

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、樹脂層付き支持体、プリプレグ、積層板、多層プリント配線板及びミリ波レーダー用プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂層付き支持体、プリプレグ、積層板、多層プリント配線板及びミリ波レーダー用プリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話に代表される移動体通信機器、その基地局装置、サーバー、ルーター等のネットワークインフラ機器、大型コンピュータなどの電子機器では使用する信号の高速化及び大容量化が年々進んでいる。これに伴い、これらの電子機器に搭載されるプリント配線板には高周波化対応が必要となり、伝送損失の低減を可能とする低比誘電率及び低誘電正接の基板材料が求められている。近年、このような高周波信号を扱うアプリケーションとして、上述した電子機器のほかに、ITS分野（自動車、交通システム関連）及び室内の近距離通信分野でも高周波無線信号を扱う新規システムの実用化及び実用計画が進んでおり、今後、これらの危機に搭載するプリント配線板に対しても、低伝送損失基板材料が更に要求されると予想される。

[0003] 従来、低伝送損失が要求されるプリント配線板には、優れた高周波特性を示す耐熱性熱可塑性ポリマーとしてポリフェニレンエーテル（PPE）系樹脂が使用されている。ポリフェニレンエーテル系樹脂の使用としては、例えば、ポリフェニレンエーテルと熱硬化性樹脂とを併用する方法が提案されており、具体的には、ポリフェニレンエーテル及びエポキシ樹脂を含有する樹脂組成物（例えば、特許文献1参照）、ポリフェニレンエーテルと、熱硬化性樹脂の中でも比誘電率が低いシアネートエステル樹脂とを併用した樹脂組成物（例えば、特許文献2参照）等が開示されている。

[0004] また、本発明者らは、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリブタジエン樹

脂をベースとして、樹脂組成物の製造段階（Aステージ段階）でセミIPN化することで相容性、耐熱性、熱膨張特性、導体との接着性、難燃性等を向上できる樹脂組成物を提案している（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭58-69046号公報

特許文献2：特公昭61-18937号公報

特許文献3：特開2008-95061号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、近年の高周波帯で使用するプリント配線板用基板材料には高周波特性に加えて、高難燃性等の各種特性が更に優れていることが要求されている。

[0007] また、近年、地球環境への負荷低減を達成できる製品が必要とされてきている。

[0008] 本発明は、このような現状に鑑み、優れた高周波特性（低比誘電率、低誘電正接）を備え、かつ、耐熱性及び難燃性を高い水準で備え、地球環境への負荷が少ない樹脂組成物（例えば、熱硬化性樹脂組成物）、並びに、該樹脂組成物を用いて製造される樹脂層付き支持体、プリプレグ、積層板、多層プリント配線板及びミリ波レーダー用プリント配線板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

[0009] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物と、特定の難燃剤と、を含有する樹脂組成物により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。

[0010] すなわち、本発明は以下の態様を含むものである。

[0011] [1] (A) マレイミド基、少なくとも2つのイミド結合を有する2価の基

及び飽和又は不飽和の２価の炭化水素基を有する化合物と、（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤と、を含有する、樹脂組成物。

[0012] [２] 前記（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤がフェノール系酸化防止剤を含む、[１]に記載の樹脂組成物。

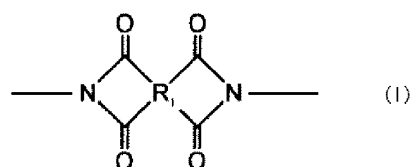
[0013] [３] 前記（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤がホスファイト系酸化防止剤を含む、[１]に記載の樹脂組成物。

[0014] [４] 前記（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤がチオエーテル系酸化防止剤を含む、[１]に記載の樹脂組成物。

[0015] [５] 前記（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤がリン系難燃剤を含む、[１]に記載の樹脂組成物。

[0016] [６] 前記少なくとも２つのイミド結合を有する２価の基が、下記式（Ⅰ）で表される基である、[１]～[５]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

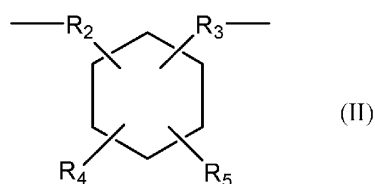
[0017] [化１]



[式（Ⅰ）中、 R_1 は４価の有機基を示す。]

[0018] [７] 前記炭化水素基が下記式（ⅠⅠ）で表される基である、[１]～[６]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[0019] [化２]



[式（ⅠⅠ）中、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数４～５０のアルキレン基を示し、 R_4 は炭素数４～５０のアルキル基を示し、 R_5 は炭素数２～５０のアルキル基を示す。]

- [0020] [8] 前記化合物とは異なるマレイミド基含有化合物を更に含有する、[1] ~ [7] のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [0021] [9] 前記樹脂組成物の硬化物の10GHzでの比誘電率が3.6以下である、[1] ~ [8] のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [0022] [10] [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む樹脂層及び支持基材を備える、樹脂層付き支持体。
- [0023] [11] [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、繊維基材と、から構成される、プリプレグ。
- [0024] [12] [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む樹脂層と、導体層と、を有する積層板。
- [0025] [13] [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む樹脂層と、少なくとも3層の回路層とを備える、多層プリント配線板。
- [0026] [14] [13] に記載の多層プリント配線板のミリ波レーダーへの応用。
- [0027] [15] [1] ~ [9] のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む樹脂層と、回路層とを備える、ミリ波レーダー用プリント配線板。

発明の効果

- [0028] 本発明によれば、優れた高周波特性（低比誘電率、低誘電正接）を備え、かつ、耐熱性及び難燃性を高い水準で備え、地球環境への負荷が少ない熱硬化性樹脂組成物、並びに、該樹脂組成物を用いて製造される樹脂層付き支持体、プリプレグ、積層板、多層プリント配線板及びミリ波レーダー用プリント配線板を提供できる。
- [0029] 本発明のプリプレグ、積層板、多層プリント配線板及びミリ波レーダー用プリント配線板は、本発明の樹脂組成物を用いて形成されるため、高周波領域における比誘電率及び誘電正接がともに低いという優れた誘電特性を有する。
- [0030] また、従来の樹脂フィルムにおいては、補強基材を樹脂組成物中に配さない場合、樹脂フィルムの取扱性が悪くなり、強度も十分に保持できなくなる傾向にあった。これに対し、本発明の樹脂組成物を用いることで、補強基材

を有さなくても、外観及び取扱性（タック性、割れ、粉落ち等）に優れる樹脂フィルムを作製することもできる。

- [0031] 本発明の樹脂組成物は高難燃性を備えるため、燃焼による有害物質の発生を最低限に抑えることができる、しかも、燃焼によりダイオキシン等の有害物質の発生原因となるハロゲン系化合物を含有しないため、地球環境への負荷を最小限に抑えることが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0032] [図1]本実施形態に係る多層プリント配線板の製造工程を示す概略図である。
[図2]内層回路基板の製造工程を示す概略図である。
[図3]本実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

- [0033] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されない。

- [0034] <定義>

本明細書において、高周波領域とは、 $0.3\text{ GHz} \sim 300\text{ GHz}$ を指し、特にミリ波レーダーに用いられる周波数領域は $3\text{ GHz} \sim 300\text{ GHz}$ を指すものとする。本明細書において、「 $\sim$ 」を用いて示された数値範囲は、「 $\sim$ 」の前後に記載されている数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書には段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでもよい。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

- [0035] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、(A)マレイミド基、少なくとも2つのイミ

ド結合を有する２価の基及び飽和又は不飽和の２価の炭化水素基を有する化合物と、（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤と、を含有する。

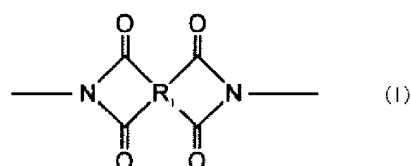
[0036] <（Ａ）マレイミド基、少なくとも２つのイミド結合を有する２価の基及び飽和又は不飽和の２価の炭化水素基を有する化合物>

本実施形態に係る（ａ）マレイミド基、（ｂ）少なくとも２つのイミド結合を有する２価の基及び（ｃ）飽和又は不飽和の２価の炭化水素基を有する化合物を（Ａ）成分ということがある。また、（ａ）マレイミド基を構造（ａ）、（ｂ）少なくとも２つのイミド結合を有する２価の基を構造（ｂ）、（ｃ）飽和又は不飽和の２価の炭化水素基を構造（ｃ）ということがある。（Ａ）成分を用いることで、高周波特性及び導体との高い接着性を有する樹脂組成物を得ることができる。

[0037] （ａ）マレイミド基は特に限定されず、一般的なマレイミド基である。（ａ）マレイミド基は芳香環に結合していても、脂肪族鎖に結合していてもよいが、誘電特性の観点からは、脂肪族鎖に結合していることが好ましい。

[0038] （ｂ）少なくとも２つのイミド結合を有する２価の基としては特に限定されないが、例えば、下記式（１）で表される基が挙げられる。

[0039] [化3]



[0040] 式（１）中、 R_1 は４価の有機基を示す。 R_1 は４価の有機基であれば特に限定されないが、例えば、取扱性の観点から、炭素数１～１００の炭化水素基であってもよく、炭素数２～５０の炭化水素基であってもよく、炭素数４～３０の炭化水素基であってもよい。

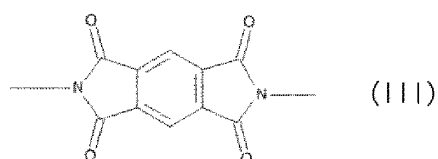
[0041] R_1 は、置換又は非置換のシロキサン部位であってもよい。シロキサン部位としては、例えば、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、ジフェニルシロキサン等に由来する構造が挙げられる。

[0042] R_1 が置換されている場合、置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、ヘテロ環基、置換ヘテロ環基、アリール基、置換アリール基、ヘテロアリール基、置換ヘテロアリール基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、アミド基、 $-C(O)H$ 、 $-NR_xC(O)-N(R_x)_2$ 、 $-OC(O)-N(R_x)_2$ 、アシル基、オキシアシル基、カルボキシル基、カルバメート基、スルホンアミド基等が挙げられる。ここで、 R_x は水素原子又はアルキル基を示す。これらの置換基は目的、用途等に合わせて、1種類又は2種類以上を選択できる。

[0043] R_1 としては、例えば、1分子中に2個以上の無水物環を有する酸無水物の4価の残基、すなわち、酸無水物から酸無水物基($-C(=O)OC(=O)-$)を2個除いた4価の基が好ましい。酸無水物としては、後述するような化合物が例示できる。

[0044] 機械強度の観点から、 R_1 は芳香族であることが好ましく、無水ピロメリット酸から2つの酸無水物基を取り除いた基であることがより好ましい。すなわち、構造(b)は下記式(III)で表される基であることがより好ましい。

[0045] [化4]

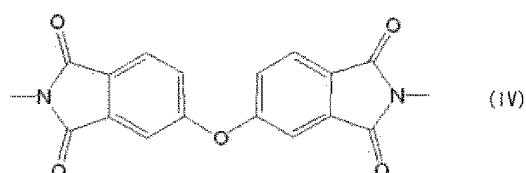


[0046] 流動性及び回路埋め込み性の観点からは、構造(b)は、(A)成分中に複数存在すると好ましい。その場合、構造(b)は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。(A)成分中の構造(b)の数は、2~40であることが好ましく、2~20であることがより好ましく、2~10であ

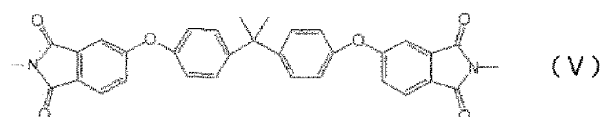
ることが更に好ましい。

[0047] 誘電特性の観点から、構造（b）は、下記式（IV）又は下記式（V）で表される基であってもよい。

[0048] [化5]



[0049] [化6]

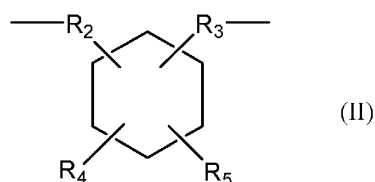


[0050] 構造（c）は特に限定されず、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。高周波特性の観点から、構造（c）は、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。また、飽和又は不飽和の2価の炭化水素基の炭素数は、8～100であってもよく、10～70又は15～50であってもよい。当該炭化水素基は、分岐を有していてもよい。構造（c）は、炭素数8～100の分岐を有していてもよいアルキレン基であることが好ましく、炭素数10～70の分岐を有していてもよいアルキレン基であるとより好ましく、炭素数15～50の分岐を有していてもよいアルキレン基であると更に好ましい。（A）成分が構造（c）を有することで、本実施形態に係る樹脂組成物の可とう性が向上し、樹脂組成物から作製される樹脂フィルムの取扱性（タック性、割れ、粉落ち等）及び強度を高めることが可能である。また、上記の炭素数を有する構造（c）は、分子構造を三次元化し易く、ポリマーの自由体積を増大させて低密度化、すなわち低誘電率化できるため好ましい。可とう性を向上させる観点からは、構造（c）は、側鎖を有しており当該側鎖の炭素数が上記範囲内であることも好ましい。

[0051] 構造(c)としては、例えば、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、テトラデシレン基、ヘキサデシレン基、オクタデシレン基、ノナデシレン基等のアルキレン基；ベンジレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基；フェニレンメチレン基、フェニレンエチレン基、ベンジルプロピレン基、ナフチレンメチレン基、ナフチレンエチレン基等のアリーレンアルキレン基；フェニレンジメチレン基、フェニレンジエチレン基等のアリーレンジアルキレン基などが挙げられる。

[0052] 高周波特性、低熱膨張特性、導体との接着性、耐熱性及び低吸湿性の観点から、構造(c)として下記式(II)で表される基が特に好ましい。

[0053] [化7]



[0054] 式(II)中、 R_2 及び R_3 は各々独立に炭素数4～50のアルキレン基を示す。柔軟性の更なる向上及び合成容易性の観点から、 R_2 及び R_3 は各々独立に、炭素数5～25のアルキレン基であることが好ましく、炭素数6～10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数7～10のアルキレン基であることが更に好ましい。

[0055] 式(II)中、 R_4 は炭素数4～50のアルキル基を示す。柔軟性の更なる向上及び合成容易性の観点から、 R_4 は炭素数5～25のアルキル基であることが好ましく、炭素数6～10のアルキル基であることがより好ましく、炭素数7～10のアルキル基であることが更に好ましい。

[0056] 式(II)中、 R_5 は炭素数2～50のアルキル基を示す。柔軟性の更なる向上及び合成容易性の観点から、 R_5 は炭素数3～25のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～10のアルキル基であることがより好ましく、炭素数5～8のアルキル基であることが更に好ましい。

[0057] 流動性及び回路埋め込み性の観点からは、構造(c)は、(A)成分中に

複数存在してもよい。その場合、構造(c)はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。例えば、(A)成分中に2~40の構造(c)が存在することが好ましく、2~20の構造(c)が存在することがより好ましく、2~10の構造(c)が存在することが更に好ましい。

[0058] 樹脂組成物中の(A)成分の含有量は特に限定されない。耐熱性の観点から(A)成分の含有量の下限値は、樹脂組成物(固形分)の全質量に対して2質量%以上又は10質量%以上であってもよい。また、低熱膨張係数の観点から(A)成分の含有量の上限値は、樹脂組成物(固形分)の全質量に対して98質量%以下、50質量%以下又は30質量%以下であってもよい。耐熱性の観点から、(A)成分の含有量は樹脂組成物(固形分)の全質量に対して2~98質量%であることが好ましく、10~50質量%であることがより好ましく、10~30質量%であることが更に好ましい。

[0059] (A)成分の分子量は特に限定されない。流動性の観点から(A)成分の重量平均分子量(Mw)の下限値は、500以上、1000以上、1500以上又は1700以上であってもよい。また、取扱性の観点から(A)成分のMwの上限値は、10000以下、9000以下、7000以下又は5000以下であってもよい。取扱性、流動性及び回路埋め込み性の観点より(A)成分のMwは、500~10000であることが好ましく、1000~9000であることがより好ましく、1500~9000であることが更に好ましく、1500~7000であることがより一層好ましく、1700~5000であることが特に好ましい。

[0060] (A)成分のMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定することができる。

[0061] なお、GPCの測定条件は下記のとおりである。

ポンプ：L-6200型〔株式会社日立ハイテクノロジーズ製〕

検出器：L-3300型RI〔株式会社日立ハイテクノロジーズ製〕

カラムオープン：L-655A-52〔株式会社日立ハイテクノロジーズ製〕

ガードカラム及びカラム：TSK Guardcolumn HHR-L
+TSK gel G4000HHR+TSK gel G2000HHR [すべて東ソー株式会社製、商品名]

カラムサイズ：6.0×40mm（ガードカラム）、7.8×300mm
（カラム）

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：30mg/5mL

注入量：20μL

流量：1.00mL/分

測定温度：40℃

[0062] (A)成分を製造する方法は限定されない。(A)成分は、例えば、酸無水物とジアミンとを反応させてアミン末端化合物を合成した後、該アミン末端化合物を過剰の無水マレイン酸と反応させることで作製してもよい。

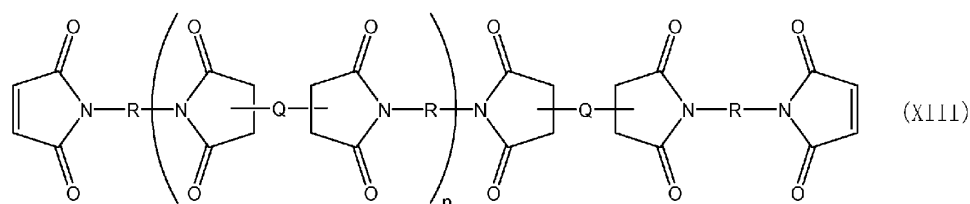
[0063] 酸無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの酸無水物は目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。なお、前述のとおり、上記式(1)のR₁として、上記に挙げられるような酸無水物に由来する4価の有機基を用いることができる。より良好な誘電特性の観点から、酸無水物は、無水ピロメリット酸であることが好ましい。

[0064] ジアミンとしては、例えば、ダイマージアミン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、ポリオキシアルキレ

ンジアミン、[3,4-ビス(1-アミノヘプチル)-6-ヘキシル-5-(1-オクテニル)]シクロヘキセン等が挙げられる。これらは目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0065] (A)成分としては、例えば、下記式(X111)で表される化合物であってもよい。

[0066] [化8]



[0067] 式中、R及びQはそれぞれ独立に2価の有機基を示す。Rは上述の構造(c)と同じものが使用でき、Qは上述のR₁と同じものが使用できる。また、nは1～10の整数を表す。

[0068] (A)成分としては市販されている化合物を使用することもできる。市販されている化合物としては、例えば、Designer Molecules Inc.製の製品が挙げられ、具体的には、BMI-1500、BMI-1700、BMI-3000、BMI-5000、BMI-9000(いずれも商品名)等が挙げられる。より良好な高周波特性を得る観点から、(A)成分としてBMI-3000を使用することがより好ましい。

[0069] <(A2)マレイミド基含有化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分とは異なるマレイミド基含有化合物を更に含有することができる。該マレイミド基含有化合物を(A2)成分ということがある。なお、(A)成分及び(A2)成分の双方に該当し得る化合物は、(A)成分に帰属するものとする。(A2)成分を用いることで、樹脂組成物は、特に低熱膨張特性に優れるものとなる。すなわち、本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分と(A2)成分を併用することにより、良好な誘電特性を維持しつつ、低熱膨張特性等を更に向上させることができる。この理由として、(A)成分と(A2)成分とを含有する樹脂組成物から

得られる硬化物は、低誘電特性を備える（Ａ）成分からなる構造単位と、低熱膨張である（Ａ２）成分からなる構造単位とを備えるポリマーを含有するためだと推測される。

[0070] すなわち、（Ａ２）成分は、（Ａ）成分よりも熱膨張係数が低いことが好ましい。（Ａ）成分よりも熱膨張係数が低い（Ａ２）成分として、例えば、（Ａ）成分よりも分子量が低いマレイミド基含有化合物、（Ａ）成分よりも多くの芳香環を有するマレイミド基含有化合物、主鎖が（Ａ）成分よりも短いマレイミド基含有化合物等が挙げられる。

[0071] 樹脂組成物中の（Ａ２）成分の含有量は特に限定されない。低熱膨張性の観点から（Ａ２）成分の含有量の下限値は、樹脂組成物（固形分）の全質量に対して１質量％以上又は１．５質量％以上であってもよい。また、誘電特性の観点から（Ａ２）成分の含有量の上限値は、樹脂組成物（固形分）の全質量に対して９５質量％以下、５０質量％以下又は３０質量％以下であってもよい。低熱膨張性の観点から、（Ａ２）成分の含有量は樹脂組成物（固形分）の全質量に対して１～９５質量％であることが好ましく、１～５０質量％であることがより好ましく、１．５～３０質量％であることが更に好ましい。

[0072] 樹脂組成物中の（Ａ）成分と（Ａ２）成分との配合割合は特に限定されない。誘電特性及び低熱膨張係数の観点から、（Ａ）成分と（Ａ２）成分の質量比（Ａ２）／（Ａ）が０．０１～３であることが好ましく、０．０３～２であることがより好ましく、０．０５～１であることが更に好ましく、０．０５～０．５であることが特に好ましい。

[0073] （Ａ２）マレイミド基含有化合物は特に限定されないが、芳香環を有することが好ましい。芳香環は剛直で低熱膨張であるため、芳香環を有する（Ａ２）成分を用いることで、更に熱膨張係数を低減させることができる。マレイミド基は芳香環に結合していても、脂肪族鎖に結合していてもよいが、誘電特性の観点からは、芳香環に結合していることが好ましい。すなわち、（Ａ２）成分は、芳香環にマレイミド基が結合した基を有することが好ましい。

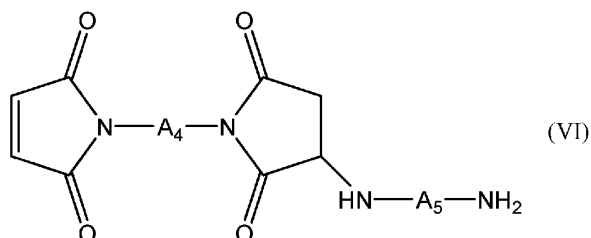
。また、(A 2) 成分は、マレイミド基を2個以上含有するポリマレイミド化合物であることも好ましい。

[0074] (A 2) 成分の具体例としては、1, 2-ジマレイミドエタン、1, 3-ジマレイミドプロパン、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2, 7-ジマレイミドフルオレン、N, N'-(1, 3-フェニレン)ビスマレイミド、N, N'-(1, 3-(4-メチルフェニレン))ビスマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、ビス(4-マレイミドフェニル)スルフィド、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-(3-マレイミドフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、ビス(4-マレイミドフェニル)ケトン、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル、1, 3-ビス(2-(3-マレイミドフェニル)プロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-(4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル)-1-プロピル)ベンゼン、ビス(マレイミドシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(マレイミドフェニル)チオフェン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、吸湿性及び熱膨張係数をより低下させる観点からは、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンを用いることが好ましい。樹脂組成物から形成される樹脂フィルムの破壊強度及び金属箔引き剥がし強さを更に高める観点からは、マレイミド基含有化合物として、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンを用いることが好ましい。

[0075] 成形性の観点からは、(A 2) 成分としては、例えば、下記式(V 1)で

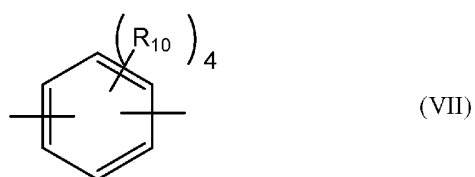
表される化合物が好ましい。

[0076] [化9]



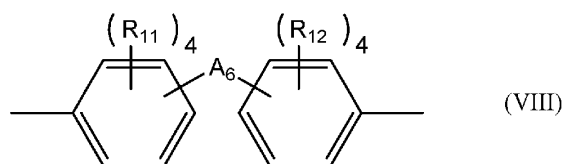
[0077] 式(VI)中、 A_4 は下記式(VII)、(VII')、(IX)又は(X)で表される残基を示し、 A_5 は下記式(XI)で表される残基を示す。低熱膨張性の観点から、 A_4 は下記式(VII)、(VII')又は(X)で表される残基であることが好ましい。

[0078] [化10]



[0079] 式(VII)中、 R_{10} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示す。

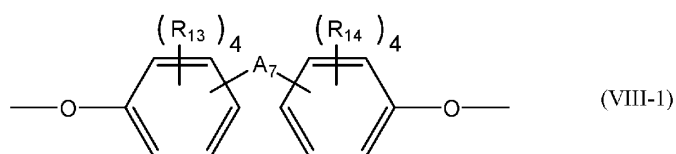
[0080] [化11]



[0081] 式(VII')中、 R_{11} 及び R_{12} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_6 は炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニル基、単結合又は下記式(VII'-1)で表される残基を示す。

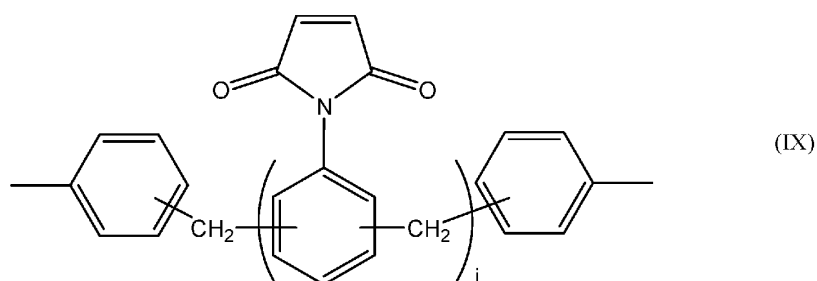
[0082]

[化12]



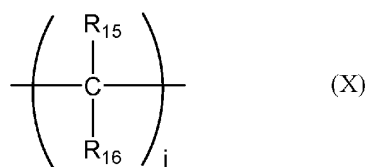
[0083] 式(VIII-1)中、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_7 は炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニル基又は単結合を示す。

[0084] [化13]



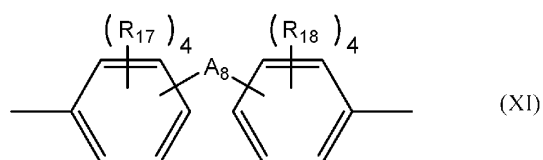
[0085] 式(IX)中、 i は1～10の整数である。

[0086] [化14]



[0087] 式(X)中、 R_{15} 及び R_{16} は各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を示し、 j は1～8の整数である。

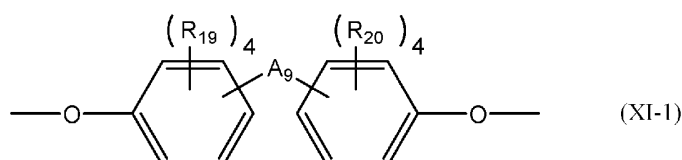
[0088] [化15]



[0089] 式(XI)中、 R_{17} 及び R_{18} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子を示す。

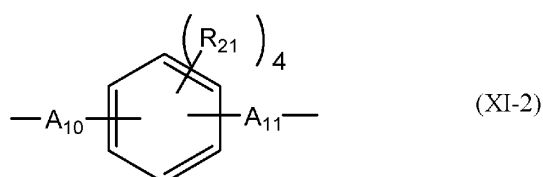
示し、 A_8 は、炭素数1～5のアルキレン基若しくはアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニル基、フルオレニレン基、単結合、下記式(XI-1)で表される残基又は下記式(XI-2)で表される残基を示す。

[0090] [化16]



[0091] 式(XI-1)中、 R_{19} 及び R_{20} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_9 は、炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、*m*-フェニレンジイソプロピリデン基、*p*-フェニレンジイソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニル基又は単結合を示す。

[0092] [化17]



[0093] 式(XI-2)中、 R_{21} は各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 A_{10} 及び A_{11} は各々独立に、炭素数1～5のアルキレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニル基又は単結合を示す。

[0094] マレイミド基含有化合物は、有機溶媒への溶解性、高周波特性、導体との高接着性、プリプレグの成形性等の観点から、ポリアミノビスマレイミド化合物として用いることが好ましい。ポリアミノビスマレイミド化合物は、例えば、末端に2個のマレイミド基を有する化合物と、分子中に2個の一級アミノ基を有する芳香族ジアミン化合物とを有機溶媒中でマイケル付加反応させることにより得られる。

[0095] 分子中に2個の一級アミノ基を有する芳香族ジアミン化合物は特に限定されないが、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0096] また、有機溶媒への溶解性が高く、合成時の反応率が高く、かつ耐熱性を高くできる観点からは、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及び4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタンが好ましい。これらは目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0097] ポリアミノビスマレイミド化合物を製造する際に使用される有機溶媒は特に制限はないが、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、エチ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等のアルコール類；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のケトン類；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；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、酢酸エチル等のエステル類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の含窒素類などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、これらの中でも、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミド及びN, N-ジメチルアセトアミドが溶解性の観点から好ましい。

[0098] (ジアミン化合物)

本実施形態に係る樹脂組成物には、ジアミン化合物を更に含有してもよい

。ジアミン化合物は特に限定されないが、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0099] また、有機溶媒への溶解性が高く、合成時の反応率が高く、かつ、耐熱性を高くできる観点からは、1, 3-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン又は4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタンが好ましい。これらは目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0100] (触媒)

本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分の硬化を促進するための触媒を更に含有してもよい。触媒の含有量は特に限定されないが、樹脂組成物の全質量に対して0.1~5質量%であってもよい。触媒としては、例えば、過酸化合物、アゾ化合物等を用いることができる。

[0101] 過酸化合物としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、2-ブタノンパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエイト、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン及びtert-ブチルヒドロパーオキシドが挙げられる。アゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)及び1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)が挙げられる。

[0102] <(B) 非ハロゲン系難燃剤>

本実施形態に係る（Ｂ）非ハロゲン系難燃剤を（Ｂ）成分ということがある。（Ｂ）成分を用いることで、高周波特性の大幅な悪化がなく導体との高い接着性を有し、かつ、難燃性を有する樹脂組成物を得ることができる。さらに、環境負荷を低減することができる。

[0103] 非ハロゲン系難燃剤は特に限定されないが、高周波特性の観点から、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。非ハロゲン系難燃剤は１種類を用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。非ハロゲン系難燃剤の含有量は特に制限されないが、高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分（樹脂成分）１００質量部に対して１～１５質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましく、２～１０質量部であることが更に好ましく、２～８質量部であることが特に好ましい。

[0104] フェノール系酸化防止剤としては、構造は特に限定されるものではなく、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－〔β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－〔メチレン－３－（３’，５－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒ

ドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス〔3, 3' -ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -sec-トリアジン-2, 4, 6-トリオン等が挙げられる。この中でも高周波特性の観点から1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンがより好ましい。

[0105] フェノール系酸化防止剤の含有量は特に限定されないが、高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分100質量部に対して1~10質量部であることが好ましく、2~10質量部であることがより好ましく、2~8質量部であることが更に好ましい。

[0106] ホスファイト系酸化防止剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニルジトリデシル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(ノニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) オクチルホスファイト等が挙げられる。この中でも高周波特性の観点からサイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル) ホ

スファイトが好ましい。

[0107] ホスファイト系酸化防止剤の含有量は特に限定されないが、高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分100質量部に対して1～10質量部であることが好ましく、2～10質量部であることがより好ましく、2～8質量部であることが更に好ましい。

[0108] チオエーテル系酸化防止剤としては、構造は特に限定されるものではなく、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。この中でも高周波特性の観点からジラウリル3, 3'-チオジプロピオネートがより好ましい。

[0109] チオエーテル系酸化防止剤の含有量は特に限定されないが、高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分100質量部に対して1～10質量部であることが好ましく、2～10質量部であることがより好ましく、2～8質量部であることが更に好ましい。

[0110] リン系難燃剤としては、構造は特に限定されるものではなく、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ-2, 6-キシレニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、1, 3-フェニレンビス(ジ-2, 6-キシレニルホスフェート)、ビスフェノールA-ビス(ジフェニルホスフェート)、1, 3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)等の芳香族リン酸エステル化合物；フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル及びフェニルホスホン酸ビス(1-ブテニル)等のホスホン酸エステル；ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル等のホスフィン酸エステル；ビス(2-アリルフェノキシ)ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物；9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、その誘導体である10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-1

〇ーオキシド；リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、リン含有ビニルベンジル化合物、ホスフィン酸化合物の金属塩、赤リン等のリン系難燃剤などが挙げられる。これらの中でも、芳香族リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸エステル、ホスフィン酸化合物の金属塩、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド及びその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種を用いると、高周波特性等の諸特性と難燃性を両立できるためより好ましい。

[0111] リン系難燃剤の含有量は特に限定されないが、高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分100質量部に対して1～15質量部であることが好ましく、2～10質量部であることがより好ましく、2～8質量部であることが更に好ましい。

[0112] シリコーン系難燃剤としては、構造及び形状は特に限定されるものではなく、例えば、シリコーンオリゴマ（例えば、KC-895 [低重合体シリコーンオリゴマー、信越シリコーン株式会社製、商品名]）、シリコーンパウダー（例えば、KMP-605 [球状シリコーンパウダー、信越シリコーン株式会社製、商品名]）、シロキサン（例えば、KMP-605 [球状シリコーンパウダー、信越シリコーン株式会社製、商品名]）、シリコーンオイル（例えば、KF-96 [ジメチルシリコーンオイル、信越シリコーン株式会社製、商品名]）などが挙げられる。これらの中でも、シリコーンパウダーを用いると、高周波特性等の諸特性と難燃性を両立できるためより好ましい。また、配合量に関しては高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分100質量部に対して1～15質量部であることが好ましく、2～10質量部であることがより好ましく、2～8質量部であることが更に好ましい。

[0113] 金属水酸化物系難燃剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、金属水酸化物難燃剤としては水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらの中でも、水酸化アルミニウムを用いると、高周波特

性等の諸特性と難燃性を両立できるためより好ましい。また、配合量に関しては高周波特性の観点から、後述する無機充填剤を除く樹脂組成物の固形分100質量部に対して1～15質量部であることが好ましく、2～10質量部であることがより好ましく、2～8質量部であることが更に好ましい。

[0114] これら上記の非ハロゲン系難燃剤は目的、用途等に合わせて、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0115] < (C) 熱硬化性樹脂 >

本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分及び(A2)成分とは異なる熱硬化性樹脂を更に含有することができる。なお、(A)成分又は(A2)成分に該当し得る化合物は、(C)熱硬化性樹脂に帰属しないものとする。(C)熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂等が挙げられる。(C)熱硬化性樹脂を含むことで、樹脂組成物の低熱膨張特性等を更に向上させることができる。

[0116] (C)熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を含有させる場合、特に制限されないが、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、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、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、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂、2官能ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニ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、ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、高周波特性及び熱膨張特性の観点からは、ナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂又はビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0117] (C)熱硬化性樹脂としてシアネートエステル樹脂を含有させる場合、特に限定されないが、例えば、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパ

ン、ビス（４－シアナトフェニル）エタン、ビス（３，５－ジメチル－４－シアナトフェニル）メタン、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、 α ， α' －ビス（４－シアナトフェニル）－*m*－ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物、フェノールノボラック型シアネートエステル化合物、クレゾールノボラック型シアネートエステル化合物等が挙げられる。これらは１種類を用いても、２種類以上を併用してもよい。これらの中でも、安価である点、高周波特性及びその他特性の総合バランスを考慮すると、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパンを用いることが好ましい。

[0118] （硬化剤）

本実施形態の樹脂組成物は、（Ｃ）熱硬化性樹脂の硬化剤を更に含有してもよい。これにより、樹脂組成物の硬化物を得る際の反応を円滑に進めることができるとともに、得られる樹脂組成物の硬化物の物性を適度に調節することが可能となる。

[0119] エポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤としては特に制限されないが、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、*m*－フェニレンジアミン、ジシアンジアミド等のポリアミン化合物；ビスフェノールＡ、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールＡノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂等のポリフェノール化合物；無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物；各種カルボン酸化合物；各種活性エステル化合物などが挙げられる。

[0120] シアネートエステル樹脂を用いる場合、硬化剤としては特に限定されないが、例えば、各種モノフェノール化合物、各種ポリフェノール化合物、各種アミン化合物、各種アルコール化合物、各種酸無水物、各種カルボン酸化合物等が挙げられる。これらは１種類を単独で用いても、２種類以上を併用してもよい。

[0121] （硬化促進剤）

本実施形態の樹脂組成物には、(C)熱硬化性樹脂の種類に応じて硬化促進剤を更に配合してもよい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては、例えば、潜在性の熱硬化剤である各種イミダゾール類、 BF_3 アミン錯体、リン系硬化促進剤等が挙げられる。硬化促進剤を配合する場合、樹脂組成物の保存安定性、半硬化の樹脂組成物の取扱性及びはんだ耐熱性の観点から、イミダゾール類及びリン系硬化促進剤が好ましい。

[0122] (無機充填剤)

本実施形態の樹脂組成物は、無機充填剤を更に含有してもよい。任意に適切な無機充填剤を含有させることで、樹脂組成物の低熱膨張特性、高弾性率性、耐熱性、難燃性等を向上させることができる。無機充填剤としては特に制限されないが、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、マイカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、焼成クレイ、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0123] 無機充填剤の形状及び粒径についても特に制限はない。無機充填剤の粒径は、例えば、 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ であっても、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であってもよい。ここで、粒径とは、平均粒子径を指し、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時、体積50%に相当する点の粒子径のことである。平均粒径はレーザー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。

[0124] 無機充填剤を用いる場合、その使用量は特に制限されないが、例えば、樹脂組成物中の固形分を全量として無機充填剤の含有比率が3～75体積%であることが好ましく、5～70体積%であることがより好ましい。樹脂組成物中の無機充填剤の含有比率が上記の範囲である場合、良好な硬化性、成形性及び耐薬品性が得られ易くなる。

[0125] 無機充填剤を用いる場合、無機充填剤の分散性、有機成分との密着性を向上させる等の目的で、必要に応じ、カップリング剤を併用できる。カップリング剤としては特に限定されず、例えば、各種のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等を用いることができる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。また、カップリング剤の使用量も特に限定されず、例えば、使用する無機充填剤100質量部に対して0.1～5質量部としてもよいし、0.5～3質量部としてもよい。この範囲であれば、諸特性の低下が少なく、無機充填剤の使用による特長を効果的に発揮し易くなる。

[0126] カップリング剤を用いる場合、樹脂組成物中に無機充填剤を配合した後、カップリング剤を添加する、いわゆるインテグラルブレンド処理方式であってもよいが、予め無機充填剤にカップリング剤を、乾式又は湿式で表面処理した無機充填剤を使用する方式が好ましい。この方法を用いることで、より効果的に上記無機充填剤の特長を発現できる。

[0127] (熱可塑性樹脂)

本実施形態の樹脂組成物は、樹脂フィルム of 取扱性を高める観点から、熱可塑性樹脂を更に含有してもよい。熱可塑性樹脂の種類は特に限定されず、分子量も限定されないが、(A)成分との相溶性をより高める点から、数平均分子量(M_n)が200～6000であることが好ましい。

[0128] フィルム形成性及び耐吸湿性の観点から、熱可塑性樹脂は、熱可塑性エラストマであることが好ましい。熱可塑性エラストマとしては飽和型熱可塑性エラストマ等が挙げられ、飽和型熱可塑性エラストマとしては化学変性飽和型熱可塑性エラストマ、非変性飽和型熱可塑性エラストマ等が挙げられる。化学変性飽和型熱可塑性エラストマとしては、無水マレイン酸で変性されたスチレンーエチレンーブチレン共重合体等が挙げられる。化学変性飽和型熱可塑性エラストマの具体例としては、タフテックM1911、M1913、M1943(全て旭化成株式会社製、商品名)等が挙げられる。一方、非変性飽和型熱可塑性エラストマとしては、非変性のスチレンーエチレンーブチ

レン共重合体等が挙げられる。非変性飽和型熱可塑性エラストマの具体例としては、タフテックH1041、H1051、H1043、H1053（全て旭化成株式会社製、商品名）等が挙げられる。

[0129] フィルム形成性、誘電特性及び耐吸湿性の観点から、飽和型熱可塑性エラストマは、分子中にスチレンユニットを有することがより好ましい。なお、本明細書において、スチレンユニットとは、重合体における、スチレン単量体由来する単位を指し、飽和型熱可塑性エラストマとは、スチレンユニットの芳香族炭化水素部分以外の脂肪族炭化水素部分が、いずれも飽和結合基によって構成された構造を有するものをいう。

[0130] 飽和型熱可塑性エラストマにおけるスチレンユニットの含有比率は、特に限定されないが、飽和型熱可塑性エラストマの全質量に対するスチレンユニットの質量百分率で、10～80質量%であると好ましく、20～70質量%であるとより好ましい。スチレンユニットの含有比率が上記範囲内であると、フィルム外観、耐熱性及び接着性に優れる傾向にある。

[0131] 分子中にスチレンユニットを有する飽和型熱可塑性エラストマの具体例としては、スチレンーエチレンーブチレン共重合体が挙げられる。スチレンーエチレンーブチレン共重合体は、例えば、スチレンーブタジエン共重合体のブタジエン由来する構造単位が有する不飽和二重結合に水素添加を行うことにより得ることができる。

[0132] 熱可塑性樹脂の含有量は特に限定されないが、誘電特性を更に良好にする観点からは樹脂組成物の固形分を全量として0.1～15質量%であることが好ましく、0.3～10質量%であることがより好ましく、0.5～5質量%であることが更に好ましい。

[0133] （難燃剤）

本実施形態の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記（B）成分以外の難燃剤を更に配合してもよい。難燃剤としては特に限定されないが、臭素系難燃剤が好適に用いられる。臭素系難燃剤としては、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ

樹脂等の臭素化エポキシ樹脂；ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモトルエン、エチレンビス（ペンタブロモフェニル）、エチレンビステトラブロモフタルイミド、1, 2-ジブロモ-4-（1, 2-ジブロモエチル）シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリスチレン、2, 4, 6-トリス（トリブロモフェノキシ）-1, 3, 5-トリアジン等の臭素化添加型難燃剤；トリブロモフェニルマレイミド、トリブロモフェニルアクリレート、トリブロモフェニルメタクリレート、テトラブロモビスフェノールA型ジメタクリレート、ペンタブロモベンジルアクリレート、臭素化スチレン等の不飽和二重結合基含有の臭素化反応型難燃剤などが挙げられる。これらの難燃剤は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0134] 本実施形態の樹脂組成物は、上記した各成分を均一に分散及び混合することによって得ることができ、その調製手段、条件等は特に限定されない。例えば、所定配合量の各種成分をミキサー等によって十分に均一に攪拌及び混合した後、ミキシングロール、押出機、ニーダー、ロール、エクストルーダー等を用いて混練し、更に得られた混練物を冷却及び粉砕する方法が挙げられる。なお、混練形式についても特に限定されない。

[0135] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物の比誘電率は特に限定されないが、高周波帯で好適に用いる観点から、10GHzでの比誘電率は3.6以下であることが好ましく、3.1以下であることがより好ましく、3.0以下であることが更に好ましい。比誘電率の下限については特に限定はないが、例えば、1.0程度であってもよい。また、高周波帯で好適に用いる観点から、本実施形態の樹脂組成物の硬化物の誘電正接は0.004以下であることが好ましく、0.003以下であることがより好ましい。比誘電率の下限については特に限定はなく、例えば、0.0001程度であってもよい。比誘電率及び誘電正接は下記実施例で示す方法で測定できる。

[0136] 積層板のそりを抑制する観点から、本実施形態の樹脂組成物の硬化物の熱

膨張係数は、 $10 \sim 90 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $10 \sim 45 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であることが更に好ましい。熱膨張係数はIPC-TM-650 2.4.24に準拠して測定できる。

[0137] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物の難燃性は、UL-94垂直試験法に準拠して測定した場合、V-0であることが好ましい。

[0138] [樹脂層付き支持体]

本実施形態では、上記の樹脂組成物を用いて、樹脂フィルムを製造することができる。なお、樹脂フィルムとは未硬化又は半硬化のフィルム状の樹脂組成物を指す。

[0139] 樹脂フィルムの製造方法は限定されないが、例えば、樹脂組成物を支持基材上に塗布して形成された樹脂層を乾燥することで得られる。具体的には、上記樹脂組成物をキスコーター、ロールコーター、コンマコーター等を用いて支持基材上に塗布した後、加熱乾燥炉中等で、例えば $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、 $1 \sim 30$ 分間、好ましくは $3 \sim 15$ 分間乾燥してもよい。これにより、樹脂組成物が半硬化した状態の樹脂フィルムを得ることができる。

[0140] なお、この半硬化した状態の樹脂フィルムを、加熱炉で更に、例えば、 $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $185 \sim 230^\circ\text{C}$ の温度で、 $60 \sim 150$ 分間加熱させることによって樹脂フィルムを熱硬化させることができる。

[0141] 本実施形態に係る樹脂フィルムの厚さは特に限定されないが、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2 \sim 180 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。樹脂フィルムの厚さを上記の範囲とすることにより、本実施形態に係る樹脂フィルムを用いて得られるプリント配線板の薄型化と良好な高周波特性、を両立し易い。

[0142] 支持基材は特に限定されないが、ガラス、金属箔及びPETフィルムからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。樹脂フィルムが支持基材を備えることにより、保管性及びプリント配線板の製造に用いる際

の取扱性が良好となる傾向にある。すなわち、本実施形態に係る樹脂フィルムは、本実施形態の樹脂組成物を含む樹脂層及び支持基材を備える、樹脂層付き支持体の形態をとることができ、使用される際には支持基材から剥離してもよい。

[0143] [プリプレグ]

本実施形態のプリプレグは、上述の樹脂組成物と、繊維基材とから構成される。

[0144] 本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物を補強基材である繊維基材に塗工し、塗工された樹脂組成物を乾燥させて得られる。また、本実施形態のプリプレグは、繊維基材を本実施形態の樹脂組成物に含浸した後、含浸された樹脂組成物を乾燥させて得てもよい。具体的には、樹脂組成物が付着した繊維基材を、乾燥炉中で通常、80～200℃の温度で、1～30分間加熱乾燥することで、樹脂組成物が半硬化したプリプレグを得られる。良好な成形性の観点からは、繊維基材に対する樹脂組成物の付着量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂含有率として30～90質量%となるように塗工又は含浸することが好ましい。

[0145] 繊維基材としては限定されないが、シート状繊維基材が好ましい。シート状繊維基材としては、例えば、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている公知のものが用いられる。その材質としては、例えば、Eガラス、NEガラス、Sガラス、Qガラス等の無機繊維；ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維などが挙げられる。シート状繊維基材として、織布、不織布、チョップドストランドマット等の形状を有するものが使用できる。また、シート状繊維基材の厚みは特に制限されず、例えば、0.02～0.5mmのものをを用いることができる。また、シート状繊維基材としては、カップリング剤等で表面処理したもの、又は、機械的に開繊処理を施したものが、樹脂組成物の含浸性、積層板とした際の耐熱性、耐吸湿性及び加工性の観点から好ましい。

[0146] [積層板]

本実施形態によれば、上述の樹脂組成物の硬化物を含む樹脂層と、導体層と、を有する積層板を提供することができる。例えば、上記樹脂フィルム、樹脂層付き支持体又はプリプレグを用い、金属張積層板を製造することができる。

[0147] 金属張積層板の製造方法は限定されないが、例えば、本実施形態の樹脂フィルム又はプリプレグを1枚又は複数枚重ね、少なくとも一つの面に導体層となる金属箔を配置し、例えば、170～250℃、好ましくは185～230℃の温度及び0.5～5.0 MPaの圧力で60～150分間加熱及び加圧することにより、絶縁層となる樹脂層又はプリプレグの少なくとも一つの面に金属箔を備える金属張積層板が得られる。加熱及び加圧は、例えば、真空度は10 kPa以下、好ましくは5 kPa以下の条件で実施でき、効率を高める観点からは真空中で行うことが好ましい。加熱及び加圧は、開始から30分間～成形終了時間まで実施することが好ましい。

[0148] [多層プリント配線板]

本実施形態によれば、上述の樹脂組成物の硬化物を含む樹脂層と、少なくとも3層の回路層とを備える、多層プリント配線板を提供することができる。回路層の数の上限値は特に限定されず、3層～20層であってもよい。多層プリント配線板は、例えば、上記の樹脂フィルム、樹脂層付き支持体、プリプレグ又は金属張積層板を用いて製造することもできる。

[0149] 多層プリント配線板の製造方法としては特に限定されないが、例えば、まず、回路形成加工されたコア基板の片面又は両面に、樹脂フィルムを配置するか、あるいは複数枚のコア基板の間に樹脂フィルムを配置し、加圧及び加熱ラミネート成形、又は加圧及び加熱プレス成形を行って各層を接着した後、レーザー穴開け加工、ドリル穴開け加工、金属めっき加工、金属エッチング等による回路形成加工を行うことで、多層プリント配線板を製造することができる。樹脂フィルムが支持基材を有している場合（樹脂層付き支持体を用いる場合）、支持基材は、コア基板上又はコア基板間に樹脂フィルムを配置する前に剥離しておくか、あるいは、樹脂層をコア基板に張り付けた後に

剥離することができる。

[0150] 本実施形態に係る樹脂フィルムを用いた多層プリント配線板の製造方法を、図1に沿って説明する。図1は、本実施形態に係る多層プリント配線板の製造工程を模式的に示す図である。本実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法は、(a)内層回路基板に樹脂フィルムを積層して樹脂層を形成する工程（以下、「工程(a)」という）と、(b)樹脂層を加熱・加圧して硬化する工程（以下、「工程(b)」という）と、(c)硬化した樹脂層上にアンテナ回路層を形成する工程（以下、「工程(c)」という）とを有する。

[0151] 図1の(a)に示すように、工程(a)では、内層回路基板11に本実施形態に係る樹脂フィルム12を積層して樹脂フィルム12からなる樹脂層を形成する。

[0152] 積層方法は特に限定されないが、例えば、多段プレス、真空プレス、常圧ラミネーター、真空下で加熱加圧するラミネーターを用いて積層する方法等が挙げられ、真空下で加熱加圧するラミネーターを用いる方法が好ましい。これにより、内層回路基板11が表面に微細配線回路を有していてもボイドがなく回路間を樹脂で埋め込むことができる。ラミネート条件は特に限定されないが、圧着温度が70～130℃、圧着圧力が1～11kgf/cm²であって、減圧又は真空下で積層するのが好ましい。ラミネートは、バッチ式であってもよく、また、ロールでの連続式であってもよい。

[0153] 内層回路基板11としては、特に限定されず、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、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等を使用することができる。内層回路基板11の樹脂フィルムが積層される面の回路表面は予め粗化处理されていてもよい。

[0154] 内層回路基板11の回路層数は限定されない。図1では6層の内層回路基板としたが、この層数に限定されず、例えば、ミリ波レーダー用プリント配線板を作製する場合、その設計に応じて2層～20層等と自由に選択することができる。本実施形態の多層プリント配線板は、ミリ波レーダーの作製へ

応用することができる。すなわち、本実施形態の樹脂組成物の硬化物を含む樹脂層と、回路層とを備える、ミリ波レーダー用プリント配線板を作製することができる。

[0155] 後述するアンテナ回路層 14 をエッチングにより樹脂層 12 a 上に形成する場合、樹脂フィルム 12 上に更に金属箔 13 を積層して金属層 13 a を形成してもよい。金属箔としては、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、亜鉛等が挙げられ、導電性の観点からは銅が好ましい。金属箔は合金であってもよく、例えば、銅合金として、ベリリウム又はカドミウムを少量添加した高純度銅合金が挙げられる。金属箔の厚みは、3～200 μm が好ましく、5～70 μm がより好ましい。

[0156] 図 1 の (b) に示すように、工程 (b) では、工程 (a) で積層した内層回路基板 11 及び樹脂層 12 a を加熱加圧して熱硬化させる。条件は特に限定されないが、温度 100℃～250℃、圧力 0.2～10 MPa、時間 30～120 分間の範囲が好ましく、150℃～220℃がより好ましい。

[0157] 図 1 の (c) に示すように、工程 (c) では、樹脂層 12 a 上にアンテナ回路層 14 を形成する。アンテナ回路層 14 の形成方法は特に限定されず、例えば、サブトラクティブ法等のエッチング法、セミアディティブ法等によって形成してもよい。

[0158] サブトラクティブ法は、金属層 13 a の上に、所望のパターン形状に対応した形状のエッチングレジスト層を形成し、その後の現像処理によって、レジストの除去された部分の金属層を薬液で溶解し除去することによって、所望の回路を形成する方法である。薬液としては、例えば、塩化銅溶液、塩化鉄溶液等を使用することができる。

[0159] セミアディティブ法は、無電解めっき法により樹脂層 12 a の表面に金属被膜を形成し、金属被膜上に所望のパターンに対応した形状のめっきレジスト層を形成し、次いで、電解めっき法によって金属層を形成した後、不要な無電解めっき層を薬液等で除去し、所望の回路層を形成する方法である。

[0160] また、樹脂層 12 a には、必要に応じてビアホール 15 等のホールを形成

してもよい。ホール形成方法は限定されないが、NCドリル、炭酸ガスレーザー、UVレーザー、YAGレーザー、プラズマ等を適用できる。

[0161] ここで、内層回路基板11は、図2に示す工程(p)～(r)によって製造することもできる。図2は、内層回路基板の製造工程を模式的に示す図である。すなわち、本実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法は、工程(p)、工程(q)、工程(r)、工程(a)、工程(b)及び工程(c)を有していてもよい。以下、工程(p)～(r)について説明する。

[0162] まず、図2の(p)に示すように、工程(p)では、コア基板41及びプリプレグ42を積層する。コア基板としては、例えば、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、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等を使用できる。プリプレグとしては、例えば、日立化成株式会社製「GWA-900G」、「GWA-910G」、「GHA-679G」、「GHA-679G(S)」、「GZA-71G」、「GEA-75G」(いずれも商品名)等を使用することができる。

[0163] 次に、図2の(q)に示すように、工程(q)では、工程(p)で得られたコア基板41及びプリプレグ42の積層体を加熱加圧する。加熱する温度は、特に限定されないが、120～230℃が好ましく、150～210℃がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、1～5MPaが好ましく、2～4MPaがより好ましい。加熱時間は特に限定されないが30～120分が好ましい。これにより、誘電特性、高温多湿下での機械的、電氣的接続信頼性に優れた内層回路基板を得ることができる。

[0164] さらに、図2の(r)に示すように、工程(r)では、必要に応じて内層回路基板にスルーホール43を形成する。スルーホール43の形成方法は特に限定されず、上述するアンテナ回路層を形成する工程と同一であってもよいし、公知の方法を用いてもよい。

[0165] 上記の工程により、本実施形態の多層プリント配線板を製造できる。また、上記工程を経て製造されたプリント配線板を内層回路基板として更に工程(a)～(c)を繰り返してもよい。

- [0166] 図3は、図1に示す工程により製造された多層プリント配線板を内層回路基板として用いた多層プリント配線板の製造工程を模式的に示す図である。図3の(a)と図1の(a)が、図3の(b)と図1の(b)が、図3の(c)と図1の(c)が、それぞれ対応する。
- [0167] 具体的には、図3の(a)は、内層回路基板21に樹脂フィルム22を積層して樹脂層22aを形成し、必要に応じて金属箔23を樹脂フィルム22に積層して金属層23aを形成する工程である。図3の(b)は、樹脂層22aを加熱・加圧して硬化する工程であり、図3の(c)は硬化した樹脂層上にアンテナ回路層24を形成する工程である。
- [0168] 図1及び図3では、アンテナ回路パターン等を形成する目的で内層回路基板上に積層する樹脂層の層数を1層又は2層としたが、これに限定されず、アンテナ回路設計に応じて3層又はそれ以上の層数としてもよい。アンテナ回路層を多層とすることで、広帯域特性を有するアンテナ及び使用周波数帯域でアンテナ放射パターンの角度変化が少ない（ビームチルトレス）アンテナの設計が容易となる。
- [0169] 本実施形態に係る多層プリント配線板の製造方法では、マレイミド基、少なくとも2つのイミド結合を有する2価の基及び飽和又は不飽和の2価の炭化水素基を有する化合物を含有する樹脂組成物を用いて樹脂層を形成しているため、高周波特性に優れる層の他に接着層を設けずに積層体を作製することができる。これにより、工程の簡略化及び更なる高周波特性の向上効果が得られる。
- [0170] 上記のような本実施形態の樹脂組成物を用いた樹脂フィルム、樹脂層付き支持体、プリプレグ、積層板及び多層プリント配線板は、1GHz以上の高周波信号を扱う電子機器に好適に用いることができ、特に10GHz以上の高周波信号を扱う電子機器に好適に用いることができる。
- [0171] 以上、本発明の好適な実施形態を説明したが、これらは本発明の説明のための例示であり、本発明の範囲をこれらの実施形態にのみ限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態とは異なる種

々の態様で実施することができる。

実施例

[0172] 以下、実施例及び比較例に基いて、本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0173] [樹脂組成物]

下記手順に従って、各種の樹脂組成物を調製した。実施例1～19及び比較例1～2の樹脂組成物の調製に用いた各原材料の使用量（質量部）は、表1、表2及び表3にまとめて示す。

[0174] 温度計、還流冷却管及び攪拌装置を備えた300mLの4つ口フラスコに、表1、表2又は表3に示す各成分を投入し、25℃で1時間攪拌した後、#200ナイロンメッシュ（開口75μm）によりろ過して樹脂組成物を得た。

[0175] なお、表1、表2及び表3における各材料の略号等は、以下のとおりである。

(1) BMI-3000 [Mw:約3000、Designer Molecules Inc. 製、商品名]

(2) BMI-5000 [Mw:約5000、Designer Molecules Inc. 製、商品名]

(3) BMI-1000 [ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、大和化成工業株式会社製、商品名]

(4) BMI-4000 [2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、大和化成工業株式会社製、商品名]

(5) ビスアニリンM [1, 3-ビス(2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、三井化学ファインケミカル株式会社製、商品名]

(6) シリカスラリー [球状熔融シリカ、株式会社アドマテックス製]

(7) AO-20 [1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-sec-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、株式会社ADEKA製、商品名]

(8) AO-30 [1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-
-t-ブチルフェニル)ブタン、株式会社ADEKA製、商品名]

(9) AO-330 [1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3,
5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、株式会社ADE
KA製、商品名]

(10) PEP-8 [サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデ
シルホスファイト)、株式会社ADEKA製、商品名]

(11) PEP-36 [サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-
-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、株式会社ADEK
A製、商品名]

(12) スミライザーTPL [ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート
、住友化学株式会社製、商品名]

(13) OP-935 [ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩、2置換ホ
スフィン酸の金属塩、リン含有量：23.5質量%、クラリアント社製、商
品名]

(14) PX-200 [1, 3-フェニレンビス(ジ-2, 6-キシレニル
ホスフェート)、芳香族リン酸エステル、リン含有量：9質量%、大八化学
工業株式会社製、商品名]

(15) HCA-HQ [10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-9, 1
0-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシ
ド、環状有機リン化合物、リン含有量：9.6質量%、三光株式会社製、商
品名]

(16) KMP-605 [球状シリコンパウダー、信越シリコン株式会
社製、商品名]

(17) AIOOH [ベーマイト型水酸化アルミニウム、金属水和物、密度
3.0g/cm³、河合石灰工業株式会社製、商品名]

(18) パーブチルP [α , α' -ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ジ
イソプロピルベンゼン、日油株式会社製、商品名]

[0176] [表1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 成分	BMI-3000	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	—	90.0	90.0
	BMI-5000	—	—	—	—	—	—	—	100.0	—	—
(A2) 成分	BMI-1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.0
	BMI-4000	—	—	—	—	—	—	—	—	10.0	—
(B) 成分	AO-20	2.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AO-30	—	2.00	—	—	—	—	—	2.00	—	—
	AO-330	—	—	2.00	—	—	—	—	—	2.00	—
	PEP-8	—	—	—	2.00	—	—	2.00	—	—	2.00
	PEP-36	—	—	—	—	2.00	—	—	—	—	—
	スミライザーTPL	—	—	—	—	—	2.00	2.00	—	—	—
	OP-935	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PX-200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HCA-HQ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	KMP-605	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AIOOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ジアミン	ビスアニリンM	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0
シリカスラリー(固形分70質量%)		400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
()内MIBK量		(120)	(120)	(120)	(120)	(120)	(120)	(120)	(120)	(120)	(120)
触媒	パーブチルP	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
溶剤	トルエン	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7

[0177] [表2]

		実施例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
(A) 成分	BMI-3000	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	—	90.0	90.0
	BMI-5000	—	—	—	—	—	—	100.0	—	—
(A2) 成分	BMI-1000	—	—	—	—	—	—	—	—	8.0
	BMI-4000	—	—	—	—	—	—	—	10.0	—
(B) 成分	AO-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AO-30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AO-330	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PEP-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PEP-36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	スミライザー-TPL	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	OP-935	5.00	—	—	—	—	—	—	—	5.00
	PX-200	—	5.00	—	—	—	2.50	5.00	—	—
	HCA-HQ	—	—	5.00	—	—	—	—	5.00	—
	KMP-605	—	—	—	5.00	—	2.50	—	—	—
AIOOH	—	—	—	—	5.00	—	—	—	—	
ジアミン	ビスアニリンM	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0
シリカスラリー(固形分70質量%) ()内MIBK量		400 (120)	400 (120)	400 (120)	400 (120)	400 (120)	400 (120)	400 (120)	400 (120)	400 (120)
触媒	パーブチルP	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
溶剤	トルエン	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7

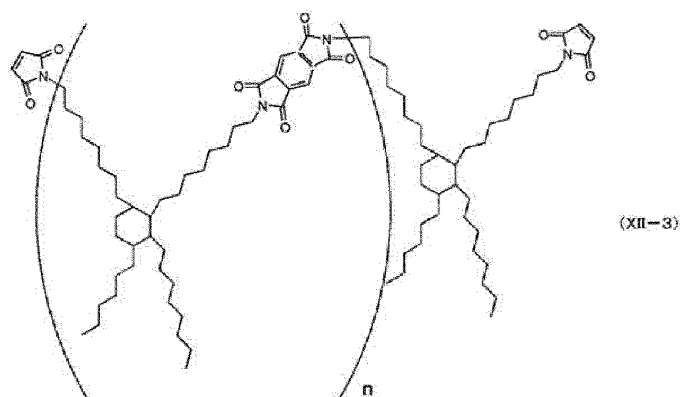
[0178]

[表3]

		比較例	
		1	2
(A)成分	BMI-3000	100.0	—
	BMI-5000	—	—
(A2)成分	BMI-1000	—	—
	BMI-4000	—	100.0
(B)成分	AO-20	—	—
	AO-30	—	—
	AO-330	—	—
	PEP-8	—	—
	PEP-36	—	—
	スミライザーTPL	—	—
	OP-935	—	—
	PX-200	—	—
	HCA-HQ	—	—
	KMP-605	—	—
	AlOOH	—	—
ジアミン	ビスアニリンM	—	—
シリカスラリー(固形分70質量%)		400	400
()内MIBK量		(120)	(120)
触媒	パーブチルP	2.00	2.00
溶剤	トルエン	43.7	43.7

[0179] なお、上記(A)成分として用いた化合物(BMI-3000、BMI-5000)の推定される構造は下記式(XII-3)のとおりである。

[0180] [化18]



[0181] [樹脂フィルム(樹脂層)の評価]

実施例及び比較例の半硬化樹脂フィルムの外観及び取扱性を評価した。結果を表4、表5及び表6に示す。

[0182] 外観は目視により下記の基準で評価した。

○：半硬化樹脂フィルムの表面にムラ、スジ等がない。

×：半硬化樹脂フィルムの表面に実施不可能な状態でムラ、スジ等があり、表面平滑性に欠ける。

[0183] 取扱性は、目視及び触感により下記の基準で評価した。

(1) 25℃における表面のべたつき（タック）の有無。

(2) カッターナイフで切断した際の状態の樹脂割れ又は粉落ちの有無。

○：上記(1)及び(2)のいずれも無い。

×：上記(1)及び(2)のいずれか一方でも有る。

[0184] [両面金属張硬化樹脂フィルム]

上述の樹脂層付き支持体からPETフィルムを剥離した樹脂フィルムを2枚重ねた後、その両面に、厚さ18μmのロープロファイル銅箔（M面Rz：3μm、古河電気工業株式会社製、商品名「F3-WS」）をその粗化面（M面）が接するように配置し、その上に鏡板を乗せ、200℃/3.0MPa/70分のプレス条件で加熱及び加圧成形して、両面金属張硬化樹脂フィルム（厚さ：0.1mm）を作製した。

[0185] 上述の両面金属張硬化樹脂フィルムについて、取扱性（耐折曲げ性）、誘電特性（比誘電率及び誘電正接）、熱膨張係数、銅箔引きはがし強さ、難燃性及びはんだ耐熱性を評価した。その評価結果を表4、表5及び表6に示す。両面金属張硬化樹脂フィルムの特性評価方法は以下のとおりである。

[0186] [耐折曲げ性]

耐折曲げ性は、両面金属張硬化樹脂フィルムの外層銅箔をエッチングしたものを180度折り曲げることにより、下記基準により評価した。

○：折り曲げた際、割れ又はクラックが発生しない。

×：折り曲げた際、割れ又はクラックが実施不可能な状態で発生する。

[0187] [誘電特性]

誘電特性である比誘電率及び誘電正接は、両面金属張硬化樹脂フィルムの外層銅箔をエッチングし、長さ60mm、幅2mm、厚み約1mmに切断したものを試験片として空洞共振器振動法により測定した。測定器にはアジレントテクノロジー社製ベクトル型ネットワークアナライザE8364B、空

洞共振器には株式会社関東電子応用開発製CP129（10GHz帯共振器）及びCP137（20GHz帯共振器）、測定プログラムにはCPMA-V2をそれぞれ使用した。条件は、周波数10GHz、測定温度25℃とした。

[0188] [銅箔引きはがし強さ]

銅箔引きはがし強さは、銅張積層板試験規格JIS-C-6481に準拠して測定した。測定温度は25℃とした。

[0189] [はんだ耐熱性]

はんだ耐熱性は、両面金属張硬化樹脂フィルムの片側の銅箔をエッチングし、50mm角に切断したものを試験片として、その常態及びプレッシャークッカーテスト（PCT）装置（条件：121℃、2.2気圧）において、所定時間（1、3、5時間）処理した後のものを288℃の溶融はんだ上に20秒間フロートし、処理時間が異なる3枚の硬化樹脂フィルムのそれぞれの外観を下記基準により目視で評価した。なお、表4、表5及び表6においては、1時間の処理を行ったものをPCT-1hと表記し、3時間の処理を行ったものをPCT-3hと表記し、5時間の処理を行ったものをPCT-5hと表記する。また、表中の「○（3／3）」との表記は、同時間の処理を行った3枚の試験片のうち3枚とも下記評価基準において○であったことを示す。

○：フィルム内部及びフィルムと銅箔間に膨れ又はミーズリングの発生が認められない。

×：フィルム内部及びフィルムと銅箔間に膨れ又はミーズリングの発生が見られる。

[0190] [熱膨張係数（CTE）]

熱膨張係数（板厚方向）は、両面金属張硬化樹脂フィルムの両面の銅箔をエッチングし、5mm角に切断したものを試験片として、熱機械分析装置TMA（TAインスツルメント社製、Q400）（温度範囲：30～150℃、荷重：5g）により、IPC規格（IPC-TM-650 2.4.24

)に準拠して測定した。

[0191] [難燃性]

難燃性は、UL-94 垂直試験法に準拠して評価した。なお、表6において、比較例1の難燃性評価結果の「×」との表記は、UL-94 垂直試験法に準拠して評価した結果、V-2の評価基準を満たさなかったことを示す。

[0192] [表4]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
半硬化樹脂 フィルム特性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	取扱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	多層化成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐折曲げ性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比誘電率	10GHz	2.97	2.97	2.96	2.96	2.95	2.97	2.98	3.01	3.01	3.02
誘電正接	10GHz	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0016	0.0018	0.0017	0.0017	0.0019	0.0019
CTE (ppm/°C)		68	70	74	72	74	68	76	70	35	35
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		0.52	0.54	0.54	0.53	0.55	0.53	0.52	0.56	0.76	0.77
難燃性(UL-94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
はんだ耐熱性	常態	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-1h	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-3h	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-5h	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)

[0193] [表5]

		実施例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
半硬化樹脂 フィルム特性	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	取扱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	多層化成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐折曲げ性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
比誘電率	10GHz	3.09	3.09	3.08	3.08	3.07	3.10	3.13	3.13	3.25
誘電正接	10GHz	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0018	0.0019	0.0019	0.0021	0.0021
CTE (ppm/°C)		62	64	70	64	68	70	66	33	33
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		0.50	0.52	0.52	0.51	0.53	0.50	0.54	0.74	0.75
難燃性(UL-94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
はんだ耐熱性	常態	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-1h	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-3h	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-5h	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)	○(3/3)

[0194] [表6]

		比較例	
		1	2
半硬化樹脂 フィルム特性	外観	○	○
	取扱性	○	×
	多層化成形性	○	○
耐折曲げ性		○	○
比誘電率	10GHz	2.95	3.12
誘電正接	10GHz	0.0015	0.0120
CTE (ppm/°C)		74	22
銅箔引きはがし強さ (kN/m)		0.42	0.62
難燃性(UL-94)		×	V-0
はんだ耐熱性	常態	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-1h	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-3h	○(3/3)	○(3/3)
	PCT-5h	○(3/3)	○(3/3)

[0195] 表4及び表5に示した結果から明らかなように、実施例1～19の樹脂組成物を用いて作製された半硬化樹脂フィルムによれば、外観（表面均一性）、取扱性（タック性、割れ、粉落ち等）に問題がなく、多層化成形性も良好であることが確認された。加えて、実施例1～19の樹脂組成物の硬化物である硬化樹脂フィルムは、いずれも比誘電率、誘電正接がともに優れており、はんだ耐熱性及び銅箔引きはがし強さ、難燃性に関しても優れていた。しかも、ハロゲン系化合物を含有しないため、環境に与える負荷が少ない。

[0196] 表6に示した結果から明らかなように、比較例1の樹脂組成物の硬化物である硬化樹脂フィルムは、いずれも比誘電率、誘電正接がともに優れており、はんだ耐熱性も優れているが、難燃性に関しては劣っていた。また、比較例2の樹脂組成物の半硬化樹脂フィルムはワレが発生し、フィルム取扱性が悪く、その硬化物である硬化樹脂フィルムは難燃性は実施例1～19と同等に優れているが、比誘電率、誘電正接がともに実施例1～19と比較すると劣っていた。

産業上の利用可能性

[0197] 本発明の樹脂組成物はプリント配線板に要求される各種特性及び優れた高周波特性を発現するため、1GHz以上又は10GHz以上の高周波信号を扱う電子機器、移動体通信機器及びその基地局装置、サーバー、ルーター等のネットワーク関連電子機器、大型コンピュータ等の各種電子機器などに使用されるプリント配線板の部材・部品用途として有用である。

符号の説明

[0198] 11, 21…内層回路基板、12, 22…樹脂フィルム、12a, 22a…樹脂層、13, 23…金属箔、13a, 23a…金属層、14, 24…アンテナ回路層、15…ビアホール…銅張積層板、42…プリプレグ、41…コア基板、43…スルーホール。