

(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11月16日(16.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/195902 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
B29C 43/18 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08F 20/12 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018157

(22) 国際出願日: 2017年5月15日(15.05.2017)

(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 2016-097483 2016年5月13日(13.05.2016) JP
特願 2016-097484 2016年5月13日(13.05.2016) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

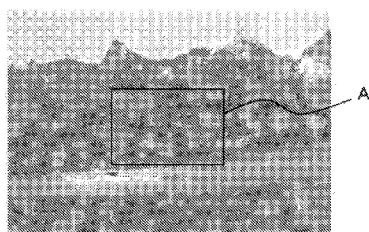
(72) 発明者: 平山 雄祥 (HIRAYAMA, Yuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 北嶋 貴代(KITAJIMA, Takayo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 富岡 健一(TOMIOKA, Kenichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 串田 圭祐(KUSHIDA, Keisuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 垣谷 稔(KAKITANI, Minoru); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 清水 浩(SHIMIZU, Hiroshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番

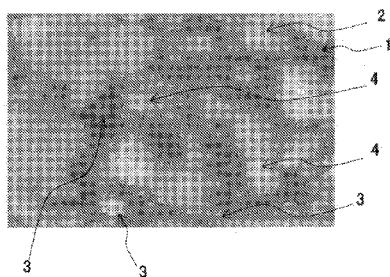
(54) Title: RESIN COMPOSITION, PREPREG, METAL FOIL WITH RESIN, LAMINATE, PRINTED WIRING BOARD, AND METHOD FOR PRODUCING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付き金属箔、積層板、プリント配線板及び樹脂組成物の製造方法

[図13]



(a)



(b)

(57) Abstract: The invention relates to a resin composition including (A) an acrylic polymer and (B) a thermosetting resin, wherein a phase-separation structure of a first phase including the (A) acrylic polymer and a second phase including the (B) thermosetting resin is formed, and the average domain size of the second phase is 20 μm or less.

(57) 要約: (A) アクリルポリマーと (B) 熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物であって、(A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む第2相との相分離構造を形成し、前記第2相の平均ドメインサイズが20 μm 以下である、樹脂組成物に関する。



2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人
大谷特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付き金属箔、積層板、プリント配線板及び樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付き金属箔、積層板、プリント配線板及び樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 情報電子機器の急速な普及に伴って、電子機器の小型化及び薄型化が進んでおり、その中に搭載されるプリント配線板（印刷配線板）にも高密度化及び高機能化の要求が高まっている。

[0003] プリント配線板の高密度化は、基材となるガラスクロスの厚さをより薄くすること、例えば30 μm 以下の厚さにすることで更に好適に成し遂げられるため、そのようなガラスクロスを備えたプリプレグが、昨今、開発及び上市されている。これにより、プリント配線板の高密度化はますます進行しているものの、それに伴い、プリント配線板における十分な耐熱性、絶縁信頼性、及び配線層と絶縁層との接着性等を確保することが困難になってきている。

[0004] このような高機能プリント配線板に使用される配線板材料には、耐熱性、電気絶縁性、長期信頼性、接着性等が要求されている。また、これらの高機能プリント配線板の中の1つに挙げられるフレキシブルな配線板材料には、上記の特性に加え、柔軟性、低弾性等の特性も要求されている。

[0005] さらに、セラミック部品を搭載した基板においては、セラミック部品と基板との熱膨張係数の差、及び外的な衝撃によって発生する部品接続信頼性の低下も大きな課題となっている。この問題の解決方法として、基材側からの応力緩和性が提唱されている。

[0006] これらの要求を満たす配線板材料としては、具体的には、アクリロニトリ

ルブタジエン系樹脂、カルボキシ含有アクリロニトリルブタジエン樹脂等のアクリルゴム系のポリマーに熱硬化性樹脂を配合した樹脂組成物、末端変性ポリエーテルスルホン等の熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を配合した樹脂組成物等が提案されている（例えば、特許文献１～３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開平８－２８３５３５号公報

特許文献２：特開２００２－１３４９０７号公報

特許文献３：特開２００２－３７１１９０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] アクリルポリマーは、特に、低弾性、伸び率、屈曲性（柔軟性）、電気絶縁性等のバランスに優れるポリマーであり、これらの優れた特性を、得られる配線板に十分に発揮させることが求められている。

例えば、官能基を有するアクリルポリマーと、熱硬化性樹脂を混合してなる樹脂組成物は、あたかも互いに連結しあって規則正しく分散した状態の構造であり、主成分がアクリルポリマーである海相と、主成分が熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂）である島相との相分離構造を形成し得る。このような樹脂組成物は、アクリルポリマーと熱硬化性樹脂の双方の優れた特徴を兼ね備えることが望まれているが、十分に双方の優れた特徴を兼ね備えるものはなかった。

官能基を有するアクリルポリマーの特徴は、低弾性、高伸び率、官能基を導入し易いこと等が挙げられ、熱硬化性樹脂の特徴は、高い絶縁信頼性、高い耐熱性、高ガラス転移温度（ T_g ）等が挙げられる。しかしながら、使用環境及び用途に応じて、各々の特徴を制御及び発現させることは難しかった。

[0009] 本発明の目的は、低弾性、高伸び率、絶縁信頼性、耐熱性及び金属箔との

接着性に優れる、樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付き金属箔、積層板、プリント配線板及び樹脂組成物の製造方法を提供することである。

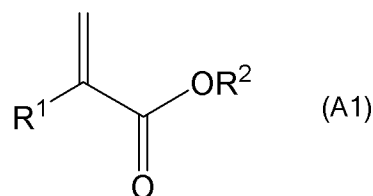
課題を解決するための手段

[0010] 本発明は下記〔１〕～〔１５〕に関する。

〔１〕（Ａ）アクリルポリマーと（Ｂ）熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物であって、（Ａ）アクリルポリマーを含む第１相と、（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む第２相との相分離構造を形成し、前記第２相の平均ドメインサイズが２０μm以下である、樹脂組成物。

〔２〕（Ａ）アクリルポリマーが、下記一般式（Ａ１）で表される（メタ）アクリル酸エステル由来の構成単位を含むアクリルポリマーである、上記〔１〕に記載の樹脂組成物。

[化1]



（式（Ａ１）中、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。）

〔３〕（Ａ）アクリルポリマーの溶解度パラメータ（ＳＰ値）が、９．０～１２．０である、上記〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕（Ａ）アクリルポリマーの重量平均分子量が、１００，０００～１，５００，０００である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔５〕（Ａ）アクリルポリマーの含有量が、樹脂組成物の固形分総量１００質量部に対して、１０～５０質量部である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕（Ｂ）熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイ

ミド類、ビスマレイミド類とジアミンとの付加重合物、フェノール樹脂、レゾール樹脂、イソシアネート樹脂、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート及びビニル基含有ポリオレフィン化合物からなる群から選ばれる１種以上である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕前記相分離構造が海島構造であり、海相が前記第１相から構成され、島相が前記第２相から構成される、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕（Ｂ）熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ（ＳＰ値）が９．０～１５．０である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕（Ａ）アクリルポリマーの溶解度パラメータ（ＳＰ値）と、（Ｂ）熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ（ＳＰ値）との差の絶対値が、０．１～５．０である、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔１０〕上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を基材に含浸及び乾燥してなる、プリプレグ。

〔１１〕上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物と金属箔とを積層してなる、樹脂付き金属箔。

〔１２〕上記〔１０〕に記載のプリプレグ又は〔１１〕に記載の樹脂付き金属箔を積層し加熱加圧してなる、積層板。

〔１３〕上記〔１２〕に記載の積層板を回路加工してなる、プリント配線板。

〔１４〕（Ａ）アクリルポリマーと（Ｂ）熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物の製造方法であって、下記工程１～４を有する、樹脂組成物の製造方法。

工程１：所望する樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率を決定する工程

工程２：（Ａ）アクリルポリマーの溶解度パラメータ（ＳＰ値）と（Ｂ）熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ（ＳＰ値）との差の絶対値Ｘと前記硬化物の貯蔵弾性率との相関関係に基づき、絶対値Ｘを特定する工程

工程３：工程２で特定した絶対値Ｘとなる（Ａ）アクリルポリマー及び（Ｂ）熱硬化性樹脂を選択する工程

工程4：工程3で選択した（A）アクリルポリマー及び（B）熱硬化性樹脂を混合する工程

[15]（A）アクリルポリマーと（B）熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物の製造方法であって、下記工程1～4を有する、樹脂組成物の製造方法。

工程1：所望する樹脂組成物の硬化物の耐熱性を決定する工程

工程2：（A）アクリルポリマーの溶解度パラメータ（SP値）と（B）熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ（SP値）との差の絶対値Xと前記硬化物の耐熱性との相関関係に基づき、絶対値Xを特定する工程

工程3：工程2で特定した絶対値Xとなる（A）アクリルポリマー及び（B）熱硬化性樹脂を選択する工程

工程4：工程3で選択した（A）アクリルポリマー及び（B）熱硬化性樹脂を混合する工程

発明の効果

[0011] 本発明によると、低弾性、高伸び率、絶縁信頼性、耐熱性及び金属箔との接着性に優れる樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付き金属箔、積層板、プリント配線板及び樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]樹脂組成物の相分離構造が連続球状構造である場合を表すモデル図である。

[図2]樹脂組成物の相分離構造が海島構造である場合を表すモデル図である。

[図3]樹脂組成物の相分離構造が複合分散相構造である場合を表すモデル図である。

[図4]樹脂組成物の相分離構造が共連続相構造である場合を表すモデル図である。

[図5]実施例6から（D）成分を除いた配合系で得られる海島構造を有する硬化物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

[図6]本発明の実施例6で得られる複合分散相構造を有する硬化物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

[図7]本発明の実施例2で得られる海島構造を有する硬化物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

[図8]本発明の実施例7で得られる海島構造を有する硬化物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

[図9]本発明の実施例12で得られる海島構造を有する硬化物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

[図10]本発明の実施例2で得られる硬化物の損失係数 $\tan \delta$ の曲線である。

[図11]本発明の実施例7で得られる硬化物の損失係数 $\tan \delta$ の曲線である。

[図12]本発明の実施例12で得られる硬化物の損失係数 $\tan \delta$ の曲線である。

[図13]本発明の樹脂組成物から得られたフィラーを含有する硬化物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態について詳述するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0014] [樹脂組成物]

本発明の実施の形態に係る樹脂組成物は、(A) アクリルポリマーと (B) 熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物であって、(A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む第2相との相分離構造を形成し、前記第2相の平均ドメインサイズが $20 \mu\text{m}$ 以下である、樹脂組成物である。

[0015] <第1相及び第2相>

本発明の樹脂組成物が形成する相分離構造において、第1相は、(A) アクリルポリマーを含む相であり、第2相は、(B) 熱硬化性樹脂を含む相であり、前記第2相の平均ドメインサイズは $20 \mu\text{m}$ 以下である。

第2相の平均ドメインサイズを前記範囲内に調整することにより、(A) アクリルポリマーが有する低弾性、柔軟性、高伸び性等の特徴を顕著に発現

したり、(B) 熱硬化性樹脂が有する高弾性、高強度等の特徴を顕著に発現したり、双方の特徴を必要に応じて発現することができる。

第1相は、(A) アクリルポリマーを樹脂成分の主成分として含む相であり、第2相は、(B) 熱硬化性樹脂を樹脂成分の主成分として含む相である。ここで、樹脂成分の主成分とは、樹脂成分のうち、最も高い含有量を有する樹脂を意味し、樹脂組成物の全量に対する含有量に基づき推定される。

[0016] (溶解度パラメーター (S P 値))

一般的に、樹脂硬化物の相構造は相分離速度と硬化反応速度との競争反応で決定される。例えば、(A) アクリルポリマーの溶解度パラメーター（以下、「S P 値」ともいう）と、(B) 熱硬化性樹脂のS P 値との差を小さくすることで、相分離速度が遅くなり、第2相の平均ドメインサイズを $20\mu\text{m}$ 以下という比較的小さい範囲にコントロールすることが可能となる。

[0017] なお、(A) アクリルポリマー及び(B) 熱硬化性樹脂のS P 値は、次のようにして求めることができる。すなわち、F e d o r s 法によって、材料の構造からS P 値を算出することができる。材料の構造から、構成されている官能基の員数分を、下記表1に示す各官能基におけるモル凝集エネルギー及びモル分子容量をそれぞれ合計することによって、合計モル凝集エネルギー及び合計モル分子容量を求め、下記式(1)により算出する。

[0018] [表1]

各官能基におけるモル凝集エネルギー及びモル分子容量 (F e d o r s 法)

官能基	モル凝集エネルギー (E)	モル分子容量 (V)
	[c a l / m o l]	[c m ³ / m o l]
CH ₃	1 1 2 5	3 3 . 5
CH ₂	1 1 8 0	1 6 . 1
CH	8 2 0	- 1 . 0
C	3 5 0	- 1 9 . 2
C = O	4 1 5 0	1 0 . 8
C (=O) O	4 3 0 0	1 8 . 0
3 員環	7 5 0	1 8 . 0
5 員環以上	2 5 0	1 6 . 0

[0019] [数1]

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中の記号はそれぞれ、 δ_i はSP値、 ΔE_i は合計モル凝集エネルギー、 ΔV_i は合計モル分子容量を示す。

[0020] 具体的に、アセトンの場合を例として、上記の方法によりSP値を算出すると、次のようになる。この場合、アセトンは、

構造式： $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$

員数： CH_3 2個

$\text{C}=\text{O}$ 1個

であり、表1より、

合計モル凝集エネルギー(ΔE_i)： $(1125 \times 2) + (4150 \times 1)$
 $= 6400$

合計モル分子容量(ΔV_i)： $(33.5 \times 2) + (10.8 \times 1) = 77.8$

となり、これを式(1)に適用して、

[0021] [数2]

$$\text{SP値} : \delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{\Delta V_i} \right)^{1/2} = \left(\frac{6400}{77.8} \right)^{1/2} = 9.07$$

と溶解度パラメータ(SP値)が算出される。

なお、例えば、(B)熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合、硬化剤として、フェノール樹脂、アミン化合物等を併用することがある。その際、これらの硬化剤は、主成分ではなく、量も少ないため、(B)熱硬化性樹脂のSP値に対する影響は小さい。そのため、エポキシ樹脂と硬化剤を併用する場合のSP値の算出方法としては、硬化剤を考慮せず、エポキシ樹脂のみから算出したSP値を使用する。この扱いは、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂の場合も同様である。なお、フェノール樹脂等はエポキシ樹脂の硬化剤の中でも比較的多量に用いられるため、そのSP値が、エポキシ樹脂

のSP値と近い値であることが、(B)熱硬化性樹脂のSP値を定める上で、硬化剤の影響を少なくすることができるため好ましい。実施例等に記載されているSP値は、このようにして算出した値である。

[0022] (A)アクリルポリマーのSP値は、9.0～12.0が好ましく、低吸湿性の観点から、9.2～11.8がより好ましく、9.4～11.6がさらに好ましく、耐熱性の観点から、9.5～11.0が特に好ましい。(A)アクリルポリマーのSP値が、9.0以上であると、耐熱性が向上する傾向にあり、12.0以下であると、絶縁信頼性が向上する傾向にある。

(B)熱硬化性樹脂のSP値は、9.0～15.0が好ましく、10.5～14.5がより好ましく、12.0～14.3がさらに好ましい。

(A)アクリルポリマーのSP値と、(B)熱硬化性樹脂のSP値との差の絶対値は、0.1～5.0が好ましく、0.11～4.9がより好ましく、0.12～4.8がさらに好ましく、0.13～4.7が特に好ましい。SP値の差の絶対値を、前記範囲内とすることにより、第2相の平均ドメインサイズを20 μ m以下という比較的小さい範囲にコントロールすることができる。

また、本発明の樹脂組成物は、(A)アクリルポリマーのSP値と、(B)熱硬化性樹脂のSP値との差の絶対値を調整することにより、得られる硬化物の物性を調整することができる。例えば、(A)アクリルポリマーのSP値と(B)熱硬化性樹脂のSP値と差の絶対値が、3.0～5.0である場合、(A)アクリルポリマーの有する柔軟性、高伸び性等の特徴を維持しつつ、(B)熱硬化性樹脂が有する高弾性、高強度等の特徴を顕著に発現する傾向にある。また、前記SP値の差の絶対値が、0.1～3.0である場合、(B)熱硬化性樹脂の有する高強度等の特徴を維持しつつ、(A)アクリルポリマーの有する低弾性、柔軟性、高伸び性等の特徴を顕著に発現する傾向にある。

なお、前記SP値の差の絶対値が、0.45以下になると、第2相の平均ドメインサイズは0.001～1.0 μ m程度となり、ナノサイズのドメイ

ンを形成する傾向にある。

[0023] (A) アクリルポリマー)

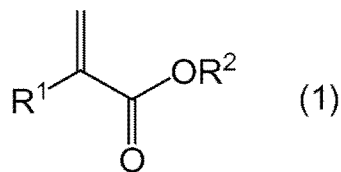
(A) アクリルポリマーは、通常、(メタ) アクリル酸エステルをモノマーとする重合体である。

(A) アクリルポリマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0024] (A) アクリルポリマーは、下記一般式(A 1)で表される(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を含むアクリルポリマーであることが好ましい。

なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の双方を示し、他の類似用語も同様である。

[0025] [化2]



(式(A 1)中、R²はアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。R¹は水素原子又はメチル基を示す。)

[0026] R²で示されるアルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、2～10がさらに好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。これらのアルキル基は置換基を有していてもよい。アルキル基の置換基としては、例えば、脂環式炭化水素基、水酸基、ハロゲン、含酸素炭化水素基、含窒素環状基等が挙げられる。

R²で示されるシクロアルキル基の炭素数は、6～13が好ましく、7～10がより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、イソボルニル基、アダマンチル基等が挙げられ、これらの中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、イソボ

ルニル基が好ましい。

R^2 で示されるシクロアルキルアルキル基の炭素数は、6～13が好ましく、7～10がより好ましい。シクロアルキルアルキル基としては、ノルボルニルメチル基、トリシクロデシルエチル基等が挙げられる。

R^2 で示されるアリール基の炭素数は、6～13が好ましく、6～10がより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ノニルフェニル基等が挙げられる。

R^2 で示されるアラルキル基の炭素数は、7～15が好ましく、7～11がより好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、4-メチルベンジル基等が挙げられる。

[0027] (メタ) アクリル酸エステルとしては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸エチレングリコールメチルエーテル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロ[5.2.1,0(2,6)]デカー8イル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸ノルボルニルメチル、(メタ) アクリル酸トリシクロデシルエチル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ノニルフェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸4-メチルベンジル等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] (A) アクリルポリマーは、架橋性官能基を付与したアクリルポリマーであることが好ましい。このようなアクリルポリマーは、(メタ) アクリル酸エステルと、架橋性の官能基を有する共重合モノマー（以下、単に「架橋性共重合モノマー」ともいう）との共重合体として得ることができる。架橋性

共重合モノマーとしては、例えば、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、ビニル基、グリシジル基、エポキシ基等の架橋性の官能基を有するモノマーが挙げられる。これらの中でも、低吸湿性及び耐熱性の観点から、エポキシ基を有する架橋性共重合モノマーが好ましい。これらのモノマーは、二重結合を有する化合物が好ましい。

[0029] 架橋性共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシ基を有するモノマー；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基を有するモノマー；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等の水酸基を有するモノマー；アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド等のアミノ基を有するモノマー；アクリルニトリル等のシアノ基を有するモノマーなどが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、電気絶縁信頼性の観点から、カルボキシ基を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマー、水酸基を有するモノマー、アミノ基を有するモノマーが好ましく、低吸湿性及び耐熱性の観点から、エポキシ基を有するモノマーがより好ましく、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルがさらに好ましい。

また、一般式(A1)に示されるもの以外の(メタ)アクリル酸エステル、アクリル酸N-ビニルピロリドン、メタクリル酸N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリン、芳香族ビニル化合物、N-置換マレイミド類等の重合性モノマーを(メタ)アクリル酸エステルと共に用いて(A)アクリルポリマーを得ることもできる。

[0030] (A)アクリルポリマーが、(メタ)アクリル酸エステルと、架橋性共重合モノマーとの共重合体である場合、(メタ)アクリル酸エステルの使用量は、(メタ)アクリル酸エステルと架橋性共重合モノマーとの総質量100質量部に対して、70～99.5質量部が好ましく、80～98質量部がよ

り好ましく、90～97質量部がさらに好ましい。

架橋性共重合体モノマーの使用量は、(メタ)アクリル酸エステルと架橋性共重合モノマーとの総量100質量部に対して、0.5～30質量部が好ましく、2～25質量部がより好ましく、3～20質量部がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、(A)アクリルポリマーを含む第1相と(B)熱硬化性樹脂を含む第2相との間で、架橋構造が好適に形成され、耐熱性、金属箔との接着強度、絶縁信頼性等がより向上する傾向にある。

(A)アクリルポリマーの全原料モノマー中、(メタ)アクリル酸エステルと架橋性共重合モノマーとの合計含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、100質量%であってもよい。

[0031] (A)アクリルポリマーがエポキシ基を有する場合、そのエポキシ当量は、2,000～18,000g/eqが好ましく、2,000～8,000g/eqがより好ましい。エポキシ当量が2,000g/eq以上であると、硬化物のガラス転移温度の低下が抑えられて基板の耐熱性が十分に保たれ、18,000g/eq以下であると、貯蔵弾性率が大きくなりすぎることなく、基板の寸法安定性が保持される傾向にある。

(A)アクリルポリマーのエポキシ当量は、(メタ)アクリル酸グリシジルとこれと共重合可能な他のモノマーとを共重合する際、共重合比を適宜調整することで調節可能である。

エポキシ基を有する(A)アクリルポリマーの市販品としては、例えば、「HTR-860」(ナガセケムテックス株式会社製、商品名、エポキシ当量2,900g/eq)、「KH-CT-865」(日立化成株式会社製、商品名、エポキシ当量3,300g/eq)等が入手可能である。

[0032] (A)アクリルポリマーの重量平均分子量は、100,000～1,500,000が好ましく、低弾性及び伸び率を向上させる観点から、300,000～1,500,000がより好ましく、300,000～1,100,000がさらに好ましい。(A)アクリルポリマーの重量平均分子量が1

00, 000以上であると、(A) アクリルポリマーと(B) 熱硬化性樹脂とが完全に相溶することなく相分離構造が形成され易い傾向にあり、1, 500, 000以下であると、溶剤に溶解させ易く、取り扱い性及び分散性に優れる傾向にある。

なお、(A) アクリルポリマーは、重量平均分子量の異なる2種以上を組み合わせてもよい。この場合の(A) アクリルポリマーのSP値は、それぞれのアクリルポリマーのSP値をそれぞれの配合量により按分して算出することになる。

上記の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析によって測定される値であって、標準ポリスチレン換算値のことを意味する。GPC分析は、テトラヒドロフラン(THF)を溶解液として用いて行うことができる。

[0033] 本発明の樹脂組成物中における(A) アクリルポリマーの含有量は、樹脂組成物の固形分総量100質量部に対して、10～50質量部が好ましい。

(A) アクリルポリマーの含有量が10質量部以上であると、(A) アクリルポリマーの優れた特徴である低弾性及び柔軟性が十分に得られる傾向にあり、また、50質量部以下であると、金属箔との十分な密着強度が得られる。

また、低弾性及び柔軟性の観点からは、(A) アクリルポリマーの含有量は、樹脂組成物の固形分総量100質量部に対して、20～50質量部がより好ましく、30～50質量部がさらに好ましい。

また、優れた金属箔との接着強度を得る観点からは、(A) アクリルポリマーの含有量は、樹脂組成物の固形分総量100質量部に対して、10～40質量部がより好ましく、10～30質量部がさらに好ましい。

ここで、本発明における「固形分」とは、有機溶剤等の揮発性成分を除いた不揮発分のことであり、樹脂組成物を乾燥させた際に揮発せずに残る成分を示し、室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。

[0034] (A) アクリルポリマーは、プレッシャークッカーバイアステスト(PC

B T) 等の絶縁信頼性の加速試験において十分な特性を得る観点から、そのアルカリ金属イオン濃度が、質量基準で、500 ppm以下であることが好ましく、200 ppm以下であることがより好ましく、100 ppm以下であることがさらに好ましい。

[0035] (A) アクリルポリマーは、一般的にはラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合により得られる。ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、過安息香酸 *tert*-ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペルピバレート、過酸化水素／第一鉄塩、過硫酸塩／酸性亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド／第一鉄塩、過酸化ベンゾイル／ジメチルアニリン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

[0036] なお、(A) アクリルポリマーは、室温 (25℃) で粉状であっても液状であってもよいが、溶剤への溶解性及び樹脂組成物中における (A) アクリルポリマーの分散性に優れるという観点から、液状であることが好ましい。樹脂組成物への (A) アクリルポリマーの分散性を高める観点からは、(A) アクリルポリマーは上述した化合物を溶剤へ分散した状態で用いることが好ましい。

[0037] ((B) 熱硬化性樹脂)

(B) 熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド類、ビスマレイミド類とジアミンとの付加重合物、フェノール樹脂、レゾール樹脂、イソシアネート樹脂、トリアリルイソシアヌレート樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ビニル基含有ポリオレフィン化合物等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、絶縁性、高ガラス転移温度等の性能のバランスに優れる観点から、エポキシ樹脂 (以下、「(B-1) エポキシ樹脂」ともいう)、シアネート樹脂が好ましい。(B) 熱硬

化性樹脂は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] (B-1) エポキシ樹脂としては、1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましい。

(B-1) エポキシ樹脂としては、公知のものを用いることができ、例えば、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、多官能脂環式エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、溶液化する際の(A)アクリルポリマーとの相溶性の観点から、(B-1)エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を1種以上含むことが好ましい。

[0039] (B-1) エポキシ樹脂は市販品として入手可能なものであってもよく、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である「N770」(DIC株式会社製、商品名)、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂である「EPICLON 153」(DIC株式会社製、商品名)、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂である「NC-3000-H」(日本化薬株式会社製、商品名)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である「エピコート1001」(三菱化学株式会社製、商品名)、リン含有エポキシ樹脂である「ZX-1548」(東都化成株式会社製、商品名)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である「EPICLON N-660」(DIC株式会社製、商品名)等が挙げられる。

[0040] (B-1) エポキシ樹脂の重量平均分子量は、200～1,000が好ましく、300～900がより好ましい。(B-1)成分の重量平均分子量が200以上であると、相分離構造が良好に形成される傾向にあり、1,000以下であると、第2相の平均ドメインサイズが比較的小さな相分離構造が形成され易い傾向にあり、低弾性及び柔軟性が発現され易い傾向にある。

(B-1) エポキシ樹脂のエポキシ当量は、相溶性の観点から、150～500 g/eqが好ましく、150～450 g/eqがより好ましく、150～300 g/eqがより好ましい。

[0041] (B-1) エポキシ樹脂のSP値は、9.0～15.0が好ましく、低吸湿性の観点から、9.0～14.0がより好ましく、耐熱性の観点から、9.5～14.0がさらに好ましい。(B-1)成分のSP値が15.0以下であると、溶液化の際に成分分離し難い傾向にあり、9.0以上であると、耐熱性が向上する傾向にある。なお、このときのSP値は、前述のように、硬化剤の種類に関わらず、(B-1)エポキシ樹脂のみで求めた値である。

[0042] (B) 熱硬化性樹脂として使用されるシアネート樹脂としては、公知のものを用いることができ、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、ビスフェノールF型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂、ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、溶液化する際の(A)アクリルポリマーとの相溶性の観点から、ビスフェノールA型シアネート樹脂を1種以上含むことが好ましい。

[0043] (B) 熱硬化性樹脂としてシアネート樹脂を使用する場合、触媒、助触媒等を併用してもよい。触媒としては、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-スートリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -

エチルー s トリアジン等のイミダゾール系硬化剤；コバルト、亜鉛、銅、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属塩又は金属錯体などが挙げられる。触媒としては、アルキルフェノール、ビスフェノール化合物、フェノールノボラック等のフェノール系化合物などが挙げられる。

[0044] (B) 熱硬化性樹脂は、必要に応じて硬化剤を併用してもよい。硬化剤としては、公知のものを用いることができる。

(B) 熱硬化性樹脂として、(B-1) エポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、ビフェニルノボラック型フェノール樹脂等のフェノール樹脂；ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン系硬化剤；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物硬化剤；これらの混合物などが挙げられる。

本発明の樹脂組成物では、(B) 熱硬化性樹脂として (B-1) エポキシ樹脂を含むと共に、金属箔との密着強度確保の観点から、硬化剤として、(B-2) フェノール樹脂を含むことが好ましい。

[0045] (B-2) フェノール樹脂は市販品を用いてもよく、市販品としては、クレゾールノボラック型フェノール樹脂である「KA-1165」(DIC株式会社製、商品名)、ビフェニルノボラック型フェノール樹脂である「MEH-7851」(明和化成株式会社製、商品名)等が挙げられる。

[0046] (B-2) フェノール樹脂は、(B-1) エポキシ樹脂との組み合わせに応じて任意の割合で使用することができ、通常、ガラス転移温度が高くなるようにその配合比を決定することができる。具体的には、(B-2) フェノール樹脂の含有量は、(B-1) エポキシ樹脂に対して、0.5~1.5当量であることが好ましく、0.6~1.3当量であることがより好ましく、0.7~1.2当量であることがさらに好ましい。前記範囲内であると、外層銅との接着性、ガラス転移温度及び絶縁性に優れる傾向にある。

[0047] 本発明の樹脂組成物中における (B) 熱硬化性樹脂の含有量は、樹脂組成

物の固形分総量 100 質量部に対して、15～80 質量部が好ましく、30～75 質量部がより好ましく、35～70 質量部がさらに好ましい。(B) 熱硬化性樹脂の含有量が 15 質量部以上であると、(B) 熱硬化性樹脂の優れた特徴である高弾性、高強度が十分に得られる傾向にあり、80 質量部以下であると、低弾性及び柔軟性に優れる傾向にある。

なお、上記 (B) 熱硬化性樹脂の含有量には、(B-2) フェノール樹脂等の硬化剤の含有量も含まれる。

また、本発明の樹脂組成物中における、(A) アクリルポリマーと (B) 熱硬化性樹脂との質量比 ((A) アクリルポリマー : (B) 熱硬化性樹脂) は、10 : 90～90 : 10 が好ましく、20 : 80～80 : 20 がより好ましく、30 : 70～70 : 30 がさらに好ましく、40 : 60～60 : 40 が特に好ましい。質量比 ((A) アクリルポリマー : (B) 熱硬化性樹脂) が前記範囲内であると、(A) アクリルポリマー及び (B) 熱硬化性樹脂の双方の特徴が十分に発現される相分離構造が得られる傾向にある。

[0048] ((C) 硬化促進剤)

本発明の樹脂組成物は、(B) 熱硬化性樹脂の種類に応じて、(C) 硬化促進剤を含んでいてもよい。

(B) 熱硬化性樹脂が (B-1) エポキシ樹脂である場合、(C) 硬化促進剤としては、特に限定されないが、アミン類又はイミダゾール類が好ましい。アミン類としては、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルエタン、グアニル尿素等が挙げられる。イミダゾール類としては、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、ベンゾイミダゾール等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物中における (C) 硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物の固形分総量 100 質量部に対して、0.01～10 質量部が好ましく、0.05～2 質量部がより好ましく、0.07～0.5 質量部がさらに好まし

い。なお、(B)熱硬化性樹脂が(B-1)エポキシ樹脂である場合、(C)硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物中のオキシラン環の総量に応じて決定することができる。

[0049] ((D) フィラー)

本発明の樹脂組成物は、(D)フィラーを含んでいてもよい。(D)フィラーとしては、特に限定されないが、熱膨張率の低減及び難燃性を確保する観点から、無機フィラーが好ましい。無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、ほう酸アルミウイスカ、窒化ホウ素、炭化ケイ素等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、誘電率が低いこと、線膨張率が低いこと等からシリカが好ましい。シリカとしては、湿式法又は乾式法で合成された合成シリカ、破碎シリカ、熔融シリカ等が挙げられる。

[0050] (D)フィラーの平均粒径としては、0.1~4.0 μm が好ましく、0.2~3.5 μm がより好ましく、0.3~3.2 μm がさらに好ましい。平均粒径が0.1 μm 以上であると、(D)フィラーが分散し易くなり、ワニスの粘度が低下し、取り扱い易くなるため作業性が良くなる傾向にある。また、平均粒径が4.0 μm 以下であると、ワニス化の際に(D)フィラーの沈降が発生し難い傾向にある。

ここで、本発明における平均粒径とは、粒子の全体積を100%として粒子径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積50%に相当する点の粒子径のことであり、レーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

[0051] (D)フィラーは、(D-1)カップリング処理を施したフィラー（以下、「(D-1)成分」ともいう）であってもよい。前記カップリング処理に用いるカップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましく、シランカップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン

系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0052] また、本発明の樹脂組成物が(D)フィラーを含有する場合、(D-1)成分及び(D-2)カップリング処理を施していないフィラー(以下、「(D-2)成分」ともいう)の両方を含むことがより好ましい。これにより樹脂組成物内のフィラー分散性をコントロールすることができ、(A)成分、(B)成分及び(D)フィラーの特徴を十分に発現することが可能となる。

(D-1)成分の平均粒径は、0.1~1.5 μm が好ましく、0.2~1.2 μm がより好ましく、0.3~1.0 μm がさらに好ましい。(D-1)成分の平均粒径が0.1 μm 以上であると、ワニス化した際にフィラーが分散し易くなり凝集が発生し難い傾向にあり、1.5 μm 以下であると、ワニス化の際に(D)フィラーの沈降が発生し難い傾向にある。

(D-2)成分の平均粒径は、1.0~3.5 μm が好ましく、1.2~3.2 μm がより好ましく、1.4~3.0 μm がさらに好ましい。(D-2)成分の平均粒径が1.0 μm 以上であると、フィラーが分散し易くなり凝集が発生し難い傾向にあり、3.5 μm 以下であるとワニス化の際にフィラーの沈降が発生し難い傾向にある。

(D-1)成分及び(D-2)成分を併用する場合、その質量比[(D-1):(D-2)]は、10:90~90:10が好ましく、20:80~80:20がより好ましく、30:70~70:30がさらに好ましい。配合比が上記範囲内であると、(A)アクリルポリマー及び(B)熱硬化性樹脂の双方の特徴を十分に発現される傾向にある。

[0053] なお、(D)フィラーは、分散性を高めて、フィラーの添加効果を均質に発現させる観点から、第1相又は第2相の一方の相に偏在することなく、いずれの相にも存在することが好ましい。本発明の樹脂組成物の組成においては、第1相又は第2相のいずれにも(D)フィラーが存在する相分離構造が

得られる。

図13(a)及び(b)に、本発明の樹脂組成物から得られたフィラーを含有する硬化物の断面SEM写真を示す。なお、図13(b)は、図13(a)の領域Aを拡大したものである。図13(a)及び(b)から、海相((A) アクリルポリマー) 1中には(D) フィラー3が存在し、島相((B) 熱硬化性樹脂) 2中には(D) フィラー4が存在しており、第1相又は第2相のいずれにも(D) フィラーが存在する相分離構造が得られていることが分かる。

[0054] 本発明の樹脂組成物中における(D) フィラーの含有量は、樹脂組成物の固形分総量100質量部に対して、5～40質量部が好ましく、10～35質量部がより好ましく、15～30質量部がさらに好ましい。(D) フィラーの含有量が5質量部以上であると線膨張係数が低くなると共に、十分な耐熱性が得られる傾向にあり、また、40質量部以下であると、相分離構造の形成が(D) フィラーによって阻害されず、樹脂組成物の硬化物が脆くなることが少なく、(A) アクリルポリマーの有する低弾性及び柔軟性が十分に得られる傾向にある。

[0055] (その他の成分)

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、イソシアネート樹脂、メラミン樹脂等の架橋剤；リン系化合物等の難燃剤；ゴム系エラストマー、導電性粒子、カップリング剤、流動調整剤、酸化防止剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、イオントラップ剤などを含んでいてもよい。これらのその他の成分は、公知のものを使用できる。

[0056] 本発明の樹脂組成物は、有機溶剤に溶解及び／又は分散させたワニス状の樹脂組成物（以下、単に「ワニス」ともいう）であってもよい。ワニスに用いられる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル系溶剤；N－メ

チルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール系溶剤などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

ワニス中の固形分濃度は、10～70質量%が好ましく、20～60質量%がより好ましく、30～50質量%がさらに好ましい。

[0057] <相分離構造>

本発明の樹脂組成物は、(A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む第2相との相分離構造を形成するものである。

本発明における相分離構造とは、海島構造、連続球状構造、複合分散相構造又は共連続相構造である。これらの相分離構造については、例えば、「ポリマーアロイ」第325頁(1993)東京化学同人に、連続球状構造については、例えば、Keizo Yamanaka and Takashi Inoue, POLYMER, Vol. 30, pp. 662 (1989) に詳しく述べられている。

図1～図4に、それぞれ連続球状構造、海島構造、複合分散相構造、共連続相構造を表すモデル図を示す。

[0058] 本発明の樹脂組成物は、連続球状構造、海島構造、複合分散相構造又は共連続相構造のいずれの構造も形成し得る。これらの中でも、応力緩和性を高める観点からは、海島構造を形成することが好ましい。

本願発明の樹脂組成物から海島構造が形成される場合、(A) アクリルポリマーが海相、(B) 熱硬化性樹脂が島相を形成する。(A) アクリルポリ

マーが島相ではなくて海相を形成する理由については、分子量が大きくて絡み合いが多い（Ａ）アクリルポリマー中で（Ｂ）熱硬化性樹脂の相分離が起こる際、（Ａ）アクリルポリマーが島相となるためには、その絡み合い、架橋網目等を切断しなくてはならず、島相になり難いためであると考えられる。

図５に、実施例６の樹脂組成物において（Ｄ）フィラーを除いた配合系で得られた、海島構造を有する樹脂組成物の断面構造を表す電子顕微鏡写真を示す。

図６に、実施例６で得られる複分散相構造を有する樹脂組成物の断面構造を表す電子顕微鏡写真を示す。

[0059] さらに、本願発明の樹脂組成物は、前記相分離構造において、（Ｂ）熱硬化性樹脂を含む第２相の平均ドメインサイズが $20\mu\text{m}$ 以下であるものを形成する樹脂組成物である。

第２相の平均ドメインサイズを上記範囲に調整することにより、（Ａ）アクリルポリマーが有する低弾性、柔軟性、高伸び性等の特徴を顕著に発現させたり、（Ｂ）熱硬化性樹脂が有する高弾性、高強度等の特徴を顕著に発現させたり、双方の特徴を必要に応じて発現させることができる。

例えば、第２相の平均ドメインサイズが $10\mu\text{m}$ 以下であると、（Ａ）アクリルポリマーと（Ｂ）熱硬化性樹脂とが、見かけ上相溶に近い構造となり、絡み合った（Ａ）アクリルポリマーの網目に（Ｂ）熱硬化性樹脂がナノサイズで分散しているため、（Ａ）アクリルポリマーの低弾性、柔軟性、高伸び性等の特性をより顕著に発現でき、更に、相分離構造が複雑になることで金属箔との接着強度も高くなる傾向にある。

また、第２相の平均ドメインサイズが $10\sim 20\mu\text{m}$ であると、（Ｂ）熱硬化性樹脂の高弾性、高強度等の特性をより顕著に発現できると共に、（Ａ）アクリルポリマーが有する低弾性を発現でき、金属箔との接着面積が十分に得られ、金属箔との接着強度が優れる傾向にある。

上記のように、第２相の平均ドメインサイズは、所望する特性に応じて調

整することができるが、(A) アクリルポリマーに由来する特性と (B) 熱硬化性樹脂に由来する特性をバランス良く発現させる観点からは、第2相の平均ドメインサイズは、 $0.001 \sim 20 \mu\text{m}$ であってもよく、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であってもよく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であってもよい。

[0060] 第2相の平均ドメインサイズは、例えば、相分離構造が、連続球状構造、海島構造又は複合分散相構造である場合、本発明の樹脂組成物から得られる硬化物の断面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して、第2相のドメイン100個について最大幅をそれぞれ測定し、その平均値を算出することで測定することができる。また、相分離構造が共連続構造の場合は、第2相のドメインにおいて任意の100点を特定し、各点において、SEM写真上の垂直方向のドメインサイズと、水平方向のドメインサイズを測定し、小さい方のドメインサイズの平均値を算出した値を平均ドメインサイズとする。第2相の平均ドメインサイズは、より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0061] また、本発明の樹脂組成物が相分離構造を形成するかどうかは、本発明の樹脂組成物から得られた硬化物について、損失係数 $\tan \delta$ を測定する方法によっても確認できる。具体的には、本発明の樹脂組成物から得られた硬化物について動的粘弾性測定を行い、得られた損失係数 $\tan \delta$ 曲線において、(A) アクリルポリマーに由来するピークと、(B) 熱硬化性樹脂に由来するピークの2つのピークが表れるとき、相分離構造が形成されていると判断することができる。

図10～12には、実施例2、7及び12で得られた樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ 曲線を示す。図10～12において、 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 付近のピークは、(A) アクリルポリマーに由来するピークであり、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 付近のピークは、(B) 熱硬化性樹脂に由来するピークである。これらのピークの存在により、樹脂組成物が相分離構造を形成していることが分かる。

平均ドメインサイズが $20 \mu\text{m}$ を超えるドメインはSEM観察で確認できることから、前記SEM観察で相分離構造が確認されず、かつ損失係数 $\tan \delta$

$n\delta$ 曲線で上記のように2つのピークが確認される場合は、平均ドメインサイズが $20\mu\text{m}$ 以下の第2相が形成されていると判断することができる。

なお、 $\tan\delta$ 曲線は、より詳細には、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0062] このような微細な相分離構造は、樹脂組成物の触媒種、反応温度等の硬化条件、又は樹脂組成物の各成分間の相溶性を制御することにより得られる。相分離を発生し易くするためには、例えば、アルキル基置換のエポキシ樹脂を用いて（A）アクリルポリマーとの相溶性を低下させたり、同一の組成系の場合には、硬化温度を高くしたり、触媒種を選択によって硬化速度を遅くすることによって達成できる。

[0063] 図7、8、及び9に、このようにして得られた海島構造を有する樹脂組成物の一例の断面構造を表す電子顕微鏡写真を示す（それぞれ、実施例2、7及び12に対応している）。図示するように、樹脂組成物は、各成分のSP値をコントロールすることで、（A）アクリルポリマーを含む海相と（B-1）エポキシ樹脂を含む島相とからなる海島構造を有し、かつ島相の平均ドメインサイズが、 $20\mu\text{m}$ 以下にコントロールされている。

本発明の樹脂組成物が（D）フィラーを含有しない場合、海島構造又は連続球状構造が形成されるが、（D）フィラーを含有する場合、微細な共連続相構造又は複合分散相構造が形成され得る。

[0064] （貯蔵弾性率）

本発明の樹脂組成物から得られる硬化物の貯蔵弾性率は、応力緩和効果を発現させる観点から、 $2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以下が好ましく、 $1.9 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以下がより好ましく、 $1.8 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以下がさらに好ましい。貯蔵弾性率は、例えば、（D）フィラーの含有量を調整することにより上記範囲内とすることができ、このような観点からも、（D）フィラーの含有量は、前記範囲内であることが好ましい。また、硬化物の貯蔵弾性率は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0065] [樹脂組成物の製造方法]

本発明の樹脂組成物は、例えば、下記工程 1 ～ 4 を有する製造方法によって製造することができる。

工程 1：所望する樹脂組成物の硬化物の物性を決定する工程

工程 2：（A）アクリルポリマーの溶解度パラメータ（S P 値）と（B）熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ（S P 値）との差の絶対値 X と前記硬化物の物性との相関関係に基づき、絶対値 X を特定する工程

工程 3：工程 2 で特定した絶対値 X となる（A）アクリルポリマー及び（B）熱硬化性樹脂を選択する工程

工程 4：工程 3 で選択した（A）アクリルポリマー及び（B）熱硬化性樹脂を混合する工程

[0066] 工程 1 における硬化物の物性とは、例えば、貯蔵弾性率、熱膨張特性、柔軟性、高伸び性、耐熱性、機械強度、金属箔との接着性、絶縁信頼性等であるが、（A）アクリルポリマーの代表的な特徴である弾性率（低弾性）の値、又は（B）熱硬化性樹脂の代表的な特徴である耐熱性の値を工程 1 で決定することが好ましい。

工程 2 においては、（A）アクリルポリマーの溶解度パラメータ（S P 値）と（B）熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ（S P 値）との差の絶対値 X と前記硬化物の物性（例えば、貯蔵弾性率、耐熱性等）との相関関係に基づき、絶対値 X を特定する。ここで、絶対値 X は、小さい程、相分離速度が遅くなり、（A）アクリルポリマーと（B）熱硬化性樹脂との相溶性が高い硬化物となり、結果として、（A）アクリルポリマーの特徴である低弾性が得られる傾向にある。一方、絶対値 X は、大きいほど、相分離速度が速くなり、（A）アクリルポリマーと（B）熱硬化性樹脂との相分離が顕著な硬化物となり、結果として、（B）熱硬化性樹脂の特徴である、耐熱性、機械強度に優れる硬化物が得られる傾向にある。

なお、絶対値 X と硬化物の物性との相関関係は、事前に複数の組成において絶対値 X と硬化物の物性を取得することで決定することができる。

工程 3 では、工程 2 で特定した絶対値 X となる（A）アクリルポリマー及

び（Ｂ）熱硬化性樹脂を選択する。（Ａ）アクリルポリマー及び（Ｂ）熱硬化性樹脂のＳＰ値は、前記したＦｅｄｏｒｓ法等から計算できるため、求める絶対値Ｘとなるように、（Ａ）アクリルポリマー及び（Ｂ）熱硬化性樹脂の構造を決定すればよい。

工程４では、工程３で選択した（Ａ）アクリルポリマー及び（Ｂ）熱硬化性樹脂を混合する。混合する方法は、従来公知の攪拌機等を適用することができる。

[0067] [プリプレグ]

本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物を基材に含浸し、乾燥してなるものである。プリプレグは、例えば、ワニス状の本発明の樹脂組成物を基材に含浸させ、乾燥させて製造することができる。

基材としては、通常、織布、不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材の材質としては、例えば、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維；アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、カーボン、セルロース等の有機繊維；これらの混抄系などが挙げられる。

基材の厚さは、１０～１００μｍが好ましく、２０～５０μｍがより好ましい。厚さ５０μｍ以下の基材を用いることで、任意に折り曲げ可能なプリント配線板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることができる。

[0068] プリプレグの製造条件は、特に限定されないが、得られるプリプレグ中において、ワニスに使用した有機溶剤が８０質量％以上揮発していることが好ましい。乾燥温度は、例えば、８０～１８０℃であり、乾燥時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで適宜設定される。また、ワニスの含浸量は、得られるプリプレグ中における本発明の樹脂組成物の固形分含有量が、３０～８０質量％となる量が好ましい。

[0069] [樹脂付き金属箔]

本発明の樹脂付き金属箔は、本発明の樹脂組成物と金属箔とを積層してなるものである。樹脂付き金属箔は、例えば、本発明の樹脂組成物を金属箔に塗工し、乾燥させることで樹脂付き金属箔を製造することができる。乾燥条件は、例えば、80～180℃で乾燥させて製造することができる。

[0070] [積層板]

本発明の積層板は、本発明のプリプレグ又は本発明の樹脂付き金属箔を積層し加熱加圧してなる積層板である。なお、金属箔を配置した積層板を「金属張積層板」と称することがある。

金属張積層板は、例えば、本発明のプリプレグを複数枚積層した積層体の両側の接着面と金属箔とを合わせるように重ね、真空プレス条件にて、通常、130～250℃、好ましくは150～230℃で、圧力0.5～10 MPa、好ましくは1～5 MPaで加熱加圧成形することによって製造することができる。他の金属張積層板の製造方法としては、本発明の樹脂付き金属箔の樹脂面同士が向き合うように2枚重ね、真空プレスにてプレスすることによって製造することができる。加熱加圧は、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用することができる。

[0071] 金属張積層板に用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が一般的に用いられる。金属箔の厚さは、例えば、一般的に積層板に用いられている1～200 μm である。その他にも、例えば、ニッケル、ニッケルーリン、ニッケルースズ合金、ニッケルー鉄合金、鉛、鉛ースズ合金等を中間層とし、この両面に0.5～15 μm の銅層と10～300 μm の銅層を設けた3層構造の複合箔、アルミニウムと銅箔とを複合した2層構造複合箔などを用いることができる。

[0072] [プリント配線板]

本発明のプリント配線板は、本発明の積層板を回路加工してなるものである。本発明のプリント配線板は、例えば、片面又は両面に金属箔が設けられた本発明の積層板（金属張積層板）の金属箔に回路（配線）加工を施すことによって製造することができる。

さらに、本発明のプリント配線板に半導体を搭載することにより半導体パッケージを製造することもできる。半導体パッケージは、本発明のプリント配線板の所定の位置に、半導体チップ、メモリ等を搭載して製造することができる。

実施例

[0073] 以下、実施例を示し、本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074] [アクリルポリマーの製造]

製造例 1

(アクリルポリマー A の合成)

攪拌機及びコンデンサを備えたオートクレーブ中に、モノマーとして、メタクリル酸 2-エチルヘキシル (2-EHMA) 35.0 質量部、メタクリル酸 n-ブチル (n-BMA) 60.0 質量部、メタクリル酸グリシジル (GMA) 5.0 質量部を仕込み、懸濁剤及びイオン交換水を加えて攪拌し、窒素雰囲気下において 65℃ で 2 時間、次いで 105℃ で 2 時間重合させ、樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を水洗、脱水及び乾燥し、メチルエチルケトンに加熱残分が 30 質量% となるように溶解させ、アクリルポリマー A の溶液を得た。アクリルポリマー A の SP 値は 9.45 であった。

[0075] 製造例 2

(アクリルポリマー B～G の合成)

製造例 1 において、モノマー組成比を、表 2～4 中の「モノマー組成比」となるように変更した以外は、製造例 1 と同様にして、アクリルポリマー B～G の溶液を得た。アクリルポリマー B～G の SP 値を、表 2～4 に示す。

[0076] [樹脂組成物の製造]

実施例 1

表 2 に示す各成分のうち、(C) 成分以外の各成分を、表 2 に示す配合量 (表中の数値は固形分の質量部であり、溶液又は分散液の場合は固形分換算量である。) で配合し、メチルイソブチルケトンに溶解後、(C) 成分とし

て2-フェニルイミダゾールを表2に示す配合量で配合し、不揮発分（固形分濃度）40質量%のワニスを得た。

[0077] 実施例2～37、比較例1～10

実施例1において、配合組成を表2～6に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にしてワニスを得た。

[0078] [プリプレグの作製]

各例で作製したワニスを、厚さ0.028mmのガラスクロス1037（旭シュエーベル株式会社製、商品名）に含浸後、140℃にて10分間加熱して乾燥させ、プリプレグを得た。

[0079] [樹脂付き銅箔の作製]

各例で作製したワニスを、厚さ18μmの電解銅箔YGP-18（日本電解株式会社製、商品名）に塗工機により塗工し、140℃にて約6分間熱風乾燥させ、樹脂組成物層の厚さが50μmの樹脂付き銅箔を作製した。

[0080] [銅張積層板の作製]

4枚重ねたプリプレグの両側に厚さ18μmの電解銅箔YGP-18（日本電解株式会社製、商品名）を接着面がプリプレグと合わさるように重ね、200℃にて60分間、4MPaの真空プレス条件で両面銅張積層板を作製した。また、樹脂付き銅箔は樹脂面同士が向き合うように2枚重ね、200℃にて60分間、4MPaの真空プレス条件で両面銅張積層板を作製した。

[0081] [評価方法]

(1) ワニス性（成分の相溶性）

ワニス性（成分の相溶性）の評価は、作製したワニスを透明な容器に受け、24時間後の外観を目視により観察し、ワニス中の成分の分離と、沈降物について観察した。

ワニスの色相が均一であれば分離なしと判断し、色相にムラが確認された場合は分離ありと判断した。

また、容器に沈降物の堆積が目視で確認できない場合は、沈降物なしと判断し、堆積が目視で確認された場合は沈降物ありと判断した。結果を表2～

6に示す。表2～6において、成分の分離及び沈降物がいずれもなかったものを「なし」と表記した。

[0082] (2) ワニス性（粘度）

ワニス性（粘度）の評価は、作製したワニスをカップに入れ、ウォーターバスを用いてワニス温度を30℃に調整し、その後、BL型粘度計（東機産業株式会社製）を用いて粘度を算出した。30℃の粘度が800 mPa・s以下であれば、プリプレグの製造に問題なしと判断した。結果を表2～6に示す。

[0083] (3) プリプレグのタック性（密着発生の有無）

プリプレグのタック性の評価は、作製したプリプレグを250 mm×250 mmサイズに加工して10枚重ね、密封封入可能な袋に入れたものを、温度25℃、湿度70%の恒温恒湿環境に投入し、プリプレグ同士の密着発生有無を観察した。48時間経過後に、一番下に配置したプリプレグとそれと接するプリプレグが剥がれ、各々が投入前の表面を維持している場合は、密着発生「なし」と判断し、タック性が問題ないと判断した。結果を表2～6に示す。

[0084] (4) プリプレグの外観（凝集物の有無）

プリプレグの外観（凝集物の有無）の評価は、20倍の拡大鏡を用いて凝集物の発生について観察した。凝集物が観察されなかったものは「なし」と表記した。結果を表2～6に示す。

[0085] (5) 25℃貯蔵弾性率

貯蔵弾性率の評価は、樹脂付き銅箔から作製した両面銅張積層板を全面エッチングした積層板を、幅5 mm×長さ30 mmに切断し、動的粘弾性測定装置（株式会社UBM製）を用いて貯蔵弾性率を算出した。25℃の貯蔵弾性率が 2.0×10^9 Pa以下であれば応力緩和効果を発現可能と判断した。また、損失係数 $\tan \delta$ を算出するために、貯蔵弾性率と同様に、損失弾性率を算出した。結果を表2～6に示す。

なお、損失係数 $\tan \delta$ とは貯蔵弾性率（Pa）に対する損失弾性率（P

a) の比 (すなわち、損失係数 $\tan \delta = \text{損失弾性率} / \text{貯蔵弾性率}$) である。

[0086] (6) 引張り強度

引張り強度の評価は、樹脂付き銅箔から作製した両面銅張積層板を全面エッチングした積層板を、幅 10 mm × 長さ 100 mm に切断し、オートグラフ (株式会社島津製作所製) を用いて引張り強度を算出した。25℃の引張り強度が $10 \times 10^9 \text{ Pa}$ 以上であれば強度が十分であると判断した。結果を表 2～6 に示す。

[0087] (7) 引張り伸び率

引張り伸び率の評価は、樹脂付き銅箔から作製した両面銅張積層板を全面エッチングした積層板を、幅 10 mm × 長さ 100 mm に切断し、オートグラフ (株式会社島津製作所製) を用いて引張り伸び率を算出した。25℃の引張り伸び率が 2.4% 以上であれば応力緩和効果を発現可能と判断した。結果を表 2～6 に示す。

[0088] (8) 耐熱性

耐熱性の評価は、プリプレグから作製した両面銅張積層板を 50 mm 四方の正方形に切り出して試験片を得た。その試験片を 260℃のはんだ浴中に浮かべて、その時点から試験片の膨れが目視で認められる時点までに経過した時間を測定した。経過時間の測定は 300 秒までとし、250 秒以上は耐熱性が十分であると判断した。結果を表 2～6 に示す。

[0089] (9) 銅箔引き剥がし強さ

基板に対する金属箔接着性の評価は、プリプレグから作製した両面銅張積層板の銅箔を部分的にエッチングして、3 mm 幅の銅箔ラインを形成した。次に、銅箔ラインを、接着面に対して 90° 方向に 50 mm/分の速度で引き剥がした際の荷重を測定し、銅箔引き剥がし強さとした。銅箔引き剥がし強さが 0.5 kN/m 以上であれば金属箔との接着性は十分であると判断した。結果を表 2～6 に示す。

[0090] (10) 相構造観察試験

相構造観察は、樹脂付き銅箔から作製した両面銅張積層板の樹脂絶縁層の断面をミクロトームにて平滑化した後、過硫酸塩溶液で軽くエッチングし、SEM観察を行い、微細相分離構造の島相のドメインを100個について、最大幅をそれぞれ測定し、その平均値を算出した。結果を表2～6に示す。

[0091] (11) 電気絶縁信頼性

電気絶縁信頼性は、プリプレグから作製した両面銅張積層板をスルーホール穴壁間隔が $350\mu\text{m}$ となるよう加工したテストパターンを用いて、各試料について400穴の絶縁抵抗を経時的に測定した。測定条件は、 $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 雰囲気中、100V印加して行い、導通破壊が発生するまでの時間を測定した。測定時間は2000時間までとし、2000時間以上は電気絶縁信頼性が十分であると判断した。結果を表2～6に示す。

[0092]

[表2]

表2

項目		実施例					
		1	2	3	4	5	
配合組成 (質量部)	(A) 成分	アクリルポリマーの種類					
		アクリルポリマーの配合量					
		モノマー 組成比	EA(アクリル酸エチル)				
			MMA(メタクリル酸メチル)				
			BA(アクリル酸n-ブチル)				
			EHMA(メタクリル酸-2エチルヘキシル)				
			n-BMA(メタクリル酸n-ブチル)				
			FA-513AS (アクリル酸トリクロ [5,2,1,0,2,6]ヘキサ-8-イル)				
			DMAA(ジメチルアクリルアミド)				
			GMA(メタクリル酸グリシジル)				
			AA(アクリル酸)				
			合計				
	(B) 成分	NC-3000-H					
		EPICLON 153					
		N770					
		HP-7200					
		FX-305					
	(C) 成分	KA-1165					
		2-フェニルイミダゾール					
		F05-12					
		A-187					
	SP値	(A) 成分					
(B) 成分							
評価結果	(A) 成分と(B) 成分との差の絶対値						
	ワニス性(成分の相溶性)						
	ワニス性(粘度) (mPa・s)						
	フリットレのタゲ性(密着発生の有無)						
	フリットレの外観(凝集物の有無)						
	25℃貯蔵弾性率(Pa)						
	引張り強度(Pa)						
	引張り伸び率(%)						
	耐熱性(sec)						
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)						
相構造ー島相の平均ドメインサイズ(μm)							
電気絶縁信頼性(hr)							

[0093]

[表3]

[illegible]

[0094] [表4]

表4

項目		比較例									
配合組成 (質量部)	(A) 成分	比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合組成 (質量部)	アクリルポリマーの種類	F	F	F	F	G	G	G	G	C	D
	アクリルポリマーの配合量	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	EA(アクリル酸エチル)										30.0
	MMA(メタクリル酸メチル)										36.0
	BA(アクリル酸n-ブチル)									60.0	30.0
	EHMA(メタクリル酸-2エチルヘキシル)										-
	n-BMA(メタクリル酸n-ブチル)										-
	FA-513AS (アクリル酸n-ブチル [5.2.1.02.6]エーカ-8-イル)									35.0	-
	DMAA(ジメチルアクリルアミド)	95.5	95.5	95.5	95.5						-
	GMA(メタクリル酸グリシジル)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
	AA(アクリル酸)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	合計		30.0				30.0				-
	NC-3000-H	30.0		30.0		30.0					-
	EPICLON 153										-
	N770				30.0			30.0			-
SP値	(B-1) 成分										-
	(B-2) 成分										-
	(C) 成分	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	30.0	30.0
	(D) 成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	2-フェニルイソチアゾール	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	F05-12	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	A-187	12.10	12.10	12.10	12.10	12.30	12.30	12.30	12.30	9.83	10.05
	(A) 成分	14.15	10.99	10.55	9.69	14.15	10.99	10.55	9.69	15.10	15.10
	(B) 成分	2.05	1.11	1.55	2.41	1.85	1.31	1.75	2.61	5.27	5.05
	(A) 成分と(B) 成分との差の絶対値	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	分離あり	分離あり
	ワズ性(成分の相溶性)	611	527	677	492	594	511	649	503	721	774
	ワズ性(粘度)(mPa・s)	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	あり	あり
	フリアゲの外観(凝集物の有無)	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	あり	なし	なし
	25℃貯蔵弾性率(Pa)	0.7×10 ⁹	0.9×10 ⁹	0.4×10 ⁹	1.0×10 ⁹	0.6×10 ⁹	0.8×10 ⁹	0.4×10 ⁹	1.1×10 ⁹	-	-
評価結果	引張り強度(Pa)	22.9×10 ⁹	19.7×10 ⁹	13.2×10 ⁹	16.5×10 ⁹	17.6×10 ⁹	12.9×10 ⁹	14.1×10 ⁹	13.1×10 ⁹	-	-
	引張り伸び率(%)	2.1	2.3	1.9	3.1	3.1	3.8	4.2	2.3	-	-
	面熱性(sec)	>300	>300	>300	>300	170	110	130	150	-	-
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)	0.59	0.61	0.63	0.51	0.60	0.45	0.55	0.47	-	-
	相構造一島相の平均ドメインサイズ(μm)	24.8	21.1	26.3	24.7	25.4	23.5	26.2	28.3	-	-
	電気絶縁信頼性(hr)	450	900	450	1100	900	450	450	450	-	-

[0095]

[表5]

項目			実施例															
			15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		
配合組成 (質量部)	(A)成分	KH-CT-865	10.0	30.0	20.0	50.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	50.0	10.0				
		HTR-860			10.0													
		HAN5-M90S												30.0	30.0	20.0		
	(B-1)成分	N770						8.0				39.9			39.9		31.9	
		EPICLON 153	47.9	31.9	31.9	15.9	31.9	23.9	23.9	23.9			23.9	55.9				
		NC-3000-H							8.0							39.9		
		4005P									8.0							
	(B-2)成分	KA-1165	12.0	8.0	8.0	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	10.0	6.0	14.0	10.0	10.0	8.0		
	(C)成分	2-フェニルイミダゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
	(D-1)成分	SC-2050KC	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0					20.0		
(D-2)成分	HK-001	15.0	15.0	15.0	15.0		15.0	15.0	15.0	15.0						20.0		
	F05-12					15.0					20.0	20.0	20.0	20.0	20.0			
	F05-30																	
カップリング剤								0.1										
評価結果	ワニス性(成分の相溶性)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
	ブリアレグの付着性(密着発生の有無)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
	ブリアレグの外観(凝集物の有無)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
	25℃貯蔵弾性率(Pa)		1.8×10^9	0.7×10^9	0.8×10^9	0.6×10^9	0.9×10^9	0.9×10^9	1.1×10^9	1.1×10^9	0.7×10^9	0.6×10^9	1.8×10^9	0.6×10^9	1.2×10^9	1.9×10^9		
	引張り伸び率(%)		>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3	>3		
	耐熱性(sec)		>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300		
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)		1.0	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	1.0	0.8	0.9	0.7		
	相構造一島相平均ドメイン径(μm)		4.5	3.0	3.5	2.0	3.0	4.0	6.0	7.0	3.0	2.0	4.5	3.0	4.5	8.0		
	電気絶縁信頼性(hr)		>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>1000	>1000	>1000		

[0097] なお、各表中の成分の詳細は以下の通りである。

[(A) 成分]

- ・ K H - C T - 8 6 5 : 一般式 (A 1) で表される化合物として、エステル部分に炭素数 5 ~ 1 0 のシクロアルキル基を有するメタクリル酸エステルを含有し、かつ構造中にニトリル基を含まないアクリルポリマー (日立化成株式会社製、商品名、重量平均分子量 $M_w = 45 \times 10^4 \sim 65 \times 10^4$ 、エポキシ当量 : 3, 300 g / e q)
- ・ H T R - 8 6 0 : 構造中にニトリル基を含まないアクリルポリマー (ナガセケムテックス株式会社製、商品名、重量平均分子量 $M_w = 80 \times 10^4$ 、エポキシ当量 : 2, 900 g / e q)
- ・ H A N 5 - M 9 0 S : 構造中にニトリル基を含むアクリルポリマー (根上工業株式会社製、商品名、重量平均分子量 $M_w = 90 \times 10^4$)

[(B) 成分]

- ・ N C - 3 0 0 0 - H : ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製、商品名、エポキシ当量 290 g / m o l)
- ・ E P I C L O N 1 5 3 : テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製、商品名、エポキシ当量 400 g / m o l)
- ・ N 7 7 0 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製、商品名)
- ・ H P - 7 2 0 0 : ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製、商品名)
- ・ F X - 3 0 5 : リン含有エポキシ樹脂 (新日鉄住金化学株式会社製、商品名)
- ・ K A - 1 1 6 5 : クレゾールノボラック樹脂 (D I C 株式会社製、商品名、S P 値 : 12.76、フェノール水酸基当量 119 g / m o l)
- ・ L A - 7 0 5 4 : アミノトリアジンノボラック型フェノール樹脂 (D I C 株式会社製、商品名)
- ・ 4 0 0 5 P : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製、商

品名)

[(D) 成分]

- ・ F O 5 - 1 2 : 破碎シリカ (福島窯業株式会社製、商品名、平均粒子径 2 . 5 μ m)
- ・ F O 5 - 3 0 : 破碎シリカ (福島窯業株式会社製、商品名、平均粒子径 4 . 2 μ m)
- ・ H K - 0 0 1 : 水酸化アルミニウム (河合石灰株式会社製、商品名、平均粒子径 4 . 0 μ m)
- ・ S C - 2 0 5 0 K C : シランカップリング処理をした溶融球状シリカ (株式会社アドマテック製、商品名、平均粒子径 0 . 5 μ m)

[カップリング剤]

- ・ A - 1 8 7 : γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ株式会社製、商品名)

[0098] 表 2 ~ 6 から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 3 7 は低弾性、柔軟性、強度、耐熱性、金属箔との密着性、絶縁信頼性の全てに優れており、かつ S P 値をコントロールすることで、使用環境及び使用用途に応じて低弾性、高強度等の特徴を制御及び発現可能である。一方、比較例 1 ~ 1 0 は、低弾性、柔軟性、強度、耐熱性、金属箔との接着性、絶縁信頼性の全てに優れるものはない。

[0099] なお、上記の比較例は、具体的には、それぞれ次の事項を検討したものである。

比較例 1 ~ 4 は、アクリルポリマーを一定 (アクリルポリマー F、S P 値 1 2 . 1 0) として、エポキシ樹脂を、E P I C L O N 1 5 3 (S P 値 1 4 . 1 5)、N C - 3 0 0 0 H (S P 値 1 0 . 9 9)、N 7 7 0 (S P 値 1 0 . 5 5)、H P 7 2 0 0 (S P 値 9 . 6 9) に、それぞれ変更したものである。その結果、島相の平均ドメインサイズが 2 0 μ m を超え、引張り伸び率及び電気絶縁信頼性に劣ることが分かる。

比較例 5 ~ 8 も、アクリルポリマーを一定 (アクリルポリマー G、S P 値

12, 30) として、エポキシ樹脂を、EPICLON153 (SP値14.15)、NC-3000H (SP値10.99)、N770 (SP値10.55)、HP7200 (SP値9.69) に、それぞれ変更したものである。その結果、島相の平均ドメインサイズが20 μm を超え、タック性、外觀、耐熱性、島相ドメインサイズ及び電気絶縁信頼性に劣ることが分かる。

比較例9～10は、アクリルポリマーを、それぞれ、アクリルポリマーC (SP値9.83)、アクリルポリマーD (SP値10.05) として、エポキシ樹脂を、FX-305 (SP値15.1) としたものである。この結果によると、ワニス性及びタック性に劣ることが分かる。

[0100] 図7は、実施例2の樹脂組成物から得られた硬化物の断面構造を表すSEM写真であり、海島構造が形成されていることが確認された。

図10は、実施例2の樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の曲線であり、2つのピークが観察された。低温側のピークはアクリルポリマーに由来するピークであり、高温側のピークは(B)熱硬化性樹脂に由来するピークである。これにより、実施例2の樹脂組成物は海島構造が形成されていることが分かる。

図11及び図12は、実施例7及び12における樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の曲線であり、それぞれ2つのピークが観察されることから、相分離構造が形成されていることが分かる。

図9は実施例12で得られた硬化物の断面SEM写真であり、海島構造の確認は困難であるが、損失係数 $\tan \delta$ の曲線において2つのピークが確認されることから相分離構造が形成されていると判断できる。

上述した実施例12と同様、実施例8及び13においても、SEM観察では第2相のドメインの観察は困難であったが、損失係数 $\tan \delta$ の曲線において2つのピークが確認されることから相分離構造が形成されていると判断でき、SEM観察によりドメインが確認されなかったことから、島相ドメインは、SEMで観察することが困難な1 μm 未満のナノサイズで形成されていることが分かる。

符号の説明

[0101] A : 図 1 3 (b) において拡大した領域

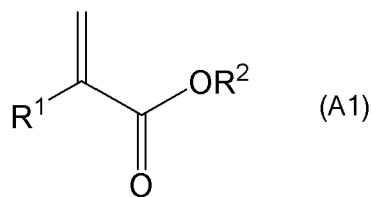
- 1 海相
- 2 島相
- 3 海相に存在するフィラー
- 4 島相に存在するフィラー

請求の範囲

[請求項1] (A) アクリルポリマーと (B) 熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物であって、(A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む第2相との相分離構造を形成し、前記第2相の平均ドメインサイズが $20\ \mu\text{m}$ 以下である、樹脂組成物。

[請求項2] (A) アクリルポリマーが、下記一般式 (A1) で表される (メタ) アクリル酸エステル由来の構成単位を含むアクリルポリマーである、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化1]



(式 (A1) 中、 R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。)

[請求項3] (A) アクリルポリマーの溶解度パラメータ (SP 値) が、 $9.0 \sim 12.0$ である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] (A) アクリルポリマーの重量平均分子量が、 $100,000 \sim 1,500,000$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] (A) アクリルポリマーの含有量が、樹脂組成物の固形分総量 100 質量部に対して、 $10 \sim 50$ 質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] (B) 熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド類、ビスマレイミド類とジアミンとの付加重合物、フェノール樹脂、レゾール樹脂、イソシアネート樹脂、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート及びビニル基含有ポリオレフィン化合

物からなる群から選ばれる１種以上である、請求項１～５のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記相分離構造が海島構造であり、海相が前記第１相から構成され、島相が前記第２相から構成される、請求項１～６のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] (Ｂ)熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ(ＳＰ値)が $9.0 \sim 15.0$ である、請求項１～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] (Ａ)アクリルポリマーの溶解度パラメータ(ＳＰ値)と、(Ｂ)熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ(ＳＰ値)との差の絶対値が、 $0.1 \sim 5.0$ である、請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の樹脂組成物を基材に含浸及び乾燥してなる、プリプレグ。

[請求項11] 請求項１～９のいずれか１項に記載の樹脂組成物と金属箔とを積層してなる、樹脂付き金属箔。

[請求項12] 請求項１０に記載のプリプレグ又は請求項１１に記載の樹脂付き金属箔を積層し加熱加圧してなる、積層板。

[請求項13] 請求項１２に記載の積層板を回路加工してなる、プリント配線板。

[請求項14] (Ａ)アクリルポリマーと(Ｂ)熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物の製造方法であって、下記工程１～４を有する、樹脂組成物の製造方法。

工程１：所望する樹脂組成物の硬化物の貯蔵弾性率を決定する工程

工程２：(Ａ)アクリルポリマーの溶解度パラメータ(ＳＰ値)と(Ｂ)熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ(ＳＰ値)との差の絶対値 X と前記硬化物の貯蔵弾性率との相関関係に基づき、絶対値 X を特定する工程

工程３：工程２で特定した絶対値 X となる(Ａ)アクリルポリマー及び(Ｂ)熱硬化性樹脂を選択する工程

工程 4 : 工程 3 で選択した (A) アクリルポリマー及び (B) 熱硬化性樹脂を混合する工程

[請求項15] (A) アクリルポリマーと (B) 熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物の製造方法であって、下記工程 1 ～ 4 を有する、樹脂組成物の製造方法。

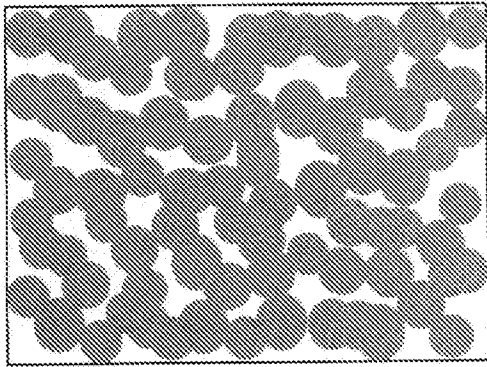
工程 1 : 所望する樹脂組成物の硬化物の耐熱性を決定する工程

工程 2 : (A) アクリルポリマーの溶解度パラメータ (S P 値) と (B) 熱硬化性樹脂の溶解度パラメータ (S P 値) との差の絶対値 X と前記硬化物の耐熱性との相関関係に基づき、絶対値 X を特定する工程

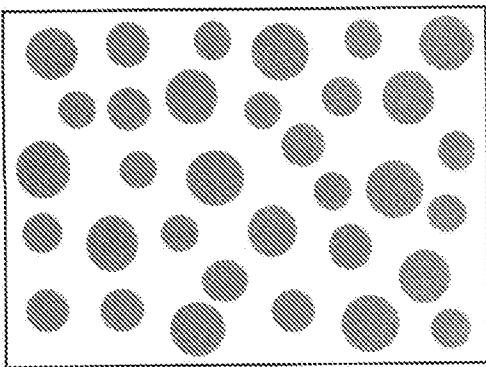
工程 3 : 工程 2 で特定した絶対値 X となる (A) アクリルポリマー及び (B) 熱硬化性樹脂を選択する工程

工程 4 : 工程 3 で選択した (A) アクリルポリマー及び (B) 熱硬化性樹脂を混合する工程

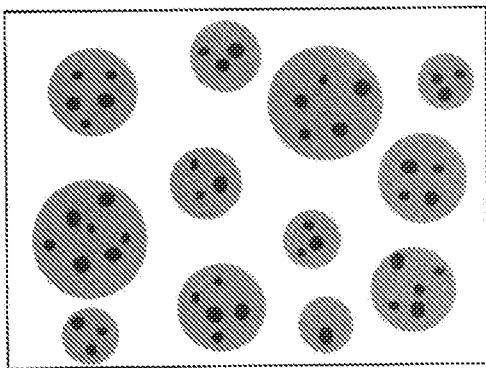
[図1]



[図2]



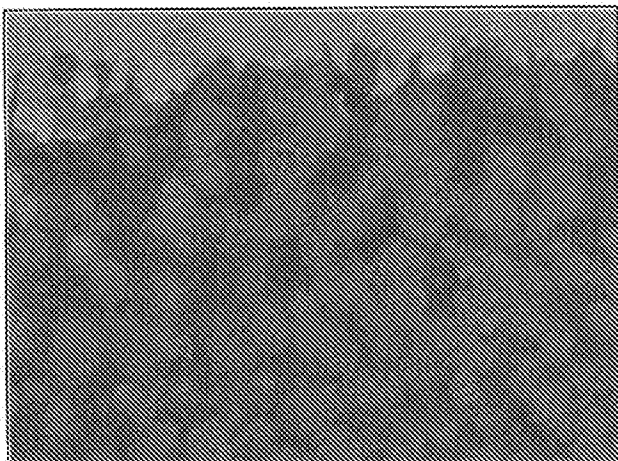
[図3]



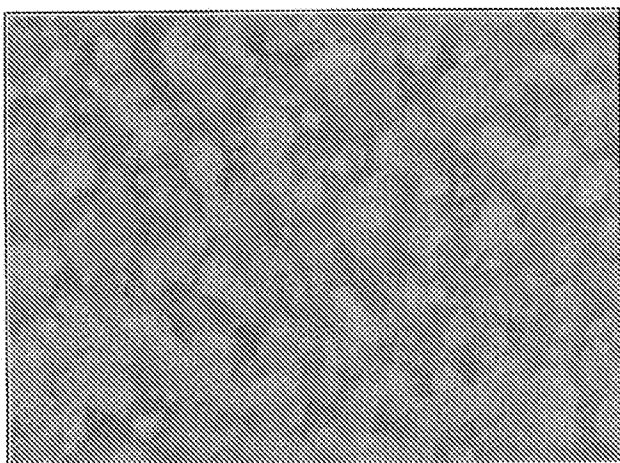
[図4]



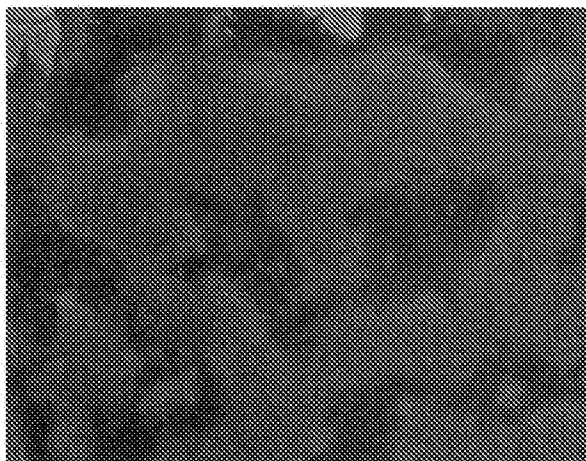
[図5]



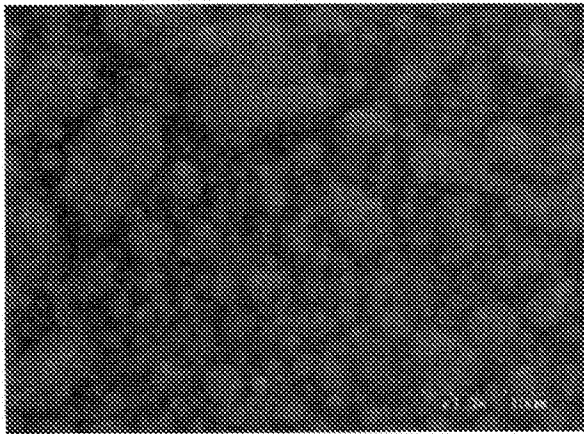
[図6]



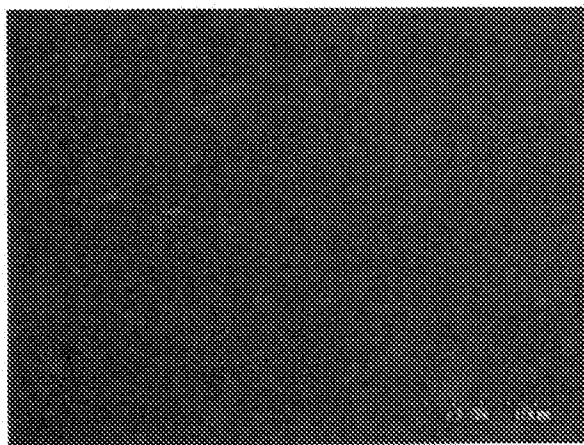
[図7]



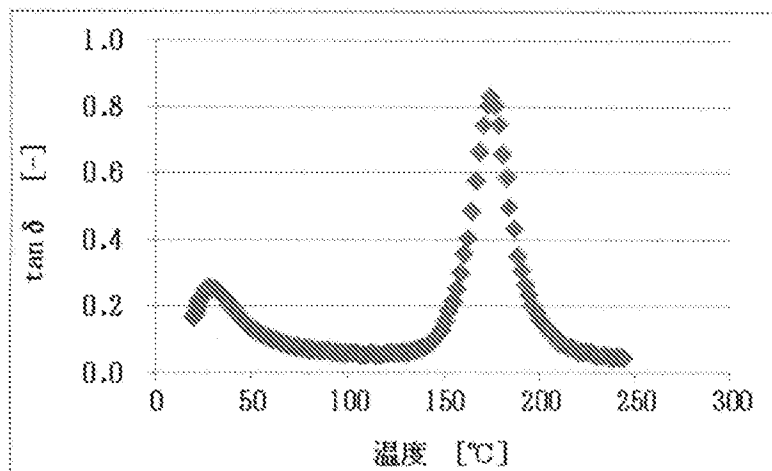
[図8]



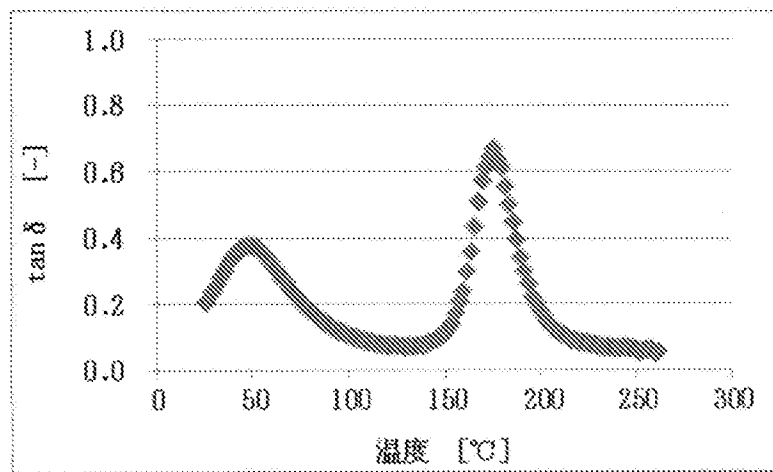
[図9]



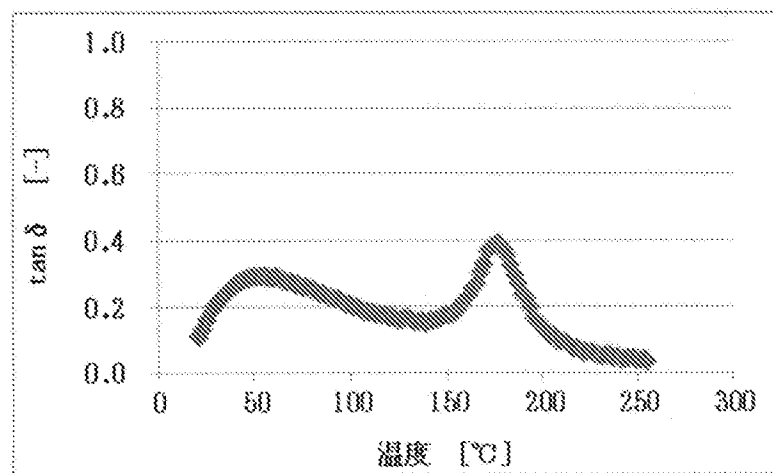
[図10]



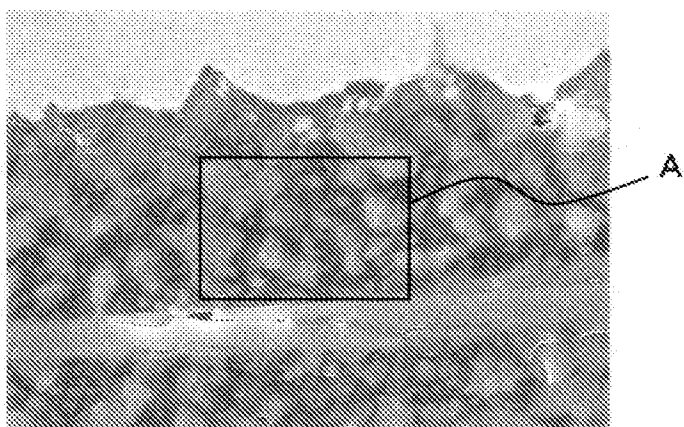
[図11]



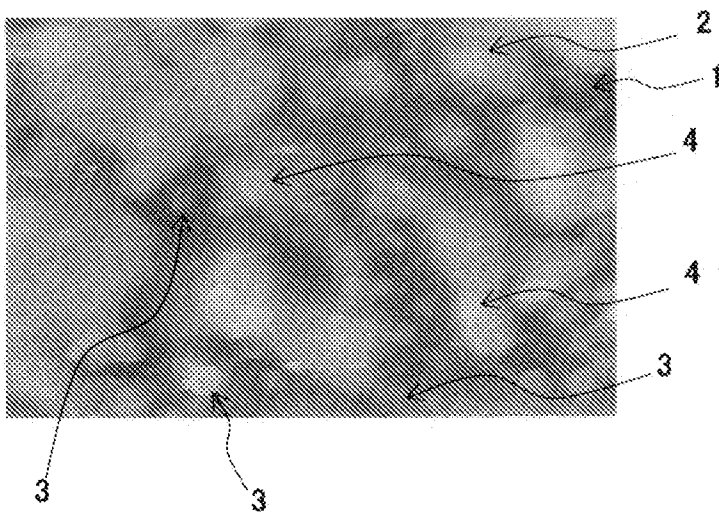
[図12]



[図13]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/00(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, C08F20/12(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08L33/00, B29C43/18, C08F20/12, C08J5/24, C08L101/00, H05K1/03

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)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Teiichi INADA, Tetsuro IWAKURA, Keiichi HATAKEYAMA, Michio MASHINO, Takayuki MATSUZAKI, "Reaction-Induced Phase Separation of Epoxy Resin/ Acrylic Polymer Alloy and Its Application to Die-Bonding Film", Hitachi Kasei Technical Report, no.47, Hitachi Chemical Co., Ltd., 2006.07, pages 15 to 20	1-13 14, 15
X A	Isao Ichikawa, Toshio Sugizaki, Shuichi Akasaka, Shigeo Asai, Quantitative analysis of the phase-separated structure and mechanical properties of acrylic copolymer/epoxy thermosetting resin composites, Polymer Journal, 2015.10.28, 47, 779-788	1-13 14, 15

☒ 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
27 July 2017 (27.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

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/JP2017/018157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-323131 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 November 2001 (20.11.2001), claims 1, 2, 4; paragraphs [0015], [0026], [0029] to [0031]; synthesis example 1; example 1 (Family: none)	1-9 10-15
A	JP 2014-156557 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims 1 to 9; examples (Family: none)	1-15
A	JP 11-5887 A (Toray Industries, Inc.), 12 January 1999 (12.01.1999), claims 1 to 20; paragraphs [0036] to [0042]; examples & US 6287696 B1 & EP 879854 A2 claims 1 to 20; page 5, line 43 to page 6, line 18; examples & DE 69834980 D & TW 359642 B	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/00(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, C08F20/12(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i,
C08L101/00(2006.01)i, H05K1/03(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. C08L33/00, B29C43/18, C08F20/12, C08J5/24, C08L101/00, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	稲田禎一, 岩倉哲郎, 畠山恵一, 増野道夫, 松崎隆行, エポキシ樹脂/アクリルポリマアロイの相構造解析とダイボンディングフィルムへの応用, 日立化成テクニカルレポート, 第47号, 日立化成工業株式会社, 2006.07, 第15-20頁	1-13 14, 15
X A	Isao Ichikawa, Toshio Sugizaki, Shuichi Akasaka, Shigeo Asai, Quantitative analysis of the phase-separated structure and mechanical properties of acrylic copolymer/epoxy thermosetting resin composites, Polymer Journal, 2015.10.28, 47, 779-788	1-13 14, 15

☑ 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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

27.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

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)

今井 督

4 J

5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X A	JP 2001-323131 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001. 11. 20, 請求項 1, 2, 4, [0015], [0026], [0029]-[0031], 合成例 1, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9 10-15
A	JP 2014-156557 A (住友ベークライト株式会社) 2014. 08. 28, 請求項 1-9, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-5887 A (東レ株式会社) 1999. 01. 12, 請求項 1-20, [0036]-[0042], [実施例] & US 6287696 B1 & EP 879854 A2 請求項 1-20, 第 5 頁 43 行-第 6 頁 18 行, 実施例 & DE 69834980 D & TW 359642 B	1-15