

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7593314号
(P7593314)

(45)発行日 令和6年12月3日(2024.12.3)

(24)登録日 令和6年11月25日(2024.11.25)

(51)国際特許分類 F I
B 3 2 B 15/08 (2006.01) B 3 2 B 15/08 J

請求項の数 13 (全39頁)

(21)出願番号	特願2021-526986(P2021-526986)	(73)特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86)(22)出願日	令和2年6月22日(2020.6.22)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/024449	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87)国際公開番号	WO2020/262321	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
(87)国際公開日	令和2年12月30日(2020.12.30)	(72)発明者	川下 和晃 山形県米沢市八幡原3丁目446番3号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内
審査請求日	令和5年5月8日(2023.5.8)	(72)発明者	加藤 禎啓 福島県西白河郡西郷村大字米字椋山9番 41号 MGCエレクトロテクノ株式会社 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2019-118888(P2019-118888)		
(32)優先日	令和1年6月26日(2019.6.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 レジンシート、金属箔張積層板、及びプリント配線板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と、

前記支持体の表面に配された、下記式(i)、(ii)、及び(iii)で表される関係を満たす樹脂組成物からなる層と、

を備え、

前記樹脂組成物が、フェノール化合物と、エポキシ化合物と、マレイミド化合物と、無機充填材と、有機充填材と、を含み、

前記フェノール化合物が、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂及びフェノール変性キシレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含み、前記フェノール化合物の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、30～40質量部であり、

前記エポキシ化合物が、ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂と、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂と、を含み、前記エポキシ化合物の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、45～55質量部であり、

前記マレイミド化合物が、下記式(4a)で表される化合物を含み、前記マレイミド化合物の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、15～25質量部であり、

前記無機充填材が、シリカを含み、前記無機充填材の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、140～250質量部であり、

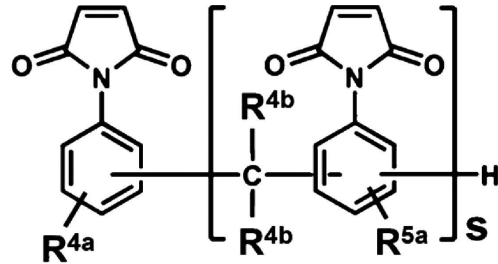
前記有機充填材が、シリコン型パウダーを含み、前記有機充填材の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、10～30質量部である、レジンシート。

$$0.15 \leq b/a \leq 0.60 \dots (i)$$

$$0.015 \leq c/a \leq 0.07 \dots (ii)$$

$$3 \leq a \leq 10 \dots (iii)$$

(式(i)、(ii)、及び(iii)中、a、b、及びcは、それぞれ、前記樹脂組成物の硬化物における40、170、及び230の貯蔵弾性率(単位:GPa)を示す。)
【化1】



(4a)

(式(4a)中、R^{4a}及びR^{5a}は、各々独立して、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、R^{4b}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、sは、1以上10以下の整数を表す)。

【請求項2】

前記樹脂組成物が、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂を更に含む、請求項1に記載のレジンシート。

【請求項3】

前記樹脂組成物が、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を更に含む、請求項1に記載のレジンシート。

【請求項4】

支持体と、

前記支持体の表面に配された、下記式(i)、(ii)、及び(iii)で表される関係を満たす樹脂組成物からなる層と、

を備え、

前記樹脂組成物が、シアン酸エステル化合物と、エポキシ化合物と、マレイミド化合物と、無機充填材と、有機充填材と、を含み、

前記シアン酸エステル化合物が、-ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を含み、前記シアン酸エステル化合物の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、30~40質量部であり、

前記エポキシ化合物が、下記式(3j)で表される化合物と、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂と、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂と、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂と、を含み、前記エポキシ化合物の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、45~64質量部であり、

前記マレイミド化合物が、下記式(4a)で表される化合物を含み、前記マレイミド化合物の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、4~20質量部であり、

前記無機充填材が、シリカを含み、前記無機充填材の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、140~250質量部であり、

前記有機充填材が、シリコン型パウダーを含み、前記有機充填材の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、10~30質量部である、レジンシート。

$$0.15 \leq b/a \leq 0.60 \dots (i)$$

$$0.015 \leq c/a \leq 0.07 \dots (ii)$$

$$3 \leq a \leq 10 \dots (iii)$$

(式(i)、(ii)、及び(iii)中、a、b、及びcは、それぞれ、前記樹脂組成物の硬化物における40、170、及び230の貯蔵弾性率(単位:GPa)を示す。)

10

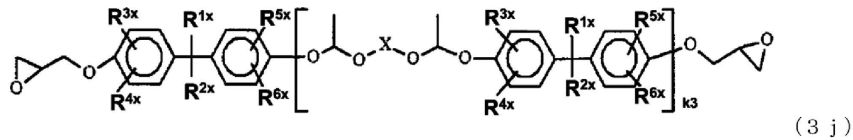
20

30

40

50

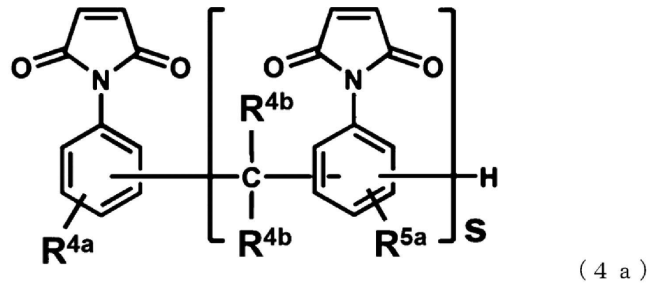
【化 2】



(式(3j)中、 R^{1x} 及び R^{2x} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $R^{3x} \sim R^{6x}$ は、各々独立して、水素原子、メチル基、塩素原子、又は臭素原子を表し、Xは、エチレンオキシエチル基、ジ(エチレンオキシ)エチル基、トリ(エチレンオキシ)エチル基、プロピレンオキシプロピル基、ジ(プロピレンオキシ)プロピル基、トリ(プロピレンオキシ)プロピル基、又は炭素数2～15のアルキレン基を表し、 k_3 は、1～10の整数を表す。)

10

【化 3】



20

(式(4a)中、 R^{4a} 及び R^{5a} は、各々独立して、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^{4b} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、sは、1以上10以下の整数を表す)。

【請求項 5】

前記樹脂組成物が、シランカップリング剤と、湿潤分散剤と、硬化促進剤と、を更に含み、前記シランカップリング剤の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、0.1～5質量部であり、

前記湿潤分散剤の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、1～5質量部であり、

前記硬化促進剤の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、0.1～5質量部である

請求項1～4のいずれか一項に記載のレジンシート。

30

【請求項 6】

前記樹脂組成物が、下記式(iv)で表される関係を更に満たす、請求項1～5のいずれか一項に記載のレジンシート。

$$175 \quad Tg \quad 215 \dots (iv)$$

(式(iv)中、Tgは、前記樹脂組成物の硬化物におけるガラス転移温度(単位:)を示す。)

【請求項 7】

前記樹脂組成物が、下記式(v)で表される関係を更に満たす、請求項1～6のいずれか一項に記載のレジンシート。

$$0.015 \quad d/a \quad 0.08 \dots (v)$$

(式(v)中、dは、前記樹脂組成物の硬化物における260の貯蔵弾性率(単位: GPa)を示し、aは、前記と同義である。)

40

【請求項 8】

前記樹脂組成物が、エラストマー成分を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のレジンシート。

【請求項 9】

前記支持体が、樹脂シート、又は金属箔である、請求項1～8のいずれか一項に記載のレジンシート。

【請求項 10】

50

請求項 1 に記載の樹脂組成物の硬化物を含む層と、
前記硬化物を含む層の片面又は両面に配された金属箔と、
を備える、金属箔張積層板。

【請求項 1 1】

請求項 1 に記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、
前記絶縁層の表面に配された導体層と、
を備える、プリント配線板。

【請求項 1 2】

請求項 4 に記載の樹脂組成物の硬化物を含む層と、
前記硬化物を含む層の片面又は両面に配された金属箔と、
を備える、金属箔張積層板。

10

【請求項 1 3】

請求項 4 に記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、
前記絶縁層の表面に配された導体層と、
を備える、プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジンシート、金属箔張積層板、及びプリント配線板に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、電子機器、通信機器、及びパーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体パッケージは、高機能化、及び小型化が進むに伴い、各部品の高集積化及び高密度実装化が益々加速している。これに伴い、半導体パッケージ用のプリント配線板に求められる特性は、ますます厳しいものとなっている。このようなプリント配線板に求められる特性としては、例えば、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、低誘電率、低誘電正接、低熱膨張率、耐熱性、耐薬品性、及び高めつきピール強度等が挙げられる。また、これらに加えて、プリント配線板の反りを抑制する（低反りを達成する）ことが、重要な課題となっており、様々な検討がなされている。

【0003】

30

例えば、特許文献 1 には、支持体と接着層とを有し、プリント配線板に適用した際に高温環境下において反りが低減される樹脂シートについての記載がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2016 - 179564 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 では、熱膨張係数を小さくすることで反りの低減を図るため、プリント配線板の反りをいまだ十分に低減できない。このため、反りの低減に関し、さらなる改良が望まれている。

40

【0006】

これに対し、本発明者らが鋭意検討したところ、プリント配線板の反りを低減するためには、プリント配線板に用いる、樹脂組成物（以下、「樹脂材料」とも称す）を含む層を備えるレジンシートにおいて、樹脂組成物の硬化物の弾性率を低下させ、粘性挙動を発現させることが有効であるという知見を得た。そこで、本発明者らは、低い弾性率を有し、且つ塑性変形し易い（粘性挙動を示す）樹脂材料を用いることを検討した。しかしながら、このような樹脂材料を用いると、剛性が低いことに起因して、プリント配線板の製造工程におけるハンドリング性（取り扱い性）が十分ではないという別の問題が生じる。また

50

、このような樹脂材料は、吸水率が高く、耐熱性及び耐薬品性が十分でない傾向にあるため、品質の観点からさらなる問題が生じうる。

【0007】

そこで、本発明の目的は、プリント配線板の反りを十分に低減（低反りを達成）できるとともに、優れた剛性、及び耐熱性を発現可能なレジンシート、金属箔張積層板、及び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、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、樹脂組成物を硬化させた硬化物の形態において、所定温度の貯蔵弾性率により規定された物性パラメータが所定範囲内を満たす樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートを用いることで、プリント配線板の反りを十分に低減可能であり、優れた剛性及び耐熱性を発現可能であること見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は次のとおりである。

〔1〕支持体と、前記支持体の表面に配された、下記式（i）、（ii）、及び（iii）で表される関係を満たす樹脂組成物を含む層と、を備える、レジンシート。

$$0.15 \leq b/a \leq 0.60 \dots (i)$$

$$0.015 \leq c/a \leq 0.07 \dots (ii)$$

$$3 \leq a \leq 10 \dots (iii)$$

（式（i）、（ii）、及び（iii）中、a、b、及びcは、それぞれ、前記樹脂組成物の硬化物における40、170、及び230の貯蔵弾性率（単位：GPa）を示す。）

〔2〕前記樹脂組成物が、下記式（iv）で表される関係を更に満たす、〔1〕に記載のレジンシート。

$$175 \leq T_g \leq 215 \dots (iv)$$

（式（iv）中、T_gは、前記樹脂組成物の硬化物におけるガラス転移温度（単位：）を示す。）

〔3〕前記樹脂組成物が、下記式（v）で表される関係を更に満たす、〔1〕又は〔2〕に記載のレジンシート。

$$0.015 \leq d/a \leq 0.08 \dots (v)$$

（式（v）中、dは、前記樹脂組成物の硬化物における260の貯蔵弾性率（単位：GPa）を示し、aは、前記と同義である。）

〔4〕前記樹脂組成物が、エラストマー成分を含む、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のレジンシート。

〔5〕前記樹脂組成物が、シアン酸エステル化合物、フェノール化合物、エポキシ化合物、及びマレイミド化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のレジンシート。

【0010】

〔6〕前記樹脂組成物が、前記シアン酸エステル化合物及び/又は前記フェノール化合物と、前記エポキシ化合物及び/又は前記マレイミド化合物と、を含む、〔5〕に記載のレジンシート。

〔7〕前記樹脂組成物が、前記フェノール化合物と、前記エポキシ化合物及び/又は前記マレイミド化合物と、を含む、〔5〕又は〔6〕に記載のレジンシート。

〔8〕前記樹脂組成物が、前記エポキシ化合物を2種類以上含み、前記2種類以上のエポキシ化合物が、ナフタレン骨格を含有するナフタレン型エポキシ樹脂及び/又はアラルキル型エポキシ樹脂を含む、〔5〕～〔7〕のいずれかに記載のレジンシート。

〔9〕前記樹脂組成物が、充填材を含み、前記充填材の含有量が、前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、100質量部～700質量部である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のレジンシート。

10

20

30

40

50

〔 1 0 〕前記充填材が、無機充填材及び／又は有機充填材を含む、〔 9 〕に記載のレジ
ンシート。

【 0 0 1 1 〕

〔 1 1 〕前記無機充填材が、シリカ、ペーサイト、及びアルミナからなる群より選択さ
れる少なくとも 1 種を含む、〔 1 0 〕に記載のレジンシート。

〔 1 2 〕前記支持体が、樹脂シート、又は金属箔である、〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれか
に記載のレジンシート。

〔 1 3 〕〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を含む層と、前記硬
化物を含む層の片面又は両面に配された金属箔と、を備える、金属箔張積層板。

〔 1 4 〕〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層と、前
記絶縁層の表面に配された導体層と、を備える、プリント配線板。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 2 〕

本発明によれば、プリント配線板の反りを十分に低減（低反りを達成）可能であり、優
れた剛性、及び耐熱性を発現可能なレジンシート、金属箔張積層板、及びプリント配線板
を提供可能である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 〕

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。

20

【 0 0 1 4 〕

本明細書にいう「樹脂固形分」とは、特段の記載がない限り、本実施形態の樹脂組成物
における、添加剤（シランカップリング剤、湿潤分散剤、硬化促進剤等）、溶剤及び充填
材（有機充填材及び無機充填材）を除いた成分をいい、樹脂固形分 1 0 0 質量部とは、樹
脂組成物における、添加剤（シランカップリング剤、湿潤分散剤、硬化促進剤等）、溶剤
及び充填材（有機充填材及び無機充填材）を除いた成分の合計が 1 0 0 質量部であること
をいう。

【 0 0 1 5 〕

〔 レジンシート 〕

本実施形態のレジンシートは、支持体と、前記支持体の表面に配された、下記式（ i ）
、（ ii ）、及び（ iii ）で表される関係を満たす樹脂組成物を含む層と、を備える。すなわ
ち、本実施形態のレジンシートは、例えば、上述の樹脂組成物を支持体の片面又は両面に
塗布したものである。

$$0.15 \quad b/a \quad 0.60 \dots (i)$$

$$0.015 \quad c/a \quad 0.07 \dots (ii)$$

$$3 \quad a \quad 10 \dots (iii)$$

【 0 0 1 6 〕

式（ i ）、（ ii ）、及び（ iii ）中、 a 、 b 、及び c は、それぞれ、樹脂組成物を硬化さ
せた硬化物の 4 0 、 1 7 0 、及び 2 3 0 における貯蔵弾性率（単位： G P a ）を示
す。なお、本実施形態において、硬化物の 4 0 、 1 7 0 、及び 2 3 0 における貯蔵
弾性率は、圧力 3 0 k g f / c m ² 及び温度 2 3 0 で 1 0 0 分間にて、樹脂組成物を硬
化させて得られた硬化物を用いて、 J I S C 6 4 8 1 に準拠して、動的粘弾性測定（ D
M A ）により得られた値とする。具体的な測定方法については、実施例のとおりである。

40

【 0 0 1 7 〕

本実施形態では、上記の構成を備える樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートを用い
ることにより、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多
層コアレス基板）の反りを十分に低減可能であり、優れた剛性、及び耐熱性を発現可能
である。この要因は、以下のように考えられる。尚、以下の記述に考察が含まれるが、この
考察により本実施形態は何ら限定されない。

50

【0018】

すなわち、プリント配線板の反りを低減するためには、プリント配線板に用いる、樹脂組成物（樹脂材料）を含む層を備えるレジンシートにおいて、その樹脂組成物の硬化物の弾性率を低下させ、粘性挙動を発現させることが重要である。そこで、低い弾性率を有し、且つ塑性変形し易い（粘性挙動を示す）樹脂材料を用いることが考えられる。しかしながら、このような樹脂材料を用いると、剛性が低いことに起因して、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の製造工程におけるハンドリング性（取り扱い性）が十分ではない。また、このような樹脂材料は、吸水率が高く、耐熱性及び耐薬品性が十分でない傾向にあり、品質の観点から問題が生じる。

【0019】

これに対し、本実施形態の樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートにおいて、その樹脂組成物を硬化させた硬化物の形態（「樹脂組成物の硬化形態」ともいう。）において、40 での貯蔵弾性率を所定範囲内とすること（上記式（iii）を満たすこと）に主に起因して、剛性を十分に確保できるとともに、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多層コアレス基板）の反りを低減できる。また、樹脂組成物の硬化形態において、40 での貯蔵弾性率に対する170 での貯蔵弾性率の割合を所定範囲内とすること（上記式（i）を満たすこと）に主に起因して、170 まで加熱しても、剛性が十分に維持される。その結果、本実施形態のレジンシートを用いることで、例えば、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の製造工程において、ハンドリング性（取り扱い性）を付与することができる。また、40 での貯蔵弾性率に対する230 での貯蔵弾性率の割合を所定範囲内とすること（上記式（ii）を満たすこと）に起因して、加熱処理を含む工程（例えば、プレス成形工程、アニール工程等）時に粘性挙動を発現できる。その結果、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多層コアレス基板）の反りを低減させることができる。また、40 での貯蔵弾性率を所定範囲内とすること（上記式（iii）を満たすこと）と、40 での貯蔵弾性率に対する170 での貯蔵弾性率の割合を所定範囲内とすること（上記式（i）を満たすこと）に主に起因して、金属箔張積層体、プリント配線板、及び多層プリント配線体に優れた耐熱性を付与できる。また、後述のとおり、樹脂組成物の硬化物が、ガラス転移温度を所定範囲内とすること（下記式（iv）を満たすこと）で、金属箔張積層体、プリント配線板、及び多層プリント配線体により優れた耐熱性を付与することができる。さらに、後述のとおり、樹脂組成物の硬化物が、260 での貯蔵弾性率を所定範囲内とすること（下記式（v）を満たすこと）で、金属箔張積層体、プリント配線板、及び多層プリント配線体に一層優れた耐熱性を付与することができる。

【0020】

本実施形態のレジンシートは、本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物を支持体に塗布後、半硬化（Bステージ化）させたものであることが好ましい。本実施形態において、半硬化状態（Bステージ）とは、樹脂組成物を含む層中に含まれる各成分が、積極的に反応（硬化）を始めてはいないが、樹脂組成物を含む層が乾燥状態、すなわち、粘着性がない程度まで、加熱して溶媒を揮発させている状態を称し、加熱しなくても硬化せずに溶媒が揮発したのみの状態も含まれる。本実施形態において、半硬化状態（Bステージ）の最低溶融粘度は、通常、 $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。なお、本実施形態において、最低溶融粘度は、次の方法で測定される。すなわち、樹脂組成物を含む層から採取した樹脂粉1gをサンプルとして使用し、レオメータ（TAインスツルメンツ社製ARES-G2（商品名））により、最低溶融粘度を測定する。ここでは、プレート径25mmのディスプレイプレートを使用し、40 ~ 180 の範囲において、昇温速度2 /分、周波数10.0 rad / 秒、歪0.1%の条件下で、樹脂粉の最低溶融粘度を測定する。最低溶融粘度の下限は、例えば、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。

【0021】

本実施形態のレジンシートにおける支持体及び樹脂組成物を含む層について、説明する。（支持体）

10

20

30

40

50

本実施形態に係る支持体は、特に限定されないが、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使用することができ、樹脂シート、又は金属箔であることが好ましい。樹脂シートは、本実施形態に係る樹脂組成物層を含む層と異なる。樹脂シート及び金属箔としては、例えば、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、及びポリエチレン（PE）フィルム等の樹脂シート、及びアルミニウム箔、銅箔、金箔等の金属箔が挙げられる。その中でも銅箔、及びPETフィルムが好ましい。銅箔としては、市販品を用いてもよく、例えば、三井金属鉱業（株）製3EC-VLP（商品名）、三井金属鉱業（株）製3EC-M2S-VLP（商品名）、三井金属鉱業（株）製MT18Ex（商品名）、及びJX日鉱日石金属製JXUT-I（商品名）が挙げられる。

10

【0022】

〔樹脂組成物の特性〕

本実施形態の樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートにおいて、その樹脂組成物は、樹脂組成物を硬化させた硬化物（以下、単に「硬化物」とも称す）において、上記のとおり、所定温度の貯蔵弾性率により規定された物性パラメータが所定範囲内を満たす。

【0023】

$$0.15 \leq b/a \leq 0.60 \dots (i)$$

$$0.015 \leq c/a \leq 0.07 \dots (ii)$$

$$3 \leq a \leq 10 \dots (iii)$$

20

【0024】

式（i）、（ii）、及び（iii）中、a、b、及びcは、それぞれ、樹脂組成物の硬化物における40、170、及び230の貯蔵弾性率（単位：GPa）を示す。

【0025】

本実施形態において、硬化物は、上記樹脂組成物を180～270の加熱温度、及び30分～210分の加熱時間の条件にて熱硬化させて得られ、少なくとも上記の式（i）、（ii）、及び（iii）を満たす硬化物をいう。加熱温度は、好ましくは200～240であり、より好ましくは225～235であり、更に好ましくは230である。加熱時間は、好ましくは60分～180分であり、より好ましくは100分である。硬化するための圧力条件は、本実施形態の作用効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、通常樹脂組成物を硬化するための好適な条件を用いることができる。圧力条件は、好ましくは10kgf/cm²～50kgf/cm²であり、より好ましくは20kgf/cm²～40kgf/cm²であり、更に好ましくは30kgf/cm²である。樹脂組成物を硬化させるための加熱手段は、本実施形態の作用効果を阻害しない範囲であれば特に限定されず、通常の加熱手段（例えば、乾燥機等）を用いればよい。

30

【0026】

硬化物の貯蔵弾性率は、JIS C6481に準拠してDMA法（Dynamic Mechanical Analysis法）により測定することができる。具体的な測定方法については、実施例のとおりである。

【0027】

上記式（iii）において、a（40での貯蔵弾性率）が3GPa以上であると、剛性を十分に確保できると考えられる。同様の観点から、aは、4GPa以上であることが好ましく、4.5GPa以上であることがより好ましい。一方、aが10GPa以下であると、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多層コアレス基板の反りを低減できると考えられる。同様の観点から、aは、8GPa以下であることが好ましく、7GPa以下であることがより好ましい。

40

【0028】

上記式（i）において、b/a（40での貯蔵弾性率に対する170での貯蔵弾性率の割合）が0.15以上であると、170まで加熱しても、剛性が十分に維持されると考えられる。その結果、本実施形態の樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートを用い

50

ることで、例えば、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の製造工程においてハンドリング性（取り扱い性）が優れると考えられる。同様の観点から、 b/a は、0.17以上であることが好ましい。一方、 b/a は、0.60以下であることが好ましい。

【0029】

上記式(ii)において、 c/a （40 での貯蔵弾性率に対する230 での貯蔵弾性率の割合）が上記範囲内であると、加熱処理を含む工程（例えば、プレス成形工程、及びアニール工程等）時に粘性挙動を発現できると考えられる。その結果、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多層コアレス基板）の反りを低減できると考えられる。 c/a の下限値は、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の製造工程においてハンドリング性（取り扱い性）に一層優れる観点から、0.02以上であることが好ましい。 c/a の上限値は、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多層コアレス基板）の反りを一層低減できる観点から、0.06以下であることがより好ましい。

10

【0030】

本実施形態の樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートにおいて、その樹脂組成物を硬化させた硬化物のガラス転移温度が、耐熱性を向上させることができ、また、前記式(ii)を所望の範囲に制御できる点から、下記式(iv)を満たすことが好ましい。

$$175 \leq T_g \leq 215 \dots (iv)$$

ガラス転移温度は、180 ~ 213 であることがより好ましい。

20

【0031】

硬化物のガラス転移温度は、JIS C 6481に準拠してDMA法により測定することができる。具体的な測定方法については、実施例のとおりである。

【0032】

本実施形態の樹脂組成物を含む層を備えるレジンシートにおいて、その樹脂組成物を硬化させた硬化物は、下記式(v)で表される関係をさらに満たすことが好ましい。

$$0.015 \leq d/a \leq 0.08 \dots (v)$$

【0033】

上記式(v)中、 d は、樹脂組成物の硬化物における260 の貯蔵弾性率（単位：GPa）を示し、 a は、前記と同義である。なお、本実施形態において、硬化物の260 における貯蔵弾性率は、前記の硬化物の貯蔵弾性率と同様の方法により得ることができ、JIS C 6481に準拠してDMA法により測定することができる。具体的な測定方法については、実施例のとおりである。

30

【0034】

硬化物が、上記式(v)で表される関係を満たすことにより、硬化物の耐熱性が一層優れる。例えば、300 の高温に曝されても十分な耐熱性を示す傾向にあり、更にはプリント配線板（例えば、多層コアレス基板）に半導体チップを実装するための実装工程においてハンドリング性が一層優れる傾向にある。同様の観点から、 d/a の下限値は、0.018以上であることがより好ましい。

【0035】

〔樹脂組成物の構成成分〕

（エラストマー成分）

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、エラストマー成分を含んでもよい。エラストマー成分が樹脂組成物に含まれると、所定の温度において硬化物の貯蔵弾性率が、低下する傾向にある。エラストマー成分としては、特に限定されないが、例えば、後述の有機充填材及び他の添加剤と異なる、アクリルゴム、シリコンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ウレタンゴム、ブチルゴム、及びコアシェルゴムが挙げられる。これらのエラストマー成分は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

50

【 0 0 3 6 】

アクリルゴムとしては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸エチル、及びアクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

シリコンゴムとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルシロキサン基、メチルビニル基、メチルフェニル基、及びジフェニルシロキサン基を含む共重合体、及びジメチルシロキサン基のみから構成されるポリジメチルシロキサンが挙げられる。

コアシエルゴムとしては、特に限定されないが、例えば、メタクリル酸エステル・スチレン/ブタジエンゴムグラフト共重合体、アクリロニトリル・スチレン/ブタジエンゴムグラフト共重合体、アクリロニトリル・スチレン/エチレン・プロピレンゴムグラフト共重合体、アクリロニトリル・スチレン/アクリル酸エステルグラフト共重合体、メタクリル酸エステル/アクリル酸エステルゴムグラフト共重合体、及びメタクリル酸エステル・アクリロニトリル/アクリル酸エステルゴムグラフト共重合体が挙げられる。

10

【 0 0 3 7 】

エラストマーの含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中における樹脂固形分 1 0 0 質量部に対して、例えば、3 0 質量部未満であり、好ましくは 2 5 質量部以下であり、より好ましくは 2 0 質量部以下であり、更に好ましくは 1 5 質量部以下であり、更に好ましくは 1 0 質量部以下である。含有量が上記した値以下（未満）であることにより、得られる硬化物の耐熱性及び吸水性を一層向上できる傾向にある。

【 0 0 3 8 】

（平均繊維長が 1 0 μm ~ 3 0 0 μm であるガラス短繊維）

20

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物には、特に限定されないが、平均繊維長が 1 0 μm ~ 3 0 0 μm であるガラス短繊維を含んでもよい。ガラス短繊維が樹脂組成物に含まれると、銅箔に対する優れた密着性、樹脂組成物を含む層に対する靱性の付与、及び低い熱膨張率が得られる傾向にある。なお、本実施形態において、平均繊維長が 1 0 μm ~ 3 0 0 μm であるガラス短繊維は、下記の無機充填材と異なる。このようなガラス短繊維としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、及び K_2O を主成分として、平均繊維長が 1 0 μm ~ 3 0 0 μm であれば、特に限定されない。

【 0 0 3 9 】

ガラス短繊維の平均繊維長は、熱膨張率をより低くするという点から、好ましくは 2 0 μm 以上、より好ましくは 3 0 μm 以上である。また、ガラス短繊維の分散性を向上させる点から、好ましくは 2 5 0 μm 以下、より好ましくは 2 0 0 μm 以下、更に好ましくは 1 5 0 μm 以下である。

30

【 0 0 4 0 】

ガラス短繊維の平均繊維径は、特に限定されないが、熱膨張率をより低くできる点から、好ましくは 3 μm ~ 1 5 μm であり、3 μm ~ 1 3 μm が更に好ましく、3 . 5 μm ~ 1 1 μm が更に好ましい。

【 0 0 4 1 】

ガラス短繊維の平均繊維長及び繊維径は、光学顕微鏡又は電子顕微鏡等を用いて測定することができる。

【 0 0 4 2 】

40

ガラス短繊維の具体例としては、ミルド化繊維（ミルドファイバーとも称す）、ガラスウール及びマイクロロッドが挙げられる。ガラス短繊維としては、銅箔と優れた密着性を得ることができ、安価であることから、ミルド化繊維が好ましい。これらのガラス短繊維は、1 種又は 2 種以上を適宜混合して使用することができる。

ガラス短繊維は、市販品を用いてもよい。ガラス短繊維の市販品としては、特に限定されないが、例えば、セントラルグラスファイバー（株）製の「EFH30-01（商品名）」、「EFH50-01（商品名）」、「EFH30-31（商品名）」、「EFH75-01（商品名）」、「EFH100-31（商品名）」、「EFH150-01（商品名）」、「EFH150-31（商品名）」、「EFK80-31（商品名）」、「EFDE50-01（商品名）」、「EFDE50-31（商品名）」、及び「EFDE9

50

0 - 0 1 (商品名)」等が挙げられる。

【0043】

ガラス短繊維の含有量は、特に限定されないが、熱膨張率や靱性の付与、及び成形性の点から、樹脂固形分100質量部に対して、5質量部～450質量部であることが好ましく、10質量部～400質量部であることがより好ましい。

【0044】

(シアン酸エステル化合物、フェノール化合物、エポキシ化合物、及びマレイミド化合物)

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、シアン酸エステル化合物、フェノール化合物、エポキシ化合物、及びマレイミド化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。これらの化合物が樹脂組成物に含まれると、得られる硬化物のガラス転移温度、耐薬品性、及びピール強度が向上する傾向にある。これらの化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、化合物は、得られる硬化物のガラス転移温度、耐薬品性及びピール強度が一層向上する観点から、シアン酸エステル化合物及び/又はフェノール化合物と、エポキシ化合物及び/又はマレイミド化合物とを含むことが好ましい。同様の観点から、化合物は、フェノール化合物と、エポキシ化合物及び/又はマレイミド化合物とを含むことがより好ましい。

10

【0045】

(シアン酸エステル化合物)

本実施態様において、「シアン酸エステル化合物」とは、1分子中に2つ以上のシアナト基(シアン酸エステル基)を有する化合物をいい、「化合物」は、樹脂を包含する概念をいう。シアン酸エステル化合物としては、1分子中に2つ以上のシアナト基(シアン酸エステル基)を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、1分子中に2つ以上のシアナト基を含有する芳香族炭化水素化合物、2つ以上のシアナト基を含有する2つの芳香環が連結基により結合した化合物、ノボラック型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール型シアン酸エステル化合物、ジアリルビスフェノール型シアン酸エステル化合物(例えば、ジアリルビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、ジアリルビスフェノールE型シアン酸エステル化合物、ジアリルビスフェノールF型シアン酸エステル化合物、ジアリルビスフェノールS型シアン酸エステル化合物等)、アラルキル型シアン酸エステル化合物、これらのシアン酸エステルのプレポリマーが挙げられる。これらのシアン酸エステル化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、得られる硬化物のガラス転移温度、耐薬品性、及びピール強度が一層向上する観点から、アラルキル型シアン酸エステル化合物が好ましく、後述の - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及びビフェニ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。

20

30

【0046】

1分子中に2つ以上のシアナト基を含有する芳香族炭化水素化合物としては、例えば、式(I): $Ar - (OCN)_p$ (式中、Arは、ベンゼン環、ナフタレン環、及びビフェニル環のいずれかを表し、pは、2以上の整数を表す。)で表される化合物が挙げられる。上記式(I)で表される化合物としては特に限定されないが、例えば、1,3-ジシアナトベンゼン、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-ジシアナトナフタレン、1,4-ジシアナトナフタレン、1,6-ジシアナトナフタレン、1,8-ジシアナトナフタレン、2,6-ジシアナトナフタレン、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、及び4,4'-ジシアナトビフェニル等が挙げられる。

40

【0047】

2つ以上のシアナト基を含有する2つの芳香環が連結基により結合した化合物としては特に限定されないが、例えば、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、及びビス(4-シアナトフェニル)スルホン等が挙げられる。

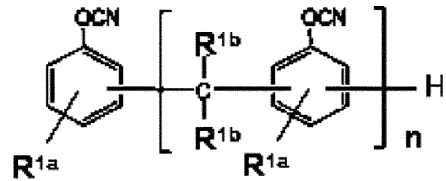
50

【 0 0 4 8 】

ノボラック型シアン酸エステル化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

【化1】



(1)

10

【 0 0 5 0 】

上記式(1)中、 R^{1a} は、各々独立して、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。 R^{1b} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、好ましくは水素原子を表す。 n は、1~10の整数を表し、好ましくは1~7の整数を表す。

【 0 0 5 1 】

上記式(1)で表される化合物としては特に限定されないが、例えば、ビス(3,5-ジメチル4-シアナトフェニル)メタン、ビス(4-シアナトフェニル)メタン、及び2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

これらのシアン酸エステル化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、シアン酸エステル化合物は、得られる硬化物の耐熱性、及び低吸水性に一層優れる観点から、ビスフェノール型シアン酸エステル化合物及びノ又はアラキル型シアン酸エステル化合物であることが好ましい。

20

【 0 0 5 3 】

(ビスフェノール型シアン酸エステル化合物)

ビスフェノール型シアン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールE型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールF型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールS型シアン酸エステル化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 5 4 】

ビスフェノール型シアン酸エステル化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ビスフェノール型シアン酸エステル化合物の市販品としては、例えば、三菱ガス化学株式会社製の「CA210(商品名)」等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

(アラキル型シアン酸エステル化合物)

アラキル型シアン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、-ナフトールアラキル型シアン酸エステル化合物、及びビフェニルアラキル型シアン酸エステル化合物等が挙げられる。

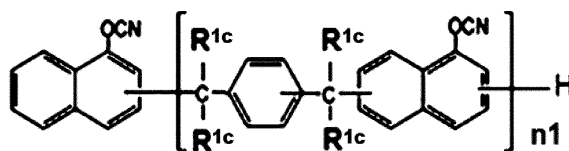
【 0 0 5 6 】

-ナフトールアラキル型シアン酸エステル化合物としては、例えば、下記式(1a)で表される化合物が挙げられる。

40

【 0 0 5 7 】

【化2】



(1a)

【 0 0 5 8 】

50

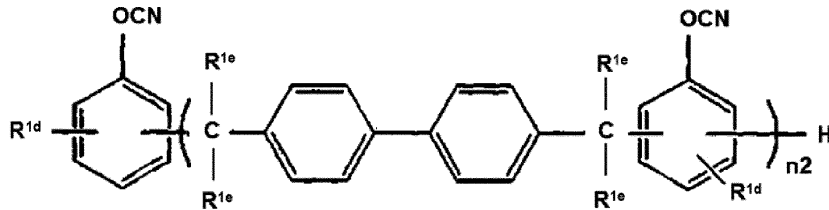
上記式(1a)中、 R^{1c} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し、好ましくは水素原子を表す。 $n1$ は、1~10の整数を表し、好ましくは1~6の整数を表す。

【0059】

ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、例えば、下記式(1b)で表される化合物が挙げられる。

【0060】

【化3】



(1b)

【0061】

上記式(1b)中、 R^{1d} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。 R^{1e} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表し、好ましくは水素原子を表す。 $n2$ は、1~10の整数を表し、好ましくは1~6の整数を表す。

【0062】

アラルキル型シアン酸エステル化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により合成した製品を用いてもよい。アラルキル型シアン酸エステル化合物の合成方法としては、例えば、目的とするアラルキル型シアン酸エステル化合物に対応するフェノール樹脂(以下、「対応するフェノール樹脂」とも称す)と、ハロゲン化シアンと、塩基性化合物とを不活性有機溶媒中で反応させる方法、対応するフェノール樹脂と塩基性化合物とを水溶液中で反応させることにより形成した塩と、ハロゲン化シアンとを2相系界面反応させる方法等が挙げられる。いずれの方法においても、対応するフェノール樹脂のフェノール性水酸基の水素原子をシアネート化させることにより、アラルキル型シアン酸エステル化合物を得ることができる。より詳細には、例えば、実施例に記載の方法等が用いられる。

【0063】

シアン酸エステル化合物の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10質量部~45質量部である。含有量が上記範囲内にあることにより、加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にあり、金属箔張積層板、プリント配線板及び多層プリント配線板(例えば、多層コアレス基板)の反りを一層低減できる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限値は、より好ましくは15質量部であり、更に好ましくは20質量部であり、更に好ましくは30質量部であり、含有量の上限値は、より好ましくは40質量部であり、更に好ましくは35質量部である。

【0064】

シアン酸エステル化合物のシアネート当量は、好ましくは100g/eq~500g/eqであり、より好ましくは400g/eq以下であり、更に好ましくは300g/eq以下である。シアネート当量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性に一層優れるとともに、ガラス転移温度、及び加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にある。

【0065】

(フェノール化合物)

本実施形態において、「フェノール化合物」とは、1分子中に2つ以上のフェノール性水酸基を有する化合物をいい、「化合物」は、樹脂を包含する概念をいう。フェノール化合物としては、1分子中に2つ以上のフェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、1分子中にフェノール性水酸基を2つ以上有するフェノール類、ビスフェノール類(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールE、ビスフェノールF、及びビスフェノールS等)、ジアリルビスフェノール類(例えば、ジアリルビスフェノール

10

20

30

40

50

ルA、ジアリルビスフェノールE、ジアリルビスフェノールF、及びジアリルビスフェノールS等)、ビスフェノール型フェノール樹脂(例えば、ビスフェノールA型樹脂、ビスフェノールE型樹脂、ビスフェノールF型樹脂、及びビスフェノールS型樹脂等)、フェノール類ノボラック樹脂(例えば、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、及びクレゾールノボラック樹脂等)、グリシジルエステル型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ピフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、及びフェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせられて用いられる。これらの中でも、フェノール化合物は、得られる硬化物の耐熱性及び低吸水性に一層優れる観点から、アラルキル型フェノール樹脂及び/又はフェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂であることが好ましく、ピフェニルアラルキル型フェノール樹脂及び/又はフェノール変性キシレン樹脂であることがより好ましい。

10

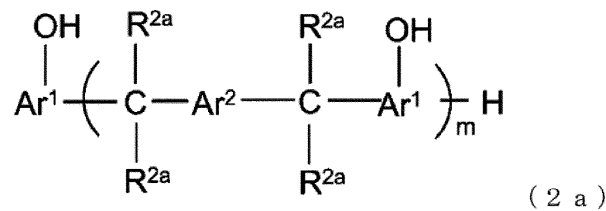
【0066】

(アラルキル型フェノール樹脂)

アラルキル型フェノール樹脂としては、例えば、下記式(2a)で表される化合物が挙げられる。

【0067】

【化4】



20

【0068】

上記式(2a)中、Ar¹は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。Ar²は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はピフェニル環を表す。R^{2a}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。mは、1~50の整数を表す。各環は、水酸基以外の置換基(例えば、炭素数1~5のアルキル基又はフェニル基等)を有してもよい。

30

【0069】

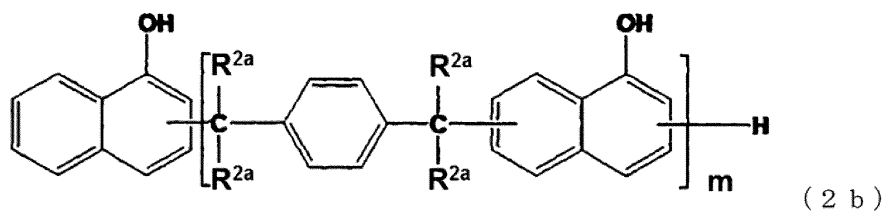
上記式(2a)で表される化合物は、得られる硬化物の耐熱性、及び低吸水性に一層優れる観点から、上記式(2a)中、Ar¹がナフタレン環であり、Ar²がベンゼン環である化合物(「ナフトールアラルキル型フェノール樹脂」とも称す)、及び上記(2a)中、Ar¹がベンゼン環であり、Ar²がピフェニル環である化合物(「ピフェニルアラルキル型フェノール樹脂」とも称す)であることが好ましい。

【0070】

ナフトールアラルキル型フェノール樹脂は、下記式(2b)で表される化合物であることが好ましい。

【0071】

【化5】



【0072】

上記式(2b)中、R^{2a}は、上記式(2a)中のR^{2a}と同様であり、好ましくは水素原子である。mは、上記式(2a)中のmと同様であり、1~10の整数であることが好

50

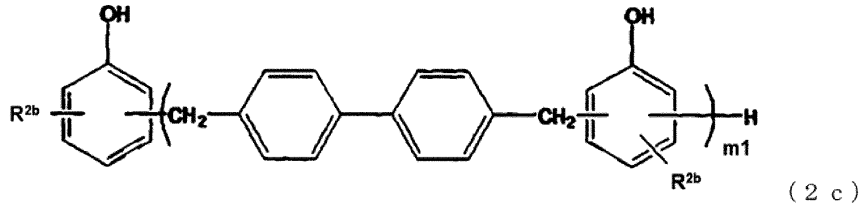
ましく、1～6の整数であることがより好ましい。

【0073】

ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂は、下記式(2c)で表される化合物であることが好ましい。

【0074】

【化6】



10

【0075】

上記式(2c)中、 R^{2b} は、各々独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基を表し、好ましくは水素原子を表す。 m_1 は、1～20の整数を表し、好ましくは1～6の整数を表す。

【0076】

アラルキル型フェノール樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により合成した製品を用いてもよい。アラルキル型フェノール樹脂の市販品としては、新日鐵化学株式会社製の「SN-495(商品名)」、(式(2b)で表されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂)、日本化薬株式会社製の「KAYAHARD(登録商標)GPH-65(商品名)」、「KAYAHARD(登録商標)GPH-78(商品名)」、「KAYAHARD(登録商標)GPH-103(商品名)」(いずれも式(2c)で表されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂)が挙げられる。

20

【0077】

(フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂)

本明細書において、「フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂」とは、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂と、フェノール類とを酸性触媒(例えば、パラトルエンスルホン酸、及びシュウ酸等)の存在下で加熱し、縮合反応(変性縮合反応)させることにより得られる樹脂をいう。

30

【0078】

芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂としては特に限定されず、例えば、芳香族炭化水素化合物(例えば、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、プソイドクメン、炭素数が10以上の単環芳香族炭化水素化合物、及びメチルナフタレン等の多環芳香族炭化水素化合物等)と、ホルムアルデヒドとを縮合反応させることにより得られる化合物が挙げられる。これらの中でも、キシレンとホルムアルデヒドとを縮合反応させることにより得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂であることが好ましい。

【0079】

フェノール類としては特に限定されず、例えば、フェノール、クレゾール類、ビスフェノールプロパン、ビスフェノールメタン、レゾルシン、ピロカテコール、ヒドロキノン、パラ-ターシャリーブチルフェノール、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、及びパラ-フェニルフェノール等が挙げられる。これらのフェノール類は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。

40

【0080】

フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、キシレンホルムアルデヒド樹脂と、上記のフェノール類とを上記の酸性触媒の存在下で加熱し、縮合反応させることにより得られるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂であることが好ましく、フェノール変性キシレン樹脂であることがより好ましい。

【0081】

フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、市販品を用いてもよく、公知

50

の方法により調製した調製品を用いてもよい。フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の市販品としては、例えば、フドー株式会社製のザイスター（登録商標）シリーズである、「HP - 120（商品名）」、「HP - 100（商品名）」、「HP - 210（商品名）」、「HP - 70（商品名）」、「NP - 100（商品名）」、「GP - 212（商品名）」、「P - 100（商品名）」、「GP - 100（商品名）」、「GP - 200（商品名）」、及び「HP - 30（商品名）」等が挙げられる。公知の方法としては、例えば、特開2015-174874号公報に記載の方法等が挙げられる。

【0082】

フェノール化合物の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10質量部～60質量部である。含有量が上記範囲内にあることにより、加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にあり、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板（例えば、多層コアレス基板）の反りを一層低減できる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限は、より好ましくは20質量部であり、更に好ましくは30質量部であり、含有量の上限值は、より好ましくは55質量部であり、更に好ましくは50質量部であり、更により好ましくは40質量部である。

10

【0083】

フェノール化合物のフェノール当量（フェノール性水酸基の水酸基当量）は、好ましくは500g/eq以下であり、より好ましくは400g/eq以下であり、更に好ましくは350g/eq以下であり、特に好ましくは300g/eq以下である。フェノール当量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性に一層優れるとともに、ガラス転移温度、及び加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にある。なお、下限は、特に限定されないが、100g/eq以上である。

20

【0084】

（エポキシ化合物）

本実施形態において、「エポキシ化合物」とは、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物をいい、「化合物」は、樹脂を包含する概念をいう。エポキシ化合物としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、及びビスフェノールS型エポキシ樹脂）、ジアリルビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば、ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノールE型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノールF型エポキシ樹脂、及びジアリルビスフェノールS型エポキシ樹脂等）、フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂（例えば、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、及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を含有するビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を含有するナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン骨格を含有するアントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂、及びこれらのハロゲン化合物が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、得られる硬化物の耐熱性、及び低吸水性に一層優れる観点から、アラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、及びビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。本実施形態では、加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に一層好適な値となる観点から、エポキシ化合物を2種類以上含有し、2種類以上のエポキシ化合物が、ナフタレン骨格を含有するナフタレン型エポキシ樹脂及び/又はアラルキル型エポキシ樹脂を含有することが好ましく、ナフタレン型エポキシ樹脂及びアラルキル型エポキシ樹脂を含有することがより好ましい。アラルキル型エポキシ樹脂としては、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂が更に好ましい。

30

40

【0085】

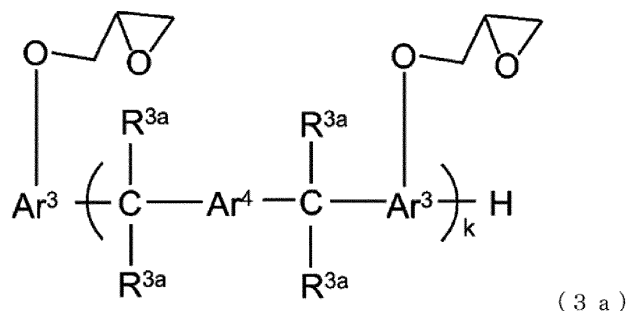
50

(アラルキル型エポキシ樹脂)

アラルキル型エポキシ樹脂としては、例えば、下記式(3a)で表される化合物が挙げられる。

【0086】

【化7】



10

【0087】

上記式(3a)中、Ar³は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。Ar⁴は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表す。R^{3a}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。kは1~50の整数を表す。各環は、グリシジルオキシ基以外の置換基(例えば、炭素数1~5のアルキル基又はフェニル基)を有してもよい。

【0088】

上記式(3a)で表される化合物は、得られる硬化物の耐熱性及び低吸水性に一層優れた観点から、上記式(3a)中、Ar³は、ナフタレン環であり、Ar⁴は、ベンゼン環である化合物(「ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。)、及びAr³は、ベンゼン環であり、Ar⁴は、ビフェニル環である化合物(「ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。)であることが好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

20

【0089】

アラルキル型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、新日鉄住金化学株式会社製の「エポトート(登録商標)ESN-155(商品名)」、「エポトート(登録商標)ESN-355(商品名)」、「エポトート(登録商標)ESN-375(商品名)」、「エポトート(登録商標)ESN-475V(商品名)」、「エポトート(登録商標)ESN-485(商品名)」、及び「エポトート(登録商標)ESN-175(商品名)」、日本化薬株式会社製の「NC-7000(商品名)」、「NC-7300(商品名)」、及び「NC-7300L(商品名)」、DIC株式会社製の「HP-5000(商品名)」、「HP-9900(商品名)」、「HP-9540(商品名)」、及び「HP-9500(商品名)」等が挙げられる。ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、日本化薬株式会社製の「NC-3000(商品名)」、「NC-3000L(商品名)」、及び「NC-3000FH(商品名)」等が挙げられる。

30

40

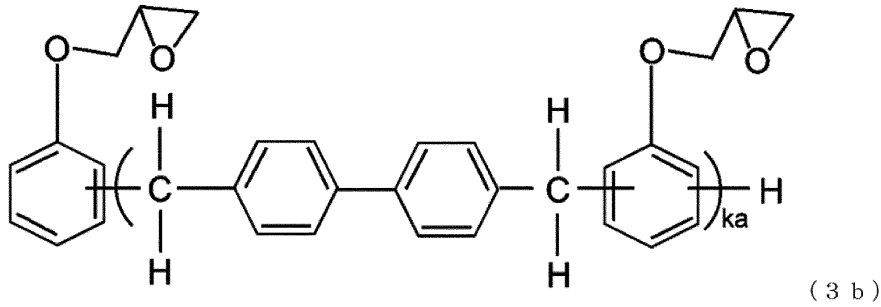
【0090】

ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂は、得られる硬化物の耐熱性及び低吸水性に一層優れた観点から、下記式(3b)で表される化合物であることが好ましい。

【0091】

50

【化 8】



10

【0092】

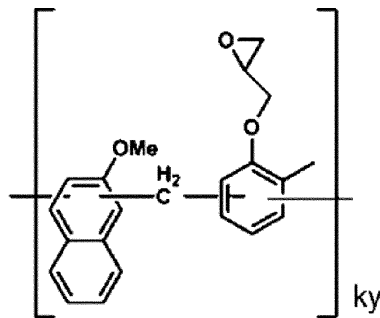
上記式(3b)中、kaは、1以上の整数を表し、1~20の整数が好ましく、1~6の整数がより好ましい。

【0093】

また、アラルキル型エポキシ樹脂は、下記式(3c)で表される化合物であることも好ましい。

【0094】

【化 9】



(3 c)

20

【0095】

上記式(3c)中、kyは、1~10の整数を表す。また、Meは、メチル基を表す。

30

【0096】

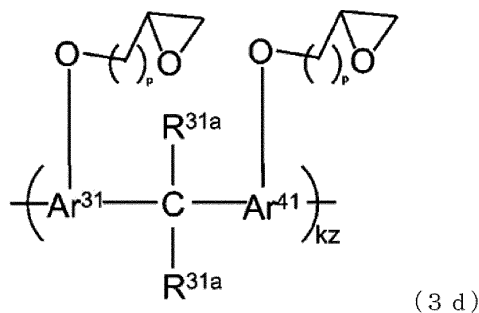
(ナフタレン型エポキシ樹脂)

ナフタレン型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、上記のナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂を除くエポキシ樹脂であって、下記式(3d)で表されるナフタレン骨格を有するナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂、及びナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂(例えば、下記式(3e)で表されるエポキシ樹脂)が挙げられる。ナフタレン型エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられ、得られる硬化物の耐熱性、及び低吸水性に一層優れる観点から、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂であることが好ましい。

【0097】

40

【化 10】



50

【0098】

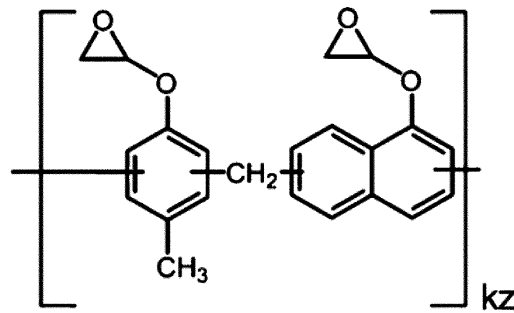
上記式(3d)中、 Ar^{31} は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。 Ar^{41} は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表す。 R^{31a} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。 p は、0～2の整数を表し、好ましくは0又は1の整数を表す。 kz は1～50の整数を表す。各環は、グリシジルオキシ基以外の置換基(例えば、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基)を有してもよく、 Ar^{31} 及び Ar^{41} の少なくとも一方はナフタレン環を表す。

【0099】

上記式(3d)で表される化合物としては、下記式(3f)で表される化合物が挙げられる。

【0100】

【化11】



(3f)

【0101】

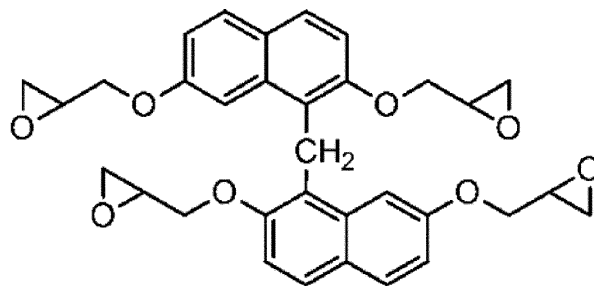
上記式(3f)中、 kz は、上記式(3d)中の kz と同義である。

【0102】

ナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、DIC株式会社製の「HP-9540(商品名)」、及び「HP-9500(商品名)」等が挙げられる。

【0103】

【化12】



(3e)

【0104】

上記式(3e)で表されるエポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。市販品としては、DIC株式会社製の「HP-4710(商品名)」等が挙げられる。

【0105】

(ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂)

ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、下記式(3g)で表される化合物が挙げられる。

【0106】

10

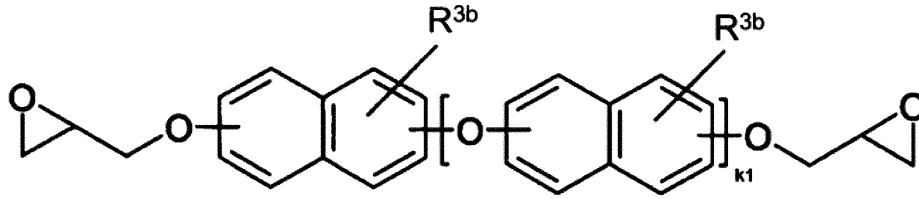
20

30

40

50

【化 1 3】



(3 g)

【0 1 0 7】

上記式(3g)中、 R^{3b} は、各々独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アラルキル基、ナフチル基又はグリシジルオキシ基を含有するナフチル基を表す。 k_1 は、1~10の整数を表す。

10

【0 1 0 8】

上記式(3g)で表される化合物において、分子中のエポキシ基を含有するグリシジルオキシ基の数は、2~6であることが好ましく、2~4であることがより好ましい。

【0 1 0 9】

上記式(3g)中、 k_1 は、0~10の整数を表し、本実施形態の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、0~6の整数を表すことが好ましく、0~4の整数を表すことがより好ましく、2~3の整数であることが更に好ましい。

【0 1 1 0】

上記式(3g)中、 R^{3b} は、各々独立して、本実施形態の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、アラルキル基、及びナフチル基を表すことが好ましい。

20

【0 1 1 1】

なお、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、上記式(3g)で表される化合物を含む場合、 k_1 が同一である複数種類の化合物を含んでもよく、 k_1 が異なる複数種類の化合物を含んでもよい。ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、 k_1 が異なる複数種類の化合物を含む場合、上記式(3g)中、 k_1 が0~4の整数である化合物を含むことが好ましく、2~3の整数である化合物を含むことがより好ましい。

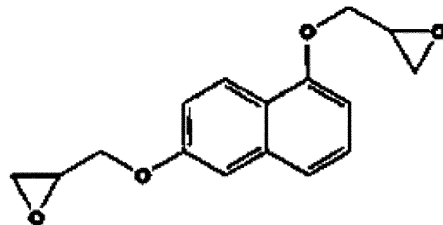
【0 1 1 2】

上記式(3g)で表される化合物としては、例えば、下記式(3h)で表される化合物が挙げられる。

30

【0 1 1 3】

【化 1 4】



(3 h)

40

【0 1 1 4】

上記式(3h)で表されるエポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。市販品としては、DIC株式会社製の「HP-4032(商品名)」等が挙げられる。

【0 1 1 5】

ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、DIC株式会社製の「HP-4032(商品名)」、「HP-6000(商品名)」、「EXA-7300(商品名)」、「EXA-7310(商品名)」、「EXA-73

50

11 (商品名)」、「EXA-7311L (商品名)」、及び「EXA7311-G3 (商品名)」等が挙げられる。

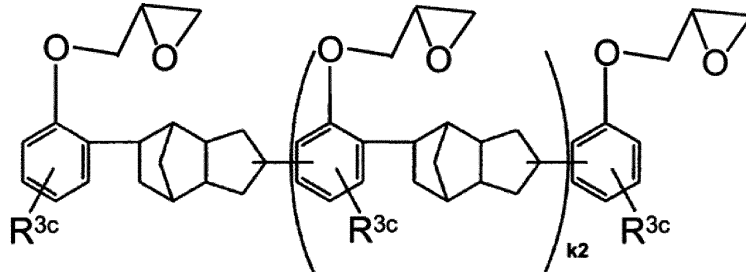
【0116】

(ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂)

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、例えば、下記式(3i)で表される化合物が挙げられる。

【0117】

【化15】



(3i)

10

【0118】

上記式(3i)中、 R^{3c} は、各々独立し、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す。 k_2 は、0~10の整数を表す。

20

【0119】

上記式(3i)中、 k_2 は、0~10の整数を表し、本実施形態の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、0~6の整数を表すことが好ましく、0~2の整数を表すことがより好ましく、0~1であることが更に好ましい。

【0120】

なお、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、上記式(3i)で表される化合物を含む場合、 k_2 が同一である複数種類の化合物を含んでもよく、 k_2 が異なる複数種類の化合物を含んでもよい。ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、 k_2 が異なる複数種類の化合物を含む場合、上記式(3i)中、 k_2 が0~2の整数である化合物を含むことが好ましい。

30

【0121】

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、大日本インキ化学工業株式会社製の「EPICRON(登録商標) HP-7200L(商品名)」、「EPICRON(登録商標) HP-7200(商品名)」、「EPICRON(登録商標) HP-7200H(商品名)」、及び「EPICRON(登録商標) HP-7000HH(商品名)」等が挙げられる。

【0122】

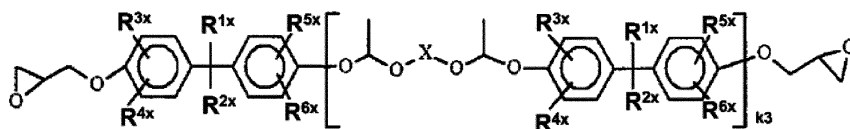
(ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂)

ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂(「特定のエポキシ樹脂」ともいう。)は、分子中に、1つ以上のビスフェノールA型構造単位と、1つ以上の炭化水素系構造単位を有する。上記の特定のエポキシ樹脂としては、例えば、下記式(3j)で表される化合物が挙げられる。

40

【0123】

【化16】



(3j)

50

【0124】

上記式(3j)中、 $R^{1 \times}$ 及び $R^{2 \times}$ は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。 $R^{3 \times} \sim R^{6 \times}$ は、各々独立して、水素原子、メチル基、塩素原子、又は臭素原子を表す。Xは、エチレンオキシエチル基、ジ(エチレンオキシ)エチル基、トリ(エチレンオキシ)エチル基、プロピレンオキシプロピル基、ジ(プロピレンオキシ)プロピル基、トリ(プロピレンオキシ)プロピル基、又は炭素数2~15のアルキレン基を表す。k3は、整数を表す。

【0125】

上記式(3j)中、k3は、整数を表し、本実施形態の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、1~10の整数であることが好ましく、1~6の整数であることがより好ましく、1~2の整数であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

10

【0126】

上記式(3j)中、Xは、本実施形態の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、エチレン基であることが好ましい。

【0127】

特定のエポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。特定のエポキシ樹脂の市販品としては、DIC株式会社製の「EPICLON(登録商標) EXA-4850-150(商品名)」、及び「EPICLON(登録商標) EXA-4816(商品名)」等が挙げられる。

【0128】

エポキシ化合物の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10質量部~80質量部である。含有量が上記範囲内にあることにより、加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にあり、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板(例えば、多層コアレス基板)の反りを一層低減できる傾向にある。また、含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性、耐熱性、及び低吸水性が一層向上する傾向にある。同様の観点から、含有量の下限は、より好ましくは20質量部であり、更に好ましくは25質量部であり、更により好ましくは30質量部であり、特に好ましくは45質量部であり、含有量の上限は、より好ましくは75質量部であり、更に好ましくは64質量部であり、更により好ましくは70質量部であり、特に好ましくは55質量部である。

20

30

【0129】

エポキシ化合物のエポキシ当量は、好ましくは500g/eq以下であり、より好ましくは400g/eq以下であり、更に好ましくは350g/eq以下である。エポキシ当量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性に一層優れるとともに、ガラス転移温度、及び加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にある。なお、下限は、特に限定されないが、100g/eq以上であることが好ましい。

【0130】

樹脂組成物が、フェノール化合物及び/又はシアン酸エステル化合物と、エポキシ化合物とを含有する場合、樹脂組成物中のエポキシ基量(含有質量部/エポキシ当量)に対する樹脂組成物中のフェノール基量(含有質量部/フェノール当量)、及び/又はシアン酸エステル基量(含有質量部/シアン酸エステル当量)の割合は、0.5~1.5であることが好ましい。なお、樹脂組成物が、フェノール化合物、及びシアン酸エステル化合物の両方を含有する場合には、上記の割合は、上記エポキシ基量に対する上記フェノール基量、及び上記シアネート基量の合計量の割合となる。割合が上記範囲内にあることにより、加熱時の貯蔵弾性率が反りの抑制に好適な値となる傾向にある。同様の観点から、割合の下限値は、0.5であることが好ましく、0.6であることがより好ましく、0.7であることが更に好ましく、0.9であることが更により好ましい。割合の上限値は、1.5であることが好ましく、1.4であることがより好ましく、1.3であることが更に好ましく、1.2であることが更により好ましい。なお、フェノール化合物の種類が複数の場合には、上記のフェノール基量とは、各フェノール化合物のフェノール基量の合計値をい

40

50

い、シアン酸エステル化合物の種類が複数の場合には、上記のシアネート基量とは、各シアン酸エステル化合物のシアネート基量の合計値をいい、エポキシ化合物の種類が複数の場合には、上記のエポキシ基量とは、各エポキシ化合物のエポキシ基量の合計値をいう。

【0131】

(マレイミド化合物)

本実施形態において、「マレイミド化合物」とは、1分子中に1つ以上のマレイミド基を有する化合物をいい、「化合物」は、樹脂を包含する概念をいう。マレイミド化合物としては、1分子中に1つ以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、1分子中にマレイミド基を1つ有するモノマレイミド化合物(例えば、N-フェニルマレイミド、及びN-ヒドロキシフェニルマレイミド等)、1分子中にマレイミド基を2つ以上有するポリマレイミド化合物(例えば、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル)メタン、及びポリフェニルメタンマレイミド化合物)、並びにこれらのマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマー等が挙げられる。これらのマレイミド化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、マレイミド化合物は、得られる硬化物の耐熱性及びガラス転移温度が一層向上する観点から、ポリマレイミド化合物であることが好ましい。

10

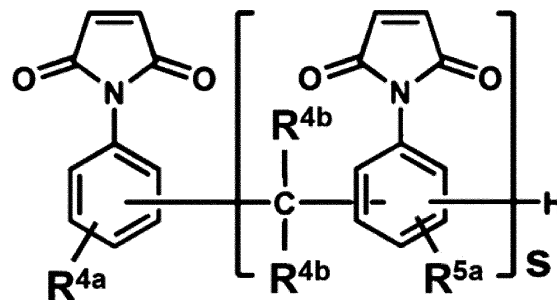
【0132】

ポリマレイミド化合物としては、例えば、ベンゼン環にマレイミド基が複数結合した化合物(例えば、m-フェニレンビスマレイミド等のフェニレンビスマレイミド、及び4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド等)、直鎖状又は分岐状アルキル鎖の両末端にマレイミド基が結合した化合物(例えば、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン等)、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、及び下記式(4a)で表される化合物が挙げられる。

20

【0133】

【化17】



(4a)

30

【0134】

上記式(4a)中、 R^{4a} 及び R^{5a} は、各々独立して、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、好ましくは水素原子を表す。 R^{4b} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、好ましくは水素原子を表す。 s は、1以上の整数を表す。 s の上限は特に限定されないが、好ましくは10以下の整数であり、より好ましくは7以下の整数である。

40

【0135】

上記式(4a)で表される化合物としては、例えば、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)-フェニル}プロパン、及びビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンが挙げられる。マレイミド化合物が、上記式(4a)で表されるマレイミド化合物を含むことにより、得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐熱性、ガラス転移温度(T_g)がより向上する傾向にある。マレイミド化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0136】

マレイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用い

50

てもよい。マレイミド化合物の市販品としては、ケイ・アイ化成株式会社製の、「BMI-70（商品名）」、「BMI-80（商品名）」、大和化成工業株式会社製の「BMI-2300（商品名）」、「BMI-1000P（商品名）」、「BMI-3000（商品名）」、「BMI-4000（商品名）」、「BMI-5100（商品名）」、「BMI-7000（商品名）」等が挙げられる。

【0137】

マレイミド化合物の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは1質量部～45質量部である。含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の低吸水性に一層優れたり、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りを一層低減したりできる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限値は、より好ましくは4質量部であり、更に好ましくは10質量部であり、更に好ましくは15質量部であり、含有量の上限値は、より好ましくは40質量部であり、更に好ましくは30質量部であり、更に好ましくは25質量部であり、特に好ましくは20質量部である。

10

【0138】

（その他の樹脂）

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、その他の樹脂を含んでもよい。その他の樹脂としては、例えば、アルケニル置換ナジイミド化合物、オキサタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

20

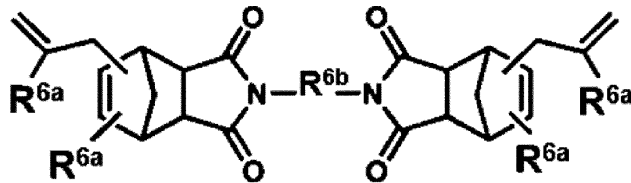
【0139】

（アルケニル置換ナジイミド化合物）

本明細書において、「アルケニル置換ナジイミド化合物」とは、分子中に1個以上のアルケニル置換ナジイミド基を有する化合物をいう。アルケニル置換ナジイミド化合物は、例えば、下記式（5a）で表される化合物が挙げられる。

【0140】

【化18】



(5 a)

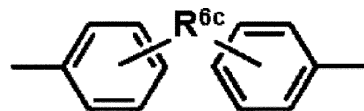
30

【0141】

上記式（5a）中、R^{6a}は、各々独立して、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表す。R^{6b}は、炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、又は下記式（5b）又は（5c）で表される基を表す。

【0142】

【化19】



(5 b)

40

【0143】

上記式（5b）中、R^{6c}は、メチレン基、イソプロピリデン基、又は、CO、O、S、又はSO₂で表される二価の置換基を表す。

【0144】

50

【化20】



(5c)

【0145】

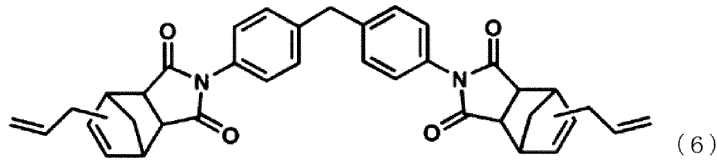
上記式(5c)中、R^{6d}は、各々独立して、炭素数1~4のアルキレン基、又は炭素数5~8のシクロアルキレン基を表す。

【0146】

また、アルケニル置換ナジイミド化合物は、下記式(6)及び/又は(7)で表される化合物も挙げられる。

【0147】

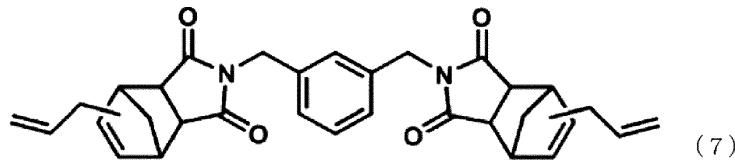
【化21】



(6)

【0148】

【化22】



(7)

【0149】

アルケニル置換ナジイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。アルケニル置換ナジイミド化合物の市販品としては、特に限定されないが、例えば、丸善石油化学株式会社製の「BANI-M(商品名)」、及び「BANI-X(商品名)」等が挙げられる。

これらのアルケニル置換ナジイミド化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0150】

(オキセタン樹脂)

オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3'-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ピフェニル型オキセタン、及び東亜合成株式会社製の「OXT-101(商品名)」、及び「OXT-121(商品名)」等が挙げられる。

これらのオキセタン樹脂は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0151】

(ベンゾオキサジン化合物)

本明細書にいう「ベンゾオキサジン化合物」とは、1分子中に2個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物をいう。ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、小西化学株式会社製の「ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ(商品名)」、及び「ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ(商品名)」等が挙げられる。

これらのベンゾオキサジン化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

(重合可能な不飽和基を有する化合物)

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、及びジビニルビフェニル等のビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の1価又は多価アルコールの(メタ)アクリレート類；ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、及びビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレート類；ベンゾシクロブテン樹脂等が挙げられる。

10

これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【 0 1 5 3 】

これらのその他の樹脂は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、それぞれ、好ましくは1質量部～30質量部である。

【 0 1 5 4 】

(充填材)

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、充填材を含むことが好ましい。充填材としては、無機充填材及び/又は有機充填材が挙げられる。

20

【 0 1 5 5 】

無機充填材としては、特に限定されず、例えば、シリカ、及びケイ素化合物(例えば、ホワイトカーボン等)、金属酸化物(例えば、アルミナ、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、及び酸化ジルコニウム等)、金属窒化物(例えば、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、及び窒化アルミニウム等)、金属硫酸化物(例えば、硫酸バリウム等)、金属水酸化物(例えば、水酸化アルミニウム、及び水酸化アルミニウム加熱処理品(例えば、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)、ペーサイト、及び水酸化マグネシウム等)、モリブデン化合物(例えば、酸化モリブデン、及びモリブデン酸亜鉛等)、亜鉛化合物(例えば、ホウ酸亜鉛、及び錫酸亜鉛等)、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-ガラス、A-ガラス、NE-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、M-ガラスG20、及びガラス短繊維(E-ガラス、T-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、及びQ-ガラス等のガラス微粉末類を含む。)、中空ガラス、及び球状ガラス等が挙げられる。これらの無機充填材は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、充填材は、得られる硬化物の剛性に一層優れたり、プリント配線板(例えば、多層コアレス基板等の薄型基板)の反りを一層低減したりする観点から、シリカ、金属水酸化物、及び金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、シリカ、ペーサイト、及びアルミナからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、シリカであることが更に好ましい。

30

40

【 0 1 5 6 】

シリカとしては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、及び中空シリカ等が挙げられる。これらの中でも、得られる硬化物の剛性に一層優れたり、プリント配線板(例えば、多層コアレス基板等の薄型基板)の反りを一層低減したりする観点から、球状溶融シリカであることが好ましい。市販されている球状溶融シリカとしては、(株)アドマテックス製のSC2050-MB(商品名)、SC5050-MOB(商品名)、SC2500-SQ(商品名)、SC4500-SQ(商品名)、SC5050-MOB(商品名)、SO-C2(商品名)、及びSO-C1(商品名)、並びに電気化学工業(株)製のSFP-130MC(商品名)等が挙げられる。

【 0 1 5 7 】

50

有機充填材としては、特に限定されず、例えば、スチレン型パウダー、ブタジエン型パウダー、及びアクリル型パウダー等のゴムパウダー；コアシェル型ゴムパウダー；シリコン型パウダー等が挙げられる。これらの有機充填材は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、得られる硬化物の剛性に一層優れた、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りを一層低減したりする観点から、シリコン型パウダーであることが好ましい。

【0158】

シリコン型パウダーとしては、例えば、シリコンレジンパウダー、シリコンゴムパウダー、及びシリコン複合パウダー等が挙げられる。これらのシリコン型パウダーは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、得られる硬化物の剛性に一層優れた、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りを一層低減したりする観点から、シリコン複合パウダーであることが好ましい。シリコン複合パウダーとしては、例えば、日信化学株式会社製のKMP-600（商品名）、KMP-601（商品名）、KMP-602（商品名）、KMP-605（商品名）、及びX-52-7030（商品名）等が挙げられる。

10

【0159】

シリコン型パウダーの含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、0質量部～100質量部であることが好ましい。含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性が一層向上したり、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りが一層低減したりできる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限値は、10質量部であることがより好ましく、15質量部であることがより好ましく、含有量の上限値は、50質量部であることがより好ましく、40質量部であることが更に好ましく、30質量部であることが更に好ましい。

20

【0160】

本実施形態の充填材は、無機充填材と有機充填材とを含むことが好ましい。これにより、得られる硬化物の剛性に一層優れたり、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りを一層低減したりできる傾向にある。

【0161】

無機充填材の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、90質量部～700質量部であることが好ましい。含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性が一層向上したり、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りが一層低減したりできる傾向にあり、更に、前記式(i)、(ii)、及び(iii)を所望の範囲に制御できる。同様の観点から、含有量の下限値は、120質量部であることがより好ましく、140質量部であることが更に好ましく、含有量の上限値は、600質量部であることがより好ましく、500質量部であることが更に好ましく、250質量部であることが更に好ましい。

30

【0162】

樹脂組成物が有機充填材を含む場合、有機充填材の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、1質量部～50質量部であることが好ましい。含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性が一層向上したり、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りが一層低減したりできる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限値は、5質量部であることがより好ましく、10質量部であることが更に好ましく、含有量の上限値は、40質量部であることがより好ましく、30質量部であることが更に好ましく、25質量部であることが更に好ましい。

40

【0163】

充填材の合計の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、100質量部～700質量部であることが好ましい。含有量が上記範囲内にあることにより、得られる硬化物の剛性が一層向上したり、プリント配線板（例えば、多層コアレス基板等の薄型基板）の反りが一層低減したりできる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限値は、130質量部であることがより好ましく、150質量部であることが更に好まし

50

く、含有量の上限値は、600質量部であることがより好ましく、500質量部であることが更に好ましく、250質量部であることが更に好ましい。

【0164】

(シランカップリング剤)

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、シランカップリング剤を含むことが好ましい。本実施形態では、シランカップリング剤を含有することにより、充填材の分散性が一層向上したり、本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物の成分と、後述する基材との接着強度が一層向上したりできる傾向にある。

【0165】

シランカップリング剤としては特に限定されず、一般に無機物の表面処理に使用されるシランカップリング剤が挙げられ、アミノシラン系化合物(例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、及びN-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等)、エポキシシラン系化合物(例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等)、アクリルシラン系化合物(例えば、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等)、カチオンシラン系化合物(例えば、N-(γ -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等)、及びフェニルシラン系化合物等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、シランカップリング剤は、エポキシシラン系化合物であることが好ましい。エポキシシラン系化合物としては、例えば、信越化学工業株式会社製の「KBM-403(商品名)」、「KBM-303(商品名)」、「KBM-402(商品名)」、及び「KBE-403(商品名)」等が挙げられる。

【0166】

シランカップリング剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、0.1質量部~5質量部であることが好ましい。

【0167】

(湿潤分散剤)

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、湿潤分散剤を含むことが好ましい。本実施形態では、湿潤分散剤を含有することにより、充填材の分散性が一層向上したり、得られる硬化物の剛性が一層向上したり、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板(例えば、多層コアレス基板)の反りが一層低減したりできる傾向にある。

【0168】

湿潤分散剤としては、充填材を分散させるために用いられる公知の分散剤(分散安定剤)であればよく、例えば、ビッグケミー・ジャパン(株)製のDISPERBYK(登録商標)-110(商品名)、111(商品名)、118(商品名)、180(商品名)、161(商品名)、W996(商品名)、W9010(商品名)、及びW903(商品名)等が挙げられる。これらの湿潤分散剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0169】

湿潤分散剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、1質量部~5質量部であることが好ましい。含有量が上記範囲内にあることにより、充填材の分散性が一層向上したり、得られる硬化物の剛性が一層向上したり、金属箔張積層板、プリント配線板及び多層プリント配線板(例えば、多層コアレス基板)の反りが一層低減したりできる傾向にある。同様の観点から、含有量の下限値は、1.5質量部であることがより好ましく、2質量部であることが更に好ましい。

【0170】

(硬化促進剤)

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、硬化促進剤を含むことが好ましい。硬化促進剤としては、特に限定されず、例えば、イミダ

10

20

30

40

50

ゾール類（例えば、トリフェニルイミダゾール等）、有機過酸化物（例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、及びジ-tert-ブチル-ジ-パーフタレート等）、アゾ化合物（例えば、アゾビスニトリル等）、第3級アミン類（例えば、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、N,N-ジメチルピリジン、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、及びN-メチルピペリジン等）、フェノール類（例えば、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、及びカテコール等）、有機金属塩（例えば、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、及びアセチルアセトン鉄等）、これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノール等の水酸基含有化合物に溶解してなるもの、無機金属塩（例えば、塩化錫、塩化亜鉛、及び塩化アルミニウム等）有機錫化合物（例えば、ジオクチル錫オキシド、その他のアルキル錫、及びアルキル錫オキシド等）が挙げられる。これらの硬化促進剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、硬化促進剤は、硬化反応を促進し、得られる硬化物のガラス転移温度（Tg）が一層向上する観点から、2,4,5-トリフェニルイミダゾールであることが好ましい。

10

硬化促進剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、0.1質量部～5質量部であることが好ましい。

20

【0171】

（他の添加剤）

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物には、特に限定されないが、本実施形態の特性が損なわれない範囲において、これまでに挙げられていない熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及びそのオリゴマー、エラストマー類等の種々の高分子化合物；これまでに挙げられていない添加剤等を含んでもよい。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されない。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、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、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、及び重合禁止剤等が挙げられる。これらの他の添加剤は、1種単独又は2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

30

他の添加剤の含有量は、特に限定されないが、通常、樹脂固形分100質量部に対して、それぞれ0.1質量部～10質量部である。

【0172】

（溶剤）

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物は、特に限定されないが、溶剤を含んでもよい。本実施形態の樹脂組成物は、溶剤を含むことにより、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（取り扱い性）が一層向上したり、基材への含浸性が一層向上したりする傾向にある。

【0173】

溶剤としては、樹脂組成物中の樹脂分の一部又は全部を溶解可能であれば、特に限定されないが、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルセルソルブ等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、及びキシレン等）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアルデヒド等）、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びそのアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

40

【0174】

（樹脂組成物の製造方法）

本実施形態に係る樹脂組成物を含む層における樹脂組成物の製造方法としては、例えば、各成分を一括的に又は逐次的に溶剤に配合し、攪拌して、溶剤に溶解又は分散させたワニスの形態として得る方法が挙げられる。この際、各成分を均一に溶解又は分散させるため

50

に、攪拌、混合、及び混練処理等の公知の処理が用いられる。また、溶剤としては、前記のとおりである。具体的な製造方法については、実施例を参考にできる。

【0175】

(レジンシートの製造方法)

本実施形態のレジンシートの製造方法は、一般にBステージ化の樹脂組成物を含む層及び支持体の複合体を製造する方法が好ましい。具体的には、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物をワニスの形態として、パーコーターなど公知の方法を用いて、このワニスを銅箔などの支持体に塗布した後、100～200の乾燥機中で、1分～60分加熱させる方法などにより半硬化させ、レジンシートを製造する方法などが挙げられる。具体的な製造方法については、実施例を参考にできる。樹脂組成物を含む層の厚さは、特に限定されないが、1.0 μm ～300 μm の範囲が好ましい。

10

【0176】

[用途]

本実施形態のレジンシートは、上記の通り、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板(例えば、多層コアレス基板)の反りを十分に低減可能であり、優れた剛性、及び耐熱性を発現できる。このため、本実施形態のレジンシートは、例えば、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板に用いられる。なお、本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板等の絶縁層や、積層板としても好適に用いられる。

【0177】

[積層板]

本実施形態では、本実施形態のレジンシートを積層板に用いてもよい。積層板は、本実施形態のレジンシートにおいて、その樹脂組成物の硬化物を含む層を1つ又は複数含み、複数含む場合には、その硬化物を含む層が、積層された形態や、金属箔等の導電層を介して積層された形態を有する。積層板は、本実施形態のレジンシートを用いることにより、反りが十分に低減されており、優れた剛性、及び耐熱性を有する。

20

【0178】

[金属箔張積層板]

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のレジンシートにおいて、その樹脂組成物の硬化物を含む層と、その硬化物を含む層の片面又は両面に配された金属箔とを備える。本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のレジンシートにおいて、その樹脂組成物の硬化物を含む層を1つ又は複数含む。硬化物を含む層の数が1つである場合には、金属箔張積層板は、硬化物を含む層の片面又は両面に金属箔が配置された形態を有する。硬化物を含む層の数が複数である場合には、金属箔張積層板は、積層した硬化物を含む層の片面又は両面に金属箔が配置された形態を有する。本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のレジンシートを用いることにより、反りが十分に低減されており、優れた剛性、及び耐熱性を有する。

30

【0179】

金属箔(導体層)としては、各種プリント配線板材料に用いられる金属箔であればよく、例えば、銅、及びアルミニウム等の金属箔が挙げられ、銅の金属箔としては、圧延銅箔、及び電解銅箔等の銅箔が挙げられる。導体層の厚みは、例えば、1 μm ～70 μm であり、好ましくは1.5 μm ～35 μm である。

40

【0180】

積層板及び金属箔張積層板の成形方法、及びその成形条件は、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、積層板又は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、及びオートクレーブ成形機等を用いることができる。また、積層板又は金属箔張積層板の成形(積層成形)において、温度は100～300、圧力は面圧2kgf/cm²～100kgf/cm²、及び加熱時間は0.05時間～5時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、150～300の温度で後硬化を行うこともできる。例えば、多段プレス機を用いた場合は、レジンシートにおける樹脂組成物の硬化を十分に促進させる

50

観点から、温度200 ~ 250、圧力10 kgf/cm² ~ 40 kgf/cm²、及び加熱時間80分 ~ 130分が好ましく、温度215 ~ 235、圧力25 kgf/cm² ~ 35 kgf/cm²、及び加熱時間90分 ~ 120分がより好ましい。また、本実施形態のレジンシートにおいて、その樹脂組成物の硬化物を含む層と、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせるとして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。

【0181】

[プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のレジンシートにおいて、その樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層と、絶縁層の表面に形成された導体層と、を備える。本実施形態のプリント配線板は、例えば、本実施形態の金属箔張積層板の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層とすることにより形成できる。本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のレジンシートを用いることにより、反りが十分に低減されており、優れた剛性、及び耐熱性を有する。

10

【0182】

本実施形態のプリント配線板は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、本実施形態の金属箔張積層板を用意する。金属箔張積層板の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層（内層回路）を有する内層基板を作成する。次に、内層基板の導体層（内装回路）表面に、所定数のプリプレグや、レジンシートにおける樹脂組成物を含む層と、外層回路用の金属箔とをこの順序で積層し、加熱加圧して一体成形（積層成形）することにより、積層体を得る。なお、積層成形の方法、及びその成形条件は、上記の積層板及び金属箔張積層板における積層成形の方法、及びその成形条件と同様である。次に、積層体にスルーホール、ビアホール用の穴あけ加工を施し、これにより形成された穴の壁面に導体層（内装回路）と、外層回路用の金属箔とを導通させるためのめっき金属皮膜を形成する。次に、外層回路用の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層（外層回路）を有する外層基板を作成する。このようにしてプリント配線板が製造される。

20

【0183】

ここで、プリプレグとは、基材と、基材に含浸又は塗布された樹脂組成物とを含むものである。プリプレグは、公知の方法によって得られるプリプレグであってもよく、具体的には、樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、100 ~ 200の条件にて加熱乾燥させることにより半硬化（Bステージ化）させることにより得られる。樹脂組成物としては、特に限定されず、例えば、各種プリント配線板の材料に用いられている公知の樹脂組成物が挙げられる。基材としては、特に限定されず、例えば、各種プリント配線板の材料に用いられている公知の基材が挙げられる。

30

【0184】

また、金属箔張積層板を用いない場合には、上記レジンシートにおける樹脂組成物を含む層に、回路となる導体層を形成しプリント配線板を作製してもよい。この際、導体層の形成に無電解めっきの手法を用いることもできる。

【0185】

[多層プリント配線板（多層コアレス基板）]

本実施形態では、本実施形態のレジンシートを多層プリント配線板に用いてもよい。多層プリント配線板は、特に限定されず、例えば、第1の絶縁層と、第1の絶縁層の片面側に積層された1つ又は複数の第2の絶縁層とからなる複数の絶縁層と、複数の絶縁層の各々の間に配置された第1の導体層と、複数の絶縁層の最外層の表面に配置された第2の導体層とからなる複数の導体層とを有し、第1の絶縁層、及び前記第2の絶縁層が、それぞれ、本実施形態のレジンシートにおける樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層である形態が挙げられる。

40

【0186】

多層プリント配線板は、例えば、第1の絶縁層の片面方向にのみ、第2の絶縁層を積層させる、いわゆるコアレスタイプの多層プリント配線板（多層コアレス基板）が挙げられ

50

る。本実施形態では、本実施形態のレジシートの樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層を用いるため、多層プリント配線板は、反りが十分に低減されており、優れた剛性及び耐熱性を有する。このため、本実施形態では、多層コアレス基板において、反りを十分に低減（低反りを達成）できることから、半導体パッケージ用多層コアレス基板として、有効に用いることができる。

【実施例】

【0187】

以下に実施例、及び比較例を用いて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されない。

【0188】

[合成例1]

- ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (SN495VCN) は以下の手順で合成して用いた。

- ナフトールアラルキル樹脂 (SN495V、OH基当量: 236 g/eq、新日鐵化学(株)製: ナフトールアラルキルの繰り返し単位数 n は1~5のものが含まれる。) 0.47モル (OH基換算) を、クロロホルム 500 ml に溶解させ、この溶液にトリエチルアミン 0.7モルを添加した (溶液1)。温度を -10°C に保ちながら、0.93モルの塩化シアンを溶解させたクロロホルム溶液 300 g に、上記溶液1を1.5時間かけて滴下し、滴下終了後、30分攪拌した。その後さらに、0.1モルのトリエチルアミンとクロロホルム 30 g の混合溶液を反応器内に滴下し、30分攪拌して反応を完結させた。副生したトリエチルアミンの塩酸塩を反応液から濾別した後、得られた濾液を0.1N塩酸 500 mL で洗浄した後、水 500 mL での洗浄を4回繰り返した。これを硫酸ナトリウムにより乾燥した後、 75°C で減圧乾固し、さらに 90°C で減圧脱気することにより、褐色固形の上記式(1a)で表される - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (式中の R^{1c} はすべて水素原子であり、繰り返し単位数 n は1~5である。) を得た。得られた - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を赤外吸収スペクトルにより分析したところ、 2264 cm^{-1} 付近にシアン酸エステル基の吸収が確認された。

【0189】

[実施例1]

ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂 (KAYAHARD (登録商標) GPH-103 (商品名)、日本化薬(株)製、水酸基当量: 231 g/eq、上記式(2c)で表され、式中の R^{2b} はすべて水素原子である) 36質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (NC-3000FH (商品名)、エポキシ当量: 320 g/eq、日本化薬(株)製、上記式(3b)で表される) 39質量部、アラルキル型エポキシ樹脂 (HP-9900 (商品名)、エポキシ当量: 274 g/eq、DIC(株)製、上記式(3c)で表される) 7質量部、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン (BMI-70 (商品名)、ケイ・アイ化成(株)製) 18質量部、スラリーシリカ1 (SC2050-MB (商品名)、平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$ 、アドマテックス(株)製) 100質量部、スラリーシリカ2 (SC5050-MOB (商品名)、平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ 、アドマテックス(株)製) 100質量部、シリコン複合パウダー (KMP-600 (商品名)、日信化学(株)製) 20質量部、湿潤分散剤1 (DISPERBYK (登録商標) - 161 (商品名)、ビックケミー・ジャパン(株)製) 1質量部、湿潤分散剤2 (DISPERBYK (登録商標) - 111 (商品名)、ビックケミー・ジャパン(株)製) 2質量部、シランカップリング剤 (KBM-403 (商品名)、信越化学(株)製) 1質量部、2,4,5-トリフェニルイミダゾール (東京化成工業(株)製) 0.5質量部を配合 (混合) し、その後メチルエチルケトンで希釈してワニス (樹脂組成物) を得た。このワニス (樹脂組成物) を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより $350\text{ mm} \times 250\text{ mm} \times 12\ \mu\text{m}$ 厚の銅箔 (3EC-M2S-VLP (商品名)、三井金属鉱業(株)製) のマット面側に塗布し、 130°C で5分間加熱乾燥することにより、樹脂組成

10

20

30

40

50

物を含む層の厚さが20 μmの、樹脂組成物を含むBステージ化（最低熔融粘度：約1500 Pa・s）の層付き銅箔を得た。

【0190】

[実施例2]

ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH（商品名））の配合量を39質量部から19質量部に変更し、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（HP-6000（商品名））、エポキシ当量：250 g/eq.、DIC（株）製、上記式（3g）で表され、式中のR^{3b}は全て水素原子であり、繰り返し単位数k1は2である）20質量部を配合した以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を含む層の厚さが20 μmの、樹脂組成物を含むBステージ化（最低熔融粘度：約1000 Pa・s）の層付き銅箔を得た。

10

【0191】

[実施例3]

ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（KAYAHARD（登録商標）GPH-103（商品名））20質量部、フェノール変性キシレン樹脂（ザイスター（登録商標）GP-100（商品名）、フドー（株）、フェノール当量：194 g/eq.）15質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH（商品名））34質量部、ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂（HP-9900（商品名））5質量部、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（EPICRON（登録商標）HP-7200L（商品名）、エポキシ当量：249 g/eq.、DIC（株）製、上記式（3i）で表され、式中のR^{3c}は全て水素原子である）7質量部、ポリフェニルメタンマレイミド化合物（BMI-2300（商品名）、大和化成工業（株）製）19質量部、スラリーシリカ1（SC2050-MB（商品名）、平均粒径0.7 μm）100質量部、スラリーシリカ2（SC5050-MOB（商品名）、平均粒径1.5 μm）100質量部、シリコン複合パウダー（KMP-600（商品名））20質量部、湿潤分散剤1（DISPERBYK（登録商標）-161（商品名））1質量部、湿潤分散剤2（DISPERBYK（登録商標）-111（商品名））2質量部、シランカップリング剤（KBM-403（商品名））1質量部、2,4,5-トリフェニルイミダゾール0.5質量部を混合し、その後メチルエチルケトンで希釈してワニス（樹脂組成物）を得た。このワニス（樹脂組成物）を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより350 mm×250 mm×12 μm厚の銅箔（3EC-M2S-VLP（商品名）、三井金属鉱業（株）製）のマット面側に塗布し、130 で5分間加熱乾燥することにより、樹脂組成物を含む層の厚さが20 μmの、樹脂組成物を含むBステージ化（最低熔融粘度：約1000 Pa・s）の層付き銅箔を得た。

20

30

【0192】

[実施例4]

合成例1に記した方法で合成した - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（シアネート当量：261 g/eq）34質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH（商品名））15質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（HP-6000（商品名））5質量部、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（EPICRON（登録商標）HP-7200L（商品名））26質量部、ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂（EPICLON（登録商標）EXA-4816（商品名）、DIC（株）製、エポキシ当量：403 g/eq.、上記式（3j）で表される）15質量部、ビス（3-エチル 5-メチル マレイミドフェニル）メタン（BMI-70（商品名））5質量部、スラリーシリカ1（SC2050-MB（商品名）、平均粒径0.7 μm）100質量部、スラリーシリカ2（SC5050-MOB（商品名）、平均粒径1.5 μm）100質量部、シリコン複合パウダー（KMP-600（商品名））20質量部、湿潤分散剤1（DISPERBYK（登録商標）-161（商品名））1質量部、湿潤分散剤2（DISPERBYK（登録商標）-111（商品名））2質量部、シランカップリング剤（KBM-403（商品名））1質量部、2,4,5-トリフェニルイミダゾール製）0.5質量部を混合し、その後メチルエチルケト

40

50

ンで希釈してワニス（樹脂組成物）を得た。このワニス（樹脂組成物）を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより350mm×250mm×12μm厚の銅箔（3EC-M2S-VLP（商品名）、三井金属鉱業（株）製）のマット面側に塗布し、130で5分間加熱乾燥することにより、樹脂組成物を含む層の厚さが20μmの、樹脂組成物を含むBステージ化（最低熔融粘度：約1500Pa・s）の層付き銅箔を得た。

【0193】

[比較例1]

合成例1に記した方法で合成した - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（シアネート当量：261g/eq）40質量部、ポリフェニルメタンマレイミド化合物（BMI-2300（商品名））20質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（HP-6000（商品名））40質量部、スラリーシリカ1（SC2050-MB（商品名）、平均粒径0.7μm）100質量部、スラリーシリカ2（SC5050-MOB（商品名）、平均粒径1.5μm）100質量部、シリコーン複合パウダー（KMP-600（商品名））20質量部、湿潤分散剤1（DISPERBYK（登録商標）-161（商品名））1質量部、湿潤分散剤2（DISPERBYK（登録商標）-111（商品名））2質量部、シランカップリング剤（KBM-403（商品名））1質量部、2,4,5-トリフェニルイミダゾール0.5質量部を混合し、その後メチルエチルケトンで希釈してワニス（樹脂組成物）を得た。このワニス（樹脂組成物）を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより350mm×250mm×12μm厚の銅箔（3EC-M2S-VLP（商品名）、三井金属鉱業（株）製）のマット面側に塗布し、130で5分間加熱乾燥することにより、樹脂組成物を含む層の厚さが20μmの、樹脂組成物を含むBステージ化の層付き銅箔を得た。

【0194】

[比較例2]

ビフェニルアラルキル型フェノール化合物（KAYAHARD（登録商標）GPH-103（商品名））20質量部、フェノール変性キシレン化合物（ザイスター（登録商標）GP-100（商品名））15質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH（商品名））30質量部、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（EPICRON（登録商標）HP-7200L（商品名））20質量部、ビス（3-エチル5-メチルマレイミドフェニル）メタン（BMI-70（商品名））15質量部、スラリーシリカ1（SC2050-MB（商品名）、平均粒径0.7μm）100質量部、スラリーシリカ2（SC5050-MOB（商品名）、平均粒径1.5μm）100質量部、シリコーン複合パウダー（KMP-600（商品名））20質量部、湿潤分散剤1（DISPERBYK（登録商標）-161（商品名））1質量部、湿潤分散剤2（DISPERBYK（登録商標）-111（商品名））2質量部、シランカップリング剤（KBM-403（商品名））1質量部、2,4,5-トリフェニルイミダゾール0.5質量部を混合し、その後メチルエチルケトンで希釈してワニス（樹脂組成物）を得た。このワニス（樹脂組成物）を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより350mm×250mm×12μm厚の銅箔（3EC-M2S-VLP（商品名）、三井金属鉱業（株）製）のマット面側に塗布し、130で5分間加熱乾燥することにより、樹脂組成物を含む層の厚さが20μmの、樹脂組成物を含むBステージ化の層付き銅箔を得た。

【0195】

[比較例3]

合成例1に記した方法で合成した - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物5質量部、ポリフェニルメタンマレイミド化合物（BMI-2300（商品名））50質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH（商品名））10質量部、アルケニル置換ナジイミド化合物（BANI-M（商品名）、丸善石油化学（株）製）35質量部、スラリーシリカ1（SC2050-MB（商品名）、平均粒径0.7μm）100質量部、スラリーシリカ2（SC5050-MOB（商品名）、平均粒径1.5μm）100質量部、シリコーン複合パウダー（KMP-600（商品名））20質量部

10

20

30

40

50

、湿潤分散剤 1 (DISPERBYK (登録商標) - 161 (商品名)) 1 質量部、湿潤分散剤 2 (DISPERBYK (登録商標) - 111 (商品名)) 2 質量部、シランカップリング剤 (KBM - 403 (商品名)) 1 質量部、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール 0.5 質量部を混合し、その後メチルエチルケトンで希釈してワニス (樹脂組成物) を得た。このワニス (樹脂組成物) を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより 350 mm × 250 mm × 12 μm 厚の銅箔 (3EC - M2S - VLP (商品名)、三井金属鉱業 (株) 製) のマット面側に塗布し、130 で 5 分間加熱乾燥することにより、樹脂組成物を含む層の厚さが 20 μm の、樹脂組成物を含む B ステージ化の層付き銅箔を得た。

【0196】

[比較例 4]

合成例 1 に記した方法で合成した - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 30 質量部、ポリフェニルメタンマレイミド化合物 (BMI - 2300 (商品名)) 35 質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂 (HP - 6000 (商品名)) 5 質量部、アクリル酸エステルゴム化合物 (テイサンレジン (登録商標) SG - P3 (商品名)、ナガセケムテックス (株) 製) 30 質量部、スラリーシリカ 1 (SC2050 - MB (商品名)、平均粒径 0.7 μm) 100 質量部、スラリーシリカ 2 (SC5050 - MOB (商品名)) 100 質量部、湿潤分散剤 1 (DISPERBYK (登録商標) - 161 (商品名)) 1 質量部、湿潤分散剤 2 (DISPERBYK (登録商標) - 111 (商品名)) 2 質量部、シランカップリング剤 (KBM - 403 (商品名)) 1 質量部、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール 0.5 質量部を混合し、その後メチルエチルケトンで希釈してワニス (樹脂組成物) を得た。このワニス (樹脂組成物) を、メチルエチルケトンで希釈し、パーコーターにより 350 mm × 250 mm × 12 μm 厚の銅箔 (3EC - M2S - VLP (商品名)、三井金属鉱業 (株) 製) のマット面側に塗布し、130 で 5 分間加熱乾燥することにより、樹脂組成物を含む層の厚さが 20 μm の、樹脂組成物を含む B ステージ化の層付き銅箔を得た。

【0197】

[比較例 5]

スラリーシリカ 2 (SC - 5050 MOB (商品名)) 及び湿潤分散剤 2 (DISPERBYK (登録商標) - 111 (商品名)) を使用せず、スラリーシリカ 1 (SC - 2050 MB (商品名)) の配合量を 100 質量部から 75 質量部に変更した以外は、比較例 4 と同様にして、樹脂組成物を含む層の厚さが 20 μm の、樹脂組成物を含む B ステージ化の層付き銅箔を得た。

【0198】

[物性測定評価]

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 で得られた樹脂組成物を含む B ステージ化の層付き銅箔を用い、以下の各項目に示す手順により物性測定評価用のサンプルをそれぞれ作製し、機械特性 (40、170、230 における貯蔵弾性率)、ガラス転移温度 (T_g)、反り量、及び耐熱性を測定評価した。実施例及び比較例の結果をまとめて表 1 に示した。

【0199】

(機械特性)

まず、銅箔張積層板 (HL832NS (商品名) T/T 0.8 mm t、三菱ガス化学製) の中央部分を 100 mm × 150 mm のサイズにくり抜き、その銅箔張積層板を、銅箔 (3EC - M2S - VLP (商品名)、三井金属鉱業 (株) 製、厚さ 12 μm) 上に重ねて、配した。次に、実施例 1 で得られた層付き銅箔における樹脂組成物を含む層中の樹脂分の 25 g を、そのくり抜いた部分に入れて、樹脂分を覆うように、銅箔 (3EC - M2S - VLP (商品名)、三井金属鉱業 (株) 製、厚さ 12 μm) を銅箔張積層板上に配し、表裏の銅箔で樹脂分を挟んだ。その後、圧力 30 kgf/cm²、及び温度 230 で 100 分間にて積層成形 (熱硬化) を行い、銅箔と、樹脂分が硬化した絶縁層と、銅箔とを有する積層板を得た。絶縁層の厚さは、800 μm 程度であった。絶縁層を含むよう

10

20

30

40

50

に、得られた積層板をダイシングソーでサイズ13mm×35mmに切断後(ダウンサイジング後)、積層体に配された両面の銅箔をエッチングにより除去し、測定用サンプルを得た。この一連の操作を同様に行うことで、測定用サンプルを3つ作成した。

これらの3つの測定用サンプルについて、それぞれ、JIS C6481に準拠して動的粘弾性分析装置(TAインスツルメント製)により動的粘弾性測定(DMA)を行い、機械特性(40、170、230、及び260における貯蔵弾性率 E')を測定した。それぞれの測定用サンプルより得られた貯蔵弾性率 E' を用いて、各温度における貯蔵弾性率 E' の相加平均値を算出し、これらの値を貯蔵弾性率 E' とした。

実施例2~4及び比較例1~5で得られた樹脂組成物を含むBステージ化の層付き銅箔についても、同様にして、機械特性を測定し、それぞれの貯蔵弾性率 E' を算出した。

10

【0200】

(ガラス転移温度(Tg))

まず、銅箔張積層板(HL832NS(商品名) T/T 0.8mm t、三菱ガス化学製)の中央部分を100mm×150mmのサイズにくり抜き、その銅箔張積層板を、銅箔(3EC-M2S-VLP(商品名)、三井金属鉱業(株)製、厚さ12 μ m)上に重ねて、配した。次に、実施例1で得られた層付き銅箔における樹脂組成物を含む層中の樹脂分の25gを、そのくり抜いた部分に入れて、樹脂分を覆うように、銅箔(3EC-M2S-VLP(商品名)、三井金属鉱業(株)製、厚さ12 μ m)を銅箔張積層板上に配し、表裏の銅箔で樹脂分を挟んだ。その後、圧力30kgf/cm²、及び温度230で100分間にて積層成形(熱硬化)を行い、銅箔と、樹脂分が硬化した絶縁層と、銅箔とを有する積層板を得た。絶縁層の厚さは、800 μ m程度であった。絶縁層を含むように、得られた積層板をダイシングソーでサイズ13mm×35mmに切断後(ダウンサイジング後)、積層体に配された両面の銅箔をエッチングにより除去し、測定用サンプルを得た。この一連の操作を同様に行うことで、測定用サンプルを3つ作成した。

20

これらの3つの測定用サンプルについて、それぞれ、JIS C6481に準拠して動的粘弾性分析装置(TAインスツルメント製)でDMA法により、ガラス転移温度(Tg)を測定した。それぞれの測定用サンプルより得られたガラス転移温度を用いて、相加平均値を算出し、この値をガラス転移温度とした。

実施例2~4及び比較例1~5で得られた樹脂組成物を含むBステージ化の層付き銅箔についても、同様にして、それぞれガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度を算出した。

30

【0201】

(反り量:パイメタル法)

まず、樹脂組成物を含むBステージ化の層付き銅箔を2つ用意した。

この層付き銅箔のうち1つを用いて、層付き銅箔における樹脂組成物を含む層の表面に、銅箔(3EC-M2S-VLP(商品名)、三井金属鉱業(株)製、厚さ12 μ m)を配置し、圧力30kgf/cm²、及び温度220で120分間にて積層成形(熱硬化)を行い、硬化した絶縁層の両面に銅箔を有する銅箔張積層板1を得た。絶縁層の厚さは、20 μ m程度であった。次に、銅箔張積層板1において両面の銅箔のうち片面のみをエッチングにより除去し、銅箔張積層板2を得た。次いで、銅箔張積層板2の絶縁層の表面に、もう1つの層付き銅箔における樹脂組成物を含む層の面を重ねて配置し、圧力30kgf/cm²、及び温度220で120分間にて積層成形(熱硬化)を行い、銅箔張積層板3を得た。2つの絶縁層の厚さは、合計で40 μ m程度であった。銅箔張積層板3において、銅箔を両面ともエッチングにより、除去し、積層板を得た。そして、得られた積層板から20mm×200mmの短冊状板を切り出した。その後、短冊状板における短手方向の一端を、平面に対して垂直な面に磁石で張り付け、平面に対して平行に直定規を当て、垂直な面と短冊状板との最大の隔たりを測長し、その値を「反り量」とした。その反り量が4mm未満の場合を「AA」として、それ以外を「CC」と評価した。

40

実施例2~4及び比較例1~5で得られた樹脂組成物を含むBステージ化の層付き銅箔についても、同様にして、それぞれ反り量を測長し、評価した。

【0202】

50

(耐熱性)

まず、銅箔張積層板 1 (HL832NS (商品名) T/T 0.8mm t、三菱ガス化学製) を用意した。

この銅箔張積層板 1 における両面の銅箔面を $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 程度エッチング (内層粗化処理、CZ-8100 (商品名)、メック株式会社製) し、その両面の銅箔面のそれぞれに、実施例 1 で得られた層付き銅箔における樹脂組成物を含む層の面を重ねて配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、及び温度 230°C で 100 分間にて積層成形 (熱硬化) を行い、銅箔張積層板 2 を得た。次に、銅箔張積層板 2 を、ダイシングソーで $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ のサイズに切断 (ダウンサイジング) し、測定用サンプルを得た。得られたサンプルを 120°C の恒温槽にて 1 時間放置した後、 260°C の半田槽に 30 秒間浸漬することで、耐熱性の評価を行った。 30 秒経過後に、銅箔張積層板 1 の両面のそれぞれについて、銅箔張積層板 1 の表面の銅箔と、樹脂組成物を含む層を硬化した硬化物層との層間のデラミネーションの発生の有無を確認した。両面共にデラミネーションが発生しなかった場合を「AA」とし、いずれかの面においてデラミネーションが発生した場合を「CC」とした。

実施例 2 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5 で得られた樹脂組成物を含む B ステージ化の層付き銅箔についても、同様にして、それぞれ耐熱性を測定し、評価した。

【0203】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
貯蔵弾性率 [Gpa]	a: 40°C	4.79	4.89	5.81	4.76	5.24	4.72	3.72	1.73
	b: 170°C	1.69	2.82	0.98	1.85	3.85	3.22	2.25	0.64
	c: 230°C	0.17	0.25	0.14	0.15	2.95	2.59	1.46	0.44
	d: 260°C	0.15	0.21	0.10	0.11	2.13	2.28	1.05	0.28
b/a	0.354	0.580	0.169	0.389	0.735	0.683	0.605	0.369	
c/a	0.036	0.051	0.025	0.032	0.563	0.549	0.392	0.254	
d/a	0.031	0.043	0.018	0.023	0.406	0.482	0.283	0.160	
Tg [°C]	198	212	175	205	305	165	350<	281	274
反り量	AA	AA	AA	AA	CC	AA	CC	CC	AA
耐熱性	AA	AA	AA	AA	AA	CC	AA	AA	CC

10

20

30

40

【0204】

本出願は、2019年6月26日出願の日本特許出願（特願2019-118888）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】

【0205】

本発明のレジシートは、例えば、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板に用いることができる。

フロントページの続き

- 社内
(72)発明者 杉本 恵明
山形県米沢市八幡原3丁目44番3号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内
- (72)発明者 小柏 尊明
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内
- (72)発明者 松山 洋介
山形県米沢市八幡原3丁目44番3号 米沢ダイヤエレクトロニクス株式会社内
- 審査官 松岡 美和
- (56)参考文献 国際公開第2018/124169(WO, A1)
国際公開第2018/124158(WO, A1)
国際公開第2018/124161(WO, A1)
国際公開第2018/124164(WO, A1)
特開2015-089622(JP, A)
特開2004-303887(JP, A)
国際公開第2018/051857(WO, A1)
特開2017-028050(JP, A)
特開2015-017247(JP, A)
国際公開第2002/079877(WO, A1)
国際公開第2016/199819(WO, A1)
特開平10-072752(JP, A)
特開2003-113320(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 7/02 - 7/27
B32B 15/08
B32B 27/00
C08J 5/00