

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

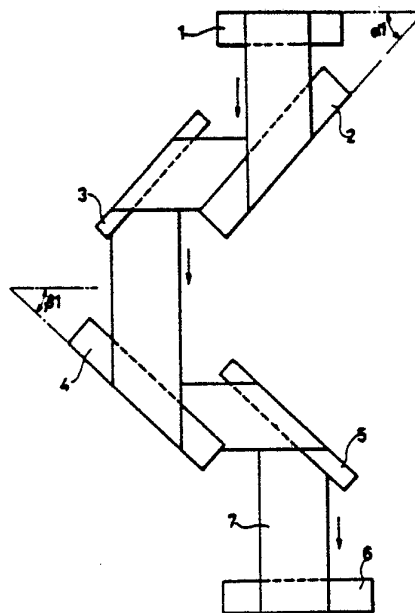
(51) 国際特許分類 ⁴ B32B 15/08, 35/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 87/ 05859 (43) 国際公開日 1987年10月8日 (08.10.87)
(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00184 (22) 国際出願日 1987年3月26日 (26. 03. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭 61-66049 (32) 優先日 1986年3月26日 (26. 03. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 森田守次 (MORITA, Moritsugu) (JP/JP) 〒240-01 神奈川県横浜須賀野秋谷4571-11 Kanagawa, (JP) 宮崎和夫 (MIYAZAKI, Kazuo) (JP/JP) 〒072 北海道美幌市進徳一區緑町 Hokkaido, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, NL (欧州特許), US, 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR CORRECTING CURL AND IMPROVING DIMENSIONAL STABILITY OF FLEXIBLE METAL FOIL LAMINATED PLATE

(54) 発明の名称 フレキシブル金属箔積層板のカール矯正および寸法安定性改良方法

(57) Abstract

A method for correcting curl of a laminated plate and improving as well dimensional stability thereof, by sliding a laminated plate of long flexible metal foil having a thin film of an aromatic polyimide formed on said foil in the longitudinal direction of said plate over the curved surfaces of four pieces of bars disposed at specified locations, while said plate is placed in a strained state.



(57) 要約

長尺状の金属箔上に形成した芳香族ポリイミド薄膜を有する長尺状フレキシブル金属箔積層板を、特定された位置に配置された4個のバーの曲面上を緊張状態で長手方向に滑らせてこの積層板のカールを矯正し、かつ寸法安定性を改良する方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

- 1 -

明 細 書

フレキシブル金属箔積層板のカー
ル矯正および寸法安定性改良方法

技 術 分 野

本発明は、耐熱性、電気特性、機械特性に優れたポリイミド金属張板からなる長尺状のフレキシブル金属箔積層板 (Flexible metal clad laminate。以下、FMCLという。) のカール矯正及び寸法安定性改良方法に関するものである。さらに詳しくは、金属箔上に芳香族ポリイミドからなる薄膜層を形成して製造した長尺状のフレキシブル金属箔積層板 (Adhesiveless flexible metal clad laminate。以下、A-FMCLという。) に発生するカールの矯正及びその金属箔をエッチング加工した時に発生するポリイミド薄膜層の寸法収縮を最少限に減少させることを連続的行なう方法に関するものである。

背 景 技 術

フレキシブル金属箔積層板は可撓性を有するプリント回路を製造するための基板であって、近年に於いて、プリント回路が納まるケース類がコンパクト化されるなどのために利用が増大している。このようなフレキシブル金属箔積層板は従来、金属箔にポリイミドフィルムを接着剤を用いて張り合せて製造されている。この積層板においてポリイミドフィルムは十分に

耐熱性、電気特性および機械特性が良いが、接着剤の特性が不十分であるため、ポリイミドフィルムの特性が十分に生かされていないという問題があった。

そこで、ポリイミド薄膜と金属箔とが、接着剤層を介さずに直接積層板を形成しているA-FMCLを製造する方法が従来より検討されており、例としては、米国特許第3,179,634号、特開昭49-129,862号、特開昭58-190,091号、特開昭58-190,092号などがある。これらの方法は、製法自体が簡潔であり、しかも、接着剤層を設ける必要がないため、得られるA-FMCLの諸特性は、用いたポリイミドの優れた諸特性を反映するようになり、また、高温時においても金属箔との接着性の低下が余り現れないという利点をも有している。

しかしながら、このようにして製造された、接着剤層を有しないA-FMCLでは、回路形成上、非常に有害なカールが発生するという欠点を持っている。このカールは、ポリイミド層サイドの積層板製造工程中に必然的に発生する体積収縮により、ポリイミド層と金属箔との寸法の差異に起因して発生するもので、一般に積層板は第4図に示すように金属箔を外側にして、巻き上げたカーベットのような外観を示す。このようにカールした積層板は、金属箔をエッチング加工した時に発生するポリイミド箔の寸法収縮(IPC FC 240の方法)が0.3 ~ 1.0%程度と非常に大きいという欠点

がある。これらのカール及び寸法収縮は、フレキシブル金属箔積層板の重大な欠点であり、スクリーン印刷工程、化学エッチング工程等での取扱いが不便であるばかりでなく、レジストを傷つけたり、導体の切断や短絡の原因ともなり、回路加工を困難にしている。

従って、このようなカールの発生を防止し、または発生したカールを軽減し、回路加工に支障のない平面性と、ポリイミドフィルムの寸法収縮が0.1%以下という寸法安定性を得るための改良が種々提案されている。

たとえば、溶媒可溶型の芳香族ポリイミドを金属箔上に流延塗付する方法で、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の閉環反応による体積収縮を無くすることができる。しかし、この方法でも溶剤の蒸発及びポリイミドと金属箔との線膨張率の違いなどに起因するカール及び金属箔エッチング時のポリイミドの寸法収縮が発生し依然として問題が残る。

一方、一旦発生したカールを矯正する方法も知られている。例として、特開昭54-66,966号、同54-108,272号、同55-72,095号、同55-160,489号、同56-23,791号などがある。これらの方法は高温かつ長時間の加熱処理を必要とするため、長尺状のA-FMCLに発生したカールの矯正法としては不適當である。

これに対して、長尺状のA-FMCLのカールを矯正する

方法も知られている。例として、特開昭54-31,480号などがあるが、この方法では、ガラス転移温度付近の高温や、溶媒残存下に少なくとも100℃以上の温度に加熱するなど、樹脂層が軟化するような温度条件下で延伸もしくは圧延を行なう。このため、樹脂薄膜層と金属箔との線膨張率の差あるいは残存溶媒の完全除去により、カール矯正処理後にカールが再度発生する傾向がある。また、特開昭59-22,389号では、溶剤を使用せず、80℃以下の低温でカール矯正処理を行なうため長尺状の基板にも適するとともに、カール矯正処理後にカールが再度発生することもない。しかし、この方法は曲率半径が0.5～25mmというように大きい曲面を有するバーの曲面上に、金属箔を内側にして、長尺状基板に通常10～200g/cmという、極く弱い張力を加えながら、基板の長手方向に滑らせて、金属箔に生ずる僅かな塑性変形を利用してカールを矯正して行くものである。

この方法によれば、金属箔は僅かに塑性変形を受けるが、樹脂薄膜層は、ほとんど塑性変形を受けない。そのため、カール矯正は、金属箔の僅かな塑性変形を利用した平面化によって行なわれるだけで、樹脂薄膜層は体積収縮に起因する残留収縮応力が残されたままである。そのため、該基板の金属箔を回路形成するためにエッチング加工して、樹脂薄膜層を延伸していた

金属箔を除去すると、その部分の樹脂薄膜層は残留収縮応力のため大きく収縮しようとし、一方、金属箔の回路部分に接合した樹脂薄膜層は収縮しないので、全体として回路基板は無数のシワ、凹凸等が発生し、エッチング工程以降のオーバーレイ工程ソルダーレジスト工程、部品実装工程等の工程では、該回路基板の取扱い上で大きな支障を来たすことになる。

発 明 の 開 示

本発明は、金属箔上に直接芳香族ポリイミドからなる薄膜層を形成して製造した長尺状のA-FMCLに発生するカール及びその金属箔をエッチング加工した時に発生するポリイミド薄膜層の寸法収縮という問題点を効果的、連続的に矯正、軽減する方法を提供することにある。

上記の目的は、以下の方法によって達成することができる。長尺状の金属箔上に接着剤を介することなく直接形成した芳香族ポリイミド薄膜を有する長尺状A-FMCLを、その幅方向に対して30～60度の角度（ライン角度）で設けられた第1のバーの曲面上に、金属箔を内側にして緊張状態で長手方向に滑らせる第1工程、第1のバーに対して60～120度の角度（ライン角度）で設けられた第2のバーの曲面上に、金属箔を内側にして前記積層板を緊張状態で長手方向に滑らせる第2工程、前記積層板の幅方向に対して30～60度の角

度（ライン角度）で設けられた第3のバー（またはよりスムーズな滑りを得るためには第1の回転ロール）の曲面上に、イミド薄膜を内側にして前記積層板を緊張状態で長手方向に滑らせる第3工程、および第3のバー（またはよりスムーズな滑りを得るためには第1の回転ロール）に対して60～120度の角度（ライン角度）で設けられた第4のバーまたは第2の回転ロールの曲面上に、前記イミド薄膜を内側にして前記積層板を緊張状態で長手方向に滑らせる第4工程を、任意の順序で各工程を1回以上実施することを特徴とするA - FMCLのカール矯正および寸法安定性改良方法。

図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明に従うA - FMCLのカール矯正および寸法安定性改良の実施の状況を示す模式図であり、

第3図は、第1図の中の回転ロールが、長尺状基板にかけられる張力によりロールが歪むことを防ぐ方法をロールの略断面で示す模式図であり、

第4図は、A - FMCLのカールしている外観を示す模式図であり、

第5図は曲面aを有するバーの曲面上を積層板がポリイミド層を外側にし、金属箔層を内側にして、張力をかけられながら移動する際の模式図であり、

第6図は積層板が、第1のバー、第2のバーを移動

する時の寸法収縮の減少する方向を模式的に表わした図であり、また

第7 および第8 図は、本発明の工程で用いられるバーの長さ方向に垂直な断面の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては前記第1 工程ないし第4 工程を任意の順序で行うことができるが、本発明の好ましい実施態様は、工程の順序が第1 工程、第2 工程、第3 工程、第4 工程の順であり、各工程を1 回以上実施する方法、あるいは、工程の順序が第1 工程、第3 工程、第2 工程、第4 工程であり、各工程を1 回以上実施する方法である。しかしながら、上記の工程順序以外に、例えば、第1 工程、第2 工程、第3 工程、第4 工程、第1 工程、第3 工程、第2 工程、第1 工程、第4 工程、第3 工程、第4 工程、第3 工程の順序、または、第1 工程、第2 工程、第1 工程、第2 工程、第3 工程、第4 工程の順序など、多くの順序が適用可能である。

また、更に好ましくは、上記の最終の工程の後に、100 °C 以上の雰囲気中で30分以上養生する工程を実施することである。

本発明の原理的な技術思想は、第5 図に示すように特定な曲率半径を持った曲面a を有するバーb の曲面a 上を、積層板A がポリイミド層c を外側にし、金属

箔層dを内側にして、円周に沿って張力をかけられながら移動する際外側のポリイミド層cの伸びを、内側の金属箔dの伸びに比較して、十分に大きくさせ、ポリイミド層cに永久延伸塑性変形を与える。その変形量を、金属箔dの塑性変形以上にして、ポリイミド層cの平面上の長さを金属箔dの長さにほぼ等しくすることにより、積層板の寸法収縮を減少させることである。

また、この技術思想を実施するに当り、第1工程、第2工程に分けて行なうことが必要であるが、これは、第6図により例示される。第1工程では、積層板Aがその進行方向に対して 45° に置かれた第1のバーを通過するとそのバーに直角に寸法収縮が減少する。更に、第2工程ではその積層板Aがその進行方向に対して、 -45° に置かれた第2のバーを通過すると、そのバーに直角な方向に寸法収縮が減少する。このようにして、積層板Aが第1のバー及び第2のバーの両方のバーを通過することにより積層板の全平面方向の寸法収縮が減少する。この寸法収縮の減少程度は、積層板Aがバーの上を進行方向に滑る時の張力、速度、回数及び第5図に示される積層板Aにかかる張力、積層板Aがバーを境に折返される時の折り返し角度等を制御することにより調整することができる。

しかしながら、第1工程、第2工程だけではポリイ

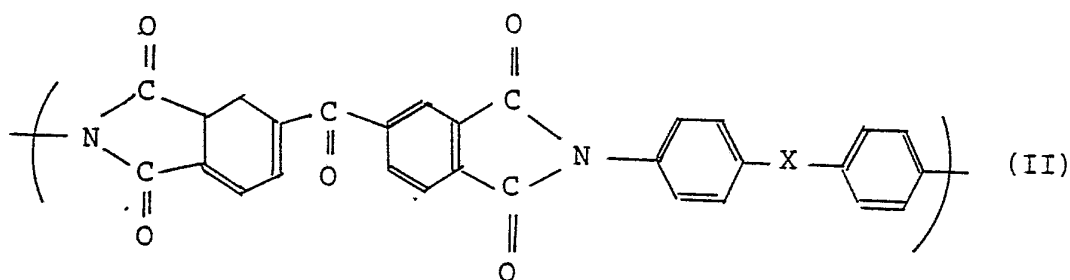
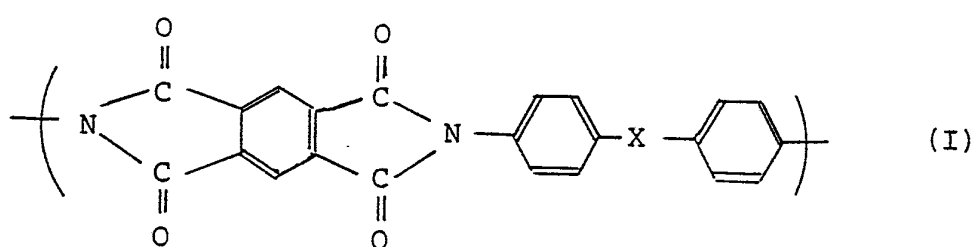
ミド層と金属箔層との寸法をほぼ等しくするだけの効果であり、金属箔に残った塑性変形のために、金属箔を内側にした、所期のカールとは逆のカールが生じる。そのため、さらに第3工程、第4工程を実施することによりポリイミド層にほとんど永久延伸塑性変形を起させずに、金属箔に弱い塑性変形を起こさせて逆のカールを矯正させ、平面化を行なうことができる。この逆のカールの矯正程度も初期のカールの矯正と同様に調整することができる。

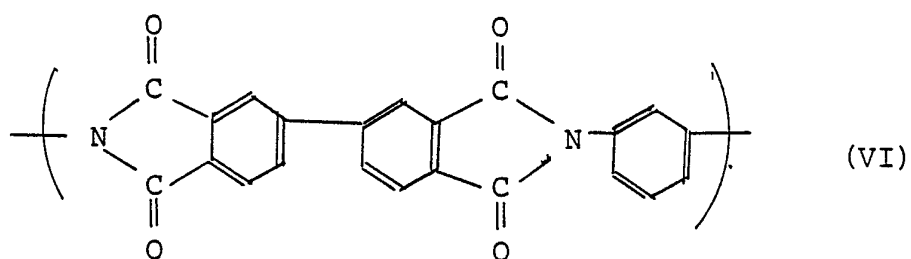
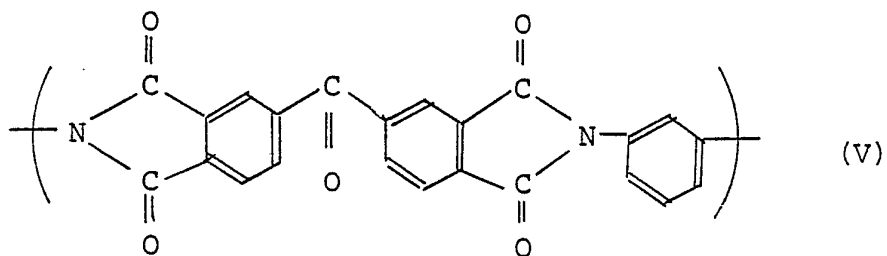
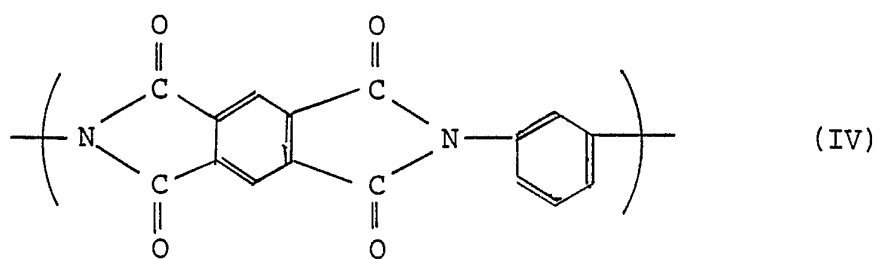
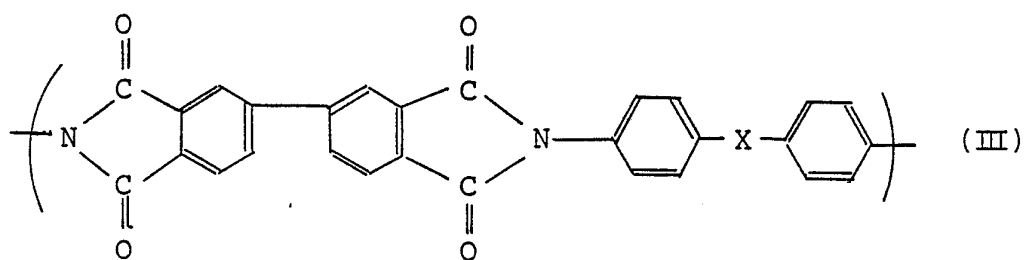
更に、必要に応じて上記の塑性変形を利用したカールの矯正及び寸法収縮の減少の後、この積層板を約100℃以上の温度で養生することが好ましいが、この技術の原理は、バーの通過で生じたポリイミドの延伸変形以外の一時的な小さな変形が残存しているため、それを、養生により除去することである。このようにしてA-FMCLのカール矯正と寸法収縮の減少（以下、寸法安定性改良という）を行なうことができる。

また、塑性変形を伴うカール矯正に於いてもA-FMCLの接着物性、フィルム物性等の品質低下は実質的に発生しない。

本発明において、金属箔上に形成される薄膜層の芳香族ポリイミドは芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる重合体であり、特に限定されるものではない。これらポリイミドの中で、特

に適したポリイミドは、対称型芳香族メタ置換第1級ジアミン（以下、 m -ジアミンと略す）と対称型芳香族パラ置換第1級ジアミン（以下、パラジアミンと略す）とを当量比で10～60:90～40で混合した後、芳香族テトラカルボン酸二無水物と反応させて得られる重合体である。また、下記の一般式(I)あるいは(IV)で表わされる反復単位を有するピロメリット酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる重合体、一般式(II)あるいは(V)で表わされる反復単位を有する3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる重合体、および一般式(III)あるいは(VI)で表わされる反復単位を有する3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる重合体も適している。

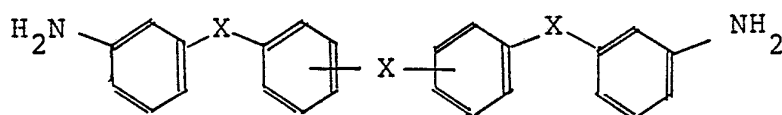
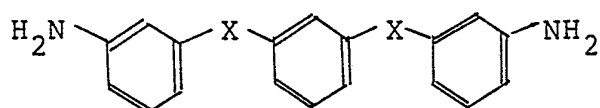
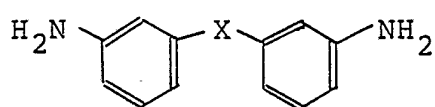


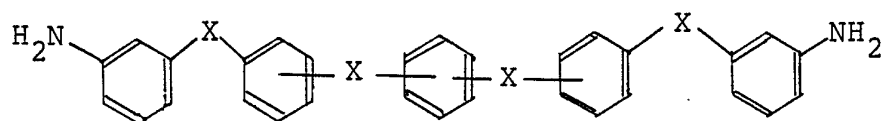


(上記一般式に於いて、XはO、SO₂、S、CO、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂または直結である)

上記一般式で表わされる芳香族ジアミンの例としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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スルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンなどを挙げることができる。また、芳香族ポリイミドは単一のものである必要はなく、二種以上の混合物であっても良い。

前記のⅢ-ジアミンは次に示す一般式により表わすことができる。



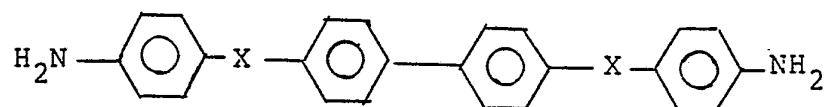
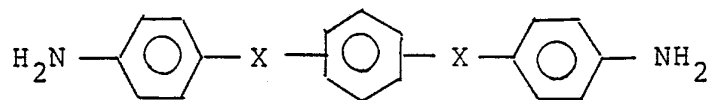
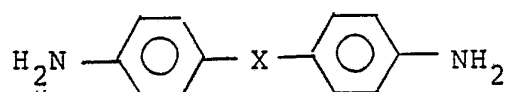


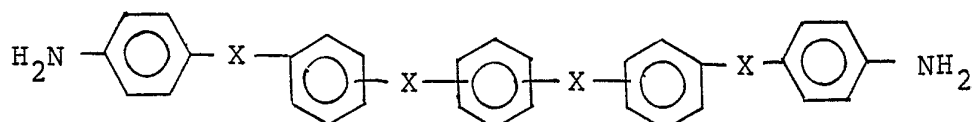
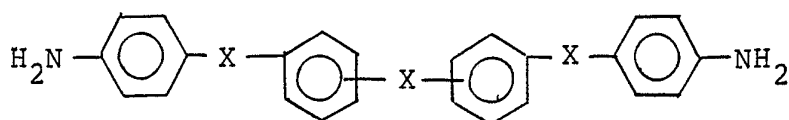
[上記一般式において、XはO、SO₂、SO、S、CO、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂または直結であり、それぞれのXは同じであっても異なっても良い。]

上記一般式で表わされるm-ジアミンの例としては、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]

ル] エーテル、4, 4'-ビス(3-アミノフェニル
スルホン) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス
(3-アミノチオフェノキシ) ジフェニルスルホン、
1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾ
イル] ベンゼン等が挙げられ、これ等は単独あるいは
2種以上混合して用いることができる。

m-ジアミンと混合して用いる p-ジアミンは次に
示す一般式により表わすことができる。





[上記、一般式に於いてXはO, SO₂, SO, S, CO, CH₂, C(CH₃)₂またはC(CF₃)₂であり、それぞれのXは同じであっても異なっても良い。]

上記一般式で表わされるp-ジアミンの例としては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スルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)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、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、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、ビス[4-(4-アミノフ

エノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノチオフェノキシ)ジフェニルスルホン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン等が挙げられ、これ等は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

ジアミンと反応させる芳香族テトラカルボン酸無水物としてはピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-カルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカ

ルボキシフエニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフエニル)メタン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が用いられる。これらは単独或いは2種以上混合して用いられる。

また、芳香族ポリイミドの薄膜層を長尺状の金属箔上に接着剤層を介することなく、直接形成し、本発明の対象とするA-FMCLとするには、次のような方法が採用できるが、特にこれらの方法に限定される訳ではない。

- 1) 芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを反応させ生成したポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を有機溶媒に溶解した溶液を金属箔に直接コーティングした後、加熱、脱溶剤及びポリアミド酸の閉環反応により生じた水の脱水を行って形成する。
- 2) 芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とをフェノール系溶媒など公知の溶媒中で反応さ

せてポリイミドを溶解した溶液を作り、この溶液を金属箔に直接コーティングした後、加熱、脱溶媒して形成する。

上記の加熱、脱水あるいは加熱、脱溶媒は通常150～400℃で行なわれ、形成された芳香族ポリイミド層の厚みは通常10～100 μm である。その他、熱可塑性ポリイミドフィルムを金属箔に直接熱圧着して積層板を形成することも可能である。

本発明において用いる長尺状金属箔としては、一般には銅箔やアルミニウム箔が用いられるがニッケル箔などの他の導電性の金属箔を用いることもでき、箔の厚さは、通常10～100 μm のもの使われる。

上記のようにして、芳香族ポリイミドの薄膜層を長尺状の金属箔に接着剤層を介することなく直接形成して製造した長尺状のA - FMCLは、その長手方向及び幅方向共に、金属箔面を外側にした強いカールが発生している。またA - FMCLの金属箔をエッチング加工した場合は、ポリイミド薄膜層に大きな寸法収縮が発生する。

本発明の理解を容易にするために、以下に添付図面を参照して本発明を具体的に説明する。

第1図は、第1のバー及び第2のバーとして第8図に示すような断面がコーナーに曲線を持った長方形のガラス板を用いてポリイミド膜を金属箔より相対的に

大きく延伸させ、ついで第1 および第2 の回転ロールで金属箔面が内側になった逆カールを修正させてカール矯正及び寸法安定性改良操作を実施している状況の一例を示す模式図である。

ロール1 に巻き取られていたA - FMCL7 は矢印の方向に移動し、この基板の幅方向に対して30～60度好ましくは40～50度の α_1 で設置された第1 のバー2(第1 図では基板の幅方向に対する α_1 が45度となるように設置されている)のコーナー(コーナー部分の曲率半径が0.5mm より小さい)に金属箔面が接しながら、折返し角度、例えば60度(すなわち、第1 のバー2 に供給される基板が属する平面と第1 のバー2 からの基板が属する平面とが60度の角度をなしている状態)で折返されている。第1 のバー2 からの基板は次に第1 のバーに対して-10～+10度の角度に設置された第1 の回転ロール3(第1 図では第1 のバー2 に対して平行関係になるように設置されている)に移動し、その曲面(曲率半径は25mm以下)にポリイミド膜が接するようにして、折返し角度60度で折返されている。回転ロール3 からの基板は矢印の方向に移動し、基板の幅方向に対して30～60度、好ましくは40～50度の角度で設置された第2 のバー4(第1 図では基板の幅方向に対する β_1 が45度となるように設置されている)のコーナー(コーナー部分の曲率半径が0.5mm 以下)に金属

箔面が接しながら、折返し角度60度で折返されている。第2 バー4 からの基板は、次に第2 のバーに対して $-10 \sim +10$ 度の角度で設置された第2 の回転ロール5 (第1 図では、第2 のバー4 に対して平行関係になるように設置されている) に移動し、その曲面(曲率半径は25mm以下) にポリイミド膜が接するようにして折返し角度60度で折返されている。第2 の回転ロール5 からの基板は更に矢印の方向に移動し、ロール6 に巻き取られる。

なおライン角度が小さすぎる場合は、幅方向の寸法安定性改良が進行方向のそれに対して小さく、ライン角度が大きすぎる場合には、その逆の問題が起る。

第2 図は、第1 のバー及び第2 のバーとして、第8 図に示すような断面がコーナーに曲線を持った長方形のガラス板を用いてポリイミド膜を延伸させ、第3 のバー及び第4 のバーとして、第8 図に示すような断面がコーナーに曲線を持った長方形のガラス板を用いて金属箔面が内側になった逆カールを修正させてカール矯正及び寸法安定性改良操作を実施している状況の一例を示す模式図である。

すなわち、ロール11に巻き取られていたA - FMCL17は矢印の方向に移動し、基板の幅方向に対して $30 \sim 60$ 度、好ましくは $40 \sim 50$ 度の α_2 で設置された第1 のバー12

(第2図では α_2 が45度とされている)のコーナー(コーナー部分の曲率半径が0.5mmより小さい)に金属箔面が接しながら折返し角度、例えば60度で折返されている、第1のバー12からの基板は次に、第1のバーに対して60~120度、好ましくは70~110度、特に80~100度の角度で設置された第2のバー14(第2図では β_2 が90度とされている)に移動し、そのコーナー(コーナー部分の曲率半径が0.5mmより小さい)に金属箔面が接しながら折返し角度60度で折返されている。第2のバー14からの基板は次に、この基板の幅方向に対して30~60度、好ましくは35~55度、特に好ましくは40~50度の角度で設置された第3のバー13(第2図では α_3 が45度とされている)に移動し、そのコーナー(コーナー部分の曲率半径が0.5~25mm)にポリイミド面が接しながら折返し角度60度で折返されている。第3のバー13からの基板は次に、第3のバーに対して60~120度、好ましくは70~110度、特に好ましくは80~100度の角度で設置された第4のバー15(第2図では β_3 が90度とされる)に移動し、そのコーナー(コーナー部分の曲率半径が0.5~25mm)にポリイミド面が接しながら折返し角度60度で折返されている。第4のバー15からの基板は更に矢印の方向に移動してロール16に巻き取られる。

本発明の第1、第2、第3および第4の工程におい

て用いられるバーの材質は、ガラス、セラミックス、金属、合成樹脂などの剛性の高い材料特に好ましくは、ジルコニアセラミックス等の強靱なセラミックスであり、その断面（すなわち、バーの長さ方向に垂直な断面）は、積層板が接触するコーナーが、第7図や第8図に示すような曲線を持った長方形、正方形、あるいは円形等の任意の形状を有して良い。また、A - FMCLの金属箔がバーに接触する曲面の曲率半径は0.01mm以上で0.5mmより小さく、好ましくは0.1 ~ 0.45mmであり、ポリイミド層が接触する曲面の曲率半径は0.01 ~ 25mmである。ここで、金属箔と接触する部分のバーの曲面の曲率半径が0.5mm以上の場合は、バーに沿って長尺状基板が張力を保って移動する際、ポリイミド層と金属箔層との相対的な延伸の差が小さく、本発明の原理から考え、回路用積層板として十分な寸法安定性（一般には、ポリイミドの寸法収縮（IPC FC 240）が0.1%以上が必要）が得られない。また、0.01mmより小さい曲率半径の場合はバーに沿って積層板が移動する際に、積層板に傷がついたり、切断されたりする恐れがあり好ましくない。

また、ポリイミド層と接触する部分のバーの曲率半径が25mm以上では、金属箔の塑性変形を十分に直す変形効果がなく、0.01mm以下では、前記の理由と同じで好ましくない。

また、本発明の第3 および第4 工程において積層板のよりスムーズな滑りを目的とする場合に用いられる回転ロールの材質は、金属、合成樹脂、セラミックスなどを使われる。また、その曲率半径は0.01~25mm、好ましくは5 ~25mmであり、曲率半径の制限は前記バーの場合と同じである。積層板にかかる張力によりロールが変形する場合は、第3 図に示すような、回転ロール31を補助ロール32で補強するのができる。また、回転ロールは基板の進行ラインの片寄りを防ぐため、回転数が制御されていることが好ましい。

本発明において「折返し角度」とは、前記のように、バーあるいは回転ロールに接触するように供給される長尺状のA - FMCLの属する面と、バーあるいは回転ロールに接触し、折返されて移動していく基板面とが形成する角度を意味し、その角度は特に限定はないが、好ましくは20~160 度、特に好ましくは60~150 度である。一般に、20度より小さい場合には、バーあるいは回転ロール上を積層板が移動する際の摩擦抵抗及び曲げ剛性による抵抗が大きいこと、および装置の立体配置上の問題があり、スムーズな積層板の移動が困難であり、160 度より大きい場合には、積層板がバーあるいは回転ロールに接触する距離が小さく、積層板が受ける変形応力が非常に小さくなり、カールした積層板の矯正及び寸法安定性改良ができない。

また、A - FMCLと第1のバー及び第2のバーの曲面との接触は緊張状態を維持しながら行なう。そのような緊張状態の維持は、長尺状積層板に公知の張力を掛ける装置により行なうことができる。適当な張力範囲は積層板のカール及び寸法安定性の程度、金属箔およびポリイミド層の材料および厚み、そして、バーの曲率半径などにより変化するが、通常はA - FMCLの幅1cm 当り200 grより大きく、好ましくは300 ~ 1500grの範囲から選ばれる。第1および第2の回転ロールあるいは、第3のバーおよび第4のバーに接触する場合も第1のバーおよび第2のバーに接触する場合と同様であるが、適当な張力範囲は2000gr/cm 以下である。積層板にかかる張力が200g/cm 以下では、積層板の曲げ剛性のため、バーの上を積層板が移動する際、積層板がバーの曲面に沿って移動する長さが極端に短かく、その結果、積層板がバーの上で描く曲面の曲率半径が大きくなり、本発明の効果が発現し難く、また、2000g/cm以上では張力による金属箔の張力方向の塑性変形がポリイミド層の塑性変形より大きくなるため、方法安定性改良に悪影響を与える。

本発明において、長尺状のA - FMCLをバーあるいは回転ロールの曲面上を移動させる速度には特に制限はないが、実用上、好ましくは0.2 ~ 10m/分である。

本発明で養生を行う場合には、100℃以上の温度

で、30分以上行なうが好ましくは140～180℃で30～120分間行なう。100℃より低い温度でも可能であるが、効果の発現が遅く、また、250℃以上の温度では、金属箔の酸化や接着力の低下等があり好ましくない。

本発明のカール矯正及び寸法安定性改良は、好ましくは200℃以下の温度にて実施する。200℃を越える温度においてもカールの矯正及び寸法安定性改良は可能であるが、基板を室温に戻した場合にその温度変化によりカールが再度発生したり、寸法の安定性が悪くなることが多く好ましくない。そのため特に好ましい温度範囲は10～50℃であり、このようにして本発明方法を実施した場合は、その後の温度変化によるカールの再発生および寸法安定性の悪化は無視できる程度となる。

なお、本発明の第1、第2、第3および第4の工程に使われるバーまたは回転ロールへの積層板の移動に於いて、その手段について特に限定するものではなく、積層板が進行ラインをはずれた場合に、そのラインを修正するためのコントローラーは種々の方法から適宜選択使用できる。

本発明のカール矯正および寸法安定性改良方法によれば、長尺状の金属箔とその金属箔の表面に接着剤層を介することなく設けられた芳香族ポリイミドの薄膜層

からなる長尺状のA - FMCLに発生するカールおよび寸法安定性不良が実質的に解消され、接着剤層を含まないことにより芳香族ポリイミドの優れた耐熱性、電気特性、機械特性が生かされたA-FMCLの回路加工性が大幅に改良される。

次に実施例および比較例を示してさらに本発明を説明する。

実施例 1

攪拌器、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、4, 4'-ビス(3-アミノフェキシ)ビフェニル221g(0.60 モル) および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル280g(1.4モル) をN, N-ジメチルアセトアミド3500mlに溶解し、0℃付近まで冷却し、窒素雰囲気下に於いてピロメリット酸二無水物436g(2.0モル) を加え0℃付近で2時間攪拌した。次に上記溶液を室温に戻し、窒素雰囲気下で約20時間攪拌を行なった。こうして得られたポリアミド酸溶液の対数粘度は1.7dl/gであった。このポリアミド酸溶液をN, N-ジメチルアセトアミドで19% 迄希釈し回転粘度を120,000cpsに調節した。

この溶液を圧延銅箔(厚さ35μ) に均一に流延塗布し、130℃で5分さらに160℃で5分加熱乾燥した後、270℃の窒素雰囲気(酸素濃度3%) の中で5分間加熱して、ポリイミドをコートした銅箔を得た。

膜厚は $25\ \mu\text{m}$ であった。このようにして得られた A-FMCL を $24\text{cm} \times 24\text{cm}$ の正方形の基板とした場合、TD 方向および MD 方向共に、ポリイミド層を内側とする曲率半径 2.5cm のカールが発生していた。この基板のポリイミドフィルムの寸法を銅箔の付いた状態と、銅箔を全面的に通常の塩化第 2 銅溶液でエッチングしポリイミドフィルムだけになった状態とで比較すると、銅箔をエッチングした後での寸法は、エッチング前に較べて TD 方向および MD 方向共に 0.45% 減少した。この寸法の減少を以後、寸法収縮と表現する。

上記の長尺状の A-FMCL の幅を 24cm にスリッターでスリットし、巻取りロールに巻取った。その後、積層板を移動してガラス製の第 1 のバー（第 1 図参照、基板の TD 方向に対して 45 度、すなわち $\alpha_1 = 45$ 度の角度（ライン角度）を持って固定されており、断面は幅が 20mm で長さが 100mm の長方形をしている）のコーナー（コーナー部分の曲率半径は 0.3mm ）に銅箔面が接しながら、折返し角度 80 度で折返した。第 1 のバーからの積層板を移動させステンレススチール製の第 1 の回転ロール（第 1 図参照、第 1 のバーに対して平行関係になるように固定されており、回転数は自由回転の 60% にしてある。曲率半径は 5mm である）にポリイミド膜が接するようにして折返し角度 100 度で折返した。この時積層板には 12kg （すなわち、 0.5kg/cm 幅）の張力

を掛けながら移動させた。この後、第2のバー（第1図参照、基板のTD方向に対して45度の角度（ライン角度）（すなわち、 $\beta_1 = 45$ 度）を持って固定されており、第1のバーと同様の材質と形状からなっている）に移動し、そのコーナーに銅箔面を接しながら、折返し角度80度で折返した。第2のバーからの積層板をステンレススチール製の第2の回転ロール（第1図参照、第2のバーに対して平行関係になるように固定されており、回転数は自由回転の60%に制御されている。曲率半径は5mmである）に移動し、そのロールにポリイミド膜が接するようにして折返し100度で折返した。この時、長尺状積層板には12kg（すなわち、0.5kg/cm幅）の張力を掛けながら基板を移動させた。これらの操作は、室温下で行ない積層板の移動速度は3m/分であった。以上の操作を2回繰返して行なった。その後、巻き取って積層板を150℃の乾燥器に入れ60分間養生し、その後自然冷却した。

以上の操作で得られた積層板を24×24cmの正方形の積層板として、目視によりカールの状況を調べたが、カールは見られなかった。また、寸法収縮はTD方向およびMD方向共に0.08%であった。

比較例 1

実施例1において、長尺状積層板に掛ける張力が2.4kg（すなわち、0.1kg/cm幅）であった以外は同様に

操作を行なった。この積層板を24×24cmの正方形の積層板としてカールの状況を調べたがカールは見られなかった。しかし、寸法収縮はTD方向およびMD方向共に0.35%であった。

比較例 2

実施例 1 において、バーの銅箔面が接するコーナーの曲率半径が5.0mmであった以外は同様にして操作を行なった。この積層板を24×24cmの正方形の積層板としてカールの状況を調べた。ポリイミド層を内側とするカールの曲率半径はTD方向およびMD方向共に約10cmであった。また、寸法収縮はTD方向およびMD方向共に0.40%であった。

実施例 2

攪拌器、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器で、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン234g(0.80モル)および4, 4'-ジアミノフェニルエーテル240g(1.2モル)をN, N-ジメチルアセトアミド4500mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下に於いて3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物644g(2.0モル)を添加し、10℃で24時間攪拌してポリアミド酸溶液を得た。得られた溶液中のポリアミド酸の対数粘度は1.5dL/gであった。このポリアミド酸溶液をN, N-ジメチルアセトアミドで15%迄希釈し粘度を25,000cpsに調節し、ドクターブ

レードを用いて圧延銅箔（厚さ $35\mu\text{m}$ ）に均一コーティングした。このコーティング銅箔を 130°C で60分間加熱乾燥した後、 260°C の窒素雰囲気（酸素濃度4%）の中で60分間加熱してポリイミドをコートした銅箔を得た。膜厚は $25\mu\text{m}$ であった。このようにして得られたA-FMCLを $24\times 24\text{cm}$ の正方形の基板とした場合、TD方向およびMD方向にも、ポリイミド層を内側とする曲率半径 2.0cm のカールが発生していた。このポリイミドフィルムの寸法収縮は0.48%であった。

上記の長尺状のA-FMCLの幅を 24cm にスリッターでスリットし、巻取りロールに巻取った。その後、ガラス製の第1のバー（第2図参照、積層板のTD方向に対して 45° 、すなわち $\alpha_2 = 45^\circ$ の角度（ライン角度）を持って固定されており、断面は幅が 15mm で長さが 100mm の長方形をしている）に移動し、そのコーナー（コーナー部の曲率半径は 0.4mm ）に銅箔面が接しながら、折返し角度 70° で折返した。第1のバーから取出した積層板を、ガラス製の第2のバー（第2図参照、第1のバーに対して 90° 、すなわち、 $\beta_2 = 90^\circ$ の角度をもって設置された、第1のバーと同形のバー）のコーナー（曲率半径は 0.4mm ）に移動し、そのバーに銅箔面が接しながら、折返し角度 70° で折返した。第1バー、第2バーのコーナー部を、積層板が移動する時の積層板にかかる張力は 18kg であった。さらに、第2

のバーから取出した積層板をガラス製の第3のバー（第2図参照、第2のバーと平行即ち、 $\alpha_3 = 45$ 度に設置され、断面は幅が20mmで長さが100mmの長方形をしているが、基板と接する部分は曲率半径が5mmの半円形をしている。）に移動し、そのバーにポリイミド面が接しながら、折返し角度110度で折返した。第3のバーから取出した積層板をガラス製の第4のバー（第2図参照、第3のバーに対して90度、すなわち、 $\beta_3 = 90$ の角度を持って設置された。第3のバーと同形のバー）に移動し、そのバーにポリイミド面が接しながら、折返し角度110度で折返した。第3および第4のバーのコーナー部を、積層板が移動する時の積層板にかかる張力は12kgであった。これらの操作は、室温下で行ない、積層板の移動速度は1m/分であった。以上の操作を3回繰返して行なった。以上の操作で得られた積層板を24×24cm正方形の基板として、カールの状況を調べたが、カールは見られなかった。また、寸法収縮はTD方向およびMD方向共に0.07%であった。

比較例 3

実施例2において、ガラス製の第1のバーが、積層板のTD方向に対してライン角度20度の角度を持って固定され、第2のバーが第1のバーに対して40度の角度を持って設置され、更に、第3のバーが第2のバーと

平行に設置され、第4のバーが第3のバーに対して40度の角度を持って設置されている以外は、実施例2と同様にして操作を行なった。この積層板を24×24cmの正方形の積層板としてカールの状況を調べた結果、MD方向にはカールは見られなかったが、TD方向には、曲率半径が20cm程度の弱いカールが見られた。また、寸法収縮はMD方向には0.06%であったが、TD方向には1.6%であった。

実施例3

攪拌器、還流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル421g(2.1モル)をN-メチルピロリドン4000mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下に於いてピロメリット酸二無水物458g(2.1モル)を加え、室温で24時間反応させた。こうして得られたポリイミド酸溶液の対数粘度は1.8dl/gであった。このポリイミド酸溶液をN-メチルピロリドンで16%迄希釈し、回転粘度を110,000cpsに調節した。

この溶液をハイダクタイル電解銅箔(三井金属鉱業(株)、HTE銅箔厚さ18μm)に均一に流延塗布し、130℃で5分さらに180℃で5分、加熱乾燥した後、300℃の窒素雰囲気(酸素濃度2%)の中で5分間加熱して、ポリイミドをコートした銅箔を得た。膜厚は25μmであった。このようにして得られたA-FMCLを

24×24cmの正方形の積層板とした場合、TD方向およびMD方向共にポリイミド層を内側とする曲率半径1.5cmのカールが発生していた。寸法収縮は、0.55%であった。

上記の長尺状のA-FMCLの幅を24cmにスリッターでスリットした後、実施例1と同様にしてカール矯正および寸法安定性改良を行なった。この積層板を24cm×24cmの正方形の積層板としてカールの状況を調べたが、カールは見られなかった。また、寸法収縮はTD方向およびMD方向共に0.10%であった。

実施例 4

実施例2において、第1、第2のガラス製のバーの代りに強靱化されたジルコニアセラミックス製のバー（断面は幅が0.6mmで長さが30mmの長方形をしており、長方形の銅箔面が接する一端は曲率半径が0.3mmの半円形である。）を用い、第3、第4のガラス製のバーの代りに強靱化されたジルコニアセラミックス製のバー（断面は幅が1.0mmで長さが30mmの長方形をしており、長方形のポリイミド面が接する一端は曲率半径が0.5mmの半円形である。）を用い、第3、第4のバーのコーナーにポリイミド面が接しながら積層板が折返される折返し角度を150度にし、操作の繰返しを2回にした以外は、実施例2と同様の操作を行なった。この操作で得られた積層板を24×24cmの正方形の

積層板として、カールの状況を調べたが、カールは見られなかった。また、寸法収縮はTD方向およびMD方向共に0.05%であった。

請 求 の 範 囲

1. 長尺状の金属箔上に接着剤を介さず直接形成した芳香族ポリイミド薄膜を有する長尺状フレキシブル金属箔積層板を、その幅方向に対して30～60度の角度で設けられた第1のバーの曲面上に、金属箔を内側にして緊張状態で長手方向に滑らせる第1工程、第1のバーに対して60～120度の角度で設けられた第2のバーの曲面上に、金属箔を内側にして前記積層板を緊張状態で長手方向に滑らせる第2工程、前記積層板の幅方向に対して30～60度の角度で設けられた第3のバーまたは第1の回転ロールの曲面上に、イミド薄膜を内側にして前記積層板を緊張状態で長手方向に滑らせる第3工程、および第3のバーまたは第1の回転ロールに対して60～120度の角度で設けられた第4のバーまたは第2の回転ロールの曲面上に、前記イミド薄膜を内側にして前記積層板を緊張状態で長手方向に滑らせる第4工程を、任意の順序で、かつ各工程を1回以上実施することを特徴とするフレキシブル金属箔積層板のカール矯正および寸法安定性改良法。
2. 前記第1工程および第2工程において、第1および第2のバーの曲面の曲率半径は0.5mmより小さく、緊張状態は積層板にかかる張力で表わされ、その張力は200g/cmより大きく、かつ第1および第2

のバーの曲面上を滑る際の積層板温度は200℃以下であり、また、前記第3工程および第4工程において第3および第4のバー、または第1および第2の回転ロールの曲面の曲率半径は0.01~25mmであり、積層板にかかる張力は2000g/cm以下であり、かつ第3および第4のバー、または、第1および第2の回転ロールの曲面上を滑る際の積層板の温度は200℃以下である請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 工程の順序が、第1工程、第2工程、第3工程、第4工程の順であり、各工程を1回以上実施する請求の範囲第1項に記載の方法。
4. 工程の順序が第1工程、第3工程、第2工程、第4工程の順であり、各工程を1回以上実施する請求の範囲第1項に記載の方法。
5. 工程の順序が、第1工程、第2工程、第3工程、第4工程の順であり、各工程を1回以上実施する請求の範囲第2項に記載の方法。
6. 工程の順序が、第1工程、第3工程、第2工程、第4工程の順であり、各工程を1回以上実施する請求の範囲第2項に記載の方法。
7. 最終工程を終了した後、前記積層板を100℃以上の温度で30分以上養生する請求の範囲第1項に記載の方法。
8. 最終工程を終了したのち、前記積層板を100℃以

上の温度で30分以上養生する請求の範囲第2項に記載の方法。

FIG. 1

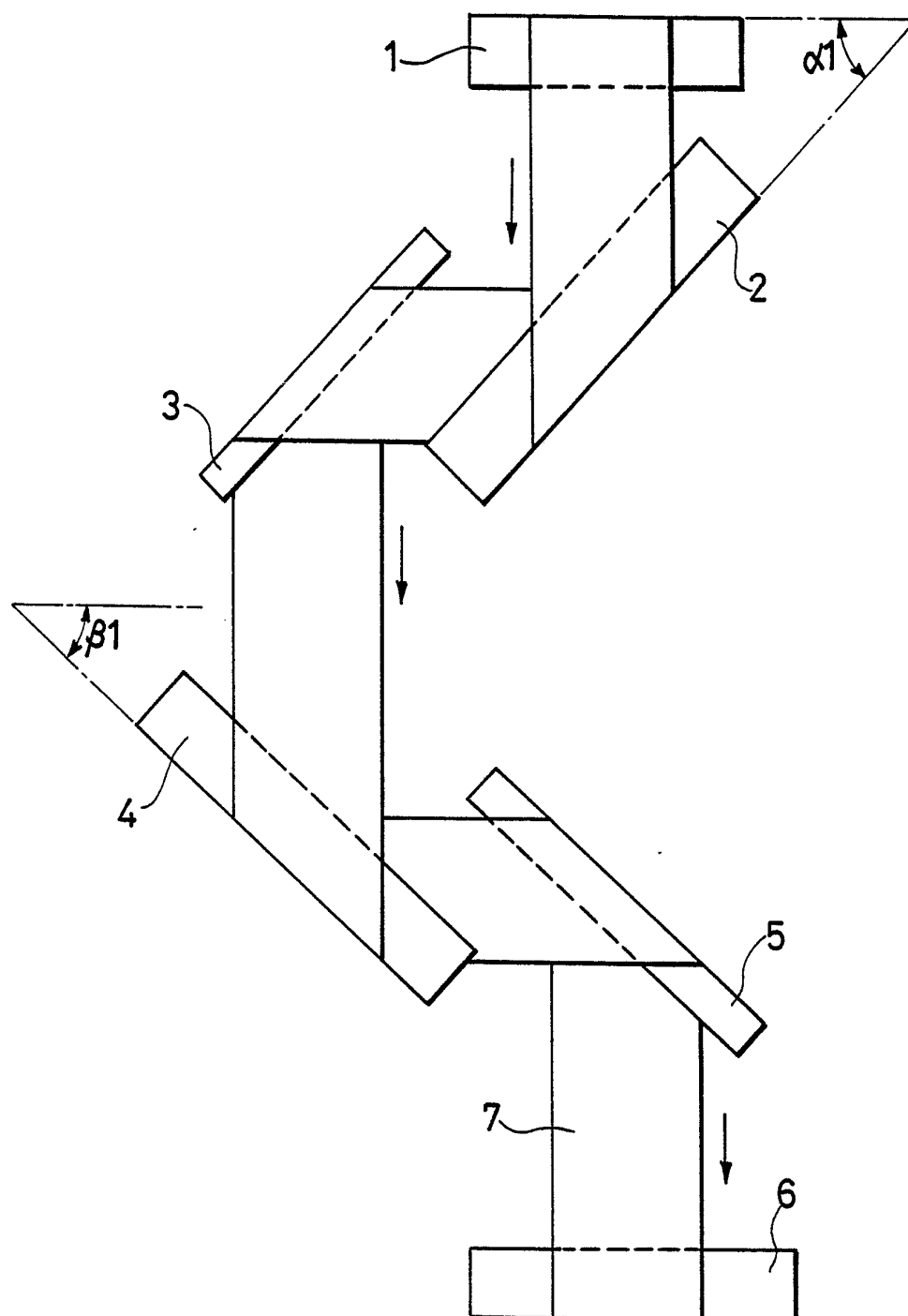


FIG.2

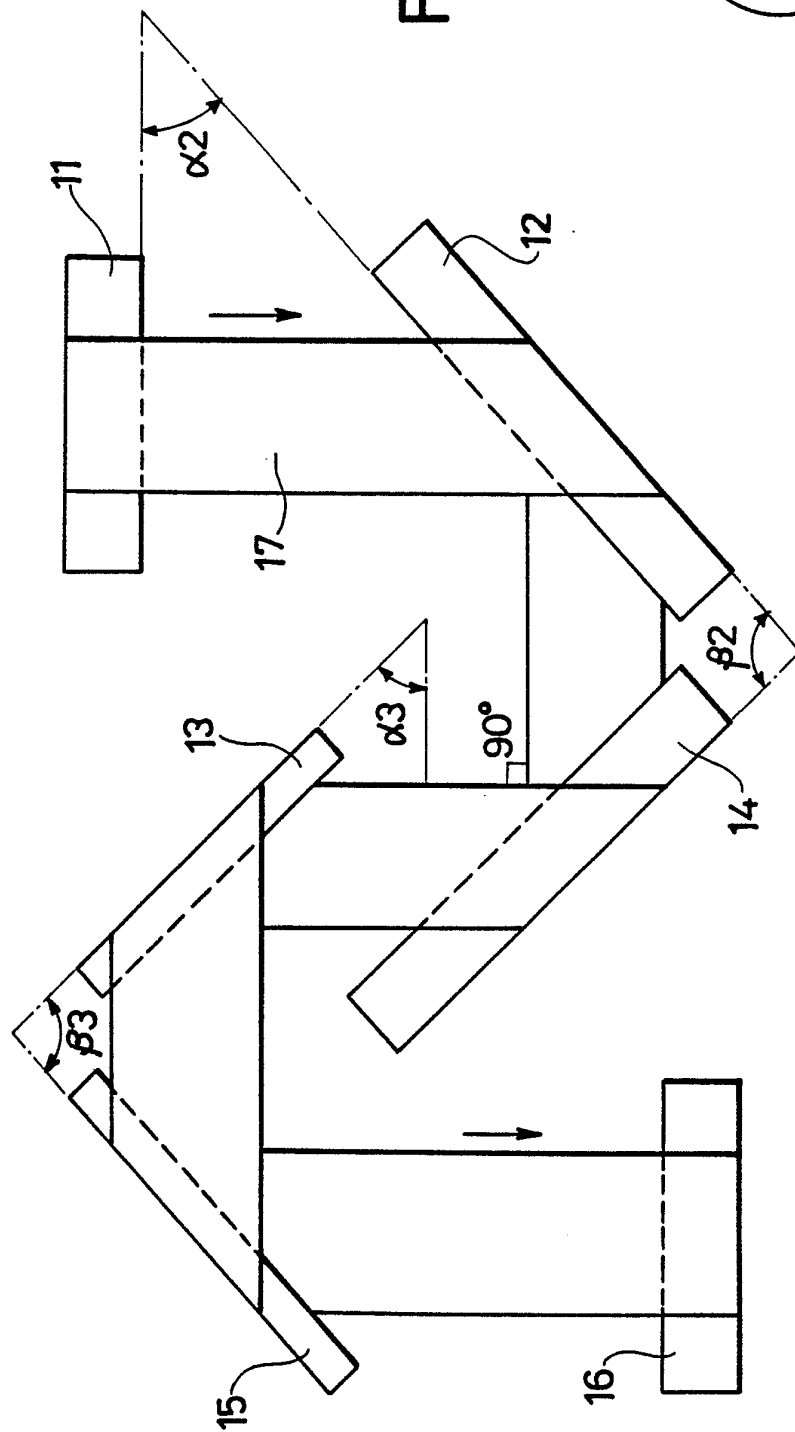


FIG.3

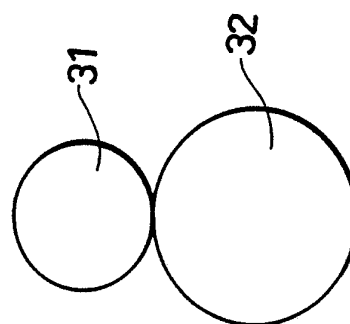


FIG.4

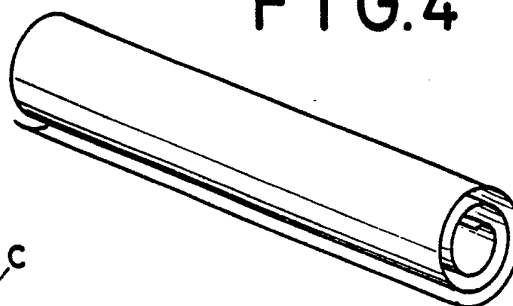


FIG.5

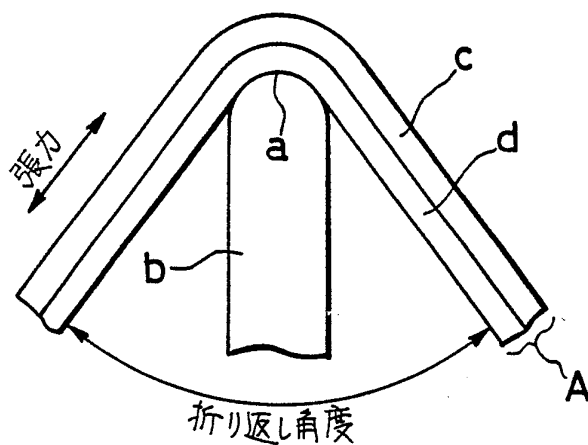


FIG.6

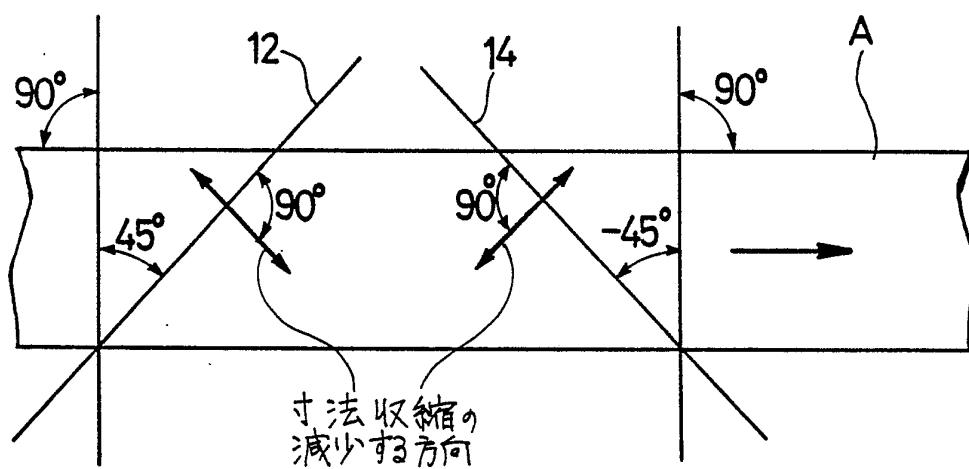


FIG.7

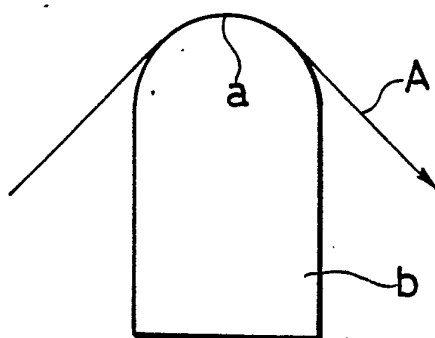
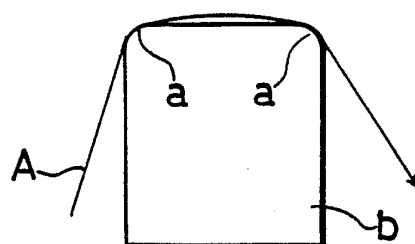


FIG.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00184

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴	B32B15/08, B32B35/00	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	B32B15/08, B32B35/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 54-31480 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.) 8 March 1979 (08. 03. 79) (Family: none)	1-8
A	JP, A, 54-108272 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.) 24 August 1980 (24. 08. 80) (Family: none)	1-8
A	JP, A, 55-72095 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.) 30 May 1980 (30. 05. 80) (Family: none)	1-8
A	JP, A, 54-66966 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.) 29 May 1979 (29. 05. 79) (Family: none)	1-8
[*] Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
June 26, 1987 (26. 06. 87)	July 6, 1987 (06. 07. 87)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 87/ 00184

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl.		
B 3 2 B 1 5 / 0 8, B 3 2 B 3 5 / 0 0		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	B 3 2 B 1 5 / 0 8, B 3 2 B 3 5 / 0 0	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 54-31480 (鐘淵化学工業株式会社) 8. 3月. 1979 (08. 03. 79) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, A, 54-108272 (鐘淵化学工業株式会社) 24. 8月. 1980 (24. 08. 80) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, A, 55-72095 (鐘淵化学工業株式会社) 30. 5月. 1980 (30. 05. 80) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, A, 54-66966 (鐘淵化学工業株式会社) 29. 5月. 1979 (29. 05. 79) (ファミリーなし)	1-8
※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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
26. 06. 87	06.07.87	
国際調査機関	権限のある職員	4 F 6 1 2 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 紀 俊 彦	