(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
2025年1月9日(09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/009565 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C09J 7/35 (2018.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 125/08 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/024114

(22) 国際出願日： 2024年7月3日(03.07.2024)

(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 2023-111360 2023年7月6日(06.07.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大古田 耀平 (**OHKODA Yohei**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 川守 崇司(**KAWAMORI Takashi**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 正木 剛史(**MASAKI Takeshi**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 森 和彦(**MORI Kazuhiko**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 栗本 茂(**KURIMOTO Shigeru**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内 MY PLAZA（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 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, JP, 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, 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)）

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION, CURABLE FILM, AND LAYERED FILM

(54) 発明の名称： 硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム、及び積層フィルム

(57) **Abstract:** A curable resin composition according to one aspect of the present disclosure comprises (A) a rubber component, (B) a compound having an epoxy group, (C) a curing agent, (D) a curing accelerator, and (E) a filler, wherein the rubber component (A) comprises a modified styrene-based elastomer having a degree of modification with maleic anhydride of 1.8-10.0 mass%.

(57) 要約：本開示の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、（Ａ）ゴム成分と、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物と、（Ｃ）硬化剤と、（Ｄ）硬化促進剤と、（Ｅ）フィラーと、を含有し、上記（Ａ）ゴム成分が、無水マレイン酸の変性率が１．８～１０．０質量％である変性スチレン系エラストマーを含む。

WO 2025/009565 A1

明　細　書

発明の名称 ：

硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム、及び積層フィルム

技術分野

[0001]　本開示は、硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム、及び積層フィルムに関する。

背景技術

[0002]　近年、プリント配線板における伝送信号の高速化に伴い、信号の高周波化が進んでいる。これに伴い、プリント配線板には、高周波領域での低誘電特性（低誘電率、低誘電正接）の要求が高まっている。また、プリント配線板の回路を被覆する保護層（カバーレイ）、多層プリント配線板における層間接着剤等にも、基材等との接着性を有することに加えて、低誘電特性を有することが求められている。低誘電特性を有する硬化物が得られる樹脂組成物として、例えば、特許文献１にはスチレン系エラストマーを含む接着剤組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１８－１５０５４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　上記のエラストマーを用いた接着剤組成物は、誘電特性に優れる硬化物を得易い傾向があるが、層間接着剤等として用いる際に、プリント配線板の回路を硬化物内に充分に埋め込むことが求められる場合がある。

[0005]　本開示は上記事情に鑑みてなされたものであり、埋込性に優れる硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム、及び積層フィルム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

[0006] 上記課題を解決するために、本開示は、以下の硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム、及び積層フィルムを提供する。

[0007] ［１］（Ａ）ゴム成分と、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物と、（Ｃ）硬化剤と、（Ｄ）硬化促進剤と、（Ｅ）フィラーと、を含有し、上記（Ａ）ゴム成分が、無水マレイン酸の変性率が１．８～１０．０質量％である変性スチレン系エラストマーを含む、硬化性樹脂組成物。

［２］多層プリント配線板の層間接着剤として用いられる、上記［１］に記載の硬化性樹脂組成物。

［３］上記変性スチレン系エラストマーの重量平均分子量が、２００００～１２００００である、上記［１］又は［２］に記載の硬化性樹脂組成物。

［４］上記（Ｂ）エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量が、２００～１０００である、上記［１］～［３］のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

［５］上記（Ｄ）硬化促進剤の含有量が、上記（Ａ）ゴム成分、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の合計量１００質量部に対して、０．１～１０質量部である、上記［１］～［４］のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

［６］上記（Ｅ）フィラーが、表面処理フィラーを含む、上記［１］～［５］のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

［７］上記表面処理フィラーが、エポキシ基、ビニル基及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーを含む、上記［６］に記載の硬化性樹脂組成物。

［８］上記［１］～［７］のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物からなる硬化性フィルム。

［９］基材フィルムと、上記基材フィルム上に設けられた上記［８］に記載の硬化性フィルムと、を備える積層フィルム。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、埋込性に優れる硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム、及び積層フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0010] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。「固形分」とは、樹脂組成物において、揮発する物質（水、溶剤等）を除いた不揮発分を指す。すなわち、「固形分」とは、後述する樹脂組成物の乾燥において揮発せずに残る溶剤以外の成分を指し、室温（２５℃）で液状、水飴状又はワックス状の成分も含む。本明細書において、例えば、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及びそれに対応する「メタクリル酸」を意味し、他の類似語についても同様である。

[0011] ［硬化性樹脂組成物］

本実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、（Ａ）ゴム成分と、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物と、（Ｃ）硬化剤と、（Ｄ）硬化促進剤と、（Ｅ）フィラーとを含有し、上記（Ａ）ゴム成分が、無水マレイン酸の変性率が１．８～１０．０質量％である変性スチレン系エラストマーを含む。

[0012] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、プリント配線板における電気回路を被覆する保護層（カバーレイ）形成用、多層プリント配線板における層間

接着剤等として用いることができる。本実施形態に係る硬化性樹脂組成物によれば、被着体、例えば、プリント配線板の金属部分、基材等のプリント配線板を構成する材料との接着性を有しつつ、ゴム成分として、無水マレイン酸の変性率が１．８～１０．０質量％の変性スチレン系エラストマーを用いることで、層間接着剤として用いた場合に、プリント配線板の回路を充分に埋込むことができる。以下、硬化性樹脂組成物中に含まれ得る各成分について説明する。

[0013] ＜（Ａ）ゴム成分＞

（Ａ）ゴム成分は、無水マレイン酸の変性率が１．８～１０．０質量％の変性スチレン系エラストマー（以下、「変性スチレン系エラストマー（Ａ１）」という。）を含むことで、他の成分（特に（Ｂ）エポキシ基を有する化合物）との相溶性を高め、硬化性樹脂組成物の埋込性を向上することができる。変性スチレン系エラストマー（Ａ１）は、無水マレイン酸に由来する酸無水物基を有することで、硬化物の強度、耐熱性及び接着性が向上し易い傾向がある。

[0014] 変性スチレン系エラストマー（Ａ１）は、スチレン系エラストマーに対して、無水マレイン酸を反応させることで作製することができ、無水マレイン酸に基づく酸無水物基を側鎖に有している。スチレン系エラストマーは、スチレン系化合物に由来する構造単位と、共役ジエン化合物に由来する構造単位とを有する共重合体であってよい。

[0015] スチレン系化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、及びｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレンが挙げられる。これらの中でも、入手性及び生産性の観点から、スチレン、α－メチルスチレン、及び４－メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0016] 共役ジエン化合物としては、例えば、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン（イソプレン）、１，３－ペンタジエン（ピペリレン）、１－フェニル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、３，４－ジメチル－１，３－ヘ

キサジエン、及び４，５－ジエチル－１，３－オクタジエンが挙げられる。これらの中でも、入手性及び生産性の観点から、１，３－ブタジエン及びイソプレンが好ましい。

[0017] スチレン系エラストマーは、共役ジエン化合物に由来する構造単位の少なくとも一部が水添された水添スチレン系エラストマーであってもよい。水添スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体の水素添加物（スチレンエチレンブチレンスチレンエラストマー、ＳＥＢＳ）及びスチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体の水素添加物が挙げられる。ＳＥＢＳの市販品としては、例えば、旭化成株式会社製のタフテック（登録商標）Ｈシリーズ、株式会社クラレ製のセプトン（登録商標）シリーズ、クレイトンポリマージャパン株式会社製のクレイトン（登録商標）Ｇポリマーシリーズ等が挙げられる。

[0018] 変性スチレン系エラストマー（Ａ１）における無水マレイン酸の変性率は、他の成分との相溶性をより高める観点から、１．８質量％以上、１．９質量％以上、又は２．０質量％以上であってもよい。無水マレイン酸の変性率は、誘電特性を向上する観点から、９．０質量％以下、８．０質量％以下、７．０質量％以下、又は６．０質量％以下であってもよい。上記変性率は、１．８～９．０質量％、１．８～８．０質量％、１．９～７．０質量％、又は２．０～６．０質量％であってもよい。変性率は、変性スチレン系エラストマーの酸価を用いて算出することができる。

[0019] 変性スチレン系エラストマー（Ａ１）の酸価は、相溶性をより高める観点から、２０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、２５～１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、３０～９０ｍｇＫＯＨ／ｇ、又は３５～８０ｍｇＫＯＨ／ｇであってもよい。

[0020] 変性スチレン系エラストマー（Ａ１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、塗膜性、回路埋込性の観点から、２００００～１２００００、３００００～１１００００、４００００～１０００００、又は５００００～８００００であってもよい。Ｍｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求められる標準ポリスチレン換算値を意味する。

[0021] 変性スチレン系エラストマー（Ａ１）の含有量は、（Ａ）ゴム成分、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の総量を基準として、１０～９５質量％であることが好ましく、１５～９０質量％であることがより好ましく、２０～８５質量％であることが更に好ましい。（Ａ１）の含有量が１０質量％以上であると、埋込性により優れる傾向がある。（Ａ１）の含有量が９５質量％以下であると、得られる硬化物が接着性、接続信頼性、及び絶縁信頼性の点で特に優れた特性を有する傾向がある。なお、硬化物における（Ａ１）の含有量は、硬化物の質量を基準として上記範囲内にあってもよい。

[0022] （Ａ）ゴム成分は、無水マレイン酸の変性率が１．８質量％未満の変性スチレン系エラストマー（以下、「変性スチレン系エラストマー（Ａ２）」という。）を更に含んでもよい。変性スチレン系エラストマー（Ａ２）の市販品の例としては、クレイトンポリマージャパン株式会社の「ＦＧ１９０１」、「ＦＧ１９２４」、旭化成株式会社の「タフテックＭ１９１１」、「タフテックＭ１９１３」、「タフテックＭ１９４３」がある。

[0023] （Ａ）ゴム成分は、無水マレイン酸で変性されていない未変性のゴム成分を更に含んでもよい。未変性のゴム成分としては、例えば、アクリルゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブチレンスチレンゴム、スチレンエチレンプロピレンスチレンゴム、スチレンエチレンブチレンスチレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、硫化ゴム、エピクロルヒドリンゴム、及び塩素化ブチルゴムが挙げられる。

[0024] アクリルゴムの市販品としては、例えば、日本ゼオン株式会社「Ｎｉｐｏｌ　ＡＲシリーズ」、株式会社クラレ「クラリティシリーズ」等が挙げられる。イソプレンゴムの市販品としては、例えば、日本ゼオン株式会社「Ｎｉｐｏｌ　ＩＲシリーズ」等が挙げられる。ブタジエンゴムの市販品としては、例えば、日本ゼオン株式会社「Ｎｉｐｏｌ　ＢＲシリーズ」等が挙げられ

る。アクリロニトリルブタジエンゴムの市販品としては、例えば、株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル「ＮＢＲシリーズ」等が挙げられる。シリコーンゴムの市販品としては、例えば、信越シリコーン株式会社「ＫＭＰシリーズ」等が挙げられる。エチレンプロピレンゴムの市販品としては、例えば、株式会社ＥＮＥＯＳマテリアル「ＥＰシリーズ」等が挙げられる。フッ素ゴムの市販品としては、例えば、ダイキン株式会社「ダイエルシリーズ」等が挙げられる。エピクロルヒドリンゴムの市販品としては、例えば、日本ゼオン株式会社「Ｈｙｄｒｉｎシリーズ」等が挙げられる。

[0025] 硬化性樹脂組成物において、（Ａ）ゴム成分の含有量は、（Ａ）ゴム成分、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の総量を基準として、５０～９５質量％、６５～９０質量％、又は６０～８５質量％であってもよい。（Ａ）ゴム成分の含有量が５０質量％以上であると、より他の成分と相溶し易くなる傾向があり、また、得られる硬化物の誘電特性が優れる傾向がある。（Ａ）ゴム成分の含有量が９５質量％以下であると、得られる硬化物が接着性、接続信頼性、絶縁信頼性、及び耐熱性の点で特に優れた特性を有する傾向がある。硬化物における（Ａ）ゴム成分の含有量が、硬化物の質量を基準として、上記範囲内にあってもよい。

[0026] ＜（Ｂ）エポキシ基を有する化合物＞

（Ｂ）エポキシ基を有する化合物は、分子内にエポキシ基を有していれば特に制限されず、例えば一般的なエポキシ樹脂であることができる。エポキシ樹脂としては、単官能、２官能又は多官能（３官能以上）のいずれでもよく、特に制限はないが、硬化性をより得る観点から、２官能又は多官能のエポキシ樹脂を用いてもよい。

[0027] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、フェノールノボラック型、ナフタレン型、ジシクロペンタジエン型、クレゾールノボラック型等のエポキシ樹脂が挙げられる。低タック性、誘電特性、及び耐熱性の観点から、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物として、ナフタレン型又はジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂を選択してもよく、ジ

シクロペンタジエン型のエポキシ樹脂を選択してもよい。これらのエポキシ樹脂は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0028] 無水マレイン酸基又はカルボキシ基を有するゴムと、エポキシ基を有する化合物（エポキシ樹脂）との組み合わせにより、硬化物の耐熱性、低透湿度、接着性の点で、特に優れた効果が得られる傾向がある。硬化物の耐熱性が向上すると、例えば、窒素リフローのような加熱工程における硬化物の劣化を抑制することができる。

[0029] （Ｂ）エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は、例えば、２００～２０００であってよいが、樹脂組成物の流動性、硬化物の誘電特性の観点から、２００～１０００であることが好ましく、２５０～８００であることがより好ましく、３００～５５０であることが更に好ましく、３５０～４５０であることが特に好ましい。

[0030] （Ｂ）エポキシ基を有する化合物の数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば、１００～１０００であってよいが、樹脂組成物の流動性、硬化物の誘電特性の観点から、１５０～５００であることが好ましく、２００～４００であることがより好ましく、２５０～３５０であることが更に好ましく、２５０～３００であることが特に好ましい。

[0031] 上述したＭｗ及びＭｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求められる標準ポリスチレン換算値を意味する。

[0032] （Ｂ）エポキシ基を有する化合物のエポキシ当量は、例えば、２００～３３０ｇ／ｅｑであってよいが、樹脂組成物の流動性、硬化物の誘電特性の観点から、２２０～３１０ｇ／ｅｑ、２２０～２９０ｇ／ｅｑ、２２０～２７０ｇ／ｅｑ、又は２３０～２６０ｇ／ｅｑであってよい。

[0033] 硬化性樹脂組成物は、本開示の効果を著しく損なわない範囲で、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物以外の他の重合性官能基を有する成分を含んでいてもよい。他の重合性官能基を有する成分の含有量は、硬化物の誘電正接をより低減する観点から、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物１００質量部に対して１０質量部未満であることが好ましい。

[0034] ＜（Ｃ）硬化剤＞

硬化剤は、それ自体が硬化反応に関与する化合物である。硬化剤としては、例えば、エステル系硬化剤及びフェノール系硬化剤が挙げられる。エステル系硬化剤は、硬化物の耐熱性を向上しつつ、硬化物の誘電正接を低減することができる。

[0035] エステル系硬化剤としては特に制限されないが、耐熱性の向上効果及び誘電正接の低減効果をより得る観点から、フェノールエステル類、ジシクロペンタジエン構造を含有するエステル類、ナフタレン構造を含有するエステル類、チオフェノールエステル類、Ｎ－ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を１分子中に１個又は２個以上有する化合物が好ましく用いられる。エステル系硬化剤としては、ナフタレン構造を含有する化合物を用いてもよい。エステル系硬化剤としては、例えば、「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰＣ８０００－６５Ｔ」、「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰＣ８０００－Ｌ－６５ＭＴ」、「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰＣ８１５０－６０Ｔ」、「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰＣ８１５０－６２Ｔ」、「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰＣ８１５０－６５Ｔ」（いずれもＤＩＣ株式会社製の商品名）等が挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0036] フェノール系硬化剤としては特に制限されないが、アルキルフェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、末端にフェノール性水酸基を有する樹脂等が挙げられる。硬化性樹脂組成物の硬化物の耐熱性の向上効果をより得る観点から、フェノール系硬化剤は、例えば、アルキルフェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂等であってよく、アルキルフェノール樹脂であってよい。硬化性樹脂組成物の硬化物の耐熱性の向上効果、硬化物の接着性の向上効果をより得る観点から、フェノール系硬化剤は、例えば、末端にフェノール性水酸基を有する樹脂等であってよい。フェノール系硬化剤は、例えば、「ＰＲ１５０１」（株式会社レゾナック製の商品名）、「ＦＴＣ５０９」（群栄化学工業株式会社製の商品名）として入手可能である。これらは１種を単

独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0037] 硬化性樹脂組成物において、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の合計の含有量は、（Ａ）ゴム成分、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の総量を基準として、５～５０質量％、１０～４５質量％、又は１５～４０質量％であってもよい。（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の合計の含有量が５質量％以上であると、より十分な硬化が得られ易いと共に、硬化物が接着性、絶縁信頼性、及び耐熱性の点で特に優れた特性を有する傾向がある。（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の合計の含有量が５０質量％以下であると、より十分な伸縮性が得られ易く、かつゴム成分とよく混ざり合う傾向がある。

[0038] ＜（Ｄ）硬化促進剤＞

（Ｄ）硬化促進剤は、硬化反応の触媒として機能する化合物である。（Ｄ）硬化促進剤は、三級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、リン系化合物、ルイス酸、アミン錯塩、及びホスフィンから選ばれるものであってもよい。これらの中でも、硬化性樹脂組成物のワニスの保存安定性、硬化性、硬化物の誘電特性の観点から、イミダゾールを使用してもよい。（Ａ）ゴム成分が無水マレイン酸で部分的に変性されたゴムを含む場合、これと相溶するイミダゾールを選択してもよい。イミダゾールは、１－ベンジル－２－メチルイミダゾールであってもよい。

[0039] 硬化性樹脂組成物において、（Ｄ）硬化促進剤の含有量は、（Ａ）ゴム成分、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び（Ｃ）硬化剤の合計量１００質量部に対して、０．１～１０質量部であってもよい。（Ｄ）硬化促進剤の含有量が０．１質量部以上であると、より十分な硬化が得られ易い傾向がある。（Ｄ）硬化促進剤の含有量が１０質量部以下であると、硬化性樹脂組成物のワニス、フィルム等の保存安定性、硬化物の耐熱性、誘電特性が向上する傾向がある。以上の観点から、（Ｄ）硬化促進剤の含有量は０．１～７質量部、０．２～５質量部、又は０．３～３質量部であってもよい。

[0040] ＜（Ｅ）フィラー＞

硬化性樹脂組成物が（Ｅ）フィラーを含有する場合、硬化物の線膨張係数（ＣＴＥ）を低減することができる傾向がある。

[0041] （Ｅ）フィラーとしては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーであってよい。これらの基を有することで、フィラー界面での樹脂成分との相溶性、フィラーの分散性、硬化性樹脂組成物の保存安定性、硬化物の線膨張係数、硬化物の接着性の点で、特に優れた特性を有する傾向がある。そのため、硬化性樹脂組成物を、多層プリント配線板の層間接着剤としてより好適に用いることができる。

[0042] （Ｅ）フィラーとしては、線膨張係数、接着性の観点から、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーを含むことが好ましく、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーを含むことがより好ましく、エポキシ基を有するフィラーを含むことが更に好ましい。

[0043] （Ｅ）フィラーとしては、線膨張係数、及び、低極性の樹脂基材に対する接着性の観点からは、ビニル基又はエポキシ基を有するフィラーが更に好ましく、同じ観点から、エポキシ基を有するフィラーが特に好ましい。低極性の樹脂基材としては、例えば、液晶ポリマーを挙げることができる。

[0044] （Ｅ）フィラーは、表面処理が施されたフィラーであってよい。表面処理フィラーは、フィラーの表面を有機シラン化合物等の表面処理剤で処理することで得ることができる。フィラーの表面を処理することで、フィラー界面での樹脂成分との相溶性、フィラーの分散性、硬化性樹脂組成物の保存安定性、硬化物の線膨張係数、硬化物の接着性の点で、特に優れた特性を有する傾向がある。そのため、（Ｅ）フィラーとして表面処理が施されたフィラーを用いることで、硬化性樹脂組成物を、多層プリント配線板の層間接着剤としてより好適に用いることができる。表面処理としては、表面修飾であってよい。

[0045] 表面処理フィラーとしては、線膨張係数、接着性の観点から、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーを含むことが好ましく、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーを含むことがより好ましく、エポキシ基を有するフィラーが更に好ましい。

[0046] 表面処理フィラーとしては、線膨張係数、及び、低極性の樹脂基材に対する接着性の観点からは、ビニル基又はエポキシ基を有するフィラーが更に好ましく、同じ観点から、エポキシ基を有するフィラーが特に好ましい。低極性の樹脂基材としては、例えば、液晶ポリマーを挙げることができる。

[0047] 上述した表面処理フィラーを用いた場合、硬化性樹脂組成物の硬化物は、プリント配線板を構成する材料等との接着性がより向上する傾向にあり、特に、低粗化又は無粗化の表面を有する基材との接着性がより向上する傾向にある。上述した表面処理フィラーを含有する硬化性樹脂組成物の硬化物は、低極性の樹脂基材、例えば、無粗化の液晶ポリマーフィルムに対して良好な接着性を得ることができる傾向にある。

[0048] 硬化性樹脂組成物の流動性と硬化物の線膨張係数の低減とを両立する観点から、（Ｅ）フィラーの含有量は、硬化性樹脂組成物の固形分全量を基準として３０～７５質量％、３０～７０質量％、４０～７０質量％、又は５０～６５質量％であってもよい。（Ｅ）フィラーの含有量が上記範囲内であると、硬化性樹脂組成物の流動性と硬化物の線膨張係数低減とを両立することができる。

[0049] （Ｅ）フィラーの平均粒径は、硬化物の誘電特性、接着性、及びフィルム外観に優れる観点から、０．０１μｍ以上、０．１μｍ以上、又は０．２μｍ以上であってもよく、５．０μｍ以下、４．０μｍ以下、３．０μｍ以下、１．０μｍ以下、又は０．８μｍ以下であってもよい。（Ｅ）フィラーの平均粒径は、レーザー回折・散乱法によって求められる粒度分布における積算頻度５０％の粒径を意味する。

[0050] （Ｅ）フィラーとしては、線膨張係数をより低減し、弾性率を向上する観点から、無機フィラーを用いてもよい。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化タンタル、ジルコニア、窒化ケイ素、酸化ガリウム、窒化ホウ素、チタン酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛、スピネル、ムライト、コーディエライト、タルク、チタン酸アルミニウム、イットリア含有ジルコニア、硫酸バリウム、ケイ酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、及びチタン酸マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の無機物を含有するフィラーが挙げられる。無機フィラーは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いてよい。これらの中でも、無機フィラーは、分散性、硬化物の耐熱性の観点から、シリカ、アルミナ、チタニア、又は窒化ホウ素のいずれかを含有する無機フィラーであってもよい。無機フィラーは、誘電特性の観点から、シリカを含有する無機フィラーであってもよい。

[0051] （Ｅ）フィラーとしては、有機フィラーを用いてもよい。有機フィラーとしては、液晶ポリマー（ＬＣＰ）、及び、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等からなるフィラーが挙げられる。有機フィラーは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いてよい。また、（Ｅ）フィラーは、無機フィラーの１種又は２種以上と、有機フィラーの１種又は２種以上とを組み合わせて用いてもよい。

[0052] （Ｅ）フィラーとしては、分散性及び耐熱性の観点から、シリカ、アルミナ、チタニア、又は窒化ホウ素を表面処理した無機フィラーであってよく、シリカ、アルミナ、又は窒化ホウ素を表面処理した無機フィラーであってよい。（Ｅ）フィラーは、線膨張係数及び接着性の観点から、シリカを表面処理した表面処理シリカフィラーであってよい。

[0053] 無機フィラーに対する表面処理剤としては、線膨張係数、接着性の観点から、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、（メタ）アクリルシラン化合物、ビニルシラン化合物等の有機シラン化合物を用いてもよい。

[0054] 有機シラン化合物としては、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、３－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、及び３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0055] ＜その他の成分＞

硬化性樹脂組成物は、上述した成分の他、必要に応じて、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、着色剤、可塑剤、安定剤、充填剤、難燃剤、レベリング剤等を、本開示の効果を著しく損なわない範囲で更に含んでもよい。

[0056] 特に、硬化性樹脂組成物は、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、及び加水分解防止剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の劣化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤は、酸化による劣化を抑制する。また、酸化防止剤は、高温下での十分な耐熱性を硬化物に付与する。熱安定剤は、高温下での安定性を硬化物に付与する。光安定剤の例としては、紫外線による劣化を防止する紫外線吸収剤、光を遮断する光遮断剤、有機材料が吸収した光エネルギー

を受容して有機材料を安定化する消光機能を有する消光剤が挙げられる。加水分解防止剤は、水分による劣化を抑制する。劣化防止剤は、酸化防止剤、熱安定剤、及び紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも１種であってもよい。劣化防止剤としては、以上例示した成分から１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。より優れた効果を得るために、２種以上の劣化防止剤を併用してもよい。

[0057] 硬化性樹脂組成物は、上述した各成分を有機溶剤に溶解又は分散した樹脂ワニスとして調製してもよい。有機溶剤としては、特に制限はないが、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、ｐ－シメン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等の環状エーテル；アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ－ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミドなどが挙げられる。溶解性及び沸点の観点から、トルエン又はＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを用いてもよい。これらの有機溶剤は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。樹脂ワニス中の固形分（有機溶剤以外の成分）濃度は、２０～８０質量％であってもよい。

[0058] 上記の樹脂ワニスの混合及び混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。

[0059] ［硬化性フィルム及び積層フィルム］

本実施形態に係る硬化性フィルムは、上述の硬化性樹脂組成物からなる。硬化性フィルムは、例えば、硬化性樹脂組成物を含有する樹脂ワニスを基材フィルムに塗布し、塗膜から溶剤を除去することにより容易に製造することができる。この方法によれば、基材フィルムと、該基材フィルム上に設けられた硬化性フィルムとを備える積層フィルムを得ることができる。

[0060] 基材フィルム上の塗膜から、硬化性樹脂組成物が硬化しない程度の温度で、かつ、溶剤が充分に揮散する条件での乾燥によって、溶剤が除去される。具体的には、通常６０～１８０℃で、０．１～９０分間加熱することにより塗膜を乾燥する。得られた硬化性フィルムの好ましい残存揮発分は１０質量％以下である。この残存揮発分が１０質量％以下であると、組立加熱時の溶剤揮発による発泡が原因で硬化物内部にボイドが残存することを抑制し易い。また、加熱時に発生する揮発成分による周辺材料、あるいは部材の汚染を抑制し易い。

[0061] 基材フィルムの材質としては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホン、及び液晶ポリマーが挙げられる。これらの中で、柔軟性及び強靭性の観点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、又はポリスルホンが好ましい。

[0062] 基材フィルムの厚さは、目的とする柔軟性により適宜変えてよいが、３～２５０μｍであってよい。一般に、厚さが３μｍ以上であるとフィルム強度が十分であり、２５０μｍ以下であると十分な柔軟性が得られる。以上の観点から、厚さは５～２００μｍ、７～１５０μｍ、又は１０～１００μｍであってよい。硬化性フィルムとの剥離性向上の観点から、シリコーン系化合物、含フッ素化合物等により離型処理が施された基材フィルムを必要に応じて用いてもよい。

[0063] 必要に応じて保護フィルムを硬化性フィルム上に貼り付け、基材フィルム

、硬化性フィルム及び保護フィルムからなる３層構造の積層フィルムとしてもよい。

[0064] 保護フィルムの材質としては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなどが挙げられる。これらの中で、柔軟性及び強靭性の観点から、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましい。硬化性フィルムとの剥離性向上の観点から、シリコーン系化合物、含フッ素化合物等により離型処理が施された保護フィルムを必要に応じて用いてもよい。

[0065] 保護フィルムの厚さは、目的とする柔軟性により適宜変えてよいが、１０～２５０μｍであってよい。一般に、厚さが１０μｍ以上であるとフィルム強度が十分であり、２５０μｍ以下であると十分な柔軟性が得られる。以上の観点から、保護フィルムの厚さは１０～２００μｍ、１５～１５０μｍ、又は２０～１００μｍであってよい。

[0066] 硬化性フィルムの乾燥後の厚さは、特に限定されないが、通常は５～１０００μｍであってよい。厚さが５μｍ以上であると、硬化性フィルム又はその硬化物は十分な強度が得られ易い傾向がある。厚さが１０００μｍ以下であると、乾燥が充分に行えるため硬化性フィルム中の残留溶媒量を低減し易い傾向がある。

[0067] 積層フィルムは、例えばロール状に巻き取ることによって容易に保存することができる。または、ロール状のフィルムから好適なサイズに切り出したシート状の積層フィルムを保存することもできる。

[0068] 本実施形態に係る硬化性樹脂組成物、硬化性フィルム及び積層フィルムは、プリント配線板における電気回路を被覆する保護層（カバーレイ）形成用、及び、多層プリント配線板における層間接着剤として好適であり、特に層間接着剤として好適である。

[0069] ［プリント配線板］

本実施形態におけるプリント配線板は、電気回路（導体回路）を形成する金属部分と樹脂基材とから形成された積層体を構成要素として含むものである。プリント配線板は、例えば、金属張積層体を用いてサブトラクティブ法等の従来公知の方法により製造することができる。本実施形態におけるプリント配線板は、必要に応じて金属部分によって形成された導体回路を、部分的、或いは全面的にカバーレイフィルム又はスクリーン印刷インキ等を用いて被覆した、いわゆるフレキシブル回路板（ＦＰＣ）、フラットケーブル、テープオートメーティッドボンディング（ＴＡＢ）用の回路板などを総称している。

[0070] 本実施形態のプリント配線板は、プリント配線板として採用され得る任意の積層構成とすることができる。例えば、基材層、接着剤層、金属部分、及び保護層を有するプリント配線板とすることができる。

[0071] さらに、必要に応じて、上記のプリント配線板を、層間接着剤を用いて２つもしくは３つ以上積層した多層プリント配線板の構成とすることもできる。

[0072] 本実施形態のプリント配線板において、基材層としては、従来からプリント配線板の基材として使用されている任意の基材が使用可能である。

[0073] 本実施形態のプリント配線板において、基材層としては、従来からプリント配線板の基材として使用されている任意の樹脂が使用可能である。基材層の樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、液晶ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、シンジオタクチックポリスチレン、ポリオレフィン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等のフッ素系樹脂（ＰＴＦＥ等）などを例示することができる。

[0074] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、プリント配線板の各接着剤層、保護層、層間接着剤に使用することが可能である。特に本実施形態の硬化性樹脂組成物を用いてこれらの層を形成すると、埋込性及び成形性に優れ、硬化性樹脂組成物を用いて形成された層自体が低誘電特性に優れ、且つ、低線膨張係

数を実現できる。本実施形態の硬化性樹脂組成物の硬化物は、例えば、基材層、金属部分等のプリント配線板を構成する材料、特に、液晶ポリマー、ポリフェニレンスルフィド、シンジオタクチックポリスチレン、ポリオレフィン系樹脂、ＰＴＦＥ等の低極性基材に対しても、優れた接着性を有する傾向がある。そのため、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、多層プリント配線板の層間接着剤として好適である。また、本実施形態の硬化性樹脂組成物は、カバーレイフィルム、積層板、樹脂付き銅箔及びボンディングシートに用いる硬化性樹脂組成物としても好適である。また、本実施形態に係る硬化性樹脂組成物は（Ａ）ゴム成分を含有するため、その硬化物は柔軟性を有することができる。そのため、本実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、フレキシブルプリント配線板の保護層形成用及び層間接着剤として好適に用いることができる。

[0075] 本実施形態のプリント配線板において、金属部分としては特に限定されないが、配線形成性の観点から、銅であってよい。銅を形成する材料としては、特に制限はなく、例えば銅張積層板及びプリント配線板等に用いられる電解銅箔及び圧延銅箔を使用できる。市販の電解銅箔としては、例えば、Ｆ０－ＷＳ－１８（古河電気工業株式会社製、商品名）、ＮＣ－ＷＳ－２０（古河電気工業株式会社製、商品名）、ＹＧＰ－１２（日本電解株式会社製、商品名）、ＧＴＳ－１８（古河電気工業株式会社製、商品名）、Ｆ２－ＷＳ－１２（古河電気工業株式会社製、商品名）、及びＦ２－ＷＳ－１８（古河電気工業株式会社製、商品名）が挙げられる。圧延銅箔としては、例えば、ＴＰＣ箔（ＪＸ金属株式会社製、商品名）、ＨＡ箔（ＪＸ金属株式会社製、商品名）、ＨＡ－Ｖ２箔（ＪＸ金属株式会社製、商品名）、及びＣ１１００Ｒ（三井住友金属鉱山伸銅株式会社製、商品名）が挙げられる。本実施形態の硬化性樹脂組成物の硬化物との接着性の観点から、粗化処理を施している銅箔を使用してもよい。耐折性の観点から、圧延銅箔を用いてもよい。また、金属部分は、粗化処理によって形成された粗化面を有していてもよい。

実施例

[0076] 本開示について以下の実施例を挙げて更に具体的に説明する。ただし、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0077] ［硬化性樹脂組成物］

（実施例１～４及び比較例１～３）

表１に示す各材料を、同表に示す固形分の割合（単位：質量部）で混合し、硬化性樹脂組成物を作製した。硬化性樹脂組成物は、溶剤としてトルエンを加えて、固形分４０質量％になるように調製した。各材料の詳細を以下に示す。

[0078] （Ａ）ゴム成分

未変性スチレン系エラストマー：ＳＥＢＳエラストマー（クレイトンポリマージャパン株式会社、商品名「ＫＲＡＴＯＮ　ＭＤ１６５３　ＭＯ」、Ｍｗ：６５０００、無水マレイン酸の変性：無）

変性スチレン系エラストマー（Ａ１）：無水マレイン酸変性ＳＥＢＳエラストマー（合成例１、Ｍｗ：６９０００、無水マレイン酸の変性率：２．１質量％）

変性スチレン系エラストマー（Ａ２）：無水マレイン酸変性ＳＥＢＳエラストマー（クレイトンポリマージャパン株式会社、商品名「ＫＲＡＴＯＮ　ＦＧ１９２４　ＧＴ」、Ｍｗ：１２７０００、無水マレイン酸の変性率：１．０質量％）

[0079] （合成例１）

冷却管、窒素導入管、熱電対、及び攪拌機を備えた２Ｌのフラスコに、キシレン９５０ｇ、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（クレイトンポリマージャパン株式会社、商品名「ＫＲＡＴＯＮ　ＭＤ１６５３　ＭＯ」）１００ｇ、及び無水マレイン酸（富士フイルム和光純薬株式会社）１７．０ｇを投入し、８０℃で０．５時間攪拌した後、０．５ｃｍ３／Ｌの流量で窒素バブリングを１．０時間行った。次いで、過酸化ベンゾイル（富士フイルム和光純薬株式会社）６．５ｇを添加し、８０℃で窒素バブリングをしながら６．０時間攪拌し、反応を行った。反応液から未反応の無水マレイン酸をイソ

プロピルアルコールにより３回抽出し、濃縮した。濃縮物を７０℃で真空乾燥し、無水コハク酸基を有する変性スチレン系エラストマー（無水マレイン酸変性ＳＥＢＳエラストマー）を得た。

[0080]（酸価）

変性スチレン系エラストマー（Ａ１）約１ｇ及びキシレン２００ｇを８０℃で混合した液に、蒸留水０．５ｍＬを加えた後、還流温度で１時間撹拌し、無水コハク酸基を加水分解した。混合液を８０℃まで下げ、少量のフェノールフタレインを添加した後、０．１Ｍの水酸化カリウム（ＫＯＨ）含有エタノール溶液を３０秒間色が消えなくなるまで滴下した。変性スチレン系エラストマーの量と滴下したＫＯＨの量とから酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を測定した。変性スチレン系エラストマーの酸価は、無水コハク酸基が加水分解されて生成した２個のカルボキシ基に由来する値である。

[0081]（変性率）

変性スチレン系エラストマー（Ａ１）の無水マレイン酸の変性率は、酸価、ＫＯＨの分子量、及び無水マレイン酸の分子量を下記式に導入して算出した。

変性率（質量％）＝［酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）／ＫＯＨの分子量（ｍｇ／ｍｏｌ）］×０．５×無水マレイン酸の分子量（ｇ／ｍｏｌ）×１００（％）

[0082]（Ｂ）エポキシ基を有する化合物

ＨＰ７２００Ｌ：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製、商品名「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－７２００Ｌ」、エポキシ当量：２４７ｇ／ｅｑ、Ｍｎ：２８８、Ｍｗ：４０１）

[0083]（Ｃ）硬化剤

ＨＰＣ８１５０－６２Ｔ：エステル系硬化剤（ＤＩＣ株式会社製、商品名「ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰＣ８１５０－６２Ｔ」、ナフタレン構造を含有する活性エステル化合物、固形分６２質量％のトルエン溶液）

[0084]（Ｄ）硬化促進剤

１Ｂ２ＭＺ：１－ベンジル－２－メチルイミダゾール（四国化成工業株式会

社製、商品名「１Ｂ２ＭＺ」）

[0085]（Ｅ）フィラー

ＳＣ２０５０－ＭＢ：エポキシ基修飾シリカフィラー分散液（株式会社アドマテックス製、商品名「ＳＣ２０５０－ＭＢ」、平均粒径：０．５０μｍ、溶剤：ＭＥＫ、固形分：７０質量％）

[0086]［積層フィルムＡ］

基材フィルムとして離型処理ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（東洋紡株式会社製、商品名「ピューレックスＡ３１００」、厚さ２５μｍ）を準備した。このＰＥＴフィルムの離型処理面上にナイフコータ（株式会社康井精機製、商品名「ＳＮＣ－３５０」）を用いて上記硬化性樹脂組成物を塗布した。塗膜を乾燥機（株式会社二葉科学製、商品名「ＭＳＯ－８０ＴＰＳ」）中、８０℃で１５分の加熱により乾燥して、厚さ３０μｍの硬化性フィルムを形成した。形成した硬化性フィルムに、基材フィルムと同じ離型処理ＰＥＴフィルムを、離型処理面が硬化性フィルム側になる向きで保護フィルムとして貼付けて、積層フィルムＡを得た。なお、比較例２の硬化性樹脂組成物は分離してしまい、積層フィルムＡを作製することができなかった。

[0087]（溶融粘度）

積層フィルムＡから基材フィルム及び保護フィルムを除去して硬化性フィルムのみとし、この硬化性フィルムの最低溶融粘度を、粘弾性測定装置（ＴＡインスツルメンツ社製、商品名「ＡＲＥＳ－Ｇ２」、昇温速度：３℃／分、温度範囲：３０～２００℃、荷重：０．２Ｎ、周波数：１Ｈｚ、ひずみ：１％）を用いて測定した。

[0088]（接着性）

積層フィルムＡの保護フィルムを剥離し、露出した硬化性フィルムに、表面粗さＲｚが１．８μｍの粗化面を有する電解銅箔（古河電気工業株式会社製、商品名「Ｆ２－ＷＳ－１８」、厚さ１８μｍ）（以下、「ＶＬＰ－Ｃｕ箔」ともいう）を重ねた。このとき、ＶＬＰ－Ｃｕ箔については、粗化面が

硬化性フィルム側になる向きで硬化性フィルムに重ねた。その状態で、真空加圧式ラミネータ（ニッコー・マテリアルズ株式会社製、商品名「Ｖ１３０」）を用いて、圧力０．５ＭＰａ、温度１００℃及び加圧時間１分の条件で、ＶＬＰ－Ｃｕ箔を硬化性フィルムにラミネートした。次いで、基材フィルムを剥離し、露出した硬化性フィルムに粗化面が硬化性フィルム側になる向きでＶＬＰ－Ｃｕ箔を重ねて、上記条件でＶＬＰ－Ｃｕ箔を硬化性フィルムにラミネートした。その後、乾燥機（株式会社二葉科学製、商品名「ＭＳＯ－８０ＴＰＳ」）中、１８０℃で６０分加熱することにより、ＶＬＰ－Ｃｕ箔と、硬化性フィルムの硬化物である硬化フィルムと、ＶＬＰ－Ｃｕ箔とを有する積層体を得た。

[0089] 得られた積層体から、長さ１００ｍｍ、幅５ｍｍの大きさのピール強度測定用のサンプルを切り出した。このサンプルの一方のＶＬＰ－Ｃｕ箔の面をエポキシ接着剤（ハンツマン・ジャパン株式会社製、商品名「アラルダイトラピッド」）でガラス板に固定した。オートグラフ（株式会社島津製作所製、商品名「ＥＺ－ＬＸ」）を用い、引張り速度５０ｍｍ／分の条件で他方のＶＬＰ－Ｃｕ箔と硬化フィルムを治具で掴み、ガラス板に固定されたＶＬＰ－Ｃｕ箔から剥離する９０度ピール試験を行った。

[0090] ［積層フィルムＢ］

基材フィルムとして離型処理ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（東洋紡株式会社製、商品名「ピューレックスＡ３１００」、厚さ２５μｍ）を準備した。このＰＥＴフィルムの離型処理面上にナイフコータ（株式会社康井精機製、商品名「ＳＮＣ－３５０」）を用いて上記硬化性樹脂組成物を塗布した。塗膜を乾燥機（株式会社二葉科学製、商品名「ＭＳＯ－８０ＴＰＳ」）中、８０℃で１５分の加熱により乾燥して、厚さ２５μｍの硬化性フィルムを形成した。形成した硬化性フィルムに、基材フィルムと同じ離型処理ＰＥＴフィルムを、離型処理面が硬化性フィルム側になる向きで保護フィルムとして貼付けて、積層フィルムＢを得た。なお、比較例２の硬化性樹脂組成物は分離してしまい、積層フィルムＢを作製することができなか

った。

[0091] （埋込性）

一方の面に残銅率９０％、厚さ１２μｍ、直径０．２６ｍｍのドット状エッチングパターンを有する銅箔が積層され、他方の面に残銅率２０％、厚さ１２μｍ、幅０．１５ｍｍの格子状エッチングパターンを有する銅箔が積層された基材を準備した。積層フィルムＢの保護フィルムを剥離し、露出した硬化性フィルムを、上記基材の両面に重ねた後、真空加圧式ラミネータ（Ｖ１３０）を用いて、圧力０．５ＭＰａ、温度１００℃及び加圧時間１分の条件でラミネートした。次いで、基材フィルムを剥離し、硬化性フィルムの両面にＶＬＰ－Ｃｕ箔（古河電気工業株式会社製、商品名「Ｆ２－ＷＳ－１８」、厚さ：１８μｍ）を更に重ねて、小型真空プレス機（株式会社井元製作所製、商品名「ＩＭＣ－１８ＥＥ－Ａ」）を用いてプレスすることで、両面銅張積層体を作製した。プレス条件は、３ＭＰの加圧、真空中で３０℃から１８０℃まで３℃／分で昇温し、１８０℃６０分保持した。両面銅張積層体を２６０℃のリフロー工程に３回投入し、表面に剥がれ及び浮きが生じていない場合は「ＯＫ」、剥がれ又は浮きが生じた場合は「ＮＧ」と評価した。

[0092] [表1]

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
(A)	変性スチレン系エラストマー(A1)	30	30	80	65	－	－	－
	変性スチレン系エラストマー(A2)	50	35	－	－	80	65	50
	未変性スチレン系エラストマー	－	－	－	－	－	－	30
(B)	HP7200L	10.4	18.1	10.4	18.1	10.4	18.1	10.4
(C)	HPC8150-62T	9.6	16.9	9.6	16.9	9.6	16.9	9.6
(D)	1B2MZ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(E)	SC2050-MB	150	150	150	150	150	150	150
フィラーの含有量	質量%	60	60	60	60	60	60	60
	体積%	40	40	40	40	40	40	40
最低溶融粘度(Pa･s)		18010	28830	42090	22530	19930	－	9390
ピール強度(kN／m)		2.4	1.6	0.9	0.7	4.2	－	3.5
埋込性		OK	OK	OK	OK	NG	－	NG

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）ゴム成分と、（Ｂ）エポキシ基を有する化合物と、（Ｃ）硬化剤と、（Ｄ）硬化促進剤と、（Ｅ）フィラーと、を含有し、

前記（Ａ）ゴム成分が、無水マレイン酸の変性率が１．８～１０．０質量％である変性スチレン系エラストマーを含む、硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 多層プリント配線板の層間接着剤として用いられる、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記変性スチレン系エラストマーの重量平均分子量が、２００００～１２００００である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ｂ）エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量が、２００～１０００である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記（Ｄ）硬化促進剤の含有量が、前記（Ａ）ゴム成分、前記（Ｂ）エポキシ基を有する化合物及び前記（Ｃ）硬化剤の合計量１００質量部に対して、０．１～１０質量部である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記（Ｅ）フィラーが、表面処理フィラーを含む、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記表面処理フィラーが、エポキシ基、ビニル基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有するフィラーを含む、請求項６に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物からなる硬化性フィルム。

[請求項9] 基材フィルムと、前記基材フィルム上に設けられた請求項８に記載の硬化性フィルムと、を備える積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/024114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00(2006.01)i; ***B32B 7/12***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08K 9/04***(2006.01)i; ***C08L 53/02***(2006.01)i; ***C09J 7/35***(2018.01)i; ***C09J 11/04***(2006.01)i; ***C09J 11/06***(2006.01)i; ***C09J 125/08***(2006.01)i; ***C09J 163/00***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i

FI: C08L63/00 A; C08K3/013; C08K9/04; B32B7/12; H05K1/03 610L; C09J7/35; C09J125/08; C09J163/00; C09J11/04; C09J11/06; C08L53/02

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)

C08L63/00; B32B7/12; C08K3/013; C08K9/04; C08L53/02; C09J7/35; C09J11/04; C09J11/06; C09J125/08; C09J163/00; 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 2020/071154 A1 (NAMICS CO.) 09 April 2020 (2020-04-09) claims 1, 4-6, paragraphs [0008], [0019], [0036], [0040], [0043], [0044], [0061], examples	1-9
Y		1-9
X	WO 2014/147903 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 25 September 2014 (2014-09-25) claims 1, 2, 7, 8, paragraphs [0004], [0009], [0017], [0018], [0025], [0029], [0033], [0034], [0036], examples 1-6	1-9
Y		1-9
X	WO 2022/045157 A1 (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims 1, 6, 8, 11, 13, paragraphs [0006], [0017], [0018], [0040], [0047]-[0049], [0089], examples 1-3, 9	1-9
Y		1-9

☑ 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
"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	Date of mailing of the international search report
19 August 2024	**03 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/024114

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2021-27099 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 22 February 2021 (2021-02-22) claims 1, 5, 6, 8, paragraphs [0019], [0020], [0023], [0032]-[0035], [0050], [0060], examples 14-16	1-9
Y	JP 2019-123799 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims 1, 8, 9, 12, paragraphs [0012], [0024], examples	6-9
A		1-5
Y	JP 2017-125176 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 20 July 2017 (2017-07-20) synthesis example 2	1-9
A	WO 2019/216352 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14)	1-9
P, A	WO 2024/135629 A1 (RESONAC CORP.) 27 June 2024 (2024-06-27)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/024114

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/071154 A1	09 April 2020	EP 3862390 A1 claims 1, 7-10, paragraphs [0005], [0022], [0036], [0048], [0059], examples CN 112771110 A KR 10-2021-0069636 A TW 202026349 A	
WO 2014/147903 A1	25 September 2014	TW 201437305 A	
WO 2022/045157 A1	03 March 2022	TW 202214808 A	
JP 2021-27099 A	22 February 2021	(Family: none)	
JP 2019-123799 A	25 July 2019	(Family: none)	
JP 2017-125176 A	20 July 2017	(Family: none)	
WO 2019/216352 A1	14 November 2019	CN 112106450 A KR 10-2021-0007966 A TW 202003665 A	
WO 2024/135629 A1	27 June 2024	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/024114

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 63/00(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 9/04(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 125/08(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: C08L63/00 A; C08K3/013; C08K9/04; B32B7/12; H05K1/03 610L; C09J7/35; C09J125/08; C09J163/00; C09J11/04; C09J11/06; C08L53/02

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））

C08L63/00; B32B7/12; C08K3/013; C08K9/04; C08L53/02; C09J7/35; C09J11/04; C09J11/06; C09J125/08; C09J163/00; 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 2020/071154 A1 (ナミックス株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) 請求項１、４－６、[0008]、[0019]、[0036]、[0040]、[0043]、[0044]、[0061]、実施例	1-9
Y		1-9
X	WO 2014/147903 A1 (東亞合成株式会社) 25.09.2014 (2014-09-25) 請求項１、２、７、８、[0004]、[0009]、[0017]、[0018]、[0025]、[0029]、[0033]、[0034]、[0036]、実施例１－６	1-9
Y		1-9
X	WO 2022/045157 A1 (信越ポリマー株式会社) 03.03.2022 (2022-03-03) 請求項１、６、８、１１、１３、[0006]、[0017]、[0018]、[0040]、[0047]－[0049]、[0089]、実施例１－３、９	1-9
Y		1-9

☑ 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
"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	国際調査報告の発送日
19.08.2024	03.09.2024

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）
三宅　澄也 4W 1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2021-27099 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 22.02.2021 (2021-02-22) 請求項１、５、６、８、[0019]、[0020]、[0023]、[0032]－[0035]、[0050]、[0060]、実施例１４－１６	1-9
Y	JP 2019-123799 A (日立化成株式会社) 25.07.2019 (2019-07-25) 請求項１、８、９、１２、[0012]、[0024]、実施例	6-9
A		1-5
Y	JP 2017-125176 A (三井化学株式会社) 20.07.2017 (2017-07-20) 合成例２	1-9
A	WO 2019/216352 A1 (日立化成株式会社) 14.11.2019 (2019-11-14)	1-9
P, A	WO 2024/135629 A1 (株式会社レゾナック) 27.06.2024 (2024-06-27)	1-9

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/JP2024/024114

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/071154 A1	09.04.2020	EP 3862390 A1 請求項１、７－１０、[0005]、[0022]、[0036]、[0048]、[0059]、実施例 CN 112771110 A KR 10-2021-0069636 A TW 202026349 A	
WO 2014/147903 A1	25.09.2014	TW 201437305 A	
WO 2022/045157 A1	03.03.2022	TW 202214808 A	
JP 2021-27099 A	22.02.2021	（ファミリーなし）	
JP 2019-123799 A	25.07.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-125176 A	20.07.2017	（ファミリーなし）	
WO 2019/216352 A1	14.11.2019	CN 112106450 A KR 10-2021-0007966 A TW 202003665 A	
WO 2024/135629 A1	27.06.2024	（ファミリーなし）	