

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170375 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 8/28 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012347
- (22) 国際出願日: 2017年3月27日(27.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-070165 2016年3月31日(31.03.2016) JP
特願 2016-070166 2016年3月31日(31.03.2016) JP
特願 2016-070167 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古賀 将太(KOGA, Shota); 〒1258601 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 Tokyo (JP). 高野 健太郎(TAKANO, Kentaro); 〒1258601 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 Tokyo (JP). 片桐 誠之(KATAGIRI, Masayuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 安田 祥宏(YASUDA, Yoshihiro); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 辻本 智雄(TSUJIMOTO,

Tomoo); 〒1008324 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 Tokyo (JP).

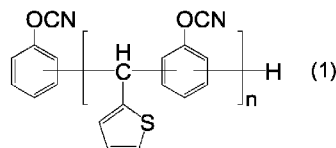
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CYANIC ACID ESTER COMPOUND AND METHOD FOR PRODUCING SAME, RESIN COMPOSITION, CURED ARTICLE, PREPREG, SEALING MATERIAL, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, ADHESIVE AGENT, METAL FOIL-CLAD LAMINATE PLATE, RESIN SHEET, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: シアン酸エステル化合物、その製造方法、樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、封止用材料、繊維強化複合材料、接着剤、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板



(57) Abstract: Provided are: a novel cyanic acid ester compound which has excellent solubility in solvents and makes it possible to produce a cured article having a low thermal expansion coefficient and excellent flame retardancy and heat resistance; a resin composition which contains the compound; and others. Provided is a resin composition which can be cured into a cured article that enables the provision of a printed wiring board having excellent peel strength, an excellent glass transition temperature, an excellent thermal expansion coefficient, an excellent water absorption rate and an excellent heat conductivity. Provided is a resin composition which can be cured into a cured article that enables the provision of a printed wiring board having a high glass transition temperature and a low thermal expansion property and also having an excellent bending elastic modulus and an excellent heat conductivity. A cyanic acid ester compound represented by general formula (1).

(57) 要約: 優れた溶剤溶解性を有し、且つ、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物が得られる、新規なシアン酸エステル化合物並びに該化合物を含む樹脂組成物等を提供する。硬化した際の硬化物が、ピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導性に優れたプリント配線板を実現し得る樹脂組成物を提供する。硬化した際の硬化物が、高いガラス転移温度や低熱膨張性を有するだけでなく、曲げ弾性率や熱伝導性にも優れたプリント配線板を実現し得る樹脂組成物を提供する。一般式(1)で表されるシアン酸エステル化合物。



WO 2017/170375 A1

明 細 書

発明の名称：

シアン酸エステル化合物、その製造方法、樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、封止用材料、繊維強化複合材料、接着剤、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、シアン酸エステル化合物、その製造方法、樹脂組成物並びにその用途に関する。

背景技術

[0002] シアン酸エステル化合物は、硬化によってトリアジン環を生じ、その高い耐熱性及び優れた電気特性から、構造用複合材料、接着剤、電気用絶縁材料、電気電子部品等、種々の機能性高分子材料の原料として幅広く用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる諸物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、難燃性、耐熱性、低熱膨張率、低吸水性、低誘電率、低誘電正接、耐候性、耐薬品性、及び、高破壊靱性等が挙げられる。しかしながら、これまでのところ、これらの要求物性は必ずしも満足されてきたわけではない。

[0003] また、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、高めっ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。

[0004] 例えば、半導体パッケージ材料の分野では、基板の薄葉化に伴い、半導体チップと基板材料との間で熱膨張係数のミスマッチから反りが生じるという

問題点がある。これを解決する手段として、基板材料に用いられる機能性高分子材料自体に対して、低熱膨張及び高耐熱性を向上させることが求められている。また、プリント配線板の半田付けには、人体及び環境への配慮から、無鉛半田を用いることが促進されている。それに伴う高温でのリフロー工程に耐えうる点からも、機能性高分子材料自体に対して、低熱膨張及び高耐熱性を向上させることが求められている。

[0005] また、機能性高分子材料の難燃性を高める観点から、従来、その機能性高分子材料にハロゲン原子又はリン原子を含有させる場合がある。しかしながら、ハロゲン原子は、燃焼時に環境汚染の恐れのあるハロゲン系ガスを発生させる可能性があり、且つ最終製品の絶縁性を低下させる。また、リン原子は、難燃性以外の要求物性（耐熱性、耐湿性及び低吸水性等）を低下させる場合が多い。そこで、機能性高分子材料にハロゲン原子及びリン原子を含有させることなく、難燃性を向上させることも求められている。

[0006] 更に、プリント配線板用途等の積層板を製造する場合、まず、機能性高分子材料の前駆体である硬化前のモノマーを、メチルエチルケトン等の溶剤に溶解させてワニス調製した後、これをガラス繊維に含浸させ、乾燥せしめることでプリプレグを作製する。そのため、上記モノマーに対して、溶剤溶解性を向上させることも求められている。

[0007] 半導体封止材料の分野では、電力損失の低減(省エネルギー)を狙い、半導体素子をケイ素(Si)から炭化ケイ素(SiC)等のワイドギャップ半導体へ置き換える検討が盛んに行われている。SiC半導体はSi半導体よりも化学的に安定である為、200℃を超える高温動作が可能となり、装置として小型化も期待されている。これに伴い、封止材料に使用される機能性高分子材料を含む組成物へは、耐熱性、低熱膨張、及び、長期に亘る高温での耐熱性(以下、長期耐熱性)等が求められている。

[0008] 低熱膨張及び耐熱性を備えた、シアノ酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素を特定のアシル基で置換した2官能シアナトフェニルタイプのシアノ酸エステ

ル化合物（１，１－ビス（４－シアナトフェニル）イソブタン）を用いることが提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、２官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物において、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素をアルキル基で置換すると難燃性（高温下での難分解性）は低下してしまう。また、特許文献１には、難燃性及び長期耐熱性に関する記載は一切ない。

[0009] 低熱膨張及び難燃性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、アラルキル構造のシアン酸エステル化合物（特許文献２参照）を用いることが提案されている。しかしながら、アラルキル構造のシアン酸エステル化合物は、溶剤に溶けにくく、取扱いが困難である。

[0010] 難燃性及び／又は耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物単体の硬化物が得られる例として、イソシアヌル酸骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献３参照）、トリアジン骨格含有シアン酸エステル化合物（特許文献４参照）、シアナトフェニル基同士を結合するメチレン基の水素をビフェニル基で置換した２官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物（特許文献５参照）、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアネート化合物（特許文献６参照）を用いること、３官能シアナトフェニルタイプ（トリスフェノールアルカン型）のシアン酸エステル化合物と２官能シアナトフェニルタイプのシアン酸エステル化合物を組み合わせること（特許文献７参照）やビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物にイミド骨格含有シアン酸エステル化合物を組み合わせること（特許文献８参照）が提案されている。しかしながら、いずれの場合も、熱膨張率、長期耐熱性及び／又は溶剤溶解性に関する記載は一切ない。

[0011] 耐熱性と長期に亘る高温での耐熱性を備えた、シアン酸エステル化合物を用いた組成物として、ノボラック型シアネート、ノボラック型フェノール樹脂及び無機充填材を含む組成が提案されている（特許文献９）。しかしながら、特許文献９における長期耐熱性の試験は５０時間程度（２５０℃）であり、試験時間としては十分でない。また、熱膨張率や溶剤溶解性に関する記

載は一切ない。

[0012] 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。

[0013] 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 10 及び 11 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 12 及び 13 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：国際公開第2012/057144号パンフレット

特許文献2：特許第4407823号公報

特許文献3：特許第4654770号公報

特許文献4：特開2012-036114号公報

特許文献5：特許第5104312号公報

特許文献6：国際公開第2013/21869号パンフレット

特許文献7：特許第2613056号公報

特許文献8：特開2010-180147号公報

特許文献9：特開2013-053218号公報

特許文献10：国際公開第2013/065694号パンフレット

特許文献11：特開平11-124433号公報

特許文献12：国際公開第2014/203866号パンフレット

特許文献13：特許第4407823号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] これまでのところ、溶剤溶解性を有したシアン酸エステル化合物を用いて、低熱膨張、難燃性及び耐熱性を高次元で備える実用的なシアン酸エステル化合物単体の硬化物は得られていない。

[0018] 本発明の課題は、優れた溶剤溶解性を有し、且つ、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物が得られる、新規なシアン酸エステル化合物並びに該化合物を含む樹脂組成物等を提供することである。

[0019] また、例えば、特許文献10及び11においては、密着性、低吸水性、吸湿耐熱性、絶縁信頼性などの特性に優れるシアン酸エステル化合物とエポキシ樹脂からなる樹脂組成物が提案されているが、密着性や耐熱性については未だ不十分であるため、さらなる特性の向上が求められている。中でもエポキシ樹脂は一般的に密着性や流動性、加工性に優れた樹脂であり、構造が異なる種々のシアン酸エステル化合物を用いてさらなる特性の付与を目的とする検討が行われている。

[0020] そこで、本発明の別の課題は、ピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導率に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、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及びプリント配線板等を提供することにある。

[0021] 本発明の別の課題は、高いガラス転移温度や低熱膨張性を有するだけでなく、曲げ弾性率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、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及び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

[0022] 本発明者らは、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物が優れた溶剤溶解性を有し取扱性に優れること、及びそのようなシアン酸エステル化合物を用いた樹脂組成物は、熱膨張率が低く、且つ優れた難燃性及び耐熱性を有する硬化物等を実現し得ることを見出し、本発明に到達した。

[0023] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、チオフェン含有フェノールノボラック型シアネートを含有する樹脂組成物を用いることにより、優れたピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導率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。

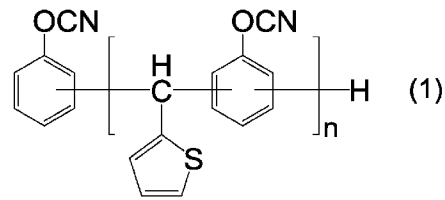
[0024] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、チオフェン含有フェノールノボラック型シアネート及びマレイミド化合物を含有する樹脂組成物を使用することにより、高いガラス転移温度や優れた低熱膨張性、曲げ弾性率、熱伝導性を有する硬化物が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0025] 〔1〕下記一般式（1）で表される構造を有する、シアン酸エステル化合物。

[0026]

[化1]

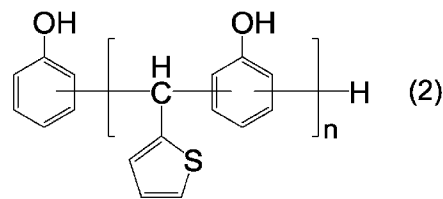


[0027] (式中、nは1以上の整数を表す。)

[0028] [2] 重量平均分子量 (Mw) が100～3500である、[1]に記載のシアン酸エステル化合物。

[3] 前記シアン酸エステル化合物が、下記式(2)で表されるチオフエン含有フェノールノボラック樹脂のシアネート化物である、[1]又は[2]に記載のシアン酸エステル化合物。

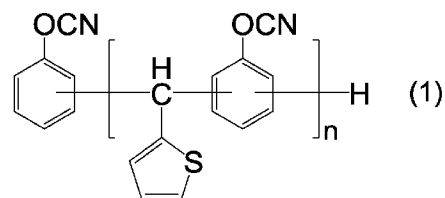
[0029] [化2]



[0030] (式中、nは1以上の整数を表す。)

[0031] [4] チオフエン含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して、下記一般式(1)で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程を有する、シアン酸エステル化合物の製造方法。

[0032] [化3]



[0033] (式中、nは1以上の整数を表す。)

[0034] [5] 前記シアネート化工程前に、2-チオフエンアルデヒドとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させて、前記チオフエン含有フェノールノボラック樹脂を得る工程をさらに有する、[4]に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[0035] 〔 6 〕 〔 1 〕 ～ 〔 3 〕 のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

〔 7 〕 前記シアン酸エステル化合物の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対して、 1 ～ 90 質量部である、〔 6 〕に記載の樹脂組成物。

〔 8 〕 前記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、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から選択される 1 種以上を更に含む、〔 6 〕又は〔 7 〕に記載の樹脂組成物。

〔 9 〕 エポキシ樹脂を含む、〔 8 〕に記載の樹脂組成物。

〔 10 〕 マレイミド化合物を含む、〔 8 〕又は〔 9 〕に記載の樹脂組成物。

〔 11 〕 さらに、充填材を含有する、〔 6 〕 ～ 〔 10 〕 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔 12 〕 前記充填材の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対して、 50 ～ 1600 質量部である、〔 11 〕に記載の樹脂組成物。

[0036] 〔 13 〕 〔 6 〕 ～ 〔 12 〕 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

[0037] 〔 14 〕 〔 6 〕 ～ 〔 12 〕 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布し、乾燥させてなる、構造材料用プリプレグ。

[0038] 〔 15 〕 〔 6 〕 ～ 〔 12 〕 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

[0039] 〔 16 〕 〔 6 〕 ～ 〔 12 〕 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。

[0040] 〔 17 〕 〔 6 〕 ～ 〔 12 〕 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

[0041] 〔 18 〕 基材及び該基材に含浸又は塗布された、〔 6 〕 ～ 〔 12 〕 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。

[0042] [19] 少なくとも1枚以上積層された[18]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。

[0043] [20] [6]～[12]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。

支持体及び該支持体の表面に配された、[6]～[12]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。

[0044] [21] 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、[6]～[12]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

[0045] 本発明によれば、ピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導率に優れるプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板等を得ることができ、このプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板を用いることで高性能なプリント配線板を実現することができるため、その工業的な実用性は極めて高いものである。

[0046] 本発明によれば、ガラス転移温度が高く、熱膨張性、曲げ弾性率、熱伝導性に優れるプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板等を得ることができ、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るため、その工業的な実用性は極めて高いものである。

図面の簡単な説明

[0047] [図1]実施例1で得られたチオフェン含有フェノールノボラック樹脂(TiPROH)のGPCチャート。

[図2]実施例1で得られたシアン酸エステル化合物(TiPRCN)のGPCチャート。

[図3]実施例1で得られたチオフェン含有フェノールノボラック樹脂(TiPROH)及びシアン酸エステル化合物(TiPRCN)のFT-IRチャート。

発明を実施するための形態

[0048] 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。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明はその要旨の範囲内で、適宜に変形して実施できる。

[0049] なお、本明細書における「（メタ）アクリロイル基」とは「アクリロイル基」及びそれに対応する「メタクリロイル基」の両方を意味し、「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」の両方を意味し、「（メタ）アクリル酸」とは「アクリル酸」及びそれに対応する「メタクリル酸」の両方を意味する。また、本実施形態において、「樹脂固形分」又は「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、溶剤及び無機充填材（G）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、溶剤及び無機充填材（G）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。

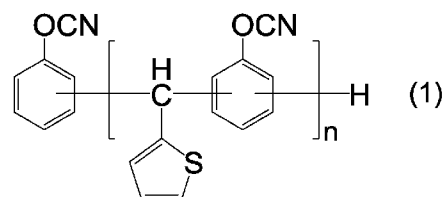
[0050] 本実施形態は、チオフェン環含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物、及び該シアン酸エステル化合物を含んでなる樹脂組成物である。

[0051] また、本実施形態の別の態様においては、前記樹脂組成物を硬化させてなる硬化物、前記樹脂組成物を含んでなる封止用材料、繊維強化複合材料及び接着剤も提供される。本実施形態において、樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物とも称すこともある。

[0052] [シアン酸エステル化合物]

本実施形態のシアン酸エステル化合物は、下記一般式（1）で表される構造を有する。

[0053] [化4]



[0054] （式中、nは1以上の整数を表す。nは異なる化合物の混合物であっても

よい。) 。

[0055] 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、優れたピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、及び熱伝導率を示す。

[0056] また、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、曲げ弾性率を実現し、さらに熱伝導性が向上する。

[0057] シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、好ましくは 100~3500 であり、より好ましくは 200~3000 であり、更に好ましくは 200~2000 である。シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 (M_w) が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定することができる。

[0058] n は、1 以上の整数であり、好ましくは 1~50 であり、より好ましくは 1~20 であり、さらに好ましくは 1~15 であり、よりさらに好ましくは 2~10 である。

[0059] [シアン酸エステル化合物の製造方法]

本実施形態のシアン酸エステル化合物の製造方法は、例えば、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して、上記一般式 (1) で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程を有してもよく、必要に応じて、シアネート化工程前に、2-チオフェンアルデヒドとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させて、前チオフェン含有フェノールノボラック樹脂合成工程等をさらに有していてもよい。以下、各工程について詳説する。

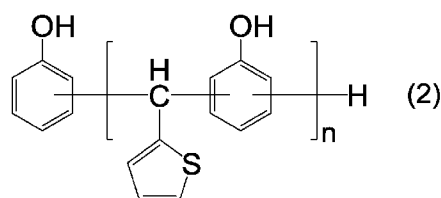
[0060] <チオフェン環含有フェノールノボラック樹脂合成工程>

チオフェン含有フェノールノボラック樹脂合成工程は、2-チオフェンアルデヒドとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させて、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂を得る工程である。当該反応は、特開平 10-237060 号公報、特許第 4082481 号公報や特許第 4111410

号公報等に記載の方法により行うことができる。

[0061] チオフェン含有フェノールノボラック樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式（２）で表される化合物が挙げられる。得られるチオフェン含有フェノールノボラック樹脂は、 n が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0062] [化5]



[0063] （式中、 n は1以上の整数を表す。 n が異なる化合物の混合物であってもよい。 n の範囲については、上記式（１）中の n と同じである）。

[0064] チオフェン含有フェノールノボラック樹脂の製造に用いられる塩基性触媒としては、水酸化リチウム、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、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシド等が挙げられる。これらは1種類又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0065] 塩基性触媒の使用量は、フェノール1モルに対し、通常0.005～2.0モル、好ましくは0.01～1.1モルである。塩基触媒量が0.005モル以上であることにより、反応の進行が促進され、より低温で反応を進行することができる傾向にある。また、酸性触媒量が2.0モル以下であることにより、その後の中和・精製等の後処理における処理コストをより抑制できる傾向にある。

[0066] また、必要に応じて、上記反応に不活性な溶媒を使用することもできる。該溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系

溶媒等の有機溶媒が挙げられる。これらは1種類又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。溶媒を使用する場合、その使用量はフェノール100質量部に対し、通常5～500質量部、好ましくは10～300質量部である。

[0067] 上記反応における反応温度は、0～200℃、好ましくは50～150℃である。また、上記反応における反応時間は、1～200時間、好ましくは5～100時間である。このような反応条件とすることにより、反応の進行がより促進される傾向にある。

[0068] 上記反応において、フェノールの使用量は、2-チオフェンアルデヒド1モルに対して、1.5～20モル、好ましくは1.8～10モルである。

[0069] 上記反応は、2-チオフェンアルデヒドとフェノール（必要により溶媒）の混合物中に塩基性触媒を加えて加熱して行う。また、フェノールと触媒（必要により溶媒）の混合物を加熱しているところに2-チオフェンアルデヒドを徐々に添加してもよい。本反応は攪拌しながら行ってもよく、空气中又は不活性雰囲気（窒素、ヘリウム、アルゴンなどの）中に行ってもよく、常圧又は加圧下で行ってもよい。なお、反応の進行は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、薄層クロマトグラフィー（TLC）等により確認（又は追跡）することができる。

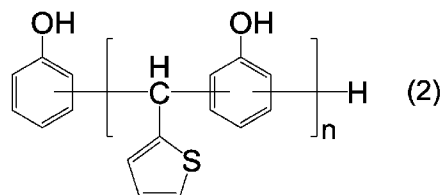
[0070] 反応終了後の反応混合物には、未反応の2-チオフェンアルデヒド、未反応のフェノール、塩基性触媒、副反応生成物などが含まれている。そのため、慣用の方法、例えば、中和、水洗、濾過、濃縮、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段によって分離精製してもよい。

[0071] <シアネート化工程>

シアネート化工程は、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して、上記一般式（1）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得る工程である。具体的には、下記一般式（2）で表されるチオフェン含有フェノールノボラック樹脂が有するヒドロキシ基をシアネート化して

、上記一般式（１）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得る工程である。なお、シアネート化工程に用いるチオフェン含有フェノールノボラック樹脂は、 n が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0072] [化6]



[0073] （式中、 n は1以上の整数を表す。 n の範囲については、上記式（１）中の n と同じである）

[0074] シアネート化方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適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。

[0075] 具体的には、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法、溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにして、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂とハロゲン化シアンを反応させる方法（米国特許3553244号）や、塩基として3級アミンを用い、これをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら、溶媒の存在下、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂に3級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、或いは、ハロゲン化シアンと3級アミンを併注滴下する方法（特許3319061号公報）、連続プラグフロー方式で、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンを反応させ

る方法（特許3905559号公報）、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂とハロゲン化シアンとを、*tert*-アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生する*tert*-アンモニウムハライドを、カチオン及びアニオン交換対で処理する方法（特許4055210号公報）、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂に対して、水と分液可能な溶媒の存在下で、3級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から2級若しくは3級アルコール類又は炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（特許2991054号公報）、更には、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂、ハロゲン化シアン、及び3級アミンを、水と有機溶媒との二相系溶媒中、酸性条件下で反応させる方法（特許5026727号公報）等により、本実施形態のシアン酸エステル化合物を得ることができる。

[0076] また、式（2）で表されるような化合物は、公知の方法で製造することもでき、市販品として入手することもできる。市販品としては、例えば日本化学（株）製のチオフェン含有フェノールノボラック樹脂を好適に使用できる。

[0077] 以下、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法を例に説明する。この場合、反応基質であるチオフェン含有フェノールノボラック樹脂を、ハロゲン化シアン溶液及び塩基性化合物溶液のいずれかに予め溶解させた後、ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液とを接触させる。

[0078] ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を接触させる方法（接触方法）としては、（A）攪拌混合させたハロゲン化シアン溶液に塩基性化合物溶液を注下していく方法、（B）攪拌混合させた塩基性化合物溶液にハロゲン化シアン溶液を注下していく方法、（C）ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を連続的に交互に又は同時に供給していく方法等が挙げられる。

前記（A）、（B）及び（C）の方法の中でも副反応を抑制し、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることができるため、（A）の方

法が好ましい。

[0079] また、前記ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液の接触方法は、半回分形式又は連続流通形式のいずれであってもよい。

特に（A）の方法を用いた場合、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂が有するヒドロキシ基を残存させずに反応を完結させることができ、かつ、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることができることから、塩基性化合物を分割して注下するのが好ましい。分割回数は特に制限はないが、1～5回が好ましい。また、塩基性化合物の種類としては、1分割ごとに同一でも異なるものでもよい。

[0080] 本実施形態で用いるハロゲン化シアンとしては、塩化シアン及び臭化シアンが挙げられる。ハロゲン化シアンは、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させる方法等の公知の製造方法により得られたハロゲン化シアンを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。また、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させて得られたハロゲン化シアンを含有する反応液をそのまま用いることもできる。

[0081] 本実施形態のシアネート化工程におけるハロゲン化シアンのチオフェン含有フェノールノボラック樹脂に対する使用量は、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂のヒドロキシ基1モルに対して0.5～5モル、好ましくは1.0～3.5モルである。

その理由は、未反応のチオフェン含有フェノールノボラック樹脂を残存させずにシアン酸エステル化合物の収率を高めるためである。

[0082] ハロゲン化シアン溶液に用いる溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶媒、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム

、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、水溶媒が挙げられる。これらは、反応基質に合わせて、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせで用いることができる。

[0083] 本実施形態のシアネート化工程に用いられる塩基性化合物としては、有機及び無機塩基のいずれでも用いることができ、それらのうち1種を単独で又は2種以上を組み合わせで用いられる。

[0084] 有機塩基としては、特にトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn－ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル－n－ブチルアミン、メチルジ－n－ブチルアミン、メチルエチル－n－ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1，4－ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8－ジアザビシクロ[5.4.0]－7－ウンデセン、1，5－ジアザビシクロ[4.3.0]－5－ノネン等の3級アミンが好ましい。これらの中でも、収率よく目的物が得られることなどから、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリーn－ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。

[0085] 前記有機塩基の使用量は、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂のヒドロキシ基1モルに対して、好ましくは0.1～8モル、より好ましくは1.0～3.5モルである。

その理由は、未反応のチオフェン含有フェノールノボラック樹脂を残存させずにシアン酸エステル化合物の収率を高めるためである。

[0086] 無機塩基としては、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、特に限定されないが工業的に一般的に用いられる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。安価に入手できる点から、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0087] 前記無機塩基の使用量は、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂のヒドロキシ基 1 モルに対して、好ましくは 1.0～5.0 モル、より好ましくは 1.0～3.5 モルである。

その理由は、未反応のチオフェン含有フェノールノボラック樹脂を残存させずにシアン酸エステル化合物の収率を高めるためである。

[0088] 本実施形態の反応において、塩基性化合物は上述した通り、溶媒に溶解させた溶液として用いることができる。溶媒としては、有機溶媒又は水を用いることができる。

[0089] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒の使用量は、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂を塩基性化合物溶液に溶解させる場合、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂 1 質量部に対して、好ましくは 0.1～100 質量部、より好ましくは 0.5～50 質量部である。

チオフェン含有フェノールノボラック樹脂を塩基性化合物溶液に溶解させない場合、溶媒の使用量は、塩基性化合物 1 質量部に対して、好ましくは 0.1～100 質量部、より好ましくは 0.25～50 質量部である。

[0090] 塩基性化合物を溶解させる有機溶媒は、該塩基性化合物が有機塩基の場合に好ましく用いられ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベ

ンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒が挙げられる。有機溶媒は、塩基性化合物、反応基質及び反応に用いられる溶媒に合わせて適宜選択することができる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0091] 塩基性化合物を溶解させる水は、該塩基性化合物が無機塩基の場合に好ましく用いられ、特に制約されず、水道水であっても、蒸留水であっても、脱イオン水であってもよい。効率良く目的とするシアン酸エステル化合物を得る観点から、不純物の少ない蒸留水及び脱イオン水が好ましい。

[0092] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、界面活性剤として触媒量の有機塩基を用いることが、より十分な反応速度を確保する観点から好ましい。中でも副反応の少ない3級アミンが好ましい。3級アミンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミン何れであってもよく、具体的にはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル-n-ブチルアミン、メチルジ-n-ブチルアミン、メチルエチル-n-ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、及び、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンが挙げられる。これらの中でも、水への溶解度の観点、及び、より収率よく目的物が得られる観点から、トリメチルアミン、トリ

エチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、及び、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0093] 本実施形態のシアネート化工程に用いられる溶媒の総量としては、チオフェン含有フェノールノボラック樹脂1質量部に対し、2.5～100質量部であることがチオフェン含有フェノールノボラック樹脂をより均一に溶解させ、シアン酸エステル化合物をより効率良く製造する観点から好ましい。

[0094] 本実施形態のシアネート化工程において、反応液のpHは特に限定されないが、pHが7未満の状態を保持したまま反応させることが好ましい。pHを7未満に抑えることで、イミドカーボネート及びシアン酸エステル化合物の重合物等の副生成物の生成が抑制されて、効率的にシアン酸エステル化合物を製造できる。反応液のpHが7未満の状態を保持するには、酸を反応液に添加する方法が好ましい。シアネート化工程直前のハロゲン化シアン溶液に酸を添加しておくこと、及び、反応中に適宜反応液のpHをpH計で測定しながら反応系に酸を添加し、pH7未満の状態を保持するようにすることがより好ましい。

その際に用いる酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

[0095] 本実施形態のシアネート化工程における反応温度は、イミドカーボネート、シアン酸エステル化合物の重合物、及びジアルキルシアノアミド等の副生物の生成、反応液の凝結、及び、ハロゲン化シアンとして塩化シアンを用いる場合は塩化シアンの揮発を抑制する観点から、好ましくは-20～+50℃、より好ましくは-15～15℃、更により好ましくは-10～10℃である。

[0096] 本実施形態のシアネート化工程における反応圧力は常圧でも加圧でも良い。必要に応じて、反応系内に窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを通気しても良い。

また、反応時間は特に限定されないが、前記接触方法が(A)及び(B)

の場合の注下時間及び（Ｃ）の場合の接触時間は１分～２０時間が好ましく、３分～１０時間がより好ましい。更にその後１０分～１０時間反応温度を保持しながら攪拌させることが好ましい。

[0097] 反応条件を上記のような範囲とすることで、目的とするシアン酸エステル化合物がより経済的に、かつより工業的に得られる。

[0098] シアネート化工程における、反応の進行度は、液体クロマトグラフィー又はＩＲスペクトル法等で分析することができる。副生するジシアンやジアルキルシアノアミド等の揮発成分は、ガスクロマトグラフィーで分析することができる。

[0099] 反応終了後は、通常の後処理操作、及び所望により分離・精製操作を行うことにより、目的とするシアン酸エステル化合物を単離することができる。具体的には、反応液からシアン酸エステル化合物を含む有機溶媒相を分取し、水洗後、濃縮、沈殿化又は晶析、或いは、水洗後、溶媒置換すればよい。洗浄の際には、過剰のアミン類を除去するため、希薄塩酸などの酸性水溶液を用いる方法も採用できる。十分に洗浄された反応液から水分を除去するために、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウムなどを用いた一般的な方法により乾燥することができる。濃縮及び溶媒置換の際には、シアン酸エステル化合物の重合を抑えるため、減圧下、９０℃以下の温度に加熱して有機溶媒を留去する。沈殿化又は晶析の際には、溶解度の低い溶媒を用いることができる。例えば、エーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤又はアルコール系溶剤を反応溶液に滴下、又は逆注下する方法を採用することができる。得られた粗生成物を洗浄するために、反応液の濃縮物や沈殿した結晶をエーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤、又はアルコール系の溶剤で洗浄する方法を採用することができる。反応溶液を濃縮して得られた結晶を再度溶解させた後、再結晶させることもできる。また、晶析は、反応液を単純に濃縮又は冷却することで行ってもよい。

[0100] 得られたシアン酸エステル化合物は、ＮＭＲ等の公知の方法により同定することができる。シアン酸エステル化合物の純度は、液体クロマトグラフィー

ー又はIRスペクトル法等で分析することができる。シアン酸エステル化合物中のジアルキルシアノアミド等の副生物や残存溶媒等の揮発成分は、ガスクロマトグラフィーで定量分析することができる。シアン酸エステル化合物中に残存するハロゲン化合物は、液体クロマトグラフ質量分析計で同定することができる。また、硝酸銀溶液を用いた電位差滴定又は燃焼法による分解後イオンクロマトグラフィーで定量分析することができる。シアン酸エステル化合物の重合反応性は、熱板法又はトルク計測法によるゲル化時間で評価することができる。

[0101] 〔樹脂組成物〕

本実施形態の樹脂組成物は、上述したシアン酸エステル化合物を含むものである。

[0102] 本実施形態の樹脂組成物において、シアン酸エステル化合物の含有量は、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、1質量部～99質量部が好ましく、10質量部～90質量部がより好ましく、20～80質量部が更に好ましく、30～70質量部が更により好ましく、40～60質量部がより更により好ましい。含有量が1～90質量部の範囲である場合、ピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導率に優れる樹脂組成物が得られる。

[0103] この樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、上述したシアン酸エステル化合物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。）、マレイミド化合物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び／又は、重合可能な不飽和基を有する化合物等を含有していてもよい。また、この樹脂組成物は、必要に応じて、重合触媒、充填材、溶剤、及びその他の成分を更に含んでもよい。

[0104] 本実施形態の樹脂組成物は、硬化物、樹脂シートを作製する際のワニス、構造材料用プリプレグ、封止用材料、繊維強化複合材料、接着剤などに好適

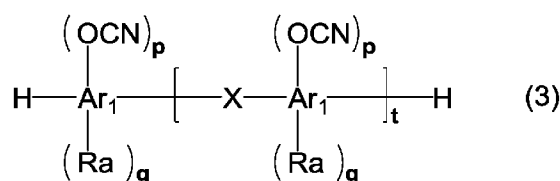
に使用することができる。

以下、各成分について説明する。

[0105] <他のシアン酸エステル化合物>

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化合物で、前記一般式(1)で表されるシアン酸エステル化合物以外のものであれば特に限定されない。例えば、下記一般式(3)で表されるものが挙げられる。

[0106] [化7]



[0107] (式中、 Ar_1 は、各々独立に、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を表し、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、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された基を示す。 Ra における芳香環は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表し、各々独立に1～3の整数である。 q は Ar_1 に結合する Ra の数を表し、 Ar_1 がフェニレン基の時は $4-p$ 、ナフチレン基の時は $6-p$ 、ビフェニレン基の時は $8-p$ である。 t は平均繰返し数を表し、0～50の整数であり、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X 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 $-\text{N}-\text{R}-\text{N}-$ (ここで R は有機基を示す))、カルボニル基($-\text{CO}-$)、カルボキシ基($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)、カルボニルジオキサイド基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)、スルホン基($-\text{SO}_2-$)、或いは、2価の硫黄原子又は2価の酸素原子のいずれかを示す。)

[0108] 一般式(3)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

、及び、環状構造（例えばシクロアルキル基等）の何れを有していてもよい。

[0109] また、一般式（3）におけるアルキル基及びR_a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、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0110] 前記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、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0111] 前記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、*o*-, *m*-又は*p*-トリル基等が挙げられる。更にアルコキシ基としては、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、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

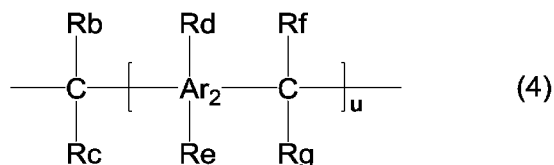
[0112] 一般式（3）のXにおける2価の有機基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、及びフタリドジイル基等の芳香環を有する2価の有機基が挙げられる。該2価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

[0113] 一般式（3）のXにおける窒素数1～10の2価の有機基としては、-N-R-N-で表される基、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

[0114] また、一般式（3）中のXの有機基として具体的な構造は、下記一般式（

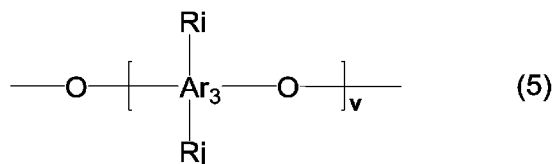
4)、又は、下記一般式(5)で表される2価の基も挙げられる。

[0115] [化8]



[0116] (式中、 Ar_2 はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を示し、 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 及び 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のアルコキシ基又はヒドロキシ基のいずれかを示す。 u は0～5の整数を示す。)

[0117] [化9]

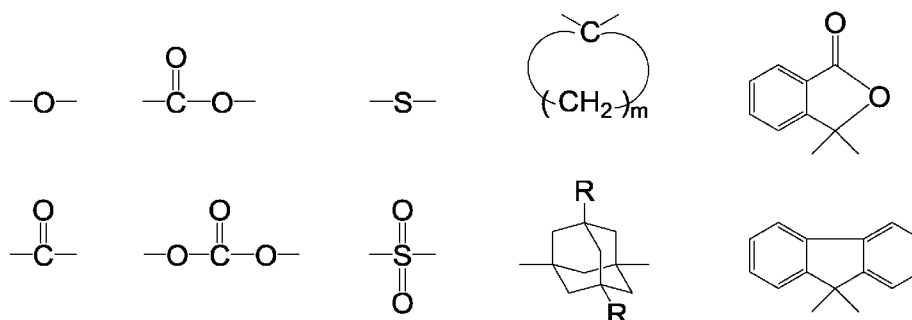


[0118] (式中、 Ar_3 はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基のいずれか一種から選択される。 Ar_3 は、各々独立に、互いに同一であっても異なってもよい。 Ri 、 Rj は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、ベンジル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、又はシアナト基が少なくとも1個置換されたアリール基のいずれかを表す。 v は0～5の整数を示すが、 v が異なる化合物の混合物であってもよい。)

[0119] さらに、一般式(3)中のXとしては、下記式で表される2価の基が挙げられる。

[0120]

[化10]



[0121] (式中、 m は4～7の整数を示す。Rは各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基のいずれかを示す。)

[0122] 一般式(4)の Ar_2 及び一般式(5)の Ar_3 の具体例としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基等が挙げられる。

[0123] 一般式(4)の $\text{R}_b \sim \text{R}_g$ 及び一般式(5)の R_i 、 R_j におけるアルキル基及びアリール基は一般式(3)におけるものと同義である。

[0124] 一般式(3)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-シアナトフェニル)-2-フェニルプロパン(4- α -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-トリメチルベンゼン、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'-ビナフチル、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 3-, 2, 6-又は2, 7-ジシアナトシナフタレン、2, 2'-又は4, 4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、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) ヘプタン、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-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) - 2-メチルヘプタン、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) ビフェニルメタン、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]ビフェニル、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、1, 3-ビス(3-メチル-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(3H)-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(3H)-オン(オー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、 α , α , α' -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-シアナトアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(N-メチル-4-シアナトアニリノ)-6-(N-メチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ビス(N-4-シアナト-2-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-3-シアナト-4-メチルフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-シアナトフェニル)-4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス(N-4-シアナト-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-シアナトベンジル) イソシアヌレート、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) フタルイミジン、2-(4-メチルフェニル)-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル) フタルイミジン、1-メチル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) インドリン-2-オン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) インドリン-2-オン、フェノールノボラック樹脂や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(ヒドロキシアリール) 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やビ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 はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を表し、Yはハロゲン原子を表す。以下、この項において同じ) 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、 $Ar_2-(CH_2OR)_2$ 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、又は、芳香族アルデヒド化合物、アラルキル化合物、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等が挙げられるが、特に制限されるものではない。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、ビ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、アダマンタ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。

[0125] これらの他のシアン酸エステル化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0126] これらの他のシアン酸エステル化合物の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。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、I an Hamerton, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins," Blackie Academic & Professionalに記載の手法が挙げられる。

[0127] 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。

[0128] 本実施形態の樹脂組成物において、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、めっき密着性、耐熱性という観点から、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1質量部～99質量部が好ましく、10質量部～90質量部がより好ましく、20～80質量部が更に好ましく、30～70質量部が更により好ましく、40～60質量部がより更により好ましい。

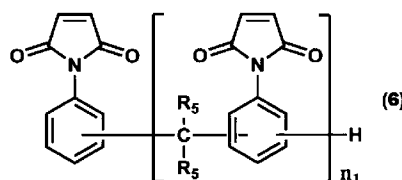
[0129] <マレイミド化合物>

マレイミド化合物としては、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用いることができる。マレイミド化合物としては、例えば、N-フェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、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、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、フェニルメタンマレイミド、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、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、o-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、p-フェニレンビスマレイミド、o-フェニレンビスシトラコンイミド、m-フェニレンビスシトラコンイミド、p-フェニレンビスシトラコンイミド、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、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、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、4,4'-ジフェニルメタンビスシトラコンイミド、2,2'-ビス[4-(4-シトラコンイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジエチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、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（７）で表されるマレイミド化合物、下記式（８）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、又は上述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が、特に制限されるものではない。

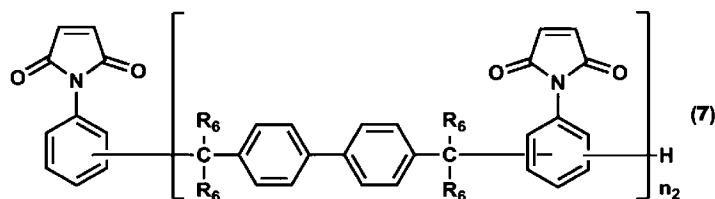
[0130] この中でも、ノボラック型マレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミドが特に好ましい。また、良好な塗膜性が得られ、耐熱性に優れるという観点から、下記式（６）で表されるマレイミド化合物、下記式（７）で表されるマレイミド化合物が好ましく、下記式（６）で表されるマレイミド化合物がより好ましい。下記式（６）で表されるマレイミド化合物としては、市販品を利用することもでき、例えば、BMI-2300（大和化成工業（株）社製）が挙げられる。下記式（７）で表されるマレイミド化合物としては、市販品を利用することもでき、例えば、MIR-3000（日本化薬（株）社製）が挙げられる。

[0131] [化11]



[0132] （式（６）中、複数の R_5 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 n_1 は、１以上の整数を表し、好ましくは１～１０の整数を表し、より好ましくは１～５の整数を表す。）。

[0133] [化12]



[0134] （式（７）中、複数の R_6 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 n_2 は、１以上の整数を表し、好ましくは１～５の整数を表す。）。

これらのマレイミド化合物は、１種又は２種以上混合して用いることがで

きる。

[0135] 本実施形態の樹脂組成物において、マレイミド化合物の含有量は、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、好ましくは1質量部～99質量部であり、より好ましくは10質量部～90質量部であり、更に好ましくは20質量部～80質量部であり、更により好ましくは25質量部～75質量部であり、より更により好ましくは30質量部～70質量部であり、最も好ましくは40質量部～60質量部である。含有量が1～90質量部の範囲である場合、ガラス転移温度、硬化物の耐熱性に優れる樹脂組成物が得られる。

[0136] <フェノール樹脂>

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が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。フェノール樹脂としては、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、ナフタレン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、重合性不飽和炭化水素基含有フェノール樹脂及び、水酸基含有シリコーン樹脂類が挙げられるが、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

リコー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る用いることができる。

[0137] 本実施形態の樹脂組成物において、フェノール樹脂の含有量は、特に制限されず、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは1質量部～99質量部であり、より好ましくは10質量部～90質量部である。フェノール樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0138] <エポキシ樹脂>

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化合物であれば、一般に公知のものを用いることができ、その種類は特に限定されない。エポキシ樹脂として、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、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、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン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、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、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、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、4官能フェノール型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、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

脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物、並びに、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、或いはこれらのハロゲン化物が挙げられる。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、及びナフタレン型エポキシ樹脂が、難燃性及び、耐熱性の面で好ましい。

[0139] これらのエポキシ樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0140] 本実施形態におけるエポキシ樹脂（B）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、好ましくは1質量部～99質量部であり、より好ましくは10質量部～90質量部であり、更に好ましくは20質量部～80質量部であり、更により好ましくは25質量部～75質量部であり、より更により好ましくは30質量部～70質量部であり、最も好ましくは40質量部～60質量部である。フェノール樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0141] <オキセタン樹脂>

オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを用いることができる。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-メチルー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、ビフェニル型オキセタン、並びに、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタンの他、市販品として例えばOXT-101（東亜合成製商品名）及びOXT-121（東亜合成製商品名）が挙げられる。

[0142] これらのオキセタン樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができ

る。

本実施形態の樹脂組成物において、オキセタン樹脂の含有量は、特に制限されず、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部～99 質量部であり、より好ましくは 10 質量部～90 質量部である。オキセタン樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0143] <ベンゾオキサジン化合物>

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が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、ビスフェノール A 型ベンゾオキサジンである 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である 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である 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）、フェノールフタレイン型ベンゾオキサジンが挙げられる。

[0144] これらのベンゾオキサジン化合物は、1 種又は 2 種以上混合して用いることができる。

[0145] 本実施形態の樹脂組成物において、ベンゾオキサジン化合物の含有量は、特に制限されず、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部～99 質量部であり、より好ましくは 10 質量部～90 質量部である。ベンゾオキサジン化合物の含有量が上記範囲内であることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0146] <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、一般に公知のものを用いることができる。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、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、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等が挙げられる。

[0147] これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0148] 本実施形態の樹脂組成物において、重合可能な不飽和基を有する化合物の含有量は、特に限定されないが、現像性及び耐熱性を良好にするという観点から、樹脂組成物中の樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1質量部～99質量部とすることが好ましく、10質量部～90質量部とすることがより好ましい。

[0149] <重合触媒>

本実施形態における樹脂組成物には、上記した化合物及び樹脂に加えて、更に、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、重合可能な不飽和基を有する化合物の重合触媒として作用する化合物を配合することができる。重合触媒としては、例えば、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等の金属塩、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誘導体、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化合物、ホスフィン系はホスホニウム系のリン化合物が挙げられる。また、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-tert-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を重合触媒として用いてもよい。これら重合触媒は市販のものを用いてもよく、市販品としては、例えば、アミキュアPN?23（味の素ファインテクノ社製商品名）、ノバキュアHX-3721（旭化成社製商品名）、フジキュアFX-1000（富士化成工業社製商品名）等が挙げられる。

[0150] これらの重合触媒は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0151] 本実施形態の樹脂組成物において、重合触媒の含有量は、特に限定されないが、通常、樹脂組成物中の樹脂組成物100質量部に対して、0.1～10質量部である。

[0152] <充填材>

本実施形態における樹脂組成物には、無機充填材を用いることができ、その種類は特に限定されない。無機充填材としては、例えば、タルク、クレー、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、カオリン、焼成カオリン、焼成タルク、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ガラスなどのガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス、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、ケイ酸塩、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化チタン、アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン等の酸化物、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、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩、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）、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩又は亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物、炭化ケイ素等の炭化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩、錫酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、シリコーンパウダー、シリコーン複合パウダー、シリコーンレジンパウダー等の無機系の充填材が挙げられる。また、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型、フッ素型、ウレタン型、ポリエチレン型などのゴムパウダー、スチレン・ブタジエンゴム、コアシェル型のゴムパウダー、並びに、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が挙げられる。

[0153] その中でも、シリカ、ベーマイト、タルク、マイカ、ガラス、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、シリコーンパウダー、シリコーン複合パウダー、モリブデン化合物、ゴムパウダーであることが好ましい。

[0154] 特に、硬化物の耐熱性を向上させ、また良好な塗膜性が得られるという観点から、シリカが好ましく、熔融シリカがとりわけ好ましい。シリカの実例としては、デンカ（株）製のSF P-130MC等、（株）アドマテックス製のSC2050-MB、SC1050-MLE、YA010C-MFN、YA050C-MJA等が挙げられる。

[0155] これらの充填材は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらは、その形状（球状あるいは破碎型）、又は大きさの異なるものを混合して充填量を増して使用することもできる。

[0156] 本実施形態の樹脂組成物において、充填材の含有量は、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質量部であると好ましく、60～1000質量部であるとより好ましく、70～500質量部であると

更に好ましく、80～200質量部であると特に好ましく、80～150質量部であると最も好ましい。充填材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。

[0157] 無機充填材は、さらに予め表面処理する処理剤で処理されたものであってよい。処理剤としては、官能基含有シラン類、環状オリゴシロキサン類、オルガノハロシラン類、及びアルキルシラザン類からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を好適に使用することができる。これらのなかでも、オルガノハロシラン類及びアルキルシラザン類を用いて球状シリカの表面処理することは、シリカ表面を疎水化するのに好適であり、樹脂組成物中における球状シリカの分散性に優れる点において好ましい。

[0158] 無機系の充填材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。

[0159] 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用いられ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。シランカップリング剤として、具体的には、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(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、 γ -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(β -メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン系、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩などのカチオニックシラン系、並びに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種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0160] 湿潤分散剤としては、一般に塗料用に用いら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。湿潤分散剤を用いると、充填材の分散性、ポリマー及び／又は樹脂と、充填材との接着強度を向上させるこ

とができる。湿潤分散剤として、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され用いられ、市販品であってもよい。市販品の具体例としては、ビックケミー・ジャパン（株）製のD i s p e r b y k（登録商標）－110、111、161、180、BYK（登録商標）－W996、BYK（登録商標）－W9010、BYK（登録商標）－W903、BYK（登録商標）－W940（以上、商品名）などが挙げられる。湿潤分散剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0161] 本実施形態における樹脂組成物において、湿潤分散剤の含有量は、特に限定されないが、通常、樹脂組成物100質量部に対して、0.1～10質量部である。

[0162] <硬化促進剤>

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。

[0163] 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。硬化促進剤の具体例としては、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若しくはその酸無水類の付加体等の誘導体、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-tert-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、N,N-ジメチルアミノピリジンが挙げられる。

[0164] 硬化促進剤（重合触媒）は市販のものを用いてもよく、市販品としては、例えば、アミキュア（登録商標）PN-23（味の素ファインテクノ社製商品名）、ノバキュア（登録商標）HX-3721（旭化成社製商品名）、フジキュア（登録商標）FX-1000（富士化成工業社製商品名）等が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0165] 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。硬化促進剤の使用量は、通常、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005～10質量部程度であってもよい。

[0166] <溶剤>

本実施形態における樹脂組成物は、必要に応じて、溶媒を含んでいてもよい。この場合、樹脂組成物は、上述した各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。溶媒としては、上述した各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特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；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；乳酸メチル、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；メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-エトキ

シー 2 - プロパノール等のアルコール系溶媒；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；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられる。

[0167] これらの溶媒は、1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

[0168] <その他の成分>

更に、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、これまでに挙げられていない、他の熱可塑性樹脂、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難燃性化合物、硬化触媒、硬化促進剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、流動調整剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、表面調整剤、重合禁止剤等の公知の添加剤を含有していてもよい。難燃性化合物としては、例えば、4, 4 - ジブロモビフェニル等の臭素化合物、芳香族縮合リン酸エステル及び含ハロゲン縮合リン酸エステル等を含むリン酸エステル、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、リン系化合物のホスフェート化合物、並びに、シリコン系化合物等が挙げられる。また、必要に応じて、溶媒を含有していてもよい。

[0169] これら任意の添加剤は、1 種又は 2 種以上混合して使用することができる。

[0170] 本実施形態における樹脂組成物において、その他の成分を含有する場合、その含有量は、用途に応じ、特に限定されないが、通常、樹脂組成物 100 質量部に対して、それぞれ 0.1 ~ 10 質量部である。

[0171] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態における樹脂組成物は、上述した各成分を、公知の手段により混合することにより製造することができる。混合方法としては、特に限定されないが、例えば、高速ミキサー、ナウターミキサー、リボン型ブレンダー

、ニーダー、インテンシブミキサー、万能ミキサー、ディゾルバー、スタティックミキサー等を用いる方法が挙げられる。混合の際の、シアン酸エステル化合物、各種添加剤、溶媒の添加方法は、特に限定されるものではない。溶剤の種類は、樹脂組成物中の樹脂を溶解可能なものであれば、特に限定されず、その具体例は、上述したとおりである。

[0172] 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。

[0173] 本実施形態による樹脂組成物は、熱や光などによって硬化させることにより硬化物とすることができる。硬化物は、例えば、樹脂組成物を溶融又は溶媒に溶解させた後、型内に流し込み、通常の場合で硬化させることにより得ることができる。熱硬化の場合、硬化温度は、硬化をより進行させ、かつ硬化物の劣化をより抑制する観点から、 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内が好ましい。

[0174] [樹脂組成物の用途]

本実施形態の封止用材料は、上記樹脂組成物を含むものであり、その樹脂組成物を用いて製造することができる。封止用材料の製造方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物と、封止用材料を製造する際に用いられることが知られている各種の添加剤又は溶媒等とを、公知のミキサーを用いて混合することで封止用材料を製造することができる。なお、混合の際の、樹脂組成物、各種添加剤及び溶媒の添加方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。

[0175] 本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板の絶縁層、及び半導体パッケージの構成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を得ることができる。

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、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。

[0176] 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、基材と、本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布された樹脂組成物とを有するものである。本実施形態の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℃の乾燥機中で、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の含有量（充填材を含む。）は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

[0177] 本実施形態のプリプレグを製造する際に用いられる基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものであってもよい。そのような基材としては、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、ロービング、チョップドストランドマット、及びサーフェシングマット等が知られているがおり、これらのいずれであっても構わない。基材は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。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、又は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。さらに、基材の厚さは、特に限定されないが、積層板用途であれば、0.01～0.2mmの範囲が好ましい。

[0178] 本実施形態の構造材料用プリプレグは、基材と、その基材に含浸又は塗布した上記樹脂組成物とを含むものである。構造材料用プリプレグは、上記樹脂組成物を無機及び／又は有機繊維基材に含浸又は塗布し、更に必要に応じて乾燥することにより、製造することができる。

[0179] 基材としては、特に限定されないが、例えば、ガラス織布及びガラス不織布等のガラス繊維基材などの無機繊維基材、ポリアミド樹脂繊維、芳香族ポリアミド樹脂繊維及び全芳香族ポリアミド樹脂繊維等のポリアミド系樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維、芳香族ポリエステル樹脂繊維及び全芳香族ポリエステル樹脂繊維等のポリエステル系樹脂繊維、ポリイミド樹脂繊維、フッ素樹脂繊維等を主成分とする織布又は不織布で構成される合成繊維基材、クラフト紙、コットンリントー紙、リントーとクラフトパルプの混抄紙等を主成分とする紙基材等の有機繊維基材が挙げられる。プリプレグに要求される性能、例えば、強度、吸水率及び熱膨張係数等に応じて、これら公知のものを適宜選択して用いることができる。また、上記ガラス繊維基材を構成するガラスは、特に限定されないが、例えば、Eガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、NEガラス、Tガラス及びHガラスが挙げられる。

[0180] 構造材料用プリプレグを製造する方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、前述した樹脂組成物を用いて樹脂ワニスを調製し、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法、基材に樹脂ワニスを各種コーターにより塗布する方法、スプレーにより吹き付ける方法等を適用して、プリプレグを製造することができる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上させることができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常の含浸塗布設備を使用することができる。例えば、樹脂組成物ワニスを無機及び／

又は有機繊維基材に含浸させて乾燥し、Bステージ化してプリプレグを製造する方法が適用できる。

[0181] 本実施形態の金属箔張積層板は、少なくとも1枚以上積層された上述のプリプレグと、そのプリプレグの片面又は両面に配された金属箔とを有するものである。具体的には、前述のプリプレグ一枚あるいは複数枚重ねたものに対して、その片面又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、圧延銅箔及び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、 $2\sim70\mu\text{m}$ であると好ましく、 $3\sim35\mu\text{m}$ であるとより好ましい。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作製時に用いられる手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、又はオートクレーブ成形機などを用い、温度 $180\sim350^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 $100\sim300$ 分、面圧 $20\sim100\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で積層成形することにより、本実施形態の金属箔張積層板を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させて積層成形することにより、多層板を作製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 $35\mu\text{m}$ の銅箔を配置し、上記条件にて積層形成した後、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する。さらに、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。こうして、多層板を作製することができる。

[0182] 本実施形態の金属箔張積層板は、更にパターンを形成することにより、プリント配線板として好適に用いることができる。プリント配線板は、常法に従って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施し、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る。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する。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。

[0183] 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（本実施形態の樹脂組成物からなる層）が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

[0184] 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、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。塗布方法としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解又は相溶させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等で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、塗布後、さらに乾燥して得られる積層シート

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）を得ることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解又は相溶させた溶液を、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。

[0185] 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）における樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚さ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更に残り難くなる易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

[0186] 本実施形態の繊維強化複合材料は、上記樹脂組成物を含むものであり、その樹脂組成物及び強化繊維を用いて製造することができる。繊維強化複合材料に含まれる強化繊維としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、及び炭化ケイ素繊維などの繊維を用いることができる。強化繊維の形態や配列については、特に限定されず、織物、不織布、マット、ニット、組み紐、一方向ストランド、ローピング及びチョップド等から適宜選択できる。また、強化繊維の形態としてプリフォーム（強化繊維からなる織物基布を積層したもの、又はこれをステッチ系により縫合一体化したもの、あるいは立体織物・編組物などの繊維構造物）を適用することもできる。これら繊維強化複合材料の製造方法として、具体的には、リキッド・コンポジット・モールドイング法、レジン・フィルム・インフュージョン法、フィラメント・ワインディング法、ハンド・レイアップ法、及びプルトルージョン法が挙げられる。これらのなかでも、リキッド・コンポジット・モールドイング法の一つであるレジン・トランスファー・モールドイング法は、金属板、フォームコア

及びハニカムコア等、プリフォーム以外の素材を成形型内に予めセットしておくことができることから、種々の用途に対応可能である。そのため、レジソ・トランスファー・モールドイング法は、比較的、形状が複雑な複合材料を短時間で大量生産する場合に好ましく用いられる。

[0187] 本実施形態の接着剤は、上記樹脂組成物を含むものであり、その樹脂組成物を用いて製造することができる。接着剤の製造方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物と、接着剤を製造する際に用いられることが知られている各種の添加剤又は溶媒等とを、公知のミキサーを用いて混合することで接着剤を製造することができる。なお、混合の際の、樹脂組成物、各種添加剤及び溶媒の添加方法は、一般に公知のものを適宜適用でき、特に限定されない。

[0188] 本実施形態による樹脂組成物は、優れた低熱膨張性、難燃性及び耐熱性を有するため、高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱的、電氣的及び機械物性に優れた材料として、電気絶縁材料、封止用材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料のほか、土木・建築、電気・電子、自動車、鉄道、船舶、航空機、スポーツ用品、美術・工芸などの分野における固定材、構造部材、補強剤、型どり材等に好ましく使用される。これらの中でも、低熱膨張性、耐燃性及び高度の機械強度が要求される、電気絶縁材料、半導体封止材料、電子部品の接着剤、航空機構造部材、衛星構造部材及び鉄道車両構造部材に好適である。

実施例

[0189] 以下、本実施形態を実施例により更に詳細に説明する。但し、本実施形態は以下の実施例により特に限定されるものではない。

[0190] (水酸基含有芳香族化合物のOH基 (g/e q.) 当量の測定)

J I S - K 0 0 7 0 に準拠して、ピリジン-塩化アセチル法によりOH基当量 (g/e q.) を求めた。

[0191] (シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 (Mw) の測定)

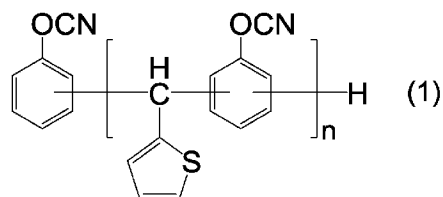
シアン酸エステル化合物 1 g を 1 0 0 g のテトラヒドロフラン (溶媒) に

溶解させた溶液 10 μ L を高速液体クロマトグラフィー（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製高速液体クロマトグラフ LaChrom（登録商標）Elite）に注入し分析を実施した。カラムは東ソー株式会社製 TSK gel GMH_{HR}-M（長さ 30 cm × 内径 7.8 mm）2 本、移動相はテトラヒドロフラン、流速は 1 mL/min.、検出器は RI である。重量平均分子量 Mw は、GPC 法によりポリスチレンを標準物質として求めた。

[0192] 〔実施例 1〕チオフェン含有フェノールノボラック樹脂のシアノ酸エステル化合物（以下、TiPRCN と略記する。）の合成

下記式（1）で表される TiPRCN を後述のようにして合成した。

[0193] [化13]

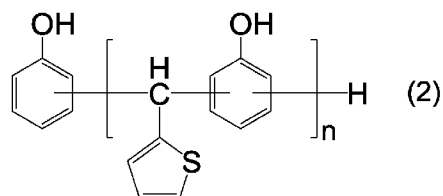


[0194] （式（1）中、n は 1 ～ 20 の整数を表す）

[0195] <チオフェン含有フェノールノボラック樹脂（以下、「TiPROH」と略記する。）の合成>

まず、下記式（2）で表される TiPROH を下記の方法にて合成した。

[0196] [化14]



[0197] （式（2）中、n は 1 ～ 20 の整数を表す）

[0198] フェノール 113 g、メタノール 28 g、水酸化ナトリウム 12 g を仕込、攪拌、溶解後、加熱して還流状態としたところへ、2-チオフェンアルデヒド 33.8 g を 2 時間で滴下した。その後、還流温度（90 ～ 100℃）で 20 時間反応させた後、35 質量%塩酸水溶液 30 g で中和し、80 質量%ヒドラジン水溶液を 5 g 加えた。次いで、メチルイソブチルケトン 150

gを加え、水洗を繰り返した後、加熱減圧下において、未反応フェノール、メチルイソブチルケトンを留去して、TiPROH 373 gを得た。得られたTiPROHのOH基当量は156 g/e q.であった。

[0199] <TiPRCNの合成>

次に、上記方法で得られたTiPROH 20 g (OH基当量156 g/e q.) (OH基換算0.128 mol) (重量平均分子量(Mw)540:GPCチャートを図1に示す)及びトリエチルアミン9.8 g (0.096 mol) (ヒドロキシ基1モルに対して0.75モル)をジクロロメタン100 gに溶解させ、これを溶液1とした。

[0200] 塩化シアン12.6 g (0.205 mol) (ヒドロキシ基1モルに対して1.60モル)、ジクロロメタン29.5 g、36質量%塩酸20.1 g (0.199 mol) (ヒドロキシ基1モルに対して1.55モル)、水124.8 gを、攪拌下、液温-6~-3℃に保ちながら、溶液1を10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17.7 g (0.173 mol) (ヒドロキシ基1モルに対して1.35モル)をジクロロメタン17.7 gに溶解させた溶液(溶液2)を15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。

[0201] 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60 mLにより洗浄した後、水60 gで4回洗浄した。水洗4回目の廃水の電気伝導度は20 μ S/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シアン酸エステル化合物TiPRCN(褐色粘性物)を22.7 g得た。得られたシアン酸エステル化合物TiPRCNの重量平均分子量(Mw)は600であった。GPCチャートを図2に示す。また、FT-IRにて測定した、TiPRCNのIR(赤外吸収)スペクトルは2235 cm^{-1} 及び2262 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。IRチャートを図3に示す。TiPRCNは、メチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。また、式(1)は、nが2～5の範囲にある化合物の混合物であった。

[0202] 〔実施例2〕

＜硬化性樹脂組成物の調製及び硬化物の作成＞

実施例1で得られたシアン酸エステル化合物TiPRCN100質量部をナス型フラスコに投入し、150℃で加熱溶融させ、真空ポンプで脱気した後、JIS-K7238-2-2009に記載の型に流し込み、オーブンに入れ、180℃にて3時間、その後、250℃にて3時間加熱することにより硬化させ、1辺100mm、厚さ2mmの硬化物を得た。

[0203] （比較例1）

実施例2において、TiPRCNを100質量部用いる代わりに、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン（三菱ガス化学製商品名skylex（登録商標）、TAと略記）を100質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化物を得た。なお、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン(skylex)は、メチルエチルケトンに対し、25℃で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0204] 〔物性評価〕

上記のようにして得られた各硬化物の特性を、以下の方法により評価した。

[0205] ＜ガラス転移温度(T_g、℃)＞

JIS-K7244-3(JIS C6481)に準拠し、動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製 型番「ARR2000」）を用い、開始温度30℃、終了温度400℃、昇温速度3℃/分、測定周波数1Hzの条件にて、硬化物の動的粘弾性を測定し、その際得られた損失弾性率(E'')の最大値をガラス転移温度とした。ガラス転移温度は耐熱性の指標である。

[0206] <熱膨張係数 (ppm/°C)>

JIS-K-7197-2012 (JIS C6481) に準拠し、熱機械的分析装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 商品名「TMA/SS7100」) を用い、硬化物の試験片 5 mm×5 mm×2 mm、開始温度 30°C、終了温度 330°C、昇温速度 10°C/分、加重 0.05 N (49 mN) において、膨張・圧縮モードでの熱機械分析を実施し、60~120°C における 1°C 当たりの平均熱膨張量を測定した。

[0207] <質量減少率 (%)>

JIS-K7120-1987 に準拠し、示差熱質量同時測定装置 (株式会社リガク製 商品名「サーモプラスエボ TG8120」) を用い、試験片 3 mm×3 mm×2 mm、開始温度 40°C、終了温度 500°C、昇温速度 10°C/分、窒素雰囲気下において、質量を測定し、500°C における質量減少率を下式に基づき算出した。

$$\text{質量減少率 (\%)} = (D - E) / D \times 100$$

D は開始温度での質量を、E は 500°C での質量を表す。

ここで、本実施形態における難燃性を、熱分解時の残渣量が多いこと、即ち、質量減少率が低いことと定義する。

[0208] <長期に亘る高温 (以下、長期加熱試験) での質量減少率 (%)>

上記方法にて調製した硬化物について、熱風オーブン中にて空気雰囲気下 250°C、360 時間で保管し、保管後の質量を測定し、長期加熱試験における質量減少率を下式に基づき算出した。

$$\text{質量減少率 (\%)} = (F - G) / F \times 100$$

F は長期加熱試験前の質量を、G は長期加熱試験後の質量を表す。

評価結果を表 1 に示す。

[0209]

[表1]

			実施例 2	比較例 1
配合	T i P R C N	質量部	1 0 0	0
	T A		0	1 0 0
モノマー 物性	M E K 溶解度	質量%	> 5 0	> 5 0
硬化物 物性	T g	℃	3 3 0	3 0 0
	熱膨張係数	p p m / ° C	5 3	5 9
	質量減少率	%	2 8	4 4
	長期加熱試験 での質量減少率	%	7 . 7	2 0

[0210] 表 1 から明らかなように、本実施形態のチオフェン含有フェノールノボラック樹脂のシアン酸エステル化合物は、優れた溶剤溶解性を有し、取扱性にも優れることが確認された。また、本実施形態のシアン酸エステル化合物を用いた硬化性樹脂組成物の硬化物は、従来品のシアン酸エステル化合物を用いたものに比して、熱膨張率が低く、優れた難燃性及び耐熱性を有することが確認された。

[0211] 〔実施例 3〕

実施例 1 で得られたシアン酸エステル化合物 T i P R C N 5 0 質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（商品名「N C - 3 0 0 0 - F H」、日本化薬（株）製） 5 0 質量部、及び溶融シリカ（商品名「S C 2 0 5 0 M B」、アドマテックス社製） 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た後、厚さ 0 . 1 m m の E ガラス織布に含浸塗工し、さらに 1 6 5 ° C で 4 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。

[0212] 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（商品名「3 E C - M 3 - V L P」、三井金属鉱業（株）製）をその積層方向の上下両側に配置し、圧力 4 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 の銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。得られた

銅張積層板を用いて、以下のピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導率の評価を行った。結果を表2に示す。

[0213] 〔比較例2〕

実施例3において、TiPRCNを50質量部用いることに代わりに、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物（商品名「CA210」、三菱ガス化学（株）製）を50質量部用いたこと以外は、実施例3と同様にして、厚さ0.8mmの銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の評価結果を表2に示す。

[0214] 〔測定方法及び評価方法〕

＜銅箔ピール強度（kN/m）＞

得られた絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張積層板について、JIS C6481に準じて、12μm金属箔付きの試験片（30mm×150mm×0.8mm）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。

[0215] ＜ガラス転移温度（℃）＞

得られた絶縁層厚さ0.8mm金属箔張積層板の表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。この測定用サンプルを用い、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を測定した。

[0216] ＜熱膨張係数（ppm/℃）＞

得られた絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張積層板の表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。この測定用サンプルを用い、JIS C6481に規定されるTMA法（Thermo-mechanical analysis）により、積層板の絶縁層についてガラスクロスの厚み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（TAインスツルメント製）で40℃から340℃まで毎分10℃で昇温し、60℃から120℃における線熱膨張係数（ppm/℃）を測定し

た。

[0217] <吸水率 (%)>

得られた絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張積層板を用いて50mm×50mmのサンプルを作成し、そのサンプルの表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。この測定用サンプルを使用し、JIS C 6481に準拠して、プレッシャーコッカー試験機（平山製作所製、PC-3型）で121℃、2気圧で1、3、5時間処理後のそれぞれの吸水率を測定した。

[0218] <熱伝導率 (W/m・K)>

得られた絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張積層板の表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。この測定用サンプルの密度を測定し、また、比熱をDSC (TA Instrument Q100型) により測定し、さらに、キセノンフラッシュアナライザ (Bruker: LFA 447 NanoFlash) 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。

$$\text{熱伝導率 (W/m・K)} = \text{密度 (kg/m}^3\text{)} \times \text{比熱 (kJ/kg・K)} \times \text{熱拡散率 (m}^2\text{/s)} \times 1000$$

[0219] [表2]

		実施例3	比較例2
ピール強度	kN/m	0.96	0.78
ガラス転移温度	℃	296	273
熱膨張係数(z方向)	ppm/℃	21.4	23.3
吸水率	%	0.30	0.42
熱伝導率	W/m・K	0.73	0.67

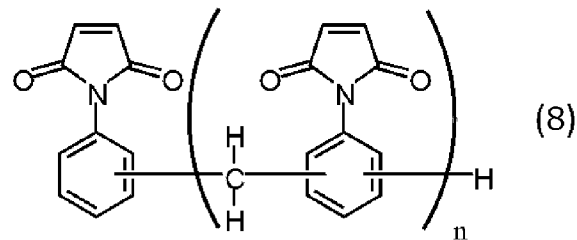
[0220] 表2から明らかなように、本発明の樹脂組成物を用いることで、ピール強度、ガラス転移温度、熱膨張率、吸水率、及び熱伝導率にも優れるプリプレグ及びプリント配線板等を実現できることが確認された。

[0221] [実施例4]

実施例1で得られたシアン酸エステル化合物T i P R C N 50質量部、式(8)で表されるマレイミド化合物(BMI-2300、マレイミド当量2

75 g/e q. 大和化成（株）製）50質量部、溶融シリカ（SC2050 MB、（株）アドマテックス製）100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 mmのEガラス織布に含浸塗工し、165℃で3分間加熱乾燥して、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0222] [化15]



[0223] （式中、 n は2～3の整数を表す。）

[0224] 得られたプリプレグを8枚重ねて12 μ m厚の電解銅箔（3EC-M3-VLP、三井金属（株）製）を上下に配置し、圧力40 kgf/cm²、温度230℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.8 mm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3に示す。

[0225] [比較例3]

実施例4において、実施例1により得られたTiPRCNを50質量部用いる代わりに、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物（商品名「CA210」、三菱ガス化学（株）製）を50質量部用いた以外は、実施例4と同様にして絶縁層厚さ0.8 mm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3に示す。

[0226] [測定方法及び評価方法]

<ガラス転移温度（℃）>

前述の方法にてガラス転移温度を測定した。

[0227] <熱膨張係数（ppm/℃）>

前述の方法にて熱膨張係数を測定した。

[0228] <曲げ弾性率（GPa）>

得られた絶縁層厚さ0.8mmの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、JIS C6481に準じて、試験片(50mm×25mm×0.8mm)を用い、試験数5で曲げ強度弾性率を測定し、最大値の平均値を測定値とした。

[0229] <熱伝導率(W/m・K)>

前述の方法にて熱伝導率を測定した。

[0230] [表3]

		実施例4	比較例3
ガラス転移温度	[°C]	314	283
熱膨張係数	[ppm/°C]	15.3	18.9
曲げ弾性率	[GPa]	36.1	33.0
熱伝導率	[W/m・K]	0.74	0.64

[0231] 表3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、曲げ弾性率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

[0232] 以上説明した通り、本実施形態の樹脂組成物は、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る。とりわけ、本実施形態の樹脂組成物は、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。

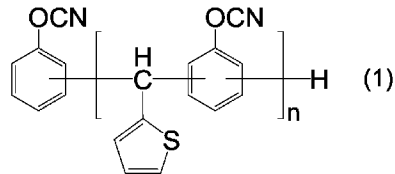
[0233] また、本実施形態の積層板及び金属箔張積層板等は、耐熱性、及び難燃性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れた性能を有するので、その工業的な実用性は極めて高いものとなる。

[0234] 本実施形態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。

請求の範囲

【請求項1】 下記一般式（1）で表される構造を有する、シアン酸エステル化合物。

【化1】

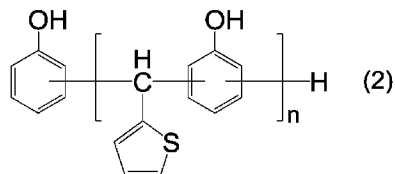


（式中、 n は 1 以上の整数を表す。）

【請求項2】 重量平均分子量 M_w が 100～3500 である、請求項 1 に記載のシアン酸エステル化合物。

【請求項3】 前記シアン酸エステル化合物が、下記式（2）で表されるチオフェン含有フェノールノボラック樹脂のシアネート化物である、請求項 1 又は 2 に記載のシアン酸エステル化合物。

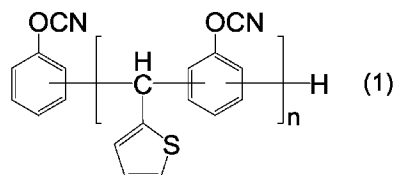
【化2】



（式中、 n は 1 以上の整数を表す。）

【請求項4】 チオフェン含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して、下記一般式（1）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物を得るシアネート化工程を有する、シアン酸エステル化合物の製造方法。

【化3】



（式中、 n は 1 以上の整数を表す。）

【請求項5】 前記シアネート化工程前に、2-チオフェンアルデヒドとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させて、前記チオフェン含有フェノ

ールノボラック樹脂を得る工程をさらに有する、請求項4に記載のシアン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項6] 請求項1～3のいずれか一項に記載のシアン酸エステル化合物を含む、樹脂組成物。

[請求項7] 前記シアン酸エステル化合物の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、1～90質量部である、請求項6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記シアン酸エステル化合物以外のシアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、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択される1種以上をさらに含む、請求項6又は7に記載の樹脂組成物。

[請求項9] エポキシ樹脂を含む、請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項10] マレイミド化合物を含む、請求項8又は9に記載の樹脂組成物。

[請求項11] さらに、充填材を含有する、請求項6～10のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記充填材の含有量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部である、請求項11に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を硬化させてなる、硬化物。

[請求項14] 請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布し、乾燥させてなる、構造材料用プリプレグ。

[請求項15] 請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、封止用材料。

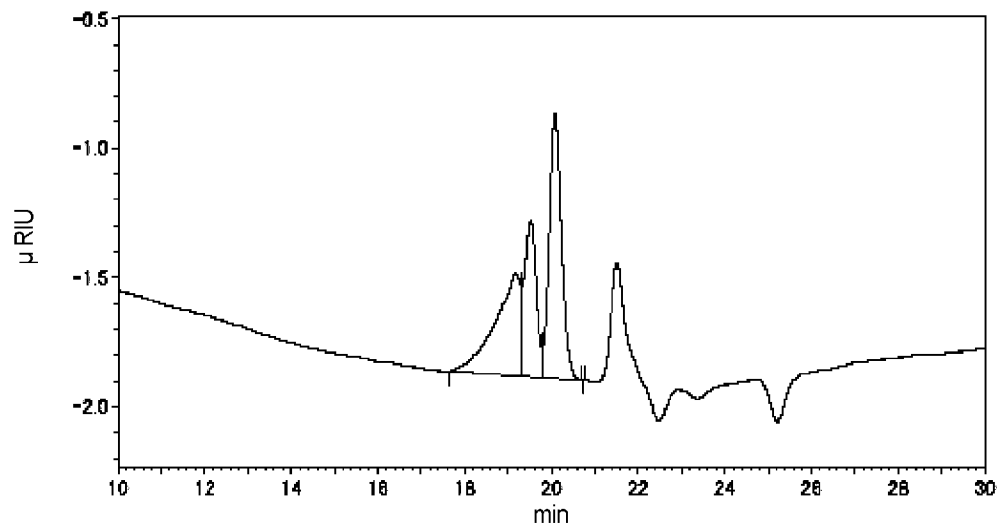
[請求項16] 請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、繊維強化複合材料。

[請求項17] 請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤

。

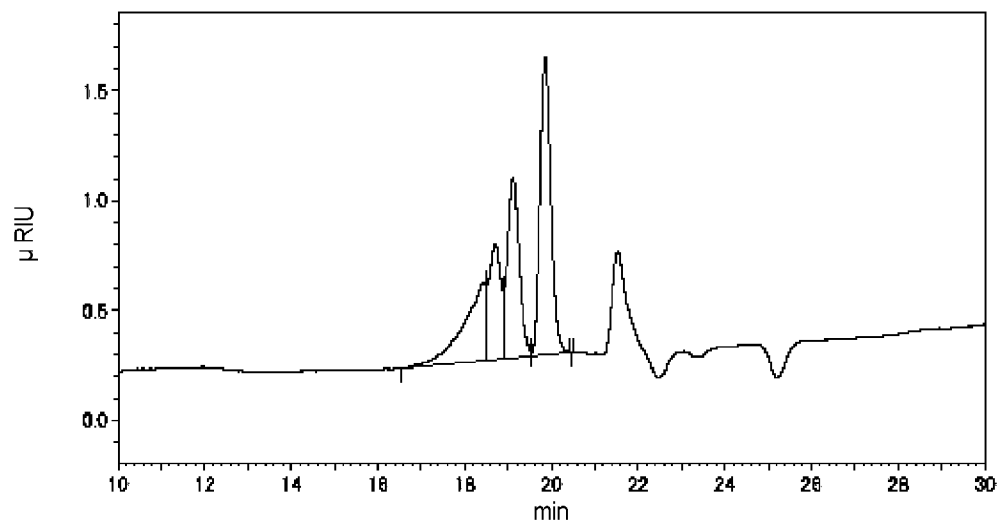
- [請求項18] 基材及び該基材に含浸又は塗布された、請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有する、プリプレグ。
- [請求項19] 少なくとも1枚以上積層された請求項18に記載のプリプレグ及び該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔を有する、金属箔張積層板。
- [請求項20] 請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を有する、樹脂シート。
- [請求項21] 絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、該絶縁層が、請求項6～12のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。

[図1]



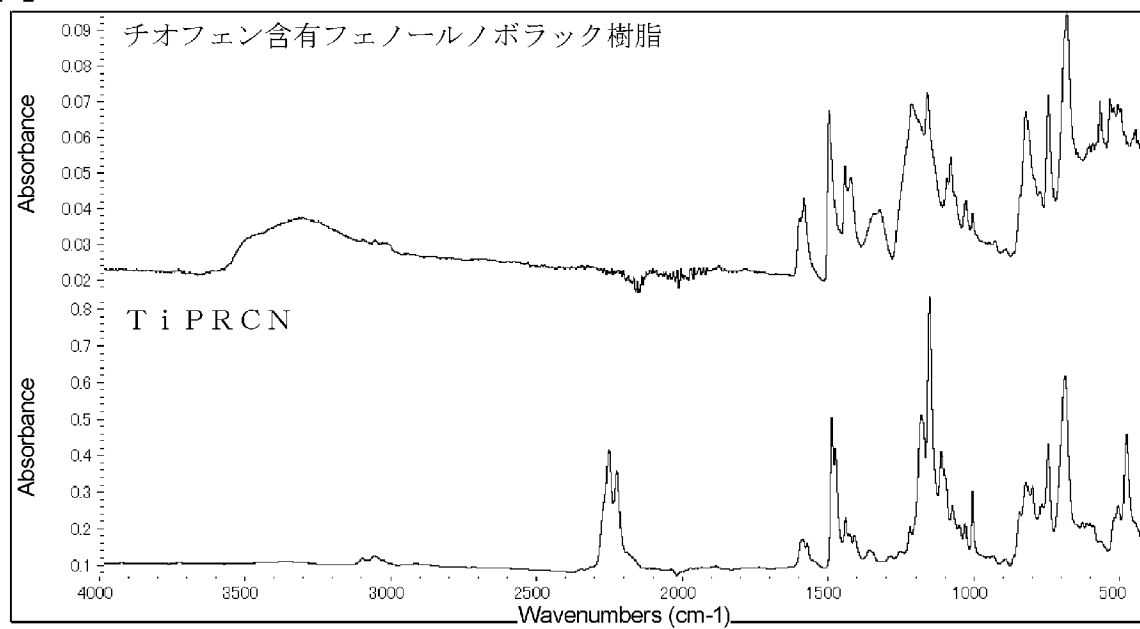
保持時間	面積%
19.2分	33.4%
19.5分	24.0%
20.1分	42.6%

[図2]



保持時間	面積%
18.4分	20.4%
18.7分	16.3%
19.1分	25.3%
19.9分	38.0%

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G8/28(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G8/00-16/06, C08J5/00-5/28, C09D4/00-201/10, C09J4/00-201/10, H01L23/29, H01L23/31, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-237060 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0011] & TW 411347 B	1-7 8-21
Y	JP 2013-6955 A (DIC Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims 1 to 6 (Family: none)	8-21
Y	JP 2012-131945 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims 1 to 10 (Family: none)	8-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June 2017 (06.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012347

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-64339 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 March 2001 (13.03.2001), claims 1 to 14; paragraph [0014] (Family: none)	1-21
A	WO 2016/024425 A1 (JSR Corp.), 18 February 2016 (18.02.2016), claims 1 to 15; paragraphs [0279], [0280] & CN 106462062 A & KR 10-2017-0041170 A	1-21
A	JP 2000-319345 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims 1 to 5; paragraph [0001] (Family: none)	1-21
A	US 2014/0363958 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 11 December 2014 (11.12.2014), claims 1 to 12; paragraph [0141] (Novolak Resin8) & JP 2015-18221 A & EP 2813890 A2 & TW 201504290 A	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G8/28(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G 8/00-16/06, C08J 5/00-5/28, C09D 4/00-201/10, C09J 4/00-201/10, H01L23/29, H01L23/31, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPlus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-237060 A (日本化薬株式会社)	1-7
Y	1998.09.08, 請求項1-12, [0001], [0011] & TW 411347 B	8-21
Y	JP 2013-6955 A (DIC株式会社) 2013.01.10, 請求項1-6 (ファミリーなし)	8-21
Y	JP 2012-131945 A (住友ベークライト株式会社) 2012.07.12, 請求項1-10 (ファミリーなし)	8-21

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-64339 A (日本化薬株式会社) 2001.03.13, 請求項 1 - 14, [0014] (ファミリーなし)	1-21
A	WO 2016/024425 A1 (JSR株式会社) 2016.02.18, 請求項 1 - 15, [0279], [0280] & CN 106462062 A & KR 10-2017-0041170 A	1-21
A	JP 2000-319345 A (日本化薬株式会社) 2000.11.21, 請求項 1 - 5, [0001] (ファミリーなし)	1-21
A	US 2014/0363958 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2014.12.11, 請求の範囲 1 - 12, [0141] (Novolak Resin 8) & JP 2015-18221 A & EP 2813890 A2 & TW 201504290 A	1-21