

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7579649号
(P7579649)

(45)発行日 令和6年11月8日(2024.11.8)

(24)登録日 令和6年10月30日(2024.10.30)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 5 K	1/03 (2006.01)	H 0 5 K	1/03 6 1 0 H
C 0 8 L	37/00 (2006.01)	H 0 5 K	1/03 6 1 0 R
C 0 8 K	7/22 (2006.01)	C 0 8 L	37/00
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	7/22
		C 0 8 K	3/36

請求項の数 18 (全16頁)

(21)出願番号	特願2020-130172(P2020-130172)	(73)特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	令和2年7月31日(2020.7.31)	(74)代理人	110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(65)公開番号	特開2022-26614(P2022-26614A)	(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(43)公開日	令和4年2月10日(2022.2.10)	(74)代理人	100214639 弁理士 森本 圭亮
審査請求日	令和5年7月28日(2023.7.28)	(72)発明者	杉本 直哉 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72)発明者	尾 崎 孝志 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

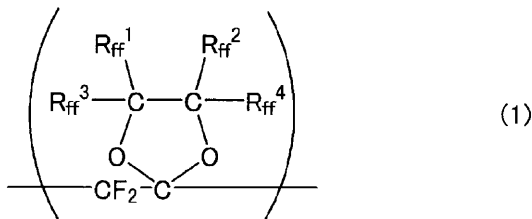
(54)【発明の名称】 プリント基板用樹脂組成物及び樹脂成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構成単位(A)を主成分として有する含フッ素重合体を含む、プリント基板用樹脂組成物。

【化1】

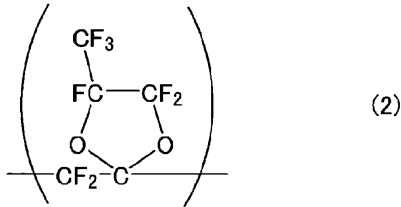


[式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1~7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1~7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 R_{ff}^1 及び R_{ff}^2 は、連結して環を形成してもよい。]

【請求項2】

前記構成単位(A)が下記式(2)で表される、請求項1に記載の樹脂組成物。

【化 2】



【請求項 3】

前記含フッ素重合体は、カルボニル含有基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアネート基及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する構成単位 (B) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 4】

前記構成単位 (B) は、酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する、請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記構成単位 (B) は、酸無水物基を有する、請求項 3 又は 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記構成単位 (B) は、環構造を有する、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 7】

周波数 28 GHz における比誘電率が 2.40 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

中空粒子をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記中空粒子が無機化合物で構成されている、請求項 8 に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

前記中空粒子が中空シリカ粒子を含む、請求項 8 又は 9 に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

前記中空粒子の平均粒径が 50 nm 以上 120 nm 以下である、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

30

【請求項 12】

前記中空粒子の含有率が 1 wt % 以上 90 wt % 以下である、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 13】

前記含フッ素重合体の融点が 100 以上 330 以下である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 14】

前記含フッ素重合体を溶解又は分散させる溶媒をさらに含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

40

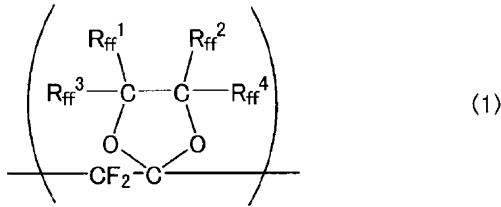
【請求項 15】

発泡剤及びポロゲンからなる群より選ばれる少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

下記式 (1) で表される構成単位 (A) を主成分として有する含フッ素重合体を含む、プリント基板用樹脂成形体。

【化 3】



【式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 R_{ff}^1 及び R_{ff}^2 は、連結して環を形成してもよい。】

10

【請求項17】

周波数28GHzにおける比誘電率が2.40以下である、請求項16に記載のプリント基板用樹脂成形体。

【請求項18】

多孔質構造を有する、請求項16又は17に記載の樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント基板用樹脂組成物及び樹脂成形体、特に高周波数帯域の電波を利用する電子機器が備えるプリント基板の材料に適した樹脂組成物及び樹脂成形体、に関する。

20

【背景技術】

【0002】

情報通信機器などの電子機器は、電子部品が実装され、電子回路として動作するプリント回路板(printed circuit board)を備えている。プリント回路板は、通常、パターン回路が形成された金属層と、金属層を支持する基材とを含む積層構造を有する。プリント回路板と同様に、電子部品が実装される前のプリント配線板(printed wiring board)も、上記の積層構造を有する。本明細書では、プリント回路板及びプリント配線板を単に「プリント基板(printed board)」と呼ぶ。

【0003】

プリント基板に含まれる基材は、例えば、樹脂組成物から形成される。基材を形成するための樹脂組成物は、絶縁性、耐水性などの観点から、含フッ素重合体を含んでいることが好ましい。例えば、特許文献1及び2には、含フッ素重合体と、無機フィラー又は液晶ポリマーとが混合された樹脂組成物の用途としてプリント基板が例示されている。特許文献1及び2の実施例では、含フッ素重合体として、テトラフルオロエチレン(TFE)に由来する単量体単位を含むものが開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2016-65217号公報

40

【文献】特開2018-177931号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、情報通信の分野では、処理すべき情報量の増加に伴い、高周波数帯域の電波を利用する検討が行われている。例えば、第5世代移動通信システム(5G)では、28GHz程度の周波数の電波が利用される。しかし、利用する電波の周波数が高くなれば高くなるほど、プリント基板における信号の伝送損失が増加する。従来プリント基板用樹脂組成物では、高周波数帯域の電波が利用される場合に、プリント基板における信号の伝送損失の増加を十分に抑制することが難しい。

50

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、高周波数帯域の電波が利用される場合であっても、プリント基板における信号の伝送損失の増加を抑制することに適したプリント基板用樹脂組成物を提供することを目的とする。

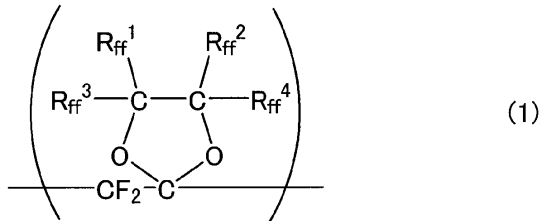
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は、

下記式(1)で表される構成単位(A)を有する含フッ素重合体を含む、プリント基板用樹脂組成物を提供する。

【化1】



10

[式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 R_{ff}^1 及び R_{ff}^2 は、連結して環を形成してもよい。]

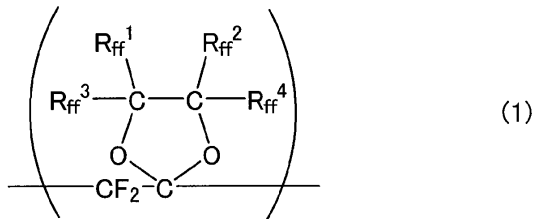
20

【 0 0 0 8 】

さらに本発明は、

下記式(1)で表される構成単位(A)を有する含フッ素重合体を含む、プリント基板用樹脂成形体を提供する。

【化2】



30

[式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 R_{ff}^1 及び R_{ff}^2 は、連結して環を形成してもよい。]

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、高周波数帯域の電波が利用される場合であっても、プリント基板における信号の伝送損失の増加を抑制することに適したプリント基板用樹脂組成物を提供できる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の実施形態を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

【 0 0 1 1 】

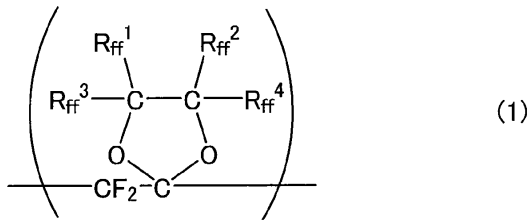
[プリント基板用樹脂組成物]

本実施形態のプリント基板用樹脂組成物(以下、単に「樹脂組成物」と呼ぶことがある)は、下記式(1)で表される構成単位(A)を有する含フッ素重合体を含む。構成単位(A)は、高周波数帯域における樹脂組成物の比誘電率を低下させることに適した構成単位である。構成単位(A)を含む含フッ素重合体は、溶媒に溶解しやすいといった特徴も

50

ある。

【化3】



【0012】

式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 R_{ff}^1 及び R_{ff}^2 は、連結して環を形成してもよい。「パーフルオロ」は、炭素原子に結合している全ての水素原子がフッ素原子に置換されていることを意味する。式(1)において、パーフルオロアルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1であることがさらに好ましい。パーフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。パーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基などが挙げられる。

10

【0013】

式(1)において、パーフルオロアルキルエーテル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。パーフルオロアルキルエーテル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。パーフルオロアルキルエーテル基としては、パーフルオロメトキシメチル基などが挙げられる。

20

【0014】

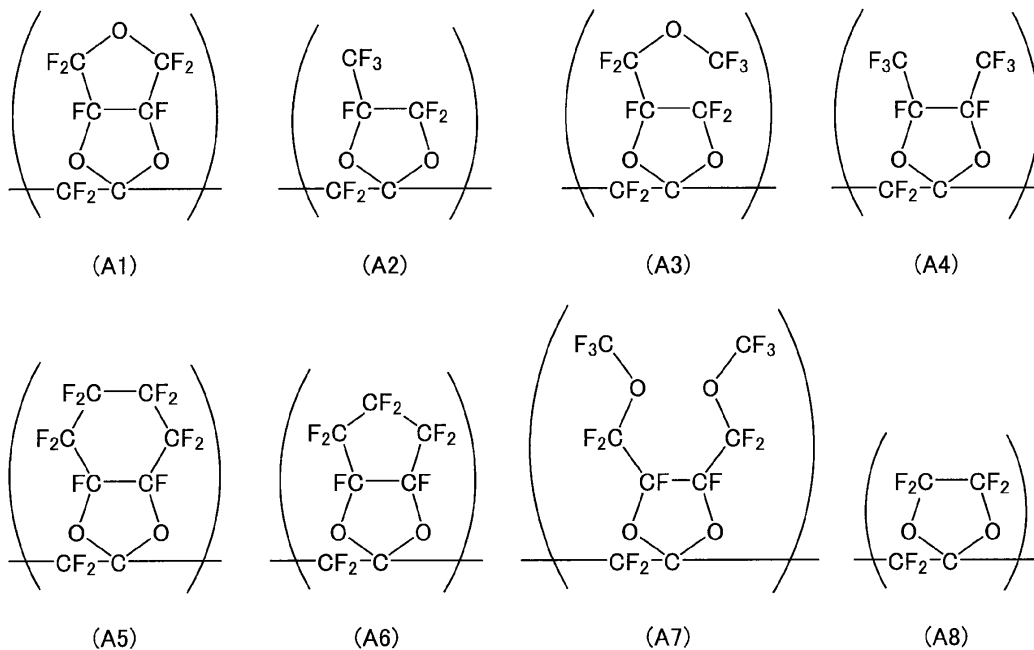
R_{ff}^1 及び R_{ff}^2 が連結して環を形成している場合、当該環は、5員環であってもよく、6員環であってもよい。この環としては、パーフルオロテトラヒドロフラン環、パーフルオロシクロペンタン環、パーフルオロシクロヘキサン環などが挙げられる。

【0015】

構成単位(A)の具体例としては、例えば、下記式(A1)～(A8)で表される構成単位が挙げられる。

30

【化4】



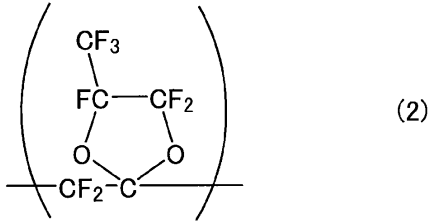
40

【0016】

50

構成単位 (A) は、上記式 (A1) ~ (A8) で表される構成単位のうち、構成単位 (A2)、すなわち下記式 (2) で表される構成単位であることが好ましい。

【化5】

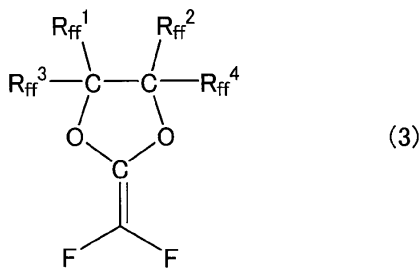


10

【0017】

構成単位 (A) は、例えば、下記式 (3) で表される化合物に由来する。式 (3) において、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は、式 (1) と同じである。

【化6】

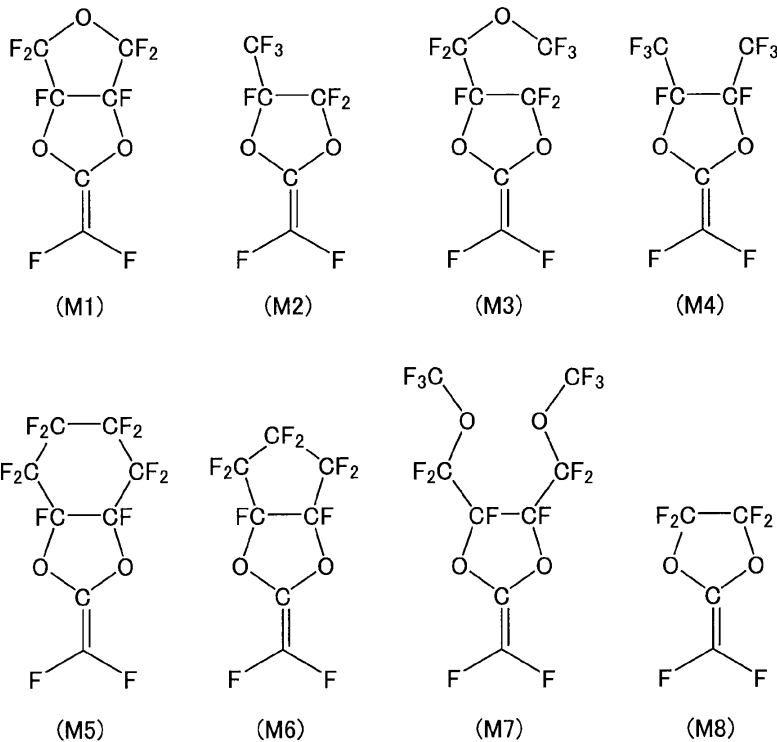


20

【0018】

上記式 (3) で表される化合物の具体例としては、例えば、下記式 (M1) ~ (M8) で表される化合物が挙げられる。

【化7】



30

40

【0019】

含フッ素重合体は、構成単位 (A) を1種又は2種以上含んでいてもよい。含フッ素重合体は、例えば、構成単位 (A) を主成分として含む。本明細書において、「主成分」は、含フッ素重合体にモル基準で最も多く含まれる構成単位を意味する。含フッ素重合体に

50

おける構成単位(A)の含有率は、例えば80モル%以上であり、好ましくは90モル%以上であり、より好ましくは95モル%以上である。含フッ素重合体は、例えば、実質的に構成単位(A)からなる。含フッ素重合体における構成単位(A)の含有率は、99モル%以下であってもよい。

【0020】

含フッ素重合体は、構成単位(A)以外に、カルボニル含有基、ヒドロキシル基、エポキシ基、イソシアネート基及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基(F)を有する構成単位(B)を含んでいてもよい。構成単位(B)は、樹脂組成物の接着性を向上させることに適した構成単位である。十分な接着性を有する樹脂組成物から形成された樹脂成形体は、プリント基板の金属層と容易に接合することができる。

10

【0021】

構成単位(B)は、上述した官能基(F)を有している限り、特に限定されない。構成単位(B)は、例えば、炭素-炭素二重結合及び官能基(F)を有する化合物に由来する。構成単位(B)は、水素原子を含まないことが好ましいが、水素原子を含んでいてもよい。構成単位(B)に含まれる炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

【0022】

官能基(F)のカルボニル含有基としては、例えば、酸無水物基、カルボキシ基、酸ハライド基、アルコキシカルボニル基及びカーボネート基が挙げられ、好ましくは酸無水物基である。構成単位(B)は、樹脂組成物の接着性を向上させる観点から、酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基及びシアノ基からなる群より選ばれる少なくとも1つを有することが好ましく、酸無水物基を有することがより好ましい。構成単位(B)がシアノ基を含む場合、含フッ素重合体は、シアノ基を介して三量体を形成することができる。含フッ素重合体の三量体は、樹脂組成物から形成された樹脂成形体の耐久性を向上させることに適している。

20

【0023】

構成単位(B)は、環構造を有していてもよい。構成単位(B)の環構造は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。構成単位(B)の環構造の炭素数は、例えば4~10であり、好ましくは4~6である。構成単位(B)において、環構造が置換基として官能基(F)を有していてもよく、環構造自体が官能基(F)を含んでいてもよい。構成単位(B)の環構造は、好ましくは酸無水物環である。構成単位(B)の環構造に含まれる炭素原子が含フッ素重合体の主鎖を形成していてもよい。

30

【0024】

酸無水物環を含む構成単位(B)の具体例としては、イタコン酸無水物に由来する構成単位、マレイン酸無水物に由来する構成単位、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物に由来する構成単位などが挙げられる。すなわち、酸無水物環を含む構成単位(B)を形成する化合物としては、イタコン酸無水物、マレイン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0025】

シアノ基を含む構成単位(B)としては、例えば、シアノ基を含むビニルエーテル化合物に由来する構成単位が挙げられる。シアノ基を含むビニルエーテル化合物は、全フッ素化されていてもよく、例えば、パーフルオロ(5-シアノ-3-オキサ-1-ヘキセン)(Perfluoro(5-cyano-3-oxa-1-hexene))、パーフルオロ(7-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-ヘプテン)(Perfluoro-(7-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-heptene))、パーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)(Perfluoro-(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-octene))、パーフルオロ(10-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-デセン)(Perfluoro-(10-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-decene))、パーフルオロ(11-シアノ-5,8-ジメチル-3,6,9-トリオキサ-1-ウンデセン)(Perfluoro-(11-cyano-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxa-1-undecene))、パーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-ノネ

40

50

ン) (Perfluoro(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxa-1-nonene))などが挙げられる。シアノ基を含むビニルエーテル化合物の製造方法は、例えば、米国特許第4281092号明細書に記載されている。

【0026】

含フッ素重合体は、構成単位(B)を1種又は2種以上含んでいてもよい。含フッ素重合体における構成単位(B)の含有率は、例えば20モル%以下であり、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。含フッ素重合体は、構成単位(B)を含んでいなくてもよい。構成単位(B)の含有率は、1モル%以上であってもよい。含フッ素重合体における構成単位(B)の含有率を1モル%~20モル%の範囲に調節することによって、高周波数帯域における樹脂組成物の比誘電率を低下させつつ、樹脂組成物の接着性を向上できる傾向がある。

10

【0027】

含フッ素重合体は、構成単位(A)及び構成単位(B)以外の他の構成単位(C)をさらに含んでいてもよい。他の構成単位(C)を形成する化合物としては、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのフッ素含有オレフィン化合物；パーフルオロプロピルビニルエーテルなどのパーフルオロビニルエーテル化合物；パーフルオロアリルビニルエーテル、パーフルオロブテニルビニルエーテルなどの2つ以上の重合性二重結合を有し、かつ環化重合可能な含フッ素化合物が挙げられる。ただし、高周波数帯域における樹脂組成物の比誘電率の観点から、含フッ素重合体は、他の構成単位(C)を含まないことが好ましい。

20

【0028】

含フッ素重合体の重合方法は、特に限定されず、例えば、ラジカル重合などの一般的な重合方法を利用できる。含フッ素重合体を重合するための重合開始剤は、全フッ素化された化合物であってもよい。

【0029】

含フッ素重合体の重量平均分子量は、例えば、50,000~1,000,000である。含フッ素重合体のガラス転移温度(T_g)は、例えば、100~140である。本明細書において、T_gは、JIS K7121:1987の規定に準拠して求められる中間点ガラス転移温度(T_{mg})を意味する。含フッ素重合体の1%重量減少温度は、例えば、220以上である。本明細書において、1%重量減少温度は、熱重量分析(TGA)計を用いて、空気雰囲気下、昇温速度10/分で含フッ素重合体を室温(20±15)から加熱した場合に、含フッ素重合体の重量が測定開始前の重量から1%減少したときの温度を意味する。

30

【0030】

含フッ素重合体の融点は、例えば、100以上330以下であり、好ましくは120以上300以下である。100以上330以下の融点を有する含フッ素重合体は、溶融成形に適している。

【0031】

樹脂組成物における含フッ素重合体の含有率は、例えば70wt%以上であり、好ましくは90wt%以上である。樹脂組成物は、例えば、実質的に含フッ素重合体からなる。樹脂組成物が後述する溶媒を含む場合、樹脂組成物における含フッ素重合体の含有率は、10wt%~50wt%であってもよく、20wt%~40wt%であってもよい。

40

【0032】

樹脂組成物は、含フッ素重合体以外の他の成分をさらに含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、中空粒子、発泡剤、ポロゲン(細孔形成剤)及び溶媒が挙げられる。樹脂組成物は、例えば、発泡剤及びポロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。中空粒子は、高周波数帯域における樹脂組成物の比誘電率を低下させることに適している場合がある。中空粒子によれば、樹脂組成物から形成される成形体について、機械特性を向上させる、又は低線膨張を実現することができる可能性もある。中空粒子は、無機化合物で構成されていることが好ましく、特に中空シリカ粒子を含むことが好

50

ましい。中空粒子は、中空シリカ粒子と他の中空粒子との混合物であってもよいし、中空シリカ粒子のみで構成されていてもよい。

【0033】

中空粒子の平均粒径は、10 nm ~ 200 nmの範囲にあることが好ましく、50 nm ~ 120 nmの範囲にあることがより好ましい。中空粒子の平均粒径は、例えば、次の方法によって特定することができる。まず、樹脂組成物を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察する。得られた電子顕微鏡像において、特定の中空粒子の面積を画像処理によって算出する。算出された面積と同じ面積を有する円の直径をその特定の中空粒子の粒径(粒子の直径)とみなす。任意の個数(少なくとも50個)の中空粒子の粒径をそれぞれ算出し、算出値の平均値を中空粒子の平均粒径とみなす。中空粒子の形状は、特に限定されず、球状であってもよく、楕円体状であってもよく、鱗片状であってもよく、繊維状であってもよい。

10

【0034】

樹脂組成物における中空粒子の含有率は、特に限定されず、例えば1 wt% ~ 90 wt%の範囲にあることが好ましく、1 wt% ~ 80 wt%の範囲にあることがより好ましく、5 wt% ~ 70 wt%の範囲にあることがさらに好ましく、30 wt% ~ 70 wt%であってもよい。場合によっては、樹脂組成物における中空粒子の含有率は、1 wt% ~ 30 wt%であってもよく、1 wt% ~ 25 wt%であってもよく、5 wt% ~ 25 wt%であってもよい。樹脂組成物における中空粒子の含有率は、例えば、上記の電子顕微鏡像における樹脂組成物部分の面積と中空粒子部分の面積との割合から算出することができる。

20

【0035】

中空粒子は、樹脂組成物中に均一に分散していることが好ましく、凝集体(すなわち二次粒子)を形成せずに、一次粒子の状態分散していることが好ましい。分散性の観点から、中空粒子は、例えば疎水処理などの表面処理が施されていることが好ましい。

【0036】

樹脂組成物に含まれる発泡剤としては、例えば、公知の物理型発泡剤及び化学型発泡剤が挙げられる。樹脂組成物が発泡剤を含む場合、発泡剤により樹脂組成物を発泡させることによって、多孔質構造を有する樹脂成形体を得ることができる。

【0037】

ポロゲンは、例えば、上記の含フッ素重合体の重合時に、反応誘起相分離を生じさせる溶剤である。反応誘起相分離が生じた樹脂組成物からポロゲンを除去することによって、多孔質構造を有する樹脂成形体を得ることができる。ポロゲンとしては、直鎖状炭化水素、環状炭化水素などが挙げられる。特に、相分離性と除去性の観点から、環状炭化水素、特に多環式炭化水素、が好適に使用される。環状炭化水素としては、特に、メントン、リモネン、フェランドレン、テルピノレン、テルピネン、シメン、カンファー等のモノテルペン；ノルボルネン、アダマンタン、ジシクロペンタジエン等の多環式炭化水素が好ましい。

30

【0038】

樹脂組成物における発泡剤又はポロゲンの含有率は、発泡剤の種類、ポロゲンの種類、樹脂組成物の組成などに応じて定められ、例えば1 wt% ~ 90 wt%の範囲にある。

40

【0039】

樹脂組成物に含まれる溶媒は、例えば、含フッ素重合体を溶解又は分散させるものであることが好ましい。溶媒としては、例えば、1H-トリデカフルオロヘキサン(旭硝子社製、アサヒクリン(登録商標)AC2000)、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロオクタン(旭硝子社製、アサヒクリン(登録商標)AC6000)、1,1,2,2-テトラフルオロ-1-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エタン(旭硝子社製、アサヒクリン(登録商標)AE3000)、ジクロロペンタフルオロプロパン(旭硝子社製、アサヒクリン(登録商標)AK-225)、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル)ペンタン(旭硝子社製、サイトップ(登録商標)CT-solv100E)、1-

50

メトキシノナフルオロブタン（スリーエムジャパン社製、Nov ec（登録商標）7100）、1-エトキシノナフルオロブタン（スリーエムジャパン社製、Nov ec（登録商標）7200）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（スリーエムジャパン社製、Nov ec（登録商標）7300）、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタン（スリーエムジャパン社製、Nov ec（登録商標）7600）、2H, 3H-パーフルオロペンタン（三井・ケマーズフロロケミカル社製、Vertrel（登録商標）XF）、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1-ノナノール、ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノールなどの含フッ素化合物類、及び、これら以外の市販のフッ素系溶媒（例えば、スリーエムジャパン社製のフロリナート（登録商標）FC-770、FC-72及び、セントラル硝子社製のセレフィン（登録商標）1233Z）が挙げられる。樹脂組成物は、これらの溶媒を1種又は2種以上含んでもよい。樹脂組成物に含まれる成分の溶解性の観点から、溶媒としては、ヘキサフルオロベンゼン、パーフルオロヘキシルメチルエーテル及び2H, 3H-パーフルオロペンタンが好ましい。

10

【0040】

樹脂組成物は、機械的特性を向上させる観点から、液晶ポリマー、又は、中空粒子以外の無機フィラーを含んでもよい。ただし、高周波数帯域における樹脂組成物の比誘電率の観点から、樹脂組成物は、液晶ポリマー、又は、中空粒子以外の無機フィラーを含まないことが好ましい。場合によっては、樹脂組成物は、中空粒子を含んでいなくてもよい。

20

【0041】

本実施形態の樹脂組成物は、例えば、周波数28GHzにおける比誘電率が2.40以下である。樹脂組成物の周波数28GHzにおける比誘電率は、好ましくは2.30以下であり、より好ましくは2.20以下であり、さらに好ましくは2.15以下であり、特に好ましくは2.10以下であり、とりわけ好ましくは2.05以下である。樹脂組成物の周波数28GHzにおける比誘電率の下限値は、特に限定されず、例えば、1.50である。樹脂組成物の周波数28GHzにおける比誘電率は、例えば、ファブリペロー法や日本産業規格（JIS）R1641：2007の規定に準拠した空洞共振器法により求めることができる。なお、樹脂組成物が溶媒を含む場合には、樹脂組成物から溶媒を除去してから比誘電率を測定すべきである。本明細書において、比誘電率は、 23 ± 2 、 $60 \pm 5\%RH$ の環境下での値を意味する。

30

【0042】

なお、誘電体の伝送損失は、下記式(i)によって表される。そのため、樹脂組成物の周波数28GHzにおける比誘電率が2.40以下であれば、高周波数帯域の電波が利用される場合であっても、プリント基板における信号の伝送損失の増加を十分に抑制することができる傾向がある。下記式(i)において、Kは比例定数を示し、fは周波数を示し、 ϵ_r は比誘電率を示し、 $\tan \delta$ は誘電正接を示している。

【数1】

40

$$\text{伝送損失 } \alpha = K \times f \times \sqrt{\epsilon_r} \times \tan \delta \quad (i)$$

【0043】

樹脂組成物は、28GHzより高い周波数帯域においても、比誘電率が低いことが好ましい。一例として、樹脂組成物の周波数75GHzにおける比誘電率は、好ましくは2.40以下であり、より好ましくは2.30以下であり、さらに好ましくは2.15以下であり、特に好ましくは2.10以下であり、とりわけ好ましくは2.05以下である。樹脂組成物の周波数75GHzにおける比誘電率の下限値は、特に限定されず、例えば、1.50である。樹脂組成物の周波数75GHzにおける比誘電率は、例えば、ファブリペ

50

ロー法や J I S R 1 6 6 0 - 1 : 2 0 0 4 の規定に準拠した空洞共振器法により求めることができる。

【 0 0 4 4 】

樹脂組成物は、高周波数帯域における誘電正接が低いことが好ましい。上記の式 (i) からわかるとおり、誘電正接 \tan が低ければ低いほど、高周波数帯域の電波が利用される場合であっても、プリント基板における信号の伝送損失の増加を抑制できる傾向がある。一例として、樹脂組成物の周波数 2 8 G H z における誘電正接は、好ましくは 0 . 0 0 1 以下であり、より好ましくは 0 . 0 0 0 5 以下であり、さらに好ましくは 0 . 0 0 0 3 以下である。樹脂組成物の周波数 2 8 G H z における誘電正接の下限値は、特に限定されず、例えば 0 . 0 0 0 1 である。樹脂組成物の周波数 2 8 G H z における誘電正接は、

10

【 0 0 4 5 】

樹脂組成物は、2 8 G H z より高い周波数帯域においても、誘電正接が低いことが好ましい。一例として、樹脂組成物の周波数 7 5 G H z における誘電正接は、好ましくは 0 . 0 0 1 以下であり、より好ましくは 0 . 0 0 0 5 以下であり、さらに好ましくは 0 . 0 0 0 3 以下である。樹脂組成物の周波数 7 5 G H z における誘電正接の下限値は、特に限定されず、例えば、0 . 0 0 0 1 である。樹脂組成物の周波数 7 5 G H z における誘電正接は、例えば、ファブリペロー法や J I S R 1 6 6 0 - 1 : 2 0 0 4 の規定に準拠した空洞共振器法により求めることができる。

20

【 0 0 4 6 】

[プリント基板用樹脂成形体]

本実施形態のプリント基板用樹脂成形体 (以下、単に「樹脂成形体」と呼ぶことがある) は、上述した樹脂組成物を成形加工することによって得られる。そのため、樹脂成形体は、上述した含フッ素重合体、すなわち構成単位 (A) を有する含フッ素重合体、を含む。樹脂成形体の組成は、例えば、発泡剤、ポロゲン及び溶媒を含まないことを除いて、樹脂組成物の組成と同じである。

【 0 0 4 7 】

樹脂成形体は、樹脂組成物と同様に、周波数 2 8 G H z における比誘電率が低い傾向がある。樹脂成形体の周波数 2 8 G H z における比誘電率は、例えば 2 . 4 0 以下であり、好ましくは 2 . 3 0 以下であり、より好ましくは 2 . 2 0 以下であり、さらに好ましくは 2 . 1 5 以下であり、特に好ましくは 2 . 1 0 以下であり、とりわけ好ましくは 2 . 0 5 以下である。樹脂成形体の周波数 2 8 G H z における比誘電率の下限値は、特に限定されず、例えば、1 . 5 0 である。樹脂成形体の周波数 2 8 G H z における比誘電率は、樹脂組成物について上述した測定方法によって求めることができる。

30

【 0 0 4 8 】

樹脂成形体は、2 8 G H z より高い周波数帯域においても、比誘電率が低いことが好ましい。一例として、樹脂成形体の周波数 7 5 G H z における比誘電率は、好ましくは 2 . 4 0 以下であり、より好ましくは 2 . 3 0 以下であり、さらに好ましくは 2 . 1 5 以下であり、特に好ましくは 2 . 1 0 以下であり、とりわけ好ましくは 2 . 0 5 以下である。樹脂成形体の周波数 7 5 G H z における比誘電率の下限値は、特に限定されず、例えば、1 . 5 0 である。樹脂成形体の周波数 7 5 G H z における比誘電率は、樹脂組成物について上述した測定方法によって求めることができる。

40

【 0 0 4 9 】

樹脂成形体は、高周波数帯域における誘電正接が低いことが好ましい。一例として、樹脂成形体の周波数 2 8 G H z における誘電正接は、好ましくは 0 . 0 0 1 以下であり、より好ましくは 0 . 0 0 0 5 以下であり、さらに好ましくは 0 . 0 0 0 3 以下である。樹脂成形体の周波数 2 8 G H z における誘電正接の下限値は、特に限定されず、例えば、0 . 0 0 0 1 である。樹脂成形体の周波数 2 8 G H z における誘電正接は、樹脂組成物について上述した測定方法によって求めることができる。

50

【 0 0 5 0 】

樹脂成形体は、28 GHzより高い周波数帯域においても、誘電正接が低いことが好ましい。一例として、樹脂成形体の周波数75 GHzにおける誘電正接は、好ましくは0.001以下であり、より好ましくは0.0005以下であり、さらに好ましくは0.0003以下である。樹脂成形体の周波数75 GHzにおける誘電正接の下限値は、特に限定されず、例えば、0.0001である。樹脂成形体の周波数75 GHzにおける誘電正接は、樹脂組成物について上述した測定方法によって求めることができる。

【 0 0 5 1 】

樹脂成形体は、多孔質構造を有することが好ましい。多孔質構造は、高周波数帯域における樹脂成形体の比誘電率を低下させることに適している場合がある。樹脂成形体の多孔質構造は、中空粒子に起因していてもよく、発泡剤による樹脂組成物の発泡によって形成されたものであってもよく、ポロゲンによる樹脂組成物の反応誘起相分離によって形成されたものであってもよい。樹脂成形体の多孔質構造は、互いに独立した孔（独立孔）によって構成されていることが好ましいが、樹脂成形体の内部で連なった孔（連通孔）を含んでいてもよい。

10

【 0 0 5 2 】

樹脂成形体の孔の平均直径は、10 nm～100 μmの範囲にあることが好ましく、10 nm～10 μmの範囲にあることがより好ましく、50 nm～1 μmの範囲にあることがさらに好ましい。樹脂成形体の孔の平均直径は、例えば、次のように特定することができる。まず、樹脂成形体を切断する。樹脂成形体の切断面を透過型電子顕微鏡で観察する。得られた電子顕微鏡像において、孔の最大径を算出し、算出値をその特定の孔の直径とみなす。任意の個数（少なくとも50個）の孔の直径をそれぞれ算出し、算出値の平均値を孔の平均直径とみなす。

20

【 0 0 5 3 】

樹脂成形体の空孔率は、例えば1%～90%であり、1%～80%であってもよく、5%～70%であってもよく、30%～70%であってもよい。樹脂成形体の空孔率は、樹脂成形体の体積 V (cm³)、真比重 D (g/cm³)及び質量 M (g)から、式：空孔率(%) = {1 - $M / (V \times D)$ } × 100により求めることができる。

【 0 0 5 4 】

樹脂成形体は、例えば、フィルムの形状を有する。フィルム状の樹脂成形体は、プリント基板の基材に適している。フィルム状の樹脂成形体は、等方性を有していることが好ましい。フィルム状の樹脂成形体の厚さは、特に限定されず、例えば3 μm～5 mmであり、好ましくは5 μm～800 μmであり、より好ましくは10 μm～200 μmである。

30

【 0 0 5 5 】

樹脂成形体を得るための成形方法としては、押出成形法、プレス成形法、インフレーション成形法などが挙げられる。樹脂組成物が溶媒を含む場合、任意の基材の上に樹脂組成物を塗布し、得られた塗布膜を乾燥させることによって樹脂成形体を作製することもできる。

【 0 0 5 6 】

[プリント基板]

本実施形態のプリント基板は、例えば、基材、金属層及び絶縁層を備え、金属層が基材及び絶縁層の間に位置する。プリント基板において、基材及び絶縁層のうちの少なくとも1つは、典型的には、上述した樹脂成形体である。絶縁層は、樹脂成形体ではなく、公知のソルダーレジストで構成されていてもよい。金属層には、例えば、パターン回路が形成されている。金属層の材料は、特に限定されないが、銅であることが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

プリント基板は、基材、金属層及び絶縁層以外の他の層をさらに含んでいてもよい。他の層の材料としては、例えば、ガラス、セラミックス、及び、上述した樹脂組成物以外の他の樹脂組成物が挙げられる。他の層は、プリプレグであってもよく、絶縁層の上に配置されたカバーレイフィルムであってもよい。カバーレイフィルムは、例えば、ポリイミド

50

フィルムである。

【0058】

プリント基板は、例えば、次の方法で作製することができる。まず、上述した樹脂成形体の上に、パターン回路を形成する前の金属膜を形成する。金属膜は、例えば、金属箔を樹脂成形体の上に積層させ、これらを熱圧着などにより接合させることによって作製できる。金属膜は、スパッタリング、蒸着、イオンプレーティングなどの物理的な方法、又は、無電解めっき、電解めっきなどの化学的な方法を利用して作製してもよい。さらに、金属膜は、スクリーン印刷法、インクジェット法などによって導電性インクを樹脂成形体に塗布することによって作製することもできる。金属膜との接着性を向上させるため、樹脂成形体には、予め表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、例えば、プラズマ

10

【0059】

次に、金属層の上に、絶縁層の材料を含む塗布液を塗布する。樹脂組成物が溶媒を含む場合、塗布液として樹脂組成物をそのまま用いることができる。塗布液を塗布する方法としては、例えば、スプレー法、ロールコート法、スピコート法、バーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、グラビアオフセット法、ナイフコート法、キスコート法、ダイコート法、ファウンテンメイヤーバー法及びスロットダイコート法が挙げられる。次に、得られた塗布膜を乾燥させることによって、絶縁層が形成される。塗布膜の乾燥には、オープン、連続乾燥炉、及び、赤外線などの熱線照射を利用できる。これにより、プリント基板を作製できる。

20

【実施例】

【0060】

以下に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0061】

(実施例1)

<ポリ(パーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソラン)の合成>

まず、2-クロロ-1-プロパノール、1-クロロ-2-プロパノール及びトリフルオロピルビン酸メチルの脱水縮合反応により反応物を得た。反応物を精製することによって2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランを得た。次に、2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランのフッ素化処理を行った。フッ素化処理の溶媒としては1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンを用いた。フッ素化処理では、まず、窒素ガス及びフッ素ガスを各々一定の流速で反応槽に流した。窒素及びフッ素の雰囲気下で、2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランを反応槽にゆっくり加えた。これにより、2-カルボメチル-2-トリフルオロメチル-4-メチル-1,3-ジオキソランがフッ素化処理された。得られたフッ素化処理物について蒸留を行うことによって、パーフルオロ-2,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-カルボン酸を得た。これを水酸化カリウム水溶液で中和し、パーフルオロ-2,4-ジメチル-2-カルボン酸カリウム-1,3-ジオキソランを得た。このカリウム塩を真空乾燥し、さらにアルゴン雰囲気下で、この塩を分解することによって、パーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソラン(PFMMD)を得た。

30

40

【0062】

次に、パーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランとパーフルオロベンゾイルパーオキシドをガラスチューブに入れ、これを冷凍/解凍真空機で脱気した。次に、ガラスチューブ内にアルゴンを充填し、数時間加熱した。これにより、内容物が固化し、透明なポリマーを得た。ポリマーは、パーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソランの単独重合体(poly-PFMMD)であった。次に、この

50

ポリマーを用いてシート状の試験片を作製した。

【0063】

(実施例2)

実施例1で得られたpoly-PFMMD 10.0gと中空シリカ粒子(平均粒径110nm) 3.0gを簡易混練機(東洋機械製ラボプラストミル)に投入し、23060rpmで30分混和した。これにより、乳白色の樹脂混練物13.0gを得た。この樹脂混練物を用いてシート状の試験片を作製した。

【0064】

(実施例3)

実施例1で得られたパーフルオロ-4-メチル-2-メチレン-1,3-ジオキソラン(PFMMD)、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PFPVE)及びパーフルオロベンゾイルパーオキシドをガラスチューブに入れ、これを冷凍/解凍真空機で脱気した。PFPVEに対するPFMMDの重量比率(PFMMD/PFPVE)は、95/5であった。次に、ガラスチューブ内にアルゴンを充填し、数時間加熱した。これにより、内容物が固化し、透明なポリマーが得られた。次に、このポリマーを用いてシート状の試験片を作製した。

【0065】

(比較例1)

パーフルオロプロピルビニルエーテル及びパーフルオロベンゾイルパーオキシドをガラスチューブに入れ、これを冷凍/解凍真空機で脱気した。次に、ガラスチューブ内にアルゴンを充填し、数時間加熱した。これにより、内容物が固化し、透明なポリマーが得られた。次に、このポリマーを用いてシート状の試験片を作製した。

【0066】

(比較例2)

パーフルオロヘキシルビニルエーテル(PFOVE)及びパーフルオロベンゾイルパーオキシドをガラスチューブに入れ、これを冷凍/解凍真空機で脱気した。次に、ガラスチューブ内にアルゴンを充填し、数時間加熱した。これにより、内容物が固化し、透明なポリマーが得られた。次に、このポリマーを用いてシート状の試験片を作製した。

【0067】

(比誘電率)

ファブリペロー法を用いて、実施例及び比較例の試験片の周波数28GHzにおける比誘電率及び周波数75GHzにおける比誘電率を測定した。実施例1については、ファブリペロー法を用いて、誘電正接も測定した。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

	含フッ素重合体を形成する化合物	中空粒子	比誘電率 (誘電正接)	
			28GHz	75GHz
実施例1	PFMMD	なし	2.13 (0.0002)	2.11 (0.0003)
実施例2	PFMMD	あり	2.4	2.33
実施例3	PFMMD PFPVE	なし	2.12	2.10
比較例1	PFPVE	なし	3.21	3.22
比較例2	PFOVE	なし	3.21	3.22

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

表 1 からわかるとおり、構成単位 (A) を有する含フッ素重合体を含む実施例 1 ~ 3 の樹脂組成物は、比較例 1 及び 2 に比べて、高周波数帯域での比誘電率が低い。上述した式 (i) を踏まえると、実施例 1 ~ 3 の樹脂組成物は、高周波数帯域の電波が利用される場合であっても、プリント基板における信号の伝送損失の増加を抑制することに適していると言える。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 0 】

本実施形態の樹脂組成物及び樹脂成形体は、プリント基板、特に高周波数帯域の電波を利用する電子機器に用いられるプリント基板、の材料に適している。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 沼生 泰伸

- (56)参考文献 国際公開第2006/062138(WO, A1)
特開2020-059784(JP, A)
特開2019-183005(JP, A)
国際公開第2019/008876(WO, A1)
特開2018-177931(JP, A)
国際公開第2006/067970(WO, A1)
特開昭58-38707(JP, A)
特開2002-284997(JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H05K 1/03
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
B32B 1/00 - 43/00