

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6815539号
(P6815539)

(45) 発行日 令和3年1月20日 (2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月24日 (2020.12.24)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 A
C O 8 F 290/06 (2006.01)	C O 8 F 290/06
C O 9 J 4/00 (2006.01)	C O 9 J 4/00
C O 8 J 5/24 (2006.01)	C O 8 J 5/24

請求項の数 27 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2019-557756 (P2019-557756)	(73) 特許権者	514309583
(86) (22) 出願日	平成29年11月2日 (2017.11.2)		
(65) 公表番号	特表2020-517792 (P2020-517792A)		廣東生益科技股▲ふん▼有限公司
(43) 公表日	令和2年6月18日 (2020.6.18)		SHENGYI TECHNOLOGY
(86) 国際出願番号	PCT/CN2017/109051		CO., LTD.
(87) 国際公開番号	W02019/019465		中華人民共和國 5 2 3 8 0 8 廣東省東莞市
(87) 国際公開日	平成31年1月31日 (2019.1.31)	(74) 代理人	110001243
審査請求日	令和1年10月24日 (2019.10.24)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(31) 優先権主張番号	201710618306.7	(72) 発明者	▲蘇▼ 民社
(32) 優先日	平成29年7月26日 (2017.7.26)		中華人民共和國 5 2 3 8 0 8 廣東省東
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		莞市松山湖高新技術産業開發区工業西路 5 号

最終頁に続く

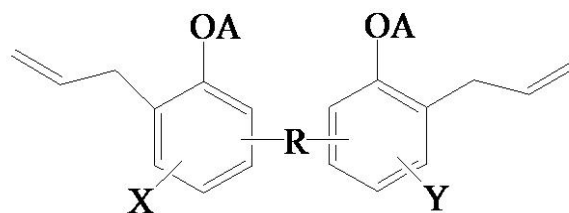
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、それにより製造されたブリブレッグ、金属箔張積層板および高周波配線基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン含有モノマーまたはリン含有樹脂および他の不飽和基含有熱硬化性樹脂を含む熱硬化性成分を含む熱硬化性樹脂組成物であって、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、式 I で表される構造を有する、ことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】

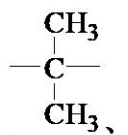


式 I

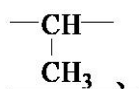
(ただし、R は、
【化 2】



【化 3】

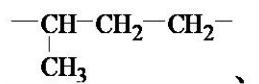


【化 4】

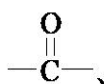


10

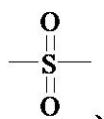
【化 5】



【化 6】

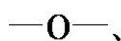


【化 7】

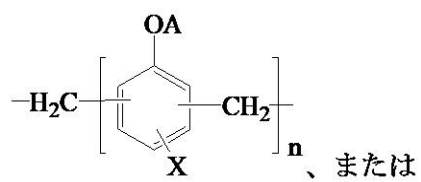


20

【化 8】

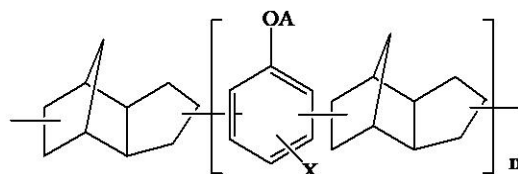


【化 9】



30

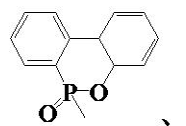
【化 10】



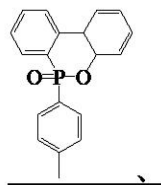
40

であり、XおよびYは、独立して水素、アリル基、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであり、Aは

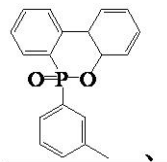
【化 11】



【化 1 2】

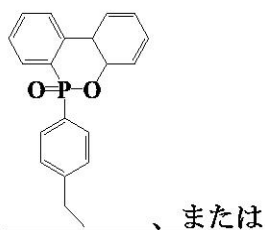


【化 1 3】



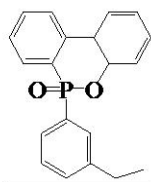
10

【化 1 4】



20

【化 1 5】



のいずれか1種であり、nは1～20の整数である。)

30

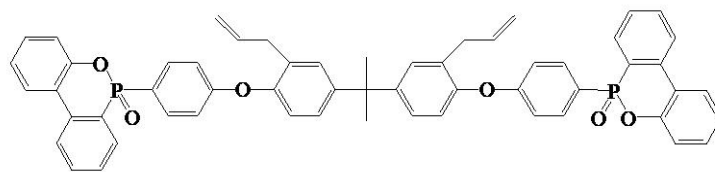
【請求項 2】

前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、リン含有量が3%より大きいリン含有モノマーまたはリン含有樹脂である、ことを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、下記式A～式Dで表される構造を有する化合物のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである、ことを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

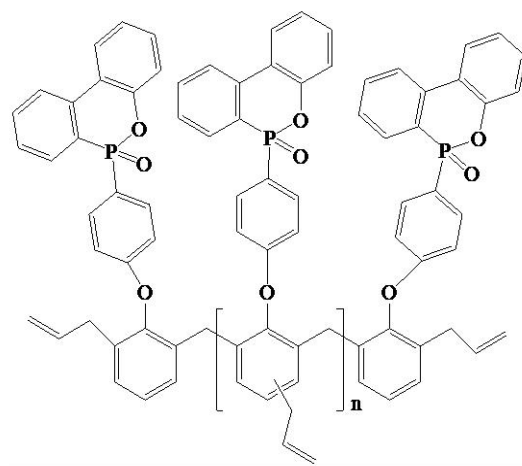
【化 1 6】



式A

40

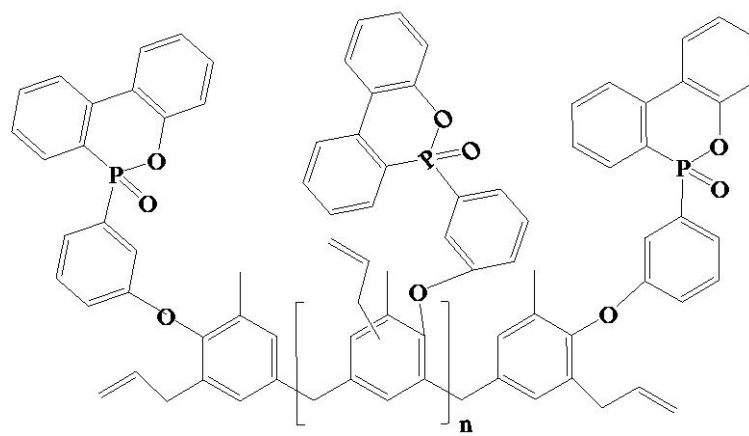
【化 1 7】



10

式B

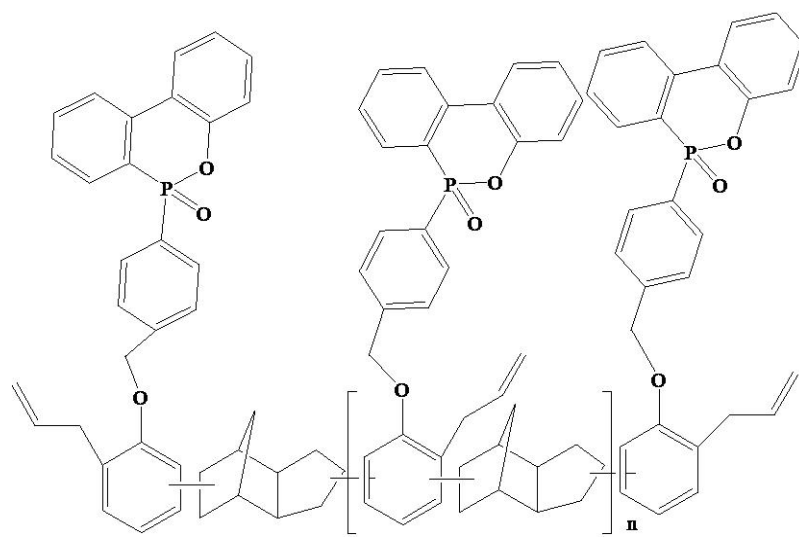
【化 1 8】



20

式C

【化 1 9】



40

式D(ただし、nは1～20の整数である。)

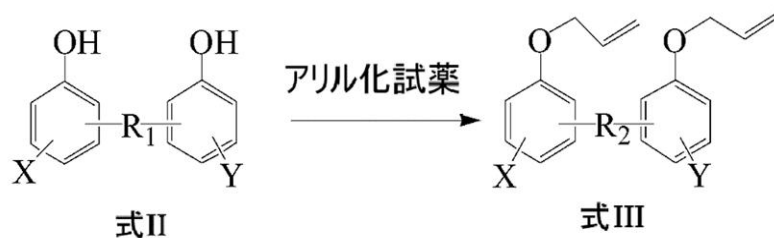
50

【請求項 4】

前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、

(1) 以下の反応式のように、式 I I で表されるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂とアリル化試薬とを反応させて式 I I I で表されるアリルエーテル化樹脂を得るステップと、

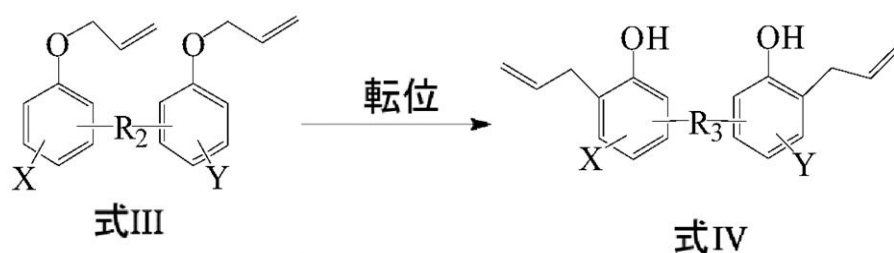
【化 2 0】



10

(2) 保護ガス雰囲気下で、式 I I I で表されるアリルエーテル化樹脂を加熱し、分子内転位反応を発生して式 I V で表されるアリル化フェノール系樹脂を得るステップと、

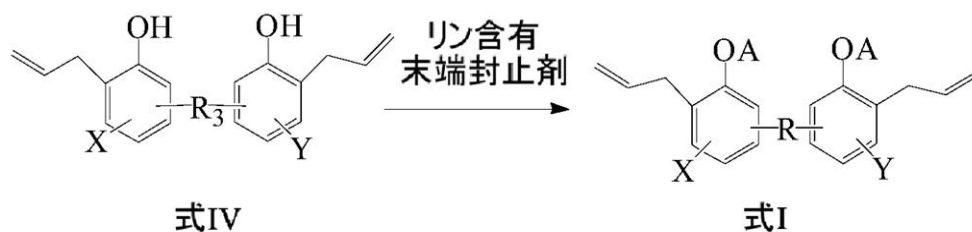
【化 2 1】



20

(3) 式 I I I で表されるアリル化フェノール系樹脂とリン含有末端封止剤とを反応させて式 I で表されるリン含有モノマーまたはリン含有樹脂を得るステップと、

【化 2 2】



30

を含む調製方法により調製され、

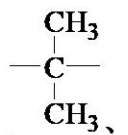
(ただし、R₁は、

【化 2 3】

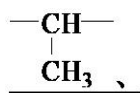


40

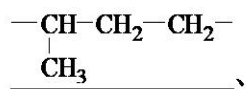
【化 2 4】



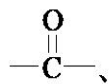
【化 2 5】



【化 2 6】

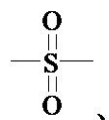


【化 2 7】

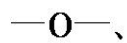


10

【化 2 8】

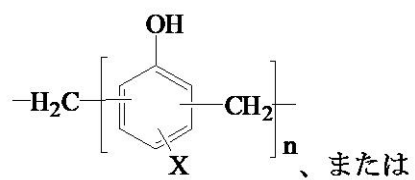


【化 2 9】

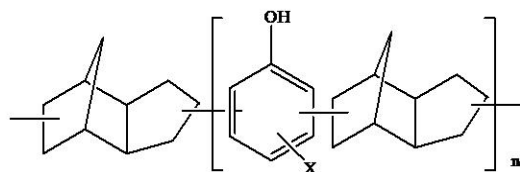


20

【化 3 0】



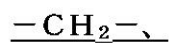
【化 3 1】



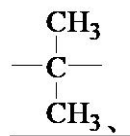
30

であり、R₂は、

【化 3 2】

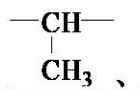


【化 3 3】

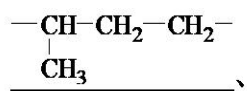


40

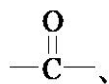
【化 3 4】



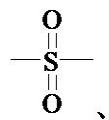
【化 3 5】



【化 3 6】

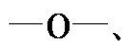


【化 3 7】

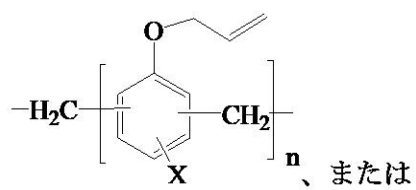


10

【化 3 8】

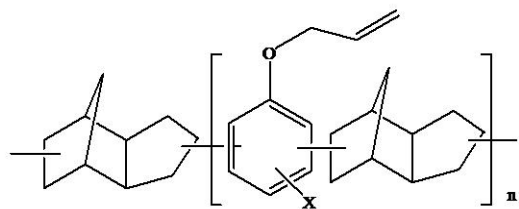


【化 3 9】



20

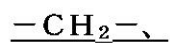
【化 4 0】



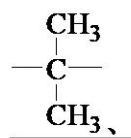
30

であり、R₃は、

【化 4 1】

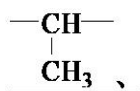


【化 4 2】

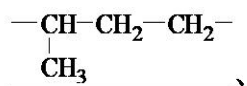


40

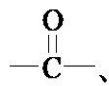
【化 4 3】



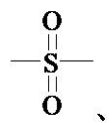
【化 4 4】



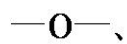
【化 4 5】



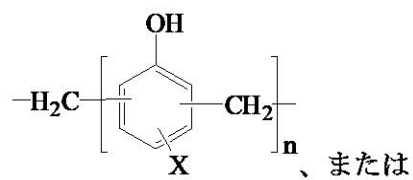
【化 4 6】



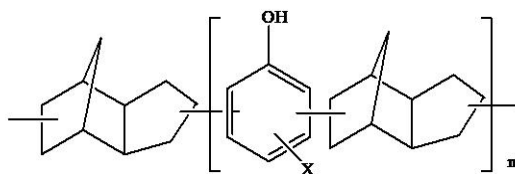
【化 4 7】



【化 4 8】

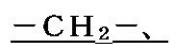


【化 4 9】

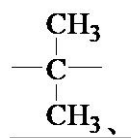


であり、Rは、

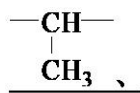
【化 5 0】



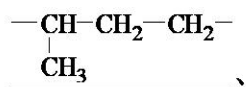
【化 5 1】



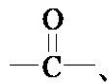
【化 5 2】



【化 5 3】



【化 5 4】



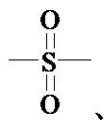
10

20

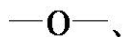
30

40

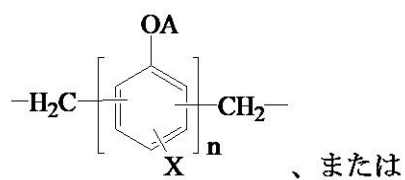
【化 5 5】



【化 5 6】

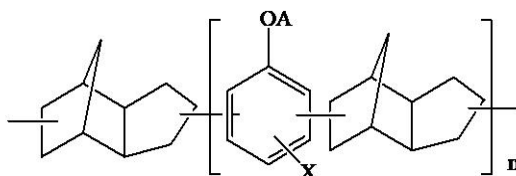


【化 5 7】



10

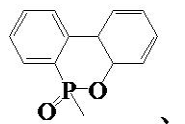
【化 5 8】



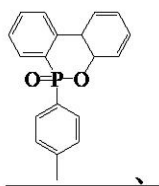
20

であり、XおよびYは、独立して水素、アリル基、直鎖アルキル基または分岐鎖アルキル基のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであり、Aは

【化 5 9】

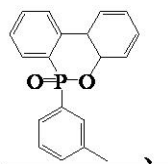


【化 6 0】



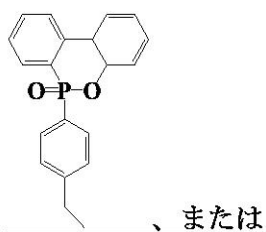
30

【化 6 1】



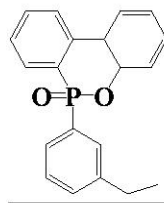
40

【化 6 2】



50

【化 6 3】



のいずれか 1 種であり、 n は 1 ～ 20 の整数である）、ことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 5】

ステップ（1）におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂は、二価フェノール、多価フェノールまたはそれらの誘導体樹脂であり、前記アリル化試薬は、アリルシラノール、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリルまたはアリルアミンのうちのいずれか 1 種または少なくとも 2 種の組合せである、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記フェノール系化合物またはフェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基とアリル化試薬におけるアリル基とのモル比は、1：（0.3～1.2）である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 7】

ステップ（1）における反応は、塩基性物質の存在下で行われ、前記塩基性物質は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのうちのいずれか 1 種または少なくとも 2 種の組合せから選ばれ、

前記塩基性物質と、ステップ（1）におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂に含まれるフェノール性ヒドロキシル基とのモル比は、（0.3～1.4）：1 である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

ステップ（1）における反応は、相間移動触媒の存在下で行われ、

前記相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩類相間移動触媒であり、前記相間移動触媒の添加量は、ステップ（1）におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂の質量の 0.1～5 % である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 9】

ステップ（1）における反応の溶剤は、アルコール類溶剤、芳香族炭化水素系溶剤またはケトン系溶剤のうちのいずれか 1 種または少なくとも 2 種の組合せであり、

前記溶剤の添加量は、ステップ（1）におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂の質量の 2～5 倍である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

ステップ（1）における反応の温度は、60～90℃であり、

ステップ（1）における反応の時間は、4～6 時間である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

40

【請求項 11】

ステップ（2）における保護ガスは、窒素ガスまたはアルゴンガスであり、

ステップ（2）における加熱は、180～220℃まで加熱することであり、

ステップ（2）における反応の時間は、4～6 時間である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

ステップ（3）におけるリン含有末端封止剤は、9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、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、2-（6H-ジベンゾ（c，e）（1

50

、2)－5－オキサ－6－ホスホノヘテロ－6－フェニル－1，4－ヒドロキノン、2－(6H－ジベンゾ(c，e) (1，2)－5－オキサ－6－ホスホノヘテロ－6－フェニル－4－フェノール、2－(6H－ジベンゾ(c，e) (1，2)－5－オキサ－6－ホスホノヘテロ－6－フェニル－3－フェノール、2－(6H－ジベンゾ(c，e) (1，2)－5－オキサ－6－ホスホノヘテロ－6－フェニル－4－ベンジルアルコールまたは2－(6H－ジベンゾ(c，e) (1，2)－5－オキサ－6－ホスホノヘテロ－6－フェニル－3－ベンジルアルコールのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである、ことを特徴とする請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項13】

ステップ(3)における式I I Iで表されるアリル化フェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基とリン含有末端封止剤におけるリン含有末端封止基とのモル比は、1：(1～1.2)である、ことを特徴とする請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項14】

ステップ(3)における反応塩基性物質の存在下で行われ、
前記塩基性物質は、無機塩基または有機塩基であり、
前記塩基性物質と、式I I Iで表されるアリル化フェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基とのモル比は、(1～1.4)：1である、ことを特徴とする請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項15】

ステップ(3)における反応は、四塩化炭素の存在下で行われ、
前記四塩化炭素と、ステップ(3)における式I I Iで表されるアリル化フェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基とのモル比は、(1～2)：1である、ことを特徴とする請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項16】

ステップ(3)における反応の溶剤は、ハロゲン化炭化水素系溶剤であり、
前記溶剤の添加量は、ステップ(3)におけるアリル化フェノール系樹脂の質量の2～5倍である、ことを特徴とする請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項17】

ステップ(3)における反応の温度は0～30℃であり、
ステップ(3)における反応の時間は、4～6時間である、ことを特徴とする請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。

30

【請求項18】

前記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂は、二重結合または三重結合を含有する熱硬化性樹脂であり、
前記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂は、分子量が11000以下の、炭化水素元素からなる60%以上のビニル基を含有するポリブタジエンまたはポリブタジエンとスチレンの共重合体樹脂を基礎とする熱硬化性樹脂である、ことを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項19】

前記熱硬化性樹脂組成物に対する前記熱硬化性成分の含有量は、5重量%～90重量%であり、
前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、他の不飽和基含有熱硬化性樹脂およびリン含有モノマーまたはリン含有樹脂の合計重量に対して20重量%～75重量%である、ことを特徴とする請求項1～17のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

40

【請求項20】

前記熱硬化性樹脂組成物は、粉末フィラーをさらに含み、
前記粉末フィラーのメジアン径は1～15μmであり、
熱硬化性樹脂組成物に対する前記粉末フィラーの含有量は、0重量%～50重量%である、ことを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項21】

50

前記熱硬化性樹脂組成物は、硬化開始剤をさらに含み、
熱硬化性樹脂組成物に対する前記硬化開始剤の使用量は、0.3質量%～6質量%であり、

前記硬化開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、tert-ブチルベンゾイルペルオキシドまたは2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである、ことを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項22】

前記熱硬化性樹脂組成物は、分子構造に不飽和二重結合または不飽和三重結合を有するモノマーまたは低分子共重合体を含む架橋助剤をさらに含む、ことを特徴とする請求項1～19のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項23】

請求項1～22のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解させるか、或いは分散させることにより得られる、ことを特徴とする樹脂接着剤。

【請求項24】

強化材料および含浸し乾燥した後にその上に付着された請求項1～22のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含む、ことを特徴とするプリプレグ。

【請求項25】

少なくとも1枚の請求項24に記載のプリプレグを含む、ことを特徴とする積層板。

【請求項26】

20

1枚または少なくとも2枚の重ね合せた請求項24に記載のプリプレグ、および重ね合せたプリプレグの一方側または両側に位置する金属箔を含む、ことを特徴とする金属箔張積層板。

【請求項27】

1枚または少なくとも2枚の重ね合せた請求項24に記載のプリプレグを含む、ことを特徴とする高周波配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅張板の技術分野に属し、熱硬化性樹脂組成物、それにより製造されたプリプレグ、金属箔張積層板および高周波配線基板に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、情報通信デバイスの高性能化、高機能化およびネットワークの発展に伴い、大容量情報を伝送し処理するために、動作信号が高周波の傾向にある。そのため、配線基板の材料への要求がある。

【0003】

従来、プリント配線基板に用いられる材料において、接着特性に優れたエポキシ樹脂が広く用いられている。しかしながら、エポキシ樹脂配線基板は、一般的に、誘電率および誘電正接が高く（誘電率が4よりも大きく、誘電正接が約0.02である）、高周波特性が十分ではないため、信号の高周波への要求に適応することができない。そのため、誘電特性に優れた樹脂、すなわち誘電率および誘電正接が低い樹脂を開発する必要がある。長期にわたって、当業者にとっては、誘電性能が良い熱硬化性ポリブタジエンまたはポリブタジエンとスチレンの共重合体樹脂について研究している。以下、さらに、これらの研究結果について検討する。

40

【0004】

ヨーロッパ特許出願WO97/38564では、非極性スチレン、ブタジエンおよびビニルベンゼンのテトラマーを用いてアルミノケイ酸マグネシウムフィラーを添加し、ガラス繊維布を強化材料として製造された配線基板が開示されている。誘電性能に優れているが、基板の耐熱性が悪く、ガラス繊維温度が約100℃に過ぎず、熱膨張係数が大きい

50

ので、PCB製造過程における鉛フリープロセスの高温（240℃以上）要求を満たしにくい。

【0005】

US5571609では、分子量が5000よりも小さい低分子量の1,2-ポリブタジエン樹脂またはポリイソブタジエン、および高分子量のブタジエンとスチレンの共重合体を配合して、フィラーとして大量のケイ素微粉を添加し、ガラス繊維布を強化材料として製造された配線基板が開示されている。誘電性能に優れているが、当該特許出願において高分子量の成分を用いてプリプレグの手にべたつく状況を改善するので、プリプレグを製造するプロセス性能が悪くなっている。さらに、樹脂系全体の樹脂分子における剛性構造のベンゼン環の割合が少なく、架橋後のセグメントは剛性の極めて低いメチレン基からなることが多いので、製造された積層板の剛性がよくなく、曲げ強度が極めて低い。

10

【0006】

US6569943では、分子末端にビニル基を有するアミン変性液体ポリブタジエン樹脂を用い、硬化剤および希釈剤として低分子量のモノマーを添加し、ガラス繊維布を浸漬することにより製造された配線基板が開示されている。誘電性能が良いが、樹脂系が常温下で液体であるので、手にべたつかないプリプレグを製造することができない。そのため、積層板のプレス成形過程において、汎用なプリプレグ積層プロセスを採用しにくく、プロセス操作が困難である。

【0007】

また、電子機器に用いられるプリント配線基板材料に対して、難燃レベルが94V-0レベルに達することが要求され、高周波配線基板材料に対しても例外ではない。US5571609では、臭素を主とするハロゲン含有材料が難燃剤として用いられることが開示されている。ハロゲン含有材料は、難燃効果がよいが、研究において、ハロゲン含有材料は燃焼時にハロゲン化水素、ダイオキシンなどの刺激性および毒性があるガスを放出しやすいので、人体の健康を危うくすることが示されている。一部の電子製品では、ハロゲン含有配線基板材料の使用が禁止されている。近年、人々の環境保護への観念の改善に従い、電子機器に用いられる電子材料がハロゲンフリーの傾向にあり、難燃の要求を満たすために、ハロゲン含有難燃剤を代替可能な他の難燃剤が求められている。金属水酸化物難燃剤は、ハロゲン含有難燃剤のような毒性問題が存在しないが、その難燃効率が悪いので、良好な難燃性を取得するために、より大量添加する必要があることに起因して、樹脂の混合や成形時の流動性が悪く、複合材料の加工および機械的性能が悪くなる。また、金属水酸化物は、誘電率が大きいため、難燃剤として用いられる場合、高周波配線基板の誘電性能の低下を引き起こす恐れがある。リン含有難燃剤は、ほとんど低煙、無毒の特徴を有し、良好な難燃性を有するだけでなく、煙霧および有毒ガスの放出を抑制することができ、複合添加量が少なく、難燃効果が明らかであるという適用要求を満たすことができる。

20

30

【0008】

US2009034058では、ハロゲンフリー高周波配線基板基材の製造方法が開示されている。それは、ポリブタジエンをメイン樹脂として、金属水酸化物（ $Mg(OH)_3$ ）および窒素含有化合物を難燃剤として、大量の無機フィラーを難燃剤として用いるため、添加量が多いことに起因する成形プロセス性能が悪いという問題が存在するだけでなく、難燃効率が高くなく、さらに誘電性能が悪くなるなどの問題が存在する。

40

【0009】

CN103709718では、集中添加型のリン含有難燃剤を難燃材料として用いて高周波銅張板を製造することが開示されているが、掲示された複数種のリン含有難燃剤には、反応基がなく、複合材料樹脂分子間の架橋に関与せず、これらのリン含有難燃剤の融点が高い（200℃よりも低い）ため、それを用いて製造された高周波配線基板材料の耐熱性が悪く、後述する配線基板部品の組立工程における高温はんだ付けの信頼性への要求を満たすことができない。

【0010】

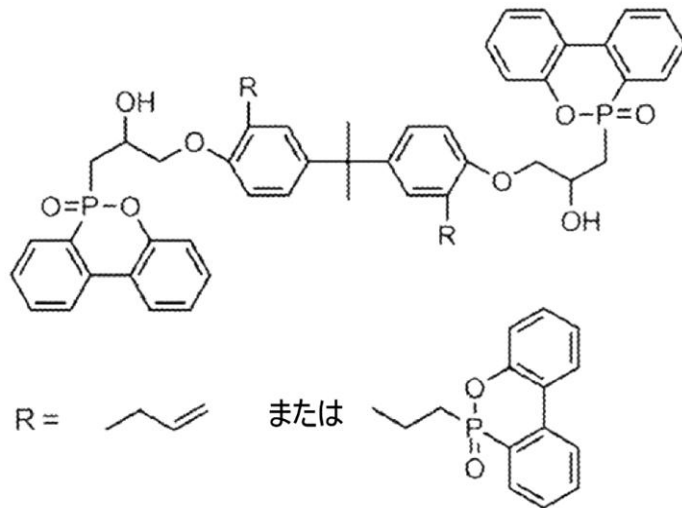
CN106543228Aでは、下記構造を有する樹脂が開示されている。しかしなが

50

ら、このような樹脂を銅張板の製造に使用すれば、その構造にヒドロキシル極性基を含有するため、製造された銅張板は誘電性能への要求を満たすことができない。

【0011】

【化1】



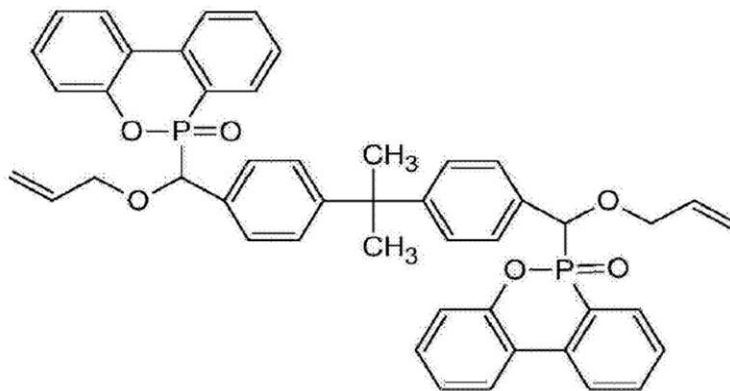
10

【0012】

CN106366128では、下記構造を有するホスファフェナントレン系化合物が開示されている。しかしながら、当該化合物を銅張板の製造に使用すれば、その構造にアリルエーテル構造が存在するため、加工過程において転位反応を発生することに起因して二級ヒドロキシル極性基を生成し、同様に、製造された銅張板は誘電性能への要求を満たすことができない。

【0013】

【化2】



30

【0014】

従って、本分野において、良好な難燃性を確保することができるだけでなく、誘電性能、耐熱性などの点で良好な効果を取得することができる熱硬化性樹脂組成物の開発が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従来技術の不足に対し、本発明は、熱硬化性樹脂組成物、それにより製造されたプリプレグ、金属箔張積層板および高周波配線基板を提供することを目的とする。本発明における熱硬化性樹脂組成物は、極性基（例えば、ヒドロキシ基）を含まず、分子極性が低く、反応活性が高く、その硬化物の誘電率および誘電正接を低下させると共に、硬化物が良好

40

50

な難燃性、良好な機械的強度および良好な耐高温などの性能を有することを確保することができる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この目的を達成するために、本発明は、以下の技術案を講じた。

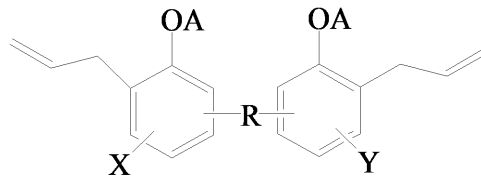
【0017】

本発明は、式 I で表される構造を有するリン含有モノマーまたはリン含有樹脂、および他の不飽和基含有熱硬化性樹脂を含む熱硬化性成分を含む熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【0018】

【化 3】

10



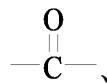
式 I

(ただし、Rは、直鎖または分岐鎖アルキル基、

20

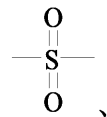
【0019】

【化 4】



【0020】

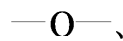
【化 5】



30

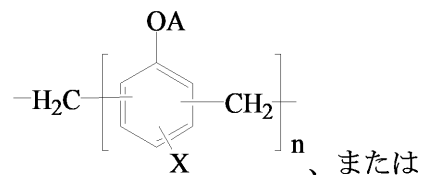
【0021】

【化 6】



【0022】

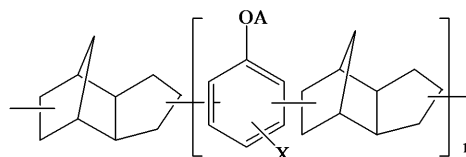
【化 7】



40

【0023】

【化 8】



50

【0024】

であり、XおよびYは、独立して水素、アリル基、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであり、Aはリン含有末端封止基であり、nは1～20の整数である。）

【0025】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物において、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、低極性の特徴を有する。前記低極性とは、極性基を含まない、特に、ヒドロキシ基を含まないことを指し、それにより、樹脂は、低い極性を有し、汎用な熱硬化性樹脂の極性が大きいことに起因する高周波誘電率および誘電正接が高いという欠陥を克服すると同時に、当該構造におけるアリル基構造によって架橋硬化を実現することができ、硬化後の力学的強度を確保し、硬化物が優れた耐熱性を有すると共に、当該樹脂に難燃性のリン含有構造が含まれることにより、良好な固有の難燃効果を有する。

10

【0026】

本発明において、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、他の不飽和基含有熱硬化性樹脂とよく配合することができ、樹脂組成物の耐高温および耐湿耐熱性を共に向上させ、よい難燃性を備えると同時に、当該樹脂組成物により製造される硬化物が良好な耐熱性および誘電性能を有する。

【0027】

好ましくは、前記Rは、C1～C6（例えばC1、C2、C3、C4、C5またはC6）の直鎖アルキル基またはC3～C6（例えばC3、C4、C5またはC6）の分岐鎖アルキル基であり、具体的に、

20

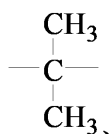
【0028】

【化9】



【0029】

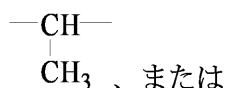
【化10】



30

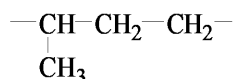
【0030】

【化11】



【0031】

【化12】



40

【0032】

などであってもよい。

【0033】

好ましくは、Rは、

【0034】

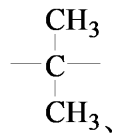
【化13】



50

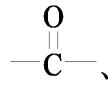
【0035】

【化14】



【0036】

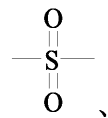
【化15】



10

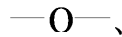
【0037】

【化16】



【0038】

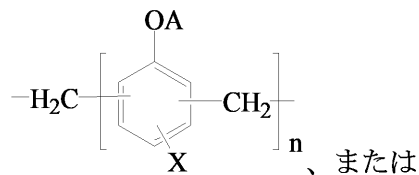
【化17】



20

【0039】

【化18】

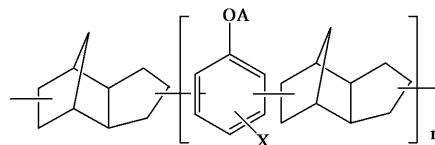


、または

30

【0040】

【化19】



【0041】

であり、nは1～20の整数であり、XおよびYは、独立して水素、アリル基、直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであり、
Aはリン含有末端封止基である。

40

【0042】

本発明において、nは、1～20の整数であり、例えばnは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19または20であってもよい。

【0043】

好ましくは、XおよびYは、独立してC1～C21（例えばC1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10、C11、C12、C13、C14、C15、C16、C17、C18、C19、C20またはC21）の直鎖アルキル基またはC3～C21（例えばC3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10、C11、C12、C

50

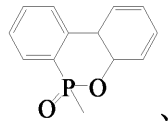
13、C14、C15、C16、C17、C18、C19、C20またはC21)の分岐鎖アルキル基である。

【0044】

好ましくは、Aは、DOPPO構造を含む基であり、

【0045】

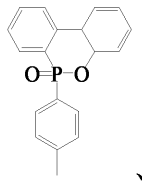
【化20】



10

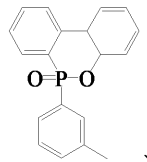
【0046】

【化21】



【0047】

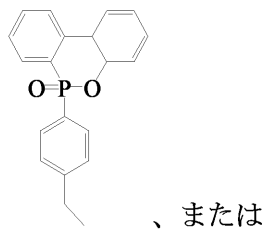
【化22】



20

【0048】

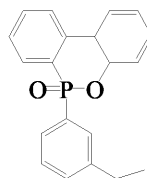
【化23】



30

【0049】

【化24】



40

【0050】

のうちのいずれか1種であることが好ましい。

【0051】

好ましくは、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、リン含有量が3%よりも大きいリン含有モノマーまたはリン含有樹脂であり、リン含有量が5%よりも大きいリン含有モノマーまたはリン含有樹脂であることがより好ましく、リン含有量が8%よりも大きいリン含有モノマーまたはリン含有樹脂であることがさらに好ましい。リン含有量が大きいほど、熱硬化性樹脂組成物の良好な難燃性を提供することができる。

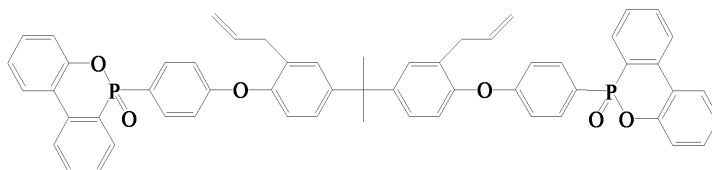
50

【0052】

好ましくは、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、下記式A～式Dで表される構造を有する化合物のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである。

【0053】

【化25】

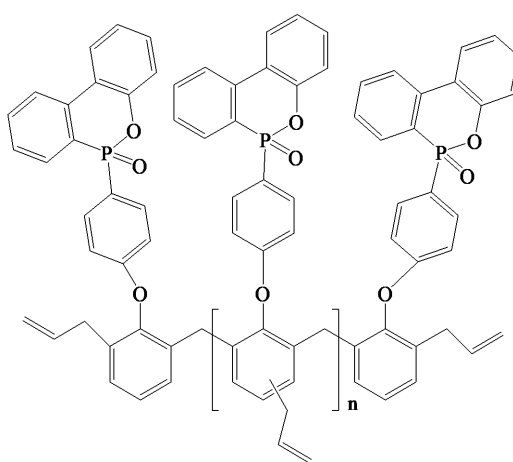


式A

10

【0054】

【化26】

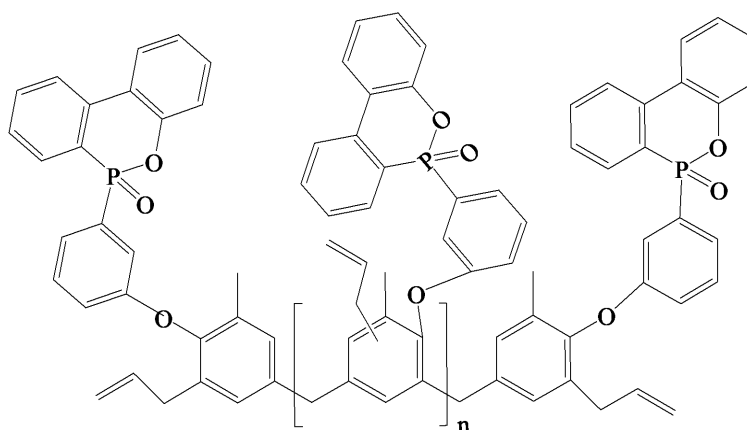


式B

20

【0055】

【化27】



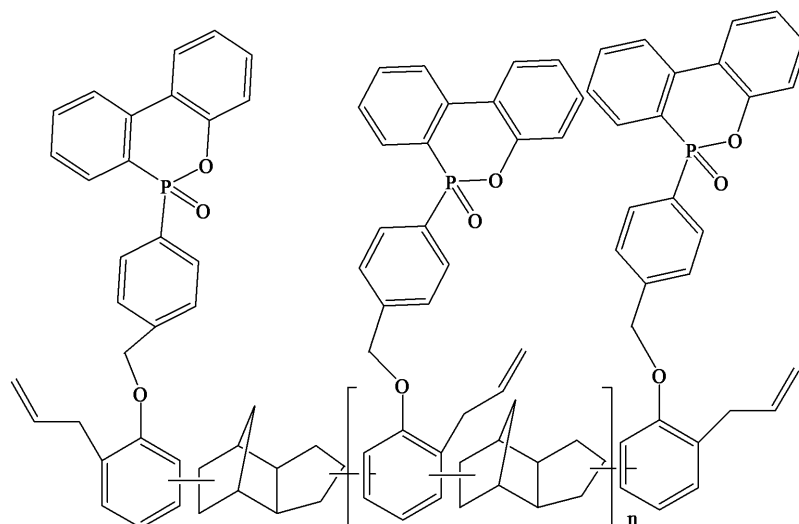
式C

30

40

【0056】

10



式D

20

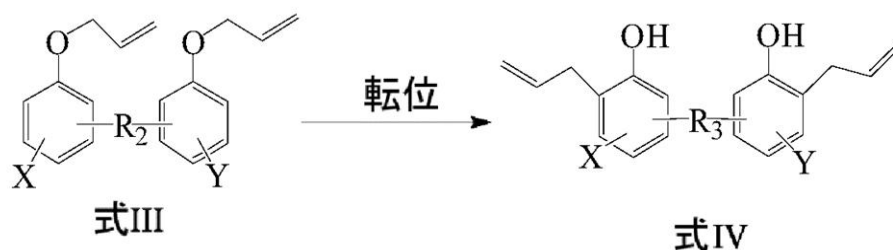
30

40

50



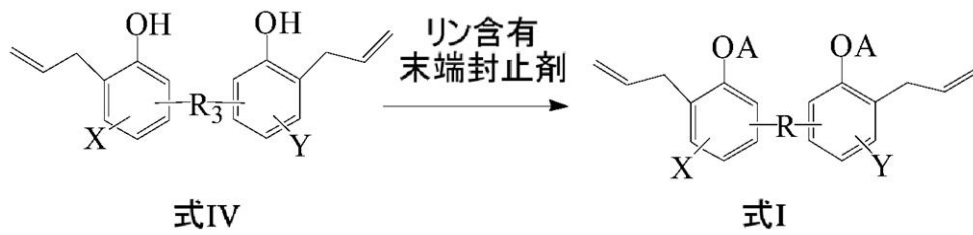
50



(3) 式IIIで表されるアリル化フェノール系樹脂とリン含有末端封止剤とを反応させて式Iで表されるリン含有モノマーまたはリン含有樹脂を得るステップと、

【0063】

【化31】



10

【0064】

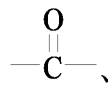
を含む調製方法により調製される。

【0065】

(ただし、 R_1 は、直鎖または分岐鎖アルキル基、

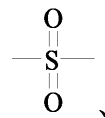
【0066】

【化32】



【0067】

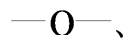
【化33】



20

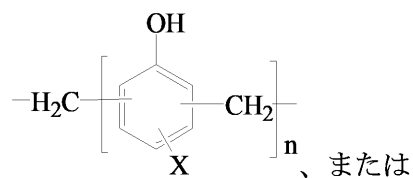
【0068】

【化34】



【0069】

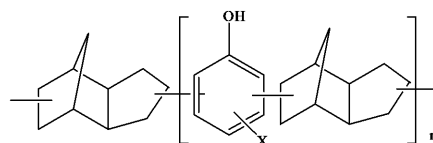
【化35】



30

【0070】

【化36】



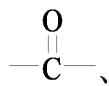
40

【0071】

であり、 R_2 は、直鎖または分岐鎖アルキル基、

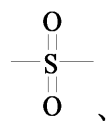
【0072】

【化 3 7】



【 0 0 7 3】

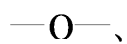
【化 3 8】



10

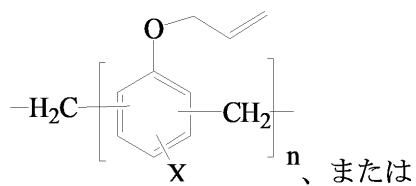
【 0 0 7 4】

【化 3 9】



【 0 0 7 5】

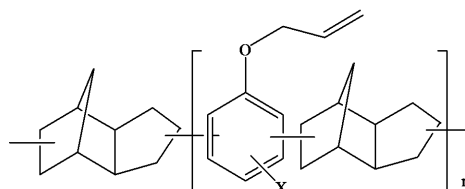
【化 4 0】



20

【 0 0 7 6】

【化 4 1】



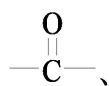
30

【 0 0 7 7】

であり、R₃は、直鎖または分岐鎖アルキル基、

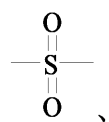
【 0 0 7 8】

【化 4 2】



【 0 0 7 9】

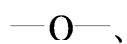
【化 4 3】



40

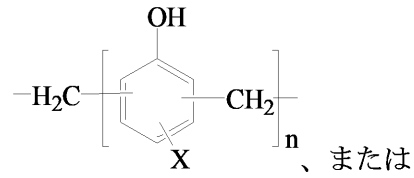
【 0 0 8 0】

【化 4 4】



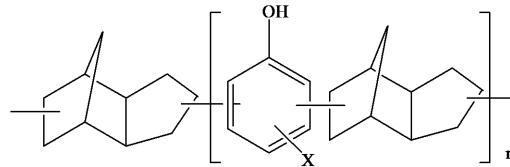
【 0 0 8 1】

【化 4 5】



【0082】

【化 4 6】



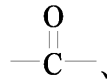
10

【0083】

であり、Rは、直鎖または分岐鎖アルキル基、

【0084】

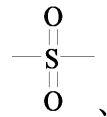
【化 4 7】



20

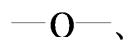
【0085】

【化 4 8】



【0086】

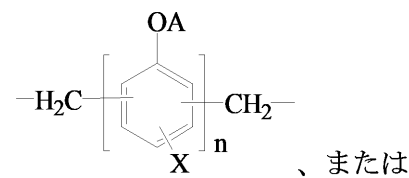
【化 4 9】



30

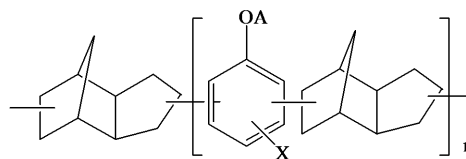
【0087】

【化 5 0】



【0088】

【化 5 1】



40

【0089】

であり、XおよびYは、独立して水素、アリル基、直鎖アルキル基または分岐鎖アルキル基のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであり、Aは、リン含有末端封止基であり、nは1～20の整数である。）

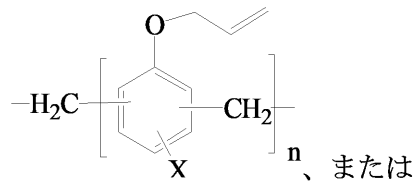
50

【0090】

本発明によれば、ステップ（２）の転位ステップにおいて、 R_2 が

【0091】

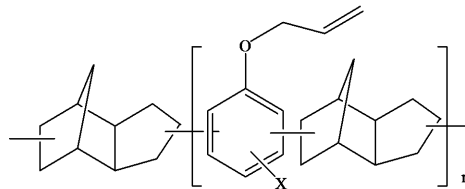
【化52】



10

【0092】

【化53】



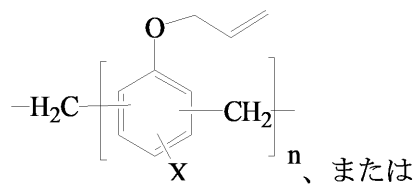
【0093】

である場合、そのうちのアリルエーテル基が転位する場合を含み、式 I V で表されるアリル化フェノール系樹脂の中間ユニット R_3 に、転位によるアリル基が含まれ、生成物である式 I で表される低極性樹脂の R ユニットに、転位によるアリル基が含まれることになる。本発明において、説明を簡単にするために、当該アリル基を直接 R_3 および R の対応構造に表しておらず、X のみでベンゼン環におけるすべての置換基を代表するが、ここで、X が転位によるアリル基を含むことを明確にする。転位反応前の R_2 が

20

【0094】

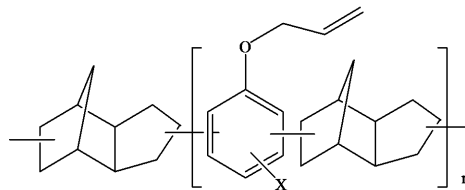
【化54】



30

【0095】

【化55】



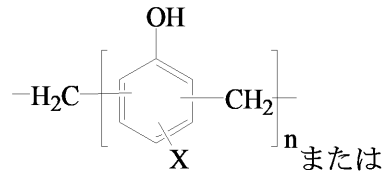
40

【0096】

であり、ベンゼン環に他の置換基 X を有すれば、ステップ（２）の転位反応の後、 R_3 の構造

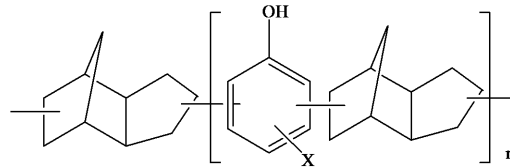
【0097】

【化 5 6】



【0098】

【化 5 7】



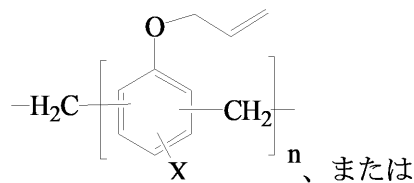
10

【0099】

において、Xは、転位によるアリル基と反応前の他の置換基との組合せを表すことができる。もちろん、ステップ（2）の転位ステップにおいて、R₂が

【0100】

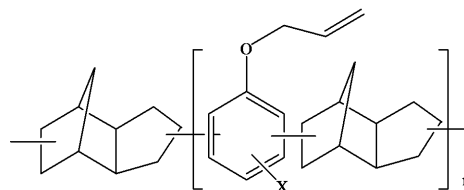
【化 5 8】



20

【0101】

【化 5 9】



30

【0102】

である時、R₂ユニットにおけるアリルエーテル基が転位反応を起こさない場合も含む。この時、反応後のR₃および生成物RにおけるXは、反応前の式 I I I で表されるアリルエーテル化樹脂内のR₂におけるX基と同一である。

【0103】

好ましくは、ステップ（1）におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂は、一価フェノール、二価フェノール、多価フェノールまたはそれらの誘導体樹脂であり、フェノール、o-クレゾール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールA、フェノール樹脂、o-クレゾールフェノール樹脂またはシクロペンタジエンフェノール樹脂のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであることが好ましい。

40

【0104】

好ましくは、前記アリル化試薬は、アリルシラノール、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリルまたはアリルアミンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである。

【0105】

好ましくは、前記フェノール系化合物またはフェノール系樹脂におけるフェノール性ヒ

50

ドロキシシル基とアリル化試薬におけるアリル基とのモル比は1：(0.3～1.2)であり、例えば1：0.3、1：0.4、1：0.5、1：0.6、1：0.7、1：0.8、1：0.9、1：1、1：1.1または1：1.2である。

【0106】

好ましくは、ステップ(1)における反応は、塩基性物質の存在下で行われ、前記塩基性物質は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであることが好ましい。

【0107】

好ましくは、前記塩基性物質と、ステップ(1)におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂に含まれるフェノール性ヒドロキシシル基とのモル比は、(0.3～1.4)：1であり、例えば0.3：1、0.4：1、0.5：1、0.6：1、0.7：1、0.8：1、0.9：1、1：1、1.1：1、1.2：1、1.3：1または1.4：1である。

10

【0108】

好ましくは、ステップ(1)における反応は、相間移動触媒の存在下で行われる。

【0109】

好ましくは、前記相間移動触媒は、第四級アンモニウム塩類相間移動触媒であり、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウムまたは塩化テトラデシルトリメチルアンモニウムのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであることが好ましい。

20

【0110】

好ましくは、前記相間移動触媒の添加量は、ステップ(1)におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂の質量の0.1～5%であり、例えば0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.3%、2.5%、2.8%、3%、3.3%、3.5%、3.8%、4%、4.3%、4.5%、4.8%または5%である。

【0111】

好ましくは、ステップ(1)における反応の溶剤は、アルコール類溶剤、芳香族炭化水素溶剤またはケトン系溶剤のうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであり、エタノール、プロパノール、ブタノール、トルエンまたはキシレンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであることが好ましい。

30

【0112】

好ましくは、前記溶剤の添加量は、ステップ(1)におけるフェノール系化合物またはフェノール系樹脂の質量の2～5倍であり、例えば2倍、2.3倍、2.5倍、2.8倍、3倍、3.3倍、3.5倍、3.8倍、4倍、4.3倍、4.5倍、4.8倍または5倍である。

【0113】

好ましくは、ステップ(1)における反応の温度は60～90℃であり、例えば60℃、63℃、65℃、68℃、70℃、75℃、78℃、80℃、85℃、88℃または90℃である。

40

【0114】

好ましくは、ステップ(1)における反応の時間は、4～6時間であり、例えば4時間、4.3時間、4.5時間、4.8時間、5時間、5.2時間、5.5時間、5.8時間または6時間である。

【0115】

好ましくは、ステップ(2)における保護ガスは、窒素ガスまたはアルゴンガスである。

【0116】

好ましくは、ステップ(2)における加熱は、180～220℃、例えば180℃、1

50

85℃、190℃、195℃、200℃、205℃、210℃、215℃または220℃まで加熱することである。

【0117】

好ましくは、ステップ(2)における反応の時間は4～6時間であり、例えば4時間、4.3時間、4.5時間、4.8時間、5時間、5.2時間、5.5時間、5.8時間または6時間である。

【0118】

好ましくは、ステップ(3)におけるリン含有末端封止剤は、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、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、2-(6H-ジベンゾ(c,e)(1,2)-5-オキサ-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-1,4-ヒドロキノン、2-(6H-ジベンゾ(c,e)(1,2)-5-オキサ-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-4-フェノール、2-(6H-ジベンゾ(c,e)(1,2)-5-オキサ-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-3-フェノール、2-(6H-ジベンゾ(c,e)(1,2)-5-オキサ-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-3-ベンジルアルコールのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである。

【0119】

好ましくは、ステップ(3)における式IIIで表されるアリル化フェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基と、リン含有末端封止剤におけるリン含有末端封止基とのモル比は、1:(1～1.2)であり、例えば1:1、1:1.05、1:1.1、1:1.15または1:1.2である。反応により得られた樹脂分子構造におけるフェノール性ヒドロキシル基が、いずれもリン含有末端封止基によって末端封止されることで、樹脂に極性ヒドロキシ基がない。

【0120】

好ましくは、ステップ(3)における反応は、塩基性物質の存在下で行われる。

【0121】

好ましくは、前記塩基性物質は無機塩基または有機塩基であり、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンまたはピリジンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであることが好ましい。

【0122】

好ましくは、前記塩基性物質と、式IIIで表されるアリル化フェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基とのモル比は、(1～1.4):1であり、例えば1:1、1.05:1、1.1:1、1.15:1、1.2:1、1.25:1、1.3:1、1.35:1または1.4:1である。

【0123】

好ましくは、ステップ(3)における反応は、四塩化炭素の存在下で行われる。

【0124】

好ましくは、前記四塩化炭素と、ステップ(3)における式IIIで表されるアリル化フェノール系樹脂におけるフェノール性ヒドロキシル基とのモル比は、(1～2):1であり、例えば1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1または2:1である。

【0125】

好ましくは、ステップ(3)における反応の溶剤は、ハロゲン化炭化水素系溶剤であり、モノクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルムまたはジクロロエタンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せであることが好ましい。

【0126】

好ましくは、前記溶剤の添加量は、ステップ(3)におけるアリル化フェノール系樹脂の質量の2～5倍であり、例えば2倍、2.3倍、2.5倍、2.8倍、3倍、3.3倍、3.5倍、3.8倍、4倍、4.3倍、4.5倍、4.8倍または5倍である。

【0127】

好ましくは、ステップ（３）における反応の温度は０～３０℃であり、例えば０℃、３℃、５℃、８℃、１０℃、１５℃、１８℃、２０℃、２５℃、２８℃または３０℃であり、１０℃であることが好ましい。

【０１２８】

好ましくは、ステップ（３）における反応の時間は、４～６時間であり、例えば４時間、４．３時間、４．５時間、４．８時間、５時間、５．２時間、５．５時間、５．８時間または６時間である。

【０１２９】

本発明の方法により調製された樹脂に極性のヒドロキシ基が含まず、且つ分子構造が安定し、分子極性が低く、反応活性が高いという特徴を有し、その適用される加工過程においても極性のヒドロキシ基を生成することがなく、生成した二次ヒドロキシ基がその生成物の性能に対する影響を回避すると共に、リン含有末端封止基で末端封止されることで、樹脂組成物に固有の難燃性を付与する。

【０１３０】

本発明において、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂における不純物または副生成物の含有量が少ない。不純物または副生成物の含有量が少ないため、熱硬化性樹脂組成物の良好な誘電性能および耐熱性を提供することができる。前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂の誘電正接は、０．００２５（１ＧＨｚ）以下であることが好ましい。

【０１３１】

好ましくは、前記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂は、二重結合または三重結合を含有する熱硬化性樹脂であり、アリル基末端封止ポリフェニレンエーテル樹脂、アクリレート末端封止ポリフェニレンエーテル樹脂、ビニル末端封止ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリブタジエン樹脂、熱硬化性ポリブタジエンとスチレンの共重合体樹脂（ブチルベンゼン樹脂）、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂、アリル化フェノール樹脂、アリル化ｏークレゾールフェノール樹脂またはビニル末端封止シロキサン樹脂のうちのいずれか１種または少なくとも２種の組合せであることが好ましい。以上は、例示されているが、挙げられた樹脂に限定されず、前記樹脂は、１種であってもよいし、２種以上を組み合わせ用いられてもよい。

【０１３２】

好ましくは、前記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂は、分子量が１１０００以下（例えば１１０００、１００００、９０００、８０００、７０００、６０００、５０００、４０００、３０００、２０００、１０００など）の、炭化水素元素からなる６０％以上（例えば６０％、６５％、７０％、７５％、８０％、８５％、それ以上）のビニル基を含有するポリブタジエンまたはポリブタジエンとスチレンの共重合体樹脂を基礎とする熱硬化性樹脂であり、分子量が８０００よりも小さいことがさらに好ましい。本発明において、ここで言及される熱硬化性樹脂は、室温で液体であり、液体樹脂の粘度が極めて低いため、後続の浸漬プロセス操作に有利である。

【０１３３】

本発明において、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、上記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂の架橋剤として、上記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂を架橋硬化するために用いられることができる。

【０１３４】

好ましくは、前記熱硬化性樹脂組成物に対する前記熱硬化性成分の含有量は、５重量％～９０重量％であり、例えば５重量％、８重量％、１０重量％、１５重量％、１８重量％、２０重量％、２５重量％、３０重量％、４０重量％、５０重量％、６０重量％、７０重量％、８０重量％または９０重量％である。

【０１３５】

好ましくは、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、他の不飽和基含有熱硬化性樹脂和リン含有モノマーまたはリン含有樹脂の合計重量に対して２０重量％～７５重量％であり、例えば２０重量％、２５重量％、３０重量％、３５重量％、４０重量％、４５

10

20

30

40

50

重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%または75重量%である。

【0136】

好ましくは、前記熱硬化性樹脂組成物は、粉末フィラーをさらに含み、重量含有量で、熱硬化性樹脂組成物に対する前記粉末フィラーの含有量は、0重量%～50重量%であり、例えば0重量%、1重量%、5重量%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%または50重量%である。

【0137】

好ましくは、前記粉末フィラーは、結晶シリカ、熔融シリカ、球状シリカ、二酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムバリウム、ケイ酸亜鉛、ケイ酸マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、マグネシア、酸化ジルコニウム、酸化ベリリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、タルク、ハイドロタルサイト、ケイ酸カルシウム、剥離粉、熔融シリコン微粉末、清浄シリコン微粉末、球状シリコン微粉末、ホウ酸亜鉛、ムライト、ルチル型二酸化チタン、アナターゼ型二酸化チタン、中空ガラスバルーン、チタン酸カリウム繊維、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ポリフェニレンサルファイド粉末、スチレン粉末、ガラス繊維、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンサルファイド又はポリエーテルスルホンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せを含む。上記フィラーは、独立して用いられてもよいし、組み合わせて用いられてもよい。そのうち、最適なフィラーはシリカであり、使用可能なシリカフィラーは、例えばCE44I (CE minerals社製)、FB-35 (Denka社製)、525 (Sibelco社製)である。

【0138】

好ましくは、前記粉末フィラーのメジアン径は1～15 μm であり、例えば1 μm 、3 μm 、5 μm 、7 μm 、9 μm 、10 μm 、12 μm または15 μm であり、粉末フィラーのメジアン径は1～10 μm であることが好ましい。当該メジアン径にあるフィラーは、樹脂液に良好な分散性を有する。

【0139】

好ましくは、前記熱硬化性樹脂組成物は、硬化開始剤をさらに含む。

【0140】

硬化開始剤は、ラジカルを生成可能な材料から選ばれ、硬化架橋反応を加速させる作用を果たす。本発明における熱硬化性樹脂組成物が加熱される場合、硬化開始剤は、分解してラジカルを生成し、熱硬化性樹脂とリン含有架橋剤との分子鎖を架橋させる。

【0141】

好ましくは、前記熱硬化性樹脂組成物に対する前記硬化開始剤の含有量は、0.3質量%～6質量%であり、例えば0.3質量%、0.5質量%、0.8質量%、1質量%、2質量%、3質量%、4質量%、5質量%または6質量%である。

【0142】

好ましくは、前記硬化開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、tert-ブチルベンゾイルペルオキシドまたは2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンのうちのいずれか1種または少なくとも2種の組合せである。以上は、例示されているが、挙げられた材料に限定されず、ラジカルを生成可能な材料であれば、硬化開始剤として用いられてもよい。

【0143】

好ましくは、前記熱硬化性樹脂組成物は、分子構造に不飽和二重結合または不飽和三重結合を有するモノマーまたは低分子共重合体を含む架橋助剤をさらに含む。本発明において、一定量の架橋助剤を添加することで、架橋密度を向上することができる。

【0144】

好ましくは、前記架橋助剤は、トリアリルイソシアヌレート、シアヌル酸トリアリル、ジビニルベンゼン、多官能性アクリレートまたはビスマレイミドのうちのいずれか1種ま

たは少なくとも2種の組合せである。

【0145】

一方、本発明は、本発明に記載の熱硬化性樹脂組成物を溶剤に分解させるか、或いは分散させることにより得られる樹脂接着剤を提供する。

【0146】

好ましくは、前記溶剤は、ケトン系、炭化水素系、エーテル系、エステル系または非プロトン溶剤のうちの1種または少なくとも2種の組合せであり、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、第一級アルコール、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、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、N，N-ジメチルホルムアミドまたはN，N-ジエチルホルムアミドのうちの1種または少なくとも2種の混合物混合物であることが好ましい。前記溶剤は、独立して用いられてもよいし、組み合わせて用いられてもよい。樹脂接着剤の粘度が適合であり、硬化しやすいように、溶剤の添加量は、当業者が選択した樹脂の粘度により確定されてもよく、本発明においてこれに限定されない。

10

【0147】

一方、本発明は、強化材料、および含浸し乾燥した後にその上に付着された上述したような熱硬化性樹脂組成物を含むプリプレグを提供する。

【0148】

本発明において、前記強化材料は、編み繊維布であり、編みガラス繊維布であることが好ましい。E-glassガラス繊維布、NE-glassガラス繊維布、Q-glassガラス繊維布などが挙げられてもよく、型番が7628型、2116型、1080型、106型、104型を含む。市販の規格および型番のガラス布は、それぞれ本発明における樹脂組成物の調製に用いられてもよく、挙げられた型番のガラス布に限定されない。編み繊維布は、例えばPTFE布、アラミド繊維編み布などの有機繊維により編まれた布をさらに含む。

20

【0149】

一方、本発明は、少なくとも1枚の上述したようなプリプレグを含む積層板を提供する。

【0150】

一方、本発明は、1枚または少なくとも2枚の重ね合せた上述したようなプリプレグ、および重ね合せたプリプレグの一方側または両側に位置する金属箔を含む、金属箔張積層板を提供する。

30

【0151】

一方、本発明は、1枚または少なくとも2枚の重ね合せた上述したようなプリプレグを含む高周波配線基板を提供する。

【0152】

本発明において、前記金属箔張積層板は、例示的に以下の方法により製造されてもよい。上述したプリプレグを複数枚積層し、上下に1枚の銅箔をそれぞれ押圧被覆し、プレス機に入れて硬化を行って前記金属箔張積層板を製造した。本ステップにおける硬化温度は150℃～300℃（例えば150℃、160℃、180℃、200℃、230℃、250℃、280℃または300℃）であり、硬化圧力は25～70kg/cm²（例えば、25kg/cm²、30kg/cm²、35kg/cm²、40kg/cm²、50kg/cm²、60kg/cm²または70kg/cm²）である。

40

【発明の効果】

【0153】

従来技術と比べ、本発明は、以下の有益な効果を有する。

【0154】

(1) 本発明におけるリン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、極性のヒドロキシ基を含まず、分子構造が安定し、分子極性が低く、反応活性が高いという特徴を有し、その適

50

用される加工過程にも極性のヒドロキシ基を生成することがなく、生成した二次ヒドロキシ基がその生成物の性能に対する影響を回避するため、当該樹脂は、誘電性能を向上させながら、依然として架橋反応可能な基を有し、硬化後の耐高温性能が著しく変化しない。リン含有末端封止基を導入することにより、樹脂が固有の難燃性を有し、さらに、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は良好な溶解性、低い熔融粘度を有し、熱硬化性樹脂組成物に対して良好化プロセス加工性能を付与する。

【0155】

(2) 誘電性能に優れたリン含有モノマーまたはリン含有樹脂を熱硬化性樹脂組成物の成分として用いることで、熱硬化性樹脂組成物に対して良好な誘電性能を付与することができる。前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、他の不飽和基含有熱硬化性樹脂の架橋剤として、上記他の不飽和基含有熱硬化性樹脂を架橋硬化するために用いられてもよい。樹脂における大量の不飽和二重結合によって架橋反応を行うことで、配線基板に必要な高周波誘電性能および耐高温性能を提供することができる。

【0156】

(3) 本発明における熱硬化性樹脂組成物を用いてプリプレグを製造することが相対的に容易である。それを用いて製造された積層板または金属箔張積層板は、誘電率および誘電正接が低く、プロセス操作が便利であるため、本発明における複合材料は、高周波電子機器の配線基板の製造に適合する。

【発明を実施するための形態】

【0157】

以下、具体的な実施形態によって、本発明の技術案をさらに説明する。当業者であれば、前記実施例は、本発明を理解するためのものに過ぎず、本発明を具体的に限定するものと見なすべきではないことを理解すべきである。

【0158】

本発明の実施例において、選択された樹脂組成物における組成物の由来は、表1に示される。

【0159】

【表1】

メーカー	製品名称または型番	材料
Sartomer社	Ricon 100	ブチルベンゼン樹脂
Sartomer社	Ricon 154	ポリブタジエン樹脂
自製	リン含有エステル化ジアリルビスフェノールA	
自製	リン含有エステル化アリルフェノール樹脂	
自製	リン含有エステル化アリル- <i>o</i> -クレゾールフェノール樹脂	
Sibelco社	525	ケイ素微粉
上海高橋	DCP	過酸化ジクミル

【0160】

調製例1

三口フラスコに188gのアセトンを追加し、228gのビスフェノールAをフラスコに入れ、攪拌して溶解させた後、106gの炭酸ナトリウムを追加した。153gのクロロプロペン溶液を徐々に滴下した後、昇温して4時間反応させると、反応を停止した。濾過して大部分の溶剤を除去し、洗浄し、残った溶剤および水を除去して、ビスフェノールAジアリルエーテルを得た。

【0161】

調製された134 gのビスフェノールAジアリルエーテルをフラスコに入れ、加熱して転位反応を6時間行い、降温して導出し、褐色の粘稠液体であるジアリルビスフェノールAを得た。

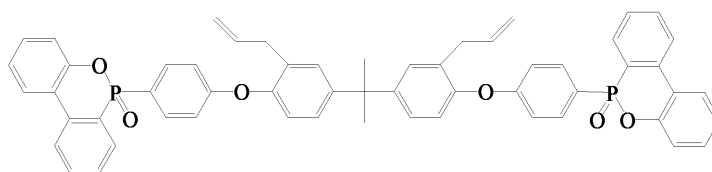
【0162】

三口フラスコに不活性ガスを通気して保護し、300 gのジクロロメタンを添加し、調製された134 gのジアリルビスフェノールAをフラスコに入れ、攪拌して溶解させた後、40 gの水酸化ナトリウムを添加し、且つ152 gの四塩化炭素を添加した。230 gの2-(6H-ジベンゾ(c, e)(1, 2)-5-オキサ-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-4-フェノール)を徐々に滴下し、4時間反応させると、反応を停止した。水酸化ナトリウム水溶液を添加して中性になるまで洗浄した後、さらに数回洗浄し、残った溶剤および水を除去して、リン含有エステル化ジアリルビスフェノールAを得た。その構造は以下のとおりである。

10

【0163】

【化60】



【0164】

調製例2

三口フラスコに300 gのn-ブタノールを添加し、114 gのノボラック樹脂をフラスコに入れ、攪拌して溶解させた後、56 gの水酸化カリウムを添加した。153 gの臭化プロピニル溶液を徐々に滴下した後、昇温して4時間反応させると、反応を停止した。濾過して洗浄し、残った溶剤および水を除去して、アリルエーテル化フェノール樹脂を得た。

20

【0165】

調製された141 gのアリルエーテル化フェノール樹脂をフラスコに入れ、加熱して転位反応を4時間行い、降温して導出し、褐色の粘稠液体であるアリルフェノール樹脂を得た。

30

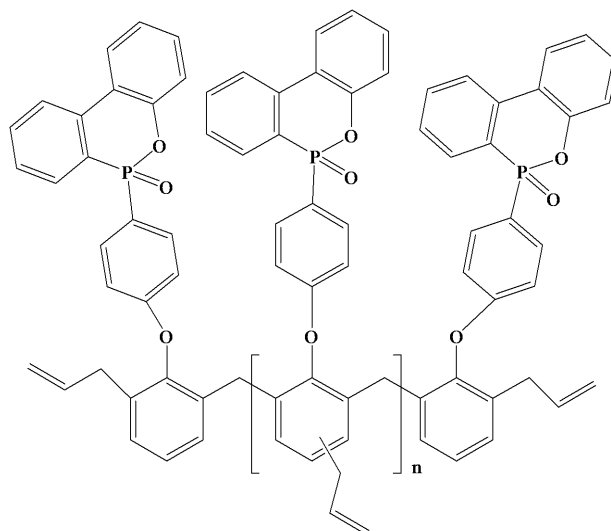
【0166】

三口フラスコに不活性ガスを通気して保護し、350 gのジクロロメタンを添加し、調製された141 gのジアリルビスフェノールAをフラスコに入れ、攪拌して溶解させた後、72 gのトリエチルアミンを添加し、且つ152 gの四塩化炭素を添加した。温度が30℃以下に降温した後、230 gの2-(6H-ジベンゾ(c, e)(1, 2)-5-オキサ-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-4-フェノール)を徐々に滴下し、4時間反応させると、反応を停止した。水酸化ナトリウム水溶液を添加して中性になるまで洗浄した後、さらに数回洗浄し、残った溶剤および水を除去して、リン含有エステル化アリルフェノール樹脂を得た。そのMnは1300であり、その構造は以下のとおりである。

【0167】

40

【化 6 1】



10

【0168】

調製例 3

三口フラスコに250 gのトルエンを添加し、118 gのオークレゾールフェノール樹脂をフラスコに入れ、攪拌して溶解させた後、100 gの水酸化ナトリウム水溶液（濃度40%）を添加した後、1 gの臭化テトラブチルアンモニウムを添加した。温度が一定となった後、153 gのクロプロペン溶液を徐々に滴下し、その後、昇温して4時間反応させると、反応を停止した。洗浄し、溶剤を除去して、アリルエーテル化オークレゾールフェノール樹脂を得た。

20

【0169】

調製された159 gのアリルエーテル化オークレゾールフェノール樹脂をフラスコに入れ、加熱して転位反応を4時間行い、降温して導出し、暗褐色の半固体であるアリルーオークレゾールフェノール樹脂を得た。

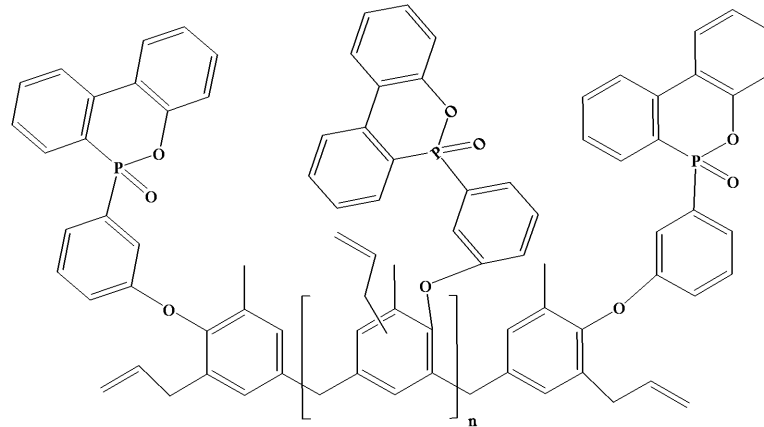
【0170】

三口フラスコに不活性ガスを通気して保護し、350 gのジクロロメタンを添加し、調製された159 gのジアリルビスフェノールAをフラスコに入れ、攪拌して溶解させた後、103 gのピリジンを添加し、且つ152 gの四塩化炭素を添加した。230 gの2-(6H-ジベンゾ(c, e)(1, 2)-5-オキサー-6-ホスホノヘテロ-6-フェニル-3-フェノール)を徐々に滴下し、4時間反応させると、反応を停止した。水酸化ナトリウム水溶液を添加して中性になるまで洗浄した後、さらに数回洗浄し、残った溶剤および水を除去して、リン含有エステル化アリルーオークレゾールフェノール樹脂を得た。そのMnは1200であり、その構造は以下のとおりである。

30

【0171】

【化 6 2】



10

【0172】

実施例 1

80重量部の液体ブチルベンゼン樹脂Ricon100と、20重量部の調製例1で調製されたリン含有エステル化ジアリルビスフェノールAと、85重量部のシリカ（525）と、6.5重量部の開始剤DCPとを混合し、溶剤であるトルエンで適当な粘度に調製し、均一に攪拌混合し、フィラーを樹脂に均一に分散させ、接着剤を調製した。1080ガラス繊維布に上記接着剤を浸漬した後、乾燥して溶剤を除去してプリプレグを製造した。8枚の製造されたプリプレグを積層し、その両側に厚み1oz（オンス）の銅箔を押圧被覆し、プレス機で硬化圧力50kg/cm²、硬化温度190℃の硬化を2時間行った。物性データを表2に示す。

20

【0173】

実施例 2

製造プロセスは、実施例1と同様であり、熱硬化性樹脂組成物の成分配合比を変更し、その成分配合比および製造された銅張板の性能データを表2に示す。

【0174】

実施例 3～4

製造プロセスは、実施例1と同様であり、架橋助剤であるビスマレイミドを添加し、その樹脂組成物の成分配合比および製造された銅張板の性能データを表2に示す。

30

【0175】

実施例 5

80重量部の液体ブチルベンゼン樹脂Ricon100と、20重量部の調製例2で調製されたリン含有エステル化アリルフェノール樹脂と、85重量部のシリカ（525）と、6.5重量部の開始剤DCPとを混合し、溶剤であるトルエンで適当な粘度に調製し、均一に攪拌混合し、フィラーを樹脂に均一に分散させ、接着剤を調製した。1080ガラス繊維布に上記接着剤を浸漬した後、乾燥して溶剤を除去してプリプレグを製造した。8枚の製造されたプリプレグを積層し、その両側に厚み1oz（オンス）の銅箔を押圧被覆し、プレス機で硬化圧力50kg/cm²、硬化温度190℃の硬化を2時間行った。物性データを表2に示す。

40

【0176】

実施例 6

80重量部の液体ブチルベンゼン樹脂Ricon100と、20重量部の調製例3で調製されたリン含有アリル-ο-クレゾールフェノール樹脂と、85重量部のシリカ（525）と、6.5重量部の開始剤DCPとを混合し、溶剤であるトルエンで適当な粘度に調製し、均一に攪拌混合し、フィラーを樹脂に均一に分散させ、接着剤を調製した。1080ガラス繊維布に上記接着剤を浸漬した後、乾燥して溶剤を除去してプリプレグを製造した。8枚の製造されたプリプレグを積層し、その両側に厚み1oz（オンス）の銅箔を押圧被覆し、プレス機で硬化圧力50kg/cm²、硬化温度190℃の硬化を2時間行っ

50

た。物性データを表 2 に示す。

【0177】

実施例 7～8

製造プロセスは、実施例 1 と同様であり、熱硬化性樹脂組成物の成分配合比を変更し、その成分配合比および製造された銅張板の性能データを表 2 に示す。

【0178】

比較例 1～2

製造プロセスは、実施例 1 と同様であり、その成分配合比および製造された銅張板の性能データを表 2 に示す。

【0179】

【表 2】

材料および性能	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
Ricon 100	80	60	80	35	80
リン含有エステル化ジアリルビスフェノールA	20	40	20	65	
リン含有エステル化アリルフェノール樹脂					20
リン含有エステル化アリル- クレゾールフェノール樹脂					
525	85	240	85	85	85
ビスマレイミド BM-3000	0	0	10	15	0
DCP	6.5	7.5	5.6	5.3	6.5
1080ガラス繊維布	80.7	125	78	85	80.7
誘電率(10GHZ)	3.78	3.86	3.93	3.94	3.80
誘電正接(10GHZ)	0.0053	0.0056	0.0056	0.0057	0.0054
耐半田浸漬性288℃、(秒)	>120	>120	>120	>120	>120
ガラス転移温度(℃)(DSC)	150	163	190	195	160
難燃性	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1
ガラス浸漬操作	良好	良好	良好	良好	良好

【0180】

【表 3】

材料および性能	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
Ricon 100	80		90	80	80
Ricon 154		60			
リン含有エステル化ジアリルビスフェノールA			10	0	
リン含有エステル化アリルフェノール樹脂		40			
リン含有エステル化アリル- <i>o</i> -クレゾールフェノール樹脂	20				
アリルフェノール樹脂					20
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					20
525	85	240	85	85	85
ビスマレイミド BM-3000	0	0			
DCP	6.5	7.5	6	5.8	6.5
1080ガラス繊維布	80.7	125	86	92	85
誘電率(10GHZ)	3.79	3.82	3.53	3.5	4.5
誘電正接(10GHZ)	0.0052	0.0051	0.0048	0.004	0.028
耐半田浸漬性288℃、(秒)	>120	>120	20	15	5
ガラス転移温度(℃)(DSC)	158	220	100	80	130
難燃性	V-1	V-0	燃焼	燃焼	V-1
ガラス浸漬操作	良好	良好	悪	悪	悪

10

20

【0181】

物性分析について

表2および表3における物性データ結果から分かるように、実施例1～4で調製された配線基板の材料は、比較例1および比較例2よりも、より良い耐熱性および難燃性を有した。且つ、実施例2、4、7と実施例1、3、5、6、8との比較から分かるように、前記リン含有モノマーまたはリン含有樹脂は、他の不飽和基含有熱硬化性樹脂とリン含有モノマーまたはリン含有樹脂の合計重量に対して20重量%～75重量%である場合、成分の配合が最適であり、銅張板がより良い難燃性および耐熱性を得ることができる。

30

【0182】

表2における物性データ結果から分かるように、本発明の配合比範囲内にビスマレイミドを添加することにより、より良好な耐熱性を得ることができる。

【0183】

上述した実施例により本発明における熱硬化性樹脂組成物、それにより製造されたプリプレグ、金属箔張積層板および高周波配線基板を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、つまり、本発明が上記実施例に依存して実施しなければならないわけではない。当業者であれば、本発明に対するあらゆる改良、本発明の製品の各原料に対する等価置換および補助成分の添加、具体的な形態に対する選択などは、すべて本発明の保護範囲と開示範囲に属することを理解すべきである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ▲楊▼ 中▲強▼

中華人民共和国 523808 廣東省東莞市松山湖高新技術産業開發区工業西路5号

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開2000-336261 (JP, A)

中国特許出願公開第105037723 (CN, A)

中国特許出願公開第106543228 (CN, A)

米国特許出願公開第2017/0022228 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/44、290/06、299/02

CAPLUS/REGISTRY (STN)