

(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
2018年10月11日(11.10.2018)

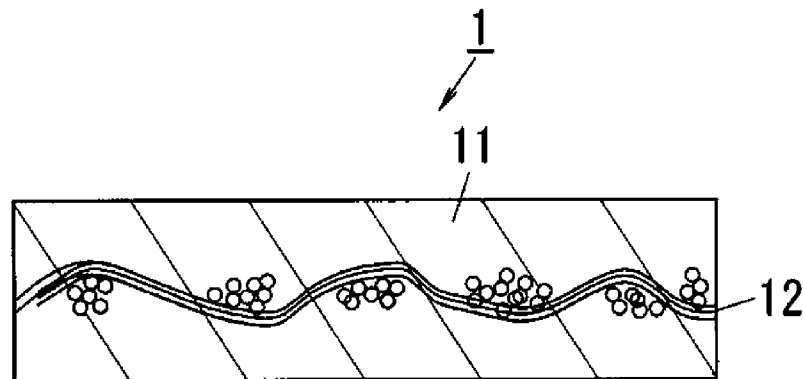


(10) 国際公開番号
WO 2018/186030 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)
B32B 15/092 (2006.01) *C08L 71/10* (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/005422
- (22) 国際出願日: 2018年2月16日(16.02.2018)
- (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 2017-077043 2017年4月7日(07.04.2017) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山内 章裕 (YAMAUCHI Akihiro). 中村 善彦 (NAKAMURA Yoshihiko). 藤澤 洋之 (FUJISAWA Hiroyuki). 新保 孝 (SHINPO Takashi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (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, JO, 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.

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PREPREG, METAL-CLAD LAMINATE, PRINTED WIRING BOARD, AND FLEX-RIGID PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板、プリント配線板及びフレックスリジッドプリント配線板



(57) Abstract: Provided is a resin composition capable of: giving a prepreg which has satisfactory formability and high adhesiveness to the base and is reduced in dusting; and forming a cured object having a low coefficient of thermal expansion. The resin composition comprises an epoxy resin, dicyandiamide, a phenoxy resin, a core-shell rubber, and an inorganic filler. The phenoxy resin has a weight-average molecular weight of 30,000 or higher. The phenoxy resin has a tensile elongation of 20% or higher. The content of the phenoxy resin is 5-30 parts by mass per 100 parts by mass of the epoxy resin. The content of the core-shell rubber is 3-20 parts by mass per 100 parts by mass of the epoxy resin.



WO 2018/186030 A1

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 良好な成型性及び基材への高い密着性を有するとともに、粉落ちの発生が少ないプリプレグ、並びに低い熱膨張率を有する硬化物を形成しうる樹脂組成物を提供する。樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、ジシアンジアミドと、フェノキシ樹脂と、コアシェルゴムと、無機フィラーと、を含有する。フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、30000以上である。フェノキシ樹脂の引張り伸び率は、20%以上である。フェノキシ樹脂の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して5質量部以上かつ30質量部以下である。コアシェルゴムの含有量は、前記エポキシ樹脂100質量部に対して3質量部以上かつ20質量部以下である。

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板、プリント配線板及びフレックス
リジッドプリント配線板

技術分野

[0001] 本開示は、樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板、プリント配線板及び
フレックスリジッドプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板等の製造に用いられるプリプレグは、従来、熱硬化性樹脂
を含有する樹脂組成物を繊維基材に含侵させると共に、半硬化状態になるま
で加熱乾燥して形成されている。そして、このプリプレグを所定寸法に切断
後、所要枚数重ねると共に、この片面あるいは両面に金属箔を重ね、これを
加熱加圧して積層形成することによって、プリント配線板の製造に用いられ
る金属張積層板が作製されている。

[0003] しかし、プリプレグは、半硬化状態であるため、脆く、プリプレグを切断
する際や積層する際に、粉落ちが発生しやすい。プリプレグの取り扱い時に
発生する粉落ちによって、作製された積層板が打痕のように凹み、打痕不良
が発生するおそれがある。

[0004] プリプレグから粉落ちが発生することを低減するために、例えば、特許文
献1には、エポキシ樹脂とジシアンジアミド等の硬化剤と粒子径が1 μ m以
下の架橋ゴムとを含有する樹脂組成物が開示されている。また、特許文献2
には、エポキシ樹脂と酸無水物で変性されたフェノキシ樹脂とを含有するエ
ポキシ樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-302813号公報

特許文献2：特開2000-336242号公報

発明の概要

- [0006] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載の樹脂組成物から作製されるプリプレグでは、粉落ちの発生はある程度低減されるものの、良好な成型性及び基材への高い密着性を同時に実現することはできず、また、特許文献1及び特許文献2に記載の樹脂組成物では、低い熱膨張率を有する硬化物を形成することは難しい。
- [0007] 本開示の目的は、良好な成型性及び基材への高い密着性を有するとともに、粉落ちの発生が少ないプリプレグ、並びに低い熱膨張率を有する硬化物を形成しうる樹脂組成物、この樹脂組成物から作製されるプリプレグ、並びにこの樹脂組成物の硬化物を含む金属張積層板、プリント配線板、及びフレックスリジッドプリント配線板を提供することである。
- [0008] 本開示に係る樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂と、(B)ジシアンジアミドと、(C)フェノキシ樹脂と、(D)コアシェルゴムと、(E)無機フィラーと、を含有する。(C)フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、30000以上である。(C)フェノキシ樹脂の引張り伸び率は、20%以上である。(C)フェノキシ樹脂の含有量は、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して5質量部以上かつ30質量部以下である。(D)コアシェルゴムの含有量は、(A)エポキシ樹脂100質量部に対して3質量部以上かつ20質量部以下である。
- [0009] 本開示に係るプリプレグは、繊維基材と、繊維基材に含侵された樹脂組成物の半硬化物と、を有する。
- [0010] 本開示に係る金属張積層板は、樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、絶縁層に設けられた金属層と、を有する。
- [0011] 本開示に係るプリント配線板は、樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、絶縁層に設けられた導体配線と、を有する。
- [0012] 本開示に係るフレックスリジッドプリント配線板は、複数のリジッド部と、複数のリジッド部を接続するフレックス部と、複数のリジッド部及びフレックス部のうちの少なくとも一つに設けられた導体配線と、を有し、複数の

リジッド部のうちの少なくとも一つは、樹脂組成物の硬化物を含む。

[0013] 本開示によれば、良好な成型性及び基材への高い密着性を有するとともに、粉落ちの発生が少ないプリプレグ、並びに低い熱膨張率を有する硬化物を形成しうる樹脂組成物、この樹脂組成物から作製されるプリプレグ、並びにこの樹脂組成物の硬化物を含む金属張積層板、プリント配線板、及びフレックスリジッドプリント配線板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係るプリプレグの断面図である。

[図2]図2は、本開示の一実施形態に係る金属張積層板の断面図である。

[図3A]図3Aは、本開示の一実施形態に係る、単層構造のプリント配線板の断面図である。

[図3B]図3Bは、本開示の一実施形態に係る、多層構造のプリント配線板の断面図である。

[図4]図4は、本開示の第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板の断面図である。

[図5]図5は、本開示の第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板の断面図である。

[図6]図6は、本開示の第三実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の実施形態を説明する。

[0016] [本実施形態に係る樹脂組成物]

本実施形態に係る樹脂組成物（以下、組成物（X）という）は、（A）エポキシ樹脂と、（B）ジシアンジアミドと、（C）フェノキシ樹脂と、（D）コアシエルゴムと、（E）無機フィラーと、を含有する。（C）フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、30000以上である。（C）フェノキシ樹脂の引張り伸び率は、20%以上である。（C）フェノキシ樹脂の含有量は、（A）エポキシ樹脂100質量部に対して5質量部以上かつ30質量部以下

である。(D) コアシェルゴムの含有量は、(A) エポキシ樹脂100質量部に対して3質量部以上かつ20質量部以下である。

[0017] 本実施形態では、組成物(X)が、上記の構成を有するため、組成物(X)から作製されるプリプレグは、良好な成型性及び基材への高い密着性を有するとともに、粉落ちの発生が少ない。さらに、組成物(X)の硬化物は、低い熱膨張率を有する。

[0018] 組成物(X)が含有する成分について、更に詳しく説明する。

[0019] <(A) エポキシ樹脂>

(A) エポキシ樹脂(以下、(A)成分という)は、組成物(X)に熱硬化性を付与することができる。また、組成物(X)が(A)成分を含有することで、組成物(X)の硬化物は良好な耐熱性を有しうる。

[0020] (A)成分としては、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型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；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等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、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、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタンノボラック型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のアリールアルキレン型エポキシ樹脂；4官能ナフタレン型エポキシ樹脂等のナフタレン型エポキシ樹脂；ナフタレン骨格変性クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンジオールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、メトキシナフタレン変性クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、メトキシナフタレンジメチレン型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格変性エポキシ樹脂；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；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；ノルボルネン型エポキシ樹脂；フルオレン型エポキシ樹脂；上記エポキシ樹脂をハロゲン化した難燃化エポキシ樹脂；リン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。(A)成分

は、これらのうち1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0021] 組成物(X)が、重量平均分子量が30000以上であり、且つ引張り伸び率が20%以上であるビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有する場合、このビスフェノールA型エポキシ樹脂は(C)成分のフェノキシ樹脂として組成物(X)に含有される。そのため、(A)成分として含有されるビスフェノールA型エポキシ樹脂は、重量平均分子量が30000未満であるビスフェノールA型エポキシ樹脂、引張伸び率が20%未満であるビスフェノールA型エポキシ樹脂、又は重量平均分子量が30000未満であり且つ引張伸び率が20%未満であるビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

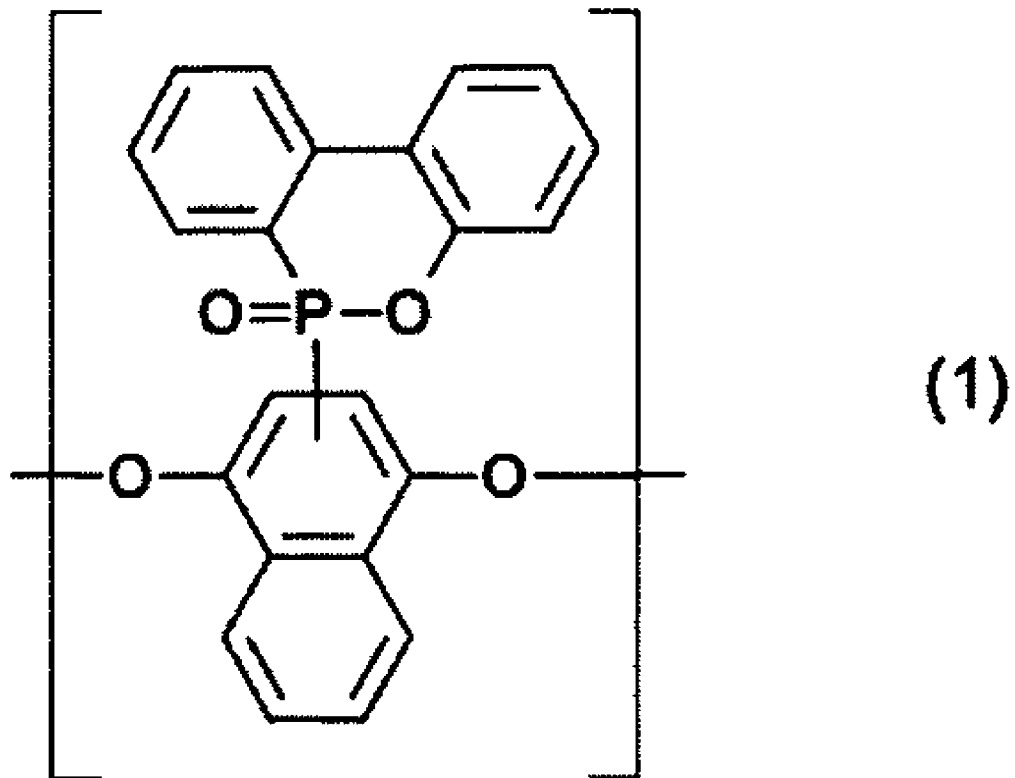
[0022] (A)成分は、リン変性エポキシ樹脂を含有することが好ましい。リン変性エポキシ樹脂とは、リン原子を含有するエポキシ樹脂を意味する。(A)成分がリン変性エポキシ樹脂を含有する場合、ハロゲン系難燃剤を添加しなくても組成物(X)の硬化物に難燃性を付与することができるため、環境に優しい。

[0023] リン変性エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、有機リン化合物とキノン化合物とを反応させ、この反応で生成する反応生成物と、エポキシ樹脂とを反応させて得られるリン変性エポキシ樹脂を用いることができる。

[0024] (A)成分がリン変性エポキシ樹脂を含有する場合、リン変性エポキシ樹脂は、下記式(1)で示される構造を有することが好ましい。この場合、組成物(X)の硬化物は優れた難燃性を有する。

[0025]

[化1]



[0026] (A) 成分の含有量は、組成物 (X) 100 質量部に対して 40 質量部以上かつ 80 質量部以下の範囲内であることが好ましい。この場合、組成物 (X) は十分な熱硬化性を有する。(A) 成分の含有量は、組成物 (X) 100 質量部に対して 50 質量部以上かつ 70 質量部以下の範囲内であることがさらに好ましい。

[0027] (A) 成分が、リン変性エポキシ樹脂を含有する場合、リン変性エポキシ樹脂は、(A) 成分 100 質量部中のリン濃度が 1% 以上となるように含有されていることが好ましい。この場合、組成物 (X) の硬化物は、より高い難燃性を有する。リン変性エポキシ樹脂は、(A) 成分 100 質量部中のリン濃度が 1.5% 以上となるように含有されていることがさらに好ましい。

[0028] < (B) ジシアンジアミド >

(B) ジシアンジアミド (以下、(B) 成分という) は、硬化剤として機能する。組成物 (X) が (B) 成分を硬化剤として含有すると、例えばフェノール系硬化剤を含有する場合と比較して、組成物 (X) が加熱されて硬化する際の硬化速度が遅くなるため、組成物 (X) の半硬化物及び硬化物は脆くなりにくい。このため、組成物 (X) から作製されるプリプレグの粉落ちを低減することができる。さらに、組成物 (X) が (B) 成分を硬化剤として含有すると、フェノール系硬化剤を含有する場合と比較して、組成物 (X) の半硬化物及び硬化物は、特にポリイミド基材へのより高い密着性を有する。ポリイミド基材は、プリント配線板のカバーレイ等として好適に使用されるため、組成物 (X) から作製されるプリプレグは、プリント配線板を作製するための基板材料として有効に利用されうる。

[0029] (B) 成分は、組成物 (X) において、(A) 成分のエポキシ当量 1 に対して、(B) 成分の活性水素当量が 0.3 以上かつ 0.8 以下の範囲内となるように含有されていることが好ましく、0.4 以上かつ 0.7 以下の範囲内となるように含有されていることがより好ましい。なお、エポキシ当量とは、エポキシ樹脂の分子中に含まれるエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂の分子量の比である。また、活性水素当量とは、硬化剤として用いる化合物中のアミノ基の窒素原子に直結する活性水素の数に対する硬化剤として用いる化合物の分子量の比である。

[0030] <(C) フェノキシ樹脂>

(C) フェノキシ樹脂 (以下、(C) 成分という) は、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの縮合反応により、直鎖状に高分子化した樹脂である。(C) 成分は、組成物 (X) から作製されるプリプレグに可撓性を付与し、粉落ちの発生を低減させることができる。また、組成物 (X) が (C) 成分を含有することで、組成物 (X) の半硬化物及び硬化物は、特にポリイミド基材への良好な密着性を有しうる。

[0031] (C) 成分の重量平均分子量は、30000 以上である。(C) 成分の重量平均分子量が 30000 以上であることで、組成物 (X) から作製される

プリプレグの粉落ちの発生を低減することができる。(C)成分の重量平均分子量の上限は、特に限定されないが、例えば、100000以下であることが好ましい。

[0032] (C)成分の引張り伸び率は、20%以上である。(C)成分の引張り伸び率が20%以上であることで、組成物(X)から作製されるプリプレグに十分な可撓性を付与することができるため、組成物(X)から作製されるプリプレグの粉落ちを低減することができる。引張り伸び率の測定は、オートグラフを用いて行うことができる。

[0033] (C)成分としては、例えば、新日鉄住金化学株式会社製の品番「YP-50」、「YP50S」等を用いることができる。

[0034] (C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して5~30質量部である。(C)成分の含有量がこの範囲内である場合、組成物(X)から作製されるプリプレグの成型性を低下させることなく、組成物(X)から作製されるプリプレグの粉落ちの発生を低減させることができる。さらに、(C)成分の含有量がこの範囲内であることで、組成物(X)の半硬化物及び硬化物のポリイミド基材への密着性が低下しにくくなるため、組成物(X)の半硬化物及び硬化物は、特にポリイミド基材への良好な密着性を有しうる。

[0035] <(D)コアシェルゴム>

(D)コアシェルゴム(以下、(D)成分という)は、組成物(X)を硬化した際の硬化物のガラス転移温度に大きな影響を与えることなく、組成物(X)から作製されるプリプレグ及び硬化物に可撓性を付与することができる。このため、組成物(X)から作製されるプリプレグの粉落ちが低減される。さらに、組成物(X)が(D)成分を含有することで、組成物(X)は良好な基材への含浸性を有し、組成物(X)から作製されるプリプレグは、良好な成型性を有しうる。

[0036] (D)成分は、ゴム粒子の集合体である。ゴム粒子は、コア部と、コア部を取り囲むシェル部とを有する。すなわち、ゴム粒子は、コア部とシェル部にそれぞれ異なる材料を含む複合材料である。

- [0037] コア部は、特に限定されないが、例えば、シリコーン・アクリルゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム等を含んでよい。コア部は、シリコーン・アクリルゴム又はアクリルゴムを含むことが好ましい。この場合、組成物（X）から作製されるプリプレグ及び硬化物により高い可撓性を付与することができる。
- [0038] シェル部は、特に限定されないが、例えば、コア部に結合された複数のグラフト鎖からなっていてよい。グラフト鎖は、官能基を有してよい。官能基としては、例えば、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、イソシアネート基が挙げられる。また、シェル部は、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等の重合体から構成されてもよい。
- [0039] ゴム粒子の形状や粒径は特に限定されない。ゴム粒子の平均粒径は、例えば、0.1～2.0 μm であることが好ましい。ゴム粒子の平均粒径は、レーザー回折・散乱法による粒度分布の測定値から算出される体積基準のメディアン径であり、市販のレーザー解析・散乱式粒度分布測定装置を用いて得られる。
- [0040] (D)成分としては、例えば、三菱レイヨン株式会社製の品番「SRK200A」、「S2100」、「SX-005」、「S-2001」、「S-2006」、「S-2030」、「S-2200」、「SX-006」、「W-450A」、「E-901」、「C-223A」；アイカ工業株式会社製の品番「AC3816」、「AC3816N」、「AC3832」、「AC4030」、「AC3364」、「IM101」；株式会社カネカ製の「MX-217」、「MX-153」、「MX-960」等を用いることができる。
- [0041] (D)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して3質量部以上かつ20質量部以下である。(D)成分の含有量がこの範囲内である場合、組成物（X）から作製されるプリプレグは、良好な基材密着性を有しうる。さらに、この場合、組成物（X）の硬化物の熱膨張率が高くなりすぎることを

抑制しうる。

[0042] < (E) 無機フィラー >

組成物 (X) が (E) 無機フィラー (以下、(E) 成分という) を含有することで、組成物 (X) の硬化物は、低い熱膨張率を有しうる。組成物 (X) が (D) 成分を含有する場合、組成物 (X) の硬化物の熱膨張率は高くなりやすい。しかし、組成物 (X) が (E) 成分を含有することで、組成物 (X) の硬化物は、低い熱膨張率を有することができるため、組成物 (X) の硬化物は、熱応力を受けても、反り等の変形やクラックの発生が少ない。

[0043] (E) 成分は、特に限定されないが、例えば、水酸化アルミニウム、シリカ、硫酸バリウム、酸化ケイ素粉、破砕シリカ、焼成タルク、モリブデン酸亜鉛被覆タルク、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、その他の金属酸化物や金属水和物、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、炭酸ケイ素ウイスカ等を含んでよい。

(E) 成分として、これらの無機フィラーを1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。(E) 成分は、水酸化アルミニウム及びシリカのうちの少なくとも一つを含有することが好ましい。

[0044] (E) 成分の形状や粒径は特に限定されない。(E) 成分の平均粒径は、例えば、0.1~5.0 μm であることが好ましい。(E) 成分の平均粒径は、レーザー回折・散乱法による粒度分布の測定値から算出される体積基準のメディアン径であり、市販のレーザー解析・散乱式粒度分布測定装置を用いて得られる。

[0045] (E) 成分は、カップリング剤等により表面処理が施されていてもよい。これにより、組成物 (X) の硬化物の基材への密着性を高めることができる。カップリング剤としては、例えば、エポキシシランカップリング剤、メルカプトシランカップリング剤等のシランカップリング剤を用いることができる。

[0046] (E) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対して5質量部以上か

つ100質量部以下であることが好ましい。(E)成分の含有量がこの範囲内である場合、組成物(X)から作製されるプリプレグの粉落ち性に悪影響を与えることなく、組成物(X)の硬化物の熱膨張率を低くすることができる。(E)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して10質量部以上かつ70質量部以下であることがさらに好ましい。

[0047] <その他の成分>

組成物(X)は、本発明の効果が阻害されない場合、上記の(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、及び(E)成分以外の成分を含んでもよい。組成物(X)は、例えば、分散剤、着色剤、密着性付与剤、硬化促進剤、有機溶剤、その他の樹脂、及び添加剤を含んでもよい。

[0048] 組成物(X)は、本発明の効果が阻害されない場合、例えば、(A)成分及び(C)成分以外の樹脂を含有してもよい。組成物(X)は、例えば、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂等を含有してもよい。

[0049] また、組成物(X)は、本発明の効果が阻害されない場合、例えば、(B)成分以外の硬化剤を含有してもよい。(B)成分以外の硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド以外のアミン系硬化剤、尿素系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

[0050] [本実施形態に係るプリプレグ1]

図1を参照して、本実施形態に係るプリプレグ1を説明する。

[0051] 本実施形態に係るプリプレグ1は、繊維基材12と、繊維基材12に含浸された組成物(X)の半硬化物11と、を有する。

[0052] 繊維基材12は、特に限定されないが、例えば、縦糸及び横糸がほぼ直交するように織られた平織基材等の織布基材を用いることができる。繊維基材12として、例えば、無機繊維からなる織布基材、有機繊維からなる織布基材等を用いることができる。無機繊維からなる織布基材としては、例えば、ガラスクロス等が挙げられる。有機繊維からなる織布基材としては、例えば、アラミドクロス、ポリエステルクロス等が挙げられる。

[0053] プリプレグ1は、例えば、組成物(X)を繊維基材12に含浸させ、これ

を半硬化状態となるまで加熱乾燥することによって形成することができる。半硬化状態にさせる際の温度条件や時間は、例えば、170～200℃、30～90分間とすることができる。なお、半硬化状態とは、いわゆるプリプレグ等でのBステージ状態のことである。すなわち、Aステージ状態（ワニス状態）の樹脂組成物を加熱により、Cステージ状態（硬化状態）へと硬化させる中間段階にある樹脂組成物である。

[0054] このようにして形成されるプリプレグ1は、組成物（X）を使用して形成されているため、上述したように、良好な成型性及び基材への高い密着性を有するだけでなく、粉落ちの発生が少ない。このため、プリプレグ1を取り扱う際やプリプレグ1から積層板を作製する際に発生する粉落ちによって、作製された積層板が打痕のように凹み、打痕不良が発生することを抑制することができる。例えば、後述のようにプリプレグ1を用いてフレックスリジッドプリント配線板を製造する場合、プリプレグ1を金型加工等で打ち抜くことで、プリプレグ1に開口部を設けて用いることがある。開口部が設けられたプリプレグ1をフレックスリジッドプリント配線板の製造に用いられるコア材上に積層する場合に、プリプレグ1の端面や開口部の内周面からの粉落ちによって、コア材上に打痕が発生したり、粉落ちした粉によって不良が生じたりすることを防ぐことができる。そのため、組成物（X）を使用して形成されるプリプレグ1は、高性能のプリント配線板を作製するための材料として有効に利用されうる。

[0055] [本実施形態に係る金属張積層板2]

図2を参照して、本実施形態に係る金属張積層板2を説明する。

[0056] 本実施形態に係る金属張積層板2は、組成物（X）の硬化物を含む絶縁層10と、絶縁層10に設けられた金属層20と、を有する。

[0057] 金属層20は、絶縁層10の少なくとも一方も面に設けられる。すなわち、金属張積層板2の構成は、絶縁層10と、絶縁層10の一方の面に配置された金属層20とを有する2層構成であってよく、絶縁層10と、絶縁層10の両方の面に配置された二つの金属層20とを有する3層構成であっても

よい。図2は、3層構造の金属張積層板2の断面図である。

[0058] 金属張積層板2は、例えば、組成物(X)の半硬化物を有するプリプレグ1を、1枚又は複数枚重ねたものの片面又は両面に金属箔を重ね合わせ、加熱加圧成型して積層一体化することで作製することができる。積層成型は、例えば、多段真空プレス、ホットプレス、ダブルベルト等を用いて、加熱・加圧して行うことができる。この場合、プリプレグ1が硬化することによって、絶縁層10が作製される。

[0059] 金属張積層板2は、プリプレグ1を用いずに製造されてもよい。例えば、金属箔からなる金属層20の表面に、直接ワニス状の組成物(X)を塗布し、金属層20及び組成物(X)を加熱・加圧することにより、ワニス状の組成物(X)を硬化させて絶縁層10を作製することができる。

[0060] 上記のようにして形成される金属張積層板2の絶縁層10は、組成物(X)の硬化物を含むため、熱膨張率が低い。このため、金属張積層板2は、熱応力を受けても反りやクラックの発生が起こりにくい。そのため、組成物(X)の硬化物を含む絶縁層10を有する金属張積層板2は、高性能のプリント配線板を作製するための基板材料として有効に利用されうる。

[0061] [本実施形態に係るプリント配線板3、4]

図3Aおよび図3Bを参照して、本実施形態に係るプリント配線板3、4を説明する。

[0062] 本実施形態に係るプリント配線板3、4は、組成物(X)の硬化物を含む絶縁層10と、絶縁層10に設けられた導体配線30と、を有する。

[0063] プリント配線板3(以下、コア材という場合がある)は、組成物(X)の硬化物を含む一つの絶縁層10と、絶縁層10の片面又は両面に設けられた導体配線30とを備える単層構造のプリント配線板である。図3Aは、一つの絶縁層10と、一つの絶縁層10の両面に設けられた二つの導体配線30とを備える、単層構造のプリント配線板3の断面図である。単層構造のプリント配線板3には、必要に応じて、スルーホール、ビアホール等が形成されてもよい。

[0064] プリント配線板 4 は、コア材 3 の導体配線 3 0 が形成された面上に、さらに絶縁層 1 0 と導体配線 3 0 とが交互に形成されて構成され、最外層に導体配線 3 1 が形成された多層構造のプリント配線板である。多層構造のプリント配線板 4 においては、複数の絶縁層 1 0 のうちの少なくとも一つが組成物 (X) の硬化物を含む。多層構造のプリント配線板 4 においては、複数の絶縁層 1 0 の全てが組成物 (X) の硬化物を含むことが好ましい。図 3 B は、三つの絶縁層 1 0 と、四つの導体配線 3 0 とを備える多層構造のプリント配線板 4 の断面図である。多層構造のプリント配線板 4 には、必要に応じて、スルーホール、ビアホール等が形成されてもよい。

[0065] 単層構造のプリント配線板 3 の製造方法としては、特に限定されず、例えば、上記の金属張積層板 2 の金属層 2 0 の一部をエッチングにより除去して導体配線 3 0 を形成するサブトラクティブ法；組成物 (X) の硬化物を含む絶縁層 1 0 からなるアンクラッド板の片面又は両面に無電解めっきによる薄い無電解めっき層を形成し、めっきレジストにより非回路形成部を保護した後、電解めっきにより回路形成部に電解めっき層を厚付けし、その後めっきレジストを除去し、回路形成部以外の無電解めっき層をエッチングにより除去して導体配線 3 0 を形成するセミアディティブ法などが挙げられる。多層構造のプリント配線板 4 の製造方法としては、特に限定されず、例えば、ビルドアッププロセスなどが挙げられる。

[0066] [第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板 5]

図 4 を参照して、第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板 5 を説明する。

[0067] 第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板 5 は、複数のリジッド部 5 1 と、複数のリジッド部 5 1 を接続するフレックス部 5 2 と、複数のリジッド部 5 1 及びフレックス部 5 2 のうちの少なくとも一つに設けられた導体配線 3 0 (3 2) と、を有し、複数のリジッド部 5 1 のうちの少なくとも一つは、組成物 (X) の硬化物を含む。具体的には、第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板 5 は、二つのリジッド部 5 1 と、一つ

のフレックス部52と、導体配線30(32)とを有し、リジッド部51に設けられた複数の絶縁層10のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を含む。

[0068] リジッド部51は、搭載される部品の重さに耐え、筐体に固定できる硬さと強度を持ったリジッドな部分である。フレックス部52は、折り曲げができる可撓性を持つフレキシブルな部分である。フレックスリジッドプリント配線板5は、フレックス部52で折り曲げて筐体などに収容することによって、例えば携帯用電子機器など小型・軽量の機器に使用される。フレックス部52の厚みは、例えば5~300 μ mの範囲内であることが好ましい。この場合、フレックス部52は良好な可撓性を有する。

[0069] フレックスリジッドプリント配線板5は、例えば、一つの絶縁層50及び二つの導体配線30を有する単層構造のフレキシブルプリント配線板200をコア材として用いることで製造することができる。コア材200を、フレックス部52となる部分を除いて多層化することで、リジッド部51を形成する。すなわち、コア材200の一部はフレックス部52となり、コア材200の他の部分はリジッド部51となる。コア材200における絶縁層50の材料は、可撓性を有する材料であれば特に限定されず、例えばポリイミド等の可撓性を有する樹脂を含むことができる。また、多層化のための手法は特に限定されず、公知の手法が用いられる。例えば金属箔と組成物(X)を含む樹脂層とを有する金属箔付き樹脂シートを用いてビルドアップ法により多層化することができる。金属箔付き樹脂シートは、例えば、金属箔に組成物(X)を塗布し、組成物(X)が半硬化状態(Bステージ状態)となるまで加熱乾燥することで作製される。コア材200におけるリジッド部51が形成される複数の領域において、コア材200の両面の各々に金属箔付き樹脂シートを重ね、この状態で加熱加圧成型することで、金属箔付き樹脂シートの組成物(X)を含む樹脂層がコア材200に接着すると共に組成物(X)を含む樹脂層が硬化してリジッド部51の絶縁層10が形成される。続いて、金属箔付き樹脂シートに由来する金属箔にエッチング処理等を施すこと

で、リジッド部51に導体配線32が形成される。これにより、リジッド部51が形成されるとともに、リジッド部51を接続するフレックス部52が形成される。

[0070] 図4に示すフレックスリジッドプリント配線板5において、リジッド部51は、コア材200の一部と、コア材200上に設けられた絶縁層10と、絶縁層10上に設けられた導体配線32と、を含むが、これに限定されず、リジッド部51は、例えば、最外層に設けられるソルダーレジスト層を備えていてもよい。リジッド部51は、コア材200の両側の各々に、二つ以上の絶縁層10と二つ以上の導体配線32とが交互に設けられた構造を有していてもよい。すなわち、リジッド部51は、ビルドアップ法等により更に多層化されてもよい。リジッド部51には、必要に応じて、スルーホール、ビアホール等が形成されてもよい。

[0071] 図4に示すフレックスリジッドプリント配線板5において、フレックス部52は、コア材200の一部である絶縁層50を含む。すなわち、フレックス部52は、絶縁層50の一部である。フレックス部52の構成は、これに限定されず、フレックス部52は、例えば、導体配線30を含んでもよい。すなわち、フレックス部52の絶縁層50上に導体配線30が形成されてもよい。また、コア材200の導体配線30を覆うカバーレイが設けられてもよく、この場合、フレックス部52は、絶縁層50と、導体配線30と、カバーレイと、を含む。絶縁層50は、一つの絶縁層からなる単層構造であってもよく、複数の絶縁性を有する層が積層された複層構造であってもよい。フレックス部52の可撓性が阻害されない場合、フレックス部52は、多層構造を有してもよく、この場合、例えば多層構造のフレキシブルプリント配線板をコア材として用いることで、リジッドフレックスプリント配線板を製作することができる。

[0072] 図4に示すフレックスリジッドプリント配線板5において、複数の絶縁層10のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を含む。すなわち、複数のリジッド部51のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を

含む。

[0073] [第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板6]

図5を参照して、第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板6を説明する。以下では、第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板5と同様の構成については図中に同じ符号を付して詳しい説明を省略する。

[0074] 第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板6は、複数のリジッド部51と、複数のリジッド部51を接続するフレックス部52と、複数のリジッド部51及びフレックス部52のうちの少なくとも一つに設けられた導体配線30(32)と、を有し、複数のリジッド部51のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を含む。具体的には、第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板6は、二つのリジッド部51と、一つフレックス部52と、導体配線30(32)とを有し、リジッド部51に設けられた複数の絶縁層10のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を含む。

[0075] 第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板6では、リジッド部51の最外層にソルダーレジスト層60が設けられている。また、コア材200の導体配線30を覆うカバーレイ40が設けられている。さらに、リジッド部51には、スルーホール101及びベリードビアホール102が形成されている。フレックスリジッドプリント配線板6の構成は、これに限定されず、フレックスリジッドプリント配線板6は、ソルダーレジスト層60を有さなくてもよい。また、フレックスリジッドプリント配線板6は、カバーレイ40を有さなくてもよい。リジッド部51には、必要に応じて、さらにブラインドビアホールが形成されてもよい。

[0076] フレックスリジッドプリント配線板6は、例えば、一つの絶縁層50及び二つの導体配線30を有する単層構造のフレキシブルプリント配線板200をコア材として用いることで製造することができる。コア材200における絶縁層50の材料は、可撓性を有する材料であれば特に限定されず、例えば

ポリイミド等の可撓性を有する樹脂を含むことができる。コア材200の両面に、カバーレイフィルムを積層することで導体配線30を覆うカバーレイ40を形成する。これにより、コア材200とカバーレイ40とを有するフレキシブルプリント配線板300を作製する。このフレキシブルプリント配線板300を、フレックス部52となる部分を除いて多層化することで、リジッド部51を形成する。すなわち、フレキシブルプリント配線板300の一部はフレックス部52となり、フレキシブルプリント配線板300の他の部分はリジッド部51となる。多層化のための手法は特に限定されず、公知の手法が用いられ、例えば、上述の第一実施形態のフレックスリジッドプリント配線板5と同様の方法で多層化することができる。具体的には、金属箔と組成物(X)を含む樹脂層とを有する金属箔付き樹脂シートを用いてビルドアップ法により多層化することができる。金属箔付き樹脂シートは、金属箔に組成物(X)を塗布し、組成物(X)が半硬化状態(Bステージ状態)となるまで加熱乾燥することで作製される。フレキシブルプリント配線板300におけるリジッド部51が形成される複数の領域において、フレキシブルプリント配線板300の両面の各々に金属箔付き樹脂シートを重ね、この状態で加熱加圧成型することで、金属箔付き樹脂シートの組成物(X)を含む樹脂層がフレキシブルプリント配線板300に接着すると共に組成物(X)を含む樹脂層が硬化して、組成物(X)の硬化物を含む絶縁層10がリジッド部51に形成される。続いて、金属箔付き樹脂シートに由来する金属箔にエッチング処理等を施すことで、リジッド部51に導体配線32が形成される。絶縁層10の形成と導体配線32の形成とを交互に繰り返し、最外層にソルダーレジスト層60を形成する。これにより、リジッド部51が形成されるとともに、リジッド部51を接続するフレックス部52が形成される。スルーホール101及びベリードピアホール102は、公知の方法で形成することができる。

[0077] フレックスリジッドプリント配線板6を製造する他の方法としては、図1に示す繊維基材12と繊維基材12に含浸された組成物(X)の半硬化物1

1とを有するプリプレグ1を用いる方法が挙げられる。プリプレグ1を金型加工等で打ち抜くことで、プリプレグ1に開口部を作る。この開口部は、フレックスリジッドプリント配線板6のフレックス部52に対応する。開口部を有するプリプレグ1をフレキシブルプリント配線板300に重ね、この状態で加熱加圧成型することで、プリプレグ1が硬化して、組成物(X)の硬化物を含む絶縁層10がリジッド部51に形成される。一方、プリプレグ1の開口部はフレックス部52に対応するため、フレックス部52には絶縁層10は形成されない。続いて、絶縁層10上に、公知の方法で導体配線32を形成する。開口部を有するプリプレグ1を用いた絶縁層10の形成と、導体配線32の形成とを交互に繰り返す、最外層にソルダーレジスト層60を形成する。これにより、リジッド部51が形成されるとともに、リジッド部51を接続するフレックス部52が形成される。

[0078] [第三実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板7]

図6を参照して、第三実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板7を説明する。以下では、第一実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板5及び第二実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板6と同様の構成については図中に同じ符号を付して詳しい説明を省略する。

[0079] 第三実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板7は、複数のリジッド部51と、複数のリジッド部51を接続するフレックス部52と、複数のリジッド部51及びフレックス部52のうちの少なくとも一つに設けられた導体配線30(32)と、を有し、複数のリジッド部51のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を含む。具体的には、第三実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板7は、二つのリジッド部51と、一つのフレックス部52と、導体配線30(32)とを有し、リジッド部51に設けられた複数のボンディングシート70のうちの少なくとも一つは、組成物(X)の硬化物を含む。

[0080] 第三実施形態に係るフレックスリジッドプリント配線板7では、コア材200の導体配線30を覆うカバーレイ40が設けられている。また、リジッ

ド部51には、スルーホール101及びブラインドビアホール103が形成されている。フレックスリジッドプリント配線板7の構成は、これに限定されず、フレックスリジッドプリント配線板7は、カバーレイ40を有さなくてもよい。また、リジッド部51には、必要に応じて、さらにベリードビアホールが形成されてもよい。また、リジッド部51は、最外層に設けられるソルダーレジスト層を備えていてもよい。

[0081] フレックスリジッドプリント配線板7は、例えば、第二実施形態のフレックスリジッドプリント配線板6を製造するのに用いられるのと同様のフレキシブルプリント配線板300と、リジッドプリント配線板400と、図1に示すプリプレグ1とを用いて製造することができる。フレキシブルプリント配線板300は、一つの絶縁層50及び二つの導体配線30を含むコア材200と、二つのカバーレイ40とを有する。リジッドプリント配線板400は、二つの絶縁層10と三つの導体配線32とを有する多層構造のプリント配線板であり、公知の方法を用いてブラインドビアホール103が形成されている。まず、プリプレグ1を金型加工等で打ち抜くことで、プリプレグ1に開口部を作る。この開口部は、フレックスリジッドプリント配線板7のフレックス部52に対応する。開口部を有するプリプレグ1をフレキシブルプリント配線板300に重ね、プリプレグ1の各々にリジッドプリント配線板400を重ねる。この状態で加熱加圧成型することで、プリプレグ1が硬化して組成物(X)を含むボンディングシート70が形成されるとともに、フレキシブルプリント配線板300とリジッドプリント配線板400とがボンディングシート70を介して接着される。その後、スルーホール101を、公知の方法で形成することができる。なお、プリプレグ1の開口部はフレックス部52に対応するため、フレックス部52にはボンディングシート70は形成されない。

[0082] リジッドプリント配線板400の構成は、図6に示す構成に限定されない。リジッドプリント配線板400は、例えば、一つの絶縁層10と二つの導体配線30とを有する図3Aに示す単層構造のプリント配線板3と同様の構

成を有してもよい。また、リジッドプリント配線板400は、三つの絶縁層10と四つの導体配線30とを有する図3Bに示す多層構造のプリント配線板4と同様の構成を有してもよく、四つの絶縁層10と五つの導体配線30とを有する構成であってもよい。なお、第三実施形態のフレックスリジッドプリント配線板7では、リジッドプリント配線板400の絶縁層10は、組成物(X)の硬化物を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

[0083] [実施例]

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

[0084] 1. 樹脂組成物の製造

後掲の表1及び2の「組成」欄に示す成分のうち、(D)成分、(E)成分、及び硬化促進剤を除いた成分を、メチルエチルケトン及びジメチルホルムアミドの混合溶媒を用いて、表1及び2に示す割合で混合し、この混合物を30分間攪拌させた。次に、この混合物に、表1及び2の「組成」欄に示す(D)成分、(E)成分、及び硬化促進剤を、表1及び2に示す割合で添加し、ボールミルで分散させることによって実施例1～11及び比較例1～13の樹脂組成物(樹脂ワニス)を得た。

[0085] 表1及び2の「組成」の欄における、成分の詳細は次の通りである。

- ・リン変性エポキシ樹脂：新日鉄住金化学株式会社製、品番FX-289
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂1：DIC株式会社製、品番850-S、エポキシ当量183～193 g/e q
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂2：新日鉄住金化学株式会社製、品番YD-011、エポキシ当量450～500 g/e q
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂3：新日鉄住金化学株式会社製、品番YD-927、エポキシ当量1750～2100 g/e q
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂4：新日鉄住金化学株式会社製、品番YD-020、エポキシ当量4000～6000 g/e q
- ・フェノール樹脂：DIC株式会社製、品番TD-2093、水酸基当量104

- ・フェノキシ樹脂1：新日鉄住金化学株式会社製、品番YP-50、重量平均分子量70000、引張り伸び率33%
- ・フェノキシ樹脂2：新日鉄住金化学株式会社製、品番YP50S、重量平均分子量60000、引張り伸び率30%
- ・フェノキシ樹脂3：新日鉄住金化学株式会社製、品番YP-70、重量平均分子量55000、引張り伸び率10%
- ・フェノキシ樹脂4：新日鉄住金化学株式会社製、品番ZX-1356-2、重量平均分子量70000、引張り伸び率12%
- ・コアシェルゴム1：シリコン・アクリルゴム、三菱レイヨン株式会社製、品番SRK-200A
- ・コアシェルゴム2：アクリルゴム、アイカ工業株式会社製、品番AC-3816N
- ・水酸化アルミニウム：住友化学株式会社製、品番CL-303M
- ・破碎シリカ：シベルコ・ジャパン株式会社製、品番Megasil525
- ・硬化促進剤：2-エチル-4-イミダゾール、四国化成工業株式会社製、品番2E4MZ

なお、フェノキシ樹脂1、フェノキシ樹脂2、及びフェノキシ樹脂3の引張り伸び率は次のようにして測定した。フェノキシ樹脂1～3のそれぞれの樹脂板（長さ15cm、幅1mm、厚み100 μ m）を準備し、この樹脂板の引張り伸び率を、オートグラフ（株式会社島津製作所製、型番AG-1S）を用いて、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、引張速度1mm/分で測定した。

[0086] 2. プリプレグの作製

各実施例及び比較例の樹脂ワニス、ガラスクロス（日東紡績株式会社製、#1078タイプ、WEA1078）に硬化後の厚みが80 μ mとなるように含浸させ、 170°C で溶融粘度が60000～150000Poiseになるまで加熱乾燥させることにより、半硬化状態の樹脂組成物を含むプリプレグを得た。なお、溶融粘度の測定は、高化式フローテスター（株式会社島津製作所製、CFT-100）を用い、フローテスターの温度は 130°C

、圧力は1.96MPa(20kgf/cm²)の条件下で、ノズルは径が1mm、厚みが1mmのものを用いて行った。

[0087] 3. 銅張積層板の作製

各実施例及び比較例のプリプレグ1枚の両側に厚み18μmの銅箔(三井金属鉱業株式会社製、3EC-111)を配置して被圧体とし、この被圧体を190℃及び2.94MPa(30kgf/cm²)の圧力下で60分間加熱・加圧することで、両面に銅箔が接着された厚み80μmの銅張積層板を得た。また、各実施例及び比較例のプリプレグ10枚を積層した積層体の両側に厚み18μmの銅箔(三井金属鉱業株式会社製、3EC-111)を配置して被圧体とし、この被圧体を上記と同様の条件で加熱・加圧することで、両面に銅箔が接着された厚み800μmの銅張積層板を得た。なお、被圧体の成型には、ホットプレスを用い、成型機の熱盤の温度が100℃に温められた状態で被圧体の投入を行った。

[0088] 4. 評価試験

4-1. 粉落ち性

上記2で作製した各実施例及び比較例のプリプレグを11×10cm(縦×横)の大きさに切断し、テストピースとして用いて試験を行った。まず、粉やゴミ等の付着物を、ハンディモップを用いて10枚のテストピースから除去した。次に、テストピース10枚の重量を測定した。続いて、10枚のテストピースのそれぞれに、カッターナイフ(エヌティー株式会社製、A型カッター替刃)を用いて長さ10cmの切り込みを等間隔で10本入れ、切り込みを入れた10枚のテストピースから粉やゴミ等の付着物を除去した。そして、切り込みを入れた10枚のテストピースの重量を測定した。切り込みを入れる前のテストピース10枚の重量から切り込みを入れた後のテストピース10枚の重量を減じた値を粉落ち量とした。切り込みを入れる前のテストピース10枚の重量に対する粉落ち量の百分比を、粉落ち性とした。

[0089] 4-2. 成型性

上記3で作製した各実施例及び比較例の厚み18μmの銅張積層板の両面

の銅箔に対して、それぞれ残銅率が50%となるように格子状のパターンを形成して導体配線を形成し、プリント配線板を得た。このプリント配線板の両面の導体配線上に、それぞれ上記2で作製したプリプレグを1枚積層し、190℃及び2.94MPa(30kgf/cm²)の圧力下で60分間加熱・加圧して、積層体を得た。この積層体を50×50mmの大きさに切断しテストピースを得た。このテストピースを4時間煮沸してから、260℃の半田槽に20秒間浸漬し、テストピースの外観を観察してその結果を次に示すように評価した。

A：ふくれが認められる。

B：ふくれが認められない。

[0090] 4-3. 銅箔密着性

上記3で作製した各実施例及び比較例の厚み18μmの銅張積層板をテストピースとして用いた。このテストピースの銅箔のピール強度を、IPC-TM-650-2.4.8に準拠して測定した。テストピース上に、幅10mm、長さ100mmの銅箔パターンを形成し、引っ張り試験機により50mm/分の速度で銅箔パターンを引き剥がし、その際のピール強度を測定した。このピール強度を、銅箔密着性とした。

[0091] 4-4. ポリイミド密着性

片面フレキシブル金属張積層板(SKイノベーション株式会社製、Enflex(R)、銅箔厚み12μm、ポリイミド厚み20μm)と、上記2で作製した各実施例及び比較例のプリプレグ1枚を、片面フレキシブル金属張積層板のポリイミド層とプリプレグとが接するように積層し、190℃及び2.94MPa(30kgf/cm²)の圧力下で60分間加熱・加圧することで積層体を作製した。この積層体を、10×100mmの大きさに切断し、テストピースを得た。このテストピースから、引っ張り試験機により50mm/分の速度で片面フレキシブル金属張積層板を引き剥がし、その際のピール強度を測定した。このピール強度を、ポリイミド密着性とした。

[0092] 4-5. ガラス転移温度(Tg)

上記3で作製した各実施例及び比較例の厚み80 μ mの銅張積層板の両面の銅箔を除去し、テストピースを得た。このテストピースのガラス転移温度(T_g)を、IPC-TM-650-2.4.25に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)により、昇温速度20 $^{\circ}$ C/分の条件で測定した。なお、表1及び2のガラス転移温度の欄に示す括弧内の数値は、ガラス転移温度をテストピースの2箇所測定した場合の、低温側のガラス転移温度を示す。

[0093] 4-6. 熱膨張率(CTE)

上記3で作製した各実施例及び比較例の厚み800 μ mの銅張積層板の両面の銅箔を除去し、テストピースを得た。このテストピースの面方向(厚み方向)の熱膨張率(CTE)を、JIS C 6481に準拠して、Thermo-mechanical analysis(TMA)法により測定した。なお、熱膨張率は、上記4-5で測定されたガラス転移温度未満の温度において測定された。

[0094]

[表1]

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)	変性エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)	ジソシアレート	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.9
	フェノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フェノキシ樹脂1 (重量平均分子量70000、 引張り伸び率33%)	5	5	10	15	20	30	30	-	10	15	5
(C)	フェノキシ樹脂2 (重量平均分子量60000、 引張り伸び率30%)	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
	フェノキシ樹脂3 (重量平均分子量55000、 引張り伸び率10%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フェノキシ樹脂4 (重量平均分子量70000、 引張り伸び率12%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D)	コアロコム1	15	20	10	5	5	5	3	5	-	-	20
	コアロコム2	-	-	-	-	-	-	-	-	10	5	-
(E)	水酸化アルミニウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	破砕シリカ	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	硬化促進剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	粉落ち性(%)	1.5	1.4	1.5	1.4	1.3	1.3	1.3	1.7	1.3	1.3	1.5
	成型性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	銅箔密着性(kN/m)	1.03	0.94	1.11	1.19	1.17	1.15	1.22	1.18	1.30	1.36	0.96
	ホリソト密着性(kN/m)	0.61	0.54	0.66	0.77	0.76	0.74	0.80	0.75	1.10	1.15	0.58
	ガラス転移温度(°C)	156	155	158	156	158	153	153	156	156	155	160
	熱膨張率(ppm)	60	70	52	60	54	48	43	60	60	60	68

組成 (質量部)

評価

[0095]

[表2]

	比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A) リン変性エポキシ樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	73
ビスフェノールA型エポキシ樹脂1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスフェノールA型エポキシ樹脂2	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスフェノールA型エポキシ樹脂3	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
ビスフェノールA型エポキシ樹脂4	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
(B) シリアンアミン	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	-
フェノール樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27
フェノキシ樹脂1 (重量平均分子量70000、 引張り伸び率33%)	-	-	-	-	-	-	10	40	70	-	-	-	5
フェノキシ樹脂2 (重量平均分子量60000、 引張り伸び率30%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェノキシ樹脂3 (重量平均分子量55000、 引張り伸び率10%)	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェノキシ樹脂4 (重量平均分子量70000、 引張り伸び率12%)	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D) コアエポキシA1	-	5	5	-	-	-	-	-	-	10	30	40	20
コアエポキシA2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水酸化アルミニウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
破砕シリカ	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硬化促進剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
粉落ち性(%)	3.4	2.3	2.2	3.8	3.6	2.7	3.0	0.7	0.1	3.4	1.3	1.0	1.6
成型性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A
銅箔密着性(kN/m)	1.40	1.15	1.17	1.25	0.70	0.63	1.20	1.13	1.12	1.09	0.76	0.65	0.84
ホリント密着性(kN/m)	1.35	0.72	0.74	0.84	0.40	0.36	1.28	1.26	1.22	0.65	0.38	0.31	0.39
ガラス転移温度(°C)	155	155	155	148	157 (95)	160 (95)	154	152 (92)	153 (93)	158	159	156	150
熱膨張率(ppm)	52	59	58	51	53	52	45	47	51	52	79	97	70
組成(質量部)													
評価													

[0096] 実施例2と比較例13とを比較すると、硬化剤として(B)成分を含有する実施例2の粉落ち性は、硬化剤としてフェノール樹脂を含有する比較例1

3の粉落ち性よりも低く、さらに銅箔及びポリイミドへの密着性が比較例13よりも高い。また、実施例1と比較例10とを比較すると、(C)成分を含有する実施例1の粉落ち性は、(C)成分を含有しない比較例10の粉落ち性の半分以下である。また、実施例3と比較例7とを比較すると、(D)成分を含有する実施例3の粉落ち性は、(D)成分を含有しない比較例7の粉落ち性の半分である。以上のように、(B)成分、(C)成分及び(D)成分は、組成物(X)から作製されるプリプレグの粉落ちの発生を低減させることが確認された。また、(B)成分は、銅箔及びポリイミドへの密着性を向上させることが確認された。

[0097] また、表1及び2から明らかなように、実施例は、比較例に比べて、粉落ち性、成形性、銅箔及びポリイミド密着性、ガラス転移温度、並びに熱膨張率の特性が良好なレベルでバランスよく得られていることが確認された。一方、比較例では、これらの特性の全てが良好な樹脂組成物は得られなかった。

符号の説明

- [0098]
- 1 プリプレグ
 - 1 1 半硬化物
 - 1 2 繊維基材
 - 2 金属張積層板
 - 1 0, 5 0 絶縁層
 - 2 0 金属層
 - 3, 4 プリント配線板
 - 3 0, 3 1, 3 2 導体配線
 - 5, 6, 7 フレックスリジッドプリント配線板
 - 5 1 リジッド部
 - 5 2 フレックス部

請求の範囲

[請求項1]

- (A) エポキシ樹脂と、
- (B) ジシアンジアミドと、
- (C) フェノキシ樹脂と、
- (D) コアシェルゴムと、
- (E) 無機フィラーと、を含有し、

前記 (C) フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、30000以上であり、

前記 (C) フェノキシ樹脂の引張り伸び率は、20%以上であり、

前記 (C) フェノキシ樹脂の含有量は、前記 (A) エポキシ樹脂 100質量部に対して5質量部以上かつ30質量部以下であり、

前記 (D) コアシェルゴムの含有量は、前記 (A) エポキシ樹脂 100質量部に対して3質量部以上かつ20質量部以下である

樹脂組成物。

[請求項2]

前記 (D) コアシェルゴムは、ゴム粒子の集合体であり、

前記ゴム粒子は、コア部と、前記コア部を取り囲むシェル部と、を有し、

前記コア部は、シリコーン・アクリルゴム又はアクリルゴムを含む

請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3]

前記 (A) エポキシ樹脂は、リン変性エポキシ樹脂を含有する

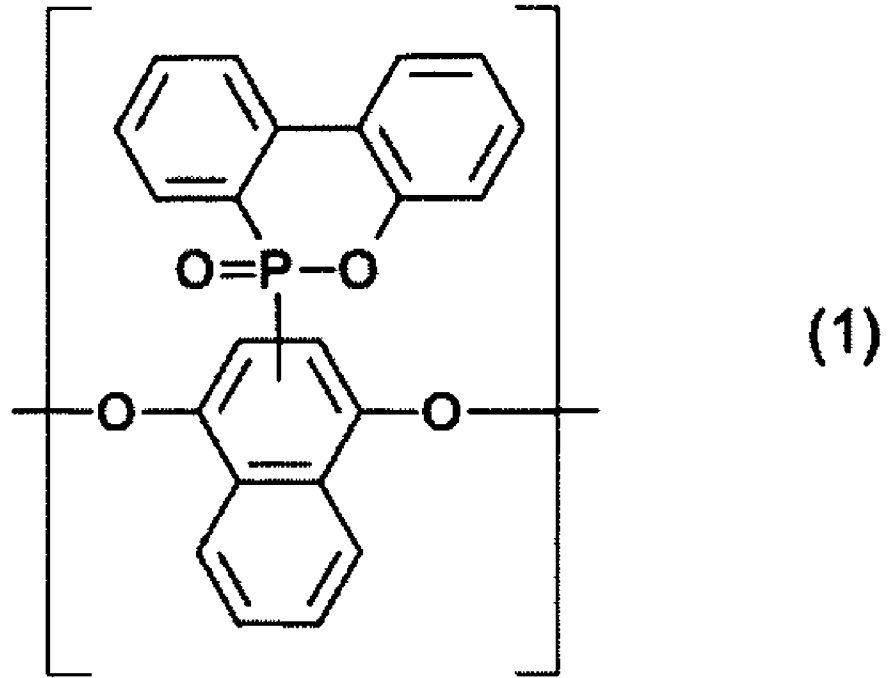
請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4]

前記リン変性エポキシ樹脂は、下記式(1)で示される構造を有する

請求項3に記載の樹脂組成物。

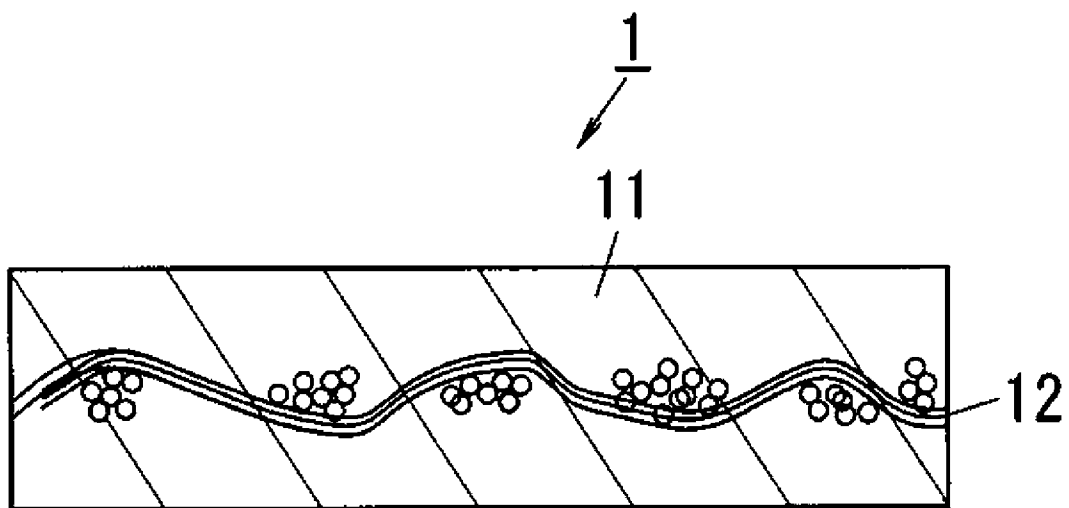
[化1]



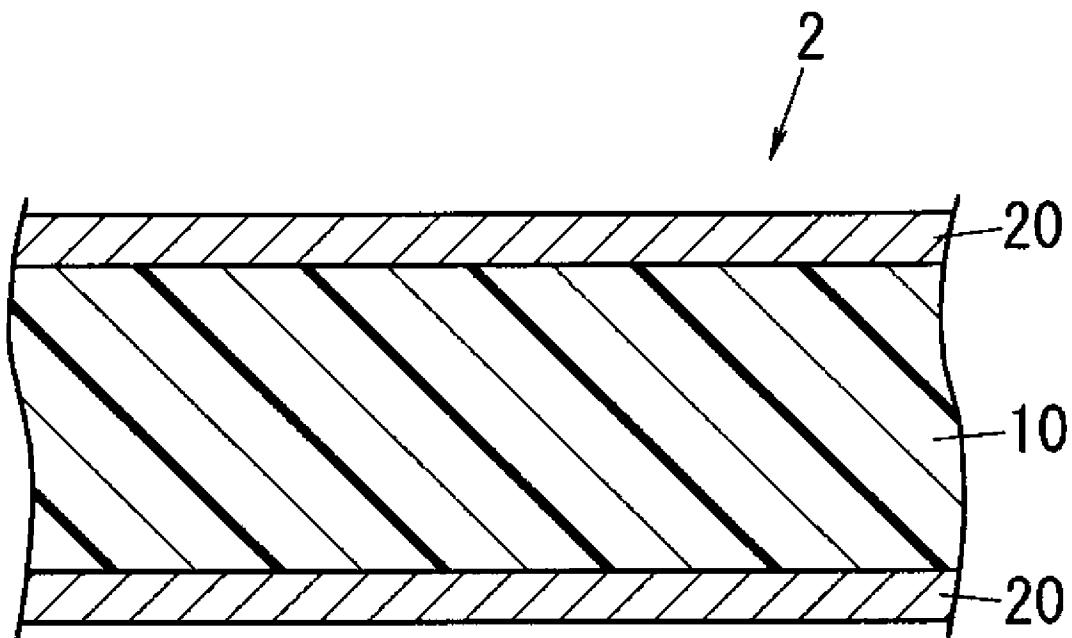
- [請求項5] 繊維基材と、
前記繊維基材に含浸された請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物の半硬化物と、を有する
プリプレグ。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、
前記絶縁層に設けられた金属層と、を有する
金属張積層板。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、
前記絶縁層に設けられた導体配線と、を有する
プリント配線板。
- [請求項8] 複数のリジッド部と、

前記複数のリジッド部を接続するフレックス部と、
前記複数のリジッド部及び前記フレックス部のうちの少なくとも一つに設けられた導体配線と、を有し、
前記複数のリジッド部のうちの少なくとも一つは、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む
フレックスリジッドプリント配線板。

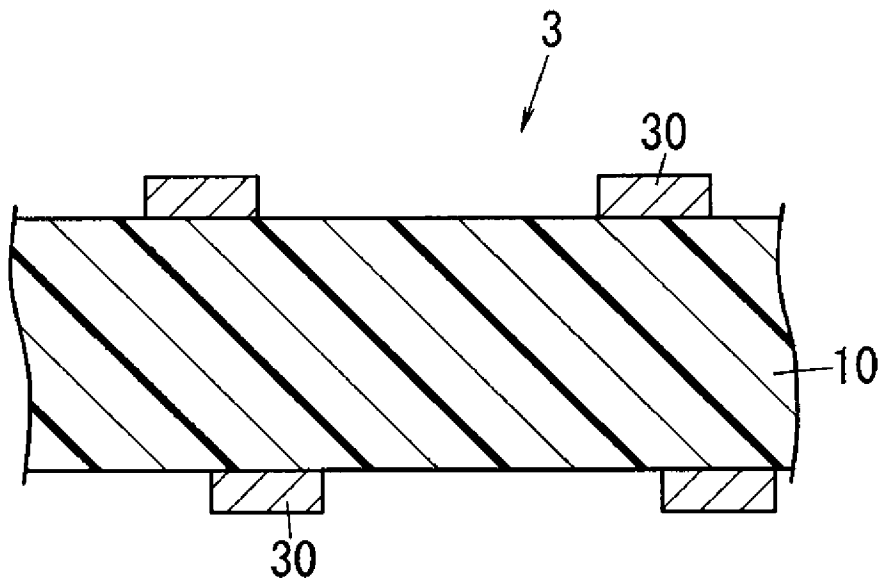
[図1]



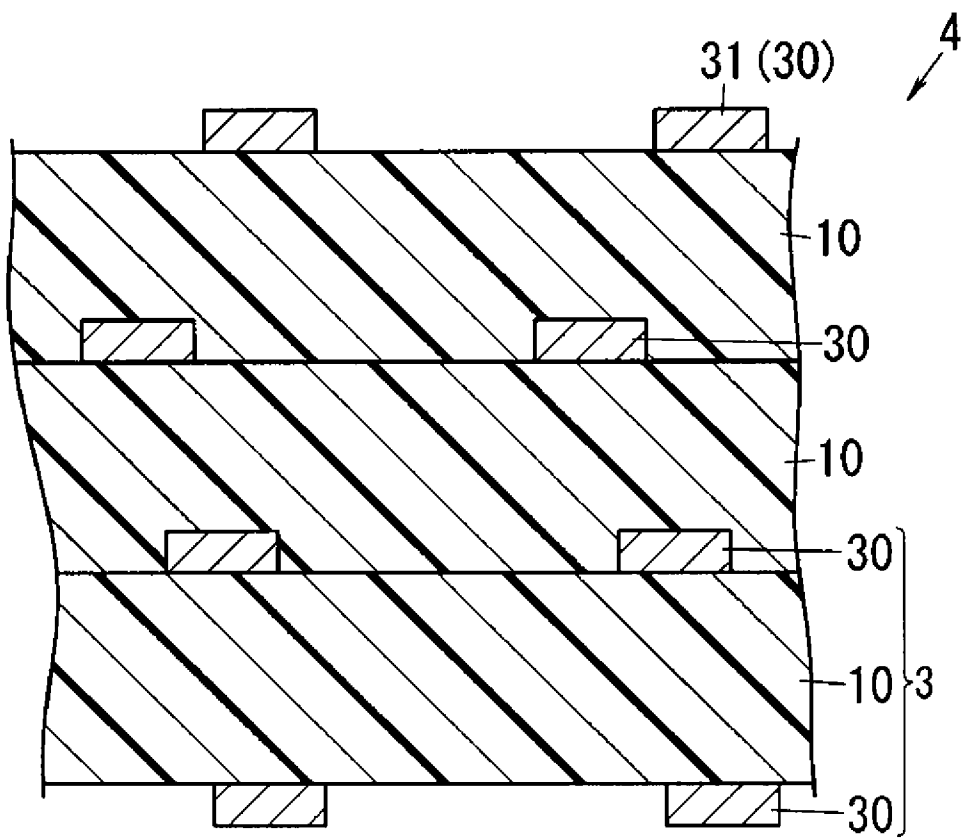
[図2]



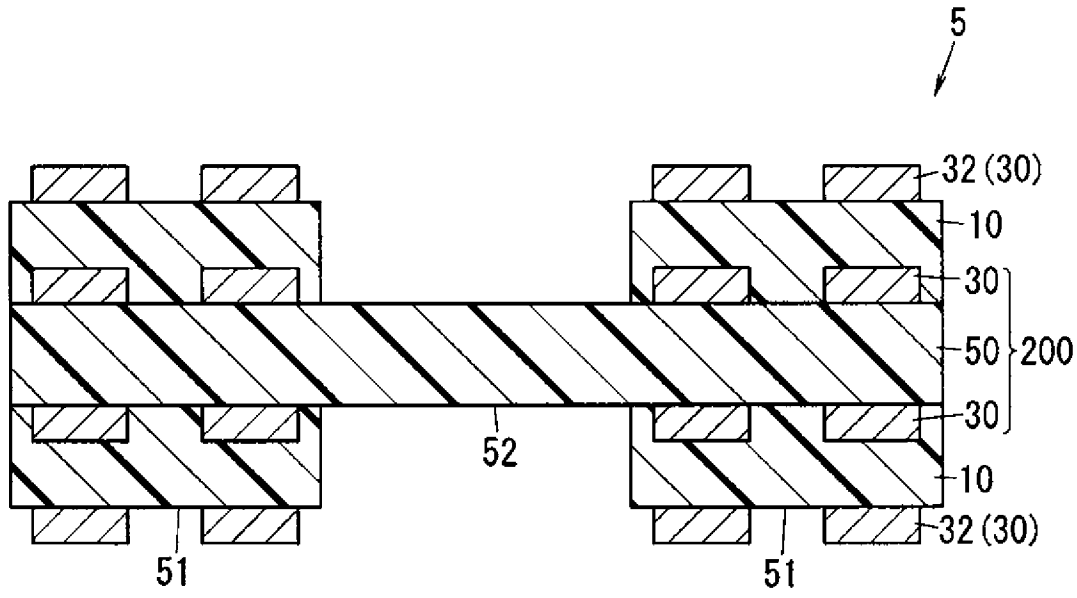
[図3A]



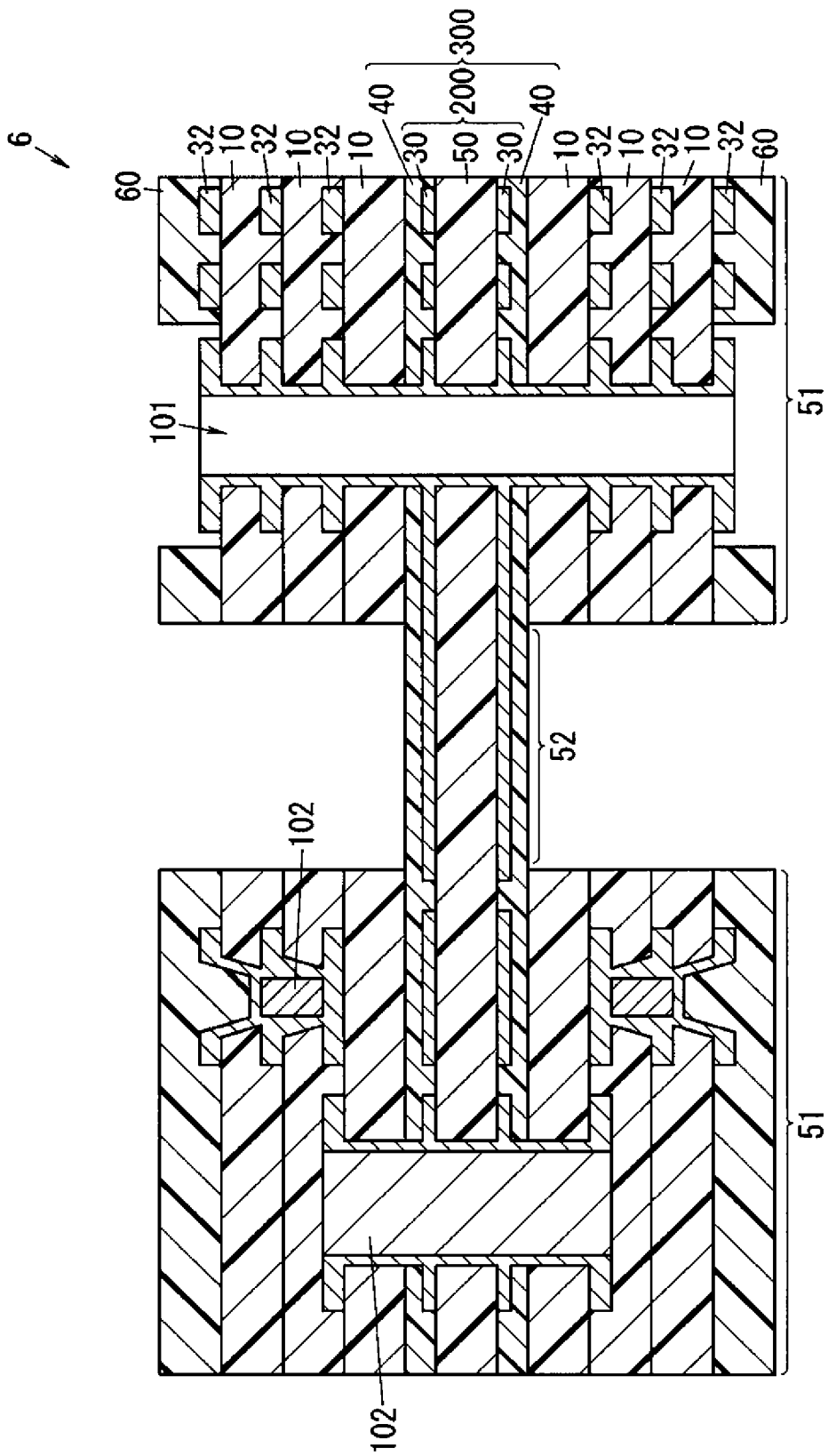
[図3B]



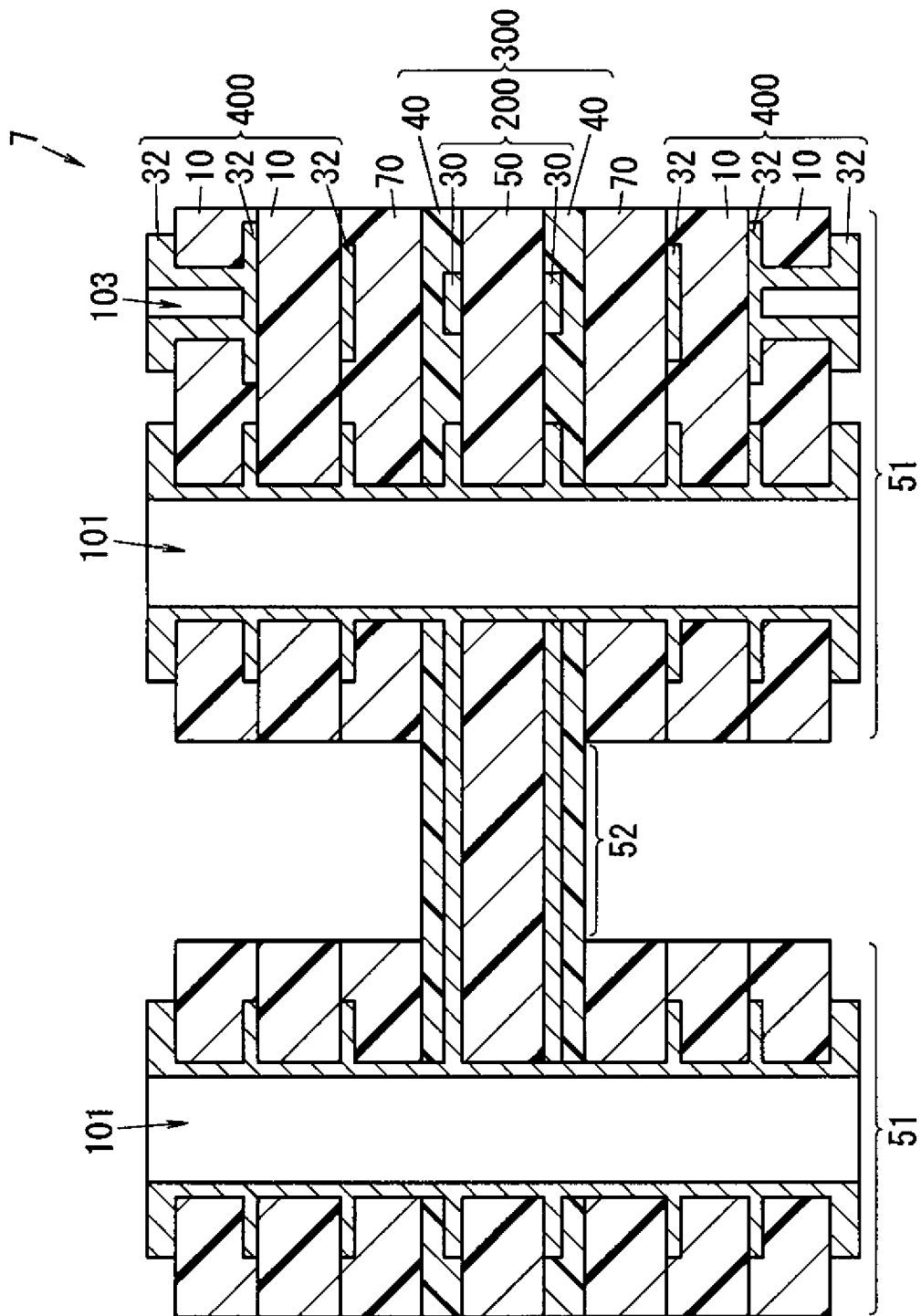
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L63/00 (2006.01) i, B32B15/08 (2006.01) i, B32B15/092 (2006.01) i, C08G59/30 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i, C08K3/013 (2018.01) i, C08L51/04 (2006.01) i, C08L71/10 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i, H05K3/46 (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)

Int. Cl. C08L63/00, B32B15/08, B32B15/092, C08G59/30, C08J5/24, C08K3/013, C08L51/04, C08L71/10, H05K1/03, H05K3/46

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X Y	WO 2013/183667 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 12 December 2013, claims, paragraphs [0018], [0021], [0024], [0025], [0042], [0081], reference example 1 & US 2015/0148451 A1, claims, paragraphs [0105], [0113], [0133], [0135], [0208], [0450]-[0466], reference example 1 & EP 2857428 A1 & CN 104379629 A & KR 10-2015-0018540 A	1, 2, 5 3, 4
X Y	WO 2012/110230 A1 (ZEPHYROS INC.) 23 August 2012, claims, pages 8, 11-13, 16, 17, 21, examples & US 2014/0113983 A1 & EP 2675860 A1 & CN 103459539 A & KR 10-2014-0012667 A	1, 2, 5 3, 4

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 10.05.2018	Date of mailing of the international search report 22.05.2018
---	--

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/JP2018/005422

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 2009-74036 A (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD.) 09 April 2009, claims, paragraphs [0048], [0051]-[0060], [0062], [0065]-[0069], examples & US 2010/0096173 A1, claims, paragraphs [0049], [0052]-[0060], [0063], [0066]-[0070], examples & WO 2008/102853 A1 & EP 2113524 A1 & CN 101616949 A	1-8
Y	JP 2015-193704 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 05 November 2015, claims, paragraphs [0015], [0034], [0043]-[0046], [0067] (Family: none)	1-8
Y	JP 2007-246861 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 27 September 2007, claims, paragraphs [0006], [0027], [0028], [0042] (Family: none)	1-8
A	JP 2016-47921 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 07 April 2016, paragraph [0007] & US 2017/0218150 A1, paragraph [0007] & WO 2016/031205 A1 & CN 106795307 A	1-8
A	JP 2013-36042 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 21 February 2013, paragraphs [0016], [0024] (Family: none)	1-8
A	JP 2012-31428 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 16 February 2012, paragraphs [0005], [0009] & US 2004/0234741 A1, paragraphs [0005]-[0008] & WO 2003/018675 A1 & EP 1457515 A1 & CN 1608100 A & KR 10-0920535 B1	1-8
A	JP 2010-253822 A (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD.) 11 November 2010, paragraphs [0006]-[0012] (Family: none)	1-8
Y	JP 2017-39842 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 23 February 2017, paragraphs [0102], [0103] & CN 106467653 A & KR 10-2017-0022874 A	3, 4, 8
Y	WO 2016/024569 A1 (UNITIKA LTD.) 18 February 2016, paragraph [0084] & KR 10-2017-0042278 A & CN 106661197 A	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/005422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-17079 A (RYODEN KASEI CORP.) 01 February 2016, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 8-20654 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 23 January 1996, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 62-1719 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 07 January 1987, entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, C08G59/30(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L71/10(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(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. C08L63/00, B32B15/08, B32B15/092, C08G59/30, C08J5/24, C08K3/013, C08L51/04, C08L71/10, H05K1/03, H05K3/46

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y	WO 2013/183667 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2013. 12. 12, 請求の範囲、【0018】、【0021】、【0024】、【0025】、【0042】、【0081】、参考例1 & US 2015/0148451 A1, Claims, [0105], [0113], [0133], [0135], [0208], [0450]-[0466], Reference Example1 & EP 2857428 A1 & CN 104379629 A & KR 10-2015-0018540 A	1, 2, 5 3, 4

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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 10.05.2018	国際調査報告の発送日 22.05.2018
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

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 Y	WO 2012/110230 A1 (ZEPHYROS INC) 2012. 08. 23, 請求の範囲、 8, 11-13, 16, 17, 21頁、実施例 & US 2014/0113983 A1 & EP 2675860 A1 & CN 103459539 A & KR 10-2014-0012667 A	1, 2, 5 3, 4
Y	JP 2009-74036 A (パナソニック電気株式会社) 2009. 04. 09, 特許請求の範囲、【0048】、【0051】-【0060】、【0062】、【0065】-【0069】、実施例 & US 2010/0096173 A1, Claims, [0049], [0052]-[0060], [0063], [0066]-[0070], Examples & WO 2008/102853 A1 & EP 2113524 A1 & CN 101616949 A	1-8
Y	JP 2015-193704 A (新日鉄住金化学株式会社) 2015. 11. 05, 特許請求の範囲、【0015】、【0034】、【0043】-【0046】、【0067】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2007-246861 A (新日鉄化学株式会社) 2007. 09. 27, 特許請求の範囲、【0006】、【0027】、【0028】、【0042】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2016-47921 A (パナソニック IP マネジメント株式会社) 2016. 04. 07, 【0007】 & US 2017/0218150 A1, [0007] & WO 2016/031205 A1 & CN 106795307 A	1-8
A	JP 2013-36042 A (太陽ホールディングス株式会社) 2013. 02. 21, 【0016】、【0024】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-31428 A (住友ベークライト株式会社) 2012. 02. 16, 【0005】-【0009】 & US 2004/0234741 A1, [0005]-[0008] & WO 2003/018675 A1 & EP 1457515 A1 & CN 1608100 A & KR 10-0920535 B1	1-8
A	JP 2010-253822 A (パナソニック電気株式会社) 2010. 11. 11, 【0006】-【0012】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2017-39842 A (新日鉄住金化学株式会社) 2017. 02. 23, 【0102】、【0103】 & CN 106467653 A & KR 10-2017-0022874 A	3, 4, 8
Y	WO 2016/024569 A1 (ユニチカ株式会社) 2016. 02. 18, 【0084】 & KR 10-2017-0042278 A & CN 106661197 A	8
A	JP 2016-17079 A (菱電化成株式会社) 2016. 02. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-8

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
A	JP 8-20654 A (三菱化学株式会社) 1996.01.23, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 62-1719 A (日本石油株式会社) 1987.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-8