

(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
2019年10月31日(31.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/208129 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 79/04 (2006.01) *C08L 35/00* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *H01L 23/14* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/014704

(22) 国際出願日: 2019年4月2日(02.04.2019)

(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 2018-086681 2018年4月27日(27.04.2018) 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).

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 中住 宜洋 (NAKAZUMI, 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). 高野 健太郎 (TAKANO, Kentaro); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: THERMOSETTING COMPOSITION, PREPREG, METAL FOIL-CLAD LAMINATE, RESIN SHEET, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 熱硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板

(57) Abstract: This thermosetting composition comprises a thermosetting compound and hexagonal boron nitride D. The thermosetting compound comprises a cyanate ester compound A and/or a maleimide compound B and a modified polyphenylene ether C having, on at least one terminal, a substituent having carbon-carbon unsaturated double bond. The content of the hexagonal boron nitride D is 0.1-25 parts by mass per 100 parts by mass of the thermosetting compound.

(57) 要約: 熱硬化性化合物と、六方晶窒化ホウ素Dと、を含み、前記熱硬化性化合物が、シアン酸エステル化合物A及び/又はマレイミド化合物Bと、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を少なくとも一つの末端に有する変性ポリフェニレンエーテルCとを含有し、前記六方晶窒化ホウ素Dの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、0.1質量部以上25質量部以下である、熱硬化性組成物。



WO 2019/208129 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、通信機器、通信機、パーソナルコンピューター等に用いられる半導体の高集積化、微細化が進んでいる。このような半導体に用いられるプリント配線板を製造するための積層板は、高いレベルの特性を有することが求められている。求められる特性としては、主に、ピール強度、吸湿耐熱性、低誘電率、低誘電正接、熱伝導率、ドリル加工性等が挙げられる。

[0003] 上記特性が向上したプリント配線板を得るために、プリント配線板の材料として用いられる樹脂組成物の検討が行われている。特許文献1には、所定の反応性官能基を有するアリル基含有化合物と、マレイミド化合物とを有する樹脂組成物が開示されている。この文献には、上記アリル基含有化合物を含むことにより、樹脂組成物は、低誘電率、熱伝導率、銅箔ピール強度、及び吸湿耐熱性を含む特性を向上できることが開示されている。

[0004] 特許文献2には、エポキシ樹脂と、無機充填材と、ポリブタジエン骨格を有する樹脂と、所定の無機充填材とを含むプリント配線板用エポキシ樹脂組成物が開示されている。この文献には、上記の各成分を含むエポキシ樹脂組成物を用いて金属箔張積層体を製造すると、得られる金属箔張積層体は、ドリル及びレーザー孔開け加工性並びに銅箔の引き剥がし強度を含む特性を向上できることが開示されている。この文献の実施例5及び6には、エポキシ樹脂、シアネート樹脂及びポリブタジエン骨格を有する樹脂並びに鱗片状窒化ホウ素を組み合わせ、鱗片状窒化ホウ素の含有量が、上記各樹脂の総量1

00質量部に対し100質量部である樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献3には、熱硬化性樹脂及び無機充填材を有する樹脂組成物において、樹脂組成物中の無機充填材の含有量が所定の範囲内であり、無機充填材中の特定の無機充填材の含有量が所定の範囲内である樹脂組成物が開示されている。この文献には、上記の構成を備えることにより、樹脂組成物は、ドリル加工性を含む特性に優れることが開示されている。この文献の実施例3には、熱硬化性樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂と、特定の無機充填材として六方晶窒化ホウ素とを組み合わせしており、六方晶窒化ホウ素の含有量は、熱硬化性樹脂、硬化剤及び硬化促進剤100質量部に対し、約14質量部であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO2017/006891パンフレット

特許文献2：特開2012-131947号公報

特許文献3：特開2009-138075号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1では、ドリル加工性を向上させることについて検討されておらず、特許文献3では、ピールめっき強度を向上させることについて検討されていない。

[0008] 一方、特許文献2では、実施例5及び6のように、エポキシ樹脂、シアネート樹脂及びポリブタジエン骨格を有する樹脂並びに鱗片状窒化ホウ素を所定の割合で組み合わせると、ドリル加工性及び銅箔引き剥がし強度が優れることが開示されている。通常、特許文献2の段落0005に記載のように六方晶窒化ホウ素の含有量を大きくすると、銅箔引き剥がし強度が低下すると考えられる。これに対し、この文献の樹脂組成物は、ポリブタジエン骨格を有する樹脂はゴム弾性を有するため、この樹脂を含有することにより、六方

晶窒化ホウ素の含有量を大きくすることに起因する銅箔引き剥がし強度の低下の問題を解決している。しかしながら、ゴム弾性を有する樹脂の含有量を大きくすると、吸湿耐熱性が十分ではないという問題がある。

[0009] そこで、本発明の目的は、ピール強度、吸湿耐熱性、誘電正接、熱伝導率、成形性及びドリル加工性に優れる熱硬化性組成物、並びに、該熱硬化性組成物を用いたプリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート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

[0010] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の熱硬化性化合物と、六方晶窒化ホウ素とを組み合わせ、かつ熱硬化性化合物に対する六方晶窒化ホウ素の含有量を所定範囲内とすることにより、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

熱硬化性化合物と、

六方晶窒化ホウ素Dと、を含み、

前記熱硬化性化合物が、シアン酸エステル化合物A及び/又はマレイミド化合物Bと、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を少なくとも一つの末端に有する変性ポリフェニレンエーテルCとを含有し、

前記六方晶窒化ホウ素Dの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、0.1質量部以上25質量部以下である、

熱硬化性組成物。

[2]

前記六方晶窒化ホウ素D以外の無機充填材Eを更に含み、

前記無機充填材Eが、酸化アルミニウム、ベーマイト、タルク、シリカ及びマイカからなる群より選ばれる1種以上を含有する、

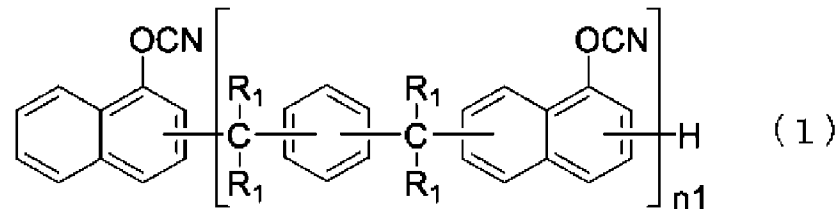
[1]に記載の熱硬化性組成物。

[3]

前記シアン酸エステル化合物Aが、下記式（1）で表されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び下記式（2）で表されるビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の少なくとも一方のシアン酸エステル化合物を含有する、

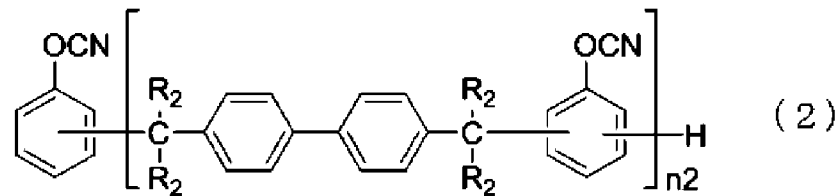
〔1〕又は〔2〕記載の熱硬化性組成物。

[化1]



（式中、 R_1 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_1 は、1～50の整数を表す。）

[化2]



（式中、 R_2 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_2 は、1～50の整数を表す。）

〔4〕

前記シアン酸エステル化合物Aの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、1～90質量部である、

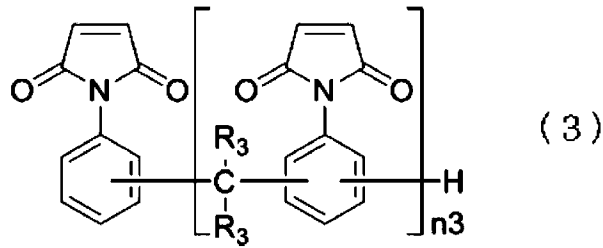
〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

〔5〕

前記マレイミド化合物Bが、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（3）で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる1種以上を含有する、

〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[化3]



(式中、 R_3 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_3 は、1以上の整数を表す。)

[6]

前記マレイミド化合物Bの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、1~90質量部である、

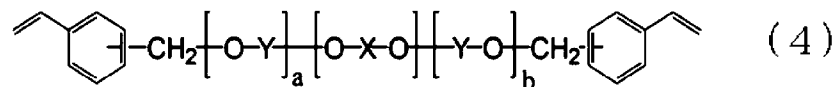
[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[7]

前記変性ポリフェニレンエーテルCが、下記式(4)で表される化合物を含有する、

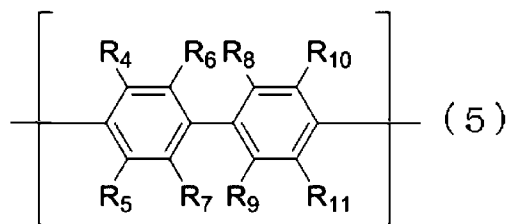
[1] ~ [6] のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[化4]



(式中、Xは、下記式(5)又は下記式(6)で表される基を表し、Yは、各々独立して、下記式(7)で表される基を表し、a及びbは、各々独立して、0~100の整数を表し、a及びbの少なくとも一方は1以上である。)

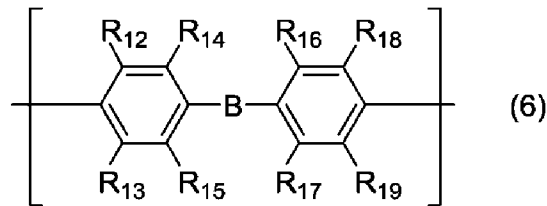
[化5]



(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_{10} 、及び R_{11} は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_7 、 R_8 、及び R_9 は、各々

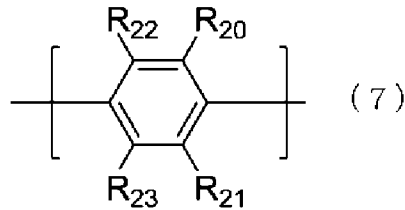
独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表す。)

[化6]



(式中、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、及び R_{19} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表し、 $-B-$ は、炭素数 1～20 である、直鎖状、分岐状又は環状の 2 価の炭化水素基を表す。)

[化7]



(式中、 R_{20} 及び R_{21} は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_{22} 及び R_{23} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又はフェニル基を表す。)

[8]

前記変性ポリフェニレンエーテルCの含有量が、前記熱硬化性化合物 100 質量部に対して、1～90 質量部である、

[1]～[7]のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[9]

前記無機充填材Eの含有量が、前記熱硬化性化合物 100 質量部に対して、1～1600 質量部である、

[2]～[8]のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[10]

前記六方晶窒化ホウ素Dの含有量が、前記熱硬化性化合物 100 質量部に

対して、0.3質量部以上1.5質量部以下である、

〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の熱硬化性組成物。

〔11〕

基材と、

該基材上に含浸又は塗布された〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物と、を有する、

プリプレグ。

〔12〕

少なくとも1枚以上積層された〔11〕に記載のプリプレグと、
該プリプレグの片面又は両面に配置された金属箔と、を有する、
金属箔張積層板。

〔13〕

支持体と、

該支持体の表面に配置された〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物と、を有する、

樹脂シート。

〔14〕

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〕～〔10〕のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物
を含む、

プリント配線板。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ピール強度、吸湿耐熱性、誘電正接、熱伝導率、成形性及びドリル加工性に優れる熱硬化性組成物、並びに、該熱硬化性組成物を用いたプリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 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。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。

[0014] [熱硬化性組成物]

本実施形態の熱硬化性組成物は、熱硬化性化合物と、六方晶窒化ホウ素Dと、を含み、熱硬化性化合物が、シアン酸エステル化合物A及び/又はマレイミド化合物Bと、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を少なくとも一つの末端に有する変性ポリフェニレンエーテルCとを含有する。六方晶窒化ホウ素Dの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対して、0.1質量部以上25質量部以下である。本明細書において、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を少なくとも一つの末端に有する変性ポリフェニレンエーテルCを単に「変性ポリフェニレンエーテルC」ともいう。

[0015] 本実施形態の熱硬化性組成物は、上記の構成を備えることにより、プリント配線板用材料（例えば、積層板、金属箔張積層板）等に用いると、優れたピール強度、吸湿耐熱性、低誘電正接、成形性及びドリル加工性を同時に満たすことができる。また、本実施形態の熱硬化性組成物は、上記の構成を備えることにより、プリント配線板用材料等に用いると、例えば、高い熱伝導率が得られる。

[0016] [熱硬化性化合物]

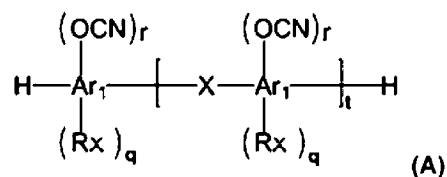
本実施形態の熱硬化性化合物は、シアン酸エステル化合物A及び/又はマレイミド化合物Bと、変性ポリフェニレンエーテルCと、を必須の構成要素として含有する。熱硬化性化合物は、シアン酸エステル化合物A及び/又はマレイミド化合物B並びに変性ポリフェニレンエーテルCのみで構成されてもよく、熱硬化性を有する他の化合物を更に含有してもよい。

[0017] [シアン酸エステル化合物A]

本実施形態のシアン酸エステル化合物Aとしては、シアナト基を少なくとも1つ有する化合物であれば特に制限されない。このなかでも、芳香族基の水素原子の少なくとも1つがシアナト基により置換された構造を有する化

物が好ましい。このようなシアン酸エステル化合物Aとしては、特に制限されないが、例えば、下記式(A)で表される化合物が挙げられる。

[0018] [化8]



[0019] 上記式(A)中、 Ar_1 は、各々独立して、芳香環を表す。上記芳香環としては、特に限定されないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環が挙げられる。 R_x は、各々独立して、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、又は炭素数1~4のアルコキシル基を表す。 R_x におけるアリール基は置換基を有していてもよい。 Ar_1 及び R_x における置換基の結合位置は、任意であってもよい。 r は、 Ar_1 に結合するシアナト基の数を表し、各々独立して、1~3の整数を表す。 q は、 Ar_1 に結合する R_x の数を表し、各々独立して、 Ar_1 がベンゼン環の場合は、 $4-r$ 、ナフタレン環のときは $6-r$ 、2つのベンゼン環が単結合した環の場合は、 $8-r$ である。 t は、繰り返し単位数の平均値を表し、0~50の範囲であってもよい。 X は、各々独立して、単結合、水素原子がヘテロ原子に置換されてもよい炭素数1~50の2価の有機基、窒素数1~10の2価の有機基、カルボニル基($-\text{CO}-$)、カルボキシ基($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)、カルボニルジオキサイド基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)、スルホニル基($-\text{SO}_2-$)、2価の硫黄原子又は2価の酸素原子のいずれかを表す。

[0020] R_x における炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状若しくは分岐状又は環状の構造を有してもよい。炭素数1~6のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t ert-ブチル基、 n -ペンチル基、1-エチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、置換基を有してもよく、置換基

を有するアルキル基としては、トリフルオロメチル基が挙げられる。

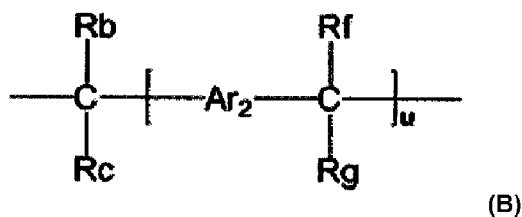
[0021] R_xにおける炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらのアリール基は、置換基を有してもよく、置換基を有するアリール基としては、キシリル基、メシチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-、*m*-又は*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及び*o*-、*m*-又は*p*-トリル基が挙げられる。

[0022] R_xにおける炭素数1～4のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、及び*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

[0023] Xにおける窒素数1～10の2価の有機基としては、例えば、式-N-R-Nで表される基（式中、Rは2価の有機基を表す。）、イミノ基、ポリイミド基が挙げられる。

[0024] Xの有機基としては、下記式（B）又は下記式（C）で表される構造が挙げられる。

[0025] [化9]

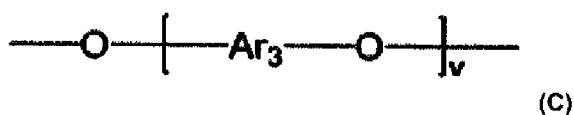


[0026] 上記式（B）中、Ar₂は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表し、uが2以上の場合、互いに同一であってもよく異なってもよい。各芳香環は、置換基を有していてもよく、置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、トリフルオロメチル基、又は1つ以上のフェノール性水酸基を有するアリール基を表す。アルキル基としては、R_xにおける上記アルキル基として例示したアルキル基が挙げられ、アリール基としては、R_xにおける上記アリール基として例示したアリール基が挙げられる。

[0027] R b、R c、R f 及び R g は、各々独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、トリフルオロメチル基、又はフェノール性水酸基を少なくとも 1 つ有するアリール基を表す。アルキル基としては、R x における上記アルキル基として例示したアルキル基が挙げられ、アリール基としては、R x における上記アリール基として例示したアリール基が挙げられる。

u は、0～5 の整数を表す。

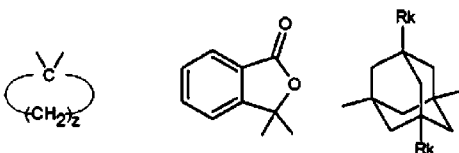
[0028] [化10]



[0029] 上記式 (C) 中、Ar₃ は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表し、v が 2 以上の場合、互いに同一であってもよく異なってもよい。各芳香環は、置換基を有していてもよく、置換基としては、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、トリフルオロメチル基、又は 1 つ以上のフェノール性水酸基を有するアリール基を表す。アルキル基としては、R x における上記アルキル基として例示したアルキル基が挙げられ、アリール基としては、R x における上記アリール基として例示したアリール基が挙げられる。v は、0～5 の整数を表す。

[0030] また、2 価の有機基としては、例えば、下記式で表される基であってもよい。

[0031] [化11]



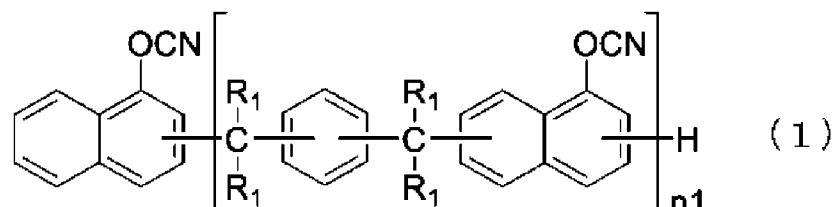
[0032] 上記式中、z は 4～7 の整数を表す。R k は、各々独立して、水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

[0033] 式 (A) で表される化合物の具体例としては、特開 2017-20096 号公報の段落 0039 に記載の化合物が挙げられる。これらの中でも、シ

アン酸エステル化合物Aは、高いガラス転移温度（以下、「高T_g」ともいう。）、低誘電特性、及び難燃性をバランスよく向上させる観点から、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、及びアダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及びビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる1種以上であることがより好ましい。

[0034] ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物は、高T_g、低誘電特性及び難燃性をバランスよく向上させる観点から、下記式（1）で表される化合物であることが好ましい。

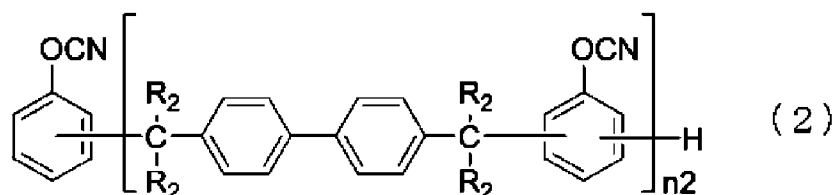
[0035] [化12]



[0036] 上記式（1）中、R₁は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、n₁は、1～50の整数を表し、好ましくは1～30の整数を表し、より好ましくは1～10の整数を表す。

[0037] ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物は、高T_g、低誘電特性、ピール強度及び難燃性をバランスよく向上させる観点から、下記式（2）で表される化合物であることが好ましい。

[0038] [化13]



[0039] 上記式（2）中、R₂は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、n

2は、1～50の整数を表し、好ましくは1～30の整数を表し、より好ましくは1～10の整数を表す。

[0040] 本実施形態のシアン酸エステル化合物Aの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対し、好ましくは1～90質量部であり、より好ましくは5～85質量部であり、さらに好ましくは10～80質量部である。シアン酸エステル化合物Aの含有量が上記範囲内であることにより、誘電特性（誘電率、誘電正接）を維持しながら、T_g及び難燃性がより向上傾向にある。

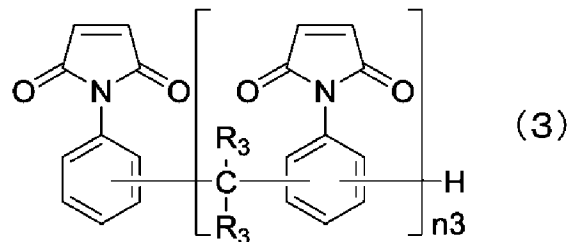
[0041] 本実施形態のシアン酸エステル化合物Aの調製方法としては、特に限定されず、例えば、水酸基を有する化合物とハロゲン化シアンを反応させる方法が挙げられる。より具体的には、1つ以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、塩化シアンや臭化シアンなどのハロゲン化シアンと、を塩基性化合物存在下で反応させ、フェノール性水酸基の水素原子をシアネート化させる方法が挙げられる。より詳細には、米国特許第3553244号、特許第3319061号、特許第3905559号、及び特許第4055210号、特許第2991054号、及び特許第5026727号等を参照できる。なお、式(X)で表される化合物（前駆体化合物B）は、公知の方法（例えば、特許第2808034号公報及び特許第3351029号公報に記載された方法等）に従って調製できる。

[0042] [マレイミド化合物B]

本実施形態のマレイミド化合物Bとしては、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されない。マレイミド化合物Bとしては、例えば、フェニルメタンマレイミド、m-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、ビス(3-エチル-5-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、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6'-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド

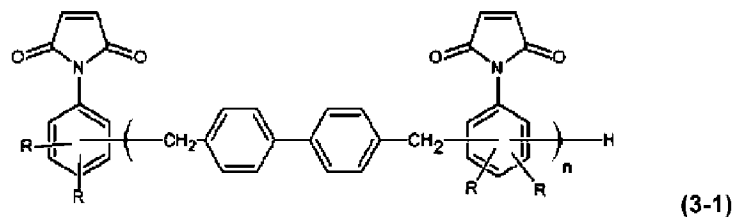
、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド、ノボラック型マレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド、及びこれらのマレイミド化合物のプレポリマー、若しくはマレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマー、及び下記式(3)で表されるマレイミド化合物、下記式(3-1)で表されるマレイミド化合物が挙げられる。これらのマレイミド化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0043] [化14]



[0044] 上記式(3)中、 R_3 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_3 は、1以上の整数を表す。 n_3 は、好ましくは1~30の整数を表し、より好ましくは1~10の整数を表す。式(3)で表される化合物としては、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン等が挙げられる。

[0045] [化15]



[0046] 上記式(3-1)中、 R は、各々独立して、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又はフェニル基を表し、 n は、平均値であり、 $1 < n \leq 5$ を表す。

[0047] これらの中でも、耐熱性の観点から、マレイミド化合物は、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、及び上記式(3)で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる1種以上を含有することが好ましい。

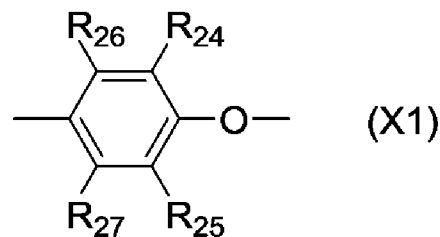
[0048] マレイミド化合物Bは、公知の方法で調製してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、大和化成工業株式会社製品の「BM11000」、「BM12000」、「BM13000」、「BM14000」、「BM15100」、ケイ・アイ化成株式会社製品の「BM1」、「BM1-70」、「BM1-80」、日本化薬株式会社製品の「MIR-3000」等が挙げられる。

[0049] 本実施形態のマレイミド化合物Bの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対して、好ましくは1~90質量部であり、より好ましくは5~85質量部であり、さらに好ましくは10~80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。

[0050] [変性ポリフェニレンエーテルC]

変性ポリフェニレンエーテルCは、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を少なくとも一つの末端に有するポリフェニレンエーテルである。本明細書にいう「ポリフェニレンエーテル」とは、下記式(X1)で表されるポリフェニレンエーテル骨格を有する化合物をいう。

[0051] [化16]



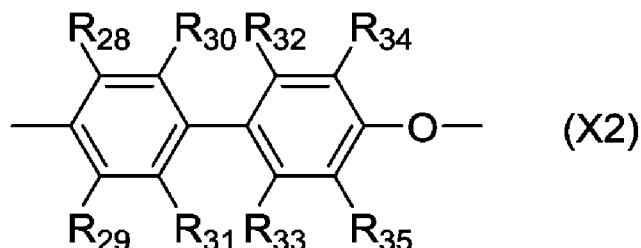
(式(X1)中、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、及び R_{27} は、各々独立して、炭素数1~6のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、又は水素原子を表す。)

[0052] 炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び*n*-ヘキシル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

[0053] 変性ポリフェニレンエーテルCは、下記式(X2)で表される繰り返し単

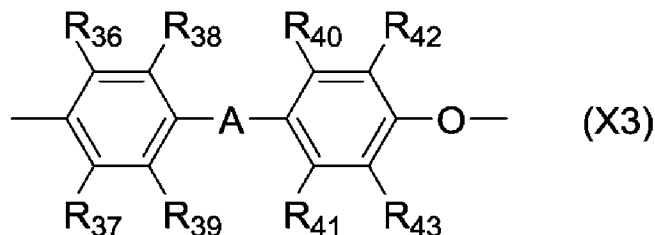
位及び／又は下記式（X3）で表される繰り返し単位を更に含んでもよい。

[化17]



[0054] 上記式（X2）中、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{34} 、及び R_{35} は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。 R_{31} 、 R_{32} 、及び R_{33} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び*n*-ヘキシル基が挙げられる。

[0055] [化18]



[0056] 上記式（X3）中、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} は、各々独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。 $-A-$ は、炭素数1～20である、直鎖状、分岐状又は環状の2価の炭化水素基を表す。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基及び*n*-ヘキシル基が挙げられる。

[0057] 上記ポリフェニレンエーテルの構造の少なくとも一部が、ビニルベンジル基等のエチレン性不飽和基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、及びシリル基等の官能基で修飾されていてもよい。なお

、これらの官能基は1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。末端が水酸基であるポリフェニレンエーテルとしては例えば、SABICイノベティブプラスチック社製SA90等が挙げられる。

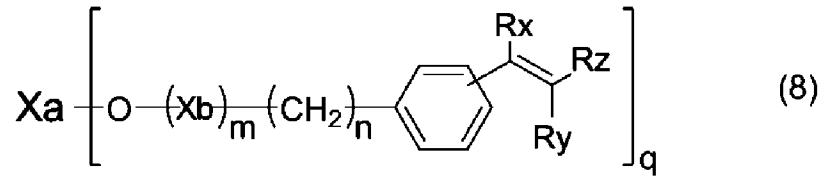
[0058] 変性ポリフェニレンエーテルCの製造方法は、公知の方法を適用できる。製造方法の具体例としては、例えば、ビニルベンジル基で官能基化されたものは、2官能フェニレンエーテルオリゴマーとビニルベンジルクロライドを溶剤に溶解させ、加熱攪拌下で塩基を添加して反応させた後、樹脂を固形化することにより製造する方法が挙げられる。カルボキシル基で官能基化されたものは、例えばラジカル開始剤の存在下又は非存在下において、ポリフェニレンエーテルに不飽和カルボン酸やその官能基化された誘導体を溶融混練し、反応させることによって製造される。あるいは、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸やその官能的誘導体とをラジカル開始剤存在下又は非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造される。

[0059] ポリフェニレンエーテルCは、ポリフェニレンエーテルの少なくとも一つの末端に炭素-炭素不飽和二重結合（例えば、エチレン性不飽和基）を有する置換基を有し、両末端に炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を有することが好ましい。エチレン性不飽和基としては、エテニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、シクロペンテニル基及びシクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基、ビニルベンジル基及びビニルナフチル基等のアルケニルアリール基が挙げられ、ビニルベンジル基が好ましい。両末端の2つのエチレン性不飽和基は、同一の官能基であってもよいし、異なる官能基であってもよい。

[0060] 変性ポリフェニレンエーテルCとして下記式（8）で表される構造が挙げられる。

[0061]

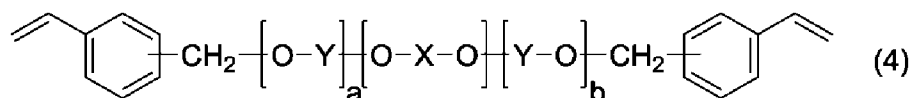
[化19]



(式(8)中、Xaは、q個の芳香族炭化水素基を表し、Xbは、各々独立して、2個のポリフェニレンエーテル部位を表し、Rx、Ry、及びRzは、各々独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、mは、Xbの繰り返し単位数であり、1~100の整数を表し、nは、1~6の整数を表し、qは、1~4の整数を表す。nは1以上4以下の整数であることが好ましく、nは1又は2であることがより好ましく、nは1であることが更に好ましい。qは、1以上3以下の整数であることが好ましく、qは1又は2であることがより好ましく、qは2であることが更に好ましい)

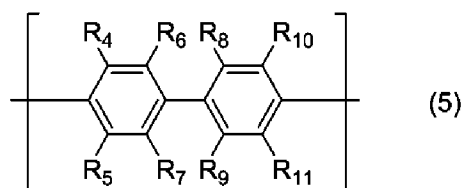
[0062] 本実施形態の変性ポリフェニレンエーテルCは、下記式(4)で表されることが好ましい。

[0063] [化20]



[0064] 上記式(4)中、Xは、下記式(5)又は下記式(6)で表される基を表し、Yは、各々独立して、下記式(7)で表される基を表し、a及びbは、各々独立して、0~100の整数を表し、a及びbの少なくとも一方は1以上である。

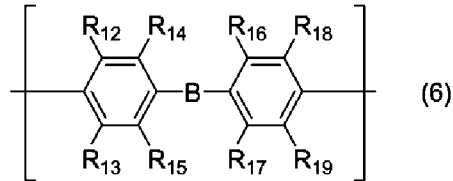
[0065] [化21]



[0066] 上記式(5)中、R₄、R₅、R₆、R₁₀、及びR₁₁は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、又はフェニル基を表し、R₇、R₈、及び

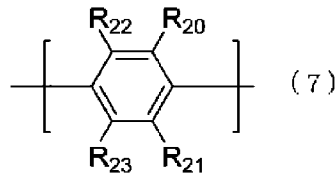
R₉は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。

[0067] [化22]



[0068] 上記式(6)中、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を表す。-B-は、炭素数1～20である直鎖状、分岐状又は環状の2価の炭化水素基を表す。

[0069] [化23]



[0070] 上記式(7)中、R₂₀及びR₂₁は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表し、R₂₂及びR₂₃は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。

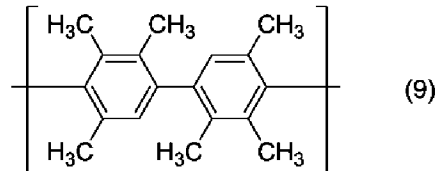
[0071] 式(6)中の-B-で表される2価の炭化水素基としては、特に限定されず、例えば、メチレン、エチリデン、1-メチルエチリデン、1,1-プロピリデン、1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)、1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)、シクロヘキシリデン、フェニルメチレン、ナフチルメチレン、1-フェニルエチリデン等の2価の炭化水素基が挙げられる。

[0072] 変性ポリフェニレンエーテルCにおいて、上記式(5)及び上記式(7)中、R₄、R₅、R₆、R₁₀、R₁₁、R₂₀、及びR₂₁は、各々独立して、炭素数1～3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、及びプロピル基)であり、上記式(5)、上記式(6)及び上記式(7)中、R₇、R₈、R₉、R

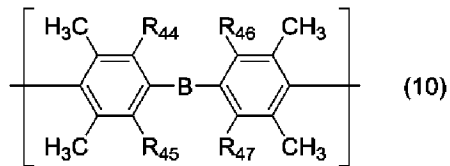
R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{22} 、及び R_{23} は、各々独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、及びプロピル基）であることが好ましい。

[0073] 変性ポリフェニレンエーテルCは、上記式(5)又は上記式(6)で表されるXが、下記式(9)、下記式(10)、又は下記式(11)で表される構造であり、上記式(7)で表されるYが、下記式(12)で表される構造及び／又は下記式(13)で表される構造であることが好ましい。上記式(7)で表されるYが、各々独立して、下記式(12)で表される構造及び下記式(13)で表される構造を表す場合、上記Yは、下記式(12)で表される構造と、下記式(13)で表される構造とが規則的に又はランダムに配列している。

[0074] [化24]

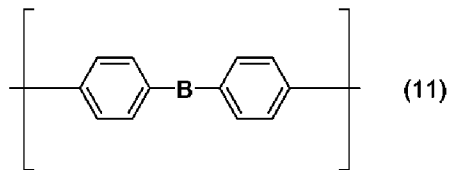


[0075] [化25]



(式(10)中、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、及び R_{47} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表す。-B-は、式(6)における-B-と同義である。)

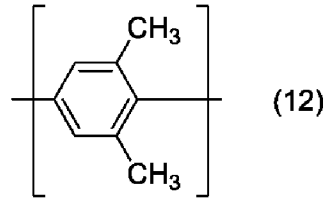
[0076] [化26]



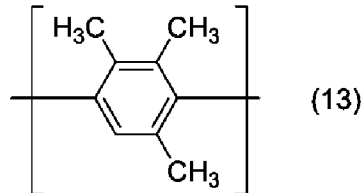
(式(11)中、-B-は、式(6)における-B-と同義である。)

[0077]

[化27]



[0078] [化28]



[0079] 本実施形態の熱硬化性組成物において、変性ポリフェニレンエーテルCは、1種類単独で用いても、構造の異なる2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0080] 変性ポリフェニレンエーテルCのGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は、500以上3000以下であることが好ましい。数平均分子量が500以上であることにより、本実施形態の熱硬化性組成物を塗膜上にする際にべたつきがより一層抑制される傾向にある。数平均分子量が3000以下であることにより、溶剤への溶解性がより一層向上する傾向にある。

[0081] 上述した本実施形態の式(4)で表される変性ポリフェニレンエーテルCの調製方法(製造方法)は、特に限定されず、例えば、2官能性フェノール化合物と1官能性フェノール化合物とを酸化カップリングして2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを得る工程(酸化カップリング工程)と、得られる2官能性フェニレンエーテルオリゴマーの末端フェノール性水酸基をビニルベンジルエーテル化する工程(ビニルベンジルエーテル化工程)とにより製造できる。また、このような変性ポリフェニレンエーテルは、例えば、三菱ガス化学(株)(OPE-2St1200など)から入手することができる。

[0082] 酸化カップリング工程では、例えば、2官能性フェノール化合物、1官能性フェノール化合物、及び触媒を溶剤に溶解させ、加熱攪拌下で酸素を吹き

込むことにより2官能性フェニレンエーテルオリゴマーを得ることができる。2官能性フェノール化合物としては、特に限定されず、例えば、2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチル-(1, 1'-ビフェノール)-4, 4'-ジオール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシフェニルメタン、及び4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジフェニルプロパンからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。1官能性フェノール化合物としては、特に限定されず、例えば、2, 6-ジメチルフェノール、及び/又は2, 3, 6-トリメチルフェノールが挙げられる。触媒としては、特に限定されず、例えば、銅塩類(例えば、CuCl、CuBr、CuI、CuCl₂、CuBr₂等)、アミン類(例えば、ジ-n-ブチルアミン、n-ブチルジメチルアミン、N, N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン、ピリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピペリジン、イミダゾール等)等が挙げられ、これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。溶剤としては、特に限定されず、例えば、トルエン、メタノール、メチルエチルケトン、及びキシレンからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0083] ビニルベンジルエーテル化工程では、例えば、酸化カップリング工程により得られた2官能フェニレンエーテルオリゴマーとビニルベンジルクロライドを溶剤に溶解させ、加熱攪拌下で延期を添加して反応させた後、樹脂を固形化することにより製造できる。ビニルベンジルクロライドとしては、特に限定されず、例えば、o-ビニルベンジルクロライド、m-ビニルベンジルクロライド、及びp-ビニルベンジルクロライドからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。塩基としては、特に限定されず、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキサイド、及びナトリウムエトキサイドからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。ビニルベンジルエーテル化工程では、反応後に残存した塩基を中和するために酸を用いてもよく、酸としては、特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、及び硝酸からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

溶剤としては、特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、塩化メチレン、及びクロロホルムからなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。樹脂を固形化する方法としては、例えば、溶剤をエバポレーションして乾固させる方法、反応液を貧溶剤と混合し、再沈殿させる方法等が挙げられる。

[0084] 変性ポリフェニレンエーテルCの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対して、好ましくは1~90質量部であり、より好ましくは5~70質量部であり、さらに好ましくは10~50質量部である。変性ポリフェニレンエーテルCの含有量が上記範囲内であることにより、誘電率及び誘電正接がより低下し、反応性が一層向上する傾向にある。

[0085] [他の熱硬化性化合物]

本実施形態の熱硬化性化合物は、シアン酸エステル化合物A、マレイミド化合物B及び変性ポリフェニレンエーテルC以外に、熱硬化性を有する他の熱硬化性化合物を含有してもよい。他の熱硬化性化合物としては、加熱により、同一の官能基同士又は異なる官能基との間で重合反応又は架橋反応を進行可能な官能基を分子中に少なくとも1つ以上有する化合物であれば特に限定されない。上記官能基としては、エポキシ基、フェノール性水酸基、アルケニル置換ナジイミド基、イソシアネート基、水酸基、アミノ基、その他重合可能な不飽和基等が挙げられる。

[0086] 他の熱硬化性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキサタン化合物、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が挙げられる。これらの他の熱硬化性化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、他の熱硬化性化合物は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、エポキシ化合物を含有することが好ましい。

[0087] [エポキシ化合物]

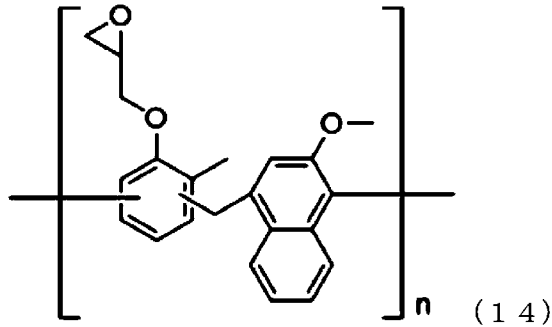
エポキシ化合物としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化

物又は樹脂であれば特に限定されない。エポキシ化合物としては、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二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。これらのエポキシ化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせることができる。これらの中でも、エポキシ化合物は、接着性、可撓性をより一層向上する観点から、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、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましく、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。

[0088] ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂としては、公知の方法で調製してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、下記式(14)に表すDIC株式会社製品の「HP9900」が挙げられる。

[0089]

[化29]



(式(14)中、 n は、1以上の整数を表し、好ましくは1～30の整数を表し、より好ましくは1～10の整数を表す。)

[0090] [フェノール化合物]

フェノール化合物としては、1分子中に2個以上のヒドロキシル基を有するフェノール化合物であれば特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラックフェノール樹脂、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、水酸基含有シリコーン樹脂類等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、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。

[0091] [オキセタン化合物]

オキセタン化合物としては、特に限定されず、例えば、オキセタン、アルキルオキセタン(例えば、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-ジメチルオキサタン等)、3-メチ

ルー3-メトキシメチルオキシタン、3,3-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキシタン、2-クロロメチルオキシタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキシタン、ビフェニル型オキシタン、OXT-101(東亜合成(株)製品)、OXT-121(東亜合成(株)製品)等が挙げられる。これらのオキシタン化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0092] [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特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ(小西化学(株)製品)、ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ(小西化学(株)製品)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ(小西化学(株)製品)等が挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0093] [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、特に限定されず、例えば、ビニル化合物(例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル等)、アクリレート類(例えば、メチル(メタ)アクリレート等)、モノ又はポリアルコールの(メタ)アクリレート類(例えば、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)、エポキシ(メタ)アクリレート類(例えば、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)、ベンゾシクロペテン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種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0094] 他の硬化性化合物の含有量は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、熱硬化性化合物100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部であり、より好ましくは0.5～5.0質量部である。

[0095] [六方晶窒化ホウ素D]

本実施形態の熱硬化性組成物は、六方晶窒化ホウ素Dを含み、六方晶窒化ホウ素Dの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対して、0.1～25質量部であり、好ましくは0.2～20質量部であり、より好ましくは0.3～15質量部であり、さらに好ましくは0.5～10質量部である。六方晶窒化ホウ素Dの含有量が上記範囲内にあることにより、ピール強度、吸湿耐熱性、低誘電率、低誘電正接、熱伝導率、ドリル加工性及び成形性に優れる。また、六方晶窒化ホウ素Dの含有量が25質量部より多くなると、ワニスゲルタイムが悪化する傾向にある。

[0096] また、特に、低周波側の誘電正接及びピール強度の観点からは、六方晶窒化ホウ素Dの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部であり、より好ましくは0.1～3質量部であり、さらに好ましくは0.1～2質量部である。

[0097] さらに、特に、高周波側の誘電正接及び熱伝導率の観点からは、六方晶窒化ホウ素Dの含有量は、熱硬化性化合物100質量部に対して、好ましくは5～25質量部であり、より好ましくは7.5～20質量部であり、さらに好ましくは8～15質量部である。

[0098] 本実施形態の六方晶窒化ホウ素Dの形状としては、特に限定されず、例えば、鱗片状、球状、楕円状、多角形状であってもよいが中でも鱗片状が好ましい。また、本実施形態の六方晶窒化ホウ素Dは、六方晶窒化ホウ素の一次粒子が凝集した凝集粉末の形態であってもよく、六方晶窒化ホウ素の表面がシランカップリング剤等により修飾処理された形態であってもよい。

[0099] 本実施形態の六方晶窒化ホウ素Dの平均粒子径は、好ましくは0.1～20 μm であり、より好ましくは0.1～10 μm であり、さらに好ましくは0.1～5 μm であり、特に好ましくは0.5～3 μm である。六方晶窒化

ホウ素Dの平均粒子径が上記範囲内であることにより、ピール強度、吸湿耐熱性、及び熱伝導率がより向上し、誘電率、誘電正接、及び熱膨張率がより低下する傾向にある。尚、ここでいう平均粒子径は、六方晶窒化ホウ素Dの一次粒子の平均粒子径を表す。平均粒子径は、例えば、レーザー回折散乱方法により測定される。

[0100] [無機充填材E]

本実施形態の熱硬化性組成物は、六方晶窒化ホウ素D以外の無機充填材Eを更に含んでもよい。無機系充填材Eとしては、特に限定されず、例えば、金属酸化物（例えば、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、酸化アルミニウム等）、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）、ペーサイト、水酸化マグネシウム等）、タルク、シリカ（例えば、熔融シリカ、天然シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ、ホワイトカーボンなど）、マイカ、金属窒化物（例えば、六方晶窒化ホウ素を除く窒化ホウ素、窒化ルミニウム、窒化アルミニウム等）、金属硫酸塩（例えば、硫酸バリウム等）、金属水和物（例えば、水酸化アルミニウム、モリブデン化合物（例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等）、亜鉛類（例えば、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等）、クレー、カオリン、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Gー20、ガラス短繊維（例えば、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。

[0101] これらの充填材は、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。これらの中でも、充填材は、金属酸化物、水酸化アルミニウム加熱処理品、タルク、シリカ及びマイカからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましく、酸化アルミニウム、ペーサイト、タルク、シリカ及びマイカからなる群より選ばれる1種以上であることがより好ましい。とりわけ、低熱膨張、低誘電率、及び低誘電正接の観点からシリカが好ましく、高

熱伝導性の観点からアルミナや窒化アルミニウムが好ましい。

- [0102] 無機充填材Eの平均粒子径は、好ましくは0.1~10 μm であり、より好ましくは0.1~5 μm であり、さらに好ましくは0.1~3 μm であり、特に好ましくは0.5~3 μm である。無機充填材Eの平均粒子径が上記範囲内であることにより、ピール強度、吸湿耐熱性、及び熱伝導率がより向上し、誘電率、誘電正接、及び熱膨張率がより低下する傾向にある。尚、ここでいう平均粒子径は、無機充填材Eの一次粒子の平均粒子径を表す。平均粒子径は、例えば、レーザー回折散乱方法により測定される。
- [0103] 無機充填材Eの含有量は、特に限定されないが、熱硬化性化合物100質量部に対して、好ましくは1~1600質量部であり、より好ましくは10~1200質量部であり、さらに好ましくは50~1000質量部であり、よりさらに好ましくは50~400質量部であり、さらにより好ましくは50~200質量部である。無機充填材Eの含有量が上記範囲内であることにより、ピール強度、吸湿耐熱性、及び熱伝導率がより向上し、誘電率、誘電正接、及び熱膨張率がより低下する傾向にある。
- [0104] また、無機充填材Eを用いる場合、六方晶窒化ホウ素Dの含有量は、無機充填材E100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部であり、より好ましくは0.2~8質量部であり、さらに好ましくは好ましくは0.3~7質量部である。無機充填材Eを用いる場合における六方晶窒化ホウ素Dの含有量が上記範囲内であることにより、ピール強度、吸湿耐熱性、及び熱伝導率がより向上し、誘電率、誘電正接、及び熱膨張率がより低下する傾向にある。
- [0105] 本実施形態の熱硬化性組成物は、有機系充填材を更に含んでもよい。有機系充填材としては、特に限定されず、例えば、ゴムパウダー（例えば、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型、コアシェル型等）、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダー等が挙げられる。
- [0106] 本実施形態の熱硬化性組成物は、シランカップリング剤及び／又は湿潤分

散剤を併用することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば、通常、無機物の表面処理用に使用されているものが好ましく、アミノシラン系化合物（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）、エポキシシラン系化合物（例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等）、ビニルシラン系化合物（例えば、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン等）、カチオンシラン系化合物（例えば、 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）、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、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0107] シランカップリング剤の含有量は、特に限定されず、例えば、熱硬化性化合物100質量部に対して、1～5質量部程度であってもよい。

[0108] 湿潤分散剤としては、例えば、通常、塗料用に使用されているものが好ましく、共重合体ベースの湿潤分散剤であることがより好ましい。湿潤分散剤の具体例としては、ビックケミージャパン（株）製品のDisperbyk-110、Disperbyk-2009、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940等が挙げられる。湿潤分散材は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0109] 湿潤分散剤の含有量は、特に限定されず、例えば、熱硬化性化合物100質量部に対して、0.5～5質量部程度であってもよい。

[0110] [硬化促進剤]

本実施形態の熱硬化性組成物は、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、有機金属塩類（例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等）、フェノール化

合物（例えば、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等）、アルコール類（例えば、1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等）、イミダゾール類（例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール等）、及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸若しくはその酸無水類の付加体等の誘導体、アミン類（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等）、リン化合物（例えば、ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ダイホスフィン系化合物等）、エポキシイミダゾールアダクト系化合物、過酸化物（例えば、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等）、アゾ化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル等）が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。

[0111] 硬化促進剤の含有量は、通常、熱硬化性化合物100質量部に対し、0.005～10質量部程度であってもよい。

[0112] 本実施形態の熱硬化性組成物は、上記の成分以外の他の熱可塑性樹脂、及びそのオリゴマー等の種々の高分子化合物、各種添加剤を含有してもよい。添加剤としては、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0113] [有機溶剤]

本実施形態の熱硬化性組成物は、有機溶剤を含有してもよい。この場合、

本実施形態の熱硬化性組成物は、上述した各種成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解又は相溶した形態（溶液又はワニス）である。有機溶剤としては、上述した各種成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解又は相溶可能な極性有機溶剤又は無極性有機溶剤であれば特に限定されない。極性有機溶剤としては、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、セロソルブ類（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、エステル類（例えば、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等）、アミド類（例えば、ジメトキシアセトアミド、ジメチルホルムアミド類等）が挙げられる。無極性有機溶剤としては、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレン等）が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0114] [用途]

本実施形態の熱硬化性組成物は、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料として好適に用いることができる。本実施形態の熱硬化性組成物は、プリプレグ、プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂シート、及びプリント配線板を構成する材料として好適に用いることができる。

[0115] (プリプレグ)

本実施形態のプリプレグは、基材と、基材上に含浸又は塗布された本実施形態の熱硬化性組成物と、を含む。本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の熱硬化性組成物を基材に含浸又は塗布させた後、120～220℃で2～15分程度乾燥させる方法等によって半硬化させることにより得られる。この場合、基材に対する熱硬化性組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する熱硬化性組成物の固形分量は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。なお、上記熱硬化性組成物の固形分量は、六方晶窒化ホウ素を含む無機充填材の含有量も包含する。

[0116] 基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている基材であれば特に限定されない。基材の材質としては、例えば、ガラス繊維（例えば、Eガラス、Dガラス、Lガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス、球状ガラス等）ガラス以外の無機繊維（例えば、クォーツ等）、有機繊維（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル等）が挙げられる。基材の形態としては、特に限定されず、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。これらの基材は、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。これらの基材の中でも、寸法安定性の観点から、超開織処理、目詰め処理を施した織布が好ましく、吸湿耐熱性の観点から、エポキシシラン処理、アミノシラン処理などのシランカップリング剤等により表面処理したガラス織布が好ましく、低誘電正接の観点から、液晶ポリエステル織布が好ましい。基材の厚みは、特に限定されず、例えば、0.01～0.2mm程度であってもよい。

[0117]（金属箔張積層板）

本実施形態の金属箔張積層板は、少なくとも1枚以上積層された本実施形態のプリプレグと、プリプレグの片面又は両面に配置した金属箔とを有する。本実施形態の金属箔張積層板は、例えば、本実施形態のプリプレグを少なくとも1枚以上重ね、その片面又は両面に金属箔を配置して積層成形する方法が挙げられ、より詳細にはその片面又は両面に銅、アルミニウム等の金属箔を配置して積層成形することにより作製できる。金属箔としては、プリント配線板用材料に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。銅箔の厚さは、特に限定されず、2～70 μ m程度であってもよい。成形方法としては、プリント配線板用積層板及び多層板を成形する際に通常用いられる方法が挙げられ、より詳細には多段プレス機、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使用して、温度180～350 $^{\circ}$ C程度、加熱時間100～300分程度、面圧20～100kg/cm²程度で積層成形する方法が挙げられる。また、

本実施形態のプリプレグと、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせ、積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の両面に35 μ m程度の銅箔を配置し、上記の成形方法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、この内層回路板と本実施形態のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。

[0118] (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、絶縁層の表面に形成された導体層と、を有し、絶縁層は、本実施形態の熱硬化性組成物を含む。このようなプリント配線板は、常法に従って製造でき、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず上述した銅張積層板等の金属箔張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、基材及び熱硬化性組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成する。さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することにより、プリント配線板が製造される。

[0119] 上記の製造例により得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の熱硬化性組成物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（基

材及びこれに含浸又は塗布された本実施形態の熱硬化性組成物)、上述した本実施形態の金属箔張積層板の熱硬化性組成物の層が、本実施形態の熱硬化性組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

[0120] (樹脂シート)

本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、支持体の表面に配置された本実施形態の熱硬化性組成物と、を含む。樹脂複合シートは、ビルドアップ用フィルム又はドライフィルムソルダーレジストとして使用することができる。樹脂複合シートの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記の本実施形態の熱硬化性組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布(塗工)し乾燥することで樹脂複合シートを得る方法が挙げられる。

[0121] 支持体としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

[0122] 塗布方法(塗工方法)としては、例えば、本実施形態の熱硬化性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、ベーカーアプリケーションター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、支持体と熱硬化性組成物が積層された樹脂シートから支持体を剥離又はエッチングすることで、単層シート(樹脂シート)とすることもできる。なお、上記の本実施形態の熱硬化性組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シート(樹脂シート)を得ることもできる。

[0123] なお、本実施形態の単層シート又は樹脂複合シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると熱硬化性組成物中に溶剤が残り易く、高温であると熱硬化性組成物の硬化が進行するこ

とから、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層シート又は樹脂複合シートにおいて、熱硬化性組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態を使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。さらに、本実施形態の単層又は樹脂複合シートの樹脂層の厚みは、本実施形態の熱硬化性組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500 μmが好ましい。

実施例

[0124] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0125] (合成例1) シアン酸エステル化合物(SNCN)の合成

1-ナフトールアラルキル樹脂(新日鉄住金化学株式会社製品)300g(OH基換算1.28mol)及びトリエチルアミン194.6g(1.92mol)(ヒドロキシ基1molに対して1.5mol)をジクロロメタン1800gに溶解させ、これを溶液Aとした。塩化シアン125.9g(2.05mol)(ヒドロキシ基1molに対して1.6mol)、ジクロロメタン293.8g、36%塩酸194.5g(1.92mol)(ヒドロキシ基1molに対して1.5mol)、及び水1205.9gを、攪拌下、液温-2～-0.5℃に保ちながら、溶液Aを30分かけて注下した。溶液A注下終了後、同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン65g(0.64mol)(ヒドロキシ基1molに対して0.5mol)をジクロロメタン65gに溶解させた溶液(溶液B)を10分かけて注下した。溶液B注下終了後、同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。その後反応液を静置して有機相と水相とを分離した。得られた有機相を水1300gで5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は5 μS/cmであり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に90℃で1時間濃縮乾固させて目

的とするナフトールアラルキル型のシアン酸エステル化合物 (SNCN) (橙色粘性物) を 331 g 得た。得られた SNCN の質量平均分子量 Mw は 600 であった。また、SNCN の IR スペクトルは 2250 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、かつ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[0126] (2官能フェニレンエーテルオリゴマーの合成)

攪拌装置、温度計、空気導入管、及びじゃま板のついた 12 L の縦長反応器に CuBr_2 9.36 g (42.1 mmol)、N, N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン 1.81 g (10.5 mmol)、n-ブチルジメチルアミン 67.77 g (671.0 mmol)、トルエン 2,600 g を仕込み、反応温度 40°C にて攪拌を行った。これに対して、予め 2,300 g のメタノールに溶解させた 2, 2', 3, 3', 5, 5'-ヘキサメチルー(1, 1'-ビフェノール)-4, 4'-ジオール 129.32 g (0.48 mol)、2, 6-ジメチルフェノール 878.4 g (7.2 mol)、N, N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン 1.22 g (7.2 mmol)、n-ブチルジメチルアミン 26.35 g (260.9 mmol) の混合溶液を、窒素と空気とを混合して酸素濃度 8% に調整した混合ガスを 5.2 L/min の流速でバブリングを行いながら 230 分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム 48.06 g (126.4 mmol) を溶解した水 1,500 g を加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を 1 N の塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで 50 質量% に濃縮し、2 官能性フェニレンエーテルオリゴマー体 (樹脂「A」) のトルエン溶液を 1981 g 得た。樹脂「A」の GPC 法によるポリスチレン換算の数平均分子量は 1975、GPC 法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は 3514、水酸基当量が 990 であった。

[0127] (変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St 1200) の合成)

攪拌装置、温度計、及び還流管を備えた反応器に樹脂「A」のトルエン溶液 833.4 g、ビニルベンジルクロライド (セイミケミカル (株) 製、「

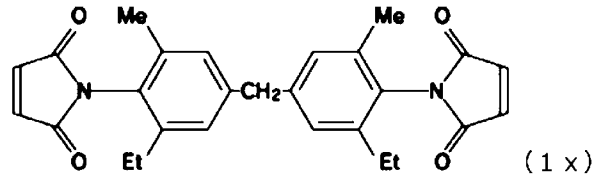
CMS-P) 76.7 g、塩化メチレン1,600 g、ベンジルジメチルアミン6.2 g、純水199.5 g、30.5質量%のNaOH水溶液83.6 gを仕込み、反応温度40°Cで攪拌を行った。24時間攪拌を行った後、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して変性ポリフェニレンエーテル (OPE-2St 1200) 450.1を得た。変性ポリフェニレンエーテルCのGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は2250、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は3920、ビニル基当量は1189 g/ビニル基であった。

[0128] (実施例1)

合成例1で得られたシアン酸エステル化合物 (SNCN) 54.0質量部、下記式(1x)で表されるマレイミド化合物(ケイ・アイ化成株式会社製品の「BM1-70」) 23.0質量部、ナフタレン骨格変性したノボラック型のエポキシ樹脂(DIC株式会社製品の「HP-9900」) 3.0質量部、合成例2で得られた変性ポリフェニレンエーテル20.0質量部、湿潤分散剤A(ビッケミージャパン株式会社製品の「dispersbyk-161」) 1.0質量部、湿潤分散剤B(ビッケミージャパン株式会社製品の「dispersbyk-2009」) 0.3質量部、シランカップリング剤(信越シリコン株式会社製品の「KBM-403」) 2.5質量部、溶融シリカスラリー50質量部(アドマテックス株式会社製品の「SC2050-MB」、平均粒径0.7 μm)、溶融シリカ50質量部(デンカ株式会社製品の「SFP-330MC」、平均粒径0.7 μm)、溶融シリカ50質量部(アドマテックス株式会社製品の「SC4500SQ」、1.3 μm)、及び鱗片形状の六方晶窒化ホウ素(三井化学株式会社製品の「MBN-010T」、平均粒子径0.9 μm) 0.53質量部、TP1Z(2,4,5-トリフェニルイミダゾール) 0.5質量部及びオクチル酸亜鉛(日本化学産業株式会社製品) 0.1質量部をメチルエチルケトンで溶解させて混合し、ワニスを得た。なお、上記の各成分の添加量は、各成分の量から溶媒

を除く量（固形分量）を示し、以下の実施例 2～3 及び比較例 1～2 も同様である。このワニスをメチルエチルケトンで更に希釈し、0.1 mm の厚さを有する NE ガラス織布に含浸塗工し、150℃で5分間加熱乾燥して、樹脂含有量 60 質量%のプリプレグを得た。

[0129] [化30]



[0130] [実施例 2]

六方晶窒化ホウ素の添加量を 0.53 質量部に代えて、5.00 質量部にした以外は実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0131] [実施例 3]

六方晶窒化ホウ素の添加量を 0.53 質量部に代えて、10.0 質量部にした以外は実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0132] [比較例 1]

六方晶窒化ホウ素を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0133] [比較例 2]

六方晶窒化ホウ素の添加量を 0.53 質量部に代えて、60.0 質量部にした以外は実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0134] 各実施例 1～3 及び比較例 1 で得られたワニスの 120℃における粘度をキャピラリーレオメーターにより測定した。測定値を表 1 に示す。比較例 2 で得られたワニスも同様の条件にて測定を試みたが、粘度が高すぎて測定できなかった。

[0135] 得られた各実施例及び比較例のプリプレグを 8 枚重ねて 12 μm 厚の電解銅箔（3EC-M3-VLP、三井金属（株）製）を上下に配置し、圧力 30 kgf/cm²、温度 220℃で 120 分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ 0.8 mm の金属箔張積層板を得た。得られた金属箔張積層板を用いて、銅

箔ピール強度、吸湿耐熱性、誘電率、誘電正接及び熱伝導率の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0136] (測定方法及び評価方法)

(1) 銅箔ピール強度：

金属箔張積層板を用いて、JIS C6481に準拠して、銅箔の引き剥がし強度を測定した。

[0137] (2) 吸湿耐熱性：

金属箔張積層板の銅箔をエッチングにより除去した後に、50×50mmの試験片を3つ作製した。作製した3つの試験片をそれぞれ120℃1時間乾燥機で乾燥させ、プレッシャー・クッカー試験装置（平山製作所株式会社製品）を用いて、121℃、2atmの条件にて5時間放置した。その後、各試験片を260℃の半田槽に1分間投入して、デラミネーションの発生を確認することにより吸湿耐熱性を評価した。評価基準は以下の通りである。

[0138] (評価基準)

A：3つの試験片のいずれもデラミネーションが発生しなかった。

B：3つの試験片のうち、1つの試験片にデラミネーションが見られた。

C：3つの試験片のうち、2つ以上の試験片にデラミネーションが見られた。

[0139] (3) 誘電正接 (Df)：

金属箔張積層板の銅箔をエッチングにより除去したサンプルを用いて、振動法空洞共振器（アジレントテクノロジー(株)製品、Agilent 8722ES）により、2GHz及び10GHzの誘電正接 (Df) を測定した。

[0140] (4) 熱伝導率：

金属箔張積層板の密度、比熱及び熱拡散率を測定した。比熱については、DSC (TA Instrument Q100型) により測定し、熱拡散率については、キセノンフラッシュアナライザ (Bruker: LFA447 Nanoflash) により、金属箔張積層板の面方向 (XY方向) 及び厚さ方向 (Z方向) をそれぞれ測定した。そして、熱伝導率を以下の式から算

出した。表1中、XY方向とは、金属箔張積層板の面方向の熱伝導率を表し、Z方向とは、金属箔張積層板の厚さ方向の熱伝導率を表す。

熱伝導率 (W/m・K)

=密度 (kg/m³) ×比熱 (kJ/kg・K) ×熱拡散率 (m²/S) ×1000

[0141] (5) 成形性：

各実施例及び比較例で得られたワニスを170℃のホットプレート上に載せ硬化するまでの時間(ワニスゲルタイム)を測定した。ここで、硬化の基準としては、上記ワニスをトルクにより攪拌し、トルクが回らなくなった時を硬化したものと判断した。ワニスゲルタイムが200秒以上を○、ワニスゲルタイムが200秒未満を×で記載した。結果を表1に示した。

[0142] (6) ドリル加工性：

得られた各実施例及び比較例のプリプレグを2枚重ねて12μm厚の電解銅箔(3EC-M3-VLP、三井金属(株)製)を上下に配置し、圧力30kgf/cm²、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.2mmの金属箔張積層板を得た。得られた各実施例及び比較例の金属箔張積層板を4枚重ね、バックアップボードにPS-1160G(利昌工業株式会社製品)、エントリーシートにLE450(三菱瓦斯化学株式会社製品)を用い、ND-1V212(日立ピアメカニクス株式会社製品)にて回転数2000rpm、送り速度2.0m/minでドリル加工を行い、アナライザーにて1~5000穴までの穴位置(μm)を測定し、測定値に基づきドリル加工性を評価した。評価基準は以下の通りである。評価結果を表1に示す。表1中、ドリル加工性の項における数値は、1~5000穴までの穴位置を測定し、その平均値を表したものである。

[0143] (評価基準)

A：穴位置の精度(孔位置精度)が20μm未満であった。

C：穴位置の精度(孔位置精度)が20μm以上であった。

[0144]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ワニスゲルタイム	秒	○	○	○	○	×
粘度	Pa·s	486.9	509.6	311.6	303.2	測定不可
ピール強度	kg/cm	0.80	0.77	0.77	0.72	0.42
吸湿耐熱性	評価	A	A	A	B	C
誘電正接	2GHz	0.00279	0.00285	0.00286	0.00300	0.00270
	10GHz	0.00399	0.00396	0.00394	0.00410	0.00370
熱伝導率 W/m·K	Z 方向	0.51	0.54	0.56	0.52	0.83
	XY 方向	0.62	0.63	0.67	0.62	1.03
ドリル加工性	μm	18.7	17.9	19.0	23.5	-
	評価	A	A	A	C	-

[0145] なお、六方晶窒化ホウ素の含有量を、熱硬化性化合物 100 質量部に対して、25 質量部よりも多くした場合、徐々にワニスゲルタイムが悪化する傾向があった。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明の熱硬化性組成物は、電気・電子材料、工作機械材料、航空材料等の各種用途において、例えば、電気絶縁材料、半導体プラスチックパッケージ、封止材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料等として、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器などの高集積・高密度化対応のプリント配線板材料として殊に有効に利用可能である。また、本発明の積層板及び金属箔張積層板等は、特に、優れたピール強度、吸湿耐熱性及びドリル加工性を有するので、その工業的な実用性は極めて高いものとなる。

請求の範囲

[請求項1]

熱硬化性化合物と、
 六方晶窒化ホウ素Dと、を含み、
 前記熱硬化性化合物が、シアン酸エステル化合物A及び/又はマレイミド化合物Bと、炭素-炭素不飽和二重結合を有する置換基を少なくとも一つの末端に有する変性ポリフェニレンエーテルCとを含有し、
 前記六方晶窒化ホウ素Dの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、0.1質量部以上25質量部以下である、
 熱硬化性組成物。

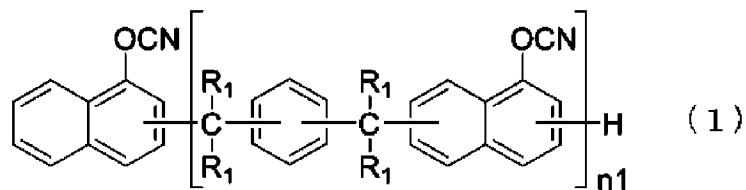
[請求項2]

前記六方晶窒化ホウ素D以外の無機充填材Eを更に含み、
 前記無機充填材Eが、酸化アルミニウム、ベーマイト、タルク、シリカ及びマイカからなる群より選ばれる1種以上を含有する、
 請求項1に記載の熱硬化性組成物。

[請求項3]

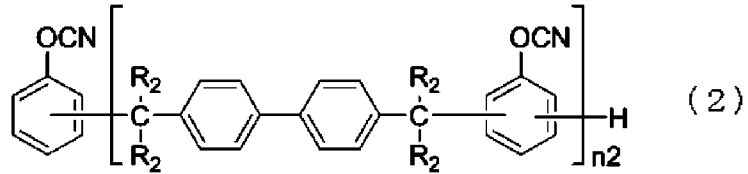
前記シアン酸エステル化合物Aが、下記式(1)で表されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び下記式(2)で表されるピフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の少なくとも一方のシアン酸エステル化合物を含有する、
 請求項1又は2に記載の熱硬化性組成物。

[化1]



(式中、R₁は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、n₁は、1～50の整数を表す。)

[化2]



(式中、 R_2 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_2 は、1～50の整数を表す。)

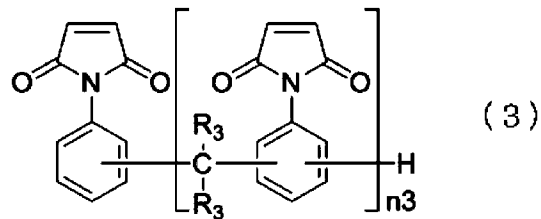
[請求項4] 前記シアン酸エステル化合物Aの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、1～90質量部である、

請求項1～3のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[請求項5] 前記マレイミド化合物Bが、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(3)で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる1種以上を含有する、

請求項1～4のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[化3]



(式中、 R_3 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_3 は、1以上の整数を表す。)

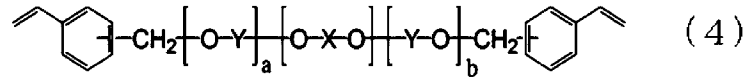
[請求項6] 前記マレイミド化合物Bの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、1～90質量部である、

請求項1～5のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[請求項7] 前記変性ポリフェニレンエーテルCが、下記式(4)で表される化合物を含有する、

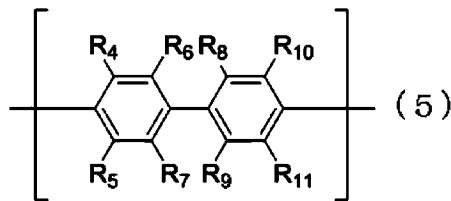
請求項1～6のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。

[化4]



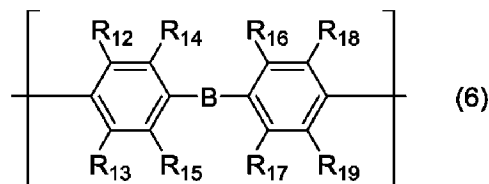
(式中、Xは、下記式(5)又は下記式(6)で表される基を表し、Yは、各々独立して、下記式(7)で表される基を表し、a及びbは、各々独立して、0～100の整数を表し、a及びbの少なくとも一方は1以上である。)

[化5]



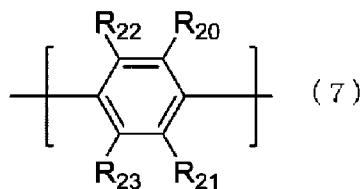
(式中、R₄、R₅、R₆、R₁₀、及びR₁₁は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表し、R₇、R₈、及びR₉は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。)

[化6]



(式中、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、及びR₁₉は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表し、-B-は、炭素数1～20である、直鎖状、分岐状又は環状の2価の炭化水素基を表す。)

[化7]



(式中、 R_{20} 及び R_{21} は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_{22} 及び R_{23} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、又はフェニル基を表す。)

- [請求項8] 前記変性ポリフェニレンエーテルCの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、1～90質量部である、
請求項1～7のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。
- [請求項9] 前記無機充填材Eの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、1～1600質量部である、
請求項2～8のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物。
- [請求項10] 前記六方晶窒化ホウ素Dの含有量が、前記熱硬化性化合物100質量部に対して、0.3質量部以上15質量部以下である、
請求項1～9のいずれか1項に記載の熱硬化性組成物。
- [請求項11] 基材と、
該基材上に含浸又は塗布された請求項1～10のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物と、を有する、
プリプレグ。
- [請求項12] 少なくとも1枚以上積層された請求項11に記載のプリプレグと、
該プリプレグの片面又は両面に配置された金属箔と、を有する、
金属箔張積層板。
- [請求項13] 支持体と、
該支持体の表面に配置された請求項1～10のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物と、を有する、
樹脂シート。
- [請求項14] 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1～10のいずれか一項に記載の熱硬化性組成物を含む、

プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. C08L79/04 (2006.01) i, B32B27/20 (2006.01) i, B32B27/28 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i, C08K3/00 (2018.01) i, C05L35/00 (2006.01) i, C08L71/12 (2006.01) i, H01L23/14 (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. C08L79/04, B32B27/20, B32B27/28, C08J5/24, C08K3/00, C08L35/00, C08L71/12, H01L23/14, 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 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019		
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.
Y	JP 2018-62568 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 19 April 2018, claims 1, 5, 7-11, paragraphs [0018], [0027], example 1 (Family: none)	1-14
Y	JP 2012-131947 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 12 July 2012, claims, paragraph [0016] (Family: none)	1-14
Y	WO 2012/026012 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 01 March 2012, claims, paragraphs [0017], [0023], [0024] & EP 2610277 A1, claims, paragraphs [0017], [0023], [0024]	1-14
A	JP 2010-174242 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 12 August 2010 (Family: none)	1-14
<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	"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 17.05.2019	Date of mailing of the international search report 28.05.2019	
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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/014704

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-138364 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 24 June 2010, & EP 2090612 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L79/04(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K3/00(2018.01)i, C08L35/00(2006.01)i, C08L71/12(2006.01)i, H01L23/14(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. C08L79/04, B32B27/20, B32B27/28, C08J5/24, C08K3/00, C08L35/00, C08L71/12, H01L23/14, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
Y	JP 2018-62568 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2018.04.19, [請求項1]、[請求項5]、 [請求項7] - [請求項11]、[0018]、[0027]、実施例1 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2012-131947 A (住友ベークライト株式会社) 2012.07.12, [特許請求の範囲]、[0016] (ファミリーなし)	1-14

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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

17.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡谷 祐哉

4 J

4672

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	WO 2012/026012 A1 (電気化学工業株式会社) 2012.03.01, [特許請求の範囲]、[0017]、[0023]、 [0024] & EP 2610277 A1 Claims, [0017], [0023], [0024]	1-14
A	JP 2010-174242 A (住友ベークライト株式会社) 2010.08.12, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-138364 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010.06.24, & EP 2090612 A1	1-14