

(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  
2017年7月20日(20.07.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/122249 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 15/08* (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)  
*H05K 1/09* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/005133
- (22) 国際出願日: 2016年12月15日(15.12.2016)
- (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 2016-005261 2016年1月14日(14.01.2016) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 北井 佑季(KITAI, Yuki). 入船 晃(IRI-FUNE, Akira). 井ノ上 裕輝(INOUE, Yuki). 徳田 夕輝(TOKUDA, Yuki).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA, Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (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, 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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL-CLAD LAMINATE AND METAL FOIL WITH RESIN

(54) 発明の名称: 金属張積層板および樹脂付金属箔

(57) Abstract: This metal-clad laminate is provided with: an insulating layer that is formed of a cured product of a resin composition; and a metal foil that is arranged on one surface or both surfaces of the insulating layer. The resin composition contains: a polyphenylene ether copolymer that has an intrinsic viscosity of 0.03-0.12 dl/g as determined in methylene chloride at 25°C, while having an average of 1.5-3 terminal groups represented by formula (1) or formula (2) per molecule; and a thermal curing agent. In addition, the metal foil comprises a barrier layer which is formed on at least a surface that is in contact with the insulating layer, and which is formed of cobalt. A surface of the metal foil, which is in contact with the insulating layer, has a ten-point average roughness (Rz) of 2.0 μm or less.

(57) 要約: 金属張積層板は、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層と、絶縁層の片面又は両面に金属箔と、を備える。樹脂組成物が、25°Cの塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03~0.12 dl/gであって、分子末端に式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5~3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含む。さらに、金属箔が、少なくとも絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、絶縁層と接する面の十点平均粗さ(Rz)が2.0 μm以下である。



WO 2017/122249 A1

## 明 細 書

**発明の名称**： 金属張積層板および樹脂付金属箔

### 技術分野

[0001] 本発明は、金属張積層板および樹脂付金属箔に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、各種電子機器は、情報処理量の増大に伴い、搭載される半導体デバイスの高集積化、配線の高密度化、及び多層化等の実装技術が急速に進展している。

[0003] さらに、最近では、車載用途におけるミリ波レーダー基板など、高周波対応のプリント配線板も求められている。しかし、導体回路に高周波信号を伝送すると、導体や誘電体に起因する伝送損失が発生するという問題があった。

[0004] このような問題に対し、誘電体に起因する伝送損失を低減するために、誘電体に誘電率、誘電正接が小さいポリフェニレンエーテル含有樹脂等を用いることが知られている（例えば、特許文献1）。

[0005] 一方で、高周波になると表皮効果により信号は導体の表面部分に集中するのに対し、通常、金属張積層板における金属箔は誘電体との接着強度を向上するために表面が粗化されている。そのため信号は、粗化された金属箔表面の凹凸に沿って伝送される。

[0006] そこで導体に起因する伝送損失を低減するために、金属箔の表面粗さを低減して伝送距離を短くする技術が報告されている（特許文献2）。この特許文献2では高周波信号が伝送される金属箔表面を主にニッケルで防錆処理することが報告されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：WO2014/034103号パンフレット

特許文献2：特開2004-25835号公報

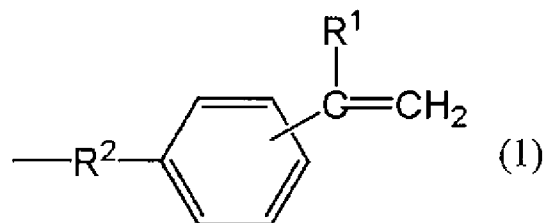
## 発明の概要

[0008] しかしながら、従来、金属箔の防錆処理に用いられているニッケルは、耐熱性には優れるが、電気抵抗が高いため、伝送損失の低減を阻害するという問題があった。特に、絶縁層（樹脂）の誘電特性が低くなったり、信号周波数が大きくなったりするとその傾向が顕著であり、その改善が求められている。

[0009] 本開示は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、誘電特性及び耐熱性を維持しつつ、高周波信号を伝送しても伝送損失を低減できる金属張積層板および樹脂付金属箔を提供することを目的とする。

[0010] 本開示の一態様に係る金属張積層板は、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層と、絶縁層の片面又は両面に金属箔と、を備える金属張積層板であって、樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gである。さらに、分子末端に下記式（1）または（2）で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、金属箔が、少なくとも絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、絶縁層と接する面の十点平均粗さ（Rz）が2.0 μm以下であることを特徴とする。

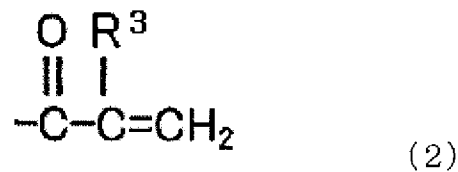
[0011] [化1]



[0012] (式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基を示す)。

[0013]

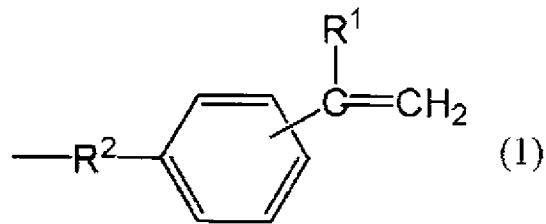
[化2]



- [0014] (式中、R<sup>3</sup>は水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す)。
- [0015] また、金属張積層板において、ポリフェニレンエーテル共重合体は、2，6-ジメチルフェノールと2官能フェノールからなることが好ましい。
- [0016] さらに、金属張積層板において、式(1)で表される基が、p-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。
- [0017] また、金属張積層板において、絶縁層がガラス基材を含んでいることが好ましい。
- [0018] さらに、金属張積層板において、ガラス基材の比誘電率が5.0以下であり、絶縁層の比誘電率が4.0以下であることが好ましい。
- [0019] また、本開示の他の態様に係る樹脂付金属箔は、樹脂組成物の半硬化物からなる絶縁層と、絶縁層の片面に金属箔とを備える樹脂付金属箔であって、樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gである。さらに、分子末端に分子末端に下記式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、金属箔が、少なくとも絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、絶縁層と接する面の十点平均粗さ(R<sub>z</sub>)が2.0 μm以下であることを特徴とする。

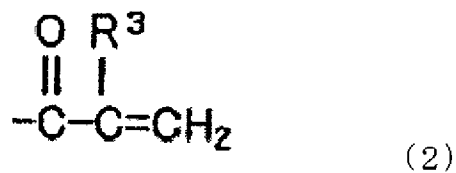
[0020]

[化3]



[0021] (式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基を示す)。

[0022] [化4]



[0023] (式中、R<sup>3</sup>は水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す)。

[0024] また、樹脂付金属箔において、前記ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノールからなることが好ましい。

[0025] さらに、樹脂付金属箔において、前記式(1)で表される基が、p-エチニルベンジル基及びm-エチニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0026] 本開示によれば、高周波信号を伝送しても伝送損失を低減できる(伝送損失が大きくなりにくい)、耐熱性と伝送特性に優れた金属張積層板および樹脂付金属箔を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0027] 上述の通り、電子材料として用いられる樹脂組成物からなる絶縁層を有する金属張積層板や樹脂付金属箔には、様々な特性が求められている。

[0028] まず、高速通信を実現するため、低誘電率や低誘電正接等の誘電特性に加え、優れた伝送特性を得るために積層する金属箔の表面が比較的なめらかであること(低粗化)と金属抵抗が小さいことが求められる。そして、配線密度を向上させるための高多層化および環境対応(鉛フリー)のためには、高

T<sub>g</sub>、耐熱性、低 $\alpha$ 化および基板材料となるプリプレグ（樹脂組成物の半硬化物）の流動性といった特性が求められる。

[0029] このような特性を満たすため、本実施形態の金属張積層板は、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層と、前記絶縁層の片面又は両面に金属箔と、を備える金属張積層板であって、前記樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gである。さらに、分子末端に分子末端に上記式（1）または（2）で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、前記金属箔が、少なくとも前記絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、前記絶縁層と接する面の十点平均粗さ（R<sub>z</sub>）が2.0  $\mu$ m以下であることを特徴とする。

[0030] 本発明の金属張積層板は、金属箔の防錆処理としてニッケルよりも電気抵抗が低いコバルトを用いることで、伝送損失を低減することができる。ここで、コバルトはニッケルに比較すると一般に、耐熱性に劣る傾向にあるが、ポリフェニレンエーテル含有樹脂は、誘電率、誘電正接が小さいことに加えて、耐熱性に優れるという特性も併せ持つ。そのため、金属箔の防錆処理としてコバルトを用いることと、誘電体にポリフェニレンエーテル含有樹脂を用いることを組み合わせることにより、伝送損失を低減し、加えて耐熱性を向上することが実現できると考えられる。

[0031] 以下、本実施形態の金属張積層板の各構成について、具体的に説明する。

[0032] [金属張積層板]

本実施形態の金属張積層板は、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層と、当該絶縁層の片面または両面に金属箔とを備えている。

[0033] 本実施形態において、樹脂組成物の硬化物とは硬化反応が進行し、樹脂が架橋することにより、加熱しても溶融しない状態となったもののことをさす。また、後述の樹脂付金属箔に用いられる樹脂組成物の半硬化物とは、熱硬化性樹脂の硬化反応の中間の段階にあるもので、温度を上げると一旦溶融し、硬化反応が進行する状態のもののことをさす。

## [0034] [絶縁層]

本実施形態の金属張積層板が備える絶縁層は、下記で説明する樹脂組成物の硬化物からなる。さらに、絶縁層が後述するガラス基材を含んでいてもよい。絶縁層の厚みは、特に限定されないが、20～800 μm程度である。

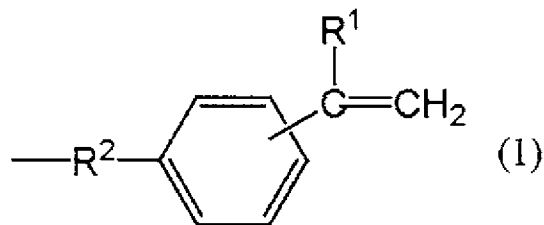
## [0035] (樹脂組成物)

本実施形態の絶縁層を構成する樹脂組成物は、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gであって、分子末端に上記式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含む。

[0036] このようなポリフェニレンエーテル樹脂組成物を用いることにより、優れた誘電特性と耐熱性を有する金属張積層板を得ることができる。さらに、硬化反応に寄与する反応性及び保存安定性に優れており、粘度が低いために流動性にも優れているため、硬化物において、成形性に優れるという利点もある。

[0037] 本実施形態で用いるポリフェニレンエーテル共重合体は、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gであって、分子末端に分子末端に下記式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するものであれば、特に限定されない。

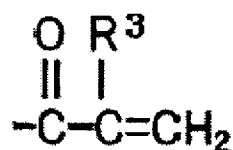
## [0038] [化5]



[0039] (式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基を示す)。

## [0040]

[化6]



(2)

[0041] (式中、R<sup>3</sup>は水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す)。

[0042] 上記式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す。炭素数1～10のアルキル基は、炭素数1～10のアルキル基であれば、特に限定されず、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、及びヘキシル基等が挙げられる。この中でも、水素原子が好ましい。

[0043] また、式(1)中、R<sup>2</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基を示す。炭素数1～10のアルキレン基は、炭素数1～10のアルキレン基であれば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、及びデシレン基等が挙げられる。この中でも、メチレン基が好ましい。

[0044] さらに、式(1)で表される基は、特に限定されないが、p-エテニルベンジル基、及びm-エテニルベンジル基から選択される少なくとも1種であることが好ましい。それにより、上記した効果をより確実に得ることができると考えられる。

[0045] 式(1)で表される基は、上記例示した基を単独であってもよいし、2種以上を組み合わせたものであってもよい。

[0046] 上記式(2)中、R<sup>3</sup>は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す。炭素数1～10のアルキル基は、炭素数1～10のアルキル基であれば、特に限定されず、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。具体的

には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、及びヘキシル基等が挙げられる。この中でも、水素原子が好ましい。

[0047] 本実施形態に係るポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度は、0.03~0.12 dl/gであればよいが、0.04~0.11 dl/gであることが好ましく、0.06~0.095 dl/gであることがより好ましい。この固有粘度が低すぎると、分子量が低い傾向があり、低誘電率や低誘電正接等の低誘電性が得られにくい傾向がある。また、固有粘度が高すぎると、粘度が高く、十分な流動性が得られず、硬化物の成形性が低下する傾向がある。よって、ポリフェニレンエーテル共重合体の固有粘度が上記範囲内であれば、優れた、硬化物の耐熱性及び成形性を実現できる。

[0048] なお、本実施形態において、固有粘度は、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度であり、より具体的には、例えば、0.18 g/45 mlの塩化メチレン溶液（液温25℃）を、粘度計で測定した値等である。この粘度計としては、例えば、Schott社製のAVS500 Visco System等が挙げられる。

[0049] また、本実施形態に係るポリフェニレンエーテル共重合体は、ポリフェニレンエーテル共重合体1分子当たりの、分子末端に有する、上記式(1)又は(2)で表される基の平均個数（末端官能基数）が1.5~3個であればよいが、1.7~2.7個であることが好ましく、1.8~2.5個であることがより好ましい。この官能基数が少なすぎると、架橋点等が形成されにくくなると考えられ、硬化物の耐熱性としては十分なものが得られにくい傾向がある。また、末端官能基数が多すぎると、反応性が高くなりすぎ、例えば、樹脂組成物の保存性が低下したり、樹脂組成物の流動性が低下してしまう等の不具合が発生するおそれがある。

[0050] なお、ポリフェニレンエーテル共重合体の末端官能数は、ポリフェニレンエーテル1モル中に存在する全てのポリフェニレンエーテル共重合体の1分

子あたりの、式（１）または（２）で表される基の平均値を表した数値等が挙げられる。この末端官能数は、例えば、得られたポリフェニレンエーテル共重合体に残存する水酸基数を測定して、変性前のポリフェニレンエーテル共重合体の水酸基数からの減少分を算出することによって、測定することができる。この変性前のポリフェニレンエーテル共重合体の水酸基数からの減少分が、末端官能基数である。そして、変性後のポリフェニレンエーテル共重合体に残存する水酸基数の測定方法は、ポリフェニレンエーテル共重合体の溶液に、水酸基と会合する４級アンモニウム塩（テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）を添加し、その混合溶液のUV吸光度を測定することによって、求めることができる。

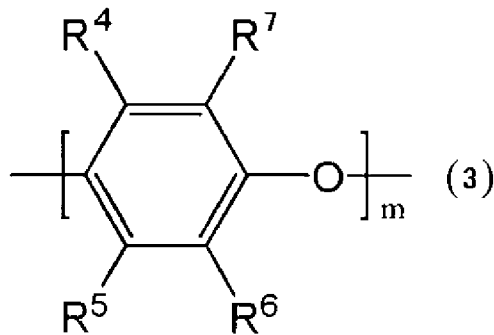
[0051] 本実施形態で用いられるポリフェニレンエーテル共重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、１０００以上であることが好ましい。さらには、１０００～７０００であることが好ましく、１０００～５０００であることがより好ましく、１０００～３０００であることがさらに好ましい。なお、ここで、重量平均分子量は、一般的な分子量測定方法で測定したものであればよく、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した値等が挙げられる。

[0052] ポリフェニレンエーテル共重合体の重量平均分子量がこのような範囲内であると、より確実に、ポリフェニレンエーテルの有する優れた誘電特性を有し、その硬化物において、高T<sub>g</sub>、密着性及び耐熱性にバランスよく優れた樹脂組成物が得られると考えられる。

[0053] また、本実施形態に係るポリフェニレンエーテル共重合体は、ポリフェニレンエーテル鎖を分子中に有しており、例えば、下記式（３）で表される繰り返し単位を分子中に有していることが好ましい。

[0054]

[化7]



[0055] 上記式(3)において、 $m$ は、1～50を示す。また、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ独立している。すなわち、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、それぞれ同一の基であっても、異なる基であってもよい。また、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、又はアルキニルカルボニル基を示す。この中でも、水素原子及びアルキル基が好ましい。

[0056]  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ において、挙げられた各官能基としては、具体的には、以下のようなものが挙げられる。

[0057] アルキル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、及びデシル基等が挙げられる。

[0058] アルケニル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数2～18のアルケニル基が好ましく、炭素数2～10のアルケニル基がより好ましい。具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、及び3-ブテニル基等が挙げられる。

[0059] アルキニル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数2～18のアルキニル基が好ましく、炭素数2～10のアルキニル基がより好ましい。具体的には、例えば、エチニル基、及びプロパー-2-イン-1-イル基(プロパルギル基)等が挙げられる。

[0060] アルキルカルボニル基は、アルキル基で置換されたカルボニル基であれば

、特に限定されないが、例えば、炭素数2～18のアルキルカルボニル基が好ましく、炭素数2～10のアルキルカルボニル基がより好ましい。具体的には、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、及びシクロヘキシルカルボニル基等が挙げられる。

[0061] アルケニルカルボニル基は、アルケニル基で置換されたカルボニル基であれば、特に限定されないが、例えば、炭素数3～18のアルケニルカルボニル基が好ましく、炭素数3～10のアルケニルカルボニル基がより好ましい。具体的には、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びクロトノイル基等が挙げられる。

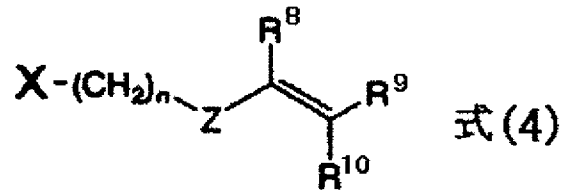
[0062] アルキニルカルボニル基は、アルキニル基で置換されたカルボニル基であれば、特に限定されないが、例えば、炭素数3～18のアルキニルカルボニル基が好ましく、炭素数3～10のアルキニルカルボニル基がより好ましい。具体的には、例えば、プロピロイル基等が挙げられる。

[0063] また、本実施形態のポリフェニレンエーテル共重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、1000～5000であることが好ましく、1000～4000であることがより好ましく、1000～3000であることがさらに好ましい。また、ポリフェニレンエーテル共重合体が、式(3)で表される繰り返し単位を分子中に有している場合、mは、ポリフェニレンエーテル共重合体の重量平均分子量がこのような範囲内になるような数値であることが好ましい。具体的には、1～50であることが好ましい。なお、ここで、重量平均分子量は、一般的な分子量測定方法で測定したものであればよく、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した値等が挙げられる。

[0064] 本実施形態で用いられるポリフェニレンエーテル共重合体の合成方法は、上述したような共重合体を得る方法であれば特に限定されない。具体的には、例えば、末端のフェノール性水酸基の水素原子をナトリウムやカリウム等のアルカリ金属原子で置換したポリフェニレンエーテルと、下記式(4)で

示されるような化合物とを反応させる方法等が挙げられる。

[0065] [化8]



[0066] 式(4)中、 $n$ は0~10の整数を示し、 $Z$ はアリーレン基を示し、 $R^8 \sim R^{10}$ は独立して水素原子またはアルキル基を示す。また、 $X$ は、ハロゲン原子を示し、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子等が挙げられる。この中でも、塩素原子が好ましい。

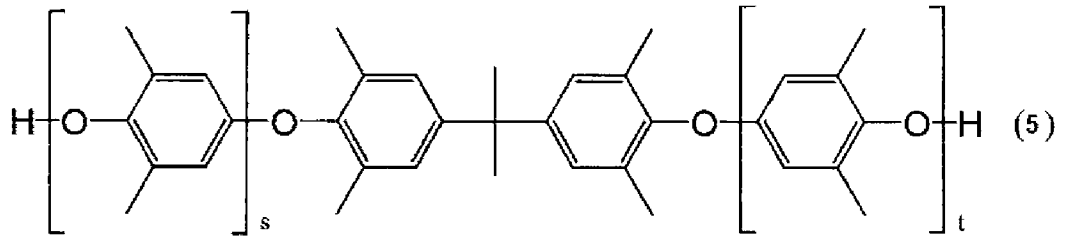
[0067] また、上記式(4)で表される化合物は、特に限定されないが、例えば、 $p$ -クロロメチルスチレンや $m$ -クロロメチルスチレンが好ましい。

[0068] また、上記式(4)で表される化合物は、上記例示したものを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0069] 原料であるポリフェニレンエーテルは、最終的に、本実施形態のポリフェニレンエーテル共重合体を合成することができるものであれば、特に限定されない。具体的には、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノール及び3官能フェノールの少なくともいずれか一方とからなるポリフェニレンエーテル共重合体やポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)等のポリフェニレンエーテルを主成分とするもの等が挙げられる。このようなポリフェニレンエーテルは、より具体的には、例えば、下記式(5)に示す構造を有するポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

[0070]

[化9]



[0071] 式(5)中、 $s$ 、 $t$ は、例えば、 $s$ と $t$ との合計値が、1～30であることが好ましい。また、 $s$ が、0～20であることが好ましく、 $t$ が、0～20であることが好ましい。すなわち、 $s$ は、0～20を示し、 $t$ は、0～20を示し、 $s$ と $t$ との合計は、1～30を示すことが好ましい。

[0072] また、ポリフェニレンエーテル共重合体の合成方法としては、上述した方法が挙げられるが、具体的には、上記のようなポリフェニレンエーテルと、式(4)で表される化合物とを溶媒に溶解させ、攪拌する。そうすることによって、ポリフェニレンエーテルと、式(4)で表される化合物とが反応し、本実施形態で用いる変性ポリフェニレンエーテル共重合体を得られる。

[0073] また、この反応の際、アルカリ金属水酸化物の存在下で行うことが好ましい。そうすることによって、この反応が好適に進行すると考えられる。

[0074] また、アルカリ金属水酸化物は、脱ハロゲン化剤として働きうるものであれば、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、アルカリ金属水酸化物は、通常、水溶液の状態で用いられ、具体的には、水酸化ナトリウム水溶液として用いられる。

[0075] また、反応時間や反応温度等の反応条件は、式(4)で表される化合物等によっても異なり、上記のような反応が好適に進行する条件であれば、特に限定されない。具体的には、反応温度は、室温～100℃であることが好ましく、30～100℃であることがより好ましい。また、反応時間は、0.5～20時間であることが好ましく、0.5～10時間であることがより好ましい。

[0076] また、反応時に用いる溶媒は、ポリフェニレンエーテルと、式(4)で表

される化合物とを溶解させることができ、ポリフェニレンエーテルと、式（４）で表される化合物との反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。具体的には、トルエン等が挙げられる。

[0077] また、上記の反応は、アルカリ金属水酸化物だけではなく、相間移動触媒も存在した状態で反応させることが好ましい。すなわち、上記の反応は、アルカリ金属水酸化物及び相間移動触媒の存在下で反応させることが好ましい。そうすることによって、上記反応がより好適に進行すると考えられる。

[0078] また、相間移動触媒は、特に限定されないが、例えば、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド等の第４級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0079] 本実施形態に係る樹脂組成物には、ポリフェニレンエーテル共重合体として、上記のようにして得られた変性ポリフェニレンエーテル共重合体を含むことが好ましい。

[0080] 次に、本実施形態で用いる熱硬化性硬化剤は、ポリフェニレンエーテル共重合体と反応させることによって、架橋を形成させて、硬化させることができるものが挙げられる。具体的には、例えば、分子中に不飽和二重結合を２個以上有する化合物等が挙げられる。より具体的には、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）等のトリアルケニルイソシアヌレート化合物、分子中にメタクリル基を２個以上有する多官能メタクリレート化合物、分子中にアクリル基を２個以上有する多官能アクリレート化合物、ポリブタジエン等のように分子中にビニル基を２個以上有するビニル化合物（多官能ビニル化合物）等が挙げられる。この中でも、トリアルケニルイソシアヌレート化合物、分子中にアクリル基を２個以上有する多官能アクリレート化合物、多官能メタクリレート化合物、及び多官能ビニル化合物が好ましい。これらを用いると、硬化反応により架橋がより好適に形成されたと考えられ、本実施形態に係るポリフェニレンエーテル共重合体を含む樹脂組成物の硬化物の耐熱性をより高めることができる。また、熱硬化性硬化剤は、例示した熱硬化性硬化剤を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。また、熱硬化性硬化剤としては、上記した分子中に不飽和二重結合を２個以上有

する化合物と、分子中に不飽和二重結合を1個有する化合物とを併用してもよい。分子中に不飽和二重結合を1個有する化合物としては、具体的には、分子中にビニル基を1個有する化合物（モノビニル化合物）等が挙げられる。

[0081] また、本実施形態の樹脂組成物におけるポリフェニレンエーテル重合体の含有割合は、上記熱硬化性硬化剤と反応させて、硬化物を形成できる割合であれば、特に限定されない。例えば、ポリフェニレンエーテル重合体と熱硬化性硬化剤との総量に対して、30～95質量%であることが好ましく、40～90質量%であることがより好ましく、50～90質量%であることがさらに好ましい。すなわち、熱硬化性硬化剤の含有割合は、ポリフェニレンエーテル重合体と熱硬化性硬化剤との総量に対して、5～70質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましく、10～50質量%であることがさらに好ましい。このような含有割合であれば、ポリフェニレンエーテルの有する優れた誘電特性を維持したまま、硬化物において成形性及び耐熱性がより優れると考えられる。このことは、優れた誘電特性を発揮しうるポリフェニレンエーテル成分の含有量を維持しつつ、硬化反応により架橋がより好適に形成されることによると考えられる。

[0082] また、本実施形態で使用される樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル重合体と熱硬化性硬化剤とからなるものであってもよいし、他の成分をさらに含んでいてもよい。他の成分として、例えば、無機充填材、難燃剤、添加剤、及び反応開始剤等が挙げられる。また、他の成分を含む場合であっても、ポリフェニレンエーテル重合体と熱硬化性硬化剤との合計含有量が、樹脂組成物全体に対して、30質量%以上であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましく、40～80質量%であることがさらに好ましい。

[0083] 本実施形態に使用できる無機充填材は、特に限定されないが、樹脂組成物の硬化物における耐熱性や難燃性を高めることができる無機充填材等が挙げられる。具体的には、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、水酸化アルミニ

ウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、及び炭酸カルシウム等が挙げられる。また、これらの無機充填材は、そのまま用いてもよいが、ビニルシランタイプ、スチリルシランタイプ、メタクリルシランタイプ、又はアクリルシランタイプのシランカップリング剤で表面処理されたものが、特に好ましい。このようなシランカップリング剤で表面処理された無機充填材が配合された樹脂組成物を用いて得られる金属張積層板は、吸湿時における耐熱性が高く、また、層間ピール強度も高くなる傾向がある。

[0084] また、無機充填材を含有する場合、その含有量は、樹脂組成物全体に対して、5～60質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましく、15～50質量%であることがさらに好ましい。

[0085] 本実施形態に係る樹脂組成物には、樹脂組成物の硬化物の難燃性をさらに高めるために難燃剤を加えることができる。使用できる難燃剤としては特に限定されず、具体的には、例えば、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤等が挙げられる。ハロゲン系難燃剤の具体例としては、例えば、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロドデカン等の臭素系難燃剤や、塩素化パラフィン等の塩素系難燃剤等が挙げられる。また、リン系難燃剤の具体例としては、例えば、縮合リン酸エステル、環状リン酸エステル等のリン酸エステル、環状ホスファゼン化合物等のホスファゼン化合物、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩等のホスフィン酸金属塩等のホスフィン酸塩系難燃剤、リン酸メラミン、及びポリリン酸メラミン等のメラミン系難燃剤等が挙げられる。難燃剤としては、例示した各難燃剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] また、本実施形態に係る樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル共重合体と熱硬化型硬化剤とからなるものであっても、硬化反応は進行し得る。しかしながら、プロセス条件によっては硬化が進行するまで高温にすることが困

難な場合があるので、反応開始剤を添加してもよい。反応開始剤としては、ポリフェニレンエーテル共重合体と熱硬化型硬化剤との硬化反応を促進することができるものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ヘキシン、過酸化ベンゾイル、3,3',5,5'-テトラメチル-1,4-ジフェノキノン、クロラニル、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノキシル、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル等の酸化剤が挙げられる。また、必要に応じて、カルボン酸金属塩等を併用することができる。そうすることによって、硬化反応を一層促進させることができる。これらの中でも、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンが好ましく用いられる。 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンは、反応開始温度が比較的に高いため、プリプレグ乾燥時等の硬化する必要がない時点での硬化反応の促進を抑制することができる、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の保存性の低下を抑制することができる。さらに、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンは、揮発性が低いため、プリプレグ乾燥時や保存時に揮発せず、安定性が良好である。また、反応開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0087] 上記以外の添加剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤、及びアクリル酸エステル系消泡剤等の消泡剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、染料や顔料、滑剤、湿潤分散剤等の分散剤等が挙げられる。

[0088] 本実施形態に係る樹脂組成物は、金属張積層板を製造する際は、通常ワニス状に調製し、樹脂ワニスとして用いられることが多い。このような樹脂ワニスは、例えば、以下のようにして調製される。

[0089] まず、ポリフェニレンエーテル共重合体、熱硬化性硬化剤、及び必要に応じて相溶型の難燃剤等の有機溶媒に溶解できる各成分を、有機溶媒に投入して溶解させる。この際、必要に応じて、加熱してもよい。その後、必要に

じて、有機溶媒に溶解しない成分、無機充填材や非相溶型の難燃剤等を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミル等を用いて、所定の分散状態になるまで分散させることにより、ワニス状の樹脂組成物が調製される。ここで用いられる有機溶媒としては、ポリフェニレンエーテル共重合体、熱硬化性硬化剤等を溶解させ、硬化反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、トルエン、シクロヘキサノン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらは単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0090] (ガラス基材)

本実施形態の絶縁層には、上記樹脂組成物の硬化物以外に、さらにガラス基材を含有させることが好ましい。それにより、加工上のトラブル（割れ等）を抑制したり、寸法変化を小さくしたり、線膨張を小さくしたり、反りを抑制したりできるという利点がある。

[0091] ガラス基材としては、特に限定はないが、低誘電率のガラス基材を用いることがより好ましい。より具体的には、絶縁層の比誘電率（1 GHzにおける）が4.0以下となるようにガラス基材の比誘電率を設定することが好ましく、ガラス基材の比誘電率が5.0以下であれば、絶縁層の比誘電率を前記範囲とすることができる。

[0092] また、ガラス基材の厚みとしては、例えば、0.04～0.3 mm程度のものを一般的に使用できる。

[0093] このようなガラス基材としては、市販のガラス基材を使用することができ、例えば、日東紡績株式会社製の「Eガラス」（比誘電率6.8）または「NEガラス」（比誘電率4.8）等が好ましく使用できる。なお、誘電率の低いガラス基材は一般的に非常に高価であることが知られているが、本実施形態によれば、例えば、比較的安価な「Eガラス」のようなガラス基材を使用した場合であっても、優れた誘電特性を達成することができるため、生産コストを下げるといった観点からも非常に有用である。

[0094] 本実施形態の絶縁層がガラス基材を含む場合、上述の樹脂組成物をガラス

基材に含浸させて得られるプリプレグとして使用してもよい。このようなプリプレグを製造する方法としては、例えば、上述の樹脂ワニス（ワニス状に調製された樹脂組成物）をガラス基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。

[0095] 樹脂ワニスのガラス基材への含浸は、浸漬及び塗布等によって行われる。この含浸は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。また、この際、組成や濃度の異なる複数の樹脂ワニスを用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする組成及び樹脂量に調整することも可能である。

[0096] 樹脂ワニスが含まれたガラス基材を、所望の加熱条件、例えば、80～170℃で1～10分間加熱することにより半硬化状態（Bステージ）のプリプレグが得られる。

[0097] ガラス基材は、そのまま用いてもよいが、ビニルシランタイプ、スチリルシランタイプ、メタクリルシランタイプ、又はアクリルシランタイプのシランカップリング剤で表面処理されたものが、特に好ましい。このようなシランカップリング剤で表面処理されたガラス基材を含む金属張積層板は、吸湿時における耐熱性が高く、また、層間ピール強度も高くなる傾向がある。

[0098] [金属箔]

本実施形態の金属張積層板は、上記絶縁層の片面または両面に金属箔を備えており、当該金属箔は、少なくとも前記絶縁層と接する面にコバルト（Co）からなるバリア層を有しており、かつ、当該絶縁層と接する面の十点平均粗さ（Rz）が2.0μm以下である。

[0099] 導体回路に高周波の信号を伝送すると、表皮効果により信号は導体の表面部分に集中する。本実施形態に用いる金属箔は、誘電体である絶縁層と接する表面の十点平均粗さ（Rz）が2.0μm以下と低いため、伝送距離が短くなり、伝送損失を低減することができると考えられる。金属箔表面の十点平均粗さ（Rz）は2.0μm以下であれば下限は特に限定はされないが、絶縁層との密着性のある程度得るという観点からは、通常は0.5μm以上となっていることが好ましい。なお、本実施形態において、十点平均粗さ（

Rz)とはJIS B 0601-2001において規定されたRzJISの意味で使用している。

[0100] 本実施形態で使用する金属箔としては、特に限定はなく、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミ箔などを用いることができるが、加工性や導電率という観点から、銅箔を使用することが好ましい。また、金属箔の厚みとしては、特に限定されないが、12~70 $\mu$ m程度であることが好ましい。

[0101] 本実施形態の金属箔の少なくとも絶縁層と接する面には、コバルトからなるバリア層が形成されている。コバルトは電気抵抗が比較的低いため、伝送損失をより低減することができると考えられる。従来、コバルトはニッケル等と比較すると耐熱性に劣る傾向があるが、本実施形態では、絶縁層として上記ポリフェニレンエーテル共重合体含有樹脂組成物を用いることによって耐熱性と、伝送損失の低減を両立させることができる。

[0102] なお、本実施形態の金属箔におけるバリア層には、本発明の効果を損なわない範囲でコバルト以外にスズ、亜鉛、ニッケルなどが含まれていてもよい。ただし、特に、スズ、ニッケルについては上述の通り電気抵抗が高いため、なるべく含んでいないことが好ましい。また銅箔の表面酸化を防ぐために、クロメート処理等の防錆処理を施してもよい。

[0103] 金属箔は、そのまま用いてもよいが、ビニルシランタイプ、スチリルシランタイプ、メタクリルシランタイプ、又はアクリルシランタイプのシランカップリング剤で表面処理されたものが、特に好ましい。このようなシランカップリング剤で表面処理された金属箔を含む金属張積層板は、吸湿時における耐熱性が高く、また、層間ピール強度も高くなる傾向がある。

[0104] バリア層はめっき処理によって形成することができる。具体的は、例えば、コバルト若しくはその合金を、スパッタや電気めっき、無電解めっきにより金属箔上に薄膜形成することで形成できる。

[0105] 本実施形態の金属箔としては、市販のものを使用することもでき、福田金属箔粉工業株式会社製の「T9FZ-SV」(Rz:1.6 $\mu$ m)や「T9DA-SV」(Rz:1.0 $\mu$ m)等が好ましい例示として挙げられる。

[0106] [金属張積層板の製造方法]

本実施形態の金属張積層板は、例えば、上述したような樹脂組成物を含むプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に上述したような金属箔を重ね、これを加熱加圧成形して積層一体化することによって、両面金属箔張り又は片面金属箔張りの積層板を作製することができる。

[0107] 加熱加圧条件は、製造する積層板の厚みや樹脂組成物の種類等により適宜設定することができるが、例えば、温度を170～220℃、圧力を1.5～5.0MPa、時間を60～150分間とすることができる。

[0108] [樹脂付金属箔]

本実施形態の樹脂付金属箔は、上述した樹脂組成物の半硬化物からなる絶縁層と、当該絶縁層の片面に金属箔とを備える。

[0109] 絶縁層に用いる樹脂組成物および金属箔としては、上記金属張積層板で説明したものと同様のものを使用することができる。

[0110] 樹脂付金属箔を製造する方法としては、例えば、上記で得られた樹脂ワニスを金属箔のバリア層を形成した表面に塗布した後、乾燥することにより、樹脂組成物を半硬化させる方法等が挙げられる。

[0111] 樹脂付金属箔が有する絶縁層は、通常、ガラス基材を含んでいないため、樹脂ワニスの金属箔への適用は、塗布等によって行われるが、それは必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。また、この際、組成や濃度の異なる複数の樹脂ワニスをを用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする組成（含有比）及び樹脂量に調整することも可能である。

[0112] 樹脂ワニスを塗布した後、所望の加熱条件、例えば、80～170℃で1～10分間加熱して溶媒を除去することにより半硬化状態（Bステージ）の樹脂組成物を絶縁層として有する樹脂付金属箔が得られる。

[0113] 本実施形態の樹脂付金属箔も、上述の金属張積層板と同様の効果および利点を有する。

[0114] 本実施形態の金属張積層板および樹脂付金属箔は、表面の金属箔をエッチ

ング加工等して回路形成をすることによって、表面に回路として導体パターンを設けた配線板等として使用することができる。本実施形態の金属張積層板および樹脂付金属箔を用いて得られる配線板は、耐熱性、誘電特性および伝送特性に優れ、半導体チップを接合したパッケージの形態にしても、実装しやすい上に品質にばらつきがないという利点がある。

[0115] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下にまとめる。

[0116] 本発明の一態様に係る金属張積層板は、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層と、前記絶縁層の片面又は両面に金属箔と、を備える金属張積層板であって、前記樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gである。さらに、分子末端に分子末端に上述の式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、前記金属箔が、少なくとも前記絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、前記絶縁層と接する面の十点平均粗さ(Rz)が2.0 μm以下であることを特徴とする。

[0117] そのような構成により、優れた誘電特性と耐熱性を有し、さらに、伝送特性に優れた電子材料を提供することができる。

[0118] また、前記金属張積層板において、前記ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノールからなることが好ましい。それにより、上述した効果をより確実に得ることができる。

[0119] さらに、前記金属張積層板において、前記式(1)で表される基が、p-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。それにより、上述した効果をより確実に得ることができる。

[0120] また、前記金属張積層板において、前記絶縁層がガラス基材を含んでいることが好ましい。それにより、さらに優れた誘電特性をより確実に得ることができる。

- [0121] さらに、前記金属張積層板において、前記ガラス基材の比誘電率が5.0以下であり、前記絶縁層の比誘電率が4.0以下であることが好ましい。それにより、さらに優れた誘電特性をより確実に得ることができる。
- [0122] また、本発明の他の態様に係る樹脂付金属箔は、樹脂組成物の半硬化物からなる絶縁層と、前記絶縁層の片面に金属箔とを備える樹脂付金属箔であって、前記樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03~0.12 dl/gであって、分子末端に分子末端に上述の式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5~3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、前記金属箔が、少なくとも前記絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、前記絶縁層と接する面の十点平均粗さ(Rz)が2.0μm以下であることを特徴とする。
- [0123] そのような構成により、優れた誘電特性と耐熱性を有し、さらに、伝送特性に優れる電子材料を提供することができる。
- [0124] また、前記樹脂付金属箔において、前記ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノールからなることが好ましい。それにより、上述した効果をより確実に得ることができる。
- [0125] さらに、前記樹脂付金属箔において、前記式(1)で表される基が、p-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。それにより、上述した効果をより確実に得ることができる。
- [0126] 以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

## 実施例

- [0127] まず、変性ポリフェニレンエーテル共重合体を合成した。なお、ポリフェニレンエーテル1分子当たりの、分子末端のフェノール性水酸基の平均個数を、末端水酸基数と示す。
- [0128] [変性ポリフェニレンエーテル1(変性PPE1)の合成]

ポリフェニレンエーテルと、クロロメチルスチレンとを反応させて変性ポリフェニレンエーテル1（変性PPE1）を得た。

[0129] 具体的には、まず、温度調節器、攪拌装置、冷却設備、及び滴下ロートを備えた1リットルの3つ口フラスコに、ポリフェニレンエーテル（上記式（5）に示す構造を有するポリフェニレンエーテル、SABICイノベティブプラスチック社製のSA90、固有粘度（IV）0.083 dl/g、末端水酸基数1.9個、重量平均分子量Mw2000）200g、p-クロロメチルスチレンとm-クロロメチルスチレンとの質量比が50：50の混合物（東京化成工業株式会社製のクロロメチルスチレン：CMS）30g、相間移動触媒として、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド1.227g、及びトルエン400gを仕込み、攪拌した。そして、ポリフェニレンエーテル、クロロメチルスチレン、及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドが、トルエンに溶解するまで攪拌した。その際、徐々に加熱し、最終的に液温が75℃になるまで加熱した。そして、その溶液に、アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム20g/水20g）を20分間かけて、滴下した。その後、さらに、75℃で4時間攪拌した。次に、10質量%の塩酸でフラスコの内容物を中和した後、多量のメタノールを投入した。そうすることによって、フラスコ内の液体に沈殿物を生じさせた。すなわち、フラスコ内の反応液に含まれる生成物を再沈させた。そして、この沈殿物をろ過によって取り出し、メタノールと水との質量比が80：20の混合液で3回洗浄した後、減圧下、80℃で3時間乾燥させた。

[0130] 得られた固体を、<sup>1</sup>H-NMR（400MHz、CDCl<sub>3</sub>、TMS）で分析した。NMRを測定した結果、5～7ppmにエテニルベンジルに由来するピークが確認された。これにより、得られた固体が、分子末端に、式（1）で表される基を有する変性ポリフェニレンエーテルであることが確認できた。具体的には、エテニルベンジル化されたポリフェニレンエーテルであることが確認できた。

[0131] また、変性ポリフェニレンエーテルの末端官能数を、以下のようにして測定した。

[0132] まず、変性ポリフェニレンエーテルを正確に秤量した。その際の重量を、 $X$  (mg) とする。そして、この秤量した変性ポリフェニレンエーテルを、25 mL の塩化メチレンに溶解させ、その溶液に、10 質量% のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH) のエタノール溶液 (TEAH : エタノール (体積比) = 15 : 85) を 100  $\mu$ L 添加した後、UV 分光光度計 (株式会社島津製作所製の UV-1600) を用いて、318 nm の吸光度 (Abs) を測定した。そして、その測定結果から、下記式を用いて、変性ポリフェニレンエーテルの末端水酸基数を算出した。

[0133] 残存 OH 量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) = [ (25  $\times$  Abs) / ( $\epsilon \times \text{OPL} \times X$ ) ]  $\times 10^6$

ここで、 $\epsilon$  は、吸光係数を示し、4700 L / mol  $\cdot$  cm である。また、OPL は、セル光路長であり、1 cm である。

[0134] そして、その算出された変性ポリフェニレンエーテルの残存 OH 量 (末端水酸基数) は、ほぼゼロであることから、変性前のポリフェニレンエーテルの水酸基が、ほぼ変性されていることがわかった。このことから、変性前のポリフェニレンエーテルの末端水酸基数からの減少分は、変性前のポリフェニレンエーテルの末端水酸基数であることがわかった。すなわち、変性前のポリフェニレンエーテルの末端水酸基数が、変性ポリフェニレンエーテルの末端官能基数であることがわかった。つまり、末端官能数が、1.9 個であった。

[0135] また、変性ポリフェニレンエーテルの、25  $^{\circ}$ C の塩化メチレン中で固有粘度 ( $\eta$ ) を測定した。具体的には、変性ポリフェニレンエーテルの固有粘度 ( $\eta$ ) を、変性ポリフェニレンエーテルの、0.18 g / 45 ml の塩化メチレン溶液 (液温 25  $^{\circ}$ C) を、粘度計 (Schott 社製の AVS 500 Visco System) で測定した。その結果、変性ポリフェニレンエーテルの固有粘度 ( $\eta$ ) は、0.086 dl / g であった。

[0136] また、変性ポリフェニレンエーテルの分子量分布を、GPCを用いて、測定した。そして、その得られた分子量分布から、重量平均分子量（Mw）及び分子量13000以上の高分子量成分の含有量を算出した。また、高分子量成分の含有量は、具体的には、GPCにより得られた分子量分布を示す曲線に基づくピーク面積の割合から算出した。その結果、Mwは、2300であった。また、高分子量成分の含有量は、0.1質量%であった。

[0137] [変性ポリフェニレンエーテル2（変性PPE2）の合成]

ポリフェニレンエーテルとして、後述するポリフェニレンエーテルを用い、後述の条件にしたこと以外、上記変性PPE1の合成と同様の方法で合成した。

[0138] 用いたポリフェニレンエーテルは、式（5）に示す構造を有するポリフェニレンエーテル（SABICイノベティブプラスチックス社製のSA90、固有粘度（IV）0.083dl/g、末端水酸基数1.9個、重量平均分子量Mw2000）を、分配再配列したものである。具体的には、以下のように分配再配列した。

[0139] 前記ポリフェニレンエーテル（SA90）200g、フェノール種としてビスフェノールA 40g、開始剤として過酸化ベンゾイル（日油株式会社製のナイパーBW）40gをそれぞれ配合し、これに溶剤であるトルエン400gを加えて90℃で1時間混合した。そうすることによって、分配再配列されたポリフェニレンエーテルが得られた。

[0140] 次に、ポリフェニレンエーテルと、クロロメチルスチレンとの反応は、上記の分配再配列されたポリフェニレンエーテルを200g、CMSを65g、相間移動触媒（テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド）を1.92g用い、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム20g/水20g）の代わりに、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム40g/水40g）を用いたこと以外、変性PPE1の合成と同様の方法で合成した。

[0141] そして、上記のようにして得られた固体を、<sup>1</sup>H-NMR（400MHz、CDCl<sub>3</sub>、TMS）で分析した。NMRを測定した結果、5～7ppmにエ

テニルベンジルに由来するピークが確認された。これにより、得られた固体が、分子末端に、式（１）で表される基を有する変性ポリフェニレンエーテルであることが確認できた。具体的には、エテニルベンジル化されたポリフェニレンエーテルであることが確認できた。

[0142] また、変性ポリフェニレンエーテルの末端官能数を、上記と同様の方法で測定した。その結果、末端官能数が、２個であった。

[0143] また、変性ポリフェニレンエーテルの、２５℃の塩化メチレン中で固有粘度（ $\eta_{sp}/c$ ）を、上記の方法と同様の方法で測定した。その結果、変性ポリフェニレンエーテルの固有粘度（ $\eta_{sp}/c$ ）は、 $0.065 \text{ dl/g}$ であった。

[0144] また、変性ポリフェニレンエーテルの、 $M_w$ 及び高分子量成分の含有量を、上記の方法と同様の方法で測定した。その結果、 $M_w$ は、 $1000$ であった。また、高分子量成分の含有量は、 $0.1$ 質量%であった。

[0145] [変性ポリフェニレンエーテル３（変性PPE３）の合成]

ポリフェニレンエーテルとして、後述するポリフェニレンエーテルを用い、後述の条件にしたこと以外、変性PPE１の合成と同様の方法で合成した。

[0146] 用いたポリフェニレンエーテルは、式（５）に示す構造を有するポリフェニレンエーテル（SABICイノベティブプラスチックス社製のSA120、固有粘度（ $\eta_{sp}/c$ ） $0.125 \text{ dl/g}$ 、末端水酸基数１個、重量平均分子量 $M_w$   $3100$ であった。

[0147] 次に、ポリフェニレンエーテルと、クロロメチルスチレンとの反応は、前記ポリフェニレンエーテル（SA120）を $200 \text{ g}$ 、CMSを $15 \text{ g}$ 、相間移動触媒（テトラ $n$ -ブチルアンモニウムブロマイド）を $0.92 \text{ g}$ 用い、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム $20 \text{ g}$ ／水 $20 \text{ g}$ ）の代わりに、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム $10 \text{ g}$ ／水 $10 \text{ g}$ ）を用いたこと以外、変性PPE１の合成と同様の方法で合成した。

[0148] そして、得られた固体を、 $^1\text{H-NMR}$ （ $400 \text{ MHz}$ 、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS）で分析した。NMRを測定した結果、 $5\sim 7 \text{ ppm}$ にエテニルベンジル

に由来するピークが確認された。これにより、得られた固体が、分子末端に、式（１）で表される基を有する変性ポリフェニレンエーテルであることが確認できた。具体的には、エテニルベンジル化されたポリフェニレンエーテルであることが確認できた。

[0149] また、変性ポリフェニレンエーテルの末端官能数を、上記と同様の方法で測定した。その結果、末端官能数が、０．９個であった。

[0150] また、変性ポリフェニレンエーテルの、２５℃の塩化メチレン中で固有粘度（ $IV$ ）を、上記の方法と同様の方法で測定した。その結果、変性ポリフェニレンエーテルの固有粘度（ $IV$ ）は、０．１２５  $dl/g$ であった。

[0151] また、変性ポリフェニレンエーテルの、 $M_w$ 及び高分子量成分の含有量を、上記の方法と同様の方法で測定した。その結果、 $M_w$ は、３３００であった。また、高分子量成分の含有量は、０．１質量％であった。

[0152] <実施例１～６、比較例１～３>

本実施例において、樹脂付金属箔（実施例６）および金属張積層板（その他の実施例および比較例）を調製する際に用いた各成分について説明する。

[0153] （ポリフェニレンエーテル）

変性PPE 1～3：上記の合成方法により得られた変性ポリフェニレンエーテル

SA9000：SABICイノベティブプラスチックス社製のSA9000（式（５）のポリフェニレンエーテルの末端水酸基をメタクリル基で変性した変性ポリフェニレンエーテル）

（熱硬化性硬化剤）

TAC：トリアリルイソシアヌレート（日本化成株式会社製）

（反応開始剤）

開始剤：１，３－ビス（ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン（日油株式会社製のパーブチルP）

（無機充填材）

球状シリカ：アドマテックス社製の「SC2300-SVJ」

## (金属箔)

銅箔 1 : コバルトバリア層を有する銅箔「T9FZ-SV」(福田金属箔粉工業株式会社製、Rz : 1.6、厚み 18 μm)

銅箔 2 : Ni (ニッケル) バリア層を有する銅箔「T4X-SV」(福田金属箔粉工業株式会社製、Rz : 1.1、厚み 18 μm)

銅箔 3 : コバルトバリア層を有する銅箔「T9DA-SV」(福田金属箔粉工業株式会社製、Rz : 1.0、厚み 18 μm)

銅箔 4 : コバルトバリア層を有する銅箔「T9FZ-HS」(福田金属箔粉工業株式会社製、Rz : 6.0、厚み 18 μm)

## (ガラス基材)

ガラス基材 1 : #2116タイプ、WEA116E、「Eガラス」(日東紡績株式会社製、比誘電率 6.8)

ガラス基材 2 : #2116タイプ、NEA116、「NEガラス」(日東紡績株式会社製、比誘電率 4.8)

## [樹脂ワニスの調製方法]

まず、開始剤以外の各成分を表 1 に記載の配合割合(表中の配合割合は質量部で示す)で、固形分濃度が 50 質量%となるように、トルエンに添加し、混合させた。その混合物を、80℃になるまで加熱し、80℃のままで 30 分間攪拌した。その後、その攪拌した混合物を 40℃まで冷却した後、開始剤である 1,3-ビス(ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(日油株式会社製のパーブチルP)を表 1 に記載の配合割合で添加することによって、各実施例および比較例のワニス状の樹脂組成物(樹脂ワニス)を得た。

[0154] (実施例 1~5 および比較例 1~3)

次に、得られた樹脂ワニスをそれぞれ表 1 に示すガラス基材に含浸させた後、130℃で約 3~8 分間加熱乾燥することによりプリプレグを得た。その際、ポリフェニレンエーテル、及び熱硬化性硬化剤等の樹脂成分の含有量(レジンコンテンツ)が約 50 質量%となるように調整した。

[0155] そして、得られた各プリプレグを 6 枚数重ねて積層し、それぞれ表 1 に示

す銅箔を両面に重ねて、温度200℃、2時間、圧力3MPaの条件で加熱加圧することにより、0.8mmの厚みの評価用金属張積層板を得た。

[0156] (実施例6)

上記樹脂ワニスを用いて樹脂付銅箔(RCC)を作成した。上記の樹脂ワニスを銅箔表面に硬化後の厚みが130μmとなるように塗布し、これを半硬化状態となるまで130℃で3分間加熱乾燥することによってRCCを得た。

[0157] <評価試験>

上記のように調製された評価積層板およびRCCを、以下に示す方法により評価を行った。

[0158] [誘電特性(比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df))]

10GHzにおけるそれぞれの評価基板(上記で得られた銅張積層板およびRCC)の比誘電率及び誘電正接を、空洞共振器摂動法で測定した。具体的には、ネットワーク・アナライザ(アジレント・テクノロジー株式会社製のN5230A)を用い、10GHzにおける評価基板の比誘電率及び誘電正接を測定した。

[0159] [伝送特性(15GHz)]

まず、伝送特性評価用基板を以下のようにして作成した。

[0160] 実施例1~5および比較例1~3については、実施例1~5および比較例1~3で得られた樹脂ワニスをそれぞれガラス基材(実施例1~3, 5および比較例1~3については、#1078タイプ、WEA116E、「Eガラス」(日東紡績株式会社製、比誘電率6.8;実施例4については、#1078タイプ、NEA116、「NEガラス」(日東紡績株式会社製、比誘電率4.8))に含浸させた後、130℃で約3~8分間加熱乾燥することによりプリプレグを得た。その際、ポリフェニレンエーテル、及び熱硬化性硬化剤等の樹脂成分の含有量(レジンコンテンツ)が約60質量%となるように調整した。

[0161] そして、得られた各プリプレグを2枚数重ねて積層し、それぞれ表1に示

す銅箔を両面に重ねて、温度200℃、2時間、圧力3MPaの条件で加熱加圧することにより、150μmの厚みの評価用金属張積層板を得た。

[0162] 次に、得られた両面板の片面を線幅100~200μmで加工した後、加工面を挟むようにさらにプリプレグ2枚を2次積層し、3層板を作製した。線幅は仕上がり後、回路の特性インピーダンスが50Ωとなるように調整した。

[0163] 実施例6については、実施例6で得られた樹脂ワニスに銅箔表面に硬化後の厚みが150μmとなるように塗布し、これを半硬化状態となるまで130℃で3分間加熱乾燥することによってRCCを得た。

[0164] そして、得られたRCCの樹脂面に該金属箔を設置して成形し、それぞれ表1に示す銅箔を両面に重ねて、温度200℃、2時間、圧力3MPaの条件で加熱加圧することにより、0.15mmの厚みの評価用金属張積層板を得た。

[0165] 次に、得られた両面板の片面を線幅100~200μmで加工した後、加工面を挟むようにRCC1枚を設置して成形し3層板を作製した。線幅は仕上がり後、回路の特性インピーダンスが50Ωとなるように調整した。

[0166] 得られた各3層板について、伝送特性はネットワークアナライザ（キースイトテクノロジー社製 N5230A）を用いて通過損失を評価した。なお、評価周波数は15GHzであった。

[0167] [ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) ]

セイコーインスツルメンツ株式会社製の粘弾性スペクトロメータ「DMS100」を用いて、上記で得られた銅張積層板のT<sub>g</sub>を測定した。このとき、引張モジュールで周波数を10Hzとして動的粘弾性測定 (DMA) を行い、昇温速度5℃/分の条件で室温から320℃まで昇温した際のtanδが極大を示す温度をT<sub>g</sub>とした。

[0168] [280℃オープン耐熱試験]

得られた銅箔張積層板を用いて、JIS C 6481に準じて作製した試験片を、280℃に設定した空気循環装置付き恒温槽中で一時間処理した

ときに、試験片 5 枚中全て異常がなかったものを「○」、試験片 5 枚中 1 枚以上のサンプルにおいて「ふくれ」又は「はがれ」が生じたものを「×」と判定した。

[0169] 以上の試験結果を表 1 に示す。

[0170] [表1]

	材料名	メーカー名	実施例1 配合	実施例2 配合	実施例3 配合	実施例4 配合	実施例5 配合	実施例6 配合	比較例1 配合	比較例2 配合	比較例3 配合
(PPE共重合体)	PPE-1(IV=0.06dl/g,官能基1.9)	自作	70			70	70	70	70	70	
	PPE-2(IV=0.06dl/g,官能基1.9)	自作			70						
	PPE-3(IV=0.13dl/g,官能基1.0)	自作									70
	SA9000(メタクリル系)	SABIC		70							
(塗布材)	TAIC	日本化成	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(反応開始剤)	PBP	日油	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(充填材)	SC2300-SVJ	アドマテックス	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(銅箔)	T9FZ-SV Co処理 Rz1.6	福田金属	○	○	○	○		○			
	T4X-SV Ni処理 Rz1.1	福田金属							○		○
	T9DA-SV Co処理 Rz1.0	福田金属					○				
	T9FZ-HS Co処理 Rz6.0	福田金属								○	
(ガラス基材)	Eガラス	日東紡	○	○	○		○	なし	○	○	○
	NEガラス	日東紡				○		なし			
	項目		実施例1 性能	実施例2 性能	実施例3 性能	実施例4 性能	実施例5 性能	実施例6 性能	比較例1 性能	比較例2 性能	比較例3 性能
	比誘電率10GHz		3.6	3.6	3.6	3.2	3.6	2.8	3.6	3.6	3.6
	誘電正接10GHz		0.005	0.005	0.005	0.003	0.005	0.003	0.005	0.005	0.005
	伝送特性15GHz	dB/m	-27	-27	-27.5	-23	-26	-22	-29	-34	-27
	Tg	°C	230	250	220	230	230	230	230	230	215
	オープン耐熱性280°C		Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	NG

[0171] 表 1 の結果から明らかなように、本発明の金属張積層板および樹脂付金属箔は、優れた誘電特性と耐熱性を有し、伝送特性にも優れていることが確認された。特に、誘電率の低いガラス基材を使用した実施例 4 では、非常に優れた誘電特性と伝送特性を示した。

[0172] これに対し、Ni 処理によるバリア層を有する金属箔を使用した比較例 1 や、金属箔表面の粗さが大きい比較例 2 では、伝送特性に劣る結果となった。また、ポリフェニレンエーテル共重合体の粘度および官能基数が本発明の範囲を満たしていなかった比較例 3 では、Tg が下がり、耐熱性に劣っていた。

**産業上の利用可能性**

[0173] 本発明は、金属張積層板および樹脂付金属箔に利用できる。

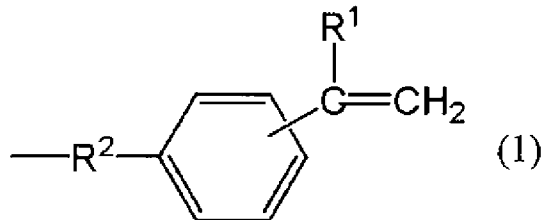
## 請求の範囲

[請求項1] 樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層と、前記絶縁層の片面又は両面に金属箔と、を備える金属張積層板であって、

前記樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12 dl/gであって、分子末端に下記式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、

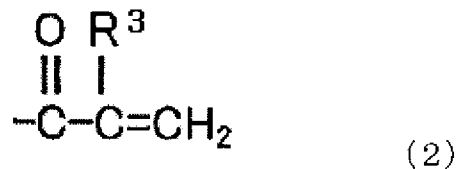
前記金属箔が、少なくとも前記絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、前記絶縁層と接する面の十点平均粗さ(Rz)が2.0 μm以下であることを特徴とする、金属張積層板。

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～10のアルキレン基を示す)。

[化2]



(式中、R<sup>3</sup>は水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す)。

[請求項2] 前記ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノールからなる、請求項1に記載の金属張積層板。

[請求項3] 前記式(1)で表される基が、p-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は請求項2に記載の金属張積層板。

[請求項4] 前記絶縁層がガラス基材を含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の金属張積層板。

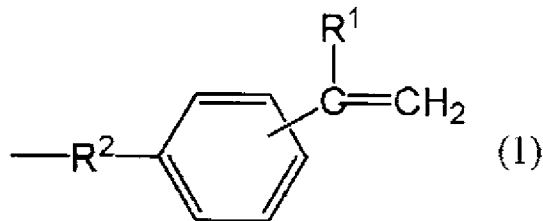
[請求項5] 前記ガラス基材の比誘電率が5.0以下であり、前記絶縁層の比誘電率が4.0以下である請求項4に記載の金属張積層板。

[請求項6] 樹脂組成物の半硬化物からなる絶縁層と、前記絶縁層の片面に金属箔とを備える樹脂付金属箔であって、

前記樹脂組成物が、25℃の塩化メチレン中で測定した固有粘度が0.03～0.12dl/gであって、分子末端に下記式(1)または(2)で表される基を1分子当たり平均1.5～3個有するポリフェニレンエーテル共重合体と、熱硬化性硬化剤とを含むこと、並びに、

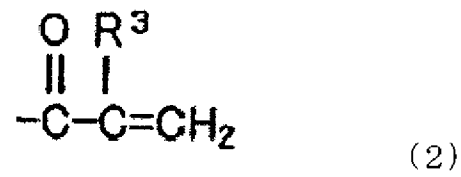
前記金属箔が、少なくとも前記絶縁層と接する面にコバルトからなるバリア層を有し、かつ、前記絶縁層と接する面の十点平均粗さ(Rz)が2.0μm以下であることを特徴とする、樹脂付金属箔。

[化3]



(式(1)中、R1は、水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示し、R2は、炭素数1～10のアルキレン基を示す)。

[化4]



(式中、R<sup>3</sup>は水素原子、又は、炭素数1～10のアルキル基を示す)。

[請求項7] 前記ポリフェニレンエーテル共重合体は、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノールからなる請求項6に記載の樹脂付金属箔。

[請求項8] 前記式(1)で表される基が、p-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項6又は請求項7に記載の樹脂付金属箔。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/005133

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
B32B15/08(2006.01)i, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B32B1/00-43/00, H05K1/09, H05K3/10-3/26, H05K3/38

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	WO 2014/034103 A1 (Panasonic Corp.), 06 March 2014 (06.03.2014), claims; examples & US 2015/0218326 A1 claims; examples & CN 104508005 A & TW 201412822 A	1-8
A	JP 2013-23517 A (Panasonic Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; examples (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 January 2017 (06.01.17)	Date of mailing of the international search report 24 January 2017 (24.01.17)
---	--

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/JP2016/005133

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-303382 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; examples & JP 2006-516297 A & JP 2008-260941 A & JP 2008-260942 A & US 2004/0146692 A1 claims; examples & US 2008/0254257 A1 & WO 2004/067634 A1 & EP 1592747 A1	1-8
A	JP 2003-515642 A (General Electric Co.), 07 May 2003 (07.05.2003), claims; examples & US 2001/0053450 A1 claims; examples & US 2001/0053820 A1 & US 2002/0028337 A1 & US 2002/0169256 A1 & US 2003/0096123 A1 & US 2004/0106750 A1 & US 2007/0191577 A1 & WO 2001/040354 A1 & EP 1265946 A1 & EP 1834975 A1 & EP 2316870 A1 & EP 1378534 A1	1-8
A	JP 2009-29928 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2014-225650 A (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; examples & CN 104125711 A & KR 10-2014-0128269 A & TW 201512467 A	1-8
A	US 9051465 B1 (PARK ELECTROCHEMICAL CORP.), 09 June 2015 (09.06.2015), claims & US 9243164 B1	1-8

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, H05K1/09(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. B32B1/00-43/00, H05K1/09, H05K3/10-3/26, H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2017年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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
A	WO 2014/034103 A1（パナソニック株式会社）2014.03.06, 請求の範囲、実施例 & US 2015/0218326 A1(Claims, Examples) & CN 104508005 A & TW 201412822 A	1-8
A	JP 2013-23517 A（パナソニック株式会社）2013.02.04, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2008-303382 A（パナソニック電気株式会社）2008.12.18, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2006-516297 A & JP 2008-260941 A &	1-8

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.01.2017	国際調査報告の発送日 24.01.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 相田 元 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-260942 A & US 2004/0146692 A1(Claims, Examples) & US 2008/0254257 A1 & WO 2004/067634 A1 & EP 1592747 A1  JP 2003-515642 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2003.05.07, 特許請求の範囲、実施例 & US 2001/0053450 A1(Claims, Examples) & US 2001/0053820 A1 & US 2002/0028337 A1 & US 2002/0169256 A1 & US 2003/0096123 A1 & US 2004/0106750 A1 & US 2007/0191577 A1 & WO 2001/040354 A1 & EP 1265946 A1 & EP 1834975 A1 & EP 2316870 A1 & EP 1378534 A1	1-8
A	JP 2009-29928 A (パナソニック電気株式会社) 2009.02.12, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2014-225650 A (J X日鉱日石金属株式会社) 2014.12.04, 特許請求の範囲、実施例 & CN 104125711 A & KR10-2014-0128269 A & TW 201512467 A	1-8
A	US 9051465 B1 (PARK ELECTROCHEMICAL CORPORATION) 2015.06.09, Claims & US 9243164 B1	1-8