

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、樹脂シート及び金属箔張り積層板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、該樹脂組成物、プリプレグを用いた樹脂シート及び金属箔張り積層板等に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体の高集積化及び微細化はますます加速している。これに伴い、プリント配線板に用いられる半導体パッケージ用積層板に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。求められる特性として、例えば、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、低誘電率、低誘電正接、低熱膨張率、耐熱性、耐薬品性等の特性が挙げられる。しかし、これまでのところ、半導体パッケージ用積層板は、これらの要求特性を必ずしも満足してきたわけではない。

[0003] 従来から、耐熱性や電気特性に優れるプリント配線板用樹脂として、シアン酸エステル化合物が知られている。例えば、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と、他の熱硬化性樹脂等を用いた樹脂組成物がプリント配線板材料等に広く使用されている。ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物は、電気特性、機械特性、耐薬品性等に優れた特性を有しているが、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性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的として、構造が異なる種々のシアン酸エステル化合物の検討が行われている。

[0004] ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と構造が異なる樹脂として、ノボラック型シアン酸エステル化合物がよく使用されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、ノボラック型シアン酸エステル化合物は硬化不足になりやすく、得られた硬化物の吸水率は大きく、吸湿耐熱性が低下するといった問題があった。これらの問題を改善する方法として、ノボラック

型シアン酸エステル化合物とビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物とのプレポリマー化が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

[0005] また、難燃性を改善する方法としては、フッ素化シアン酸エステル化合物を用いたり、シアン酸エステル化合物とハロゲン系化合物を混合又はプレポリマー化したりすることで、ハロゲン系化合物を樹脂組成物に含有させることが提案されている（例えば、特許文献 3 及び 4 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開平 1 1－1 2 4 4 3 3 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 0－1 9 1 7 7 6 号公報

特許文献 3：特許第 3 0 8 1 9 9 6 号公報

特許文献 4：特開平 6－2 7 1 6 6 9 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 2 に記載のシアン酸エステル化合物は、プレポリマー化によって、硬化性については向上しているものの、低吸水性や吸湿耐熱性の特性改善については未だ不十分であるため、さらなる低吸水性や吸湿耐熱性の向上が求められている。

[0008] また、特許文献 3 及び 4 に記載の樹脂組成物は、難燃性を向上させるためにハロゲン系化合物を用いているため、燃焼時にダイオキシン等の有害物質が発生する恐れがある。そのため、ハロゲン系化合物を含まずに樹脂組成物の難燃性を向上させることが求められている。

[0009] 本発明は、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性及び難燃性にも優れたプリント配線板を実現し得る樹脂組成物の提供を目的とする。また、本発明は、当該樹脂組成物を用いたプリプレグ及び単層あるいは積層シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張り積層板やプリント配線板等を提供することを目的とする。

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、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物を含有する樹脂組成物を使用することにより、低吸水性を有し、優れた吸湿耐熱性及び難燃性を実現し得ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を含有する、樹脂組成物。

[2]

樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物（A）の含有量が、1～90質量部である、[1]に記載の樹脂組成物。

[3]

さらに、無機充填材（C）を含有する、[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4]

さらに、マレイミド化合物、フェノール樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、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からなる群より選択される一種以上を含有する、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5]

前記エポキシ樹脂（B）が、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、多官能フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される一種以上である、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6]

樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、前記無機充填材（C）の含有量が、50～1600質量部である、[3]に記載の樹脂組成物。

[7]

[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグ。

[8]

[7]に記載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して積層成形してなる金属箔張り積層板。

[9]

[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物を支持体の表面に塗工及び乾燥させてなる樹脂複合シート。

[10]

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、[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低吸水性だけでなく、吸湿耐熱性及び難燃性にも優れるプリプレグ、樹脂複合シート、金属箔張り積層板等を実現することができ、高性能なプリント配線板を実現することができる。また、本発明の好適な態様によれば、非ハロゲン系化合物のみからなる樹脂組成物（換言すれば、ハロゲン系化合物を含まない樹脂組成物、非ハロゲン系樹脂組成物）、プリプレグ、樹脂複合シート、金属箔張り積層板等を実現することもでき、その工業的な実用性は極めて高い。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態（以下「本実施形態」とも記す。）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。

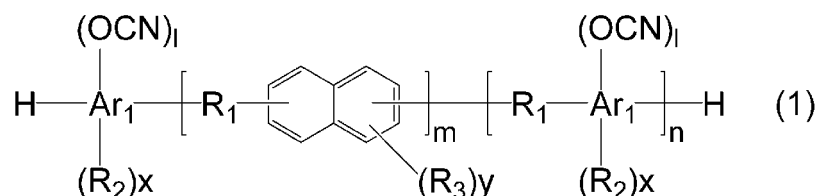
[0013] ‹‹樹脂組成物››

本実施形態の樹脂組成物は、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を含有する。

[0014] ‹（A）シアン酸エステル化合物›

本実施形態において用いられるシアン酸エステル化合物（A）は、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる。シアン酸エステル化合物（A）は、特に限定されるものではないが、下記一般式（1）で表される構造を有することが好ましい。

[化1]



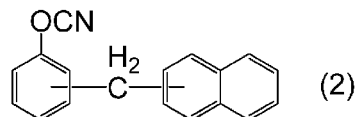
（式（1）中、 Ar_1 は芳香環を表し、 R_1 は各々独立にメチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基又はオキシメチレン基を表し、これらが連結していてもよい。 R_2 は一価の置換基を表し、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_3 は各々独立に水素原子、炭素数が1～3のアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基又はヒドロキシメチレン基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は0以上の整数を表す。 m 及び n が異なる化合物の混合物であってもよい。 l はシアナト基の結合個数を表し、各々独立に1～3の整数である。 x は R_2 の結合個数を表し、「 Ar_1 の結合可能な個数－（ $l+2$ ）」である。 y は各々独立して0～4の整数を表す。）

シアン酸エステル化合物（A）が上記一般式（1）で表されるシアン酸エステル化合物であると、低吸水性、難燃性が良好となる傾向にある。

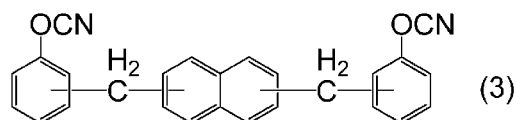
[0015] 上記一般式（1）において、各繰り返し単位の配列は任意である。即ち、式（1）で表される化合物はランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。なお、 m の上限値は、好ましくは50以下、より好ましくは20以下である。 n の上限値は、好ましくは20以下である。

[0016] シアン酸エステル化合物（A）を具体的に例示すると、特に限定されないが、例えば、下記一般式（2）～（8）で示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）が挙げられる。

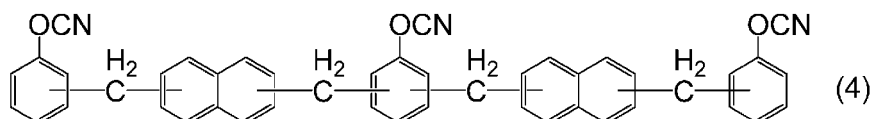
[0017] [化2]



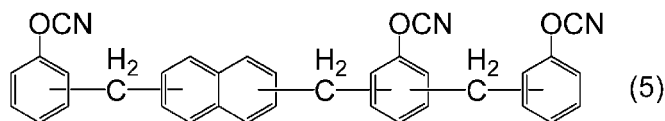
[0018] [化3]



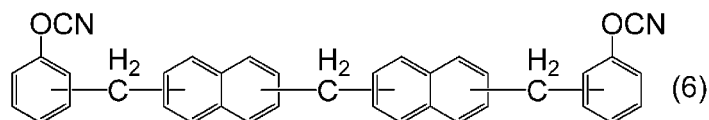
[0019] [化4]



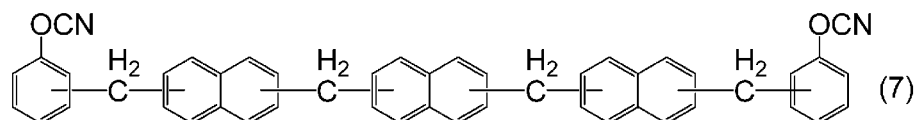
[0020] [化5]



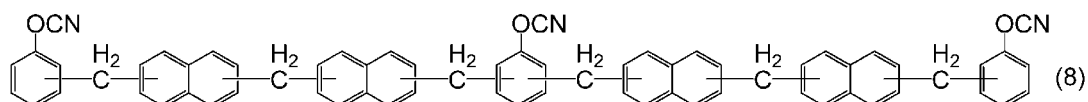
[0021] [化6]



[0022] [化7]



[0023] [化8]



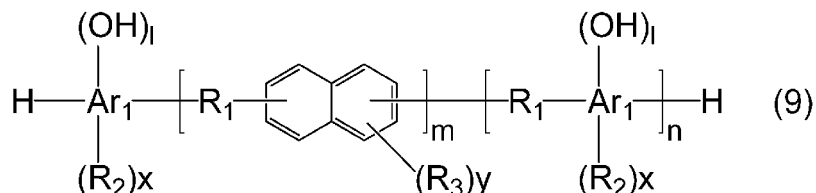
[0024] このような構造を有する、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物は、低吸水性に優れた特性を有するだけでなく、吸湿耐熱性及び難燃性も良好となる。

[0025] 本実施形態において、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物（A）の重量平均分子量M_wは、特に限定されないが、200～25000であることが好ましく、より好ましくは250～20000であり、更に好ましくは300～15000である。シアン酸エステル化合物（A）の重量平均分子量M_wが前記範囲内であると、溶剤への溶解性が良好となる傾向にある。

[0026] 本実施形態において、シアン酸エステル化合物（A）は、特に限定されないが、例えば下記一般式（9）で表される樹脂構造を有するヒドロキシル基をシアネート化することで得られる。シアネート化方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。具体的には、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とハロゲン化シアンとを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法、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、フェノール樹脂とハロゲン化シアンとを反応させる方法（米国特許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、ビスフェノール化合物に溶媒の存在下、3級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、あるいは、ハロゲン化シアンと3級アミンとを併注滴下する方法（特許3319061号公報）、連続プラグフロー方式で、フェノール樹脂、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンとを反応させる方法（特許3905559号公報）、フェノール樹脂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（特許4055210号公報）、フェノール樹脂を、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2991054号）、更には、ナフトール類、ハロゲン化シアン、及び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（特許5026727号公報）等が知られ

ており、本実施形態においては、これらの方法を好適に使用して、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物（A）を得ることができる。

[0027] [化9]



（式（9）中、 Ar_1 は芳香環を表し、 R_1 は各々独立にメチレン基、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、これらが連結していてもよい。 R_2 は一価の置換基を表し、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_3 は各々独立に水素原子、炭素数が1～3のアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基又はヒドロキシメチレン基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は0以上の整数を表す。 m 及び n が異なる化合物の混合物であってもよい。 l はヒドロキシ基の結合個数を表し、各々独立に1～3の整数である。 x は R_2 の結合個数を表し、「 Ar_1 の結合可能な個数－（ $l+2$ ）」である。 y は各々独立して0～4の整数を表す。）

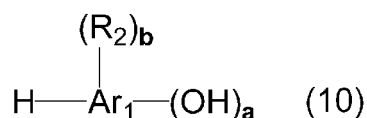
[0028] 上記一般式（9）において、各繰り返し単位の配列は任意である。即ち、式（9）の化合物はランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。なお、 m の上限値は、好ましくは50以下、より好ましくは20以下である。 n の上限値は、好ましくは20以下である。

[0029] 一般式（9）で表される変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂又は脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂を例えば式（10）で表されるようなヒドロキシ置換芳香族化合物を酸性触媒の存在下で加熱し、変性縮合反応させることにより得られる。このような変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂を原料として用いると、シアン酸エステル化合物（A）は、本樹脂組成物に使用した場合に、低吸水性、難燃性が良好となる傾向にある。

ここで、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とは、ナフタレン化合物とホル

ムアルデヒドとを、酸性触媒の存在下で縮合反応させて得られる樹脂である。また、脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とは、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂を、水及び酸性触媒存在下で処理することにより得られる樹脂である。

[0030] [化10]



(式(10)中、 Ar_1 は芳香環を表す。 R_2 は一価の置換基を表し、各々独立に水素原子、アルキル基又はアリール基である。前記芳香環の置換基は任意の位置を選択できる。 a はヒドロキシ基の結合個数を表し、1～3の整数である。 b は R_2 の結合個数を表し、「 Ar_1 の結合可能な個数－($a+1$)」である。)

[0031] 上記一般式(10)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_2 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。更に、 R_2 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。上記一般式(10)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物の具体例としては、特に限定されないが、例えば、フェノール、2,6-キシレノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ピフェノール、ヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。

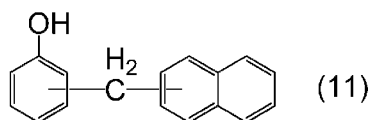
[0032] 一般式(9)で表される変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の製造方法において、主生成物は、例えば、変性時にホルムアルデヒドがメチレン基となり、このメチレン基を介して、ナフタレン環及び／又はヒドロキシ置換芳香族化合物の芳香環同士が結合した化合物である。尚、変性後に得られる変

性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、通常、ホルムアルデヒドがナフタレン環及びヒドロキシ置換芳香族化合物の芳香環に結合する位置、ヒドロキシ基の結合する位置、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。

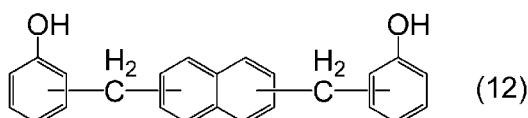
[0033] 例えば、ナフタレン又はナフタレンメタノールとホルマリン水溶液とから得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂をフェノールで変性したフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、具体的には下記一般式（１１）～（１８）で示される化合物を代表組成とする混合物となる。

[0034] また、ナフタレン又はナフタレンメタノールとホルマリン水溶液とから得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂を脱アセタール化した後、フェノールで変性したフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂は、具体的には下記一般式（１１）、（１２）、（１３）、（１５）、（１６）、（１７）、（１８）で示される化合物を代表組成とする混合物となる。

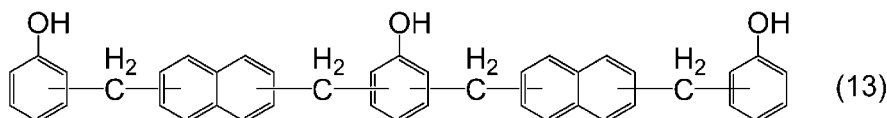
[0035] [化11]



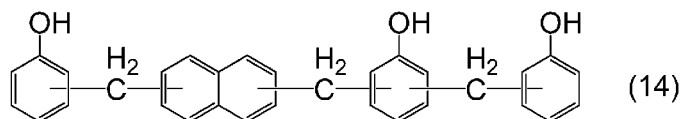
[0036] [化12]



[0037] [化13]

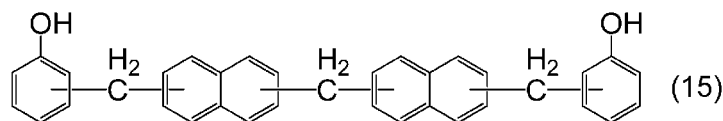


[0038] [化14]

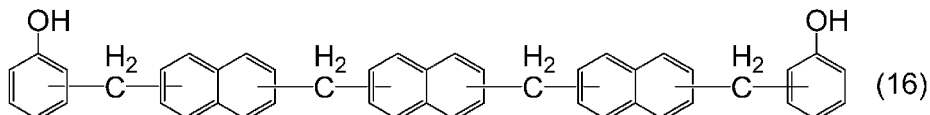


[0039]

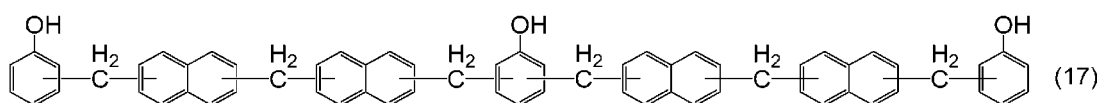
[化15]



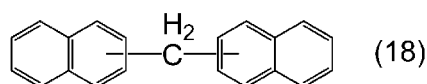
[0040] [化16]



[0041] [化17]



[0042] [化18]



[0043] これらのうち、上記式（１８）のような構造中にヒドロキシ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してもよい。

[0044] 本実施形態の樹脂組成物において、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物（Ａ）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を１００質量部とした場合、１～９０質量部が好ましく、１０～９０質量部がより好ましく、３０～７０質量部がさらに好ましい。シアン酸エステル化合物（Ａ）を前記範囲で含有すると、樹脂組成物は低吸水性、硬化性が向上し、また、該樹脂組成物から得られる積層板は耐熱性が向上する傾向になる。

ここで、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、例えば、樹脂組成物が溶剤及び無機充填材（Ｃ）を含む場合、特に断りのない限り、樹脂組成物における、溶剤及び無機充填材（Ｃ）を除いた成分をいい、樹脂固形分１００質量部とは、樹脂組成物における溶剤及び無機充填材を除いた成分の合計が１００質量部であることをいうものとする。

[0045] <エポキシ樹脂 (B) >

本実施形態に用いるエポキシ樹脂 (B) は、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば、公知のものを適宜使用することができる、その種類は特に限定されない。エポキシ樹脂 (B) の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール E 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエスチル型エポキシ樹脂、アラキルノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールアラ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、フェノールアラキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラ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、ビスフェノール型エポキシ樹脂、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、グリシジルエスチル、ブタジエンなど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などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂のなかでは、ビフェニルアラ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が難燃性及び耐熱性の面で好ましい。これらのエポキシ樹脂は、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。

[0046] 本実施形態に用いるエポキシ樹脂 (B) の含有量は、所望する特性に応じた適宜設定することができるが、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を 100 質量部とした場合、10～99 質量部が好ましく、10～90 質量部がより好ましく、30～70 質量部がさらに好ましい。エポキシ樹脂 (B) を前記範囲で含有すると、を前記範囲で含有すると、得られる樹脂組成物は、硬化性や耐熱性に優れる傾向になる。

[0047] 本実施形態の樹脂組成物は、さらに無機充填材（C）を含有することもできる。無機充填材（C）としては、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。積層板用途において一般に使用されている無機充填材を好適に用いることができる。無機充填材（C）の具体例としては、特に限定されないが、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、アエロジル、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、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、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラスなど無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、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など有機系の充填材などが挙げられる。これらの無機充填材は、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。

[0048] 本実施形態に用いる無機充填材（C）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、50～1600質量部が好ましく、50～300質量部がより好ましく、50～200質量部がさらに好ましい。

[0049] ここで無機充填材（C）を使用するにあたり、シランカップリング剤や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、一般に無機物の表面処理に使用されてい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。シランカップリング剤の具体例としては、特に限定されないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、 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)シランなどのビニルシラン系、 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などのカチオニックシラン系、フェニルシラン系などが挙げられる。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る用いることができる。また、湿潤分散剤としては、一般に塗料用に使用されてい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。湿潤分散剤として好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用される。湿潤分散剤の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ビックケミー・ジャパン(株)製のDisperbyk-110、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940などが挙げられる。湿潤分散剤は、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。

[0050] <硬化促進剤>

また、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、シアノ酸エステル化合物やエポキシ樹脂等の硬化促進剤として一般に使用されてい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。硬化促進剤の具体例としては、特に限定されないが、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の有機金属塩類、フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール化合物、1-ブタノール、2-エチルヘ

キサノール等のアルコール類、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等のイミダゾール類及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸もしくはその酸無水類の付加体等の誘導体、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のアミン類、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のリン化合物、エポキシイミダゾールアダクト系化合物、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の過酸化物、又はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

なお、硬化促進剤の使用量は、樹脂の硬化度や樹脂組成物の粘度等を考慮して適宜調整でき、特に限定されないが、通常は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部に対し、0.005～10質量部程度であることが好ましい。

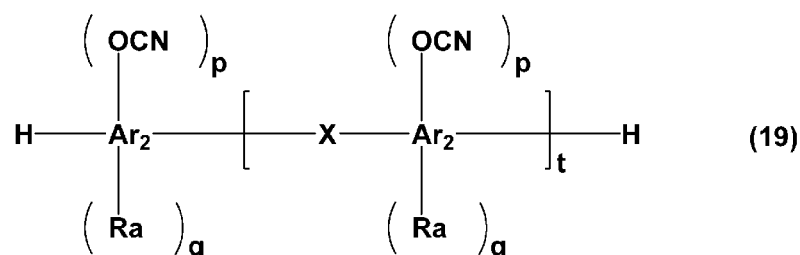
[0051] <他の成分>

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、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる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。）、マレイミド化合物、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び／又は、重合可能な不飽和基を有する化合物等を含有していてもよい。中でも、本実施形態の樹脂組成物は、マレイミド化合物、フェノール樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、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からなる群より選択される一種以上を含有することが好ましい。本実施形態の樹脂組成物は、このような化合物を含有すると、耐熱性を向上することができる傾向にある。

[0052] 他のシアン酸エステル化合物としては、シアナト基が少なくとも1個置換された芳香族部分を分子内に有する樹脂であれば特に限定されない。例えば一般式(19)で表されるシアン酸エステル化合物が挙げられる。

[化19]



(式(19)中、 Ar_2 はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を表す。 Ra は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが混合された基を表す。芳香環の置換基は任意の位置を選択できる。 p はシアナト基の結合個数を表し、各々独立に1～3の整数である。 q は Ra の結合個数を表し、各々独立に Ar_2 がフェニレン基の時は $4-p$ 、ナフチレン基の時は $6-p$ 、ビフェニレン基の時は $8-p$ である。 t は0～50の整数を示すが、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X は、単結合、炭素数1～20の2価の有機基(水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい)、窒素数1～10の2価の有機基($-\text{N}-\text{R}-\text{N}-$ など(ここで R は有機基を表す。))、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価の硫黄原子又は酸素原子のいずれかを表す。)

[0053] 一般式(19)の Ra におけるアルキル基は、鎖状構造、環状構造(シクロアルキル基等)どちらを有していてもよい。

また、一般式(19)におけるアルキル基及び Ra におけるアリール基中

の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

前記アルキル基の具体例としては、特に限定されないが、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、*tert*-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、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

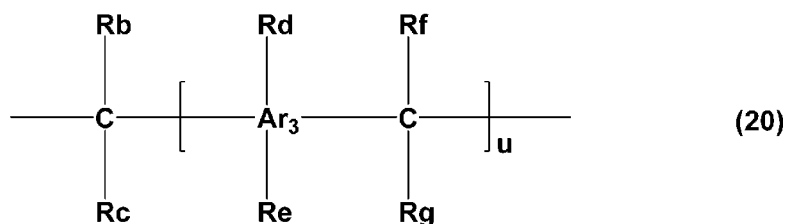
前記アリール基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-トリル基等が挙げられる。更にアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

一般式(19)のXにおける2価の有機基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、フタリドジイル基等が挙げられる。該2価の有機基中の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

一般式(19)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

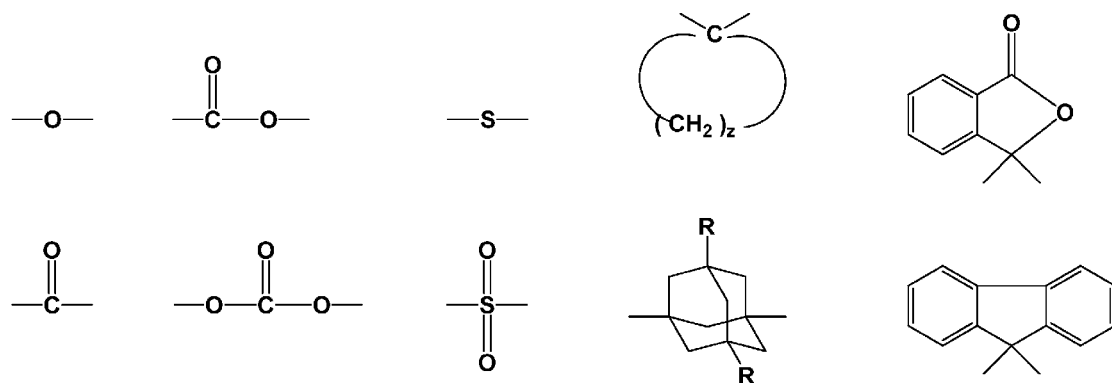
[0054] また、一般式(19)中のXとしては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(20)又は下記式で表される構造が挙げられる。

[化20]



(式(20)中、 Ar_3 はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を表す。 Rb 、 Rc 、 Rf 、 Rg は各々独立に水素原子、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、又はフェノール性ヒドロキシル基が少なくとも1個置換されたアリール基を表す。 Rd 、 Re は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基、又はヒドロキシル基を表す。 u は0～5の整数を示すが、同一でも異なってもよい)

[化21]



(式中、 z は4～7の整数を表す。 R は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

一般式(20)の Ar_3 の具体例としては、特に限定されないが、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基等が挙げられる。

一般式(20)のR^b～R^fにおけるアルキル基及びアリール基は一般式(19)で記載したものと同様である。

[0055] 一般式(19)で表されるシアナト基が少なくとも1個置換された芳香族部分を分子内に有する樹脂の具体例としては、例えば、シアナトベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メチルベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メトキシベンゼン、1-シアナト-2, 3-, 1-シアナト-2, 4-, 1-シアナト-2, 5-, 1-シアナト-2, 6-, 1-シアナト-3, 4-又は1-シアナト-3, 5-ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、2-(4-シアナフェニル)-2-フェニルプロパン(4- α -クミルフェノールのシアネート)、1-シアナト-4-シクロヘキシルベンゼン、1-シアナト-4-ビニルベンゼン、1-シアナト-2-又は1-シアナト-3-クロロベンゼン、1-シアナト-2, 6-ジクロロベンゼン、1-シアナト-2-メチル-3-クロロベンゼン、シアナトニトロベンゼン、1-シアナト-4-ニトロ-2-エチルベンゼン、1-シアナト-2-メトキシ-4-アリルベンゼン(オイゲノールのシアネート)、メチル(4-シアナトフェニル)スルフィド、1-シアナト-3-トリフルオロメチルベンゼン、4-シアナトビフェニル、1-シアナト-2-又は1-シアナト-4-アセチルベンゼン、4-シアナトベンズアルデヒド、4-シアナト安息香酸メチルエステル、4-シアナト安息香酸フェニルエステル、1-シアナト-4-アセトアミノベンゼン、4-シアナトベンゾフェノン、1-シアナト-2, 6-ジ-tert-ブチルベンゼン、1, 2-ジシアナトベンゼン、1, 3-ジシアナトベンゼン、1, 4-ジシアナトベンゼン、1, 4-ジシアナト-2-tert-ブチルベンゼン、1, 4-ジシアナト-2, 4-ジメチルベンゼン、1, 4-ジシアナト-2, 3, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-5-メチルベンゼン、1-シアナト又は2-シアナトナフタレン、1-

シアナト4-メトキシナフタレン、2-シアナト-6-メチルナフタレン、
2-シアナト-7-メトキシナフタレン、2, 2'-ジシアナト-1, 1'-
ビナフチル、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2,
3-, 2, 6-又は2, 7-ジシアナトシナフタレン、2, 2'-又は4,
4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェ
ニル、2, 4'-又は4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(4-
シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-シアナ
トフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2
, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナ
ト-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-シアナト-5-ビ
フェニルイル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサフ
フルオロプロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル
)プロパン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)ブタン、1, 1-ビス
(4-シアナトフェニル)イソブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニ
ル)ペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルブタン
、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルブタン、1, 1-ビス
(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-
シアナトフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ペ
ンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-
シアナトフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-シアナト
フェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)
-3, 3-ジメチルブタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサ
ン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)ヘプタン、3, 3-ビス(4-
シアナトフェニル)オクタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2
-メチルペンタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルヘ
キサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)-2, 2-ジメチルペンタ
ン、4, 4-ビス(4-シアナトフェニル)-3-メチルヘプタン、3, 3-
ビス(4-シアナトフェニル)-2-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4

ーシアナトフェニル) - 2, 2-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) - 2, 4-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) - 2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-シアナトフェニル) フェニルメタン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) - 1-フェニルエタン、ビス (4-シアナトフェニル) ビフェニルメタン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-シアナト-3-イソプロピルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) シクロヘキサン、ビス (4-シアナトフェニル) ジフェニルメタン、ビス (4-シアナトフェニル) - 2, 2-ジクロロエチレン、1, 3-ビス [2- (4-シアナトフェニル) - 2-プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (4-シアナトフェニル) - 2-プロピル] ベンゼン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、4- [ビス (4-シアナトフェニル) メチル] ビフェニル、4, 4-ジシアナトベンゾフェノン、1, 3-ビス (4-シアナトフェニル) - 2-プロペン-1-オン、ビス (4-シアナトフェニル) エーテル、ビス (4-シアナトフェニル) スルフィド、ビス (4-シアナトフェニル) スルホン、4-シアナト安息香酸-4-シアナトフェニルエステル (4-シアナトフェニル-4-シアナトベンゾエート)、ビス- (4-シアナトフェニル) カーボネート、1, 3-ビス (4-シアナトフェニル) アダマンタン、1, 3-ビス (4-シアナトフェニル) - 5, 7-ジメチルアダマンタン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) イソベンゾフラン-1 (3H)-オン (フェノールフタレインのシアネート)、3, 3-ビス (4-シアナト-3-メチルフェニル) イソベンゾフラン-1 (3H)-オン (オークレゾールフタレインのシアネート)、9, 9'-ビス (4-シアナトフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-シアナト-3-メチルフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (2-シアナト-5-ビフェニルイル) フルオレン、ト

リス（４－シアナトフェニル）メタン、１，１，１－トリス（４－シアナトフェニル）エタン、１，１，３－トリス（４－シアナトフェニル）プロパン、 α ， α ， α' －トリス（４－シアナトフェニル）－１－エチル－４－イソプロピルベンゼン、１，１，２，２－テトラキス（４－シアナトフェニル）エタン、テトラキス（４－シアナトフェニル）メタン、２，４，６－トリス（ N －メチル－４－シアナトアニリノ）－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（ N －メチル－４－シアナトアニリノ）－６－（ N －メチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、ビス（ N －４－シアナト－２－メチルフェニル）－４，４’－オキシジフタルイミド、ビス（ N －３－シアナト－４－メチルフェニル）－４，４’－オキシジフタルイミド、ビス（ N －４－シアナトフェニル）－４，４’－オキシジフタルイミド、ビス（ N －４－シアナト－２－メチルフェニル）－４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタルイミド、トリス（３，５－ジメチル－４－シアナトベンジル）イソシアヌレート、２－フェニル－３，３－ビス（４－シアナトフェニル）フタルイミジン、２－（４－メチルフェニル）－３，３－ビス（４－シアナトフェニル）フタルイミジン、２－フェニル－３，３－ビス（４－シアナト－３－メチルフェニル）フタルイミジン、１－メチル－３，３－ビス（４－シアナトフェニル）インドリン－２－オン、２－フェニル－３，３－ビス（４－シアナトフェニル）インドリン－２－オン、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂（公知の方法により、フェノール、アルキル置換フェノール又はハロゲン置換フェノールと、ホルマリンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド化合物とを、酸性溶液中で反応させたもの）、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂やビフェニルアラルキル樹脂（公知の方法により、 $Ar_3-(CH_2Y)_2$ で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒もしくは無触媒で反応させたものや $Ar_3-(CH_2OR)_2$ で表されるようなビス（アルコキシメチル）化合物や $Ar_3-(CH_2OH)_2$ で表されるようなビス（ヒドロキシメチル）化合物とフェノール化合物とを酸性触媒の存

在下に反応させたもの)、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂等のフェノール樹脂を上述と同様の方法によりシアネート化したもの等、及びこれらのプレポリマー等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのシアン酸エステル化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0056] マレイミド化合物としては、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、一般に公知のものを使用できる。マレイミド化合物の具体例としては、例えば、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、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、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-ジフェニルスルフォンビスマレイミド、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、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、も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等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのマレイミド化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0057] フェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のヒドロキシル基を有するフェノール樹脂であれば、一般に公知のものを使用できる。フェノール樹脂の具体例としては、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、アララルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアララルキル型フェノール樹

脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0058] オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを使用できる。オキセタン樹脂の具体例としては、例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2, 2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3, 3-ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3-メチルー3-メトキシメチルオキセタン、3, 3-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101(東亜合成製商品名)、OXT-121(東亜合成製商品名)等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのオキセタン樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0059] ベンゾオキサジン化合物としては、1分子中に2個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ(小西化学製商品名)ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ(小西化学製商品名)、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ(小西化学製商品名)等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0060] 重合可能な不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものを使用できる。重合可能な不飽和基を有する化合物の具体例としては、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のビニル化合物、メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1価又は多価アルコールの（メタ）アクリレート類、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類、ベンゾシクロブテン樹脂、（ビス）マレイミド樹脂等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらの不飽和基を有する化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0061] さらに、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、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、各種添加剤等を併用することができる。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、特に限定されないが、例えば、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、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。また、各種添加剤としては、特に限定されないが、例えば、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。これらは、所望に応じて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。

[0062] なお、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を含有することができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂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あるいは相溶した態様

(溶液あるいはワニス)として用いることができる。有機溶剤としては、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解ある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るものではない。有機溶剤の具体例としては、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、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のセロソルブ系溶媒、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のエステル系溶媒、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の無極性溶剤等が挙げられる。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。

[0063] <用途>

本実施形態の樹脂組成物は、例えば、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用いることができる。例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を基材に含浸又は塗布し乾燥することでプリプレグとすることができる。

また、例えば、基材として剥離可能なプラスチックフィルムを用いて本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液をプラスチックフィルムに塗布し乾燥することで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することができる。ここで、溶剤は、例えば、20℃～150℃の温度で1～90分間加熱することで乾燥できる。また、樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態でも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。

[0064] <プリプレグ>

以下、本実施形態のプリプレグについて詳述する。本実施形態のプリプレグは、上述した樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させてなる。本実施形態のプリプレグの製造方法は、上述した樹脂組成物と基材とを組み合わせるプリ

プレグを製造する方法であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、上述の樹脂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で、本実施形態のプリプレグを製造することができる。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、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

[0065] 本実施形態のプリプレグを製造する際に使用する基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを使用することができる。基材の具体例としては、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、ポリエステル等の有機繊維、液晶ポリエステル等の織布が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。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いるが、いずれであっても構わない。基材は、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。また、基材の厚みは、特に限定されないが、積層板用途であれば0.01～0.2mmの範囲が好ましく、特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布が、寸法安定性の観点から好適である。さらに、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などで表面処理したガラス織布は吸湿耐熱性の観点から好ましい。また、液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。

[0066] <金属箔張り積層板>

一方、本実施形態の金属箔張り積層板は、上述したプリプレグを少なくとも1枚以上重ね、その片面もしくは両面に金属箔を配して積層成形してなる。具体的には、本実施形態の金属箔張り積層板は、例えば、前述のプリプレグを一枚あるいは複数枚重ね、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、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金属箔であれ

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。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ がより好ましい。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 $180 \sim 350^\circ\text{C}$ 、加熱時間 $100 \sim 300$ 分、面圧 $20 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ で積層成形することにより、本実施形態の金属箔張り積層板を製造することができる。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で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、特に限定されないが、例えば、上述したプリプレグ1枚の両面に $35 \mu\text{m}$ の銅箔を配置し、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、多層板を作製する方法を挙げることができる。

[0067] そして、本実施形態の金属箔張り積層板は、例えば、プリント配線板として好適に使用することができる。プリント配線板は、常法にしたがって製造することができ、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、基材及び上述した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することで、プリント配線板が製造される。

[0068] 上記の製造例で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、絶縁層が上述した樹脂組成物を含む構成となる。すなわち、上述したプリプレグにおける樹脂組成物（基材及びこれに含浸又は塗布された上述の樹脂組成物）、上述した金属箔張り積層板の樹脂組成物の層（上述の樹脂組成物からなる層）が、上述の樹脂組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

[0069] <樹脂複合シート>

他方、本実施形態の樹脂複合シートは、上述の樹脂組成物を支持体の表面に塗工及び乾燥させてなる。本実施形態の樹脂複合シートは、例えば、上記の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布し乾燥することで得ることができる。ここで用いる支持体としては、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。塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、上述の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、積層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、上記の樹脂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。

[0070] なお、上述の単層あるいは積層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、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残

り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、 $20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で $1 \sim 90$ 分間が好ましい。また、上述の単層あるいは積層シートの樹脂層の厚みは、上述の樹脂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、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。

実施例

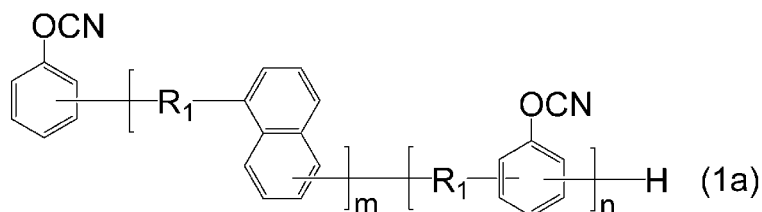
[0071] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0072] (シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 M_w の測定)

シアン酸エステル化合物 1 g を 100 g のテトラヒドロフラン(溶媒)に溶解させた溶液 $10 \mu\text{L}$ を、高速液体クロマトグラフィー(株式会社日立ハイテクノロジーズ社製高速液体クロマトグラフLachromElite)に注入し分析を実施した。カラムは東ソー株式会社製TSKgel GMHHR-M(長さ $30 \text{ cm} \times$ 内径 7.8 mm)2本、移動相はテトラヒドロフラン、流速は 1 mL/min 、検出器はRIとした。シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 M_w は、GPC法によりポリスチレンを標準物質として求めた。

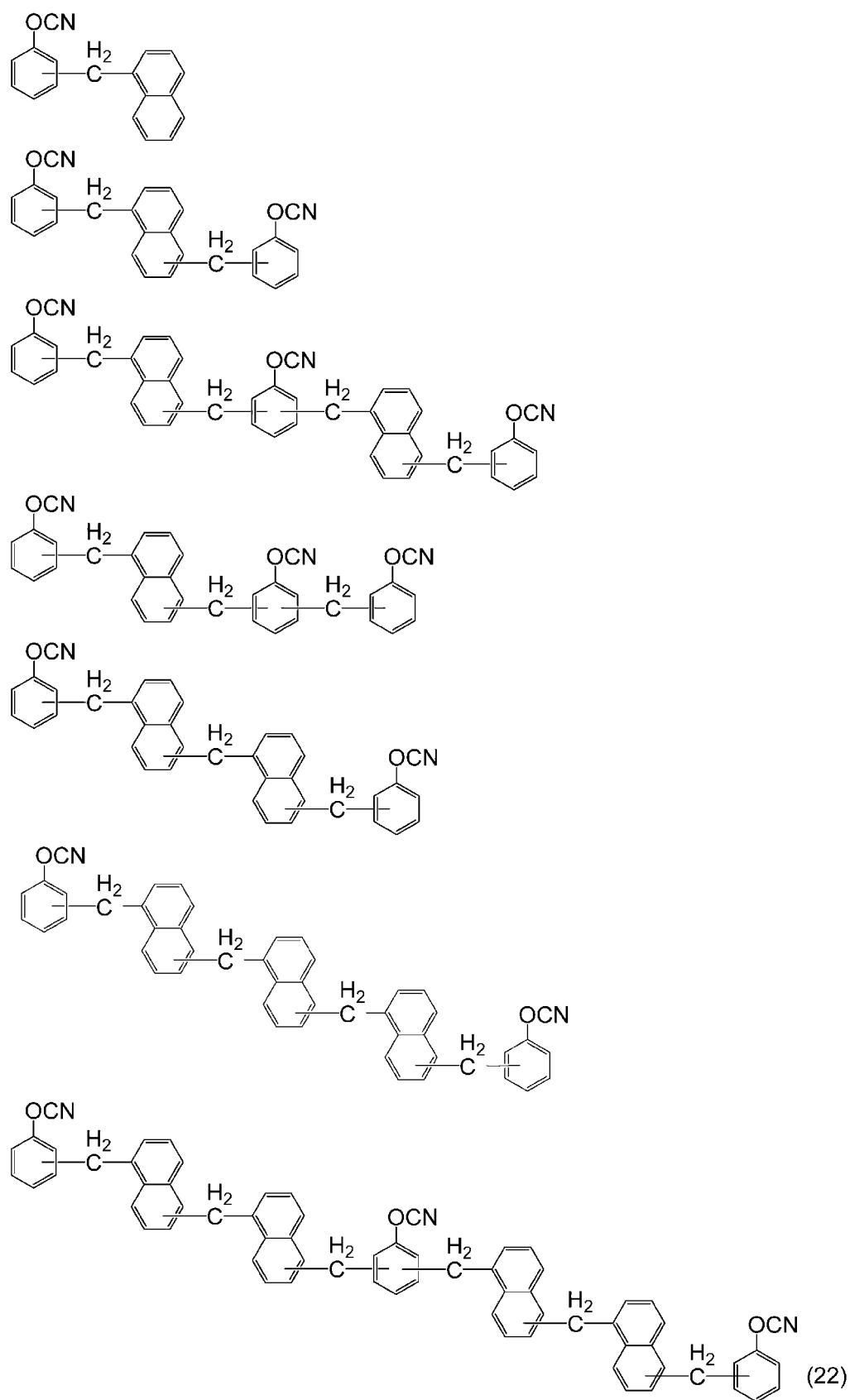
[0073] (合成例1) フェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル化合物(下記式(1a)のシアン酸エステル化合物(代表組成として下記式(22)を有する):以下「NMCN」とも略記する)の合成

[0074] [化22]



(式(1a)中、 R_1 、 m 、 n は、上述した式(1)で説明したものと同義である。)

[化23]



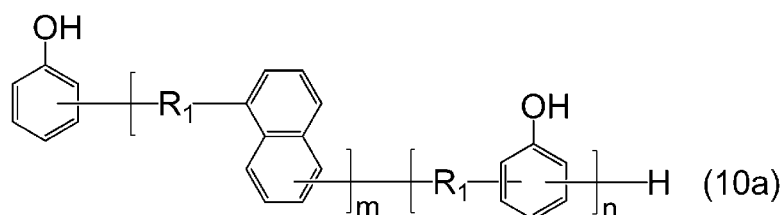
[0075] <ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の合成>

37質量%ホルマリン水溶液681g（ホルムアルデヒドとして8.4mol、三菱ガス化学（株）製）及び98質量%硫酸（三菱ガス化学（株）製）338gを、常圧下、100℃前後で還流しながら攪拌、ここに溶融させた1-ナフタレンメタノール295g（1.9mol、東京化成工業（株）製）を4時間かけて滴下し、その後更に2時間反応させた。得られた反応液に、希釈溶媒としてエチルベンゼン（和光純薬工業（株）製）580g及びメチルイソブチルケトン（和光純薬工業（株）製）460gを加え、静置後、下相の水相を除去した。更に、反応液について、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及びメチルイソブチルケトンを減圧下に留去し、淡黄色固体のナフタレンホルムアルデヒド樹脂332gを得た。

[0076] <フェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の合成>

上記で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂305g（含有酸素モル数2.3mol）及びフェノール536g（5.7mol、和光純薬工業（株）製）を、100℃で加熱溶融させた後、攪拌しながらパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）340mgを加え、反応を開始した。160℃まで昇温しながら2時間反応させた。得られた反応液を、混合溶剤（メタキシレン（三菱ガス化学（株）製）／メチルイソブチルケトン（和光純薬工業（株）製）＝1／1（質量比））1200gで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤、未反応原料を減圧下に除去して、下記式（10a）で表される黒褐色固体のフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂550gを得た。得られたフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂のJIS-K1557-1に基づいて求められるOH価は295mgKOH/g（OH基当量は190g/eq.）であった。

[化24]



(式(10a)中、 R_1 、 m 、 n は、上述した式(9)で説明したものと同義である。)

[0077] <NMCNの合成>

上記方法で得られた式(10a)で表されるフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂550g(OH基当量190g/eq.)(OH基換算2.90mol)(重量平均分子量 M_w 600)及びトリエチルアミン439.8g(4.35mol)(ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル)をジクロロメタン3090gに溶解させ、これを溶液1とした。

塩化シアン285.0g(4.64mol)(ヒドロキシ基1モルに対して1.6モル)、ジクロロメタン665.0g、36%塩酸440.2g(4.35mol)(ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル)、及び水2729.1gを、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液1を55分かけて注下した。溶液1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263.9g(2.61mol)(ヒドロキシ基1モルに対して0.9モル)をジクロロメタン264gに溶解させた溶液(溶液2)を30分かけて注下した。溶液2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2000gで4回洗浄した。水洗4回目の廃水の電気伝導度は $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 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°C で1時間濃縮乾固させて目的とするシアン酸エステル化合物NMCN(薄黄色粘性物)を592g得た。得られたシアン酸エステル化合物NMCNの重量平均分子量 M_w は970であった。また、NMCNのIRスペクトルは 2250cm^{-1} (シアン酸エステル基)の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[0078] (合成例2) フェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル化合物(下記式(1b)のシアン酸エステル化合物(代表組成として

）製）630 gを加え、静置後、下相の水相を除去した。更に、反応液について、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及びメチルイソブチルケトンで減圧下に留去し、淡黄色固体のナフタレンホルムアルデヒド樹脂816 gを得た。

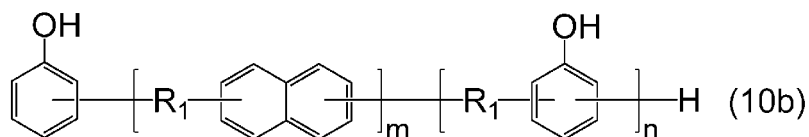
[0081] <脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の合成>

上記で得たナフタレンホルムアルデヒド樹脂500 gを120℃で溶解後、攪拌しながら水蒸気流通下でパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）10 mgを加え、1時間で190℃まで昇温した。その後、さらに4時間（計5時間）反応させた。得られた反応液を、エチルベンゼン（関東化学（株）製）500 gで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下に除去して、淡赤色固体の脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂380 gを得た。

[0082] <フェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂の合成>

フェノール584 g（6.2 mol、和光純薬工業（株）製）を100℃で加熱溶解させた後、攪拌しながらパラトルエンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）110 mgを加えて反応を開始した。これを190℃まで昇温しながら、上記で得た脱アセタール結合ナフタレンホルムアルデヒド樹脂380 g（含有酸素モル数1.2 mol）を1時間かけて添加した。その後、さらに3時間反応させた。得られた反応液を、混合溶剤（メタキシレン（三菱ガス化学（株）製）／メチルイソブチルケトン（和光純薬工業（株）製）＝1／1（質量比））1000 gで希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤、未反応原料を減圧下に除去して、下記式（10b）で表される黒褐色固体のフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂530 gを得た。得られたフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂のJIS-K1557-1に基づいて求められるOH価は193 mg KOH/g（OH基当量は290 g/eq.）であった。

[化27]



(式(10b)中、 R_1 、 m 、 n は、上述した式(9)で説明したものと同義である。)

[0083] <NRCNの合成>

上記方法で得られた式(10b)で表されるフェノール変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂526g(OH基当量290g/eq.)(OH基換算1.81mol)(重量平均分子量 M_w 700)及びトリエチルアミン275.5g(2.72mol)(ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル)をジクロロメタン2943gに溶解させ、これを溶液1とした。

塩化シアン178.5g(2.90mol)(ヒドロキシ基1モルに対して1.6モル)、ジクロロメタン416.5g、36%塩酸275.7g(2.72mol)(ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル)、及び水1710gを、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^\circ\text{C}$ に保ちながら、溶液1を55分かけて注下した。溶液1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110.2g(1.09mol)(ヒドロキシ基1モルに対して0.6モル)をジクロロメタン110.2gに溶解させた溶液(溶液2)を13分かけて注下した。溶液2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2000gで4回洗浄した。水洗4回目の廃水の電気伝導度は $15 \mu\text{S}/\text{cm}$ 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°C で1時間濃縮乾固させて目的とするシアン酸エステル化合物NRCN(薄黄色粘性物)を556g得た。得られたシアン酸エステル化合物NRCNの重量平均分子量 M_w は1000であった。また、NRCN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、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[0084] (実施例1)

合成例1により得られたNMCN50質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH、日本化薬(株)製)50質量部、溶融シリカ(SC2050MB、アドマテックス製)100質量部、オクチル酸亜鉛(日本化学産業(株)製)0.05質量部を混合してワニス(樹脂組成物)を得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのE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50質量%のプリプレグを得た。

[0085] 得られたプリプレグを8枚重ねて12μm厚の電解銅箔(JDL CN、JX日鉱日石金属(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0.8mmの金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板を用いて、吸水率、吸湿耐熱性及び難燃性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0086] (測定方法及び評価方法)

1) 吸水率: 30mm×30mmのサンプルを使用し、JIS C648に準拠して、プレッシャークッカー試験機(平山製作所製、PC-3型)で121℃、2気圧で1、3、5時間処理後の吸水率を測定した。

2) 吸湿耐熱性: 50mm×50mmのサンプルの片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去した試験片を、プレッシャークッカー試験機(平山製作所製、PC-3型)で121℃、2気圧で3、4、5時間処理後、260℃のハンダ中に60秒浸漬した後の外観変化を目視で観察した。(フクレ発生数/試験数)

3) 難燃性: 13mm×130mmのサンプルの銅箔をエッチングによりすべて除去して試験片を得た。この試験片を用い、UL94垂直試験法に準じて耐燃性試験を実施した(n=5)。

[0087] (実施例2)

実施例 1 において、NMCN を 50 質量部用いる代わりに、NRCN を 50 質量部用い、含浸塗工時に 165℃ で 5 分間加熱したこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板の評価結果を表 1 に示す。

[0088] (比較例 1)

実施例 1 において、NMCN を 50 質量部用いる代わりに、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物 (CA210、三菱ガス化学 (株) 製) を 50 質量部、オクチル酸亜鉛を 0.03 質量部用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板の評価結果を表 1 に示す。

[0089] (比較例 2)

実施例 1 において、NMCN を 50 質量部用いる代わりに、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、ロンザジャパン (株) 製) を 50 質量部、オクチル酸亜鉛を 0.04 質量部用い、含浸塗工時に 165℃ で 4 分間加熱乾燥したこと以外は、実施例 1 と同様にして厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板の評価結果を表 1 に示す。

[0090] [表 1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
吸水率 (%)	1 時間処理後	0.13	0.12	0.21	0.28
	3 時間処理後	0.24	0.22	0.35	0.44
	5 時間処理後	0.28	0.26	0.38	0.52
吸湿耐熱性	3 時間処理後	0/4	0/4	2/4	1/4
	4 時間処理後	0/4	1/4	1/4	1/4
	5 時間処理後	1/4	0/4	3/4	1/4
難燃性		V-0	V-1	V-1	V-1

[0091] 表 1 から明らかなように、本実施例の樹脂組成物を用いることで、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性、難燃性にも優れるプリプレグ及びプリント配線板等を実現できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0092] 以上説明した通り、本発明の樹脂組成物は、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り積層板等は、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性、難燃性にも優れた性能を有するので、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] 変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を含有する、樹脂組成物。
- [請求項2] 樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、シアン酸エステル化合物（A）の含有量が、1～90質量部である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、無機充填材（C）を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] さらに、マレイミド化合物、フェノール樹脂及び変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂をシアネート化して得られる、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からなる群より選択される一種以上を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記エポキシ樹脂（B）が、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、多官能フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される一種以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、前記無機充填材（C）の含有量が、50～1600質量部である、請求項3に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の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8] 請求項7に記載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して積層成形してなる金属箔張り積層板。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物を支持体の表面に塗工及び乾燥させてなる樹脂複合シート。

[請求項10] 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1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。