

(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
2013年9月26日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/141255 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057882
- (22) 国際出願日: 2013年3月19日(19.03.2013)
- (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 2012-062455 2012年3月19日(19.03.2012) JP
特願 2012-062754 2012年3月19日(19.03.2012) JP
- (71) 出願人: 旭化成イーマテリアルズ株式会社
(ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 遠藤 正朗(ENDO, Masaaki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 内海 貴光(UTSUMI, Takamitsu); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 大谷 尚史(OTANI, Shoji); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎

ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

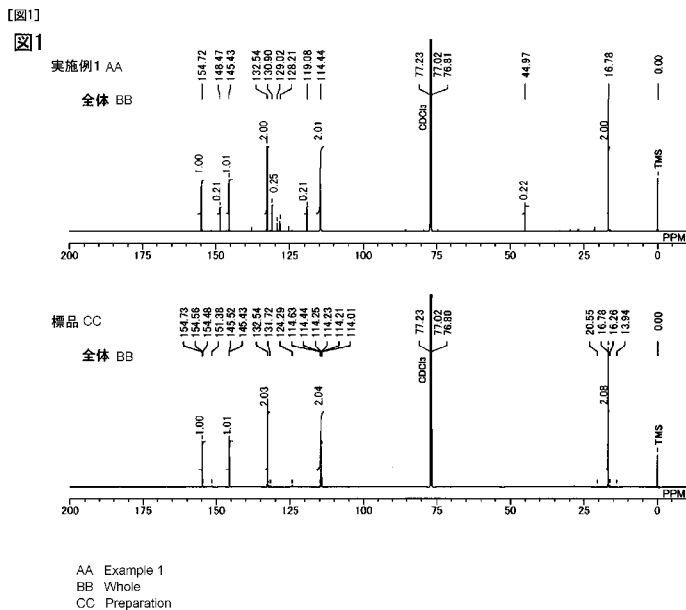
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PREPREG COMPRISING POLYPHENYLENE ETHER PARTICLES

(54) 発明の名称: ポリフェニレンエーテル粒子を含むプリプレグ



(57) Abstract: Provided is a prepreg suffering little resin particle fall-off and little resin peeling during prepreg production and during handling in order to have excellent dielectric properties for PPE and favorable adhesiveness. A PPE-containing prepreg constituted of a base material and a curable resin composition including PPE particles, wherein the prepreg is characterized in that (1) PPE extracted from the prepreg using a mixed solvent of toluene and methanol in a mass ratio of 95:5 includes PPE particles (A) insoluble in the mixed solvent, (2) the amount of PPE contained in the PPE particles (A) is 70 mass% or higher, and (3) the number-average molecular weight of the PPE contained in the PPE particles (A) is 8,000-40,000.

(57) 要約: PPEの優れた誘電特性を有し、且つ、接着性が良好であるためにプリプレグ製造時又は取扱い時の樹脂粉落ちや樹脂はがれが少ないプリプレグを提供する。PPE含有プリプレグは、PPE粒子を含む硬化性樹脂組成物と基材とで構成されるプリプレグであって、以下の(1)質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を用いて該プリプレグから抽出されるPPEは、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)を含み、(2)該PPE粒

子(A)に含有されるPPEの含有量が70質量%以上であり、量が8,000以上40,000以下である、を特徴とする。

(3)該PPE粒子(A)に含有されるPPEの数平均分子



WO 2013/141255 A1

明 細 書

発明の名称：ポリフェニレンエーテル粒子を含むプリプレグ

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンエーテル粒子を含むプリプレグに関する。

背景技術

[0002] 近年、情報ネットワーク技術の著しい進歩、情報ネットワークを活用したサービスの拡大により、電子機器には情報量の大容量化、処理速度の高速化求められている。デジタル信号を大容量かつ高速に伝達するためには信号の波長を短くするのが有効であり、信号の高周波化が進んでいる。高周波領域の電気信号は配線回路で減衰されやすいため、伝送特性の良い電子回路基板が必要とされる。

伝送特性の良い電子回路基板を得るには、(i)誘電体(基材で補強された絶縁樹脂など)の誘電正接を小さくすることと、(ii)導体(金属配線など)の表皮抵抗を小さくすることの、2つのアプローチが有効である。

(i)誘電体の誘電正接を小さくする方法としては、絶縁樹脂にポリフェニレンエーテル(以下、PPEともいう)等の低誘電樹脂を用いる方法が知られている。PPEは誘電率、誘電正接が低く高周波特性(すなわち、誘電特性)に優れており、且つ、高い耐熱性を有するため、高周波数帯を利用する電子機器の電子回路基板用の絶縁材料として好適である。

[0003] 特許文献1には、PPEに硬化性のモノマーやポリマーを配合して硬化性樹脂組成物とする技術が開示されている。特許文献2には、PPEに化学的な改質を施し、該PPEを硬化性モノマーであるトリアリルイソシアヌレート及び/又はトリアリルシアヌレートと合わせて硬化性樹脂組成物とする方法が開示されている。特許文献3と4には、低分子量のPPEを用いるPPE樹脂組成物が開示されている。特許文献5と6には、PPEとスチレンブタジエンコポリマーなどの架橋性を有する樹脂とトリアリルイソシアヌレート(TAIC)などの架橋助剤を含む樹脂組成物の粒子が常温の非塩素系有機溶剤に分散している不透明な分散液

を使用する方法が記載されている。特許文献7には、低分子量PPEとエポキシ樹脂を含む樹脂組成物が記載されている。特許文献8には、PPEの粒子が水を90%以上含む溶剤に分散したワニスを用いる方法が記載されている。

[0004] 特許文献9には、PPE変性ブタジエンポリマーと無機充填剤と飽和型熱可塑性エラストマーを含有する低誘電樹脂が記載されている。特許文献10には、低誘電樹脂にPPEを用いた高周波多層配線板が記載されている。特許文献11には、低誘電樹脂にポリフェニレンオキサイド骨格を持つ樹脂とTAICとを含む熱硬化性樹脂を用いた積層材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭61-287739号公報
- 特許文献2：特開平4-239017号公報
- 特許文献3：特開2002-26577号公報
- 特許文献4：特開2008-260942号公報
- 特許文献5：特開平7-292126号公報
- 特許文献6：特開2008-50528号公報
- 特許文献7：特開2006-63114号公報
- 特許文献8：特開2003-34731号公報
- 特許文献9：国際公開第2008/136373号
- 特許文献10：特開2004-140268号公報
- 特許文献11：特開2003-283098号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1～8に記載された技術は、PPEの優れた誘電特性を有しつつ、製造時又は取扱い時の樹脂粉落ちや樹脂はがれが少なく、更には硬化物が優れた接着性(多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との剥離強度)を有するプリプレグを得る観点か

らは、なお改良の余地を有していた。

一方、特許文献9～11に記載された技術は、低誘電樹脂と金属箔との接着性の改善を目的としているものの、金属箔の低粗度化、低厚化に十分に対応できるものではなく、なお改良の余地を有していた。また、特許文献9～11に記載された技術は、熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷等が原因で基材近傍や金属箔近傍に発生する樹脂クラックを改善する観点で開発されたものではなかった。

[0007] かかる状況下、本発明が解決しようとする課題は、PPEの優れた誘電特性を有し、且つ、接着性が良好であるためにプリプレグ製造時又は取扱い時の樹脂粉落ちや樹脂はがれが少ないプリプレグを提供することである。

また、製造工程や取扱い時に熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷が原因で作用する応力によるクラックの発生を抑制し得る積層板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討し実験を重ねた結果、プリプレグ中に所定量のPPE粒子を存在させ、そのPPE粒子の含有割合、粒径、PPE含有量を所定範囲に制御することによって、プリプレグ、及び該プリプレグから加熱加圧成型により製造される基板のPPEを含む硬化性樹脂と基材との接着性が改善されることを見出し、かかる知見に基づき本発明を完成するに至ったものである。

更に、本発明者らは、低誘電樹脂と基材と低粗度金属箔とで構成される積層材において、金属箔ピール強度を一定以上に高くし、且つ積層板の線熱膨張率を適切範囲に保つこと、更には、金属箔ピール強度と、低誘電樹脂と基材との間のピール強度との比を所定範囲に制御することによって、各層間或いは層近傍でのクラックなどを抑制し、低粗度銅箔を適用できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は以下の通りのものである。

[0009] [1]ポリフェニレンエーテル(PPE)粒子を含む硬化性樹脂組成物と基材とで構成されるプリプレグであって、以下の：

(1)質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を用いて該プリプレグから抽出されるPPEは、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)を含み、
(2)該PPE粒子(A)に含有されるPPEの含有量が70質量%以上であり、
(3)該PPE粒子(A)に含有されるPPEの数平均分子量が8,000以上40,000以下である、
を特徴とするPPE含有プリプレグ。

[2]前記PPE粒子(A)の $0.3\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記PPE粒子(A)の全粒子数の60%以上が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の大きさである、前記[1]に記載のPPE含有プリプレグ。

[3]前記PPE粒子(A)を構成する一次粒子(A')の全粒子数の60%以上が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、全粒子数の60%以上が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の大きさである、前記[1]又は[2]に記載のPPE含有プリプレグ。

[4]前記PPE粒子(A)を構成する一次粒子(A')の最大粒径が $40\mu\text{m}$ 以下の大きさである、前記[3]に記載のPPE含有プリプレグ。

[5]以下の;

(4)質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を用いて該プリプレグから抽出されるPPEは、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)以外に該混合溶剤に溶解している溶存PPE(B)を含み、及び

(5)該PPE粒子(A)と該溶存PPE(B)との質量比が99:1~45:55である、
をさらに特徴とする、前記[1]~[4]のいずれかに記載のPPE含有プリプレグ。

[6]前記溶存PPE(B)の数平均分子量が5,000以上40,000以下である、前記[5]に記載のPPE含有プリプレグ。

[7]前記溶存PPE(B)の数平均分子量が1,000以上7,000以下であり、且つ、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満である、前記[5]に記載のPPE含有プリプレグ。

[8]前記硬化性樹脂組成物に含まれるPPEの含有量が、前記硬化性樹脂組成物を100質量%基準として10質量%以上70質量%以下である、前記[1]~[7]のいずれかに記載のPPE含有プリプレグ。

[9]架橋型硬化性成分(C)、及び開始剤(D)をさらに含む、前記[1]～[9]のいずれかに記載のPPE含有プリプレグ。

[10]前記架橋型硬化性樹脂(C)が、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーである、前記[9]に記載のPPE含有プリプレグ。

[11]前記架橋型硬化性樹脂(C)が、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)である、前記[10]に記載のPPE含有プリプレグ。

[12]エポキシ樹脂を、0.1質量%以上10質量以下の含有量でさらに含む、前記[1]～[11]のいずれかに記載のPPE含有プリプレグ。

[13]前記[1]～[12]のいずれかに記載のPPE含有プリプレグを用いて形成される電子回路基板又はその材料。

[0010] [14]低誘電樹脂と基材とから構成される積層板であって、

(1)前記積層板の10GHzでの誘電正接が0.007以下(空洞共振法)であり、

(2)前記積層板の、表面平滑性Rz2.0 μ m以下の面を有する金属箔との金属箔ピール強度が0.6N/mm以上であり、

(3)前記積層板の線熱膨張係数(Tg以下)が20ppm/K以上60ppm/K以下であり、

(4)低誘電樹脂と基材との間のピール強度が、前記金属箔ピール強度の0.8倍以上1.8倍以下である

ことを特徴とする前記積層板。

[15]前記積層板のTgが180 $^{\circ}$ C以上である、前記[14]に記載の積層板。

[16]前記金属箔の厚さが35 μ m未満である、前記[14]又は[15]に記載の積層板。

[17]前記積層板の、表面平滑性Rz2.0 μ m以下の面を有する金属箔との金属箔ピール強度が0.8N/mm以上である、前記[14]～[16]のいずれかに記載の積層板。

[18]前記積層材料の、低誘電樹脂と基材との間のピール強度が、0.6N/mm以上である、前記[14]～[17]のいずれかに記載の積層板。

[19]前記積層板の、低誘電樹脂と基材との間のピール強度と、金属箔ピール強度との比(基材樹脂/金属箔比)が1.05以上1.8以下である、前記[14]～[18]

のいずれかに記載の積層板。

[20]前記積層板の、低誘電樹脂と基材との間のピール強度と、金属箔ピール強度との比(基材樹脂/金属箔比)が1.3以上1.8以下である、前記[19]に記載の積層板。

[21]前記低誘電樹脂が、前記低誘電樹脂を100質量%基準として、ポリフェニレンエーテル(PPE)を10質量%以上70質量%以下で含む、前記[14]~[20]のいずれかに記載の積層板。

[22]前記[1]~[12]のいずれかに記載のPPE含有プリプレグを用いて形成された前記[14]~[21]のいずれかに記載の積層板。

[23]前記PPEが、数平均分子量が1,000以上4,000以下であり、且つ、PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.1個以上0.6個以下である、前記[21]又は[22]に記載の積層板。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、PPEの優れた誘電特性を有し、且つ、接着性が良好であるためにプリプレグ製造時又は取扱い時の樹脂粉落ちや樹脂はがれが少ないプリプレグが提供される。

また、製造工程や取扱い時に熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷が原因で作用する応力によるクラックの発生を抑制し得る積層板が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1の方法で得られた抽出物(A)のカーボン核磁気共鳴分光法スペクトル、及び標準物質のカーボン核磁気共鳴分光法スペクトルである。

[図2]PPE粒子を存在させたプリプレグ(実施例2)、及びPPE粒子が存在しないプリプレグ(比較例1)の粉落ち・剥がれ試験後の写真画像である。

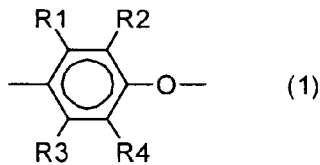
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明がこれらに限定されることは意図されない。第一の実施形態は、PPE粒子を含む硬化性樹脂組成物と基材から構成されるプリプレグである。

[0014] <ポリフェニレンエーテル(PPE)>

第一の実施形態において、PPEは、好ましくは、下記一般式(1)：

[化1]



{式中、R1、R2、R3及びR4は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアミノ基、ニトロ基又はカルボキシ基を表す。} で表される繰返し構造単位を含む。

[0015] PPEの具体例としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等、更に、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノール、2-メチル-6-ブチルフェノール等)との共重合体、及び、2,6-ジメチルフェノールとビフェノール類又はビスフェノール類とをカップリングさせて得られるポリフェニレンエーテル共重合体、等が挙げられ、好ましい例は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

尚、本願明細書中、PPEとは、置換又は非置換のフェニレンエーテル単位構造から構成されるポリマーを意味するが、他の共重合成分を含んでもよい。

[0016] 第一の実施形態のプリプレグは、質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤で抽出されるPPEとして、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)を含有する。

このようなPPE粒子(A)をプリプレグ中に存在させることによって、プリプレグ製造において樹脂ワニス塗布した後溶剤を乾燥する工程で、樹脂層の成膜性を抑制することができる。このため、硬化性樹脂組成物と基材の複合体の表層にフィルム状物が形成され、そのフィルム状物がその後のプリプレグ製造過程や取扱い時に剥がれ落ちるのを抑制することができるため好ましい。また、同じ理由で、プリプレグ製造における樹脂ワニス塗布する工程で

、硬化性樹脂組成物と基材の複合体の表層にフィルム状物が形成され、該複合体内部から気化した溶剤の逃げ道が無くなり、その結果として基材と樹脂層の間に空隙が残存してしまう現象を抑止することができるため好ましい。参考として、図2に、PPE粒子を存在させたプリプレグ(実施例2)、及びPPE粒子が存在しないプリプレグ(比較例1)の粉落ち・剥がれ試験後の写真画像を示す。更には、樹脂層の成膜性を抑制することにより、乾燥工程での溶剤乾燥負荷が低減されるため、溶剤残存に起因する経時劣化や、硬化性樹脂組成物の硬化阻害などが起こり難くなる点でも好ましい。

[0017] また、このようなPPE粒子(A)をプリプレグ中に存在させることにより、基材と樹脂硬化体との接着性や、樹脂硬化体と金属箔との接着性を向上させ得る。その結果、硬化物複合体の層間ピール強度及び銅箔ピール強度が向上し、更には硬化物複合体の耐吸湿性、耐熱性、吸湿条件下での電気特性の安定性が向上する傾向となり好ましい。

この理由は定かではないが、通常加熱加圧成型条件において、PPE粒子(A)の溶融速度を、PPE粒子(A)以外の熱硬化性樹脂成分より適度に遅らせることができるためであると考えられる。その結果、PPE粒子(A)以外の熱硬化性樹脂成分がまず溶融して基材の表面を覆い、基材と強く接着する。これに、PPE粒子(A)から遅れて溶融したPPE成分が被さり、熱硬化性樹脂成分とPPE成分とが相溶する過程を経て、熱硬化性樹脂が硬化することで、基材と硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性が良好となることが推測される。基材と硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性を良好とするために好ましいPPE粒子(A)の形態については、後述する。

[0018] 前記PPE粒子(A)は、PPEを70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、更に好ましくは90質量%以上の割合で含有する。

PPE粒子(A)に含まれるPPE成分が上述の範囲であれば、後述する硬化物複合体における基材と熱硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性が良好となり、硬化物複合体の耐吸湿性、耐熱性、吸湿条件下での優れた電気特性を有する硬化物複合体が得られる傾向となる。

なお、この原因としては定かではないが、下記のように考えられる。

(i) PPE粒子(A)中のPPE含量を高くすることで、PPE粒子以外の成分中のPPE成分含量が低くなり、PPE成分以外の熱硬化性樹脂成分含量が高くなる。

(ii) ここで、PPE粒子(A)はPPE粒子(A)以外の熱硬化性樹脂組成物成分より溶融速度が遅くなっている。

(iii) 加熱加圧成型過程において、まず、溶融速度の速いPPE粒子(A)以外の熱硬化性樹脂成分が溶融して基材の表面を覆う。この時、PPE成分以外の熱硬化性樹脂成分の含有割合が大きいため、基材との接着性がより強固になる。

(iv) 次に、PPE粒子(A)から遅れて溶融したPPE成分が被さり、熱硬化性樹脂成分とPPE成分とが相溶する過程を経て、熱硬化性樹脂が硬化するため、基材と硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性が良好となると推測される。

[0019] PPE粒子(A)に含有されているPPEの数平均分子量は、8,000以上40,000以下である。数平均分子量の好ましい範囲は、8,500以上30,000以下であり、更に好ましい範囲は9,000以上25,000以下である。

この数平均分子量が8,000以上であれば、高周波用電子回路基板等において所望される、硬化物の誘電特性、耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性(例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等との剥離強度)を良好に与える傾向となり好ましい。また、PPE粒子(A)に含有されているPPEの数平均分子量が40,000以下であれば、成形時の硬化性樹脂組成物の溶融粘度が小さく、良好な成形性が得られる傾向となり好ましい。

[0020] PPE粒子(A)において、長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合は、好ましくは60%以上、好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上である。上限として好ましくは100%以下である。

PPE粒子(A)において、長径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合は、好ましくは60%以上、好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上である。上限として好ましくは100%以下である。

PPE粒子(A)において、長径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合は、好ましくは60%以上、好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上である。上限として好ましくは100%以下である。

PPE粒子(A)において、長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合は、好ましくは60%以上、好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上である。上限として好ましくは100%以下である。

PPE粒子(A)において、長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合は、好ましくは60%以上、好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上である。上限として好ましくは100%以下である。

PPE粒子(A)において、長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合は、好ましくは60%以上、好ましくは70%以上、好ましくは80%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上である。上限として好ましくは100%以下である。

[0021] 中でも、全PPE粒子数の80%以上が $0.3\mu\text{m}$ 以上、且つ、全PPE粒子数の60%以上が $1.0\mu\text{m}$ 以上の大きさであると、加熱加圧成型時のPPE粒子の溶融速度を、PPE粒子以外の熱硬化性樹脂組成物と比較して、適度に遅くできるためと推測されるが、後述する硬化物複合体における基材と硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性が良好となるため好ましい。

また、全PPE粒子数の80%以上が $200\mu\text{m}$ 以下、且つ、全PPE粒子数の60%以下が $100\mu\text{m}$ 以下の大きさであると、通常加熱加圧条件においてPPE粒子中のPPE成分が完全に溶融するためと推測されるが、基材の隙間(例えば、ガラスクロス等の繊維状基材におけるフィラメント間)や配線の凹凸などに硬化性樹脂成分を十分に充填させることができるため好ましい。PPE粒子中のPPE成分の溶融を十分に発現させることは、ポイドやカスレなどの成型不良を抑制する観点から好ましい。

[0022] 第一の実施形態において、プリプレグから質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤で抽出されるPPE粒子(A)は、1次粒子(A')から構成されていることが好ましい。この一次粒子(A')において、
長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合、
長径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合、
長径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合、
長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合、
長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合、
長径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子個数の、全粒子数に占める割合、
としては、PPE粒子(A)における割合範囲とそれぞれ同様であることが好ましい。

[0023] 中でも、全PPE一次粒子数の80%以上が $0.3\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 以下、且つ、全PPE一次粒子数の60%以上が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の大きさであると、加熱加圧成型時のPPE粒子の溶融速度を、PPE粒子以外の熱硬化性樹脂組成物と比較して、適度に遅くできるためと推測されるが、後述する硬化物複合体における基材と硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性が良好となるため好ましい。

また、全PPE一次粒子数の80%以上が $30\mu\text{m}$ 以下、且つ、全PPE一次粒子数の60%以下が $20\mu\text{m}$ 以下の大きさであると、PPE粒子(A)中のPPE成分の溶融速度を適切な範囲に速く留めることができるため、PPE粒子(A)から遅れて溶融したPPE成分と、PPE粒子(A)以外の熱硬化性樹脂成分とが均一に相溶して硬化することができ、接着性向上に寄与するものと推測される。

更に、全PPE一次粒子の60%以上が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の大きさであると、後述する硬化物複合体の吸湿条件下での電気特性の安定性に優れるため好ましい。この理由は定かではないが、加熱加圧成型時のPPE粒子の溶融速度と、PPE粒子以外の熱硬化性樹脂組成物の溶融速度との差が、硬化性樹脂組成物の基材への含浸性、並びに硬化性樹脂組成物と基材の接着性を良くするのに最も適しており、硬化性樹脂組成物と基材の界面領域への吸湿が抑制されるためだと考えられる。

[0024] PPE粒子(A)、又は1次粒子(A')の最大径は、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。下限としては、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。

最大径を $40\mu\text{m}$ 以下とすることは、通常加熱加圧条件においてPPE一次粒子が完全に溶融するためと推測されるが、基材の隙間(例えば、ガラスクロス等の繊維状基材におけるフィラメント間)や配線の凹凸などに硬化性樹脂成分を十分に充填させることができるため好ましい。PPE粒子中のPPE成分の溶融を十分に発現させることは、ポイドやカスレなどの成型不良を抑制する観点から好ましい。

最大径の下限値としては、基材と硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性に優れる効果をより良好に発現させる観点から、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0025] 第一の実施形態において、プリプレグから質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤で抽出されるPPEは、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)の他に該混合溶剤に可溶な溶存PPE(B)を含有していることが好ましい。

また、該PPE粒子(A)と該溶存PPE(B)の配合比としては、PPE粒子(A):溶存PPE(B)(質量比)として、好ましくは99:1~45:55であり、より好ましくは99:1~60:40であり、さらに好ましくは99:1~75:25であり、最も好ましくは99:1~85:15である。

質量比を99:1と同じであるか又はPPE粒子(A)の割合がこれよりも少ないと、プリプレグの製造時、或いはプリプレグの取扱い時に発生する樹脂粉落ちや樹脂はがれを低減する観点から好ましい。これは、溶存PPE(B)を含む熱硬化性樹脂成分が、基材とPPE粒子(A)との間に介在するためであると考えられる。

一方、質量比を45:55であるか又はPPE粒子(A)の割合がこれよりも高いと、後述する硬化物複合体における基材と熱硬化性樹脂組成物の硬化体との接着性が良好となるため好ましい。この原因としては定かではないが、上述のように、プリプレグの加熱加圧成型過程にて、PPE粒子(A)以外の溶存PPE粒子(B

)を含む熱硬化性樹脂成分がまず溶融して基材の表面を覆い基材と接着するが、この時に熱硬化性樹脂成分中のPPE成分量を少なくすることができるため、基材との接着が強くなると考えられる。

[0026] また、前記溶存PPE(B)の数平均分子量は、5,000~40,000であることが好ましい。溶存PPE(B)の数平均分子量のより好ましい範囲は5,500以上30,000以下であり、更に好ましい範囲は6,000以上25,000以下である。

溶存PPE(B)の数平均分子量が5,000以上であれば、前記分散液を用いて製造されるプリント配線板の電気特性が良好となるため好ましい。溶存PPE(B)の数平均分子量が40,000以下であれば、PPE粒子分散液を含むワニスを経済的に含浸させて得られるプリプレグの、成形時の硬化性樹脂組成物の溶融粘度が小さく、良好な成形性が得られる点で好ましい。

[0027] 前記した溶存PPE(B)においては、数平均分子量が1,000以上7,000以下、且つ、1分子当たりの平均フェノール性水酸基が0.5個以下であることが好ましい。

溶存PPE(B)の数平均分子量のより好ましい範囲は1,300以上5,000以下、さらに好ましい範囲は1,500以上4,000以下である。溶存PPE(B)の数平均分子量が7,000以下であると、加熱加圧成型時の硬化性樹脂組成物の溶融粘度が小さく、良好な成型性が得られるので好ましい。一方、数平均分子量が1,000以上であると、高周波用電子回路基板等において所望される、硬化物の誘電特性、耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性(例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等との剥離強度)を良好に保つことができるので好ましい。

[0028] 第一の実施形態において、プリプレグ中に含まれるPPE成分は、プリプレグ中に含まれる硬化性樹脂組成物の質量を100質量%基準として、10質量%以上70質量%以下であることが好ましい。PPE成分が硬化性樹脂組成物に占める割合のより好ましい範囲は、13質量%以上60質量%以下、更に好ましい範囲は15質量%以上50質量%以下である。

ここで、プリプレグ中に含まれるPPE成分の硬化性樹脂成分に占める割合は

以下の方法で求めた値とする。

まず、プリプレグ中の硬化性樹脂組成物の量を以下の方法で求める。プリプレグ2.5gに23°C±2°Cのクロロホルム50gを加える。23°C±2°Cの恒温室内で、5分間毎に激しく振とうさせながら、1時間経過させた後、ろ過によりクロロホルムに溶解した硬化性樹脂組成物を回収する。続いて、抽出残さに23°C±2°Cのクロロホルム50gを加え、同様に23°C±2°Cの恒温室内で、1時間、5分間毎に激しく振とうさせた後、ろ過によりクロロホルムに溶解した硬化性樹脂組成物を回収する。回収した2回分のクロロホルム溶液を合わせ、溶剤を除去して硬化性樹脂組成物を得、その重量を測定し、プリプレグ2.5g中に含まれる硬化性樹脂組成物の質量とする。

また、プリプレグ中に含まれるPPE成分の量は、後述の方法で求めた、プリプレグ2.5g中に含まれるPPE粒子(A)の質量とPPE粒子(A)中のPPE含量から算出されるPPE粒子(A)中のPPE成分の質量と、プリプレグ2.5g中に含まれる溶存PPE(B)の質量の和として求める。

[0029] 上述の方法で得られた、プリプレグ2.5g中に含まれる硬化性樹脂組成物の質量とPPE成分の質量とから、PPE成分の硬化性樹脂組成物に対する質量比を求める。

PPE成分の樹脂組成物に占める割合が10質量%以上のとき、プリプレグを加熱加圧成型して得られるプリント配線板中のPPE含量が高められ、電気特性に優れたプリント配線板となるため好ましい。PPE成分の樹脂組成物に占める割合が70%以下の時、PPE粒子を含むプリプレグの加熱加圧成型過程での熔融粘度が高くなりすぎるのを防ぎ、均一で良好な成型物が得られるので好ましい。

[0030] 第一実施形態におけるPPEの、PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数としては特に限定されない。

例えば、PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数を、0.5個未満に設定することができる。より好ましくは0.2個以下、さらに好ましくは0.1個以下である。該平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であれば、比較的分子量のPPEを用いた場合でも、低い誘電率及び誘電正接の硬化物を形成できるた

め好ましい。また、フェノール性水酸基による硬化阻害が抑えられるため良好な硬化反応性を有し、機械的特性および耐熱性に優れた硬化物が得られるので好ましい。平均フェノール性水酸基数は少ないほど好ましく、0個であってもよいが、通常、フェノール性水酸基を他の官能基で変性させて得るその効率の観点から下限は0.001個程度である。

[0031] また、PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数を、0.3個以上に設定することができる。好ましくは0.7個以上であり、より好ましくは0.9個以上であり、更に好ましくは1.05個以上である。1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.3個以上であるPPEを硬化性樹脂組成物において用いると、該樹脂組成物の硬化物と基材(例えば、ガラスクロス等)との接着性、又は該樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との接着性が良好となり、プリント配線板の耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性(例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化物と銅箔等との剥離強度)がより良好となるため好ましい。該平均フェノール性水酸基数は、硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む複合体(例えば積層板)の吸水性が高くなるのを抑制できる観点、又は、該複合体の誘電率と誘電正接が高くなるのを抑制できる観点から、好ましくは2.0個以下、より好ましくは1.85個以下、更に好ましくは1.6個以下である。

[0032] PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、例えば、分子末端のフェノール性水酸基が残存しているPPEと、分子末端のフェノール性水酸基が他の官能基で変性されているPPEとを混合し、その混合比を変えることによって調整することができる。又は、分子末端のフェノール性水酸基の他の官能基による置換度合を変えることによっても調整することができる。上記の官能基の態様は特に限定されるものではなく、ベンジル基、アリル基、プロパギル基、グリシジル基、ビニルベンジル基、メタクリル基等であることができる。その中でも、反応効率が良いため産業的に入手しやすいこと、自身の反応性がなく安定性に優れること、プレス成形時にPPE含有組成物の熔融粘度を低下させる効果が著しいこと等の観点から、該官能基は、好ましくは、ベンジル基である。或いは、加熱加圧成型過程で架橋反応を形成でき、機械的特性お

よび耐熱性に優れた硬化物が得られる点で、アリル基、プロパギル基、グリシジル基、ビニルベンジル基、メタクリル基を好んで用いることも可能である。

[0033] <その他の成分>

前記硬化性樹脂組成物は、上述のPPEに加え、架橋型硬化性成分(C)を含有することが好ましい。

架橋型硬化性成分(C)としては、分子内に2個以上の不飽和基をもつモノマーが好ましい。樹脂分散液は、PPE(A)100質量部に対して、架橋型硬化性成分(C)を好ましくは5~95質量部、より好ましくは10~80質量部、更に好ましくは10~70質量部、最も好ましくは20~70質量部含有することができる。該架橋型硬化性成分(C)の量が5質量部以上である場合、樹脂組成物の熔融粘度を良好に低減させることができ、加熱加圧成型などによる成型性が良好となり、また、樹脂組成物の耐熱性を向上させることができる。一方、該架橋型硬化性成分(C)の量が95質量部以下である場合、PPEの有する優れた誘電率及び誘電正接を発現することができる。

[0034] 分子内に2個以上の不飽和基をもつモノマーとしては、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリメタリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、ジアリルシアヌレート等が挙げられ、中でもPPEとの相溶性の良好なTAICが好ましい。

[0035] 前記硬化性樹脂組成物は、前記架橋型硬化性成分(C)の開始剤(D)をさらに含むことが好ましい。

開始剤(D)としては、例えば、ビニルモノマーの重合反応を促進する能力を有する任意の開始剤を使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパー

オキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。また、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等のラジカル発生剤も反応開始剤として使用できる。中でも、耐熱性及び機械特性に優れ、更に低い誘電率及び誘電正接を有する硬化物を与えることができるという観点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

[0036] 開始剤(D)の使用量は適宜設定できるが、一般的には、架橋型硬化性成分(C) 100質量部に対して、重合反応を良好に促進する観点から、好ましくは1.0質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは5.0質量部以上であり、硬化物の誘電率及び誘電正接を低く抑えることが出来る観点から、好ましくは25質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

[0037] 前記硬化性樹脂組成物は、前記PPE(A)とは異なる他の樹脂(例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂等)を含有させることができる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ジビニルベンゼン、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、塩化ビニル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、酢酸ビニル、四フッ化エチレン等のビニル化合物の単独重合体及び2種以上のビニル化合物の共重合体、並びに、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレングリコール等を例として挙げることができる。これらの中でもスチレンの単独重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、及びスチレン-エチレン-ブタジエン共重合体が、樹脂組成物の溶剤への溶解性及び成形

性の観点から好ましく用いることができる。

硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、及びシアネートエステル類を例として挙げることができる。上記熱可塑性樹脂及び硬化性樹脂は、酸無水物、エポキシ化合物、アミン等の官能化化合物で変成されたものもよい。

[0038] このような他の樹脂の使用量は、PPE(A)100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは20質量部以上であり、PPEの優れた誘電特性及び耐熱性を発現させる点から、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは50質量部以下である。

ここで、他の樹脂成分にエポキシ樹脂を用いる場合は、PPEの優れた誘電特性を硬化性樹脂組成物に反映させるため、硬化性樹脂組成物に占めるエポキシ樹脂の範囲を0%以上10%以下とするのが好ましく、中でも接着性を向上させる観点から0.1%以上10%以下とするのがより好ましい。

[0039] 前記硬化性樹脂組成物は、目的に応じ、適当な添加剤を更に含有してもよい。添加剤としては、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤等が挙げられる。

特に、樹脂組成物が更に難燃剤を含むことは、良好な成形性、耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性(例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化物と銅箔等との剥離強度)に優れるプリント配線板等が得られる利点に加え、難燃性を付与できる点で好適である。

難燃剤としては、燃焼のメカニズムを阻害する機能を有するものであれば特に制限されず、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛等の無機難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエタン、4,4-ジブロモビフェニル、エチレンビステトラブロモフタルイミド等の芳香族臭素化合物、レゾルシノールビス-ジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス-ジキシレニルホスフェート等のリン系難燃剤等が挙げられる。中でも、得られる硬化物の誘電率及び誘電正接を低く抑えられる観点

からデカブロモジフェニルエタン等が好ましい。

難燃剤の使用量は、使用する難燃剤によって異なり、特に限定するものではないが、UL規格94V-0レベルの難燃性を維持する観点から、官能基化PPE(A)と架橋型硬化性成分(C)との合計100質量部に対して好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、更に好ましくは15質量部以上である。また、得られる硬化物の誘電率及び誘電正接を小さく維持できる観点から、上記使用量は、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、更に好ましくは40質量部以下である。

その他、各種添加剤としては、熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤等が挙げられる。これらの添加剤の使用量は所望に応じて当業者によって適宜設定される。

[0040] <プリプレグ>

第一の実施形態のプリプレグは、典型的には電子回路基板用のプリプレグである。上述した各成分を用いることにより、PPEを含む硬化性樹脂組成物と基材との接着性が良好なため、製造時又は取扱い時の樹脂粉落ちや樹脂はがれが少なく、また、加熱加圧成型により優れた接着性(例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との剥離強度)、耐吸湿性、耐熱性、吸湿条件下での電気特性の安定性を有する硬化物を与える電子回路基板用プリプレグを提供することができる。PPEには、基材や金属箔などとの接着性が良好ではない特性が有る。PPEを低分子量化して末端水酸基の数を増やすことにより接着性を向上させることが考えられるが、その場合にはPPEが本来有する優れた電気特性が損なわれる傾向となる。本実施形態のプリプレグは、PPEが有する優れた電気特性を維持し、且つ接着性を向上し得るものである。なお、上述した各成分を用いることは、常温での芳香族有機溶剤への溶解性や分散性に優れて取扱い性が良く、且つ、熔融樹脂の流動性にも優れる傾向となり好ましい。

[0041] 典型的なプリプレグは、上述した硬化性樹脂組成物を含有する樹脂ワニスを基材に含浸させた後、熱風乾燥機等で溶剤分を揮発させ、硬化性樹脂組成物

と基材との複合体として製造することができる。

基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマット等の各種ガラス布;アスベスト布、金属繊維布、及びその他合成若しくは天然の無機繊維布;全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の液晶繊維から得られる織布又は不織布;綿布、麻布、フェルト等の天然繊維布;カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス混織糸から得られる布等の天然セルロース系基材;ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルム;等を単独で、又は2種以上組合せて用いることができる。

[0042] 上記プリプレグに占める硬化性樹脂組成物の割合は、プリプレグ全量100質量部に対して、30~80質量部であることが好ましく、より好ましくは40~70質量部である。上記割合が30質量部以上である場合、プリプレグを例えば電子基板形成用として使用した際に優れた絶縁信頼性が得られ、80質量部以下である場合、例えば得られる電子基板が曲げ弾性率等の機械特性に優れる。

[0043] プリプレグを作成する方法としては、PPE粒子が分散したワニスを経基材に塗布する等の方法を用いることができる。

PPE粒子(A)が分散した状態のワニスを得る方法は、特に限定されるものではない。

例えば、PPE粒子を有機溶剤中に分散し、又はPPEを有機溶剤中で粉碎して所定の粒度のPPE粒子が分散した状態とする方法(以下、「破碎分散法」ともいう。)、或いは、PPEを非ハロゲン溶剤に加えた後に加熱してPPEを溶解させた後に温度降下させる方法(以下、「結晶法」ともいう)を挙げることができる。なお、ここで例示するPPE粒子(A)が分散した状態のワニスを得る方法は、PPE粒子が安定に存在するため、プリプレグを安定して製造できるので好ましい。

プリプレグ中に存在するPPE粒子(A)の粒径、PPE含有割合、PPE分子量、及びPPE粒子(A)と溶存PPE(B)の重量比は、例えば、後述の「破碎分散法」においては、有機溶剤に加えるPPE粒子を予め調整しておくことも可能であるし、有

機溶剤中での破碎強度を変えることによって調整することもできる。また、後述の「結晶分散法」においては、PPEの濃度、PPEの分子量、共存物質の存在と量、温度下降速度、攪拌強度等を変えることによって調整することができる。

[0044] [破碎分散法]

粒度の調整方法としては湿式又は乾式での粉碎や篩い分けが挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。

使用する溶剤としては、PPEの溶剤保持量が1500%以上となる溶剤(a)とPPEの溶剤保持量が300%以下となる溶剤(b)の混合溶剤であることが好ましく、更にその質量比(a):(b)が90:10~99.9:0.1であることが好ましい。溶剤保持量が1500%以上の溶剤(a)と300%以下の溶剤(b)の混合質量比(a):(b)のより好ましい範囲は、93:7~99.5:0.5であり、更に好ましい範囲は94:6~99.2:0.8である。

ここで、PPEの溶剤保持量は、以下の方法で求めた値である。

PPE、W0(g) (5 ± 0.1 g)に $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の溶剤約80gを加え、 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室内で、マグネチックスターラーで2時間以上攪拌し、均一な分散液とする。得られた分散液を、100cm³の沈降管に移し、溶剤を追加して全量を100cm³とし、分散液を軽く均一に攪拌した後、 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室に24時間静置する。

次いで、上下2層に分かれた上澄み液を取り除き、下層(PPEとPPEが保持する溶剂量)の質量Wを測定する。

得られたPPEの質量W0とPPEとPPEが保持する溶剤を合わせた質量Wとから、下式:

$$\text{溶剤保持量(\%)} = 100 \times (W - W_0) / W_0$$

により溶剤保持量を求める。

また、24時間静置した後に、上下2層に分かれず、均一な溶液または分散液であった場合は、溶剤保持量1900%以上とする。

[0045] 溶剤保持量が1500%以上の溶剤(a)と300%以下の溶剤(b)の混合質量比(a):(b)が90:10と同じかそれよりも(a)が大きいと、PPE分散液中のPPE粒子(A)の溶剤

保持量が大きく分散安定性を有するのに十分にPPEが膨潤しているため好ましい。また、PPE粒子表面の分子鎖がほぐれているためと推測されるが、PPE粒子の接着性が向上するため、該PPE粒子分散液を用いて作製したプリプレグ、及び該プリプレグを加熱加圧成型して作製した硬化物の、基材と樹脂成分との接着性が良好となるため好ましい。(a):(b)が99.9:0.1と同じかそれより(a)が少ないと、PPE粒子の過度の膨潤を抑え、PPE粒子分散液の流動性を確保できるため好ましい。

ここで、PPEの溶剤保持量が1500%以上となる溶剤は、特に限定はないが、芳香族有機溶剤などがPPEの種類や分子量によらず溶剤保持量1500%以上となりやすいため、好ましく用いられる。好ましい例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを単独で用いることもでき、2種類以上を混合して用いることもできる。また、PPE溶剤保持量が300%以下となる溶剤は、特に限定はないが、アルコール類、ケトン類などの極性溶剤がPPEの種類や分子量によらず溶剤保持量300%以下となりやすいため好ましく用いられる。好ましい例としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトンなどを単独で用いることもでき、2種類以上を混合して用いることもできる。

かかる有機溶剤への分散は、塗工温度との差が10℃以下の温度で行うことが好ましい。これにより、塗工までの保管期間又は塗工中にPPEの析出量が増えて、粘度の増加やバラツキが生じることによる均一性の低下を避けることができる。

[0046] PPEを有機溶剤中で破碎し、PPEが有機溶剤に分散した状態のワニスを作製する方法は以下のとおりである。

使用する溶剤としては特に限定はないが、PPEの溶剤保持量が1500%以上となる溶剤(a)とPPEの溶剤保持量が300%以下となる溶剤(b)を、その質量比(a):(b)が90:10~99.9:0.1となる混合比で用いると、PPE粒子の流動性と分散安定性を確保しながら、且つ、基材への塗工性に優れ、基材とPPE粒子を含む樹脂組成物の接着性に優れるプリプレグが得られるため好ましい。PPEの溶剤保持量

が1500%以上となる溶剤は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族有機溶剤が挙げられ、これらを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、PPEの溶剤保持量が300%以下の溶剤は、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類が挙げられ、これらを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これら溶剤を、使用するPPEにより、適時選択して用いることができる。

PPEの溶剤保持量が1500%以上の溶剤が一定以上であれば、PPE粒子が溶剤を粒子内に取り込み膨潤し、粘度が増加し、分散安定性が増加し、基材への塗工量(樹脂含量)も増える。また、溶剤に溶けている樹脂成分と、膨潤したPPE粒子中の樹脂成分が同等となり、基材への浸漬性が安定して、均一な塗工ができる。膨潤性が足りないと、ワニス含浸部でPPE粒子が基材/ガラスクロス/織物構造に濾されて、含浸ロールに堆積してしまうという問題もある。他方で、PPEの溶剤保持量が1500%以上の溶剤が一定以下であれば、PPE粒子の膨潤によるゲル化・固化を抑制し、塗工が可能となり、経時的な膨潤・ゲル化も抑制でき、保存安定性に優れるものとなる。

[0047] [結晶分散法]

PPEを非ハロゲン溶剤中に添加し、加温して溶解させた後に温度降下させてPPE結晶粒子を得る方法においては、PPEが固形分中70質量%以上含まれるPPE溶解液を用い、温度降下により粒子を得るのがよい。長径が $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子の含量が60%以上であることが、塗工に適切な粘度が得られる点で、好ましい。また、粒子の長径/短径比が1.0以上1.2以下の範囲にあることが、塗工に適切な粘度が得られる点で、好ましく、また、流動性が得られ易いので、ワニス中のPPE粒子濃度を高くできる点でも好ましい。

また、PPE溶解液中のPPEの、溶解成分に対する割合が高い方が、PPE粒子中のPPE濃度を高くすることができ、第一の実施形態におけるPPE粒子を得易い点で、好ましい。さらに、PPE溶解液には、PPE以外に、ポリスチレン樹脂、1種類のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA及び少なくとも1種

類の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体などの添加剤を含んでもよい。また、PPE溶解液には、融点30°C以上の成分は含まない方が、安定して再現性よく流動性を有するPPE結晶分散液が得られるのでよい。

[0048] 温度降下は、攪拌翼を供えた槽内で行うことが好ましい。非ハロゲン系溶剤中に溶解したPPEを攪拌した状態で温度降下させてPPE粒子分散液を製造する。この際、PPE結晶粒子が析出を開始する温度より10°C以上高い温度となったら、攪拌を翼先端速度3m/s以下で行うことが、粒子の凝集や分散液に増粘を防ぐために好ましい。また、温度降下は、得られるPPE粒子を大きな球形に制御しやすく、分散液の流動性を上げる、或いはPPE含有量を高くできる観点で、静止状態であってもよい。

また、温度下降の到達温度は、ワニス基材に含浸させる温度に近い方がよく、例えば、塗工温度を α °Cとした場合、 $\alpha-15$ °C以上 $\alpha+10$ °C以下の温度とすることで、PPE粒子(A)と溶存PPE(B)の質量比が制御しやすく、安定したプリプレグが得られるため好ましい。温度下降到達温度のより好ましい範囲は $\alpha-10$ °C以上 $\alpha+5$ °C以下、更に好ましい温度範囲 $\alpha-5$ °C以上 $\alpha+4$ °C以下、最も好ましい温度範囲は $\alpha-3$ °C以上 $\alpha+3$ °C以下である。

この方法で得られた樹脂分散液からワニスを作製する場合の温度条件としては、樹脂分散液作成時の温度下降到達温度と塗工温度との間の温度で行うことが、PPE粒子(A)と溶存PPE(B)の質量比が制御しやすいため好ましいが、PPE粒子(A)と溶存PPE(B)の質量比を制御することができる範囲であれば、特に限定はされない。

[0049] 樹脂分散液に他の成分を添加して樹脂ワニスを製造する際には、前記成分の添加速度が、前記分散液中の全PPE含有量を100重量部基準として、毎分0.6重量部以下の速度で添加することが、樹脂の凝集を防ぐ点で、好ましい。

上記分散液に使用する溶媒としては、温度25°CにおけるPPEの溶解度が3質量%以上20質量%以下であることが好ましい。温度80°CにおけるPPEの溶解度が20質量%以上、好ましくは30質量%以上であることがさらに好ましい。上記PPE溶

解特性を満たせば特に制限はなく、1種でも2種以上の混合液でもよい。好ましい溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族有機溶剤、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類が挙げられる。

[0050] <硬化性樹脂組成物複合体>

上述したプリプレグを用い、金属箔が積層されている積層板を形成できる。該積層板は、好ましくは、上記硬化物複合体と金属箔とが重なって密着しているもので、電子基板の材料として好適に用いられる。金属箔としては、例えば、アルミ箔及び銅箔を用いることができ、中でも銅箔は電気抵抗が低いため好ましい。金属箔と組合せる硬化物複合体は1枚でも複数枚でもよく、用途に応じて複合体の片面又は両面に金属箔を重ねて積層板に加工する。積層板の製造方法としては、例えば、前述のプリプレグと金属箔と重ねた後、硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、硬化物積層体と金属箔とが積層されている積層板を得る方法が挙げられる。該積層板の特に好ましい用途の1つは電子回路基板である。

[0051] 第二の実施形態は、低誘電樹脂と基材から構成される積層板である。

第二の実施形態において、積層板は以下の要件を満たしている。

- (1) 10GHzでの誘電正接が0.007以下(空洞共振法)
- (2) 表面平滑性 $Rz2.0\mu\text{m}$ 以下の面を有する金属箔との金属箔ピール強度が0.6N/mm以上
- (3) 線熱膨張係数(T_g 以下)が20ppm/K以上60ppm/K以下
- (4) 低誘電樹脂と基材とのピール強度が、前記金属箔ピール強度の0.8倍以上1.8倍以下である

上述の特性を全て兼ね備えることにより、低誘電樹脂と基材とで構成される基板に低粗度金属箔で回路を形成する電子回路基板において、製造加工時(例えば、ドリル加工、はんだリフロー)や取扱い時に応力を集中させることなく、基材近傍、或いは導体近傍でクラックが発生し難くなる。これにより、低

粗度金属箔を用いることと相まって、高周波領域での誘電体損失と導体損失の低減が可能であり伝送特性に優れ、且つ、絶縁信頼性に優れる電子回路基板を提供することができる。

導体(金属配線など)の表皮抵抗を小さくする方法としては、導体の表面粗さを小さくする方法があるが、低誘電樹脂は一般に極性が小さく導体との接着性が良好でないため、導体の表面粗さを小さくしてアンカー効果を小さくしてしまうと、樹脂と導体の接着性は増々低下してしまい、樹脂と導体との間で要求される引き剥がし強さを確保できない傾向となる。更に、低誘電樹脂は一般に極性が低く比較的剛直な構造のため、樹脂自体が比較的脆い課題も併せ持っており、熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷等が原因で基材や金属箔近傍に作用する応力によって凝集破壊を起こしやすく、クラックが発生しやすい傾向があった。特許文献9~11に記載された技術は、低誘電樹脂と金属箔との接着性の改善を目的とし、改善が可能と報告されているものの、低誘電樹脂と基材との剥離、基材近傍の樹脂のクラック発生、金属箔近傍の樹脂のクラック発生を改善する観点で開発されたものではなかった。

[0052] <積層板>

第二の実施形態における積層板においては、10GHzでの誘電正接が0.007以下である。誘電正接の好ましい範囲は、0.006以下、より好ましい範囲は0.005以下、さらに好ましい範囲は0.004以下である。

積層板の誘電正接は、誘電体損失を小さく抑えるためにより小さいものが所望されるが、低誘電樹脂は極性が低く比較的剛直な構造であり、樹脂自体が脆く、また、樹脂中のフィラー等の成分との接着性に欠ける傾向があり、誘電正接が小さい低誘電樹脂ほどその傾向は強い。そのため、誘電正接の小さい誘電樹脂を用いて積層板を形成すると、製造加工時(例えば、ドリル加工、はんだリフロー)や取扱い時の熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷による基材近傍、金属箔近傍への応力集中に耐えられずクラックが発生してしまうのを抑えるのが困難である。

上記構成とすることにより、応力が基材や金属箔近傍に集中することなく全

体に緩和されるため、誘電正接が0.007以下の低誘電樹脂を用いても、熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷によりクラックが生じ難く、信頼性の高い積層板が得られるので好ましい。

[0053] 前記積層板においては、表面平滑性 $Rz2.0\mu m$ 以下の面を有する金属箔との金属箔ピール強度が0.6N/mm以上である。金属箔ピール強度の好ましい範囲は0.8N/mm以上、より好ましい範囲は1.0N/mm以上である。

金属箔ピール強度が0.6N/mm以上であると、低誘電樹脂と金属箔との接着が強固に保たれるので、製造加工工程における熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷により、金属箔の剥がれや膨れが生じ難いので好ましい。

[0054] また、前記積層板においては、基材と低誘電樹脂との間のピール強度が0.6N/mm以上であることが好ましい。基材と低誘電樹脂との間のピール強度のより好ましい範囲は0.8N/mm以上、さらに好ましい範囲は1.0N/mm以上、最も好ましい範囲は1.2N/mm以上である。

基材と低誘電樹脂との間のピール強度が0.6N/mm以上であると、積層板の製造過程および取扱い時に、層間にデラミネーションが発生しにくくなるので好ましい。基材と低誘電樹脂との間のピール強度はより強い方が、デラミネーションが発生し難い点で好ましいが、上述した通り、樹脂クラックの発生を抑制する効果を十分に発現するには、金属箔ピール強度との強度比を下記特定範囲になる範囲で調整するのが好ましい。

[0055] 積層板においては、基材と低誘電樹脂との間のピール強度と、金属箔ピール強度との比(積層板の基材と低誘電樹脂との間の引き剥がし強さ/積層板の銅箔引き剥がし強さ)(以下、単に「ピール強度比」という)が0.8以上1.8以下である。ピール強度比のより好ましい範囲は1.05以上1.8以下、より好ましい範囲は1.3以上1.8以下、さらに好ましい範囲は1.3以上1.6以下である。

ピール強度比が上述の範囲にあると、製造加工工程における熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷に対し、基材近傍または金属箔近傍での樹脂のクラックが発生し難いので好ましい。この理由は定かではないが、製造加工工程における熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷が原因で発生する応力を、基材近傍、或

いは、金属箔近傍に集中させることなく、積層板全体に分散させることができるためと推測される。

[0056] 前記積層板においては、線熱膨張係数(T_g 以下)が20ppm/K以上60ppm/K以下である。線熱膨張係数の好ましい範囲は、23ppm/K以上55ppm/K以下、より好ましい範囲は25ppm/K以上50ppm/K以下である。

線熱膨張係数が20ppm/K以上のとき、製造加工工程における熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷によって基材近傍または金属箔近傍に生じる応力が効率的に分散され、応力が集中するのが緩和されるためと推測されるが、樹脂のクラックが発生し難いので好ましい。

線熱膨張係数が60ppm/K以下のとき、低誘電樹脂自体の変形が小さく押さえられるためと推測されるが、製造加工工程における熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷により基材近傍または金属箔近傍で樹脂のクラックが発生し難いので好ましい。

[0057] 積層板においては、ガラス転移温度(T_g)が180°C以上であることが好ましい。ガラス転移温度のより好ましい温度範囲は190°C以上、さらに好ましい範囲は200°C以上、最も好ましい範囲は210°C以上である。

積層板のガラス転移温度が180°C以上で、製造加工工程で積層板が高温に曝されても低誘電樹脂の機械的強度を強く保つことができるためと推測されるが、樹脂クラックが生じ難いので好ましい。

[0058] <金属箔>

第二実施形態においては、上述した積層板に、回路形成等の目的で、金属箔が積層されている金属箔積層板を形成することができる。該金属箔積層板は、好ましくは、上記硬化物複合体と金属箔とが重なって密着しているもので、電子基板の材料として好適に用いられる。

金属箔としては、例えば、アルミ箔及び銅箔を用いることができ、中でも銅箔は電気抵抗が低いため好ましい。金属箔と組合せる積層体は1枚でも複数枚でもよく、用途に応じて積層体の片面又は両面に金属箔を重ねて金属箔積層板に加工する。

金属箔は、導体損失を低減できる点で、表面粗度が小さい方が好ましい。表面粗度の好ましい範囲はRzが $2\mu\text{m}$ 以下、より好ましい範囲は $1.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましい範囲は $1.0\mu\text{m}$ 以下、最も好ましい範囲は $0.5\mu\text{m}$ 以下である。

また、金属箔の表面は、低誘電樹脂との接着性を向上する目的で、シランカップリング処理等の表面処理を施すことも可能である。

また、金属箔の厚みは $35\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。厚さ $35\mu\text{m}$ 未満であると、製造加工工程における熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷が原因で発生する応力、或いは応力緩和により低誘電樹脂が変形する際、金属箔も追従して変形しやすく、低誘電樹脂と金属箔との間に応力が集中しにくいためと推測されるが、クラックが入り難いので好ましい。

[0059] <低誘電樹脂>

第二実施形態における低誘電樹脂は、特に限定されるものではない。

誘電特性に優れる、シアネート樹脂、ポリフェニレンエーテル、非晶質ポリオレフィン、エポキシ樹脂(架橋時に水酸基を発生せずに架橋形成するよう改良された低誘電エポキシ樹脂が好ましい)、液晶ポリマー等を好適に用いることができる。中でも、ポリレニレンエーテル樹脂が、誘電特性、耐熱性、接着性、耐吸湿性、加工性に優れており、好ましい。例えば、第二実施形態における低誘電樹脂においては、第一実施形態を構成するPPE粒子を含有する熱硬化性樹脂組成物を用いることができる。該熱硬化性樹脂組成物は、誘電特性に優れており、且つ、基材や金属箔との接着性に優れるため、第二実施形態の特性を満たすのに好適である。

また、他の例として、第二実施形態における低誘電樹脂においては、数平均分子量 $1,000$ 以上 $7,000$ 以下、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.1 個以上 0.8 個以下であり、且つ、分子鎖末端に熱硬化性官能基を有するPPEを用いることができる。数平均分子量の好ましい範囲は $1,500$ 以上 $5,000$ 以下、より好ましい範囲は $2,000$ 以上 $4,000$ 以下、更に好ましい範囲は $2,500$ 以上 $3,500$ 以下である。また、1分子当たりのフェノール性水酸基の好ましい範囲は 0.1 個以上 0.6 個以下、より好ましい範囲は 0.1 個以上 0.5 個以下、更に好ましい

範囲は0.1個以上0.4個以下である。

PPEの数平均分子量、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、第一の実施形態で記載した値である。

数平均分子量が1,000以上、且つ、分子鎖末端に熱硬化性官能基を有すれば、加圧加熱成型過程で十分に架橋反応を形成することができ、ガラス転移温度を高くすることができるため好ましい。数平均分子量が7,000以下で、加圧加熱成型過程における熔融粘度が小さく、成型性に優れるため好ましい。

また、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、0.1個以上であるとき基材や金属箔との接着性を確保できるため好ましく、0.8個以下であるとき電気特性や耐吸湿性に優れるので好ましい。

なお、上述した各種パラメータの測定値については特に断りの無い限り、下記実施例における測定方法に準じて測定される。

実施例

[0060] 以下、実施例により、本実施形態を更に具体的に説明するが、本実施形態は以下の実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例及び試験例中の各物性は、以下の方法によって測定した。

[0061] (1)PPE粒子(A)に含有されているPPE含有量、および、PPE粒子と溶存PPE(B)との質量比

[PPE粒子(A)に含有されているPPE含有割合]

プリプレグ2.5gに23°C±3°Cの質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を20g加える。23°C±2°Cの恒温室内で、5分毎に激しく振とうしながら、1時間経過させる。次いで、同恒温室内で24時間静置させる。次いで、上澄み液を取り除き、質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を5g加え、激しく振とうした後、同恒温室内で24時間静置させる。次いで、上澄み液を取り除く。次いで、溶剤を乾燥して除去した後、クロロホルム中に展開し、不溶分をろ別して除去した後、クロロホルムを乾燥除去して抽出物を得る(以下、この抽出物を「抽出物(A)」ともいう。)。抽出物(A)中のPPE含有量をカーボン核磁気共鳴分光法にて定量し、PPE粒子(A)中のPPE含有割合とする。

カーボン核磁気共鳴分光法を用いたPPE含有量の測定は、以下の方法で行った。化学シフトの基準としてテトラメチルシランを使用し、そのピークを0ppmとする。PPEのピークとして、16.8、114.4、132.5、145.4、154.7ppm近傍のピークの強度を合計し、テトラメチルシランのピーク強度との比をXとする。標準物質についてのこの値をX1、及び抽出物(A)についての値をX2とすると、 $(X2/X1) \times 100$ の値を算出することにより抽出物質中におけるPPE含有量を測定することができる。ここで、PPE由来の信号は、標準物質と同じ位置のものを用いばよく、上記に限定されるものではない。尚、定量には、数平均分子量15,000~25,000のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を標準物質として用い、同一の測定サンプル量から得られるピーク強度の比を用いて求める。数平均分子量15,000~25,000のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)としては、旭化成ケミカルズ(株)製S202Aグレードを用いた。

なお、実施例1の方法で得られた抽出物(A)のカーボン核磁気共鳴分光法スペクトル、及び標準物質のカーボン核磁気共鳴分光法スペクトルを参考に図1に示す。まず、標準物質のNMRスペクトルから、PPEに由来する16.8、114.4、132.5、145.4、154.7ppmの各信号強度のテトラメチルシランの信号強度との比の和を、標準物質の信号強度値(1)とする。次いで、実施例1のNMRスペクトルにおいて、標準物質と同じ信号位置の16.8、114.4、132.5、145.4、154.7ppmの各信号強度のテトラメチルシランの信号強度との比の和を、実施例1の信号強度値(X2)とする。X1とX2の値を用い以下の式：

$$\text{PPE粒子中のPPE含有割合} = (X2/X1) \times 100 = 95\%$$

によりPPE粒子(A)中のPPE含有割合を求めた。

[プリプレグ中のPPE粒子(A)の質量]

上述の抽出物(A)の質量を測定し、プリプレグ2.5g中に含まれるPPE粒子(A)の質量とした。

[プリプレグ中の溶存PPE(B)の質量]

上述の手順に従ってPPE粒子(A)中のPPE含有割合を測定した際の上澄み液を全て回収する。上澄み液の溶剤を乾燥除去し、前記溶剤に可溶な硬

化性樹脂組成物の質量を測定する。次いで、前記溶剤に可溶性硬化性樹脂組成物中のPPE含有割合を、PPE粒子(A)中のPPE含有割合の測定と同様に核磁気共鳴分光法にて定量して求める。上述の方法で得られた、前記溶剤に可溶性硬化性樹脂組成物の質量と、前記溶剤に可溶性硬化性樹脂組成物のPPE含有割合から、プリプレグ2.5g中に含まれる溶存PPE(B)の質量を求めた。

上述の方法で得られた、プリプレグ2.5g中に含まれるPPE粒子(A)の質量と溶PPE(B)の質量とから、(A)と(B)の質量比を求めた。

[0062] (2)PPE粒子(A)に含有されているPPEの数平均分子量、溶存PPE(B)の数平均分子量

[PPE粒子(A)に含有されているPPEの数平均分子量]

上述の抽出物(A)を測定試料とする。カラムにShodex LF-804×2(昭和電工株式会社製)、溶離液に50℃のクロロホルム、検出器にRI(屈折率計)を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定を行い、同条件で測定した標準ポリスチレン試料の分子量と溶出時間との関係式から、標準ポリスチレン換算で測定される値をPPE粒子(A)に含有されているPPEの数平均分子量とした。

[溶存PPE(B)の数平均分子量]

上述のPPE粒子(A)中のPPE含有割合を測定したのと同様の方法でプリプレグからPPEを抽出する操作を行い、その際の上澄み液を全て回収した。該上澄み液を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて成分分離し、PPEの分離液を得た。次いで、PPE分離液に含まれるPPEの分子量を、PPE粒子(A)中のPPE成分の数平均分子量と同じ方法で測定して求めた。

[0063] (3)PPE粒子(A)、又はその1次粒子(A')における、特定粒径を有する粒子の全PPE粒子数中の割合の測定、最大径の測定

プリプレグ2.5gに23℃±2℃の質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶

剤を20g加える。23°C±2°Cの恒温室内で、5分毎に激しく振とうしながら、1時間経過させる。次いで、同恒温室内で24時間静置させる。次いで、上澄み液を取り除き、質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を5g加え、再び激しく振とうした後、同恒温室内で24時間静置させる。次いで上澄み液を取り除き、質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を5g加える。均一に分散するように振とうさせた後、分散液を取出し、SEM-EDX測定用の試料台に滴下する。溶剤を揮発させた後に、SEM-EDX観察を行い、炭素、酸素、水素の合計が95%以上となる粒子をPPE粒子とし、PPE粒子(A)の長径、又はその1次粒子(A')の長径を計測する。粒子の内部を通るように直性を引き、直線が一番長くなる時の長さをその粒子の長径とする。PPE粒子(A)の長径を測定する場合には、400個以上のPPE粒子の長径を無作為に測定する。その1次粒子(A')の長径を測定する場合には、400個以上のPPE一次粒子の長径を無作為に測定する。

特定の粒径を有するPPE粒子の数を求め、測定した全粒子数に対する割合を算出し、特定粒径を有する粒子の全PPE粒子数中の割合とする。また、最大長径は、上記測定された長径の値の最大値とする。

(4) プリプレグの粉落ち、剥がれ (180°、90°)

プリプレグを180°に折り曲げた際に、樹脂粉落ち、あるいは樹脂剥離が生じるかを調べ、評価した。まず、プリプレグを200mm×300mmの大きさにカッター刃を用いて切り出した。次いで、長方形の長辺側2辺が重なるようにプリプレグを180°に折り曲げた後、元に戻した。次いで、長方形の短辺側2辺が重なるようにプリプレグを180°に折り曲げた後、元に戻した。上述の一連のプリプレグの取り扱いにおいて、樹脂粉落ち、又は樹脂層の剥がれなどの問題がなかったものは「合格(○)」と評価した。一方、樹脂粉落ちが激しかったものは「不合格(×)/樹脂粉落ち」、また、樹脂層の剥がれが著しかったものは「不合格(×)/樹脂剥がれ」と評した。

なお、90°試験は、上記180°を90°として行った試験である。評価方法は上記と同様である。

[0064] (5)PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数

吸光度から求めたPPEに含まれるフェノール性水酸基数と、平均分子量から求めたPPEの分子数とを用い、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数を求めた。

まず、高分子論文集, vol. 51, No. 7(1994), 第480頁記載の方法に準拠し、PPEの塩化メチレン溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液を加えて得た試料の波長318nmにおける吸光度変化を紫外可視吸光度計で測定した値から水酸基数を求めた。

別途、PPEの数平均分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求め、この値を用いて、PPEの分子数を求めた。これらの値から、下記式に従って、PPE1分子当たりの平均水酸基数を算出した。

1分子当たりの平均フェノール性水酸基数=水酸基数/数平均分子数

[0065] (6)積層板の誘電率、誘電正接(10GHz、1GHz)

プリプレグを8枚重ね、室温から昇温速度3°C/分で加熱しながら圧力5kg/cm²の条件で真空プレスを行い、130°Cまで達したら昇温速度3°C/分で加熱しながら圧力30kg/cm²の条件で真空プレスを行い、200°Cまで達したら温度を200°Cに保ったまま圧力30kg/cm²、時間60分間の条件で真空プレスを行うことによって積層板を作製した。該積層板を、50mm×1.8mmの大きさに切り出し、誘電率及び誘電正接の測定用試料とした。

積層板の10GHzにおける誘電率及び誘電正接を、ネットワークアナライザーを用いた空洞共振法にて、定常状態と吸湿状態の2条件で測定した。

測定装置としてネットワークアナライザー(N5230A、Agilent Technologies社製)、関東電子応用開発社製の空洞共振器(Cavity Resonator Sシリーズ)を用いた。

定常状態の測定は、測定用試料を105°C±2°Cのオーブンに入れ2時間乾燥させた後、23°C、相対湿度65±5%の環境下に96±5時間置いた後、23°C、相対湿度65±5%の環境下で行った。

また、吸湿状態での測定は、測定用試料を105°Cのオーブンに入れ2時間乾燥

させた後、23℃の水に96±5時間浸漬させた後、試料表面の水を拭取り、23℃、相対湿度65±5%の環境下で行った。

一方、積層板の1GHzにおける誘電率及び誘電正接は、インピーダンスアナライザーを用いて測定した。測定装置としてインピーダンスアナライザー(4291 B op. 002 with 16453A, 16454A、Agilent Technologies社製)を用い、試験片厚さ:約2mm、電圧:100mV、周波数:1mmHz~1.8GHzの条件で測定し、掃引回数100回の平均値として求めた。

[0066] (7)積層板の吸水率(wt%)

プリプレグを2枚重ね、その上下に銅箔(厚み12μm、GTS-MP箔、古川電気工業株式会社製)を重ね合わせたものを、室温から昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力5kg/cm²の条件で真空プレスを行い、130℃まで達したら昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力30kg/cm²の条件で真空プレスを行い、200℃まで達したら温度を200℃に保ったまま圧力30kg/cm²、時間60分間の条件で真空プレスを行うことによって両面銅張積層板を得た。次いで、銅箔をエッチングにて除去し、測定試料を得た。

測定試料を吸水加速試験に供し、増加した質量から吸水率を求めた。

測定試料を50mm角に切り出し試験片を作製した。該試験片を130℃で30分乾燥した後、質量を測定し、加速試験前の質量(g)とした。次いで、温度:121℃、圧力:2atm、時間:4時間、の条件で加速試験を行った後の質量を測定し、加速試験後の質量(g)とした。

加速試験前の質量(g)と加速試験後の質量(g)とを用い、下記式により吸水率を算出し、試験片4枚の測定値の平均値を求めた。

$$\text{吸水率(質量\%)} = (\text{加速試験前の質量} - \text{加速試験後質量}) / \text{加速試験前の質量} \times 100$$

[0067] (8)積層板の吸水試験後のはんだ耐熱性

上記(7)に記載の吸水率の測定後の測定試料を用い、288℃及び260℃ではんだ耐熱試験を行った。吸水加速試験後の積層板を、288℃又は260℃のはんだ浴に20秒間浸漬し、目視による観察を行った。288℃のはんだ浴へ浸漬して

も、膨れ、剥離及び白化の何れも確認されなかった積層板については「はんだ耐熱288℃」と評価した。また、288℃のはんだ浴への浸漬により、膨れ、剥離及び白化の何れか1つ以上が発生したが、260℃のはんだ浴へ浸漬しても、膨れ、剥離及び白化の何れも確認されなかった積層板については「はんだ耐熱260℃」と評価した。また、260℃のはんだ浴への浸漬により、膨れ、剥離及び白化の何れか1つ以上が発生した積層板は「不合格」と評価した。

[0068] (9)積層板の銅箔引き剥がし強さ(剥離強度N/mm)

プリプレグを2枚重ね、その上下に銅箔(厚み35 μ m、GTS-MP箔、古川電気工業株式会社製(表1の評価結果)、又は厚み12 μ m、表面粗さRz2.0 μ m、FV-WS箔、古川電気工業株式会社製(表2の評価結果))を重ね合わせたものを、室温から昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力5kg/cm²の条件で真空プレスを行い、130℃まで達したら昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力30kg/cm²の条件で真空プレスを行い、200℃まで達したら温度を200℃に保ったまま圧力30kg/cm²、時間60分間の条件で真空プレスを行うことによって両面銅張積層板を作製した。この両面銅張積層板を測定用の試料として用いた。

プリント配線板用銅張積層板試験奉納の規格JIS C 6481に準拠した。測定試料を、幅15mm×長さ150mmのサイズに切り出し、オートグラフ(AG-5000D、株式会社島津製作所製)を用い、銅箔を除去面に対し90°の角度で50mm/分の速度で引き剥がした際の荷重の平均値を測定し、5回の測定の平均値を求めた。

(10)積層板の基材と低誘電樹脂との間の引き剥がし強さ(剥離強度、ピール強度)

積層板を構成する2層以上の基材の1層を一定速度で引き剥がす際の応力を測定した。(9)積層板の銅箔引き剥がし強さを測定する際に作成した両面銅張積層板(銅箔:厚み12 μ m、表面粗さRz2.0 μ m、FV-WS箔、古川電気工業株式会社製)を測定試料とし、該積層板を幅15mm×長さ150mmのサイズに切り出し、オートグラフ(AG-5000D、株式会社島津製作所製)を用い、基材の1層を除去面に対し90°の角度で50mm/分の速度で引き剥がした際の荷重の平均値を測定し、5回の測定値の平均値を求めた。

(11)積層板の線熱膨張係数(CTE(ppm/K))

T_g以下の温度において、TMA法(Thermo-mechanical analysis)により求めた値である。

試験片は、表層の金属箔をエッチングにより除去した後、5mm角に切断して、調製する。試験片に40g重/cm²の加重をかけ、10°C/分の昇温速度で加熱を行い、試験片の厚みの変化を測定する。25°Cから300°Cまで加熱する。50°Cから100°Cの温度範囲における厚さの変化量を、試験片の厚さで割り、さらに50で割った値を、線熱膨張率とした。

(12)硬化物のガラス転移温度

硬化物試験片の動的粘弾性を測定し、tan δが最大となる温度を求めた。

測定装置に動的粘弾性装置(RHEOVIBRON モデルDDV-01FP、ORIENTEC社製)を用い、試験片:長さ約35mm、幅約12.5mm及び厚さ約0.3mm、ひっぱりモード、周波数:10rad/sの条件で測定を行った。

なお、試験片は、プリプレグを2枚重ね、その上下に厚み12μmの銅箔(GTS-M P箔、古川電気工業株式会社製)を重ね合わせたものを最終到達温度200°C、最終到達圧力30kg/cm²の条件で真空プレスを行い、両面銅張積層板を得た後、銅箔をエッチングにて除去して調製した。

(13)耐熱試験

プリプレグを8枚重ね、さらにその両側に、厚さ12μm、表面粗さRz2.0μmの銅箔(FV-WS箔、古河電工製)を重ねた。次いで、室温から昇温速度3°C/分で加熱しながら圧力5kg/cm²の条件で真空プレスを行い、130°Cまで達したら昇温速度3°C/分で加熱しながら圧力30kg/cm²の条件で真空プレスを行い、200°Cまで達したら温度を200°Cに保ったまま圧力30kg/cm²、時間60分間の条件で真空プレスを行うことによって銅張積層板を作製した。片側だけの銅箔をエッチングにより除去し、耐熱試験を実施した。

耐熱試験は、試験片を50mm角に切り出し、次いで、105°Cのオーブンに入れ2時間乾燥させた後、プレッシャークッカーテストを2気圧、4時間の条件で実施した。その後、288°Cのはんだ浴に20秒ディップする試験を30回繰り返す耐

熱試験を実施した。なお、ディップの間隔は20秒間とした。更に、耐熱試験後のサンプルは、SEMを用いて断面観察を行った。

[0069] <製造例1:低分子量ポリフェニレンエーテル (Mn3,000)>

90°Cに加温されたオイルバスに10Lのフラスコを設置し、フラスコ内部に毎分30mlで窒素ガスを導入した。以降、操作は常に窒素ガス気流下で行った。ここに、PPE1000g、及びトルエン3000gを入れ、攪拌溶解させた。更に80gのビスフェノールAをメタノール350gに溶かした溶液を上記フラスコに攪拌しながら加えた。5分間攪拌を続けた後、6質量%ナフテン酸コバルトミネラルスピリット溶液3mlを注射器で加え、5分間攪拌を続けた。続いてベンゾイルパーオキサイド溶液375gにトルエン1125gを加えて、ベンゾイルパーオキサイド濃度が10質量%になるように希釈した溶液を滴下ポートに入れ、上記フラスコに2時間かけて滴下していった。滴下終了後、更に2時間加熱及び攪拌を続け、低分子量PPEを含む反応液を得た。これに多量のメタノールを加え、低分子量PPEを沈殿させ、ろ別後、乾燥させて低分子量PPEを得た。得られた低分子量PPEの数平均分子量は3,000、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は1.88個であった。

[0070] <製造例2:低分子量・末端ベンジル化ポリフェニレンエーテル (Mn2,400)>

90°Cに加温されたオイルバスに10Lのフラスコを設置し、フラスコ内部に毎分30mlで窒素ガスを導入した。以降、操作は常に窒素ガス気流下で行った。ここに、PPE1000g、及びトルエン3000gを入れ、攪拌溶解させた。更に80gのビスフェノールAをメタノール350gに溶かした溶液を上記フラスコに攪拌しながら加えた。5分間攪拌を続けた後、6質量%ナフテン酸コバルトミネラルスピリット溶液3mlを注射器で加え、5分間攪拌を続けた。続いてベンゾイルパーオキサイド溶液375gにトルエン1125gを加えて、ベンゾイルパーオキサイド濃度が10質量%になるように希釈した溶液を滴下ポートに入れ、上記フラスコに2時間かけて滴下していった。滴下終了後、更に2時間加熱及び攪拌を続け、低分子量PPEを含む反応液を得た。得られた低分子量PPEの数平均分子量は2,800であり、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は1.96個であった。

次いで、該低分子量PEを含む反応液の温度を50℃に下げ、水酸化ナトリウム340gをイオン交換水3050gに溶解させた水溶液とテトラブチルアンモニウムヨード31gとを加えて、5分間攪拌した。続いて、塩化ベンジル1070gを加えてから温度50℃で4時間攪拌を続け、低分子量・ベンジル化PPEを含む反応液を得た。該反応液を静置し、2層分離させた後、下槽を除去した。更に水1000gを加え、攪拌した後静置し、再び2槽に分離させた後、下槽を除去した。次いで、メタノール200gを加え、同様に攪拌、静置し、2層に分離させた後、上層を除去した。更にメタノール100gを加え、同様に攪拌、静置し、2層に分離させた後、下層を回収して低分子量・ベンジル化PPEを含む反応液を得た。これに多量のメタノールを加え、低分子量・ベンジル化PPEを沈殿させ、ろ別後、乾燥させて低分子量・ベンジル化PPEを得た。得られた低分子量・ベンジル化PPEの数平均分子量は3,000、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.01個であった。

[0071] <製造例3:低分子量・末端アリル化ポリフェニレンエーテル (Mn2,600)>

アリルグリシジルエーテル「ネオアリルG」(商標、ダイソー株式会社製)1000gを100℃に加熱し攪拌した。十分に混合した後、触媒としてNaOCH₃を0.05g添加し、約15分攪拌した。その後、165℃まで加熱して、製造例1と同様の方法で得た低分子量PPE溶液を90分かけて添加した。この際、反応容器に窒素を流すことで溶剤のトルエンを常圧又は減圧下で反応系より除去した。

次いで、165℃で5時間攪拌し、その後、180℃へ加熱し、減圧下により未反応のアリルグリシジルエーテルを除去して、アリル化PPE樹脂を得た。得られた樹脂の数平均分子量は2900、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.03個であった。

[0072] <製造例4:低分子量・末端部分アリル化ポリフェニレンエーテル(Mn2,600)>

アリルグリシジルエーテル「ネオアリルG」(商標、ダイソー株式会社製)1000gを100℃に加熱し攪拌した。十分に混合した後、触媒としてNaOCH₃を0.03g添加し、約15分攪拌した。その後、165℃まで加熱して、製造例1と同様の方法で得た低分子量PPE溶液を90分かけて添加した。この際、反応容器に窒素を

流すことで溶剤のトルエンを常圧又は減圧下で反応系より除去した。

次いで、165℃で5時間攪拌し、その後、180℃へ加熱し、減圧下により未反応のアリルグリシジルエーテルを除去して、アリル化PPE樹脂を得た。得られた樹脂の数平均分子量は2900、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.43個であった。

[0073] <製造例5:部分マレイン化ポリフェニレンネーテル(Mn18,000)>

PPE(S202A、旭化成ケミカルズ製、数平均分子量18,000、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数1.84個)100重量部と無水マレイン酸1.5重量部、および2,5-ジメチル2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ25B、日本油脂製)1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリー回転数230rpmの条件で2軸押し機により押し出し、PPEと無水マレイン酸との反応生成物を得た。得られたPPEと無水マレイン酸との反応生成物の数平均分子量は17,000、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.95個であった。

[0074] <実施例1>

トルエンとメタノールの混合溶剤(質量比95:5)147重量部をステンレスビーカーに入れ、攪拌しながら、PPE1を32.3部、スチレン系エラストマー3.6重量部を加え、2時間攪拌した。次いで、ホモミキサー(HM-300型版 アズワン社製)を用いて、25℃、8,000回転、30分の条件で、PPEを解砕し、PPE粒子の分散液を得た。

次いで、得られたPPE分散液に、トリアリルイソシアヌレート21.3重量部、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン2.3重量部を加え、均一に攪拌した後、デカブロモジフェニルエタン15.9部、シリカ24.6重量部を加え均一に攪拌し、塗工用ワニスを得た。

次いで、得られたワニスを、厚さ約0.1mmのEガラス製ガラスクロス(2116スタイル、旭シェーベル製)に含浸させ、スリットで余分なワニスを掻き落としした後、溶媒を乾燥除去し、樹脂含有量60質量%のプリプレグAを得た。

[0075] <実施例2>

トルエンとメタノールの混合溶剤(質量比95:5)210重量部をステンレスビーカーに入れ、攪拌しながら、PPE1、ポリスチレンを表1に記載の量で加え、2時間攪拌した。次いで、ホモミキサー(HM-300型版 アズワン社製)を用いて、25℃、8,000回転、30分の条件で、PPEを解砕し、PPE粒子の分散液を得た。

次いで、得られたPPE分散液に、表1に記載の処方でその他の硬化性樹脂組成成分を加え均一に攪拌し、塗工用ワニスを得た。

次いで、得られたワニスを、厚さ約0.1mmのEガラス製ガラスクロス(2116スタイル、旭シェーベル製)に含浸させ、スリットで余分なワニスを掻き落としした後、溶媒を乾燥除去し、樹脂含有量60質量%のプリプレグBを得た。

[0076] <実施例3>

トルエンの量を158重量部とする以外は実施例2と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグCを得た。

[0077] <実施例4~7>

表1に記載の処方とした以外は実施例2と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグD~Gを得た。

[0078] <実施例8>

予め、メタノール溶剤中でPPE1を、ホモミキサー(HM-300型版 アズワン社製)を用いて、25℃、8,000回転、4時間の条件で解砕し、その後メタノール溶剤を乾燥除去し、次いで目開き12 μ mのJIS試験用篩に篩過したPPE粉末を回収した。

トルエン210重量部、ポリスチレン2.6重量部をセパラブルウラスコに入れ、25℃で攪拌してポリスチレンを溶解させた。次いで、予め調製したPPE粉末53.3部を加え、25℃で2時間攪拌し、PPE粒子の分散液を得た。得られたPPE分散液を用い、実施例2と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグHを得た。

[0079] <実施例9>

JIS試験用篩の目開きを20 μ mに代える以外は実施例8と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグIを得た。

[0080] <実施例10>

JIS試験用篩の目開きを26 μm に代える以外は実施例8と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグJを得た。

[0081] <実施例11>

トルエン158重量部をセパラブルフラスコに入れ80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。PPE1を53.3部、ポリスチレン1.5重量部を加え、80 $^{\circ}\text{C}$ で2時間攪拌して、前記PPEとポリスチレンを溶解させた。攪拌を止め、5時間かけて25 $^{\circ}\text{C}$ まで温度降下させ、PPE粒子の分散液を得た。分散液を光学顕微鏡で観察した所、約4~12 μm のPPEの結晶性粒子が分散していた。

得られたPPE分散液に、トリアリルイソシアヌレート22.8重量部、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン1.5重量部を加え、均一に攪拌した後、デカブロモジフェニルエタン19.8部を加え均一に攪拌し、塗工用ワニスを得た。

次いで、得られたワニスを、厚さ約0.1mm、のEガラス製ガラスクロス(2116スタイル、旭シェーベル製)に含浸させ、スリットで余分なワニスを掻き落とした後、溶媒を乾燥除去し、樹脂含有量60質量%のプリプレグKを得た。

なお、当該プリプレグ中の、粒径3 μm 以上20 μm 以下の一次粒子の割合(粒子数%)は68%であった。

[0082] <実施例12>

PPEとポリスチレンのトルエン溶液の温度降下を35 $^{\circ}\text{C}$ までにする以外は実施例11と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグLを得た。

なお、当該プリプレグ中の、粒径3 μm 以上20 μm 以下の一次粒子の割合(粒子数%)は92%であった。

[0083] <実施例13>

トルエンの量を210重量部とし、PPEとポリスチレンのトルエン溶液の温度降下を20 $^{\circ}\text{C}$ までにする以外は実施例11と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグMを得た。

なお、当該プリプレグ中の、粒径3 μm 以上20 μm 以下の一次粒子の割合(粒子

数%)は81%であった。

[0084] <実施例14>

PPEとポリスチレンのトルエン溶液の温度降下を35℃までにする以外は実施例13と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグNを得た。

なお、当該プリプレグ中の、粒径3 μm 以上20 μm 以下の一次粒子の割合(粒子数%)は88%であった。

[0085] <実施例15>

トルエンとメタノールの混合溶剤(質量比95:5)147重量部をステンレスビーカーに入れ、攪拌しながら、PPE1を32.3部、スチレン系エラストマー3.6重量部を加え、2時間攪拌した。次いで、ホモミキサー(HM-300型版 アズワン社製)を用いて、25℃、8,000回転、30分の条件で、PPEを解砕し、PPE粒子の分散液を得た。

次いで、得られたPPE分散液に、トリアリルイソシアヌレート21.3重量部、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン2.3重量部を加え、均一に攪拌した後、デカブロモジフェニルエタン15.9部、シリカ24.6重量部を加え均一に攪拌し、塗工用ワニスを得た。

次いで、得られたワニスを、厚さ約0.1mmのEガラス製ガラスクロス(2116スタイル、旭シェーベル製)に含浸させ、スリットで余分なワニスを掻き落としした後、溶媒を乾燥除去し、樹脂含有量60質量%のプリプレグOを得た。

[0086] <実施例16>

予め、PPE1を乳鉢ですり潰し、次いで目開き38 μm のJIS試験用篩を用いて篩分けし、篩過分を回収し、PPE粉末を得た。

トルエン210重量部、ポリスチレン(650、PSジャパン製)2.6重量部をセパラブルウラスコに入れ、25℃で攪拌してポリスチレンを溶解させた。次いで、予め調製したPPE粉末53.3部を加え、25℃で2時間攪拌し、PPE粒子の分散液を得た。分散液を光学顕微鏡で観察した所、長径約2 μm ~40 μm のPPEの粒子が分散していた。得られたPPE分散液を用い、実施例2と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグPを得た。

[0087] <比較例1>

トルエン158重量部をセパラブルフラスコに入れ80℃に加熱した。次いで、PPE1を53.3部、ポリスチレン2.6重量部を加え、2時間攪拌して溶解させた。次いで、トリアリルイソシアヌレート22.8重量部、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン1.5重量部を加え、均一に攪拌した後、デカブロモジフェニルエタン19.8部を加え均一に攪拌し、塗工用ワニスを得た。

得られたワニスを攪拌しながら60℃まで温度降下させた後、ワニスを60℃に維持した条件で厚さ約0.1mm、のEガラス製ガラスクロス(2116スタイル、旭シェーベル製)に含浸させ、スリットで余分なワニスを掻き落とした後、溶媒を乾燥除去し、樹脂含有量60質量%のプリプレグQを得た。

[0088] <比較例2、3、5>

表1に記載の処方とした以外は実施例2と同様の方法で、樹脂含有量60質量%のプリプレグR、S、Uを得た。

[0089] <比較例4>

トルエン280重量部をセパラブルフラスコに入れ80℃に加熱した。PPE1を53.3部、ポリスチレン2.6重量部、トリアリルイソシアヌレート22.8重量部を加え、80℃で2時間攪拌して溶解させた。攪拌を止め、5時間かけて25℃まで温度降下させ、PPE粒子の分散液を得た。分散液を光学顕微鏡で観察した所、約0.2~8 μ mのPPEの結晶性粒子が分散していた。

得られたPPE分散液に、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン1.5重量部を加え、均一に攪拌した後、デカブロモジフェニルエタン19.8部を加え均一に攪拌し、塗工用ワニスを得た。

次いで、得られたワニスを、厚さ約0.1mm、のEガラス製ガラスクロス(2116スタイル、旭シェーベル製)に含浸させ、スリットで余分なワニスを掻き落とした後、溶媒を乾燥除去し、樹脂含有量60質量%のプリプレグTを得た。

[0090] <試験例1>

実施例、比較例で得られたプリプレグA~Uについて各種評価を行った。結果を表に併記する。

また、実施例1～15のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板は、比較例に比し、何れも銅箔剥離強度が高く、耐吸水性、はんだ耐熱性、電気特性に優れるものであった。更に、電気特性においては、定常状態と吸湿状態との変動が小さく、安定性に優れるものであった。硬化物が優れた接着性(多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との剥離強度)を有するものであった。

高分子量のPPE粒子を用いるが溶解させた状態でプリプレグを製造することでプリプレグ中にPPE粒子を残存させない比較例1のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板は、同樹脂組成の実施例2、3、8～15のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板に比較し、銅箔剥離強度、耐吸水性、はんだ耐熱性がやや悪かった。また、定常状態の電気特性は同等であったが、吸湿状態での電気特性は悪くなった。

低分子量PPEを用いることでプリプレグ中にPPE粒子を残存させない比較例2、3、6のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板は、実施例1～15のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板に比較し、銅箔剥離強度、耐吸水性、はんだ耐熱性がやや悪かった。また、定常状態の電気特性は同等であったが、吸湿状態での電気特性は悪くなった。

PPE粒子(A)中のPPE含量が60%と小さい比較例5のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板は、同樹脂組成の実施例2、3、8～14のプリプレグから得られた銅張積層板および積層板に比較し、銅箔剥離強度、耐吸水性、はんだ耐熱性、電気特性ともに悪かった。

[0093] <試験例2>

銅箔として、厚さ12 μm 、表面粗さRz2.0 μm の銅箔(FV-WS箔、古河電工製)を用いて行った各種評価結果を表2に示した。

[0094]

[表2]

	プリプレグB	プリプレグR	プリプレグS	プリプレグP	プリプレグU	プリプレグO
ガラス転移温度 (°C)	205	196	192	202	210	215
層間ピール強度 (N/mm)	1.2	0.9	0.7	0.7	0.4	1.0
銅箔ピール強度 (N/mm)	0.9	0.7	0.7	0.4	0.6	0.8
ピール強度比	1.3	1.3	1.0	1.8	0.7	1.3
誘電正接 [10GHz]	0.0049	0.0052	0.0052	0.0053	0.0058	0.0052
CTE (ppm/K)	40	50	45	50	40	75
耐熱試験	問題無し	問題無し	問題無し	デラミネーション発生	問題無し	問題無し
耐熱試験後の断面観察	問題無し	問題無し	問題無し	-	銅箔近傍にクラック有り	基材近傍にクラック有り

[0095] プリプレグPを用いた積層板は、銅箔ピール強度が0.4N/mmと小さく、第二の態様である積層板における要件を満たさず、また、断面観察の結果、耐熱試

験で銅箔のデラミネーションが発生してしまった。

プリプレグUを用いた積層板は、銅箔ピール強度が0.6N/mm以上であったが、層間ピール強度0.4N/mmと低く、前記銅箔ピール強度の0.7倍であり、第二の態様である積層板におけるピール強度比が0.8倍以上1.8倍以下であるという要件を満たさず、また、断面観察の結果、銅箔近傍に樹脂のクラックが発生していた。

プリプレグ0を用いた積層板は、CTEが75ppm/Kと大きく、第二実施形態である積層板における要件を満たさず、また、断面観察の結果、銅箔近傍に樹脂のクラックが発生していた。

産業上利用可能性

[0096] PPEを含む硬化性樹脂組成物と基材との接着性が良好なため、製造時又は取扱い時の樹脂粉落ちや樹脂はがれが少なく、また、加熱加圧成型により優れた接着性(例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との剥離強度)、耐吸湿性、耐熱性、吸湿条件下での電気特性の安定性を有する硬化物を与える電子回路基板用プリプレグ、及び該プリプレグの硬化物を含む電子回路基板の製造に好適に利用可能である。

また、プリプレグは低誘電樹脂と低粗度金属箔との接着性に優れるため、製造工程や取扱い時の銅箔の剥がれや膨れなどがなく、低粗度金属箔を用いることで良好な伝送特性とすることが可能であり、製造工程や取扱い時に基材部での剥がれ、基材或いは金属箔の近傍での樹脂クラックの発生を抑えた電子回路基板用の積層材に好適に利用可能である。

さらに、積層板は、誘電正接が0.007以下の低誘電樹脂を用いても、熱的負荷、吸湿負荷、機械的負荷により、クラックが生じ難く、信頼性の高い積層板であり、電子回路基板として好適に利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリフェニレンエーテル(PPE)粒子を含む硬化性樹脂組成物と基材とで構成されるプリプレグであって、以下の：
- (1)質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を用いて該プリプレグから抽出されるPPEは、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)を含み、
- (2)該PPE粒子(A)に含有されるPPEの含有量が70質量%以上であり、
- (3)該PPE粒子(A)に含有されるPPEの数平均分子量が8,000以上40,000以下である、
- を特徴とするPPE含有プリプレグ。
- [請求項2] 前記PPE粒子(A)は、全粒子数の60%以上が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、全粒子数の60%以上が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の大きさである、請求項1に記載のPPE含有プリプレグ。
- [請求項3] 前記PPE粒子(A)を構成する一次粒子(A')の全粒子数の60%以上が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、全粒子数の60%以上が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の大きさである、請求項1又は2に記載のPPE含有プリプレグ。
- [請求項4] 前記PPE粒子(A)を構成する一次粒子(A')の最大粒径が $40\mu\text{m}$ 以下の大きさである、請求項3に記載のPPE含有プリプレグ。
- [請求項5] 以下の；
- (4)質量比95:5のトルエンとメタノールの混合溶剤を用いて該プリプレグから抽出されるPPEは、該混合溶剤に不溶なPPE粒子(A)以外に該混合溶剤に溶解している溶存PPE(B)を含み、及び
- (5)該PPE粒子(A)と該溶存PPE(B)との質量比が99:1～45:55である、
- をさらに特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のPPE含有プリプレグ。
- [請求項6] 前記溶存PPE(B)の数平均分子量が5,000以上40,000以下である、請求項5に記載のPPE含有プリプレグ。
- [請求項7] 前記溶存PPE(B)の数平均分子量が1,000以上7,000以下であり、且つ

、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満である、請求項5に記載のPPE含有プリプレグ。

[請求項8] 前記硬化性樹脂組成物に含まれるPPEの含有量が、前記硬化性樹脂組成物を100質量%基準として10質量%以上70質量%以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載のPPE含有プリプレグ。

[請求項9] 架橋型硬化性成分(C)、及び開始剤(D)をさらに含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のPPE含有プリプレグ。

[請求項10] 前記架橋型硬化性成分(C)が、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーである、請求項9に記載のPPE含有プリプレグ。

[請求項11] 前記架橋型硬化性成分(C)が、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)である、請求項10に記載のPPE含有プリプレグ。

[請求項12] エポキシ樹脂を、0.1質量%以上10質量%以下の含有量でさらに含む、請求項1～11のいずれか1項に記載のPPE含有プリプレグ。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載のPPE含有プリプレグを用いて形成される電子回路基板又はその材料。

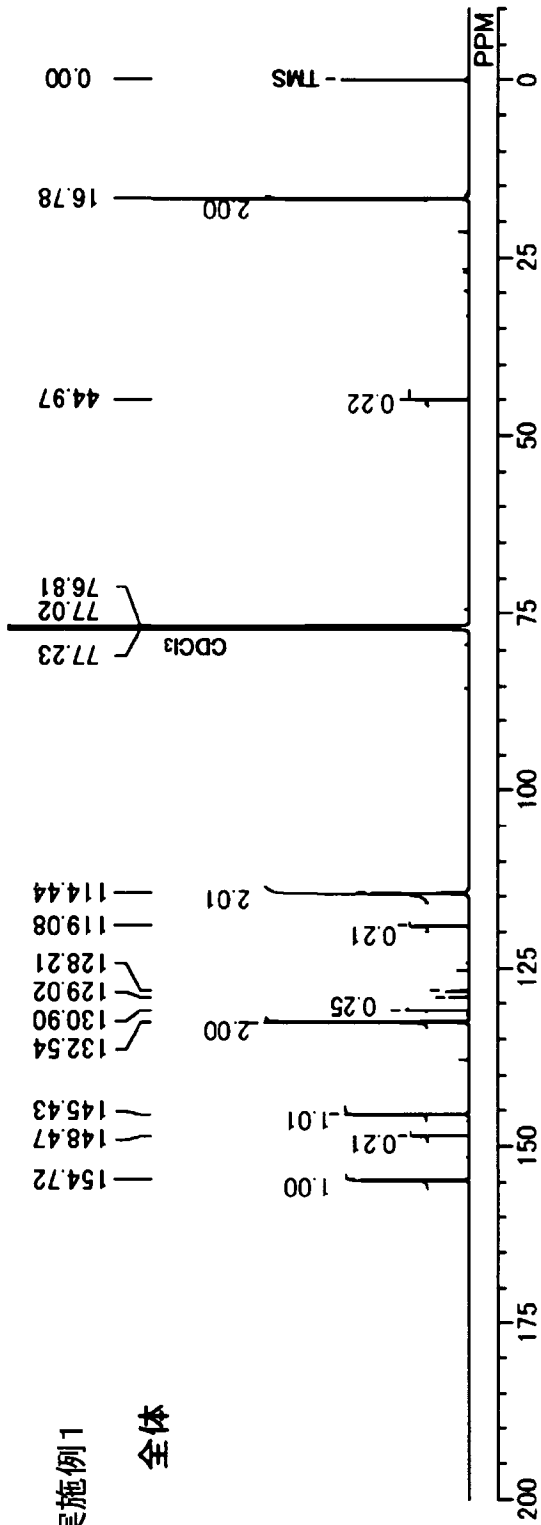
[請求項14] 低誘電樹脂と基材とから構成される積層板であって、
(1)前記積層板の10GHzでの誘電正接が0.007以下(空洞共振法)であり、
、
(2)前記積層板の、表面平滑性Rz2.0 μ m以下の面を有する金属箔との金属箔ピール強度が0.6N/mm以上であり、
(3)前記積層板の線熱膨張係数(Tg以下)が20ppm/K以上60ppm/K以下であり、
(4)低誘電樹脂と基材との間のピール強度が、前記金属箔ピール強度の0.8倍以上1.8倍以下であることを特徴とする前記積層板。

[請求項15] 前記積層板のTgが180 $^{\circ}$ C以上である、請求項14に記載の積層板。

[請求項16] 前記金属箔の厚さが35 μ m未満である、請求項14又は15に記載の積層板。

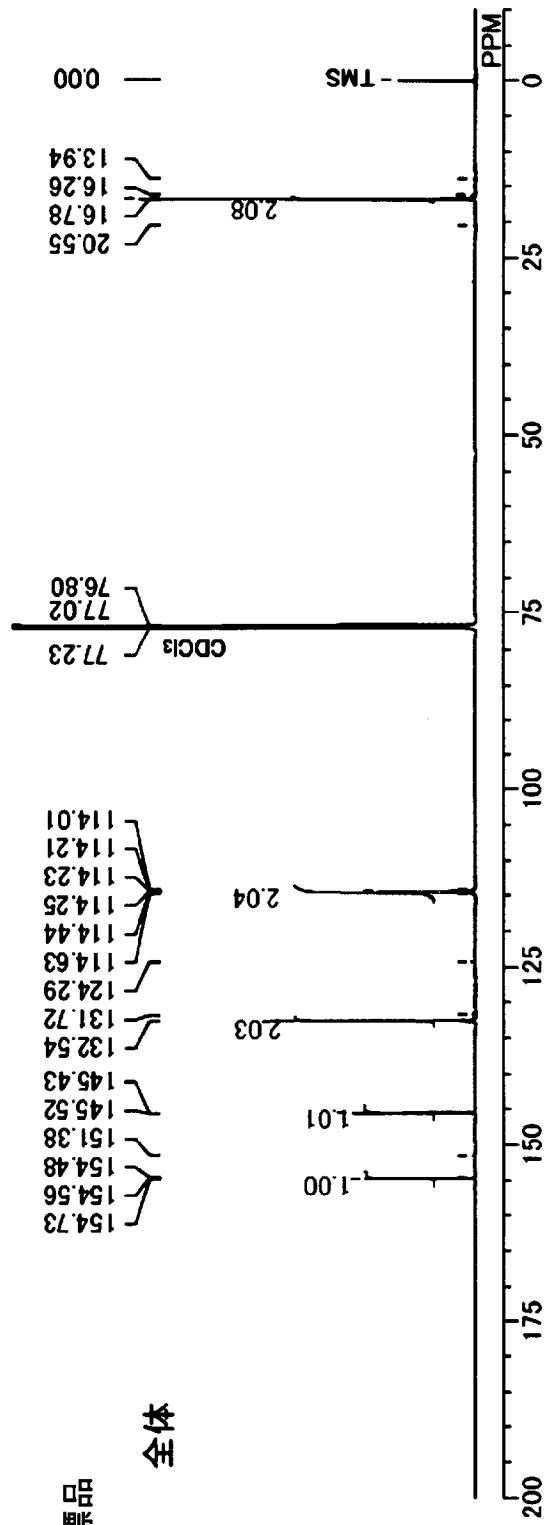
- [請求項17] 前記積層板の、表面平滑性 $Rz2.0\mu m$ 以下の面を有する金属箔との金属箔ピール強度が $0.8N/mm$ 以上である、請求項14~16のいずれか1項に記載の積層板。
- [請求項18] 前記積層材料の、低誘電樹脂と基材との間のピール強度が、 $0.6N/mm$ 以上である、請求項14~17のいずれか1項に記載の積層板。
- [請求項19] 前記積層板の、低誘電樹脂と基材との間のピール強度と、金属箔ピール強度との比(基材樹脂/金属箔比)が 1.05 以上 1.8 以下である、請求項14~18のいずれか1項に記載の積層板。
- [請求項20] 前記積層板の、低誘電樹脂と基材との間のピール強度と、金属箔ピール強度との比(基材樹脂/金属箔比)が 1.3 以上 1.8 以下である、請求項19に記載の積層板。
- [請求項21] 前記低誘電樹脂が、前記低誘電樹脂を 100 質量%基準として、ポリフェニレンエーテル(PPE)を 10 質量%以上 70 質量%以下で含む、請求項14~20のいずれか1項に記載の積層板。
- [請求項22] 請求項1~12のいずれか1項に記載のPPE含有プリプレグを用いて形成された請求項14~21のいずれか1項に記載の積層板。
- [請求項23] 前記PPEが、数平均分子量が $1,000$ 以上 $7,000$ 以下であり、且つ、PPE1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.1 個以上 0.8 個以下である、請求項21又は22に記載の積層板。

[図1]



実施例1

全体



標品

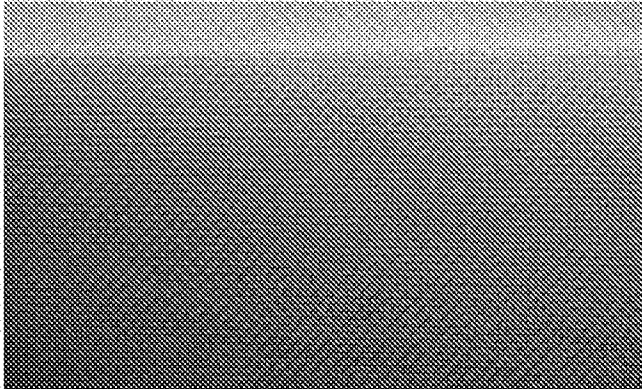
全体

図1

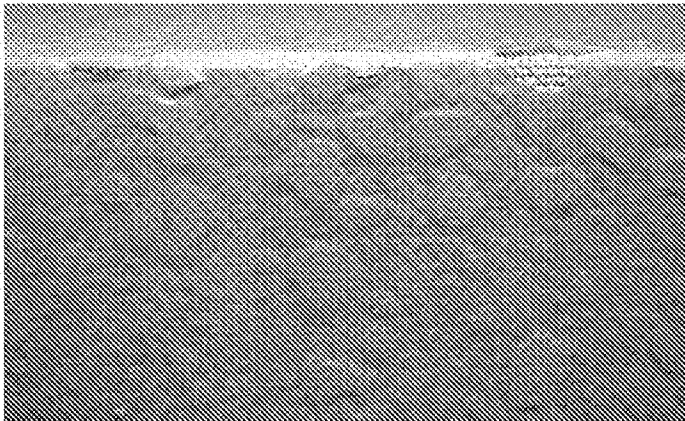
[図2]

図2

実施例2のプリプレグ
プリプレグの粉落ち、剥がれ試験時の観察



比較例1のプリプレグ
プリプレグの粉落ち、剥がれ試験時の観察



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/24(2006.01) i, B32B27/00(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)

C08J5/24, B32B1/00-43/00, H05K3/10-3/46

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2008-50526 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 9-104094 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 22 April 1997 (22.04.1997), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2006-8750 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text (Family: none)	1-23

 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
01 May, 2013 (01.05.13)Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057882

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 2001-19839 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2003-188543 A (Kyocera Corp.), 04 July 2003 (04.07.2003), entire text (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057882

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The only technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claims 14-20 is being configured of a low dielectric resin and a base, and the only technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claims 21 and 23 is being configured of a base and a resin composition containing a polyphenylene ether. These technical features, however, are disclosed in JP 2008-50526 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text. Consequently, these technical features do not make a contribution over the prior art and thus cannot be considered as special technical features.

(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057882

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

In addition, since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature among the above-said respective inventions, any technical relationship cannot be found among these different inventions.

Consequently, the invention of claim 1 and the inventions of claims 14-21 and 23 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J5/24(2006.01)i, B32B27/00(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. C08J5/24, B32B1/00-43/00, H05K3/10-3/46

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
A	JP 2008-50526 A (松下電工株式会社) 2008.03.06, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 9-104094 A (松下電工株式会社) 1997.04.22, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2006-8750 A (松下電工株式会社) 2006.01.12, 全文 (ファミリーなし)	1-23

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 01.05.2013	国際調査報告の発送日 14.05.2013
--------------------------	--------------------------

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) 奥野 剛規	4 S	4168
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474		

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 2001-19839 A (旭化成工業株式会社) 2001. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2003-188543 A (京セラ株式会社) 2003. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-23

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と請求項14-20に係る発明とは、低誘電樹脂と基材とから構成されるものという点でのみ共通の技術的特徴を有し、請求項1に係る発明と請求項21, 23に係る発明とは、ポリフェニレンエーテルを含む樹脂組成物と基材とから構成されるものという点でのみ共通の技術的特徴を有するが、これらの技術的特徴はJP 2008-50526 A（松下電工株式会社）2008.03.06、全文に開示されており、先行技術に対して貢献するものではないから特別な技術的特徴とはいえない。さらに、上記各発明の間に特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、これらの相違する発明の間に技術的な関連を見出すことはできない。

よって、請求項1に係る発明と請求項14-21, 23に係る発明に係る発明とは、発明の単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。