

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージ

技術分野

[0001] 本開示は、樹脂組成物、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話に代表される移動体通信機器、その基地局装置、サーバー、ルーター等のネットワークインフラ機器、大型コンピューターなどの電子機器では、使用する信号の高速化及び大容量化が年々進んでいる。これに伴い、これらの電子機器に搭載するプリント配線板の基板材料には、高周波信号の伝送損失を低減することが求められている。

近年、上述した電子機器の他にも、自動車、交通システム関連等のITS (Intelligent Transport Systems) 分野及び室内の近距離通信分野でも、高周波無線信号を扱う新規システムの実用化又は実用計画が進んでいる。そのため、今後、これらの分野で使用するプリント配線板に対しても、高周波特性に優れた基板材料の必要性が高まると予想される。

[0003] プリント配線板に対しては、安全性の観点から、高い難燃性が要求される。高度な低伝送損失が要求されるプリント配線板には、例えば、ポリブタジエン、スチレンーエチレンーブチレンーstyレンブロック共重合体 (SEBS) 等の、低伝送損失化に寄与する炭化水素系樹脂が使用されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、このような炭化水素系樹脂は低伝送損失化には有効であるものの、これらの添加量を増やすと、難燃性が悪化する傾向にある。そのため、これらの炭化水素系樹脂を含有する樹脂組成物では低伝送損失化と優れた難燃性とを両立することが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-182851号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明者等は、ある特定の組み合わせの難燃剤を併用することで、炭化水素系樹脂を含有する樹脂組成物の低伝送損失化と優れた難燃性との両立を検討した。しかし、低伝送損失化と優れた難燃性が必ずしも両立せず、さらに、積層板の表面にカスレが生じて外観不良となる傾向があることが判明した。

[0006] 本開示は、上記状況に鑑み、低伝送損失及び優れた難燃性を発現し、且つ積層板の外観を良好にし得る樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに、当該樹脂組成物を用いて製造される、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は前記目的を達成すべく検討を進めた結果、本開示により前記目的を達成できることを見出した。

本開示は、下記〔1〕～〔15〕の実施形態を含む。

〔1〕（A）熱硬化性樹脂と、（B）炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーと、（X）リン化合物系難燃剤と、（Y）前記リン化合物系難燃剤以外の難燃剤と、を含有する樹脂組成物であって、

前記（X）成分が（X1）充填性難燃剤を非含有であり、且つ、前記（Y）成分が（Y1）充填性難燃剤を非含有であるか、又は、

前記（X）成分が（X1）充填性難燃剤を含有するか若しくは前記（Y）成分が（Y1）充填性難燃剤を含有するときは、前記（X1）充填性難燃剤の含有量及び前記（Y1）充填性難燃剤の合計含有量が、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して25質量部以下である、樹脂組成物。

〔2〕前記（X）成分が（X2）相容性難燃剤を含有する、上記〔1〕に記

載の樹脂組成物。

[3] 前記(Y)成分が(Y2)相容性難燃剤を含有する、上記[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 前記(A)成分が、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコン樹脂、トリアジン樹脂及びメラミン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、上記[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 前記(B)成分が、共役ジエンポリマー、スチレン系エラストマー及びこれらの変性物からなる群から選択される少なくとも1種である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] 前記(X)成分が、(X-i)ホスフェート化合物、(X-ii)ホスフィンオキシド化合物、(X-iii)ホスファフェナントレン化合物、(X-iv)ホスフィン酸の金属塩及び(X-v)有機系含窒素リン化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、上記[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7] 前記(X)成分が、1分子中に2個以上のリン原子を有する、上記[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] 前記(Y)成分が、ハロゲン系難燃剤である、上記[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9] さらに(C)無機充填材を含有する、上記[1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[10] さらに(D)硬化促進剤を含有する、上記[1]～[9]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[11] 上記[1]～[10]のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグ。

[12] 上記[1]～[10]のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂

組成物の半硬化物を含有する樹脂フィルム。

〔13〕上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物、上記〔11〕に記載のプリプレグの硬化物及び上記〔12〕に記載の樹脂フィルムの硬化物からなる群から選択される１種以上と、金属箔と、を有する積層板。

〔14〕上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物、上記〔11〕に記載のプリプレグの硬化物、上記〔12〕に記載の樹脂フィルムの硬化物及び上記〔13〕に記載の積層板からなる群から選択される１種以上を有するプリント配線板。

〔15〕上記〔14〕に記載のプリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージ。

発明の効果

〔0008〕 本開示によれば、低伝送損失及び優れた難燃性を発現し、且つ積層板の外観を良好にし得る樹脂組成物を提供することができる。また、前記樹脂組成物を用いた、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージを提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0009〕 本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、数値範囲の下限値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。数値範囲「A A～B B」という表記においては、両端の数値A A及びB Bがそれぞれ下限値及び上限値として数値範囲に含まれる。

本開示において、例えば、「10以上」という記載は、10及び10を超える数値を意味し、数値が異なる場合もこれに準ずる。また、例えば、「10以下」という記載は、10及び10未満の数値を意味し、数値が異なる場合もこれに準ずる。

また、本開示中に例示する各成分及び材料は、特に断らない限り、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。本開示において、樹

脂組成物中の各成分の含有量は、樹脂組成物中にある各成分（例えば（Ａ）成分）に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、樹脂組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0010] 本開示において、「樹脂成分」とは、樹脂組成物を構成する固形分のうち、後述する（Ｃ）無機充填材等の無機化合物を除く、全ての成分と定義する。

本開示において、「固形分」とは、後述する有機溶媒以外の樹脂組成物中の成分のことを意味し、 25°C 付近の室温で液体状の成分も固形分とみなす。

本開示中に記載されている「 X X を含有する」という表現は、 X X が反応し得る場合には X X が反応した状態で含有することと、単に X X を含有することの両方の意味を含む。

本開示における記載事項を任意に組み合わせた態様も本開示及び本実施形態に含まれる。

[0011] [樹脂組成物]

本実施形態は、下記樹脂組成物である。

（Ａ）熱硬化性樹脂と、（Ｂ）炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーと、（Ｘ）リン化合物系難燃剤と、（Ｙ）前記リン化合物系難燃剤以外の難燃剤と、を含有する樹脂組成物であって、

前記（Ｘ）成分が（ X 1 ）充填性難燃剤を非含有であり、且つ、前記（Ｙ）成分が（ Y 1 ）充填性難燃剤を非含有であるか、又は、

前記（Ｘ）成分が（ X 1 ）充填性難燃剤を含有するか若しくは前記（Ｙ）成分が（ Y 1 ）充填性難燃剤を含有するときは、前記（ X 1 ）充填性難燃剤の含有量及び前記（ Y 1 ）充填性難燃剤の合計含有量が、樹脂組成物中の固形分 100 質量部に対して 25 質量部以下である、樹脂組成物。

以下、本実施形態の樹脂組成物が含有する各成分について順に詳述する。

[0012] （（Ａ）熱硬化性樹脂）

（Ａ）成分としては、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂

、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、(A)成分としては、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂及びイソシアネート樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、エポキシ樹脂及びマレイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、低熱膨張性等の観点から、マレイミド化合物を含むことがさらに好ましい。

(A)成分としては、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0013] 前記エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。ここで、エポキシ樹脂は、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類され、上記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂；脂肪族鎖状エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジヒドロアントラセン型

エポキシ樹脂などに分類される。

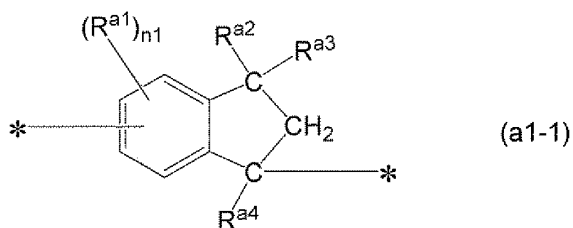
- [0014] 前記マレイミド化合物としては、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物は、N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物であることが好ましく、N-置換マレイミド基を2～10個有するマレイミド化合物であることがより好ましく、N-置換マレイミド基を2～5個有するマレイミド化合物であることがさらに好ましく、N-置換マレイミド基を2個有するマレイミド化合物であることが特に好ましい。

また、前記N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物としては、マレイミド基が有する窒素原子同士が有機基を介して結合している化合物が好ましい。

- [0015] 前記N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物としては、特に限定されないが、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド等の、好ましくは芳香環に結合する1つのN-置換マレイミド基を有する芳香族マレイミド化合物；4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、インダン環含有芳香族ビスマレイミド等の、好ましくは芳香環に結合する2つのN-置換マレイミド基を有する芳香族ビスマレイミド化合物；ポリフェニルメタンマレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド等の、好ましくは芳香環に結合する3つ以上のN-置換マレイミド基を有する芳香族ポリマレイミド化合物；N-ドデシルマレイミド、N

ーイソプロピルマレイミド及びN-シクロヘキシルマレイミド、1,6-ビスマレイミド- (2, 2, 4-トリメチル) ヘキサン、ピロリロン酸バインダ型長鎖アルキルビスマレイミド等の脂肪族マレイミド化合物などが挙げられる。これらの中でも、他の樹脂との相容性、導体との接着性、耐熱性、低熱膨張性、機械特性及び低伝送損失化の観点から、好ましくは芳香環に結合する2つのN-置換マレイミド基を有する芳香族ビスマレイミド化合物、好ましくは芳香環に結合する3つ以上のN-置換マレイミド基を有する芳香族ポリマレイミド化合物がより好ましく、ビフェニルアラルキル型マレイミド、インダン環含有芳香族ビスマレイミドがさらに好ましい。ここで、本開示中、インダン環とは、芳香族6員環と飽和脂肪族5員環の縮合二環式構造を意味する。インダン環含有芳香族ビスマレイミドは、下記一般式(a1-1)で表される2価の基を有するものであることが好ましい。

[0016] [化1]

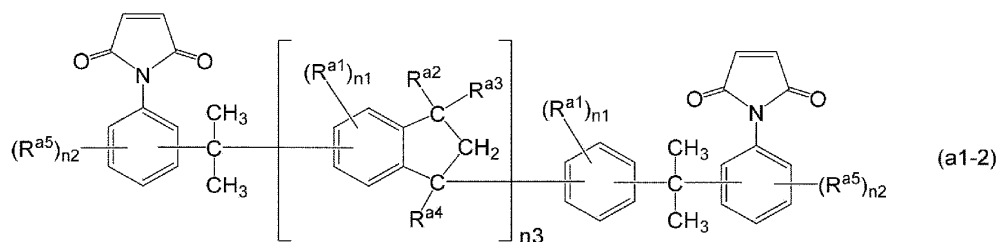


(式中、 R^{a1} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又はメルカプト基であり、 $n1$ は0～3の整数である。 $R^{a2} \sim R^{a4}$ は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基である。*は結合部位を表す。)

[0017] 前記一般式(a1-1)で表される2価の基を含むインダン環含有芳香族ビスマレイミドとしては、低伝送損失化、導体との接着性、耐熱性及び製造容易性の観点から、下記一般式(a1-2)で表されるものが好ましい。

[0018]

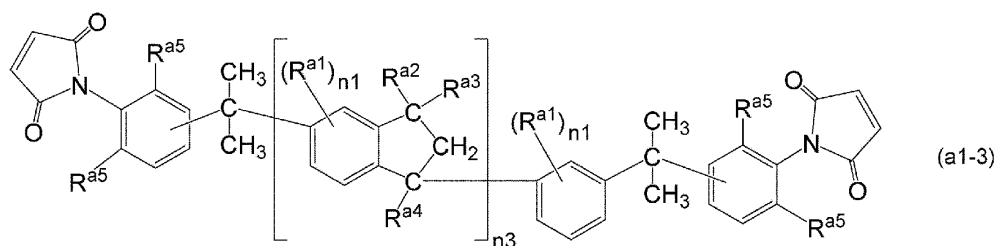
[化2]



(式中、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及び $n1$ は、前記一般式(a1-1)中のものと同じである。 R^{a5} は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基又はメルカプト基であり、 $n2$ は、各々独立に、0～4の整数であり、 $n3$ は、0.95～10.0の数である。)

[0019] 前記一般式(a1-2)で表されるインダン環含有芳香族ビスマレイミドは、低伝送損失化、導体との接着性、溶媒溶解性及び製造容易性の観点から、下記一般式(a1-3)で表されるもの、又は、下記一般式(a1-4)で表されるものであることがより好ましい。

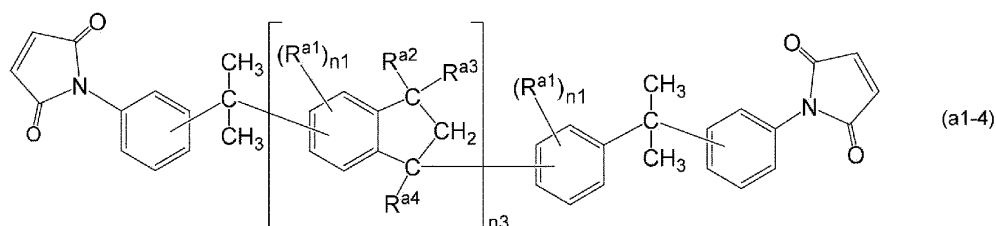
[0020] [化3]



(式中、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ 及び $n1$ 及び $n3$ は、前記一般式(a1-2)中のものと同じである。)

[0021]

[化4]



(式中、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及び $n1$ 及び $n3$ は、前記一般式 (a1-2) 中のものと同じである。)

[0022] インダン環含有芳香族ビスマレイミドの製造方法に特に制限はなく、公知の方法によって製造すればよい。

[0023] 前述したマレイミド化合物の「誘導体」としては、前記N-置換マレイミド基を1個以上（好ましくは2個以上）有するマレイミド化合物と、モノアミン化合物及びジアミン化合物等からなる群から選択される1種以上のアミン化合物との付加反応物などが挙げられる。

前記モノアミン化合物としては、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、p-アミノベンゼンスルホン酸、3,5-ジヒドロキシアニリン、3,5-ジカルボキシアニリン等の、酸性置換基を有するモノアミン化合物が挙げられる。

前記ジアミン化合物としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、2,2'-ビス(4,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ジアミノ

ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 6, 6'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2', 6, 6'-テトラブromo-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の、芳香族炭化水素基を有するジアミン化合物；シロキサンジアミン等が挙げられる。

[0024] (A) 成分の含有量)

本実施形態の樹脂組成物における(A)熱硬化性樹脂の含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び成形性等の観点から、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して、3~95質量部が好ましく、5~80質量部がより好ましく、5~60質量部がさらに好ましく、5~45質量部が特に好ましく、7~30質量部が最も好ましい。

[0025] (B) 炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマー)

本実施形態の樹脂組成物は、低伝送損失化の観点から、(B)成分として、炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーを含有する。炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーは、主鎖に炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーであることが好ましい。本開示において、「主鎖」とは、ポリマー分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは主鎖から枝分かれしている原子団を表す。また、「炭化水素鎖」とは、水素原子と結合する炭素原子が鎖状に連結された構造を意味する。また、「ポリエーテル鎖」とは、ポリエーテル結合を含む単位が鎖状に連結された構造を意味する。

(B)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] 炭化水素鎖を有するポリマーとしては、共役ジエンポリマー、スチレン系エラストマー及びこれらの変性物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。以下、共役ジエンポリマーの変性物を変性共役ジエンポリマーと称することがある。変性共役ジエンポリマーとしては、前記マレイミド化合物で変性された共役ジエンポリマーが好ましく、前記N-置換マレイミド

基を2個以上有するマレイミド化合物で変性された共役ジエンポリマーがより好ましい。

また、ポリエーテル鎖を有するポリマーとしては、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルの変性物等が挙げられる。

これらの中でも、他の樹脂との相容性、低伝送損失化及び耐熱性の観点から、(B)成分としては、炭化水素鎖を有するポリマーが好ましく、共役ジエンポリマー、スチレン系エラストマーがより好ましい。さらに、他の樹脂との相容性、低伝送損失化及び耐熱性の観点から、共役ジエンポリマーとしては、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーが好ましい。

以下、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーを「(B1)共役ジエンポリマー」又は「(B1)成分」と称し、スチレン系エラストマーを「(B2)スチレン系エラストマー」又は「(B2)成分」と称する場合がある。(B1)成分及び(B2)成分について順に説明する。

[0027] (B1)共役ジエンポリマー)

(B1)成分は、前述の通り、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーである。(B)成分として、(B1)成分を用いることで、得られる樹脂組成物の硬化物の誘電正接(Df)がより一層良好になって低伝送損失化する傾向にある。

(B1)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] (B1)成分は、側鎖に複数のビニル基を有する共役ジエンポリマーであることが好ましい。(B1)成分が1分子中に有するビニル基の数は、特に限定されないが、低伝送損失化及び耐熱性の観点から、好ましくは3個以上、より好ましくは5個以上、さらに好ましくは10個以上である。

[0029] 本開示中、共役ジエンポリマーとは、共役ジエン化合物の重合体を意味する。

共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェ

ニル－１，３－ブタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。

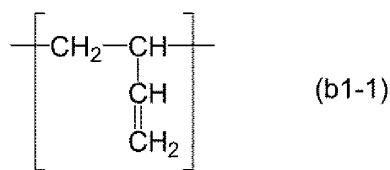
共役ジエンポリマーは、１種の共役ジエン化合物の重合体であってもよく、２種以上の共役ジエン化合物の重合体であってもよい。

また、共役ジエンポリマーは、１種以上の共役ジエン化合物と、１種以上の共役ジエン化合物以外のモノマーと、を共重合させたものであってもよい。その場合の重合様式は特に限定されず、ランダム重合、ブロック重合又はグラフト重合のいずれであってもよい。

[0030] (Ｂ１)成分の具体例としては、１，２－ビニル基を有するポリブタジエン、１，２－ビニル基を有するブタジエンスチレン共重合体、１，２－ビニル基を有するポリイソプレン等が挙げられる。これらの中でも、低伝送損失化及び耐熱性の観点から、１，２－ビニル基を有するポリブタジエン、１，２－ビニル基を有するブタジエンスチレン共重合体が好ましく、１，２－ビニル基を有するポリブタジエンがより好ましい。また、１，２－ビニル基を有するポリブタジエンとしては、１，２－ビニル基を有するブタジエンホモポリマーが好ましい。

(Ｂ１)成分が有するブタジエン由来の１，２－ビニル基とは、下記式（b1-1）で表されるブタジエン由来の構造単位に含まれるビニル基である。

[0031] [化5]



[0032] (Ｂ１)成分が１，２－ビニル基を有するポリブタジエンである場合、ポリブタジエンを構成するブタジエン由来の全構造単位に対する１，２－ビニル基を有する構造単位の含有量〔以下、「ビニル基含有率」と称する場合がある。〕は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、低伝送損失化、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは８０

モル％以上、最も好ましくは８５モル％以上である。また、ビニル基含有率の上限に特に制限はなく、１００モル％以下であってもよく、９７モル％以下であってもよく、９５モル％以下であってもよい。１，２－ビニル基を有する構造単位としては、上記式（ｂ１－１）で表されるブタジエン由来の構造単位が好ましい。

同様の観点から、１，２－ビニル基を有するポリブタジエンは、１，２－ポリブタジエンホモポリマーであることが好ましい。

[0033] (Ｂ１)成分の数平均分子量は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、低伝送損失化、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、好ましくは４００～４，０００、より好ましくは５００～３，０００、さらに好ましくは６００～２，０００、特に好ましくは７００～１，５００である。

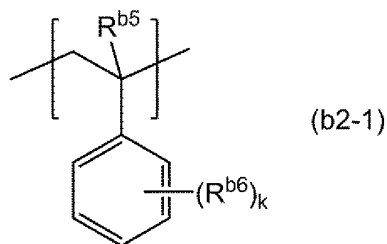
[0034] ((Ｂ２)スチレン系エラストマー)

(Ｂ２)成分としては、スチレン系化合物由来の構造単位を有するエラストマーであれば特に制限はない。(Ｂ)成分が(Ｂ２)成分を含むことで、得られる樹脂組成物の硬化物の誘電正接(Ｄｆ)がより一層良好になって低伝送損失化する傾向にある。

(Ｂ２)成分は、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0035] (Ｂ２)成分としては、下記一般式(ｂ２－１)で表されるスチレン由来の構造単位を有するものが好ましい。

[0036] [化6]



(式中、 R^{b5} は水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、 R^{b6} は、炭素数１～５のアルキル基である。 k は、０～５の整数である。)

[0037] R^{b5} 及び R^{b6} が表す炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル

基、エチル基、 n -プロピル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、炭素数1又は2のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

k は、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0である。

[0038] (B2) 成分が有するスチレン系化合物由来の構造単位以外の構造単位としては、例えば、ブタジエン由来の構造単位、イソプレン由来の構造単位、マレイン酸由来の構造単位、無水マレイン酸由来の構造単位等が挙げられる。

上記ブタジエン由来の構造単位及び上記イソプレン由来の構造単位は、水素添加されていてもよい。水素添加されている場合、ブタジエン由来の構造単位はエチレン単位とブチレン単位とが混合した構造単位となり、イソプレン由来の構造単位はエチレン単位とプロピレン単位とが混合した構造単位となる。

[0039] (B2) 成分としては、低伝送損失化、導体との接着性、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS 及び SBBS)、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEPS) 及びスチレンー無水マレイン酸共重合体 (SMA) からなる群から選択される1種以上が好ましく、SEBS 及び SEPS からなる群から選択される1種以上がより好ましく、SEBS がさらに好ましい。ここで、前記 SEBS は、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体 (SBS) のブタジエン単位を水素化したものであって、スチレンーエチレンーブチレンーすチレンのそれぞれの頭文字をとって命名されたものであり、前記 SBBS は、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体 (SBS) のブタジエン単位中の1, 2-結合単位を選択的に水素化したものであって、スチレンー(1, 4-ブタジエン)ーブチレンーすチレンのそれぞれの頭文字をとって命名されたものである。また、SEPS はスチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体 (SIS) のイソ

プレン単位を水素化したものであって、スチレンーエチレンープロピレンー
スチレンのそれぞれの頭文字をとって命名されたものである。

[0040] 上記SEBSにおいて、スチレン由来の構造単位の含有率〔以下、「スチレン含有率」と称する場合がある。〕は、特に限定されないが、低熱膨張性、低伝送損失化、導体との接着性及び耐熱性の観点から、好ましくは5～80質量%、より好ましくは10～75質量%、さらに好ましくは15～70質量%、よりさらに好ましくは20～50質量%、特に好ましくは25～45質量%である。

[0041] SEBSの市販品としては、例えば、旭化成株式会社製のタフテックHシリーズ、Mシリーズ、株式会社クラレ製のセプトンシリーズ、クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製のクレイトンGポリマーシリーズ等が挙げられる。

[0042] (B2) 成分の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、好ましくは12,000～1,000,000、より好ましくは30,000～500,000、さらに好ましくは50,000～200,000、特に好ましくは70,000～150,000、最も好ましくは90,000～130,000である。重量平均分子量(Mw)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算にて測定され、より詳細には、実施例に記載の測定方法によって測定した値である。

[0043] [(B1) 共役ジエンポリマー及び(B2) スチレン系エラストマーの含有量比]

本実施形態の樹脂組成物において、(B1) 成分及び(B2) 成分を併用する場合、(B1) 成分と(B2) 成分との含有量比〔(B1) / (B2)〕は、特に限定されないが、成形性、他の樹脂との相容性及び低伝送損失化の観点から、質量基準で、好ましくは2/98～70/30、より好ましくは5/95～60/40、さらに好ましくは10/90～50/50、特に好ましくは20/80～40/60である。

[0044] ((B) 成分の含有量)

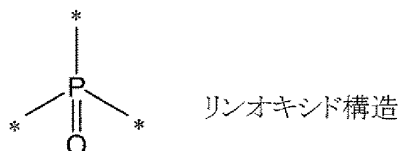
本実施形態の樹脂組成物における（Ｂ）成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して、３～３５質量部が好ましく、５～３０質量部がより好ましく、１０～３０質量部がさらに好ましく、１５～３０質量部が特に好ましく、１５～２５質量部が最も好ましい。（Ｂ）成分の含有量が樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して３質量部以上であれば、低伝送損失化される傾向にあり、３５質量部以下であれば、耐熱性及び難燃性を良好に維持できる傾向にある。

[0045] （（Ｘ）リン化合物系難燃剤）

本実施形態の樹脂組成物は、（Ｘ）成分としてリン化合物系難燃剤を含有するものである。リン化合物系難燃剤は、分解によって生じるリン酸の層の被膜が酸素を遮断する上、さらに、脱水作用によって有機物を炭化させることで燃焼物の表面にチャーと呼ばれる膜を形成して酸素を遮断する、という難燃化機構を有する。

リン化合物系難燃剤としては、リンオキシド化合物が挙げられる。ここで、「リンオキシド化合物」とは、下記のリンオキシド構造を有する化合物のことである。

[化7]



（＊は結合位置を示す。）

[0046] （Ｘ）成分が含有する芳香族環としては、環形成炭素数６～１８の芳香族環が好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。当該芳香族環としては、ベンゼン環が好ましい。当該芳香族環は、置換基を有していてもよいし、置換基を有していなくてもよい。当該芳香族環が有していてもよい置換基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～６のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシル基

などが挙げられる。当該置換基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0047] (X) 成分は、1 分子中に芳香族環を 2 個以上有していることが好ましく、2 ～ 10 個有していることがより好ましく、2 ～ 6 個有していることがさらに好ましく、4 ～ 6 個有していることが特に好ましく、5 個有していることが最も好ましい。ここで、(X) 成分が 1 分子中に 2 個以上の芳香族環を有する場合、複数ある芳香族環はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

(X) 成分は、前記芳香族環がリン原子に直接結合していてもよいし、酸素原子を介してリン原子に結合していてもよいし、メチレン基等のアルキレン基を介してリン原子に結合していてもよい。

(X) 成分は、低熱膨張性、高弾性及び低伝送損失化の観点から、1 分子中にリン原子を 2 個以上有することが好ましく、1 分子中にリン原子を 2 ～ 4 個有することがより好ましく、1 分子中にリン原子を 2 個有することがさらに好ましい。

[0048] 前記 (X) 成分としては、特に制限されるものではないが、低熱膨張性、高弾性及び低伝送損失化の観点から、(X-i) ホスフェート化合物、(X-ii) ホスフィンオキシド化合物及び (X-iii) ホスファフェナントレン化合物、(X-iv) ホスフィン酸の金属塩及び (X-v) 有機系含窒素リン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、(X-i) ホスフェート化合物、(X-ii) ホスフィンオキシド化合物及び (X-iv) ホスフィン酸の金属塩からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましく、(X-ii) ホスフィンオキシド化合物及び (X-iv) ホスフィン酸の金属塩からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことがさらに好ましい。

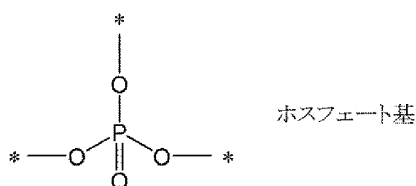
以下、(X-i) ～ (X-v) 成分について順に詳述する。

[0049] ((X-i) ホスフェート化合物)

ホスフェート化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ホスフェート化合物は、市販品を使用することができる。

(X-i) 成分は、ホスフェート基を分子内に2個以上有していることが好ましく、ホスフェート基を分子内に2個有していることがより好ましい。ここで、ホスフェート基は、下記式で表される基である。

[化8]



(*は結合位置を示す。)

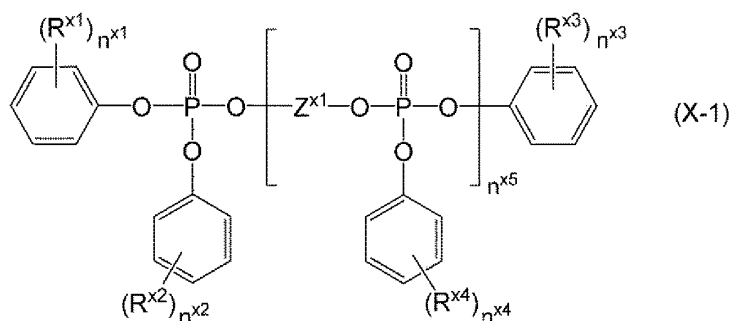
[0050] ホスフェート基を分子中に2個以上有するホスフェート化合物は、2個以上のホスフェート基を連結する連結基を有することが好ましい。連結基としては、特に限定されるものではないが、フェニレン基、キシリレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。(X-i) 成分が高融点になるという観点から、連結基は、フェニレン基、キシリレン基、ビフェニレン基及びナフチレン基からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、フェニレン基を含むことがより好ましい。

[0051] 低熱膨張性、高弾性及び低伝送損失化の観点から、ホスフェート基が有する酸素原子は、前記芳香族環に置換していてもよい。

(X-i) 成分は、低熱膨張性を良好に維持したまま、金属箔との接着強度及びはんだ耐熱性を向上させるという観点から、下記一般式(X-1)で表される化合物であることが好ましい。

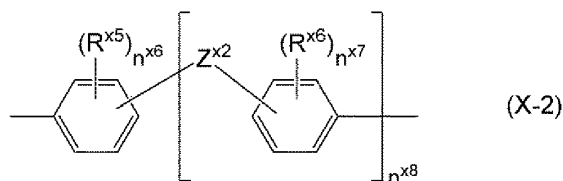
[0052]

[化9]



(式中、 $R^{x1} \sim R^{x4}$ は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基を示す。 Z^{x1} は、下記一般式(X-2)で表される2価の基又は2価の縮合多環式芳香族炭化水素基を示す。 $n^{x1} \sim n^{x4}$ は、各々独立に、0～5の整数を示し、 n^{x5} は、0～5の整数を示す。)

[0053] [化10]



(式中、 R^{x5} 及び R^{x6} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示す。 Z^{x2} は、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合を示す。 n^{x6} 及び n^{x7} は、各々独立に、0～4の整数を示す。 n^{x8} は、0～3の整数を示す。)

[0054] 前記一般式(X-1)中の $R^{x1} \sim R^{x4}$ が示す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。当該脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

$n^{x1} \sim n^{x4}$ は、0～5の整数を示し、0～2の整数が好ましく、0又は2

であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。 $n \times 1 \sim n \times 4$ が2以上の整数である場合、複数の $R \times 1$ 同士、 $R \times 2$ 同士、 $R \times 3$ 同士又は $R \times 4$ 同士は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

$n \times 5$ は0～5の整数を示し、1～3の整数が好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることがさらに好ましい。 $n \times 5$ が2以上の整数である場合、複数の $Z \times 1$ 同士及び複数の $n \times 4$ 同士は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0055] 前記一般式(X-2)中の各基の定義は前述の通りである。

$R \times 5$ 及び $R \times 6$ が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、前記一般式(X-1)中の $R \times 1 \sim R \times 4$ が示す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基と同じものが挙げられる。

$R \times 5$ 及び $R \times 6$ が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

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

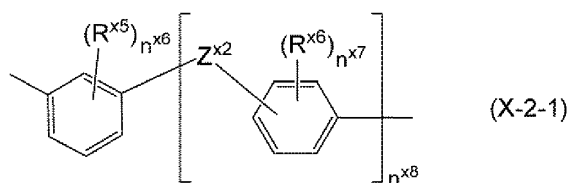
$Z \times 2$ が表す炭素数2～5のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

$n \times 6$ 及び $n \times 7$ は、各々独立に、0～4の整数であって、好ましくは0又は1、より好ましくは0である。

$n \times 8$ は、0～3の整数であって、好ましくは0又は1、より好ましくは0である。

前記一般式(X-2)は、好ましくは下記一般式(X-2-1)である。

[化11]



(式中、各基の定義は、一般式 (X-2) 中における各基の定義と同じである。)

[0056] 前記一般式 (X-1) 中の $Z \times 1$ が示す 2 価の縮合多環式芳香族炭化水素基としては、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の縮合多環式芳香族炭化水素から 2 個の水素原子を除いてなる 2 価の基が挙げられる。当該縮合多環式芳香族炭化水素基は、置換基によって置換されていてもよく、置換されていなくてもよい。縮合多環式芳香族炭化水素基の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の炭素数 1~5 の脂肪族炭化水素基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。

[0057] ホスフェート化合物 (X-i) の具体例としては、1, 3-フェニレンービス (ジ-2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)、1, 3-フェニレンービス (ジフェニルホスフェート)、ビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート)、1, 4-フェニレンービス (ジ-2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニレンービス (ジ-2, 6-ジメチルフェニルホスフェート)、ビスフェノール A-ポリフェニルホスフェート、4, 4'-ビフェノール-ポリクレジルホスフェート、ビスフェノール A ポリクレジルホスフェート、4, 4'-ビフェノール-ポリ (2, 6-キシレニルホスフェート)、ビスフェノール A ポリ (2, 6-キシレニルホスフェート) 等が挙げられる。

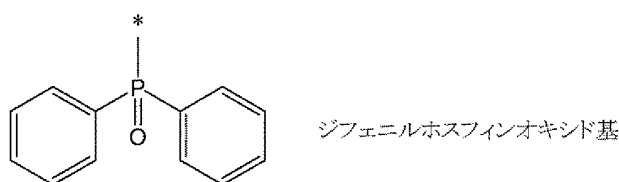
なお、上記ホスフェート化合物の具体例における「ポリ」とは、ホスフェート化合物を構成する 2 価のフェノール化合物由来の構造とリン酸由来構造とからなる構造単位数が 2 以上である化合物を意味し、当該化合物を含有することで前記構造単位数の平均値が 1 を超えるものを意味する場合もある。ここで、前記「構造単位」は、例えば、前記一般式 (X-1) 中で説明すると、鍵括弧内の構造単位のことである。

[0058] ((X-ii) ホスフィンオキシド化合物)

ホスフィンオキシド化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ホスフィンオキシド化合物は、市販品を使用することができる。

(X-ii) 成分としては、ジフェニルホスフィンオキシド基を分子中に2個以上有することが好ましく、ジフェニルホスフィンオキシド基を分子中に2個有していることがより好ましい。ここで、ジフェニルホスフィンオキシド基は、下記式で表される基である。

[化12]



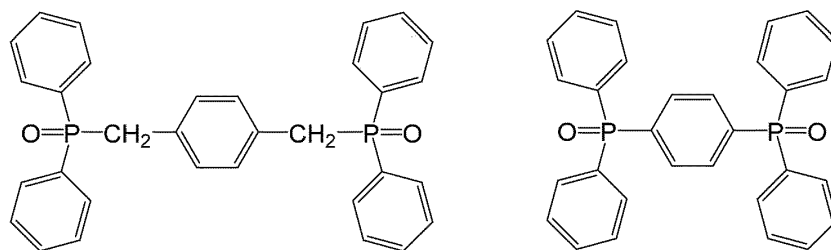
(*は結合位置を示す。)

[0059] (X-ii) 成分の融点は、低伝送損失化の観点から、280℃以上であることが好ましく、310℃以上であることがより好ましい。ホスフィンオキシド化合物の融点は、有機物の分解温度の観点から、450℃程度が限界である。このことから、(X-ii) 成分の融点は、280～450℃であることが好ましく、310～450℃であることがより好ましい。融点は、示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA) を用いて測定することができる。

[0060] ジフェニルホスフィンオキシド基を分子中に2個以上有するホスフィンオキシド化合物は、2個以上のジフェニルホスフィンオキシド基を連結する連結基を有することが好ましい。連結基としては、特に限定されるものではないが、フェニレン基、キシリレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。(X-ii) 成分が高融点になるという観点から、連結基は、フェニレン基、キシリレン基、ピフェニレン基及びナフチレン基からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、フェニレン基を含むことがより好ましい。

[0061] (X-ii) 成分の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化13]

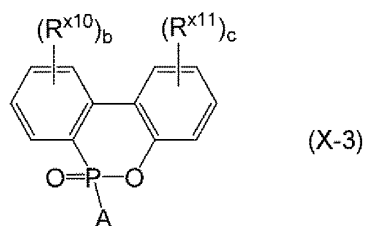


[0062] ((X-iii) ホスファフェナントレン化合物)

ホスファフェナントレン化合物は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。ホスファフェナントレン化合物は、市販品を使用することができる。

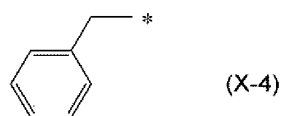
((X-iii) 成分としては、例えば下記式(X-3)で表される化合物などが挙げられる。

[化14]



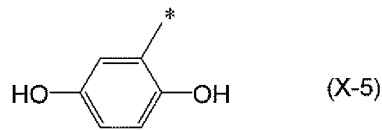
(式中、 R^{x10} 及び R^{x11} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1以上6以下の炭化水素基である。b及びcは、それぞれ独立して、0以上4以下の整数である。Aは、水素原子又は下記式(X-4)～(X-6)のいずれかで示される基である。)

[化15]



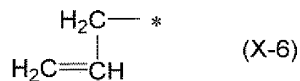
(*は結合位置を示す。)

[化16]



(*は結合位置を示す。)

[化17]



(*は結合位置を示す。)

[0063] (X-iii) 成分としては、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、9, 10-ジヒドロ-10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-9-オキサー10-ホスファフェナントレン10-オキシド等が挙げられる。

[0064] ((X-iv) ホスフィン酸の金属塩)

(X-iv) 成分としては、ジアルキルホスフィン酸の金属塩が好ましい。ここで、「金属塩」としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩等が挙げられる。金属塩としては、これらの中でも、アルミニウム塩が好ましい。

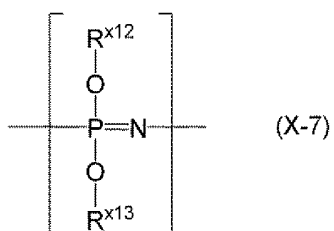
また、ジアルキルホスフィン酸が有するアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい

[0065] ((X-v) 有機系含窒素リン化合物)

(X-v) 成分としては、ホスファゼン化合物が挙げられる。ホスファゼン化合物は、下記一般式(X-7)で表される構造単位を有するものが好ましい。

[0066]

[化18]



(式中、 R^{x12} 及び R^{x13} は、各々独立に、炭素数1～20の有機基を示す。

)

[0067] 上記一般式(X-7)中の R^{x12} 及び R^{x13} が示す炭素数1～20の有機基としては、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0068] R^{x12} 及び R^{x13} が示す炭素数1～20の有機基として挙げられる炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基等が挙げられる。上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。

炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数2～20のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル、ブテニル基等が挙げられる。炭素数2～20のアルキニル基としては、2-プロピニル基、3-ブチニル基等が挙げられる。

炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。該置換基としては、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基、アシル基、アルコキシ基、これらの置換基が連結した基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、上記炭素数には置換基の炭素数も含まれる。

[0069] R^{x12} 及び R^{x13} が示す炭素数1～20の有機基として挙げられる炭素数6～20の芳香族炭化水素基の炭素数は、6～15が好ましく、6～10がよ

り好ましい。

炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられる。

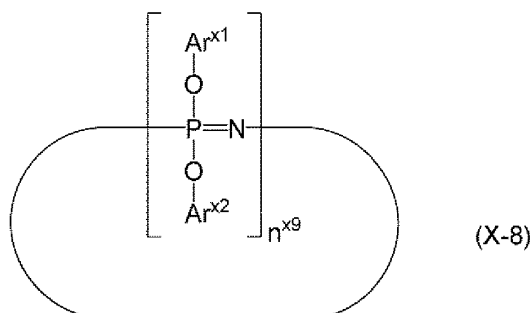
炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。当該置換基としては、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、アシル基、アルコキシ基、シアノ基、これらの置換基が連結した基等が挙げられる。当該置換基としては、シアノ基が好ましい。なお、芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、上記炭素数には置換基の炭素数も含まれる。

これらの中でも、 R^{x12} 及び R^{x13} が示す炭素数 1 ～ 20 の有機基は、難燃性の観点から、炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基が好ましく、非置換のフェニル基、置換基を有するフェニル基がより好ましく、非置換のフェニル基、シアノフェニル基がさらに好ましい。

[0070] ホスファゼン化合物は、鎖状ホスファゼン化合物であってもよいし、環状ホスファゼン化合物であってもよいが、環状ホスファゼン化合物であることが好ましい。

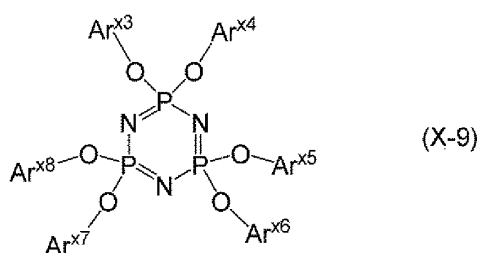
環状ホスファゼン化合物としては、下記一般式 (X-8) で表されるホスファゼン化合物が好ましく、下記一般式 (X-9) で表されるホスファゼン化合物がより好ましい。

[0071] [化19]



(式中、 Ar^{x1} 及び Ar^{x2} は、各々独立に、炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基を示す。 n^{x9} は、3 ～ 20 の整数を示す。)

[化20]



(式中、 $Ar^{x3} \sim Ar^{x8}$ は、各々独立に、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示す。)

[0072] 上記一般式(X-8)中における Ar^{x1} 及び Ar^{x2} が示す炭素数6～20の芳香族炭化水素基、並びに上記一般式(X-9)中における $Ar^{x3} \sim Ar^{x8}$ が示す炭素数6～20の芳香族炭化水素基についての説明は、上記一般式(X-7)中における R^{x12} 及び R^{x13} が示す炭素数6～20の芳香族炭化水素基についての説明と同じである。

上記一般式(X-8)中における n^{x9} は3～20の整数を示し、3～10の整数が好ましく、3～5の整数がより好ましく、3がさらに好ましい。

[0073] ((Y) 前記リン化合物系難燃剤以外の難燃剤)

本実施形態の樹脂組成物は、(Y)成分として、前記リン化合物系難燃剤以外の難燃剤を含有する。前記リン化合物系難燃剤以外の難燃剤は、前記リン化合物系難燃剤とは異なる難燃化機構を有する難燃剤であることが好ましい。ここで、「前記リン化合物系難燃剤とは異なる難燃化機構を有する」とは、前記リン化合物系難燃剤と同じ難燃化機構ではないことを意味している。前記リン化合物系難燃剤とは異なる難燃化機構としては、特に制限されるものではないが、例えば、ラジカルトラップによって活性OHラジカルを安定化させることによって燃焼を抑制するという難燃化機構が挙げられる。

前記リン化合物系難燃剤とは異なる難燃化機構を有する難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が好ましい。本実施形態の樹脂組成物が前記(X)成分とハロゲン系難燃剤を共に含有することで、ハロゲン化リンとオキシハライドが生成し、これらが優れたラジカルトラップ効果を示すことで、難燃化の相

乗効果が得られ易いと考える。なお、難燃化機構の観点から、本実施形態において、リンとハロゲンの両方を有する化合物は、前記（X）成分ではなく、（Y）成分に分類する。

ハロゲン系難燃剤は、低分子化合物であってもよいし、高分子化合物であってもよい。低分子化合物の分子量は、特に制限されるものではないが、好ましくは1,500以下、より好ましくは200～1,500、さらに好ましくは500～1,300、よりさらに好ましくは700～1,200、特に好ましくは800～1,100、最も好ましくは900～1,100である。高分子化合物の分子量は、特に制限されるものではないが、好ましくは1,500超、より好ましくは1,500超～30,000、さらに好ましくは2,000～20,000、特に好ましくは2,000～15,000である。

[0074] ハロゲン系難燃剤としては、塩素化合物、臭素化合物等が挙げられる。これらの中でも、ハロゲン系難燃剤としては臭素化合物が好ましい。

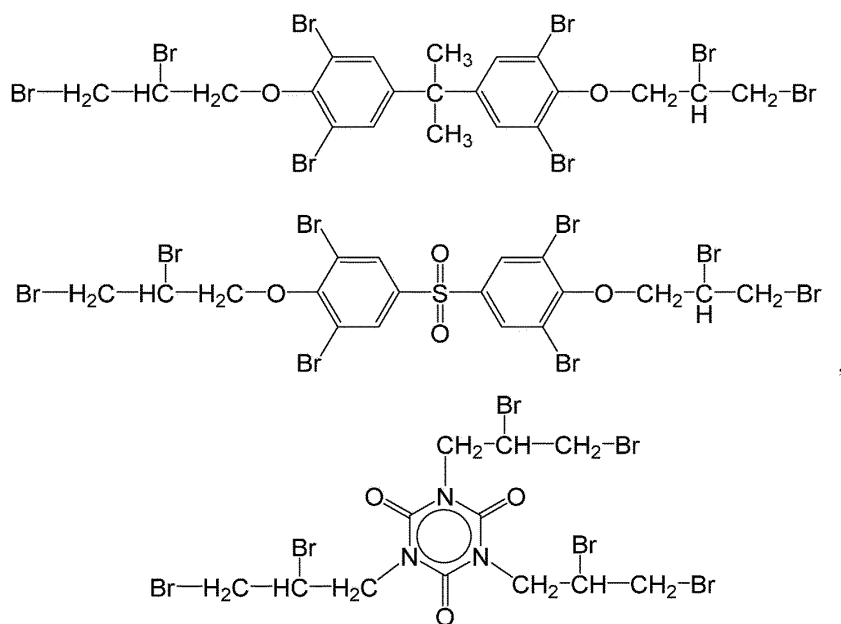
塩素化合物としては、鎖状脂肪族塩素化合物、環状脂肪族塩素化合物等が挙げられる。ここで、鎖状脂肪族塩素化合物は、塩素原子が鎖状脂肪族炭化水素基に直接結合している部位を有する化合物であり、環状脂肪族塩素化合物は、塩素原子が環状脂肪族炭化水素基に直接結合している部位を有する化合物である。

臭素化合物としては、鎖状脂肪族臭素化合物、環状脂肪族臭素化合物、芳香族臭素化合物等が挙げられる。ここで、鎖状脂肪族塩素化合物は、臭素原子が鎖状脂肪族炭化水素基に直接結合している部位を有する化合物であり、環状脂肪族塩素化合物は、臭素原子が環状脂肪族炭化水素基に直接結合している部位を有する化合物である。また、芳香族臭素化合物とは、臭素原子が芳香環に結合している部位を有する化合物であるが、臭素原子が脂肪族炭化水素基に結合している部位も共に有する化合物は含まれない。これらの中でも、臭素化合物としては、低熱膨張性、高弾性及び低伝送損失化の観点から、芳香族臭素化合物が好ましい。臭素化合物としては、具体的には、以下の

化合物が挙げられる。

[0075] [化21]

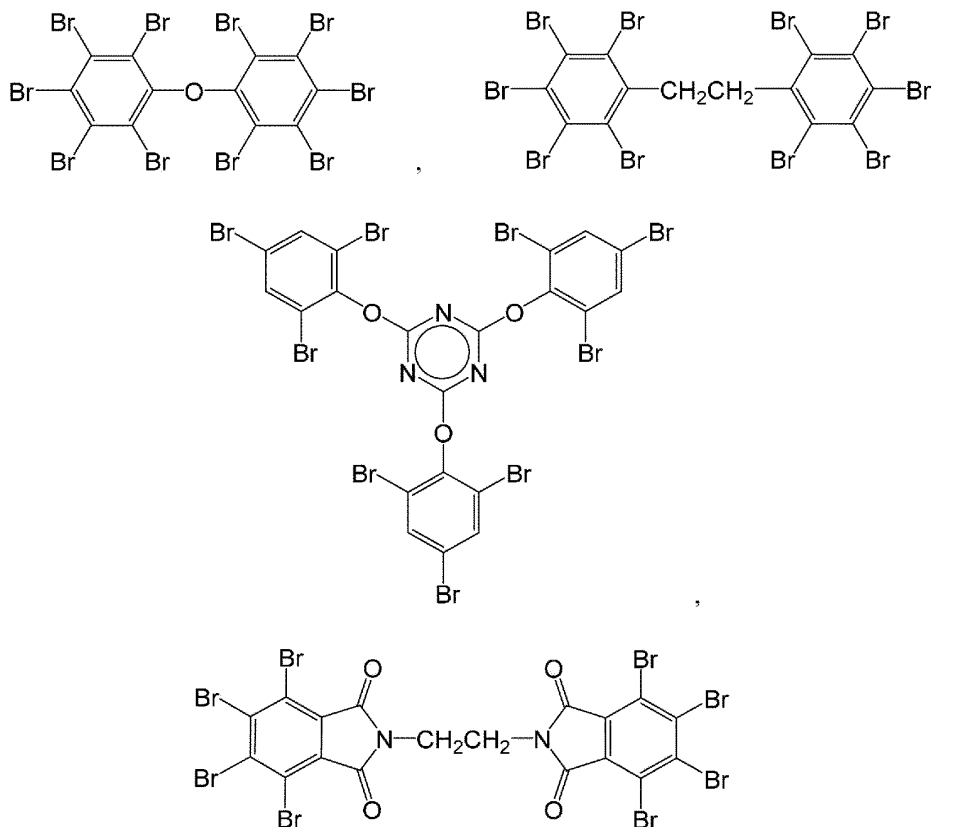
(鎖状脂肪族臭素化合物の例)



[0076]

[化22]

(芳香族臭素化合物の例)



[0077] ((X) 成分及び (Y) 成分の含有量)

本実施形態の樹脂組成物中における (X) 成分及び (Y) 成分の含有量は、特に限定されない。例えば、樹脂組成物中の固形分 100 質量部に対して、(X) 成分が 0.5 ～ 10 質量部及び (Y) 成分が 0.5 ～ 20 質量部であることが好ましく、(X) 成分が 1.0 ～ 7 質量部及び (Y) 成分が 3 ～ 18 質量部であることがより好ましく、(X) 成分が 1.0 ～ 8 質量部及び (Y) 成分が 5 ～ 17 質量部であることがさらに好ましく、(X) 成分が 1.5 ～ 6.5 質量部及び (Y) 成分が 8 ～ 16 質量部であることが特に好ましい。(X) 成分及び (Y) 成分の含有量が前記数値範囲内であれば、誘電正接 (Df) が小さくなって低伝送損失化し、そして難燃性の相乗効果も得られ、且つ、積層板の外観も良好となる傾向にある。

[0078] ((X1) 充填性難燃剤及び(Y1) 充填性難燃剤について)

本実施形態では、前記(X)成分が(X1) 充填性難燃剤を非含有であり、且つ、前記(Y)成分が(Y1) 充填性難燃剤を非含有であるか、又は、前記(X)成分が(X1) 充填性難燃剤を含有するか若しくは前記(Y)成分が(Y1) 充填性難燃剤を含有するときは、前記(X1) 充填性難燃剤の含有量及び前記(Y1) 充填性難燃剤の合計含有量を所定量に制限する。

本開示において、「充填性」とは、樹脂組成物に有機溶剤を加えて樹脂ワニスとしたときに、樹脂ワニスに溶解しない難燃剤のことをいう。樹脂ワニスに溶解するか否かは、樹脂ワニス83質量部へ難燃剤17質量部を入れて25℃で30分間攪拌したときの難燃剤の様子を目視で確認して判断する。樹脂ワニス中に難燃剤を確認できる場合、充填性難燃剤であると判断する。なお、前記有機溶剤は、後述する樹脂ワニスが含まし得る有機溶剤と同じである。前記有機溶剤は、例えば、芳香族炭化水素系溶剤であってもよい、トルエンであってもよい。

ここで、前記(Y1) 充填性難燃剤は、(Y)成分としての難燃剤であることを前提としているため、前記(X1) 充填性難燃剤とは異なるものである。

[0079] (X1) 充填性難燃剤としては、特に制限されるものではないが、前記(X-iv) ホスフィン酸の金属塩等が挙げられ、より具体的には、トリス(ジエチルホスフィン酸)アルミニウムが挙げられる。なお、例えば、25℃で粉体である1,3-フェニレンビス(ジ2,6-キシレニルホスフェート)は有機溶剤(例えば、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤)に可溶であるために樹脂ワニスに対して相容性であって、充填性ではなく、また、25℃で液体である1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)、25℃で液体であるビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)等も樹脂ワニスに対して相容性であって、充填性ではない。

(Y') 充填性難燃剤としては、特に制限されるものではないが、エチレンビスペンタブロモベンゼン、1,2-ビス(2,4,6-トリブロモフェ

ノキシ)エタン等が挙げられる。なお、例えば、25℃で粉体であるトリス(トリプロモフェノキシ)トリアジン、トリプロモフェノール、テトラプロモビスフェノールA等は有機溶剤(例えば、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤)に可溶であって、充填性ではない。

[0080] ((X1)成分と(Y1)成分の合計含有量)

本実施形態の樹脂組成物では、前記(X)成分が(X1)充填性難燃剤を含有するか又は前記(Y)成分が(Y1)充填性難燃剤を含有するとき、前記(X1)充填性難燃剤の含有量及び前記(Y1)充填性難燃剤の合計含有量が、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して25質量部以下である。充填性難燃剤の含有量を前記範囲に抑えることで、積層板の外観の改善効果が大きくなる。

同様の観点から、本実施形態の樹脂組成物において、前記(X1)充填性難燃剤の含有量及び前記(Y1)充填性難燃剤の合計含有量は、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して、好ましくは0~20質量部、より好ましくは0~18質量部、さらに好ましくは0~15質量部であり、1~25質量部であってもよいし、3~20質量部であってもよいし、5~20質量部であってもよいし、8~20質量部であってもよいし、10~20質量部であってもよいし、10~18質量部であってもよいし、10~15質量部であってもよい。

[0081] ((X1)成分の含有量と(Y1)成分の含有量の比)

本実施形態の樹脂組成物が前記(X1)充填性難燃剤の含有量と前記(Y1)充填性難燃剤とを共に含有する場合、前記(X1)充填性難燃剤の含有量と前記(Y1)充填性難燃剤の含有量との比 $[(X1)/(Y1)]$ は、特に制限されるものではないが、難燃性の観点、及び、低伝送損失と積層板の外観とのバランスの観点から、質量比で、好ましくは $1/99 \sim 45/55$ 、より好ましくは $5/95 \sim 40/60$ であり、 $5/95 \sim 35/65$ であってもよく、 $10/90 \sim 30/70$ であってもよく、 $10/90 \sim 25/75$ であってもよいし、また、 $15/85 \sim 50/50$ であってもよく、20

／80～45／55であってもよく、25／75～45／55であってもよい。

[0082] (X2) 相容性難燃剤及び(Y2) 相容性難燃剤)

本実施形態の樹脂組成物は、積層板の外観の観点から、前記(X)成分が(X2) 相容性難燃剤を含有していてもよく、前記(X)成分が(X2) 相容性難燃剤を含有していることが好ましい。また、本実施形態の樹脂組成物は、積層板の外観の観点から、前記(Y)成分が(Y2) 相容性難燃剤を含有していてもよく、前記(Y)成分が(Y2) 相容性難燃剤を含有していることが好ましい。

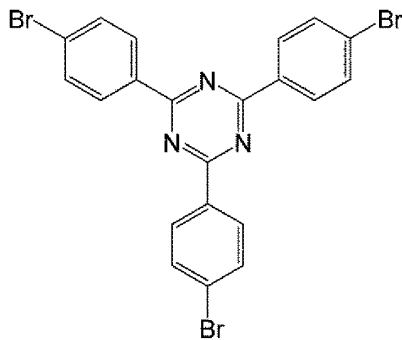
本開示において、「相容性」とは、樹脂組成物に有機溶剤を加えて樹脂ワニスとしたときに、樹脂ワニスに溶解する難燃剤のことをいう。樹脂ワニスに溶解するか否かは、樹脂ワニス83質量部へ難燃剤17質量部を入れて25℃で30分間攪拌したときの難燃剤の様子を目視で確認して判断する。樹脂ワニス中に難燃剤を確認できない場合、相容性難燃剤であると判断する。なお、前記有機溶剤は、後述する樹脂ワニスが含まし得る有機溶剤と同じである。前記有機溶剤は、例えば、芳香族炭化水素系溶剤であってもよい、トルエンであってもよい。

ここで、前記(Y2) 相容性難燃剤は、(Y)成分としての難燃剤であることを前提としているため、前記(X2) 相容性難燃剤とは異なるものである。

[0083] (X2) 相容性難燃剤としては、特に制限されるものではないが、前記(X-i) ホスフェート化合物、(X-ii) ホスフィンオキシド化合物等が挙げられ、より具体的には、1,3-フェニレンービス(ジー2,6-ジメチルフェニルホスフェート)、トリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0084] (Y2) 相容性難燃剤としては、特に制限されるものではないが、下記ハロゲン系難燃剤等が挙げられる。

[化23]



[0085] ((X2)成分の含有量及び(Y2)成分の含有量)

本実施形態の樹脂組成物において、前記(X)成分が(X2)相容性難燃剤を含有する場合、(X2)成分の含有量は、特に制限されるものではないが、低伝送損失化、難燃性及び積層板の外観の観点から、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部、より好ましくは1～7質量部、さらに好ましくは2～5質量部である。

また、本実施形態の樹脂組成物において、前記(Y)成分が(Y2)相容性難燃剤を含有する場合、(Y2)成分の含有量は、特に制限されるものではないが、低伝送損失化、難燃性及び積層板の外観の観点から、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して、好ましくは0.5～17質量部、より好ましくは1～15質量部、さらに好ましくは2～13質量部であり、2～7質量部であってもよいし、又は、7～17質量部であってもよい。

[0086] ((C)無機充填材)

本実施形態の樹脂組成物は、(C)成分として無機充填材〔以下、(C)成分と称することがある。〕を含有することで、低熱膨張性、弾性率、耐熱性及び難燃性が向上する傾向にある。

(C)成分は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0087] (C)成分としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、マイカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケ

イ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー（焼成クレー等）、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン酸化合物、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。これらの中でも、低熱膨張性、弾性率、耐熱性及び難燃性の観点から、シリカ、アルミナ、マイカ、タルクが好ましく、シリカ、アルミナがより好ましく、シリカがさらに好ましい。

シリカとしては、破碎シリカ、フュームドシリカ、溶融シリカ等が挙げられる。

[0088] (C) 成分の平均粒子径は、特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。

(C) 成分の形状としては、球状、破碎状等が挙げられ、特に限定されないが、球状であることが好ましい。

[0089] 本実施形態の樹脂組成物が(C)成分を含有する場合、樹脂組成物における(C)成分の含有量は、特に限定されないが、低熱膨張性、弾性率及び耐熱性の観点から、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して、好ましくは5～70質量部、より好ましくは15～65質量部、さらに好ましくは20～60質量部、特に好ましくは30～55質量部、最も好ましくは40～55質量部である。

[0090] 本実施形態の樹脂組成物が(C)成分を含有する場合、(C)成分の分散性及び有機成分との密着性を向上させる目的で、カップリング剤を使用してもよい。前記カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。当該シランカップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、シリコーンオリゴマー系カップリング剤等が挙げられる。カップリング剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

カップリング剤を用いる場合、(C)成分の表面処理方法としては、樹脂

組成物中に（C）成分を配合した後、カップリング剤を添加するインテグラルブレンド処理方法であってもよく、予め（C）成分にカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理する方法であってもよい。これらの中でも、より効果的に（C）成分の特長を発現できるという観点から、予め（C）成分にカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理する方法が好ましい。

（C）成分は、樹脂組成物への分散性を向上させる目的で、予め有機溶剤中に分散させたスラリーの状態にしてから、他の成分と混合してもよい。

[0091] （（D）硬化促進剤）

本実施形態の樹脂組成物は、（D）成分として硬化促進剤〔以下、（D）成分と称することがある。〕を含有することで硬化性が向上し、弾性率、低伝送損失化、耐熱性、導体との接着性が向上する傾向にある。

（D）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0092] （D）成分としては、例えば、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒；トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン化合物；メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート樹脂と2-エチル-4-メチルイミダゾールの付加反応物等のイソシアネートマスキイミダゾール化合物；第3級アミン化合物；第4級アンモニウム化合物；ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 α , α' -ビス（t-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物；マンガン、コバルト、亜鉛等のカルボン酸塩などが挙げられる。

これらの中でも、耐熱性及び保存安定性の観点から、イミダゾール化合物、イソシアネートマスキイミダゾール化合物、有機過酸化物、カルボン酸塩が好ましく、有機過酸化物がより好ましく、 α , α' -ビス（t-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼンがさらに好ましい。

[0093] 本実施形態の樹脂組成物が（D）成分を含有する場合、（D）成分の含有

量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.01～10 質量部、より好ましくは 0.05～8 質量部、さらに好ましくは 0.1～6 質量部、特に好ましくは 0.2～3 質量部である。(D) 成分の含有量が上記下限値以上であると、弾性率、低伝送損失化、耐熱性及び導体との接着性がより良好になる傾向にある。また、(D) 成分の含有量が上記上限値以下であると、樹脂組成物の保存安定性がより良好になる傾向にある。

[0094] (その他の成分)

本実施形態の樹脂組成物は、さらに必要に応じて、上記各成分以外の樹脂材料、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、滑剤及びこれら以外の添加剤からなる群から選択される 1 種以上を含有していてもよい。これらは各々について、1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。また、これらの使用量は特に限定されず、必要に応じて、本実施形態の効果を阻害しない範囲で使用すればよい。

[0095] 本実施形態の樹脂組成物は、有機溶剤に溶解又は分散させた状態、いわゆる「樹脂ワニス」の状態であってもよい。以下、有機溶剤を含有する樹脂組成物を樹脂ワニスと称することがある。

前記有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル系溶剤；N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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モノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール系溶剤などが挙げられる。有機溶剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

樹脂ワニス中の固形分濃度は、10～70質量%が好ましく、20～60質量%がより好ましく、35～60質量%がさらに好ましい。

[0096] [プリプレグ]

本実施形態のプリプレグは、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグである。

本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物とシート状繊維基材とを含有するものである。該プリプレグは、本実施形態の樹脂組成物又は樹脂フィルムとシート状繊維基材とを用いて形成され、例えば、本実施形態の樹脂組成物又は樹脂フィルムを、シート状繊維基材に含浸又は塗工し、乾燥して必要に応じて半硬化（Bステージ化）させることによって得ることができる。より具体的には、例えば、乾燥炉中で通常、80～200℃の温度で、1～30分間加熱乾燥して半硬化（Bステージ化）させることによって、本実施形態のプリプレグを製造することができる。ここで、本開示において、Bステージ化とは、JIS K 6900（1994年）にて定義されるBステージの状態にすることである。

樹脂組成物の使用量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂組成物由来の固形分濃度を30～90質量%にするという目的で適宜決定することができる。固形分濃度を上記範囲とすることで、積層板とした際により良好な成形性が得られる傾向にある。

[0097] プリプレグのシート状繊維基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている公知のものが用いられる。シート状繊維基材は、特に限定されないが、例えば、プリプレグを補強する目的で使用するシート状繊維補強基材であることが好ましい。シート状繊維基材の材質としては、Eガラス、

D ガラス、S ガラス、Q ガラス等の無機物繊維；ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維；これらの混合物などが挙げられる。これらのシート状繊維基材は、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット又はサーフェシングマット等の形状を有する。

シート状繊維基材の厚さは、特に限定されないが、例えば、0.02～0.5mmのものを用いることができる。

また、シート状繊維基材は、樹脂組成物の含浸性、積層板とした際の耐熱性、耐吸湿性、及び加工性の観点から、カップリング剤等で表面処理したものの、及び機械的に開繊処理を施したものを使用できる。

[0098] 樹脂組成物をシート状繊維基材に含浸又は塗工させる方法としては、次のホットメルト法又は溶剤法を採用できる。

ホットメルト法は、樹脂組成物に有機溶媒を含有させず、(1) 樹脂組成物との剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状繊維基材にラミネートする方法、又は(2) ダイコーターによって、シート状繊維基材に樹脂組成物を塗工する方法である。

一方、溶剤法は、樹脂組成物に有機溶媒を含有させ、得られた樹脂組成物にシート状繊維基材を浸漬することによって、樹脂組成物をシート状繊維基材に含浸させ、その後、乾燥させる方法である。

[0099] [樹脂フィルム]

本実施形態の樹脂フィルムは、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有する樹脂フィルムである。

本実施形態の樹脂フィルムは、例えば、有機溶媒を含有する樹脂組成物、つまり樹脂ワニス/supporterへ塗布し、加熱乾燥して必要に応じて半硬化（Bステージ化）させることによって製造することができる。

支持体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンのフィルム；ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」ともいう）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルのフィルム；ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等の各種プラスチックフィルム

などが挙げられる。また、支持体として、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔、離型紙などを使用してもよい。支持体には、マット処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また、支持体には、シリコン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等による離型処理が施してあってもよい。

支持体の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

[0100] 支持体に樹脂ワニスを塗布する方法は、特に限定されず、コンマコーター、バーコーター、キスコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の当業者に公知の塗工装置を用いることができる。これらの塗工装置は、膜厚によって、適宜選択すればよい。

乾燥温度及び乾燥時間は、有機溶媒の使用量、及び使用する有機溶媒の沸点等に応じて適宜決定すればよいが、例えば、 $40 \sim 60$ 質量%程度の有機溶媒を含有する樹脂ワニスの場合、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ で $3 \sim 10$ 分間程度乾燥させることによって、樹脂フィルムを好適に形成することができる。

[0101] [積層板]

本実施形態の積層板は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物、プリプレグの硬化物及び樹脂フィルムの硬化物からなる群から選択される1種以上と、金属箔と、を有する積層板である。

本実施形態の積層板は、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の片面もしくは両面に金属箔を配置するか、又は本実施形態のプリプレグを2枚以上（好ましくは $2 \sim 30$ 枚、より好ましくは $3 \sim 15$ 枚）重ねて得られるプリプレグの片面もしくは両面に金属箔を配置し、次いで加熱加圧成形することによって製造することができる。

該製造方法により得られる積層板において、本実施形態のプリプレグはC-ステージ化されている。本開示において、C-ステージ化とは、JIS K 6900（1994年）にて定義されるC-ステージの状態にすることである。なお、金属箔を有する積層板は、金属張積層板と称されることもある。

。

[0102] 金属箔の金属としては、特に限定されないが、導電性の観点から、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、又はこれらの金属元素を1種以上含有する合金であってもよく、銅、アルミニウムが好ましく、銅がより好ましい。

加熱加圧成形の条件は、特に限定されないが、例えば、温度が100～300℃、圧力が0.2～10MPa、時間が0.1～5時間の範囲で実施することができる。また、加熱加圧成形は、真空プレス等を用いて真空状態を0.5～5時間保持する方法を採用できる。

[0103] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物、プリプレグの硬化物、及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上を有するものである。本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のプリプレグ、本実施形態の樹脂フィルム及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上を用いて、公知の方法によって、穴開け加工、金属めっき加工、金属箔のエッチング等による回路形成加工を行うことで製造することができ、さらに必要に応じて多層化接着加工を行うことによって多層プリント配線板を製造することができる。本実施形態のプリント配線板において、本実施形態のプリプレグ又は本実施形態の樹脂フィルムはC-ステージ化されている。

[0104] [半導体パッケージ]

本実施形態の半導体パッケージは、プリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージである。本実施形態の半導体パッケージは、本実施形態のプリント配線板の所定の位置に、半導体チップ、メモリ等の半導体素子を搭載し、封止樹脂等によって半導体素子を封止することによって製造することができる。

[0105] 本実施形態の樹脂組成物、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージは、10GHz以上の高周波信号を扱う電子機

器に好適に用いることができる。特に、プリント配線板は、ミリ波レーダー用プリント配線板として有用である。

実施例

[0106] 以下、実施例を挙げて本実施形態を具体的に説明する。ただし、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0107] なお、各例において、数平均分子量及び重量平均分子量 (M_w) は以下の手順で測定した。

(I. 数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) の測定方法)

数平均分子量及び重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。検量線は、標準ポリスチレン: TSK standard POLYSTYRENE (Type; A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40) [東ソー株式会社製、商品名] を用いて3次式で近似した。GPCの測定条件を、以下に示す。

装置: 高速GPC装置 HLC-8320GPC

検出器: 紫外吸光検出器 UV-8320 [東ソー株式会社製]

カラム: ガードカラム; TSK Guardcolumn SuperHZ-L+カラム; TSK gel SuperHZM-N+TSK gel SuperHZM-M+TSK gel SuperH-RC (すべて東ソー株式会社製、商品名)

カラムサイズ: 4.6×20mm (ガードカラム)、4.6×150mm (カラム)、6.0×150mm (リファレンスカラム)

溶離液: テトラヒドロフラン

試料濃度: 10mg/5mL

注入量: 25μL

流量: 1.00mL/分

測定温度: 40℃

[0108] (II. ビニル基の変性率の測定)

下記方法によって求めた値を、製造例 1 で調製した変性共役ジエンポリマー B 1 - 1 のビニル基の変性率とした。

反応開始前の (b 1) 成分及び (b 2) 成分を含む液体と、反応後に得られた変性共役ジエンポリマーを含む液体について、前記同様の方法によって G P C 測定を行った。反応前後における (b 2) 成分に由来するピーク面積の減少率、すなわち、(反応前の (b 2) 成分由来ピーク面積 - 反応後の (b 2) 成分由来ピーク面積) × 1 0 0 / (反応前の (b 2) 成分由来ピーク面積) を求め、得られた値を前記ビニル基の変性率とした。

[0109] 製造例 1 (変性共役ジエンポリマー B 1 - 1 の製造)

温度計、還流冷却管及び攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積 2 L のガラス製フラスコ容器に、表 1 に示す量の (b 1) 成分及び (b 2) 成分、有機過酸化物及び有機溶媒としてのトルエンを投入し、窒素雰囲気下、9 0 ~ 1 0 0℃で5時間、攪拌しながら反応させて、変性共役ジエンポリマー B 1 - 1 を含む液体 (トルエン希釈液、固形分濃度 : 3 5 質量%) を得た。

得られた変性共役ジエンポリマー B 1 - 1 のビニル基の変性率及び数平均分子量を表 1 に示す。

[表1]

			製造例1
			B1-1
(b1)	ポリブタジエン1	質量部	33.5
(b2)	ビスマレイミド化合物1	質量部	1.48
反応触媒	有機過酸化物	質量部	0.034
物性	ビニル基の変性率	%	40
	数平均分子量(Mn)	—	1,900

[0110] なお、表 1 に記載の各成分の詳細は以下の通りである。

[(b 1) 成分]

・ポリブタジエン 1 : 1, 2 - ポリブタジエンホモポリマー、数平均分子量 = 1, 2 0 0、ビニル基含有率 = 8 5 % 以上

[(b 2) 成分]

・ビスマレイミド化合物 1 : 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド

[反応触媒]

・有機過酸化物： α ， α' －ビス（ t －ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン

[0111] 実施例 1～6、比較例 1～3

（樹脂組成物、樹脂ワニスの調製）

表 2 に示す各成分を、表 2 に示す配合量（表 2 中に記載の配合量は、固形分の質量部である。）で配合し、トルエン中で混合することによって、不揮発分（固形分濃度）50 質量％の樹脂組成物（樹脂ワニス）を得た。なお、表 2 中、各成分の配合量の単位は質量部であり、溶液又は分散液の場合は、固形分換算の質量部を意味する。

（プリプレグの作製）

各例で作製した樹脂ワニスを、ガラスクロス（日東紡績株式会社製、#1078 タイプ、#2116 タイプ）に含浸した後、120℃にて5分間加熱して乾燥させることによってプリプレグを得た。なお、#1078 タイプのガラスクロスを用いたプリプレグ（伝送損失及び外観の評価用）における樹脂組成物の含有量を66 質量％とし、#2116 タイプのガラスクロスを用いたプリプレグ（難燃性評価用）における樹脂組成物の含有量を57 質量％とした。

#2116 タイプのガラスクロスを用いたプリプレグを用いて、後述の測定方法に従って難燃性を評価した。

（両面銅張積層板の作製）

6枚重ねたプリプレグ（#1078 タイプのガラスクロスを用いたプリプレグ）の両側に厚さ12 μm の電解銅箔「3EC-M3-VLP-18」（三井金属鉱業株式会社製、商品名）を接着面がプリプレグと合わさるように重ね、180℃にて60分間、3MPaの真空プレス条件で加熱加圧することによって、両面銅張積層板を作製した。

得られた両面銅張積層板を用いて、以下の測定方法に従って、伝送損失及び外観の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0112] [測定方法]

(1) 誘電正接 (Df) の測定方法—伝送損失

各例で得た両面銅張積層板を銅エッチング液である過硫酸アンモニウム 10 質量%溶液に浸漬することによって銅箔を取り除いた評価基板から、2 mm × 50 mm の評価基板を作製した。

該評価基板を空洞共振器摂動法に準拠しながら、雰囲気温度 25℃にて 10 GHz 帯で誘電正接 (Df) を測定した。

誘電正接 (Df) は、0.0020 以下であることが好ましく、0.0018 以下であることがより好ましく、0.0017 以下であることがさらに好ましい。

[0113] (2) 燃焼時間—難燃性

各例で得たプリプレグ (#2116 タイプのガラスクロスを用いたプリプレグ) を厚み 1.6 mm になるように重ね合わせ、上下に電解銅箔「3EC-M3-VLP-18」(三井金属工業株式会社製、商品名) を接着面がプリプレグと対向するように配置し、180℃にて60分間、3 MPa の真空プレス条件で加熱加圧することによって、両面銅張積層板を作製した。得られた両面銅張積層板を銅エッチング液である過硫酸アンモニウム 10 質量%溶液に浸漬することによって銅箔を取り除いた後、裁断し、1.3 cm × 12.5 cm のサイズの評価基板を5つずつ作製した。得られた評価基板5つについて縦型の燃焼試験 (UL94 燃焼性試験) を行い、それぞれについて、2回、接炎することによって、接炎1回目の燃焼時間と接炎2回目の燃焼時間を測定し、5つ評価基板における平均燃焼時間を求めた。1回目の接炎及び2回目の接炎共に、平均燃焼時間が10秒以下であることが好ましく、7秒以下であることがより好ましく、5秒以下であることがさらに好ましい。

[0114] (3) 外観

各例で得た両面銅張積層板を銅エッチング液である過硫酸アンモニウム 10 質量%溶液に浸漬することによって銅箔を取り除いた評価基板を目視で観

察し、下記評価基準に従って評価した。

A：表面のどこにもカスレが見当たらない。

B：端部にのみ、カスレが観察される。

C：少なくとも、中央部分にカスレが観察される。

[0115] [表2]

			実施例						比較例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
樹脂組成物	(A)	マレイミド化合物A-1		14			14		14	14	
		マレイミド化合物A-2	14		14	14		14.5			12
	(B)	(B1) 変性共役ジエンポリマーB1-1	7	7	7	7	7	7.5	7	7	6
		(B2) スチレン系エラストマーB2-1	13	13	13	13	13	13.5	13	13	11
	(X)	(X1) 充填性難燃剤X1-1	2	2	2			5	17		10
		(X2) 相容性難燃剤X2-1	4		4	3	4				
	(Y)	(Y1) 充填性難燃剤Y1-1	11	11		11		9		17	18
		(Y2) 相容性難燃剤Y2-1		4	11	3	13				
	(C)	無機充填材C-1	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	50	48.5	48.5	42.6
	(D)	硬化促進剤D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
	(X)成分と(Y)とを併用したか否か		A	A	A	A	A	A	C	C	A
	樹脂組成物中の(X1)成分及び(Y1)成分の合計含有量(質量%)		13	13	2	11	0	14	17	17	28
測定結果	(1) 誘電正接(Df) (10GHz)		0.0016	0.0015	0.0016	0.0016	0.0013	0.0017	0.0022	0.0014	0.0018
	(2) 燃焼時間 (秒)		3.5	4	4	3	4	5	10	6	2
	(3) 外観		A	A	A	A	A	B	C	C	C

[0116] なお、表 2 中の成分の詳細は以下の通りである。

[(A) 成分]

- ・マレイミド化合物 A − 1：インダン環含有芳香族ビスマレイミド（数平均分子量；1，200）
- ・ビフェニルアラルキル骨格を有するマレイミド化合物「MIR-3000」（日本化薬株式会社製、商品名）

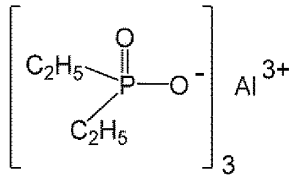
[0117] [(B) 成分]

- ・変性共役ジエンポリマー B 1 − 1：製造例 1 で得た変性共役ジエンポリマー B 1 − 1
- ・スチレン系エラストマー B 2 − 1：スチレン−ブタジエン−スチレンブロック共重合体の水素添加物（SEBS）、スチレン含有率：30質量%、重量平均分子量：115，200

[0118] [(X) 成分]

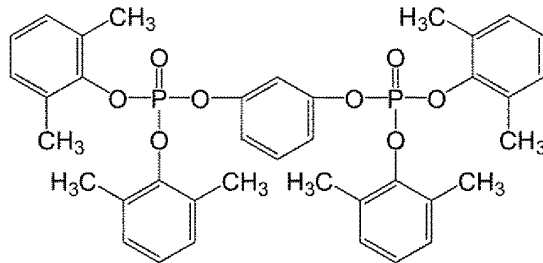
- ・（X 1）成分；充填性難燃剤 X 1－1：トリス（ジエチルホスフィン酸）
アルミニウム（下記構造式参照）；

[化24]



- [0119] ・（X 2）成分；相容性難燃剤 X 2－1：下記構造を有するリン化合物系難燃剤

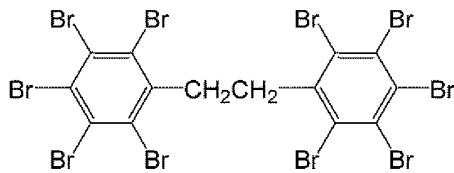
[化25]



- [0120] [（Y）成分]

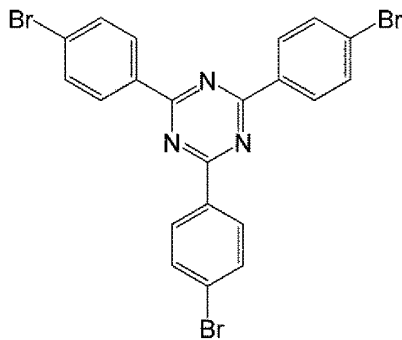
- ・（Y 1）成分；充填性難燃剤 Y 1－1：デカブロモジフェニルエタン（下記構造式参照）；

[化26]



- [0121] ・（Y 2）成分；相容性難燃剤 Y 2－1：下記構造を有するハロゲン系難燃剤

[化27]



[0122] [(C) 成分]

・無機充填材C-1：シランカップリング処理をした溶融球状シリカ、平均粒子径0.5 μm

[(D) 成分]

・硬化促進剤D-1： α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン

[0123] 表2から明らかなように、各実施例で得た両面銅張積層板は、小さい誘電正接(Df)を有しているために低伝送損失化されており、また、難燃性に優れており、さらに、外観も良好となっている。

一方、比較例1の両面銅張積層板では、誘電正接(Df)が高く、難燃性も実施例に比べて劣っており、また、外観が不良となっている。比較例2では、誘電正接(Df)が改善し、難燃性も良好となったが、外観が不良である。比較例3では、誘電正接(Df)は比較的良好であり、難燃性には優れているものの、外観が不良となった。このように、低伝送損失及び優れた難燃性を発現し、且つ積層板の外観を良好にすることは容易ではないことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 熱硬化性樹脂と、(B) 炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーと、(X) リン化合物系難燃剤と、(Y) 前記リン化合物系難燃剤以外の難燃剤と、を含有する樹脂組成物であって、
前記(X)成分が(X1) 充填性難燃剤を非含有であり、且つ、前記(Y)成分が(Y1) 充填性難燃剤を非含有であるか、又は、
前記(X)成分が(X1) 充填性難燃剤を含有するか若しくは前記(Y)成分が(Y1) 充填性難燃剤を含有するときは、前記(X1) 充填性難燃剤の含有量及び前記(Y1) 充填性難燃剤の合計含有量が、樹脂組成物中の固形分100質量部に対して25質量部以下である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(X)成分が(X2) 相容性難燃剤を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(Y)成分が(Y2) 相容性難燃剤を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(A)成分が、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂及びメラミン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(B)成分が、共役ジエンポリマー、スチレン系エラストマー及びこれらの変性物からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(X)成分が、(X-i) ホスフェート化合物、(X-ii) ホスフィンオキシド化合物、(X-iii) ホスファフェナントレン化合物、(X-iv) ホスフィン酸の金属塩及び(X-v) 有機系含窒素リン化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1

に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記（X）成分が、1分子中に2個以上のリン原子を有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記（Y）成分が、ハロゲン系難燃剤である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項9] さらに（C）無機充填材を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項10] さらに（D）硬化促進剤を含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 請求項1に記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグ。

[請求項12] 請求項1に記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有する樹脂フィルム。

[請求項13] 請求項1に記載の樹脂組成物の硬化物又は請求項11に記載のプリプレグの硬化物と、金属箔と、を有する積層板。

[請求項14] 請求項1に記載の樹脂組成物の硬化物を有するプリント配線板。

[請求項15] 請求項14に記載のプリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージ。