製)

デスマミア	DS-250 A	20g/L	70°C, 2分
	SS-400	16mL/L	
↓			
中和還元	DS-350	50mL/L	50°C, 1分
	98%·H ₂ SO ₄	50mL/L	
↓			
プレディップ	PI-3000	25mL/L	35°C, 10秒
↓			
キャタリスト	PI-3500	250mL/L	50°C, 1分
	SS-400	1mL/L	
↓			
アクセレーター	PI-4000	10mL/L	35°C, 1分
	PC·BA	14g/L	
↓			
無電解銅めっき	PI-5000A	100mL/L	35°C, 5分
	PI-5000B	100mL/L	
	PI-5000C	100mL/L	
	PI-5000S	10mL/L	

注) プレディップーキャタリスト間以外、各工程間水洗あり。

[0037] [表2]

表2 電解銅めっき工程 (荏原ユーザライト㈱社製)

酸性脱脂	PB-242D	100mL/L	50°C, 1分
↓			
酸活性	10%·H ₂ SO ₄	R.T., 30秒	
↓			
電解銅めっき	陰極電流密度	2A/d m ²	25°C, 40分
	硫酸銅	75g/L	
	硫酸	180 g/L	
	塩素イオン	40mg/L	
	Cu·Brite TH·R II	25mL/L	
	STB	0.5mL/L	

注) 各工程間水洗あり。

[0038] 比較例1

カプトン100ENに熱可塑性ポリイミド層を設けなかった点を除いて、実施例1と同

様の金属複合基板を得た。得られた金属複合基板の評価結果を表3に示す。

[0039] 比較例2

カプトン100ENにスパッタリングにより厚み10nmのNi薄膜を形成し、次いで、Ni膜上にスパッタリングにより厚み200nmの銅薄膜を形成した。その後、電気めっきにより厚み12 μ mの銅めっき層を設けた。評価結果を表3に示す。

[0040] 比較例3

特許文献3に記載の方法で、金属層12 μ mの金属複合基板を得た。評価結果を表3に示す。

[0041] [表3]

項目	単位	実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
常態ピール強度	kN/m	1.2	1.2	1.0	0.1以下	0.6	0.9
線間絶縁抵抗	10 ¹⁷ Ω	1.7	1.7	1.8	×	×	10 ¹⁴
吸湿ハンダ耐熱	—	良好	良好	良好	不良	不良	微小な発泡

線間絶縁抵抗:L/S=50 μ m、×:パターン形成不可能につき測定不能

吸湿ハンダ耐熱:D-2/100+60s/280°C

請求の範囲

- [1] 絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリアミド層を形成し、更に該熱可塑性ポリアミド層表面に無電解メッキ、次いで電解メッキを行うことにより金属層を形成させた金属複合フィルム。
- [2] 前記絶縁性フィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、液晶ポリマーの何れか一つから成る、請求項1記載の金属複合フィルム。
- [3] 前記絶縁性フィルムの厚みが5～500 μm である請求項1又は2記載の金属複合フィルム。
- [4] 前記熱可塑性ポリアミドが、カルボキシル基を有するポリアミド樹脂である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の金属複合フィルム。
- [5] 前記熱可塑性ポリアミドが、ビスクロ[2, 2, 2]オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物を少なくとも含むテトラカルボン酸二無水物成分と、カルボキシル基を有するジアミンを少なくとも含むジアミン成分とを重縮合させて得られたポリアミドである請求項4記載の金属複合フィルム。
- [6] 前記熱可塑性ポリアミドが、ブロック共重合ポリアミドである請求項1ないし5のいずれか1項に記載の金属複合フィルム。
- [7] 前記熱可塑性ポリアミド層の厚みが1～20 μm である、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の金属複合フィルム。
- [8] 前記金属層の厚みが1～40 μm である、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の金属複合フィルム。
- [9] 絶縁性フィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリアミド層を形成する工程と、該熱可塑性ポリアミド層表面に無電解メッキにより第1の金属層を形成する工程と、該第1の金属層上に電解メッキを行うことにより第2の金属層を形成する工程とを含む、複合金属フィルムの製造方法。
- [10] 前記絶縁性フィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、芳香族

ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素系樹脂、液晶ポリマーの何れか一つから成る、請求項9記載の方法。

- [11] 前記絶縁性フィルムが厚みが5～500 μm である請求項9又は10記載の方法。
- [12] 前記熱可塑性ポリイミドが、カルボキシル基を有するポリイミド樹脂である、請求項9ないし11のいずれか1項に記載の方法。
- [13] 前記熱可塑性ポリイミドが、ビスクロ[2, 2, 2]オクトー7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物を少なくとも含むテトラカルボン酸二無水物成分と、カルボキシル基を有するジアミンを少なくとも含むジアミン成分とを重縮合させて得られたポリイミドである請求項12記載の方法。
- [14] 前記熱可塑性ポリイミドが、ブロック共重合ポリイミドである請求項9ないし13のいずれか1項に記載の方法。
- [15] 前記熱可塑性ポリイミド層の厚みが1～20 μm である、請求項9ないし14のいずれか1項に記載の方法。
- [16] 前記第1の金属層及び第2の金属層の合計厚みが1～40 μm である、請求項9ないし15のいずれか1項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309813

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C25D5/56(2006.01) i, B32B15/088(2006.01) i, C23C18/16(2006.01) i, C25D7/00(2006.01) i, H05K1/03(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C25D5/56, B32B15/088, C23C18/16, C25D7/00, H05K1/03</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2006</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2006</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2006</i></td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2006-68986 A (Toray Industries, Inc.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims; Par. Nos. [0047], [0066], [0077] (Family: none)</td> <td align="center">1-4, 7-12, 15, 16 4-6, 12-14</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2003-31924 A (Toray Engineering Co., Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Par. Nos. [0056] to [0060] (Family: none)</td> <td align="center">1-3, 7-11, 15, 16 4-6, 12-14</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP 2003-306649 A (Kaneka Corp.), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. No. [0025] (Family: none)</td> <td align="center">4, 5, 12, 13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2006-68986 A (Toray Industries, Inc.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims; Par. Nos. [0047], [0066], [0077] (Family: none)	1-4, 7-12, 15, 16 4-6, 12-14	X	JP 2003-31924 A (Toray Engineering Co., Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Par. Nos. [0056] to [0060] (Family: none)	1-3, 7-11, 15, 16 4-6, 12-14	Y	JP 2003-306649 A (Kaneka Corp.), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. No. [0025] (Family: none)	4, 5, 12, 13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2006-68986 A (Toray Industries, Inc.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims; Par. Nos. [0047], [0066], [0077] (Family: none)	1-4, 7-12, 15, 16 4-6, 12-14												
X	JP 2003-31924 A (Toray Engineering Co., Ltd.), 31 January, 2003 (31.01.03), Par. Nos. [0056] to [0060] (Family: none)	1-3, 7-11, 15, 16 4-6, 12-14												
Y	JP 2003-306649 A (Kaneka Corp.), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. No. [0025] (Family: none)	4, 5, 12, 13												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; border:none;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 16 August, 2006 (16.08.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 29 August, 2006 (29.08.06)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309813

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 10-81747 A (Reitekku Kabushiki Kaisha), 31 March, 1998 (31.03.98), Par. Nos. [0021], [0023] (Family: none)	5, 6, 13, 14
Y	JP 2000-255013 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Par. No. [0029] (Family: none)	6, 14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C25D5/56(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, C23C18/16(2006.01)i, C25D7/00(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 (IPC)) Int.Cl. C25D5/56, B32B15/088, C23C18/16, C25D7/00, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 2006-68986 A (東レ株式会社) 2006.03.16, 【特許請求の範囲】、【0047】、【0066】、【0077】	1-4, 7-12, 15, 16
Y	(ファミリーなし)	4-6, 12-14
X	JP 2003-31924 A (東レエンジニアリング株式会社) 2003.01.31, 【0056】 - 【0060】	1-3, 7-11, 15, 16
Y	(ファミリーなし)	4-6, 12-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 16.08.2006	国際調査報告の発送日 29.08.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 瀧口 博史 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E 3032

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2003-306649 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 10. 31, 【0025】 (ファミリーなし)	4, 5, 12, 13
Y	JP 10-81747 A (レイテック株式会社) 1998. 03. 31, 【0021】 , 【0023】 (ファミリーなし)	5, 6, 13, 14
Y	JP 2000-255013 A (大日本印刷株式会社) 2000. 09. 19, 【0029】 (ファミリーなし)	6, 14