

(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8月5日(05.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/153315 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/28 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001492
- (22) 国際出願日: 2021年1月18日(18.01.2021)
- (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 2020-015290 2020年1月31日(31.01.2020) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 内田 一路 (UCHIDA, Kazumichi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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))

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

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板および配線基板

(57) **Abstract:** A resin composition characterized by comprising (A) a modified poly(phenylene ether) including a main chain having an end modified with a functional group having a carbon-carbon double bond, (B) a crosslinking agent, (C) a crosslinking aid, and (D) an organic peroxide, the crosslinking aid (C) being a compound having a specific structure.

(57) 要約: (A) 主鎖の末端を炭素-炭素二重結合を有する官能基で変性された変性ポリフェニレンエーテルと、(B) 架橋剤と、(C) 架橋助剤と、(D) 有機過酸化化合物と、を含有し、前記(C) 架橋助剤が特定の構造を有する化合物であることを特徴とする樹脂組成物。



WO 2021/153315 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板および配線基板

技術分野

[0001] 本開示は、樹脂組成物、該樹脂組成物を用いたプリプレグ、金属張積層板および配線基板に関する。

背景技術

[0002] 近年、LSIの高速化および高集積化、メモリーの大容量化などが進み、それに伴って各種電子部品の小型化、軽量化、薄型化などが急速に進んでいる。そのため、材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性などが要求されている。

[0003] 従来、プリント配線板には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられている。これらの樹脂は、各種の性能をバランスよく有しているものの、高周波領域での誘電特性が不十分である。新しいプリント配線板材料として、ポリフェニレンエーテルが注目を浴び、銅張積層板への応用が試みられている（特許文献1）。一方、前記電子部品は近年、あらゆる環境で用いられるようになり、過酷な環境で用いられる場合においても、電子部品の性能を維持することが求められている。そのような電子部品に用いられるプリント配線板には信頼性、特に耐リフロー性、絶縁信頼性、接続信頼性が強く求められている。

先行技術文献

特許文献

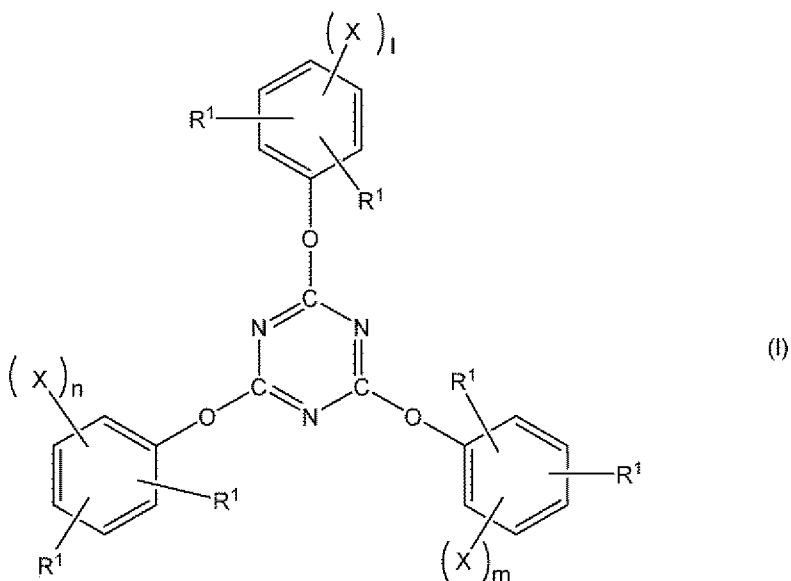
[0004] 特許文献1：特開2000-226509号公報

発明の概要

[0005] 本開示の樹脂組成物は、（A）主鎖の末端を炭素－炭素二重結合を有する官能基で変性された変性ポリフェニレンエーテル（以下、（A）変性ポリフェニレンエーテルと略す）と、（B）架橋剤と、（C）架橋助剤と、（D）有機

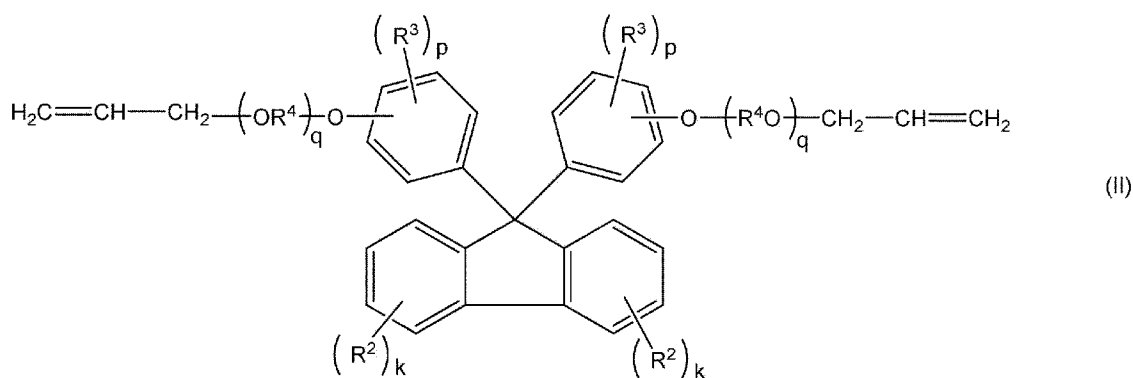
過酸化物と、を含有し、前記 (C) 架橋助剤が下記一般式 (I) 又は一般式 (II) で表される化合物である。

[0006] [化1]



[0007] 式中、Xはそれぞれ独立に2-プロペニル基、又は2-メチル-2-プロペニル基であり、R¹はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である。X及びR¹が複数存在する場合、複数のX及び複数のR¹は、それぞれ同一でも異なってもよい。i、m、nは0又は1の整数であり、かつそれらの少なくとも一つは1である。

[0008] [化2]



[0009] 式中、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基であり、R⁴はそれぞれ独立にアルキレン基である。R²～R⁴が複数存在する場合、複数のR²～R⁴は、それぞれ同一でも異なってもよい。kは0以上4以下

の整数、 p は0以上4以下の整数、 q は0以上10以下の整数を示す。

[0010] 本開示のプリプレグは、基材と、前記基材に塗布または含浸させてなる本開示の樹脂組成物の半硬化物と、を有する。

[0011] 本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグの硬化物と、前記プリプレグの硬化物の表面に設けられた導電性金属箔と、を有する。

[0012] 本開示の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを有する配線基板であって、前記絶縁層が、本開示のプリプレグを完全に硬化させてなるものである。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本開示のプリプレグの一実施形態の概略構成を示す断面図である。

[図2]本開示の金属張積層板の一実施形態の概略構成を示す断面図である。

[図3]本開示の配線基板の一実施形態の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] プリント配線板には、さらなる高周波領域での誘電率および誘電正接の低下が要求されている。本開示の樹脂組成物を用いることによって、誘電率および誘電正接の低いプリプレグ、金属張積層板、ならびに優れた誘電特性、耐リフロー性、絶縁信頼性および接続信頼性を有する配線基板を得ることができる。さらに、本開示の配線基板は、金属箔との密着性および耐熱性に優れたものとすることもできる。

[0015] 以下、本開示について、一実施形態を参照しながら詳細に説明する。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート基」とは、アクリレート基および／またはメタクリレート基を意味する。

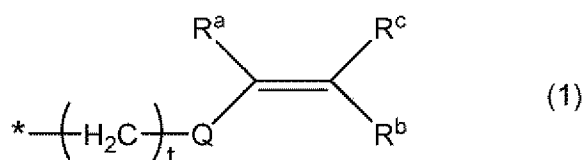
[0016] <樹脂組成物>

本実施形態で用いられる(A)変性ポリフェニレンエーテルは、主鎖の末端を炭素-炭素二重結合を有する官能基で変性されたポリフェニレンエーテルであり、(B)架橋剤および(C)架橋助剤と反応して重合体(架橋物)を形成する成分である。前記(A)変性ポリフェニレンエーテルにより、硬化物の誘電率及び誘電正接をより低く抑えることができる。

[0017] 前記（Ａ）変性ポリフェニレンエーテルは、主鎖の末端が炭素－炭素二重結合を有する官能基で変性された変性ポリフェニレンエーテルであれば、特に限定されない。

[0018] 前記炭素－炭素二重結合を有する官能基としては、特に限定されない。前記官能基としては、例えば、下記一般式（１）で表される官能基等が挙げられる。

[0019] [化3]



[0020] 一般式（１）中、 t は０以上１０以下の整数であり、０以上３以下の整数であってもよい。Ｑは、アリーレン基であり、 $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基である。また、＊は結合部分を示す。

なお、一般式（１）において、 t が０である場合は、Ｑがポリフェニレンエーテルの末端に直接結合しているものを示す。

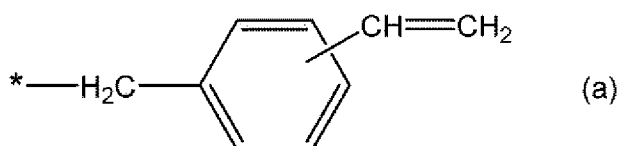
[0021] アリーレン基は、特に限定されず、例えば、フェニレン基等の単環芳香族基および芳香族が単環ではなく、ナフタレン環等の多環芳香族である多環芳香族基等が挙げられる。また、前記アリーレン基には、芳香族環に結合する水素原子がアルケニル基、アルキニル基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、又はアルキニルカルボニル基等の官能基で置換された誘導体も含む。

[0022] $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ のアルキル基は、特に限定されず、例えば、炭素数１以上１８以下のアルキル基であってもよく、炭素数１以上１０以下のアルキル基であってもよい。前記アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記アルキル基は、具体的には、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、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基等が挙げられる。前記アルキル基は、メチル基であってもよく、エチル基であってもよい。

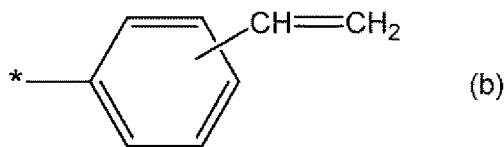
[0023] 前記官能基としては、より具体的には、p-エテニルベンジル基およびm-エテニルベンジル基等のビニルベンジル基（エテニルベンジル基）、ビニルフェニル基、アクリレート基、メタクリレート基等が挙げられる。

[0024] 前記一般式（1）に示す官能基は、ビニルベンジル基を含む官能基であってもよい。前記官能基は、具体的には、下記式（a）又は式（b）から選択される少なくとも1つの官能基等が挙げられる。なお、下記式（a）および式（b）中、*は結合部分を示す。

[0025] [化4]

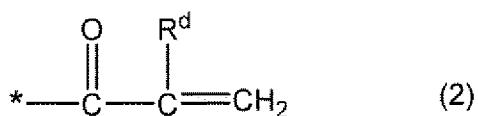


[0026] [化5]



[0027] 本実施形態で用いられる（A）変性ポリフェニレンエーテルにおいて末端変性される、炭素-炭素二重結合を有する他の官能基としては、（メタ）アクリレート基が挙げられ、例えば、下記一般式（2）で示される。

[0028] [化6]

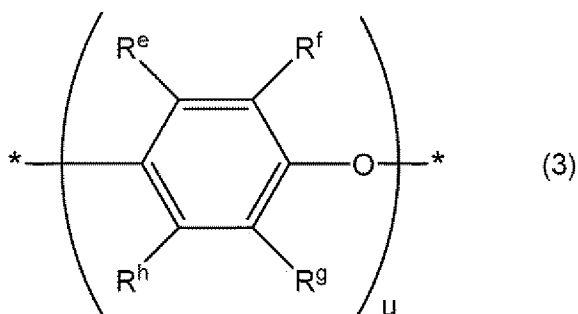


[0029] 一般式（2）中、 R^d は、水素原子またはアルキル基を示す。前記アルキル基は、特に限定されず、例えば、炭素数1以上18以下のアルキル基であってもよく、炭素数1以上10以下のアルキル基であってもよく、炭素数1以上8以下のアルキル基であってもよい。前記アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記アルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基等が挙げられる。前記アルキル基は、メチル基であってもよく、エチル基であってもよい。

なお、一般式（２）中、＊は結合部分を示す。

[0030] 前記（Ａ）変性ポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテル鎖を分子中に有しており、例えば、下記一般式（３）で表される繰り返し単位を分子中に有していてもよい。

[0031] [化7]



[0032] 一般式（３）中、 u は１以上１００以下の整数であり、１以上５０以下の整数であってもよく、１以上２０以下の整数であってもよい。 $R^e \sim R^h$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニルカルボニル基またはアリール基である。 $R^e \sim R^h$ が複数存在する場合、複数の R^e 、複数の R^f 、複数の R^g 及び複数の R^h は、それぞれ同一でも異なってもよい。なお、一般式（３）中、＊は結合部分を示す。

[0033] $R^e \sim R^h$ のアルキル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数１以上１８以下のアルキル基であってもよく、炭素数１以上１０以下のアルキル基であってもよく、炭素数１以上８以下のアルキル基であってもよい。前記アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記アルキル基は、具体的には、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、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基等が挙げられる。前記アルキル基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基であってもよい。

[0034] $R^e \sim R^h$ のアルケニル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数２以上１８以下のアルケニル基であってもよく、炭素数２以上１０以下のアルケニル基であってもよく、炭素数２以上８以下のアルケニル基であってもよい。

前記アルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記アルケニル基は、具体的には、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基等が挙げられる。

[0035] $R^e \sim R^h$ のアルキニル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数2以上18以下のアルキニル基であってもよく、炭素数2以上10以下のアルキニル基であってもよく、炭素数2以上8以下のアルキニル基であってもよい。前記アルキニル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記アルキニル基は、具体的には、エチニル基、プロパー2-イン-1-イル基（プロパルギル基）等が挙げられる。

[0036] $R^e \sim R^h$ のアルキルカルボニル基は、アルキル基で置換されたカルボニル基であれば、特に限定されないが、例えば、炭素数2以上18以下のアルキルカルボニル基であってもよく、炭素数2以上10以下のアルキルカルボニル基であってもよい。前記アルキルカルボニル基は、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、シクロヘキシルカルボニル基等が挙げられる。

[0037] $R^e \sim R^h$ のアルケニルカルボニル基は、アルケニル基で置換されたカルボニル基であれば、特に限定されないが、例えば、炭素数3以上18以下のアルケニルカルボニル基であってもよく、炭素数3以上10以下のアルケニルカルボニル基であってもよい。前記アルケニルカルボニル基は、具体的には、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基等が挙げられる。

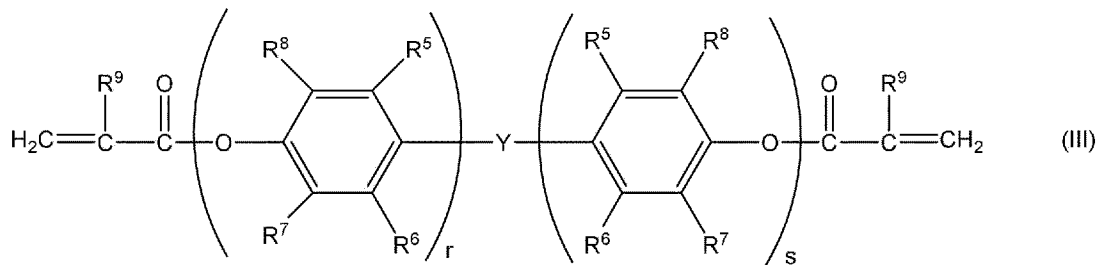
[0038] $R^e \sim R^h$ のアルキニルカルボニル基は、アルキニル基で置換されたカルボニル基であれば、特に限定されないが、例えば、炭素数3以上18以下のアルキニルカルボニル基であってもよく、炭素数3以上10以下のアルキニルカルボニル基であってもよい。前記アルキニルカルボニル基は、具体的には、プロピオロイル基等が挙げられる。

[0039] $R^e \sim R^h$ のアリール基は、特に限定されないが、例えば、炭素数6以上10以下のアリール基であってもよい。前記アリール基は、具体的には、フェニル基等が挙げられる。

[0040] また、 $R^e \sim R^h$ のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基はさらに置換基を有していてもよい。該置換基としては、例えば、カルボキシ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、アミノ基等が挙げられる。

[0041] 前記(A)変性ポリフェニレンエーテルとしては、絶縁信頼性の観点から、下記一般式(III)で表される化合物であってもよい。

[0042] [化8]



[0043] 一般式(III)中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数2以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルケニル基、炭素数2以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルキニル基、または炭素数6以上10以下のアリール基である。 $R^5 \sim R^8$ のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基の具体例としては、前記 $R^e \sim R^h$ で例示したものを挙げることができる。また、複数の R^5 、複数の R^6 、複数の R^7 及び複数の R^8 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

中でも、絶縁信頼性の観点から、 R^5 及び R^6 は、水素原子であってもよく、 R^7 及び R^8 は、メチル基であってもよい。

[0044] R^9 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 R^9 のアルキル基の具体例としては、前記 R^d で例示したものを挙げることができる。また、複数の R^9 は、それぞれ同一でも異なってもよい。中でも、絶縁信頼性の観点から、 R^9 はメチル基であってもよい。

[0045] Yは、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基である。中でも、絶縁信頼性の観点から、Yはジメチルメチレン基であってもよい。

[0046] rは1以上100以下の整数であり、1以上50以下の整数であってもよく、1以上20以下の整数であってもよい。sは、1以上100以下の整数

であり、1以上50以下の整数であってもよく、1以上20以下の整数であってもよい。また、 $r + s$ は2以上200以下の整数であり、2以上100以下の整数であってもよく、2以上40以下の整数であってもよい。

[0047] 前記(A)変性ポリフェニレンエーテルの数平均分子量(M_n)は、特に限定されない。前記数平均分子量は、具体的には、500以上8,000以下であってもよく、800以上6,000以下であってもよく、1,000以上4,000以下であってもよい。

なお、ここで、数平均分子量は、一般的な分子量測定方法で測定したものであればよく、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いて測定した値等が挙げられる。

[0048] 前記(A)変性ポリフェニレンエーテルとしては、市販品を用いることができる。前記市販品としては、例えば、SA9000(サビックス社製、商品名;数平均分子量(M_n)2,000以上3,000以下)、OPE-2St(三菱瓦斯化学(株)製、商品名;数平均分子量(M_n)2,000以上6,000以下)等が挙げられる。

[0049] 前記(A)変性ポリフェニレンエーテルの含有量は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)架橋剤、(C)架橋助剤、および(D)有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、40質量%以上95質量%以下であってもよく、50質量%以上75質量%以下であってもよい。(A)変性ポリフェニレンエーテルの含有量を前記範囲とすることで、硬化物の誘電率および誘電正接を低くすることができ、また、耐熱性を高めることができる。

[0050] 本実施形態で用いられる(B)架橋剤は、(A)変性ポリフェニレンエーテルおよび(C)架橋助剤と反応して重合体(架橋物)を形成する成分である。ここで、本明細書において、(B)架橋剤とは、(A)変性ポリフェニレンエーテルと、(B)架橋剤と、(D)有機過酸化物とを混合して、加熱することで重合(架橋)し、高い耐熱性の重合体(架橋物)を得られるものをいう。また、(C)架橋助剤とは、(A)変性ポリフェニレンエーテルと(B)架橋剤との架橋反応の進行を助ける役割を果たすものであり、(B)架橋剤を

含まずに、(A) 変性ポリフェニレンエーテルと、(C) 架橋助剤と、(D) 有機過酸化物を混合して、加熱しても十分に重合(架橋)が進まず、高い耐熱性の重合体(架橋物)が得られないものをいう。

前記(B) 架橋剤は、炭素-炭素二重結合を分子内に有するものであれば、特に限定されない。前記(B) 架橋剤を用いることにより、優れた誘電特性および耐熱性を有する硬化物を得ることができる。そして、前記(B) 架橋剤において、分子内の炭素-炭素二重結合と(A) 変性ポリフェニレンエーテルの炭素-炭素二重結合が重合することで、硬化物の耐熱性が向上し、高い絶縁信頼性および接続信頼性が得られる。

[0051] 前記(B) 架橋剤としては、例えば、分子中に炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物、アルケニルイソシアヌレート化合物、スチレン、スチレン誘導体、分子中にアリル基を少なくとも1個以上有するアリル化合物、分子中にマレイミド基を少なくとも1個以上有するマレイミド化合物、変性マレイミド化合物、及び分子中にアセナフチレン構造を有するアセナフチレン化合物等が挙げられる。また、前記分子中に炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物としては、分子中にメタクリロイル基を2個以上有する多官能メタクリレート化合物、分子中にアクリロイル基を2個以上有する多官能アクリレート化合物、及び分子中にビニル基を2個以上有する多官能ビニル化合物等が挙げられる。前記多官能メタクリレート化合物としては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート等が挙げられる。前記多官能アクリレート化合物としては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート等が挙げられる。前記多官能ビニル化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジブチルベンゼン及びポリブタジエン等が挙げられる。

前記アルケニルイソシアヌレート化合物としては、イソシアヌレート構造及びアルケニル基を分子中に有する化合物であればよく、例えば、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)等のトリアルケニルイソシアヌレート化合物等が挙げられる。前記スチレン誘導体としては、ブロモスチレン等が挙げられる。前記アリル化合物としては、トリアリルシアヌレート(TAC)等

が挙げられる。前記変性マレイミド化合物としては、例えば、分子中の一部がアミン変性された変性マレイミド化合物、分子中の一部がシリコーン変性された変性マレイミド化合物、及び分子中の一部がアミン変性及びシリコーン変性された変性マレイミド化合物等が挙げられる。

前記（Ｂ）架橋剤として、これらを用いると、硬化反応により架橋が形成されると考えられ、本実施形態の樹脂組成物の硬化物の耐熱性をより高めることができる。前記（Ｂ）架橋剤は、例示した架橋剤を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] また、前記（Ｂ）架橋剤としては、炭素－炭素二重結合を分子中に２個以上有する化合物と、炭素－炭素二重結合を分子中に１個有する化合物とを併用してもよい。炭素－炭素二重結合を分子中に１個有する化合物としては、具体的には、分子中にビニル基を１個有する化合物（モノビニル化合物）等が挙げられる。

[0053] 前記（Ｂ）架橋剤としては、耐熱性の観点から、ジブチルベンゼン、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートより選ばれる少なくとも１種の化合物であってもよく、トリアリルイソシアヌレートであってもよい。

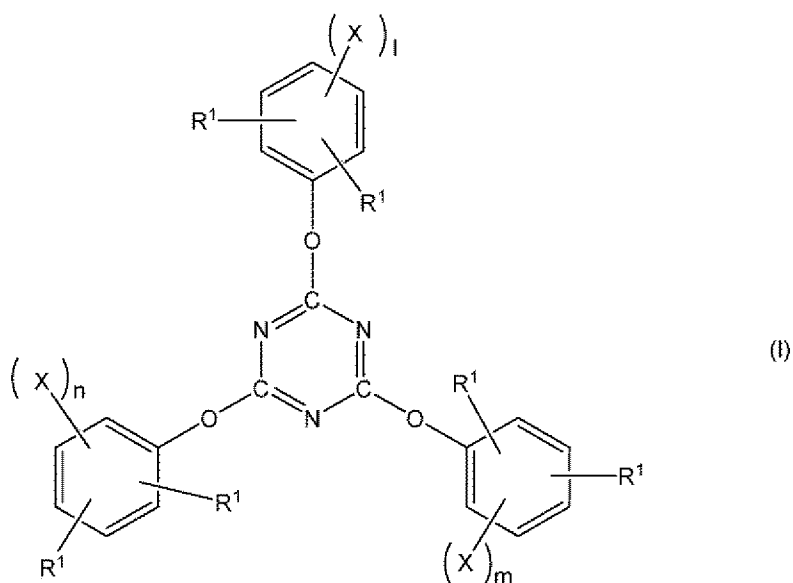
[0054] 前記（Ｂ）架橋剤としては、市販品を用いることができる。トリアリルイソシアヌレートとしては、例えば、ＴＡＩＣＲＯＳ（エボニック社製、商品名）等が挙げられる。トリアリルシアヌレートとしては、例えば、ＴＡＣ（エボニック社製、商品名）等が挙げられる。ジビニルベンゼンとしては、例えば、ＤＶＢ－９６０（日鉄ケミカル＆マテリアル（株）製、商品名）等が挙げられる。トリシクロデカンジメタノールジアクリレートとしては、Ａ－ＤＣＰ（新中村化学工業（株）製、商品名）等が挙げられる。トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートとしては、ＤＣＰ（新中村化学工業（株）製、商品名）等が挙げられる。

[0055] 前記（Ｂ）架橋剤の含有量は、（Ａ）変性ポリフェニレンエーテル、（Ｂ）

）架橋剤、（C）架橋助剤、および（D）有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、5質量%以上60質量%以下であってもよく、10質量%以上40質量%以下であってもよい。（B）架橋剤の含有量を前記範囲とすることで、硬化物の誘電率および誘電正接を低くすることができる。

[0056] 本実施形態で用いられる（C）架橋助剤は、下記一般式（I）又は一般式（II）で表される化合物であり、（A）変性ポリフェニレンエーテルおよび（B）架橋剤と反応して重合体（架橋物）を形成する成分である。一般式（I）又は一般式（II）に存在する二重結合と、（A）変性ポリフェニレンエーテルおよび（B）架橋剤に存在する二重結合とが反応して重合し、硬化物となる。

[0057] [化9]



[0058] 一般式（I）中、Xはそれぞれ独立に2-プロペニル基、又は2-メチル-2-プロペニル基である。Xは2-プロペニル基であってもよい。R¹はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である。R¹は、水素原子であってもよい。

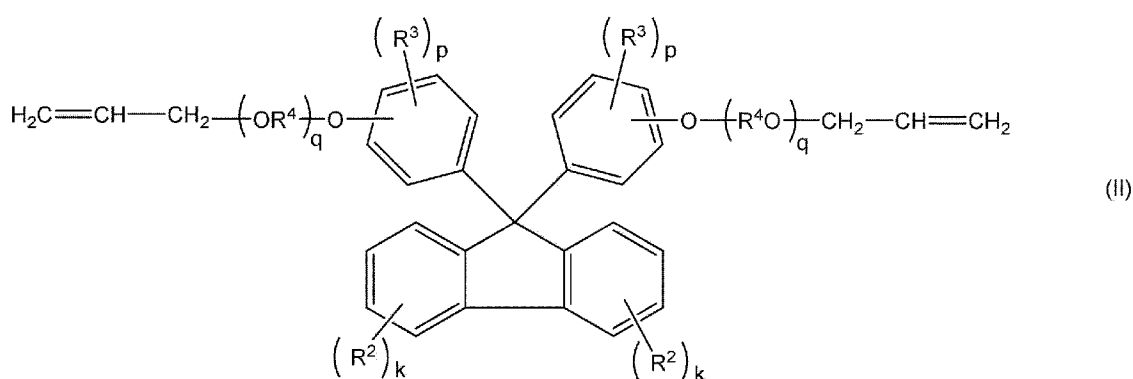
R¹の低級アルキル基は、炭素数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であってもよい。前記低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

R¹の低級アルコキシ基は、炭素数1以上6以下のアルコキシ基であってもよい。前記低級アルコキシ基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる。

また、X及びR¹が複数存在する場合、複数のX及び複数のR¹は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0059] l、m、nは0又は1の整数であり、かつそれらの少なくとも一つは1である。

[0060] [化10]



[0061] 一般式 (II) 中、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基である。該炭化水素基としては、炭素数1以上10以下のアルキル基であってもよく、炭素数1以上6以下のアルキル基であってもよい。前記炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記炭化水素基としては、具体的には、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、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。前記炭化水素基は、メチル基であってもよく、エチル基であってもよい。

R⁴はそれぞれ独立にアルキレン基である。該アルキレン基としては、炭素数1以上10以下のアルキレン基であってもよく、炭素数1以上6以下のアルキレン基であってもよい。前記アルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。前記アルキレン基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ヘキ

シレン基、オクチレン基等が挙げられる。前記アルキレン基は、メチレン基であってもよく、エチレン基であってもよい。

$R^2 \sim R^4$ が複数存在する場合、複数の R^2 、複数の R^3 及び複数の R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0062] k は0以上4以下の整数であり、0以上2以下の整数であってもよく、0であってもよい。 p は0以上4以下の整数であり、0以上2以下の整数であってもよく、1であってもよい。 q は0以上10以下の整数であり、0以上4以下の整数であってもよく、0以上2以下の整数であってもよく、0であってもよい。

[0063] 前記(C)架橋助剤としては、硬化物の耐熱性の観点からは、一般式(I)で表される化合物であってもよく、配線基板の絶縁信頼性の観点からは、一般式(II)で表される化合物であってもよい。

[0064] 前記(C)架橋助剤の分子量は、耐熱性の観点から、400以上であってもよい。上限値としては、1,000であってもよい。

[0065] 前記(C)架橋助剤としては、市販品を用いることもできる。一般式(I)で表される化合物の市販品としては、TAC-HTP(エボニック社製、商品名)等が挙げられる。一般式(II)で表される化合物の市販品としては、OGSOLAL-001(大阪ガス(株)製、商品名)等が挙げられる。

[0066] 前記(C)架橋助剤の含有量は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)架橋剤、(C)架橋助剤、および(D)有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、1質量%以上35質量%以下であってもよく、3質量%以上20質量%以下であってもよい。(C)架橋助剤の含有量を前記範囲とすることで、硬化物の耐熱性を高めることができ、また、該硬化物の誘電率および誘電正接を低くすることができる。

[0067] なお、本実施形態に係る樹脂組成物には、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)架橋剤および(C)架橋助剤以外の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の少なくとも1種が添加されていてもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、GPPS(汎用ポリスチレン)、HIPS(耐衝撃性ポリスチレン)

）などが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 本実施形態で用いられる（D）有機過酸化物は、ラジカル開始剤として作用する化合物であれば特に限定されない。（D）有機過酸化物は、（A）変性ポリフェニレンエーテル、（B）架橋剤および（C）架橋助剤をラジカル反応により重合させて、これらの重合体（架橋物）を得るために、穏和な条件でラジカルを発生させ、重合反応を進める化合物である。

[0069] 前記（D）有機過酸化物としては、公知のラジカル開始剤として機能する有機過酸化物が挙げられる。前記（D）有機過酸化物は、硬化物の誘電率をより低くする観点から、分子量が30以上400以下であってもよく、30以上300以下であってもよく、30以上200以下であってもよい。

[0070] 前記（D）有機過酸化物の市販品としては、パーブチル（登録商標）D（日油（株）製、商品名；ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、分子量：146）、パーブチル（登録商標）Z（日油（株）製、商品名；*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、分子量：194）、パーヘキシン（登録商標）25B（日油（株）製、商品名；2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキサイド）ヘキシン-3、分子量：286）、パーブチル（登録商標）P（日油（株）製、商品名； α , α' -ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、分子量：338）等が挙げられる。

なお、前記（D）有機過酸化物は、ベンゼン環を有しない構造であってもよい。前記（D）有機過酸化物は、ベンゼン環を有しないことで、硬化物の誘電正接をより効率よく低下させることができる。前記（D）有機過酸化物は、耐熱性の観点から、パーブチルDであってもよい。

[0071] 前記（D）有機過酸化物の含有量は、（A）変性ポリフェニレンエーテル、（B）架橋剤、（C）架橋助剤、および（D）有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、0.01質量%以上15質量%以下であってもよく、0.5質量%以上10質量%以下であってもよい。（D）有機過酸化物の

含有量を前記範囲とすることで、樹脂組成物を金属張積層板などの形成に用いる場合に、金属箔との密着性を向上させることができる。

[0072] 本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに、(E) 有機溶剤を含有してもよい。(E) 有機溶剤は、樹脂成分、すなわち (A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) 架橋剤、(C) 架橋助剤および (D) 有機過酸化物を溶解または分散させるための溶剤として用いられる。

前記 (E) 有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの溶剤が挙げられる。前記 (E) 有機溶剤は、溶解性、貯蔵安定性の観点から、トルエン又はメチルエチルケトンのうち少なくとも1種を含んでもよい。また、前記 (E) 有機溶剤は、プリプレグの乾燥性の観点から、メチルエチルケトンであってもよい。

[0073] 前記 (E) 有機溶剤を用いる場合、その含有量は、プリプレグの塗布性、外観の観点から、(A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) 架橋剤、(C) 架橋助剤、および (D) 有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、外添で25質量%以上100質量%以下であってもよく、35質量%以上65質量%以下であってもよい。

[0074] 本実施形態に係る樹脂組成物は、本開示の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、シリカ、難燃剤、応力緩和剤などを含んでもよい。

シリカとしては、この種の組成物に配合されるものであればよく、例えば、粉砕シリカ、溶融シリカなどが挙げられる。シリカは、これらを単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。シリカとしては、より具体的には、メタクリルシランで表面処理した溶融シリカが挙げられ、例えば、SFP-30MHM（デンカ（株）製、商品名）、SFP-130MC（デンカ（株）製、商品名）、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3（いずれも（株）龍森製、商品名）などを用いることができる。

[0075] シリカとしては、平均粒径が10 μ m以下のシリカ粒子を用いてもよく、

0.1 μm 以上10 μm 以下のシリカ粒子を用いてもよい。このような大きさのシリカ粒子を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などの形成に用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができる。

なお、前記シリカの平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置等を用いて測定した粒度分布において積算体積が50%となる粒径（50%粒径D₅₀）のことである。

[0076] シリカを用いる場合その含有量は、（A）変性ポリフェニレンエーテル、（B）架橋剤、（C）架橋助剤、および（D）有機過酸化物の合計量を100質量部としたときに、5質量部以上40質量部以下であってもよく、10質量部以上40質量部以下であってもよい。シリカの含有量を前記範囲とすることで、樹脂組成物の溶融流動性がより向上する。さらに、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができ、スルーホール接続信頼性もより向上させることができる。

[0077] 難燃剤は、この種の樹脂組成物に配合されるものであればよく、特に限定されず、例えば、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、赤燐、芳香族リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスファゼン、メラミンシアノレートなどが挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。誘電特性並びに耐燃性、耐熱性、密着性、耐湿性、耐薬品性、信頼性などの観点から、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウムが用いられてもよい。

[0078] 難燃剤を用いる場合その含有量は、（A）変性ポリフェニレンエーテル、（B）架橋剤、（C）架橋助剤、および（D）有機過酸化物の合計量を100質量部としたときに、15質量部以上45質量部以下であってもよい。難燃剤の含有量を前記範囲とすることで、誘電特性、密着性および耐湿性にほ

とんど影響を与えることなく、耐燃性および耐熱性をより向上させることができる。

[0079] 応力緩和剤は、この種の樹脂組成物に配合されるものであればよく、特に限定されず、例えば、コアシェル構造体のシリコン樹脂粒子、コアシェル構造体以外のシリコン樹脂粒子などが挙げられる。シリコン樹脂粒子としては、例えば、シリコンゴム-シリコンレジン複合パウダー（信越化学工業（株）製、商品名：X-52-7030）、MSP-1500（日興リカ（株）製、商品名）、MSP-3000（日興リカ（株）製、商品名）などが挙げられる。これらの応力緩和剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0080] コアシェル構造体のシリコン樹脂粒子（以下、単にコアシェル構造体ともいう）は、コア部およびシェル部の少なくともいずれか一方にシリコン系重合体を有するものであり、樹脂組成物の硬化物に弾性を付与するために使用される成分である。コアシェル構造体において、コア部がシリコンゴムのように弾性を有するシリコン系重合体で、シェル部がシリコンレジンのように耐溶剤性を有するシリコン系重合体とすることで、十分に分散し、樹脂組成物の硬化物に弾性を付与することができる。

また、コア部にシリコン系重合体を用いた場合、耐溶剤性が良好であり、シェル部にシリコン系重合体を用いた場合、耐熱性が良好である。

[0081] 応力緩和剤としては、 $10\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有するものを用いてもよい。このような平均粒径を有する応力緩和剤を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などの形成に用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができる。

応力緩和剤を用いる場合その含有量は、（A）変性ポリフェニレンエーテル、（B）架橋剤、（C）架橋助剤、および（D）有機過酸化物の合計量を100質量部としたときに、1質量部以上10質量部以下であってもよい。応力緩和剤の含有量を前記範囲とすることで、樹脂組成物が、例えば、金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性および耐吸湿性をより

向上させることができ、スルーホール接続信頼性もより向上させることができる。

[0082] 本実施形態に係る樹脂組成物には、上述の成分以外にも、その用途に応じてシリカ以外の充填剤、添加剤などが適宜添加されていてもよい。シリカ以外の充填剤としては、例えば、酸化チタン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球などが挙げられる。添加剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などが挙げられる。添加剤は、具体的には、R-42（堺化学（株）製）、IRGANOX 1010（BASF社製）などが挙げられる。充填剤および添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0083] 本実施形態に係る樹脂組成物は、例えば、上述の（A）～（D）の各成分および必要に応じて他の成分を混合して得られるが、混合方法は公知の方法により行えばよく、特に限定されない。混合方法としては、例えば、全成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、押出機などにより加熱して行う溶融ブレンド法などが挙げられる。

[0084] 本実施形態に係る樹脂組成物の固形分中における前記（A）～（D）成分の含有量は、シリカを含有する場合には、35質量%以上70質量%以下であってもよく、50質量%以上60質量%以下であってもよく、シリカを含有しない場合には、60質量%以上95質量%以下であってもよく、75質量%以上85質量%以下であってもよい。

[0085] <プリプレグ>

図1は、本開示のプリプレグの一実施形態の概略構成を示す断面図である。

本実施形態に係るプリプレグ10は、基材1と、該基材1に塗布または含浸された本実施形態に係る樹脂組成物の半硬化物2と、を有して構成される。

例えば、プリプレグは、上記説明した樹脂組成物を、常法に従って、基材に塗布または含浸後、乾燥して半硬化させて得られる。基材としては、例え

ば、ガラス、ポリイミドなど繊維の織布および不織布、紙などが挙げられる。ガラスの材質は、通常のEガラスの他、Dガラス、Sガラス、クォーツガラスなどが挙げられる。

[0086] プリプレグの中で基材の占める割合は、プリプレグ全体の20質量%以上80質量%以下であってもよい。基材がこのような割合であれば、プリプレグの硬化後の寸法安定性および強度がより発揮されやすい。さらに、より優れた誘電特性も得られる。このプリプレグには、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などのカップリング剤を使用することができる。

[0087] 本実施形態に係るプリプレグを製造する方法は特に限定されず、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物を、必要に応じて溶剤に均一に溶解または分散させて、基材に塗布または含浸後、乾燥する方法が挙げられる。また、樹脂組成物を溶融して、基材中に含浸させてもよい。

上記溶剤としては、例えば、トルエンのような芳香族系溶剤、メチルエチルケトンのようなケトン系溶剤などが挙げられる。

[0088] 塗布方法および含浸方法は特に限定されず、例えば、樹脂組成物の溶解液または分散液をスプレー、刷毛、バーコーターなどを用いて塗布する方法、樹脂組成物の溶解液または分散液に基材を浸漬する方法（ディッピング）などが挙げられる。塗布または含浸は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。あるいは、樹脂濃度の異なる複数の溶解液または分散液を用いて、塗布または含浸を繰り返すことも可能である。

[0089] 前記プリプレグは、例えば加熱成形に供されて積層板に加工される。積層板は、例えば、所望の厚さに応じてプリプレグを複数枚重ね合わせ、加熱加圧成形することによって得られる。さらに、得られた積層板と別のプリプレグとを組み合わせて、より厚い積層板を得ることもできる。積層成形および硬化は、通常熱プレス機を用いて同時に行われるが、両者を分けて行ってもよい。すなわち、最初にプリプレグを積層成形して半硬化の積層板を得、次に熱処理機で処理して完全に硬化させてもよい。加熱加圧成形は、80℃以

上300℃以下、0.1MPa以上50MPa以下の加圧下、1分間以上10時間以下で行ってもよく、150℃以上250℃以下、0.5MPa以上10MPa以下の加圧下、10分間以上5時間以下で行ってもよい。

[0090] また、前記プリプレグは、本実施形態の樹脂組成物として（E）有機溶剤を含有する樹脂組成物を用いる場合、プリプレグ中における（E）有機溶剤が0.5質量%以下（但し、0質量%を除く）となるようにしてもよい。すなわち、プリプレグ中に（E）有機溶剤が0質量%を超えて残存していると、得られるプリプレグの流動性が改善され、硬化後のプリプレグの金属箔との密着性も向上する。一方、プリプレグ中に（E）有機溶剤が0.5質量%以下である場合、硬化後のプリプレグのガラス転移温度の低下を低減し、耐熱性を維持できる。プリプレグ中における（E）有機溶剤の残存量は、0.1質量%以上0.3質量%以下であってもよい。（E）有機溶剤の残存量は、例えばガスクロマトグラフを用いて測定されるが、この測定方法に限定されない。

[0091] （E）有機溶剤のプリプレグ中における含有量は、下記の方法で求められる。例えば、有機溶剤にトルエンを使用した場合、プリプレグをエチルベンゼンに溶かし、この溶液をガスクロマトグラフに導入する。前記溶液中のトルエン量を測定し、プリプレグ全体中のトルエンの質量を算出することで含有量が得られる。

[0092] <金属張積層板>

図2は、本開示の金属張積層板の一実施形態の概略構成を示す断面図である。

本実施形態に係る金属張積層板20は、本実施形態に係るプリプレグ10の硬化物を含む絶縁層11の表面に導電性金属箔12を備えて構成される。導電性金属箔12は、絶縁層11の片面に設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。また、絶縁層11は、図2に示すように、複数枚重ね合わせた積層板としてもよい。

前記金属張積層板は、プリプレグと導電性金属箔とを重ね合わせ、加熱加

圧成形して得ることができる。

[0093] ここで、導電性金属箔は、公知の金属張積層板に用いられる導電性金属箔であればよく、特に限定されない。導電性金属箔としては、例えば、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔、アルミニウム箔、これらの金属箔を重ね合わせた複合箔などが挙げられる。導電性金属箔は、銅箔であってもよい。

[0094] 導電性金属箔の厚みは特に限定されず、 $5\mu\text{m}$ 以上 $105\mu\text{m}$ 以下であってもよい。本実施形態に係る金属張積層板は、本実施形態に係るプリプレグと導電性金属箔とをそれぞれ所望の枚数重ね合わせ、加熱加圧成形しても得られる。前記金属張積層板は、例えばプリント基板の製造などに用いられる。

[0095] <配線基板>

図3は、本開示の配線基板の一実施形態の概略構成を示す断面図である。

本実施形態に係る配線基板30は、複数の絶縁層21と該絶縁層間に配置された導体層22とを有する。前記絶縁層21は、基材と本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物、すなわち、本実施形態のプリプレグの硬化物で形成されている。

前記導体層22は、例えば、本実施形態に係る金属張積層板の導電性金属箔を所定の配線パターンにエッチングして形成することができる。

[0096] 本実施形態に係る配線基板30は、例えば、本実施形態に係る金属張積層板に回路（導体層）22およびスルーホール23が形成された内層板とプリプレグとを重ね合わせ、プリプレグの表面に導電性金属箔を積層させた後、加熱加圧成形して得られる。さらに、表面の導電性金属箔に回路（導体層）22およびスルーホール23を形成して、多層プリント配線基板としてもよい。

実施例

[0097] 次に実施例により、本開示を具体的に説明するが、本開示は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0098] （実施例1～12、比較例1～6）

表1及び表2に示す割合となるように、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)架橋剤、(C)架橋助剤、(D)有機過酸化物、およびシリカを混合した。これらを室温(25℃)で攪拌して樹脂組成物を得た。さらに、樹脂組成物を(E)有機溶剤に溶解させて、(E)有機溶剤を含む樹脂組成物(樹脂ワニス)を得た。

[0099] 得られた樹脂ワニスに100μmの厚みを有するガラス織布(旭化成(株)製、商品名:A3313/AS760MSW)を浸漬して、樹脂ワニスをガラス織布に含浸させた。その後、ガラス織布を130℃で7分間乾燥させ、130μmの厚みを有するプリプレグを得た。

[0100] 次に、得られたプリプレグを8枚重ね合わせ積層体を調製した。得られた積層体の両面に18μmの厚みを有する銅箔を積層した。3MPaの加圧下で、190℃で90分間加熱し、プリプレグ中の樹脂を硬化させて、0.9mmの厚みを有する銅張積層板を得た。

[0101] なお、実施例および比較例で使用した表1及び表2に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

[0102] [(A)変性ポリフェニレンエーテル]

- ・(A1)メタクリル変性ポリフェニレンエーテル SA9000(サビックス社製、商品名;数平均分子量(Mn):2,000以上3,000以下)
- ・(A2)ビニルスチレン変性ポリフェニレンエーテル OPE-2St(三菱瓦斯化学(株)製、商品名;数平均分子量(Mn):2,000以上6,000以下)

[0103] [(A)成分以外の変性ポリフェニレンエーテル]

- ・(a1)無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル APPE-LM(旭化成(株)製、商品名;数平均分子量(Mn):20,000以上40,000以下)

[0104] [(B)架橋剤]

- ・(B1)トリアリルイソシアヌレート(エボニック社製、商品名:TAL)

CROS、分子量：300)

・(B2) トリアリルシアヌレート (エボニック社製、商品名：TAC、分子量：249)

・(B3) トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業(株)製、商品名：A-DCP、分子量：304)

[0105] [(C) 架橋助剤]

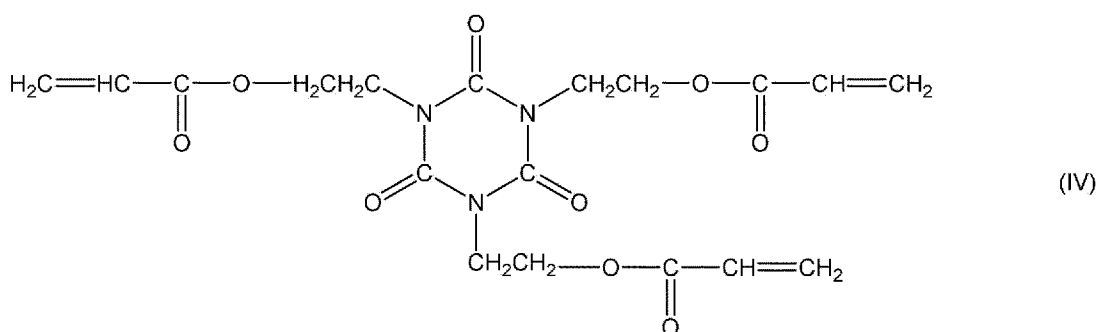
・(C1) トリアジン骨格化合物 TAC HT-P (エボニック社製、商品名；一般式(I)中の R^1 =水素原子、 $X=2$ -プロペニル基、 $l=1$ 、 $m=1$ 、 $n=1$ 、分子量：477)

・(C2) フルオレン化合物 OGSOL AL-001 (大阪ガス(株)製、商品名；一般式(II)中の R^3 =メチル基、 $k=0$ 、 $p=1$ 、 $q=0$ 、分子量：458)

[0106] [(C) 成分以外の架橋助剤]

・(c1) トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート FA-731A (日立化成(株)製、商品名；下記式(IV)で表される化合物、分子量：423)

[0107] [化11]



[0108] [(D) 有機過酸化物]

・(D1) パーヘキシン (登録商標) 25B (日油(株)製、商品名；2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシド)ヘキシノー3、分子量：286)

・(D2) パーブチル (登録商標) P (日油(株)製、商品名； α , α' -ジ(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、分子量：338)

- ・（D3）パーブチル（登録商標）D（日油（株）製、商品名；ジートーブチルパーオキサイド、分子量：146）

[0109] [シリカ]

- ・溶融シリカ SFP-30MHM（デンカ（株）製、商品名；平均粒径：0.8 μm ）

[0110] [(E) 有機溶剤]

- ・トルエン（大伸化学（株）製）
- ・メチルエチルケトン（三協化学（株）製）

[0111] （プリプレグ中の有機溶剤の含有量）

各実施例及び比較例で得られたプリプレグ中の（E）有機溶剤の含有量（残存量）を、ガスクロマトグラフを用いて測定した。結果を表1及び2に示す。

[0112] [特性]

上記得られた銅張積層板について、以下のように特性を評価した。結果を表1及び2に示す。

（誘電率、誘電正接）

得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、PNAネットワークアナライザー（キーサイト・テクノロジー社製、型番：N5227A）を用いて、JISC2138：2007に準じて、10GHzにおける誘電率および誘電正接を円盤型空洞共振器法にて測定した。

なお、誘電率は3.6以下を合格とし、誘電正接は0.009以下を合格とする。

[0113] （ガラス転移温度）

得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、動的粘弾性測定法（DMA法）にて10Hzにおけるガラス転移温度（ $\tan \delta$ のピーク温度）を測定した。

[0114] （ピール強度）

ピール強度については、銅張積層板の銅箔に対して、90度剥離試験を行うことにより測定した（単位：kN/m）。90度剥離試験は、硬化した銅

張積層板の一端を約 10 mm 剥がした試料を、支持金具に取り付け、上記で剥がした銅箔の先端をつかみ、試料の表面に垂直な方向に 50 mm/min の速さで 25 mm 以上剥がして行った。

[0115] (耐リフロー性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路（配線層）およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグを重ね合わせて、190℃、4 MPa で加熱加圧して厚さ 3.0 mm の配線板を得た。得られた配線板を温度 260℃ で 15 秒間 Pb フリーリフロー炉に通す工程を 1 サイクルとする Pb フリーリフロー試験を行い、該配線基板の断面を走査型電子顕微鏡で確認し、該配線基板の断面に膨れ又は剥がれが発生するまでのサイクル数を求めた。

なお、表 1 において、20 サイクル後の配線基板の断面に膨れ及び剥がれが確認されなかった場合を 10 サイクル以上と表記した。

[0116] (絶縁信頼性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路（配線層）およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグを重ね合わせて、190℃、4 MPa で加熱加圧して厚さ 3.0 mm の配線板を得た。スルーホール間の絶縁性を、前処理：Pb フリーリフロー（260℃、15 秒間）10 サイクル、条件：65℃/85%/20 VDC で試験し、絶縁抵抗が $10^8 \Omega$ 以上を維持されていた時間を測定した。

なお、2000 時間以上を合格とする。

[0117] (接続信頼性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路（配線層）およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグを重ね合わせて、190℃、4 MPa で加熱加圧して厚さ 3.0 mm の配線板を得た。得られた配線板を Pb フリーリフロー（260℃、15 秒間）10 サイクルで前処理した後、 $-65^\circ\text{C} \times 30$ 分間と $125^\circ\text{C} \times 30$ 分間の条件での処理を 1 サイクルとする試験を行い、該配線基板の断面を走査型電子顕微鏡

で確認し、該配線基板のスルーホールにクラックが発生するまでのサイクル数を求めた。

なお、配線基板断面の走査型電子顕微鏡による確認は、1,000サイクルまでは100サイクルごとに行い、1,000サイクル以降は500サイクルごとに行った。また、表1において、3,500サイクル後の配線基板のスルーホールにクラックが確認されなかった場合を3,000サイクル以上と表記した。

なお、2,000サイクル以上を合格とする。

[0118]

[表1]

	単位	実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)変性ポリ フェニエーテル	質量%	65	65	65	65	—	65	65	65	65	—	65	65
(A)成分以外の 変性ポリフェニエーテル	質量%	—	—	—	—	65	—	—	—	—	65	—	—
(B)架橋剤	質量%	20	20	20	25	20	20	20	20	25	20	—	—
(C)架橋助剤	質量%	10	10	10	5	10	—	—	—	—	—	10	10
(C)成分以外の 架橋助剤	質量%	—	—	—	—	—	10	10	10	—	10	—	—
(D)有機過酸化物	質量%	5	—	—	—	—	5	—	—	—	—	5	5
(E)有機溶剤	質量%	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
シリカ	質量%	—	—	—	—	50	—	—	—	—	50	—	—
トリエン	質量%	50	50	50	50	—	50	50	50	50	—	50	50
メチルエチルケトン	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
プリブレグ中の有機溶剤の含有量	質量%	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
誘電率 [10GHz]	—	0.0041	0.0038	0.0029	0.0028	0.0030	0.0038	0.0032	0.0025	0.0026	0.0026	0.0039	0.0037
誘電正接 [10GHz]	°C	240	230	230	220	220	230	220	220	220	220	225	220
ガラス転移温度	°C	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上	10以上
ピール強度	h	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上
耐リフロー性	cycle	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上
絶縁信頼性	cycle	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上
接続信頼性	cycle	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上	3,000以上	3,000以上	2,000以上3,000未満	3,000以上	3,000以上

表1

[0119] [表2]

表2

		単位	比較例					
			1	2	3	4	5	6
(A)変性ホリ フェニレンエーテル	(A1) SA9000	質量%	65	65	—	65	65	65
	(A2) OPE-2St	質量%	—	—	—	—	—	—
(A)成分以外の 変性ホリフェニレンエーテル	(a1) APPE-LM	質量%	—	—	65	—	—	—
(B)架橋剤	(B1) TAIGROS	質量%	30	—	20	—	—	20
	(B2) TAC	質量%	—	30	—	—	—	—
	(B3) A-DCP	質量%	—	—	—	—	—	—
(C)架橋助剤	(C1) TAC HT-P	質量%	—	—	10	30	—	—
	(C2) OGSOL AL-001	質量%	—	—	—	—	30	—
(C)成分以外の 架橋助剤	(c1) FA-731A	質量%	—	—	—	—	—	10
(D)有機過酸化物	(D1) パーヘキシシ (登録商標)25B	質量%	—	—	—	—	—	5
	(D2) パープチル (登録商標)P	質量%	—	—	—	—	—	—
	(D3) パープチル (登録商標)D	質量%	5	5	5	5	5	—
シリカ	SFP-30MHM	質量%	30	30	10	30	30	30
(E)有機溶剤	トルエン	質量%	—	—	—	—	—	50
	メチルエチルケトン	質量%	50	50	50	50	50	—
プリプレグ中の有機溶剤の含有量		質量%	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3
誘電率 [10GHz]		—	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.8
誘電正接 [10GHz]		—	0.0028	0.0045	0.0095	0.0085	0.0075	0.0125
ガラス転移温度		°C	220	180	200	150	170	150
ピール強度		kN/m	0.5	0.5	0.6	0.2	0.4	0.3
耐リフロー性		cycle	10	5	5	0	3	3
絶縁信頼性		h	1,500	1,000	500	100	300	100
接続信頼性		cycle	1,500	1,000	300	100	300	300

[0120] 表1に示すように、実施例に示す(A)～(D)成分を含む樹脂組成物を用いて得られた銅張積層板は誘電正接が低く抑えられており、かつ、これを用いて得られる配線基板は耐リフロー性、絶縁信頼性、及び接続信頼性に優れていることがわかる。

符号の説明

- [0121]
- 1 基材
 - 2 樹脂組成物の半硬化物
 - 10 プリプレグ
 - 20 金属張積層板
 - 11 絶縁層
 - 12 導電性金属箔
 - 30 配線基板
 - 21 絶縁層

2 2 導体層（回路）

2 3 スルーホール

請求の範囲

[請求項1] (A) 主鎖の末端を炭素－炭素二重結合を有する官能基で変性された変性ポリフェニレンエーテルと、

(B) 架橋剤と、

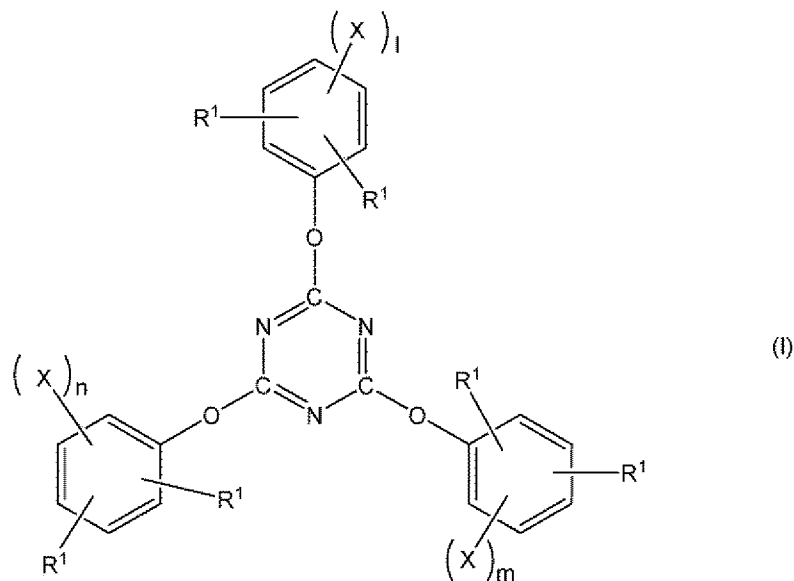
(C) 架橋助剤と、

(D) 有機過酸化物と、

を含有し、

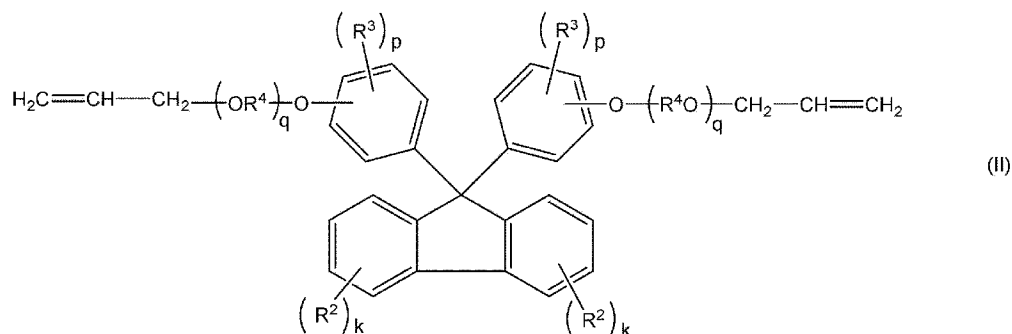
前記 (C) 架橋助剤が下記一般式 (I) 又は一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする樹脂組成物。

[化1]



(式中、Xはそれぞれ独立に2－プロペニル基、又は2－メチル－2－プロペニル基であり、R¹はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシ基、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である。X及びR¹が複数存在する場合、複数のX及び複数のR¹は、それぞれ同一でも異なってもよい。l、m、nは0又は1の整数であり、かつそれらの少なくとも一つは1である。)

[化2]

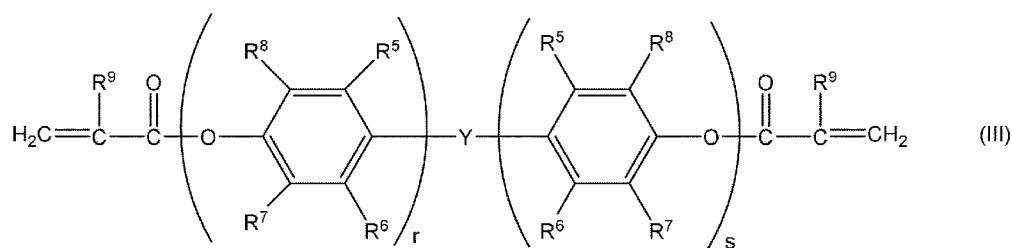


(式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭化水素基であり、 R^4 はそれぞれ独立にアルキレン基である。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ が複数存在する場合、複数の $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 k は0以上4以下の整数、 p は0以上4以下の整数、 q は0以上10以下の整数を示す。)

[請求項2]

前記(A)変性ポリフェニレンエーテルが、下記一般式(III)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

[化3]



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基、炭素数2以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルケニル基、炭素数2以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルキニル基、または炭素数6以上10以下のアリール基であり、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1以上8以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、 Y は、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基である。複数の $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ同一で

も異なってもよい。 r は1以上100以下の整数、 s は1以上100以下の整数、 $r + s$ が2以上200以下の整数である。)

[請求項3] 前記(B)架橋剤が、ジブチルベンゼン、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] さらに(E)有機溶剤としてトルエン又はメチルエチルケトンのうち少なくとも1種を含み、前記(E)有機溶剤の含有量が、前記(A)変性ポリフェニレンエーテル、前記(B)架橋剤、前記(C)架橋助剤および前記(D)有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、外添で25質量%以上100質量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

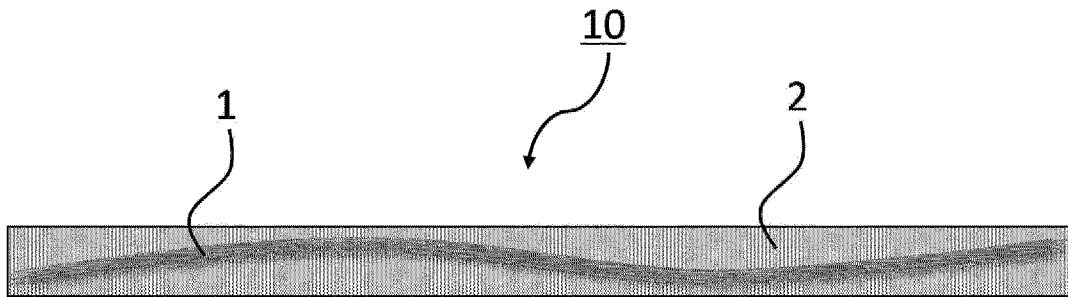
[請求項5] 基材と、
前記基材に塗布または含浸させてなる請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物の半硬化物と、
を有することを特徴とするプリプレグ。

[請求項6] 前記プリプレグ中に含まれる、前記(E)有機溶剤が0.5質量%以下であることを特徴とする請求項5に記載のプリプレグ。

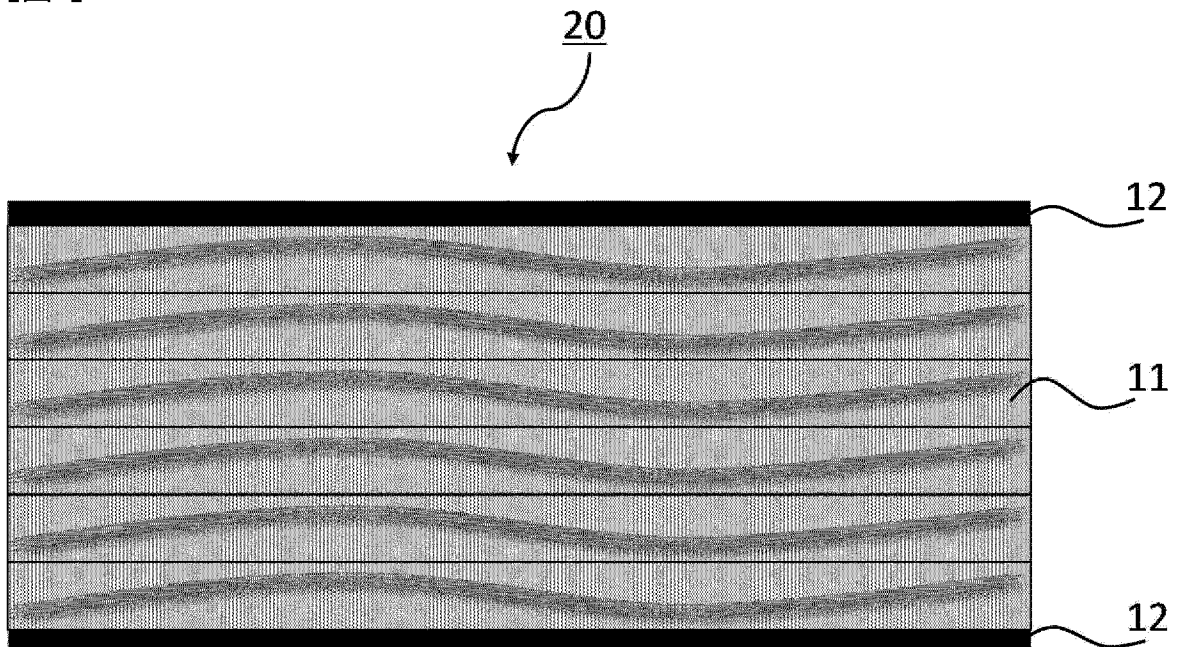
[請求項7] 請求項5又は6に記載のプリプレグの硬化物と、
前記プリプレグの硬化物の表面に設けられた導電性金属箔と、
を有することを特徴とする金属張積層板。

[請求項8] 複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを有する配線基板であって、
前記絶縁層が、請求項5又は6に記載のプリプレグを完全に硬化させてなるものであることを特徴とする配線基板。

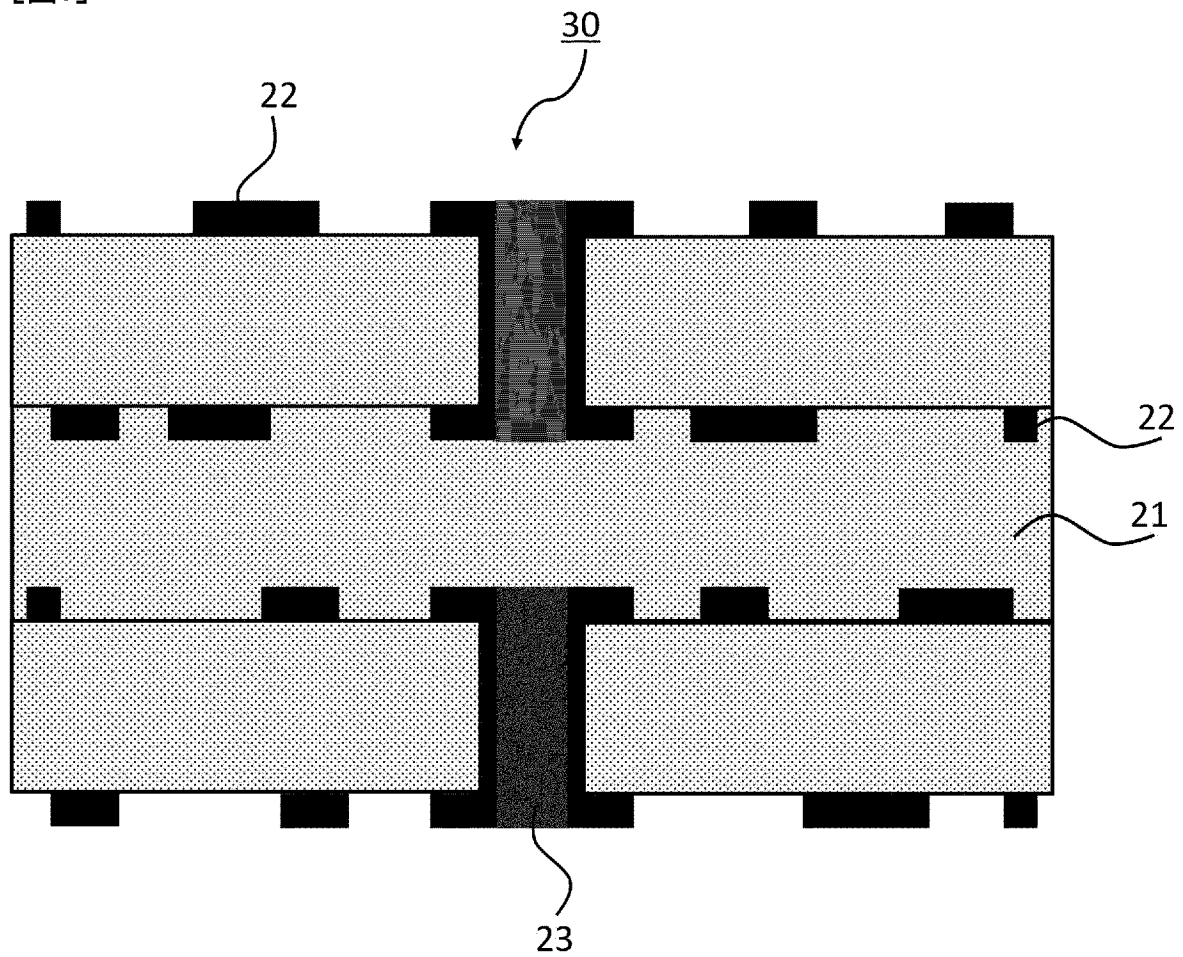
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 5/28(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i

FI: C08F290/06; H05K1/03 630H; H05K1/03 610S; B32B5/28 Z; B32B15/08 105Z; C08J5/24 CEZ

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)

B32B5/28; C08F290/00-290/14; C08J5/24; B32B15/00-15/20; H05K1/03; C08L71/00-71/14

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/203511 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 24 December 2014 (2014-12-24) claims, paragraphs [0010], [0082]-[0084], [0090], examples	1-8
Y	JP 2011-225880 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 10 November 2011 (2011-11-10) claims, paragraph [0008], examples	1-8
Y	WO 2019/198607 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) claims, paragraphs [0008], [0045], examples	1-8
Y	WO 2019/198606 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) claims, paragraphs [0008], [0045], examples	1-8



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

"I" 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
16 March 2021 (16.03.2021)

Date of mailing of the international search report
23 March 2021 (23.03.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/037083 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 31 March 2011 (2011-03-31) claims	1-8
A	JP 2006-63230 A (TDK CORPORATION) 09 March 2006 (2006-03-09) claims	1-8
A	2018-39950 A (KYOCERA CORP.) 15 March 2018 (2018-03-15) claims	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/001492

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/203511 A1	24 Dec. 2014	US 2016/0145370 A1 claims, paragraphs [0010], [0082]- [0084], [0090], examples CN 105358595 A	
JP 2011-225880 A	10 Nov. 2011	US 2011/0263748 A1 claims, paragraph [0009], examples CN 102234378 A	
WO 2019/198607 A1	17 Oct. 2019	KR 10-2011-0118091 A	
WO 2019/198606 A1	17 Oct. 2019	(Family: none)	
WO 2011/037083 A1	31 Mar. 2011	(Family: none)	
JP 2006-63230 A	09 Mar. 2006	KR 10-2012-0083875 A	
JP 2018-39950 A	15 Mar. 2018	claims (Family: none)	
		(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/28(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08F290/06; H05K1/03 630H; H05K1/03 610S; B32B5/28 Z; B32B15/08 105Z; C08J5/24 CEZ		
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）） B32B5/28; C08F290/00-290/14; C08J5/24; B32B15/00-15/20; H05K1/03; C08L71/00-71/14 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/203511 A1 (パナソニック IPマネジメント株式会社) 24.12.2014 (2014 - 12 - 24) 請求の範囲, [0010], [0082]-[0084], [0090], 実施例	1-8
Y	JP 2011-225880 A (エポニック デグサ ゲーエムペーハー) 10.11.2011 (2011 - 11 - 10) 特許請求の範囲, [0008], 実施例	1-8
Y	WO 2019/198607 A1 (日本化薬株式会社) 17.10.2019 (2019 - 10 - 17) 請求の範囲, [0008], [0045], 実施例	1-8
Y	WO 2019/198606 A1 (日本化薬株式会社) 17.10.2019 (2019 - 10 - 17) 請求の範囲, [0008], [0045], 実施例	1-8
A	WO 2011/037083 A1 (積水化学工業株式会社) 31.03.2011 (2011 - 03 - 31) 請求の範囲	1-8
A	JP 2006-63230 A (TDK株式会社) 09.03.2006 (2006 - 03 - 09) 特許請求の範囲	1-8
☒ 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、一般的な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 16.03.2021		国際調査報告の発送日 23.03.2021
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） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-39950 A (京セラ株式会社) 15.03.2018 (2018 - 03 - 15) 特許請求の範囲	1-8

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/JP2021/001492

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2014/203511	A1	24.12.2014	US 2016/0145370 A1 特許請求の範囲, [0010], [0082]-[0084], [0090], 実 施例 CN 105358595 A	
JP	2011-225880	A	10.11.2011	US 2011/0263748 A1 特許請求の範囲, [0009], 実施例 CN 102234378 A KR 10-2011-0118091 A	
WO	2019/198607	A1	17.10.2019	(ファミリーなし)	
WO	2019/198606	A1	17.10.2019	(ファミリーなし)	
WO	2011/037083	A1	31.03.2011	KR 10-2012-0083875 A 特許請求の範囲	
JP	2006-63230	A	09.03.2006	(ファミリーなし)	
JP	2018-39950	A	15.03.2018	(ファミリーなし)	