

(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  
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014584 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)  
B32B 27/20 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
B32B 27/26 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08F 290/06 (2006.01) C08K 3/38 (2006.01)  
C08L 25/02 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
C08L 71/12 (2006.01)

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐藤 幹男 (SATO, **Mikio**). 北井 佑季 (KITAI, **Yuki**). 星野 泰範 (HOSHINO, **Yasunori**).

(74) 代理人: 小谷 昌崇, 外 (KOTANI, **Masataka et al.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026273

(22) 国際出願日: 2021年7月13日(13.07.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

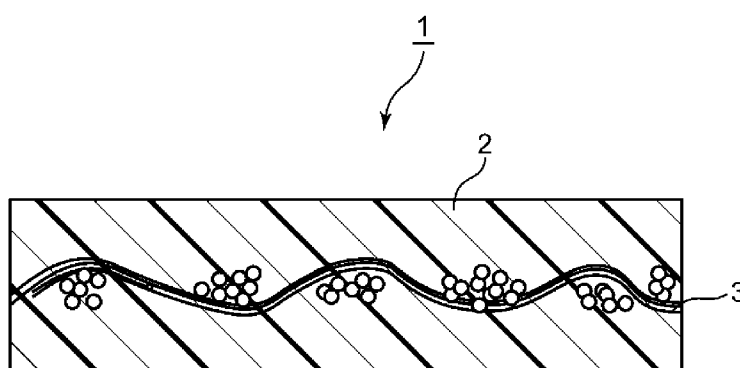
(30) 優先権データ:  
特願 2020-122560 2020年7月17日(17.07.2020) JP

(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,

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PREPREG, FILM PROVIDED WITH RESIN, METAL FOIL PROVIDED WITH RESIN, METAL-CLAD LAMINATE, AND WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付きフィルム、樹脂付き金属箔、金属張積層板、及び配線板



(57) Abstract: One aspect of the present invention relates to a resin composition which is characterized by containing a polyphenylene ether compound, a curing agent that is reactive with the polyphenylene ether compound, and an inorganic filler that contains a boron nitride filler, and which is also characterized in that, with respect to the particle size distribution of the inorganic filler as determined by a laser diffraction particle size distribution measuring method, at least two peaks of the particle size distribution are present in a particle size range of from 0.8  $\mu\text{m}$  to 30.0  $\mu\text{m}$ , specifically, at least one peak is present in a particle size range of from 0.8  $\mu\text{m}$  to 5.0  $\mu\text{m}$  and at least one peak is present in a particle size range of from 5.0  $\mu\text{m}$  to 30.0  $\mu\text{m}$ .



WO 2022/014584 A1

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: 本発明の一局面は、ポリフェニレンエーテル化合物と、前記ポリフェニレンエーテル化合物と反応可能な硬化剤と、窒化ホウ素フィラーを含む無機充填剤とを含有し、前記無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが、粒径0.8~30.0 $\mu$ m範囲に少なくとも二つ存在し、そのピークが、粒径0.8~5.0 $\mu$ m範囲に少なくとも一つと粒径5.0~30.0 $\mu$ m範囲に少なくとも一つ存在することを特徴とする、樹脂組成物に関する。

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付きフィルム、樹脂付き金属箔、金属張積層板、及び配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付きフィルム、樹脂付き金属箔、金属張積層板、及び配線板に関する。

背景技術

[0002] 各種電子機器は、情報処理量の増大に伴い、搭載される半導体デバイスの高集積化、配線の高密度化、及び多層化等の実装技術が進展している。また、各種電子機器に用いられる配線板としては、例えば、車載用途におけるミリ波レーダ基板等の、高周波対応の配線板であることが求められる。各種電子機器において用いられる配線板には、信号の伝送速度を高めるために、信号伝送時の損失を低減させることが求められ、高周波対応の配線板には、特にそれが求められる。この要求を満たすため、各種電子機器において用いられる配線板の基材を構成するための基材材料には、誘電率及び誘電正接が低いことが求められる。

[0003] このような基材材料としては、例えば、PPE（ポリフェニレンエーテル）と架橋型硬化性化合物とホスファフェナントレン誘導体とを含むPPE含有樹脂組成物が報告されている（特許文献1）。

[0004] 一方、基地局のPA（パワーアンプ）基板などに使用される電子材料には、誘電率及び誘電正接が低いことに加えて、熱伝導率が高いことも求められる。これまでに、樹脂組成物の熱伝導率を向上させる手法の一つとして、異方性酸化マグネシウムを含む誘導体用樹脂組成物も報告されているが（特許文献2）、さらに高い熱伝導率を得るために、無機充填剤として窒化ホウ素を使用する技術が報告されている（特許文献3または特許文献4）。

[0005] 上記特許文献3および4に記載の窒化ホウ素フィラーは確かに樹脂組成物

の熱伝導率を改善するが、窒化ホウ素の添加量を増加させると、当該樹脂組成物ではピール強度が低下してしまうという問題があった。よって、単に窒化ホウ素の添加量を増やすだけでは高熱伝導率とピール強度の両立は困難であった。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2015-67700号公報  
特許文献2：特開2015-168731号公報  
特許文献3：特開2013-241321号公報  
特許文献4：特開2014-208818号公報

## 発明の概要

- [0007] 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、かつ、ピール強度に優れた硬化物を得ることができる樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記樹脂組成物を用いて得られる、プリプレグ、樹脂付きフィルム、樹脂付き金属箔、金属張積層板、及び配線板を提供することを目的とする。
- [0008] 本発明者らは、種々検討した結果、上記目的は、以下の構成により達成されることを見出し、さらに検討を重ねて本発明を達成した。
- [0009] つまり、本発明の一態様に係る樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル化合物と、前記ポリフェニレンエーテル化合物と反応可能な硬化剤と、窒化ホウ素フィラーを含む無機充填剤とを含有し、前記無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが、粒径0.8~30.0 $\mu$ m範囲に少なくとも二つ存在し、そのピークが、粒径0.8~5.0 $\mu$ m範囲に少なくとも一つと粒径5.0~30.0 $\mu$ m範囲に少なくとも一つ存在することを特徴とする。

## 図面の簡単な説明

- [0010] [図1]図1は、本発明の実施形態に係るプリプレグの一例を示す概略断面図で

ある。

[図2]図2は、本発明の実施形態に係る金属張積層板の一例を示す概略断面図である。

[図3]図3は、本発明の実施形態に係る配線板の一例を示す概略断面図である。

[図4]図4は、本発明の実施形態に係る樹脂付き金属箔の一例を示す概略断面図である。

[図5]図5は、本発明の実施形態に係る樹脂付きフィルム of の一例を示す概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る実施形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0012] [樹脂組成物]

本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル化合物と、前記ポリフェニレンエーテル化合物と反応可能な硬化剤と、窒化ホウ素フィラーを含む無機充填剤とを含有し、前記無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが、粒径0.8~30.0 $\mu$ m範囲に少なくとも二つ存在し、そのピークが、粒径0.8~5.0 $\mu$ m範囲に少なくとも一つと粒径5.0~30.0 $\mu$ m範囲に少なくとも一つ存在することを特徴とする。

[0013] 上記構成により、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度に優れた硬化物が得られ樹脂組成物を得ることができる。また、前記樹脂組成物を用いることにより、優れた性能を有するプリプレグ、樹脂付きフィルム、樹脂付き金属箔、金属張積層板、及び配線基板を提供できる。

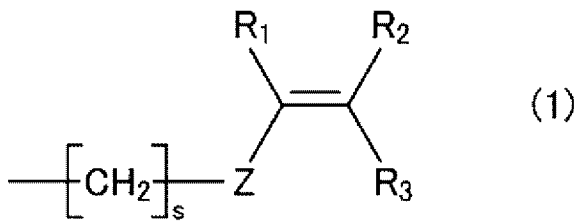
[0014] まず、本実施形態の樹脂組成物の各成分について説明する。

[0015] (ポリフェニレンエーテル化合物)

本実施形態のポリフェニレンエーテル化合物は、特に限定はされないが、より誘電特性を低くするという観点からは、変性ポリフェニレンエーテル化

合物であることが好ましい。さらに好ましくは、後述する式（１）または式（２）で表される基を有するポリフェニレンエーテル化合物であればより望ましい。このようなポリフェニレンエーテル化合物を含有することによって、誘電特性が低く、耐熱性の高い硬化物を得ることができる樹脂組成物となると考えられる。

[0016] [化1]



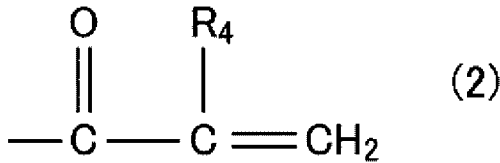
[0017] 式（１）中、 $s$ は $0 \sim 10$ の整数を示す。また、 $Z$ は、アリーレン基を示す。また、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立している。すなわち、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ同一の基であっても、異なる基であってもよい。また、 $R_1 \sim R_3$ は、水素原子又はアルキル基を示す。

[0018] なお、式（１）において、 $s$ が $0$ である場合は、 $Z$ がポリフェニレンエーテルの末端に直接結合していることを示す。

[0019] 上記 $Z$ のアリーレン基は、特に限定されない。このアリーレン基としては、例えば、フェニレン基等の単環芳香族基や、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、このアリーレン基には、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。また、前記アルキル基は、特に限定されず、例えば、炭素数 $1 \sim 18$ のアルキル基が好ましく、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基がより好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、及び、デシル基等が挙げられる。

[0020]

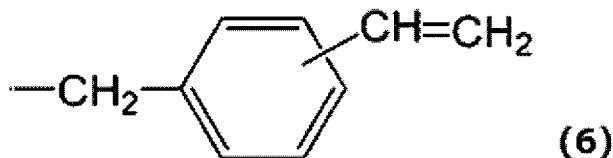
[化2]



[0021] 式(2)中、 $\text{R}_4$ は、水素原子又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1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、及び、デシル基等が挙げられる。

[0022] 前記式(1)で表される置換基の好ましい具体例としては、例えば、ビニルベンジル基を含む置換基等が挙げられる。前記ビニルベンジル基を含む置換基としては、例えば、下記式(6)で表される置換基等が挙げられる。また、前記式(2)で表される置換基としては、例えば、アクリレート基及びメタクリレート基等が挙げられる。

[0023] [化3]

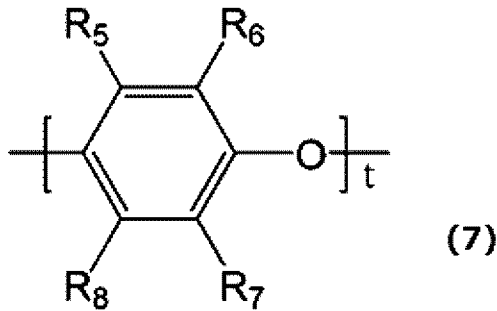


[0024] 前記置換基としては、より具体的には、p-エテニルベンジル基及びm-エテニルベンジル基等のビニルベンジル基(エテニルベンジル基)、ビニルフェニル基、アクリレート基、及び、メタクリレート基等が挙げられる。

[0025] 前記ポリフェニレンエーテル化合物は、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、下記式(7)で表される繰り返し単位を分子中に有していることが好ましい。

[0026]

[化4]



[0027] 式(7)において、 $t$ は、1～50を示す。また、 $R_5 \sim R_8$ は、それぞれ独立している。すなわち、 $R_5 \sim R_8$ は、それぞれ同一の基であっても、異なる基であってもよい。また、 $R_5 \sim R_8$ は、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、又は、アルキニルカルボニル基を示す。この中でも、水素原子及びアルキル基が好ましい。

[0028]  $R_5 \sim R_8$ において、挙げられた各官能基としては、具体的には、以下のようなのが挙げられる。

[0029] アルキル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、及び、デシル基等が挙げられる。

[0030] アルケニル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数2～18のアルケニル基が好ましく、炭素数2～10のアルケニル基がより好ましい。具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、及び、3-ブテニル基等が挙げられる。

[0031] アルキニル基は、特に限定されないが、例えば、炭素数2～18のアルキニル基が好ましく、炭素数2～10のアルキニル基がより好ましい。具体的には、例えば、エチニル基、及び、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。

[0032] 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2～18のアルキルカルボニル基が

好ましく、炭素数2～10のアルキルカルボニル基がより好ましい。具体的には、例えば、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、及び、シクロヘキシルカルボニル基等が挙げられる。

[0033] 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3～18のアルケニルカルボニル基が好ましく、炭素数3～10のアルケニルカルボニル基がより好ましい。具体的には、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、及び、クロトノイル基等が挙げられる。

[0034] 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3～18のアルキニルカルボニル基が好ましく、炭素数3～10のアルキニルカルボニル基がより好ましい。具体的には、例えば、プロピオロイル基等が挙げられる。

[0035] 前記ポリフェニレンエーテル化合物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、特に限定されない。具体的には、500～5000であることが好ましく、800～4000であることがより好ましく、1000～3000であることがさらに好ましい。なお、ここで、重量平均分子量及び数平均分子量は、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。また、ポリフェニレンエーテル化合物が、前記式(11)で表される繰り返し単位を分子中に有している場合、 $t$  は、ポリフェニレンエーテル化合物の重量平均分子量及び数平均分子量がこのような範囲内になるような数値であることが好ましい。具体的には、 $t$  は、1～50であることが好ましい。

[0036] 前記ポリフェニレンエーテル化合物の分子量がこのような範囲内であると、ポリフェニレンエーテルの有する優れた低誘電特性を有し、硬化物の耐熱性により優れるだけでなく、成形性にも優れたものとなる。このことは、以下のことによると考えられる。通常のポリフェニレンエーテルでは、その

重量平均分子量及び数平均分子量がこのような範囲内であると、比較的分子量のものであるので、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。この点、本実施形態に係るポリフェニレンエーテル化合物は、末端に不飽和二重結合を1つ以上有するので、硬化物の耐熱性が十分に高いものが得られると考えられる。また、ポリフェニレンエーテル化合物の分子量がこのような範囲内であると、比較的分子量のものであるので、成形性にも優れると考えられる。よって、このようなポリフェニレンエーテル化合物は、硬化物の耐熱性により優れるだけでなく、成形性にも優れたものが得られると考えられる。

[0037] 前記ポリフェニレンエーテル化合物における、ポリフェニレンエーテル化合物1分子当たりの、分子末端に有する、前記置換基の平均個数（末端官能基数）は、特に限定されない。具体的には、1～5個であることが好ましく、1～3個であることがより好ましく、1.5～3個であることがさらに好ましい。この末端官能基数が少なすぎると、硬化物の耐熱性としては十分なものが得られにくい傾向がある。また、末端官能基数が多すぎると、反応性が高くなりすぎ、例えば、樹脂組成物の保存性が低下したり、樹脂組成物の流動性が低下してしまう等の不具合が発生するおそれがある。すなわち、このようなポリフェニレンエーテル化合物を用いると、流動性不足等により、例えば、多層成形時にボイドが発生する等の成形不良が発生し、信頼性の高いプリント配線板が得られにくいという成形性の問題が生じるおそれがある。

[0038] なお、ポリフェニレンエーテル化合物の末端官能基数は、ポリフェニレンエーテル化合物1モル中に存在する全ての変性ポリフェニレンエーテル化合物の1分子あたりの、前記置換基の平均値を表した数値等が挙げられる。この末端官能基数は、例えば、得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に残存する水酸基数を測定して、変性前のポリフェニレンエーテルの水酸基数からの減少分を算出することによって、測定することができる。この変性前のポリフェニレンエーテルの水酸基数からの減少分が、末端官能基数である。そして、変性ポリフェニレンエーテル化合物に残存する水酸基数の測定方

法は、変性ポリフェニレンエーテル化合物の溶液に、水酸基と会合する4級アンモニウム塩（テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）を添加し、その混合溶液のUV吸光度を測定することによって、求めることができる。

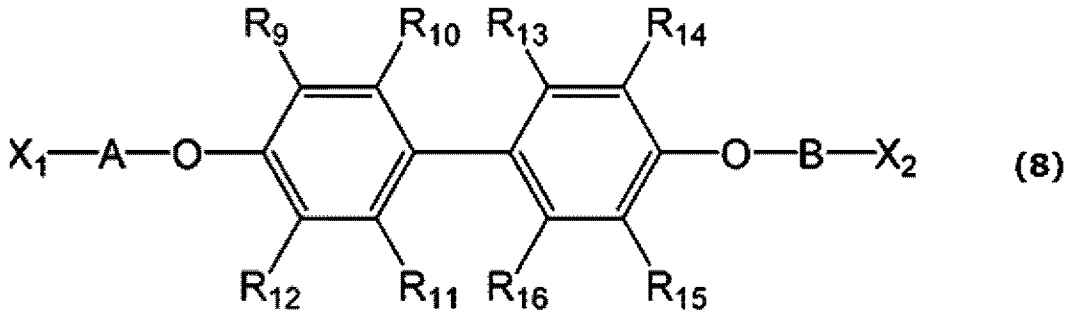
[0039] 本実施形態のポリフェニレンエーテル化合物の固有粘度は、特に限定されない。具体的には、 $0.03 \sim 0.12 \text{ dl/g}$ であればよいが、 $0.04 \sim 0.11 \text{ dl/g}$ であることが好ましく、 $0.06 \sim 0.095 \text{ dl/g}$ であることがより好ましい。この固有粘度が低すぎると、分子量が低い傾向があり、低誘電率や低誘電正接等の低誘電性が得られにくい傾向がある。また、固有粘度が高すぎると、粘度が高く、十分な流動性が得られず、硬化物の成形性が低下する傾向がある。よって、ポリフェニレンエーテル化合物の固有粘度が上記範囲内であれば、優れた、硬化物の耐熱性及び成形性を実現できる。

[0040] なお、ここでの固有粘度は、 $25^\circ\text{C}$ の塩化メチレン中で測定した固有粘度であり、より具体的には、例えば、 $0.18 \text{ g}/45 \text{ ml}$ の塩化メチレン溶液（液温 $25^\circ\text{C}$ ）を、粘度計で測定した値等である。この粘度計としては、例えば、Schott社製のAVS500 Visco System等が挙げられる。

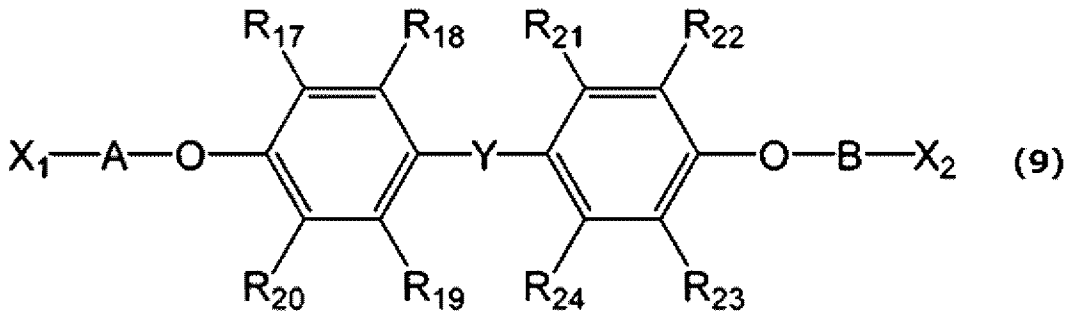
[0041] 本実施形態のポリフェニレンエーテル化合物としては、例えば、下記式（8）で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物、及び下記式（9）で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物等が挙げられる。また、本実施形態のポリフェニレンエーテル化合物としては、これらの変性ポリフェニレンエーテル化合物を単独で用いてもよいし、この2種の変性ポリフェニレンエーテル化合物を組み合わせ用いてもよい。

[0042]

[化5]

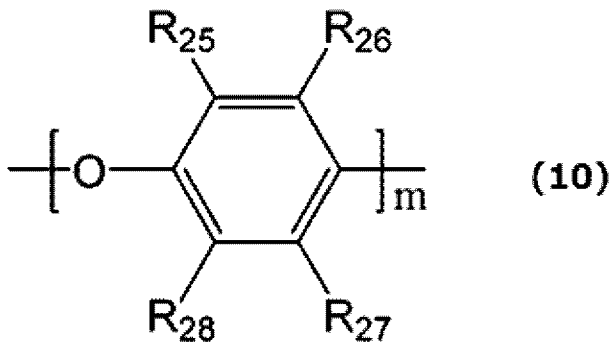


[0043] [化6]



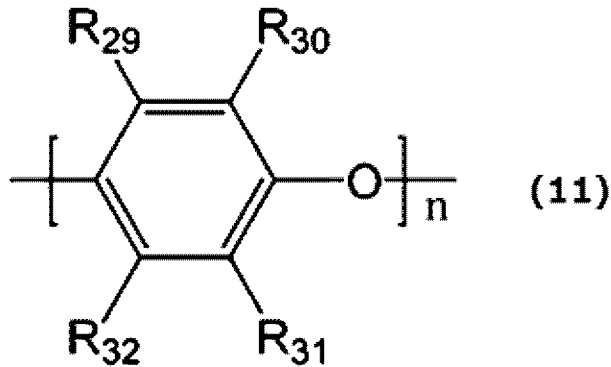
[0044] 式(8)及び式(9)中、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 並びに $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、又はアルキニルカルボニル基を示す。 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ は、それぞれ独立して、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を示す。 $\text{A}$ 及び $\text{B}$ は、それぞれ、下記式(10)及び下記式(11)で表される繰り返し単位を示す。また、式(9)中、 $\text{Y}$ は、炭素数20以下の直鎖状、分岐状、又は環状の炭化水素を示す。

[0045] [化7]



[0046]

[化8]



[0047] 式(10)及び式(11)中、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ、0～20を示す。  
 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 並びに $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ は、それぞれ独立して、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、又はアルキニルカルボニル基を示す。

[0048] 前記式(8)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物、及び前記式(9)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物は、上記構成を満たす化合物であれば特に限定されない。具体的には、前記式(8)及び前記式(9)において、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 並びに $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ は、上述したように、それぞれ独立している。すなわち、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 並びに $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ同一の基であっても、異なる基であってもよい。また、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 並びに $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ は、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、又はアルキニルカルボニル基を示す。この中でも、水素原子及びアルキル基が好ましい。

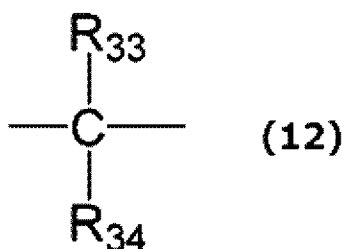
[0049] 式(10)及び式(11)中、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ、上述したように、0～20を示すことが好ましい。また、 $m$ 及び $n$ は、 $m$ と $n$ との合計値が、1～30となる数値を示すことが好ましい。よって、 $m$ は、0～20を示し、 $n$ は、0～20を示し、 $m$ と $n$ との合計は、1～30を示すことがより好ましい。また、 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 並びに $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ は、それぞれ独立している。すなわち、 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 並びに $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ は、それぞれ同一の基であっても、異なる基であってもよい。また、 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 並びに $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ は、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、又はアルキニルカルボニル基を示す。この中でも、水素原子及びアルキル基が好ましい。

[0050]  $R_9 \sim R_{32}$ は、上記式(7)における $R_5 \sim R_8$ と同じである。

[0051] 前記式(9)中において、Yは、上述したように、炭素数20以下の直鎖状、分岐状、又は環状の炭化水素である。Yとしては、例えば、下記式(12)で表される基等が挙げられる。

[0052] [化9]



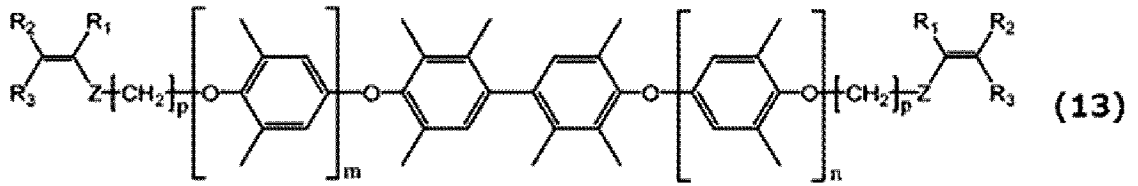
[0053] 前記式(12)中、 $R_{33}$ 及び $R_{34}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基を示す。前記アルキル基としては、例えば、メチル基等が挙げられる。また、式(12)で表される基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、及びジメチルメチレン基等が挙げられ、この中でも、ジメチルメチレン基が好ましい。

[0054] 前記式(8)及び前記式(9)中において、 $X_1$ 及び $X_2$ は、それぞれ独立して、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基である。この置換基 $X_1$ 及び $X_2$ としては、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基であれば、特に限定されない。前記置換基 $X_1$ 及び $X_2$ としては、例えば、上記式(1)で表される置換基及び上記式(2)で表される置換基等が挙げられる。なお、前記式(8)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物及び前記式(9)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物において、 $X_1$ 及び $X_2$ は、同一の置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。

[0055] 前記式(8)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物のより具体的な例示としては、例えば、下記式(13)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物等が挙げられる。

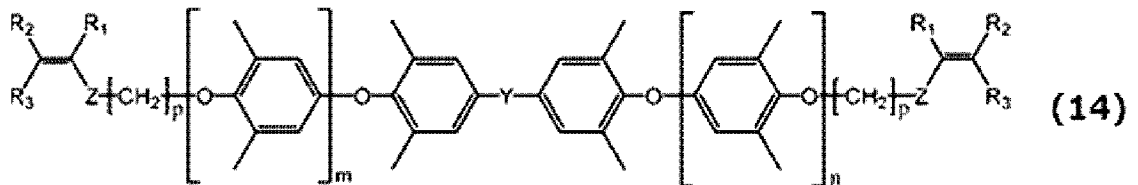
[0056]

[化10]

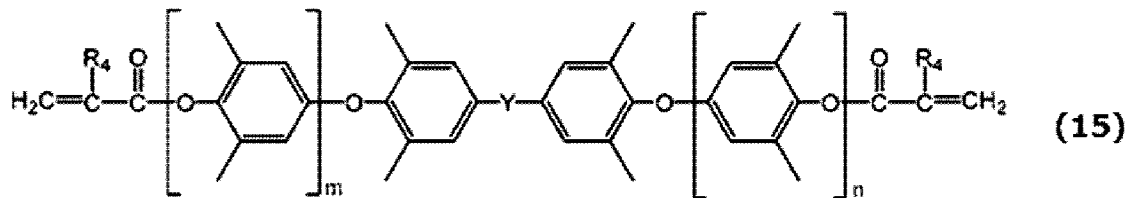


[0057] 前記式(9)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物のより具体的な例示としては、例えば、下記式(14)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物、及び下記式(15)で表される変性ポリフェニレンエーテル化合物等が挙げられる。

[0058] [化11]



[0059] [化12]



[0060] 上記式(13)～式(15)において、m及びnは、上記式(10)及び上記式(11)におけるm及びnと同じである。また、上記式(13)及び上記式(14)において、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>、p及びZは、それぞれ、上記式(1)におけるR<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>、s及びZと同じである。また、上記式(14)及び上記式(15)において、Yは、上記(9)におけるYと同じである。また、上記式(14)において、R<sub>4</sub>は、上記式(2)におけるR<sub>4</sub>と同じである。

[0061] 本実施形態において用いられるポリフェニレンエーテル化合物の合成方法は、前記式(1)及び/又は式(2)で表される基により末端変性されたポリフェニレンエーテル化合物を合成できれば、特に限定されない。具体的には、ポリフェニレンエーテルに、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物を反応させる方法等が挙げられる。

[0062] 炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物としては、例えば、前記式（１）、（２）、（６）で表される置換基とハロゲン原子とが結合された化合物等が挙げられる。前記ハロゲン原子としては、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子が挙げられ、この中でも、塩素原子が好ましい。炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物としては、より具体的には、p-クロロメチルスチレンやm-クロロメチルスチレン等が挙げられる。

[0063] 原料であるポリフェニレンエーテルは、最終的に、所定の変性ポリフェニレンエーテル化合物を合成することができるものであれば、特に限定されない。具体的には、2,6-ジメチルフェノールと2官能フェノール及び3官能フェノールの少なくともいずれか一方とからなるポリフェニレンエーテルやポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド）等のポリフェニレンエーテルを主成分とするもの等が挙げられる。また、2官能フェノールとは、フェノール性水酸基を分子中に2個有するフェノール化合物であり、例えば、テトラメチルビスフェノールA等が挙げられる。また、3官能フェノールとは、フェノール性水酸基を分子中に3個有するフェノール化合物である。

[0064] 本実施形態のポリフェニレンエーテル化合物の合成方法は、上述した方法が挙げられる。具体的には、上記のようなポリフェニレンエーテルと、炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物とを溶媒に溶解させ、攪拌する。そうすることによって、ポリフェニレンエーテルと、炭素－炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物とが反応し、本実施形態で用いられるポリフェニレンエーテル化合物が得られる。

[0065] 前記反応の際、アルカリ金属水酸化物の存在下で行うことが好ましい。そうすることによって、この反応が好適に進行すると考えられる。このことは、アルカリ金属水酸化物が、脱ハロゲン化水素剤、具体的には、脱塩酸剤と

して機能するためと考えられる。すなわち、アルカリ金属水酸化物が、ポリフェニレンエーテルのフェノール基と、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物とから、ハロゲン化水素を脱離させ、そうすることによって、ポリフェニレンエーテルのフェノール基の水素原子の代わりに、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基が、フェノール基の酸素原子に結合すると考えられる。

[0066] アルカリ金属水酸化物は、脱ハロゲン化剤として働きうるものであれば、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、アルカリ金属水酸化物は、通常、水溶液の状態で行われ、具体的には、水酸化ナトリウム水溶液として用いられる。

[0067] 反応時間や反応温度等の反応条件は、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物等によっても異なり、上記のような反応が好適に進行する条件であれば、特に限定されない。具体的には、反応温度は、室温～100℃であることが好ましく、30～100℃であることがより好ましい。また、反応時間は、0.5～20時間であることが好ましく、0.5～10時間であることがより好ましい。

[0068] 反応時に用いる溶媒は、ポリフェニレンエーテルと、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物とを溶解させることができ、ポリフェニレンエーテルと、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基とハロゲン原子とが結合された化合物との反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。具体的には、トルエン等が挙げられる。

[0069] 上記の反応は、アルカリ金属水酸化物だけではなく、相間移動触媒も存在した状態で反応させることが好ましい。すなわち、上記の反応は、アルカリ金属水酸化物及び相間移動触媒の存在下で反応させることが好ましい。そうすることによって、上記反応がより好適に進行すると考えられる。このことは、以下のことによると考えられる。相間移動触媒は、アルカリ金属水酸化物を取り込む機能を有し、水のような極性溶剤の相と、有機溶剤のような非極性溶剤の相との両方の相に可溶で、これらの相間を移動することができる

触媒であることによると考えられる。具体的には、アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム水溶液を用い、溶媒として、水に相溶しない、トルエン等の有機溶剤を用いた場合、水酸化ナトリウム水溶液を、反応に供されている溶媒に滴下しても、溶媒と水酸化ナトリウム水溶液とが分離し、水酸化ナトリウムが、溶媒に移行しにくいと考えられる。そうすると、アルカリ金属水酸化物として添加した水酸化ナトリウム水溶液が、反応促進に寄与しにくくなると考えられる。これに対して、アルカリ金属水酸化物及び相間移動触媒の存在下で反応させると、アルカリ金属水酸化物が相間移動触媒に取り込まれた状態で、溶媒に移行し、水酸化ナトリウム水溶液が、反応促進に寄与しやすくなると考えられる。このため、アルカリ金属水酸化物及び相間移動触媒の存在下で反応させると、上記反応がより好適に進行すると考えられる。

[0070] 相間移動触媒は、特に限定されないが、例えば、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド等の第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0071] 本実施形態で用いられる樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル化合物として、上記のようにして得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物を含むことが好ましい。

[0072] (硬化剤)

本実施形態の樹脂組成物は、さらに、前記ポリフェニレンエーテル化合物と反応可能な硬化剤を含む。

[0073] 前記硬化剤としては、前記ポリフェニレンエーテル化合物と反応して、前記ポリフェニレンエーテル化合物を含む樹脂組成物を硬化させることができる硬化剤であれば、特に限定されない。前記硬化剤は、前記ポリフェニレンエーテル化合物との反応に寄与する官能基を分子中に少なくとも1個以上有する硬化剤等が挙げられる。

[0074] 具体的には、例えば、分子中に不飽和二重結合を2個以上有する化合物等が挙げられる。より具体的には、スチレン誘導体、分子中にアクリロイル基を有する化合物、分子中にメタクリロイル基を有する化合物、分子中にビニ

ル基を有する化合物、分子中にアリル基を有する化合物、分子中にマレイミド基を有する化合物、分子中にアセナフチレン構造を有する化合物、及び、分子中にイソシアヌレート基を有するイソシアヌレート化合物等が挙げられる。

[0075] 前記スチレン誘導体としては、例えば、ブロモスチレン及びジブロモスチレン等が挙げられる。

[0076] 前記分子中にアクリロイル基を有する化合物が、アクリレート化合物である。前記アクリレート化合物としては、分子中にアクリロイル基を1個有する単官能アクリレート化合物、及び、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が挙げられる。前記単官能アクリレート化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、及び、ブチルア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。

[0077] 前記分子中にメタクリロイル基を有する化合物が、メタクリレート化合物である。前記メタクリレート化合物としては、分子中にメタクリロイル基を1個有する単官能メタクリレート化合物、及び、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が挙げられる。前記単官能メタクリレート化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、及び、ブチルメタクリレート等が挙げられる。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。

[0078] 前記分子中にビニル基を有する化合物が、ビニル化合物である。前記ビニル化合物としては、分子中にビニル基を1個有する単官能ビニル化合物（モノビニル化合物）、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、及び、ポリブタジエン等が挙げられる。

[0079] 前記分子中にアリル基を有する化合物が、アリル化合物である。前記アリ

ル化合物としては、分子中にアリル基を1個有する単官能アリル化合物、及び、分子中にアリル基を2個以上有する多官能アリル化合物が挙げられる。前記多官能アリル化合物としては、例えば、ジアリルフタレート（DAP）等が挙げられる。

[0080] 前記分子中にマレイミド基を有する化合物が、マレイミド化合物である。前記マレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を1個有する単官能マレイミド化合物、分子中にマレイミド基を2個以上有する多官能マレイミド化合物、及び、変性マレイミド化合物等が挙げられる。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化合物で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ン化合物で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化合物及びシリコン化合物で変性された変性マレイミド化合物等が挙げられる。

[0081] 前記分子中にアセナフチレン構造を有する化合物が、アセナフチレン化合物である。前記アセナフチレン化合物としては、例えば、アセナフチレン、アルキルアセナフチレン類、ハロゲン化アセナフチレン類、及び、フェニルアセナフチレン類等が挙げられる。前記アルキルアセナフチレン類としては、例えば、1-メチルアセナフチレン、3-メチルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、1-エチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、及び、5-エチルアセナフチレン等が挙げられる。前記ハロゲン化アセナフチレン類としては、例えば、1-クロロアセナフチレン、3-クロロアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、1-ブロモアセナフチレン、3-ブロモアセナフチレン、4-ブロモアセナフチレン、及び、5-ブロモアセナフチレン等が挙げられる。前記フェニルアセナフチレン類としては、例えば、1-フェニルアセナフチレン、3-フェニルアセナフチレン、4-フェニルアセナフチレン、及び、5-フェニルアセナフチレン等が挙げられる。前記アセナフチレン化合物としては、上述したような、分子中にアセナフチレン構造を1個有する単官能アセナフチレン化合物であっても

よいし、分子中にアセナフチレン構造を2個以上有する多官能アセナフチレン化合物であってもよい。

[0082] 前記分子中にイソシアヌレート基を有する化合物が、イソシアヌレート化合物である。前記イソシアヌレート化合物としては、分子中にアルケニル基をさらに有する化合物（アルケニルイソシアヌレート化合物）等が挙げられ、例えば、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）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。

[0083] 本実施形態で使用する硬化剤は、上記の中でも、例えば、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、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アクリレート化合物、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、スチレン誘導体、分子中にアリル基を有するアリル化合物、分子中にマレイミド基を有するマレイミド化合物、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、及び分子中にイソシアヌレート基を有するイソシアヌレート化合物が好ましい。

[0084] 前記硬化剤は、上記硬化剤を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0085] 前記硬化剤は、重量平均分子量が100～5000であることが好ましく、100～4000であることがより好ましく、100～3000であることがさらに好ましい。前記硬化剤の重量平均分子量が低すぎると、前記硬化剤が樹脂組成物の配合成分系から揮発しやすくなるおそれがある。また、前記硬化剤の重量平均分子量が高すぎると、樹脂組成物のワニスの粘度や、加熱成形時の熔融粘度が高くなりすぎるおそれがある。よって、前記硬化剤の重量平均分子量がこのような範囲内であると、硬化物の耐熱性により優れた樹脂組成物が得られる。このことは、前記ポリフェニレンエーテル化合物との反応により、前記ポリフェニレンエーテル化合物を含有する樹脂組成物を好適に硬化させることができるためと考えられる。なお、ここで、重量平均分子量は、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。

[0086] 前記硬化剤は、前記ポリフェニレンエーテル化合物との反応に寄与する官能基の、前記硬化剤1分子当たりの平均個数（官能基数）は、前記硬化剤の重量平均分子量によって異なるが、例えば、1～20個であることが好ましく、2～18個であることがより好ましい。この官能基数が少なすぎると、硬化物の耐熱性としては十分なものが得られにくい傾向がある。また、官能基数が多すぎると、反応性が高くなりすぎ、例えば、樹脂組成物の保存性が低下したり、樹脂組成物の流動性が低下してしまう等の不具合が発生するおそれがある。

[0087] （無機充填剤）

本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに、窒化ホウ素を含む無機充填剤を含む。前記窒化ホウ素は、樹脂組成物に含有される無機充填剤として使用することができ、後述する粒度分布の規定を満たすものであれば、特に限定されない。窒化ホウ素としては、例えば、六方晶系の常圧相（h-BN）、及び、立方晶系の高圧相（c-BN）等が挙げられる。

[0088] 本実施形態の無機充填剤では、前記無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが粒径0.8～30.0 $\mu\text{m}$ の範囲に少なくとも2つ存在しており、それらのピークは、それぞれ、粒径0.8～5.0 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つと粒径5.0～30.0 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つ存在する。つまり、本実施形態で使用する無機充填剤では、比較的小粒径の無機充填剤と比較的大粒径の無機充填剤と、少なくとも2種以上のピーク粒径（ピークトップ＝極大値）を有する無機充填剤が混合されている。小粒径の無機充填剤のみ、あるいは、大粒径の無機充填剤のみを使用すると、樹脂組成物の硬化物における高熱伝導率とピール強度を両立させることは困難である。さらには、小粒径の無機充填剤のみを含有する場合には、得られる樹脂組成物の硬化物の熱伝導率及び耐熱性を充分に高めることができない傾向がある。また、大粒径の無機充填剤のみを含有する場合は、得られた樹脂組成物の成形性が低下する傾向がある。

- [0089] 本明細書において、前記粒度分布は、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定により測定した値であり、例えば、後述する実施例で使用する島津製作所社製の湿式粒度分布測定装置（「SALD-2100」）などにより測定できる。また、本実施形態において、前記ピークとは、粒度分布のグラフにおける極大値を指し、具体的には、横軸を粒子径、縦軸を相対粒子量(頻度)とした際の粒度分布のグラフにおける極大値によって得られる数値である。
- [0090] さらに、前記無機充填剤の粒度分布全体100%に対して、粒径0.1～5.0 $\mu\text{m}$ 範囲の粒子の積算割合が20～80%で、粒径5.0～150.0 $\mu\text{m}$ の粒子の積算割合が20～80%であることが好ましい。これら各々の積算割合(%)は、各粒径範囲における相対粒子量の積算値から算出することによって求める値である。
- [0091] なお、本実施形態の無機充填剤に含まれる前記窒化ホウ素は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物の垂直断面図をエネルギー分散型X線分析(EDX分析観察)することより、窒化ホウ素を判別し、SEM観察において1辺50 $\mu\text{m}$ の範囲内に存在する窒化ホウ素の内、窒化ホウ素の端から端までにおいて最長となる長さが10 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下である窒化ホウ素が、3～30個の範囲となっていることがより好ましい。それにより、高い熱伝導率を維持しつつ、銅箔ピール強度を担保できるといった利点がある。
- [0092] 本実施形態の樹脂組成物は、前記窒化ホウ素のみを含んでいてもよいし、前記窒化ホウ素以外の無機充填剤を含んでいてもよい。
- [0093] 前記窒化ホウ素のみを含む場合は、粒径の異なる2種以上の窒化ホウ素を使用して、無機充填剤の粒度分布が上述の規定を満たすようにする。また、前記窒化ホウ素以外の無機充填剤を含む場合には、窒化ホウ素の粒径と当該窒化ホウ素以外の無機充填剤の粒径を、無機充填剤の粒度分布が上述の規定を満たすように調整してもよい。
- [0094] 前記窒化ホウ素以外の無機充填剤としては、樹脂組成物に含有される無機充填剤として使用できるものであれば、特に限定されない。前記窒化ホウ素以外の無機充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化

マグネシウム及びマイカ等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、及び水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、タルク、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、無水炭酸マグネシウム等の炭酸マグネシウム、及び炭酸カルシウム等が挙げられる。前記窒化ホウ素以外の無機充填剤としては、この中でも、シリカ、無水炭酸マグネシウム、アルミナ、及び窒化ケイ素等が好ましい。前記シリカは、特に限定されず、例えば、破砕状シリカ及びシリカ粒子等が挙げられ、シリカ粒子が好ましい。また、前記炭酸マグネシウムは、特に限定されないが、無水炭酸マグネシウム（合成マグネサイト）が好ましい。

[0095] 前記窒化ホウ素以外の無機充填剤は、表面処理された無機充填剤であってもよいし、表面処理されていない無機充填剤であってもよい。また、前記表面処理としては、例えば、シランカップリング剤による処理等が挙げられる。

[0096] 前記シランカップリング剤としては、例えば、ビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、フェニルアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するシランカップリング剤等が挙げられる。すなわち、このシランカップリング剤は、反応性官能基として、ビニル基、スチリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、及びフェニルアミノ基のうち、少なくとも1つを有し、さらに、メトキシ基やエトキシ基等の加水分解性基を有する化合物等が挙げられる。

[0097] 前記シランカップリング剤としては、ビニル基を有するものとして、例えば、ビニルトリエトキシシラン、及び、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。前記シランカップリング剤としては、スチリル基を有するものとして、例えば、*p*-スチリルトリメトキシシラン、及び、*p*-スチリルトリエトキシシラン等が挙げられる。前記シランカップリング剤としては、メタクリロイル基を有するものとして、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピ

ルメチルジエトキシシラン、及び、3-メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン等が挙げられる。前記シランカップリング剤としては、アクリロイル基を有するものとして、例えば、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及び、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。前記シランカップリング剤としては、フェニルアミノ基を有するものとして、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0098] なお、本実施形態の無機充填剤が前記窒化ホウ素以外の無機充填剤を含有する場合、前記無機充填剤中の前記窒化ホウ素の含有量が、前記無機充填剤100体積部に対して、25~80体積部であることが好ましい。それにより、高い熱伝導率をより確実に達成できると考えられる。さらに好ましい範囲は、30~70体積部である。

[0099] 本実施形態において、前記窒化ホウ素の平均粒子径、および／または、前記窒化ホウ素以外の無機充填剤の平均粒子径は、本実施形態の無機充填剤の粒度分布が上述したような規定を満たすような範囲であれば、特に限定はされない。

[0100] 本実施形態の無機充填剤では、上述したような粒度分布のピークが、粒径0.8~5.0 $\mu\text{m}$ 範囲と粒径5.0~30.0 $\mu\text{m}$ 範囲とに存在するだけでなく、さらに別の粒径範囲において3つめのピークが存在していてもよい。その場合、3つめのピークは、粒径0.1~0.8 $\mu\text{m}$ 範囲に存在することが好ましい。それにより、さらに樹脂成分に均一に充填剤が分散することにより熱伝導率が向上するといった利点も期待できる。

[0101] より好ましい実施形態において、本実施形態の樹脂組成物は、無機充填剤として、前記窒化ホウ素とシリカを含むことが好ましい。そして、前記窒化ホウ素とシリカを含む無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが、粒径0.8~30.0 $\mu\text{m}$ の範囲に少なくとも三つ存在し、それらのピークが、粒径0.8~5.0 $\mu\text{m}$

範囲に少なくとも一つと粒径5.0～30.0 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つと粒径0.1～0.8 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つ存在することがより好ましい。この場合、本実施形態の無機充填剤の粒度分布には少なくとも3つのピークが存在することとなるが、少なくとも2種の異なる粒径を有する窒化ホウ素と、シリカを含有することによって、前記粒度分布を調整することが好ましい。このような構成により、さらに、熱伝導の高い充填剤が樹脂成分に均一に分散することによる熱伝導率の向上といった利点があると考えられる。

[0102] (スチレン系重合体)

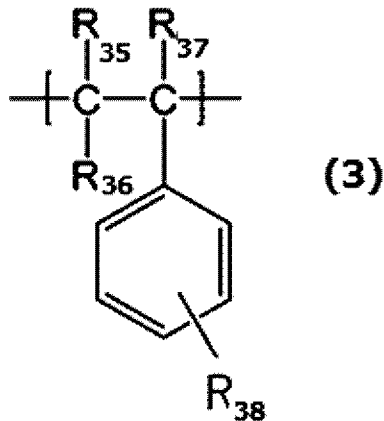
本実施形態の樹脂組成物は、上述したような成分以外にも、さらにスチレン系重合体を含んでいてもよい。スチレン系重合体を含むことによって、樹脂組成物硬化物におけるさらなる低誘電率化といった利点があると考えられる。

[0103] 本実施形態で使用されるスチレン系重合体とは、例えば、スチレン系単量体を含む単量体を重合して得られる重合体であり、スチレン系共重合体であってもよい。また、前記スチレン系共重合体としては、例えば、スチレン系単量体の1種以上と、スチレン系単量体と共重合可能な他の単量体の1種以上とを、共重合させて得られる共重合体等が挙げられる。前記スチレン系単量体としては、スチレン、スチレン誘導体、スチレンの水素原子の一部が置換基で置換されたもの等が挙げられる。

[0104] 具体的なスチレン系重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されないが、例えば、下記式(3)で表される構造単位(スチレン系単量体由来の構造)を分子中に有する重合体等が挙げられる。

[0105]

[化13]

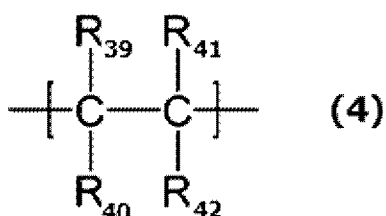


[0106] 式(3)中、 $R_{35} \sim R_{37}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、 $R_{38}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、及び、イソプロペニル基からなる群から選択される基を示す。前記アルキル基は、特に限定されず、例えば、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。また、前記アルケニル基は、炭素数1～10のアルケニル基が好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、及び、デシル基等が挙げられる。

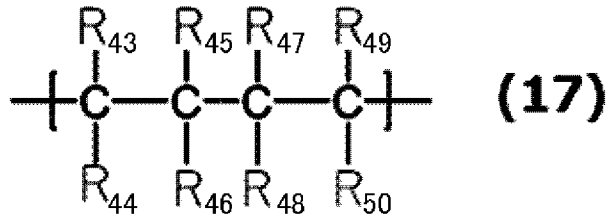
[0107] 本実施形態のスチレン系重合体は、上記式(3)で表される構造単位を少なくとも1種含んでいることが好ましいが、異なる2種以上を組み合わせて含んでいてもよい。また、上記式(3)で表される構造単位を繰り返した構造を含んでいることが好ましい。

[0108] さらに、本実施形態のスチレン系重合体は、上記式(3)で表される構造単位に加えて、スチレン系単量体と共重合可能な他の単量体として、下記式(4)、(17)及び(18)で表される構造単位、式(4)、(17)、(18)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した繰返し構造のうち少なくとも一つを有していてもよい。

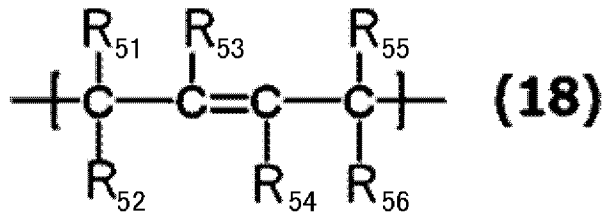
[0109] [化14]



[0110] [化15]



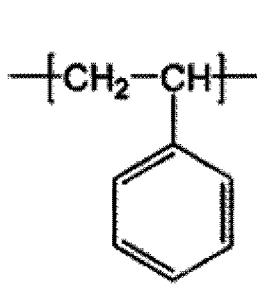
[0111] [化16]



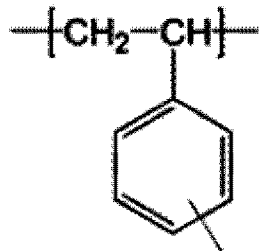
[0112] 前記式(4)、式(17)及び式(18)中、 $R_{39} \sim R_{56}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及び、イソプロペニル基からなる群から選択されるいずれかの基を示す。前記アルキル基は、特に限定されず、例えば、炭素数1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、及び、デシル基等が挙げられる。また、前記アルケニル基は、炭素数1~10のアルケニル基が好ましい。本実施形態のスチレン系重合体は、上記式(4)、式(17)及び式(18)で表される構造単位を少なくとも1種含んでいることが好ましく、これのうち異なる2種以上を組み合わせて含んでいてもよい。また、上記式(4)、式(17)および/または式(18)で表される構造単位を繰り返した構造を含んでいてもよい。

[0113] また、上記式(3)で表される構造単位としては、より具体的には、例えば、下記式(19)~(21)で表される構造単位、式(19)~(21)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した構造などが挙げられる。本実施形態のスチレン系重合体は、特に限定されないが、好ましくは、式(19)~(21)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した繰り返し構造から選択される1種以上を有することが好ましい。

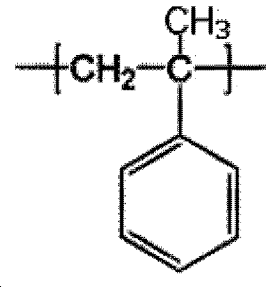
[0114] [化17]



(19)



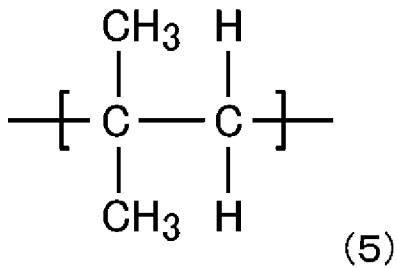
(20)



(21)

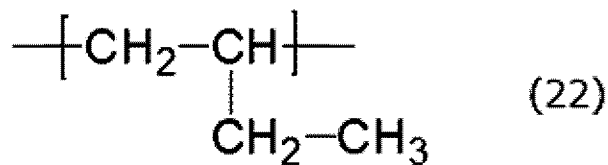
[0115] 上記式(4)で表される構造単位としては、より具体的には、例えば、下記式(5)、(22)~(27)で表される構造単位、式(22)~(27)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した構造などが挙げられる。本実施形態のスチレン系重合体が、上記式(4)で表される構造単位を含む場合、特に限定されないが、好ましくは、式(5)、(22)~(27)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した繰り返し構造の群から選択される1種以上を有することが好ましく、更には、式(5)を含むことがより好ましい。

[0116] [化18]



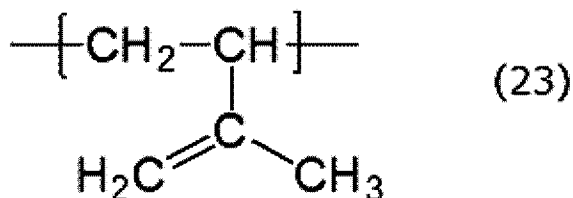
(5)

[0117] [化19]



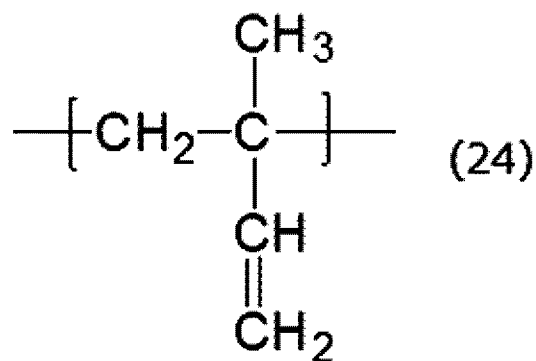
(22)

[0118] [化20]

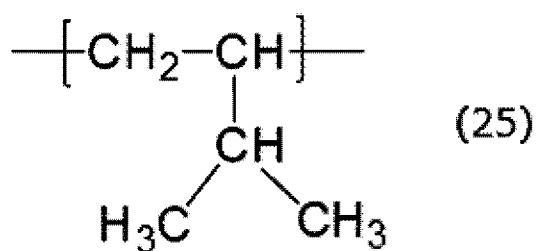


(23)

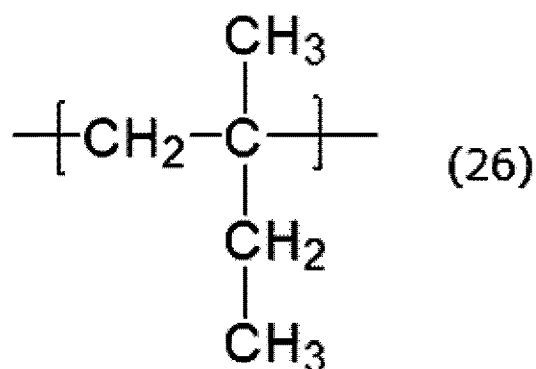
[0119] [化21]



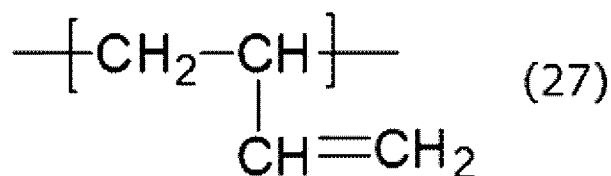
[0120] [化22]



[0121] [化23]



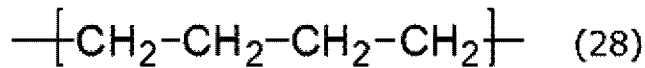
[0122] [化24]



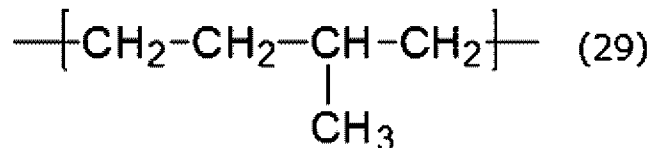
[0123] また、上記式(17)で表される構造単位としては、より具体的には、例えば、下記式(28)～(29)で表される構造単位、式(28)～(29)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した構造などが挙げられる。本実施形態のスチレン系重合体が、上記式(17)の構造単位を含む場合、特に限

定されないが、好ましくは、式(28)～(29)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した繰り返し構造の群から選択される1種以上を有することが好ましい。

[0124] [化25]

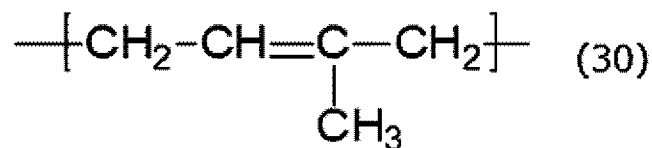


[0125] [化26]



[0126] また、上記式(18)で表される構造単位としては、より具体的には、例えば、下記式(30)～(31)で表される構造単位、式(30)～(31)で表される構造単位を繰り返した構造などが挙げられる。本実施形態のスチレン系重合体が、式(18)の構造単位を含む場合、特に限定されないが、好ましくは、式(30)～(31)で表される構造単位をそれぞれ繰り返した繰り返し構造の群から選択される1種以上を有することが好ましい。

[0127] [化27]



[0128] [化28]



[0129] スチレン系重合体の好ましい例示としては、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、イソプロペニルトルエン、ジビニルベンゼン、アリルスチレンなどのスチレン系単量体の1種以上を重合若しくは共重合して得られる、重合体もしくは共重合体が挙げられる。より具体的には、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体等が挙げられる。また、水素添加(水添)したスチレン系重合体であってもよく、例えば、水添

メチルスチレン（エチレン／ブチレン）メチルスチレン共重合体、水添メチルスチレン（エチレン－エチレン／プロピレン）メチルスチレン共重合体、水添スチレンイソプレン共重合体、水添スチレンイソプレンスチレン共重合体、水添スチレン（エチレン／ブチレン）スチレン共重合体、及び、水添スチレン（エチレン－エチレン／プロピレン）スチレン共重合体等が挙げられる。

[0130] なお、前記スチレン系重合体としては、上記例示したものを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0131] このようなスチレン系重合体を含むことにより、上述したような効果に加えて、樹脂組成物の硬化物における吸湿率を抑制し、吸湿量の増加による電気特性の劣化を抑えることができるというさらなる効果を奏することもできる。

[0132] 好ましい実施形態の前記スチレン系重合体において、前記式（19）～（21）で表される構造単位の少なくとも一種を含む場合、その構造単位のモル分率は、前記重合体全体に対して10～70％程度であることが好ましく、更には15～65％であることが好ましい。それにより、樹脂との相溶性を保てることから樹脂組成物内部における特性の均一性が保たれるといったさらなる利点がある。

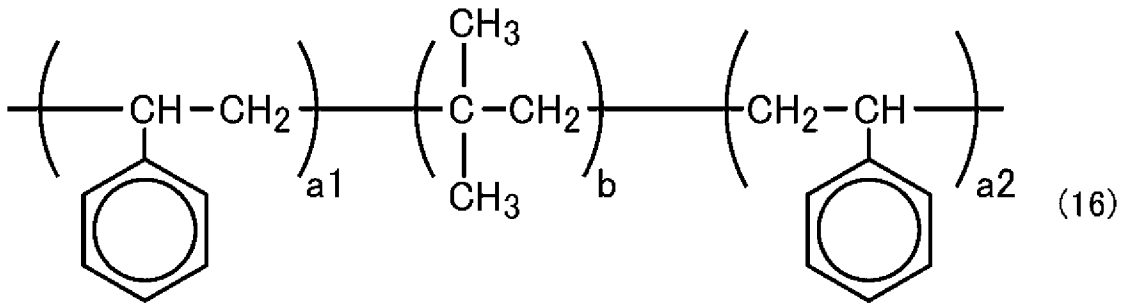
[0133] 前記スチレン系重合体の重合形態は、特に限定はなく、ブロック共重合体、交互共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等であってもよい。また、エラストマーの形態であってもよい。

[0134] 本実施形態のスチレン系重合体の重量平均分子量及び数平均分子量は、10,000～200,000程度であることが好ましく、さらに、20,000～150,000程度であることがより好ましい。平均分子量が上記範囲であれば、樹脂硬化物のBステージにおいて適正な樹脂流動性を担保することが可能であるといった利点がある。なお、ここで、重量平均分子量及び数平均分子量は、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、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定した値等が挙げられる

。

[0135] 好ましい実施形態において、前記スチレン系重合体は、下記式(16)で表される構造単位を含む、スチレン・イソブチレン・スチレン系ブロック共重合体(SIBS)を含むことがより望ましい。それにより、ガスバリア性の高い樹脂組成物を得られる事が可能となり、樹脂組成物への吸湿を抑制できるといった利点がある。

[0136] [化29]



[0137] 式(16)中、 $a_1$ 、 $a_2$ の合計は1,000~60,000の整数を示し、 $b$ は1,000~70,000の整数を示し、かつ、 $a_1$ 、 $a_2$ および $b$ の合計は10,000~130,000を示す。

[0138] 本実施形態で使用するスチレン系重合体の製造方法は特に限定はされないが、例えば、前記SIBSの製造方法の一例を示すと、まず、リビングカチオン重合法によってイソブチレンを重合した後、引き続きスチレンを添加して重合させることによって合成することができる。

[0139] 本実施形態のスチレン系重合体は、市販のものを使用することもでき、例えば、株式会社カネカ製の「SIBSTAR(登録商標)073T」、「SIBSTAR(登録商標)103T」、「SIBSTAR(登録商標)102T」、株式会社クラレ製の「セプトンV9827」等が挙げられる。

[0140] (各成分の含有量)

本実施形態の樹脂組成物中、前記ポリフェニレンエーテル化合物の含有量は、前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と(前記スチレン系重合体を含む場合、前記スチレン系重合体と)の合計100質量部に対して、50~90質量部であることが好ましく、55~85質量部であることがよ

り好ましく、60～80質量部であることがさらに好ましい。すなわち、前記ポリフェニレンエーテル化合物の含有率は、前記樹脂組成物における前記無機充填剤以外の成分に対して、50～90質量%であることが好ましい。前記ポリフェニレンエーテル化合物の含有量が上記範囲内であれば、誘電特性が低く、耐熱性が高い硬化物が得られる樹脂組成物がより確実に得られると考えられる。

[0141] また、前記硬化剤の含有量は、前記樹脂組成物における前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と（前記スチレン系重合体を含む場合、前記スチレン系重合体と）の合計100質量部に対して、10～40質量部であることが好ましく、15～35質量部であることがより好ましい。前記硬化剤の含有量が、上記範囲内の含有量であれば、硬化物の耐熱性により優れた樹脂組成物になる。このことは、本実施形態の樹脂成分と前記硬化剤との硬化反応が好適に進行するためと考えられる。

[0142] また、本実施形態の樹脂組成物における無機充填剤の含有量は、前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と（前記スチレン系重合体を含む場合、前記スチレン系重合体と）無機充填剤の合計100体積部に対して、20～60体積部である。また、無機充填剤の含有率（フィラーコンテンツ）は、前記樹脂組成物100体積部に対して、20～60体積部であることが好ましい。より好ましい含有量は、25～55体積部である。前記含有量が20体積部未満となると十分な熱伝導率を得ることができず、一方で、60体積部を超えると成形性が悪くなると考えられる。つまり、前記無機充填剤の含有量が前記範囲であれば、高い熱伝導率を有する硬化物が得られ、かつ、成形性に優れた樹脂組成物を提供できる。

[0143] さらに、本実施形態の樹脂組成物における前記窒化ホウ素の含有量は、樹脂成分（前記ポリフェニレンエーテル化合物、前記硬化剤、及び、前記スチレン系重合体を含む場合、前記スチレン系重合体を含む）と前記無機充填剤との合計100体積部に対して、15～30体積部であることが好ましい。それにより、高熱伝導率をより確実に得ることができると考えられる。

[0144] また、本実施形態の樹脂組成物が前記窒化ホウ素以外の無機充填剤を含む場合、当該樹脂組成物における前記窒化ホウ素以外の無機充填剤の含有量は、樹脂成分（前記ポリフェニレンエーテル化合物、前記硬化剤、及び、前記スチレン系重合体を含む場合、前記スチレン系重合体を含む）と前記無機充填剤との合計100体積部に対して、5～40体積部であることが好ましく、さらに15～30体積部であることがより好ましい。それにより、高熱伝導率を維持しつつ、銅箔ピール強度を担保することができると考えられる。

[0145] さらに、本実施形態の樹脂組成物が前記スチレン系重合体を含む場合、前記スチレン系重合体の含有量は、前記樹脂組成物における前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と前記スチレン系重合体との合計100質量部に対して、5～25質量部であることが好ましく、10～20質量部であることがより好ましい。

[0146] （その他の成分）

本実施形態に係る樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、上述した成分以外の成分（その他の成分）を含有してもよい。本実施形態に係る樹脂組成物に含有されるその他の成分としては、例えば、反応開始剤、シランカップリング剤、難燃剤、消泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、染料や顔料、分散剤及び滑剤等の添加剤をさらに含んでもよい。また、本実施形態の樹脂組成物には、前記ポリフェニレンエーテル化合物、前記硬化剤、前記重合体以外にも、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂等、他の熱硬化性樹脂を含有してもよい。

[0147] 本実施形態に係る樹脂組成物には、上述の通り、反応開始剤（開始剤）を含有してもよい。前記樹脂組成物は、前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と前記重合体を含むものであっても、硬化反応は進行し得る。しかしながら、プロセス条件によっては硬化が進行するまで高温にすることが困難な場合があるので、反応開始剤を添加してもよい。

- [0148] 前記反応開始剤は、前記樹脂組成物の硬化反応を促進することができるものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、金属酸化物、アゾ化合物、有機過酸化物等が挙げられる。
- [0149] 金属酸化物としては、具体的には、カルボン酸金属塩等が挙げられる。
- [0150] 有機過酸化物としては、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ジ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)-3-ヘキシン、過酸化ベンゾイル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-1, 4-ジフェノキノン、クロラニル、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノキシル、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。
- [0151] アゾ化合物としては、具体的には、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(*N*-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等が挙げられる。
- [0152] 中でも好ましい反応開始剤は、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(*N*-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)等である。これらの反応開始剤は、誘電特性への影響が小さい。また、反応開始温度が比較的に高いため、プリプレグ乾燥時等の硬化する必要がない時点での硬化反応の促進を抑制することができ、前記樹脂組成物の保存性の低下を抑制することができるといった利点があるからである。
- [0153] 上述したような反応開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0154] 本実施形態の樹脂組成物が前記反応開始剤を含む場合、その含有量としては、特に限定されないが、例えば、前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と前記スチレン系重合体の合計100質量部に対して、0.5~2.0質量部であることが好ましく、0.8~1.5質量部であることがより好ましく、0.9~1.0質量部であることがさらに好ましい。
- [0155] (製造方法)

前記樹脂組成物を製造する方法としては、特に限定されず、例えば、前記ポリフェニレンエーテル化合物と前記硬化剤と、必要に応じてその他の有機成分を混合し、その後、無機充填剤を添加する方法等が挙げられる。具体的には、有機溶媒を含むワニス状の組成物を得る場合は、後述するプリプレグの説明において記載している方法等が挙げられる。

[0156] また、本実施形態に係る樹脂組成物を用いることによって、以下のように、プリプレグ、金属張積層板、配線板、樹脂付き金属箔、及び、樹脂付きフィルムを得ることができる。

[0157] 前記樹脂組成物の硬化物は、熱伝導率が $1.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、かつ、周波数 $10\text{ GHz}$ における比誘電率が $4.0$ 以下であることが好ましい。このように、本実施形態の樹脂組成物を用いることによって、その硬化物における高い熱伝導率と低誘電特性を両立することができ、かつ、高いピール強度も達成できる。

[0158] [プリプレグ]

図1は、本発明の実施形態に係るプリプレグ1の一例を示す概略断面図である。なお、以下の説明において、各符号はそれぞれ、1 プリプレグ、2 樹脂組成物又は樹脂組成物の半硬化物、3 繊維質基材、11 金属張積層板、12 絶縁層、13 金属箔、14 配線、21 配線板、31 樹脂付き金属箔、32、42 樹脂層、41 樹脂付きフィルム、43 支持フィルムを示す。

[0159] 本実施形態に係るプリプレグ1は、図1に示すように、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物2と、繊維質基材3とを備える。このプリプレグ1は、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物2と、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物2の中に存在する繊維質基材3とを備える。

[0160] なお、本実施形態において、半硬化物とは、樹脂組成物をさらに硬化する程度に途中まで硬化された状態のものである。すなわち、半硬化物は、樹脂組成物を半硬化した状態の（Bステージ化された）ものである。例えば、

樹脂組成物は、加熱すると、最初、粘度が徐々に低下し、その後、硬化が開始し、その後、硬化が開始し、粘度が徐々に上昇する。このような場合、半硬化としては、粘度が上昇し始めてから、完全に硬化する前の間の状態等が挙げられる。

[0161] また、本実施形態に係る樹脂組成物を用いて得られるプリプレグとしては、上記のような、前記樹脂組成物の半硬化物を備えるものであってもよいし、また、硬化させていない前記樹脂組成物そのものを備えるものであってもよい。すなわち、前記樹脂組成物の半硬化物（Bステージの前記樹脂組成物）と、繊維質基材とを備えるプリプレグであってもよいし、硬化前の前記樹脂組成物（Aステージの前記樹脂組成物）と、繊維質基材とを備えるプリプレグであってもよい。また、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物としては、前記樹脂組成物を乾燥又は加熱乾燥させたものであってもよい。

[0162] プリプレグを製造する際には、プリプレグを形成するための基材である繊維質基材3に含浸するために、樹脂組成物2は、ワニス状に調製されて用いられることが多い。すなわち、樹脂組成物2は、通常、ワニス状に調製された樹脂ワニスであることが多い。このようなワニス状の樹脂組成物（樹脂ワニス）は、例えば、以下のようにして調製される。

[0163] まず、樹脂組成物の組成のうち有機溶媒に溶解できる各成分を、有機溶媒に投入して溶解させる。この際、必要に応じて、加熱してもよい。その後、必要に応じて用いられる、有機溶媒に溶解しない成分（例えば、無機充填剤など）を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミル等を用いて、所定の分散状態になるまで分散させることにより、ワニス状の樹脂組成物が調製される。ここで用いられる有機溶媒としては、前記変性ポリフェニレンエーテル化合物や前記硬化剤等を溶解させ、硬化反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、トルエンやメチルエチルケトン（MEK）等が挙げられる。

[0164] 前記プリプレグの製造方法は、前記プリプレグを製造することができれば、特に限定されない。具体的には、プリプレグを製造する際には、上述した

本実施形態で用いる樹脂組成物は、上述したように、ワニス状に調製し、樹脂ワニスとして用いられることが多い。

[0165] 前記繊維質基材としては、具体的には、例えば、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、ポリエステル不織布、パルプ紙、及びリントー紙が挙げられる。なお、ガラスクロスを用いると、機械強度が優れた積層板が得られ、特に偏平処理加工したガラスクロスが好ましい。偏平処理加工として、具体的には、例えば、ガラスクロスに適宜の圧力でプレスロールにて連続的に加圧してヤーンを偏平に圧縮する方法が挙げられる。なお、一般的に使用される繊維質基材の厚さは、例えば、0.01mm以上、0.3mm以下である。

[0166] 前記プリプレグの製造方法は、前記プリプレグを製造することができれば、特に限定されない。具体的には、プリプレグを製造する際には、上述した本実施形態に係る樹脂組成物は、上述したように、ワニス状に調製し、樹脂ワニスとして用いられることが多い。

[0167] プリプレグ1を製造する方法としては、例えば、樹脂組成物2、例えば、ワニス状に調製された樹脂組成物2を繊維質基材3に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。樹脂組成物2は、繊維質基材3へ、浸漬及び塗布等によって含浸される。必要に応じて複数回繰り返して含浸することも可能である。また、この際、組成や濃度の異なる複数の樹脂組成物を用いて含浸を繰り返すことにより、最終的に希望とする組成及び含浸量に調整することも可能である。

[0168] 樹脂組成物（樹脂ワニス）2が含浸された繊維質基材3は、所望の加熱条件、例えば、80℃以上180℃以下で1分間以上10分間以下加熱される。加熱によって、硬化前（Aステージ）又は半硬化状態（Bステージ）のプリプレグ1が得られる。なお、前記加熱によって、前記樹脂ワニスから有機溶媒を揮発させ、有機溶媒を減少又は除去させることができる。

[0169] 本実施形態に係る樹脂組成物又はこの樹脂組成物の半硬化物を備えるプリプレグは、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度にも優れる硬化物

が好適に得られるプリプレグである。

[0170] [金属張積層板]

図2は、本発明の実施形態に係る金属張積層板11の一例を示す概略断面図である。

[0171] 金属張積層板11は、図2に示すように、図1に示したプリプレグ1の硬化物を含む絶縁層12と、絶縁層12とともに積層される金属箔13とから構成されている。すなわち、金属張積層板11は、樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層12と、絶縁層12の上に設けられた金属箔13とを有する。また、絶縁層12は、前記樹脂組成物の硬化物からなるものであってもよいし、前記プリプレグの硬化物からなるものであってもよい。また、前記金属箔13の厚みは、最終的に得られる配線板に求められる性能等に応じて異なり、特に限定されない。金属箔13の厚みは、所望の目的に応じて、適宜設定することができ、例えば、0.2~70 $\mu$ mであることが好ましい。また、前記金属箔13としては、例えば、銅箔及びアルミニウム箔等が挙げられ、前記金属箔が薄い場合は、ハンドリング性を向上のために剥離層及びキャリアを備えたキャリア付銅箔であってもよい。

[0172] 前記金属張積層板11を製造する方法としては、前記金属張積層板11を製造することができれば、特に限定されない。具体的には、プリプレグ1を用いて金属張積層板11を作製する方法が挙げられる。この方法としては、プリプレグ1を1枚又は複数枚重ね、さらに、その上下の両面又は片面に銅箔等の金属箔13を重ね、金属箔13およびプリプレグ1を加熱加圧成形して積層一体化することによって、両面金属箔張り又は片面金属箔張りの積層板11を作製する方法等が挙げられる。すなわち、金属張積層板11は、プリプレグ1に金属箔13を積層して、加熱加圧成形して得られる。また、加熱加圧条件は、製造する金属張積層板11の厚みやプリプレグ1の組成物の種類等により適宜設定することができる。例えば、温度を170~210 $^{\circ}$ C、圧力を3.5~4MPa、時間を60~150分間とすることができる。また、前記金属張積層板は、プリプレグを用いずに製造してもよい。例えば

、ワニス状の樹脂組成物を金属箔上に塗布し、金属箔上に樹脂組成物を含む層を形成した後に、加熱加圧する方法等が挙げられる。

[0173] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層を備える金属張積層板は、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度にも優れた絶縁層を備える金属張積層板である。

[0174] [配線板]

図3は、本発明の実施形態に係る配線板21の一例を示す概略断面図である。

[0175] 本実施形態に係る配線板21は、図3に示すように、図1に示したプリプレグ1を硬化して用いられる絶縁層12と、絶縁層12ともに積層され、金属箔13を部分的に除去して形成された配線14とから構成されている。すなわち、前記配線板21は、樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層12と、絶縁層12の上に設けられた配線14とを有する。また、絶縁層12は、前記樹脂組成物の硬化物からなるものであってもよいし、前記プリプレグの硬化物からなるものであってもよい。

[0176] 前記配線板21を製造する方法は、前記配線板21を製造することができれば、特に限定されない。具体的には、前記プリプレグ1を用いて配線板21を作製する方法等が挙げられる。この方法としては、例えば、上記のように作製された金属張積層板11の表面の金属箔13をエッチング加工等して配線形成をすることによって、絶縁層12の表面に回路として配線が設けられた配線板21を作製する方法等が挙げられる。すなわち、配線板21は、金属張積層板11の表面の金属箔13を部分的に除去することにより回路形成して得られる。また、回路形成する方法としては、上記の方法以外に、例えば、セミアディティブ法（SAP：Semi Additive Process）やモディファイドセミアディティブ法（MSAP：Modified Semi Additive Process）による回路形成等が挙げられる。配線板21は、誘電特性が低く、耐熱性の高く、吸水処理後であっても、低誘電特性を好適に維持することができる絶縁層12を有する。

[0177] このような配線板は、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度にも優れた絶縁層を備える配線板である。

[0178] [樹脂付き金属箔]

図4は、本実施の形態に係る樹脂付き金属箔31の一例を示す概略断面図である。

[0179] 本実施形態に係る樹脂付き金属箔31は、図4に示すように、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含む樹脂層32と、金属箔13とを備える。この樹脂付き金属箔31は、前記樹脂層32の表面上に金属箔13を有する。すなわち、この樹脂付き金属箔31は、前記樹脂層32と、前記樹脂層32とともに積層される金属箔13とを備える。また、前記樹脂付き金属箔31は、前記樹脂層32と前記金属箔13との間に、他の層を備えていてもよい。

[0180] また、前記樹脂層32としては、上記のような、前記樹脂組成物の半硬化物を含むものであってもよいし、また、硬化させていない前記樹脂組成物を含むものであってもよい。すなわち、前記樹脂付き金属箔31は、前記樹脂組成物の半硬化物（Bステージの前記樹脂組成物）を含む樹脂層と、金属箔とを備えるであってよいし、硬化前の前記樹脂組成物（Aステージの前記樹脂組成物）を含む樹脂層と、金属箔とを備える樹脂付き金属箔であってよい。また、前記樹脂層としては、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含んでいればよく、繊維質基材を含んでいても、含んでいなくてもよい。また、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物としては、前記樹脂組成物を乾燥又は加熱乾燥させたものであってもよい。また、繊維質基材としては、プリプレグの繊維質基材と同様のものを用いることができる。

[0181] また、金属箔としては、金属張積層板に用いられる金属箔を限定なく用いることができる。金属箔としては、例えば、銅箔及びアルミニウム箔等が挙げられる。

[0182] 前記樹脂付き金属箔31及び前記樹脂付きフィルム41は、必要に応じて、カバーフィル等を備えてもよい。カバーフィルムを備えることにより、異

物の混入等を防ぐことができる。前記カバーフィルムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、及びこれらのフィルムに離型剤層を設けて形成されたフィルム等が挙げられる。

[0183] 前記樹脂付き金属箔 31 を製造する方法は、前記樹脂付き金属箔 31 を製造することができれば、特に限定されない。前記樹脂付き金属箔 31 の製造方法としては、上記ワニス状の樹脂組成物（樹脂ワニス）を金属箔 13 上に塗布し、加熱することにより製造する方法等が挙げられる。ワニス状の樹脂組成物は、例えば、バーコーターを用いることにより、金属箔 13 上に塗布される。塗布された樹脂組成物は、例えば、80℃以上180℃以下、1分以上10分以下の条件で加熱される。加熱された樹脂組成物は、未硬化の樹脂層 32 として、金属箔 13 上に形成される。なお、前記加熱によって、前記樹脂ワニスから有機溶媒を揮発させ、有機溶媒を減少又は除去させることができる。

[0184] 本実施形態に係る樹脂組成物又はこの樹脂組成物の半硬化物を含む樹脂層を備える樹脂付き金属箔は、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度にも優れた硬化物が好適に得られる樹脂付き金属箔である。

[0185] [樹脂付きフィルム]

図5は、本実施の形態に係る樹脂付きフィルム 41 の一例を示す概略断面図である。

[0186] 本実施形態に係る樹脂付きフィルム 41 は、図5に示すように、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含む樹脂層 42 と、支持フィルム 43 とを備える。この樹脂付きフィルム 41 は、前記樹脂層 42 と、前記樹脂層 42 とともに積層される支持フィルム 43 とを備える。また、前記樹脂付きフィルム 41 は、前記樹脂層 42 と前記支持フィルム 43 との間に、他の層を備えていてもよい。

[0187] また、前記樹脂層 42 としては、上記のような、前記樹脂組成物の半硬化物を含むものであってもよいし、また、硬化させていない前記樹脂組成物を

含むものであってもよい。すなわち、前記樹脂付きフィルム41は、前記樹脂組成物の半硬化物（Bステージの前記樹脂組成物）を含む樹脂層と、支持フィルムとを備えるものであってもよいし、硬化前の前記樹脂組成物（Aステージの前記樹脂組成物）を含む樹脂層と、支持フィルムとを備える樹脂付きフィルムであってもよい。また、前記樹脂層としては、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含んでいればよく、繊維質基材を含んでいても、含んでいなくてもよい。また、前記樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物としては、前記樹脂組成物を乾燥又は加熱乾燥させたものであってもよい。また、繊維質基材としては、プリプレグの繊維質基材と同様のものを用いることができる。

[0188] また、支持フィルム43としては、樹脂付きフィルムに用いられる支持フィルムを限定なく用いることができる。前記支持フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリイミドフィルム、ポリパラバン酸フィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、及びポリアリレートフィルム等の電気絶縁性フィルム等が挙げられる。

[0189] 前記樹脂付きフィルム41は、必要に応じて、カバーフィルム等を備えてもよい。カバーフィルムを備えることにより、異物の混入等を防ぐことができる。前記カバーフィルムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、及びポリメチルペンテンフィルム等が挙げられる。

[0190] 前記支持フィルム及びカバーフィルムとしては、必要に応じて、マット処理、コロナ処理、離型処理、及び粗化処理等の表面処理が施されたものであってもよい。

[0191] 前記樹脂付きフィルム41を製造する方法は、前記樹脂付きフィルム41を製造することができれば、特に限定されない。前記樹脂付きフィルム41の製造方法は、例えば、上記ワニス状の樹脂組成物（樹脂ワニス）を支持フ

フィルム43上に塗布し、加熱することにより製造する方法等が挙げられる。ワニス状の樹脂組成物は、例えば、バーコーターを用いることにより、支持フィルム43上に塗布される。塗布された樹脂組成物は、例えば、80℃以上180℃以下、1分以上10分以下の条件で加熱される。加熱された樹脂組成物は、未硬化の樹脂層42として、支持フィルム43上に形成される。なお、前記加熱によって、前記樹脂ワニスから有機溶媒を揮発させ、有機溶媒を減少又は除去させることができる。

[0192] 本実施形態に係る樹脂組成物又はこの樹脂組成物の半硬化物を含む樹脂層を備える樹脂付きフィルムは、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度にも優れた硬化物が好適に得られる樹脂付きフィルムである。さらに、成形性も良好である。

[0193] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

## 実施例

[0194] [実施例1～14、及び比較例1～3]

本実施例において、樹脂組成物を調製する際に用いる各成分について説明する。各成分の比重は、純水を基準物質とした際の比重である。

[0195] (ポリフェニレンエーテル化合物)

- ・PPE1：末端にメタクリロイル基を有するポリフェニレンエーテル化合物（ポリフェニレンエーテルの末端水酸基をメタクリロイル基で変性した変性ポリフェニレンエーテル、上記式(15)で表され、式(15)中のYがジメチルメチレン基（式(12)で表され、式(12)中の $R_{33}$ 及び $R_{34}$ がメチル基である基）である変性ポリフェニレンエーテル化合物、SABICイノベティブプラスチックス社製のSA9000、重量平均分子量 $M_w$ 2000、末端官能基数2個、比重1.02)
- ・PPE2：ポリフェニレンエーテルとクロロメチルスチレンとを反応させて得られた変性ポリフェニレンエーテルである（比重1.04）。具体的には、以下のように反応させて得られた変性ポリフェニレンエーテルである。

[0196] まず、温度調節器、攪拌装置、冷却設備、及び滴下ロートを備えた1リットルの3つ口フラスコに、ポリフェニレンエーテル（SABICイノベタイププラスチック社製のSA90、末端水酸基数2個、重量平均分子量Mw1700）200g、p-クロロメチルスチレンとm-クロロメチルスチレンとの質量比が50：50の混合物（東京化成工業株式会社製のクロロメチルスチレン：CMS）30g、相間移動触媒として、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド1.227g、及びトルエン400gを仕込み、攪拌した。そして、ポリフェニレンエーテル、クロロメチルスチレン、及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドが、トルエンに溶解するまで攪拌した。その際、徐々に加熱し、最終的に液温が75℃になるまで加熱した。そして、その溶液に、アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム20g／水20g）を20分間かけて、滴下した。その後、さらに、75℃で4時間攪拌した。次に、10質量%の塩酸でフラスコの内容物を中和した後、多量のメタノールを投入した。そうすることによって、フラスコ内の液体に沈殿物を生じさせた。すなわち、フラスコ内の反応液に含まれる生成物を再沈させた。そして、この沈殿物をろ過によって取り出し、メタノールと水との質量比が80：20の混合液で3回洗浄した後、減圧下、80℃で3時間乾燥させた。

[0197] 得られた固体を、 $^1\text{H-NMR}$ （400MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS）で分析した。NMRを測定した結果、5～7ppmにビニルベンジル基（エテニルベンジル基）に由来するピークが確認された。これにより、得られた固体が、分子末端に、前記置換基としてビニルベンジル基（エテニルベンジル基）を分子中に有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることが確認できた。具体的には、エテニルベンジル化されたポリフェニレンエーテルであることが確認できた。この得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物は、上記式（14）で表され、Yがジメチルメチレン基（式（12）で表され、式（12）中の $\text{R}_{33}$ 及び $\text{R}_{34}$ がメチル基である基）であり、Zが、フェニレン基であり、 $\text{R}_1\sim\text{R}_3$ が水素原子であり、nが1である変性ポリフェニレンエ

ーテル化合物であった。

[0198] また、変性ポリフェニレンエーテルの末端官能基数を、以下のようにして測定した。

[0199] まず、変性ポリフェニレンエーテルを正確に秤量した。その際の重量を、 $X$  (mg) とする。そして、この秤量した変性ポリフェニレンエーテルを、25 mL の塩化メチレンに溶解させ、その溶液に、10 質量% のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAH) のエタノール溶液 (TEAH : エタノール (体積比) = 15 : 85) を 100  $\mu$ L 添加した後、UV 分光光度計 (株式会社島津製作所製の UV-1600) を用いて、318 nm の吸光度 (Abs) を測定した。そして、その測定結果から、下記式を用いて、変性ポリフェニレンエーテルの末端水酸基数を算出した。

[0200] 残存 OH 量 ( $\mu\text{mol/g}$ ) = [ (25  $\times$  Abs) / ( $\epsilon \times \text{OPL} \times X$ ) ]  $\times 10^6$

ここで、 $\epsilon$  は、吸光係数を示し、4700 L / mol  $\cdot$  cm である。また、OPL は、セル光路長であり、1 cm である。

[0201] そして、その算出された変性ポリフェニレンエーテルの残存 OH 量 (末端水酸基数) は、ほぼゼロであることから、変性前のポリフェニレンエーテルの水酸基が、ほぼ変性されていることがわかった。このことから、変性前のポリフェニレンエーテルの末端水酸基数からの減少分は、変性前のポリフェニレンエーテルの末端水酸基数であることがわかった。すなわち、変性前のポリフェニレンエーテルの末端水酸基数が、変性ポリフェニレンエーテルの末端官能基数であることがわかった。つまり、末端官能基数が、2 個であった。

[0202] また、変性ポリフェニレンエーテルの、25  $^{\circ}$ C の塩化メチレン中で固有粘度 (IV) を測定した。具体的には、変性ポリフェニレンエーテルの固有粘度 (IV) を、変性ポリフェニレンエーテルの、0.18 g / 45 ml の塩化メチレン溶液 (液温 25  $^{\circ}$ C) を、粘度計 (Schott 社製の AVS 500 Visco System) で測定した。その結果、変性ポリフェニレ

ンエーテルの固有粘度（ $IV$ ）は、 $0.086 \text{ dl/g}$ であった。

[0203] また、変性ポリフェニレンエーテルの分子量分布を、GPCを用いて、測定した。そして、その得られた分子量分布から、重量平均分子量（ $M_w$ ）を算出した。その結果、 $M_w$ は、 $2300$ であった。

[0204] （硬化剤）

・T A I C：トリアリルイソシアヌレート（日本化成株式会社製のT A I C）、比重 $1.15$

・D V B：ジビニルベンゼン（新日鐵住金株式会社製）、比重 $0.91$

[0205] （反応開始剤）

・過酸化物開始剤：P B P（1, 3-ビス（ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン；日油株式会社製のパーブチルP）、比重 $0.91$

[0206] （スチレン系重合体）

・V 9 8 2 7：水添メチルスチレン（エチレン／ブチレン）メチルスチレン共重合体（株式会社クラレ製のセプトンV 9 8 2 7、重量平均分子量： $92000$ ）、比重 $0.93$

・S I B S T A R 1 0 3 T：スチレン・イソブチレン・スチレン系トリブロック共重合体（株式会社カネカ製、数平均分子量 $85,000$ 、スチレンのモル分率： $30\%$ ）、比重 $0.95$

[0207] （無機充填剤）

・窒化ホウ素1：株式会社M A R U K A製「A P - 2 0 S」、体積平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 、比重 $2.30$

・窒化ホウ素2：株式会社M A R U K A製「A P - 1 0 S」、体積平均粒子径 $3.0 \mu\text{m}$ 、比重 $2.30$

・窒化ホウ素3：デンカ株式会社製「M G P」、体積平均粒子径 $13 \mu\text{m}$ 、比重 $2.30$

・窒化ホウ素4：デンカ株式会社製「S G P」、体積平均粒子径 $18 \mu\text{m}$ 、比重 $2.30$

・シリカ1：デンカ株式会社製「F B - 7 S D C」、体積平均粒子径 $5 \mu\text{m}$

、比重 2.20

・シリカ 2 : アドマテックス株式会社製「SC2300-SVJ」、体積平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$ 、比重 2.20

・アルミナ : デンカ株式会社製「DAW-03AC」体積平均粒子径 8  $\mu\text{m}$ 、比重 3.92

[0208] (調製方法)

まず、無機充填剤以外の各有機樹脂成分を表 1 及び表 2 に記載の組成 (質量部) で、固形分濃度が 60~70 質量%となるように、溶媒としてトルエンに添加し、混合させた。その混合物を 60 分間攪拌した。その後、得られた液体に表 1 及び表 2 に記載の配合 (体積部) で各充填剤を添加し、ビーズミルで無機充填剤を分散させた。そうすることによって、ワニス状の樹脂組成物 (ワニス) が得られた。それぞれの実施例および比較例における、溶媒を除く有機成分含有割合 (体積部)、窒化ホウ素含有割合 (体積部)、及び、窒化ホウ素以外の無機充填剤含有割合 (体積部) も、表 1 および表 2 に示す。

[0209] 次に、以下のようにして、評価基板 (プリプレグの硬化物) を得た。

[0210] 得られたワニスを繊維質基材 (ガラスクロス : 旭化成株式会社製の #1078 タイプ、L ガラス) に含浸させた後、110℃で 3 分間加熱乾燥することによりプリプレグを作製した。そして、得られた各プリプレグを 1、2、4 枚重ねたものの、それぞれ両面に銅箔 (古河電気工業株式会社製「FV-WS」銅箔厚み : 35  $\mu\text{m}$ ) と張り合わせ昇温速度 4℃/分で温度 200℃まで加熱し、200℃、120 分間、圧力 3 MPa の条件で加熱加圧することにより、3 種類の板厚の銅張積層板を作成した。

[0211] 上記のように調製された、銅張積層板を、評価基板とし、以下に示す方法により評価を行った。なお、後述の熱伝導率の測定においては、プリプレグ 1 枚の硬化物およびプリプレグ 2 枚重ねの銅張積層板から銅箔を除去したものの (プリプレグの硬化物) を使用し、ピール強度の測定においてはプリプレグ 4 枚重ねの銅張積層板を使用し、誘電特性 (比誘電率) の評価試験におい

ては、プリプレグ4枚重ねの銅張積層板から銅箔を除去したもの（プリプレグの硬化物）を使用した。

[0212] [誘電特性（比誘電率）]

10GHzにおける評価基板（プリプレグの硬化物）の比誘電率（ $D_k$ ）を、空洞共振器摂動法で測定した。具体的には、ネットワークアナライザ（キーサイト・テクノロジー株式会社製のN5230A）を用い、10GHzにおける評価基板の比誘電率を測定した。本実施例における合格基準は、 $D_k \leq 4.0$ とした。

[0213] [熱伝導率]

得られた評価基板（プリプレグの硬化物）の熱伝導率を、ASTM D5470に準拠した方法により測定した。具体的には、熱特性評価装置（メンター・グラフィックス社製のT3Ster DynTIM Tester）を用いて、得られた評価基板（プリプレグ1枚の硬化物、プリプレグ2枚重ねの硬化物）の熱抵抗と厚みを測定し、その測定値をグラフにプロット、直線で近似し、熱抵抗と厚みの増加分から熱伝導率を算出した。本実施例における熱伝導率の合格基準は、 $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上とした。

[0214] [ピール強度]

まず、ピール強度（銅箔ピール）試験のために、各実施例および比較例のプリプレグを用いて、銅張積層板（CCL）を作成した。具体的には、プリプレグを4枚重ね、その両表面に厚さ $35 \mu\text{m}$ の銅箔（古河電工株式会社製「FV-WS」）を貼り合わせて、真空条件下、温度 $200^\circ\text{C}$ 、圧力 $3 \text{ MPa}$ の条件で120分加熱・加圧して両面に銅箔が接着された、厚み $580 \mu\text{m}$ の銅張積層板（CCL）（評価基板）を得た。

[0215] そして、得られたCCLを用いて、絶縁層からの銅箔の引き剥がし強さをJIS C 6481に準拠して測定した。幅 $10 \text{ mm}$ 、長さ $100 \text{ mm}$ のパターンを形成し、引っ張り試験機により $50 \text{ mm/分}$ の速度で引き剥がし、その時の引き剥がし強さ（ピール強度）を測定した。測定単位は $\text{N/mm}$ である。本実施例におけるピール強度の合格基準は、 $0.40 \text{ N/mm}$ 以上

とした。

[0216] [無機充填剤の粒度分布およびピーク]

各実施例および比較例における無機充填剤の粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2100（島津製作所社製）を用いて測定することによって求めた。装置の仕様は下記の通りである。

測定方式：レーザー回折及びレーザー散乱法

測定範囲：0.03  $\mu\text{m}$ ～1000  $\mu\text{m}$

光源：半導体レーザー（波長680 nm、出力3 mW）

受講部：76素子変形同心円センサ、側方センサ、後方センサ（4素子）の計81素子光センサ屈折率：1.70-0.20i

[0217] 測定に使用したバッチセルの仕様は下記の通りである。

外寸（幅x奥行x高さ）：40 mm x 90 mm x 14 mm

内寸（幅x奥行x高さ）：36 mm x 88 mm x 9 mm

セル材質：石英ガラス

攪拌機構：攪拌板の上下運動による攪拌

攪拌板材質：SUS304

[0218] 粒度分布測定条件は以下の通りである。

[0219] 各測定サンプルを、分散溶媒にトルエンを用いて回分セルに投入し、攪拌状態でレーザー回折式粒度分布測定を行った。

[0220] 粒度分布の解析は、SALD-2100付属の解析ソフトウェアWing SALDの標準機能プログラムWing-1を用いて解析、算出した。

[0221] そして、前記粒度分布におけるピークを、測定された粒子径分布の体積比を用いて算出することによって求めた。

[0222] 上記各評価における結果は、表1および表2に示す。

[0223]



[0224] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
有機樹脂成分 (質量部)	PPE 1		70	70	70	70	70	70	
	PPE 2								
	硬化剤	TALC	30	30	30	30	30	30	
		DVB							
	反応開始剤	PPP	1	1	1	1	1	1	
		セプトンV9827							
		STBSTER103T							
	合計有機樹脂成分含有割合	(体積部)	70	70	70	70	75	75	
	無機充填剤 (窒化ホウ素)	窒化ホウ素	AP-20S	93.9				36.5	
			AP-10S					36.5	
		MGP						36.5	
		SGP		93.9				36.5	
窒化ホウ素含有割合合計		(体積部)	30	30	0	0	25	25	
無機充填剤 (窒化ホウ素以外) (質量部)	シリカ	FB-7SDC			89.8	44.9			
		SG2300-SVJ				44.9			
		DAW-03AC							
その他無機充填剤含有割合	アルミナ	(体積部)	0	0	30	30	0	0	
	Dk		3.4	3.4	3.2	3.2	3.3	3.3	
CGL特性	銅箔ピール		0.30	0.70	0.70	0.65	0.30	0.65	
	熱伝導率		1.2	0.9	0.6	0.6	1.2	1.2	
粒度分布ピーク	熱伝導率		0.3um	-	-	-	0.2um	-	
	0.1-0.8um範囲		4.4um	-	-	1.0um	3.6um	-	
	0.8-5.0um範囲		-	8.3um	8.3um	8.3um	-	8.3um	
	5.0-30.0um範囲		-	-	-	-	-	-	

[0225] (考察)

表1からわかるように、本発明の樹脂組成物を使用した実施例では、いずれも、誘電特性が低く、熱伝導率が高く、ピール強度に優れた硬化物を得ることができることが確認された。さらに、実施例2と実施例15の比較から、窒化ホウ素フィラーに加えてシリカを含むことにより、ピール強度を担保しつつ熱伝導率がより向上することもわかった。また、実施例13と実施例14との比較により、無機充填剤の粒度分布においてピークが3つ以上それぞれ特定範囲内にあることによって、より熱伝導率を高めることができることも確認できた。

[0226] 一方、表2に示されるように、比較的小粒径の窒化ホウ素のみを使用した

比較例 1 および 5 のサンプルでは、十分なピール強度を得ることができなかった。また、比較的大粒径の窒化ホウ素のみを使用した比較例 2 および 6 のサンプルや、窒化ホウ素を無機充填剤として使用しなかった比較例 3 および 4 では、熱伝導率に劣る結果となった。

[0227] ここから考察できることは、以下の通りである。小粒径の窒化ホウ素のみでは、熱伝導率は良いがピール強度が低くなる。窒化ホウ素は樹脂との密着性が悪い為、小粒径の窒化ホウ素のみでは窒化ホウ素の比表面積が大きくなるため、ピール強度が低下するためと考えられる。大粒径の窒化ホウ素のみではピール強度は良いが熱伝導率が悪くなる。大粒径窒化ホウ素を使用した場合、樹脂系内で窒化ホウ素粒子—窒化ホウ素粒子の間隔が大きくなり、その結果、熱伝導率が悪化するためと考えられる。

[0228] 以上より、比較例のサンプルではいずれも熱伝導率とピール強度を両立させることができないことがわかった。

[0229] この出願は、2020年7月17日に出願された日本国特許出願特願2020-122560を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0230] 本発明を表現するために、前述において具体例や図面等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

### 産業上の利用可能性

[0231] 本発明は、電子材料やそれを用いた各種デバイスに関する技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

## 請求の範囲

[請求項1]

ポリフェニレンエーテル化合物と、  
 前記ポリフェニレンエーテル化合物と反応可能な硬化剤と、  
 窒化ホウ素フィラーを含む無機充填剤とを含有し、  
 前記無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが、粒径0.8～30.0 μm範囲に少なくとも二つ存在し、そのピークが、粒径0.8～5.0 μm範囲に少なくとも一つと粒径5.0～30.0 μm範囲に少なくとも一つ存在する、樹脂組成物。

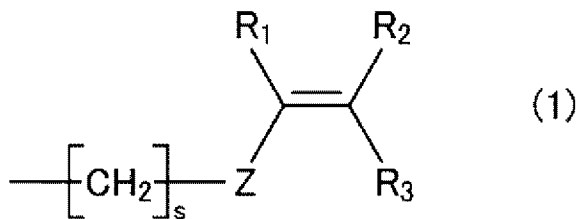
[請求項2]

前記無機充填剤の粒度分布全体100%に対して、粒径0.1～5.0 μm範囲の粒子の積算割合が20～80%で、粒径5.0～150.0 μmの粒子の積算割合が20～80%である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3]

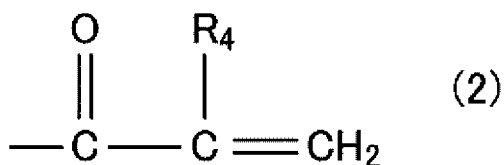
前記ポリフェニレンエーテル化合物が、下記式(1)および式(2)で表される基のうち少なくとも一つを有するポリフェニレンエーテル化合物を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

[化1]



(式(1)中、sは0～10の整数を示す。Zはアリーレン基を示す。R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す)

[化2]



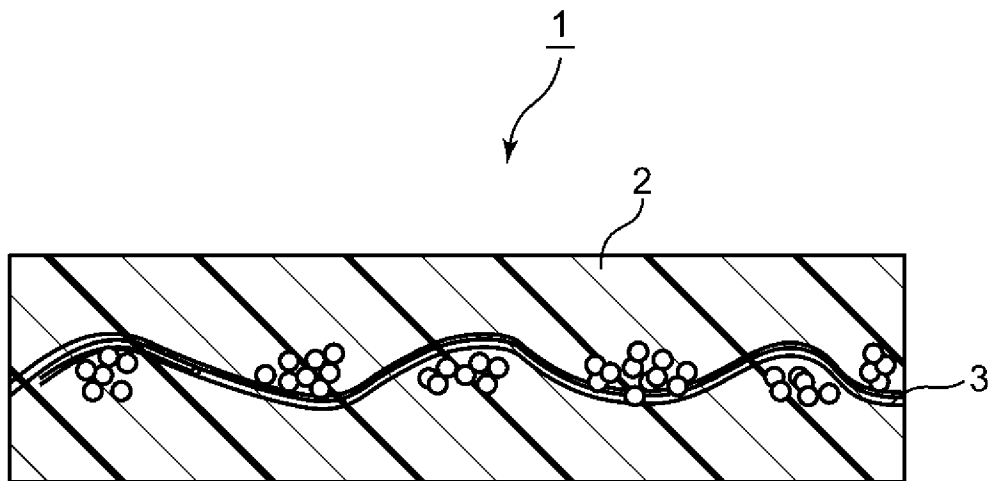
(式(2)中、 $R_4$ は、水素原子又はアルキル基を示す)

- [請求項4] 前記硬化剤が、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、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アクリレート化合物、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、スチレン誘導体、分子中にアリル基を有するアリル化合物、分子中にマレイミド基を有するマレイミド化合物、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、及び分子中にイソシアヌレート基を有するイソシアヌレート化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記無機充填剤が、シリカ、無水炭酸マグネシウム、アルミナ、窒化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1つをさらに含む、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記無機充填剤がシリカを含み、  
前記無機充填剤の粒度分布において、レーザー回折式粒度分布測定法で測定される粒度分布のピークが、粒径0.1～30.0 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも三つ存在し、それらのピークが、粒径0.1～0.8 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つと粒径0.8～5.0 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つと粒径5.0～30.0 $\mu\text{m}$ 範囲に少なくとも一つ存在する、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記無機充填剤の含有量が、前記ポリフェニレンエーテル化合物と、前記硬化剤と、前記無機充填剤との合計100体積部に対して、20～60体積部である、請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記窒化ホウ素の含有量が、前記ポリフェニレンエーテル化合物と、前記硬化剤と、前記無機充填剤との合計100体積部に対して、15～30体積部である、請求項7に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記窒化ホウ素以外の無機充填剤の含有量が、前記ポリフェニレン

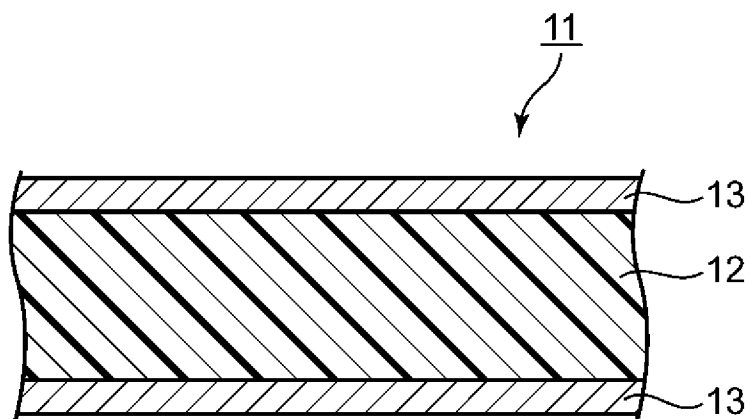
エーテル化合物と、前記硬化剤と、前記無機充填剤との合計100体積部に対して、5～40体積部である、請求項7に記載の樹脂組成物。

- [請求項10] 前記無機充填剤中の前記窒化ホウ素の含有量が、前記無機充填剤100体積部に対して、25～80体積部である、請求項7～9のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項11] さらにスチレン系重合体を含む、請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記樹脂組成物の硬化物は、熱伝導率が $1.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、かつ、周波数 $10\text{ GHz}$ における比誘電率が $4.0$ 以下である、請求項1～11のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物と、繊維質基材とを備えるプリプレグ。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含む樹脂層と、支持フィルムとを備える樹脂付きフィルム。
- [請求項15] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含む樹脂層と、金属箔とを備える樹脂付き金属箔。
- [請求項16] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物又は請求項13に記載のプリプレグの硬化物を含む絶縁層と、金属箔とを備える金属張積層板。
- [請求項17] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物又は請求項13に記載のプリプレグの硬化物を含む絶縁層と、配線とを備える配線板。

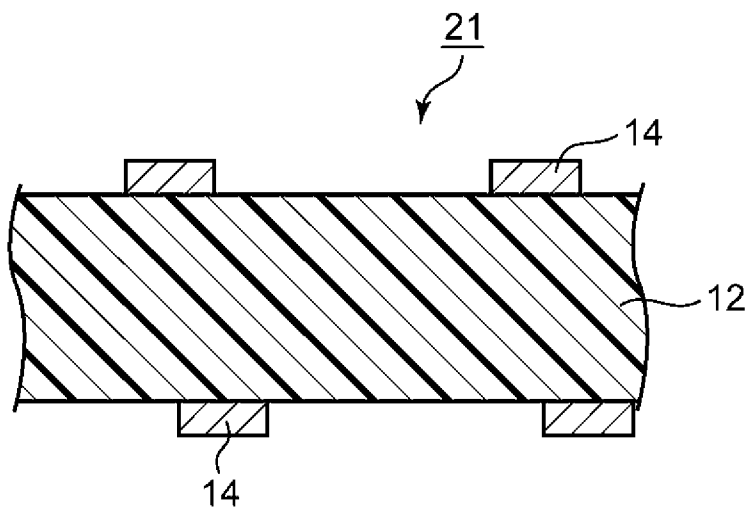
[図1]



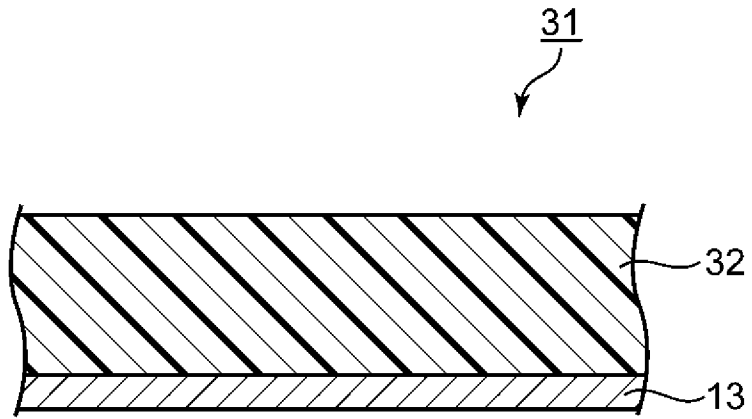
[図2]



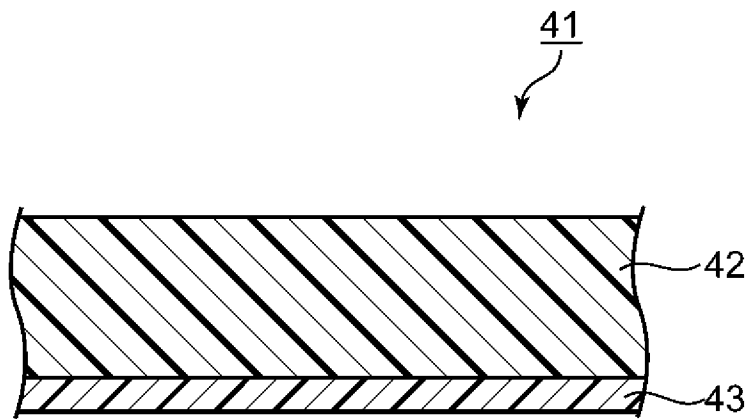
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/026273

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08L25/02(2006.01)i, C08L71/12(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i  
 FI: C08F290/06, C08K3/38, C08K3/36, C08L25/02, B32B27/00 103, B32B27/26, B32B27/20 Z, B32B15/08 Q, B32B15/08 105, H05K1/03 610H, H05K1/03 610R, H05K1/03 630H, C08J5/24 CEZ, C08L71/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. B32B27/00, B32B27/20, B32B27/26, C08F290/06, C08L25/02, C08L71/12, C08J5/24, B32B15/08, C08K3/36, C08K3/38, H05K1/03

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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-224269 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 06 September 2007 (2007-09-06), claims, paragraphs [0001], [0022]	1-17
Y	WO 2019/208129 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 31 October 2019 (2019-10-31), claims, examples	1-17
P, X	WO 2021/059911 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01), claims, examples 3-4, 7, paragraph [0097]	1-5, 7-17

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 03.09.2021	Date of mailing of the international search report 14.09.2021
---	--

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**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/026273

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-224269 A	06.09.2007	(Family: none)	
WO 2019/208129 A1	31.10.2019	TW 202003676 A	
WO 2021/059911 A1	01.04.2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/26(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08L 25/02(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i</p> <p>F1: C08F290/06; C08K3/38; C08K3/36; C08L25/02; B32B27/00 103; B32B27/26; B32B27/20 Z; B32B15/08 Q; B32B15/08 105; H05K1/03 610H; H05K1/03 610R; H05K1/03 630H; C08J5/24 CEZ; C08L71/12</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B27/00; B32B27/20; B32B27/26; C08F290/06; C08L25/02; C08L71/12; C08J5/24; B32B15/08; C08K3/36; C08K3/38; H05K1/03</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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				
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													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-224269 A（新神戸電機株式会社）06.09.2007（2007 - 09 - 06） 特許請求の範囲、[0001],[0022]</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/208129 A1（三菱瓦斯化学株式会社）31.10.2019（2019 - 10 - 31） 請求の範囲、実施例</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2021/059911 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 請求の範囲、実施例3-4,7,[0097]</td> <td>1-5,7-17</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2007-224269 A（新神戸電機株式会社）06.09.2007（2007 - 09 - 06） 特許請求の範囲、[0001],[0022]	1-17	Y	WO 2019/208129 A1（三菱瓦斯化学株式会社）31.10.2019（2019 - 10 - 31） 請求の範囲、実施例	1-17	P, X	WO 2021/059911 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 請求の範囲、実施例3-4,7,[0097]	1-5,7-17
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2007-224269 A（新神戸電機株式会社）06.09.2007（2007 - 09 - 06） 特許請求の範囲、[0001],[0022]	1-17												
Y	WO 2019/208129 A1（三菱瓦斯化学株式会社）31.10.2019（2019 - 10 - 31） 請求の範囲、実施例	1-17												
P, X	WO 2021/059911 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 請求の範囲、実施例3-4,7,[0097]	1-5,7-17												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>03.09.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.09.2021</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>牟田 博一 4J 3343</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>													

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/JP2021/026273

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-224269 A	06.09.2007	(ファミリーなし)	
WO 2019/208129 A1	31.10.2019	TW 202003676 A	
WO 2021/059911 A1	01.04.2021	(ファミリーなし)	