

## 明 細 書

発明の名称：プリント配線板用絶縁層及びプリント配線板

### 技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用絶縁層に関するものである。

### 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パッケージの高機能化、小型化が進むに従い、半導体パッケージ用の各部品の高集積化や高密度実装化が近年益々加速している。それに伴い、半導体素子と半導体プラスチックパッケージ用プリント配線板との熱膨張率の差によって生じる半導体プラスチックパッケージの反りが問題となっており、様々な対策が講じられてきている。

[0003] その対策の一つとして、プリント配線板に用いられる絶縁層の低熱膨張化が挙げられる。これは、プリント配線板の熱膨張率を半導体素子の熱膨張率に近づけることで反りを抑制する手法であり、現在盛んに取り組まれている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0004] 半導体プラスチックパッケージの反りを抑制する手法としては、プリント配線板の低熱膨張化以外にも、積層板の剛性を高くすること（高剛性化）や積層板のガラス転移温度を高くすること（高T<sub>g</sub>化）が検討されている（例えば、特許文献4及び5参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-216884号公報

特許文献2：特許第3173332号公報

特許文献3：特開2009-035728号公報

特許文献4：特開2013-001807号公報

特許文献5：特開2011-178992号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 ～ 3 に記載の従来の手法によるプリント配線板の低熱膨張化は既に限界が近づいており、さらなる低熱膨張化が困難となっている。

[0007] 積層板の高剛性化は積層板に使用する樹脂組成物中にフィラーを高充填させることや、アルミナ等の高弾性率の無機充填材を使用することで達成される。しかしながら、フィラーの高充填化は積層板の成形性を悪化させ、アルミナ等の無機充填材の使用は積層板の熱膨張率を悪化させてしまう問題がある。したがって、積層板の高剛性化は半導体プラスチックパッケージの反りの抑制を十分に達成できていない。

[0008] また、積層板の高 T<sub>g</sub> 化による手法はリフロー時の弾性率を向上させることから、半導体プラスチックパッケージの反り低減に効果を示す。しかしながら、高 T<sub>g</sub> 化による手法は、架橋密度の上昇による吸湿耐熱性の悪化や、成形性の悪化によるボイドの発生を引き起こすことから、非常に高い信頼性が必要とされる電子材料分野では実用上問題となることが多い。したがって、これらの問題を解決する手法が望まれている。

[0009] 本発明の目的は、従来とは異なる手法を用いて、例えば、半導体プラスチックパッケージ製造時の反りを低減可能なプリント配線板用絶縁層を提供することにある。

[0010] また、本発明の他の目的は、成形性が良好で、かつ耐熱性や熱時弾性率に優れたプリント配線板用絶縁層を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、25℃の曲げ弾性率と250℃の熱時曲げ弾性率との差が20%以内となるプリント配線板用絶縁層（例えば、金属箔張積層板）が、例えば、半導体プラスチックパッケージの反りを効果的に抑制することを見出し、本発明に到達した。

[0012] また、特に、プリント配線板用絶縁層に用いる樹脂組成物として、アルケニル置換ナジイミド（A）、マレイミド化合物（B）、シアン酸エステル化

合物（C）及び無機充填材（D）を含み、該シアン酸エステル化合物（C）の含有量が、成分（A）～（C）の合計100質量部に対して5～15質量部であって、該アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）と該マレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比（ $[\beta/\alpha]$ ）が、0.9～4.3である樹脂組成物を用いることにより、成形性が良好で、かつ耐熱性や熱時弾性率に優れたプリント配線板用絶縁層を提供することができるを見出し、本発明に到達した。

[0013] すなわち、本発明は以下に関する。

[1]

25℃における曲げ弾性率と250℃における熱時曲げ弾性率との差が20%以下であるプリント配線板用絶縁層。

[2]

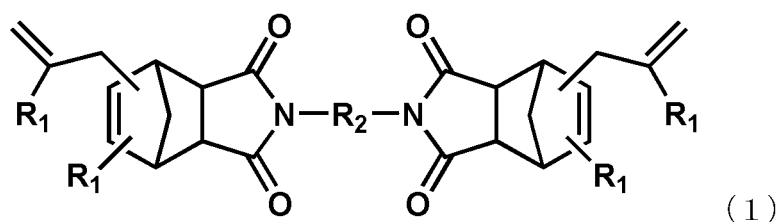
前記絶縁層が樹脂組成物を含み、

該樹脂組成物が、アルケニル置換ナジイミド（A）、マレイミド化合物（B）、シアン酸エステル化合物（C）及び無機充填材（D）を含み、該シアン酸エステル化合物（C）の含有量が、成分（A）～（C）の合計100質量部に対して5～15質量部であって、該アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）と該マレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比（ $[\beta/\alpha]$ ）が、0.9～4.3である、[1]に記載のプリント配線板用絶縁層。

[3]

前記アルケニル置換ナジイミド（A）が下記一般式（1）で表される化合物である、[2]に記載のプリント配線板用絶縁層。

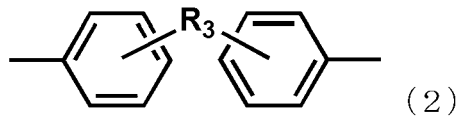
[化1]



(式(1)中、 $R_1$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R_2$ は炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、又は下記一般式(2)若しくは(3)で表される基を示す。

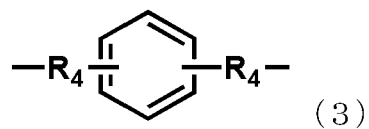
)

[化2]



(式(2)中、 $R_3$ はメチレン基、イソプロピリデン基、CO、O、S、又は $SO_2$ で表される置換基を示す。)

[化3]

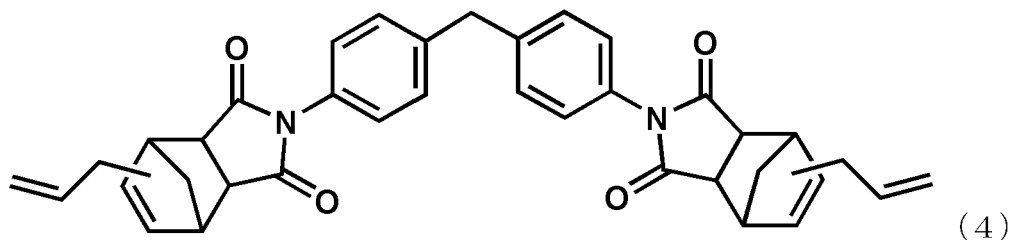


(式(3)中、 $R_4$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数5～8のシクロアルキレン基を示す。)

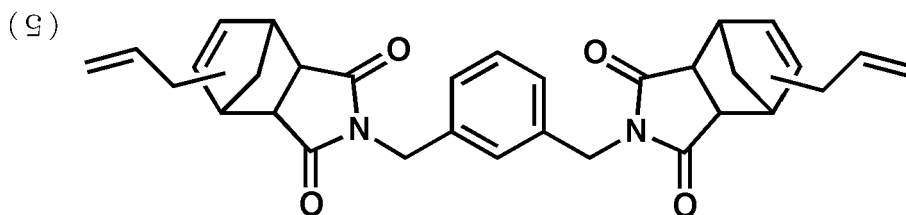
[4]

前記アルケニル置換ナジイミド(A)が、下記式(4)及び／又は(5)で表される化合物である、[2]に記載のプリント配線板用絶縁層。

[化4]



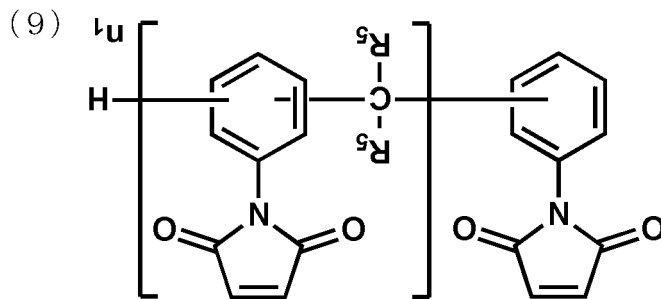
[化5]



[5]

前記スライミド化合物 (B) が、ビス (4-スライミドフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-スライミドフェノキシ) -プロパン、ビス (3-エチル-5-メチル-4-スライミドフェニル) メタン及び下記一般式 (6) で表されるスライミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、[2] ~ [4] のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層。

[化6]

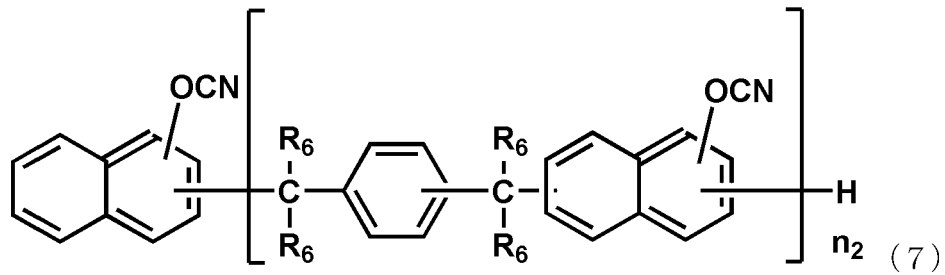


(式 (6) 中、 $R_5$  は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 $n_1$  は 1 以上の整数を示す。)

[6]

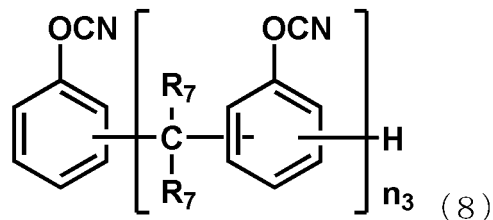
前記シアノ酸エステル化合物 (C) が、下記一般式 (7) 及び/又は式 (8) で表される化合物である、[2] ~ [5] のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層。

[化7]



(式(7)中、 $\text{R}_6$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 $n_2$ は1以上の整数を示す。)

[化8]



(式(8)中、 $\text{R}_7$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 $n_3$ は1以上の整数を示す。)

[7]

前記絶縁層が、樹脂組成物を基材に含浸又は塗布したプリプレグである、  
[1]～[6]のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層。

[8]

前記基材が、Eガラスクロス、Tガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス及び有機繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種である、  
[7]に記載のプリント配線板用絶縁層。

[9]

前記絶縁層が、樹脂組成物を支持体に塗布したレジンシートである、  
[1]～[6]のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層。

[10]

前記絶縁層が、レジンシート及びプリプレグからなる群より選ばれる少な

くとも１種を１枚以上重ねて硬化して得られる積層板である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層。

〔１１〕

前記絶縁層が、レジンシート及びプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも１種と、金属箔とを積層して硬化して得られる金属箔張積層板である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層。

〔１２〕

〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層を使用したプリント配線板。

〔１３〕

〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のプリント配線板用絶縁層と、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。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、例えば、半導体プラスチックパッケージに用いられるプリント配線板材料に、２５℃の曲げ弾性率と２５０℃の熱時曲げ弾性率との差が２０％以内となる絶縁層を使用することで、半導体プラスチックパッケージの反りが抑制され、製造時の歩留まり及び信頼性に優れる半導体プラスチックパッケージの製造が可能となる。

[0015] また、本発明によれば、成形性が良好で、かつ耐熱性や熱時弾性率に優れたプリント配線板用絶縁層（例えば、積層板、銅張積層板）を提供することができる。さらに、このようなプリント配線板用絶縁層は、成形性が良好で、半導体実装時のリフロー温度に近い２５０℃の高温下においても優れた弾性率を維持した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

[0016] 以下、本発明の実施形態（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、本発明はその実施形態のみに限定されない。

[0017] 本実施形態のプリント配線板用絶縁層（以下、単に「絶縁層」とも記す。

は、 $25^{\circ}\text{C}$ における曲げ弾性率と $250^{\circ}\text{C}$ における熱時曲げ弾性率との差が $20\%$ 以下であり、 $0\sim 20\%$ であることが好ましく、 $0\sim 15\%$ であることがより好ましい。

[0018] 本実施形態において、プリント配線板用絶縁層の形態としては、特に限定

されないが、例えば、ガラス繊維布、有機繊維布、ガラス繊維不織布、有機

繊維不織布等のプリント配線板用絶縁層に用いられる周知の基材に、任意の

熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等を含浸させたプリプレグ及びこれと金属箔を

積層して作成される金属箔張積層板、これらの絶縁性樹脂を金属箔やガラス

ムに塗布した形態の埋め込みシート、ポリイミドを始めとする樹脂シート及

びガラスム、並びにこれらのシート、ガラスムと金属箔を積層して作成され

る金属箔張積層板が挙げられる。埋め込みシートとしては、具体的には、特

に限定されないが、例えば、CRS（銅箔に樹脂を塗布、乾燥して得られる

シート）やFRS（味の素ABF：ガラスムに樹脂を塗布、乾燥して得られる

シート）等が挙げられる。また、樹脂シート、及びガラスムとしては、具体的

には、特に限定されないが、例えば、ガラスムや樹脂に直接メッキをして配

線をする、フレキシブル基板が挙げられる。

[0019] 本実施形態の絶縁層の $25^{\circ}\text{C}$ の曲げ弾性率と $250^{\circ}\text{C}$ の熱時曲げ弾性率と

の差を $20\%$ 以内とするための手法は、特に限定されないが、例えば、絶縁

層に用いられる樹脂組成物の各成分の種類及び含有量を適宜調整する手法が

挙げられる。

[0020] 当該手法の他にも本発明の目的を阻害しなければ既存の方法を用いること

ができる。例えば、ナノファイラーの導入によって分子運動を拘束する手法や

、絶縁層に用いられる樹脂の架橋点にゾルゲル法によってナノシリカをハ

イブリット化する手法、又は、絶縁層に用いられる樹脂自体の高 $T_g$ 化や $4$

$00^{\circ}\text{C}$ 以下の領域での $T_g$ シフトなどの手法が挙げられる。

[0021] また、本実施形態において、従来から用いられる反り低減の技術を併用す

ることが更なる反りの抑制の観点から好ましい。このような技術としては、

特に限定されないが、例えば、無機充填材や応力緩和成分の添加によって低

熱膨張性や高弾性率を付与する技術等が挙げられる。これらの技術を1種ないし2種以上組み合わせて用いることで、さらに効果的に半導体プラスチックパッケージの反りを低減することが可能である。

[0022] 本実施形態の絶縁層の25℃の曲げ弾性率と250℃の熱時曲げ弾性率との差を20%以内とするための手法として、絶縁層に用いられる樹脂自体の高T<sub>g</sub>化や400℃以下の領域でのT<sub>g</sub>レス化の手法をとる場合において、絶縁層に用いられる樹脂は特に制限されないが、絶縁信頼性、耐熱性、耐薬品性、密着性の観点から、シアン酸エステル化合物、マレイミド化合物、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン、アルケニル置換ナジイミド、BT樹脂、アミン化合物、ビニル化合物等からなる熱硬化性樹脂が好ましい。これらの樹脂は1種又は2種以上を組み合わせることが可能である。

[0023] 本実施形態の絶縁層には、上記樹脂以外に、必要に応じて無機充填材及び有機充填材を含む樹脂組成物を用いてもよい。無機充填材及び有機充填材の種類は特に限定されないが、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ等のシリカ類、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ベーマイト、酸化モリブデン、酸化チタン、シリコーンゴム、シリコーン複合パウダー、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、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、ガラス短繊維（EガラスやDガラスなどのガラス微粉末類）、中空ガラス、球状ガラスなどが挙げられる。これらは1種若しくは2種以上を適宜混合して使用することが可能である。これらの中でも、低熱膨張の観点からシリカを使用することが好ましく、高熱伝導性の観点からアルミナや窒化アルミニウムを使用することが好ましい。

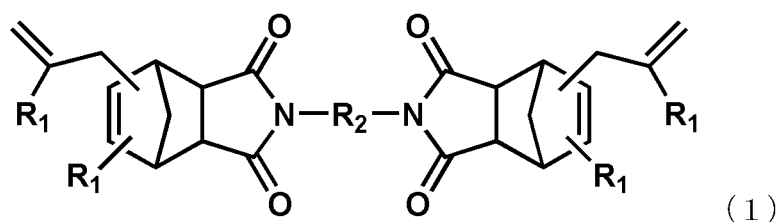
[0024] 本実施形態の絶縁層に用いられる樹脂組成物において、充填材の分散性、樹脂と充填材やガラスクロスとの接着強度を向上させるために、シランカップリング剤や湿潤分散剤を添加してもよい。これらのシランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているシランカップリング剤であれば、特に限定されるものではない。シランカップリング剤の具体例と

しては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -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、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニルシラン系、 $N$ - $\beta$ -( $N$ -ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -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。これらは1種若しくは2種以上を適宜組み合わせて使用することも可能である。また湿潤分散剤としては、塗料用に使用されている分散安定剤であれば、特に限定されるものではない。例えばビッグケミー・ジャパン(株)製のDisperbyk-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等の湿潤分散剤が挙げられる。

[0025] 中でも、本実施形態の絶縁層に用いられる樹脂組成物としては、アルケニル置換ナジイミド(A)、マレイミド化合物(B)、シアン酸エステル化合物(C)及び無機充填材(D)を含み、該シアン酸エステル化合物(C)の含有量が、成分(A)～(C)の合計100質量部に対して5～15質量部であって、該アルケニル置換ナジイミド(A)のアルケニル基数( $\alpha$ )と該マレイミド化合物(B)のマレイミド基数( $\beta$ )の比( $[\beta/\alpha]$ )が、0.9～4.3である、樹脂組成物であることが好ましい。以下、当該樹脂組成物について詳細に説明する。

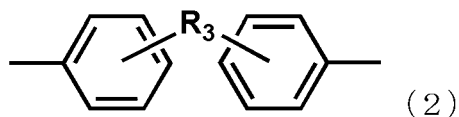
[0026] 本実施形態に用いるアルケニル置換ナジイミド(A)は、分子中に1個以上のアルケニル置換ナジイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

[0027] [化9]



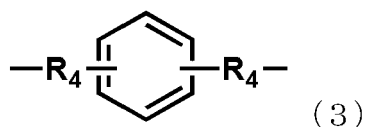
[0028] 式(1)中、 $R_1$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R_2$ は炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、又は下記一般式(2)若しくは(3)で表される基を示す。

[0029] [化10]



[0030] 式(2)中、 $R_3$ はメチレン基、イソプロピリデン基、CO、O、S、又はSO<sub>2</sub>で表される置換基を示す。

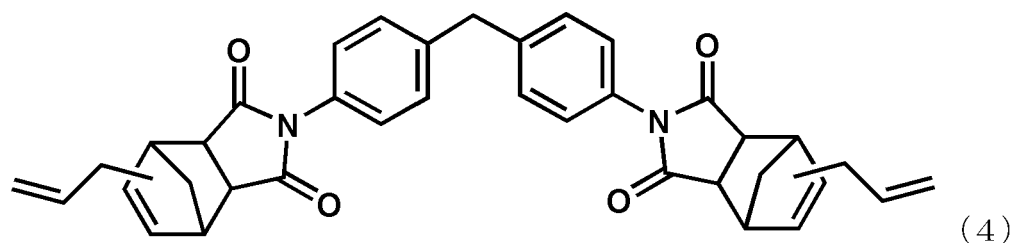
[0031] [化11]



[0032] 式(3)中、 $R_4$ はそれぞれ独立に選ばれた炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数5～8のシクロアルキレン基を示す。

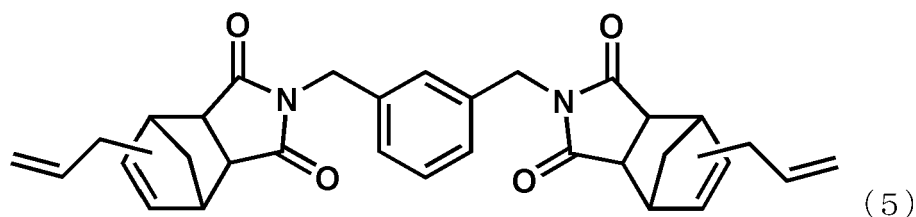
[0033] また、式(1)で表されるアルケニル置換ナジイミド(A)は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、下記式(4)で表される化合物(BANI-M(丸善石油化学(株)製))、下記式(5)で表される化合物(BANI-X(丸善石油化学(株)製))などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0034] [化12]



[0035]

[化13]



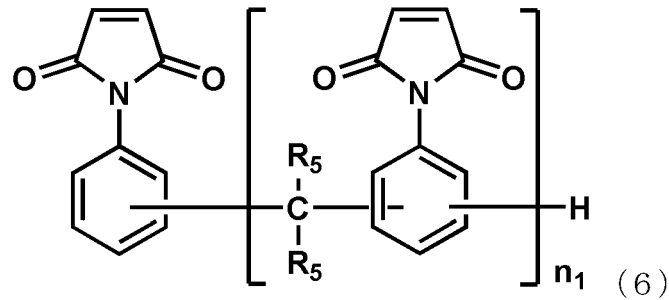
[0036] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物において、アルケニル置換ナジミド（A）の含有量は、後述するようにその官能基のひとつであるアルケニル基とマレイミド化合物（B）のマレイミド基との官能基数の比によって決定されるが、樹脂組成物の成分（A）～（C）の合計100質量部に対して25～45質量部とすることが好ましい。成分（A）の含有量をこのような範囲とすることで、フィラー充填時においても成形性優れ、硬化性、熱時弾性率、耐デスマリア性、耐薬品性に優れるプリント配線板を得ることができる。

[0037] 本実施形態に用いるマレイミド化合物（B）は、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、特に限定されるものではない。その具体例としては、N-フェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、2,2-ビス{4-（4-マレイミドフェノキシ）-フェニル}プロパン、ビス（3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル）メタン、下記式（6）で表されるマレイミド化合物、これら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などが挙げられる。これらは1種若しくは2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0038] その中でも、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、2,2-ビス{4-（4-マレイミドフェノキシ）-フェニル}プロパン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン、下記一般式（6）で表さ

れるマレイミド化合物が好ましく、とりわけ、下記一般式（６）で表されるマレイミド化合物が好ましい。

[0039] [化14]



[0040] 式（６）中、 $R_5$ は各々独立に水素原子又はメチル基を表し、中でも水素原子が好ましい。

[0041] 式中、 $n_1$ は１以上の整数を表す。 $n_1$ の上限値は、好ましくは１０、より好ましくは７である。

[0042] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物において、マレイミド化合物（Ｂ）の含有量は、後述するようにアルケニル置換ナジイミド（Ａ）の官能基のひとつであるアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（Ｂ）のマレイミド基数（ $\beta$ ）との官能基数の比（ $[\beta/\alpha]$ ）によって決定されるが、樹脂組成物の成分（Ａ）～（Ｃ）の合計１００質量部に対して４５～７０質量部とすることが好ましい。成分（Ｂ）の含有量をこのような範囲とすることで、フィラー充填時においても成形性に優れ、硬化性、熱時弾性率、耐デスミア性、耐薬品性に優れるプリント配線板を得ることができる。

[0043] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物において、アルケニル置換ナジイミド（Ａ）及びマレイミド化合物（Ｂ）の含有量は各々に指定される官能基数の比によって規定される。ここで指定されるアルケニル置換ナジイミド（Ａ）の官能基は分子末端に結合しているアルケニル基で、マレイミド化合物（Ｂ）の官能基はマレイミド基である。

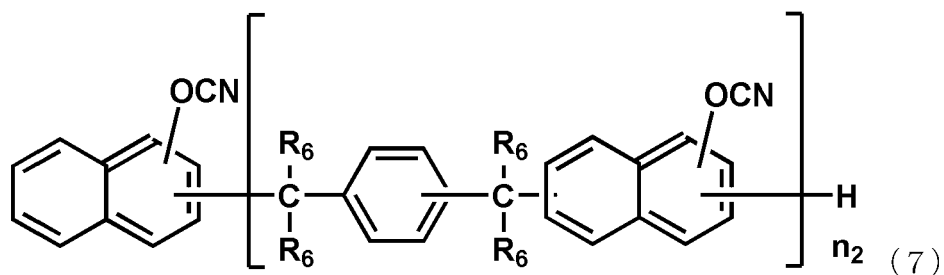
[0044] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物においては、アルケニル置換ナジイミド（Ａ）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（Ｂ）のマレイミド

ド基数 ( $\beta$ ) の比 ( $[\beta/\alpha]$ ) が、0.9～4.3であることが好ましく、1.5～4.0であることがより好ましい。当該官能基の比 ( $[\beta/\alpha]$ ) をこのような範囲とすることで、低熱膨張、熱時弾性率、耐熱性、吸湿耐熱性、耐デスミア性、耐薬品性、易硬化性に優れるプリント配線板を得ることができる。

[0045] 本実施形態に用いるシアン酸エステル化合物 (C) の種類としては特に限定されないが、例えば下記一般式 (7) で表されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル、下記一般式 (8) で表されるノボラック型シアン酸エステル、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル、ビス (3, 3-ジメチル-4-シアナトフェニル) メタン、ビス (4-シアナトフェニル) メタン、1, 3-ジシアナトベンゼン、1, 4-ジシアナトベンゼン、1, 3, 5-トリシアナトベンゼン、1, 3-ジシアナトナフタレン、1, 4-ジシアナトナフタレン、1, 6-ジシアナトナフタレン、1, 8-ジシアナトナフタレン、2, 6-ジシアナトナフタレン、2, 7-ジシアナトナフタレン、1, 3, 6-トリシアナトナフタレン、4, 4'-ジシアナトビフェニル、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) チオエーテル、ビス (4-シアナトフェニル) スルホン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパン、等が挙げられる。

[0046] この中でも下記一般式 (7) 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、下記一般式 (8) で表されるノボラック型シアン酸エステル、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステルが難燃性に優れ、硬化性が高く、かつ硬化物の熱膨張係数が低いことから特に好ましい。

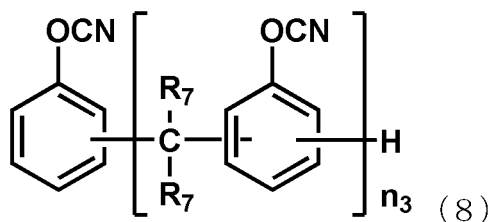
[0047] [化15]



[0048] 式(7)中、 $R_6$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、中でも水素原子が好ましい。

[0049] 式(7)中、 $n_2$ は1以上の整数を示す。 $n_2$ の上限値は、好ましくは10、より好ましくは6である。

[0050] [化16]

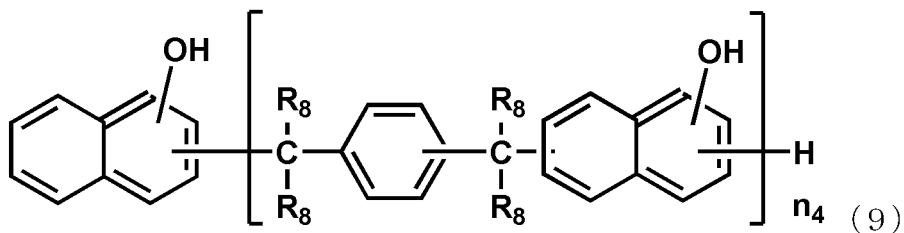


[0051] 式(8)中、 $R_7$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、中でも水素原子が好ましい。

[0052] 式(8)中、 $n_3$ は1以上の整数を示す。 $n_3$ の上限値は、好ましくは10、より好ましくは7である。

[0053] これらのシアン酸エステル化合物の製法は、特に限定されず、シアン酸エステル合成法として現存するいかなる方法で製造してもよい。具体的に例示すると、下記一般式(9)で表されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂とハロゲン化シアンとを不活性有機溶媒中で、塩基性化合物存在下反応させることにより得ることができる。また、同様なナフトールアラルキル型フェノール樹脂と塩基性化合物による塩とを、水を含有する溶液中にて形成させ、その後、ハロゲン化シアンと2相系界面反応を行い、合成する方法を採ることもできる。

[0054] [化17]



[0055] 式(9)中、 $R_8$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、中でも水素原

子が好ましい。

[0056] 式(9)中、 $n_4$ は1以上の整数を示す。 $n_4$ の上限値は、好ましくは10、より好ましくは6である。

[0057] また、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物は、 $\alpha$ -ナフトールあるいは $\beta$ -ナフトール等のナフトール類とp-キシリレングリコール、 $\alpha, \alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン、1,4-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン等との反応により得られるナフトールアラルキル樹脂とシアン酸とを縮合させて得られるものから選択することができる。

[0058] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物において、シアン酸エステル化合物(C)の含有量は、成分(A)～(C)の合計100質量部に対して5～15質量部とすることが好ましい。シアン酸エステル化合物(C)の含有量をこのような範囲内とすることで、フィラー充填時においても成形性に優れ、熱時弾性率、耐デスミア性、耐薬品性に優れるプリント配線板を得ることができる。

[0059] また本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物においては、所期の特性が損なわれない範囲において、前記成分(A)～(C)に加え、他の樹脂を添加することも可能である。当該他の樹脂の種類については絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン化合物、フェノール樹脂、熱可塑性樹脂等の樹脂が挙げられる。これらの樹脂を適宜併用することで、金属密着性や応力緩和性といった特性を付与することができる。

[0060] 本実施形態に用いる無機充填材(D)は絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ、中空シリカ等のシリカ類、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、ベーマイト、酸化モリブデン、酸化チタン、シリコーンゴム、シリコーン複合パウダー、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、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、ガラス短繊維(EガラスやDガラスなどのガラス微粉末類)、中空ガラス、球状ガラスなどが挙げられる。これら

は1種若しくは2種以上を適宜混合して使用することが可能である。

[0061] これらの中でも、低熱膨張の観点からシリカ、高熱伝導性の観点からアルミナや窒化アルミニウムを使用することが好ましい。

[0062] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物において、無機充填材（D）の含有量は特に限定されないが、成分（A）～（C）の合計100質量部に対して100～1000質量部であることが、低熱膨張や、高熱伝導といった特性の観点から好ましく、その中でも、200～800質量部であることが特に好ましい。

[0063] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物には、微粒子の分散性、樹脂と微粒子やガラスクロスの接着強度を向上させるために、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用することも可能である。これらの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シランカップリング剤であれば、特に限定されるものではない。具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -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、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのアクリルシラン系、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -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ンシラン系、フェニルシラン系などが挙げられ、1種若しくは2種以上を適宜組み合わせて使用することも可能である。また湿潤分散剤としては、塗料用に使用されている分散安定剤であれば、特に限定されるものではない。例えばビッグケミー・ジャパン（株）製のDISPER-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等の湿潤分散剤が挙げられる。

[0064] また本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物においては、所期の特性が損なわれない範囲において、硬化促進剤を併用することも可能である。例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパー

フタレート等で例示される有機過酸化物；アゾビスニトリル当のアゾ化合物；N，N－ジメチルベンジルアミン、N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジメチルトルイジン、2－N－エチルアニリノエタノール、トリ－n－ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N－メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N－メチルピペリジンなどの第3級アミン類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどのフェノール類；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

[0065] さらに本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物は、必要に応じて溶剤を含有していてもよい。例えば、有機溶剤を用いると、樹脂組成物の調製時における粘度が下がり、ハンドリング性を向上されるとともにガラスクロスへの含浸性が高められる。溶剤の種類は、樹脂組成物中の樹脂の一部又は全部を溶解可能なものであれば、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、メチルセルソルブなどのケトン類、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などのアミド類、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びそのアセテートなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。溶剤は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0066] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物は、常法にしたがって調製することができる。例えば、前記アルケニル置換ナジイミド（A）、マレイミド化合物（B）、シアン酸エステル樹脂（C）及び無機充填材（D）及び上述したその他の任意性分を均一に含有する樹脂組成物が得られる方法が好ましい。具体的には、例えば、アルケニル置換ナジイミド（A）、マレイミド化合

物（Ｂ）、シアン酸エステル樹脂（Ｃ）及び無機充填材（Ｄ）を順次溶剤に配合し、十分に攪拌することで本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物を容易に調製することができる。

[0067] 本実施形態の絶縁層に用いる樹脂組成物の調製時において、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の種類は、樹脂組成物中の樹脂を溶解可能なものであれば、特に限定されない。その具体例は、上述したとおりである。

[0068] なお、樹脂組成物の調製時に、各成分を均一に溶解或いは分散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。例えば、無機充填材（Ｄ）の均一分散にあたり、適切な攪拌能力を有する攪拌機を付設した攪拌槽を用いて攪拌分散処理を行うことで、樹脂組成物に対する分散性が高められる。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、公転又は自転型の混合装置などの公知の装置を用いて適宜行うことができる。

[0069] 一方、本実施形態の絶縁層は、樹脂組成物を基材に含浸又は塗布したプリプレグであってもよい。当該プリプレグは、例えば、上記の樹脂組成物を基材と組み合わせる、具体的には、上記の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させることにより、得ることができる。プリプレグの作成方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、上記の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、１００～２００℃の乾燥機中で１～３０分加熱するなどして半硬化（Ｂステージ化）させることで、プリプレグを作成することができる。なお、本実施形態において、プリプレグの総量に対する上記の樹脂組成物（無機充填剤を含む。）の量は、特に限定されないが、３０～９０質量％の範囲であることが好ましい。

[0070] プリプレグで使用される基材としては、特に限定されるものではなく、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、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、Ｄガラス、Ｓガラス、Ｑガラス、球状ガラス、ＮＥガラス、Ｔ

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、ポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、コポリパラフェニレン・3, 4' オキシジフェニレン・テレフタラミド（テクノーラ（登録商標）、帝人テクノプロダクツ株式会社製）等の全芳香族ポリアミド、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸・パラヒドロキシ安息香酸（ベクトラン（登録商標）、株式会社クラレ製）等のポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール（ザイロン（登録商標）、東洋紡績株式会社製）、ポリイミドなどの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0071] これらの中でも低熱膨張性の観点から、E ガラスクロス、T ガラスクロス、S ガラスクロス、Q ガラスクロス及び有機繊維が好ましい。

[0072] これら基材は1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0073] 基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット、サーフェシングマットなどが挙げられる。織布の織り方としては、特に限定されないが、例えば、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のもの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。また、これらを開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さや質量は、特に限定されないが、通常は0.01～0.3 mm程度のものが好適に用いられる。とりわけ、強度と吸水性との観点から、基材は、厚み200  $\mu\text{m}$ 以下、質量250 g/m<sup>2</sup>以下のガラス織布が好ましく、E ガラス、S ガラス、及びT ガラスのガラス繊維からなるガラス織布がより好ましい。

[0074] 他方、本実施形態の絶縁層は、プリプレグを1枚以上重ねて硬化して得られる積層板であってもよく、プリプレグと金属箔とを積層して硬化して得られる金属箔張積層板であることが好ましい。当該金属箔張積層板は、例えば、上述のプリプレグを少なくとも1枚以上重ね、その片面若しくは両面に金属箔を配して積層成形することにより、得ることができる。具体的には、前

述のプリプレグを1枚あるいは複数枚以上を重ね、所望によりその片面若しくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成とし、これを必要に応じて積層成形することにより、金属箔張積層板を作成することができる。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などの公知の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 35 \mu\text{m}$ である。金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件についても、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができる。また、金属箔張積層板の成形において、温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力は面圧 $2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間は $0.05 \sim 5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で後硬化を行うこともできる。また、上述のプリプレグと、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0075] 上記の金属箔張積層板は、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。そして、上記の金属箔張積層板は、低い熱膨張率、良好な成形性及び耐薬品性を有し、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。

[0076] また、本実施形態の絶縁層は、上述したプリプレグの形態の他、樹脂組成物を金属箔やフィルムに塗布した形態の埋め込みシートの形態として使用することもできる。

[0077] 本実施形態の絶縁層は、樹脂組成物を支持体の片面又は両面に塗布したレジジンシートであってもよい。当該レジジンシートとは、薄葉化の1つの手段として用いられるもので、例えば、金属箔やフィルムなどの支持体に、直接、プリプレグ等に用いられる熱硬化性樹脂（無機充填材を含む）を塗布及び乾

燥して製造することができる。

[0078] レジンシートを製造する際において使用される支持体は、特に限定されないが、各種プリント配線板材料に用いられている公知の物ものを使用することができる。例えばポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、アルミ箔、銅箔、金箔など挙げられる。その中でも電解銅箔、PETフィルムが好ましい。

[0079] レジンシートは、特に、上述したアルケニル置換ナジイミド（A）、マレイミド化合物（B）、シアン酸エステル化合物（C）及び無機充填材（D）を含有する樹脂組成物を支持体に塗布後、半硬化（Bステージ化）させたものであることが好ましい。このレジンスートの製造方法は一般にBステージ樹脂及び支持体の複合体を製造する方法が好ましい。具体的には、例えば、上記樹脂組成物を銅箔などの支持体に塗布した後、100～200℃の乾燥機中で、1～60分加熱させる方法などにより半硬化させ、レジンスートを製造する方法などが挙げられる。支持体に対する樹脂組成物の付着量は、レジンスートの樹脂厚で1～300μmの範囲が好ましい。

[0080] 本実施形態の絶縁層は、レジンスートを1枚以上重ねて硬化して得られる積層板であってもよく、レジンスートと金属箔とを積層して硬化して得られる金属箔張積層板であることが好ましい。当該金属箔張積層板は、例えば、上述のレジンスートを用いて、その片面もしくは両面に金属箔を配置して積層形成することにより、得ることができる。例えば、前述のレジンスートを1枚あるいは所望によりその支持体を剥離したものを複数枚重ね、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た構成とし、これを必要に応じて積層成形することにより、金属箔張積層板を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などの公知の銅箔が好ましい。金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件についても、特に限定され

ず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができる。また、金属箔張積層板の成形時において、温度は $100\sim300^{\circ}\text{C}$ 、圧力は面圧 $2\sim100\text{ kg f / cm}^2$ 、加熱時間は $0.05\sim5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150\sim300^{\circ}\text{C}$ の温度で後硬化を行うこともできる。

[0081] 上記レジンシートは、プリント配線板のビルドアップ材料として使用可能である。

[0082] また、本実施形態の絶縁層は、レジンシートとプリプレグとを各々1枚以上重ねて硬化して得られる積層板であってもよく、レジンシートとプリプレグと金属箔とを積層して硬化して得られる金属箔張積層板であってもよい。

[0083] 本実施形態の絶縁層が金属箔張積層板の形態をとらない場合、回路となる導体層を形成しプリント配線板を作製する際、無電解めっきの手法を用いることもできる。

[0084] 本実施形態のプリント配線板は、上述の絶縁層を使用したプリント配線板であり、例えば、上述の絶縁層と、該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ることが好ましい。

[0085] 本実施形態のプリント配線板は、例えば、上述の絶縁層に金属箔や無電解めっきによって回路となる導体層が形成されて作成される。導体層は一般的に銅やアルミニウムから構成される。導体層が形成されたプリント配線板用絶縁層は、所定の配線パターンを形成することにより、プリント配線板に好適に用いることができる。そして本実施形態のプリント配線板は、上述の絶縁層が半導体実装時のリフロー温度下においても優れた弾性率を維持することで、半導体プラスチックパッケージの反りを効果的に抑制することから、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。

[0086] 本実施形態のプリント配線板は、具体的には、例えば、以下の方法により

製造することができる。まず、上述の金属箔張積層板（銅張積層板等）を用意する。金属箔張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、内層基板を作成する。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のプリプレグを所要枚数重ね、更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、硬化物層に含まれている樹脂成分に由来する樹脂の残渣であるスミアを除去するためデスミア処理が行われる。その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、更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。

[0087] 例えば、上述のプリプレグ（基材及びこれに添着された上述の樹脂組成物）、金属箔張積層板の樹脂組成物層（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を構成することになる。

[0088] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、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。

## 実施例

### [0089] 実施例 1

$\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂（三菱瓦斯化学（株）製）10質量部、マレイミド化合物（BMI-2300、大和化成工業（株）製）55質量部及びビスアリルナジイミド（BANIM、丸善石油化学（株）製）35質量部にスラリーシリカ（SC-5050MOB、1.5  $\mu$ m、アドマテックス（株）製）150質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミージャパン（株）製）1質量部、シランカップリング剤（Z6040、東レ・ダウコーニング（株）製）1部を混合し、メチルエチルケトンで希釈することでワニスを得た。このワニスをEガラス織布

に含浸塗工し、160℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量46質量%のプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド(A)のアルケニル基数( $\alpha$ )とマレイミド化合物(B)のマレイミド基数( $\beta$ )の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、2.42となった。また、 $[\beta/\alpha]$ は、下記計算式で表される。

[0090]  $[\beta/\alpha] = ((B) \text{ の質量部数} / (B) \text{ の官能基当量}) / ((A) \text{ の質量部数} / (A) \text{ の官能基当量})$

[0091] また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度( $T_g$ )が無かった。

[0092] 実施例2

$\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂(三菱瓦斯化学(株)製)10質量部、マレイミド化合物(BMI-2300、大和化成工業(株)製)65質量部及びビスアリルナジイミド(BANI-M、丸善石油化学(株)製)25質量部にスラリーシリカ(SC-5050MOB、1.5 $\mu$ m、アドマテックス(株)製)150質量部、湿潤分散剤(DISPERBYK-161、ビックケミージャパン(株)製)1質量部、シランカップリング剤(Z6040、東レ・ダウコーニング(株)製)1部を混合し、メチルエチルケトンで希釈することでワニスを得た。このワニスをEガラス織布に含浸塗工し、160℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量46質量%のプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド(A)のアルケニル基数( $\alpha$ )とマレイミド化合物(B)のマレイミド基数( $\beta$ )の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、4.00となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度( $T_g$ )が無かった。

[0093] 比較例1

$\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂(三菱瓦斯化学(株)製)35質量部、マレイミド化合物(BMI-2300、大和化成工業(株)製)30質量部及びナフチレンエーテル型エポキシ樹脂(HP-6000、DIC(株)製)35質量部にスラリーシリカ(SC-5050MOB、

1. 5  $\mu$ m、アドマテックス（株）製）150質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミージャパン（株）製）1質量部、シランカップリング剤（Z6040、東レ・ダウコーニング（株）製）1部を混合し、メチルエチルケトンで希釈することでワニスを得た。このワニスをEガラス織布に含浸塗工し、160℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量46質量%のプリプレグを得た。

[0094] 比較例2

$\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂（三菱瓦斯化学（株）製）35質量部、マレイミド化合物（BMI-2300、大和化成工業（株）製）35質量部及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂（N-770、DIC（株）製）25質量部、ナフチルメタン型エポキシ樹脂（HP-4710、DIC（株）製）5質量部にスラリーシリカ（SC-5050MOB、1.5  $\mu$ m、アドマテックス（株）製）150質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミージャパン（株）製）1質量部、シランカップリング剤（Z6040、東レ・ダウコーニング（株）製）1部を混合し、メチルエチルケトンで希釈することでワニスを得た。このワニスをEガラス織布に含浸塗工し、160℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量46質量%のプリプレグを得た。

[0095] 比較例3

$\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂（三菱瓦斯化学（株）製）35質量部、マレイミド化合物（BMI-2300、大和化成工業（株）製）40質量部及びナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（HP-4710、DIC（株）製）10質量部、ナフチルメタン型エポキシ樹脂（HP-4710、DIC（株）製）5質量部、ビスアリルナジイミド（BANIM、丸善石油化学（株）製）10質量部にスラリーシリカ（SC-5050MOB、1.5  $\mu$ m、アドマテックス（株）製）150質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミージャパン（株）製）1質量部、シランカップリング剤（Z6040、東レ・ダウコーニング（株）製）1部

を混合し、メチルエチルケトンで希釈することでワニスを得た。このワニスをEガラス織布に含浸塗工し、160℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量46質量%のプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド(A)のアルケニル基数( $\alpha$ )とマレイミド化合物(B)のマレイミド基数( $\beta$ )の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、6.15となった。

[0096] 金属箔張積層板の作成

実施例1～2及び比較例1～3で得られたプリプレグを、それぞれ1枚又は8枚重ねて12 $\mu$ m厚の電解銅箔(3EC-III、三井金属鉱業(株)製)を上下に配置し、圧力30kgf/cm<sup>2</sup>、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.1mm又は0.8mmの銅張積層板を得た。

[0097] 得られた銅張積層板を用いて、線熱膨張係数、曲げ弾性率の測定を実施した結果を表1に示す。

[0098] 銅張積層板の物性評価方法

線熱膨張係数：銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去した後に、熱機械分析装置(TAインスツルメント製)で40℃から340℃まで毎分10℃で昇温し、60℃から120℃での面方向の線熱膨張係数を測定した。測定方向は積層板のガラスクロス縦方向(Warp)を測定した。

[0099] 曲げ弾性率：50mm×25mm×0.8mmのサンプルを使用しJIS規格C6481に準じて、オートグラフ((株)島津製作所製AG-Xplus)にて、それぞれ25℃、250℃で測定を実施した。

[0100] 弾性率損失率：上記手法によって測定された25℃の曲げ弾性率(a)と250℃の熱時曲げ弾性率の弾性率(b)との差を下記式によって算出した。

[0101] 弾性率損失率 =  $\{ (a) - (b) \} / (a) \times 100$

[0102] 反り評価：AKROMETRIX社製サーモレイPS200Lシャドーモアレ分析を用いて、基板の反り量を評価した。基板のサンプルサイズは40mm×40mmとし、測定エリアは36mm×36mmとした。基板のサンプルを、室温から260℃まで加熱し、その後50℃まで冷却した時の反り

量を測定した。比較例 1 に対して反りが 15%以上改善したものを○とし、5%以上 15%未満改善したものを△と判定した。

[0103] [表1]

|        |          |       | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|--------|----------|-------|------|------|------|------|------|
| 線熱膨張係数 | TMA      | [ppm] | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    |
| 曲げ弾性率  | 25℃      | [GPa] | 33   | 33   | 34   | 34   | 34   |
|        | 250℃     | [GPa] | 29   | 27   | 22   | 24   | 25   |
| 弾性率損失率 |          | [%]   | 12   | 18   | 35   | 29   | 26   |
| 反り量    | 25℃~260℃ | [μm]  | 40   | 41   | 50   | 47   | 46   |
|        |          | 判定    | ○    | ○    | ×    | △    | △    |

[0104] 合成例 1  $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂の合成

温度計、攪拌器、滴下漏斗及び還流冷却器を取りつけた反応器を予めブラインにより 0～5℃に冷却しておき、そこへ塩化シアン 7.47 g (0.122 mol)、35%塩酸 9.75 g (0.0935 mol)、水 76 ml、及び塩化メチレン 44 ml を仕込んだ。

[0105] この反応器内の温度を -5～+5℃、pH を 1 以下を保ちながら、攪拌下、式 (9) における  $R_8$  がすべて水素原子である  $\alpha$ -ナフトールアラルキル型フェノール樹脂 (SN485、OH 基当量：214 g/eq. 軟化点：86℃、新日鐵化学 (株) 製) 20 g (0.0935 mol)、及びトリエチルアミン 14.16 g (0.14 mol) を塩化メチレン 92 ml に溶解した溶液を滴下漏斗により 1 時間かけて滴下し、滴下終了後、更にトリエチルアミン 4.72 g (0.047 mol) を 15 分間かけて滴下した。

[0106] 滴下終了後、同温度で 15 分間攪拌後、反応液を分液し、有機層を分取した。得られた有機層を水 100 ml で 2 回洗浄した後、エバポレーターにより減圧下で塩化メチレンを留去し、最終的に 80℃で 1 時間濃縮乾固させて、 $\alpha$ -ナフトールアラルキル型フェノール樹脂のシアン酸エステル化物 ( $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂) が 23.5 g 得られた。

[0107] 実施例 3

合成例 1 で得られた  $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂 (シアネート当量：261 g/eq.) 10 質量部、式 (6) における  $R_5$  がす

べて水素原子であり、 $n_1$ が1～3であるマレイミド化合物（BMI-2300、大和化成工業（株）製）35質量部、式（4）で表されるアルケニル置換ナジイミド化合物（BANI-M、丸善石油化学（株）製）55質量部、スラリーシリカ（SC-5050MOB、平均粒子径：1.5  $\mu$ m、アドマテックス（株）製）100質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミージャパン（株）製）を1質量部、シランカップリング剤（Z6040、東レ・ダウコーニング（株）製）5質量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、Eガラス織布に含浸塗工し、140℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量44質量%のプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、0.98となった。また、 $[\beta/\alpha]$ は、下記計算式で表される。

[0108]  $[\beta/\alpha] = ((B) \text{ の質量部数} / (B) \text{ の官能基当量}) / ((A) \text{ の質量部数} / (A) \text{ の官能基当量})$

[0109] また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度（ $T_g$ ）が無かった。

#### [0110] 実施例4

実施例3で使用したマレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANI-M）をそれぞれ65質量部、25質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、4.00となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度（ $T_g$ ）が無かった。

#### [0111] 実施例5

実施例3で使用したマレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANI-M）をそれぞれ55質量部、35質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジ

イミド (A) のアルケニル基数 ( $\alpha$ ) とマレイミド化合物 (B) のマレイミド基数 ( $\beta$ ) の比で表される  $[\beta/\alpha]$  は、2.42 となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が無かった。

[0112] 実施例 6

実施例 3 で使用したマレイミド化合物 (BMI-2300)、アルケニル置換ナジイミド (BANI-M) をそれぞれ 45 質量部、45 質量部とした以外は実施例 3 と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド (A) のアルケニル基数 ( $a$ ) とマレイミド化合物 (B) のマレイミド基数 ( $b$ ) の比で表される  $[b/a]$  は、1.54 となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が無かった。

[0113] 実施例 7

実施例 3 で使用した  $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を 11 質量部、マレイミド化合物 (BMI-2300) を 47 質量部とし、式 (4) で表されるアルケニル置換ナジイミド化合物 (BANI-M) の代わりに式 (5) で表されるアルケニル置換ナジイミド化合物 (BANI-X、丸善石油化学 (株) 製) を 42 質量部用いた以外は実施例 3 と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド (A) のアルケニル基数 ( $\alpha$ ) とマレイミド化合物 (B) のマレイミド基数 ( $\beta$ ) の比で表される  $[\beta/\alpha]$  は、1.53 となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度 ( $T_g$ ) が無かった。

[0114] 実施例 8

実施例 3 で使用した  $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を使用せず、マレイミド化合物 (BMI-2300)、アルケニル置換ナジイミド (BANI-M) をそれぞれ 50 質量部、50 質量部とした以外は実施例 3 と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド (A) のアルケニル基数 ( $\alpha$ ) とマレイミド化合物 (B) のマレイミド基数 ( $\beta$ )

）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、1.54となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が無かった。

[0115] 比較例4

実施例3で使用した $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を30質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANIM）をそれぞれ55質量部、15質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、5.64となった。

[0116] 比較例5

実施例3で使用した $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を25質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANIM）をそれぞれ55質量部、20質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、4.23となった。

[0117] 実施例9

実施例3で使用した $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を20質量部マレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANIM）をそれぞれ55質量部、25質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、3.38となった。また、得られたプリプレグは、400℃以下の領域でガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が無かった。

[0118] 比較例6

実施例3で使用した $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を30質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANIM）をそれぞれ45質量部、25質量部とした以外は実

施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、2.77となった。

[0119] 比較例7

実施例3で使用した $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を20質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANIM）をそれぞれ45質量部、35質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、1.98となった。

[0120] 比較例8

実施例3で使用した $\alpha$ -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を10質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）、アルケニル置換ナジイミド（BANIM）をそれぞれ35質量部、65質量部とした以外は実施例3と同様にしてプリプレグを得た。この時アルケニル置換ナジイミド（A）のアルケニル基数（ $\alpha$ ）とマレイミド化合物（B）のマレイミド基数（ $\beta$ ）の比で表される $[\beta/\alpha]$ は、0.83となった。

[0121] 金属箔張積層板の作成

実施例3～9及び比較例4～8得られたプリプレグを、それぞれ1枚、4枚、又は8枚重ねて12 $\mu$ m厚の電解銅箔（3EC-III、三井金属鉱業（株）製）を上下に配置し、圧力30kgf/cm<sup>2</sup>、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.1mm、0.4mm又は0.8mmの銅張積層板を得た。

[0122] 得られた銅張積層板を用いて、成形性、耐薬品性、耐デスミア性、曲げ弾性率の評価を行った結果を表2、表3に示す。

[0123] 金属箔張積層板の物性評価方法

成形性：銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去したのちに、表面を観察しボイドの有無を評価した。

[0124] ○：ボイド無、良好な外観 ×：ボイド有

[0125] 耐薬品性：50 mm×50 mm×0.4 mmのサンプルを、1 Nに調整した70℃の水酸化ナトリウム水溶液に2時間浸漬し、サンプルを乾燥後の重量減少量（質量％）を測定した。重量減少率が-0.2以下のものを◎、重量減少率が-0.2％より大きく-0.3％以下のものを○、重量減少率が-0.3％よりも大きいものを×として記載した。

[0126] 耐デスマリア性：デスマリア工程での耐薬品性を評価するため、銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去したのちに、膨潤液である、アトテックジャパン（株）のスウェリングディップセキュリガントPに80℃で10分間浸漬し、次に粗化液として、アトテックジャパン（株）のコンセントレートコンパクトCPに80℃で5分間浸漬、最後に中和液として、アトテックジャパン（株）のリダクションコンディショナーセキュリガントP500に45℃で10分間浸漬した。この処理を3回行った後の質量減少量（質量％）を評価した。重量減少率が-0.3以下のものを◎、重量減少率が-0.3％より大きく-0.5％以下のものを○、重量減少率が-0.5％よりも大きいものを×として記載した。

[0127] 曲げ弾性率：50 mm×25 mm×0.8 mmのサンプルを使用しJIS規格C6481に準じて、オートグラフ（（株）島津製作所製AG-Xplus）にて、それぞれ25℃、250℃で測定を実施した。

[0128] 弾性率損失率：上記手法によって測定された25℃の曲げ弾性率（a）と250℃の熱時曲げ弾性率の弾性率（b）との差を下記式によって算出した。

[0129] 弾性率損失率 =  $\left[ \{ (a) - (b) \} / (a) \right] \times 100$

[0130] また、弾性率損失率が20％より大きいものを×、弾性率損失率が20％以上から10％以下であるものを○、弾性率損失率が10％未満であるものを◎とした。

[0131]

[表2]

|             |                      | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6  | 実施例7  |
|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| シアン酸エステル化合物 | [質量部]                | 10    | 10    | 10    | 10    | 11    |
| 官能基比        | [ $\beta / \alpha$ ] | 0.98  | 4.00  | 2.42  | 1.54  | 1.53  |
| 成形性         | 判定                   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 耐薬品性        | [%]                  | -0.25 | -0.1  | -0.19 | -0.2  | -0.19 |
|             | 判定                   | ○     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     |
| 耐デスマミア性     | [%]                  | -0.31 | -0.47 | -0.46 | -0.28 | -0.27 |
|             | 判定                   | ○     | ○     | ○     | ◎     | ◎     |
| 25°C曲げ弾性率   | [GPa]                | 30    | 32    | 32    | 31    | 32    |
| 250°C曲げ弾性率  | [GPa]                | 26    | 28    | 29    | 29    | 29    |
| 弾性率損失率      | [%]                  | 13    | 13    | 9     | 6     | 9     |
|             | 判定                   | ○     | ○     | ◎     | ◎     | ◎     |

[0132] [表3]

|             |                      | 実施例8  | 比較例4  | 比較例5  | 実施例9  | 比較例6  | 比較例7  | 比較例8  |
|-------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| シアン酸エステル化合物 | [質量部]                | 0     | 30    | 25    | 20    | 30    | 20    | 10    |
| 官能基比        | [ $\beta / \alpha$ ] | 1.54  | 5.64  | 4.23  | 3.38  | 2.77  | 1.98  | 0.83  |
| 成形性         | 判定                   | x     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 耐薬品性        | [%]                  | -0.17 | -0.15 | -0.2  | -0.13 | -0.13 | -0.23 | -0.35 |
|             | 判定                   | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ○     | x     |
| 耐デスマミア性     | [%]                  | -0.25 | -0.64 | -0.71 | -0.54 | -0.54 | -0.46 | -0.4  |
|             | 判定                   | ◎     | x     | x     | x     | x     | ○     | ○     |
| 25°C曲げ弾性率   | [GPa]                | 30    | 34    | 34    | 31    | 32    | 35    | 31    |
| 250°C曲げ弾性率  | [GPa]                | 28    | 24    | 27    | 25    | 24    | 27    | 20    |
| 弾性率損失率      | [%]                  | 7     | 29    | 21    | 19    | 25    | 23    | 35    |
|             | 判定                   | ◎     | x     | x     | ○     | x     | x     | x     |

## 産業上の利用可能性

[0133] 本発明によれば、従来と異なる要素によって反りが少なく、製造歩留まり及び信頼性に優れる半導体プラスチックパッケージを製造することができる。

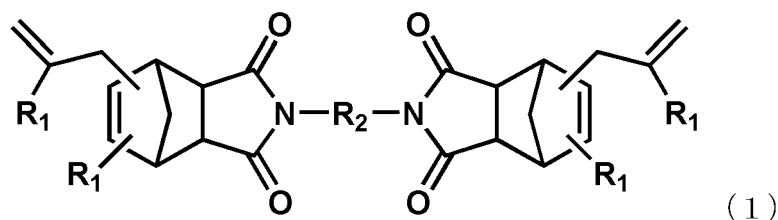
## 請求の範囲

[請求項1] 25℃における曲げ弾性率と250℃における熱時曲げ弾性率との差が20%以下であるプリント配線板用絶縁層。

[請求項2] 前記絶縁層が樹脂組成物を含み、  
 該樹脂組成物が、アルケニル置換ナジイミド(A)、マレイミド化合物(B)、シアン酸エステル化合物(C)及び無機充填材(D)を含み、該シアン酸エステル化合物(C)の含有量が、成分(A)～(C)の合計100質量部に対して5～15質量部であって、該アルケニル置換ナジイミド(A)のアルケニル基数( $\alpha$ )と該マレイミド化合物(B)のマレイミド基数( $\beta$ )の比( $[\beta/\alpha]$ )が、0.9～4.3である、請求項1に記載のプリント配線板用絶縁層。

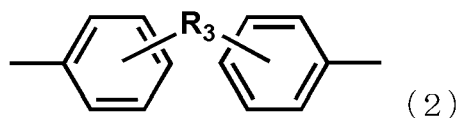
[請求項3] 前記アルケニル置換ナジイミド(A)が下記一般式(1)で表される化合物である、請求項2に記載のプリント配線板用絶縁層。

[化1]



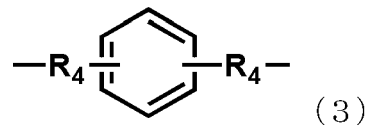
(式(1)中、 $R_1$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R_2$ は炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、又は下記一般式(2)若しくは(3)で表される基を示す。)

[化2]



(式(2)中、 $R_3$ はメチレン基、イソプロピリデン基、CO、O、S、又はSO<sub>2</sub>で表される置換基を示す。)

[化3]

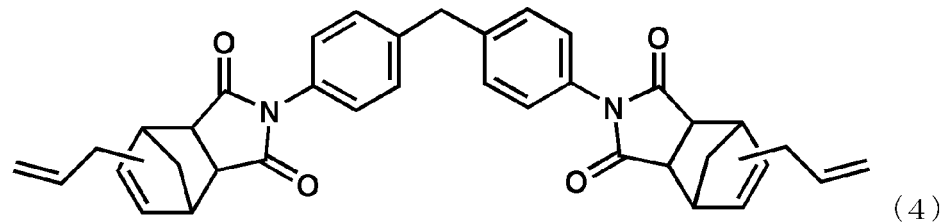


(式(3)中、 $R_4$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数5～8のシクロアルキレン基を示す。)

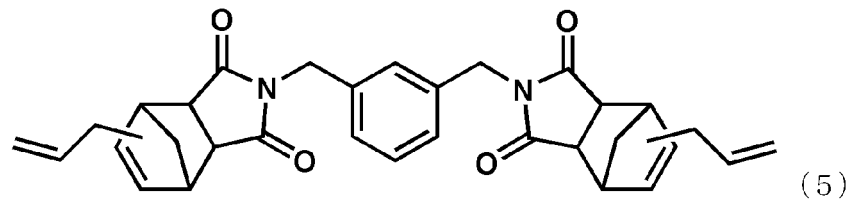
[請求項4]

前記アルケニル置換ナジイミド(A)が、下記式(4)及び/又は(5)で表される化合物である、請求項2に記載のプリント配線板用絶縁層。

[化4]



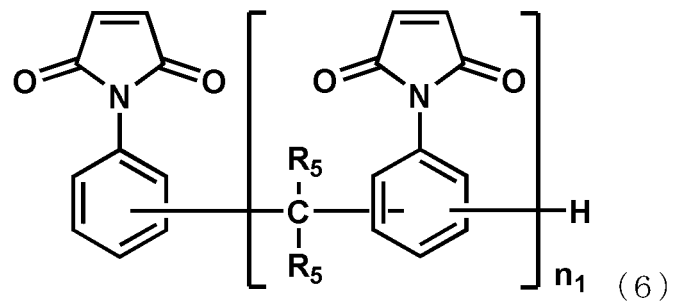
[化5]



[請求項5]

前記マレイミド化合物(B)が、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル}プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン及び下記一般式(6)で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項2～4のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層。

[化6]

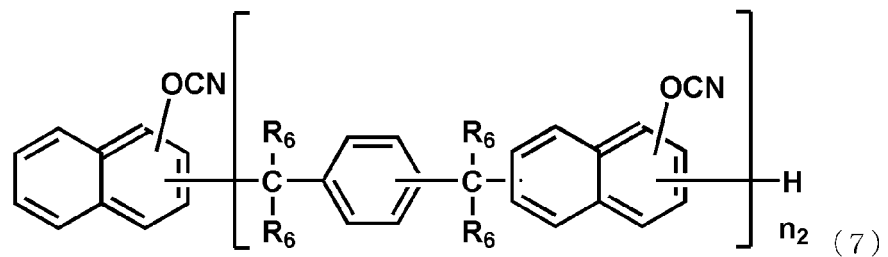


(式(6)中、 $R_5$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 $n_1$ は1以上の整数を示す。)

[請求項6]

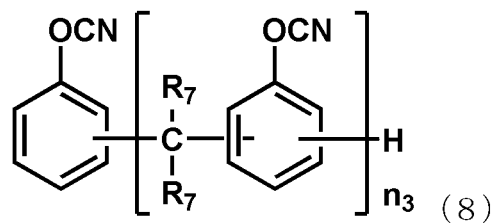
前記シアン酸エステル化合物(C)が、下記一般式(7)及び／又は式(8)で表される化合物である、請求項2～5のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層。

[化7]



(式(7)中、 $R_6$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 $n_2$ は1以上の整数を示す。)

[化8]



(式(8)中、 $R_7$ は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 $n_3$ は1以上の整数を示す。)

- [請求項7] 前記絶縁層が、樹脂組成物を基材に含浸又は塗布したプリプレグである、請求項1～6のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層。
- [請求項8] 前記基材が、E ガラスクロス、T ガラスクロス、S ガラスクロス、Q ガラスクロス及び有機繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項7に記載のプリント配線板用絶縁層。
- [請求項9] 前記絶縁層が、樹脂組成物を支持体に塗布したレジンシートである、請求項1～6のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層。
- [請求項10] 前記絶縁層が、レジンシート及びプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種を1枚以上重ねて硬化して得られる積層板である、請求項1～6のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層。
- [請求項11] 前記絶縁層が、レジンシート及びプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも1種と、金属箔とを積層して硬化して得られる金属箔張積層板である、請求項1～6のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層を使用したプリント配線板。
- [請求項13] 請求項1～11のいずれか一項に記載のプリント配線板用絶縁層と、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。