

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板材料に有用な樹脂組成物、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピューター、サーバーをはじめとする情報端末機器及びインターネットルーター、光通信などの通信機器は、大容量の情報を高速で処理することが要求され、電気信号の高速化・高周波化が進んでいる。それに伴い、これらに用いられるプリント配線板用材料には、従来求められていた難燃性、耐熱性及び銅箔等とのピール強度等の特性に加え、低誘電率化・低誘電正接化が求められており、これらの特性要求に応えるべく樹脂組成物の構成に種々の試みがなされている。

[0003] このような材料に電気特性を付与するためには、フッ素樹脂やシアン酸エステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、スチレンを主としたビニル化合物といった、低誘電率・低誘電正接を有する樹脂を樹脂組成物に含有させる処方が知られている（例えば特許文献1参照）。一般にこのような化合物を用いた積層板は難燃性が劣るため、難燃性を付与するためには、ハロゲン系化合物を樹脂組成物に含有させる必要がある（例えば特許文献2及び3参照）。しかしながら、ハロゲン系化合物を用いると、焼却時にダイオキシン等の有害物質が発生する恐れがあるなど環境上の問題がある。

[0004] そこで、ハロゲン化合物を全く含まずに難燃化する手法として、例えばリンや窒素を主体とする化合物を添加する検討がなされている（例えば特許文献4～8参照）

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2002-194212号公報
特許文献2：特開平10-273518号公報
特許文献3：特開2005-120173号公報
特許文献4：特開平11-035795号公報
特許文献5：特開2002-194235号公報
特許文献6：特開平10-292122号公報
特許文献7：特開2003-221430号公報
特許文献8：国際公開第2013/146302号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、窒素化合物を用いた場合は、有害な窒素酸化物の生成のおそれがある。また、リン化合物を用いた場合には、難燃化を達成すべく添加量を増やすにつれ、耐熱性の悪化、すなわち樹脂組成物のガラス転移温度（ T_g ）が低下するという問題がある。
- [0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、難燃性、熱膨張係数、吸湿時の耐熱性、銅箔とのピール強度、ガラス転移温度、及び電気特性に優れる、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、及びプリント配線板が得られる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、並びにプリント配線板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定の数平均分子量を有するポリフェニレンエーテル、特定のシクロホスファゼン化合物、非ハロゲン系エポキシ樹脂、シアン酸エステル化合物及び充填材を含有する樹脂組成物を使用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

〔１〕

数平均分子量が５００～５０００であるポリフェニレンエーテル（Ａ）と

、

下記式（１３）で表されるシクロホスファゼン化合物（Ｂ）と、

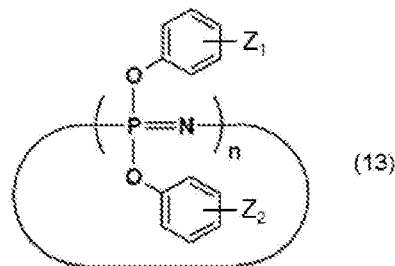
非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｃ）と、

シアン酸エステル化合物（Ｄ）と、

充填材（Ｅ）と、を含有する、

樹脂組成物。

〔化１〕

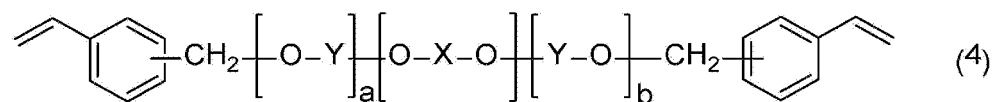


（上記式（１３）中、 Z_1 及び Z_2 は、各々独立して、ビニル基又は水素原子を示し、少なくともいずれか一方がビニル基であり、 n は、３～８の整数を示す。）

〔２〕

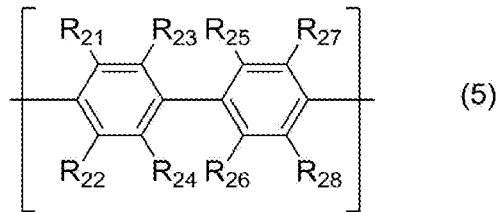
前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）が、下記式（４）で表される化合物を含む、前項〔１〕に記載の樹脂組成物。

〔化２〕



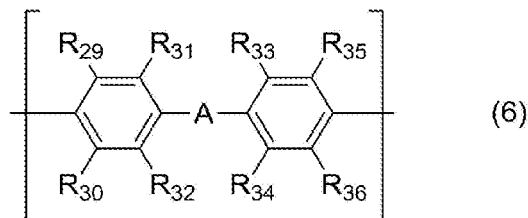
（上記式（４）中、 X は、下記式（５）又は下記式（６）で表される基を示し、 Y は、各々独立して、下記式（７）で表される基を示し、 a 及び b は、０～１００の整数を示し、少なくともいずれか一方が１以上である。）

[化3]



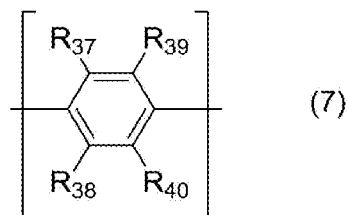
(上記式(5)中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{27} 、及び R_{28} は、各々独立して、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示す。)

[化4]



(上記式(6)中、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、及び R_{36} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示し、 A は、炭素数20以下である、直鎖状、分岐状、又は環状の2価の炭化水素基を示す。)

[化5]



(上記式(7)中、 R_{39} 及び R_{40} は、各々独立して、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_{37} 及び R_{38} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示す。)

〔3〕

前記ポリフェニレンエーテル(A)の含有量が、(A)～(D)成分の合計100質量部に対して、40～80質量部である、前項〔1〕又は〔2〕

に記載の樹脂組成物。

〔４〕

前記シクロホスファゼン化合物（Ｂ）の含有量が、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して、１０～３０質量部である、前項〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔５〕

前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｃ）が、ナフタレン変性エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及びビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなる群より選ばれるいずれか１種以上を含む、前項〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔６〕

前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｃ）の含有量が、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して、２～２０質量部である、前項〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔７〕

前記シアン酸エステル化合物（Ｄ）が、ビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物及び／又はナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を含む、前項〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔８〕

前記シアン酸エステル化合物（Ｄ）の含有量が、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して、５～３０質量部である、前項〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔９〕

前記充填材（Ｅ）の含有量が、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して、２０～１５０質量部である、前項〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔１０〕

前記充填材（Ｅ）が、シリカ類を含む、前項〔１〕～〔９〕のいずれか一

項に記載の樹脂組成物。

〔１１〕

車載用の、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板に用いられるものである、前項〔１〕～〔１０〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔１２〕

基材と、

該基材に含浸又は塗布された、前項〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、

プリプレグ。

〔１３〕

１枚以上の、〔１２〕に記載のプリプレグの積層体と、

該積層体の片面又は両面に積層成形された金属箔と、を有する、

金属箔張積層板。

〔１４〕

前項〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物をシート状に成形してなる、単層樹脂シート。

〔１５〕

シート基材と、

該シート基材の片面又は両面に塗工及び乾燥された、前項〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、

積層樹脂シート。

〔１６〕

絶縁層と、

該絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、を有し、

前記絶縁層が、前項〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、

プリント配線板。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、難燃性、熱膨張係数、吸湿時の耐熱性、銅箔とのピール強度、ガラス転移温度、及び電気特性に優れる、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、及びプリント配線板が得られる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、並びにプリント配線板を提供することができ、本発明の工業的な実用性は極めて高いものである。

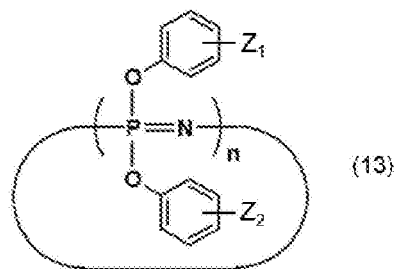
発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0012] 〔樹脂組成物〕

本実施形態の樹脂組成物は、数平均分子量が500～5000であるポリフェニレンエーテル（A）と、下記式（13）で表されるシクロホスファゼン化合物（B）と、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）と、シアン酸エステル化合物（D）と、充填材（E）と、を含有する。

[化6]



（上記式（13）中、 Z_1 及び Z_2 は、各々独立して、ビニル基又は水素原子を示し、少なくともいずれか一方がビニル基であり、 n は、3～8の整数を示す。）

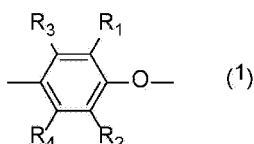
[0013] 本実施形態の樹脂組成物は上記構成を有することにより、難燃性、熱膨張係数、吸湿時の耐熱性、銅箔とのピール強度、ガラス転移温度、及び電気特性に優れる、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、及びプリント配線

板を与えるものとなる。また、本実施形態の樹脂組成物は、成分として非ハロゲン系化合物のみを含有する場合であっても、同様の効果を奏し得る。

[0014] [ポリフェニレンエーテル (A)]

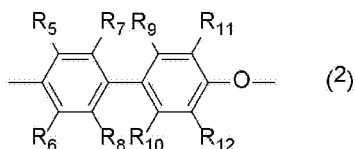
本実施形態において用いられるポリフェニレンエーテル (A) としては、特に限定されないが、例えば、下記式 (1) で表される繰り返し単位を含む重合体であることが好ましい。また、ポリフェニレンエーテル (A) は、下記式 (2) で表される繰り返し単位、及び／又は、下記式 (3) で表される繰り返し単位をさらに含んでもよい。

[化7]



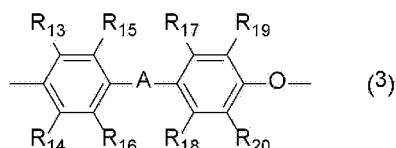
(上記式 (1) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、各々独立して、炭素数 6 以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、又は水素原子を示す。)

[化8]



(上記式 (2) 中、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_{11} 、及び R_{12} は、各々独立して、炭素数 6 以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_8 、 R_9 、及び R_{10} は、各々独立して、水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基又はフェニル基を示す。)

[化9]



(上記式 (3) 中、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、及び R_{20} は、各々独立して、水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基又はフェニル基を示し、Aは、炭素数 20 以下である、直鎖状、分岐状又は環状の 2 価の炭化

水素基を示す。)

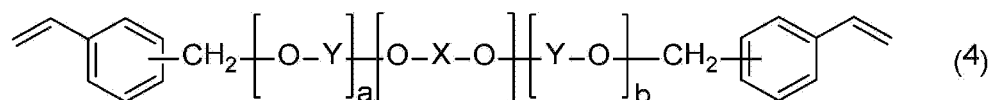
[0015] さらに、ポリフェニレンエーテル(A)は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、例えば、ビニルベンジル基等のエチレン性不飽和基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、及びシリル基等が挙げられる。このなかでも、エチレン性不飽和基が好ましい。このような置換基を有するポリフェニレンエーテル(A)を、以下、「変性ポリフェニレンエーテル」ともいう。なお、ポリフェニレンエーテル(A)は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0016] 上記エチレン性不飽和基としては、特に限定されないが、例えば、エテニル基、アリル基、メタリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、及びオクテニル基等のアルケニル基；シクロペンテニル基、及びシクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；ビニルベンジル基及びビニルナフチル基等のアルケニルアリール基が挙げられる。このなかでも、電気特性、低吸水性の観点から、ビニルベンジル基が好ましい。

[0017] 置換基の位置としては、特に限定されないが、例えば、ポリフェニレンエーテル鎖の両末端、ポリフェニレンエーテル鎖の片末端、ポリフェニレンエーテル鎖の側鎖、又はこれらの組合せが挙げられる。このなかでも、耐熱性の観点から、両末端にエチレン性不飽和基を有するポリフェニレンエーテル(A)が好ましい。ポリフェニレンエーテル(A)が2以上の置換基を有する場合には、各々の置換基は同一であっても、異なってもよい。

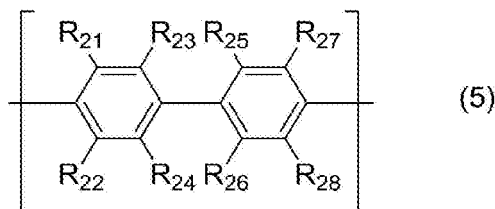
[0018] 上記変性ポリフェニレンエーテルのなかでも、両末端にエチレン性不飽和基を有するポリフェニレンエーテルが好ましい。このようなポリフェニレンエーテル(A)としては、特に限定されないが、例えば、下記式(4)で表される化合物が挙げられる。このようなポリフェニレンエーテル(A)を用いることにより、耐熱性、低吸水性がより向上する傾向にある。

[化10]



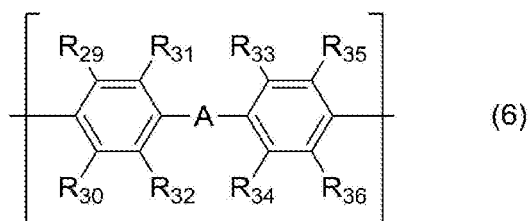
(上記式(4)中、Xは、下記式(5)又は下記式(6)で表される基を示し、Yは、各々独立して、下記式(7)で表される基を示し、a及びbは、0～100の整数を示し、少なくともいずれか一方が1以上である。)

[化11]



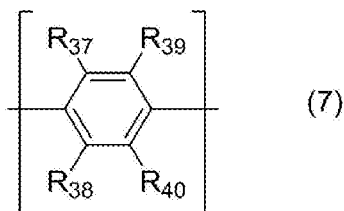
(上記式(5)中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{27} 、及び R_{28} は、各々独立して、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示す。)

[化12]



(上記式(6)中、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、及び R_{36} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示し、Aは、炭素数20以下である、直鎖状、分岐状、又は環状の2価の炭化水素基を示す。)

[化13]



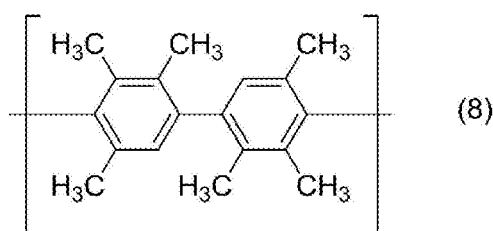
(上記式(7)中、 R_{39} 及び R_{40} は、各々独立して、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_{37} 及び R_{38} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示す。)

[0019] 上記式(6)中、Aで示される2価の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン、エチリデン、1-メチルエチリデン、1,1-プロピリデン、1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)、1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)、シクロヘキシリデン、フェニルメチレン、ナフチルメチレン、1-フェニルエチリデン等が挙げられる。

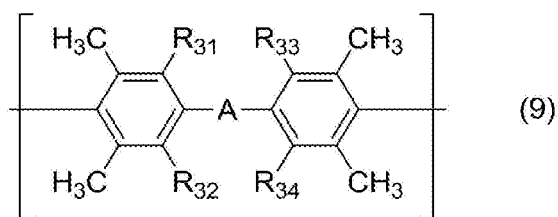
[0020] 式(4)で表される化合物は、式(7)で表される基を1種含んでも、2種以上含んでもよい。式(7)で表される基を2種以上含む場合には、異なる種の式(7)で表される基がランダムに配列していても、同じ種の式(7)で表される基がブロック状に配列していてもよい。

[0021] 上記式(4)で表されるポリフェニレンエーテル(A)のなかでも、 R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{27} , R_{28} , R_{39} , R_{40} が炭素数3以下のアルキル基であり、 R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} が水素原子又は炭素数3以下のアルキル基であるポリフェニレンエーテルが好ましく、特に上記式(5)又は上記式(6)で表されるXが、下記式(8)、下記式(9)、又は下記式(10)で表される基であり、上記式(7)で表されるYが、下記式(11)又は下記式(12)であるか、あるいは下記式(11)と下記式(12)がランダムに配列した構造であるポリフェニレンエーテルがより好ましい。

[0022] [化14]

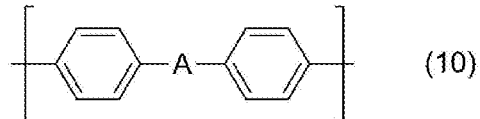


[化15]



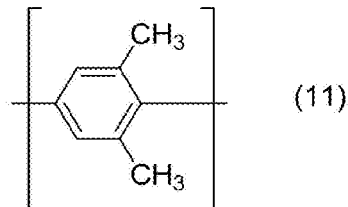
(上記式(9)中、 R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} は、各々独立して、水素原子又はメチル基である。—A—は、炭素数20以下の直鎖状、分岐状又は環状の2価の炭化水素基である。)

[化16]

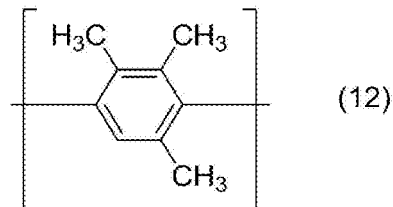


(上記式(10)中、Aは、炭素数20以下の直鎖状、分岐状又は環状の2価の炭化水素基である)

[化17]



[化18]



[0023] 上記式(4)で表される構造を有するポリフェニレンエーテル(A)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、2官能フェノール化合物と1官能フェノール化合物を酸化カップリングさせて2官能フェニレンエーテルオリゴマーを得て、得られた2官能フェニレンエーテルオリゴマーの末端フェノール性水酸基を、ビニルベンジルエーテル化する方法が挙げられる。

[0024] また、その他の変性ポリフェニレンエーテルの製造方法も、特に限定されない。例えば、ビニルベンジル基で変性されたポリフェニレンエーテル(A)の製造方法としては、例えば、2官能フェニレンエーテルオリゴマーとビニルベンジルクロライドを溶剤に溶解させ、加熱攪拌下で塩基を添加して反応させる方法が挙げられる。また、カルボキシル基で変性されたポリフェニ

レンエーテル（Ａ）の製造方法としては、例えば、ラジカル開始剤の存在下又は非存在下において、ポリフェニレンエーテルに不飽和カルボン酸やその官能的誘導体を溶融混練し、反応させる方法；又は、カルボキシル基で変性されたポリフェニレンエーテル（Ａ）は、ポリフェニレンエーテルと、不飽和カルボン酸及び／又はその官能的誘導体と、をラジカル開始剤存在下又は非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させる方法が挙げられる。

[0025] ポリフェニレンエーテル（Ａ）の数平均分子量は、GPC法によるポリスチレン換算で、500～5000であり、好ましくは700～3500であり、より好ましくは900～2500である。ポリフェニレンエーテル（Ａ）の数平均分子量が500以上であることにより、塗膜状にした際にべたつき難い。また、ポリフェニレンエーテル（Ａ）の数平均分子量が5000以下であることにより、溶剤への溶解性の低下を防止できる。

[0026] 本実施形態におけるポリフェニレンエーテル（Ａ）の含有量は、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計100質量部に対して、好ましくは40～80質量部であり、より好ましくは45～80質量部であり、さらに好ましくは50～77質量部である。ポリフェニレンエーテル（Ａ）の含有量が上記範囲内であることにより、電気特性、難燃性がより向上する傾向にある。特に、ポリフェニレンエーテル（Ａ）の含有量が45～77質量部であることにより、電気特性、難燃性、及びピール強度がより向上する傾向にある。

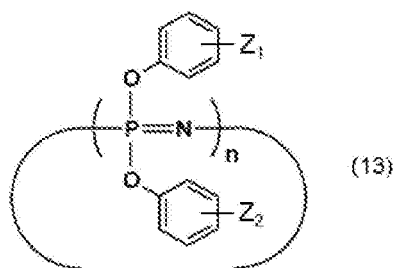
[0027] ポリフェニレンエーテル（Ａ）のビニル基当量（g／eq．）は、好ましくは250～2600g／eq．であり、より好ましくは350～1800g／eq．であり、さらに好ましくは450～1400g／eq．である。ポリフェニレンエーテル（Ａ）のビニル基当量（g／eq．）が上記範囲内であることにより、耐熱性、低吸水性がより向上する傾向にある。

[0028] [シクロホスファゼン化合物（Ｂ）]

本実施形態において用いられるシクロホスファゼン化合物（Ｂ）は、下記式（13）で表される化合物である。リン原子及び窒素原子を有するシクロホスファゼン化合物（Ｂ）を用いることにより、得られるプリント配線板用

材料の難燃性が向上する。また、シクロホスファゼン化合物（Ｂ）が反応型のビニル基を有することにより、シクロホスファゼン化合物（Ｂ）同士や、シクロホスファゼン化合物（Ｂ）と他の樹脂とが重合することができ、これにより、硬化物のガラス転移温度を向上させ、熱膨張係数を低下させることができる。

[化19]



（上記式（１３）中、 Z_1 及び Z_2 は、各々独立して、ビニル基又は水素原子を示し、少なくともいずれか一方がビニル基であり、 n は、３～８の整数を示す。）

[0029] 上記式（１３）で表されるシクロホスファゼン化合物（Ｂ）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサクロロシクロトリホスファゼンなどのヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンを原料とし、このヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンのハロゲン原子をフェノキシ基及びビニルフェノキシ基のアリールオキシ基で置換する方法が挙げられる。ここで、ヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンのリン原子に結合しているハロゲン原子をアリールオキシ基で置換する方法としては、例えば、ビニルフェノールとフェノールとの混合物をヘキサハロゲン化シクロトリホスファゼンと反応させる方法が知られている。

[0030] 本実施形態におけるシクロホスファゼン化合物（Ｂ）の含有量は、（Ａ）～（Ｄ）成分の合計１００質量部に対し、好ましくは１０～３０質量部であり、より好ましくは１２～２５質量部であり、さらに好ましくは１５～２０質量部である。シクロホスファゼン化合物（Ｂ）の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。特に、シクロホスファゼ

ン化合物（B）の含有量が15～25質量部であることにより、耐熱性、難燃性、及び電気特性がより向上する傾向にある。

[0031] シクロホスファゼン化合物（B）のビニル基当量（g／eq．）は、好ましくは140～1200g／eq．であり、より好ましくは140～1000g／eq．であり、さらに好ましくは140～800g／eq．である。シクロホスファゼン化合物（B）のビニル基当量（g／eq．）が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0032] ポリフェニレンエーテル（A）のビニル基当量に対する、シクロホスファゼン化合物（B）のビニル基当量の比率は、好ましくは0.2～4であり、より好ましくは0.3～3であり、さらに好ましくは0.4～2である。比率が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0033] 〔非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）〕

本実施形態において用いられる非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する非ハロゲン系化合物であれば、特に限定されるものではない。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン変性エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性したノボラック型のエポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物などが挙げられる。これらのなかでも、ナフタレン変性エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂からなる群より選ばれるいずれか1種以上が好ましい。このような非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）を用いることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。非ハロゲン系エポキシ樹脂（

C) は、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

[0034] 本実施形態における非ハロゲン系エポキシ樹脂 (C) の含有量は、(A) ～ (D) 成分の合計 100 質量部に対して、好ましくは 2 ～ 20 質量部であり、より好ましくは 3 ～ 15 質量部であり、さらに好ましくは 3 ～ 10 質量部である。非ハロゲン系エポキシ樹脂 (C) の含有量が上記範囲内であることにより、金属密着性がより向上する傾向にある。特に、非ハロゲン系エポキシ樹脂 (C) の含有量が 3 ～ 15 質量部であることにより、耐熱性、ピール強度、及び電気特性がより向上する傾向にある。

[0035] [シアン酸エステル化合物 (D)]

本実施形態において用いられるシアン酸エステル化合物 (D) としては、分子内に 2 個以上のシアナト基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。具体的には、ビスフェノール A 型シアン酸エステル樹脂及びそのプレポリマー、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂、1, 3-又は 1, 4-ジシアナトベンゼン、1, 3, 5-トリシアナトベンゼン、1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-又は 2, 7-ジシアナトナフタレン、1, 3, 6-トリシアナトナフタレン、4, 4-ジシアナトビフェニル、ビス (4-ジシアナトフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジブromo-4-シアナトフェニル) プロパン、ビス (4-シアナトフェニル) エーテル、ビス (4-シアナトフェニル) チオエーテル、ビス (4-シアナトフェニル) スルホン、トリス (4-シアナトフェニル) ホスファイト、トリス (4-シアナトフェニル) ホスフェート並びにノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアン酸エステル化合物などが挙げられる。これらのなかでも、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物及びそのプレポリマーや、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が好ましく、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物及び／又はナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物がより好ましい。このようなシアン酸エステル化合物 (D) を用いることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。これらのシアン酸エス

テル化合物は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0036] 本実施形態におけるシアン酸エステル化合物（D）の含有量は、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、好ましくは5～30質量部であり、より好ましくは5～20質量部である。シアン酸エステル化合物（D）の含有量が上記範囲内であることにより、電気特性及び難燃性がより向上する傾向にある。

[0037] また、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）が有するエポキシ基に対する、シアン酸エステル化合物（D）が有するシアナト基の当量比は、好ましくは0.4～8であり、より好ましくは0.5～6であり、さらに好ましくは0.6～4である。シアナト基の当量比が上記範囲内であることにより、電気特性、耐熱性、及び難燃性がより向上する傾向にある。

[0038] [充填材（E）]

本実施形態において用いられる充填材（E）としては、公知の無機充填材及び有機充填材を適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。その中でも、積層板用途において一般に使用されるものを好適に用いることができる。

[0039] 無機充填材としては、特に限定されないが、例えば、天然シリカ、熔融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類；ホワイトカーボン等のケイ素化合物；チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物；窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物；硫酸バリウム等の金属硫酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーナイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物；酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物；ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等の亜鉛化合物；アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラ

ス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラスなどが挙げられる。

[0040] また、有機充填材としては、特に限定されないが、例えば、スチレン型パウダー、ブタジエン型パウダー、アクリル型パウダーなどのゴムパウダー；コアシェル型ゴムパウダー；シリコーンレジンパウダー；シリコーンゴムパウダー；シリコーン複合パウダーなどが挙げられる。

[0041] これらのなかでも、シリカ類、タルクが好ましく、電気特性の観点から、シリカ類が特に好ましい。充填材（E）は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0042] 充填材（E）の平均粒子径（D₅₀）は、好ましくは0.1～3 μmであり、より好ましくは0.2～2 μmであり、さらに好ましくは0.3～1 μmである。充填材（E）の平均粒子径（D₅₀）が上記範囲内であることにより、樹脂組成物中の充填材（E）の分散性がより向上し、成形時の流れ特性がより向上し、小径ドリルビットを使用した時の折損がより抑制される傾向にある。ここで、「平均粒子径（D₅₀）」とは、レーザー回折式粒度分布計により、水分散媒中に所定量投入された粉体の粒度分布を測定、小さい粒子から体積積算し、全体積の50％に達した時の粒子の径を意味する。

[0043] 本実施形態における充填材（E）の含有量は、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、好ましくは20～150質量部であり、より好ましくは40～120質量部であり、さらに好ましくは50～110質量部である。充填材（E）の含有量が上記範囲内であることにより、成形性がより向上する傾向にある。特に、充填材（E）の含有量が40～120質量部であることにより、難燃性、ピール強度、成形性、耐熱性、及び電気特性がより向上する傾向にある。

[0044] [ハロゲン系化合物]

本実施形態の樹脂組成物は、ハロゲン系化合物を含有しないことが好ましい。ハロゲン系化合物の含有量は、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、好ましくは0～5質量部であり、好ましくは0質量部である。ハ

ロゲン系化合物の含有量が上記範囲内であるか、ハロゲン系化合物を含有しないことにより、燃焼時等に有害物質が発生することを抑制することができる。

[0045] [リン含有シアン酸エステル]

本実施形態の樹脂組成物は、リン含有シアン酸エステルを含有しないことが好ましい。リン含有シアン酸エステルの含有量は、(A)～(D)成分の合計100質量部に対して、好ましくは0～2質量部であり、より好ましくは0～1質量部であり、さらに好ましくは0質量部である。リン含有シアン酸エステルの含有量が上記範囲内であるか、リン含有シアン酸エステルを含有しないことにより、加工性がより向上する傾向にある。

[0046] [その他の成分]

充填材(E)を使用するにあたり、充填材(E)の分散性、樹脂と充填材(E)やガラスクロスとの接着強度を向上させる観点から、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用してもよい。

[0047] (シランカップリング剤)

これらのシランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているシランカップリング剤であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系化合物； γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニルシラン系化合物；N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオニックシラン系化合物；フェニルシラン系化合物などが挙げられる。シランカップリング剤は、1種もしくは2種以上を適宜組み合わせて使用することも可能である。

[0048] また湿潤分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。例えば、ビッグケミー・ジャパン(株)製のDisperbyk-110、111、180、161、

BYK-W996、W9010、W903等の湿潤分散剤が挙げられる。

[0049] 本実施形態の樹脂組成物には、必要に応じて上記以外の他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、他の難燃性化合物、添加剤などの併用も可能である。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性の化合物では、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤等、所望に応じて適宜組み合わせ使用することも可能である。

[0050] (硬化促進剤)

本実施形態の樹脂組成物には、必要に応じ硬化速度を適宜調節するために硬化促進剤を併用することも可能である。このような化合物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート等で例示される有機過酸化物；アゾビスニトリル当のアゾ化合物；N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール及びトリフェニルイミダゾールなどのイミダゾール類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどの単量体フェノール類；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの単量体水酸基含

有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

[0051] (溶剤)

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて溶剤を含有していてもよい。例えば、有機溶剤を用いると、樹脂組成物の調製時における粘度が下がり、ハンドリング性を向上されるとともにガラスクロスへの含浸性が高められる。溶剤の種類は、数平均分子量が500～5000のポリフェニレンエーテル（A）、シクロホスファゼン化合物（B）、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）及びシアン酸エステル化合物（D）の混合物の一部又は全部を溶解可能なものであれば、特に限定されない。その具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、プロピレングリコールメチルエーテル及びそのアセテートなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。溶剤は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0052] 本実施形態の樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができ、ポリフェニレンエーテル（A）、シクロホスファゼン化合物（B）、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）、シアン酸エステル化合物（D）及び充填材（E）、上述したその他の任意成分を均一に含有する樹脂組成物が得られる方法であれば、その調製方法は、特に限定されない。例えば、ポリフェニレンエーテル（A）、シクロホスファゼン化合物（B）、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）、シアン酸エステル化合物（D）及び充填材（E）を順次溶剤に配合し、十分に攪拌することで本実施形態の樹脂組成物を容易に調製することができる。

[0053] 本実施形態の樹脂組成物の調製時において、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の種類は、ポリフェニレンエーテル（A）、シクロホスファゼン化合物（B）、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）、及びシ

アン酸エステル化合物（D）を含む混合物を一部又は全部溶解可能なものであれば、特に限定されない。その具体例としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

[0054] なお、樹脂組成物の調製時に、各成分を均一に溶解或いは分散させるための公知の処理（攪拌、混合、混練処理など）を行うことができる。例えば、充填材（E）の均一分散にあたり、適切な攪拌能力を有する攪拌機を付設した攪拌槽を用いて攪拌分散処理を行うことで、樹脂組成物に対する分散性が高められる。上記の攪拌、混合、混練処理は、例えば、ボールミル、ビーズミルなどの混合を目的とした装置、又は、公転・自転型の混合装置などの公知の装置を用いて適宜行うことができる。

[0055] 〔用途〕

上記樹脂組成物は、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板として好適に用いることができ、特に車載用の、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板として好適に用いることができる。これら用途（特に、車載用部品）においては、耐熱性、難燃性という特性が求められる。この点、本実施形態の樹脂組成物は、難燃性、熱膨張係数、吸湿時の耐熱性、銅箔とのピール強度、ガラス転移温度、及び電気特性に優れる、プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、及びプリント配線板を与える物であるため、有用である。以下、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板について説明するが、これらは車載用に限定されず、従来公知の他の用途においても用いることができる。

[0056] 〔プリプレグ〕

本実施形態のプリプレグは、基材と、該基材に含浸又は塗布された、上記樹脂組成物と、を有する。プリプレグの製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、本実施形態における樹脂成分を基材に含浸又は塗布させた後、100～200℃の乾燥機中で1～30分加熱するなどして半硬化（Bステージ化）させることで、本実施形態のプリプレ

グを作製することができる。

[0057] 樹脂組成物（無機充填剤を含む。）の含有量は、プリプレグの総量に対して、好ましくは30～90質量%であり、より好ましくは35～85質量%であり、好ましくは40～80質量%である。樹脂組成物の含有量が上記範囲内であることにより、成形性がより向上する傾向にある。

[0058] 本実施形態で使用される基材としては、特に限定されず、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを、目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。その具体例としては、特に限定されないが、例えば、Eガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス、球状ガラス、NEガラス、Lガラス、Tガラス等のガラス繊維、クォーツ等のガラス以外の無機繊維、ポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、コポリパラフェニレン・3, 4' オキシジフェニレン・テレフタラミド（テクノーラ（登録商標）、帝人テクノプロダクツ株式会社製）等の全芳香族ポリアミド、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸・パラヒドロキシ安息香酸（ベクトラン（登録商標）、株式会社クラレ製）、ゼクシオン（登録商標、KBセーレン製）等のポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール（ザイロン（登録商標）、東洋紡績株式会社製）、ポリイミドなどの有機繊維が挙げられる。これらの中でも入手性と低誘電正接の観点から、Eガラス、NEガラス、Lガラスが好ましい。これら基材は1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0059] 基材の形状としては、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などが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が挙げられる。基材の形状及び織り方は、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、基材を開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さや質量は、特に限定されないが、通常は0.01～0.3mm程度のものが好適に用いられる。とりわけ、強度と吸水性の観点から、基材は、厚み200μm以下、

質量 250 g/m^2 以下のガラス織布が好ましく、E ガラスのガラス繊維からなるガラス織布がより好ましい。

[0060] 〔金属箔張積層板〕

本実施形態の金属箔張積層板は、1枚以上の、上記プリプレグの積層体と、該積層体の片面又は両面に積層成形された金属箔と、を有する。金属箔張積層板の製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、上述のプリプレグを少なくとも1枚以上重ね、その片面もしくは両面に金属箔を配して積層成形することにより、得ることができる。より具体的には、前述のプリプレグを1枚あるいは複数枚以上を重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成とし、これを必要に応じて積層成形することにより、本実施形態の金属箔張積層板を作製することができる。

[0061] ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられるものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔などの公知の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、好ましくは $2 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 35 \mu\text{m}$ である。金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件についても、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、また、温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力は面圧 $2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間は $0.05 \sim 5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で後硬化を行うこともできる。また、本実施形態のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0062] 上記の本実施形態の金属箔張積層板は、所定の配線パターンを形成することにより、プリント配線板として好適に用いることができる。そして、本実施形態の金属箔張積層板は、低い熱膨張率、鉛フリーはんだ性、及び良好な

誘電特性を有し、そのような性能が要求される高周波・高多層用プリント配線板として、殊に有効に用いることができる。

[0063] 〔プリント配線板〕

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、該絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、を有し、前記絶縁層が、上記樹脂組成物を含む。プリント配線板の製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、以下の方法により製造することができる。まず、本実施形態の銅張積層板等の金属箔張積層板を用意する。金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に本実施形態のプリプレグを所要枚数重ね、更にその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、硬化物層に含まれている樹脂成分に由来する樹脂の残渣であるスミアを除去するためデスミア処理が行われる。その後この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、更に外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成し、プリント配線板が製造される。

[0064] 本実施形態のプリプレグ（基材及びこれに添着された本実施形態の樹脂組成物）、金属箔張積層板の樹脂組成物層（本実施形態の樹脂組成物からなる層）が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層を構成することになる。

[0065] 〔樹脂シート〕

本実施形態の積層樹脂シートは、シート基材と、該シート基材の片面又は両面に塗工及び乾燥された上記樹脂組成物と、を有する。積層樹脂シートの製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液をシート基材に塗

布し乾燥することで得ることができる。

[0066] ここで用いるシート基材としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状のものが挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0067] 塗布方法としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等でシート基材上に塗布する方法が挙げられる。

[0068] また、本実施形態の単層樹脂シートは、上記樹脂組成物をシート状に成形してなるものである。単層樹脂シートの製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、上記積層樹脂シートの製法において、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液をシート基材上に塗布して乾燥させた後に、積層樹脂シートからシート基材を剥離又はエッチングする方法が挙げられる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、シート基材を用いることなく単層樹脂シート（樹脂シート）を得ることもできる。

[0069] なお、本実施形態の単層樹脂シート又は積層樹脂シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20℃～170℃の温度で1～90分間が好ましい。

[0070] また、本実施形態の単層或いは積層シートの樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

実施例

[0071] 以下に、合成例、実施例及び比較例を用いて本実施形態を具体的に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0072] (合成例1) アセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物の合成

温度計、攪拌機、冷却管、及び滴下ロートを備え付けた5 Lの四つ口フラスコに、窒素気流下でヘキサクロロシクロトリホスファゼン (243.8 g, 2.10 unit mol) のTHF (800 mL) 溶液を仕込み、これに、予め調製したナトリウムフェノキシド (243.8 g, 2.10 mol) のTHF (1,000 mL) 溶液を、20℃以下で1.5時間かけて滴下した。25℃で5時間攪拌して得られた反応液を予め調製したナトリウム4-アセチルフェノキシド (431.70 g, 2.73 mol) のトルエン (2,000 mL) 懸濁液に添加し、濃縮して110℃で3時間還流した。反応混合物を室温に冷却後、トルエン (1,000 mL) 及び5%水酸化ナトリウム水溶液 (500 mL) を加えて分液ロートに移した。水層を分離後、トルエン層を5%水酸化ナトリウム水溶液 (500 mL) で洗浄し、さらに希硝酸で中和して水洗した。トルエン層を減圧濃縮し、556.55 gの生成物を得た (収率: 97.0%)。この生成物の分析結果は以下のとおりであった。

¹H-NMRスペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 2.6 (3H), 6.9~7.4 (7H), 7.8~8.0 (2H)

³¹P-NMRスペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 9.0~10.0 (三量体 (P=N)₃)

¹³C-NMRスペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 26.0, 121.0, 125.5, 130.0, 134.5, 150.5, 154.0, 196.0

TOF-MS : 778, 820, 861

[0073] 以上の分析結果から、この工程で得られた生成物は、 $[N_3P_3(OC_6H_4COCH_3)_4(OC_6H_5)_2]$ 、 $[N_3P_3(OC_6H_4COCH_3)_3(OC_6H_5)_3]$ 、 $[N_3P_3(OC_6H_4COCH_3)_2(OC_6H_5)_4]$ 、 $[N_3P_3(OC_6H_4COCH_3)(OC_6H_5)_5]$ 、 $[N_3P_3(OC_6H_5)_6]$ のいずれかである。

$\text{H}_5)_3]$ 及び $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]$ の混合物であり、その平均組成が $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_{3.0}(\text{OC}_6\text{H}_5)_{3.0}]$ のアセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0074] (合成例2) アセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物の合成

温度計、攪拌機、冷却管、及び滴下ロートを備え付けた5 Lの四つ口フラスコに、窒素気流下でヘキサクロシクロトリホスファゼン (243.4 g, 2.10 unit mol) のTHF (800 mL) 溶液を仕込み、これに、予め調製したナトリウム4-アセチルフェノキシド (797.0 g, 5.04 mol) のTHF (2,000 mL) 溶液を10~20℃で3.5時間かけて滴下した後、還流条件下で15時間攪拌した。反応混合物を室温に冷却後、減圧下で溶媒を留去してトルエン (2,000 mL) で希釈し、5%水酸化ナトリウム水溶液 (500 mL) を加えて分液ロートに移した。水層を分離後、トルエン層を5%水酸化ナトリウム水溶液 (500 mL) で洗浄し、さらに希硝酸で中和して水洗した。トルエン層を減圧濃縮し、642.19 gの生成物を得た (収率: 97.0%)。この生成物の分析結果は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 2.5 (3H), 7.0 (2H), 7.7 (2H)

$^{31}\text{P-NMR}$ スペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 9.0~10.0 (三量体 ($\text{P}=\text{N}$)₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 26.0, 125.5, 134.5, 154.0, 196.0

TOF-MS : 946

[0075] 以上の分析結果から、この工程で得られた生成物は、 $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_6]$ のアセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0076] (合成例3) ビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」の合成

(還元工程)

5 L のオートクレーブに、窒素気流下、合成例 1 で得たアセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (546.44 g, 2.0 unit mol) の THF (3,000 mL) 溶液を仕込み、これに、10w% パラジウム-活性炭素 (5.46 g) を添加した。次にオートクレーブ内を水素で加圧し、室温で 5 時間熟成した。反応終了を確認後、Pd/C をろ別し、THF を減圧留去した後、534.0 g の生成物を得た (収率 97.0%)。この生成物の分析結果は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 1.4 (3H), 4.8~5.0 (1H), 6.8~7.4 (9H)

$^{31}\text{P-NMR}$ スペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 10.0 (三量体 ($\text{P}=\text{N}$)₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル (重アセトン中、 δ , ppm) : 26.0, 68.5, 121.0, 125.0, 127.0, 130.0, 144.0, 149.5, 151.0

TOF-MS : 782, 826, 870

[0077] 以上の分析結果から、この生成物は $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3)_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ 、 $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ 、 $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]$ の混合物であり、その平均組成が $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ のヒドロキシエチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0078] (脱水工程)

温度計、攪拌機、冷却管を備え付けた 5 L の反応器に、窒素気流下、前記還元工程で得たヒドロキシエチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (275.24 g, 1.0 unit mol) のトルエン (1,000 mL) 溶液を仕込み、これに、硫酸水素カリウム (13.8 g) を添加した。還流条件下で 3 時間攪拌し、濃縮後、140℃で 5 時間攪拌した。反応終了を

確認後、トルエン（1，000 mL）で希釈し、水洗後、トルエン層を減圧濃縮し、213.49 gの生成物を得た（収率：83.0%）。この生成物の分析結果は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル（重アセトン中、 δ 、ppm）：5.1（1H），
5.6（1H），6.6（1H），6.7～7.3（9H）

$^{31}\text{P-NMR}$ スペクトル（重アセトン中、 δ 、ppm）：9.5～10.5（三量体（ $\text{P}=\text{N}$ ）₃）

IRスペクトル（KBr Pellet， cm^{-1} ）：3100，1629，
1264，1200～1160，950

TOF-MS：746，772，798

[0079] 以上の分析結果から、この生成物は $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ 、 $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ 、 $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]$ の混合物であり、その平均組成が $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$ のビニル基を有するシクロホスファゼン化合物であることを確認した。なお、シクロホスファゼン化合物のビニル基当量は257 g/eqであった。

[0080]（合成例4）ビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「B」の合成（還元工程）

合成例1で得たアセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物の代わりに、合成例2で得たアセチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物（315.26 g、1.00 unit mol）を用いたこと以外は、合成例3の還元工程と同様の操作により、309.7 gの生成物を得た（収率97.0%）。この生成物の分析結果は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル（重アセトン中、 δ 、ppm）：1.4（3H），
4.8～5.0（1H），6.8～7.4（4H）

$^{31}\text{P-NMR}$ スペクトル（重アセトン中、 δ 、ppm）：10.0（三量体（ $\text{P}=\text{N}$ ）₃）

$^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル（重アセトン中、 δ 、ppm）：26.0，6

8. 5, 121. 0, 127. 0, 144. 0, 149. 5

TOF-MS : 958

[0081] 以上の分析結果から、この生成物は $[N_3P_3(OC_6H_4CHOHCH_3)_6]$ のヒドロキシエチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物であることを確認した。

[0082] (脱水工程)

合成例3の還元工程で得たヒドロキシエチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物の代わりに、前記還元工程で得たヒドロキシエチルフェノキシ基含有環状ホスファゼン化合物 (159. 7 g、0. 50 unit mol) を用いた以外は合成例3の脱水工程と同様の操作により、117. 55 g の生成物を得た (収率83. 0%)。この生成物の分析結果は以下のとおりであった。

1H -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) : 5. 1 (1 H), 5. 6 (1 H), 6. 6 (1 H), 6. 7~7. 3 (4 H)

^{31}P -NMRスペクトル (重クロロホルム中、 δ , ppm) : 9. 5~10. 5 (三量体 ($P=N$)₃)

IRスペクトル (KBr Pellet, cm^{-1}) : 3100, 1629, 1264, 1200-1160, 950

TOF-MS : 850

[0083] 以上の分析結果から、この生成物は $[N_3P_3(OC_6H_4CH=CH_2)_6]$ のビニル基を有するシクロホスファゼン化合物であることを確認した。なお、シクロホスファゼン化合物のビニル基当量は141. 5 g/eqであった。

[0084] (合成例5) α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂の合成

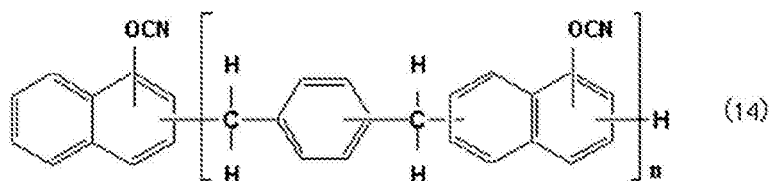
温度計、攪拌器、滴下漏斗、及び還流冷却器を取りつけた反応器を予めブラインにより0~5℃に冷却しておき、そこへ塩化シアン7. 47 g (0. 122 mol)、35%塩酸9. 75 g (0. 0935 mol)、水76 mL、及び塩化メチレン44 mLを仕込んだ。

[0085] この反応器内の温度を $-5 \sim +5^{\circ}\text{C}$ 、 pH を1以下に保ちながら、攪拌下、 α -ナフトールアラルキル（SN485、 OH 基当量： 214 g/eq 、軟化点： 86°C 、新日鐵化学（株）製） 20 g （ 0.0935 mol ）、及びトリエチルアミン 14.16 g （ 0.14 mol ）を塩化メチレン 92 mL に溶解した溶液を滴下漏斗により1時間かけて滴下し、滴下終了後、更にトリエチルアミン 4.72 g （ 0.047 mol ）を15分間かけて滴下した。

[0086] 滴下終了後、同温度で15分間攪拌後、反応液を分液し、有機層を分取した。得られた有機層を水 100 mL で2回洗浄した後、エバポレーターにより減圧下で塩化メチレンを留去し、最終的に 80°C で1時間濃縮乾固させて、下記式（14）で表される目的とするシアン酸エステル化合物 23.5 g を得た。

[0087] 得られたシアン酸エステル化合物を、液体クロマトグラフィー及びIRスペクトルにより分析したところ、原料ピークは検出されなかった。また、 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMRにより、構造を同定した。 OH 基からシアナト基への転化率は、99%以上であった。

[化20]



（上記式（14）中、 n は1から50までの整数を示す。）

[0088] （実施例1）

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル（OPE-2St 1200、三菱ガス化学（株）製、数平均分子量1187、ビニル基当量： 590 g/eq ）70質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂（HP-9900、DIC（株）製、エポキシ当量： 275 g/eq ）5質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シア

ン酸エステル樹脂 10 質量部、球状シリカ（SC2050、（株）アドマテックス製、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ ）100 質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を 65 質量％に希釈しワニスを得た。

[0089] この得られたワニスを厚さ 0.08 mm （IPC No. #3313）の E ガラスクロスに含浸塗工し、乾燥機（耐圧防爆型スチーム乾燥機、（株）高杉製作所製）を用いて 170°C 、5 分加熱乾燥し、樹脂組成物 55 質量％のプリプレグを得た。このプリプレグ 8 枚を重ね、両面に $18 \mu\text{m}$ 銅箔（3EC-111、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力 30 kg/cm^2 、温度 210°C で 150 分間真空プレスを行い、厚さ 0.8 mm の $18 \mu\text{m}$ 銅張り積層板を得た。得られた銅張り積層板を用いて、耐燃性、熱膨張係数、吸湿耐熱性、ガラス転移温度、電気特性（誘電正接）、ピール強度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0090] （測定方法）

1) 耐燃性：

UL 94 垂直試験法に準じて耐燃性を評価した（ $n = 5$ ）。

[0091] 2) 熱膨張係数（ $\alpha 1$ ：ガラス転移温度以下の熱膨張率、 $\alpha 2$ ：ガラス転移温度以上の熱膨張率）：

JIS C 6481 に規定される TMA 法（Thermo-mechanical analysis）により厚さ方向の熱膨張係数を測定した。2 回の平均測定値により、下記評価基準に基づいて、熱膨張係数を評価した。

○： $\alpha 1$ が $50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下、かつ、 $\alpha 2$ が $250 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下の場合

×：上記以外の場合

[0092] 3) 吸湿耐熱性：

銅張り積層板（ $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ ）の片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去して試験片を得た。得られた試験片をプレッシャークーラー試験機（平山製作所社製、PC-3 型）で 121°C 、2 気圧で 5 時間

処理後、288℃のはんだの中に30秒浸漬した。3つのサンプルに対し、上記試験を行い、浸漬後の膨れの有無を目視で観察し、下記評価基準に基づいて、吸湿耐熱性を評価した。

○：3つのサンプルのいずれにおいても異常なし

×：少なくとも1つのサンプルにおいて膨れ発生

[0093] 4) ガラス転移温度 (T_g) :

DMA法 (Dynamic Mechanical Analysis) によりガラス転移温度を測定した。

[0094] 5) 誘電正接 :

銅張り積層板の銅箔を除去し、試験片を得た。得られた試験片を使用し、空洞共振器摂動法 (Agilent 8722ES、アジレントテクノロジー製) にて10GHzの誘電正接を測定し、5回の平均値を求めた。得られた値により、下記評価基準に基づいて、誘電正接を評価した。

○：0.005未満

×：0.005以上

[0095] 6) ピール強度 :

銅張り積層板 (30mm×150mm×0.8mm) を用い、JIS C 6481 に準じて、銅箔の引き剥がし強度を測定した。2回の平均測定値により、下記評価基準に基づいて、ピール強度を評価した。

○：0.8kN/m以上

×：0.8kN/m未満

[0096] (実施例2)

ポリフェニレンエーテル (SA90、SABICイノベティブプラスチックス社製、数平均分子量1700) 50質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」25質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂 (HP-9900) 5質量部、合成例5により得られたα-ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂20質量部、球状シリカ (SC2050) 75質量部を混合し、メチルエチルケトン

で固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表1に示す。

[0097] (実施例3)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St) 70質量部、合成例4により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「B」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂 (HP-9900) 5質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂10質量部、球状シリカ (SC2050) 100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表1に示す。

[0098] (実施例4)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St) 65質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (N680、DIC (株) 製、エポキシ当量: 215 g/eq.) 5質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (E-1051、DIC (株) 製、エポキシ当量: 475 g/eq.) 5質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂10質量部、球状シリカ (SC2050) 100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表1に示す。

[0099] (実施例5)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St) 70質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂 (HP-9900) 3質量部、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物 (CA21

0、三菱ガス化学（株）製、シアネート当量：139 g / eq.）12質量部、球状シリカ（SC2050）100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表1に示す。

[0100]（実施例6）

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル（OPE-2St）77質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂（HP-9900）3質量部、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物（CA210）5質量部、球状シリカ（SC2050）40質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表1に示す。

[0101]（実施例7）

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル（OPE-2St）55質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」20質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂（HP-9900）10質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂15質量部、球状シリカ（SC2050）120質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表1に示す。

[0102]（比較例1）

合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂（HP-9900）30質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂55質量部、球状シリカ（SC2050）100質量部

を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0103] (比較例2)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St) 70質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂 (HP-9900) 10質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂20質量部、球状シリカ (SC2050) 100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0104] (比較例3)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St) 70質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂15質量部、球状シリカ (SC2050) 100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0105] (比較例4)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St) 70質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂 (HP-9900) 15質量部、球状シリカ (SC2050) 100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0106] (比較例5)

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル（OPE-2St）70質量部、合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂（HP-9900）5質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂10質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0107]（比較例6）

合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」の代わりに、シアノフェノキシホスファゼン化合物（FP-300、伏見製薬所（株）製）を用いた以外は実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0108]（比較例7）

合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」の代わりに、フェノキシホスファゼン化合物（FP-100、伏見製薬所（株）製）を用いた以外は実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0109]（比較例8）

合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」の代わりに、ホスホリルフェナントレン化合物（HCA、三光（株）製）を用いた以外は実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0110]（比較例9）

合成例3により得られたビニル基を有するシクロホスファゼン化合物「A」の代わりに、リン含有シアン酸エステル化合物（FR-300、Lonza社製、シアネート当量：187g/eq.）を用いた以外は実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0111]（比較例10）

ビニルベンジル変性ポリフェニレンエーテル（OPE-2St）62質量部、リン含有シアン酸エステル化合物（FR-300）5質量部、フェノキシホスファゼン化合物（FP-100）15質量部、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂（HP-9900）5質量部、合成例5により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂10質量部、スチレンオリゴマー（KA3085、イーストマンケミカルジャパン（株）製、数平均分子量604）3質量部、球状シリカ（SC2050）100質量部を混合し、メチルエチルケトンで固形分を65質量%に希釈しワニスを得た。このワニスを使用する以外は、実施例1と同様に上記各評価を行った。得られた銅張り積層板の物性値を表2に示す。

[0112] [表1]

評価項目	単位	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
耐燃性	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
熱膨張係数	ppm/°C	○	○	○	○	○	○	○
吸湿耐熱性	-	○	○	○	○	○	○	○
ガラス転移温度	°C	255	265	251	253	257	256	262
誘電正接	-	○	○	○	○	○	○	○
ピール強度	kN/m	○	○	○	○	○	○	○

[0113] [表2]

評価項目	単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
耐燃性	-	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
熱膨張係数	ppm/°C	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○
吸湿耐熱性	-	○	○	×	○	×	○	○	×	×	○
ガラス転移温度	°C	252	230	253	251	252	210	210	190	235	210
誘電正接	-	×	○	○	×	×	○	○	×	○	○
ピール強度	kN/m	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○

[0114] 以上の結果から、本実施形態に係る樹脂組成物として、ポリフェニレンエーテル（A）、シクロホスファゼン化合物（B）、非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）、シアン酸エステル化合物（D）、及び充填材（E）を組み合わせることにより、難燃性、耐熱性、電気特性、ピール強度をすべて満たすことが可能となることが分かった。また、いずれかの成分の少なくとも一つが含まれない場合には、難燃性、耐熱性、電気特性、ピール強度のいずれかの特性の少なくとも一つの悪化が見られることが分かった。

[0115] 本出願は、2014年3月6日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願

(特願 2014-43504) に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0116] 本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板の材料として産業上の利用可能性を有する。特に、車載用の、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板の材料として産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] 数平均分子量が500～5000であるポリフェニレンエーテル（A）と、

下記式（13）で表されるシクロホスファゼン化合物（B）と、

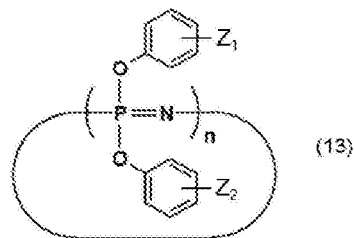
非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）と、

シアン酸エステル化合物（D）と、

充填材（E）と、を含有する、

樹脂組成物。

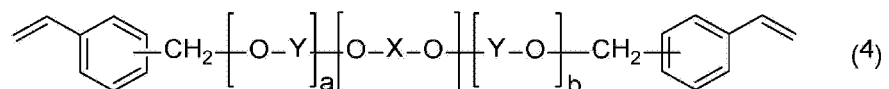
[化1]



（上記式（13）中、 Z_1 及び Z_2 は、各々独立して、ビニル基又は水素原子を示し、少なくともいずれか一方がビニル基であり、 n は、3～8の整数を示す。）

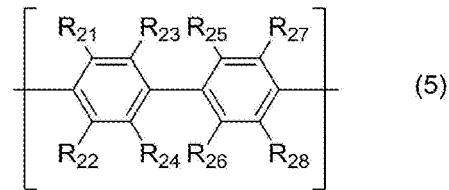
[請求項2] 前記ポリフェニレンエーテル（A）が、下記式（4）で表される化合物を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化2]



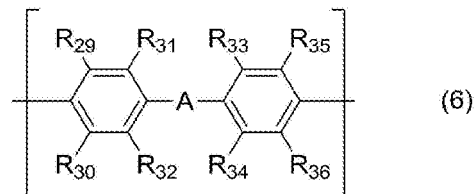
（上記式（4）中、 X は、下記式（5）又は下記式（6）で表される基を示し、 Y は、各々独立して、下記式（7）で表される基を示し、 a 及び b は、0～100の整数を示し、少なくともいずれか一方が1以上である。）

[化3]



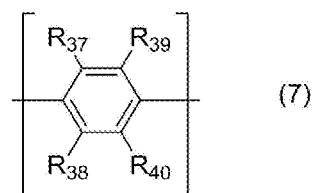
(上記式(5)中、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{27} 、及び R_{28} は、各々独立して、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示す。)

[化4]



(上記式(6)中、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、及び R_{36} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示し、 A は、炭素数20以下である、直鎖状、分岐状、又は環状の2価の炭化水素基を示す。)

[化5]



(上記式(7)中、 R_{39} 及び R_{40} は、各々独立して、炭素数6以下のアルキル基又はフェニル基を示し、 R_{37} 及び R_{38} は、各々独立して、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、又はフェニル基を示す。)

[請求項3]

前記ポリフェニレンエーテル(A)の含有量が、(A)～(D)成分の合計100質量部に対して、40～80質量部である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

- [請求項4] 前記シクロホスファゼン化合物（B）の含有量が、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、10～30質量部である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）が、ナフタレン変性エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及びビスフェノールA型エポキシ樹脂からなる群より選ばれるいずれか1種以上を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（C）の含有量が、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、2～20質量部である、請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記シアン酸エステル化合物（D）が、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物及び／又はナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記シアン酸エステル化合物（D）の含有量が、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、5～30質量部である、請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記充填材（E）の含有量が、（A）～（D）成分の合計100質量部に対して、20～150質量部である、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記充填材（E）が、シリカ類を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 車載用の、プリプレグ、金属箔張積層板、単層樹脂シート、積層樹脂シート、又はプリント配線板に用いられるものである、請求項1～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 基材と、
該基材に含浸又は塗布された、請求項1～11のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、
プリプレグ。

- [請求項13] 1枚以上の、請求項12に記載のプリプレグの積層体と、
該積層体の片面又は両面に積層成形された金属箔と、を有する、
金属箔張積層板。
- [請求項14] 請求項1～11のいずれか一項に記載の樹脂組成物をシート状に成形してなる、単層樹脂シート。
- [請求項15] シート基材と、
該シート基材の片面又は両面に塗工及び乾燥された、請求項1～11のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、
積層樹脂シート。
- [請求項16] 絶縁層と、
該絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、を有し、
前記絶縁層が、請求項1～11のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、
プリント配線板。