(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/194927 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/56 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01)
C08K 5/50 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066123

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 1 日(01.06.2016)

(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 2015-112011 2015 年 6 月 2 日(02.06.2015) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 白男川　芳克(**SHIRAOKAWA, Yoshikatsu**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 垣谷　稔(**KAKITANI, Minoru**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 柳田　真(**YANAGIDA, Makoto**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 串田　圭祐(**KUSHIDA, Keisuke**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 金子　辰徳(**KANEKO, Tatsunori**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷　保, 外(**OHTANI, Tamotsu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階　特許業務法人大谷特許事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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)）

(54) **Title**: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, PREPREG, LAMINATE, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称 : 熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板及びプリント配線板

(57) **Abstract**: Provided are a thermosetting resin composition, prepreg, laminate, and printed circuit board having high heat resistance, a low dielectric constant, high metal-foil adhesivenesss, a high glass-transition temperature, and low thermal expansion, as well as good formability and plating characteristics. The thermosetting resin composition specifically contains (A) 15-65 parts by mass of a maleimide compound having a N-substituted maleimide group, (B) 15-50 parts by mass of an epoxy resin having at least two epoxy groups in a molecule, (C) 10 to 45 parts by mass of a copolymer resin having structural units derived from an aromatic vinyl compound and structural units derived from maleic anhydride (where the total of the components (A) to (C) is 100 parts by mass.), and (D) 0.5-6 parts by mass of dicyandiamide with respect to the total 100 parts by mass of the (A) to (C) components.

(57) 要約: 高耐熱性、低比誘電率、高い金属箔接着性、高ガラス転移温度及び低熱膨張性を有し、且つ成形性及びめっき付き回り性に優れる熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板及びプリント配線板を提供する。前記熱硬化性樹脂組成物は、具体的には、（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物１５～６５質量部、（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂１５～５０質量部、（Ｃ）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂１０～４５質量部（但し、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和は１００質量部である。）、及び前記（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、（Ｄ）ジシアンジアミド０．５～６質量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物である。

WO 2016/194927 A1

明　細　書

発明の名称 ：

熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、電子機器等の材料として好適な熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、多機能型携帯電話端末等のマザーボードにおいて、高速通信化、配線の高密度化、配線板の極薄化と共に、配線板の配線幅（Ｌ）と間隔（Ｓ）の比［Ｌ／Ｓ］も狭小化する傾向にある。このようなＬ／Ｓの狭小化に伴い、配線板を歩留り良く安定して生産することが困難となりつつある。また、従来の配線板の設計では、通信障害等を考慮して、一部の層に「スキップ層」と呼ばれる配線パターンの無い層を設けている。電子機器が高機能になって配線設計量が増加して配線板の層数が増加していくが、前記スキップ層を設けることにより、マザーボードの厚みがより一層増加するという問題が生じている。

これらの問題を改善する方法として、配線板に使用される絶縁材料の比誘電率を低下させることが有効である。絶縁材料の比誘電率の低下により、Ｌ／Ｓのインピーダンスコントロールをし易くなることから、Ｌ／Ｓを現状設計に近い形状で安定生産でき、スキップ層を減らすことで層数の減少が可能となる。そのため、配線板に使用される絶縁材料には、比誘電率の小さい材料特性が求められるようになっている。

[0003] 近年、電子機器の高密度化に伴い、薄型化と低価格化が進んでいる携帯電話等のマザーボードにおいても、薄型化に対応するために比誘電率が低い材料が求められている。また、サーバー、ルータ、携帯基地局等に代表される通信系の機器においても、より高周波帯領域で使用されるようになってきており、また、電子部品のはんだ付けに高融点の鉛フリーはんだが利用される

ようになってきたことから、これらに使用される基板の材料としては、低誘電率、高ガラス転移温度（高Ｔｇ）であり、且つ、リフロー耐熱性に優れた材料が求められるようになってきた。

また、多機能型携帯電話端末等に使用されるマザーボードは、配線密度の増加及びパターン幅の狭小化に伴い、層間を接続する際には、小径なレーザビアによる接続が要求されている。接続信頼性の観点から、フィルドめっきが使用される事例が多く、内層銅とめっき銅の界面における接続性が非常に重要であることから、基材のレーザ加工性の向上が求められている。

[0004] 基材のレーザ加工後に、樹脂の残渣成分を除去する工程（デスミア処理工程）が行われることが一般的である。レーザビア底面及び壁面においてデスミア処理が行われることから、デスミア処理によって基材の樹脂成分が大量に溶解した場合、樹脂の溶解によりレーザビア形状が著しく変形するおそれがあり、また、壁面の凹凸のバラつきによるめっき付き回りの不均一性が生じる等の種々の問題が起こり得る。このことから、デスミア処理によって基材の樹脂成分が溶解する量、いわゆるデスミア溶解量が適正な値となることが求められる。

[0005] これまで、比誘電率の小さい熱硬化性樹脂組成物とするためには、比誘電率の小さいエポキシ樹脂を含有させる方法、シアネート基を導入する方法、ポリフェニレンエーテルを含有させる方法等が用いられてきた。しかし、これらの方法を単純に組み合わせただけでは、比誘電率の低減、高い耐熱性、信頼性、ハロゲンフリーといった、種々の要求を満足することが困難であった。例えば、エポキシ樹脂を含有した樹脂組成物（特許文献１参照）、ポリフェニレンエーテルとビスマレイミドとを含有した樹脂組成物（特許文献２参照）、ポリフェニレンエーテルとシアネート樹脂とを含有した樹脂組成物（特許文献３参照）、スチレン系熱可塑性エラストマー等及び／又はトリアリルシアヌレート等の少なくとも一方を含有した樹脂組成物（特許文献４参照）、ポリブタジエンを含有した樹脂組成物（特許文献５参照）、ポリフェニレンエーテル系樹脂と、多官能性マレイミド及び／又は多官能性シアネー

ト樹脂と、液状ポリブタジエンとを予備反応させてなる樹脂組成物（特許文献６参照）、不飽和二重結合基を有する化合物を付与又はグラフトさせたポリフェニレンエーテルと、トリアリルシアヌレート及び／又はトリアリルイソシアヌレート等とを含有した樹脂組成物（特許文献７参照）、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸又は不飽和酸無水物との反応生成物と、多官能性マレイミド等とを含有した樹脂組成物（特許文献８参照）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭５８－６９０４６号公報

特許文献2：特開昭５６－１３３３５５号公報

特許文献3：特公昭６１－１８９３７号公報

特許文献4：特開昭６１－２８６１３０号公報

特許文献5：特開昭６２－１４８５１２号公報

特許文献6：特開昭５８－１６４６３８号公報

特許文献7：特開平２－２０８３５５号公報

特許文献8：特開平６－１７９７３４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１～８に記載の熱硬化性樹脂組成物は、比較的良好な比誘電率を示すが、近年の市場の厳しい要求を満たすことが出来ない事例が多くなってきた。また、高耐熱性、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性（レーザ加工性）のいずれかが不十分となることも多く、さらなる改善の余地がある。また、従来は、めっき付き回り性に対して適するという観点からの材料開発が十分になされていないのが実情である。

そこで、本発明の課題は、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガ

ラス転移温度及び低熱膨張性を有し、且つ成形性及びめっき付き回り性に優れる熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板及びプリント配線板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、「（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物」と、「（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂」と、「（Ｃ）特定の構造単位を有する共重合樹脂」と、「（Ｄ）ジシアンジアミド」と、（Ｅ）アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカとを特定比率で含有してなる熱硬化性樹脂組成物が、上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、係る知見に基づいて完成したものである。

[0009] 本発明は下記［１］～［１３］に関する。

［１］（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物１５～６５質量部、

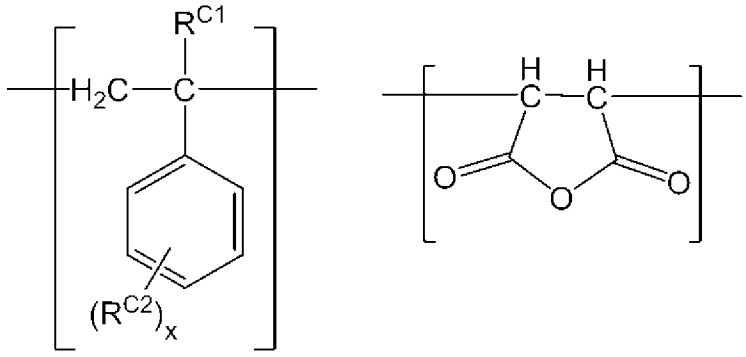
（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂１５～５０質量部、

（Ｃ）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂１０～４５質量部（但し、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和は１００質量部である。）、

及び前記（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、（Ｄ）ジシアンジアミド０．５～６質量部及び（Ｅ）アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ３０～７０質量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

［２］前記（Ｃ）成分が、下記一般式（Ｃ－ｉ）で表される構造単位と下記式（Ｃ－ii）で表される構造単位とを有する共重合樹脂である、上記［１］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



(C-i) (C-ii)

（式中、R^{C1}は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、R^{C2}は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、水酸基又は（メタ）アクリロイル基である。ｘは、０～３の整数である。但し、ｘが２又は３である場合、複数のR^{C2}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。）

［３］前記一般式（Ｃ－ｉ）中、R^{C1}が水素原子であり、且つｘが０である、上記［２］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［４］前記（Ｃ）成分において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位の含有比率［芳香族ビニル化合物に由来する構造単位／無水マレイン酸に由来する構造単位］（モル比）が２～９である、上記［１］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［５］前記（Ｃ）成分において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位の含有比率［芳香族ビニル化合物に由来する構造単位／無水マレイン酸に由来する構造単位］（モル比）が３～７である、上記［１］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［６］前記（Ｃ）成分の重量平均分子量が４，５００～１８，０００である、上記［１］～［５］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［７］前記（Ｃ）成分の重量平均分子量が９，０００～１３，０００である、上記［１］～［６］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［８］前記（Ａ）成分が、さらに酸性置換基を有する、上記［１］～［７］

のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［９］前記（Ｂ）成分が、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、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、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂である、上記［１］～［８］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１０］さらに（Ｆ）難燃剤を含有してなる、上記［１］～［９］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１１］上記［１］～［１０］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるプリプレグ。

［１２］上記［１１］に記載のプリプレグと金属箔とを含有してなる積層板。

［１３］上記［１１］に記載のプリプレグ又は上記［１２］に記載の積層板を含有してなるプリント配線板。

発明の効果

[0010] 本発明により、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度及び低熱膨張性を有し、且つ成形性及びめっき付き回り性に優れる熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板及びプリント配線板が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

［熱硬化性樹脂組成物］

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物１５～６５質量部、（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂１５～５０質量部、（Ｃ）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂１０～４５質量部（但し、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和は１００質量部である。）、

及び前記（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、（Ｄ）ジシアンジアミド０．５～６質量部及び（Ｅ）アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ３０～７０質量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物である。

[0012] 以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物が含有する各成分について詳細に説明する。

＜（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物＞

（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の剛性及び機械強度の観点から、酸性置換基を有するものであることが好ましい。また、（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は、有機溶媒への溶解性の観点及び機械強度の観点から、好ましくは４００～３，５００、より好ましくは４００～２，３００、さらに好ましくは８００～２，０００である。なお、本明細書における重量平均分子量は、溶離液としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法（標準ポリスチレン換算）で測定された値であり、より具体的には実施例に記載の方法により測定された値である。

（Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物は、例えば、（ａ１）１分子中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物［以下、マレイミド化合物（ａ１）と略称する］と、（ａ２）後述する一般式（ａ２－１）で示されるモノアミン化合物［以下、モノアミン化合物（ａ２）と略称する］と、（ａ３）後述する一般式（ａ３－１）で示されるジアミン化合物［以下、ジアミン化合物（ａ３）と略称する］とを反応させることにより製造することができる。

該マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）のうちの少なくとも１つが酸性置換基を有していることが好ましく、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）のうちのいずれかが酸性置換基を有していることがより好ましく、モノアミン化合物（ａ２）が酸性置換基を有していることがさらに好ましい。

[0013] （マレイミド化合物（ａ１））

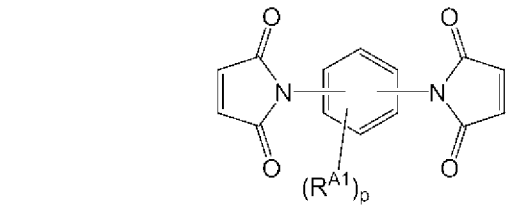
マレイミド化合物（ａ１）は、１分子中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物である。

マレイミド化合物（ａ１）としては、複数のマレイミド基のうちの任意の２個のマレイミド基の間に脂肪族炭化水素基を有するマレイミド化合物［以下、脂肪族炭化水素基含有マレイミドと称する］であるか、又は、複数のマレイミド基のうちの任意の２個のマレイミド基の間に芳香族炭化水素基を含有するマレイミド化合物［以下、芳香族炭化水素基含有マレイミドと称する］が挙げられる。これらの中でも、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、芳香族炭化水素基含有マレイミドが好ましい。芳香族炭化水素基含有マレイミドは、任意に選択した２つのマレイミド基の組み合わせのいずれかの間に芳香族炭化水素基を含有していればよい。

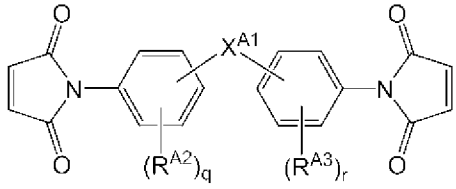
マレイミド化合物（ａ１）としては、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、１分子中に２個～５個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物が好ましく、１分子中に２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物がより好ましい。また、マレイミド化合物（ａ１）としては、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、下記一般式（ａ１－１）～（ａ１－４）のいずれかで表される芳香族炭化水素基含有マレイミドであることがより好ましく、下記一般式（ａ１－１）、（ａ１－２）又は（ａ１－４）で表される芳香族炭化水素基含有マレイミドであることがさらに好ましく、下記一般式（ａ１－２）で表される芳香族炭化水素基含有マレイミドであることが特に好ましい。

[0014]

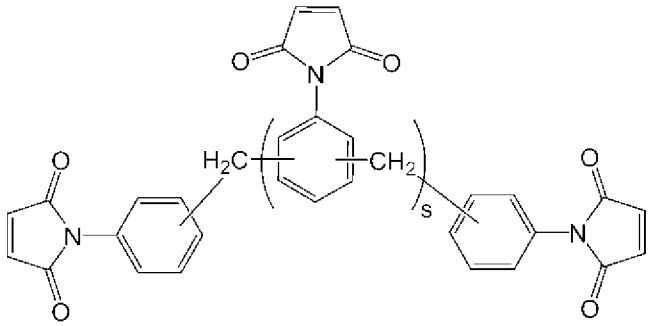
[化2]



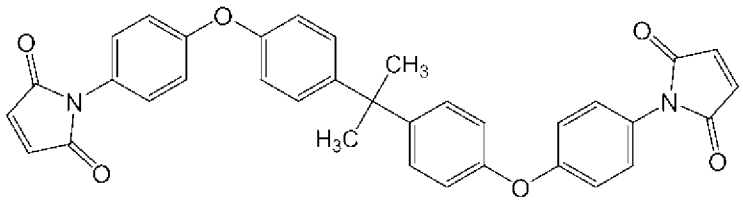
(a1-1)



(a1-2)



(a1-3)



(a1-4)

[0015] 上記式中、R^{A1}～R^{A3}は、各々独立に、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基を示す。X^{A1}は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－、－Ｓ－Ｓ－又はスルホニル基を示す。ｐ、ｑ及びｒは、各々独立に、０～４の整数である。ｓは、０～１０の整数である。

R^{A1}～R^{A3}が示す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基であ

る。

[0016] X^{A1}が示す炭素数１～５のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、１，２－ジメチレン基、１，３－トリメチレン基、１，４－テトラメチレン基、１，５－ペンタメチレン基等が挙げられる。該アルキレン基としては、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、好ましくは炭素数１～３のアルキレン基であり、より好ましくはメチレン基である。

X^{A1}が示す炭素数２～５のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。これらの中でも、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

X^{A1}としては、上記選択肢の中でも、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基が好ましい。より好ましいものは前述の通りである。

ｐ、ｑ及びｒは、各々独立に、０～４の整数であり、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、いずれも、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは０である。

ｓは、０～１０の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは０～５、より好ましくは０～３である。特に、一般式（ａ１－３）で表される芳香族炭化水素基含有マレイミド化合物は、ｓが０～３の混合物であることが好ましい。

[0017] マレイミド化合物（ａ１）としては、具体的には、例えば、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドシクロヘキシル）メタン、１，４－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素基含有マレイミド；Ｎ，Ｎ’－（１，

３－フェニレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－［１，３－（２－メチルフェニレン）］ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－［１，３－（４－メチルフェニレン）］ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ケトン、１，４－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１，４－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］メタン、１，１－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，１－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、４，４－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、４，４－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、２，２’－ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス［４－（３

－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エーテル、１，４－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド等の芳香族炭化水素基含有マレイミドが挙げられる。

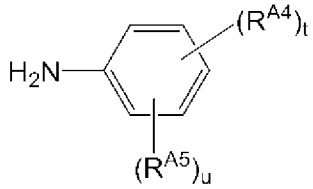
これらの中でも、反応率が高く、より高耐熱性化できるという観点からは、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビスマレイミド、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンが好ましく、安価であるという観点からは、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビスマレイミドが好ましく、溶剤への溶解性の観点からは、ビス（４－マレイミドフェニル）メタンが特に好ましい。

マレイミド化合物（ａ１）は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0018] （モノアミン化合物（ａ２））

モノアミン化合物（ａ２）は、下記一般式（ａ２－１）で示される、酸性置換基を有するモノアミン化合物であることが好ましい。

[化3]



(a2-1)

[0019] 上記一般式（ａ２－１）中、R^{A4}は、水酸基、カルボキシ基及びスルホン酸基から選択される酸性置換基を示す。R^{A5}は、炭素数１～５のアルキル基又はハロゲン原子を示す。ｔは１～５の整数、ｕは０～４の整数であり、且つ、１≦ｔ＋ｕ≦５を満たす。但し、ｔが２～５の整数の場合、複数のR^{A4}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。また、ｕが２～４の整数の場合、複数のR^{A5}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

R^{A4}が示す酸性置換基としては、溶解性及び反応性の観点から、好ましくは水酸基、カルボキシ基であり、耐熱性も考慮すると、より好ましくは水酸基である。

ｔは１～５の整数であり、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１又は２、さらに好ましくは１である。

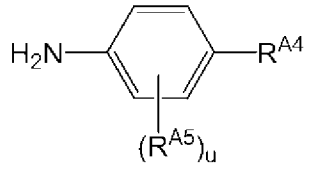
R^{A5}が示す炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３のアルキル基である。

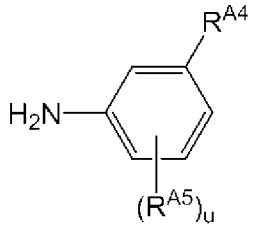
R^{A5}が示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

ｕは０～４の整数であり、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、好ましくは０～３の整数、より好ましくは０～２の整数、さらに好ましくは０又は１、特に好ましくは０である。

モノアミン化合物（ａ２）としては、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、より好ましくは下記一般式（ａ２－２）又は（ａ２－３）で表されるモノアミン化合物であり、さらに好ましくは下記一般式（ａ２－２）で表されるモノアミン化合物である。但し、一般式（ａ２－２）及び（ａ２－３）中のR^{A4}、R^{A5}及びｕは、一般式（ａ２－１）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。

[0020] [化4]


(a2-2)


(a2-3)

[0021] モノアミン化合物（ａ２）としては、例えば、ｏ－アミノフェノール、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、ｏ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、ｏ－アミノベンゼンスルホン酸、ｍ－アミノベンゼンスルホン酸、ｐ－アミノベンゼンスルホン酸、３，５－ジヒドロキシアニリン、３，５－ジカルボキシアニリン等の、酸性置換基を有するモノアミン化合物が挙げられる。

さらに、モノアミン化合物（ａ２）としては、アニリン、ｏ－メチルアニリン、ｍ－メチルアニリン、ｐ－メチルアニリン、ｏ－エチルアニリン、ｍ－エチルアニリン、ｐ－エチルアニリン、ｏ－ビニルアニリン、ｍ－ビニル

アニリン、ｐ－ビニルアニリン、ｏ－アリルアニリン、ｍ－アリルアニリン、ｐ－アリルアニリン等の、酸性置換基を有さないモノアミン化合物も挙げられる。

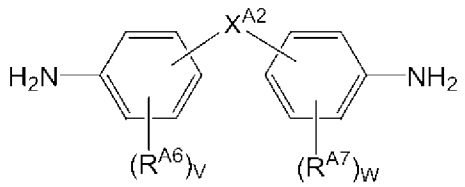
これらの中でも、酸性置換基を有するモノアミン化合物が好ましく、溶解性及び反応性の観点からは、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、ｐ－アミノ安息香酸、３，５－ジヒドロキシアニリンが好ましく、耐熱性の観点からは、ｏ－アミノフェノール、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノールが好ましく、誘電特性、低熱膨張性及び製造コストも考慮すると、ｐ－アミノフェノールがより好ましい。

モノアミン化合物（ａ２）は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0022]（ジアミン化合物（ａ３））

ジアミン化合物（ａ３）は、少なくとも２個のベンゼン環を有するジアミン化合物が好ましく、２つのアミノ基の間に少なくとも２個のベンゼン環を直鎖状に有するジアミン化合物がより好ましく、下記一般式（ａ３－１）で示されるジアミン化合物がさらに好ましい。

[化5]



(a3-1)

（式中、X^{A2}は、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基又は－Ｏ－を示す。R^{A6}及びR^{A7}は、各々独立に、炭素数１～５のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基又はスルホン酸基を示す。ｖ及びｗは、各々独立に、０～４の整数である。）

[0023] X^{A2}が示す炭素数１～３の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、プロピリデン基等が挙げられる。

X^{A2}としては、メチレン基が好ましい。

R^{A6}及びR^{A7}が示す炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル

基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３のアルキル基である。

ジアミン化合物（ａ３）を酸性置換基を有する化合物とする場合、R^{A6}及びR^{A7}は、水酸基、カルボキシ基又はスルホン酸基である。

ｖ及びｗは、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１である。ジアミン化合物（ａ３）が酸性置換基を有さない化合物である場合、ｖ及びｗは、好ましくは０である。

[0024] ジアミン化合物（ａ３）としては、具体的には、例えば、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエタン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、２，２’－ビス［４，４’－ジアミノジフェニル］プロパン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルエタン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルエタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルチオエーテル、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’，６，６’－テトラメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジブロモ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’，６，６’－テトラメチルクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’，６，６’－テトラブロモ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。これらの中でも、安価であるという観点から、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタンが好ましく、溶剤への溶解性の観点から、４，４’－ジアミノジフェニルメタンがより好ましい。

[0025] マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の反応は、好ましくは有機溶媒の存在下、反応温度７０～２００℃で０．１～１０時間反応させることにより実施することが好ましい。

反応温度は、より好ましくは７０～１６０℃、さらに好ましくは７０～１３０℃、特に好ましくは８０～１２０℃である。

反応時間は、より好ましくは１～６時間、さらに好ましくは１～４時間である。

[0026] （マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の使用量）

マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の反応において、三者の使用量は、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）が有する第１級アミノ基当量［－NH_2基当量と記す］の総和と、マレイミド化合物（ａ１）のマレイミド基当量との関係が、下記式を満たすことが好ましい。

０．１≦〔マレイミド基当量〕／〔－NH_2基当量の総和〕≦１０

〔マレイミド基当量〕／〔－NH_2基当量の総和〕を０．１以上とすることにより、ゲル化及び耐熱性が低下することがなく、また、１０以下とすることにより、有機溶媒への溶解性、金属箔接着性及び耐熱性が低下することがないため、好ましい。

同様の観点から、より好ましくは、

１≦〔マレイミド基当量〕／〔－NH_2基当量の総和〕≦９　を満たし、より好ましくは、

２≦〔マレイミド基当量〕／〔－NH_2基当量の総和〕≦８　を満たす。

[0027] （有機溶媒）

前述の通り、マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。

有機溶媒としては、当該反応に悪影響を及ぼさない限り特に制限はない。例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；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；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド系溶媒を包含する窒素原子含有溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒を包含する硫黄原子含有溶媒；酢酸エチル、γ－ブチロラクトン等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの中でも、溶解性の観点から、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、低毒性であるという観点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、γ－ブチロラクトンがより好ましく、揮発性が高く、プリプレグの製造時に残溶剤として残り難いことも考慮すると、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルアセトアミドがさらに好ましく、ジメチルアセトアミドが特に好ましい。

有機溶媒は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

有機溶媒の使用量に特に制限はないが、溶解性及び反応効率の観点から、マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の合計１００質量部に対して、好ましくは２５～１，０００質量部、より好ましくは４０～７００質量部、さらに好ましくは６０～２５０質量部となるようにすればよい。マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の合計１００質量部に対して２５質量部以上とすることによって溶解性を確保し易くなり、１，０００質量部以下とすることによって、反応効率の大幅な低下を抑制し易い。

[0028]（反応触媒）

マレイミド化合物（ａ１）、モノアミン化合物（ａ２）及びジアミン化合物（ａ３）の反応は、必要に応じて、反応触媒の存在下に実施してもよい。反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン系触媒；メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール系触媒；トリフェニルホスフィン等のリン系触媒などが挙げられる

。

反応触媒は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

反応触媒の使用量に特に制限はないが、マレイミド化合物（ａ１）とモノアミン化合物（ａ２）の質量の総和１００質量部に対して、好ましくは０．００１～５質量部である。

[0029] ＜（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂＞

（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（以下、単にエポキシ樹脂（Ｂ）と称することがある）としては、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂（Ｂ）は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類され、上記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニルアラルキルフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキル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、ナフトールアルキルフェノール共重合ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキルクレゾール共重合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、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；トリアジン骨格含有エポキシ樹脂；フルオレン骨格含有エポキシ樹脂；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；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂などに分類される。

これらの中でも、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性の観点から、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、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、ビフェニ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が好ましく、低熱膨張性及び高ガラス転移温度の観点から、クレゾール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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂がより好ましく、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂がさらに好ましい。

エポキシ樹脂（Ｂ）は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0030] エポキシ樹脂（Ｂ）のエポキシ当量は、好ましくは１００～５００ｇ／ｅｑ、より好ましくは１２０～４００ｇ／ｅｑ、さらに好ましくは１４０～３００ｇ／ｅｑ、特に好ましくは１７０～２４０ｇ／ｅｑである。

ここで、エポキシ当量は、エポキシ基あたりの樹脂の質量（ｇ／ｅｑ）であり、ＪＩＳ　Ｋ　７２３６（２００１年）に規定された方法に従って測定することができる。具体的には、株式会社三菱化学アナリテック製の自動滴定装置「ＧＴ－２００型」を用いて、２００ｍｌビーカーにエポキシ樹脂２ｇを秤量し、メチルエチルケトン９０ｍｌを滴下し、超音波洗浄器溶解後、氷酢酸１０ｍｌ及び臭化セチルトリメチルアンモニウム１．５ｇを添加し、０．１ｍｏｌ／Ｌの過塩素酸／酢酸溶液で滴定することにより求められる。

エポキシ樹脂（Ｂ）の市販品としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－６７３」（ＤＩＣ株式会社製、エポキシ当量；２０５～２１５ｇ／ｅｑ）、ナフタレン型エポキシ樹脂「ＨＰ－４０３２」（三菱化学株式会社製、エポキシ当量；１５２ｇ／ｅｑ）、ビフェニル型エポキシ樹脂「ＹＸ－４０００」（三菱化学株式会社製、エポキシ当量；１８６ｇ／ｅｑ）、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「ＨＰ－７２００Ｈ」（ＤＩＣ株式会社製、エポキシ当量；２８０ｇ／ｅｑ）等が挙げ

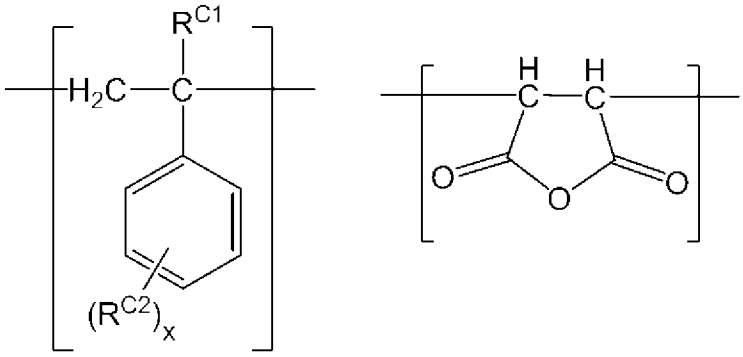
られる。なお、エポキシ当量は、その商品の製造会社のカタログに記載された値である。

[0031] ＜（Ｃ）特定の共重合樹脂＞

（Ｃ）成分は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂（以下、共重合樹脂（Ｃ）と称することがある）である。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、１－メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン等が挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

（Ｃ）成分としては、下記一般式（Ｃ－ｉ）で表される構造単位と下記式（Ｃ－ｉｉ）で表される構造単位とを有する共重合樹脂が好ましい。

[0032] [化6]



(C-i) (C-ii)

（式中、R^{C1}は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、R^{C2}は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、水酸基又は（メタ）アクリロイル基である。ｘは、０～３の整数である。但し、ｘが２又は３である場合、複数のR^{C2}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。）

[0033] R^{C1}及びR^{C2}が表す炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３のアルキル基である。

R^{C2}が表す炭素数２～５のアルケニル基としては、例えば、アリル基、ク

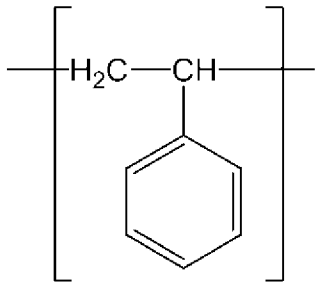
ロチル基等が挙げられる。該アルケニル基としては、好ましくは炭素数３～５のアルケニル基、より好ましくは炭素数３又は４のアルケニル基である。

R^{C2}が表す炭素数６～２０のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニリル基等が挙げられる。該アリール基としては、好ましくは炭素数６～１２のアリール基、より好ましくは６～１０のアリール基である。

ｘは、好ましくは０又は１、より好ましくは０である。

一般式（Ｃ－ｉ）で表される構造単位においては、R^{C1}が水素原子であり、ｘが０である下記一般式（Ｃ－ｉ－１）で表される構造単位、つまりスチレンに由来する構造単位が好ましい。

[化7]



(C-i-1)

[0034] 共重合樹脂（Ｃ）中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位の含有比率［芳香族ビニル化合物に由来する構造単位／無水マレイン酸に由来する構造単位］（モル比）は、好ましくは１～９、より好ましくは２～９、さらに好ましくは３～８、特に好ましくは３～７である。また、前記式（Ｃ－ｉｉ）で表される構造単位に対する前記一般式（Ｃ－ｉ）で表される構造単位の含有比率［（Ｃ－ｉ）／（Ｃ－ｉｉ）］（モル比）も同様に、好ましくは１～９、より好ましくは２～９、さらに好ましくは３～８、特に好ましくは３～７である。これらのモル比が１以上、好ましくは２以上であれば、誘電特性の改善効果が十分となる傾向にあり、９以下であれば、相容性が良好となる傾向にある。

共重合樹脂（Ｃ）中における、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と

無水マレイン酸に由来する構造単位との合計含有量、及び、一般式（Ｃ－ｉ）で表される構造単位と式（Ｃ－ii）で表される構造単位との合計含有量は、それぞれ、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上、特に好ましくは実質的に１００質量％である。

共重合樹脂（Ｃ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは４，５００～１８，０００、より好ましくは５，０００～１８，０００、より好ましくは６，０００～１７，０００、さらに好ましくは８，０００～１６，０００、特に好ましくは８，０００～１５，０００、最も好ましくは９，０００～１３，０００である。

[0035] なお、スチレンと無水マレイン酸の共重合樹脂を用いることによりエポキシ樹脂を低誘電率化する手法は、プリント配線板用材料に適用すると基材への含浸性及び銅箔ピール強度が不十分となるため、一般的には避けられる傾向にある。そのため、前記共重合樹脂（Ｃ）を用いることも一般的には避けられる傾向にあるが、本発明は、前記共重合樹脂（Ｃ）を用いながらも、前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分と共に、後述する（Ｄ）成分をも含有させ、且つ各成分の含有量を特定比率とすることにより、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度及び低熱膨張性を有し、且つ成形性及びめっき付き回り性に優れる熱硬化性樹脂組成物となることが判明して成し遂げられたものである。

[0036]（共重合樹脂（Ｃ）の製造方法）

共重合樹脂（Ｃ）は、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを共重合することにより製造することができる。

芳香族ビニル化合物としては、前述の通り、スチレン、１－メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン等が挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

さらに、前記芳香族ビニル化合物及び無水マレイン酸以外にも、各種の重合可能な成分を共重合させてもよい。各種の重合可能な成分としては、例え

ば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブチレン、アクリロニトリル等のビニル化合物；メチルアクリレート、メチルメタクリレート等の（メタ）アクリロイル基を有する化合物などが挙げられる。

また、該芳香族ビニル化合物に、フリーデル・クラフツ反応、又はリチウム等の金属系触媒を用いた反応を通じて、アリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、ヒドロキシ基等の置換基を導入してもよい。

[0037] 共重合樹脂（Ｃ）としては、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、ＳＭＡ（登録商標）１０００」（スチレン／無水マレイン酸＝１、Ｍｗ＝５，０００）、「ＳＭＡ（登録商標）ＥＦ３０」（スチレン／無水マレイン酸＝３、Ｍｗ＝９，５００）、「ＳＭＡ（登録商標）ＥＦ４０」（スチレン／無水マレイン酸＝４、Ｍｗ＝１１，０００）、「ＳＭＡ（登録商標）ＥＦ６０」（スチレン／無水マレイン酸＝６、Ｍｗ＝１１，５００）、「ＳＭＡ（登録商標）ＥＦ８０」（スチレン／無水マレイン酸＝８、Ｍｗ＝１４，４００）［以上、ＣＲＡＹ　ＶＡＬＬＥＹ社製］等が挙げられる。

[0038] ＜（Ｄ）ジシアンジアミド＞

（Ｄ）成分は、ジシアンジアミド（以下、ジシアンジアミド（Ｄ）と称することがある）である。

ジシアンジアミド（Ｄ）は、$H_2N-C(=NH)-NH-CN$で表され、融点は通常、２０５～２１５℃、より純度の高いものでは２０７～２１２℃である。

ジシアンジアミド（Ｄ）は、結晶性物質であり、斜方状晶であってもよいし、板状晶であってもよい。ジシアンジアミド（Ｄ）は、純度９８％以上のものが好ましく、純度９９％以上のものがより好ましく、純度９９．４％以上のものがさらに好ましい。

ジシアンジアミド（Ｄ）としては、市販品を使用することができ、例えば、日本カーバイド工業株式会社製、東京化成工業株式会社製、キシダ化学株式会社製、ナカライテスク株式会社製等の市販品を使用することができる。

[0039] 本発明においては、ジシアンジアミド（Ｄ）の代わりに、エチレンジアミ

ン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン等の、ジシアンジアミドを除く鎖状脂肪族アミン；イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン等の環状脂肪族アミン；キシレンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミンを使用したとしても、金属箔接着性及び低熱膨張性が不十分となる。

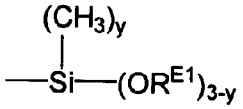
ジシアンジアミド（Ｄ）を用いる限りにおいて、本発明の効果を損なわない範囲において、上記した鎖状脂肪族アミン、環状脂肪族アミン及び芳香族アミンから選択される少なくとも１種を併用してもよい（但し、併用されるこれらのアミンは（Ｄ）成分として考慮されるものではない。）。これらを併用する場合、ジシアンジアミド（Ｄ）１００質量部に対する使用量は、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは３０質量部以下、さらに好ましくは１５質量部以下、特に好ましくは１０質量部以下、最も好ましくは５質量部以下である。

[0040] ＜（Ｅ）アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ＞

熱硬化性樹脂組成物には、絶縁樹脂層の熱膨張率を低下させるために無機充填材を含有させることが行われるが、本発明においては、（Ｅ）成分として、シリカの中でも、アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（以下、アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（Ｅ）と称することがある）を用いる。アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（Ｅ）を熱硬化性樹脂組成物に含有させることにより、低熱膨張性が向上するという効果以外に、前記（Ａ）～（Ｃ）成分との密着性が向上することによりシリカの脱落が抑制されるため、過剰なデスミアによるレーザビア形状の変形等を抑制する効果が得られる。

[0041] アミノシラン系カップリング剤としては、具体的には、下記一般式（Ｅ－１）で表されるケイ素含有基と、アミノ基とを有するシランカップリング剤が好ましい。

[化8]



（Ｅ－１）

（式中、R^{E1}は、炭素数１～３のアルキル基又は炭素数２～４のアシル基である。ｙは、０～３の整数である。）

[0042] R^{E1}が表す炭素数１～３のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

R^{E1}が表す炭素数２～４のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、アクリル基が挙げられる。これらの中でも、アセチル基が好ましい。

[0043] アミノシラン系カップリング剤は、アミノ基を１つ有していてもよいし、２つ有していてもよいし、３つ以上有していてもよいが、通常は、アミノ基を１つ又は２つ有する。

アミノ基を１つ有するアミノシラン系カップリング剤としては、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、２－プロピニル［３－（トリメトキシシリル）プロピル］カルバメート等が挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。

アミノ基を２つ有するアミノシラン系カップリング剤としては、例えば、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、１－［３－（トリメトキシシリル）プロピル］ウレア、１－［３－（トリエトキシシリル）プロピル］ウレア等が挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。

[0044] アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（Ｅ）の代わりに、例えば、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、（メタ）アクリルシラン系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤又はイソシアネートシラン系カップリング剤等で処理されたシリカを用いると、前記（Ａ）～（Ｃ）成分との密着性が低下してシリカが脱落し易くなる傾向にあり、過剰なデスミアによるレーザビア形状の変形等の抑制効果に乏しくなる。

アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（Ｅ）を用いる限りにおいて、本発明の効果を損なわない範囲において、上記したその他のカップリング剤で処理されたシリカを併用してもよい。上記したその他のカップリング剤で処理されたシリカを併用する場合、アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（Ｅ）１００質量部に対して、その他のカップリング剤で処理されたシリカは好ましくは５０質量部以下、より好ましくは３０質量部以下、さらに好ましくは１５質量部以下、特に好ましくは１０質量部以下、最も好ましくは５質量部以下である。

[0045] アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ（Ｅ）に用いられるシリカとしては、例えば、湿式法で製造され含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造され結合水等をほとんど含まない乾式法シリカが挙げられる。乾式法シリカとしては、さらに、製造法の違いにより、破砕シリカ、フュームドシリカ、溶融シリカ（溶融球状シリカ）が挙げられる。シリカは、低熱膨張性及び樹脂に充填した際の高流動性の観点から、溶融シリカが好ましい。

該シリカの平均粒子径に特に制限はないが、０．１～１０μｍが好ましく

、０．１～６μｍがより好ましく、０．１～３μｍがさらに好ましく、１～３μｍが特に好ましい。シリカの平均粒子径を０．１μｍ以上にすることで、高充填した際の流動性を良好に保つことができ、また、１０μｍ以下にすることで、粗大粒子の混入確率を減らして粗大粒子に起因する不良の発生を抑えることができる。ここで、平均粒子径とは、粒子の全体積を１００％として粒子径による累積度数分布曲線を求めた時、ちょうど体積５０％に相当する点の粒子径のことであり、レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

また、該シリカの比表面積は、好ましくは４ｃｍ^2／ｇ以上、より好ましくは４～９ｃｍ^2／ｇ、さらに好ましくは５～７ｃｍ^2／ｇである。

[0046] ＜（Ｆ）難燃剤＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ｆ）成分として、難燃剤（以下、難燃剤（Ｆ）と称することがある）を含有してなるものであってもよい。ここで、前記ジシアンジアミド（Ｄ）は、難燃剤としての効果も有するが、本発明においては、（Ｆ）成分は前記ジシアンジアミド（Ｄ）を包含しないこととする。

難燃剤としては、例えば、臭素や塩素を含有する含ハロゲン系難燃剤；リン系難燃剤；スルファミン酸グアニジン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート等の窒素系難燃剤；シクロホスファゼン、ポリホスファゼン等のホスファゼン系難燃剤；三酸化アンチモン等の無機系難燃剤などが挙げられる。これらの中でも、リン系難燃剤が好ましい。

リン系難燃剤としては、無機系のリン系難燃剤と、有機系のリン系難燃剤がある。

無機系のリン系難燃剤としては、例えば、赤リン；リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム；リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物；リン酸；ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

有機系のリン系難燃剤としては、例えば、芳香族リン酸エステル、１置換

ホスホン酸ジエステル、２置換ホスフィン酸エステル、２置換ホスフィン酸の金属塩、有機系含窒素リン化合物、環状有機リン化合物、リン含有フェノール樹脂等が挙げられる。これらの中でも、芳香族リン酸エステル、２置換ホスフィン酸の金属塩が好ましい。ここで、金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩のいずれかであることが好ましく、アルミニウム塩であることが好ましい。また、有機系のリン系難燃剤の中では、芳香族リン酸エステルがより好ましい。

[0047] 芳香族リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ－２，６－キシレニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、１，３－フェニレンビス（ジ－２，６－キシレニルホスフェート）、ビスフェノールＡ－ビス（ジフェニルホスフェート）、１，３－フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）等が挙げられる。

１置換ホスホン酸ジエステルとしては、例えば、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル、フェニルホスホン酸ビス（１－ブテニル）等が挙げられる。

２置換ホスフィン酸エステルとしては、例えば、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル等が挙げられる。

２置換ホスフィン酸の金属塩としては、例えば、ジアルキルホスフィン酸の金属塩、ジアリルホスフィン酸の金属塩、ジビニルホスフィン酸の金属塩、ジアリールホスフィン酸の金属塩等が挙げられる。これら金属塩は、前述の通り、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩のいずれかであることが好ましい。

有機系含窒素リン化合物としては、例えば、ビス（２－アリルフェノキシ）ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物；リン酸

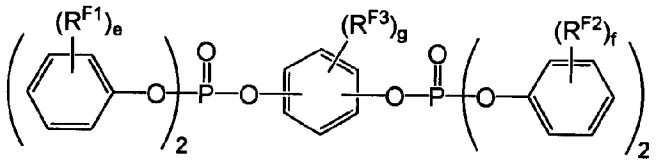
メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム等が挙げられる。

環状有機リン化合物としては、例えば、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、１０－（２，５－ジヒドロキシフェニル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド等が挙げられる。

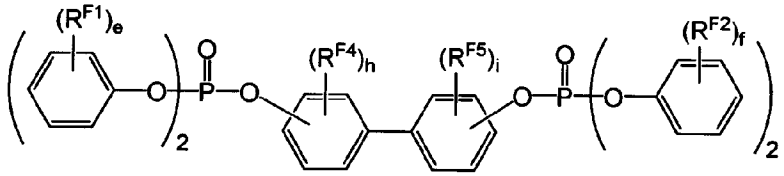
これらの中でも、芳香族リン酸エステル、２置換ホスフィン酸の金属塩及び環状有機リン化合物から選択される少なくとも１種類が好ましく、芳香族リン酸エステルがより好ましい。

[0048] また、前記芳香族リン酸エステルは、下記一般式（Ｆ－１）もしくは（Ｆ－２）で表される芳香族リン酸エステルであることが好ましく、前記２置換ホスフィン酸の金属塩は、下記一般式（Ｆ－３）で表される２置換ホスフィン酸の金属塩であることが好ましい。

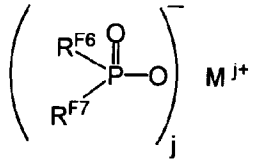
[化9]



（Ｆ－１）



（Ｆ－２）



（Ｆ－３）

[0049] （式中、R^{F1}～R^{F5}は各々独立に、炭素数１～５のアルキル基又はハロゲン原子である。ｅ及びｆは各々独立に０～５の整数であり、ｇ、ｈ及びｉは各々独立に０～４の整数である。

R^{F6}及びR^{F7}は各々独立に、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数６～１４のアリール基である。Ｍは、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、カルシウム原子、マグネシウム原子、アルミニウム原子、チタン原子、亜鉛原子である。ｊは、１～４の整数である。）

[0050] R^{F1}～R^{F5}が表す炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３のアルキル基である。R^{F1}～R^{F5}が表すハロゲン原子としては、フッ素原子等が挙げられる。

ｅ及びｆは、０～２の整数が好ましく、２がより好ましい。ｇ、ｈ及びｉは、０～２の整数が好ましく、０又は１がより好ましく、０がさらに好ましい。

R^{F6}及びR^{F7}が表す炭素数１～５のアルキル基としては、R^{F1}～R^{F5}の場合と同じものが挙げられる。

R^{F6}及びR^{F7}が表す炭素数６～１４のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、アントリル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基としては、炭素数６～１０のアリール基が好ましい。

ｊは金属イオンの価数と等しく、つまり、Ｍの種類に対応して１～４の範囲内で変化する。

Ｍとしては、アルミニウム原子が好ましい。なお、Ｍがアルミニウム原子である場合、ｊは３である。

[0051] （各成分の含有量）

熱硬化性樹脂組成物中、（Ａ）～（Ｄ）成分の含有量は、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、（Ａ）成分が１５～６５質量部、（Ｂ）成分が１５～５０質量部、（Ｃ）成分が１０～４５質量部、（Ｄ）成分が０．５～６質量部、及び（Ｅ）成分が３０～７０質量部である。

（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して（Ａ）成分が１５質量部以上であることにより、高耐熱性、低比誘電率、高ガラス転移温度及び低熱

膨張性が得られる。一方、６５質量部以下であることにより、熱硬化性樹脂組成物の流動性及び成形性が良好となる。

（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して（Ｂ）成分が１５質量部以上であることにより、高耐熱性、高ガラス転移温度及び低熱膨張性が得られる。一方、５０質量部以下であることにより、高耐熱性、低比誘電率、高ガラス転移温度及び低熱膨張性となる。

（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して（Ｃ）成分が１０質量部以上であることにより、高耐熱性及び低比誘電率が得られる。一方、４５質量部以下であることにより、高耐熱性、高金属箔接着性及び低熱膨張性が得られる。

（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して（Ｄ）成分が０．５質量部以上であることにより、高金属箔接着性及び優れた低熱膨張性が得られ、一方、６質量部以下であることにより、高耐熱性が得られる。

（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して（Ｅ）成分が３０質量部以上であることにより、優れた低熱膨張性が得られ、一方、７０質量部以下であることにより、耐熱性が得られ、且つ熱硬化性樹脂組成物の流動性及び成形性が良好となる。

熱硬化性樹脂組成物における（Ａ）～（Ｅ）成分の含有量を上記の範囲とすることで、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性、成形性及びめっき付き回り性に優れた、高信頼性を有する多層プリント配線板用の熱硬化性樹脂組成物が得られる。

[0052] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物に（Ｆ）成分を含有させる場合、その含有量は、難燃性の観点から、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、好ましくは０．１～２０質量部、より好ましくは０．５～１０質量部である。特に、（Ｆ）成分としてリン系難燃剤を用いる場合、難燃性の観点から、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、リン原子含有率が０．１～３質量部となる量が好ましく、０．２～３質量部となる量がより好ましく、０．５～３質量部となる量がさらに好ましい。

[0053] （その他の成分）

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、添加剤及び有機溶剤等のその他の成分を含有させることができる。これらは１種を単独で含有させてもよいし、２種以上を含有させてもよい。

[0054] （添加剤）

添加剤としては、例えば、硬化剤、硬化促進剤、着色剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、密着性向上剤、有機充填剤等が挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0055] （有機溶剤）

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、希釈することによって取り扱いを容易にするという観点及び後述するプリプレグを製造し易くする観点から、有機溶剤を含有させてもよい。本明細書では、有機溶剤を含有させた熱硬化性樹脂組成物を、樹脂ワニスと称することがある。

該有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコール系溶剤；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剤；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶剤；ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及びＮ－メチルピロリドン等のアミド系溶剤を含む、窒素原子含有溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤を含む硫黄原子含有溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエ

チルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等のエステル系溶剤などが挙げられる。

これらの中でも、溶解性の観点から、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、窒素原子含有溶剤が好ましく、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、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンがさらに好ましく、メチルエチルケトンが特に好ましい。

有機溶剤は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物における有機溶剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物の取り扱いが容易になる程度に適宜調整すればよく、また、樹脂ワニスの塗工性が良好となる範囲であれば特に制限はないが、熱硬化性樹脂組成物由来の固形分濃度（有機溶剤以外の成分の濃度）が好ましくは３０～９０質量%、より好ましくは４０～８０質量%、さらに好ましくは５０～８０質量%となるようにする。

[0056] ［プリプレグ］

本発明は、前記熱硬化性樹脂組成物を含有してなるプリプレグをも提供する。

本発明のプリプレグは、前記熱硬化性樹脂組成物をシート状補強基材に含浸又は塗工し、加熱等により半硬化（Ｂステージ化）させて製造することができる。

プリプレグのシート状補強基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。シート状補強基材の材質としては、紙、コットンリンターのような天然繊維；ガラス繊維及びアスベスト等の無機物繊維；アラミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、テトラフルオロエチレン及びアクリル等の有機繊維；これらの混合物などが挙げられる。これらの中でも、難燃性の観点から、ガラス繊維が好ましい。ガラス繊維基材としては、Ｅガラス、Ｃガラス、Ｄガラス、Ｓガラス等を

用いた織布又は短繊維を有機バインダーで接着したガラス織布；ガラス繊維とセルロース繊維とを混沙したもの等が挙げられる。より好ましくは、Ｅガラスを使用したガラス織布である。

これらのシート状補強基材は、例えば、織布、不織布、ロービンク、チョップドストランドマット又はサーフェシングマット等の形状を有する。なお、材質及び形状は、目的とする成形物の用途や性能により選択され、１種を単独で使用してもよいし、必要に応じて、２種以上の材質及び形状を組み合わせることもできる。

[0057] 熱硬化性樹脂組成物をシート状補強基材に含浸又は塗工させる方法としては、次のホットメルト法又はソルベント法が好ましい。

ホットメルト法は、熱硬化性樹脂組成物に有機溶剤を含有させず、（１）該組成物との剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状補強基材にラミネートする方法、又は（２）ダイコーターによりシート状補強基材に直接塗工する方法である。

一方、ソルベント法は、熱硬化性樹脂組成物に有機溶剤を含有させてワニスを調製し、該ワニスにシート状補強基材を浸漬して、ワニスをシート状補強基材に含浸させ、その後、乾燥させる方法である。

[0058] シート状補強基材の厚さは、特に制限されず、例えば、約０．０３～０．５ｍｍを使用することができ、シランカップリング剤等で表面処理したもの又は機械的に開繊処理を施したものが、耐熱性、耐湿性及び加工性の観点から好ましい。熱硬化性樹脂組成物を基材に含浸又は塗工した後、通常、好ましくは１００～２００℃の温度で１～３０分加熱乾燥して半硬化（Ｂステージ化）させることにより、本発明のプリプレグを得ることができる。

得られるプリプレグは、１枚を用いるか、又は必要に応じて好ましくは２～２０枚を重ね合わせて用いる。

[0059] ［積層板］

本発明の積層板は、前記プリプレグを含有してなるものである。例えば、前記プリプレグを１枚用いるか又は必要に応じて２～２０枚重ね、その片面

又は両面に金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造することができる。なお、金属箔を配置した積層板を、金属張積層板と称することがある。

金属箔の金属としては、電気絶縁材料用途で用いられるものであれば特に制限されないが、導電性の観点から、好ましくは、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、又はこれらの金属元素のうちの少なくとも１種を含む合金であることが好ましく、銅、アミルニウムがより好ましく、銅がさらに好ましい。

積層板の成形条件としては、電気絶縁材料用積層板及び多層板の公知の成形手法を適用することができ、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用し、温度１００～２５０℃、圧力０．２～１０ＭＰａ、加熱時間０．１～５時間で成形することができる。

また、本発明のプリプレグと内層用プリント配線板とを組合せ、積層成形して、多層板を製造することもできる。

金属箔の厚みに特に制限はなく、プリント配線板の用途等により適宜選択できる。金属箔の厚みは、好ましくは０．５～１５０μｍ、より好ましくは１～１００μｍ、さらに好ましくは５～５０μｍ、特に好ましくは５～３０μｍである。

[0060] なお、金属箔にめっきをすることによりめっき層を形成することも好ましい。

めっき層の金属は、めっきに使用し得る金属であれば特に制限されない。めっき層の金属は、好ましくは、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、及びこれらの金属元素のうちの少なくとも１種を含む合金の中から選択されることが好ましい。

めっき方法としては特に制限はなく、公知の方法、例えば電解めっき法、無電解めっき法が利用できる。

[0061] ［プリント配線板］

本発明は、前記プリプレグ又は前記積層板を含有してなるプリント配線板をも提供する。

本発明のプリント配線板は、金属張積層板の金属箔に対して回路加工を施すことにより製造することができる。回路加工は、例えば、金属箔表面にレジストパターンを形成後、エッチングにより不要部分の金属箔を除去し、レジストパターンを剥離後、ドリルにより必要なスルーホールを形成し、再度レジストパターンを形成後、スルーホールに導通させるためのメッキを施し、最後にレジストパターンを剥離することにより行うことができる。このようにして得られたプリント配線板の表面にさらに上記の金属張積層板を前記したのと同様の条件で積層し、さらに、上記と同様にして回路加工して多層プリント配線板とすることができる。この場合、必ずしもスルーホールを形成する必要はなく、バイアホールを形成してもよく、両方を形成することができる。このような多層化は必要枚数行われる。

実施例

[0062] 次に、下記の実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本発明をいかなる意味においても制限するものではない。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を用いて、プリプレグ、さらに銅張積層板を作製し、作製された銅張積層板を評価した。評価方法を以下に示す。

[0063] ［評価方法］

＜１．耐熱性（リフローはんだ耐熱性）＞

各例で作製した４層銅張積層板を用いて、最高到達温度を２６６℃とし、２６０℃以上の恒温槽環境下で３０秒間４層銅張積層板を流すことを１サイクルとし、目視にて基板が膨れたと確認できるまでのサイクル数を求めた。サイクル数が多いほど、耐熱性に優れる。

[0064] ＜２．比誘電率（Ｄｋ）＞

ネットワークアナライザ「８７２２Ｃ」（ヒューレットパッカード社製）を用い、トリプレート構造直線線路共振器法により、１ＧＨｚにおける両面銅張積層板の比誘電率の測定を実施した。試験片サイズは、２００ｍｍ×５

０ｍｍ×厚さ０．８ｍｍで、１枚の両面銅張積層板の片面の中心にエッチングにより幅１．０ｍｍの直線線路（ライン長さ２００ｍｍ）を形成し、裏面は全面に銅を残してグランド層とした。もう１枚の両面銅張積層板について、片面を全面エッチングし、裏面はグランド層とした。これら２枚の両面銅張積層板を、グランド層を外側にして重ね合わせ、ストリップ線路とした。測定は２５℃で行った。

比誘電率が小さいほど好ましい。

[0065] ＜３．金属箔接着性（銅箔ピール強度）＞

金属箔接着性は、銅箔ピール強度によって評価した。各例で作製した両面銅張積層板を銅エッチング液「過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）」（株式会社ＡＤＥＫＡ製）に浸漬することにより３ｍｍ幅の銅箔を形成して評価基板を作製し、オートグラフ「ＡＧ－１００Ｃ」（株式会社島津製作所製）を用いて銅箔のピール強度を測定した。値が大きいほど、金属箔接着性に優れることを示す。

[0066] ＜４．ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

各例で作製した両面銅張積層板を銅エッチング液「過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）」（株式会社ＡＤＥＫＡ製）に浸漬することにより銅箔を取り除いた５ｍｍ角の評価基板を作製し、ＴＭＡ試験装置「Ｑ４００ＥＭ」（ＴＡインスツルメンツ社製）を用い、評価基板の面方向（Ｚ方向）の３０～２６０℃における熱膨張特性を観察し、膨張量の変曲点をガラス転移温度とした。

[0067] ＜５．低熱膨張性＞

各例で作製した両面銅張積層板を銅エッチング液「過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）」（株式会社ＡＤＥＫＡ製）に浸漬することにより銅箔を取り除いた５ｍｍ角の評価基板を作製し、ＴＭＡ試験装置「Ｑ４００ＥＭ」（ＴＡインスツルメンツ社製）を用いて、評価基板の面方向の熱膨張率（線膨張率）を測定した。尚、試料が有する熱歪みの影響を除去するため、昇温－冷却サイクルを２回繰り返し、２回目の温度変位チャートの、３０℃～２６０℃の熱膨張率［ｐｐｍ／℃］を測定し、低熱膨張性の指標とした。値が小さいほ

ど、低熱膨張性に優れている。なお、表中には、Ｔｇ未満（「＜Ｔｇ」と表記する。）における熱膨張率とＴｇ超（「＞Ｔｇ」と表記する。）における熱膨張率とに分けて記載した。

測定条件　1st　Ｒｕｎ：室温→２１０℃（昇温速度１０℃／ｍｉｎ）

2nd　Ｒｕｎ：０℃→２７０℃（昇温速度１０℃／ｍｉｎ）

銅張積層板は、さらなる薄型化が望まれており、これに併せて銅張積層板を構成するプリプレグの薄型化も検討されている。薄型化されたプリプレグは、反りやすくなるため、熱処理時におけるプリプレグの反りが小さいことが望まれる。反りを小さくするためには、基材の面方向の熱膨張率が小さいことが有効である。

[0068] ＜６．めっき付き回り性（レーザ加工性）＞

各例で作製した４層銅張積層板に対して、レーザマシン「ＬＣ－２Ｆ２１Ｂ／２Ｃ」（日立ビアメカニクス株式会社製）を用いて、目標穴径８０μｍ、ガウシアン、サイクルモードにより、銅ダイレクト法、パルス幅１５μｓ×１回、７μｓ×４回を行い、レーザ穴明けを実施した。

得られたレーザ穴明け基板に関して、膨潤液「スウェリングディップセキュリガントＰ」（アトテックジャパン株式会社製）を７０℃、５分、粗化液「ドージングセキュリガントＰ５００Ｊ」（アトテックジャパン株式会社製）を７０℃、９分、中和液「リダクションコンディショナーセキュリガントＰ５００」（アトテックジャパン株式会社製）を４０℃、５分を使用し、デスミア処理を実施した。この後、無電解めっき液「プリガントＭＳＫ－ＤＫ」（アトテックジャパン株式会社製）を３０℃、２０分、電気めっき液「カパラシドＨＬ」（アトテックジャパン株式会社製）を２４℃、２Ａ／ｄｍ^2、２時間を実施し、レーザ加工基板にめっきを施した。

得られたレーザ穴明け基板の断面観察を実施し、めっきの付き回り性を確認した。めっきの付き回り性の評価方法として、レーザ穴上部のめっき厚みとレーザ穴底部のめっき厚みの差が、レーザ穴上部のめっき厚みの１０％以内であることが付き回り性として好ましいことから、１００穴中における、

この範囲に含まれる穴の存在割合（％）を求めた。

[0069] ＜７．成形性＞

各例で作製した４層銅張積層板について、外層銅を除去した後、樹脂の埋め込み性として、３４０×５００ｍｍの面内中における、ボイド及びかすれの有無を目視によって確認し、成形性の指標とした。ボイド及びかすれが無いことが成形性として良好であることを示す。

[0070] 以下、実施例及び比較例で使用した各成分について説明する。

[0071] （Ａ）成分：下記製造例１で製造したマレイミド化合物（Ａ）の溶液を用いた。

［製造例１］

温度計、攪拌装置及び還流冷却管付き水分定量器を備えた容積１Ｌの反応容器に、４，４’－ジアミノジフェニルメタン１９．２ｇ、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン１７４．０ｇ、ｐ－アミノフェノール６．６ｇ及びジメチルアセトアミド３３０．０ｇを入れ、１００℃で２時間反応させて、酸性置換基とＮ－置換マレイミド基とを有するマレイミド化合物（Ａ）（Ｍｗ＝１，３７０）のジメチルアセトアミド溶液を得、（Ａ）成分として用いた。

なお、上記重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。検量線は、標準ポリスチレン：ＴＳＫｓｔａｎｄａｒｄ　ＰＯＬＹＳＴＹＲＥＮＥ（Ｔｙｐｅ；Ａ－２５００、Ａ－５０００、Ｆ－１、Ｆ－２、Ｆ－４、Ｆ－１０、Ｆ－２０、Ｆ－４０）［東ソー株式会社製］を用いて３次式で近似した。ＧＰＣの条件は、以下に示す。

装置：（ポンプ：Ｌ－６２００型［株式会社日立ハイテクノロジーズ製］）、

（検出器：Ｌ－３３００型ＲＩ［株式会社日立ハイテクノロジーズ製］）、

（カラムオーブン：Ｌ－６５５Ａ－５２［株式会社日立ハイテクノロ

ジーズ製］）

カラム；ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ２０００＋ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ２３００（すべて東ソー株式会社製）

カラムサイズ：６．０×４０ｍｍ（ガードカラム）、７．８×３００ｍｍ（カラム）

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：２０ｍｇ／５ｍＬ

注入量：１０μＬ

流量：０．５ｍＬ／分

測定温度：４０℃

[0072] （Ｂ）成分：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－６７３」（ＤＩＣ株式会社製）

（Ｃ－１）成分：「ＳＭＡ（登録商標）ＥＦ４０」（スチレン／無水マレイン酸＝４、Ｍｗ＝１１，０００、ＣＲＡＹ　ＶＡＬＬＥＹ社製）

（Ｃ－２）成分：「ＳＭＡ（登録商標）３０００」（スチレン／無水マレイン酸＝２、Ｍｗ＝７，５００、ＣＲＡＹ　ＶＡＬＬＥＹ社製）

（Ｃ－３）成分：「ＳＭＡ（登録商標）ＥＦ８０」（スチレン／無水マレイン酸＝８、Ｍｗ＝１４，４００、ＣＲＡＹ　ＶＡＬＬＥＹ社製）

（Ｃ－４）成分：ＳＭＡ（登録商標）１０００」（スチレン／無水マレイン酸＝１、Ｍｗ＝５，０００、ＣＲＡＹ　ＶＡＬＬＥＹ社製）

（Ｄ）成分：ジシアンジアミド（日本カーバイド工業株式会社製）

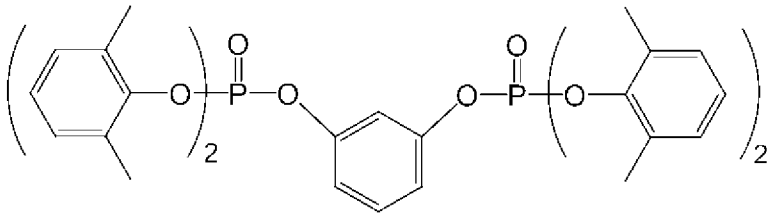
[0073] （Ｅ）成分：「Ｍｅｇａｓｉｌ　５２５　ＡＲＩ」（アミノシラン系カップリング剤により処理された溶融シリカ、平均粒子径：１．９μｍ、比表面積５．８m^2／ｇ、シベルコ・ジャパン株式会社製）

無機充填材：「Ｆ０５－３０」（非処理の破砕シリカ、平均粒子径：４．２μｍ、比表面積５．８m^2／ｇ、福島窯業株式会社製）

[0074] （Ｆ）成分：「ＰＸ－２００」（芳香族リン酸エステル（下記構造式参照）、大八化学工業株式会社製）

[化10]

PX-200



[0075] ［実施例１～１３、比較例１～１１］

上記に示した各成分を下記表１～５の通りに配合（但し、溶液の場合は固形分換算量を示す。）し、さらに溶液の不揮発分が６５～７５質量％になるようにメチルエチルケトンを追加し、各実施例及び各比較例の熱硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた各熱硬化性樹脂組成物をＩＰＣ規格＃３３１３のガラスクロス（０．１ｍｍ）に含浸させ、１６０℃で４分間乾燥してプリプレグを得た。

このプリプレグ８枚を重ねたものの両面に１８μｍの銅箔「３ＥＣ－ＶＬＰ－１８」（三井金属株式会社製）を重ね、温度１９０℃、圧力２５ｋｇｆ／ｃｍ^2（２．４５ＭＰａ）にて９０分間加熱加圧成形し、厚さ０．８ｍｍ（プリプレグ８枚分）の両面銅張積層板を作製し、該銅張積層板を用いて、前記方法に従って、比誘電率、金属箔接着性、ガラス転移温度（Ｔｇ）及び低熱膨張性について測定及び評価した。

一方で、前記プリプレグ１枚を使用し、両面に１８μｍの銅箔「ＹＧＰ－１８」（日本電解株式会社製）を重ね、温度１９０℃、圧力２５ｋｇｆ／ｃｍ^2（２．４５ＭＰａ）にて９０分間加熱加圧成形し、厚さ０．１ｍｍ（プリプレグ１枚分）の両面銅張積層板を作製した後、両銅箔面に内層密着処理（「ＢＦ処理液」（日立化成株式会社製）を使用。）を施し、厚さ０．０５ｍｍのプリプレグを１枚ずつ重ね両面に１８μｍの銅箔「ＹＧＰ－１８」（日本電解株式会社製）を重ね、温度１９０℃、圧力２５ｋｇｆ／ｃｍ^2（２．４５ＭＰａ）にて９０分間加熱加圧成形して４層銅張積層板を作製した。該４層銅張積層板を用いて、前記方法に従って、耐熱性、めっき付き回り性及び

成形性の評価を実施した。

結果を表１～５に示す。

[0076] [表1]

表１

			単位	実施例				
				1	2	3	4	5
成分	（A）成分		質量部	４５	６５	１５	４０	３０
	（B）成分		質量部	３０	２０	５０	２５	５０
	（C－１）成分		質量部	２５	１５	３０	３５	２０
	（C－２）成分		質量部	—	—	—	—	—
	（C－３）成分		質量部	—	—	—	—	—
	（C－４）成分		質量部	—	—	—	—	—
	（D）成分		質量部	２	２	２	２	２
	（E）成分		質量部	５０	７０	３０	４０	６０
	無機充填材		質量部	—	—	—	—	—
	（F）難燃剤*1		質量部	２．０	２．０	２．０	２．０	２．０
評価結果	1.耐熱性		ｻｲｸﾙ数	≧１０	≧１０	≧１０	≧１０	≧１０
	2.比誘電率(1GHz)		—	３．８	３．８	３．９	３．８	３．８
	3.金属箔接着性		kN/m	１．１	１．１	１．２	１．１	１．２
	4.ｶﾞﾗｽ転移温度		℃	１５７	１６１	１５５	１６０	１５８
	5.熱膨張率	<Tg	ppm/℃	４２	３４	４８	４３	４６
		>Tg	ppm/℃	２１１	２０２	２１７	２１５	２０８
	6.めっき付き回り性		%	８６	８７	８４	８３	８５
	7.成形性		—	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

＊１：リン原子換算量

[0077] [表2]

表2

		単位	実施例				
			6	7	8	9	10
成分	(A) 成分	質量部	55	45	30	60	45
	(B) 成分	質量部	15	45	30	20	30
	(C－1) 成分	質量部	30	10	40	20	25
	(C－2) 成分	質量部	—	—	—	—	—
	(C－3) 成分	質量部	—	—	—	—	—
	(C－4) 成分	質量部	—	—	—	—	—
	(D) 成分	質量部	2	2	2	0.5	5
	(E) 成分	質量部	50	50	50	50	50
	無機充填材	質量部	—	—	—	—	—
	(F) 難燃剤*1	質量部	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
評価結果	1. 耐熱性	サイクル数	≧10	≧10	≧10	≧10	≧10
	2. 比誘電率(1GHz)	—	3.8	3.9	3.8	3.8	3.8
	3. 金属箔接着性	kN/m	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
	4. ガラス転移温度	℃	160	156	155	160	158
	5. 熱膨張率 <Tg	ppm/℃	48	42	48	44	45
	5. 熱膨張率 >Tg	ppm/℃	210	211	212	210	206
	6. めっき付き回り性	%	83	86	85	83	85
	7. 成形性	—	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

＊1：リン原子換算量

[0078] [表3]

表3

			単位	実施例		
				11	12	13
成分	(A) 成分		質量部	45	45	45
	(B) 成分		質量部	30	30	30
	(C－1) 成分		質量部	—	—	—
	(C－2) 成分		質量部	25	—	—
	(C－3) 成分		質量部	—	25	—
	(C－4) 成分		質量部	—	—	25
	(D) 成分		質量部	2	2	2
	(E) 成分		質量部	50	50	50
	無機充填材		質量部	—	—	—
	(F) 難燃剤*1		質量部	2．0	2．0	2．0
評価結果	1. 耐熱性		ｻｲｸﾙ数	≧10	≧10	≧10
	2. 比誘電率(1GHz)		—	3．9	3．8	4．0
	3. 金属箔接着性		kN/m	1．1	1．0	1．1
	4. ｶﾞﾗｽ転移温度		℃	160	161	160
	5. 熱膨張率	<Tg	ppm/℃	44	43	44
		>Tg	ppm/℃	209	211	215
	6. めっき付き回り性		%	81	82	88
	7. 成形性		—	異常なし	異常なし	異常なし

＊1：リン原子換算量

[0079]

[表4]

表4

			単位	比較例					
				1	2	3	4	5	6
成分	(A) 成分		質量部	10	70	60	25	60	30
	(B) 成分		質量部	50	15	10	60	35	20
	(C－1) 成分		質量部	40	15	30	15	5	50
	(C－2) 成分		質量部	—	—	—	—	—	—
	(C－3) 成分		質量部	—	—	—	—	—	—
	(C－4) 成分		質量部	—	—	—	—	—	—
	(D) 成分		質量部	2	2	2	2	2	2
	(E) 成分		質量部	50	50	50	50	50	50
	無機充填材		質量部	—	—	—	—	—	—
	(F) 難燃剤*1		質量部	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
評価結果	1. 耐熱性		ｻｲｸﾙ数	6	≧10	5	5	4	3
	2. 比誘電率(1GHz)		—	4.0	3.8	3.8	4.0	4.1	3.9
	3. 金属箔接着性		kN/m	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	0.9
	4. ｶﾞﾗｽ転移温度		℃	151	157	150	149	154	157
	5. 熱膨張率	<Tg	ppm/℃	51	49	50	51	46	51
		>Tg	ppm/℃	231	210	231	230	213	232
	6. めっき付き回り性		%	85	84	89	83	85	89
	7. 成形性		—	異常なし	かすれボイド	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

＊1：リン原子換算量

[0080]

[表5]

表５

			単位	比較例				
				7	8	9	10	11
成分	（A）成分		質量部	45	45	50	60	40
	（B）成分		質量部	35	35	30	20	30
	（C－1）成分		質量部	20	20	20	20	30
	（C－2）成分		質量部	—	—	—	—	—
	（C－3）成分		質量部	—	—	—	—	—
	（C－4）成分		質量部	—	—	—	—	—
	（D）成分		質量部	2	2	0．2	8	2
	（E）成分		質量部	20	80	50	50	—
	無機充填材		質量部	—	—	—	—	50
	（F）難燃剤*1		質量部	2．0	2．0	2．0	2．0	2．0
評価結果	1.耐熱性		ｻｲｸﾙ数	≧10	≧10	≧10	3	≧10
	2.比誘電率(1GHz)		—	3．8	3．9	3．8	3．9	3．8
	3.金属箔接着性		kN/m	1．0	1．0	0．9	1．1	1．1
	4.ｶﾞﾗｽ転移温度		℃	159	158	157	157	156
	5.熱膨張率	<Tg	ppm/℃	58	32	55	43	48
		>Tg	ppm/℃	259	204	215	211	210
	6.めっき付き回り性		%	85	83	84	82	57
	7.成形性		—	異常なし	かすれボイド	異常なし	異常なし	異常なし

＊1：リン原子換算量

[0081] 実施例では、リフローはんだ耐熱性が耐熱要求レベル以上の１０サイクル以上を達成し、低比誘電率、高金属箔接着性及び高ガラス転移温度が得られ、且つ低熱膨張性を示した。また、壁面からのガラスクロスの飛び出しや、適度な粗化形状を有すことから、良好なめっき付き回り性を有していることを確認した。成形性においても、樹脂の埋め込み性は良好であり、かすれ及びボイド等の異常は確認されなかった。それらの中でも、実施例１～１０においては、実施例１１～１３よりも、比誘電率及び金属箔接着性がより良好

であり、その他の特性も安定して発現していた。

一方、（Ａ）成分の含有量が１０質量部である比較例１は、耐熱性、比誘電率、ガラス転移温度、熱膨張率の結果が不十分であり、また、（Ａ）成分の含有量が７０質量部である比較例２は、熱硬化性樹脂組成物の高粘度化により成形性が十分ではない。（Ｂ）成分の含有量が１０質量部である比較例３は、耐熱性の低下が著しく、ガラス転移温度は低下し、熱膨張率が高まった。（Ｂ）成分の含有量が６０質量部である比較例４では、耐熱性の低下が著しく、ガラス転移温度は低下し、さらに比誘電率及び熱膨張率が高まった。（Ｃ）成分の含有量が５質量部である比較例５は、耐熱性の低下が起こり、且つ比誘電率が高まり、（Ｃ）成分の含有量が５０質量部である比較例６は、耐熱性及び金属箔接着性の低下が顕著となり、熱膨張率も高まった。（Ｅ）成分の含有量が２０質量部である比較例７は、熱膨張率が高まり、（Ｅ）成分の含有量が８０質量部である比較例８は成形性が不十分となった。（Ｄ）成分の含有量が０．２質量部である比較例９は、金属箔接着性が低下し、（Ｄ）成分の含有量が８質量部である比較例１０は耐熱性が悪化した。

また、無機充填材として、アミノシラン系カップリング剤で処理されていないシリカを用いた比較例１１では、デスミア溶解量が大きくなり、レーザ穴壁面の凹凸及びガラスクロスの飛び出しが大きい穴形状となる傾向にあり、めっき付き回り性が大幅に低下した。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるプリプレグ及び該プリプレグを含有してなる積層板は、高耐熱性、低比誘電率、高金属箔接着性、高ガラス転移温度及び低熱膨張性を有し、且つ成形性及びめっき付き回り性に優れるため、電子機器用のプリント配線板として有用である。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）Ｎ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物１５～６５質量部、

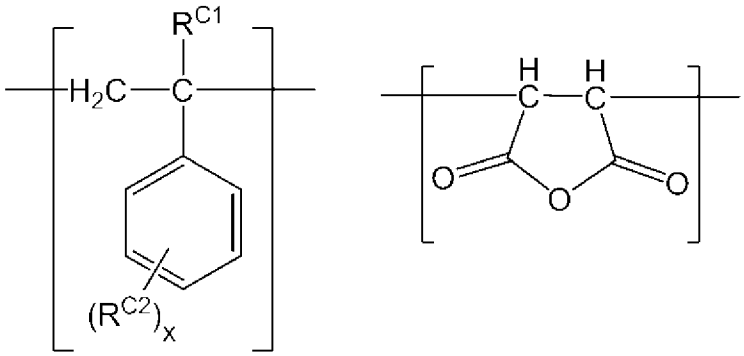
（Ｂ）１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂１５～５０質量部、

（Ｃ）芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位とを有する共重合樹脂１０～４５質量部（但し、（Ａ）～（Ｃ）成分の総和は１００質量部である。）、

及び前記（Ａ）～（Ｃ）成分の総和１００質量部に対して、（Ｄ）ジシアンジアミド０．５～６質量部及び（Ｅ）アミノシラン系カップリング剤で処理されたシリカ３０～７０質量部を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記（Ｃ）成分が、下記一般式（Ｃ－ｉ）で表される構造単位と下記式（Ｃ－ｉｉ）で表される構造単位とを有する共重合樹脂である、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



(C-i) (C-ii)

（式中、R^{C1}は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基であり、R^{C2}は、炭素数１～５のアルキル基、炭素数２～５のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、水酸基又は（メタ）アクリロイル基である。ｘは、０～３の整数である。但し、ｘが２又は３である場合、複数のR^{C2}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。）

[請求項3] 前記一般式（Ｃ－ｉ）中、R^{C1}が水素原子であり、且つｘが０である、請求項２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ｃ）成分において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位の含有比率［芳香族ビニル化合物に由来する構造単位／無水マレイン酸に由来する構造単位］（モル比）が２～９である、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記（Ｃ）成分において、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と無水マレイン酸に由来する構造単位の含有比率［芳香族ビニル化合物に由来する構造単位／無水マレイン酸に由来する構造単位］（モル比）が３～７である、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記（Ｃ）成分の重量平均分子量が４，５００～１８，０００である、請求項１～５のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記（Ｃ）成分の重量平均分子量が９，０００～１３，０００である、請求項１～６のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記（Ａ）成分が、さらに酸性置換基を有する、請求項１～７のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記（Ｂ）成分が、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、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、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂である、請求項１～８のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] さらに（Ｆ）難燃剤を含有してなる、請求項１～９のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるプリプレグ。

[請求項12] 請求項１１に記載のプリプレグと金属箔とを含有してなる積層板。

[請求項13] 請求項１１に記載のプリプレグ又は請求項１２に記載の積層板を含

有してなるプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01)i, *C08G59/56*(2006.01)i, *C08J5/24*(2006.01)i, *C08K3/36*(2006.01)i, *C08K5/315*(2006.01)i, *C08K5/50*(2006.01)i, *C08K9/06*(2006.01)i, *C08L35/06*(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J5/24, 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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
Y	WO 2009/081601 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; paragraphs [0022] to [0032], [0039], [0041], [0070]; examples 17, 20 & US 2010/0279129 A1 claims; paragraphs [0023] to [0036], [0049], [0052], [0087]; examples 17, 20 & EP 2226349 A1 & CN 101910241 A & HK 1151548 A & KR 10-2010-0105839 A & TW 200927808 A & CN 102675598 A & TW 201510018 A & KR 10-2016-0006248 A	1-13

☒ 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
26 August 2016 (26.08.16)	06 September 2016 (06.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-229363 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraphs [0024] to [0035], [0042], [0044], [0059]; examples 1, 2; comparative examples 1, 2 (Family: none)	1-13
Y	JP 2003-286332 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 October 2003 (10.10.2003), claims; paragraphs [0001] to [0005]; examples (Family: none)	1-13
Y	JP 2010-53334 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraphs [0007] to [0010], [0135], [0140], [0145], [0152], [0200]; examples 1, 6 to 9 (Family: none)	1-13
Y	JP 1-271235 A (Toshiba Chemical Corp.), 30 October 1989 (30.10.1989), page 4, upper left column, line 16 to upper right column, line 6; examples 1 to 4; comparative examples 1, 2 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６６１２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L63/00(2006.01)i, C08G59/56(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/315(2006.01)i, C08K5/50(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L35/06(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.　C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J5/24, 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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
Y	WO 2009/081601 A1 (日立化成工業株式会社) 2009.07.02, 請求の範囲, [0022]-[0032], [0039], [0041], [0070], 実施例 17, 20 & US 2010/0279129 A1 請求の範囲, [0023]-[0036], [0049], [0052], [0087], 実施例 17, 20 & EP 2226349 A1 & CN 101910241 A & HK 1151548 A & KR 10-2010-0105839 A & TW 200927808 A & CN 102675598 A & TW 201510018 A & KR 10-2016-0006248 A	1-13

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．０８．２０１６	０６．０９．２０１６

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）　４Ｊ　５８１２
今井　督
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
Y	JP 2012-229363 A（日立化成工業株式会社）2012.11.22,［特許請求の範囲］,［0024］-［0035］,［0042］,［0044］,［0059］,実施例 1,2,比較例 1,2（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 2003-286332 A（日立化成工業株式会社）2003.10.10,［特許請求の範囲］,［0001］-［0005］,［実施例］（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 2010-53334 A（積水化学工業株式会社）2010.03.11,［特許請求の範囲］,［0007］-［0010］,［0135］,［0140］,［0145］,［0152］,［0200］,実施例 1,6-9（ファミリーなし）	1-13
Y	JP 1-271235 A（東芝ケミカル株式会社）1989.10.30, 第 4 頁左上欄第 16 行-右上欄第 6 行,実施例 1-4,比較例 1,2（ファミリーなし）	1-13