(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 7 月 14 日(14.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/111091 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/082527

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 19 日(19.11.2015)

(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 2015-003725 2015 年 1 月 10 日(10.01.2015) JP
特願 2015-003726 2015 年 1 月 10 日(10.01.2015) JP
特願 2015-011863 2015 年 1 月 24 日(24.01.2015) JP

(71) 出願人: 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1008252 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 筑摩 和哉 (CHIKUMA, Kazuya); 〒5210234 滋賀県米原市井之口３４７番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 岡田 数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目１０番１号 九段勧業ビル６階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/111091 A1

(54) **Title**: DOUBLE-SIDED METAL LAMINATED FILM

(54) 発明の名称 : 両面金属積層フィルム

(57) **Abstract**: Provided is a double-sided metal laminated film in which metal-layer adhesion and metal-layer patterning are good. The present invention is a double-sided metal laminated film which has, on both surfaces of a polyester film, a coating layer that is formed from a coating liquid containing a quaternary ammonium salt group-containing compound, a poly(ethylene glycol)-containing acrylate polymer, and a crosslinking agent, and in which a metal layer is laminated on each of the coating layers.

(57) 要約: 金属層に対する密着性、金属層のパターン化がともに良好である、両面金属積層フィルムを提供する。 ポリエステルフィルムの両面に、四級アンモニウム塩基含有化合物、ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー、および架橋剤を含有する塗布液から形成された塗布層を有し、当該塗布層上にはそれぞれ金属層が積層されている両面金属積層フィルム。

明　細　書

発明の名称 ： 両面金属積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、パターン化された金属層が積層された両面金属積層フィルムに関するものであり、金属層に対する密着性、金属層のパターン化、パターンの形状が良好であり、特にフレキシブル両面回路基板用途、タッチパネル用構成部材（例えば、導電性フィルムなど）などに好適なフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ポリエステルフィルムが、その機械特性、光学特性、寸法安定性などの長所を生かして、各種分野に使用されている。その一例として、フレキシブル基板用途が例示される。

[0003] 近年、テレビ、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ、ゲーム機などに代表される電子機器は、小型化、薄型化、軽量化が急速に進み、これらに使用される材料に対しても、小さなスペースにも部品を収納可能とする高密度で高性能な材料が要求されている。

[0004] このような要求に応える材料として、薄く、狭いスペースに折り込むことが可能で、耐屈曲性に優れたフレキシブル両面プリント配線基板が広汎に使用されるようになってきている。

[0005] しかしながら、高密度化の要求の高い、折畳み型携帯電話や摺動型携帯電話などの可動部に用いられるフレキシブル両面プリント配線基板（フレキシブル回路基板）に対しては、さらなる狭ピッチ化および、より優れた柔軟性が要求される。従来のフレキシブル両面プリント配線基板の構造では、多層化した場合に、長期間の使用後に断線を起こすという課題があり、高度な耐屈曲性が要求される用途に対しては不十分である。

[0006] そのため、高耐屈曲性を実現するための対応策として、例えば、フレキシブル両面プリント配線基板自体の薄膜化が必要とされており、例えば、絶縁

フィルムの厚さを２０μｍ以下とする検討が行われている。

[0007] 一方、ポリエステルフィルムの特性である収縮率特性により、パターン化された金属層の形状（例えば、格子状）が歪み、配線基板として応答（反応）ができない課題があり、配線基板の高度な応答が要求される用途に対して不十分である。

[0008] そのため、配線基板の高度化を実現するための対応策として、例えば、フレキシブル両面プリント配線基板のパターンの歪み防止検討が行われている。

[0009] フレキシブル両面プリント配線基板の構成事例として、例えば特許文献１には、絶縁フィルム上に接着剤介して銅箔を貼り合わせた３層金属積層フィルム構造とする両面金属積層フィルムが記載されている。

[0010] しかしながら、３層金属積層フィルム構造では、所望の配線パターンを得るため、エッチング時に、基板面に垂直な方向だけでなく、平面方向（側壁面）にもエッチングが進行するサイドエッチングが生じ、配線部の断面形状が裾広がりの台形になりやすい傾向にあり、その結果、配線パターンの狭ピッチ化が困難になるという問題がある。また、当該構造では、絶縁フィルム表面に、接着層を介して銅箔を貼り合わせるため、この銅箔による導体層の薄膜化にはおのずと限界がある。

[0011] これに対して、フレキシブル両面プリント配線基板材料として、絶縁フィルム上に接着剤を用いずに、乾式めっき法または湿式めっき法により導体層となる銅被膜層を直接形成する、２層金属積層フィルム構造の両面金属積層フィルムが提案され、現在の主流になりつつある。

[0012] 上記２層金属積層フィルム形成方法として、たとえば、特許文献２には、電気めっき法により、絶縁フィルム上に均一な膜厚の銅被膜層を形成する記載がある。当該方法では、電気めっきによる銅被膜層の形成前に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式めっき法により、絶縁フィルム上に、クロム、酸化クロム、ニッケルなどの銅以外の金属からなる下地金属層を所定の厚みになるように、例えば、５０Å～２００Å程

度、成膜した後、乾式めっき法による薄い銅層と無電解めっきによる無電化銅めっき被膜とを順次成膜する製造方法から構成される。

[0013] また、特許文献３には、フレキシブル両面プリント配線基板の材料として、２層金属積層フィルムにおいても、絶縁フィルムと下地金属層との密着性が不十分であった。そのため、絶縁フィルムと金属層の間に介在する下地層においては、絶縁フィルムに対する密着性が良好であると共に、下地層の上に積層される金属層に対する密着性も良好であることが必要とされている。

[0014] 例えば、スパッタリング処理により、金属層を積層する過程および、積層した金属層のパターン化後の加熱工程においては、ポリエステルフィルムのフィルム面への熱ダメージが大きく、当該フィルムよりオリゴマー（主として、環状三量体）が析出する傾向にあり、製造装置の汚染や、フィルム表面へのオリゴマー析出によるフィルム表面の突起等が懸念されている。

[0015] また、近年、最終部材の高性能化に伴い、金属積層膜のパターン化が繊細となり、パターン幅がより狭く設計されている。

[0016] ポリエステルフィルム基材には、通常、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として粒子を配合している。粒子をより多く添加し、ポリエステルフィルム基材の表面粗さを高く設計すれば、該基材の加工時のハンドリング性は上昇するが、金属積層フィルムのパターン部分に粒子の凝集体が存在する場合、金属積層膜のパターン化不良の不具合が頻発する。

[0017] 一方、ポリエステル基材に粒子を配合しないと、各工程でのロールパスをフィルムが通過する際に発生する傷がフィルム全面に発生し、これも、金属積層膜のパターン化不良の不具合が頻発する傾向にあり、良好な金属積層フィルムを加工することは極めて困難である。

[0018] さらに、近年の最終部材の高性能化に伴い、配線基板の応答性が良好となり、高感度な配線基板が設計されている。

[0019] ポリエステルフィルム基材には、加熱した後に収縮する収縮率特性が存在する。フィルム走行方向（ＭＤ）とそれに直交する方向（ＴＤ）の収縮率差（ΔＳ）により、パターン化された金属層の形状が歪み、配線基板の応答が

低下する傾向があり、高感度な配線基板を作成することできず、良好なパターン化された金属積層フィルムを加工することは極めて困難である。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献1：特開平６－１３２６２８号公報

特許文献2：特開平８－１３９４４８号

特許文献3：特開平６－１２０６３０号公報

特許文献4：特開２０１４－５３４１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、金属層に対する密着性が良好であり、また、金属膜を積層する工程および、積層した金属層のパターン化後の加熱工程における１５０℃、あるいは１８０℃程度の温度で熱処理する際に析出するオリゴマー析出を抑制し、フィルム走行方向（ＭＤ）とそれに直交する方向（ＴＤ）における１５０℃９０分間の条件で加熱した収縮率差を抑制することにより、金属積層膜のパターン化が繊細となり、パターン幅がより狭く設計され、配線基板の応答が高精度化となり、高感度な配線基板が設計されたタイプに使用されたときでも、パターン化不良、パターン化された金属層の形状の歪みによる不具合が発生しないパターン化した金属積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0022] 本発明者は、上記実情に鑑み、鋭意検討した結果、特定の塗布層を有するポリエステルフィルムを構成部材として用いれば、上述の課題を容易に解決できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

[0023] すなわち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルムの両面に、四級アンモニウム塩基含有化合物、ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー、および架橋剤を含有する塗布液から形成された塗布層を有し、当該塗布層

上にはそれぞれ金属層が積層されていることを特徴とする両面金属積層フィルムに存する。

発明の効果

[0024] 本発明の両面金属積層フィルムによれば、例えば、１５０℃、９０分間、あるいは１８０℃、６０分間等、高温雰囲気下にフィルムが長時間晒され、過酷な熱処理工程を経た後でも、オリゴマー析出によるフィルムヘーズの上昇が極力小さく、ポリエステルフィルムと塗布層との密着性、金属層と塗布層との密着性が良好であり、また、金属積層膜のパターン化が繊細となり、パターン幅がより狭く設計されたタイプに使用されたときでも、パターン化不良等の不具合が発生せず、配線基板の応答が高精度化となり、高感度な配線基板が設計されたタイプに使用された時でも、パターン化された金属層の形状歪みによる不具合が発生しない両面金属積層フィルムを提供することができ、例えば、フレキシブル両面回路基板、あるいはタッチパネル用構成部材（例えば、導電性フィルムなど）として好適であり、その工業的価値は非常に高い。

発明を実施するための形態

[0025] 先ず、ポリエステルフィルムについて説明する。本発明におけるポリエステルフィルムは単層構成であっても多層構成であってもよく、２層、３層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、４層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。

[0026] ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート（ＰＥＮ）等が例示される。

[0027] また、ポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステル

であってもよい。共重合ポリエステルの場合は、３０モル％以下の第三成分を含有した共重合体である。共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、および、オキシカルボン酸（例えば、Ｐ－オキシ安息香酸など）の一種または、二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノーネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

[0028] 多層ポリエステルフィルム中には、オリゴマーの析出を抑制するために、チタン化合物（Ｔｉ）およびリン化合物（Ｐ）を使用することが好ましく、当該化合物の含有量に関して、下記式（１）および（２）を同時に満足することが好ましい。

０＜Ｔｉ≦２０ …（１）

０≦Ｐ ≦３００ …（２）

（上記式中、Ｔｉは多層ポリエステルフィルム中のチタン元素量（ｐｐｍ）、Ｐはリン元素量（ｐｐｍ）をそれぞれ意味する。）

[0029] Ｔｉに関しては、さらに好ましくは２～１０ｐｐｍの範囲である。Ｔｉが上記（１）式の上限を超える場合、ポリエステルを溶融押出する工程でオリゴマーが副生し、低オリゴマーで且つ高透明性を有するフィルムが得られないことがある。また、光学用途等、特に塗布フィルムの色調を重視する用途に対応困難になることがある。

[0030] 一方、Ｐに関しては、さらに好ましくは５～２００ｐｐｍ、特に好ましくは０～１００ｐｐｍの範囲である。Ｐが上記（２）式の上限を超える場合、ポリエステル製造時にゲル化が発生し、異物となってフィルムの品質を低下させ、例えば、タッチパネル用途等、光学的評価を伴う検査工程に対応困難になることがある。

[0031] 上記式（１）および（２）を同時に満足することにより、多層ポリエステルフィルム中の含有オリゴマー量低減に対して、さらに顕著な効果を奏する

ことができる。

[0032] また、上記チタン化合物およびリン化合物を含有する層中には、実質的にアンチモン元素を含まないことが好ましく、通常は１０ｐｐｍ以下、好ましくは５ｐｐｍ以下、最も好ましくは実質的に含まない、すなわち１ｐｐｍ以下である。アンチモン元素の量が多すぎると、溶融押出する際に上記リン化合物によって還元され、凝集して異物の原因となる、あるいはフィルムが黒ずみ、透明性が不十分となる場合がある。

[0033] チタン化合物およびリン化合物を前述の範囲内で含む層を構成するポリエステルは、溶融重合反応で得られたものであってもよいが、溶融重合後、チップ化したポリエステルを固相重合して得られた原料を用いれば、原料中に含まれるオリゴマー量が低減できるので好ましく使用される。

[0034] チタン化合物およびリン化合物を前述の範囲内で含む層中に含まれるオリゴマー量は、通常０．７重量％以下、好ましくは０．５重量％以下である。

[0035] 本発明においては、通常のオリゴマー含有量のポリエステルからなる層の少なくとも片側の表面に、かかるオリゴマー含有量の少ないポリエステルを共押出積層した構造を有するフィルムであってもよく、かかる構造を有する場合、本発明で得られるオリゴマー析出の抑制効果を高度に発揮できる。

[0036] フィルム表面の最大粗さ（Ｓｔ）は、それぞれの面が１０～１００ｎｍの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは１０～５０ｎｍである。当該最大粗さ（Ｓｔ）が１０ｎｍ未満の場合には、フィルム表面が平滑になりすぎて、多層ポリエステルフィルム製膜工程においてキズが多発する傾向がある。一方、１００ｎｍを超える場合は、パターン化した透明導電膜上において、特に配線幅が４μｍ以下の、非常に細くパターン化された箇所で、透明導電層の結晶化工程で配線の断線が発生する頻度が高くなる傾向がある。また、塗布フィルムを、粘着剤を介して貼り合せ積層体にした際に、積層体のヘーズが大きく上昇し、光学特性、あるいは視認性の点で光学部材用として不適当となる場合がある。

[0037] 本発明においては、多層構成の両外層中には、易滑性の付与および各工程

での傷発生防止を主たる目的として、平均粒径が０．１～０．６μｍの粒子を配合することが好ましい。

[0038] 配合する粒子は１種類のみが好ましく、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭５９－５２１６号公報、特開昭５９－２１７７５５号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。

この他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。

[0039] 一方、使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。

[0040] さらに両外層中の粒子含有量は、通常０．０５～１．０重量％、好ましくは０．０５～０．５重量％の範囲である。粒子含有量が０．０５重量％未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分な場合があり、その結果、フィルム加工時に傷等の外観不良が生じることがある。一方、１．０重量％を超えて添加する場合、フィルム透明性が不十分な場合がある。

[0041] さらに、多層ポリエステルフィルムを構成する最外層のポリエステル層中には、傷つき防止あるいは易滑性付与を目的として、酸化アルミニウム粒子を使用することが好ましい。酸化アルミニウム粒子の平均粒径が前記範囲を外れる場合には、傷つき防止効果あるいは易滑性が乏しくなる場合がある。

[0042] 酸化アルミニウム粒子の具体例として、例えば、無水塩化アルミニウムを原料に火炎加水分解により製造されるγ型、δ型酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0043] ポリエステル中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものでは

なく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

[0044] また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

[0045] なお、ポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要に応じて従来公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

[0046] ポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常９～８０μｍの範囲である。

[0047] 次にポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。

[0048] まず、先に述べたポリエステル原料を使用し、ダイから押し出された溶融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る方法が好ましい。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高めることが好ましく、静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。

[0049] 次に得られた未延伸シートは二軸方向に延伸される。その場合、まず、前記の未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常７０～１２０℃、好ましくは８０～１１０℃であり、延伸倍率は通常２．５～７倍、好ましくは３．０～６倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する延伸温度は通常７０～１７０℃であり、延伸倍率は通常３．０～７倍、好ましくは３．５～６倍である。そして、引き続き１８０～２７０℃の温度で緊張下または３０％以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。

[0050] 上記の延伸においては、一方向の延伸を２段階以上で行う方法を採用する

こともできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

[0051] ポリエステルフィルム製造に関しては同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法は前記の未延伸シートを通常７０～１２０℃、好ましくは８０～１１０℃で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法で、延伸倍率としては、面積倍率で４～５０倍、好ましくは７～３５倍、さらに好ましくは１０～２５倍である。そして、引き続き、１７０～２５０℃の温度で緊張下または３０％以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリュー方式、パンタグラフ方式、リニアー駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

[0052] 本発明において、多層構成のポリエステルフィルムは延伸工程中、および／またはその後のフィルムに、本発明の主旨を損なわない範囲において、接着性、帯電防止性、滑り性、離形性等の機能を付与するために、フィルム表面にコロナ処理等の表面処理を施したりしてもよい。

[0053] 次に、両面塗布フィルムを形成する塗布層について説明する。本発明における塗布層は、ポリエステルフィルムの製膜工程中にフィルム表面を処理する、インラインコーティングにより設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、オフラインコーティングを採用してもよい。製膜と同時に塗布が可能であるため、製造が安価に対応可能であることから、インラインコーティングが好ましく用いられる。

[0054] 塗布層は、界面活性剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、有機粒子、無機粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料、顔料等の添加剤を含有していてもよい

[0055] 塗布層は、外部から塗布層への熱的ダメージにより、オリゴマー析出量が増加することを低減するため、四級アンモニウム塩基含有化合物を含有することが必須である。

[0056] ４級アンモニウム塩基を有する化合物に関しては、分子中の主鎖や側鎖に

、４級アンモニウム塩基を含む構成要素を有するものが対象となる。具体例としては、ピロリジウム環、アルキルアミンの４級化物、さらにこれらをアクリル酸やメタクリル酸と共重合したもの、Ｎ－アルキルアミノアクリルアミドの４級化物、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩、２－ヒドロキシ３－メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。さらに、これらを組み合わせたり、あるいは他のバインダーポリマーと共重合させたりしても構わない。また、これら４級アンモニウム塩の対イオンとなるアニオンとしては例えば、ハロゲン、アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、硝酸等のイオンが挙げられる。中でも、ハロゲン以外の対イオンが、特に耐熱性が良好となる点でこのましい。

[0057] ４級アンモニウム塩基を有する化合物は、高分子化合物であることが望ましい。分子量が低すぎる場合は、塗布層中から容易に除去されて経時的に性能が低下、あるいは塗布層のブロッキング等の不具合を生じる場合がある。また、分子量が低いと耐熱安定性に劣る場合がある。

[0058] かかる観点より、４級アンモニウム塩基を有する化合物の数平均分子量は、通常１０００以上、好ましくは２０００以上、さらに好ましくは５０００以上である。一方、数平均分子量が高すぎる場合は、塗布液の粘度が高くなりすぎる等の不具合を生じる場合がある。かかる観点より、数平均分子量の上限は５００００以下を目安にするのが好ましい。

また、これらの化合物は単独で用いても良いし、２種類以上組み合わせて用いても良い。

[0059] 四級アンモニウム塩基含有化合物の含有量は、塗布層を形成する塗布液中の全固形分に対する割合として、通常２０～７０重量%、好ましくは４０～７０重量%の範囲である。当該範囲を外れる場合、所望するオリゴマー封止効果を得るのが困難になる場合がある。

[0060] また、塗布層は、従来よりもさらに高度な塗布性を確保することにより、塗布層形成時における延伸追従性を良好とすることを目的としてポリエチレングリコール含有アクリレートポリマーを含有することが必須である。

[0061] 具体的には、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート（ポリエチレグリコール単位の重合度は４～１４の範囲が好ましい。）、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ポリ（エチレングリコール－テトラメチレングリコール）ジアクリレート、ポリ（プロピレングリコール－テトラメチレングリコール）ジアクリレート、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール－ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート等を出発原料とする重合体が例示される。

[0062] ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマーの数平均分子量は、通常１０００以上、好ましくは２０００以上、さらに好ましくは５０００以上であることがよい。一方、数平均分子量が高すぎる場合は、塗布液の粘度が高くなりすぎる等の不具合を生じる場合がある。かかる観点より、数平均分子量の上限は５００００以下を目安にするのが好ましい。

[0063] また、これらの化合物は単独で用いても良いし、２種類以上組み合わせて用いても良い。更に、ポリエチレングリコール含有アルキルアクリレートポリマーのアルキル鎖の鎖長については、ポリマーとして重合可能な範囲であれば、特に限定されるわけではない。

[0064] ポリエチレングリコール含有ポリマーの含有量は、塗布層を形成する塗布

液中の全固形分に対する割合として、通常５～４０重量%、好ましくは２０～３０重量%の範囲である。当該範囲を外れる場合、塗布層形成時における延伸追従性が不十分になる等の不具合を生じる場合がある。

[0065] 前記の四級アンモニウム塩基含有化合物およびポリエチレングリコール含有アクリレートポリマーは混合物であってもよいし、あらかじめ、共重合されていてもよく、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、特に限定されるわけではない。また、共重合化させる場合には従来公知の製造方法を用いることができる。

[0066] 更に、塗布層は、塗布層のさらなる耐久性向上を目的として、架橋剤を併用する必要がある。

[0067] 具体例として、メチロール化またはアルキロール化した尿素、メラミン、グアナミン、アクリルアミド、ポリアミド化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、ブロックポリイソシアネート、チタンカップリング剤、ジルコ－アルミネートカップリング剤、ポリカルボジイミド等が挙げられる。

[0068] 架橋剤の中でも、特に本発明の用途上、塗布性、耐久密着性が良好となる点で、メラミン架橋剤が好ましい。メラミン架橋剤としては、特に限定されるものではないが、メラミン、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロール化メラミン誘導体、メチロール化メラミンに低級アルコールを反応させて部分的あるいは完全エーテル化した化合物、およびこれらの混合物などを用いることができる。

[0069] また、メラミン架橋剤は、単量体、あるいは２量体以上の多量体からなる縮合物のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。上記エーテル化に用いる低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、イソブタノールなどを好ましく使用することができる。官能基としては、イミノ基、メチロール基、あるいはメトキシメチル基やブトキシメチル基等のアルコキシメチル基を１分子中に有するもので、イミノ基型メチル化メラミン、メチロール基型メラミン、メチロール基型メチル化メラミン、完全アルキル型メチル化

メラミンなどを用いることができる。その中でもメチロール化メラミンが最も好ましい。さらに、メラミン架橋剤の熱硬化促進を目的として、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸などの酸性触媒を併用することもできる。

[0070] 架橋剤の含有量は、塗布層を形成する塗布液中の全固形分に対する割合として、通常１０～６０重量％、好ましくは２０～５０重量％の範囲である。当該範囲を外れる場合、金属層に対する塗布層の耐久密着性が不十分な場合がある。

[0071] 更に、塗布層は、固着性、滑り性改良を目的として、粒子を含有するのが好ましい。具体例としてはシリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、バリウム塩等が挙げられる。

[0072] 粒子の含有量は、塗布層を形成する塗布液中の全固形分に対する割合として、通常０．５～１０重量％、好ましくは１～５重量％の範囲である。配合量が０．５重量％未満では、耐ブロッキング性が不十分となる場合があり、一方、１０重量％を超えると、フィルムの透明性が低下する場合がある。

[0073] また、本発明の要旨を損なわない範囲において、塗布層中には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、有機系高分子粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤発泡剤、染料等が含有されてもよい。

[0074] 塗布延伸法（インラインコーティング）の場合、上述の一連の化合物を水溶液または水分散体として、固形分濃度を０．１～５０重量％程度を目安に調整した塗布液をポリエステルフィルム上に塗布する要領にて積層ポリエステルフィルムを製造するのが好ましい。

[0075] また、本発明の要旨を越えない範囲において、水への分散性改良、造膜性改良等を目的として、塗布液中には少量の有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤としては、ｎ－ブチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール等の脂肪族または脂環族アルコール類、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、ｎ－ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグ

リコール誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸アミル等のエステル類、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類が挙げられる。有機溶剤は一種類のみでもよく、適宜、二種類以上を使用してもよい。

[0076] 塗布層の塗布量（乾燥後）は、通常０．００５～１ｇ／ｍ^2、好ましくは０．００５～０．５ｇ／ｍ^2、さらに好ましくは０．００５～０．１ｇ／ｍ^{2}の範囲である。塗布量が０．００５ｇ／ｍ^{2}未満の場合には、塗布厚みの均一性が不十分な場合があり、熱処理後、塗布層表面から析出するオリゴマー量が多くなる場合がある。一方、１ｇ／ｍ^{2}を超えて塗布する場合には、滑り性低下等の不具合を生じる場合がある。

[0077] なお、塗布層には、塗布外観の向上、オリゴマー析出防止性の向上等を目的として、本発明の主旨を損なわない範囲において、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール等のバインダーポリマーを併用することも可能である。

[0078] 塗布液の塗布方法としては、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート、スプレーコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」槇書店原崎勇次著　１９７９年発行に記載例がある。

[0079] 本発明の両面金属積層フィルムは、例えば、タッチパネル用等において、長時間、高温雰囲気下に晒された後であっても、高度な透明性が要求される場合がある。かかる観点より、タッチパネル用部材として対応するためには、熱処理（１５０℃、９０分間）前後におけるフィルムヘーズ変化率（加熱ヘーズ、ΔＨ）は、通常０．５％以下、好ましくは０．３％以下、更に好ましくは０．１％以下である。ΔＨが０．５％を越える場合にはフィルムヘーズ上昇に伴い視認性が低下し、例えば、タッチパネル用等、高度な視認性が必要とされる用途に不適当となる場合がある。なお、ΔＨが低いほど、オリゴマーの析出が少ないことを示す。

因に、上記の特性値を満足する両面金属積層フィルムは、上記の特性値を満足する両面塗布フィルムを使用することにより得ることが出来る。

[0080] 本発明の両面金属積層フィルムにおいて、熱処理（１５０℃、９０分間）前後における塗布層表面（片面）からジメチルホルムアミドにより抽出されるオリゴマー（環状三量体）量（ＯＬ）は、通常０．５ｍｇ／ｍ^{2}以下であり、好ましくは０．４ｍｇ／ｍ^{2}以下である。ＯＬが１．０ｍｇ／ｍ^{2}を超える場合、後加工、例えば、スパッタリング工程などの熱処理工程において、例えば、１８０℃、６０分間等、高温雰囲気下で長時間の加熱処理に伴い、オリゴマー析出量が多くなり、フィルムの透明性が低下する場合がある。

因に、上記の特性値を満足する両面金属積層フィルムは、上記の特性値を満足する両面塗布フィルムを使用することにより得ることが出来る。

[0081] 従来、金属膜を積層する工程における１５０℃、あるいは１８０℃程度の温度で熱処理する際に析出するオリゴマー析出により、金属層膜のパターン化が繊細となった、パターン幅がより狭く設計されたタイプには、パターン化不良等の不具合が発生する問題を抱えている。本発明者は、塗布フィルムを構成する多層ポリエステルフィルム基材における最表面の最大粗さ（Ｓｔ）がパターン化不良の原因の一つであると考えた。

[0082] 両面塗布フィルムの熱処理前後の塗布層の表面の最大粗さ（Ｓｔ）は１０～１００ｎｍの範囲が好ましく、さらに好ましくは１０～５０ｎｍである。

[0083] 本発明の両面金属積層フィルムにおいて、フィルム走行方向（ＭＤ）とそれに直交する方向（ＴＤ）における１５０℃９０分間の条件で加熱した収縮率差（ΔＳ）の絶対値が以下の式を満たすことが好ましい。

ΔＳ＝|ＳＭＤ－ＳＴＤ|＝０．５以下

（上記式中、ＳＭＤは、フィルム走行方向の収縮率（％）、ＳＴＤは、フィルム走行方向と直交する方向の収縮率（％）をそれぞれ意味する。）

[0084] ＳＭＤに関しては、通常０．２～１．５％の範囲である。ＳＴＤに関しては、通常０．０～１．０％の範囲である。

[0085] ΔＳに関しては、好ましくは０．３以下である。さらに好ましくは０．１

以下である。

ΔＳが０．５を超える場合、パターン化された金属層の形状が歪み、配線基板の応答が低下する傾向があり、高感度な配線基板として対応困難になる場合がある。

[0086] 本発明における両面金属積層フィルムを構成する、両面塗布フィルムにおいても、フィルム走行方向（ＭＤ）とそれに直交する方向（ＴＤ）における１５０℃９０分間の条件で加熱した収縮率差（ΔＳ）の絶対値が以下の式を満たすことが好ましい。

[0087] [数1]

$$\Delta S = |SMD - STD| = 0.5 \text{以下}$$

（上記式中、ＳＭＤは、フィルム走行方向の収縮率（％）、ＳＴＤは、フィルム走行方向と直交する方向の収縮率（％）をそれぞれ意味する。）

[0088] ＳＭＤに関しては、通常０．２～１．５％の範囲である。ＳＴＤに関しては、通常０．０～１．０％の範囲である。

[0089] ΔＳに関しては、好ましくは０．３以下である。さらに好ましくは０．１以下である。

ΔＳが０．５を超える場合、パターン化された金属層の形状が歪み、配線基板の応答が低下する傾向があり、高感度な配線基板として対応困難になる場合がある。

因に、上記の収縮特性値を満足する両面金属積層フィルムは、上記の収縮特性値を満足する両面塗布フィルムを使用することにより得ることが出来る。

[0090] 次に、両面金属積層フィルムを形成する金属層について説明する。金属層に使用する金属としては、金、白金、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ、インジウム等の金属単体やニッケル・クロムアロイ等の２種類以上の金属の固溶体（アロイ）を使用することもできる。中でも、金属膜形成の汎用性、コスト、エッチングによる除去の容易性等を考慮して、クロム、ニッケル、チタン、ニッケ

ル・クロムアロイ、アルミニウム、亜鉛、銅・ニッケルアロイ、銅・チタンアロイ、金、銀および銅が好まし。さらに好ましくは、クロム、ニッケル、チタン、ニッケル・クロムアロイ、アルミニウム、亜鉛、金、銀および銅がよい。最も好ましくは銅（酸化銅も含む）がよい。また、金属膜層は単層であっても、異なる金属が２層以上積層した複層構造であってもよい。

[0091] 金属層の層厚みは特に限定されないが、５ｎｍ～５００ｎｍが好ましく、より好ましくは１０ｎｍ～３００ｎｍである。金属層の層厚みが５ｎｍ未満の場合、金属層にクラックが入り易い場合がある。一方、金属層の層厚みが５００ｎｍを越える場合、金属層形成に長時間を要し、コストがかかる傾向にある。

[0092] 塗布層上への金属層形成方法については、従来から公知の手法を採用することができる。具体的には、蒸着法、スパッタリング法およびイオンプレーティング法から選ばれる１種以上の方法により形成されるのが好ましく、特にスパッタリング法により形成されるのが好ましい。前記方法は２種類以上を組合せて用いることもできるし、いずれかの方法を単独で用いることもできる。

[0093] 蒸着法（真空蒸着法）は、支持体（本発明では両面塗布フィルムに相当する）を真空容器内に入れ、金属を加熱蒸発させることにより塗布層上に金属層形成を行うことが好ましい。

[0094] スパッタリング法は、支持体（本発明では両面塗布フィルムに相当する）を真空容器内に入れ、アルゴン等の不活性ガスを導入し、直流電圧を印加して、イオン化した不活性ガスをターゲット金属に衝突させ、叩き出された金属により、塗布層上に金属層形成を行うことが好ましい。

[0095] イオンプレーティング法は、支持体（本発明では両面塗布フィルムに相当する）を真空容器内に入れ、グロー放電雰囲気下で、金属を加熱蒸発させ、イオン化した蒸発金属により塗布層上に金属層形成を行うことが好ましい。

[0096] パターン化においては、従来公知の技術を用いて実施することができる。例えば、特開２０１４－１５０１１８号公報に記載がある。

実施例

[0097] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中「部」とあるのは「重量部」を示す。また、本発明で用いた測定法および評価方法は次のとおりである。

[0098] （１）ポリエステルの固有粘度の測定方法：

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル１ｇを精秤し、フェノール／テトラクロロエタン＝５０／５０（重量比）の混合溶媒１００ｍｌを加えて溶解させ、３０℃で測定した。

[0099] （２）平均粒径（ｄ５０）および粒度分布：

（株）島津製作所社製遠心沈降式粒度分布測定装置ＳＡ－ＣＰ３型を用いてストークスの抵抗則にもとづく沈降法によって粒子の大きさを測定し、平均粒径を求めた。平均粒径の測定法と同様にして粒度分布を求めた。すなわち、等価球分布における大粒子側から積算を行い、下記式から粒度分布比（Ｒ）を算出した。

（ｒ）＝粒子積算重量が２５％のときの粒径／粒子積算重量が７５％のときの粒径

[0100] （３）ポリエステル原料に含有される含有オリゴマー量の測定方法：

ポリエステル原料を約２００ｍｇ秤量し、クロロホルム／ＨＦＩＰ（ヘキサフルオロ－２－イソプロパノル）の比率３：２の混合溶媒２ｍｌに溶解させる。溶解後、クロロホルム２０ｍｌを追加した後、メタノール１０ｍｌを少しずつ加える。沈殿物を濾過により除去し、さらに沈殿物をクロロホルム／メタノールの比率２：１の混合溶媒で洗浄し、濾液・洗浄液を回収し、エバポレーターにより濃縮、その後、乾固させる。乾固物をＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）２５ｍｌに溶解後、この溶液を液体クロマトグラフィー（島津製作所製：ＬＣ－７Ａ）に供給して、ＤＭＦ中のオリゴマー量を求め、この値をクロロホルム／ＨＦＩＰ混合溶媒に溶解させたポリエステル原料量で割って、含有オリゴマー量（重量％）とする。ＤＭＦ中のオリゴマー量は、

標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた（絶対検量線法）。

[0101] 標準試料の作成は、予め分取したオリゴマー（エステル環状三量体）を正確に秤量し、正確に秤量したＤＭＦに溶解し作成した。標準試料の濃度は、０．００１～０．０１ｍｇ／ｍｌの範囲が好ましい。

[0102] なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

移動相Ａ：アセトニトリル

移動相Ｂ：２％酢酸水溶液

カラム：三菱化学（株）製『ＭＣＩ　ＧＥＬ　ＯＤＳ　１ＨＵ』

カラム温度：４０℃

流速：１ｍｌ／分

検出波長：２５４ｎｍ

[0103] （４）積層ポリエステル層の厚み：

フィルム小片をエポキシ樹脂にて固定成形した後、ミクロトームで切断し、フィルムの断面を透過型電子顕微鏡写真にて観察した。その断面のうちフィルム表面とほぼ平行に２本、明暗によって界面が観察される。その２本の界面とフィルム表面までの距離を１０枚の写真から測定し、平均値を積層厚さとした。

[0104] （５）ポリエステルフィルム中の金属元素およびリン元素量の定量：

蛍光Ｘ線分析装置（（株）島津製作所社製型式「ＸＲＦ－１５００」を用いて、下記表１に示す条件下で、フィルムＦＰ法により単枚測定でフィルム中の元素量を求めた。なお、本方法での検出限界は、通常１ｐｐｍ程度である。

[0105]

[表1]

	Sb	Ti	P
X線管ターゲット	Rh4. 0kW	Rh4. 0kW	Rh4. 0kW
電圧(kV)	40	40	40
電流(mA)	95	95	95
分光結晶	LiF	LiF	Ge
検出器	FPC	SC	FPC
2θ(deg)	117.34	86.14	141.03
測定時間(秒) 2点バックグラウンド 各20秒	40.0	40.0	40.0

[0106] （６）両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量（ＯＬ）の測定方法：

あらかじめ、両面塗布フィルムを空気中、１５０℃で９０分間加熱する。その後、熱処理をした当該フィルムを上部が開いている縦横１０ｃｍ、高さ３ｃｍの箱の内面にできるだけ密着させて箱形の形状とする。次いで、上記の方法で作成した箱の中にＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）４ｍｌを入れて３分間放置した後、ＤＭＦを回収する。回収したＤＭＦを液体クロマトグラフィー（島津製作所製：ＬＣ－７Ａ）に供給して、ＤＭＦ中のオリゴマー量を求め、この値を、ＤＭＦを接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面オリゴマー量（ｍｇ／m^2）とする。ＤＭＦ中のオリゴマー量は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた（絶対検量線法）（Ａ面）。

反対面側（Ｂ面）も上記と同様の要領にて測定を行い、塗布層表面から抽出されるオリゴマー量（ＯＬ）を求めた。

[0107] 標準試料の作成は、予め分取したオリゴマー（環状三量体）を正確に秤量し、正確に秤量したＤＭＦに溶解し作成した。標準試料の濃度は、０．００１～０．０１ｍｇ／ｍｌの範囲が好ましい。

[0108] なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

移動相Ａ：アセトニトリル

移動相Ｂ：２％酢酸水溶液

カラム：三菱化学（株）製『ＭＣＩ　ＧＥＬ　ＯＤＳ　１ＨＵ』

カラム温度：４０℃

流速：１ｍｌ／分

検出波長：２５４ｎｍ

[0109] （７）両面塗布フィルムのヘーズ（Ｈ０）の測定：

試料フィルムをＪＩＳ－Ｋ－７１３６に準じ、村上色彩研究所製「ＨＭ－１５０」により、フィルムヘーズを測定した。

[0110] （８）加熱処理後の両面塗布フィルムヘーズ（Ｈ１）の測定：

試料フィルムを所定の熱処理条件（１５０℃、９０分間）で処理した後、（５）項と同様にして、フィルムヘーズを測定した。

[0111] （９）両面塗布フィルムのヘーズ変化率（加熱ヘーズ、ΔＨ）の測定：

（７）項と（８）項の測定値より、両面塗布フィルムヘーズ変化率（加熱ヘーズ、ΔＨ）を算出した。

ΔＨ＝（Ｈ１）－（Ｈ０）

[0112] （９）両面塗布フィルムの表面の最大粗さ（Ｓｔ）測定（熱処理前）：

試料フィルムの測定面を、直接位相検出干渉法、いわゆるマイケルソンの干渉を利用した２光束干渉法を用いた、非接触表面計測システム「マイクロマップ社製Ｍｉｃｒｏｍａｐ５１２）」により表面粗さ（Ｓｔ）を計測した。なお、測定波長は５３０ｎｍとし、対物レンズは２０倍を用いて、２０°視野計測し、計１２点計測した計測値の内、その最大値と最小値を除く計１０点の平均値を採用しその表面粗さ（Ｓｔ）とした。上記測定方法により、塗布フィルムにおいて、熱処理前のフィルム表面の表面粗さ（Ｓｔ１）を測定した（Ａ面）。反対面側（Ｂ面）も上記と同様の要領にて表面粗さ（Ｓｔ２）の測定を行った。

[0113] （１１）両面塗布フィルムの表面の最大粗さ（Ｓｔ）測定（熱処理後）：

上記（１０）と同様の要領で、塗布フィルムにおいて、１５０℃、９０分間熱処理した後における、フィルム表面の表面粗さ（Ｓｔ３）を測定した（

Ａ面）。

反対面側（Ｂ面）も上記と同様の要領にて表面粗さ（Ｓｔ４）の測定を行った。

[0114] （１２）パターン化された金属層領域表面の最大粗さ（Ｓｔ）測定：

両面塗布フィルムにおいて、フィルム表面上に焼結体材料を用いた反応性スパッタリング法により、厚さ２０ｎｍの酸化銅層を形成した。当該酸化銅層上にパターン化（最細部：２０μｍ）されているフォトレジストを塗布して乾燥硬化した後、得られた酸化銅層を４％の塩化第２鉄水溶液に浸漬してエッチング処理した。得られたパターン化された酸化銅層は１５０℃×９０分間の加熱処理により結晶化させた。得られたパターン化後の酸化銅層の金属層領域の表面粗さ（Ｓｔ５）を上記（１０）と同様の要領で、測定した（Ａ面）。

[0115] （１３）パターン化された金属層領域表面の最大粗さ（Ｓｔ）測定：

（１２）の反対面（Ｂ面）を上記（１０）と同様の要領でパターン化し、得られたパターン化後の酸化銅層の金属層領域の表面粗さ（Ｓｔ６）を上記（１０）と同様の要領で、測定した。

[0116] （１４）パターン化された金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ（Ｓｔ）測定：

（１２）の非金属層領域における表面粗さ（Ｓｔ）を、上記（１０）と同様の要領で、表面粗さ（Ｓｔ７）を測定した（Ａ面）。

[0117] （１５）パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ（Ｓｔ）測定：

（１３）の非金属層領域における表面粗さ（Ｓｔ）を、上記（１０）と同様の要領で、表面粗さ（Ｓｔ８）を測定した（Ｂ面）。

[0118] （１６）両面金属積層フィルムおよび両面塗布フィルムの収縮率（ＳＭＤ、ＳＴＤ）の測定：

試料フィルムを無張力状態で所定の温度（１５０℃）に保ったオーブン中、９０分間熱処理し、その前後の試料の長さを測定して次式にて算出した。

なお、塗布フィルムのＭＤとＴＤのそれぞれについて測定した。

収縮率＝｛（熱処理前のサンプル長）－（熱処理後のサンプル長）｝／（熱処理前のサンプル長）×１００

[0119] （１７）金属層に対する密着性評価（実用特性代用評価）：

両面塗布フィルムにおいて、フィルム表面上に反応性スパッタリング法により、厚さ２０ｎｍの酸化銅層を形成した。当該酸化銅層上にパターン化されているフォトレジストを塗布して乾燥硬化した後、得られた酸化銅層を４％の塩化第２鉄水溶液に浸漬して、３ｍｍ幅に酸化銅層が残るようにエッチング処理した。得られたパターン化された酸化銅層は１５０℃×９０分間の加熱処理により結晶化させた。次に、株式会社島津製作所製「Ｅｚｇｒａｐｈ」を使用し、ＪＩＳＣ　５０１６に定めるように、９０度方向での引っ張り試験を行い、金属層に対する密着力を測定し、下記判定基準により、判定を行った（Ａ面）。反対面側（Ｂ面）も上記と同様の要領にて測定を行い、下記判定基準により、判定を行った。

《判定基準》

Ａ：密着力が０．５Ｎ／ｍｍ以上であり、密着性良好（実用上、問題ないレベル）

Ｂ：密着力が０．３～０．４Ｎ／ｍｍであり、密着性は普通（実用上、問題になる場合があるレベル）

Ｃ：密着力が０．２Ｎ／ｍｍ以下であり、密着性不良（実用上、問題あるレベル）

[0120] （１８）銅層パターン化後の配線断線評価（耐熱性の実用特性代用評価）：

両面塗布フィルムにおいて、フィルム表面上に焼結体材料を用いた反応性スパッタリング法により、厚さ２０ｎｍの酸化銅層を形成した。当該酸化銅層上にライン状にパターン化（最細部：４μｍ、８μｍ、１２μｍ、２０μｍ）されているフォトレジストを塗布して乾燥硬化した後、得られた酸化銅層を４％の塩化第２鉄水溶液に浸漬してエッチング処理した。得られたパターン化された酸化銅層は１５０℃×９０分間の加熱処理により結晶化させた

。

得られたパターン化後の酸化銅層の最細部となる箇所を光学顕微鏡（キーエンス社製　デジタルマイクロスコープ　型番：ＶＨＸ－２００）にて倍率４０倍で１００箇所検査し、酸化銅層の断線の有無を検査し、以下の基準にてパターン化後の配線断線性を評価した（Ａ面）。反対面側（Ｂ面）も上記と同様の要領にて検査を行い、下記判定基準により、判定を行った。

《判定基準》

Ａ：Ａ面、Ｂ面ともに、銅配線の断線が確認されない

Ｂ：Ａ面、Ｂ面ともに、銅配線の断線は確認されないが、配線のひび割れ現象が確認される

Ｃ：Ａ面、Ｂ面ともに、銅配線の断線が１箇所以上で確認される

[0121] （１９）銅層パターン化後のパターン形状（歪み）評価：

両面塗布フィルムにおいて、フィルム表面上に焼結体材料を用いた反応性スパッタリング法により、厚さ２０ｎｍの酸化銅層を形成した。当該酸化銅層上に格子状にパターン化（最細部：４μｍ）されているフォトレジストを塗布して乾燥硬化した後、得られた酸化銅層を４％の塩化第２鉄水溶液に浸漬してエッチング処理した。得られたパターン化された酸化銅層を、１５０℃×９０分間の加熱処理する前後における格子状のパターン（加熱前のＸの長さ＝３．００ｍｍ、加熱前のＹの長さ＝３．００ｍｍ）の寸法変化（Ｘ，Ｙ）に関して、測定顕微鏡を用いて観察し、下記判定基準により、判定を行った。なお、パターン化された金属層の形状の歪みは、塗布フィルムのＭＤとＴＤの収縮差が起因する。故に、本評価では簡略化のためＡ面において評価を行った。

（判定基準）

Ａ：加熱後のＸとＹの長さの差が０．０１ｍｍ以下。（加熱処理前後での寸法変化がほとんどなく実用上、問題ないレベル）

Ｂ：加熱後のＸとＹの長さの差が０．０１ｍｍを超える。（加熱処理前後での寸法変化により、実用上、問題あるレベル）

[0122] （２０）総合評価：

実施例および比較例で得られた、各両面パターン化した金属積層フィルムにおいて、金属層に対する密着性、酸化銅層パターン化後の配線断線評価、銅層パターン化後のパターン形状（歪み）評価につき、下記判定基準により、総合評価を行った。

《判定基準》

Ａ：金属層に対する密着性、酸化銅層パターン化後の配線断線評価がすべてＡ（実用上、問題ないレベル）

Ｂ：金属層に対する密着性、酸化銅層パターン化後の配線断線評価の内、少なくとも一つがＢ（実用上、問題になる場合があるレベル）

Ｃ：金属層に対する密着性、酸化銅層パターン化後の配線断線評価の内、少なくとも一つがＣ（実用上、問題あるレベル）

[0123] 実施例および比較例において使用したポリエステルフィルムは、以下のようにして準備したものである。

[0124] 〈ポリエステルの製造〉

［ポリエステル（Ｉ）の製造方法］

テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール６０重量部とを出発原料とし、触媒としてテトラブトキシチタネートを加えて反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物を重縮合槽に移し、し、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度０．５５に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、極限粘度０．５９、オリゴマー（エステル環状三量体）含有量０．８９重量％のポリエステル（Ｉ）を得た。

[0125] ［ポリエステル（II）の製造方法］

ポリエステル（Ｉ）を、予め１６０℃で予備結晶化させた後、温度２２０℃の窒素雰囲気下で固相重合し、極限粘度０．７２、オリゴマー（エステル環状三量体）含有量０．４６重量％のポリエステル（II）を得た。

[0126] ［ポリエステル（III）の製造方法］

テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール６０重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩を加えて反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物を重縮合槽に移し、正リン酸を添加した後、二酸化ゲルマニウムを加えて、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度０．６３に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、極限粘度は０．６３のポリエステル（III）を得た。

[0127] ［ポリエステル（IV）の製造方法］

ポリエステル（Ｉ）の製造方法において、平均粒子径０．３μｍのエチレングリコールに分散させた酸化アルミニウム粒子を粒子のポリエステルに対する含有量が１．５重量％となるように添加する以外は同様にして製造し、ポリエステル（IV）を得た。得られたポリエステル（IV）は、極限粘度０．５９、オリゴマー（エステル環状三量体）含有量０．８７重量％であった。

[0128] ［ポリエステル（Ｖ）の製造方法］

酸化アルミニウム粒子に関して、平均粒径が０．０４μｍと異なる以外はポリエステル（IV）と同様にして製造し、ポリエステル（Ｖ）を得た。得られたポリエステル（Ｖ）は、極限粘度０．５９、オリゴマー（エステル環状三量体）含有量０．８７重量％であった。

[0129] ［ポリエステル（VI）の製造方法］

酸化アルミニウム粒子に関して、平均粒径が０．８μｍと異なる以外はポ

リエステル（IV）と同様にして製造し、ポリエステル（VI）を得た。得られたポリエステル（VI）は、極限粘度０．５９、オリゴマー（エステル環状三量体）含有量０．８７重量％であった。

[0130] [ポリエステル（VII）の製造方法]

テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール６０重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩０．０９重量部を反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート０．０４部を添加した後、三酸化アンチモン０．０４部を加えて、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度０．６３に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させた。得られたポリエステル（VII）の極限粘度は０．６３であった。

[0131] 実施例１：

上記ポリエステル（II）、（III）、（IV）をそれぞれ８９．５％、１０％、０．５％の割合で混合した混合原料をａ層の原料とし、ポリエステル（Ｉ）１００％の原料をｂ層の原料として、２台の押出機に各々を供給し、各々２８５℃で溶融した後、ａ層を最外層（表層）、ｂ層を中間層として、４０℃に冷却したキャスティングドラム上に、２種３層（ａｂａ）で、積層ポリエステルフィルム厚み構成比がａ：ｂ：ａ＝２：１９：２になるように共押出し冷却固化させて無配向シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度８５℃で縦方向に３．４倍延伸した後、下記表２に示す塗布剤組成からなる塗布液を乾燥後の塗工量が片面で０．０１２ｇ／ｍ^{2}となるように、フィルム両面（フィルム走行方向に対して、上面がＡ面、下面がＢ面）に塗布した後に、テンターに導き、横方向に１２０℃で４．５倍延伸し、２３０℃で熱処理を行った後、横方向に弛緩し、フィルムをロール上に巻き上

げ、厚さ２３μｍ塗布層が設けられた両面塗布フィルムを得た。なお、表２に示す塗布液を構成する化合物例は以下のとおりであり、表２中の数値の単位は重量％である。また、ＳＴＤの微調整は、横方向に弛緩後のフィルム幅で微調整可能である。

[0132] （化合物例）

・４級アンモニウム塩基含有ポリマー（Ａ１）：

２－ヒドロキシ３－メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩ポリマー

対イオン：メチルスルホネート　数平均分子量：３００００

・ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー（Ｂ１）：

ポリエチレングリコール含有モノアクリレートポリマー　数平均分子量：２００００

・ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー（Ｂ２）：

オクトキシポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールモノアクリレートポリマー　数平均分子量：３２０００

・架橋剤（Ｃ）：メラミン架橋剤（ＤＩＣ社製：ベッカミン「ＭＡＳ」）

・粒子（Ｄ）：アルミナ表面変性コロイダルシリカ（平均粒径：５０ｎｍ）

・バインダー（Ｅ）：ポリビニルアルコール（けん化度８８モル％、重合度５００）

[0133] 次に得られた両面塗布フィルムの塗布層表面にスパッタリング法により、酸化銅層を厚みが２０ｎｍになるように両面に積層し、当該酸化銅層上にパターン化されているフォトレジストを塗布して乾燥硬化した後、得られた酸化銅層を４％の塩化第２鉄水溶液に浸漬してエッチング処理し、パターン化した両面金属積層フィルムを得た。得られたフィルムの特性を下記表７に示す。

[0134] 実施例２～１７：

実施例１において、下記表２に示す塗布剤組成からなる塗布液、原料配合、縦延伸倍率、横延伸倍率、主結晶温度、厚み構成比、フィルム厚さ、横方

向に弛緩後のフィルム幅が異なる以外は実施例１と同様にして製造しフィルムを得た。

[0135] 実施例１８：

実施例１において、塗布層の塗布量を変更すること以外は実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0136] 実施例１９：

実施例１において、横延伸倍率、横方向に弛緩後のフィルム幅が異なる以外は実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0137] 実施例２０：

実施例８において、横延伸倍率、横方向に弛緩後のフィルム幅が異なる以外は実施例８と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0138] 比較例１：

実施例１において、ａ層の原料としてポリエステル（Ｉ）、（III）、（IV）をそれぞれ８９．５％、１０％、０．５％の割合で混合した以外は、実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0139] 比較例２～４：

実施例１において、下記表２に示す塗布剤組成からなる塗布液を変更する以外は、実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0140] 比較例５～７：

実施例１において、ａ層の原料が異なる以外は、実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0141] 比較例８：

実施例１において、表層のポリエステル（IV）をポリエステル（VI）に変更し、実施例１と同様にして製造し、両面塗布フィルムを得た結果、両面塗布フィルムの表面が粗面化し、「（１８）銅層パターン化後の配線断線評価」において、最細部４μｍのパターン化加工には対応困難であった。得られたフィルムの特性を下記表３～１１に示す。

[0142] 比較例９：

実施例１において、塗布層を設けない以外は実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0143] 比較例１０：

実施例１において、ａ層の原料としてポリエステル（III）、（IV）、（VII）をそれぞれ１０％、０．５％、８９．５％の割合で混合した以外は、実施例１と同様にして製造し、フィルムを得た。

[0144] 上記実施例および比較例で使用した塗布層の塗布剤組成を下記表２に示す。

[0145] 上記実施例および比較例で使用したポリエステルにおいて、表層、中間層の原料配合は、下記表３～５に示す。

[0146] 上記実施例および比較例で得られたフィルムの特性を下記表６～８に示す。

[0147] [表2]

	塗布剤（Ａ１）	塗布剤（Ｂ１）	塗布剤（Ｂ２）	塗布剤（Ｃ）	塗布剤（Ｄ）	塗布剤（Ｅ）
塗布液１	60	20	0	10	10	0
塗布液２	60	0	20	10	10	0
塗布液３	30	20	0	40	10	0
塗布液４	10	60	0	20	10	0
塗布液５	10	0	60	20	10	0
塗布液６	30	0	0	30	10	30
塗布液７	0	70	0	20	10	0
塗布液８	30	60	0	0	10	0

[0148]

[表3]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
表層	ポリエステル(Ⅰ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅱ)	重量%	89.5	99.0	98.0	59.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5
	ポリエステル(Ⅲ)	重量%	10	0	0	40	10	10	10	10	10	10
	ポリエステル(Ⅳ)	重量%	0.5	1.0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ポリエステル(Ⅴ)	重量%	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅵ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅶ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
中間層	ポリエステル(Ⅰ)	重量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリエステル(Ⅱ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅲ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅳ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅴ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅵ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅶ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0149] [表4]

		単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
表層	ポリエステル(Ⅰ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅱ)	重量%	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5	89.5
	ポリエステル(Ⅲ)	重量%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリエステル(Ⅳ)	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5
	ポリエステル(Ⅴ)	重量%	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅵ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅶ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
中間層	ポリエステル(Ⅰ)	重量%	100	0	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリエステル(Ⅱ)	重量%	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅲ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅳ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅴ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅵ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅶ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0150]

[表5]

		単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
表層	ポリエステル(Ⅰ)	重量%	89.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅱ)	重量%	0	89.5	89.5	89.5	49.5	99.5	85.0	89.5	89.5	0
	ポリエステル(Ⅲ)	重量%	10	10	10	10	50	0	10	10	10	10
	ポリエステル(Ⅳ)	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	0	0.5	0.5
	ポリエステル(Ⅴ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅵ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0
	ポリエステル(Ⅶ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	89.5
中間層	ポリエステル(Ⅰ)	重量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリエステル(Ⅱ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅲ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅳ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅴ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅵ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステル(Ⅶ)	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0151]

[表6-1]

項　目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
縦延伸倍率	—	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.2	3.0	2.9	3.7	3.4
縦延伸温度	℃	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
横延伸倍率	—	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.6	4.6	4.6	4.8	4.5
横延伸温度	℃	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
主結晶温度	℃	230	230	230	230	230	235	235	238	220	238
Sb含有量	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti含有量	ppm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P含有量	ppm	50	0	0	250	50	50	50	50	50	50
両面塗布フィルム厚み構成比		2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/34/2	2/46/2
両面塗布フィルム厚さ	μm	23	23	23	23	23	23	23	23	38	50
塗布層(塗布液)	—	1	1	1	1	2	3	4	5	1	1
塗布層(塗布液)の 塗工量(A面)	g/m^2	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
塗布層(塗布液)の 塗工量(B面)	g/m^2	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012

[0152] [表6-2]

項　目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリエステル原料に含有される含有オリゴマー量	重量%	0.48	0.43	0.43	0.56	0.48	0.49	0.47	0.49	0.48	0.49
両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量(A面)	mg/m^2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3
両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量(B面)	mg/m^2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
両面塗布フィルムヘーズ(H0)	%	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.6	0.7
加熱処理後の両面塗布フィルムヘーズ(H1)	%	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.9
両面塗布フィルムヘーズ変化率(加熱ヘーズ、⊿H)	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理前)(A面、St1)	nm	21	22	20	23	22	23	26	20	28	25
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理前)(B面、St2)	nm	19	21	23	23	22	25	27	22	26	24
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理後)(A面、St3)	nm	26	28	22	27	26	27	28	28	28	30
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理後)(B面、St4)	nm	28	25	24	28	27	27	29	28	28	34
パターン化した金属層領域表面の最大粗さ(A面、St5)	nm	30	30	26	28	30	30	33	31	29	31
パターン化した金属層領域表面の最大粗さ(B面、St6)	nm	28	29	28	30	29	31	30	29	29	35
パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ(A面、St7)	nm	31	31	27	31	28	29	33	33	29	32
パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ(B面、St8)	nm	30	28	29	31	29	31	29	29	33	34

[0153]

[表6-3]

項　目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
塗布フィルムの収縮率(SMD)	%	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	1.1	0.6
塗布フィルムの収縮率(STD)	%	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.7	0.2
収縮率差(⊿S、絶対値)	—	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	0.1	0.0	0.4	0.4
両面金属積層フィルムの収縮率(SMD)	%	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	1.1	0.6
両面金属積層フィルムの収縮率(STD)	%	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.7	0.2
収縮率差(⊿S、絶対値)	—	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	0.1	0.0	0.4	0.4
金属層に対する密着性(A面)	—	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B
金属層に対する密着性(B面)	—	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B
配線断線評価(配線幅4μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
配線断線評価(配線幅8μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
配線断線評価(配線幅12μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
配線断線評価(配線幅20μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後、Y:MD)	mm	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.99	2.99	2.99	2.97	2.98
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後、X:TD)	mm	2.99	3.00	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.98	2.99
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後のXとYの差)	mm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
総合評価	—	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B

[0154]

[表7-1]

項目	単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
縦延伸倍率	—	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	2.9	3.4	3.4	2.9
縦延伸温度	℃	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
横延伸倍率	—	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.7	4.5	4.4	4.9
横延伸温度	℃	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
主結晶温度	℃	225	230	220	238	230	230	238	230	230	238
Sb含有量	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti含有量	ppm	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P含有量	ppm	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
両面塗布フィルム厚み構成比		2/8/2	2/19/2	2/5/2	5/65/5	4/15/4	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2
両面塗布フィルム厚さ	μm	12	23	9	75	23	23	23	23	23	23
塗布層(塗布液)	—	1	1	1	1	1	1	5	1	1	5
塗布層(塗布液)の 塗工量(A面)	g/m^2	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.022	0.012	0.012
塗布層(塗布液)の 塗工量(B面)	g/m^2	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.022	0.012	0.012

[0155] [表7-2]

項　目	単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
ポリエステル原料に含有される含有オリゴマー量	重量%	0.48	0.37	0.49	0.52	0.48	0.46	0.49	0.45	0.48	0.49
両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量(A面)	mg/m^2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4
両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量(B面)	mg/m^2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4
両面塗布フィルムヘーズ(H0)	%	0.5	0.5	0.4	0.7	0.6	0.4	0.5	0.7	0.5	0.5
加熱処理後の両面塗布フィルムヘーズ(H1)	%	0.6	0.6	0.5	0.9	0.7	0.5	0.7	0.8	0.6	0.7
両面塗布フィルムヘーズ変化率(加熱ヘーズ、⊿H)	%	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理前)(A面、St1)	nm	22	21	23	36	30	17	21	24	20	19
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理前)(B面、St2)	nm	25	21	21	40	30	18	22	22	19	21
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理後)(A面、St3)	nm	23	23	22	57	39	24	26	25	25	28
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理後)(B面、St4)	nm	27	22	25	59	42	25	27	25	29	28
パターン化した金属層領域表面の最大粗さ(A面、St5)	nm	30	28	28	63	45	30	32	33	30	33
パターン化した金属層領域表面の最大粗さ(B面、St6)	nm	31	29	29	61	48	33	29	31	29	29
パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ(A面、St7)	nm	31	29	30	65	44	29	34	31	31	35
パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ(B面、St8)	nm	29	29	30	60	49	35	29	31	30	29

[0156]

[表7-3]

項　目	単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
塗布フィルムの収縮率(SMD)	%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.3
塗布フィルムの収縮率(STD)	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.0	0.9
収縮率差(⊿S、絶対値)	—	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.6	0.6
両面金属積層フィルムの収縮率(SMD)	%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.3
両面金属積層フィルムの収縮率(STD)	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.2	0.0	0.9
収縮率差(⊿S、絶対値)	—	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.6	0.6
金属層に対する密着性(A面)	—	B	B	B	B	B	B	A	B	B	A
金属層に対する密着性(B面)	—	B	B	B	B	B	B	A	B	B	A
配線断線評価(配線幅 4μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
配線断線評価(配線幅 8μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
配線断線評価(配線幅12μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
配線断線評価(配線幅20μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後、Y:MD)	mm	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.99	2.98	2.98	2.99
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後、X:TD)	mm	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	3.00	2.97
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後のXとYの差)	mm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価	—	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
総合評価	—	B	B	B	B	B	B	A	B	C	C

[0157] [表8-1]

項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
縦延伸倍率	—	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
縦延伸温度	℃	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
横延伸倍率	—	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
横延伸温度	℃	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
主結晶温度	℃	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Sb含有量	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	300
Ti含有量	ppm	5	5	5	5	5	25	5	5	5	0
P含有量	ppm	50	50	50	50	350	0	50	50	50	50
両面塗布フィルム厚み構成比		2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2	2/19/2
両面塗布フィルム厚さ	μm	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
塗布層(塗布液)	—	1	6	7	8	1	1	1	1	–	1
塗布層(塗布液)の 塗工量(A面)	g/m^2	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	–	0.012
塗布層(塗布液)の 塗工量(B面)	g/m^2	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	–	0.012

[0158] [表8-2]

項　目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ポリエステル原料に含有される含有オリゴマー量	重量%	1.02	0.49	0.49	0.49	0.49	0.51	0.60	0.59	0.46	1.15
両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量(A面)	mg/m^2	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3	21.0	0.9
両面塗布フィルムの塗布層表面から抽出されるオリゴマー量(B面)	mg/m^2	0.8	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.3	0.3	18.0	0.9
両面塗布フィルムヘーズ(H0)	%	0.5	0.7	0.8	0.8	1.7	1.2	1.5	1.0	0.6	0.5
加熱処理後の両面塗布フィルムヘーズ(H1)	%	1.4	1.3	1.5	1.5	2.4	1.9	1.8	1.4	2.7	1.5
両面塗布フィルムヘーズ変化率(加熱ヘーズ、⊿H)	%	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.3	0.4	2.1	1.0
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理前)(A面、St1)	nm	22	22	22	22	33	38	169	380	21	24
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理前)(B面、St2)	nm	20	22	23	22	35	40	171	390	20	25
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理後)(A面、St3)	nm	228	109	101	119	101	106	180	401	1568	240
塗布フィルム表面の最大粗さ(熱処理後)(B面、St4)	nm	189	99	111	130	109	105	188	400	1568	221
パターン化した金属層領域表面の最大粗さ(A面、St5)	nm	238	119	118	126	110	118	190	420	1762	249
パターン化した金属層領域表面の最大粗さ(B面、St6)	nm	210	115	120	131	118	120	199	415	1690	253
パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ(A面、St7)	nm	250	115	125	130	113	115	195	410	1890	250
パターン化した金属層が設けられていない領域の表面の最大粗さ(B面、St8)	nm	224	120	121	129	120	118	195	425	1750	261

[0159]

[表8-3]

項　目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
塗布フィルムの収縮率(SMD)	%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
塗布フィルムの収縮率(STD)	%	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
収縮率差(⊿S、絶対値)	—	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
両面金属積層フィルムの収縮率(SMD)	%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
両面金属積層フィルムの収縮率(STD)	%	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
収縮率差(⊿S、絶対値)	—	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
金属層に対する密着性(A面)	—	B	A	A	C	B	B	B	B	C	B
金属層に対する密着性(B面)	—	B	A	A	C	B	B	B	B	C	B
配線断線評価(配線幅 4μm)	—	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
配線断線評価(配線幅 8μm)	—	C	A	A	A	A	A	A	C	C	C
配線断線評価(配線幅12μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A
配線断線評価(配線幅20μm)	—	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後、Y:MD)	mm	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後、X:TD)	mm	2.99	2.99	3.00	3.00	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価(加熱後のXとYの差)	mm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
銅層パターン化後のパターン形状(歪み)評価	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
総合評価	—	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

産業上の利用可能性

[0160] 本発明の両面金属積層フィルムは、例えば、フレキシブル両面回路基板用途、タッチパネル用構成部材（例えば、導電性フィルムなど）などに好適に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] ポリエステルフィルムの両面に、四級アンモニウム塩基含有化合物、ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー、および架橋剤を含有する塗布液から形成された塗布層を有し、当該塗布層上にはそれぞれ金属層が積層されていることを特徴とする両面金属積層フィルム。

[請求項2] 塗布層を形成する塗布液中の全固形分に対する割合として、四級アンモニウム塩基含有化合物の含有量は２０～７０重量％、ポリエチレングリコール含有ポリマーの含有量５～４０重量％、架橋剤の含有量は１０～６０重量％である請求項１に記載の両面金属積層フィルム。

[請求項3] 金属層がパターン化された金属層である請求項１又は２に記載の両面金属積層フィルム。

[請求項4] 金属層が銅層である請求項１～３の何れかに記載の両面金属積層フィルム。

[請求項5] 下記式を満足する請求項１～４の何れかに記載の両面金属積層フィルム。

$|SMD-STD| \leqq 0.5$

（上記式中、ＳＭＤは、フィルム走行方向（ＭＤ）の収縮率（％）、ＳＴＤは、フィルム走行方向と直交する方向（ＴＤ）の収縮率（％）をそれぞれ意味する。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B15/08(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i, *H05K1/03*(2006.01)i, *H05K3/38*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, C08J7/04, H05K1/03, H05K3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2011-037936 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 February 2011 (24.02.2011), claim 1; paragraphs [0001], [0034], [0037], [0041]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-107627 A (Toray Industries, Inc.), 08 April 2004 (08.04.2004), claims 1, 8; paragraphs [0074], [0085] (Family: none)	1-5
Y	JP 2014-094467 A (Mitsubishi Plastics, Inc.),	3
A	22 May 2014 (22.05.2014), paragraphs [0001] to [0003] (Family: none)	1-2,4-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 February 2016 (08.02.16)	16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/082527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-020266 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 03 February 2011 (03.02.2011), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-202987 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 October 2013 (07.10.2013), entire text (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８２５２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/08(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, C08J7/04, H05K1/03, H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-037936 A（三菱樹脂株式会社）2011.02.24, 請求項１、［０００１］、［００３４］、［００３７］、［００４１］、実施例（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2004-107627 A（東レ株式会社）2004.04.08, 請求項１、８、［００７４］、［００８５］（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2014-094467 A（三菱樹脂株式会社）2014.05.22, ［０００１］－［０００３］（ファミリーなし）	3
A		1-2,4-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０２．２０１６	１６．０２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　４６７４
北澤　健一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-020266 A（三菱樹脂株式会社）2011.02.03, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2013-202987 A（三菱樹脂株式会社）2013.10.07, 全文（ファミリーなし）	1-5