

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-123769

(P2019-123769A)

(43) 公開日 令和1年7月25日(2019.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 79/08 Z	4F072
CO8L 35/06 (2006.01)	CO8L 35/06	4J002
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02	4J043
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2018-3432 (P2018-3432)  
 (22) 出願日 平成30年1月12日 (2018.1.12)

(71) 出願人 000004455  
 日立化成株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号  
 (72) 発明者 登内 駿介  
 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  
 (72) 発明者 縄手 克彦  
 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  
 (72) 発明者 福田 富男  
 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  
 (72) 発明者 鳥田 友和  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュール

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲンフリーで耐熱性の低下や誘電特性の悪化を抑制しつつ難燃性を備え、優れた耐熱性、低熱膨張性、低比誘電率及び低誘電正接を有する熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールを提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するマレイミド化合物(a1)と、1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミン化合物(a2)との付加反応物と、(B) 熱可塑性エラストマーと、(C) 芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有する共重合樹脂と、(D) 難燃剤としてリン系難燃剤と、を含有する熱硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 1分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するマレイミド化合物(a1)と、1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミン化合物(a2)との付加反応物と、

(B) 熱可塑性エラストマーと、

(C) 芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有する共重合樹脂と、

(D) 難燃剤としてリン系難燃剤と、

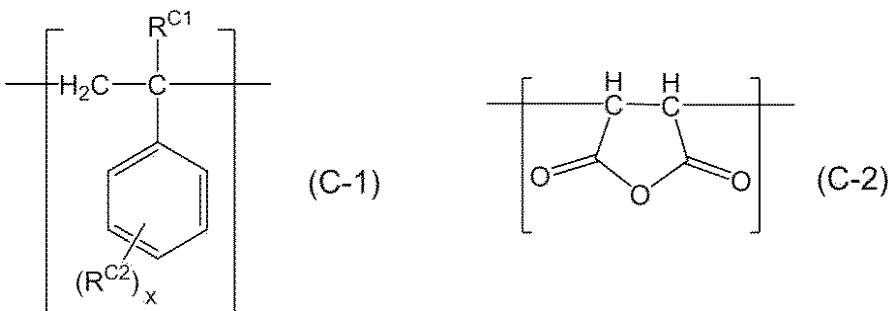
を含有する熱硬化性樹脂組成物。

10

## 【請求項 2】

前記(C)成分の芳香族ビニル化合物由来の構造単位が、下記一般式(C-1)で表され、前記カルボン酸無水物由来の構造単位が、下記一般式(C-2)で表される無水マレイン酸由来の構造単位である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【化 1】



20

(一般式(C-1)中、 $R^{C1}$ は、水素原子又は炭素数1~5の脂肪族炭化水素基を示し、 $R^{C2}$ は、各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~20の芳香族炭化水素基を示し、 $x$ は、0~3の整数を示す。)

## 【請求項 3】

前記(C)成分として、前記一般式(C-1)中の $R^{C1}$ が水素原子、 $x$ が0であり、かつ前記一般式(C-1)で表される構造単位と前記一般式(C-2)で表される構造単位との含有比率[(C-1)/(C-2)](モル比)が5~10である共重合樹脂を含有する、請求項1又は請求項2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

30

## 【請求項 4】

前記(B)成分の含有量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分100質量部に対して、4~20質量部であり、前記(C)成分の含有量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分100質量部に対して、2~20質量部である、請求項1~3のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記(a2)成分が、末端にアミノ基を有する変性シロキサンを含有する、請求項1~4のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

40

## 【請求項 6】

前記(B)成分の熱可塑性エラストマーが、水添スチレン系熱可塑性エラストマーであり、該水添スチレン系熱可塑性エラストマー中のスチレン由来の構造単位の含有量が、20~60質量%である請求項1~5のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 7】

(D)成分のリン系難燃剤の配合量が、(A)成分、(B)成分、(C)成分の合計質量を100質量部としたときに、リン原子の含有量が1.0~4.0質量部である、請求項1~6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 8】

さらに、(E)硬化促進剤を含有する、請求項1~7のいずれか一項に記載の熱硬化性

50

樹脂組成物。

【請求項 9】

さらに、(F)無機充填材を含有する、請求項 1～8のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項 11】

請求項 10に記載のプリプレグを積層成形して得られる積層板。

【請求項 12】

請求項 10に記載のプリプレグ又は請求項 11に記載の積層板を用いて製造されるプリント配線板。

【請求項 13】

請求項 12に記載のプリント配線板を用いて製造される高速通信対応モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子機器の小型化及び高性能化の流れに伴い、プリント配線板では配線密度の高度化及び高集積化が進展しており、これに伴って、プリント配線板用の積層板には、耐熱性の向上等による信頼性向上の要求が強まっている。このような用途、特に半導体パッケージ基板用途においては、優れた耐熱性及び低熱膨張性を兼備することが要求される。また、ネットワークインフラ機器、大型コンピュータ等における情報通信量、速度の著しい向上に伴い、これらの電子機器に搭載される半導体パッケージ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誘電率及び低誘電正接を有する基板材料が求められている。

【0003】

プリント配線板用の積層板としては、エポキシ樹脂を主剤とした樹脂組成物とガラスクロスを含むプリプレグを硬化及び一体成形化したものが一般的である。

エポキシ樹脂は、絶縁性、耐熱性、コスト等のバランスに優れるが、近年の半導体パッケージ基板用途において求められる、優れた耐熱性及び低熱膨張性に対応するには、さらなる改良が必要となる。エポキシ樹脂は熱膨張率が大きいため、芳香環を有するエポキシ樹脂の選択及びシリカ等の無機充填材の高充填化によって低熱膨張性を図っている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、無機充填材の充填量を増やすことは、吸湿による絶縁信頼性の低下、樹脂と配線層との密着不足、プレス成形不良等を起こすことが知られており、無機充填材の高充填化のみによる低熱膨張性化には限界があった。さらに、エポキシ樹脂を用いた場合、良好な比誘電率及び誘電正接を有する樹脂硬化物は得ることが困難であり、高速通信用材料としては、誘電特性の改善が求められていた。

【0004】

ビスマレイミド樹脂にシロキサン骨格を導入した変性マレイミド樹脂が、無機充填材の含有量を過剰に増やすことなく、優れた耐熱性と低熱膨張性を有することが知られている（例えば、特許文献 2 参照）。また、該変性マレイミド樹脂は、エポキシ樹脂と比較すると低比誘電率及び低誘電正接を有するが、近年求められる比誘電率及び誘電正接を達成するには至っていない。

【0005】

誘電特性を向上させることを目的として、熱可塑性エラストマーとしてポリブタジエン樹脂を添加した積層板が検討されている。該積層板は、優れた誘電特性を有するが、プリ

10

20

30

40

50

ブレッグが粘着性を有してしまうこと、他の熱硬化性樹脂との相溶性が低いこと、硬化時の収縮率が大きいこと、銅箔等の金属箔への接着性が悪いこと等の欠点がある。

これらを改良する方法として、ブタジエン - ビニル芳香族化合物コポリマーを用いる方法が提案されているが（例えば、特許文献3参照）、他の熱硬化性樹脂との十分な相溶性を得るためにはビニル芳香族化合物の共重合比率を高める必要があり、その場合、耐熱性が低下するという問題が生じる。

【0006】

また、近年、半導体用パッケージ基板でチップと基板との熱膨張率の差、及び基板の硬化収縮に起因する反りが課題とされている。反りを改善する手法として、基材の熱膨張率の低減、樹脂の硬化収縮率を低減する方法が検討されている。アプローチ例として、変性マレイミド樹脂と熱可塑性エラストマーとを併用する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。特許文献4では、熱可塑性エラストマーは、樹脂の硬化収縮率低減を目的として適用している。ここで、熱可塑性エラストマーとして水添スチレン系エラストマーを使用した際に、骨格の極性が非常に小さいことから低比誘電率及び低誘電正接を示す。そのため、変性マレイミド樹脂と水添スチレン系エラストマーを併用することで、低熱膨張性と優れた誘電特性（低比誘電率及び低誘電正接）とを両立させることができる。

10

【0007】

さらに、プリント配線板用の積層板において、環境に配慮したハロゲンフリーで難燃性を有することが求められる。しかしながら、難燃剤としてリン系や無機系難燃剤を添加することで難燃性は確保することが出来るが、難燃剤の種類や量を適正に配合しない場合、耐熱性の低下、誘電特性の悪化が生じてしまう。例えば、リン系難燃剤は、硬化に寄与せず可塑剤として働くため、硬化不足による耐熱性の悪化を起こす。また、無機系難燃剤は、樹脂組成物の吸水率を高くし誘電特性の悪化を起こす。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平5 - 148343号公報

【特許文献2】国際公開第2012 - 099133号

【特許文献3】特開昭61 - 233060号公報

【特許文献4】特開2014 - 24926号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記の変性マレイミド樹脂と熱可塑性エラストマーとを併用した樹脂組成物は、一般的な耐熱性は問題ないものの、近年のプリント配線板の高密度実装及び高多層化構成に伴う厳しい条件下における耐熱性、すなわち、吸水後の耐熱性に劣るという問題があった。これは、本発明者等の検討によると、変性マレイミド樹脂と熱可塑性エラストマーの相溶性が不十分であったためと考えられる。

【0010】

本発明の課題は、こうした現状に鑑み、ハロゲンフリーで耐熱性の低下や誘電特性の悪化を抑制しつつ難燃性を備え、優れた耐熱性、低熱膨張性、低比誘電率及び低誘電正接を有する熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリブレッグ、積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する変性マレイミド樹脂、熱可塑性エラストマー、芳香族ビニル化合物とカルボン酸無水物を原料モノマーとする共重合樹脂を用いることで、上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、難燃剤としてリン系難燃剤を選択することで、特性を悪化させることなく十分な難燃性を付与することができた。

50

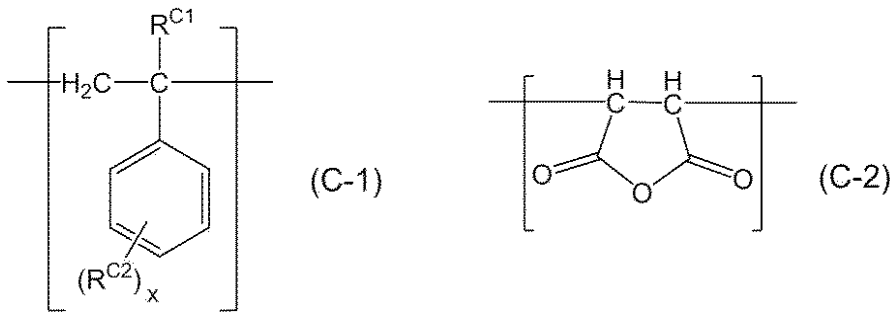
すなわち、本発明は、以下の熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールを提供するものである。

[ 1 ] ( A ) 1 分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有するマレイミド化合物 ( a 1 ) と、 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミン化合物 ( a 2 ) との付加反応物と、 ( B ) 熱可塑性エラストマーと、 ( C ) 芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有する共重合樹脂と、 ( D ) 難燃剤としてリン系難燃剤と、を含有する熱硬化性樹脂組成物。

[ 2 ] 前記 ( C ) 成分の芳香族ビニル化合物由来の構造単位が、下記一般式 ( C - 1 ) で表され、前記カルボン酸無水物由来の構造単位が、下記一般式 ( C - 2 ) で表される無水マレイン酸由来の構造単位である、上記 [ 1 ] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



( 一般式 ( C - 1 ) 中、  $R^{C1}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基を示し、  $R^{C2}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を示し、  $x$  は、 0 ~ 3 の整数を示す。 )

【 0 0 1 3 】

[ 3 ] 前記 ( C ) 成分として、前記一般式 ( C - 1 ) 中の  $R^{C1}$  が水素原子、  $x$  が 0 であり、かつ前記一般式 ( C - 1 ) で表される構造単位と前記一般式 ( C - 2 ) で表される構造単位との含有比率 [ ( C - 1 ) / ( C - 2 ) ] ( モル比 ) が 5 ~ 10 である共重合樹脂を含有する、上記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 4 ] 前記 ( B ) 成分の含有量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分 100 質量部に対して、 4 ~ 20 質量部であり、前記 ( C ) 成分の含有量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分 100 質量部に対して、 2 ~ 20 質量部である、上記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 5 ] 前記 ( a 2 ) 成分が、末端にアミノ基を有する変性シロキサンを含有する、上記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 6 ] 前記 ( B ) 成分の熱可塑性エラストマーが、水添スチレン系熱可塑性エラストマーであり、該水添スチレン系熱可塑性エラストマー中のスチレン由来の構造単位の含有量が、 20 ~ 60 質量%である上記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 7 ] ( D ) 成分のリン系難燃剤の配合量が、 ( A ) 成分、 ( B ) 成分、 ( C ) 成分の合計質量を 100 質量部としたときに、リン原子の含有量が 1.0 ~ 4.0 質量部である、上記 [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 8 ] さらに、 ( E ) 硬化促進剤を含有する、上記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 9 ] さらに、 ( F ) 無機充填材を含有する、上記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[ 10 ] 上記 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させてなるプリプレグ。

[ 11 ] 上記 [ 10 ] に記載のプリプレグを積層成形して得られる積層板。

[ 12 ] 上記 [ 10 ] に記載のプリプレグ又は上記 [ 11 ] に記載の積層板を用いて製造

10

20

30

40

50

されるプリント配線板。

[ 1 3 ] 上記 [ 1 2 ] に記載のプリント配線板を用いて製造される高速通信対応モジュール。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、ハロゲンフリーで耐熱性の低下や誘電特性の悪化を抑制しつつ難燃性を備え、優れた耐熱性、低熱膨張性、低比誘電率及び低誘電正接を有する熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

[ 熱硬化性樹脂組成物 ]

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、( A ) 1 分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有するマレイミド化合物 ( a 1 ) と、1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミン化合物 ( a 2 ) との付加反応物 ( 以下、「( A ) 変性マレイミド樹脂」ともいう ) と、( B ) 熱可塑性エラストマーと、( C ) 芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有する共重合樹脂 ( 以下、「( C ) 共重合樹脂」ともいう ) と、( D ) 難燃剤としてリン系難燃剤と、を含有する熱硬化性樹脂組成物である。

【 0 0 1 6 】

< ( A ) 変性マレイミド樹脂 >

( A ) 変性マレイミド樹脂は、1 分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有するマレイミド化合物 ( a 1 ) と、1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミン化合物 ( a 2 ) との付加反応物である。

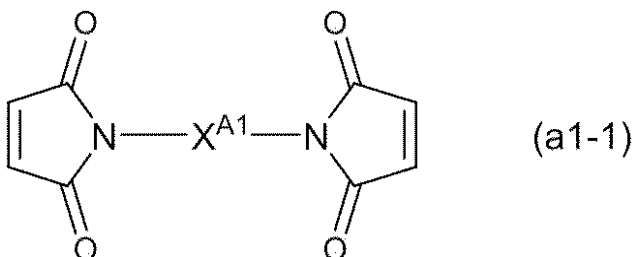
【 0 0 1 7 】

( 1 分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有するマレイミド化合物 ( a 1 ) )

1 分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有するマレイミド化合物 ( a 1 ) ( 以下、「( a 1 ) 成分」ともいう ) は、1 分子中に少なくとも 2 個の N - 置換マレイミド基を有している構造であれば、特に限定はされないが、1 分子中に 2 個の N - 置換マレイミド基を有するマレイミド化合物が好ましく、下記一般式 ( a 1 - 1 ) で表される化合物がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

【化 2】



( 一般式 ( a 1 - 1 ) 中、 $X^{A1}$  は、下記一般式 ( a 1 - 2 )、( a 1 - 3 )、( a 1 - 4 ) 又は ( a 1 - 5 ) で表される基である。 )

【 0 0 1 9 】

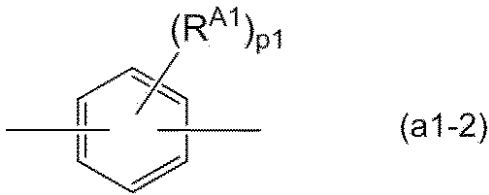
10

20

30

40

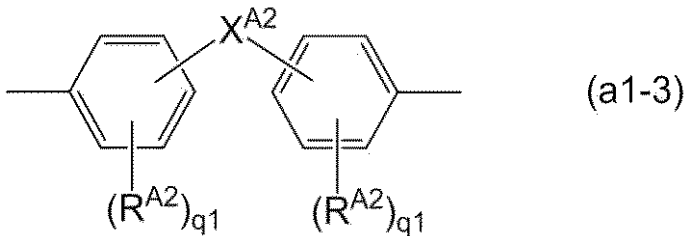
【化3】



(一般式(a1-2)中、 $R^{A1}$ は、各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基である。 $p1$ は、0~4の整数である。)

【0020】

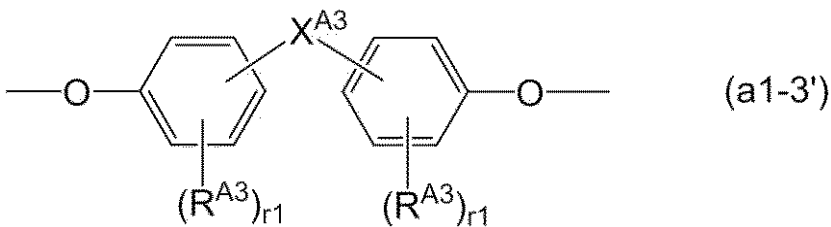
【化4】



(一般式(a1-3)中、 $R^{A2}$ は、各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基ある。 $X^{A2}$ は、炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルキリデン基、エーテル基、カルボオキシ基、ケト基、単結合又は下記一般式(a1-3')で表される基である。 $q1$ は、各々独立に、0~4の整数である。)

【0021】

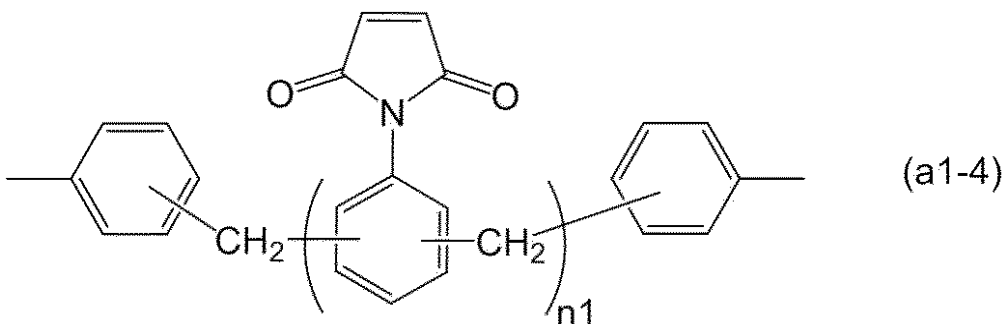
【化5】



(一般式(a1-3')中、 $R^{A3}$ は、各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基である。 $X^{A3}$ は、炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルキリデン基、エーテル基、カルボオキシ基、ケト基又は単結合である。 $r1$ は、各々独立に、0~4の整数である。)

【0022】

【化6】



(一般式(a1-4)中、 $n1$ は、1~10の整数である。)

【0023】

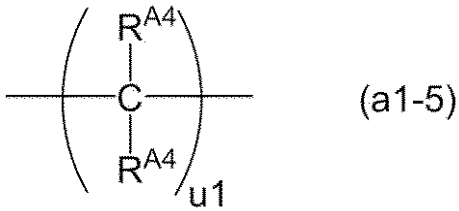
10

20

30

40

## 【化7】



(一般式(a1-5)中、 $R^{A4}$ 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である。u1は、1~8の整数である。)

## 【0024】

前記一般式(a1-2)中、 $R^{A1}$ が表す脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等の炭素数1~5のアルキル基などが挙げられる。

## 【0025】

前記一般式(a1-3)中、 $R^{A2}$ が表す炭素数1~5の脂肪族炭化水素基としては、 $R^{A1}$ の場合と同じものが挙げられる。

$X^{A2}$ が表す炭素数1~5のアルキレン基としては、メチレン基、1,2-ジメチレン基、1,3-トリメチレン基、1,4-テトラメチレン基、1,5-ペンタメチレン基等が挙げられる。

$X^{A2}$ が表す炭素数2~5のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

## 【0026】

前記一般式(a1-3')中、 $R^{A3}$ が表す炭素数1~5の脂肪族炭化水素基としては、 $R^{A2}$ の場合と同じものが挙げられる。

$X^{A3}$ が表す炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルキリデン基としては、 $X^{A2}$ が表す炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルキリデン基と同じものが挙げられる。

## 【0027】

前記一般式(a1-5)中、 $R^{A4}$ が表す炭素数1~5の脂肪族炭化水素基としては、前記一般式(a1-2)中の $R^{A1}$ の場合と同じものが挙げられる。

## 【0028】

(a1)成分としては、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-(1,3-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-[1,3-(2-メチルフェニレン)]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、N,N'-(1,4-フェニレン)ビスマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、ビス(4-マレイミドフェニル)ケトン、ビス(4-マレイミドシクロヘキシル)メタン、1,4-ビス(4-マレイミドフェニル)シクロヘキサン、1,4-ビス(マレイミドメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(マレイミドメチル)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[4-(4

10

20

30

40

50

- マレイミドフェノキシ)フェニル]ブタン、4,4-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル、4,4-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル等が挙げられる。

(a1)成分は、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、溶媒への溶解性が優れる観点から、フェノキシ基を有するマレイミド化合物が好ましく、反応率が高く、より高耐熱性化できる観点から、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましい。

10

【0029】

(1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミン化合物(a2))

1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミン化合物(a2)(以下、「(a2)成分」ともいう)は、1分子中に2個の1級アミノ基を有するアミン化合物が好ましく、下記一般式(a2-1)で表される化合物がより好ましい。

【0030】

【化8】

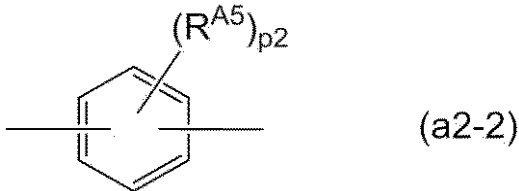


(一般式(a2-1)中、 $\text{Y}^{\text{A}1}$ は、下記一般式(a2-2)、(a2-3)又は(a2-4)で表される基である。)

20

【0031】

【化9】

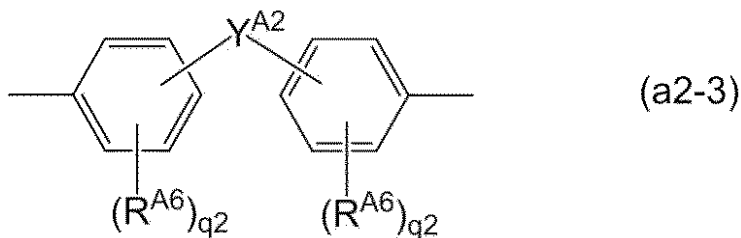


(一般式(a2-2)中、 $\text{R}^{\text{A}5}$ は、各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基である。 $p_2$ は、0~4の整数である。)

30

【0032】

【化10】

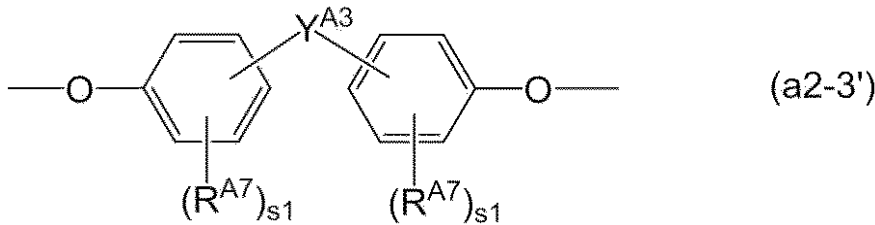


(一般式(a2-3)中、 $\text{R}^{\text{A}6}$ は、各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基である。 $\text{Y}^{\text{A}2}$ は、炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルキリデン基、エーテル基、カルボオキシ基、ケト基、単結合又は下記一般式(a2-3')で表される基である。 $q_2$ は、各々独立に、0~4の整数である。)

40

【0033】

## 【化 1 1】

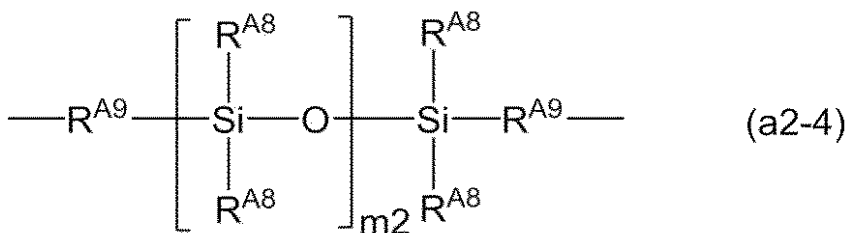


(一般式 ( a 2 - 3 ' ) 中、 $R^{A7}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基である。 $Y^{A3}$  は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基、エーテル基カルボオキシ基、ケト基又は単結合である。 $s1$  は、各々独立に、0 ~ 4 の整数である。)

10

## 【0034】

## 【化 1 2】



20

(一般式 ( a 2 - 4 ) 中、 $R^{A8}$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基である。 $R^{A9}$  は、各々独立に、2 価の有機基である。 $m2$  は、1 ~ 100 の整数である。)

## 【0035】

前記一般式 ( a 2 - 2 ) 中、 $R^{A5}$  が表す脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基などが挙げられる。

## 【0036】

前記一般式 ( a 2 - 3 ) 中、 $R^{A6}$  が表す炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基としては、 $R^{A5}$  の場合と同じものが挙げられる。

30

$Y^{A2}$  が表す炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、メチレン基、1, 2-ジメチレン基、1, 3-トリメチレン基、1, 4-テトラメチレン基、1, 5-ペンタメチレン基等が挙げられる。

$Y^{A2}$  が表す炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

## 【0037】

前記一般式 ( a 2 - 3 ' ) 中、 $R^{A7}$  が表す炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基としては、 $R^{A6}$  の場合と同じものが挙げられる。

40

$Y^{A3}$  が表す炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基としては、 $Y^{A2}$  が表す炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基と同じものが挙げられる。

## 【0038】

前記一般式 ( a 2 - 4 ) 中、 $R^{A8}$  が表す炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましい。 $R^{A8}$  が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。

$R^{A8}$  が表す置換フェニル基における置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられ、これらの中でも、アルキル基が好ましい。アルキル基としては

50

、 $R^{A8}$  が表すアルキル基と同様のものが挙げられる。

$R^{A9}$  が表す 2 価の有機基としては、アルキレン基、アルキリデン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$  又はこれらが組み合わされた 2 価の連結基等が挙げられる。これらの中でも、アルキレン基、アリーレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0039】

(a2) 成分としては、末端にアミノ基を有する変性シロキサン、ジアミノベンジジン、ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ビフェニルジオール等が挙げられる。

10

(a2) 成分は、単独で用いても 2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0040】

これらの中でも、高弾性及び高耐熱性が得られる観点からは、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましい。

20

また、低熱膨張性の観点からは、末端にアミノ基を有する変性シロキサンが好ましい。末端にアミノ基を有する変性シロキサンは、市販品を用いてもよく、市販品としては、両末端にアミノ基を有する、「X-22-161A」(官能基当量 800 g/mol)、「X-22-161B」(官能基当量 1,500 g/mol) (以上、信越化学工業株式会社製)、「BY16-853U」(官能基当量 460 g/mol) (以上、東レ・ダウコーニング株式会社製)、「XF42-C5379」(官能基当量 750 g/mol) (以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製) 等が挙げられる。

【0041】

また、(a2) 成分は、低熱膨張性、高弾性及び高耐熱性を両立させる観点から、末端にアミノ基を有する変性シロキサンと、末端にアミノ基を有する変性シロキサン以外のアミン化合物と、を含有することが好ましく、末端にアミノ基を有する変性シロキサンと、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及び 2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンからなる群から選ばれる 1 種類以上と、を併用することがより好ましい。

30

(a2) 成分として、末端にアミノ基を有する変性シロキサンと、末端にアミノ基を有する変性シロキサン以外のアミン化合物と、を併用する場合、その質量比〔末端にアミノ基を有する変性シロキサン/末端にアミノ基を有する変性シロキサン以外のアミン化合物〕は、3/97~90/10 が好ましく、10/90~80/20 がより好ましく、20/80~70/30 がさらに好ましい。

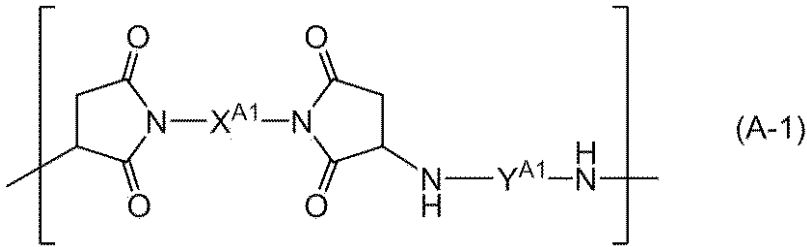
40

【0042】

前記(a1)成分と前記(a2)成分との付加反応物である(A)変性マレイミド樹脂は、例えば、下記一般式(A-1)で表される構造単位を有するものである。

【0043】

## 【化 1 3】



(一般式(A-1)中、 $X^{A1}$ は、前記一般式(a1-1)における $X^{A1}$ と同様であり、 $Y^{A1}$ は、前記一般式(a2-1)における $Y^{A1}$ と同様である。)

10

## 【0044】

(A)変性マレイミド樹脂の製造方法)

(A)変性マレイミド樹脂は、(a1)成分と(a2)成分とを付加反応させることにより製造することができる。

前記付加反応における(a1)成分と(a2)成分の配合量としては、ゲル化防止及び耐熱性の観点から、(a1)成分のマレイミド基の当量が、(a2)成分の一級アミノ基の当量を超える範囲であることが好ましく、(a1)成分のマレイミド基の当量と、(a2)成分の一級アミノ基の当量との比[(a1)成分/(a2)成分]が、2~15であることが好ましく、3~10であることがより好ましい。

20

## 【0045】

前記付加反応における反応温度は、生産性及び均一に反応を進行させる観点から、70~150が好ましく、100~130がより好ましい。また、反応時間は、0.1~10時間が好ましく、1~6時間がより好ましい。

## 【0046】

前記付加反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、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系溶媒；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系溶媒；酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒；トルエン等の芳香族系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の窒素原子含有溶媒などが挙げられる。有機溶媒は、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

30

これらの中でも、溶解性の観点から、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、メチルセロソルブ、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましく、低毒性であること及び揮発性が高く残溶媒として残りにくい観点から、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が好ましい。

有機溶媒の使用量は、溶解性及び反応速度の観点から、(a1)成分と(a2)成分との合計100質量部に対し、25~1,000質量部が好ましく、50~500質量部がより好ましい。

## 【0047】

本発明の熱硬化性樹脂組成物中における(A)変性マレイミド樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分100質量部に対して、50~95質量部が好ましく、60~90質量部がより好ましく、70~87質量部がさらに好ましい。

40

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。

また、「樹脂成分」とは、後述する無機充填材を除く、樹脂又は樹脂の製造に使用される成分であり、具体的には、(A)変性マレイミド樹脂、(B)熱可塑性エラストマー、(C)共重合樹脂等が樹脂成分に該当する。

## 【0048】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中における(A)変性マレイミド樹脂の含有量は、弾性率及び低熱膨張性の観点から、熱硬化性樹脂組成物中の(A)変性マレイミド樹脂の

50

量から換算される原料の ( a 1 ) 成分の量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分 1 0 0 質量部に対して、3 0 ~ 9 0 質量部となる量が好ましく、5 0 ~ 8 5 質量部となる量がより好ましい。

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物中における ( A ) 変性マレイミド樹脂の含有量は、良好な低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物中の ( A ) 変性マレイミド樹脂の量から換算される原料の ( a 2 ) 成分の量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分 1 0 0 質量部に対して、3 ~ 5 0 質量部となる量が好ましく、5 ~ 4 0 質量部となる量がより好ましい。

#### 【 0 0 4 9 】

< ( B ) 熱可塑性エラストマー >

( B ) 熱可塑性エラストマー ( 以下、「 ( B ) 成分」ともいう ) としては、特に制限はなく、従来公知の熱可塑性エラストマーの中から、適宜選択することができる。但し、本発明において、( B ) 熱可塑性エラストマーは、後述する ( C ) 芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有する共重合樹脂を含まないものと定義される。

( B ) 熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコン系エラストマー、これらの誘導体等が挙げられる。( B ) 成分は、単独で用いても 2 種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【 0 0 5 0 】

また、( B ) 熱可塑性エラストマーとしては、分子末端又は分子鎖中に反応性官能基を有するものを用いることができる。反応性官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、イソシアナート基、アクリル基、メタクリル基、ビニル基等が挙げられる。これらの反応性官能基を分子末端又は分子鎖中に有することにより、相溶性が向上し、基板の耐熱性を向上させることが可能となる。

これらの反応性官能基の中でも、金属箔との密着性の観点から、耐熱性及び絶縁信頼性の観点から、カルボキシ基、アミノ基、水酸基を有することがより好ましい。

#### 【 0 0 5 1 】

また、変性ポリイミド樹脂との相溶性の観点から、( B ) 熱可塑性エラストマーは、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - イソプレン共重合体が好ましく、誘電特性の観点から、これらの共重合体の二重結合部分を水素添加した、水添スチレン - ブタジエン共重合樹脂、水添スチレン - イソプレン共重合樹脂等の水添スチレン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。

さらに、該水添スチレン系熱可塑性エラストマー中のスチレン由来の構造単位の含有量 ( 以下、「スチレン量」ともいう ) は、2 0 ~ 6 0 % 質量であることが好ましく、2 5 ~ 5 5 質量 % であることがより好ましい。( B ) 熱可塑性エラストマーとして、スチレン量が 2 0 ~ 6 0 質量 % である水添スチレン - ブタジエン共重合樹脂、水添スチレン - イソプレン共重合樹脂等の水添スチレン系熱可塑性エラストマーを用いることで、吸湿耐熱性に優れることに加え、塗工後のプリプレグの外観が優れ、プリプレグの粉落ち量が少ない樹脂を達成できる。スチレン量が 6 0 質量 % 以下であると、基材特性 ( 熱膨張率、誘電特性、耐熱性 ) が良好であることに加え、塗工後のプリプレグ外観でひび割れが生じ難い傾向にある。これは、スチレンのスタッキング凝集を抑制し、樹脂の柔軟性に優れるために由来すると考えられる。スチレン量が 2 0 質量 % 以上であると、基材特性 ( 熱膨張率、誘電特性、耐熱性 ) が良好であることに加え、( A ) 変性マレイミド樹脂と ( B ) 熱可塑性エラストマーの相溶性に優れ、樹脂の粉落ち量が少なく、取り扱い性に優れる傾向にある。これは、( A ) 変性マレイミド樹脂が有するマレイミド基は、ブタジエン、イソプレン等と比較してスチレンと構造が近いことから、( B ) 熱可塑性エラストマーのスチレン量が 2 0 質量 % 以上である場合に、( A ) 変性マレイミド樹脂とスチレン系の骨格との相溶性が優れるために由来すると考えられる。

スチレン系エラストマーとしては、市販品を用いてもよく、市販品としては、「タフテ

10

20

30

40

50

ック（登録商標）H1051」、「タフテックH1053」、「タフテックM1911」、「タフテックM1913」（以上、旭化成ケミカルズ株式会社製）、「セプトン（登録商標）2002」、「セプトンHG252」（株式会社クラレ製）等が挙げられる。

【0052】

熱硬化性樹脂組成物中の（B）熱可塑性エラストマーの含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分100質量部に対して、4～20質量部が好ましく、6～15質量部がより好ましい。（B）熱可塑性エラストマーの含有量が、4質量部以上であると低誘電率化の効果が十分得られ、20質量部以下であると、（B）熱可塑性エラストマーが相溶化するため樹脂中に十分に分散し、耐熱性及びピール強度に優れる。

【0053】

<（C）共重合樹脂>

（C）共重合樹脂は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有する共重合樹脂である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（C）共重合樹脂を含有することにより、特に吸水後の耐熱性に優れるという効果が得られる。このような効果を奏する理由は定かではないが、次のように考えられる。

従来、誘電特性を向上させることを目的として、熱可塑性エラストマーを変性マレイミド樹脂に添加する手法が用いられていたが、熱可塑性エラストマーは変性マレイミド樹脂と骨格の構造が大きく異なるため、互いに相溶し難い状態であった。そのため、単に変性マレイミド樹脂と熱可塑性エラストマーとを配合すると、近年要求される厳しい条件下（例えば、プレッシャークーラーによる吸湿処理後）での耐熱性に問題があった。

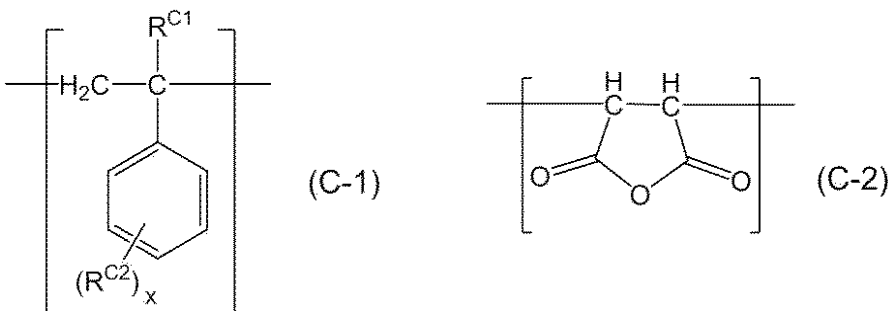
本発明の熱硬化性樹脂組成物が含有する（C）共重合樹脂は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位とカルボン酸無水物由来の構造単位とを含有しており、芳香族ビニル化合物由来の構造単位が、熱可塑性エラストマー（特にスチレンを含有するエラストマー）との相溶性に優れ、カルボン酸無水物由来の構造単位が変性マレイミド樹脂との相溶性に優れる。したがって、（C）共重合樹脂は、（A）変性マレイミド樹脂と（B）熱可塑性エラストマーとの相溶化剤として機能し、これにより、（A）変性マレイミド樹脂と（B）熱可塑性エラストマーとの相溶性が向上し、耐熱性が向上したと考えられる。さらには、（C）共重合樹脂自体も、優れた誘電特性を有することから、誘電特性を損なうことなく、優れた耐熱性を付与することができたと考えられる。

【0054】

（C）共重合樹脂の芳香族ビニル化合物由来の構造単位としては、下記一般式（C-1）で表される構造単位が好ましい。また、前記（C）成分のカルボン酸無水物由来の構造単位としては、無水マレイン酸由来の構造単位、無水フタル酸由来の構造単位、無水コハク酸由来の構造単位等が挙げられるが、特に（A）変性マレイミド樹脂との相溶性の観点から、マレイミド基に近い構造を有する下記一般式（C-2）で表される無水マレイン酸由来の構造単位が好ましい。

【0055】

【化14】



（一般式（C-1）中、R<sup>C1</sup>は、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を示し、R<sup>C2</sup>は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又は炭素数6～20の芳香族

10

20

30

40

50

炭化水素基を示し、 $x$  は、 $0 \sim 3$  の整数を示す。)

【0056】

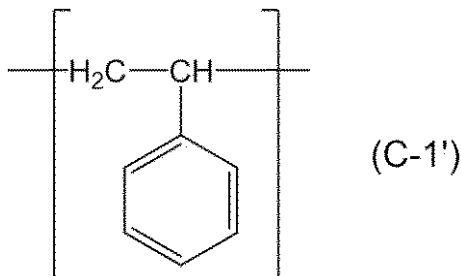
$R^{C1}$  及び  $R^{C2}$  が示す炭素数  $1 \sim 5$  の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等が挙げられる。これらの中でも、銅箔との接着性及び誘電特性の観点から、炭素数  $1 \sim 3$  の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

$R^{C2}$  が示す炭素数  $6 \sim 20$  の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基等が挙げられる。

前記一般式 (C-1) で表される構造単位においては、 $R^{C1}$  が水素原子であり、且つ  $x$  が  $0$  である下記式 (C-1') で表される構造単位が好ましい。

【0057】

【化15】



【0058】

(C) 共重合樹脂中における、一般式 (C-1) で表される構造単位と、一般式 (C-2) で表される構造単位との含有比率  $[(C-1)/(C-2)]$  (モル比) は、 $2 \sim 12$  が好ましく、 $5 \sim 10$  がより好ましい。当該含有比率が  $2$  以上であると、誘電特性及び耐熱性の改善効果が十分となる傾向にあり、 $12$  以下であると、相溶性が良好となる傾向にある。さらに、 $[(C-1)/(C-2)]$  (モル比) が  $5 \sim 10$  であると、良好な基材特性を有することに加え、(B) 熱可塑性エラストマーとの相溶性に優れるスチレン由来の構造単位の含有量が好ましい範囲となることから、(A) 変性マレイミド樹脂と (B) 熱可塑性エラストマーとの相溶性がより向上し、プリプレグの粉落ち性も良好となる。

(C) 共重合樹脂中における、一般式 (C-1) で表される構造単位と一般式 (C-2) で表される構造単位との合計含有量は、 $50$  質量%以上が好ましく、 $70$  質量%以上がより好ましく、 $90$  質量%以上がさらに好ましく、実質的に  $100$  質量%が特に好ましい。

【0059】

(C) 共重合樹脂は、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを共重合することにより製造することができる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $1$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。これらは単独で用いても  $2$  種類以上を混合して用いてもよい。

さらに、芳香族ビニル化合物及び無水マレイン酸以外にも、各種の重合可能な成分を共重合させてもよい。各種の重合可能な成分としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン等のビニル化合物などが挙げられる。

【0060】

(C) 共重合樹脂としては、市販品を用いることもでき、市販品としては、「SMA (登録商標) EF30」(スチレン/無水マレイン酸 =  $3$ 、 $M_w = 9,500$ )、「SMA EF40」(スチレン/無水マレイン酸 =  $4$ 、 $M_w = 11,000$ )、「SMA EF60」(スチレン/無水マレイン酸 =  $6$ 、 $M_w = 11,500$ )、「SMA EF80」(スチレン/無水マレイン酸 =  $8$ 、 $M_w = 14,400$ ) (以上、サートマー社製) 等が挙げられる。これらの中でも、「SMA EF60」、「SMA-EF80」が好ましい。

【0061】

熱硬化性樹脂組成物中の (C) 共重合樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成

10

20

30

40

50

分の固形分100質量部に対して、2～20質量部が好ましく、3～15質量部がより好ましく、4～13質量部がさらに好ましい。(C)共重合樹脂の含有量が、2質量部以上であると、低誘電率化の効果が十分得られ、20質量部以下であると、(C)共重合樹脂の分散性に優れ、耐熱性及びピール強度が優れる。

#### 【0062】

<(D)リン系難燃剤>

積層板に用いる樹脂組成物に難燃性を付与する難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、無機系難燃剤などが挙げられる。近年は環境対応への要求から、ハロゲン系難燃剤は使用しないことが求められている。無機系難燃剤としては、三酸化アンチモンや水酸化アルミニウムなどが挙げられるが、これらの材料は樹脂組成物の吸水率を高くしてしまい、誘電特性を悪化させる。そのため、近年要求される優れた誘電特性を有する樹脂組成物への適用は困難である。

リン系難燃剤は、ハロゲンフリーであり、誘電特性を悪化させることなく難燃性を付与することができる。

#### 【0063】

有機系のリン系難燃剤としては、例えば、芳香族リン酸エステル、1置換ホスホン酸ジエステル、2置換ホスフィン酸エステル、2置換ホスフィン酸の金属塩、有機系含窒素リン化合物、環状有機リン化合物、リン含有フェノール樹脂等が挙げられる。これらの中でも、芳香族リン酸エステル化合物、2置換ホスフィン酸の金属塩、環状有機リン化合物が好ましい。ここで、金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩のいずれかであることが好ましく、アルミニウム塩であることが好ましい。また、有機系のリン系難燃剤の中では、芳香族リン酸エステルがより好ましい。

#### 【0064】

芳香族リン酸エステルとしては、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)等が挙げられる。

1置換ホスホン酸ジエステルとしては、例えば、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、フェニルホスホン酸ビス(1-ブテニル)等が挙げられる。

2置換ホスフィン酸エステルとしては、例えば、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が挙げられる。

2置換ホスフィン酸の金属塩としては、ジアルキルホスフィン酸の金属塩、ジアリルホスフィン酸の金属塩、ジビニルホスフィン酸の金属塩、ジアリールホスフィン酸の金属塩等が挙げられる。これらの金属塩は、前述と同様、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩のいずれかであることが好ましい。

#### 【0065】

有機系含窒素リン化合物としては、例えば、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；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；ポリリン酸メラムなどが挙げられる。

環状有機リン化合物としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等が挙げられる。

これらの中でも、芳香族リン酸エステル、2置換ホスフィン酸の金属塩及び環状有機リン化合物から選択される少なくとも1種類であることが好ましく、芳香族リン酸エステル、2置換ホスフィン酸の金属塩がより好ましい。

#### 【0066】

10

20

30

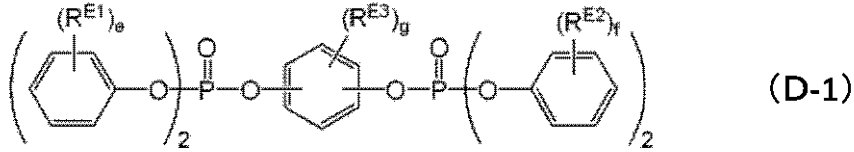
40

50

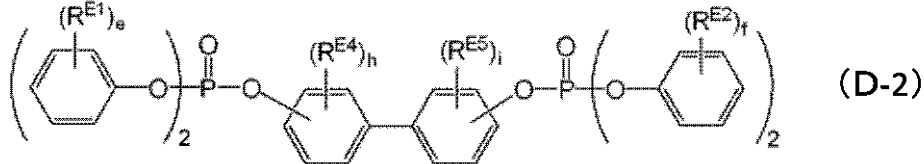
また、前記芳香族リン酸エステルは、下記一般式(D-1)もしくは(D-2)で表される芳香族リン酸エステルであることが好ましく、前記2置換ホスフィン酸の金属塩は、下記一般式(D-3)で表される2置換ホスフィン酸の金属塩であることが好ましい。

【0067】

【化16】



10



20

【0068】

(一般式(D-1)~(D-3)中、 $R^{E1}$ ~ $R^{E5}$ は各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基又は水素原子である。 $e$ 及び $f$ は各々独立に0~5の整数であり、 $g$ 、 $h$ 及び $i$ は各々独立に0~4の整数である。 $R^{E6}$ 及び $R^{E7}$ は各々独立に、炭素数1~5の脂肪族炭化水素基又は炭素数6~14の芳香族炭化水素基である。 $M$ は、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、カルシウム原子、マグネシウム原子、アルミニウム原子、チタン原子、亜鉛原子である。)

30

$R^{E1}$ ~ $R^{E5}$ が表す炭素数1~5の脂肪族炭化水素基及び水素原子としては、前記各一般式と同様、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等が挙げられる。 $e$ 及び $f$ は、0~2の整数であることが好ましく、2であることが好ましい。 $g$ 、 $h$ 及び $i$ は、0~2の整数であることが好ましく、0又は1であることが好ましく、0であることが好ましい。

$R^{E6}$ 及び $R^{E7}$ が表す炭素数1~5の脂肪族炭化水素基としては、前記 $R^{E1}$ ~ $R^{E5}$ と同じものが挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~3の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、エチル基であることが好ましい。

$R^{E6}$ 及び $R^{E7}$ が表す炭素数6~14の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基としては、炭素数6~10の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

40

$j$ は金属イオンの価数を表しており、つまり、 $M$ の種類に対応して1~4の範囲内で変化する。 $M$ としては、アルミニウム原子であることが好ましい。なお、 $M$ がアルミニウム原子である場合、 $j$ は3である。

【0069】

上述のリン系難燃剤は、単独で用いても、複数種類用いても良い。

(D)成分のリン系難燃剤の配合量については、(A)成分、(B)成分、(C)成分の合計質量を100質量部としたときに、リン原子の含有量が1.0~4.0質量部であることが好ましく、1.2質量部から3.5質量部であることがより好ましい。リン原子

50

の含有量が1.0質量部未満であると、十分な難燃性を付与することができない。リン原子の含有量が4.0質量部を超えると、リン系難燃剤が可塑剤として作用するため耐熱性の悪化が生じる。

#### 【0070】

##### <(E)硬化促進剤>

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、硬化反応を促進する観点から、更に、(E)硬化促進剤を含有していてもよい。

(E)硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン等の有機リン系化合物；イミダゾール類及びその誘導体；第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩等の含窒素化合物；ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物；ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸錫、オクチル酸コバルト等の有機金属塩などが挙げられる。(E)硬化促進剤は、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物が(E)硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましく、0.3~2質量部がより好ましい。

#### 【0071】

##### <(F)無機充填材>

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、更に、(F)無機充填材を含有していてもよい。

(F)無機充填材としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、マイカ、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、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、炭酸カルシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、タルク、炭化ケイ素、石英粉末、ガラス短繊維、ガラス微粉末、中空ガラス等が挙げられる。ガラスとしては、Eガラス、Tガラス、Dガラス等が好ましく挙げられる。

(F)無機充填材は、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、誘電特性、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、シリカが好ましい。シリカとしては、例えば、湿式法で製造され含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造され結合水等をほとんど含まない乾式法シリカが挙げられ、乾式法シリカとしてはさらに、製造法の違いにより、破碎シリカ、フュームドシリカ、熔融球状シリカ等に分類される。これらの中でも、低熱膨張性及び樹脂に充填した際の流動性の観点から、熔融球状シリカが好ましい。

#### 【0072】

(F)無機充填材の平均粒子径は、0.1~10 $\mu$ mが好ましく、0.3~8 $\mu$ mがより好ましい。平均粒子径が0.1 $\mu$ m以上であると、樹脂に高充填した際の流動性を良好に保つことができ、10 $\mu$ m以下であると、粗大粒子の混入確率を低減し、粗大粒子起因の不良の発生を抑えることができる。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。

(F)無機充填材は、カップリング剤で表面処理されたものであってもよい。カップリング剤による表面処理の方式は、配合前の(F)無機充填材に対して乾式又は湿式で表面処理する方式であってもよく、表面未処理の(F)無機充填材を、他の成分に配合して組成物とした後、該組成物にシラン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。

カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコンオリゴマー等が挙げられる。

#### 【0073】

本発明の熱硬化性樹脂組成物が(F)無機充填材を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分100質量部に対して、10~300質量部が好ま

10

20

30

40

50

しく、50～250質量部がより好ましい。(F)無機充填材の含有量が前記範囲内であると、成形性及び低熱膨張性が良好となる。

【0074】

本発明の熱硬化性樹脂組成物が(F)無機充填材を含有する場合、必要に応じて、三本ロール、ビーズミル、ナノマイザー等の分散機で処理を行って、(F)無機充填材の分散性を改善することが好ましい。

【0075】

<その他の成分>

本発明の(A)変性マレイミド樹脂は、熱硬化性樹脂であり、単独で良好な熱硬化性を有するが、必要により、他の熱硬化性樹脂と併用することで、接着性、機械強度等を向上させることができる。

10

併用する熱硬化性樹脂は、特に制限されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂等が挙げられ、これらは単独で、あるいは2種類以上混合して使用してもよい。これらの中でも、成形性及び電気絶縁性の観点から、シアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂が好ましい。

また、エポキシ樹脂を含有することで良好な接着性を有することができるが、その含有量は熱硬化性樹脂組成物の固形分中、2質量%以下であることが好ましい。エポキシ樹脂の含有量を2質量%以下とすることで、誘電特性及び保存安定性を優れたものとすることができる。

20

【0076】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、任意に公知の有機充填材、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、接着性向上剤等を含有していてもよい。

有機充填材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン樹脂等からなる樹脂フィラー、コアシェル構造の樹脂フィラーなどが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が挙げられる。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン類、ベンジルケタール類、チオキサントン系等の光重合開始剤が挙げられる。

30

蛍光増白剤としては、スチルベン誘導体の蛍光増白剤等が挙げられる。

接着性向上剤としては、尿素シラン等の尿素化合物、前記カップリング剤などが挙げられる。

【0077】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、プリプレグ等の製造に用いるために、各成分が有機溶媒中に溶解又は分散されたワニスの状態としてもよい。

【0078】

ワニスに用いる有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、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系溶媒；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系溶媒；酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の窒素原子含有溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いても2種類以上を混合して用いてもよい。

40

これらの中でも、溶解性の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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、トルエンが好ましく、低毒性である点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエンがより好ましい。

ワニスの固形分濃度は、40～90質量%が好ましく、50～80質量%がより好ましい。ワニスの固形分濃度が前記範囲内であると、塗工性を良好に保ち、適切な樹脂組成物付着量のプリプレグを得ることができる。

50

【0079】

[プリプレグ]

本発明のプリプレグは、本発明の熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させてなるものである。

本発明のプリプレグは、本発明の熱硬化性樹脂組成物を、繊維基材に含浸し、加熱等により半硬化（Bステージ化）して製造することができる。

繊維基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。その材質の例としては、Eガラス、Sガラス、低誘電ガラス、Qガラス等の無機物繊維；低誘電ガラスポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維；並びにそれらの混合物などが挙げられる。

10

【0080】

これらの繊維基材は、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有するが、材質及び形状は、目的とする成形物の用途、性能等により選択され、必要により、単独又は2種類以上の材質及び形状を組み合わせることができる。繊維基材の厚さは、例えば、約0.03～0.5mmのものを使用することができる。これらの繊維基材は、シランカップリング剤等で表面処理したものの又は機械的に開繊処理を施したものが、耐熱性、耐湿性、加工性等の面から好適である。

【0081】

本発明のプリプレグは、例えば、繊維基材に対する熱硬化性樹脂組成物の付着量（プリプレグ中の熱硬化性樹脂組成物の含有量）が、20～90質量%となるように、繊維基材に含浸した後、通常、100～200の温度で1～30分間加熱乾燥し、半硬化（Bステージ化）させて得ることができる。

20

【0082】

[積層板]

本発明の積層板は、本発明のプリプレグを積層成形して得られるものである。

本発明の積層板は、本発明のプリプレグを、例えば、1～20枚重ね、その片面又は両面に、銅、アルミニウム等の金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造することができる。金属箔は、電気絶縁材料用途で用いるものであれば特に制限されない。

積層板を製造する際の成形条件は、例えば、電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法が適用でき、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し、温度100～250、圧力0.2～10MPa、加熱時間0.1～5時間の範囲で成形することができる。また、本発明のプリプレグと内層用配線板とを組合せ、積層成形して、積層板を製造することもできる。

30

【0083】

[プリント配線板]

本発明のプリント配線板は、本発明のプリプレグ又は積層板を用いて製造されたものである。

本発明のプリント配線板は、例えば、本発明の積層板の表面に回路を形成して製造することができる。また、本発明の積層板の導体層を通常のエッチング法によって配線加工し、本発明のプリプレグを介して配線加工した積層板を複数積層し、加熱プレス加工することによって一括して多層化することもできる。その後、ドリル加工又はレーザ加工によるスルーホール又はブラインドピアホールの形成と、メッキ又は導電性ペーストによる層間配線の形成を経て多層プリント配線板を製造することができる。

40

【0084】

[高速通信対応モジュール]

本発明の高速通信対応モジュールは、本発明のプリント配線板を用いて製造される高速通信対応モジュールである。

本発明の高速通信対応モジュールは、例えば、本発明のプリント配線板に半導体チップ等を実装してなる通信モジュール等であり、特にワイヤレス通信機器、ネットワークインフラ機器、等の高周波域の信号を利用し、情報通信量及び速度が大きい用途に好適である

50

。

【実施例】

【0085】

次に、下記の実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を制限するものではない。

なお、各例で得られた熱硬化性樹脂組成物及び銅張積層板について以下の評価を行った。

。

【0086】

(1) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた5mm角の評価基板を作製し、TMA試験装置 (TAインスツルメント社製、商品名: Q400) を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。評価基板を前記装置にX方向に装着後、荷重5g、昇温速度10 /分の測定条件にて連続して2回測定した。2回目の測定における熱膨張曲線の異なる接線の交点で示される点を求め、これをガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) とした。

10

【0087】

(2) 熱膨張率

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた5mm角の評価基板を作製し、TMA試験装置 (TAインスツルメント社製、商品名: Q400) を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。評価基板を前記装置にX方向に装着後、荷重5g、昇温速度10 /分の測定条件にて連続して2回測定した。2回目の測定における30 から100 までの平均熱膨張率を算出し、これを熱膨張率の値とした。

20

【0088】

(3) 誘電特性 (比誘電率及び誘電正接)

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた100mm×2mm (縦×横) の評価基板を作製し、空洞共振機装置 (株式会社関東電子応用開発製) を用いて、周波数10GHzでの比誘電率及び誘電正接を測定した。

【0089】

(4) 銅付きはんだ耐熱性

銅張積層板を25mm角の大きさに切り出した評価基板を作製し、該評価基板を温度288 のはんだ浴に、最大で60分間フロートしながら、外観を観察することにより、膨れが発生するまでの時間を測定した。評価結果は、60分間フロートした時点で膨れが確認されなかったものを「>60」として表1に記載した。

30

【0090】

(5) 吸水半銅付きはんだ耐熱性

銅張積層板を50mm角の大きさに切断し、一方の表面のみ半面銅を残し、他方の表面については銅エッチング液に浸漬して全面銅を除去することにより50mm角の半銅付評価基板を作製した。プレッシャークッカーテスト (PCT) 用装置 (株式会社平山製作所製) (条件: 121、2.2気圧) 中で5時間処理した後の半銅付評価基板を、288 のはんだ浴にそれぞれ20秒間浸漬後、外観を目視で観察することにより吸水半銅付きはんだ耐熱性を評価した。評価結果は、膨れが確認されなかったものを「OK」、膨れが確認されたものを「膨れ」として表1に記載した。

40

【0091】

(6) 難燃性

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた、長さ125mm、幅12.5mmの評価基板を作製し、UL-94垂直試験法に準拠して測定した。

【0092】

製造例1: [変性マレイミド樹脂 (A-1) の製造]

温度計、攪拌装置及び還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積2リットルの反応容器に、両末端ジアミン変性シロキサン (信越化学工業株式会社製、商品名: X-22-161A) 15.9gと、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェ

50

ニルメタン（日本化薬株式会社製、商品名：KAYAHARD（登録商標）A-A）28.6gと、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン（ケイ・アイ化成株式会社製、商品名：BMI）280.5gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル200.0gと、を入れ、126 で還流させながら5時間反応させて変性マレイミド樹脂（A-1）の溶液を得た。

【0093】

製造例2：〔変性マレイミド樹脂（A-2）の製造〕

温度計、攪拌装置及び還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積2リットルの反応容器に、両末端ジアミン変性シロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：X-22-161B）14.4gと、2,2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（和歌山精化工業株式会社製、商品名：BAPP）56.9gと、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン（ケイ・アイ化成株式会社製、商品名：BMI）253.7gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル200.0gと、を入れ、126 で還流させながら5時間反応させて変性マレイミド樹脂（A-2）の溶液を得た。

10

【0094】

製造例3：〔変性マレイミド樹脂（A-3）の製造〕

温度計、攪拌装置及び還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積2リットルの反応容器に、両末端ジアミン変性シロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：X-22-161B）15.6gと、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（日本化薬株式会社製、商品名：KAYAHARDA-A）21.8gと、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：BMI-4000）274.2gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル：200.0gと、を入れ、120 で4時間反応させて変性マレイミド樹脂（A-3）の溶液を得た。

20

【0095】

製造例4：〔変性マレイミド樹脂（A-4）の製造〕

温度計、攪拌装置及び還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積2リットルの反応容器に、両末端ジアミン変性シロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：X-22-161A）16.6gと、2,2'-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（和歌山精化工業株式会社製、商品名：BAPP）25.5gと、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：BMI-4000）292.6gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル200.0gと、を入れ、126 で還流させながら6時間反応させて変性マレイミド樹脂（A-4）の溶液を得た。

30

【0096】

実施例1～8及び比較例1～5

表1に示す配合割合（表中の数値は固形分の質量部であり、溶液（有機溶媒を除く）又は分散液の場合は固形分換算量である。）に従って組成物を配合及び混合し、溶媒にメチルエチルケトン及びトルエンを用いて固形分濃度65質量%のワニスを作製した。

次に、このワニスを厚さ0.1mmのEガラスクロス（日東紡績株式会社製）に含浸塗工し、160 で5分間加熱乾燥し、熱硬化性樹脂組成物の含有量が46質量%のプリプレグを得た。

40

このプリプレグを4枚重ね、12μmの電解銅箔を上下に配置し、圧力2.5MPa、温度200 で90分間プレスを行って、銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の評価結果を表1に示す。

【0097】

配合に用いた各成分について以下に示す。

【0098】

〔（A）変性マレイミド樹脂〕

変性マレイミド樹脂（A-1）：製造例1で調製した変性マレイミド樹脂（A-1）

50

変性マレイミド樹脂 (A - 2) : 製造例 2 で調製した変性マレイミド樹脂 (A - 2)

変性マレイミド樹脂 (A - 3) : 製造例 3 で調製した変性マレイミド樹脂 (A - 3)

変性マレイミド樹脂 (A - 4) : 製造例 4 で調製した変性マレイミド樹脂 (A - 4)

【0099】

[ (B) 熱可塑性エラストマー ]

・タフテック H 1 0 5 1 : 水添スチレン - ブタジエン共重合樹脂 (スチレン量 : 4 2 質量 %) (旭化成ケミカルズ株式会社製)

・タフテック H 1 0 5 3 : 水添スチレン - ブタジエン共重合樹脂 (スチレン量 : 2 9 質量 %) (旭化成ケミカルズ株式会社製)

・タフテック M 1 9 1 3 : カルボン酸変性水添スチレン - ブタジエン共重合樹脂 (スチレン量 : 3 0 質量 %) (旭化成ケミカルズ株式会社製)

・セプトン 2 0 0 2 : 水添スチレン - イソプレン共重合樹脂 (スチレン量 : 3 0 質量 %) (株式会社クラレ製)

【0100】

[ (C) 芳香族ビニル化合物由来の構造単位と無水マレイン酸由来の構造単位とを含有する共重合樹脂 ]

・SMA - EF 8 0 (スチレン / 無水マレイン酸モル比 = 8) (サートマー社製)

【0101】

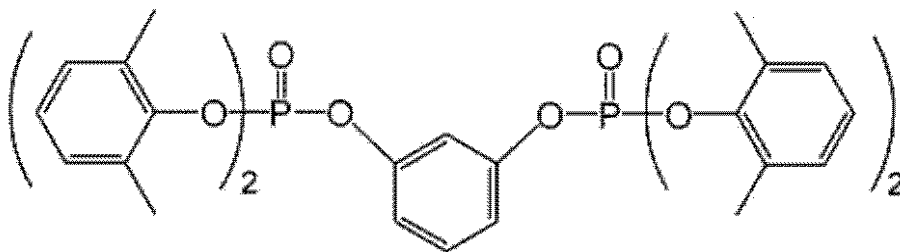
[ (D) リン系難燃剤 ]

・PX - 200 : 芳香族リン酸エステル (下記構造式参照、1, 3 - フェニレン - ビス - (ジ - 2, 6 - キシレニルホスフェート)) リン含有量 9 質量 % (大八化学工業株式会社製)

【0102】

【化17】

PX-200



・OP - 9 3 5 : ホスフィン酸アルミニウム、リン含有量 2 3 質量 % (クラリアントジャパン株式会社製)

・SPB - 1 0 0 : シクロホスファゼン、リン含有量 1 3 質量 % (大塚化学株式会社製)

・HCA - HQ - HS : 1 0 - (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 9, 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - フォスファフェナントレン - 1 0 - オキサイドの微粉碎品、リン含有量 9 . 6 質量 % (三光株式会社製、平均粒子径 1 . 5 μ m)

【0103】

[ (E) 硬化促進剤 ]

・TPP - MK : テトラフェニルホスホニウムテトラ - p - トリルボレート (北興化学工業株式会社製)

・パーブチル - P : , ' - ビス (t - 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)

・2E4MZ : 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (四国化成工業株式会社製)

・2E4MZ - A : 2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - (1 ' ) ] - エチル - s - トリアジン (四国化成工業株式会社製)

【0104】

[ (F) 無機充填材 ]

10

20

30

40

50

・球状溶融シリカ（株式会社アドマテックス製、平均粒子径：0.5 μm）

【0105】

【表1】

項目	実施例								比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5		
(A) 変性マレイミド樹脂	A-1	80	-	-	-	-	80	80	-	80	-	-	-	-	
	A-2	-	80	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	82	
	A-3	-	-	80	-	80	-	-	-	-	100	-	-	-	
	A-4	-	-	-	80	-	-	-	80	-	-	-	80	-	
(B) 熱可塑性エラストマー	タフテックH1051	10	-	-	-	-	-	-	10	20	-	-	-	-	
	タフテックH1053	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	
	タフテックM1913	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	
	セプトン2002	-	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	8	
(C) 共重合樹脂	SMA-EF80	10	10	10	10	10	10	10	10	-	-	10	10	10	
(D) リン系難燃剤*1	PX-200	1.0	-	-	2.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	
	OP-935	1.0	0.5	-	-	-	1.0	-	-	1.0	1.0	-	-	-	
	SPB-100	-	1.5	2.0	-	-	-	1.0	-	-	1.0	-	-	-	
	HCA-HQ-HS	-	-	-	-	2.0	-	-	1.0	-	-	-	-	-	
(E) 硬化促進剤	TPP-MK	0.5	-	0.5	0.5	0.5	-	0.5	-	0.5	-	0.5	-	-	
	パーブチルP	-	0.8	-	-	-	1.0	-	1.0	-	0.8	-	1.0	0.8	
	2E4MZ	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5	-	
(F) 無機充填材	球状溶融シリカ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(1) ガラス転移温度 (Tg: °C)	257	254	261	258	261	254	258	256	261	264	264	255	253	
積層板の性能	(2) 熱膨張率 (×10 <sup>-6</sup> /°C)	10.1	9.9	9.8	10.0	9.8	9.7	9.8	9.8	9.1	8.9	9.5	9.6	9.3	
	(3) 誘電特性	比誘電率 (-)	4.12	4.13	4.12	4.10	4.13	4.11	4.12	4.12	3.98	4.41	4.41	4.36	4.11
		誘電正接 (-)	0.0057	0.0060	0.0061	0.0056	0.0059	0.0056	0.0058	0.0057	0.0054	0.0088	0.0058	0.0058	0.0060
	(4) 銅付はんだ耐熱性 (288°C、フロート) (min)	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	47	>60	>60	>60	>60
	(5) 吸水半銅付はんだ耐熱性 (PCT 5hr, 288°C, Dip)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	膨れ	OK	OK	OK	OK
	(6) 難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1	V-1	V-1

\*1 (D)リン系難燃剤の配合量はリン原子換算

【0106】

表1から明らかなように、実施例1～8で得られた積層板は、ガラス転移温度、熱膨張率、誘電特性、銅付はんだ耐熱性、吸水半銅付はんだ耐熱性、難燃性の全てに優れている。

一方、比較例1～5は、誘電特性又は吸水半銅付はんだ耐熱性、難燃性のいずれかの特性に劣っている。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて得られるプリント配線板は、高ガラス転移温度、低熱膨張性、低誘電特性、高耐熱性を有するため、高集積化された半導体パッケージ及び高速通信に対応した電子機器用プリント配線板として有用である。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(72)発明者 中村 幸雄

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

(72)発明者 飯島 利行

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

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB28 AD02 AD09 AD45 AD52 AE01 AE02  
AE04 AE06 AE07 AF06 AF15 AF19 AF27 AG03 AG14 AG17  
AG19 AH02 AJ04 AK02 AK14 AL13  
4J002 AC002 BB002 BG042 BH013 BP012 CF002 CK022 CL002 CM041 CP032  
DE078 DE138 DE148 DE188 DE238 DE248 DH046 DH056 DJ008 DJ018  
DJ048 DJ058 DK008 DL008 EG047 EG087 EK037 EU117 EU137 EU186  
EW017 EW046 EW126 EW136 EW156 FA048 FA108 FD018 FD136 FD157  
4J043 PA02 QC07 RA08 RA34 SA06 SA43 SA47 SA61 SA71 SA72  
SA85 SB03 TA01 TA61 TA67 TA70 TA71 TB01 UA042 UA122  
UA131 UA132 UA141 UA142 UA151 UA152 UA352 UA781 UB011 UB012  
UB121 UB122 UB131 UB132 UB142 UB152 UB401 UB402 VA031 VA041  
VA042 VA052 WA09 WA16 XA03 XA13 XB02 ZA06 ZA12 ZA35  
ZA43 ZB50 ZB59