

(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9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154995 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 1/03 (2006.01) C09J 125/18 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009304
- (22) 国際出願日: 2017年3月8日(08.03.2017)
- (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 2016-044569 2016年3月8日(08.03.2016) JP
特願 2016-254890 2016年12月28日(28.12.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 原田 知明(HARADA Chiaki); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 阪口 豪(SAKAGUCHI Go); 〒1040031 東京都中央区

京橋二丁目2番1号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 森 祥太(MORI Shota); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 戸崎 広一(TOSAKI Koichi); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

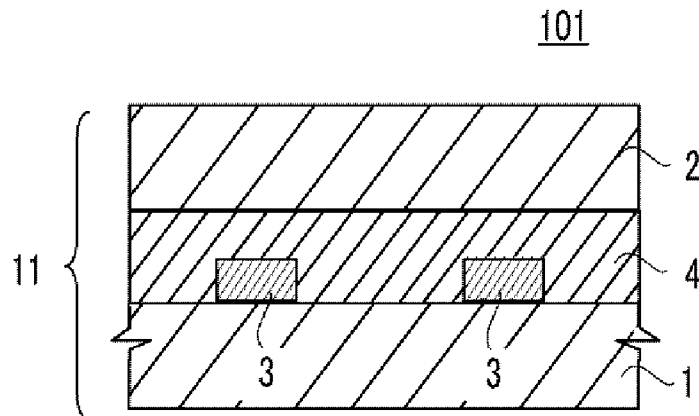
(74) 代理人: 家入 健(IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目33番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(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.

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND RESIN FILM WITH ADHESIVE LAYER

(54) 発明の名称: 積層体およびその製造方法、並びに接着層付樹脂フィルム



(57) Abstract: The present invention provides a laminate that is excellent in terms of dimensional stability of the adhesive layer during curing, and in terms of adhesive strength, thermal resistance, flexibility, electrical insulation, low dielectric constant, and low dielectric tangent of the adhesive layer after curing. This laminate is provided with: an electrically conductive pattern (3); a first layer (1) to be bonded, which exhibits an insulating property and on which the electrically conductive pattern (3) is supported; and a second layer (2) to be bonded, which is disposed facing the first layer (1) to be bonded with a cured adhesive layer (4) therebetween. The second layer (2) to be bonded is an electrically conductive layer or an insulating layer. The cured adhesive layer (4) is a cured product of a thermosetting adhesive agent that contains a polyisocyanate component and a styrene-based elastomer having a carboxylic acid anhydride group. The first layer (1) to be bonded and the insulating layer are each independently a resin film selected from the group consisting of a polyimide film, a liquid crystal polymer film, and an alicyclic polyolefin film having a glass transition temperature of 100-400°C.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/154995 A1



(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))

本発明は、硬化時の接着層の寸法安定性、および硬化後接着層の接着強度、耐熱性、屈曲性、電気絶縁性、低誘電率および低誘電正接に優れた積層体を提供する。本発明の積層体は、導電性パターン(3)と、導電性パターン(3)が担持された絶縁性を示す第一被接合層(1)と、硬化後接着層(4)を介して第一被接合層(1)と対向配置される第二被接合層(2)とを備え、第二被接合層(2)は、導電層または絶縁層であり、硬化後接着層(4)は、カルボン酸の無水物基を有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含有する熱硬化性接着剤の硬化物であり、第一被接合層(1)および前記絶縁層は、其々独立に、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルムおよびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムである。

明 細 書

発明の名称：

積層体およびその製造方法、並びに接着層付樹脂フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、硬化後接着層を介して接合された積層構造を有する電子部品用の積層体およびその製造方法、並びに接着層付樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年のエレクトロニクス分野の発展による電子機器の小型化、軽量化、高密度化に伴い、F P C（フレキシブルプリント配線板）やF F C（フレキシブルフラットケーブル）をはじめとする積層体の薄型化、多層化、高精細化がますます要求されている。従来のガラスエポキシ等に代表される肉厚のリジッド基板の場合、高度な屈曲性および接着性は求められておらず、また、狭スペース化に伴う絶縁部の高い電気絶縁性、低誘電率および低誘電正接は要求されていなかった。しかし、銅箔等により配線回路部を形成した絶縁性フィルム、カバーレイ層等が積層されたF P Cなどの積層体においては、例えば部品実装工程に耐え得る耐熱性、加工性の他に、高度な屈曲性および接着性が求められている。更に、狭スペース化に伴って絶縁部の高い電気絶縁性が求められ、また、伝送特性に有利な低誘電率および低誘電正接を有する材料が求められている。

[0003] 電子部品用の積層体のための材料の一種であるカバーレイ前駆体や、電子部品用の積層体の一種である、カバーレイ前駆体を用いてなる多層プリント配線板にも、同様の性能が求められ、接着層に関しても種々の提案がなされている。

カバーレイ前駆体とは、ポリイミドフィルム等の耐熱性樹脂フィルムにシート状の接着層を積層してなるものである。表面に導電性回路を有するプリント配線板にカバーレイ前駆体を貼り付け、前記接着層を硬化し、カバーレイ付きプリント配線板を形成する。

カバーレイ前駆体には使用前の形態安定性、使用する際の寸法安定性、導電性回路を有するプリント配線板への付着性、追従性等が求められる。そして、硬化後のカバーレイ付きプリント配線板には、耐熱性、接着強度、屈曲性、絶縁部の電気絶縁性、低誘電率および低誘電正接が求められる。

[0004] 例えば、特許文献1には、(A)熱可塑性エラストマー、(B)2個の1級アミノ基を有するシロキサジアン、(C)不飽和N-置換マレイミド基を有する化合物、および(D)アミノ基、イミド基を有する変性シリコン化合物を含む、熱硬化性接着剤組成物を接着剤として用いる多層プリント配線板が開示されている。そして、(A)熱可塑性エラストマーとしては、誘電特性の点から、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマーが好適である旨が記載されている。また、熱硬化性樹脂であるアミノ基を有する変性シリコン化合物単独で、もしくは他の熱硬化性樹脂と併用し、耐熱性、接着性、機械強度を向上させることができる旨が記載されている。なお、文献中の(A)等の記号は、各文献の記載に従って記載したものであり、本願発明の記号と一致しない(以下同様)。

[0005] 特許文献2には、カルボキシル基含有熱可塑性エラストマー、多官能イソシアネート、ポリオレフィンポリオール、および粘着付与剤を含有する接着性組成物が開示されている。

[0006] 特許文献3には、比誘電率と誘電正接が低く、基材フィルムおよび導体配線に対する接着力が高い熱可塑性樹脂組成物を接着層として用いたフレキシブルフラットケーブル等の配線フィルムを提供することを課題として、水酸基含有のポリフェニレンエーテルポリマー(Ⅰ)と、イソシアネート化合物(ⅠⅠ)と、水素添加したスチレン系エラストマー(ⅠⅠⅠ)とを含有するか、または前記(Ⅰ)と前記(ⅠⅠ)との反応生成物(ⅠⅤ)および前記(ⅠⅠⅠ)を含有する、熱可塑性組成物が開示されている。

[0007] 特許文献4には、ポリイミドに対し良好な接着強度を有し、且つ良好な高周波特性を有するエラストマー組成物を提供することを課題として、(A)スチレン系熱可塑性エラストマーと(B)エポキシ樹脂と、(C)両末端に

スチレン基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーと、(D)液状ゴムとを含有するエラストマー組成物が開示されている。

[0008] また、特許文献5には、エポキシ樹脂および硬化剤を含有してなるベース樹脂と、カルボキシ化アクリロニトリルブタジエンゴムと、エポキシ化スチレン系熱可塑性エラストマーとを特定の割合で含むエポキシ系接着剤が開示されている。そして、エポキシ化スチレン系熱可塑性エラストマーを用いることにより、エポキシ系接着剤に柔軟性が付与されることが記載されている。更に、特許文献6には、(1)二置換ホスフィン酸の金属塩、(2)1 GHz以上の周波数における比誘電率が2.9以下である樹脂、および(4)エポキシ樹脂を含むことを特徴とする、プリプレグに好適な熱硬化性樹脂組成物が開示されている。また、この熱硬化性樹脂組成物の任意成分として(3)熱硬化性の窒素含有樹脂が記載されている。

[0009] なお、電子部品用の積層体に関する技術ではないが、特許文献7～9には、電池外装用積層体を形成するための接着剤として、スチレン系エラストマーとイソシアネートを有する化合物を含む接着剤組成物が、特許文献10、11には電池外装用積層体を形成するための接着剤組成物として、カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂(A)を用いた接着剤組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2014-24926号公報

特許文献2：国際公開第2004/041954号

特許文献3：特開2012-41372号公報

特許文献4：特開2015-131866号公報

特許文献5：特開2008-308686号公報

特許文献6：特開2011-225883号公報

特許文献7：特開2013-134823号公報

特許文献8：特開2014-185190号公報

特許文献9：国際公開第2013/011825号

特許文献10：特開2015-36385号公報

特許文献11：特開2016-35035号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 電子部品用の積層体を形成する際、硬化途中の接着剤が接合対象物の間に均一に広がり、接合対象物の表面を充分濡らすことが重要である。更に、硬化途中の接着剤が接合対象物の間からはみ出して積層体全体を汚したり、積層体を製造するための機器を汚したりしないよう、硬化時の寸法安定性が重要となる。また、前記寸法安定性に加え、硬化後の耐熱性、接着性と低誘電正接の両立が可能な硬化後接着層が求められている。しかし、硬化時の寸法安定性と硬化後の耐熱性、接着性および低誘電正接は両立が難しく、満足の得られる積層体が得られていない。特許文献1に開示される熱硬化性樹脂組成物に含まれるアミノ基を有する変性シリコン化合物は熱硬化性樹脂であり、前記変性シリコン化合物単独で、もしくは他の熱硬化性樹脂と併用し、耐熱性、接着性、機械強度を向上させることができる旨が記載されている。しかし、アミノ基とマレイミド化合物との反応生成物は耐熱性が低いという問題がある。また、特許文献2に開示される接着性組成物は、粘着付与剤を必須とするので、電子材料の分野で要求される耐熱性を発現できない。

[0012] 特許文献3には、熱可塑性樹脂組成物を基材フィルムに塗工し、80℃で2分間乾燥して接着フィルムを得、銅箔等に前記接着フィルムの接着層を置き、100～140℃程度、例えば120℃で1m/分の条件で積層する旨が記載されている。特許文献3には、水酸基含有のポリフェニレンエーテルポリマー(Ⅰ)とイソシアナート化合物(Ⅱ)との反応が示唆される。しかし、前記(Ⅰ)中の水酸基はフェノール性水酸基であり、フェノール性水酸基とイソシアネート基との反応によるウレタン結合は、アルコール性水酸基とイソシアネート基との反応によるウレタン結合に比して、耐熱性に劣り分解しやすい。従って、熱可塑性樹脂組成物と記載されることから支持さ

れるように、特許文献3記載の組成物を、前記程度の加熱条件で加熱しても、半田耐熱性を発現できるほど十分な硬化・架橋は期待できない。

[0013] 特許文献4は、前述の通り、(A) スチレン系熱可塑性エラストマーの利用を開示するが、熱可塑性と記載されることから支持されるように、前記(A) スチレン系エラストマーは熱硬化性の官能基を有しないことは明らかである。従って、特許文献4には、スチレン系エラストマーとしてカルボン酸の無水物基やカルボキシル基等の反応性官能基を有するものの利用は示唆されていない。さらに、エラストマー組成物で形成されたフィルムが成形性に優れることは期待できるが、半田耐熱性発現は期待できない。

[0014] 特許文献5においては柔軟性に優れるものの、エポキシ樹脂のエポキシ基とアミン系硬化剤等の反応により水酸基等が形成されるので、低誘電率および低誘電正接に課題がある。また、特許文献6は、プリプレグ用途に好適である一方、成膜性に課題がある。また、成分(4)のエポキシ樹脂としてビフェニルエポキシ樹脂を用いた例を開示するが、強直な構造を有しているため屈曲性は期待できない。

[0015] また、特許文献7～11に記載される接着剤組成物は電池外装材を形成するためのものであり、電池外装材を形成する際の反応条件は60℃程度でのエージングである。このような低温での反応では、十分な架橋構造を形成できないので、プリント配線板のような電子材料の分野で要求される耐熱性を発現できない。

[0016] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、硬化時の接着層の寸法安定性に加え、硬化後接着層の接着強度、耐熱性、屈曲性、電気絶縁性、低誘電率および低誘電正接に優れた積層体およびその製造方法、並びに接着層付樹脂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

[0017] 前記の課題を解決するために鋭意検討の結果、以下の態様において本発明の課題を解決することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[1] : 導電性パターンと、前記導電性パターンが担持された絶縁性を示

す第一被接合層と、硬化後接着層を介して前記第一被接合層と対向配置される第二被接合層と、を備え、前記第二被接合層は、導電層または絶縁層であり、前記硬化後接着層は、カルボン酸の無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含有する熱硬化性接着剤の硬化物であり、前記第一被接合層および前記絶縁層は、其々独立に、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルム、およびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムである、電子部品用の積層体。

〔2〕： 前記硬化後接着層の誘電正接が0.005以下である、〔1〕に記載の積層体。

〔3〕： 前記熱硬化性接着剤は、シランカップリング剤およびチオール化合物の少なくとも一方を更に含有する、〔1〕または〔2〕に記載の積層体。

〔4〕： 導電性パターンと、前記導電性パターンが担持された絶縁性を示す第一被接合層と、硬化後接着層を介して前記第一被接合層と対向配置される第二被接合層と、を備え、前記第二被接合層は、導電層または絶縁層である電子部品用の積層体の製造方法であって、

熱硬化性接着剤を用意し、当該熱硬化性接着剤を用いて硬化前接着層を形成する工程Aと、前記硬化前接着層を介して前記第一被接合層と前記第二被接合層を対向配置する工程Bと、工程Bの後、加熱により前記硬化前接着層の硬化物である硬化後接着層を得る工程Cと、を有し、

工程Aは、(i)剥離性シート上に前記熱硬化性接着剤を塗工して剥離性シート付硬化前接着層を形成する工程、および(ii)前記第一被接合層または前記第二被接合層のいずれかの主面に前記熱硬化性接着剤を塗工して硬化前接着層付被接合層を得る工程、のいずれか一方を含み、前記熱硬化性接着剤は、カルボン酸の無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含有し、前記第一被接合層および前記絶縁層は、其々独立に、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルム、およびガラス転

移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムである、電子部品用の積層体の製造方法。

〔5〕： 前記硬化後接着層の誘電正接が0.005以下である、〔4〕に記載の積層体の製造方法。

〔6〕： 前記熱硬化性接着剤は、シランカップリング剤およびチオール化合物の少なくとも一方を更に含有する、〔4〕または〔5〕に記載の積層体の製造方法。

〔7〕： 前記硬化前接着層の硬化温度を120～240℃とする、〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の積層体の製造方法。

〔8〕： ポリイミドフィルム、液晶ポリマーのフィルム、およびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンのフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムと、カルボン酸の無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含む熱硬化性の硬化前接着層と、が積層された接着層付樹脂フィルム。

〔9〕： 前記硬化前接着層が、シランカップリング剤およびチオール化合物の少なくとも一方を更に含有する、〔8〕に記載の接着層付樹脂フィルム。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、硬化時の接着層の寸法安定性に加え、硬化後接着層の接着性、耐熱性、屈曲性、電気絶縁性、低誘電率および低誘電正接に優れた積層体およびその製造方法、並びに接着層付樹脂フィルムを提供することができるという優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]第1実施形態に係る積層体の模式的断面図である。

[図2]第1実施形態に係る硬化前の接着層付樹脂フィルムの模式的断面図である。

[図3]第2実施形態に係る積層体の模式的断面図である。

[図4]第3実施形態に係る積層体の模式的断面図である。

[図5]第4実施形態に係る積層体の模式的断面図である。

[図6]第5実施形態に係る積層体の模式的断面図である。

[図7]第6実施形態に係る積層体の模式的断面図である。

[図8]変形例および実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図9]変形例および実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図10]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図11]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図12]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図13]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図14]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図15]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図16]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図17]変形例に係る積層体の模式的断面図である。

[図18]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図19]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図20]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図21]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図22]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図23]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図24]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図25]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図26]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図27]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図28]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図29]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

[図30]実施例に係る積層体の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本明細書において特定する数値は、実施形態または実施例に開示した方法により求

められる値である。また、本明細書で特定する数値「A～B」とは、数値Aと数値Bを含み、且つ数値Aより大きく数値Bと数値Bより小さい範囲をいう。また、本明細書における「フィルム」とは、JISにおいて定義される「フィルム」のみならず、「シート」も含むものとする。説明を明確にするため、以下の記載および図面は、適宜、簡略化されている。また、同一の要素部材は、異なる実施形態においても同一符号で示す。本明細書中に出てくる各種成分は特に注釈しない限り、其々独立に一種単独でも二種以上を併用してもよい。

[0021] [第1実施形態]

図1に、第1実施形態の積層体の模式的断面図を示す。積層体101は、導電性パターン3が表面等に担持された絶縁性の第一被接合層1と、導電層または絶縁層である第二被接合層2が硬化後接着層4を介して接合された積層構造11を有する。同図に示すように、硬化後接着層4の一主面が第一被接合層1と導電性パターン3の露出面を被覆して接合され、且つ硬化後接着層4の他主面が第二被接合層2と接合されている。積層体101には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、第一被接合層1の下層または／および第二被接合層2の上層に、導電性パターンが形成されていてもよい任意の層が更に積層されていてもよい。また、第一被接合層1および第二被接合層2を含む積層体を構成する各層は、必要に応じてビア等が形成され、一部に特性の異なる部位を有していてもよい。なお、第一被接合層1と第二被接合層2の積層順（上層および下層）は任意であり、図1とは逆に第二被接合層が下層側に配置されていてもよい。

[0022] 導電性パターン3の機能や形状は特に限定されないが、例えば、回路内配線、電極、キャパシタの導電部、グランドパターンおよび配線ケーブルの配線が挙げられる。導電性パターン3の材料は、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、モリブテン、タングステン、ニッケル、ステンレス、鉄、亜鉛、ベリリウム、ジルコニウム、タンタル、マグネシウム、マンガン等の金属およびこれらの合金、或いは炭素ナノチューブ、導電性高分子物質のいずれか1

つ以上の導電性物質が挙げられる。

導電性パターン 3 の形成は公知の方法により形成できる。例えば、第一被接合層 1 上に設けられた銅箔のような導電性物質を所望の形状にエッチングすることにより形成できる。或いは銀粉のような導電性物質を含有する導電性インキを第一被接合層 1 上に所望のパターンに印刷することにより形成できる。

[0023] 第二被接合層 2 は、前述したとおり導電層および絶縁層から選択される層であるが、第 1 実施形態では第二被接合層 2 を絶縁層とした場合の一例について説明する。絶縁性を示す第一被接合層 1 および絶縁層である第二被接合層 2 は、耐熱性を示す樹脂フィルムであり、其々独立に、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルムおよびガラス転移温度が 100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選ばれる。即ち、第一被接合層 1 と第二被接合層 2 とで、任意のフィルムを選択できる。なお、第一被接合層 1 と第二被接合層 2 に同一種類のフィルムを選択する場合、同一組成のフィルムである必要はなく、用途や目的に応じて用いる樹脂や添加剤の組成を変更できる。

[0024] 積層体 101 は、電子部品全般に用いることができる。例えば、第一被接合層 1 は絶縁性のベースフィルム、導電性パターン 3 は、グラウンド配線やチップに電気信号を伝送する配線回路を含む信号配線、電極または／およびグラウンドパターンであり、第二被接合層 2 をカバーレイ層としたカバーレイ付き FPC が例示できる。また、第一被接合層 1 および第二被接合層 2 を絶縁性フィルムとし、導電性パターン 3 をケーブル配線とした FFC が挙げられる。

[0025] 硬化後接着層 4 は、熱硬化性接着剤の硬化前の接着層（以下、硬化前接着層という）を硬化処理することにより得られる。硬化処理は、通常、加熱工程または加熱圧着工程により行われる。以下、熱硬化性接着剤について詳述する。

[0026] （熱硬化性接着剤）

熱硬化性接着剤は、必須成分としてカルボン酸の無水物基（以下、酸無水物基と略すこともある）を有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分を含有する。熱硬化性接着剤から硬化前接着層を形成し、硬化処理を行うことにより、熱硬化性接着剤の硬化物である硬化後接着層が得られる。

[0027] <カルボン酸の無水物基を有するスチレン系エラストマー>

本明細書において「エラストマー」とは、加硫処理を行わなくても、常温でゴム弾性を有するポリマーを指す。化学構造的にはA B A型のブロックまたは(A-B)_n型のマルチブロック構造を有するものが一般的である。また、スチレン系エラストマーとは、ポリスチレンを有するブロック（以下、ポリスチレンブロックともいう）を有する共重合体からなるエラストマーをいう。

[0028] 優れた耐熱性を実現するために、ポリスチレン構造を分子中に有しているスチレン系エラストマーを用いる必要がある。具体例としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーエチレンープロピレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンーポリスチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンーブチレンーポリスチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンープロピレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンーポリスチレンブロック共重合体等が挙げられる。

なお、これらスチレン系エラストマーにおいて、ポリスチレンブロック以外の部分は、まとめて1つのブロックと捉える。また、ポリスチレンブロック以外の部分のうち、2つ以上のモノマー由来の単位（残基）から形成されるブロックとして、上記の例では、エチレンとプロピレンとからなる共重合体や、エチレンとブチレンとからなる共重合体が例示できる。このようなポリスチレンブロック以外の2つ以上のモノマー由来の単位から形成されるブロックは、ランダム共重合体でもブロック共重合でもよい。

[0029] スチレン系エラストマーは、カルボン酸の無水物基を有することが重要である。スチレン系エラストマー中の酸無水物基と後述するポリイソシアネー

ト成分とを反応させることにより、耐熱性に優れるとともに、誘電率や誘電正接を低く抑える機能を担うイミド基を形成できる。

イミド基は、酸無水物基とアミノ基との反応によっても形成できるが、以下の点で好ましくない。酸無水物基とアミノ基との第一段階目の反応、即ち、アミノ基による酸無水物基の開環反応は極めて速いので、熱硬化性接着剤としての可使時間が短くなるという問題がある。

酸無水物基とアミノ基との第二段階目の反応、即ち、アミック酸の閉環によるイミド基の生成反応は、酸無水物基とイソシアネート基との反応によるイミド基生成反応に比して高温加熱を要する。加熱が不十分だと、イミド基の前駆体であるアミック酸が残り、誘電率や誘電正接が高くなる。また、アミック酸が残っていると、カバーレイ付きプリント配線板等の積層体 101 を半田浴または半田リフロー炉に入れた際に、水の脱離を伴うイミド化反応が爆発的に進行し、発泡を生じたりする。

なお、カルボン酸の無水物基とイソシアネート基とを加熱すると、どのような反応工程を経るか、その詳細はまだ明確ではない。しかし、150～200℃程度で加熱硬化すると、耐熱性および絶縁性が向上し、誘電率や誘電正接が低くなるとともに、カルボン酸の無水物基とアミノ基との反応（上記第一段階および第二段階）の場合と同様に赤外線吸収スペクトルにおいて 1700 cm^{-1} 付近に新たなピークが観察されることから、イミド基が形成されたものと考察している。

[0030] スチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分との硬化物の誘電正接は、周波数 5 GHz、温度 23℃において 0.005 以下であることが好ましく、0.003 以下であることがより好ましく、0.001 以下であることが更に好ましく、0.0005 以下であることがなお好ましい。誘電正接は低ければ低いほど好ましいが、現実的には 0.0001 程度まで低くすることが最も好ましい。比誘電率は、周波数 5 GHz、温度 23℃において 2.0～3.0 の範囲であることが好ましい。

[0031] スチレン系エラストマーへの酸無水物基の導入方法は、スチレン系エラス

トマーを製造するための原料の1つとして酸無水物基を有するモノマーを他の原料と重合する方法、ポリマー合成後に側鎖に酸無水物基を導入する方法、グラフト化反応させる方法が例示できる。

スチレン系エラストマーを合成した後に、適量の無水マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸の無水物と過酸化物を用いてグラフト化反応させる方法が挙げられる。また、酸無水物の代わりに、適量のマレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸を用いることもできる。この場合は、カルボン酸導入後にカルボキシル基と酸無水物基の合計に対して少なくとも15%以上が無水物基となるようにする。

[0032] 酸無水物基を有するスチレン系エラストマーは、エチレン性不飽和カルボン酸の無水物を除く100質量%中に、ポリスチレンブロックが5～60質量%含まれることが好ましく、より好ましくは10～50質量%、更に好ましくは20～40質量%である。ポリスチレンブロックが5質量%以上であることにより、粘弾性に優れる硬化物が得られ、ポリスチレンブロックが60質量%以下であることにより、溶剤への溶解性が良くなり、熱硬化性接着剤の溶液安定性が優れる。

[0033] 酸無水物基を有するスチレン系エラストマーの酸無水物基価は、0.1～40 mg $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは1～30 mg $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{g}$ 、更に好ましくは5～20 mg $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{g}$ である。酸無水物基価が0.1 mg $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{g}$ 以上の酸無水物基を有するスチレン系エラストマーを用いることにより、接着性を向上でき、耐熱性および絶縁性が向上する。酸無水物基価が40 mg $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{g}$ 以下の酸無水物基を有するスチレン系エラストマーを用いることにより、高周波電気信号が伝播するプリント配線板に必要な低誘電率を効果的に発現できる。

[0034] なお、酸無水物基を有するスチレン系エラストマー中の酸無水物基の一部が水、アルコール又はアミンなどで開環され、カルボン酸の状態となっているものも、酸無水物基を有するスチレン系エラストマーとして使用できる。酸無水物基の一部が開環し、カルボン酸となっていることによって、後述す

る導電性回路への接着強度の向上が期待できる。しかし、酸無水物基の全てが開環し、カルボン酸となっているものを用いると、後述するポリイソシアネート成分との反応によりイミド基ではなくアミド基を生成することとなり、誘電正接が大きくなる。

[0035] 酸無水物と開環しているカルボン酸の割合は、モル比で酸無水物：カルボン酸＝１００～５０：０～５０であることが好ましく、より好ましくは１００～７５：０～２５である、更に好ましくは１００～８５：０～１５である。

酸無水物基と開環しているカルボン酸の割合は、以下の方法により求めることができる。即ち、スチレン系エラストマー１ｇを中和するために要するナトリウムメトキシドの量（ｍｇ）を求め、これを全酸価とする。全酸価をナトリウムメトキシドの分子量で除することにより、スチレン系エラストマー１ｇに含まれるカルボン酸の量： X （ｍｍｏｌ）を求める。全酸価にはスチレン系エラストマー１ｇに含まれている酸無水物基を酸価測定時に開環させたカルボン酸および酸価測定時には既に開環していたカルボン酸の両方が含まれる。

別途、酸無水物基価を、スチレン系エラストマー１ｇを中和するために要する過塩素酸の量（ｍｍｏｌ）を求め、これをナトリウムメトキシドの量（ｍｇ）に換算し、酸無水物基価とする。酸無水物基価をナトリウムメトキシドの分子量で除することにより、スチレン系エラストマー１ｇに含まれる酸無水物基の量： Y （ｍｍｏｌ）を求めることができる。

酸無水物基１モルが開環するとカルボン酸２モルとなるので、スチレン系エラストマー１ｇに含まれており、酸価測定時には既に開環していたカルボン酸の量を Z （ｍｍｏｌ）とすると、

$$Z = X - 2Y \quad \text{となる。}$$

つまり、スチレン系エラストマーに含まれる酸無水物と開環しているカルボン酸の割合は、

$$Y : Z = Y : (X - 2Y) \quad \text{となる。}$$

なお、全酸価の基準であるナトリウムメトキシドの分子量と、酸無水物基価の基準である水酸化カリウムの分子量とは値が近い。そこで、全酸価を X' 、酸無水物基価を Y' 、酸価測定時には既に関環していたカルボン酸由来の酸価を Z' とすると、

簡易的には、

$Z' = X' - 2 Y'$ とすることができ、

スチレン系エラストマーに含まれる酸無水物と開環しているカルボン酸の割合は、

$Y' : Z' = Y' : (X' - 2 Y')$ とできる。

[0036] 酸無水物基を有するスチレン系エラストマーは、質量平均分子量が5,000～1,000,000程度のものが好ましく、10,000～500,000のものがより好ましく、25,000～200,000のものがより好ましく、25,000～100,000のものがより好ましい。

[0037] 酸無水物基を有するスチレン系エラストマーの市販品としては、例えば、旭化成社製のタフテックMシリーズや、クレイトンポリマー・ジャパン社製のクレイトンFGシリーズ等が挙げられる。これらは1種単独または2種以上を併用して用いられる。

[0038] <ポリイソシアネート成分>

ポリイソシアネート成分は、2個以上のイソシアネートを有すイソシアネート基含有化合物である。イソシアネートと酸無水物基を有するスチレン系エラストマーとの反応により、耐熱性および絶縁性に優れ、誘電率や誘電正接の低い硬化物を得ることができる。更に、接着性も付与することができる。イソシアネート化合物としては、分子内にイソシアネート基を2つ以上有する化合物であればよく、特に限定されない。

[0039] 1分子中にイソシアネート基を2個有するイソシアネート基含有化合物としては、具体的には、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、

ト、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、等の芳香族ジイソシアネート、

トリメチレンジイソシアネート、テトラメチ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、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、

ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、

3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート [別名: イソホロンジイソシアネート]、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

[0040] また、1分子中にイソシアネート基を3個有するイソシアネート基含有化合物としては、具体的には、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン等の芳香族ポリイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート等の芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。ヘキサメチレンジイソシアネ

ート等のジイソシアネートを用いて形成した3量体である、トリメチロールプロパンアダクト体、ビュレット体およびイソシアヌレート環が挙げられる。

[0041] ポリイソシアネート成分のイソシアネート基の少なくとも一部がブロック化剤によりブロックされているブロック化イソシアネートを用いてもよい。具体例としては、ポリイソシアネート成分のイソシアネート基を、 ϵ -カプロラクタム、MEK（メチルエチルケトン）オキシム、シクロヘキサノンオキシム、ピラゾール、フェノール等でブロックしたもの等が挙げられる。特に、イソシアヌレート環を有し、MEKオキシムやピラゾールでブロックされたヘキサメチレンジイソシアネート三量体の使用は、ポリイミドや銅に対する接着強度を高め、且つ耐熱性に優れるため、非常に好ましい。

[0042] 酸無水物基を有するスチレン系エラストマー中の酸無水物基1molに対するポリイソシアネート成分のイソシアネート基の含有量は、0.1~20molの範囲が好ましく、0.5~10molの範囲がより好ましく、1~3molの範囲が更に好ましい。スチレン系エラストマー中の酸無水物基に対し、イソシアネート基の含有量を0.1mol以上とすることにより、架橋密度を増加させ、耐熱性、絶縁性、接着性を向上できる。イソシアネート基の含有量を20mol以下とすることにより、新たな極性基の生成を抑制し、誘電正接の悪化を抑制できる。

[0043] <シランカップリング剤、チオール化合物>

熱硬化性接着剤には、物性を損なわない範囲で、シランカップリング剤または／およびチオール化合物を含有させることができる。シランカップリング剤または／およびチオール化合物を、例えばスチレン系エラストマーと反応させることにより、耐熱性および絶縁性に優れ、誘電率や誘電正接の低い硬化物を得ることができる。更に、接着性も付与することができる。また、シランカップリング剤、チオール化合物を用いることにより、銅に代表される導電性パターン、導電層および樹脂フィルムに対する接着性を向上できる。また、誘電率や誘電正接を悪化させず、加湿後の半田耐熱性、プリント配

線板を折りたたむ際の屈曲性、電気絶縁性も向上できる。

[0044] シランカップリング剤としては、N、SもしくはOを有するシランカップリング剤および／またはその加水分解縮合物が挙げられる。例えばビニルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、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、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メトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリ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-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-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-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ピリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、1,2-エタンジアミン、N-{3-(トリメトキシシリル)プロピル}-, N-{(エテニルフェニル)メチル}誘導体・塩酸塩、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシランに加え、官能基がアルコキシ基で保護されたシランカップリング剤や、スルフィド・ポリスルフィド系のシランカップリング剤、ポリマー型のアルコキシオリゴマータイプや多官能基タイプシランカップリング剤などを用いることができる。

[0045] チオール化合物は、例えば、チオール基と、直鎖または枝分かれの鎖状炭化水素基または環式の炭化水素基とを少なくとも含有する。チオール基を2つ以上含有してもよい。炭化水素基は飽和でもよく、不飽和でもよい。炭化

水素基の水素原子の一部が水酸基、アミノ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシシリル基などで置換されていてもよい。無色のチオール類の一例として、1-プロパンチオール、3-メルカプトプロピオン酸、(3-メルカプトプロピル)トリメトキシシラン、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、イソブチルメルカプタン、イソアミルメルカプタン、シクロペンタンチオール、1-ヘキサンチオール、シクロヘキサンチオール、6-ヒドロキシー1-ヘキサンチオール、6-アミノ-1-ヘキサンチオール塩酸塩、1-ヘプタンチオール、7-カルボキシー1-ヘプタンチオール、7-アミド-1-ヘプタンチオール、1-オクタンチオール、tert-オクタンチオール、8-ヒドロキシー1-オクタンチオール、8-アミノ-1-オクタンチオール塩酸塩、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタンチオール、1-ノナンチオール、1-デカンチオール、10-カルボキシー1-デカンチオール、10-アミド-1-デカンチオール、1-ナフタレンチオール、2-ナフタレンチオール、1-ウンデカンチオール、11-アミノ-1-ウンデカンチオール塩酸塩、11-ヒドロキシー1-ウンデカンチオール、1-ドデカンチオール、1-テトラデカンチオール、1-ヘキサデカンチオール、16-ヒドロキシー1-ヘキサデカンチオール、16-アミノ-1-ヘキサデカンチオール塩酸塩、1-オクタデカンチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、1, 10-デカンジチオール、1, 3, 5-ベンゼントリチオール、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メトキシシランなどが挙げられる。チオール類は1種または2種以上を併用できる。

[0046] 熱硬化性接着剤に含まれるシランカップリング剤または／およびチオール化合物の量は、特に限定されないが、酸無水物基を有するスチレン系エラストマーの固形分100質量部に対して、合計で0.01～50質量部含有することが好ましく、0.1～25質量部含有することが更に好ましく、1～15質量部含有することが更に好ましい。

チオール化合物やシランカップリング剤（硫黄原子を含まない）を含むことにより、積層体の硬化前接着層を硬化する際に、寸法安定性の向上、硬化物としての加湿後の耐熱性の向上に加え、接着性と低誘電率の両立、屈曲性と電気絶縁性の両立という二律背反し易い性能をよりバランスよく向上させることができる。

[0047] <フィラー>

熱硬化性接着剤には、難燃性の付与、接着剤の流動性制御、硬化物の弾性率向上等の目的で、更にフィラーを添加することができる。フィラーとしては、特に限定されないが、形状としては球状、粉状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。

[0048] 例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ポリエチレン粉末、ポリアクリル酸エステル粉末、エポキシ樹脂粉末、ポリアミド粉末、ポリウレタン粉末、ポリシロキサン粉末等の他、シリコーン、アクリル、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム等を用いた多層構造のコアシェル等の高分子フィラー；

リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸アミドアンモニウム、ポリリン酸アミドアンモニウム、リン酸カルバメート、ポリリン酸カルバメート等の（ポリ）リン酸塩系化合物、有機リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスホン酸化合物、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、メチルエチルホスフィン酸アルミニウム、ジフェニルホスフィン酸アルミニウム、エチルブチルホスフィン酸アルミニウム、メチルブチルホスフィン酸アルミニウム、ポリエチレンホスフィン酸アルミニウム等のホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、ホスホルアミド化合物等のリン系難燃フィラー；

ベンゾグアナミン、メラミン、メラム、メレム、メロン、メラミンシアヌレート、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール化合物、ジアゾ化合物、尿素等の窒素系難燃フィラー；

シリカ、マイカ、タルク、カオリン、クレー、ハイドロタルサイト、ウォラストナイト、ゾノトライト、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、ガラスフレーク、水和ガラス、チタン酸カルシウム、セピオライト、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化アンチモン、酸化ニッケル、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウム等の無機フィラー等が挙げられる。

[0049] 近年取り沙汰されている環境への影響を配慮すると、リン系難燃フィラーまたは窒素系難燃フィラー等のノンハロゲン系難燃剤を使用することが望ましい。中でも、本実施形態に係る熱硬化性接着剤との併用により、難燃性により効果のあるフィラーとして、ホスファゼン化合物、ホスフィン化合物、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、メラミンシアヌレートまたは水酸化化合物等が例示できる。また、誘電率や誘電正接を更に低下させる点では、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ホスフィン化合物の使用が好ましく、誘電特性のみならず接着性、屈曲性、電気絶縁性、耐熱性とのバランスに優れた硬化物を得ることができるようになる。フィラーは、単独又は複数を併用して用いられる。

[0050] フィラーの平均粒子径は、 $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ に近い平均粒子径を示すフィラーを用いた場合、フィラーによる改質効果が得やすく、更に分散性や分散液の安定性が向上しやすい。また、 $25 \mu\text{m}$ に近い平均粒子径を示すフィラーを用いた場合、硬化物の機械特性が向上しやすくなる。

[0051] フィラーの合計の含有量は、酸無水物基を有するスチレン系エラストマー100質量部に対して $0.01 \sim 500$ 質量部であることが好ましい。フィラーによる改質効果と、硬化物の機械的特性の点から、フィラー含有量は上記範囲にあることが好ましい。

[0052] フィラーの添加方法は、従来公知の方法を制限なく利用できる。例えば、フィラーを含む分散液を用意し、酸無水物基を有するスチレン系エラストマーの重合前、重合途中、または重合後の反応液にフィラーを含む分散液を3本ロールなどにより混練する方法がある。また、フィラーを良好に分散させ、且つ分散状態を安定化させるために、分散剤または／および増粘剤等を接着シート物性に影響を及ぼさない範囲で用いてもよい。

[0053] <その他の成分>

熱硬化性接着剤には、必須成分および上述した任意成分の他に、目的を損なわない範囲で更に、エポキシ基含有化合物、オキセタン基含有化合物、アジリジン基含有化合物、カルボジイミド基含有化合物、ベンゾオキサジン化合物、 β -ヒドロキシアルキルアミド基含有化合物を加えることができる。また、染料、顔料、酸化防止剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、イオン捕集剤、保湿剤、粘度調整剤、防腐剤、抗菌剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤などを含むことができる。

[0054] エポキシ基含有化合物は、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂または環状脂肪族（脂環型）エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂が挙げられる。

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、 α -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型ノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタン、又はテトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン等が挙げられる。

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、トリグリシジルメタアミノフェノール、又はテトラグリシジルメタキシリレンジアミン等が挙げられる。

[0055] オキセタン基含有化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド基含有化合

物、ベンゾオキサジン化合物、 β -ヒドロキシアルキルアミド基含有化合物についての例示は省略するが、公知のものを適宜選択して使用できる。

[0056] (樹脂フィルム)

樹脂フィルムは、上述した通り、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルムおよびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選択される耐熱性を有するフィルムである。樹脂フィルムの厚みは用途に応じて任意に設計できるが、1～200 μ mであることが好ましく、5～50 μ mであることがより好ましい。積層体の絶縁性向上の観点から、樹脂フィルムは厚いことが好ましい。

なお、樹脂フィルムの厚みは、厚い方が薄い場合よりも硬化後の接着強度が大きくなることがある。導電性パターンが担持された第一被接合層と第二被接合層との間に硬化前接着層を挟み、加熱加圧する際、樹脂フィルムが厚い場合には、硬化前接着層が導電性パターンや両被接合層に強固に投錨するのではないかと考えている。

[0057] <ポリイミドフィルム>

ポリイミドの構造は特に限定されないが、酸二無水物とジアミン、中でも芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを用いて合成されるポリイミドを含む組成物からなるフィルムが耐熱性および耐薬品性の観点から好ましい。ポリイミドフィルムの好適な製品としては、東レデュポン社製のカプトンシリーズ、宇部興産社製のユーピレックスシリーズ、荒川化学社製のアピカルシリーズ、低誘電ポリイミド等が挙げられる。

[0058] <液晶ポリマーフィルム>

液晶ポリマーフィルムは、電子部品用途に用いる耐熱性を有する材料であればよく、特に限定されないが、好ましい構造として、パラヒドロキシ安息香酸などを基本骨格とした全芳香族ポリエステル構造が例示できる。液晶ポリマーのフィルムの製品としては、プライマテック社のB I A Cシリーズ、S T A B I A Xシリーズ、クラレ社のベクスターシリーズ等が挙げられる。液晶ポリマーフィルムの膜厚は、用途により適宜設計し得るが、好ましくは

25～175 μm である。

[0059] <ガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルム>

ガラス転移温度（以下、 T_g という）が100～400℃の脂環式ポリオレフィンのフィルムとは、フィルムを測定したときのガラス転移温度が100～400℃である脂環式ポリオレフィンを含むフィルムをいう。脂環式ポリオレフィンの物性に影響を与えない範囲で、他の樹脂や添加剤を加えてもよい。脂環式ポリオレフィンの構造は任意に設計可能であるが、好適な例としてシクロヘキサン環または／およびシクロペンタン環を有する樹脂が例示できる。脂環式ポリオレフィンフィルムの好適な製品としては、ポリプラスチックス社のTOPASシリーズ、昭和電工社製の耐熱透明フィルムシリーズ、ゼオノアシリーズ（日本ゼオン社製 厚さ100 μm ）、アートンシリーズ（JSR社製 厚さ100 μm ）などが挙げられる。フィルムのガラス転移温度を100℃以上とすることにより、耐熱性の優れた積層体が得られる。

[0060] ここで T_g の測定方法を定義する。本明細書では T_g として、温度を変化させたときの動的粘弾性測定により測定した貯蔵弾性率曲線の極大値として定義する。具体的には動的粘弾性測定装置（Dynamic Viscoelastic Analyzer）を用い、一定の大きさに切り出した脂環式ポリオレフィンのフィルムの両端を掴んだ状態で引っ張り荷重10⁸ Paを与え、10℃/分の条件で昇温し、前記フィルムの変位を計測して貯蔵弾性率を求める。

[0061] ところで、従来技術においては耐熱性の問題の他に、以下のような問題もある。例えば、上記特許文献1においては、アミノ基を有するシロキサンジアミンを必須成分とするが、アミノ基は反応性に富むので、熱硬化性樹脂組成物の可使時間が短くなるという問題がある。また、特許文献1の実施例に具体的に記載される芳香環含有のアミノ化合物は溶剤に溶けないので、使いにくいという難点もある。また、上記特許文献4記載の発明では、(B)液状のエポキシ樹脂が好ましいことが記載されており、また、(D)液状ゴムを必須成分とするので、これらの液状成分のブリードが懸念される。

[0062] 一方、第1実施形態に係る積層体には前記のような懸念がない。また、第1実施形態に係る積層体に用いた硬化後接着層によれば、樹脂中のスチレンブロックの凝集構造により、接着強度を向上させることができる。また、添加剤であるチオール化合物やシランカップリング剤による密着成分によって、より効果的に接着強度を向上させることができる。また、第1実施形態に係る積層体によれば、特に、両立が難しかった硬化後の耐熱性と低誘電正接の両立が可能となり、硬化時の寸法安定性と硬化後の耐熱性、接着性と低誘電正接を兼ね備えることができる。即ち、接着性および耐熱性に優れ、且つ硬化時の接着層の寸法安定性、および硬化後接着層の電気絶縁性、屈折性、低誘電率および低誘電正接に優れた積層体を提供できる。

[0063] (積層体の製造方法)

第1実施形態に係る電子部品の積層体の製造方法の一例について説明する。但し、本発明の積層体は、以下の製法に限定されるものではなく、種々の方法により製造できる。

[0064] 第1実施形態に係る積層体の製造方法は、以下の工程を有する。即ち、熱硬化性接着剤を用意し、当該熱硬化性接着剤を用いて硬化前接着層を形成する工程Aと、硬化前接着層を介して第一被接合層1と第二被接合層2を対向配置する工程Bと、工程Bの後、加熱により硬化前接着層の硬化物である硬化後接着層4を得る工程Cを含む。

[0065] 工程Aは、熱硬化性接着剤を剥離性シート上に塗工する方法(i)と、第一被接合層または第二被接合層のいずれかに直接塗工する方法(ii)とがある。

[0066] (i)の場合、剥離性シートの片面に、溶液または分散液状態の熱硬化性接着剤を塗布し、通常40～120℃未満で乾燥することにより、いわゆるBステージ(半硬化)状態の剥離性シート付硬化前接着層を形成する。なお、塗膜が得られればよく、乾燥工程は必須ではない。また、Bステージ状態にすることは必須ではなく、未硬化の硬化前接着層を用いてもよい。硬化前接着層の膜厚は、十分な接着性、半田耐熱性を発揮させる為、また取り扱い

易さの点から、5～500 μ mであることが好ましく、更に好ましくは10～100 μ mである。

[0067] 剥離性シートとしては、剥離処理した各種プラスチックフィルムや紙が例示できる。前記各種プラスチックフィルムの一例として、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルムが挙げられる。塗布方法としては、例えば、コンマコート、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ロールコート、カーテンコート、バーコート、グラビア印刷、フレキソ印刷、ディップコート、スプレーコート、スピンコート等が挙げられる。

[0068] 次に、第一被接合層1、第二被接合層2を用意する。第一被接合層1に導電性回路等の導電性パターン3を設ける方法としては、例えば以下の方法がある。まず、接着層を介してまたは介さずにベースフィルムである第一被接合層上に銅箔を設けてなるフレキシブル銅張板を作製する。そして、その銅箔上に感光性エッチングレジスト層を形成し、回路パターン（導電性パターン）を持つマスクフィルムを通して露光させて、例えば露光部のみを硬化させる。次いで未露光部の銅箔をエッチングにより除去した後、残っているレジスト層を剥離するなどして、銅箔から導電性回路を形成する。或いは、ベースフィルム上にスパッタリングやメッキ等の手段で必要な回路のみを設ける方法がある。また、銀や銅の粒子を含有する導電性インキを用い、プリント技術によってベースフィルム上に導電性回路を形成する方法がある。更に、導電性インキを用いて設けた導電層にレーザーを照射し、不要部分を除去して導電性回路を形成する方法も挙げられる。

[0069] 次いで、工程Bにおいて、例えば第二被接合層2と硬化前接着層が接合するように仮接着する。次いで剥離シートを剥離し、露出した硬化前接着層の他の主面と第一被接合層1とを重ねる。硬化前接着層と先に接合する被接合層を、前記とは逆に第一被接合層1としてもよい。工程Cは、加熱処理または加熱・加圧により硬化前接着層を硬化後接着層に変換し、第一被接合層1と第二被接合層2を硬化後接着層4により接合する。

[0070] 前記（i i）の場合、導電性パターン3が形成された側の第一被接合層1

上または第二被接合層 2 上のいずれかに、溶液または分散液状態の熱硬化性接着剤を塗布する。そして、通常 40～120℃未満で乾燥することにより、いわゆる B ステージ状態または未硬化の硬化前接着層（硬化前接着層付被接合層）を形成する。好ましい膜厚、条件等は、前記（i）と同様である。

[0071] 次いで、工程 B において第一被接合層 1、硬化前接着層、第二被接合層 2 の積層構造となるように積層し、工程 C において加熱処理または加熱・加圧処理により硬化前接着層を硬化物である硬化後接着層に変換する。これらの工程を経て、第一被接合層 1 と第二被接合層 2 を硬化後接着層 4 により接合する。工程 C の硬化処理温度は、例えば 120℃以上、240℃以下の温度が好ましく、150℃以上、200℃以下程度の温度がより好ましい。240℃を超えるような高温で貼り付けて硬化した場合、硬化前接着層が酸化して硬脆くなり、接着強度にも悪影響を及ぼす可能性がある。

[0072] 上記工程を経て、第一被接合層 1 と第二被接合層 2 が硬化後接着層 4 を介して積層されてなる積層体 101 が製造される。（ii）において、図 2 に示すような硬化前接着層付被接合層の一例である接着層付樹脂フィルム 50 が好適に得られる。接着層付樹脂フィルム 50 は、同図に示すように、前述した樹脂フィルム 8（即ち、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーのフィルムおよびガラス転移温度が 100～400℃の脂環式ポリオレフィンのフィルム）からなる群より選ばれるフィルム）と、硬化前接着層 5 の少なくとも 2 層により構成される。接着層付樹脂フィルムは、使用直前まで、硬化前接着層 5 の上層に保護層（不図示）を積層しておいてもよい。

[0073] ところで、一般に、電池外層用包装材は、B ステージ状態の硬化前接着層を 2 つの被着体間に挟み、ごく短時間、瞬間的に高温のロール間を通過させた後、40～80℃程度の大気圧環境下に数日～2週間程度置き、硬化前接着層の硬化を進行（エージング）させて得られる。しかし、40～80℃程度では、イミド基の生成は確認できず、プリント配線板に求められる耐熱性を満足できない。

一方、カバーレイ付プリント配線板等の積層体は、一般に加熱しつつ、1

～数MPaの圧力をかけて、カバーレイをプリント配線板の回路面に貼り付けた後、更に同程度の温度、大気圧環境下、窒素雰囲気下または不活性雰囲気下にて硬化前接着層を硬化させて得られる。好適な硬化温度は、120℃以上、240℃以下である。

[0074] 第1実施形態の方法によれば、例えば、導電性回路を有するプリント配線板（導電性パターン付第一被接合層）の回路面が、硬化後接着層を介してカバーレイ（第二被接合層）で保護されてなる、カバーレイ付プリント配線板が得られる。

[0075] [第2実施形態]

次に、第1実施形態とは異なる電子部品用の積層体の一例について説明する。第2実施形態に係る積層体は、以下の点を除き第1実施形態の積層体と同様の構成を有し、同様の製法により得られる。即ち、第2実施形態では、第二被接合層として導電層を用いている点において、絶縁層を用いた第1実施形態と相違している。なお、以降の説明において同一の要素部材は、同一の符号を付し、重複する説明は適宜省略する。

[0076] 図3に、第2実施形態に係る積層体の模式的断面図を示す。積層体102は、導電性パターン3が形成された絶縁性の第一被接合層1、硬化後接着層4、導電層からなる第二被接合層2aがこの順に積層された積層構造12を有する。導電層は、金属箔、導電性樹脂層が例示できる。導電性樹脂層としては、導電性ポリマーからなる層、導電性フィラーとバインダー樹脂（導電性ポリマーを含む）を含む等方導電層および異方導電層等が例示できる。

[0077] 導電層からなる第二被接合層2aは、第一被接合層1に設けられたグラウンドパターン等の導電性パターン3と硬化後接着層4に設けられたビア（不図示）を介して電氣的に接続されていてもよい。導電層は、例えば電磁波シールドシートとして利用したり、放電性シートとして利用したりできる。

[0078] 第2実施形態に係る積層体によれば、第1実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0079] [第3実施形態]

第3実施形態に係る電子部品用の積層体は、以下の点を除き第1実施形態の積層体と同様の構成を有し、同様の製法により得られる。即ち、第3実施形態では、第二被接合層として導電性パターンを有する耐熱性絶縁フィルムを用いている点において、導電性パターンを有しない樹脂フィルムを用いた第1実施形態と相違している。第3実施形態においては、硬化後接着層を層間絶縁膜として利用している。

[0080] 図4に、第3実施形態に係る電子部品用の積層体の模式的断面図を示す。積層体103は、導電性パターン3が形成された絶縁性の第一被接合層1、硬化後接着層4、導電性パターン3が形成された絶縁性の第二被接合層2bがこの順に積層された積層構造13を有する。硬化後接着層4は、層間絶縁膜として機能し、硬化後接着層4の上方と下方に形成された導電性パターンと接合されている。図4の例においては、第一被接合層1の導電性パターン3と第二被接合層2bの導電性パターン3とが硬化後接着層4を介して互いに対向配置されている例を示しているが、各導電性パターンの配置や形状は任意である。硬化後接着層4を介して互いに直交する配線が形成されていてもよい。第3実施形態に係る積層体によれば、上記実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0081] [第4実施形態]

第4実施形態に係る電子部品用の積層体は、以下の点を除き第1実施形態の積層体と同様の構成を有し、同様の製法により得られる。即ち、第4実施形態では、図5に示すように第一被接合層1の導電性パターン3が、硬化後接着層4との非接合側主面に形成されている点において、硬化後接着層4との接合側主面に形成されていた第1実施形態と相違している。第4実施形態に係る積層体104は、導電性パターン3が、硬化後接着層4との非接合側主面に形成されている第一被接合層1、硬化後接着層4、第二被接合層2の積層構造14を有する。第4実施形態に係る積層体によれば、上記実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0082] [第5実施形態]

第5実施形態に係る電子部品用の積層体は、以下の点を除き第2実施形態の積層体と同様の構成を有し、同様の製法により得られる。即ち、第5実施形態では、図6に示すように第一被接合層の導電性パターン3が、硬化後接着層4との非接合側主面に形成されている点において、硬化後接着層4との接合側主面に形成されていた第2実施形態と相違している。第5実施形態に係る積層体105は、導電性パターン3が、硬化後接着層4との接合側主面に形成されている第一被接合層1、硬化後接着層4、導電層である第二被接合層2aの積層構造15を有する。第5実施形態に係る積層体によれば、上記実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0083] [第6実施形態]

第6実施形態に係る電子部品用の積層体は、以下の点を除き第3実施形態の積層体と同様の構成を有し、同様の製法により得られる。即ち、第6実施形態では、図7に示すように第一被接合層1の導電性パターン3が、硬化後接着層4との非接合側主面に形成されている点において、硬化後接着層4との接合側主面に形成されていた第3実施形態と相違している。第6実施形態に係る積層体106は、導電性パターン3が、硬化後接着層4との非接合側主面に形成されている第一被接合層1、硬化後接着層4、第二被接合層2bの積層構造16を有する。第6実施形態に係る積層体によれば、上記実施形態と同様の効果を得ることができる。

[0084] [変形例]

以下、本発明の積層体の変形例の一例を示す。積層体は、以下のような積層単位が更に積層されていてもよい。即ち、図8に示すような導電層7と導電性パターンを有しない樹脂フィルム8が硬化後接着層4を介して接合された積層構造17、図9に示すような導電性パターンを有しない樹脂フィルム8、硬化後接着層4および導電性パターンを有しない樹脂フィルム8とをこの順に積層した積層構造18、図10に示すような導電層7、硬化後接着層4および導電層7がこの順で積層された積層構造19が例示できる。各積層構造の導電層、樹脂フィルムの好適な例は、前述の実施形態で説明したとお

りである。図 9 の 2 層の樹脂フィルムは、同一種類でも異なる種類のフィルムでもよい。図 10 の 2 層の導電層においても同様である。

[0085] 図 11 は、積層構造 11、17 を含む電子部品用の積層体 107 であり、図 12 は積層構造 11、18 を含む積層体 108 であり、図 13 は積層構造 12、14 を含む積層体 109 であり、図 14 は積層構造 12、17 を含む積層体 110 である。また、図 15 は積層構造 12、18 を含む積層体 111 であり、図 16 は積層構造 11、15 を含む積層体 112 であり、図 17 は積層構造 13、18 を含む積層体 113 である。これらの積層体は、共通に用いられる層がある。図 11 の例では、真ん中に形成されている層が共通層となっている。つまり、積層構造 17 の樹脂フィルム 8 と積層構造 11 の第一被接合層 1 は、同一の層により構成されている。係る層は、図中の下層側にある積層構造の層の符号をまず付し、上層側にある積層構造の層を括弧内に付す（以下同様）。

[0086] 図 18 は積層構造 11 の第二被接合層 2 上に電磁波シールドシート 9 が積層された積層体 114 である。電磁波シールドシート 9 は、例えば、導電性樹脂層の単層から構成してもよいし、等方導電性接着層または異方導電性接着層等の導電性樹脂層、金属層および保護絶縁層等の積層体により構成してもよい。電磁波シールドシート 9 を積層することにより、FPC や FFC の伝送特性を向上させることができる。

[0087] 図 19 は、積層構造 11、12 が硬化後接着層 4 を介して接合されている積層体 115 である。積層体 115 は、同図に示すように積層構造 11、12、17 を有している。図 20 は、積層構造 11 を有する積層体 116 である。積層体 116 は、一つ目の積層構造 11 の第二被接合層 2 と二つ目の積層構造 11 の第一被接合層 1 とが同一層により形成された例である。図 21 は、積層構造 11、13 が硬化後接着層 4 を介して接合された積層体 117 である。積層体 117 は、同図に示すように、積層構造 11、13、18 を有している。

実施例

[0088] 以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における、「部」および「%」は、「質量部」および「質量%」を其々表し、Mwは質量平均分子量を意味する。

[0089] <質量平均分子量 (Mw) の測定>

Mwの測定は東ソー社製GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 「HPC-8020」を用いた。GPCは溶媒 (THF ; テトラヒドロフラン) に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーである。本発明における測定は、カラムに「LF-604」 (昭和電工社製 : 迅速分析用GPCカラム : 6 mm ID × 150 mmサイズ) を直列に2本接続して用い、流量0.6 mL/min、カラム温度40℃の条件で行い、質量平均分子量 (Mw) の決定はポリスチレン換算で行った。

[0090] <全酸価>

全酸価は、樹脂固形1 g 中に含まれる酸無水物基およびカルボン酸を中和するために必要なナトリウムメトキシドの量 (mg) で表したものである。共栓三角フラスコ中に試料約1 g を精密に量り採り、シクロヘキサノン溶媒100 mLを加えて溶解する。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、30秒間保持する。その後、溶液が淡紅色を呈するまで0.1 Nのナトリウムメトキシド溶液で滴定する。酸価は次式により求めた (単位 : mg CH₃ONa / g) 。

$$\text{酸価 (mg CH}_3\text{ONa / g)} = (5.412 \times a \times F) / S$$

但し、

S : 試料の採取量 (g)

a : 0.1 Nのナトリウムメトキシド溶液の消費量 (mL)

F : 0.1 Nのナトリウムメトキシド溶液の力価

[0091] <酸無水物価の測定方法>

共栓三角フラスコ中に試料約1 g を精密に量り採り、1,4-ジオキサン溶媒100 mLを加えて溶解した。試料中の酸無水物基の量よりも多いオクチ

ルアミン、1, 4-ジオキサン、水の混合溶液（質量の混合比は1. 49／800／80）を10 mL加えて15分攪拌し、酸無水物基と反応させた。その後、過剰のオクチルアミンを0. 02 M過塩素酸、1, 4-ジオキサンの混合溶液で滴定した。また、試料を加えていない、オクチルアミン、1, 4-ジオキサン、水の混合溶液（質量の混合比は1. 49／800／80）10 mLもブランクとして測定を実施した。酸無水物価は次式により求めた（単位：mg CH₃ONa／g）

酸無水物価（mg CH₃ONa／g）

$$= 0. 02 \times (B - S) \times F \times 54. 12 / W$$

B：ブランクの滴定量（mL）

S：試料の滴定量（mL）

W：試料固形量（g）

F：0. 02 mol／L 過塩素酸の力価

[0092] <酸無水物基と開環しているカルボン酸の割合>

酸無水物基：開環しているカルボン酸＝酸無水物基価：（全酸価－酸無水物基価×2）

[合成例1] <酸無水物基を有するスチレン系エラストマーの合成例>

ポリマーのブロック比において（以下、同様）スチレン：ブタジエン＝15：85（質量％）、質量平均分子量55000のスチレン系エラストマー100 gに対して、無水マレイン酸0. 49 g、ベンゾイルパーオキサイド0. 1 g、イルガノックス1010（BASFジャパン社製、酸化防止剤）0. 6 gをドライブレンドし、ベント付き32ミリの二軸押出機を用いて、更に混合し、溶融混練し、ペレット状サンプルを得た。混合、溶融混練時の二軸押出機の温度は、ホッパー下部40℃、混合ゾーン80℃、反応ゾーン170℃、ダイス180℃とした。

得られたペレット状サンプル100質量部に、アセトン85質量部、ヘプタン85質量部を加え、耐圧反応器中、85℃で2時間加熱攪拌した。同操作終了後、金網でペレットを回収し、これを140℃、0. 1 Torrで2

0時間真空乾燥して、酸無水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体を得た。分子量分布は狭く、質量平均分子量は60000、酸無水物価は2.8 mg CH₃ONa / gであった。

[0093] [合成例2]

使用したスチレン系エラストマーを、スチレン：イソプレン＝15：85(質量%)とした以外は合成例1と同様の方法で表1に示すような質量平均分子量および酸無水物基価を有する酸無水物基を有するスチレンーイソプレンブロック共重合体を得た。

[0094] [合成例3]

使用したスチレン系エラストマーを、スチレン：[エチレン／ブチレン]＝15：85(質量%)とした以外は合成例1と同様の方法で表1に示すような質量平均分子量および酸無水物基価を有する酸無水物基を有するスチレンーエチレン／ブチレンーすチレンブロック共重合体を得た。

[0095] [合成例4～7]

使用する無水マレイン酸の量を変え、変性量を変更した以外は合成例3と同様の方法で、表1に示すような質量平均分子量および酸無水物基価を有する酸無水物基を有するスチレンーエチレン／ブチレンーすチレンブロック共重合体を得た。

[0096] [合成例8～12]

スチレン：[エチレン／ブチレン]＝15：85(質量%)のスチレン系エラストマーの代わりにスチレン：[エチレン／ブチレン]＝30：70(質量%)のスチレン系エラストマーを用いた以外は、合成例3～7と同様に、表1に示すような質量平均分子量および酸無水物基価を有する酸無水物基を有するスチレンーエチレン／ブチレンーすチレンブロック共重合体を得た。

[0097] [合成例13～15]

スチレン：[エチレン／ブチレン]＝30：70(質量%)であり、且つ質量平均分子量が60000、90000、120000のスチレン系エラストマーを其々用いた以外は、合成例10と同様に、表1に示すような質

量平均分子量および酸無水物基価を有する酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンーすチレンブロック共重合体を得た。なお、表 2 には合成例 10 を合成例 13 として合わせて記載する。

[0098] [合成例 16 ~ 18]

合成例 14 で得られた酸無水物基を有するスチレン系エラストマーを 40℃、90%の加湿環境下で其々 3、6、9 時間保管して酸無水物基の一部を開環し、酸無水物基とカルボン酸の量の異なる無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンーすチレンブロック共重合体を得た。

[0099] [比較合成例 1]

合成例 14 における無水マレイン酸変性前のスチレン系エラストマーを比較合成例 1 のスチレンーエチレン/ブチレンーすチレンブロック共重合体とした。

[0100] [比較合成例 2]

合成例 14 で得られた酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンーすチレンブロック共重合体を 40℃、90%の加湿環境下で 15 時間保管して酸無水物基の全てを開環した。

[0101]

[表1]

表1		主鎖(質量%)				全酸価 (mgCH ₃ ONa/g)	酸無水物価 (mgKOH/g)	酸無水物基:開環 済みのカルボン酸	質量平均 分子量
		スチレン	ブタジエン	イソ プレン	エチレン ブチレン				
合成例	1	15	85			5.6	2.8	100 : 0	60000
	2			85		5.6	2.8	100 : 0	60000
	3					5.6	2.8	100 : 0	60000
	4					11.2	5.6	100 : 0	60000
	5					22.4	11.2	100 : 0	60000
	6					30.0	15.0	100 : 0	60000
	7					46.0	23.0	100 : 0	60000
	8	30				5.6	2.8	100 : 0	60000
	9					11.2	5.6	100 : 0	60000
	10					22.4	11.2	100 : 0	60000
	11					30.0	15.0	100 : 0	60000
	12					46.0	23.0	100 : 0	60000
	13(10)					22.4	11.2	100 : 0	60000
	14	30			70			100 : 0	90000
	15							100 : 0	120000
	16					22.4	10.0	93 : 7	90000
	17	30			70		5.6	50 : 50	90000
	18						3.0	25 : 75	90000
比較 合成例	1	30			70	0	0	0	90000
	2					22.4	0	0 : 100	90000

[0102] [図 1 に示す積層体 101]

(実施例 1)

合成例 1 で得られた酸無水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体中の酸無水物基 1 モルに対して、ポリイソシアネート成分として、B I 7 9 8 2 (バクセンデン社製、HDI ヌレート中のイソシアネート基をジメチルピラゾールでブロックしたブロック化イソシアネート) をイソシアネート基が 1 モルとなるように添加し、トルエン溶剤で固形分濃度が 15 % になるよう溶解して熱硬化性接着剤を調製した。

この熱硬化性接着剤を剥離処理されたポリエステルフィルム (剥離性シート) 上に、乾燥後の膜厚が $25 \mu\text{m}$ となるように均一に塗工して乾燥し、硬化前接着層を形成した。

別途、樹脂フィルム 8 として厚さが $12.5 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム [東レ・デュポン社製 [カプトン 50EN]] を用意した。次いで、図 2 に示すように、硬化前接着層 5 上に樹脂フィルム 8 を重ね、硬化前接着層 5 の片面が剥離性シート (不図示) で覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム 50 を得た。後述する方法に従い、寸法安定性、接着性、耐熱性、誘電率および誘電正接を評価した。

[0103] 硬化前の接着層付樹脂フィルム 50 から、剥離性シート (不図示) を除去し、硬化前接着層 5 の面を、ポリイミドフィルム (第一被接合層) 上に楕型の導電性パターンである銅回路パターン (導体パターン幅/スペース幅 = $50 \mu\text{m}/50 \mu\text{m}$) が形成されたプリント配線板の前記回路面に重ね、 80°C でラミネートし、続いて 180°C 、 2.0 MPa の条件で 5 分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、 180°C で 1 時間熱硬化させ、図 1 に示す積層構造 11 を有する積層体 101 を得た。後述する方法に従い、電気絶縁性を評価した。

[0104] [実施例 2 ~ 18]

表 2 ~ 3 に示すように、合成例 1 で得られた酸無水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体の代わりに、合成例 2 ~ 18 で得られた酸無

水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレノブロック共重合体、スチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 11 を有する積層体 101 を得た。

[0105] [実施例 19～34]、

表 4～5 に示すように、イソシアネート成分の種類を変更した以外は、実施例 4 と同様にして、硬化前接着層の表面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 11 を有する積層体 101 を得た。

[0106] [実施例 35～45]

表 6 に示すように、イソシアネート成分の量を変更した以外は、実施例 30 と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 11 を有する積層体 101 を得た。

[0107] [比較例 1～2]

表 7 に示すように、合成例 1 で得られた酸無水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体の代わりに、比較合成例 1 で得られたスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体を用い、ポリイソシアネート成分としてデスモジュール X P 2 5 6 5 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 11 を有する積層体 101 を得た。

なお、比較合成例 1 のスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体は、酸無水物基を有しないので、合成例 13 で得られた酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体 100 部に対して配合した量と同量のイソシアネート成分を配合した。

また、比較合成例 2 のスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体は、酸無水物基を有しないが、カルボン酸は有するので、カルボン酸

の含有量の半分の量に対し、イソシアネート基が当量となるようにイソシアネート成分を配合した。

[0108] [比較例 3～5]

表 7 に示すように、合成例 4 で得られた酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体の代わりに、旭化成ケミカルズ社製のタフテック H 1 0 5 2、H 1 2 3 7、H 1 0 3 1 を用い、ポリイソシアネート成分としてデスモジュール X P 2 5 6 5 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 1 1 を有する積層体 1 0 1 を得た。

なお、上記スチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体は、酸無水物基を有しないので、合成例 1 4 の酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体 1 0 0 質量部に対して配合した量と同量のイソシアネート成分を配合した。

[0109] [比較例 6]

表 7 に示すように、合成例 1 3 で得られた酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体の代わりに、理研ビタミン社製、酸変性ポリプロピレン、R E O - 0 7 0 - 1 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 1 1 を有する積層体 1 0 1 を得た。

[0110] [比較例 7～9]

表 7 に示すように、実施例 3 4 で用いたイソシアネート成分の代わりに、合成例 1 3 の酸無水物基を有するスチレンーエチレン/ブチレンースチレンブロック共重合体 1 0 0 質量部に対して配合したイソシアネート成分の質量部の、

N - 7 3 0 A : D I C 社製、フェノール型ノボラックエポキシ樹脂、

E X - 3 2 1 : ナガセケムテックス社製、グリシジルエーテル型エポキシ

樹脂

エピオールNPG100：日油社製、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂を其々配合し、以下同様にして硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルム、および図1に示す積層構造11を有する積層体101を得た。

[0111] [実施例46～50]

表8に示すように、実施例41の処方を基準として、硬化温度を120℃、150℃、180℃、200℃、240℃と変化させた以外は、実施例41と同様にして図1に示す積層構造11を有する積層体101を得た。なお、表8には実施例41を実施例48として合わせて記載する。

[0112] [実施例51～81]

表9～12に示すように、合成例4で得られた酸無水物基を有するスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体100質量部に対し、実施例41の処方を基準とし、各種化合物を更に1質量部ずつ配合し、以下同様にして硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

[0113] 以下、表2～11において共通している。

<ポリイソシアネート成分>

B17982：バクセンデン社製、HDIのヌレート体中のイソシアネート基をジメチルピラゾールでブロックしたブロック化イソシアネート

B17951：バクセンデン社製、IPDIのヌレート体中のイソシアネート基をジメチルピラゾールでブロックしたブロック化イソシアネート

24A-100：旭化成ケミカル社製、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HDIと略す）のビウレット体

TPA-100：旭化成ケミカル社製、HDIのヌレート体

TLA-100：旭化成ケミカル社製、HDIのヌレート体

デスモジュールN3400：住化コベストロウレタン社製、HDIのウレトジオン体

デスモジュールN3900：住化コベストロウレタン社製、HDIのイソイソシアヌレート体

デスモジュールXP2580：住化コベストロウレタン社製、HDIのアロファネート体

デスモジュールH：HDIイソシアネート

デスモジュールI：イソホロンジイソシアネート（以下、IPDIという）

デスモジュールT-80：トリレンジイソシアネート

デスモジュールXP2730：HDIウレトジオン型イソシアネート

デスモジュールZ4470BA：IPDIのイソシアヌレート体

デスモジュールXP2565：IPDIのアロファネート体

スミジュールBL3175：HDIヌレートとMEKオキシムでブロックしたもの

デスモジュールBL3272MPA：HDIヌレートとε-カプロラクタムでブロックしたもの

デスモジュールBL5375：水添MDIとMEKオキシムでブロックしたもの

17B-60PX：旭化成ケミカル社製、HDIのビウレット体をブロックしたもの。

[0114] <各種添加剤化合物>

TS-G：四国化成工業社製、1, 3, 4, 6-テトラキス（2-メルカプトエチル）グリコールウリル

SQ107：荒川化学工業社製、チオール含有シルセスキオキサン化合物

CABRUS2、CABRUS4：ダイソー社製、ポリスルフィド系シリコンカップリング剤

KBM-803：信越シリコン社製、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

Zisnet F：三協化成社製、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン

TEMPIC : SC有機化学社製、トリスー [(3-メルカプトプロピオニルオキシ) -エチル] -イソシアヌレート

PEMP : SC有機化学社製、ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトプロピオネート)

カレンズMTNR1 : 昭和電工社製、1, 3, 5-トリス (3-メルカプトブチリルオキシエチル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン

X-12-1056ES : 信越シリコン社製、トリエトキシシリルチオプロピルトリメトキシシラン

KBE9007 : 信越シリコン社製、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

KBE-903 : 信越シリコン社製、3-アミノプロピルトリエトキシシラン

KBM-903 : 信越シリコン社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン

KR-517 : エポキシ基を有するメトキシ・エトキシ基含有オリゴマー型シランカップリング剤

KR-516 : エポキシ基を有するメトキシ基含有オリゴマー型シランカップリング剤

X-41-1805 : メルカプト基を有するメトキシ・エトキシ基含有オリゴマー型シランカップリング剤

X-41-1810 : メルカプト基を有するメトキシ基含有オリゴマー型シランカップリング剤

X-12-972F : アミノ基を有するエトキシ基含有多官能基型シランカップリング剤

X-12-981S : エポキシ基を有するエトキシ基含有多官能基型シランカップリング剤

X-12-984S : エポキシ基を有するエトキシ基含有多官能基型シラン

カップリング剤

X-12-1154：メルカプト基を有するメトキシ基含有多官能基型シランカップリング剤

X-12-1252：イソシアネート基を有するメトキシ基含有多官能基型シランカップリング剤

ATG：チオグリコール酸アンモニウム

TG-MEA：チオグリコール酸モノエタノールアミン

OTG：チオグリコール酸オクチル

MTG：チオグリコール酸メトキシブチル

BDTG：ブタンジオールビスチオグリコレート

HDTG：ヘキサンジオールビスチオグリコレート

TMTG：トリメチロールプロパントリスチオグリコレート

PETG：ペンタエリストールテトラキスチオグリコレート

[0115] 実施例および比較例で得られた硬化前の接着層付樹脂フィルムや積層構造11を有する3層からなる積層体101について、寸法安定性、接着性、耐熱性、屈曲性、電気絶縁性、誘電率、誘電正接を以下の方法で評価した。結果を表2～12に示す。

[0116] <評価>

(1) 寸法安定性

硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムから剥離性シートを除去し、65mm×65mmの大きさの硬化前の接着層付樹脂フィルムの前記硬化前接着層上に、厚さが12.5μmのポリイミドフィルム〔東レ・デュポン社製「カプトン50EN」〕を重ね、80℃でラミネートし、続いて180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、この試験片を180℃で1時間熱硬化させ、評価用試験片を作製した。

この試験片について、圧着処理前と熱硬化後との接着層の面積の差を測定し、これをはみ出し面積として加工性を評価した。この加工性は、圧着処理

時に接着層が熱によって軟化し、回路基板の位置ズレや配線間の接触を引き起こす度合いを評価するものであり、結果を次の基準で判断した。

A・・・はみ出し面積 $\leq 100\text{ mm}^2$

B・・・ $100\text{ mm}^2 < \text{はみ出し面積} \leq 200\text{ mm}^2$

C・・・ $200\text{ mm}^2 < \text{はみ出し面積} \leq 350\text{ mm}^2$

D・・・ $350\text{ mm}^2 < \text{はみ出し面積} \leq 500\text{ mm}^2$

E・・・ $500\text{ mm}^2 < \text{はみ出し面積}$

[0117] (2) 接着性

寸法安定性の評価で作製した試験片を幅10mm、長さ65mmに切り出し、23℃相対湿度50%の雰囲気下で、引っ張り速度300mm/minで90°剥離試験を行い、接着強度(N/cm)を測定した。この試験は、常温使用時における接着層の接着強度を評価するものであり、結果を次の基準で判断した。

A・・・ $12\text{ N/cm} < \text{接着強度}$

B・・・ $8\text{ N/cm} < \text{接着強度} \leq 12\text{ N/cm}$

C・・・ $5\text{ N/cm} < \text{接着強度} \leq 8\text{ N/cm}$

D・・・ $3\text{ N/cm} < \text{接着強度} \leq 5\text{ N/cm}$

E・・・ $\text{接着強度} \leq 3\text{ N/cm}$

[0118] (3) 耐熱性

上記(2)と同様に、幅10mm、長さ65mmに切り出した試験片を、23℃相対湿度50%の雰囲気下で24時間以上保管し、その後、各種温度にて溶融半田にポリイミドフィルム面を接触させて1分間浮かべた。その後、試験片の外観を目視で観察し、硬化後接着層の発泡、浮き、剥がれ等の接着異常の有無を評価した。この試験は、半田接触時における硬化後接着層の熱安定性を外観で評価するものであり、耐熱性の良好なものは、外観が変化しないのに対して、耐熱性の悪いものは、半田処理後に発泡や剥がれが発生する。これらの評価結果を次の基準で判断した。

A・・・270℃でも外観変化全く無し(但し、発泡は除く。以下同様)。

B . . . 260℃で外観変化全く無し。270℃では発泡が確認される。

C . . . 240℃でも外観変化全く無し。260℃では発泡が確認される。

D . . . 220℃でも外観変化全く無し。240℃では発泡が確認される。

E . . . 220℃にて発泡が観察される。

[0119] (4) 屈曲性

熱硬化性接着剤を、厚さが12.5 μm のポリイミドフィルム〔東レ・デュポン社製「カプトン50EN」〕上に、乾燥後の膜厚が30 μm になるように均一に塗工して乾燥させ、更に、この試験片を180℃で1時間熱硬化させ、評価用試験片を作製した。評価用試験片を、硬化塗膜面を外側にして180度折り曲げ、ひび割れが発生するまでの回数を次の基準で評価した。

A . . . 20回屈曲させてもクラック（ひび割れ）が見られない。

B . . . 14回屈曲させてもクラックが見られない。20回までにクラック発生。

C . . . 8回屈曲させてもクラックが見られない。14回までにクラック発生。

D . . . 3回屈曲させてもクラックが見られない。8回までにクラック発生。

E . . . 3回屈曲させるまでにクラック発生。

[0120] (5) 電気絶縁性

積層構造11の導体回路に、温度130℃、相対湿度85%の雰囲気下で直流電圧50Vを連続的に100時間加え、100時間後の導体間の絶縁抵抗値を測定した。評価基準は以下の通りである。

A . . . 絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上

B . . . 絶縁抵抗値 10^8 以上 $10^9 \Omega$ 未満

C . . . 絶縁抵抗値 10^7 以上 $10^8 \Omega$ 未満

D . . . 絶縁抵抗値 10^6 以上 $10^7 \Omega$ 未満

E . . . 絶縁抵抗値 10^6 未満

[0121] (6) 誘電率

硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムと同様にして、硬化前接着層の両面を剥離性シートで挟んだ両面剥離性シート付き接着性シートを形成した。

次いで、片側の剥離性シートを除去し、 180°C の条件で1時間熱硬化させた後、反対側の剥離性シートを除去し、評価用試験片を作製した。この試験片について、エー・イー・ティー社製の誘電率測定装置を用い、空洞共振器法により、測定温度 23°C 、測定周波数 5GHz における誘電率および誘電正接を求めた。

- A . . . 誘電率が2.4以下である。
- B . . . 誘電率が2.4より大きく2.6以下である。
- C . . . 誘電率が2.6より大きく2.8以下である。
- D . . . 誘電率が2.8より大きく3.0以下である。
- E . . . 誘電率が3.0より大きい

[0122] (7) 誘電正接

- A . . . 誘電正接が0.0001より大きく0.0005以下である。
- B . . . 誘電正接が0.0005より大きく0.001以下である。
- C . . . 誘電正接が0.001より大きく0.003以下である。
- D . . . 誘電正接が0.003より大きく0.005以下である。
- E . . . 誘電正接が0.005より大きい

[0123]

[表2]

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
スチレン系エラストマー等	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12
全酸価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6		2.8	11.2	22.4	30.0	46.0	5.6	11.2	22.4	30.0	46.0
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	2.8			5.6	11.2	15.0	23.0	2.8	5.6	11.2	15.0	23.0
ポリイソシアネート成分	BI7982			BI7951		BI7951						
(1)寸法安定性	D	D	D	D	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	D	D	D	D	C	B	B	D	C	B	B	B
(3)耐熱性	D	D	D	D	C	B	B	D	C	B	B	B
(4)屈曲性	B	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(5)電気絶縁性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	A	A	A	C	C	C	D	C	C	C	C	D
(7)誘電正接	A	A	A	C	C	C	D	C	C	C	C	D

[表3]

表3

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
スチレン系エラストマー等	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18
全酸価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	22.4			22.4		
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	11.2	11.2	10.0	8.4	5.6	3.0
酸無水物基： 開環済みのカルボン酸	100:0	100:0	100:0	93:7	50:50	25:75
質量平均分子量Mw	60000	90000	120000	90000		
ポリイソシアネート成分	BI7982					
(1)寸法安定性	D	C	C	C	C	C
(2)接着性	D	C	C	C	C	C
(3)耐熱性	D	C	C	C	C	C
(4)屈曲性	C	C	C	C	C	C
(5)電気絶縁性	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	C	C	C	B	D	D
(7)誘電正接	C	C	C	B	D	D

[表4]

表4	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
スチレン系エラストマー	合成例4									
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6									
ポリイソシアネート成分	HDI ビウレット	HDI スレート	HDI スレート	HDI ウレジオン	HDI フレホリマー	HDI アロファネット	HDI	IPDI	TDI	HDI ウレジオン
	24A-100	TPA-100	TLA-100	デスモジュール N3400	N3900	XP2580	デスモジュール H	デスモジュール I	デスモジュール T-80	デスモジュール XP2730
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(3)耐熱性	B	B	B	D	B	C	B	B	B	D
(4)屈曲性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(5)電気絶縁性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C
(7)誘電正接	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C

[表5]

表5

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
スチレン系エラストマー						
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)						
ポリイソシアネート成分	IPDI スレート	IPDI アロアネート	MEKオキシム ブロック HDIスレート	εカプロラクタム ブロック HDIスレート	MEK オキシムブロック 水添MDI	HDI ビウレットの ブロックタイプ
	デスモジュール Z4470BA	デスモジュール XP2565	スミジュール BL3175	デスモジュール BL3272MPA	デスモジュール BL5375	17B-60PX
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	B	B	B	B	B
(3)耐熱性	B	B	D	D	D	D
(4)屈曲性	C	C	C	C	C	C
(5)電気絶縁性	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	B	B	B	C	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	C	B	B

[0127]

[表6]

表6

	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
スチレン系エラストマー	合成例4										
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)											
	5.6										
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート										
	デスモジュールXP2565										
	0.1モル	0.3モル	0.5モル	0.7モル	1.0モル	1.2モル	1.5モル	2モル	3モル	4モル	5モル
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	C	C	C	C	B	B	B	B	A	C
(3)耐熱性	C	C	C	C	C	B	B	B	B	B	C
(4)屈曲性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C
(5)電気絶縁性	D	D	D	D	D	C	C	D	C	C	D
(6)誘電率	D	D	D	D	C	B	B	B	B	C	C
(7)誘電正接	D	D	D	D	C	B	B	B	B	C	C

[表7]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
スチレン系エラストマー	比較 合成例1	比較 合成例2	H1052	H1053	H1043	比較例6 酸変性 ポリビニル REO-070-1		合成例13		
	全酸価 (mgCH ₃ ONa/g)	0	22.4	0	0	0	12	0		
	酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	0	0	0	0	0	0	11.2		
ポリイソシアネート成分 他		デスモジュールXP2565						N-730A	EX-321	エポール NPG100
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	B	C	C	C	C	E	B	B	B
(3)耐熱性	E	C	E	E	E	E	E	B	B	B
(4)屈曲性	C	C	C	C	C	C	C	E	C	B
(5)電気絶縁性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	B	E	B	B	B	B	B	B	E	E
(7)誘電正接	B	E	B	B	B	B	B	B	E	E

表7

[0129] [表8]

表8

	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
スチレン系エラストマー	合成例4				
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6				
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート				
	デスモジュールXP2565				
硬化温度	120°C	150°C	180°C	200°C	240°C
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	B	B	A	D
(3)耐熱性	D	C	B	A	B
(4)屈曲性	C	C	C	C	D
(5)電気絶縁性	C	C	C	C	C
(6)誘電率	B	B	B	C	C
(7)誘電正接	B	B	B	C	C

[0130]

[0131] [表10]

表10

	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	実施例68
合成例4								
スチレン系エラストマー								
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)								
IPDIアロファネート								
デスモジュールXP2565								
シランカップリング剤、その他	KBE9007	KBE-903	KBM-903	KR-517	KR-516	X-41 -1805	X-41 -1810	X-12 -972F
(1)寸法安定性	B	B	B	A	A	A	A	A
(2)接着性	A	A	A	A	A	A	A	A
(3)耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A
(4)屈曲性	A	A	A	B	B	B	B	B
(5)電気絶縁性	B	B	B	B	B	B	B	B
(6)誘電率	B	B	B	B	B	B	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	B	B	B	B	B

[0132]

[表11]

表11

	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73
スチレン系エラストマー	合成例4				
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)					
	5.6				
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート				
	デスモジュールXP2565				
シランカップリング剤、その他	X-12-981S	X-12-984S	X-12-1154	X-12-1154	X-12-1242
(1)寸法安定性	A	A	A	A	A
(2)接着性	A	A	A	A	A
(3)耐熱性	A	A	A	A	A
(4)屈曲性	B	B	B	B	B
(5)電気絶縁性	B	B	B	B	B
(6)誘電率	B	B	B	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	B	B

[表12]

表12

	実施例74	実施例75	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80	実施例81
スチレン系エラストマー								
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)								
ポリイソシアネート成分								
シランカップリング剤、その他								
(1)寸法安定性	A	A	A	A	A	A	A	A
(2)接着性	A	A	A	A	A	A	A	A
(3)耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A
(4)屈曲性	B	B	B	B	B	B	B	B
(5)電気絶縁性	B	B	B	B	B	B	B	B
(6)誘電率	B	B	B	B	B	B	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	B	B	B	B	B

合成例4

5.6

IPDIアロファネート

デスモジュールXP2565

[0134] 表2の実施例3～7に示すように、スチレン系エラストマー中の酸無水物価をより高くすると、架橋密度の増大により接着力と耐熱性が向上する。一方、誘電特性の点からは、架橋後のイミド基は多過ぎない方が好ましいので、スチレン系エラストマー中の酸無水物価は高過ぎないことが好ましい。

[0135] 表3の実施例16～18に示すように、誘電特性の点からは、スチレン系エラストマーとして酸無水物基の開環率が小さい方が好ましい。一方、耐熱性の点からは、酸無水物基がある程度開環している方が好ましい。

[0136] 表7の比較例1、3～5に示すように、酸無水物基を有しない場合、極性成分が減少するので誘電特性は良好であるものの、耐熱性は実施例2に比して悪化した。これは官能基が無いことで酸無水物基とイソシアネートとの反応による架橋が形成されないためと考えられる。

また、カルボン酸を有するが、酸無水物基を有しない酸変性ポリプロピレンを用いる比較例6は、骨格が低極性であることから誘電特性は良好である。しかし、スチレン系エラストマーに見られるポリスチレンブロック部の物理的架橋・凝集力が無いため、十分な接着力と耐熱性が得られなかった。

一方、カルボキシル基を有するが、酸無水物基を有しないスチレン系エラストマーを用いる比較例2は、ポリイソシアネート成分との反応により架橋構造が形成されるので接着力と耐熱性は良好となるが、イミド基を生成できず、極性に富むアミド基が生成される結果、誘電特性が不良となる。

[0137] 比較例7～9は、ポリイソシアネート成分の代わりにエポキシ基含有化合物を使用する例である。比較例7ではエポキシ基含有化合物の骨格が剛直なために屈曲性が大幅に悪化した。比較例8、9では柔軟な構造のエポキシ基含有化合物を用いているものの、構造自体の極性の影響により誘電特性が不良となる。

[0138] 表8の実施例46～50に示すように、硬化温度を変化させた場合には耐熱性と誘電特性のトレードオフの傾向が見られた。硬化温度が低い場合、カルボン酸も酸無水物基も有しないスチレン系エラストマーを用いる比較例1、3～5に比して、耐熱性は向上するものの、150～240℃で硬化する

場合に比べると低いレベルに留まる。一方、高温で硬化した場合、架橋が十分に形成するために耐熱性は良化傾向であったが、スチレン系エラストマー自体の酸化と考えられる黄変や誘電特性が低下する傾向が見られた。

[0139] 表9～表12の実施例51～81に示すように、シランカップリング剤やチオール化合物を接着層に含んだ場合、誘電特性を悪化することなく、接着力や耐熱性、絶縁性を向上できる。

シランカップリング剤やチオール化合物によって金属への密着力（接着力）が向上するのは以前から知られていた知見であるが、耐熱性と絶縁性向上に関してはエポキシ基などの有機官能基が硬化剤のイソシアネート基と一部反応したためと考えられ、この際には寸法安定性も向上する傾向にある。また、上記の添加剤を使用した際に見られた現象として、折り曲げ性の向上も確認できた。これは添加剤中の有機官能基が銅表面にある水酸基と反応することで密着力が上がり、空隙（亀裂の起点）が少なくなったためと思われる。

[0140] [図18に示す、積層構造11に電磁波シールド層を付けた積層体114]
(実施例82～91)

表13に示すように、合成例4で得られたスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体を用い、イソシアネート成分の種類を変更した実施例19～28と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

硬化前の接着層付樹脂フィルムから、剥離性シートを除去し、前記硬化前接着層の面を、ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝50 μ m／50 μ m）が形成されたプリント配線板の前記回路面に重ね、80℃でラミネートし、積層構造11の前駆体を得た。

次いで、接着層付の電磁波シールドシート9の接着層を、第二被接合層2（樹脂フィルム）上に重ね、80℃でラミネートした。

その後180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させ、図18に示す、積層構造1

1 に電磁波シールドシート 9 を積層した積層体 1 1 4 を得た。

実施例 1 9 ～ 2 8 の場合と同様にして、積層構造 1 1 を有し、電磁波シールド層を付けた積層体 1 1 4 の導体回路に、直流電圧 5 0 V を連続的に 1 0 0 時間加え、1 0 0 時間後の導体間の絶縁抵抗値を測定し、同じ基準で評価した。

なお、電気絶縁性試験以外は、電磁波シールドシートの積層とは関係のない試験であり、実施例 1 9 ～ 2 8 と同じ結果であるが、表 1 3 に合わせて示す。

[0141]

[表13]

表13		実施例82	実施例83	実施例84	実施例85	実施例86	実施例87	実施例88	実施例89	実施例90	実施例91
	ステレン系エラストマー										
	酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)										
	ポリイソシアネート成分	HDI ビュレット 24A-100	HDI スレート TPA-100	HDI スレート TLA-100	HDI カルジオン N3400	HDI ポリマー N3900	HDI アロアネート XP2580	HDI N3400	IPDI デスモジュール I	TDI デスモジュール T-80	HDI カルジオン デスモジュール XP2730
(1) 寸法安定性		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2) 接着性		B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(3) 耐熱性		B	B	B	D	B	C	B	B	B	D
(4) 屈曲性		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(5) 電気絶縁性		D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
(6) 誘電率		A	A	A	C	C	B	A	A	A	C
(7) 誘電正接		A	A	A	C	C	B	A	A	A	C

[0142] [図8に示す積層構造17の態様]

(参考例92)

合成例9で得られたスチレン-ブチレンブロック共重合体を用い、イソシアネート成分としてB17951を用いた実施例9と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

硬化前の接着層付樹脂フィルムから、剥離性シートを除去し、硬化前接着層の面を、銅張積層板の銅箔面に重ね、80℃でラミネートし、続いて180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させ、図8に示す積層構造17を得た。後述する方法に従い性能を評価した。

[0143] [図9に示す積層構造18の態様]

(参考例93)

参考例92と同様の前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムから、剥離性シートを除去し、前記硬化前接着層の面を、厚さ12.5μmのポリイミドフィルム〔東レ・デュポン社製「カプトン50EN」〕に重ね、80℃でラミネートし、続いて180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させ、図9に示す積層構造18を得た。後述する方法に従い性能を評価した。

[0144] <評価>

(1) 寸法安定性

参考例92の場合、硬化前の接着層付樹脂フィルムから剥離性シートを除去し、65mm×65mmの大きさの接着層付樹脂フィルムの硬化前接着層上に、銅張積層板の銅箔面に重ね、80℃でラミネートし、続いて180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、この試験片を180℃で1時間熱硬化させ、評価用試験片を作製した。この試験片について、圧着処理前と熱硬化後との接着層の面積の差を測定し、これをはみ出し面積として加工性を、前述の実施例1～91と同様の基準で評価した。なお、参考

例 9 3 の場合の寸法安定性評価は、実施例 9 と同じ試験であるが、表 1 4 に合わせてその結果を示した。

[0145] (2) 接着性

図 8、9 の積層構造 1 8、1 9 を幅 1 0 mm、長さ 6 5 mm に切り出し、2 3 ℃ 相対湿度 5 0 % の雰囲気下で、引っ張り速度 3 0 0 mm / min で 9 0 ° 剥離試験を行い、接着強度 (N / cm) を測定した。評価基準は前述の通りである。

[0146] (3) 耐熱性

積層構造 1 7、1 8 を幅 1 0 mm、長さ 6 5 mm に切り出し、前述の実施例 1 ～ 9 1 と同様に試験し、同様の基準で評価した。

[0147] (4) 屈曲性、(6) 誘電率、(7) 誘電正接

実施例 9 と同じ試験であるが、表 1 4 に合わせてその結果を示した。

[0148] [表14]

表14

	参考例92	参考例93
スチレン系エラストマー	合成例9	
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa / g)	5.6	
ポリイソシアネート成分	BI7951	
(1) 寸法安定性	C	C
(2) 接着性	C	C
(3) 耐熱性	C	C
(4) 屈曲性	C	C
(6) 誘電率	C	C
(7) 誘電正接	C	C

[0149] [図 1 9 に示す積層構造 1 1、1 2、1 7 を有する積層体 1 1 5]

(実施例 9 4)

合成例 1 で得られたスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用い、ポリイソシアネート成分として、BI7982を用い、実施例 1 と同様にして、

図 1 に示す積層構造 11 を得た。

別途、同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝ $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ ）が形成されたプリント配線板の前記回路面と、銅張積層板の銅箔面とを向い合せ、その間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、図 3 に示す積層構造 12 の前駆体を得た。

次いで、積層構造 11 の回路が設けられている方の樹脂フィルム（第一被接合層）と、積層構造 12 の前駆体の銅箔（第二被接合層）との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層 5 を挟み、 80°C でラミネートした後、 180°C 、 2.0MPa の条件で 5 分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、 180°C で 1 時間熱硬化させ、図 19 に示す積層構造 11、12、17 を有する積層体 115 を作製した。

[0150] （実施例 95～111）

表 15～16 に示すように、合成例 1 で得られた酸無水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体の代わりに、合成例 2～18 で得られた酸無水物基を有するスチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体を用いた以外は、実施例 94 と同様にして、図 19 に示す積層構造 11、12、17 を有する積層体 115 を作製した。

[0151] [実施例 112～127]、

実施例 97 で用いた熱硬化性接着剤の代わりに、表 17～18 に示すように、イソシアネート成分の種類を変更した熱硬化性接着剤（実施例 19～34 で用いた熱硬化性接着剤）を用いた以外は、実施例 97 と同様にして図 19 に示す積層体 115 を得た。

[0152] [実施例 128～138]

実施例 97 で用いた熱硬化性接着剤の代わりに、表 19 に示すように、イソシアネート成分の量を変更した熱硬化性接着剤（実施例 35～45 で用いた接着剤）を用いた以外は、実施例 97 と同様にして図 19 に示す積層体 115 を得た。

[0153] [比較例 10～18]

実施例 97 で用いた熱硬化性接着剤の代わりに、比較例 1～9 で用いた熱硬化性接着剤を用いた以外は、実施例 97 と同様にして図 19 に示す積層体 115 を得た。

[0154] [実施例 139～143]

表 21 に示すように、実施例 134 の処方を基準として、硬化温度を 120℃、150℃、180℃、200℃、240℃と変化させた以外は、実施例 97 と同様にして図 19 に示す積層体 115 を得た。なお、表 21 には実施例 134 を実施例 141 として合わせて記載する。

[0155] [実施例 144～174]

実施例 97 で用いた熱硬化性接着剤の代わりに、表 22～25 に示すように、合成例 4 で得られた酸無水物基を有するスチレンエチレンブチレンブロック共重合体 100 質量部に対し、実施例 134 の処方を基準とし、各種化合物を更に 1 質量部ずつ配合した熱硬化性接着剤（実施例 51～68 で用いた接着剤）を用いた以外は、実施例 97 と同様にして図 19 に示す積層体 115 を得た。

[0156] <評価>

(1) 寸法安定性

80℃で、硬化前接着層を銅張積層板の銅箔面とポリイミドフィルムとの間に挟み、180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、この試験片を180℃で1時間熱硬化させ、評価用試験片を作製した。この試験片について、圧着処理前と熱硬化後との接着層の面積の差を測定し、これをはみ出し面積として加工性を、前述の実施例 1～91 と同様の基準で評価した。

[0157] (2) 接着性

図 19 に示す積層構造 11, 12, 17 を有する積層体 115 を幅 10 mm、長さ 65 mm に切り出し、23℃ 相対湿度 50% の雰囲気下で、前述の実施例 1～91 と同様に試験し、積層構造 11 と積層構造 12 との間の強度を求め、同様の基準で評価した。

[0158] (3) 耐熱性

図 19 に示す積層構造 11、12、17 を有する積層体 115 を幅 10 mm、長さ 65 mm に切り出し、前述の実施例 1～91 と同様に試験し、同様の基準で評価した。

[0159] (4) 耐塩酸性

寸法安定性評価で作製したのと同様の積層体（熱硬化性接着剤によって、銅張積層板の銅箔面とポリイミドフィルムと貼り合せたもの）を試験片とし、23℃ 相対湿度 50% の雰囲気下で 24 時間以上保管後、室温の 10% 塩酸に 1 時間浸漬した。

浸漬後の試験片の外観を目視で観察し、硬化後接着層の膨れ、剥がれ等の異常の有無を確認し、異常の無いものは更に 1 時間浸漬するという試験を繰り返した。

この試験は塩酸に対する硬化後接着層の耐性を外観で評価するものであり、浸漬回数で耐性を評価した。

A・・・4 回目以降の浸漬後も外観不良なし。

B・・・3 回目の浸漬では外観不良が無いが、4 回目の浸漬後には発生。

C・・・2 回目の浸漬では外観不良が無いが、3 回目の浸漬後には発生。

D・・・1 回目の浸漬では外観不良が無いが、2 回目の浸漬後には発生。

E・・・1 回目の浸漬で外観不良発生。

[0160] (5) 低反り性

寸法安定性評価で作製したのと同様の積層体（熱硬化性接着剤によって、銅張積層板の銅箔面とポリイミドフィルムと貼り合せたもの）を幅 40 mm、長さ 40 mm に切り出し試験片とした。前記試験片を 23℃ 相対湿度 50

%の雰囲気下で24時間以上保管後、保管後の試験片を、ピーク温度260℃の半田リフロー温度を再現するリフロー装置（日本アトム社製「HAS-6116」）に一回通した（リフロー温度プロファイルはIPC/JEDEC J-STD-020Cに準拠）。

その後試験片を平らな机の水平面上に載置し、四隅の平均の高さ（反り量）を測定した。

この試験は高温からそれ以下の温度へ暴露した際に、サンプルの反り性を外観で判断するものであり、低反り性良好なものは、外観が変化しないのに対して、低反り性が悪いものは、試験片の隅が反る。これらの評価結果を次の基準で判断した。

- A・・・四隅の高さ平均が0.5mm未満である。
- B・・・四隅の高さ平均が0.5mm以上1mm未満である。
- C・・・四隅の高さ平均が1mm以上1.5mm未満である。
- D・・・四隅の高さ平均が1.5mm以上2mm未満である。
- E・・・四隅の高さ平均が2mm以上である。

[0161] （6）誘電率、（7）誘電正接

実施例1～81と同じ試験であるが、表15～25に合わせてその結果を示した。

[0162]

[表15]

表15

	実施例94	実施例95	実施例96	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105
スチレン系エラストマー等	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12
全酸価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6			11.2	22.4	30.0	46.0	5.6	11.2	22.4	30.0	46.0
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	2.8			5.6	11.2	15.0	23.0	2.8	5.6	11.2	15.0	23.0
ポリイソシアネート成分	BI7982		BI7951					BI7951				
(1)寸法安定性	D	D	D	D	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	D	D	D	D	C	B	B	D	C	B	B	B
(3)耐熱性	D	D	D	D	C	C	C	D	C	C	C	C
(4)耐塩酸性	D	D	D	D	C	B	B	D	C	B	B	B
(5)反り性	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C
(6)誘電率	A	A	A	C	C	C	D	C	C	C	C	D
(7)誘電正接	A	A	A	C	C	C	D	C	C	C	C	D

[0163]

[表16]

表16

	実施例106	実施例107	実施例108	実施例109	実施例110	実施例111
スチレン系エラストマー等	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18
全酸価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	22.4			22.4		
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	11.2	11.2	11.2	8.4	5.6	3.0
酸無水物基： 開環済みのカルボン酸	100:0	100:0	100:0	93:7	50:50	25:75
質量平均分子重量Mw	60000	90000	120000	90000		
ポリイソシアネート成分	BI7982					
(1)寸法安定性	D	C	C	C	C	C
(2)接着性	D	C	C	C	C	C
(3)耐熱性	D	D	D	D	C	C
(4)耐塩酸性	C	B	B	B	B	B
(5)反り性	B	C	C	B	B	B
(6)誘電率	C	C	C	B	D	D
(7)誘電正接	C	C	C	B	D	D

[0164]

[表17]

表17		実施例112	実施例113	実施例114	実施例115	実施例116	実施例117	実施例118	実施例119	実施例120	実施例121
	スチレン系エラストマー										
	酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)										
	ポリイソシアネート成分	HDI ビウレット 24A-100	HDI スレート TPA-100	HDI スレート TLA-100	HDI ウレシオン デスモシユール N3400	HDI プレポリマー N3900	HDI アロファネート XP2580	HDI デスモシユール H	IPDI デスモシユール I	TDI デスモシユール T-80	HDI ウレシオン デスモシユール XP2730
	(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	(2)接着性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
	(3)耐熱性	C	C	C	D	C	D	C	C	C	D
	(4)耐塩酸性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
	(5)反り性	C	C	C	B	C	B	D	D	D	B
	(6)誘電率	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C
	(7)誘電正接	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C

[表18]

表18

	実施例122	実施例123	実施例124	実施例125	実施例126	実施例127
	合成例4					
スチレン系エラストマー	5.6					
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)						
ポリイソシアネート成分	IPDI スレート	IPDI アロアネート	MEKオキシム ブロック HDI スレート	εカプロラクタム ブロック HDIスレート	MEK オキシム ブロック 水添MDI	HDI ビウレットの ブロックタイプ
	デスモジュール Z4470BA	デスモジュール XP2565	スミジュール BL3175	デスモジュール BL3272MPA	デスモジュール BL5375	17B-60PX
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	B	B	B	B	B
(3)耐熱性	C	C	D	D	D	D
(4)耐塩酸性	C	B	B	B	B	B
(5)反り性	D	D	C	C	C	C
(6)誘電率	B	B	B	C	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	C	B	B

[表19]

表19

	実施例128	実施例129	実施例130	実施例131	実施例132	実施例133	実施例134	実施例135	実施例136	実施例137	実施例138
スチレン系エラストマー	合成例4										
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6										
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート										
	デスマジュールXP2565										
	0.1モル	0.3モル	0.5モル	0.7モル	1.0モル	1.2モル	1.5モル	2モル	3モル	4モル	5モル
	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	C	C	C	C	C	B	B	B	B	A	C
	D	D	D	D	D	C	C	C	C	C	D
	C	C	C	C	B	A	A	A	B	B	C
(5)反り性	C	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D
(6)誘電率	D	D	D	D	C	B	B	B	B	C	C
(7)誘電正接	D	D	D	D	C	B	B	B	B	C	C

[表20]

表20		比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
スチレン系エラストマー	比較 合成例1	0	比較 合成例2	H1052	H1053	H1043	酸変性 ポリブテン REO-070-1	合成例13		
	全酸価 (mgCH ₃ ONa/g)	0	22.4	0	0	0	12			
	酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	0	0	0	0	0	0			
ポリイソシアネート成分 他		デスモジュールXP2565						N-730A	EX-321	エポール NPG100
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	B	C	C	C	C	E	B	B	B
(3)耐熱性	E	D	E	E	E	E	E	C	C	C
(4)耐塩酸性	C	B	C	C	C	C	E	B	B	B
(5)反り性	B	C	B	B	B	B	B	D	D	D
(6)誘電率	B	E	E	B	B	B	B	E	E	E
(7)誘電正接	B	E	E	B	B	B	B	E	E	E

[0168] [表21]

表21

	実施例139	実施例140	実施例141	実施例142	実施例143
スチレン系エラストマー	合成例4				
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6				
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート				
	デスモジュールXP2565				
硬化温度	120℃	150℃	180℃	200℃	240℃
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C
(2)接着性	C	B	B	A	D
(3)耐熱性	D	D	C	B	C
(4)耐塩酸性	C	B	A	A	A
(5)反り性	B	B	C	C	C
(6)誘電率	B	B	B	C	C
(7)誘電正接	B	B	B	C	C

[0169]

[0170] [表23]

表23

	実施例154	実施例155	実施例156	実施例157	実施例158	実施例159	実施例160	実施例161
スチレン系エラストマー	合成例4							
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6							
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート デスモジュールXP2565							
シランカップリング剤、その他	KBE9007	KBE-903	KBM-903	KR-517	KR-516	X-41 -1805	X-41 -1810	X-12 -972F
(1)寸法安定性	B	B	B	A	A	A	A	A
(2)接着性	A	A	A	A	A	A	A	A
(3)耐熱性	B	B	B	B	B	B	B	B
(4)耐塩酸性	A	A	A	A	A	A	A	A
(5)反り性	C	C	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	B	B	B	B	B	B	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	B	B	B	B	B

[0171]

[表24]

表24

	実施例162	実施例163	実施例164	実施例165	実施例166
スチレン系エラストマー	合成例4				
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	5.6				
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート				
	デスモジュールXP2565				
シランカップリング剤、その他	X-12-981S	X-12-984S	X-12-1154	X-12-1154	X-12-1242
(1) 寸法安定性	A	A	A	A	A
(2) 接着性	A	A	A	A	A
(3) 耐熱性	B	B	B	B	B
(4) 耐塩酸性	A	A	A	A	A
(5) 反り性	C	C	C	C	C
(6) 誘電率	B	B	B	B	B
(7) 誘電正接	B	B	B	B	B

[0172]

[表25]

表25

	実施例167	実施例168	実施例169	実施例170	実施例171	実施例172	実施例173	実施例174
スチレン系エラストマー	合成例4							
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	5.6							
ポリイソシアネート成分	IPDIアロファネート デスモジュールXP2565							
シランカップリング剤、その他	ATG	TG-MEA	OTG	MTG	BDTG	HDTG	TMTG	PETG
(1)寸法安定性	A	A	A	A	A	A	A	A
(2)接着性	A	A	A	A	A	A	A	A
(3)耐熱性	B	B	B	B	B	B	B	B
(4)耐塩酸性	A	A	A	A	A	A	A	A
(5)反り性	C	C	C	C	C	C	C	C
(6)誘電率	B	B	B	B	B	B	B	B
(7)誘電正接	B	B	B	B	B	B	B	B

[0173] 比較例10、12～15は耐熱性に劣り、比較例11、16～18は誘電

率、誘電正接が大きくなる結果が得られた。一方、カルボキシル基の酸無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーと、硬化剤としてポリイソシアネート成分を用いた実施例においては、寸法安定性、接着性、耐熱性、耐塩酸性、反り性、誘電率および誘電正接を兼ね備える積層体を得られた。実施例 1～93 で示したように、屈曲性も良好であった。

[0174] [図 20 に示す、積層構造 11 の積層体 116]

(実施例 175～184)

実施例 19～28 と同様に、合成例 4 で得られたスチレン-ブタジエンブロック共重合体に対し、ポリイソシアネート成分を変化させた熱硬化性接着剤を用い、図 1 に示す積層構造 11 を得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝50 μ m／50 μ m）が形成されたプリント配線板の前記回路面と、図 1 に示す積層構造 11 の回路の設けられている方の樹脂フィルムの反対面との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートし、その後180℃、2.0 MPa の条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させ、図 20 に示す積層構造 11 の単位を2つ有する（但し、両積層構造の共用層を有する）積層体 116 を作製した。

[0175] [図 21 に示す、積層構造 11、13、18 を有する積層体 117]

(実施例 185～194)

実施例 19～28 と同様に、合成例 4 で得られたスチレン-ブタジエンブロック共重合体に対し、ポリイソシアネート成分を変化させた熱硬化性接着剤を用い、図 1 に示す積層構造 11 を得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スパー

ス幅＝ $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$) が形成されたプリント配線板（第一被接合層、第二被接合層）を2枚用意し、前記回路面同士を向い合せ、その間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、図4に示す積層構造13の前駆体を得た。

次いで、図1に示す積層構造11の回路の設けられている方の樹脂フィルムの反対面と、図4に示す積層構造13の前駆体との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、その後 180°C 、 2.0MPa の条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、 180°C で1時間熱硬化させ、図21に示す、積層構造11、13、18を有する積層体117を得た。

[0176] [図22に示す、積層構造12、13、18を有する積層体118]

(実施例195～204)

実施例19～28と同様に、合成例4で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体に対し、ポリイソシアネート成分を変化させた熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。ポリイミドフィルム上に楕型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝ $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$) が形成されたプリント配線板の前記回路面と、銅張積層板の銅箔面とを向い合せ、その間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、その後 180°C 、 2.0MPa の条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、 180°C で1時間熱硬化させ、図3に示す積層構造12を得た。

別途、ポリイミドフィルム上に楕型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝ $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$) が形成されたプリント配線板（第一被接合層、第二被接合層）を2枚用意し、前記回路面同士を向い合せ、その間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、図4に示す積層構造13の前

駆体を得た。

次いで、図3に示す積層構造12の回路の設けられている方の樹脂フィルムの反対面と、図4に示す積層構造13の前駆体との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートし、その後180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させ、図22に示す、積層構造12、13、18の積層構造を有する積層体118を得た。

[0177] <評価>

(1) 寸法安定性

実施例112～122と同様に、銅張積層板の銅箔面とポリイミドフィルムとの間に挟まれた圧着処理前と熱硬化後との接着層の面積の差を測定した。結果は実施例112～122と同じであるが、表26～28に合わせて示す。

[0178] (2) 接着性

図20に示す積層構造11を複数有する積層体116においては、両側の樹脂フィルム間の強度を求めた。

図21に示す積層構造11、13、18を有する積層体117においては、積層構造11、13の間の強度を求めた。

図22に示す積層構造12、13、18を有する積層体118においては、積層構造12、18の間の強度を求めた。

その他の条件および評価基準は、実施例1～91と同様とした。

[0179] (3) 耐熱性

図20～22に示す積層体を幅10mm、長さ65mmに切り出し、前述の実施例1～91と同様に試験し、同様の基準で評価した。

[0180] (4) 耐塩酸性、(5) 低反り性、(6) 誘電率、(7) 誘電正接

実施例94～174と同じ試験であるが、表26～28に合わせてその結果を示した。

[0181] [表26]

表26

	実施例175	実施例176	実施例177	実施例178	実施例179	実施例180	実施例181	実施例182	実施例183	実施例184
スチレン系エラストマー										
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)										
ポリイソシアネート成分	HDI ビウレット 24A-100	HDI スレート TPA-100	HDI スレート TLA-100	HDI ウレタン N3400	HDI ポリマー N3900	HDI アロファネート XP2580	HDI H	IPDI デスモジュール I	TDI デスモジュール T-80	HDI ウレタン デスモジュール XP2730
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(3)耐熱性	C	C	C	D	C	D	C	C	C	D
(4)耐塩酸性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(5)反り性	C	C	C	B	C	B	D	D	D	B
(6)誘電率	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C
(7)誘電正接	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C

合成例4

5.6

[0182]

[表27]

表27

	実施例185	実施例186	実施例187	実施例188	実施例189	実施例190	実施例191	実施例192	実施例193	実施例194
合成例4										
スチレン系エラストマー										
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)										
5.6										
ポリイソシアネート成分	HDI ビュレット	HDI スレート	HDI スレート	HDI クレゾール	HDI アロハマー	HDI アロハネット	HDI	IPDI	TDI	HDI クレゾール
	24A-100	TPA-100	TLA-100	デスモジュール N3400	N3900	XP2580	デスモジュール H	デスモジュール I	デスモジュール T-80	デスモジュール XP2730
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(3)耐熱性	C	C	C	D	C	D	C	C	C	D
(4)耐塩酸性	B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(5)反り性	C	C	C	B	C	B	D	D	D	B
(6)誘電率	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C
(7)誘電正接	A	A	A	C	C	B	A	A	A	C

[表28]

表28		実施例195	実施例196	実施例197	実施例198	実施例199	実施例200	実施例201	実施例202	実施例203	実施例204
スチレン系エラストマー		合例4									
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)		5.6									
ポリイソシアネート成分		HDI ビウレット	HDI スレート	HDI スレート	HDI ウレトジオン	HDI プレホリマー	HDI アロアネート	HDI	IPDI	TDI	HDI ウレトジオン
		24A-100	TPA-100	TLA-100	デスモジュール N3400	N3900	XP2580	デスモジュール H	デスモジュール I	デスモジュール T-80	デスモジュール XP2730
(1)寸法安定性		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性		B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(3)耐熱性		C	C	C	D	C	D	C	C	C	D
(4)耐塩酸性		B	B	B	C	C	C	B	B	B	C
(5)反り性		C	C	C	B	C	B	D	D	D	B
(6)誘電率		A	A	A	C	C	B	A	A	A	C
(7)誘電正接		A	A	A	C	C	B	A	A	A	C

[0184] [図23に示す、積層構造11を複数有する積層体119]

(実施例 205)

合成例 9 で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分として B17951 とを含有する熱硬化性接着剤（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）を用い、図 1 に示す積層構造 11 を得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝ $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ ）が形成されたプリント配線板を 2 枚用意する。

1 枚のプリント配線板の前記回路面と、積層構造 11 の回路が設けられている方の樹脂フィルムの反対面との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、中間積層体を得た。

次いで、前記中間積層体のまだ硬化していない硬化前接着層に近い方のポリイミドフィルムと、2 枚目のプリント配線板の前記回路面との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルムの両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、 80°C でラミネートし、その後 180°C 、 2.0MPa の条件で 5 分圧着処理を行った。更に、大気圧環境下にて、 180°C で 1 時間熱硬化させ、図 23 に示す、積層構造 11 を複数有する積層体 119 を得た。

[0185] [図 24 に示す、積層構造 11、12、17 を有する積層体 120]

(実施例 206)

合成例 9 で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分として B17951 とを含有する熱硬化性接着剤（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）を用い、図 1 に示す積層構造 11 を得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝ $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}$ ）が形成されたプリント配線板を 2 枚用意する。

1 枚のプリント配線板と積層構造 11 の回路が設けられている方の樹脂フ

ィルムの反対面との間に、前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートすることで中間積層体を得た。

実施例 9 と同じ熱硬化性接着剤を用い、図 3 に示す積層構造 12 を得た。

前記中間積層体の回路が設けられている方の配線板樹脂フィルムの反対面と、積層構造 12 の銅箔面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートした。この積層体を 180℃、2.0 MPa の条件で 5 分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で 1 時間熱硬化させることで図 24 に示す、積層構造 11、12、17 を有する積層体 120 を得た。

[0186] [図 25 に示す、積層構造 11、12、17 を有する積層体 121]

(実施例 207)

合成例 9 で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分として B17951 とを含有する熱硬化性接着剤（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）を用い、図 1 に示す積層構造 11 を得た。

実施例 9 と同じ熱硬化性接着剤を用い、図 3 に示す積層構造 12 を得た。同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。積層構造 11 の回路が設けられている方の配線板樹脂フィルムの反対面と、積層構造 12 の銅面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートすることで中間積層体を得た。

ポリイミドフィルム上に櫛型の銅回路パターン（導体パターン幅／スペース幅＝50 μm／50 μm）が形成されたプリント配線板を 1 枚用意する。

前記中間積層体における回路が設けられている方の樹脂フィルムの反対面と、用意したプリント配線板の回路面とを向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面か

ら剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートした。この積層体を180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させることで図25に示す、積層構造11、12、17を有する積層体121を得た。

[0187] [図26に示す、積層構造11、12、17を有する積層体122]

(実施例208)

合成例9で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分としてB17951とを含有する熱硬化性接着剤（実施例9の熱硬化性接着剤と同じ）を用い、図1に示す積層構造11を得た。

実施例9と同じ熱硬化性接着剤を用い、図3に示す積層構造12を2つ得た。同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

得られた2つの積層構造12に関し、片方の銅箔面ともう片方の回路付き樹脂フィルムの反対面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例9の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートすることで積層構造12を複数有する積層体を得た。

得られた積層構造12を複数有する積層体における銅箔面と、前述積層構造11の回路付き樹脂フィルムの反対面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例9の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートした。この積層体を180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させることで図26に示す、積層構造11、12、17を有する積層体122を得た。

[0188] [図27に示す、積層構造11、12を有する積層体123]

(実施例209)

合成例9で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分としてB17951とを含有する熱硬化性接着剤（実施例9の

熱硬化性接着剤と同じ)を用い、図2に示す積層構造12を得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。

回路付き樹脂フィルムを2枚用意する。

積層構造12の回路付き樹脂フィルムの反対側の面と、別の回路付き樹脂フィルムの回路面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム(実施例9の熱硬化性接着剤と同じ)の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートすることで中間積層体を得た。

得られた中間積層体の回路付き樹脂フィルムの反対側の面と、別の回路付き樹脂フィルムの回路面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム(実施例9の熱硬化性接着剤と同じ)の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートした。

得られた積層体を180℃、2.0MPaの条件で5分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させることで図27に示す、積層構造11、12を有する積層体123を得た。

[0189] [図28に示す、積層構造11、12、17を有する積層体124]

(実施例210)

合成例9で得られたスチレンーブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分としてB17951とを含有する熱硬化性接着剤(実施例9の熱硬化性接着剤と同じ)を用い、図3に示す積層構造12を2つ得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。積層構造12の一つにおいて、回路付き樹脂フィルムの反対側の面と、別の回路付き樹脂フィルムの回路面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム(実施例9の熱硬化性接着剤と同じ)の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートすることで中間積層体を得た。

もう一つの積層構造12における銅箔面と、前記の中間積層体の回路付き樹脂フィルムの反対側の面とを向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着

層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートした。得られた積層体を180℃、2.0 MPaの条件で5分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させることで図28に示す、積層構造11、12、17を有する積層体124を得た。

[0190] [図29に示す、積層構造11、12、17を有する積層体125]

（実施例211）

合成例9で得られたスチレン-ブタジエンブロック共重合体とポリイソシアネート成分としてB17951とを含有する熱硬化性接着剤（実施例9の熱硬化性接着剤と同じ）を用い、図3に示す積層構造12を2つ得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。次いで、回路付き樹脂フィルムを1枚用意する。前記で得られた積層構造12のうち一つに関して、回路付き樹脂フィルムの反対側の面と、別の回路付き樹脂フィルムの回路面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例9の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートすることで中間積層体を得た。

初めに得られた積層構造12の回路付き樹脂フィルムの反対側の面と、前記で得られた中間積層体の銅箔部分を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例9の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートした。これを180℃、2.0 MPaの条件で5分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で1時間熱硬化させることで図29に示す、積層構造11、12、17を有する積層体125を得た。

[0191] [図30に示す、積層構造12、17を有する積層体126]

（実施例212）

合成例9で得られたスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体とポリイソシアネート成分としてB17951とを含有する熱硬化性接着

剤（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）を用い、図 3 に示す積層構造 1 2 を 3 つ得た。

同じ熱硬化性接着剤を用い、硬化前接着層の両面が剥離性シートで覆われた硬化前の接着層付樹脂フィルムを得た。得られた積層体 3 つのうち、1 つの積層体における回路付き樹脂フィルムの反対側の面と、他の積層構造 1 2 の銅箔面を向かい合わせ、その間に前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層を挟み、80℃でラミネートして中間積層体を得た。

得られた中間積層体の回路付き樹脂フィルムの反対側の面と更にもう一つの積層構造 1 2 における銅箔面を前記の硬化前の接着層付樹脂フィルム（実施例 9 の熱硬化性接着剤と同じ）の両面から剥離性シートを除去した硬化前接着層で貼り合わせ、80℃でラミネートした。これを 180℃、2.0 MPa の条件で 5 分圧着処理を行った後、更に、大気圧環境下にて、180℃で 1 時間熱硬化させることで図 30 に示す、積層構造 1 2, 1 7 を有する積層体 1 2 6 を得た。

[0192] <評価>

(1) 寸法安定性

実施例 1 1 2 ~ 1 2 2 と同様に、銅張積層板の銅箔面とポリイミドフィルムとの間に挟まれた圧着処理前と熱硬化後との接着層の面積の差を測定した。結果は実施例 1 1 2 ~ 1 2 2 と同じであるが、表 2 9 に合わせて示す。

[0193] (2) 接着性

図 2 3 に示す、積層構造 1 1 を複数有する積層体 1 1 9 の場合は、中央にある積層構造 1 1 の樹脂フィルムにおける強度を求めた。図 2 4 に示す積層体 1 2 0 の場合は、積層構造 1 7 の樹脂フィルムにおける強度を求めた。図 2 5 に示す積層体 1 2 1 の場合は、積層構造 1 7 の樹脂フィルムにおける強度を求めた。図 2 6 に示す積層体 1 2 2 の場合は、二箇所ある積層構造 1 7 の樹脂フィルム間の強度を求めた。図 2 7 に示す積層体 1 2 3 の場合は、中央にある積層構造 1 1 の樹脂フィルムにおける強度を求めた。図 2 8、2 9

に示す積層体 1 2 4, 1 2 5 の場合は、積層構造 1 7 の樹脂フィルムにおける強度を求めた。図 3 0 に示す積層体 1 2 6 の場合は、二箇所ある積層構造 1 7 の樹脂フィルム間の強度を求めた。その他の条件および評価基準は、実施例 1 ～ 9 1 と同様とした。

[0194] (3) 耐熱性

図 1 9 ～ 2 6 に示す複合した態様の積層体を幅 1 0 m m、長さ 6 5 m m に切り出し、前述の実施例 1 ～ 9 1 と同様に試験し、同様の基準で評価した。

[0195] (4) 耐塩酸性、(5) 低反り性、(6) 誘電率、(7) 誘電正接

実施例 9 4 ～ 1 7 4 と同じ試験であるが、表 2 9 に合わせてその結果を示した。

[0196]

[表29]

表29	実施例205	実施例206	実施例207	実施例208	実施例209	実施例210	実施例211	実施例212
	合成例9							
スチレン系エラストマー								
酸無水物価 (mgCH ₃ ONa/g)	5.6							
ポリイソシアネート成分	IPDIスレート DMPブロック							
	BI7951							
(1)寸法安定性	C	C	C	C	C	C	C	C
(2)接着性	B	B	B	C	C	C	B	B
(3)耐熱性	C	C	C	D	C	C	C	C
(4)耐塩酸性	B	B	B	C	C	C	B	B
(5)反り性	C	C	C	B	C	B	D	D
(6)誘電率	A	A	A	C	C	B	A	A
(7)誘電正接	A	A	A	C	C	B	A	A

[0197] [図 1 に示す積層体 101]

[実施例 213]

実施例 10 にて樹脂フィルムとして用いたカプトン 50EN の代わりに、実施例 213 では厚さが $100\mu\text{m}$ の脂環式ポリオレフィンフィルム〔日本ゼオン社製〔ゼオノアフィルム〕〕を、実施例 214 では厚さが $50\mu\text{m}$ の液晶ポリマーフィルム〔クラレ社製〔ベクスター〕〕を、それぞれ用いた以外は、実施例 10 と同様にして、硬化前接着層の片面が剥離性シートで覆われた硬化前接着層付樹脂フィルム、および図 1 に示す積層構造 11 を有する積層体 101 を得、同様に評価した。

[0198] [表30]

表30

	実施例213	実施例214
スチレン系エラストマー等	合成例10	合成例10
全酸価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	22.4	22.4
酸無水物価 ($\text{mgCH}_3\text{ONa/g}$)	11.2	11.2
ポリイソシアネート成分	BI7951	
(1)寸法安定性	C	C
(2)接着性	C	C
(3)耐熱性	C	C
(4)屈曲性	C	C
(5)電気絶縁性	C	C
(6)誘電率	C	C
(7)誘電正接	C	C

[0199] カルボキシル基の酸無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーと、硬化剤としてポリイソシアネート成分を用いた実施例 175～204 においては、寸法安定性、接着性、耐熱性、耐塩酸性、反り性、誘電率および誘電正接を兼ね備える積層体が得られた。実施例 1～93 で示したように、屈曲性も良好であった。

[0200] なお、銅箔付きポリイミドフィルムの銅箔をエッチングして、ライン／スペースの配線パターンを形成し、配線パターン上に熱硬化性接着剤層を形成して硬化せしめた試験片に対して、上記（４）の屈曲性試験と同様の手順で評価を行ったところ、前述した屈曲性の結果と同様の傾向を示し、いずれも実用レベル以上の優れた屈曲性を示すことが確認できた。

[0201] [比較例 19]

エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂であるエピコート 828EL（三菱化学社製）、アミン系硬化剤として 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを用い、エポキシ樹脂：アミン系硬化剤の質量比を 77：23 の割合でメチルエチルケトンに溶解、分散してベース樹脂の分散液（固形分 30 質量％）を得た。ベース樹脂分散液の固形分 100 質量部に対し、カルボキシ化アクリロニトリルブタジエンゴムとしてニポール 1072（日本ゼオン社製）を 50 質量部、エポキシ化スチレン系熱可塑性エラストマーとしてエポフレンド AT501（ダイセル社製）を 50 質量部、さらにアミン系硬化剤としてトリエチレンテトラミンを前記「エポフレンド AT501」中のエポキシ基に対しアミノ基が等量となるよう加え、熱硬化性接着剤を調製した。なお、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤は、特許文献 5 のベース樹脂に相当し、カルボキシ化アクリロニトリルブタジエンゴムおよびエポキシ化スチレン系熱可塑性エラストマーは、特許文献 5 の必須成分に相当する。

[0202] [比較例 20]

以下の点を除き、比較例 19 と同様に熱硬化性接着剤を調製した。即ち、ベース樹脂分散液およびカルボキシ化アクリロニトリルブタジエンゴムを用いず、エポキシ化スチレン系熱可塑性エラストマー「エポフレンド AT501」100 質量部に対し、アミン系硬化剤としてトリエチレンテトラミンをアミノ基が等量となるよう加え、熱硬化性接着剤を調製した。

[0203] 比較例 19、20 の熱硬化性接着剤溶液から、乾燥後の膜厚が約 25 μm となるように塗工して乾燥し、硬化前接着層を得た。乾燥は、180℃で 1 時間行った。表 31 に、比較例 19、20 の配合量と得られた硬化物の誘電

正接を示す。

[0204] [表31]

表31

		比較例19	比較例20
ベース樹脂	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	77	
	4,4'-ジアミノフェニルスルホン	23	
カルボキシ化NBR		50	
エポキシ化スチレン系熱可塑性エラストマー *1		50	100
アミン系硬化剤	トリエチレントリアミン	*1のエポキシ基と等量	
誘電正接		0.02	0.01

[0205] 比較例19、20の硬化後接着層の誘電正接は、其々0.02と0.01であり、カルボン酸の酸無水物基を有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分との硬化により得られる本願実施例の硬化後接着層に比して2倍以上大きい値であった。

[0206] [比較例21]

スチレンと無水マレイン酸の共重合体「SMA-3000」（エルフアトケム社製）をトルエンとメチルエチルケトンとの混合溶媒に溶かし、固形分約30質量%の溶液を得た。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である「エピコートYX4000H」（エポキシ当量が187～197（カタログ値））（三菱化学社製）をトルエンとメチルエチルケトンとの混合溶媒に溶かし、固形分約30質量%の溶液を得た。そして、トリアリルイソシアヌレート100質量部に対し、前記「SMA-3000」が50質量部、前記「エピコートYX4000H」が47.2質量部となるように、各溶液を加え混合溶液を得た。

[0207] 次いで、トリアリルイソシアヌレート100質量部に対し、硬化触媒又は硬化促進剤として、トリエチルアミンが0.1質量部、2,5-ジメチル-2,5-ジメチル-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンが3質量部、およびパラクミルフェノールが10.7質量部になるように、前記混合溶液に加

え、固形分約43%の熱硬化性接着剤溶液を得た。なお、「SMA-3000」は、特許文献6の成分(2)の1GHz以上の周波数における比誘電率が2.9以下を満たす樹脂であり、「エピコートYX4000H」は、特許文献6の成分(4)のエポキシ樹脂に該当し、トリアリルイソシアヌレートは、特許文献6の任意成分である成分(3)の熱硬化性の窒素含有樹脂に相当する。

[0208] 比較例21の硬化前接着材溶液を剥離性シートに塗工したところ、硬化前接着剤溶液が弾かれてしまい、成膜できなかった。剥離性シートに代えてポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工しても同じ状態だった。そこで、固形分約50質量%のスチレンと無水マレイン酸の共重合体溶液、固形分約60質量%のエポキシ樹脂溶液を別途調製し、硬化前接着剤溶液の固形分を約10%程度大きくして粘度を高くしたが、ポリエチレンテレフタレートフィルムに塗工しても成膜性は改善しなかった。

[0209] この出願は、2016年3月8日に提出された日本出願特願2016-44569、2016年12月28日に提出された日本出願特願2016-254890を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

産業上の利用可能性

[0210] 本発明に係る積層体は、硬化後接着層を介して接合された積層構造を有する電子部品用の積層体に好適に適用できる。屈曲性に優れることから、特に、フレキシブルプリント配線板やフレキシブルフラットケーブルに好適である。

符号の説明

- [0211] 1：第一被接合層（樹脂フィルム）
2：第二被接合層（絶縁層または導電層）
2a：導電層（第二被接合層）
2b：絶縁層（第二被接合層）
3：導電性パターン

- 4 : 硬化後接着層
- 5 : 硬化前接着層
- 7 : 導電層
- 8 : 樹脂フィルム
- 9 : 電磁波シールドシート

請求の範囲

- [請求項1] 導電性パターンと、
前記導電性パターンが担持された絶縁性を示す第一被接合層と、
硬化後接着層を介して前記第一被接合層と対向配置される第二被接合層と、を備え、
前記第二被接合層は、導電層または絶縁層であり、
前記硬化後接着層は、カルボン酸の無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含有する熱硬化性接着剤の硬化物であり、
前記第一被接合層および前記絶縁層は、其々独立に、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルム、およびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムである、
電子部品用の積層体。
- [請求項2] 前記硬化後接着層の誘電正接が0.005以下である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記熱硬化性接着剤は、シランカップリング剤およびチオール化合物の少なくとも一方を更に含有する、請求項1または2に記載の積層体。
- [請求項4] 導電性パターンと、
前記導電性パターンが担持された絶縁性を示す第一被接合層と、
硬化後接着層を介して前記第一被接合層と対向配置される第二被接合層と、を備え、
前記第二被接合層は、導電層または絶縁層である電子部品用の積層体の製造方法であって、
熱硬化性接着剤を用意し、当該熱硬化性接着剤を用いて硬化前接着層を形成する工程Aと、
前記硬化前接着層を介して前記第一被接合層と前記第二被接合層を

対向配置する工程Bと、

工程Bの後、加熱により前記硬化前接着層の硬化物である硬化後接着層を得る工程Cと、を有し、

工程Aは、

(i) 剥離性シート上に前記熱硬化性接着剤を塗工して剥離性シート付硬化前接着層を形成する工程、および

(ii) 前記第一被接合層または前記第二被接合層のいずれかの主面に前記熱硬化性接着剤を塗工して硬化前接着層付被接合層を得る工程、

のいずれか一方を含み、

前記熱硬化性接着剤は、カルボン酸の無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含有し、

前記第一被接合層および前記絶縁層は、其々独立に、ポリイミドフィルム、液晶ポリマーフィルム、およびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムである、電子部品用の積層体の製造方法。

[請求項5] 前記硬化後接着層の誘電正接が0.005以下である、請求項4に記載の積層体の製造方法。

[請求項6] 前記熱硬化性接着剤は、シランカップリング剤およびチオール化合物の少なくとも一方を更に含有する、請求項4または5に記載の積層体の製造方法。

[請求項7] 前記硬化前接着層の硬化温度を120～240℃とする、請求項4～6のいずれかに記載の積層体の製造方法。

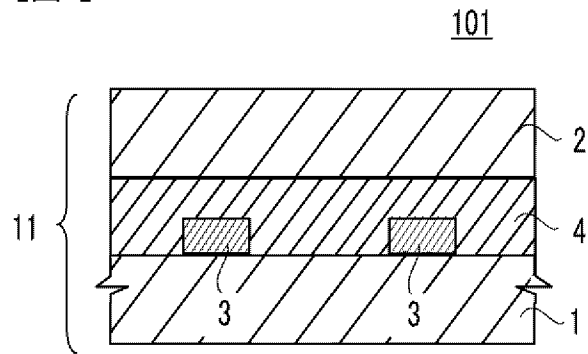
[請求項8] ポリイミドフィルム、液晶ポリマーのフィルム、およびガラス転移温度が100～400℃の脂環式ポリオレフィンのフィルムからなる群より選ばれる樹脂フィルムと、

カルボン酸の無水物基を側鎖に有するスチレン系エラストマーとポリイソシアネート成分とを含む熱硬化性の硬化前接着層と、が積層さ

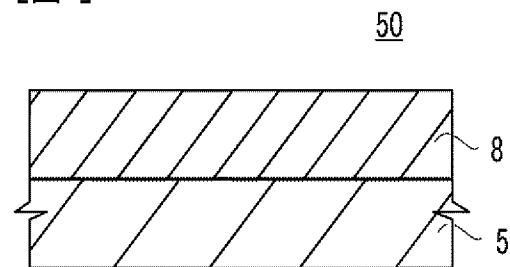
れた接着層付樹脂フィルム。

[請求項9] 前記硬化前接着層が、シランカップリング剤およびチオール化合物の少なくとも一方を更に含有する、請求項8記載の接着層付樹脂フィルム。

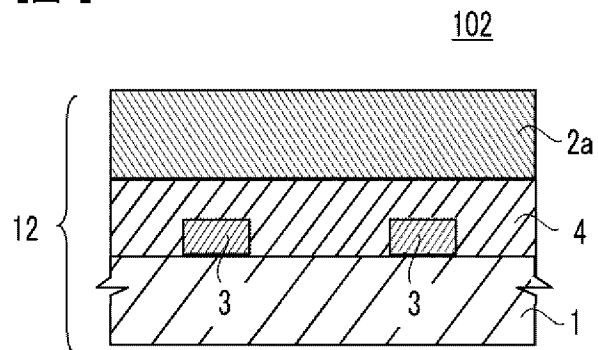
[図1]



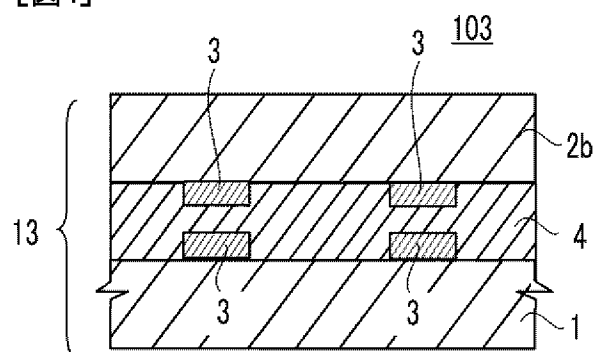
[図2]



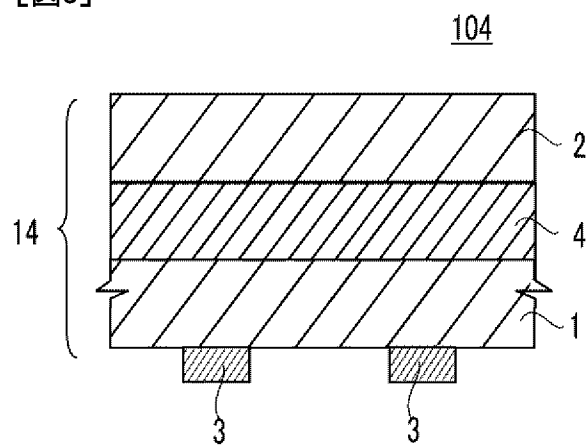
[図3]



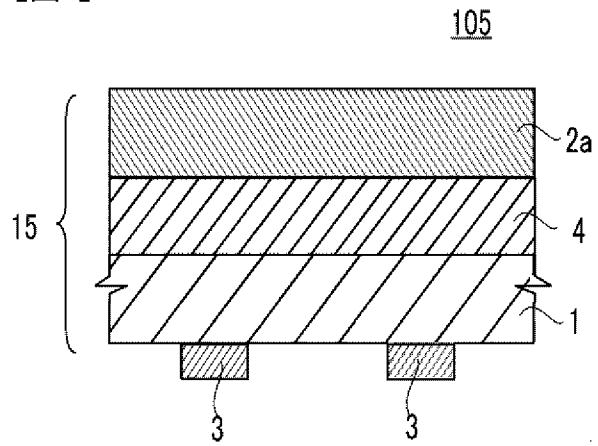
[図4]



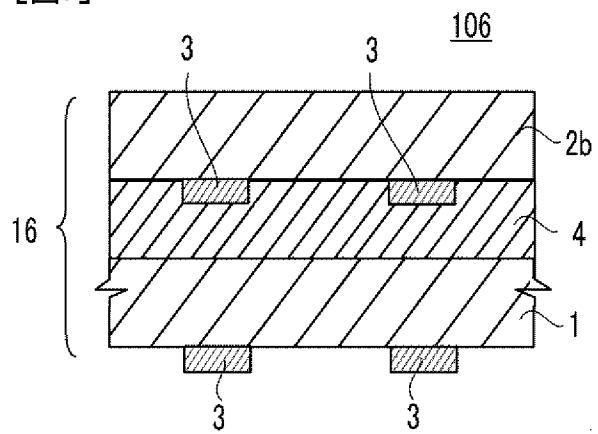
[図5]



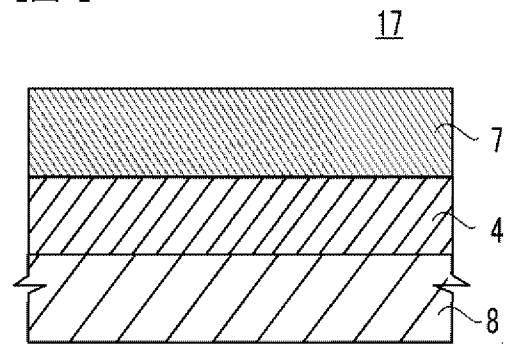
[図6]



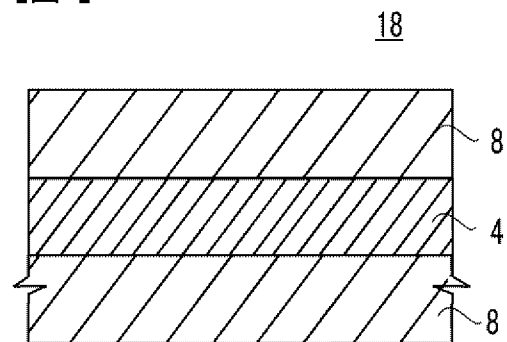
[図7]



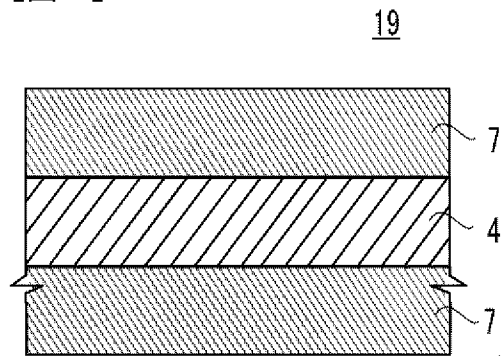
[図8]



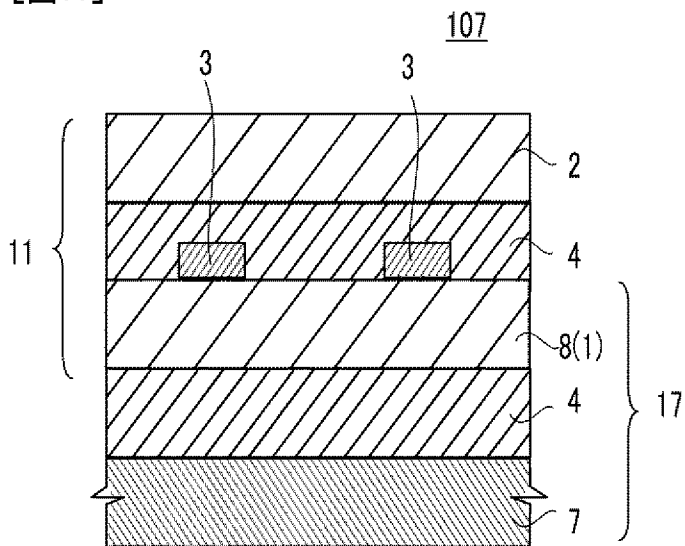
[図9]



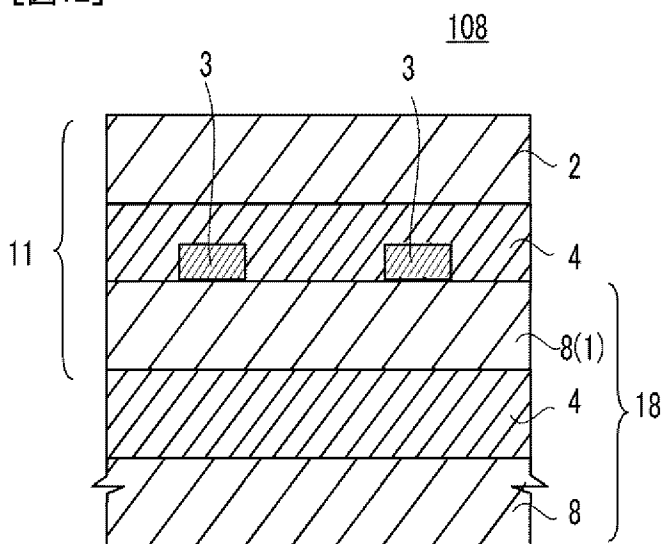
[図10]



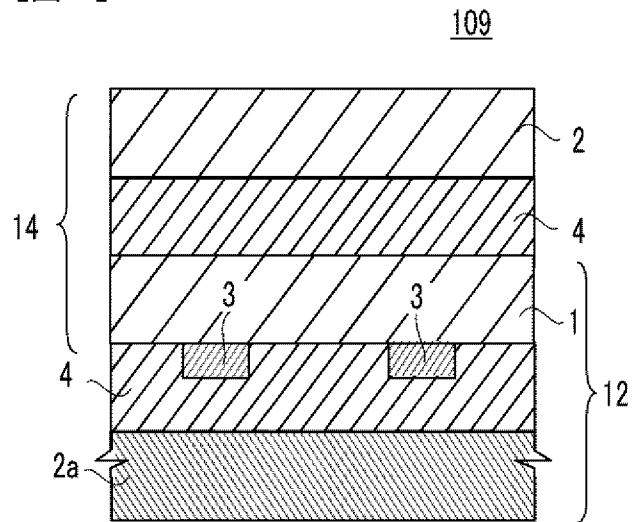
[図11]



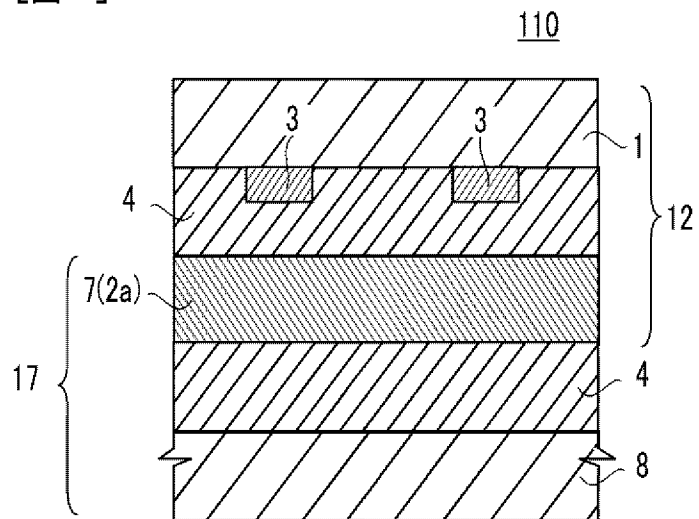
[図12]



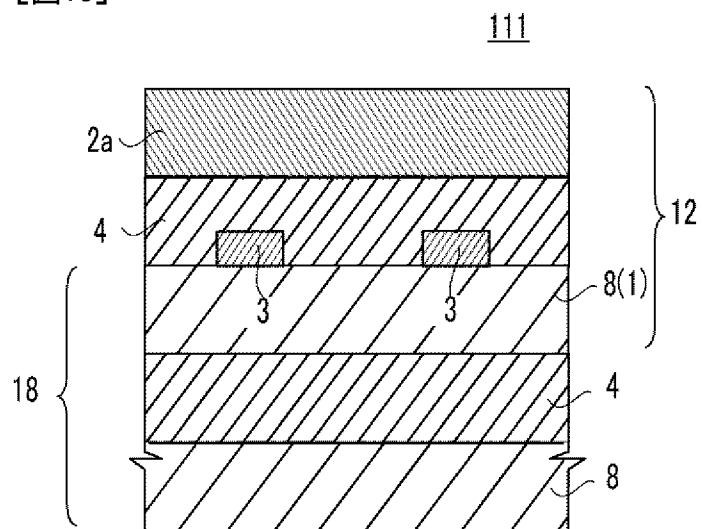
[図13]



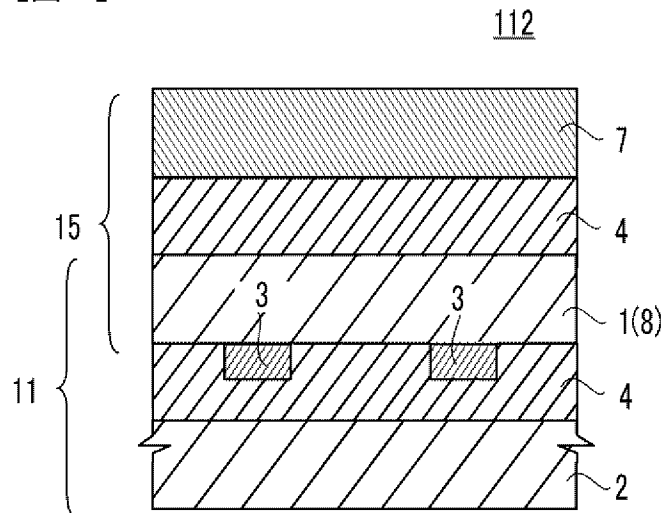
[図14]



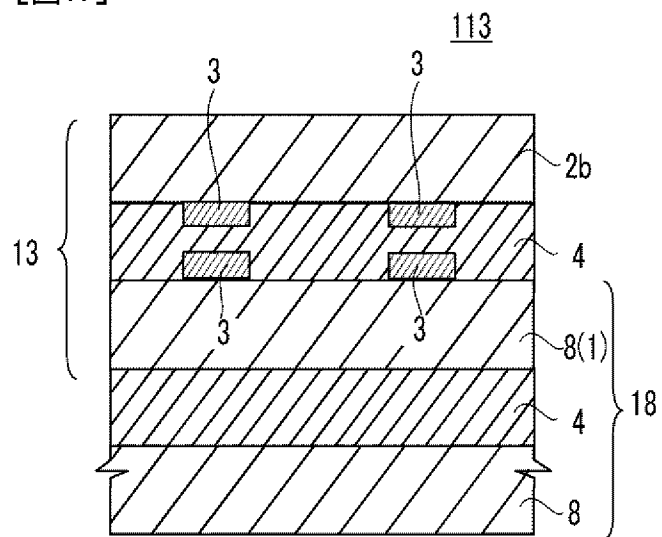
[図15]



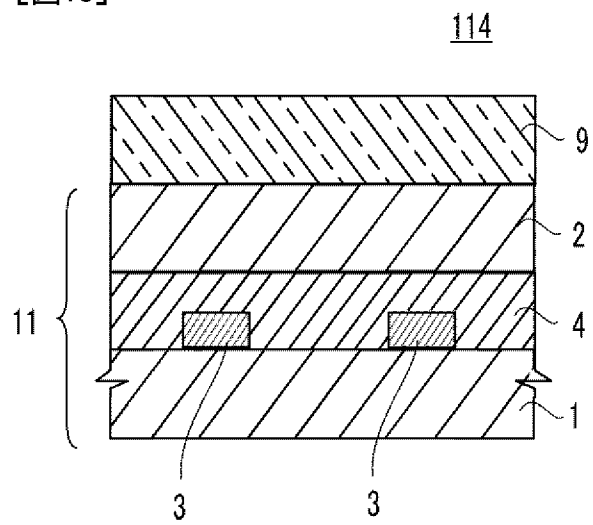
[図16]



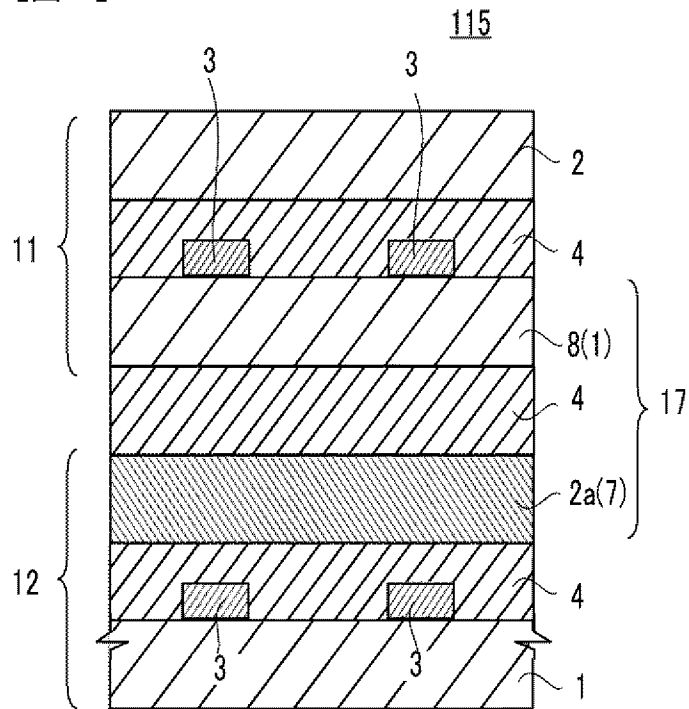
[図17]



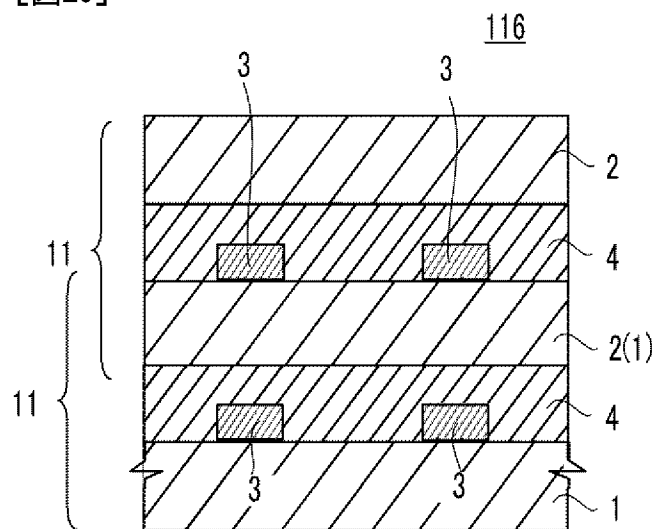
[図18]



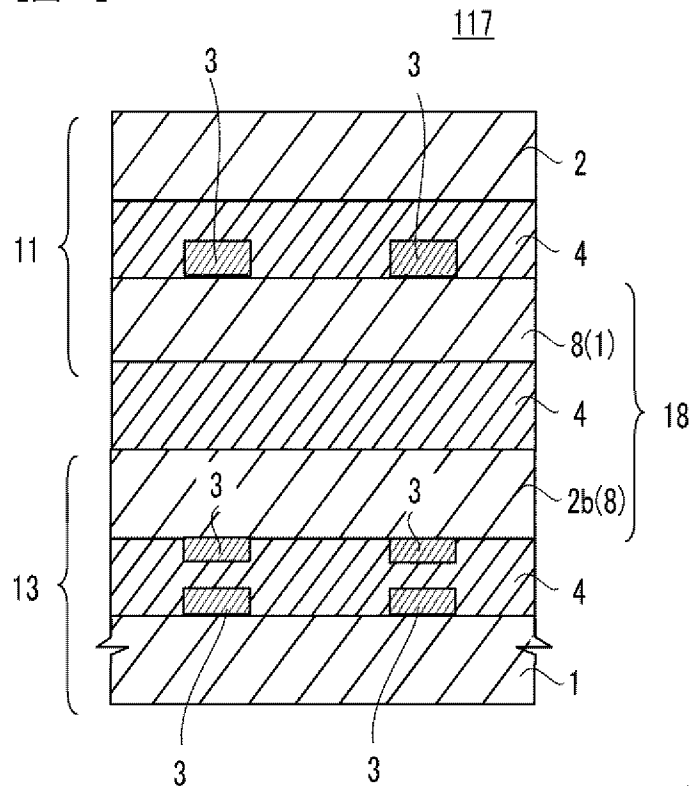
[図19]



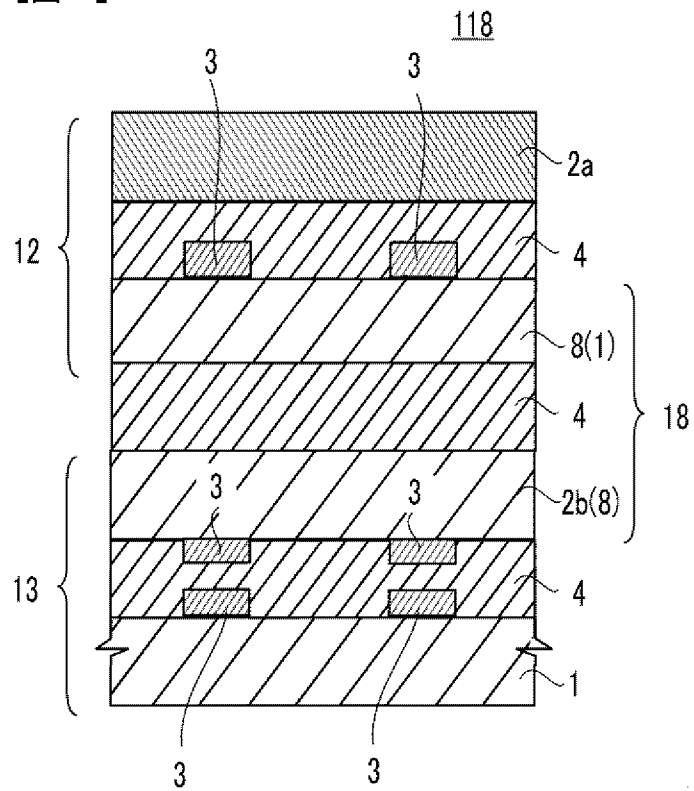
[図20]



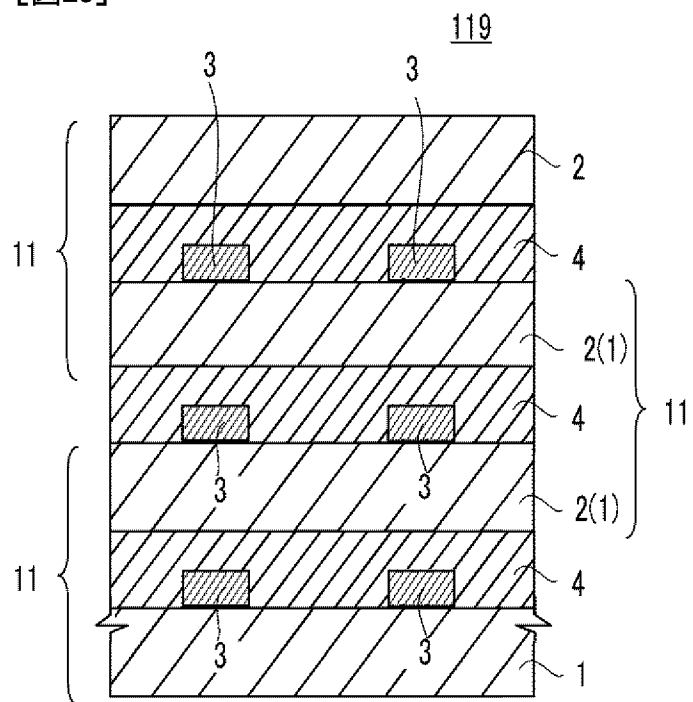
[図21]



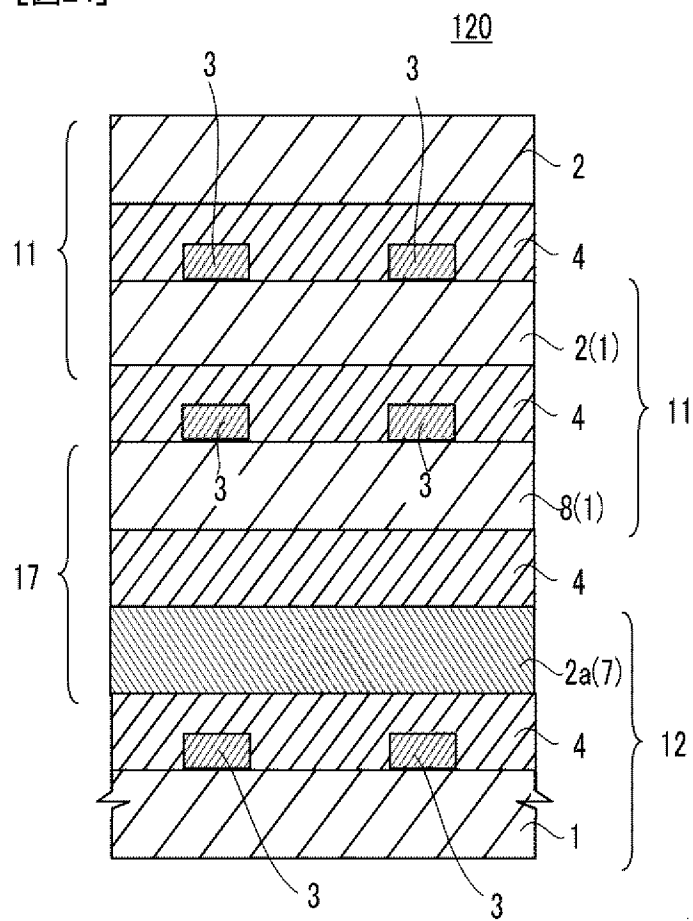
[図22]



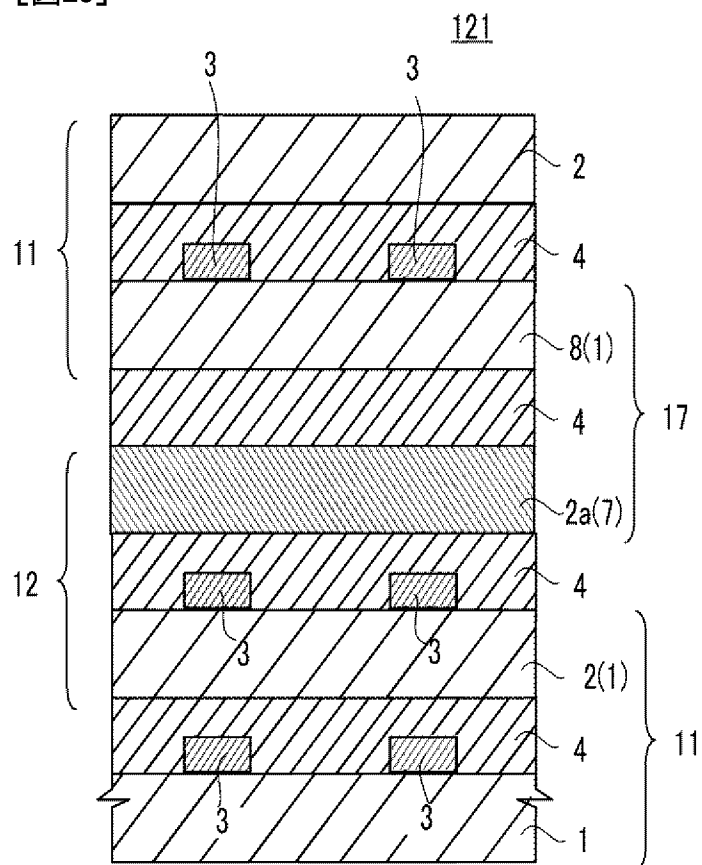
[図23]



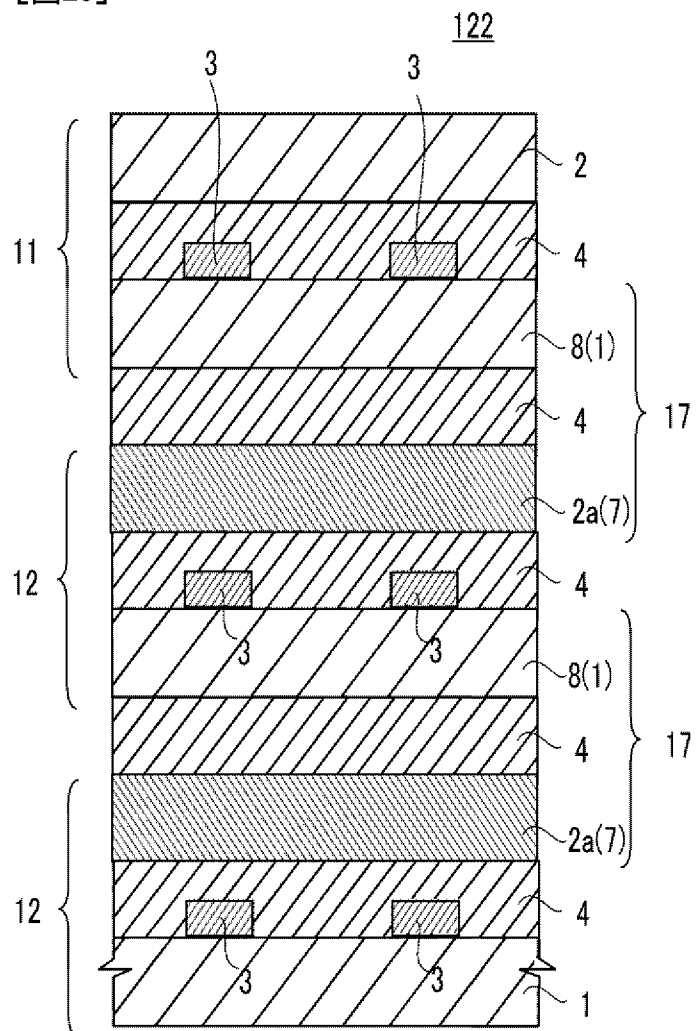
[図24]



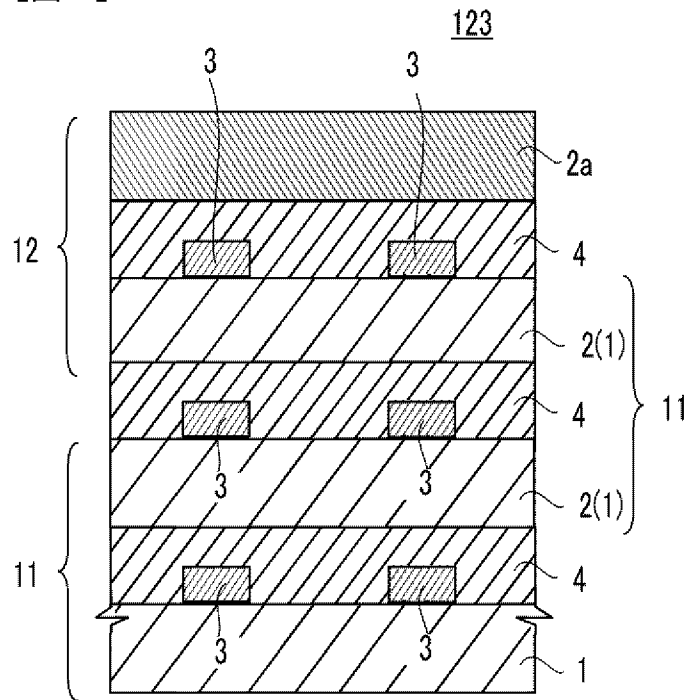
[図25]



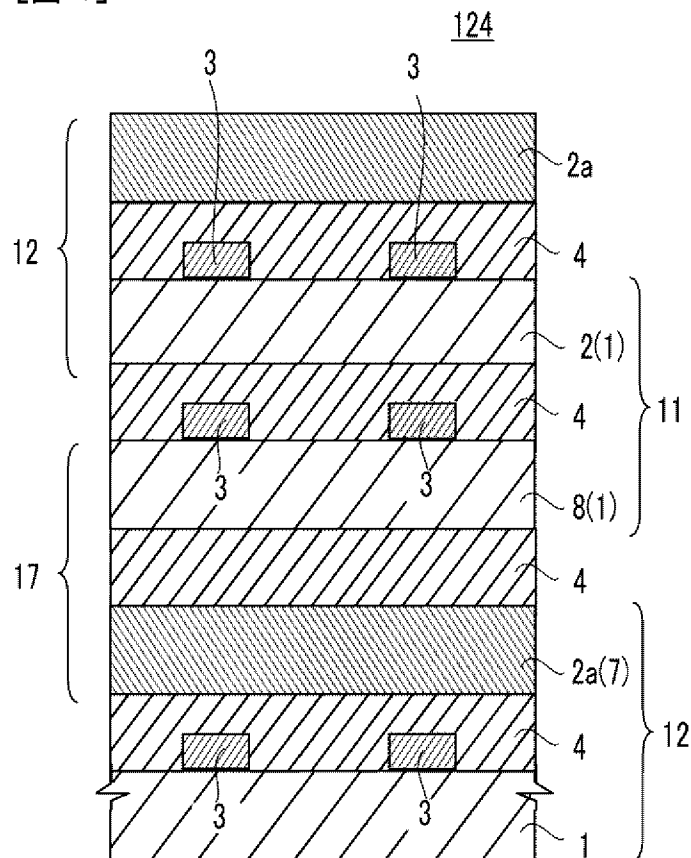
[図26]



[図27]

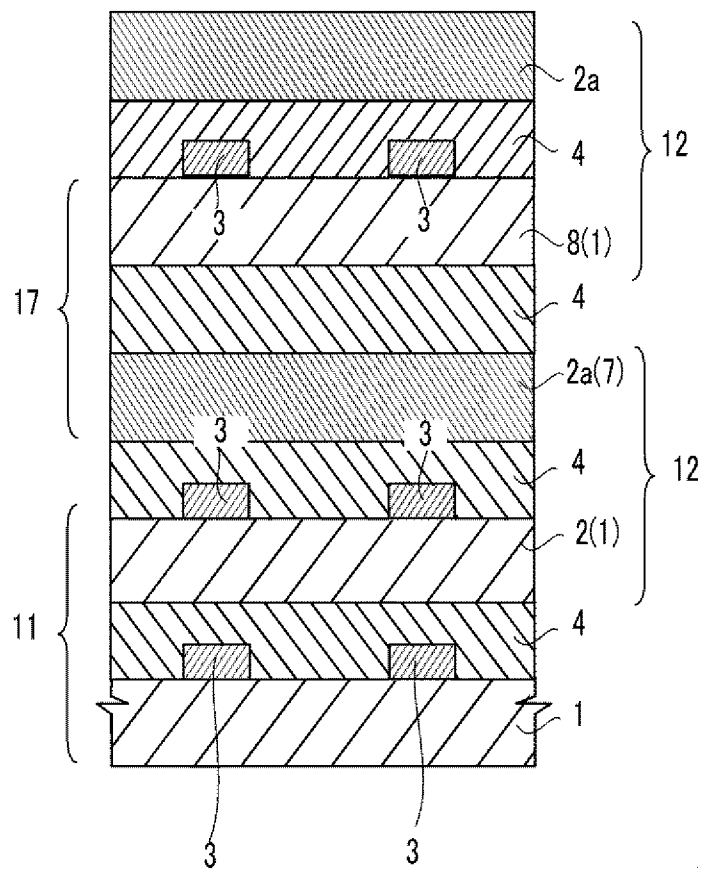


[図28]



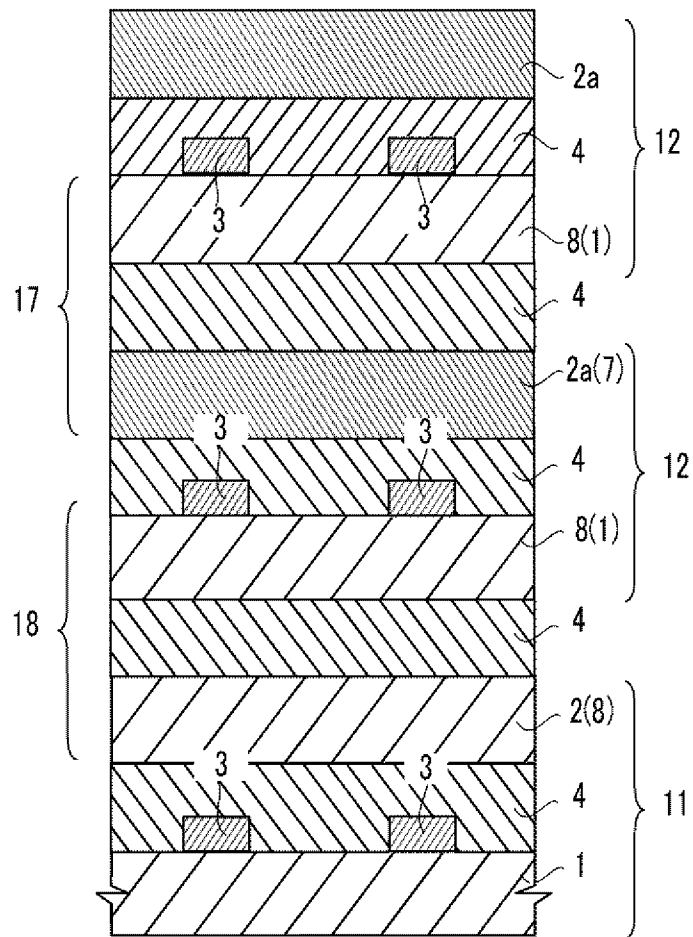
[図29]

125



[図30]

126



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K1/03(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J125/18(2006.01)i, H05K3/28(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)

H05K1/03, C09J7/02, C09J125/18, H05K3/28

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.
Y A	WO 2013/011825 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 24 January 2013 (24.01.2013), paragraphs [0021] to [0078] & JP 2014-185190 A & TW 201324917 A	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9
Y A	JP 2008-308686 A (Fujikura Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), paragraph [0002] (Family: none)	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9
Y A	JP 2004-352817 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), paragraph [0006] (Family: none)	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April 2017 (24.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

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/JP2017/009304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2005/025857 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), pages 6 to 8 & US 2006/0257625 A1 paragraphs [0024] to [0033] & JP 2011-892 A	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9
Y A	WO 2010/125880 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd., Sumitomo Electric Printed Circuits, Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraph [0060] & US 2012/0048598 A1 paragraph [0074] & JP 2010-260925 A & CN 102414288 A & TW 201043677 A & KR 10-2012-0022736 A	4 1-3, 5-9
A	JP 2013-170266 A (Hitachi Cable Ltd., Hitachi Cable Fine-Tech, Ltd.), 02 September 2013 (02.09.2013), entire text & US 9034475 B2 entire text & US 2013/0220677 A1 & CN 103289629 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05K1/03(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J125/18(2006.01)i, H05K3/28(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. H05K1/03, C09J7/02, C09J125/18, H05K3/28

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
Y A	WO 2013/011825 A1（昭和電工株式会社）2013.01.24, 段落 [0021]-[0078] & JP 2014-185190 A & TW 201324917 A	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9
Y A	JP 2008-308686 A（株式会社フジクラ）2008.12.25, 段落[0002] （ファミリーなし）	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9
Y A	JP 2004-352817 A（日立化成工業株式会社）2004.12.16, 段落[0006] （ファミリーなし）	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

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）

原田 貴志

5D

4690

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2005/025857 A1 (日本ゼオン株式会社) 2005. 03. 24, 第 6 頁-第 8 頁 & US 2006/0257625 A1, 段落[0024]-[0033] & JP 2011-892 A	1, 4, 8 2, 3, 5-7, 9
Y A	WO 2010/125880 A1 (住友電気工業株式会社, 住友電工プリントサー キット株式会社) 2010. 11. 04, 段落[0060] & US 2012/0048598 A1, 段落[0074] & JP 2010-260925 A & CN 102414288 A & TW 201043677 A & KR 10-2012-0022736 A	4 1-3, 5-9
A	JP 2013-170266 A (日立電線株式会社, 日立電線ファインテック株式 会社) 2013. 09. 02, 全文 & US 9034475 B2, 全文 & US 2013/0220677 A1 & CN 103289629 A	1-9