(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
2019年1月17日(17.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/013040 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/025167

(22) 国際出願日： 2018年7月3日(03.07.2018)

(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 2017-134607 2017年7月10日(10.07.2017) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：冨士川 亘 (FUJIKAWA Wataru)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 平林 憲一(HIRABAYASHI Kenichi)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 深澤 憲正(FUKAZAWA Norimasa)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪 潤(SHIRAKAMI Jun)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人：小川 眞治(OGAWA Shinji)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2019/013040 A1

(54) **Title:** LAMINATE, PRINTED WIRING BOARD IN WHICH SAME IS USED, FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称： 積層体、それを用いたプリント配線板、フレキシブルプリント配線板及び成形品

(57) **Abstract:** The present invention provides: a laminate in which a primer layer (B), a metal nanoparticle layer (C), and a metal plating layer (D) are sequentially laminated on a support body (A), the laminate being characterized in that the primer layer (B) is a cured product of a resin (b1) having an epoxy group and a hydroxyl group, and a cross-linking agent (b2) containing a polyvalent carboxylic acid; a printed wiring board in which the laminate is used; a flexible printed wiring board; and a molded article. The laminate can be manufactured by a simple method and exhibits exceptional adhesion between the support body and the metal layer (metal plating layer) without the surface of the support body being roughened.

(57) 要約：本発明は、支持体（Ａ）の上に、プライマー層（Ｂ）、金属ナノ粒子層（Ｃ）及び金属めっき層（Ｄ）が順次積層された積層体であって、前記プライマー層（Ｂ）が、エポキシ基と水酸基とを有する樹脂（ｂ１）及び多価カルボン酸を含有する架橋剤（ｂ２）の硬化物であることを特徴とする積層体、それを用いたプリント配線板、フレキシブルプリント配線板及び成形品を提供する。当該積層体は、支持体表面を粗化することなく、簡便な方法で製造でき、支持体と金属層（金属めっき層）との間の密着性に優れる。

明　細　書

発明の名称 ：

積層体、それを用いたプリント配線板、フレキシブルプリント配線板及び成形品

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板、フレキシブルプリント配線板、成形品等に用いることのできる積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、高速化により、プリント配線基板の高密度化、高性能化が要求されており、この要求に応えるため、表面が平滑で充分薄い導電層（金属層）を有するプリント配線板が求められている。また、このプリント配線基板を構成するものとしてフレキシブル銅張積層板（以下、「ＦＣＣＬ」と略記する。）が知られている。ＦＣＣＬは、主に耐熱性高分子フィルムと銅箔とをエポキシ樹脂系接着剤を用いて張り合わせる方法で製造されている。

[0003] しかし、この銅箔を用いたＦＣＣＬでは、ロール状に巻かれた銅箔を引き出しながら張り合わせることから、取り扱い上、銅箔は充分に薄くすることができない。さらに、高分子フィルムとの密着性を高めるため、銅箔表面を粗化する必要があるので、プリント配線板の高密度化、高性能化を図るために必要な高周波数（ＧＨｚ帯域）、高伝送速度（数十Ｇｂｐｓ）領域で伝送損失を生じる問題があった。

[0004] ここで、ＦＣＣＬの銅層を薄膜化する方法として、ポリイミドフィルムの表面に金属薄膜を蒸着法又はスパッタ法により形成した後、その金属薄膜上に電気めっき法、無電解めっき法もしくは両者を組み合わせた方法で銅を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。しかしながら、この方法では、金属薄膜を形成するために、蒸着法又はスパッタ法を用いるため、大がかりな真空設備が必要となり、設備上、基材サイズが限定され

るなどの問題がある。

[0005] そこで、銅箔等の金属層の表面を粗化することなく、高分子フィルム等の支持体と充分な密着性を有し、またその金属層の薄膜化に際して、大がかりな真空設備を必要とせず、簡便な方法で製造できる積層体が求められていた。

[0006] また従来、プラスチック成形品への装飾めっきとしては、携帯電話、パソコン、鏡、容器、各種スイッチ、シャワーヘッド等に用いられてきた。これらの用途の支持体は、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（以下、「ＡＢＳ」と略記する。）やＡＢＳとポリカーボネートとのポリマーアロイ（以下、「ＡＢＳ－ＰＣ」と略記する。）にのみ限定されてきた。この理由として、基材とめっき膜の密着性を確保するため基材表面を粗化する必要があり、例えばＡＢＳであれば、ポリブタジエン成分を六価クロム酸、過マンガン酸塩等の強力な酸化剤でエッチングし、除去することで表面粗化が可能である。しかしながら、六価クロム酸などは、環境負荷物質であるため、使用しないことが好ましく、代替方法が開発されてきた（例えば、特許文献２参照。）。

[0007] このように、プラスチック成形品への装飾などを目的としためっきでは、基材がＡＢＳ又はＡＢＳ－ＰＣに限定されることなく、他の種類のプラスチックでも密着性に優れる金属めっき膜が得られ、また環境負荷物質の使用量を低減することが求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１５－１１８０４４号公報

特許文献2：特許第５８３０８０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、支持体表面を粗化することなく、簡便

な方法で製造でき、支持体と金属層（金属めっき層）との間の密着性に優れた積層体、それを用いたプリント配線板、フレキシブルプリント配線板及び成形品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、支持体の上に、プライマー層として、エポキシ基と水酸基とを有する樹脂とカルボン酸を含有する架橋剤の硬化物の層を設け、その上に金属ナノ粒子により形成した金属層と、金属めっき層とを順次積層した積層体が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、支持体（Ａ）の上に、プライマー層（Ｂ）、金属ナノ粒子層（Ｃ）及び金属めっき層（Ｄ）が順次積層された積層体であって、前記プライマー層（Ｂ）が、エポキシ基と水酸基とを有する樹脂（ｂ１）及び多価カルボン酸を含有する架橋剤（ｂ２）の硬化物であることを特徴とする積層体、それを用いたプリント配線板、フレキシブルプリント配線板及び積層体を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の積層体は、支持体表面を粗化しなくても、支持体と金属層（金属めっき層）との間の密着性に優れたものである。また、その金属層の薄膜化に際して、大がかりな真空設備を用いなくても、表面が平滑で充分薄い金属層を有する積層体である。

[0013] また、本発明の積層体は、金属層をパターニングすることにより、例えば、プリント配線板、フレキシブルプリント配線板、タッチパネル向け導電性フィルム、タッチパネル用メタルメッシュ、有機太陽電池、有機ＥＬ素子、有機トランジスタ、非接触ＩＣカード等のＲＦＩＤ、電磁波シールド、ＬＥＤ照明基材、デジタルサイネージなどの電子部材として好適に用いることができる。特に、ＦＣＣＬ等のフレキシブルプリント配線板用途に最適である。また、成形品へ適用することにより、光通信等の配線を接続するコネクター、電装部材、電気モーター周辺部材、電池部材などの電子部材；自動車用

装飾部品、ランプリフレクター、携帯電話、パソコン、鏡、容器、家電、各種スイッチ、水栓部品、シャワーヘッドなどの装飾に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の積層体は、支持体（Ａ）の上に、プライマー層（Ｂ）、金属ナノ粒子層（Ｃ）及び金属めっき層（Ｄ）が順次積層された積層体であって、前記プライマー層（Ｂ）が、エポキシ基と水酸基とを有する樹脂（ｂ１）及び多価カルボン酸を含有する架橋剤（ｂ２）の硬化物であるものである。

[0015] 本発明の積層体は、前記支持体（Ａ）の片面に、プライマー層（Ｂ）等を順次積層した積層体であってもよく、前記支持体（Ａ）の両面にプライマー層（Ｂ）等を順次積層した積層体であってもよい。

[0016] 前記支持体（Ａ）としては、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（以下、「ＡＢＳ」と略記する。）樹脂、ＡＢＳとポリカーボネートとのポリマーアロイ、ポリ（メタ）アクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＵ）、エポキシ樹脂、セルロースナノファイバー、シリコン、セラミックス、ガラス等からなる支持体、それらからなる多孔質の支持体、鋼板、銅等の金属からなる支持体、それらの表面をシリコンカーバイド、ダイヤモンドライクカーボン、アルミニウム、銅、チタン、ステンレス等を蒸着処理した支持体などが挙げられる。

[0017] また、本発明の積層体をプリント配線板等に用いる場合は、前記支持体（Ａ）として、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥ

Ｋ）、エポキシ樹脂、ガラス、セルロースナノファイバーなどからなる支持体を用いることが好ましい。

[0018] さらに、本発明の積層体をフレキシブルプリント配線板等に用いる場合は、前記支持体（Ａ）として、折り曲げ可能な柔軟性を有するフィルム状又はシート状の支持体が好ましい。

[0019] 前記支持体（Ａ）の形状がフィルム状又はシート状の場合、その厚さは、通常、１μｍ以上５，０００μｍ以下が好ましく、１μｍ以上３００μｍ以下がより好ましく、１μｍ以上２００μｍ以下がさらに好ましい。

[0020] また、前記支持体（Ａ）と後述するプライマー層（Ｂ）との密着性をより向上できることから、必要に応じて、前記支持体（Ａ）の表面に、平滑性を失わない程度の微細な凹凸を形成したり、その表面に付着した汚れを洗浄したり、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基等の官能基の導入のために表面処理したりしてもよい。具体的には、コロナ放電処理等のプラズマ放電処理、紫外線処理等の乾式処理、水、酸・アルカリ等の水溶液又は有機溶剤等を用いる湿式処理等の方法が挙げられる。

[0021] 前記プライマー層（Ｂ）は、エポキシ基と水酸基とを有する樹脂（ｂ１）及び多価カルボン酸を含有する架橋剤（ｂ２）の硬化物である。

[0022] 前記樹脂（ｂ１）は、分子内にエポキシ基と水酸基とを有する樹脂であり、樹脂種としてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。なお、前記樹脂（ｂ１）が有する水酸基は、アルコール性水酸基であっても、フェノール性水酸基であってもよい。また、前記樹脂（ｂ１）は、１種で用いることも、複数の樹脂種のものを２種以上併用することもできる。

[0023] 前記樹脂（ｂ１）として用いるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂及びビスフェノールＦ型エポキシ樹脂は、ビスフェノールＡ等とエピクロロヒドリンとを反応させたものであり、エポキシ基と水酸基とを同一分子内に有するため、そのまま前記樹脂（ｂ１）として用いることができるため好

ましい。また、フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、フェノールノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとを反応する際、フェノール性水酸基が残るように反応させることで前記樹脂（ｂ１）として用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0024] 前記樹脂（ｂ１）として用いるアクリル樹脂としては、例えば、エポキシ基を有する（メタ）アクリル単量体及び水酸基を有する（メタ）アクリル単量体を必須原料として、それらを共重合したものが挙げられる。なお、（メタ）アクリル単量体は、アクリル単量体及びメタクリル単量体のいずれか一方または両方をいう。また、（メタ）アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の一方または両方をいい、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの一方または両方をいう。

[0025] 前記エポキシ基を有する（メタ）アクリル単量体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらのエポキシ基を有する（メタ）アクリル単量体の中でも、密着性がより向上できることから、グリシジルメタクリレートが好ましい。また、これらのエポキシ基を有する（メタ）アクリル単量体は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0026] また、前記水酸基を有する（メタ）アクリル単量体としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、（４－ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシブチルアクリルアミド等が挙げられる。これらの水酸基を有する（メタ）アクリル単量体の中でも、密着性がより向上できることから、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレー

トが好ましい。また、これらの水酸基を有する（メタ）アクリル単量体は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0027] また、前記アクリル樹脂の原料として、エポキシ基を有する（メタ）アクリル単量体、水酸基を有する（メタ）アクリル単量体以外のこれらと共重合可能なその他の重合性単量体を用いてもよい。このようなその他の重合性単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、β－（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（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、ポリネオペンチルグリコールジ（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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル化合物；Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－エチレンビス（メタ）アクリル

アミド等のアクリルアミド化合物；スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン及びその誘導体などが挙げられる。これらのその他の重合性単量体の中でも、密着性がより向上できることから、スチレンが好ましい。また、これらのその他の重合性単量体は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0028] 前記アクリル樹脂は、前記（メタ）アクリル単量体等の混合物を、公知の方法で重合することによって製造することができる。この重合方法としては、例えば、有機溶剤中で重合を行う溶液重合法、水性媒体中で重合を行う乳化重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、無溶剤下で重合する塊状重合法等が挙げられる。

[0029] 前記アクリル樹脂の製造の際に用いる重合開始剤としては、例えば、アゾニトリル、アゾエステル、アゾアミド、アゾアミジン、アゾイミダゾリン等のアゾ系開始剤；パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル等の有機過酸化物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物などが挙げられる。

[0030] また、前記過酸化物のみを用いてラジカル重合しても、前記過酸化物と、アスコルビン酸、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等の還元剤とを併用したレドックス重合開始剤系によって重合してもよい。

[0031] 前記樹脂（ｂ１）中のエポキシ基濃度は、密着性がより向上できることから、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上８ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上３ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、１ｍｍｏｌ／ｇ以上２ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましい。

[0032] また、前記樹脂（ｂ１）中の水酸基濃度は、密着性がより向上できることから、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上３ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上２ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．５ｍｍｏｌ／ｇ以

上１．５ｍｍｏｌ／ｇ以下がさらに好ましい。

[0033] 前記樹脂（ｂ１）として用いることのできる樹脂の中でも、密着性がより向上できることから、アクリル樹脂が好ましい。

[0034] 前記架橋剤（ｂ２）は、多価カルボン酸を含有するものである。前記多価カルボン酸は、無水物のものも用いることができる。前記多価カルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリト酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸及びこれらの無水物；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸無水物、エチルコハク酸無水物、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、２，３－ブタンジカルボン酸、２，４－ペンタンジカルボン酸、３，５－ヘプタンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ノルボルナン－２，３－ジカルボン酸、メチルノルボルナン－２，３－ジカルボン酸、１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸、ドデシルコハク酸、ナジック酸、メチルナジック酸、ビシクロ［２．２．２］オクタン－２，３－ジカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸及びこれらの無水物などが挙げられる。これらの多価カルボン酸の中でも、密着性がより向上できることから、トリメリット酸無水物が好ましい。これらの多価カルボン酸は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0035] 前記架橋剤（ｂ２）中のカルボキシル基のモル数と前記樹脂（ｂ１）中のエポキシ基のモル数のモル比［カルボキシル基／エポキシ基］は、密着性がより向上できることから、０．３以上３以下が好ましくとなる量が好ましく、０．５以上２．５以下がより好ましい。

[0036] また、エポキシと多価カルボン酸の反応を促進するため、硬化触媒を使用してもよい。前記硬化触媒としては、第３級アミン、イミダゾール類、有機ホスフィン、ルイス酸触媒等が挙げられる。

[0037] 前記第３級アミンとしては、具体的には、例えば、トリメチルアミン、ト

リエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルアミルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルラウリルアミン、トリアリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン（トリエチレンテトラミン：ＴＥＴＡ）、Ｎ－メチルモルフォリン、４，４’－（オキシジ－２，１－エタンジイル）ビス－モルフォリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、テトラメチルブタンジアミン、ビス（２，２－モルフォリノエチル）エーテル、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’－トリス（ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ－ｓ－トリアジン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’－トリス（ジメチルアミノエチル）ヘキサヒドロ－ｓ－トリアジン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’－トリス（２－ヒドロキシエチル）ヘキサヒドロ－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－１、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデク－７－エン（ＤＢＵ）などが挙げられる。

[0038] 前記イミダゾール化合物としては、具体的には、例えば、１－ベンジル－２－イミダゾール（１Ｂ２ＭＺ）、２－エチル－４－イミダゾール、２－ウンデルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール（２Ｐ４ＭＨＺ）などが挙げられる。

[0039] 有機ホスフィンとしては、具体的には、例えば、トリフェニルホスフィン（ＴＰＰ）、トリフェニルホスフィン－トリフェニルボレート、トリス（ｐ

－メトキシフェニル）ホスフィン、テトラフェニルホスフォニウム・テトラフェニルボレートなどが挙げられる。

[0040] ルイス酸触媒としては、具体的には、例えば、三フッ化ホウ素アミン錯体、三塩化ホウ素アミン錯体、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体などのルイス酸触媒などが挙げられる。

[0041] これらの硬化触媒の中でも、密着性がより向上できることから、第３級アミン、イミダゾール化合物を用いることが好ましい。また、これらの硬化触媒は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0042] 前記プライマー層（Ｂ）を前記支持体（Ａ）上に形成するために、前記樹脂（ｂ１）及び前記架橋剤（ｂ２）を含有するプライマー組成物（ｂ）を調製し、前記プライマー組成物（ｂ）を前記支持体（Ａ）上に塗工することが好ましい。前記プライマー組成物（ｂ）には、必要に応じて、前記樹脂（ｂ１）及び前記架橋剤（ｂ２）以外のその他の樹脂を配合してもよい。その他の樹脂としては、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。これらのその他の樹脂は、１種で用いることも２種以上併用することもできる。

[0043] また、前記プライマー組成物（ｂ）には、前記支持体（Ａ）へ塗工する際に、塗工しやすい粘度とするため、有機溶剤を配合することが好ましい。前記有機溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、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が挙げられる。

[0044] 前記有機溶剤の使用量は、前記支持体（Ａ）へ塗工する際に用いる塗工方法、前記プライマー層（Ｂ）の所望とする膜厚により、適宜調整することが好ましい。

[0045] また、前記プライマー組成物（ｂ）には、必要に応じて、皮膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤、酸化防止剤、等の公知の添加剤を適宜添加して使用してもよい。

[0046] 前記プライマー層（Ｂ）は、例えば、前記支持体（Ａ）の表面の一部又は全部に前記プライマー組成物（ｂ）を塗工し、前記プライマー組成物（ｂ）

中に含まれる有機溶剤を除去することによって形成することができる。

[0047] 前記プライマー組成物（ｂ）を前記支持体（Ａ）の表面に塗工する方法としては、例えば、グラビア方式、コーティング方式、スクリーン方式、ローラー方式、ロータリー方式、スプレー方式、キャピラリー方式等の方法が挙げられる。

[0048] 前記プライマー組成物（ｂ）を前記支持体（Ａ）の表面に塗工した後、その塗工層に含まれる有機溶剤を除去する方法としては、例えば、乾燥機を用いて乾燥させ、有機溶剤を揮発させる方法が一般的である。乾燥温度としては、用いた有機溶剤を揮発させることが可能で、かつ前記支持体（Ａ）に熱変形等の悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。

[0049] 前記プライマー組成物（ｂ）を用いて形成するプライマー層（Ｂ）の膜厚は、本発明の積層体を用いる用途によって異なるが、前記支持体（Ａ）と後述する金属ナノ粒子層（Ｃ）との密着性をより向上できる範囲が好ましく、前記プライマー層の膜厚は、１０ｎｍ以上３０μｍ以下が好ましく、１０ｎｍ以上１μｍ以下がより好ましく、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下がさらに好ましい。

[0050] 前記プライマー層（Ｂ）の表面は、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）との密着性をより向上できることから、必要に応じて、コロナ放電処理法等のプラズマ放電処理法、紫外線処理法等の乾式処理法、水や酸性又はアルカリ性薬液、有機溶剤等を用いた湿式処理法によって、表面処理してもよい。

[0051] 前記金属ナノ粒子層（Ｃ）は、前記プライマー層（Ｂ）上に形成されたものであり、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）を構成する金属としては、遷移金属又はその化合物が挙げられ、中でもイオン性の遷移金属が好ましい。このイオン性の遷移金属としては、銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等が挙げられる。これらの中でも、前記金属めっき層（Ｄ）を形成しやすいことから銀が好ましい。

[0052] また、前記金属めっき層（Ｄ）を構成する金属としては、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ等が挙げられる。これらの中でも、電気抵抗が低く

、腐食に強いプリント配線板に用いることができる積層体が得られることから銅が好ましい。

[0053] 本発明の積層体の製造方法としては、まず、支持体（Ａ）の上に、プライマー層（Ｂ）を形成し、その後、ナノサイズの金属ナノ粒子（ｃ）を含有する流動体を塗工し、流動体中に含まれる有機溶剤等を乾燥により除去することによって、金属ナノ粒子層（Ｃ）を形成した後、電解めっきもしく無電解めっき、又はその両方により前記金属めっき層（Ｄ）を形成する方法が挙げられる。

[0054] 前記金属ナノ粒子層（Ｃ）の形成に用いる前記金属ナノ粒子（ｃ）の形状は、粒子状又繊維状のものが好ましい。また、前記金属ナノ粒子（ｃ）の大きさはナノサイズのものを用いるが、具体的には、前記金属ナノ粒子（ｃ）の形状が粒子状の場合は、微細な導電性パターンを形成でき、抵抗値をより低減できることから、平均粒子径が１ｎｍ以上１００ｎｍ以下が好ましく、１ｎｍ以上５０ｎｍ以下がより好ましい。なお、前記「平均粒子径」は、前記導電性物質を分散良溶媒にて希釈し、動的光散乱法により測定した体積平均値である。この測定にはマイクロトラック社製「ナノトラックＵＰＡ－１５０」を用いることができる。

[0055] 一方、前記金属ナノ粒子（ｃ）の形状が繊維状の場合も、微細な導電性パターンを形成でき、抵抗値をより低減できることから、繊維の直径が５ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲が好ましく、５ｎｍ以上５０ｎｍ以下の範囲がより好ましい。また、繊維の長さは、０．１μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上３０μｍ以下がより好ましい。

[0056] 前記流動体中の前記金属ナノ粒子（ｃ）の含有率は、１質量％以上９０質量％以下が好ましく、１質量％以上６０質量％以下がより好ましく、１質量％以上１０質量％以下がさらに好ましい。

[0057] 前記流動体に配合される成分としては、前記金属ナノ粒子（ｃ）を溶媒中に分散させるための分散剤や溶媒、また必要に応じて、後述する界面活性剤、レベリング剤、粘度調整剤、成膜助剤、消泡剤、防腐剤等が挙げられる。

[0058] 前記金属ナノ粒子（ｃ）を溶媒中に分散させるため、低分子量又は高分子量の分散剤を用いることが好ましい。前記分散剤としては、例えば、ドデカンチオール、１－オクタンチオール、トリフェニルホスフィン、ドデシルアミン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン；ミリスチン酸、オクタン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；コール酸、グリシルジン酸、アビンチン酸等のカルボキシル基を有する多環式炭化水素化合物などが挙げられる。これらの中でも、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）と前記金属めっき層（Ｄ）との密着性を向上できることから、高分子分散剤が好ましく、この高分子分散剤としては、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン等のポリアルキレンイミン、前記ポリアルキレンイミンにポリオキシアルキレンが付加した化合物、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、前記ウレタン樹脂や前記アクリル樹脂にリン酸基を含有する化合物等が挙げられる。

[0059] 前記金属ナノ粒子（ｃ）を分散させるために必要な前記分散剤の使用量は、前記金属ナノ粒子（ｃ）１００質量部に対し、０．０１質量部以上５０質量部以下が好ましく、０．０１質量部以上１０質量部以下がより好ましい。

[0060] 前記流動体に用いる溶媒としては、水性媒体や有機溶剤を用いることができる。前記水性媒体としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。また、前記有機溶剤としては、アルコール化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等が挙げられる。

[0061] 前記アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、ターピネオール、ジヒドロターピネオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール

モノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0062] また、前記流動体には、前記金属ナノ粒子（ｃ）、溶媒の他に、必要に応じてエチレングリコール、ジエチレングリコール、１，３－ブタンジオール、イソプレングリコール等を用いることができる。

[0063] 前記界面活性剤としては、一般的な界面活性剤を用いることができ、例えば、ジ－２－エチルヘキシルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ヘキサメタリン酸塩等が挙げられる。

[0064] 前記レベリング剤としては、一般的なレベリング剤を用いることができ、例えば、シリコーン系化合物、アセチレンジオール系化合物、フッ素系化合物等が挙げられる。

[0065] 前記粘度調整剤としては、一般的な増粘剤を用いることができ、例えば、アルカリ性に調整することによって増粘可能なアクリル重合体や合成ゴムラテックス、分子が会合することによって増粘可能なウレタン樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、水添加ヒマシ油、アマイドワックス、酸化ポリエチレン、金属石鹸、ジベンジリデンソルビトールなどが挙げられる。

[0066] 前記成膜助剤としては、一般的な成膜助剤を用いることができ、例えば、アニオン系界面活性剤（ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ塩など）、疎水性ノニオン系界面活性剤（ソルビタンモノオレエートなど）、ポリエーテル変性シロキサン、シリコーンオイル等が挙げられる。

[0067] 前記消泡剤としては、一般的な消泡剤を用いることができ、例えば、シリコーン系消泡剤、ノニオン系界面活性剤、ポリエーテル，高級アルコール、ポリマー系界面活性剤等が挙げられる。

[0068] 前記防腐剤としては、一般的な防腐剤を用いることができ、例えば、イソチアゾリン系防腐剤、トリアジン系防腐剤、イミダゾール系防腐剤、ピリジン系防腐剤、アゾール系防腐剤、ヨード系防腐剤、ピリチオン系防腐剤等が挙げられる。

[0069] 前記流動体の粘度（２５℃でＢ型粘度計を用いて測定した値）は、０．１ｍＰａ・ｓ以上５００，０００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、０．２ｍＰａ・ｓ以上１０，０００ｍＰａ・ｓ以下がより好ましい。また、前記流動体を、後述するインクジェット印刷法、凸版反転印刷等の方法によって塗工（印刷）する場合には、その粘度は５ｍＰａ・ｓ以上２０ｍＰａ・ｓ以下が好ましい。

[0070] 前記プライマー層（Ｂ）の上に前記流動体を塗工や印刷する方法としては、例えば、インクジェット印刷法、反転印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法、パッド印刷、フレキソ印刷法等が挙げられる。

[0071] これらの塗工方法の中でも、例えば、電子回路等の高密度化を実現する際に求められる０．０１μｍ以上１００μｍ以下の細線状でパターン化された前記金属ナノ粒子層（Ｃ）を形成する場合には、インクジェット印刷法、反転印刷法を用いることが好ましい。

[0072] 前記インクジェット印刷法としては、一般にインクジェットプリンターといわれるものを用いることができる。具体的には、コニカミノルタＥＢ１００、ＸＹ１００（コニカミノルタＩＪ株式会社製）、ダイマティックス・マテリアルプリンターＤＭＰ－３０００、ダイマティックス・マテリアルプリンターＤＭＰ－２８３１（富士フィルム株式会社製）等が挙げられる。

[0073] また、反転印刷法としては、凸版反転印刷法、凹版反転印刷法が知られて

おり、例えば、各種ブランケットの表面に前記流動体を塗工し、非画線部が突出した版と接触させ、前記非画線部に対応する流動体を前記版の表面に選択的に転写させることによって、前記ブランケット等の表面に前記パターンを形成し、次いで、前記パターンを、前記支持体（Ａ）の上（表面）に転写させる方法が挙げられる。

[0074] また、立体成形品へのパターンの印刷については、パッド印刷法が知られている。これは、凹版の上にインクを載せ、スキージで書き取ることでインクを均質に凹部に充填し、インクを載せた版上に、シリコンゴムやウレタンゴム製のパッドを押し当て、パターンをパッド上に転写し、立体成形品へ転写させる方法である。

[0075] 前記金属ナノ粒子層（Ｃ）の単位面積当たりの質量は、１ｍｇ／ｍ^{2}以上３０，０００ｍｇ／ｍ^{2}以下が好ましく、１ｍｇ／ｍ^{2}以上５，０００ｍｇ／ｍ^{2}以下が好ましい。前記金属ナノ粒子層（Ｃ）の厚さは、前記金属めっき層（Ｄ）の形成する際のめっき処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。

[0076] 本発明の積層体を構成する金属めっき層（Ｄ）は、例えば、前記積層体をプリント配線板等に用いる場合に、長期間にわたり断線等を生じることなく、良好な通電性を維持可能な信頼性の高い配線パターンを形成することを目的として設けられる層である。

[0077] 前記金属めっき層（Ｄ）は、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）の上に形成される層であるが、その形成方法としては、めっき処理によって形成する方法が好ましい。このめっき処理としては、簡便に前記金属めっき層（Ｄ）を形成できる電解めっき法、無電解めっき法等の湿式めっき法が挙げられる。また、これらのめっき法を２つ以上組み合わせてもよい。例えば、無電解めっきを施した後、電解めっきを施して、前記金属めっき層（Ｄ）を形成してもよい。

[0078] 上記の無電解めっき法は、例えば、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）を構成する金属に、無電解めっき液を接触させることで、無電解めっき液中に含まれる

銅等の金属を析出させ金属皮膜からなる無電解めっき層（皮膜）を形成する方法である。

[0079] 前記無電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、スズ、金、銀等の金属と、還元剤と、水性媒体、有機溶剤等の溶媒とを含有するものが挙げられる。

[0080] 前記還元剤としては、例えば、ジメチルアミノボラン、次亜燐酸、次亜燐酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、フェノール等が挙げられる。

[0081] また、前記無電解めっき液としては、必要に応じて、蟻酸、酢酸等のモノカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸化合物；リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸化合物；グリシン、アラニン、イミノジ酢酸、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸化合物；イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸等のアミノポリカルボン酸化合物などの有機酸、又はこれらの有機酸の可溶性塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のアミン化合物等の錯化剤を含有するものを用いることができる。

[0082] 前記無電解めっき液は、２０℃以上９８℃以下で用いることが好ましい。

[0083] 前記電解めっき法は、例えば、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）を構成する金属、又は、前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）の表面に、電解めっき液を接触した状態で通電することにより、前記電解めっき液中に含まれる銅等の金属を、カソードに設置した前記金属ナノ粒子層（Ｃ）を構成する導電性物質又は前記無電解処理によって形成された無電解めっき層（皮膜）の表面に析出させ、電解めっき層（金属皮膜）を形成する方法である。

[0084] 前記電解めっき液としては、例えば、銅、ニッケル、クロム、コバルト、

スズ等の金属の硫化物と、硫酸と、水性媒体とを含有するもの等が挙げられる。具体的には、硫酸銅と硫酸と水性媒体とを含有するものが挙げられる。

[0085] 前記電解めっき液は、２０℃以上９８℃以下の範囲で用いることが好ましい。

[0086] 前記金属めっき層（Ｄ）の形成方法としては、前記金属めっき層（Ｄ）の膜厚を、薄膜から厚膜まで所望とする膜厚に制御しやすいことから、無電解めっきを施した後、電解めっきを施す方法が好ましい。

[0087] 前記金属めっき層（Ｄ）の膜厚は、１μｍ以上５０μｍ以下の範囲が好ましい。前記金属めっき層（Ｄ）の膜厚は、前記金属めっき層（Ｄ）の形成する際のめっき処理工程における処理時間、電流密度、めっき用添加剤の使用量等を制御することによって調整することができる。

実施例

[0088] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

[0089] （製造例１：プライマー用アクリル樹脂（１）の製造）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル１８０質量部を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、グリシジルメタクリレート２５質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１２質量部、スチレン５５質量部及びメチルメタクリレート８質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（１）の２質量％溶液を得た。

[0090] （製造例２：プライマー用アクリル樹脂（２）の製造）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル１８０質量部

を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、撹拌下、グリシジルメタクリレート１０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２０質量部、スチレン３０質量部及びメチルメタクリレート４０質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間撹拌した後、前記反応容器内の温度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（２）の２質量％溶液を得た。

[0091]（製造例３：プライマー用アクリル樹脂（３）の製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル１８０質量部を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、撹拌下、グリシジルメタクリレート４０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート５質量部、スチレン２０質量部及びメチルメタクリレート３５質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間撹拌した後、前記反応容器内の温度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（３）の２質量％溶液を得た。

[0092]（製造例４：プライマー用アクリル樹脂（４）の製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル１８０質量部を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、撹拌下、グリシジルメタクリレート２０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１５質量部、ｎ－ブチルアクリレート３０質量部及びメチルメタクリレート３５質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブ

チロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（４）の２質量％溶液を得た。

[0093] （製造例５：プライマー用アクリル樹脂（５）の製造）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル１８０質量部を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、グリシジルメタクリレート１質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１質量部、スチレン４０質量部、メチルメタクリレート３９質量部及びｎ－ブチルアクリレート１９質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（５）の２質量％溶液を得た。

[0094] （製造例６：プライマー用アクリル樹脂（６）の製造）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル２００質量部を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１５質量部、スチレン３８質量部、アクリル酸ｎ－ブチル３０質量部、メチルメタクリレート１７質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間攪拌した後、前記反応容器内の温

度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（６）の２質量％溶液を得た。

[0095]（製造例７：プライマー用アクリル樹脂（７）の製造）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、単量体混合物滴下用滴下漏斗及び重合触媒滴下用滴下漏斗を備えた反応容器に、酢酸エチル１８０質量部を入れ、窒素を吹き込みながら９０℃まで昇温した。９０℃まで昇温した反応容器内に、攪拌下、グリシジルメタクリレート３０質量部、スチレン５５質量部、メチルメタクリレート１５質量部を含有する単量体混合物と、アゾイソブチロニトリル１質量部及び酢酸エチル２０質量部を含有する重合開始剤溶液を、各々別の滴下漏斗から反応容器内温度を９０±１℃に保ちながら２４０分間かけて滴下し重合した。滴下終了後、同温度にて１２０分間攪拌した後、前記反応容器内の温度を３０℃に冷却した。次いで、酢酸エチルで希釈し、プライマー用アクリル樹脂（７）の２質量％溶液を得た。

[0096]（調製例１：プライマー組成物（１）の調製）

エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ　１０５０」；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量４７５ｇ／当量）をメチルエチルケトンで希釈して固形分を２質量％にした溶液１００質量部に、硬化剤として無水ピロメリット酸の２質量％メチルエチルケトン溶液１１．５質量部を均一に混合して、プライマー組成物（１）を得た。

[0097]（調製例２：プライマー組成物（２）の調製）

エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ　８３０Ｓ」；ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１７０ｇ／当量）をメチルエチルケトンで希釈して固形分を２質量％にした溶液１００質量部に、硬化剤として無水トリメリット酸の２質量％メチルエチルケトン溶液３８．９質量部を均一に混合して、プライマー組成物（２）を得た。

[0098]（調製例３：プライマー組成物（３）の調製）

製造例１で得られたプライマー用アクリル樹脂（１）の２質量％溶液１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％

溶液１１．６質量部を均一に混合して、プライマー組成物（３）を得た。

[0099]（調製例４：プライマー組成物（４）の調製）

製造例１で得られたプライマー用アクリル樹脂（１）の２質量％溶液１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％溶液１７．４質量部を均一に混合して、プライマー組成物（４）を得た。

[0100]（調製例５：プライマー組成物（５）の調製）

製造例１で得られたプライマー用アクリル樹脂（１）の２質量％溶液１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した固形分２質量％の溶液２３．２質量部を均一に混合して、プライマー組成物（５）を得た。

[0101]（調製例６：プライマー組成物（６）の調製）

製造例１で得られたプライマー用アクリル樹脂（１）の２質量％溶液１００質量部に、ドデカン二酸をイソプロピルアルコールで希釈した固形分２質量％の溶液２０．３質量部を均一に混合して、プライマー組成物（６）を得た。

[0102]（調製例７：プライマー組成物（７）の調製）

製造例２で得られたプライマー用アクリル樹脂（２）の２質量％溶液１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した固形分２質量％の溶液４．６質量部を均一に混合して、プライマー組成物（７）を得た。

[0103]（調製例８：プライマー組成物（８）の調製）

製造例３で得られたプライマー用アクリル樹脂（３）の２質量％溶液１００質量部に、無水ピロメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％溶液１５．４質量部を均一に混合して、プライマー組成物（８）を得た。

[0104]（調製例９：プライマー組成物（９）の調製）

製造例４で得られたプライマー用アクリル樹脂（４）の２質量％１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％溶液９．３質量部を均一に混合して、プライマー組成物（９）を得た。

[0105]（調製例１０：プライマー組成物（１０）の調製）

製造例５で得られたプライマー用アクリル樹脂（５）の２質量％１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％溶液０．４６質量部を均一に混合して、プライマー組成物（１０）を得た。

[0106]（調製例１１：プライマー組成物（Ｒ１）の調製）

製造例６で得られたプライマー用アクリル樹脂（６）の２質量％溶液１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％溶液１１．６質量部を均一に混合して、プライマー組成物（Ｒ１）を得た。

[0107]（調製例１２：プライマー組成物（Ｒ２）の調製）

製造例７で得られたプライマー用アクリル樹脂（７）の２質量％溶液１００質量部に、無水トリメリット酸をメチルエチルケトンで希釈した２質量％溶液１３．９質量部を均一に混合して、プライマー組成物（Ｒ２）を得た。

[0108]（調製例１３：プライマー組成物（Ｒ３）の調製）

製造例１で得られたプライマー用アクリル樹脂（１）の２質量％溶液１００質量部をそのままプライマー組成物（Ｒ３）として用いた。

[0109]［流動体（１）の調製］

特許第４５７３１３８号公報記載の実施例１にしたがって、銀ナノ粒子とカチオン性基（アミノ基）を有する有機化合物の複合体である灰緑色の金属光沢があるフレーク状の塊からなるカチオン性銀ナノ粒子を得た。その後、この銀ナノ粒子の粉末を、エチレングリコール４５質量部と、イオン交換水５５質量部との混合溶媒に分散させて、カチオン性銀ナノ粒子が５質量％の流動体（１）を調製した。

[0110]（実施例１）

ポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製「カプトン１００Ｈ」；厚さ２５μｍ）の表面に、調製例１で得られたプライマー組成物（１）を、卓上型小型コーター（ＲＫプリントコートインストルメント社製「Ｋプリンティングプローファー」）を用いて、その乾燥後の厚さが１００ｎｍとなるように塗工した。次いで、熱風乾燥機を用いて１５０℃で５分間乾燥するこ

とによって、ポリイミドフィルムの表面にプライマー層を形成した。

[0111] 上記で形成したプライマー層の表面に、上記で得られた流動体（１）を、バーコーターを用いて塗工した。次いで、１５０℃で５分間乾燥することによって、前記金属ナノ粒子層（Ｃ）に相当する銀層（膜厚２０ｎｍ）を形成した。

[0112] 上記で形成した銀層を無電解銅めっき液（奥野製薬工業株式会社製「ＯＩＣカッパー」、ｐＨ１２．５）中に４５℃で１２分間浸漬し、無電解銅めっきを行い、無電解めっきによる銅めっき層（膜厚０．２μｍ）を形成した。

[0113] 上記で得られた無電解銅めっきによる銅めっき層をカソード側に設定し、含リン銅をアノード側に設定し、硫酸銅を含有する電解めっき液を用いて電流密度２．５Ａ／ｄｍ^{2}で３０分間電解めっきを行うことによって、無電解銅めっきによる銅めっき層の表面に、電解銅めっきによる銅めっき層（膜厚１５μｍ）を形成した。前記電解めっき液としては、硫酸銅７０ｇ／Ｌ、硫酸２００ｇ／Ｌ、塩素イオン５０ｍｇ／Ｌ、添加剤（奥野製薬工業（株）製「トップルチナＳＦ－Ｍ」）５ｍｌ／Ｌを用いた。なお、無電解銅めっきによる銅めっき層及びその上に形成した電解銅めっきによる銅めっき層を合わせたものが、前記金属めっき層（Ｄ）に相当する。

[0114] 以上の方法によって、支持体（Ａ）、プライマー層（Ｂ）、金属ナノ粒子層（Ｃ）、及び金属めっき層（Ｄ）が順次積層された積層体（１）を得た。

[0115]（実施例２～１０及び比較例１～３）

実施例１で用いたプライマー組成物（１）の代わりにプライマー組成物（２）～（１０）及び（Ｒ１）～（Ｒ３）を用いたこと以外は、実施例１と同様に行い、積層体（２）～（１０）及び（Ｒ１）～（Ｒ３）を得た。

[0116] 上記の実施例１～１０及び比較例１～３で得られた積層体（１）～（１０）及び（Ｒ１）～（Ｒ３）について、下記の測定及び評価を行った。

[0117]［加熱前の剥離強度の測定］

上記で得られた各積層体について、株式会社島津製作所製「オートグラフＡＧＳ－Ｘ　５００Ｎ」を用いて剥離強度を測定した。なお、測定に用いる

リード幅は５ｍｍ、そのピールの角度は９０°とした。また、ピール強度は、金属めっき層の厚さが厚くなるほど高い値を示す傾向にあるが、本発明でのピール強度の測定は、金属めっき層の厚さ１５μｍにおける測定値を基準として実施した。

[0118] ［密着性の評価］

上記で測定した加熱前の剥離強度の値から、下記の基準にしたがって密着性を評価した。

Ａ：剥離強度の値が６５０Ｎ／ｍ以上である。

Ｂ：剥離強度の値が４５０Ｎ／ｍ以上、６５０Ｎ／ｍ未満である。

Ｃ：剥離強度の値が２５０Ｎ／ｍ以上、４５０Ｎ／ｍ未満である。

Ｄ：剥離強度の値が２５０Ｎ／ｍ未満である。

[0119] ［加熱後の剥離強度の測定］

上記で得られた各積層体について、それぞれ１５０℃に設定した乾燥機内に１６８時間保管して加熱した。加熱後、上記と同様の方法でピール強度を測定した。

[0120] ［耐熱性の評価］

上記で測定した加熱前後のピール強度値を用いて、加熱前後での保持率を算出し、下記の基準にしたがって耐熱性を評価した。

Ａ：保持率が８５％以上である。

Ｂ：保持率が７０％以上８５％未満である。

Ｃ：保持率が５５％以上７０％未満である。

Ｄ：保持率が５５％未満である。

[0121] 実施例１～１０及び比較例１～３で用いたプライマー組成物の種類、加熱前後の剥離強度の測定結果、密着性及び耐熱性の評価結果を表１～３に示す。

[0122]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
積層体			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
プライマー組成物			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
プライマー用エポキシ樹脂			EPICLON 1050	EPICLON 830S	—	—	—
プライマー用アクリル樹脂			—	—	(1)	(1)	(1)
架橋剤			ピロメリット酸無水物	トリメリット酸無水物	トリメリット酸無水物	トリメリット酸無水物	トリメリット酸無水物
カルボキシル基/エポキシ基モル比			1	1	1	1.5	2
評価結果	積層体の剥離強度(N/m)	加熱前	550	560	690	700	670
		加熱後	400	410	600	620	590
	剥離強度の保持率(%)		73	73	87	89	88
	密着性		B	B	A	A	A
	耐熱性		B	B	A	A	A

[0123]

[表2]

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
積層体			(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
プライマー組成物			(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
プライマー用エポキシ樹脂			—	—	—	—	—
プライマー用アクリル樹脂			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
架橋剤			ドデカン二酸	トリメリット酸無水物	ピロメリット酸無水物	トリメリット酸無水物	トリメリット酸無水物
カルボキシル基/エポキシ基モル比			1	1	1	1	1
評価結果	積層体の剥離強度(N/m)	加熱前	590	550	680	550	450
		加熱後	500	480	520	400	320
	剥離強度の保持率(%)		85	87	76	73	71
	密着性		B	B	A	B	B
	耐熱性		A	A	B	B	B

[0124]

[表3]

			比較例1	比較例2	比較例3
積層体			(R1)	(R2)	(R3)
プライマー組成物			(R1)	(R2)	(R3)
プライマー用エポキシ樹脂			―	―	―
プライマー用アクリル樹脂			(6)	(7)	(1)
架橋剤			トリメリット酸無水物	トリメリット酸無水物	なし
カルボキシル基/エポキシ基モル比			―	1	0
評価結果	積層体の剥離強度(N/m)	加熱前	10	10	380
		加熱後	0	0	200
	剥離強度の保持率(%)		0	0	53
	密着性		D	D	C
	耐熱性		D	D	D

[0125] 本発明の積層体である実施例１～１０で得られた積層体（１）～（１０）は、初期（加熱前）の密着性が充分に高く、また、加熱後の剥離強度の低下もわずかで耐熱性にも優れていることを確認できた。

[0126] 一方、比較例１の積層体（Ｒ１）は、プライマー層に用いるプライマー用樹脂にエポキシ基を有さないアクリル樹脂を用いた例であるが、初期（加熱前）の密着性が極めて低く、加熱後の剥離強度は、０ｋＮ／ｍとなり、密着性に問題があることが確認できた。

[0127] 比較例２の積層体（Ｒ２）は、プライマー層に用いるプライマー用樹脂に水酸基を有さないアクリル樹脂を用いた例であるが、初期（加熱前）の密着性が極めて低く、加熱後の剥離強度は、０ｋＮ／ｍとなり、密着性に問題があることが確認できた。

[0128] 比較例３の積層体（Ｒ３）は、架橋剤を用いなかった例であるが、初期（加熱前）の密着性は比較的高いものの、加熱後の剥離強度の保持率は５３％となり、耐熱性に問題があることが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] 支持体（Ａ）の上に、プライマー層（Ｂ）、金属ナノ粒子層（Ｃ）及び金属めっき層（Ｄ）が順次積層された積層体であって、前記プライマー層（Ｂ）が、エポキシ基と水酸基とを有する樹脂（ｂ１）及び多価カルボン酸を含有する架橋剤（ｂ２）の硬化物であることを特徴とする積層体。

[請求項2] 前記多価カルボン酸が芳香族化合物である請求項１記載の積層体。

[請求項3] 前記多価カルボン酸が無水物である請求項１又は２記載の積層体。

[請求項4] 前記樹脂（ｂ１）が芳香環を有する樹脂である請求項１～３のいずれか１項記載の積層体。

[請求項5] 前記樹脂（ｂ１）がアクリル樹脂である請求項１～４のいずれか１項記載の積層体。

[請求項6] 前記架橋剤（ｂ２）中のカルボキシル基のモル数と前記樹脂（ｂ１）中のエポキシ基のモル数のモル比［カルボキシル基／エポキシ基］が、０．３以上３以下である請求項１～５のいずれか１項記載の積層体。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項記載の積層体を用いたことを特徴とするプリント配線板。

[請求項8] 請求項１～６のいずれか１項記載の積層体であり、前記支持体（Ａ）がフィルムである積層体を用いたことを特徴とするフレキシブルプリント配線板。

[請求項9] 請求項１～６のいずれか１項記載の積層体を用いたことを特徴とする成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/025167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B32B15/08(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H05K3/18(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)
Int. Cl. B32B15/08, B32B27/26, B32B27/30, H05K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	WO 2008/105481 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 04 September 2008, claims, paragraphs [0002], [0046]-[0048], [0056], [0059], examples & US 2010/0044078 A1, claims, paragraphs [0005], [0082]-[0084], [0092], [0095], examples & CN 101627667 A & KR 10-2009-0117832 A & TW 200904284 A	1-4, 6-9
Y	WO 2008/105480 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 04 September 2008, claims, paragraphs [0001], [0061]-[0063], [0071], [0074], examples & US 2010/0040874 A1, claims, paragraphs [0005], [0093]-[0095], [0103], [0106], examples & CN 101622916 A & KR 10-2010-0015339 A & TW 200904283 A	1-4, 6-9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03.09.2018	18.09.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/025167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-25532 A (AJINOMOTO CO., INC.) 10 February 2011, claims, paragraphs [0002], [0081]-[0083], [0085], [0090], examples (Family: none)	1-4, 6-9
Y	JP 2016-112704 A (DIC CORP.) 23 June 2016, claims, paragraphs [0009], [0071], examples (Family: none)	1-4, 6-9
Y	WO 2013/146195 A1 (DIC CORP.) 03 October 2013, claims, paragraphs [0013], [0203], [0207], [0222], examples & US 2015/0060132 A1, claims, paragraphs [0013], [0211], [0215], [0230], examples & EP 2833705 A1 & KR 10-2014-0124384 A & CN 104221481 A & TW 201345348 A	1-3, 5-9
Y	JP 2007-231125 A (KANEKA CORP.) 13 September 2007, claims, paragraphs [0001], [0111], examples (Family: none)	1-9
Y	WO 2016/098596 A1 (KANEKA CORP.) 23 June 2016, claims, paragraphs [0095]-[0098], examples & US 2017/0283649 A1, claims, paragraphs [0130]-[0134], examples & EP 3235845 A1 & CN 107001583 A	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２５１６７

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, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H05K3/18(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.　B32B15/08, B32B27/26, B32B27/30, H05K3/18

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	WO 2008/105481 A1 (味の素株式会社) 2008.09.04, 請求の範囲、［０００２］、［００４６］－［００４８］、［００５６］、［００５９］、実施例 & US 2010/0044078 A1, claims, [0005], [0082]-[0084], [0092], [0095], examples & CN 101627667 A & KR 10-2009-0117832 A & TW 200904284 A	1-4,6-9

☑　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	国際調査報告の発送日
０３．０９．２０１８	１８．０９．２０１８

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　４０４９
赤澤　高之
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
Y	WO 2008/105480 A1 (味の素株式会社) 2008.09.04, 請求の範囲、［０００１］、［００６１］－［００６３］、［００７１］、［００７４］、実施例 & US 2010/0040874 A1, claims, [0005], [0093]-[0095], [0103], [0106], examples & CN 101622916 A & KR 10-2010-0015339 A & TW 200904283 A	1-4,6-9
Y	JP 2011-25532 A (味の素株式会社) 2011.02.10, ［特許請求の範囲］、［０００２］、［００８１］－［００８３］、［００８５］、［００９０］、実施例（ファミリーなし）	1-4,6-9
Y	JP 2016-112704 A（ＤＩＣ株式会社）2016.06.23, ［特許請求の範囲］、［０００９］、［００７１］、実施例（ファミリーなし）	1-4,6-9
Y	WO 2013/146195 A1（ＤＩＣ株式会社）2013.10.03, 請求の範囲、［００１３］、［０２０３］、［０２０７］、［０２２２］、実施例 & US 2015/0060132 A1, claims, [0013], [0211], [0215], [00230], examples & EP 2833705 A1 & KR 10-2014-0124384 A & CN 104221481 A & TW 201345348 A	1-3,5-9
Y	JP 2007-231125 A（株式会社カネカ）2007.09.13, ［特許請求の範囲］、［０００１］、［０１１１］、実施例（ファミリーなし）	1-9
Y	WO 2016/098596 A1 (株式会社カネカ) 2016.06.23, 請求の範囲、［００９５］－［００９８］、実施例 & US 2017/0283649 A1, claims, [0130]-[0134], exampl & EP 3235845 A1 & CN 107001583 A	1-9