

(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
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/124161 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 63/00 (2006.01) *B32B 17/04* (2006.01)
B32B 5/24 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
B32B 5/28 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046843

(22) 国際出願日: 2017年12月27日(27.12.2017)

(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 2016-255272 2016年12月28日(28.12.2016) 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).

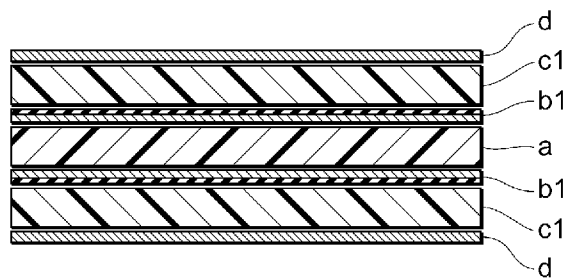
(72) 発明者: 久保 孝史(KUBO, Takashi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 濱島 知樹(HAMAJIMA, Tomoki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 山口 翔平(YAMAGUCHI, Shohei); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 伊藤 環(ITO, Meguru); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 志賀 英祐(SHIGA, Eisuke); 〒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).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-

(54) Title: PRINTED WIRING BOARD RESIN COMPOSITION, PREPREG, RESIN SHEET, LAMINATED PLATE, METAL FOIL-CLAD LAMINATED PLATE, PRINTED WIRING BOARD, AND MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: プリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板

[図1]



(57) Abstract: The resin composition according to the present invention contains :an allylphenol compound (A); a maleimide compound (B); a cyanate ester compound (C); and/or an epoxy compound (D), in order to provide a printed wiring board resin composition that does not exhibit a clear glass-transition temperature (is Tg-less) and can satisfactorily reduce warping (achieves low warping) in printed wiring boards, in particular, multilayer coreless substrates, and in order to provide a prepreg, a resin sheet, a laminated plate, a metal foil-clad laminated plate, a printed wiring board, and a multilayer printed wiring board. In addition, the content of the allylphenol compound (A) is 10 to 50 mass parts per 100 mass parts of the resin solids in the printed wiring board resin composition, and the content of the maleimide compound (B) is 40 to 80 mass parts per 100 mass parts of the resin solids in the printed wiring board resin composition.

[続葉有]

WO 2018/124161 A1



1 六本木ヒルズ森タワー 23階 T M I
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, JO, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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))

(57) 要約: 明確なガラス転移温度が存在せず (T_gレス)、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを十分に低減 (低反りを達成) することができるプリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板を提供するべく、本発明による樹脂組成物は、アリルフェノール化合物 (A) と、マレイミド化合物 (B) と、シアン酸エステル化合物 (C) 及び／又はエポキシ化合物 (D) と、を含有する。また、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分 100質量部に対するアリルフェノール化合物 (A) の含有量が、10～50質量部であり、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分 100質量部に対するマレイミド化合物 (B) の含有量が、40～80質量部である。

明 細 書

発明の名称：

プリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体パッケージの高機能化、小型化が進むに従い、半導体パッケージ用の各部品の高集積化や高密度実装化が近年益々加速している。これに伴い、半導体パッケージ用のプリント配線板に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。かかるプリント配線板に求められる特性としては、例えば、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、低誘電率、低誘電正接、低熱膨張率、耐熱性、耐薬品性、高めっきピール強度等が挙げられる。また、それらに加えて、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを抑制する（低反りを達成する）ことが、近時、重要な課題となっており、様々な対策が講じられてきている。

[0003] その対策の一つとして、プリント配線板に用いられる絶縁層の低熱膨張化が挙げられる。これは、プリント配線板の熱膨張率を半導体素子の熱膨張率に近づけることで反りを抑制する手法であり、現在盛んに取り組まれている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0004] 半導体プラスチックパッケージの反りを抑制する手法としては、プリント配線板の低熱膨張化以外にも、積層板の剛性を高くすること（高剛性化）や積層板のガラス転移温度を高くすること（高T_g化）が検討されている（例えば、特許文献4及び5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 3 － 2 1 6 8 8 4 号公報

特許文献2：特許第 3 1 7 3 3 3 2 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 9 － 0 3 5 7 2 8 号公報

特許文献4：特開 2 0 1 3 － 0 0 1 8 0 7 号公報

特許文献5：特開 2 0 1 1 － 1 7 8 9 9 2 号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、本発明者らの詳細な検討によれば、上記従来の技術をもってしても、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを未だ十分に低減することはできず、更なる改良が望まれている。

[0007] すなわち、本発明は、明確なガラス転移温度が存在せず（いわゆる T_g レス）、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを十分に低減（低反りを達成）することができるプリント配線板用樹脂組成物、並びに、該プリント配線板用樹脂組成物を用いた、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、従来、半導体プラスチックパッケージ用のプリント配線板の反り挙動に関しては、プリプレグの硬化物において、より大きな熱時貯蔵弾性率、及びより高い弾性率維持率を実現し得る樹脂組成物が有効であると考えられてきたものの、必ずしもそうとは限らないことが判明してきた。さらに、本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、アリルフェノール化合物及びマレイミド化合物に加え、シアン酸エステル化合物及び／又はエポキシ化合物を用いることにより、上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

アリルフェノール化合物（A）と、

マレイミド化合物（Ｂ）と、

シアン酸エステル化合物（Ｃ）及び／又はエポキシ化合物（Ｄ）と、を含む
有するプリント配線板用樹脂組成物であって、

前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する前
記アリルフェノール化合物（Ａ）の含有量が、１０～５０質量部であり、

前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する前
記マレイミド化合物（Ｂ）の含有量が、４０～８０質量部である、
プリント配線板用樹脂組成物。

[0010]〔２〕

前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する前
記シアン酸エステル化合物（Ｃ）及び前記エポキシ化合物（Ｄ）の合計含有
量が、５～４５質量部である、

〔１〕に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0011]〔３〕

前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する前
記シアン酸エステル化合物（Ｃ）の含有量が、０～２５質量部である、

〔１〕又は〔２〕に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0012]〔４〕

前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する前
記エポキシ化合物（Ｄ）の含有量が、０～２５質量部である、

〔１〕又は〔２〕に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0013]〔５〕

充填材（Ｅ）を更に含有する、

〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0014]〔６〕

前記充填材（Ｅ）が、シリカ、アルミナ、及びベーマイトからなる群より
選択される少なくとも１種である、

〔５〕に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0015] [7]

前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する前記充填材 (E) の含有量が、120～250 質量部である、

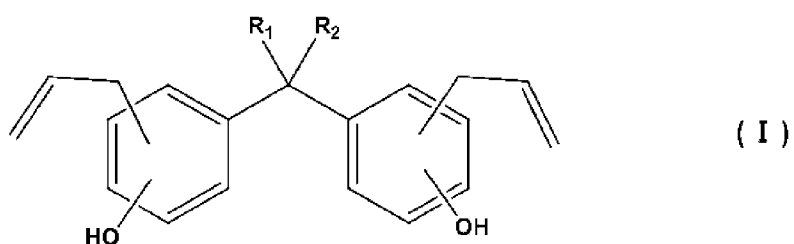
[5] 又は [6] に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0016] [8]

前記アリルフェノール化合物 (A) が、下記式 (I) ～ (III) のいずれかで表される化合物を含む、

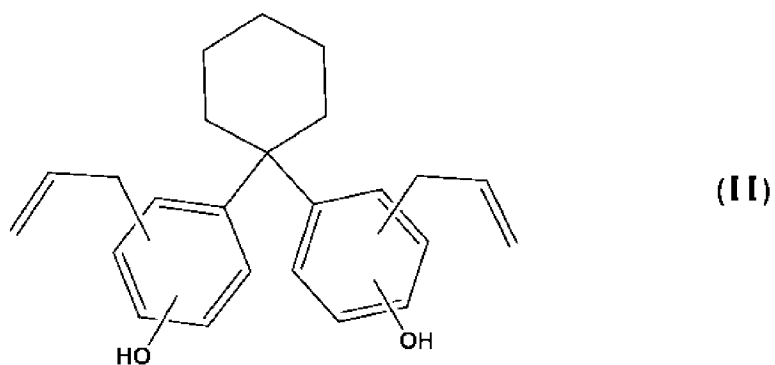
[1] ～ [7] のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0017] [化1]



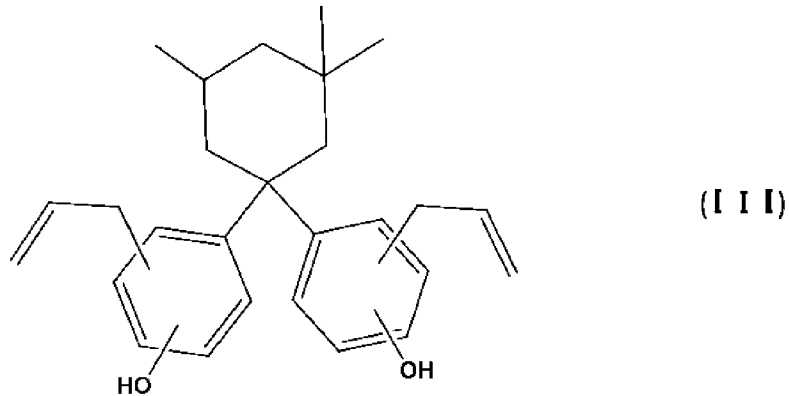
[0018] (式 (I) 中、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、又はフェニル基を示す。)

[0019] [化2]



[0020]

[化3]

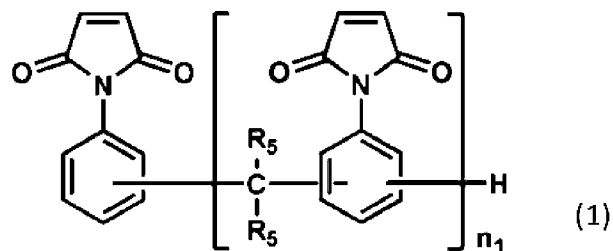


[0021] [9]

前記マレイミド化合物（B）が、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、ビス（3－エチル－5－メチル－4－マレイミドフェニル）メタン及び下記式（1）で表されるマレイミド化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、

〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0022] [化4]



[0023] （式（1）中、 R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、 n_1 は、1以上の整数を表す。）

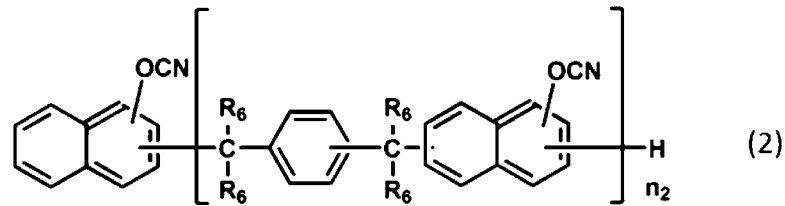
[0024] [1 0]

前記シアン酸エステル化合物（C）が、下記式（2）及び／又は（3）で表される化合物を含む、

〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

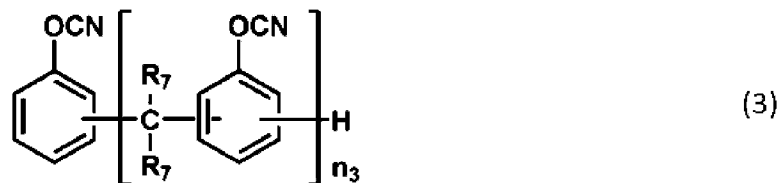
[0025]

[化5]



[0026] (式(2)中、 R_6 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、 n_2 は、1以上の整数を表す。)

[0027] [化6]



[0028] (式(3)中、 R_7 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、 n_3 は、1以上の整数を表す。)

[0029] [11]

前記プリント配線板用樹脂組成物と、基材と、を含有するプリプレグを230℃及び100分の条件で熱硬化させて得られる硬化物が、下記式(4)～(8)；

$$E' (200^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C}) \leq 0.90 \quad \dots (4)$$

$$E' (260^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C}) \leq 0.85 \quad \dots (5)$$

$$E' (330^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C}) \leq 0.80 \quad \dots (6)$$

$$E' ' \max / E' (30^\circ\text{C}) \leq 3.0\% \quad \dots (7)$$

$$E' ' \min / E' (30^\circ\text{C}) \geq 0.5\% \quad \dots (8)$$

(各式中、 E' は、括弧内に示す温度における前記硬化物の貯蔵弾性率を示し、 $E' ' \max$ は、30℃から330℃の温度範囲における前記硬化物の損失弾性率の最大値を示し、 $E' ' \min$ は、30℃から330℃の温度範囲における前記硬化物の損失弾性率の最小値を示す。)

で表される機械特性に関する物性パラメータの数値範囲を満たす、

[1]～[10]のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[0030] [12]

基材と、

該基材に含浸又は塗布された〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、
を有するプリプレグ。

[0031] [13]

前記基材が、Eガラス繊維、Dガラス繊維、Sガラス繊維、Tガラス繊維、Qガラス繊維、Lガラス繊維、NEガラス繊維、HMEガラス繊維、及び有機繊維からなる群より選択される1種以上の繊維で構成されたものである、

〔12〕に記載のプリプレグ。

[0032] [14]

支持体と、

該支持体の片面又は両面に積層された〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、
を有するレジンシート。

[0033] [15]

少なくとも1枚以上積層された〔12〕及び〔13〕に記載のプリプレグ、並びに〔14〕に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種を有する、
積層板。

[0034] [16]

少なくとも1枚以上積層された〔12〕及び〔13〕に記載のプリプレグ、並びに〔14〕に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種と、

前記プリプレグ及び前記レジンシートからなる群より選択される少なくとも1種の片面又は両面に配された金属箔と、
を有する金属箔張積層板。

[0035] [1 7]

絶縁層と、
該絶縁層の表面に形成された導体層と、
を有し、
前記絶縁層が、[1] ~ [1 1] いずれか 1 項に記載のプリント配線板用樹脂組成物を含む、
プリント配線板。

[0036] [1 8]

少なくとも 1 枚以上積層された [1 2] 及び [1 3] に記載のプリプレグ、並びに [1 4] に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも 1 種で形成された第 1 の絶縁層、及び、前記第 1 の絶縁層の片面方向に少なくとも 1 枚以上積層された [1 2] 及び [1 3] に記載のプリプレグ、並びに [1 4] に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも 1 種で形成された第 2 の絶縁層からなる複数の絶縁層と、
前記複数の絶縁層の各々の間に配置された第 1 の導体層、及び、前記複数の絶縁層の最外層の表面に配置された第 2 の導体層からなる複数の導体層と、
を有する多層プリント配線板。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、明確なガラス転移温度が存在せず（ T_g レス）、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを十分に低減（低反りを達成）することができるプリント配線板用樹脂組成物、並びに、並びに、該プリント配線板用樹脂組成物を用いた、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、及び多層プリント配線板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である（但し、多層コアレス基板の製造方法はこれに限定されない。以下

の図2～図8において同様である。）。

[図2]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図3]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図4]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図5]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図6]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図7]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図8]多層コアレス基板のパネルを作製する手順の一例を示すプロセスフロー図である。

[図9]多層コアレス基板のパネルの一例の構成を示す部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明を実施するための形態（以下「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、本実施形態において、「樹脂固形分」とは、特に断りのない限り、プリント配線板用樹脂組成物における、溶剤、及び充填材を除いた成分をいい、「樹脂固形分100質量部」とは、プリント配線板用樹脂組成物における溶剤、及び充填材を除いた成分の合計が100質量部であることをいうものとする。

[0040] [プリント配線板用樹脂組成物]

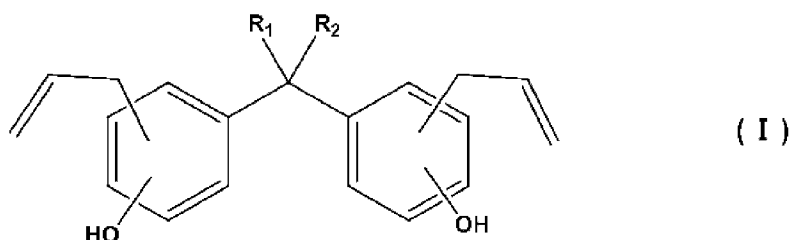
本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、アリルフェノール化合物（A）と、マレイミド化合物（B）と、シアン酸エステル化合物（C）及び／又はエポキシ樹脂（D）とを含有する。プリント配線板用樹脂組成物が、こ

のような組成を含有することで、例えば、プリプレグを硬化させた硬化物において、明確なガラス転移温度が存在せず（ T_g レス）、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを十分に低減（低反りを達成）できる傾向にある。

[0041] [アリルフェノール化合物（A）]

アリルフェノール化合物（A）としては、芳香環に少なくともアリル基とヒドロキシル基がそれぞれ1個以上直接結合している化合物であれば、特に限定されないが、例えば、芳香環の水素原子がアリル基で置換されたビスフェノールが挙げられる。かかるビスフェノールとしては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZが挙げられる。このなかでも、ビスフェノールAが好ましく、アリルフェノール化合物（A）としては、ジアリルビスフェノールAがより好ましく、下記式（I）又は式（II）で表される化合物が更に好ましい。このようなアリルフェノール化合物（A）を用いることにより、曲げ強度、曲げ弾性率、熱膨張率、熱伝導率、及び銅箔ピール強度がより向上する傾向にある。

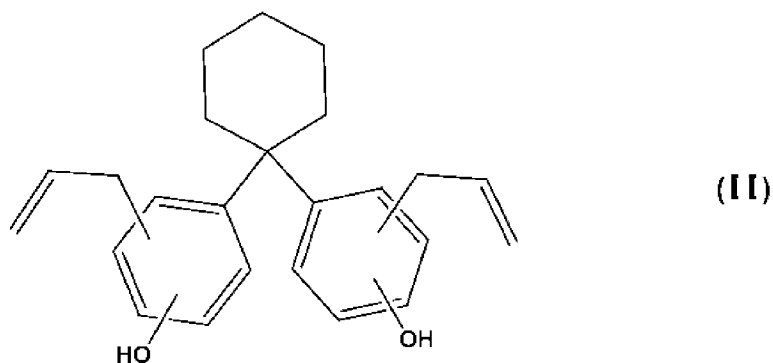
[0042] [化7]



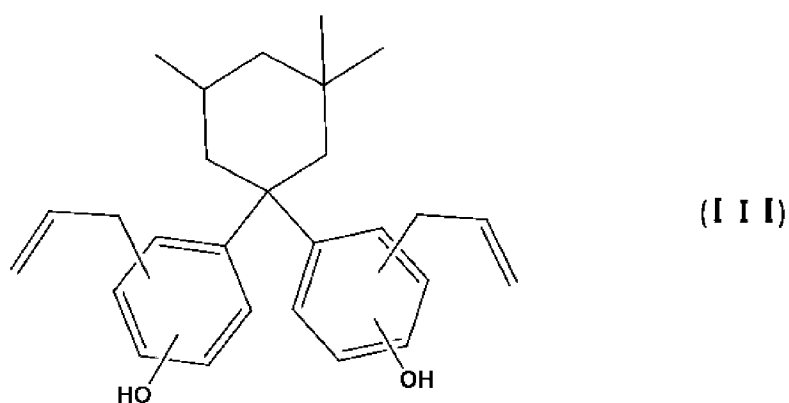
[0043] ここで、式（I）中、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、又はフェニル基を示す。

[0044]

[化8]



[0045] [化9]



[0046] ここで、式 (I) 乃至 (III) 中、アリル基及び水酸基は、ベンゼン環の Bis 結合部を除く位置に、それぞれ一つずつ独立して結合する。

[0047] また、アリルフェノール化合物 (A) は、アリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基を更に有してもよい。また、芳香環に直接結合したヒドロキシル基が、アリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基に変性された化合物であってもよい。アリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基としては、特に限定されないが、例えば、シアネート基（シアン酸エステル基）、エポキシ基、アミン基、イソシアネート基、グリシジル基、及びリン酸基が挙げられる。これらを有することにより、曲げ強度、曲げ弾性率、熱膨張率、及び熱伝導率がより一層向上する傾向にある。アリルフェノール化合物 (A) は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。2 種類以上を併用する場合は、アリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基は同一であってもよく、異なってもよい。

[0048] アリルフェノール化合物 (A) 1 分子中のアリル基の基数は、好ましくは

1～5であり、より好ましくは2～4であり、更に好ましくは2である。アリルフェノール化合物（A）1分子中のアリル基の基数が上記範囲内であることにより、曲げ強度、曲げ弾性率、及び銅箔ピール強度がより向上し、熱膨張係数が低く、熱伝導率に優れる傾向にある。

[0049] アリルフェノール化合物（A）が、芳香環に直接結合したヒドロキシル基を有する場合、アリルフェノール化合物（A）1分子中の当該ヒドロキシル基の基数は、好ましくは1～5であり、より好ましくは2～4であり、更に好ましくは2である。アリルフェノール化合物（A）1分子中の当該ヒドロキシル基の基数が上記範囲内であることにより、曲げ強度、曲げ弾性率、及び銅箔ピール強度がより向上し、熱膨張係数が低く、熱伝導率に優れる傾向にある。

[0050] アリルフェノール化合物（A）が、上述したアリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基を有する場合、アリルフェノール化合物（A）1分子中のアリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基数は、好ましくは1～5であり、より好ましくは2～4であり、更に好ましくは2である。アリルフェノール化合物（A）1分子中のアリル基及びヒドロキシル基以外の反応性官能基数が上記範囲内であることにより、曲げ強度、曲げ弾性率、及び銅箔ピール強度がより向上し、熱膨張係数が低く、熱伝導率に優れる傾向にある。

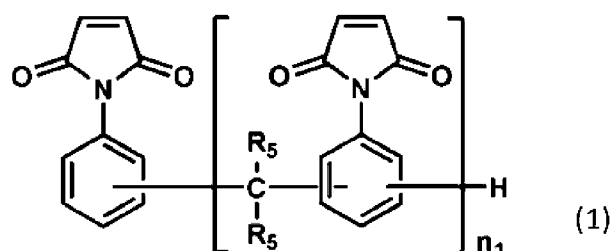
[0051] アリルフェノール化合物（A）の含有量は、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して10～50質量部であり、好ましくは10～35質量部であり、より好ましくは15～30質量部である。アリルフェノール化合物（A）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の柔軟性、曲げ強度、曲げ弾性率、熱膨張率、熱伝導率、及び銅箔ピール強度がより一層向上する傾向にある。

[0052] [マレイミド化合物（B）]

マレイミド化合物（B）としては、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特に限定されないが、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、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、下記式（1）で表されるマレイミド化合物、これらマレイミド化合物のプレポリマー、若しくはマレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマーが挙げられる。このなかでも、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、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、及び下記式（1）で表されるマレイミド化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、明確なガラス転移温度が存在しない（ T_g レス）樹脂組成物を得やすい点から、下記式（1）で表されるマレイミド化合物が特に好ましい。上述したマレイミド化合物（B）を含むことにより、得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐熱性、ガラス転移温度（ T_g ）がより向上する傾向にある。マレイミド化合物（B）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0053] [化10]



[0054] ここで、式（1）中、 R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、好ましくは水素原子を示す。また、式（1）中、 n_1 は、1以上の整数を表し、好ましくは10以下の整数であり、より好ましくは7以下の整数である。

[0055] マレイミド化合物（B）の含有量は、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して40～80質量部であり、好ましくは40～70質量部であり、より好ましくは45～65質量部である。マレイミド化

合物（Ｂ）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0056]〔シアン酸エステル化合物（Ｃ）及び／又はエポキシ化合物（Ｄ）〕

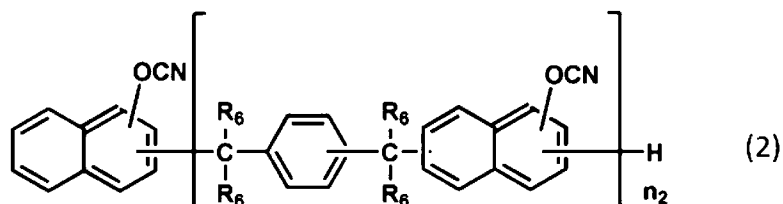
本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物（Ｃ）及び／又はエポキシ化合物（Ｄ）を含有する。シアン酸エステル化合物（Ｃ）及び／又はエポキシ化合物（Ｄ）を、上述したアリルフェノール化合物（Ａ）、マレイミド化合物（Ｂ）とともに用いることで、例えば、プリプレグを硬化させた硬化物において、明確なガラス転移温度が存在せず（ T_g レス）、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを十分に低減（低反りを達成）できる樹脂組成物となる傾向にある。

[0057]（シアン酸エステル化合物（Ｃ））

シアン酸エステル化合物（Ｃ）としては、特に限定されないが、例えば、下記式（２）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル、下記式（３）で示されるノボラック型シアン酸エステル、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル、ビス（３，５－ジメチル４－シアナトフェニル）メタン、ビス（４－シアナトフェニル）メタン、１，３－ジシアナトベンゼン、１，４－ジシアナトベンゼン、１，３，５－トリシアナトベンゼン、１，３－ジシアナトナフタレン、１，４－ジシアナトナフタレン、１，６－ジシアナトナフタレン、１，８－ジシアナトナフタレン、２，６－ジシアナトナフタレン、２，７－ジシアナトナフタレン、１，３，６－トリシアナトナフタレン、４，４’－ジシアナトビフェニル、ビス（４－シアナトフェニル）エーテル、ビス（４－シアナトフェニル）チオエーテル、ビス（４－シアナトフェニル）スルホン、及び２，２’－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン；これらシアン酸エステルのプレポリマー等が挙げられる。これらのシアン酸エステル化合物（Ｃ）は、１種単独で、又は２種以上を組み合わせ使用してもよい。

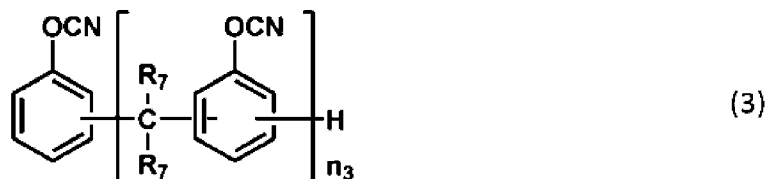
[0058]

[化11]



[0059] 式(2)中、 R^6 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式(2)中、 n_2 は、1以上の整数を表す。 n_2 の上限値は、通常は10であり、好ましくは6である。

[0060] [化12]



[0061] 式(3)中、 R^7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式(3)中、 n_3 は、1以上の整数を表す。 n_3 の上限値は、通常は10であり、好ましくは7である。

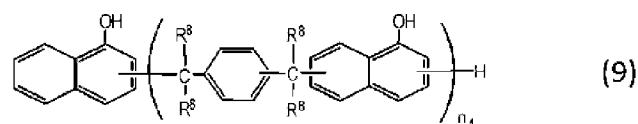
[0062] これらのなかでも、シアン酸エステル化合物(C)が、式(2)で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル、式(3)で示されるノボラック型シアン酸エステル、及びビフェニルアラルキル型シアン酸エステルからなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、式(2)で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル及び式(3)で示されるノボラック型シアン酸エステルからなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましい。このようなシアン酸エステル化合物(C)を用いることにより、難燃性により優れ、硬化性がより高く、かつ熱膨張係数がより低い硬化物が得られる傾向にある。

[0063] これらのシアン酸エステル化合物(C)の製造方法としては、特に限定されず、シアン酸エステル化合物の合成方法として公知の方法を用いることができる。公知の方法としては、特に限定されないが、例えば、フェノール樹脂とハロゲン化シアンとを不活性有機溶媒中で、塩基性化合物存在下反応さ

せる方法、フェノール樹脂と塩基性化合物との塩を、水を含有する溶液中にて形成させ、その後、得られた塩とハロゲン化シアンとを2相系界面反応させる方法が挙げられる。

[0064] これらのシアン酸エステル化合物（C）の原料となるフェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式（9）で示されるナフトールアララルキル型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアララルキル型フェノール樹脂が挙げられる。

[0065] [化13]



[0066] 式（9）中、 R^8 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式（9）中、 n_4 は、1以上の整数を示す。 n_4 の上限値は、通常は10であり、好ましくは6である。

[0067] 式（9）で示されるナフトールアララルキル型フェノール樹脂は、ナフトールアララルキル樹脂とシアン酸とを縮合させて得ることができる。ナフトールアララルキル型フェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、 α -ナフトール及び β -ナフトール等のナフトール類と、 p -キシリレングリコール、 α , α' -ジメトキシ- p -キシレン、及び1,4-ジ（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ベンゼン等のベンゼン類と、の反応により得られるものが挙げられる。ナフトールアララルキル型シアン酸エステルは、上記のようにして得られるナフトールアララルキル樹脂とシアン酸とを縮合させて得られるものから選択することができる。

[0068] シアン酸エステル化合物（C）の含有量は、プリント配線板用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0～25質量部であり、より好ましくは0～20質量部である。シアン酸エステル化合物の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の耐熱性と耐薬品性がより向上する傾向にある。

[0069] （エポキシ化合物（D））

エポキシ化合物（D）としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、ビスフェノール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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、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、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、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、ポリオール型エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、或いはこれらのハロゲン化物が挙げられる。また、エポキシ化合物（D）としては、非ハロゲン化エポキシ化合物（非ハロゲン含有エポキシ化合物、ハロゲン不含有エポキシ化合物）がより好ましい。なお、アリルフェノール化合物（A）がエポキシ基を有する場合、エポキシ化合物（D）は、エポキシ基を有するアリルフェノール化合物（A）以外のものである。

[0070] エポキシ化合物（D）の含有量は、プリント配線板用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0～25質量部であり、より好ましくは0～20質量部である。エポキシ化合物（D）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の柔軟性、銅箔ピール強度、耐薬品性、及び耐デスミア性がより向上する傾向にある。

[0071] なお、上述の如く、本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物（C）及び／又はエポキシ化合物（D）を含有するところ、シアン酸エステル化合物（C）及びエポキシ化合物（D）の両方を含有する場合、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対するシアン酸エステル化合物（C）及びエポキシ化合物（D）の合計含有量は、好ましくは5～45質量部であり、一層好ましくは5～40質量部であり、

より好ましくは10～30質量部である。シアン酸エステル化合物（C）及びエポキシ化合物（D）の合計含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の柔軟性、銅箔ピール強度、耐熱性、耐薬品性、及び耐デスミア性がより向上する傾向にある。また、シアン酸エステル化合物（C）及びエポキシ化合物（D）の合計含有量が上記範囲内であることにより、例えば、プリプレグを硬化させた硬化物において、明確なガラス転移温度が存在せず（T_gレス）、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りをより低減（低反りを達成）できる樹脂組成物となる傾向にある。

[0072] [充填材（E）]

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、充填材（E）を更に含有することが好ましい。充填材（E）としては、特に限定されないが、例えば、無機充填材及び有機充填材が挙げられ、両者のうち無機充填材を含有していることが好ましく、有機充填材は無機充填材とともに用いることが好適である。無機充填材としては、特に限定されないが、例えば、天然シリカ、熔融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類；ホワイトカーボン等のケイ素化合物；チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物；窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物；硫酸バリウム等の金属硫酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物；酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物；ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等の亜鉛化合物；アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス等が挙げられる。また、有機充填材としては、特に限定されないが、例えば、スチレン型パウダー、ブタジエン型パウダー、アクリ

ル型パウダー等のゴムパウダー；コアシェル型ゴムパウダー；シリコーンレジジンパウダー；シリコーンゴムパウダー；シリコーン複合パウダー等が挙げられる。充填材（E）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0073] このなかでも、無機充填材である、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、及び窒化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、シリカ、アルミナ、及びベーマイトからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。このような充填材（E）を用いることにより、得られる硬化物の高剛性化、低反り化がより向上する傾向にある。

[0074] プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対する充填材（E）（特に無機充填材）の含有量は、好ましくは120～250質量部であり、より好ましくは150～230質量部であり、更に好ましくは180～220質量部である。充填材（E）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の高剛性化、低反り化がより一層向上する傾向にある。

[0075] [シランカップリング剤及び湿潤分散剤]

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、シランカップリング剤や湿潤分散剤を更に含有してもよい。シランカップリング剤や湿潤分散剤を含むことにより、上記充填材（E）の分散性、樹脂成分、充填材（E）、及び後述する基材の接着強度がより向上する傾向にある。

[0076] シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているシランカップリング剤であれば、特に限定されないが、例えば、 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等のアミノシラン系化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系化合物； γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシラン系化合物； 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

酸塩等のカチオニックシラン系化合物；フェニルシラン系化合物等が挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0077] 湿潤分散剤としては、塗料用に使用されている分散安定剤であれば、特に限定されないが、例えば、ビッグケミー・ジャパン（株）製のDISPERBYK-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等が挙げられる。

[0078] [その他の樹脂等]

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、必要に応じて、上述したアリルフェノール化合物（A）以外の、アリル基含有化合物（以下、「その他のアリル基含有化合物」ともいう）、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される1種又は2種以上を更に含有してもよい。このようなその他の樹脂等を含むことにより、得られる硬化物の銅箔ピール強度、曲げ強度、及び曲げ弾性率等がより向上する傾向にある。

[0079] [その他のアリル基含有化合物]

その他のアリル基含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、アリルクロライド、酢酸アリル、アリルエーテル、プロピレン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル等が挙げられる。

[0080] その他のアリル基含有化合物の含有量は、プリント配線板用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0～50質量部であり、一層好ましくは10～45質量部であり、より好ましくは15～45質量部であり、更に好ましくは20～35質量部である。その他のアリル基含有化合物の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の曲げ強度、曲げ弾性率、耐熱性、耐薬品性がより向上する傾向にある。

[0081] [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

エノール樹脂であれば、一般に公知のものを使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、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、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。このようなフェノール樹脂を含むことにより、得られる硬化物の接着性や可撓性等により優れる傾向にある。

[0082] フェノール樹脂の含有量は、プリント配線板用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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、更に好ましくは3～80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、得られる硬化物の接着性や可撓性等により一層優れる傾向にある。

[0083] [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使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、オキセタン、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)パーフルオオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニ

ル型オキセタン、OXT-101（東亜合成製商品名）、OXT-121（東亜合成製商品名）等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。このようなオキセタン樹脂を含むことにより、得られる硬化物の接着性や可撓性等により優れる傾向にある。

[0084] オキセタン樹脂の含有量は、プリント配線板用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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、更に好ましくは3～80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、得られる硬化物の密着性や可撓性等により一層優れる傾向にある。

[0085] [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。その具体例としては、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ（小西化学製商品名）ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ（小西化学製商品名）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ（小西化学製商品名）等が挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。このようなベンゾオキサジン化合物を含むことにより、得られる硬化物の難燃性、耐熱性、低吸水性、低誘電等により優れる傾向にある。

[0086] ベンゾオキサジン化合物の含有量は、プリント配線板用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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、更に好ましくは3～80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、得られる硬化物の耐熱性等により一層優れる傾向にある。

[0087] [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使用でき、その種類は特に限定されない。その具体例としては、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；（ビス）マレイミド樹脂等が挙げられる。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。このような重合可能な不飽和基を有する化合物を含むことにより、得られる硬化物の耐熱性や靱性等により優れる傾向にある。

[0088] 重合可能な不飽和基を有する化合物の含有量は、プリント配線板用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0～99質量部であり、より好ましくは1～90質量部であり、更に好ましくは3～80質量部である。重合可能な不飽和基を有する化合物の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の耐熱性や靱性等により一層優れる傾向にある。

[0089] [硬化促進剤]

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、硬化促進剤を更に含有してもよい。硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルイミダゾール等のイミダゾール類；過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート等の有機過酸化物；アゾビスニトリル等のアゾ化合物；N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、N,N-ジメチルピリジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリーn-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジア

ミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジン等の第3級アミン類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール等のフェノール類；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄等の有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノール等の水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイド等の有機錫化合物等が挙げられる。これらのなかでも、トリフェニルイミダゾールが硬化反応を促進し、熱膨張率が優れる傾向にあるため、特に好ましい。

[0090] 〔溶剤〕

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、溶剤を更に含有してもよい。溶剤を含むことにより、プリント配線板用樹脂組成物の調製時における粘度が下がり、ハンドリング性がより向上するとともに後述する基材への含浸性がより向上する傾向にある。

[0091] 溶剤としては、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂成分の一部又は全部を溶解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、メチルセルソルブ等のケトン類；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等のアミド類；プロピレングリコールモノメチルエーテル及びそのアセテート等が挙げられる。溶剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0092] 〔プリント配線板用樹脂組成物の製造方法〕

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、各成分を順次溶剤に配合し、十分に攪拌する方法が挙げられる。この際、各成分を均一に溶解或いは分散させるため、攪拌、混合、混練処理等の公知の処理を行うことができる。具体的には、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、プリント配線板用樹脂組成物に対する充填材（E）の分散性を向上させることができ

る。上記の攪拌、混合、混練処理は、例えば、ボールミル、ビーズミル等の混合を目的とした装置、又は、公転又は自転型の混合装置等の公知の装置を用いて適宜行うことができる。

[0093] また、本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物の調製時においては、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の種類は、プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂を溶解可能なものであれば、特に限定されない。その具体例は、上述したとおりである。

[0094] [プリント配線板用樹脂組成物の特性]

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、それと基材とを含有するプリプレグを230℃及び100分の条件で熱硬化させて得られる硬化物が、下記式(4)～(8)で表される機械特性に関する物性パラメータの数値範囲を満たすものであると好ましく、下記式(4A)～(8A)で表される機械特性に関する物性パラメータの数値範囲を満たすとより好ましい。

[0095] $E' (200^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 0.90 \quad \dots (4)$

$E' (260^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 0.85 \quad \dots (5)$

$E' (330^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 0.80 \quad \dots (6)$

$E''_{\text{max}} / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 3.0\% \quad \dots (7)$

$E''_{\text{min}} / E' (30^{\circ}\text{C}) \geq 0.5\% \quad \dots (8)$

$0.40 \leq E' (200^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 0.90 \quad \dots (4A)$

$0.40 \leq E' (260^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 0.85 \quad \dots (5A)$

$0.40 \leq E' (330^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 0.80 \quad \dots (6A)$

$0.5\% \leq E''_{\text{max}} / E' (30^{\circ}\text{C}) \leq 3.0\% \quad \dots (7A)$

$3.0\% \geq E''_{\text{min}} / E' (30^{\circ}\text{C}) \geq 0.5\% \quad \dots (8A)$

[0096] ここで、各式中、 E' は、括弧内に示す温度における硬化物の貯蔵弾性率を示し、 E''_{max} は、30℃から330℃の温度範囲における硬化物の損失弾性率の最大値を示し、 E''_{min} は、30℃から330℃の温度範囲における硬化物の損失弾性率の最小値を示す（ E'' は、硬化物の損失弾性率を示す。）。

[0097] 従来、プリント配線板の反り挙動に関しては、プリプレグの硬化物において、より大きな熱時貯蔵弾性率、及びより高い弾性率維持率を実現し得る樹脂組成物が有効であると考えられてきたが、必ずしもそうとは限らず、プリプレグを230℃及び100分の条件で熱硬化させて得られる硬化物の機械特性に関する物性パラメータの数値が上記式(4)～(8)好ましくは式(4A)～(8A)の範囲内であることにより、ガラス転移温度(T_g)を十分に高めることができ、かつ、積層板、金属箔張り積層板、プリント配線板、特に多層コアレス基板自体の反り量を十分に低減することが可能となる。

[0098] 換言すれば、プリプレグを230℃及び100分の条件で熱硬化させて得られる硬化物の機械特性に関する物性パラメータの数値が上記式(4)～(8)好ましくは式(4A)～(8A)の範囲内であることにより、好適に、明確なガラス転移温度が存在せず(T_g レス)、かつ、プリント配線板(特に、多層コアレス基板)の反りを十分に低減(低反りを達成)することが可能となる。すなわち、損失弾性率に係る式(7)及び(8)好ましくは式(7A)及び(8A)を満たすことは、明確なガラス転移温度が存在しないこと(T_g レス)と同義といえるところ、硬化物が式(7)及び(8)好ましくは式(7A)及び(8A)のみを満たし、式(4)～(6)好ましくは式(4A)～(6A)を満たさないものは、損失弾性率自体は小さくて伸び難いものの、プリント配線板としたときに、その伸び難さが災いして、低反りを達成することが困難となる。これに対し、硬化物が式(7)及び(8)好ましくは式(7A)及び(8A)のみならず、式(4)～(8)好ましくは式(4A)及び(8A)をも満たすものは、 T_g レスにより伸び難く、かつ、プリント配線板の低反りを達成し易くなる傾向にある。

[0099] プリプレグの硬化物の機械特性(貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'')の測定方法は、特に限定されず、例えば、以下の方法により測定することができる。すなわち、プリプレグ1枚の上下両面に、銅箔(3EC-VLP、三井金属鉱業(株)製、厚み12 μ m)を配置し、圧力30kgf/cm²、温度230℃で100分間の積層成形(熱硬化)を行い、所定の絶縁層厚さ

の銅箔張積層板を得る。次いで、得られた銅箔張積層板をダイシングソーでサイズ5.0mm×20mmに切断後、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る。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、機械特性（貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' ）を測定することができる。このとき、 $n=3$ の平均値を求めてもよい。

[0100] [用途]

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、プリプレグ、レジンシート、絶縁層、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、又は多層プリント配線板として好適に用いることができる。以下、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、及びプリント配線板（多層プリント配線板を含む。）について説明する。

[0101] [プリプレグ]

本実施形態のプリプレグは、基材と、該基材に含浸又は塗布されたプリント配線板用樹脂組成物と、を含有する。プリプレグの製造方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、本実施形態におけるプリント配線板用樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、100～200℃の乾燥機中で1～30分加熱する等して半硬化（Bステージ化）させることで、本実施形態のプリプレグを作製することができる。

[0102] 本実施形態のプリプレグにおけるプリント配線板用樹脂組成物（充填材（E）を含む。）の含有量は、プリプレグの総量に対して、好ましくは30～90体積％であり、より好ましくは35～85体積％であり、更に好ましくは40～80体積％である。樹脂組成物の含有量が上記範囲内であることにより、成形性がより向上する傾向にある。

[0103] 基材としては、特に限定されず、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを、目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。基材としては、例えば、ガラス基材、ガラス以外の無機基材、有機基材等が挙げられ、これらのなかでは、高剛性、及び加熱寸法安定性の観点

から、ガラス基材が殊に好ましい。これらの基材を構成する繊維の具体例としては、特に限定されず、ガラス基材では、例えば、Eガラス、Dガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、Lガラス、NEガラス、HMEガラスからなる群より選択される1種以上のガラスの繊維が挙げられる。また、ガラス以外の無機基材では、クォーツ等のガラス以外の無機繊維が挙げられる。さらに、有機基材では、ポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、コポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタラミド（テクノーラ（登録商標）、帝人テクノプロダクツ株式会社製）等の全芳香族ポリアミド；2,6-ヒドロキシナフトエ酸・パラヒドロキシ安息香酸（ベクトラン（登録商標）、株式会社クラレ製）、ゼクシオン（登録商標、KBセーレン製）等のポリエステル；ポリパラフェニレンベンズオキサゾール（ザイロン（登録商標）、東洋紡績株式会社製）、ポリイミド等の有機繊維が挙げられる。これら基材は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0104] 基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。織布の織り方としては、特に限定されないが、例えば、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、これらを開織処理したものやシランカップリング剤等で表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さや質量は、特に限定されないが、通常は0.01～0.3 mm程度のものが好適に用いられる。とりわけ、強度と吸水性との観点から、基材は、厚み200 μ m以下、質量250 g/m²以下のガラス織布が好ましく、Eガラス、Sガラス、及びTガラスのガラス繊維からなるガラス織布がより好ましい。

[0105] また、上述したとおり、本実施形態のプリプレグは、それを230℃及び100分の条件で熱硬化させて得られる硬化物が、上記式（4）～（8）好ましくは式（4A）～（8A）で表される機械特性に関する物性パラメータ

の数値範囲を満たすものであると、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、又は多層プリント配線板が、明確なガラス転移温度が存在せず（ T_g レス）、かつ、反りを十分に低減（低反りを達成）できる傾向にあるので好ましい。

[0106] [レジンシート]

本実施形態のレジンシートは、シート基材（支持体）と、該シート基材の片面又は両面に積層された、上記プリント配線板用樹脂組成物と、を有する。レジンシートとは、薄葉化の1つの手段として用いられるもので、例えば、金属箔やフィルム等の支持体に、直接、プリプレグ等に用いられる熱硬化性樹脂（充填材（E）を含む）を塗布及び乾燥して製造することができる。

[0107] シート基材としては、特に限定されないが、各種プリント配線板材料に用いられている公知の物ものを使用することができる。例えばポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、アルミニウム箔、銅箔、金箔等が挙げられる。その中でも電解銅箔、PETフィルムが好ましい。

[0108] 塗布方法としては、例えば、本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、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シート基材上に塗布する方法が挙げられる。

[0109] レジンシートは、上記プリント配線板用樹脂組成物をシート基材に塗布後、半硬化（Bステージ化）させたものであることが好ましい。具体的には、例えば、上記プリント配線板用樹脂組成物を銅箔等のシート基材に塗布した後、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の乾燥機中で、 $1\sim 60$ 分加熱させる方法等により半硬化させ、レジンシートを製造する方法等が挙げられる。シート基材に対するプリント配線板用樹脂組成物の付着量は、レジンシートの樹脂厚で $1\sim 300\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0110] [積層板及び金属箔張積層板]

本実施形態の積層板は、少なくとも1枚以上積層された、本実施形態の上記プリプレグ及び／又は本実施形態の上記レジンシートを有するものである。また、本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態の積層板（すなわち、少なくとも1枚以上積層された、本実施形態の上記プリプレグ及び／又は本実施形態の上記レジンシート）と、その積層板の片面又は両面に配された金属箔（導体層）とを有するものである。

[0111] 導体層は、銅やアルミニウム等の金属箔とすることができる。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るものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔等の公知の銅箔が好ましい。また、導体層の厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 35 \mu\text{m}$ である。

[0112] 積層板又は金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件は、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、瀬積層板又は金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を用いることができる。また、積層板又は金属箔張積層板の成形（積層成形）において、温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力は面圧 $2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間は $0.05 \sim 5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で後硬化を行うこともできる。特に多段プレス機を用いた場合は、プリプレグ及び／又はレジンシートの硬化を十分に促進させる観点から、温度 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 、圧力 $10 \sim 40 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間 $80 \text{ 分} \sim 130 \text{ 分}$ が好ましく、温度 $215^\circ\text{C} \sim 235^\circ\text{C}$ 、圧力 $25 \sim 35 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間 $90 \text{ 分} \sim 120 \text{ 分}$ がより好ましい。また、上述のプリプレグ及び／又はレジンシートと、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0113] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層とを有するプリント配線板であって、絶縁層が、上記プリント配線板

用樹脂組成物を含む。例えば、上述した金属箔張積層板に、所定の配線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。そして、本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物を用いた金属箔張積層板は、明確なガラス転移温度が存在せず（ T_g レス）、かつ、反りを十分に低減（低反りを達成）できる傾向にあるので、そのような性能が要求されるプリント配線板として、殊に有効に用いることができる。

[0114] 本実施形態のプリント配線板は、具体的には、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、上述の金属箔張積層板（銅張積層板等）を用意する。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、内層基板を作成する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いで、その内層回路表面に上述のプリプレグ及び／又はレジンシートを所要枚数重ね、更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（積層成形）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。積層成形の方法及びその成形条件は、上述した積層板又は金属箔張積層板と同様である。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、硬化物層に含まれている樹脂成分に由来する樹脂の残渣であるスミアを除去するためデスミア処理が行われる。その後この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、更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し、プリント配線板が製造される。

[0115] 例えば、上述のプリプレグ（基材及びこれに添着された上述のプリント配線板用樹脂組成物）、金属箔張積層板の樹脂組成物層（上述のプリント配線板用樹脂組成物からなる層）が、上述のプリント配線板用樹脂組成物を含む絶縁層を構成することになる。

[0116] また、金属箔張積層板を用いない場合には、上記プリプレグ又は上記プリント配線板用樹脂組成物からなるものに、回路となる導体層を形成しプリン

ト配線板を作製してもよい。この際、導体層の形成に無電解めっきの手法を用いることもできる。

[0117] さらに、本実施形態のプリント配線板は、図9に示す如く、少なくとも1枚以上積層された上述のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種で形成された第1の絶縁層(1)、及び、その第1の絶縁層(1)の片面方向(図示下面方向)に少なくとも1枚以上積層された上述のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種で形成された第2の絶縁層(2)からなる複数の絶縁層と、それらの複数の絶縁層(1, 2)の各々の間に配置された第1の導体層(3)、及び、それらの複数の絶縁層(1, 2)の最外層に配置された第2の導体層(3)からなる複数の導体層を有すると好適である。

[0118] 本発明者らの知見によれば、通常の積層板では、例えば一のコア基板であるプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種の両面方向に別のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種を積層することで多層プリント配線板を形成することが行われるが、本実施形態のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種は、第1の絶縁層(1)を形成する一のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種の片面方向にのみ、第2の絶縁層(2)を形成する別のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種を積層することにより製造されるコアレスタイプの多層プリント配線板(多層コアレス基板)に特に有効であることが確認された。

[0119] 換言すれば、本実施形態のプリプレグ、レジンシート、及びプリント配線板用樹脂組成物は、プリント配線板に用いた場合に、その反り量を有効に低減することができ、特に限定するものではないが、プリント配線板のなかでも多層コアレス基板において特に有効である。すなわち、通常のプリント配線板は、一般に両面对称の構成となるため反り難い傾向にあるのに対し、多層コアレス基板は、両面非対称の構成となり易いため、通常のプリント配線

板に比して反り易い傾向にある。従って、本実施形態のプリプレグ、レジンスシート、及びプリント配線板用樹脂組成物を使用することにより、従来反り易い傾向にあった多層コアレス基板の反り量を特に有効に低減することができる。

[0120] なお、図9においては、1枚の第1の絶縁層(1)に第2の絶縁層(2)が2枚積層されている構成(つまり、複数の絶縁層が3層である構成)を示したが、第2の絶縁層(2)は1枚でも2枚以上であってもよい。従って、第1の導体層(3)も1層でも2層以上であってもよい。

[0121] このとおり、上述した構成を有する本実施形態のプリント配線板は、上述した本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物が、例えば、プリプレグを硬化させた硬化物において、熱時貯蔵弾性率や損失弾性率等の機械特性を低反りに好適な特定の範囲に制御することができることにより、明確なガラス転移温度が存在せず(T_gレス)、かつ、プリント配線板、特に、多層コアレス基板の反りを十分に低減(低反りを達成)することから、半導体パッケージ用プリント配線板及び多層コアレス基板として、殊に有効に用いることができる。

実施例

[0122] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0123] [合成例1] α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物(SN495VCN)の合成

反応器内で、 α -ナフトールアラルキル樹脂(SN495V、OH基当量：236g/eq.、新日鐵化学(株)製：ナフトールアラルキルの繰返し単位数nは1～5のものが含まれる。)0.47モル(OH基換算)を、クロロホルム500mlに溶解させ、この溶液にトリエチルアミン0.7モルを添加した。温度を-10℃に保ちながら反応器内に0.93モルの塩化シアンのクロロホルム溶液300gを1.5時間かけて滴下し、滴下終了後、30分攪拌した。その後さらに、0.1モルのトリエチルアミンとクロロ

ホルム 30 g の混合溶液を反応器内に滴下し、30 分攪拌して反応を完結させた。副生したトリエチルアミンの塩酸塩を反応液から濾別した後、得られた濾液を 0.1 N 塩酸 500 ml で洗浄した後、水 500 ml での洗浄を 4 回繰り返した。これを硫酸ナトリウムにより乾燥した後、75℃でエバポレートし、さらに 90℃で減圧脱気することにより、褐色固形の上記式 (2) で表される α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (式中の R⁶ はすべて水素原子である。) を得た。得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を赤外吸収スペクトルにより分析したところ、2264 cm⁻¹ 付近にシアン酸エステル基の吸収が確認された。

[0124] [実施例 1]

アリルフェノール化合物 (A) であるジアリルビスフェノール A (DABPA、大和化成工業 (株) 製、ヒドロキシル基当量: 154 g/eq.) 24.1 質量部、マレイミド化合物 (B) (BMI-2300、大和化成工業 (株) 製、マレイミド当量: 186 g/eq.) 60.9 質量部、シアン酸エステル化合物 (C) である合成例 1 の α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (SN495VCN、シアネート当量: 261 g/eq.) 5.0 質量部、エポキシ化合物 (D) (NC-3000FH、日本化薬 (株) 製、エポキシ当量: 328 g/eq.) 10.0 質量部、充填材 (E) であるスラリーシリカ (SC-2050MB、アドマテックス (株) 製) 200 質量部及び同シリコン複合パウダー (KMP-605M、信越化学工業 (株) 製) 25 質量部、シランカップリング剤 (KBM-403、信越化学工業 (株) 製) 5 質量部、並びに硬化促進剤であるトリフェニルイミダゾール (東京化成工業 (株) 製) 0.5 質量部を混合し、メチルエチルケトンで希釈することでワニスを得た。このワニスを E ガラス織布に含浸塗工し、160℃で 3 分間加熱乾燥して、プリント配線板用樹脂組成物含有量 73 体積%のプリプレグを得た。

[0125] [実施例 2]

アリルフェノール化合物 (A) (DABPA) を 19.9 質量部としたこ

と、マレイミド化合物（Ｂ）（ＢＭＩ－２３００）を５０．１質量部としたこと、シアン酸エステル化合物（Ｃ）（ＳＮ４９５ＶＣＮ）を１０．０質量部としたこと、及びエポキシ化合物（Ｄ）（ＮＣ－３０００ＦＨ）を２０．０質量部としたこと以外は、実施例１と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量７３体積％のプリプレグを得た。

[0126] 〔実施例３〕

シアン酸エステル化合物（Ｃ）（ＳＮ４９５ＶＣＮ）を用いなかったこと、及びエポキシ化合物（Ｄ）（ＮＣ－３０００ＦＨ）を１５．０質量部としたこと以外は、実施例１と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量７３体積％のプリプレグを得た。

[0127] 〔実施例４〕

シアン酸エステル化合物（Ｃ）（ＳＮ４９５ＶＣＮ）を１５．０質量部としたこと、及びエポキシ化合物（Ｄ）（ＮＣ－３０００ＦＨ）を用いなかったこと以外は、実施例１と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量７３体積％のプリプレグを得た。

[0128] 〔比較例１〕

アリルフェノール化合物（Ａ）（ＤＡＢＰＡ）を２８．４質量部としたこと、マレイミド化合物（Ｂ）（ＢＭＩ－２３００）を７１．６質量部としたこと、シアン酸エステル化合物（Ｃ）（ＳＮ４９５ＶＣＮ）を用いなかったこと、及びエポキシ化合物（Ｄ）（ＮＣ－３０００ＦＨ）を用いなかったこと以外は、実施例１と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量７３体積％のプリプレグを得た。

[0129] 〔比較例２〕

アリルフェノール化合物（Ａ）（ＤＡＢＰＡ）を６０．０質量部としたこと、マレイミド化合物（Ｂ）（ＢＭＩ－２３００）を３２．１質量部としたこと、シアン酸エステル化合物（Ｃ）（ＳＮ４９５ＶＣＮ）を２．６質量部としたこと、及びエポキシ化合物（Ｄ）（ＮＣ－３０００ＦＨ）を５．３質量部としたこと以外は、実施例１と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量７３体積％のプリプレグを得た。

脂組成物含有量 73 体積%のプリプレグを得た。

[0130] [比較例 3]

アリルフェノール化合物 (A) (DABPA) を 12.7 質量部としたこと、マレイミド化合物 (B) (BMI-2300) を 32.1 質量部としたこと、シアン酸エステル化合物 (C) (SN495VCN) を 50.0 質量部としたこと、及びエポキシ化合物 (D) (NC-3000FH) を 5.2 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量 73 体積%のプリプレグを得た。

[0131] [比較例 4]

アリルフェノール化合物 (A) (DABPA) を 5.0 質量部としたこと、マレイミド化合物 (B) (BMI-2300) を 85.0 質量部としたこと、シアン酸エステル化合物 (C) (SN495VCN) を 5.0 質量部としたこと、及びエポキシ化合物 (D) (NC-3000FH) を 5.0 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、プリント配線板用樹脂組成物含有量 73 体積%のプリプレグを得た。

[0132] [物性測定評価]

実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られたプリプレグを用い、以下の各項目に示す手順により物性測定評価用のサンプルを作製し、機械特性（貯蔵弾性率、及び損失弾性率）、式 (4)～(8) 及び式 (4A)～(8A) における機械特性に関する物性パラメータ、ガラス転移温度 (T_g)、並びに反り量（3 種類）を測定評価した。実施例の結果をまとめて表 1 に、比較例の結果をまとめて表 2 に示す。

[0133] [機械特性]

実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られたプリプレグ 1 枚の上下両面に、銅箔（3EC-VLP、三井金属鉱業（株）製、厚み $12\mu\text{m}$ ）を配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 230°C で 100 分間の積層成形（熱硬化）を行い、絶縁層厚さ 0.1mm の銅箔張積層板を得た。得られた銅箔張積層板をダイシングソーでサイズ $20\text{mm}\times 5\text{mm}$ に切断後、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 C 6481 に準拠して動的粘弾性分析装置（TA インストルメント製）でDMA法により、機械特性（貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' ）を測定した（ $n = 3$ の平均値）。

[0134] 〔ガラス転移温度（ T_g ）〕

実施例1～4 及び比較例1～4 で得られたプリプレグ1枚の上下両面に、銅箔（3EC-VLP、三井金属鉱業（株）製、厚み $12\mu\text{m}$ ）を配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 230°C で100分間の積層成形を行い、絶縁層厚さ 0.1mm の銅箔張積層板を得た。得られた銅箔張積層板をダイシングソーでサイズ $12.7 \times 2.5\text{mm}$ に切断後、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 C 6481 に準拠して動的粘弾性分析装置（TA インストルメント製）でDMA法によりガラス転移温度（ T_g ）を測定した（ $n = 3$ の平均値）。

[0135] 〔反り量：バイメタル法〕

まず、実施例1～4 及び比較例1～4 で得られたプリプレグ1枚の上下両面に、銅箔（3EC-VLP、三井金属鉱業（株）製、厚み $12\mu\text{m}$ ）を配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間の積層成形型を行い、銅箔張積層板を得た。次に、得られた銅箔張積層板から上記銅箔を除去した。次いで、銅箔を除去した積層板の片面に、実施例1～4 及び比較例1～4 で得られたプリプレグ1枚を更に配置し、その上下両面に、上記銅箔（3EC-VLP、三井金属鉱業（株）製、厚み $12\mu\text{m}$ ）を配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間の積層成形を行い、再び銅箔張積層板を得た。さらに、得られた銅箔張積層板から上記銅箔を除去し、積層板を得た。そして、得られた積層板から $20\text{mm} \times 200\text{mm}$ の短冊状板を切りだし、2枚目に積層したプリプレグの面を上にして、長尺方向両端の反り量の最大値を金尺にて測定し、その平均値をバイメタル法による「反り量」とした。

[0136] 〔反り量：多層コアレス基板〕

まず、図1に示す如く、支持体(a)となるプリプレグの両面に、キャリア付極薄銅箔(b1)(MT18Ex、三井金属鉱業(株)製、厚み $5\mu\text{m}$)のキャリア銅箔面をプリプレグ側に向けて配置し、その上に実施例1~4及び比較例1~4で得られたプリプレグ(c1)を更に配置、その上に銅箔(d)(3EC-VLP、三井金属鉱業(株)製、厚み $12\mu\text{m}$)を配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間の積層成形を行って図2に示す銅箔張積層板を得た。

[0137] 次いで、得られた図2に示す銅箔張積層板の上記銅箔(d)を、例えば図3に示すように所定の配線パターンにエッチングして導体層(d')を形成した。次に、導体層(d')が形成された図3に示す積層板の上に、図4に示すとおり、実施例1~4及び比較例1~4で得られたプリプレグ(c2)を配置し、その上にさらに、キャリア付極薄銅箔(b2)(MT18Ex、三井金属鉱業(株)製、厚み $5\mu\text{m}$)を配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間の積層成形を行って図5に示す銅箔張積層板を得た。

[0138] 次いで、図5に示す銅箔張積層板において、支持体(a)(硬化した支持体用プリプレグ)に配置したキャリア付極薄銅箔(b1)のキャリア銅箔と極薄銅箔を剥離することにより、図6に示すとおり、支持体(a)から2枚の積層板を剥離し、さらに、それらの各積層板における上部のキャリア付極薄銅箔(b2)からキャリア銅箔を剥離した。次に、得られた各積層板の上下の極薄銅箔上にレーザー加工機による加工を行い、図7に示すとおり、化学銅メッキにて所定のビア(v)を形成した。それから、例えば図8に示すように、所定の配線パターンにエッチングして導体層を形成し、多層コアレス基板のパネル(サイズ: $500\text{mm}\times 400\text{mm}$)を得た。そして、得られたパネルの4つ角及び4辺中央部分の合計8箇所における反り量を金尺にて測定し、その平均値を多層コアレス基板のパネルの「反り量」とした。

[0139] [リフロー工程前後基板収縮率]

実施例1~4及び比較例1~4で得られたプリプレグ1枚の上下両面に、

銅箔（３ＥＣ－ＶＬＰ、三井金属鉱業（株）製、厚み１２μm）を配置し、圧力３０kgf/cm²、温度２２０℃で１２０分間の積層成形を行って、銅箔張積層板を得た。次に、得られた銅箔張積層板にドリルにて格子状均等に９点の穴あけ加工を実施した後、上記銅箔を除去した。

[0140] それから、まず、銅箔が除去された積層板における穴間の距離を測定した（距離イ）。次に、その積層板に対し、サラマnderリフロー装置にて２６０℃を最高温度としてリフロー処理を実施した。その後、積層板における穴間の距離を再度測定した（距離ロ）。そして、測定された距離イと距離ロを下記式（１）に代入し、リフロー処理における基板の寸法変化率を求め、その値をリフロー工程前後基板収縮率とした。

$$\left(\left(\text{距離イ} \right) - \left(\text{距離ロ} \right) \right) / \text{距離イ} \times 100 \quad \cdots \text{式（１）}$$

[0141] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
$E' (200^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C})$	—	0.88	0.85	0.84	0.84
$E' (260^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C})$	—	0.82	0.83	0.77	0.78
$E' (330^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C})$	—	0.69	0.71	0.70	0.72
$E'_{\text{max}} / E' (30^\circ\text{C})$	[%]	2.1	2.1	2.0	2.0
$E'_{\text{min}} / E' (30^\circ\text{C})$	[%]	1.6	1.6	1.4	1.4
T _g	[℃]	明確に存在せず	明確に存在せず	明確に存在せず	明確に存在せず
反り量	（ハイル法）	4.0	4.0	4.0	3.5
	（多層コアレス基板）	2.0	2.5	2.5	2.5
リフロー工程前後 基板収縮率	[%]	0.08	0.10	0.10	0.12

[0142]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
$E' (200^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C})$	—	0.93	0.70	0.88	0.91
$E' (260^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C})$	—	0.89	0.47	0.63	0.79
$E' (330^{\circ}\text{C}) / E' (30^{\circ}\text{C})$	—	0.81	0.43	0.44	0.45
$E'_{\text{max}} / E' (30^{\circ}\text{C})$	[%]	2.0	3.8	4.2	4.0
$E'_{\text{min}} / E' (30^{\circ}\text{C})$	[%]	1.6	1.0	1.4	1.3
T_g	[$^{\circ}\text{C}$]	明確に存在せず	220	258	273
反り量	(バイタル法)	10.0	3.5	3.5	4.0
	(多層コアレス基板)	6.0	4.0	2.5	3.5
リフロー工程前後 基板収縮率	[%]	0.07	0.35	0.31	0.30

産業上の利用可能性

[0143] 本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、プリプレグ、レジンシート、積層板、金属箔張積層板、プリント配線板、又は多層プリント配線板の材料として産業上の利用可能性を有する。なお、本出願は、2016年12月28日に出願された日本特許出願番号2016-255272に基づくものであり、ここにその記載内容を援用する。

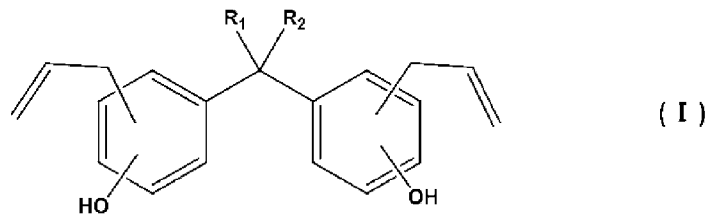
請求の範囲

- [請求項1] アリルフェノール化合物（A）と、
 マレイミド化合物（B）と、
 シアン酸エステル化合物（C）及び／又はエポキシ化合物（D）と
 、を含有するプリント配線板用樹脂組成物であって、
 前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対
 する前記アリルフェノール化合物（A）の含有量が、10～50質量
 部であり、
 前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対
 する前記マレイミド化合物（B）の含有量が、40～80質量部であ
 る、
 プリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対
 する前記シアン酸エステル化合物（C）及び前記エポキシ化合物（D
 ）の合計含有量が、5～45質量部である、
 請求項1に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対
 する前記シアン酸エステル化合物（C）の含有量が、0～25質量部
 である、
 請求項1又は2に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対
 する前記エポキシ化合物（D）の含有量が、0～25質量部である、
 請求項1又は2に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項5] 充填材（E）を更に含有する、
 請求項1～4のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [請求項6] 前記充填材（E）が、シリカ、アルミナ、及びベーマイトからなる
 群より選択される少なくとも1種である、
 請求項5に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項7] 前記プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する前記充填材 (E) の含有量が、120～250 質量部である、請求項 5 又は 6 に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

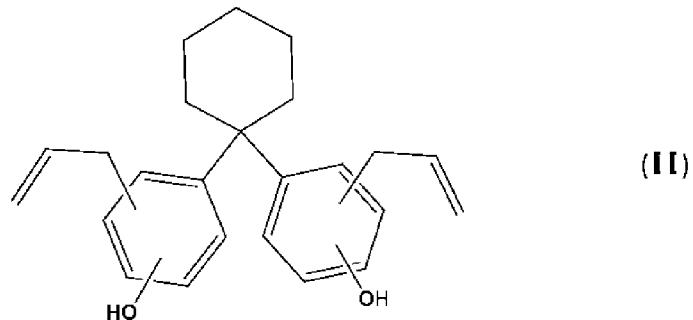
[請求項8] 前記アリルフェノール化合物 (A) が、下記式 (I) ～ (III) のいずれかで表される化合物を含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[化1]

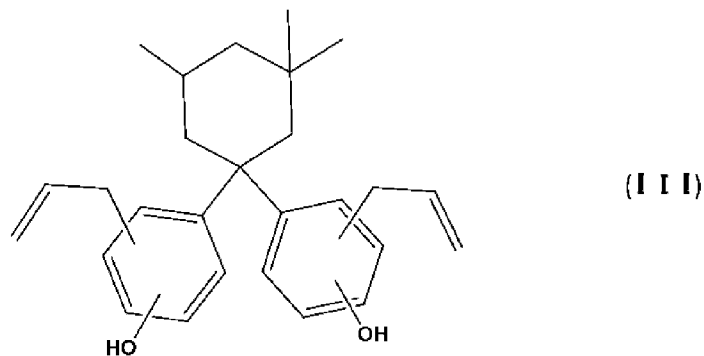


(式 (I) 中、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、又はフェニル基を示す。)

[化2]

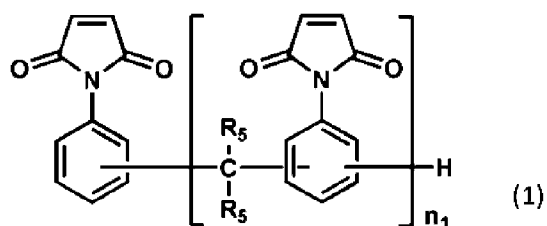


[化3]



[請求項9] 前記マレイミド化合物（B）が、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、ビス（3－エチル－5－メチル－4－マレイミドフェニル）メタン及び下記式（1）で表されるマレイミド化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含む、
請求項1～8のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

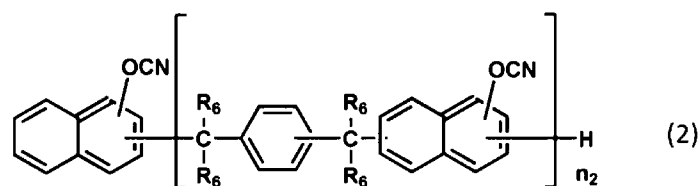
[化4]



（式（1）中、R₅は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、n₁は、1以上の整数を表す。）

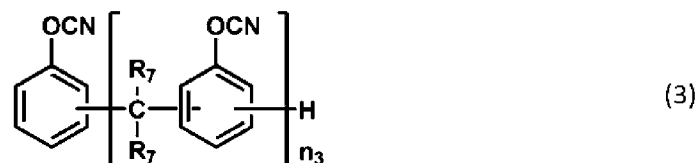
[請求項10] 前記シアン酸エステル化合物（C）が、下記式（2）及び／又は（3）で表される化合物を含む、
請求項1～9のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[化5]



（式（2）中、R₆は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、n₂は、1以上の整数を表す。）

[化6]



（式（3）中、R₇は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、n₃は、1以上の整数を表す。）

[請求項11] 前記プリント配線板用樹脂組成物と、基材と、を含有するプリプレグを230℃及び100分の条件で熱硬化させて得られる硬化物が、下記式(4)～(8)；

$$E' (200^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C}) \leq 0.90 \quad \dots (4)$$

$$E' (260^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C}) \leq 0.85 \quad \dots (5)$$

$$E' (330^\circ\text{C}) / E' (30^\circ\text{C}) \leq 0.80 \quad \dots (6)$$

$$E' ' \text{max} / E' (30^\circ\text{C}) \leq 3.0\% \quad \dots (7)$$

$$E' ' \text{min} / E' (30^\circ\text{C}) \geq 0.5\% \quad \dots (8)$$

(各式中、 E' は、括弧内に示す温度における前記硬化物の貯蔵弾性率を示し、 $E' ' \text{max}$ は、30℃から330℃の温度範囲における前記硬化物の損失弾性率の最大値を示し、 $E' ' \text{min}$ は、30℃から330℃の温度範囲における前記硬化物の損失弾性率の最小値を示す。)

で表される機械特性に関する物性パラメータの数値範囲を満たす、請求項1～10のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項12] 基材と、

該基材に含浸又は塗布された請求項1～11のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、
を有するプリプレグ。

[請求項13] 前記基材が、Eガラス繊維、Dガラス繊維、Sガラス繊維、Tガラス繊維、Qガラス繊維、Lガラス繊維、NEガラス繊維、HMEガラス繊維、及び有機繊維からなる群より選択される1種以上の繊維で構成されたものである、
請求項12に記載のプリプレグ。

[請求項14] 支持体と、

該支持体の片面又は両面に積層された請求項1～11のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、

を有するレジンシート。

[請求項15] 少なくとも1枚以上積層された請求項12及び13に記載のプリプレグ、並びに請求項14に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種を有する、
積層板。

[請求項16] 少なくとも1枚以上積層された請求項12及び13に記載のプリプレグ、並びに請求項14に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種と、

前記プリプレグ及び前記レジンシートからなる群より選択される少なくとも1種の片面又は両面に配された金属箔と、
を有する金属箔張積層板。

[請求項17] 絶縁層と、

該絶縁層の表面に形成された導体層と、
を有し、

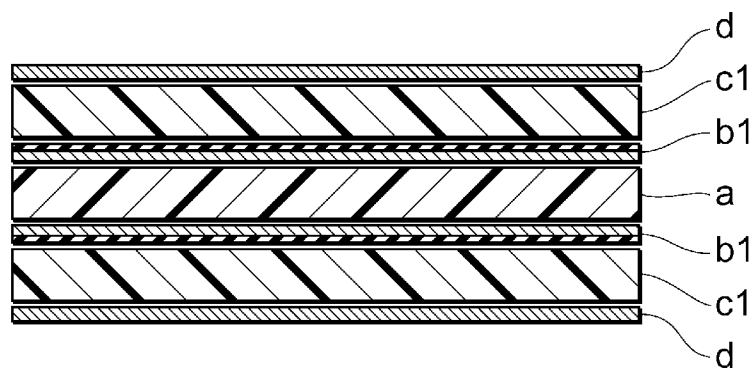
前記絶縁層が、請求項1～11のいずれか1項に記載のプリント配線板用樹脂組成物を含む、
プリント配線板。

[請求項18] 少なくとも1枚以上積層された請求項12及び13に記載のプリプレグ、並びに請求項14に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種で形成された第1の絶縁層、及び、前記第1の絶縁層の片面方向に少なくとも1枚以上積層された請求項12及び13に記載のプリプレグ、並びに請求項14に記載のレジンシートからなる群より選択される少なくとも1種で形成された第2の絶縁層からなる複数の絶縁層と、

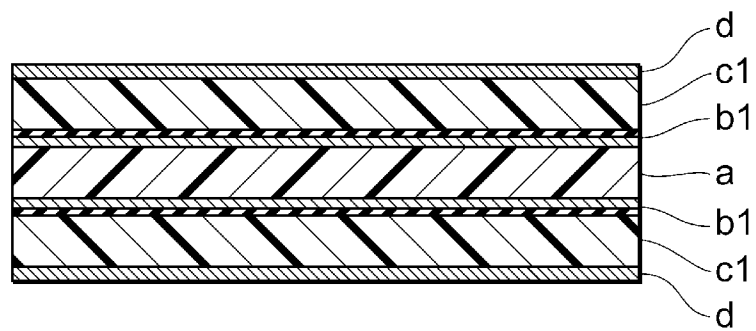
前記複数の絶縁層の各々の間に配置された第1の導体層、及び、前記複数の絶縁層の最外層の表面に配置された第2の導体層からなる複数の導体層と、

を有する多層プリント配線板。

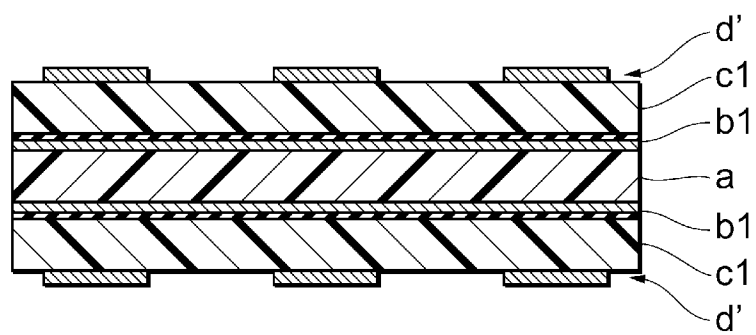
[図1]



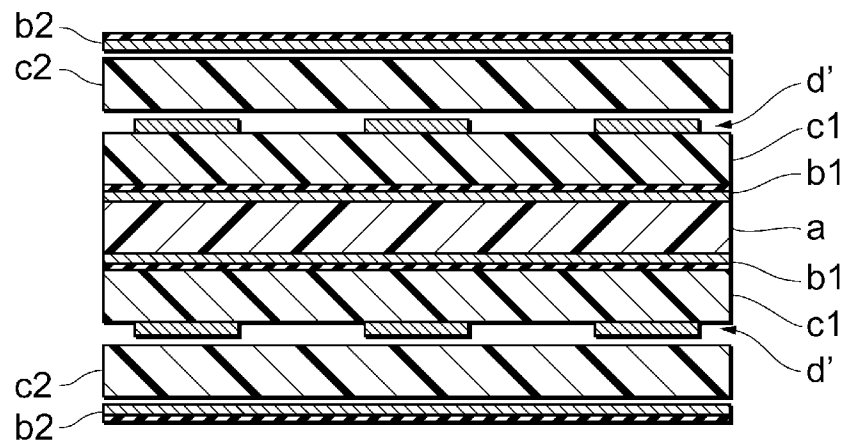
[図2]



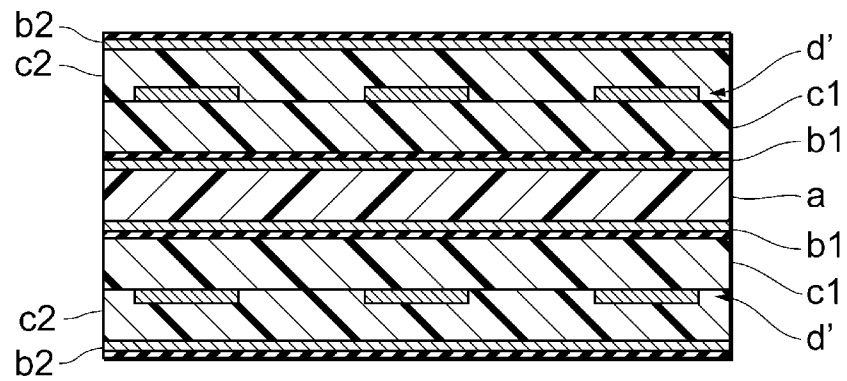
[図3]



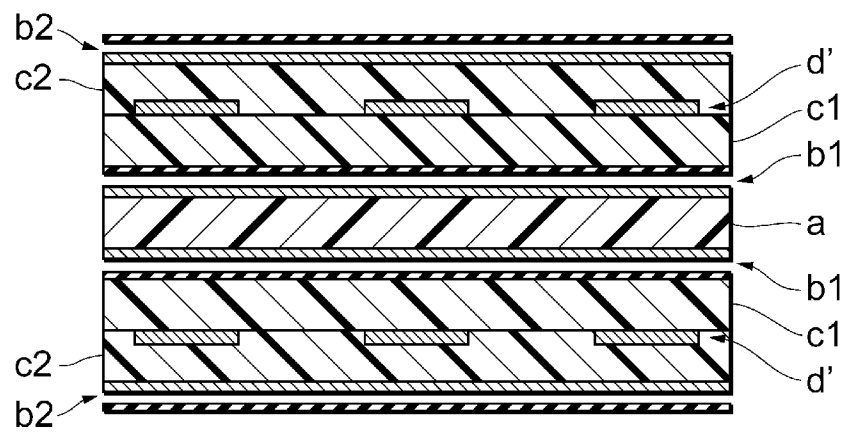
[図4]



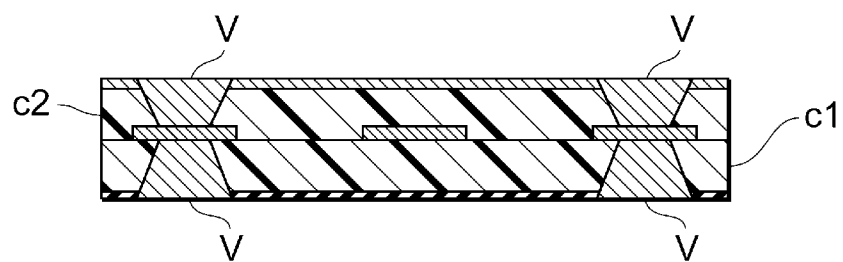
[図5]



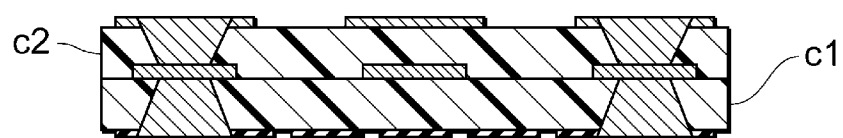
[図6]



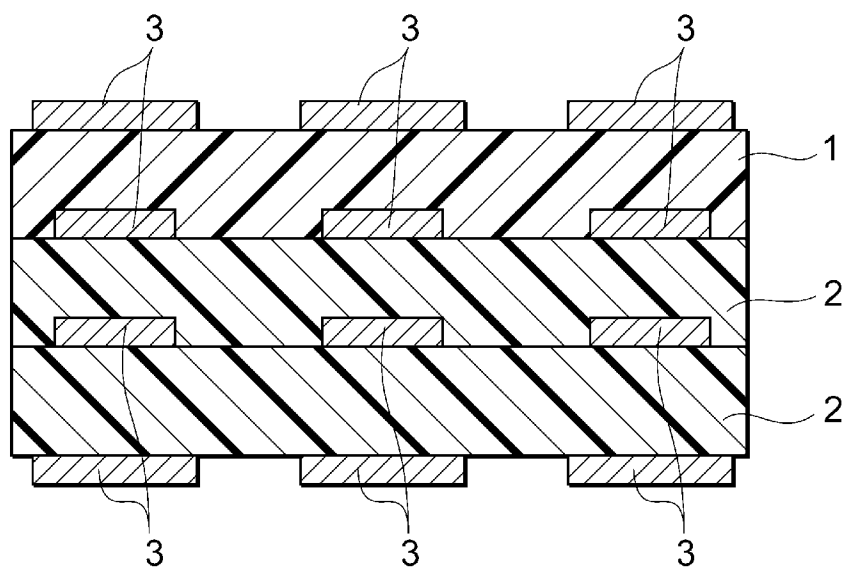
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L63/00 (2006.01) i, B32B5/24 (2006.01) i, B32B5/28 (2006.01) i, B32B15/08 (2006.01) i, B32B17/04 (2006.01) i, C08K5/13 (2006.01) i, C08L79/08 (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)

Int. Cl. C08L63/00, B32B5/24, B32B5/28, B32B15/08, B32B17/04, C08K5/13, C08L79/08, H05K1/03

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAPLUS/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 A	JP 7-278268 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 24 October 1995, claims, paragraphs [0007], [0008], [0023], embodiments (Family: none)	1-9, 11-18 10
X	CN 102643543 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE) 22 August 2012, claims, embodiments (Family: none)	1-18



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

Date of mailing of the international search report

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/JP2017/046843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-93047 A (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 05 April 1994, claims, paragraphs [0018], [0020], embodiments, (Family: none)	1-9, 11-18 10
A	JP 2016-141700 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 08 August 2016, entire description, (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, B32B5/24(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B17/04(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L79/08(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 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00, B32B5/24, B32B5/28, B32B15/08, B32B17/04, C08K5/13, C08L79/08, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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)

CAplus/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 A	JP 7-278268 A (住友ベークライト株式会社) 1995. 10. 24, 特許請求の範囲、[0007], [0008], [0023]、実施例 ファミリーなし	1-9, 11-18 10
X	CN 102643543 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE) 2012. 08. 22, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	1-18

☒ 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

2 0 . 0 2 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 2 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

海老原 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

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
X A	JP 6-93047 A (東亜合成化学工業株式会社) 1994. 04. 05, 特許請求の範囲、[0018]、[0020]、実施例 ファミリーなし	1-9, 11-18 10
A	JP 2016-141700 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2016. 08. 08, 明細書全体 ファミリーなし	1-18