

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7660078号  
(P7660078)

(45)発行日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(24)登録日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 F 290/06 (2006.01)	C 0 8 F 290/06		
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	C E R	
C 0 8 J 5/24 (2006.01)	C 0 8 J 5/24	C E R	
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N	

請求項の数 10 (全44頁)

(21)出願番号	特願2021-572773(P2021-572773)	(73)特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86)(22)出願日	令和3年1月20日(2021.1.20)	(73)特許権者	599115712 M G Cエレクトロテクノ株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/001889	(74)代理人	100131026 弁理士 藤木 博
(87)国際公開番号	WO2021/149733	(74)代理人	100194124 弁理士 吉川 まゆみ
(87)国際公開日	令和3年7月29日(2021.7.29)	(72)発明者	平野 俊介 山形県米沢市八幡原3丁目44番3号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社社内
審査請求日	令和5年12月14日(2023.12.14)	(72)発明者	加藤 禎啓 福島県西白河郡西郷村大字米字椋山9番
(31)優先権主張番号	特願2020-10181(P2020-10181)		
(32)優先日	令和2年1月24日(2020.1.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2020-11977(P2020-11977)		
(32)優先日	令和2年1月28日(2020.1.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2020-29923(P2020-29923)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ及びプリント配線板

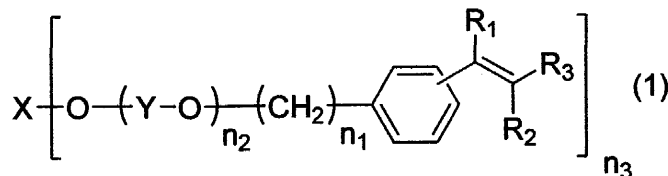
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)、下記一般式(1)で示される数平均分子量が1000以上7000以下であるポリフェニレンエーテル化合物(B)及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有し、

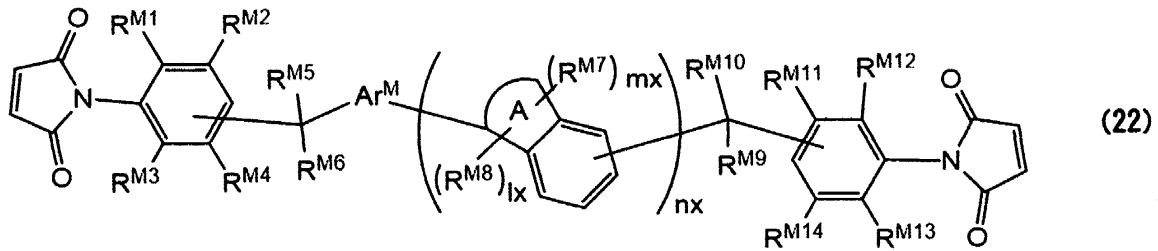
前記マレイミド化合物(A)が、下記一般式(22)で表される化合物からなる群より選ばれる、少なくとも1種以上であり、かつ、下記一般式(22)のnxが0の化合物以外の少なくとも1種を含む、樹脂組成物。

【化1】



(上記一般式(1)において、Xはアリアル基を示し、-(Y-O)<sub>n<sub>2</sub></sub>-はポリフェニレンエーテル部分を示し、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、n<sub>2</sub>は1~100の整数を示し、n<sub>1</sub>は1~6の整数を示し、n<sub>3</sub>は1~4の整数を示す。)

## 【化 2】



(上記一般式(22)中、 $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、および $R^{M4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M5}$ および $R^{M6}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $Ar^M$ は2価の芳香族基を表す。Aは、4～6員環の脂環基である。 $R^{M7}$ および $R^{M8}$ は、それぞれ独立に、アルキル基である。 $m_x$ は1または2であり、 $l_x$ は0または1である。 $R^{M9}$ および $R^{M10}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 、および $R^{M14}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $n_x$ は0以上20以下の整数を表す。)

10

## 【請求項 2】

前記マレイミド化合物(A)が、一般式(22)の $n_x$ の値が異なる2種以上の化合物を含み、 $n_x$ の平均値は0.95以上10.0以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)が、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-水添ブタジエンブロック共重合体、スチレン-水添イソプレン共重合体及びスチレン-水添(イソプレン/ブタジエン)共重合体からなる群より選ばれる、少なくとも1種類以上を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

20

## 【請求項 4】

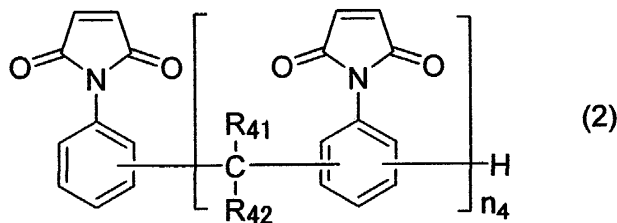
さらに、前記マレイミド化合物(A)以外のマレイミド化合物(D)を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記マレイミド化合物(D)が、下記一般式(2)、(3)、(4)及び(5)からなる群より選ばれる、少なくとも1種以上を含有する、請求項4に記載の樹脂組成物。

30

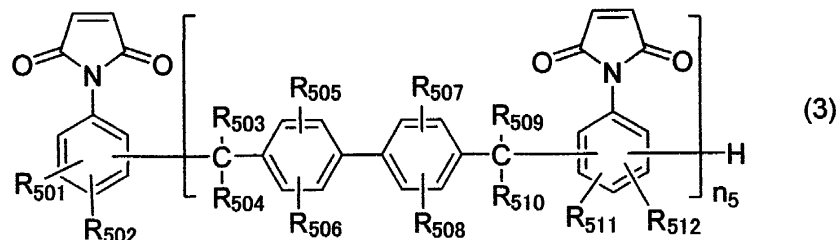
## 【化 3】



(上記一般式(2)中、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 $n_4$ は1以上の整数を示す。)

40

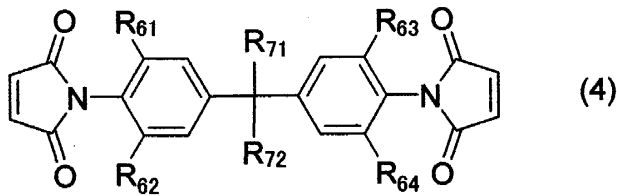
## 【化 4】



50

(上記一般式(3)中、 $R_{501}$ ,  $R_{502}$ ,  $R_{503}$ ,  $R_{504}$ ,  $R_{505}$ ,  $R_{506}$ ,  $R_{507}$ ,  $R_{508}$ ,  $R_{509}$ ,  $R_{510}$ ,  $R_{511}$ ,  $R_{512}$ は各々独立に、水素原子、炭素数1~8のアルキル基又はフェニル基を示し、 $n_5$ は1以上10以下の整数を示す。)

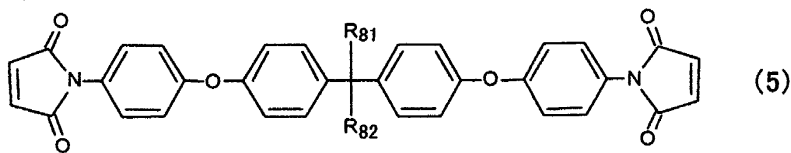
【化5】



10

(上記一般式(4)中、 $R_{61}$ ,  $R_{62}$ ,  $R_{63}$ ,  $R_{64}$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $R_{71}$ ,  $R_{72}$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示す。)

【化6】



20

(上記一般式(5)中、 $R_{81}$ ,  $R_{82}$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

【請求項6】

さらに、難燃剤(E)を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項7】

さらに、シアン酸エステル化合物(F)を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項8】

支持体と、前記支持体の表面に配置した請求項1に記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂シート。

【請求項9】

基材と、前記基材に含浸又は塗布された請求項1に記載の樹脂組成物とを含む、プリプレグ。

30

【請求項10】

絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置した導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、請求項1に記載の樹脂組成物から形成された層を含む、プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、この樹脂組成物を用いた樹脂シート、プリプレグ及びプリント配線板に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられるプリント配線板においては、高密度化、高集積化、軽薄化が進展している。これに伴い、プリント配線基板の絶縁層については、より低誘電率化、低誘電正接化、薄膜化が求められており、絶縁層に用いる樹脂組成物については従来から様々な検討が行われている。例えば、特許文献1には、マレイミド化合物(A)、シアン酸エステル化合物(F)、特定の構造を有する数平均分子量が1000以上7000以下であるポリフェニレンエーテル化合物(B)及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有する、樹脂組成物が記載されている。この樹脂組成物によれば、低誘電率性、低誘電正接性、低熱膨張性を同時に達成す

50

ることができ、かつ均一な硬化物を得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2019/230945号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のプリント配線基板では、例えば、ガラス繊維に樹脂を含浸させたプリプレグを絶縁層に用いたものが多い。特許文献1に記載の樹脂組成物もプリプレグに適したものである。プリプレグはガラス繊維を含んでいるので一定の強度を得ることができるものの、厚みをガラス繊維の厚みよりも薄くすることができない。そのため、近年における薄膜化に対応するには不十分であるという問題があった。また、プリプレグの場合、ガラス繊維と樹脂との誘電率及び誘電正接が異なるので、絶縁層の特性が不均一となり、しかも、ガラス繊維の誘電率及び誘電正接は樹脂に比べて大きいので、更なる低誘電率化及び低誘電正接化を図ることが難しいという問題もあった。更に、近年における電気信号の高周波化においては、表皮効果により、絶縁層の誘電率が不安定であると高周波信号損失が大きくなり、十分な特性を得ることが難しいという問題もあった。

10

【0005】

また、ガラス繊維を用いることなく樹脂により絶縁層を構成すれば、薄膜化、低誘電率化、低誘電正接化、低高周波信号損失を図ることが可能となるが、従来の樹脂組成物では、十分な可撓性を得ることができず、成形不良が生じてしまうという問題や、十分なピール強度を得ることができない等の問題があった。

20

【0006】

本発明は、このような問題に基づきなされたものであり、第1の目的は、優れた低誘電率性、低誘電正接性、可撓性、ピール強度を得ることができ、薄膜化が可能で、高周波信号損失性を小さくすることができる樹脂組成物、及び、この樹脂組成物を用いた樹脂シート及びプリント配線板を提供することである。

【0007】

また、第2の目的は、優れた成形性、低誘電率性、低誘電正接性、ピール強度を得ることができるプリプレグを提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)と、特定のポリフェニレンエーテル化合物(B)と、スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)とを組み合わせた樹脂組成物であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

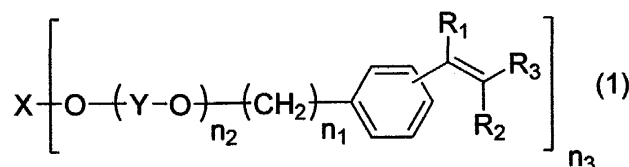
すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

40

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)、下記一般式(1)で示される数平均分子量が1000以上7000以下であるポリフェニレンエーテル化合物(B)及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有する、樹脂組成物。

【化1】



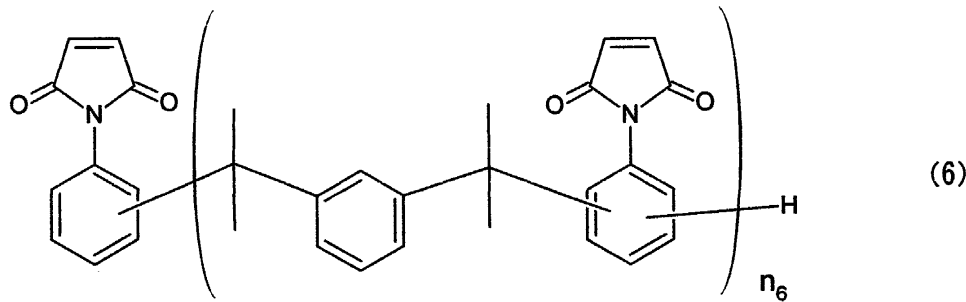
50

(上記一般式(1)において、Xはアリール基を示し、-(Y-)n<sub>2</sub>-はポリフェニレンエーテル部分を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、n<sub>2</sub>は1~100の整数を示し、n<sub>1</sub>は1~6の整数を示し、n<sub>3</sub>は1~4の整数を示す。)

[2]

前記マレイミド化合物(A)が、下記一般式(6)で表される化合物、及び、下記一般式(22)で表される化合物からなる群より選ばれる、少なくとも1種以上である、[1]に記載の樹脂組成物。

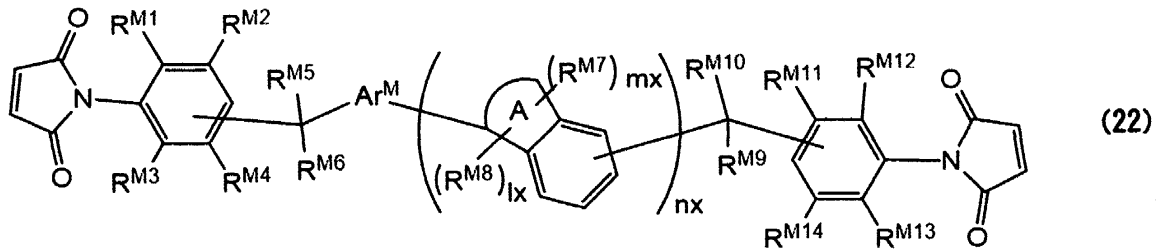
【化2】



10

(上記一般式(6)中、n<sub>6</sub>は1以上の整数を示す。)

【化3】



20

(上記一般式(22)中、R<sup>M1</sup>、R<sup>M2</sup>、R<sup>M3</sup>、およびR<sup>M4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。R<sup>M5</sup>およびR<sup>M6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。Ar<sup>M</sup>は2価の芳香族基を表す。Aは、4~6員環の脂環基である。R<sup>M7</sup>およびR<sup>M8</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基である。m<sub>x</sub>は1または2であり、l<sub>x</sub>は0または1である。R<sup>M9</sup>およびR<sup>M10</sup>はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。R<sup>M11</sup>、R<sup>M12</sup>、R<sup>M13</sup>、およびR<sup>M14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。n<sub>x</sub>は0以上20以下の整数を表す。)

30

[3]

前記スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)が、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-水添ブタジエンブロック共重合体、スチレン-水添イソプレン共重合体及びスチレン-水添(イソプレン/ブタジエン)共重合体からなる群より選ばれる、少なくとも1種類以上を含有する、[1]に記載の樹脂組成物。

40

[4]

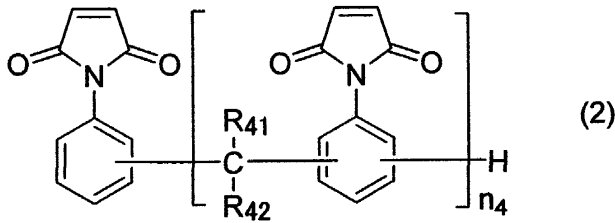
さらに、前記マレイミド化合物(A)以外のマレイミド化合物(D)を含有する、[1]に記載の樹脂組成物。

[5]

前記マレイミド化合物(D)が、下記一般式(2)、(3)、(4)及び(5)からなる群より選ばれる、少なくとも1種以上を含有する、[4]に記載の樹脂組成物。

50

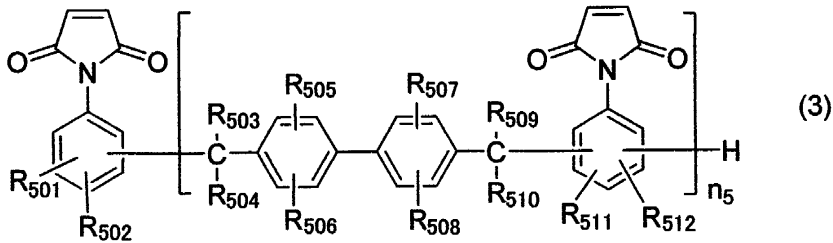
## 【化 4】



(上記一般式(2)中、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 $n_4$ は1以上の整数を示す。)

10

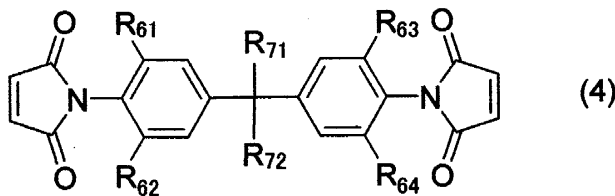
## 【化 5】



(上記一般式(3)中、 $R_{501}$ 、 $R_{502}$ 、 $R_{503}$ 、 $R_{504}$ 、 $R_{505}$ 、 $R_{506}$ 、 $R_{507}$ 、 $R_{508}$ 、 $R_{509}$ 、 $R_{510}$ 、 $R_{511}$ 、 $R_{512}$ は各々独立に、水素原子、炭素数1~8のアルキル基又はフェニル基を示し、 $n_5$ は1以上10以下の整数を示す。)

20

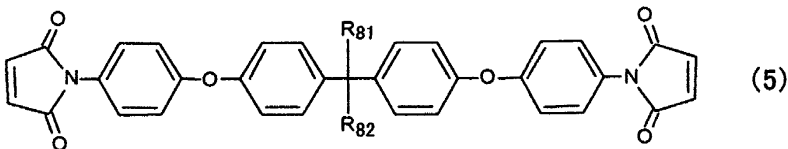
## 【化 6】



(上記一般式(4)中、 $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 、 $R_{63}$ 、 $R_{64}$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、 $R_{71}$ 、 $R_{72}$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示す。)

30

## 【化 7】



(上記一般式(5)中、 $R_{81}$ 、 $R_{82}$ は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

40

## 【 6 】

さらに、難燃剤(E)を含有する、[1]に記載の樹脂組成物。

## 【 7 】

さらに、シアン酸エステル化合物(F)を含有する、[1]に記載の樹脂組成物。

## 【 8 】

支持体と、前記支持体の表面に配置した[1]に記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂シート。

## 【 9 】

基材と、前記基材に含浸又は塗布された[1]に記載の樹脂組成物とを含む、プリプレ

50

グ。

[ 1 0 ]

絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置した導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、[ 1 ]に記載の樹脂組成物から形成された層を含む、プリント配線板。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の樹脂組成物、樹脂シート及びプリント配線板によれば、優れた低誘電率性、低誘電正接性、可撓性、ピール強度を得ることができ、薄膜化が可能で、高周波信号損失性を小さくすることができる。また、プリプレグであれば、優れた成形性、低誘電率性、低誘電正接性、ピール強度を得ることができる。よって、工業的な実用性が極めて高いものである。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

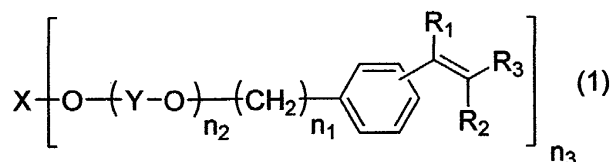
【 0 0 1 2 】

[ 樹脂組成物 ]

本実施形態に係る樹脂組成物は、主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)、下記一般式(1)で示される数平均分子量が1000以上7000以下であるポリフェニレンエーテル化合物(B)及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有する。

20

【化8】



(上記一般式(1)において、Xはアリール基を示し、-(Y-O)<sub>n<sub>2</sub></sub>-はポリフェニレンエーテル部分を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、n<sub>2</sub>は1~100の整数を示し、n<sub>1</sub>は1~6の整数を示し、n<sub>3</sub>は1~4の整数を示す。)

30

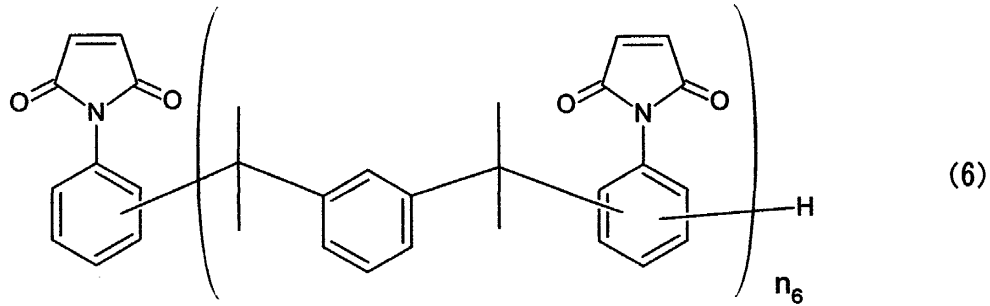
【 0 0 1 3 】

[ マレイミド化合物(A) ]

本実施形態に係るマレイミド化合物(A)は、分子中に一個以上のマレイミド基を有する化合物であり、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すものである。本実施形態に係る樹脂組成物は、マレイミド化合物(A)を含有することにより、優れた低誘電率性、低誘電正接性、ピール強度が得られる。このマレイミド化合物(A)としては、例えば、下記一般式(6)で表される化合物、及び、下記一般式(22)で表される化合物からなる群より選ばれる、少なくとも1種以上を含むことが好ましい。

40

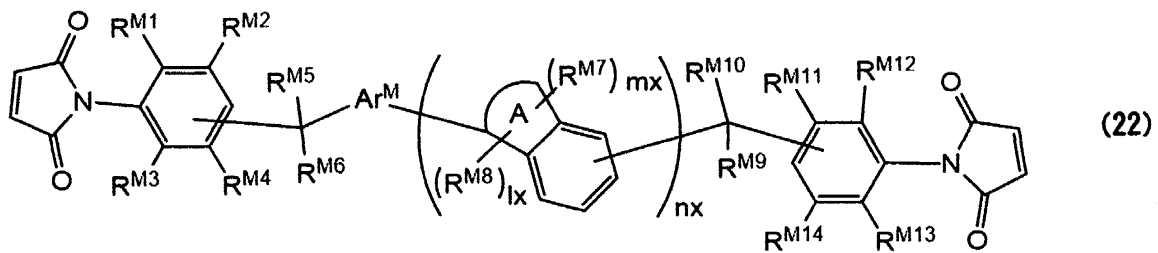
## 【化 9】



10

一般式(6)中、 $n_6$ は1以上の整数を示す。一般式(6)で表される化合物(A)は、 $n_6$ が異なる2種以上の化合物を含んでも良い。

## 【化 10】



20

(上記一般式(22)中、 $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、および $R^{M4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M5}$ および $R^{M6}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $Ar^M$ は2価の芳香族基を表す。Aは、4~6員環の脂環基である。 $R^{M7}$ および $R^{M8}$ は、それぞれ独立に、アルキル基である。 $m_x$ は1または2であり、 $l_x$ は0または1である。 $R^{M9}$ および $R^{M10}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 、および $R^{M14}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $n_x$ は0以上20以下の整数を表す。)

一般式(22)で表される化合物(A)は、 $n_x$ が異なる2種以上の化合物を含んでも良い。

30

## 【0014】

一般式(22)中の $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、および $R^{M4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1~12のアルキル基がより好ましく、炭素数1~6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。 $R^{M1}$ および $R^{M3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、 $R^{M2}$ および $R^{M4}$ は、水素原子が好ましい。

$R^{M5}$ および $R^{M6}$ はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

40

$Ar^M$ は2価の芳香族基を表し、好ましくはフェニレン基、ナフタレンジル基、フェナントレンジル基、アントラセンジル基であり、より好ましくはフェニレン基であり、さらに好ましくはm-フェニレン基である。 $Ar^M$ は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1~12のアルキル基がより好ましく、炭素数1~6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。中でも $Ar^M$ は無置換であることが好ましい。

Aは、4~6員環の脂環基であり、5員の脂環基(好ましくはベンゼン環と合せてインダン環となる基)がより好ましい。 $R^{M7}$ および $R^{M8}$ はそれぞれ独立に、アルキル基であ

50

り、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。m x は 1 または 2 であり、2 であることが好ましい。l x は 0 または 1 であり、1 であることが好ましい。

$R^{M9}$  および  $R^{M10}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

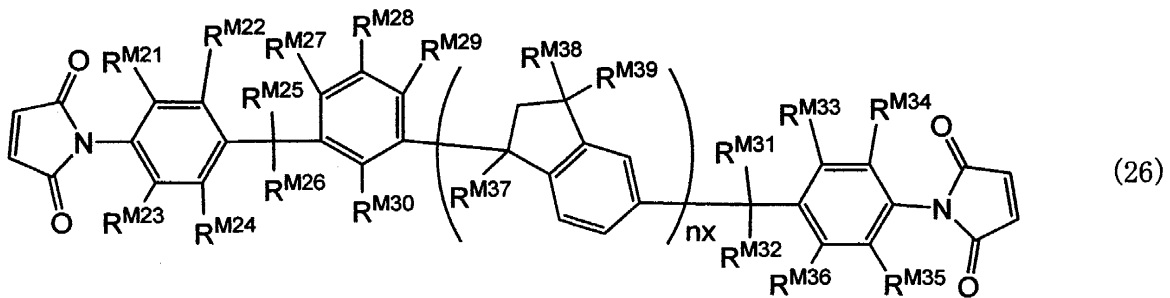
$R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 、および  $R^{M14}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。 $R^{M12}$  および  $R^{M13}$  は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、 $R^{M11}$  および  $R^{M14}$  は、水素原子が好ましい。

n x は 0 以上 20 以下の整数を表す。n x は 10 以下の整数であってもよい。尚、本実施形態の樹脂組成物は、一般式 (22) で表されるマレイミド化合物 (A) であって、n x が 0 の化合物を含む場合は、n x が 0 の化合物に加えて、少なくとも n x が 0 の化合物以外の 1 種を含むが、n x が 0 の化合物以外の 2 種以上含んでいてもよい。n x が 0 の化合物を含まない場合は、少なくとも n x の値が異なる化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、値が異なる 2 種以上を含んでいてもよい。2 種以上含む場合、樹脂組成物中の一般式 (22) で表されるマレイミド化合物 (A) における n x の平均値 (平均繰返単位数) n は、低い融点 (低軟化点) で、かつ溶融粘度が低く、ハンドリング性に優れたものとするため、0.95 以上であることが好ましく、0.98 以上であることがより好ましく、1.0 以上であることがさらに好ましく、1.1 以上であることが一層好ましく、また、10.0 以下であることが好ましく、8.0 以下であることがより好ましく、7.0 以下であることがさらに好ましく、6.0 以下であることが一層好ましい。後述する式 (26) および式 (27) についても同様である。

【0015】

一般式 (22) で表される化合物は、下記一般式 (26) で表される化合物であることが好ましい。

【化 11】



(一般式 (26) 中、 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、および  $R^{M24}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M25}$  および  $R^{M26}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、および  $R^{M30}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M31}$  および  $R^{M32}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、および  $R^{M36}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、 $R^{M39}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。n x は 0 以上 20 以下の整数を表す。)

【0016】

一般式 (26) 中の  $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、および  $R^{M24}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましく、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。  
 $R^{M21}$  および  $R^{M23}$  は、アルキル基が好ましく、 $R^{M22}$  および  $R^{M24}$  は、水素原子が好ましい。

$R^{M25}$  および  $R^{M26}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

$R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、および  $R^{M30}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表し、水素原子が好ましい。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

10

$R^{M31}$  および  $R^{M32}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

$R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、および  $R^{M36}$  は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

20

$R^{M33}$  および  $R^{M36}$  は、水素原子が好ましく、 $R^{M34}$  および  $R^{M35}$  はアルキル基が好ましい。

$R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、 $R^{M39}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

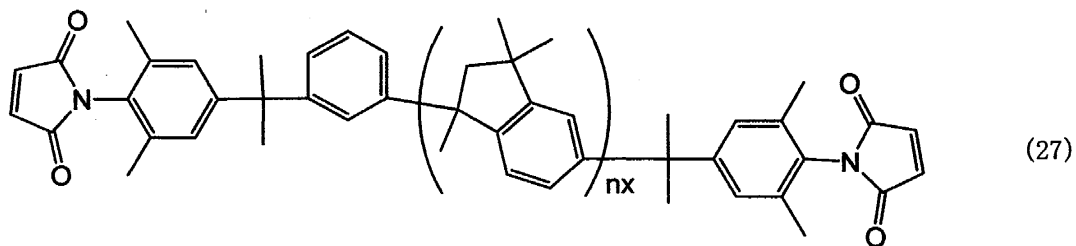
$n \times$  は 0 以上 20 以下の整数を表す。 $n \times$  は 10 以下の整数であってもよい。

【0017】

一般式(26)で表される化合物は、下記一般式(27)の化合物であることが好ましい。

30

【化12】



(一般式(27)中、 $n \times$  は 0 以上 20 以下の整数を表す。)

40

【0018】

一般式(22)で表される化合物(A)の分子量は、500以上であることが好ましく、600以上であることがより好ましく、700以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、誘電特性(低誘電性)および低吸水性がより向上する傾向にある。また、一般式(22)で表される化合物(A)の分子量は、10000以下であることが好ましく、9000以下であることがより好ましく、7000以下であることがさらに好ましく、5000以下であることが一層好ましく、4000以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

【0019】

50

また、本実施形態で用いる一般式(22)で表される化合物(A)は、その硬化物の耐熱性が高いことが好ましい。本実施形態で用いる一般式(22)で表される化合物(A)の硬化物は、JIS C 6481 動的粘弾性測定に従って測定したガラス転移温度が180以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、230以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、より耐熱性に優れた硬化物が得られる。また、前記ガラス転移温度の上限値は、400以下であることが実際的である。

また、本実施形態で用いる一般式(22)で表される化合物(A)は、その硬化物が誘電特性に優れることが好ましい。例えば、本実施形態で用いる一般式(22)で表される化合物(A)の硬化物は、空洞共振摂動法に従って測定した10GHzの比誘電率が2.7未満であることが好ましく、2.6以下であることがより好ましい。また、前記誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が実際的である。また、本実施形態で用いる式(22)で表される化合物(A)の硬化物は、空洞共振摂動法に従って測定した10GHzの比誘電正接(Df)が0.001以下であることが好ましく、0.0007以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が実際的である。

#### 【0020】

また、本実施形態の樹脂組成物は、一般式(22)で表される化合物(A)の含有量が樹脂固形分の総量に対して、1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、一般式(22)で表される化合物(A)の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分の90質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることがさらに好ましく、30質量%以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、低吸水性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、一般式(22)で表される化合物(A)を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

#### 【0021】

本実施形態で使用するマレイミド化合物(A)は市販のものを使用しても良い。例えば、一般式(6)で表されるマレイミド化合物としては日本化薬(株)製「MIR-5000」を好適に使用できる。例えば、一般式(22)で表されるマレイミド化合物としてはDIC(株)製「X9-450」又は「X9-470」を好適に使用できる。

#### 【0022】

本実施形態に係る樹脂組成物におけるマレイミド化合物(A)の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、下限値としては、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。上限値としては、90質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以下であってもよい。このような範囲とすることにより、効果的に、低誘電率性、低誘電正接性及び良好な可撓性を達成する傾向にある。

#### 【0023】

マレイミド化合物(A)は1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。ここで、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、特に断りのない限り、樹脂組成物における、溶剤を除いた成分をいい、樹脂固形分100質量部とは、樹脂組成物における溶剤を除いた成分の総量が100質量部であることをいうものとする。

#### 【0024】

#### [ポリフェニレンエーテル化合物(B)]

本実施形態に係るポリフェニレンエーテル化合物(B)は、一般式(1)で表される化合物である。本実施形態に係る樹脂組成物は、このような構造を有するポリフェニレンエーテル化合物(B)を含有することにより、優れた低誘電率性や低誘電正接性が得られ、また、均一な硬化物を得ることができる。また、本実施形態では、一般式(22)で表さ

10

20

30

40

50

れるマレイミド化合物 (A) とポリフェニレンエーテル化合物 (B) とを併用することにより、従来から用いられているマレイミド化合物とポリフェニレンエーテル化合物 (B) とを併用する場合に比べ、より優れた誘電特性を達成できる。本実施形態に用いられる一般式 (1) で表されるポリフェニレンエーテル化合物 (B) は、数平均分子量が 1000 以上 7000 以下である。数平均分子量を 7000 以下とすることで成形時の流動性を確保できる。また数平均分子量を 1000 以上とすることで、ポリフェニレンエーテル樹脂本来の優れた誘電特性 (低誘電率性、低誘電正接性) と耐熱性が得られる。その中でも、より優れた流動性、耐熱性、及び誘電特性を得るためには、ポリフェニレンエーテル化合物 (B) の数平均分子量が 1100 以上 5000 以下であるとよい。より好ましくは、ポリフェニレンエーテル化合物 (B) の数平均分子量が 4500 以下であるとよく、さらに好ましくは、ポリフェニレンエーテル化合物 (B) の数平均分子量が 3000 以下である。数平均分子量は、定法に従ってゲル浸透クロマトグラフィーを使用して測定される。

10

## 【0025】

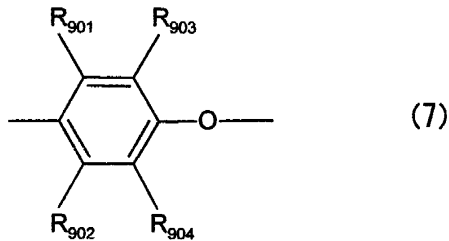
本実施形態に用いられる一般式 (1) で表されるポリフェニレンエーテル化合物 (B) は、最低溶融粘度が 50000 Pa・s 以下のものが好ましい。最低溶融粘度を 50000 Pa・s 以下とすることで、流動性が確保でき、多層成形が可能となる。最低溶融粘度の下限値は特に定めるものではないが、例えば、1000 Pa・s 以上であってもよい。

## 【0026】

一般式 (1) で表されるポリフェニレンエーテル化合物 (B) は、以下の一般式 (7) で表される構成単位の重合体を含むことが好ましい。

20

## 【化13】



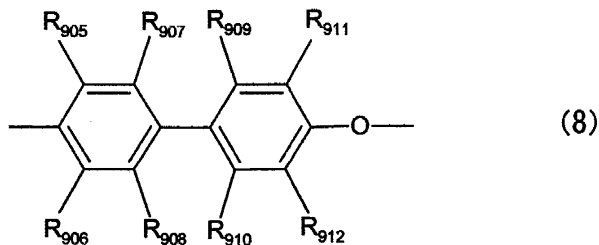
(一般式 (7) 中、R<sub>901</sub>, R<sub>902</sub>, R<sub>903</sub>, R<sub>904</sub> は、同一または異なってもよく、炭素数 6 以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、又は水素原子を表す。)

30

## 【0027】

前記重合体は、一般式 (8) 及び一般式 (9) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造単位をさらに含んでもよい。

## 【化14】

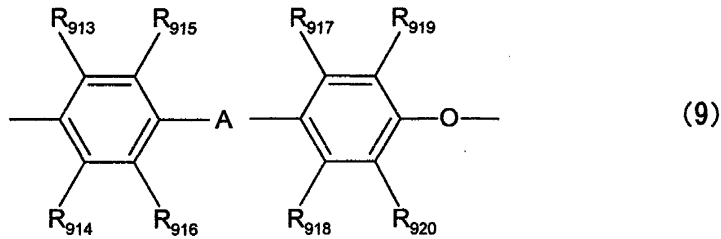


40

(一般式 (8) 中、R<sub>905</sub>, R<sub>906</sub>, R<sub>907</sub>, R<sub>911</sub>, R<sub>912</sub> は、同一または異なってもよく、炭素数 6 以下のアルキル基又はフェニル基を表す。R<sub>908</sub>, R<sub>909</sub>, R<sub>910</sub> は、各々独立に水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基又はフェニル基を表す。)

50

## 【化15】



(一般式(9)中、 $R_{913}$ 、 $R_{914}$ 、 $R_{915}$ 、 $R_{916}$ 、 $R_{917}$ 、 $R_{918}$ 、 $R_{919}$ 、 $R_{920}$ は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を表す。-A-は、炭素数20以下の直鎖状、分岐状又は環状の2価の炭化水素基である。)

一般式(1)との関係でいうと、上記一般式(8)、(9)、(10)は一般式(1)の-(Y-O)-であることが好ましい。-(Y-O)-は $n_2$ の数(1~100)の繰り返し単位を有する。

## 【0028】

一般式(1)中、Xはアリール基(芳香族基)を示し、-(Y-O) $n_2$ -はポリフェニレンエーテル部分を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を示し、 $n_2$ は1~100の整数を示し、 $n_1$ は1~6の整数を示し、 $n_3$ は1~4の整数を示す。好ましくは、 $n_1$ は1以上4以下の整数であるとよく、さらに好ましくは、 $n_1$ は1又は2であるとよく、理想的には $n_1$ は1であるとよい。また、好ましくは、 $n_3$ は1以上3以下の整数であるとよく、さらに好ましくは、 $n_3$ は1又は2であるとよく、理想的には $n_3$ は2であるとよい。

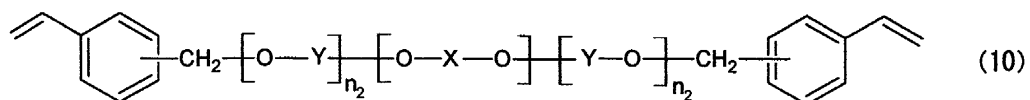
## 【0029】

一般式(1)のXにおけるアリール基としては、芳香族炭化水素基を用いることができる。具体的には、ベンゼン環構造、ビフェニル構造、インデニル環構造、及びナフタレン環構造から選ばれた1種の環構造から、 $n_3$ 個の水素原子を除いた基(例えば、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、及びナフチル基)を用いることができ、好ましくはビフェニル基を用いるとよい。ここで、アリール基は、上記のアリール基が酸素原子で結合されているジフェニルエーテル基等や、カルボニル基で結合されたベンゾフェノン基等、アルキレン基により結合された2,2-ジフェニルプロパン基等を含んでもよい。また、アリール基は、アルキル基(好適には炭素数1~6のアルキル基、特にメチル基)、アルケニル基、アルキニル基やハロゲン原子など、一般的な置換基によって置換されていてもよい。但し、前記「アリール基」は、酸素原子を介してポリフェニレンエーテル部分に置換されているので、一般的置換基の数の限界は、ポリフェニレンエーテル部分の数に依存する。

## 【0030】

ポリフェニレンエーテル化合物(B)としては、下記一般式(10)の構造で表されるポリフェニレンエーテルを含むことが特に好ましい。

## 【化16】



(一般式(10)中、Xはアリール基(芳香族基)であり、-(Y-O) $n_2$ -は、それぞれ、ポリフェニレンエーテル部分を示し、 $n_2$ は、それぞれ、1~100の整数を示す。)

-(Y-O) $n_2$ -及び $n_2$ は、一般式(1)におけるものと同義である。 $n_2$ の異なる化合物を複数種含んでいてもよい。

10

20

30

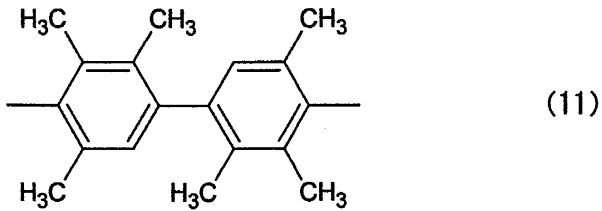
40

50

## 【 0 0 3 1 】

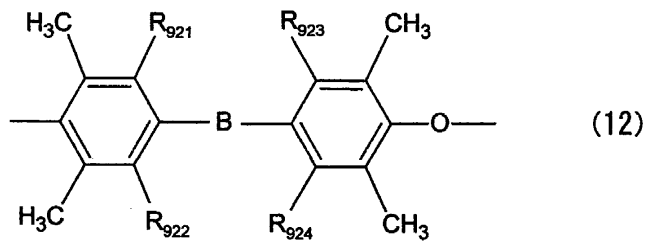
一般式 ( 1 ) 及び一般式 ( 1 0 ) における X は、一般式 ( 1 1 )、一般式 ( 1 2 )、又は一般式 ( 1 3 ) であることが好ましく、一般式 ( 1 ) 及び一般式 ( 1 0 ) における - ( Y - O ) n<sub>2</sub> - が、一般式 ( 1 4 ) 若しくは一般式 ( 1 5 ) が配列した構造であるか、又は一般式 ( 1 4 ) と一般式 ( 1 5 ) がランダムに配列した構造がより好ましい。

## 【 化 1 7 】



10

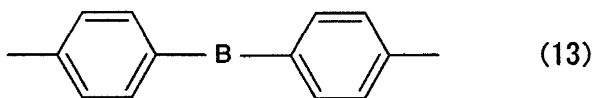
## 【 化 1 8 】



20

(一般式 ( 1 2 ) 中、R<sub>921</sub>、R<sub>922</sub>、R<sub>923</sub>、R<sub>924</sub> は、各々独立に水素原子又はメチル基を表す。 - B - は、炭素数 2 0 以下の直鎖状、分岐状又は環状の 2 価の炭化水素基である。)

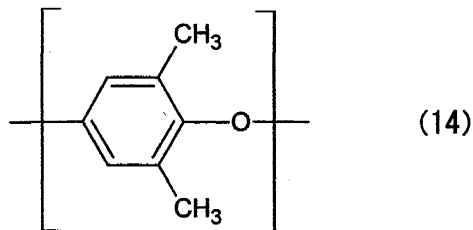
## 【 化 1 9 】



30

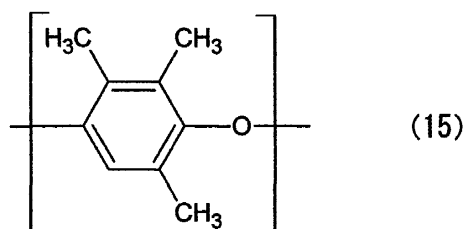
(一般式 ( 1 3 ) 中、 - B - は、炭素数 2 0 以下の直鎖状、分岐状又は環状の 2 価の炭化水素基である。)

## 【 化 2 0 】



40

## 【 化 2 1 】



50

## 【 0 0 3 2 】

一般式(10)で表される構造を有する変性ポリフェニレンエーテルの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、2官能フェノール化合物と1官能フェノール化合物を酸化カップリングさせて得られる2官能フェニレンエーテルオリゴマーの末端フェノール性水酸基をビニルベンジルエーテル化することで製造することができる。

また、このような変性ポリフェニレンエーテルは市販品を用いることができ、例えば、三菱ガス化学(株)製OPE-2St1200、OPE-2st2200を好適に使用することができる。

## 【 0 0 3 3 】

本実施形態に係る樹脂組成物におけるポリフェニレンエーテル化合物(B)の含有量は、樹脂組成物の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、8質量部以上であることがさらに好ましい。また、前記含有量の上限値としては、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であってもよい。このような範囲とすることにより、効果的に、低誘電率性、低誘電正接性及び良好な成形性を達成する傾向にある。

樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル化合物(B)を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

[ スチレン骨格を有するブロック共重合体(C) ]

本実施形態に係る「スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)」とは、ポリスチレンブロック構造を有するブロック共重合体であるエラストマーを指し、ランダム共重合体は含まない。また、芳香族ビニル化合物のみからなる化合物は、「スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)」には含まない。本実施形態に係る樹脂組成物は、スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有することにより、優れた低誘電率性、低誘電正接性及び可撓性を得ることができる。

## 【 0 0 3 5 】

本実施形態に係る樹脂組成物に使用されるスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-水添ブタジエンブロック共重合体、スチレン-水添イソプレンブロック共重合体及びスチレン-水添(イソプレン/ブタジエン)ブロック共重合体からなる群より選ばれる、少なくとも1種を含有することが好ましい。これらのブロック共重合体は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。特にスチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-水添ブタジエンブロック共重合体、スチレン-水添イソプレンブロック共重合体、スチレン-水添(ブタジエン/イソプレン)ブロック共重合体が、より優れた低誘電正接性を与えることから、好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

本実施形態におけるポリスチレンブロック構造としては、スチレンは置換基を有したものをを用いても良い。具体的には、1-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。

## 【 0 0 3 7 】

スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)中のスチレン含有量(以下、「スチレン率」ともいう)は特に制限はないが、10質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20質量%以上である。スチレン含有量の上限値としては、100質量%未満であれば特に限定されないが、例えば、99質量%未満であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、溶剤溶解性及び他化合物との相溶性がより向上する傾向にある。ここで、スチレン含有量は、スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)中に含まれるスチレンユニットの質量を(a)g、スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)全体の質量を(b)gとしたとき、 $(a)/(b) \times 100$ (単位:%)で表される値である。

10

20

30

40

50

【0038】

本実施形態に係る樹脂組成物におけるスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)の含有量は、樹脂組成物の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることが好ましく、8質量部以上であってもよい。前記含有量の上限値としては、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、22質量部以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、より低誘電率性、低誘電正接性及び成形性に優れる傾向にある。樹脂組成物は、スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0039】

本実施形態におけるスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)としては、市販品を用いてもよい。例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体としてはTR2630(JSR(株)製)、TR2003(JSR(株)製)が挙げられる。また、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体としては、SIS5250(JSR(株)製)が挙げられる。スチレン-水添イソプレン-スチレンブロック共重合体としては、SEPTON2104((株)クラレ製)が挙げられる。

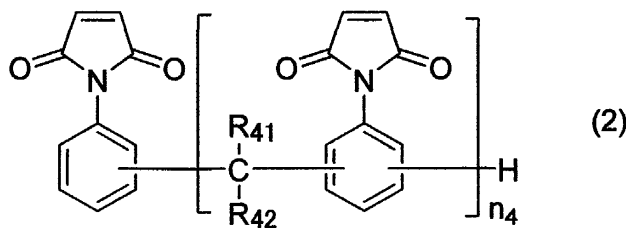
【0040】

[マレイミド化合物(D)]

本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに、マレイミド化合物(A)以外のマレイミド化合物(D)を含有することが好ましい。マレイミド化合物(D)としては、例えば、下記一般式(2)、(3)、(4)及び(5)からなる群より選ばれる、少なくとも1種類以上を含有することが好ましい。低熱膨張性及び耐熱性を向上させることができるからである。なお、本実施形態で用いられる[マレイミド化合物(D)]は、上述した[マレイミド化合物(A)]には含まれず、区別される。

【0041】

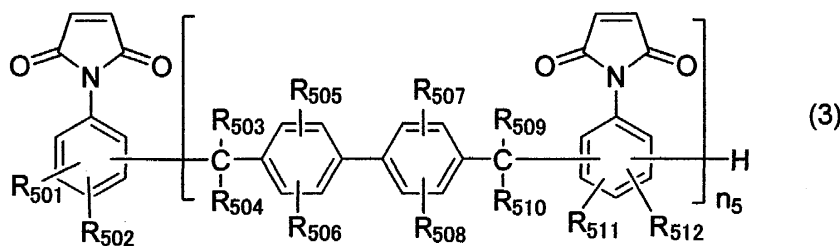
【化22】



一般式(2)中、R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、好ましくは水素原子である。また、一般式(2)中、n<sub>4</sub>は1以上の整数を示し、n<sub>4</sub>の上限値は、通常は10であり、有機溶剤への溶解性の観点から、n<sub>4</sub>の上限値は、好ましくは7であり、より好ましくは5である。一般式(2)で示される化合物は、n<sub>4</sub>が異なる2種以上の化合物を含んでいても良い。

【0042】

【化23】



一般式(3)中、R<sub>501</sub>、R<sub>502</sub>、R<sub>503</sub>、R<sub>504</sub>、R<sub>505</sub>、R<sub>506</sub>、R<sub>507</sub>

10

20

30

40

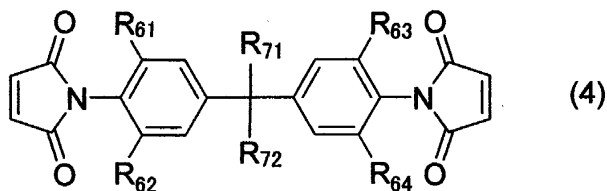
50

, R<sub>508</sub>, R<sub>509</sub>, R<sub>510</sub>, R<sub>511</sub>, R<sub>512</sub>は各々独立して水素原子、炭素数が1~8のアルキル基(例えば、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、n-ペンチル基等)、又はフェニル基を表す。これらの中でも、耐燃性及び金属箔(銅箔)ピール強度を向上する観点から、水素原子、メチル基、及びフェニル基からなる群より選択される基であることが好ましく、水素原子及びメチル基の一方であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

一般式(3)中、 $1 \leq n_5 \leq 10$ の整数である。n<sub>5</sub>は、溶剤溶解性がより一層優れる観点から、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、2以下であることがさらに好ましい。一般式(3)で示される化合物は、n<sub>5</sub>が異なる2種以上の化合物を含んでいてもよい。

【0043】

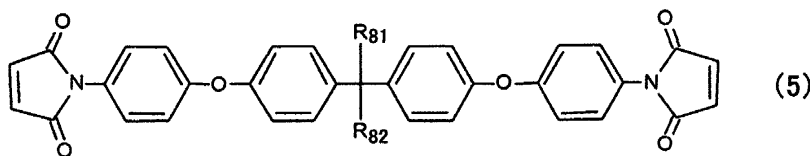
【化24】



上記一般式(4)中、R<sub>61</sub>, R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub>, R<sub>64</sub>は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示し、R<sub>71</sub>, R<sub>72</sub>は各々独立に水素原子又はメチル基を示す。低誘電率性及び低誘電正接性により一層優れる観点から、R<sub>61</sub>, R<sub>62</sub>, R<sub>63</sub>, R<sub>64</sub>はメチル基又はエチル基であることが好ましい。そのような化合物として、例えば、3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが挙げられる。

【0044】

【化25】



一般式(5)中、R<sub>81</sub>, R<sub>82</sub>は各々独立に水素原子、メチル基又はエチル基を示す。低誘電率性及び低誘電正接性により一層優れる観点から、R<sub>81</sub>, R<sub>82</sub>はメチル基であることが好ましい。そのような化合物として、例えば、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)-フェニル)プロパンが挙げられる。

【0045】

本実施形態で使用するマレイミド化合物(D)は市販のものを使用しても良く、例えば、一般式(2)で表されるマレイミド化合物として大和化成工業(株)製「BMI-2300」、一般式(3)で表されるマレイミド化合物として日本化薬(株)製「MIR-3000」、一般式(4)で表されるマレイミド化合物としてケイ・アイ化成(株)製「BMI-70」、一般式(5)で表されるマレイミド化合物としてケイ・アイ化成(株)製「BMI-80」を好適に使用できる。

【0046】

本実施形態に係る樹脂組成物におけるマレイミド化合物(D)の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。マレイミド化合物(D)の含有量は、含有する場合、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。上限値としては、90質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以下であってもよい。このような範囲とすることにより、高耐熱性、低吸水性がより効果的に発揮される傾向にある。

10

20

30

40

50

マレイミド化合物 (D) は 1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。2 種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0047】

[難燃剤 (E)]

本実施形態に係る樹脂組成物は、耐燃性の向上のため難燃剤 (E) を含むことが好ましい。本実施形態で使用される難燃剤 (E) としては、公知のものが使用でき、例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン、臭素化フタルイミド、テトラブロモビスフェノール A、ペンタブロモベンジル (メタ) アクリレート、ペンタブロモトルエン、トリブロモフェノール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、ビス - 1, 2 - ペンタブロモフェニルエタン、塩素化ポリスチレン、塩素化パラフィン等のハロゲン系難燃剤、赤リン、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリス (クロロエチル) ホスフェート、ホスファゼン、1, 3 - フェニレンビス (2, 6 - ジキシレニルホスフェート)、10 - (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 10H - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、部分ペーマイト、ペーマイト、ほう酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤、シリコーンゴム、シリコーンレジン等のシリコーン系難燃剤が挙げられる。これらの難燃剤は単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、リン系難燃剤が好ましく、特に、1, 3 - フェニレンビス (2, 6 - ジキシレニルホスフェート) が低誘電特性を損ないにくいことから好ましい。樹脂組成物中のリン含有量は 0.1 質量% ~ 5 質量% が好ましい。

【0048】

難燃剤 (E) の含有量は、含有する場合、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対して、1 質量部以上であることが好ましく、5 質量部以上であることがより好ましい。また、前記含有量の上限值は、30 質量部以下であることが好ましく、20 質量部以下であることがより好ましく、15 質量部以下であってもよい。難燃剤 (E) は、1 種のみ用いてもよいし、2 種以上用いてもよい。2 種以上用いる場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0049】

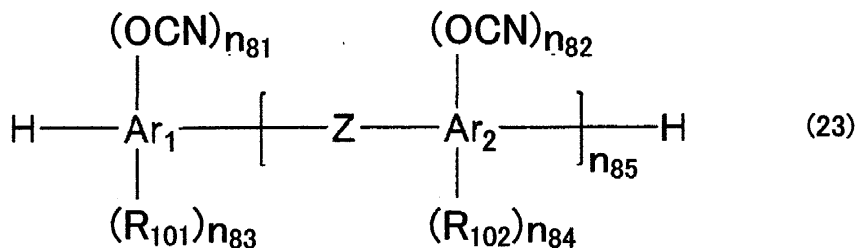
[シアン酸エステル化合物 (F)]

本実施形態に係るシアン酸エステル化合物 (F) は、少なくとも 1 つのシアナト基 (シアン酸エステル基) により置換された芳香族部分を分子内に有する樹脂であれば特に限定されない。

本実施形態におけるシアン酸エステル化合物 (F) としては、例えば、一般式 (23) で表される化合物が挙げられる。

【0050】

【化 26】



(一般式 (23) 中、Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基又は置換基を有してもよいピフェニレン基を表す。R<sub>101</sub>, R<sub>102</sub> は各々独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数

1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 12 のアリール基とが結合した置換基を有してもよいアルキル基又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基と炭素数 6 ~ 12 のアリール基とが結合した置換基を有してもよいアルキルアリール基のいずれか 1 種から選択される。 $n_{81}$  は  $Ar_1$  に結合するシアナト基の数を表し、1 ~ 3 の整数である。 $n_{82}$  は  $Ar_2$  に結合するシアナト基の数を表し、1 ~ 3 の整数である。 $n_{83}$  は  $Ar_1$  に結合する  $R_{101}$  の数を表し、 $Ar_1$  がフェニレン基の時は  $4 - n_{81}$ 、ナフチレン基の時は  $6 - n_{81}$ 、ピフェニレン基の時は  $8 - n_{81}$  である。 $n_{84}$  は  $Ar_2$  に結合する  $R_{102}$  の数を表し、 $Ar_2$  がフェニレン基の時は  $4 - n_{82}$ 、ナフチレン基の時は  $6 - n_{82}$ 、ピフェニレン基の時は  $8 - n_{82}$  である。 $n_{85}$  は平均繰返し数を表し、0 ~ 50 の整数である。シアン酸エステル化合物 (F) は、 $n_{85}$  が異なる化合物の混合物であってもよい。Z は、各々独立に、単結合、炭素数 1 ~ 50 の 2 価の有機基 (水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい)、窒素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基 (-N-R-N- など)、カルボニル基 (-CO-)、カルボキシ基 (-C(=O)O-)、カルボニルジオキサイド基 (-OC(=O)O-)、スルホニル基 (-SO<sub>2</sub>-)、及び、2 価の硫黄原子又は 2 価の酸素原子のいずれか 1 種から選択される。

10

## 【0051】

一般式 (23) の  $R_{101}$ 、 $R_{102}$  におけるアルキル基は、直鎖状構造又は分岐鎖状構造、環状構造 (シクロアルキル基等) を有していてもよい。また、一般式 (23) におけるアルキル基及び  $R_{101}$ 、 $R_{102}$  におけるアリール基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

20

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-エチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-、*m*-又は *p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、*o*-、*m*-又は *p*-トリル基等が挙げられる。

アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

30

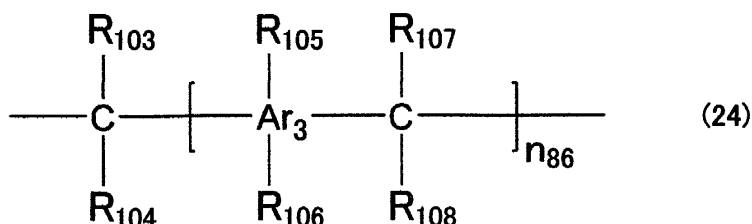
一般式 (23) の Z における 2 価の有機基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基、ピフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジル基、フタリドジイル基等が挙げられる。前記 2 価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。一般式 (23) の Z における窒素数 1 ~ 10 の 2 価の有機基としては、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

## 【0052】

また、一般式 (23) 中の Z としては、下記一般式 (24) 又は下記一般式 (25) で表される構造であるものが挙げられる。

40

## 【化 27】

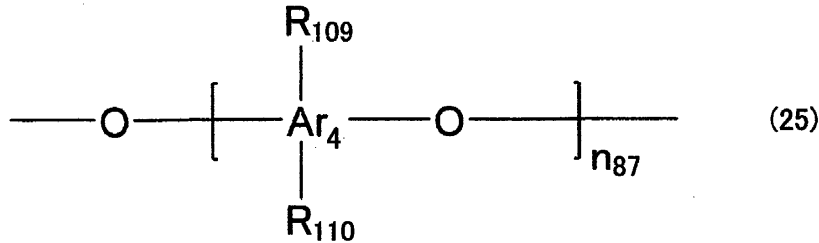


(一般式 (24) 中、 $Ar_3$  はフェニレン基、ナフチレン基及びピフェニレン基のいずれ

50

か1種から選択される。R<sub>103</sub>, R<sub>104</sub>, R<sub>107</sub>, R<sub>108</sub>は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、並びに、トリフルオロメチル基及びフェノール性ヒドロキシ基の少なくとも1つにより置換されたアリール基のいずれか1種から選択される。R<sub>105</sub>, R<sub>106</sub>は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基及びヒドロキシ基のいずれか1種から選択される。n<sub>86</sub>は0~5の整数を示すが、シアン酸エステル化合物(F)は、n<sub>86</sub>が異なる基を有する化合物の混合物であってもよい。)

【化28】



10

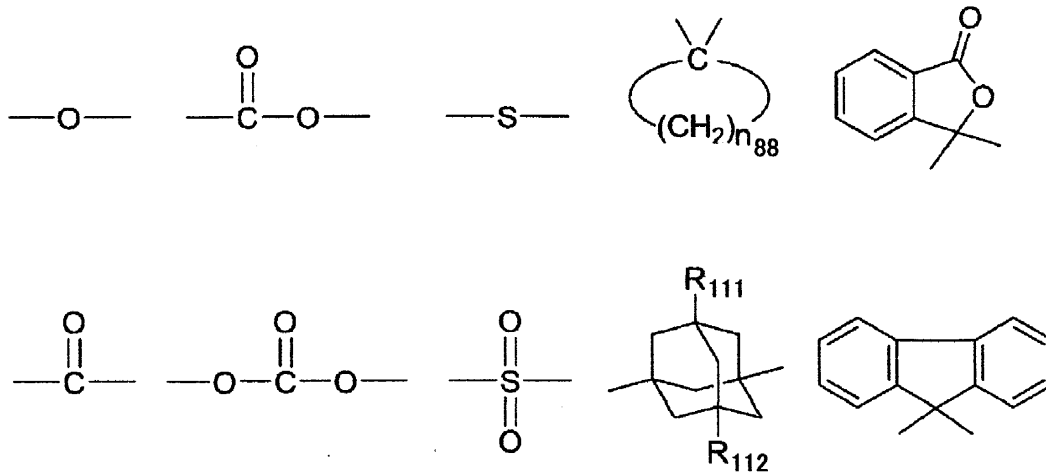
(一般式(25)中、Ar<sub>4</sub>はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基のいずれか1種から選択される。R<sub>109</sub>, R<sub>110</sub>は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、ベンジル基、炭素数1~4のアルコキシ基、並びに、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基及びシアナト基の少なくとも1つにより置換されたアリール基のいずれか1種から選択される。n<sub>87</sub>は0~5の整数を示すが、シアン酸エステル化合物(F)は、n<sub>87</sub>が異なる基を有する化合物の混合物であってもよい。)

20

【0053】

さらに、一般式(23)中のZとしては、下記式で表される2価の基が挙げられる。

【化29】



30

(式中、n<sub>88</sub>は4~7の整数を表す。R<sub>111</sub>, R<sub>112</sub>は各々独立に水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。)

40

一般式(24)のAr<sub>3</sub>及び一般式(25)のAr<sub>4</sub>の具体例としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基等が挙げられる。一般式(24)のR<sub>103</sub>~R<sub>108</sub>及び一般式(25)のR<sub>109</sub>, R<sub>110</sub>におけるアルキル基及びアリール基は一般式(23)に記載したものと同様である。

【0054】

一般式(23)で表されるシアン酸エステル化合物としては例えば、フェノールノボラ

50

ック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物、ジアリルビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

一般式 ( 2 3 ) で表されるシアン酸エステル化合物の具体例としては、シアナトベンゼン、1 - シアナト - 2 - , 1 - シアナト - 3 - , 又は 1 - シアナト - 4 - メチルベンゼン、1 - シアナト - 2 - , 1 - シアナト - 3 - , 又は 1 - シアナト - 4 - メトキシベンゼン、1 - シアナト - 2 , 3 - , 1 - シアナト - 2 , 4 - , 1 - シアナト - 2 , 5 - , 1 - シアナト - 2 , 6 - , 1 - シアナト - 3 , 4 - 又は 1 - シアナト - 3 , 5 - ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、2 - ( 4 - シアナフェニル ) - 2 - フェニルプロパン ( 4 - クミルフェノールのシアネート )、1 - シアナト - 4 - シクロヘキシルベンゼン、1 - シアナト - 4 - ビニルベンゼン、1 - シアナト - 2 - 又は 1 - シアナト - 3 - クロロベンゼン、1 - シアナト - 2 , 6 - ジクロロベンゼン、1 - シアナト - 2 - メチル - 3 - クロロベンゼン、シアナトニトロベンゼン、1 - シアナト - 4 - ニトロ - 2 - エチルベンゼン、1 - シアナト - 2 - メトキシ - 4 - アリルベンゼン ( オイゲノールのシアネート )、メチル ( 4 - シアナトフェニル ) スルフィド、1 - シアナト - 3 - トリフルオロメチルベンゼン、4 - シアナトビフェニル、1 - シアナト - 2 - 又は 1 - シアナト - 4 - アセチルベンゼン、4 - シアナトベンズアルデヒド、4 - シアナト安息香酸メチルエステル、4 - シアナト安息香酸フェニルエステル、1 - シアナト - 4 - アセトアミノベンゼン、4 - シアナトベンゾフェノン、1 - シアナト - 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチルベンゼン、1 , 2 - ジシアナトベンゼン、1 , 3 - ジシアナトベンゼン、1 , 4 - ジシアナトベンゼン、1 , 4 - ジシアナト - 2 - t e r t - ブチルベンゼン、1 , 4 - ジシアナト - 2 , 4 - ジメチルベンゼン、1 , 4 - ジシアナト - 2 , 3 , 4 - ジメチルベンゼン、1 , 3 - ジシアナト - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゼン、1 , 3 - ジシアナト - 5 - メチルベンゼン、1 - シアナト又は 2 - シアナトナフタレン、1 - シアナト 4 - メトキシナフタレン、2 - シアナト - 6 - メチルナフタレン、2 - シアナト - 7 - メトキシナフタレン、2 , 2 ' - ジシアナト - 1 , 1 ' - ビナフチル、1 , 3 - , 1 , 4 - , 1 , 5 - , 1 , 6 - , 1 , 7 - , 2 , 3 - , 2 , 6 - 又は 2 , 7 - ジシアナトシナフタレン、2 , 2 ' - 又は 4 , 4 ' - ジシアナトビフェニル、4 , 4 ' - ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2 , 4 ' - 又は 4 , 4 ' - ジシアナトジフェニルメタン、ビス ( 4 - シアナト - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) メタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) エタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス ( 3 - アリル - 4 - シアナトフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナト - 3 - メチルフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス ( 2 - シアナト - 5 - ビフェニルイル ) プロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ヘキサフルオロプロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナト - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ブタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) イソブタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ペンタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 3 - メチルブタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 2 - メチルブタン、1 , 1 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 2 , 2 - ジメチルプロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ブタン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ペンタン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ヘキサン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 3 - メチルブタン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 4 - メチルペンタン、2 , 2 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 3 , 3 - ジメチルブタン、3 , 3 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ヘキサン、3 , 3 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) ヘプタン、3 , 3 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) オクタン、3 , 3 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 2 - メチルペンタン、3 , 3 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 2 - メチルヘキサン、3 , 3 - ビス ( 4 - シアナトフェニル ) - 2 , 2 - ジメチ

10

20

30

40

50

ルペンタン、4, 4 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 3 - メチルヘプタン、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 2 - メチルヘプタン、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 2, 2 - ジメチルヘキサン、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 2, 4 - ジメチルヘキサン、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 2, 2, 4 - トリメチルペンタン、2, 2 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、ビス(4 - シアナトフェニル)フェニルメタン、1, 1 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 1 - フェニルエタン、ビス(4 - シアナトフェニル)ピフェニルメタン、1, 1 - ビス(4 - シアナトフェニル)シクロペンタン、1, 1 - ビス(4 - シアナトフェニル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(4 - シアナト - 3 - イソプロピルフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - シアナトフェニル)シクロヘキサン、ビス(4 - シアナトフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4 - シアナトフェニル) - 2, 2 - ジクロロエチレン、1, 3 - ビス[2 - (4 - シアナトフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (4 - シアナトフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 1 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4 - [ビス(4 - シアナトフェニル)メチル]ピフェニル、4, 4 - ジシアナトベンゾフェノン、1, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 2 - プロペン - 1 - オン、ビス(4 - シアナトフェニル)エーテル、ビス(4 - シアナトフェニル)スルフィド、ビス(4 - シアナトフェニル)スルホン、4 - シアナト安息香酸 - 4 - シアナトフェニルエステル(4 - シアナトフェニル - 4 - シアナトベンゾエート)、ビス - (4 - シアナトフェニル)カーボネート、1, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)アダマンタン、1, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン、3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)イソベンゾフラン - 1(3H) - オン(フェノールフタレインのシアネート)、3, 3 - ビス(4 - シアナト - 3 - メチルフェニル)イソベンゾフラン - 1(3H) - オン(クレゾールフタレインのシアネート)、9, 9 - ビス(4 - シアナトフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - シアナト - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(2 - シアナト - 5 - ビフェニル)フルオレン、トリス(4 - シアナトフェニル)メタン、1, 1, 1 - トリス(4 - シアナトフェニル)エタン、1, 1, 3 - トリス(4 - シアナトフェニル)プロパン、, , ' - トリス(4 - シアナトフェニル) - 1 - エチル - 4 - イソプロピルベンゼン、1, 1, 2, 2 - テトラキス(4 - シアナトフェニル)エタン、テトラキス(4 - シアナトフェニル)メタン、2, 4, 6 - トリス(N - メチル - 4 - シアナトアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(N - メチル - 4 - シアナトアニリノ) - 6 - (N - メチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ビス(N - 4 - シアナト - 2 - メチルフェニル) - 4, 4' - オキシジフタルイミド、ビス(N - 3 - シアナト - 4 - メチルフェニル) - 4, 4' - オキシジフタルイミド、ビス(N - 4 - シアナトフェニル) - 4, 4' - オキシジフタルイミド、ビス(N - 4 - シアナト - 2 - メチルフェニル) - 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタルイミド、トリス(3, 5 - ジメチル - 4 - シアナトベンジル)イソシアヌレート、2 - フェニル - 3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)フタルイミジン、2 - (4 - メチルフェニル) - 3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)フタルイミジン、2 - フェニル - 3, 3 - ビス(4 - シアナト - 3 - メチルフェニル)フタルイミジン、1 - メチル - 3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)インドリン - 2 - オン、2 - フェニル - 3, 3 - ビス(4 - シアナトフェニル)インドリン - 2 - オン、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂(公知の方法により、フェノール、アルキル置換フェノール又はハロゲン置換フェノールと、ホルマリンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド化合物を、酸性溶液中で反応させたもの)、トリスフェノールノボラック樹脂(ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フルオレンノボラック樹脂(フルオレノン化合物と9, 9 - ビス(ヒドロキシアリール)フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂やピフェニルアラルキル樹脂(公知の方法により、Ar<sub>5</sub> - (CH<sub>2</sub>Z')<sub>2</sub>で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で

10

20

30

40

50

反応させたもの、 $Ar_5 - (CH_2OR)_2$ で表されるようなビス(アルコキシメチル)化合物や $Ar_5 - (CH_2OH)_2$ で表されるようなビス(ヒドロキシメチル)化合物とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの、又は、芳香族アルデヒド化合物、アラルキル化合物、フェノール化合物とを重縮合させたもの)、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの)、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とヒドロキシ置換芳香族化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂(公知の方法により、フェノール性ヒドロキシ基を1分子中に2つ以上有する多価ヒドロキシナフタレン化合物を、塩基性触媒の存在下に脱水縮合させたもの)等のフェノール樹脂を上述と同様の方法によりシアン酸エステル化したもの等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのシアン酸エステル化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

## 【0056】

この中でもフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、ジアリルビスフェノール型シアン酸エステル化合物が好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が特に好ましい。

## 【0057】

これらのシアン酸エステル化合物を用いた樹脂組成物の硬化物は、耐熱性、銅箔密着性等に優れた特性を有する。

20

## 【0058】

本実施形態に係る樹脂組成物におけるシアン酸エステル化合物(F)の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。具体的には、シアン酸エステル化合物(F)の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、3質量部以上、5質量部以上であってもよい。また、前記含有量の上限値は、90質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、70質量部未満であることがさらに好ましく、60質量部以下であることが一層好ましく、50質量部以下、40質量部以下であってもよい。このような範囲とすることにより、より優れた低誘電率性、低誘電正接性を与えることができる。

30

シアン酸エステル化合物(F)は1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

## 【0059】

## [他の成分]

さらに、本実施形態に係る樹脂組成物においては、所期の特性が得られる範囲において、上記ポリフェニレンエーテル化合物(B)以外のポリフェニレンエーテル化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、上記スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)に記載されていない熱可塑性エラストマー(以下、「その他熱可塑性エラストマー」という)、充填材(G)、硬化促進剤、有機溶剤等を含有していてもよい。これらを併用することで、低誘電率性、低誘電正接性、耐燃性及び低熱膨張性など所望する特性を向上させることができる。

40

## 【0060】

本実施形態に係る樹脂組成物は、上記ポリフェニレンエーテル化合物(B)以外のポリフェニレンエーテル化合物、及び、上記その他熱可塑性エラストマーの総量が、樹脂固形分の3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。このような構成とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

## 【0061】

## [エポキシ化合物]

50

エポキシ化合物としては、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のエポキシ基を有する化合物又は樹脂であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

エポキシ化合物は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフトレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフトレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、難燃性及び耐熱性をより一層向上する観点から、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフトレン型エポキシ樹脂であることが好ましい。

#### 【0062】

##### [フェノール化合物]

フェノール化合物としては、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物又は樹脂であれば特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラックフェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフトレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂類等が挙げられる。これらのフェノール樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐燃性をより一層向上する観点から、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、及び水酸基含有シリコン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

#### 【0063】

##### [オキセタン樹脂]

オキセタン樹脂としては、特に限定されず、例えば、オキセタン、アルキルオキセタン（例えば、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキサタン等）、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキ、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101（東亜合成（株）製品）、OXT-121（東亜合成（株）製品）等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0064】

##### [ベンゾオキサジン化合物]

ベンゾオキサジン化合物としては、1分子中に2個以上のジヒドロベンゾオキサジン環

10

20

30

40

50

を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ（小西化学（株）製品）、ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ（小西化学（株）製品）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ（小西化学（株）製品）等が挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0065】

[その他熱可塑性エラストマー]

「その他熱可塑性エラストマー」は、「スチレン骨格を有するブロック共重合体（C）」とは区別される。「スチレン骨格を有するブロック共重合体（C）」とは、ポリスチレンブロック構造を有し、かつブロック共重合体であるエラストマーを示し、「その他熱可塑性エラストマー」とは、それ以外のエラストマーを示す。すなわち、ランダム共重合体、スチレン骨格を有しないブロック共重合体等が該当する。その他熱可塑性エラストマーとしては、例えばポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエンランダム共重合体、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、それらの水添化合物、それらのアルキル化合物からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、ポリフェニレンエーテル化合物（B）との相溶性により優れる観点から、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエンランダム共重合体、ブチルゴム、及びエチレンプロピレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

【0066】

[充填材（G）]

充填材（G）としては、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されず、当業界において一般に使用されているものを好適に用いることができる。具体的には、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーナイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、E-ガラス、A-ガラス、NE-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、M-ガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラスなど無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材などが挙げられる。これらの充填材は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0067】

これらの中でも、シリカ、水酸化アルミニウム、ペーナイト、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムからなる群から選択される1種又は2種以上が好適である。これらの充填材（G）を使用することで、樹脂組成物の熱膨張特性、寸法安定性、難燃性などの特性が向上する。

【0068】

樹脂組成物における充填材（G）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。充填材（G）の含有量は、含有する場合、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、50質量部以上であることが好ましい。また、充填材（G）の含有量の上限としては、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、1600質量部以下が好ましく、500質量部以下がより好ましく、300質量部以下が特に好ましい。あるいは、充填材（G）が、75質量部～250質量部であってもよく、100質量部～200質量部であってもよい。充填材（G）の含有量をこの範囲とする

10

20

30

40

50

ことで、樹脂組成物の成形性が良好となる。

樹脂組成物は、充填材（G）を、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

#### 【0069】

ここで充填材（G）を使用するにあたり、シランカップリング剤及び湿潤分散剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を併用することが好ましい。シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。具体的には、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ( $\gamma$ -メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン系、N-( $\gamma$ -アミノプロピル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオンシラン系、フェニルシラン系などが挙げられる。シランカップリング剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、湿潤分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビッケミー・ジャパン（株）製のDisperbyk-110、111、161、180、2009、2152、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940などが挙げられる。湿潤分散剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

シランカップリング剤の含有量は、特に限定されず、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1質量部～5質量部程度であってもよい。分散剤（特に湿潤分散剤）の含有量は、特に限定されず、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、例えば、0.5質量部～5質量部程度であってもよい。

#### 【0070】

##### [硬化促進剤]

本実施形態に係る樹脂組成物は、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、エポキシ化合物などの硬化促進剤として通常用いられているものが挙げられ、有機金属塩類（例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等）、フェノール化合物（例えば、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等）、アルコール類（例えば、1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等）、イミダゾール類（例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等）、及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸若しくはその酸無水類の付加体等の誘導体、アミン類（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等）、リン化合物（例えば、ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ダイホスフィン系化合物等）、エポキシ-イミダゾールアダクト系化合物、過酸化化合物（例えば、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等）、アゾ化合物（例えば、アゾビスイソプロチロニトリル等）が挙げられる。硬化促進剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

硬化促進剤の含有量は、通常、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.05質量部～10質量部程度であってもよい。

#### 【0071】

本実施形態に係る樹脂組成物は、上記の成分以外の他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、

及びそのオリゴマー等の種々の高分子化合物、各種添加剤を含有してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0072】

##### [有機溶剤]

本実施形態に係る樹脂組成物は、有機溶剤を含有してもよい。この場合、本実施形態に係る樹脂組成物は、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解又は相溶した形態（溶液又はワニス）である。有機溶剤としては、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解又は相溶可能な極性有機溶剤又は無極性有機溶剤であれば特に限定されず、極性有機溶剤としては、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、セロソルブ類（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、エステル類（例えば、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等）アミド類（例えば、ジメトキシアセトアミド、ジメチルホルムアミド類等）が挙げられ、無極性有機溶剤としては、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレン等）が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

#### 【0073】

##### [樹脂組成物の調製]

本実施形態に係る樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができ、主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物（A）、一般式（1）で示される数平均分子量が1000以上7000以下であるポリフェニレンエーテル化合物（B）、スチレン骨格を有するブロック共重合体（C）、及び、上述したその他の任意成分を均一に含有する樹脂組成物が得られる方法であれば、その調製方法は特に限定されない。例えば、マレイミド化合物（A）、一般式（1）で示されるポリフェニレンエーテル化合物（B）、及び、スチレン骨格を有するブロック共重合体（C）を順次溶剤に配合し、十分に攪拌することで本実施形態に係る樹脂組成物を容易に調製することができる。本実施形態に係る樹脂組成物は、マレイミド化合物（A）、一般式（1）で表されるポリフェニレンエーテル化合物（B）、及び、スチレン骨格を有するブ

20

30

#### 【0074】

##### [用途]

本実施形態に係る樹脂組成物は、樹脂シート、プリプレグ、プリント配線板の絶縁層、積層板、半導体パッケージ用材料として好適に用いることができる。

#### 【0075】

##### [樹脂シート]

本実施形態に係る樹脂シートは、支持体と、この支持体の表面に配置した本実施形態に係る樹脂組成物から形成された層とを有する。樹脂シートは、ビルドアップ用フィルム又はドライフィルムソルダーレジストとして使用することができる。樹脂シートの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記の本実施形態に係る樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布（塗工）し乾燥することで樹脂シートを得る方法が挙げられる。

40

#### 【0076】

ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体

50

箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。銅箔としては、本実施形態に係る樹脂組成物が形成された層が配置される側における銅箔の表面の十点平均粗さRzが0.3μm以上10μm以下であることが好ましい。0.3μm以上とすることにより、めっき密着性を向上させることができるからである。また、10μmよりも大きくすると、絶縁性を確保するために、本実施形態に係る樹脂組成物が形成された層の厚みを厚くしなければならないからである。銅箔の表面の十点平均粗さRzのより好ましい範囲は、例えば、0.6μm以上2.5μm以下である。なお、銅箔の表面の十点平均粗さRzは、本実施形態に係る樹脂組成物が形成された層の厚みよりも小さくすることが好ましい。絶縁性を高めるためである。銅箔の表面の十点平均粗さRzは、市販の形状測定顕微鏡（レーザー顕微鏡、例えば、キーエンス（株）製、「VK-X1000」（商品名））を用いて測定できる。

10

## 【0077】

銅箔の厚さは、特に限定されないが、表面の粗化处理を考慮すると、1μm～18μmの範囲が好ましく、薄型のプリント配線板及び半導体素子搭載用基板を好適に得ることができることから、2μm～15μmの範囲であることがより好ましい。

## 【0078】

塗布方法（塗工方法）としては、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、グラビアコーター、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。

## 【0079】

なお、本実施形態に係る樹脂シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、樹脂組成物中の溶剤が除去されやすくなり、かつ、乾燥時における硬化の進行が抑制される観点からは、20～200の温度で1分～90分間が好ましい。また、本実施形態に係る樹脂シートにおいて、樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。さらに、本実施形態に係る樹脂シートの樹脂層の厚みは、本実施形態に係る樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、乾燥時に溶剤が除去されやすくなる観点からは、0.1μm～500μmが好ましい。

20

## 【0080】

## [プリプレグ]

本実施形態に係るプリプレグは、基材と、本実施形態に係る樹脂組成物から形成される。本実施形態に係るプリプレグは、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、120～220で2分～15分程度乾燥させる方法によって半硬化させることにより得られる。この場合、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（充填材（G）を含む）は、20質量%～90質量%の範囲であることが好ましい。

30

## 【0081】

基材としては、各種プリント配線板材料に用いられる基材であれば特に限定されない。基材の材質としては、例えば、ガラス繊維（例えば、Eガラス、Dガラス、Lガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス、球状ガラス）、ガラス以外の無機繊維（例えば、クォーツ）、又は、有機繊維（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン）が挙げられる。基材の形態としては、特に限定されず、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。これらの基材は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの基材の中でも、寸法安定性の観点から、超開繊処理、目詰め処理を施した織布が好ましく、吸湿耐熱性の観点から、エポキシシラン処理、アミノシラン処理などのシランカップリング剤等により表面処理したガラス織布が好ましい。

40

## 【0082】

このプリプレグは、例えば、基材に樹脂組成物を含浸又は塗布させた後、120～2

50

20 で2分～15分程度乾燥させる方法等によって半硬化（Bステージ化）させることにより得られる。この場合、基材に対する樹脂組成物（樹脂組成物の硬化物も含む）の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（充填材（G）を含む。）は、20質量%～99質量%の範囲であることが好ましい。基材の厚さや質量は、特に限定されないが、通常は厚みが0.01mm～0.3mm程度のものが好適に用いられる。とりわけ、強度と吸水性との観点から、基材は、厚みが200μm以下、質量が250g/m<sup>2</sup>以下の織布が好ましい。

#### 【0083】

##### [積層板]

積層板は、1枚以上のプリプレグを含む積層体を加熱加圧し、プリプレグを硬化させたものである。積層板の成形方法及びその成形条件は、特に限定されず、一般的な手法及び条件を用いることができる。例えば、成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を用いることができる。成形（積層成形）において、温度は100～300、圧力は面圧2kgf/cm<sup>2</sup>～100kgf/cm<sup>2</sup>、加熱時間は0.05時間～5時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、150～300の温度で後硬化を行うこともできる。特に多段プレス機を用いた場合は、プリプレグの硬化を十分に促進させる観点から、温度200～250、圧力10kgf/cm<sup>2</sup>～40kgf/cm<sup>2</sup>、加熱時間80分～130分が好ましく、温度215～235、圧力25kgf/cm<sup>2</sup>～35kgf/cm<sup>2</sup>、加熱時間90分～120分がより好ましい。

#### 【0084】

##### [プリント配線板]

本実施形態に係るプリント配線板は、絶縁層と、絶縁層の表面に配置した導体層と、を含み、絶縁層が、本実施形態に係る樹脂組成物から形成された層を含むものである。本実施形態の樹脂シートはプリント配線板に用いることができる。ここで、プリント配線板は、コア基材と呼ばれる絶縁性樹脂層が完全硬化した金属箔張積層板に対し、ビルドアップ材料として本実施形態の樹脂シート、例えば、絶縁性樹脂層（樹脂組成物層）付き銅箔を用いることにより得ることができる。

#### 【0085】

金属箔張積層板の表面には、通常用いられる金属箔張積層板の金属箔及び/又は金属箔を剥離した後にめっきする等して得られる導体層により導体回路が形成される。また、金属箔張積層板の基材は、特に限定されないが、主として、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板及び熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板である。

#### 【0086】

本実施形態において、ビルドアップとは、金属箔張積層板の表面の金属箔及び/又は導体層に対して、本実施形態の樹脂シート、例えば、絶縁性樹脂層付き銅箔における絶縁性樹脂層を積層させることである。

#### 【0087】

通常、ビルドアップ材料として接着フィルム等を用いて、金属箔張積層板に絶縁性樹脂層（樹脂組成物層）を積層させた場合、得られるプリント配線板の片面又は両面には絶縁性樹脂層を有する。この絶縁性樹脂層に対して導体層を形成することになるが、硬化後の絶縁性樹脂層の表面粗度が低いため、通常、デスミア処理を含む粗化処理により凹凸を形成させ、その後、無電解めっき及び/又は電解めっきを用いて導体層を形成する。

#### 【0088】

ビルドアップ材料として本実施形態の樹脂シート、例えば、絶縁性樹脂層付き銅箔を金属箔張積層板に積層させると、得られるプリント配線板の片面又は両面に銅箔を有することになる。このため、めっき処理を施さなくても、銅箔に対して、直接、回路パターンを形成できるため、高密度な微細配線を形成することができる。また、プリント配線板又は半導体素子搭載用基板の製造に際し、銅箔をエッチングした後にめっき処理を施しても、

10

20

30

40

50

銅箔面の表面形状が絶縁性樹脂層に転写されていることから絶縁性樹脂層とめっき間の密着性が向上する。

【0089】

プリント配線板の製造では、必要に応じて、各導体層を電氣的に接続するため、ビアホール及びノ又はスルーホール等の穴加工が行われる。穴加工は、通常、メカニカルドリル、炭酸ガスレーザー、UVレーザー及びYAGレーザー等を用いて行う。この穴加工が行われた場合、その後、デスマリア処理を含む粗化処理を行う。

【0090】

通常、粗化処理は、膨潤工程、表面粗化及びスミア溶解工程、及び中和工程からなる。

【0091】

膨潤工程は、膨潤剤を用いて絶縁性樹脂層の表面を膨潤させることにより行う。膨潤剤としては、絶縁性樹脂層の表面の濡れ性が向上し、次の表面粗化及びスミア溶解工程において酸化分解が促進される程度にまで絶縁性樹脂層の表面を膨潤させることができるものであれば、特に限定されない。例としては、アルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられる。

【0092】

表面粗化及びスミア溶解工程は、酸化剤を用いて行う。酸化剤としては、例えば、アルカリ性の過マンガン酸塩溶液等が挙げられ、好適な具体例としては、過マンガン酸カリウム水溶液、過マンガン酸ナトリウム水溶液等が挙げられる。かかる酸化剤処理はウェットデスマリアと呼ばれるが、当該ウェットデスマリアに加えて、プラズマ処理やUV処理によるドライデスマリア、パフ等による機械研磨、サンドブラスト等の他の公知の粗化処理を、適宜組み合わせる実施してもよい。

【0093】

中和工程は、前工程で使用した酸化剤を還元剤で中和するものである。還元剤としては、アミン系還元剤が挙げられ、好適な具体例としては、ヒドロキシルアミン硫酸塩水溶液、エチレンジアミン四酢酸水溶液、ニトリロ三酢酸水溶液等の酸性水溶液が挙げられる。

【0094】

本実施形態において、ビアホール及びノ又はスルーホールを設けた後、又はビアホール及びノ又はスルーホール内をデスマリア処理した後に、各導体層を電氣的に接続するために金属めっき処理することが好ましい。本実施形態では、金属めっき処理を施しても、銅箔面が絶縁性樹脂層に転写されていることから絶縁性樹脂層と金属めっき間の密着性が向上する。

【0095】

金属めっき処理の方法としては、特に限定されず、通常、多層プリント配線板の製造における金属めっき処理の方法を適宜用いることができる。金属めっき処理の方法及びめっきに使用される薬液の種類は、特に限定されず、通常、多層プリント配線板の製造における金属めっき処理の方法及び薬液を適宜用いることができる。金属めっき処理に使用される薬液は、市販品であってもよい。

金属めっき処理方法としては、特に限定されず、例えば、脱脂液による処理、ソフトエッチング液による処理、酸洗浄、プレディップ液による処理、カタリスト液による処理、アクセレータ液による処理、化学銅液による処理、酸洗浄及び硫酸銅液に浸漬し電流を流す処理が挙げられる。

【0096】

また、半硬化状態の樹脂シート、例えば、絶縁性樹脂層付き銅箔を用いてビルドアップさせた場合には、通常、半硬化状態の絶縁性樹脂層に対して熱処理等を行って完全硬化させることでプリント配線板を得ることができる。本実施形態では、得られたプリント配線板に対して、別の樹脂シート、例えば、絶縁性樹脂層付き銅箔を更に積層させてもよい。

【0097】

ビルドアップ法における積層方法としては、特に限定されないが、真空加圧式ラミネーターを好適に用いることができる。この場合、本実施形態の樹脂シート、例えば、絶縁性

10

20

30

40

50

樹脂層付き銅箔に対してゴム等の弾性体を介して積層することもできる。ラミネート条件としては、通常のプリント配線板の積層において使用される条件であれば特に限定されないが、例えば、70 ~ 140 の温度、1 kgf/cm<sup>2</sup> ~ 11 kgf/cm<sup>2</sup> の範囲の接触圧力並びに20 hPa以下の雰囲気減圧下で行われる。ラミネート工程の後に、金属板による熱プレスにより、ラミネートされた接着フィルムの平滑化を行ってもよい。ラミネート工程及び平滑化工程は、市販されている真空加圧式ラミネーターによって連続的に行うことができる。ラミネート工程の後に、又は平滑化工程の後に、熱硬化工程を有していてもよい。熱硬化工程を用いることで、絶縁性樹脂層を完全に硬化させることができる。熱硬化条件は、樹脂組成物に含まれる成分の種類等によって異なるが、通常、硬化温度が170 ~ 220 及び硬化時間が15分 ~ 200分間である。

10

**【0098】**

本実施形態におけるプリント配線板の片面又は両面の銅箔に対して、回路パターンを形成する方法としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法、サブトラクティブ法等が挙げられる。中でも、微細配線パターンを形成する点からは、セミアディティブ法が好ましい。

**【0099】**

セミアディティブ法で回路パターンを形成する方法の例としては、めっきレジストを用いて選択的に電解めっきを施し(パターンめっき)、その後めっきレジストを剥離し、全体を適量エッチングして配線パターン形成する手法が挙げられる。セミアディティブ法による回路パターン形成では、無電解めっきと電解めっきとを組み合わせで行うが、その際、無電解めっきの後と、電解めっきの後に、それぞれ乾燥を行うことが好ましい。無電解後の乾燥は、特に限定されないが、例えば、80 ~ 180 で10分 ~ 120分間行うことが好ましく、電解めっき後の乾燥は、特に限定されないが、例えば、130 ~ 220 で10分 ~ 120分間行うことが好ましい。めっきとしては、銅めっきが好ましい。

20

**【0100】**

サブトラクティブ法で回路パターンを形成する方法の例としては、エッチングレジストを用いて選択的に導体層を除去することにより、配線パターンを形成する手法が挙げられる。具体的には、例えば、次のようにして行うことができる。銅箔の全面に、温度110 ± 10、圧力0.50 ± 0.02 MPaでドライフィルムレジスト(日立化成製RD-1225(商品名))を積層貼着(ラミネート)する。ついで、回路パターンに沿って露光し、マスクングを行う。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液にてドライフィルムレジストを現像処理し、最終的にアミン系のレジスト剥離液にてドライフィルムレジストを剥離する。これにより、銅箔に回路パターンを形成することができる。

30

**【0101】**

本実施形態では、プリント配線板に、更に絶縁性樹脂層及び/又は導体層を積層させ、多層プリント配線板を得ることもできる。多層プリント配線板の内層には、回路基板を有していてもよい。本実施形態の樹脂シート、例えば、絶縁性樹脂層付き銅箔は、多層プリント配線板の絶縁性樹脂層及び導体層の一つを構成することになる。

**【0102】**

積層の方法は、特に限定されず、通常のプリント配線板の積層成形に一般に使用される方法を用いることができる。積層方法としては、例えば、多段プレス、多段真空プレス、ラミネーター、真空ラミネーター、オートクレーブ成形機等が挙げられる。積層時の温度は、特に限定されないが、例えば、100 ~ 300、圧力は、特に限定されないが、例えば、0.1 kgf/cm<sup>2</sup> ~ 100 kgf/cm<sup>2</sup> (約9.8 kPa ~ 約9.8 MPa)、加熱時間は、特に限定されないが、例えば、30秒 ~ 5時間の範囲で適宜選択して行う。また、必要に応じて、例えば、150 ~ 300 の温度範囲で後硬化を行い、硬化度を調整してもよい。

40

**【0103】**

本実施形態に係るプリント配線板の絶縁層としては、上述のプリプレグを用いることもできる。ビルドアップ材料として本実施形態のプリプレグを積層する方法としては、例え

50

ば、金属箔張積層板の表面の金属箔及びノ又は導体層に対して、本実施形態のプリプレグを所要枚数重ね、更にその外側に銅箔を積層し、加熱加圧して一体成形する方法がある。

【0104】

このように本実施の形態の樹脂組成物、樹脂シート及びプリント配線板によれば、主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)、一般式(1)で示される数平均分子量が1000以上7000以下であるポリフェニレンエーテル化合物(B)及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有するようにしたので、優れた低誘電率性、低誘電正接性、可撓性を得ることができ、薄膜化が可能で、高周波信号損失性を小さくすることができる。また、プリプレグであれば、本実施の形態の樹脂組成物を含むようにしたので、優れた成形性、低誘電率性、低誘電正接性、ピール強度を得ることができる。

10

【0105】

以下に実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されない。

【実施例】

【0106】

(実施例1)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(6)で表されるマレイミド化合物(A)(MIR-5000、単独で硬化した際の比誘電率が2.6、日本化薬(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。

20

【0107】

得られたワニスを、バーコーターによって厚さ12μm銅箔(3EC-M2S-VLP、三井金属鉱業(株)製)の片面に塗布を行い、銅付き樹脂シートを得た。乾燥機(耐圧防爆型スチーム乾燥機、(株)高杉製作所製)を用いて得られた銅付き樹脂シートを130、5分加熱乾燥し、樹脂厚み30μmの半硬化した銅付き樹脂シートを得た。この半硬化した銅付き樹脂シートの樹脂面が接するように2枚の半硬化した銅付き樹脂シートを加熱積層し、その後銅箔を剥離し、さらに樹脂面が接するように上下2枚の半硬化した銅付き樹脂シートを加熱積層し銅箔を剥離することを4回繰り返すことで、樹脂層の厚さが0.3mmの半硬化した樹脂シートを得た。この樹脂層厚さ0.3mmの半硬化した樹脂シートを圧力25kg/cm<sup>2</sup>、温度210で150分間真空プレスを行い、樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を得た。得られた樹脂硬化板を用いて、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。結果を表2に示す。

30

【0108】

なお、マレイミド化合物(A)の比誘電率の測定は、マレイミド化合物(A)をメチルエチルケトンで固形分を30質量%に希釈し、実施例1に示した銅付き樹脂シートの作製方法と同様に、厚さ12μm銅箔(3EC-M2S-VLP、三井金属鉱業(株)製)の片面に、メチルエチルケトンで希釈したマレイミド化合物(A)の塗布を行い、得られた銅付き樹脂シートを130、5分間加熱乾燥し、樹脂厚み30μmの半硬化した銅付き樹脂シートを得た。この半硬化した銅付き樹脂シートの樹脂面が接するように2枚の半硬化した銅付き樹脂シートを加熱積層し、その後銅箔を剥離し、さらに樹脂面が接するように上下2枚の半硬化した銅付き樹脂シートを加熱積層し銅箔を剥離することを4回繰り返すことで、樹脂層の厚さが0.3mmの半硬化した樹脂シートを得た。この樹脂層厚さ0.3mmの半硬化した樹脂シートを圧力25kg/cm<sup>2</sup>、温度210で150分間真空プレスを行い、樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、得られた樹脂硬化板を用

40

50

いて、比誘電率を測定した。

【0109】

(実施例2)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(6)で表されるマレイミド化合物(A)(MIR-5000、単独で硬化した際の比誘電率が2.6、日本化薬(株)製)25質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジキシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

10

【0110】

(実施例3)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(6)で表されるマレイミド化合物(A)(MIR-5000、単独で硬化した際の比誘電率が2.6、日本化薬(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジキシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R<sub>501</sub>, R<sub>502</sub>, R<sub>503</sub>, R<sub>504</sub>, R<sub>505</sub>, R<sub>506</sub>, R<sub>507</sub>, R<sub>508</sub>, R<sub>509</sub>, R<sub>510</sub>, R<sub>511</sub>, R<sub>512</sub>が水素原子であり、n<sub>5</sub>の平均値が1.4であるピフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、単独で硬化した際の比誘電率が2.7、日本化薬(株)製)30質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

20

30

【0111】

(実施例4)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、単独で硬化した際の比誘電率が2.4、DIC(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

40

【0112】

(実施例5)

50

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、単独で硬化した際の比誘電率が2.4、DIC(株)製)25質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

10

## 【0113】

(実施例6)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、単独で硬化した際の比誘電率が2.4、DIC(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R<sub>501</sub>, R<sub>502</sub>, R<sub>503</sub>, R<sub>504</sub>, R<sub>505</sub>, R<sub>506</sub>, R<sub>507</sub>, R<sub>508</sub>, R<sub>509</sub>, R<sub>510</sub>, R<sub>511</sub>, R<sub>512</sub>が水素原子であり、n<sub>5</sub>の平均値が1.4であるビフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、単独で硬化した際の比誘電率が2.7、日本化薬(株)製)30質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

20

30

## 【0114】

(実施例7)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、単独で硬化した際の比誘電率が2.4、DIC(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R<sub>501</sub>, R<sub>502</sub>, R<sub>503</sub>, R<sub>504</sub>, R<sub>505</sub>, R<sub>506</sub>, R<sub>507</sub>, R<sub>508</sub>, R<sub>509</sub>, R<sub>510</sub>, R<sub>511</sub>, R<sub>512</sub>が水素原子であり、n<sub>5</sub>の平均値が1.4であるビフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、単独で硬化した際の比誘電率が2.7、日本化薬(株)製)29質量部、下記合成例1より得られたシアン酸エステル化合物(SNCN)(F)1質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬

40

50

化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表 2 に示す。

【0115】

(合成例 1) シアン酸エステル化合物の合成

1-ナフトールアラルキル樹脂(新日鉄住金化学(株)製)300g(OH基換算1.28mol)及びトリエチルアミン194.6g(1.92mol)(ヒドロキシ基1molに対して1.5mol)をジクロロメタン1800gに溶解させ、これを溶液1とした。

塩化シアン125.9g(2.05mol)(ヒドロキシ基1molに対して1.6mol)、ジクロロメタン293.8g、36%塩酸194.5g(1.92mol)(ヒドロキシ基1molに対して1.5mol)、水1205.9gを、攪拌下、液温-20~0.5に保ちながら、溶液1を30分かけて注下した。溶液1注下終了後、同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン65g(0.64mol)(ヒドロキシ基1molに対して0.5mol)をジクロロメタン65gに溶解させた溶液(溶液2)を10分かけて注下した。溶液2注下終了後、同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を水1300gで5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は5 $\mu$ S/cmであり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に90で1時間濃縮乾固させて目的とするナフトールアラルキル型のシアン酸エステル化合物(SNCN)(橙色粘性物)を331g得た。得られたSNCNの質量平均分子量Mwは600であった。また、SNCNのIRスペクトルは2250 $\text{cm}^{-1}$ (シアン酸エステル基)の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

【0116】

(実施例 8)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-470、単独で硬化した際の比誘電率が2.4、DIC(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R<sub>501</sub>, R<sub>502</sub>, R<sub>503</sub>, R<sub>504</sub>, R<sub>505</sub>, R<sub>506</sub>, R<sub>507</sub>, R<sub>508</sub>, R<sub>509</sub>, R<sub>510</sub>, R<sub>511</sub>, R<sub>512</sub>が水素原子であり、n<sub>5</sub>の平均値が1.4であるピフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、単独で硬化した際の比誘電率が2.7、日本化薬(株)製)29質量部、実施例7に示した合成例1より得られたSNCN(F)1質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

【0117】

(実施例 9)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示し、一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-470、単独で硬化した際の比誘電率が2.4、DIC(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n<sub>2</sub>-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-

ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

【0118】

(比較例1)

一般式(3)において、R501, R502, R503, R504, R505, R506, R507, R508, R509, R510, R511, R512が水素原子であり、n5の平均値が1.4であるピフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、単独で硬化した際の比誘電率が2.7、日本化薬(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

【0119】

(比較例2)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)(MIR-5000、単独で硬化した際の比誘電率が2.6、日本化薬(株)製)50質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)50質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

【0120】

(比較例3)

主骨格に芳香環を有し、単独硬化した際、10GHzの比誘電率が2.7未満を示すマレイミド化合物(A)(MIR-5000、単独で硬化した際の比誘電率が2.6、日本化薬(株)製)50質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)50質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表2に示す。

【0121】

(比較例4)

一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)50質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)50質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を60質量%に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表1に示す。以降、実施例1と同様にして樹脂層厚さ0.3mmの樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピ

10

20

30

40

50

ール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表 2 に示す。

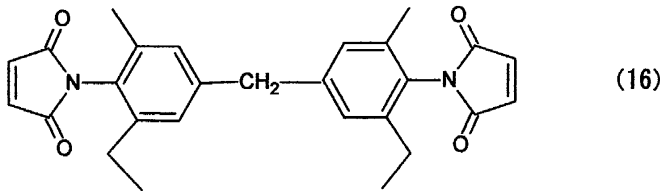
【 0 1 2 2 】

( 比較例 5 )

下記一般式 ( 1 6 ) で表されるマレイミド化合物 ( D ) ( B M I - 7 0、単独で硬化した際の比誘電率が 3 . 2、ケイ・アイ化成 ( 株 ) 製 ) 4 0 質量部、一般式 ( 1 0 ) において、X が一般式 ( 1 1 ) であり、- ( Y - ) n 2 - が一般式 ( 1 4 ) の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物 ( B ) ( O P E - 2 S t 2 2 0 0、三菱ガス化学 ( 株 ) 製、数平均分子量 2 2 0 0、ビニル基当量 : 1 1 0 0 g / e q . ) 3 5 質量部、スチレン - ブタジエンブロック共重合体 ( C ) ( T R 2 2 5 0、J S R ( 株 ) 製、スチレン率 5 2 % ) 2 5 質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を 6 0 質量 % に希釈しワニスを得た。樹脂組成物の組成を表 1 に示す。以降、実施例 1 と同様にして樹脂層厚さ 0 . 3 m m の樹脂硬化板を作製し、比誘電率、比誘電正接、ピール強度、硬化物の均一性、及び、可撓性の評価を行った。得られた樹脂硬化板の評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

【 化 3 0 】



なお、一般式 ( 1 6 ) で表されるマレイミド化合物 ( D ) は、一般式 ( 4 ) において、R 6 1 , R 6 3 がメチル基であり、R 6 2 , R 6 4 がエチル基であり、R 7 1 , R 7 2 が水素原子であるものである。

【 0 1 2 4 】

【 表 1 】

組成 (質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
マレイミド化合物(A)	40	25	15	—	50	50	—	—
ポリフェニレンエーテル化合物(B)	35	35	15	35	—	50	50	35
スチレン骨格含有ブロック共重合体(C)	25	25	25	25	50	—	50	25
マレイミド化合物(D)	—	—	30	40	—	—	—	40
難燃剤(E)	—	15	15	—	—	—	—	—

【 0 1 2 5 】

【 表 2 】

	実施例									比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
比誘電率	2.5	2.6	2.6	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6	2.4	2.7	2.3	2.5	2.4	2.9
比誘電正接	0.0019	0.0018	0.0021	0.0019	0.0018	0.0021	0.0022	0.0021	0.0019	0.0026	0.0021	0.0021	0.0022	0.0030
ピール強度 kN/m	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.5	0.6	0.4	0.3	0.3	0.7
硬化物の均一性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK
可撓性の評価	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	2	19	2	10

【 0 1 2 6 】

【表 3】

組成 (質量部)	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
マレイミド化合物(A)	40	25	15	15	15	40
ポリフェニレンエーテル化合物(B)	35	35	15	15	15	35
スチレン骨格含有ブロック共重合体(C)	25	25	25	25	25	25
マレイミド化合物(D)	—	—	30	29	29	—
難燃剤(E)	—	15	15	15	15	—
シアン酸エステル化合物(F)	—	—	—	1	1	—

10

## 【0127】

(実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 5 の測定方法及び評価方法)

(1) 比誘電率 (Dk) 及び比誘電正接 (Df) :

各実施例及び各比較例で得られた樹脂硬化板の銅箔を除去したサンプルを用いて、摂動法空洞共振器 (関東電子応用開発 (株) 製品、CP-531) により、10GHz の比誘電率及び比誘電正接を測定した。

(2) 銅箔ピール強度 :

各実施例及び各比較例で得られた樹脂硬化板について、JIS C6481 に準じて、12µm 銅箔付きの試験片 (30mm × 150mm × 0.3mm) を用い、試験数 3 で銅箔の引き剥がし強度を測定し、下限値の平均値を測定値とした。

20

(3) 硬化物の均一性 :

各実施例及び各比較例で得られた樹脂硬化板の断面を BUEHLER 製 Meta Serv 3000 により研磨し、Nikon 製 EPIPHOT を用いて断面の状態を観察した。ポイド及び分散不良の見られたものを NG、見られなかったものをそれぞれ OK としている。

(4) 可撓性の評価 :

各実施例及び各比較例で得られた樹脂厚み 30µm の半硬化の銅付き樹脂シートについて、JIS K5600-5-1 に準じて、円筒形マンドレル屈曲試験を行い、樹脂の割れが初めて起こったマンドレルの直径を記録した。

30

## 【0128】

(実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 5 の結果)

表 2 に示したように、マレイミド化合物 (A) に変えてマレイミド化合物 (D) を混合した比較例 1 及び比較例 5 は、本実施例に比べて比誘電率及び比誘電正接が高かった。ポリフェニレンエーテル化合物 (B) を混合していない比較例 2 は、硬化物の均一性が悪く、また、ピール強度が本実施例に比べて小さかった。スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (C) を混合していない比較例 3 は、本実施例に比べて可撓性が悪く、ピール強度が小さかった。マレイミド化合物 (A) 及びマレイミド化合物 (D) を混合していない比較例 4 は、比誘電率は低いものの、本実施例に比べてピール強度が低かった。

すなわち、本発明の樹脂組成物を用いることで、優れた低誘電率性、低誘電正接性、ピール強度、可撓性を得ることができ、かつ、均一な硬化物が得られることが確認された。

40

## 【0129】

(実施例 10)

一般式 (6) で表されるマレイミド化合物 (A) (MIR-5000、日本化薬 (株) 製) 40 質量部、一般式 (10) において、X が一般式 (11) であり、-(Y-)n 2- が一般式 (14) の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物 (B) (OPE-2St2200、三菱ガス化学 (株) 製、数平均分子量 2200、ビニル基当量 : 1100g/eq.) 35 質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (C) (TR2250、JSR (株) 製、スチレン率 52%) 25 質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスを E ガラス繊維基材に含浸塗工し、165

50

で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表4に示す。

【0130】

(実施例11)

一般式(6)で表されるマレイミド化合物(A)(MIR-5000、日本化薬(株)製)25質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表4に示す。

10

【0131】

(実施例12)

一般式(6)で表されるマレイミド化合物(A)(MIR-5000、日本化薬(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R501, R502, R503, R504, R505, R506, R507, R508, R509, R510, R511, R512が水素原子であり、n5の平均値が1.4であるビフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、日本化薬(株)製)30質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表4に示す。

20

30

【0132】

(実施例13)

一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、DIC(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表6に示す。

40

【0133】

(実施例14)

一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、DIC(株)製)25質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)

50

として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表6に示す。

【0134】

(実施例15)

一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、DIC(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R501, R502, R503, R504, R505, R506, R507, R508, R509, R510, R511, R512が水素原子であり、n5の平均値が1.4であるビフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、日本化薬(株)製)30質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表6に示す。

【0135】

(実施例16)

一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-470、DIC(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表6に示す。

【0136】

(実施例17)

一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-450、DIC(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R501, R502, R503, R504, R505, R506, R507, R508, R509, R510, R511, R512が水素原子であり、n5の平均値が1.4であるビフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、日本化薬(株)製)29質量部、実施例7に記載した合成例1より得られたシアン酸エステル化合物(SNCN)(F)1質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表6に示す。

【0137】

10

20

30

40

50

## (実施例 18)

一般式(27)で表されるマレイミド化合物(A)(X9-470、DIC(株)製)15質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)15質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部、リン系の難燃剤(E)として1,3-フェニレンビス(2,6-ジ-キシレニルホスフェート)(PX-200、大八化学工業(株)製)15質量部、一般式(3)において、R501, R502, R503, R504, R505, R506, R507, R508, R509, R510, R511, R512が水素原子であり、n5の平均値が1.4であるビフェニル型マレイミド化合物(D)(MIR-3000、日本化薬(株)製)29質量部、実施例8で示した合成例1より得られたシアン酸エステル化合物(SNCN)(F)1質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表6に示す。

10

## 【0138】

## (比較例6)

マレイミド化合物(A)(MIR-5000、日本化薬(株)製)50質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)50質量部を混合し、このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。

20

## 【0139】

## (比較例7)

マレイミド化合物(A)(MIR-5000、日本化薬(株)製)50質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)50質量部を混合し、このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。

30

## 【0140】

## (比較例8)

一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)50質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)50質量部を混合し、このワニスをEガラス繊維基材に含浸塗工し、165で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。

40

## 【0141】

## (比較例9)

比較例5で用いた一般式(16)で表されるマレイミド化合物(D)(BMI-70、ケイ・アイ化成(株)製)40質量部、一般式(10)において、Xが一般式(11)であり、-(Y-)n2-が一般式(14)の構造単位が重合したものであるポリフェニレンエーテル化合物(B)(OPE-2St2200、三菱ガス化学(株)製、数平均分子量2200、ビニル基当量:1100g/eq.)35質量部、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(C)(TR2250、JSR(株)製、スチレン率52%)25質量部を混合し、メチルエチルケトンに溶解しワニスを得た。このワニスをEガラス繊維基材

50

に含浸塗工し、165 で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量68体積%、厚み約0.1mmのプリプレグを得た。樹脂組成物の組成を表3に示す。

【0142】

(実施例10~18及び比較例6~9における評価用サンプルの作製)

実施例10~18及び比較例6~9で得られたプリプレグについて、各実施例、各比較例毎に8枚重ね、上下両面に銅箔(3EC-M3-VLP、三井金属鉱業(株)製、厚み12μm)を配置し、圧力5kgf/cm2、温度230で100分間の積層成形(熱硬化)を行い、約0.8mmの絶縁層厚さの銅箔張積層板を得た。

【0143】

(実施例10~18及び比較例6~9における成形性の評価)

各実施例及び各比較例で得られた銅箔張積層板をエッチングにより除去し、表面、及び断面にポイド、及び分散不良が見られたものをNG、見られないものをOKとした。得られた結果を表5に示した。なお、ポイドとは、ガラス繊維及び樹脂硬化物の存在しない、空隙が発生することをいう。

【0144】

(実施例10~18及び比較例6~9における比誘電率及び比誘電正接の評価)

各実施例及び各比較例で得られた銅箔張積層板をダイシングソーでサイズ100mm×1.0mmに切断後、表面の銅箔をエッチングにより除去し測定用サンプルを得た。本サンプルを用いて摂動法空洞共振器(関東電子応用開発(株)製品、CP-531)により、10GHzの比誘電率及び比誘電正接を測定した。得られた測定結果を表5に示した。

【0145】

(実施例10~18及び比較例6~9におけるピール強度の評価)

各実施例及び各比較例で得られた銅箔張積層板をダイシングソーでサイズ150mm×30mmに切断後、JISC6481に準じて、試験数3で銅箔の引き剥がし強度を測定し、下限値の平均値を測定値とした。得られた結果を表5に示した。

【0146】

【表4】

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
樹脂組成物/質量部	マレイミド化合物(A)	40	25	15	50	50	—	—
	ポリフェニレンエーテル化合物(B)	35	35	15	50	—	50	35
	スチレン骨格含有ブロック共重合体(C)	25	25	25	—	50	50	25
	マレイミド化合物(D)	—	—	30	—	—	—	40
	難燃剤(E)	—	15	15	—	—	—	—

【0147】

【表5】

	実施例									比較例			
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	6	7	8	9
成形性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG	OK
比誘電率	3.5	3.5	3.5	3.4	3.4	3.5	3.4	3.5	3.5	3.7	測定不	測定不	3.7
比誘電正接	0.0038	0.0042	0.0040	0.0037	0.0043	0.0040	0.0036	0.0041	0.0041	0.0045	測定不	測定不	0.0050
ピール強度 kN/m	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	測定不	測定不	0.6

【0148】

10

20

30

40

50

【表 6】

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
樹脂組成物／質量部	マレイミド化合物(A)	40	25	15	40	15	15
	ポリフェニレンエーテル化合物(B)	35	35	15	35	15	15
	スチレン骨格含有ブロック共重合体(C)	25	25	25	25	25	25
	マレイミド化合物(D)	—	—	30	—	29	29
	難燃剤(E)	—	15	15	—	15	15
	シアン酸エステル化合物(F)	—	—	—	—	1	1

10

## 【0149】

表 4～6 に示したように、実施例 10～18 に記載の、ガラス繊維基材に含浸又は塗布される樹脂組成物において、主骨格に芳香族を有するマレイミド化合物(A)、ポリフェニレンエーテル化合物(B)、及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)、又は、マレイミド化合物(A)、ポリフェニレンエーテル化合物(B)、スチレン骨格を有するブロック共重合体(C)、及びマレイミド化合物(D)を含有するプリプレグでは、熱硬化により得られた積層材の成形不良が無く、かつ、比誘電率 3.5 以下、比誘電正接 0.0043 以下、ピール強度 0.6 kN/m であることを確認した。

## 【0150】

これに対して、比較例 6 に記載の、ガラス繊維基材に含浸又は塗布される樹脂組成物において、主骨格に芳香族を有するマレイミド化合物(A)、及びポリフェニレンエーテル化合物(B)を含有するプリプレグでは、熱硬化により得られた積層材の比誘電率及び、比誘電正接が本実施例に比べて高く、ピール強度が本実施例に比べて低いことを確認した。

20

## 【0151】

比較例 7 に記載の、ガラス繊維基材に含浸又は塗布される樹脂組成物において、主骨格に芳香族を有するマレイミド化合物(A)、及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有するプリプレグでは、熱硬化により得られた積層材に成形不良が発生し、比誘電率、比誘電正接、及び、ピール強度の測定が不可能であることを確認した。

## 【0152】

比較例 8 に記載の、ガラス繊維基材に含浸又は塗布される樹脂組成物において、主骨格に芳香族を有するポリフェニレンエーテル化合物(B)、及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有するプリプレグでは、熱硬化により得られた積層材に成形不良が発生し、比誘電率、比誘電正接、及び、ピール強度の測定が不可能であることを確認した。

30

## 【0153】

比較例 9 に記載の、ガラス繊維基材に含浸又は塗布される樹脂組成物において、主骨格に芳香族を有するマレイミド化合物(D)、ポリフェニレンエーテル化合物(B)、及びスチレン骨格を有するブロック共重合体(C)を含有するプリプレグでは、熱硬化により得られた積層材の比誘電率及び、比誘電正接が本実施例に比べて高いことを確認した。

40

## 【0154】

すなわち、本実施例によれば、優れた成形性、低誘電率特性、低誘電正接性、ピール強度を得られることが確認された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0155】

以上説明した通り、本発明の樹脂組成物は、電気・電子材料、工作機械材料、航空材料等の各種用途において、例えば、電気絶縁材料、半導体プラスチックパッケージ、封止材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料等として、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器などの高集積・高密度化対応のプリント配線板材料として殊に有効に利用可能である。

50

## フロントページの続き

(32)優先日 令和2年2月25日(2020.2.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2020-29924(P2020-29924)

(32)優先日 令和2年2月25日(2020.2.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

41号 MGCエレクトロテクノ株式会社内

(72)発明者 伊藤 環

福島県西白河郡西郷村大字米字楢山9番41号 MGCエレクトロテクノ株式会社内

(72)発明者 信國 豪志

山形県米沢市八幡原3丁目446番3号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 杉本 憲明

山形県米沢市八幡原3丁目446番3号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 久保 孝史

福島県西白河郡西郷村大字米字楢山9番41号 MGCエレクトロテクノ株式会社内

(72)発明者 古賀 将太

福島県西白河郡西郷村大字米字楢山9番41号 MGCエレクトロテクノ株式会社内

(72)発明者 上野 至孝

福島県西白河郡西郷村大字米字楢山9番41号 MGCエレクトロテクノ株式会社内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 国際公開第2019/230945(WO, A1)

国際公開第2020/004211(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 290/06

C08J 5/24

CAplus/REGISTRY(STN)