

(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



(10) 国際公開番号

WO 2013/084819 A1

(43) 国際公開日

2013年6月13日 (13.06.2013)

W O P C T

- (51) 国際特許分類 :
C08G 59/40 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08JS/24 (2006.01) H0SK 1/03 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/08 1100
 - (22) 国際出願日 : 2012年11月30日 (30.11.2012)
 - (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 2011-267935 2011年12月7日 (07.12.2011) 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 : 齊藤 千里 (SAITO, Chisato); 〒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). 十亀政伸 (OGAME, Masanobu); 〒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). 馬淵 義則 (MABUCHI, Yoshinori); 〒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). 加藤 禎啓 (KATO, Yoshihiro); 〒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6-10-1 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/084819 A1

- (54) Title: RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND LAMINATE
- (54) 発明の名称 樹脂組成物、プリプレグ及び積層板
- (57) Abstract: Provided is a resin composition for prepregs, which exhibits good solubility in a solvent and is capable of easily producing a cured product that has excellent flame retardancy and low water absorption with high reproducibility. Also provided are: a prepreg using this resin composition for prepregs; a laminate; a printed wiring board; and the like. A resin composition for prepregs of the present invention contains at least (A) a cyanic acid ester compound that is obtained by cyanating a phenol-modified xylene formaldehyde resin, (B) an epoxy resin, and an inorganic filler.
- (57) 要約: 溶媒への溶解性が良好で、しかも、耐燃性に優れるとともに吸水率が低い硬化物を簡易且つ再現性よく作製可能な、プリプレグ用樹脂組成物の提供、及び、これを用いたプリプレグ及び積層板並びにプリント配線板等を提供する。本発明のプリプレグ用樹脂組成物は、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアン酸エステル化合物 (A)、エポキシ樹脂 (B) 及び無機充填材を少なくとも含有するものである。

明 細 書

発明の名称 : 樹脂組成物、プリプレグ及び積層板

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用のプリプレグに使用される樹脂組成物、並びに、これを用いたプリプレグ及び積層板に関する。

背景技術

[0002] 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プリント配線板において、高密度配線化や高集積化が進展している。これにともない、プリント配線板に用いられる金属箔張り積層板には、耐熱性、低吸水性、吸湿耐熱性、誘電特性、ピール強度などの特性に優れることが要求されている。

[0003] 一方、シアン酸エステル化合物は、吸湿耐熱性や誘電特性などに優れる熱硬化性樹脂の原料として古くから知られている。そして、シアン酸エステル化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物は、電気特性、機械特性、耐薬品性、接着性などに優れた特性を有する硬化物が比較的容易に得られることから、近年、半導体プラスチックパッケージ用などの高機能のプリント配線板用材料等として幅広く使用されている。

[0004] 例えば、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物がよく知られている。しかしながら、その硬化物は、低吸水性や耐燃性の面で過酷な条件下においては不十分な場合がある。そのため、さらなる特性の向上を目指して、他の構造のシアン酸エステル化合物を用いた熱硬化性樹脂組成物の検討が行われている。

[0005] 他の構造のシアン酸エステル化合物を用いたものとしては、数平均分子量 260～450 のフェノールノボラック型シアン酸エステルを含有する熱硬化性樹脂組成物 (特許文献 1 参照) や、ビスフェノール A 型シアン酸エステルとノボラック型シアン酸エステルとの共重合体を含有する熱硬化性樹脂組成物 (特許文献 2 参照) 等が知られている。

[0006] その他、シアネート化合物とフェノール化合物とを反応させたフェノール変性シアネートエステルオリゴマーを含有する熱硬化性樹脂組成物（特許文献3参照）や、ビフェニルアラキル型のシアネートエステル化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物（特許文献4参照）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-124433号公報
特許文献2：特開2000-191776号公報
特許文献3：特開2001-339130号公報
特許文献4：特開2010-174242号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、ノボラック型シアネートエステル化合物を用いた場合、通常の硬化条件では硬化不足になり易く、また、得られる硬化物において吸水率及び吸湿耐熱性が不十分になり易いという問題があった。一方、上記特許文献3のフェノール変性シアネートエステルオリゴマーを用いた場合、得られる硬化物において吸水率が未だ不十分であるという問題があった。他方、上記特許文献4のビフェニルアラキル型のシアネートエステル化合物は、そもそも溶媒への溶解性が悪いため、その工業的利用には大きな問題点があった。

[0009] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、溶媒への溶解性が良好で、しかも、耐燃性に優れるとともに吸水率が低い硬化物を簡易且つ再現性よく作製可能な、プリプレグ用樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐燃性に優れ、吸水率が低く、取扱性及び生産性に優れる、プリプレグ及び積層板並びに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

[0010] 本発明者らは、かかる問題点の解決のため鋭意検討した結果、フェノール

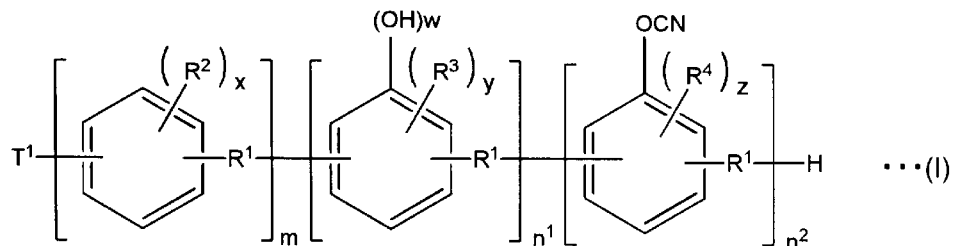
変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアン酸エステル化合物と、エポキシ樹脂及び無機充填材とを含有する樹脂組成物が、溶媒への溶解性が良好であり、また、その硬化物は耐燃性に優れ且つ吸水率の低いものになることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、以下< 1>~< 12>を提供する。

< 1> フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアン酸エステル化合物 (A)、エポキシ樹脂 (B) 及び無機充填材 (C) を少なくとも含有する、プリプレダ用樹脂組成物。

< 2> 前記シアン酸エステル化合物 (A) が、下記一般式 (I) で表される構造を有する、

[化 1]

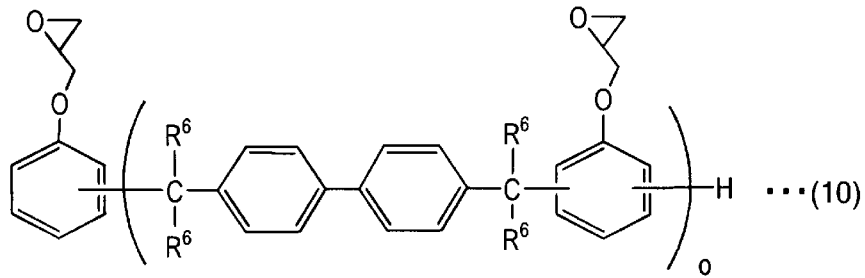


(式中、R¹は、各々独立して、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、R²~R⁴は、各々独立して、水素原子、炭素数が1~3のアルキル基、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、T¹は、水素原子、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、xは、各々独立して、0~4の整数を表し、y及びzは、各々独立して、0~3の整数を表し、wは、0又は1の整数を表し、mは、0以上の整数を表し、n¹及びn²は、各々独立して、1以上の整数を表す。)

上記< 1>に記載のプリプレダ用樹脂組成物。

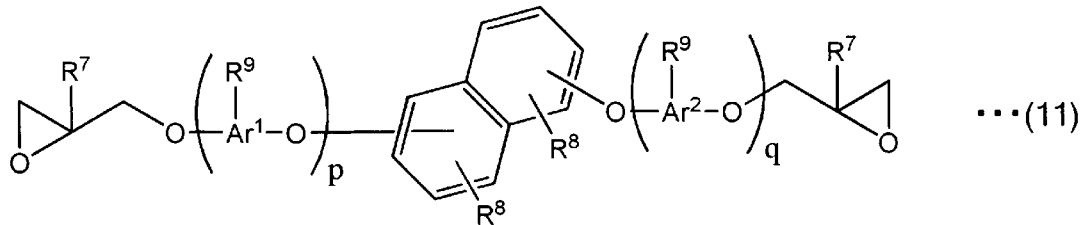
< 3> 前記エポキシ樹脂 (B) が、下記一般式 (10) で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂及び/又は下記一般式 (11) で表されるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂である、

[化2]



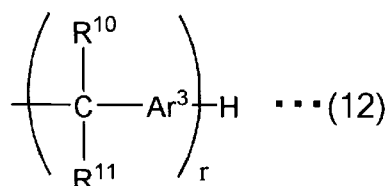
(式中、R⁶は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、oは1～50の整数を示す。)

[化3]



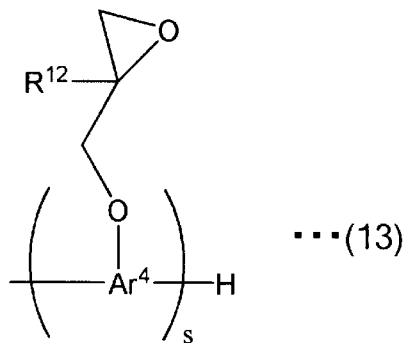
(式中、R⁷は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、A r¹及びA r²は、それぞれ独立して、ナフチレン基又はフェニレン基を示し、両基はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニレン基を置換基として有してもよい。R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は下記一般式(12)で表されるアラルキル基を示し、p及びqは、それぞれ独立して、0～4の整数であり、但し、pとqの何れか一方は1以上であり、R⁹は、それぞれ独立して、水素原子、下記一般式(12)で表されるアラルキル基又は下記一般式(13)で表されるエポキシ基含有芳香族炭化水素基を示す。ここで上記一般式(11)においてナフタレン構造部位への結合位置は該ナフタレン構造部位を構成する2つのベンゼン環の何れであってもよい。)

[化4]



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、 Ar^3 はフェニレン基、1~3の水素原子が炭素数1~4のアルキル基で核置換されたフェニレン基若しくはナフチレン基又は1~3の水素原子が炭素数1~4のアルキル基で核置換されたナフチレン基を表す。 r は、平均で0.1~4の数である。)

[化5]



(式中、 R^{12} は、水素原子又はメチル基を示し、 Ar^4 は、ナフチレン基、又は、炭素原子数1~4のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニレン基を置換基として有するナフチレン基を示し、 s は1又は2の整数である。)

上記< 1 > 又は< 2 > に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[001 2] < 4 > 前記無機充填材 (C) が、シリカである、

上記< 1 >~< 3 > のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

< 5 > 前記シアン酸エステル化合物 (A) が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の合計100質量部に対して、30~70質量部含まれる、

上記< 1 >~< 4 > のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

< 6 > 前記エポキシ樹脂 (B) が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の合計100質量部に対して、30~70質量部含まれる、

上記< 1 >~< 5 > のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

< 7 > 前記無機充填材 (C) が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の合計100質量部に対して、10~300質量部含まれる、

上記< 1 >~< 6 > のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[001 3] < 8 > 上記< 1 >~< 7 > のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成

物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグ。

< 9 > 上記< 8 >に記載のプリプレダが複数積層した積層板。

< 10 > 上記< 8 >に記載のプリプレダと、前記プリプレグ上に積層された金属箔とを有する金属箔張り積層板。

< 11 > 上記< 10 >に記載の積層板を有するプリント配線板。

< 12 > 絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、上記< 1 > ~ < 7 >のいずれか一項に記載のプリプレダ用樹脂組成物を含むプリント配線板。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、溶媒への溶解性が良好で、しかも、耐燃性にも優れるとともに吸水性が低い硬化物や積層板等を簡易且つ再現性よく作製可能な、プリプレグ用樹脂組成物が実現される。そして、かかるプリプレダ用樹脂組成物を用いて得られるプリプレグ及び積層板並びにプリント配線板等は、高耐燃性及び低吸水性であることから、高密度化対応のプリント配線板として好適であり、また、取扱性及び生産性に優れるので工業的な実用性が極めて高い。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

[0016] 本実施形態の樹脂組成物は、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアン酸エステル化合物 (A)、エポキシ樹脂 (B) 及び無機充填材 (C) を少なくとも含有するものである。

[0017] 本実施形態の樹脂組成物において用いられるシアン酸エステル化合物 (A) は、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂が有する水酸基をシアネート化することで得られるものである。このようにフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化することで、溶媒への溶解性が良好な、新規なシアン酸エステル化合物 (A) が得られる。また、このシアン酸

エステル化合物 (A) を用いることで、樹脂組成物の硬化性が高められるとともに、耐燃性に優れた硬化物を得ることができる。

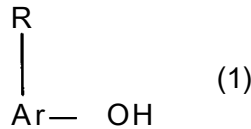
[001 8] 上記のシアン酸エステル化合物 (A) の原料となるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、キシレンホルムアルデヒド樹脂をフェノール変性させたものである。ここで、キシレンホルムアルデヒド樹脂とは、(メタ)キシレンを酸性触媒下でホルムアルデヒドと反応させて得られる芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂である。また、本明細書において、フェノール変性とは、フェノール類 (フェノール性水酸基を有する化合物) を用いて変性したものを意味する。

[001 9] キシレンホルムアルデヒド樹脂のフェノール変性は、当業界において公知の方法にしたがって行うことができ、その方法は特に限定されない。例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びフェノール類を酸性触媒の存在下に反応させることにより、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。酸性触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リントングステン酸、ケイモリプデン酸またはリンモリプデン酸等の固体酸等を好適に用いることができる。また、反応温度は、一般的には50℃~200℃が好ましい。反応終了後、常法にしたがい、酸性触媒の中和、メチルエチルケトンやメタキシレン等の有機溶媒による希釈、水洗、抽出、蒸留、未反応フェノール類の留去等を行うことにより、目的物を回収することができる。

[0020] 上記のフェノール変性に使用するフェノール類は、フェノール性水酸基を有する化合物 (一般にベンゼン環等の芳香環に水酸基が結合したもの) であれば特に限定されない。例えば、下記一般式 (1) で表されるフェノール類

が好ましく用いられる。

[化6]



(式中、Arは芳香環を表し、Rは芳香環上のすべての水素原子又は一価の置換基を表し、一価の置換基はアルキル基又はアリール基であり、芳香環上に複数存在するRは各々が同一でも異なってもよく、但し、Rのうち少なくとも1つは水素原子である。)

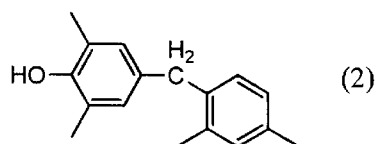
[0021] 上記一般式(1)において、芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が例示されるが、これらに特に限定されない。また、Rのアルキル基としては、炭素数1~8の直鎖状又は分枝状のアルキル基、より好ましくは炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が例示されるが、これらに特に限定されない。さらに、Rのアリール基としては、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、アントリル基等が例示されるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、下記一般式(1)で表されるフェノール類は、Arがベンゼン環であり、Rが0~3個のアルキル基であるもの、及び、Arがベンゼン環であり、Rが0~2個のアリール基であるものが好ましい。

[0022] 上記一般式(1)で表されるフェノールの具体例としては、例えば、フェノール、2,6-キシレノール、ナフトール、ピフェノール等が挙げられる。これらの中でも、取扱いの観点から、フェノール及び2,6-キシレノールが好ましい。

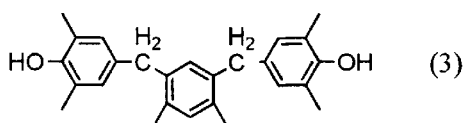
[0023] 反応後に得られるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の主生成物は、反応時にホルムアルデヒドがメチレン基となり、このメチレン基を介してキシレン及びフェノール類の芳香環(例えばベンゼン環)同士が結合したものとなる。なお、反応後に得られるフェノール変性キシレンホルムアル

デヒト樹脂は、ホルムアルデヒドがキシレン及びフェノール類の芳香環に結合する位置、フェノール類の結合する位置、重合数等が一致しないため、多くの化合物の混合物として得られる。例えばキシレン、ホルマリン水溶液、2,6-キシレノール及び濃硫酸を窒素気流中、水溶媒を7時間還流させた後、酸を中和し、有機溶媒で抽出して得られるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、下記式(2)～(5)で表される化合物を代表組成とする混合物となる。

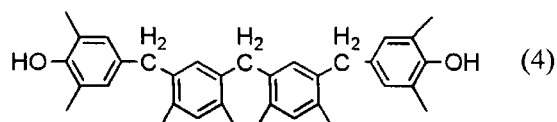
[0024] [化7]



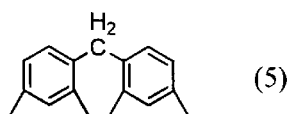
[化8]



[化9]



[化10]



[0025] これらのうち、上記式(5)のような構造中に水酸基を持たない芳香族炭化水素化合物は、シアネート化することができないため、事前に蒸留分離する等して除去することが好ましい。

[0026] 取扱性をより高めるとともに、得られる硬化性樹脂組成物及び硬化物の誘電率、誘電正接、難燃性及び耐熱性等の物性をより高める観点から、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、JIS K 1557-1に基づいて求められるOH価が、150～400mg KOH/gであることが好まし

く、より好ましくは200～350mg KOH/gである。

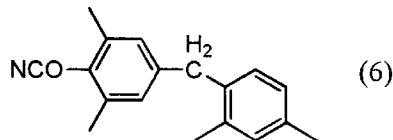
[0027] なお、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、フドー（株）製のニカノールGL16やニカノールG等が好適に用いられる。また、シアン酸エステル化合物（A）は、目的に応じて1種を単独で或いは2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

[0028] そして、本実施形態のシアン酸エステル化合物（A）は、上記のフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂が有する水酸基をシアネート化することで得ることができる。その合成方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、IAN HAMERTON, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins", BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONALに記載された方法により、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂が有する水酸基をシアネート化してシアン酸エステル化合物（A）を得ることができる。また、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反応させる方法（米国特許第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合成する方法（特開平7—53497号公報）、連続プラグフロー方式で、トリアルキルアミンとハロゲン化シアンを反応させる方法（特表2000-501138号公報）、フェノール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（特表2001-504835号公報）、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を、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級又は3級アルコール類もしくは炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（特許第2991054号）、さらには、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂、ハロゲン化シアン、および3級アミンを、水と

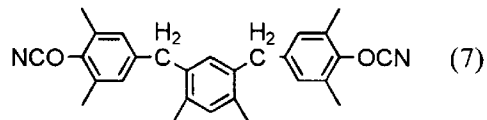
有機溶媒との二相系溶媒中で、酸性条件下で反応させる方法（特開2007-277102号公報）等が知られており、これら公知の方法を好適に使用して、上記のシアン酸エステル化合物（A）を得ることができる。なお、得られたシアン酸エステル化合物（A）は、NMR等の公知の方法により同定することができる。

[0029] 具体的に例示すると、上記式（2）～（4）で表される2,6-キシレンール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂と塩化シアンを溶媒中で、塩基性化合物の存在下で反応させることにより、下記式（6）～（8）で表される化合物を代表組成とするシアン酸エステル（混合物）を得ることができる。

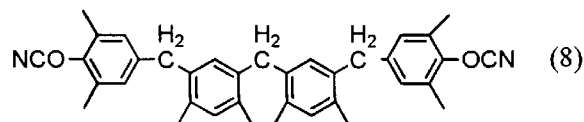
[0030] [化11]



[化12]

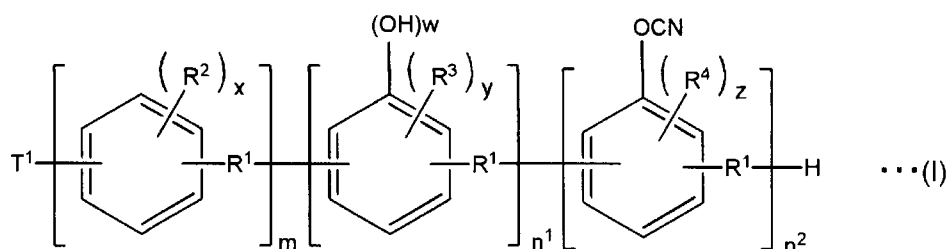


[化13]



[0031] とりわけ、硬化性及び耐燃性の観点から、シアン酸エステル化合物（A）は、下記一般式（I）で表されるものが好ましい。

[化14]



(式中、 R^1 は、各々独立して、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、 $R_2 \sim R^4$ は、各々独立して、水素原子、炭素数が1~3のアルキル基(好ましくはメチル基)、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、 T^1 は、水素原子、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、 x は、各々独立して、0~4の整数(好ましくは0~2の整数)を表し、 y 及び z は、各々独立して、0~3の整数(好ましくは0~2の整数)を表し、 w は、0又は1の整数を表し、 m は、0以上の整数を表し、 n_1 及び n_2 は、各々独立して、1以上の整数を表す。)

[0032] なお、上記一般式(1)において、 m 、 n_1 及び n_2 は各構成単位の比率を示すものであり、各繰り返し単位の配列は任意である。すなわち、上記一般式(1)の化合物は、ランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい(本明細書中、各構成単位の比率は、すべて同様である。)。また、上記一般式(1)の化合物は、2以上の R_i により架橋'連結されていてもよい。なお、 m の上限値は、通常は50以下、好ましくは20以下であり、 n_1 及び n_2 の上限値は、通常は20以下である。

[0033] 上記のシアン酸エステル化合物(A)の重量平均分子量 M_w は、特に限定されないが、250~10,000であることが好ましく、より好ましくは300~5,000である。

[0034] 本実施形態の樹脂組成物中のシアン酸エステル化合物(A)の含有量は、目的とする用途や性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。樹脂組成物の溶媒溶解性や耐熱性等の観点から、シアン酸エステル化合物(A)の含有量は、シアン酸エステル化合物(A)及びエポキシ樹脂(B)の合計100質量部に対して、10~90質量部であることが好ましく、より好ましくは30~70質量部である。

[0035] なお、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(A)以外のシアン酸エステル化合物(以下、「他のシアン酸エステル化合物」ともいう。)を含有していてもよい。他のシアン酸エステル化合物としては、一般式 $R-O-CN$ で表される化合物(式中、 R は有機基である。)であ

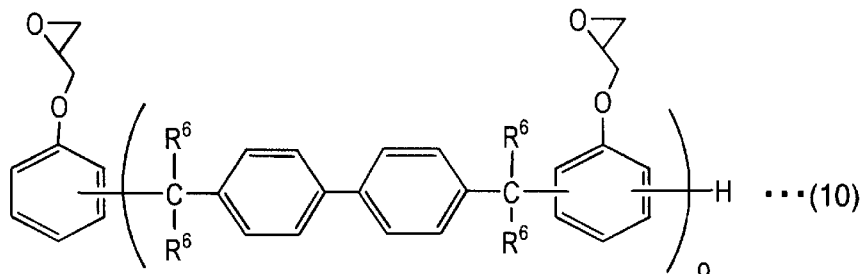
れば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されない。その具体例としては、例えば、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール F 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール M 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール P 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール E 型シアン酸エステル化合物、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、クレゾールノボラック型シアン酸エステル化合物、ジシクロペンタジェンノボラック型シアン酸エステル化合物、テトラメチルビスフェノール F 型シアン酸エステル化合物、ビフェノール型シアン酸エステル化合物、フェノールアラルキル型シアン酸エステル化合物、キシレノールアラルキル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、及びこれらのプレポリマー等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、目的に応じて 1 種を単独で或いは 2 種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

[0036] 本実施形態の樹脂組成物において使用されるエポキシ樹脂 (B) としては、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するものであれば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されない。近年の環境問題への関心の高まりから、非ハロゲン系エポキシ樹脂が好ましい。その具体例としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール 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、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、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、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、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、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、ジシクロペンタジェン型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、グリシジリアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの 2 重結合を

エポキシ化した化合物、水酸基含有シリコー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等が挙げられるが、これらに特に限定されなし。これらのなかでも、耐熱性に優れ、吸水性や吸湿耐熱性等の特性に優れるとの観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノ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、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、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくは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、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂である。なお、これらのエポキシ樹脂 (B) は、目的に応じて1種を単独で或いは2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

[0037] これらのなかでも、得られる硬化物や積層板等の難燃性を向上させる観点からは、エポキシ樹脂 (B) としてはアラルキルノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。アラルキルノボラック型エポキシ樹脂の中でも、特に、下記一般式 (10) で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。下記一般式 (10) で表されるエポキシ樹脂の製品例としては、例えば、日本化薬株式会社製 NC_3000_FH が挙げられる。

[0038] [化15]

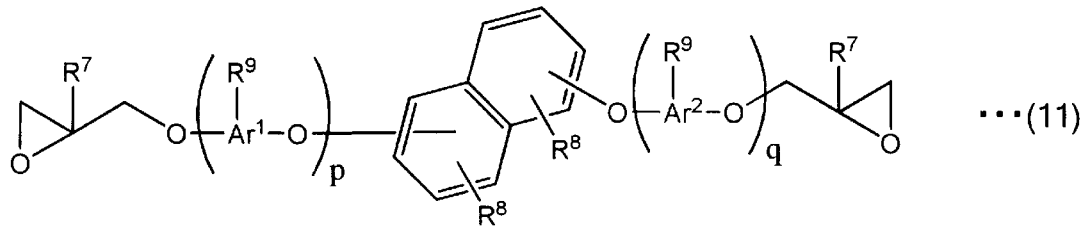


(式中、R⁶は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、oは1~50の整数を示す。)

[0039] 一方、熱膨張率を低減する観点からは、下記一般式 (11) で表されるナ

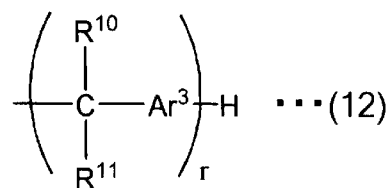
フタレン骨格を有するエポキシ樹脂が好ましい。下記一般式 (11) で表されるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂の製品例としては、例えば、DIC株式会社製HP-6000、DIC株式会社製EXA-7310、DIC株式会社製EXA-7311、DIC株式会社製EXA-7311_L、DIC株式会社製EXA-7311_G3、DIC株式会社製EXA-7311_G4等が挙げられる。

[化16]



(式中、R⁷は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立して、ナフチレン基又はフェニレン基を示し、両基はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基又はフェニレン基を置換基として有してもよい。R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は下記一般式(12)で表されるアラルキル基を示し、p及びqは、それぞれ独立して、0~4の整数であり、但し、pとqの何れか一方は1以上であり、R⁹は、それぞれ独立して、水素原子、下記一般式(12)で表されるアラルキル基又は下記一般式(13)で表されるエポキシ基含有芳香族炭化水素基を示す。ここで上記一般式(11)においてナフタレン構造部位への結合位置は該ナフタレン構造部位を構成する2つのベンゼン環の何れであってもよい。)

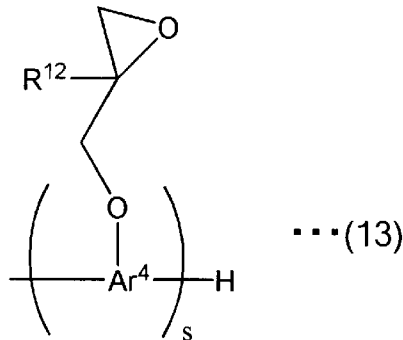
[化17]



(式中、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し

、 Ar^3 はフェニレン基、1～3の水素原子が炭素数1～4のアルキル基で核置換されたフェニレン基若しくはナフチレン基又は1～3の水素原子が炭素数1～4のアルキル基で核置換されたナフチレン基を表す。 r は、平均で0.1～4の数である。)

[化18]



(式中、 R^{12} は、水素原子又はメチル基を示し、 Ar^4 は、ナフチレン基、又は、炭素原子数1～4のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニレン基を置換基として有するナフチレン基を示し、 s は1又は2の整数である。)

[0040] 本実施形態の樹脂組成物中のエポキシ樹脂 (B) の含有量は、目的とする用途や性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。樹脂組成物の溶媒溶解性や耐熱性等の観点から、エポキシ樹脂 (B) の含有量は、シアン酸エステル化合物 (A) 及びエポキシ樹脂 (B) の合計100質量部に対して、10～90質量部であることが好ましく、より好ましくは30～70質量部である。

[0041] 本実施形態の樹脂組成物において使用される無機充填材 (C) としては、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されない。一般に、プリント配線板用或いは電気配線板用の樹脂組成物に用いられるものを好適に用いることができる。その具体例としては、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、中空シリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、シリコーン複合パウダー、シリコーンレジンパウダー、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、硫酸バリ

ウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーナイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、天然マイカ、合成マイカ、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。これらは、目的に応じて1種を単独で或いは2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、吸水性の観点から、好ましくはシリカである。

[0042] 本実施形態の樹脂組成物中の無機充填材（C）の含有量は、目的とする用途や性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。熱膨張率及び成形性の観点から、無機充填材（C）の含有量は、樹脂固形成分の合計100質量部に対して、10～300質量部が好ましく、より好ましくは30～250質量部である。

[0043] ここで、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有していてもよい。この硬化促進剤としては、シアン酸エステル化合物やエポキシ樹脂の硬化促進剤として一般に使用さ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。その具体例としては、例えば、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル等の有機金属塩類、イミダゾール類及びその誘導体、第3級アミン等が挙げられるが、これらに特に限定されない。硬化促進剤は、1種を単独で或いは2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

[0044] また、本実施形態の樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、上記以外の成分を含有していてもよい。このような任意の配合物としては、例えば、上記のシアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）以外の他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー

類などの種々の高分子化合物、難燃性化合物、各種添加剤等が挙げられる。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性化合物としては、4,4'-ジプロモビフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂などのリン化合物、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素含有化合物、オキサジン環含有化合物、シリコーン系化合物などが挙げられる。また、各種添加剤としては、硬化触媒、シランカップリング剤、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、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、湿潤分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これら任意の配合物は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0045] なお、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を含有していてもよい。すなわち、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 (A) 及びエポキシ樹脂 (B) の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解或いは相溶した態様 (ワニス) として用いることができる。有機溶媒としては、シアン酸エステル化合物 (A) 及びエポキシ樹脂 (B) の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解或いは相溶可能なものであれば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されない。その具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド類等が挙げられるが、これらに特に限定されない。有機溶剤は、1種を単独で或いは2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

[0046] 本実施形態の樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができ、その調製方法は、特に限定されない。上述したシアン酸エステル化合物 (A)、エポキシ樹脂 (B) と無機充填材 (C) 等を攪拌・混合することで、本実施形態の樹脂組成物を容易に調製することができる。例えば、エポキシ樹脂 (B) に無機充填材 (C) を配合し、これをホモミキサー等で分散させ、そこ

ヘシアン酸エステル化合物 (A) をさらに配合する方法などが挙げられる。ここで、樹脂組成物の調製時には、粘度を下げ、ハンドリング性を向上させると共にガラスクロスへの含浸性を高めるために、有機溶媒を添加することが望ましい。なお、この樹脂組成物の調製時には、各成分を均一に混合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。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、又は、公転・自転型の混合装置、或いは分散装置などの公知の装置を用いて適宜行うことができる。

[0047] 一方、本実施形態のプリプレダは、上記の本実施形態の樹脂組成物と基材を組み合わせたもの、具体的には、上記の樹脂組成物を基材に含浸または塗布させたものである。このプリプレダは、常法にしたがって作製することができ、その作製方法は特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物に有機溶媒を加えたワニスで基材に含浸又は塗布させた後、100～200℃の乾燥機中で1～60分加熱させる等して半硬化 (Bステージ化) させることで、本実施形態のプリプレダを作製することができる。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ダの総量に対する樹脂組成物量 (無機充填材 (C) を含む) は、20～95質量%の範囲であることが好ましい。

[0048] 本実施形態のプリプレダにおいて使用される基材は、特に限定されるものではなく、例えば各種プリント配線板材料に用いられている公知のものの中から、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。その具体例としては、例えば、Eガラス、Tガラス、Lガラス、Dガラス、Sガラス、NEガラス、Qガラス、UN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、ポリエステルなどの有機繊維、液晶ポリエステル等の織布等が挙げられるが、これらに特に限定されない。基材は、1種を単独で或いは2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。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、サーフェシングマット等が知られており、

また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られているが、いずれであっても構わない。また、基材の厚みは、特に制限はされないが、通常は0.01~0.3mm程度であり、例えば積層板用途であれば0.01~0.2mmの範囲が好適である。また、シランカップリング剤などで表面処理したものや、織布において物理的に開織処理を行ったものは、吸湿耐熱性の面から好適に使用できる。また、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどのフィルムも基材として使用可能である。これらのフィルムの厚みは、特に制限はされないが、0.002~0.05mm程度が好ましい。さらに、プラズマ処理などで表面処理したフィルムやシランカップリング剤などで表面処理したフィルムも好適に使用できる。これらの基材のなかでも、積層板用途においては面方向の膨張率と加工性とのバランスから、特にEガラスのガラス繊維を使用することが好ましい。

[0049] 他方、本実施形態の積層板は、上述のプリプレダを用いて積層成形したものである。また、本実施形態の金属箔張り積層板は、上述のプリプレダと金属箔とを用いて積層成形したものである。具体的には、本実施形態の金属箔張り積層板は、前述のプリプレダを1枚あるいは複数枚以上重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置して、これを積層成形することにより作製することができる。ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられているものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔等の銅箔が好ましい。高周波領域における導体損失を考慮すると、マット面の粗さが小さい電解銅箔がより好適である。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、2~70 μ mが好ましく、より好ましくは2~35 μ mである。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレープ成形機などを使用し、温度は100~300 $^{\circ}$ C、圧力は面圧2~100kgf/cm²、加熱時間は0.05~5時間の範囲で行うのが一般的である。また、上記のプリプレダと、別途作製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。具体的には、例えば、上記のプリプレダ 1 枚の両面に銅箔を配置し、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し、その後、この内層回路板と上記のプリプレダとを交互に 1 枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。

[0050] そして、上記の本実施形態の金属箔張り積層板は、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。本実施形態の金属箔張り積層板は、耐燃性に優れ、吸水率が低く、生産性に優れるので、そのような性能が要求される半導体パッケージ用プリント配線板として、殊に有効に用いることができる。

[0051] 上記のプリント配線板は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、上述した銅張積層板等の金属箔張り積層板を用意する。次に、金属箔張り積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやビアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成し、プリント配線板が製造される。

[0052] このように、絶縁層とこの絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板において、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物を含む構成にすることができる。具体的に示すと、例えば上記の製造例で示したプリント配線板においては、上述した本実施形態のプリプレダ（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り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。

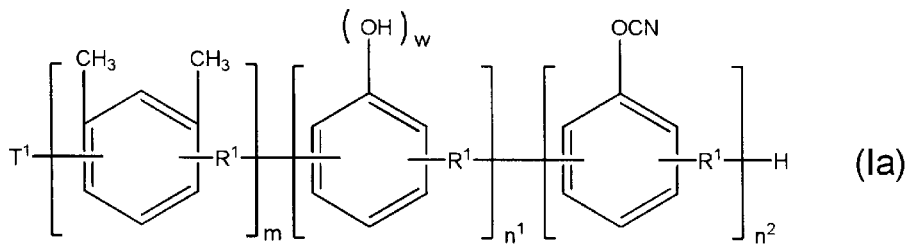
実施例

[0053] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は「質量部」を表す。

[0054] (合成例 1)

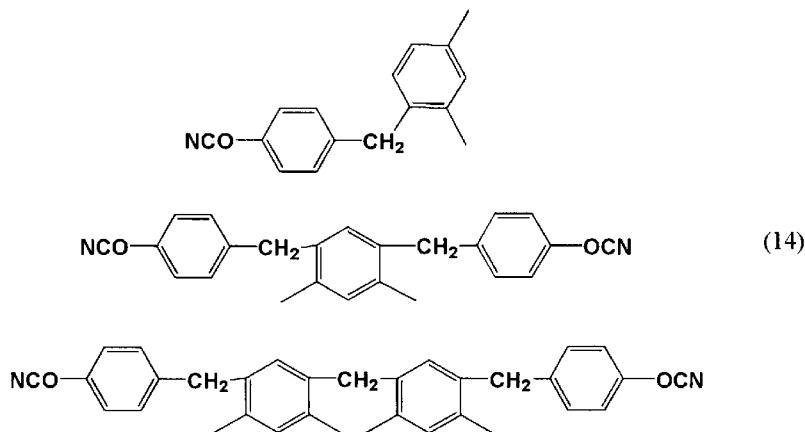
フェノール変仲キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールGLP)をシアネート化したシアネン酸エステル化合物(下記一般式(1a)のシアネン酸エステル(代表組成として下記式(14)を有する)) :以下、GLPCと略す) の合成

[化19]



(式中、R1、Y1、w、m、n1及びn2は、上述した一般式(1)で説明したものと同義である。)

[0055] [化20]

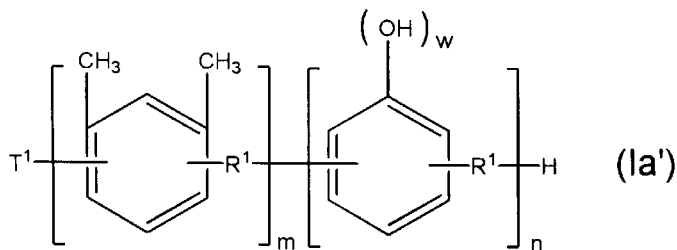


[0056] < フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールGLP) の合成 >

フェノール 800 g (8.5 mol) 及び触媒のPTSA (パラトルエンスルホン酸) 0.43 g を仕込み攪拌昇温し、液温 130℃にてキシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールG、フドー (株) 製) 670 g を1時間かけて滴下した。滴下中、還流温度は150℃から105℃に低下する。滴下後1時間で反応を完結させた。反応後、脱フェノールするため水蒸気蒸留を170℃で2.5時間実施した。その後冷却しながら徐々にメチルイソブチルケトン 1700 g を添加し希釈した。次いで、希釈した反応液を、70~80℃の温水 850 g で3回繰り返し洗浄した。

[0057] 次に、蒸留操作により脱溶媒及び未反応のフェノールの留去を行い、下記一般式 (Ia') で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールGLP) 1130 g を得た。得られたフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のOH価をJISK 1557-1に基づき求めたところ、314 mg KOH/g であった。

[化21]



(式中、R_i、T¹、w 及び m は、上述した一般式 (I) で説明したものと同義であり、n は、上述した一般式 (I) で説明した n² と同義である。)

[0058] < フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル (GLPC) の合成 >

上記方法で得られた一般式 (Ia') で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールGLP) 20 g (OH基として0.112 mol) 及びトリエチルアミン 17.13 g (0.168 mol) を塩化

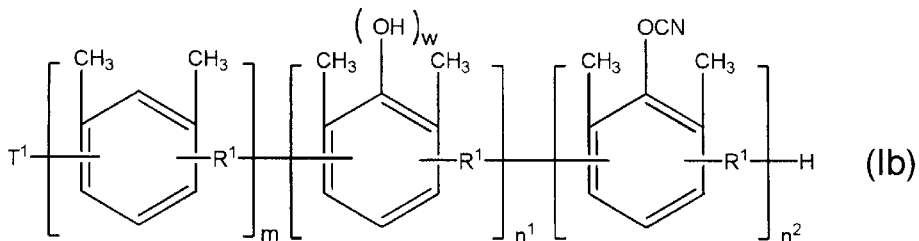
メチレン 120 g に溶解させた (溶液 1)。0.249 mol の塩化シアンの塩化メチレン溶液 48.1 g と 36% 塩酸 23.76 g (0.235 mol) と水 147.3 g を攪拌混合した溶液へ、 $-5 \sim +5^{\circ}\text{C}$ で溶液 1 を 10 分かけて滴下した。30 分攪拌した後、トリエチルアミン 11.42 g (0.112 mol) と塩化メチレン 11.4 g の混合溶液を滴下し、さらに 30 分攪拌して反応を完結させた。反応液を分液し、有機相を分取した。得られた有機相を水 100 g で 4 回洗浄した後、蒸留により塩化メチレンを留去し、目的とする上記式 (1a) で表される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エステル (GLPC) 23.1 g を黄赤色粘性物として得た。

[0059] 該化合物は、メチルエチルケトンに対し、 25°C で 30 質量% 以上溶解することが可能であった。また、ディー・イー・インスツルメント製シオメータ AR2000EX を用いて粘度を測定したところ、該化合物の粘度は 100°C で $0.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。GPC で測定したところ、該化合物の重量平均分子量 (MW) は 1050 であった。

[0060] (合成例 2)

2.6 キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアネートエステル化さ物 (下記一般式 (1b) のシアネートエステル (代表組成として下記式 (15) を有する (以下、NXDC と略す)) の合成

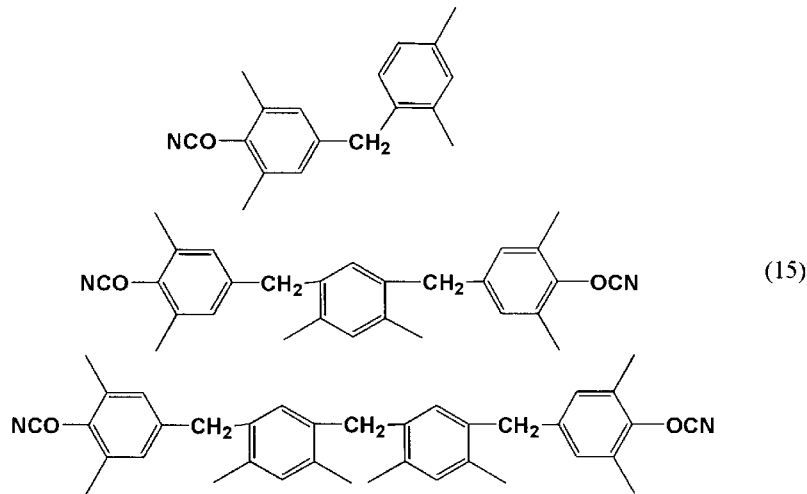
[化 22]



(式中、 R^1 、 T^1 、 w 、 m 、 n_1 及び n_2 は、上述した一般式 (1) で説明したものと同義である。)

[0061]

[化23]



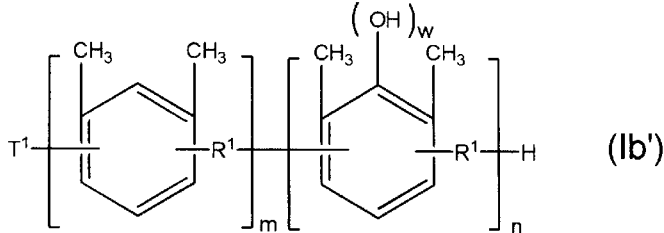
[0062] < 2, 6 - キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の合成法 >

2, 6 - キシレノール 486.8 g (3.99 mol) 及び触媒の PTSA (パラトルエンスルホン酸) 6.3 g を仕込み攪拌昇温し、液温 125℃ になった時点でキシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノール GL16、フドー (株) 製) 144 g を 1 時間かけて滴下した。滴下中、昇温を続け、150℃、3 時間で反応を完結させた。反応後 120℃ 以下に冷却し、反応液にメタキシレン 160 g を添加し、次にメチルイソブチルケトン 240 g を添加し反応液を希釈した。次いで、希釈した反応液を、70~80℃ の温水 400 g で 3 回繰り返し洗浄した。

[0063] 次に、蒸留操作により脱溶媒及び未反応の 2, 6 - キシレノールの留去を行い、下記式 (I b') で表される 2, 6 - キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の粗製品 362 g を得た。得られた粗製品 292 g にメタキシレン 300 g を加えた混合物を湯浴上で攪拌溶解し (一部結晶残る)、攪拌を継続しながら氷水で冷却して結晶を析出させ、その後 G-3 フィルターでろ過操作を行うことにより結晶を除去した。さらに、蒸留操作によりろ液から溶媒を留去し、下記一般式 (I b') で表される 2, 6 - キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の精製品 175 g を得た。得られた 2, 6 - キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の OH 価を JISK

1557-1に基づき求めたところ、318 mg KOH/ gであった。

[化24]



(式中、 R^1 、 T^1 、 w 及び m は、上述した一般式(1)で説明したものと同義であり、 n は、上述した一般式(1)で説明した n^2 と同義である。)

[0064] < 2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル(NXDC)の合成 >

上記方法で得られた一般式(lb')で表される2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の精製品256 g (OH基として1.45 mol)及び1.6 mol トリエチルアミンを3-メチルテトラヒドロフラン600 mLに溶解させた(溶液2)。その後、2.8 molの塩化シアン
の塩化メチレン溶液500 gに -10°C で溶液2を1.5時間かけて滴下した。30分攪拌した後、0.8 molのトリエチルアミンと塩化メチレン115 gの混合溶液を滴下し、さらに30分攪拌して反応を完結させた。そして、反応液からトリエチルアミンの塩酸塩を濾別し、得られたろ液を0.1 N塩酸1000 mLにより洗浄した後、さらにNaCl水溶液1000 mLで3回洗浄し、最後に水1000 mLによる洗浄を行った。得られた塩化メチレン溶液を硫酸ナトリウムにより乾燥し、蒸留操作により塩化メチレンを留去することにより、目的とする上記式(lb)で表される2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル(NXDC)240 gを黄赤色粘性物として得た。

[0065] 該化合物は、メチルエチルケトンに対し、 25°C で30質量%以上溶解することが可能であった。また、ティー・イー・インストルメント製レオメータAR2000EXを用いて粘度を測定したところ、該化合物の粘度

は 100℃で0.3 Pa・sであった。GPCで測定したところ、該化合物の重量平均分子量 (M_w) は650であった。

[0066] (比較合成例 1)

ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の合成

ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂 (KAYAHARD GPH65、日本化薬 (株) 製) 0.50モルをクロロホルム500mLに溶解後、0.75molのトリエチルアミンを添加混合し、これに1.0モルの塩化シアンを溶解したクロロホルム溶液300gを-10℃で1.5時間かけて滴下した。30分攪拌した後、0.1モルのトリエチルアミンとクロロホルム30gの混合溶液を滴下し、さらに30分攪拌して反応を完結させた。そして、生成するトリエチルアミンの塩酸塩を反応液から濾別し、得られたろ液を0.1N塩酸500mLにより洗浄した後、さらに水500mLによる洗浄を4回繰り返した。これを硫酸ナトリウムによって乾燥した後、濃縮することで、結晶を得た。得られた結晶をn-ヘキサン1000mLにて洗浄した後、減圧乾燥することにより、ビフェニルアラルキル型のシアン酸エステルを得た。このようにして得られたビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物は、赤外吸収スペクトル測定の結果、フェノール性OH基に起因する3200~3600cm⁻¹の吸収スペクトルが消失し、シアン酸エステルのニトリルに起因する2264cm⁻¹付近の吸収スペクトルを有することが確認された。

[0067] (実施例 1)

合成例1で得たGLPC50質量部をメチルエチルケトンで溶解した後、同じくメチルエチルケトンで溶解させたフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (NC3000-H、日本化薬 (株) 製) 50質量部を混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂のみの樹脂組成物は、目視で透明であり、樹脂が溶媒に溶解した状態であることが確認された。次に、この樹脂組成物に球状合成シリカ (SC_2050MR、(株) アドマテックス製) を150部混合し、さらにオクチル酸亜鉛0.04質量部を混合することにより

、樹脂組成物（ワニス）を調製した。

このようにして得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、これを厚さ0.1mmのEガラスクロスに含浸塗工し、165℃で10.5分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量が37質量%のプリプレタを作製し。次に、プリプレタを4枚重ね合わせ、得られた積層体の両面に厚さ18μmの電解銅箔を配置し、圧力30kgf/cm²、温度220℃、120分間の真空プレスを行い積層形成することで、絶縁層厚さ0.4mmの金属箔張り積層板（両面銅張積層板）を作製した。得られた両面銅張積層板の物性測定結果を表1に示す。

[0068] （実施例2）

GLPC50質量部に代えて、合成例2で得たNXDC50質量部を用いること以外は、実施例1と同様に行った。樹脂のみのワニスは、目視で透明であり、樹脂が溶媒に溶解した状態であることが確認された。得られた両面銅張積層板の物性測定結果を表1に示す。

[0069] （比較例1）

GLPC50質量部に代えて、2,2-ビス（4-シアネートフェニル）プロパンのプレポリマー（CA210、三菱ガス化学（株）製）50質量部を用いること以外は、実施例1と同様に行った。樹脂のみのワニスは、目視で透明であり、樹脂が溶媒に溶解した状態であることが確認された。得られた両面銅張積層板の物性測定結果を表1に示す。

[0070] （比較例2）

GLPC50質量部に代えて、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物（PrimasetPT-30、ロンザ社製）50質量部を用いること以外は、実施例1と同様に行った。樹脂のみのワニスは、目視で透明であり、樹脂が溶媒に溶解した状態であることが確認された。得られた両面銅張積層板の物性測定結果を表1に示す。

[0071] （比較例3）

GLPC50質量部に代えて、比較合成例1で得たビフェニルアラルキル

型シアン酸エステル化合物 50 質量部を用いること以外は、実施例 1 と同様に行った。なお、この比較合成例 1 で得たビフェニルアラキル型シアン酸エステルは、メチルエチルケトンに溶解せず、樹脂のみのワニスはミキサーにて攪拌後も不溶物によって懸濁した状態であったが、そのまま球状合成シリカ等を加えてワニスを調製し、ガラスクロスへの含浸塗工を同様に行った。得られた両面銅張積層板の物性測定結果を表 1 に示す。

[0072] [表 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
吸水率 (w t %)	0. 3	0. 3	0. 5	0. 5	0. 4
耐燃性	9 4 V-0	9 4 V-0	9 4 V-1	9 4 V-0	9 4 V-0
樹脂の溶媒 溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	シアン酸エス テルが不溶

[0073] (測定方法)

銅張積層板の銅箔をエッチングによって除去した後、吸水性と耐燃性の評価をおこなった。

1) 吸水率 : 得られた両面銅張積層板をダイシングソーで 50 mm X 50 mm X 0. 4 mm のサイズに切断し、両面の銅箔をエッチングによりすべて除去して得たサンプルを用い、J I S — C 6 4 8 1 に準拠して行った。具体的には、まず、50℃で24時間乾燥後の重量を測定し (w 0) 、次に、プレッシャークッカー試験機 (平山製作所製、PC3型) を用いて121℃、2気圧で3時間吸水させた後の重量を測定し (w 1) 、吸水率を下記式に基づいて算出した。

$$\text{吸水率 (w t \%)} = 100 \times (W1 - W0) / W0$$

2) 耐燃性 : 得られた両面銅張積層板をダイシングソーで 13 mm X 130 mm X 0. 4 mm のサイズに切断し、両面の銅箔をエッチングによりすべて除去して得たサンプルを用い、UL 94 垂直燃焼試験法に準拠して耐燃性試験を実施した。

[0074] 表 1 から明らかのように、実施例 1 及び 2 の樹脂組成物は、溶剤溶解性に

優れ、取扱性及び生産性に優れることが確認された。また、実施例 1 及び 2 の樹脂組成物を用いて作製されたプリプレグ及び積層板は、比較例 1～3 に比して、吸水性が有意に低いのみならず、耐燃性も十分に優れることが確認された。

[0075] なお、本出願は、2011年12月7日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2011—267935号）に基づく優先権を主張しており、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

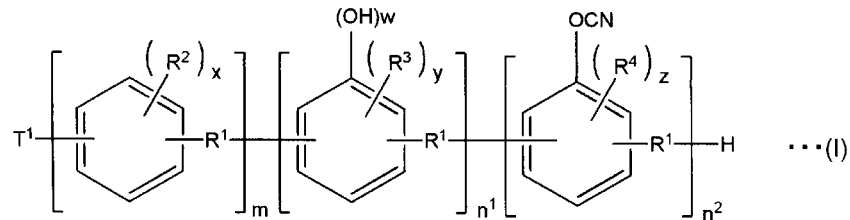
[0076] 以上説明した通り、本発明は、積層材料やビルドアップ積層板材料等において、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、低吸水性及び高耐燃性等が求められる用途、例えば高密度化対応のプリント配線板において、殊に有効に利用可能である。

請求の範囲

[請求項 1] フエノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアン酸エステル化合物 (A)、エポキシ樹脂 (B) 及び無機充填材 (C) を少なくとも含有する、プリプレグ用樹脂組成物。

[請求項 2] 前記シアン酸エステル化合物 (A) が、下記一般式 (I) で表される構造を有する、

[化 1]

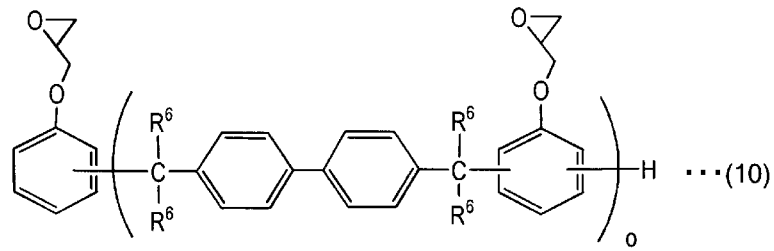


(式中、R¹は、各々独立して、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、R²~ R⁴は、各々独立して、水素原子、炭素数が 1~ 3 のアルキル基、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、T¹は、水素原子、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、x は、各々独立して、0~ 4 の整数を表し、y 及び z は、各々独立して、0~ 3 の整数を表し、w は、0 又は 1 の整数を表し、m は、0 以上の整数を表し、n¹及び n²は、各々独立して、1 以上の整数を表す。)

請求項 1 に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

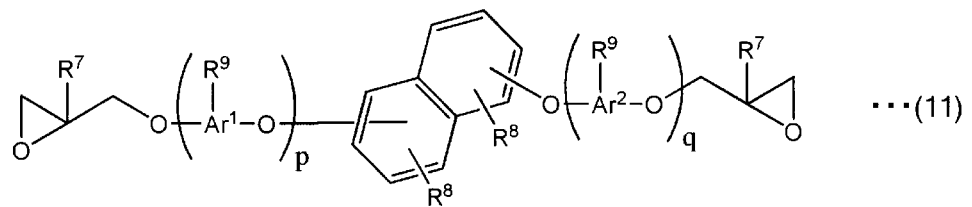
[請求項 3] 前記エポキシ樹脂 (B) が、下記一般式 (10) で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂及び/ 又は下記一般式 (11) で表されるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂である、

[化2]



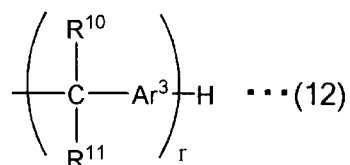
(式中、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、 o は1～50の整数を示す。)

[化3]



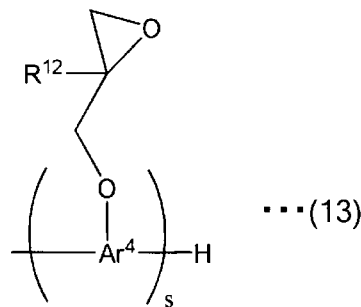
(式中、 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して、ナフチレン基又はフェニレン基を示し、両基はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はフェニレン基を置換基として有してもよい。 R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は下記一般式(12)で表されるアラルキル基を示し、 p 及び q は、それぞれ独立して、0～4の整数であり、但し、 p と q の何れか一方は1以上であり、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、下記一般式(12)で表されるアラルキル基又は下記一般式(13)で表されるエポキシ基含有芳香族炭化水素基を示す。ここで上記一般式(11)においてナフタレン構造部位への結合位置は該ナフタレン構造部位を構成する2つのベンゼン環の何れであってもよい。)

[化4]



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、 Ar^3 はフェニレン基、1~3の水素原子が炭素数1~4のアルキル基で核置換されたフェニレン基若しくはナフチレン基又は1~3の水素原子が炭素数1~4のアルキル基で核置換されたナフチレン基を表す。 r は、平均で0.1~4の数である。)

[化5]



(式中、 R^{12} は、水素原子又はメチル基を示し、 Ar^4 は、ナフチレン基、又は、炭素原子数1~4のアルキル基、アラルキル基若しくはフェニレン基を置換基として有するナフチレン基を示し、 s は1又は2の整数である。)

請求項1又は2に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[請求項4]

前記無機充填材 (C) が、シリカである、

請求項1~3のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[請求項5]

前記シアン酸エステル化合物 (A) が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の合計100質量部に対して、30~70質量部含まれる、
請求項1~4のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[請求項6]

前記エポキシ樹脂 (B) が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の合計100質量部に対して、30~70質量部含まれる、
請求項1~5のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[請求項7]

前記無機充填材 (C) が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の合計100質量部に対して、10~300質量部含まれる、
請求項1~6のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[請求項8]

請求項1~7のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物を基

材に含浸又は塗布してなる

プリプレダ。

[請求項 9] 請求項 8 に記載のプリプレダが複数積層した積層板。

[請求項 10] 請求項 8 に記載のプリプレグと、前記プリプレグ上に積層された金属箔とを有する金属箔張り積層板。

[請求項 11] 請求項 10 に記載の積層板を有するプリント配線板。

[請求項 12] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板であって、

前記絶縁層が、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のプリプレダ用

樹脂組成物を含む

プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C 0 8G59/4 0 (2 0 0 6 . 0 1) i , B32B1 5 / 0 8 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 8J5/24 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 8K3/3 6 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 8L 63/0 0 (2 0 0 6 . 0 1) i , H05K1 /03 (2 0 0 6 . 0 1) 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) C 0 8G 5 9 / 4 0 , B 3 2 B 1 5 / 0 8 , C 0 8 J 5 / 2 4 , C 0 8 K 3 / 3 6 , C 0 8 L 6 3 / 0 0 , H 0 5 K 1 / 0 3 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-052941 A (Shin-Et su Chemi cal Co . , Ltd .) , 25 February 1997 (25.02.1997) , claims ; paragraph s [0020] , [0025] ; example s (E'a mi l y : none)	1-12
A	JP 2004-175925 A (Mi t subi shi Ga s Chemi cal Co . , I nc .) , 24 June 2004 (24.06.2004) , claims ; paragraph [0013] ; exampl e s (E'a mi l y :: none)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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		"I" 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 22 February , 2013 (22.02.13)		Date of mailing of the international search report 05 March , 2013 (05.03.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japane se Patent Of f i ce		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081100

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/029127 A1 (Hi tachi Chemi cal Co ., Ltd .), 08 Apr i l 2004 (08.04.2004), cl aims ; page 9, lines 12 to 22; page 15, lines 7 to 18 ; exampl es & JP 2010-189646 A & JP 2010-196059 A & JP 2010-212689 A & JP 2011-6685 A & US 2006/0167189 A1 & EP 1550678 A1 & DE 60320004 D & DE 60320004 T & AU 2003266671 A & TW 235020 B & KR 10-2005-0055734 A & CN 1684995 A & CN 1962755 A & AT 390450 T & CN 101492527 A & KR 10-2010-0094586 A & KR 10-0990316 B	1-12
A	JP 2000-191776 A (Mit subi shi Gas Chemi cal Co ., Inc .), 11 Jul y 2000 (11.07.2000), cl aims ; paragraphs [0009], [0018], [0027]; exampl es (Fami ly : none)	1-12
A	JP 05-222148 A (Mit subi shi Gas Chemi cal Co ., Inc .), 31 Augus t 1993 (31.08.1993), cl aims ; exampl es (Fami ly : none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/40 (2006. 01) i, B32B15/08 (2006. 01) i, C08J5/24 (2006. 01) i, C08K3/36 (2006. 01) i, C08L63/00 (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. C08G59/40, B32B15/08, C08J5/24, C08K3/36, C08L63/00, 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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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)

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
A	JP 09-052941 A (信越化学工業株式会社) 1997. 02. 25, 【特許請求の範囲】 、 【00201】 、 【0025】 、 【実施例】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-175925 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2004. 06. 24, 【特許請求の範囲】 、 【0013】 、 【実施例】 (ファミリーなし)	1-12

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

IA 「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」
 IE 「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」
 I 「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)」
 Iθ 「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」
 「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」
 R 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

22. 02. 2013

国際調査報告の発送日

05. 03. 2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
 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)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4674

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	wo 2004/029127 AI (日立化成工業株式会社) 2004. 04. 08, 請求の範囲、第9頁第12行～第22行、第15頁第7行～第18 f、実施例 & JP 2010-189646 A & JP 2010-196059 A & JP 2010-212689 A & JP 2011-6685 A & US 2006/0167189 AI & EP 1550678 AI & DE 60320004 D & DE 60320004 T & AU 2003266671 A & TW 235020 B & KR 10-2005-0055734 A & CN 1684995 A & CN 1962755 A & AT 390450 T & CN 101492527 A & KR 10-2010-0094586 A & KR 10-0990316 B	1-12
A	JP 2000-191776 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000. 07. 11, 【特許請求の範囲】、【0009】、【0018】、【0027】、【実施 例】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 05-222148 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1993. 08. 31, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-12