

(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12月7日(07.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/209093 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/04 (2006.01) *C08K 5/3415* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

埼玉県上尾市二ツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020007

(22) 国際出願日: 2017年5月30日(30.05.2017)

(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 2016-111333 2016年6月2日(02.06.2016) 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 1 1 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 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 松島 敏文(MATSUSHIMA, Toshifumi); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 大澤 和弘(OOSAWA, Kazuhiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮 6 5 6 - 2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 福田 堅志郎(FUKUDA, Kenshiro); 〒3620017

(74) 代理人: 特許業務法人翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 5 番 7 号 N I K K E N 赤坂ビル 7 階 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,

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR PRINTED WIRING BOARDS AND RESIN SHEET FOR PRINTED WIRING BOARDS USING SAME

(54) 発明の名称: プリント配線板用樹脂組成物及びそれを用いたプリント配線板用樹脂シート

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a resin composition for printed wiring boards, which has high flexibility in a B-stage state, and a cured product of which has high dimensional stability with respect to heat. A resin composition for printed wiring boards according to the present invention contains a maleimide compound, a (meth)acrylic resin having a weight average molecular weight of 50,000 or more, a curing accelerator, and an inorganic filler. The maleimide compound is contained in an amount of from 25 parts by mass to 93 parts by mass (inclusive) per 100 parts by mass of the total of the maleimide compound, the (meth)acrylic resin and the curing accelerator. The (meth)acrylic resin is contained in an amount of from 7 parts by mass to 70 parts by mass (inclusive). The inorganic filler is contained in an amount of from 100 parts by mass to 400 parts by mass (inclusive).

(57) 要約: 本発明は、Bステージの状態で高い可とう性を有し、且つ硬化体が熱に対して寸法安定性が高いプリント配線板用樹脂組成物を提供することを目的とする。プリント配線板用樹脂組成物は、マレイミド化合物と、重量平均分子量が5万以上の(メタ)アクリル樹脂と、硬化促進剤と、無機フィラーとを含有する。マレイミド化合物と、(メタ)アクリル樹脂と、硬化促進剤との合計100質量部に対して、マレイミド化合物が25質量部以上93質量部以下含まれる。(メタ)アクリル樹脂が7質量部以上70質量部以下含まれる。無機フィラーが100質量部以上400質量部以下含まれる。

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：

プリント配線板用樹脂組成物及びそれを用いたプリント配線板用樹脂シート

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板の製造に用いられる樹脂組成物及びそれを用いたプリント配線板用樹脂シートに関する。

背景技術

[0002] 電気部品や電子部品を搭載するプリント配線板は、その利用分野が拡大するに連れて要求される特性が高度化している。例えばパーソナルコンピュータや携帯通信機器等の情報処理用機器は一層の小型化に伴い、パッケージの薄型化、モジュール化、P o P (P a c k a g e o n P a c a k g e) 構造などによる三次元化が求められており、そのことに起因してプリント配線板の半導体素子等実装時における寸法安定性の要求がより一層高くなっている。このような要求を達成するためには、プリント配線板を構成する絶縁層に、従来にも増して熱に対する寸法安定性や低そり化が要求されるとともに絶縁樹脂自体の高耐熱化も一層要求される。

[0003] 熱に対する寸法安定性を高めることを目的として、特許文献1には、エポキシ樹脂を含む熱硬化性樹脂と、硬化剤と、無機フィラーと、アクリル樹脂とを含有するプリント配線板用樹脂組成物が記載されている。同文献には、熱硬化性樹脂として前記のエポキシ樹脂の他に多官能性マレイミド樹脂を含有させてもよいことが記載されている。またアクリル樹脂がエポキシ基を有していてもよいことが記載されている。

[0004] マレイミド樹脂を含むプリント配線板用の樹脂組成物は特許文献2にも記載されている。同文献に記載の樹脂組成物は、マレイミド樹脂及び該マレイミド樹脂と架橋反応が可能な化合物を含有している。マレイミド樹脂と架橋反応可能な化合物としては、アミノ基、シアネート基、フェノール性水酸基

、アルコール性水酸基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、共役ジエン基を有する化合物が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-193994号公報

特許文献2：特開2009-1783号公報

発明の概要

[0006] しかし、上述した各文献に記載のプリント配線板用の樹脂組成物は、Bステージの状態でも可とう性が十分でなく、外力が加わったときにクラックが発生したり、それに起因して発生する破断片の落下が生じたりすることがあった。また、可とう性を高めようとすると、樹脂組成物の流動性が低下することが多い。可とう性を高めるために例えばポリビニルアセタール樹脂等のポリマーを配合することが知られているが、その場合には硬化体の熱膨張が大きくなり寸法安定性に欠けることがあった。

[0007] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得るプリント配線板用樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は鋭意検討した結果、特定の成分を特定の配合割合で含む樹脂組成物によって前記の課題が解決されることを知見した。

本発明は前記の知見に基づきなされたものであり、

マレイミド化合物と、

重量平均分子量が5万以上の（メタ）アクリル樹脂と、

硬化促進剤と、

無機フィラーと、を含有し、

前記マレイミド化合物と、前記（メタ）アクリル樹脂と、前記硬化促進剤との合計100質量部に対して、

前記マレイミド化合物が25質量部以上93質量部以下含まれ、

前記（メタ）アクリル樹脂が7質量部以上70質量部以下含まれ、
前記無機フィラーが100質量部以上400質量部以下含まれる、プリント配線板用樹脂組成物を提供することによって前記の課題を解決したものである。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の樹脂組成物は、プリント配線板の製造に用いられるものである。つまり本発明はプリント配線板用樹脂組成物に係るものである。本発明の樹脂組成物は、その構成成分として、マレイミド化合物と、（メタ）アクリル樹脂と、硬化促進剤と、無機フィラーとを含有している。以下、これらの成分についてそれぞれ詳述する。
- [0010] マレイミド化合物は、少なくとも一つのマレイミド部位を有する化合物である。特にマレイミド部位が2つであるマレイミド化合物（いわゆるビスマレイミド化合物）やマレイミド部位が3つ以上であるポリマレイミド化合物を用いることが、樹脂組成物の低そり化を高め、且つ耐熱性を向上させる観点から好ましい。
- [0011] マレイミド化合物を構成する分子骨格としては、例えばビフェニル骨格、4，4'－ジフェニルメタン骨格、フェニルメタン骨格、フェニレン骨格及びジフェニルエーテル骨格並びにこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でもビフェニル骨格、4，4'－ジフェニルメタン骨格又はフェニルメタン骨格を有するマレイミド化合物を用いることが、十分な耐熱性を保持するとともに、樹脂組成物の可とう性を一層高め、且つ流動性を一層高める観点から好ましい。これらのマレイミド化合物は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、ビフェニル骨格からなるマレイミド化合物が、耐熱性及びBステージにおけるクラック耐性が一層高い点から最も好ましい。
- [0012] マレイミド化合物は、そのマレイミド当量が100～1000であることが好ましく、より好ましくは150～800、更に好ましくは200～40

0である。マレイミド当量をこの範囲内に設定することで、十分な耐熱性を保持できるとともに、樹脂組成物の可とう性が一層高まり、且つ流動性が一層高まる。

[0013] 本発明の樹脂組成物において、マレイミド化合物は、マレイミド化合物と、（メタ）アクリル樹脂と、硬化促進剤との合計100質量部に対して、25質量部以上93質量部以下含まれることが好ましく、28質量部以上70質量部以下含まれることが更に好ましく、30質量部以上50質量部以下含まれることが一層好ましい。マレイミド化合物の配合量をこの範囲内に設定することで、樹脂組成物の可とう性が一層高まり、且つ流動性が一層高まる。

[0014] 本発明の樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリル樹脂は、主として樹脂組成物の可とう性を高めることを目的として配合される。また、上述したマレイミド化合物との併用によって、樹脂組成物の可とう性を高めることを目的としても配合される。（メタ）アクリル樹脂とは、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂の総称である。（メタ）アクリル樹脂は、アクリル酸又はその誘導体を重合性単量体の一つとして重合された樹脂であるか、メタクリル酸又はその誘導体を重合性単量体の一つとして重合された樹脂であるか、アクリル酸又はその誘導体及びメタクリル酸又はその誘導体を重合性単量体として重合された樹脂である。アクリル酸及びメタクリル酸誘導体としては、これらの酸のエステルやそのエポキシ変性物、ヒドロキシル変性物、カルボシキル変性物、アミノ変性物、アミド変性物などが挙げられる。

[0015] （メタ）アクリル樹脂が二種以上の繰り返し単位を含む共重合体である場合、該共重合体における繰り返し単位の配置は、ランダムであってもよく、ブロックであってもよく、グラフトであってもよい。共重合体中に、共重合成分として、（メタ）アクリル酸又はその誘導体以外の繰り返し単位が含まれている場合、該繰り返し単位としては、例えばアクリロニトリル由来の繰り返し単位や、ブタジエン由来の繰り返し単位、及びスチレン由来の繰り返し単位などが挙げられる。

[0016] (メタ) アクリル樹脂は、高分子鎖の末端、側鎖又は主鎖に、各種の官能基を有していてもよい。そのような官能基としては、例えばエポキシ樹脂及び硬化剤の少なくともいずれかと反応性を有する基が挙げられる。具体的には、例えば、エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基及びアミド基などが挙げられる。これらの官能基が(メタ) アクリル樹脂中に含まれていることで、例えば、樹脂組成物中に含まれている他の成分と反応することが可能になり、それによって樹脂組成物の耐熱性、熱に対する寸法安定性、及び吸湿耐性(はんだ耐熱性)等の向上を図ることが期待できる。上述の各種の官能基のうち、エポキシ基が特に好ましい。官能基は(メタ) アクリル樹脂1分子につき、複数含まれていてもよい。

[0017] (メタ) アクリル樹脂は、その重量平均分子量(以下「MW」とも言う。)が5万以上であることが好ましく、7万以上であることが更に好ましく、10万以上であることが一層好ましい。重量平均分子量の上限値に関しては、100万以下であることが好ましく、90万以下であることが更に好ましく、70万以下であることが一層好ましい。この範囲の分子量を有する(メタ) アクリル樹脂を用いることで、本発明の樹脂組成物に十分な可とう性が付与され、Bステージ状態である樹脂シートを形成した場合においてもクラック等の発生を防止することが可能となる。(メタ) アクリル樹脂の重量平均分子量は、例えばJIS K7252-1:2008で規定されるサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)、又はゲル浸透クロマトグラフィー分析(GPC)で測定される。

[0018] 本発明の樹脂組成物において、(メタ) アクリル樹脂は、マレイミド化合物と、(メタ) アクリル樹脂と、硬化促進剤との合計100質量部に対して、7質量部以上70質量部以下含まれることが好ましく、10質量部以上60質量部以下含まれることが更に好ましく、15質量部以上50質量部以下含まれることが一層好ましい。(メタ) アクリル樹脂の配合量をこの範囲内に設定することで、樹脂組成物の可とう性及び流動性が一層高まり、且つ耐熱性にも優れたものとなる。

[0019] 本発明の樹脂組成物に含まれる硬化促進剤は、該樹脂組成物中に含まれるマレイミド化合物の硬化を促進するために用いられる。硬化促進剤は特に、重合性反応性基の一種であるエポキシ基の重合反応（架橋反応）も促進する化合物であることが好ましい。そのような硬化促進剤としては例えば、アミン系化合物、及びりん化合物などが挙げられる。これらの硬化促進剤は一種を単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。その中でも、保存安定性と硬化反応促進の両立の観点から、硬化促進剤は複素環に窒素原子を含む複素環式芳香族アミンであることが好ましい。

[0020] これらの中でも、硬化物の耐熱性及び絶縁信頼性の観点から、硬化促進剤はイミダゾール系化合物であることが特に好ましい。イミダゾール系化合物の例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾールなどが挙げられる。

[0021] 本発明の樹脂組成物において、硬化促進剤は、マレイミド化合物と、（メタ）アクリル樹脂と、硬化促進剤との合計100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下含まれることが好ましく、0.10質量部以上5質量部以下含まれることが更に好ましく、0.15質量部以上3質量部以下含まれることが一層好ましい。硬化促進剤の配合量をこの範囲内に設定することで、樹脂組成物を十分に硬化させることができる。

[0022] 本発明の樹脂組成物は、上述した各成分に加えて無機フィラーを含んでいる。無機フィラーは、本発明の樹脂組成物から生じる硬化体に、熱に対する寸法安定性を付与する目的で配合される。あるいは、本発明の樹脂組成物に適度な流動性や可とう性を付与する目的で配合される。更に、本発明の樹脂組成物にブロッキングが発生することを防止する目的で配合される。無機フィラーは、その種類に特に制限はなく、例えばシリカ、硫酸バリウム、焼成タルク、モリブデン酸亜鉛処理タルク、チタン酸バリウム、酸化チタン、クレー、アルミナ、マイカ、ベーマイト、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、水酸化ア

ルミニウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ガラス短繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ及び炭酸ケイ素ウイスカ等が挙げられる。これらの無機フィラーは一種を単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] これらの中でも樹脂組成物から生じる硬化体に、熱に対する寸法安定性を付与するとともに、入手のしやすさ、硬化体の耐熱性及び絶縁信頼性等を付与する観点から、無機フィラーはシリカであることが好ましい。シリカとしては、無定形シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等のシリカが知られているところ、樹脂組成物中に高充填で添加でき、Bステータジ状態の樹脂シートの熱を加えたときの流動性（レジンフロー）の良好さの観点から、球状のものが特に好ましい。

[0024] 無機フィラーの形状や大きさに特に制限はない。形状に関しては、例えば球状、多面体状、針状、紡錘状、不定形などを採用することができる。これらの形状の2種以上の組み合わせを用いてもよい。大きさに関しては、平均粒径が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが一層好ましい。平均粒径が異なる二種以上の無機フィラーを組み合わせ用い、粒度分布に複数のピークが観察されるようにしてもよい。平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒子径分布測定装置を用いた粒度分布曲線から求められるメジアン径（ D_{50} ）で測定される。粒子の長径と短径の比であるアスペクト比は特に制限されない。尤も本発明の製品の製造にあたって、レジンフローや、可とう性を付与する際の制御のしやすさの観点から、アスペクト比は 1.0 以上 10 以下が好ましく、 1.0 以上 5.0 以下がより好ましく、 1.0 以上 2.0 以下が最も好ましい。

[0025] 樹脂成分と無機フィラーの密着性を向上させる点、及び樹脂組成物の吸湿耐性を向上させる点等から無機フィラーの表面は、シランカップリング剤による表面処理が施されていることが好ましい。シランカップリング剤としては、例えばアミノ官能性シランカップリング剤、アクリル官能性シランカップ

リング剤、メタクリル官能性シランカップリング剤、エポキシ官能性シランカップリング剤、オレフィン官能性シランカップリング剤、メルカプト官能性シランカップリング剤、及びビニル官能性シランカップリング剤等が挙げられる。これらの中でも、エポキシ官能性シランカップリング剤、アミノ官能性シランカップリング剤、アクリル官能性シランカップリング剤、メタクリル官能性シランカップリング剤、及びビニル官能性シランカップリング剤等がより好ましい。

[0026] 本発明の樹脂組成物において、無機フィラーは、マレイミド化合物と、（メタ）アクリル樹脂と、硬化促進剤との合計100質量部に対して、100質量部以上400質量部以下含まれることが好ましく、100質量部以上350質量部以下含まれることが更に好ましく、150質量部以上300質量部以下含まれることが一層好ましい。無機フィラーの配合量をこの範囲内に設定することで、Bステージ状態の樹脂シートに熱を加えたときの流動性（レジンフロー）が良好になり、また、熱に対する硬化体の寸法安定性、及び耐熱性の良好な特性を得ることができる。

[0027] 本発明の樹脂組成物は、これまでに説明してきた成分に加え、必要に応じて他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えばエポキシ樹脂、難燃剤、難燃助剤、カップリング剤、密着付与剤、着色剤、レーザー加工性向上剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、離型剤、PH調整剤、イオン捕捉剤、消泡剤、レベリング剤、アンチブロッキング剤、増粘剤、揺変性付与剤及び上述した樹脂以外の他の樹脂などが挙げられる。特に本発明の樹脂組成物がエポキシ樹脂を含んでいると、硬化体の耐熱性が向上し、熱に対する寸法安定性が一層向上し、更には吸湿耐性も一層向上する点から有利である。

[0028] エポキシ樹脂としては、当該技術分野においてこれまで用いられてきたものを特に制限なく用いることができる。例えばナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、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、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキ

シ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のグリシジルエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0029] 特に、前記のエポキシ樹脂はナフタレン型エポキシ樹脂及び／又はビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることが好ましい。これらのエポキシ樹脂を用いることで、硬化体の耐熱性が一層向上し、熱に対する寸法安定性が更に一層向上し、更には吸湿耐性も更に一層向上する。この効果を一層顕著なものとする観点から、エポキシ樹脂としてナフタレン型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0030] ナフタレン型エポキシ樹脂やビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を始めとする前記のエポキシ樹脂は、本発明の樹脂組成物中に、マレイミド化合物と、(メタ)アクリル樹脂と、硬化促進剤と、該エポキシ樹脂との合計100質量部に対して、10質量部以上40質量部以下含まれることが好ましく、10質量部以上30質量部以下含まれることが更に好ましく、15質量部以上25質量部以下含まれることが一層好ましい。

[0031] 上述したエポキシ樹脂の架橋反応をより緻密にし、硬化体の耐熱性を向上させる点で、樹脂組成物にはエポキシ基と反応性のある硬化剤を含有させることがより好ましい。そのような硬化剤としては例えば、第一級アミンや第二級アミンなどのジアミン系硬化剤、2官能以上のフェノール化合物、酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミドなどが挙げられる。これらの硬化剤は一種を単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。これらの硬化剤

は、先に述べたマレイミド化合物の硬化促進剤として機能する場合がある。
そのような場合には、該硬化剤は硬化促進剤として位置づける。

[0032] これらの中でも、フェノール化合物、酸無水物系硬化剤の単独又はこれらの組み合わせによる硬化剤は、本発明の樹脂組成物における全体の熱硬化反応速度を制御しやすい点からより好ましい。その理由は、これらの化合物はエポキシ樹脂との硬化反応にのみ寄与し、マレイミド化合物の硬化反応には寄与しない化合物であるため、全体の熱硬化反応速度が急激に進行することを防止できるからである。その結果、得られる絶縁層中のマレイミド硬化物やエポキシ樹脂硬化物の異常凝集を防ぐことができるため、系内均一性を保つことができる。

[0033] 本発明の樹脂組成物は、上述の各成分を有機溶媒中で混合し攪拌することで得ることができる。有機溶媒としては、この種の樹脂組成物の調製に従来用いられているものと同様のものを用いることができる。そのような有機溶媒の例としては、例えばメタノール、エタノール、メチルエチルケトン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルセロソルブ、1,3-ジオキソランなどが挙げられる。

[0034] このようにして得られた樹脂組成物は、先に述べたとおり、プリント配線板の製造に用いられる。例えば本発明の樹脂組成物をシート状に成形し、Bステージの半硬化状態になるまで加熱乾燥することで、該樹脂組成物を含むプリント配線板用樹脂シートとすることができる。この樹脂シートを積層することで、プリント配線板を製造することができる。

[0035] 本発明の樹脂組成物でプリント配線板を製造する一つの例として、樹脂シートを硬化して得られる樹脂層を単独で絶縁層とすることが可能である。樹脂層を単独で絶縁層とする場合、樹脂層の厚みは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが更に好ましい。樹脂層の厚みをこの範囲とすることで、絶縁性に十分な厚みを確保することができ、Bステージの樹脂シートに高い可

とう性を付与することができる。

[0036] あるいは本発明の樹脂組成物を織布等の繊維基材（クロス）に含浸させ、それによって得られた含浸体をBステージの半硬化状態になるまで加熱乾燥することで、該樹脂組成物を含むプリント配線板用プリプレグとすることができる。このプリプレグを積層することで、プリント配線板を製造することができる。

[0037] 前記の繊維基材としては、特に限定されないが、平織等のように縦糸及び横糸がほぼ直交するように織られた基材を使用することができる。例えば、ガラスクロス等のような無機繊維の織布を用いることができる。あるいは、アラミドクロス、ポリエステルクロス等のような有機繊維の織布を用いることができる。繊維基材の厚みは特に制限はなく、例えば好ましくは10 μm 以上200 μm 以下とすることができる。

[0038] 本発明の樹脂組成物は、上述したシートやプリプレグの他に、支持体付プリント配線板用樹脂シートとして用いることもできる。この樹脂シートは、支持体と、該支持体の一面に配置された本発明の樹脂組成物の層とを有するものであることが好ましい。支持体としては、種々のフィルム状ないし箔状のものを用いることができる。例えば支持体として樹脂製フィルムを用いることができる。あるいは支持体として金属箔を用いることもできる。支持体の厚さは、5.0 μm 以上100 μm 以下であることがハンドリングのしやすさの点から好ましい。

[0039] 前記の樹脂製フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、アラミドフィルム、ポリイミドフィルム、ナイロンフィルム、液晶ポリマー等の樹脂フィルムなどが挙げられる。これらの樹脂フィルム上に金属層コート層を備える金属コート樹脂フィルムを用いてもよい。金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔、チタン箔、又はこれらのいずれかが複数積層された箔などが挙げられる。特に、プリント配線板を形成する際の配線パターン加工法として、MSAP法、SAP法、又はサブトラ

クティブ法等を採用する場合、樹脂組成物を硬化させた層と配線との密着性を確保する点と、金属箔のエッチング加工性との両立の点から、とりわけ支持体は金属箔であること好ましく、より好ましくは銅箔である。

[0040] 支持体としての金属箔の厚さが例えば $5.0\mu\text{m}$ 未満である場合には、樹脂層付金属箔のハンドリング性を向上させる目的で、特に樹脂層付金属箔としてのプリント配線板を製造する際のハンドリング性を向上させる目的で、支持体は金属箔の他面に、いわゆる剥離層及びキャリアを設け、キャリア付金属箔の形態で用いてもよい。キャリアの例としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔、アルミニウム箔等の金属箔に加えて、PETフィルム、PENフィルム、アラミドフィルム、ポリイミドフィルム、ナイロンフィルム、液晶ポリマー等の樹脂フィルム、樹脂フィルム上に金属層コート層を備える金属コート樹脂フィルム等が挙げられるが、典型的には銅箔である。剥離層は、有機剥離層及び無機剥離層などが挙げられる。有機剥離層に用いられる有機成分の例としては、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、カルボン酸等が挙げられる。一方、無機剥離層に用いられる無機成分の例としては、Ni、Mo、Co、Cr、Fe、Ti、W、P、Zn、クロメート処理膜等が挙げられる。

[0041] 前記金属箔における樹脂組成物層との接着面は、JIS B0610-1994による表面粗さ(Rzjis)が $4.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3.5\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以下である。表面粗さ(Rzjis)をこの範囲とすることで、金属箔をエッチングした後の樹脂層表面の凹凸を微細にすることができるので、樹脂層の表面に形成される上部導体層の寸法精度を高いものとするのが可能となる。また、上部導体層と樹脂層との密着性保持の観点から、金属箔の表面粗さ(Rzjis)は $0.005\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上である。

[0042] 更に、金属箔の表面には、防錆被膜処理などによる表面処理層が形成されてもよい。防錆被膜としては、亜鉛、ニッケル及びコバルト等を用いた無機

防錆被膜、クロム酸塩を用いたクロメート被膜、並びにベンゾトリアゾール及びイミダゾール等の有機剤を用いた有機防錆被膜等が挙げられる。

[0043] また、前記表面処理層の表面には、シラン層が形成されていてもよい。シラン層を設けることにより、金属箔の表面と樹脂層との密着性をより良好なものとすることができる。シラン層を構成する材料としては、例えばテトラアルコキシシランや、シランカップリング剤などが挙げられる。

[0044] 支持体がどのような材質の場合であっても、前記のプリント配線板用積層体は、例えば、本発明の樹脂組成物から得られたBステージの状態のシート状物を、支持体と重ね合わせ、それらを一体に加熱加圧することで得ることができる。加熱加圧には真空プレス法や真空ラミネート法を採用することができる。あるいは、支持体の少なくとも一面に本発明の樹脂組成物を塗工し、得られた塗膜をBステージの半硬化状態になるまで加熱乾燥することで得ることができる。

[0045] これらの支持体付プリント配線板用樹脂シートは、上述したように樹脂シート層を硬化して絶縁層として採用できる他、プリプレグと支持体（例えば金属箔）との密着性を向上させるためのプライマー樹脂層として採用することも可能である。プライマー樹脂層として採用する場合、支持体付プリント配線板用樹脂シート厚さは $0.4\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。この範囲とすることで、層間密着性の十分な向上のための厚みを確保することができる。とともに、プリント配線板のビア加工（例えばレーザー加工等）において、微細加工に適した厚さとすることができる。

[0046] 支持体と樹脂組成物の層との間には、必要に応じて両者の接合強度を高める目的で別の樹脂組成物からなるプライマー層を形成してもよい。このようにして得られた積層体の厚みは、例えば $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0047] このようにして得られたプリント配線板用樹脂シートやプリプレグや積層体は、本発明の樹脂組成物を使用して形成されているので、熱に対する寸法安

定性が高く、また外力を加えたときにクラックの発生が抑制されたものとなる。したがって、これらのプリント配線板用樹脂シートやプリプレグや積層体は、高性能のプリント配線板を製造するための原料として特に好適なものとなる。プリント配線板の工法としては、例えばMSAP法やSAP法、サブトラクティブ法等が好適に使用される。そして、これらのプリント配線板用樹脂シートやプリプレグや積層体を用いた製造されたプリント配線板は、熱に対する寸法安定性が高く、高周波特性が良好なものとなる。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

以下の実施例及び比較例で用いた各成分は以下の表1に示すとおりである。また、以下の表2ないし表4中の各成分の配合量は、質量部で表したものである。

[0049]

[表1]

成分		品番	メーカー	備考
マレイミド化合物	A ビフェニル骨格	MIR-3000	日本化薬	マレイミド当量:275g/eq.
	B 4,4'-ジフェニルメタン骨格	BMI-1000	大和化成	マレイミド当量:165g/eq.
	C フェニルメタン骨格	BMI-2300	大和化成	マレイミド当量:185g/eq.
(メタ)アクリル樹脂	A MW:800,000	PMS-14-11	ナガセケムテックス	
	B MW:250,000	PMS-14-19	ナガセケムテックス	
	C MW:60,000	25万と3万の混合物	混合比率5:28	
	D MW:30,000	PMS-14-3	ナガセケムテックス	
ポリビニルアセタール樹脂		KS-5Z	積水化学	
エポキシ樹脂	A ナフタレン型	HP-4032D	DIC	
	B ビフェニルアラキル型	NC-3000	日本化薬	
硬化剤	多官能フェノール樹脂	MEH-7500	明和化成	
硬化促進剤	イミダゾール系	2P4MHZ	四国化成	
無機フィラー	球状シリカ(平均粒径0.5 μ m)	SC-2050-MB	アドマテックス	

[0050] [実施例1]

以下の表2に示す成分を、同表に示す配合比で、溶剤をメチルエチルケトンとして、固形分が60質量部となるように秤量し、フラスコに入れ温度60℃に昇温させ1時間プロペラ式攪拌装置で攪拌させて樹脂組成物(樹脂ワ

ニス)を得た。この樹脂組成物を、エッジコーターを用いて、キャリア付銅箔の粗化処理面に、乾燥後の厚さが $100\mu\text{m}$ となるように塗布し、 120°C 、6分間の加熱条件で乾燥させ、溶剤を気散して、Bステージの半硬化状態の樹脂が積層された樹脂層付銅箔を得た。キャリア付銅箔は、表面粗さ(Rz)が $1.7\mu\text{m}$ であり、厚さが $2\mu\text{m}$ のものであった。このキャリア付銅箔は、ニッケル $21\text{mg}/\text{m}^2$ 、亜鉛 $8\text{mg}/\text{m}^2$ 、及びクロム $3\text{mg}/\text{m}^2$ の防錆処理が施されているものであり、また、アミノ系シランカップリング剤の表面処理が施されているものであった。

[0051] [実施例2]

実施例1において、乾燥後の厚さが $40\mu\text{m}$ となるように樹脂層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして、樹脂層付銅箔を得た。

[0052] [実施例3ないし14]

樹脂組成物の配合を表2及び表3に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして樹脂層付銅箔を得た。

[0053] [比較例1]

本比較例では、表4に示すとおり、(メタ)アクリル樹脂として重量平均分子量が低いものを用いた。それ以外は実施例1と同様にして樹脂層付銅箔を得た。

[0054] [比較例2]

本比較例ではマレイミド化合物を用いなかった。また、樹脂組成物の配合を表4に示すとおりとした。それ以外は実施例1と同様にして樹脂層付銅箔を得た。

[0055] [比較例3]

本比較例では(メタ)アクリル樹脂を用いなかった。また、樹脂組成物の配合を表4に示すとおりとした。それ以外は実施例1と同様にして樹脂層付銅箔を得た。

[0056] [比較例4]

本比較例では(メタ)アクリル樹脂を用いず、それに代えてポリビニルア

セタル樹脂を用いた。それ以外は実施例 1 と同様にして樹脂層付銅箔を得た。ポリビニルアセタル樹脂は、当該技術分野において可塑剤として用いられてきた物質である。

[0057] 〔評価〕

実施例及び比較例で得られた樹脂層付銅箔について、巻き取り時のクラック防止性、ブロッキング防止性、及びレジンフローを以下の方法で評価した。

また、実施例及び比較例で得られた樹脂層付銅箔を硬化させた後の、寸法安定性、ガラス転移点、吸水率及び誘電特性（D f）を以下の方法で測定した。それらの結果を以下の表 2 ないし 4 に示す。

[0058] 〔クラック防止性〕

樹脂層付銅箔を、10cm×10cmの寸法に切断して試料片を得た。この試料片を、樹脂層側が下面側となるように机上に載置し、上面の銅箔表面の中央部に直径10mmの円柱をその外周面が銅箔表面に接触するように配置し、この円柱に沿って試料片を上方に向けて折り曲げた。このとき樹脂層に割れ（クラック）が発生する最低折り曲げ角度を測定した。この角度に応じて以下の基準で評価した。A A：135度以上で割れなし（最良）A：90度以上135度未満で割れ発生（良）B：45度以上90度未満で割れ発生（可）C：45度未満で割れ発生（不良）

[0059] 〔ブロッキング防止性〕

10cm×10cmに切断した20μm厚のキャリア付銅箔の光沢面に、同じ大きさの樹脂層付銅箔を、その樹脂層面が接するように重ねて、500gの荷重を乗せ、温度30℃、湿度40%RHの恒温恒湿オーブンに48時間保存した。その後取り出して、樹脂層面と銅箔光沢面との付着の程度を以下の基準で評価した。A：付着なし（良好）B：ほぼ付着なし（可）C：付着あり（不良）

[0060] 〔レジンフロー〕

レジンフローとは、MIL規格におけるMIL-P-13949Gに準拠

して、樹脂層の厚さを $40\ \mu\text{m}$ とした樹脂層付銅箔から $10\ \text{cm}$ 角試料を4枚サンプリングし、この4枚の試料を重ねた状態（積層体）でプレス温度 171°C 、プレス圧 $1.4\ \text{MPa}$ 、プレス時間10分の条件で張り合わせ、そのときの樹脂の流出質量を測定した結果から以下の式に基づいて算出した値である。この値に応じて以下の基準で評価した。レジンフロー（％）＝流出樹脂質量／（樹脂層付銅箔質量－銅箔質量） $\times 100$ A：8％以上23％未満（良好） B：5％以上8％未満、又は23％以上40％未満（可） C：5％未満、又は40％以上（不良）

[0061] [寸法安定性]

2枚の樹脂層付銅箔を、樹脂層どうしを向かい合わせて張り合わせ、真空プレス機にてプレスした。プレス条件は $220^\circ\text{C} \times 90$ 分、 $1\ \text{MPa}$ とした。更に、プレスしたサンプルから銅箔をエッチングによって除去した。これによって厚さ約 $190\ \mu\text{m}$ の樹脂フィルムを作製した。

ただし実施例2については以下の方法で樹脂フィルムを作製した。

2枚の樹脂層付銅箔を、樹脂層どうしを向かい合わせて張り合わせ、真空ラミネート機にてプレスした。プレス条件は $120^\circ\text{C} \times 30$ 秒、 $0.7\ \text{MPa}$ とした。更に、プレスしたサンプルを、オーブンを用いて $200^\circ\text{C} \times 120$ 分の条件で後硬化させた。後硬化を行ったサンプルの銅箔をエッチングによって除去した。これによって厚さ約 $200\ \mu\text{m}$ の樹脂フィルムを作製した。

以上の樹脂フィルムについて、JIS C 6481に準拠して測定した熱膨張係数を測定し寸法安定性の尺度とした。この値に応じて以下の基準で評価した。A： $20\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 未満（良） B： $20\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上 $45\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 未満（可） C： $45\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上（不良）

[0062] [ガラス転移点]

寸法安定性の項で得た樹脂フィルムを用い、これを $40\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ に切り出した。これを測定試料とし、動的粘弾性測定装置（DMA）を用いてガラス転移点測定した（測定条件：引張モード、周波数 $1\ \text{Hz}$ 、昇温速度：5

℃／min)。この値に応じて以下の基準で評価した。A：260℃以上（良）B：200℃以上260℃未満（可）C：200℃未満（不良）

[0063] 〔吸水率〕

JIS C6481に基づき測定した。寸法安定性の項で得た樹脂フィルムを用い、これを50mm×50mmに切り出し質量を測定した。煮沸している水中に測定試料を1時間浸漬させた。その後、水中から引き上げ、測定試料の表面に付着した水をふき取った後、その質量を測定し、浸漬前後の差から吸水量を算出した。この値に応じて以下の基準で評価した。A：0.7%未満（良）B：0.7%以上1.2%未満（可）C：1.2%以上（不良）

[0064] 〔誘電特性〕

前記の〔寸法安定性〕の項で得た樹脂フィルムを用い、ネットワークアナライザー（キーサイト社製、PNA-I N5234A）を用いてSPDR誘電体共振器法により、3GHzにおける誘電正接を測定した。この測定はASTMD2520（JIS C2565）に準拠して行い、測定結果を誘電正接（Df）の値とした。

[0065]

[表2]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
マレイミド化合物	A		66	66			66	49	74
	B				66				
	C					66			
(メタ)アクリル樹脂	A						33		
	B		33	33	33	33		49	25
	C								
	D								
ポリビニルアセタール樹脂									
エポキシ樹脂	A								
	B								
硬化剤									
硬化促進剤			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0
無機フィラー			233	233	233	233	233	400	150
作製条件			プレス	ラミネート	プレス	プレス	プレス	プレス	プレス
評価項目	樹脂付銅箔評価	クラック防止性	AA	AA	A	A	AA	A	A
		ブロッキング防止性	A	A	B	B	B	B	B
		レジンフロー(%)	9 A	9 A	6 B	8 A	5 B	7 B	24 B
	硬化体特性評価	寸法安定性(ppm/°C)	25 B	25 B	22 B	20 B	22 B	15 A	39 B
		ガラス転移点(°C)	275 A	270 A	284 A	305 A	285 A	270 A	253 B
		吸水率(%)	0.8 B	0.8 B	1.0 B	1.0 B	0.8 B	0.4 A	0.9 B
		Df(3GHz)	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011	0.010	0.011

[0066]

[表3]

			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
マレイミド化合物	A		35	35	49	82	36	89	66
	B								
	C								
(メタ)アクリル樹脂	A								
	B		33	33	49	17	63	10	
	C								33
	D								
ポリビニルアセタール樹脂									
エポキシ樹脂	A		23						
	B			24					
硬化剤			8	7					
硬化促進剤			1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
無機フィラー			233	233	233	233	233	233	233
作製条件			プレス	プレス	プレス	プレス	プレス	プレス	プレス
評価項目	樹脂付銅箔評価	クラック防止性	AA	AA	A	B	A	B	A
		ブロッキング防止性	A	B	B	B	C	B	B
		レジンフロー(%)	22 A	19 A	6 B	17 A	5 B	13 A	36 B
	硬化体特性評価	寸法安定性(ppm/°C)	19 A	32 B	43 B	24 B	44 B	30 B	25 B
		ガラス転移点(°C)	275 A	240 B	263 A	270 A	257 B	272 A	267 A
		吸水率(%)	0.6 A	0.5 A	0.7 B	0.7 B	0.7 B	0.7 B	0.8 B
		Df(3GHz)	0.014	0.011	0.013	0.011	0.014	0.008	0.011

[0067]

[表4]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
マレイミド化合物			A	66		99	66
			B				
			C				
(メタ)アクリル樹脂			A				
			B		33		
			C				
			D	33			
ポリビニルアセタール樹脂						33	
エポキシ樹脂			A		27		
			B		24		
硬化剤				15			
硬化促進剤			1.0	1.0	1.0	1.0	
無機フィラー			233	233	233	233	
作製条件			プレス	プレス	プレス	プレス	
評価項目	樹脂付銅箔評価	クラック防止性	A	AA	C	A	
		ブロッキング防止性	B	B	B	B	
		レジフロー(%)	45 C	12 A	5 B	2 C	
	硬化体特性評価	寸法安定性(ppm/°C)	23 B	35 B	34 B	45 C	
		ガラス転移点(°C)	247 B	189 C	275 A	200 B	
		吸水率(%)	0.8 B	0.3 A	0.8 B	1.0 B	
		Df(3GHz)	0.011	0.019	0.006	0.010	

[0068] 表2ないし4に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた樹脂組成物を用いて得られた樹脂層付銅箔は、いずれもクラックの発生が防止され、またブロッキングの発生も防止されたものであることが判る。更に、樹脂組成物の流動性が良好である。しかも硬化体が寸法安定性に優れ、高周波での誘電特性(Df)も低いものである。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、Bステージの状態の高い可とう性を有し、且つ硬化体が熱に対して寸法安定性が高いプリント配線板用樹脂組成物が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] マレイミド化合物と、
重量平均分子量が5万以上の（メタ）アクリル樹脂と、
硬化促進剤と、
無機フィラーと、を含有し、
前記マレイミド化合物と、前記（メタ）アクリル樹脂と、前記硬化促進剤との合計100質量部に対して、
前記マレイミド化合物が25質量部以上93質量部以下含まれ、
前記（メタ）アクリル樹脂が7質量部以上70質量部以下含まれ、
前記無機フィラーが100質量部以上400質量部以下含まれる、
プリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項2] 更にエポキシ樹脂を含有する請求項1に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記エポキシ樹脂が、ナフタレン型エポキシ樹脂であり、前記マレイミド化合物と、前記（メタ）アクリル樹脂と、前記硬化促進剤と、前記エポキシ樹脂との合計100質量部に対して10質量部以上40質量部以下含まれる請求項2に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記マレイミド化合物が、ビフェニル骨格、4，4'－ジフェニルメタン骨格又はフェニルメタン骨格を有するビスマレイミド化合物である請求項1ないし3のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリル樹脂がエポキシ基を有する請求項1ないし4のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物を含むプリント配線板用樹脂シート。
- [請求項7] 前記プリント配線板用樹脂組成物がクロスに含浸されてなるプリプレグである請求項6に記載のプリント配線板用樹脂シート。
- [請求項8] 支持体と、該支持体の一面に配置された、請求項1ないし5のいずれ

れか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物の層とを有する、支持体付プリント配線板用樹脂シート。

[請求項9] 前記支持体が樹脂フィルムである請求項8に記載の支持体付プリント配線板用樹脂シート。

[請求項10] 前記支持体が金属箔である請求項8に記載の支持体付プリント配線板用樹脂シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C08L63/00(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)

C08L33/04, B32B27/30, C08K3/00, C08K5/3415, C08L63/00, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-193994 A (Panasonic Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; paragraphs [0017] to [0052]; examples & US 2016/0017141 A1 claims; paragraphs [0018] to [0053]; examples & WO 2014/132654 A1 & CN 105008425 A	1-10
Y	JP 2015-63040 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 April 2015 (09.04.2015), claims; paragraphs [0021], [0071] to [0077], [0086]; examples (Family: none)	1-10

☒ 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
18 August 2017 (18.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

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/JP2017/020007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2016-196557 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 November 2016 (24.11.2016), claims; paragraphs [0018] to [0043], [0051] to [0062], [0072] to [0095], [0143] to [0193]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2015-193725 A (Tamura Corp.), 05 November 2015 (05.11.2015), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2010-150505 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), entire text & US 2010/0155120 A1 whole document & KR 10-2010-0073464 A	1-10
A	JP 2009-173745 A (Unimatec Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-223028 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text & US 2009/0196559 A1 whole document & WO 2008/013140 A1 & EP 2045629 A1 & CN 101356452 A & KR 10-2008-0097384 A	1-10
A	JP 11-124488 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 11 May 1999 (11.05.1999), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 5-315742 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 26 November 1993 (26.11.1993), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 4-275345 A (DSM N.V.), 30 September 1992 (30.09.1992), entire text & US 5302661 A whole document & EP 490448 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/3415(2006.01)i, C08L63/00(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. C08L33/04, B32B27/30, C08K3/00, C08K5/3415, C08L63/00, 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)

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 2014-193994 A (パナソニック株式会社) 2014. 10. 09, 特許請求の範囲、【0017】-【0052】、実施例 & US 2016/0017141 A1, Claims, [0018]-[0053], Examples & WO 2014/132654 A1 & CN 105008425 A	1-10
Y	JP 2015-63040 A (住友ベークライト株式会社) 2015. 04. 09, 特許請求の範囲、【0021】、【0071】-【0077】、【0086】、実施例 (ファミリーなし)	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 08. 2017

国際調査報告の発送日

29. 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)

大久保 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3446

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
P, X	JP 2016-196557 A (住友ベークライト株式会社) 2016. 11. 24, 特許請求の範囲、【0018】－【0043】、【0051】－【0062】、【0072】－【0095】、【0143】－【0193】、実施例（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2015-193725 A (株式会社タムラ製作所) 2015. 11. 05, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-150505 A (三星電子株式会社) 2010. 07. 08, 全文 & US 2010/0155120 A1, whole document & KR 10-2010-0073464 A	1-10
A	JP 2009-173745 A (ユニマテック株式会社) 2009. 08. 06, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2008-223028 A (日立化成工業株式会社) 2008. 09. 25, 全文 & US 2009/0196559 A1, whole document & WO 2008/013140 A1 & EP 2045629 A1 & CN 101356452 A & KR 10-2008-0097384 A	1-10
A	JP 11-124488 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1999. 05. 11, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 5-315742 A (古河電気工業株式会社) 1993. 11. 26, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 4-275345 A (デーエスエム ナムローゼ フェンノート シヤツプ) 1992. 09. 30, 全文 & US 5302661 A, whole document & EP 490448 A1	1-10