

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年8月30日 (30.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/097249 A1(51) 国際特許分類:
B32B 5/18 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセル化学工業株式会社
社内 Hyogo (JP). 大和 洋 (YAMATO, Yo) [JP/JP]; 〒
6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 ダイセ
ル化学工業株式会社社内 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/052818

(22) 国際出願日: 2007年2月16日 (16.02.2007)

(74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihiisa); 〒5300044 大阪
府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル
2 0 2 Osaka (JP).

(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2006-042862	2006年2月20日 (20.02.2006)	JP
特願2006-042863	2006年2月20日 (20.02.2006)	JP
特願2006-234779	2006年8月31日 (31.08.2006)	JP
特願2006-238942	2006年9月4日 (04.09.2006)	JP
特願2006-238943	2006年9月4日 (04.09.2006)	JP
特願2006-246165	2006年9月11日 (11.09.2006)	JP
特願2006-275246	2006年10月6日 (06.10.2006)	JP
特願2006-275247	2006年10月6日 (06.10.2006)	JP
特願2006-285562		
	2006年10月19日 (19.10.2006)	JP
特願2006-291560		
	2006年10月26日 (26.10.2006)	JP
特願2007-009539	2007年1月18日 (18.01.2007)	JP

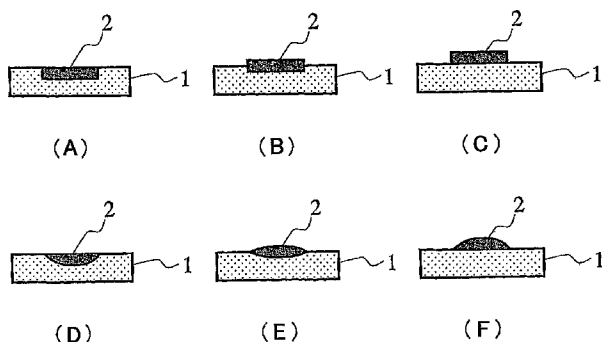
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, 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, 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).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセ
ル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUS-
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市堺区鉄砲
町 1 番地 Osaka (JP).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 潔
(SHIMIZU, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路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: POROUS FILM AND LAYERED PRODUCT INCLUDING POROUS FILM

(54) 発明の名称: 多孔性フィルム及び多孔性フィルムを用いた積層体

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a
porous-film layered product which has excellent porous-
ness, has flexibility, and is excellent in handleability
and formability; and a process for producing the layered
product. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS]
The porous-film layered product comprises a base
and, superposed on at least one side thereof, a porous
layer having many fine interconnecting pores having
an average pore diameter of 0.01-10 μm , and is
characterized by suffering no interfacial separation
between the base and the porous layer when examined
in a tape peeling test by the following method. Tape
peeling test A 24 mm-wide masking tape [Film
Masking Tape No. 603(#25)] manufactured by Teraoka
Seisakusho Co., Ltd. is applied to the surface of theporous layer of the porous-film layered product and press-bonded thereto with a roller having a diameter of 30 mm and a load of
200 gf. Thereafter, this sample is subjected to a T-peel test with a tensile tester at a peeling rate of 50 mm/min.

[続葉有]

WO 2007/097249 A1



(57) 要約:

【課題】 空孔特性に優れ、柔軟性を有し、しかも取扱性及び成形加工性に優れた多孔膜積層体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の多孔膜積層体は、基材の少なくとも片面に、連通性を有する多数の微小孔を有し、該微小孔の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質層が積層されている多孔膜積層体であって、下記方法に基づくテープ剥離試験により基材と多孔質層とが界面剥離を起こさないことを特徴としている。

テープ剥離試験

多孔膜積層体の多孔質層表面に24mm幅の寺岡製作所社製マスキングテープ[フィルムマスキングテープ No.603(#25)]を貼り、直径30mm、200gf荷重のローラーで圧着した後、引張試験機を用いて剥離速度50mm／分でT型剥離を行う。

明 細 書

多孔性フィルム及び多孔性フィルムを用いた積層体

技術分野

[0001] 本発明は、基材の少なくとも片面に、連続微小孔が多数形成された多孔質層が積層されている多孔膜積層体とその製造方法、及びこれを用いた複合材料とその製造方法に関する。この多孔膜積層体は、多孔質層が有する空孔特性をそのまま利用したり、または空孔を機能性材料で充填することにより、回路用基板、放熱材（ヒートシンク、放熱板）、電磁波シールドや電磁波吸収体などの電磁波制御材、電池用セパレーター、コンデンサー（紙コンデンサー、プラスチックフィルムコンデンサー、セラミックコンデンサー、マイカコンデンサー、電解コンデンサーなど）、低誘電率材料、セパレーター、クッション材、インク受像シート、試験紙、絶縁材、断熱材、細胞培養基材、触媒基材（触媒担体）等、広範囲な基板材料として利用可能である。

本発明は、また、電気、電子、通信等の分野で用いられる配線基板とその製造方法、特に、配線密着性と配線描写性に優れた配線基板とその製造方法、並びに同分野で用いられる印刷配線基板等の印刷物を得るのに有用な印刷パターンの製造方法、及び該製造方法により得られる印刷物に関する。

背景技術

[0002] 基材と多孔質層とで構成される積層体として、例えば、特開2000-143848号公報及び特開2000-158798号公報には、樹脂とこの樹脂に対する良溶媒及び貧溶媒とを含む塗膜を乾式層転換して多孔質層を形成することにより製造されたインク受像シートが開示されている。このような乾式層転換法は、前記塗膜に含まれる溶媒を揮発させてマイクロ相分離を生じさせる方法であるため、多孔質層を構成する樹脂（高分子化合物）が低沸点の良溶媒に溶解可能なものに限定され、分子量が大きく、本質的に難溶性の高分子化合物を使用できないという問題があった。

[0003] また、高分子化合物を溶解でき、しかも塗膜形成後に溶媒を速やかに揮発させるためには、低粘度の塗布液が好ましく用いられるが、結果的に十分な厚みの塗膜が得られにくい点、塗膜の構成成分のうち、溶媒揮発時に除去されない成分は多孔質層

に残存するため、不揮発性の添加剤を利用しにくい点、製造工程中の加熱条件や製造環境条件により得られる多孔質層の構造が大きく依存するため安定な製造が困難であり、孔径、開孔率、空孔率、厚み等の膜質がばらつく傾向がある点などの不具合があった。

[0004] 一方、上記以外の製法による基材と多孔質層とで構成される積層体として、国際公開第WO98/25997号パンフレットには、基材上に流延して得られた塗膜を、高湿度下、二段階で乾燥する湿式相転換法により積層体を製造する方法が開示されている。この方法によれば、製造環境条件を安定化させることはできるが、基本的に加熱乾燥という手法を用いているために、膜質のばらつきなどの乾式相転換法における上記問題を解決することはできなかった。

[0005] ところで、近年、半導体等の電気電子部品の高集積化、小型化が進み、これに伴って、プリント配線基板においても高密度高機能実装を実現するため、導体配線のファインパターン化、ファインピッチ化が進められている。

[0006] プリント配線基板の代表的な製法であるサブトラクティブ法では、通常、絶縁体上に銅箔を積層し、該銅箔上にレジストを塗布してレジスト膜を形成し、このレジスト膜に対してマスクを介してパターン露光し、現像した後、エッチングを施し、次いでレジスト膜を除去することにより配線基板を得る(特許文献1、2参照)。この場合、通常、絶縁体と銅箔との間の密着強度を高めるため、銅箔の絶縁体と接する側の面に粗面処理を施している。しかしながら、導体配線のファインピッチ化を進めた場合には、銅箔に粗面処理が施されていると、エッチング時に銅箔の凹凸が原因で配線が切断或いは剥離するという問題が生じる。一方、粗面処理が施されていない銅箔を用いると、エッチングはきれいにできるものの、絶縁体と銅箔との密着強度が低くなり、配線全体が剥離しやすくなる。

[0007] また、銅箔の厚みが大きいと、エッチングの際に銅箔の厚み方向の中央部において、厚み方向に直交する方向にえぐれて配線の断面が四角形とはならず、ファインピッチ化を進めると、配線が切断したり剥離するという問題が生じる。したがって、ファインピッチ化を進めるためには銅箔の厚みを薄くする必要があるが、銅箔の厚みを薄くすると、銅箔の製造や取り扱いが困難になる。よって、現行のサブトラクティブ法では

配線のファインピッチ化には限界があると言われている。

- [0008] 配線基板の製造には、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、PI(ポリイミド)フィルム等の樹脂フィルム上へペーストを印刷して配線を作製する方法が従来行われていたが、微細配線を描写する場合には、印刷にじみなどにより配線間がつながるなどの問題があった。
- [0009] 特開平5-85815号公報には、アルミナ粉末、石英ガラス粉末、ホウケイ酸カルシウム系ガラス粉末を混練し、グリーンシートを作製し、この上に導体ペーストを印刷した後、焼成してガラスセラミック基板を製造する方法が開示されている。しかし、粉末混合物のグリーンシートは微細配線の印刷性に優れるものの、1000℃近い温度での焼成工程が必要で割高であり、また、できあがった製品には可撓性がなく脆いという欠点があった。
- [0010] 特開2006-135090号公報には、基板の表面にレーザー照射により溝パターンを形成した後、溝パターン中に導電材料を含むインクを入れて微細配線を作製する方法が開示されている。しかし、この方法はレーザー照射工程が必要で生産性が低くコスト高になること、溝パターンにインクを入れる高度な技術が必要で、量産性に乏しい等の欠点を有している。
- [0011] 特開2001-298253号公報には、銅箔上に微細な印刷を行うために、特定の粒子径の粒子群を有するアミン系化合物の多孔質材を成膜して印刷用下地膜を形成する技術が開示されている。しかし、この技術では、粒子状のものをコートするため、皮膜強度が弱く、配線材料として使用に耐えない。
- [0012] 特許文献1:特開2000-143848号公報
特許文献2:特開2000-158798号公報
特許文献3:国際公開第WO98/25997号パンフレット
特許文献4:特開2003-243799号公報
特許文献5:特開2004-63575号公報
特許文献6:特開平5-85815号公報
特許文献7:特開2006-135090号公報
特許文献8:特開2001-298253号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の目的は、空孔特性に優れ、柔軟性を有し、しかも取扱性及び成形加工性に優れた多孔膜積層体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記特性を有する多孔膜積層体を用いた複合材料及びその製造方法を提供することにある。

[0014] また、本発明の目的は、配線密着性とともに配線描写性に優れた配線基板を提供することにある。

本発明の他の目的は、配線密着性とともに配線描写性に優れた配線基板を、簡便に且つ効率よく製造できる方法を提供することにある。

[0015] さらに、本発明の目的は、細線描写性に優れた印刷物を提供することにある。

本発明の他の目的は、簡便に且つ生産性よく安価に製造できるとともに、強度が高く壊れにくい細線描写性に優れた印刷物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記特性に加え、印刷描写再現性に優れた印刷物を提供することにある。

本発明の目的は、また、細線描写性に優れるとともに、被印刷部の強度及び印刷の密着強度が高く壊れにくい印刷パターンを簡便に且つ生産性よく製造できる印刷パターンの製造方法、及び該製造方法により得られる印刷物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、以下の知見を得て、本発明を完成した。すなわち、

(1) 基材表面上に多孔質層を製膜と同時に積層することにより、優れた空孔特性を有し、柔軟性を備え、しかも十分な強度を有するため、取扱性及び成形加工性に優れた多孔膜積層体が得られる；

(2) 特に、貫通穴を多数有する基材表面上に多孔質層を製膜と同時に積層することにより、優れた空孔特性を有し、柔軟性を備え、しかも十分な強度を有するため、取扱性及び成形加工性に優れた多孔膜積層体が得られ、また、金属箔基材表面上に多孔質層を製膜と同時に積層することにより、優れた空孔特性を有し、柔軟性を備え

、しかも十分な強度を有するため、取扱性及び成形加工性に優れた多孔膜積層体
が得られる；

(3) 樹脂の極性溶媒溶液を基板上にフィルム状に流延し、所定の条件下に保持した
のち、凝固液に浸漬すると、平均孔径の極めて小さい孔が均一に形成された多孔質
フィルム層が得られること、この多孔質フィルム層表面に印刷法により導体配線を形
成すると、配線幅及びピッチ幅を極めて小さくできるとともに、密着性に優れた導体配
線が簡便に得られること、また、この多孔質フィルム層表面に印刷を施すと、細線描
写性、印刷描写再現性に優れしかも強度が高く壊れにくい印刷物が簡便に得られる
；

(4) 多孔質フィルム層に印刷を施した後、印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤又は
溶剤及び熱により溶解させた状態を経て、該溶剤を除去すると、緻密化された層が
形成され、細線描写性に優れるとともに、被印刷部の強度及び印刷の密着強度が高
い印刷パターンを簡便に且つ生産性よく製造できる。

[0017] すなわち、本発明は、基材の少なくとも片面に、連通性を有する多数の微小孔を有
し、該微小孔の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質層が積層されている多孔膜
積層体であって、下記方法に基づくテープ剥離試験により基材と多孔質層とが界面
剥離を起こさない多孔膜積層体を提供する。

テープ剥離試験

多孔膜積層体の多孔質層表面に24mm幅の寺岡製作所社製マスキングテープ[
フィルムマスキングテープNo.603(#25)]を貼り、直径30mm、200gf荷重のローラー
で圧着した後、引張試験機を用いて剥離速度50mm/分でT型剥離を行う。

[0018] 前記基材は、貫通穴を多数有する基材又は金属箔基材であってもよい。前記貫通
穴を多数有する基材を構成する材料には、織布、メッシュクロス、パンチングフィルム
、金網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、及びエッチングメタル等が含まれる。
前記金属箔基材を構成する材料には、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケル箔、金箔、銀
箔、錫箔、亜鉛箔、及びステンレス箔等が含まれる。

[0019] 本発明の多孔膜積層体は、高分子溶液を基材上へフィルム状に流延した後、凝固
液に導き、次いで乾燥に付すことにより基材の少なくとも片面に形成されているもの

であってもよい。前記高分子溶液は、例えば、高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー5～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液である。

[0020] 本発明の多孔膜積層体において、多孔質層を構成する高分子成分は、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂からなる群より選択された少なくとも一種であってもよく、基材を構成する材料は、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、フッ素系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリアリレート系樹脂からなる群より選択された少なくとも一種であってもよい。

[0021] 本発明の多孔膜積層体は、例えば、多孔質層を構成する高分子成分が、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、基材を構成する材料が、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂から選択される少なくとも一種であってもよい。

[0022] 本発明の多孔膜積層体は、また、多孔質層を構成する高分子成分が、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、貫通穴を多数有する基材を構成する材料が、織布、メッシュクロス、パンチングフィルム、金網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、及びエッチングメタルから選択される少なくとも一種であっても

よい。

- [0023] 本発明の多孔膜積層体は、さらに、多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、金属箔基材を構成する材料が、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケル箔、金箔、銀箔、錫箔、亜鉛箔、ステンレス箔から選択される少なくとも一種であってもよい。
- [0024] 本発明の多孔膜成形体は、多孔質層の厚みが例えば0.1～100 μm 程度であり、多孔質層の空孔率が例えば30～80%程度であり、基材の厚みが例えば1～300 μm 程度である。
- [0025] 本発明においては、例えば、貫通穴を多数有する基材で構成される多孔膜成形体は、フィルター、電池用セパレーター、コンデンサー用セパレーター、燃料電池用電解質膜又は触媒担体等として好ましく用いられ、金属箔基材で構成される多孔膜成形体は、電磁波制御材、回路基板、又は放熱板として好ましく用いられる。
- [0026] 本発明は、また、高分子溶液を基材上へフィルム状に流延した後、凝固液に導き、次いで乾燥に付して基材の少なくとも片面に多孔質層を積層することにより上記本発明の多孔膜積層体を得る多孔膜積層体の製造方法を提供する。前記高分子溶液は、高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー5～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液であってもよい。
- [0027] さらに、本発明は、上記本発明の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、金属メッキ層及び／又は磁性メッキ層が積層されている複合材料を提供する。本発明の複合材料は、例えば回路基板、放熱材又は電磁波制御材に用いることができる。
- [0028] 本発明は、また、上記本発明の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、金属メッキ層を積層することにより複合材料を得る複合材料の製造方法であって、前記多孔膜積層体の多孔質層表面に、光により反応基を生成する化合物からなる感光性組成物を塗布して感光層を設ける工程、前記感光層にマスクを介して露光し、露光部に反応基を生成させる工程、及び露光部に生成された反応基を金属と結合させて導体パターンを形成する工程からなる複合材料の製造方法を提供する。

。

- [0029] また、本発明は、上記本発明の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、金属メッキ層を積層することにより複合材料を得る複合材料の製造方法であって、前記多孔膜積層体の多孔質層表面に、光により反応基を消失する化合物からなる感光性組成物を塗布して感光層を設ける工程、前記感光層にマスクを介して露光し、露光部に反応基を消失させる工程、及び未露光部に残る反応基を金属と結合させて導体パターンを形成する工程からなる複合材料の製造方法を提供する。
- [0030] 本発明の複合材料の製造方法は、例えば回路基板、放熱材又は電磁波制御材に用いられる複合材料を得る方法であってもよい。
- [0031] さらに、本発明は、上記本発明の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、印刷技術により導電体が形成されている複合材料を提供する。前記複合材料としては、例えば回路基板、放熱板、電磁波制御材、電池用部材、及びコンデンサー用部材等が挙げられる。前記印刷技術としては、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディスペンサ印刷、凸版印刷（フレキソ印刷）、昇華型印刷、オフセット印刷、レーザープリンタ印刷（トナー印刷）、凹版印刷（グラビア印刷）、コンタクト印刷、及びマイクロコンタクト印刷等が挙げられる。前記導電体としては、例えば、銀、金、銅、ニッケル、ITO、カーボン、カーボンナノチューブ等が挙げられる。
- [0032] 本発明の複合材料は、また、多孔質表面に、導電体粒子を含むインクを用いた印刷技術によって導電体が形成されている複合材料であって、多孔質層表層の平均開孔径を $R1$ 、導電体粒子の平均粒子径を $R2$ とした場合、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たしていることが好ましい。前記導電体は、例えばメッキまたは絶縁材で被覆した構成のものであってもよく、より好ましくは、導電体が銀であり、銀の表面にメッキまたは絶縁材で被覆した構成が挙げられる。前記メッキとしては、例えば、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキ等が挙げられる。
- [0033] 本発明の複合材料には、例えば、多孔質層の空孔がそのまま残されているもの、多孔質層の空孔に樹脂が充填されているもの、溶剤処理により多孔質層の空孔構造が失われているもの等が含まれる。前記多孔質層の空孔に充填される樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、オキシタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリイミド

樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が挙げられる。前記複合材料は、さらに、多孔質層上にカバーレイが積層されていてもよい。

[0034] また、本発明は、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、セロハン粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「セロテープ(登録商標)No. 405」、幅24mm]による剥離試験(180°剥離、剥離速度50mm/分)で配線の欠落が生じない配線基板を提供する。

[0035] 本発明は、また、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープNo. 208」、幅24mm]による剥離試験(180°剥離、剥離速度50mm/分)で配線の欠落が生じない配線基板を提供する。

[0036] 前記各配線基板において、多孔質フィルム層の平均孔径は、例えば0.01~10 μm である。

[0037] 本発明は、また、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、多孔質フィルム層の平均孔径が0.01~10 μm であり、導体配線が印刷法により形成されている配線基板を提供する。

[0038] 前記各配線基板において、多孔質フィルム層の空孔率は、例えば30~80%である。多孔質フィルム層の厚みは、例えば0.1~100 μm である。多孔質フィルム層は、樹脂からなる層であるのが好ましい。多孔質フィルム層には、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、及びポリイミド系樹脂から選択された少なくとも1種の樹脂を主体とした素材からなる層が含まれる。また、多孔質フィルム層には、相転換法により形成された多孔質樹脂フィルム層が含まれる。

[0039] 多孔質フィルム層は、該多孔質フィルム層を構成する素材と水溶性ポリマーとを極性溶媒に溶解した溶液を基板上へフィルム状に流延し、相対湿度70~100%の雰囲気下に0.2~15分保持し、前記素材の非溶剤からなる凝固液に浸漬した後、乾燥、脱溶剤して作製された多孔質フィルムからなる層であるのが好ましい。

[0040] 多孔質フィルム層は、実質的に孔を有しない緻密層の片面又は両面に形成されていてもよい。導体配線は印刷法により形成されていてもよい。

- [0041] 本発明は、さらに、前記の配線基板の製造方法であって、連通性を有する微小孔が多数存在し、平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を形成することを特徴とする配線基板の製造方法を提供する。
- [0042] この製造方法において、多孔質フィルム層が相転換法により形成された樹脂層であってもよい。また、実質的に孔を有しない緻密層の片面又は両面に形成された平均孔径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム層の表面に導体配線を形成してもよい。導体配線は、多孔質フィルム層の表面に印刷法により形成できる。例えば、導体配線は、(1)多孔質フィルム層の表面に、導電インクをインクジェット方式で適用することにより形成してもよく、(2)配線パターン状に凹凸を形成した版に導電インクを塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写することにより形成してもよく、(3)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをシリンジから押出し、描写することにより形成してもよく、(4)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをスクリーン印刷により描写することにより形成してもよい。こうして形成された導体配線上には、さらにメッキを施してもよい。
- [0043] 導体配線は、また、(5)多孔質フィルム層の表面に、配線パターン状にメッキ触媒をインクジェット方式で印刷した後、メッキを施すことにより形成してもよく、(6)配線パターン状に凹凸を形成した版にメッキ触媒を塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写した後、メッキを施すことにより形成してもよく、(7)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をシリンジから押出して配線パターン状に描写した後、メッキを施すことにより形成してもよく、(8)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をスクリーン印刷により配線パターン状に描写した後、メッキを施すことにより形成してもよい。
- [0044] さらに、本発明は、多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ で長さ $500 \mu\text{m}$ 以上の直線部を有する印刷が施された印刷物であって、下記式(1)で表されるライン幅の変動値Fが30%以下であることを特徴とする印刷物(以下、「本発明の印刷物1」と称することがある)を提供する。

$$F = (L_{\text{Max}} - L_{\text{Min}}) / L_{\text{Ave}} \times 100 \quad (1)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ $500 \mu\text{m}$ の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ $500 \mu\text{m}$ の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ $500 \mu\text{m}$ の直線部における最

小ライン幅を示す)

- [0045] 本発明は、また、多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅10～1000 μm で長さ500 μm 以上の直線部を有する印刷が施された印刷物であって、下記式(2)で表されるライン幅の標準偏差 Σ が7以下であることを特徴とする印刷物(以下、「本発明の印刷物2」と称することがある)を提供する。

$$\Sigma = \sqrt{((L\text{Ave} - L\text{Max})^2 + (L\text{Ave} - L\text{Min})^2) / 2} \quad (2)$$

(式中、LAveは長さ500 μm の直線部における平均ライン幅、LMaxは該長さ500 μm の直線部における最大ライン幅、LMinは該長さ500 μm の直線部における最小ライン幅を示す)

- [0046] また、本発明は、多孔質フィルム層の表面に版を用いて印刷が施された印刷物であって、版の開孔幅 L_1 と印刷後の対応する印刷幅 L_2 の比(L_2/L_1)が0.8～1.2であることを特徴とする印刷物(以下、「本発明の印刷物3」と称することがある)を提供する。

- [0047] 上記各印刷物には、(i)多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に滴下した後300 μsec 以内に 60° 以下となるような液体を主溶剤として含む印刷インク又はペーストを用いて印刷が施された印刷物、(ii)多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に1 μl の液滴を滴下した後300 μsec 以内に 60° 以下となり、且つ300 μsec 経過時の液滴半径が1600 μm 以下である液体を主溶剤として含む印刷インク又はペーストを用いて印刷が施された印刷物、(iii)粘度が0.05～1 Pa $\cdot$ sの印刷インク又はペーストを用いて印刷が施された印刷物が含まれる。これらの印刷物は、スクリーンメッシュ又はメタルマスクを通じてペーストを押し出すことにより印刷が施されたものであってもよい。

- [0048] 多孔質フィルム層の平均孔径は、例えば0.01～10 μm であり、多孔質フィルム層の空孔率は、例えば30～80%であり、多孔質フィルム層の厚みは、例えば0.1～100 μm である。

- [0049] 多孔質フィルム層は樹脂からなる層であってもよい。この場合、多孔質フィルム層を構成する樹脂は耐熱性樹脂であるのが好ましい。耐熱性樹脂として、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン

系樹脂からなる群より選択された樹脂を使用できる。

- [0050] 多孔質フィルム層は相転換法により形成された多孔質樹脂フィルム層であるのが好ましい。例えば、多孔質フィルム層は、該多孔質フィルム層を構成する素材と水溶性ポリマーとを極性溶媒に溶解した溶液を基板上へフィルム状に流延し、相対湿度70～100%の雰囲気下に0.2～15分保持し、前記素材の非溶剤からなる凝固液に浸漬した後、乾燥、脱溶剤して作製された多孔質フィルムからなる層であつてもよい。
- [0051] 印刷物には印刷配線基板が含まれる。
- [0052] さらに、本発明は、(1)多孔質フィルム層に印刷を施す工程、(2A)印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤と接触させる工程、及び(3A)溶剤を乾燥させる工程、を経ることにより緻密化された層を形成する工程を含む印刷パターンの製造方法(以下、「本発明の印刷パターンの製造方法1」と称することがある)を提供する。
- [0053] 本発明は、また、(1)多孔質フィルム層に印刷を施す工程、(2B)印刷を施した多孔質フィルム層を熱融解させる工程、及び(3B)冷却固化して緻密化された層を形成する工程からなることを特徴とする印刷パターンの製造方法(以下、「本発明の印刷パターンの製造方法2」と称することがある)を提供する。前記工程(3B)において冷却固化して得られる緻密化された層の引張り強度 F_2 と、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の引張り強度 F_1 との比 F_2/F_1 は1より大きい値であるのが好ましい。
- [0054] この製造方法においては、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘA_{1000} と、工程(3A)において溶剤を乾燥させた後の緻密化された層又は工程(3B)において冷却固化して得られる緻密化された層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘB_{1000} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ が1未満であるのが好ましい。
- [0055] また、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の水との接触角を測定したとき、多孔質フィルム層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘA_{1000} と100 μ sec経過時の接触角 ΘA_{100} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ が0.6未満であり、工程(3A)において溶剤を乾燥させた後の緻密化された層又は工程(3B)において冷却固化して得られる緻密化された層の水との接触角を測定したとき、緻密化された層の表面に水を

滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘB_{1000} と100 μ sec経過時の接触角 ΘB_{100} との比 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ が0.6より大きい値であるのが好ましい。

- [0056] 印刷方法としては、インクジェット方式、スクリーン印刷、オフセット印刷、昇華方式、感熱方式、グラビア印刷、レーザー印刷、ペースト印刷、ナノコンタクトプリントなどが挙げられる。
- [0057] 多孔質フィルム層の平均孔径は、例えば0.01～10 μ mであり、多孔質フィルム層の空孔率は、例えば30～80%であり、多孔質フィルム層の厚みは、例えば0.1～100 μ mである。
- [0058] 多孔質フィルム層は樹脂からなる層であってもよい。この場合、多孔質フィルム層を構成する樹脂は耐熱性樹脂であるのが好ましい。耐熱性樹脂として、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びポリエーテルスルホン系樹脂からなる群より選択された樹脂を使用できる。
- [0059] 多孔質フィルム層は相転換法により形成された多孔質樹脂フィルム層であるのが好ましい。例えば、多孔質フィルム層は、該多孔質フィルム層を構成する素材と水溶性ポリマーとを極性溶媒に溶解した溶液を基板上へフィルム状に流延し、相対湿度70～100%の雰囲気下に0.2～15分保持し、前記素材の非溶剤からなる凝固液に浸漬した後、乾燥、脱溶剤して作製された多孔質フィルムからなる層であってもよい。
- [0060] 本発明は、また、上記の印刷パターンの製造方法により印刷パターンが形成された印刷物を提供する。
- [0061] このような印刷物には印刷配線基板が含まれる。

発明の効果

- [0062] 本発明の多孔膜積層体は、多数の微小孔からなる多孔質層を有するため柔軟性に優れると共に、優れた空孔特性を有し、しかも該多孔質層は基材に裏打ちされているため、空隙率を有する場合であっても十分な強度を発揮でき、耐折性、取扱性に極めて優れている。本発明によれば、上記特性を有し、膜質が均一な多孔膜積層体を簡易な方法で安定して製造することができる。こうして得られる多孔膜積層体は、上記特性を有するため、低誘電率材料、フィルター、セパレーター、燃料電池用電解質膜、触媒基材(触媒担体)、クッション材、インク受像シート、試験紙、絶縁材、断

熱材等に利用できるほか、多孔質層の空孔を機能性材料で充填することにより、回路用基板、放熱材(ヒートシンク、放熱板)、電磁波シールドや電磁波吸収体などの電磁波制御材、電池用セパレーター、コンデンサー(紙コンデンサー、プラスチックフィルムコンデンサー、セラミックコンデンサー、マイカコンデンサー、電解コンデンサーなど)、細胞培養基材、触媒基材(触媒担体)等として広く利用することができる。

[0063] また、本発明の配線基板は、連通性を有する微小孔(連続微小孔)が多数、均一に存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、例えば幅50～200 μ mの導体配線に対して、セロハン粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「セロテープ(登録商標)No. 405」、幅24mm]による剥離試験(180°剥離、剥離速度50mm/分)を行った場合に、配線の欠落が生じないという特性を持っている。上記テープ剥離試験においては、セロハン粘着テープとして、前記「セロテープ(登録商標)No. 405」の代わりに、これと同等の粘着力(4.00N/10mm)を有するセロハン粘着テープを用いることもできる。

[0064] さらに、本発明の方法によれば、多孔質フィルム層に印刷を施すので、印刷インク又はペースト中の溶剤が速やかに孔に吸収され、インクの粘度が上昇して流動性が無くなるため、細線描写性に優れた印刷が可能であり、しかも印刷後には多孔質フィルム層を一旦溶剤又は溶剤及び熱により溶解させた上で該溶剤を除去するので、多孔質フィルム層が緻密化され、それにより被印刷部の強度及び印刷の密着強度が向上し、また水等の液体の吸収を防止できるので、精密な印刷が施された壊れにくい印刷パターンを簡便に且つ生産性よく製造することができる。また、多孔質フィルム層が緻密化されるので、ガスバリア性や耐擦過性も向上する。そのため、配線基板を初めとする印刷物の信頼性を高めることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0065] 本発明の多孔膜積層体は、基材の少なくとも片面に多孔質層が積層され、且つテープ剥離試験により基材と多孔質層とが界面剥離を起こさない構成を有している。前記テープ剥離試験は、多孔膜積層体の多孔質層表面に24mm幅の寺岡製作所社製マスキングテープ[フィルムマスキングテープNo.603(#25)]を貼り、直径30mm、200gf荷重のローラーで圧着した後、引張試験機を用いた剥離速度50mm/分でT

型剥離により行われる。すなわち、基材と多孔質層とが、上記テープ剥離試験で界面剥離が起こらない程度の層間密着強度で積層されていることを意味している。

[0066] 本発明の多孔膜積層体は、上記のように、基材と多孔質層とが特定の層間密着強度で直接積層された構成を有するため、柔軟性と優れた空孔特性を備える一方、適度な剛性を有するため取扱性が向上している。しかも、多孔質層を構成する高分子成分を広く選択することができるため、多様な分野の材料として適用可能であるという利点がある。基材と多孔質層との層間密着強度は、各層を構成する素材の種類や界面の物理的特性を適宜設定することにより調整することができる。

[0067] 基材を構成する材料としては、上記テープ剥離試験により多孔質層と界面剥離を生じない基材を形成可能であれば特に限定されず、多孔質層を構成する材料に応じて適宜選択できる。基材を構成する材料としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、フッ素系樹脂、オレフィン系樹脂(環状オレフィン系樹脂等を含む)、ポリアリレート系樹脂等のプラスチック等が挙げられる。これらの材料は単独で又は2種以上混合して使用してもよく、また、上記樹脂の共重合体(グラフト重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体等)を単独で又は組み合わせて用いることも可能である。さらに、上記樹脂の骨格(ポリマー鎖)を主鎖又は側鎖に含む重合物を用いることも可能である。このような重合物の具体例として、ポリシロキサンとポリイミドの骨格を主鎖に含むポリシロキサン含有ポリイミド等が挙げられる。

[0068] 本発明における基材としては、以下に例示される市販品のフィルム等を用いることもできる。ポリイミド系樹脂フィルムとしては、東レ・デュポン株式会社製の「カプトン」、株式会社カネカ製の「アピカル」、宇部興産株式会社の「ユーピレックス」等が市販されている。ポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルムとしては、帝人デュポンフィルム

株式会社製の「テイジンテトロンフィルム」、「メリネックス」、「マイラー」等が市販されている。ポリエチレンナフタレート系樹脂フィルムとしては、帝人デュポンフィルム株式会社製の「テオネックス」等が市販されている。

[0069] 液晶性ポリエステル系樹脂として、ポリプラスチック株式会社製の「ベクトラ」、東レ株式会社製の「シベラス」、住友化学工業株式会社製の「スミカスーパーLCP」等の市販の樹脂をフィルム化して用いる事が可能である。

[0070] オレフィン系樹脂フィルムとして最も汎用的に使用されるフィルムにはポリプロピレンのフィルムが挙げられ、市販のものを容易に入手する事ができる。その他にも環状構造を持つ環状オレフィン系樹脂製のフィルムを使用することもでき、例えば三井化学株式会社製の「TPX」、日本ゼオン株式会社製の「ゼオノア」、ポリプラスチック株式会社製の「TOPAS」等の市販の樹脂をフィルム化して用いる事が可能である。

[0071] 先に述べたように、基材の片面に粘着剤層が形成された基材を使用することもできる。このようなものとして、例えば、寺岡製作所社が市販している電機・電子用テープを挙げることができる。「カプトン粘着テープ」、「PPSフィルム粘着テープ」、「PEIフィルム粘着テープ」、「PENフィルム粘着テープ」、「ポリエステルフィルム粘着テープ」等を用いることが可能である。

[0072] 本発明では、基材として、貫通穴を多数有する基材や金属箔基材等を用いることもできる。

[0073] ここで、「貫通穴を有する基材」とは、基材平面に対してほぼ垂直方向に貫通した空孔を有する基材を意味している。貫通穴を多数有する基材としては、貫通穴が多数形成され、上記テープ剥離試験により多孔質層と界面剥離を生じなければ特に限定されない。このような貫通穴を多数有する基材を構成する材料としては、例えば、織布、不織布、メッシュクロス、パンチングフィルム等のプラスチックフィルム又はシート；金網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、エッチングメタル等の金属箔又はシート等が挙げられ、耐水性、耐熱性、耐薬品性等の特性に応じて適宜選択して利用できる。なかでも、微細で規則正しい構造を持つメッシュクロスが好ましく用いられる。また、不織布も、相対的に低コストであるため好ましく用いられる。

[0074] 織布としては、例えば、綿繊維や絹繊維等の天然繊維；ガラス繊維、PEEK繊維、

芳香族ポリアミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維(ザイロン等)等の樹脂繊維、カーボンファイバー等から選択される一種又は2種を組み合わせ形成された織布を利用できる。

- [0075] 不織布としては、例えば、綿、羊毛、麻、パルプ、絹、鉱物繊維等の天然繊維;レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、アクリル繊維、ビニロン、アラミド繊維、液晶性ポリエステル(LCP)等の化学繊維;ガラス繊維等から選択される一種又は二種以上を組み合わせ形成された不織布を利用できる。不織布の基材を構成する樹脂の種類は、耐熱性、耐薬品性、強度やコスト等に応じて選択できる。
- [0076] メッシュクロスには、目開き(糸と糸の間の隙間の大きさのミクロン数)、糸径(糸の太さのミクロン数)、メッシュ(1インチ間の糸の本数)、目開き率(メッシュ全体に対する開孔部の割合)、厚さ(メッシュの厚さのミクロン数)等によって多種の品番が存在する。メッシュクロスの織り方も色々あり、ASTM(米国工業規格)、DIN(ドイツ工業規格)、HD、XX、GG、HC&P、シュリンガー等の種類がある。これらの中から、目的に応じた物性を備えたものを適宜選択して用いることができる。
- [0077] パンチングフィルムとしては、PET、ポリアミド等のフィルムに打抜加工等を施すことにより、円形、正方形、長方形、楕円等の孔を開けたものが挙げられる。
- [0078] 金網としては、市販の平織金網、綾織金網、平畳織金網、綾畳織金網等を利用できる。材質としては、鉄、ステンレス、銅、ニッケル等が挙げられる。
- [0079] パンチングメタルとしては、金属の箔又はシートに打抜加工等を施すことにより、円形、正方形、長方形、楕円等の孔を開けたものが挙げられる。材質としては、鉄、アルミ、ステンレス、銅、チタン等を挙げることができる。
- [0080] エキスパンドメタルとしては、JIS規格の形状のものを挙げることができる。例えば、XS63、XS42フラット等がある。材質としては、鉄、アルミ、ステンレス、等を挙げることができる。
- [0081] 上記貫通穴を多数有する基材は、エッチング加工、打抜加工、レーザー照射等の加工方法等材料に応じた慣用の方法により製造することができる。このような貫通穴を多数有する基材によれば、該表面へ高分子溶液を塗布して多孔質層を積層することにより、優れた層間密着強度で積層することができるという利点がある。また、柔

軟性と優れた空孔特性を備える一方、適度な剛性を有するため、取扱性を向上する効果を得ることができる。

- [0082] 貫通穴を多数有する基材がメッシュクロスの場合は、基材表面の平均孔径(目開き:線材と線材の間の隙間の大きさ)が、例えば30～1000 μm 、好ましくは40～200 μm 程度であり、表面開孔率(目開き率:メッシュ全体に対する開孔部の割合)が、例えば20～70%であり、好ましくは25～60%程度である。前記目開き及び目開き率の各数値が低すぎる場合には、層間密着性が不十分となったり、柔軟性が低くなりやすく、前記各数値が高すぎる場合には、機械的強度に剛性が低下しやすく取扱性に劣る傾向にあり、いずれも好ましくない。
- [0083] 貫通穴を多数有する基材がパンチングフィルムやパンチングメタルの場合は、表面開孔率が20～80%程度であり、好ましくは30～70%程度である。表面開孔率の数値が低すぎる場合には気体や液体の透過性が悪くなりやすく、数値が高すぎる場合は強度が低下しやすく取扱性に劣る傾向がありいずれも好ましくない。
- [0084] 貫通穴を多数有する基材が金網の場合は、表面開孔率が20～80%程度であり、好ましくは25～70%程度である。表面開孔率の数値が低すぎる場合には、気体や液体の透過性が悪くなりやすく、数値が高すぎる場合は強度が低下しやすく取扱性に劣る傾向があり、いずれも好ましくない。
- [0085] 貫通穴を多数有する基材がエキスパンドメタルの場合は、表面開孔率が20～80%程度であり、好ましくは25～70%程度である。表面開孔率の数値が低すぎる場合には気体や液体の透過性が悪くなりやすく、数値が高すぎる場合は強度が低下しやすく取扱性に劣る傾向があり、いずれも好ましくない。
- [0086] 基材は単層であつてもよく、同一又は異なる素材からなる複数の層からなる複合フィルムであつてもよい。複合フィルムは、複数のフィルムを必要に応じて接着剤等を用いて積層した積層フィルムであつてもよく、コーティング、蒸着、スパッタ等の処理が施されて得られるものでもよい。
- [0087] また、基材の片面に多孔質層が形成される場合は、多孔質層が積層されている面と反対側の面には粘着剤層が形成されていてもよく、さらに取り扱いやすいように粘着剤層上に保護フィルム(離型フィルム)が貼られていてもよい。粘着剤層は、多孔質

層を形成した後に基材の反対面に形成することもできるし、片面に粘着剤層を形成した基材の反対面に多孔質層を形成してもよい。粘着剤層は塗布によって形成されてもよいし、粘着剤フィルムを貼り付けてもよい。または、両面テープを貼り付ける方法でもよい。

[0088] 本発明における基材は、多孔質層の形成に用いる高分子溶液(塗布液)を塗布した時に、フィルムが溶解したり激しく変形するなどの膜質の変化が生じないか極めて少ないものが好ましい。

[0089] 本発明における貫通穴を多数有する基材は、市販品を利用できる。例えば、不織布としては、日本バイリーン社製のポリプロピレン系不織布(商品名「FC-310」)、ポリエステル系不織布(商品名「MF-80K」);デュポン帝人アドバンスドペーパー社製のアラミド不織布(商品名「ノーメックス紙」タイプ410、タイプ411、タイプ414、タイプ418等);クラレ社製の液晶性ポリエステル(LCP)不織布(商品名「ベクルス」MBBK-CKJタイプ、MBBK-KJタイプ等)等が市販されている。また、SEFAR社製のメッシュクロスには、素材とする樹脂に応じて多くの種類が存在し、具体的には、ポリエステルメッシュクロス(商品名「PETEX」)、ナイロンメッシュクロス(商品名「NYTAL」)、カーボンメッシュクロス(商品名「CARBOTEX」)、テフロン(登録商標)メッシュクロス(商品名「FLUORTEX」)、ポリプロピレンメッシュクロス(商品名「PROPYLTEX」)、シルクメッシュクロス(商品名「SILK」)等の他、ポリエチレンメッシュクロス等が市販されている。メッシュクロス等の基材を構成する樹脂の種類は、耐熱性や耐薬品性等に応じて選択できる。

[0090] 基材には、粗化处理、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理(サンドマット処理)、コロナ放電処理、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理、シランカップリング剤処理等表面処理が施されていてもよく、このような表面処理が施された市販品も使用可能である。このような基材としては、例えばカーボンコーティングされたナイロンやポリエステルのメッシュクロス等が挙げられる。

[0091] また、上記表面処理を複数を組み合わせて行うことも可能である。例えば、基材に対し、まず、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化

処理、紫外線照射処理等の何れかの処理を施した後、シランカップリング剤処理を行う方法等を利用できる。基材の種類によっては、上記方法は、シランカップリング剤の単独処理と比較して処理が強化される場合があり、特にポリイミド系基材等で高い効果が期待できる。シランカップリング剤としては、信越化学工業社製やジャパンエナジー社製の製品を挙げることができる。

- [0092] 金属箔基材を構成する材料としては、上記テープ剥離試験により多孔質層と界面剥離を生じない基材を形成可能であれば特に限定されず、多孔質層を構成する材料に応じて適宜選択できる。金属箔基材を構成する材料としては、例えば、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケル箔、金箔、銀箔、錫箔、亜鉛箔、ステンレス箔等が挙げられる。これらの材料は単独で又は2種以上混合して使用することも可能である。
- [0093] 金属箔基材は単層であってもよく、同一又は異なる素材からなる複数の層からなる複合フィルムであってもよい。複合金属箔は、複数の金属箔を必要に応じて接着剤等を用いて積層した積層フィルムであってもよく、コーティング、蒸着、スパッタ等の処理が施されて得られるものでもよい。また、金属箔基材の片面に多孔質層が形成される場合は、多孔質層が積層されていると面と反対側の面には粘着剤層が形成されていてもよく、さらに取り扱いやすいように粘着剤層上に保護フィルム(離型フィルム)が貼られていてもよい。
- [0094] 本発明における金属箔基材は、多孔質層の形成に用いる高分子溶液(塗布液)を塗布した時に、フィルムが溶解したり激しく変形するなどの膜質の変化が生じないか極めて少ないものが好ましい。
- [0095] 本発明における金属箔基材としては、以下に例示される市販品のフィルム状の金属箔を用いることもできる。
- [0096] 銅箔としては、福田金属箔粉工業株式会社製の電解銅箔(品種:HTE、VP、HS、SV)、圧延銅箔(品種:RCF、RCF-AN)、三井金属鉱業株式会社製の電解銅箔(品種:HTE、VLP)、日本製箔株式会社製の圧延銅箔等が市販されている。
- [0097] アルミ箔としては、福田金属箔粉工業株式会社製のもの、日本製箔株式会社製のもの、住軽アルミ箔株式会社製のものが市販されている。
- [0098] 鉄箔としては、東邦亜鉛株式会社製のものが市販されている。

- [0099] また、金属箔の片面に粘着剤が塗られているものも使用することができ、前記構成を有する市販品として、株式会社寺岡製作所の銅箔粘着テープ、アルミ箔粘着テープ、ステンレス箔粘着テープ、導電性銅箔粘着テープ、導電性アルミ箔粘着テープ、シールド粘着テープ(導電性布粘着テープ)等が入手可能である。また、株式会社ニトムズのステンステープなどの市販品も利用できる。
- [0100] 金属箔基材には、粗化处理、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理(サンドマット処理)、コロナ放電処理、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理等の表面処理が施されていてもよく、このような表面処理が施された市販品も使用可能である。このような金属箔基材としては、例えば粗化处理が施された銅箔等が挙げられる。
- [0101] 金属箔基材の厚みは、例えば1~300 μm 、好ましくは5~200 μm 、さらに好ましくは5~100 μm である。厚みが薄くなりすぎると取り扱いが困難になり、一方厚すぎる場合には柔軟性が低下する場合がある。上記に例示の市販の基材には、厚みが9 μm 、12 μm 、18 μm 、35 μm 、70 μm 等のものがあり、いずれも利用できる。
- [0102] 多孔質層は、主成分が例えば高分子成分で構成されている。多孔質層を構成する高分子成分としては、上記テープ剥離試験により多孔質層と界面剥離を生じない金属箔基材を形成可能であれば特に限定されず、金属箔基材を構成する材料に応じて適宜選択できる。前記高分子成分としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂等のプラスチック等が挙げられる。これらの高分子成分は単独で又は2種以上混合して使用してもよく、また、上記樹脂の共重合体(グラフト重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体等)を単独で又は組み合わせて用いることも可能である。さらに、上記樹脂の骨格(ポリマー鎖)を主鎖又は側鎖に含む重合物を用いることも可能である。このような重合物の具体例として、ポリシロキサンとポリイミドの骨格を主鎖に含むポリシロキサン含有ポリイミド等が挙げられる。

- [0103] なかでも、多孔質層を構成する高分子成分として好ましい例として、耐熱性があり、熱成形が可能で、機械的強度、耐薬品性、電気特性に優れているポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂又はポリイミド系樹脂を主成分とするものが挙げられる。ポリアミドイミド系樹脂は、通常無水トリメリット酸とジイソシアネートとの反応、又は無水トリメリット酸クロライドとジアミンとの反応により重合した後、イミド化することによって製造することができる。ポリイミド系樹脂は、例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応によりポリアミック酸を得て、それをさらにイミド化することにより製造することができる。多孔質層をポリイミド系樹脂で構成する場合には、イミド化すると溶解性が悪くなるために、まずポリアミック酸の段階で多孔膜を形成してからイミド化(熱イミド化、化学イミド化等)されることが多い。
- [0104] 基材は単層であってもよく、同一又は異なる素材からなる複数の層からなる複合フィルムであってもよい。複合フィルムは、複数のフィルムを必要に応じて接着剤等を用いて積層した積層フィルムであってもよく、コーティング、蒸着、スパッタ等の処理が施されて得られるものでもよい。
- [0105] 本発明における基材は、多孔質層の形成に用いる高分子溶液(塗布液)を塗布した時に、フィルムが溶解したり激しく変形するなどの膜質の変化が生じないか極めて少ないものが好ましい。
- [0106] 基材には、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理(サンドマット処理)コロナ放電処理、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理、シランカップリング剤処理等表面処理が施されていてもよく、このような表面処理が施された市販品も使用可能である。このような基材としては、例えば易接着処理や静電気防止処理が施されたPETフィルムや、プラズマ処理されたポリイミドフィルム等が挙げられる。
- [0107] また、上記表面処理を複数を組み合わせて行うことも可能である。例えば、基材に対し、まず、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理等の何れかの処理を施した後、シランカップリング剤処理を行う方法等を利用できる。基材の種類によっては、上記方法は、シランカップリング剤の単独処理と比較して処理が強化される場合があり、特にポリイミド系基材等で高い

効果が期待できる。シランカップリング剤としては、信越化学工業社製やジャパンエナジー社製の製品を挙げることができる。

[0108] 基材の厚みは、例えば1～300 μm 、好ましくは5～200 μm 、さらに好ましくは5～100 μm である。厚みが薄くなりすぎると取り扱いが困難になり、一方厚すぎる場合には柔軟性が低下する場合がある。上記に例示の市販の基材には、厚みが12 μm 、12.5 μm 、25 μm 、50 μm 、75 μm 、125 μm 等のものがあり、いずれも利用できる。

[0109] 特に貫通穴を多数有する基材を用いる場合には、貫通穴を多数有する基材の厚みは、例えば1～1000 μm 、好ましくは5～200 μm 、さらに好ましくは5～100 μm である。貫通穴を多数有する基材の厚みが薄くなりすぎると取り扱いが困難になり、一方厚すぎる場合には柔軟性が低下する場合がある。

[0110] 多孔質層は、主成分が例えば高分子成分で構成されている。多孔質層を構成する高分子成分としては、上記テープ剥離試験により多孔質層と界面剥離を生じない基材を形成可能であれば特に限定されず、基材を構成する材料に応じて適宜選択できる。前記高分子成分としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂等のプラスチック等が挙げられる。これらの高分子成分は単独で又は2種以上混合して使用してもよく、また、上記樹脂の共重合体(グラフト重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体等)を単独で又は組み合わせて用いることも可能である。さらに、上記樹脂の骨格(ポリマー鎖)を主鎖又は側鎖に含む重合物を用いることも可能である。このような重合物の具体例として、ポリシロキサンとポリイミドの骨格を主鎖に含むポリシロキサン含有ポリイミド等が挙げられる。

[0111] なかでも、多孔質層を構成する高分子成分として好ましい例として、耐熱性があり、熱成形が可能で、機械的強度、耐薬品性、電気特性に優れているポリアミドイミド系樹脂又はポリイミド系樹脂を主成分とするものが挙げられる。ポリアミドイミド系樹脂は

、通常無水トリメリット酸とジイソシアネートとの反応、又は無水トリメリット酸クロライドとジアミンとの反応により重合した後、イミド化することによって製造することができる。ポリイミド系樹脂は、例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応によりポリアミック酸を得て、それをさらにイミド化することにより製造することができる。多孔質層をポリイミド系樹脂で構成する場合には、イミド化すると溶解性が悪くなるために、まずポリアミック酸の段階で多孔膜を形成してからイミド化(熱イミド化、化学イミド化等)されることが多い。

- [0112] 多孔質層の厚みは、例えば0.1～100 μm 、好ましくは0.5～70 μm 、さらに好ましくは1～50 μm である。厚みが薄くなりすぎると安定して製造するのが困難になり、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難になる。
- [0113] 特に貫通穴を多数有する基材を用いる場合には、多孔質層の厚みは、例えば0.1～1000 μm 、好ましくは0.5～500 μm 、さらに好ましくは1～200 μm である。厚みが薄くなりすぎると安定して製造するのが困難になり、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難になる。
- [0114] 本発明の多孔膜積層体は、基材と多孔質層とが他の層を介することなく、上記テープ剥離試験で界面剥離が起こらない程度の層間密着強度で積層されている。基材と多孔質層との密着性を向上させる手段としては、例えば、基材における多孔質層を積層する側の表面に、サンドブラスト処理(サンドマット処理)コロナ放電処理、酸処理、アルカリ処理、酸化処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、ケミカルエッチング処理、ウォーターマット処理、火炎処理、シランカップリング剤処理等の適宜な表面処理を施す方法;基材と多孔質層とを構成する成分として、良好な密着性(親和性、相溶性)を発揮する素材を組み合わせる方法等が挙げられる。シランカップリング剤としては、上記に例示のものを用いることができる。前記表面処理は、複数を組み合わせる施されてもよく、基材によっては、シランカップリング剤処理と、その他の処理を組み合わせる施されることが好ましい。
- [0115] 基材と多孔質層との密着性の観点から、本発明の多孔膜積層体は、例えば、多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも

一種であり、基材を構成する材料が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂から選択される少なくとも一種で構成されていることが好ましい。同様の観点から、多孔膜積層体の好ましい態様として、基材と多孔質層を構成する各成分の一部又は全部が同一、例えば両層を構成する高分子化合物のモノマー単位 of の少なくとも一部が共通である構成が挙げられる。このような多孔膜積層体には、例えば、基材／多孔質層を構成する材料が、ポリイミド／ポリイミド、ポリアミドイミド／ポリイミド、ポリイミド／ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド／ポリイミド、ポリイミド／ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド／ポリエーテルイミド、ポリエーテルイミド／ポリアミドイミドなどの組み合わせからなる積層体が含まれる。

[0116] また、貫通穴を多数有する基材と多孔質層との密着性の観点から、本発明の多孔膜積層体は、例えば、多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、貫通穴を多数有する基材を構成する材料が、織布、不織布、メッシュクロス、パンチングフィルム、金網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、エッチングメタルから選択される少なくとも一種で構成されていることが好ましい。

[0117] さらに、金属箔基材と多孔質層との密着性の観点から、本発明の多孔膜積層体は、例えば、多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、金属箔基材を構成する材料が、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケル箔、金箔、銀箔、錫箔、亜鉛箔、ステンレス箔から選択される少なくとも一種で構成されていることが好ましい。

[0118] 本発明における多孔質層は、連通性を有する微小孔が多数存在し、該微小孔の平均孔径(＝フィルム内部の平均孔径)が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。微小孔の平均孔径は、好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である。平均孔径が上記範囲外である場合には、用途に応じた所望の効果が得られにくい点で空孔特性に劣り、例えばサイズが小さすぎる場合には、クッション性能の低下、インクの浸透性の低下、絶縁性や断熱性の低下等

を引き起こす場合があり、大きすぎる場合にはインクが拡散したり、微細な配線を形成しにくくなる場合がある。

[0119] 多孔性フィルムの内部の平均開孔率(空孔率)は、例えば30～80%、好ましくは40～80%、さらに好ましくは45～80%である。空孔率が上記範囲外である場合には、用途に対応する所望の空孔特性が得られにくく、例えば空孔率が低すぎると、誘電率が上がったり、クッション性能が低下したり、インクが浸透しなかったり、断熱性が低下したり、機能性材料を充填しても所望の効果が得られない場合があり、空孔率が高すぎると、強度や耐折性に劣る可能性がある。また、多孔性フィルムの表面の開孔率(表面開孔率)としては、例えば48%以上(例えば48～80%)であり、好ましくは60～80%程度である。表面開孔率が低すぎると透過性能が充分でない場合が生じる他、空孔に機能性材料を充填してもその機能が十分に発揮できないことがあり、高すぎると強度、耐折性が低下しやすくなる。

[0120] 多孔質層は、基材の少なくとも片面に形成されていればよく、両面に形成する事もできる。基材の両面に多孔質層が形成することにより、その空孔特性を生かして、両面に低誘電率性、クッション性、インク受像性、断熱性等が付与された多孔膜積層体を得ることができる。さらに、両面の空孔を機能性材料で充填することにより、回路用基板、放熱材(ヒートシンク、放射板)、電磁波シールドや電磁波吸収体などの電磁波制御材、電池用セパレーター、コンデンサー(紙コンデンサー、プラスチックフィルムコンデンサー、セラミックコンデンサー、マイカコンデンサー、電解コンデンサーなど)、低誘電率材料、セパレーター、クッション材、インク受像シート、試験紙、絶縁材、断熱材、細胞培養基材、触媒基材(触媒担体)等、広範囲な基板材料としての利用が可能である。両面の空孔に違った機能性材料を充填することで複数の機能を与えることもできる。もちろん、片面を空孔のまま、他方に機能性材料を充填して使用する事もできる。

[0121] 本発明の多孔膜積層体は、多孔質層に耐薬品性の付与処理が施されていてもよい。多孔膜積層体に耐薬品性を付与することにより、多孔膜積層体の多様な利用形態において、溶剤、酸、アルカリ等に接触した場合に、層間剥離、膨潤、溶解、変質等の不具合を避けることができる点で有利である。耐薬品性の付与処理としては、熱

、紫外線、可視光線、電子線、放射線等による物理的処理；多孔質層に耐薬品性高分子等を被覆する化学的処理等が挙げられる。

[0122] 本発明の多孔膜積層体は、例えば多孔質層が耐薬品性高分子により被覆されていてもよい。このような多孔膜積層体は、例えば多孔質層の表面や内部の微小孔の表面に耐薬品性の被膜が形成され、耐薬品性を有する積層体を構成しうる。ここで、薬品とは、従来の多孔性フィルムを構成する樹脂を溶解、膨潤、収縮、分解して、多孔性フィルムとしての機能を低下させるものとして公知のものであり、多孔質層及び基材の構成樹脂の種類によって異なり一概に言うことは出来ないが、このような薬品の具体例として、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、2-ピロリドン、シクロヘキサノン、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、テトラクロルエタン、テトラヒドロフラン(THF)等の強い極性溶媒；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩；トリエチルアミン等のアミン類；アンモニア等のアルカリを溶解した水溶液や有機溶媒等のアルカリ溶液；塩化水素、硫酸、硝酸等の無機酸；酢酸、フタル酸等のカルボン酸を持つ有機酸等の酸を溶解した水溶液や有機溶媒等の酸性溶液；及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0123] 耐薬品性高分子化合物としては、強い極性溶媒、アルカリ、酸等の薬品に優れた耐性を有していれば特に制限されないが、例えば、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、アルキド系樹脂、トリアジン系樹脂、フラン系樹脂、不飽和ポリエステル、エポキシ系樹脂、ケイ素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂などの熱硬化性樹脂又は光硬化性樹脂；ポリビニルアルコール、酢酸セルロース系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、フッ素系樹脂、フタル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂、飽和ポリエステル、エチレン-ビニルアルコール共重合体、キチン、キトサンなどの熱可塑性樹脂等が挙げられる。これらの高分子化合物は、一種または二種以上混合して使用することができる。また、高分子化合物は、共重合物でもよく、グラフト重合物であってもよい。

[0124] このような耐薬品性高分子により被覆された多孔質層で構成されている多孔膜積

層体は、前記強い極性溶媒、アルカリ、酸等の薬品と接触した場合にも、多孔質層が溶解したり、膨潤して変形するなどの変質が全く生じないか、使用目的や用途に影響のない程度に変質を抑制することができる。例えば、多孔質層と薬品とが接触する時間が短い用途では、その時間内で変質しない程度の耐薬品性が付与されていればよい。

[0125] なお、前記耐薬品性高分子化合物は、同時に耐熱性を有する場合が多いため、多孔質層が耐薬品性高分子化合物で被覆される前と比較して耐熱性が低下するおそれは少ない。

[0126] また、本発明においては、多孔質層を構成する微小孔に機能性材料を充填した構成であってもよい。機能性材料としては、例えば、フェライト微粒子、金属微粒子(金属酸化物微粒子等の金属含有微粒子を含む)、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、酸化チタン、チタン酸バリウム等が挙げられる。機能性材料の充填条件は、特に限定されないが、サブミクロン～ミクロン単位の分解能で充填することにより、多孔質層が本来有する空孔特性の損失を抑え、しかも機能性材料の充填量を調整しやすいなどの取扱性、操作性を向上でき好ましい。機能性材料を充填する場合、多孔質層の微小孔が小さすぎると機能性材料が充填されにくく、大きすぎると機能性材料の充填をサブミクロン～ミクロン単位に制御することが困難となるため、微小孔の平均孔径は上記数値範囲内であることが好ましく、フィルム表面の最大孔径は15 μ m以下が好ましい。

[0127] 本発明の多孔膜積層体は、多孔質層の空孔率を上げたり、孔径を微小化していくと、多孔構造ゆえに、多孔質層部の強度が弱くなったり、基材との密着強度が低下したりする場合がある。後述する方法により、多孔構造を消失させることで、多孔質層部の強度を強くしたり、基材との密着強度を上げることが可能となる。また、多孔構造を消失させることで、可視光の乱反射をおさえ、透明にすることができるため、広範な用途に利用可能である。

[0128] 本発明の多孔膜積層体は、柔軟な多孔質膜に基材が積層された構成であるため、上記のような優れた空孔特性を有すると同時に十分な耐折性を備えている。耐折性は、下記条件に基づく折り曲げ試験を繰り返し行い、被検材が切断されるまでの回数

が10回以上である場合に耐折性を有すると評価する。また、切断までの折り曲げ回数が高いほど優れた耐折性を有すると判断され、例えば電子材料等で繰り返し折り曲げが要求される用途においては切断までの回数が100回以上程度の耐折性を備えていることが好ましい。折り曲げ試験は、東洋精機製作所製MIT耐揉疲労試験機MIT-Dを使用し、サンプル形状15×110mm、折り曲げ角度135°、折り曲げ面の曲率半径(R)0.38mm、折り曲げ速度175cpm、張力4.9Nの条件下、JIS C 5016の耐折性試験に準じて行われる。

- [0129] 本発明の多孔膜積層体によれば、折り曲げ回数が20000回でも切断されず、極めて優れた耐折性を有しているものも含まれる。このため、優れた加工性、成形性を発揮でき、多様な形態で広範な用途に利用できる。
- [0130] また、貫通穴を多数有する基材で構成される多孔膜積層体は、貫通穴を多数有する基材と高分子多孔質層とが優れた密着性で一体化した構造を有するため、高い機械的強度を備えている。そのため、多孔膜積層体の総厚みが、例えば100 μ m未満程度の薄い場合にも十分な強度を発揮できる点で有利である。
- [0131] 本発明の好ましい形態は、基材の片面又は両面が多孔質層により被覆されており、連通性を有する多数の微小孔を有し、該微小孔の平均孔径が0.01～10 μ mである多孔質層を有する多孔膜積層体であり、その多孔質層の厚みが0.1～100 μ mであり、空孔率が30～80%であって、基材の厚みが1～300 μ mである。このような多孔膜積層体は、多孔質層及び基材を構成する材料や厚み、製造条件等を適宜設定することにより製造できる。
- [0132] また、基材が貫通穴を多数有する基材で構成される場合の好ましい形態は、基材の片面又は両面が多孔質層により被覆されており、連通性を有する多数の微小孔を有し、該微小孔の平均孔径が0.01～10 μ mである多孔質層を有する多孔膜積層体であり、その多孔質層の厚みが0.1～1000 μ mであり、空孔率が30～80%であって、基材の厚みが1～1000 μ mである。このような多孔膜積層体は、多孔質層及び基材を構成する材料や厚み、製造条件等を適宜設定することにより製造できる。
- [0133] このような多孔膜積層体は、例えば、高分子溶液を基材上へフィルム状に流延し、凝固液に接触させて多孔化処理を施した後、そのまま乾燥に付して基板と多孔質層

との積層体を得る方法;前記多孔化処理を施した後、支持体等の表面に転写して乾燥に付すことにより多孔性フィルムが支持体に積層した積層体を得る方法等により製造できる。本発明では以下に詳述するように前者の方法が好ましく用いられる。凝固液に接触させて多孔質化する方法としては、例えば、湿式相転換法によりフィルムを得る方法(例えば、特開2001-145826号公報参照)、乾式相転換法(例えば、国際公開公報WO98/25997号パンフレット等参照)、及び溶媒置換速度調整材を用いる方法(例えば、特開2000-319442号公報、特開2001-67643号公報参照)等の公知の方法を利用可能である。

[0134] 本発明の多孔膜積層体の製造方法は、高分子溶液を基材上へフィルム状に流延した後、凝固液に導き、次いで乾燥に付して基材の少なくとも片面に多孔質層を積層することにより多孔膜積層体を得ることを特徴としている。この方法によれば、湿式相転換法を用いて基材上に多孔質層を形成した後、そのまま乾燥に付すため、多孔質層の形成と同時に基材表面に密着して積層することができるため、製造効率を向上することができる。また、多数の微小孔を有する多孔質層は柔軟なため、多孔質層を構成するフィルム単体では取扱にくく積層工程が困難であるが、製膜と同時に積層する本発明の製造方法によれば、このような問題を回避でき、優れた空孔特性を有する多孔質層と基材とが直接積層された多孔膜積層体を容易に得ることができる。

[0135] 基材としては、凝固液に接触した場合に劣化しにくいものが好ましく用いられ、例えば、多孔膜積層体を構成する基材を形成する材料として上記に例示のものが挙げられる。

[0136] 上記方法において、基材が、不織布、パンチングフィルム、パンチングメタル又はエッチングメタルからなる貫通穴を多数有する基材で構成される場合は、基材表面の構造が、貫通穴部以外は平面で構成されているため、多孔質層は平面上に形成されることが好ましい。一方、貫通穴を多数有する基材が、織布、メッシュクロス、金網、エキスパンドメタルで構成される場合は、基材表面の構造が、平面がほとんどなく、繊維状に入り組んだ構成を有するため、高分子溶液はその空隙に入り込みやすく、多孔質層が基材を覆って一体化した状態になる場合が多い。

- [0137] 貫通穴を多数有する基材としては、凝固液に接触した場合に劣化しにくいものが好ましく用いられ、例えば、多孔膜積層体を構成する基材を形成する材料として上記に例示のものが挙げられる。
- [0138] 流延に付す高分子溶液としては、例えば、多孔質層を構成する素材となる高分子成分、水溶性ポリマー、水溶性極性溶媒、必要に応じて水からなる混合溶液等を用いることができる。
- [0139] 多孔質層を構成する素材となる高分子成分としては、水溶性極性溶媒に溶解性を有し相転換法によりフィルムを形成しうるものが好ましく、上記に例示のものを一種又は二種以上混合して利用できる。また、多孔質層を構成する高分子成分の代わりに、該高分子成分の単量体成分(原料)や、そのオリゴマー、イミド化や環化等の前の前駆体等を用いてもよい。
- [0140] 流延に付す高分子溶液への水溶性ポリマーや水の添加は、膜構造をスポンジ状に多孔化するために効果的である。水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、多糖類等やその誘導体、及びこれらの混合物などが挙げられる。なかでもポリビニルピロリドンは、フィルム内部におけるボイドの形成を抑制し、フィルムの機械的強度を向上しうる点で好ましい。これらの水溶性ポリマーは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。多孔化の観点から、多孔化のためには、水溶性ポリマーの分子量は200以上が良く、好ましくは300以上、特に好ましくは400以上(例えば、400～20万程度)であり、特に分子量1000以上であってもよい。水の添加によりボイド径を調整でき、例えばポリマー溶液への水の添加量を増やすとボイド径を大きくすることが可能となる。
- [0141] 水溶性ポリマーは、膜構造をスポンジ状にするのに非常に有効であり、水溶性ポリマーの種類と量を変更する事により多様な構造を得ることが可能である。このため、水溶性ポリマーは、所望の空孔特性を付与する目的で、多孔質層を形成する際の添加剤として極めて好適に用いられる。一方、水溶性ポリマーは、最終的には多孔質層を構成しない、除去すべき不要な成分である。湿式相転換法を利用する本発明の方法においては、水溶性ポリマーは水等の凝固液に浸漬して相転換する工程にお

いて洗浄除去される。これに対し、乾式相転換法においては、多孔質層を構成しない成分(不要な成分)は加熱により除去され、水溶性ポリマーは通常加熱除去に向きであるため添加剤として利用することは極めて困難である。このように、乾式層転換法によっては多様な空孔構造を形成することは困難であるのに対し、本発明の製造方法は、所望の空孔特性を有する多孔膜積層体を容易に製造することが可能である点で有利である。

- [0142] 水溶性極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、2-ピロリドン及びこれらの混合物などが挙げられ、前記高分子成分として使用する樹脂の化学骨格に応じて溶解性を有するもの(高分子成分の良溶媒)を使用することができる。
- [0143] 流延に付すポリマー溶液としては、多孔性フィルムを構成する素材となる高分子成分8~25重量%、水溶性ポリマー5~50重量%、水0~10重量%、水溶性極性溶媒30~82重量%からなる混合溶液などが好ましい。この際に、高分子成分の濃度が低すぎると多孔質層の厚みが不十分となったり、所望の空孔特性が得られにくく、また高すぎると空孔率が小さくなる傾向にある。水溶性ポリマーは、フィルム内部を均質なスポンジ状の多孔構造にするために添加するが、この際に濃度が低すぎるとフィルム内部に10 μ mを超えるような巨大ボイドが発生し均質性が低下する。また水溶性ポリマーの濃度が高すぎると溶解性が悪くなる他、50重量%を超える場合には、フィルム強度が弱くなるなどの不具合が生じやすい。水の添加量はボイド径の調整に用いることができ、添加量を増やすことで径を大きくすることが可能となる。
- [0144] 高分子溶液をフィルム状に流延する際に、該フィルムを相対湿度70~100%、温度15~90℃からなる雰囲気下に0.2~15分間保持した後、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導くのが望ましい。流延後のフィルム状物を上記条件におくことにより、多孔質層を均質で連通性の高い状態にすることができる。この理由としては、加湿下に置くことにより水分がフィルム表面から内部へと侵入し、高分子溶液の相分離を効率的に促進するためと考えられる。特に好ましい条件は、相対湿度90~100%、温度30~80℃であり、相対湿度約100%(例えば、95~100%)、温度40~70℃

である。空気中の水分量がこれよりも少ない場合は、表面の開孔率が充分でなくなる不具合が発生する場合がある。

- [0145] 上記方法によれば、例えば、連通性を有する多数の微小孔を有し、該微小孔の平均孔径が0.01～10 μm である多孔質層を容易に成形することができる。本発明における多孔膜積層体を構成する多孔質層の微小孔の径、空孔率、開孔率は、上記のように、高分子溶液の構成成分の種類や量、水の使用量、流延時の湿度、温度及び時間などを適宜選択することにより所望の値に調整することができる。
- [0146] 相転換法に用いる凝固液としては、高分子成分を凝固させる溶剤であればよく、高分子成分として使用する高分子の種類によって適宜選択されるが、例えば、ポリアミドイミド系樹脂又はポリアミック酸を凝固させる溶剤であればよく、例えば、水；メタノール、エタノール等の1価アルコール、グリセリン等の多価アルコールなどのアルコール；ポリエチレングリコール等の水溶性高分子；これらの混合物などの水溶性凝固液などが使用できる。
- [0147] 本発明の製造方法においては、凝固液に導いて基材表面に多孔質層を成形した後、そのまま乾燥に付すことにより、基材の表面に多孔質層が直接積層された構成を有する多孔膜積層体が製造される。乾燥は、凝固液等の溶剤成分を除去しうる方法であれば特に限定されず、加熱下でもよく、室温による自然乾燥であってもよい。加熱処理の方法は特に制限されず、熱風処理、熱ロール処理、あるいは、恒温槽やオープン等に投入する方法でもよく、多孔膜積層体を所定の温度にコントロールできるものであればよい。加熱温度は、例えば室温～600℃程度の広範囲から選択することができる。加熱処理時の雰囲気は空気でも窒素や不活性ガスでもよい。空気を使用する場合が最も安価であるが、酸化反応を伴う可能性がある。これを避ける場合は、窒素や不活性ガスを使用するのがよく、コスト面からは窒素が好適である。加熱条件は、生産性、多孔質層及び基材の物性等を考慮して適宜設定される。乾燥に付すことにより、基材表面に多孔質層が直接成形された多孔膜積層体を得ることができる。
- [0148] こうして得られた多孔膜積層体には、さらに、熱、可視光線、紫外線、電子線、放射線等を用いて架橋処理を施してもよい。前記処理により、多孔質層を構成する前駆

体の重合、架橋、硬化等が進行して高分子化合物を形成し、高分子多孔質層が高分子化合物で構成されている場合には架橋や硬化等が進行し、剛性や耐薬品性等の特性が一層向上した多孔質層を有する多孔膜積層体を得ることができる。例えば、ポリイミド系前駆体を用いて成形した多孔質層には、さらに熱イミド化あるいは化学イミド化等を施すことによりポリイミド多孔質層を得ることができる。ポリアミドイミド系樹脂を用いて成形された多孔質層には熱架橋を施すことができる。なお、熱架橋は、凝固液に導いた後、乾燥に付すための加熱処理と同時に施すことも可能である。

[0149] 上記の架橋処理は、場合により高分子多孔質層と基材フィルムの間でも架橋反応を引き起こすことがある。これにより、基材フィルムと多孔質層との密着性が向上する。例えば、ポリイミド系前駆体の多孔質層を形成したポリイミドフィルムを熱処理すると、前駆体はポリイミドになると同時にポリイミドフィルムに密着する。また、ポリアミドイミド樹脂の多孔質層を形成したポリイミドフィルムを熱処理すると多孔質層はポリイミドフィルムに密着する。

[0150] 本発明の製造方法によれば、基材フィルムの片面、又は両面が高分子多孔質層により被覆されており、高分子多孔質層は連通性を有する多数の微小孔を有し、該微小孔の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質層を有するフィルムを容易に得ることができる。

[0151] 本発明の多孔膜積層体は、基材の少なくとも片面に多孔質層が積層されていればよく、基材の両面に多孔質層を有していてもよい。また、多孔質層には機能性材料が充填されていてもよく、複数の多孔質層を有する場合には同一又は異なる種類の機能性材料が充填されていてもよい。さらに、多孔膜積層体には、所望の特性を付与するため、必要に応じて熱処理や被膜形成処理を施されていてもよい。

[0152] 本発明の多孔膜積層体は、上記構成を有するため、広範な分野において多様な用途に適用できる。具体的には、多孔質層が有する空孔特性をそのまま利用して、例えば、低誘電率材料、セパレーター、クッション材、インク受像シート、試験紙、絶縁材、断熱材等として利用できる。さらに、多孔膜積層体に他の層(金属メッキ層、磁性メッキ層等)を積層した複合材料として、また、多孔質層の空孔に機能性材料を充填した形態で用いることにより、例えば回路用基板、放熱材(放熱板等)、電磁波シ

ールドや電磁波吸収体などの電磁波制御材、電池用セパレーター、コンデンサー（紙コンデンサー、プラスチックフィルムコンデンサー、セラミックコンデンサー、マイカコンデンサー、電解コンデンサーなど）、細胞培養基材、触媒基材（触媒担体）等として利用可能である。

[0153] また、本発明の多孔膜積層体は、試験紙として利用することもできる。試験紙は、実験用、医療用等で広く用いられており、例えば、pH試験紙（例えばリトマス試験紙）、水質検査試験紙（例えばイオン試験紙）、オイル試験紙、水分試験紙、オゾン試験紙、尿試験紙、血液試験紙等を挙げることができる。前記イオン試験紙は、金属イオンや陰イオンを定性的、又は定量的に調べることができる。尿試験紙は、尿糖、尿タンパク、潜血等を定量的に調べることができる。血液試験紙は、血糖値等を定量的に調べることができる。これらの試験紙は、測定方法が簡易なため、使用機会が年々増加している。

[0154] 本発明の多孔膜積層体は、多孔質層が基材に密着しているため、取り扱う上で十分な強度を確保することができる。また、多孔質層は、判定に使用される指示薬を吸着することができるため、好ましい媒体である。また、水等の溶剤、尿、血液等のサンプルを保持できるため、これらの用途での使用に好適である。

[0155] なかでも、貫通穴を多数有する基材で構成される多孔膜積層体はフィルターとして好適に利用できる。貫通穴を多数有する基材に多孔質層が形成されているため、基材は十分な強度を確保することが出来る。多孔性フィルムは空孔率が高いため、多孔性フィルム単体では強度が十分でなかった用途へも展開できる可能性がある。本発明の多孔膜積層体を用いたフィルターとしては、例えば水等の水溶液のろ過や空気等の気体のろ過用フィルター；サブミクロン以上の異物を除去しうる廃水処理用フィルター；赤血球の分離等の血液等のろ過用フィルター；粉塵、花粉、カビ、ダニの死骸等を空気から分離するエアコン用フィルター等が挙げられる。本発明の多孔膜積層体は、また、エアコンに用いられる酸素富化膜用の基材として用いることも可能である。

[0156] 本発明の多孔膜積層体は、また、電池用セパレーターとして好ましく利用できる。電池用セパレータは、正負極を分離すると共に、電解液の保持性に優れイオン導電

性が良好である必要がある。また、耐熱性、柔軟性、強度等の種々の特性を備えていることが求められる。本発明の多孔膜積層体によれば、これらの特性をバランス良く発揮することができるため、各種電池用セパレーターとして極めて有用である。

[0157] 本発明の多孔膜積層体は、燃料電池用電解質膜の基材として用いることも可能である。近年、携帯機器用電源として、直接メタノール型燃料電池(DMFC)の開発が進められている。DMFCとは、メタノールを直接セル内に導入して燃料とする燃料電池である。従来、DMFCにはデュポン社の「ナフィオン」に代表されるポリパーフルオロアルキルスルホン酸系電解質膜(フッ素系電解質膜)の検討例が多かったが、これらの膜はメタノールとの親和性が高くメタノールによる電解質膜の膨潤により、メタノールクロスオーバー(メタノールの電解質膜透過)が起こり、エネルギーロスの問題がクローズアップされている。本発明の多孔質積層体によれば、上記問題を解決しうる燃料電池用電解質膜を提供することができる。

[0158] 本発明の多孔膜積層体は、さらに、電解質膜の骨格として使用することができる。多孔膜積層体ではメタノール等の溶剤に耐性のあるメッシュクロス(例えば、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、四フッ化エチレン樹脂等のメッシュクロス)を基材として使用することが出来るため、基材の膨潤を防ぐことが出来る。そして、多孔質層部は連通性に優れており、微細な空孔を形成しているため、孔内に電解質を充填することで、燃料電池用電解質膜とすることが出来る。

[0159] 燃料電池の種類としては、他にも自動車用バッテリー等として使用される、固体高分子型燃料電池(PEFC)がある。これは水素ガスを燃料として使用するものであるが、やはりフッ素系電解質膜では水素ガスクロスオーバーの問題がある。プロトンの導電性を確保するために電解質膜を水で湿潤させた状態で使用する必要があり、フッ素系電解質膜ではやはり水による膨潤が起こり、水素ガスクロスオーバーが問題となる。

[0160] 多孔膜積層体では水に耐性のあるメッシュクロス(例えば、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、四フッ化エチレン樹脂等のメッシュクロス)を基材として使用することが出来るため、基材の膨潤を防ぐことが出来る。そして、多孔質層部は連通性に優れており、微細な空孔を形成しているため、孔内に電解質を充填することで、PEFC用

燃料電池用電解質膜とすることが出来る。

- [0161] 本発明の複合材料は、上記本発明の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層の表面に、金属メッキ層及び／又は磁性メッキ層が積層されていることを特徴としている。
- [0162] 金属メッキ層は、例えば、多孔質層表面及び内部の微小孔表面に薄い金属被覆として形成されていてもよく、空孔を金属で充填された形態であってもよい。金属メッキ層を構成する金属としては、例えば、銅、ニッケル、銀、金、すず、ビスマス、亜鉛、アルミニウム、鉛、クロム、鉄、インジウム、コバルト、ロジウム、白金、パラジウムやこれらの合金等を挙げることができる。さらにニッケル—りん、ニッケル—銅—りん、ニッケル—鉄—りん、ニッケル—タングステン—りん、ニッケル—モリブデン—りん、ニッケル—クロム—りん、ニッケル—ホウ素—りん等多種多様の金属以外の元素を含む合金皮膜も挙げることができる。金属メッキ層は、上記の金属を単独で又は複数を組み合わせて用いてもよく、単層であってもよく、複数の層を積層してもよい。
- [0163] 磁性メッキ層を構成する材料としては、磁性を有する化合物であれば特に限定されず、強磁性体及び常磁性体の何れであってもよく、例えばニッケル—コバルト、コバルト—鉄—りん、コバルト—タングステン—りん、コバルト—ニッケル—マンガン等の合金；メキシアセトニトリル重合体等のラジカルを発生し得る部位を有する化合物、デカメチルフェロセンの電荷移動錯体等の金属錯体系化合物、グラファイト化途上炭素材料であるポリアクリロニトリルなどの化合物からなる有機磁性体等が例示できる。
- [0164] このような複合材料は、上記本発明の多孔膜積層体の多孔質層表面に、金属や有機化合物を用いて層を形成する方法として公知の方法を利用して製造することができる。
- [0165] 金属メッキ層の形成には、例えば無電解メッキ及び電解メッキ等の公知の方法を利用できる。本発明の多孔膜積層体においては、多孔質層が高分子成分で構成されている点で、後述する無電解メッキが好ましく用いられ、無電解メッキと電解メッキを組み合わせ用いることもできる。
- [0166] 金属メッキ層の形成に用いるメッキ液は、各種の組成のものが知られており、メーカーが販売しているものを入手する事もできる。メッキ液の組成は特に制限されず、各

種の要望(美観、硬さ、耐磨耗性、耐変色性、耐食性、電気伝導性、熱伝導性、耐熱性、摺動性、撥水性、ぬれ性、半田ぬれ性、シール性、電磁波シールド特性、反射特性等)に合ったものを選択すればよい。

[0167] 本発明の複合材料の製造方法は、上記本発明の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、光により反応基を生成する化合物からなる感光性組成物を塗布して感光層を設ける工程、前記感光層にマスクを介して露光し、露光部に反応基を生成させる工程、及び露光部に生成された反応基を金属と結合させて導体パターンを形成する工程を含む方法、又は上記本発明の複合材料の製造方法において、光により反応基を生成する化合物の代わりに光により反応基を消失する化合物を用い、露光部に反応基を消失させる工程、未露光部に残る反応基を金属と結合させて導体パターンを形成する工程を含む方法で行われる。

[0168] 光により反応基を生成する化合物としては、金属(金属イオンを含む)と結合形成可能な反応基を分子内に生成する化合物であれば特に限定されず、例えば、オニウム塩誘導体、スルフォニウムエステル誘導体、カルボン酸誘導体およびナフトキノンジアジド誘導体から選択される少なくとも1種の誘導体を含有する感光性化合物等が挙げられる。これらの感光性化合物は、汎用性に富み、光照射により金属と結合可能な反応基を容易に生成しうるため、微細なパターンを有する導電部を精度良くできる。

[0169] 光により反応基を消失する化合物としては、例えば、金属(金属イオンを含む)と結合形成可能な反応基を有する化合物であって、光の照射により該反応基が疎水性官能基を生成して、水に溶解あるいは膨潤しにくくなる化合物などが挙げられる。

[0170] 上記光により生成又は消失する反応基とは、前記金属(金属イオンを含む)と結合形成可能な反応基であれば特に限定されず、例えば金属イオンとイオン交換可能な官能基などが例示でき、好ましくは陽イオン交換性基が挙げられる。陽イオン交換性基には、例えば $-\text{COOX}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{X}$ 基あるいは $-\text{PO}_3\text{X}_2$ 基等の酸性基(但し、Xは水素原子、アルカリ金属やアルカリ土類金属及び周期律表I、II族に属する典型金属、アンモニウム基)等が含まれる。なかでも、pKa値が7.2以下の陽イオン交換性基によれば、単位面積当たりに十分な金属との結合を形成しうるため、所望の導電性を容易に得ることができ好ましい。このような反応基は、次工程において、金属イオン交

換され、金属還元体や金属微粒子による安定した吸着能を発揮することができる。

[0171] 照射光としては、反応基の生成又は消失を促進できれば特に限定されず、例えば280nm以上の波長の光を用いることができるが、多孔膜積層体の露光による劣化を避けるため、好ましくは波長が300nm以上(300～600nm程度)、特に350nm以上の光が好ましく用いられる。

[0172] マスクを介して光照射後、必要に応じて洗浄することにより、露光部又は未露光部に反応基で構成されたパターンを形成できる。こうして多孔質層表面に設けられた反応基を、以下に示す方法により金属と結合させて導体パターンが形成される。

[0173] 本発明では、反応基を金属と結合する方法として無電解メッキによる方法が好ましく用いられる。無電解メッキは、一般的にプラスチック等で形成された樹脂層に金属を積層する方法として有用であることが知られている。多孔膜積層体の多孔質膜表面は、金属との密着性を向上する目的で、予め脱脂、洗浄、中和、触媒処理等の処理が施されてもよい。前記触媒処理としては、例えば被処理面に金属の析出を促進しうる触媒金属を付着させる触媒金属核形成法等を利用できる。触媒金属核形成法は、触媒金属(塩)を含むコロイド溶液に接触させた後、酸若しくはアルカリ溶液又は還元剤に接触させて化学メッキを促進させる方法(キャタライザー(触媒)－アクセレータ(促進剤)法);触媒金属の微粒子を含むコロイド溶液に接触させた後、加熱等により溶媒や添加剤等を除去して触媒金属核を形成する方法(金属微粒子法);還元剤を含む酸又はアルカリ溶液に接触させた後、触媒金属の酸又はアルカリ溶液に接触させてアクチベーティング(賦活化)液を接触させて触媒金属を析出させる方法(センシタイジング(感作)－アクチベーティング(賦活化)法)等が挙げられる。

[0174] キャタライザー－アクセレータ法における触媒金属(塩)含有溶液としては、例えばすず－パラジウム混合溶液、硫酸銅等の金属(塩)含有溶液などを用いることができる。キャタライザー－アクセレータ法は、例えば多孔膜積層体を硫酸銅水溶液中に浸漬した後、必要に応じて過剰な硫酸銅を洗浄除去し、次いで水素化ホウ素ナトリウムの水溶液に浸漬することにより、多孔膜積層体の多孔質層表面に銅微粒子からなる触媒核を形成できる。金属微粒子法は、例えば、銀のナノ粒子が分散したコロイド溶液を多孔質層表面に接触させた後、加熱して界面活性剤やバインダー等の添加剤

を除去することにより、多孔質層表面に銀粒子からなる触媒核を析出させることができる。センシタイジングーアクチベータリング法は、例えば、塩化すずの塩酸溶液に接触させた後、塩化パラジウムの塩酸溶液に接触させることによりパラジウムからなる触媒核を析出させることができる。これらの処理液に多孔膜積層体を接触させる方法としては、金属メッキ層を積層させる多孔質層表面に塗布する方法、多孔膜積層体を処理液に浸漬する方法等を用いることができる。

[0175] 上記触媒金属核形成法において、一方の表面が基材、他の表面が多孔質層で構成されている多孔膜積層体を処理液に浸漬させる場合には、基材が均質な層で形成されていることが好ましい。均質な基材を片面に有する多孔膜積層体を処理液に浸漬した場合、多孔膜積層体の多孔質層表面のみならず、基材表面にも触媒核が形成されるが、表面積が大きい多孔質層表面には多量の触媒核が付着し、しかも保持されやすいのに対し、均質な基材には、基材フィルム表面は平滑であるため触媒核が析出しにくく、また脱落しやすい。こうして触媒核が十分量形成された多孔質層表面には、続く無電解メッキにより金属メッキ層を選択的に形成することが可能となる。

[0176] 無電解メッキに用いられる主な金属としては、例えば、銅、ニッケル、銀、金、ニッケルりん等を挙げることができる。無電解メッキに用いるメッキ液には、例えば、上記金属又はその塩が含まれている他、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、アスコルビン酸、グリオキシル酸等の還元剤、酢酸ナトリウム、EDTA、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、グリシン等の錯化剤や析出制御剤等が含まれており、これらの多くは市販されており簡単に入手することができる。無電解メッキは、上記のメッキ液に上記処理を施した多孔膜積層体を浸漬することにより行われる。なお、多孔膜積層体の片面に保護シートを貼った状態で無電解メッキを施すことにより、他の面にのみ無電解メッキが施されるため、例えば基材等への金属の析出を防止することができる。

[0177] 金属メッキ層の厚みは、特に限定されず用途に応じて適宜選択でき、例えば0.01～20 μm 程度、好ましくは0.1～10 μm 程度である。金属メッキ層の厚みを効率よく厚くするため、例えば無電解メッキと電解メッキとを組み合わせる金属メッキ層を形成

する方法が行われる場合がある。すなわち、無電解メッキにより金属被膜が形成された多孔質層表面は導電性が付与されるため、次いでより効率のよい電解メッキを施すことによりより短時間で厚い金属メッキ層を得ることが可能となる。

[0178] 上記方法は、特に回路基板、放熱材又は電磁波制御材に用いられる複合材料を得る方法として好適である。

[0179] 回路基板は、一般にガラス・エポキシ樹脂やポリイミド等を素材とする基板表面に銅箔を貼り合わせ、エッチングにより銅箔の不要な部分を除去することにより配線を形成する方法により製造されていた。しかし、このような従来法では、高密度化する回路基板に対応しうる微細な配線の形成が困難になりつつあった。配線の微細化を進めるためには、非常に薄い銅箔をガラス・エポキシ樹脂やポリイミド等を素材とする基板に強く密着させる必要があるが、薄い銅箔は取扱性にきわめて劣り、基板への積層工程が非常に困難であった。また、薄い銅箔の製造はそれ自体が困難で、高価であり、しかも、基材の素材に用いられるガラス・エポキシ樹脂やポリイミドと銅箔はもともと密着力が大きくないため、微細化を進めると配線が基板から剥離してしまうという問題があった。

[0180] このような背景において、本発明の複合材料によれば、多孔膜積層体が上記構成を有するため、金属メッキ層と十分な密着力を確保でき、微細配線を有する回路基板用材料に好適である。また、本発明の複合材料は、金属メッキ層が多孔質層の表層部に存在する空孔に充填されて、金属が多孔質層に絡みついた形態で形成されているため、微細な配線であっても強い密着力を発揮することができる。回路基板用材料を構成する場合には、金属メッキ層は、銅、ニッケル、銀等で構成されていることが好ましい。

[0181] 本発明の多孔膜積層体は、多孔質層表面に直接微細配線を形成する方法で製造される回路基板として極めて有用である。このような回路基板を製造する方法としては、上記本発明の複合材料の製造方法として記載されている方法を利用できる。この方法によれば、本発明の多孔膜積層体を用いるため、多孔質層に強固に絡みついた微細配線を形成することができ、しかも露光技術を用いて精度よく簡単に配線を形成することができる。片面に多孔質層を有するフィルムでは片面配線を形成できる

し、両面に多孔質層を有するフィルムでは両面配線を形成できる。両面をつなぐビア配線が必要な場合は従来から用いられているドリル又はレーザーにより穴を開け、導電ペーストの充填やメッキにより形成することができる。これまで、多孔体は無電解メッキ法を用いて配線を形成する方法が知られているが、従来の多孔体は強度が弱いいため取扱性に劣り、製造工程中に破損するなどの問題があった。これに対し、本発明の多孔膜積層体を用いる場合には、多孔質層が基材に密着して成形されるため、十分な強度を確保することができ、取扱性に優れた回路基板を提供することができる。

[0182] 放熱材(放熱板等)は、ノートパソコン、光ディスク装置、プロジェクタ、携帯電話など多くの機器の筐体内に設置して利用される。近年、高密度に実装する技術の進歩とデバイスの高出力、高速化が進むにつれて部品の発熱量が増加し、今後もこの傾向はいつそう進むため、放熱冷却技術の重要性が増す中、拡散したり、放熱したりする放熱材(ヒートシンク、放熱板)の使用機会が増えてきている。本発明の複合材料によれば、上記のように優れた空孔特性を有する多孔質層により放熱面積が広く放熱効率に優れ、コンパクト化でき、しかも金属メッキ層により優れた熱伝導を付与することができるため、優れた放熱材として利用可能である。上記の効果を向上しうる点で、放熱材を構成する金属メッキ層は熱伝導度の高い金属で形成されることが好ましく、例えば、銅、銀、金、コバルト、クロム、ニッケル、すず、亜鉛等が好適である。

[0183] 電磁波制御材は、電磁波を遮断(シールド)又は吸収する材料として、周囲の電磁環境に及ぼす影響や、機器自体が周囲の電磁環境から受ける影響を軽減又は抑制するために利用されている。デジタル電子機器の普及、パソコンや携帯電話など、われわれの身近には、電気・電子機器や無線機器、システムなど、多くの電磁波発生源が存在し、それらは様々な電磁波を放射している。これらの機器から放射される電磁波は、周囲の電磁環境に影響を及ぼす可能性があり、また、機器自体も周囲の電磁環境から影響を受ける。これらの対策として電磁波シールド材料、電磁波吸収体材料等の電磁波制御材が年々重要となってきた。本発明の複合材料は、例えば、金属メッキ層による導電性の付与によって電磁波を遮断して電磁波シールド性を付与でき、また、多孔質層を構成する空孔に電磁波吸収材料を充填して電磁波吸収性を付与できるため、優れた電磁波制御材として極めて有用である。

[0184] 電磁波制御材を構成する金属メッキ層は、導電性を付与することができるものが好ましく、例えば、ニッケル、銅、銀等で形成されることが効果的である。また、複合材料が、無電解メッキで多孔質層表面に磁性メッキ層が成形された層構成を有する場合には電磁波吸収体材料として有用である。無電解メッキにより磁性メッキ層を形成する際に用いる材料としては、例えば、ニッケル、ニッケル—コバルト、コバルト—鉄—りん、コバルト—タングステン—りん、コバルト—ニッケル—マンガン等の合金等の磁性材料が挙げられる。本発明の複合材料は、非常に薄く柔軟性の高いものが得られ、メッキにより形成された金属や磁性体は多孔質層に絡み付いているため、メッキ層が剥離しにくく、折り曲げ耐性(耐折性)を改善する事ができる。このような複合材料は、電子機器の任意の場所に設置したり、貼り付けたりして使用することができる。

[0185] 本発明の多孔膜積層体は、低誘電率材料としても有用である。ブロードバンド時代の到来により、大容量の情報を高速で伝達する必要性が生じている。そのため、電子機器で使用される周波数も高まってきており、その中で使われる電子部品も高周波信号に対応する必要がある。これまでの配線基板(主にガラスエポキシ樹脂)を高周波回路に使用すると、(1)高い誘電率による伝達信号の遅れや、(2)高い誘電損失による、信号の混信・減衰の発生、消費電力の増加、回路内の発熱などの問題が生じる。これらの問題を解決するための高周波用配線基板材料としての多孔性の材料が有用であるとされている。それは、空気の比誘電率は1と低いのに対して、多孔性の材料にすれば、低い比誘電率を達成可能なためである。このため、従来、多孔性基板材料が必要とされてきたが、低誘電率にするためには空孔率を上げる必要があり、その結果、基板としての強度が低下してしまうという問題があった。本発明の多孔膜積層体は、多孔質層が基材に積層されており、低誘電率特性を持っているのみならず、多孔質層が基材に密着しているため取り扱う上で十分な強度を確保することができ、低誘電率材料として好ましい媒体である。

[0186] インク受像シートは、印刷メディアとも呼ばれ、印刷技術においてしばしば使用されてる。一方、現在、多くの印刷法が実用化、利用されており、このような印刷技術として、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディスペンサ印刷、凸版印刷(フレキソ印刷)、昇華型印刷、オフセット印刷、レーザープリンタ印刷(トナー印刷)、凹版印

刷(グラビア印刷)、コンタクト印刷、マイクロコンタクト印刷等を挙げることができる。使用されるインクの構成成分としては、特に制限されないが、例えば導電体、誘電体、半導体、絶縁体、抵抗体、色素等が挙げられる。

[0187] 電子材料を印刷法で作成するメリットとしては、(1)シンプルなプロセスで製造できる、(2)廃棄物の少ない低環境負荷プロセスである、(3)低エネルギー消費によって短時間で製造できる、(4)初期投資額が大幅に低減できる等があるが、その一方、これまでにない高精細な印刷が要求され、技術的に困難であることも事実である。従って、特に電子材料の製造に利用される印刷に関しては、印刷機械の性能だけでなく、インクやインク受像シートの特性が印刷結果に大きな影響を与える。本発明の多孔膜積層体は、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の微細な多孔構造はインクを吸ったり、インクを精密に固定することができるため、これまでにない高精細な印刷を達成することができ、非常に好ましく用いられる。また、多孔質層が基材に密着しているため、取り扱う上で十分な強度を確保することができ、例えば、ロールツーロールで連続的に印刷することもでき、生産効率を著しく向上することができる。

[0188] 電子材料を印刷により製造する場合、印刷法としては上述の方法を利用できる。印刷により製造される電子材料の具体例としては、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、ICカード、ICタグ、太陽電池、LED素子、有機トランジスタ、コンデンサー(キャパシタ)、電子ペーパー、フレキシブル電池、フレキシブルセンサ、メンブレンスイッチ、タッチパネル、EMIシールド等を挙げることができる。

[0189] 上記電子材料を製造する方法は、例えば導電体、誘電体、半導体、絶縁体、抵抗体等の電子素材を含むインクを多孔質層(基板)表面に印刷する工程を含んでいる。例えば多孔質層(基板)表面に誘電体を含むインクで印刷することにより、コンデンサー(キャパシタ)を形成できる。このような誘電体としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等を挙げることができる。また、半導体を含むインクで印刷することにより、トランジスタ等を形成することができる。半導体としては、ペンタセン、液状シリコン、フルオレンービチオフェンコポリマー(F8T2)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)等を挙げることができる。

[0190] 導電体を含むインクで印刷することにより、配線を形成することができるため、フレキシブル基板やTAB基板、アンテナ等を製造することができる。前記導電体としては、銀、金、銅、ニッケル、ITO、カーボン、カーボンナノチューブ等の導電性を有する無機粒子；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性の有機高分子からなる粒子を挙げることができる。前記ポリチオフェンとしては、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)等を挙げることができる。これらは、溶液やコロイド状のインクとして用いることができる。なかでも、無機粒子からなる導電体粒子が好ましく、特に電気特性やコストのバランスから、銀粒子や銅粒子が特に好ましく用いられる。粒子の形状としては、球状、鱗片状(フレイク状)等が挙げられる。粒子サイズは、特に限定されないが、例えば平均粒径数 μm 程度のものから、数nmのいわゆるナノ粒子も使用できる。これらの粒子は複数の種類を混合して使用することもできる。導電性のインクとして、容易に入手可能な銀インク(銀ペースト)を例に挙げて以下に説明するが、これに限定されず、他の種類のインクも適用可能である。

[0191] 銀インクは、その構成成分として、一般に銀粒子、界面活性剤、バインダー、溶剤等が含まれている。また、他の例として、酸化銀が加熱により還元される性質を利用して、酸化銀の粒子を含むインクを印刷し、後で加熱還元して銀配線とするものもある。さらに他の例として、有機銀化合物を含むインクを印刷し、後で加熱分解して銀配線とするものもある。有機銀化合物には、溶剤に溶解するものも利用できる。銀インクを構成する粒子として、銀粒子、酸化銀、有機銀化合物等は単独で又は複数を組み合わせ用いてもよく、また異なる粒子径のものを混合して用いることもできる。銀インクを用いて印刷後、インクを硬化させる際の温度(焼成温度)は、インクの組成、粒子径等に応じて適宜選択できるが、通常、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲内であることが多い。本発明の多孔膜積層体は有機材料であるため、劣化を回避するため焼成温度は比較的低温であることが好ましいが、配線の電気抵抗を小さくするため、一般に高温で焼成されることが好ましく、適当な硬化温度をもつインクを選択して用いる必要がある。このような銀インクの市販品としては、大研化学工業(株)製の商品名「CA-2503」、藤倉化成(株)製の商品名「ナノ・ドータイトXA9053」、ハリマ化成(株)製の商品名「NPS」、「NPS-J」(平均粒子径約5nm)、日本ペイント(株)製の商品名「ファ

インスフェアSVW102」(平均粒子径約30nm)等が知られている。

- [0192] 図1は、導電体粒子を含むインクを印刷して多孔質層(基板)表面に配線が形成された配線基板の概略断面図を示している。このうち、図1(A)～(C)は、高粘度のインクを用いて多孔質層1表面に配線2を形成した配線基盤を、図1(D)～(F)は、低粘度のインクを用いて多孔質層1表面に配線2を形成した配線基盤を示している。こうして形成される配線は、例えば、多孔質層表層の開孔径(例えば平均開孔径)、導電体粒子等のインクに添加する粒子の大きさ及びその分布(例えば粒子径、粒度分布)、前記開孔径と粒子径の比等に応じて異なる形態を有している。
- [0193] 図1(A)及び(D)は、多孔質層表層の平均開孔径に対して粒子径の小さい粒子を多く含むインクで形成された配線基盤の一例が示されている。この場合、配線2は主に多孔質層1内に形成される。このため、多孔質層1に配線2が絡みつくと配線の密着性は向上するが、配線2内に多孔質層1を構成する樹脂が含まれるため、相対的に電気抵抗が高くなる傾向がある。
- [0194] 図1(C)及び(F)は、多孔質層表層の平均開孔径に対して粒子径の大きい粒子を多く含むインクで形成された配線基盤の一例が示されている。この場合、配線2は主に多孔質層1上に形成される。このため、配線2内に多孔質層1を構成する樹脂がほとんど含まれないため電気抵抗が低くなるが、相対的に配線密着性は低下する傾向にある。
- [0195] 図1(B)及び(E)は、多孔質層表層の平均開孔径に近い粒子径の粒子を多く含むインクで形成された配線基盤の一例が示されている。この場合、配線2は一部が多孔質層1内に入り込み、一部が多孔質層1上に露出した状態で形成される。このため、一定の基板密着性があり、配線2の電気抵抗がやや高くなるが、基板密着性は、前2例と比較して中程度となる。
- [0196] 以上の観点から、配線基板に要求される電気抵抗と配線密着性のバランスを考慮して、インクに添加する導電体等の粒子径の大きさや粒度分布、混合比率を選択することが好ましい。
- [0197] より具体的には、多孔質層表層の平均開孔径をR1、インクに含まれる導電体粒子の平均粒子径をR2とした場合、R1が0.01～10 μ m程度、R2が0.001～10 μ m

程度の範囲内であるのが好ましい。すなわち、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たす関係が好ましい。特に、多孔質表面に、導電体粒子を含むインクを用いた印刷技術によって導電体が形成されている複合材料の例では、多孔質層表層の平均開孔径を $R1$ 、導電体粒子の平均粒子径を $R2$ とした場合、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たす関係が好ましい。

[0198] インクジェット印刷の場合は、インクがノズルに詰まるのを避けるため、インクの粘度は低く、インクに添加する粒子は小さい粒子径のものが好ましい。従って、 $R1$ が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度、 $R2$ が $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましい。すなわち、式： $0.0002 \leq R2/R1 \leq 20$ を満たす関係が好ましい。

[0199] スクリーン印刷の場合は、粘度が低すぎるとスクリーンにインクを保持しにくいので、むしろ粘度がある程度高い方が好ましく、インクに含まれる粒子の粒子径は大きくても特に問題はなく、また、粒子径が小さい場合は溶剤量を低減することが好ましい。従って、 $R1$ が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、 $R2$ が $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましい。すなわち、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たす関係が好ましい。

[0200] 配線は、多孔質層の片面のみに形成されてもよく、両面に形成されてもよい。両面に配線を形成する場合は、必要に応じて、両面の配線をつなぐビアを形成することもできる。ビアホールはドリルで形成してもよいし、レーザーで形成してもよい。ビアホール内の導電体は、導電ペーストで形成してもよいし、メッキで形成してもよい。

[0201] また、導電性のインクで形成した配線表面をメッキ又は絶縁体で被覆して使用することができる。特に、銀配線は、銅配線と比較したときに、エレクトロマイグレーションやイオンマイグレーションを起こしやすいとの指摘がある(日経エレクトロニクス2002.6.17号75頁)。そのため、配線の信頼性を向上する目的で、銀インクで形成した配線表面をメッキで被覆することが有効である。メッキとしては、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキ等が挙げられる。メッキは公知の方法で行うことができる。

[0202] さらに、導電性のインクで形成した配線表面を樹脂で被覆して使用することもできる。上記構成は、配線の保護、配線の絶縁、配線の酸化やマイグレーションの防止、屈曲性向上などの目的に好適に利用できる。例えば、銀配線は酸化により酸化銀に、銅配線は酸化銅となって導電性が低下していくおそれがあるが、配線表面を前記樹

脂で被覆することにより、配線が酸素や水分と接触するのを回避でき、導電性の低下を抑制することができる。配線表面を選択的に樹脂被覆する方法としては、例えば、空孔に充填する樹脂として後述する硬化性樹脂や可溶性樹脂を用いた、スポイト、ディスペンサ、スクリーン印刷、インクジェット等の方法が挙げられる。

[0203] 配線が形成された後の多孔質部は空孔のままであってもよいし、空孔に樹脂等を充填してもよく、配線基板の用途に応じて適宜選択できる。空孔のままの場合は、多孔質部は低誘電率となるため、高周波用配線基板として好ましく用いられる。空孔に樹脂等を充填した場合は、樹脂等で配線が保護されるため、配線が切断されにくくなったり、絶縁信頼性も増すという利点がある。多孔構造を消失させた場合には、多孔質層部の強度を強くしたり、基材との密着強度を上げることが可能となる。また、多孔構造を消失させることで、可視光の乱反射をおさえ、透明にすることができる。

[0204] 本発明においては、複合材料の層構成として、例えば多孔質層の空孔がそのまま残されていてもよく、多孔質層の空孔に樹脂が充填されていてもよく、溶剤処理により多孔質層の空孔構造が失われている構成であってもよい。

[0205] 多孔質層の空孔に充填される樹脂としては、特に限定されないが、例えば、無溶剤で用いられる硬化性樹脂や、溶剤に溶解して利用される可溶性樹脂等が挙げられる。可溶性樹脂を使用する場合には、溶剤が揮発したときの体積減少分を考慮して充填する必要がある。可溶性樹脂は、上述のように、充填時に体積減少分により樹脂が充填されない空孔が生じるおそれがある。そのため、空孔を樹脂で完全に充填する目的においては、無溶剤の硬化性樹脂がより好ましく用いられる。

[0206] 硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、オキシタン樹脂、アクリル系樹脂、ビニルエーテル樹脂等を挙げることができる。

[0207] エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型やビスフェノールF型等のビスフェノール系、フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型等のノボラック系等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂及びこれらの変性樹脂等の多様な樹脂が含まれる。エポキシ樹脂の市販品としては、ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社の「アラルダイト」、ナガセケムテックス社の「デナコール」、ダイセル化学工業社の「セロキサイド」、東都化成社の「エポトート」等を利用できる。エポキシ樹脂硬化物

は、例えば、エポキシ樹脂に硬化剤を混合して得た硬化性樹脂組成物により硬化反応を開始させ、加熱により反応を促進させる方法により得ることができる。前記エポキシ樹脂の硬化剤には、例えば有機ポリアミン、有機酸、有機酸無水物、フェノール類、ポリアミド樹脂、イソシアネート、ジシアンジアミド等を利用できる。

[0208] エポキシ樹脂硬化物は、また、エポキシ樹脂に潜在性硬化剤と言われる硬化触媒を混合して得た硬化性樹脂組成物に、加熱又は紫外線などの光照射によって硬化反応を開始させる方法により得ることもできる。前記潜在性硬化剤としては、三新化学工業社の「サンエイドSI」等の市販品を利用できる。

[0209] エポキシ樹脂硬化物として、可撓性の高いものを用いれば、フレキシブル基板のような柔軟性のあるものとすることができる。また、耐熱性や高い寸法安定性が要求される場合は、硬化性樹脂組成物として硬化後に硬度が高くなる組成物を用いることで、リジッド基板(硬質基板)として用いることも可能である。

[0210] エポキシ樹脂を空孔に充填するためには、充填時の硬化性樹脂組成物は低粘度であることが好ましい。このような特徴を持つものとして、ビスフェノールF系の組成、脂肪族ポリグリシジルエーテル系の組成を挙げることができる。

[0211] オキセタン樹脂としては、東亜合成社の「アロンオキセタン」等をあげることができる。オキセタン樹脂硬化物は、オキセタン樹脂に、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のカチオン系光重合開始剤「IRGACURE 250」等を混合し、紫外線照射することで硬化反応を開始させる方法により得ることができる。

[0212] 可溶性樹脂としては、三菱ガス化学社製の低誘電性樹脂「オリゴ・フェニレン・エーテル」、東洋紡績社製のポリアミドイミド樹脂「バイロマックス」、宇部興産社製のポリイミドインク「ユピコート」、東都化学工業製のポリイミドインク「エバーレック」、エヌアイマテリアル社製のポリイミドインク「ULIN COAT」、ピーアイ技術研究所製のポリイミドインク「Q-PILON」、日本合成化学社製の飽和ポリエステル樹脂「ニチゴーポリエステル」、アクリル溶剤型粘着剤「コーポニール」、紫外線・電子線硬化型樹脂「紫光」等の市販品を用いることができる。

[0213] 充填時に用いられる可溶性樹脂を溶解する溶剤としては、公知の有機溶剤から樹脂の種類に応じて適宜選択して用いることができる。可溶性樹脂を溶剤に溶解した

樹脂溶液(可溶性樹脂溶液)の代表的な例としては、例えば、「オリゴ・フェニレン・エーテル」をメチルエチルケトンやトルエンなどの汎用溶剤に溶解した樹脂溶液;「バイロマックス」をエタノール/トルエン混合溶媒に溶解した樹脂溶液(商品名「HR15ET」);「ユピコート」をトリグライムに溶解した樹脂溶液等を用いることができる。

[0214] 多孔質層の空孔へ樹脂を充填する方法としては、特に限定されないが、スポイト、さじ、ディスペンサ、スクリーン印刷、インクジェット等の手段を用いて、上記の硬化性樹脂組成物や可溶性樹脂溶液を多孔質層表面へ展開(塗布)し、必要に応じてヘラ等で余分な樹脂を除去する方法等を用いることができる。前記ヘラとして、例えば、ポリプロピレン、テフロン(登録商標)等のフッ素系樹脂、シリコーンゴム等のゴム、ポリフェニレンサルファイド等の樹脂製;ステンレス等の金属製のものを使用できる。なかでも、配線や多孔質層を傷つけにくい点で樹脂製のヘラが好ましく用いられる。また、ヘラ等を使用することなく、スポイト、ディスペンサ、スクリーン印刷、インクジェット等の吐出量をコントロール可能な手段を用いて、適量を多孔質層表面に滴下する方法も可能である。

[0215] 多孔質層の空孔に樹脂をスムーズに充填するため、未硬化の樹脂として粘度の低いものが好ましく用いられる。また、粘度が高い樹脂は、適温で加熱するなどの手段を用いて粘度を下げ用いることにより充填性を上げることが可能である。但し、硬化性樹脂を用いる場合には、加熱により硬化反応速度を上昇させてしまうため、必要以上の加熱は作業性や充填性を悪化させるため好ましくない。

[0216] 上記樹脂成分を多孔質層表面へ展開し、空孔へ充填させた後、樹脂の硬化を促進したり、溶剤を揮発する目的で加熱処理が施されることが好ましい。加熱方法は、特に限定されないが、急激な加熱は、樹脂や硬化剤が揮発したり、溶剤が激しく揮発することによりムラができるおそれがあるため、穏やかに昇温する方法が好ましい。昇温は、連続的、逐次的のいずれであってもよい。硬化や乾燥における温度及び時間は、樹脂や溶剤の種類に応じて適宜調整することが好ましい。

[0217] 一般に、樹脂充填前の多孔質層は、層内の空孔に可視光が乱反射して不透明を呈し、透明性が低いため片側から反対側を透視できない構成を有している。これに対し、空孔に樹脂が充填された多孔質層は、乱反射を起こさないため透明になる場

合が多い。透明な多孔質層は、例えば配線基板に用いた場合に配線の検査を容易にすることができ、また配線基板をデバイスに組み付ける際には部品の位置関係を認識しやすいなどの取扱性に優れる点で有利である。さらに、多孔膜積層体を、PET、PEN等の無色透明の基材で構成した場合には、配線部以外の領域の透明度が非常に高い。このような多孔膜積層体によれば、ディスプレイ画面自体に配線や回路を形成できるため、回路基板を省略してディスプレイ自体の薄型化が可能となり、また、構造の簡略化によりコストダウンを図ることが可能となる。

[0218] 多孔膜積層体における多孔質層の空孔に樹脂を充填して透明化することにより、上述のような用途へ展開する可能性が生まれる。透明性に優れた多孔膜積層体を得るためには、多孔質層は、構成する樹脂自体の色が薄いもの、層の厚みが薄いものが好ましく、また充填する樹脂も、樹脂自体の色が薄く、透明性の高いものが好ましく用いられる。

[0219] 一方、PDP等のディスプレイからは電磁波が発生し、周辺機器への悪影響(ノイズ)を生じさせる。このような電磁波を防止(シールド)するため、PDP前面に配置されるフィルターには、電磁波遮蔽機能を付与することが必要とされており、このようなフィルターとして、格子状やハニカム状(六角形状)等の配線が設けられたフィルムが用いられている。

[0220] 上記用途の電磁波シールドフィルムは、一般に、高い透明性を有するフィルム(高透明フィルム)に金属層が積層された構成を有している。このようなフィルムは、例えば高透明フィルムに金属層をスパッタリングで設ける方法;高透明フィルムに銅箔等を貼り付けた後にエッチングを行って金属メッシュを設ける方法等により形成できる。このような電磁波シールドフィルムの一例としては、線幅 $20\sim 30\mu\text{m}$ でピッチ(繰り返し間隔)約 $200\sim 400\mu\text{m}$ の格子状パターンのもを挙げることができる。

[0221] 本発明によれば、多孔膜積層体に格子状やハニカム状(六角形状)等の配線を形成した後に樹脂充填することにより、上記構成の電磁波シールドフィルムを提供することができる。この際、スクリーン印刷などの印刷法を用いて配線を付与するなど簡単に作成することで、コストダウンを図ることが可能になると考えられる。

[0222] さらに、透明(可視光の透過率が約90%)な導電体であるITO(酸化インジウムスズ

）インクを用いて印刷することでさらに配線部の透明度を上げることも可能となる。シーアイ化成社製のITOインクやアルバックマテリアル社製のITOインク「ナノメタルインク」等を使用することができる。透明な導電体を使用することで、液晶パネルや有機ELなどのフラット・パネル・ディスプレイ、太陽電池、抵抗膜方式のタッチパネル等に使用できる可能性がある。他の透明な導電体として酸化亜鉛インクを用いて配線を形成する方法を挙げることができる。

[0223] 本発明の複合材料は、多孔質層の空孔がそのまま残されている構成であってもよい。多孔質層の空孔がそのまま残されている複合材料とは、多孔質層が多孔体としての特性を備えていることを意味しており、具体的には、例えば、複合材料が、印刷技術により導電体が形成された時点における多孔質層と同程度の空孔構造を保持していることを意味している。このような複合材料は、多孔質層が多孔体としての特性を保持可能な範囲で、他の層が積層されたり、種々の処理が施された構成であってもよい。また、このような複合材料は、多孔質層の空孔に樹脂が充填されている複合材料や、溶剤処理等により多孔質層の空孔構造が失われている複合材料を含むものではない。

[0224] 例えば、低誘電率化等のために多孔質層の空孔をそのまま残す場合は、樹脂充填は行わない。ただし、配線の保護、配線の絶縁、配線の酸化防止、屈曲性向上の目的のために、上記に例示の方法で配線部だけを樹脂で被覆してもよい。

[0225] 本発明の複合材料は、上記以外の構成として、溶剤処理により多孔質層の空孔構造が失われている構成であってもよい。具体的には、多孔質層上に配線パターンを形成後、多孔質層を溶剤に濡らし、膨潤・軟化させた後、乾燥することにより、多孔構造を消失させることができる。

[0226] 本発明の多孔膜積層体は、多孔質層の空孔率を上げたり、孔径を微小化していくと、多孔構造ゆえに、多孔質層部の強度が弱くなったり、基材との密着強度が低下したりする場合がある。上記の方法により、多孔構造を消失させることで、多孔質層部の強度を強くしたり、基材との密着強度を上げることが可能となる。また、多孔構造を消失させることで、可視光の乱反射をおさえ、透明にすることができる。

[0227] 多孔質部への樹脂充填のところで述べたのと同じ理由で、この場合もやはり、検査

を容易にしたり、部品の位置を認識しやすくしたり、ディスプレイ用の配線を形成したり、電磁波シールド用フィルムを形成したりする用途への展開を図ることが可能となる。

- [0228] 多孔質層の透明化は、例えば、配線を形成した多孔膜積層体を溶剤に濡らすことで多孔質層部が膨潤・軟化し、さらにその後乾燥させることで多孔質部の空孔構造が消失することにより実現される。多孔膜積層を溶剤に濡らす方法としてはディッピングでもいいし、スプレーによる噴霧でもよい。溶剤に濡らした後の乾燥は、自然乾燥でもいいし、加熱によるものでも構わない。溶剤の沸点等を考慮して選択すればよい。均質に透明化するためにはゆっくり乾燥させていくのが好ましい。
- [0229] 多孔構造を消失させるのに適当な溶剤は多孔質層の樹脂によって違っており一概には言えないが、多孔質層の樹脂を膨潤・軟化できるものであれば制限されない。しかし、多孔質層の樹脂を完全に溶解し、流動化してしまうものは好ましくないので、避けなければならない。多孔質上に形成された配線パターンが崩壊してしまうからである。溶剤は必ずしも単一のものである必要は無く、二種以上の溶剤を混合したものでも構わない。むしろ、溶剤を混合することにより、適当なレベルで膨潤・軟化させることが可能となる。
- [0230] 具体例として、例えば多孔質層に使用することができるポリアミドイミドは、多くの溶剤に対して難溶であるが、幾つかの極性溶剤(NMP、DMF、DMSO、DMAc等)には可溶である。多孔膜積層体をこれらの極性溶剤そのものに濡らすと多孔質層が溶解し、配線パターンが崩壊してしまうが、これらの極性溶媒と混合でき、多孔質層を溶解しない溶剤(水、アセトン、THF、メタノール、エタノール、IPA、メチルエチルケトン等)と混合することで、多孔質層を膨潤・軟化することができるようになる。
- [0231] このような混合溶剤系では二段階で乾燥することもできる。例えば、低沸点の溶剤(水、アセトン、THF、メタノール、エタノール、IPA、メチルエチルケトン等)を自然乾燥又は相対的に低い温度で乾燥させた後に、高沸点の溶剤(NMP、DMF、DMSO、DMAc等)を乾燥機等で高温で乾燥させることが考えられる。最終的な乾燥温度と時間は、高沸点の溶剤が十分に揮発する条件を選択すればよい。他の方法として、室温からゆっくりと昇温していく方法を挙げることができる。ディスプレイ用途などで

高い透明性を要求される場合は、多孔質層にはより無色で透明度の高い樹脂を選択するのが好ましいし、多孔質層の厚みも極力薄いものを選択する方が好ましい。さらに基材もPETやPEN等のような透明度の高いものを選択するのが好ましい。

[0232] 多孔質層を溶剤で膨潤・軟化させて多孔構造を消失させてしまう場合、多孔膜積層体の基材は使用する溶剤に対して不溶または難溶なものが好ましい。多孔質層と同じように基材が膨潤・軟化を起こすと基材の変形が起こり、配線基板としての寸法安定性を低下させてしまうことになるからである。基材によって不適切な溶剤は違っており一概には言えないが、PETやPEN、ポリイミドは多くの溶剤に対して不溶又は難溶であるために好ましいものである。

[0233] 多孔質層への樹脂充填のところで述べたように、透明な導電体であるITOや酸化亜鉛のインクを用いて配線を形成すればさらに透明度を上げることも可能となり、そのような特性が要求される用途への展開が図れるようになる。上記の方法で多孔構造を消失させて透明化することができるが、この場合、配線は裸のままである恐れがある。これまで述べてきたような樹脂や異方導電材料(異方導電フィルム又は異方導電ペースト)による被覆をしたり、カバーレイを形成したりしてきちんと絶縁することが好ましい。

[0234] 配線基板は、通常、電気を流すためにハンダやコネクタ等で他の部品や基板と接合される。よってその接点部分は、マスキングをした状態で樹脂充填したり、接点部分を避けて樹脂で被覆したりしなければならない。このような樹脂としては、多孔質層の空孔に充填する樹脂として上記例示の硬化性樹脂や可溶性樹脂を用いることができる。

[0235] また、配線基板は配線だけで形成されるだけではなく、TABやCOF等のように半導体チップ、コンデンサ、抵抗などをハンダやワイヤー・ボンディング等で配線基板上に接合することができる。さらに、配線形成や部品実装は多孔膜積層体の片面だけではなく両面にすることもできるし、基板を複数積層して多層化することも可能である。

[0236] 本発明の複合材料は、また、多孔質層上にカバーレイが積層されていてもよい。例えば、フレキシブル基板の場合は、一般的に配線は、配線の保護、配線の絶縁、配

線の酸化防止、屈曲性向上の目的で、ポリイミドフィルムやPETフィルム等の樹脂フィルムからなるカバーレイで覆われることが多い。このようなカバーレイ用フィルムとしては、ニッカン工業社製の「ニカフレックス」や有沢製作所製の製品を挙げることができる。

- [0237] カバーレイを積層する方法としては、例えば、多孔質層への樹脂充填後すぐに直接、ポリイミドフィルム等のカバーレイを被せる方法；多孔質層への樹脂充填、硬化後に、ポリイミドフィルムやPETフィルム等のカバーレイの片面に接着剤が塗布されたカバーレイ用フィルムを加熱圧着する方法等が挙げられる。カバーレイ用フィルムの接着剤としては、公知のものを用いることができ、取り扱いやすいように、半硬化(Bステージ)の状態である場合が多い。
- [0238] 多孔質層への樹脂充填や配線の樹脂被覆だけで十分に配線の保護、配線の絶縁、配線の酸化防止、屈曲性確保ができる場合は、必ずしもカバーレイは必要というわけではなく、省略することも可能である。
- [0239] また、配線基板には補強板が付けられていてもよい。本発明の配線基板は柔軟性を持つので、フレキシブル基板として使用することができるが、機械的な強度や硬さが要求される部分では補強板を貼り付けることが可能である。具体的には、部品を搭載したりコネクタに挿入するような部分には適当な材質の補強板を貼り付けることが好ましい場合がある。補強板として使用する材料は目的に適合すれば何でも可能であるが、一般的には、基板の基材と同様のフィルムや硬質プリント基板用の材料が使用されることが多い。補強板としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ガラスエポキシ基板、フェノール基板、紙フェノール基板、金属板(アルミニウム板、ステンレススチール板等)等を挙げることができる。ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムとしては、10～300 μ m程度のものがよく用いられる。ガラスエポキシ基板、フェノール基板、紙フェノール基板としては、0.1～3mm程度のものがよく用いられる。金属板は特に厚みの制限無く用いられる。配線基板と補強板とは、どのような方法で接着してもよいが、フィルム状の接着剤を用いることができ、接着剤としては粘着剤タイプと熱硬化性タイプがある。他に、補強板に接着剤が塗布されたものを配線基板に張り合わせて使用することもできる。

上述のように、目的に合わせて、リジッド部(硬質部)とフレックス部(屈曲可能部)を自由に組み合わせることができるので、一種のリジッド・フレックス基板として使用することも可能である。

[0240] 本発明の配線基板は、連通性を有する微小孔(連続微小孔)が多数、均一に存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、例えば幅50～200 μm の導体配線に対して、セロハン粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「セロテープ(登録商標)No. 405」、幅24mm]による剥離試験(180° 剥離、剥離速度50mm/分)を行った場合に、配線の欠落が生じないという特性を持っている。上記テープ剥離試験においては、セロハン粘着テープとして、前記「セロテープ(登録商標)No. 405」の代わりに、これと同等の粘着力(4.00N/10mm)を有するセロハン粘着テープを用いることもできる。

[0241] 本発明には、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、例えば幅50～200 μm の導体配線に対して、紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープNo. 208」、幅24mm]による剥離試験(180° 剥離、剥離速度50mm/分)を行った場合に、配線の欠落が生じないという特性を有する配線基板も含まれる。このテープ剥離試験においては、紙粘着テープとして、前記「紙粘着テープNo. 208」の代わりに、これと同等の粘着力(1.7N/10mm)を有する紙粘着テープを用いることができる。

[0242] 本発明の配線基板は連続微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の表面に導体配線が形成されているため、多数の微小孔によって導体配線の投錨性が高められ、高い配線密着強度が得られる。また、多数の微小孔によって導体配線形成時のインク等の拡散が抑制される(線がにじまない)ため、配線幅を狭くでき、微細な配線パターンが可能である。すなわち、高い配線密着強度と高い配線描写性とを両立でき、ファインピッチ化を実現できる。例えば、前記のテープ剥離試験で配線の欠落が生じず、しかもテープ剥離試験後の抵抗値変化も非常に小さい。より具体的には、本発明の配線基板は、テープ剥離試験前の抵抗をR1、テープ剥離試験後の抵抗をR2としたとき、通常 $R2/R1 < 5$ であり、好ましくは $R2/R1 < 3$ 、さらに好ましくは $R2/R1 < 1.5$ である。また、本発明の配線基板は、例えば、30plの導電インクを用いてイン

クジェット方式により印刷した場合、ドットサイズは、通常 $200\mu\text{m}$ 以下となる。

[0243] 多孔質フィルム層の平均孔径(フィルム表面の平均孔径)は、好ましくは $0.01\sim 10\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ である。孔のサイズが小さすぎると、導体配線を例えば印刷法により形成する場合に、インク等の浸透性が低下し配線密着性が低下しやすくなる。また、孔のサイズが大きすぎると、導体配線を例えば印刷法により形成する場合に、インク等の投錨性が低下してやはり配線密着性が低下しやすくなったり、インクが拡散して線がにじみ配線描写性が低下しやすくなるとともに、機械的強度が低下して変形しやすくなる。多孔質フィルム層の平均孔径が上記の範囲にある場合には、インク等が多孔質フィルム層に円滑に吸収されるとともに高い投錨効果が得られるため、配線密着強度が極めて高くなるとともに、インク等の拡散が抑制されて優れた配線描写性が得られる。これより、本発明は、連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、多孔質フィルム層の平均孔径が $0.01\sim 10\mu\text{m}$ であり、導体配線が印刷法により形成されている配線基板をも提供する。

[0244] なお、多孔質ではない緻密な基材上に導体配線を印刷法により形成する場合には、インク等が基材に吸収されないため該基材と配線との間の密着強度は低く、またインク等が基材表面で拡散するので線がにじみやすく、微細配線を形成しにくい。また、撥水性の基材上に導体配線を印刷法により形成する場合には、インク等が基材の表面ではじいて、線描写が不能となる。

[0245] 多孔質フィルム層の空孔率(空隙率)は、例えば $30\sim 80\%$ 、好ましくは $40\sim 80\%$ 、さらに好ましくは $50\sim 80\%$ である。空孔率が低すぎると、導体配線を印刷法により形成する場合に、インク等の浸透性が低下し配線密着性が低下しやすくなる。一方、空孔率が高すぎると、機械的強度に劣る場合がある。また、多孔質フィルム層の表面の開孔率(表面開孔率)としては、例えば 48% 以上(例えば $48\sim 80\%$)であり、好ましくは $60\sim 80\%$ 程度である。表面開孔率が低すぎると、導体配線を印刷法により形成する場合に、インク等の浸透性が低下し配線密着性が低下しやすくなる。一方、表面開孔率が高すぎると、機械的強度が低下しやすくなる。

[0246] 多孔質フィルム層の厚みは、例えば $0.1\sim 100\mu\text{m}$ である。配線基板の基材が多

孔質フィルム層単体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、例えば $5\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25\sim 70\mu\text{m}$ である。また、配線基板の基材が緻密層と多孔質フィルム層との積層体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、例えば $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 70\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 50\mu\text{m}$ である。多孔質フィルム層の厚みが薄くなりすぎると安定して製造することが困難になり、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難になりやすい。多孔質フィルム層の厚みは、平均孔径の2倍以上であるのが好ましく、特に好ましくは10倍以上である。

[0247] 多孔質フィルム層の2つの表面の微小孔の平均孔径は、多孔質フィルム層形成時の微小孔の生成環境が異なるため、互いに異なる空孔特性を有することがある。多孔質フィルム層の一方の面側の微小孔の平均孔径 A_1 と他方の面側の微小孔の平均孔径 A_2 とは、そのバランス上、 $0.1\leq A_1/A_2\leq 10$ (特に、 $0.2\leq A_1/A_2\leq 5$) の関係を満たしているのが好ましい。

[0248] 多孔質フィルム層に存在する微小孔の連通性は、透気度を表すガーレー値、及び純水透過速度などを指標とすることができる。多孔質フィルム層のガーレー値は、例えば $0.2\sim 2000\text{秒}/100\text{cc}$ 、好ましくは $1\sim 1000\text{秒}/100\text{cc}$ 、さらに好ましくは $1\sim 500\text{秒}/100\text{cc}$ である。数値が大きすぎると、実用上の透過性能が充分でなかったり、機能性材料を十分に充填できないためにその機能が発揮できないことがある。一方、数値が小さすぎると、機械的強度に劣る可能性がある。

[0249] 多孔質フィルム層の導体配線が形成されている側の面の平均孔径 A と導体配線の幅 W の関係としては、 $W/A\geq 5$ であるのが好ましく、より好ましくは $W/A\geq 10$ 、特に好ましくは $W/A\geq 50$ である。 W/A が5未満である場合には、導体配線を例えば印刷法により形成する場合に、インク等の投錨性が低下して配線密着性が低下したり、インクが拡散して線がにじみ配線描写性が低下しやすくなる。

[0250] 導体配線の幅 W としては、例えば $200\mu\text{m}$ 以下 (例えば $10\sim 200\mu\text{m}$)、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下 (例えば $10\sim 150\mu\text{m}$)、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下 (例えば $10\sim 100\mu\text{m}$) である。本発明の配線基板は、配線描写性に優れ、例えば30plの導電インクを用いて印刷した場合にドットサイズを $200\mu\text{m}$ 以下とすることができるため、上記のような狭い配線幅の導体配線が可能である。また、導体配線の幅が狭くても、配

線密着強度が高いため剥離しにくい。

[0251] 多孔質フィルム層を構成する材料(素材)としては、絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、樹脂が好ましい。樹脂としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。なかでも、耐熱性があり、機械的強度、耐薬品性、電気特性に優れているという観点から、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂等が好適であり、特に、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂が好ましい。樹脂は共重合体でもよく、グラフト重合体でもよい。これらの材料は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、多孔質フィルム層は、層表面及び孔の内表面が耐薬品性高分子化合物で被覆されていてもよい。

[0252] 多孔質フィルム層は単独で導体配線の基材として用いることができるが、多孔質フィルム層が実質的に孔を有しない緻密層の片面又は両面に形成されている積層体を導体配線の基材として用いてもよい。このような積層体を用いることにより、基材の機械的強度を高くすることができる。

[0253] また、本発明における多孔質フィルム層は、その表面に導体配線を印刷法により形成した場合にインク等が吸収されやすいと、配線との密着性に優れ、またインク等が表面で拡散して線がにじみにくく、微細配線を形成しやすくなるため、特定の表面特性を有していることが好ましい。上記観点から、好ましい多孔質フィルム層は、粘度 $0.00001 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の溶液 1μ を該層表面に滴下した後、 $1000 \mu \text{ sec}$ 以内の接触角 θ が 30° 以下である層で構成される。このような多孔質フィルム層としては、粘度 $0.00001 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の溶液 1μ を該層表面に滴下した後、 $100 \mu \text{ sec}$ 経過時の接触角

θ_{100} と、1000 μ sec経過時の接触角 θ_{1000} との比 $\theta_{1000} / \theta_{100}$ が0.9未満である層が好ましく、特に上記特性に加えて、前記 θ_{1000} が60° 以下である層が好ましく用いられる。前記粘度0.00001～1Pa・sの溶液としては、後述する印刷インク又はペースト中の溶剤として例示のものが挙げられる。

[0254] 本発明の配線基板の態様として、例えば図2～図6に示す態様が挙げられる。図2～図6は、それぞれ本発明の配線基板の例を示す概略断面図である。各図において、1は多孔質フィルム層、2は導体配線、3は緻密層を示す。図2は多孔質フィルム層1の片面に導体配線2が形成された配線基板、図3は多孔質フィルム層1の両面に導体配線2が形成された配線基板、図4は緻密層3の上に多孔質フィルム層1が積層され、該多孔質フィルム層1の表面に導体配線2が形成された配線基板、図5は緻密層3の両面に多孔質フィルム層1が積層され、該多孔質フィルム層1のうち一方の表面に導体配線2が形成された配線基板、図6は緻密層3の両面に多孔質フィルム層1が積層され、該多孔質フィルム層1の両方の表面に導体配線2が形成された配線基板である。本発明の配線基板にはビアが形成されていてもよい。

[0255] 多孔質フィルム層1の表面に導体配線2を形成する際、一般に、図1(A)又は(D)に示されるように、導体配線2が多孔質フィルム層1にめり込んで、導体配線2のほぼすべてが多孔質フィルム層1に埋め込まれた状態(埋設状態)となる場合、図1(B)又は(E)に示されるように、導体配線2が多孔質フィルム層1に一部めり込んで、導体配線2の半分ほどが多孔質フィルム層1に埋め込まれた状態(半埋設状態)となる場合、及び図1(C)又は(F)に示されるように、導体配線2が多孔質フィルム層1にめり込まず、多孔質フィルム層1の表面に積層された状態(堆積状態)となる場合がありうる。このうち、図1(A)及び図1(B)の状態が配線密着強度の点から好ましい。電気抵抗の低い導体が求められる場合には、図1(C)又は(F)の状態が好ましい。本発明では、多孔質フィルム層に連通性を有する微小孔が多数存在するので、例えばインクジェット方式を用いた印刷法により導体配線を形成した場合、図1(A)又は(D)の状態となることが多い。スクリーン印刷方式を用いた印刷法により導体配線を形成した場合、図1(B)(C)(E)(F)で示される状態となることが多い。

[0256] より具体的には、多孔質層表層の平均開孔径をR1、インクに含まれる粒子の平均

粒子径をR2とした場合、R1が0.01～10 μ m程度、R2が0.001～10 μ m程度の範囲内であるのが好ましい。すなわち、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たす関係が好ましい。

[0257] インクジェット印刷の場合は、インクがノズルに詰まるのを避けるため、インクの粘度は低く、インクに添加する粒子は小さい粒子径のものが好ましい。従って、R1が0.01～5 μ m程度、R2が0.001～0.2 μ m程度であるのが好ましい。すなわち、式： $0.0002 \leq R2/R1 \leq 20$ を満たす関係が好ましい。

[0258] スクリーン印刷の場合は、粘度が低すぎるとスクリーンにインクを保持しにくいので、むしろ粘度がある程度高い方が好ましく、インクに含まれる粒子の粒子径は大きくても特に問題はなく、また、粒子径が小さい場合は溶剤量を低減することが好ましい。従って、R1が0.01～10 μ m程度、R2が0.001～10 μ m程度であるのが好ましい。すなわち、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たす関係が好ましい。

[0259] 緻密層を構成する材料(素材)としては、多孔質フィルム層を形成する際に、溶解したり激しく変形したりするものでなければ特に制限されないが、絶縁性を有する樹脂が好ましい。前記樹脂として、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、フッ素系樹脂、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の樹脂が挙げられる。樹脂は共重合体でもよく、グラフト重合体でもよい。これらの材料は単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0260] 緻密層の厚みは、例えば1～300 μ m、好ましくは5～100 μ m、さらに好ましくは5～50 μ mである。厚みが薄くなりすぎると取り扱いが困難になり、一方厚すぎる場合には柔軟性が低下する場合がある。

[0261] 本発明の配線基板において、多孔質フィルム層は相転換法により形成することがで

きる。例えば、多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂成分)、水溶性ポリマー、極性溶媒、及び必要により水からなる混合溶液を、均質な基板上へ流延した後、凝固液に導く湿式相転換法により多孔質フィルム層を形成できる。多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂成分)としては、水溶性の極性溶媒に溶解し、且つ相転換法によりフィルムを形成しうるものが好ましく、具体的には、前記多孔質フィルム層を構成する樹脂として例示したものをを用いることができる。なお、この樹脂の代わりに、該樹脂の単量体成分(原料)やそのオリゴマーなどの前駆体を用いてもよい。例えば、ポリアミド系樹脂からなる多孔質フィルム層を得る場合には、ポリアミド系樹脂の前駆体(ポリアミド系前駆体)であるポリアミック酸を使用して同様の方法により多孔質フィルム層を得た後、熱イミド化又は化学的イミド化により所望のポリアミド系樹脂からなる多孔質フィルムを得ることができる。

[0262] 流延に付すポリマー溶液への水溶性ポリマーや水の添加は、膜構造をスポンジ状に多孔化するために効果的である。水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、多糖類等やその誘導体、及びこれらの混合物などが挙げられる。なかでもポリビニルピロリドンは、フィルム内部におけるボイドの形成を抑制し、フィルムの機械的強度を向上しうる点で好ましい。これらの水溶性ポリマーは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。多孔化の観点から、水溶性ポリマーの分子量は、例えば200以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上(例えば400～20万程度)、特に好ましくは1000以上(例えば1000～20万程度)である。

[0263] 水溶性ポリマーは、特に膜構造をスポンジ状にするのに非常に有効であり、水溶性ポリマーの種類と量を変更する事により多様な構造を得ることが可能となり、重要な添加剤である。しかし、水溶性ポリマーは最終的には不必要な成分であるので、水等に浸漬して多孔質層を凝固させる時に洗浄除去されるものである。一方、乾式相転換法で多孔質構造を形成する時には不溶成分は基本的に加熱除去されなければならないので、水溶性ポリマーを添加することはできない。よって、乾式相転換法で多様な多孔性構造を形成するのは困難であると言える。

[0264] 前記極性溶媒としては、使用する樹脂の化学骨格に応じて溶解性を有するもの(良

溶媒)を使用することができる。ポリアミドイミド系樹脂、ポリアミック酸、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等の良溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド、NMP/キシレン、NMP/キシレン/メチルエチルケトン、エチルアルコール/トルエン、ジメチルスルホキシド、2-ピロリドン等が挙げられる。極性溶媒は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0265] 流延に付すポリマー溶液としては、例えば、多孔質フィルム層を構成する素材となる高分子成分8~25重量%、水溶性ポリマー10~50重量%、水0~10重量%、水溶性極性溶媒30~82重量%からなる混合溶液などが好ましい。

[0266] 前記ポリマー溶液は、多孔質フィルム層の主体となるポリマー(高分子成分)の濃度が低すぎるとフィルムの強度が弱くなり、また高すぎると空孔率が小さくなる。該ポリマー溶液を構成する水溶性ポリマーは、フィルム内部を均質なスポンジ状の多孔構造にするために添加するが、この際に濃度が低すぎるとフィルム内部に10 μ mを超えるような巨大ボイドが発生し均質性が低下し、濃度が高すぎると溶解性が悪くなる。水の添加量はボイド径の調整に用いることができ、添加量を増やすことで径を大きくすることが可能となる。

[0267] ポリマー溶液を流延する際に用いる均質な基板の材料(素材)としては、前記緻密層を構成する材料(素材)として例示した樹脂のほか、ガラスなどが挙げられる。均質な基板として、表面素材と内部素材とが異なる複数の素材を組み合わせた複合フィルム又はシートを用いることもできる。複合フィルム又はシートは貼り合わせにより形成されてもよいし、コーティング、蒸着、スパッタ等の表面処理によって得られるものでもよい。また、表面に、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等が施されたものを使用することもできる。ここで用いる均質な基板を、そのまま緻密層を有する配線基板の該緻密層として使用する場合には、多孔質フィルム層を構成する材料と親和性を有する素材(例えば、同種のモノマー単位を有する樹脂等)、或いは樹脂に易接着処理やコロナ放電処理等の表面処理を施したものを選択して使用するのが好ましい。

[0268] 前記ポリマー溶液をフィルム状に流延する際の好ましい条件としては、相対湿度70

～100% (好ましくは90～100%)、温度15～90℃ (好ましくは30～80℃) であり、特に好ましい条件は、相対湿度約100% (例えば、95～100%)、40～70℃である。空気中の水分量がこれよりも少ない場合は、表面の開孔率が充分でなくなる不具合が発生する場合がある。ポリマー溶液をフィルム状に流延する際に、該フィルムを相対湿度70～100%、温度15～90℃からなる雰囲気下に0.2～15分間保持した後、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導くのが望ましい。流延後のフィルム状物を上記条件におくことにより、多孔質フィルム層を均質で連通性の高い状態にすることができる。この理由としては、加湿下に置くことにより水分がフィルム表面から内部へと侵入し、ポリマー溶液の相分離を効率的に促進するためと考えられる。

[0269] 相転換法に用いる凝固液としては、ポリマー成分を凝固させる溶剤であればよく、高分子成分として使用する樹脂の種類によって適宜選択されるが、例えば、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアミック酸、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を凝固させる溶剤として、例えば、水；メタノール、エタノール等の1価アルコール、グリセリン等の多価アルコールなどのアルコール；ポリエチレングリコール等の水溶性高分子；これらの混合物などの水溶性凝固液などが使用できる。

[0270] 凝固液に導かれて析出した多孔質フィルムは、均質な基材を緻密層として使用する場合には、そのまま乾燥に付すことにより、緻密層と多孔質フィルム層との積層体（配線基板の基材）を得ることができる。緻密層の両面に多孔質フィルム層を有する積層体は、緻密層の片面に多孔質フィルム層を形成した後、再度上記の操作を行うことにより製造できる。また、凝固液に導かれて析出した多孔質フィルムを均質な基材から支持体上へ転写して乾燥に付すことにより、多孔質フィルム層を単体として取得することができる。この多孔質フィルム層は単体で配線基板の基材として使用できる。前記支持体としては、凝固液耐性を有する材質からなるとともに、乾燥速度を速くするため、フィルムと接触する側の表面に微小孔が多数存在しているもの、特に凝固溶媒を適切な速度で透過することができる程度の透過性を有するものが好ましい。このような支持体は、例えば、透気度が1000秒/100cc未満（好ましくは100秒/100cc未満）、膜厚が5～1000 μm （好ましくは50～500 μm ）、フィルム断面方向に貫通した0.01～10 μm （好ましくは0.03～1 μm ）の孔が十分な密度で分散している。

具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、テフロン(登録商標)などを材料とした不織布或いは多孔膜などが利用できる。なお、こうして得られた多孔質フィルム単体を別途準備した緻密層上に、例えば接着剤等を用いた慣用のフィルム積層手段により積層して、前記緻密層の片面又は両面に多孔質フィルム層を有する積層体(配線基板の基材)を得ることもできる。

[0271] 上記の方法により形成した多孔質フィルム(層)には、さらに、前駆体の重合や耐薬品性の向上のため、熱、可視光線、紫外線、電子線、放射線等を用いて重合を進行させたり、架橋(硬化)処理を施してもよい。例えば、前述したように、ポリイミド系前駆体を用いて成形したフィルムには、さらに熱イミド化あるいは化学イミド化等を施すことによりポリイミド系樹脂からなる多孔質フィルム層を得ることができる。また、ポリアミドイミド系樹脂等を用いて多孔質フィルム層を形成したフィルムは熱架橋を施すことができる。また、得られた多孔質フィルム(層)を耐薬品性を有するポリマーの溶液に浸漬し、乾燥して、フィルム表面及び孔の内表面に耐薬品性被膜を形成してもよい。耐薬品性を有するポリマーとしては、例えば、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、酢酸セルロース系樹脂、フタル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂、ケイ素系樹脂、トリアジン系樹脂、フラン系樹脂、ポリエステル系樹脂、キシレン系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、キチン、キトサン等が挙げられる。

[0272] 上記方法によれば、例えば、連通性を有する微小孔が多数、均一に存在するポリイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等の樹脂で構成された多孔質フィルム層であって、該多孔質フィルム層の微小孔の平均孔径が0.01~10 μm 、空孔率が30~80%であり、厚みが0.1~100 μm である多孔質フィルム(層)を得ることができる。

[0273] 多孔質フィルム層の微小孔の径、空孔率、開孔率は、上記のように、ポリマー溶液の構成成分の種類や量、水の使用量、流延時の湿度、温度及び時間、流延に用いる均質な基材の種類、後処理などを適宜選択することにより所望の値に調整すること

ができる。

- [0274] 本発明の配線基板は、例えば上記のようにして得られる連通性を有する微小孔が多数存在し、平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を形成することにより製造できる。この多孔質フィルム層は相転換法、特に前記のような湿式相転換法により形成された樹脂層であるのが好ましい。前記多孔質フィルム層は、前記のように、単体で配線基板の基材となりうるが、実質的に孔を有しない緻密層の片面又は両面に平均孔径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム層が積層された積層体も配線基板の基材となる。
- [0275] 多孔質フィルム層の表面に導体配線を形成する方法としては、特に限定されないが、印刷法により導体配線を形成するのが好ましい。印刷法としては、特に限定されず、例えば、凸版印刷(フレキソ印刷)、インクジェット方式、スクリーン印刷、オフセット印刷、昇華(溶融)方式、感熱方式、グラビア印刷、レーザー印刷、ペースト描写、ナノコンタクトプリントなどの何れであってもよい。これらの印刷法は公知乃至慣用の方法で行うことができる。
- [0276] 印刷法を用いて導体配線を形成する代表的な方法として、導電インク又は導体ペーストを多孔質フィルム層上に印刷する方法、例えば、(1)多孔質フィルム層の表面に、導電インクをインクジェット方式で適用して導体配線を形成する方法、(2)配線パターン状に凹凸を形成した版に導電インクを塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写して導体配線を形成する方法、(3)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをシリンジから押出し、描写することで導体配線を形成する方法、(4)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをスクリーン印刷により描写することで導体配線を形成する方法などが挙げられる。
- [0277] 導電インクとしては、特に限定されず、例えば、金インク、銀インク、銀ナノメタルインク、銅インク、カーボンインク、銀-カーボンインクなどを使用できる。また、導体ペーストとしては、特に限定されず、例えば、銀導体ペースト、銅導体ペースト、金導体ペースト、パラジウム導体ペースト、パラジウム-銀導体ペースト、白金導体ペースト、白金-銀導体ペースト、ニッケル導体ペーストなどを使用できる。なお、上記の方法においては、形成された導体配線上にさらに慣用の方法でメッキを施してもよい。

[0278] また、印刷法を用いて導体配線を形成する他の代表的な方法として、メッキ触媒を多孔質フィルム層上に印刷した後、メッキを施す方法、例えば、(5)多孔質フィルム層の表面に、配線パターン状にメッキ触媒をインクジェット方式で印刷した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(6)配線パターン状に凹凸を形成した版にメッキ触媒を塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(7)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をシリンジから押出して配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(8)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をスクリーン印刷により配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法などが挙げられる。

[0279] メッキ触媒としては、無電解メッキ処理の触媒として作用する金属の塩を使用できる。具体的には、例えば、金、銀及び銅からなる銅族元素、パラジウム及び白金等の白金族元素、並びにニッケル等の鉄族元素から選ばれる金属のオキシカルボン酸塩(クエン酸塩、酒石酸塩等)又は無機金属塩(硫酸塩、塩酸塩等)などが挙げられる。メッキ触媒の印刷は、例えば、メッキ触媒と、適宜なビヒクルと、必要に応じて添加剤等を含むインキを調製し、これを適宜な印刷法で印刷することにより行うことができる。メッキ触媒の印刷後、メッキ触媒を還元処理して金属とした後、無電解メッキ処理、必要に応じてさらに電気メッキ処理を施すことにより導体配線を形成できる。メッキ触媒の還元処理には、例えば、次亜リン酸又はその塩、ヒドラジン又はその塩、水素化ホウ素系化合物、アミノボラン系化合物、ブドウ糖、ホルムアルデヒドなどの還元剤を用いることができる。還元処理は、例えば、0.5～10重量%の還元剤の水溶液を用い、室温～50℃程度の温度で行うことができる。無電解メッキ処理は、例えば、無電解銅メッキ液、無電解ニッケルメッキ液等を用いた公知の方法で行うことができる。また、電気メッキ処理も、例えば硫酸銅等を用いた公知の方法で行うことができる。

[0280] 印刷に用いる印刷インク又はペーストとしては、少なくとも固形物(固形分)と溶剤からなるインク又はペーストが用いられるが、多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に1 μ lの液滴を滴下して300 μ sec以内に60°以下(より好ましくは50°以下、さらに好ましくは40°以下)となるような液体、特に、多孔質フィルム層表面に1 μ lの液滴を滴下して300 μ sec以内に60°以下(より好ましくは50

° 以下、さらに好ましくは40° 以下)となり、且つ300 μ sec経過時の液滴半径が1600 μ m以下(好ましくは1500 μ m以下、さらに好ましくは1400 μ m以下)である液体を主溶剤(最も多く含まれている溶剤)として含む印刷インク又はペーストが好ましい。このような印刷インク又はペーストを用いると、印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、インク又はペーストの粘度が上昇し、インク又はペーストの流動性が無くなり、多孔質フィルム層表面にインク又はペースト中の固形分が残るので、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷物を得ることができる。

[0281] 印刷インク又はペースト中の固形物(固形分)としては、配線やインダクタ、発光体、抵抗体、コンデンサや半導体形成の目的により選定することができ、公知の無機物、有機物など用いることができる。無機物の例としては、金属(金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムなど)やガラス、無機EL材料(ZnS 、 Mn/CdSSe 、 $\text{ZnS}:\text{TbOF}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Tb}$ 、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 、 $(\text{SrS}:\text{CeZnS})_n$ 、 $\text{CaCa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{SrS}:\text{Ce}/\text{ZnS}:\text{Mn}$ など)、カーボン、その他無機材料(シリカ、ジルコニアなどのセラミック材料など)が用いることができる。有機物としては有機顔料、導電性高分子、有機半導体材料(ペンタセン類やチオフェン類など)を用いることができる。固形分の形状は特に限定されず、印刷性を阻害しないものであればよく、粒子状、フレーク状、繊維状など鱗片状、中空粒子、中空繊維状など様々な形状のものを使用することができる。

[0282] 印刷インク又はペースト中の溶剤としては、印刷インク又はペースト中の樹脂の種類等により適宜選択でき、例えば、炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、フェノール系溶剤、ケトン系溶剤、脂肪酸・酸無水物、エステル系溶剤、含窒素・含硫黄極性溶剤、水などを使用できる。具体的には、例えば、トルエン、テルピネオール、デカリン、テトラデカン、デカノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコ

ールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブタノール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、エチレングリコール、グリセリン、水などが挙げられる。これらの溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。なお、インク溶剤については、特開2004-319281号公報、特開2004-111057号公報、特開2006-059669号公報、特開2004-143325号公報などに技術開示されている。なかでも、多孔質フィルム層へ良好に吸収される点で、粘度が0.00001~1Pa・sである溶剤が好ましく用いられる。

[0283] また、印刷に用いる印刷インク又はペーストとしては、粘度が0.05~1Pa・sの印刷インク又はペーストが好ましい。このような印刷インク又はペーストを用いる場合にも、印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、多孔質フィルム層表面に固形分が残るため、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷物を得ることができる。なお、印刷インク又はペーストの粘度は、固形分の種類や濃度、樹脂等の添加物の種類や濃度、溶剤の種類等を変えることにより調整できる。

[0284] 本発明の配線基板の製造方法によれば、連通性を有する微小孔が多数存在し、平均孔径が0.01~10 μ mである多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を形成するため、多数の微小孔の作用により、配線密着強度が高くしかも配線描写性の高い配線基板を簡便に且つ効率よく製造できる。

[0285] 本発明の印刷物1は、多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅10～100 μm で長さ500 μm 以上の直線部を有する印刷が施された印刷物であって、下記式(1)で表されるライン幅の変動値Fが30%以下であるという特徴を有している。

$$F = (L_{\text{Max}} - L_{\text{Min}}) / L_{\text{Ave}} \times 100 \quad (1)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ500 μm の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ500 μm の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ500 μm の直線部における最小ライン幅を示す)

また、本発明の印刷物2は、多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅10～1000 μm で長さ500 μm 以上の直線部を有する印刷が施された印刷物であって、下記式(2)で表されるライン幅の標準偏差 Σ が7以下であるという特徴を有している。

$$\Sigma = \sqrt{((L_{\text{Ave}} - L_{\text{Max}})^2 + (L_{\text{Ave}} - L_{\text{Min}})^2) / 2} \quad (2)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ500 μm の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ500 μm の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ500 μm の直線部における最小ライン幅を示す)

[0286] 本発明では、ライン幅の変動値F及び標準偏差 Σ は、平均ライン幅が10～1000 μm で長さ500 μm 以上の直線部における値であるが、平均ライン幅が10～500 μm で長さ500 μm 以上の直線部における値であるのがより好ましく、平均ライン幅が15～100 μm で長さ500 μm 以上の直線部における値であるのが特に好ましい。平均ライン幅が10 μm 未満では印刷が困難であり、平均ライン幅が1000 μm を超えると配線が太くなり、回路全体が大きくなって実用的でない。

[0287] 最大ライン幅 L_{Max} 、最小ライン幅 L_{Min} は、印刷物の平均ライン幅が10～1000 μm で長さ500 μm の直線部を拡大写真撮影し、その写真より測定することができる(図11参照)。平均ライン幅 L_{Ave} は、透明フィルムにラインをトレースし、その重量から換算して算出することができる。Fが30%以下又は Σ が7以下であれば、細線描写性(直線性)に優れた優良な印刷(配線)と判断できる。Fは好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下である。 Σ は、好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。また、Fが上記所定の数値以下で且つ Σ が上記所定の数値以下であるのが特に好

ましい。多孔質フィルム層に印刷を施す場合には、印刷インク(ペースト)が多孔質フィルム(多孔膜)と接すると同時にインク中の主溶剤が多孔質フィルムに吸液され、インクの粘度が上昇し、流動性が無くなり、多孔質フィルム上で滲みが発生しないため、種々のインク(ペースト)による細線描写性(直線性)に優れた直線描写が可能である。一方、通常のPETフィルムやPIフィルムなどでは、印刷を施すと、印刷インク(ペースト)が滲んで周辺に拡がるため、細線描写性(直線性)の良好な直線描写が困難である。

- [0288] 本発明の印刷物3は、多孔質フィルム層の表面に版を用いて印刷が施された印刷物であって、版の開孔幅 $L1$ と印刷後の対応する印刷幅 $L2$ の比($L2/L1$)が0.8～1.2であることを特徴とする。
- [0289] 版の開孔幅 $L1$ とは、版の開孔部の形状が例えば直線の場合はその直線の線幅を意味し、版の開孔部の形状が円の場合はその円の直径を意味する。なお、版の開孔部の形状は直線や円に限らず、曲線、三角形や四角形などの多角形、星形等の何れであってもよい。印刷後の対応する印刷幅 $L2$ は電子顕微鏡による拡大写真により求めることができる。直線描写の場合は長さ $500\mu\text{m}$ の直線の平均線幅を $L2$ として採用できる。印刷の外形が凹凸などにより測定困難な場合は、透明フィルムに外形をトレースし、その重量から換算して印刷幅 $L2$ を求めることができる。図4の上図は版の開孔部が直線の場合の $L1$ と $L2$ との関係を示す説明図であり、図4の下図は版の開孔部が円の場合の $L1$ と $L2$ との関係を示す説明図である。 $L2/L1$ が0.8～1.2の範囲であれば、印刷描写再現性に優れた優良な印刷(配線)と判断できる。版の開孔幅 $L1$ の範囲は、例えば $10\sim 1000\mu\text{m}$ (好ましくは $10\sim 500\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim 100\mu\text{m}$)である。 $L2/L1$ の値は、好ましくは0.9～1.1の範囲である。多孔質フィルム層に版を用いて印刷を施す場合には、印刷インク(ペースト)が多孔質フィルム(多孔膜)と接すると同時にインク中の主溶剤が多孔質フィルムに吸液され、インクの粘度が上昇し、流動性が無くなり、多孔質フィルム上で拡散しないため、種々のインク(ペースト)による印刷描写再現性に優れた印刷が可能である。一方、通常のPETフィルムやPIフィルムなどでは、版を用いて印刷を施すと、印刷インク(ペースト)がフィルム表面において周辺に拡がるため、印刷描写再現性の良好な印刷が

困難である。

- [0290] 本発明において、多孔質フィルム層としては、連通性を有する微小孔(連続微小孔)が多数、均一に存在するものが好ましい。多孔質フィルム層としては、印刷部の最表面から少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ が均質な多孔質であることが好ましく、印刷部の最表面から少なくとも $20\text{ }\mu\text{m}$ が均質な多孔質であることがより好ましい。特に多孔質フィルム層全体が均質な多孔質であることが望ましい。
- [0291] 多孔質フィルム層の平均孔径(フィルム表面の平均孔径)は、好ましくは $0.01\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ (例えば $0.01\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)であり、さらに好ましくは $0.5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。孔のサイズが小さすぎると、印刷インクの浸透性が低下し印刷の密着性が低下しやすくなる。また、孔のサイズが大きすぎると、インクの投錨性が低下してやはり印刷の密着性が低下しやすくなったり、インクが拡散して線がにじみ直線描写性が低下しやすくなるとともに、機械的強度が低下して変形しやすくなる。多孔質フィルム層の平均孔径が上記の範囲にある場合には、インクが多孔質フィルム層に円滑に吸収されるとともに高い投錨効果が得られるため、印刷の密着強度が極めて高くなるとともに、インクの拡散が抑制されて優れた細線描写性が得られる。
- [0292] 多孔質フィルム層の空孔率(空隙率)は、例えば $30\sim 80\%$ 、好ましくは $40\sim 80\%$ 、さらに好ましくは $50\sim 80\%$ である。空孔率が低すぎると、印刷インクの浸透性が低下し印刷の密着性が低下しやすくなる。一方、空孔率が高すぎると、機械的強度に劣る場合がある。また、多孔質フィルム層の表面の開孔率(表面開孔率)としては、例えば 30% 以上(例えば $30\sim 80\%$)であり、好ましくは $50\sim 80\%$ 程度である。表面開孔率が低すぎると、印刷インクの浸透性が低下し印刷の密着性が低下しやすくなる。一方、表面開孔率が高すぎると、機械的強度が低下しやすくなる。
- [0293] 多孔質フィルム層の厚みは、例えば $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。印刷物の基体(被印刷体)が多孔質フィルム層単体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、好ましくは $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ である。また、印刷物の基体(被印刷体)が緻密層等の支持体と多孔質フィルム層との積層体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、好ましくは $0.1\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。多孔質フィルム層の厚みが薄くなりすぎると印刷インク(ペースト)の主溶剤の吸収性に

劣り、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難になりやすい。
多孔質フィルム層の厚みは、平均孔径の2倍以上であるのが好ましく、特に好ましくは10倍以上である。

[0294] 多孔質フィルム層の2つの表面の微小孔の平均孔径は、多孔質フィルム層形成時の微小孔の生成環境が異なることに起因して、互いに異なる空孔特性を有することがある。例えば、多孔質フィルムを構成する樹脂を溶解したポリマー溶液を基材（基板）上へフィルム状に流延した後、凝固させることを基本とする相転換法により多孔質フィルムを製造する場合、得られる多孔質フィルムは、基材と接触していない側の表面（空気側表面）と、基材と接触している側の表面（基材側表面）において、微小孔形成環境が異なるので、それぞれ異なる空孔特性を有している場合が多い。本発明においては、多孔質フィルム層の一方の面側の微小孔の平均孔径 ϕA と他方の面側の微小孔の平均孔径 ϕB とは、 $0.1 \leq \phi A / \phi B \leq 10$ の関係を満たしているのが好ましい。 $\phi A / \phi B$ が0.1未満や10を超える場合には、フィルム両面に設けられている微小孔のバランスが悪く、細線描写性が低下しやすくなる。また、 ϕA を多孔質フィルムの空気側表面の微小孔の平均孔径とし、 ϕB を基材側表面の微小孔の平均孔径とすると、 $0.15 \leq \phi A / \phi B \leq 8$ が好ましく、 $0.2 \leq \phi A / \phi B \leq 5$ がさらに好ましい。なお、 $\phi A / \phi B$ の値は、多孔質フィルムの製造条件を適宜設定することにより調整できる。具体的には、例えば、多孔質フィルムを構成する素材を含むポリマー溶液を流延する基材の種類、該基材の表面特性、微小孔形成時の雰囲気（温度、湿度等）を適宜設定することにより制御することができる。

[0295] 多孔質フィルム層に存在する微小孔の連通性は、透気度を表すガーレー値、及び純水透過速度などを指標とすることができる。多孔質フィルム層のガーレー値は、好ましくは0.2～100秒/100cc、さらに好ましくは1～50秒/100ccである。数値が大きすぎると、印刷インキの溶剤の吸収性が低下しやすくなり、一方、数値が小さすぎると、機械的強度に劣る可能性がある。

[0296] 多孔質フィルム層の印刷が施されている側の面の平均孔径 A と印刷の直線部の幅 W の関係としては、 $W / A \geq 5$ であるのが好ましく、より好ましくは $W / A \geq 10$ である。 W / A が5未満である場合には、印刷インク等の投錨性が低下して印刷の密着性が

低下したり、インクが拡散して線がにじみ細線描写性が低下しやすくなる。

- [0297] 本発明の印刷物は、少なくとも平均ライン幅が $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で、長さが $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部を有しているが、これより幅の狭い直線部やこれより幅の広い直線部、非直線部等をさらに有していてもよい。
- [0298] 多孔質フィルム層を構成する材料(素材)としては、絶縁性を有するものが好ましく、樹脂が好適である。樹脂としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂(ポリメチルペンテン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂など)、フッ素系樹脂(ポリフッ化ビニリデン系樹脂など)などが挙げられる。なかでも、耐熱性があり、機械的強度、耐薬品性、電気特性に優れているという観点から、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂等が好適であり、特に、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂が好ましい。樹脂は共重合体でもよく、グラフト重合体でもよい。これらの材料は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、多孔質フィルム層は、層表面及び孔の内表面が耐薬品性高分子化合物で被覆されていてもよい。
- [0299] 多孔質フィルム層は単独で印刷物の基体(被印刷体)として用いることができるが、多孔質フィルム層が、例えば実質的に孔を有しない緻密層等の支持体の片面又は両面に形成されている積層体を印刷物の基材として用いてもよい。このような積層体を用いることにより、基材の機械的強度を高くすることができる。印刷物の基体(被印刷体)が多孔質フィルム層単体の場合、多孔質フィルム層の片面又は両面に印刷することができ、従って片面又は両面に回路等を形成できる。また、印刷物の基体(被印刷体)が支持体とその片面又は両面に設けられた多孔質フィルム層とで構成され

る積層体の場合にも、該基体の片面又は両面に印刷することができ、従って片面又は両面に回路等を形成できる。

[0300] 前記支持体を構成する材料(素材)としては、特に制限されず、樹脂、繊維、金属、セラミックなどの種々の材料を使用できる。支持体は、フィルム状、繊維状、板状等の何れの形状であってもよい。支持体を構成する材料の代表例として、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、ポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などのプラスチック;鉄、アルミニウム、銅、チタン、スズ、亜鉛等の金属;ガラス、セラミックス、コンクリート、岩石等の無機物;木材、竹等が例示される。これらの素材は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。支持体としては、取り扱いの容易性、強度、耐熱性などの点から、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート、アラミドなどのフィルム、ガラスエポキシ基板などが好適である。

[0301] 支持体の厚みは、例えば1~300 μm 、好ましくは5~100 μm である。厚みが薄くなりすぎると取り扱いが困難になり、一方厚すぎる場合には柔軟性が低下する場合がある。

[0302] 本発明の印刷物において、多孔質フィルム層は相転換法により形成することができる。例えば、多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂成分)、水溶性ポリマー、極性溶媒、及び必要により水からなる混合溶液を、均質な基板上へ流延した後、凝固液に導く湿式相転換法により多孔質フィルム層を形成できる。多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂成分)としては、水溶性の極性溶媒に溶解し、且つ相転換法によりフィルムを形成しうるものが好ましく、具体的には、前記多孔質フィルム層を構成する樹脂として例示したものをを用いることができる。なお、この樹脂の代わりに、該樹脂の単量体成分(原料)やそのオリゴマーなどの前駆体を用いてもよい。例えば、ポリイミド系樹脂からなる多孔質フィルム層を得る場合には、ポリイミド系樹脂の前駆体(ポリイミド

系前駆体)であるポリアミック酸を使用して同様の方法により多孔質フィルム層を得た後、熱イミド化又は化学的イミド化により所望のポリイミド系樹脂からなる多孔質フィルムを得ることができる。

- [0303] 流延に付すポリマー溶液への水溶性ポリマーや水の添加は、膜構造をスポンジ状に多孔化するために効果的である。水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、多糖類等やその誘導体、及びこれらの混合物などが挙げられる。なかでもポリビニルピロリドンは、フィルム内部におけるボイドの形成を抑制し、フィルムの機械的強度を向上しうる点で好ましい。これらの水溶性ポリマーは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。多孔化の観点から、水溶性ポリマーの分子量は、例えば200以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上(例えば400～20万程度)、特に好ましくは1000以上(例えば1000～20万程度)である。
- [0304] 水溶性ポリマーは、特に膜構造をスポンジ状にするのに非常に有効であり、水溶性ポリマーの種類と量を変更する事により多様な構造を得ることが可能となり、重要な添加剤である。しかし、水溶性ポリマーは最終的には不必要な成分であるので、水等に浸漬して多孔質層を凝固させる時に洗浄除去されるものである。乾式相転換法及び湿式相転換法の何れの方法によっても多孔性構造の形成は可能であるが、上記の点から、湿式相転換法により多孔性構造を形成するのが望ましい。
- [0305] 前記極性溶媒としては、使用する樹脂の化学骨格に応じて溶解性を有するもの(良溶媒)を使用することができる。ポリアミドイミド系樹脂、ポリアミック酸、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等の良溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド、NMP/キシレン、NMP/キシレン/メチルエチルケトン、エチルアルコール/トルエン、ジメチルスルホキシド、2-ピロリドン等が挙げられる。極性溶媒は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。
- [0306] 流延に付すポリマー溶液としては、例えば、多孔質フィルム層を構成する素材となる高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー10～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液などが好ましい。

- [0307] 前記ポリマー溶液は、多孔質フィルム層の主体となるポリマー（高分子成分）の濃度が低すぎるとフィルムの強度が弱くなり、また高すぎると空孔率が小さくなる。該ポリマー溶液を構成する水溶性ポリマーは、フィルム内部を均質なスポンジ状の多孔構造にするために添加するが、この際に濃度が低すぎるとフィルム内部に10 μ mを超えるような巨大ボイドが発生し均質性が低下し、濃度が高すぎると溶解性が悪くなる。水の添加量はボイド径の調整に用いることができ、添加量を増やすことで径を大きくすることが可能となる。
- [0308] ポリマー溶液を流延する際に用いる均質な基板の材料（素材）としては、前記積層体における支持体を構成する材料（素材）として例示したものなどが挙げられる。均質な基板として、表面素材と内部素材とが異なる複数の素材を組み合わせた複合フィルム又はシートを用いることもできる。複合フィルム又はシートは貼り合わせにより形成されてもよいし、コーティング、蒸着、スパッタ等の表面処理によって得られるものでもよい。また、表面に、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等が施されたものを使用することもできる。ここで用いる均質な基板を、そのまま前記積層体における支持体として使用する場合には、多孔質フィルム層を構成する材料と親和性を有する素材（例えば、同種のモノマー単位を有する樹脂等）、或いは樹脂に易接着処理やコロナ放電処理等の表面処理を施したものを選択して使用するのが好ましい。
- [0309] 前記ポリマー溶液をフィルム状に流延する際の好ましい条件としては、相対湿度70～100%（好ましくは90～100%）、温度15～90℃（好ましくは30～80℃）であり、特に好ましい条件は、相対湿度約100%（例えば、95～100%）、40～70℃である。空気中の水分量がこれよりも少ない場合は、表面の開孔率が充分でなくなる不具合が発生する場合がある。ポリマー溶液をフィルム状に流延する際に、該フィルムを相対湿度70～100%、温度15～90℃からなる雰囲気下に0.2～15分間保持した後、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導くのが望ましい。流延後のフィルム状物を上記条件におくことにより、多孔質フィルム層を均質で連通性の高い状態にすることができる。この理由としては、加湿下に置くことにより水分がフィルム表面から内部へと侵入し、ポリマー溶液の相分離を効率的に促進するためと考えられる。

- [0310] 相転換法に用いる凝固液としては、ポリマー成分を凝固させる溶剤であればよく、高分子成分として使用する樹脂の種類によって適宜選択されるが、例えば、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアミック酸、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を凝固させる溶剤として、例えば、水；メタノール、エタノール等の1価アルコール、グリセリン等の多価アルコールなどのアルコール；ポリエチレングリコール等の水溶性高分子；これらの混合物などの水溶性凝固液などが使用できる。
- [0311] 凝固液に導かれて析出した多孔質フィルムは、均質な基材を前記積層体における支持体として使用する場合には、そのまま乾燥に付すことにより、支持体と多孔質フィルム層との積層体(被印刷体)を得ることができる。支持体の両面に多孔質フィルム層を有する積層体は、支持体の片面に多孔質フィルム層を形成した後、再度上記の操作を行うことにより製造できる。また、凝固液に導かれて析出した多孔質フィルムを均質な基材から支持板上へ転写して乾燥に付すことにより、多孔質フィルム層を単体として取得することができる。この多孔質フィルム層は単体で配線基板の基材として使用できる。前記支持板としては、凝固液耐性を有する材質からなるとともに、乾燥速度を速くするため、フィルムと接触する側の表面に微小孔が多数存在しているもの、特に凝固溶媒を適切な速度で透過することができる程度の透過性を有するものが好ましい。このような支持板は、例えば、透気度が1000秒/100cc未満(好ましくは100秒/100cc未満)、膜厚が5~1000 μm (好ましくは50~500 μm)、フィルム断面方向に貫通した0.01~10 μm (好ましくは0.03~1 μm)の孔が十分な密度で分散している。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、テフロン(登録商標)などを材料とした不織布或いは多孔膜などが利用できる。なお、こうして得られた多孔質フィルム単体を別途準備した支持体(緻密層等)上に、例えば接着剤等を用いた慣用のフィルム積層手段により積層して、前記支持体の片面又は両面に多孔質フィルム層を有する積層体(被印刷体)を得ることもできる。
- [0312] 上記の方法により形成した多孔質フィルム(層)には、さらに、前駆体の重合や耐薬品性の向上のため、熱、可視光線、紫外線、電子線、放射線等を用いて重合を進行させたり、架橋(硬化)処理を施してもよい。例えば、前述したように、ポリイミド系前駆

体を用いて成形したフィルムには、さらに熱イミド化あるいは化学イミド化等を施すことによりポリアミド系樹脂からなる多孔質フィルム層を得ることができる。また、ポリアミドイミド系樹脂等を用いて多孔質フィルム層を形成したフィルムは熱架橋を施すことができる。また、得られた多孔質フィルム(層)を耐薬品性を有するポリマーの溶液に浸漬し、乾燥して、フィルム表面及び孔の内表面に耐薬品性被膜を形成してもよい。耐薬品性を有するポリマーとしては、例えば、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、酢酸セルロース系樹脂、フタル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂、ケイ素系樹脂、トリアジン系樹脂、フラン系樹脂、ポリエステル系樹脂、キシレン系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、キチン、キトサン等が挙げられる。

[0313] 上記方法によれば、例えば、連通性を有する微小孔が多数、均一に存在するポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂等の樹脂で構成された多孔質フィルム層であって、該多孔質フィルム層の微小孔の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、空孔率が $30 \sim 80\%$ であり、厚みが $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である多孔質フィルム(層)を得ることができる。

[0314] 多孔質フィルム層の微小孔の径、空孔率、開孔率は、上記のように、ポリマー溶液の構成成分の種類や量、水の使用量、流延時の湿度、温度及び時間、流延に用いる均質な基板の種類、後処理などを適宜選択することにより所望の値に調整することができる。

[0315] 本発明の印刷物1, 2は、例えば上記のようにして得られる連通性を有する微小孔が多数存在し、平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質フィルム層の少なくとも片面に、少なくとも平均ライン幅 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ で長さ $500 \mu\text{m}$ 以上の直線部を有する印刷を施すことにより製造できる。この多孔質フィルム層は相転換法、特に前記のような湿式相転換法により形成された樹脂層であるのが好ましい。前記多孔質フィルム層は、前記のように、単体で印刷物の基体となりうるが、実質的に孔を有しない緻密層等の支持体の片面又は両面に平均孔径 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム層が積層された積層体も印刷物の基体となる。

- [0316] 多孔質フィルム層の表面に印刷を施す方法としては、特に限定されず、例えば、インクジェット方式、スクリーン印刷、オフセット印刷、昇華(熔融)方式、感熱方式、グラビア印刷、レーザー印刷、ペースト描写、ナノコンタクトプリントなどの何れであってもよい。これらの印刷法は公知乃至慣用の方法で行うことができる。これらのなかでも、スクリーンメッシュ又はメタルマスクを通じてペーストを押し出すことにより印刷を施す方法が好ましい。
- [0317] 本発明の印刷物3は、例えば上記のようにして得られる連通性を有する微小孔が多数存在し、平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質フィルム層の少なくとも片面に、版を用いて印刷を施すことにより製造できる。この多孔質フィルム層は相転換法、特に前記のような湿式相転換法により形成された樹脂層であるのが好ましい。前記多孔質フィルム層は、前記のように、単体で印刷物の基体となりうるが、実質的に孔を有しない緻密層等の支持体の片面又は両面に平均孔径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム層が積層された積層体も印刷物の基体となる。
- [0318] 多孔質フィルム層の表面に版を用いて印刷を施す方法としては、特に限定されず、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷などの何れであってもよい。これらの印刷法は公知乃至慣用の方法で行うことができる。これらのなかでも、スクリーンメッシュ又はメタルマスクを通じてペーストを押し出すことにより印刷を施す方法が好ましい。
- [0319] 以下、印刷により印刷物を作製する代表的な例として、多孔質フィルム層の表面に導電インク又は導体ペーストを印刷して導電配線(回路)を形成することにより印刷配線基板を作製する方法について説明する。このような導電配線を形成する具体的な方法として、例えば、(1)多孔質フィルム層の表面に、導電インクをインクジェット方式で適用して導体配線を形成する方法、(2)配線パターン状に凹凸を形成した版に導電インクを塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写して導体配線を形成する方法、(3)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをシリンジから押出し、描写することで導体配線を形成する方法、(4)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをスクリーン印刷により描写することで導体配線を形成する方法などが挙げられる。
- [0320] 導電インクとしては、特に限定されず、例えば、金インク、銀インク、銀ナノメタルイン

ク、銅インク、カーボンインク、銀－カーボンインクなどを使用できる。また、導体ペーストとしては、特に限定されず、例えば、銀導体ペースト、銅導体ペースト、金導体ペースト、パラジウム導体ペースト、パラジウム－銀導体ペースト、白金導体ペースト、白金－銀導体ペースト、ニッケル導体ペーストなどを使用できる。なお、上記の方法においては、形成された導体配線上にさらに慣用の方法でメッキを施してもよい。

[0321] また、導体配線を印刷により形成する他の代表的な方法として、メッキ触媒を多孔質フィルム層上に印刷した後、メッキを施す方法、例えば、(5)多孔質フィルム層の表面に、配線パターン状にメッキ触媒をインクジェット方式で印刷した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(6)配線パターン状に凹凸を形成した版にメッキ触媒を塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(7)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をシリンジから押出して配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(8)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をスクリーン印刷により配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法などが挙げられる。

[0322] メッキ触媒としては、無電解メッキ処理の触媒として作用する金属の塩を使用できる。具体的には、例えば、金、銀及び銅からなる銅族元素、パラジウム及び白金等の白金族元素、並びにニッケル等の鉄族元素から選ばれる金属のオキシカルボン酸塩(クエン酸塩、酒石酸塩等)又は無機金属塩(硫酸塩、塩酸塩等)などが挙げられる。メッキ触媒の印刷は、例えば、メッキ触媒と、適宜なビヒクルと、必要に応じて添加剤等とを含むインキを調製し、これを適宜な印刷法で印刷することにより行うことができる。メッキ触媒の印刷後、メッキ触媒を還元処理して金属とした後、無電解メッキ処理、必要に応じてさらに電気メッキ処理を施すことにより導体配線を形成できる。メッキ触媒の還元処理には、例えば、次亜リン酸又はその塩、ヒドラジン又はその塩、水素化ホウ素系化合物、アミノボラン系化合物、ブドウ糖、ホルムアルデヒドなどの還元剤を用いることができる。還元処理は、例えば、0.5～10重量%の還元剤の水溶液を用い、室温～50℃程度の温度で行うことができる。無電解メッキ処理は、例えば、無電解銅メッキ液、無電解ニッケルメッキ液等を用いた公知の方法で行うことができる。また、電気メッキ処理も、例えば硫酸銅等を用いた公知の方法で行うことができる。

[0323] 印刷に用いる印刷インク又はペーストとしては、少なくとも固形物(固形分)と溶剤からなるインク又はペーストが用いられるが、多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に1 μ lの液滴を滴下して300 μ sec以内に60° 以下(より好ましくは50° 以下、さらに好ましくは40° 以下)となるような液体、特に、多孔質フィルム層表面に1 μ lの液滴を滴下して300 μ sec以内に60° 以下(より好ましくは50° 以下、さらに好ましくは40° 以下)となり、且つ300 μ sec経過時の液滴半径が1600 μ m以下(好ましくは1500 μ m以下、さらに好ましくは1400 μ m以下)である液体を主溶剤(最も多く含まれている溶剤)として含む印刷インク又はペーストが好ましい。このような印刷インク又はペーストを用いると、印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、インク又はペーストの粘度が上昇し、インク又はペーストの流動性が無くなり、多孔質フィルム層表面にインク又はペースト中の固形分が残るので、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷物を得ることができる。

[0324] 印刷インク又はペースト中の固形物(固形分)としては、配線やインダクタ、発光体、抵抗体、コンデンサや半導体形成の目的により選定することができ、公知の無機物、有機物など用いることができる。無機物の例としては、金属(金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムなど)やガラス、無機EL材料(ZnS、Mn/CdSSe、ZnS:TbOF、ZnS:Tb、SrS:Ce、(SrS:CeZnS)_n、CaCa₂S₄:Ce、SrGa₂S₄:Ce、SrS:Ce/ZnS:Mnなど)、カーボン、その他無機材料(シリカ、ジルコニアなどのセラミック材料など)が用いることができる。有機物としては有機顔料、導電性高分子、有機半導体材料(ペンタセン類やチオフェン類など)を用いることができる。固形分の形状は特に限定されず、印刷性を阻害しないものであればよく、粒子状、フレーク状、繊維状など鱗片状、中空粒子、中空繊維状など様々な形状のものを使用することができる。

[0325] 印刷インク又はペースト中の溶剤としては、印刷インク又はペースト中の樹脂の種類等により適宜選択でき、例えば、炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、フェノール系溶剤、ケトン系溶剤、脂肪酸・酸無水物、エステル系溶剤、含窒素・含硫黄極性溶剤、水などを使用できる。具体的には、例えば、トルエン、テルピネオール、デカリン、テトラデカン、デカノール、ジエチレングリコールモ

ノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブタノール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、エチレングリコール、グリセリン、水などが挙げられる。これらの溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。なお、インク溶剤については、特開2004-319281号公報、特開2004-111057号公報、特開2006-059669号公報、特開2004-143325号公報などに技術開示されている。

- [0326] また、印刷に用いる印刷インク又はペーストとしては、粘度が0.05~1Pa・sの印刷インク又はペーストが好ましい。このような印刷インク又はペーストを用いる場合にも、印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、多孔質フィルム層表面に固形分が残るため、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷物を得ることができる。なお、印刷インク又はペーストの粘度は、固形分の種類や濃度、樹脂等の添加物の種類や濃度、溶剤の種類等を変えることにより調整できる。

[0327] 本発明の印刷パターンの製造方法は、(1)多孔質フィルム層に印刷を施す工程、(2A)印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤と接触させる工程、及び(3A)溶剤を乾燥させる工程、を経ることにより緻密化された層を形成する工程を含むものである。図27は本発明の印刷パターン製造方法の一例を示す各工程の説明図(断面図による)である。1は多孔質フィルム層、6は支持体、7は印刷、8は溶剤、9は溶剤がしみ込んだ多孔質フィルム層、11は緻密化された層を示す。

[0328] [工程(1)]

工程(1)では多孔質フィルム層1に印刷7を施す。多孔質フィルム層としては、連通性を有する微小孔(連続微小孔)が多数、均一に存在するものが好ましい。多孔質フィルム層としては、印刷部の最表面から少なくとも10%(厚み全体に対して)が均質な多孔質であることが好ましく、印刷部の最表面から少なくとも20%(厚み全体に対して)が均質な多孔質であることがより好ましい。特に多孔質フィルム層全体が均質な多孔質であることが望ましい。

[0329] 多孔質フィルム層の平均孔径(フィルム表面の平均孔径)は、好ましくは0.01~20 μm (例えば0.01~10 μm)であり、さらに好ましくは0.5~15 μm 、特に好ましくは1~10 μm である。孔のサイズが小さすぎると、印刷インクの浸透性が低下し印刷の密着性が低下しやすくなる。また、孔のサイズが大きすぎると、インクの投錨性が低下してやはり印刷の密着性が低下しやすくなったり、インクが拡散して線がにじみ直線描写性が低下しやすくなるとともに、機械的強度が低下して変形しやすくなる。多孔質フィルム層の平均孔径が上記の範囲にある場合には、インクが多孔質フィルム層に円滑に吸収されるとともに高い投錨効果が得られるため、印刷の密着強度が極めて高くなるとともに、インクの拡散が抑制されて優れた細線描写性が得られる。

[0330] 多孔質フィルム層の空孔率(空隙率)は、例えば30~80%、好ましくは40~80%、さらに好ましくは50~80%である。空孔率が低すぎると、印刷インクの浸透性が低下し印刷の密着性が低下しやすくなる。一方、空孔率が高すぎると、機械的強度に劣る場合がある。また、多孔質フィルム層の表面の開孔率(表面開孔率)としては、例えば30%以上(例えば30~80%)であり、好ましくは50~80%程度である。表面開孔率が低すぎると、印刷インクの浸透性が低下し印刷の密着性が低下しやすくなる。

一方、表面開孔率が高すぎると、機械的強度が低下しやすくなる。

[0331] 多孔質フィルム層の厚みは、例えば0.1～100 μm である。印刷物の基体(被印刷体)が多孔質フィルム層単体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、好ましくは5～100 μm 、さらに好ましくは25～70 μm である。また、印刷物の基体(被印刷体)が緻密層等の支持体と多孔質フィルム層との積層体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、好ましくは0.1～25 μm 、さらに好ましくは1～10 μm である。多孔質フィルム層の厚みが薄くなりすぎると印刷インク(ペースト)の主溶剤の吸収性に劣り、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難になりやすい。多孔質フィルム層の厚みは、平均孔径の2倍以上であるのが好ましく、特に好ましくは10倍以上である。

[0332] 多孔質フィルム層の2つの表面の微小孔の平均孔径は、多孔質フィルム層形成時の微小孔の生成環境が異なることに起因して、互いに異なる空孔特性を有することがある。例えば、多孔質フィルムを構成する樹脂を溶解したポリマー溶液を基材(基板)上へフィルム状に流延した後、凝固させることを基本とする相転換法により多孔質フィルムを製造する場合、得られる多孔質フィルムは、基材と接触していない側の表面(空気側表面)と、基材と接触している側の表面(基材側表面)において、微小孔形成環境が異なるので、それぞれ異なる空孔特性を有している場合が多い。本発明においては、多孔質フィルム層の一方の面側の微小孔の平均孔径 ϕA と他方の面側の微小孔の平均孔径 ϕB とは、 $0.1 \leq \phi A / \phi B \leq 10$ の関係を満たしているのが好ましい。 $\phi A / \phi B$ が0.1未満や10を超える場合には、フィルム両面に設けられている微小孔のバランスが悪く、細線描写性が低下しやすくなる。また、 ϕA を多孔質フィルムの空気側表面の微小孔の平均孔径とし、 ϕB を基材側表面の微小孔の平均孔径とすると、 $0.15 \leq \phi A / \phi B \leq 8$ が好ましく、 $0.2 \leq \phi A / \phi B \leq 5$ がさらに好ましい。なお、 $\phi A / \phi B$ の値は、多孔質フィルムの製造条件を適宜設定することにより調整できる。具体的には、例えば、多孔質フィルムを構成する素材を含むポリマー溶液を流延する基材の種類、該基材の表面特性、微小孔形成時の雰囲気(温度、湿度等)を適宜設定することにより制御することができる。

[0333] 多孔質フィルム層に存在する微小孔の連通性は、透気度を表すガーレー値、及び

純水透過速度などを指標とすることができる。多孔質フィルム層のガーレー値は、好ましくは0.2～100秒/100cc、さらに好ましくは1～50秒/100cc、特に好ましくは1～10秒/100ccである。数値が大きすぎると、印刷インキの溶剤の吸収性が低下しやすくなり、一方、数値が小さすぎると、機械的強度に劣る可能性がある。

[0334] 多孔質フィルム層を構成する材料(素材)としては、絶縁性を有するものが好ましく、樹脂が好適である。樹脂としては、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂(ポリメチルペンテン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂など)、フッ素系樹脂(ポリフッ化ビニリデン系樹脂など)などが挙げられる。なかでも、耐熱性があり、機械的強度、耐薬品性、電気特性に優れているという観点から、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂等が好適であり、特に、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂が好ましい。樹脂は共重合体でもよく、グラフト重合体でもよい。これらの材料は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、多孔質フィルム層は、層表面及び孔の内表面が耐薬品性高分子化合物で被覆されていてもよい。

[0335] 多孔質フィルム層1は単独で印刷物の基体(被印刷体)として用いることができるが、多孔質フィルム層1が、例えば実質的に孔を有しない緻密層等の支持体6の片面又は両面に形成されている積層体を印刷物の基材として用いてもよい。このような積層体を用いることにより、基材の機械的強度を高くすることができる。印刷物の基体(被印刷体)が多孔質フィルム層単体の場合、多孔質フィルム層の片面又は両面に印刷することができ、従って片面又は両面に回路等を形成できる。また、印刷物の基体(被印刷体)が支持体とその片面又は両面に設けられた多孔質フィルム層とで構成さ

れる積層体の場合にも、該基体の片面又は両面に印刷することができ、従って片面又は両面に回路等を形成できる。

[0336] 前記支持体を構成する材料(素材)としては、特に制限されず、樹脂、繊維、金属、セラミックなどの種々の材料を使用できる。支持体は、フィルム状、繊維状、板状、箔状等の何れの形状であってもよい。また、支持体は緻密な支持体、貫通穴を多数有する支持体等の何れであってもよい。

[0337] 支持体を構成する材料の代表例として、例えば、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、ポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などのプラスチック;鉄、アルミニウム、銅、チタン、スズ、亜鉛等の金属;ガラス、セラミックス、コンクリート、岩石等の無機物;木材、竹等が例示される。これらの素材は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。支持体としては、取り扱いの容易性、強度、耐熱性などの点から、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート、アラミドなどのフィルム、ガラスエポキシ基板などが好適である。

[0338] なお、支持体が金属箔の場合、該金属箔としては、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケル箔、金箔、銀箔、錫箔、亜鉛箔、ステンレス箔などを使用できる。金属箔は単層であってもよく、同一又は異なる素材からなる複数の層で構成された複合金属箔であってもよい。金属箔の両面のうち多孔質フィルム層とは反対側の面に、粘着剤層、或いはさらにその外側に保護フィルム(離型フィルム)が設けられていてもよい。

[0339] また、支持体が貫通穴を多数有する支持体である場合、その例として、織布(綿繊維等の天然繊維、ガラス繊維、PEEK繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の樹脂繊維などにより形成された織布など)、メッシュクロス(ポリエステルメッシュクロス、ナイロンメッシュクロス、カーボンメッシュクロス、テフロン(登録商標)メッシュクロス、ポリプロピレンメッシュクロス、シルクメッシュクロス、ポリエチレンメッシ

メッシュクロスなど)、パンチングフィルム(PET、ポリイミド等のフィルムに打抜加工等を施すことにより形成されたものなど)等の貫通穴を多数有するプラスチックフィルム又はシート;金網(平織金網、綾織金網、平畳織金網、綾畳織金網など)、パンチングメタル(金属の箔又はシートに打抜加工等を施すことにより形成されたもの)、エキスパンドメタル、エッチングメタル等の貫通穴を多数有する金属箔又はシート等が挙げられる。これらのなかでも、水に耐性のあるメッシュクロスが好ましく用いられる。

[0340] 支持体の厚みは、例えば1~300 μm 、好ましくは5~100 μm である。厚みが薄くなりすぎると取り扱いが困難になり、一方厚すぎる場合には柔軟性が低下する場合がある。

[0341] 多孔質フィルム層は相転換法により形成することができる。例えば、多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂成分)、水溶性ポリマー、極性溶媒、及び必要により水からなる混合溶液を、均質な基板上へ流延した後、凝固液に導く湿式相転換法により多孔質フィルム層を形成できる。多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂成分)としては、水溶性の極性溶媒に溶解し、且つ相転換法によりフィルムを形成しうるものが好ましく、具体的には、前記多孔質フィルム層を構成する樹脂として例示したものを用いることができる。なお、この樹脂の代わりに、該樹脂の単量体成分(原料)やそのオリゴマーなどの前駆体を用いてもよい。例えば、ポリイミド系樹脂からなる多孔質フィルム層を得る場合には、ポリイミド系樹脂の前駆体(ポリイミド系前駆体)であるポリアミク酸を使用して同様の方法により多孔質フィルム層を得た後、熱イミド化又は化学的イミド化により所望のポリイミド系樹脂からなる多孔質フィルムを得ることができる。

[0342] 流延に付すポリマー溶液への水溶性ポリマーや水の添加は、膜構造をスポンジ状に多孔化するために効果的である。水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、多糖類等やその誘導体、及びこれらの混合物などが挙げられる。なかでもポリビニルピロリドンは、フィルム内部におけるボイドの形成を抑制し、フィルムの機械的強度を向上しうる点で好ましい。これらの水溶性ポリマーは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。多孔化の観点から、水溶性ポリマーの重量平均分子量は、例えば200以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上(例えば400~20万

程度)、特に好ましくは1000以上(例えば1000～20万程度)である。

- [0343] 水溶性ポリマーは、特に膜構造をスポンジ状にするのに非常に有効であり、水溶性ポリマーの種類と量を変更する事により多様な構造を得ることが可能となり、重要な添加剤である。しかし、水溶性ポリマーは最終的には不必要な成分であるので、水等に浸漬して多孔質層を凝固させる時に洗浄除去されるものである。乾式相転換法及び湿式相転換法の何れの方法によっても多孔性構造の形成は可能であるが、上記の点から、湿式相転換法により多孔性構造を形成するのが望ましい。
- [0344] 前記極性溶媒としては、使用する樹脂の化学骨格に応じて溶解性を有するもの(良溶媒)を使用することができる。ポリアミドイミド系樹脂、ポリアミック酸、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等の良溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド、NMP/キシレン、NMP/キシレン/メチルエチルケトン、エチルアルコール/トルエン、ジメチルスルホキシド、2-ピロリドン等が挙げられる。極性溶媒は単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。
- [0345] 流延に付すポリマー溶液としては、例えば、多孔質フィルム層を構成する素材となる高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー10～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液などが好ましい。
- [0346] 前記ポリマー溶液は、多孔質フィルム層の主体となるポリマー(高分子成分)の濃度が低すぎるとフィルムの強度が弱くなり、また高すぎると空孔率が小さくなる。該ポリマー溶液を構成する水溶性ポリマーは、フィルム内部を均質なスポンジ状の多孔構造にするために添加するが、この際に濃度が低すぎるとフィルム内部に10 μ mを超えるような巨大ボイドが発生し均質性が低下し、濃度が高すぎると溶解性が悪くなる。水の添加量はボイド径の調整に用いることができ、添加量を増やすことで径を大きくすることが可能となる。
- [0347] ポリマー溶液を流延する際に用いる均質な基板の材料(素材)としては、前記積層体における支持体を構成する材料(素材)として例示したものなどが挙げられる。均質な基板として、表面素材と内部素材とが異なる複数の素材を組み合わせた複合フィルム又はシートを用いることもできる。複合フィルム又はシートは貼り合わせにより形

成されてもよいし、コーティング、蒸着、スパッタ等の表面処理によって得られるものでもよい。また、表面に、易接着処理、静電気防止処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等が施されたものを使用することもできる。ここで用いる均質な基板を、そのまま前記積層体における支持体として使用する場合には、多孔質フィルム層を構成する材料と親和性を有する素材(例えば、同種のモノマー単位を有する樹脂等)、或いは樹脂に易接着処理やコロナ放電処理等の表面処理を施したものを選択して使用するのが好ましい。

[0348] 前記ポリマー溶液をフィルム状に流延する際の好ましい条件としては、相対湿度70～100%(好ましくは90～100%)、温度15～90℃(好ましくは30～80℃)であり、特に好ましい条件は、相対湿度約100%(例えば、95～100%)、40～70℃である。空気中の水分量がこれよりも少ない場合は、表面の開孔率が充分でなくなる不具合が発生する場合がある。ポリマー溶液をフィルム状に流延する際に、該フィルムを相対湿度70～100%、温度15～90℃からなる雰囲気下に0.2～15分間保持した後、高分子成分の非溶剤からなる凝固液に導くのが望ましい。流延後のフィルム状物を上記条件におくことにより、多孔質フィルム層を均質で連通性の高い状態にすることができる。この理由としては、加湿下に置くことにより水分がフィルム表面から内部へと侵入し、ポリマー溶液の相分離を効率的に促進するためと考えられる。

[0349] 相転換法に用いる凝固液としては、ポリマー成分を凝固させる溶剤であればよく、高分子成分として使用する樹脂の種類によって適宜選択されるが、例えば、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアミック酸、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を凝固させる溶剤として、例えば、水;メタノール、エタノール等の1価アルコール、グリセリン等の多価アルコールなどのアルコール;ポリエチレングリコール等の水溶性高分子;これらの混合物などの水溶性凝固液などが使用できる。

[0350] 凝固液に導かれて析出した多孔質フィルムは、均質な基材を前記積層体における支持体として使用する場合には、そのまま乾燥に付すことにより、支持体と多孔質フィルム層との積層体(被印刷体)を得ることができる。支持体の両面に多孔質フィルム層を有する積層体は、支持体の片面に多孔質フィルム層を形成した後、再度上記の操作を行うことにより製造できる。また、凝固液に導かれて析出した多孔質フィルムを

均質な基材から支持板上へ転写して乾燥に付すことにより、多孔質フィルム層を単体として取得することができる。この多孔質フィルム層は単体で配線基板の基材として使用できる。前記支持板としては、凝固液耐性を有する材質からなるとともに、乾燥速度を速くするため、フィルムと接触する側の表面に微小孔が多数存在しているもの、特に凝固溶媒を適切な速度で透過することができる程度の透過性を有するものが好ましい。このような支持板は、例えば、透気度が $1000\ \mu\text{ sec}/100\text{cc}$ 未満(好ましくは $100\text{秒}/100\text{cc}$ 未満)、膜厚が $5\sim 1000\ \mu\text{ m}$ (好ましくは $50\sim 500\ \mu\text{ m}$)、フィルム断面方向に貫通した $0.01\sim 10\ \mu\text{ m}$ (好ましくは $0.03\sim 1\ \mu\text{ m}$)の孔が十分な密度で分散している。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、テフロン(登録商標)などを材料とした不織布或いは多孔膜などが利用できる。なお、こうして得られた多孔質フィルム単体を別途準備した支持体(緻密層等)上に、例えば接着剤等を用いた慣用のフィルム積層手段により積層して、前記支持体の片面又は両面に多孔質フィルム層を有する積層体(被印刷体)を得ることもできる。

- [0351] 上記の方法により形成した多孔質フィルム(層)には、さらに、前駆体の重合や耐薬品性の向上のため、熱、可視光線、紫外線、電子線、放射線等を用いて重合を進行させたり、架橋(硬化)処理を施してもよい。例えば、前述したように、ポリイミド系前駆体を用いて成形したフィルムには、さらに熱イミド化あるいは化学イミド化等を施すことによりポリイミド系樹脂からなる多孔質フィルム層を得ることができる。また、ポリアミドイミド系樹脂等を用いて多孔質フィルム層を形成したフィルムは熱架橋を施すことができる。また、得られた多孔質フィルム(層)を耐薬品性を有するポリマーの溶液に浸漬し、乾燥して、フィルム表面及び孔の内表面に耐薬品性被膜を形成してもよい。耐薬品性を有するポリマーとしては、例えば、フェノール系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、ポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、酢酸セルロース系樹脂、フタル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂、ケイ素系樹脂、トリアジン系樹脂、フラン系樹脂、ポリエステル系樹脂、キシレン系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、キチン、キトサン等が挙げられる。

- [0352] 上記方法によれば、例えば、連通性を有する微小孔が多数、均一に存在するポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂等の樹脂で構成された多孔質フィルム層であって、該多孔質フィルム層の微小孔の平均孔径が0.01~10 μm 、空孔率が30~80%であり、厚みが0.1~100 μm である多孔質フィルム(層)を得ることができる。
- [0353] 多孔質フィルム層の微小孔の径、空孔率、開孔率は、上記のように、ポリマー溶液の構成成分の種類や量、水の使用量、流延時の湿度、温度及び時間、流延に用いる均質な基板の種類、後処理などを適宜選択することにより所望の値に調整することができる。
- [0354] 多孔質フィルム層の表面に印刷を施す方法としては、特に限定されず、例えば、インクジェット方式、スクリーン印刷、オフセット印刷、昇華(溶融)方式、感熱方式、グラビア印刷、レーザー印刷、ペースト描写、ナノコンタクトプリントなどの何れであってもよい。これらの印刷法は公知乃至慣用の方法で行うことができる。これらの中でも、インクジェット方式、スクリーン印刷が特に好ましい。
- [0355] 以下、印刷により印刷パターンを作製する代表的な例として、多孔質フィルム層の表面に導電インク又は導体ペーストを印刷して導電配線(回路)を形成することにより印刷配線基板を作製する方法について説明する。このような導電配線を形成する具体的な方法として、例えば、(1)多孔質フィルム層の表面に、導電インクをインクジェット方式で適用して導体配線を形成する方法、(2)配線パターン状に凹凸を形成した版に導電インクを塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写して導体配線を形成する方法、(3)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをシリンジから押出し、描写することで導体配線を形成する方法、(4)多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをスクリーン印刷により描写することで導体配線を形成する方法などが挙げられる。
- [0356] 導電インクとしては、特に限定されず、例えば、金インク、銀インク、銀ナノメタルインク、銅インク、カーボンインク、銀-カーボンインクなどを使用できる。また、導体ペーストとしては、特に限定されず、例えば、銀導体ペースト、銅導体ペースト、金導体ペースト、パラジウム導体ペースト、パラジウム-銀導体ペースト、白金導体ペースト、白金-銀導体ペースト、ニッケル導体ペーストなどを使用できる。なお、上記の方法に

においては、形成された導体配線上にさらに慣用の方法でメッキを施してもよい。メッキを行うタイミングは特に限定されず、例えば、工程(1)で印刷を施し、工程(2)、(3)を経て緻密化された層を形成した後にメッキを施してもよく、また、工程(1)で印刷を施した後にメッキを行い、次いで工程(2)、(3)を経て緻密化された層を形成してもよい。

[0357] また、導体配線を印刷により形成する他の代表的な方法として、メッキ触媒を多孔質フィルム層上に印刷した後、メッキを施す方法、例えば、(5)多孔質フィルム層の表面に、配線パターン状にメッキ触媒をインクジェット方式で印刷した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(6)配線パターン状に凹凸を形成した版にメッキ触媒を塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(7)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をシリンジから押出して配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法、(8)多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をスクリーン印刷により配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する方法などが挙げられる。

[0358] メッキ触媒としては、無電解メッキ処理の触媒として作用する金属の塩を使用できる。具体的には、例えば、金、銀及び銅からなる銅族元素、パラジウム及び白金等の白金族元素、並びにニッケル等の鉄族元素から選ばれる金属のオキシカルボン酸塩(クエン酸塩、酒石酸塩等)又は無機金属塩(硫酸塩、塩酸塩等)などが挙げられる。メッキ触媒の印刷は、例えば、メッキ触媒と、適宜なビヒクルと、必要に応じて添加剤等を含むインキを調製し、これを適宜な印刷法で印刷することにより行うことができる。メッキ触媒の印刷後、メッキ触媒を還元処理して金属とした後、無電解メッキ処理、必要に応じてさらに電気メッキ処理を施すことにより導体配線を形成できる。メッキ触媒の還元処理には、例えば、次亜リン酸又はその塩、ヒドラジン又はその塩、水素化ホウ素系化合物、アミノボラン系化合物、ブドウ糖、ホルムアルデヒドなどの還元剤を用いることができる。還元処理は、例えば、0.5～10重量%の還元剤の水溶液を用い、室温～50℃程度の温度で行うことができる。無電解メッキ処理は、例えば、無電解銅メッキ液、無電解ニッケルメッキ液等を用いた公知の方法で行うことができる。また、電気メッキ処理も、例えば硫酸銅等を用いた公知の方法で行うことができる。

[0359] 印刷に用いる印刷インク又はペーストとしては、少なくとも固形物(固形分)と溶剤からなるインク又はペーストが用いられるが、多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に1 μ lの液滴を滴下して300 μ sec以内に60° 以下(より好ましくは50° 以下、さらに好ましくは40° 以下)となるような液体、特に、多孔質フィルム層表面に1 μ lの液滴を滴下して300 μ sec以内に60° 以下(より好ましくは50° 以下、さらに好ましくは40° 以下)となり、且つ300 μ sec経過時の液滴半径が1600 μ m以下(好ましくは1500 μ m以下、さらに好ましくは1400 μ m以下)である液体を主溶剤(最も多く含まれている溶剤)として含む印刷インク又はペーストが好ましい。このような印刷インク又はペーストを用いると、印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、インク又はペーストの粘度が上昇し、インク又はペーストの流動性が無くなり、多孔質フィルム層表面にインク又はペースト中の固形分が残るので、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷物を得ることができる。

[0360] 印刷インク又はペースト中の固形物(固形分)としては、配線やインダクタ、発光体、抵抗体、コンデンサや半導体形成の目的により選定することができ、公知の無機物、有機物など用いることができる。無機物の例としては、金属(金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムなど)やガラス、無機EL材料(ZnS、Mn/CdSSe、ZnS:TbOF、ZnS:Tb、SrS:Ce、(SrS:CeZnS)_n、CaCa₂S₄:Ce、SrGa₂S₄:Ce、SrS:Ce/ZnS:Mnなど)、カーボン、その他無機材料(シリカ、ジルコニアなどのセラミック材料など)が用いることができる。有機物としては有機顔料、導電性高分子、有機半導体材料(ペンタセン類やチオフェン類など)を用いることができる。固形分の形状は特に限定されず、印刷性を阻害しないものであればよく、粒子状、フレーク状、繊維状など鱗片状、中空粒子、中空繊維状など様々な形状のものを使用することができる。

[0361] 印刷インク又はペースト中の溶剤としては、印刷インク又はペースト中の樹脂の種類等により適宜選択でき、例えば、炭化水素系溶剤、ハロゲン化炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、フェノール系溶剤、ケトン系溶剤、脂肪酸・酸無水物、エステル系溶剤、含窒素・含硫黄極性溶剤、水などを使用できる。具体的には、例えば、トルエン、テルピネオール、デカリン、テトラデカン、デカノール、ジエチレングリコールモ

ノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、ブタノール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、エチレングリコール、グリセリン、水などが挙げられる。これらの溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。なお、インク溶剤については、特開2004-319281号公報、特開2004-111057号公報、特開2006-059669号公報、特開2004-143325号公報などに技術開示されている。

- [0362] また、印刷に用いる印刷インク又はペーストとしては、粘度が0.05~1Pa・sの印刷インク又はペーストが好ましい。このような印刷インク又はペーストを用いる場合にも、印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、多孔質フィルム層表面に固形分が残るため、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷物を得ることができる。なお、印刷インク又はペーストの粘度は、固形分の種類や濃度、樹脂等の添加物の種類や濃度、溶剤の種類等を変えることにより調整できる。

[0363] 工程(1)により、細線描写性に優れた印刷が得られる。例えば、多孔質フィルム層の表面に平均ライン幅 $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部を有する印刷が施されたとき、下記式(1)で表されるライン幅の変動値 F が30%以下である印刷が可能である。

$$F = (L_{\text{Max}} - L_{\text{Min}}) / L_{\text{Ave}} \times 100 \quad (1)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最小ライン幅を示す)

また、多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅 $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部を有する印刷が施されたとき、下記式(2)で表されるライン幅の標準偏差 Σ が7以下である印刷が可能である。

$$\Sigma = \sqrt{((L_{\text{Ave}} - L_{\text{Max}})^2 + (L_{\text{Ave}} - L_{\text{Min}})^2) / 2} \quad (2)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最小ライン幅を示す)

[0364] なお、上記のライン幅の変動値 F 及び標準偏差 Σ は、平均ライン幅が $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部における値であるが、平均ライン幅が $10\sim 500\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部における値であるのがより好ましく、平均ライン幅が $15\sim 100\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部における値であるのが特に好ましい。平均ライン幅が $10\ \mu\text{m}$ 未満では印刷が困難であり、平均ライン幅が $1000\ \mu\text{m}$ を超えると配線が太くなり、回路全体が大きくなって実用的でない。

[0365] 最大ライン幅 L_{Max} 、最小ライン幅 L_{Min} は、印刷物の平均ライン幅が $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部を拡大写真撮影し、その写真より測定することができる(図13参照)。平均ライン幅 L_{Ave} は、透明フィルムにラインをトレースし、その重量から換算して算出することができる。 F が30%以下又は Σ が7以下であれば、細線描写性(直線性)に優れた優良な印刷(配線)と判断できる。 F は好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下である。 Σ は、好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下である。また、 F が上記所定の数値以下で且つ Σ が上記所定の数値以下であるのが特に好

ましい。多孔質フィルム層に印刷を施す場合には、印刷インク(ペースト)が多孔質フィルム(多孔膜)と接すると同時にインク中の主溶剤が多孔質フィルムに吸液され、インクの粘度が上昇し、流動性が無くなり、多孔質フィルム上で滲みが発生しないため、種々のインク(ペースト)による細線描写性(直線性)に優れた直線描写が可能である。一方、通常のPETフィルムやPIフィルムなどでは、印刷を施すと、印刷インク(ペースト)が滲んで周辺に拡がるため、細線描写性(直線性)の良好な直線描写が困難である。

[0366] [工程(2A)]

工程(2A)では、印刷7を施した多孔質フィルム層1を溶剤8と接触させ、多孔質フィルム層1に溶剤8をしみ込ませ、多孔質フィルム層を溶剤に溶解させる。図27における9が溶剤のしみ込んだ多孔質フィルム層である。なお、多孔質フィルム層は必ずしも工程(2A)の段階で溶剤に溶解しなくてもよく、次の工程(3A)において乾燥させるため熱を加える際に初めて溶剤に溶解してもよい。また、多孔質フィルム層は工程(2A)及び工程(3A)の両工程で溶剤に溶解してもよい。多孔質フィルム層が溶剤に溶解する工程は用いる溶剤の種類及び乾燥温度等により変化する。例えば、多孔質フィルム層に対して溶解性の高い溶剤を用いた場合には、工程(2A)にて溶解した後、工程(3A)にて溶剤が乾燥して緻密化された層が形成される。また、多孔質フィルム層に対して溶解性の低い溶剤を用いた場合には、工程(3A)において、乾燥時の熱により多孔質フィルム層が溶剤に溶解すると同時に乾燥し、緻密化された層が形成される。

[0367] 前記溶剤としては、印刷を溶解せず、多孔質フィルム層を構成する素材(樹脂等)を室温又は加熱下で溶解する溶剤であれば特に制限はなく、種々の溶剤を単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、多孔質フィルム層に対して単独で溶解性を示す溶剤の1種又は2種以上と、多孔質フィルム層に対して単独では溶解性を示さない非溶剤(アルコール、炭化水素等)又は水等の1種又は2種以上との混合液であって、実質的に多孔質フィルム層を溶解するものも使用することができる。多孔質フィルム層に対して高い溶解性を示す溶剤に、多孔質フィルム層に対して単独では溶解性を示さない非溶剤や水を混合することで、多孔質フィルム層の溶解性や乾燥時間

をコントロールすることができる。例えば、溶解性の高い溶剤を単独で用いた場合、多孔質フィルム層の溶解が早く、乾燥工程に移る前に施された印刷が溶解した多孔質フィルム層と共に流れてしまう懸念がある。これに対し、溶解性の高い溶剤に非溶剤や水を添加すると、多孔質フィルム層の溶解性が低下するため、施された印刷が溶解した多孔質フィルム層と共に流れるのを防止できる。また、溶解性の高い溶剤に該溶剤よりも揮発性の高い非溶剤や水を添加すると、乾燥する前までは非溶剤が存在するため溶解性を低く保持でき、乾燥時には非溶剤及び溶解性の高い溶剤が徐々に揮発していくので、施された印刷の流出を防止しつつ緻密層を形成できる。

[0368] 使用できる溶剤としては、多孔質フィルム層を構成する素材の種類により適宜選択でき、例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、 γ -ブチロラクトン(GBL)、これらの混合物、これらの溶剤の1種又は2種以上と多孔質フィルム層を単独では溶解しない溶剤又は水との混合物などが挙げられる。前記例示の溶剤の1種又は2種以上と多孔質フィルム層を単独では溶解しない溶剤又は水との混合物を用いる場合、前者(前記例示の溶剤の1種又は2種以上)と後者(多孔質フィルム層を単独では溶解しない溶剤又は水)の比率(前者の総量と後者の総量の重量比)は、例えば前者/後者=10/90~99/1、好ましくは前者/後者=20/80~95/5、さらに好ましくは前者/後者=30/70~90/10、特に好ましくは前者/後者=40/60~80/20である。

[0369] 例えば、多孔質フィルム層を構成する素材がポリアミドイミド系樹脂の場合は、前記溶剤として、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、これらの混合物、これらの溶剤と多孔質フィルム層を単独では溶解しない溶剤又は水との混合物などを使用できる。また、多孔質フィルム層を構成する素材がポリエーテルイミド系樹脂の場合は、前記溶剤として、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、1, 3-ジオキ

ソラン、1, 4-ジオキサン、 γ -ブチロラクトン (GBL)、これらの混合物、これらの溶剤の1種又は2種以上と多孔質フィルム層を単独では溶解しない溶剤又は水との混合物などを使用できる。

[0370] 多孔質フィルム層と接触させる溶剤中には、必要に応じて、添加剤、樹脂、無機物などを添加しておいてもよい。これらの成分を溶剤に添加することにより粘度をコントロールすることができ、溶剤の塗布性を向上させることができる。また、樹脂などの不揮発成分を溶剤に添加しておく、印刷表面に該不揮発成分が残り、施された印刷が保護されるという利点がある。さらに、添加剤や無機物などの不揮発成分を溶剤に添加しておく、緻密化された層上に該不揮発成分が残り、緻密化された層の上に2度目の印刷を行う場合に、印刷性が向上する。

[0371] 印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤と接触させる方法としては、特に限定されず、例えば、印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤中に浸漬する方法、ダイコーターやロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、スピンコーターなどの塗布手段により溶剤を多孔質フィルム層表面に塗布する方法、スプレーなどで溶剤を多孔質フィルム層表面に吹き付ける(噴霧する)方法、溶剤を多孔質フィルム層表面に滴下する方法、溶剤を加熱して揮発した溶剤の蒸気を多孔質フィルム層表面に当てる方法、不織布やスポンジなどの吸液体に溶剤を含浸させたものを多孔質フィルム層に接触させることで溶剤を転写する方法、インクジェット印刷方法、スクリーン印刷方法、オフセット印刷方法、グラビア印刷方法、凸版印刷方法などが挙げられる。多孔質フィルム層は全面を溶解させてもよく、別の印刷をさらに施すなどの目的のため、部分的に溶解させてもよい。この場合、従来用いられている印刷法、例えば、インクジェット印刷方法、スクリーン印刷方法、オフセット印刷方法、グラビア印刷方法、凸版印刷方法などが有効である。

[0372] 印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤と接触させる際、常温で接触させてもよく、多孔質フィルム層及び溶剤のうち少なくとも一方を加温して、溶解性を高めて接触させてもよい。

[0373] 多孔質フィルム層を溶解させる程度は、印刷が変形しない程度であればよい。例えば、印刷部位以外の多孔質フィルム層の全体を溶解してもよく、印刷部位以外の多

孔質フィルム層の表層部のみを溶解してもよい。また、乾燥後に液体吸収を防止可能な緻密性が確保できる程度の溶解であってもよい。

[0374] [工程(3A)]

工程(3A)では溶剤を乾燥させる。前記のように、多孔質フィルム層は工程(2A)及び／又は工程(3A)において溶剤に溶解する。そしてその溶剤を乾燥することにより緻密化された層10が形成される。多孔質フィルム層を溶解させた後、溶剤を乾燥させると、多孔質の孔がつぶれ緻密化される。そのため、被印刷部の強度及び印刷の密着強度が向上するとともに、被印刷体が支持体と多孔質フィルム層の積層体である場合にはそれらの層間の密着強度も向上する。また、印刷物の表層部が緻密化されることにより、多孔質の場合に生じやすい水等の液体の吸収による膨潤等の問題も解消され、またガスバリア性や耐擦過性が向上する。さらに、得られる印刷物の強度も向上する。

[0375] 溶剤の乾燥は通常加熱によって行われる。加熱温度や加熱時間は使用する溶剤の種類によって適宜設定できる。例えば、揮発性の低い高沸点溶剤(例えば、NMPなど)を用いた場合には、 $200^{\circ}\text{C} \times 10$ 分程度の加熱処理により溶剤を乾燥除去できる。また、揮発性の高い溶剤(例えば、THFなど)を用いた場合には、 $100^{\circ}\text{C} \times 10$ 分程度の加熱処理により溶剤を乾燥除去できる。さらに高い温度で処理してもよい。

[0376] 本発明では、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の水との接触角(温度 25°C 、湿度60%)を測定したとき、多孔質フィルム層の表面に水($1\mu\text{l}$)を滴下して $1000\mu\text{sec}$ 経過時の接触角 θA_{1000} と $100\mu\text{sec}$ 経過時の接触角 θA_{100} との比 $\theta A_{1000} / \theta A_{100}$ が0.6未満である($\theta A_{1000} / \theta A_{100} < 0.6$)のが好ましく、また、工程(3A)において溶剤を乾燥させた後の緻密化された層の水との接触角を測定したとき、該緻密化された層の表面に水を滴下して $1000\mu\text{sec}$ 経過時の接触角 θB_{1000} と $100\mu\text{sec}$ 経過時の接触角 θB_{100} との比 $\theta B_{1000} / \theta B_{100}$ が0.6より大きい値である($\theta B_{1000} / \theta B_{100} > 0.6$)のが好ましい。

[0377] $\theta A_{1000} / \theta A_{100}$ が0.6未満であることは、水滴が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収されることを意味する(水滴が吸収されると接触角が小さくなる)。 $\theta A_{1000} / \theta A_{100} < 0.6$ の関係式は、多孔質フィルム層の平均孔径、空孔率、厚み、透気度等を

調整することにより満たすことができる。この関係式を満たす場合は、一般に、印刷時に印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、インク又はペーストの粘度が上昇し、インク又はペーストの流動性が無くなり、多孔質表面にインク又はペースト中の固形分が残るので、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷パターンを得ることができる。 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ の値は、0.6未満、好ましくは0.55以下、さらに好ましくは0.5以下である。 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ の値の下限は、例えば0.1、好ましくは0.2である。なお、 ΘA_{100} の値は、好ましくは $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 、さらに好ましくは $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ である。

- [0378] $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ が0.6より大きいことは、水滴が緻密化された層に吸収される速度が遅いこと、すなわち多孔質の孔がつぶれ緻密化されていることを意味する。 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} > 0.6$ の関係式は、工程(2A)における多孔質フィルム層と溶剤との接触方法、溶剤の種類及び使用量、溶剤との接触温度及び接触時間等を調整することにより満たすことができる。この関係式を満たす場合は、印刷後の印刷物の表面が緻密化されているので、印刷や表層(被印刷体が積層体の場合)の密着強度が高い。 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ の値は、0.6より大きい、好ましくは0.65以上である。 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ の値の上限は1である。なお、 ΘB_{100} の値は、好ましくは $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 、さらに好ましくは $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ である。

- [0379] 多孔質フィルム層は水などの液体を吸収すると膨潤するなどの問題が生じることがある。本発明の方法によれば、多孔質フィルム層を熱融解して孔をつぶして表面を緻密化するので、液体の吸収による膨潤等を防止できる。多孔質フィルム層の溶剤による溶解－乾燥処理による緻密化の度合いは、 ΘA_{1000} と ΘB_{1000} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ によって判定できる。本発明においては、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ は1未満であり、好ましくは0.85未満、さらに好ましくは0.7未満である。 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ の下限は、例えば0.02、好ましくは0.05である。

- [0380] 本発明の印刷パターンの製造方法2は、(1)多孔質フィルム層に印刷を施す工程、(2B)印刷を施した多孔質フィルム層を熱融解させる工程、及び(3B)冷却固化して緻密化された層を形成する工程からなるものである。図28は本発明の印刷パターンの製造方法の他の例を示す各工程の説明図(断面図による)である。1は多孔質フィ

ルム層、6は支持体、7は印刷、10は溶融した多孔質フィルム層、11は緻密化された層を示す。

[0381] [工程(1)]

工程(1)は、多孔質フィルム層の厚み以外は、前記印刷パターンの製造方法1における工程(1)と同様である。

[0382] 多孔質フィルム層の厚みは、例えば0.1～1000 μm である。印刷物の基体(被印刷体)が多孔質フィルム層単体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、好ましくは5～100 μm 、さらに好ましくは25～70 μm である。また、印刷物の基体(被印刷体)が緻密層からなる支持体と多孔質フィルム層との積層体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、通常0.1～100 μm 、好ましくは0.1～25 μm 、さらに好ましくは1～10 μm である。また、印刷物の基体(被印刷体)が貫通穴を多数有する支持体(例えば、メッシュクロス等)と多孔質フィルム層との積層体である場合には、多孔質フィルム層の厚みは、通常0.5～1000 μm 、好ましくは1～1000 μm 、さらに好ましくは5～500 μm である。多孔質フィルム層の厚みが薄くなりすぎると印刷インク(ペースト)の主溶剤の吸収性に劣り、一方厚すぎる場合には孔径分布を均一に制御することが困難になりやすい。多孔質フィルム層の厚みは、平均孔径の2倍以上であるのが好ましく、特に好ましくは10倍以上である。

[0383] [工程(2B)]

工程(2B)では、印刷3を施した多孔質フィルム層1を熱融解させる。図28における10が熱融解により溶融した多孔質フィルム層である。多孔質フィルム層を熱融解させる方法としては、特に制限はなく、例えば、多孔質フィルム層を赤外線ヒーターで加熱する方式や、加熱ロールに接触させる方法、加熱オープン中に入れるなどの方法があげられる。多孔質フィルム層の熱融解の程度としては、多孔質フィルム層が完全に溶融してもよいし、例えば表層部のみが溶融して一部多孔質の部分が残っていてもよい。多孔質フィルム層の熱融解は冷却固化後の表面の吸液性の消失などで確認できる。多孔質フィルム層の熱融解の程度は、冷却固化後に液体吸収を防止可能な緻密性が確保できる程度であつてもよい。

[0384] 多孔質フィルム層を熱融解させる際の温度や時間は、多孔質フィルム層を構成す

る素材の融点・ガラス転移点によって異なり、また印刷が変形しない範囲で適宜選択できるが、一般には、熱融解させる際の温度は180～450℃、好ましくは200～420℃であり、時間は1分～5時間、好ましくは10分～1時間程度である。例えば、加熱オーブンにて30分加熱する方法では、加熱温度は、多孔質フィルム層がポリカーボネートの場合は220℃～270℃が好ましく、多孔質フィルム層がポリエーテルイミドの場合は270℃～400℃が好ましく、また多孔質フィルム層がポリエーテルサルホンの場合は250℃～360℃が好ましい。

[0385] [工程(3B)]

工程(3B)では、溶融した多孔質フィルム層10を冷却固化して緻密化された層11を形成する。多孔質フィルム層を熱融解させた後、冷却固化すると、多孔質の孔がつぶれ緻密化される。そのため、被印刷部の強度及び印刷の密着強度が向上するとともに、被印刷体が支持体と多孔質フィルム層の積層体である場合にはそれらの層間の密着強度も向上する。また、印刷物の表層部が緻密化されることにより、多孔質の場合に生じやすい水等の液体の吸収による膨潤等の問題も解消され、またガスバリア性や耐擦過性が向上する。さらに、得られる印刷物の強度も向上する。

[0386] 冷却固化の方法は特に制限はなく、放冷によって行ってもよく、強制的に冷却してもよい。

[0387] 本発明では、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の水との接触角(温度25℃、湿度60%)を測定したとき、多孔質フィルム層の表面に水(1 μ l)を滴下して1000 μ sec経過時の接触角 ΘA_{1000} と100 μ sec経過時の接触角 ΘA_{100} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ が0.6未満である($\Theta A_{1000} / \Theta A_{100} < 0.6$)のが好ましく、また、工程(3)において冷却固化して得られる緻密化された層の水との接触角を測定したとき、該緻密化された層の表面に水を滴下して1000 μ sec経過時の接触角 ΘB_{1000} と100 μ sec経過時の接触角 ΘB_{100} との比 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ が0.6より大きい値である($\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} > 0.6$)のが好ましい。

[0388] $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ が0.6未満であることは、水滴が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収されることを意味する(水滴が吸収されると接触角が小さくなる)。 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100} < 0.6$ の関係式は、多孔質フィルム層の平均孔径、空孔率、厚み、透気度等を

調整することにより満たすことができる。この関係式を満たす場合は、一般に、印刷時に印刷インク又はペースト中の溶剤が多孔質フィルム層の孔へ速やかに吸収され、インク又はペーストの粘度が上昇し、インク又はペーストの流動性が無くなり、多孔質表面にインク又はペースト中の固形分が残るので、滲みが発生せず、細線描写性に優れた印刷パターンを得ることができる。 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ の値は、好ましくは0.55以下、さらに好ましくは0.5以下である。 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ の値の下限は、例えば0.1、好ましくは0.2である。なお、 ΘA_{100} の値は、好ましくは $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 、さらに好ましくは $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ である。

[0389] $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ が0.6より大きいことは、水滴が緻密化された層に吸収される速度が遅いこと、すなわち多孔質の孔がつぶれ緻密化されていることを意味する。 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} > 0.6$ の関係式は、工程(2B)における熱融解の温度や時間等を調整することにより満たすことができる。この関係式を満たす場合は、印刷後の印刷物の表面が緻密化されているので、印刷や表層(被印刷体が積層体の場合)の密着強度が高い。 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ の値は、好ましくは0.65以上である。 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ の値の上限は1である。なお、 ΘB_{100} の値は、好ましくは $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 、さらに好ましくは $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ である。

[0390] 多孔質フィルム層は水などの液体を吸収すると膨潤するなどの問題が生じることがある。本発明の方法によれば、多孔質フィルム層を熱融解して孔をつぶして表面を緻密化するので、液体の吸収による膨潤等を防止できる。多孔質フィルム層の熱融解—冷却固化による緻密化の度合いは、 ΘA_{1000} と ΘB_{1000} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ によって判定できる。本発明においては、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ は1未満であり、好ましくは0.85未満、さらに好ましくは0.7未満である。 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ の下限は、例えば0.02、好ましくは0.05である。

[0391] 本発明では、多孔質フィルム層の熱融解—冷却固化により、多孔質が緻密化するので、層の引張り強度が向上する。すなわち、工程(3B)において冷却固化して得られる緻密化された層の引張り強度F2と、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の引張り強度F1との比F2/F1は1より大きい値となる。F2/F1の値は緻密化の度合いの指標ともなり、好ましくは1.5以上、さらに好ましくは2以上である。F2/F1の

値の上限は、例えば100である。

- [0392] 本発明の印刷パターンの製造方法により印刷パターンを形成した印刷物は、滲み等が無く細線描写性に優れるとともに、印刷及び表層（被印刷体が積層体の場合）の密着強度が高く壊れにくいという特色を持っている。該印刷物としては、印刷配線基板（印刷回路基板）のほか、インダクタ、ELなどの発光体、抵抗・コンデンサ・トランジスタなどの部品（電気・電子部品）、電磁波シールドフィルム等が挙げられる。

実施例

- [0393] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。テープ剥離試験、平均孔径、空孔率は以下の方法で算出、測定した。これらの平均孔径及び空孔率は、電子顕微鏡写真の最も手前に見えている微小孔のみを対象として求められており、写真奥に見えている微小孔は対象外とした。

- [0394] （測定方法）

テープ剥離試験

- (i)多孔質層上に下記のテープを貼り、ローラーで接着部分をなぞる。
 - (ii)万能引張試験機〔（株）オリエンテック社製、商品名「TENSILON RTA-500」〕を用いて50mm／分の条件でT型剥離を行う。
 - (iii)多孔質層と基材の界面剥離の有無を観察する。
- ・テープ：寺岡製作所製フィルムマスキングテープNo.603(#25)、24mm幅
 - ・ローラー：φ 30mm、200gf荷重

- [0395] 平均孔径

電子顕微鏡写真から、積層体の表面又は断面の任意の30点以上の孔についてその面積を測定し、その平均値を平均孔面積 S_{ave} とした。孔が真円であると仮定し、下記式を用いて平均孔面積から孔径に換算した値を平均孔径とした。ここで π は円周率を表す。

$$\text{表面又は内部の平均孔径}[\mu\text{m}] = 2 \times (S_{ave} / \pi)^{1/2}$$

- [0396] 空孔率

多孔質層内部の空孔率は下記式より算出した。 V はフィルムの体積 $[\text{cm}^3]$ 、 W は多

孔質層の重量[g]、 ρ は多孔質層素材の密度[g/cm³]を示す。ポリアミドイミドの密度は1.45[g/cm³]、ポリイミドの密度は1.42[g/cm³]とした。

$$\text{空孔率}[\%] = 100 - 100 \times W / (\rho \cdot V)$$

[0397] 貫通穴が形成された基材と一体化した多孔質層の空効率

多孔質層は貫通穴が形成された基材と一体化しているため、そのままでは多孔質層内部の空孔率の測定は困難である。よって、基材としてメッシュクロス代わりにPETフィルム(帝人デュポン社製、製品名「Sタイプ」)を用い、原液をPETフィルム上にキャスト後、水中に浸漬して凝固させ、次いでPETフィルムから剥離して乾燥させて得た多孔性フィルムを用いて測定し、内部の空孔率を下記式より算出した。

Vはフィルムの体積[cm³]、Wは多孔質層の重量[g]、 ρ は多孔質層素材の密度[g/cm³]を示す。ポリアミドイミドの密度は1.45[g/cm³]、ポリイミドの密度は1.42[g/cm³]とした。

$$\text{空孔率}[\%] = 100 - 100 \times W / (\rho \cdot V)$$

[0398] 実施例1

ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR11NN」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度20dPa・s/25℃)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)30重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を25℃とし、基材である帝人デュポン社製PETフィルム(Sタイプ、厚み100μm)上に、フィルムアプリーケーターを使用して、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップ127μmの条件でキャストした。キャスト後速やかに湿度約100%、温度50℃の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく室温下で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約50μmであり、積層体の総厚みは約150μmであった。

[0399] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がPETフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約1.0μmであり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約1.0μmの連通性を

持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0400] 実施例2

実施例1において、水溶性ポリマーを33.3重量部使用し、フィルムアプリーケーターとPETフィルム基材とのギャップ102 μ mの条件でキャストした点以外は実施例1と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約35 μ mであり、積層体の総厚みは約135 μ mであった。

[0401] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.5 μ mであり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.5 μ mの連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0402] 実施例3

実施例1において、水溶性ポリマーを40重量部使用し、フィルムアプリーケーターとPETフィルム基材とのギャップ51 μ mの条件でキャストした点以外は実施例1と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約15 μ mであり、積層体の総厚みは約115 μ mであった。

[0403] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.3 μ mであり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.3 μ mの連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0404] 実施例4

ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR11NN」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度20dPa $\cdot$ s/25 $^{\circ}$ C)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)40重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を25 $^{\circ}$ Cとし、基材である帝人デュポン社製PETフィルム(G2タイプ、厚み50 μ m)上に、フィルムアプリーケーターを使用して、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップを51 μ mの条件でキャストした。キャスト後速やかに湿度約100%、温

度50℃の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく室温下で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約15 μm であり、積層体の総厚みは約65 μm であった。

[0405] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。得られた多孔質層の膜構造を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がPETフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.3 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.3 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0406] 実施例5

実施例4において、基材として、G2タイプPETフィルムの代わりに、帝人デュポン社製PETフィルム(HSタイプ、静電気防止処理、厚み100 μm)を用いた点以外は実施例4と同様の操作を行い、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。得られた多孔質層の厚みは約15 μm であり、積層体の総厚みは約115 μm であった。

[0407] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がPETフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.3 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.3 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0408] 実施例6

実施例4において、水溶性ポリマーを30重量部使用し、基材としてPETフィルムの代わりにポリプロピレンフィルム(厚み50 μm)を用いた点以外は実施例4と同様の操作を行い、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。得られた多孔質層の厚みは約15 μm であり、積層体の総厚みは約65 μm であった。

[0409] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がPETフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.3 μm で

あり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.3\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0410] 実施例7

ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR11NN」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度 $20\text{dPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)40重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を 25°C とし、基材であるポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製の商品名「カプトン100H」、厚み $25\mu\text{m}$)上に、フィルムアプリケーターを使用して、フィルムアプリケーターと基材とのギャップを $51\mu\text{m}$ の条件でキャストした。キャスト後速やかに湿度約100%、温度 50°C の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく室温下で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約 $20\mu\text{m}$ であり、積層体の総厚みは約 $45\mu\text{m}$ であった。

[0411] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離し、基材と多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.3\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.3\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0412] 比較例1

実施例7において、基材として、ポリイミドフィルムの代わりにPETフィルム(帝人デュポン社製、商品名「Sタイプ」)を用い、原液をPETフィルム上にキャスト後、水中に浸漬して凝固させ、次いで、ポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製の商品名「カプトン100H」、厚み $25\mu\text{m}$)上に多孔質層を転写した後、乾燥することによって多孔フィルムを得た。

[0413] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離する前に、ポリイミドフィルムと多孔質層とが界面剥離を起こした部分があった。これは、多孔質層をポリイミドフィルムに転写する際に、薄い多孔質層を取扱う過

程でシワが生じ、多孔質層とポリイミドフィルムとの層間に空隙を含む部位が複数箇所生じていたためと思われる。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着していない部分が複数箇所見られた。多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.3\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.3\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0414] 実施例8

ポリイミド前駆体のポリアミック酸溶液(宇部興産社製の商品名「UーワニスーA」;固形分濃度18重量%、溶剤NMP、溶液粘度 $5\text{Pa}\cdot\text{s}/30^\circ\text{C}$)、水溶性ポリマーとしてのポリビニルピロリドン(分子量5万)、及び溶剤としてのNMPを、ポリアミック酸/NMP/ポリビニルピロリドンとの重量比が15/85/33.3となる割合で混合して製膜用の原液とした。この原液を 25°C とし、基材である東レ・デュポン社製のポリイミドフィルム(カプトン100H、厚み $25\mu\text{m}$)上に、フィルムアプリーケーターを使用して、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップを $25\mu\text{m}$ の条件でキャストした。キャスト後速やかに湿度約100%、温度 50°C の容器中に8分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく温度 30°C の温度槽で乾燥した。次いで、 270°C の温度槽の中で30分間加熱して多孔質層を構成するポリアミック酸をイミド化することによって、基材上にポリイミドからなる多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約 $20\mu\text{m}$ であり、積層体の総厚みは約 $45\mu\text{m}$ であった。

[0415] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離し、基材と多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.3\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.3\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0416] 実施例9

実施例8において、水溶性ポリマーとして、ポリビニルピロリドンの代わりにポリエチレングリコール(分子量400)を用い、ポリアミック酸/NMP/ポリプロピレングリコー

ルとの重量比が15/85/20となる割合で混合して製膜用の原液として用いた点以外は実施例8と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約4 μm であり、積層体の総厚みは約29 μm であった。

[0417] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.1 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.1 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0418] 実施例10

実施例7で得た積層体(基材/多孔質層がポリイミド/ポリアミドイミド)を270℃の温度槽の中で30分間加熱処理を施すことにより、多孔質層を構成するポリアミドイミドを熱架橋させて不溶化させ、多孔質層に耐薬品性を付与した。加熱処理により耐溶剤性が付与された多孔質層を有する積層体は、NMPに浸漬して10分後でも溶解しなかったのに対し、実施例7で得た積層体(加熱処理前)はNMPに浸漬して数秒以内に溶解してしまった。

[0419] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと新たに成形された多孔質層の界面で剥離し、基材と該多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、新たに成形された多孔質層が基材に密着しており、この多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.3 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.3 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、新たに成形された多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0420] 実施例11

実施例7で得た積層体[基材/多孔質層がポリイミドフィルム(25 μm)/ポリアミドイミド(20 μm)]における基材の多孔質層非形成面に、実施例7と同様の操作を行ってポリアミドイミドからなる多孔質層を厚み約20 μm で形成し、多孔質層/基材/多孔質層がポリアミドイミド(20 μm)/ポリイミド(25 μm)/ポリアミドイミド(20 μm)からなる層構成を有する両面多孔膜積層体を総厚み約65 μm で得た。

[0421] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.3\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.3\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0422] 実施例12

ポリエーテルイミド系樹脂溶液(日本GEプラスチック製、商品名「ウルテム1000」; 固形分濃度15重量%、溶剤NMP)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)45重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を 25°C とし、フィルムアプリーケーターを、フィルムアプリーケーターとポリイミドフィルム基材とのギャップを $51\mu\text{m}$ の条件で使用して、基材である東レ・デュポン社製のポリイミドフィルム(カプトン100H、厚み $25\mu\text{m}$)上にキャストした。キャスト後速やかに湿度約80%、温度 50°C の容器中に30秒間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いでポリイミドフィルムから剥離させることなく室温で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約 $20\mu\text{m}$ であり、積層体の総厚みは約 $45\mu\text{m}$ であった。

[0423] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.5\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.5\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は80%であった。

[0424] 実施例13

ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成株式会社製、商品名「YDCN-701」)をキシレンで希釈し、ノボラック型エポキシ樹脂/溶剤が5重量部/100重量部である耐薬品性改善処理液を調製した。この耐薬品性改善処理液に、実施例7で得た積層体(基材/多孔質層がポリイミドフィルム/ポリアミドイミド)を3分間浸漬した後、塗布液から取り出して自然乾燥させた。乾燥後の積層体をテフロン(登録商標)製のプレート上にポリイミドテープで固定し、 220°C の温度槽中で30分間加熱してノボラック型エ

ポキシ樹脂を硬化させた。得られた積層体を電子顕微鏡で観察したところ、実施例7で得た積層体と同様、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って連通性を有する微小孔で構成されていた。

[0425] 実施例14

旭硝子株式会社製塗料用フッ素樹脂(商品名「ルミフロンLF-200」)とポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名「コロネートHX」)をキシレンで希釈し、フッ素樹脂/ポリイソシアネート化合物/溶剤が0.86重量部/0.14重量部/100重量部である塗布液を調製した。

実施例7で作成した多孔質層を有するフィルム(多孔質層;ポリアミドイミド、基材フィルム;ポリイミド)を上記塗布液に3分間浸漬した後に、塗布液から取り出し、自然乾燥させた。次に、乾燥した多孔質層を有するフィルムをテフロン(登録商標)製のプレート上にポリイミドテープで固定し、270℃の温度槽中で30分間加熱してフッ素樹脂/ポリイソシアネート化合物を硬化させた。得られた積層体を電子顕微鏡で観察したところ、実施例7で得た積層体と同様、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って連通性を有する微小孔で構成されていた。

[0426] 実施例15

実施例13で作成した積層体を用いて以下の方法により配線基板を作成した。

ナフトキノンジアジド含有フェノール樹脂(ナフトキノンジアジド含有率;33当量mol%)をアセトンに溶解して、1wt%の濃度の感光性組成物溶液を調整した。得られた溶液を用いて、ディップ法にて実施例13で作成した積層体の両面にコーティングした。この操作により、多孔質層の内部空孔表面がナフトキノンジアジド含有フェノール樹脂で被覆された。さらに、室温で30分乾燥させて、感光性組成物被覆層を形成した。

[0427] 感光性組成物被覆層を設けた積層体の多孔質層側に対して、ライン幅1mm、スペース1mmのマスクを介して光量500mJ/cm²(波長436nm)の条件で露光し、インデンカルボン酸からなる潜像を形成させた。パターン潜像が形成された積層体に、キャタライザー-アクセレータ法による触媒処理を施した。具体的には、0.5Mに調整した硫酸銅水溶液に5分浸漬後、蒸留水による洗浄を3回繰り返した。用いた硫酸銅

水溶液のpHは4.1であった。洗浄後のフィルムを、水素化ホウ素ナトリウム0.01M水溶液に30分浸漬後、蒸留水で洗浄した。上記触媒処理により、パターン潜像部に還元銅が存在する部材を作成した。得られた配線基板用材料には、ライン幅1mm、スペース1mmのパターンが形成されていた。このようにして得た配線基板用材料を、さらに無電解銅メッキ液に30分浸漬して、露光パターン部に銅メッキを施すことによりライン幅1mm、スペース1mmの配線パターンを持つ配線基板を作成した。

[0428] 実施例16

実施例15において、実施例8で作成した積層体を用いた点以外は実施例15と同様の操作により露光パターン部にライン幅1mm、スペース1mmの銅配線パターンを持つ配線基板を作成した。

[0429] 実施例17

積層体として実施例7で得た積層体[基材/多孔質層がポリイミドフィルム(25 μ m)/ポリアミドイミド(20 μ m)]を用い、触媒処理としてセンシタイジングーアクチベータリング法を用いて配線基板用材料を作成した。センシタイジングーアクチベータリング法は、具体的には下記の方法により行った。

[0430] 0.89mol/m³SnCl₂、2.4mol/m³HClからなる塩化第一すず溶液を調製し、センシタイジング液として用いた。また、0.56mol/m³PdCl₂、12.0mol/m³HClからなる塩化パラジウム溶液を調製し、アクチベータリング液として用いた。

積層体に、センシタイジング液に120秒間浸漬した後、イオン交換水で洗浄した。次に、アクチベータリング液に60秒間浸漬した後、イオン交換水で洗浄することにより、積層体の表面に触媒処理(触媒核形成による活性化処理)を施した。

イオン交換水100mlに、NiSO₄・6H₂O 3gを溶解した後、クエン酸ナトリウム二水和物1gを加えて溶解し、次いで次亜リン酸ナトリウム一水和物1gを加えて溶解して得られた溶液を、ニッケルメッキ液として用いた。

[0431] 触媒処理後の多孔膜積層体を、90℃に加熱したニッケルメッキ液に浸漬したところ、すぐに泡が発生し、多孔質層表面にニッケルの被膜が形成された。10分後に多孔膜積層体を取り出し、イオン交換水で洗浄した後、自然乾燥した。ニッケルの被膜は、多孔膜積層体における多孔質層表面に選択的に析出していた。基材(均質なポリ

イミド層)にはニッケルの被膜のわずかな析出が見られたが、続いてイオン交換水を用いた洗浄によりニッケル被膜は全て脱落した。こうして得られた積層体は、触媒処理により表面積の大きい多孔質層に触媒が多量に付着したことでニッケルの析出が加速され、さらに析出したニッケルは多孔質層に絡みつ়くことで強固に固定されたためと考えられる。基材表面は触媒の付着量が著しく少ない上に、均質な表面で構成されているためニッケルは絡みつ়くことはできないため、ニッケル被膜は形成できなかったと考えられる。

[0432] 実施例18

実施例17において、積層体として実施例8で得た積層体[基材／多孔質層がポリイミドフィルム(25 μ m)／ポリイミド(20 μ m)]を用いた点以外は実施例17と同様の方法により配線基板用材料を作成した。

[0433] 実施例19

積層体として実施例7で得た積層体[基材／多孔質層がポリイミドフィルム(25 μ m)／ポリアミドイミド(20 μ m)]に、導電インク[藤倉化成株式会社製銀ペースト ナノ・ドータイトXA9053]で、印刷スピードは30mm/sec、印圧0.1MPaの条件で、20 μ mのラインアンドスペース(L/S=20 μ m/20 μ m)の配線パターンを用いてスクリーン印刷方式にて印刷を行った。使用したスクリーン印刷機はニューロング精密工業株式会社製LS-25TVAであった。印刷後、180℃で30分間保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。使用したインクは酸化銀が加熱により還元されて銀になるタイプのものであつて、印刷直後は黒色であつたが、加熱後には金属銀の光沢を示した。電子顕微鏡で観察したところ、L/S=20 μ m/20 μ mの配線パターンが形成されていた。

[0434] 実施例20

ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスN-100H」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度60dPa·s/25℃)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)15重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を25℃に保持し、基材であるポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製の商品名「カプトン100H」、厚み25 μ m)上に、フィルムアプリーケーターを使用してキ

キャストした。このとき、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップを89 μm の条件で行った。キャスト後、速やかに湿度約100%、温度50℃の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく室温下で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約14 μm であり、積層体の総厚みは約39 μm であった。

[0435] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離し、基材と多孔質層との界面剥離は起こらず、互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約1 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約1 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。多孔質層内部の空効率は70%であった。

[0436] 実施例21

実施例7において、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)30重量部を用いた点以外は実施例7と同様の操作を行い、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。得られた多孔質層の厚みは約23 μm であり、積層体の総厚みは約48 μm であった。

[0437] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離し、基材と多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約1 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約1 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0438] 実施例22

実施例1において、基材として、帝人デュポン社製PETフィルム(商品名「HS74AS」、厚み100 μm)を用い、該フィルムのAS面(静電気防止処理面)上に製膜用の原液を、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップ13 μm の条件でキャストした点以外は実施例1と同様の操作を行い、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。得られた多孔質層の厚みは7 μm であり、積層体の総厚みは約107 μm であった。

[0439] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離し、基材と多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がPETフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0440] 実施例23

実施例19において、積層体として実施例21で得た積層体[基材／多孔質層がポリイミドフィルム($25\text{ }\mu\text{m}$)／ポリアミドイミド($23\text{ }\mu\text{m}$)]を用いた点以外は実施例19と同様の操作を行い、 $L/S=20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ の配線パターンを用いてスクリーン印刷方式にて印刷を施して配線基板を製造した。得られた配線基板を電子顕微鏡で観察したところ、 $L/S=20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ の配線パターンが形成されていた。

[0441] 実施例24

実施例19において、積層体として実施例22で得た積層体[基材／多孔質層がPETフィルム($100\text{ }\mu\text{m}$)／ポリアミドイミド($7\text{ }\mu\text{m}$)]を用いた点以外は実施例19と同様の操作を行い、 $L/S=20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ の配線パターンを用いてスクリーン印刷方式にて印刷を施して配線基板を製造した。得られた配線基板を電子顕微鏡で観察したところ、 $L/S=20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ の配線パターンが形成されていた。

[0442] 実施例25

実施例23で得られた配線基板に対し、以下の方法に従ってポリアミドイミド多孔質層の空孔に樹脂を充填した。

上記配線基板を、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定して 60°C に昇温した。ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製エポキシ樹脂(商品名「アラルダイト2020」、2液性エポキシ樹脂)のA液／B液を重量比で100／30で混合して得た硬化性樹脂(未硬化のエポキシ樹脂)を配線基板の多孔質層側表面に載せた。硬化性樹脂をフッ素樹脂製のヘラで全体的に広げ、多孔質層の空孔部に未硬化のエポキシ樹脂を完全に充填した。余分のエポキシ樹脂はヘラと紙ウエスで除去した後、そのまま 60°C で1.5時間加熱を続けてエ

ポキシ樹脂を硬化させ、多孔質層の空孔に樹脂を充填された配線基板を製造した。

[0443] 実施例26

実施例25において、エポキシ樹脂として、「アラルダイト2020」の代わりに同社製の商品名「アラルダイト2011」(2液性エポキシ樹脂)のA液/B液を重量比で100/80で混合して得た硬化性樹脂を用いた点以外は実施例25と同様の操作を行い、多孔質層の空孔に樹脂を充填された配線基板を製造した。

[0444] 実施例27

実施例23で得られた配線基板に対し、以下の方法に従ってポリアミドイミド多孔質層の空孔に樹脂を充填した。

上記配線基板を、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定して60℃に昇温した。ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製エポキシ樹脂(商品名「アラルダイト2020」、2液性エポキシ樹脂)のA液/B液を重量比で100/30で混合して得た硬化性樹脂(未硬化のエポキシ樹脂)を配線基板の多孔質層側表面に載せた。硬化性樹脂をフッ素樹脂製のヘラで全体的に広げ、多孔質層の空孔部に未硬化のエポキシ樹脂を完全に充填し、余分のエポキシ樹脂はヘラと紙ウエスで除去した。

さらに、配線基板の上記方法で樹脂充填された多孔質層表面に、カバーレイとしてポリイミドフィルム(商品名「カプトン100H」、厚み25 μ m)を層間に気泡が入らないように注意深く載せ、さらにヘラで密着させた。そのまま60℃で1.5時間加熱を続けてエポキシ樹脂を硬化させることにより、多孔質層の空孔に樹脂が充填され、且つポリイミド製カバーレイが積層されたフレキシブル配線基板を製造した。

[0445] 実施例28

実施例25で得られた多孔質層の空孔に樹脂を充填された配線基板を、多孔質層側が表面となるようにKPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定した。この配線基板の上面に、ニッカン工業株式会社製のポリイミドフィルム基材カバーレイ用フィルム[商品名「CISV-2525DB」、層構成(厚み)＝ポリイミドフィルム基材(25 μ m)／熱硬化性樹脂製接着剤層(25 μ m)]を、接着剤層表面が接触するように重ね、ヘラで層間の気泡を除いた。1.5kgの鉄製

の重り(底面積 100cm^2)をカバーレイ用フィルム上に載せ、 150°C に昇温し、1.5時間加熱した。そのままの状態加熱を止め、室温まで自然冷却することによりカバーレイ用フィルムの接着剤層が硬化されて、多孔質層の空孔に樹脂が充填され、且つポリイミド製カバーレイが積層されたフレキシブル配線基板を製造した。

[0446] 実施例29

ポリイミドフィルム(倉敷紡績社製の商品名「ミドフィルNS」、厚み $50\mu\text{m}$)を0.1N NaOH水溶液に60分間浸漬し、ポリイミドフィルムの表面処理(アルカリ処理)を行った。

次に、ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR11N N」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度 $20\text{dPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)30重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を 25°C とし、前記ポリイミドフィルム(ミドフィルNS)の表面処理を施した側の面に、フィルムアプリーケーターを使用して、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップを $51\mu\text{m}$ の条件でキャストした。キャスト後速やかに湿度約100%、温度 50°C の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく室温下で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約 $25\mu\text{m}$ であり、積層体の総厚みは約 $75\mu\text{m}$ であった。

得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離し、基材と多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリイミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $1\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $1\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0447] 参考例1

実施例29において、ポリイミドフィルムとして、表面処理(アルカリ処理)を行っていないものを用いた点以外は実施例29と同様の操作を行った。しかし、水中に浸漬後しばらくすると多孔質層がポリイミドフィルムから剥離してしまい、積層体を得ることが

できなかった。

[0448] 実施例30

実施例23で得られた配線基板に対し、以下の方法に従ってポリアミドイミド多孔質層の空孔に樹脂を充填した。

上記配線基板を、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定した。可溶性樹脂が溶剤に溶解された樹脂溶液として、東洋紡績社製バイロマックスHR15ET(樹脂成分:ポリアミドイミド系樹脂、溶剤:溶剤エタノール50重量%/トルエン50重量%、固形分濃度25重量%、溶液粘度7dPa・s/25℃)を用い、該樹脂組成物を配線基板の多孔質層上に載せ、フッ素樹脂製のヘラで全体的に広げて多孔質層の空孔部に樹脂溶液を充填し、余分の溶液はヘラと紙ウェスで除去した。その後60℃で1.5時間加熱を続けた。溶剤は揮発し、樹脂充填された積層体を得られた。

[0449] 参考例2

実施例23で得られた配線基板を、ガラス製シャーレ中のNMP溶剤に浸漬した後、直ちに引き上げてウェスの間に挟んで過剰のNMPを除去した。しかし、配線基板の多孔質層は直ちにNMPに溶解してしまい、多孔質層上に描かれた配線は流れ出してパターンは完全に崩れてしまった。

[0450] 参考例3

実施例23で得られた配線基板に対し、以下の方法で溶剤処理を施したが、多孔質層の空孔構造に変化は見られなかった。

上記配線基板を、ガラス製シャーレ中のアセトン溶剤に浸漬した後、直ちに引き上げてウェスの間に挟んで過剰のアセトンを除去した。次いで、自然乾燥させ、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定し、150℃で20分間加熱した。得られた配線基板の多孔質層は、溶剤処理前とほとんど変化が見られなかった。

[0451] 実施例31～44及び参考例4、5

実施例23で得られた配線基板を用いて、表1に示される各組成の混合溶剤を用いて以下の方法で溶剤処理を施して多孔質層の空孔構造が失われた配線基板を製造

した。

上記配線基板を、ガラス製シャーレ中の混合溶剤に浸漬した後、直ちに引き上げてウェスの間に挟んで過剰の混合溶剤を除去した。次いで、自然乾燥させ、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定し、150℃で20分間加熱した。後述する評価基準に基づき、多孔質層の透明性と配線パターンの保持性について評価した。その結果を表1に示す。

[0452] 実施例45

実施例24で得られた配線基板を用いて、以下の方法で溶剤処理を施して多孔質層の空孔構造が失われた配線基板を製造した。

上記配線基板を、ガラス製シャーレ中の混合溶剤[NMP/水(重量比)=1/2]に浸漬した後、直ちに引き上げてウェスの間に挟んで過剰の混合溶剤を除去した。次いで、自然乾燥させ、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定し、150℃で20分間加熱した。上記溶剤処理によりポリアミドイミド多孔質層が透明化され、得られた配線基板は、全体としてわずかに黄色がかった透明フィルムに配線が形成された形態として得られた。

[0453] 実施例46

積層体として実施例22で得た積層体[基材/多孔質層がPETフィルム(100 μ m)/ポリアミドイミド(7 μ m)]に、導電インク[藤倉化成株式会社製銀ペースト ナノ・ドータイトXA9053]で、印刷スピードは10mm/sec、印圧0.2MPaの条件で、線幅20 μ mでピッチ(繰り返し間隔)300 μ mの格子パターンのスクリーン版を用いてスクリーン印刷方式にて印刷を行った。使用したスクリーン印刷機はニューロング精密工業株式会社製LS-150TVAであった。印刷後、150℃で30分間保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。使用したインクは酸化銀が加熱により還元されて銀になるタイプのものであって、印刷直後は黒色であったが、加熱後には金属銀の光沢を示した。電子顕微鏡で観察したところ、線幅20 μ mでピッチ(繰り返し間隔)300 μ mの格子パターンが形成されていた。電磁波シールドフィルムとして使用することができる。

[0454] 実施例47

実施例46で得られた格子パターン印刷品に対し、以下の方法に従ってポリアミドイミド多孔質層の空孔に樹脂を充填した。

上記配線基板を、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定して60℃に昇温した。ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製エポキシ樹脂(商品名「アラルダイト2020」、2液性エポキシ樹脂)のA液／B液を重量比で100／30で混合して得た硬化性樹脂(未硬化のエポキシ樹脂)を格子パターン印刷品の多孔質層側表面に載せた。硬化性樹脂をフッ素樹脂製のヘラで全体的に広げ、多孔質層の空孔部に未硬化のエポキシ樹脂を完全に充填した。余分のエポキシ樹脂はヘラと紙ウエスで除去した後、そのまま約30℃の室温下で10時間放置してエポキシ樹脂を硬化させ、多孔質層の空孔に樹脂が充填された格子パターン印刷品を製造した。電磁波シールドフィルムとして使用することができる。

[0455] 実施例48

実施例46で得られた格子パターン印刷品を用いて、以下の方法で溶剤処理を施して多孔質層の空孔構造が失われた格子パターン印刷品を製造した。

上記格子パターン印刷品に、混合溶剤[NMP／アセトン(重量比)＝1／4]をフルプラ社製スプレー(商品名「ダイヤスプレーエクセレントNO.3530」)で噴霧し全体を均質に濡らした。次いで、自然乾燥させ、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上にポリイミドテープで固定し、60℃で60分間加熱した。上記溶剤処理によりポリアミドイミド多孔質層が透明化され、得られた格子パターン印刷品は、全体としてわずかに黄色がかった透明フィルム上に格子パターンが形成された形態として得られた。電磁波シールドフィルムとして使用することができる。

[0456] 実施例49

実施例1において、基材としてPETフィルムの代わりにカプトン粘着テープ(寺岡製作所社製、商品名「650R # 25(離型フィルム付)」、カプトン厚み25 μ m、粘着剤厚み25 μ m)を用い、フィルムアプリーケーターとカプトン粘着テープ基材とのギャップ51 μ mの条件でキャストした点以外は実施例1と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約20 μ mであり、積層体の総厚みは約45 μ mであった。

得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $1.0\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $1.0\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0457] 実施例A1

ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR11NN」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度 $20\text{dPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)30重量部を加えて製膜用の原液とした。ガラス板上にSEFAR社製のメッシュクロス(厚み $50\mu\text{m}$:商品名「PETEX PET 64HC」)を置き、該メッシュクロス上に 25°C に保持した原液をフィルムアプリーターを使用してキャストした。キャスト時のフィルムアプリーターとメッシュクロスとのギャップは $51\mu\text{m}$ で行った。キャスト後速やかに湿度約100%、温度 50°C の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いでメッシュクロスから剥離させることなく室温下で自然乾燥することによってメッシュクロスと多孔質層とが一体化した積層体を得た。積層体の総厚みは約 $62\mu\text{m}$ であった。

[0458] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、メッシュクロスと多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がメッシュクロスに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $1.0\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $1.0\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0459] 実施例A2

実施例A1において、メッシュクロスとして、SEFAR社製の商品名「NYTAL NY90HC」のメッシュクロス(厚み $61\mu\text{m}$)を用いた点以外は実施例A1と同様の操作を行って、メッシュクロスと多孔質層が一体化した積層体を得た。積層体の総厚みは約 $70\mu\text{m}$ であった。

[0460] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、メッシュクロスと多孔質層

とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がメッシュクロスに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $1.0\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $1.0\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0461] 実施例A3

実施例A1において、メッシュクロスとして、SEFAR社製の商品名「NYTAL PAC F130-49、」のメッシュクロス(厚み $90\mu\text{m}$)を用いた点以外は実施例A1と同様の操作を行って、メッシュクロスと多孔質層が一体化した積層体を得た。積層体の総厚みは約 $97\mu\text{m}$ であった。

[0462] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、メッシュクロスと多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がメッシュクロスに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $1.0\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $1.0\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0463] 実施例A4

積層体として実施例A1で得た積層体[総厚み約 $62\mu\text{m}$:メッシュクロス(PETEX PET 64HC)/多孔質層がポリアミドイミドフィルム]を用い、触媒処理としてセンシタイジングーアクチベータリング法を用いて電磁波制御材を作成した。センシタイジングーアクチベータリング法は、具体的には下記の方法により行った。

[0464] $0.89\text{mol}/\text{m}^3\text{SnCl}_2$ 、 $2.4\text{mol}/\text{m}^3\text{HCl}$ からなる塩化第一すず溶液を調製し、センシタイジング液として用いた。また、 $0.56\text{mol}/\text{m}^3\text{PdCl}_2$ 、 $12.0\text{mol}/\text{m}^3\text{HCl}$ からなる塩化パラジウム溶液を調製し、アクチベータリング液として用いた。

積層体に、センシタイジング液に120秒間浸漬した後、イオン交換水で洗浄した。次に、アクチベータリング液に60秒間浸漬した後、イオン交換水で洗浄することにより、積層体の表面に触媒処理(触媒核形成による活性化処理)を施した。

イオン交換水100mlに、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3gを溶解した後、クエン酸ナトリウム二水和

物1gを加えて溶解し、次いで次亜リン酸ナトリウム一水和物1gを加えて溶解して得られた溶液を、ニッケルメッキ液として用いた。

- [0465] 触媒処理後の多孔膜積層体を、90℃に加熱したニッケルメッキ液に浸漬したところ、すぐに泡が発生し、多孔質層表面にニッケルの被膜が形成された。10分後に多孔膜積層体を取り出し、イオン交換水で洗浄した後、自然乾燥した。ニッケルの被膜は、多孔膜積層体における多孔質層表面に選択的に析出していた。こうして得られた積層体は、触媒処理により表面積の大きい多孔質層に触媒が多量に付着したことでニッケルの析出が加速され、さらに析出したニッケルは多孔質層に絡みつくことで強固に固定されたためと考えられる。

[0466] 実施例A5

実施例A1において、メッシュクロスの代わりに日本バイリーン社製の商品名「MF-80K」のポリエステル系不織布(厚み約100 μ m)を用いた点以外は実施例A1と同様の操作を行って、不織布と多孔質層が一体化した積層体を得た。積層体の総厚みは約127 μ mであった。

得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、不織布と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が不織布に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約1.0 μ mであり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約1.0 μ mの連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0467] 実施例A6

ポリエーテルスルホン(住友化学社製の商品名「スミカエクスルPES 5200P」)、水溶性ポリマーとしてのポリビニルピロリドン(分子量5万)、及び溶剤としてのNMPを、ポリエーテルスルホン/NMP/ポリビニルピロリドンとの重量比が15/85/30となる割合で混合して製膜用の原液とした。この原液を25℃とし、基材である日本バイリーン社製の商品名「MF-80K」のポリエステル系不織布(厚み約100 μ m)上に、フィルムアプリケーターを使用して、フィルムアプリケーターと基材とのギャップを102 μ mの条件でキャストした。キャスト後速やかに湿度約100%、温度50℃の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させること

なく室温下で自然乾燥することによって、不織布と多孔質層とが一体化した積層体を得た。積層体の総厚みは約 $122\text{ }\mu\text{m}$ であった。

得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、不織布と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が不織布に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0468] 実施例A7

積層体として実施例A5で得た積層体[基材／多孔質層がポリエステル系不織布(約 $100\text{ }\mu\text{m}$)／ポリアミドイミドで総厚みは約 $127\text{ }\mu\text{m}$]に、導電インク[藤倉化成株式会社製銀ペースト ナノ・ドータイトXA9053]で、印刷スピードは 30mm/sec 、印圧は 0.1MPa の条件で、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペース($L/S=20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$)のスクリーン版を用いてスクリーン印刷方式にて印刷を行った。使用したスクリーン印刷機はニューロング精密工業株式会社製LS-25TVAであった。印刷後、 180°C で30分間保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。使用したインクは酸化銀が加熱により還元されて銀になるタイプのものであって、印刷直後は黒色であったが、加熱後には金属銀の光沢を示した。電子顕微鏡で観察したところ、 $L/S=20\text{ }\mu\text{m}/20\text{ }\mu\text{m}$ の配線パターンが形成されていた。

[0469] 実施例A8

実施例A7で得られた配線基板に対し、以下の方法に従ってポリアミドイミド多孔質層の空孔に樹脂を充填した。

上記配線基板を、KPI社製ホットプレート(商品名「MODEL HP-19U300」)の天板上に置いたテフロン(登録商標)シート(厚み $50\text{ }\mu\text{m}$)にポリイミドテープで固定して 60°C に昇温した。ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製エポキシ樹脂(商品名「アラルダイト2020」、2液性エポキシ樹脂)のA液／B液を重量比で100／30で混合して得た硬化性樹脂(未硬化のエポキシ樹脂)を配線基板の多孔質層側表面に載せた。硬化性樹脂をフッ素樹脂製のヘラで全体的に広げ、多孔質層の空孔部に未硬化のエポキシ樹脂を完全に充填した。余分のエポキシ樹脂はヘラと紙ウエスで除去

した後、そのまま約30℃の室温下で10時間放置してエポキシ樹脂を硬化させ、多孔質層の空孔に樹脂が充填された配線基板を製造した。

[0470] 実施例A9

実施例A1で得た積層体を整形し、各辺の長さが8～30mmの範囲である直角三角形の頂点を形成する3点の小さな孔を開けたサンプル(30mm×20mm)を作成し、3点間a、b、cの距離を測定することによりサンプルの形状の変化を評価した。まず、初期の距離a1、b1、c1を測定した。次に、径が約100mmのシャーレに溶剤のメタノールを約50cc入れ、その中にサンプルを投入した。浸漬して10分後にサンプルを取り出し、乾燥しないようにスライドガラスではさんだ後、距離a2、b2、c2を測定した。下記式を用いて、a、b、cのそれぞれの変化率を計算した。

$$\text{浸漬後のaの変化率(\%)} = \{(a2 - a1) / a1\} \times 100$$

b及びcの変化率も同様の方法で算出した。

その結果浸漬後の変化率はa、b、cとも全て0%であり、積層体のメタノールによる形状の変化は見られなかった。メッシュクロスが形状の維持に非常に有効であることが確認された。

[0471] 実施例A10

実施例A9において、溶剤としてイオン交換水を用いた点以外は実施例A9と同様の操作を行って、サンプルの形状の変化を評価した。

その結果、浸漬後の変化率はa、b、cとも全て0%であり、積層体のイオン交換水による形状の変化は見られなかった。メッシュクロスが形状の維持に非常に有効であることが確認された。

[0472] 実施例B1

ポリアミドイミド系樹脂溶液(東洋紡績社製の商品名「バイロマックスHR11NN」;固形分濃度15重量%、溶剤NMP、溶液粘度20dPa・s/25℃)100重量部に、水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドン(分子量5万)30重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を25℃とし、基材である三井金属鉱業株式会社製銅箔(商品名「3EC-HTE」、厚み18μm)粗面上に、フィルムアプリーケーターを使用して、フィルムアプリーケーターと基材とのギャップ51μmの条件でキャストした。キャスト後速やかに湿

度約100%、温度50℃の容器中に4分間保持した。その後、水中に浸漬して凝固させ、次いで基材から剥離させることなく室温下で自然乾燥することによって基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約15 μm であり、積層体の総厚みは約33 μm であった。

[0473] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がPETフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.5 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.5 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0474] 実施例B2

実施例B1において、水溶性ポリマーを10重量部使用し、フィルムアプリーケーターと銅箔基材とのギャップ152 μm の条件でキャストした点以外は実施例B1と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約37 μm であり、積層体の総厚みは約55 μm であった。

[0475] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約7 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約7 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0476] 実施例B3

実施例B1において、基材として、銅箔の代わりに日本製箔株式会社製アルミ箔（商品名「ニツパクホイル」、厚み12 μm ）を用い、該アルミ箔の粗面上にフィルムアプリーケーターとアルミ箔基材とのギャップ89 μm の条件でキャストした点以外は実施例B1と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約23 μm であり、積層体の総厚みは約35 μm であった。

[0477] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.5 μm であり、多

孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.5\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0478] 実施例B4

実施例B3において、基材であるアルミ箔の光沢面上に原液をキャストした点以外は実施例B3と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約 $18\mu\text{m}$ であり、積層体の総厚みは約 $30\mu\text{m}$ であった。

[0479] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.5\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.5\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0480] 比較例B1

実施例B1において、基材として、銅箔の代わりにPETフィルム(帝人デュポン社製、商品名「Sタイプ」)を用い、原液をPETフィルム上にキャスト後、水中に浸漬して凝固させ、次いで、銅箔(三井金属鉱業株式会社製の商品名「3EC-HTE」、厚み $18\mu\text{m}$)粗面上に多孔質層を転写した後、乾燥することによって多孔フィルムを得た。

[0481] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと多孔質層の界面で剥離する前に、銅箔基材と多孔質層とが界面剥離を起こした部分があった。これは、多孔質層を銅箔基材に転写する際に、薄い多孔質層を取扱う過程でシワが生じ、多孔質層と銅箔基材との層間に空隙を含む部位が複数箇所生じていたためと思われる。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が銅箔基材に密着していない部分が複数箇所見られた。多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.3\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.3\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は70%であった。

[0482] 実施例B5

実施例B1で得た積層体(基材／多孔質層が、銅箔／ポリアミドイミド)を 270°C の温度槽の中で30分間加熱処理を施すことにより、多孔質層を構成するポリアミドイミドを

熱架橋させて不溶化させ、多孔質層に耐薬品性を付与した。加熱処理により耐溶剤性が付与された多孔質層を有する積層体は、NMPに浸漬して10分後でも溶解しなかったのに対し、実施例B1で得た積層体(加熱処理前)はNMPに浸漬して数秒以内に溶解してしまった。

[0483] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、テープと新たに成形された多孔質層の界面で剥離し、基材と該多孔質層との界面剥離は起こらず互いに密着したままであった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、新たに成形された多孔質層が基材に密着しており、この多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.5\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.5\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、新たに成形された多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0484] 実施例B6

実施例B1で得た積層体[基材／多孔質層が、銅箔($18\mu\text{m}$)／ポリアミドイミド($15\mu\text{m}$)]における銅箔基材の多孔質層非形成面に、実施例B1と同様の操作を行ってポリアミドイミドからなる多孔質層を厚み約 $15\mu\text{m}$ で形成し、多孔質層／基材／多孔質層が、ポリアミドイミド($15\mu\text{m}$)／銅箔($18\mu\text{m}$)／ポリアミドイミド($15\mu\text{m}$)からなる層構成を有する両面多孔膜積層体を総厚み約 $48\mu\text{m}$ で得た。

[0485] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層がポリアミドフィルムに密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.5\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.5\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0486] 実施例B7

ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成株式会社製、商品名「YDCN-701」)をキシレンで希釈し、ノボラック型エポキシ樹脂／溶剤が5重量部／100重量部である耐薬品性改善処理液を調製した。この耐薬品性改善処理液に、実施例B1で得た積層体(基材／多孔質層が、銅箔／ポリアミドイミド)を3分間浸漬した後、塗布液から取り出して自然乾燥させた。乾燥後の積層体をテフロン(登録商標)製のプレート上にポリイ

ミドテープで固定し、220℃の温度槽中で30分間加熱してノボラック型エポキシ樹脂を硬化させた。得られた積層体を電子顕微鏡で観察したところ、実施例B1で得た積層体と同様、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って連通性を有する微小孔で構成されていた。

[0487] 実施例B8

旭硝子株式会社製塗料用フッ素樹脂(商品名「ルミフロンLF-200」)とポリイソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名「コロネートHX」)をキシレンで希釈し、フッ素樹脂／ポリイソシアネート化合物／溶剤が0.86重量部／0.14重量部／100重量部である塗布液を調製した。

実施例B1で作成した多孔質層を有するフィルム[基材／多孔質層が、銅箔／ポリアミドイミド]を上記塗布液に3分間浸漬した後に、塗布液から取り出し、自然乾燥させた。次に、乾燥した多孔質層を有するフィルムをテフロン(登録商標)製のプレート上にポリイミドテープで固定し、270℃の温度槽中で30分間加熱してフッ素樹脂／ポリイソシアネート化合物を硬化させた。得られた積層体を電子顕微鏡で観察したところ、実施例B1で得た積層体と同様、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って連通性を有する微小孔で構成されていた。

[0488] 実施例B9

実施例B1において、銅箔基材として、三井金属鉱業株式会社製銅箔の代わりに福田金属箔粉工業株式会社製銅箔(商品名「RCF-T5B-18」、厚み18 μm)を用いた点以外は実施例B1と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約21 μm であり、積層体の総厚みは約39 μm であった。

[0489] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約0.5 μm であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約0.5 μm の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0490] 実施例B10

実施例B9において、基材であるアルミ箔の粗面上に原液をキャストした点以外は実施例B9と同様の操作を行って、基材上に多孔質層が積層された積層体を得た。多孔質層の厚みは約 $19\mu\text{m}$ であり、積層体の総厚みは約 $37\mu\text{m}$ であった。

[0491] 得られた積層体についてテープ剥離試験を行ったところ、基材と多孔質層とが界面剥離を起こさなかった。この積層体を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層が基材に密着しており、多孔質層の表面に存在する孔の平均孔径は約 $0.5\mu\text{m}$ であり、多孔質層内部はほぼ均質で全域に亘って平均孔径が約 $0.5\mu\text{m}$ の連通性を持つ微小孔が存在していた。また、多孔質層内部の空孔率は60%であった。

[0492] (評価試験)

耐折性

実施例7で得た積層体[基材／多孔質層がポリイミドフィルム($25\mu\text{m}$)／ポリアミドイミド($20\mu\text{m}$)]、及び実施例B1で得た積層体[基材／多孔質層が、銅箔／ポリアミドイミド]について、東洋精機製作所製MIT耐揉疲労試験機MIT-Dを使用してJISC 5016の耐折性試験を行った。試験条件は、サンプル形状 $15\times 110\text{mm}$ 、折り曲げ角度 135° 、折り曲げ面の曲率半径(R) 0.38mm 、折り曲げ速度 175cpm 、張力 4.9N とした。この試験の結果、いずれの積層体も、折り曲げ回数20000回でも切断されず、多孔質層に僅かに折り曲げ跡が見られるのみで高い耐折性を示し、優れた柔軟性を備えていた。

透明性

実施例31～44及び参考例4、5で得られた配線基板の配線パターンと多孔質層の透明性を目視観察し、以下の基準で評価した。その結果を表1に示す。

・配線パターンの保持性の評価

- ×: 多孔質層の溶解により配線が流れて配線パターンが完全に失われた
- : 配線パターンは保持された状態であった

・多孔質層の透明性の評価

- : 多孔質層は溶解し、評価不能であった
- ×: 多孔質層は溶解しなかったが、ほとんど透明化しなかった
- △: 多孔質層の一部に透明化していない部分があった

○:多孔質層全体が透明化した

[0493] [表1]

表 1

		混合溶媒		配線パターン ／透明性	総合 評価
		種類 (A/B)	混合比 (重量)		
実施例	3 1	NMP / 水	1 / 0.25	○ / ○	○
	3 2		1 / 0.5	○ / ○	○
	3 3		1 / 1	○ / ○	○
	3 4		1 / 2	○ / ○	○
	3 5		1 / 3	○ / ○	○
	3 6		1 / 4	○ / ○	○
	3 7		1 / 5	○ / △	△
参考例	4	NMP / 水	1 / 0.1	× / -	×
	5		1 / 10	○ / ×	×
実施例	3 8	DMAc / 水	1 / 2	○ / ○	○
	3 9	DMF / 水	1 / 2	○ / ○	○
	4 0	DMSO / 水	1 / 2	○ / ○	○
	4 1	NMP / THF	1 / 2	○ / ○	○
	4 2		1 / 4	○ / ○	○
	4 3	NMP / アセトン	1 / 4	○ / ○	○
	4 4	NMP / IPA	1 / 4	○ / ○	○

[0494] 以下の実施例について、多孔質フィルムの透気度、表面の平均孔径、空孔率の測定、セロハン粘着テープによる剥離試験、及び接触角の測定は以下の方法により行った。結果を表C1～表C4に示す。

[0495] [透気度]

YOSHIMITSU社製のGurley's Densometerを用い、JIS P8117に準じて測定した。但し、測定面積が標準の1/10の装置を使用したので、JIS P8117の付属書1に準じて標準のガーレー値に換算して求めた。

[0496] [表面の平均孔径]

電子顕微鏡写真から、フィルム表面の任意の30点以上の孔についてその面積を測定し、その平均値を平均孔面積 S_{ave} とした。次に、次式からその孔が真円であると仮定した時の孔径に換算し、その値を平均孔径とした。ここで π は円周率を表す。

$$\text{表面の平均孔径} = 2 \times (S_{ave} / \pi)^{1/2}$$

[0497] [空孔率]

フィルムの空孔率は次式により求めた。ここでVはフィルムの体積(cm³)、Wはフィルムの重量(g)、Dはフィルム素材の密度(g/cm³)であり、例えば、製造例C3で用いたポリカーボネートの密度は1.2(g/cm³)とした。

$$\text{空孔率(\%)} = 100 - 100 \times W / (V \cdot D)$$

[0498] [セロハン粘着テープによる剥離試験]

配線を作製した多孔質フィルム(配線基板の基材)の両面に、セロハン粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「セロテープ(登録商標)No. 405」、幅24mm]を貼り、ローラー(φ30mm、200gf荷重)で接着部分をなぞる。次いで、万能引張試験機[(株)オリエンテック、商品名「TENSILON RTA-500」]を用い、50mm/分の引張速度で180°剥離を行う。なお、この方法は、JIS K 6854-2の方法において、接着剤をつけて剥離する代わりにセロハン粘着テープを用いて剥離するというものである。

[0499] [接触角の測定]

接触角の測定には協和界面科学(株)製の接触角測定装置「Drop Master700」を使用した。1μlの試験液をフィルム表面に滴下し、液滴の接触角と液滴半径を測定した(図9参照)。製造例C1で得られたPAI多孔質フィルム(空気側表面)に、(i)蒸留水(表面張力73dune/cm)、(ii)トルエン(表面張力28.4dune/cm)、(iii)ブチルカルビトールアセテート(表面張力29.9dune/cm/20°C)、(iv)高粘度水溶液A[蒸留水に0.5重量%のアーネストガム(ダイセル化学工業(株)製のカルボキシメチルセルロース樹脂)が添加された水溶液]、(v)高粘度水溶液B[蒸留水に2.0重量%のアーネストガム(ダイセル化学工業(株)製のカルボキシメチルセルロース樹脂)が添加された水溶液]をそれぞれ滴下した場合の、滴下後の経過時間と接触角θとの関係を図10に示す。さらに、前記(i)~(v)の液体の物性と、滴下後100μsec及び1000μsec経過時点の接触角を表5に示す。

[0500] 製造例C1

東洋紡績(株)製の商品名「バイロマックスHR11N」[ポリアミドイミド系樹脂(PAI)溶液、固形分濃度15重量%、溶剤N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、溶液粘度20dPa·s/25°C]を使用し、この溶液100重量部に対し、水溶性ポリマーとしてポリビニ

ルピロリドン(分子量5.5万)を30重量部を加えて製膜用の原液とした。この原液を25℃とし、フィルムアプリケーターを使用して、多孔質フィルムの厚みが50 μ mとなるようにギャップ調整を行い、基材(均質な基板)である帝人デュボン(株)製PETフィルム(Sタイプ、厚み100 μ m)上にキャストした。キャスト後速やかに相対湿度100%、温度40℃の容器中に移し、3分間保持した後、水中に浸漬して凝固させた。次いで、ポリプロピレン製不織布(支持体:透気度1秒/100cc未満、膜厚260 μ m)を用い、この支持体上にフィルムを転写し、支持体ごと乾燥することによって多孔質フィルム(多孔膜A)を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の平均孔径A1は約1.1 μ m、基材側に接していた表面の平均孔径A2は約0.9 μ m、 $A1/A2=1.22$ であり、フィルム内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は80%であり、透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で9.5秒であった。

得られた多孔質フィルムに対して接触角を測定した結果を表5に示す。表5に示されるように、この多孔質フィルムは(i)蒸留水、(ii)トルエン、(iii)ブチルカルビトールアセテート、(iv)高粘度水溶液A、(v)高粘度水溶液Bのいずれに対しても良好な吸液性を発揮することができる。

[0501] 製造例C2

ポリエーテルイミド(PEI)[日本GEプラスチック(株)製、商品名「ウルテム1000」とポリビニルピロリドン(分子量5.5万)を、それぞれ17重量%となるように溶剤NMPに溶解して製膜用の原液とした。この原液を25℃とし、フィルムアプリケーターを使用して、多孔質フィルムの厚みが50 μ mとなるようにギャップ調整を行い、基材(均質な基板)である帝人デュボン社製PETフィルム(Sタイプ、厚み100 μ m)上にキャストした。キャスト後、相対湿度100%、温度25℃の雰囲気中にて3分間保持した後、水中に浸漬して凝固させた。次いで、ポリプロピレン製不織布(支持体:透気度1秒/100cc未満、膜厚260 μ m)を用い、この支持体上にフィルムを転写し、支持体ごと乾燥することによって多孔質フィルム(多孔膜B)を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、キャスト

時に空気側に接していた表面の平均孔径A1は $3.2\mu\text{m}$ 、基材側に接していた表面の平均孔径A2は $3.5\mu\text{m}$ 、 $A1/A2=0.91$ であり、フィルム内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は70%であり、透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で7.2秒であった。

[0502] 製造例C3

ポリカーボネート(PC)[住友ダウ(株)製、商品名「カリバー200-3」]をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解し、ポリカーボネート系樹脂濃度が20重量%の溶液を得た。この溶液100重量部に対して、ポリビニルピロリドン(分子量5.5万)を20重量部添加し、溶解して製膜用の原液とした。この原液を、フィルムアプリーケーターを使用して、乾燥後の厚みが $50\mu\text{m}$ となるようにギャップを調整して、基材(均質な基板)である帝人デュポン社製PETフィルム(Sタイプ、厚み $100\mu\text{m}$)上にキャストした。キャスト後、相対湿度100%、温度 25°C の雰囲気中にて3分間保持した後、水中に浸漬して凝固させた。次いで、ポリプロピレン製不織布(支持体:透気度1秒/100cc未満、膜厚 $260\mu\text{m}$)を用い、この支持体上にフィルムを転写し、支持体ごと乾燥することによって多孔質フィルム(多孔膜C)を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の平均孔径A1は $2.4\mu\text{m}$ 、基材側に接していた表面の平均孔径A2は $3.3\mu\text{m}$ 、 $A1/A2=0.73$ であり、フィルム内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は70%であり、透過性能を測定したところ、ガーレー透気度で11.2秒であった。

[0503] 製造例C4

製造例C1において、ポリビニルピロリドンの使用量を40重量部とした点以外は製造例C1と同様方法を用いて乾燥後の厚みが $50\mu\text{m}$ の多孔質フィルム(多孔膜D)を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の平均孔径A1は $0.2\mu\text{m}$ であり、フィルム内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は80%であった。

[0504] 製造例C5

製造例C2において、ポリビニルピロリドンの使用量を25重量%とした点以外は製造例C2と同様方法を用いて乾燥後の厚みが50 μ mの多孔質フィルム(多孔膜E)を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の平均孔径A1は2 μ mであり、フィルム内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は70%であった。

[0505] 製造例C6

製造例C2において、ポリビニルピロリドンの使用量を12重量%とした点以外は製造例C2と同様方法を用いて乾燥後の厚みが50 μ mの多孔質フィルム(多孔膜F)を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の平均孔径A1は6 μ mであり、フィルム内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は70%であった。

[0506] 実施例C1

製造例C1で得られた多孔膜Aに、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット(IJ)方式にて印刷を行った。まず、1つのドット(30pl)を印刷し、平均直径(楕円の場合は長軸・短軸の平均値)を求めたところ120 μ mであった。次に、図7に示す形状[平行に配置された2個の5 mm $\square$ の正方形(パッド)4の対向する辺の midpoint 同士を長さ10 mmのライン5で連結した形状]に印刷を行った。なお、ライン部分は、ドット間隔を平均直径の半分(60 μ m)で1列描写した。ライン幅は130 μ mであった。

印刷後、200 $^{\circ}$ Cにて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。配線の導電性を以下のように測定した。

図7における両端のパッド4に導電性接着剤Cu線を密着させ、そこに2Vの電圧をかけ、流れた電流を検出し、その電流から抵抗値(Ω)を算出した。

その結果、配線の導電性は $45\ \Omega$ であった。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。剥離試験後、再度配線の導電性を測定した結果、 $47\ \Omega$ であった。

[0507] 実施例C2

製造例C2で得られた多孔膜Bに、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。まず、1つのドット(30pl)を印刷し、平均直径(楕円の場合は長軸・短軸の平均値)を求めたところ $85\ \mu\text{m}$ であった。次に、図7に示す形状に印刷を行った。なお、ライン部分は、ドット間隔を平均直径の半分($43\ \mu\text{m}$)で1列描写した。ライン幅は $90\ \mu\text{m}$ であった。

印刷後、 200°C にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。配線の導電性を実施例C1と同様にして測定した結果、 $50\ \Omega$ であった。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。剥離試験後、再度配線の導電性を測定した結果、 $54\ \Omega$ であった。

[0508] 実施例C3

製造例C3で得られた多孔膜Cに、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。まず、1つのドット(30pl)を印刷し、平均直径(楕円の場合は長軸・短軸の平均値)を求めたところ $140\ \mu\text{m}$ であった。次に、図7に示す形状に印刷を行った。なお、ライン部分は、ドット間隔を平均直径の半分($70\ \mu\text{m}$)で1列描写した。ライン幅は $140\ \mu\text{m}$ であった。

印刷後、 200°C にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。配線の導電性を実施例C1と同様にして測定した結果、 $42\ \Omega$ であった。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。剥離試験後、再度配線の導電性を測定した結果、 $51\ \Omega$ であった。

[0509] 比較例C1

ポリイミドフィルム (PIフィルム) [東レデュポン (株) 製、商品名「カプトンH」、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$] に、導電インク [アルバックマテリアル (株) 製、商品名「Agナノメタルインク Ag1TeH」] を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。まず、1つのドット (30pl) を印刷し、平均直径 (楕円の場合は長軸・短軸の平均値) を求めたところ $170\text{ }\mu\text{m}$ であった。次に、図7に示す形状に印刷を行った。なお、ライン部分は、ドット間隔を平均直径の半分 ($85\text{ }\mu\text{m}$) で1列描写した。ライン幅は $230\text{ }\mu\text{m}$ であった。

印刷後、 200°C にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。配線の導電性を実施例C1と同様にして測定した結果、 $40\text{ }\Omega$ であった。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、配線が粘着テープにくっついてポリイミドフィルムから剥離した。剥離試験後、再度配線の導電性を測定したが、電流値は検出下限以下で測定不能 (抵抗値 ∞) であった。なお、セロハン粘着テープの代わりに、セロハン粘着テープよりも粘着力の弱い紙粘着テープ [ニチバン (株) 製、商品名「紙粘着テープ No. 208」、幅 24mm] を用いて同様に剥離試験を行った場合にも、配線が粘着テープにくっついてポリイミドフィルムから剥離した。

[0510] 比較例C2

フッ素樹脂系フィルム (ETFEフィルム) [ダイキン工業 (株) 製、商品名「ネオフロンE TFE EF-0050」、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$] に、導電インク [アルバックマテリアル (株) 製、商品名「Agナノメタルインク Ag1TeH」] を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。まず、1つのドット (30pl) を印刷し、平均直径 (楕円の場合は長軸・短軸の平均値) を求めたところ $80\text{ }\mu\text{m}$ であった。次に、図7に示す形状に印刷を行った。なお、ライン部分は、ドット間隔を平均直径の半分 ($40\text{ }\mu\text{m}$) で1列描写した。ライン幅は $110\text{ }\mu\text{m}$ であったが、ラインにハジキが見られ、断線する箇所があった。

印刷後、 200°C にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。配線の導電性を実施例C1と同様にして測定したが、電流値は検出下限以下で測定不能 (抵抗値 ∞) であった。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、配線が粘着テープにくっついてフッ素樹脂系フィルムから剥離した。剥離試験後、再度配線の導電性を測定したが、電流値は検出下限以下で測定不能 (抵抗値 ∞) であった。なお、セロハン粘着テープの代わりに、セロハン粘着テープより

も粘着力の弱い紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープNo. 208」、幅24mm]を用いて同様に剥離試験を行った場合にも、配線が粘着テープにくっついてポリミドフィルムから剥離した。

[0511] [表2]

表 2

		実施例C1	実施例C2	実施例C3	比較例C1	比較例C2
基材	状態	多孔膜A	多孔膜B	多孔膜C	緻密膜	緻密膜
	材質	PAI	PEI	PC	PI	ETFE
平均孔径	A1 (μm)	1.1	3.2	2.4	—	—
	A2 (μm)	0.9	3.5	3.3	—	—
	A1/A2 (—)	1.22	0.91	0.73	—	—
空孔率 (%)		80	70	70	—	—
厚み (μm)		50	50	50	50	50
1 ドットのサイズ (平均直径) (μm)		120	85	140	170	80
ドット間隔 (μm)		60	43	70	85	40
ライン幅 (μm)		130	90	140	230	110
剥離前	抵抗R1 (Ω)	45	50	42	40	∞
剥離後	状態	問題なし	問題なし	問題なし	配線剥離	配線剥離
	抵抗R2 (Ω)	47	54	51	∞	∞
評価	R2/R1 (—)	1.04	1.08	1.21	∞	—
		○	○	○	×	×

[0512] 実施例C4

製造例C4で得られた多孔膜Dに、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。

印刷後、200℃にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。

[0513] 実施例C5

製造例C5で得られた多孔膜Eに、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。

印刷後、200℃にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。

[0514] 実施例C6

製造例C6で得られた多孔膜Fに、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。

印刷後、200℃にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。

[0515] 比較例C3

ポリアミドイミドフィルム(PAI) [厚み25 μ mの緻密膜:平均孔径0.001 μ m、空効率50%]に、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。

印刷後、200℃にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、配線が粘着テープにくっついてポリアミドイミドフィルムから剥離した。剥離試験後、配線の導電性を測定したが、電流値は検出下限以下で測定不能(抵抗値 ∞)であった。なお、セロハン粘着テープの代わりに、セロハン粘着テープよりも粘着力の弱い紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープNo. 208」、幅24mm]を用いて同様に剥離試験を行った場合にも、配線が粘着テープにくっついてポリアミドイミドフィルムから剥離した。

[0516] 比較例C4

ポリイミドフィルム(PIフィルム) [厚み100 μ mの緻密膜:平均孔径0.005 μ m、空効率60%]に、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。

印刷後、200℃にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、配線が粘着テープにくっついてポリアミドイミドフィルムから剥離した。剥離試験後、配線の導電性を測定したが、電流値は検出下限以下で測定不能(抵抗値 ∞)であった。なお、セロハン粘着テープの代わりに、セロハン粘着テープよりも粘着力の弱い紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープNo. 208」、幅24mm]を用いて同様に剥離

試験を行った場合にも、配線が粘着テープにくっついてポリアミドイミドフィルムから剥離した。

[0517] 比較例C5

ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)[厚み $25\mu\text{m}$ の緻密膜:平均孔径 $0.008\mu\text{m}$ 、空効率60%]に、導電インク[アルバックマテリアル(株)製、商品名「AgナノメタルインクAg1TeH」]を用いてインクジェット方式にて印刷を行った。

印刷後、 200°C にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。次に、この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、配線が粘着テープにくっついてポリアミドイミドフィルムから剥離した。剥離試験後、配線の導電性を測定したが、電流値は検出下限以下で測定不能(抵抗値 ∞)であった。なお、セロハン粘着テープの代わりに、セロハン粘着テープよりも粘着力の弱い紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープNo. 208」、幅24mm]を用いて同様に剥離試験を行った場合にも、配線が粘着テープにくっついてポリアミドイミドフィルムから剥離した。

[0518] [表3]

表 3

	実施例C4	実施例C5	実施例C6	比較例C3	比較例C4	比較例C5
基材	多孔膜D	多孔膜E	多孔膜F	緻密膜	緻密膜	緻密膜
状態 材料	PAI	PEI	PEI	PAI	PI	PET
平均孔径A1(μm)	0.2	2	6	—	—	—
空孔率 (%)	80	70	70	—	—	—
厚み (μm)	50	50	50	25	25	100
剥離後の状態	問題なし	問題なし	問題なし	配線剥離	配線剥離	配線剥離

[0519] 実施例C7

製造例C1で得られた多孔膜Aに、導電インク[Agペースト:大研化学工業(株)製、商品名「CA-2503」]を用いてスクリーン印刷方式にて印刷を行った。

パターン1として、線幅 $50\mu\text{m}$ (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。直線部を電子顕微鏡を用いて倍率200倍の拡大写真撮影し、長さ $500\mu\text{m}$ における平均線幅(L2)を測定したところ、 $100\mu\text{m}$ であった。

また、パターン2として、線幅 $20\mu\text{m}$ (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行い、同様に平均線幅を測定したところ、 $40\mu\text{m}$ であった。パターン2の版を

用いて得られた印刷物の印刷面を倍率200倍に拡大して撮影した電子顕微鏡写真を図8(a)に示す。図8(a)より明らかなように、印刷描写再現性に優れた印刷が得られた。さらに、図8(a)のA-A'線断面を1000倍に拡大した電子顕微鏡写真を図8(b)に示す。図8(b)より明らかなように、導電インクが多孔膜表面に密着された安定性に優れた印刷が得られた。

印刷後、100℃にて30分保持して溶剤を乾燥させた後、200℃にて30分保持し、導電インクを硬化させて配線を形成した。この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。

[0520] 実施例C8

実施例C7において、多孔膜として、製造例C2で得られた多孔膜Bを用いた点以外は、実施例C7と同様の方法に従ってスクリーン印刷を行い、パターン1の版を用いて平均線幅100 μ m、パターン2の版を用いて平均線幅40 μ mの印刷物を得た。この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。

[0521] 実施例C9

実施例C7において、多孔膜として、製造例C3で得られた多孔膜Cを用いた点以外は、実施例C7と同様の方法に従ってスクリーン印刷を行い、パターン1の版を用いて平均線幅100 μ m、パターン2の版を用いて平均線幅40 μ mの印刷物を得た。この配線に対してセロハン粘着テープによる剥離試験を行ったところ、粘着テープは剥離したが、配線は欠落しなかった。

[0522] [表4]

表 4

		実施例C7	実施例C8	実施例C9
基材	状態	多孔膜A	多孔膜B	多孔膜C
	材料	PAI	PEI	PC
パターン1 (μ m)	版の線幅	50	50	50
	印刷線幅	100	100	100
パターン2 (μ m)	版の線幅	20	20	20
	印刷線幅	40	40	40
剥離後の状態		問題なし	問題なし	問題なし

[0523] [表5]

表 5

	(i) 水	(ii) トルエン	(iii) ブチルカルビトール アセテート	(iv) 高粘度 水溶液 A	(v) 高粘度 水溶液 B
粘度 (mPa・s)	0.854	0.54	29.9	38	700
接触角 θ 100 (°)	25.4	18.3	22.5	32.4	53.8
θ 1000	13.0	13.2	19.1	28.6	37.3
θ 1000/ θ 100	0.51	0.72	0.85	0.88	0.69

[0524] 以下の実施例について、上記の評価に加えて、接触角及び液滴半径の測定、細線描写性及び印刷描写再現性の評価は以下の方法により行った。

[0525] [接触角及び液滴半径の測定]

接触角の測定には協和界面科学(株)製の接触角測定装置「Drop Master700」を使用した。1 μ lの試験液をフィルム表面に滴下し、液滴の接触角と液滴半径を測定した(図9参照)。製造例D1で得られたPAI多孔質フィルム(空気側表面)、製造例D2で得られたPEI多孔質フィルム(空気側表面)、比較例D1で用いたPETフィルム、及び比較例D2で用いたPIフィルムの各フィルム表面にブチルカルビトールアセテートを滴下した場合の、滴下後の経過時間と接触角との関係を図11に示す。また、製造例1で得られたPAI多孔質フィルム(空気側表面)、製造例D2で得られたPEI多孔質フィルム(空気側表面)、比較例1で用いたPETフィルム、及び比較例2で用いたPIフィルムの各フィルム表面にブチルカルビトールアセテートを滴下した場合の、滴下後の経過時間と液滴半径との関係を図12に示す。

[0526] [細線描写性の評価]

幅10～1000 μ m、500 μ m以上の長さの直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)する。長さ500 μ mにおける平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定し、下記式(1)により変動値F、下記式(2)により標準偏差 Σ を算出した(図13参照)。

$$F = (LMax - LMin) / LAve \times 100 \quad (1)$$

$$\Sigma = \sqrt{((LAve - LMax)^2 + (LAve - LMin)^2) / 2} \quad (2)$$

なお、平均ライン幅(LAve)については、透明フィルムにラインをトレースし、その重

量から換算して平均ライン幅を算出した。

[0527] [印刷描写再現性の評価]

幅10～1000 μm 、500 μm 以上の長さの直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)する。透明フィルムに長さ500 μm の直線部をトレースし、その重量から換算して平均線幅(L2)を算出した。この平均線幅(L2)をスクリーンの版の直線部の開孔幅(L1)で割ることにより、 $L2/L1$ の値を求めた(図14参照)。

[0528] 製造例D1

ポリアミドイミド(PAI)樹脂溶液[東洋紡績(株)製、商品名「バイロマックスHR11N」]100重量部とポリビニルピロリドン(分子量5.5万;水溶性ポリマー)35重量部を混合・溶解して製膜用のポリマー溶液とした。このポリマー溶液を、フィルムアプリーケーターを使用して、乾燥後の厚みが約30 μm となるようにギャップ調整を行い、ポリイミド(PI)製フィルム(均質な基材;厚み25 μm)上にキャストした。キャスト後、フィルムを25℃、100%RHの雰囲気中に3分間保持し、水中に浸漬して凝固させた後、乾燥して多孔質フィルムを得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の微小孔の平均孔径A1は0.2 μm 、基材側に接していた表面の微小孔の平均孔径A2は0.2 μm 、 $A1/A2=1$ であり、表裏均一な孔径を有するフィルムであることが確認された。さらに、フィルムの表面及び断面を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、フィルムの空気側表面、及び基材側表面は、ともに均一な孔径を有する微小孔が分散して形成されており、内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は80%であり、ガーレー値は10秒以下であった。なお、A2、ガーレー値はPIフィルム基材からPAI多孔質フィルムを剥離した後、測定を行った。

[0529] 製造例D2

ポリエーテルイミド(PEI)[日本GEプラスチック(株)製、商品名「ULTEM 1000」]とポリビニルピロリドン(分子量5.5万;水溶性ポリマー)を、それぞれ17重量%となるように溶剤N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解して製膜用のポリマー溶液とした。このポリマー溶液を、フィルムアプリーケーターを使用して、乾燥後の厚みが約30

μm となるようにギャップ調整を行い、ポリエチレンテレフタレート(PET)製フィルム(均質な基材;厚み $100\mu\text{m}$)上にキャストした。キャスト後、フィルムを 25°C 、 $100\%\text{RH}$ の雰囲気中に10秒間保持し、水中に浸漬して凝固させた後、乾燥して多孔質フィルムを得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の微小孔の平均孔径 $A1$ は $3.2\mu\text{m}$ 、基材側に接していた表面の微小孔の平均孔径 $A2$ は $3.5\mu\text{m}$ 、 $A1/A2=0.91$ であり、表裏均一な孔径を有するフィルムであることが確認された。さらに、フィルムの表面及び断面を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、フィルムの空気側表面、及び基材側表面は、ともに均一な孔径を有する微小孔が分散して形成されており、内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は 60% であり、ガーレー値は10秒以下であった。なお、 $A2$ 、ガーレー値はPETフィルム基材からPEI多孔質フィルムを剥離した後、測定を行った。

[0530] 実施例D1

製造例D1で得られたPAI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、パターン図(直線;直線幅の設定値 $50\mu\text{m}$)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、 100°C で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ $500\mu\text{m}$ における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、 $47.0\mu\text{m}$ 、 $48.5\mu\text{m}$ 、 $47.0\mu\text{m}$ であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、 3% であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、 1.1 であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図15に示す。図より明らかなように、直線性(細線描写性)に優れた印刷が得られた。

なお、製造例D1で得られたPAI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は 19.5° であり、そのときの液滴半径は $1290\mu\text{m}$ であった。また、ブチルカルビトールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下

して接触角を測定したところ、滴下後300 μ sec時の接触角は、それぞれ、17. 2°、13. 7°、25. 2°であった。これらの溶媒を主溶剤とするインクを用いても、細線描写性に優れた印刷物が得られる。

[0531] 実施例D2

製造例D1で得られたPAI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、パターン図(直線;直線幅の設定値20 μ m)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μ mにおける平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、21. 2 μ m、24. 2 μ m、23. 0 μ mであった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、6%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、2. 5であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図16に示す。図より明らかなように、直線性(細線描写性)に優れた印刷が得られた。

[0532] 実施例D3

製造例D2で得られたPEI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μ m)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μ mにおける平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47. 0 μ m、48. 5 μ m、47. 0 μ mであった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、3%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、1. 1であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図17に示す。図より明らかなように、直線性(細線描写性)に優れた印刷が得られた。

なお、製造例D2で得られたPEI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μ sec時の接触角は20. 8°であり、そのときの液滴半径は1340 μ mであった。また、ブチルカルビ

トールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下して接触角を測定したところ、滴下後300 μ sec時の接触角は、それぞれ、17°、12°、29.5°であった。これらの溶媒を主溶剤とするインクを用いても、細線描写性に優れた印刷物が得られる。

[0533] 実施例D4

製造例D2で得られたPEI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、パターン図(直線;直線幅の設定値20 μ m)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μ mにおける平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、23.3 μ m、24.2 μ m、18.2 μ mであった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、26%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、3.7であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図18に示す。図より明らかなように、直線性(細線描写性)に優れた印刷が得られた。

[0534] 比較例D1

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム[帝人デュポンフィルム(株)製、商品名「テトロンS100」、厚み100 μ m]に、パターン図(直線;直線幅の設定値20 μ m)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μ mにおける平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、43.9 μ m、48.5 μ m、33.3 μ mであった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、34%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、8.2であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図19に示す。図より明らかなように、直線性(細線描写性)に乏しい印刷しか得られなかった。

なお、上記ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの表面に、ブチルカルビトール

アセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μ sec時の接触角は14.7°であり、そのときの液滴半径は1690 μ mであった。

[0535] 比較例D2

ポリイミドフィルム(PIフィルム)[東レ・デュポン(株)製、商品名「カプトン100H」、厚み25 μ m]に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μ m)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μ mにおける平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、65.9 μ m、83.3 μ m、50.0 μ mであった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、51%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、16.7であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図20に示す。図より明らかなように、直線性(細線描写性)に乏しい印刷しか得られなかった。

なお、上記ポリイミドフィルム(PIフィルム)フィルムの表面に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μ sec時の接触角は12.8°であり、そのときの液滴半径は1630 μ mであった。

[0536] 実施例E1

製造例D1で得られたPAI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、線幅50 μ m(L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μ mにおける平均線幅(L2)を測定したところ、47.0 μ mであり、 $L2/L1=0.94$ であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図21に示す。図より明らかなように、印刷描写再現性に優れた印刷が得られた。

なお、製造例D1で得られたPAI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μ sec時の接触

角は 19.5° であり、そのときの液滴半径は $1290\mu\text{m}$ であった。また、ブチルカルビトールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下して接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は、それぞれ、 17.2° 、 13.7° 、 25.2° であった。これらの溶媒を主溶剤とするインクを用いても、印刷描写再現性に優れた印刷物が得られる。

[0537] 実施例E2

製造例D1で得られたPAI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、線幅 $20\mu\text{m}$ (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、 100°C で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ $500\mu\text{m}$ における平均線幅(L2)を測定したところ、 $21.2\mu\text{m}$ であり、 $L2/L1=1.06$ であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図22に示す。図より明らかなように、印刷描写再現性に優れた印刷が得られた。

[0538] 実施例E3

製造例D2で得られたPEI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、線幅 $50\mu\text{m}$ (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、 100°C で30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ $500\mu\text{m}$ における平均線幅(L2)を測定したところ、 $47.0\mu\text{m}$ であり、 $L2/L1=0.94$ であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図23に示す。図より明らかなように、印刷描写再現性に優れた印刷が得られた。

なお、製造例D2で得られたPEI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は 20.8° であり、そのときの液滴半径は $1340\mu\text{m}$ であった。また、ブチルカルビトールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下して接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は、それぞれ、 17° 、 12

°、29.5°であった。これらの溶媒を主溶剤とするインクを用いても、細線描写性に優れた印刷物が得られる。

[0539] 実施例E4

製造例D2で得られたPEI多孔質フィルムの表面(空気側表面)に、線幅20 μm (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100°Cで30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均線幅(L2)を測定したところ、23.3 μm であり、 $L2/L1=1.17$ であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図24に示す。図より明らかなように、印刷描写再現性に優れた印刷が得られた。

[0540] 比較例E1

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム[帝人デュポンフィルム(株)製、商品名「テトロンS100」、厚み100 μm]に、線幅20 μm (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100°Cで30分間インク乾燥させた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均線幅(L2)を測定したところ、43.9 μm であり、 $L2/L1=2.20$ であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図25に示す。図より明らかなように、印刷描写再現性に乏しい印刷しか得られなかった。

なお、上記ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの表面に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μsec 時の接触角は14.7°であり、そのときの液滴半径は1690 μm であった。

[0541] 比較例E2

ポリイミドフィルム(PIフィルム)[東レ・デュポン(株)製、商品名「カプトン100H」、厚み25 μm]に、線幅50 μm (L1)の直線部を有する版を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100°Cで30分間インク乾燥さ

せた。直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均線幅(L2)を測定したところ、65.9 μm であり、 $L2/L1=1.32$ であった。得られた印刷物の印刷面の拡大写真図を図26に示す。図より明らかなように、印刷描写再現性に乏しい印刷しか得られなかった。

なお、上記ポリイミドフィルム(PIフィルム)フィルムの表面に、ブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μsec 時の接触角は12.8°であり、そのときの液滴半径は1630 μm であった。

[0542] 以下の実施例について、上記の評価に加えて、密着性の評価、及び引張り強度の測定は以下の方法により行った。

[0543] [密着性の評価]

JIS K 5600-5-4の引っ掻き硬度(鉛筆法)試験に準拠し、溶剤を乾燥して得られた印刷物の表面を各硬度の鉛筆で引っ掻いて、表面の傷の有無、表層(緻密化された層又は多孔質フィルム層)の剥離が認められるか否かを観察し、下記の基準で密着性を評価した。なお、少なくとも鉛筆硬度6Bで「○」であることが好ましく、鉛筆硬度2Bでも「○」であることがさらに好ましく、鉛筆硬度2Hでも「○」であることが特に好ましい。

○: 表面に傷が付かず、表層の剥離もない

×: 表面に傷が付くか、又は表層が剥離する

なお、測定条件は下記の通りである。

鉛筆とサンプルフィルムの角度: 45°

荷重: 750g

測定温度: 23°C

[0544] [引張り強度の測定]

JIS-K7127に準じ、引張り強さを測定した。実際の測定では、万能引張り試験機[(株)オリエンテック、商品名「TENSIRON RTA-500」]を用いた。F1の測定には溶融前の多孔質フィルム単体サンプルを用いた。F2の測定には、多孔質フィルム単体サンプルをテフロン(登録商標)フィルムなど剥離可能な支持体上に置き、加熱溶融した後、支持体から剥離し、測定に用いた。

なお、測定条件は下記の通りである。

引張り速度: 50mm/分

試料: 10mm幅の短冊状

[0545] 製造例F1

ポリアミドイミド (PAI) 樹脂溶液 [東洋紡績 (株) 製、商品名「バイロマックスHR11N」] 100重量部とポリビニルピロリドン (分子量5.5万; 水溶性ポリマー) 35重量部を混合・溶解して製膜用のポリマー溶液とした。このポリマー溶液を、フィルムアプリーケーターを使用して、乾燥後の厚みが約30 μm となるようにギャップ調整を行い、ポリイミド (PI) 製フィルム (均質な基材 = 支持体; 厚み25 μm) 上にキャストした。キャスト後、フィルムを25°C、100%RHの雰囲気中に3分間保持し、水中に浸漬して凝固させた後、乾燥して支持体上に多孔質フィルムが積層された積層体を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の微小孔の平均孔径A1は0.2 μm 、基材側に接していた表面の微小孔の平均孔径A2は0.2 μm 、 $A1/A2=1.0$ であり、表裏均一な孔径を有するフィルムであることが確認された。さらに、フィルムの表面及び断面を電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、フィルムの空気側表面、及び基材側表面は、ともに均一な孔径を有する微小孔が分散して形成されており、内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は80%であり、ガーレー値は10秒以下であった。なお、A2、ガーレー値はPIフィルム基材からPAI多孔質フィルムを剥離した後、測定を行った。

多孔質フィルム層側の表面の水との接触角を測定したところ、 ΘA_{100} は25.4°、 ΘA_{1000} は13.0° であり、 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100} = 0.51$ であった。また、多孔質フィルム層側の表面にブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後300 μsec 時の接触角は19.5° であり、そのときの液滴半径は1290 μm であった。また、ブチルカルビトールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下して接触角を測定したところ、滴下後300 μsec 時の接触角は、それぞれ、17.2°、13.7°、25.2° であった。

[0546] 製造例F2

ポリエーテルイミド (PEI) [日本GEプラスチック(株)製、商品名「ULTEM 1000」]とポリビニルピロリドン(分子量5.5万;水溶性ポリマー)を、それぞれ13.8重量%、25.1重量%となるように溶剤N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解して製膜用のポリマー溶液とした。このポリマー溶液を、フィルムアプリケーターを使用して、乾燥後の厚みが約 $30\mu\text{m}$ となるようにギャップ調整を行い、ポリエチレンテレフタレート(PET)製フィルム(均質な基材;厚み $100\mu\text{m}$)上にキャストした。キャスト後、フィルムを 25°C 、100%RHの雰囲気中に10秒間保持し、水中に浸漬して凝固させた後、乾燥して支持体上に多孔質フィルムが積層された積層体を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の微小孔の平均孔径 A_1 は $3.2\mu\text{m}$ 、基材側に接していた表面の微小孔の平均孔径 A_2 は $3.5\mu\text{m}$ 、 $A_1/A_2=0.91$ であり、表裏均一な孔径を有するフィルムであることが確認された。さらに、フィルムの表面及び断面を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、フィルムの空気側表面、及び基材側表面は、ともに均一な孔径を有する微小孔が分散して形成されており、内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は60%であり、ガーレー値は10秒以下であった。なお、 A_2 、ガーレー値はPETフィルム基材からPEI多孔質フィルムを剥離した後、測定を行った。

多孔質フィルム層側の水との表面の接触角を測定したところ、 $\theta_{A_{100}}$ は 27.1° 、 $\theta_{A_{1000}}$ は 9.5° であり、 $\theta_{A_{1000}}/\theta_{A_{100}}=0.35$ であった。また、多孔質フィルム層側の表面にブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は 20.8° であり、そのときの液滴半径は $1340\mu\text{m}$ であった。また、ブチルカルビトールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下して接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は、それぞれ、 17° 、 12° 、 29.5° であった。

[0547] 製造例F3

ポリカーボネート(PC) [住友ダウ(株)製、商品名「カリバー200・3」]とポリビニルピロリドン(分子量5.5万;水溶性ポリマー)を、それぞれ15重量%、23重量%となるように溶剤N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解して製膜用のポリマー溶液とした

。このポリマー溶液を、フィルムアプリーケーターを使用して、乾燥後の厚みが約 $30\mu\text{m}$ となるようにギャップ調整を行い、ポリイミド (PI) 製フィルム (均質な基材; 厚み $50\mu\text{m}$) 上にキャストした。キャスト後、フィルムを 25°C 、 $100\%\text{RH}$ の雰囲気中に60秒間保持し、水中に浸漬して凝固させた後、乾燥して支持体上に多孔質フィルムが積層された積層体を得た。

得られた多孔質フィルムの膜構造を観察したところ、キャスト時に空気側に接していた表面の微小孔の平均孔径 A_1 は $2.4\mu\text{m}$ 、基材側に接していた表面の微小孔の平均孔径 A_2 は $3.3\mu\text{m}$ 、 $A_1/A_2=0.72$ であり、表裏均一な孔径を有するフィルムであることが確認された。さらに、フィルムの表面及び断面を電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、フィルムの空気側表面、及び基材側表面は、ともに均一な孔径を有する微小孔が分散して形成されており、内部はほぼ均質で、全域にわたって連通性を持つ微小孔が存在していた。フィルムの空孔率は 70% であり、ガーレー値は10秒以下であった。なお、 A_2 、ガーレー値はPIフィルム基材からPC多孔質フィルムを剥離した後、測定を行った。

多孔質フィルム層側の水との表面の接触角を測定したところ、 $\theta_{A_{100}}$ は 44.3° 、 $\theta_{A_{1000}}$ は 8.8° であり、 $\theta_{A_{1000}}/\theta_{A_{100}}=0.20$ であった。また、多孔質フィルム層側の表面にブチルカルビトールアセテートを滴下し、接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は 14.5° であり、そのときの液滴半径は $1320\mu\text{m}$ であった。また、ブチルカルビトールアセテートに代えて、水、トルエン、デカノールを多孔質フィルムの表面に滴下して接触角を測定したところ、滴下後 $300\mu\text{sec}$ 時の接触角は、それぞれ、 18° 、 13° 、 33.2° であった。

[0548] 実施例F1

製造例F1で得られた積層体のPAI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図 (直線; 直線幅の設定値 $50\mu\text{m}$) を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業 (株) 製の導電塗料「CA-2503」 (主溶剤: ブチルカルビトールアセテート) である。印刷後、 100°C で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体の多孔質フィルム層側表面に、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) (23°C) を3滴 (約 0.1g) 滴下し、多孔質フィルム層の全面 (約 4cm^2) に含

浸させ、過剰のNMPを不織布で軽く押さえ拭った後、250℃で30分間乾燥してNMPを除去した。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.5 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.1%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、4であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は90.0°、 ΘB_{1000} は81.5°であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.91$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.15$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。

[0549] 実施例F2

製造例F1で得られた積層体のPAI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μm)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体の多孔質フィルム層側表面に、水とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)との混合液[水/NMP(重量比)=7/3](23℃)を3滴(約0.1g)滴下し、多孔質フィルム層の全面(約4cm²)に含浸させ、過剰の水及びNMPを不織布で軽く押さえ拭った後、150℃で10分間乾燥して水とNMPを除去した。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.5 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.1%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、

4であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は 89.3° 、 ΘB_{1000} は 80.4° であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.90$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.16$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度 2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。

[0550] 実施例F3

製造例F1で得られた積層体のPAI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値 $50 \mu m$)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、 $100^\circ C$ で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体の多孔質フィルム層側表面に、水と γ -ブチロラクトン(GBL)との混合液[水/GBL(重量比)=5/5]($23^\circ C$)を3滴(約 $0.1g$)滴下し、多孔質フィルム層の全面(約 $4cm^2$)に含浸させ、過剰の水及びGBLを不織布で軽く押さえ拭いた後、 $200^\circ C$ で60分間乾燥して水とGBLを除去した。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ $500 \mu m$ における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、 $47.0 \mu m$ 、 $48.5 \mu m$ 、 $46.5 \mu m$ であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、 1.1% であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、4であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は 87.0° 、 ΘB_{1000} は 81.0° であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.93$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.15$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度 2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。

[0551] 比較例F1

製造例F1で得られた積層体のPAI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値 $50 \mu m$)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したイ

ンクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インクを乾燥させた。

得られた印刷物の印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.5 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.1%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、4であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は25.4°、 ΘB_{1000} は13.0°であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.51$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.96$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度6Bで傷が付き、2Bでは表層が剥離し、何れの場合も評価は「×」であった。

[0552] 実施例F4

製造例F2で得られた積層体のPEI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μm)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体の多孔質フィルム層側表面に、N-メチルー2-ピロリドン(NMP)(23℃)を3滴(約0.1g)滴下し、多孔質フィルム層の全面(約4cm²)に含浸させ、過剰のNMPを不織布で軽く押さえ拭いた後、250℃で30分間乾燥してNMPを除去した。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.0 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.3%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、5であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は21.3°、 ΘB_{1000} は

14. 4° であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.68$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.66$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。

[0553] 実施例F5

製造例F2で得られた積層体のPEI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μm)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体の多孔質フィルム層側表面に、ジオキソラン(23℃)を3滴(約0.1g)滴下し、多孔質フィルム層の全面(約4cm²)に含浸させ、過剰のジオキソランを不織布で軽く押さえ拭いた後、150℃で10分間乾燥してジオキソランを除去した。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.0 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.3%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、5であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は20.2°、 ΘB_{1000} は15.6° であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.77$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.61$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。

[0554] 比較例F2

製造例F2で得られた積層体のPEI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μm)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インクを乾燥させた。

得られた印刷物の印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.0 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.3%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、5であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は27.1°、 ΘB_{1000} は9.5°であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.35$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 1.00$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度6Bで傷が付き、2Bでは表層が剥離し、何れの場合も評価は「×」であった。

[0555] 比較例F3

製造例F2で得られた積層体のPEI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μm)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100°Cで30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体の多孔質フィルム層側表面に、イソプロピルアルコール(IPA)(23°C)を3滴(約0.1g)滴下し、多孔質フィルム層の全面(約4cm²)に行き渡らせ、IPAを不織布で軽く押さえ拭いた後、150°Cで10分間乾燥してIPAを除去した。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がそのまま残っており、緻密化された層は形成されていなかった。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、47.0 μm 、48.5 μm 、46.0 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.3%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、5であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は27.1°、 ΘB_{1000} は9.5°であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.35$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 1.00$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度6

Bで傷が付き、2Bでは表層が剥離し、何れの場合も評価は「×」であった。

[0556] 実施例G1

製造例F2で得られた積層体のPEI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値 $50\mu\text{m}$)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、 100°C で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体を加熱オーブンに入れ、 300°C で30分間保持して多孔質フィルム層を溶融させた後、室温まで冷却して固化させた。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ $500\mu\text{m}$ における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、 $48.0\mu\text{m}$ 、 $49.5\mu\text{m}$ 、 $47.7\mu\text{m}$ であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、 1.1% であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、4であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 $\theta_{B_{100}}$ は 21.3° 、 $\theta_{B_{1000}}$ は 14.4° であり、 $\theta_{B_{1000}}/\theta_{B_{100}}=0.68$ 、 $\theta_{A_{1000}}/\theta_{B_{1000}}=0.66$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。さらに、引張り強度を測定したところ、F1は 6.9MPa 、F2は 66.1MPa 、 $F2/F1=9.6$ であった。

[0557] 比較例G1

製造例F2で得られた積層体のPEI多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値 $50\mu\text{m}$)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、 100°C で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体を加熱オーブンに入れ、 100°C で30分間保持した後、室温まで冷却した。

得られた印刷物の印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、

長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、48.3 μm 、49.1 μm 、47.0 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、1.1%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、4であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は26.2°、 ΘB_{1000} は9.2°であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.35$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 1.03$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度6Bで傷が付き、2Bでは表層が剥離し、何れの場合も評価は「×」であった。さらに、引張り強度を測定したところ、F1は6.9MPa、F2は6.9MPa、 $F2 / F1 = 1.0$ であった。

[0558] 実施例G2

製造例F3で得られた積層体のPC多孔質フィルム層側の表面に、パターン図(直線;直線幅の設定値50 μm)を用いて、スクリーン印刷を行った。印刷に使用したインクは、大研化学工業(株)製の導電塗料「CA-2503」(主溶剤:ブチルカルビトールアセテート)である。印刷後、100℃で30分間インクを乾燥させた。

次に、印刷を施した積層体を加熱オーブンに入れ、250℃で30分間保持して多孔質フィルム層を溶融させた後、室温まで冷却して固化させた。

得られた印刷物の印刷面を電子顕微鏡で観察したところ、多孔質の孔がつぶれて緻密化されていることが確認された。また、印刷の直線部を電子顕微鏡を用いて拡大写真撮影(200倍)し、長さ500 μm における平均ライン幅(LAve)、最大ライン幅(LMax)、最小ライン幅(LMin)を測定したところ、それぞれ、52.0 μm 、54.2 μm 、49.8 μm であった。この数値を前記式(1)に代入して変動値Fを算出した結果、2.2%であった。また、この数値を前記式(2)に代入して標準偏差 Σ を算出した結果、8であった。

得られた印刷物の印刷面の接触角を測定したところ、 ΘB_{100} は23.3°、 ΘB_{1000} は19.6°であり、 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100} = 0.84$ 、 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000} = 0.45$ であった。また、得られた印刷物について引っ掻き硬度試験により密着性を調べたところ、鉛筆硬度2B、2Hの何れの場合も異常が無く評価は「○」であった。さらに、引張り強度を測定

したところ、F1は9.2MPa、F2は87.2MPa、 $F2/F1=9.5$ であった。

図面の簡単な説明

- [0559] [図1](A)～(F)は、導電体粒子を含むインクを印刷して多孔質層(基板)表面に配線が形成された配線基板の一例を示す概略断面図であり、導電体粒子を含むインクとして、(A)は、多孔質層表層の平均開孔径に対して粒子径の小さい粒子を多く含む高粘度のインク、(B)は、多孔質層表層の平均開孔径に近い粒子径の粒子を多く含む高粘度のインク、(C)は、多孔質層表層の平均開孔径に対して粒子径の大きい粒子を多く含む高粘度のインク(D)は、多孔質層表層の平均開孔径に対して粒子径の小さい粒子を多く含む低粘度のインク、(E)は、多孔質層表層の平均開孔径に近い粒子径の粒子を多く含む低粘度のインク、(F)は、多孔質層表層の平均開孔径に対して粒子径の小さい粒子を多く含む低粘度のインクで形成された配線基盤の一例を示す概略断面図である。
- [図2]本発明の配線基板の態様の1例を示す概略断面図である。
- [図3]本発明の配線基板の態様の他の例を示す概略断面図である。
- [図4]本発明の配線基板の態様のさらに他の例を示す概略断面図である。
- [図5]本発明の配線基板の態様の別の例を示す概略断面図である。
- [図6]本発明の配線基板の態様のさらに別の例を示す概略断面図である。
- [図7]実施例C1～C6及び比較例C1～C3における印刷形状を示す図である。
- [図8](a)は、実施例7で得たパターン2を用いて印刷された配線基板の電子顕微鏡写真であり、(b)は、(a)におけるA-A'線断面の電子顕微鏡写真である。
- [図9]接触角及び液滴半径の説明図である。
- [図10]製造例C1で得られたPAI多孔質フィルム表面(空気側表面)に、各種液体を滴下した場合の、滴下後の経過時間と接触角との関係を示すグラフである。
- [図11]製造例D1で得られたPAI多孔質フィルム(空気側表面)、製造例2で得られたPEI多孔質フィルム(空気側表面)、比較例D1で用いたPETフィルム、及び比較例2で用いたPIフィルムの各フィルム表面にブチルカルビトールアセテートを滴下した場合の、滴下後の経過時間と接触角との関係を示すグラフである。
- [図12]製造例D1で得られたPAI多孔質フィルム(空気側表面)、製造例2で得られた

PEI多孔質フィルム(空気側表面)、比較例D1で用いたPETフィルム、及び比較例D2で用いたPIフィルムの各フィルム表面にブチルカルビトールアセテートを滴下した場合の、滴下後の経過時間と液滴半径との関係を示すグラフである。

[図13]ライン幅の標準偏差の求め方を示す説明図である。

[図14]上図は版の開口部が直線の場合のL1とL2との関係を示す説明図であり、下図は版の開口部が円の場合のL1とL2との関係を示す説明図である。

[図15]実施例D1で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図16]実施例D2で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図17]実施例D3で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図18]実施例D4で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図19]比較例D1で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図20]比較例D2で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図21]実施例E1で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図22]実施例E2で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図23]実施例E3で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図24]実施例E4で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図25]比較例E1で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図26]比較例E2で得られた印刷物の印刷面の電子顕微鏡を用いた拡大写真図である。

[図27]本発明の印刷パターンの製造方法の一例を示す各工程の説明図(断面図による)である。

[図28]本発明の印刷パターンの製造方法の他の例を示す各工程の説明図(断面図による)である。

符号の説明

- [0560]
- 1 多孔質フィルム層
 - 2 導体配線
 - 3 緻密層
 - 4 パッド
 - 5 配線(ライン)
 - 6 支持体
 - 7 印刷
 - 8 溶剤
 - 9 溶剤がしみ込んだ多孔質フィルム層
 - 10 溶融した多孔質フィルム層
 - 11 緻密化された層

請求の範囲

- [1] 基材の少なくとも片面に、連通性を有する多数の微小孔を有し、該微小孔の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質層が積層されている多孔膜積層体であって、下記方法に基づくテープ剥離試験により基材と多孔質層とが界面剥離を起こさない多孔膜積層体。

テープ剥離試験

多孔膜積層体の多孔質層表面に24mm幅の寺岡製作所社製マスキングテープ[フィルムマスキングテープNo.603(#25)]を貼り、直径30mm、200gf荷重のローラーで圧着した後、引張試験機を用いて剥離速度50mm/分でT型剥離を行う。

- [2] 基材が、貫通穴を多数有する基材又は金属箔基材である請求の範囲第1項記載の多孔膜積層体。
- [3] 多孔質層が、高分子溶液を基材上へフィルム状に流延した後、凝固液に導き、次いで乾燥に付すことにより基材の少なくとも片面に形成されている請求の範囲第1項又は第2項記載の多孔膜積層体。
- [4] 高分子溶液が、高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー5～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液である請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。
- [5] 多孔質層を構成する高分子成分が、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂からなる群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第1項～第4項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。
- [6] 基材を構成する材料が、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリベンゾイミダゾール系樹脂、ポリベンゾチアゾ

ール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、フッ素系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリアリレート系樹脂からなる群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第1項～第5項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

- [7] 多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、基材を構成する材料が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、液晶性ポリエステル系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂から選択される少なくとも一種である請求の範囲第1項～第6項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。
- [8] 貫通穴を多数有する基材を構成する材料が、織布、不織布、メッシュクロス、パンチングフィルム、金網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、及びエッチングメタルからなる群より選択される少なくとも一種である請求の範囲第2項～第7項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。
- [9] 多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、貫通穴を多数有する基材を構成する材料が、織布、不織布、メッシュクロス、パンチングフィルム、金網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、及びエッチングメタルから選択される少なくとも一種である請求の範囲第2項～第8項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。
- [10] 金属箔基材を構成する材料が、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケル箔、金箔、銀箔、錫箔、亜鉛箔、ステンレス箔からなる群より選択された少なくとも一種である請求の範囲第2項～第7項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。
- [11] 多孔質層を構成する高分子成分が、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、及びポリアミド系樹脂から選択される少なくとも一種であり、金属箔基材を構成する材料が、銅箔、アルミ箔、鉄箔、ニッケ

ル箔、金箔、銀箔、錫箔、亜鉛箔、ステンレス箔から選択される少なくとも一種である請求の範囲第2項～第8項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[12] 多孔質層が耐薬品性高分子により被覆されている請求の範囲第1項～第11項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[13] 多孔質層の厚みが0.1～100 μm である請求の範囲第1項～第12項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[14] 多孔質層の空孔率が30～80%である請求の範囲第1項～第13項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[15] 基材の厚みが1～1000 μm である請求の範囲第2項～第14項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[16] 基材の厚みが1～300 μm である請求の範囲第1項～第15項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[17] フィルター、電池用セパレーター、燃料電池用電解質膜又は触媒担体に用いられる請求の範囲第1項～第16項の何れかの項に記載の多孔質膜積層体。

[18] 電磁波制御材、回路基板、又は放熱板に用いられる請求の範囲第1項～第17項の何れかの項に記載の多孔膜積層体。

[19] 高分子溶液を基材上へフィルム状に流延した後、凝固液に導き、次いで乾燥に付して基材の少なくとも片面に多孔質層を積層することにより請求の範囲第1項～第18項の何れかの項に記載の多孔膜積層体を得る多孔膜積層体の製造方法。

[20] 高分子溶液が、高分子成分8～25重量%、水溶性ポリマー5～50重量%、水0～10重量%、水溶性極性溶媒30～82重量%からなる混合溶液である請求の範囲第19項記載の多孔膜積層体の製造方法。

[21] 請求の範囲第1項～第18項の何れかの項に記載の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、金属メッキ層及び／又は磁性メッキ層が積層されている複合材料。

[22] 回路基板、放熱板、電磁波制御材、電池用部材、又はコンデンサー用部材に用いられる請求の範囲第21項記載の複合材料。

[23] 請求の範囲第1項～第18項の何れかの項に記載の多孔膜積層体を構成する少な

くとも一つの多孔質層表面に、金属メッキ層を積層することにより複合材料を得る複合材料の製造方法であって、前記多孔膜積層体の多孔質層表面に、光により反応基を生成する化合物からなる感光性組成物を塗布して感光層を設ける工程、前記感光層にマスクを介して露光し、露光部に反応基を生成させる工程、及び露光部に生成された反応基を金属と結合させて導体パターンを形成する工程からなる複合材料の製造方法。

- [24] 請求の範囲第1項～第18項の何れかの項に記載の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、金属メッキ層を積層することにより複合材料を得る複合材料の製造方法であって、前記多孔膜積層体の多孔質層表面に、光により反応基を消失する化合物からなる感光性組成物を塗布して感光層を設ける工程、前記感光層にマスクを介して露光し、露光部に反応基を消失させる工程、及び未露光部に残る反応基を金属と結合させて導体パターンを形成する工程からなる複合材料の製造方法。
- [25] 回路基板、放熱板又は電磁波制御材に用いられる複合材料を得る請求の範囲第23項又は第24項記載の複合材料の製造方法。
- [26] 請求の範囲第1項～第18項の何れかの項に記載の多孔膜積層体を構成する少なくとも一つの多孔質層表面に、印刷技術により導電体が形成されている複合材料。
- [27] 回路基板、放熱版、又は電磁波制御材に用いられる請求の範囲第26項記載の複合材料。
- [28] 印刷技術が、インクジェット印刷、スクリーン印刷、ディスペンサ印刷、凸版印刷、昇華型印刷、オフセット印刷、レーザープリンタ印刷、凹版印刷、コンタクト印刷、マイクロコンタクト印刷からなる群より選択される少なくとも一種である請求の範囲第26項記載の複合材料。
- [29] 導電体が、銀、金、銅、ニッケル、ITO、カーボン、カーボンナノチューブからなる群より選択される少なくとも一種である請求の範囲第26項記載の複合材料。
- [30] 多孔質表面に、導電体粒子を含むインクを用いた印刷技術によって導電体が形成されている複合材料であって、多孔質層表層の平均開孔径をR1、導電体粒子の平均粒子径をR2とした場合、式： $0.0001 \leq R2/R1 \leq 1000$ を満たす請求の範囲第

26項～第29項の何れかの項に記載の複合材料。

- [31] 導電体をメッキまたは絶縁材で被覆した請求の範囲第26項～第30項の何れかの項に記載の複合材料。
- [32] メッキが、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキからなる群より選択される少なくとも一種である請求の範囲第31項に記載の複合材料。
- [33] 多孔質層の空孔がそのまま残されている請求の範囲第26項～第32項の何れかの項に記載の複合材料。
- [34] 多孔質層の空孔に樹脂が充填されている請求の範囲第26項～第32項の何れかの項に記載の複合材料。
- [35] 多孔質層の空孔に充填される樹脂が、エポキシ樹脂、オキシタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミドイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の樹脂である請求の範囲第34項記載の複合材料。
- [36] 溶剤処理により多孔質層の空孔構造が失われている請求の範囲第26項～第32項の何れかの項に記載の複合材料。
- [37] 多孔質層上にカバーレイが積層されている請求の範囲第26項～第36項の何れかの項に記載の複合材料。
- [38] 連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、セロハン粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「セロテープ(登録商標) No. 405」、幅24mm]による剥離試験(180° 剥離、剥離速度50mm/分)で配線の欠落が生じない配線基板。
- [39] 連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を有する配線基板であって、紙粘着テープ[ニチバン(株)製、商品名「紙粘着テープ No. 208」、幅24mm]による剥離試験(180° 剥離、剥離速度50mm/分)で配線の欠落が生じない配線基板。
- [40] 多孔質フィルム層の平均孔径が0.01～10 μ mである請求の範囲第38項又は第39項記載の配線基板。
- [41] 連通性を有する微小孔が多数存在する多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体

配線を有する配線基板であって、多孔質フィルム層の平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、導体配線が印刷法により形成されている配線基板。

- [42] 多孔質フィルム層の空孔率が30～80%である請求の範囲第38項～第41項の何れかの項に記載の配線基板。
- [43] 多孔質フィルム層の厚みが $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求の範囲第38項～第42項の何れかの項に記載の配線基板。
- [44] 多孔質フィルム層が樹脂からなる層である請求の範囲第38項～第43項の何れかの項に記載の配線基板。
- [45] 多孔質フィルム層が、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、及びポリイミド系樹脂から選択された少なくとも1種の樹脂を主体とした素材からなる請求の範囲第44項記載の配線基板。
- [46] 多孔質フィルム層が相転換法により形成された多孔質樹脂フィルム層である請求の範囲第38項～第45項の何れかの項に記載の配線基板。
- [47] 多孔質フィルム層が、該多孔質フィルム層を構成する素材と水溶性ポリマーとを極性溶媒に溶解した溶液を基板上へフィルム状に流延し、相対湿度70～100%の雰囲気下に0.2～15分保持し、前記素材の非溶剤からなる凝固液に浸漬した後、乾燥、脱溶剤して作製された多孔質フィルムからなる層である請求の範囲第46項記載の配線基板。
- [48] 多孔質フィルム層が、実質的に孔を有しない緻密層の片面又は両面に形成されている請求の範囲第38項～第47項の何れかの項に記載の配線基板。
- [49] 導体配線が印刷法により形成されている請求の範囲第38項～第40項、及び第42項～第48項の何れかの項に記載の配線基板。
- [50] 請求の範囲第38項～第49項の何れかの項に記載の配線基板の製造方法であって、連通性を有する微小孔が多数存在し、平均孔径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である多孔質フィルム層の少なくとも片面に導体配線を形成することを特徴とする配線基板の製造方法。
- [51] 多孔質フィルム層が相転換法により形成された樹脂層である請求の範囲第50項記載の配線基板の製造方法。

- [52] 実質的に孔を有しない緻密層の片面又は両面に形成された平均孔径0.01～10 μm の多孔質フィルム層の表面に導体配線を形成する請求の範囲第50項又は第51項記載の配線基板の製造方法。
- [53] 多孔質フィルム層の表面に印刷法により導体配線を形成する請求の範囲第50項～第52項の何れかの項に記載の配線基板の製造方法。
- [54] 多孔質フィルム層の表面に、導電インクをインクジェット方式で適用して導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [55] 配線パターン状に凹凸を形成した版に導電インクを塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写して導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [56] 多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをシリンジから押出し、描写することで導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [57] 多孔質フィルム層の表面に、導体ペーストをスクリーン印刷により描写することで導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [58] 導体配線上にさらにメッキを施す請求の範囲第53項～第57項の何れかの項に記載の配線基板の製造方法。
- [59] 多孔質フィルム層の表面に、配線パターン状にメッキ触媒をインクジェット方式で印刷した後、メッキを施して導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [60] 配線パターン状に凹凸を形成した版にメッキ触媒を塗布し、これを多孔質フィルム層の表面に転写した後、メッキを施して導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [61] 多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をシリンジから押出して配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。
- [62] 多孔質フィルム層の表面に、メッキ触媒をスクリーン印刷により配線パターン状に描写した後、メッキを施して導体配線を形成する請求の範囲第53項記載の配線基板の製造方法。

- [63] 多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅 $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部を有する印刷が施された印刷物であって、下記式(1)で表されるライン幅の変動値 F が30%以下であることを特徴とする印刷物。

$$F = (L_{\text{Max}} - L_{\text{Min}}) / L_{\text{Ave}} \times 100 \quad (1)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最小ライン幅を示す)

- [64] 多孔質フィルム層の表面に少なくとも平均ライン幅 $10\sim 1000\ \mu\text{m}$ で長さ $500\ \mu\text{m}$ 以上の直線部を有する印刷が施された印刷物であって、下記式(2)で表されるライン幅の標準偏差 Σ が7以下であることを特徴とする印刷物。

$$\Sigma = \sqrt{((L_{\text{Ave}} - L_{\text{Max}})^2 + (L_{\text{Ave}} - L_{\text{Min}})^2) / 2} \quad (2)$$

(式中、 L_{Ave} は長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における平均ライン幅、 L_{Max} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最大ライン幅、 L_{Min} は該長さ $500\ \mu\text{m}$ の直線部における最小ライン幅を示す)

- [65] 多孔質フィルム層の表面に版を用いて印刷が施された印刷物であって、版の開孔幅 L_1 と印刷後の対応する印刷幅 L_2 の比(L_2/L_1)が $0.8\sim 1.2$ であることを特徴とする印刷物。

- [66] 多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に $1\ \mu\text{l}$ の液滴を滴下した後 $300\ \mu\text{sec}$ 以内に 60° 以下となるような液体を主溶剤として含む印刷インク又はペーストを用いて印刷が施された請求の範囲第63項～第65項の何れかの項に記載の印刷物。

- [67] 多孔質フィルム層表面での接触角が、該多孔質フィルム層表面に $1\ \mu\text{l}$ の液滴を滴下した後 $300\ \mu\text{sec}$ 以内に 60° 以下となり、且つ $300\ \mu\text{sec}$ 経過時の液滴半径が $1600\ \mu\text{m}$ 以下である液体を主溶剤として含む印刷インク又はペーストを用いて印刷が施された請求の範囲第63項～第66項の何れかの項に記載の印刷物。

- [68] 粘度が $0.05\sim 1\text{Pa}\cdot\text{s}$ の印刷インク又はペーストを用いて印刷が施された請求の範囲第63項～第67項の何れかの項に記載の印刷物。

- [69] スクリーンメッシュ又はメタルマスクを通じてペーストを押出すことにより印刷が施さ

れた請求の範囲第63項～第68項の何れかの項に記載の印刷物。

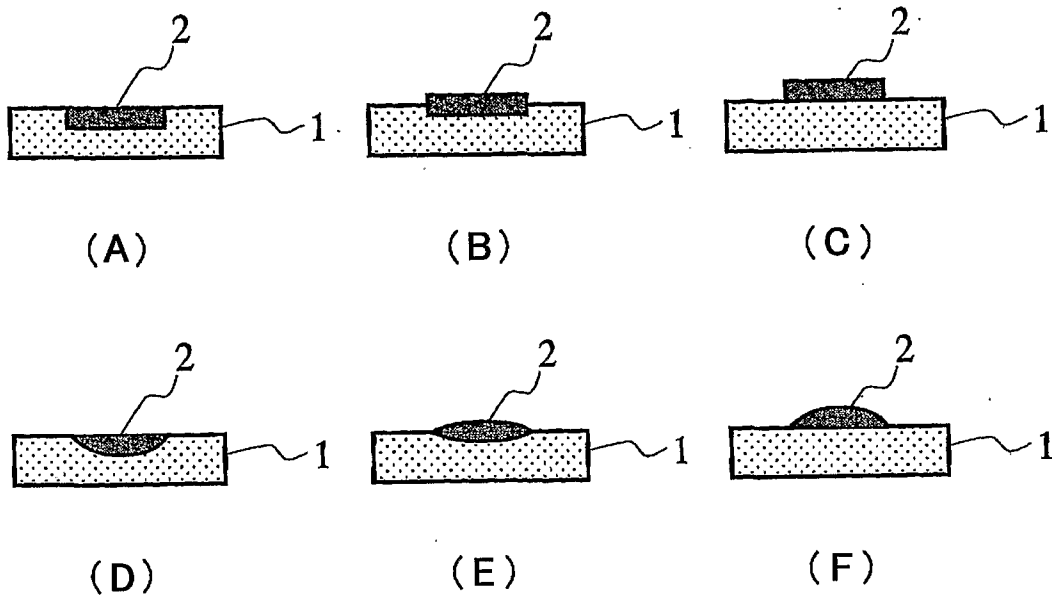
- [70] 多孔質フィルム層の平均孔径が0.01～10 μm である請求の範囲第63項～第69項の何れかの項に記載の印刷物。
- [71] 多孔質フィルム層の空孔率が30～80%である請求の範囲第63項～第70項の何れかの項に記載の印刷物。
- [72] 多孔質フィルム層の厚みが0.1～100 μm である請求の範囲第63項～第71項の何れかの項に記載の印刷物。
- [73] 多孔質フィルム層が樹脂からなる層である請求の範囲第63項～第72項の何れかの項に記載の印刷物。
- [74] 多孔質フィルム層を構成する樹脂が耐熱性樹脂である請求の範囲第63項～第73項記載の印刷物
- [75] 耐熱性樹脂が、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びポリエーテルスルホン系樹脂からなる群より選択された樹脂である請求の範囲第74項記載の印刷物。
- [76] 多孔質フィルム層が相転換法により形成された多孔質樹脂フィルム層である請求の範囲第63項～第75項の何れかの項に記載の印刷物。
- [77] 多孔質フィルム層が、該多孔質フィルム層を構成する素材と水溶性ポリマーとを極性溶媒に溶解した溶液を基板上へフィルム状に流延し、相対湿度70～100%の雰囲気下に0.2～15分保持し、前記素材の非溶剤からなる凝固液に浸漬した後、乾燥、脱溶剤して作製された多孔質フィルムからなる層である請求の範囲第76項記載の印刷物。
- [78] 印刷物が印刷配線基板である請求の範囲第63項～第77項の何れかの項に記載の印刷物。
- [79] (1) 多孔質フィルム層に印刷を施す工程、(2A) 印刷を施した多孔質フィルム層を溶剤と接触させる工程、及び(3A) 溶剤を乾燥させる工程、を経ることにより緻密化された層を形成する工程を含む印刷パターンの製造方法。
- [80] (1) 多孔質フィルム層に印刷を施す工程、(2B) 印刷を施した多孔質フィルム層を熱融解させる工程、及び(3B) 冷却固化して緻密化された層を形成する工程からなる

ことを特徴とする印刷パターンの製造方法。

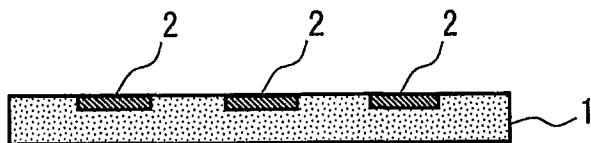
- [81] 工程(1)において用いる多孔質フィルム層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘA_{1000} と、工程(3A)において溶剤を乾燥させた後の緻密化された層又は(3B)冷却固化して緻密化された層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘB_{1000} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta B_{1000}$ が1未満である請求の範囲第79項又は第80項記載の印刷パターンの製造方法。
- [82] 工程(1)において用いる多孔質フィルム層の水との接触角を測定したとき、多孔質フィルム層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘA_{1000} と100 μ sec経過時の接触角 ΘA_{100} との比 $\Theta A_{1000} / \Theta A_{100}$ が0.6未満であり、工程(3A)において溶剤を乾燥させた後の緻密化された層又は(3B)冷却固化して緻密化された層の水との接触角を測定したとき、緻密化された層の表面に水を滴下後1000 μ sec経過時の接触角 ΘB_{1000} と100 μ sec経過時の接触角 ΘB_{100} との比 $\Theta B_{1000} / \Theta B_{100}$ が0.6より大きい値である請求の範囲第79項～第81項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法。
- [83] 工程(3B)において冷却固化して得られる緻密化された層の引張り強度F2と、工程(1)において用いる多孔質フィルム層の引張り強度F1との比 $F2 / F1$ が1より大きい値である請求の範囲第80項記載の印刷パターンの製造方法。
- [84] 印刷方法が、インクジェット方式、スクリーン印刷、オフセット印刷、昇華方式、感熱方式、グラビア印刷、レーザー印刷、ペースト印刷又はナノコンタクトプリントである請求の範囲第79項～第83項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法。
- [85] 多孔質フィルム層の平均孔径が0.01～10 μ mである請求の範囲第79項～第84項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法。
- [86] 多孔質フィルム層の空孔率が30～80%である請求の範囲第79項～第85項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法。
- [87] 多孔質フィルム層の厚みが0.1～1000 μ mである請求の範囲第80項記載の印刷パターンの製造方法。
- [88] 多孔質フィルム層の厚みが0.1～100 μ mである請求の範囲第79項記載の印刷パターンの製造方法。

- [89] 多孔質フィルム層が樹脂からなる層である請求の範囲第79項～第88項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法。
- [90] 多孔質フィルム層を構成する樹脂が耐熱性樹脂である請求の範囲第89項記載の印刷パターンの製造方法。
- [91] 耐熱性樹脂がポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂及びポリエーテルスルホン系樹脂からなる群より選択された樹脂である請求の範囲第90項記載の印刷パターンの製造方法。
- [92] 多孔質フィルム層が相転換法により形成された多孔質樹脂フィルム層である請求の範囲第79項～第92項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法。
- [93] 多孔質フィルム層が、該多孔質フィルム層を構成する素材と水溶性ポリマーとを極性溶媒に溶解した溶液を基板上へフィルム状に流延し、相対湿度70～100%の雰囲気下に0.2～15分保持し、前記素材の非溶剤からなる凝固液に浸漬した後、乾燥、脱溶剤して作製された多孔質フィルムからなる層である請求の範囲第92項記載の印刷パターンの製造方法。
- [94] 請求の範囲第79項～第93項の何れかの項に記載の印刷パターンの製造方法により印刷パターンが形成された印刷物。
- [95] 印刷物が印刷配線基板である請求の範囲第94項記載の印刷物。

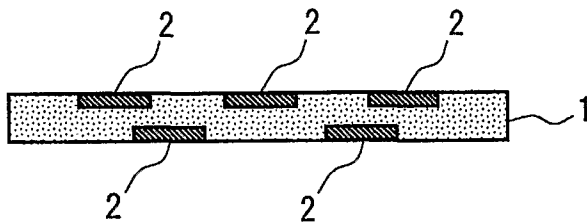
[図 1]



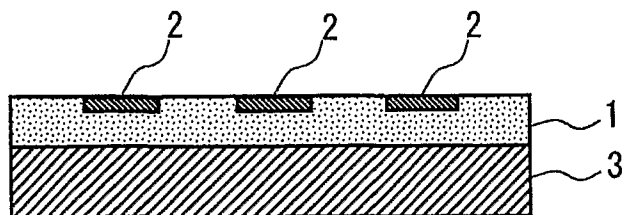
[図 2]



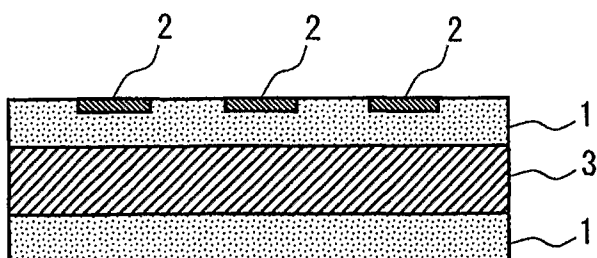
[図 3]



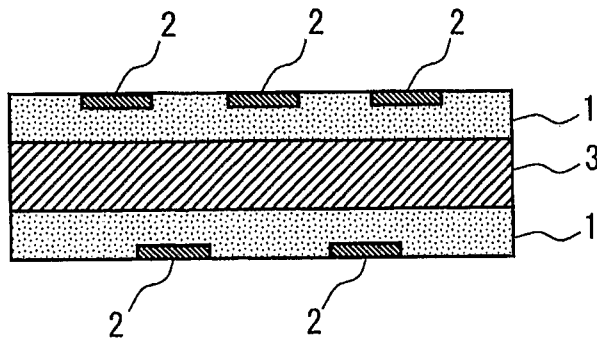
[図 4]



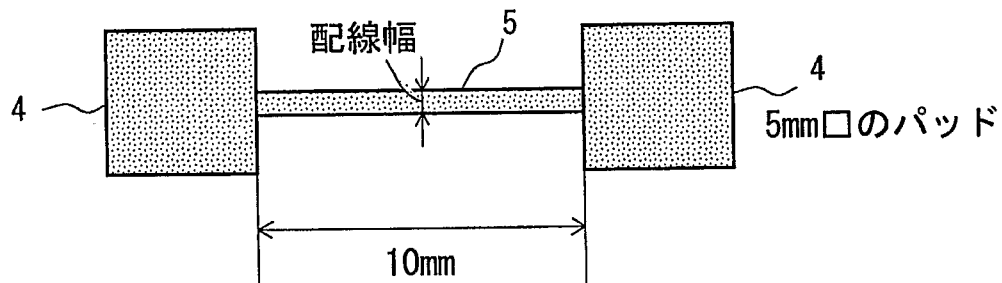
[図 5]



[図 6]

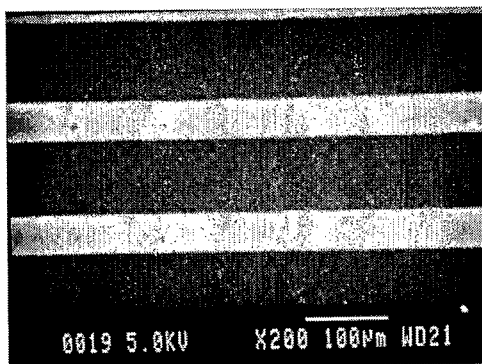


[図 7]

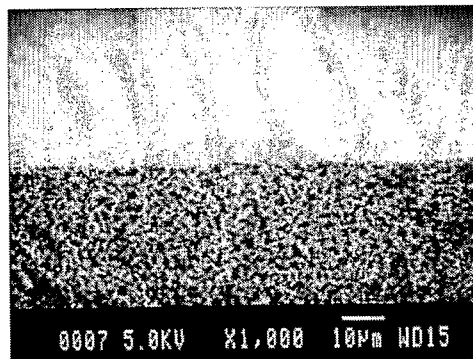


[図 8]

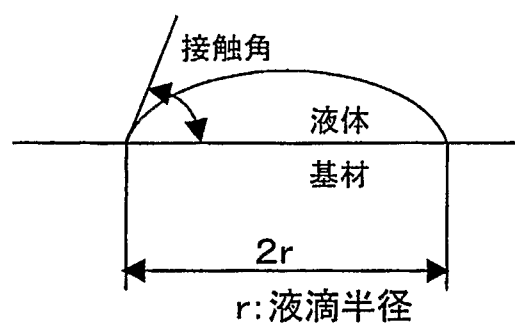
(a)



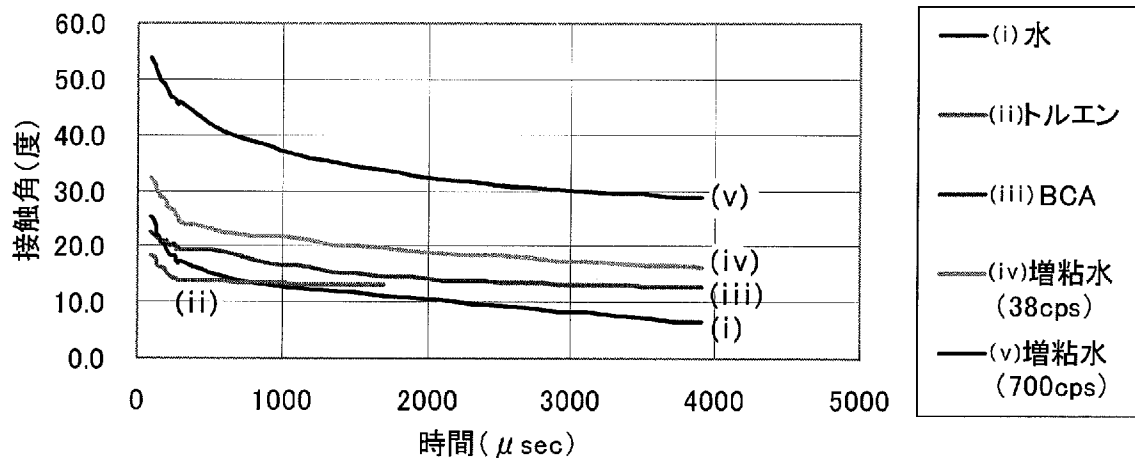
(b)



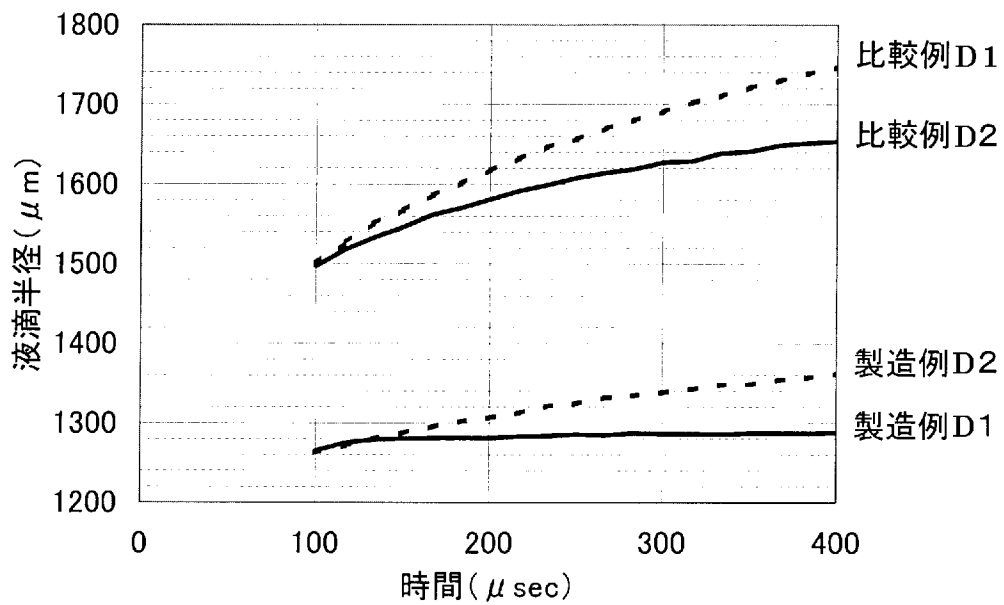
[図 9]



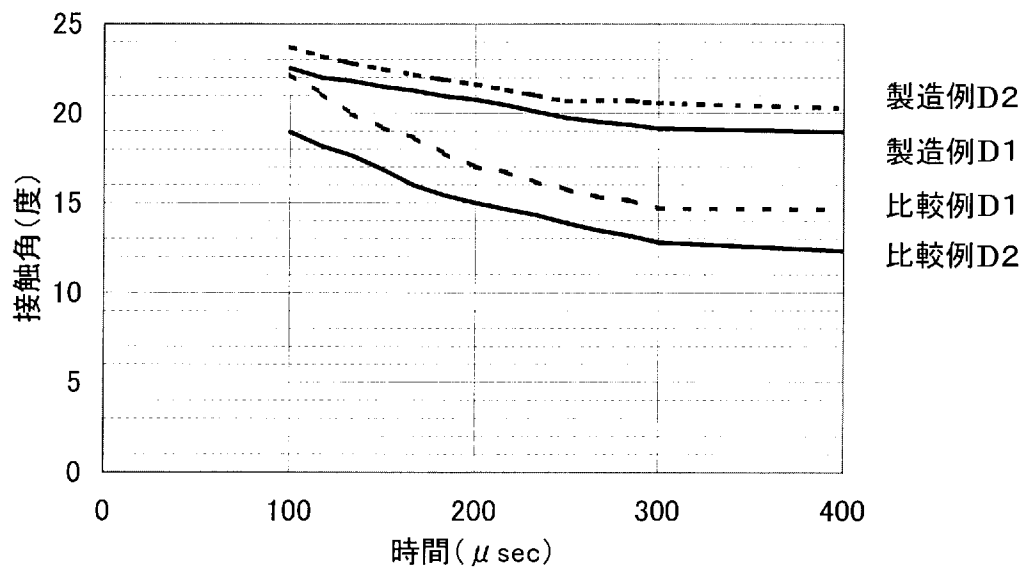
[図10]



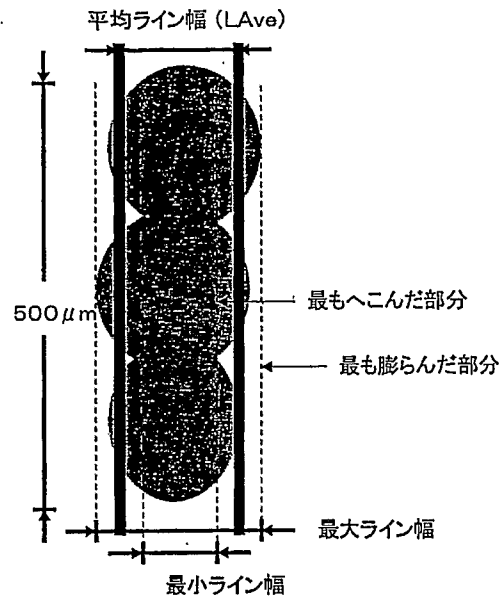
[図11]



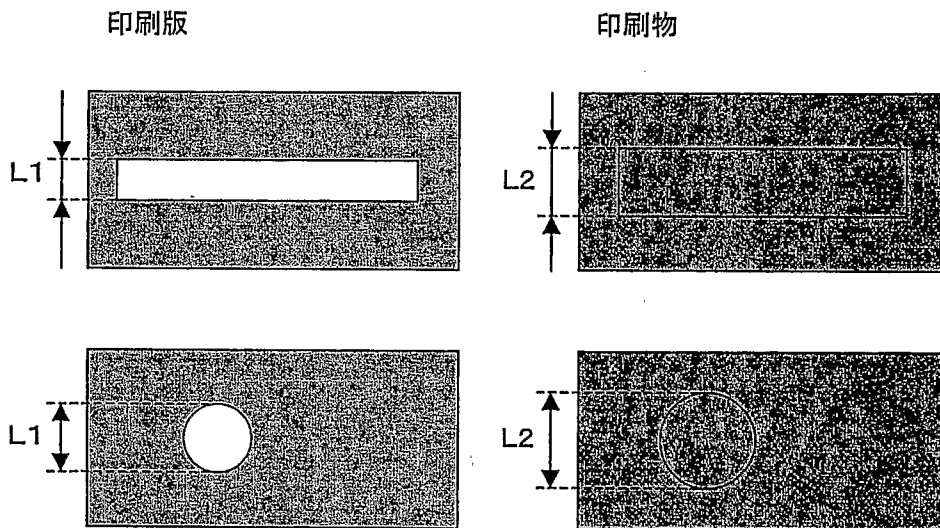
[図12]



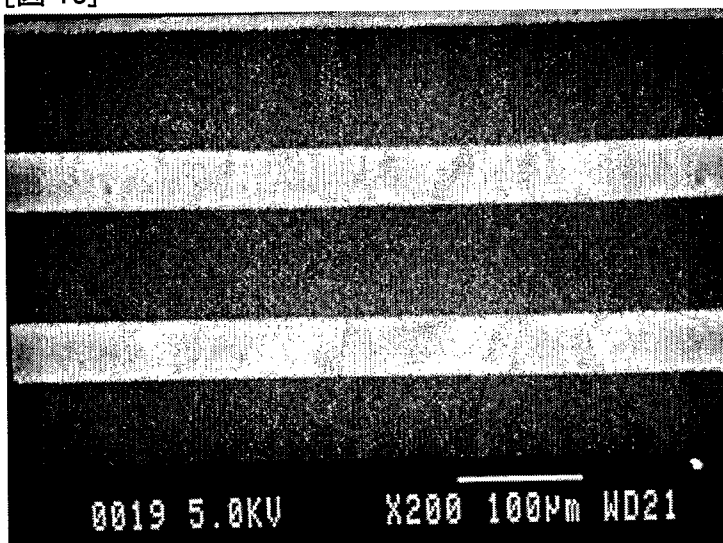
[図 13]



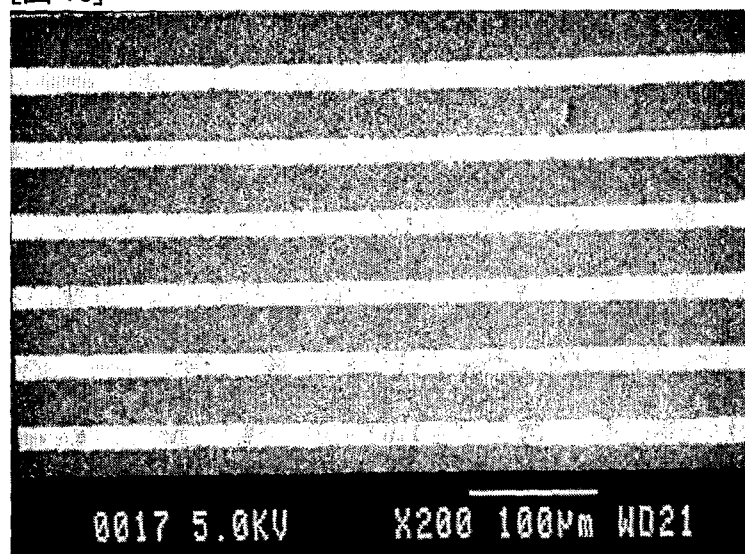
[図 14]



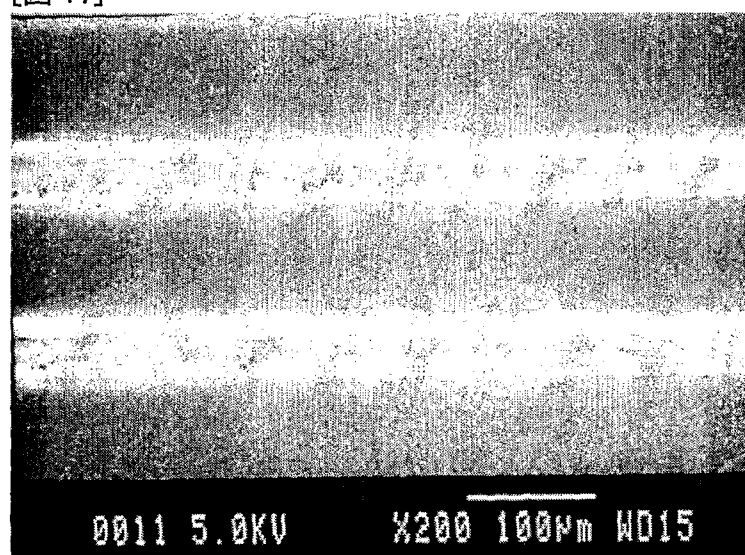
[図 15]



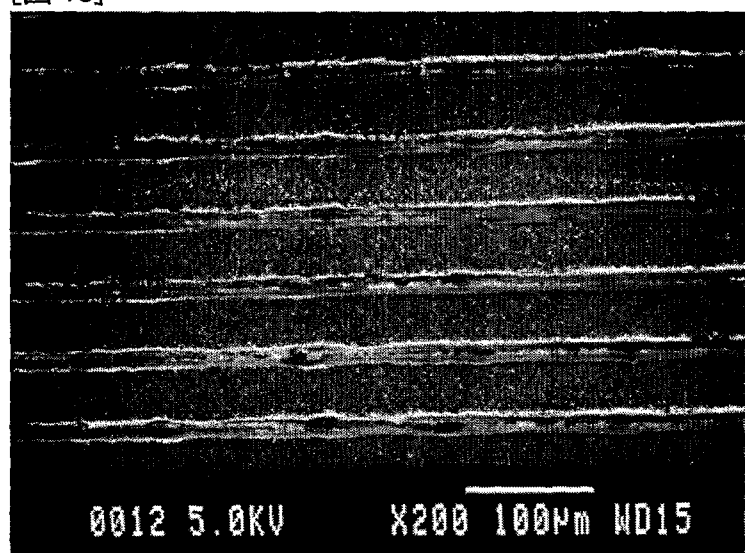
[図 16]



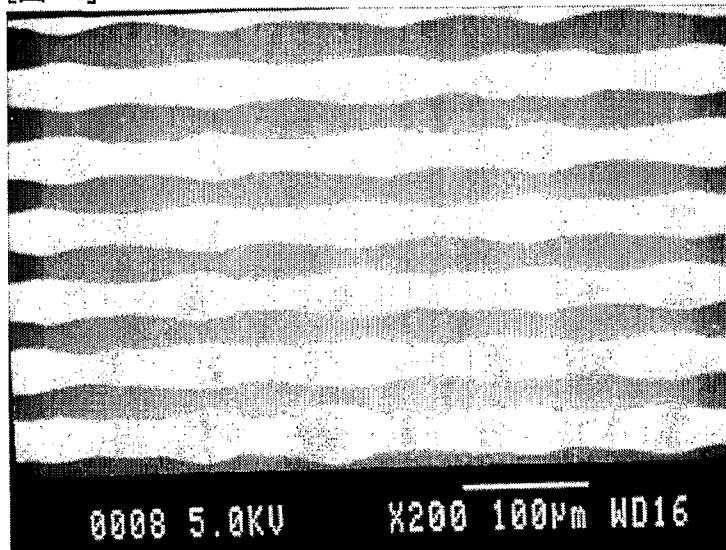
[図 17]



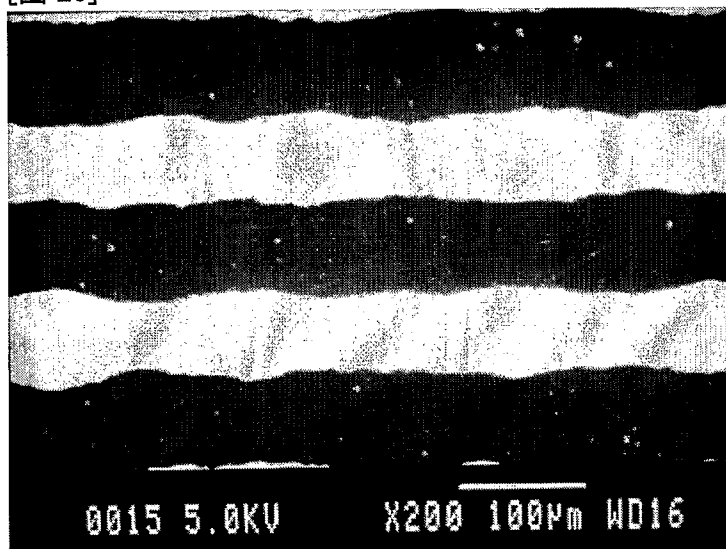
[図 18]



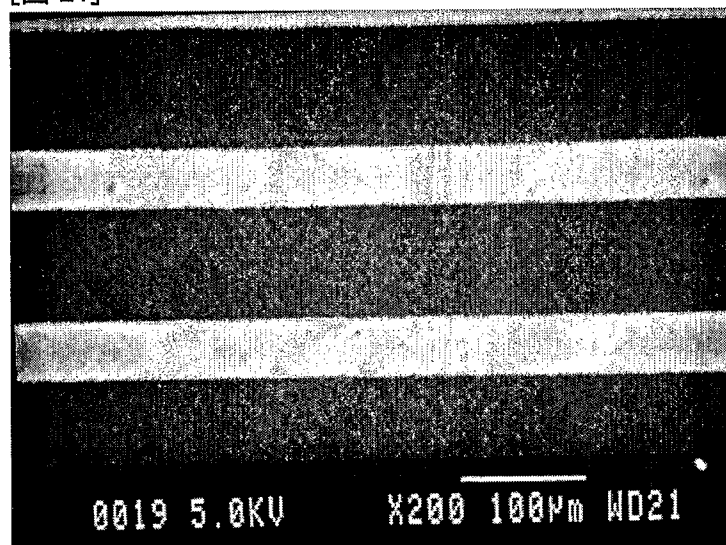
[図 19]



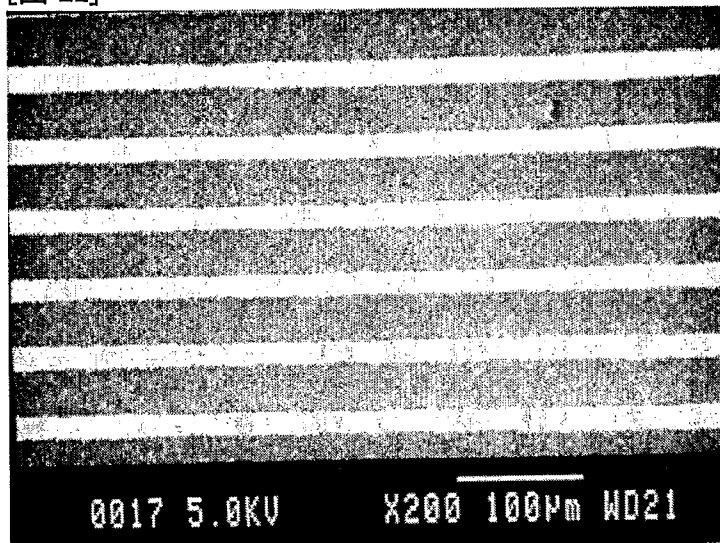
[図 20]



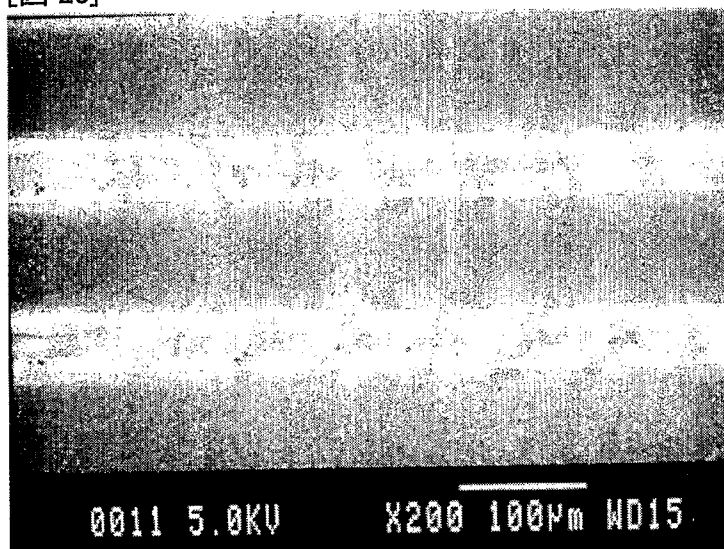
[図 21]



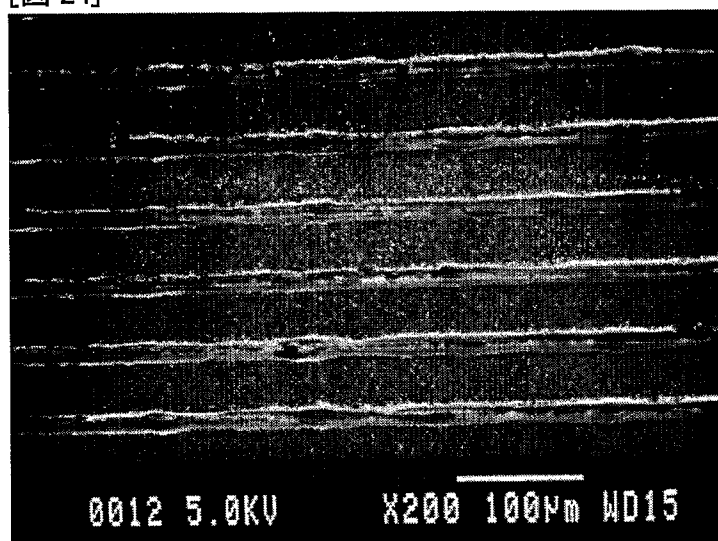
[図 22]



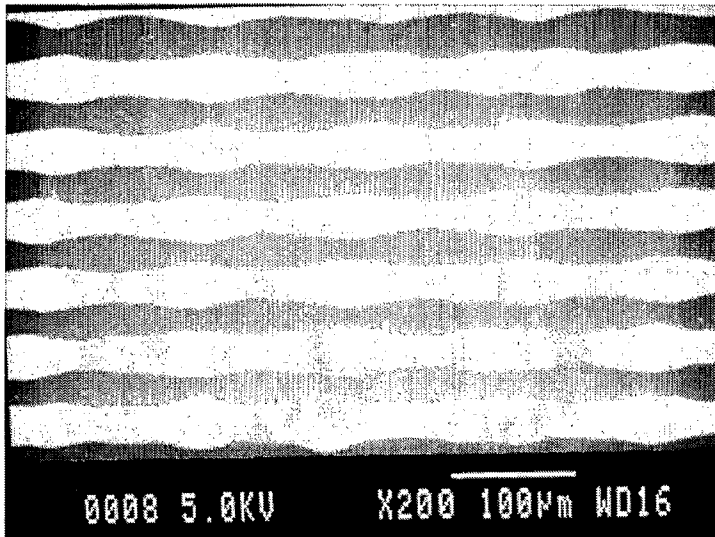
[図 23]



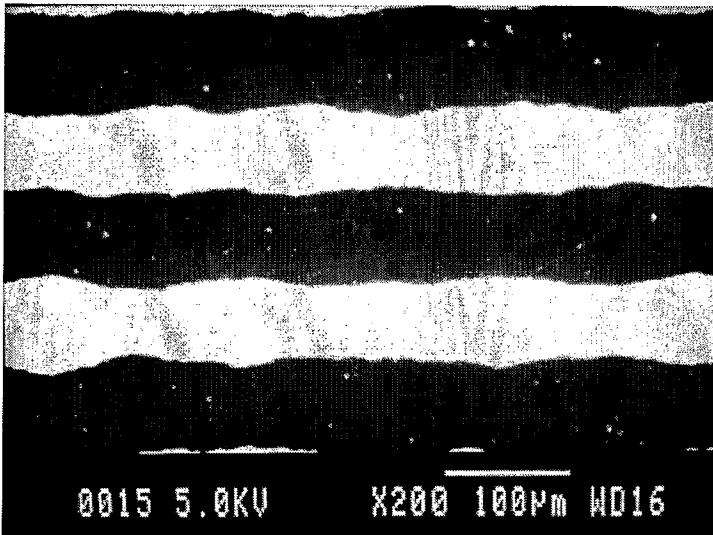
[図 24]



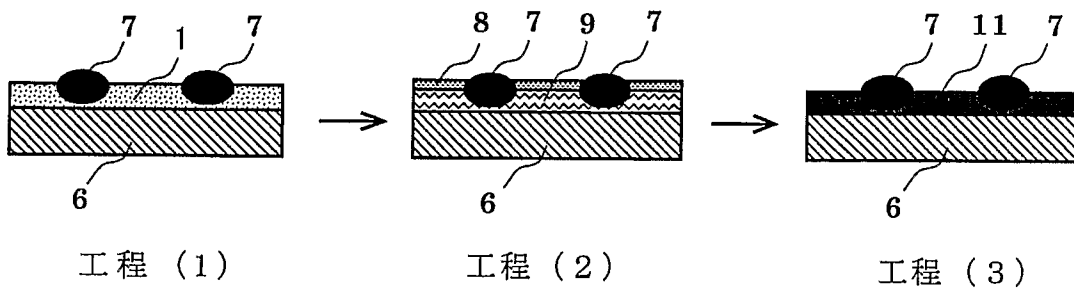
[図 25]



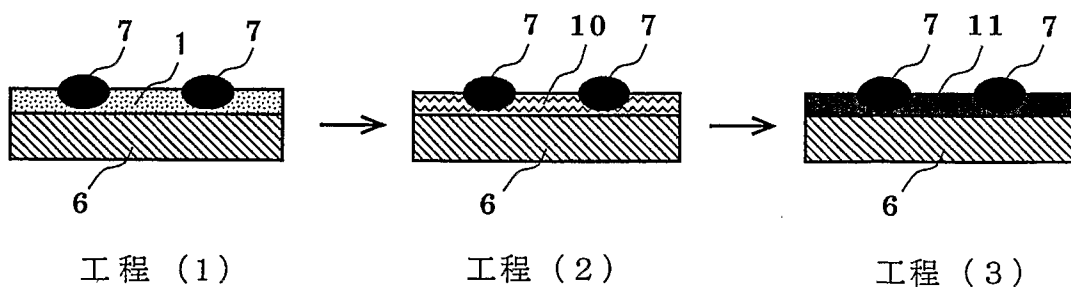
[図 26]



[図 27]



[図 28]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B5/18(2006.01) i, H05K1/03(2006.01) i, H05K3/00(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)

B32B5/18, H05K1/03, H05K3/00, B29C41/12, C08J9/28

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 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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 Y A	WO 2005/030849 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims; technical field; page 6, line 44 to page 9, line 48; each preparation example & EP 1672011 A1 & US 2007/036959 A1 & KR 2006-0099514 A	1, 3-7, 12-20 2, 8, 9 21-37
Y	JP 2006-160795 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 June, 2006 (22.06.06), Par. Nos. [0046], [0050], [0055], [0059], [0061] (Family: none)	2, 8, 9



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
25 April, 2007 (25.04.07)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2007 (15.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052818

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 2002-120247 A (Teijin Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claim 1; Par. No. [0013] (Family: none)	2, 8, 9
Y	JP 2002-355938 A (Tonen Chemical Corp.), 10 December, 2002 (10.12.02), Claims 4 to 6; Par. Nos. [0030], [0051] (Family: none)	2
Y	JP 2005-281668 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Par. Nos. [0032], [0033], [0046] (Family: none)	2
A	JP 06-157807 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 June, 1994 (07.06.94), Claim 8 (Family: none)	2
A	JP 2002-201304 A (Nitto Denko Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. Nos. [0032], [0040] (Family: none)	2
A	JP 2004-175104 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Examples & US 2006/121267 A1 & EP 1561561 A1 & WO 2004/43666 A1 & CN 1694791 A & KR 2005-0086503 A	1
A	JP 2005-162885 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Examples (Family: none)	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052818

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

This application involves nine independent claims, i.e., claim 1, claim 38, claim 39, claim 41, claim 63, claim 64, claim 65, claim 79, and claim 80. There is no technical feature common among these. With respect to claim 1 and claims 2-37, in which claim 1 is cited, "WO 2005/030849 A," which is a known document concerning a patent application filed by the present applicant, discloses in Preparation Example 1 the same porous-film layered product as in Example 1 in the description. It is highly probable that the porous-film layered product disclosed satisfies the properties defined in claim 1. Because of this, there is no special technical feature in claim 1. Consequently,
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1-9 and 12-37 (With respect to claims 21-37, a search was made only for the case where the embodiment concerning claim 2 employs "a base having many through-holes" as an essential requirement.")

Remark on Protest

the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052818

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

matters which can be regarded as special technical features in the invention groups are the following four: to employ a base having many through-holes (claims 2, 8, and 9); to employ a metal foil as the base (claims 2, 10, and 11); to form a metallic deposit and/or a magnetic deposit on the porous surface by plating (claims 21-25); and to form a conductor on the surface of the porous layer by a printing technique (claims 26-37).

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B5/18(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/00(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. B32B5/18, H05K1/03, H05K3/00, B29C41/12, C08J9/28			
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 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 Y A	WO 2005/030849 A1（ダイセル化学工業株式会社）2005.04.07, 特許 請求の範囲、技術分野、第6頁44行－第9頁48行、各調整例 & EP 1672011 A1 & US 2007/036959 A1 & KR 2006-0099514 A		1, 3-7, 12-20 2, 8, 9 21-37
Y	JP 2006-160795 A（ダイセル化学工業株式会社）2006.06.22, [0046]、 [0050]、[0055]、[0059]、[0061]（ファミリーなし）		2, 8, 9
Y	JP 2002-120247 A（帝人株式会社）2002.04.23, 請求項1、[0013]（フ ァミリーなし）		2, 8, 9
☒ 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 5 . 0 4 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 5 . 0 5 . 2 0 0 7	
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） 岩田 行剛 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S 2 9 3 1

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
Y	JP 2002-355938 A (東燃化学株式会社) 2002. 12. 10, 請求項 4-6、 [0030]、[0051] (ファミリーなし)	2
Y	JP 2005-281668 A (東洋紡績株式会社) 2005. 10. 13, [0032]、[0033]、 [0046] (ファミリーなし)	2
A	JP 06-157807 A (三井東圧化学株式会社) 1994. 06. 07, 請求項 8 (フ ァミリーなし)	2
A	JP 2002-201304 A (日東電工株式会社) 2002. 07. 19, [0032]、[0040] (ファミリーなし)	2
A	JP 2004-175104 A (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 06. 24, 実施 例 & US 2006/121267 A1 & EP 1561561 A1 & WO 2004/43666 A1 & CN 1694791 A & KR 2005-0086503 A	1
A	JP 2005-162885 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005. 06. 23, 実施 例 (ファミリーなし)	1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2) (a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、 _____
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、 _____
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

本願の請求の範囲には、請求の範囲1、請求の範囲38、請求の範囲39、請求の範囲41、請求の範囲63、請求の範囲64、請求の範囲65、請求の範囲79、請求の範囲80の9つの独立した請求の範囲が記載されており、これらに共通する技術的特徴は存しない。また、請求の範囲1及び請求の範囲1を引用する請求の範囲2-37について検討してみると、出願人自身の公知文献である「WO 2005/030849 A」には、調整例1として本願明細書の実施例1と同様の多孔膜積層体が開示されており、当該多孔膜積層体は請求の範囲1で規定する物性を満足する蓋然性が高いので、請求の範囲1には特別な技術的特徴が存しない。とすると、上記発明群のうち特別な技術的特徴といえるのは、基材として貫通穴を多数有するものを使用する（請求の範囲2、8、9）、基材として金属箔を使用する（請求の範囲2、10、11）、多孔質表面に金属メッキ及び／又は磁気メッキを施す（請求の範囲21-25）、多孔質層表面に印刷技術により導電体を形成する（請求の範囲26-37）ことの4つである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-9、12-37（但し、請求の範囲21-37は、請求の範囲2のうち、「貫通穴を多数有する基材」を必須の要件とした実施形態を引用した場合についてのみ調査を行った。）

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。