(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 9 月 15 日(15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/143802 A1

(51) 国際特許分類:
*C08L 101/00* (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
*B32B 15/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057252

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 8 日(08.03.2016)

(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 2015-046518 2015 年 3 月 9 日(09.03.2015) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 溝口 晃(MIZOGUCHI Akira); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町１丁目１番１８号 富士興業西元町ビル６階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

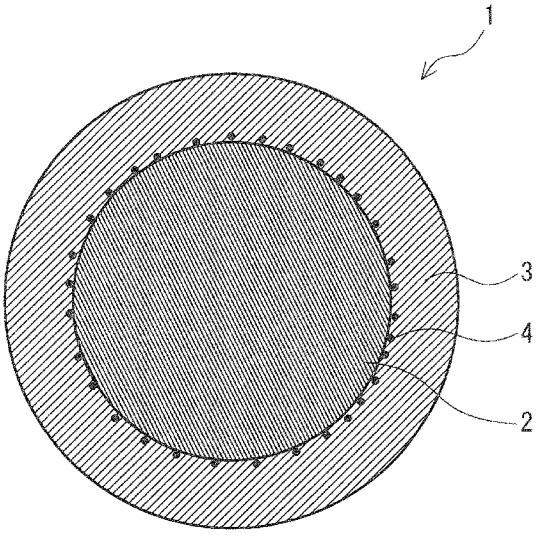
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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)）

(54) **Title**: RESIN COMPOSITION, AND LAYERED STRUCTURE AND PRODUCTION PROCESS THEREFOR

(54) 発明の名称 : 樹脂組成物、積層構造体及びその製造方法




(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a resin composition in which selection of additives according to applications is easy and which can be easily made to form a resin layer having improved adhesion to metal layers. The resin composition according to an embodiment of the present invention comprises a synthetic resin and an additive, the additive having an energy level of the lowest unoccupied molecular orbital, as determined by a semi-empirical molecular orbital calculation using the AM1 method, of -0.2 eV or less. The additive is contained in an amount of preferably 0.1-10 parts by mass per 100 parts by mass of the synthetic resin. Preferably, the additive is a substituted or unsubstituted heterocyclic compound. Preferably, the heterocyclic compound has an amino group, a thiol group, or a combination of these. Preferably, the synthetic resin comprises a resin having polar groups. Preferably, the resin having polar groups is a polyimide, a polyester-imide, a polyester, a polyamide-imide, a phenoxy resin, or a combination of these.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/143802 A1

用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易な樹脂組成物の提供を目的とする。本発明の一態様に係る樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。合成樹脂１００質量部に対する添加剤の含有量としては、０．１質量部以上１０質量部以下が好ましい。添加剤が、置換又は非置換のヘテロ環式化合物であるとよい。ヘテロ環式化合物が、アミノ基、チオール基又はこれらの組み合わせを有するとよい。合成樹脂が、極性基を有する樹脂を含むとよい。極性基を有する樹脂が、ポリイミド、ポリエステルイミド、ポリエステル、ポリアミドイミド、フェノキシ樹脂又はこれらの組み合わせであるとよい。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 樹脂組成物、積層構造体及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、積層構造体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 電気機器、自動車等の構成要素である電線、プリント基板などは、金属層とこの金属層の少なくとも一部に積層される樹脂層とを備える積層構造体である。これらの積層構造体には、金属層と樹脂層との密着性に優れ、層間剥離し難いことが要求される。

[0003] 上記要求を満たす方法として、例えば金属層に表面処理層を形成する方法、金属層と樹脂層との間にプライマー層を形成する方法等がある。また、金属層に対する密着性向上作用を有する添加剤（密着性向上剤）を含有する樹脂組成物により樹脂層を形成する方法もある。この樹脂組成物として、例えば添加剤としてセチルメルカプタン等のチオール化合物やポリサルファイドポリマーを含有するものが提案されている（特開平０８－２１８００７号公報及び特開２０１１－１９２５１４号公報参照）。

[0004] また、別の樹脂組成物として、添加剤としてペンタエリストールテトラキス等のチオール化合物を含有するものが提案されている（特表２０１４／０２４７６７号公報参照）。この樹脂組成物は、樹脂層を形成する際に上記添加剤が金属層からの金属成分の溶出及び樹脂層への拡散を促進し、その結果、樹脂層に上記拡散した金属成分の析出による金属粒子が形成され、この金属粒子が金属層と樹脂層との密着性を向上するとしている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平０８－２１８００７号公報

特許文献2：特開２０１１－１９２５１４号公報

特許文献3：特表２０１４／０２４７６７号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記従来の樹脂組成物は、構造及び物性が比較的類似する添加剤であっても密着性向上作用には比較的大きな差異があり、実際に積層構造体を形成しない限り形成される樹脂層の金属層に対する密着性が予測し難い。さらに、密着性向上作用に優れることが確認されている添加剤の種類は、比較的少数に留まる。その結果、上記従来の樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が困難である。

[0007] 本発明は、上記事情に基づいてなされたものであり、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易な樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するためになされた本発明の一態様に係る樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、上記添加剤のＡＭ１（Ａｕｓｔｉｎ　Ｍｏｄｅｌ　１）法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。

[0009] また、上記課題を解決するためになされた本発明の別の態様に係る樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。

[0010] 上記課題を解決するためになされた本発明のさらに別の態様に係る積層構造体は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体であって、上記樹脂層が合成樹脂及び添加剤を含有する樹脂組成物により形成され、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。

[0011] 上記課題を解決するためになされた本発明のさらに別の態様に係る積層構造体は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層と

を備える積層構造体であって、上記樹脂層が合成樹脂及び添加剤を含有する樹脂組成物により形成され、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。

[0012] 上記課題を解決するためになされた本発明のさらに別の態様に係る積層構造体の製造方法は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体の製造方法であって、上記金属層の少なくとも一部の表面を樹脂組成物で被覆する工程を備え、上記樹脂組成物が合成樹脂及び添加剤を含有し、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。

[0013] 上記課題を解決するためになされた本発明のさらに別の態様に係る積層構造体の製造方法は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体の製造方法であって、上記金属層の少なくとも一部の表面を樹脂組成物で被覆する工程を備え、上記樹脂組成物が合成樹脂及び添加剤を含有し、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。

[0014] ここで「最低空軌道」とは、電子に占有されていない分子軌道のうち最もエネルギー準位の低いものをいう。

## 発明の効果

[0015] 本発明の一態様に係る樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易である。本発明の別の態様に係る積層構造体は、樹脂層と金属層との密着性に優れる。本発明のさらに別の態様に係る積層構造体の製造方法は、樹脂層と金属層との密着性に優れる積層構造体を容易かつ確実に提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第３実施形態に係る積層構造体を示す模式的断面図である。

[図2]図１の導体と樹脂層との界面付近の模式的拡大図である。

[図3]本発明の第４実施形態に係る積層構造体を示す模式的断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0017] ［本発明の実施形態の説明］

本発明の一態様に係る樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。

[0018] 当該樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有し、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下であることで、形成される樹脂層の金属層に対する密着性に優れる。また、当該樹脂組成物は、最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である限り様々な添加剤を使用でき、さらに最低空軌道のエネルギー準位は添加剤の構造式から容易に算出できる。そのため、当該樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易である。当該樹脂組成物により形成される樹脂層が金属層に対する密着性に優れる理由は明確ではないが、例えば以下のように推察できる。すなわち、最低空軌道のエネルギー準位は、負の値である場合は電子の受容によりエネルギーを放出し、正の値である場合は電子の受容によりエネルギーを吸収し、値が小さいほど電子を受容して陰イオンになり易いことを意味する。そのため、当該樹脂組成物は、含有する添加剤の最低空軌道のエネルギー準位の値が－０．２ｅＶ以下であることで樹脂層形成の際に金属層の酸化（陽イオン化）による金属成分の溶出及び樹脂層への拡散を促進し、その結果、上記樹脂層に金属粒子を形成する。ここで、この金属粒子は、樹脂の化学的架橋による樹脂層の結合強化、金属層との界面付近における樹脂層の熱膨張係数、ヤング率等の物理的特性の不連続性緩和などの効果を有する。さらに、この金属粒子は、樹脂層の高密度化及び比較的低密度領域での優先的析出による密度均等化、金属層との界面付近での高密度凝集による金属層表面の凹凸増大と同様のアンカー効果発生などの効果も有する。その結果、当該樹脂組成物は、この金属粒子により、形成される樹脂層の金属層に対する密着性を向上できると考えられる。

[0019] 上記合成樹脂１００質量部に対する添加剤の含有量としては、０．１質量部以上１０質量部以下が好ましい。このように、合成樹脂１００質量部に対する添加剤の含有量を上記特定範囲とすることで、形成される樹脂層の金属層に対する密着性をより向上できる。

[0020] 上記添加剤が、置換又は非置換のヘテロ環式化合物であるとよい。ヘテロ環式化合物は、最低空軌道のエネルギー準位が比較的小さい。そのため、添加剤を置換又は非置換のヘテロ環式化合物とすることで、最低空軌道のエネルギー準位を上記範囲とし易くなり、その結果、形成される樹脂層の金属層に対する密着性をより向上できる。ここで「ヘテロ環式化合物」とは、環式化合物のうち、環を構成する原子に炭素以外の原子が含まれているものをいう。

[0021] 上記ヘテロ環式化合物が、アミノ基、チオール基又はこれらの組み合わせを有するとよい。アミノ基、チオール基又はこれらの組み合わせを有する化合物は、最低空軌道のエネルギー準位が比較的小さい。そのため、上記ヘテロ環式化合物がアミノ基、チオール基又はこれらの組み合わせを有することで、最低空軌道のエネルギー準位をより低下させ易くなり、その結果、形成される樹脂層の金属層に対する密着性をより向上できる。

[0022] 上記合成樹脂が、極性基を有する樹脂を含むとよい。このように、合成樹脂が極性基を有する樹脂を含むことで、形成される樹脂層の金属層に対する密着性をより向上できる。ここで「極性基を有する樹脂」とは、主鎖に極性基を有する樹脂でもよく、側鎖に極性基を有する樹脂でも良い。

[0023] 上記極性基を有する樹脂が、ポリイミド、ポリエステルイミド、ポリエステル、ポリアミドイミド、フェノキシ樹脂又はこれらの組み合わせであるとよい。このように、極性基を有する樹脂をポリイミド、ポリエステルイミド、ポリエステル、ポリアミドイミド、フェノキシ樹脂又はこれらの組み合わせとすることで、形成される樹脂層の金属層に対する密着性をより向上できる。ここで「ポリイミド」とは、ポリアミド酸等のポリイミド前駆体も含む。

[0024] 本発明の別の態様に係る樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。

[0025] 当該樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有し、上記添加剤の還元電位が上記範囲であることで、形成される樹脂層の金属層に対する密着性に優れる。また、当該樹脂組成物は、還元電位が上記範囲である限り、様々な添加剤を使用できる。さらに、還元電位は上記添加剤単体の溶液を用いることで容易に測定できる。そのため、当該樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易である。上記添加剤の還元電位を上記範囲とすることで形成される樹脂層の金属層に対する密着性を向上できる理由は明確ではないが、例えば以下のように推察できる。すなわち、上記添加剤は、還元電位が高い場合、つまり還元電位の絶対値が小さい場合、電子を受容して陰イオンになり易いことを意味する。そのため、当該樹脂組成物は、上記添加剤の還元電位を上記範囲と比較的高く（絶対値を小さく）することで、上記添加剤の最低空軌道のエネルギー準位の値を－０．２ｅＶ以下とした場合と同様に、上記添加剤による電子の受容を促進できる。その結果、樹脂層形成の際の金属層の酸化（陽イオン化）による金属成分の溶出及び樹脂層への拡散を促進し、上記樹脂層に金属粒子を形成できる。これにより、上述した金属粒子による上記樹脂層の金属層に対する密着性の向上効果を発揮できると考えられる。ここで「還元電位」とは、添加剤単体の溶液を試料とし、作用極及び対極に白金電極を用い、参照極に銀／塩化銀電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムから算出される値をいう。

[0026] 本発明のさらに別の態様に係る積層構造体は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体であって、上記樹脂層が合成樹脂及び添加剤を含有する樹脂組成物により形成され、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。

[0027] 当該積層構造体は、樹脂層が当該樹脂組成物により形成されるため、金属層と樹脂層との密着性に優れる。

[0028] 上記金属層の主成分が銅であるとよい。このように、金属層の主成分を銅とすることで、金属層と樹脂層との密着性をより向上できる。また、銅はコストと導電性とのバランスに優れるため、金属層を導体として好適に用いることができる。ここで「主成分」とは、最も含有量が多い成分であり、例えば含有量が５０質量％以上の成分をいう。

[0029] 本発明のさらに別の態様に係る積層構造体は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体であって、上記樹脂層が合成樹脂及び添加剤を含有する樹脂組成物により形成され、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。

[0030] 当該積層構造体は、樹脂層が上述の樹脂組成物により形成されるため、金属層と樹脂層との密着性に優れる。

[0031] 本発明のさらに別の態様に係る積層構造体の製造方法は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体の製造方法であって、上記金属層の少なくとも一部の表面を樹脂組成物で被覆する工程を備え、上記樹脂組成物が合成樹脂及び添加剤を含有し、上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。

[0032] 当該積層構造体の製造方法は、金属層と樹脂層との密着性に優れる積層構造体を容易かつ確実に提供できる。

[0033] 本発明のさらに別の態様に係る積層構造体の製造方法は、金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体の製造方法であって、上記金属層の少なくとも一部の表面を樹脂組成物で被覆する工程を備え、上記樹脂組成物が合成樹脂及び添加剤を含有し、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。

[0034] 当該積層構造体の製造方法は、金属層と樹脂層との密着性に優れる積層構造体を容易かつ確実に提供できる。

[0035] ［本発明の実施形態の詳細］

以下、本発明の実施形態に係る樹脂組成物、積層構造体及びその製造方法について適宜図面を参照しつつ詳説する。

[0036] ＜第１実施形態＞

［樹脂組成物］

当該樹脂組成物は、合成樹脂と添加剤とを含有する。当該樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲においてその他の任意成分を含有してもよい。

[0037] （合成樹脂）

合成樹脂は、当該樹脂組成物のベース樹脂である。合成樹脂としては、極性基を有する樹脂でもよく、極性基を有さない樹脂でもよい。この極性基としては、例えば後述するヘテロ原子を含む基等が挙げられる。合成樹脂は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0038] 極性基を有する樹脂としては、例えばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリエステルイミド、フェノキシ樹脂等のエポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリ塩化ビニル、オレフィンと極性モノマーとの共重合体などが挙げられる。

[0039] ポリイミドとは、分子内にイミド結合（イミド基）を有する樹脂である。ポリイミドは、例えば酸成分としてのテトラカルボン酸又はその無水物と、アミン成分としてのジアミン化合物とを反応溶媒中で重縮合反応させ、得られたポリイミド前駆体を加熱等により脱水閉環させることにより得ることができる。

[0040] 上記テトラカルボン酸又はその無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ベンゼン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２’’，３，３’’－ｐ－テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）

－プロパン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン－１，２，７，８－テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；シクロペンタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物等の脂環式酸無水物；ピラジン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物等の複素環誘導体などが挙げられる。上記テトラカルボン酸又はその無水物としては、これらの中でテトラカルボン酸二無水物が好ましく、芳香族テトラカルボン酸二無水物がより好ましく、ピロメリット酸二無水物がさらに好ましい。上記テトラカルボン酸又はその無水物は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0041] 上記ジアミン化合物としては、例えば２，２－ジ（ｐ－アミノフェニル）－６，６’－ビスベンゾオキサゾール、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、４，４’’－ジアミノ－ｐ－テルフェニル、ｐ－ビス（２－メチル－４－アミノペンチル）ベンゼン、１，５－ジアミノナフタレン、２，４－ジアミノトルエン、ｍ－キシレン－２，５－ジアミン、ｍ－キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン；ピペラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンなどが挙げられる。上記ジアミン化合物としては、これらの中で芳香族ジアミンが好ましく、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルがより好ましい。上記ジアミン化合物は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0042] 上記重縮合反応における上記テトラカルボン酸又はその無水物とジアミン化合物とのモル比の下限としては、例えば４．８：５．２である。一方、上

記比の上限としては、例えば５．２：４．８である。上記比が上記下限より小さい場合、又は上記上限を超える場合、ポリイミドの分子量が低下するおそれがある。

[0043] 上記反応溶媒としては、極性溶媒でもよく、非極性溶媒でもよい。上記極性溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル等のエステル溶媒；ジエチルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；ジクロロメタン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒；クレゾール、クロルフェノール等のフェノール溶媒；ピリジン等の第３級アミン溶媒；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサエチルリン酸トリアミド、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。上記非極性溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒などが挙げられる。上記反応溶媒としては、これらの中で極性溶媒が好ましく、Ｎ－メチル－２－ピロリドンがより好ましい。上記反応溶媒は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0044] 上記重縮合反応の方法としては、例えば室温下（１５℃以上２５℃以下）での攪拌により反応溶液を混合する工程（混合工程）、及び攪拌しながら加熱する工程（加熱工程）を有する方法等が挙げられる。上記混合時間の下限としては、例えば３０分である。一方、上記混合時間の上限としては、例えば２時間である。また、上記加熱温度の下限としては、例えば４０℃である。一方、上記加熱温度の上限としては、例えば９０℃である。また、上記加熱時間の下限としては、例えば１時間である。一方、上記加熱時間の上限としては、例えば４０時間である。また、上記混合工程及び加熱工程は、窒素雰囲気下等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0045] ポリアミドイミドとは、分子内にアミド結合（アミド基）及びイミド結合を有する樹脂である。ポリアミドイミドは、例えば有機溶媒中でトリカルボン酸無水物と、多価イソシアネート化合物とを反応させて得ることができる。

[0046] ポリエステルイミドとは、分子内にエステル結合（エステル基）及びイミド結合を有する樹脂である。ポリエステルイミドは、例えばトリカルボン酸無水物とジアミンとの反応生成物であるイミドジカルボン酸と多価アルコールとを反応させて得ることができる。ポリエステルイミドとしては、例えば大日精化社の「ＥＨ４０２－４５」が挙げられる。

[0047] ポリエステルとは、分子内にエステル結合を有する樹脂である。ポリエステルは、多価カルボン酸と多価アルコールとを反応させて得ることができる。なお、ポリエステルは、例えばアルキド樹脂等の変性ポリエステルであってもよい。

[0048] エポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を有する樹脂である。エポキシ樹脂は、例えばビスフェノール化合物とエピハロヒドリン等のエポキシ基及びハロゲン原子を有する化合物とを反応させて得ることができる。

[0049] フェノキシ樹脂とは、ビスフェノール化合物とエピハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂のうち、分子量（重合度）の比較的大きいものをいう。このフェノキシ樹脂としては、ビスフェノールＡとエピハロヒドリンとから得られるビスフェノールＡ型フェノキシ樹脂、ビスフェノールＳとエピハロヒドリンとから得られるビスフェノールＳ型フェノキシ樹脂等が挙げられる。フェノキシ樹脂としては、これらの中でビスフェノールＡ型フェノキシ樹脂（例えば東都化成社の「ＹＰ－５０」）が好ましい。

[0050] メラミン樹脂とは、メラミンとホルムアルデヒドとを原料とする樹脂である。メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドとをアルカリ条件下で縮合させ、得られたメチロールメラミンをさらに加熱等により重縮合することで得ることができる。

[0051] ポリ塩化ビニルとは、分子内に塩素原子を有する樹脂である。ポリ塩化ビ

ニルは、クロロエチレンの付加重合により得ることができる。

[0052] オレフィンと極性モノマーとの共重合体としては、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン等のオレフィンと酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、エチルアクリレート等の極性モノマーとの共重合体などが挙げられる。

[0053] 極性基を有さない樹脂としては、例えばポリオレフィン等が挙げられる。ポリオレフィンとは、オレフィンをモノマーとして含む樹脂である。ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン（エチレン単独重合体）、ポリプロピレン（プロピレン単独重合体）、ポリブテン－１（１－ブテン単独重合体）、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、プロピレン－エチレン－１－ブテン共重合体、プロピレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体等が挙げられる。

[0054] 合成樹脂としては、これらの中で極性基を有する樹脂が好ましく、ポリイミド、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、フェノキシ樹脂又はこれらの組み合わせがより好ましく、ポリエステルイミドとフェノキシ樹脂との混合樹脂及びポリイミドがさらに好ましい。合成樹脂がポリエステルイミドとフェノキシ樹脂との混合樹脂である場合、ポリエステルイミドとフェノキシ樹脂との質量比の下限としては、例えば１０：９０であり、３０：７０が好ましく、６０：４０がより好ましく、７０：３０がさらに好ましい。一方、上記比の上限としては、例えば９９：１であり、９０：１０が好ましく、８０：２０がより好ましい。上記比が上記下限より小さい場合、又は上記上限を超える場合、形成される樹脂層の金属層に対する密着性を向上し難いおそれがある。

[0055] 当該樹脂組成物の固形分における合成樹脂の含有量の下限としては、８０質量％が好ましく、９０質量％がより好ましく、９５質量％がさらに好ましく、９８質量％が特に好ましい。一方、当該樹脂組成物の固形分における合成樹脂の含有量の上限としては、９９．９質量％が好ましく、９９．５質量

％がより好ましい。合成樹脂の含有量が上記下限より小さい場合、形成される樹脂層の機械的強度等が不十分となるおそれがある。逆に、合成樹脂の含有量が上記上限を超える場合、添加剤等の他の成分の含有量が不十分となるおそれがある。

[0056] （添加剤）

添加剤は、当該樹脂組成物により形成される樹脂層の金属層に対する密着性を向上し、ＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である。添加剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0057] ＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算による最低空軌道のエネルギー準位は、分子起動計算ソフト（例えばクロスアビリティ社の「Ｗｉｎｍｏｓｔａｒ」内蔵のＭＯＰＡＣ６）を用いた真空準位を基準とする電子状態の計算により求められる。なお、上記エネルギー準位は、計算精度の関係で実測値とは必ずしも一致せず、符号がプラスとなる場合もあるが、値が小さいほど陰イオンになり易いこと、すなわち金属層等の他の分子を陽イオン化し易いことを意味する。

[0058] 添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位の下限としては、－２．０ｅＶが好ましく、－１．７ｅＶがより好ましく、－１．５ｅＶがさらに好ましい。一方、上記最低空軌道のエネルギー準位の上限としては、－０．２ｅＶであり、－０．５ｅＶが好ましく、－０．６ｅＶがより好ましく、－１．０ｅＶがさらに好ましく、－１．２ｅＶが特に好ましい。上記最低空軌道のエネルギー準位が上記下限より小さい場合、特性を満たす添加剤の種類が限定され、用途に合わせた添加剤の選択が困難となるおそれがある。逆に、上記最低空軌道のエネルギー準位が上記上限を超える場合、樹脂層を形成する際に金属層からの金属成分の溶出が不十分となるおそれがある。

[0059] 添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最高被占軌道のエネルギー準位の下限としては、－１０ｅＶが好ましく、－９．６

ｅＶがより好ましく、－９．５ｅＶがさらに好ましい。一方、上記最高被占軌道のエネルギー準位の上限としては、－８．０ｅＶが好ましく、－８．５ｅＶがより好ましく、－８．６ｅＶがさらに好ましい。上記最高被占軌道のエネルギー準位が上記下限より小さい場合、形成される樹脂層の金属層に対する密着性が不十分となるおそれがある。逆に、上記最高被占軌道のエネルギー準位が上記上限を超える場合、特性を満たす添加剤の種類が限定され、用途に合わせた添加剤の選択が困難となるおそれがある。ここで「最高被占軌道」とは、電子に占有されている分子軌道のうち最もエネルギー準位の高いものをいう。「最高被占軌道のエネルギー準位」は、値が小さいほど陽イオンになり難いことを意味する。

[0060] 添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位と最高被占軌道のエネルギー準位との差の下限としては、７．２ｅＶが好ましく、７．８ｅＶがより好ましい。一方、上記最低空軌道のエネルギー準位と最高被占軌道のエネルギー準位との差の上限としては、９．０ｅＶが好ましく、８．９ｅＶがより好ましい。上記最低空軌道のエネルギー準位と最高被占軌道のエネルギー準位との差が上記下限より小さい場合、特性を満たす添加剤の種類が限定され、用途に合わせた添加剤の選択が困難となるおそれがある。逆に、上記最低空軌道のエネルギー準位と最高被占軌道のエネルギー準位との差が上記上限を超える場合、形成される樹脂層の金属層に対する密着性が不十分となるおそれがある。ここで「最低空軌道のエネルギー準位と最高被占軌道のエネルギー準位」とは、最低空軌道のエネルギー準位から最高被占軌道のエネルギー準位を引いた値のことをいう。

[0061] 上記添加剤の還元電位の下限としては、－１．２０Ｖが好ましく、－１．１０Ｖがより好ましい。一方、上記還元電位の上限としては、－０．３０Ｖが好ましく、－０．４０Ｖがより好ましい。上記還元電位が上記下限より小さい場合、樹脂層を形成する際に金属層からの金属成分の溶出が不十分となるおそれがある。逆に、上記還元電位が上記上限を超える場合、特性を満た

す添加剤の種類が限定され、用途に合わせた添加剤の選択が困難となるおそれや、場合によっては添加剤自体の安定性が劣るおそれがある。

[0062] 上記添加剤は、通常ヘテロ原子を含む。この添加剤が含むヘテロ原子としては、例えば窒素原子、硫黄原子、酸素原子、臭素原子、これらの組み合わせ等が挙げられ、これらの中で窒素原子、硫黄原子、酸素原子又はこれらの組み合わせが好ましく、窒素原子、硫黄原子又はこれらの組み合わせがより好ましい。ここで「ヘテロ原子」とは、炭素原子及び水素原子以外の原子をいう。

[0063] 添加剤がヘテロ原子を含む場合、添加剤が含むヘテロ原子の数の下限としては、３が好ましく、４がより好ましい。一方、添加剤が含むヘテロ原子の数の上限としては、特に限定されないが、例えば８である。添加剤が含むヘテロ原子の数が上記下限より小さい場合、最低空軌道のエネルギー準位を上記特定範囲とすることが困難である。

[0064] ヘテロ原子を含む添加剤としては、例えばヘテロ原子を含む基を有する化合物、置換又は非置換のヘテロ環式化合物等が挙げられる。ヘテロ環式化合物としては、単環のヘテロ環式化合物でもよく、多環のヘテロ環式化合物でもよいが、単環のヘテロ環式化合物が好ましい。

[0065] ヘテロ原子を含む基としては、例えば

アミノ基、シアノ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、イミド基、イソシアネート基等の窒素原子を含む基；

チオール基、チオエーテル基、スルホ基等の硫黄原子を含む基；

水酸基、エーテル基、エステル基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基等の酸素原子を含む基；

臭素原子等のハロゲン原子；

ハロゲン化アルキル基等のハロゲン原子を含む基などが挙げられる。ヘテロ原子を含む基としては、これらの中で窒素原子を含む基、硫黄原子を含む基及び酸素原子を含む基がより好ましく、アミノ基、チオール基、シアノ基、ニトロ基又はこれらの組み合わせがさらに好ましく、アミノ基、チオール

基又はこれらの組み合わせが特に好ましい。

[0066] 非置換のヘテロ環式化合物としては、例えば

アゾリジン、アジナン、イミダゾリジン、アゾール、ピリジン、イミダゾリン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フェナジン等の含窒素ヘテロ環式化合物；

チオラン、チアン、チオフェン、チアゾール等の含硫黄ヘテロ環式化合物；

オキソラン、オキサン、オキソール、ピラン等の含酸素ヘテロ環式化合物；

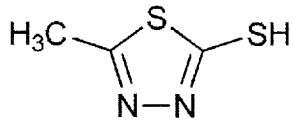
チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、ベンゾチアゾール、フェノキサチイン等の２種以上のヘテロ原子を含むヘテロ環式化合物などが挙げられる。非置換のヘテロ環式化合物としては、これらの中で窒素原子、硫黄原子又はこれらの組み合わせを含むヘテロ環式化合物が好ましく、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも２以上のヘテロ原子を含むヘテロ環式化合物がより好ましく、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも２以上のヘテロ原子を含む不飽和のヘテロ環式化合物がさらに好ましく、チアジアゾール、イミダゾール及びチアゾールが特に好ましい。

[0067] 置換のヘテロ環式化合物としては、例えば上記非置換のヘテロ環式化合物の有する水素原子の一部又は全部を置換基で置換した化合物等が挙げられる。上記置換基としては、例えば上記ヘテロ原子を含む基、アルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、これらの中でメチル基が好ましい。

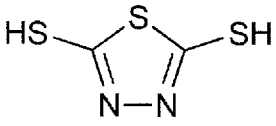
[0068] 置換のヘテロ環式化合物としては、例えば下記式（Ａ１）で表される５－メチル－１，３，４－チアジアゾール－２－チオール、下記式（Ａ２）で表される２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、下記式（Ａ３）で表される２－アミノ－５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール、下記式（Ａ４）で表される２－アミノ－１，３，４－チアジアゾール、下記

式（Ａ５）で表される２－アミノ－４，５－ジシアノ－１Ｈ－イミダゾール、下記式（Ａ６）で表される２－アミノ－５－ニトロチアゾールなどが挙げられる。

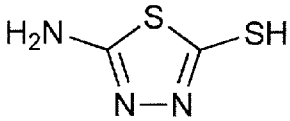
[0069] [化1]



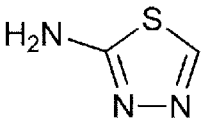
（A1）



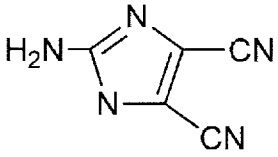
（A2）



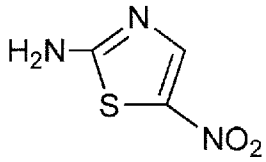
（A3）



（A4）



（A5）



（A6）

[0070] 添加剤としては、置換又は非置換のヘテロ環式化合物が好ましく、アミノ基、チオール基又はこれらの組み合わせを有するヘテロ環式化合物がより好ましく、５－メチル－１，３，４－チアジアゾール－２－チオール、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２－アミノ－５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２－アミノ－１，３，４－チアジアゾール、２－アミノ－４，５－ジシアノ－１Ｈ－イミダゾール及び２－アミノ－５－ニトロチアゾールがさらに好ましい。

[0071] 添加剤の分子量の下限としては、５０が好ましく、８０がより好ましく、９０がさらに好ましい。一方、添加剤の分子量の上限としては、２，０００が好ましく、１，０００がより好ましく、５００がさらに好ましく、２００が特に好ましい。添加剤の分子量が上記下限より小さい場合、形成される樹脂層の金属層に対する密着性が不十分となるおそれがある。逆に、添加剤の分子量が上記上限を超える場合、形成される樹脂層における添加剤の分散が不十分となるおそれがある。

[0072] 当該樹脂組成物における添加剤の含有量の下限としては、合成樹脂１００質量部に対し、０．１質量部が好ましく、０．５質量部がより好ましく、０

．７質量部がさらに好ましい。一方、当該樹脂組成物における添加剤の含有量の上限としては、合成樹脂１００質量部に対し、１０質量部が好ましく、３質量部がより好ましく、１．５質量部がさらに好ましい。添加剤の含有量が上記下限より小さい場合、形成される樹脂層の金属層に対する密着性が低下するおそれがある。逆に、添加剤の含有量が上記上限を超える場合、当該樹脂組成物の金属層に対する密着性がかえって低下するおそれや製造コストが上昇するおそれがある。

[0073] 〔その他の任意成分〕

その他の任意成分としては、例えば溶媒、硬化剤、顔料、染料、無機フィラー、有機フィラー、潤滑剤、難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、レベリング剤等が挙げられる。

[0074] 溶媒は、当該樹脂組成物の塗布性等を向上する。溶媒としては、合成樹脂、添加剤及び必要に応じて含有されるその他の任意成分を溶解又は分散可能なものであれば特に限定されないが、例えば上述のポリイミド前駆体の重合反応で例示した反応溶媒等が挙げられる。溶媒としては、これらの中でＮ－メチル－２－ピロリドン及びクレゾールが好ましい。なお、合成樹脂が重合反応に用いた反応溶媒に溶解又は分散している場合、上記反応溶媒を当該樹脂組成物の溶媒としてもよい。溶媒は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0075] 当該樹脂組成物が溶媒を含有する場合、当該樹脂組成物の固形分濃度の下限としては、５質量％が好ましく、１０質量％がより好ましい。また、当該樹脂組成物の固形分濃度の上限としては、８０質量％が好ましく、６０質量％がより好ましい。当該樹脂組成物の固形分濃度が上記下限より小さい場合、樹脂層の形成が困難となるおそれがある。一方、当該樹脂組成物の固形分濃度が上記上限を超える場合、塗布性低下のおそれがある。

[0076] 硬化剤は、当該樹脂組成物により形成される樹脂層を硬化する。硬化剤としては、合成樹脂の種類等に合わせ適宜選択可能であるが、例えばイソシアネート系硬化剤、メラミン化合物、シランカップリング剤、チタネートカッ

プリング剤等が挙げられる。硬化剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0077] イソシアネート系硬化剤としては、例えば

トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ｐ－フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；

ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、２，２，４－トリメチルヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の炭素数３～１２の脂肪族ジイソシアネート；

１，４－シクロヘキサンジイソシアネート（ＣＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピデンジシクロヘキシル－４，４’－ジイソシアネート、１，３－ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（水添ＸＤＩ）、水添ＴＤＩ、２，５－ビス（イソシナトメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、２，６－ビス（イソシナトメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン等の炭素数５～１８の脂環式ジイソシアネート；

キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート；

これらのジイソシアネート化合物が含むイソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロックイソシアネートなどが挙げられる。

[0078] メラミン化合物としては、例えばメチルメラミン、ブチル化メラミン、メチロール化メラミン、ブチロール化メラミン等が挙げられる。メラミン化合物は、当該樹脂組成物が末端に水酸基、カルボキシ基、エポキシ基等のアミンと反応可能な基を有する合成樹脂を含有する場合に好適に用いることができる。

[0079] また、当該樹脂組成物が水酸基を有する合成樹脂を含有する場合、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラメチルチタネ

ート、テトラブチルチタネート、テトラヘキシルチタネート等のチタンアルコキシドを硬化剤として用いることもできる。

[0080] 当該樹脂組成物が硬化剤を含有する場合、硬化剤の含有量の下限としては、合成樹脂１００質量部に対し、例えば１質量部である。一方、硬化剤の含有量の上限としては、合成樹脂１００質量部に対し、例えば２０質量部である。

[0081] ［樹脂組成物の製造方法］

当該樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば合成樹脂、添加剤、及び必要に応じて含有されるその他の任意成分を混合する工程（混合工程）、及びこの混合物を攪拌する工程（攪拌工程）を備える方法等が挙げられる。上記攪拌工程における攪拌時間の下限としては、特に限定されないが、例えば３０分である。一方、攪拌時間の上限としては、特に限定されないが、例えば２時間である。

[0082] 上記混合工程で添加剤を合成樹脂等に添加する方法としては、特に限定されず、添加剤をそのまま合成樹脂等に添加する方法でもよく、有機溶媒に予め溶解させた添加剤を合成樹脂等に添加する方法でもよい。ここで、当該樹脂組成物により形成される樹脂層の金属層に対する密着性を効果的かつ部位ごとに均等に向上させるためには、当該樹脂組成物の製造において合成樹脂及び添加剤を均一に混合することが好ましい。この観点から、添加剤の添加方法としては、合成樹脂と相溶性の良い有機溶媒に予め溶解させた添加剤を合成樹脂等に添加する方法が好ましい。また、合成樹脂が有機溶媒に溶解している場合、添加剤を予め溶解させる有機溶媒としては、上記合成樹脂が溶解している有機溶媒と同一のものが好ましい。添加剤を有機溶媒に予め溶解させる場合、上記添加剤の濃度の下限としては、特に限定されないが、０．１質量％が好ましく、１質量％がより好ましい。一方、上記添加剤の濃度の上限としては、特に限定されないが、５０質量％が好ましく、２０質量％がより好ましい。

[0083] ［利点］

当該樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易である。そのため、当該樹脂組成物は、ワニス、接着剤、プライマー塗料等に好適に用いることができる。

[0084] ＜第２実施形態＞

［樹脂組成物］

第２実施形態に係る当該樹脂組成物は、合成樹脂及び添加剤を含有し、上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である。当該樹脂組成物は、添加剤として還元電位が上記範囲のものを用いる以外は、第１実施形態と同様とすることができる。なお、上述の最低空軌道のエネルギー準位の低さと、還元電位の高さ（絶対値の小ささ）とは、共に電子を受容して還元されやすいことを示す指標である。但し、上述の最低空軌道のエネルギー準位は、真空中孤立した分子の絶対零度での値であるため、溶液中で溶媒和した分子集合体の室温での値を示す還元電位とは前提条件が異なり、また計算精度の関係で実測値と必ずしも一致しない。そのため、上述の最低空軌道のエネルギー準位と還元電位とは、完全に相関するわけではない。

[0085] 上記添加剤の還元電位の下限としては、－１．２０Ｖであり、－１．１０Ｖが好ましい。一方、上記還元電位の上限としては、－０．３０Ｖであり、－０．４０Ｖが好ましい。上記還元電位が上記下限より小さい場合、樹脂層を形成する際に金属層からの金属成分の溶出が不十分となるおそれがある。逆に、上記還元電位が上記上限を超える場合、特性を満たす添加剤の種類が限定され、用途に合わせた添加剤の選択が困難となるおそれや、場合によっては添加剤自体の安定性が劣るおそれがある。

[0086] 添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位の下限としては、－２．０ｅＶが好ましく、－１．７ｅＶがより好ましく、－１．５ｅＶがさらに好ましい。一方、上記最低空軌道のエネルギー準位の上限としては、－０．２ｅＶが好ましく、－０．５ｅＶがより好ましく、－０．６ｅＶがさらに好ましく、－１．０ｅＶが特に好ましく、－１．２ｅＶがさらに特に好ましい。上記最低空軌道のエネルギー

準位が上記下限より小さい場合、特性を満たす添加剤の種類が限定され、用途に合わせた添加剤の選択が困難となるおそれがある。逆に、上記最低空軌道のエネルギー準位が上記上限を超える場合、樹脂層を形成する際に金属層からの金属成分の溶出が不十分となるおそれがある。

[0087] ［利点］

当該樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易である。そのため、当該樹脂組成物は、ワニス、接着剤、プライマー塗料等に好適に用いることができる。

[0088] ＜第３実施形態＞

［積層構造体］

図１の当該積層構造体１は、金属層としての導体２と、この導体２の表面を被覆する樹脂層３とを備える。すなわち、当該積層構造体１は、金属層と、この金属層の表面に直接積層される樹脂層３とを備える。当該積層構造体１は、絶縁電線として好適に用いることができる。

[0089] （導体）

導体２の主成分としては、銅、鉄、アルミニウム、銀、金、これらの合金等が挙げられ、これらの中で銅が好ましい。導体２の主成分を銅とすることで、導体２と樹脂層３との密着性、及びコストと導電性とのバランスを向上できる。

[0090] 導体２の断面形状としては、特に限定されないが、例えば円形、方形、矩形等が挙げられる。また、導体２の断面の大きさは、特に限定されないが、導体２の断面形状を円形とする場合、平均径の下限としては、例えば０．２ｍｍである。一方、平均径の上限としては、例えば３．０ｍｍである。また、導体２の断面形状を方形とする場合、一辺の平均長さの下限としては、例えば０．０５ｍｍである。一方、一辺の平均長さの上限としては、例えば５．０ｍｍである。

[0091] 図２に示すように、導体２は、通常表面側の酸化層２ａ、及び酸化層２よりも内側の非酸化層２ｂを有する。この酸化層２ａは、導体２の主成分であ

る金属の酸化物により形成される。酸化層２ａの平均厚みの下限としては、特に限定されないが、例えば１ｎｍである。一方、酸化層２ａの平均厚みの上限としては、例えば１００ｎｍである。

[0092]（樹脂層）

樹脂層３は、当該樹脂組成物により形成される。当該樹脂組成物については、上述で説明しているため、ここでは説明を省略する。樹脂層３は、導体２との界面付近に金属粒子４が分散している。樹脂層３が金属粒子４を実質的に含有する領域は、導体２の表面から平均距離８００ｎｍ以内の界面近傍領域５である。樹脂層３は、導体２の絶縁層及び／又は保護層として機能する。樹脂層３は、単層でもよく、複数層でもよい。樹脂層３の平均厚みの下限としては、特に限定されないが、例えば２０μｍである。一方、樹脂層３の平均厚みの上限としては、特に限定されないが、例えば１００μｍである。当該樹脂組成物としては、第１実施形態に係る当該樹脂組成物及び第２実施形態に係る当該樹脂組成物の両方を用いることができる。

[0093]（金属粒子）

金属粒子４は、樹脂層３に分散する。金属粒子４は、導体２から溶出し、樹脂層３に拡散した金属成分の析出により形成される粒子である。そのため、金属粒子４の主成分は、導体２の主成分の金属又はその酸化物と実質的に同一である。なお、上記金属成分としては、酸化層２ａから溶出したものであってもよく、非酸化層２ｂから溶出したものであってもよい。また、金属粒子４は、表面が酸化されていてもよい。

[0094] 金属粒子４の平均粒子径の下限としては、特に限定されないが、１ｎｍが好ましく、５ｎｍがより好ましい。一方、金属粒子４の平均粒子径の上限としては、特に限定されないが、５０ｎｍが好ましく、３０ｎｍがより好ましい。金属粒子４の平均粒子径を上記範囲とすることで、導体２と樹脂層３との密着性をより向上できる。金属粒子４の平均粒子径が上記下限より小さい場合、上述の金属粒子４による樹脂の化学的架橋等の効果が不十分となり、導体２と樹脂層３との密着性が低下するおそれがある。逆に、金属粒子４の

平均粒子径が上記上限を超える場合、樹脂層３の密度の不均一化などにより導体２との密着性低下のおそれがある。なお、金属粒子４の「平均粒子径」は、以下の方法によって測定される値をいう。すなわち、導体２及び樹脂層３を露出させるように当該積層構造体１を切断し、切断面を機械研磨した後、イオンビーム加工を行う。走査型電子顕微鏡を用いて例えば５０，０００倍で上記切断面を撮影し、樹脂層３のうち導体２との界面から厚さ方向に８００ｎｍの辺と、この辺と直交する２，２９０ｎｍの辺とを有する矩形領域の画像を得る。この画像中の任意の１０以上の粒子のそれぞれの最長幅の平均値を金属粒子４の平均粒子径とする。なお、上記切断面の面積が小さいため上記領域を確保できない場合、樹脂層３と導体２との界面に接する辺を有し、かつ面積が最大となる矩形領域の画像を用いるものとする。

[0095] 樹脂層３における金属粒子４の含有率は、導体２との界面付近ほど大きく、外面付近ほど小さくなるように厚さ方向に傾斜していることが好ましい。このように、樹脂層３における金属粒子４の含有率が導体２との界面付近ほど大きくなるように厚さ方向に傾斜していることで、導体２と樹脂層３との密着性をより向上でき、かつ絶縁性、加工適性等の所望の特性を発揮させ易くなる。また、上述の金属粒子４による導体２との界面付近における樹脂層３の熱膨張係数、ヤング率などの物理的特性の不連続性緩和効果をより向上できる。

[0096] 界面近傍領域５における金属粒子４の含有量の下限としては、樹脂層３が含有する全金属粒子４の含有量に対し、９０体積％が好ましく、９９体積％がより好ましい。界面近傍領域５における金属粒子４の含有量が上記下限より小さい場合、導体２と樹脂層３との密着性が不十分となり、また樹脂層３の外面付近に金属粒子４が分散することによる絶縁性、加工適性等の低下のおそれがある。なお、金属粒子４の「含有量」は、走査型電子顕微鏡により撮影される断面画像において金属粒子４の占有面積率を測定し、３／２乗した値をいう。

[0097] 界面近傍領域５における金属粒子４の含有率の下限としては、０．００５

体積％が好ましく、０．０１体積％がより好ましい。一方、界面近傍領域５における金属粒子４の含有率の上限としては、１体積％が好ましく、０．２体積％がより好ましい。界面近傍領域５における金属粒子４の含有率を上記範囲とすることで、導体２と樹脂層３との密着性をより向上できる。界面近傍領域５における金属粒子４の含有率が上記下限より小さい場合、上述の金属粒子４による樹脂の化学的架橋等の効果が不十分となり、導体２と樹脂層３との密着性が低下するおそれがある。逆に、界面近傍領域５における金属粒子４の含有率が上記上限を超える場合、密度の不均一化や樹脂成分の減少により導体２と樹脂層３との密着性低下のおそれがある。

[0098] ［積層構造体の製造方法］

図１の当該積層構造体１の製造方法は、金属層としての導体２の表面を当該樹脂組成物で被覆する工程（被覆工程）を備える。当該樹脂組成物としては、第１実施形態に係る当該樹脂組成物及び第２実施形態に係る当該樹脂組成物の両方を用いることができる。

[0099] （被覆工程）

本工程は、導体２の表面を当該樹脂組成物で被覆する。導体２の表面を当該樹脂組成物で被覆する方法としては、例えば金属層としての導体２の表面に当該樹脂組成物を塗工する工程（塗工工程）、及び塗工した当該樹脂組成物を加熱する工程（加熱工程）を有する方法等が挙げられる。

[0100] （塗工工程）

本工程は、導体２の表面に当該樹脂組成物を塗工する。導体２の表面に当該樹脂組成物を塗工する方法としては、例えば当該樹脂組成物をワニス状とし、このワニスを貯留したワニス槽と塗布ダイスとを備える塗布装置により塗布する方法等が挙げられる。この方法によれば、導体２がワニス槽内を挿通することでワニスが導体２の表面に付着し、その後塗布ダイスを通過させることでワニスが略均一な厚みに塗工される。

[0101] なお、本工程の前に、導体２に表面処理を行ってもよい。この表面処理の方法としては、例えば当該樹脂組成物に用いることのできる上記添加剤及び

溶媒を含有する表面処理剤を導体２の表面に塗布した後、乾燥させる方法等が挙げられる。このように、上記表面処理剤を用いて導体２を表面処理することで、当該樹脂組成物により形成される樹脂層３の導体２に対する密着性をより確実に向上できる。上記表面処理剤における上記添加剤の含有量としては、例えば０．１質量％以上１０質量％以下とすることができる。

[0102] （加熱工程）

本工程は、塗工した当該樹脂組成物を加熱する。この加熱により、導体２の主成分の金属の溶出及び塗工層（樹脂層３）への拡散を促進し、その結果、樹脂層３に上記拡散した金属成分の析出による金属粒子の形成を促進する。また、当該樹脂組成物がポリイミド前駆体を含有する場合、このポリイミド前駆体の脱水閉環によりポリイミドが形成される。

[0103] 加熱方法としては、例えば導体２の走行方向に長い筒状の加熱炉を配設し、導体２を間接的に加熱する方法等が挙げられる。間接的に加熱する方法としては、特に限定されないが、例えば熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱等の従来公知の方法が挙げられる。上記加熱温度の下限としては、２００℃が好ましい。一方、上記加熱温度の上限としては、４００℃が好ましい。上記加熱温度が上記下限より小さい場合、加熱時間の増加による生産性低下のおそれがある。逆に、上記加熱温度が上記上限を超える場合、導体２や樹脂層３の機械的強度等の低下のおそれがある。上記加熱時間の下限としては、５分が好ましい。一方、上記加熱時間の上限としては、１時間が好ましい。上記加熱時間が上記下限より小さい場合、樹脂層３の形成が不十分となるおそれがある。逆に、上記加熱時間が上記上限を超える場合、樹脂層３の絶縁特性、樹脂層３と導体２との密着性や生産性が低下するおそれがある。

[0104] 当該積層構造体１の製造方法は、通常被覆工程を複数回繰り返す。このように、被覆工程を複数回繰り返すことで、樹脂層３を所望の厚みにし易くなる。被覆工程を複数回繰り返す場合、繰り返し回数にあわせて塗布ダイスの孔径を徐々に大きくなるように調整するとよい。また、一定の厚みの樹脂層３が得られた時点でワニスに含まれる樹脂成分を変更し、主成分の異なる複

数の層からなる樹脂層３を形成してもよい。なお、各層ごとの被覆工程の繰り返し回数の下限としては、適宜選択可能であるが、例えば２回である。一方、上記繰り返し回数の上限としては、適宜選択可能であるが、例えば２０回である。

[0105] ＜利点＞

当該積層構造体１は、導体２と樹脂層３との密着性に優れる。また、当該積層構造体１の製造方法は、当該積層構造体１を容易かつ確実に提供できる。

[0106] ＜第４実施形態＞

［積層構造体］

図３の当該積層構造体１１は、金属層としての導電パターン６と、この導電パターン６の一方の面に積層されるベースフィルム７と、導電パターン６の他方の面に直接積層される接着剤層としての樹脂層１３と、導電パターン６の他方の面に樹脂層１３を介して積層されるカバーフィルム８とを備える。すなわち、当該積層構造体１１は、金属層と、この金属層の表面に直接積層される樹脂層１３とを備える。当該積層構造体１１は、フレキシブルプリント基板等として好適に用いることができる。

[0107] （導電パターン）

導電パターン６は、当該積層構造体１１の回路を構成する。導電パターン６の主成分としては、上述の導体２の主成分と同様のもの等が挙げられる。導電パターン６は、通常表面側の酸化層、及び酸化層よりも内側の非酸化層を有する。この酸化層及び非酸化層については、図２の当該積層構造体１の酸化層２ａ及び非酸化層２ｂと同様であるため、ここでは説明を省略する。

[0108] 導電パターン６の平均厚みの下限としては、例えば２μｍである。一方、導電パターン６の平均厚みの上限としては、例えば１００μｍである。導電パターン６の平均厚みが上記下限より小さい場合、導電パターン６の強度及び電気伝導性の低下のおそれがある。逆に、導電パターン６の平均厚みが上記上限を超える場合、当該積層構造体１１の平均厚みが過剰となるおそれが

ある。

[0109] （ベースフィルム及びカバーフィルム）

ベースフィルム７及びカバーフィルム８としては、特に限定されず、従来公知の絶縁フィルムを用いることができる。ベースフィルム７及びカバーフィルム８の平均厚みの下限としては、例えば３μｍである。一方、上記平均厚みの上限としては、例えば２００μｍである。

[0110] （樹脂層）

樹脂層１３は、導電パターン６とカバーフィルム８とを接着する接着剤層として機能する。樹脂層１３は、当該樹脂組成物により形成される。樹脂層１３は、導電パターン６との界面付近に金属粒子４が分散している。当該樹脂組成物及び金属粒子４については、上述で説明しているため、ここでは説明を省略する。当該樹脂組成物としては、第１実施形態に係る当該樹脂組成物及び第２実施形態に係る当該樹脂組成物の両方を用いることができる。

[0111] 樹脂層１３の平均厚みの下限としては、５μｍが好ましく、１０μｍがより好ましい。一方、樹脂層１３の平均厚みの上限としては、１００μｍが好ましく、７５μｍがより好ましい。樹脂層１３の平均厚みが上記下限より小さい場合、カバーフィルム８と導電パターン６との接着強度が不十分となるおそれがある。逆に、樹脂層１３の平均厚みが上記上限を超える場合、当該積層構造体１１の製造時におけるリフロー炉による半田付け等の際に樹脂層１３中の残留溶媒の気化によりボイドが形成され、剥離強度低下や外観不良等を生じるおそれがある。

[0112] ［積層構造体の製造方法］

図３の当該積層構造体１１の製造方法は、金属層としての導電パターン６の表面を当該樹脂組成物で被覆する工程（被覆工程）を備える。当該樹脂組成物としては、第１実施形態に係る当該樹脂組成物及び第２実施形態に係る当該樹脂組成物の両方を用いることができる。

[0113] （被覆工程）

被覆工程は、導電パターン６の表面を当該樹脂組成物で被覆する。導電パ

ターン６の表面を当該樹脂組成物で被覆する方法としては、例えば当該樹脂組成物により形成される樹脂層１３を導電パターン６の一方の面に積層する工程（積層工程）、及び積層した当該樹脂組成物を加熱する工程（加熱工程）を有する方法等が挙げられる。

[0114] （積層工程）

本工程は、当該樹脂組成物により形成される樹脂層１３を導電パターン６の一方の面に積層する。樹脂層１３を導電パターン６の一方の面に積層する方法としては、例えば導電パターン６、及びこの導電パターン６の一方の面に積層されるベースフィルム７を備える第１積層構造体と、樹脂層１３、及びこの樹脂層１３の一方の面に積層されるカバーフィルム８を備える第２積層構造体とを用意する工程、並びに第１積層構造体の導電パターン６と、第２積層構造体の樹脂層１３とを対向配設させてから積層することにより、樹脂層１３を導電パターン６に直接積層する工程を備える方法等が挙げられる。第１積層構造体は、例えばベースフィルム７に金属膜を積層し、この金属膜をエッチングする方法等により得ることができる。また、第２積層構造体は、例えばカバーフィルム８に当該樹脂組成物を塗工する方法等により得ることができる。なお、本工程で樹脂層１３を導電パターン６に積層する方法としては、上述の方法に限定されず、例えばベースフィルム７、導電パターン６、樹脂層１３、カバーフィルム８をこの順番で積層する方法等でもよい。

[0115] （加熱工程）

本工程は、導電パターン６の一方の面に積層した当該樹脂組成物を加熱する。この加熱により、導電パターン６の主成分の金属の溶出及び樹脂層１３への拡散を促進し、その結果、樹脂層１３に上記拡散した金属成分の析出による金属粒子４の形成を促進する。また、当該樹脂組成物がポリイミド前駆体を含有する場合、このポリイミド前駆体の脱水閉環によりポリイミドが形成される。

[0116] 加熱方法としては、例えば加熱炉で当該積層構造体１１を間接的に加熱す

る方法等が挙げられる。間接的に加熱する方法としては、第３実施形態と同様の方法が挙げられる。上記加熱温度の下限としては、２００℃が好ましい。一方、上記加熱温度の上限としては、４００℃が好ましい。上記加熱温度が上記下限より小さい場合、加熱時間の増加による生産性低下のおそれがある。逆に、上記加熱温度が上記上限を超える場合、導電パターン６や樹脂層１３の機械的強度等の低下のおそれがある。上記加熱時間の下限としては、３０分が好ましい。一方、上記加熱時間の上限としては、２時間が好ましい。上記加熱時間が上記下限より小さい場合、樹脂層３の形成が不十分となるおそれがある。逆に、上記加熱時間が上記上限を超える場合、生産性低下のおそれがある。また、加熱時の雰囲気は不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。

[0117] 加熱工程は、上記加熱を行う前に、導電パターン６の一方の面に積層した当該樹脂組成物を予備乾燥する工程（予備乾燥工程）を有してもよい。予備乾燥する方法としては、例えば窒素雰囲気下等の不活性雰囲気下で上記加熱温度以下の温度で加熱する方法等が挙げられる。予備乾燥における加熱温度の下限としては、例えば４０℃である。一方、上記加熱温度の上限としては、例えば１５０℃である。また、予備乾燥における加熱時間の下限としては、例えば２０分である。一方、上記加熱時間の上限としては、例えば１２０分である。なお、予備乾燥工程においては、途中で加熱温度を変更してもよい。予備乾燥工程により当該樹脂組成物の揮発性成分を事前に揮発させることで、樹脂層１３の気泡の発生等を抑制できる。

[0118] ＜利点＞

当該積層構造体１１は、導電パターン６と樹脂層１３との密着性に優れるため、様々な形状に折り曲げて用いても層間剥離が生じ難い。

[0119] ［その他の実施形態］

今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等

の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0120] 当該樹脂組成物の製造方法としては、上記実施形態の製造方法には限定されず、例えば合成樹脂の重合前又は重合中に重合反応溶液に添加剤を加える方法、合成樹脂及び添加剤をオープンロール、ニーダー、２軸混合押出機等の混練機を用いて混練する方法等が挙げられる。

[0121] 当該積層構造体において、樹脂層は金属層の少なくとも一部の表面に積層されていればよい。また、当該積層構造体において、樹脂層の外側にその他の層をさらに積層してもよい。当該積層構造体がその他の層をさらに備える場合、その他の層としては、当該樹脂組成物により形成される樹脂層でもよく、他の樹脂組成物により形成される樹脂層でもよく、金属層でもよい。

[0122] 当該積層構造体において、金属層は電気伝導性を有さなくてもよい。また、金属層の形状としては、特に限定されず、板状、箔状等の様々な形状が挙げられる。金属層の形状が箔状の場合、平均厚みの下限としては、例えば１０μｍである。一方、上記平均厚みの上限としては、例えば１００μｍである。

[0123] 当該積層構造体の製造方法としては、上記実施形態の製造方法に限定されず、例えば押出機を用いて金属層の表面に当該樹脂組成物を押出成型する方法、金属層の表面にバーコーター、ドクターブレード等を用いて当該樹脂組成物を塗布する方法、当該樹脂組成物をシート状に成型する工程、金属層の表面にシート状の当該樹脂組成物を配設する工程、及び当該樹脂組成物を加圧加熱により接着する工程を備える方法などが挙げられる。

[0124] 当該積層構造体がフレキシブルプリント基板である場合、上記実施形態のように導電パターンが１層のみ形成されるものに限定されず、導電パターンが２層以上形成された両面プリント基板や多層プリント基板であってもよい。また、フレキシブルプリント基板としての当該積層構造体は、金属層としての導電パターンと、この導電パターンの一方の面に積層されるベースフィルムと、上記導電パターンの他方の面に直接積層される樹脂層のみを備え、カバーフィルムを備えなくてもよい。この場合、当該積層構造体の製造方法

としては、例えば上記第１積層構造体の導電パターンが形成された面に当該樹脂組成物を塗工する工程、及び当該樹脂組成物を加熱する工程を備える方法等が挙げられる。

[0125] なお、第３実施形態で説明した表面処理剤で金属層に表面処理を行うことにより、当該樹脂組成物以外の他の樹脂組成物により形成される樹脂層の上記金属層に対する密着性を向上することもできる。

## 実施例

[0126] 以下、実施例によって本発明の一態様に係る樹脂組成物、積層構造体及びその製造方法をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の製造例に限定されるものではない。

[0127] なお、本実施例に用いた添加剤の還元電位は、以下の方法で測定した。すなわち、不活性雰囲気下で試料１０ｍｇを予め調製したテトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウムの０．１ｍｏｌ／Ｌアセトニトリル溶液５ｍｌに溶解後、大気中でアルゴンバブリングし、アルゴンフロー下、下記条件でサイクリックボルタモグラムを測定した。

装置名：オートラボ社の「ポテンショスタット／ガルバノスタット　ＰＧＳＴＡＴ３０２」

スイープ速度：０．１Ｖ／ｓ

作用極：白金電極

対極：白金電極

参照極：銀／塩化銀電極（飽和ＫＣｌ溶液）

この測定で得られたサイクリックボルタモグラムから読み取った正電圧方向及び負電圧方向のスキャン時の電流ピーク電位をフェロセンの酸化還元電位（Ｆｃ／Ｆｃ$^{+}$）を基準として補正し、それぞれのスキャン時の還元側ピーク電位の平均値を試料の還元電位とした。

[0128] ［樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１の製造］

４，４’－ジアミノジフェニルエーテル９４．３ｇをＮ－メチル－２－ピロリドン８０３ｇに溶解させた後、ピロメリット酸二無水物１０２．７ｇを

加えた。次いで、窒素雰囲気下、２５℃で上記反応溶液を１時間撹拌し、その後６０℃に昇温し、２０時間撹拌した。攪拌後、上記溶液を冷却し、ポリイミド前駆体溶液とした。このポリイミド前駆体溶液に下記表１に示す添加剤２ｇを加え、さらに１時間撹拌し、樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１０を製造した。また、上記ポリイミド前駆体溶液に添加剤を加えなかったものを樹脂組成物Ｎｏ．１１とした。

[0129] ［樹脂組成物Ｎｏ．１２～Ｎｏ．１８の製造］

ポリエステルイミドワニス（大日精化社の「ＥＨ４０２－４５」）をクレゾールで希釈し、ポリエステルイミド含有率３０質量％のポリエステルイミド溶液とした。このポリエステルイミド溶液、ビスフェノールＡ型フェノキシ樹脂（東都化成社の「ＹＰ－５０」）、及び下記表１に示す添加剤を固形分比で７５：２５：１の割合で混合し、１時間撹拌し、樹脂組成物Ｎｏ．１２～Ｎｏ．１７を製造した。また、ポリエステルイミド樹脂溶液、及びビスフェノールＡ型フェノキシ樹脂を固形分比で７５：２５の割合で混合し、１時間攪拌し、樹脂組成物Ｎｏ．１８を製造した。

[0130] 樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１０及びＮｏ．１２～Ｎｏ．１７の調製に用いた添加剤の名称及び構造式を以下に示す。

[0131] 添加剤（Ａ１）：５－メチル－１，３，４－チアジアゾール－２－チオール

添加剤（Ａ２）：２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール

添加剤（Ａ３）：２－アミノ－５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール

添加剤（Ａ４）：２－アミノ－１，３，４－チアジアゾール

添加剤（Ａ５）：２－アミノ－４，５－ジシアノ－１Ｈ－イミダゾール

添加剤（Ａ６）：２－アミノ－５－ニトロチアゾール

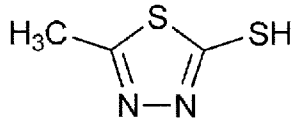
添加剤（Ｂ１）：１，２，４－トリアゾール－３－チオール

添加剤（Ｂ２）：３－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール

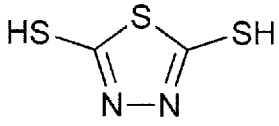
添加剤（Ｂ３）：２－アミノチアゾール

添加剤（Ｂ４）：２－メルカプト－１－メチルイミダゾール

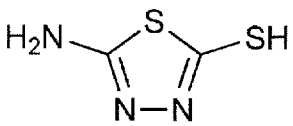
[0132] [化2]



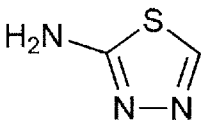
（A1）



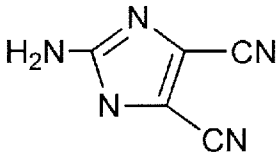
（A2）



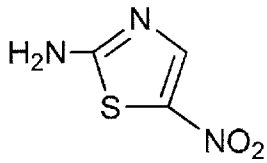
（A3）



（A4）

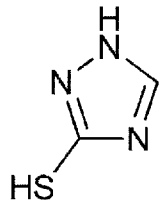


（A5）

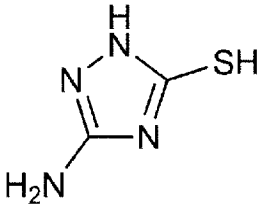


（A6）

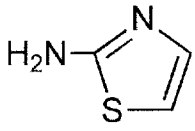
[0133] [化3]



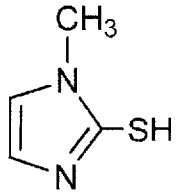
（B1）



（B2）



（B3）



（B4）

[0134] ［積層構造体Ｎｏ．１～Ｎｏ．１８の製造］

平均厚み３５μｍの電解銅箔の光沢面に、ドクターブレードを用いて樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１８を塗布した後、窒素雰囲気下において、５０℃で３０分間、さらに１２０℃で６０分間予備乾燥した。次いで、３００℃で６０分間加熱することにより、樹脂層と銅箔との積層構造体Ｎｏ．１～Ｎｏ．１８を製造した。

[0135] ＜評価＞

積層構造体Ｎｏ．１～Ｎｏ．１８について以下に示す１８０°剥離試験によって金属層と樹脂層との密着性を評価した。これらの評価結果を表１に示す。また、表１には、以下の方法により算出した添加剤の最低空軌道のエネルギー準位を合わせて示す。なお、表１において、「－」は該当成分を使用

しなかったことを示す。「ＬＵＭＯ準位」は、最低空軌道のエネルギー準位を示す。「ＨＯＭＯ準位」は、最高被占軌道のエネルギー準位を示す。「ｐｈｒ」は、合成樹脂１００質量部に対する質量部を示す。「ＥＩ／Ｐｈ」はポリエステルイミド及びフェノキシ樹脂の混合樹脂を示す。

[0136] （１８０°剥離試験）

積層構造体Ｎｏ．１～Ｎｏ．１８に長さ約２ｃｍの２本の切れ込みを約０．５ｍｍ間隔で入れ、２本の切れ込みの間の樹脂層の一端をピンセットでめくって、熱機械試験機（セイコー電子社の「ＴＭＡ：サーマルメカニカルアナルシス」）を用いて樹脂層の１８０°剥離試験を行い、ピール強度（Ｎ／ｃｍ）を測定した。積層構造体Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１のピール強度は、熱処理無し（常態）、大気下において１６０℃で３０分の加熱処理後、及び大気下において１６０℃で６０分の加熱処理後の各条件で測定した。また、積層構造体Ｎｏ．１２～Ｎｏ．１８のピール強度は、熱処理無し（常態）の条件で測定した。ピール強度は、８（Ｎ／ｃｍ）以上の場合は良好、８（Ｎ／ｃｍ）未満の場合は不良と判断できる。

[0137] 添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道及び最高被占軌道のエネルギー準位は、分子起動計算ソフト（クロスアビリティ社の「Ｗｉｎｍｏｓｔａｒ」内蔵のＭＯＰＡＣ６）を用いた電子状態の計算により求めた。

[0138]

[表1]

| | | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | No.9 | No.10 | No.11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 合成樹脂 | | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド | ポリイミド |
| 添加剤 | 種類 | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | B1 | B2 | B3 | B4 | — |
| | LUMO準位(eV) | -0.90 | -1.10 | -0.82 | -0.58 | -0.84 | -1.43 | 0.41 | -0.12 | -0.14 | 0.34 | — |
| | HOMO準位(eV) | -8.92 | -8.58 | -8.66 | -9.47 | -9.57 | -9.57 | -8.65 | -8.75 | -8.94 | -8.35 | — |
| | 還元電位(V) | -0.96 | -0.56 | -1.04 | -0.61 | -0.86 | -0.96 | -1.31 | -1.66 | -1.99 | -1.38 | — |
| | 添加量(phr) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — |
| ピール強度 (N/cm) | 常態 | 9.6 | 9.2 | 10.3 | 10.7 | 10.2 | 9.5 | 6.6 | 7.4 | 5.3 | 6.4 | 5.2 |
| | 熱処理後(160℃×30分) | 9.6 | 9.0 | 10.1 | 10.7 | 10.2 | 9.3 | 6.9 | 7.6 | 6.3 | 7.2 | 5.2 |
| | 熱処理後(160℃×60分) | 9.4 | 8.7 | 9.9 | 10.5 | 10.1 | 8.9 | 7.1 | 7.8 | 6.7 | 7.5 | 5.2 |

| | | No.12 | No.13 | No.14 | No.15 | No.16 | No.17 | No.18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 合成樹脂 | | El/Ph | El/Ph | El/Ph | El/Ph | El/Ph | El/Ph | El/Ph |
| 添加剤 | 種類 | A1 | A2 | A3 | A4 | B1 | B2 | — |
| | LUMO準位(eV) | -0.90 | -1.10 | -0.82 | -0.58 | 0.41 | -0.12 | — |
| | HOMO準位(eV) | -8.92 | -8.58 | -8.66 | -9.47 | -8.65 | -8.75 | — |
| | 還元電位(V) | -0.96 | -0.56 | -1.04 | -0.61 | -1.31 | -1.66 | — |
| | 添加量(phr) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | — |
| ピール強度 (N/cm) | 常態 | 9.8 | 10.4 | 9.9 | 8.4 | 5.9 | 6.6 | 5.4 |

[0139] 表１に示すように、最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下の添

加剤を含有する樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．６及びＮｏ．１２～Ｎｏ．１５により形成される積層構造体は、ピール強度について良好な結果が得られた。また、樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．６により形成される積層構造体は、熱処理後においてもピール強度が良好なままであった。一方、添加剤を含有しない樹脂組成物Ｎｏ．１１及びＮｏ．１８と、最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶを超える添加剤を含有する樹脂組成物Ｎｏ．７～Ｎｏ．１０及びＮｏ．１６～Ｎｏ．１７とにより形成される積層構造体は、ピール強度について良好な結果が得られなかった。

[0140] さらに、表１に示すように、還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下の添加剤を含有する樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．６及びＮｏ．１２～Ｎｏ．１５により形成される積層構造体は、ピール強度について良好な結果が得られた。また、樹脂組成物Ｎｏ．１～Ｎｏ．６により形成される積層構造体は、熱処理後においてもピール強度が良好なままであった。一方、添加剤を含有しない樹脂組成物Ｎｏ．１１及びＮｏ．１８と、還元電位が－１．２０Ｖ未満の添加剤を含有する樹脂組成物Ｎｏ．７～Ｎｏ．１０及びＮｏ．１６～Ｎｏ．１７とにより形成される積層構造体は、ピール強度について良好な結果が得られなかった。

## 産業上の利用可能性

[0141] 以上のように、本発明の一態様に係る樹脂組成物は、用途に合わせた添加剤の選択、及び形成される樹脂層の金属層に対する密着性向上が容易である。本発明の別の態様に係る積層構造体は、樹脂層と金属層との密着性に優れる。本発明のさらに別の態様に係る積層構造体の製造方法は、樹脂層と金属層との密着性に優れる積層構造体を容易かつ確実に提供できる。

## 符号の説明

[0142] １、１１　積層構造体

２　導体

２ａ　酸化層

２ｂ　非酸化層

３、１３　樹脂層

４　金属粒子

５　界面近傍領域

６　導電パターン

７　ベースフィルム

８　カバーフィルム

# 請求の範囲

[請求項1] 合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、

上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である樹脂組成物。

[請求項2] 上記合成樹脂１００質量部に対する添加剤の含有量が、０．１質量部以上１０質量部以下である請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 上記添加剤が、置換又は非置換のヘテロ環式化合物である請求項１又は請求項２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 上記ヘテロ環式化合物が、アミノ基、チオール基又はこれらの組み合わせを有する請求項３に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 上記合成樹脂が、極性基を有する樹脂を含む請求項１から請求項４のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 上記極性基を有する樹脂が、ポリイミド、ポリエステルイミド、ポリエステル、ポリアミドイミド、フェノキシ樹脂又はこれらの組み合わせである請求項５に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 合成樹脂と添加剤とを含有する樹脂組成物であって、

上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である樹脂組成物。

[請求項8] 金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体であって、

上記樹脂層が合成樹脂及び添加剤を含有する樹脂組成物により形成され、

上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である積層構造体。

[請求項9] 上記金属層の主成分が銅である請求項８に記載の積層構造体。

[請求項10] 金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層と

を備える積層構造体であって、

上記樹脂層が合成樹脂及び添加剤を含有する樹脂組成物により形成され、

上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である積層構造体。

[請求項11] 金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体の製造方法であって、

上記金属層の少なくとも一部の表面を樹脂組成物で被覆する工程を備え、

上記樹脂組成物が合成樹脂及び添加剤を含有し、

上記添加剤のＡＭ１法を用いた半経験的分子軌道計算により算出される最低空軌道のエネルギー準位が－０．２ｅＶ以下である積層構造体の製造方法。

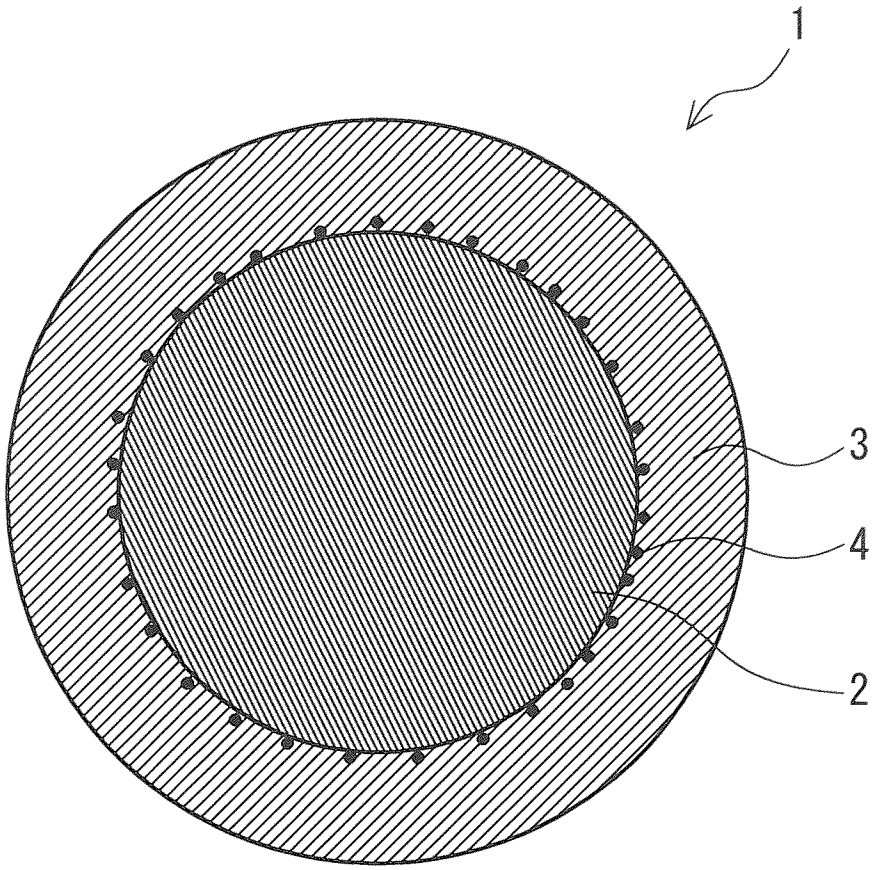
[請求項12] 金属層とこの金属層の少なくとも一部の表面に積層される樹脂層とを備える積層構造体の製造方法であって、

上記金属層の少なくとも一部の表面を樹脂組成物で被覆する工程を備え、

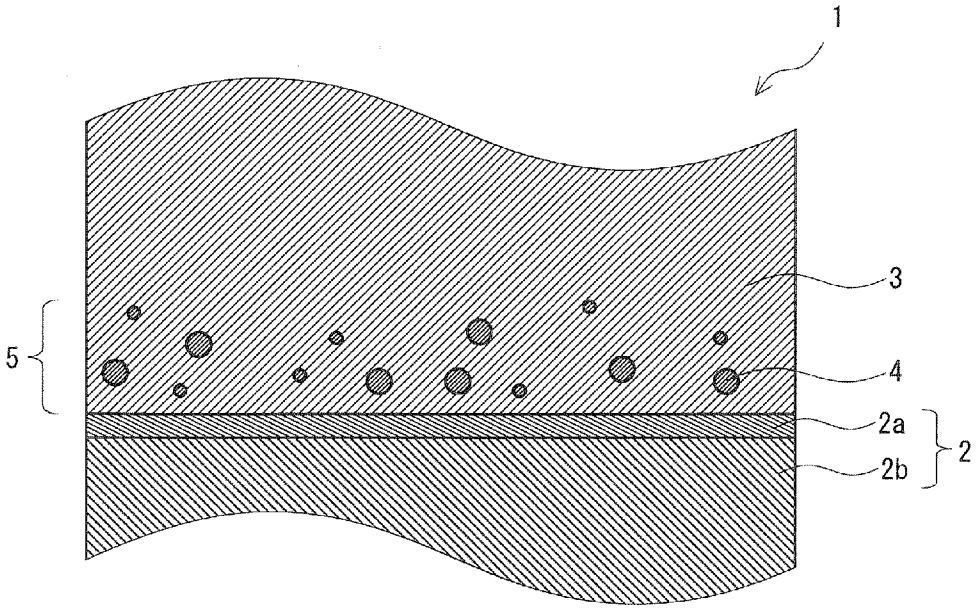
上記樹脂組成物が合成樹脂及び添加剤を含有し、

上記添加剤の還元電位が－１．２０Ｖ以上－０．３０Ｖ以下である積層構造体の製造方法。

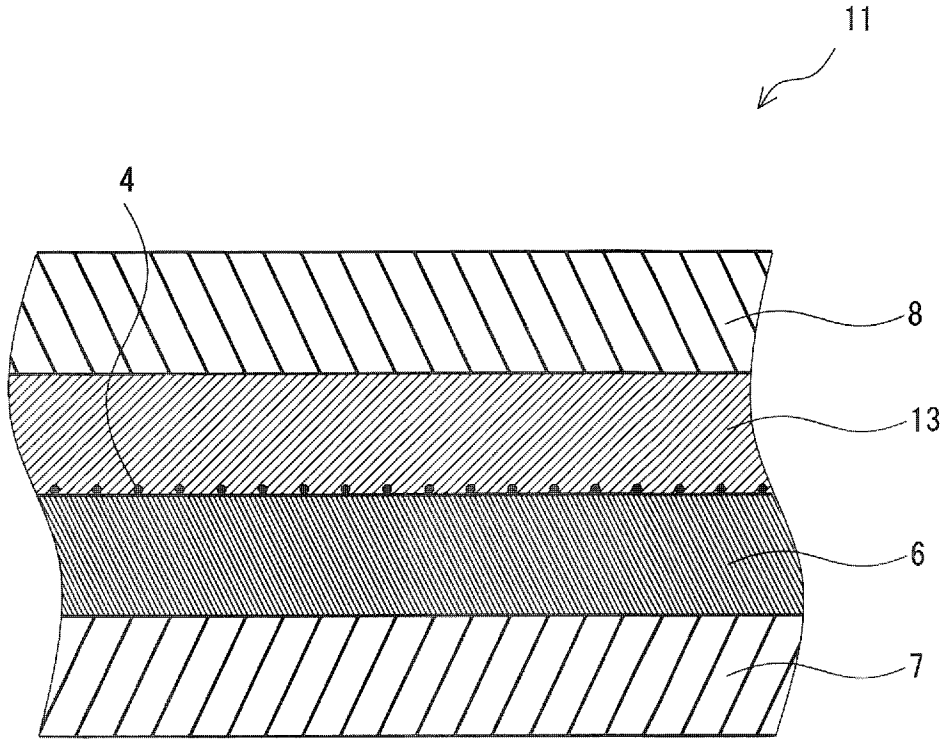
[図1]




[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/057252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C08L101/00*(2006.01)i, *B32B15/08*(2006.01)i, *C08K5/00*(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)
C08L101/00, B32B15/08, C08K5/00

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)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2011-28005 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; paragraphs [0039] to [0041]; examples (Family: none) | 1-12 |
| X | JP 2009-511305 A (LG Chem, Ltd.), 19 March 2009 (19.03.2009), claims; paragraph [0022]; examples & US 2009/0139753 A1 claims; paragraph [0027]; examples & WO 2007/091807 A1 & KR 10-2007-0080222 A & CN 101356864 A & TW 200810649 A | 1-12 |

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

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 21 April 2016 (21.04.16) | 10 May 2016 (10.05.16) |

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/057252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | WO 2014/024767 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraph [0047]; examples (Family: none) | 1-12 |
| X | JP 2006-127958 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), claims; paragraphs [0022], [0024]; examples (Family: none) | 1-12 |
| X | JP 2003-160730 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 June 2003 (06.06.2003), claims; paragraphs [0027], [0028]; examples (Family: none) | 1-12 |
| X | JP 8-218007 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 August 1996 (27.08.1996), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none) | 1-12 |
| X | JP 2-4880 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 January 1990 (09.01.1990), claims; column 2, lower part; examples (Family: none) | 1-12 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５７２５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08K5/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/00, B32B15/08, C08K5/00

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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 |
|---|---|---|
| X | JP 2011-28005 A (住友電気工業株式会社) 2011.02.10,<br>特許請求の範囲、[0039]-[0041]、実施例<br>(ファミリーなし) | １－１２ |
| X | JP 2009-511305 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2009.03.19,<br>特許請求の範囲、[0022]、実施例<br>& US 2009/0139753 A1、特許請求の範囲、[0027]、実施例<br>& WO 2007/091807 A1 & KR 10-2007-0080222 A<br>& CN 101356864 A & TW 200810649 A | １－１２ |

☑　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 |
|---|---|
| ２１．０４．２０１６ | １０．０５．２０１６ |


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）　４Ｊ　４５１４
久保　道弘
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 |
|---|---|---|
| X | WO 2014/024767 A1（住友電気工業株式会社）2014.02.13,<br>特許請求の範囲、[0047]、実施例<br>（ファミリーなし） | １－１２ |
| X | JP 2006-127958 A（日立化成工業株式会社）2006.05.18,<br>特許請求の範囲、[0022][0024]、実施例<br>（ファミリーなし） | １－１２ |
| X | JP 2003-160730 A（日立化成工業株式会社）2003.06.06,<br>特許請求の範囲、[0027][0028]、実施例<br>（ファミリーなし） | １－１２ |
| X | JP 8-218007 A（住友電気工業株式会社）1996.08.27,<br>特許請求の範囲、[0014]、実施例<br>（ファミリーなし） | １－１２ |
| X | JP 2-4880 A（日立化成工業株式会社）1990.01.09,<br>特許請求の範囲、第２欄下段、実施例<br>（ファミリーなし） | １－１２ |