

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6796276号
(P6796276)

(45) 発行日 令和2年12月9日(2020.12.9)

(24) 登録日 令和2年11月18日(2020.11.18)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 79/04 (2006.01)	CO8L 79/04 Z
CO8F 222/40 (2006.01)	CO8F 222/40
CO8K 3/00 (2018.01)	CO8K 3/00
CO8G 73/06 (2006.01)	CO8G 73/06
CO8G 73/12 (2006.01)	CO8G 73/12

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-92613 (P2016-92613)
 (22) 出願日 平成28年5月2日(2016.5.2)
 (65) 公開番号 特開2017-200966 (P2017-200966A)
 (43) 公開日 平成29年11月9日(2017.11.9)
 審査請求日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(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
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 古賀 将太
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内
 (72) 発明者 高野 健太郎
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内
 最終頁に続く

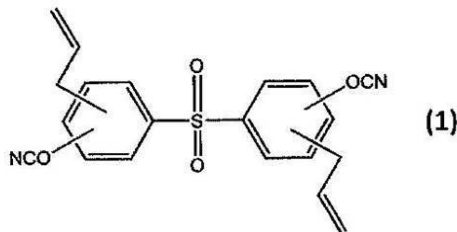
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)及びマレイミド化合物(B)を含有し、硬化後のガラス転移温度が325以上であり、

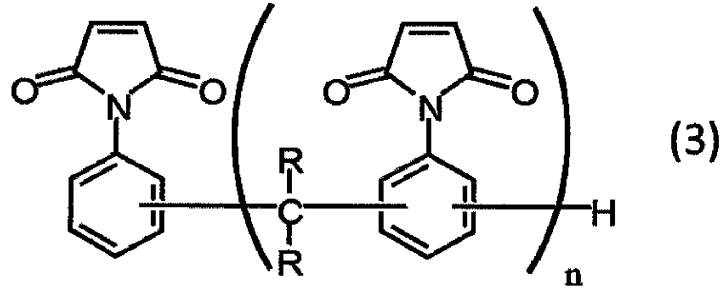
【化1】



前記マレイミド化合物(B)が、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、フェニルメタンマレイミド、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、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、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン

ン、ノボラック型マレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド、下記式(3)で表されるマレイミド化合物、前記マレイミド化合物のプレポリマー、及び前記マレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマーからなる群から選択される1種以上である、

【化2】



10

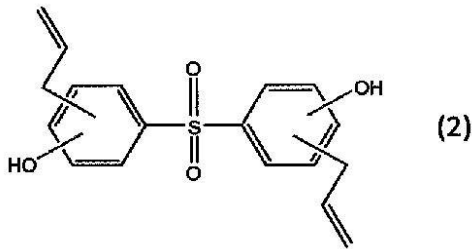
(ここで式中、Rは、各々独立に水素原子又はメチル基を示し、nは、1以上の整数を示す。)

樹脂組成物。

【請求項2】

前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)が、下記式(2)で表されるビスアリルヒドロキシフェニルスルホンのシアネート化物である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【化3】



20

【請求項3】

前記シアン酸エステル化合物(A)の樹脂組成物における含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、1~90質量部である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

30

【請求項4】

さらに、充填材(C)を含有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

さらに、式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、重合可能な不飽和基を有する化合物から選択される群のうち、いずれか一種以上を含有する、請求項1~4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

前記充填材(C)の樹脂組成物における含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、50~1600質量部である、請求項4又は5に記載の樹脂組成物。

40

【請求項7】

基材及び該基材に含浸又は塗布された、請求項1~6のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有するプリプレグ。

【請求項8】

少なくとも1枚以上積層された請求項7に記載のプリプレグ及び該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔を有する、金属箔張積層板。

【請求項9】

支持体及び該支持体の表面に配された、請求項1~6のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有する、樹脂シート。

50

【請求項 10】

絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、該絶縁層が、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、該樹脂組成物、プリプレグを用いた金属箔張積層板及び樹脂シート並びにこれらを用いたプリント配線板に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、電子機器や通信機、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の高集積化・微細化はますます加速している。これに伴い、プリント配線板に用いられる半導体パッケージ用積層板に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。求められる特性として、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、高めつきピール強度等の特性が挙げられる。しかし、これまでのところ、これらの要求特性は必ずしも満足されてきたわけではない。

【0003】

従来から、耐熱性や電気特性に優れるプリント配線板用樹脂として、シアン酸エステル化合物が知られており、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物と、他の熱硬化性樹脂等を用いた樹脂組成物がプリント配線板材料等に広く使用されている。ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物は、電気特性、機械特性、耐薬品性等に優れた特性を有しているが、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、耐熱性においては不十分な場合があるため、さらなる特性の向上を目的として、構造が異なる種々のシアン酸エステル化合物の検討が行われている。

20

【0004】

ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物と構造が異なる樹脂として、ノボラック型シアン酸エステル化合物がよく使用されている（特許文献 1 参照）が、ノボラック型シアン酸エステル化合物は硬化不足になりやすく、得られた硬化物の吸水率は大きく、吸湿耐熱性が低下するといった問題があった。これらの問題を改善する方法として、ノボラック型シアン酸エステル化合物とビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物とのプレポリマー化が提案されている（特許文献 2 参照）が、プレポリマー化によって、硬化性については向上しているものの、低吸水性や吸湿耐熱性、耐熱性の特性改善については未だ不十分であるため、さらなる耐熱性の向上が求められている。

30

【0005】

また、多層プリント配線板の小型化、高密度化により、多層プリント配線板に用いられるビルドアップ層が複層化され、配線の微細化及び高密度化が求められている。それに伴い、このビルドアップ層に用いられる積層板を薄膜化する検討が盛んに行なわれている。

さらに、多層プリント配線板には反りの拡大という問題が生じるため、絶縁層の材料となる樹脂組成物には、高いガラス転移温度や低熱膨張性等の特性が求められている。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】特開平 11 - 124433 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 191776 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、高いガラス転移温度や低熱膨張性を有するだけでなく、金属との密着性や熱伝導性にも優れるプリント配線板を実現し得る樹脂組成物の提供を目的とするものであり

50

、これを用いたプリプレグ及び単層あるいは積層樹脂シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張積層板やプリント配線板等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

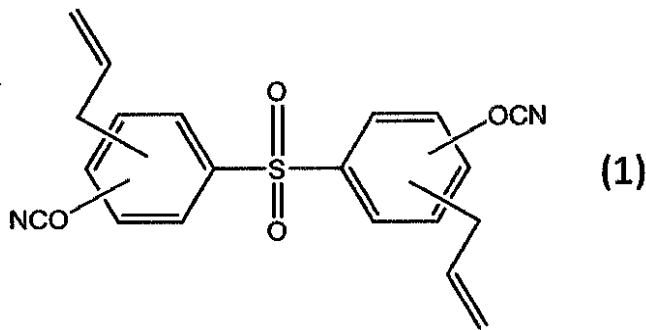
本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、下記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)及びマレイミド化合物(B)を含有する樹脂組成物を使用することにより、高いガラス転移温度や優れた低熱膨張性、金属密着性、熱伝導性を有する硬化物が得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の通りである。

【0009】

1. 下記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)及びマレイミド化合物(B)を含有する樹脂組成物。

10

【化1】

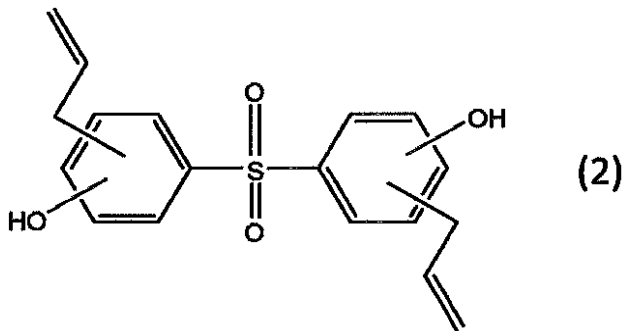


20

【0010】

2. 前記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)が、下記式(2)で表されるビスアリルヒドロキシフェニルスルホンのシアネート化物である、1に記載の樹脂組成物。

【化2】



30

【0011】

3. 前記シアン酸エステル化合物(A)の樹脂組成物における含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、1~90質量部である、1.又は2.に記載の樹脂組成物。

【0012】

4. さらに、充填材(C)を含有する、1.~3.のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

40

【0013】

5. さらに、式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、オキサタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、重合可能な不飽和基を有する化合物から選択される群のうち、いずれか1種以上を含有する、1.~4.のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【0014】

6. 前記充填材(C)の樹脂組成物における含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、50~1600質量部である、4.又は5.に記載の樹脂組成物。

【0015】

50

7. 基材及び該基材に含浸又は塗布された、1. ~ 6. のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有するプリプレグ。

【0016】

8. 少なくとも1枚以上積層された7. に記載のプリプレグ及び該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔を有する、金属箔張積層板。

【0017】

9. 支持体及び該支持体の表面に配された、1. ~ 6. のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有する、樹脂シート。

【0018】

10. 絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、該絶縁層が、1. ~ 6. のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、ガラス転移温度が高く、熱膨張性、金属密着性、熱伝導性に優れたプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板等を実現することができ、それによって高性能なプリント配線板を実現することができ、その工業的な実用性は極めて高いものである。

【発明を実施するための形態】

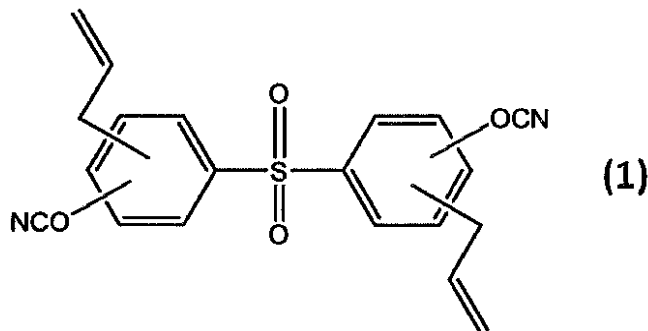
【0020】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

【0021】

本実施形態で使用するシアン酸エステル化合物(A)は、下記式(1)で表される。

【化3】



式中、シアネート基及びアリル基は、芳香環の任意の炭素原子に結合することができる。

【0022】

このような構造を有するシアン酸エステル化合物を用いた樹脂硬化物は、高いガラス転移温度、優れた低熱膨張性、金属密着性を実現し、さらに熱伝導性が向上する。

【0023】

本実施形態において用いられるシアン酸エステル化合物(A)を得る方法は特に限定されず、例えば、式(2)で表される、ビスアリルヒドロキシフェニルスルホンが有するヒドロキシ基をシアネート化することで得ることができる。

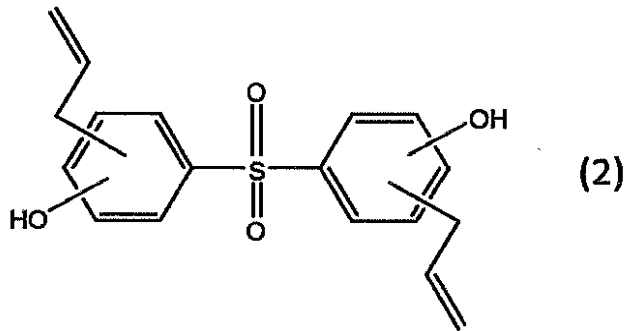
10

20

30

40

【化4】



10

【0024】

ビスアリルヒドロキシフェニルスルホンが有するヒドロキシ基のシアネート化方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を採用することができる。かかる製法の例としては、所望の骨格を有するヒドロキシ基含有化合物を入手又は合成し、当該ヒドロキシ基を公知の手法により修飾してシアネート化する方法が挙げられる。ヒドロキシ基をシアネート化する手法としては、例えば、Ian Hamerton, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins," Blackie Academic & Professionalに記載の手法が挙げられる。

式(2)で表されるような化合物は、市販品として入手することもでき、例えば日本化薬(株)製のビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、DABS-Hを好適に使用できる。

20

【0025】

このようにして得られたシアン酸エステル化合物(A)の本実施形態の樹脂組成物における含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、1~90質量部が好ましい。

ここで、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、特に断りのない限り、樹脂組成物における、溶剤及び充填材(C)を除いた成分をいい、樹脂固形分100質量部とは、樹脂組成物における溶剤及び充填材を除いた成分の合計が100質量部であることをいうものとする。

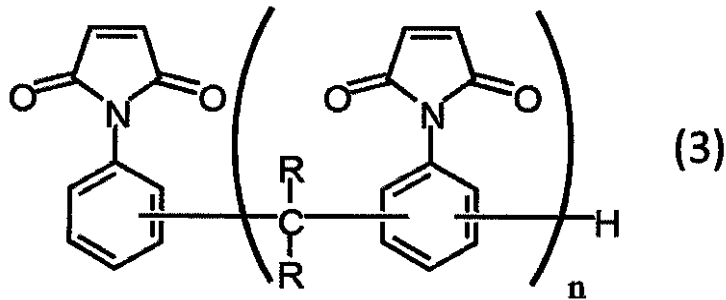
30

【0026】

本実施形態で使用するマレイミド化合物(B)としては、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、一般に公知のものを使用できる。例えば、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、フェニルメタンマレイミド、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、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、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ノボラック型マレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド、下記式(3)で表されるマレイミド化合物、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、もしくはマレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマー等が挙げられるが、特に制限されるものではない。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る用いることができる。この中でも、ノボラック型マレイミド化合物、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物、下記式(3)で表されるマレイミド化合物が特に好ましい。

40

【化5】



(ここで式中、Rは、各々独立に水素原子又はメチル基を示し、nは、1以上の整数を示す。)

マレイミド化合物の本実施形態の樹脂組成物における含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、1～90質量部が好ましい。含有量が1～90質量部の範囲である場合、ガラス転移温度に優れる樹脂組成物が得られる。

【0027】

本実施形態に用いられる充填材(C)としては、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されず、当業界において一般に使用されているものを好適に用いることができる。具体的には、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、中空シリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品(水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの)、ペーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、E-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、ガラス短繊維(Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。)、中空ガラス、球状ガラスなど無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材などが挙げられる。これらの充填材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0028】

本実施形態の樹脂組成物における充填材(C)の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、50～1600質量部が好ましい。充填材(C)の含有量が上記範囲内にあることにより、樹脂組成物の成形性が良好となり、充填材(C)を含有する樹脂組成物の硬化物が、難燃性、耐熱性及び吸湿耐熱性により優れる傾向にある。

【0029】

ここで充填材(C)を使用するにあたり、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用することが好ましい。シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。具体的には、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、
 - メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン系、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオンシラン系、フェニルシラン系などが挙げられる。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

10

20

30

40

50

合わせて用いることができる。また、湿潤分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビックケミー・ジャパン(株)製の Disperbyk-110、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940などが挙げられる。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ることができる。

【0030】

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物(以下、「他のシアン酸エステル化合物」という。)、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、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からなる群より選ばれ一種以上を含有していてもよい。

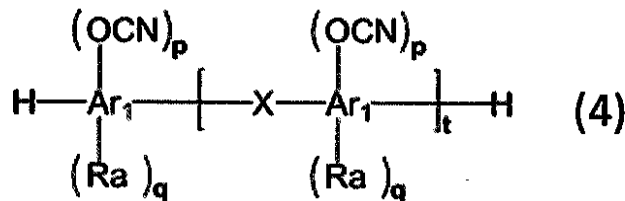
10

【0031】

他のシアン酸エステル化合物としては、シアナト基が少なくとも1個置換された芳香族部分を分子内に有する樹脂であれば特に限定されない。他のシアン酸エステル化合物としては、

例えば一般式(4)で表されるものが挙げられる。

【化6】



20

(ここで、式中、 Ar_1 は、ベンゼン環、ナフタレン環又は2つのベンゼン環が単結合したものを示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。 Ra は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基、又は炭素数1~6のアルキル基と炭素数6~12のアリール基とが結合する芳香環に置換基を有していてもよく、 Ar_1 及び Ra における置換基は任意の位置を選択できる。 p は Ar_1 に結合するシアナト基の数を示し、各々独立に1~3の整数である。 q は Ar_1 に結合する Ra の数を示し、 Ar_1 がベンゼン環の時は $4-p$ 、ナフタレン環の時は $6-p$ 、2つのベンゼン環が単結合したものの時は $8-p$ である。 t は平均繰り返し数を示し、0~50の整数であり、他のシアン酸エステル化合物は、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X は、複数ある場合は各々独立に、単結合、炭素数1~50の2価の有機基(水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。)、窒素数1~10の2価の有機基(例えば-N-R-N-など(ここでRは有機基を示す。))、カルボニル基(-C(=O)-)、カルボキシ基(-C(=O)O-)、カルボニルジオキサイド基(-OC(=O)O-)、スルホニル基(-SO₂-)、2価の硫黄原子又は2価の酸素原子のいずれかを示す。)

30

40

【0032】

式(4)の Ra におけるアルキル基は、直鎖若しくは分枝の鎖状構造、環状構造(例えばシクロアルキル基等)のいずれかを有していてもよい。

また、式(4)におけるアルキル基及び Ra におけるアリール基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

【0033】

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、1-エチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、

50

及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

【0034】

アリール基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-、*m*-又は*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及び*o*-、*m*-又は*p*-トリル基が挙げられる。更にアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、及び*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

式(4)のXにおける炭素数1~50の2価の有機基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基等の芳香環を有する2価の有機基が挙げられる。該2価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

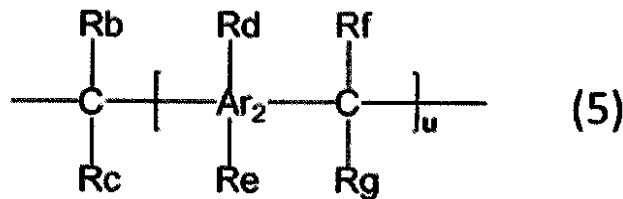
【0035】

一般式(4)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基としては例えば、-N-R-N-で表される基、イミノ基、ポリイミド基が挙げられる。

【0036】

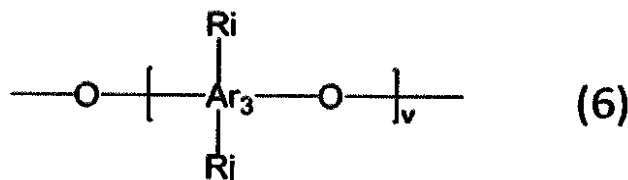
また、式(4)中のXの有機基としては、下記一般式(5)又は下記一般式(6)で表される構造であるものが挙げられる。

【化7】



ここで、式中、 Ar_2 はベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基又はビフェニルテトライル基を示し、 u が2以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。Rb、Rc、Rf、及びRgは各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、トリフルオロメチル基、又はフェノール性ヒドロキシ基を少なくとも1個有するアリール基を示す。Rd、Reは各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基及びヒドロキシ基を示す。 u は0~5の整数を示す。

【化8】



ここで、式中、 Ar_3 はベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基又はビフェニルテトライル基を示し、 v が2以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。Ri、及びRjは各々独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、ベンジル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、又はシアナト基が少なくとも1個置換されたアリール基を示す。 v は0~5の整数を示すが、 v が異なる化合物の混合物であってもよい。

【0037】

10

20

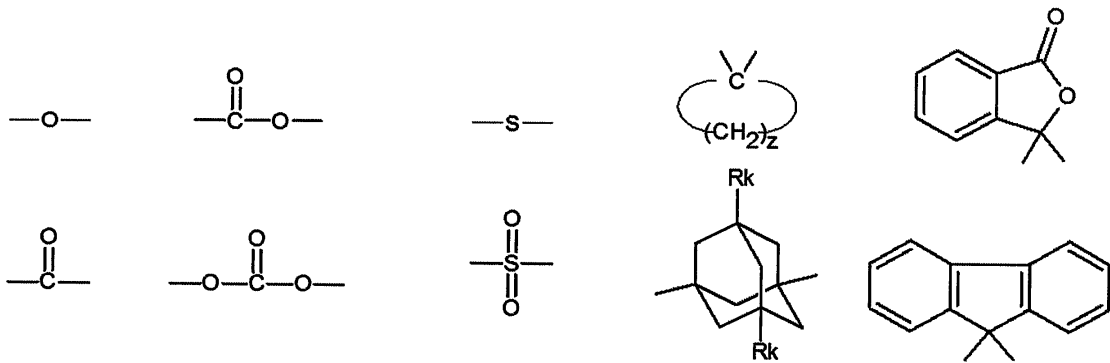
30

40

50

さらに、式(4)中のXとしては、下記式で表される2個の基が挙げられる。

【化9】



10

ここで式中、zは4～7の整数を表す。Rkは各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

【0038】

式(5)のAr₂及び式(6)のAr₃の具体例としては、式(5)に示す2個の炭素原子、又は式(6)に示す2個の酸素原子が、1,4位又は1,3位に結合するベンゼンテトライル基、上記2個の炭素原子又は2個の酸素原子が、4,4'位、2,4'位、2,2'位、2,3'位、3,3'位、又は3,4'位に結合するビフェニルテトライル基、及び、上記2個の炭素原子又は2個の酸素原子が、2,6位、1,5位、1,6位、1,8位、1,3位、1,4位、又は2,7位に結合するナフタレンテトライル基が挙げられる。

20

式(5)のRb、Rc、Rd、Re、Rf、及びRg並びに式(6)のRi及びRjにおけるアルキル基及びアリール基は式(4)におけるものと同義である。

【0039】

上記式(4)で表されるシアナト置換芳香族化合物の具体例としては、シアナトベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メチルベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メトキシベンゼン、1-シアナト-2,3-, 1-シアナト-2,4-, 1-シアナト-2,5-, 1-シアナト-2,6-, 1-シアナト-3,4-又は1-シアナト-3,5-ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、2-(4-シアナフェニル)-2-フェニルプロパン(4-クミルフェノールのシアネート)、1-シアナト-4-シクロヘキシルベンゼン、1-シアナト-4-ビニルベンゼン、1-シアナト-2-又は1-シアナト-3-クロロベンゼン、1-シアナト-2,6-ジクロロベンゼン、1-シアナト-2-メチル-3-クロロベンゼン、シアナトニトロベンゼン、1-シアナト-4-ニトロ-2-エチルベンゼン、1-シアナト-2-メトキシ-4-アリルベンゼン(オイゲノールのシアネート)、メチル(4-シアナトフェニル)スルフィド、1-シアナト-3-トリフルオロメチルベンゼン、4-シアナトビフェニル、1-シアナト-2-又は1-シアナト-4-アセチルベンゼン、4-シアナトベンズアルデヒド、4-シアナト安息香酸メチルエステル、4-シアナト安息香酸フェニルエステル、1-シアナト-4-アセトアミノベンゼン、4-シアナトベンゾフェノン、1-シアナト-2,6-ジ-tert-ブチルベンゼン、1,2-ジシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナト-2-tert-ブチルベンゼン、1,4-ジシアナト-2,4-ジメチルベンゼン、1,4-ジシアナト-2,3,4-ジメチルベンゼン、1,3-ジシアナト-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3-ジシアナト-5-メチルベンゼン、1-シアナト又は2-シアナトナフタレン、1-シアナト4-メトキシナフタレン、2-シアナト-6-メチルナフタレン、2-シアナト-7-メトキシナフタレン、2,2'-ジシアナト-1,1'-ピナフチル、1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,

30

40

50

3 - , 2 , 6 - 又は 2 , 7 - ジシアナトシナフタレン、 2 , 2 ' - 又は 4 , 4 ' - ジシア
 ナトピフェニル、 4 , 4 ' - ジシアナトオクタフルオロピフェニル、 2 , 4 ' - 又は 4 ,
 4 ' - ジシアナトジフェニルメタン、 ビス (4 - シアナト - 3 , 5 - ジメチルフェニル)
 メタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) エタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフ
 ェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4
 - シアナト - 3 - メチルフェニル) プロパン、 2 , 2 - ビス (2 - シアナト - 5 - ビフェ
 ニルイル) プロパン、 2 , 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、
 2 , 2 - ビス (4 - シアナト - 3 , 5 - ジメチルフェニル) プロパン、 1 , 1 - ビス (4
 - シアナトフェニル) ブタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) イソブタン、 1 ,
 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) ペンタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) -
 3 - メチルブタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 - メチルブタン、 1 , 1
 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 , 2 - ジメチルプロパン、 2 , 2 - ビス (4 - シア
 ナトフェニル) ブタン、 2 , 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) ペンタン、 2 , 2 - ビス
 (4 - シアナトフェニル) ヘキサン、 2 , 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 3 - メチ
 ルブタン、 2 , 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 4 - メチルペンタン、 2 , 2 - ビス
 (4 - シアナトフェニル) - 3 , 3 - ジメチルブタン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェ
 ニル) ヘキサン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) ヘブタン、 3 , 3 - ビス (4 -
 シアナトフェニル) オクタン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 - メチルペン
 タン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 - メチルヘキサン、 3 , 3 - ビス (4
 - シアナトフェニル) - 2 , 2 - ジメチルペンタン、 4 , 4 - ビス (4 - シアナトフェニ
 ル) - 3 - メチルヘブタン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 - メチルヘブタ
 ン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 , 2 - ジメチルヘキサン、 3 , 3 - ビス
 (4 - シアナトフェニル) - 2 , 4 - ジメチルヘキサン、 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフ
 ェニル) - 2 , 2 , 4 - トリメチルペンタン、 2 , 2 - ビス (4 - シアナトフェニル) -
 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン、 ビス (4 - シアナトフェニル) フェ
 ニルメタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 1 - フェニルエタン、 ビス (4 -
 シアナトフェニル) ピフェニルメタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) シクロペ
 ンタン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) シクロヘキサン、 2 , 2 - ビス (4 - シ
 アナト - 3 - イソプロピルフェニル) プロパン、 1 , 1 - ビス (3 - シクロヘキシル - 4
 - シアナトフェニル) シクロヘキサン、 ビス (4 - シアナトフェニル) ジフェニルメタン
 、 ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 , 2 - ジクロロエチレン、 1 , 3 - ビス [2 - (4
 - シアナトフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、 1 , 4 - ビス [2 - (4 - シアナトフ
 ェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、 1 , 1 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 3 , 3 ,
 5 - トリメチルシクロヘキサン、 4 - [ビス (4 - シアナトフェニル) メチル] ピフェニ
 ル、 4 , 4 - ジシアナトベンゾフェノン、 1 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 -
 プロペン - 1 - オン、 ビス (4 - シアナトフェニル) エーテル、 ビス (4 - シアナトフェ
 ニル) スルフィド、 ビス (4 - シアナトフェニル) スルホン、 4 - シアナト安息香酸 - 4
 - シアナトフェニルエステル (4 - シアナトフェニル - 4 - シアナトベンゾエート)、 ビ
 ス - (4 - シアナトフェニル) カーボネート、 1 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) ア
 ダマンタン、 1 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 5 , 7 - ジメチルアダマンタン、
 3 , 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) イソベンゾフラン - 1 (3 H) - オン (フェノー
 ルフタレインのシアネート)、 3 , 3 - ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) イソ
 ベンゾフラン - 1 (3 H) - オン (o - クレゾールフタレインのシアネート)、 9 , 9 '
 - ビス (4 - シアナトフェニル) フルオレン、 9 , 9 - ビス (4 - シアナト - 3 - メチル
 フェニル) フルオレン、 9 , 9 - ビス (2 - シアナト - 5 - ビフェニルイル) フルオレン
 、 トリス (4 - シアナトフェニル) メタン、 1 , 1 , 1 - トリス (4 - シアナトフェニル)
) エタン、 1 , 1 , 3 - トリス (4 - シアナトフェニル) プロパン、 , , ' - トリ
 ス (4 - シアナトフェニル) - 1 - エチル - 4 - イソプロピルベンゼン、 1 , 1 , 2 , 2
 - テトラキス (4 - シアナトフェニル) エタン、 テトラキス (4 - シアナトフェニル) メ
 タン、 2 , 4 , 6 - トリス (N - メチル - 4 - シアナトアニリン) - 1 , 3 , 5 - トリア

10

20

30

40

50

ジン、2, 4 - ビス (N - メチル - 4 - シアトアニリノ) - 6 - (N - メチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ビス (N - 4 - シアト - 2 - メチルフェニル) - 4, 4' - オキシジフタルイミド、ビス (N - 3 - シアト - 4 - メチルフェニル) - 4, 4' - オキシジフタルイミド、ビス (N - 4 - シアトフェニル) - 4, 4' - オキシジフタルイミド、ビス (N - 4 - シアト - 2 - メチルフェニル) - 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタルイミド、トリス (3, 5 - ジメチル - 4 - シアトベンジル) イソシアヌレート、2 - フェニル - 3, 3 - ビス (4 - シアトフェニル) フタルイミジン、2 - (4 - メチルフェニル) - 3, 3 - ビス (4 - シアトフェニル) フタルイミジン、2 - フェニル - 3, 3 - ビス (4 - シアト - 3 - メチルフェニル) フタルイミジン、1 - メチル - 3, 3 - ビス (4 - シアトフェニル) インドリン - 2 - オン、及び 2 - フェニル - 3, 3 - ビス (4 - シアトフェニル) インドリン - 2 - オンが挙げられる。また、上記式 (4) で表される化合物の別の具体例としては、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂 (公知の方法により、フェノール、アルキル置換フェノール又はハロゲン置換フェノールと、ホルマリンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド化合物とを、酸性溶液中で反応させたもの)、トリスフェノールノボラック樹脂 (ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フルオレンノボラック樹脂 (フルオレノン化合物と 9, 9 - ビス (ヒドロキシアール) フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フラン環含有フェノールノボラック樹脂 (フルフラールとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、ピナフトールアラルキル樹脂及びピフェニルアラルキル樹脂 (公知の方法により、 $Ar_2 - (CH_2Y)_2$ (Ar_2 はフェニル基を示し、 Y はハロゲン原子を示す。以下、この段落において同様。) で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で反応させたものや $Ar_2 - (CH_2OR)_2$ で表されるようなビス (アルコキシメチル) 化合物や $Ar_2 - (CH_2OH)_2$ で表されるようなビス (ヒドロキシメチル) 化合物とフェノール化合物を酸性触媒の存在下に反応させたもの、あるいは、芳香族アルデヒド化合物とアラルキル化合物とフェノール化合物とを重縮合させたもの)、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂 (公知の方法により、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とヒドロキシ置換芳香族化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂 (公知の方法により、フェノール性ヒドロキシ基を 1 分子中に 2 つ以上有する多価ヒドロキシナフタレン化合物を、塩基性触媒の存在下に脱水縮合させたもの) 等のフェノール樹脂を、上述と同様の方法によりシアネート化したもの、並びにこれらのプレポリマーが挙げられる。これらは、特に制限されるものではない。これらの他のシアン酸エステル化合物は 1 種を単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

【 0 0 4 0 】

この中でも、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ピフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、アダマントン骨格型シアン酸エステル化合物が好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

これらのシアン酸エステル化合物を用いた樹脂硬化物は、ガラス転移温度、低熱膨張性、めっき密着性等に優れた特性を有する。

【 0 0 4 2 】

その他のシアン酸エステル化合物の本実施形態の樹脂組成物における含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を 100 質量部とした場合、1 ~ 90 質量部が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

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れば、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE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、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、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、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型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフトール骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジリアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂のなかでは、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂が難燃性、耐熱性の面で好ましい。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 4 4 】

フェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のヒドロキシ基を有するフェノール樹脂であれば、一般に公知のものを使用できる。例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフトール骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビ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、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのフェノール樹脂の中では、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂が難燃性の点で好ましい。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

【 0 0 4 5 】

オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを使用できる。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、ビフェニル型オキセタン、OXT-101(東亜合成製商品名)、OXT-121(東亜合成製商品名)等が挙げられるが、特に制限されるものではない。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て用いることができる。

40

【 0 0 4 6 】

ベンゾオキサジン化合物としては、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であれば、一般に公知のものを用いることができる。例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ(小西化学製商品名)ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ(小西化学製商品名)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ(小西化学製商品名)、P-d型ベンゾオキサジン(四国化成工業製商品名)、F-a型ベンゾオキサジン(四国化成工業製商品名)等が挙げられるが、特に制限され

50

るものではない。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る用いることができる。

【0047】

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものを使用できる。例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルピ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、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、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、(ビス)マレイミド樹脂等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらの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る用いることができる。

10

【0048】

また、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有していてもよい。この硬化促進剤としては、シアン酸エステル化合物やエポキシ樹脂等の硬化促進剤として一般に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。その具体例としては、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等の有機金属塩類、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール化合物、1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸もしくはその酸無水類の付加体等の誘導體、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類、ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ダイホスフィン系化合物等のリン化合物、エポキシ-イミダゾールアダクト系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、又はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

30

なお、硬化促進剤の使用量は、樹脂の硬化度や樹脂組成物の粘度等を考慮して適宜調整でき、特に限定されないが、通常は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005~10質量部である。

【0049】

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、難燃性化合物、各種添加剤等を併用することができる。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性化合物としては、4,4'-ジブromoピフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。また、各種添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらは、所望に応じて1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

50

【0050】

なお、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を使用することができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解あるいは相溶した態様（溶液あるいはワニス）として用いることができる。有機溶剤としては、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解あるいは相溶可能なものであれば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されるものではない。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、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メチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の無極性溶剤等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0051】

本実施形態の樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができ、式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)及びマレイミド化合物(B)、上述したその他の任意成分を均一に含有する樹脂組成物が得られる方法であれば、その調製方法は特に限定されない。例えば、式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)及びマレイミド化合物(B)を順次溶剤に配合し、十分に攪拌することで本実施形態の樹脂組成物を容易に調製することができる。

20

【0052】

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

【0053】

本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料として用いることができる。例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を基材に含浸又は塗布し乾燥することでプリプレグとすることができる。

30

また、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を乾燥することで樹脂シートとすることができる。樹脂シートは、ビルドアップ用フィルム又はドライフィルムソルダーレジストとして使用することができる。

また、本実施形態の樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化(Bステージ化)の状態にして使用することもできる。

【0054】

以下、本実施形態のプリプレグについて詳述する。本実施形態のプリプレグは、上述した本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させたものである。プリプレグの製造方法は、本実施形態の樹脂組成物と基材とを組み合わせることでプリプレグを製造する方法であれば、特に限定されない。具体的には、本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、120～220で2～15分程度乾燥させる方法等によって半硬化させることで、本実施形態のプリプレグを製造することができる。このとき、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量(充填材(C)を含む。)は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

40

【0055】

本実施形態のプリプレグを製造する際に使用する基材としては、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る。例えば、Eガラス、Dガラス、Lガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス、球状ガラス等のガ

50

ラス繊維、クォーツ等のガラス以外の無機繊維、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等の有機繊維、液晶ポリエステル等の織布が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。基材の形状としては、織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が知られているが、いずれであっても構わない。基材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、基材の厚みは、特に限定されないが、積層板用途であれば0.01~0.2mmの範囲が好ましく、特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布が、寸法安定性の観点から好適である。さらに、エポキシシラン処理、アミノシラン処理などのシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布は吸湿耐熱性の観点から好ましい。また、液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。

10

【0056】

また、本実施形態の金属箔張積層板は、上述したプリプレグを少なくとも1枚以上重ね、その片面もしくは両面に金属箔を配して積層成形したものである。具体的には、前述のプリプレグを一枚あるいは複数枚重ね、その片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置して、積層成形することにより作製することができる。ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられているものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔等の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、2~70 μm が好ましく、3~35 μm がより好ましい。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを使用し、温度180~350、加熱時間100~300分、面圧20~100 kg/cm^2 で積層成形することにより本発明の金属箔張積層板を製造することができる。また、上記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせて積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、上述したプリプレグ1枚の両面に35 μm の銅箔を配置し、上記条件にて積層成形した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、その後、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。

20

【0057】

そして、本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。プリント配線板は、常法にしたがって製造することができ、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず、上述した銅張積層板等の金属箔張積層板を用意する。次に、金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

30

40

【0058】

上記の製造例で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ(基材及びこれに含浸又は塗布された本実施形態の樹脂組成物)、上述した本実施形態の金属箔張積層板の樹脂組成物の層(本発明の樹脂組成物からなる層)が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

【0059】

他方、本実施形態の樹脂シートは、上記の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体

50

に塗布し乾燥することで得ることができる。ここで用いる支持体としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状の無機系のフィルムが挙げられる。塗布方法としては、例えば、上記の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、パーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ペーカアプリーケーター等で支持体上に塗布することで、支持体と樹脂シートが一体となった積層シートを作製する方法が挙げられる。また、乾燥後に、積層シートから支持体を剥離又はエッチングすることで、単層シート（樹脂シート）とすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シート（樹脂シート）を得ることもできる。

10

【0060】

なお、本実施形態の樹脂シート（単層あるいは積層シート）の作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20～200の温度で1～90分間が好ましい。また、本実施形態の樹脂シート（単層あるいは積層シート）の樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

20

【実施例】

【0061】

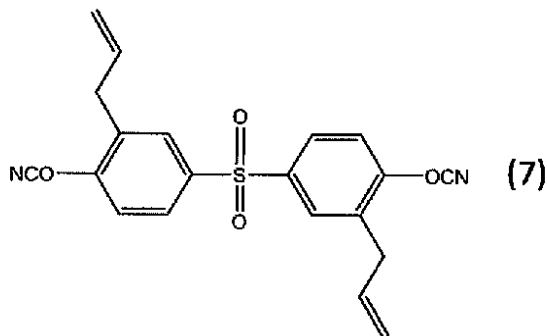
以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

（合成例1）ビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン型シアン酸エステル化合物（以下、DABPS-CNと略記する）の合成

下記式（7）で表されるDABPS-CNを後述のようにして合成した。

【化10】

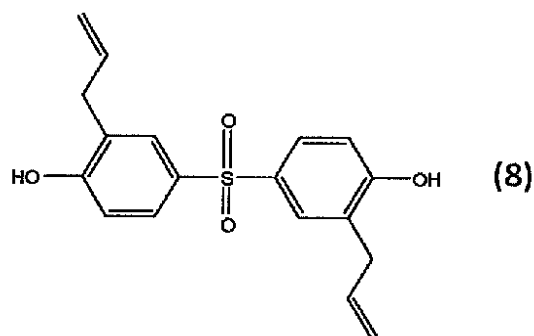


30

式（7）で表されるビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン（DABS-H、日本化薬（株）製）700g（OH基当量165.2g/eq.）（OH基換算4.24mol）及びトリエチルアミン433.1g（4.24mol）（ヒドロキシ基1モルに対して1.0モル）をジクロロメタン2100gに溶解させ、これを溶液1とした。

40

【化 1 1】



10

塩化シアン 483.7 g (7.87 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.55 モル)、ジクロロメタン 1332.8 g、36 質量% 塩酸 622.3 g (6.14 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.45 モル)、水 3111.3 g を、攪拌下、液温 -2 ~ -0.5 に保ちながら、溶液 1 を 90 分かけて注下した。溶液 1 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 600.3 g (5.93 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.4 モル) をジクロロメタン 600.3 g に溶解させた溶液 (溶液 2) を 30 分かけて注下した。溶液 2 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌して反応を完結させた。

その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を、0.1 N 塩酸 2 L により洗浄した後、水 2000 g で 6 回洗浄した。水洗 6 回目の廃水の電気伝導度は 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

20

水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90 で 1 時間濃縮乾固させて目的とするシアン酸エステル化合物 DABPS-CN (薄黄色液状物) を 798 g 得た。得られたシアン酸エステル化合物 DABPS-CN の IR スペクトルは 2250 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

【0063】

(合成例 2) ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (以下、SNCN と略記する) の合成

30

1-ナフトールアラルキル樹脂 (新日鉄住金化学 (株) 製) 300 g (OH 基換算 1.28 mol) 及びトリエチルアミン 194.6 g (1.92 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol) をジクロロメタン 1800 g に溶解させ、これを溶液 1 とした。

塩化シアン 125.9 g (2.05 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.6 mol)、ジクロロメタン 293.8 g、36% 塩酸 194.5 g (1.92 mol) (ヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モル)、水 1205.9 g を、攪拌下、液温 -2 ~ -0.5 に保ちながら、溶液 1 を 30 分かけて注下した。溶液 1 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 65 g (0.64 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 0.5 mol) をジクロロメタン 65 g に溶解させた溶液 (溶液 2) を 10 分かけて注下した。溶液 2 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌して反応を完結させた。

40

その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を水 1300 g で 5 回洗浄した。水洗 5 回目の廃水の電気伝導度は 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90 で 1 時間濃縮乾固させて目的とするナフトールアラルキル型のシアン酸エステル化合物 (SNCN) (橙色粘性物) を 331 g 得た。得られた SNCN の質量平均分子量 Mw は 600 であった。また、SNCN の IR スペクトルは 2250 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

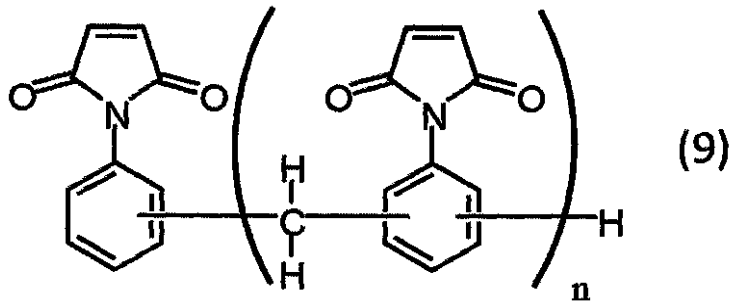
【0064】

50

(実施例 1)

合成例 1 により得られた D A B P S - C N 5 0 . 5 質量部、式 (9) で表されるマレイミド化合物 (B M I - 2 3 0 0 、マレイミド当量 2 7 5 g / e q . 大和化成 (株) 製) 4 9 . 5 質量部、熔融シリカ (S C 2 0 5 0 M B 、 (株) アドマテックス製) 1 0 0 質量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ 0 . 1 m m の E ガラス織布に含浸塗工し、1 5 0 ° C で 5 分間加熱乾燥して、樹脂含有量 5 0 質量% のプリプレグを得た。

【化 1 2】



10

(ここで式中、n は 2 ~ 3 の整数を表す。)

【0065】

得られたプリプレグを 8 枚重ねて 1 2 μ m 厚の電解銅箔 (3 E C - M 3 - V L P 、三井金属 (株) 製) を上下に配置し、圧力 3 0 k g f / c m ² 、温度 2 3 0 ° C で 1 2 0 分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ 0 . 8 m m の金属箔張積層板を得た。得られた金属箔張積層板を用いて、ガラス転移温度、熱膨張係数、銅箔ピール強度及び熱伝導率の評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

【0066】

(比較例 1)

実施例 1 において、合成例 1 により得られた D A B P S - C N を 5 0 . 5 質量部用いる代わりに、合成例 2 により得られた S N C N 5 7 . 9 質量部を用い、B M I - 2 3 0 0 を 4 2 . 1 質量部、オクチル酸亜鉛を 0 . 1 0 質量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして絶縁層厚さ 0 . 8 m m の金属箔張積層板を得た。得られた金属箔張積層板の評価結果を表 1 に示す。

30

【0067】

(測定方法及び評価方法)

[ガラス転移温度]

得られた絶縁層厚さ 0 . 8 m m の金属箔張積層板について、J I S C 6 4 8 1 に準拠して動的粘弾性分析装置 (T A インスツルメント製) で D M A 法によりガラス転移温度を測定した。

[熱膨張係数]

得られた絶縁層厚さ 0 . 8 m m の金属箔張積層板に対し、J I S C 6 4 8 1 に規定される T M A 法 (T h e r m o - m e c h a n i c a l a n a l y s i s) により積層板の絶縁層についてガラスクロス縦方向の熱膨張係数を測定し、その値を求めた。具体的には、上記で得られた金属箔張積層板の両面の銅箔をエッチングにより除去した後に、熱機械分析装置 (T A インスツルメント製) で 4 0 ° C から 3 4 0 ° C まで毎分 1 0 ° C で昇温し、6 0 ° C から 1 2 0 ° C における線熱膨張係数 (p p m / ° C) を測定した。

40

[銅箔ピール強度]

得られた絶縁層厚さ 0 . 8 m m の金属箔張積層板について、J I S C 6 4 8 1 に準じて、1 2 μ m 金属箔付きの試験片 (3 0 m m × 1 5 0 m m × 0 . 8 m m) を用い、試験数 3 で銅箔の引き剥がし強度を測定し、下限値の平均値を測定値とした。

[熱伝導率]

得られた絶縁層厚さ 0 . 8 m m の金属箔張積層板の密度を測定し、また、比熱を D S C

50

(T A I n s t r u m e n Q 1 0 0 型) により測定し、さらに、キセノンフラッシュアナライザ (B r u k e r : L F A 4 4 7 N a n o f l a s h) により熱拡散率を測定した。熱伝導率は以下の式から算出した。

熱伝導率 ($W / m \cdot K$) = 密度 (kg / m^3) × 比熱 ($kJ / kg \cdot K$) × 熱拡散率 (m^2 / S) × 1000

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

		実施例1	比較例1
ガラス転移温度	[°C]	325	283
熱膨張係数	[ppm/K]	9.7	10.2
銅箔ピール強度	[kN/m]	0.92	0.69
熱伝導率	[W/m·K]	0.74	0.65

10

【 0 0 6 9 】

表 1 から明らかなように、本発明の樹脂組成物を用いることで、高いガラス転移温度や低熱膨張性を有し金属との密着性や熱伝導性にも優れるプリプレグ及びプリント配線板等を実現できることが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 0 】

以上説明した通り、本発明の樹脂組成物は、電気・電子材料、工作機械材料、航空材料等の各種用途において、例えば、電気絶縁材料、半導体プラスチックパッケージ、封止材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料等として、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器などの高集積・高密度化対応のプリント配線板材料として殊に有効に利用可能である。また、本発明の積層板及び金属箔張積層板等は、高いガラス転移温度や低熱膨張性を有するだけでなく、金属との密着性や熱伝導性にも優れた性能を有するので、その工業的な実用性は極めて高いものとなる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 8 J</i>	<i>5/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J</i>	<i>5/24</i>	<i>C E Z</i>
<i>B 3 2 B</i>	<i>15/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 3 2 B</i>	<i>15/08</i>	<i>1 0 5 Z</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>6 1 0 H</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/46</i>	<i>T</i>

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特開平01-306405(JP,A)
特開平02-251518(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L
C 0 8 K
C 0 8 F
C 0 8 G
C 0 8 J
CAplus/REGISTRY(STN)