

(43) 国際公開日
2008 年 10 月 16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123036 A1

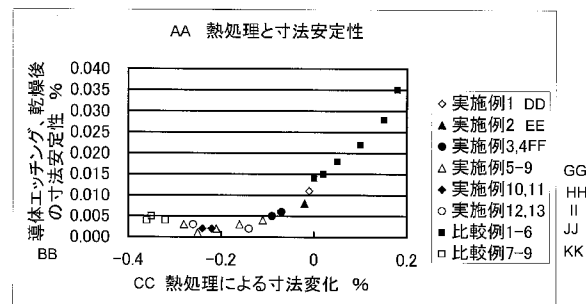
- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054859
- (22) 国際出願日: 2008 年 3 月 17 日 (17.03.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-071143 2007 年 3 月 19 日 (19.03.2007) JP
特願2008-066175 2008 年 3 月 14 日 (14.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 座間 悟 (ZAMA, Satoru) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 大賀 賢一 (OHGA, Kenichi) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千
- 代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 松下 亮 (MATSUSHITA, Makoto); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜 2-5-19 アプリ新横浜ビル 5 階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: METAL-CLAD LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCTION OF METAL-CLAD LAMINATE

(54) 発明の名称: 金属張積層体及び金属張積層体の製造方法

[図]



AA HEAT TREATMENT AND DIMENSIONAL STABILITY
BB DIMENSIONAL STABILITY AFTER CONDUCTOR ETCHING AND DRYING (%)
CC DIMENSIONAL CHANGE BY HEAT TREATMENT (%)
DD EXAMPLE 1
EE EXAMPLE 2
FF EXAMPLES 3 AND 4
GG EXAMPLES 5-9
HH EXAMPLES 10 AND 11
II EXAMPLES 12 AND 13
JJ COMPARATIVE EXAMPLES 1-6
KK COMPARATIVE EXAMPLES 7-9

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a metal-clad laminate comprising a film and a metal layer composed of an under layer and an upper layer. The method comprises the steps of: (a) forming the under layer on at least a part of the surface of the film by plating; (b) forming the upper layer on a first laminate produced in the step (a) by plating; and (c) thermally treating a second laminate formed in the step (b), wherein the film is a thermoplastic polymer film having flexibility, the under layer is composed of a nickel alloy, the upper layer is composed of copper, the plated films formed by the steps (a) and (b) have compressive stress before the step (c) is carried out, and the metal-clad laminate is shrunk in the direction of the film plane in the step (c).

[続葉有]

WO 2008/123036 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: フィルムと下地層と上部層からなる金属層とを有した金属張積層体の製造方法であって、(a) 前記フィルムの表面の少なくとも一部に、めっきにより前記下地層を形成する工程と、(b) 前記工程(a)により形成された第1積層体に、めっきにより前記上部層を形成する工程と、(c) 前記工程(b)により形成された第2積層体に、熱処理を行う工程とを備え、前記フィルムは可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムであり、前記下地層はニッケル合金であり、前記上部層は銅であり、前記工程(a)と前記工程(b)により形成されるめっき皮膜は、前記(c)工程前に圧縮応力を有し、前記工程(c)により金属張積層体がフィルム平面方向に収縮する金属張積層体の製造方法。

明 細 書

金属張積層体及び金属張積層体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、金属張積層体及び金属張積層体の製造方法に関する。特に、可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムと金属層との密着性、及び、導体エッチング時の寸法安定性を向上させることが可能な金属張積層体の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] フレキシブル回路基板には、耐熱性に優れたポリイミド樹脂フィルム上に金属層（下地金属層／上部金属導電層）を形成したフィルム金属張積層体が用いられてきた。ここで、下地金属層の金属はNi等であり、上部金属導電層の金属はCu等である。しかし、このフィルムは高吸水性であるため、多湿雰囲気下では、寸法精度が低下するという問題点があった。そこで、このフィルムに替わるものとして、耐熱性に優れ、かつ低吸水性の液晶ポリエステルフィルムが注目されている。
- [0003] この液晶ポリエステルフィルムは金属層（例えば、Ni層／Cu層）との密着性が劣ることが指摘されている。そこで、特許文献1では、熱処理を施すことによりフィルムと金属層との間の接着強度を高める金属張積層体の製造方法が提案されている。
- [0004] また、特許文献2では、エッチング液で液晶ポリエステルフィルムの表面を粗面化し、粗面化されたフィルム表面上にめっき法により導電性金属膜を形成した後、100℃から液晶転移点温度付近までの範囲内から選ばれた所定温度に加熱することにより、液晶ポリエステルフィルムと導電性金属膜との密着強度を高める金属張積層体の製造方法が提案されている。

特許文献1：特許第3693609号公報

特許文献2：特開2004－307980号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、液晶ポリエステルフィルムは、フィルム平面方向に結晶配向されているため、熱処理によりフィルム単体は、フィルム平面方向にやや膨張する特性を有し

ている。そのため、上述の方法では、フィルム上にニッケル合金を下地層としてめっきした場合に、導体エッチングにより回路を形成したとき、金属張積層体の寸法変化が大きくなるという問題点があった。即ち、金属張積層体の寸法安定性が悪く、精密な回路を形成するのに適さないという問題点があった。

[0006] また、液晶ポリエステルフィルムと導電性金属層との密着力も実用化のためには十分ではないという問題点もあった。

[0007] 本発明は、以上のような問題点を解決するためになされたもので、可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムと金属層との密着性、及び、導体エッチング時の寸法安定性を向上させることが可能な金属張積層体及び金属張積層体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

[0008] 発明者は上述した従来の問題点について鋭意研究を重ねた。その結果、めっき皮膜の組成、応力を制御して、熱処理において一定量収縮させることにより、金属張積層体の導体エッチング時の寸法安定性を向上できることが判明した。

[0009] この発明は、上述した研究成果によってなされたものである。

[0010] 本発明の第1の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、フィルムと下地層と上部層からなる金属層とを有した金属張積層体の製造方法であって、(a)前記フィルムの表面の少なくとも一部に、めっきにより前記下地層を形成する工程と、(b)前記工程(a)により形成された第1積層体に、めっきにより前記上部層を形成する工程と、(c)前記工程(b)により形成された第2積層体に、熱処理を行う工程と、を備え、前記フィルムは可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムであり、前記下地層はニッケル合金であり、前記上部層は銅であり、前記工程(a)と前記工程(b)により形成されるめっき皮膜は、前記(c)工程前に圧縮応力を有し、前記工程(c)により金属張積層体がフィルム平面方向に収縮することを特徴とする。

[0011] これにより、めっき皮膜を熱処理により収縮させて、熱処理による高分子フィルムの膨張を抑制し、導体エッチング時の寸法安定性を向上させることができる。

[0012] また、めっき工程中は、めっき皮膜の応力が圧縮応力となり、金属皮膜が剥がれにくくすることができる。また、熱処理後は逆に皮膜形成時の圧縮応力が開放され、引

引っ張り方向の応力が発生するため、金属皮膜が収縮し、基材である高分子フィルムとのアンカー効果を増大させることができる。即ち、高分子フィルムと金属層との密着強度を向上させることができる。

[0013] 本発明の第2の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、フィルムと下地層と上部層からなる金属層とを有した金属張積層体の製造方法であって、(a)前記フィルムの表面の少なくとも一部に、めっきにより前記下地層を形成する工程と、(b)前記工程(a)により形成された第1積層体に、熱処理を行う工程と、(c)前記工程(b)により形成された熱処理された前記第1積層体に、めっきにより前記上部層を形成する工程と、を備え、前記フィルムは可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムであり、前記下地層はニッケル合金であり、前記上部層は銅であり、前記工程(a)により形成されるめっき皮膜は、前記(b)工程前に圧縮応力を有し、前記工程(b)により金属張積層体がフィルム平面方向に収縮することを特徴とする。

[0014] これにより、めっき皮膜の熱処理による収縮量を大きくすることができる。即ち、めっき皮膜を熱処理により収縮させて、熱処理による高分子フィルムの膨張を抑制することができる。そのため、導体エッチング時の寸法安定性を更に向上させることができる。また、めっき中およびめっき後の熱処理の皮膜の応力を制御することにより、金属皮膜の応力によるはがれを防止し、高分子フィルムと金属層との密着強度を向上させることができる。

[0015] また、めっき工程中は、皮膜が圧縮応力となり、金属皮膜が剥がれにくくすることができる。また、熱処理後は逆に皮膜形成時の圧縮応力が開放され、引っ張り方向の応力が発生するため、金属皮膜が収縮し、基材である高分子フィルムとのアンカー効果を増大させることができる。即ち、高分子フィルムと金属層との密着強度を向上させることができる。

[0016] 本発明の第3の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、本発明の第1または第2の態様にかかる金属張積層体の製造方法において、前記第1積層体または前記第2積層体が、前記熱処理工程においてフィルム平面方向に0.1%～0.3%収縮することを特徴とする。

[0017] これにより、さらに導体エッチング時の寸法安定性をさらに向上させることができる。

また、0.1%未満の収縮の場合には、収縮量が不十分なため、寸法安定性が十分でないことから、好ましくなく、0.3%より大きな収縮の場合には、皮膜の応力が大きくなりすぎ、めっき形成工程中に膨れ不良が発生しやすくなるため好ましくない。

[0018] 本発明の第4の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、本発明の第1から第3のいずれか1つの態様にかかる金属張積層体の製造方法において、前記下地層は、70MPa以上の圧縮応力を有することを特徴とする。

[0019] これにより、めっき工程中は、皮膜が圧縮応力となり、金属皮膜が剥がれにくくすることができる。このとき、圧縮応力が70MPaより小さい場合には、熱処理による収縮量が小さくなりやすいという点で好ましくない。

[0020] 本発明の第5の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、本発明の第1から第3のいずれか1つの態様にかかる金属張積層体の製造方法において、前記下地層のニッケル合金中のリンが6質量%以下であることを特徴とする。

[0021] これにより、フィルムとの高い密着性と安定した導体エッチング性を示すことができる。リンが6質量%より多い場合には、導体エッチング時に下地金属の残さが残りやすいため、好ましくない。ここで、好ましくは、ニッケル合金は、リンが4%以下であることが望ましい。より好ましくは、ニッケル合金は、リンが3%以下であることが望ましい。

[0022] 本発明の第6の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、本発明の第1から第5のいずれか1つの態様にかかる金属張積層体の製造方法において、前記フィルムは、光学的異方性の溶融相を形成し得る高分子フィルムであることを特徴とする。

[0023] このようなフィルムは、分子が異方性を持つため、フィルム形成時にはメソゲン基といわれる棒状分子が平面方向に均一に分散している特徴をもっている。そのため、平面方向の熱膨張係数は16ppm前後であるのに対し、厚さ方向の熱膨張係数は200ppm前後と大きいことが多い。そのため、熱処理をおこなうと分子の配列が崩れ、フィルム平面方向にやや膨張する傾向をもつ。一方、本発明では熱処理によって金属皮膜を収縮させてフィルムとの密着強度を向上させる作用を利用することから、フィルムとしては熱処理時に膨張する性質のものが望ましく、いわゆる液晶ポリマーフィルムを用いると密着性、寸法安定性を向上させることができる。

[0024] 本発明の第7の態様にかかる金属張積層体の製造方法は、本発明の第1から第6

のいずれか1つの態様にかかる金属張積層体の製造方法において、前記フィルムの厚さ方向に導通用のスルーホールをあらかじめ形成した高分子フィルムを用い、(d) 前記工程(a)により前記高分子フィルム表面の少なくとも一部と、前記スルーホールの内壁の少なくとも一部に、前記金属層の下地層を形成する工程を備えることを特徴とする。

[0025] このような製造方法は、フィルム表面とスルーホール内壁に同時にめっき層を形成するため、スルーホールの接続信頼性が著しく向上する。通常、両面金属張積層体を形成後、ドリルやレーザーでスルーホールの加工を行った後、別途無電解めっきと電気めっきによってスルーホールを導通化する。しかし、ドリル加工において、金属のバリがスルーホール内壁に付着して接続信頼性を劣化させたり、レーザー加工において、金属を開孔するのに適したレーザー波長とフィルムを開孔するのに適したレーザー波長が異なるため、同一レーザーでは不均一なスルーホール形状(表裏の開孔径が大きく異なったり、ひずんだ楕円形状となる)となってしまうことが多く、加工時間も要する。一方、第7の態様においては、フィルム表面とスルーホール内壁を同時に導通化できるため信頼性が増すとともに、スルーホールが形成された金属張積層体を容易に形成することができる。

[0026] 本発明の第1の態様にかかる金属張積層体は、フィルムと前記フィルムの表面の少なくとも一部に、ニッケル合金からなる下地層および銅からなる上部層を有する金属層を具備し、前記フィルムのフィルム平面方向の寸法が収縮変化していることを特徴とする。

[0027] このように、金属張積層体のフィルム平面方向の寸法が収縮変化されていることで、金属張積層体に対する熱処理の際のフィルムの膨張を抑制し、導体エッチング時の寸法安定性を向上させることができる。

[0028] また、金属張積層体のフィルム平面方向の寸法が収縮変化することにより、金属層の皮膜が収縮し、基材であるフィルムとのアンカー効果を増大させることができる。即ち、フィルムと金属層との密着強度を向上させることができる。

[0029] 本発明の第2の態様にかかる金属張積層体は、前記フィルムのフィルム平面方向の寸法が0.1%~0.3%収縮変化していることを特徴とする。

- [0030] これにより、導体エッチング時の寸法安定性をさらに向上させることができる。また、0.1%未満の収縮の場合には、収縮量が十分でないため、寸法安定性が十分得られないことから、好ましくなく、0.3%より大きな収縮の場合には、皮膜の応力が大きくなりすぎ、下地めつき形成工程中に膨れ不良が発生しやすくなるため、好ましくない。
- [0031] 本発明の第3の態様にかかる金属張積層体は、前記フィルムの厚さ方向に導通用のスルーホールが形成されており、前記フィルム表面の少なくとも一部と、前記スルーホールの内壁の少なくとも一部に、前記下地層が形成されていることを特徴とする。
- [0032] このようにスルーホールを有し、スルーホールの内壁に下地層が形成されることによって、導体とフィルムの密着性が向上し、スルーホールの電氣的接続信頼性が増すことから好ましい。また、表面の導体厚を小さくすることができる。
- [0033] 本発明の第4の態様にかかる金属張積層体は、前記フィルムは、光学的異方性の溶融相を形成し得る高分子フィルムであることを特徴とする。
- [0034] このようなフィルムは、分子が異方性を持つため、フィルム形成時にはメソゲン基といわれる棒状分子が平面方向に均一に分散している特徴をもっている。そのため、平面方向の熱膨張係数は16ppm前後であるのに対し、厚さ方向の熱膨張係数は200ppm前後と大きいことが多い。そのため、熱処理をおこなうと分子の配列が崩れ、フィルム平面方向にやや膨張する傾向をもつ。一方、本発明ではフィルム平面方向の寸法を収縮変化させることで、フィルムと金属層の密着強度を向上させる作用を利用することから、フィルムとしては熱処理時に膨張する性質のものが望ましく、いわゆる液晶ポリマーフィルムを用いると密着性、寸法安定性を向上させることができる。
- [0035] 本発明の第5の態様にかかる金属張積層体は、前記下地層のニッケル合金中のリンが6質量%以下であることを特徴とする。
- [0036] これにより、フィルムとの高い密着性が得られ、安定した導体エッチング性を得ることができる。リンが6質量%より多い場合には、導体エッチング時に下地金属の残さが残り、絶縁性が低下するという点で好ましくない。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、下地金属層がニッケル合金層であり、圧縮応力になるようにめっき皮膜を形成し、熱処理によってめっき皮膜を収縮させることにより、導体エッチング時の寸法安定性が優れた金属張積層体を作成できる。また、金属張積層体のフィルム平面方向の寸法が収縮変化していることで、基材であるフィルムとのアンカー効果を増大させることができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]導体エッチング時の寸法安定性を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0039] この発明の一実施態様を、図面を参照しながら説明する。なお、以下に説明する実施態様は説明のためのものであり、本発明の範囲を制限するものではない。したがって、当業者であればこれらの各要素もしくは全要素をこれと均等なもので置換した実施態様を採用することが可能であるが、これらの実施態様も本発明の範囲に含まれる。

[0040] 本発明を適用可能な金属張積層体の製造方法は、まず、可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムの表面の少なくとも一部に、メッキにより、ニッケル合金からなる金属層の下地層を形成する(第1積層体の形成)。

[0041] 次に、このようにして形成された第1積層体に、メッキにより、銅からなる金属層の上部層を形成する(第2積層体の形成)。ここで、第2積層体は第1積層体の上に銅がめっきされた状態の積層体である。また、熱処理を、第1積層体を形成した後に、または、第2積層体を形成した後に実行し、形成時に、圧縮応力であっためっき皮膜の応力を、引っ張り応力に変化させることにより、金属張積層体を製造する。

[0042] 上述したように熱処理により、めっき皮膜を、圧縮応力から引っ張り応力に変化させることにより、熱処理による高分子フィルムの膨張を抑制する。これにより、導体エッチング時の寸法安定性が優れた金属張積層体を作成できる。

[0043] 上述の熱処理は、第1積層体の形成の後に実行し、熱処理の後、第2積層体の形成を実行することがより望ましい。これは、下地層のみを熱処理することにより、めっき皮膜の熱処理による収縮量を大きくなるからである。そのため、導体エッチング時の寸法安定性を更に向上させることができる。

- [0044] また、本実施形態で熱可塑性フィルムを用いる理由は、高温でフィルムが軟化して変形しやすいためである。高温でのフィルム自体の変形抵抗は小さく、めっき皮膜の応力が金属張積層体の変形に影響する。
- [0045] また、上述の熱処理による第1積層体または、第2積層体の収縮量は、好ましくは、0.1%~0.3%が望ましい。
- [0046] また、上述の第1積層体の形成において、好ましくは、下地層は、70MPa以上の圧縮応力を有することが望ましい。
- [0047] 更に、上述の下地層のニッケル合金中のリンが6質量%以下であることが望ましい。
- [0048] また、高分子フィルムにあらかじめ導通用のスルーホールを形成する場合、スルーホールの形成には、レーザー加工、ドリル加工、もしくは、強アルカリ液を用いたエッチングなどの手法が取ることができる。
- [0049] また、上述の可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムとして、熱可塑性ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム等が適用できる。ポリエステルフィルムの中では、ポリエチレンナフタレート(PEN)が、ポリエチレンテレフタレート(PET)よりも耐熱性が高く好適である。
- [0050] 特に、光学的異方性の溶融相を形成し得る熱可塑性ポリマー、いわゆる熱可塑性液晶ポリマーは、耐熱温度が300℃前後と高く、熱処理に十分耐えられることから、最適である。また、耐熱性は若干劣るが、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)ポリマーも熱可塑性樹脂として好適である。上述した高分子フィルムは、いずれも低吸水性であることから湿式メッキに対応することができる。
- [0051] また、上述した金属張積層体の基材フィルムにおいて、例えば、フィルム表面を粗化しておくことにより、フィルムと金属層との密着性がより向上した金属張積層体を製造することができる。
- [0052] ここで、フィルム表面の粗化方法としては、例えば、フィルムをエッチング液に浸漬する方法が容易であり、望ましい。エッチング液には、強アルカリ溶液、過マンガン酸塩溶液、クロム酸塩溶液等は用いられる。特に、熱可塑性液晶ポリマーフィルムの場合は、強アルカリ溶液を用いると有効である。また、エッチングが困難なフィルムでは、サンドブラスト等の機械的な研磨方法が有効である。

- [0053] 上述した金属張積層体は、基材フィルムの片面のみに金属層を形成して片面フレキシブル基板として使用することも、基材フィルムの両面に金属層を形成して両面フレキシブル基板として使用することもできる。また、片面のみに金属層を形成した積層体を複数枚重ね合わせ、多層基板として使用することもできる。
- [0054] また、上述した熱処理の方法は、例えば、熱風乾燥炉、赤外線ヒーター炉、加熱された金属ロール等を使用して実施することができる。また、熱処理は、金網等に載せたバッチ式で実施しても、ロール状のフィルムを連続的に移動させて実施するようにしても良い。

- [0055] 次に、本発明の好適ないくつかの実施例を説明する。

実施例

- [0056] 熱処理による金属張積層体の寸法変化及び導体エッチング時の寸法安定性についての実施例を説明する。尚、金属張積層体の寸法変化率の測定、めっき皮膜元素の分析、及びめっき皮膜の応力測定は、以下のとおりである。
- [0057] 金属張積層体の寸法変化率の測定は、JIS C6471の寸法安定性、または、IPC-TM650 2.2.4記載の測定法に基づき測定した。
- 上記記載の測定法は、けがき線をつけて測定するか、印刷してエッチングした評点パターンを作成して測定するが、代わりにスルーホールを作製してその中心を評点として寸法率の変化を求めてもよい。
- [0058] また、めっき皮膜元素の分析として実行したニッケルーリンのリン濃度測定及びめっき厚の測定は、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)を用いた。ニッケルーリン皮膜を硝酸にて溶解し、ICPにて質量分析をおこなった。
- [0059] また、めっき皮膜元素の分析として実行したニッケルーリンのリン濃度測定及びめっき厚の測定は、ケイ光X線分析装置を用いて定量化した。分析装置は、セイコープレシジョン社製のケイ光X線分析装置SEA5120Aを用いて、各々ニッケル、リンの重量を測定しリン濃度を求めた。この元素量をもとに、簡易的にニッケルーリン合金の密度を8.9として膜厚に換算した。
- [0060] また、めっき皮膜の応力測定は、JIS H8626記載のスパイラル試験によりおこなった。山本鍍金試験器のスパイラル応力計を用いてめっき皮膜の応力方向(圧縮か引

っ張り)を判断し、応力値を測定した。皮膜の応力値は、膜厚が薄いとバラツキが大きくなるため、めっきによる下地層(第一積層体)の応力測定として、浴負荷 $1\text{dm}^2/\text{L}$ 、めっき時間30分で形成したときの応力を下地層のめっき皮膜の応力とみなした。

[0061] 熱処理前に上部層の一部を形成するときは、無電解めっきによって下地層を一定厚さ形成した後、さらに上部層として銅電気めっき浴にて積層体を形成して、同様のスパイラル試験にて膜応力を求めた。

[0062] 回路形成の際のエッチング残さの評価として表面抵抗を測定した。皮膜のエッチング性は、IPC TM-650 2.5.17記載の方法(ASTM-D-257にも記載)で表面抵抗率を求め、 $10^{-13}\Omega$ 以上を優良品、 $10^{-13}\sim 10^{-11}$ を良品、 $10^{-11}\Omega$ 以下を不良とみなした。皮膜のエッチング性が悪いと、エッチングにより下地金属の残さがフィルム上に残り、抵抗値を低下させるためである。

[0063] まず、高分子フィルム(液晶ポリマーフィルム)として、クラレ社製のVecsterCT(厚み $50\mu\text{m}$)を使用する。この高分子フィルムを、 $240\text{mm}\times 300\text{mm}$ に切り出し、10規定の水酸化カリウム溶液に 80°C で15~30分間浸して、表面に凸凹を形成する。

[0064] 次に、コンディショナー処理、ニッケル合金の無電解メッキ処理、熱処理、銅の電気メッキ処理の各処理を順に施してフィルム金属張積層体を製造した。

[0065] コンディショナー処理は、奥野製薬社製のOPC-350コンディショナーにより、高分子フィルムの表面を洗浄した。ここで、パラジウムを含む触媒付与液として奥野製薬社製のOPC-80キャタリスト、活性化剤としてOPC-500アクセラレーターを用いた。

[0066] ニッケル合金の無電解メッキ処理は、フィルム両面にニッケルーリンめっきをおこなった。リン濃度5%以下のものとして、市販のニッケルーリンめっき液から選定した。めっき皮膜の応力は、スパイラル試験によって測定した。皮膜応力は、浴温度、pH、めっき液のターン数、次亜リン酸と金属ニッケルの比率等を変更させることにより制御した。

[0067] 熱処理は、フィルム金属張積層体を熱処理槽に入れ、熱処理温度は 240°C にて10分保持した。

[0068] 銅の電気メッキ処理は、導体厚が5ミクロンになるように銅を形成した。銅電気めっき

液は下記を用いた。尚、添加剤として、荏原ユーザイト社製のキューブライトTH-RIIIを使用した。

[0069] その他のフィルムとして、PETとして、帝人デュポンフィルム株式会社製のテイジンテトロンG2の50ミクロンを用いた。PENとして、帝人デュポンフィルム株式会社製のテオネックスQ83の50ミクロンを用いた。PEEKとして、三菱樹脂株式会社製のIBUKIの50ミクロンを用いた。

[0070] それぞれの熱処理温度は、フィルムの融点より35～85℃低い温度とし、

PET 209℃（融点256℃）

PEN 225℃（融点272℃）

PEEK 288℃（融点335℃）

とした。（液晶ポリマーは、240℃処理で融点310℃）

上記のフィルムを用いて、液晶ポリマーと同様の処理をおこなった。

[0071] 硫酸銅 120 g/L

硫酸 150 g/L

濃塩酸 0.125 mL/L（塩素イオンとして）

フィルム寸法変化率は、まず、ニッケル合金の無電解メッキ処理後に、即ち、熱処理前に、フィルム表面に4つの評点を印刷し、4点間の距離を光学顕微鏡で測定した（JIS-C 6471の寸法安定性記載に基づく）熱処理前測定値と、熱処理後に、再度、上述の4つの評点間距離を測定した熱処理後測定値とにより、算出した。ここで、フィルムのロール巻き取り方向であるMD方向と、垂直のTD方向とを測定し、その平均値を熱処理によるフィルム寸法変化率とした。

[0072] 寸法安定性の評価は、JIS C 6471の寸法安定性に記載する方法にもとづき、両面の導体をエッチング除去し、150℃で30分保持の乾燥後、上述の4つの評点間距離を測定した。フィルムのロール巻き取り方向であるMD方向と、垂直のTD方向を測定し、その平均値を導体エッチング時の寸法安定性とした。

[0073] また、フィルム寸法変化率の測定では、評点として、レーザーにより50ミクロン径の微細開孔を4隅に作成し、その中心で寸法変化を測定し、同様の結果を得た。

[0074] また、上述したフィルム金属張積層体の製造工程において、ニッケルーリンめっき

後に熱処理を実行せず、先に銅の電気めっき処理を実行して、その後熱処理を実行するようにしても良い。

[0075] その場合、ニッケルーリンめっき後に80℃で30分の乾燥をおこない、銅電気めっきをおこなう。その後、4つの評点を印刷して寸法測定をおこない、熱処理として240℃で10分の加熱をおこなう。熱処理後、再度4つの評点間距離を測定し、フィルム寸法変化率を求める。

[0076] 表1は、導体エッチング時の寸法安定性を示す。

[0077] [表1]

	めっき液	無電解めっき種	P濃度 (%)	熱処理前の銅めっき厚	熱処理工程	第一種腐食、または第二種腐食の膜応力 (MPa)	熱処理による寸法変化 (%)	導体エッジに寸法安定性 (%)	回路エッジに寸法安定性 (表面抵抗)	備考
実施例1	メルテックス NI-426	Ni-P	4.2	5	銅電気めっき後	-20	-0.01	0.011	○	
実施例2	メルテックス NI-426	Ni-P	4.7	5	銅電気めっき後	-25	-0.02	0.008	○	
実施例3	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.6	5	銅電気めっき後	-36	-0.07	0.006	○	
実施例4	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.8	5	銅電気めっき後	-40	-0.09	0.005	○	
実施例5	メルテックス NI-426	Ni-P	4.2	-	下地めっき後	-40	-0.11	0.004	○	
実施例6	メルテックス NI-426	Ni-P	4.7	-	下地めっき後	-65	-0.16	0.003	○	
実施例7	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.6	-	下地めっき後	-72	-0.21	0.002	○	
実施例8	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.8	-	下地めっき後	-86	-0.25	0.001	○	
実施例9	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.9	-	下地めっき後	-92	-0.28	0.003	○	
実施例10	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.9	1	銅電気めっき後	-78	-0.22	0.002	○	
実施例11	奥野製薬 LPH-LF	Ni-P	1.9	1	銅電気めっき後	-87	-0.24	0.002	○	
実施例12	メルテックス NI-865	Ni-P	6.5	-	下地めっき後	-56	-0.14	0.002	△	
実施例13	メルテックス NI-865	Ni-P	7.6	-	下地めっき後	-85	-0.26	0.003	△	
比較例1	メルテックス NI-426	Ni-P	2.2	5	銅電気めっき後	-18	0	0.014	○	
比較例2	メルテックス NI-426	Ni-P	1.5	5	銅電気めっき後	-10	0.02	0.015	○	
比較例3	ロームアンドハース オムニシールド 1580	Ni-P	5.5	-	下地めっき後	23	0.05	0.018	○	
比較例4	ロームアンドハース オムニシールド 1580	Ni-P	6.2	-	下地めっき後	45	0.1	0.022	△	
比較例5	ロームアンドハース キューボジットカッターミックス328L	Cu	-	-	下地めっき後	36	0.15	0.028	○	
比較例6	ロームアンドハース キューボジットカッターミックス328L	Cu	-	-	下地めっき後	25	0.18	0.035	○	
比較例7	上村工業 LPX	Ni-P	4.0	-	下地めっき後	-113	-0.32	0.004	○	フィルムへのめっき中、部分的に膨れ不良が発生
比較例8	上村工業 LPX	Ni-P	4.7	-	下地めっき後	-120	-0.35	0.005	○	
比較例9	上村工業 LPX	Ni-P	4.8	-	下地めっき後	-123	-0.36	0.004	○	

表1において、無電解めっき皮膜の応力は、引っ張り応力をプラス、圧縮応力をマイナスと表示している。また、熱処理による寸法変化は、プラスは膨張、マイナスは収縮を示している。

[0078] 実施例1及び2は、無電解ニッケルーリンめっき液として、メルテックス社のエンプレート NI-426を用いて、リン濃度を4.2%及び4.7%にして、銅電気めっき後に熱処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0079] リン濃度は、pHを5.5～7.0の範囲において、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を30秒から2分の間で調整した。

[0080] また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっき後に80℃の乾燥をおこなった後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。その後、240℃で10分の熱処理をおこなった。

[0081] 実施例3及び4は、無電解ニッケルーリンめっき液として、奥野製薬社のトップニコロン LPH-LFを用いて、リン濃度を1.6%及び1.8%にして、銅電気めっき後に熱処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0082] リン濃度は、pHを5.5～7.5の範囲において、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を調整した。

[0083] また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっき後に80℃の乾燥をおこなった後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。その後、240℃で10分の熱処理をおこなった。

[0084] 実施例5及び6は、無電解ニッケルーリンめっき液として、メルテックス社のエンプレート NI-426を用いて、リン濃度を4.2%及び4.7%にして、無電解ニッケルーリンめっき後に熱処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0085] リン濃度は、pHを5.5～7.0の範囲において、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を30秒から2分の間で調整した。

[0086] また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっきによりニッケルーリン皮

膜を形成した後、240℃で10分の熱処理をおこなった。その後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。

[0087] 実施例7、8及び9は、無電解ニッケルーリンめっき液として、奥野製薬社のトップニコロン LPH-LFを用いて、リン濃度を1.6%、1.8%及び1.9%にして、無電解ニッケルーリンめっき後に熱処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0088] リン濃度は、pHを5.5～7.5の範囲において、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を調整した。

[0089] また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっきによりニッケルーリン皮膜を形成した後、240℃で10分の熱処理をおこなった。その後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。

[0090] 実施例10、11は、実施例9と同様に、無電解ニッケルーめっき液として、奥野製薬のトップニコロン LPH-LFを用いて、リン濃度を1.9%にして皮膜を0.3ミクロン厚形成した。その後、80℃の乾燥をおこない、銅を1ミクロン厚形成した。その後、240℃で10分の熱処理をおこなった。熱処理後、さらに銅電気めっきをおこない、銅の厚さが5ミクロン厚になるまでめっきをおこなった。

[0091] 実施例12、13は、無電解ニッケルーリンめっき液として、メルテックス社のメルプレート NI-865を用いて、リン濃度を6.5%、7.6%にして、無電解ニッケルーリンめっき後に滅処理をした場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

リン濃度は、pHを4.7～4.9の範囲において、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を30秒から2分間で調整した。

また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっきによりニッケルーリン皮膜を形成した後、240℃で10分の熱処理をおこなった。その後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。

[0092] 比較例1及び2は、無電解ニッケルーリンめっき液として、メルテックス社のエンプレート NI-426を用いて、リン濃度を2.2%及び1.5%にして、銅電気めっき後に熱

処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0093] リン濃度は、pHを6.5～7.5の範囲において、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は80℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を調整した。

[0094] また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっき後に80℃の乾燥をおこなった後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。その後、240℃で10分の熱処理をおこなった。

[0095] 比較例3及び4は、無電解ニッケルーリンめっき液として、ロームアンドハース社のオムニシールド1580を用いて、リン濃度を5.5%及び6.2%にして、無電解ニッケルーリンめっき後に熱処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0096] リン濃度は、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を調整した。また、金属張積層体の製造は、無電解ニッケルーリンめっきによりニッケルーリン皮膜を形成した後、240℃で10分の熱処理をおこなった。その後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。

[0097] 比較例5及び6は、無電解銅めっき液として、ロームアンドハース社のキューポジット銅ミックス328Lを用いて、無電解銅めっき後に熱処理した場合の導体エッチング時の寸法安定性を示している。

[0098] めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を調整した。また、金属張積層体の製造は、無電解銅めっきにより銅皮膜を形成した後、240℃で10分の熱処理をおこなった。その後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。

[0099] 比較例7、8及び9は、無電解めっき液として、上村工業社製のニムデンLPXを用いて、無電解ニッケルめっきをおこなった。

リン濃度は、硫酸、または、アンモニアでpH調整して成膜した結果である。また、浴温度は90℃とした。また、めっき厚が0.3ミクロン厚となるように、めっき時間を調整した。また、金属張積層体の製造は皮膜を形成した後、240℃で10分の熱処理をおこなった。その後、銅電気めっきをおこない、銅を5ミクロン厚形成した。

[0100] 図1は、導体エッチング時の寸法安定性を示したグラフである。

- [0101] 表1に示される実施例1から13については、無電解めっき皮膜の応力を圧縮応力にし、熱処理により圧縮応力から引っ張り応力に変化させることにより、導体エッチング時の寸法安定性は、0.011%以下となった。したがって、実施例1から13において、導体エッチング時の寸法安定性の優れた金属張積層体を得られた。
- [0102] 特に、実施例2から13に示したように、熱処理による寸法変化を0.02%~0.3%に収縮させると、導体エッチング時の寸法安定性は、0.008%以下となり、導体エッチング時の寸法安定性のさらに優れた金属張積層体を得られた。
- [0103] また、実施例5から9、12、13に示したように、下地めっき後に熱処理したり、実施例10、11に示すように下地めっき後に薄い銅めっきなどしてから熱処理をするなど、熱処理による寸法変化を0.1~0.3%に収縮させると、導体エッチング時の寸法安定性は、0.004%以下となり、更に導体エッチング時の寸法安定性が優れた金属張積層体を得られた。
- [0104] また、実施例7から11に示したように、無電解めっき皮膜の応力、無電解めっきに銅めっきを形成した皮膜を70Mpa以上の圧縮応力にすると、導体エッチング時の寸法安定性は、0.003%以下となり、更に導体エッチング時の寸法安定性が優れた金属張積層体を得られた。
- [0105] また、比較例1から6に示したように、熱処理による寸法変化が変化なしまたは膨張するように変化すると導体エッチング時の寸法安定性が0.014以上と大きくなることが確認された。
- [0106] また、比較例2から6に示したように、無電解めっき皮膜の応力が引っ張り応力であり、熱処理により引っ張り応力から圧縮応力に変化させること、導体エッチング時の寸法安定性が0.015以上と大きくなることが確認された。
- [0107] 回路エッチング性として、導体を一部エッチングし、導体間の表面抵抗を測定したところ、実施例12、13では抵抗値が小さくなり、下地金属の残さが少し残っていることがわかり、エッチング性が良くないことがわかった。下地金属のニッケルーリン濃度は6%以下が望ましい。
- [0108] また、比較例7、8、9に示したように、皮膜の応力が圧縮で大きく、皮膜の収縮が0.3%以上になると、フィルム上への無電解めっき工程にて、膨れ不良が発生してしまい

、製品として不適である。

[0109] 次に、スルーホール信頼性試験を実施した結果を実施例14及び比較例10を用いて説明する。

[0110] 実施例14では、高分子フィルム(液晶ポリマーフィルム)として、クラレ社製のVecsterCT(厚み50 μ m)を使用して、JIS C 5012記載の付図1. 1の試料Dに記載されるテストパターンを作製した。また、実施例14では、フィルムをドリル加工にて1mm径の穴を形成し、上述した実施例8と同様の条件で金属張積層体を作製した。その後、JIS C 5012、9. 2. 1の条件2記載の条件にて熱衝撃試験(低温・高温)を実施し、スルーホールの抵抗値が初期値の20%を越えたサイクル数を求めた。

[0111] 比較例10では、スルーホールを開けることなく、上述した実施例8と同様の条件で金属積層体を作製後、ドリル加工にて1mmの穴を加工し、その後、一般的な無電解銅めっきを行った後、電気銅めっきをおこない、JIS C 5012記載の付図1. 1の試料Dに記載されるテストパターンを作製した。その後、JIS C 5012、9. 2. 1の条件2記載の条件にて熱衝撃試験(低温・高温)を実施し、スルーホールの抵抗値が初期値の20%を越えたサイクル数を求めた。

[0112] その結果、比較例10では630サイクル後に抵抗が20%増加したのに対し、実施例14では1500サイクルまで抵抗が20%増加しなかった。このように、あらかじめフィルムにスルーホールを形成後、フィルム表面とスルーホールを同時にめっきすることで信頼性の高いプリント基板を作製することができた。

[0113] 次に、その他の熱可塑性フィルムを用いた結果を実施例15、16、17に示す。

実施例15、16、17では、フィルムにそれぞれ、PET、PEN、PEEKを用いた。下地めっきとして、実施例5と同様の処理をおこなった。すなわち、メルテックス メルプレートNI-426を用いてNi-Pめっきを0. 3ミクロン厚となるように行い、熱処理をそれぞれ、209℃、225℃、288℃で10分間の熱処理をおこなった後、銅めっきを5ミクロン厚となるように行った。

[0114] このときの熱処理による寸法変化は、それぞれ-0. 03%、-0. 03%、-0. 13%となり、導体エッチング時の寸法変化も、0. 007%、0. 007%、0. 006%と良好な数値を示した。

請求の範囲

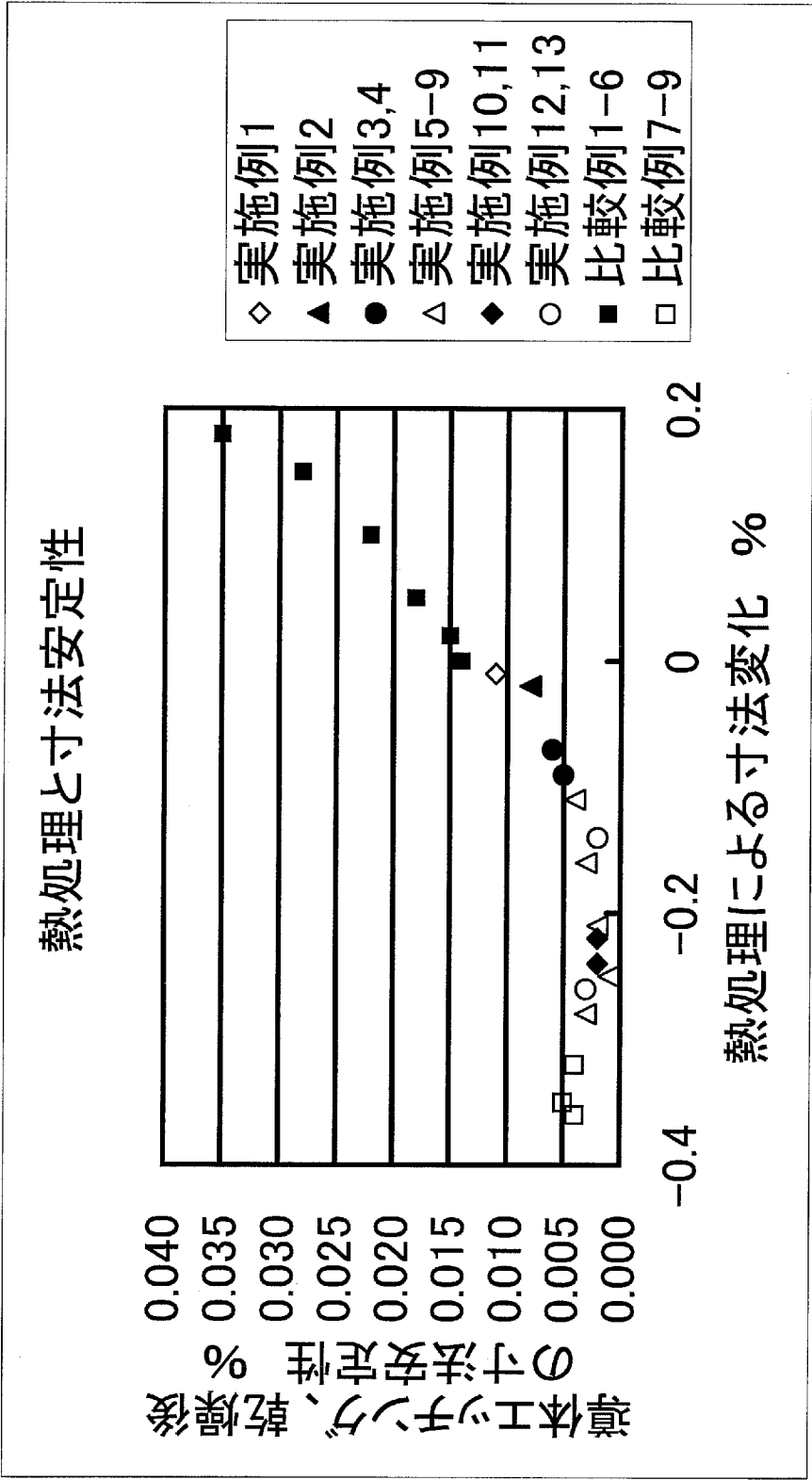
- [1] フィルムと下地層と上部層からなる金属層とを有した金属張積層体の製造方法であって、
- (a) 前記フィルムの表面の少なくとも一部に、めっきにより前記下地層を形成する工程と、
 - (b) 前記工程(a)により形成された第1積層体に、めっきにより前記上部層を形成する工程と、
 - (c) 前記工程(b)により形成された第2積層体に、熱処理を行う工程と、
- を備え、
- 前記フィルムは可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムであり、
- 前記下地層はニッケル合金であり、
- 前記上部層は銅であり、
- 前記工程(a)と前記工程(b)により形成されるめっき皮膜は、前記(c)工程前に圧縮応力を有し、前記工程(c)により金属張積層体がフィルム平面方向に収縮することを特徴とする金属張積層体の製造方法。
- [2] フィルムと下地層と上部層からなる金属層とを有した金属張積層体の製造方法であって、
- (a) 前記フィルムの表面の少なくとも一部に、めっきにより前記下地層を形成する工程と、
 - (b) 前記工程(a)により形成された第1積層体に、熱処理を行う工程と、
 - (c) 前記工程(b)により形成された熱処理された前記第1積層体に、めっきにより前記上部層を形成する工程と、
- を備え、
- 前記フィルムは可とう性を有する熱可塑性の高分子フィルムであり、
- 前記下地層はニッケル合金であり、
- 前記上部層は銅であり、
- 前記工程(a)により形成されるめっき皮膜は、前記(b)工程前に圧縮応力を有し、前記工程(b)により金属張積層体がフィルム平面方向に収縮することを特徴とする金

属張積層体の製造方法。

- [3] 前記第1積層体または前記第2積層体が、前記熱処理工程においてフィルム平面方向に0.1%～0.3%収縮することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の金属張積層体の製造方法。
- [4] 前記下地層は、70MPa以上の圧縮応力を有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の金属張積層体の製造方法。
- [5] 前記下地層のニッケル合金中のリンが6質量%以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の金属張積層体の製造方法。
- [6] 前記フィルムは、光学的異方性の溶融相を形成し得る高分子フィルムであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の金属張積層体の製造方法。
- [7] 前記フィルムの厚さ方向に導通用のスルーホールをあらかじめ形成した高分子フィルムを用い、
(d)前記工程(a)により前記高分子フィルム表面の少なくとも一部と、前記スルーホールの内壁の少なくとも一部に、前記金属層の下地層を形成する工程を備えることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の金属張積層体の製造方法。
- [8] フィルムと
前記フィルムの表面の少なくとも一部に、ニッケル合金からなる下地層および銅からなる上部層を有する金属層を具備し、
前記フィルムのフィルム平面方向の寸法が収縮変化していることを特徴とする金属張積層体。
- [9] 前記フィルムのフィルム平面方向の寸法が0.1%～0.3%収縮変化していることを特徴とする請求項8に記載の金属張積層体。
- [10] 前記フィルムの厚さ方向に導通用のスルーホールが形成されており、
前記フィルム表面の少なくとも一部と、前記スルーホールの内壁の少なくとも一部に、前記下地層が形成されていることを特徴とする請求項8または請求項9に記載の金属張積層体。

- [11] 前記フィルムは、光学的異方性の溶融相を形成し得る高分子フィルムであることを特徴とする請求項8から請求項10のいずれか1項に記載の金属張積層体。
- [12] 前記下地層のニッケル合金中のリンが6質量%以下であることを特徴とする請求項8から請求項11のいずれか1項に記載の金属張積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01) i, H05K3/38(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)

B32B15/08, H05K3/38

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.
A	JP 7-243085 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Claims; Par. Nos. [0017] to [0022] (Family: none)	1-12
A	JP 5-129377 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 May, 1993 (25.05.93), Claims; Par. Nos. [0022] to [0030] & US 5246564 A	1-12

☐ 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
09 June, 2008 (09.06.08)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2008 (17.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/08 (2006.01) i, H05K3/38 (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. B32B15/08, H05K3/38

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
A	JP 7-243085 A（住友金属鉱山株式会社）1995.09.19, 特許請求の範囲, 段落【0017】—段落【0022】（ファミリーなし）	1 - 1 2
A	JP 5-129377 A（住友金属鉱山株式会社）1993.05.25, 特許請求の範囲, 段落【0022】—段落【0030】 & US 5246564 A	1 - 1 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4