

明 細 書

発明の名称：

プリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、樹脂複合シート及び金属箔張積層板

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用樹脂組成物及びプリプレグ、並びに、それらの樹脂組成物及び／又はプリプレグを用いた樹脂複合シート、金属箔張積層板及びプリント配線板に関する。

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等に広く用いられている半導体の高集積化・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。しかしながら、これまでのところ、これらの要求特性は必ずしも満足されてきたわけではない。

[0003] 従来、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おり、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、機械特性及び耐薬品性等に優れた特性を有している。しかしながら、そのシアン酸エステル化合物は、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、及び耐熱性においては不十分な場合がある。そこで、さらなる諸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] 例えば、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（特許文献1参照）。ところが、この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る。そこで、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（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とを混合したり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（特許文献3、4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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：特許第3081996号公報

特許文献4：特開平6-271669号公報

発明の概要

[0007] しかしながら、特許文献2に記載の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、吸湿耐熱性、及び耐熱性の特性改善についてはまだ不十分である。そのため、シアン酸エステル化合物には、さらなる低吸水性や吸湿耐熱性、及び耐熱性の向上が求められている。また、特許文献3及び4に記載の技術では、ハロゲン系化合物を用いると、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。そこで、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。

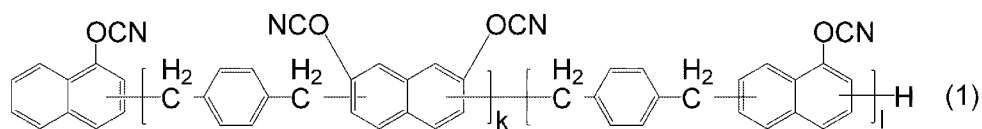
[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた耐熱性及び難燃性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れるプリント配線板を実現し得るプリント配線板用樹脂組成物、そのような樹脂組成物を用いたプリプレグ及び樹脂複合シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張積層板及びプリント配線板を提供することを目的とある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の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プリント配線板用として用いることにより、優れた耐熱性及び難燃性を実現し、さらに吸湿耐熱性が向上し得ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は下記のとおりである。

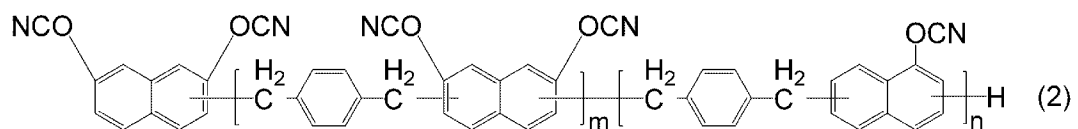
[0010] [1] 下記式(1)、下記式(2)及び下記式(8)で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有するシアン酸エステル化合物(A)と、エポキシ樹脂(B)と、を含有する、プリント配線板用樹脂組成物。

[化1]



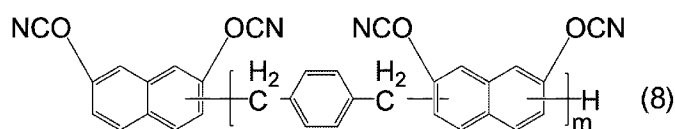
(式中、kは1以上の整数を示し、lは0以上の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。)

[化2]



(式中、m及びnは0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。)

[化3]



(式中、mは0以上の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。)

- [0011] [2] ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる１種以上の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）と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、を含有する、プリント配線板用樹脂組成物。
- [0012] [3] 前記シアン酸エステル化合物（Ａ）が、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる１種以上の樹脂をシアネート化して得られるものである、
[1] に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [0013] [4] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記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]～[3]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [0014] [5] 充填材（Ｃ）を更に含有する、[1]～[4]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [0015] [6] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記充填材（Ｃ）の含有量が、５０～１６００質量部である、[5]に記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [0016] [7] 前記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、マレイミド化合物、及びフェノール樹脂からなる群より選ばれる１種以上を更に含有する、[1]～[6]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [0017] [8] 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ばれる１種以上である、[1]～[7]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物。
- [0018] [9] 基材と、該基材に含浸又は塗布された、[1]～[8]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を備えるプリプレグ。
- [0019] [10] 少なくとも１枚以上積層された[9]に記載のプリプレグと、該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔と、を有する、金属箔張積層板。

[0020] [11] 支持体と、該支持体の表面に配された、[1]～[8]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を有する、樹脂複合シート。

[0021] [12] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層と、を有し、前記絶縁層が、[1]～[8]のいずれか一つに記載のプリント配線板用樹脂組成物を含む、プリント配線板。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、優れた耐熱性及び難燃性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れるプリント配線板を実現し得るプリント配線板用樹脂組成物、そのような樹脂組成物を用いたプリプレグ及び樹脂複合シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張積層板及びプリント配線板を実現することができる。

発明を実施するための形態

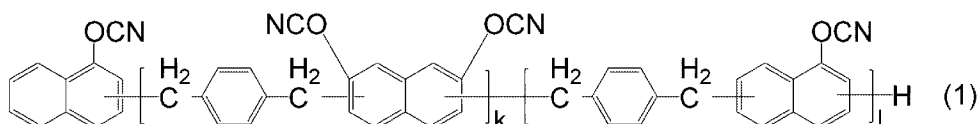
[0023] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について、詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

[0024] 本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる１種以上の樹脂（以下、これらを総称して「ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等」ともいう。）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）と、エポキシ樹脂（Ｂ）とを含有するものである。

[0025] 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、ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等をシアネート化して得られる。

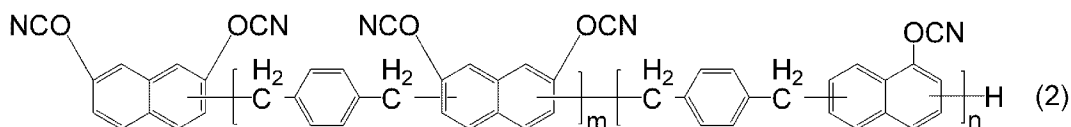
[0026] 本実施形態において用いられるシアン酸エステル化合物（Ａ）は、下記式（１）、（２）及び（８）で表される構造からなる群より選ばれる１種以上の構造を有するものであってもよく、これらが好ましい。

[化4]



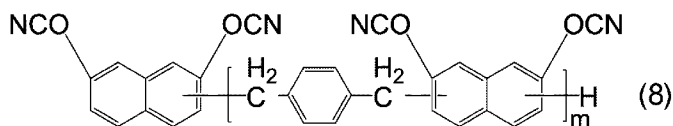
ここで、式中、 k は 1 以上の整数を示し、 l は 0 以上の整数を示す。 k 及び l が異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。 k の上限は特に限定されないが、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、20 以下であると好ましい。同様の観点から、 l の上限は 20 以下であると好ましい。

[化.5]



ここで、式中、 m 及び n は0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。 m 及び n が異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰返し単位の配列は任意である。 m の上限は特に限定されないが、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、20以下であると好ましい。同様の観点から、 n の上限は20以下であると好ましい。

[化6]



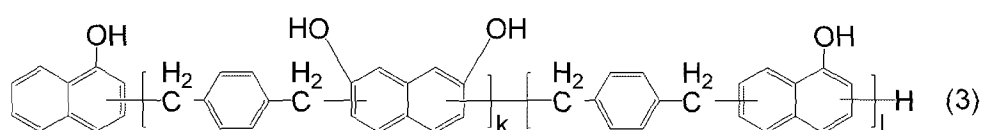
ここで、式中、 m は0以上の整数を示す。 m が異なる化合物の混合物であってもよい。 m の上限は特に限定されないが、本発明による作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、20以下であると好ましい。

[0027] 本実施形態の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、100～5000であることが好ましく、より好ましくは200～3500であり、更に好ましくは200～3000ある。重量平均分子量M_wは、実施例に記載の方法により測定される。

[0028] このような構造を有するシアン酸エステル化合物を用いた樹脂組成物の硬化物は、優れた耐熱性及び難燃性を実現し、さらに吸湿耐熱性も向上する。

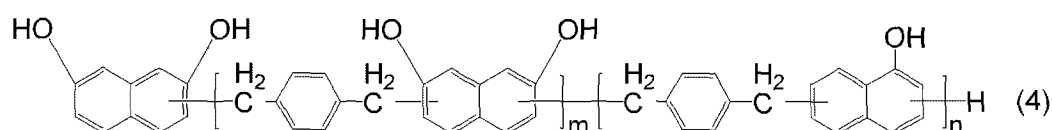
[0029] 本実施形態のシアン酸エステル化合物（A）を得る方法は特に限定されないが、例えば、下記式（3）、（4）及び（9）で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有するナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂等が有するヒドロキシ基をシアネート化する方法が挙げられる。

[化7]



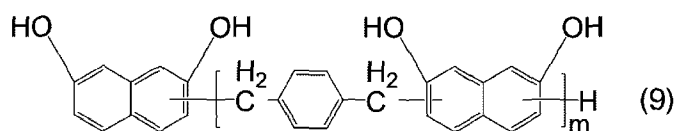
ここで、式中、kは1以上の整数を示し、lは0以上の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。

[化8]



ここで、式中、m及びnは0以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。また、各繰り返し単位の配列は任意である。

[化9]



ここで、式中、mは0～20の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。

[0030] 上記式（3）、（4）及び（9）で表される構造からなる群より選ばれる1種以上の構造を有する樹脂が有するヒドロキシ基のシアネート化方法は、

特に制限されるものではなく、公知の方法を採用することができる。かかる製法の例としては、所望の骨格を有する水酸基含有化合物を入手又は合成し、当該水酸基を公知の手法により修飾してシアネート化する方法が挙げられる。水酸基をシアネート化する手法としては、例えば、Ian Hamerton, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins," Blackie Academic & Professionalに記載の手法が挙げられる。

[0031] このようにして得られたシアン酸エステル化合物（A）の本実施形態の樹脂組成物における含有量は、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。シアン酸エステル化合物（A）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部とした場合、1～90質量部であると好ましく、10～80質量部であるとより好ましく、20～75質量部であると更に好ましく、30～70質量部であると特に好ましい。ここで、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、特に断りのない限り、樹脂組成物における、溶剤及び充填材（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。シアン酸エステル化合物（A）の含有量が上記範囲内にあることにより、樹脂組成物の硬化物が、難燃性、耐熱性及び吸湿耐熱性により優れる傾向にある。

[0032] 本実施形態におけるエポキシ樹脂（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、その種類は特に限定されない。エポキシ樹脂（B）として具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、並びに、水酸基含有シリコ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種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0033] 本実施形態におけるエポキシ樹脂（B）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、10～99質量部であると好ましく、20～90質量部であるとより好ましく、25～80質量部であると更に好ましく、30～70質量部であると特に好ましい。

[0034] 本実施形態の樹脂組成物は、充填材（C）を含有することもできる。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。特に、積層板用途において一般に使用されている充填材を、充填材（C）として好適に用いることができる。充填材（C）として具体的には、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、酸化ジルコニウム等の酸化物、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物、炭化ケイ素等の炭化物、チ

タン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩又は亜硫酸塩、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）、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、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、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、錫酸亜鉛、アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、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、並びに、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が挙げられる。これらの充填材は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0035] 本実施形態における充填材（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質量部であると好ましく、60～1000質量部であるとより好ましく、70～500質量部であると更に好ましく、80～200質量部であると特に好ましい。充填材（C）の含有量が上記範囲内にあることにより、樹脂組成物の硬化物が、難燃性、耐熱性及び吸湿耐熱性により優れる傾向にある。

[0036] ここで無機系の充填材（C）を樹脂組成物に含有させるにあたり、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用いら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。シランカップリング剤として、具体的には、 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、並びにフェニルシラン系が挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜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、一般に塗料用に用いら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用いられ、市販品であってもよい。市販品の具体例としては、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(以上、商品名)が挙げられる。湿潤分散剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0037] 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、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

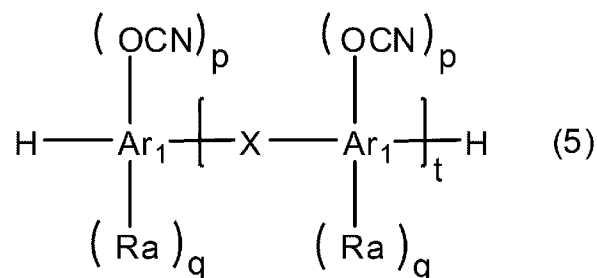
ニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸若しくはその酸無水類の付加体等の誘導体、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類、ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ダイホスフィン系化合物等のリン化合物、エポキシイミダゾールアダクト系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、p-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、及び、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。これら硬化促進剤（重合触媒）は市販のものを用いてもよく、市販品としては、例えば、アミキュアPN-23（味の素ファインテクノ社製商品名）、ノバキュアHX-3721（旭化成社製商品名）、フジキュアFX-1000（富士化成工業社製商品名）等が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0038] 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。硬化促進剤の使用量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005～10質量部であってもよい。

[0039] 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、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」という。）、マレイミド化合物、及びフェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を更に含有していてもよい。

[0040] 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。他のシアン酸エステル化合物としては、例えば下記式（5）で表されるものが挙げられる。

[化10]



ここで、式中、 Ar_1 は、ベンゼン環、ナフタレン環又は2つのベンゼン環が単結合したものを示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。 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のアリール基とが結合された基を示す。 Ra における芳香環は置換基を有していてもよく、 Ar_1 及び Ra における置換基は任意の位置を選択できる。 p は Ar_1 に結合するシアナト基の数を示し、各々独立に1～3の整数である。 q は Ar_1 に結合する Ra の数を示し、 Ar_1 がベンゼン環の時は $4-p$ 、ナフタレン環の時は $6-p$ 、2つのベンゼン環が単結合したものの時は $8-p$ である。 t は平均繰り返し数を示し、0～50の整数であり、他のシアノ酸エステル化合物は、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X は、複数ある場合は各々独立に、単結合、炭素数1～50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（例えば $-\text{N}-\text{R}-\text{N}-$ （ここで R は有機基を示す。））、カルボニル基（ $-\text{C}(\text{O})-$ ）、カルボキシ基（ $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ）、スルホニル基（ $-\text{S}(\text{O})_2-$ ）、2価の硫黄原子又は2価の酸素原子のいずれかを示す。

[0041] 式(5)の Ra におけるアルキル基は、直鎖若しくは分枝の鎖状構造、及び、環状構造（例えばシクロアルキル基等）のいずれを有していてもよい。また、式(5)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、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

[0042] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*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、及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

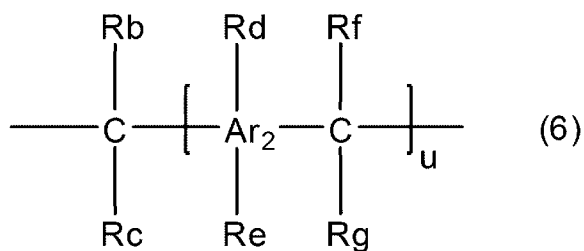
[0043] アリール基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-, *m*-又は *p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及び *o*-, *m*-又は *p*-トリル基が挙げられる。更にアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、及び *tert*-ブトキシ基が挙げられる。

式(5)のXにおける炭素数1~50の2価の有機基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキレン基、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、及びフタリドジイル基等の芳香環を有する2価の有機基が挙げられる。該2価の有機基中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基、又はシアノ基等で置換されていてもよい。

[0044] 式(5)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基としては、例えば、-N-R-N-で表される基、イミノ基、及びポリイミド基が挙げられる。

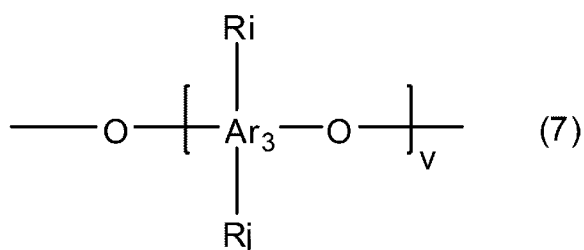
[0045] また、式(5)中のXの有機基として、例えば、下記一般式(6)又は下記一般式(7)で表される構造であるものが挙げられる。

[化11]



ここで、式中、 Ar_2 はベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基又はビフェニルテトライル基を示し、 u が2以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。 Rb 、 Rc 、 Rf 、及び、 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基を少なくとも1個有するアリール基を示す。 Rd 及び 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、又はヒドロキシ基を示す。 u は0～5の整数を示す。

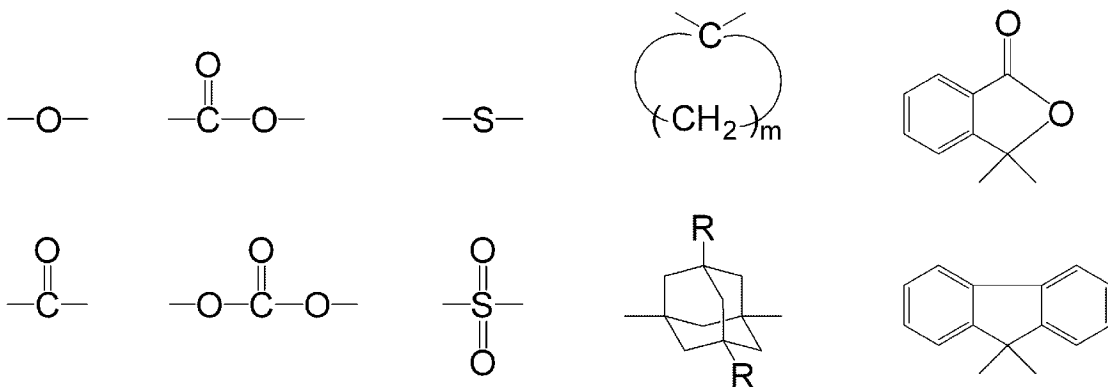
[化12]



ここで、式中、 Ar_3 はベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基又はビフェニルテトライル基を示し、 v が2以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。 Ri 、及び Rj 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、ベンジル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、又はシアナト基が少なくとも1個置換されたアリール基を示す。 v は0～5の整数を示すが、 v が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0046] さらに、式(5)中の X としては、下記式で表される2価の基が挙げられる。

[化13]



ここで、式中、 m は4～7の整数を示す。 R は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

[0047] 式(6)の Ar_2 及び式(7)の Ar_3 の具体例としては、式(6)に示す2個の炭素原子、又は式(7)に示す2個の酸素原子が、1, 4位又は1, 3位に結合するベンゼンテトライル基、上記2個の炭素原子又は2個の酸素原子が、4, 4'位、2, 4'位、2, 2'位、2, 3'位、3, 3'位、又は3, 4'位に結合するビフェニルテトライル基、及び、上記2個の炭素原子又は2個の酸素原子が、2, 6位、1, 5位、1, 6位、1, 8位、1, 3位、1, 4位、又は2, 7位に結合するナフタレンテトライル基が挙げられる。

式(6)の Rb 、 Rc 、 Rd 、 Re 、 Rf 及び Rg 、並びに式(7)の Ri 及び Rj におけるアルキル基及びアリール基は、上記式(5)におけるものと同義である。

[0048] 上記式(5)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、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-トリメチルベンゼン、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) プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、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-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, 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

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 (o-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、及び2-フェニル-3, 3-ビス（4-シアナトフェニル）インドリン-2-オンが挙げられる。また、上記式（5）で表される化合物の別の具体例としては、フェノールノボラック樹脂及び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）、トリスフェノールノボラック樹脂（ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させたもの）、フルオレンノボラック樹脂（フルオレノン化合物と9, 9-ビス（ヒドロキシアリール）フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させたもの）、フラン環含有フェノールノボラック樹脂（フルフラールとフェノールとを塩基性触媒の存在下に反応させたもの）、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、ビナフトールアラルキル樹脂及びビフェニルアラルキル樹脂（公知の方法により、 $Ar_2-(CH_2Y)_2$ （ Ar_2 はフェニル基を示し、Yはハロゲン原子を示す。以下、この段落において同様。）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を酸性触媒もしくは無触媒で反応させたものや $Ar_2-(CH_2OR)_2$ で表されるようなビス（アルコキシメチル）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、又は、 $Ar_2-(CH_2OH)_2$ 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を酸性触媒の存在下に反応させたもの、あるいは、芳香族アルデヒド化合物と

アラルキル化合物とフェノール化合物とを重縮合させたもの）、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）、変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂（公知の方法により、ナフタレンホルムアルデヒド樹脂とヒドロキシ置換芳香族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、ポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂（公知の方法により、フェノール性ヒドロキシ基を1分子中に2つ以上有する多価ヒドロキシナフタレン化合物を、塩基性触媒の存在下に脱水縮合させたもの）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、並びにこれらのプレポリマーが挙げられる。これらは、特に制限されるものではない。これらの他のシアン酸エステル化合物は1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0049] 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。例えば、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、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、フェニルメタンマレイミド、o-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、p-フェニレンビスマレイミド、o-フェニレンビスシトラコンイミド、m-フェニレンビスシトラコンイミド、p-フェニレンビスシトラコンイミド、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-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、4,4-ジフェニルメタン

ビスシトラコンイミド、2, 2-ビス[4-(4-シトラコンイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジエチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、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種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0050] 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。例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、重合性不飽和炭化水素基含有フェノール樹脂及び水酸基含有シリコン樹脂が挙げられるが、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種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0051] さらに本実施形態の樹脂組成物には、所期の特性が損なわれない範囲において、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物及び重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群の内、いずれか1種以上を含有していてもよい。

[0052] 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。例えば、オキ

セタン、2-メチルオキシセタン、2, 2-ジメチルオキシセタン、3-メチルオキシセタン、3, 3-ジメチルオキシセタン等のアルキルオキシセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキシセタン、3, 3-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオロオキシセタン、2-クロロメチルオキシセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキシセタン、ビフェニル型オキシセタン、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、特に制限されるものではない。これらのオキシセタン樹脂は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる

[0053] 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。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)、及びフェノールフタレイン型ベンゾオキサジンが挙げられるが、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種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0054] 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。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、及びベンゾシクロブテン樹脂が挙げられるが、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種を単独

で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。なお、上記「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びそれに対応するメタアクリレートを包含する概念である。

[0055] 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、並びに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、難燃性化合物の具体例としては、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、メラミン及び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、並びに、シリコン系化合物が挙げられる。また、各種添加剤としては、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、及び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種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0056] 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又は相溶した態様(溶液又はワニス)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又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。有機溶剤として、具体的には、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が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0057] 本実施形態の樹脂組成物の調製方法は、シアン酸エステル化合物（A）とエポキシ樹脂（B）とを含有する樹脂組成物を調製する方法であれば、特に限定されない。例えば、エポキシ樹脂（B）に充填材（C）をホモミキサー等で分散させ、そこへシアン酸エステル化合物（A）を配合する方法が挙げられる。さらに、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、樹脂組成物に有機溶媒を添加することが望ましい。

[0058] 本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、及び半導体パッケージの構成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を得ることができる。

[0059] また、基材として剥離可能なプラスチックフィルムを用い、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、その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を得ることができる。ここで、溶剤は、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を使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。

[0060] 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、基材と、該基材に含浸又は塗布された上記樹脂組成物とを有するものである。本実施形態のプリプレグの製造方法は、本実施形態の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、本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、120～220℃の乾燥機中で、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の含有量（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。

[0061] 本実施形態のプリプレグを製造する際に用いられる基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものであってもよい。そのような基材としては、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、及びサーフェシングマット等が知られており、これらのいずれであってもよい。基材は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。織布の中では、特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布は、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、又は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。さらに、基材の厚さは、特に限定されないが、積層板用途であれば、0.01～0.2mmの範囲が好ましい。

[0062] 本実施形態の金属箔張積層板は、少なくとも1枚以上積層された上述のプリプレグと、そのプリプレグの片面又は両面に配された金属箔とを有するものである。具体的には、前述のプリプレグ1枚に対して、又はプリプレグを複数枚重ねたものに対して、その片面又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。ここで用いられる金属箔は、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、圧延銅箔及び電解銅箔等の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚さは、特に限定されないが、2～70 μ mであると好ましく、3～35 μ mであるとより好ましい。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作製時に用いられる手法を採用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、又はオートクレーブ成形機などを用い、温度 $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 $100\sim 300$ 分、面圧 $20\sim 100\text{ kg/cm}^2$ の条件で積層成形することにより、本実施形態の金属箔張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、多層板を作製することもできる。多層板の製造方法としては、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、上記条件にて積層成形する。その後、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する。さらに、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。こうして、多層板を作製することができる。

[0063] 本実施形態の金属箔張積層板は、更に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。プリント配線板は、常法に従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、上述した金属箔張積層板を用意する。次に、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を形成することにより、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施し、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る。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する。さらに、外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0064] 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、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（基材及びこれに含浸又は塗布された本実施形態の樹脂組成物）、上述した本実施形態の金属箔張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。

[0065] 本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、その支持体の表面に配された、上記樹脂組成物とを有するものである。この樹脂複合シートは、上記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、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解又は相溶させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリケーションター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、塗布後、さらに乾燥して得られる樹脂複合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）を得ることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解又は相溶させた溶液を、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。

[0066] なお、本実施形態の樹脂複合シート又は単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、20℃～200℃の温度で1～90分間乾燥させることが好ましい。20℃以上であると樹脂組成物中への溶剤の残存をより防止でき、200℃以下であると樹脂組成物の硬化の進行をより抑制することができる。また、本実施形態の樹脂複合シート又

は単層シートにおける樹脂層の厚さは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚さにより調整することができ、特に限定されない。ただし、その厚さは、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であると好ましい。樹脂層の厚さが $500 \mu\text{m}$ 以下であると、乾燥時に溶剤が更に残り難くなる。

実施例

[0067] 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。

[0068] (水酸基含有芳香族化合物のヒドロキシ基(以下、「OH基」と表記する。)($\text{g}/\text{eq.}$)当量の測定)

JIS-K0070に準拠して、ピリジン-塩化アセチル法により、水酸基含有芳香族化合物のOH基当量($\text{g}/\text{eq.}$)を求めた。

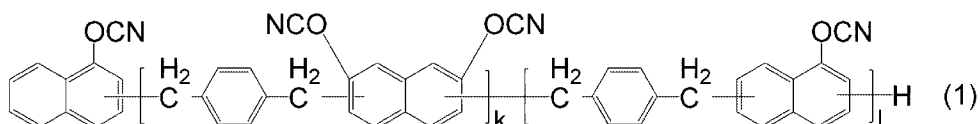
[0069] (シアン酸エステル化合物の重量平均分子量 M_w の測定)

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、製品名「Lachrom Elite」)に注入し分析を実施した。カラムとして東ソー株式会社製の製品名「TSKgel GMH_{HR}-M」(長さ $30 \text{ cm} \times$ 内径 7.8 mm)2本を用い、移動相としてテトラヒドロフランを用いた。カラム内での試料の流速は $1 \text{ mL}/\text{min.}$ に設定し、検出器としてRI(示差屈折)検出器を用いた。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。

[0070] (合成例1) ナフトール-ジヒドロキシナフタレンアラキル樹脂のシアン酸エステル化合物1(以下、「MF27S-3-CN」と略記する。)の合成

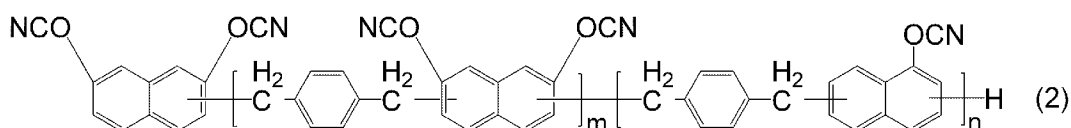
下記式(1)及び/又は下記式(2)で表されるMF27S-3-CNを後述のようにして合成した。

[化14]



ここで、式中、 k は 1 ～ 20 の整数を示し、 l は 0 ～ 20 の整数を示す。 k 及び l が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[化15]

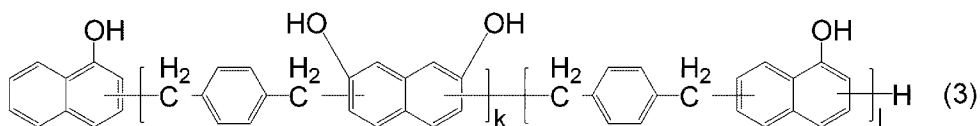


ここで、式中、 m 及び n は 0 ～ 20 の整数を示し、少なくともいずれか一方は 1 以上である。 m 及び n が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[0071] <ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂 1 (以下、「MF 27 S-3-OH」と略記する。) の合成>

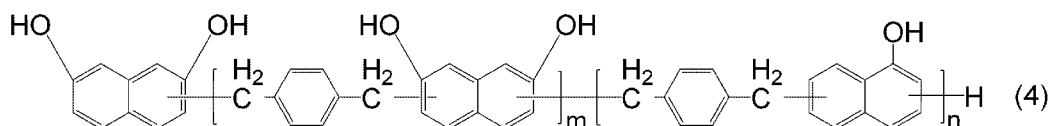
まず、下記式 (3) 及び／又は下記式 (4) で表される MF 27 S-3-OH を合成した。

[化16]



ここで、式中、 k は 1 ～ 20 の整数を示し、 l は 0 ～ 20 の整数を示す。 k 及び l が異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[化17]



ここで、式中、 m 及び n は 0 ～ 20 の整数を示し、少なくともいずれか一方

は1以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。

[0072] 具体的には、1-ナフトール372.0g (2.58mol)、及び2,7-ジヒドロキシナフタレン177.4g (1.11mol)を反応器内に仕込み、150℃で攪拌し溶解した。次いで、その反応器内に、パラトルエンスルホン酸0.17gを加え、1時間かけて170℃まで昇温しながら、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン299.2g (1.80mol)を滴下した。その後、メタノールと生成する水を反応器から抜き出しながら、そのまま170℃で3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を混合溶媒(メタキシレン/MIBK=1/1(体積比))1000gで希釈し、水洗により反応混合物から触媒を取り除いた。さらに、水蒸気蒸留、減圧蒸留により、反応混合物から未反応原料と混合溶媒とを取り除いて、MF27S-3-OH599gを得た。得られたMF27S-3-OHのOH基当量は174g/eq.であった。

[0073] <MF27S-3-CNの合成>

次に、上記方法で得られたMF27S-3-OH500g(OH基当量174g/eq.、OH基換算で2.87mol、重量平均分子量Mw760)、トリエチルアミン436.2g(4.31mol、MF27S-3-OHのOH基1molに対して1.5mol)をジクロロメタン3000gに溶解させ、これを溶液1とした。

[0074] 反応器内で塩化シアン300.3g(4.89mol、MF27S-3-OHのOH基1molに対して1.7mol)、ジクロロメタン700.7g、36%塩酸465.6g(4.60mol、MF27S-3-OHのOH基1molに対して1.6mol)、及び水2887gを混合し、攪拌下、液温-2~-0.5℃に保ちながら、その反応器に溶液1を70分かけて注下した。溶液1の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン174.5g(1.72mol、MF27S-3-OHのOH基1molに対して0.6mol)をジクロロメタン14.6gに溶解させた溶液(

以下、「溶液2」と表記する。)を25分かけて反応器に注下した。溶液2の注下終了後、反応器内を同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

[0075] その後、反応器内の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、0.1N塩酸2Lにより洗浄した後、水2000gで6回洗浄した。水洗6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、取り除くことが可能なイオン性化合物は十分に取り除いたことを確認した。

[0076] 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MF27S-3-CN(黒紫色粘性物)570gを得た。得られたMF27S-3-CNの重量平均分子量 M_w は980であった。また、MF27S-3-CNのIRスペクトルは 2264cm^{-1} にシアナト基の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[0077] (実施例1)

合成例1により得られたMF27S-3-CN50質量部、ビフェニルアルキル型エポキシ樹脂(商品名「NC-3000-FH」、日本化薬(株)製)50質量部、及び溶融シリカ(商品名「SC2050MB」、アドマテックス社製)100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た後、厚さ0.1mmのEガラス織布に含浸塗工し、さらに 150°C 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。

[0078] 得られたプリプレグを4枚又は8枚重ねて $12\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(商品名「3EC-M3-VLP」、三井金属鉱業(株)製)をその積層芳香の両側に配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.4mm又は0.8mmの銅張積層板(金属箔張積層板)を得た。得られた銅張積層板を用いて、ガラス転移温度、難燃性、及び吸湿耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0079] (測定方法及び評価方法)

1) ガラス転移温度 (T_g)

得られた銅張積層板 (8枚のプリプレグを用いたもの) について、JIS C 6481 に準拠して、動的粘弾性分析装置 (TAインスツルメント製) を用いたDMA法によりガラス転移温度を測定した。

2) 難燃性

得られた銅張積層板 (4枚のプリプレグを用いたもの) について、銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去した後に、UL 94 垂直燃焼試験法に準拠して、難燃性を評価した。

3) 吸湿耐熱性

得られた銅張積層板 (4枚のプリプレグを用いたもの) を 50 mm × 50 mm に切断し、その片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去し試験片を得た。得られた試験片を、プレッシャークッカー試験機 (平山製作所製、PC-3 型) により 121℃、2 気圧で 5 時間処理した後、260℃のハンダ中に 60 秒浸漬し、その後の外観変化を目視で観察した。試験した全試験片の数に対するフクレが発生した試験片の数の比で吸湿耐熱性を評価した。

[0080] (比較例 1)

MF 27 S-3-CN を 50 質量部用いることに代えて、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物 (商品名「CA 210」、三菱ガス化学 (株) 製) を 50 質量部用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ 0.4 mm 又は 0.8 mm の銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の評価結果を表 1 に示す。

[0081] (比較例 2)

MF 27 S-3-CN を 50 質量部用いることに代えて、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物 (商品名「Primaset PT-30」、ロンザジャパン (株) 製) を 50 質量部用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ 0.4 mm 又は 0.8 mm の銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の評価結果を表 1 に示す。

[0082]

[表1]

		実施例1	比較例1	比較例2
ガラス転移温度	(°C)	293	262	280
難燃性		V-0	V-1	V-1
吸湿耐熱性	5時間処理後	0/4	3/4	1/4

[0083] 表1から明らかなように、本発明の樹脂組成物を用いることで、優れた耐熱性、難燃性を有するだけでなく、吸湿耐熱性にも優れるプリント配線板が得られるプリプレグ等を実現できることが確認された。

[0084] 本出願は、2015年3月31日出願の日本特許出願（特願2015-072691）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

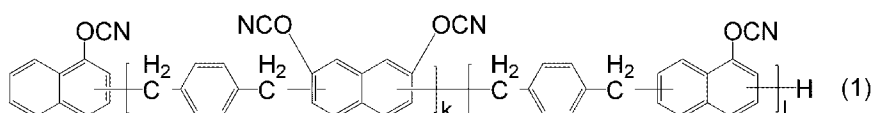
産業上の利用可能性

[0085] 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る。とりわけ、本発明の樹脂組成物は、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、本発明の金属箔張積層板等は、耐熱性及び難燃性を有するだけでなく、吸湿耐熱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

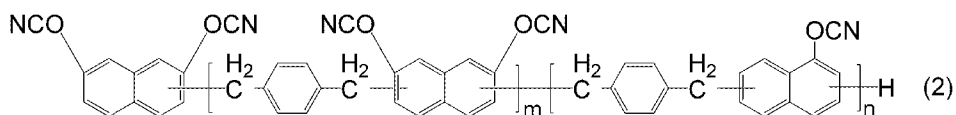
【請求項1】 下記式（１）、下記式（２）及び下記式（８）で表される構造からなる群より選ばれる１種以上の構造を有するシアン酸エステル化合物（Ａ）と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、を含有する、プリント配線板用樹脂組成物。

【化１】



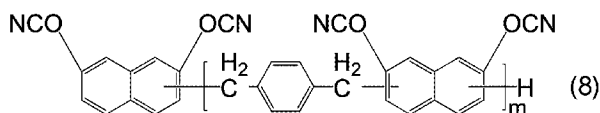
（式中、kは１以上の整数を示し、lは０以上の整数を示す。k及びlが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。）

【化２】



（式中、m及びnは０以上の整数を示し、少なくともいずれか一方は１以上である。m及びnが異なる化合物の混合物であってもよい。各繰り返し単位の配列は任意である。）

【化３】



（式中、mは０以上の整数を示す。mが異なる化合物の混合物であってもよい。）

【請求項２】 ナフトールージヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる１種以上の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）と、エポキシ樹脂（Ｂ）と、を含有する、プリント配線板用樹脂組成物。

【請求項３】 前記シアン酸エステル化合物（Ａ）が、ナフトールージヒドロキシ

ナフタレンアラルキル樹脂及びジヒドロキシナフタレンアラルキル樹脂からなる群より選ばれる１種以上の樹脂をシアネート化して得られるものである、請求項１に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項４] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記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１～３のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項５] 充填材（Ｃ）を更に含有する、請求項１～４のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項６] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記充填材（Ｃ）の含有量が、５０～１６００質量部である、請求項５に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項７] 前記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、マレイミド化合物、及びフェノール樹脂からなる群より選ばれる１種以上を更に含有する、請求項１～６のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項８] 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ばれる１種以上である、請求項１～７のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項９] 基材と、
該基材に含浸又は塗布された、請求項１～８のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、
を備えるプリプレグ。

[請求項１０] 少なくとも１枚以上積層された請求項９に記載のプリプレグと、
該プリプレグの片面又は両面に配された金属箔と、を有する、金属箔張積層板。

[請求項１１] 支持体と、

該支持体の表面に配された、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を有する、樹脂複合シート。

[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、を有し、
前記絶縁層が、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物を含む、プリント配線板。