明　細　書

発明の名称 ： 樹脂組成物、プリプレグ及び積層板

技術分野

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

背景技術

[0002] 電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられているプリント配線板において、高密度配線化や高集積化が進展している。これにともない、プリント配線板に用いられる金属箔張り積層板には、耐熱性、低吸水性、吸湿耐熱性、誘電特性、ピール強度などの特性に優れることが要求されている。

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

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１１－１２４４３３号公報

特許文献2：特開２０００－１９１７７６号公報

特許文献3：特開２００１－３３９１３０号公報

特許文献4：特開２０１０－１７４２４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

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

課題を解決するための手段

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

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

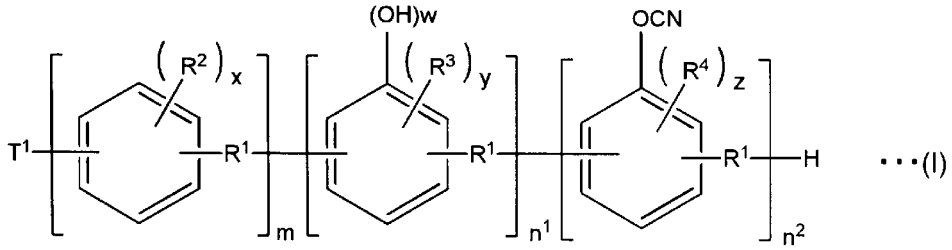
[0011] すなわち、本発明は、以下＜１＞～＜１２＞を提供する。

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

プリプレグ用樹脂組成物。

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

[化1]

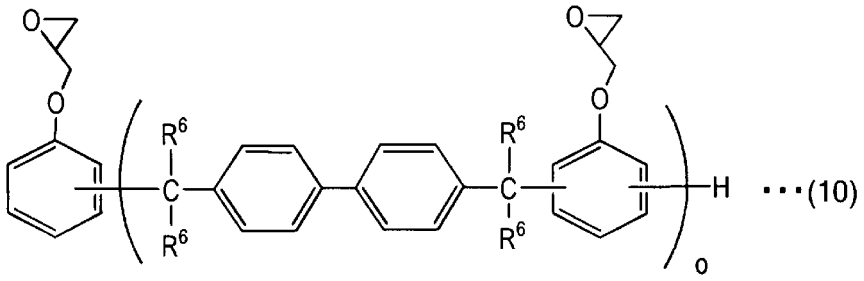


（式中、Ｒ[1]は、各々独立して、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、Ｒ[2]～Ｒ[4]は、各々独立して、水素原子、炭素数が１～３のアルキル基、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、Ｔ[1]は、水素原子、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、ｘは、各々独立して、０～４の整数を表し、ｙ及びｚは、各々独立して、０～３の整数を表し、ｗは、０又は１の整数を表し、ｍは、０以上の整数を表し、ｎ[1]及びｎ[2]は、各々独立して、１以上の整数を表す。）

上記＜１＞に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

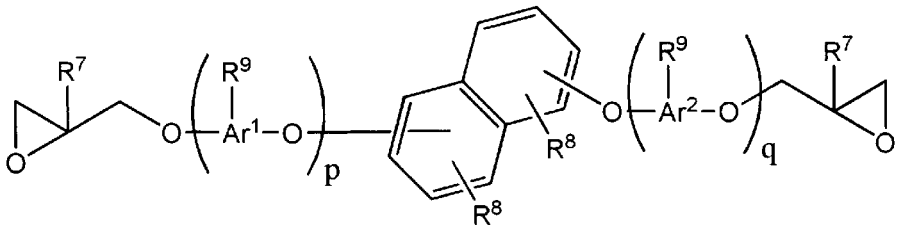
[化2]



・・・(10)

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

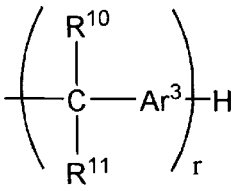
[化3]



・・・(11)

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

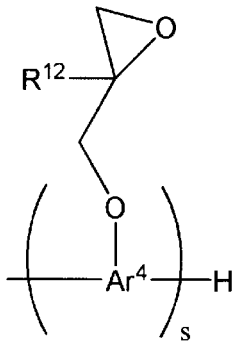
[化4]



・・・(12)

（式中、Ｒ^{10}及びＲ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、Ａｒ^{3}はフェニレン基、１～３の水素原子が炭素数１～４のアルキル基で核置換されたフェニレン基若しくはナフチレン基又は１～３の水素原子が炭素数１～４のアルキル基で核置換されたナフチレン基を表す。ｒは、平均で０．１～４の数である。）

[化5]



・・・(13)

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

上記＜１＞又は＜２＞に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[0012] ＜４＞　前記無機充填材（Ｃ）が、シリカである、

上記＜１＞～＜３＞のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

上記＜１＞～＜４＞のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

上記＜１＞～＜５＞のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

上記＜１＞～＜６＞のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

[0013] ＜８＞　上記＜１＞～＜７＞のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成

物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグ。

＜９＞　上記＜８＞に記載のプリプレグが複数積層した積層板。

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

＜１１＞　上記＜１０＞に記載の積層板を有するプリント配線板。

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

発明の効果

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

発明を実施するための形態

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

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

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

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

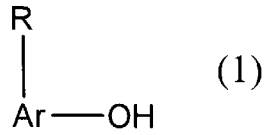
[0018] 上記のシアン酸エステル化合物（Ａ）の原料となるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、キシレンホルムアルデヒド樹脂をフェノール変性させたものである。ここで、キシレンホルムアルデヒド樹脂とは、（メタ）キシレンを酸性触媒下でホルムアルデヒドと反応させて得られる芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂である。また、本明細書において、フェノール変性とは、フェノール類（フェノール性水酸基を有する化合物）を用いて変性したものを意味する。

[0019] キシレンホルムアルデヒド樹脂のフェノール変性は、当業界において公知の方法にしたがって行うことができ、その方法は特に限定されない。例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びフェノール類を酸性触媒の存在下に反応させることにより、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。酸性触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、燐酸等の無機酸や、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸、フマル酸、マレイン酸、蟻酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の有機酸、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素等のルイス酸、或いはケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸またはリンモリブデン酸等の固体酸等を好適に用いることができる。また、反応温度は、一般的には５０℃～２００℃が好ましい。反応終了後、常法にしたがい、酸性触媒の中和、メチルエチルケトンやメタキシレン等の有機溶媒による希釈、水洗、抽出、蒸留、未反応フェノール類の留去等を行うことにより、目的物を回収することができる。

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

が好ましく用いられる。

[化6]



(1)

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

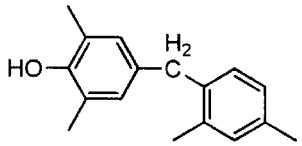
[0021] 上記一般式（１）において、芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が例示されるが、これらに特に限定されない。また、Ｒのアルキル基としては、炭素数１～８の直鎖状又は分枝状のアルキル基、より好ましくは炭素数１～４の直鎖状又は分枝状のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が例示されるが、これらに特に限定されない。さらに、Ｒのアリール基としては、フェニル基、ｐ－トリル基、ナフチル基、アントリル基等が例示されるが、これらに特に限定されない。これらのなかでも、下記一般式（１）で表されるフェノール類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

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

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

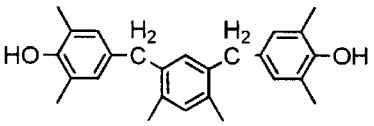
デヒド樹脂は、ホルムアルデヒドがキシレン及びフェノール類の芳香環に結合する位置、フェノール類の結合する位置、重合数等が一致しないため、多くの化合物の混合物として得られる。例えばキシレン、ホルマリン水溶液、２，６－キシレノール及び濃硫酸を窒素気流中、水溶媒を７時間還流させた後、酸を中和し、有機溶媒で抽出して得られるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、下記式（２）～（５）で表される化合物を代表組成とする混合物となる。

[0024] [化7]



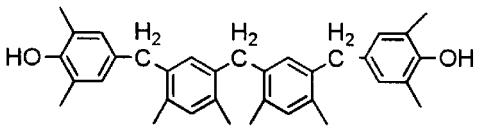
(2)

[化8]



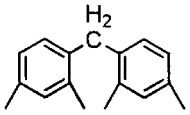
(3)

[化9]



(4)

[化10]



(5)

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

[0026] 取扱性をより高めるとともに、得られる硬化性樹脂組成物及び硬化物の誘電率、誘電正接、難燃性及び耐熱性等の物性をより高める観点から、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、ＪＩＳＫ１５５７－１に基づいて求められるＯＨ価が、１５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好まし

く、より好ましくは２００～３５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

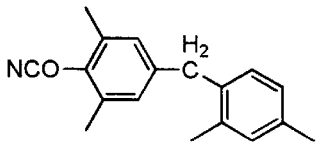
[0027] なお、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂は、市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、フドー（株）製のニカノールＧＬ１６やニカノールＧ等が好適に用いられる。また、シアン酸エステル化合物（Ａ）は、目的に応じて１種を単独で或いは２種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

[0028] そして、本実施形態のシアン酸エステル化合物（Ａ）は、上記のフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂が有する水酸基をシアネート化することで得ることができる。その合成方法は、特に限定されず、公知の方法を適用することができる。例えば、ＩＡＮ ＨＡＭＥＲＴＯＮ，“Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｆ Ｃｙａｎａｔｅ Ｅｓｔｅｒ Ｒｅｓｉｎｓ”，ＢＬＡＣＫＩＥ ＡＣＡＤＥＭＩＣ ＆ ＰＲＯＦＥＳＳＩＯＮＡＬに記載された方法により、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂が有する水酸基をシアネート化してシアン酸エステル化合物（Ａ）を得ることができる。また、溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにして反応させる方法（米国特許第３５５３２４４号）や、塩基として３級アミンを用い、これをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら合成する方法（特開平７－５３４９７号公報）、連続プラグフロー方式で、トリアルキルアミンとハロゲン化シアンを反応させる方法（特表２０００－５０１１３８号公報）、フェノールとハロゲン化シアンとを、ｔｅｒｔ－アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生するｔｅｒｔ－アンモニウムハライドを、カチオン及びアニオン交換対で処理する方法（特表２００１－５０４８３５号公報）、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂を、水と分液可能な溶媒の存在下で、３級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から２級又は３級アルコール類もしくは炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（特許第２９９１０５４号）、さらには、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂、ハロゲン化シアン、および３級アミンを、水と

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

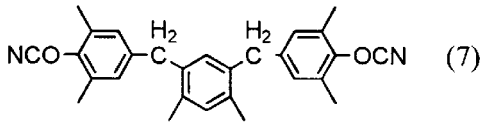
[0029] 具体的に例示すると、上記式（２）～（４）で表される２，６－キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂と塩化シアンを溶媒中で、塩基性化合物の存在下で反応させることにより、下記式（６）～（８）で表される化合物を代表組成とするシアン酸エステル（混合物）を得ることができる。

[0030] [化11]



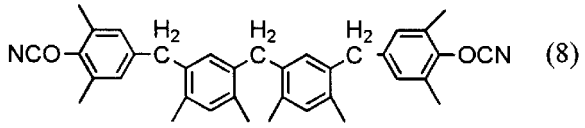
(6)

[化12]



(7)

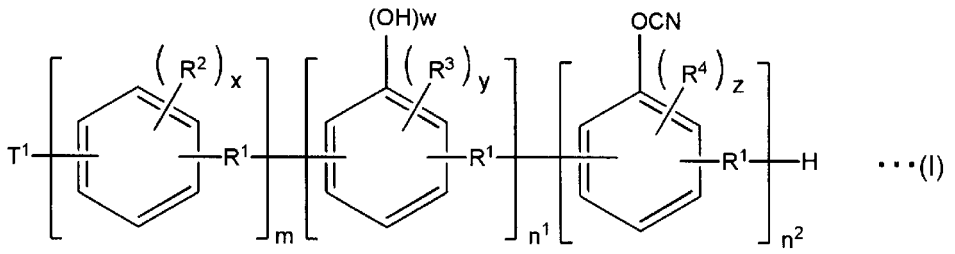
[化13]



(8)

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

[化14]



・・・(I)

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

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

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

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

[0035] なお、本実施形態の樹脂組成物は、上述したシアン酸エステル化合物（Ａ）以外のシアン酸エステル化合物（以下、「他のシアン酸エステル化合物」ともいう。）を含有していてもよい。他のシアン酸エステル化合物としては、一般式Ｒ－Ｏ－ＣＮで表される化合物（式中、Ｒは有機基である。）であ

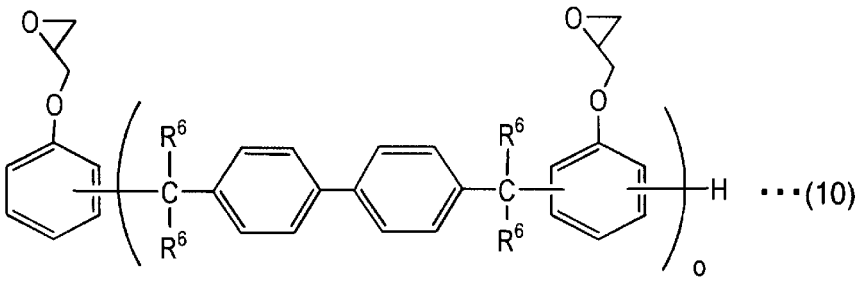
れば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されない。その具体例としては、例えば、ビスフェノールＡ型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＦ型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＭ型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＰ型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールＥ型シアン酸エステル化合物、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、クレゾールノボラック型シアン酸エステル化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型シアン酸エステル化合物、テトラメチルビスフェノールＦ型シアン酸エステル化合物、ビフェノール型シアン酸エステル化合物、フェノールアラルキル型シアン酸エステル化合物、キシレノ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

[0036] 本実施形態の樹脂組成物において使用されるエポキシ樹脂（Ｂ）としては、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するものであれば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されない。近年の環境問題への関心の高まりから、非ハロゲン系エポキシ樹脂が好ましい。その具体例としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＥ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、３官能フェノール型エポキシ樹脂、４官能フェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの２重結合を

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

[0037] これらのなかでも、得られる硬化物や積層板等の難燃性を向上させる観点からは、エポキシ樹脂（Ｂ）としてはアラルキルノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。アラルキルノボラック型エポキシ樹脂の中でも、特に、下記一般式（１０）で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。下記一般式（１０）で表されるエポキシ樹脂の製品例としては、例えば、日本化薬株式会社製ＮＣ－３０００－ＦＨが挙げられる。

[0038] [化15]

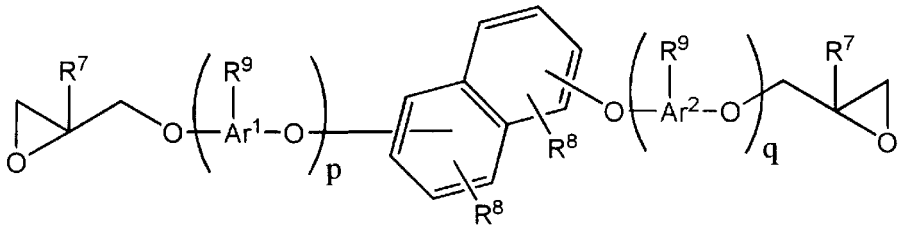


（式中、Ｒ^{6}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、ｏは１～５０の整数を示す。）

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

フタレン骨格を有するエポキシ樹脂が好ましい。下記一般式（１１）で表されるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂の製品例としては、例えば、ＤＩＣ株式会社製ＨＰ－６０００、ＤＩＣ株式会社製ＥＸＡ－７３１０、ＤＩＣ株式会社製ＥＸＡ－７３１１、ＤＩＣ株式会社製ＥＸＡ－７３１１－Ｌ、ＤＩＣ株式会社製ＥＸＡ－７３１１－Ｇ３、ＤＩＣ株式会社製ＥＸＡ－７３１１－Ｇ４等が挙げられる。

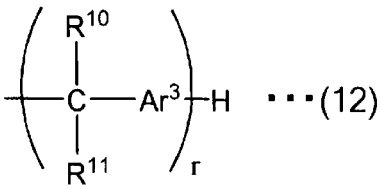
[化16]



・・・(11)

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

[化17]

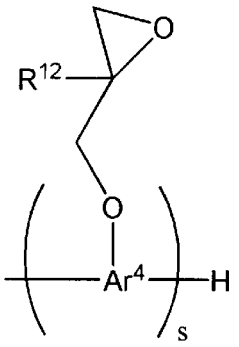


・・・(12)

（式中、Ｒ^{10}及びＲ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し

、Ａｒ^{3}はフェニレン基、１～３の水素原子が炭素数１～４のアルキル基で核置換されたフェニレン基若しくはナフチレン基又は１～３の水素原子が炭素数１～４のアルキル基で核置換されたナフチレン基を表す。ｒは、平均で０．１～４の数である。）

[化18]



・・・(13)

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

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

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

ウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ベーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、天然マイカ、合成マイカ、Ｅ－ガラス、Ａ－ガラス、ＮＥ－ガラス、Ｃ－ガラス、Ｌ－ガラス、Ｄ－ガラス、Ｓ－ガラス、Ｍ－ガラスＧ２０、ガラス短繊維（Ｅガラス、Ｔガラス、Ｄガラス、Ｓガラス、Ｑガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス等が挙げられる。これらは、目的に応じて１種を単独で或いは２種以上を適宜組み合わせて使用することができる。これらのなかでも、吸水性の観点から、好ましくはシリカである。

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

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

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

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

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

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

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

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

[0048] 本実施形態のプリプレグにおいて使用される基材は、特に限定されるものではなく、例えば各種プリント配線板材料に用いられている公知のものの中から、目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。その具体例としては、例えば、Ｅガラス、Ｔガラス、Ｌガラス、Ｄガラス、Ｓガラス、ＮＥガラス、Ｑガラス、ＵＮガラス、球状ガラス等のガラス繊維、クォーツ等のガラス以外の無機繊維、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの有機繊維、液晶ポリエステル等の織布等が挙げられるが、これらに特に限定されない。基材は、１種を単独で或いは２種以上を適宜組み合わせて使用することができる。基材の形状としては、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が知られており、

また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られているが、いずれであっても構わない。また、基材の厚みは、特に制限はされないが、通常は０．０１～０．３ｍｍ程度であり、例えば積層板用途であれば０．０１～０．２ｍｍの範囲が好適である。また、シランカップリング剤などで表面処理したものや、織布において物理的に開繊処理を行ったものは、吸湿耐熱性の面から好適に使用できる。また、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどのフィルムも基材として使用可能である。これらのフィルムの厚みは、特に制限はされないが、０．００２～０．０５ｍｍ程度が好ましい。さらに、プラズマ処理などで表面処理したフィルムやシランカップリング剤などで表面処理したフィルムも好適に使用できる。これらの基材のなかでも、積層板用途においては面方向の膨張率と加工性とのバランスから、特にＥガラスのガラス繊維を使用することが好ましい。

[0049] 他方、本実施形態の積層板は、上述のプリプレグを用いて積層成形したものである。また、本実施形態の金属箔張り積層板は、上述のプリプレグと金属箔とを用いて積層成形したものである。具体的には、本実施形態の金属箔張り積層板は、前述のプリプレグを１枚あるいは複数枚以上重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置して、これを積層成形することにより作製することができる。ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられているものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔等の銅箔が好ましい。高周波領域における導体損失を考慮すると、マット面の粗さが小さい電解銅箔がより好適である。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、２～７０μｍが好ましく、より好ましくは２～３５μｍである。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを使用し、温度は１００～３００℃、圧力は面圧２～１００ｋｇｆ／ｃｍ^2、加熱時間は０．０５～５時間の範囲で行うのが一般的である。また、上記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせて積層成形することにより、多層板とすること

も可能である。具体的には、例えば、上記のプリプレグ１枚の両面に銅箔を配置し、上記条件にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、その後、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に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。

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

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

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

浸又は塗布された本実施形態の樹脂組成物）、上述した本実施形態の金属箔張り積層板の樹脂組成物の層（本実施形態の樹脂組成物からなる層）が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

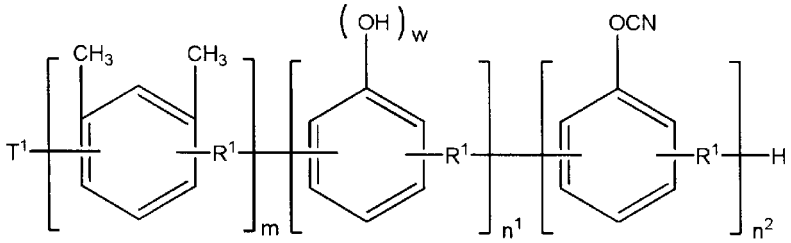
実施例

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

[0054] （合成例１）

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

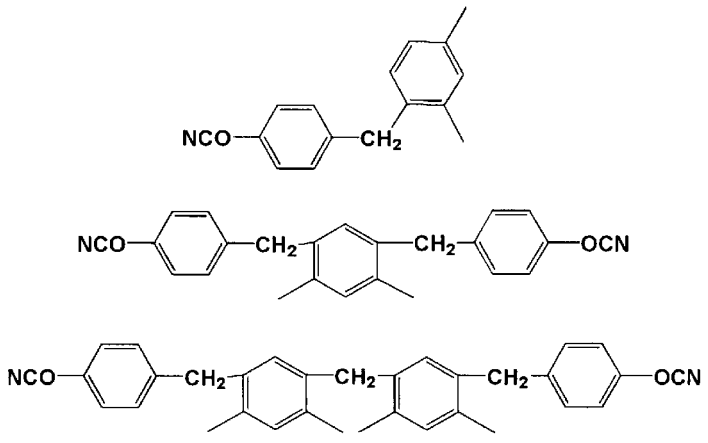
[化19]



(Ia)

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

[0055] [化20]



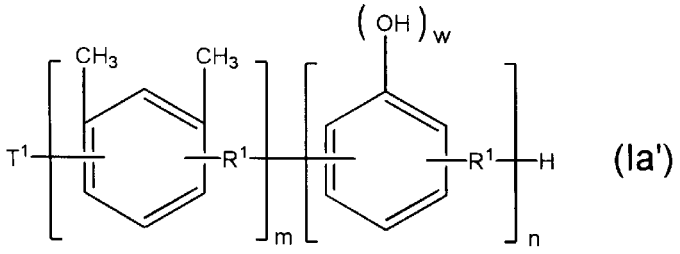
(14)

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

フェノール８００ｇ（８．５ｍｏｌ）及び触媒のＰＴＳＡ（パラトルエンスルホン酸）０．４３ｇを仕込み撹拌昇温し、液温１３０℃にてキシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールＧ、フドー（株）製）６７０ｇを１時間かけて滴下した。滴下中、還流温度は１５０℃から１０５℃に低下する。滴下後１時間で反応を完結させた。反応後、脱フェノールするため水蒸気蒸留を１７０℃で２．５時間実施した。その後冷却しながら徐々にメチルイソブチルケトン１７００ｇを添加し希釈した。次いで、希釈した反応液を、７０～８０℃の温水８５０ｇで３回繰り返し洗浄した。

[0057] 次に、蒸留操作により脱溶媒及び未反応のフェノールの留去を行い、下記一般式（Ｉａ’）で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールＧＬＰ）１１３０ｇを得た。得られたフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のＯＨ価をＪＩＳＫ１５５７－１に基づき求めたところ、３１４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[化21]



(Ia')

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

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

上記方法で得られた一般式（Ｉａ’）で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールＧＬＰ）２０ｇ（ＯＨ基として０．１１２ｍｏｌ）及びトリエチルアミン１７．１３ｇ（０．１６８ｍｏｌ）を塩化

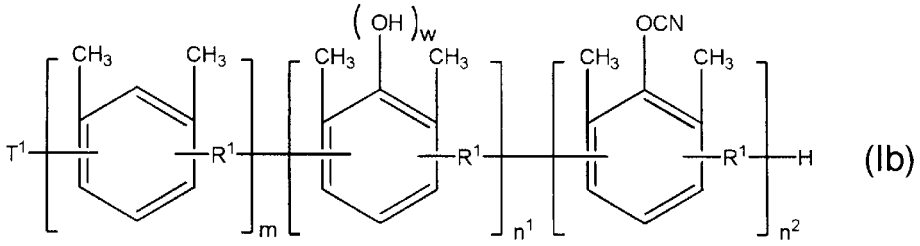
メチレン１２０ｇに溶解させた（溶液１）。０．２４９ｍｏｌの塩化シアンの塩化メチレン溶液４８．１ｇと３６％塩酸２３．７６ｇ（０．２３５ｍｏｌ）と水１４７．３ｇを撹拌混合した溶液へ、－５～＋５℃で溶液１を１０分かけて滴下した。３０分撹拌した後、トリエチルアミン１１．４２ｇ（０．１１２ｍｏｌ）と塩化メチレン１１．４ｇの混合溶液を滴下し、さらに３０分撹拌して反応を完結させた。反応液を分液し、有機相を分取した。得られた有機相を水１００ｇで４回洗浄した後、蒸留により塩化メチレンを留去し、目的とする上記式（Ｉａ）で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル（ＧＬＰＣ）２３．１ｇを黄赤色粘性物として得た。

[0059] 該化合物は、メチルエチルエチルケトンに対し、２５℃で３０質量％以上溶解することが可能であった。また、ティー・エー・インスツルメント製レオメータＡＲ２０００ＥＸを用いて粘度を測定したところ、該化合物の粘度は１００℃で０．４Ｐａ・ｓであった。ＧＰＣで測定したところ、該化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は１０５０であった。

[0060] （合成例２）

２，６－キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化したシアン酸エステル化合物（下記一般式（Ｉｂ）のシアン酸エステル（代表組成として下記式（１５）を有する：以下、ＮＸＤＣと略す））の合成

[化22]

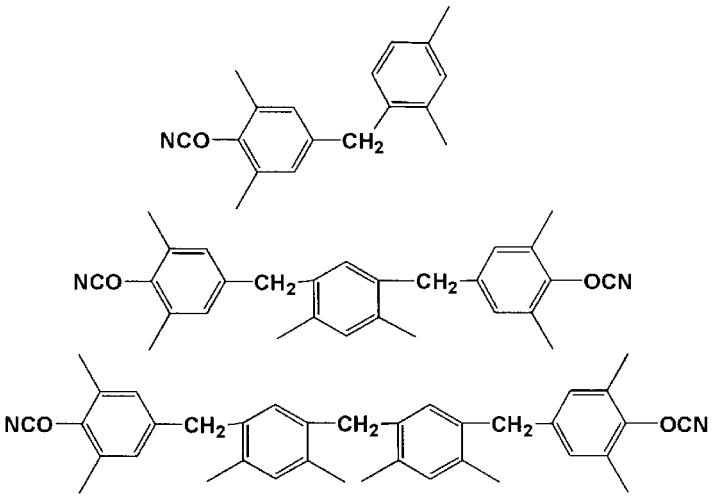


(Ib)

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

[0061]

[化23]



(15)

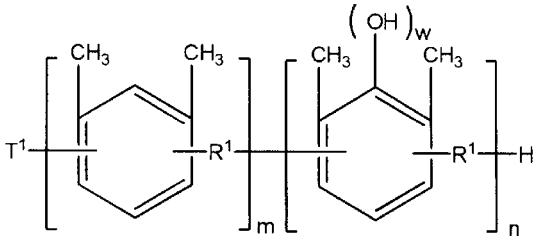
[0062] ＜２，６－キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の合成法＞

２，６－キシレノール４８６．８ｇ（３．９９ｍｏｌ）及び触媒のＰＴＳＡ（パラトルエンスルホン酸）６．３ｇを仕込み攪拌昇温し、液温１２５℃になった時点でキシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールＧＬ１６、フドー（株）製）１４４ｇを１時間かけて滴下した。滴下中、昇温を続け、１５０℃、３時間で反応を完結させた。反応後１２０℃以下に冷却し、反応液にメタキシレン１６０ｇを添加し、次にメチルイソブチルケトン２４０ｇを添加し反応液を希釈した。次いで、希釈した反応液を、７０～８０℃の温水４００ｇで３回繰り返し洗浄した。

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

１５５７－１に基づき求めたところ、３１８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[化24]



(Ib')

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

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

上記方法で得られた一般式（Ｉｂ’）で表される２，６－キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の精製品２５６ｇ（ＯＨ基として１．４５ｍｏｌ）及び１．６ｍｏｌトリエチルアミンを３－メチルテトラヒドロフラン６００ｍＬに溶解させた（溶液２）。その後、２．８ｍｏｌの塩化シアンの塩化メチレン溶液５００ｇに－１０℃で溶液２を１．５時間かけて滴下した。３０分撹拌した後、０．８ｍｏｌのトリエチルアミンと塩化メチレン１１５ｇの混合溶液を滴下し、さらに３０分撹拌して反応を完結させた。そして、反応液からトリエチルアミンの塩酸塩を濾別し、得られたろ液を０．１Ｎ塩酸１０００ｍＬにより洗浄した後、さらにＮａＣｌ水溶液１０００ｍＬで３回洗浄し、最後に水１０００ｍＬによる洗浄を行った。得られた塩化メチレン溶液を硫酸ナトリウムにより乾燥し、蒸留操作により塩化メチレンを留去することにより、目的とする上記式（Ｉｂ）で表される２，６－キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル（ＮＸＤＣ）２４０ｇを黄赤色粘性物として得た。

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

は１００℃で０．３Ｐａ・ｓであった。ＧＰＣで測定したところ、該化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は６５０であった。

[0066]（比較合成例１）

ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の合成

ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（ＫＡＹＡＨＡＲＤ　ＧＰＨ６５、日本化薬（株）製）０．５０モルをクロロホルム５００ｍｌに溶解後、０．７５ｍｏｌのトリエチルアミンを添加混合し、これに１．０モルの塩化シアンを溶解したクロロホルム溶液３００ｇを－１０℃で１．５時間かけて滴下した。３０分撹拌した後、０．１モルのトリエチルアミンとクロロホルム３０ｇの混合溶液を滴下し、さらに３０分撹拌して反応を完結させた。そして、生成するトリエチルアミンの塩酸塩を反応液から濾別し、得られたろ液を０．１Ｎ塩酸５００ｍＬにより洗浄した後、さらに水５００ｍＬによる洗浄を４回繰り返した。これを硫酸ナトリウムによって乾燥した後、濃縮することで、結晶を得た。得られた結晶をｎ－ヘキサン１０００ｍＬにて洗浄した後、減圧乾燥することにより、ビフェニルアラルキル型のシアン酸エステルを得た。このようにして得られたビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物は、赤外吸収スペクトル測定の結果、フェノール性ＯＨ基に起因する３２００～３６００ｃｍ$^{-1}$の吸収スペクトルが消失し、シアン酸エステルのニトリルに起因する２２６４ｃｍ$^{-1}$付近の吸収スペクトルを有することが確認された。

[0067]（実施例１）

合成例１で得たＧＬＰＣ５０質量部をメチルエチルケトンで溶解した後、同じくメチルエチルケトンで溶解させたフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（ＮＣ３０００－Ｈ、日本化薬（株）製）５０質量部を混合して樹脂組成物を調製した。この樹脂のみの樹脂組成物は、目視で透明であり、樹脂が溶媒に溶解した状態であることが確認された。次に、この樹脂組成物に球状合成シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＲ、（株）アドマテックス製）を１５０部混合し、さらにオクチル酸亜鉛０．０４質量部を混合することにより

、樹脂組成物（ワニス）を調製した。

このようにして得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、これを厚さ０．１ｍｍのＥガラスクロスに含浸塗工し、１６５℃で１０．５分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量が３７質量％のプリプレグを作製し。次に、プリプレグを４枚重ね合わせ、得られた積層体の両面に厚さ１８μｍの電解銅箔を配置し、圧力３０ｋｇｆ／ｃｍ^2、温度２２０℃、１２０分間の真空プレスを行い積層形成することで、絶縁層厚さ０．４ｍｍの金属箔張り積層板（両面銅張積層板）を作製した。得られた両面銅張積層板の物性測定結果を表１に示す。

[0068]（実施例２）

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

[0069]（比較例１）

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

[0070]（比較例２）

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

[0071]（比較例３）

ＧＬＰＣ５０質量部に代えて、比較合成例１で得たビフェニルアラルキル

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

[0072] [表1]

	実施例１	実施例２	比較例１	比較例２	比較例３
吸水率（ｗｔ％）	０．３	０．３	０．５	０．５	０．４
耐燃性	９４Ｖ－０	９４Ｖ－０	９４Ｖ－１	９４Ｖ－０	９４Ｖ－０
樹脂の溶媒溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	シアン酸エステルが不溶

[0073] （測定方法）

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

１）吸水率：得られた両面銅張積層板をダイシングソーで５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．４ｍｍのサイズに切断し、両面の銅箔をエッチングによりすべて除去して得たサンプルを用い、ＪＩＳ－Ｃ６４８１に準拠して行った。具体的には、まず、５０℃で２４時間乾燥後の重量を測定し（Ｗ０）、次に、プレッシャークッカー試験機（平山製作所製、ＰＣ３型）を用いて１２１℃、２気圧で３時間吸水させた後の重量を測定し（Ｗ１）、吸水率を下記式に基づいて算出した。

吸水率（ｗｔ％）＝１００×（Ｗ１－Ｗ０）／Ｗ０

２）耐燃性：得られた両面銅張積層板をダイシングソーで１３ｍｍ×１３０ｍｍ×０．４ｍｍのサイズに切断し、両面の銅箔をエッチングによりすべて除去して得たサンプルを用い、ＵＬ９４垂直燃焼試験法に準拠して耐燃性試験を実施した。

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

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

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

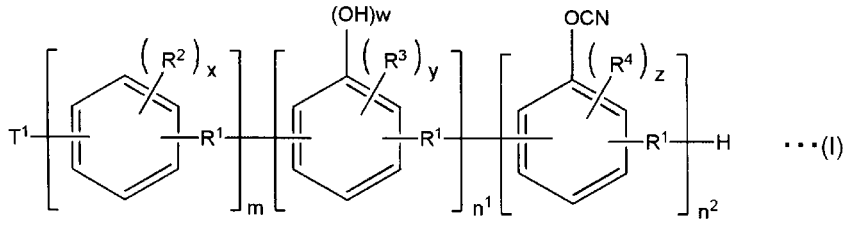
産業上の利用可能性

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

請求の範囲

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

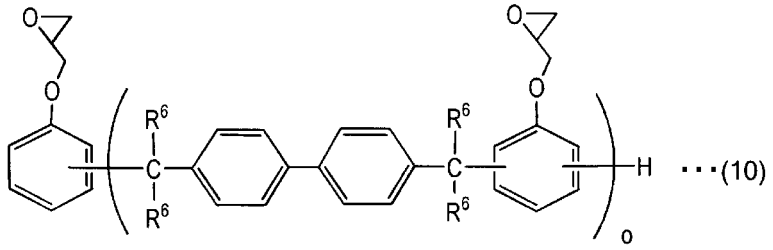
[請求項2] 前記シアン酸エステル化合物（Ａ）が、下記一般式（Ｉ）で表される構造を有する、
[化1]



（式中、Ｒ[1]は、各々独立して、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、Ｒ[2]～Ｒ[4]は、各々独立して、水素原子、炭素数が１～３のアルキル基、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、Ｔ[1]は、水素原子、水酸基又はヒドロキシメチレン基を表し、ｘは、各々独立して、０～４の整数を表し、ｙ及びｚは、各々独立して、０～３の整数を表し、ｗは、０又は１の整数を表し、ｍは、０以上の整数を表し、ｎ[1]及びｎ[2]は、各々独立して、１以上の整数を表す。）
請求項１に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

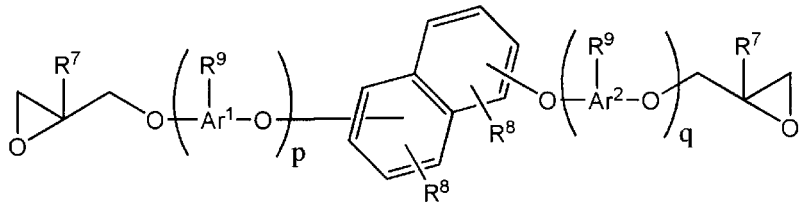
[化2]



・・・(10)

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

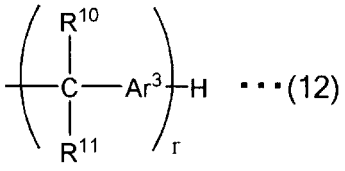
[化3]



・・・(11)

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

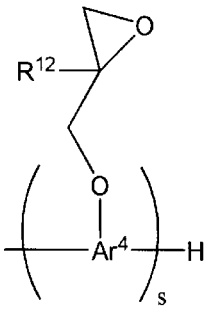
[化4]



・・・(12)

（式中、Ｒ^{10}及びＲ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、Ａｒ^{3}はフェニレン基、１～３の水素原子が炭素数１～４のアルキル基で核置換されたフェニレン基若しくはナフチレン基又は１～３の水素原子が炭素数１～４のアルキル基で核置換されたナフチレン基を表す。ｒは、平均で０．１～４の数である。）

［化5］



・・・(13)

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

請求項１又は２に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

［請求項4］ 前記無機充填材（Ｃ）が、シリカである、

請求項１～３のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

請求項１～４のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

請求項１～５のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

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

請求項１～６のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物。

［請求項8］ 請求項１～７のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物を基

材に含浸又は塗布してなる

プリプレグ。

[請求項 9] 請求項８に記載のプリプレグが複数積層した

積層板。

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

金属箔張り積層板。

[請求項 11] 請求項１０に記載の積層板を有する

プリント配線板。

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

前記絶縁層が、請求項１～７のいずれか一項に記載のプリプレグ用樹脂組成物を含む

プリント配線板。