

(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
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/161905 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/12 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062123
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 24 日(24.04.2013)
- (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 2012-104046 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松島 敏文(MATSUSHIMA, Toshifumi); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社 電子材料事業本部内 Saitama (JP). 佐藤 哲朗(SATO, Tetsuro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 吉村 勝博(YOSHIMURA, Katsuhiko); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町 2 丁目 5 - 4 大宮 F ビル 吉村国際特許事務所 Saitama (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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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, METAL FOIL WITH RESIN LAYER, METAL CLAD LAMINATED BOARD, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、樹脂層付金属箔、金属張積層板及びプリント配線板

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a resin composition, etc. that have superior electrical characteristics such as high-frequency characteristics required for materials for manufacturing printed wiring boards and also can form a resin layer having suitable solubility in a desmearing solution. To achieve this purpose, the resin composition that constitutes a resin layer of a laminate, said resin layer being provided on the surface of a metal layer, is constituted so as to contain 10 - 100 parts by mass of a styrene butadiene block copolymer and 0.1 - 100 parts by mass of a desmearing solution dissolution promoting component to 100 parts by mass of a polyphenylene ether compound.

(57) 要約: 本件発明は、プリント配線板の製造材料として要求される高周波特性等に優れた電気的特性を有すると共に、デスマリア液に対する適度な溶解性を有する樹脂層を形成することができる樹脂組成物等を提供することを目的とする。上記目的を達成するため、金属層の表面に樹脂層を備えた積層体の樹脂層を構成する樹脂組成物を、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、10 質量部～100 質量部のスチレンブタジエンブロック共重合体と、0.1 質量部～100 質量部のデスマリア液溶解促進成分とを含む構成とする。



WO 2013/161905 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、樹脂層付金属箔、金属張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本件発明は、金属張積層板等の金属層の表面に樹脂層を備えた積層体の樹脂層を構成する樹脂組成物、当該樹脂組成物を用いて形成された樹脂層を備える樹脂層付金属箔、金属張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 従来より、多層プリント配線板の製造材料として、樹脂層付金属箔が用いられている。樹脂層付金属箔の樹脂層部分は絶縁層又は接着剤層として用いられ、金属箔部分は導体パターン等が形成される導体層として用いられる。近年、電子機器の小型軽量化、高速化、多機能化に伴い、電子機器に搭載されるプリント配線板の多層化が進展している。また、これらの電子機器の中には1GHzを超える高周波信号で作動するものも多く、信号処理の高速化も進んでいる。このような高周波信号で高速に動作する高周波・高速回路では、信号遅延及び信号の伝送損失を抑制するという観点から、低誘電率及び低誘電正接の絶縁材料を用いて絶縁層を形成することが好ましい。従って、樹脂層付金属箔においても、誘電率及び誘電正接が共に低い絶縁材料を用いて樹脂層を形成することが好ましい。

[0003] 一方、近年、多層プリント配線板の内層にキャパシタ回路を形成することが行われている。上記樹脂層付金属箔は、このような内蔵キャパシタを形成するための材料としても用いられ、樹脂層が誘電体層として用いられる場合もある（例えば、「特許文献1：WO2009/008471号公報」参照）。この場合、誘電層の誘電率が高い方が静電容量の大きいキャパシタを形成することが可能になる。一方、誘電損失等を考慮した場合、誘電層の誘電正接は低いことが好ましく、誘電率は高すぎないことが好ましい。このように樹脂層の用途に応じて、樹脂層に要求される誘電特性は異なるものの、

いずれの場合であっても誘電正接の低い高周波特性に優れた材料であることが求められる。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、上述のような樹脂層付金属箔を用いて、ビルドアップ法により多層プリント配線板を製造する場合、層間接続のためにスルーホール又はブラインドビア等の穴（以下、「スルーホール等」と称する。）がドリルやレーザ加工により開けられる。そして、その後、スルーホール等の内部と内層回路とを導通するためにめっき処理が施される。めっき処理の際に、スルーホール等の内部に樹脂（スミア）が残留していると、内層回路とスルーホール等との電氣的接続信頼性を確保することができない。このため、めっき処理を施す前に、過マンガン酸カリウム等からなるデスミア液を用いてスミアを化学的に溶解除去するデスミア処理が一般に行われている。ここで、デスミア液に対する樹脂層の溶解性が高くなりすぎると、デスミア処理の際に、スルーホール又はブラインドビア等の周囲において樹脂層の溶解が進行して樹脂部が後退する。その場合、樹脂層と導体層との密着性が局部的に低下するため、好ましくない。一方、デスミア液に対する樹脂層の溶解性が低いと、穴の内部にスミアが残留し、内層回路とスルーホールとの導通不良の原因となる。

[0005] そこで、本件発明の課題は、プリント配線板の製造材料として要求される高周波特性等に優れた電氣的特性を有すると共に、デスミア液に対する適度な溶解性を有する樹脂層を形成することができる樹脂組成物、この樹脂組成物から成る樹脂層を備える樹脂層付金属箔、金属張積層板及びプリント配線板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] そこで、本発明者等は、鋭意研究を行った結果、以下の樹脂組成物を採用することにより、上記課題を達成するに到った。

[0007] 本件発明に係る樹脂組成物は、金属層の表面に樹脂層を備えた積層体の樹

脂層を構成する樹脂組成物であって、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、10 質量部～100 質量部のスチレンブタジエンブロック共重合体と、0.1 質量部～100 質量部のデスマイ液溶解促進成分とを含むことを特徴とする。

[0008] 本件発明に係る樹脂組成物は、前記デスマイ液溶解促進成分として、ジアリルフタレート、(メタ)アクリレート及び不飽和ポリエステルから選ばれる一種以上を含むことが好ましい。

[0009] 本件発明に係る樹脂組成物は、前記ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、カーボン低減成分を 0.1 質量部～30 質量部含むことができる。

[0010] 本件発明に係る樹脂組成物は、当該樹脂組成物 100 質量部（但し、誘電体粒子を除く）に対して、50 質量部～600 質量部の誘電体粒子を含むことができる。

[0011] 本件発明に係る樹脂組成物において、前記誘電体粒子は、ペブロスカイト構造を有する複合酸化物であることが好ましい。

[0012] 本件発明に係る樹脂層付金属箔は、金属箔の少なくとも片面に樹脂層を備える樹脂層付金属箔であって、当該樹脂層は、上記樹脂組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする。

[0013] 本件発明に係る樹脂層付金属箔において、前記樹脂層は、誘電体層として用いられる層であることが好ましい。

[0014] 本件発明に係る金属張積層板は、上記樹脂組成物を用いて形成された樹脂層と、金属層とを備えたことを特徴とする。

[0015] 本件発明に係るプリント配線板は、上記樹脂層付金属箔又は上記金属張積層板を用いて形成されたことを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本件発明に係る樹脂組成物は、それ自体の誘電率及び誘電正接が低いため、高周波特性の優れた樹脂層を形成することができる。また、当該樹脂組成物に誘電体粒子を含有させることにより、誘電率の高い樹脂層を形成するこ

ともできる。従って、本件発明に係る樹脂組成物を用いれば、プリント配線板の製造材料として要求される高周波特性等に優れた電気的特性を有する樹脂層を形成することが可能になる。さらに、当該樹脂組成物によれば、他の導体層との密着性に優れ、且つ、デスミア液に対する適度な溶解性を有する樹脂層を形成することができる。このため、当該樹脂組成物を用いて形成された樹脂層を備える樹脂層付金属箔、金属張積層板は、多層プリント配線板の製造材料として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係る樹脂組成物、樹脂層付金属箔、金属張積層板及びプリント配線板の実施の形態を順に説明する。

[0018] 〈樹脂組成物〉

まず、本件発明に係る樹脂組成物について説明する。本件発明に係る樹脂組成物は、金属層の表面に樹脂層を備えた積層体の樹脂層を構成する樹脂組成物であって、ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンプロック共重合体と、デスミア液溶解促進成分とを後述する所定の配合比で含むことを特徴とする。以下では、まず、積層体について説明した後に、本件発明に係る樹脂組成物を構成する各成分について説明するものとする。

[0019] 1. 積層体

上述した通り、本件明細書において、積層体とは、金属層の表面に樹脂層を備えたものであり、具体的には、樹脂層付金属箔、金属張積層板、プリント配線板等を指す。しかしながら、本件発明に係る積層体は、金属層（金属箔を含む）の表面に樹脂層が積層されるものであれば、特に限定されるものではない。すなわち、本件発明に係る樹脂組成物は、これらの積層体に設けられた金属層の表面に樹脂層を形成するために用いられるものであれば、どのような形態の積層体であってもよい。

[0020] (1) 金属層

本件発明において、金属層は、上述した樹脂層付金属箔の金属箔部分、又は、金属張積層板或いはプリント配線板に設けられた金属層部分を指す。こ

これらの金属層は、いずれもプリント配線板等において、導体層として用いられる層であり、導体パターンが形成された状態であってもよい。また、金属層を構成する金属の種類に特に限定はなく、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、金、白金等の種々の金属又はこれらの合金等の導電性を有する金属であればよい。金属層を構成する金属は、これらのいずれの金属であってもよいが、入手が容易であり、且つ、安価であるという観点から、銅、アルミニウム、ニッケル又はこれらの合金等を用いることが好ましい。さらに、電氣的効率が低く、エッチング等による導体パターンの形成が容易であるという観点から、当該金属層は、銅又は銅合金から成る層であることが好ましい。

[0021] (2) 樹脂層

次に、樹脂層について説明する。当該樹脂層は、上記金属層の表面に設けられる層であり、例えば、本件発明に係る樹脂組成物を溶剤に溶解又は分散させた樹脂溶液を金属層の表面に塗布し、その後、乾燥、加熱等を施すことにより得ることができる。当該樹脂層は、プリント配線板を製造する際に、接着剤層、絶縁層或いは、誘電層等として用いられる層である。

[0022] 2. 樹脂組成物の構成成分

次に、上当該樹脂組成物の構成成分について説明する。本件発明に係る樹脂組成物は、上述した通り、ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と、デスミア液溶解促進成分とを必須の構成成分として含み、必要に応じて、カール低減成分、誘電体粉末等の各種添加剤を含むことができる。以下、順に説明する。

[0023] 2-1. 必須の構成成分

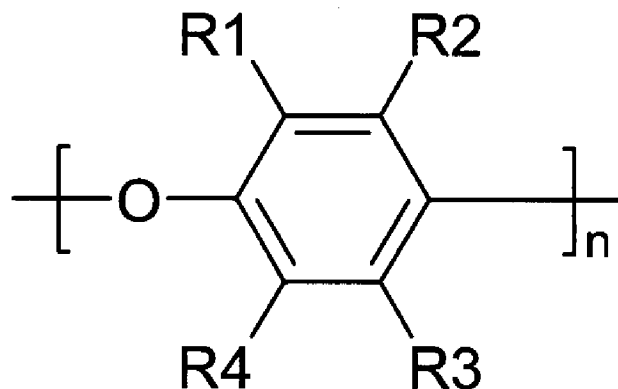
(1) ポリフェニレンエーテル化合物

まず、本件発明に係る樹脂組成物の必須の構成成分の一つであるポリフェニレンエーテル化合物について説明する。ポリフェニレンエーテル化合物は、下記構造式(1)で表される化合物である。ポリフェニレンエーテル化合物は、低誘電率及び低誘電正接の電氣的特性を有する材料であり、ポリフェ

ニレンエーテル化合物を当該樹脂組成物の構成成分の一つとすることにより高周波特性に優れた樹脂層を形成することができる。また、ポリフェニレンエーテル化合物は、エーテル結合を有するため耐熱性が高い。また、化合物内に親水性基が存在しないため、吸水性が低く、多湿環境下においても品質の劣化しにくい樹脂層を形成することができる。

[0024] 本件発明に用いられるポリフェニレンエーテル化合物は、次の一般式で表される。但し、下記一般式において、R 1、R 2、R 3、R 4 はそれぞれ水素原子または炭素数 1 ～ 3 の炭化水素基を表す。

[0025] [化1]



[0026] 上記ポリフェニレンエーテル化合物として、具体的には、ポリ（2，6－ジメチルー1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジエチルー1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジプロピルー1，4－フェニレン）エーテル等を用いることができる。また、上記一般式で表されるポリフェニレンエーテル化合物において、末端基は水酸基であることが好ましい。しかしながら、本件発明では、末端基が水酸基であるポリフェニレンエーテル化合物だけではなく、必要に応じて、スチレン基やグリシジル基を有する化合物を用いて、公知の方法により、末端基を変性させたスチレン変性ポリフェニレンエーテル化合物や、グリシジル変性ポリフェニレンエーテル化合物等も好ましく用いることができる。また、これらの市販品を用いてもよい。

。

[0027] ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量は、500～4000であることが好ましく、1000～3000であることがより好ましい。ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が500未満である場合、得られる樹脂層の可撓性が低くなるため好ましくない。一方、ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が4000を超える場合、メチルエチルケトンやトルエン等の溶剤に対する溶解性が低くなるため好ましくない。

[0028] (2) スチレンブタジエンブロック共重合体

次に、スチレンブタジエンブロック共重合体について説明する。スチレンブタジエンブロック共重合体は、ポリフェニレンエーテル化合物に対する重合（架橋）成分である。ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体とが重合することにより、ブタジエン構造体部分に由来する高柔軟性により当該樹脂層が弾性、可撓性を示すようになる。特に、スチレン変性ポリフェニレンエーテル化合物又はグリシジル変性ポリフェニレンエーテル化合物を用いた場合、この傾向は顕著になる。その結果、樹脂層の金属層（導体層）或いは絶縁性樹脂基材に対する密着性が向上すると共に、耐クラック性も向上させることができる。そして、当該樹脂層付金属箔を用いてプリント配線板を製造したときに、回路の引き剥がし強さを実用上要求される値にすることができる。また、当該スチレンブタジエンブロック共重合体を用いることにより、耐吸湿劣化特性を向上させることができ、引き剥がし強さが多湿環境下で経時的に劣化することを防ぐことができる。さらに、スチレンブタジエンブロック共重合体は、極性基が少なく、ポリフェニレンエーテル化合物が有する低誘電特性に与える影響が少ないため、ポリフェニレンエーテル化合物に由来する低誘電率及び低誘電正接の高周波特性に優れた電気的特性を維持することができる。

[0029] (3) デスマリア液溶解促進成分

次に、デスマリア液溶解促進成分について説明する。本件発明において、デスマリア液溶解促進成分とは、樹脂組成物の構成成分として上記ポリフェニレ

ンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と共に用いられることにより、当該樹脂組成物を用いて形成される樹脂層の誘電特性を損なうことなく、デスミア液に対する溶解性を与えるための成分である。具体的には、デスミア液溶解促進成分とは、デスミア液により酸化されやすい不飽和結合部分を複数有する易酸化性の化合物であり、ポリフェニレンエーテル化合物及び／又はスチレンブタジエンブロック共重合体に対する架橋成分となる化合物を指す。現在、デスミア処理の際には、デスミア液として主として過マンガン酸カリウムや過マンガン酸ナトリウムなどの過マンガン塩が用いられている。これらの過マンガン酸塩は酸化剤として用いられ、樹脂を化学的に溶解除去する。しかしながら、上述したポリフェニレンエーテル化合物はその構造から耐酸性が高く、デスミア液に対する溶解性が極めて低い。また、スチレンブタジエンブロック共重合体は、その分子鎖内に炭素の二重結合部分を有するものの、ポリフェニレンエーテル化合物と重合する際に、当該二重結合部分が重合反応により消費される。そこで、本件発明に係る樹脂組成物は、当該デスミア液溶解促進成分を所定の配合比で含む構成とすることにより、当該樹脂組成物を用いて形成した樹脂層のデスミア液に対する溶解性を適度なものとすることができる。

[0030] ここで、デスミア液溶解促進成分として、ビニル基などの不飽和結合部分を構造内に複数有する化合物を用いることが好ましい。このような化合物として、例えば、ジアリルフタレート、（メタ）アクリレート及び不飽和ポリエステルを挙げることができる。本件発明の樹脂組成物は、これらの化合物から選ばれる一種以上をデスミア液溶解促進成分として含むことが好ましい。以下、各化合物について順に説明する。

[0031] ジアリルフタレート： 本件発明において、ジアリルフタレート（フタル酸ジアリル）とは、ジアリルオルソフタレート、ジアリルイソフタレート及びジアリルテレフタレートのいずれであってもよく、これらのジアリルフタレートは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらのジアリルフタレートは、単量体（モノマー）及び重合体（オリゴマー

／ポリマー)のいずれであってもよく、2種以上の単量体又は重合体が共重合した共重合体を用いてもよい。さらに、ジアリルフタレーターのベンゼン環は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のようなハロゲン原子で置換されていてもよい。また、ジアリルフタレーターは、分子内に存在する不飽和結合の全部または一部が水添されていてもよい。さらに、ジアリルフタレーター重合体は、これらの単量体と、例えばスチレン(単量体)のようなC=C二重結合を有する異種モノマーとの共重合体であってもよい。

[0032] 上記例示したジアリルフタレーターの中でも、耐熱性及び機械的強度に優れる点で、ジアリルイソフタレーターを用いることがより好ましく、ジアリルイソフタレーターの重合体(分子量約1万～約5万のオリゴマー体)を用いることが更に好ましい。

[0033] (メタ)アクリレート: 次に、(メタ)アクリレートについて説明する。本件発明において、(メタ)アクリレートとは、化合物内にアクリル基又はメタクリル基((メタ)アクリル基)を有する化合物(アクリレート及び／又はメタクリレート)を指し、化合物内に複数の(メタ)アクリル基を有する多官能性(メタ)アクリレートであることが好ましい。具体的には、ジ(メタ)アクリレート、化合物内の(メタ)アクリル基の数が3以上のポリ(メタ)アクリレートを好ましく用いることができる。また、変性ポリオールポリ(メタ)アクリレートを用いてもよい。

[0034] ジ(メタ)アクリレートとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタ

ノールジ（メタ）アクリレート及びビス・グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0035] また、ポリ（メタ）アクリレートとして、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

さらに、変性ポリオールポリアクリレートとして、例えば、ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル付加ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル付加ジアクリレート（変性ビスフェノールAジアクリレート）、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル付加トリアクリレート及びトリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル付加トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート等を挙げることができる。

[0036] 上記例示した（メタ）アクリレートの中でも、分子量に比して粘度が低い化合物であるという観点から、2官能性のジ（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。樹脂組成物に添加する（メタ）アクリレートの分子量が低い場合、樹脂層を形成する際に、溶剤と共にこれらの化合物も揮発する恐れが高いため、好ましくない。一方、化合物の分子量が大きくなると、溶液粘度が高くなり、後述する誘電体粒子を混練する際の取り扱い性が低下するため好ましくない。2官能性のジ（メタ）アクリレートの中でも、特に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールAジアクリレートを用いることが好ましい。

[0037] 不飽和ポリエステル： 次に、不飽和ポリエステルについて説明する。不飽和ポリエステル樹脂は、その主鎖中に炭素の二重結合部分と、エステル結合部分とを有するポリマーを指し、不飽和二塩基酸を含む酸成分と多価アルコール成分とをエステル化触媒の存在下で、脱水縮合反応させることにより得ることができる。

[0038] 酸成分の必須成分である不飽和二塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、これらの酸無水物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、このような不飽和二塩基酸と必要に応じて併用される酸成分としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸などの脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、米ぬか油脂肪酸などの複数種の脂肪酸が混合したものが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,6-シクロヘキサジメタノール、グリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールモノアリルエーテルなどの3価以上のアルコールが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種類以上を混合して使用することができる。

[0040] 脱水縮合反応に用いるエステル化触媒としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの含リン化合物、N,N-ベンジルジメチルアミン、N,N-ジメチルフェニルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、4級ピリジニウム塩などの第4級化合物、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化スズなどの塩化物、テトラブチルチタネートなどの有機金属化合物などが挙げられる。

[0041] (4) 配合比

次に、本件発明に係る樹脂組成物におけるポリフェニレンエーテル化合物、スチレンブタジエンブロック共重合体及びデスミア液溶解促進成分の配合比について説明する。本件発明に係る樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテ

ル化合物 100 質量部に対して、スチレンブタジエンブロック共重合体を 10 質量部～100 質量部、デスミア液溶解促進成分を 0.1 質量部～100 質量部含むことを特徴とする。

[0042] ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、スチレンブタジエンブロック共重合体が 10 質量部未満の場合、成膜が困難である他、当該樹脂組成物を用いて形成した樹脂層の十分な弾性、可撓性が得られないため好ましくない。一方、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、スチレンブタジエンブロック共重合体が 100 質量部を超える場合、当該樹脂組成物を用いて樹脂層を形成した場合、耐熱性が低く、要求されるレベルのガラス転移温度（ T_g ）が得られないため好ましくない。

[0043] ここで、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対してスチレンブタジエンブロック共重合体の配合比は 20 質量部以上であることがより好ましく、40 質量部以上であることが更に好ましい。ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対してスチレンブタジエンブロック共重合体を 20 質量部以上、好ましくは 40 質量部以上配合することにより、成膜が容易になり、当該樹脂組成物を用いて形成した樹脂層に弾性及び可撓性を付与することができるためである。

[0044] また、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、デスミア液溶解促進成分が 0.1 質量部未満である場合、当該樹脂組成物を用いて形成した樹脂層のデスミア液に対する溶解性が低く、本件発明の目的を達成することができず好ましくない。一方、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、デスミア液溶解促進成分が 100 質量部を超える場合、デスミア液に対する溶解性が高くなり過ぎる可能性があるため、好ましくない。また、この場合、ポリフェニレンエーテル化合物が有する誘電特性を低下させる懸念があるため好ましくない。これらの観点から、本件発明に係る樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、デスミア液溶解促進成分を 10 質量部～80 質量部含むことがより好ましい。

[0045] 2-2. 添加剤

次に、添加剤について説明する。以下に説明する添加剤は、当該樹脂層に要求される機械的特性或いは電気的特性等に応じて、当該樹脂組成物に適宜添加することができる。

[0046] (1) カール低減成分

まず、カール低減成分について説明する。本件発明に係る樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル化合物100質量部に対して、カール低減成分を0.1質量部～30質量部含むことが好ましく、10質量部以上含むことがより好ましい。当該樹脂組成物を用いて樹脂層を形成する際、上述した様に、樹脂組成物を含む樹脂溶液を金属層の表面に塗布して、塗布膜の乾燥、加熱等を行う。このとき、塗布膜からは溶剤が揮発すると共に、樹脂組成物を構成する各成分は互いに重合し、架橋構造を有する重合体となる。すなわち、半硬化状態又は完全硬化状態の樹脂層となる。この際、樹脂層は塗布膜の状態のときと比較すると収縮し易くなり、金属層が樹脂層側を内側にして反る金属層のカール現象が生じやすくなる。そこで、本件発明では、樹脂組成物に、カール低減成分を上記の範囲で含有させることにより、樹脂層を半硬化又は完全硬化させるときに、このカール現象を低減することができる。

[0047] カール低減成分としては、液体で常温の化合物であり、ポリフェニレンエーテル化合物と反応性を有する比較的低分子量の化合物を用いることが好ましい。具体的には、スチレンモノマー、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンジイマー（2,4-ジフェニルー4-メチルー1-ペンテン）を用いることができる。これらの他にも、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチルおよび3-プロピオンメルカプト酸等を用いることができる。本件発明に係る樹脂組成物に、これらの化合物を上記範囲内で適宜添加することにより、樹脂組成物を構成する各成分の重合時の架橋反応を適度に抑制することができ、樹脂層を半硬化又は完全硬化させる際に樹脂層側の収縮を抑制して、カール現象を低減することができる。

[0048] (2) 誘電体粒子

また、キャパシタの誘電層を形成する場合など、誘電率の高い樹脂層を形成する必要がある場合には、当該樹脂組成物 100 質量部に対して、50 質量部～600 質量部の誘電体粒子を含むことができる。樹脂組成物に誘電体粒子を添加することにより、誘電率の高い樹脂層を形成することが可能になり、その結果、静電容量の大きいキャパシタ回路を形成することができる。

[0049] なお、周知のとおり、キャパシタの静電容量は下記式で求められる。すなわち、キャパシタの静電容量 (C) は、誘電層の誘電率 (ϵ) に比例し、電極間の距離 (d) 及び電極面積 (A) に反比例して大きくなる。なお、下記式において、 ϵ_0 は比誘電率を指す。

[0050]
$$C = \epsilon \epsilon_0 (A / d)$$

[0051] ここで、樹脂組成物 100 質量部に対して、誘電体粒子が 50 質量部未満である場合、樹脂層の誘電率を十分に高くすることができず、当該積層体を用いてキャパシタ回路を形成しても市場で要求されるレベルの静電容量を達成することができないため、好ましくない。当該観点から、樹脂組成物 100 質量部に対して、誘電体粒子は 200 質量部以上であることがより好ましい。樹脂組成物内の誘電体粒子の含有比率が増加するにつれて、誘電率のより高い樹脂層を形成することが可能になるため、より大きい静電容量を有するキャパシタ回路を形成することが可能になる。

[0052] 一方、樹脂組成物 100 質量部に対して、誘電粒子が 600 質量部を超える場合、樹脂層内に存在する樹脂量が少なくなるため、当該樹脂層の金属層に対する密着性が低下する他、当該積層体を多層プリント配線板の内層材等の他の層に張り合わせたときの密着性が低下するため好ましくない。さらに、樹脂量が少なくなると、樹脂層を硬化させたときに、樹脂層の靱性が劣化して脆くなるため好ましくない。これらの観点から、当該誘電体粒子は、樹脂組成物 100 質量部に対して、600 質量部以下であることがより好ましい。

[0053] 当該誘電体粒子は、例えば、マグネシウム、ケイ素、アルミニウム、チタン、亜鉛、カルシウム、ストロンチウム、ジルコニウム、バリウム、錫、ネ

オジウム、ビスマス、リチウム、サマリウム及びタンタルから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属酸化物から成ることが好ましい。特に、より高い誘電率の樹脂層を形成することができるという観点から、当該誘電体粒子は、強誘電体であるペブロスカイト構造を有する複合酸化物から成ることが好ましい。ペブロスカイト構造を有する複合酸化物として、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコン酸ストロンチウム、ジルコン酸ビスマス、 $\text{PLZT} (\text{PbLaTiO}_3 \cdot \text{PbLaZrO})$ 、 $\text{SBT} (\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9)$ を挙げることができる。

[0054] また、これらの誘電体粒子の1次粒子径は、 $0.02\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。誘電体粒子の1次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 未満の場合、樹脂組成物を溶剤に分散又は溶解させて樹脂溶液を調製する際に、樹脂溶液内に当該誘電体粒子を均一に混合分散させることが困難になるため好ましくない。

[0055] ここで、キャパシタの静電容量は、上述した様に電極間の距離に反比例して大きくなる。すなわち、誘電層の厚みが薄くなるほど、静電容量の大きなキャパシタを得ることができる。しかしながら、誘電体粒子の1次粒子径が $2\mu\text{m}$ を超える場合、誘電体粒子の粒径が大きいため、厚みが $3\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 程度の誘電層を形成するのが困難になると共に、半硬化状態としたときの誘電層の表面が荒れた状態となる傾向が高くなるため好ましくない。

[0056] また、当該誘電体粒子は、上記樹脂溶液内での分散性を向上させるための表面処理が施されていることが好ましい。具体的には、シランカップリング剤処理、オレイン酸処理、ステアリン酸処理等を施すことが好ましい。特に、樹脂溶液を調製する際に用いる溶剤との濡れ性が良好であるという観点から、当該誘電体粒子はシランカップリング剤処理が施されたものであることが好ましい。

[0057] (3) その他

なお、本件発明に係る樹脂組成物は、その他の添加剤として、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、熱可塑性粒子、着色剤、酸化防止剤、難燃剤、力

ップリング剤、重合開始剤、分散剤、無機充填材等を含むことができる。これらの各種添加剤を本件発明の趣旨を逸脱しない範囲において、適宜量、添加してもよい。

[0058] 〈樹脂層付金属箔〉

次に、本件発明に係る樹脂層付金属箔について説明する。本件発明に係る樹脂層付金属箔は、金属箔の少なくとも片面に樹脂層を備えたものであり、この樹脂層は上述した本件発明に係る樹脂組成物を用いて形成された層であることを特徴とする。

[0059] 1. 金属箔

本件発明において、金属箔は、電解箔及び圧延箔のいずれを用いてもよく、金属箔の製造方法に関する限定は特にはない。また、金属箔を構成する金属の種類についても特に限定はなく、上述した積層体の金属層と同様であるためここでは説明を省略する。但し、上述した理由と同様の理由から、当該金属箔を構成する金属は銅又は銅合金であることが好ましく、当該金属箔は銅箔又は銅合金箔であることが好ましい。

[0060] 本件発明において、金属箔の厚みは特に限定されるものではないが、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ の範囲の金属箔に当該樹脂層を設けることが好ましい。プリント配線板を製造する際に求められる特性等に応じて、適宜、適切な厚みの金属箔を採用すればよい。また、本件発明において、例えば、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔の片面（一面側）に樹脂層を備える構成とした場合、金属箔の他面に、いわゆるキャリア箔（支持体）を設けてもよい。 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔を用いることにより、より回路ピッチの狭い高精細な回路を、良好なエッチングファクタで形成することができる。

[0061] また、本件発明において、樹脂層は金属箔の少なくとも片面に設けられていればよく、その両面に設けられていてもよい。電解金属箔の片面にのみ樹脂層を設ける場合には、樹脂層は光沢面（ドラム面）或いは析出面（粗面）のいずれの面に設けられていてもよい。また、金属箔の樹脂層が設けられる面に対して、粗化处理を施してもよいし、粗化处理を施さなくてもよい。い

ずれの場合であっても、当該金属箔の表面（但し、樹脂層が設けられる面を指す。以下、同じ。）の表面粗さ（ $R_{z(j)}$ ）は $3\mu m$ 以下であることが好ましい。

[0062] なお、金属箔の表面に粗化処理を施した場合には、金属箔と樹脂層との密着性が向上するという点で好ましい。一方、金属箔の表面に粗化処理を施していない場合には、エッチングファクタのより良好な導体パターンを形成できるという点で好ましい。また、金属箔の表面に粗化処理を施していない場合には、いわゆる表皮効果による高周波信号の信号遅延を抑制することができる。

[0063] なお、本件発明では、金属箔の表面に防錆処理を施し、この防錆処理層の表面に樹脂層を設ける構成としてもよい。金属箔に対する防錆処理として、亜鉛、ニッケル、コバルト等を用いた無機防錆処理、クロム酸塩を用いたクロメート処理、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等の有機剤を用いた有機防錆処理等が挙げられる。なお、以下において金属箔と称した場合、金属箔の表面に防錆処理層が形成されている金属箔も含むものとし、金属箔の表面と称した場合、防錆処理層の表面である場合も含むものとする。

[0064] また、本件発明では、金属箔の片面側の表面にシランカップリング剤処理を施し、このシランカップリング剤層の表面に樹脂層を設ける構成としてもよい。シランカップリング剤層を介して、樹脂層を金属箔の表面に設けることにより、金属箔の表面と樹脂層との濡れ性を改善し、当該金属箔と樹脂層との密着性をより良好なものとすることができる。シランカップリング処理を施す際には、アミノ官能性シランカップリング剤、アクリル官能性シランカップリング剤、メタクリル官能性シランカップリング剤、ビニル官能性シランカップリング剤、エポキシ官能性シランカップリング剤、オレフィン官能性シランカップリング剤、メルカプト官能性シランカップリング剤等の種々のシランカップリング剤を用いることができる。シランカップリング剤として、より具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシ

ドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-（4-（3-アミノプロポキシ）プロキシ）プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を用いることができる。

[0065] 金属箔の表面に対して、シランカップリング剤処理を施す際には、溶媒としての水にシランカップリング剤を0.5 g/l～10 g/l溶解させたものを、室温レベルの温度で、浸漬法、シャワーリング法、噴霧法等により金属箔の表面とシランカップリング剤とを均一に接触させて、金属箔の表面にシランカップリング剤を均一に吸着させることが好ましい。シランカップリング剤は、金属箔の表面に突き出したOH基と縮合結合することにより、被膜を形成する。シランカップリング剤の濃度が0.5 g/l未満の溶液を用いた場合、金属箔の表面に対するシランカップリング剤の吸着速度が遅く、一般的な商業ベースの採算に合わず好ましくない。また、シランカップリング剤も金属箔の表面に対して不均一に吸着されるため好ましくない。一方、シランカップリング剤の濃度が10 g/lを超える溶液を用いた場合であっても、特に吸着速度や均一吸着性が向上する訳ではなく、経済上の観点から好ましくない。

[0066] なお、以下において金属箔と称した場合、金属箔表面にシランカップリング剤層が形成されている金属箔も含むものとし、金属箔の表面と称した場合、シランカップリング剤層の表面である場合も含むものとする。

[0067] 2. 樹脂層

本件発明に係る樹脂層付金属箔において、樹脂層は上述したとおり、本件発明に係る樹脂組成物を用いて形成される。樹脂組成物は上述したとおりであるため、ここでは樹脂組成物についての説明を省略する。樹脂層は、積層体に設けられる樹脂層と同様に、プリント配線板を製造する際に、接着剤層

、絶縁層或いは誘電層等として用いられる層である。また、樹脂層の表面に更に金属箔を設け、後述するキャパシタ回路形成材としてもよいし、樹脂層付銅箔の樹脂層同士を張り合わせて、後述するキャパシタ回路形成材としてもよい。

[0068] 樹脂層の厚みは、樹脂層の用途に応じて適宜調整することができ、特に限定されるものではない。樹脂層付金属箔では、一般的には $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の厚みの樹脂層が設けられる。但し、当該樹脂層を誘電層として用いる場合には、 $50\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。樹脂層の厚みが薄い方が、静電容量の大きなキャパシタを得る上で有利であるためである。従って、当該樹脂層を誘電層として用いる場合には、樹脂層の厚みは、 $25\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0069] 3. 樹脂層付銅箔の製造方法

次に、本件発明に係る樹脂層付金属箔の製造方法の一例を説明する。上記樹脂層付金属箔の製造工程は、例えば、(1)樹脂溶液調製工程と、(2)樹脂溶液塗布工程と、(3)乾燥工程とに大別することができる。以下、各工程毎に説明する。

[0070] (1) 樹脂溶液調製工程

樹脂溶液工程は、ポリフェニレンエーテル化合物100質量部に対して、スチレンブタジエンブロック共重合体を10質量部～100質量部、デスマリア液溶解促進成分を0.1質量部～100質量部の範囲で含む樹脂溶液（ワニス）を調製する工程である。当該樹脂溶液を調製する際には、例えば、ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と、デスマリア液溶解促進成分とを予め所定の配合比で混合した樹脂組成物を溶剤に溶解させてもよいし、ポリフェニレンエーテル化合物、スチレンブタジエンブロック共重合体及びデスマリア液溶解促進成分をそれぞれ溶剤に溶解させたものを、これらの成分が所定の配合比となるように混合してもよく、樹脂溶液の調製方法は特に限定されるものではない。

[0071] 樹脂溶液の溶剤としては、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、或いは

トルエン等の芳香族系溶剤を用いることができる。これらの溶剤を用いることにより樹脂組成物を溶解させることが容易であり、且つ、樹脂溶液の粘度の調整も容易になる。また、これらの溶剤は、いずれも当該樹脂層付金属箔と樹脂基材とを張り合わせる際に加熱加圧する際に効率良く溶剤を揮発させることができ、揮発したガスの浄化处理も容易である。

[0072] また、当該樹脂溶液調製工程では、樹脂固形分濃度を適宜調整し、金属箔の表面に樹脂溶液を塗布したときに、精度良く所望の膜厚の塗布膜を形成することができるような溶液粘度に調整することが好ましい。

[0073] (2) 樹脂溶液塗布工程

樹脂溶液塗布工程は、金属箔の片面に、乾燥後の樹脂層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ になるように、当該樹脂溶液を塗布する工程である。樹脂溶液を塗布する際の塗布方法は特に限定されるものではなく、形成する樹脂層の厚みに応じて、適宜、適切な方法を採用すればよい。

[0074] (3) 乾燥工程

乾燥方法は、従来既知の方法により適宜行うことができ、特に限定されるものではない。当該工程により、塗布膜から溶剤を揮発させると共に、樹脂組成物の硬化反応を中間段階で終了させた半硬化状態の樹脂とする。以上の工程により、本件発明に係る樹脂層付金属箔を製造することができる。

[0075] 〈金属張積層板〉

次に、本件発明に係る金属張積層板の実施の形態を説明する。本件発明に係る金属張積層板は、上述した本件発明に係る樹脂層付金属箔を用いたことを特徴とする。ここで、金属張積層板には種々の態様があるため、各態様毎に簡単に説明する。

[0076] まず、第一の態様の金属張積層板として、本件発明に係る樹脂層付金属箔の樹脂層に金属箔を積層した両面金属張積層板を挙げることができる。当該両面金属張積層板は、上記樹脂層付銅箔を用い、半硬化状態の樹脂層の表面に金属箔を当接させて、加熱加圧する。つまり、上述した樹脂層付銅箔の製造方法において(3)乾燥工程が終了した後に、金属箔を樹脂層に当接して

加熱加圧することにより、樹脂層が溶融・硬化する過程で樹脂層の表面に金属箔が強固に密着した両面金属張積層板を得ることができる。

[0077] 次に、第二の態様の金属張積層板として、本件発明に係る樹脂層付銅箔の樹脂層同士を当接して加熱加圧することにより得られる両面金属張積層板を挙げることができる。

[0078] 第一の態様及び第二の態様の両面金属張積層板は、多層プリント配線板の内蔵キャパシタ回路を形成するための材料として特に好適に用いることができる。当該両面金属張積層板を内蔵キャパシタ回路形成材料として用いれば、電極層として用いられる金属箔により誘電体層が予め挟み込まれた状態となっているので、キャパシタ回路の形成が容易である他、多層プリント配線板の内層材に当該両面金属張積層板を積層する前の段階で、耐電圧測定等を行うことができるため、生産歩留まりを向上させることができる。

[0079] 次に、第三の態様として、紙、または、ガラス布等に絶縁性樹脂を含浸させたシートを必要枚数重ねたプリプレグ、紙フェノール樹脂基材等の樹脂基材の片面又は両面に本件発明に係る樹脂層付金属箔の樹脂層側を積層し、加熱加圧することにより樹脂基材の片面又は両面に金属箔を積層した片面金属張積層板又は両面金属張積層板を挙げることができる。この場合、本件発明に係る樹脂層付金属箔の樹脂層は接着剤層として機能する。

[0080] さらに、第四の態様として、多層プリント配線板の内層基板（内層回路層）上に層間絶縁層としての樹脂層を介して本件発明に係る樹脂層付金属箔の樹脂層側を当接して加熱加圧することにより得られた積層体を挙げることができる。この場合も本件発明に係る樹脂層付金属箔の樹脂層は接着剤層として機能する。

[0081] また、第五の態様として、多層プリント配線板の内層基板（内層回路層）上に本件発明に係る樹脂層付銅箔の樹脂層側を当接して加熱加圧することにより得られた積層体を挙げることができる。この場合は、本件発明に係る樹脂層付金属箔の樹脂層を層間絶縁層として用いることができる。なお、本件発明に係る金属張積層板は、これらの態様に限定されるものではなく、種々

の積層体を含む。

[0082] 〈プリント配線板〉

また、本件発明に係るプリント配線板は、上述した本件発明に係る樹脂層付金属箔を用いたことを特徴とするものであり、上記金属張積層板を用いたものであってもよい。また、本件発明に係るプリント配線板は、多層プリント配線板であってもよいのは勿論であり、例えば、当該樹脂層付金属箔を用いてビルドアップ層を形成したビルドアッププリント配線板であってもよい。

[0083] 上記説明した本件発明に係る樹脂層付金属箔、金属張積層板及びプリント配線板の実施の形態は、本件発明の一態様に過ぎず、本件発明の趣旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能であるのは勿論である。また、以下では実施例を挙げて、本件発明をより具体的に説明するが、本件発明は以下の実施例に限定されるものではないことは勿論である。また、以下の実施例では、本件発明に係る樹脂組成物を用いて形成した樹脂層付金属箔について説明する。

実施例 1

[0084] 〈樹脂層付金属箔の製造〉

実施例 1 では、次のようにして樹脂層付銅箔を製造した。まず、攪拌装置、温度調節機、還流管を備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに、ポリフェニレンエーテル樹脂（S A B I C 社製；MX-90）200 g とトルエン 400 g とを注入し、60℃にて攪拌溶解した。続いて、当該フラスコ内に、クロロメチルスチレン 10 g を導入し、攪拌溶解し、液温を 80℃とした。さらに、攪拌しながら、水酸化ナトリウム 50 質量%水溶液 24 g を滴下導入し、80℃で 3 時間攪拌を続けた。次に、内容物を 1 N 塩酸水溶液で中和後、メタノールを添加し化合物を沈殿させ、ろ過した。ろ過物をメタノール水溶液（メタノール：蒸留水＝4：1）で 2 回洗浄後、溶剤、水分を乾燥除去し、ポリフェニレンエーテル化合物を得た。

[0085] 次に、上記で得られたポリフェニレンエーテル化合物をトルエンに溶解し

て、50質量%ポリフェニレンエーテル化合物溶液を調製した。また、スチレンブタジエンブロック共重合体（JSR株式会社製；TR2003）をトルエンに溶解して、30質量%のスチレンブタジエンブロック共重合体溶液を調製した。さらに、デスミア液溶解促進成分として、ジアリルイソフタレートオリゴマー（ダイソー株式会社製；ダイソーイソダップ（登録商標））をトルエンに溶解して、30質量%のジアリルイソフタレートオリゴマー溶液を調製した。そして、ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と、ジアリルイソフタレートオリゴマーと、2，4－ジフェニル－4－メチル－1－ペンテンとが、質量比において、50：30：10：10となるように、各溶液を混合するとともに、カール低減成分として、2，4－ジフェニル－4－メチル－1－ペンテン試薬（和光純薬工業株式会社製（ α －メチルスチレンダイマー））を添加して、樹脂固形分濃度が40%となるように樹脂溶液（ワニス）を調製した。

[0086] 以上のように調製した樹脂溶液に対して、樹脂溶液中に含まれる樹脂組成物の全量を100質量部としたときに、チタン酸バリウム粉を233質量部を混合分散させ、チタン酸バリウム粉を70質量%含有した半硬化状態の樹脂層（誘電層）の形成が可能な樹脂溶液とした。このとき平均一次粒径は、 $0.25\mu\text{m}$ 、体積累積平均粒径（ D_{50} ）は $0.5\mu\text{m}$ のチタン酸バリウム粉を用いた。

[0087] そして、厚さ $35\mu\text{m}$ 、表面粗さ（ R_{zjis} ） $2.2\mu\text{m}$ のロープロファイル銅箔の表面にグラビアコータを用いて、乾燥後の樹脂層の厚みが $12\mu\text{m}$ となるように、当該樹脂溶液を塗布した。塗布膜形成後、 150°C で3分間乾燥することにより、樹脂組成物を半硬化させた樹脂層を備える樹脂層付銅箔を製造した。

[0088] 〈両面金属張積層板の製造〉

以上のようにして製造した樹脂層付銅箔の樹脂層同士を当接して、 $220^{\circ}\text{C}\times 90$ 分、 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ の加熱加圧条件下で熱間プレス成形することで両面金属張積層板（両面銅張積層板）を製造した。

実施例 2

[0089] ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と、ジアリルイソフタレートオリゴマーと、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンとが質量比において、40:20:30:10になるように各溶液を混合して樹脂溶液とした以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及び両面金属張積層板を製造した。

実施例 3

[0090] デスミア液溶解促進成分として、ジアリルイソフタレートオリゴマーに代えて、ジアリルフタレートオリゴマー（ダイソー株式会社製；ダイソーダップ（登録商標））を用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及びデスミア液溶解評価用サンプルを作製した。また、この実施例3の樹脂層付銅箔を用いたこと以外は実施例1と同様に、両面金属張積層板を製造した。

実施例 4

[0091] デスミア液溶解促進成分として、ジアリルイソフタレートオリゴマーに代えて、テトラエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製；4G（ポリエチレングリコールジメタクリレート））を用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及び両面金属張積層板を製造した。

実施例 5

[0092] デスミア液溶解促進成分として、ジアリルイソフタレートオリゴマーに代えて、不飽和ポリエステル樹脂（日本ユピカ株式会社製；ユピカ8523）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及び両面金属張積層板を製造した。

比較例

[0093] 次に、比較例について説明する。

[0094] [比較例1]

ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンとが質量比において、55:35:10になるように各溶液を混合して樹脂溶液とし、デスミア液溶解促進成分を含まなかったこと以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及び両面金属張積層板を製造した。

[0095] [比較例2]

ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と、ジアリルイソフタレートオリゴマーと、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンとが質量比において、30:20:40:10になるように各溶液を混合して樹脂溶液とした以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及び両面金属張積層板を製造した。

[0096] [比較例3]

デスミア液溶解促進成分の代わりに、ポリフェニレンエーテル化合物に対する硬化剤（架橋剤）として用いるビスフェノールF型エポキシ樹脂（新日鐵化学株式会社製；YDF-170）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂層付銅箔及び両面金属張積層板を製造した。

[0097] [評価]

以上のように製造した実施例1～実施例5及び比較例1～比較例3の両面金属張積層板を用いて、（1）樹脂層の誘電特性（2）デスミア液に対する溶解性を評価した。以下、評価方法と評価結果とに分けて説明する。

[0098] 1. 評価方法

（1）樹脂層の誘電特性の評価

樹脂層の誘電特性の評価は、次のようにして行った。実施例1～実施例5及び比較例1～比較例3で製造した両面金属張積層板の両面の銅箔をエッチングにより除去し、これを誘電正接測定用のサンプルとした。そして、アジレントテクノロジー社製のネットワークアナライザーE8362Bを用いて、10GHzにおける各サンプルの誘電正接を測定した。結果を表1に示す。

[0099] (2) デスミア液に対する溶解性の評価

デスミア液に対する溶解性の評価は、次のようにして行った。誘電正接測定用のサンプルと同様に、実施例 1～実施例 5 及び比較例 1～比較例 3 で製造した両面金属張積層板の両面の銅箔をエッチングにより除去したものをデスミア液溶解評価用サンプルとした。デスミア液溶解評価用サンプルをそれぞれ 3 枚用い、各デスミア液溶解評価用サンプルの重量を測定した後、75℃の膨潤液（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製）に 10 分間浸漬した後、70℃の過マンガン酸カリウム溶液（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製）に 10 分間浸漬した。その後、40℃の中和液（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製）に 3 分間浸漬し、水洗した。そして、大気中でサンプルを乾燥した後、重量を測定し、デスミア液浸漬前後の重量からデスミア液（過マンガン酸カリウム溶液）に浸漬した 10 分間のデスミア液溶解量を算出した。それを 1 分間あたりに換算し、デスミア液溶解速度とした。結果を表 1 に示す。

[0100] 2. 評価結果

(1) 樹脂層の誘電特性の評価

表 1 を参照すると、比較例 3 のサンプルの誘電正接の値は 0.0084 であるのに対して、他のサンプルの誘電正接の値はいずれも 0.005 以下であり、比較例 3 のサンプルの誘電正接の値が他のサンプルと比較すると高いことが分かる。比較例 3 で製造した樹脂層は、デスミア液溶解促進成分に代えて、架橋成分としてビスフェノール F 型エポキシ樹脂を含む以外は、実施例 1 と同様にして形成されたものである。一方、比較例 1 の樹脂層は、デスミア液溶解促進成分もビスフェノール F 型エポキシ樹脂も含まない樹脂溶液を用いて形成されたものであり、その誘電正接の値は 0.0020 と最も低い。以上のことから、デスミア液溶解促進成分を含まない樹脂組成物を用いて形成された樹脂層の誘電正接が最も低く、高周波特性が良好であることが分かる。また、本件発明のデスミア液溶解促進成分を含む樹脂組成物を用いて、樹脂層を形成した場合には、誘電正接の値が多少高くなるものの、高周

波特性に優れた樹脂層を得ることができることが確認された。特に、実施例 1 に示すようにデスミア液溶解促進成分として、ジアリルイソフタレートオリゴマーを添加した場合、デスミア液溶解促進成分を含まない比較例 1 の樹脂層と同等の誘電正接の値を維持することが可能であることが分かる。一方、比較例 3 に示すように、デスミア液溶解促進成分に代えてビスフェノール F 型エポキシ樹脂を添加した場合には、誘電正接の値が高くなり、高周波特性が低下することが確認された。なお、実施例 2 及び比較例 2 のように、樹脂組成物中のジアリルイソフタレートオリゴマーの配合量が増加すると、誘電正接の値も高くなる傾向が見られた。

[0101] (2) デスミア液溶解特性の評価

表 1 を参照すると、デスミア液溶解促進成分を含まない比較例 1 のサンプルでは、デスミア液に対する溶解速度が 0.00 mg/min と、デスミア液に対する溶解性がほとんどないことが確認された。従って、比較例 1 のように、ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体とを主成分とする樹脂組成物を用いて樹脂層を形成した場合、デスミア液に対する溶解性が極めて低いため、スルーホール等により層間接続を行う多層プリント配線板の製造材料として用いた場合、スルーホール等の内部にスミアが残留し、層間接続を良好に行うことができない恐れがあることが分かる。

[0102] これに対して、実施例 1 ～実施例 5 のサンプルでは、デスミア液に対する溶解速度が $0.10 \text{ mg/min} \sim 0.20 \text{ mg/min}$ であり、デスミア液に対して適度な溶解性を示すことが確認された。このように、樹脂組成物の構成成分として上記ポリフェニレンエーテル化合物と、スチレンブタジエンブロック共重合体と共に、本件発明にいうデスミア液溶解促進成分を用いることにより、当該樹脂組成物を用いて形成される樹脂層のデスミア液に対する溶解性を与えることができることが確認された。

[0103] 一方、実施例 2 及び比較例 2 に示すように、樹脂組成物中のデスミア液溶解成分の配合比率が高くなるにつれて、デスミア液に対する溶解速度が速く

なり、デスミア液に対して溶解し易くなることが分かる。また、比較例 3 のサンプルのように、本件発明のデスミア液溶解促進成分に代えて、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を含む樹脂組成物を用いた場合、デスミア液に対する溶解性が極めて高くなる。比較例 2 及び比較例 3 のように、デスミア液に対する溶解性が一定限度を超えて高くなると、デスミア処理の際に、スルーホール又はブラインドビア等の周囲において樹脂層の溶解が進行して樹脂部が後退する恐れがあり、その場合、樹脂層と導体層との密着性が局部的に低下するため、好ましくない。

[0104] なお、実施例 1 で製造した樹脂層付銅箔の樹脂層部分の誘電率をアジレントテクノロジー社製のネットワークアナライザー E 8 3 6 2 B を用いて測定したところ、 $7.3 / 7.3 / 7.1$ ($1 \text{ GHz} / 3 \text{ GHz} / 10 \text{ GHz}$) と比較的高い値を示した。また、チタン酸バリウム粉を含まない以外は、実施例 1 と同様にして樹脂層付銅箔を製造し、当該樹脂層の誘電率を測定したところ、 $2.5 / 2.5 / 2.5$ ($1 \text{ GHz} / 3 \text{ GHz} / 10 \text{ GHz}$) と、比較的低い値を示した。このことから、本件発明に係る樹脂組成物自体の誘電率及び誘電正接は低く、本件発明に係る樹脂組成物を用いれば高周波特性の優れた樹脂層を形成することが可能であることが確認された。また、当該樹脂組成物に誘電体粒子を含有させることにより、誘電率の高い樹脂層を形成することが可能であることも確認された。従って、本件発明に係る樹脂組成物を用いれば、プリント配線板の製造材料として要求される好ましい電気的特性を有する樹脂層を形成することが可能になる。

[0105]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂組成	ポリフェニレンエーテル化合物	50	40	50	50	55	30	50
	スチレンブタジエン共重合体	30	20	30	30	35	20	30
	ジアリルイソフタレートオリゴマー	10	30	—	—	—	40	—
	ジアリルフタレートオリゴマー	—	—	10	—	—	—	—
	テトラエチレングリコールメタクリレート	—	—	10	—	—	—	—
	不飽和ポリエステル樹脂	—	—	—	10	—	—	—
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	—	—	—	—	—	—	10
	2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン	10	10	10	10	10	10	10
	チタン酸バリウム粉	233	233	233	233	233	233	233
	誘電正接Df (at 10GHz)	0.0022	0.0040	0.0030	0.0047	0.0020	0.0041	0.0084
評価	デスミア液への溶解速度 [mg/min]	0.12	0.17	0.10	0.20	0.00	0.28	0.43

産業上の利用可能性

[0106] 本件発明では、ポリフェニレンエーテル化合物 100 質量部に対して、10 質量部～100 質量部のスチレンブタジエンブロック共重合体と、0.1 質量部～100 質量部のデスミア液溶解促進成分とを含む樹脂組成物を用いることにより、プリント配線板の製造材料として要求される高周波特性等に優れた電気的特性を有すると共に、デスミア液に対する適度な溶解性を有する樹脂層を形成することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属層の表面に樹脂層を備えた積層体の樹脂層を構成する樹脂組成物であって、
- ポリフェニレンエーテル化合物100質量部に対して、10質量部～100質量部のスチレンブタジエンブロック共重合体と、0.1質量部～100質量部のデスミア液溶解促進成分とを含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 前記デスミア液溶解促進成分として、ジアリルフタレート、（メタ）アクリレート及び不飽和ポリエステルから選ばれる一種以上を含む請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリフェニレンエーテル化合物100質量部に対して、カール低減成分を0.1質量部～30質量部含む請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 当該樹脂組成物100質量部（但し、誘電体粒子を除く）に対して、50質量部～600質量部の誘電体粒子を含む請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記誘電体粒子は、ペブロスカイト構造を有する複合酸化物である請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 金属箔の少なくとも片面に樹脂層を備える樹脂層付金属箔であって、
- 当該樹脂層は、請求項1に記載の樹脂組成物を用いて形成されたものであることを特徴とする樹脂層付金属箔。
- [請求項7] 前記樹脂層は、誘電体層として用いられる層である請求項6に記載の樹脂層付金属箔。
- [請求項8] 請求項1に記載の樹脂組成物を用いて形成された樹脂層と、金属層とを備えたことを特徴とする金属張積層板。
- [請求項9] 請求項6に記載の樹脂層付金属箔を用いて形成されたことを特徴とするプリント配線板。

[請求項10] 請求項8に記載の金属張積層板を用いて形成されたことを特徴とするプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L71/12(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08L71/00-71/14, B29D9/00, B32B1/00-35/00, C08L53/02, H05K1/03

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 05-063323 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 12 March 1993 (12.03.1993), claims; paragraphs [0032] to [0052]; examples & US 5334645 A & US 5407872 A & US 5284807 A & EP 498425 A1	1, 2, 4-9 5 3
X Y A	JP 07-182921 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 21 July 1995 (21.07.1995), claims; paragraphs [0010] to [0018], [0022] to [0034]; examples (Family: none)	1, 2, 4-9 5 3

☒ 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
29 July, 2013 (29.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 06-052716 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 25 February 1994 (25.02.1994), claims; paragraphs [0008], [0016] to [0019], [0021] to [0029]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y A	JP 03-275760 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 06 December 1991 (06.12.1991), claims; page 3, lower right column, line 12 to page 4, upper left column, line 15; page 5, lower left column, line 13 to page 7, lower left column, line 17; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y A	JP 01-215851 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 29 August 1989 (29.08.1989), claims; page 3, upper right column, line 11 to lower right column, line 9; page 4, lower right column, line 9 to page 5, upper left column, line 2; page 4, upper right column, line 17 to page 7, upper right column, line 8; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y A	JP 01-215852 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 29 August 1989 (29.08.1989), claims; page 3, upper right column, line 3 to lower right column, line 1; page 4, lower left column, line 10 to lower right column, line 2; page 5, upper left column, line 17 to page 7, upper left column, line 8; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y	JP 01-189999 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 31 July 1989 (31.07.1989), claims; page 3, lower left column, line 4 to lower right column, line 20; page 4, upper right column, line 6 to page 5, lower right column, line 13; examples (Family: none)	1-4, 6-9 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L71/12(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, H05K1/03(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. C08L71/00-71/14, B29D9/00, B32B1/00-35/00, C08L53/02, H05K1/03

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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X Y A	JP 05-063323 A (松下電工株式会社) 1993.03.12, 特許請求の範囲, 【0032】-【0052】, 実施例 & US 5334645 A & US 5407872 A & US 5284807 A & EP 498425 A1	1, 2, 4-9 5 3
X Y A	JP 07-182921 A (松下電工株式会社) 1995.07.21, 特許請求の範囲, 【0010】-【0018】, 【0022】-【0034】, 実施例 (フ ァミリーなし)	1, 2, 4-9 5 3
X	JP 06-052716 A (松下電工株式会社) 1994.02.25, 特許請求の範囲,	1, 2, 4, 6-9

☒ 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

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

2 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大木 みのり

4 J

4 8 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y A	【0008】、【0016】－【0019】、【0021】－【0029】、実施例（ファミリーなし）	5 3
X Y A	JP 03-275760 A（松下電工株式会社）1991.12.06，特許請求の範囲，第3頁右下欄第12行－第4頁左上欄第15行，第5頁左下欄第13行－第7頁左下欄第17行，実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y A	JP 01-215851 A（松下電工株式会社）1989.08.29，特許請求の範囲，第3頁右上欄第11行－右下欄第9行，第4頁右下欄第9行－第5頁左上欄第2行，第4頁右上欄第17行－第7頁右上欄第8行，実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y A	JP 01-215852 A（松下電工株式会社）1989.08.29，特許請求の範囲，第3頁右上欄第3行－右下欄第1行，第4頁左下欄第10行－右下欄第2行，第5頁左上欄第17行－第7頁左上欄第8行，実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 6-9 5 3
X Y	JP 01-189999 A（松下電工株式会社）1989.07.31，特許請求の範囲，第3頁左下欄第4行－右下欄第20行，第4頁右上欄第6行－第5頁右下欄第13行，実施例（ファミリーなし）	1-4, 6-9 5