

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/201211 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 15/088 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
B32B 7/12 (2006.01) C09J 179/08 (2006.01)
C09J 7/28 (2018.01) H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/IB2024/052629

(22) 国際出願日: 2024年3月19日(19.03.2024)

(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 2023-053139 2023年3月29日(29.03.2023) JP
特願 2023-053140 2023年3月29日(29.03.2023) JP
特願 2024-034980 2024年3月7日(07.03.2024) JP
特願 2024-034981 2024年3月7日(07.03.2024) JP

(71) 出願人: 藤森工業株式会社(FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1120002 東京都文京区小石川1丁目1番1号 Tokyo (JP).

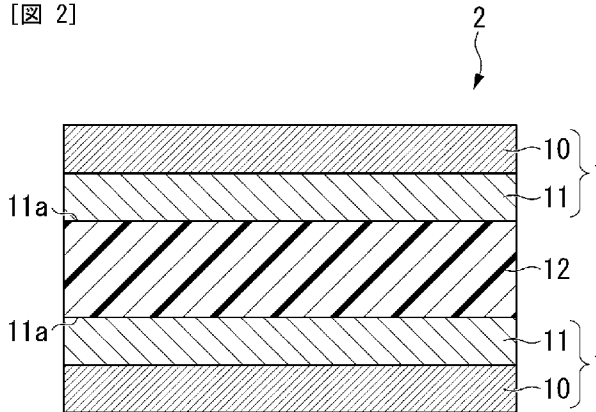
(72) 発明者: 野村直宏 (NOMURA, Tadahiro); 〒1120002 東京都文京区小石川1丁目1番1号 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 櫻木喬規(SAKURAGI, Takanori); 〒1120002 東京都文京区小石川1丁目1番1号 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP). 武井邦浩(TAKEI, Kunihiro); 〒1120002 東京都文京区小石川1丁目1番1号 藤森工業株式会社内 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: ADHESIVE-ATTACHED METAL SUBSTRATE, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 接着剤付金属基材及び積層体

[図 2]



(57) Abstract: The present invention relates to an adhesive-attached metal substrate excellent in terms of transmission characteristics and capable of sufficiently ensuring adhesive strength between a resin substrate and a metal layer, and a laminate. More specifically, the present invention relates to: an adhesive-attached metal substrate; and a laminate comprising the adhesive-attached metal substrate, the adhesive-attached metal substrate comprising a metal layer and an adhesive resin layer formed of an adhesive resin composition, wherein the adhesive resin composition contains a polyimide resin (A), a maleimide compound (B), and a radical initiator. The mass ratio of the polyimide resin (A) to the maleimide compound (B) is 10:1-3:2, and the content of the radical initiator is 1 part by mass to 25 parts by mass (exclusive of 25 part by mass) with respect to 100 parts by mass of the maleimide compound (B).

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))
- 白黒。出願原本にはカラー又はグレースケールの情報が含まれており、PATENTSCOPE からのダウンロードが可能。

(57) 要約: 本発明は、伝送特性に優れ、樹脂基材と金属層との接着強度を十分に確保できる接着剤付金属基材及び積層体に関する。より具体的には、本発明は、金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備える接着剤付金属基材であって、前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂 (A)、マレイミド化合物 (B)、及びラジカル開始剤を含み、前記ポリイミド樹脂 (A) と前記マレイミド化合物 (B) との質量比は、10 : 1 ~ 3 : 2 であり、前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物 (B) 100 質量部に対して、1 質量部以上 25 質量部未満である、接着剤付金属基材、並びに当該接着剤付金属基材を備える積層体に関する。

明細書

発明の名称： 接着剤付金属基材及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤付金属基材及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 高周波信号の伝送に用いられる銅張積層板（Copper Clad Laminates、以下、「CCL」と記載する場合がある）は、銅箔と樹脂層とを積層することで製造される。

[0003] 近年、伝送信号の高速化に伴い、CCLには伝送特性のさらなる向上が要求される。

[0004] 例えば、特許文献1は、接着剤層を介して樹脂基材と金属基材とが積層された積層体を開示している。特許文献1に開示された積層体が備える接着剤層は、5Gの周波数帯に対しては低周波数帯であるものの、周波数1MHzにおける比誘電率が3.0以下であり、誘電正接が0.02以下である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1： 日本国特開2021-003886号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 高周波伝送では、高周波帯域になるほど、電流は金属配線の表面にしか流れない傾向にある。このため、表面の形状が平滑でないと、伝送損失が増大してしまう。これは、「表皮効果」と呼ばれる公知の現象である。表皮効果による伝送ロスを低減するため、例えば、金属基材には、表面粗さが小さい金属箔が使用される傾向にある。

[0007] 金属箔の表面粗さが低下するほどアンカー効果が得られにくく、樹脂基材と金属箔との密着性は低下する。この場合、プリント基板は回路剥離が生じやすいという課題がある。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、伝送特性に優れ、樹脂基材と金属層との接着強度を十分に確保できる接着剤付金属基材及び積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は、以下の構成を採用した。

[1] 金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備える接着剤付金属基材であって、前記金属層は、表面粗さ $R_{z\ j\ i\ s}$ が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂(A)、マレイミド化合物(B)、及びラジカル開始剤を含み、前記ポリイミド樹脂(A)と前記マレイミド化合物(B)との質量比は、 $10:1\sim 3:2$ であり、前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物(B) 100 質量部に対して、 1 質量部以上 25 質量部未満である、接着剤付金属基材。

[2] 前記金属層は、表面粗さ $R_{z\ j\ i\ s}$ が $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の銅箔である、[1]に記載の接着剤付金属基材。

[3] プリプレグの両面に、[1]又は[2]に記載の接着剤付金属基材を備える積層体であって、前記プリプレグは、前記接着剤付金属基材が備える前記接着性樹脂層が前記金属層と接する面とは反対の面に積層され、前記プリプレグは、変性ポリイミド樹脂プリプレグ、ポリエステル樹脂プリプレグ、液晶ポリマープリプレグ、環状オレフィン樹脂プリプレグ、ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグ、ポリフェニレンサルファイド樹脂プリプレグ、ポリエーテルエーテルケトン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド樹脂プリプレグ、トリアジン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグ、ベンゾシクロブテン樹脂プリプレグ、及び低誘電エポキシ樹脂プリプレグからなる群より選択される1種以上である、積層体。

[4] 金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備える接着剤付金属基材であって、前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂(A)、マレイミド化合物(B)、及びラジカル開始剤を含み、前記ポリイミド樹脂(A)と前記マレイミド化合物(B)との質量比は、 $10:1\sim 3:2$ であり、前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物(B) 100 質量部に対して、 1

質量部以上 25 質量部未満であり、前記接着性樹脂層の厚みは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下である、接着剤付金属基材。

〔5〕前記金属層は、表面粗さ R_z が $1.0\mu\text{m}$ 以下の銅箔である、〔4〕に記載の接着剤付金属基材。

〔6〕プリプレグの両面に、〔4〕又は〔5〕に記載の接着剤付金属基材を備える積層体であって、前記プリプレグは、前記接着剤付金属基材が備える前記接着性樹脂層が前記金属層と接する面とは反対の面に積層され、前記プリプレグは、変性ポリアミド樹脂プリプレグ、ポリエステル樹脂プリプレグ、液晶ポリマープリプレグ、環状オレフィン樹脂プリプレグ、ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグ、ポリフェニレンサルファイド樹脂プリプレグ、ポリエーテルエーテルケトン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド樹脂プリプレグ、トリアジン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグ、ベンゾシクロブテン樹脂プリプレグ、及び低誘電エポキシ樹脂プリプレグからなる群より選択される 1 種以上である、積層体。

〔7〕前記接着性樹脂層の厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下であり、前記プリプレグの厚みが $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、前記金属層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下であり、下記数式（1）を満たす、〔6〕に記載の積層体。

$$0.05 \leq (X/Y) \times 100 \leq 7 \quad \cdots (1)$$

〔数式（1）中、 X は、前記接着性樹脂層の厚み（ μm ）であり、 Y は、前記プリプレグの厚み（ μm ）である。〕

発明の効果

〔0010〕本発明によれば、伝送特性に優れ、樹脂基材と金属層との接着強度を十分に確保できる接着剤付金属基材及び積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0011〕〔図1〕本実施形態の接着剤付金属基材の一例の断面模式図である。

〔図2〕本実施形態の積層体の一例の断面模式図である。

〔図3〕実施例 21、比較例 21、及び比較例 22 の積層体の、伝送損失（ $\text{dB}/100\text{mm}$ ）を測定した結果の図である。

発明を実施するための形態

[0012] <接着剤付金属基材>

本発明の接着剤付金属基材は、第1の実施形態に係る接着剤付金属基材Xと、第2の実施形態に係る接着剤付金属基材Yとを包含する。

[0013] <<接着剤付金属基材X（第1の実施形態）>>

第1の実施形態に係る接着剤付金属基材Xは、
金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備え、
前記金属層は、表面粗さ $R_{z\ j\ i\ s}$ が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、
前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（A）、マレイミド化合物（B）、
及びラジカル開始剤を含み、
前記ポリイミド樹脂（A）と前記マレイミド化合物（B）との質量比は、 $10:1\sim3:2$ であり、
前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物（B） 100 質量部に対して、 1 質量部以上 25 質量部未満である。

[0014] 図1には、本実施形態の接着剤付金属基材1の断面の模式図を示す。接着剤付金属基材1は、金属層10と接着性樹脂層11とを備える。

[0015] 接着剤付金属基材1と、任意の低誘電基材とを組み合わせることで、高速伝送用のリジット基板を製造できる。

低誘電基材として、例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂を用いたプリプレグを使用すると、リジット基板を製造できる。

[0016] （金属層10）

金属層10には、回路基板に使用可能な任意の公知の導電性材料が使用できる。具体的には、SUS、銅、アルミニウム、鉄、スチール、亜鉛、ニッケル等の金属素材、及び前記金属素材の合金である。

[0017] 金属層10は、表面粗さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔であることが好ましく、表面粗さが $1.4\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔であることがより好ましく、表面粗さが $1.3\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔であることがさらに好ましく、表面粗さが $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の金属箔であることがさらに好ましく、表面粗さが $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の金属箔であることが特に好ましい。

金属層10は、表面粗さが $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の銅箔であることが好ましく、表面

粗さが $1.4\mu\text{m}$ 以下の銅箔であることがより好ましく、表面粗さが $1.3\mu\text{m}$ 以下の銅箔であることがさらに好ましく、表面粗さが $1.0\mu\text{m}$ 以下の銅箔であることがさらにより好ましく、表面粗さが $1.0\mu\text{m}$ 未満の銅箔であることが特に好ましい。

[0018] 本明細書における表面粗さは、十点平均粗さ（ R_z ）を意味する。

銅箔を一例とする金属箔の表面粗さは、例えば、株式会社東京精密製の表面粗さ測定機（型式：SURFCOM 1900DX）により測定できる。

[0019] 金属層10が銅箔である場合、銅箔とした圧延銅箔や電解銅箔を用いることができる。

[0020] また、銅箔の素材としては、純銅や純銅にスズ（ Sn ）や銀（ Ag ）が微量添加された銅合金を用いてもよい。

[0021] 金属層10の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、金属層10の厚みは、 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $45\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $40\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

金属層10の厚みの上記上限値及び下限値は、任意に組み合わせることができ、例えば、金属層10の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以上 $45\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である。

[0022] （接着性樹脂層11）

接着性樹脂層11は、後述する接着性樹脂組成物から形成される。

接着剤付金属基材1によれば、接着性樹脂層11を介して、金属層10と任意の低誘電基材とを接着させることができる。

接着剤付金属基材1が備える接着性樹脂層11の厚みは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以上がさらにより好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $1.2\mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。また、接着性樹脂層11の厚みは、 $9\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $8\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $7\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がさらにより好ましく、 $4.8\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $4.6\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

接着性樹脂層11の厚みの上記上限値及び下限値は、任意に組み合わせること

ができ、例えば、接着性樹脂層 11 の厚みは、0.2 μm 以上 9 μm 以下、0.5 μm 以上 8 μm 以下、0.7 μm 以上 7 μm 以下である。

[0023] 接着性樹脂層 11 の厚みが上記下限値以上であると、金属層 10 と低誘電基材とを接着させることができる。

接着性樹脂層 11 の厚みが上記上限値以下であると、残留溶剤率が低い接着性樹脂層 11 となり、加熱工程で揮発ガスに起因するデラミネーションが生じにくくなる。

[0024] (接着性樹脂組成物)

以下、接着性樹脂層 11 を形成するための接着性樹脂組成物について説明する。

本実施形態においては、特定の接着性樹脂組成物を用いて接着性樹脂層 11 を形成することで、例えば、5 G を想定した場合の 6 GHz 以上の周波数帯である 10 GHz の高周波領域での低誘電特性を発揮できる接着剤付金属基材及び積層体を提供できる。

[0025] 後述する特定の接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂 (A) の前駆体の一成分であるマレイミド化合物の含有量が特定の量を満たすため、得られる接着性樹脂層 11 が高周波領域で低誘電特性を発揮すると考えられる。マレイミド化合物のマレイミド基は、架橋後も環状構造を維持し、かつマレイミド基同士の架橋では対称構造となる。この場合、分子運動が抑制されやすく、得られる接着性樹脂層 11 が高周波領域で低誘電特性を発揮すると考えられる。

[0026] 接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂 (A)、マレイミド化合物 (B)、及びラジカル開始剤を含む。

接着性樹脂組成物としては、国際公開第 2022/004583 号に開示された樹脂組成物が使用できる。

以下に具体的に記載する。

[0027] [ポリイミド樹脂 (A)]

ポリイミド樹脂 (A) は、イソシアネート変性ポリイミド樹脂 (A1) 又は末端変性イソシアネート変性ポリイミド樹脂 (A2) である。以下、イソシアネート変性ポリイミド樹脂 (A1) を「ポリイミド樹脂 (A1)」、末端変性イソシ

アネート変性ポリイミド樹脂（A 2）を「ポリイミド樹脂（A 2）」と記載する。

[0028] ・ポリイミド樹脂（A 1）

ポリイミド樹脂（A 1）は、ジイソシアネート化合物（a）と中間体ポリイミド樹脂との反応により得られる。以下、ジイソシアネート化合物（a）を「（a）成分」と記載する。

[0029] また、中間体ポリイミド樹脂は、脂肪族ジアミノ化合物（b）（以下、「（b）成分」と記載する）、四塩基酸二無水物（c）（以下、「（c）成分」と記載する）、及び芳香族ジアミノ化合物（d）（以下、「（d）成分」と記載する）の反応物である。

[0030] ポリイミド樹脂（A 1）は、中間体ポリイミド樹脂が両末端に有する、アミノ基及び酸無水物基のいずれか一方又は両方と、（a）成分が有するイソシアネート基との反応物である。

[0031] 中間体ポリイミド樹脂と（a）成分との反応は、中間体ポリイミド樹脂が末端に有するアミノ基又は酸無水物基と、（a）成分が有するイソシアネート基との共重合反応である。つまり、アミノ基とイソシアネート基との反応によりウレア結合が形成され、酸無水物とイソシアネート基との反応によりイミド結合が形成される反応である。

[0032] 中間体ポリイミド樹脂と（a）成分との共重合反応に用いる（a）成分の使用量は、中間体ポリイミド樹脂の末端官能基 1 当量に対して、（a）成分のイソシアネート基が 1 当量未満であることが好ましく、0.50～0.99 当量であることがより好ましく、0.67～0.98 当量であることがさらに好ましい。

[0033] 中間体ポリイミド樹脂に対する（a）成分の使用量を前記の範囲とすることにより、ポリイミド樹脂（A 1）が十分に高分子量化される。さらに、未反応原料の残存率が低くなり、接着性樹脂組成物の硬化後の耐熱性やフレキシブル性等の諸特性が向上する。

[0034] なお、ここでのいう中間体ポリイミド樹脂の末端官能基当量は、中間体ポリイミド樹脂を合成する際の各原料の使用量から算出した値を意味する。

[0035] ポリイミド樹脂（A 1）の合成に用いられる（a）成分は、分子中に 2 個の

イソシアネート基を有するものであればすべて用いることが可能であり、また同時に複数のジイソシアネート化合物を反応させることができる。

[0036] (a) 成分としては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンまたはノルボルナンジイソシアネートメチルが好ましい。なかでも、柔軟性、接着性等のバランスに優れる、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートがより好ましい。

[0037] 中間体ポリイミド樹脂と(a)成分との反応は、公知の合成方法で行えばよい。

具体的には、後述する合成方法で得られる中間体ポリイミド樹脂溶液に(a)成分を加え、80℃以上150℃以下の温度で加熱攪拌することにより、ポリイミド樹脂(A1)を得ることができる。

[0038] なお、中間体ポリイミド樹脂の合成反応、及び中間体ポリイミド樹脂と(a)成分との反応の際の反応時間は、反応温度により大きく影響されるが、反応の進行に伴う粘度上昇が平衡に達し、最大の分子量が得られるまで反応を行うことが好ましく、通常、数十分間～10時間である。

[0039] 上記で得られた中間体ポリイミド樹脂溶液を、水、メタノール、及びヘキサン等の貧溶媒中に投じて生成重合体を分離した後、再沈殿法によってポリイミド樹脂(A1)の固形分を得ることもできる。

[0040] ・ポリイミド樹脂(A2)

ポリイミド樹脂(A2)は、両末端にアミノ基及び酸無水物基のいずれか一方又は両方を有する。このため、これらの官能基と反応し得る官能基を1個有する化合物と反応させることにより末端を変性し、末端変性イソシアネート変性ポリ

イミド樹脂、すなわち、ポリイミド樹脂（A2）を調製することができる。

[0041] アミノ基及び酸無水物基のいずれか一方又は両方と反応し得る化合物としては、例えば、無水マレイン酸等の酸無水物基を有する化合物、ヒドロキシエチルアクリレート等のアルコール性水酸基を有する化合物、フェノール等のフェノール性水酸基を有する化合物、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基を有する化合物、及びグリシジルメタクリレート等のエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

[0042] 末端を変性することによって本発明のイソシアネート化合物の両末端をアミノ基及び酸無水物基以外の官能基に変換することができるため（例えば、ヒドロキシエチルアクリレートを用いて末端変性を行った場合、イソシアネート変性ポリイミド樹脂の末端をアクリロイル基に変換することができる）、アミノ基又は酸無水物基以外の官能基と反応する化合物と組み合わせた組成物とすることも可能である。

[0043] ・ ・ 中間体ポリイミド樹脂

中間体ポリイミド樹脂は、上述した（b）成分、（c）成分、及び（d）成分の反応物である。

（b）成分、（c）成分、及び（d）成分の反応は、（b）成分及び（d）成分中のアミノ基と、（c）成分中の酸無水物基との共重合反応でポリアミク酸を得る工程と、該ポリアミク酸の脱水環化反応（イミド化反応）で中間体ポリイミド樹脂を得る工程とを含む。この2つの工程は、別々に行ってもよいが、連続的に一括で行うことが効率的である。

[0044] 共重合反応に用いる（b）成分のモル数をMB、（c）成分のモル数をMC、及び（d）成分のモル数をMDとしたときに、 $MB + MD > MC$ の関係を満たす場合、得られる中間体ポリイミド樹脂の両末端はアミノ基となり、 $MB + MD < MC$ の関係を満たす場合、得られる中間体ポリイミド樹脂の両末端は酸無水物基となる。

[0045] また、 $MB + MD = MC$ の関係を満たす場合、得られる中間体ポリイミド樹脂は理論上分子量が無限大となり、両末端にアミノ基及び酸無水物基を1個ずつ有するものとなる。

[0046] 共重合反応に用いる（b）成分の使用量の一例は、中間体ポリイミド樹脂の合成工程で用いる（b）成分、（c）成分、及び（d）成分の質量と、上述したポリイミド樹脂（A1）の合成工程で用いる（a）成分の質量との合計から、中間体ポリイミド樹脂合成時の脱水環化反応工程で生成した水の質量を除いた質量（この質量は、最終的に得られるイソシアネート変性ポリイミド樹脂の質量に実質的に等しい）の10質量%以上50質量%以下の範囲となる量が好ましい。

[0047] （b）成分の量が前記の範囲を下回ると、中間体ポリイミド樹脂中の（b）成分に由来する脂肪族鎖の割合が少な過ぎて比誘電率及び誘電正接が高くなってしまい、前記の範囲を上回ると、中間体ポリイミド樹脂中に（b）成分に由来する脂肪族鎖の割合が多過ぎて硬化物の耐熱性が低下する。

[0048] 中間体ポリイミド樹脂の合成に用いられる（b）成分は、一分子中に2個のアミノ基を有する脂肪族系の化合物であれば特に限定されないが、炭素数6～36の脂肪族ジアミノ化合物が好ましい。

[0049] （b）成分の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、C14分岐ジアミン、C18分岐ジアミン、ダイマージアミン、及びジアミノポリシロキサン等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0050] （b）成分の具体例として記載したダイマージアミンとは、本明細書では、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸の有する2個のカルボキシ基を一級アミノ基に置換したものである（例えば、日本国特開平9-012712号公報を参照）。

[0051] ダイマージアミンの市販品の具体例としては、PRIAMINE1074及びPRIAMINE1075（以上、クローダジャパン株式会社製）、並びにバーサミン551（以上、コグニスジャパン株式会社製）等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0052] 中間体ポリイミド樹脂の合成に用いられる（c）成分は、一分子中に2個の酸無水物基を有するものであれば特に限定されない。

[0053] （c）成分の具体例としては、無水ピロメリット酸、エチレングリコールービス（アンヒドロトリメリテート）、グリセリンービス（アンヒドロトリメリテ

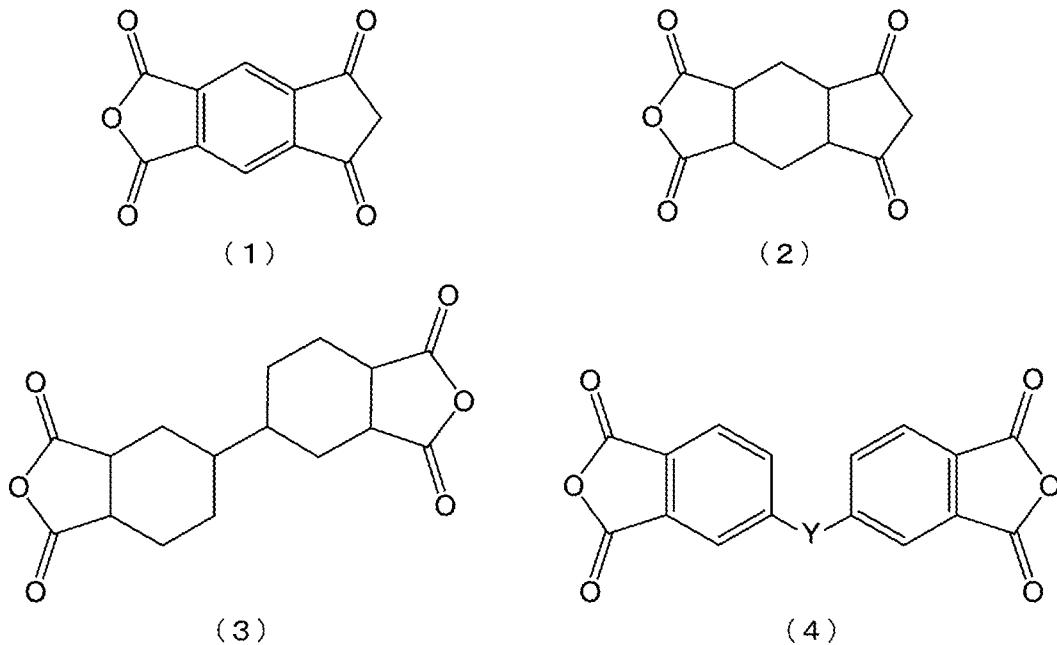
ート)モノアセテート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-1, 3-ジオン、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、及び5, 5'-(プロパン-2, 2-ジイルビス(4, 1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(イソベンゾフラン-1, 3-ジオン)等が挙げられる。

[0054] なかでも、溶剤溶解性、基材への密着性、及び感光性の面から、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物又は3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0055] 中間体ポリイミド樹脂の合成に用いられる(c)成分は、下記化学式(1)～(4)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。

[0056]

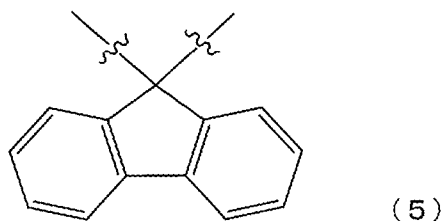
[化1]



[0057] 化学式 (4) 中、Y は、 $C(CF_3)_2$ 、 SO_2 、 CO 、 O 、直接結合又は下記化学式 (5) で表される二価の連結基を表す。なお、化学式 (5) で表される 2 つの連結部分は、それぞれ、無水フタル酸に結合する部分である。

[0058]

[化2]



[0059] 中間体ポリイミド樹脂の合成に用いられる (d) 成分は、一分子中に 2 個のアミノ基を有する芳香族系の化合物であれば特に限定されない。

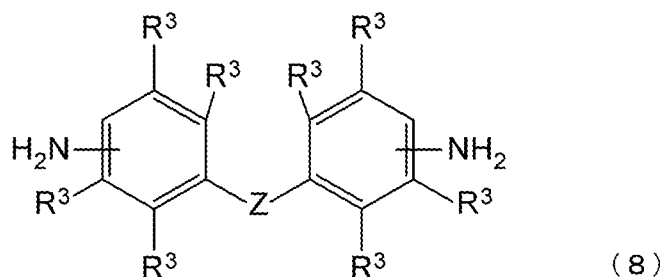
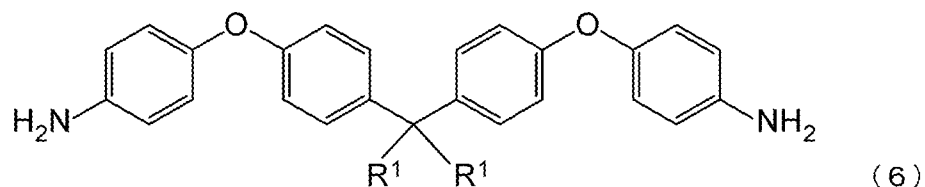
[0060] (d) 成分の具体例としては、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジエトキシ

ー4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチルー4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシー4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキサイド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-キシリレンジアミン、2, 2'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、1, 3'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、及びビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル)メタン等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0061] 中間体ポリイミド樹脂の合成に用いられる(d)成分は、下記化学式(6)及び(8)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。

[0062]

[化3]



[0063] 化学式 (6) 中、 R^1 は、メチル基又はトリフルオロメチル基を表し、化学式 (8) 中、 Z は、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 SO_2 、 CH_2 、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ 、 O 、直接結合又は上記化学式 (5) で表される二価の連結基を表し、 R^3 は、水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基を表す。なお、化学式 (5) で表される 2 つの連結部分は、それぞれ、無水フタル酸に結合する部分である。

[0064] 中間体ポリイミド樹脂は、公知の方法で合成することができる。

例えば、合成に用いる (b) ~ (d) 成分の混合物に、溶剤、脱水剤、及び触媒を加え、窒素などの不活性ガス雰囲気下、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ で加熱攪拌することによって、ポリアミック酸を経てイミド化反応 (脱水を伴う閉環反応) が起こり、中間体ポリイミド樹脂溶液が得られる。この時、イミド化に伴い発生する水は系外に留去し、反応終了後には脱水剤、触媒も系外に留去することで、洗浄を必要とせずに、純度の高い中間体ポリイミド樹脂を得ることができる。脱水剤としてはトルエン及びキシレン等が、触媒としてはピリジン及びトリエチルアミン等が挙げられる。

[0065] 中間体ポリイミド樹脂の合成時に用い得る溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、 γ -ブチロラクトン、ジアセトン

アルコール、シクロヘキセン-1-オン、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-*t*-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、及びジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0066] [マレイミド化合物 (B)]

マレイミド化合物 (B) は、一分子中にマレイミド基を1個以上有する化合物であれば特に限定されないが、一分子中にマレイミド基を2個以上有する化合物が好ましく、3, 4, 4'-トリアミノジフェニルメタン、トリアミノフェノールなどと無水マレイン酸との反応で得られる多官能マレイミド化合物、トリス-(4-アミノフェニル)-ホスフェート、トリス-(4-アミノフェニル)-ホスフェート、トス-(4-アミノフェニル)-チオホスフェートと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド化合物、トリス-(4-マレイミドフェニル)メタン等のトリスマレイミド化合物、ビス(3, 4-ジマレイミドフェニル)メタン、テトラマレイミドベンゾフェノン、テトラマレイミドナフタレン、トリエチレンテトラミンと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド等のテトラマレイミド化合物、フェノールノボラック型マレイミド樹脂、イソプロピリデンビス(フェノキシフェニルマレイミド)フェニルマレイミドアラルキル樹脂、及びビフェニレン型フェニルマレイミドアラルキル樹脂等挙げられ、市販品としては、MI

R-3000、MIR-5000（以上、日本化薬株式会社製）、BMI-70、BMI-80（以上、ケイ・アイ化成株式会社製）、BMI-1000、BMI-2000、BMI-3000（以上、大和化成工業株式会社製）等が挙げられる。

[0067] マレイミド化合物は、ラジカル開始剤の作用によってマレイミド基同士で自己架橋するため、末端にアミノ基を有するイソシアネート変性ポリイミド樹脂と、マレイミド化合物と、ラジカル開始剤とを用いた樹脂組成物は、加熱によりマレイミド基が自己架橋し、かつポリイミド樹脂とマレイミド樹脂が共重合した硬化物となる。

[0068] [ラジカル開始剤]

マレイミド基同士の自己架橋に用い得るラジカル開始剤としては、ジクミルパーオキサイド及びジブチルパーオキサイド等の過酸化物類、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）及び2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物類等が挙げられる。

[0069] 本実施形態に用いる接着性樹脂組成物中のポリイミド樹脂（A）とマレイミド化合物（B）との質量比は、10：1～3：2であり、7：1～5：2が好ましい。

ポリイミド樹脂（A）とマレイミド化合物（B）との質量比が上記の範囲であると、高周波領域での低誘電特性を有する接着剤付金属基材や積層体となる。また、表面粗さが1.5 μm 以下の低粗度の金属箔であっても密着しやすく、高い接着力を発揮しやすい。

[0070] 本実施形態に用いる接着性樹脂組成物中のラジカル開始剤の含有量は、マレイミド化合物（B）100質量部に対して、1質量部以上25質量部未満であり、5質量部以上20質量部以下が好ましい。

ラジカル開始剤の含有量が上記範囲を満たすと、樹脂フィルムと金属層との接着強度を十分に確保できる接着剤付金属基材や積層体となる。特に、表面粗さが1.5 μm 以下の低粗度の金属箔であっても密着しやすく、高い接着力を発揮しやすい。

[0071] 本実施形態に用いる接着性樹脂組成物は有機溶剤を含んでいてもよい。

有機溶剤の具体例としては、 γ -ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、及びN, N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルフォン等のスルフォン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、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メチルエーテルモノアセテート、及びプロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、及びシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、並びに、トルエン及びキシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。

[0072] 有機溶剤は、有機溶剤を除く接着性樹脂組成物中の固形分濃度が、通常、5質量%以上80質量%以下であり、10質量%以上70質量%以下となる割合で使用することが好ましい。

[0073] 接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（A）とマレイミド化合物（B）とを含む主剤を有機溶剤に添加し、さらに、ラジカル開始剤を添加して製造できる。

[0074] <積層体>

本実施形態の積層体は、プリプレグの両面に、前記本実施形態の接着剤付金属基材を備える。

図2には、本実施形態の積層体2の断面の模式図を示す。積層体2は、プリプレグ12の両面に接着剤付金属基材1を備える。

プリプレグ12は、接着剤付金属基材1が備える接着性樹脂層11が金属層10と接する面とは反対の面11aに積層されている。

即ち、積層体2は、金属層10／接着性樹脂層11／プリプレグ12／接着性樹脂層11／金属層10がこの順で積層されている。

[0075] （プリプレグ）

プリプレグ12は、変性ポリイミド樹脂プリプレグ、ポリエステル樹脂プリプレグ、液晶ポリマープリプレグ、環状オレフィン樹脂プリプレグ、ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグ、ポリフェニレンサルファイド樹脂プリプレグ、ポリエーテルエーテルケトン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド樹脂プリプレグ、トリアジン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグ、ベンゾシ

クロブテン樹脂プリプレグ、及び低誘電エポキシ樹脂プリプレグからなる群より選択される１種以上であることが好ましい。

[0076] なお、第１の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｘを備えた積層体２は、接着性樹脂層１１の厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下であり、金属層１０の厚みが $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0077] 積層体２の一例は、銅張積層板である。

[0078] <<接着剤付金属基材Ｙ（第２の実施形態）>>

以上で説明した第１の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｘは、当該接着剤付金属基材に備えられる金属層の表面粗さ R_{zjis} が $1.5\mu\text{m}$ 以下であったが、第２の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｙは、当該接着剤付金属基材に備えられる接着性樹脂層の厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。

[0079] 具体的には、第２の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｙは、

金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備え、

前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂（Ａ）、マレイミド化合物（Ｂ）、及びラジカル開始剤を含み、

前記ポリイミド樹脂（Ａ）と前記マレイミド化合物（Ｂ）との質量比は、 $10:1\sim3:2$ であり、

前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物（Ｂ） 100 質量部に対して、 1 質量部以上 25 質量部未満であり、

前記接着性樹脂層の厚みは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下である。

[0080] 第２の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｙは、以上説明したとおり、接着性樹脂層の厚みが特定の範囲であること以外、第１の実施形態にかかる接着剤付金属基材Ｘと同じであり、その詳細な説明は省略する。但し、第２の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｙを備えた積層体２は、接着性樹脂層１１の厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以上 $9\mu\text{m}$ 以下であり、金属層１０の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下であり、プリプレグの厚みが $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0081] また、第２の実施形態に係る接着剤付金属基材Ｙを備えた積層体２は、数式（１）を満たすことが好ましい。

$$0.01 \leq (X/Y) \times 100 \leq 7 \quad \dots (1)$$

[数式(1)中、Xは、接着性樹脂層の厚み(μm)であり、Yは、プリプレグの厚み(μm)である。]

[0082] 上記数式(1)は、以下の数式(1)－1～(1)－3のいずれかであることが好ましい。

$$0.05 \leq (X/Y) \times 100 \leq 7 \quad \dots (1) - 1$$

$$0.2 \leq (X/Y) \times 100 \leq 6.5 \quad \dots (1) - 2$$

$$0.4 \leq (X/Y) \times 100 \leq 6 \quad \dots (1) - 3$$

実施例

[0083] 以下、実施例として、より具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0084] <<接着剤付金属基材X及びその積層体>>

<接着性樹脂組成物の調製>

ポリイミド樹脂(A)と、マレイミド化合物(B)との質量比が4:1となる割合で混合して主剤とし、主剤をアニソールに溶解させた。次いで、マレイミド化合物(B)100質量部に対して、過酸化ジクミル(シグマアルドリッチ社製)17質量部添加し、有機溶剤(アニソール:トルエン=9:1)で希釈することで、固形分濃度が11質量%である接着性樹脂組成物1を調製した。

[0085] <接着剤付金属基材Xの製造>

(実施例1)

得られた接着性樹脂組成物1を、金属層として、表面粗さR_zjisが0.85μmであり、厚みが18μmである電解銅箔(福田金属箔粉工業株式会社製、CF-T9DA-SV)に対して、乾燥後の接着性樹脂層の厚みが6μmとなるようにバーコーターを用いて塗工した後、140℃で1分間、残留溶剤率が1%となるまで乾燥させて、実施例1の接着剤付金属基材を製造した。

[0086] (比較例1)

金属層として、表面粗さR_zjisが1.6μmであり、厚みが9μmである電解銅箔(福田金属箔粉工業株式会社製、CF-T4X-SV-9)に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により、比較例1の接着剤付金属基材を製造

した。

[0087] (参考例 1)

表面粗さ $R_{z \text{ jis}}$ が $1.0 \mu\text{m}$ であり、厚みが $18 \mu\text{m}$ である電解銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、CF-T4X-SV-18）を参考例 1 とした。

[0088] (参考例 2)

表面粗さ $R_{z \text{ jis}}$ が $0.85 \mu\text{m}$ であり、厚みが $18 \mu\text{m}$ である電解銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、CF-T9DA-SV）を参考例 2 とした。

[0089] (参考例 3)

表面粗さ $R_{z \text{ jis}}$ が $1.5 \mu\text{m}$ であり、厚みが $18 \mu\text{m}$ である電解銅箔（三井金属鉱業株式会社製、HS1-VSP）を参考例 3 とした。

[0090] <積層体の製造>

(プリプレグの種類)

プリプレグとして、5 種のポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグ及び 2 種のビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグを使用した。以下、ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグを「PPE 系プリプレグ」、ビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグを「BT 系プリプレグ」と記載する。

[0091] (PPE 系プリプレグ)

- ・ PPE 系プリプレグ 1 (PPE 1) : AGC 株式会社製、Meteorwave（登録商標）4000、厚さ : $110.3 \mu\text{m}$
- ・ PPE 系プリプレグ 2 (PPE 2) : パナソニックインダストリー株式会社製、MEGTRON（登録商標）4、厚さ : $100.5 \mu\text{m}$
- ・ PPE 系プリプレグ 3 (PPE 3) : パナソニックインダストリー株式会社製、MEGTRON（登録商標）6、厚さ : $130.3 \mu\text{m}$
- ・ PPE 系プリプレグ 4 (PPE 4) : パナソニックインダストリー株式会社製、MEGTRON（登録商標）7、厚さ : $140.5 \mu\text{m}$
- ・ PPE 系プリプレグ 5 (PPE 5) : 10GHz での比誘電率 3.6、誘電正接 0.0041 の市販のプリプレグ、厚さ : $100 \mu\text{m}$

[0092] (BT 系プリプレグ)

- ・ BT 系プリプレグ 1 (BT 1) : AGC 株式会社製、N5000、厚さ : 30

μm

・BT系プリプレグ2（BT2）：三菱ガス化学株式会社製、GHPL-970LF、厚さ：45 μm

[0093] 各プリプレグの両面に、実施例1及び比較例1の接着剤付金属基材を、銅箔（金属層）／接着性樹脂層／プリプレグ／接着性樹脂層／銅箔（金属層）の順となるように積層した。

参考例1及び2の金属基材を使用する場合、銅箔（金属層）／プリプレグ／銅箔（金属層）の順となるように積層した。

ラミネート条件は、プリプレグの種類によって異なり、以下の表1に記載の条件でラミネートした。

[0094]

[表1]

	ラミネート条件	
PPE系プリプレグ1	210℃、60分	2.7MPa
PPE系プリプレグ2	200℃、80分	2～3MPa
PPE系プリプレグ3	185℃、75分	2.9～3.9MPa
PPE系プリプレグ4	195℃、75分	3～4MPa
PPE系プリプレグ5	220℃、60分	2MPa
BT系プリプレグ1	190℃、90分	1.4～2.4MPa
BT系プリプレグ2	200℃、60分	3MPa

[0095] これにより、積層体1A～1D、2A～2D、3A～3D、4A～4D、5A、5D、6A～6D、及び7A～7Dを製造した。

[0096] <接着強度の測定>

得られた積層体について、銅箔（金属層）とプリプレグとの接着強度を測定した。得られた積層体を幅10mmに切削して試験片を作成し、プリプレグ側を直径11cmのリングコアに貼り付け、銅箔（金属層）部分を50mm/minの速度で引っ張ることで、90°剥離試験を行った。

この測定において、接着強度が0.60N/mm以上（3.4lbs/inch以上）の場合を「接着強度を十分に確保できる」と評価した。製造した積層体の接着強度を表2に記載する。

なお、プリプレグと金属層との接着強度の指標として、製造工程における金属

層の剥離を防止する観点から、接着強度が 0.60 N/mm 以上（ 3.4 lbs/inch 以上）であることが求められる。このため、 0.60 N/mm 以上（ 3.4 lbs/inch 以上）を合格値とした。

[0097] <はんだ耐熱性>

製造した積層体を温度 23°C 、湿度 50% の恒温室に24時間放置した後、 288°C のはんだ浴に浮かべて、変形や発泡が生じるまでの時間を計測し、耐熱性を評価した。結果を表2に示す。300秒間変形や発泡が生じない場合を合格と評価した。

[0098] <誘電特性の測定>

得られた積層体について、エッチングにより銅箔（金属層）を除去し、接着性樹脂層／プリプレグ／接着性樹脂層がこの順に積層された試験片（横 50 mm 、縦 100 mm ）を作成し、 135°C で1時間乾燥させた試験片を「乾燥後」の試験片とし、また、乾燥後、さらに 23°C 、湿度 50% の条件で24時間放置した後の試験片を「調湿後」の試験片とし、それぞれについて誘電特性を測定した。

[0099] 誘電特性は、QWED社製の共振器を用い、スプリットポスト誘電体共振器法により、周波数 10 GHz について、比誘電率及び誘電正接を測定した。

[0100] 積層体1A～1D、2A～2D、3A～3D、4A～4D、5A～5D、6A～6D、及び7A～7Dについて、接着剤付金属基材の種類、プリプレグの種類、接着強度、はんだ耐熱性、及び誘電特性を表2に記載する。

[0101]

[表2]

	接着剤付 金属基材	プリプレグ	接着強度測定			はんだ耐熱性		伝送特性	
			[N/mm]	[lbs/inch]	判断	[sec]	判断	比誘電率(Dk)	誘電正接(Df)
積層体1A	実施例1	PPE1	0.87	4.97	OK	>600	OK	3.61	0.0026
積層体1B	比較例1		0.94	5.37	OK	>600	OK	3.61	0.0026
積層体1C	参考例1		0.35	2.00	NG	>600	OK	3.66	0.0026
積層体1D	参考例2		0.07	0.40	NG	>600	OK	3.66	0.0026
積層体2A	実施例1	PPE2	0.90	5.14	OK	>600	OK	4.10	0.0080
積層体2B	比較例1		1.09	6.22	OK	>600	OK	4.10	0.0080
積層体2C	参考例1		0.50	2.86	NG	>600	OK	4.14	0.0081
積層体2D	参考例2		0.37	2.11	NG	>600	OK	4.14	0.0081
積層体3A	実施例1	PPE3	0.81	4.63	OK	>600	OK	3.83	0.0053
積層体3B	比較例1		0.93	5.31	OK	>600	OK	3.83	0.0053
積層体3C	参考例1		0.36	2.06	NG	>600	OK	4.00	0.0053
積層体3D	参考例2		0.36	2.06	NG	>600	OK	4.00	0.0053
積層体4A	実施例1	PPE4	0.84	4.80	OK	>600	OK	3.32	0.0023
積層体4B	比較例1		1.11	6.34	OK	>600	OK	3.32	0.0023
積層体4C	参考例1		0.63	3.60	OK	>600	OK	3.27	0.0022
積層体4D	参考例2		0.56	3.20	NG	>600	OK	3.27	0.0022
積層体5A	実施例1	PPE5	0.84	4.80	OK	>300	OK	3.73	0.0043
積層体5D	参考例2		0.44	2.50	NG	>300	OK	3.77	0.0045
積層体6A	実施例1	BT1	0.95	5.42	OK	360	OK	3.86	0.0110
積層体6B	比較例1		1.10	6.28	OK	470	OK	3.86	0.0110
積層体6C	参考例1		0.59	3.37	NG	>600	OK	3.86	0.0114
積層体6D	参考例2		0.41	2.34	NG	125	NG	3.86	0.0114
積層体7A	実施例1	BT2	0.96	5.48	OK	>600	OK	3.48	0.0043
積層体7B	比較例1		1.09	6.22	OK	>600	OK	3.48	0.0043
積層体7C	参考例1		0.53	3.03	OK	>600	OK	3.59	0.0045
積層体7D	参考例2		0.48	2.74	NG	>600	OK	3.59	0.0045

[0102] 表2に示したとおり、各積層体において、参考例1及び2と実施例1とを比較すると、実施例1は、参考例1及び2よりも接着強度が高かった。

また、各積層体において、実施例1と比較例1とを比較すると、実施例1は、比較例1よりも接着強度及び伝送特性がともに良好であった。

[0103] <<接着剤付金属基材Y及びその積層体>>

<接着性樹脂組成物の調製>

ポリイミド樹脂(A)と、マレイミド化合物(B)との質量比が4:1となる割合で混合して主剤とし、主剤をアニソールに溶解させた。次いで、マレイミド化合物(B)100質量部に対して、過酸化ジクミル(シグマアルドリッチ社製)17質量部添加し、有機溶剤(アニソール:トルエン=9:1)で希釈することで、固形分濃度を調整した接着性樹脂組成物2を調製した。

固形分濃度は、接着性樹脂層の厚みによって、以下の濃度に調整した。

- ・接着性樹脂層の厚みが1～6 μm ：固形分濃度を11質量％に調整し、バーコーターを使用して塗布。
- ・接着性樹脂層の厚みが10 μm を超える：固形分濃度を11質量％に調整し、アプリケーションャーを使用して塗布。
- ・接着性樹脂層の厚みが0.1 μm 未満：固形分濃度を1質量％に調整し、バーコーターを使用して塗布。

[0104] <接着剤付金属基材Yの製造>

(実施例11)

得られた接着性樹脂組成物2を、金属層として、表面粗さ R_z が0.85 μm であり、厚みが18 μm である電解銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、CF-T9DA-SV）に対して、乾燥後の接着性樹脂層の厚みが6 μm となるようにアプリケーションャー又はバーコーターを用いて塗工した後、140℃で1分間、残留溶剤率が1％となるまで乾燥させて、実施例11の接着剤付金属基材を製造した。

[0105] (実施例12～16、比較例11～12)

接着性樹脂層の厚みを下記表3に示す厚みに変更したこと以外は、実施例11と同様の方法により、実施例12～16並びに比較例11及び12の接着剤付金属基材を製造した。

[0106]

[表3]

	接着性樹脂層の厚み(μm)	残留溶剤率(%)
実施例11	6.0	0.65
実施例12	5.0	
実施例13	3.0	0.55
実施例14	2.0	
実施例15	1.0	
実施例16	0.5	
比較例11	10.0	0.85
比較例12	0.1	

[0107] <加工性評価>

加工性評価として、残留溶剤率及び加工速度を評価した。

[0108] (残留溶剤率)

実施例 1 1 及び 1 3 並びに比較例 1 1 と同じ厚みの接着性樹脂層をポリイミドシート上に形成し、120℃で10分間乾燥させた後の、有機溶剤の残留率を測定した。測定には、TG/DTAを使用した。

その結果を表3に記載する。表3に記載のとおり、接着性樹脂層の厚みが10.0μmである比較例 1 1 は、残留溶剤率が0.85%と高い結果であった。残留溶剤率が高いと、加熱工程で接着性樹脂層からガスが揮発し、デラミネーションの原因となる。

一方、接着性樹脂層の厚みが6.0μm又は3.0μmの実施例 1 1 及び 1 3 は、残留溶剤率が低く、ガス発生に起因するデラミネーションの可能性が低いことが分かった。

[0109] (加工速度)

銅箔がロール状態での接着剤塗工工程を想定したコーターテストを実施し、同一の乾燥条件（乾燥オープン（8ゾーン、各1m）を70～140℃に設定）で、同等の残留溶剤率（0.7%以下）となる場合の加工速度を測定した。

残留溶剤率を低くするために乾燥条件を高温又は長時間に変更する操作は、硬化反応が進行しにくくなるため実施しない。よって、形成される接着性樹脂層の残留溶剤率を低くする場合、加工速度を遅くして乾燥を実施することになる。しかし、加工速度が過度に遅い場合、生産性が低下するため好ましくない。

表4に記載の結果のとおり、接着性樹脂層の厚みが1.5～6μmであれば、3～5m/min程度の加工速度で加工可能であり、生産性が維持できる。一方、接着性樹脂層の厚みが9μmの場合、加工速度が1m/minであり、生産性の低下が懸念される。

[0110]

[表4]

接着性樹脂層の厚み	加工速度
9μm	1m/min
6μm	3m/min
1.5μm	5m/min

[0111] (参考例 1 1)

表面粗さ R_{zjis} が $0.85\mu m$ であり、厚みが $18\mu m$ である電解銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製、CF-T9DA-SV）を参考例 1 1 とした。

[0112] (参考例 1 2)

表面粗さ R_{zjis} が $1.5\mu m$ であり、厚みが $18\mu m$ である電解銅箔（三井金属鉱業株式会社製、HS1-VSP）を参考例 1 2 とした。

[0113] <積層体の製造>

(プリプレグの種類)

プリプレグとして、4 種のポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグを使用した。ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグを「PPE 系プリプレグ」と記載する。

[0114] (PPE 系プリプレグ)

- ・ PPE 系プリプレグ 1 1 (PPE 1 1) : AGC 株式会社製、Meteorwave (登録商標) 4000、厚さ : $110.3\mu m$
- ・ PPE 系プリプレグ 1 2 (PPE 1 2) : パナソニックインダストリー株式会社製、MEGTRON (登録商標) 6、厚さ : $130.3\mu m$
- ・ PPE 系プリプレグ 1 3 (PPE 1 3) : パナソニックインダストリー株式会社製、MEGTRON (登録商標) 7、厚さ : $140.5\mu m$
- ・ PPE 系プリプレグ 1 4 (PPE 1 4) : 10GHz での比誘電率 3.6、誘電正接 0.0041 の市販のプリプレグ、厚さ : $100\mu m$

[0115] 各プリプレグの両面に、実施例 1 1 ~ 1 6 並びに比較例 1 1 及び 1 2 の接着剤付金属基材を、銅箔（金属層）／接着性樹脂層／プリプレグ／接着性樹脂層／銅箔（金属層）の順となるように積層した。

参考例 1 1 の金属基材を使用する場合、銅箔（金属層）／プリプレグ／銅箔（金属層）の順となるように積層した。

ラミネート条件は、プリプレグの種類によって異なり、以下の表 5 に記載の条件でラミネートした。

[0116]

[表5]

	ラミネート条件	
PPE系プリプレグ11	210℃、60分	2.7MPa
PPE系プリプレグ12	185℃、75分	2.9～3.9MPa
PPE系プリプレグ13	195℃、75分	3～4MPa
PPE系プリプレグ14	220℃、60分	2MPa

[0117] これにより、積層体 1 1 A～1 1 I、1 2 A～1 2 I、及び 1 3 A～1 3 I を製造した。

[0118] <接着強度の測定>

得られた積層体について、銅箔（金属層）とプリプレグとの接着強度を測定した。得られた積層体を幅 1 0 mm に切削して試験片を作成し、プリプレグ側を直径 1 1 cm のリングコアに貼り付け、銅箔（金属層）部分を 5 0 mm / m i n の速度で引っ張ることで、9 0 ° 剥離試験を行った。

この測定において、接着強度が 0. 6 0 N / mm 以上（3. 4 l b s / i n c h 以上）の場合を「接着強度を十分に確保できる」と評価した。製造した積層体の接着強度を表 5 に記載する。

なお、プリプレグと金属層との接着強度の指標として、製造工程における金属層の剥離を防止する観点から、接着強度が 0. 6 0 N / mm 以上（3. 4 l b s / i n c h 以上）であることが求められる。このため、0. 6 0 N / mm 以上（3. 4 l b s / i n c h 以上）を合格値とした。

[0119] <はんだ耐熱性>

製造した積層体を温度 2 3 °C、湿度 5 0 % の恒温室に 2 4 時間放置した後、2 8 8 °C のはんだ浴に浮かべて、変形や発泡が生じるまでの時間を計測し、耐熱性を評価した。結果を表 6 ～ 8 に示す。3 0 0 秒間変形や発泡が生じない場合を合格と評価した。

[0120] <誘電特性の測定>

得られた積層体について、エッチングにより銅箔（金属層）を除去し、接着性樹脂層／プリプレグ／接着性樹脂層がこの順に積層された試験片（横 5 0 mm、縦 1 0 0 mm）を作成し、1 3 5 °C で 1 時間乾燥させた試験片を「乾燥後」の試

験片とし、また、乾燥後、さらに23℃、湿度50%の条件で24時間放置した後の試験片を「調湿後」の試験片とし、それぞれについて誘電特性を測定した。
 [0121] 誘電特性は、QWED社製の共振器を用い、スプリットポスト誘電体共振器法により、周波数10GHzについて、比誘電率及び誘電正接を測定した。
 [0122] 積層体11A～11I、12A～12I、及び13A～13Iについて、接着剤付金属基材の種類、プリプレグの種類、接着強度、はんだ耐熱性、X/Y（Xは、接着性樹脂層の厚み（μm）であり、Yは、プリプレグの厚み（μm）である）、及び誘電特性を表6～8に記載する。
 [0123]

[表6]

	接着剤付金属基材	プリプレグ	接着強度測定		はんだ耐熱性		X/Y	伝送特性	
			[N/mm]	判断	[sec]	判断		比誘電率(Dk)	誘電正接(Df)
積層体11A	比較例11	PPE11	0.82	OK	420	OK	9.1	—	—
積層体11B	実施例11		0.87	OK	>600	OK	5.4	3.61	0.0026
積層体11C	実施例12		0.80	OK	>600	OK	4.5	—	—
積層体11D	実施例13		0.88	OK	>600	OK	2.7	—	—
積層体11E	実施例14		0.83	OK	>600	OK	1.8	—	—
積層体11F	実施例15		0.86	OK	>600	OK	0.9	—	—
積層体11G	実施例16		0.76	OK	>600	OK	0.5	—	—
積層体11H	比較例12		0.41	NG	>600	OK	0.1	—	—
積層体11I	参考例11		0.07	NG	>600	OK	—	3.66	0.0026

[0124]

[表7]

	接着剤付金属基材	プリプレグ	接着強度測定		はんだ耐熱性		X/Y	伝送特性	
			[N/mm]	判断	[sec]	判断		比誘電率(Dk)	誘電正接(Df)
積層体12A	比較例11	PPE12	0.79	OK	420	OK	7.7	—	—
積層体12B	実施例11		0.81	OK	>600	OK	4.6	3.83	0.0053
積層体12C	実施例12		0.81	OK	>600	OK	3.8	—	—
積層体12D	実施例13		0.76	OK	>600	OK	2.3	—	—
積層体12E	実施例14		0.75	OK	>600	OK	1.5	—	—
積層体12F	実施例15		0.76	OK	>600	OK	0.8	—	—
積層体12G	実施例16		0.77	OK	>600	OK	0.4	—	—
積層体12H	比較例12		0.54	NG	>600	OK	0.1	—	—
積層体12I	参考例11		0.36	NG	>600	OK	—	4.00	0.0053

[0125]

[表8]

	接着剤付 金属基材	プリプレグ	接着強度測定		はんだ耐熱性		X/Y	伝送特性	
			[N/mm]	判断	[sec]	判断		比誘電率(Dk)	誘電正接(Df)
積層体13A	比較例11	PPE13	0.75	OK	420	OK	7.1	-	-
積層体13B	実施例11		0.84	OK	>600	OK	4.3	3.32	0.0023
積層体13C	実施例12		0.70	OK	>600	OK	3.6	-	-
積層体13D	実施例13		0.90	OK	>600	OK	2.1	-	-
積層体13E	実施例14		0.74	OK	>600	OK	1.4	-	-
積層体13F	実施例15		0.71	OK	>600	OK	0.7	-	-
積層体13G	実施例16		0.66	OK	>600	OK	0.4	-	-
積層体13H	比較例12		0.63	OK	>600	OK	0.1	-	-
積層体13I	参考例11		0.56	NG	>600	OK	-	3.27	0.0022

[0126] 表6～8に示したとおり、各積層体において、参考例11と各実施例とを比較すると、実施例は、参考例11よりも接着強度が高かった。

また、各積層体において、実施例11と比較例11とを比較すると、接着強度は同等であった。接着性樹脂層の膜厚が10.0 μ mである比較例11は、上記加工速度の評価結果からデラミネーションが懸念されるため、接着性樹脂層の厚みは0.2 μ m以上9 μ m以下とすることの優位性が確認できた。

また、各積層体において、実施例11と比較例12とを比較すると、比較例12の接着強度はNG又は実施例よりも低い結果となった。

[0127] また、積層体において、プリプレグの誘電特性が接着性樹脂層より悪い場合、実施例と比較例11とを比較すると、比較例11の伝送損失は実施例よりも優れると予想できるが、プリプレグの誘電特性が接着性樹脂層より良い場合、接着性樹脂層の厚みが厚い分、伝送損失に影響を及ぼすものと予想できる為、接着性樹脂層の厚みは他の性能も考慮して9 μ m以下が好ましい。

[0128] また、実施例11と参考例11とを比較すると、参考例11は、接着強度の評価が「NG」であり、実施例は、参考例11よりも比誘電率が低かった。このため、実施例は、参考例11と比べて接着強度及び伝送特性がともに良好であることが確認できた。

[0129] <伝送特性の測定>

下記表9に示す、実施例21、比較例21、及び比較例22の積層体を製造した。

[0130]

[表9]

	接着剤付 金属基材	プリプレグ	各層の厚み(μm)			接着強度測定	
			銅箔	接着性樹脂層	プリプレグ	[N/mm]	[lbs/inch]
実施例21	実施例1 (実施例11)	PPE5 (PPE14)	18	6	100	0.84	4.80
比較例21	参考例3 (参考例12)	PPE5 (PPE14)	18	0	100	0.60	3.43
比較例22	参考例2 (参考例11)	PPE5 (PPE14)	18	0	100	0.44	2.51

[0131] 実施例 2 1、比較例 2 1、及び比較例 2 2 の積層体について、以下の装置を使用し、伝送損失（dB／100mm）を測定した。その結果を図 3 に示す。

[0132] [装置]

KEISIGHT TECHNOLOGIES 社

・ 10MHz－67GHz：ネットワークアナライザー

PNA シリーズ N5227B

・ 55GHz－95GHz：WR12 シグナル・アナライザ用周波数エクステンダー

N9029AV12

[0133] 図 3 に示すとおり、実施例 2 1 は、高周波数になっても伝送損失が比較例 2 1 及び比較例 2 2 よりも少なかった。さらに、表 9 に示すとおり、実施例 2 1 は接着強度も高かった。

一方、比較例 2 1 は、表面粗さ R_{zjis} が $1.5\mu\text{m}$ と高いため、接着強度は発揮できているものの、高周波数になるほど伝送損失が高くなった。

比較例 2 2 は、表面粗さ R_{zjis} が $0.85\mu\text{m}$ であるため、比較例 2 1 よりも伝送損失が小さいものの、接着性樹脂層を備えないために接着強度が低い結果となった。

符号の説明

[0134] 1：接着剤付金属基材、2：積層体、10：金属層、11：接着性樹脂層、12：プリプレグ

請求の範囲

[請求項1] 金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備える接着剤付金属基材であって、

前記金属層は、表面粗さ R_{z} が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂 (A)、マレイミド化合物 (B)、及びラジカル開始剤を含み、

前記ポリイミド樹脂 (A) と前記マレイミド化合物 (B) との質量比は、 $10 : 1 \sim 3 : 2$ であり、

前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物 (B) 100 質量部に対して、1 質量部以上 25 質量部未満である、接着剤付金属基材。

[請求項2] 前記金属層は、表面粗さ R_{z} が $1.0 \mu\text{m}$ 未満の銅箔である、請求項 1 に記載の接着剤付金属基材。

[請求項3] プリプレグの両面に、請求項 1 又は 2 に記載の接着剤付金属基材を備える積層体であって、

前記プリプレグは、前記接着剤付金属基材が備える前記接着性樹脂層が前記金属層と接する面とは反対の面に積層され、

前記プリプレグは、変性ポリイミド樹脂プリプレグ、ポリエステル樹脂プリプレグ、液晶ポリマープリプレグ、環状オレフィン樹脂プリプレグ、ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグ、ポリフェニレンサルファイド樹脂プリプレグ、ポリエーテルエーテルケトン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド樹脂プリプレグ、トリアジン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグ、ベンゾシクロブテン樹脂プリプレグ、及び低誘電エポキシ樹脂プリプレグからなる群より選択される 1 種以上である、積層体。

[請求項4] 金属層と、接着性樹脂組成物から形成された接着性樹脂層とを備える接着剤付金属基材であって、

前記接着性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂 (A)、マレイミド化合物 (B)、及びラジカル開始剤を含み、

前記ポリイミド樹脂（A）と前記マレイミド化合物（B）との質量比は、10：1～3：2であり、

前記ラジカル開始剤の含有量は、前記マレイミド化合物（B）100質量部に対して、1質量部以上25質量部未満であり、

前記接着性樹脂層の厚みは、0.2 μm 以上9 μm 以下である、接着剤付金属基材。

[請求項5] 前記金属層は、表面粗さ R_z が1.0 μm 以下の銅箔である、請求項4に記載の接着剤付金属基材。

[請求項6] プリプレグの両面に、請求項4又は5に記載の接着剤付金属基材を備える積層体であって、

前記プリプレグは、前記接着剤付金属基材が備える前記接着性樹脂層が前記金属層と接する面とは反対の面に積層され、

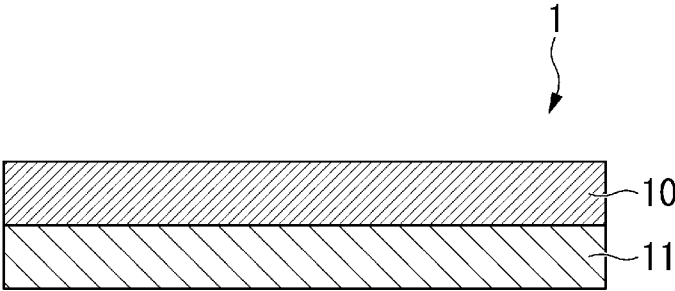
前記プリプレグは、変性ポリイミド樹脂プリプレグ、ポリエステル樹脂プリプレグ、液晶ポリマープリプレグ、環状オレフィン樹脂プリプレグ、ポリフェニレンエーテル樹脂プリプレグ、ポリフェニレンサルファイド樹脂プリプレグ、ポリエーテルエーテルケトン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド樹脂プリプレグ、トリアジン樹脂プリプレグ、ビスマレイミド・トリアジン樹脂プリプレグ、ベンゾシクロブテン樹脂プリプレグ、及び低誘電エポキシ樹脂プリプレグからなる群より選択される1種以上である、積層体。

[請求項7] 前記接着性樹脂層の厚みが0.2 μm 以上9 μm 以下であり、
前記プリプレグの厚みが50 μm 以上1000 μm 以下であり、
前記金属層の厚みが1 μm 以上35 μm 以下であり、
下記数式（1）を満たす、請求項6に記載の積層体。

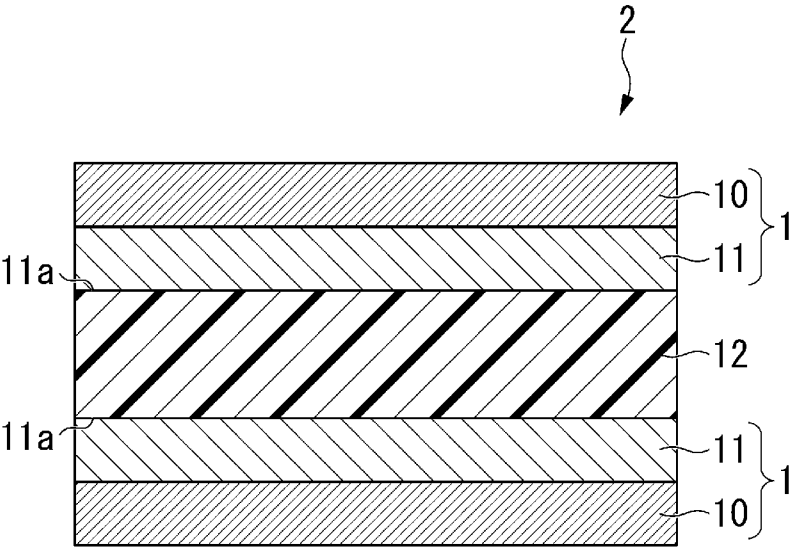
$$0.05 \leq (X/Y) \times 100 \leq 7 \quad \cdots (1)$$

[数式（1）中、Xは、前記接着性樹脂層の厚み（ μm ）であり、Yは、前記プリプレグの厚み（ μm ）である。]

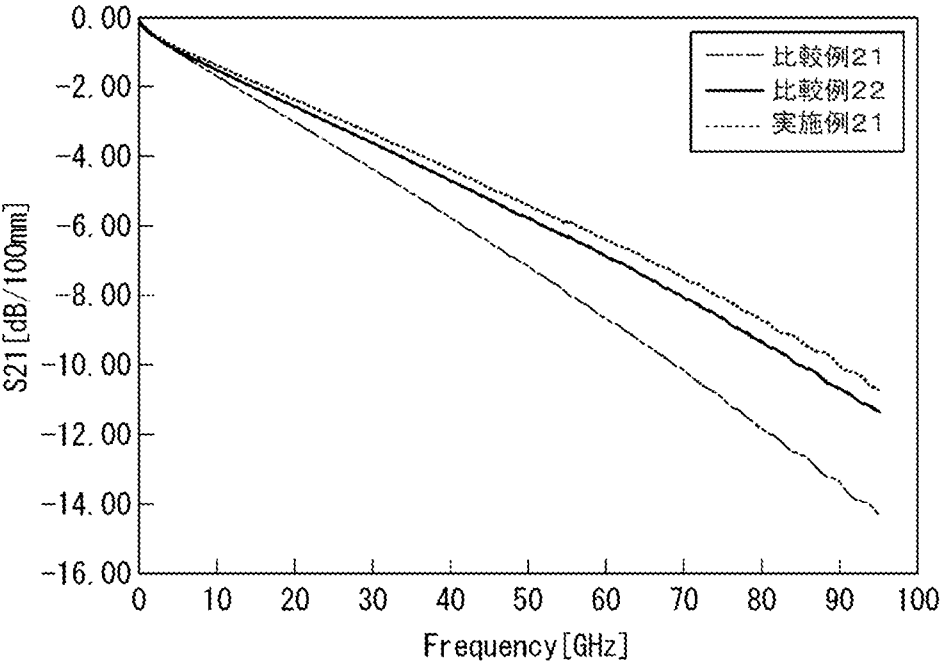
[圖 1]



[圖 2]



[圖 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2024/052629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 15/088</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/12</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/28</i> (2018.01)i; <i>C09J 7/35</i> (2018.01)i; <i>C09J 179/08</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: B32B15/088; B32B7/12; C09J7/28; C09J7/35; C09J179/08 Z; H05K1/03 610H; H05K1/03 630G 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) B32B15/088; B32B7/12; C09J7/28; C09J7/35; C09J179/08; H05K1/03 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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	WO 2022/004583 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 06 January 2022 (2022-01-06) paragraph [0046], examples	1,2
A	paragraph [0046], examples	3-7
X	JP 2023-39241 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 20 March 2023 (2023-03-20) paragraphs [0053], [0072], examples	1-3
A	paragraphs [0053], [0072], examples	4-7
P, X	JP 2023-68801 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 18 May 2023 (2023-05-18) claims, paragraph [0082], examples	1,2
P, A	claims, paragraph [0082], examples	3-7
P, X	JP 2023-147328 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 13 October 2023 (2023-10-13) claims, paragraph [0012], examples	1-6
P, A	claims, paragraph [0012], examples	7
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 20 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2023-147329 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 13 October 2023 (2023-10-13) claims, paragraph [0012], examples, fig. 2	4, 6, 7
P, A	claims, paragraph [0012], examples, fig. 2	1-3, 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/IB2024/052629

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/004583	A1	06 January 2022	US 2023/0331915 A1 paragraph [0074], examples CN 115777003 A KR 10-2023-0029931 A TW 202219116 A	
JP	2023-39241	A	20 March 2023	(Family: none)	
JP	2023-68801	A	18 May 2023	(Family: none)	
JP	2023-147328	A	13 October 2023	WO 2023/187624 A1 claims, paragraph [0012], examples	
JP	2023-147329	A	13 October 2023	WO 2023/187625 A1 claims, paragraph [0012], examples, fig. 2	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B32B 15/088(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; C09J 7/28(2018.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 179/08(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i

FI: B32B15/088; B32B7/12; C09J7/28; C09J7/35; C09J179/08 Z; H05K1/03 610H; H05K1/03 630G

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））

B32B15/088; B32B7/12; C09J7/28; C09J7/35; C09J179/08; 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 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2024年

日本国実用新案登録公報 1996-2024年

日本国登録実用新案公報 1994-2024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	WO 2022/004583 A1（日本化薬株式会社）06.01.2022（2022-01-06）	1,2
A	[0046], 実施例	3-7
X	JP 2023-39241 A（日本化薬株式会社）20.03.2023（2023-03-20）	1-3
A	[0053], [0072], 実施例	4-7
P, X	JP 2023-68801 A（日本化薬株式会社）18.05.2023（2023-05-18）	1,2
P, A	特許請求の範囲, [0082], 実施例	3-7
P, X	JP 2023-147328 A（藤森工業株式会社）13.10.2023（2023-10-13）	1-6
P, A	特許請求の範囲, [0012], 実施例	7

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

20.05.2024

国際調査報告の発送日

28.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

川口 裕美子 4S 9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
P, X	JP 2023-147329 A (藤森工業株式会社) 13.10.2023 (2023 - 10 - 13) 特許請求の範囲, [0012], 実施例, 図 2	4, 6, 7
P, A	特許請求の範囲, [0012], 実施例, 図 2	1-3, 5

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/IB2024/052629

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/004583	A1	06.01.2022	US 2023/0331915 A1 [0074], 実施例 CN 115777003 A KR 10-2023-0029931 A TW 202219116 A	
JP	2023-39241	A	20.03.2023	(ファミリーなし)	
JP	2023-68801	A	18.05.2023	(ファミリーなし)	
JP	2023-147328	A	13.10.2023	WO 2023/187624 A1 特許請求の範囲, [0012], 実施例	
JP	2023-147329	A	13.10.2023	WO 2023/187625 A1 特許請求の範囲, [0012], 実施例, 図2	