

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-128574

(P2016-128574A)

(43) 公開日 平成28年7月14日 (2016.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/40 (2006.01)	C08G 59/40	4F072
C08L 79/00 (2006.01)	C08L 79/00	4F100
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00 A	4J002
C08J 5/24 (2006.01)	C08J 5/24	4J036
B32B 15/08 (2006.01)	B32B 15/08 J	4M109
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

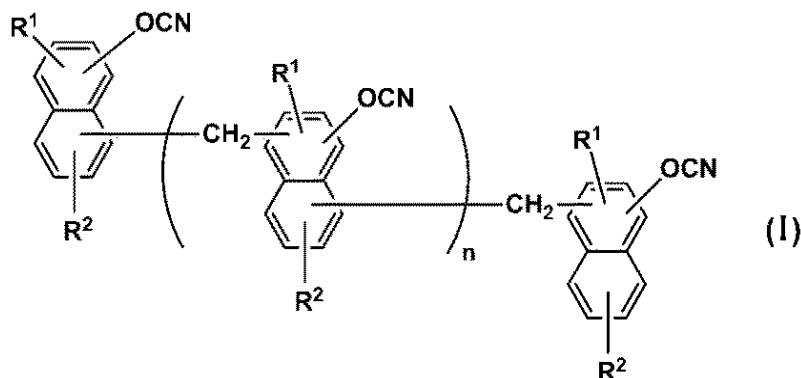
(21) 出願番号	特願2016-7895 (P2016-7895)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成28年1月19日 (2016.1.19)		D I C株式会社
(62) 分割の表示	特願2012-38715 (P2012-38715) の分割	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
原出願日	平成24年2月24日 (2012.2.24)	(72) 発明者	佐藤 泰 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内
		Fターム (参考)	4F072 AA05 AA07 AB09 AB28 AD23 AD45 AG03 AL12 AL13 AL14 4F100 AB17B AB33B AK01A AK41 AK53A AL05A CA02A DH01A EJ82A GB43 JB12A 4J002 GQ01 GQ05
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、その硬化物、半導体封止材料、プリプレグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硬化物において優れた耐熱性と、誘電特性とを兼備した硬化性樹脂組成物、その硬化物、並びに、これらの性能を兼備した、半導体封止材料、プリプレグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムの提供。

【解決手段】 式 (I) で表わされる樹脂構造を有するシアン酸エステル樹脂 (A)、硬化促進剤 (B)、エポキシ樹脂 (C) を必須成分とする硬化性樹脂組成物。



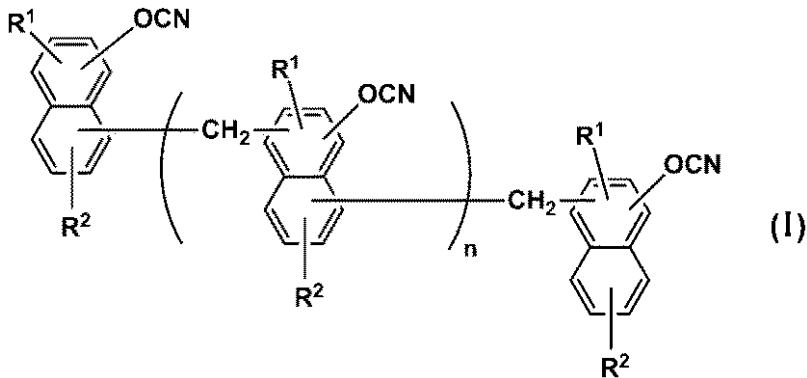
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造式 (I)

【化 1】



10

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～4 の炭化水素基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基を表し、 n は 0～10 の整数である。)

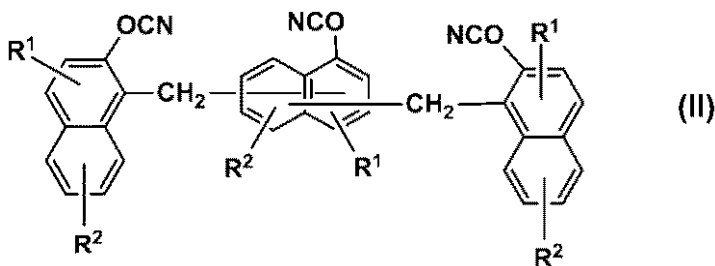
で表わされる樹脂構造を有するシアン酸エステル樹脂 (A)、硬化促進剤 (B) 及びエポキシ樹脂 (C) を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記シアン酸エステル樹脂 (A) が、下記構造式 (II)

20

【化 2】



で表される 3 量体型シアン酸エステル化合物を、シアン酸エステル樹脂 (A) の前駆体であるナフトールノボラック樹脂における、該ナフトールノボラック樹脂中の 3 量体型ナフトール化合物が GPC 測定における面積比率が 15～35% の範囲となる割合で含むものである請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 3】

前記シアン酸エステル樹脂 (A) が、シアナト基当量 175～400 g/eq. の範囲にあるものである請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物。

【請求項 5】

請求項 1～3 の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物における各成分に、更に無機質充填材を組成物中 70～95 質量% となる割合で含有することを特徴とする半導体封止材料。

40

【請求項 6】

請求項 1～3 の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物と補強基材を有する含浸基材の半硬化物であるプリプレグ。

【請求項 7】

請求項 1～3 の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物の板状賦形物と銅箔とからなる回路基板。

【請求項 8】

請求項 1～3 の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と基材フィルムとからなる

50

ビルドアップフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は得られるその硬化物において優れた耐熱性と、誘電特性とを発現させる硬化性樹脂組成物、その硬化物、並びに、優れた耐熱性と誘電特性とを兼備した、半導体封止材料、プリプレグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子工業や通信、コンピューターなどの分野において使用される周波数はギガヘルツ帯のような高周波領域になりつつある。このような高周波領域で用いられる電気用積層板などの絶縁層には低誘電率、低誘電正接の材料が求められている。このため各種の低誘電率、低誘電正接樹脂が開発されてきた。中でもシアン酸エステル化合物は熱硬化性樹脂として、硬化後の誘電率、誘電正接の誘電特性が優れている。代表的なシアン酸エステル化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)誘導体であるビスフェノールA型シアン酸エステル化合物が知られている(下記特許文献1参照)。

【0003】

しかし、該化合物を含む従来のシアン酸エステル樹脂組成物では、一般に電子回路基板のマトリックス樹脂として用いられるエポキシ樹脂組成物、ポリエステル樹脂組成物、フェノール樹脂組成物、ポリイミド樹脂組成物等に比べて、高周波領域とくにギガヘルツ帯での誘電特性に優れるものの、現在要求されている一層高い誘電特性を満足するレベルにない。加えて、近年、環境問題に対する法規制等により、鉛を使用しない高融点はんだが主流となっており、この鉛フリーはんだは従来の共晶はんだよりも使用温度が約20～40℃高くなることから、電子回路基板のマトリックス樹脂には、より高い耐熱性が要求されているところ、前記シアン酸エステル樹脂組成物は十分な耐熱性が得られないものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-69156号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明が解決しようとする課題は、その硬化物において優れた耐熱性と、誘電特性とを発現させる硬化性樹脂組成物、その硬化物、並びに、優れた耐熱性と誘電特性とを兼備した、半導体封止材料、プリプレグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、ナフトールとホルムアルデヒドとを所定の条件下に反応させて得られるナフトールノボラック樹脂をシアン酸エステル化したシアン酸エステル樹脂が、その硬化物において、低誘電率、低誘電正接を有しつつ、かつ、優れた耐熱性を兼備させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、下記構造式(I)

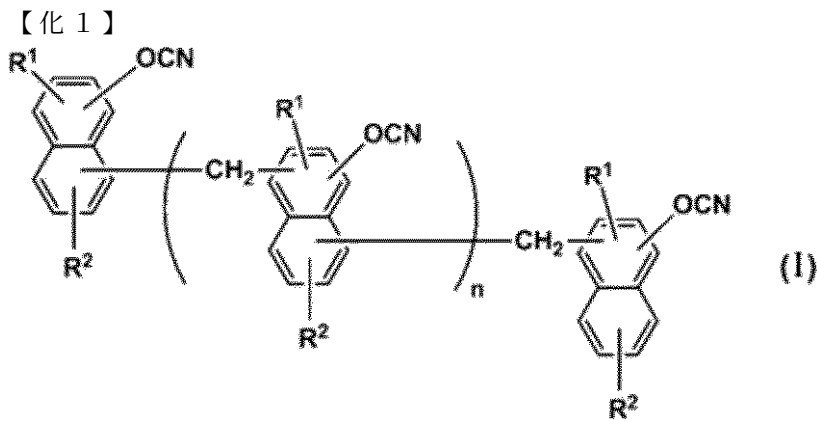
【0008】

10

20

30

40



10

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～4 の炭化水素基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基を表し、 n は 0～10 の整数である。)

で表わされる樹脂構造を有することを特徴とするシアン酸エステル樹脂 (A) と、硬化促進剤 (B) とエポキシ樹脂 (C) とを必須成分とすることを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

【0009】

本発明は、更に、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物に関する。

【0010】

本発明は、更に、前記硬化性樹脂組成物におけるシアン酸エステル樹脂 (A)、及び硬化促進剤 (B)、エポキシ樹脂 (C) に加え、更に無機質充填材を組成物中 70～95 質量%となる割合で含有する硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする半導体封止材料に関する。

20

【0011】

本発明は、更に、前記硬化性樹脂組成物を有機溶剤に希釈したものを補強基材に含浸し、得られる含浸基材を半硬化させることによって得られるプリプレグに関する。

【0012】

本発明は、更に、前記硬化性樹脂組成物を有機溶剤に希釈したワニスを得、これを板状に賦形したものと銅箔とを加熱加圧成型することにより得られる回路基板に関する。

30

【0013】

本発明は、更に、前記硬化性樹脂組成物を有機溶剤に希釈したものを基材フィルム上に塗布し、乾燥させることを特徴とするビルドアップフィルムに関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、その硬化物において優れた耐熱性と、誘電特性とを発現させる硬化性樹脂組成物、その硬化物、並びに、優れた耐熱性と誘電特性とを兼備した、半導体封止材料、プリプレグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】図 1 は、合成例 1 で得られたナフトール樹脂 (A-1) の GPC チャートである。

40

【図 2】図 2 は、合成例 2 で得られたナフトール樹脂 (A-2) の GPC チャートである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

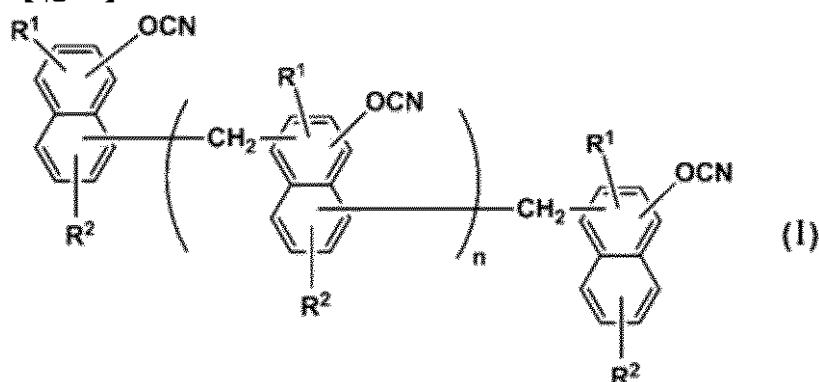
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いるシアン酸エステル樹脂 (A) は、前記した通り、下記構造式 (I)

【0017】

50

【化 2】



10

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1～4 の炭化水素基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基を表し、 n は 0～10 の整数である。)

で表わされる樹脂構造を有するものである。

【0018】

このように前記シアン酸エステル樹脂 (A) は、所謂、ナフトールノボラック構造を基本骨格としており、そのため前記シアン酸エステル樹脂 (A) の硬化物における分子運動が抑制される結果、優れた耐熱性を発現する。なお、上記構造式 1 において、ナフタレン環上のメチレン基の結合位置は任意の部位である。

【0019】

20

ここで、前記構造式 1 中の R^1 は、前記した通り、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基である。ここで、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数 1～4 のアルキル基、前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロピルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基等の炭素原子数 1～4 のアルコキシ基が挙げられる。本発明では、 R^1 として、特に、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基であることが好ましく、なかでも、硬化物の耐熱性に優れる点から水素原子であることが好ましい。

【0020】

また、構造式 1 中のシアナト基の結合位置は、ナフタレン骨格の 1 位、2 位の何れであってもよいが、本発明では 1 位であることが最終的に得られる前記シアン酸エステル樹脂 (A) の硬化物における耐熱性に優れる点から好ましい。更に、本発明では前記 1-シアナトナフタレン骨格と 2-シアナトナフタレン骨格とが共存していてもよく、この場合、両者の存在比率は、1-シアナトナフタレン骨格 1 モルに対して 2-シアナトナフタレン骨格が 1.2 モル以下となる割合であることが、硬化物における耐熱性が良好なものとなる点から好ましい。

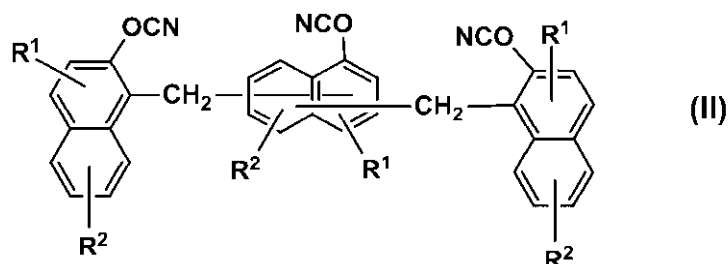
30

【0021】

更に、本発明では、前記シアン酸エステル樹脂 (A) 中に下記構造式 (II)

【0022】

【化 3】



40

で表される 3 量体型シアン酸エステル化合物 (X1) を含むことが、分子レベルでの配向性が高く、その硬化物において優れた低誘電率、低誘電正接を発現する点から好ましい。

【0023】

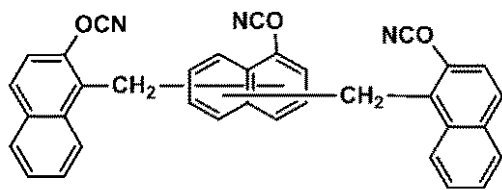
斯かる 3 量体型シアン酸エステル化合物 (X1) は、具体的には、下記構造式 1-1～

50

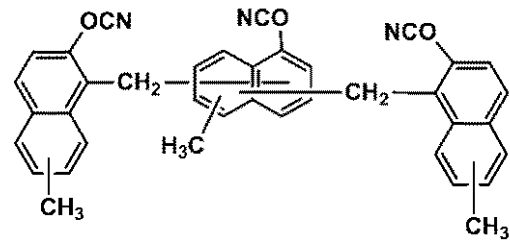
1 - 6

【 0 0 2 4 】

【 化 4 】

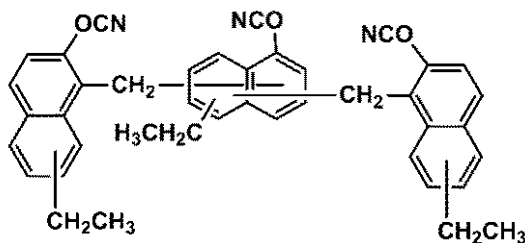


1-1

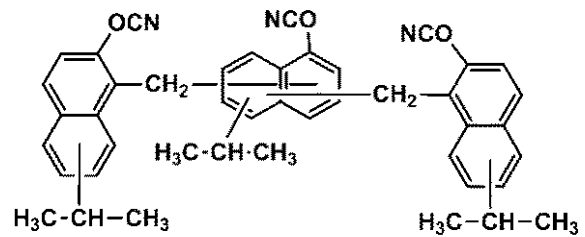


1-2

10

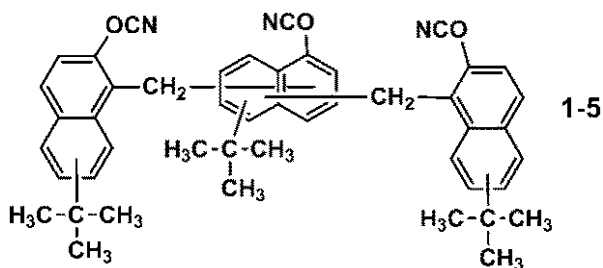


1-3

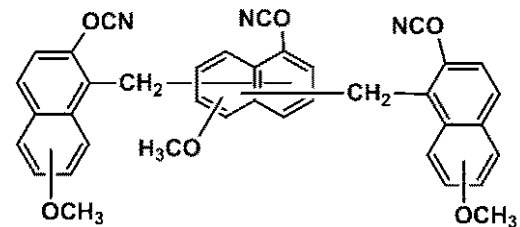


1-4

20



1-5



1-6

で表される化合物が挙げられる。これらのなかでも特に前記構造式 1 - 1 で表されるもの、即ち、前記構造式 (I) における R^1 及び R^2 が、全て水素原子であるものが、耐熱性が優れる点から好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

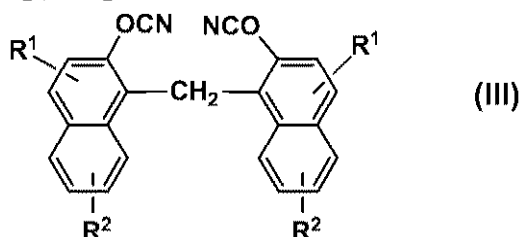
前記シアン酸エステル樹脂 (A) 中の 3 量体型シアン酸エステル化合物 (X 1) の存在割合は、前記シアン酸エステル樹脂 (A) の前駆体であるナフトールノボラック樹脂における、該ナフトールノボラック樹脂中の、3 量体型シアン酸エステル化合物 (X 1) の前駆体 (3 量体型ナフトール化合物) の GPC 測定における面積比率が 1 5 ~ 3 5 % の範囲となる割合であることが、溶剤溶解性に優れる点から好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、本発明では、シアン酸エステル樹脂 (A) は、前記 3 量体型シアン酸エステル化合物に加え、更に、下記構造式 (III)

40

【 化 5 】



(III)

で表される 2 量体型シアン酸エステル化合物 (X 2) を含むものが、その硬化物において

50

優れた低誘電率、低誘電正接を発現する点から好ましい。

【0027】

ここで、シアン酸エステル樹脂（A）中の2量体型シアン酸エステル化合物（X2）の存在割合は、シアン酸エステル樹脂（A）の前駆体であるナフトールノボラック樹脂における、該ナフトールノボラック樹脂中の、2量体型シアン酸エステル化合物（X2）の前駆体（2量体型ナフトール化合物）のGPC測定における面積比率が1～25%となる範囲の割合であることが、優れた溶剤溶解性を発現することができ、プリント配線基板用ワニスとしての利用が可能となる点から好ましい。

【0028】

ここで、本発明におけるシアン酸エステル樹脂（A）の前駆体であるナフトールノボラック樹脂に占める、3量体型ナフトール化合物及び2量体型ナフトール化合物の含有率とは、下記の条件によるGPC測定によって計算される、本発明におけるナフトールノボラック樹脂の全ピーク面積に対する、前記各構造体のピーク面積の存在割合である。

<GPC測定条件>

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準：前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

（使用ポリスチレン）

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料：樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（50μl）。

【0029】

以上詳述した本発明で用いるシアン酸エステル樹脂（A）は、例えば、下記方法1又は方法2によって、ナフトールノボラック樹脂を得（工程1）、次いで、得られたナフトールノボラック樹脂と、ハロゲン化シアンを反応させる（工程2）方法が挙げられる。

【0030】

ここで、工程1は具体的には、下記方法1及び方法2が挙げられる。

方法1：

有機溶剤及びアルカリ触媒の存在下、β-ナフトール化合物とホルムアルデヒドとを反応

10

20

30

40

50

させ、次いで、ホルムアルデヒドの存在下、 α -ナフトール化合物を加え反応させて、ナフトール樹脂を得、目的とするナフトール樹脂を得る方法。

方法 2 :

有機溶剤及びアルカリ触媒の存在下、 α -ナフトール化合物、 β -ナフトール化合物、及びホルムアルデヒドを反応させてナフトール樹脂を得る方法。

【0031】

本発明では、上記方法 1 又は 2 において、反応触媒として、アルカリ触媒を用いること、及び、有機溶剤を原料成分に対して少なく使用することにより、前記 3 量体型シアン酸エステル化合物 (X 1) の前駆体である 3 量体型ナフトール化合物 (x 1) (以下、これを「3 量体 (x 1)」と略記する。)、及び前記 2 量体型シアン酸エステル化合物 (X 2) の前駆体である 2 量体型ナフトール化合物 (x 2) (以下、これを「2 量体 (x 2)」と略記する。) 樹脂のナフトール樹脂中の存在割合を所定範囲に調整することができ、かつ、前記高分子量成分の存在比率も適性範囲となる。

10

【0032】

ここで用いるアルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、金属ナトリウム、金属リチウム、水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機アルカリ類などが挙げられる。その使用量は、原料成分である α -ナフトール化合物、 β -ナフトール化合物、及び必要により前記他のノボラック樹脂のフェノール性水酸基の総数に対して、モル基準で 0.01 ~ 2.0 倍量となる範囲であることが好ましい。

20

【0033】

また、有機溶剤としては、メチルセロソルブ、イソプロピルアルコール、エチルセロソルブ、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。これらのなかでもとりわけ比較的重縮合体が高分子量化する点からイソプロピルアルコールが好ましい。

本発明における有機溶剤の使用量は、原料成分である α -ナフトール化合物及び β -ナフトール化合物、更に、他のノボラック樹脂を併用する場合には、原料となる α -ナフトール化合物及び β -ナフトール化合物の総質量 100 質量部あたり、5 ~ 30 質量部の範囲であることが、前記 3 量体 (x 1)、前記 2 量体 (x 2) のナフトール樹脂中の存在割合を所定範囲に調整し易い点から好ましい。

【0034】

30

原料成分である α -ナフトール化合物は、具体的には、 α -ナフトール及びこれらにメチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、メトキシ基等のアルキル基が核置換した化合物等が挙げられ、また、 β -ナフトール化合物は、 β -ナフトール及びこれらにメチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、メトキシ基等のアルキル基が核置換した化合物等が挙げられるこれらのなかでも置換基を有しない α -ナフトール、及び β -ナフトールが、最終的に得られるナフトール樹脂の硬化物における耐熱性が優れる点から好ましい。

【0035】

一方、ここで用いるホルムアルデヒドは、水溶液の状態であるホルマリン溶液でも、固形状態であるパラホルムアルデヒドでもよい。

40

【0036】

前記方法 1 又は方法 2 における α -ナフトール化合物と、 β -ナフトール化合物との使用割合は、モル比 (α -ナフトール化合物 / β -ナフトール化合物) が [1 / 0.4] ~ [1 / 1.2] となる範囲であることが最終的に得られるナフトール樹脂中の各成分比率の調整が容易であることが好ましい。

【0037】

ホルムアルデヒドの反応仕込み比率は、 α -ナフトール化合物及び β -ナフトール化合物の総モル数に対して、ホルムアルデヒドが、モル基準で 0.6 ~ 2.0 倍量となる割合であること、特に、耐熱性に優れる点から、0.6 ~ 1.5 倍量となる割合であることが好ましい。

50

【0038】

また、本発明では、前記した通り、原料成分として α -ナフトール化合物、 β -ナフトール化合物、及びホルムアルデヒドに加え、更に、他のノボラック樹脂を一部併用することができる。ここで、用いる他のノボラック樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂が挙げられ、これらを一部併用することにより最終的に得られるシアン酸エステル樹脂の溶剤溶解性を飛躍的に向上させることができる。これら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は、本発明における耐熱性といった性能を低下させることなく、溶剤溶解性を高めることができる点から軟化点60～120℃のものであることが好ましい。

【0039】

当該他のノボラック樹脂を原料の一部として使用する場合、前記方法1又は方法2における各原料成分の反応仕込み比率は、モル比（ α -ナフトール化合物と β -ナフトール化合物／他のノボラック樹脂中の芳香核数）が $[1/0.06] \sim [1/0.36]$ となる範囲であることが前駆体であるナフトールノボラック樹脂中の各成分比率の調整が容易である点から好ましく、また、ホルムアルデヒドの使用量は、他のノボラック樹脂中の芳香核数、 α -ナフトール化合物、 β -ナフトール化合物の総モル数に対して、当該ホルムアルデヒドが、モル基準で0.6～2.0倍量となる割合であること、特に耐熱性と、溶剤溶解性とのバランスに優れる点から、0.6～1.5倍量となる割合となる範囲であることが好ましい。

【0040】

前記方法1では、反応容器に、所定量の β -ナフトール化合物、ホルムアルデヒド、有機溶剤、及びアルカリ触媒と仕込み、40～100℃にて反応させ、反応終了後、 α -ナフトール化合物（必要に応じて、更にホルムアルデヒド）を加え、40～100℃の温度条件下に反応させて目的とする重縮合体を得ることができる。この場合他のノボラック樹脂を併用する場合には、 α -ナフトール化合物と共に反応容器に加えることが好ましい。

【0041】

反応終了後は、反応終了後、反応混合物のpH値が4～7になるまで中和あるいは水洗処理を行う。中和処理や水洗処理は常法にしたがって行えばよく、例えば酢酸、磷酸、磷酸ナトリウム等の酸性物質を中和剤として用いることができる。中和あるいは水洗処理を行った後、減圧加熱下で有機溶剤を留去し目的とする重縮合体を得ることができる。

【0042】

前記方法2では、反応容器に、所定量の β -ナフトール化合物、 α -ナフトール化合物、ホルムアルデヒド、有機溶剤、アルカリ触媒、及び、他のノボラック樹脂を併用する場合には該ノボラック樹脂を仕込み、40～100℃にて反応させて目的とする重縮合体を得ることができる。この場合他のノボラック樹脂を併用する場合には、 α -ナフトール化合物と共に反応容器に加えることが好ましい。

【0043】

反応終了後は、反応終了後、反応混合物のpH値が4～7になるまで中和あるいは水洗処理を行う。中和処理や水洗処理は常法にしたがって行えばよく、例えば酢酸、磷酸、磷酸ナトリウム等の酸性物質を中和剤として用いることができる。中和あるいは水洗処理を行った後、減圧加熱下で有機溶剤を留去し前駆体であるナフトールノボラック樹脂を得ることができる。

【0044】

次に、工程2として、工程1で得られたナフトールノボラック樹脂を、ハロゲン化シアンと反応させてシアナト化することにより、目的とする前記シアン酸エステル樹脂（A）とすることができる。具体的には、例えばナフトールノボラック樹脂中のフェノール性水酸基の1モルに対し、ハロゲン化シアンを1.05モル～1.5モルとなる割合で用い、反応させることによって得ることができる。

【0045】

ここで、ハロゲン化シアンとしては、塩化シアン、臭化シアン等が挙げられる。また、

上記反応は、塩基性触媒の存在下を行うことが、反応性が良好となる点から好ましく、ここで用いる塩基性触媒としては、トリエチルアミンやトリメチルアミン等の3級アミン類；水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；などの塩基性物質が挙げられる。

【0046】

上記反応においては、有機溶媒存在下で反応することが好ましい。その際使用する有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒やメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒が挙げられる。

【0047】

上記条件にて反応を行った後に、反応液に適量の水を加えて生成塩を溶解する。その後、水洗を繰り返して系内の生成塩を除去した後に、脱水や濾別でさらに精製して、有機溶媒を蒸留で除去して目的とするシアン酸エステル樹脂（A）を得ることができる。

【0048】

このようにして得られるシアン酸エステル樹脂（A）は、該シアン酸エステル樹脂（A）中のシアナト基当量は175～400 g/e q. の範囲であることが耐熱性、低誘電率、低誘電正接が良好となる点から好ましく、特に180～300 g/e q. の範囲であることが好ましい。

【0049】

また、本発明では、前記シアン酸エステル樹脂（A）に加え、更に、前記シアン酸エステル樹脂（A）の他のシアン酸エステル樹脂（A'）を用いることが、組成物の溶剤溶解性が向上し、プリント配線基板用組成物の調整が容易となる点から好ましい。

【0050】

ここで用いるその他のシアン酸エステル樹脂（A'）は、具体的には、多芳香環の2価フェノールのシアン酸エステル樹脂、例えばビス（3，5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタン、ビス（4-シアネートフェニル）メタン、ビス（3-メチル-4-シアネートフェニル）メタン、ビス（3-エチル-4-シアネートフェニル）メタン、ビス（4-シアネートフェニル）-1，1-エタン、ビス（4-シアネートフェニル）-2，2-プロパン、ジ（4-シアネートフェニル）エーテル、ジ（4-シアネートフェニル）チオエーテル、4，4-{1，3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）}ビスフェニルシアネート、4，4-ジシアネートフェニル、2，2-ビス（4-シアネートフェニル）-1，1，1，3，3，3-ヘキシフルオロプロパン等、3価のフェノールのシアン酸エステル樹脂、例えばトリス（4-シアネートフェニル）-1，1，1-エタン、ビス（3，5-ジメチル-4-シアネートフェニル）-4-シアネートフェニル-1，1，1-エタン等、多価フェノールのポリシアン酸エステル、例えばフェノールノボラック型シアネートエステル、クレゾールノボラック型シアネートエステル等、2，7-ジシアナトナフタレン、 α -ナフトールノボラック型シアン酸エステル樹脂、 β -ナフトールノボラック型シアン酸エステル樹脂、 α -ナフトール/ β -ナフトール共縮合型ノボラックのポリシアン酸エステル、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂、1，1-ビス（2，7-ジシアナト-1-ナフチル）アルカン等が挙げられる。これらのなかでも特に前記シアン酸エステル樹脂（A）との相溶性に優れる点から、2，7-ジシアナトナフタレンが好ましい。

【0051】

ここで、その他のシアン酸エステル樹脂（A'）の存在割合は、例えば、全シアン酸エステル樹脂成分中、5～50質量%となる範囲であることが好ましい。

【0052】

なお、前記シアン酸エステル樹脂（A）とその他のシアン酸エステル樹脂（A'）とを混合物として使用する場合、該混合物は、シアナト基当量が175～400 g/e q. であることが耐熱性に優れる点から好ましい。

【0053】

次に、本発明で用いる硬化促進剤（B）は、具体的には、フェノール類、アミン類、ル

10

20

30

40

50

イス酸類、3級スルホニウム塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、エポキシ基含有化合物などが挙げられる。これらの中でも、ノニルフェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、銅、鉛、スズ、マンガン、ニッケル、鉄、亜鉛、コバルト等のカルボン酸塩、チタンテトラ-*n*-ブトキシドとそのポリマー、銅、ニッケル、コバルト等のペンタジオネート塩、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルホスホニウム、オクチル酸亜鉛が、反応時にシアン酸エステル樹脂(A)との相溶性が高く、反応が円滑に進行する上で好ましい。また、反応速度が早く進行する面からは、エポキシ化合物が特に好ましい。

【0054】

前記硬化促進剤(B)の使用量は、例えば、シアン酸エステル樹脂(A) 100質量部あたり0.001~1.00質量部であることが好ましい。

【0055】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記シアン酸エステル樹脂(A)及び前記硬化促進剤(B)に加え、エポキシ樹脂(C)を併用することで、有機溶剤への溶解性や成形性が良好なものとなる。

【0056】

ここで用いるエポキシ樹脂(C)は、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F型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、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、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0057】

これらのなかでもフェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂や、ナフトレン骨格を含有する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、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂や、結晶性のビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、キサントゲン型エポキシ樹脂や、アルコキシ基含有芳香環変性ノボラック型エポキシ樹脂(ホルムアルデヒドでグリシジル基含有芳香環及びアルコキシ基含有芳香環が連結された化合物)等が耐熱性に優れる硬化物が得られる点から特に好ましい。

【0058】

前記エポキシ樹脂(C)の使用量は、本発明の硬化性樹脂組成物中、20~80質量%となる範囲であることが好ましい。

【0059】

また、エポキシ樹脂用硬化剤を併用してもよい。ここで用いるエポキシ樹脂用硬化剤は、具体的には、アミン系化合物としてはジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられ、アミド系化合物としては、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられ、酸無水物系化合物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、フェノール系化合物としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂(ザイロック

樹脂)、ナフトールアラルキル樹脂、トリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック樹脂、ビフェニル変性フェノール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール化合物)、ビフェニル変性ナフトール樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価ナフトール化合物)、アミノトリアジン変性フェノール樹脂(メラミン、ベンゾグアナミンなどでフェノール核が連結された多価フェノール化合物)やアルコキシ基含有芳香環変性ノボラック樹脂(ホルムアルデヒドでフェノール核及びアルコキシ基含有芳香環が連結された多価フェノール化合物)等の多価フェノール化合物が挙げられる。

【0060】

エポキシ樹脂(C)を用いる場合、必要に応じて本発明の硬化性樹脂組成物に硬化促進剤を適宜併用することもできる。前記硬化促進剤としては種々のものを使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。特に半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第3級アミンでは1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-ウンデセン(DBU)が好ましい。

【0061】

前記硬化性樹脂組成物は、シアン酸エステル樹脂(A)及び前記硬化促進剤(B)に加え、更にビスマレイミド(D)を含んでいてもよい。

【0062】

前記ビスマレイミド(D)は、1分子中に2個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体的な例としては、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド等のN-脂肪族マレイミド; N-フェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド等のN-芳香族マレイミド; 4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、ビス(3-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-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)メタン等のビスマレイミド類が挙げられる。

【0063】

これらの中でも特に硬化物の耐熱性が良好なものとなる点からビスマレイミド類が好ましく、特に4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、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)メタンが好ましい。

【0064】

上記ビスマレイミド(D)を用いる場合、必要に応じて、硬化促進剤を用いることができる。ここで使用できる硬化促進剤としては、アミン化合物、フェノール化合物、酸無水物、イミダゾール類、有機金属塩などが挙げられる。

【0065】

以上詳述した本発明の硬化性樹脂組成物は、特にプリント配線基板用ワニスにする場合、上記各成分の他に有機溶剤(E)を配合することが好ましい。ここで使用し得る前記有機溶剤(E)としては、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、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が挙げられ、その選択や適正な使用量は用途によって適宜選択し得るが、例えば、プリント配線板用途では、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド等の沸点が160℃以下の極性溶剤であることが好ましく、また、不揮発分40~80質量%となる割合で

使用することが好ましい。一方、ビルドアップ用接着フィルム用途では、有機溶剤（E）として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましく、また、不揮発分30～60質量%となる割合で使用することが好ましい。

【0066】

また、上記硬化性樹脂組成物は、難燃性を発揮させるために、例えばプリント配線板の分野においては、信頼性を低下させない範囲で、実質的にハロゲン原子を含有しない非ハロゲン系難燃剤を配合してもよい。

10

【0067】

前記非ハロゲン系難燃剤としては、例えば、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等が挙げられ、それらの使用に際しても何等制限されるものではなく、単独で使用しても、同一系の難燃剤を複数用いても良く、また、異なる系の難燃剤を組み合わせ用いることも可能である。

【0068】

前記リン系難燃剤としては、無機系、有機系のいずれも使用することができる。無機系化合物としては、例えば、赤リン、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム類、リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物が挙げられる。

20

【0069】

また、前記赤リンは、加水分解等の防止を目的として表面処理が施されていることが好ましく、表面処理方法としては、例えば、（i）水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、硝酸ビスマス又はこれらの混合物等の無機化合物で被覆処理する方法、（ii）水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物、及びフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂の混合物で被覆処理する方法、（iii）水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等の無機化合物の被膜の上にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂で二重に被覆処理する方法等が挙げられる。

30

【0070】

前記有機リン系化合物としては、例えば、リン酸エステル化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、有機系含窒素リン化合物等の汎用有機リン系化合物の他、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド、10-(2, 5-ジヒドロオキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド、10-(2, 7-ジヒドロオキシナフチル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン=10-オキシド等の環状有機リン化合物、及びそれをエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の化合物と反応させた誘導体等が挙げられる。

【0071】

それらの配合量としては、リン系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物100質量部中、赤リンを非ハロゲン系難燃剤として使用する場合は0.1～2.0質量部の範囲で配合することが好ましく、有機リン化合物を使用する場合は同様に0.1～10.0質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.5～6.0質量部の範囲で配合することが好ましい。

40

【0072】

また前記リン系難燃剤を使用する場合、該リン系難燃剤にハイドロタルサイト、水酸化マグネシウム、ホウ化合物、酸化ジルコニウム、黒色染料、炭酸カルシウム、ゼオライト

50

、モリブデン酸亜鉛、活性炭等を併用してもよい。

【0073】

前記窒素系難燃剤としては、例えば、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、フェノチアジン等が挙げられ、トリアジン化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物が好ましい。

【0074】

前記トリアジン化合物としては、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メロン、メラム、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、ポリリン酸メラミン、トリグアナミン等の他、例えば、(i) 硫酸グアニルメラミン、硫酸メレム、硫酸メラムなどの硫酸アミノトリアジン化合物、(ii) フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール類と、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ホルムグアナミン等のメラミン類およびホルムアルデヒドとの共縮合物、(iii) 前記(ii)の共縮合物とフェノールホルムアルデヒド縮合物等のフェノール樹脂類との混合物、(iv) 前記(ii)、(iii)を更に桐油、異性化アマニ油等で変性したもの等が挙げられる。

【0075】

前記シアヌル酸化合物の具体例としては、例えば、シアヌル酸、シアヌル酸メラミン等を挙げることができる。

【0076】

前記窒素系難燃剤の配合量としては、窒素系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物100質量部中、0.05～10質量部の範囲で配合することが好ましく、特に0.1～5質量部の範囲で配合することが好ましい。

【0077】

また前記窒素系難燃剤を使用する際、金属水酸化物、モリブデン化合物等を併用してもよい。

【0078】

前記シリコン系難燃剤としては、ケイ素原子を含有する有機化合物であれば特に制限がなく使用でき、例えば、シリコンオイル、シリコンゴム、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0079】

前記シリコン系難燃剤の配合量としては、シリコン系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物100質量部中、0.05～20質量部の範囲で配合することが好ましい。また前記シリコン系難燃剤を使用する際、モリブデン化合物、アルミナ等を併用してもよい。

【0080】

前記無機系難燃剤としては、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩化合物、金属粉、ホウ素化合物、低融点ガラス等が挙げられる。

【0081】

前記金属水酸化物の具体例としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

【0082】

前記金属酸化物の具体例としては、例えば、モリブデン酸亜鉛、三酸化モリブデン、スズ酸亜鉛、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等を挙げることができる。

【0083】

前記金属炭酸塩化合物の具体例としては、例えば、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸鉄、炭酸コバルト、炭酸チタン等を挙げることができる。

【0084】

前記金属粉の具体例としては、例えば、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ等を挙げることができる。

【0085】

前記ホウ素化合物の具体例としては、例えば、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸、ホウ砂等を挙げることができる。

10

【0086】

前記低融点ガラスの具体例としては、例えば、シーブリー（ボクスイ・ブラウン社）、水和ガラス $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{MgO}$ 系、 $\text{P} - \text{Sn} - \text{O} - \text{F}$ 系、 $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系、ホウ珪酸鉛系等のガラス状化合物を挙げることができる。

【0087】

前記無機系難燃剤の配合量としては、無機系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.05～20 質量部の範囲で配合することが好ましく、特に 0.5～15 質量部の範囲で配合することが好ましい。

20

【0088】

前記有機金属塩系難燃剤としては、例えば、フェロセン、アセチルアセトナート金属錯体、有機金属カルボニル化合物、有機コバルト塩化合物、有機スルホン酸金属塩、金属原子と芳香族化合物又は複素環化合物がイオン結合又は配位結合した化合物等が挙げられる。

【0089】

前記有機金属塩系難燃剤の配合量としては、有機金属塩系難燃剤の種類、硬化性樹脂組成物の他の成分、所望の難燃性の程度によって適宜選択されるものであるが、例えば、エポキシ樹脂、硬化剤、非ハロゲン系難燃剤及びその他の充填材や添加剤等全てを配合した硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.005～10 質量部の範囲で配合することが好ましい。

30

【0090】

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて無機質充填材を配合することができる。前記無機質充填材としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化珪素、水酸化アルミ等が挙げられる。前記無機充填材の配合量を特に大きくする場合は溶融シリカを用いることが好ましい。前記溶融シリカは破碎状、球状のいずれでも使用可能であるが、溶融シリカの配合量を高め且つ成形材料の溶融粘度の上昇を抑制するためには、球状のものを主に用いる方が好ましい。更に球状シリカの配合量を高めるためには、球状シリカの粒度分布を適当に調整することが好ましい。その充填率は難燃性を考慮して、高い方が好ましく、硬化性樹脂組成物の全体量に対して 20 質量%以上が特に好ましい。また導電ペーストなどの用途に使用する場合は、銀粉や銅粉等の導電性充填剤を用いることができる。

40

【0091】

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、顔料、乳化剤等の種々の配合剤を添加することができる。

【0092】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。

50

本発明のエポキシ樹脂、硬化剤、更に必要により硬化促進剤の配合された本発明の硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。該硬化物としては積層物、注型物、接着層、塗膜、フィルム等の成形硬化物が挙げられる。

【0093】

本発明の硬化性樹脂組成物が用いられる用途としては、半導体封止材料、プリント配線板材料、樹脂注型材料、接着剤、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム等が挙げられる。また、これら各種用途のうち、プリント配線板や電子回路基板用絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム用途では、コンデンサ等の受動部品やICチップ等の能動部品を基板内に埋め込んだ所謂電子部品内蔵用基板用の絶縁材料として用いることができる。これらの中でも、高耐熱性、低熱膨張性、及び溶剤溶解性といった特性からプリント配線板材料やビルドアップ用接着フィルムに用いることが好ましい。

10

【0094】

本発明の硬化性樹脂組成物から半導体封止材料を調整するには、前記シアン酸エステル樹脂(A)、及び硬化促進剤(B)、エポキシ樹脂(C)及び無機充填剤等の配合剤を必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に溶融混合して得ることができる。その際、無機充填剤としては、通常、溶融シリカが用いられるが、パワートランジスタ、パワーIC用高熱伝導半導体封止材としては、溶融シリカよりも熱伝導率の高い結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などの高充填化、または溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などが挙げられる。その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部当たり、無機充填剤を30～95質量%の範囲が用いることが好ましく、中でも、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上が特に好ましく、それらの効果を格段に上げるためには、80質量部以上が一層その効果を高めることができる。半導体パッケージ成形としては、該組成物を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50～200℃で2～10時間に加熱することにより成形物である半導体装置を得る方法が挙げられる。

20

【0095】

ここで、本発明の硬化性樹脂組成物からプリント回路基板を製造するには、前記有機溶剤(E)を含むワニス状の硬化性樹脂組成物を、更に有機溶剤(E)を配合してワニス化した樹脂組成物を、補強基材に含浸し銅箔を重ねて加熱圧着させる方法が挙げられる。ここで使用し得る補強基材は、紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド紙、アラミド布、ガラスマット、ガラスロービング布などが挙げられる。かかる方法を更に詳述すれば、先ず、前記したワニス状の硬化性樹脂組成物を、用いた溶剤種に応じた加熱温度、好ましくは50～170℃で加熱することによって、硬化物であるプリプレグを得る。この時用いる樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20～60質量%となるように調製することが好ましい。次いで、上記のようにして得られたプリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1～10MPaの加圧下に170～300℃で10分～3時間、加熱圧着させることにより、目的とするプリント回路基板を得ることができる。

30

【0096】

本発明の硬化性樹脂組成物を導電ペーストとして使用する場合には、例えば、微細導電性粒子を該硬化性樹脂組成物中に分散させ異方性導電膜用組成物とする方法、室温で液状である回路接続用ペースト樹脂組成物や異方性導電接着剤とする方法が挙げられる。

40

【0097】

本発明の硬化性樹脂組成物からビルドアップ基板用層間絶縁材料を得る方法としては例えば、ゴム、フィラーなどを適宜配合した当該硬化性樹脂組成物を、回路を形成した配線基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる。その後、必要に応じて所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって、凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する。前記めっき方法としては、無電解めっき、電解めっき処理が好ましく、また前記粗

50

化剤としては酸化剤、アルカリ、有機溶剤等が挙げられる。このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップして形成することにより、ビルドアップ基盤を得ることができる。但し、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行う。また、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、 $170 \sim 300^{\circ}\text{C}$ で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を作製することも可能である。

【0098】

本発明の硬化性樹脂組成物からビルドアップフィルムを製造する方法は、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物を、支持フィルム上に塗布し樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用のビルドアップフィルムとする方法が挙げられる。

10

【0099】

本発明の硬化性樹脂組成物をビルドアップフィルムに用いる場合、該フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（通常 $70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するように上記各成分を配合することが好ましい。

【0100】

ここで、多層プリント配線板のスルーホールの直径は通常 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 、深さは通常 $0.1 \sim 1.2 \text{ mm}$ であり、通常この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールの $1/2$ 程度充填されることが望ましい。

20

【0101】

上記した接着フィルムを製造する方法は、具体的には、ワニス状の本発明の硬化性樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、このワニス状の組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて硬化性樹脂組成物の層（X）を形成させることにより製造することができる。

【0102】

形成される層（X）の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする。回路基板が有する導体層の厚さは通常 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚みを有するのが好ましい。

30

【0103】

なお、本発明における層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

【0104】

前記した支持フィルム及び保護フィルムは、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、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。

40

【0105】

支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0106】

上記した支持フィルム（Y）は、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。接着フィルムを加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。硬化後に剥

50

離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。

【0107】

次に、上記のようして得られた接着フィルムを用いて多層プリント配線板を製造する方法は、例えば、層(X)が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、層(X)を回路基板に直接接するように、回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はパッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。またラミネートを行う前に接着フィルム及び回路基板を必要により加熱(プレヒート)しておいてもよい。

【0108】

ラミネートの条件は、圧着温度(ラミネート温度)を好ましくは70～140℃、圧着圧力を好ましくは1～11kgf/cm²(9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²)とし、空気圧20mmHg(26.7hPa)以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

【0109】

本発明の硬化物を得る方法としては、一般的な硬化性樹脂組成物の硬化方法に準拠すればよいが、例えば加熱温度条件は、組み合わせる硬化剤の種類や用途等によって、適宜選択すればよいが、上記方法によって得られた組成物を、20～300℃程度の温度範囲で加熱すればよい。

【実施例】

【0110】

以下、本発明を、実施例、比較例により具体的に説明する。尚、GPC、IR、MSスペクトルは以下の条件にて測定した。

【0111】

1) GPC: 測定条件は以下の通り。

測定装置 : 東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム : 東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+ 東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器 : RI (示差屈折径)

データ処理 : 東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」

測定条件 : カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準 : 前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で 1.0 質量% のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (50 μ l)。

【0112】

2) IR : FT-IR (日本分光株式会社製「FT/IR-550」) にて測定。

【0113】

3) MS : 島津バイオテック製 AXIMA-TOF 2

測定モード: linear

積算回数: 50 回

試料組成: sample / DHBA / NaTFA / THF = 9.4 mg / 104.7 mg / 6.3 mg / 1 ml

10

【0114】

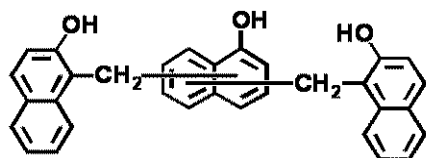
合成例 1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、 β -ナフトール 115 質量部 (0.80 モル)、イソプロピルアルコール 130 部、37 質量% ホルマリン水溶液 135 質量部 (1.66 モル)、49% 水酸化ナトリウム 5 質量部 (0.06 モル) を仕込み、室温から 80 $^{\circ}$ C まで攪拌しながら昇温し、80 $^{\circ}$ C で 1 時間攪拌した。続いて、 α -ナフトール 173 質量部 (1.20 モル) を仕込み、さらに 80 $^{\circ}$ C で 1 時間攪拌した。反応終了後、第 1 リン酸ソーダ 10 質量部を添加して中和した後、メチルイソブチルケトン 600 質量部加え、水 150 質量部で 3 回洗浄を繰り返した後に、加熱減圧下乾燥してナフトールノボラック樹脂 (A-1) 280 質量部得た。得られたナフトールノボラック樹脂 (A-1) の水酸基当量は 153 グラム/当量であり、GPC チャートを図 1 に示す。GPC チャートから 3 量体 (x1) の含有率は 22.0%、2 量体 (x2) の含有率は 3.6% であった。

20

【0115】

【化 6】



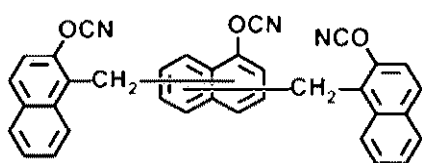
30

続いて、滴下ロート、温度計、攪拌装置、加熱装置、冷却還流管を取り付けた 4 口フラスコに窒素ガスを流しながら、臭化シアン 106 g (1.0 モル) とナフトールノボラック樹脂 (A-1) 77 g (0.5 モル) を仕込みアセトン 1000 g に溶解させた後、-3 $^{\circ}$ C に冷却した。次に、トリエチルアミン 111 g (1.1 モル) を滴下ロートに仕込み、攪拌しながらフラスコ内温が 10 $^{\circ}$ C 以上にならない様な速度で滴下した。滴下終了後、2 時間 10 $^{\circ}$ C 以下の温度下で攪拌し、生じた沈澱を濾過により除いた後、大量の水に注ぎ再沈した。これを塩化メチレンで抽出し、水洗することによりシアン酸エステル樹脂 (A-2) を 74 g 得た。この化合物の IR スペクトルは 2264 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、かつ水酸基の吸収は示さず、また MS スペクトルが 531 のピークを示したことから、下記構造式で表されるシアン酸エステル樹脂を含むものであることが確認された。

40

【0116】

【化 7】



【0117】

合成例 2

50

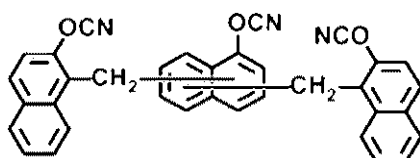
温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、 β -ナフトール 144 質量部 (1.00 モル)、 α -ナフトール 144 質量部 (1.00 モル)、軟化点 75℃ (B & R 法) のクレゾールノボラック樹脂 48 質量部 (クレゾール骨格のモル数 : 0.40 モル)、イソプロピルアルコール 150 質量部、37%ホルマリン水溶液 130 部 (1.60 モル)、49%水酸化ナトリウム 5 質量部 (0.06 モル) を仕込み、室温から 75℃ まで攪拌しながら昇温し、80℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、第 1 リン酸ソーダ 10 質量部を添加して中和した後、メチルイソブチルケトン 700 質量部加え、水 150 質量部で 3 回洗浄を繰り返した後に、加熱減圧下乾燥してナフトールノボラック樹脂 (A-2) 355 質量部得た。得られたナフトールノボラック樹脂 (A-2) の水酸基当量は 148 グラム/当量であり、GPC チャートを図 2 に示す。GPC チャートから 3 量体 (x 1) の含有率は 28.0%、2 量体 (x 2) の含有率は 6.4% であった。続いて、滴下ロート、温度計、攪拌装置、加熱装置、冷却還流管を取り付けた 4 口フラスコに窒素ガスを流しながら、臭化シアン 106 g (1.0 モル) とナフトールノボラック樹脂 (A-3) 74 g (0.5 モル) を仕込みアセトン 1000 g に溶解させた後、-3℃ に冷却した。次に、トリエチルアミン 111 g (1.1 モル) を滴下ロートに仕込み、攪拌しながらフラスコ内温が 10℃ 以上にならない様な速度で滴下した。滴下終了後、2 時間 10℃ 以下の温度下で攪拌し、生じた沈澱を濾過により除いた後、大量の水に注ぎ再沈した。これを塩化メチレンで抽出し、水洗することによりシアン酸エステル樹脂 (A-4) を 70 g 得た。この化合物の IR スペクトルは 2264 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、かつ水酸基の吸収は示さず、また MS スペクトルが 531 のピークを示したことから、下記構造式で表されるシアン酸エステル樹脂を含むものであることが確認された。

10

20

【0118】

【化 8】



【0119】

30

実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 2

シアン酸エステル樹脂として、LONZA 製「BA-200」(ビスフェノール A 型シアン酸エステル樹脂)、硬化促進剤としてオクチル酸亜鉛、エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-680」) を用いて表 1 に示した組成で配合し、プレスで 200℃ の温度で 10 分間成型した後、200℃ の温度で 5 時間後硬化して作成した。耐熱性、誘電率、誘電正接は下記の方法で測定し結果を表 1 に示した。尚、表 1 中の配合量は質量基準である。

【0120】

<耐熱性 (ガラス転移温度)>

粘弾性測定装置 (DMA: レオメトリック社製固体粘弾性測定装置 RSA II、レクタングュラーテンション法; 周波数 1 Hz、昇温速度 3℃/min) を用いて、弾性率変化が最大となる ($\tan \delta$ 変化率が最も大きい) 温度をガラス転移温度として評価した。

40

【0121】

<誘電率及び誘電正接の測定>

JIS-C-6481 に準拠し、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「HP4291B」により、絶乾後 23℃、湿度 50% の室内に 24 時間保管した後の試験片の 1 GHz での誘電率および誘電正接を測定した

【0122】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
シアン酸 エステル樹脂	A-2	50			
	A-4		50		
	BA-200			100	50
硬化触媒	オクチル酸亜鉛	0.01	0.01	0.01	0.01
エポキシ樹脂	N-680	50	50		50
耐熱性 (°C)		295	285	260	235
誘電率		2.7	2.7	2.9	3.1
誘電正接		0.006	0.006	0.008	0.01

10

【0123】

表 1 の脚注：

A-2：合成例 1 で得られたシアン酸エステル樹脂 (A-2)

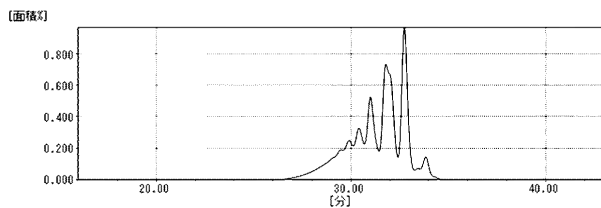
A-4：合成例 2 で得られたシアン酸エステル樹脂 (A-4)

N-680：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製「EPICLON N-680」、軟化点 87°C)

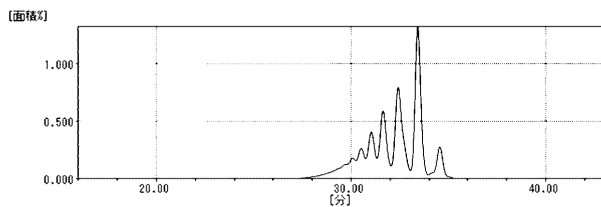
BA-200：LONZA 製「BA-200」(ビスフェノール A 型シアン酸エステル樹脂)

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 3 2 B	15/01	(2006.01)	B 3 2 B 15/01 H	5 E 3 1 6
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K 1/03 6 1 0 M	
H 0 5 K	3/46	(2006.01)	H 0 5 K 3/46 T	
H 0 1 L	23/29	(2006.01)	H 0 1 L 23/30 R	
H 0 1 L	23/31	(2006.01)		

Fターム(参考) 4J036 AA01 AF06 CD14 DA01 DB16 JA07 JA08
 4M109 AA01 CA21 EA02 EB04 EB06 EB07 EB08 EB09 EB13 EC01
 EC05
 5E316 AA02 AA12 CC02 CC12 DD02 EE31 GG28 HH06