

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6180154号
(P6180154)

(45) 発行日 平成29年8月16日 (2017. 8. 16)

(24) 登録日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 71/12 (2006. 01)	C O 8 L 71/12
C O 8 K 5/5313 (2006. 01)	C O 8 K 5/5313
C O 8 L 63/00 (2006. 01)	C O 8 L 63/00 A
C O 8 K 5/357 (2006. 01)	C O 8 K 5/357
B 3 2 B 27/00 (2006. 01)	B 3 2 B 27/00 1 O 3
請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-74651 (P2013-74651)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成25年3月29日 (2013. 3. 29)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2014-198780 (P2014-198780A)		東京都千代田区神田神保町一丁目 1 O 5 番地
(43) 公開日	平成26年10月23日 (2014. 10. 23)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成28年3月1日 (2016. 3. 1)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100142387
			弁理士 齋藤 都子
		最終頁に続く	

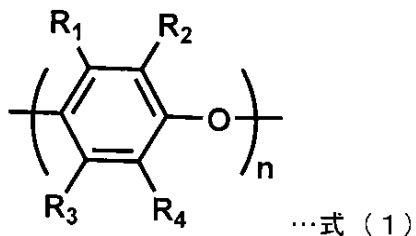
(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

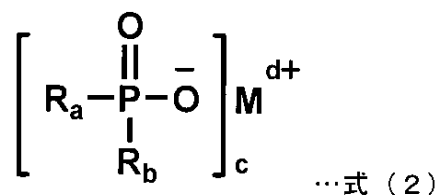
以下の式 (1) :

【化 7】



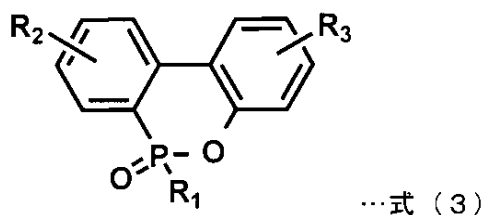
{式中、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアミノ基、ニトロ基又はカルボキシル基を表す。} で表される基本骨格を有する樹脂及び熱硬化成分からなる熱硬化性樹脂 100 質量部に対し、以下の式 (2) :

【化 8】



{式中、 R_a と R_b は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ のアルキル基であり、 M は、アルカリ金属、アルミニウム、亜鉛、鉄又はホウ素であり、 c と d は、1～3の数字であり、 d は、 M の正電荷の数であり、そして c は、 M に対応するホスフィン酸アニオンの数を表す。}で表されるアルキルホスフィン酸塩を5質量部以上30質量部以下で、かつ、以下の式(3)：

【化 9】

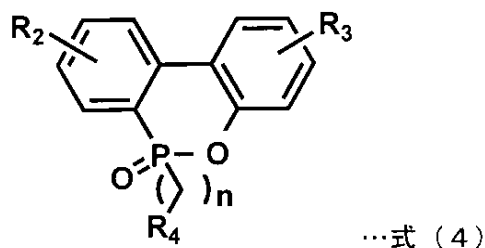


{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素原子又は有機基である。}で表されるリン系難燃剤である9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体を1質量部以上30質量部以下で含み、さらに前記式(2)で表されるアルキルホスフィン酸塩と、前記式(3)で表されるリン系難燃剤である9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体とをその合計量で35質量%以上含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

前記式(3)で表されるリン系難燃剤が、以下の式(4)：

【化 10】



{式中、 n は、1以上の整数であり、 R_4 は、置換基を有してもよい、フェニル基、直鎖若しくは分枝鎖若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又は水素原子である。}で表される、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記式(1)で表される基本骨格を有する樹脂の、前記熱硬化性樹脂中に占める割合が、50質量%以上100質量%以下である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記熱硬化性成分が、(a)エポキシ樹脂、又は(b)少なくとも1つのC-N結合を有する成分である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

10

20

30

40

50

前記 (b) 少なくとも 1 つの C-N 結合を有する成分が、(b 1) 分子内に反応性 C-C 不飽和結合、及び (b 2) トリアジン骨格又はイソシアヌル骨格を有する熱硬化性成分である、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (b 1) 分子内に反応性 C-C 不飽和結合、及び (b 2) トリアジン骨格又はイソシアヌル骨格を有する熱硬化性成分が、トリアルケニルイソシアヌレートである、請求項 5 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物と溶媒を含むワニス。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のワニスと基材を複合し、溶媒を乾燥除去して製造した樹脂複合体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の樹脂複合体を硬化されてなる硬化体の層を含む積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフェニレンエーテル（以下、「PPE」と略記することがある。）を含む樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

衛星通信等高周波領域で使用する積層板には誘電特性が優れていることが求められる。PPE は広い周波数範囲、温度範囲及び湿度範囲で誘電率及び誘電正接がいずれも安定しており、かつ誘電正接が低い材料として着目されている。

また、プリント配線板は製品安全面から難燃性が必要であるため、プリント配線板を構成する絶縁樹脂には芳香族臭素化物等の有機ハロゲン化合物を配合し難燃性を付与する方法が一般的に用いられていた。しかしながら、有機ハロゲン化合物は燃焼時に毒性の強いハロゲン化水素やダイオキシン等を発生する可能性があり、ハロゲン原子を含有しないリン化合物等の難燃剤への代替が求められている。

【0003】

以下の特許文献 1 には、PPE を含む絶縁樹脂組成物にリン含有難燃剤を用いる試みがなされており、末端水酸基をエテニルベンジル基で修飾した低分子量 PPE と架橋型硬化剤を含有する PPE 組成物において、非ハロゲン難燃剤としてホスフィン酸塩化合物を用いることが記載されている。

また、以下の特許文献 2 には、ホスフィン酸アルミニウムとホスファフェナントレン化合物を難燃剤として併用して、エポキシ樹脂組成物としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2010-53178 号公報

【特許文献 2】国際公開第 WO2010/076276 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述した特許文献のいずれにおいても、ハロゲン系難燃剤を使用せずに良好な難燃性を有し、誘電特性に優れ、しかも流動性に優れる PPE 樹脂組成物を実現する観点からは、なお改良の余地を有するものであった。

本発明が解決しようとする課題は、ハロゲン系難燃剤を使用せずに良好な難燃性を有し、誘電特性に優れ、しかも流動性に優れる PPE 樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

40

50

前記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討し実験を重ねた結果、予想外にも、ハロゲン系難燃剤に代えて、PPE樹脂組成物に、アルキルホスフィン酸塩系難燃剤と9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体とを特定割合で組み合わせて使用することにより、流動性が良好な樹脂組成物を与え、これを用いて製造された積層板にPPEの有する優れた誘電特性とTgを付与しうることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。一般に、PPEは流動性が悪く、基材への接着性も悪いが、アルキルホスフィン酸も流動性を悪くし、接着性も悪くする成分である。但し、アルキルホスフィン酸は、一般的なリン系化合物の欠点であるTgや電気特性を低下させるものではない。かかる状況下、本願発明者らは、アルキルホスフィン酸アルミニウムとホスファフェナントレン誘導体とを併用し、その作用効果を実験により確認したものである。

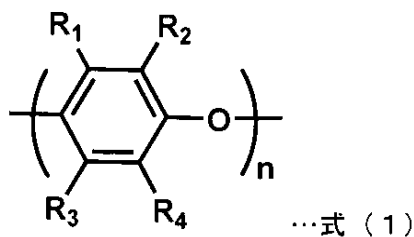
10

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

【0007】

[1] 以下の式(1)：

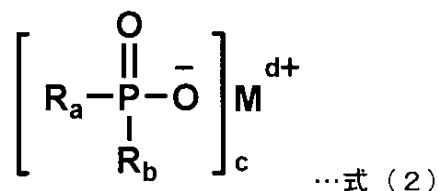
【化1】



20

{式中、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアミノ基、ニトロ基又はカルボキシル基を表す。}で表される基本骨格を有する樹脂及び熱硬化成分からなる熱硬化性樹脂100質量部に対し、以下の式(2)：

【化2】

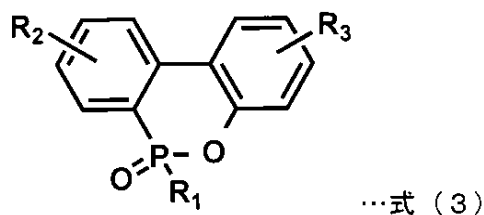


30

{式中、R_aとR_bは、C₁～C₇のアルキル基であり、Mは、アルカリ金属、アルミニウム、亜鉛、鉄又はホウ素であり、cとdは、1～3の数字であり、dは、Mの正電荷の数であり、そしてcは、Mに対応するホスフィン酸アニオンの数を表す。}で表されるアルキルホスフィン酸塩を5質量部以上30質量部以下で、かつ、以下の式(3)：

40

【化 3】

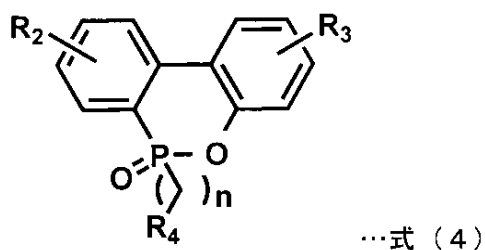


{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素原子又は有機基である。}で表されるリン系難燃剤である9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体を1質量部以上30質量部以下で含む、さらに前記式(2)で表されるアルキルホスフィン酸塩と、前記式(3)で表されるリン系難燃剤である9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体とをその合計量で35質量%以上含むことを特徴とする樹脂組成物。

【0008】

[2] 前記式(3)で表されるリン系難燃剤が、以下の式(4)：

【化 4】



{式中、 n は、1以上の整数であり、 R_4 は、置換基を有してもよい、フェニル基、直鎖若しくは分枝鎖若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又は水素原子である。}で表される、前記[1]に記載の樹脂組成物。

【0009】

[3] 前記式(1)で表される基本骨格を有する樹脂の、前記熱硬化性樹脂中に占める割合が、50質量%以上100質量%以下である、前記[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

【0010】

[4] 前記熱硬化性成分が、(a)エポキシ樹脂、又は(b)少なくとも1つのC-N結合を有する成分である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0011】

[5] 前記(b)少なくとも1つのC-N結合を有する成分が、(b1)分子内に反応性C-C不飽和結合、及び(b2)トリアジン骨格又はイソシアヌル骨格を有する熱硬化性成分である、前記[4]に記載の樹脂組成物。

【0012】

[6] 前記(b1)分子内に反応性C-C不飽和結合、及び(b2)トリアジン骨格又はイソシアヌル骨格を有する熱硬化性成分が、トリアルケニルイソシアヌレートである、前記[5]に記載の樹脂組成物。

【0013】

[7] 前記[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物と溶媒を含むワニス。

【0014】

[8] 前記[7]に記載のワニスと基材を複合し、溶媒を乾燥除去して製造した樹脂複合体。

10

20

30

40

50

【0015】

[9] 前記[8]に記載の樹脂複合体を硬化されてなる硬化体の層を含む積層体。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、ハロゲン系難燃剤を使用せずに良好な難燃性を有し、誘電特性に優れ、しかも流動性に優れたPPE樹脂組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0017】

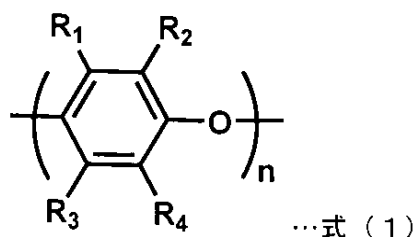
以下、本発明を実施するための例示の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0018】

<樹脂組成物>

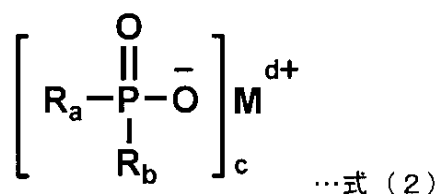
本実施の形態のポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、以下の式(1)：

【化4】



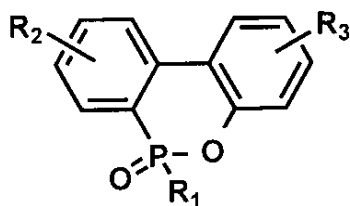
{式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアミノ基、ニトロ基又はカルボキシル基を表す。} で表される基本骨格を有する樹脂及び熱硬化成分からなる熱硬化性樹脂100質量部に対し、以下の式(2)：

【化5】



{式中、 R_a と R_b は、 $C_1 \sim C_7$ のアルキル基であり、Mは、アルカリ金属、アルミニウム、亜鉛、鉄又はホウ素であり、cとdは、1～3の数字であり、dは、Mの正電荷の数であり、そしてcは、Mに対応するホスフィン酸アニオンの数を表す。} で表されるアルキルホスフィン酸塩を5質量部以上30質量部以下で、かつ、以下の式(3)：

【化 6】



…式 (3)

{式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素原子又は有機基である。}で表されるリン系難燃剤である9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体を1質量部以上30質量部以下で含み、さらに前記式(2)で表されるアルキルホスフィン酸塩と、前記式(3)で表されるリン系難燃剤である9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド誘導体とをその合計量で35質量%以上含む。

【0019】

本実施形態においては、その作用効果についての詳細は詳らかではないが、アルキルホスフィン酸アルミニウムとホスファフェナントレン誘導体とを特定割合で併用することで、樹脂組成物の熔融粘度を低減し得、硬化物中の難燃剤の分散性を向上し、相乗的に良好な難燃効果を実現し得るものと推察される。これまで、アルキルホスフィン酸アルミニウムを熱硬化性PPE組成物(特に、優れた性能を発現する高分子量PPE系組成物)に使用することは熔融時の粘度が高いために成型性に乏しかったが、上記組成物を利用することで、成型性に優れた高分子量PPE組成物を提供することもできる。成型性に優れた高分子量PPE組成物は、成型後の基板Tgや誘電特性を大幅に向上させる観点から好適である。

【0020】

前記式(1)で表される基本骨格を有する樹脂としては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル)等、更に、2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2-メチル-6-ブチルフェノール等)との共重合体、及び、2, 6-ジメチルフェノールとビフェノール類又はビスフェノール類とをカップリングさせて得られるポリフェニレンエーテル共重合体、等が挙げられ、好ましい例は、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)である。

【0021】

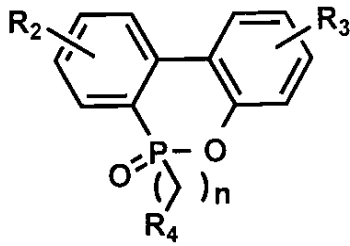
前記式(2)で表されるアルキルホスフィン酸塩の、前記熱硬化性樹脂100質量部に対する配合量としては、5質量部以上30質量部以下、好ましくは10質量部以上30質量部以下、より好ましくは10質量部以上25質量部以下である。このような配合量とすることは、難燃性を発現させるためのリン含有量を含有することができる観点から好ましい。

また、前記式(3)で表されるリン系難燃剤の、前記熱硬化性樹脂100質量部に対する配合量としては、1質量部以上30質量部以下、好ましくは5質量部以上20質量部以下、より好ましくは5質量部以上15質量部以下である。このような配合量とすることは、樹脂の流動性を適切な範囲に制御できる観点から好ましい。

【0022】

前記式(3)で表されるリン系難燃剤は、誘電特性が良好である観点から、好ましくは以下の式(4)：

【化 8】



…式 (4)

10

{式中、nは、1以上の整数であり、 R_4 は、フェニル基、直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又は水素原子である。}で表されるものである。

【0023】

また、前記式(1)で表される基本骨格を有する樹脂の、前記熱硬化性樹脂中に占める割合は、好ましくは50質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは60質量%以上70質量%以下である。当該割合をこのような範囲に設定することは、ポリフェニレンエーテルの優れた電気特性を発現できる観点から好ましい。

【0024】

前記熱硬化性成分は、樹脂組成物の取扱い性が良好の観点から、(a)エポキシ樹脂、又は(b)少なくとも1つのC-N結合を有する成分であることが好ましい。

20

また、前記(b)少なくとも1つのC-N結合を有する成分は、硬化物の耐熱性が良好な観点から、(b1)分子内に反応性C-C不飽和結合、及び(b2)トリアジン骨格又はイソシアヌル骨格を有する熱硬化性成分であることが好ましい。中でも、ポリフェニレンエーテルとの相溶性が良好な観点から、トリアルケニルイソシアヌレートであることが好ましい。

【0025】

<その他の成分>

前記樹脂組成物は、上述の各成分に加え、架橋型硬化性成分を含有することが好ましい。

30

架橋型硬化性成分としては、上述した(a)エポキシ樹脂、又は(b)少なくとも1つのC-N結合を有する成分のほか、フェノール樹脂、シアネートエステル類などの熱硬化性樹脂や、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、ジアリルシアヌレート等、分子内に2個以上の不飽和基をもつモノマー、等が挙げられる。

また、このような架橋型硬化性成分の配合量としては、前記PPE100質量部に対して、好ましくは5~95質量部、より好ましくは10~80質量部、更に好ましくは10~70質量部、最も好ましくは20~70質量部である。架橋型硬化性成分の配合量を5質量部以上とすることは、樹脂組成物の溶融粘度を良好に低減させる観点や、加熱加圧成型などによる成型性が良好となる観点、また、樹脂組成物の耐熱性を向上させる観点から好ましい。一方、架橋型硬化性成分の量を95質量部以下とすることは、PPEの有する優れた誘電率や誘電正接を発現させる観点から好ましい。

40

【0026】

前記樹脂組成物は、前記架橋型硬化性成分の開始剤をさらに含むことが好ましい。

開始剤としては、例えば、ビニルモノマーの重合反応を促進する能力を有する任意の開始剤を使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサ-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジク

50

ミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。また、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等のラジカル発生剤も反応開始剤として使用できる。中でも、耐熱性及び機械特性に優れ、更に低い誘電率及び誘電正接を有する硬化物を与えることができるという観点から、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、及び2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

10

【0027】

開始剤の使用量は適宜設定できるが、一般的には、架橋型硬化性成分100質量部に対して、重合反応を良好に促進する観点から、好ましくは1.0質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは5.0質量部以上であり、硬化物の誘電率及び誘電正接を低く抑えることができる観点から、好ましくは25質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

【0028】

前記樹脂組成物は、前記PPEとは異なる他の樹脂(例えば、熱可塑性樹脂)を含有させることができる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ジビニルベンゼン、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、塩化ビニル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、酢酸ビニル、四フッ化エチレン等のビニル化合物の単独重合体及び2種以上のビニル化合物の共重合体、並びに、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレングリコール等を例として挙げることができる。これらの中でもスチレンの単独重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、及びスチレン-エチレン-ブタジエン共重合体が、樹脂組成物の溶剤への溶解性及び成形性の観点から好ましく用いることができる。

20

【0029】

このような他の樹脂の使用量は、PPEの100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、更に好ましくは20質量部以上であり、PPEの優れた誘電特性及び耐熱性を発現させる点から、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは50質量部以下である。

30

ここで、他の樹脂成分にエポキシ樹脂を用いる場合は、PPEの優れた誘電特性を硬化性樹脂組成物に反映させるため、硬化性樹脂組成物に占めるエポキシ樹脂の範囲を0質量%以上10質量%以下とするのが好ましく、中でも接着性を向上させる観点から0.1質量%以上10質量%以下とするのがより好ましい。

【0030】

前記樹脂組成物は、目的に応じ、適当な添加剤を更に含有してもよい。添加剤としては、熱安定剤、酸化防止剤、UV吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤等が挙げられる。

40

無機充填剤としては、無機充填剤として一般的に使用されているものであれば特に制限されるものではなく、例えばタルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を使用することができる。誘電特性を考慮する場合には、シリカを使用することが望ましい。これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体の5~40質量%の割合で配合することが望ましい。

【0031】

<ワニス、樹脂組成物複合体、及び積層板>

上述したPPE樹脂組成物は、溶媒と配合してワニスとすることができる。また、当該

50

ワニスを基材に塗布し、次いで該ワニス塗布された基材から溶媒を除去・乾燥して、樹脂組成物複合体（例えば、いわゆるプリプレグ）を得ることができる。更に、当該樹脂組成物複合体を硬化し、硬化体の層を含む積層体を形成することができる。

【0032】

前記ワニスを形成する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶媒、およびメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類であることができる。樹脂分散液中の有機溶媒の量は、所望のワニス濃度に依存して適宜選択されうる。ワニスの安定性や樹脂複合体を製造するために適した粘度を有する点から、PPE100重量部に対して100質量部以上900質量部が好ましく、120質量部以上700質量部以下がさらに好ましい。

10

【0033】

前記ワニスを基材に塗布し、次いで該ワニス塗布された基材から溶媒を除去・乾燥して、プリプレグ等を形成する際に用いられる基材としては、特に限定されない。

このような基材としては、例えば、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマット等の各種ガラス布；アスベスト布、金属繊維布、その他の合成若しくは天然の無機繊維布；全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の液晶繊維から得られる織布又は不織布；綿布、麻布、フェルト等の天然繊維布；カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙ーガラス混織糸から得られる布等の天然セルロース系基材；ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルム；等を単独で又は2種以上組合せて用いることができる。

20

【0034】

樹脂組成物複合体中の、PPE、熱硬化成分、及び任意のその他の成分の合計含有率（以下、樹脂含有率ともいう。）は、基材の厚さ及びプリプレグの使用目的に応じて適宜設定すればよく、例えば、基材としてガラスクロスを使用した場合、ガラスクロスの誘電率は樹脂の誘電率に比べて高いため、樹脂の含有率を増やした方が誘電特性的に有利となる。一般的には、樹脂含有率は、誘電特性を向上させる観点、及び成型性を良好にする観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、樹脂組成物複合体を硬化させて得られる硬化体の剛性を向上する観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

30

また、プリプレグは、PPE100質量部に対して、熱硬化成分を、好ましくは5～95質量部、より好ましくは10～80質量部、更に好ましくは10～70質量部、更に好ましくは20～70質量部含有する。熱硬化成分の量が5質量部以上である場合、プリプレグを用いて基板を形成することによって積層板を形成する際、樹脂が基材中に良好に含浸し絶縁信頼性に優れた積層板が得られ、また、95質量部以下である場合、弾性率等の機械特性や誘電特性に優れた積層板が得られる。

【0035】

前記ワニスを前記した基材に含浸し、溶媒を乾燥除去する際の、乾燥条件としては特に減退されない。このような乾燥条件としては、例えば、50℃～150℃で1分～30分間、プリプレグを加熱することにより溶媒を除去する方法を採用し得る。樹脂組成物複合体においては、ワニスに含まれていた固形分が基材中に含浸されている。該固形分は樹脂組成物複合体表面に層を形成していてもよい。

40

【0036】

積層板は、前記樹脂組成物を硬化させて得ることができる。典型的には、1枚又は複数枚のプリプレグを銅箔等の基材と重ねた後、加熱加圧成型により樹脂成分を硬化させて絶縁層を形成して得られるプリント配線板である。プリント配線板は、前記樹脂組成物又は樹脂組成物複合体を用いて形成されていることにより、優れた絶縁信頼性及び機械特性を有することができる。

【0037】

50

プリプレグはプリント基板を形成するために必要な樹脂流動性を有していることが好ましい。樹脂フロー量としては、2%以上10%以下であることが望ましい。樹脂フロー量が2%以上であると、通常のプレス成形温度での成形性に優れ、かすれ及びボイドが低減された回路埋め込み性が良好な硬化物、更にはこれを含む積層板を形成することができ、他方、樹脂フロー量が10%以下であれば、例えば、硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む積層板を形成する場合に、積層板の積層位置ずれを小さくすることができ、またインピーダンス制御が容易となる点で、好ましい。

【0038】

加熱加圧成型の条件は、製造する積層板の厚みやプリプレグの樹脂含有率にもよるが、例えば、温度を180～220℃、圧力を5～60kg/cm²、時間を30～150分

10

【0039】

上述した樹脂組成物、ワニス、樹脂複合体、積層体は、電気・電子部品等に好ましく用いられる。

尚、本開示で上記した各パラメータは、以下の実施例において説明する方法又はこれと同等であることが当業者に理解される方法によって測定される値である。

【実施例】

【0040】

以下、実施例により本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態は以下の実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例及び比較例中の各物性は、以下の方法によ

20

【0041】

(1) 樹脂流動性

硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2%となるように、IPCスタイル2116ガラスクロスに含浸されてなる150mm角のプリプレグを試験片とする。プリプレグを2枚重ねたものの両面に厚さ12μmの銅箔（古河電工製、F2-W S箔）を重ねて、室温から昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力10kg/cm²の条件で真空プレスを行い、130℃まで達したら昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力40kg/cm²の条件で真空プレスを行い、200℃まで達したら温度を200℃に保ったまま圧力30kg/cm²、60分成型する。150mm角部から流れ出した樹脂を取り除いて積層板を得る。この積層板について質量を求め、積層板の質量(g)とする。積層板前駆体の質量(g)と積層板の質量(g)とを用い、下記式により、硬化性樹脂組成物の硬化時樹脂フロー量(%)を求める。

30

硬化時樹脂フロー量(質量%) = (積層板前駆体の質量(g) - 積層板の質量(g)) / 積層板前駆体の質量(g) × 100

以下の表中、この樹脂フロー量が2質量%以上10質量%以下であるとき「○」として、樹脂フロー量が5質量%以上10質量%以下であるとき「◎」として、2質量%未満又は10%以上であるとき「×」として評価した。

【0042】

(2) 基板のT_g

40

プリプレグを2枚重ねたものの両面に厚さ18μmの銅箔（古河電工製、GTS-MP箔）を重ねて、200℃、40kg/cm²の条件で60分間加熱加圧成型し、厚さ0.3mmの銅張積層板を作製した。銅箔をエッチングにより除去し、水洗して風乾した後の基板について、Rheo Vibron（エー・アンド・ディー製）で、昇温速度5℃/min、引っ張り周波数10Hzで粘弾性測定を実施し、tanδのピークの現れる温度をガラス転移温度(T_g)とした。

【0043】

(3) 誘電特性（誘電正接）

積層板の1GHzにおける誘電率及び誘電正接を、インピーダンスアナライザーを用いて測定した。測定装置としてインピーダンスアナライザー（4291B op. 002

50

with 16453A, 16454A、Agilent Technologies社製)を用い、試験片厚さ:約2mm、電圧:100mV、周波数:1MHz~1.8GHzの条件で測定し、掃引回数100回の平均値として求めた。

【0044】

(4) 燃焼性

プリプレグを8枚重ねたものの両面に厚さ18μmの銅箔(古河電工製、GTS-MP箔)を重ねて、200℃、40kg/cm²の条件で60分間加熱加圧成型し、厚さ1.2mmの銅張積層板を作製した。銅箔をエッチングにより除去して得た積層板より125mm×13mmの評価サンプルを切り出し、UL-94難燃性試験に準じた方法で評価した。

10

【0045】

実施例、比較例において使用し、表1に示す原材料の略号を以下に示す。

・PPE1(ポリフェニレンエーテル1):S202A(旭化成ケミカルズ製、数平均分子量18000)

・PPE2(ポリフェニレンエーテル2):R4919(旭化成ケミカルズ製、数平均分子量18000、マレイン酸変性率0.5質量%)

・PPE3(ポリフェニレンエーテル3):以下の製造例1に記載の方法に従って製造した。

・TAIC:トリアリルイソシアヌレート(日本化成製)

・パーブチルP(Perbutyl P):α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日油製)

20

・シリカ:球状シリカ(Silica)(龍森製)

・ジエチルホスフィン酸A1:OP935(クラリアントジャパン製)

・HCA:ホスファフェナントレン。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。

・HCA類縁体1:10-ベンジル-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。

・HCA類縁体2:10-メチル-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。

・メラミンシアヌレート:堺化学工業株式会社製、MC2010Nグレード

30

【0046】

[製造例1]

90℃に加温されたオイルバスに10Lのフラスコを設置し、フラスコ内部に毎分30mlで窒素ガスを導入した。以降、操作は常に窒素ガス気流下で行った。ここに、PPE1000g、及びトルエン3000gを入れ、攪拌溶解させた。更に80gのビスフェノールAをメタノール350gに溶かした溶液を上記フラスコに攪拌しながら加えた。5分間攪拌を続けた後、6質量%ナフテン酸コバルトミネラルスピリット溶液3mlを注射器で加え、5分間攪拌を続けた。次いで、ベンゾイルパーオキシド溶液375gにトルエン1125gを加えて、ベンゾイルパーオキシド濃度が10質量%になるように希釈した溶液を滴下ロートに入れ、上記フラスコに2時間かけて滴下していった。滴下終了後、更に2時間加熱及び攪拌を続け、低分子量化PPEを含む反応液を得た。

40

【0047】

その後、反応液の温度を50℃に下げ、水酸化ナトリウム340gをイオン交換水3050gに溶解させた水溶液とテトラブチルアンモニウムヨード31gとを加えて、5分間攪拌した。続いて、塩化ベンジル1070gを加えてから温度50℃で4時間攪拌を続け、低分子量・ベンジル化PPEを含む反応液を得た。該反応液を静置し、2層分離させた後、下槽を除去した。更に水1000gを加え、攪拌した後静置し、再び2槽に分離させた後、下槽を除去した。次いで、メタノール200gを加え、同様に攪拌、静置し、2層に分離させた後、上層を除去した。更にメタノール100gを加え、同様に攪拌、静置し、2層に分離させた後、下層を回収して低分子量・ベンジル化PPEを含む反応液を得た

50

。これに多量のメタノールを加え、低分子量・ベンジル化 P P E を沈殿させ、ろ別後、乾燥させて低分子量・ベンジル化 P P E を得た。得られた低分子量・ベンジル化 P P E の数平均分子量は 2 8 0 0 であった。

【 0 0 4 8 】

[実施例]

実施例 1 ～ 8、及び比較例 1 ～ 6 において、以下の表 1 に示す組成の通りトルエンを用いてワニス进行调整し、0. 1 mm 厚みの E ガラスクロス（旭シェーベル製、2 1 1 6 タイプ）に含浸させ、溶媒除去することによって、樹脂含有率 6 1 % のプリプレグを得た。前記したように、得られたプリプレグの樹脂流動性を評価し、プレス成型により得た積層板に対して T g、誘電特性、及び難燃性を評価した。結果を以下の表 1 に示す。

10

【 0 0 4 9 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PPE1	55	0	55	44	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
PPE2	0	55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PPE3	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
架橋剤	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
硬化開始剤	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
シリカ	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ジエチル ホスフィン酸Al	25	25	25	25	30	30	25	10	30	3	0	10	35	25
HCA	10	10	0	0	0	0	30	30	0	0	0	0	0	0
HCA類縁体1	0	0	15	0	5	0	0	0	0	30	30	40	30	0
HCA類縁体2	0	0	0	15	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
メラミンシア ヌレート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
樹脂流動性	○	○	◎	◎	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
Tg	215	212	208	205	210	208	213	213	210	175	165	165	175	210
誘電特性	0.005	0.005	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0

【0050】

表 1 に示す結果から、実施例 1 ～ 8 においては、いずれも樹脂流動性は良好であり、Tg も 200℃ 以上と高く、誘電特性も 0.005 以下で難燃性 V-0 を示し、PPE の有する優れた性能を十分に発現した積層板が得られたことがわかる。

特に、ホスファフェナントレン誘導体としてベンジル化 HCA 又はメチル化 HCA を使用した実施例 3 と 4 では、未変性 HCA を使用した実施例 1、2、7、8 に比較して樹脂流動性や誘電特性に優れることがわかる。

これに反し、比較例 1 では、ジエチルホスフィン酸 A 1 のみを使用した場合、難燃性は V-1 に留まり、樹脂流動性も悪かった。また、比較例 2 に示すようにアルキルホスフィン酸 A 1 が少ない場合や、比較例 3 に示すように、ホスファフェナントレン誘導体のみを使用した場合では、難燃性が V 1 に留った。比較例 4 に示すようにホスファフェナントレンが過剰な場合は樹脂流動性が過度に高く、基板の T g も低下した。比較例 5 に示すようにアルキルホスフィン酸 A 1 が過剰な場合にも樹脂流動性が悪かった。また、ホスファフェナントレン誘導体に代えて、メラミンシアヌレートを使用した比較例 6 では、樹脂流動性が悪かった。

以上の結果より、アルキルホスフィン酸アルミニウムとホスファフェナントレン誘導体を特定割合で併用することで、プリント基板としての樹脂流動性を優れたものにすることができ、T g、誘電特性、及び難燃性に優れる P P E 基板（例えば、プリント基板）を製造することができることが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0051】

P P E 組成物は、ハロゲン系難燃剤を使用せずに良好な難燃性を有し、P P E の有する優れた誘電特性有する硬化物を与え、成型時の流動性が良好なため、高周波数帯を利用する電子機器のプリント配線板用の材料として好適に利用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 5/28 (2006.01) B 3 2 B 5/28 A

(74)代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(72)発明者 遠藤 正朗

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 内海 貴光

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 4 8 9 2 2 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 0 0 7 0 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 9 9 0 8 4 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 7 4 1 2 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 0 6 9 6 5 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 5 9 3 6 3 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 5 3 1 7 8 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 5 3 1 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 8 7 7 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 7 9 4 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 9 2 4 9 5 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 1 9 7 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

B 3 2 B 5 / 2 8

B 3 2 B 2 7 / 0 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)