

(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

2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014531 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 123/26 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
B32B 7/12 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) C09J 169/00 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026144

(22) 国際出願日: 2021年7月12日(12.07.2021)

(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 2020-122851 2020年7月17日(17.07.2020) JP
特願 2020-122852 2020年7月17日(17.07.2020) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 藺田 遼 (SONODA Ryo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 川楠 哲生 (KAWAKUSU Tetsuo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, ADHESIVE SHEET, MULTILAYER BODY AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、接着シート、積層体およびプリント配線板

(57) Abstract: An adhesive composition which contains (a) an acid-modified polyolefin, (b) a phenolic resin that has a polycyclic structure and (c) an epoxy resin, and which additionally contains at least one of (d) an inorganic filler and (e) a flame retardant. The present invention provides an adhesive composition which exhibits high adhesion not only between a metal substrate and a conventional polyimide or polyester film, but also between a metal substrate and a resin substrate such as a liquid crystal polymer or syndiotactic polystyrene, while achieving high solder heat resistance, excellent low dielectric characteristics, tack resistance and flame retardancy.

(57) 要約: 酸変性ポリオレフィン (a)、多環式構造を有するフェノール樹脂 (b)、エポキシ樹脂 (c) を含有し、さらに無機充填剤 (d) および難燃剤 (e) の少なくとも一方を含有する接着剤組成物。従来のポリイミド、ポリエステルフィルムだけでなく、液晶ポリマーやシンジオタクチックポリスチレン等の樹脂基材と、金属基材との高い接着性を有し、高いハンダ耐熱性を得ることができ、且つ低誘電特性にも優れ、耐タック性や難燃性を有する接着剤組成物を提供する。

WO 2022/014531 A1

明 細 書

発明の名称：

接着剤組成物、接着シート、積層体およびプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物に関する。より詳しくは、樹脂基材と、樹脂基材または金属基材との接着に用いられる接着剤組成物に関する。特にフレキシブルプリント配線板（以下、FPCと略す）用接着剤組成物、並びにそれを含む接着シート、積層体およびプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] フレキシブルプリント配線板（FPC）は、優れた屈曲性を有することから、パソコン（PC）やスマートフォンなどの多機能化、小型化に対応することができ、そのため狭く複雑な内部に電子回路基板を組み込むために多く使用されている。近年、電子機器の小型化、軽量化、高密度化、高出力化が進み、これらの流行から配線板（電子回路基板）の性能に対する要求がますます高度なものとなっている。特にFPC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、FPC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、FPCに用いられる基材についても、従来のポリイミド（PI）やポリエチレンテレフタレート（PET）だけでなく、低誘電特性を有する液晶ポリマー（LCP）やシンジオタクチックポリスチレン（SPS）などの基材フィルムが提案されている。このような、低誘電特性を達成するため、FPCの基材や接着剤の誘電体損失を低減する方策がなされている。接着剤としてはポリオレフィンとエポキシの組み合わせ（特許文献1）やエラストマーとエポキシの組み合わせ（特許文献2）にて開発が進められている。一方、キャリアテープないしシートの接着剤としては、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）を使用したものも知られている（特許文献3）。さらに上記の目的で使用する接着剤組成物は可燃性であることが多く、難燃性を付与することが

求められている。難燃剤はハロゲン系有機化合物を使用した系が優れた難燃性を有するが、この方法は燃焼時に腐食性のハロゲンガスを発する問題がある。そのため、例えばリン系難燃剤の配合が検討されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO 2016／047289号公報

特許文献2：WO 2014／147903号公報

特許文献3：特開2006－117899号公報

特許文献4：特開2014－34668号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1では、補強板や層間に使用される接着剤の耐熱性に優れるとは言い難い。また、特許文献2では、使用時に重要となる配合後の保存安定性が十分でなかった。特許文献3では耐熱接着性が不十分であり、また接着剤層のタックが強い等の問題もあった。特許文献4では誘電率や難燃性については検討されているが、銅箔と銅箔による接着性しか触れられておらず、ポリイミドやLCP基材との接着性や、FPC用途に必要なハンダ耐熱性については検討されておらず、十分なものとはいえなかった。

[0005] 本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の組成を有する接着剤組成物が、従来のポリイミドフィルムだけでなく、液晶ポリマーやシンジオタクチックポリスチレンなどの樹脂基材と、銅箔などの金属基材との、高い接着性を有し、さらに低誘電特性（電気特性）、ハンダ耐熱性、および耐タック性に優れることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0006] すなわち、本発明は、ポリイミドだけでなく、液晶ポリマーやシンジオタクチックポリスチレンなどの様々な樹脂基材と金属基材双方への良好な接着

性を有し、且つ低誘電特性（電気特性）、ハンダ耐熱性、および耐タック性や難燃性にも優れた接着剤組成物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

[0007] 酸変性ポリオレフィン（a）、多環式構造を有するフェノール樹脂（b）およびエポキシ樹脂（c）を含有し、さらに無機充填剤（d）および難燃剤（e）の少なくとも一方を含有する接着剤組成物。

[0008] 酸変性ポリオレフィン（a）、多環式構造を有するフェノール樹脂（b）、エポキシ樹脂（c）の合計量100質量部に対して、無機充填剤（d）の場合は1～50質量部、難燃剤（e）の場合は1～65質量部含有することが好ましい。また、酸変性ポリオレフィン（a）100質量部に対して、エポキシ樹脂（c）1～40質量部含有することが好ましい。

[0009] 多環式構造を有するフェノール樹脂（b）は、トリシクロデカン骨格を有するフェノール樹脂であることが好ましく、さらにカーボネート骨格を有することが好ましい。

[0010] 酸変性ポリオレフィン（a）の酸価は5～40mg KOH/gであることが好ましい。

[0011] 前記接着剤組成物は、1GHzにおける比誘電率（ ϵ_r ）が3.0以下、誘電正接（ $\tan \delta$ ）が0.02以下であることが好ましい。

[0012] 前記接着剤組成物を含有する接着シートまたは積層体。前記積層体を構成要素として含むプリント配線板。

発明の効果

[0013] 本発明にかかる接着剤組成物は、ポリイミドだけでなく、液晶ポリマーやシンジオタクチックポリスチレンなどの様々な樹脂基材と金属基材双方への良好な接着性を有し、且つ低誘電特性（電気特性）、ハンダ耐熱性、および耐タック性、難燃性に優れる。

発明を実施するための形態

[0014] <酸変性ポリオレフィン（a）>

本発明で用いる酸変性ポリオレフィン（a）（以下、単に（a）成分とも

いう。)は限定的ではないが、ポリオレフィン樹脂に α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも1種をグラフトすることにより得られるものであることが好ましい。ポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレン等に例示されるオレフィンモノマーの単独重合、もしくはその他のモノマーとの共重合、および得られた重合体の水素化物やハロゲン化物など、炭化水素骨格を主体とする重合体を指す。すなわち、酸変性ポリオレフィンとは、ポリエチレン、ポリプロピレン及びプロピレン- α -オレフィン共重合体の少なくとも1種に、 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも1種をグラフトすることにより得られるものが好ましい。

[0015] プロピレン- α -オレフィン共重合体は、プロピレンを主体としてこれに α -オレフィンを共重合したものである。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、酢酸ビニルなどを1種又は数種用いることができる。これらの α -オレフィンの中では、エチレン、1-ブテンが好ましい。プロピレン- α -オレフィン共重合体のプロピレン成分と α -オレフィン成分との比率は限定されないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。

[0016] α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも1種としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。具体的には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体、無水マレイン酸変性プロピレン-ブテン共重合体、無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン-ブテン共重合体等が挙げられ、これら酸変性ポリオレフィンを1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0017] 酸変性ポリオレフィン(a)の酸価は、耐熱性および樹脂基材や金属基材との接着性の観点から、下限は5 mg KOH/g以上であることが好ましく

、より好ましくは 6 mg KOH/g 以上であり、さらに好ましくは 7 mg KOH/g 以上である。前記下限値以上とすることでエポキシ樹脂(c)との相溶性が良好となり、優れた接着強度を発現することができる。また、架橋密度が高くハンダ耐熱性が良好となる。上限は 40 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 30 mg KOH/g 以下であり、さらに好ましくは 20 mg KOH/g 以下である。前記上限値以下とすることで接着性が良好となる。

[0018] 酸変性ポリオレフィン(a)の数平均分子量(M_n)は、 $10,000\sim 50,000$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $15,000\sim 45,000$ の範囲であり、さらに好ましくは $20,000\sim 40,000$ の範囲であり、特に好ましくは $22,000\sim 38,000$ の範囲である。前記下限値以上とすることで凝集力が良好となり、優れた接着性を発現することができる。また、前記上限値以下とすることで流動性に優れ、操作性が良好となる。

[0019] 酸変性ポリオレフィン(a)は、結晶性の酸変性ポリオレフィンであることが好ましい。本発明でいう結晶性とは、示差走査型熱量計(DSC)を用いて、 -100°C から 250°C まで $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、該昇温過程に明確な融解ピークを示すものを指す。

[0020] 酸変性ポリオレフィン(a)の融点(T_m)は、 $50^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $60^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であり、最も好ましくは $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ の範囲である。前記下限値以上とすることで結晶由来の凝集力が良好となり、優れた接着性やハンダ耐熱性を発現することができる。また、前記上限値以下とすることで溶液安定性、流動性に優れ、接着時の操作性が良好となる。

[0021] 酸変性ポリオレフィン(a)の融解熱量(ΔH)は、 $5\text{ J/g}\sim 60\text{ J/g}$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは $10\text{ J/g}\sim 50\text{ J/g}$ の範囲であり、最も好ましくは $20\text{ J/g}\sim 40\text{ J/g}$ の範囲である。前記下限値以上とすることで結晶由来の凝集力が良好となり、優れた接着性やハン

ダ耐熱性を発現することができる。また、前記上限値以下とすることで溶液安定性、流動性に優れ、接着時の操作性が良好となる。

[0022] 酸変性ポリオレフィン（a）の製造方法としては、特に限定されず、例えばラジカルグラフト反応（すなわち主鎖となるポリマーに対してラジカル種を生成し、そのラジカル種を重合開始点として不飽和カルボン酸および酸無水物をグラフト重合させる反応）、などが挙げられる。

[0023] ラジカル発生剤としては、特に限定されないが、有機過酸化物を使用することが好ましい。有機過酸化物としては、特に限定されないが、ジ-*tert*-ブチルパーオキシフタレート、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類等が挙げられる。

[0024] <多環式構造を有するフェノール樹脂（b）>

本発明で用いる多環式構造を有するフェノール樹脂（b）（以下、単に（b）成分ともいう。）は、1分子中に1以上の多環式構造を有するフェノール樹脂であれば限定されない。多環式構造とは、主に炭素で構成された環構造が複数結合した構造を指し、例えば、ナフタレン、アントラセン、インダン、テトラリンなどの芳香族骨格、デカリン、ノルボルナン、トリシクロデカンなどの脂環骨格を有する構造が挙げられる。多環式構造を有することで、樹脂の自由体積が増大し、低誘電特性を発揮する。また、耐熱性を発揮する。1分子中に含まれる多環式構造数は2以上であることが好ましく、より好ましくは3以上である。また、10以下であることが好ましく、より好ましくは8以下であり、さらに好ましくは5以下である。前記範囲内とすることで、優れた誘電特性を発現することができる。多環式構造としては、特に限定されないが、炭素数4～30の脂環骨格であることが好ましく、より好

ましくは炭素数5～25の脂環骨格であり、さらに好ましくは炭素数8～20の脂環骨格であり、特に好ましくは炭素数10～15の脂環骨格である。多環式構造の具体例としては、例えば、任意に置換基を有しても良いビシクロブタン、ビシクロペンタン、ビシクロヘキサン、ビシクロヘプタン（ノルボルナン）、ビシクロオクタン、ビシクロノナン、ビシクロデカン等の二環系脂環構造；任意に置換基を有しても良いトリシクロオクタン、トリシクロノナン、トリシクロデカン、トリシクロウンデカン、トリシクロドデカン等の三環系脂環構造；任意に置換基を有しても良いテトラシクロデカン、テトラシクロウンデカン、テトラシクロドデカン等の四環系以上の脂環構造；任意に置換基を有しても良いナフタレン、アントラセン、インダン、テトラリンなどの芳香族構造が挙げられる。また、前記脂環構造は不飽和結合を有していても良く、例えば、任意に置換基を有しても良いビシクロヘプテン、ビシクロヘキセン、ビシクロヘプテン、ビシクロオクテン、ビシクロノネン、ビシクロデセン等が挙げられる。これらの多環式構造はフェノール樹脂1分子中に1種類でも良く、2種類以上有していても良い。前記置換基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；チオメトキシ基、チオエトキシ基等のチオアルコキシ基；水酸基、アミノ基等が挙げられる。

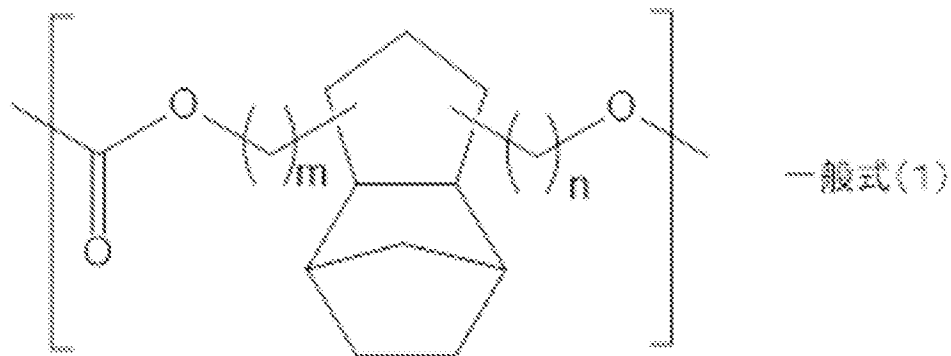
[0025] 前記多環式構造のうち、置換基を有しても良いトリシクロオクタン、トリシクロノナン、トリシクロデカン、トリシクロウンデカン、トリシクロドデカン等の三環系脂環構造であることが好ましく、より好ましくは置換基を有しても良いトリシクロデカンである。中でも置換基を有しても良いトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、トリシクロ[6. 1. 1. 0^{2, 6}]デカン、トリシクロ[6. 1. 1. 0^{2, 7}]デカン、トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3, 7}]デカン（アダマンタン）が好ましく、特に好ましくは置換基を有しても良いトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンである。具体的には、3, 4-ジメチレン-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 5-ジメチレン-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、3, 8-ジメチレン-トリシクロ

[5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、3, 9-ジメチレントリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、8, 9-ジメチレントリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンが挙げられ、中でも3, 5-ジメチレントリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンが好ましい。

[0026] 多環式構造を有するフェノール樹脂 (b) は、さらにカーボネート骨格を有することが好ましい。カーボネート骨格を有することで、接着性、電気特性を維持しつつ、さらに接着剤組成物に可撓性を付与することができる。多環式構造を有するフェノール樹脂 (b) に含まれるカーボネート骨格は1分子中に2以上であることが好ましく、より好ましくは3以上であり、さらに好ましくは4以上である。また、10以下であることが好ましく、より好ましくは8以下であり、さらに好ましくは6以下である。

[0027] 多環式構造を有するフェノール樹脂 (b) は、一般式 (1) で表される構造を有することが好ましい。

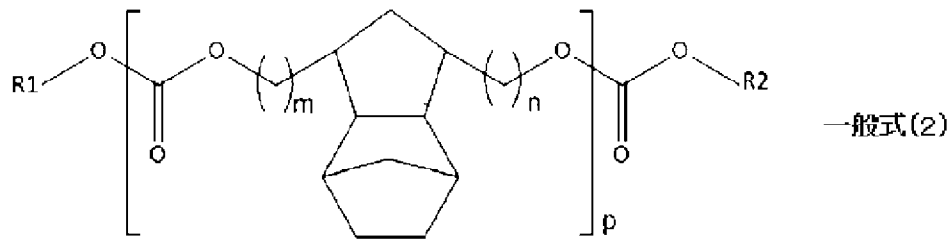
[化1]



一般式 (1) 中、m、nはそれぞれ独立に、1以上10以下の整数であることが好ましく、より好ましくは8以下であり、さらに好ましくは5以下であり、特に好ましくは2以下である。

[0028] また、多環式構造を有するフェノール樹脂 (b) は、一般式 (2) であることがより好ましい。

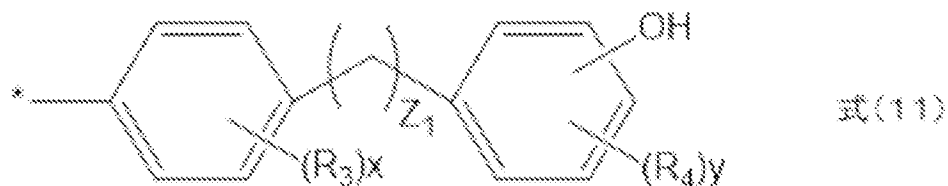
[化2]



一般式(2)中、 m 、 n は前記と同義である。 p は1以上10以下の整数であることが好ましく、より好ましくは2以上であり、さらに好ましくは3以上であり、特に好ましくは4以上である。また、8以下であることが好ましく、5以下であることがさらに好ましい。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、置換基を有しても良い芳香族炭化水素であり、置換基としては、さらに置換基を有しても良い脂肪族炭化水素、さらに置換基を有しても良い脂環族炭化水素、またはさらに置換基を有しても良い芳香族炭化水素であることが好ましい。

[0029] 前記 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、式(11)または式(12)の構造を有するものであることが好ましい。

[化3]



[化4]



式(11)、式(12)中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、または置換基を有しても良いフェニル基であることが好ましい。より

好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基または炭素数 1～5 のアルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基または炭素数 2～3 のアルケニル基である。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、プロペニル基であることが好ましい。*x*、*y* はそれぞれ独立に 0～4 の整数であり、好ましくは 0～3 の整数であり、より好ましくは 0 または 1 であり、特に好ましくは 1 である。*Z*₁ は 0～5 の整数であることが好ましく、より好ましくは 1～3 の整数であり、さらに好ましくは 1 または 2 であり、特に好ましくは 1 である。*Z*₂ は 0～5 の整数であることが好ましく、より好ましくは 1～3 の整数であり、さらに好ましくは 1 または 2 であり、特に好ましくは 1 である。水酸基またはエーテル基はベンジル基に対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれでも良いが、好ましくはパラ位である。*** は一般式 (2) の酸素原子との結合手を示す。

[0030] (b) 成分の数平均分子量は、5000 以下であることが好ましく、4000 以下であることがより好ましく、3500 以下であることがさらに好ましい。また (b) 成分の数平均分子量は 500 以上であることが好ましく、700 以上であることがより好ましい。(b) 成分の数平均分子量を下限値以上とすることにより、得られる接着剤層の可撓性を良好にできる。一方、(b) 成分の数平均分子量を上限値以下とすることにより、有機溶剤に対する溶解性を良好にできる。

[0031] (b) 成分の含有量は、(a) 成分 100 質量部に対して、0.05 質量部以上であることが好ましく、より好ましくは 1 質量部以上であり、さらに好ましくは 5 質量部以上である。前記下限値以上とすることで優れたハンダ耐熱性を発現することができる。また、120 質量部以下であることが好ましく、より好ましくは 100 質量部以下であり、さらに好ましくは 90 質量部以下であり、特に好ましくは 80 質量部以下である。前記上限値以下とすることで優れた接着性およびハンダ耐熱性を発現することができる。

[0032] <エポキシ樹脂 (c)>

本発明で用いるエポキシ樹脂 (c) (以下、単に (c) 成分ともいう。)

としては、分子中にエポキシ基を有するものであれば、特に限定されないが、好ましくは分子中に2個以上のエポキシ基を有するものである。具体的には、特に限定されないが、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、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、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサノン、N, N, N', N' -テトラグリシジルーm-キシレンジアミン、およびエポキシ変性ポリブタジエンからなる群から選択される少なくとも1つを用いることができる。好ましくは、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂またはエポキシ変性ポリブタジエンである。より好ましくは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂である。

[0033] 本発明の接着剤組成物において、エポキシ樹脂(c)の含有量は、酸変性ポリオレフィン(a)100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上であり、さらに好ましくは1質量部以上であり、特に好ましくは2質量部以上である。前記下限値以上とすることで、十分な硬化効果が得られ、優れた接着性およびハンダ耐熱性を発現することができる。また、60質量部以下であることが好ましく、より好ましくは50質量部以下であり、さらに好ましくは40質量部以下であり、特に好ましくは35質量部以下である。前記上限値以下とすることで、ポットライフ性および低誘電特性が良好となる。すなわち、上記範囲内とすることで、接着性、ハンダ耐熱性およびポットライフ性に加え、優れた低誘電特性を有する接着剤組成物を得ることができる。

[0034] <無機充填剤(d)>

(d)成分は、無機充填剤である。(d)成分を含有することにより、接着剤組成物で作製した積層体の耐タック性が良好となる。(d)成分としては、フィラーであることが好ましく、シリカフィラー(以下、単にシリカと

もいう。)であることがより好ましい。シリカを配合することにより、耐タック性に加え、耐熱性の特性が向上するため非常に好ましい。シリカとしては一般に疎水性シリカと親水性シリカが知られており、疎水性シリカとしては、ジメチルジクロロシランやヘキサメチルジシラザン、オクチルシラン等で処理を行ったシリカが挙げられ、疎水性シリカは接着剤組成物に耐吸湿性を付与することができる。また、親水性シリカとしては、無処理であり表面にシラノール基やシロキサンを有するシリカが挙げられる。

[0035] 無機充填剤(d)の平均粒子径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。平均粒子径(メジアン径)は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて体積基準で測定することができる。

[0036] 本発明の接着剤組成物において、無機充填剤(d)の含有量は、(a)～(c)成分の合計100質量部に対し、 $1 \sim 50$ 質量部の範囲であることが好ましく、 $3 \sim 45$ 質量部の範囲がより好ましく、 $5 \sim 40$ 質量部の範囲がさらに好ましい。前記範囲内にすることで、接着剤組成物の接着性、ハンダ耐熱性、電気特性および耐タック性が良好となる。

[0037] <難燃剤(e)>

(e)成分は、難燃剤である。難燃剤(e)を含有することで接着剤組成物に難燃性を付与することができる。難燃剤(e)としては、難燃性を示すものであれば特に限定はされないが、有機溶剤に溶解しないものであることが好ましい。難燃剤(e)は難燃性フィラーであることが好ましく、無機系難燃性フィラーと有機系難燃性フィラーが挙げられる。無機系難燃性フィラーとしては、例えば、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、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどの水酸化金属化合物；塩基性炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム-カルシウム(炭酸マグネシウムと炭酸カルシウムの混合物)、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸金属化合物；酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化スズの水和物、酸化アンチモンなどの金属酸化物；ホ

ウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなどのホウ酸金属化合物；ドロマイト、ハイドロタルサイト、硼砂などの無機金属化合物；赤リンなどの無機リン化合物等が挙げられる。有機系難燃性フィラーとしては、例えば、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、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタン等のリン系難燃剤；メラミン、メラム、メラミンシアヌレート等のトリアジン系化合物や、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剤；シリコン化合物、シラン化合物等のケイ素系難燃剤等が挙げられる。難燃剤（e）として水酸化金属化合物、リン化合物が好ましく、中でもリン化合物がより好ましく、例えばホスフィン酸アルミニウム等のリン系難燃性フィラーを使用できる。なお、リン系難燃剤には、有機溶剤に溶解しないタイプ（リン系難燃性フィラー）と有機溶剤に溶解するタイプ（リン系難燃性ノンフィラー）があるが、本発明では有機溶剤に溶解しないタイプ（リン系難燃性フィラー）が好ましい。上記難燃性フィラーは、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0038] 難燃剤（e）の平均粒子径は、1～50 μm であることが好ましく、より好ましくは2～30 μm であり、さらに好ましくは3～10 μm である。また、最大粒子径は100 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは90 μm 以下であり、さらに好ましくは80 μm 以下である。平均粒子径（メ

ジアン径)は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて体積基準で測定することができる。

[0039] 本発明の接着剤組成物において、難燃剤(e)の含有量は、(a)～(c)成分の合計100質量部に対し、1～65質量部の範囲であることが好ましく、1.5～63質量部の範囲がより好ましく、2～60質量部の範囲がさらに好ましい。前記範囲内にすることで、接着剤組成物の接着性、ハンダ耐熱性、電気特性および難燃性が良好となる。

[0040] <接着剤組成物>

本発明の接着剤組成物は、前記(a)成分～(c)成分の3種類の樹脂を含有することで、液晶ポリマー(LCP)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)などの低極性樹脂基材や金属基材との優れた接着性、電気特性(低誘電特性)および耐熱性を発現することができる。すなわち、接着剤組成物を基材に塗布、硬化後の接着剤塗膜(接着剤層)が優れた低誘電率特性を発現することができる。

[0041] 本発明の接着剤組成物は、さらに有機溶剤を含有することができる。本発明で用いる有機溶剤は、酸変性ポリオレフィン(a)、多環式構造を有するフェノール樹脂(b)およびエポキシ樹脂(c)を溶解させるものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン、クロルベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、プロパンジオール、フェノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノン等のケトン系溶剤、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のセルソルブ類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、ギ酸ブチル等のエステル系溶剤、エ

チレングリコールモノ *n* -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ *i* s o -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ *t e r t* -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ *n* -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ *i* s o -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ *n* -ブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノ *n* -ブチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤等を使用することができ、これら1種または2種以上を併用することができる。特に作業環境性、乾燥性から、メチルシクロヘキサンやトルエンが好ましい。

[0042] 有機溶剤は、酸変性ポリオレフィン (a) 100質量部に対して、100～1000質量部の範囲であることが好ましく、200～900質量部の範囲であることがより好ましく、300～800質量部の範囲であることが最も好ましい。前記下限値以上とすることで液状およびポットライフ性が良好となる。また、前記上限値以下とすることで製造コストや輸送コストの面から有利となる。

[0043] 本願発明に係る接着剤組成物は、周波数1GHzにおける比誘電率 (ϵ_r) が3.0以下であることが好ましい。より好ましくは2.6以下であり、さらに好ましくは2.3以下である。下限は特に限定されないが、実用上は2.0である。また、周波数1GHz～60GHzの全領域における比誘電率 (ϵ_r) が3.0以下であることが好ましく、2.6以下であることがより好ましく、2.3以下であることがさらに好ましい。

[0044] 本願発明に係る接着剤組成物は、周波数1GHzにおける誘電正接 ($\tan \delta$) が0.02以下であることが好ましい。より好ましくは0.01以下であり、さらにより好ましくは0.008以下である。下限は特に限定されないが、実用上は0.0001である。また、周波数1GHz～60GHzの全領域における誘電正接 ($\tan \delta$) が0.02以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましく、0.005以下であることがさらに好ましい。

[0045] 本発明において、比誘電率 (ϵ_r) および誘電正接 ($\tan \delta$) は、以下の

とおり測定することができる。すなわち、接着剤組成物を離型基材に乾燥後の厚みが $25\mu\text{m}$ となるよう塗布し、約 130°C で約3分間乾燥する。次いで約 140°C で約4時間熱処理して硬化させて、硬化後の接着剤組成物層（接着剤層）を離型フィルムから剥離する。剥離後の該接着剤組成物層の周波数 1GHz における比誘電率（ ϵ_c ）および誘電正接（ $\tan\delta$ ）を測定する。具体的には、空洞共振器摂動法による測定から比誘電率（ ϵ_c ）および誘電正接（ $\tan\delta$ ）を算出することができる。

[0046] また、本発明の接着剤組成物には、さらに他の成分を必要に応じて含有してもよい。このような成分の具体例としては、ポリカルボジイミド、粘着付与剤、シランカップリング剤が挙げられる。

[0047] <ポリカルボジイミド>

本発明で用いるポリカルボジイミドとしては、分子内にカルボジイミド基を有するものであれば、特に限定されない。好ましくは分子内にカルボジイミド基を2個以上有するポリカルボジイミドである。ポリカルボジイミドを使用することによって、酸変性ポリオレフィン（a）のカルボキシル基とカルボジイミド基とが反応し、接着剤組成物と基材との相互作用を高め、接着性を向上することができる。

[0048] 本発明の接着剤組成物において、ポリカルボジイミドの含有量は、酸変性ポリオレフィン（a）100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量部以上であり、さらに好ましくは1質量部以上であり、特に好ましくは2質量部以上である。前記下限値以上とすることで基材との相互作用が発現し、接着性が良好となる。また、30質量部以下であることが好ましく、より好ましくは25質量部以下であり、さらに好ましくは20質量部以下であり、よりさらに好ましくは15質量部以下であり、特に好ましくは10質量部以下である。前記上限値以下とすることで優れたポットライフ性および低誘電特性を発現することができる。すなわち、上記範囲内とすることで、接着性、ハンダ耐熱性およびポットライフ性に加え、優れた低誘電特性を有する接着剤組成物を得ることができる。

[0049] <粘着付与剤>

本発明の接着剤組成物には必要に応じて粘着付与剤を配合しても良い。粘着付与剤としては、ポリテルペン樹脂、ロジン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、スチレン樹脂および水添石油樹脂等が挙げられ、接着強度を向上させる目的で用いられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。粘着付与剤を含有させる場合、(a)～(d)成分の合計100質量部に対し、1～200質量部の範囲で含有させることが好ましく、5～150質量部の範囲がより好ましく、10～100質量部の範囲が最も好ましい。前記範囲内とすることで接着性、ハンダ耐熱性および電気特性を維持しつつ、粘着付与剤の効果を発現することができる。

[0050] <シランカップリング剤>

本発明の接着剤組成物には必要に応じてシランカップリング剤を配合しても良い。シランカップリング剤を配合することにより金属への接着性や耐熱性の特性が向上するため非常に好ましい。シランカップリング剤としては特に限定されないが、不飽和基を有するもの、グリシジル基を有するもの、アミノ基を有するものなどが挙げられる。これらのうち耐熱性の観点からγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランやβ-(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やβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のグリシジル基を有したシランカップリング剤がさらに好ましい。シランカップリング剤を配合する場合、その配合量は(a)～(d)成分の合計100質量部に対して0.5～20質量部の配合量であることが好ましい。前記範囲内とすることでハンダ耐熱性や接着性を向上することができる。

[0051] <積層体>

本発明の積層体は、基材に接着剤組成物を積層したもの（基材／接着剤層の2層積層体）、または、さらに基材を貼り合わせたもの（基材／接着剤層／基材の3層積層体）である。ここで、接着剤層とは、本発明の接着剤組成

物を基材に塗布し、乾燥させた後の接着剤組成物の層をいう。本発明の接着剤組成物を、常法に従い、各種基材に塗布、乾燥すること、およびさらに他の基材を積層することにより、本発明の積層体を得ることができる。

[0052] <基材>

本発明において基材とは、本発明の接着剤組成物を塗布、乾燥し、接着剤層を形成できるものであれば特に限定されるものではないが、フィルム状樹脂等の樹脂基材、金属板や金属箔等の金属基材、紙類等を挙げることができる。

[0053] 樹脂基材としては、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、及びフッ素系樹脂等を例示することができる。好ましくはフィルム状樹脂（以下、基材フィルム層ともいう）である。

[0054] 金属基材としては、回路基板に使用可能な任意の従来公知の導電性材料が使用可能である。素材としては、S U S、銅、アルミニウム、鉄、スチール、亜鉛、ニッケル等の各種金属、及びそれぞれの合金、めっき品、亜鉛やクロム化合物など他の金属で処理した金属等を例示することができる。好ましくは金属箔であり、より好ましくは銅箔である。金属箔の厚みについては特に限定はないが、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。厚さが薄すぎる場合には、回路の十分な電气的性能が得られにくい場合があり、一方、厚さが厚すぎる場合には回路作製時の加工能率等が低下する場合がある。金属箔は、通常、ロール状の形態で提供されている。本発明のプリント配線板を製造する際に使用される金属箔の形態は特に限定されない。リボン状の形態の金属箔を用いる場合、その長さは特に限定されない。また、その幅も特に限定されないが、 $250\sim500\text{ cm}$ 程度であるのが好ましい。基材の表面粗度は特に限定はないが、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以

下であり、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下ある。また実用上好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下ある。

[0055] 紙類として上質紙、クラフト紙、ロール紙、グラシン紙等を例示することができる。また複合素材として、ガラスエポキシ等を例示することができる。

[0056] 接着剤組成物との接着力、耐久性から、基材としては、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、フッ素系樹脂、SUS鋼板、銅箔、アルミ箔、またはガラスエポキシが好ましい。

[0057] <接着シート>

本発明において、接着シートとは、前記積層体と離型基材とを接着剤組成物を介して積層したものである。具体的な構成態様としては、積層体／接着剤層／離型基材、または離型基材／接着剤層／積層体／接着剤層／離型基材が挙げられる。離型基材を積層することで基材の保護層として機能する。また離型基材を使用することで、接着シートから離型基材を離型して、さらに別の基材に接着剤層を転写することができる。

[0058] 本発明の接着剤組成物を、常法に従い、各種積層体に塗布、乾燥することにより、本発明の接着シートを得ることができる。また乾燥後、接着剤層に離型基材を貼付けると、基材への裏移りを起こすことなく巻き取りが可能になり操作性に優れるとともに、接着剤層が保護されることから保存性に優れ、使用も容易である。また離型基材に塗布、乾燥後、必要に応じて別の離型基材を貼付すれば、接着剤層そのものを他の基材に転写することも可能になる。

[0059] <離型基材>

離型基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、上質紙、クラフト紙、ロール紙、グラシン紙などの紙の両面に、クレー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの目止剤の塗布層を設け、さらにその各塗布層の上にシリコン系、フッ素系、アルキド系の離型剤が塗布されたものが挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体等の各種オレフィンフィルム単独、及びポリエチレンテレフタレート等のフィルム上に上記離型剤を塗布したのもも挙げられる。離型基材と接着剤層との離型力、シリコンが電気特性に悪影響を与える等の理由から、上質紙の両面にポリプロピレン目止処理しその上にアルキド系離型剤を用いたもの、またはポリエチレンテレフタレート上にアルキド系離型剤を用いたものが好ましい。

[0060] なお、本発明において接着剤組成物を基材上にコーティングする方法としては、特に限定されないが、コンマコーター、リバーズロールコーター等が挙げられる。もしくは、必要に応じて、プリント配線板構成材料である圧延銅箔、またはポリイミドフィルムに直接もしくは転写法で接着剤層を設けることもできる。乾燥後の接着剤層の厚みは、必要に応じて、適宜変更されるが、好ましくは5～200 μm の範囲である。接着フィルム厚を5 μm 以上とすることで十分な接着強度が得られる。また、200 μm 以下とすることで乾燥工程の残留溶剤量を制御しやすくなり、プリント配線板製造のプレス時にフクレが生じにくくなる。乾燥条件は特に限定されないが、乾燥後の残留溶剤率は1質量%以下が好ましい。1質量%以下とすることで、プリント配線板プレス時に残留溶剤が発泡することを抑え、フクレが生じにくくなる。

[0061] <プリント配線板>

本発明における「プリント配線板」は、導体回路を形成する金属箔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などの従来公知の方法により製造される。必要に応じて、金属箔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フィルムや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。

[0062] 本発明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、基材フィルム層、金属箔層、接着剤層、およびカバーフィルム層の4層から構成されるプリント配線板とすることができる。また例えば、基材フィルム層、接着剤層、金属箔層、接着剤層、およびカバーフィルム層の5層から構成されるプリント配線板とすることができる。

[0063] さらに、必要に応じて、上記のプリント配線板を2つもしくは3つ以上積層した構成とすることもできる。

[0064] 本発明の接着剤組成物はプリント配線板の各接着剤層に好適に使用することが可能である。特に本発明の接着剤組成物を接着剤として使用すると、プリント配線板を構成する従来のポリイミド、ポリエステルフィルム、銅箔だけでなく、LCPなどの低極性の樹脂基材と高い接着性を有し、耐ハンダリフロー性を得ることができ、接着剤層自身が低誘電特性に優れる。そのため、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接着剤組成物として好適である。

[0065] 本発明のプリント配線板において、基材フィルムとしては、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フィルムが使用可能である。基材フィルムの樹脂としては、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、及びフッ素系樹脂等を例示することができる。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等の低極性基材に対しても、優れた接着性を有する。

[0066] <カバーフィルム>

カバーフィルムとしては、プリント配線板用の絶縁フィルムとして従来公知の任意の絶縁フィルムが使用可能である。例えば、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミドイミド、液晶ポリマー、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等の各種ポリマーから製造されるフィルムが使用可能である。より好ましくは、ポリイミドフィルムまたは液晶ポリマーフィルムである。

[0067] 本発明のプリント配線板は、上述した各層の材料を用いる以外は、従来公知の任意のプ

ロセスを用いて製造することができる。

[0068] 好ましい実施態様では、カバーフィルム層に接着剤層を積層した半製品（以下、「カバーフィルム側半製品」という）を製造する。他方、基材フィルム層に金属箔層を積層して所望の回路パターンを形成した半製品（以下、「基材フィルム側2層半製品」という）または基材フィルム層に接着剤層を積層し、その上に金属箔層を積層して所望の回路パターンを形成した半製品（以下、「基材フィルム側3層半製品」という）を製造する（以下、基材フィルム側2層半製品と基材フィルム側3層半製品とを合わせて「基材フィルム側半製品」という）。このようにして得られたカバーフィルム側半製品と、基材フィルム側半製品とを貼り合わせるにより、4層または5層のプリント配線板を得ることができる。

[0069] 基材フィルム側半製品は、例えば、（A）前記金属箔に基材フィルムとなる樹脂の溶液を塗布し、塗膜を初期乾燥する工程、（B）（A）で得られた金属箔と初期乾燥塗膜との積層物を熱処理・乾燥する工程（以下、「熱処理・脱溶剤工程」という）を含む製造法により得られる。

[0070] 金属箔層における回路の形成は、従来公知の方法を用いることができる。アディティブ法を用いてもよく、サブトラクティブ法を用いてもよい。好ましくは、サブトラクティブ法である。

[0071] 得られた基材フィルム側半製品は、そのままカバーフィルム側半製品との

貼り合わせに使用されてもよく、また、離型フィルムを貼り合わせて保管した後にカバーフィルム側半製品との貼り合わせに使用してもよい。

[0072] カバーフィルム側半製品は、例えば、カバーフィルムに接着剤を塗布して製造される。必要に応じて、塗布された接着剤における架橋反応を行うことができる。好ましい実施態様においては、接着剤層を半硬化させる。

[0073] 得られたカバーフィルム側半製品は、そのまま基材フィルム側半製品との貼り合わせに使用されてもよく、また、離型フィルムを貼り合わせて保管した後に基材フィルム側半製品との貼り合わせに使用してもよい。

[0074] 基材フィルム側半製品とカバーフィルム側半製品とは、それぞれ、例えば、ロールの形態で保管された後、貼り合わされて、プリント配線板が製造される。貼り合わせる方法としては、任意の方法が使用可能であり、例えば、プレスまたはロールなどを用いて貼り合わせることができる。また、加熱プレス、または加熱ロール装置を使用するなどの方法により加熱を行いながら両者を貼り合わせることもできる。

[0075] 補強材側半製品は、例えば、ポリイミドフィルムのように柔らかく巻き取り可能な補強材の場合、補強材に接着剤を塗布して製造されることが好適である。また、例えばSUS、アルミ等の金属板、ガラス繊維をエポキシ樹脂で硬化させた板等のように硬く巻き取りできない補強板の場合、予め離型基材に塗布した接着剤を転写塗布することによって製造されることが好適である。また、必要に応じて、塗布された接着剤における架橋反応を行うことができる。好ましい実施態様においては、接着剤層を半硬化させる。

[0076] 得られた補強材側半製品は、そのままプリント配線板裏面との貼り合わせに使用されてもよく、また、離型フィルムを貼り合わせて保管した後に基材フィルム側半製品との貼り合わせに使用してもよい。

[0077] 基材フィルム側半製品、カバーフィルム側半製品、補強材側半製品はいずれも、本発明におけるプリント配線板用積層体である。

実施例

[0078] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は実施

例に限定されない。実施例中および比較例中に単に部とあるのは質量部を示す。

[0079] (物性評価方法)

(酸価 (a) 成分：酸変性ポリオレフィン)

本発明における酸価 (mg KOH/g) は、酸変性ポリオレフィンをトルエンに溶解し、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液でフェノールフタレインを指示薬として滴定した。

[0080] (数平均分子量 (M_n))

本発明における数平均分子量は (株) 島津製作所製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂、移動相：テトラヒドロフラン、カラム：Shodex KF-802 + KF-804L + KF-806L、カラム温度：30℃、流速：1.0 ml/min、検出器：RI検出器) によって測定した値である。

[0081] (融点、融解熱量の測定)

本発明における融点、融解熱量は示差走査熱量計 (以下、DSC、ティー・エー・インスツルメント・ジャパン製、Q-2000) を用いて、20℃/分の速度で昇温融解、冷却樹脂化して、再度昇温融解した際の融解ピークのトップ温度および面積から測定した値である。

[0082] (1) 剥離強度 (接着性)

後述する接着剤組成物を厚さ $12.5 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム (株式会社カネカ製、アピカル (登録商標)) に、乾燥後の厚みが $25 \mu\text{m}$ となるように塗布し、130℃で3分乾燥した。この様にして得られた接着性フィルム (Bステージ品) を厚さ $18 \mu\text{m}$ の圧延銅箔 (JX金属株式会社製、BHYシリーズ) と貼り合わせた。貼り合わせは、圧延銅箔の光沢面が接着剤層と接する様にして、160℃で 40 kgf/cm^2 の加圧下に30秒間プレスし、接着した。次いで140℃で4時間熱処理して硬化させて、剥離強度評価用サンプルを得た。剥離強度は、25℃において、フィルム引き、引張速度 50 mm/min で90°剥離試験を行ない、剥離強度を測定した。この試

験は常温での接着強度を示すものである。また液晶ポリマー（ＬＣＰ）フィルム（クラレ株式会社製、ベクスターＣＴ－Ｚシリーズ、厚み $50\mu\text{m}$ ）およびシンジオタクチックポリスチレン（ＳＰＳ）フィルム（厚み $100\mu\text{m}$ ）についても同様にサンプルを作製した。

<評価基準（ＰＩフィルムおよびＬＣＰフィルム）>

- ◎： 1.0N/mm 以上
- ： 0.8N/mm 以上 1.0N/mm 未満
- △： 0.5N/mm 以上 0.8N/mm 未満
- ×： 0.5N/mm 未満

<評価基準（ＳＰＳフィルム）>

- ◎： 0.7N/mm 以上
- ： 0.5N/mm 以上 0.7N/mm 未満
- △： 0.3N/mm 以上 0.5N/mm 未満
- ×： 0.3N/mm 未満

[0083] (2) ハンダ耐熱性

上記(1)と同じ方法でサンプルを作製し、 $2.0\text{cm}\times 2.0\text{cm}$ のサンプル片を 23°C で2日間エージング処理を行い、 280°C で溶融したハンダ浴に10秒フロートし、膨れなどの外観変化の有無を確認した。

<評価基準>

- ◎：膨れ無し
- ：一部膨れ有
- △：多くの膨れ有
- ×：膨れ、かつ変色有

[0084] (3) 比誘電率（ ϵ_0 ）及び誘電正接（ $\tan\delta$ ）

後述する接着剤組成物を厚さ $100\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）シートに、乾燥硬化後の厚みが $25\mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で3分乾燥した。次いで 140°C で4時間熱処理して硬化させた後、テフロン（登録商標）シートを剥離して試験用の接着剤樹脂シートを得た。その後得られた試験

用接着剤樹脂シートを8 cm×3 mmの短冊状にサンプルを裁断し、試験用サンプルを得た。比誘電率 (ϵ_c) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) は、ネットワークアナライザー (アンリツ社製) を使用し、空洞共振器摂動法で、温度23℃、周波数1 GHzの条件で測定した。

＜比誘電率の評価基準＞

- ◎ : 2.3以下
- : 2.3を超え2.6以下
- △ : 2.6を超え3.0以下
- × : 3.0を超える

＜誘電正接の評価基準＞

- ◎ : 0.008以下
- : 0.008を超え0.01以下
- △ : 0.01を超え0.02以下
- × : 0.02を超える

[0085] (4) 耐タック性

後述する接着剤組成物を厚さ25 μ mのポリイミドフィルム (株式会社カネカ製、アピカル (登録商標)) に、乾燥後の厚みが25 μ mとなるように塗布し、130℃で3分乾燥した。次いで接着剤層付きポリイミドフィルム片5 cm×5 cmにPETフィルムを乾燥後の接着剤組成物層に乗せ、200 gのSUS板にて荷重を1分間かけた。その際のPETと接着剤組成物の貼りつき面を確認し評価を行った。

＜評価基準＞

- : 貼りつきが見られない。
- △ : 一部貼りつきが見られる
- × : 全面に貼りつきが見られる。

貼りつきとは、PETフィルムと接着剤層とが貼りつき、ブロッキングしている状態をいう。

[0086] (5) 難燃性

後述する接着剤組成物を厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（株式会社カネカ製、アピカル（登録商標））に、乾燥後の厚みが $25\mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で3分乾燥した。次いでロールラミネーターにて 100°C × $30\text{m}/\text{min}$ × 0.3MPa でポリイミドフィルムと貼り合わせた後、 140°C で4時間熱処理して硬化させて、積層体を得た。積層体を用いてUL-94に基づきサンプル片を作製し、VTM法に基づいて燃焼試験を行った。

<評価基準>

○：VTM-0条件を満たす。

△：VTM-1である。

×：VTM-2以上である。

[0087] <実施例1>

酸変性ポリオレフィンCO-1を80質量部、多環式構造を有するフェノール樹脂FTC-509を20質量部、エポキシ樹脂HP-7200を10質量部および有機溶媒（メチルシクロヘキサン／トルエン＝80／20（体積比））を440質量部（固形分濃度で20質量%）配合し、混合溶液を得た。得られた混合溶液に疎水性シリカR972を10質量部配合し接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物の配合量、ならびに接着強度、ハンダ耐熱性、電気特性および耐タック性の評価結果を表1に示す。

[0088] <実施例2～18>

使用した各成分の種類および比率を表1に示すとおりに変更し、実施例1と同様な方法で実施例2～18を行った。得られた接着剤組成物の接着強度、ハンダ耐熱性、電気特性および耐タック性の評価結果を表1に示す。なお、有機溶媒（メチルシクロヘキサン／トルエン＝80／20（体積比））は固形分濃度が20質量%となるように調整した。

[0089] <比較例1～5>

使用した各成分の種類および比率を表1に示すとおりに変更し、実施例1と同様な方法で比較例1～5を行った。得られた接着剤組成物の接着強度、

ハンダ耐熱性、電気特性、耐タック性の評価結果を表 1 に示す。なお、有機溶媒（メチルシクロヘキサン／トルエン＝80／20（体積比））は固形分濃度が20質量％となるように調整した。

[0090]

[表1]

	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	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
酸変性 ポリオレフィン(a) (質量部)	80	80																					
CO-2		80																					
CO-3			80																				
CO-4				80																			
(b) JTC508	20	20	20				5	30	50	20	20	20	20	20	20	20	20	20			20	100	20
(b2) FATC					20																		
(b3) FTO-909AE						20																	
(b4) JT-100																					20		
HP-7200	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			1	56	10	10			5	10	10	10	10
HP-7200H											10								5				
JEK-52												10											
JEK-530																	10						
R972	10	10	10	10	10	10	10	10	10	3	10	10	10	10		44	10	10	10	10	10	10	
R300															10								
評価	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	×	◎
評価	○	○	○	○	◎	○	△	◎	◎	○	○	○	△	○	○	○	◎	○	×	○	×	○	○
評価	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	◎	◎	○	×	◎
評価	○	○	○	○	◎	○	△	◎	◎	○	○	○	△	○	○	○	◎	○	×	○	×	○	○
評価	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	○	○	○	△	○	△	○	○	◎	◎	○	×	○
評価	○	○	○	○	◎	○	△	◎	◎	○	○	○	○	△	○	○	◎	○	×	○	×	○	○
評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
電気特性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
誘電正接	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
耐タック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×

[0091] <実施例 19>

酸変性ポリオレフィンCO-1を80質量部、多環式構造を有するフェノール樹脂FTC-509を20質量部、エポキシ樹脂HP-7200を10質量部および有機溶媒（メチルシクロヘキサン／トルエン＝80／20（体積比））を440質量部（固形分濃度で20質量％）配合し、混合溶液を得た。得られた混合溶液に難燃剤OP-935を10質量部配合し接着剤組成物を得た。得られた接着剤組成物の配合量、ならびに接着強度、ハンダ耐熱性、電気特性および難燃性の評価結果を表2に示す。

[0092] <実施例 20～42>

使用した各成分の種類および比率を表2に示すとおりに変更し、実施例19と同様な方法で実施例20～42を行った。得られた接着剤組成物の接着強度、ハンダ耐熱性、電気特性および難燃性の評価結果を表2に示す。なお、有機溶媒（メチルシクロヘキサン／トルエン＝80／20（体積比））は固形分濃度が20質量％となるように調整した。

[0093] <比較例 6～10>

使用した各成分の種類および比率を表2に示すとおりに変更し、実施例19と同様な方法で比較例6～10を行った。得られた接着剤組成物の接着強度、ハンダ耐熱性、電気特性、および難燃性の評価結果を表2に示す。なお、有機溶媒（メチルシクロヘキサン／トルエン＝80／20（体積比））は固形分濃度が20質量％となるように調整した。

[0094]

[表2]

[illegible]

[0095] 表1および表2で用いた酸変性ポリオレフィン(a)、多環式構造を有するフェノール樹脂(b)、エポキシ樹脂(c)、無機充填剤(d)、難燃剤(e)は以下のものである。

(多環式構造を有するフェノール樹脂(b))

フェノール樹脂(b1): FTC-509 (群栄化学工業社製)、一般式(2)および一般式(11)の構造を有するフェノール樹脂である。x、yはともに0、Z₁は1であり、水酸基はベンジル基のパラ位に結合している。

フェノール樹脂(b2): FATC-809 (群栄化学工業社製)、一般式(2)および一般式(11)の構造を有するフェノール樹脂である。R₃、R₄はともに2-プロペニル基であり、x、y、Z₁はともに1であり、水酸基はベンジル基のパラ位に結合している。

フェノール樹脂(b3): FTC-809AE (群栄化学工業社製)、一般式(2)および一般式(12)の構造を有するフェノール樹脂である。x、yはともに0、Z₁、Z₂はともに1であり、エーテル基はベンジル基のパラ位に結合している。

フェノール樹脂(b4): YSポリスターT-100 (ヤスハラケミカル社製 多環式構造非含有のフェノール樹脂)

(エポキシ樹脂(c))

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂: HP-7200 (DIC社製 エポキシ当量 259 g/eq)

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂: HP-7200H (DIC社製 エポキシ当量 278 g/eq)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂: jER-152 (三菱化学製 エポキシ当量 177 g/eq)

トリグリシジルパラアミノフェノール: jER-630 (三菱化学製 エポキシ当量 98 g/eq)

(無機充填剤(d))

無機充填剤: 疎水性シリカ アエロジルR-972 (日本アエロジル社製)

)

無機充填剤：親水性シリカ アエロジル R-300 (日本アエロジル社製)

)

(難燃剤 (e))

リン系難燃剤：EXOLIT (登録商標) OP-935 (Clariant 社)

金属水和物系難燃剤：MGZ-3 (堺化学工業社製)

イントメッセント系難燃剤：FP-2200S (ADEKA 社製)

リン系難燃剤：HCA-HQ (三光社製)

(ポリカルボジイミド)

カルボジイミド樹脂：V-09GB (日清紡ケミカル社製 カルボジイミド当量 216 g / eq)

カルボジイミド樹脂：V-03 (日清紡ケミカル社製 カルボジイミド当量 209 g / eq)

[0096] (酸変性ポリオレフィン (a))

(製造例 1)

1 L オートクレーブに、プロピレン-ブテン共重合体 (三井化学社製「タフマー (登録商標) XM7080」) 100 質量部、トルエン 150 質量部及び無水マレイン酸 19 質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド 6 質量部を加え、140℃まで昇温した後、更に3時間攪拌した。その後、得られた反応液を冷却後、多量のメチルエチルケトンが入った容器に注ぎ、樹脂を析出させた。その後、当該樹脂を含有する液を遠心分離することにより、無水マレイン酸がグラフト重合した酸変性プロピレン-ブテン共重合体と (ポリ) 無水マレイン酸および低分子量物とを分離、精製した。その後、減圧下70℃で5時間乾燥させることにより、無水マレイン酸変性プロピレン-ブテン共重合体 (CO-1、酸価 19 mg KOH / g、数平均分子量 25,000、 T_m 80℃、 ΔH 35 J / g) を得た。

[0097] (製造例 2)

無水マレイン酸の仕込み量を14質量部に変更した以外は製造例1と同様にするにより、無水マレイン酸変性プロピレンーブテン共重合体(CO-2、酸価14 mg KOH/g、数平均分子量30,000、 T_m 78℃、 ΔH 25 J/g)を得た。

[0098] (製造例3)

無水マレイン酸の仕込み量を11質量部に変更した以外は製造例1と同様にするにより、無水マレイン酸変性プロピレンーブテン共重合体(CO-3、酸価11 mg KOH/g、数平均分子量33,000、 T_m 80℃、 ΔH 25 J/g)を得た。

[0099] (製造例4)

無水マレイン酸の仕込み量を6質量部に変更した以外は製造例1と同様にするにより、無水マレイン酸変性プロピレンーブテン共重合体(CO-4、酸価7 mg KOH/g、数平均分子量35,000、 T_m 82℃、 ΔH 25 J/g)を得た。

[0100] 表1から明らかなように、実施例1～18では、接着剤として、樹脂基材(P I、L C P、S P S)と銅箔と優れた接着性、ハンダ耐熱性、低誘電特性および耐タック性を有する。これに対し、比較例1では、(b)成分を配合していないため、ハンダ耐熱性が劣る。比較例2では、(b)成分が多環式構造を有していないため低誘電特性(電気特性)が劣る。比較例3では、(c)成分を含有していないため、ハンダ耐熱性が劣る。比較例4では、(a)成分を含有していないため、接着特性や低誘電特性が劣る。比較例5では、(d)成分を含有していないため、耐タック性が劣る。

[0101] 表2から明らかなように、実施例19～42では、接着剤として、樹脂基材(P I、L C P、S P S)と銅箔と優れた接着性、ハンダ耐熱性、低誘電特性および難燃性を有する。これに対し、比較例6では、(b)成分を配合していないため、ハンダ耐熱性が劣る。比較例7では、(b)成分が多環式構造を有していないため低誘電特性(電気特性)が劣る。比較例8では、(c)成分を含有していないため、ハンダ耐熱性が劣る。比較例9では、(a

）成分を含有していないため、接着特性や低誘電特性が劣る。比較例 5 では、（e）成分を含有していないため、難燃性が劣る。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明の接着剤組成物は、従来のポリイミド、ポリエチレンテレフタレートフィルムだけでなく、LCPやSPS等の樹脂基材と、銅箔などの金属基材との、高い接着性を有し、高いハンダ耐熱性を得ることができ、耐タック性や難燃性、低誘電特性（電気特性）にも優れる。本発明の接着剤組成物は、接着性シート、およびこれを用いて接着した積層体を得ることができる。上記特性により、フレキシブルプリント配線板用途、特に高周波領域での低誘電特性（低誘電率、低誘電正接）が求められるFPC用途において有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 酸変性ポリオレフィン（a）、多環式構造を有するフェノール樹脂（b）およびエポキシ樹脂（c）を含有し、さらに無機充填剤（d）および難燃剤（e）の少なくとも一方を含有する接着剤組成物。
- [請求項2] 酸変性ポリオレフィン（a）、多環式構造を有するフェノール樹脂（b）およびエポキシ樹脂（c）の合計量100質量部に対して、無機充填剤（d）を1～50質量部含有する請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 酸変性ポリオレフィン（a）、多環式構造を有するフェノール樹脂（b）およびエポキシ樹脂（c）の合計量100質量部に対して、難燃剤（e）を1～65質量部含有する請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 多環式構造を有するフェノール樹脂（b）が、トリシクロデカン骨格を有するフェノール樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 多環式構造を有するフェノール樹脂（b）が、さらにカーボネート骨格を有するフェノール樹脂である請求項1～4のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 酸変性ポリオレフィン（a）の酸価が5～40mg KOH/gである請求項1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 酸変性ポリオレフィン（a）100質量部に対し、エポキシ樹脂（c）を1～40質量部含有する請求項1～6のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項8] 1GHzの比誘電率が3.0以下、誘電正接が0.02以下である請求項1～7のいずれかに記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の接着剤組成物を含有する接着シート。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれかに記載の接着剤組成物を含有する積層体。

[請求項11] 請求項 1 0 に記載の積層体を構成要素として含むプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 123/26(2006.01)i; **B32B 7/12**(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **B32B 27/18**(2006.01)i; **B32B 27/20**(2006.01)i; **B32B 27/32**(2006.01)i; **C09J 7/35**(2018.01)i; **C09J 11/04**(2006.01)i; **C09J 163/00**(2006.01)i; **C09J 169/00**(2006.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i

FI: C09J123/26; B32B7/12; B32B27/00 M; B32B27/18 B; B32B27/20 Z; B32B27/32 Z; C09J7/35; C09J11/04; C09J163/00; C09J169/00; H05K1/03 610K; H05K1/03 610L

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)

C09J100-201/10; B32B7/12; B32B27/00; B32B27/18; B32B27/20; B32B27/32; 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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-41100 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 19 March 2020 (2020-03-19) claims 1-6, paragraphs [0015], [0018], [0022], [0046], [0030], tables 1-3, examples 1-9	1-11
A	WO 2018/116967 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) claims 1,10, paragraphs [0010], [0047], [0052], table 1, examples 1-14	1-11
A	JP 2020-512209 A (LORD CORP.) 23 April 2020 (2020-04-23) claims 1-3, paragraphs [0076], [0080], [0053], examples 4, 6	1-11
A	US 2016/0137890 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 19 May 2016 (2016-05-19) claim 1, paragraphs [0014], [0017]	1-11
P, X	WO 2021/106848 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) claims 1-11, paragraphs [0042], [0044], [0082]-[0086], table 1, examples 1-18	1-11

☐ 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

21 September 2021

Date of mailing of the international search report

05 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026144

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-41100	A	19 March 2020	WO 2020/053746 A1	
WO	2018/116967	A1	28 June 2018	(Family: none)	
JP	2020-512209	A	23 April 2020	WO 2018/152497 A1	
				claims 1-3, examples 4, 6	
				US 2020/0230854 A1	
				EP 3582944 A1	
				CN 110337354 A	
				KR 10-2019-0116386 A	
US	2016/0137890	A1	19 May 2016	(Family: none)	
WO	2021/106848	A1	03 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 123/26(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 169/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C09J123/26; B32B7/12; B32B27/00 M; B32B27/18 B; B32B27/20 Z; B32B27/32 Z; C09J7/35; C09J11/04; C09J163/00; C09J169/00; H05K1/03 610K; H05K1/03 610L																				
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）） C09J100-201/10; B32B7/12; B32B27/00; B32B27/18; B32B27/20; B32B27/32; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-41100 A（藤森工業株式会社）19.03.2020（2020-03-19） 請求項1-6、[0015][0018][0022][0046][0030]、表1-3、実施例1-9</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/116967 A1（東亜合成株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 請求項1,10、[0010][0047][0052]、表1、実施例1-14</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-512209 A（ロード コーポレーション）23.04.2020（2020-04-23） 請求項1-3、[0076][0080][0053]、実施例4,6</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016/0137890 A1（E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY）19.05.2016（2016-05-19） Claim 1、[0014][0017]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2021/106848 A1（東洋紡株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 請求項1-11、[0042][0044][0082]-[0086]、表1、実施例1-18</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2020-41100 A（藤森工業株式会社）19.03.2020（2020-03-19） 請求項1-6、[0015][0018][0022][0046][0030]、表1-3、実施例1-9	1-11	A	WO 2018/116967 A1（東亜合成株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 請求項1,10、[0010][0047][0052]、表1、実施例1-14	1-11	A	JP 2020-512209 A（ロード コーポレーション）23.04.2020（2020-04-23） 請求項1-3、[0076][0080][0053]、実施例4,6	1-11	A	US 2016/0137890 A1（E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY）19.05.2016（2016-05-19） Claim 1、[0014][0017]	1-11	P, X	WO 2021/106848 A1（東洋紡株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 請求項1-11、[0042][0044][0082]-[0086]、表1、実施例1-18	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
A	JP 2020-41100 A（藤森工業株式会社）19.03.2020（2020-03-19） 請求項1-6、[0015][0018][0022][0046][0030]、表1-3、実施例1-9	1-11																		
A	WO 2018/116967 A1（東亜合成株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 請求項1,10、[0010][0047][0052]、表1、実施例1-14	1-11																		
A	JP 2020-512209 A（ロード コーポレーション）23.04.2020（2020-04-23） 請求項1-3、[0076][0080][0053]、実施例4,6	1-11																		
A	US 2016/0137890 A1（E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY）19.05.2016（2016-05-19） Claim 1、[0014][0017]	1-11																		
P, X	WO 2021/106848 A1（東洋紡株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 請求項1-11、[0042][0044][0082]-[0086]、表1、実施例1-18	1-11																		
☐ 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、一般的な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 21.09.2021		国際調査報告の発送日 05.10.2021																		
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） 澤村 茂実 4Z 9158 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																		

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/JP2021/026144

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-41100	A	19.03.2020	WO	2020/053746	A1	
WO	2018/116967	A1	28.06.2018	(ファミリーなし)			
JP	2020-512209	A	23.04.2020	WO	2018/152497	A1	
				claims 1-3, Examples 4,6			
				US	2020/0230854	A1	
				EP	3582944	A1	
				CN	110337354	A	
				KR	10-2019-0116386	A	
US	2016/0137890	A1	19.05.2016	(ファミリーなし)			
WO	2021/106848	A1	03.06.2021	(ファミリーなし)			