(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
2021年9月16日(16.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/181732 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 4/00 (2006.01)　*C09J 171/12* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)　*C09J 7/35* (2018.01)
C09J 123/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/036884

(22) 国際出願日：　2020年9月29日(29.09.2020)

(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 2020-043698　2020年3月13日(13.03.2020)　JP

(71) 出願人：リンテック株式会社 (**LINTEC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1730001 東京都板橋区本町２３－２３ Tokyo (JP).

(72) 発明者：西嶋　健太 (**NISHIJIMA Kenta**)；〒1730001 東京都板橋区本町２３－２３ リンテック株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：大石　治仁 (**OHISHI Haruhito**)；〒1010047 東京都千代田区内神田２丁目５番３号 児谷ビル１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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2021/181732 A1

(54) **Title:** CURABLE ADHESIVE SHEET FOR DEVICE

(54) 発明の名称： デバイス用硬化性接着シート

(57) **Abstract:** A curable adhesive sheet for a device, having an adhesive layer containing component (A) and component (B). The curable adhesive sheet for a device has an adhesive sheet provides a cured material having excellent low-dielectric characteristics in a high-frequency region. Component (A): a polyphenylene ether resin having a vinyl group. Component (B): A compound having two or more hydrocarbon groups that have a double bond at the terminal end thereof.

(57) 要約：下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シートである。このデバイス用硬化性接着シートは、高周波領域での低誘電特性に優れる硬化物を与える接着剤層を有するものである。（Ａ）成分：ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（Ｂ）成分：末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物

明　細　書

発明の名称 ： デバイス用硬化性接着シート

技術分野

[0001] 本発明は、高周波領域での低誘電特性に優れる硬化物を与える接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シートに関する。本明細書において、高周波領域とは、３００ＭＨｚ～３００ＧＨｚの領域を指すものとする。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、軽量化に伴い、配線部材としてフレキシブルプリント配線板（ＦＰＣ）を用いることが多くなってきている。

ＦＰＣは、例えば、ポリイミド等の絶縁樹脂フィルムに銅箔を貼合したもの（銅張積層板）の銅箔に対してエッチング処理を施して、電気回路を形成することにより得ることができる。

また、通常、絶縁樹脂基材と接着剤層とを有するカバーレイフィルムを、電気回路が形成された銅箔に貼合し、電気回路を保護することが行われている。

[0003] ところで、近年、スマートフォン等の通信機器に関しては、より大容量のデータを扱うために、電気信号の高周波化が進んでいる。

しかしながら、高周波領域の電気信号は熱に変わりやすいため、電気信号を高周波化すると伝送損失が増大する傾向があった。

[0004] 高周波領域の電気信号を、高速で、かつ、伝送損失を抑えて伝送するために、配線部材を構成する絶縁体（基材や接着剤等）の誘電特性を改善（低誘電率化及び低誘電正接化）することが行われてきた。

[0005] 特許文献１には、基材フィルムと、該基材フィルムの少なくとも一方の表面に接着剤層とを備える接着剤層付き積層体であって、前記接着剤層が特定の接着剤組成物からなるものである接着剤層付き積層体が記載されている。

特許文献１には、その接着剤層付き積層体は、電気特性（低誘電率、低誘電正接）等に優れ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２０１８－１５０５４１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に記載される接着剤組成物の硬化物は、低誘電特性を有している（本明細書において、「低誘電特性」とは「低誘電率及び低誘電正接」をいう。）。

しかしながら、今後予想される電気信号の更なる高周波化に対応するために、高周波領域での低誘電特性にさらに優れる硬化物を形成することが要望されていた。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、高周波領域での低誘電特性に優れる硬化物を与える接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決すべく、接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シートについて鋭意検討した。その結果、ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂と、末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物を用いることで、高周波領域での低誘電特性に優れる硬化物を与える接着剤層を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして本発明によれば、下記〔１〕～〔１２〕のデバイス用硬化性接着シートが提供される。

[0011] 〔１〕下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シート。

（Ａ）成分：ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂

（Ｂ）成分：末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物

〔２〕前記（Ｂ）成分が、複素環骨格を有する化合物である、〔１〕に記載

のデバイス用硬化性接着シート。

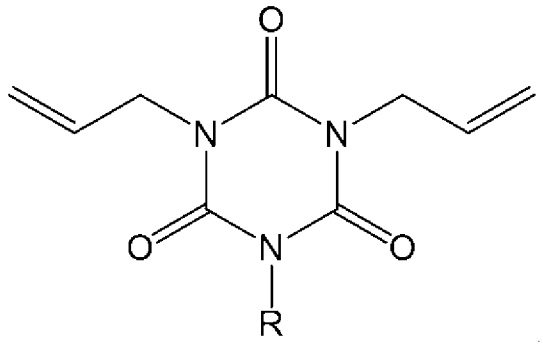
〔３〕前記複素環骨格が、イソシアヌレート骨格又はグリコールウリル骨格である、〔２〕に記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔４〕前記（Ｂ）成分の分子量が、１，０００以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔５〕前記（Ｂ）成分が有する、末端に二重結合を有する炭化水素基の数が２である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔６〕前記（Ｂ）成分が、下記式で表される化合物である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[0012] [化1]



[0013] （式中、Ｒは、炭素数５～１５の飽和炭化水素基を表す。）

〔７〕前記接着剤層が、オレフィン系樹脂をバインダー樹脂として含有するものである、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔８〕前記接着剤層が、反応性官能基を有する樹脂をバインダー樹脂として含有するものである、〔１〕～〔７〕に記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔９〕前記接着剤層が、さらに下記（Ｄ）成分を含有するものである、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

（Ｄ）成分：カチオン重合開始剤

〔１０〕前記接着剤層が、環状エーテル基を有する化合物を含有する層、又

は、環状エーテル基を有する化合物を含有しない層であって、環状エーテル基を有する化合物の含有量が接着剤層中５質量％未満である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔１１〕前記接着剤層が、２５℃において液体の化合物を含有する層であって、２５℃において液体の化合物の含有量が、接着剤層中５質量％以上である、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔１２〕２５℃において液体の化合物の少なくとも１種が、末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物である、〔１１〕に記載のデバイス用硬化性接着シート。

〔１３〕末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有し、かつ、２５℃において液体の化合物の含有量が、２５℃において液体の化合物の全量中９０質量％以上である、〔１２〕に記載のデバイス用硬化性接着シート。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高周波領域での低誘電特性性に優れる硬化物を与える接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シートが提供される。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明のデバイス用硬化性接着シートは、下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する接着剤層を有するものである。

（Ａ）成分：ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂

（Ｂ）成分：末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物

[0016] 〔（Ａ）成分：ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂〕

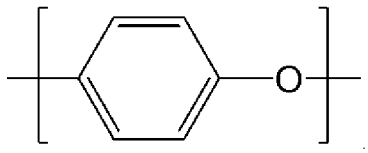
本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、（Ａ）成分として、ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（以下、「ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）」ということがある。）を含有する。

ポリフェニレンエーテル樹脂とは、主鎖にポリフェニレン骨格を有する樹脂をいう。

ポリフェニレン骨格とは、下記式

[0017]

[化2]

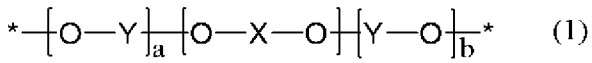


[0018] で表される繰り返し単位、又は、上記式中の水素原子が置換されてなる繰り返し単位を有する骨格をいう。

[0019] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）はポリフェニレンエーテル骨格を有することから、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を含有する接着剤層の硬化物は低誘電特性に優れる。

[0020] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）中のポリフェニレンエーテル骨格としては、下記式（１）で表されるものが挙げられる。

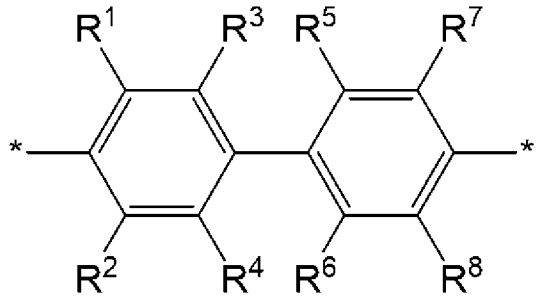
[0021] [化3]



(1)

[0022] 式（１）中、Ｘは、下記式（２）又は式（３）で表される２価の基であり、Ｙは、それぞれ独立して、下記式（４）で表される２価の基であり、ａ及びｂは、０～１００の整数であり、ａとｂの少なくともいずれか一方が１以上である。＊は結合手を表す（以下、同じ）。

[0023] [化4]

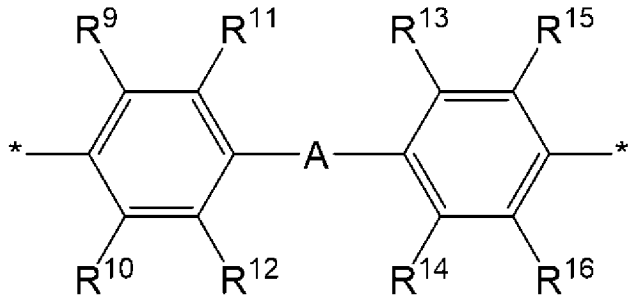


(2)

[0024] 式（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[8]は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数６以下のアルキル基、又はフェニル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0025]

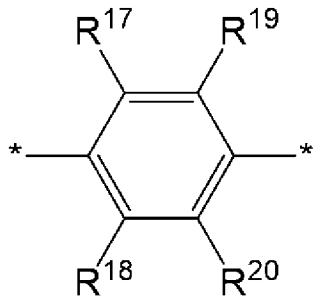
[化5]



(3)

[0026] 式（３）中、Ｒ９～Ｒ１６は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数６以下のアルキル基、又はフェニル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。Ａは、炭素数２０以下の、直鎖状、分岐状、又は環状の２価の炭化水素基を表す。

[0027] [化6]

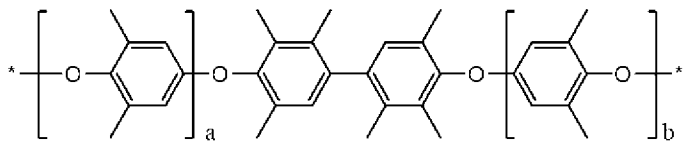


(4)

[0028] 式（４）中、Ｒ１７～Ｒ２０は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数６以下のアルキル基、又はフェニル基を表し、好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0029] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）中のポリフェニレンエーテル骨格としては、下記式（５）で表されるものが挙げられる。

[0030] [化7]



(5)

[0031] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）はビニル基を有することから、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を含有する接着剤層の硬化物は低誘電特性、架橋性及び耐熱性に優れる。

ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）中のビニル基は、ビニルベンジル基、ビニルナフチル基等のように、炭化水素系置換基の一部を構成するものであってもよい。すなわち、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）は、ポリフェニレンエーテル骨格に、ビニル基又はビニル基含有炭化水素基が結合してなるものである。

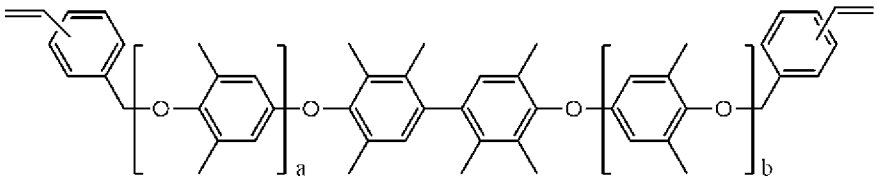
[0032] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）としては、低誘電特性に優れる硬化物が得られ易いことから、ポリフェニレンエーテル骨格の両末端にビニル基又はビニル基含有炭化水素基を有するものが好ましい。

[0033] そのようなポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）は、ポリフェニレンエーテル骨格を形成した後、両末端にビニル基又はビニル基含有炭化水素基を導入することにより得ることができる。

具体的には、２官能フェノール化合物と１官能フェノール化合物を反応させて、両末端にフェノール性水酸基を有する重合体を得た後、４－（クロロメチル）スチレンを用いて末端フェノール性水酸基をビニルベンジルエーテル化することで、ポリフェニレンエーテル骨格の両末端にビニルベンジル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を得ることができる。

[0034] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）としては、下記式（６）で表されるものが挙げられる。

[0035] [化8]



(6)

[0036] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）としては、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、三菱ガス化学社製のＯＰＥ－２Ｓｔ（両末端にビニルベンジル基を有する変性ポリフェニレンエーテル樹脂）等が挙げられる。

[0037] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は好ましくは、５００～５，０００、より好ましくは５００～３，０００である。

ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶媒として用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行い、標準ポリスチレン換算値として求めることができる。

[0038] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）の含有量は、接着剤層中、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５～５０質量％である。ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）の含有量は、後述するバインダー樹脂の含有量が多い場合には、接着剤層中、１０～４０質量％としてもよい。

ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）の含有量が、接着剤層中、１０質量％以上であることで、接着剤層の硬化性を向上させつつ、低誘電特性に優れる硬化物が得られ易くなる。

[0040] 〔（Ｂ）成分：末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、（Ｂ）成分として、末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物（以下、「多官能性化合物（Ｂ）」ということがある。）を含有する。

[0041] 多官能性化合物（Ｂ）は末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有することから、多官能性化合物（Ｂ）を含有する接着剤層の硬化物は低誘電特性、架橋性及び接着強度に優れる。

末端に二重結合を有する炭化水素基の炭素数は、好ましくは２～１０、より好ましくは２～５である。

末端に二重結合を有する炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、３－ブテニル基、４－ペンテニル基、５－ヘキセニル基、イソプロペニル基、１－メチル－２－プロペニル基、ビニルベンジル基、ビニルナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、アリル基が好ましい。

[0042] 多官能性化合物（Ｂ）に含まれる、末端に二重結合を有する炭化水素基の数は２以上である。末端に二重結合を有する炭化水素基の数が２以上である

ことで、硬化物中に架橋構造が形成され、接着強度や耐熱性により優れる硬化物を形成することができる。

また、硬化物中に形成される架橋構造が適度に疎らであることで、硬化後の接着剤層のクラックの発生が抑制される観点から、末端に二重結合を有する炭化水素基の数は、好ましくは２～４、より好ましくは２である。末端に二重結合を有する炭化水素基の数が２であることで、多官能性化合物（Ｂ）の硬化性を発揮しつつ、多官能性化合物（Ｂ）の配合量が多い場合であっても、接着剤層の硬化収縮を抑えることができ、デバイス用硬化性接着シートを回路基板等の板状部材の接着に用いた場合に、板状部材の反りを低減することができる。末端に二重結合を有する炭化水素基の二重結合が重合した場合、重合前のモノマー間の距離（すなわちＶａｎ　ｄｅｒ　Ｗａａｌｓ距離で示される二重結合間の距離）が、重合により、繰り返し単位間の距離（ポリマー中の共有結合の距離）に短くなるため、末端に二重結合を有する炭化水素基の数が多いほど、硬化性接着剤層の硬化収縮が大きくなる傾向がある。多官能性化合物（Ｂ）として、末端に二重結合を有する炭化水素基の数が２である化合物を選択することで、硬化収縮を効率的に抑制することが可能である。

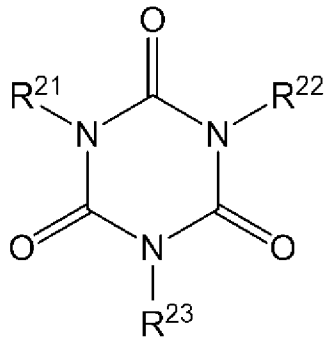
[0043] 多官能性化合物（Ｂ）は複素環骨格を有することが好ましい。多官能性化合物（Ｂ）が複素環骨格を有することで、接着強度及び低誘電特性により優れる硬化物が得られ易くなる。

複素環骨格としては、イソシアヌレート骨格やグリコールウリル骨格が挙げられる。

[0044] イソシアヌレート骨格を有する多官能性化合物（Ｂ）としては、下記式（７）又は（８）で表される化合物が挙げられる。

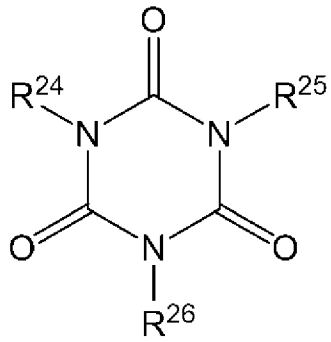
[0045]

[化9]



(7)

[0046] [化10]



(8)

[0047] 式（７）中、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}は、それぞれ独立に、末端に二重結合を有する炭化水素基を表し、Ｒ^{23}は、炭素数１～１５の飽和炭化水素基、炭素数１～１５の、アルコキシ基置換アルキル基を表す。

式（８）中、Ｒ^{24}～Ｒ^{26}は、それぞれ独立に、末端に二重結合を有する炭化水素基を表す。

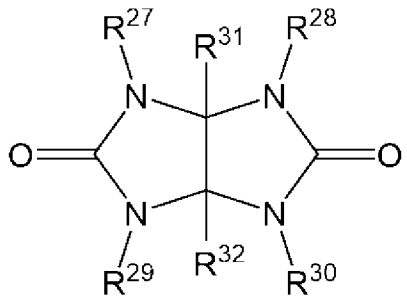
[0048] Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{24}、Ｒ^{25}、Ｒ^{26}で表される末端に二重結合を有する炭化水素基は先に説明したとおりである。

[0049] Ｒ^{23}で表される飽和炭化水素基の炭素数は、１～１５であり、５～１５が好ましく、８～１５がより好ましい。Ｒ^{23}で表される飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｓ－ブチル基、イソブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基等が挙げられる。

[0050] Ｒ^{23}で表されるアルコキシ基置換アルキル基の炭素数は、２～１５であり、２～１２が好ましく、３～１０がより好ましい。Ｒ^{23}で表されるアルコキシ基置換アルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、２－メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基等が挙げられる。

[0051] グリコールウリル骨格を有する多官能性化合物（Ｂ）としては、下記式（９）で表される化合物が挙げられる。

[0052] [化11]

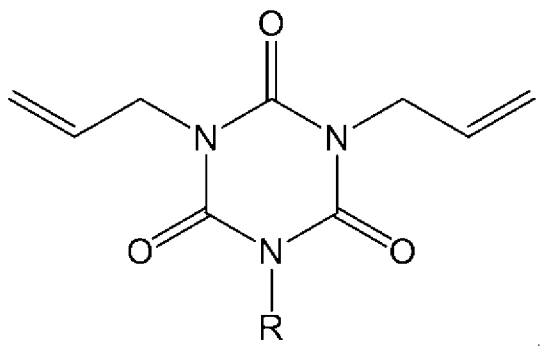


(9)

[0053] 式（９）中、Ｒ^{27}～Ｒ^{30}は、それぞれ独立に、炭素数１～１５の炭化水素基を表し、これらの少なくとも２つは、末端に二重結合を有する炭化水素基である。Ｒ^{31}、Ｒ^{32}は、水素原子又は炭素数１～１５の飽和炭化水素基を表す。

[0054] これらの中でも、適度な架橋密度の硬化物が得られ易いことから、多官能性化合物（Ｂ）としては、イソシアヌレート骨格を有する化合物が好ましく、式（７）で表される化合物がより好ましく、接着剤層の硬化物の低誘電特性をさらに向上させ、化合物の分子量を適切な範囲に調整する観点から、下記式で表される化合物がさらに好ましい。

[0055] [化12]



[0056] 式中、Ｒは、炭素数５～１５の飽和炭化水素基を表し、炭素数８～１５の飽和炭化水素基が好ましい。

[0057] 多官能性化合物（Ｂ）としては、市販品を用いることができる。

例えば、式（７）で表される化合物としては、Ｌ－ＤＡＩＣ（四国化成工業社製）が挙げられる。式（８）で表される化合物としては、ＴＡＩＣ（三菱ケミカル社製）が挙げられる。式（９）で表される化合物としてはＴＡ－Ｇ（四国化成工業社製）が挙げられる。

[0058] 多官能性化合物（Ｂ）の分子量は、１，０００以下が好ましく、８００以下がより好ましく、５００以下がさらに好ましい。

分子量が１，０００以下の多官能性化合物（Ｂ）は、２５℃で液体という要件を満たす傾向がある。後述するように、多官能性化合物（Ｂ）が２５℃で液体の化合物であることで、接着剤層の常温での貼付性が向上する。

「２５℃で液体」とは、２５℃において流動性を有することを意味する。例えば、２５℃で液体の化合物とは、Ｅ型粘度計を用いて、２５℃、１．０ｒｐｍにて測定した粘度が、２～１００００ｍＰａ・ｓの化合物である。

[0059] また、多官能性化合物（Ｂ）の分子量は、１００以上が好ましく、２００以上がより好ましく、２７５以上がさらに好ましい。

分子量が高い多官能性化合物（Ｂ）は、接着剤層を形成する際の乾燥工程や、接着剤層を硬化させる工程が、熱硬化工程であっても揮発し難いため、目的の物性を有する硬化物が得られ易くなる。

多官能性化合物（Ｂ）の沸点は、好ましくは１７５～３５０℃、より好ましくは２００～３００℃である。また、多官能化合物（Ｂ）の５％重量減少温度は、好ましくは１７５～３５０℃、より好ましくは２００～３００℃である。

[0060] 多官能性化合物（Ｂ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

多官能性化合物（Ｂ）の含有量は、接着剤層中、好ましくは５質量％以上、より好ましくは６～５０質量％、さらに好ましくは１０～３０質量％であ

る。多官能性化合物（Ｂ）の含有量は、後述するバインダー樹脂の含有量が多い場合には、接着剤層中、６～３０質量％としてもよい。

多官能性化合物（Ｂ）の含有量が、接着剤層中、５質量％以上であることで、接着強度及び低誘電特性に優れる硬化物が得られ易くなる。

また、後述するように、接着剤層の常温での貼付性の観点から、接着剤層が、２５℃で液体の化合物を含有することが好ましいが、この２５℃で液体の化合物は、多官能性化合物（Ｂ）であることが好ましい。すなわち、接着剤層の常温での貼付性を向上させるという点や、硬化反応を促進するという点では、環状エーテル基を有し、かつ、２５℃で液体の化合物も有効であると考えられる。しかしながら、環状エーテル基を有する化合物を用いると、低誘電特性に優れる硬化物が得られにくくなるおそれがある。この点、多官能性化合物（Ｂ）は、環状エーテル基を有する化合物を用いた場合と異なり二重結合を有する炭化水素基が硬化反応に関与するため、接着剤層中の含有量が多くても硬化物の低誘電特性を維持できる傾向がある。したがって、多官能性化合物（Ｂ）が２５℃で液体であれば、硬化物の低誘電特性を損なうことなく、接着剤層に２５℃で液体の化合物を好適な量で含有させることができる。よって、２５℃で液体である多官能性化合物（Ｂ）の含有量は、接着剤層中、５質量％以上であることが好ましく、６～５０質量％であることがより好ましく、１０～３０質量％であることがさらに好ましい。２５℃で液体である多官能性化合物（Ｂ）の含有量は、後述するバインダー樹脂の含有量が多い場合には、接着剤層中、６～３０質量％としてもよい。

[0061] 〔（Ｃ）成分：バインダー樹脂〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、（Ｃ）成分として、バインダー樹脂を含有してもよい。

後述するように、本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、２５℃において液体の化合物を含有する場合がある。このような場合に、接着剤層がバインダー樹脂を含有することで、接着剤層としての形状が保持され易くなる。

[0062] バインダー樹脂は、接着剤層に造膜性と可とう性を与える重合体成分であれば特に限定されない。

バインダー樹脂としては、オレフィン系樹脂、アクリル重合体、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース系材料、ポリビニルエーテル、ポリイミド樹脂、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

[0063] バインダー樹脂としては、低誘電特性に優れる硬化物が得られ易いことから、オレフィン系樹脂が好ましい。

オレフィン系樹脂とは、オレフィン系単量体由来の繰り返し単位を含む重合体をいう。オレフィン系樹脂は、オレフィン系単量体由来の繰り返し単位のみからなる重合体であってもよいし、オレフィン系単量体由来の繰り返し単位と、オレフィン系単量体と共重合可能な単量体由来の繰り返し単位とからなる重合体であってもよいが、低誘電特性に優れる硬化物が得られ易いという観点から、オレフィン系単量体由来の繰り返し単位のみからなる重合体であることが好ましい。

[0064] オレフィン系単量体としては、炭素数２～８のα－オレフィンが好ましく、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレン、又は１－ヘキセンがより好ましく、エチレン又はプロピレンがさらに好ましい。これらのオレフィン系単量体は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

オレフィン系単量体と共重合可能な単量体としては、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン等が挙げられる。ここで、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸の意味である（以下にて同じ。）。

これらのオレフィン系単量体と共重合可能な単量体は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0065] オレフィン系樹脂としては、超低密度ポリエチレン（ＶＬＤＰＥ）、低密

度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン（ＰＰ）、エチレン－プロピレン共重合体、オレフィン系エラストマー（ＴＰＯ）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

[0066] バインダー樹脂としては、反応性官能基を有する樹脂が好ましい。反応性官能基を有する樹脂をバインダー樹脂として用いることで、バインダー樹脂が関与する架橋構造を接着剤層の硬化物中に構築することができ、耐熱性に優れる硬化物を形成することができる。また、反応性官能基を有する樹脂をバインダー樹脂として用いることで、難接着性基材等に対しても、十分な接着力を有する硬化物を形成することができる。

[0067] 反応性官能基としては、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、水酸基、エポキシ基、アミド基、アンモニウム基、ニトリル基、アミノ基、イミド基、イソシアネート基、アセチル基、チオール基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン基、ホスホン基、ニトロ基、ウレタン基、アルコキシシリル基、シラノール基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0068] 反応性官能基を有する樹脂としては、後述する変性ポリオレフィン樹脂や、上述したバインダー樹脂のうち、フェノキシ樹脂、セルロース系材料が挙げられ、また、上述したバインダー樹脂のうち、オレフィン系樹脂以外の樹脂の変性物等が挙げられる。

[0069] 上記の低誘電特性に優れる硬化物が得られ易いという理由、及び、耐熱性に優れる硬化物が得られ易いという理由により、バインダー樹脂としては、変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。

変性ポリオレフィン樹脂は、前駆体としてのオレフィン系樹脂に、変性剤（分子内に、官能基を有する化合物）を用いて変性処理を施して得られる、反応性官能基が導入されたオレフィン系樹脂である。

[0070] 変性ポリオレフィン樹脂としては、接着強度により優れる硬化物が形成さ

れることから、酸変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。

酸変性ポリオレフィン樹脂とは、オレフィン系樹脂を酸又は酸無水物でグラフト変性したものをいう。例えば、オレフィン系樹脂に、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸無水物（以下、「不飽和カルボン酸等」ということがある。）を反応させて、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基を導入（グラフト変性）したものが挙げられる。

[0071] オレフィン系樹脂に反応させる不飽和カルボン酸等としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、テトラヒドロフタル酸、アコニット酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物等の不飽和カルボン酸無水物；が挙げられる。

これらは、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、接着強度により優れる硬化物が得られ易いことから、無水マレイン酸が好ましい。

[0072] オレフィン系樹脂に反応させる不飽和カルボン酸等の量は、オレフィン系樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．２～３質量部、さらに好ましくは０．２～１質量部である。このようにして得られた酸変性ポリオレフィン樹脂を含有する接着剤組成物を硬化させることで、接着強度により優れる硬化物を形成することができる。

[0073] 不飽和カルボン酸単位又は不飽和カルボン酸無水物単位をオレフィン系樹脂へ導入する方法は、特に限定されない。例えば、有機過酸化物類又はアゾニトリル類等のラジカル発生剤の存在下で、オレフィン系樹脂と不飽和カルボン酸等とを、オレフィン系樹脂の融点以上に加熱溶融して反応させる方法、あるいは、オレフィン系樹脂と不飽和カルボン酸等とを有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱、攪拌して反応させる方法等により、オレフィン系樹脂に不飽和カルボン酸等をグラフト共重合する方法が挙げられる。

[0074] 酸変性ポリオレフィン樹脂としては、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、アドマー（登録商標）（三井化学社製）、ユニストール（登録商標）（三井化学社製）、ＢｏｎｄｙＲａｍ（Ｐｏｌｙｒａｍ社製）、ｏｒｅｖａｃ（登録商標）（ＡＲＫＥＭＡ社製）、モディック（登録商標）（三菱ケミカル社製）等が挙げられる。

[0075] バインダー樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は好ましくは１０，０００～１５０，０００、より好ましくは、３０，０００～１００，０００である。

バインダー樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶媒として用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行い、標準ポリスチレン換算値として求めることができる。

[0076] バインダー樹脂は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

接着剤層がバインダー樹脂を含有する場合、バインダー樹脂の含有量は、接着剤層中、好ましくは４０～８０質量％、より好ましくは４５～８０質量％である。

バインダー樹脂の含有量が、接着剤層中４０～８０質量％であることで、形状保持性とタック性が両立した接着剤層が得られ易くなる。

[0077] 〔（Ｄ）成分：カチオン重合開始剤〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、（Ｄ）成分として、カチオン重合開始剤を含有してもよい。

カチオン重合開始剤は、効率よく（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の重合反応を進行させ、また、他の硬化剤に比べて接着剤層の保存安定性を向上させることができるため好ましい。

カチオン重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤や、光カチオン重合開始剤が挙げられ、簡便な工程により重合が可能な熱カチオン重合開始剤が好ましい。

[0078] 熱カチオン重合開始剤は、加熱によって重合を開始させるカチオン種を発生しうる化合物である。

熱カチオン重合開始剤としては、スルニホウム塩、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。

[0079] スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアルシネート、ジフェニル（４－フェニルチオフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアルシネート等が挙げられる。

[0080] スルホニウム塩として、市販品を用いることもできる。市販品としては、アデカオプトンＳＰ－１５０、アデカオプトンＳＰ－１７０、アデカオプトンＣＰ－６６、アデカオプトンＣＰ－７７（以上、アデカ社製）、サンエイドＳＩ－６０Ｌ、サンエイドＳＩ－８０Ｌ、サンエイドＳＩ－１００Ｌ、サンエイドＳＩ－Ｂ２Ａ、サンエイドＳＩ－Ｂ３（以上、三新化学社製）、ＣＹＲＡＣＵＲＥ　ＵＶＩ－６９７４、ＣＹＲＡＣＵＲＥ　ＵＶＩ－６９９０（以上、ユニオン・カーバイド社製）、ＵＶＩ－５０８、ＵＶＩ－５０９（以上、ゼネラル・エレクトリック社製）、ＦＣ－５０８、ＦＣ－５０９（以上、ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング社製）、ＣＤ－１０１０、ＣＤ－１０１１（以上、サーストマー社製）、ＣＩシリーズの製品（日本曹達社製）等が挙げられる。

[0081] 第四級アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムｐ－トルエンスルホネート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－ベンジルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－ベンジルアニリニウムテトラフルオロボレート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－ベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－ベンジルトリフルオロメタンスルホネート、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－（４－メトキシベンジル）ピリジニウム

ヘキサフルオロアンチモネート、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－（４－メトキシベンジル）トルイジニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

[0082] ホスホニウム塩としては、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

[0083] ジアゾニウム塩としては、ＡＭＥＲＩＣＵＲＥ（アメリカン・キャン社製）、ＵＬＴＲＡＳＥＴ（アデカ社製）等が挙げられる。

[0084] ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルシネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアルシネート、ビス（４－ブロモフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアルシネート、フェニル（４－メトキシフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアルシネート等が挙げられる。また、市販品として、ＵＶ－９３１０Ｃ（東芝シリコーン社製）、Ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｏｒ２０７４（ローヌ・プーラン社製）、ＵＶＥシリーズの製品（ゼネラル・エレクトリック社製）、ＦＣシリーズの製品（ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング社製）なども用いることができる。

[0085] カチオン重合開始剤は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

接着剤層がカチオン重合開始剤を含有する場合、カチオン重合開始剤の含有量は、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）、及び多官能性化合物（Ｂ）の合計量１００質量部に対して、好ましくは０．１～６質量部、より好ましくは０．３～５質量部、さらに好ましくは０．５～４質量部である。

[0086] 接着剤層は、カチオン重合開始剤以外の反応性硬化剤を含有していてもよい。カチオン重合開始剤以外の反応性硬化剤としては、ベンジルメチルアミン、２，４，６－トリスジメチルアミノメチルフェノール等のアミン化合物；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－ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物；三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・ピペラジン錯体などのルイス酸；ジ（ｔ

－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン等の過酸化物；等の熱反応性硬化剤が挙げられる。

[0087] 〔（Ｅ）成分：シランカップリング剤〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、（Ｅ）成分として、シランカップリング剤を含有してもよい。

接着剤層がシランカップリング剤を含有することで、接着強度により優れる硬化物が得られ易くなる。

[0088] シランカップリング剤としては、公知のシランカップリング剤を用いることができる。なかでも、分子内にアルコキシシリル基を少なくとも１個有する有機ケイ素化合物が好ましい。

シランカップリング剤としては、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリロイル基を有するシランカップリング剤；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン等のビニル基を有するシランカップリング剤；

２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、８－グリシドキシオクチルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するシランカップリング剤；

ｐ－スチリルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリエトキシシラン等のスチリル基を有するシランカップリング剤；

[0089] Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－

（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル・ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩等のアミノ基を有するシランカップリング剤；

３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基を有するシランカップリング剤；

３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン等のハロゲン原子を有するシランカップリング剤；

３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するシランカップリング剤；

ビス（トリメトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィド基を有するシランカップリング剤；

３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基を有するシランカップリング剤；

アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等のアリル基を有するシランカップリング剤；

３－ヒドキシプロピルトリメトキシシラン、３－ヒドキシプロピルトリエトキシシラン等の水酸基を有するシランカップリング剤；等が挙げられる。

[0090] シランカップリング剤は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

接着剤層がシランカップリング剤を含有する場合、シランカップリング剤の含有量は、接着剤層中、好ましくは０．０１～５質量％、より好ましくは０．０５～１質量％である。

[0091] 〔環状エーテル化合物〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、環状エーテル基を有する化合物を含有してもよいし、含有しなくてもよい。

[0092] 環状エーテル基としては、オキシラン基（エポキシ基）、オキセタン基（オキセタニル基）、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

なお、本明細書において、オキシラン基には、グリシジル基、グリシジルエーテル基、エポキシシクロヘキシル基等のオキシラン構造を有する基が含まれる。

[0093] 環状エーテル基を有する化合物を含有する接着剤層の硬化物は、接着強度に優れる傾向がある。

しかしながら、環状エーテル基が開環することにより水酸基が生じるため、接着剤層が環状エーテル基を有する化合物を含有する場合、低誘電特性に優れる硬化物が得られにくくなるおそれがある。

[0094] また、本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、上記（Ｂ）成分を含有するため、環状エーテル基を有する化合物の作用効果を利用しなくても、その硬化物は十分な接着強度を有する。

したがって、本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、環状エーテル基を有する化合物をほとんど含有しないことが好ましい。

環状エーテル基を有する化合物の含有量は、接着剤層中、好ましくは５質量％未満であり、より好ましくは３質量％以下である。

[0095] 〔その他の成分〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、本発明の効果を妨げない範囲で、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、紫外線吸収剤、帯電防止剤、光安定剤、酸化防止剤、樹脂安定剤、充填剤、顔料、増量剤、軟化剤等の添加剤が挙げられる。

これらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

接着剤層がこれらの添加剤を含有するとき、その含有量は、目的に合わせ

て適宜決定することができる。

〔接着剤層〕

[0096] 本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、２５℃において液体の化合物を含有することが好ましい。

上記のように、本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層はポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を含有する。ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）は比較的剛直な分子構造を有するため、ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ）を含有する接着剤層は常温（例えば２５℃、以下同じ）での貼付性に劣るおそれがある。

この点、接着剤層に２５℃で液体の化合物を含ませることで、接着剤層の常温での貼付性が向上する。

[0097] 接着剤層が、２５℃で液体の化合物を含有する場合、その含有量は、上記の観点から、接着剤層中、好ましくは５質量％以上であり、より好ましくは、６～５０質量％であり、さらに好ましくは、１０～３０質量％である。２５℃で液体の化合物の含有量は、後述するバインダー樹脂の含有量が多い場合には、接着剤層中、６～３０質量％としてもよい。

[0098] ２５℃において液体の化合物の少なくとも１種は、末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物（すなわち、（Ｂ）成分の要件を充足する化合物）であることが好ましい。

２５℃において液体の化合物として、（Ｂ）成分の要件を充足する化合物を用いることで、接着剤層の常温での貼付性と、その硬化物の低誘電特性を高いレベルで両立させることができる。

この観点から、末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有し、かつ、２５℃において液体の化合物の含有量は、２５℃において液体の化合物の全量中９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることがより好ましい。

[0099] 本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層の形成方法は特に限定されない。例えば、キャスト法を用いて接着剤層を形成することができる。

接着剤層をキャスト法により形成する場合、公知の方法を用いて、原料である接着剤組成物を、基材又は剥離フィルムの剥離処理された剥離層面に塗工し、得られた塗膜を乾燥することで、接着剤層を形成することができる。

[0100] 接着剤組成物は、前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分と、その他の任意成分を含有するものである。

接着剤組成物は、さらに溶媒を含有してもよい。

溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

これらの溶媒は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

接着剤組成物が溶媒を含有するとき、溶媒の含有量は、塗工性等を考慮して適宜決定することができる。

接着剤組成物は、各成分を、常法に従って適宜混合・攪拌することにより調製することができる。

[0101] 接着剤組成物を塗工する方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられる。

[0102] 塗膜を乾燥する方法としては、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線照射等、従来公知の乾燥方法が挙げられる。

塗膜を乾燥するときの条件としては、例えば、８０～１５０℃で３０秒から５分間である。

[0103] 接着剤層の厚さは特に限定されないが、通常１～５０μｍであり、好ましくは１～２５μｍ、より好ましくは５～２５μｍである。厚さが上記範囲内にある接着剤層は、回路基板の形成材料として好適に用いられる。

接着剤層の厚さは、公知の厚み計を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７１３０（１９９９）に準じて測定することができる。

[0104] 本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層は、硬化性を有する。簡便な工程により重合が可能であるという観点や、本発明のデバイス用硬化性接着シートの用途として好適な、回路基板用途では、熱硬化法が多用されているという観点から、硬化性は熱硬化性であることが好ましい。この場合、接着剤層を加熱することにより、接着剤層が硬化する。

[0105] 本発明のデバイス用硬化性接着シートが熱硬化性である場合、接着剤層を熱硬化させる際の条件は特に限定されない。

加熱温度は、ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂の反応を効率的に進行させる観点から、８０～２００℃、好ましくは９０～１９０℃である。

加熱時間は、通常、３０分から１２時間、好ましくは１～６時間である。

また、本発明のデバイス用硬化性接着シートが光硬化性である場合、接着剤層を光硬化させるための光線として、例えば、紫外線を接着剤層に照射することができる。

[0106] 接着剤層の硬化物は、高周波領域での低誘電特性に優れる。

接着剤層の硬化物の、２３℃、周波数１ＧＨｚにおける比誘電率（以下、この比誘電率を「比誘電率（α）」と記載することがある。）は、好ましくは２．５０以下、より好ましくは２．４０以下である。

比誘電率（α）の下限は特にないが、通常２．００以上である。

[0107] 接着剤層の硬化物の、２３℃、周波数１ＧＨｚにおける誘電正接（以下、この誘電正接を「誘電正接（β）」と記載することがある。）は、好ましくは０．００３０以下であり、より好ましくは０．００２０以下である。

誘電正接（β）の下限は特にないが、通常０．０００１以上である。

[0108] 比誘電率（α）及び誘電正接（β）の測定試料は、接着剤層を十分に硬化させたものであれば特に限定されない。

例えば、測定される接着剤層に推奨硬化条件が存在する場合は、その推奨

条件で硬化された接着剤層硬化物が比誘電率（α）及び誘電正接（β）の測定試料として用いられる。接着剤層が熱硬化性であって、推奨硬化条件がない、または不明の場合は、たとえば１６０℃で１時間の硬化条件で得られた硬化物を比誘電率（α）及び誘電正接（β）の測定試料としてもよい。

比誘電率（α）及び誘電正接（β）は、実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0109] 〔デバイス用硬化性接着シート〕

本発明のデバイス用硬化性接着シートは、前記接着剤層の他に、基材を有していてもよい。

基材としては、通常、樹脂フィルムを利用することができる。

樹脂フィルムの樹脂成分としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体、ポリウレタン系ポリマー、液晶ポリマーフィルム等が挙げられる。

基材の厚さは、特に制限はないが、好ましくは１０～５００μｍ、より好ましくは１０～３００μｍ、さらに好ましくは１５～２００μｍである。

[0110] 本発明のデバイス用硬化性接着シートは、前記接着剤層の他に、剥離フィルムを有していてもよい。

剥離フィルムは、デバイス用硬化性接着シートを使用するまでの間は、接着剤層の保護フィルムとして機能する。また、デバイス用硬化性接着シートが基材を有しないものである場合、剥離フィルムは、デバイス用硬化性接着シートの製造工程においては支持体として機能する。

なお、本発明のデバイス用硬化性接着シートを使用する際は、通常、剥離フィルムは剥離除去される。

[0111] 剥離フィルムとしては、従来公知のものを利用することができる。例えば、剥離フィルム用の基材上に、剥離剤により剥離処理された剥離層を有する

ものが挙げられる。

剥離フィルム用の基材としては、グラシン紙、コート紙、上質紙等の紙基材；これらの紙基材にポリエチレン等の熱可塑性樹脂をラミネートしたラミネート紙；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のプラスチックフィルム；等が挙げられる。

[0112] 剥離剤としては、シリコーン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

剥離フィルムの厚さは、特に制限はないが、通常２０～２５０μｍ程度である。

[0113] 本発明のデバイス用硬化性接着シートが剥離フィルムを有するものである場合、接着剤層の両側にそれぞれ１枚、合計２枚の剥離フィルムを有していてもよいし、接着剤層の片側にのみ剥離フィルムを有していてもよい。デバイス用硬化性接着シートが、接着剤層の表裏に２枚の剥離フィルムを有している場合、それぞれの剥離フィルムの剥離力を異なるものとしてもよい。

[0114] 上記のように、本発明のデバイス用硬化性接着シートの接着剤層の硬化物は、高周波領域での低誘電特性に優れる。

したがって、本発明のデバイス用硬化性接着シートは、低誘電特性が求められるデバイス中の部材を形成する際に好適に用いられる。

例えば、本発明のデバイス用硬化性接着シートを用いることで、回路基板を構成する接着剤硬化物層を効率よく形成することができる。すなわち、本発明のデバイス用硬化性接着シートは、回路基板用硬化性接着シートとして用いることができる。回路基板としては、例えば、フレキシブルプリント配線板等が挙げられる。

実施例

[0115] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

[0116]〔実施例又は比較例で使用した化合物〕

・ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ１）：ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル〔三菱ガス化学社製、商品名：ＯＰＥ－２Ｓｔ　１２００、数平均分子量：１２００〕

・ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ２）：ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル〔三菱ガス化学社製、商品名：ＯＰＥ－２Ｓｔ　２２００、数平均分子量：２２００〕

・多官能性化合物（Ｂ１）：イソシアヌレート骨格を有するジアリル化合物（四国化成工業社製、商品名：Ｌ－ＤＡＩＣ）

・環状エーテル基含有化合物（ＢＸ１）：水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂〔三菱ケミカル社製、商品名：ＹＸ８０００、エポキシ当量：２０５ｇ／ｅｑ、２５℃で液体〕

・バインダー樹脂（Ｃ１）：酸変性α－オレフィン重合体〔三井化学社製、商品名：ユニストールＨ－２００、数平均分子量：４７，０００〕

・カチオン重合開始剤（Ｄ１）：スルホニウム塩系熱カチオン重合開始剤〔三新化学社製、商品名：サンエイドＳＩ－Ｂ３〕

・シランカップリング剤（Ｅ１）：８－グリシドキシオクチルトリメトキシシラン〔信越化学工業社製、商品名：ＫＢＭ４８０３〕

[0117]〔実施例１〕

ポリフェニレンエーテル樹脂（Ａ１）５０質量部、多官能性化合物（Ｂ１）１０質量部、バインダー樹脂（Ｃ１）１００質量部、カチオン重合開始剤（Ｄ１）０．５質量部、シランカップリング剤（Ｅ１）０．２質量部をトルエンに溶解し、接着剤組成物を調製した。

この接着剤組成物を剥離フィルム（第１剥離フィルム、リンテック社製、商品名：ＳＰ－ＰＥＴ７５２１５０）の剥離処理面上に塗工し、得られた塗膜を１００℃で２分間乾燥し、厚さが１５μｍの接着剤層を形成した。この接着剤層上に、もう１枚の剥離フィルム（第２剥離フィルム、リンテック社製、商品名：ＳＰ－ＰＥＴ３８１１３０）の剥離処理面を貼り合わせて硬化

性接着シート（熱硬化性接着シート）を得た。

[0118] 〔実施例２～６、比較例１～４〕

接着剤組成物を構成する各成分の種類及び量を第１表に記載のものに変更したこと以外は、実施例１と同様にして、接着剤組成物及び熱硬化性接着シートを得た。

[0119] 実施例２～６、比較例１～４で得た熱硬化性接着シートについて、以下の試験を行った。結果を第１表に示す。

[0120] 〔比誘電率、誘電正接〕

実施例又は比較例で得た熱硬化性接着シートの接着剤層を約１ｍｍの厚さになるように複数枚積層し、剥離フィルム／約１ｍｍの厚さの接着剤層／剥離フィルム、の構造の積層体を得た。この積層体を１６０℃で１時間加熱して、約１ｍｍの厚さの接着剤層を硬化させた後、両側の剥離フィルムを剥離して、測定用試料を得た。

得られた測定用試料について、ＲＦインピーダンス・マテリアルアナライザ（キーサイト社製、Ｅ４９９１Ａ）を用いて、２３℃、１ＧＨｚにおける比誘電率及び誘電正接を測定した。実施例又は比較例では、高周波領域の一例として１ＧＨｚを採用した。

[0121]

[表1]

第1表

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
成分量（質量部）	ポリフェニレンエーテル樹脂（A1）	50	50	50	-	-	-	50	50	-	-
	ポリフェニレンエーテル樹脂（A2）	-	—	-	50	50	50	—	—	50	50
	多官能性化合物（B1）	10	25	50	10	25	50	-	-	-	-
	環状エーテル基含有化合物（BX1）	-	-	-	-	-	-	10	25	10	25
	バインダー樹脂（C1）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	カチオン重合開始剤（D1）	0.5	1.25	2.5	0.5	1.25	2.5	0.5	1.25	0.5	1.25
	シランカップリング剤（E1）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
比誘電率		2.32	2.36	2.36	2.32	2.33	2.35	2.48	2.66	2.46	2.45
誘電正接		0.0010	0.0011	0.0012	0.0009	0.0009	0.0012	0.0053	0.0098	0.0050	0.0093

[0122] 第１表から以下のことが分かる。

実施例１～６で得られた硬化性接着シートの接着剤層の硬化物は、高周波領域での低誘電特性を有している。

一方、比較例１～４で得られた硬化性接着シートの接着剤層は、本発明の（Ｂ）成分の代わりに環状エーテル基を有する化合物を含有するため、これらの接着剤層の硬化物は、高周波領域での低誘電特性に劣っている。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する接着剤層を有するデバイス用硬化性接着シート。

（Ａ）成分：ビニル基を有するポリフェニレンエーテル樹脂

（Ｂ）成分：末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物

[請求項2] 前記（Ｂ）成分が、複素環骨格を有する化合物である、請求項１に記載のデバイス用硬化性接着シート。

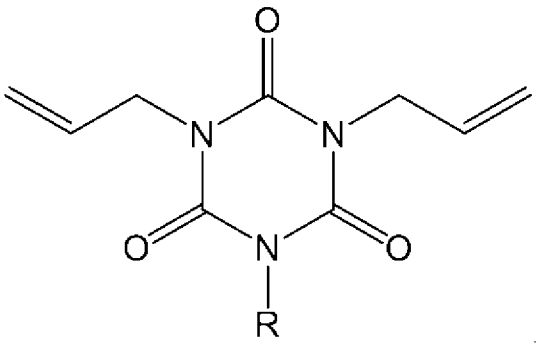
[請求項3] 前記複素環骨格が、イソシアヌレート骨格又はグリコールウリル骨格である、請求項２に記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項4] 前記（Ｂ）成分の分子量が、１，０００以下である、請求項１～３のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項5] 前記（Ｂ）成分が有する、末端に二重結合を有する炭化水素基の数が２である、請求項１～４のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項6] 前記（Ｂ）成分が、下記式で表される化合物である、請求項１～５のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[化1]



（式中、Ｒは、炭素数５～１５の飽和炭化水素基を表す。）

[請求項7] 前記接着剤層が、オレフィン系樹脂をバインダー樹脂として含有するものである、請求項１～６のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項8] 前記接着剤層が、反応性官能基を有する樹脂をバインダー樹脂として含有するものである、請求項１～７のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項9] 前記接着剤層が、さらに下記（Ｄ）成分を含有するものである、請求項１～８のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

（Ｄ）成分：カチオン重合開始剤

[請求項10] 前記接着剤層が、環状エーテル基を有する化合物を含有する層、又は、環状エーテル基を有する化合物を含有しない層であって、環状エーテル基を有する化合物の含有量が接着剤層中５質量％未満である、請求項１～９のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項11] 前記接着剤層が、２５℃において液体の化合物を含有する層であって、２５℃において液体の化合物の含有量が、接着剤層中５質量％以上である、請求項１～１０のいずれかに記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項12] ２５℃において液体の化合物の少なくとも１種が、末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有する化合物である、請求項１１に記載のデバイス用硬化性接着シート。

[請求項13] 末端に二重結合を有する炭化水素基を２以上有し、かつ、２５℃において液体の化合物の含有量が、２５℃において液体の化合物の全量中９０質量％以上である、請求項１２に記載のデバイス用硬化性接着シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/036884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J 4/00(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 123/00(2006.01)i; C09J 171/12(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i
FI: C09J7/35; C09J171/12; C09J11/06; C09J123/00; C09J4/00
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)
C09J4/00; C09J11/06; C09J123/00; C09J171/12; C09J7/35

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.
X	JP 2020-002217 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims, paragraphs [0086]-[0088], examples	1-5, 7, 10-13
A	claims, paragraphs [0086]-[0088], examples	6, 8-9
X	JP 05-309785 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 22 November 1993 (1993-11-22) claims, paragraphs [0001], [0053], examples	1-4, 10-13
A	claims, paragraphs [0001], [0053], examples	5-9
X	WO 2016/147984 A1 (KYOCERA CORP.) 22 September 2016 (2016-09-22) claims, paragraphs [0037]-[0040], examples	1-4, 7-8, 10-13
A	claims, paragraphs [0037]-[0040], examples	5-6, 9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 December 2020 (02.12.2020)	15 December 2020 (15.12.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/036884

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-087927 A (AJINOMOTO CO., INC.) 30 March 1999 (1999-03-30) example 4	1, 4-5 8, 11-12
A	example 4	2-3, 6-7, 9-10, 13
X	WO 2018/179682 A1 (KYOCERA CORP.) 04 October 2018 (2018-10-04) claims, examples	1-5, 10-13
A	claims, examples	6-9
X	JP 2001-342450 A (KYOCERA CORP.) 14 December 2001 (2001-12-14) claims, examples	1-4, 10-13
A	claims, examples	5-9
X	JP 2019-023263 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 14 February 2019 (2019-02-14) claims, examples	1-4, 10-13
A	claims, examples	5-9
X	JP 2017-014475 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, examples	1-4, 10-13
A	claims, examples	5-9
X	JP 2015-086330 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 07 May 2015 (2015-05-07) claims, examples	1-5, 10-13
A	claims, examples	6-9
E, X	JP 2020-172588 A (SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION) 22 October 2020 (2020-10-22) claims, paragraph [0050], examples	1-4, 10-13
E, A	claims, paragraph [0050], examples	5-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/036884

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2020-002217 A	09 Jan. 2020	(Family: none)	
JP 05-309785 A	22 Nov. 1993	(Family: none)	
WO 2016/147984 A1	22 Sep. 2016	US 2018/0051170 A1 claims, paragraphs [0036]-[0039], examples TW 201638211 A	
JP 11-087927 A	30 Mar. 1999	US 2002/0076539 A1 example 4 EP 851726 A2 TW 432907 B KR 10-1998-0064561 A	
WO 2018/179682 A1	04 Oct. 2018	US 2020/0029442 A1 claims, examples CN 110463363 A KR 10-2019-0121347 A TW 201837140 A	
JP 2001-342450 A	14 Dec. 2001	(Family: none)	
JP 2019-023263 A	14 Feb. 2019	(Family: none)	
JP 2017-014475 A	19 Jan. 2017	US 2018/0170005 A1 claims, examples WO 2017/002319 A1 TW 201714951 A CN 107709370 A	
JP 2015-086330 A	07 May 2015	US 2016/0060429 A1 claims, examples WO 2015/064064 A1 CN 105492542 A	
JP 2020-172588 A	22 Oct. 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/036884

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 4/00(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 123/00(2006.01)i; C09J 171/12(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i
FI: C09J7/35; C09J171/12; C09J11/06; C09J123/00; C09J4/00

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））

C09J4/00; C09J11/06; C09J123/00; C09J171/12; C09J7/35

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	１９７１－２０２０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

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	JP 2020-002217 A (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 09.01.2020 (2020-01-09) 特許請求の範囲、段落［００８６］－［００８８］、実施例	1-5,7,10-13
A	特許請求の範囲、段落［００８６］－［００８８］、実施例	6,8-9
X	JP 05-309785 A (旭化成工業株式会社) 22.11.1993 (1993-11-22) 特許請求の範囲、段落［０００１］、［００５３］、実施例	1-4,10-13
A	特許請求の範囲、段落［０００１］、［００５３］、実施例	5-9
X	WO 2016/147984 A1 (京セラ株式会社) 22.09.2016 (2016-09-22) 特許請求の範囲、段落［００３７］－［００４０］、実施例	1-4,7-8,10-13
A	特許請求の範囲、段落［００３７］－［００４０］、実施例	5-6,9
X	JP 11-087927 A (味の素株式会社) 30.03.1999 (1999-03-30) 実施例４	1,4-5,8,11-12
A	実施例４	2-3,6-7,9-10,13

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02.12.2020	15.12.2020

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）
松原　宜史 4Z 4162
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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	WO 2018/179682 A1（京セラ株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲、実施例	1-5,10-13
A	請求の範囲、実施例	6-9
X	JP 2001-342450 A（京セラ株式会社）14.12.2001（2001-12-14） 特許請求の範囲、実施例	1-4,10-13
A	特許請求の範囲、実施例	5-9
X	JP 2019-023263 A（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）14.02.2019（2019-02-14） 特許請求の範囲、実施例	1-4,10-13
A	特許請求の範囲、実施例	5-9
X	JP 2017-014475 A（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、実施例	1-4,10-13
A	特許請求の範囲、実施例	5-9
X	JP 2015-086330 A（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）07.05.2015（2015-05-07） 特許請求の範囲、実施例	1-5,10-13
A	特許請求の範囲、実施例	6-9
E, X	JP 2020-172588 A（四国化成工業株式会社）22.10.2020（2020-10-22） 特許請求の範囲、段落［００５０］、実施例	1-4,10-13
E, A	特許請求の範囲、段落［００５０］、実施例	5-9

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/JP2020/036884

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-002217 A	09.01.2020	（ファミリーなし）	
JP 05-309785 A	22.11.1993	（ファミリーなし）	
WO 2016/147984 A1	22.09.2016	US 2018/0051170 A1 請求の範囲、段落［００３６］－［００３９］、実施例 TW 201638211 A	
JP 11-087927 A	30.03.1999	US 2002/0076539 A1 実施例４ EP 851726 A2 TW 432907 B KR 10-1998-0064561 A	
WO 2018/179682 A1	04.10.2018	US 2020/0029442 A1 請求の範囲、実施例 CN 110463363 A KR 10-2019-0121347 A TW 201837140 A	
JP 2001-342450 A	14.12.2001	（ファミリーなし）	
JP 2019-023263 A	14.02.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-014475 A	19.01.2017	US 2018/0170005 A1 請求の範囲、実施例 WO 2017/002319 A1 TW 201714951 A CN 107709370 A	
JP 2015-086330 A	07.05.2015	US 2016/0060429 A1 請求の範囲、実施例 WO 2015/064064 A1 CN 105492542 A	
JP 2020-172588 A	22.10.2020	（ファミリーなし）	