

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月16日(16.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/195344 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2016/064253

(22) 国際出願日:

2016年5月13日(13.05.2016)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 北嶋 貴代 (KITAJIMA, Takayo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 富岡 健一(TOMIOKA, Kenichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 垣谷 稔(KAKITANI, Minoru); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** PREPREG, METAL-FOIL-EQUIPPED PREPREG, LAMINATE PLATE, METAL-CLAD LAMINATE PLATE, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: プリプレグ、金属箔付きプリプレグ、積層板、金属張積層板及びプリント回路基板

(57) **Abstract:** A prepreg impregnated with a resin composition in which (A) a first phase including an acrylic polymer and (B) a second phase serving as an island phase including a thermosetting resin form a phase separation structure, with the average domain size of the island phase being 1-10 μm , and (C) a filler is contained.

(57) 要約: (A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む島相としての第2相とが相分離構造を形成し、島相の平均ドメインサイズが1 μm ~ 10 μm であり、(C) フィラーを含有する樹脂組成物が含浸されたプリプレグ。



WO 2017/195344 A1

明 細 書

発明の名称：

プリプレグ、金属箔付きプリプレグ、積層板、金属張積層板及びプリント回路基板

技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグ、金属箔付きプリプレグ、積層板、金属張積層板及びプリント回路基板に関する。

背景技術

[0002] 情報電子機器の急速な普及に伴って、電子機器の小型化及び薄型化が進んでおり、その中に搭載されるプリント回路基板も高密度化、高機能化の要求が高まっている。

[0003] プリント回路基板の高密度化は、基材となるガラスクロスの厚さをより薄くすること、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以下の厚さにすることで更に好適に成し遂げられるため、そのようなガラスクロスを備えたプリプレグが、昨今開発及び上市されている。これにより、プリント回路基板の高密度化はますます進行しているものの、それに伴い、プリント回路基板における十分な耐熱性、絶縁信頼性及び配線層と絶縁層との接着性等を確保することが困難になってきている。

[0004] このような高機能プリント回路基板に使用される配線板材料には、耐熱性、電気絶縁性、長期信頼性、及び接着性等が要求されている。また、これらの高機能プリント回路基板の中の1つに挙げられるフレキシブルな配線板材料には、上記の特性に加え、低弾性であることも要求されている。

[0005] さらに、セラミック部品を搭載したプリント回路基板においては、セラミック部品とプリント回路基板の熱膨張係数の差、及び外的な衝撃によって発生する部品接続信頼性の問題がある。この問題の解決方法として、プリント回路基板側からの応力緩和が挙げられる。

[0006] これらの要求を満たす配線板材料としては、例えば、アクリロニトリルブ

タジエン系樹脂、カルボキシ基含有アクリロニトリルブタジエン樹脂等の架橋性官能基を共重合した高分子アクリルポリマーに熱硬化性樹脂を配合した樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8－283535号公報

特許文献2：特開2002－134907号公報

特許文献3：特開2002－371190号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 架橋性官能基を共重合した高分子アクリルポリマーと、熱硬化性樹脂を混合してなるポリアクリレートエポキシ樹脂は、あたかもお互いに連結しあって規則正しく分散した状態の構造であり、主成分が高分子アクリルポリマーである高分子アクリルポリマーの海相と、主成分がポリアクリレートエポキシ樹脂であるエポキシ樹脂の島相との相分離構造を形成する。相分離構造を形成した高分子アクリルポリマーとポリアクリレートエポキシ樹脂を含有する樹脂組成物は、高分子アクリルポリマーとエポキシ樹脂の双方の優れた特徴を兼ね備えることが望まれているが、十分に双方の優れた特徴を兼ね備えるものはなかった。

架橋性官能基を共重合した高分子アクリルポリマーの特徴は、低弾性、伸び率が高い、及び官能基を入れ易い等である。一方、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の特徴は、高い絶縁信頼性、高い耐熱性、及び高ガラス転移温度（ T_g ）等である。

[0009] 架橋性官能基を共重合した高分子アクリルポリマーとエポキシ樹脂（熱硬化性樹脂）が均一に混ざり合い、見かけ上相溶に近い構造を有した場合は、高分子アクリルポリマー海相の網目にエポキシ樹脂がナノサイズで分散しているため、高分子アクリルポリマーの特性に偏り、エポキシ樹脂が有する高

い絶縁信頼性、高い耐熱性、及び高 T_g が十分に発現できない。また、比較的金属箔との密着強度が弱い高分子アクリルポリマーの表面積が大きくなり、絶縁層と金属箔との密着強度が低下してしまう。

一方、相分離構造において、島相の比率が高い場合は、エポキシ樹脂の島相の特性に偏り、金属箔との密着強度は向上するものの、高分子アクリルポリマーが有する低弾性及び柔軟性が十分に発現できない。

[0010] 更には、強度及び耐熱性を付与する目的でフィラー成分の導入が試みられているが、成分の凝集及び沈降、樹脂組成物の高弾性化及び耐熱性の低下を招き、バランスをとることが難しかった。すなわち、絶縁信頼性、高耐熱性、柔軟性、及び低弾性等をすべて満足する絶縁層を形成することが困難であった。

[0011] 本発明の目的は、低弾性、絶縁信頼性、耐熱性、及び金属箔との接着性に優れる、プリプレグ、金属箔付きプリプレグ、積層板、金属張積層板及びプリント回路基板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は以下に記載の各事項に関する。

(1) (A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む島相としての第2相とが相分離構造を形成し、前記島相の平均ドメインサイズが $1\mu m \sim 10\mu m$ であり、(C) フィラーを含有する樹脂組成物が含浸されたプリプレグ。

(2) 前記(A) アクリルポリマーの配合量が、前記(A) アクリルポリマーと前記(B) 熱硬化性樹脂の総量を100質量部としたとき10～70質量部である、(1)に記載のプリプレグ。

(3) 前記(C) フィラーとして、(C-1) カップリング処理されたフィラーを含有する、(1)又は(2)に記載のプリプレグ。

(4) 前記(C) フィラーとして、(C-2) カップリング処理されていないフィラーを含有する、(1)～(3)のいずれかに記載のプリプレグ。

(5) 前記(B) 熱硬化性樹脂が、(B-1) エポキシ樹脂と(B-2)

フェノール樹脂を含む、(1)～(4)のいずれかに記載のプリプレグ。

(6) 前記(B-1)エポキシ樹脂が、1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含有する、(5)に記載のプリプレグ。

(7) 前記(B-1)エポキシ樹脂の重量平均分子量が、200～1,000である、(5)又は(6)に記載のプリプレグ。

(8) 前記(B-1)エポキシ樹脂のエポキシ当量が、150～500である、(5)～(7)に記載のプリプレグ。

(9) 前記(A)アクリルポリマーの重量平均分子量が、10,000～1,500,000である、(1)～(8)のいずれかに記載のプリプレグ。

(10) 前記(B-2)フェノール樹脂が、1分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール樹脂を含有する、(5)～(9)のいずれかに記載のプリプレグ。

(11) 前記(C)フィラーとして、シリカを含有する、(1)～(10)のいずれかに記載のプリプレグ。

(12) 前記(C-2)フィラーの体積平均粒径が、1.0 μ m～3.5 μ mである(1)～(11)のいずれかに記載のプリプレグ。

(13) (1)～(12)のいずれかに記載のプリプレグと金属箔とを積層してなる金属箔付きプリプレグ。

(14) (1)～(12)のいずれかに記載のプリプレグを複数有する積層板。

(15) (14)に記載の積層板がさらに金属箔を有する金属張積層板。

(16) (14)に記載の積層板がさらに回路を有するプリント回路基板。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、低弾性、絶縁信頼性、耐熱性、及び金属箔との接着性に優れる、プリプレグ、樹脂付き金属箔、及びプリント回路基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]樹脂組成物の相分離構造が連続球状構造である場合を表すモデル図である。

[図2]樹脂組成物の相分離構造が海島構造である場合を表すモデル図である。

[図3]樹脂組成物の相分離構造が複合分散相構造である場合を表すモデル図である。

[図4]樹脂組成物の相分離構造が共連続相構造である場合を表すモデル図である。

[図5]本発明で得られる海島構造を有する樹脂組成物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

[図6]本発明で得られる複合分散相構造を有する樹脂組成物の一例としての断面構造を表す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の一実施形態について詳述するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0016] (プリプレグ)

本発明の実施の形態に係るプリプレグは、(A) アクリルポリマー（以下、「(A) 成分」と称する。）を含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂（以下、「(B) 成分」と称する。）を含む島相としての第2相とが相分離構造を形成し、前記島相の平均ドメインサイズが $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であり、(C) フィラー成分（以下、「(C) 成分」と称する。）を含有する樹脂組成物が含浸されたプリプレグであることを特徴とする。

(A) 成分が島相ではなくて海相を形成する理由については、分子量が大きくて絡み合いが多い(A)成分中で、(B)成分の相分離が起こる際、(A)成分が島相となるためにはその絡み合いや架橋網目を切断しなくてはならず、島相にはなりにくいためと考えられる。

[0017] [樹脂組成物]

[アクリルポリマー：(A) 成分]

(A) 成分は、アクリルポリマーであり、通常 (メタ) アクリル酸アルキルエステルをモノマーとする共重合体である。共重合体としては、架橋性官能基を共重合したアクリルポリマーが好ましい。このような共重合体は一般に、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと架橋性官能基を有する共重合モノマーとを共重合することにより生成される。架橋性官能基を有する共重合モノマーとしては、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと共重合できる化合物であれば特に制限されるものではなく、架橋性官能基としては、エポキシ基を有することが好ましく、グリシジル基を有することがより好ましい。架橋性官能基を有する共重合モノマーとしては、(メタ) アクリル酸グリシジルを用いることが好ましい。(メタ) アクリル酸アルキルエステルにおいて、アルキル基は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、アルキル基は置換基を有していてもよい。アルキル基の置換基としては、例えば、脂環基、グリシジル基、水酸基を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、含窒素環状基等が挙げられる。

(メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸エチレングリコールメチルエーテル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミド、アクリル酸イソデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸アリル、アクリル酸 N-ビニルピロリドン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸エチレングリコールメチルエーテル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸 N-

ビニルピロリドン、アクリロニトリル等が挙げられる。

[0018] (A) 成分がエポキシ機を有する場合、そのエポキシ価は、2 当量／k g ～1 8 当量／k g であることが好ましく、2 当量／k g ～8 当量／k g であることがより好ましい。エポキシ価が2 当量／k g 以上であると、硬化物のガラス転移温度の低下が抑えられて基板の耐熱性が十分に保たれ、1 8 当量／k g 以下であると、貯蔵弾性率が大きくなりすぎることなく、基板の寸法安定性が保持される傾向にある。(A) 成分のエポキシ価は、(メタ) アクリル酸グリシジルとこれと共重合可能な他のモノマーとを共重合する際、共重合比を適宜調整することで調節可能である。通常、(メタ) アクリル酸グリシジル1 0 0 質量部に対して、これ以外のモノマーの比率を5 質量部～1 5 質量部とすることで、2 当量／k g ～1 8 当量／k g のエポキシ価を有する高分子アクリルポリマーが得られる。

[0019] エポキシ基を有する(A) 成分の市販品としては、例えば、「H T R - 8 6 0」(ナガセケムテックス株式会社製、商品名、エポキシ価3. 1)、 「K H - C T - 8 6 5」(日立化成株式会社製、商品名、エポキシ価3. 0)、 「H A N 5 - M 9 0 S」(根上工業株式会社製、商品名、エポキシ価2. 2) が入手可能である。(A) 成分の重量平均分子量は、伸び率を向上させる観点、及び低弾性を向上させる観点から、1 0, 0 0 0 ～1, 5 0 0, 0 0 0 であることが好ましく、5 0, 0 0 0 ～1, 5 0 0, 0 0 0 であることがより好ましく、3 0 0, 0 0 0 ～1, 5 0 0, 0 0 0 であることがさらに好ましく、3 0 0, 0 0 0 ～1, 1 0 0, 0 0 0 であることが特に好ましい。(A) 成分の重量平均分子量が1, 5 0 0, 0 0 0 以下であると、溶剤に溶けやすくて扱いやすい傾向にある。また、(A) 成分の重量平均分子量が1, 5 0 0, 0 0 0 以下であると、(B) 成分を配合したときにドメインの比較的大きな共連続相を有する相分離構造を形成しにくい傾向にあり、高い絶縁信頼性、高耐熱性、金属箔との高い接着性を発現しやすくなる傾向にある。(A) 成分の重量平均分子量が1 0, 0 0 0 以上であると、(A) 成分の有する低弾性を発現しやすい傾向となる。

(A) 成分は、重量平均分子量の異なる 2 種以上を組み合わせてもよい。

上記の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析によって測定される値であって、標準ポリスチレン換算値のことを意味する。GPC 分析は、テトラヒドロフラン (THF) を溶解液として用いて行うことができる。

[0020] また、(A) 成分は、プレッシャークッカーバイアステスト (PCBT) 等の絶縁信頼性の加速試験において十分な特性を得るためには、そのアルカリ金属イオン濃度が 500 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 200 ppm 以下、さらに好ましくは 100 ppm 以下である。

[0021] (A) 成分は、一般的にはラジカルを発生させるラジカル重合開始剤を用いて、モノマーをラジカル重合することにより得られる。ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、過安息香酸 *tert*-ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ*t*-ブチルペルオキシド、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペルピバレート、過酸化水素／第一鉄塩、過硫酸塩／酸性亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド／第一鉄塩、過酸化ベンゾイル／ジメチルアニリン等が挙げられる。ラジカル重合開始剤として、これらを単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせてもよい。

[0022] 本発明の実施の形態に係る樹脂組成物において (A) 成分の配合量は、(A) 成分と (B) 成分の総量を 100 質量部としたとき 10～70 質量部であることが好ましい。10 質量部未満であると、(A) 成分の優れた特徴である低弾性が効果的に発現しない傾向にある。また 70 質量部を超えると、良好な金属箔との接着強度が得られない傾向や、難燃性が低下する傾向がある。

また、特に低弾性とする観点からは、(A) 成分と (B) 成分の総量 100 質量部における (A) 成分の配合量が 15 質量部以上であることが好まし

く、20質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましい。

また、特に良好な金属箔との接着強度を得る観点からは、(A)成分と(B)成分の総量100質量部における(A)成分の配合量が60質量部以下であることが好ましく、50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い。

[0023] [熱硬化性樹脂：(B)成分]

本発明において用いられる(B)成分としては、(A)成分と組み合わせで硬化したときに相分離構造を有するものが適宜選択される。(B)成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂とジアミンとの付加重合物、フェノール樹脂、レゾール樹脂、イソシアネート樹脂、トリアリルイソシアヌレート樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、及びビニル基含有ポリオレフィン化合物等が挙げられる。これらの中でも耐熱性、絶縁性等の性能のバランスを考慮すると、エポキシ樹脂又はシアネート樹脂が好ましい。

[0024] 本発明の実施の形態に係る樹脂組成物を硬化すると、相分離構造を有する樹脂複合体を形成し得る(B)成分は、(B-1)1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（以下、「(B-1)成分」と称する。）と(B-2)1分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール樹脂（以下、「(B-2)成分」と称する。）を含む樹脂組成物であることが好ましい。

[0025] <1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂：(B-1)成分>

(B)成分は、(B-1)成分を含むことが好ましい。

(B-1)成分の重量平均分子量は、200～1,000であることが好ましく、300～900であることがより好ましい。重量平均分子量が200以上であると、(A)成分と相分離構造を形成する傾向があり、1,000以下であるとドメインの比較的小さな第2相を有する相分離構造を形成しやすい傾向があり、低弾性を発現しやすい傾向がある。

(B-1) 成分のエポキシ当量としては、150～500であることが好ましく、150～450であることがより好ましく、150～300であることがより好ましい。エポキシ樹脂のエポキシ当量が上記の範囲内にあると、第2相の平均ドメインサイズが大きくなり過ぎない傾向にある。

[0026] (B-1) 成分としては、公知のものを用いることができ、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F型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾ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、リン含有エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、アラルキレン骨格含有エポキシ樹脂、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、低級アルキル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、多官能脂環式エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

(B-1) 成分の市販品としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である「N770」(DIC株式会社製、商品名)、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂である「EPICLON 153」(DIC株式会社製、商品名)、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂である「NC-3000H」(日本化薬株式会社製、商品名)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である「エピコート1001」(三菱化学株式会社製、商品名)、リン含有エポキシ樹脂である「ZX-1548」(東都化成株式会社製、商品名)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂である「EPICLON N-660」(DIC株式会社製、商品名)等が挙げられる。

[0027] <1分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール樹脂：(B-2)成分>

(B) 成分は、金属箔との密着強度確保の観点から、(B-2)成分を含むことが好ましい。

(B-2)成分としては、公知のものを用いることができ、例えば、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、サリチルアルデヒド型フェノール樹脂、ベンズアルデヒド型フェノール樹脂とアラルキル型フェノール樹脂の共重合型樹脂及びノボラック型フェノール樹脂等が挙げられる。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0028] (B-2)成分としては、低吸水性の観点から、フェノールノボラック等の多価フェノール類の使用が好ましい。

(B-2)成分の市販品として、例えば、クレゾールノボラック型樹脂である「KA-1165」(DIC株式会社社製、商品名)、及びビフェニルノボラック型樹脂である「MEH-7851」(明和化成株式会社社製、商品名)等が挙げられる。

[0029] (B-2)成分の配合割合は、通常、ガラス転移温度が高くなるようにその配合比が決定される。例えば、(B-2)成分としてフェノールノボラック型樹脂を用いる場合は、(B-1)成分のエポキシ基に対して0.5当量～1.5当量であることが好ましい。エポキシ基に対して0.5当量～1.5当量であることで、外層銅との接着性の低下を防ぎ、かつガラス転移温度(T_g)及び絶縁性の低下をも防ぐことができる。

[0030] <(B)成分の硬化剤>

本発明の樹脂組成物は、(B)成分の硬化剤を含んでもよい。(B)成分の硬化剤としては、公知のものを用いることができる。例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン系硬化剤、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物硬化剤又はこれらの混合物等が挙げられる。

本発明における(B)成分とその硬化剤との組み合わせは、使用する(A)成分、硬化条件、硬化剤、及び硬化触媒により種々の組み合わせが考えられる。

一般的に、樹脂硬化物の相構造は相分離速度と架橋反応速度の競争反応で決定される。エポキシ樹脂を例として挙げれば、触媒種及び骨格構造等をコ

ントロールして、特性のそれぞれ異なるエポキシ樹脂を混合し、硬化させることで、平均ドメインサイズが約 $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ という相分離構造である海島構造を形成することが可能となる。

[0031] [フィラー：(C)成分]

本発明の実施の形態に係る樹脂組成物は、(C)成分としてシリカを1種以上含有することが好ましい。また、本発明の実施の形態に係る樹脂組成物は、(C)成分として、(C-1)カップリング処理を施したフィラー（以下、「(C-1)成分」と称する。）を1種以上含有することが好ましい。また、本発明の実施の形態に係る樹脂組成物は、(C)成分として、(C-2)カップリング処理を施していないフィラー（以下、「(C-2)成分」と称する。）を1種以上含有することが好ましい。

[0032] 本発明に用いられる(C)成分は、(C-1)成分を1種以上、且つ、(C-2)成分を1種以上含むことが好ましい。カップリング処理を施したものと施していない(C-2)成分を用いることで、樹脂組成物内のフィラー分散性をコントロールすることができ、(A)成分及び(B)成分の双方の特徴を十分に発現することが可能となる。

(C-1)成分の平均粒径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $1.2\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $1.0\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。(C-1)成分の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であるとワニス化した際にフィラー同士が分散しやすくなり凝集が起こりにくい傾向があり、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であるとワニス化の際に(C)成分の沈降が起き難い傾向がある。

(C-2)成分の平均粒径は、 $1.0\ \mu\text{m}$ ～ $3.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1.2\ \mu\text{m}$ ～ $3.2\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1.4\ \mu\text{m}$ ～ $3.0\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。(C-2)成分の平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であるとフィラー同士が分散しやすくなり凝集が起こりにくい傾向があり、 $3.5\ \mu\text{m}$ 以下であるとワニス化の際に(C)成分の沈降が起き難い傾向がある。

ここで、平均粒子径とは、粒子の全体積を100%として粒子径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積50%に相当する点の粒子径のことであり、レーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

[0033] 本発明に用いられる(C)成分は、公知のものを使用できる。熱膨張率を下げる目的、難燃性を確保する目的のため無機系フィラーを添加することが好ましい。無機系フィラーとしては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、ほう酸アルミウイスカ、窒化ホウ素、炭化ケイ素等を挙げることができる。中でも、誘電率が低いこと、線膨張率が低いことからシリカを用いることがより好ましい。

本発明で用いられるシリカとしては、湿式法又は乾式法で合成された各種合成シリカ又は珪石を破碎した破碎シリカ、一度溶融させた溶融シリカ等種々なものを用いることができる。

[0034] 本発明において、(C)成分の配合比は、全樹脂組成物の固形分の5質量%~40質量%であることが好ましく、10質量%~35質量%であることがより好ましく、15質量%~30質量%であることがさらに好ましい。(C)成分の配合比が40質量%以下であることで、絶縁性樹脂が脆くなることなく、(A)成分の架橋性官能基を共重合した高分子アクリルポリマーの有する低弾性、柔軟性が十分に得られる傾向がある。また、(C)成分の配合比が5質量%以上であることで、線膨張率が低くなり十分な耐熱性が得られる傾向がある。

本明細書において、「固形分」とは、溶媒等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、該樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。ここで、本明細書において室温とは25℃を示す。

[0035] <硬化促進剤>

樹脂組成物は、硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、アミン類、又はイミダゾール類が好ましい。アミン類は、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルエタン、グアニル尿素等を例示することができる。イミダゾール類は、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、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-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、ベンゾイミダゾール等を例示することができる。

硬化促進剤の配合量は、例えば、樹脂組成物におけるオキシラン環の総量に応じて決定することができるが、一般的に樹脂組成物の樹脂固形分100質量部中、0.01質量部～10質量部とすることが好ましく、0.02質量部～9.0質量部であることがより好ましく、0.03質量部～8.0質量部であることがさらに好ましい。

[0036] <その他成分>

本発明に係る樹脂組成物は、必要に応じて、例えば、架橋剤、難燃剤、流動調整剤、導電性粒子、カップリング剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、イオントラップ剤及び酸化防止剤等を含んでいてもかまわず、公知のものを用いることができる。

[0037] <溶剤>

本発明の樹脂組成物を用いて、プリプレグ等を製造する場合、本発明の樹脂組成物の成分が有機溶媒に溶解又は分散した状態のワニスにしてもよい。

本発明の樹脂組成物をワニスにする際に用いられる有機溶剤としては、特に制限されるものではないが、ケトン系、芳香族炭化水素系、エステル系、アミド系、アルコール系等が用いられる。

ケトン系溶剤としては、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、シクロヘキサノン等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。

エステル系溶剤としては、例えば、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。

これらの有機溶剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0038] [相分離構造]

本発明における相分離構造とは、海島構造、連続球状構造、複合分散相構造、共連続相構造であって、島相の平均ドメインサイズは $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1.5\ \mu\text{m}\sim 9\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2\ \mu\text{m}\sim 8\ \mu\text{m}$ である。

島相の平均ドメインサイズが $1\ \mu\text{m}$ 未満であると、熱硬化性樹脂(B)の持つ良好な絶縁信頼性及び高耐熱性が発現し難い傾向にある。また、比較的金属箔との接着強度が弱いアクリルポリマーの表面積が大きくなり、絶縁層と金属箔との良好な接着強度が得られない傾向にある。

また、島相の平均ドメインサイズが $10\ \mu\text{m}$ を超えると、(A)成分の持つ低弾性が発現し難い傾向にある。

ここで、島相の平均ドメインサイズとは、熱硬化させた当該樹脂組成物の断面をミクロトームにて平滑化した後、電子顕微鏡により得られた断面構造から、70個以上の島相について、最大幅と最小幅をそれぞれ測定し、その平均値を算出した。

[0039] なお、相分離構造としての海島構造、連続球状構造、複合分散相構造、及び共連続相構造（連続相構造ともいう）については、例えば、「ポリマーアロイ」第325頁（1993）東京化学同人に、連続球状構造については、例えば、Keizo Yamanaka and Takashi Inoue, POLYMER, Vol. 30, pp. 662 (1989) に詳しく述べられている。

[0040] 図1～図4に、それぞれ連続球状構造、海島構造、複合分散相構造、及び共連続相構造を表すモデル図を示す。

[0041] このような微細な相分離構造は、樹脂組成物の触媒種、反応温度等の硬化条件、又は樹脂組成物の各成分間の相溶性を制御することにより得られる。相分離を発生しやすくするためには、例えば、アルキル基置換のエポキシ樹脂を用いて高分子アクリルポリマーとの相溶性を低下させたり、同一の組成系の場合には、硬化温度を高くしたり、触媒種を選択によって硬化速度を遅くすることによって達成できる。

[0042] 図5に、このようにして得られた海島構造を有する樹脂組成物の一例の断面構造を表す電子顕微鏡写真を示す。図示するように、樹脂組成物は、アクリルポリマー相とエポキシ樹脂リッチ相とからなる海島構造を有している。また、エポキシ樹脂からなる島相の平均ドメインサイズは、約 $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である。このような相分離構造を有することにより、アクリルポリマーの有する低弾性と、熱硬化性樹脂の有する高い絶縁信頼性、高耐熱性、金属箔との高い接着性の双方の優れた特徴を兼ね備えることができる。

[0043] 上述のように、本発明に用いられる樹脂組成物は、これに（C）成分を添加しない場合は、海島構造又は連続球状構造を形成するが、（C）成分を添加することにより、海島構造又は連続球状構造に加えて、微細な共連続相構造又は複合分散相構造の樹脂絶縁層も形成され得る。図6に、複合分散相構造を有する絶縁性樹脂の一例の断面構造を表す電子顕微鏡写真を示す。

[0044] [プリプレグの製造方法]

本発明のプリプレグは、上述の樹脂組成物のワニス基材に含浸させ、例えば、 80°C ～ 180°C の範囲で乾燥させて製造することができる。

基材は、金属張積層板、プリント回路基板等を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常、織布、不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材の材質としては、例えば、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、カーボン、セルロース等の有機繊維及びこれら混抄系などが挙げられる。これらの中でも、ガラスクロスが好ましく、厚みが100 μ m以下のガラスクロスがより好ましく、厚みが50 μ m以下のガラスクロスが特に好ましい。ガラスクロスの厚みが50 μ m以下であると、任意に折り曲げ可能なプリント回路基板を得ることができ、製造プロセス上での温度、吸湿等に伴う寸法変化が小さいため好ましい。

[0045] 得られるプリプレグのワニスに使用した有機溶剤が80質量%以上揮発していることが好ましい。ワニスに使用した有機溶剤が80質量%以上揮発していれば、製造方法、乾燥条件等も制限はなく、乾燥時の温度は、例えば、80℃～180℃、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで適宜設定される。また、ワニスの含浸量は、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が30質量%～80質量%になるようにされることが好ましい。

[0046] (金属箔付きプリプレグ)

本発明の金属箔付きプリプレグは、上述のプリプレグと金属箔とを積層してなることが好ましい。

本発明の金属箔付きプリプレグは、例えば、本発明のプリプレグの片面又は両面に金属箔を重ね、通常130℃～250℃、好ましくは150℃～230℃の範囲の温度で、通常0.5MPa～20MPa、好ましくは1MPa～8MPaの範囲の圧力で加熱加圧することで製造することができる。加熱加圧の方法についても、特に限定されるものではなく、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用することができる。

また、本発明の金属箔付きプリプレグを製造する際に用いられる金属箔としては、特に限定されるものではないが、例えば、銅箔、アルミニウム箔が一般的に用いられる。金属箔の厚みも特に限定されるものではなく、 $1\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ のものを使用できる。その他にも、例えば、ニッケル、ニッケル-リン、ニッケル-スズ合金、ニッケル-鉄合金、鉛、鉛-スズ合金等を中間層とし、この両面に $0.5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ の銅層と $10\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

[0047] (積層板)

本発明の積層板は、上述のプリプレグを複数有するものであることが好ましい。

本発明の積層板は、例えば、本発明のプリプレグを積層し加熱加圧してなるものである。加熱加圧の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用することができる。

[0048] (金属張積層板)

本発明の金属張積層板は、上述の積層板がさらに金属箔を有するものであることが好ましい。

本発明の金属張積層板は、例えば、本発明の積層板の片面又は両面に金属箔を重ね、通常 130°C ～ 250°C 、好ましくは 150°C ～ 230°C の範囲の温度で、通常 0.5MPa ～ 20MPa 、好ましくは 1MPa ～ 8MPa の範囲の圧力で加熱加圧することで製造することができる。加熱加圧の方法についても、特に限定されるものではなく、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用することができる。

また、本発明の金属張積層板を製造する際に用いられる金属箔としては、特に限定されるものではないが、例えば、銅箔、アルミニウム箔が一般的に用いられる。金属箔の厚みも特に限定されるものではなく、 $1\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ のものを使用できる。その他にも、例えば、ニッケル、ニッケル-リン

、ニッケルースズ合金、ニッケル－鉄合金、鉛、鉛－スズ合金等を中間層とし、この両面に $0.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ の銅層と $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

[0049] (プリント回路基板)

本発明のプリント回路基板は、上述の積層板がさらに回路を有するものであることが好ましい。回路は、本発明の積層板を回路加工してなるものであることが好ましい。

本発明のプリント回路基板の製造方法は、特に限定されるものではないが、片面又は両面に金属箔が設けられた本発明の積層板（金属張積層板）の金属箔に回路（配線）加工を施すことによって製造することができる。

実施例

[0050] 以下、実施例を示し、本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記例中の数値は特に断らない限り、質量％を意味する。

[0051] [実施例1～実施例13]

(A)成分、(B-1)成分、(B-2)成分、(C-1)成分、(C-2)成分を表1に示す配合量で配合し、メチルエチルケトンに溶解後、(D)成分、カップリング剤を表1に従って配合し、不揮発分40％の樹脂組成物ワニスを得た。

[0052] [比較例1～比較例10]

(A)成分、(B-1)成分、(B-2)成分、(C-1)成分、(C-2)成分を表2に示す配合量で配合し、メチルエチルケトンに溶解後、成分(D)を表2に従って配合し、不揮発分40％の樹脂組成物ワニスを得た。

[0053] [プリプレグ、樹脂付き銅箔、金属張積層板の作製]

(1) プリプレグの作製

実施例1～13、比較例1～10で作製したワニスを厚さ 0.028mm のガラス布「1037」（旭シェーベル株式会社製、商品名）に含浸後、

140℃にて10分間加熱して、乾燥しプリプレグを得た。

(2) 樹脂付き銅箔の作製

実施例1～13、比較例1～10で作製したワニスを厚さ18 μ mの電解銅箔「YGP-18」（日本電解株式会社社製、商品名）に塗工機により塗工成型し、140℃にて約6分熱風乾燥させ、塗布厚さ50 μ mの樹脂付き銅箔を作製した。

(3) 金属張積層板（銅張積層板）の作製

4枚重ねた(1)で作成したプリプレグの両側に厚さ18 μ mの電解銅箔「YGP-18」（日本電解株式会社社製、商品名）を接着面がプリプレグと合わさるように重ね、200℃にて60分間、4MPaの真空プレス条件で両面銅張積層板を作製した。また、樹脂付き銅箔は樹脂面が向き合うように重ね、200℃にて60分間、4MPaの真空プレス条件で両面銅張積層板を作製した。

[0054] [ワニス、プリプレグ及び金属張積層板の評価方法]

(1) ワニス性

ワニス性の評価は、作製したワニスを透明な容器に受け、24時間後の外観を目視により観察し、ワニス成分の分離、及び、沈降物について観察した。ワニス色相が均一であれば分離していないと判断した。また、容器の底に沈降物の堆積が目視で確認できない場合は沈降物なしと判断した。結果を表1、2に示す。

(2) プリプレグのタック性

プリプレグのタック性の評価は、作製したプリプレグを250mm×250mmサイズに加工し100枚重ね、密閉封入可能な袋に入れたものを、温度25℃、湿度70%の恒温恒湿環境に投入し、プリプレグ同士の密着発生有無を観察した。48時間経過後に、1番下に配置したプリプレグとそれと接するプリプレグが剥がれ、おのおのが投入前の表面を維持している場合は、密着発生なしとし、タック性が問題ないと判断した。結果を表1、2に示す。

(3) プリプレグの外観（凝集物の有無）

プリプレグの外観の評価は、20倍の拡大鏡を用いて凝集物の発生について観察した。結果を表1、2に示す。

(4) 貯蔵弾性率

貯蔵弾性率の評価は、樹脂付き銅箔を樹脂面が向き合うように重ね作製した銅張積層板を全面エッチングした積層板を、幅5mm×長さ30mmに切断し、動的粘弾性測定装置（株式会社UBM社製）を用いて貯蔵弾性率を算出した。25℃の貯蔵弾性率が 2.0×10^9 Pa以下であれば応力緩和効果を発現可能と判断した。結果を表1、2に示す。

(5) 引張り伸び率

引張り伸び率の評価は、樹脂付き銅箔を樹脂面が向き合うように重ね作製した銅張積層板を全面エッチングした積層板を、幅10mm×長さ100mmに切断し、オートグラフ（島津製作所製）を用いて引張り伸び率を算出した。25℃の引張り伸び率が3%以上であれば応力緩和効果を発現可能と判断した。結果を表1、2に示す。

(6) 耐熱性

4枚重ねたプリプレグから作製した両面銅張積層板を50mm四方の正方形に切り出して試験片を得た。その試験片を260℃のはんだ浴中に浸漬して、その時点から試験片の膨れが目視で認められる時点までに経過した時間を測定した。経過時間の測定は300秒までとし、300秒以上は耐熱性が十分であると判断した。結果を表1、2に示す。

(7) 基板に対する金属箔接着性の評価

4枚重ねたプリプレグから作製した両面銅張積層板の銅箔を部分的にエッチングして、3mm幅の銅箔ラインを形成した。次に、銅箔ラインを、接着面に対して90°方向に50mm/分の速度で引き剥がした際の荷重を測定し、銅箔引き剥がし強さとした。銅箔引き剥がし強さが結果を0.5kN/m以上であれば金属箔との接着性は十分であると判断した。表1、2に示す。

(8) 相構造観察試験

島相の平均ドメインサイズは、樹脂付き銅箔を樹脂面が向き合うように重ね作製した銅張積層板の樹脂絶縁層の断面をミクロトームにて平滑化した後、過硫酸塩溶液でエッチングし、電子顕微鏡により得られた断面構造から、70個以上の島相について、最大幅と最小幅をそれぞれ測定し、その平均値を算出した。結果を表1、2に示す。

(9) 電気絶縁信頼性

電気絶縁信頼性は、4枚重ねたプリプレグから作製した両面銅張積層板をスルーホール穴壁間隔が $350\mu\text{m}$ となるよう加工したテストパターンを用いて、各試料について400穴の絶縁抵抗を経時的に測定した。測定条件は、 $85^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 雰囲気中100V印加して行い、導通破壊が発生するまでの時間を測定した。測定時間は2000時間までとし、1000時間以上は電気絶縁信頼性が十分であると判断した。結果を表1、2に示す。

[0055]

[表1]

[illegible]

- [0057] ※1：商品名「KH-CT-865」、日立化成株式会社製、（重量平均分子量： $M_w = 45 \times 10^4 \sim 65 \times 10^4$ 、式（1）で表される化合物として、エステル部分に炭素数5～10のシクロアルキル基を有するメタクリル酸エステルを含有且つ、構造中にニトリル基を含まないアクリルポリマー）
- ※2：商品名「HTR-860P-3」、ナガセケムテックス株式会社製、（重量平均分子量： $M_w = 80 \times 10^4$ 、構造中にニトリル基を含まないアクリルポリマー）
- ※3：商品名「HAN5-M90S」、根上工業株式会社製、（重量平均分子量： $M_w = 90 \times 10^4$ 、構造中にニトリル基を含むアクリルポリマー）
- ※4：商品名「N770」、DIC株式会社製、（フェノールノボラック型エポキシ樹脂）
- ※5：商品名「EPICLON 153」、DIC株式会社製、（テトラブプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂）
- ※6：商品名「NC-3000H」、日本化薬株式会社製、（ビフェニルアルキル型エポキシ樹脂）
- ※7：商品名「4005P」、三菱化学株式会社製、（ビスフェノールF型エポキシ樹脂）
- ※8：商品名「KA-1165」、DIC株式会社製、（クレゾールノボラック型樹脂）
- ※9：商品名「SC-2050KC」、アドマテック株式会社製、（溶融球状シリカ、シランカップリング処理、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ ）
- ※10：商品名「HK-001」、河合石灰株式会社製、（水酸化アルミニウム、平均粒子径 $4.0 \mu\text{m}$ ）
- ※11：商品名「F05-12」、福島窯業株式会社製、（破碎シリカ、平均粒子径 $2.5 \mu\text{m}$ ）
- ※12：商品名「F05-30」、福島窯業株式会社製、（破碎シリカ、平均粒子径 $4.2 \mu\text{m}$ ）
- ※13：商品名「2PZ」、四国化成工業株式会社製、（2-フェニルイミ

ダゾール)

※14：商品名「A-187」、東レ・ダウコーニング株式会社製、（シランカップリング剤）

[0058] 表1から明らかなように、本発明の実施例は低弾性、耐熱性、金属箔との接着性、絶縁信頼性の全てに優れている。一方、比較例は低弾性、耐熱性、金属箔との接着性、絶縁信頼性の全てに優れるものはない。

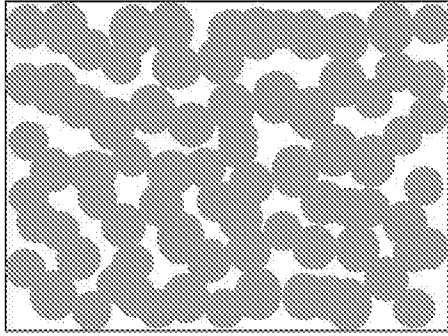
[0059] 本発明の樹脂組成物、プリプレグ、金属箔付きプリプレグ、積層板、金属張積層板及びプリント回路基板によれば、低弾性、高い絶縁信頼性、高耐熱性、金属箔との高い密着性を有する。

請求の範囲

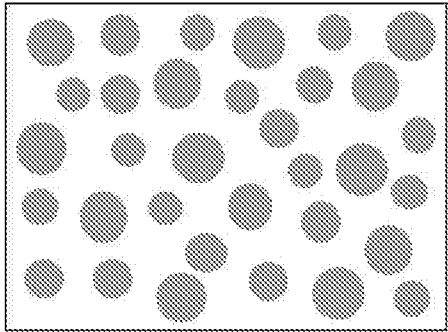
- [請求項1] (A) アクリルポリマーを含む第1相と、(B) 熱硬化性樹脂を含む島相としての第2相とが相分離構造を形成し、前記島相の平均ドメインサイズが $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であり、(C) フィラーを含有する樹脂組成物が含浸されたプリプレグ。
- [請求項2] 前記(A) アクリルポリマーの配合量が、前記(A) アクリルポリマーと前記(B) 熱硬化性樹脂の総量を100質量部としたとき10～70質量部である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項3] 前記(C) フィラーとして、(C-1) カップリング処理されたフィラーを含有する、請求項1又は2に記載のプリプレグ。
- [請求項4] 前記(C) フィラーとして、(C-2) カップリング処理されていないフィラーを含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のプリプレグ。
- [請求項5] 前記(B) 熱硬化性樹脂が、(B-1) エポキシ樹脂と(B-2) フェノール樹脂を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のプリプレグ。
- [請求項6] 前記(B-1) エポキシ樹脂が、1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含有する、請求項5に記載のプリプレグ。
- [請求項7] 前記(B-1) エポキシ樹脂の重量平均分子量が、200～1,000である、請求項5又は6に記載のプリプレグ。
- [請求項8] 前記(B-1) エポキシ樹脂のエポキシ当量が、150～500である、請求項5～7のいずれか1項に記載のプリプレグ。
- [請求項9] 前記(A) アクリルポリマーの重量平均分子量が、10,000～1,500,000である、請求項1～8のいずれか1項に記載のプリプレグ。
- [請求項10] 前記(B-2) フェノール樹脂が、1分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール樹脂を含有する、請求項5～9のいずれか1項に記載のプリプレグ。

- [請求項11] 前記（C）フィラーとして、シリカを含有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のプリプレグ。
- [請求項12] 前記（C-2）フィラーの体積平均粒径が、 $1.0\mu\text{m}$ ～ $3.5\mu\text{m}$ である請求項1～11のいずれか1項に記載のプリプレグ。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載のプリプレグと金属箔とを積層してなる金属箔付きプリプレグ。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれか1項に記載のプリプレグを複数有する積層板。
- [請求項15] 請求項14に記載の積層板がさらに金属箔を有する金属張積層板。
- [請求項16] 請求項14に記載の積層板がさらに回路を有するプリント回路基板。
- 。

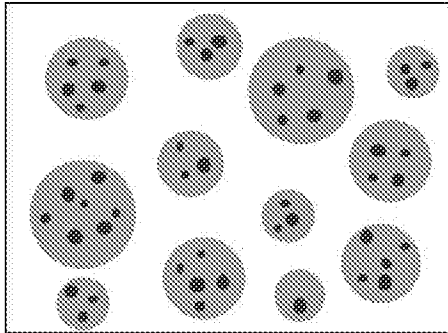
[図1]



[図2]



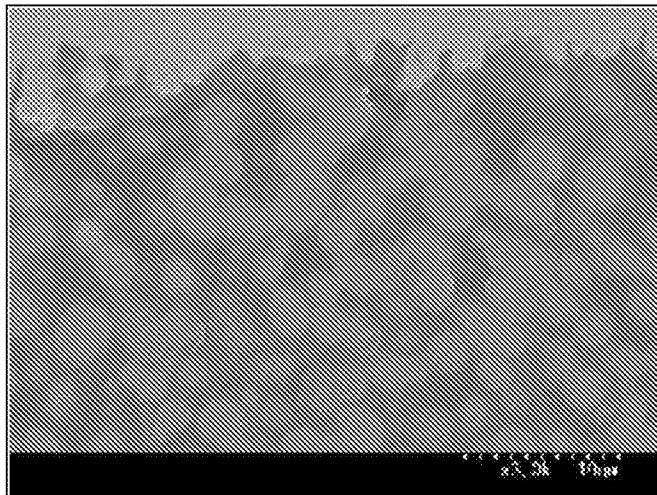
[図3]



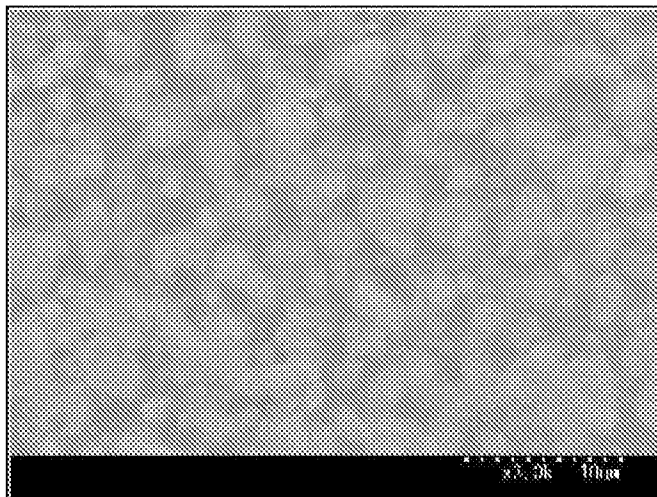
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/24 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-162615 A (KYOCERA Chemical Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; paragraphs [0008] to [0017]; examples (Family: none)	1-16 1-16
X Y	JP 2016-047921 A (Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.), 07 April 2016 (07.04.2016), claims; paragraphs [0024] to [0025], [0027] to [0040]; examples & WO 2016/031205 A1 claims	1-16 1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 July 2016 (22.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064253

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-193994 A (Panasonic Corp.),	1-16
Y	09 October 2014 (09.10.2014), claims; paragraphs [0024] to [0027], [0030] to [0039]; examples & WO 2014/132654 A1 claims	1-16
Y	JP 2002-038022 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims; paragraphs [0008], [0032] to [0036], [0041], [0043] to [0048]; examples; drawings & WO 2002/008338 A1 claims	1-16
Y	JP 2012-211255 A (Toho Tenax Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), claims; paragraphs [0005], [0019] to [0021], [0038] to [0045], [0062] to [0066]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2013-058577 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraph [0062] (Family: none)	1-16
E,X	JP 2016-079367 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 May 2016 (16.05.2016), claims; examples (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/24 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2011-162615 A (京セラケミカル株式会社) 2011.08.25, 請求の 範囲, 段落 0008-0017, 実施例 (ファミリーなし)	1-16 1-16
X Y	JP 2016-047921 A (パナソニック IP マネジメント株式会社) 2016.04.07, 請求の範囲, 段落 0024-0025, 0027-0040, 実施例 & WO 2016/031205 A1, CLAIMS	1-16 1-16
X Y	JP 2014-193994 A (パナソニック株式会社) 2014.10.09, 請求の範 囲, 段落 0024-0027, 0030-0039, 実施例 & WO 2014/132654 A1, CLAIMS	1-16 1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 F

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-038022 A (凸版印刷株式会社) 2002. 02. 06, 請求の範囲, 段落 0008, 0032-0036, 0041, 0043-0048, 実施例, 図面 & WO 2002/008338 A1, CLAIMS	1 - 1 6
Y	JP 2012-211255 A (東邦テナックス株式会社) 2012. 11. 01, 請求の範囲, 段落 0005, 0019-0021, 0038-0045, 0062-0066, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 2013-058577 A (日立化成株式会社) 2013. 03. 28, 段落 0062 (ファミリーなし)	1 - 1 6
E X	JP 2016-079367 A (日立化成株式会社) 2016. 05. 16, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 6