

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/195236 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/62 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) H01G 4/20 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) H01G 4/33 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004882

(22) 国際出願日: 2020年2月7日(07.02.2020)

(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 2019-059816 2019年3月27日(27.03.2019) JP

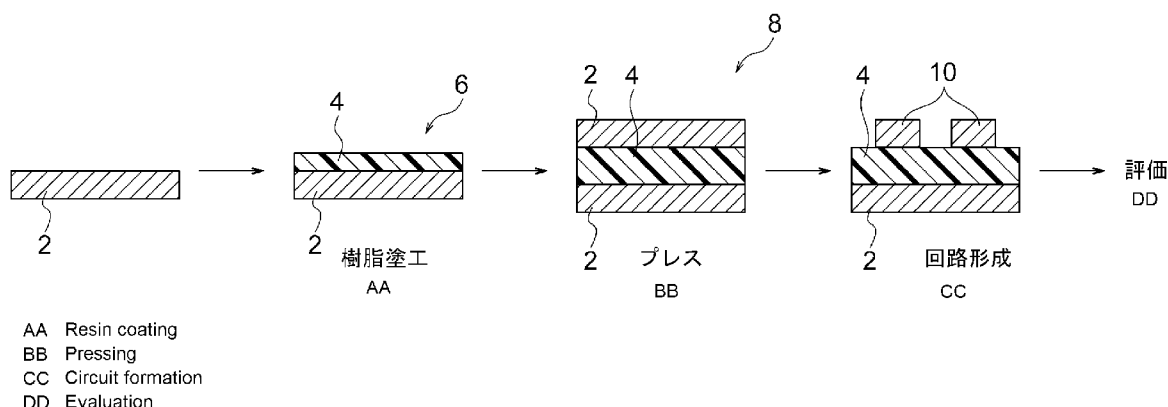
(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 細井 俊宏(HOSOI Toshihiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 福田 堅志郎(FUKUDA Kenshiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 米田 祥浩(YONEDA Yoshihiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 石野 友宏(ISHINO Tomohiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 佐藤 哲朗(SATO Tetsuro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: RESIN COMPOSITION, COPPER FOIL WITH RESIN, DIELECTRIC LAYER, COPPER-CLAD LAMINATE, CAPACITOR ELEMENT, AND PRINTED WIRING BOARD WITH BUILT-IN CAPACITOR

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板



(57) Abstract: The present invention provides a resin composition which is capable of considerably improving the withstand voltage properties, while ensuring high capacitance and excellent circuit adhesion if used as a dielectric layer of a capacitor. This resin composition contains a dielectric filler and a binder component that contains bisphenol S, an epoxy resin curing agent having a phenolic hydroxyl group, and an epoxy resin.

(57) 要約: キャパシタの誘電体層として用いられた場合に、高い静電容量及び優れた回路密着性を確保しながら、耐電圧性を大幅に向上可能な樹脂組成物が提供される。この樹脂組成物は、ビスフェノールS、フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂を含むバインダー成分と、誘電体フィラーとを含む。

(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, 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, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板に関するものである。

背景技術

[0002] 銅張積層板やプリント配線板の製造に用いられる樹脂組成物として、キャパシタ内蔵プリント配線板用樹脂組成物が知られている。かかる樹脂組成物は硬化されることでキャパシタにおける誘電体層として機能するものである。

[0003] 例えば、特許文献１（特開２００２－１６４２５３号公報）には、第１誘電体層及び第２誘電体層からなる誘電体層が第１導電性層と第２導電性層との間に挟持されたキャパシタ材料が開示されており、第１誘電体層及び／又は第２誘電体層が、チタン酸バリウム等のフィラーを含む、ポリイミド樹脂等の高分子樹脂で構成されることが記載されている。

[0004] 特許文献２（特許５７１６０３３号公報）には、約１０重量％以上約６０重量％以下のエポキシ樹脂と、約２０重量％以上約９０重量％以下の誘電体フィラーと、約０．１重量％以上約１０重量％以下のジアミノジフェニルスルホン硬化剤とを含む高分子誘電体組成物を有する電気物品が開示されている。

[0005] 特許文献３（特開２００２－３０９２００号公報）には、（Ａ）１分子中に２以上のエポキシ基を有する常温で液状の芳香族系エポキシ樹脂、（Ｂ）エポキシ硬化剤、（Ｃ）重量平均分子量が５０００以上１０００００以下であるフェノキシ樹脂及び（Ｄ）高誘電率無機充填剤を含有するエポキシ樹脂組成物が支持ベースフィルム上に層形成された接着フィルムが開示されてお

り、上記（C）成分がビスフェノールS骨格を有すること、及び上記（D）成分がチタン酸バリウムでありうることも記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-164253号公報

特許文献2：特許5716033号公報

特許文献3：特開2002-309200号公報

発明の概要

[0007] プリント配線板は携帯用電子機器等の電子通信機器に広く用いられている。特に、携帯用電子通信機器等の軽薄短小化及び高機能化に伴い、プリント配線板におけるノイズの低減等が課題となっている。ノイズ低減を可能にするにはキャパシタが重要となるが、高性能化を実現するために、このようなキャパシタには、プリント配線板の内層に組み込まれる程の小型化及び薄型化が望まれる。それに伴い、高い静電容量が望まれる。したがって、携帯用電子機器等の電子通信機器の高性能化にあたり、プリント配線板内蔵キャパシタをその厚みを増すことなく高い静電容量を確保することが望まれる。また、キャパシタには、樹脂層（誘電体層）と回路の密着性（すなわち回路密着性）及び耐電圧性を確保することも望まれる。

[0008] ところで、特許文献1（特開2002-164253号公報）に開示されるような誘電体層用樹脂はポリイミド樹脂等のポリマーを含んでおり、このようなポリマー成分は分子量が大きいが故に流動性が低い。このため、プレス成型時に高い圧力をかける必要があり、その結果、加工装置の負荷が大きくなる。一方で、ポリマー成分を排除すると、回路密着性が低下しやすい。その上、回路密着性と耐電圧性とはトレードオフの関係にあり、本来的に両立が難しい。そのため、ポリマー無しでも（あるいはポリマー含有量が少なくても）、高い静電容量、優れた回路密着性及び優れた耐電圧性を実現可能な樹脂組成物が望まれる。

[0009] 本発明者らは、今般、ビスフェノールS、フェノール系水酸基を有するエ

ポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂を、誘電体フィラーと共に含む樹脂組成物を、キャパシタの誘電体層として用いることで、高い静電容量及び優れた回路密着性を確保しながら、耐電圧性を大幅に向上できるとの知見を得た。

[0010] したがって、本発明の目的は、キャパシタの誘電体層として用いられた場合に、高い静電容量及び優れた回路密着性を確保しながら、耐電圧性を大幅に向上可能な樹脂組成物を提供することにある。

[0011] 本発明の一態様によれば、樹脂組成物であって、
ビスフェノールS、フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂を含むバインダー成分と、
誘電体フィラーと、
を含む、樹脂組成物が提供される。

[0012] 本発明の他の一態様によれば、銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に設けられた前記樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔が提供される。

[0013] 本発明の他の一態様によれば、前記樹脂組成物が、硬化された層である、誘電体層が提供される。

[0014] 本発明の他の一態様によれば、第一の銅箔と、前記誘電体層と、第二の銅箔とを順に備えた、銅張積層板が提供される。

[0015] 本発明の他の一態様によれば、前記誘電体層を有する、キャパシタ素子が提供される。

[0016] 本発明の他の一態様によれば、前記誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板が提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]例1～11における、樹脂付銅箔、銅張積層板及び評価用回路の作製工程を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、バインダー成分と、誘電体フィラーとを含む。こ

のバインダー成分は、ビスフェノールS、フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂を含む。このように、ビスフェノールS、フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂を誘電体フィラーと共に含む樹脂組成物を、キャパシタの誘電体層として用いることで、高い静電容量及び優れた回路密着性を確保しながら、耐電圧性を大幅に向上することができる。

[0019] 前述のとおり、ポリマーを含む従来の樹脂組成物は流動性が低く、プレス成型時に高い圧力をかける必要があり、その結果、加工装置の負荷が大きくなる。一方で、ポリマーを排除すると、回路密着性が低下しやすい。その上、回路密着性と耐電圧性とはトレードオフの関係にあり、本来的に両立が難しい。この点、本発明の樹脂組成物では、ビスフェノールSを（予めポリマー化することなく）そのまま未反応モノマーとしてエポキシ樹脂等と配合することで、ポリマーの使用に伴う上記問題を解消することができる。その結果、本発明の樹脂組成物によれば、ポリマー無しでも（あるいはポリマー含有量が少なくても）、高い静電容量、優れた回路密着性及び優れた耐電圧性を呈するキャパシタを実現することができる。

[0020] ビスフェノールSは、本発明の樹脂組成物に未反応モノマーとして配合される化合物であり、本発明の上述した諸特性をポリマー無し又は低いポリマー含有量で実現できるとの利点をもたらす。すなわち、ビスフェノールSは、ビスフェノールS型フェノキシ樹脂等の形態にポリマー化して樹脂組成物に配合されるのが一般的であるが、本発明の樹脂組成物においては敢えてそのままモノマーとして配合される。ビスフェノールSが上述した諸特性の実現に寄与するメカニズムは必ずしも定かではないが、ビスフェノールSの分子内に含まれる硫黄原子が銅との密着性に優れることから、樹脂組成物にポリマーを加えなくとも、銅箔との優れた回路密着性を実現できるものと考えられる。なお、ビスフェノールSとエポキシ樹脂とを予め反応させたポリマーを樹脂組成物に用いた場合には、エポキシ樹脂の軟化点が高くなるため、溶剤に対する溶解性が悪くなるだけでなく、プレス成型時の加工性に劣るも

のとなる（例えば装置負荷の増大やボイドの発生）。

[0021] 樹脂組成物におけるビスフェノールSの含有量は、バインダー成分100重量部に対して、20重量部以上40重量部以下であるのが好ましく、より好ましくは20重量部以上37重量部以下、さらに好ましくは25重量部以上37重量部以下、特に好ましくは25重量部以上35重量部以下である。これらの範囲内であると、上述した諸特性（特に回路密着性）をより効果的に実現できる。本発明の樹脂組成物には、ビスフェノールSのフェノール性水酸基濃度に見合った量のエポキシ樹脂が配合されることが望まれる。この点、ビスフェノールSの含有量が40重量部を超える場合、ビスフェノールSのフェノール性水酸基濃度に見合った量のエポキシ樹脂を添加するためには、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、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂等の一般的なエポキシ樹脂では絶対量が不足するため、エポキシ基濃度の高い脂肪族のエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂を使用する必要がある。しかしながら、脂肪族のエポキシ樹脂や脂環式エポキシ樹脂は分子内に芳香環を有していないため、そのようなエポキシ樹脂を用いた樹脂組成物は耐熱性に劣り、一般的なプリント配線板の生産工程で行われるハンダ加工においてフクレ等の問題が発生しやすい。

[0022] フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として機能するものであり、電気及び電子材料用途に使用可能なものであれば特に限定されないが、好ましくは1分子あたり3つ以上のフェノール系水酸基を有するものである。フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤を用いることで、樹脂組成物を硬化して得られる誘電体層の耐電圧性を大幅に向上させることができる。フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤の例としては、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、アリル化ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAのノボラック樹脂、ビニルフェノール共重合樹脂等が挙げられる。フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤の更なる例としては、上述のフェノール類と、アルデヒド類と、トリアジン環を有する化合物との

重縮合物であるトリアジン環含有ノボラック樹脂等が挙げられ、好ましくはナフトール／クレゾール型フェノール樹脂（明和化成株式会社製、MEH-7000）、トリスフェノールメタン型フェノール樹脂（明和化成株式会社製、MEH-7500）、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（明和化成株式会社製、MEHC-7851）、フェノールノボラック樹脂（DIC株式会社製、TD-2090）、ポリパラビニルフェノール樹脂（丸善石油化学株式会社製、マルカリンカーM）等であり、特に好ましくは、トリスフェノールメタン型フェノール樹脂である。また、樹脂組成物におけるフェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤の含有量は、バインダー成分100重量部に対して、好ましくは1重量部以上25重量部以下であり、より好ましくは2重量部以上20重量部以下、さらに好ましくは3重量部以上18重量部以下である。なお、フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤の含有量は、ビスフェノールSの含有量及びそれとの兼ね合いで決定されるエポキシ樹脂の含有量に応じて適宜決定されうる。

[0023] エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有し、電気及び電子材料用途に使用可能なモノマー又はオリゴマーであれば特に限定されない。前述のとおり、エポキシ樹脂はビスフェノールSと未反応のまま、本発明の樹脂組成物に配合される。樹脂組成物におけるエポキシ樹脂の含有量は、ビスフェノールSの含有量との兼ね合いで適宜決定すればよく、特に限定されないが、バインダー成分100重量部に対して、30重量部以上80重量部以下であるのが好ましく、より好ましくは40重量部以上70重量部以下である。エポキシ樹脂の例としては、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニ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、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂及びそれらの任意の組合せが挙げられる。プ

レス成型時の加工装置の負荷を小さくする点からは、常温（例えば25℃）で液状の低分子量のエポキシ樹脂が好ましい。硬化物の耐熱性を保持する点からは、芳香族エポキシ樹脂又は多官能エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂又はビフェニルノボラック型エポキシ樹脂である。

[0024] 前述のとおり、本発明の樹脂組成物は、ポリマー無しでも（あるいはポリマー含有量が少なくても）、高い静電容量、優れた回路密着性及び優れた耐電圧性を呈するキャパシタを実現できるものである。したがって、本発明の樹脂組成物はポリマー成分を含まないものであることができる。特に、本発明の樹脂組成物の構成成分はいずれも分子量が大きいポリマーと比較して低分子量であるため、樹脂組成物の流動性が高い。このため、樹脂組成物を硬化する際のプレス成型時に高い圧力をかける必要がなく、加工装置の負荷を小さくすることができる。例えば、ポリマー成分の排除により、本発明の好ましい形態による樹脂組成物は、5 kgf/cm²、70℃で5分間のプレス成型に真空引きなしで付されてもボイドを発生させることなく加工を行うことができる。

[0025] もっとも、必要に応じて、本発明の樹脂組成物は、硬化前において、ポリマー成分をさらに含んでもよい。ポリマー成分をさらに含むことで、回路密着性を向上させることができる。したがって、樹脂組成物におけるポリマー成分の含有量は、バインダー成分100重量部に対して、0重量部以上30重量部未満であるのが好ましく、より好ましくは0重量部以上25重量部以下、さらに好ましくは0重量部以上20重量部以下、特に好ましくは0重量部以上15重量部以下、最も好ましくは0重量部以上10重量部以下である。上記範囲内であると、回路密着性を向上させつつ、樹脂組成物のプレス成型時に高い圧力をかける必要がなく加工装置の負荷を小さくすることができる。

[0026] ポリマー成分は、電気及び電子材料用途に使用可能なものであれば、特に

限定されない。好ましいポリマー成分の例としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂及びそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

[0027] ポリイミド樹脂は、所望の誘電特性、密着性及び耐熱性が得られるかぎり特に限定されないが、エポキシ樹脂と良好に相溶されたワニス及び塗膜を形成できる点から、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂（以下、有機溶剤可溶性ポリイミドという）が好ましい。ポリイミド樹脂が可溶とされるこの有機溶剤は溶解度パラメータ（SP値）が7.0以上17.0以下のものが好ましい。そのような有機溶剤の好ましい例としては、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。特に、硬化後の耐熱性を保持する点からは、分子末端ないし側鎖にエポキシ基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有するポリイミド樹脂を用いることが好ましい。具体的には、ポリイミド樹脂は、その末端ないし側鎖の官能基として、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、及びフェノール性水酸基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有するのが好ましい。このような官能基を有することで、ポリイミド樹脂の有機溶剤可溶性及びエポキシ樹脂との相溶性が向上する。また、熱処理時にエポキシ樹脂との重合反応が促進され、更にはポリイミド樹脂同士の重合反応が促進されることによって、より耐熱性が高い硬化物を得ることができる。この点から、末端又は側鎖の官能基としてカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を用いるのがより好ましい。

[0028] ポリアミド樹脂の例としては、芳香族ポリアミド樹脂等が挙げられる。例えば、芳香族ポリアミド樹脂は樹脂層の耐熱性の向上に寄与する。芳香族ポリアミド樹脂は、芳香族ジアミンとジカルボン酸との縮重合により合成されるものである。上記縮重合に用いる芳香族ジアミンの例としては、3, 4'

ージアミノジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノジフェニルメタン、3, 3'ージアミノジフェニルスルホン、mーキシレンジアミン、3, 3'ーオキシジアニリン等及びそれらの任意の組合せが挙げられる。また、上記縮重合に用いるジカルボン酸の例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸及びそれらの任意の組合せが挙げられる。芳香族ポリアミド樹脂に回路密着性に加えて耐熱性を付与するためには、ジカルボン酸は芳香族ジカルボン酸であるのが好ましく、芳香族ジカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。特に、分子内にフェノール性水酸基を含有する芳香族ポリアミド樹脂が好ましい。また、この芳香族ポリアミド樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で、柔軟鎖として芳香族ポリアミド樹脂に可とう性を付与する化学結合を分子内に適宜有していてもよく、ポリアミド樹脂との架橋性ポリマーアロイとして一部が凝集状態で存在するものであってもよい。柔軟鎖として芳香族ポリアミド樹脂に可とう性を付与する化学結合をもたらす化合物の例としては、例えばブタジエン、エチレンープロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、カルボン酸ブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリウレタン、ポリクロロプレン、シロキサン等が挙げられる。上述したような芳香族ポリアミドを用いることで、エポキシ樹脂硬化物の柔軟性を確保して剥離強度信頼性を高めることができる。とともに、耐熱性をも向上することができる。

[0029] ポリアミドイミド樹脂の例としては、東洋紡株式会社製の「バイロマックスHR11NN」及び「バイロマックスHR16NN」、並びに日立化成株式会社製の「HPC-5000」及び「HPC-3010」等が挙げられる。

[0030] 誘電体フィラーは、誘電体層としての樹脂組成物に所望の高い静電容量をもたらす成分であり、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、La、Ta及びBi

からなる群から選択される少なくとも2種を含む複合金属酸化物であるのが好ましい。複合金属酸化物の好ましい例としては、静電容量が高く、かつ本発明の樹脂組成物に混入が可能な BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbLaTiO_3 、 PbLaZrO 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 及びそれらの任意の組合せの粒子が挙げられ、より好ましくは BaTiO_3 である。なお、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ は、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ （式中 $0 \leq x \leq 1$ 、典型的には $0 < x < 1$ である）を意味する。樹脂組成物における誘電体フィラー（複合金属酸化物）の含有量は、樹脂組成物の固形分100重量部に対して、70重量部以上85重量部以下が好ましく、より好ましくは75重量部以上85重量部以下、さらに好ましくは77重量部以上82重量部以下である。なお、常温で液状のバインダー成分（例えばエポキシ樹脂）であっても、硬化により固化するものは、上述した樹脂組成物の固形分として算入されるものとする。また、誘電体フィラーの粒径は特に限定されないが、樹脂組成物と銅箔との密着性を維持する観点から、レーザー回折散乱式粒度分布測定により測定される平均粒径 D_{50} が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。

[0031] 所望により、樹脂組成物はフィラー分散剤をさらに含んでいてもよい。フィラー分散剤をさらに含むことで、樹脂ワニスと誘電体フィラーを混練する際、誘電体フィラーの分散性を向上させることができる。フィラー分散剤は、公知のものが適宜使用可能であり、特に限定されない。好ましいフィラー分散剤の例としては、イオン系分散剤である、ホスホン酸型、カチオン型、カルボン酸型、アニオン型分散剤の他、ノニオン系分散剤である、エーテル型、エステル型、ソルビタンエスエル型、ジエステル型、モノグリセライド型、エチレンオキシド付加型、エチレンジアミンベース型、フェノール型分散剤等が挙げられる。その他、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等のカップリング剤が挙げられる。

[0032] 所望により、樹脂組成物はエポキシ樹脂用の硬化促進剤をさらに含んでい

てもよい。エポキシ樹脂硬化促進剤の例としては、イミダゾール系硬化促進剤、トリフェニルホスフィンに代表される燐化合物、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールに代表される3級アミン化合物、尿素系エポキシ樹脂硬化促進剤等が挙げられる。

[0033] 樹脂付銅箔

本発明の樹脂組成物は樹脂付銅箔の樹脂として用いられるのが好ましい。予め樹脂付銅箔の形態とすることで、樹脂層ないし誘電体層を別途形成することなく、キャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板の製造を効率良く行うことができる。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、銅箔と、銅箔の少なくとも一方の面に設けられた樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔が提供される。典型的には、樹脂組成物は樹脂層の形態であって、樹脂組成物を、銅箔に乾燥後の樹脂層の厚さが所定の値となるようにグラビアコート方式を用いて塗工し乾燥させ、樹脂付銅箔を得る。この塗工の方式については任意であるが、グラビアコート方式の他、ダイコート方式、ナイフコート方式等を採用することができる。その他、ドクターブレードやバーコート等を使用して塗工することも可能である。樹脂付銅箔における樹脂組成物は、2枚の樹脂付銅箔を樹脂組成物が互いに向かい合うように積層して誘電体層を形成させる観点から、半硬化されているのが好ましい。

[0034] 樹脂層の厚さは、誘電体層としてキャパシタに組み込まれた場合に所望の静電容量を確保できる限り特に限定されないが、好ましくは0.1 μm 以上15 μm 以下であり、より好ましくは0.2 μm 以上10 μm 以下、特に好ましくは0.5 μm 以上5 μm 以下、最も好ましくは1 μm 以上4 μm 以下である。これらの範囲内の厚さであると、高い静電容量を実現しやすい、樹脂組成物の塗布により樹脂層の形成がしやすい、銅箔との間で十分な密着性を確保しやすいといった利点がある。

[0035] 銅箔は、電解製箔又は圧延製箔されたままの金属箔（いわゆる生箔）であってもよいし、少なくともいずれか一方の面に表面処理が施された表面処理箔の形態であってもよい。表面処理は、金属箔の表面において何らかの性質

(例えば防錆性、耐湿性、耐薬品性、耐酸性、耐熱性及び基板との密着性)を向上ないし付与するために行われる各種の表面処理でありうる。表面処理は金属箔の少なくとも片面に行われてもよいし、金属箔の両面に行われてもよい。銅箔に対して行われる表面処理の例としては、防錆処理、シラン処理、粗化処理、バリア形成処理等が挙げられる。

[0036] 銅箔の樹脂層側の表面における、JIS B0601-2001に準拠して測定される十点平均粗さ Rz_{jis} が $2.0\mu m$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.5\mu m$ 以下、さらに好ましくは $1.0\mu m$ 以下、特に好ましくは $0.5\mu m$ 以下である。このような範囲内であると、樹脂層の厚さをより薄くすることができる。銅箔の樹脂層側の表面における十点平均粗さ Rz_{jis} の下限値は特に限定されないが、樹脂層との密着性向上の観点から Rz_{jis} は $0.005\mu m$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.01\mu m$ 以上、さらに好ましくは $0.05\mu m$ 以上である。

[0037] 銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0.5\mu m$ 以上 $70\mu m$ 以下であり、さらに好ましくは $2\mu m$ 以上 $70\mu m$ 以下、特に好ましくは $5\mu m$ 以上 $70\mu m$ 以下、最も好ましくは $10\mu m$ 以上 $35\mu m$ 以下である。これらの範囲内の厚さであると、プリント配線板の配線形成の一般的なパターン形成方法である、MSAP（モディファイド・セミアディティブ）法、SAP（セミアディティブ）法、サブトラクティブ法等の工法が採用可能である。もっとも、銅箔の厚さが例えば $10\mu m$ 以下となる場合等は、本発明の樹脂付銅箔は、ハンドリング性向上のために剥離層及びキャリアを備えたキャリア付銅箔の銅箔表面に樹脂層を形成したものであってもよい。

[0038] 誘電体層

本発明の樹脂組成物は硬化されて誘電体層とされるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、本発明の樹脂組成物が硬化された層である、誘電体層が提供される。樹脂組成物の硬化は公知の手法に基づき行えばよいが、熱間真空プレスにより行うのが好ましい。誘電体層の厚さは、所

望の静電容量を確保できる限り特に限定されないが、好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $6\ \mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲内の厚さであると、高い静電容量を実現しやすい、樹脂組成物の塗布により樹脂層の形成がしやすい、銅箔との間で十分な密着性を確保しやすいといった利点がある。

[0039] 銅張積層板

本発明の樹脂組成物ないしそれを含む誘電体層は銅張積層板に適用されるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、第一の銅箔と、上述した誘電体層と、第二の銅箔とを順に備えた、銅張積層板が提供される。銅張積層板の形態とすることで、本発明の樹脂組成物を誘電体層として含むキャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板を望ましく作製することができる。銅張積層板の作製方法は特に限定されないが、例えば、2枚の上述した樹脂付銅箔を樹脂層が互いに向かい合うように積層して高温で真空プレスすることにより銅張積層板を製造することができる。

[0040] キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

本発明の樹脂組成物ないしそれを含む誘電体層はキャパシタ素子に組み込まれるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上述した誘電体層を有する、キャパシタ素子が提供される。キャパシタ素子の構成は特に限定されず、公知の構成が採用可能である。特に好ましい形態は、キャパシタないしその誘電体層がプリント配線板の内層部分として組み込まれた、キャパシタ内蔵プリント配線板である。すなわち、本発明の特に好ましい態様によれば、上述した誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板が提供される。特に、本発明の樹脂付銅箔を用いることで、キャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板を公知の手法に基づき効率良く製造することができる。

実施例

[0041] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0042] 例 1 ～ 1 1

(1) 樹脂ワニスの調製

まず、樹脂ワニス用原料成分として、以下に示されるバインダー成分、硬化促進剤、誘電体フィラー及び分散剤を用意した。

- エポキシ樹脂 1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱ケミカル株式会社製、j E R 8 2 8 (エポキシ当量 1 8 9 g / e q)
- エポキシ樹脂 2 : D I C 株式会社製、E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 (エポキシ当量 4 5 0 g / e q)
- エポキシ樹脂 3 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学株式会社製、Y D P N - 6 3 8 (エポキシ当量 1 8 0 g / e q)
- ビスフェノール S : 試薬 (富士フィルム和光純薬株式会社製)
- ビスフェノール A : 試薬 (富士フィルム和光純薬株式会社製)
- フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤 1 : 明和化成株式会社製、M E H - 7 0 0 0 (フェノール当量 1 4 3 g / E q)
- フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤 2 : 明和化成株式会社製、M E H - 7 5 0 0 (フェノール当量 9 7 g / E q)
- フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤 3 : 明和化成株式会社製、M E H C - 7 8 5 1 (フェノール当量 2 1 0 g / E q)
- フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤 4 : 丸善石油化学株式会社製、マルカリンカー M S - 1 (フェノール当量 1 2 0 g / E q)
- フェノール系水酸基を有しないエポキシ樹脂硬化剤 (アミン系) 1 : 和歌山精化工業株式会社製、B A P P (2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、活性水素基当量 1 0 2 g / E q)
- フェノール系水酸基を有しないエポキシ樹脂硬化剤 (アミン系) 2 : 和歌山精化工業株式会社製、B A P S、活性水素基当量 1 0 8 g / E q
- 芳香族ポリアミド樹脂 (ポリマー) : 日本化薬株式会社製、B P A M - 1 5 5 (フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性芳香族ポリアミド樹脂)

- ポリイミド樹脂（ポリマー）：荒川化学工業株式会社製、P I A D - 3 O 1
- エポキシ樹脂硬化促進剤：日本曹達株式会社製、2 P 4 M H Z
- 誘電体フィラー：B a T i O₃、日本化学工業株式会社製、A K B T - S
レーザー回折散乱式粒度分布測定により測定される平均粒径 $D_{50} = 0.3 \mu m$
- 分散剤：チタネート系カップリング剤、味の素ファインテクノ株式会社製、K R - 4 4

[0043] 表 1 に示される配合比（重量比）で上記樹脂ワニス用原料成分を秤量した。その後、シクロペンタノン溶剤を秤量し、樹脂ワニス用原料成分及びシクロペンタノンをフラスコに投入し、60℃で攪拌した。樹脂ワニスが高透明であることを確認した後、樹脂ワニスを回収した。

[0044] （2）フィラーとの混練

シクロペンタノン溶剤、誘電体フィラー及び分散剤をそれぞれ秤量した。秤量した溶剤、誘電体フィラー及び分散剤を分散機でスラリー化した。このスラリー化が確認できた後、樹脂ワニスを秤量し、分散機で誘電体フィラー含有スラリーとともに混練して、樹脂組成物を得た。

[0045] （3）樹脂塗工

図 1 に示されるように、得られた樹脂組成物 4 を、銅箔 2（三井金属鉱業株式会社製、厚さ $18 \mu m$ 、表面粗さ $R_{z j i s} = 0.5 \mu m$ ）に乾燥後の樹脂層の厚さが $1.5 \mu m$ となるようにバーコータを用いて塗工し、その後 $130^{\circ}C$ に加熱したオーブンにて3分間乾燥させ、樹脂を半硬化状態とした。こうして樹脂付銅箔 6 を得た。

[0046] （4）プレス

図 1 に示されるように、2 枚の樹脂付銅箔 6 を樹脂組成物が互いに向かい合うように積層し、圧力 $40 kgf / cm^2$ 、 $200^{\circ}C$ で90分間の真空プレスを行い、樹脂組成物を硬化状態とした。こうして硬化された樹脂組成物を誘電体層として含み、誘電体層の厚さが $3.0 \mu m$ の銅張積層板 8 を得た。

[0047] (5) 回路形成及び評価

得られた銅張積層板 8 の片面にエッチングを施して各種評価用の回路 10 を形成し、以下の各種評価を行った。

[0048] <評価 1 : 剥離強度 (回路密着性)>

銅張積層板 8 の片面にエッチングを施して 3 mm 幅の直線状の回路 10 を作製した後、オートグラフにて引き剥がし速度 50 mm/分 で回路 10 を引き剥がし、その剥離強度を測定した。この測定は IPC-TM-650 2.4.8 に準拠して行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0049] <評価 2 : 静電容量>

銅張積層板 8 の片面にエッチングを施して直径 0.5 インチ (12.6 mm) の円形の回路を作製した後、LCR メーター (日置電機株式会社製、LCR ハイテスタ 3532-50) にて周波数 1 kHz における静電容量を測定した。この測定は IPC-TM-650 2.5.2 に準拠して行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0050] <評価 3 : 耐電圧性>

銅張積層板 8 の片面にエッチングを施して直径 0.5 インチ (12.6 mm) の円形の回路を作製した後、耐電圧試験機 (Associated Research, Inc. 製、Hypot ULTRA^(R) III MODEL 7650) にて直流での絶縁破壊電圧を測定した。この測定は IPC-TM-650 2.5.6.3 に準拠して行った。結果は表 1 に示されるとおりであった。

[0051]

[表1]

表 1														
樹脂組成物	ハインダ-成分 配合比 (ハインダ-成分 100重量部に 対する重量部)	エポキシ樹脂	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9*	例 10*	例 11*	
			JER828	60	60	63	50	43	50	56	63	63	60	31
			EXA-4850-150							10				
			YDPN-638				9							
			(試薬)	30	30	22	37	23	30	28	19		33	14
			(試薬)									31		
			MEH-7000	10										
			MEH-7500			15	4	4		7	18	6		
			MEHC-7851						10					
			マルカリンカ- M S-1		10									5
			BAPP											
			BAPS										7	
			BPAM-155					30						
			ポリイミド樹脂							9				50
			PIAD-301											
2P4MHZ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
(樹脂組成物の固形分 100 重量部に対する重量部)														
評価結果	評価 1	誘電体フィラ-含有量												
	評価 2	剥離強度(kgf/cm)												
	評価 3	静電容量@1KHz (nF/in ²) 誘電層厚さ@4μm 耐電圧(V)												
		1.0	0.9	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8	0.8	0.6	0.5	1.0	1.2	
		36	33	33	37	38	36	36	36	35	36	33	27	
		500	350	510	290	300	440	300	300	510	500	110	110	

*は比較例を示す。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂組成物であって、
ビスフェノールS、フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂を含むバインダー成分と、
誘電体フィラーと、
を含む、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記フェノール系水酸基を有するエポキシ樹脂硬化剤が、1分子あたり3つ以上のフェノール系水酸基を有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記バインダー成分は、前記バインダー成分100重量部に対して、前記ビスフェノールSを20重量部以上40重量部以下含む、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記バインダー成分中におけるポリマー含有量が、前記バインダー成分100重量部に対して、0重量部以上30重量部未満である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂組成物が、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、及びポリアミドイミド樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のポリマー成分を含む、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記誘電体フィラーが、前記樹脂組成物の固形分100重量部に対して、70重量部以上85重量部以下の、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、La、Ta及びBiからなる群から選択される少なくとも2種を含む複合金属酸化物である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記複合金属酸化物が、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $PbLaTiO_3$ 、 $PbLaZrO$ 及び $SrBi_2Ta_2O_9$ からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記樹脂組成物の固形分100重量部に対して、前記複合金属酸化

物を 7 5 重量部以上 8 5 重量部以下含む、請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に設けられた請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔。

[請求項10] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物が、硬化された層である、誘電体層。

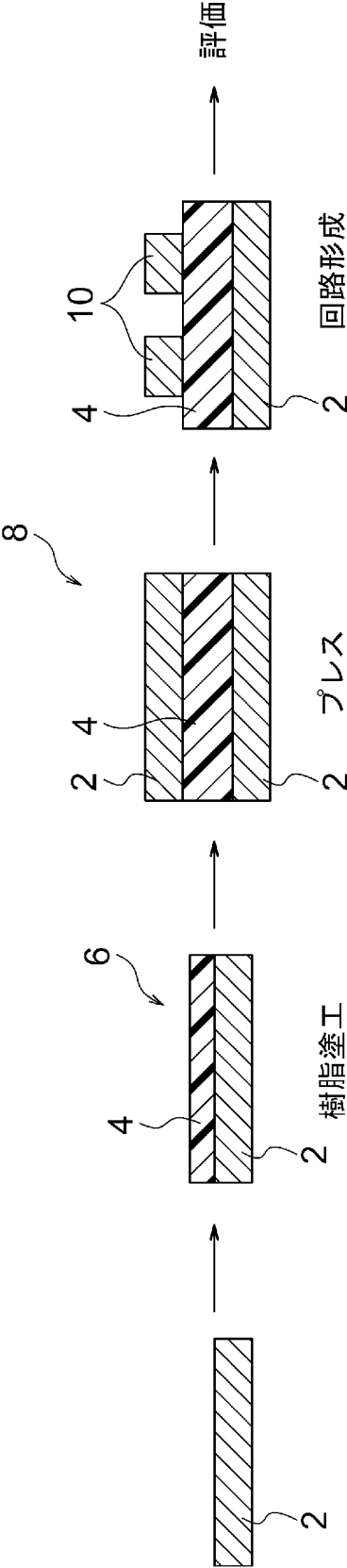
[請求項11] 前記誘電体層の厚さが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である、請求項 10 に記載の誘電体層。

[請求項12] 第一の銅箔と、請求項 10 又は 11 に記載の誘電体層と、第二の銅箔とを順に備えた、銅張積層板。

[請求項13] 請求項 10 又は 11 に記載の誘電体層を有する、キャパシタ素子。

[請求項14] 請求項 10 又は 11 に記載の誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G59/62(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L61/06(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, H01G4/20(2006.01)i, H01G4/33(2006.01)i
FI: C08G59/62, C08L63/00 Z, C08K5/13, C08K3/22, C08L77/00, C08L79/08, C08L61/06, B32B15/092, H01G4/20, H01G4/33

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)

Int. Cl. C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00, H01G4/14-4/22, H01G4/32-4/40

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	JP 2006-123232 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 18 May 2006, claims, paragraphs [0010], [0025], [0028], [0033], [0035], [0036], [0056], [0057], examples	1-14
Y	JP 2011-219674 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 04 November 2011, paragraph [0136]	1-14
Y	WO 2018/003590 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 04 January 2018, paragraph [0082]	1-14
Y	JP 2017-193655 A (DIC CORP.) 26 October 2017, paragraph [0166]	1-14

☒ 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
06.04.2020

Date of mailing of the international search report
21.04.2020

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/JP2020/004882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-012751 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23 January 2014, claims, paragraphs [0002], [0010], [0022], [0031], [0040], [0043], [0055]	1-12
Y	JP 5-208469 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 20 August 1993, paragraph [0003]	6-8
Y	JP 9-291473 A (ASAHISCHWEBEL KK) 11 November 1997, paragraph [0002]	6-8
A	JP 2002-064111 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 28 February 2002, entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004882

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-123232 A	18.05.2006	(Family: none)	
JP 2011-219674 A	04.11.2011	(Family: none)	
WO 2018/003590 A1	04.01.2018	(Family: none)	
JP 2017-193655 A	26.10.2017	(Family: none)	
JP 2014-012751 A	23.01.2014	(Family: none)	
JP 5-208469 A	20.08.1993	(Family: none)	
JP 9-291473 A	11.11.1997	(Family: none)	
JP 2002-064111 A	28.02.2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/62(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08L 61/06(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; B32B 15/092(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; H01G 4/20(2006.01)i; H01G 4/33(2006.01)i FI: C08G59/62; C08L63/00 Z; C08K5/13; C08K3/22; C08L77/00; C08L79/08; C08L61/06; B32B15/092; H01G4/20; H01G4/33																				
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）） C08G59/00-59/72; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B32B1/00-43/00; H01G4/14-4/22; H01G4/32-4/40 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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020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	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020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>Y</td> <td>JP 2006-123232 A（三井金属鉱業株式会社）18.05.2006（2006-05-18） 特許請求の範囲，段落 [0010]，[0025]，[0028]，[0033]，[0035]－[0036]，[0056]－[0057]，実施例</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2011-219674 A（住友ベークライト株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 段落 [0136]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/003590 A1（住友ベークライト株式会社）04.01.2018（2018-01-04） 段落 [0082]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-193655 A（DIC株式会社）26.10.2017（2017-10-26） 段落 [0166]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-012751 A（日立化成株式会社）23.01.2014（2014-01-23） 特許請求の範囲，段落 [0002]，[0010]，[0022]，[0031]，[0040]，[0043]，[0055]</td> <td>1-12</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	Y	JP 2006-123232 A（三井金属鉱業株式会社）18.05.2006（2006-05-18） 特許請求の範囲，段落 [0010]，[0025]，[0028]，[0033]，[0035]－[0036]，[0056]－[0057]，実施例	1-14	Y	JP 2011-219674 A（住友ベークライト株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 段落 [0136]	1-14	Y	WO 2018/003590 A1（住友ベークライト株式会社）04.01.2018（2018-01-04） 段落 [0082]	1-14	Y	JP 2017-193655 A（DIC株式会社）26.10.2017（2017-10-26） 段落 [0166]	1-14	Y	JP 2014-012751 A（日立化成株式会社）23.01.2014（2014-01-23） 特許請求の範囲，段落 [0002]，[0010]，[0022]，[0031]，[0040]，[0043]，[0055]	1-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
Y	JP 2006-123232 A（三井金属鉱業株式会社）18.05.2006（2006-05-18） 特許請求の範囲，段落 [0010]，[0025]，[0028]，[0033]，[0035]－[0036]，[0056]－[0057]，実施例	1-14																		
Y	JP 2011-219674 A（住友ベークライト株式会社）04.11.2011（2011-11-04） 段落 [0136]	1-14																		
Y	WO 2018/003590 A1（住友ベークライト株式会社）04.01.2018（2018-01-04） 段落 [0082]	1-14																		
Y	JP 2017-193655 A（DIC株式会社）26.10.2017（2017-10-26） 段落 [0166]	1-14																		
Y	JP 2014-012751 A（日立化成株式会社）23.01.2014（2014-01-23） 特許請求の範囲，段落 [0002]，[0010]，[0022]，[0031]，[0040]，[0043]，[0055]	1-12																		
☒ 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。																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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							
* 引用文献のカテゴリー	"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																			
"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	"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																			
"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	"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																			
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																			
"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																				
国際調査を完了した日 06.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020																		
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） 前田 孝泰 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																		

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-208469 A (松下電工株式会社) 20.08.1993 (1993 - 08 - 20) 段落 [0 0 0 3]	6-8
Y	JP 9-291473 A (旭シュエーパール株式会社) 11.11.1997 (1997 - 11 - 11) 段落 [0 0 0 2]	6-8
A	JP 2002-064111 A (住友ベークライト株式会社) 28.02.2002 (2002 - 02 - 28) 全文	1-14

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/JP2020/004882

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-123232	A	18.05.2006	(ファミリーなし)	
JP	2011-219674	A	04.11.2011	(ファミリーなし)	
WO	2018/003590	A1	04.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-193655	A	26.10.2017	(ファミリーなし)	
JP	2014-012751	A	23.01.2014	(ファミリーなし)	
JP	5-208469	A	20.08.1993	(ファミリーなし)	
JP	9-291473	A	11.11.1997	(ファミリーなし)	
JP	2002-064111	A	28.02.2002	(ファミリーなし)	