

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、プリプレグ、および積層板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関し、より詳細には、プリント配線板用プリプレグに使用される樹脂組成物、その樹脂組成物を基材に含浸または塗布したプリプレグ、およびそのプリプレグを硬化させて得られる積層板に関する。

発明の背景

[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・高機能化・高密度実装化がますます加速しており、それに伴い、半導体プラスチックパッケージ用積層板に対する特性や高信頼性への要求が高まっている。また、環境問題への関心の高まりから、無鉛半田を使用するために、高温でのリフロー工程に適合できる高い耐熱性を有する積層板が求められている。

[0003] また、近年では積層板の面方向の熱膨張率低減が強く求められている。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が大きいと、熱衝撃が加わった際の熱膨張率差により、半導体プラスチックパッケージに反りが発生し、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間や、半導体プラスチックパッケージと実装されるプリント配線板との間で、接続不良が生じることがある。

[0004] 積層板の面方向の熱膨張率を小さくする方法として、無機フィラーを充填させる方法が知られている。しかしながら、無機フィラーの充填量が多くなると、得られた樹脂組成物が硬く脆くなるため、ドリルビットの摩耗や折損によりドリルビットの交換頻度が増加して生産性が低下するだけでなく、孔位置精度が低下するという問題があった。

[0005] 面方向の低熱膨張化の他の手法として、ゴム弾性を有する有機フィラーを、エポキシ樹脂を含むワニスに配合させることが知られている（特許文献１～５）。しかしながら、このワニスを使用する場合、積層板の難燃化のため

に臭素系難燃剤をワニスに添加する場合があります、環境に負荷を与えることがあった。

- [0006] この問題を解決するために、ゴム弾性パウダーとしてシリコンゴムを使用する方法も知られている（特許文献6）。しかしながら、シリコンゴムを添加したワニスを用いて得られる積層板は、熱膨張率は優れるものの、ドリル加工性が不十分であった。したがって、充填剤のみによって低熱膨張化を図るのではなく、樹脂自体の熱膨張率を下げることが求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第3 1 7 3 3 3 2号公報
特許文献2：特開平8－4 8 0 0 1号公報
特許文献3：特開2 0 0 0－1 5 8 5 8 9号公報
特許文献4：特開2 0 0 3－2 4 6 8 4 9号公報
特許文献5：特開2 0 0 6－1 4 3 9 7 3号公報
特許文献6：特開2 0 0 9－0 3 5 7 2 8号公報

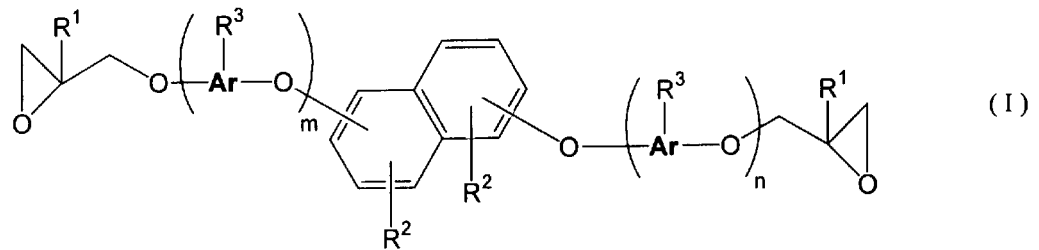
発明の概要

- [0008] 本発明者らは、今般、エポキシ樹脂とマレイミド化合物と硬化剤と無機充填材とを含む樹脂組成物において、特定のエポキシ樹脂を用いることにより、無機充填材の含有量が従来のプリント配線板用樹脂組成物と同程度であるにもかかわらず、その硬化物の面方向の熱膨張率が低く、耐熱性や難燃性にも優れることを見出した。本発明はかかる知見によるものである。
- [0009] したがって、本発明の目的は、無機充填材の含有量を従来の樹脂と同程度に維持しながら、樹脂硬化物の面方向の熱膨張率が低く、かつ耐熱性や難燃性にも優れる樹脂組成物を提供することである。また、本発明の別の目的は、上記樹脂組成物を基材に含浸または塗布して形成されるプレプリグ、およびその積層板を提供することである。
- [0010] そして、本発明による樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A）、マレイミド化合物（B）、硬化剤（C）、および無機充填剤（D）を含んでなる樹脂組成

物であって、

前記エポキシ樹脂（A）が、下記式（I）で表されるものである、樹脂組成物である：

[化1]



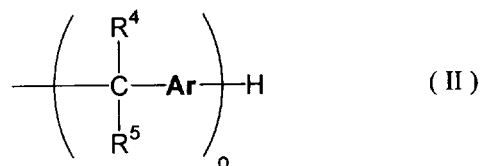
（式中、

A r は、それぞれ独立して、ナフチレン基またはフェニレン基を表すが、両基の少なくとも 1 つの水素原子が、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニレン基で置換されていてもよく、

R ¹ は、水素原子またはメチル基を表し、

R ² は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、または下記式（II）：

[化2]



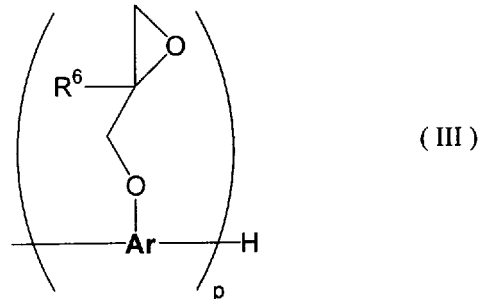
（式中、R ⁴ および R ⁵ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、A r はフェニレン基またはナフチレン基を表すが、そのフェニレン基またはナフチレン基の 1 ～ 3 個の水素原子が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で核置換されていてもよく、o は平均で 0. 1 ～ 4 の実数である。）

で表されるアラルキル基を表し、

R ³ は、水素原子、前記式（II）で表されるアラルキル基、または下記式（

III) :

[化3]



(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 Ar はナフチレン基を表すが、そのナフチレン基の少なくとも1つの水素原子が、炭素原子数1～4のアルキル基、アラルキル基またはフェニレン基で置換されていてもよく、 p は1または2の整数である。)

で表されるエポキシ基含有芳香族炭化水素基を表し、

m および n は、それぞれ0～4の整数であるが、 $m=n=0$ となることはなく、

ナフタレン構造部位への結合位置は、第1位～第8位の何れであってもよい。)

[0011] また、本発明の別の態様においては、上記樹脂組成物を、基材に含浸または塗布してなるプリプレグ、ならびに、そのプリプレグを硬化して得られる積層板、およびそのプリプレグと金属箔とを積層し硬化してなる金属箔張り積層板も提供される。

[0012] 本発明による樹脂組成物を用いた積層板は、無機充填材の含有量を従来の樹脂と同程度に維持しながら、樹脂硬化物の面方向の熱膨張率が低く、かつ耐熱性にも優れることから、ドリル加工性といった生産性が要求される半導体パッケージ用の材料に好適に使用できる。また、本発明による樹脂組成物は、ハロゲン化合物とリン化合物を使用していないものにもかかわらず、高い難燃性を実現することができる。

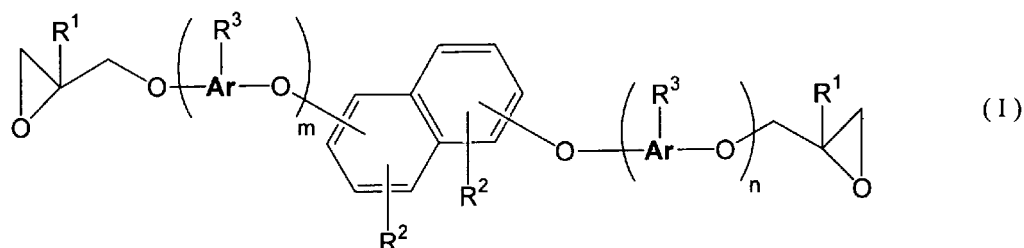
発明の具体的説明

[0013] 本発明による樹脂組成物は、下記式 (I) で示される構造を含むエポキシ樹脂 (A)、マレイミド化合物 (B)、硬化剤 (C) および無機充填剤 (D) を必須成分として含む。以下、本発明による樹脂組成物を構成する各成分について、説明する。

[0014] <エポキシ樹脂 (A)>

本発明において用いられるエポキシ樹脂 (A) は、下記式 (I) で表されるものである。

[化4]

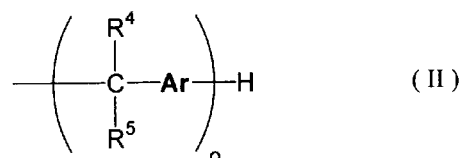


上記式中、Ar は、それぞれ独立して、ナフチレン基またはフェニレン基を表すが、両基のすくなくとも 1 つの水素原子が、炭素数 1～4 のアルキル基またはフェニレン基で置換されていてもよく、

R¹ は、水素原子またはメチル基を表し、

R² は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、または下記式 (II) :

[化5]



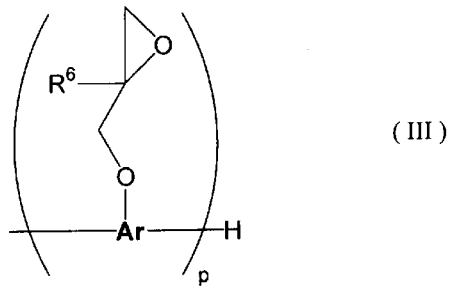
(式中、R⁴ および R⁵ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、Ar はフェニレン基またはナフチレン基を表すが、そのフェニレン基またはナフチレン基の 1～3 個の水素原子が炭素数 1～4 のアルキル基で核置

換されていてもよく、 α は平均で0.1～4の実数である。)

で表されるアラルキル基を表し、

R^3 は、水素原子、前記式(II)で表されるアラルキル基、または下記式(III) :

[化6]



(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 Ar はナフチレン基を表すが、そのナフチレン基の少なくとも1つの水素原子が、炭素原子数1～4のアラルキル基、アラルキル基またはフェニレン基で置換されていてもよく、 p は1または2の整数である。)

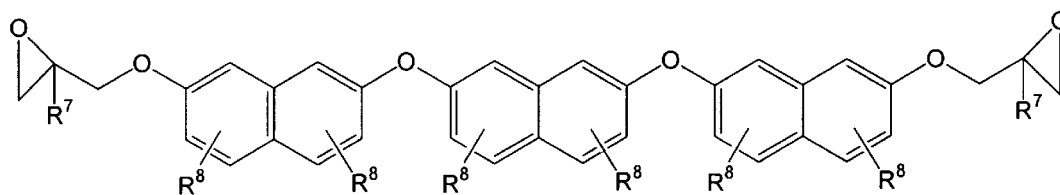
で表されるエポキシ基含有芳香族炭化水素基を表し、

m および n は、それぞれ0～4の整数であるが、 $m=n=0$ となることはなく、

ナフタレン構造部位への結合位置は、第1位～第8位の何れであってもよい。

[0015] 本発明においては、上記エポキシ樹脂(A)のなかでも、下記式(IV)または(V)で表されるエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

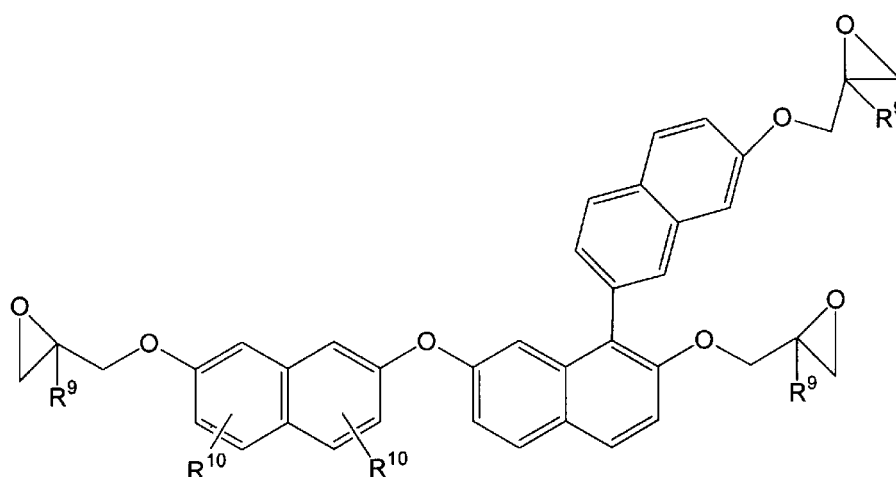
[化7]



(IV)

(式中、 R^7 は水素原子またはメチル基を示し、 R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、または前記式(II)で表されるアラルキル基を表す。)

[化8]



(V)

(式中、 R^9 は水素原子またはメチル基を示し、 R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、または前記式(II)で表されるアラルキル基を表す。)

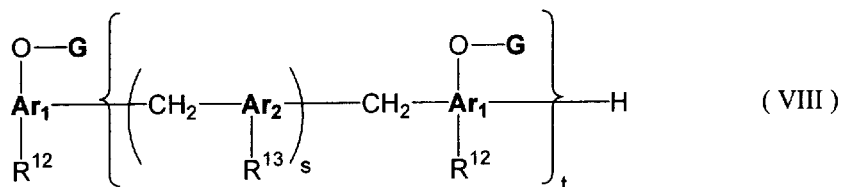
[0016] 上記したエポキシ樹脂は、市販のものを使用してもよく、例えば、EXA-7311(DIC株式会社製)等を好適に使用することができる。

[0017] 本発明においては、上記式(I)で表されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を含んでいてもよい。上記式(I)で表されるエポキシ樹脂と併用してもよいエポキシ樹脂として、近年の環境問題への関心の高まりから、非ハロゲン

系エポキシ樹脂を使用することができる。このような非ハロゲン系エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、4官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの2重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記した非ハロゲン系エポキシ樹脂は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

[0018] 上記した非ハロゲン系エポキシ樹脂のなかでも、特に、難燃性を向上させるためには、下記式(VIII)で表されるアラルキルノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。アラルキルノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[化9]



(式中、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立して、フェニル基、ナフチル基、およびビフェニル基からなる群から選択される単環または多環の芳香族炭化水素を置換基として有してもよいアリール基を表し、 R_x および R_y は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、 G は

グリシジル基を表し、 m は1～5までの整数を表し、 n は1～50までの整数を表す。)

[0019] さらに樹脂組成物が使用される用途に応じて、リン含有エポキシ樹脂やブROM化エポキシ樹脂を併用してもよい。ブROM化エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する臭素原子含有化合物であれば、特に制限なく使用することができる。好ましいブROM化エポキシ樹脂としては、ブROM化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブROM化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0020] 上記したエポキシ樹脂(A)は、エポキシ樹脂(A)とマレイミド化合物(B)と硬化剤(C)との総量100質量部に対し、5～60質量部程度含まれていることが好ましく、特に、10～40質量部の範囲で含まれていることが好ましい。

[0021] <マレイミド化合物(B)>

本発明において用いられるマレイミド化合物(B)は、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、特に制限なく使用することができる。例えば、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、ポリフェニルメタンマレイミド、もしくはこれらマレイミド化合物のプレポリマー、またはマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記したマレイミド化合物は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。これらのなかでも、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、およびビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンが好ましい。

[0022] 上記したマレイミド化合物（B）は、エポキシ樹脂（A）とマレイミド化合物（B）と硬化剤（C）との総量100質量部に対し、3～50質量部程度含まれていることが好ましく、特に、5～30質量部の範囲で含まれていることが好ましい。

[0023] <硬化剤（C）>

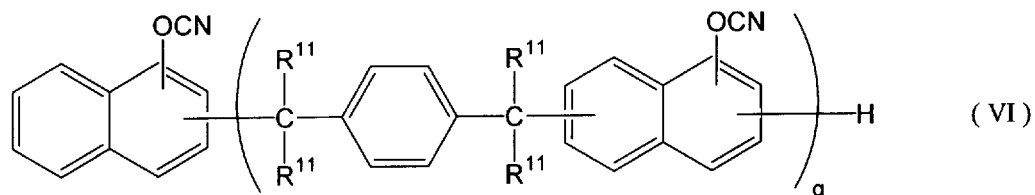
本発明において用いられる硬化剤（C）は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられる通常の硬化剤であれば特に制限なく用いることができるが、これらのなかでも、耐熱性に優れ、とりわけ誘電率や誘電正接等の電気特性に優れるシアン酸エステル樹脂（C1）や、低吸水性かつ高耐熱性に優れるフェノール樹脂（C2）を好適に使用することができる。

[0024] 本発明において硬化剤として用いられるシアン酸エステル樹脂（C1）としては、一般に公知のシアン酸エステル樹脂であれば、特に制限なく使用することができる。例えば、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、ビス（3, 5-ジメチル4-シアナトフェニル）メタン、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）メタン、2, 2'-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン、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）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、ビス（3, 5-ジメチル、4-シアナトフェニル）メタン、フェノールノボラック型シアン酸エステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記のシアン酸エステル樹脂は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0025] 本発明においては、シアン酸エステル樹脂として、樹脂組成物の難燃性を高めるために下記式（VI）で表されるナフトールアラルキル型シアン酸エス

テル樹脂を特に好適に使用することができる。

[化10]



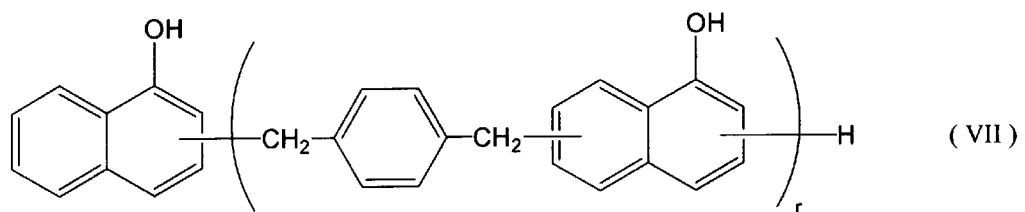
(式中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を示し、 q は1以上の整数を示す。)

- [0026] 上記のナフトールアラルキル型シアン酸エステルを含む樹脂組成物は、樹脂骨格がより剛直構造となるため耐熱性を維持できるとともに、吸水性や耐熱性も改善され、また、反応阻害要因が低減するため硬化性が向上する。
- [0027] 硬化剤 (C) としてシアン酸エステル樹脂 (C1) を用いる場合、シアン酸エステル樹脂のシアネート基数と上記したエポキシ樹脂 (A) のエポキシ基数との比 (CN/E_p) が0.7～2.5の範囲となるように、硬化剤が樹脂組成物に添加されることが好ましい。 CN/E_p が0.7未満では、積層板の難燃性が低下し、一方、2.5を超えると耐熱性などが低下する場合がある。また、硬化剤であるシアン酸エステルは、上記したマレイミド化合物とプレ重合したビスマレイミド・トリアジン樹脂として添加してもよい。
- [0028] 本発明において硬化剤として用いられるフェノール樹脂 (C2) としては、1分子中にフェノール性水酸基を2個以上有する樹脂であれば特に制限なく使用することができる。例えば、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、Xylok型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類、アラルキル型フェノール樹脂等の1分子内で芳香族性の環に結合する水素原子が水酸基で2個以上置換された化合物等が挙げられる。上記したフェノール樹脂は、単独または2種以上を組

み合わせて使用してもよい。

[0029] 本発明においては、フェノール樹脂（C2）として、樹脂組成物の低吸水性および高耐熱性を高めるために、下記式（VII）で表されるナフトールアララルキル樹脂を特に好適に使用することができる。

[化11]



（式中、 r は 1 以上の整数を示す。）

[0030] 上記のナフトールアララルキル樹脂を含む樹脂組成物は、樹脂骨格がより剛直構造となるため耐熱性を維持できるとともに、吸水性をより改善することができる。

[0031] 硬化剤（C）としてフェノール樹脂（C2）を用いる場合、フェノール樹脂のフェノール基数と上記したエポキシ樹脂（A）のエポキシ基数との比（ OH/Ep ）が 0.7～2.5 の範囲となるように、硬化剤が樹脂組成物に添加されることが好ましい。 OH/Ep が 0.7 未満では、ガラス転移温度が低下し、一方、2.5 を超えると難燃性が低下する場合がある。また、硬化剤であるフェノール樹脂は、上記したシアン酸エステル樹脂またはシアン酸エステルとマレイミド化合物とをプレ重合したビスマレイミド・トリアジン樹脂と、併用して用いてもよい。

[0032] <無機充填剤（D）>

本発明において用いられる無機充填剤（D）は、電気配線板用の樹脂組成物に通常用いられる無機充填剤であれば特に制限なく用いることができる。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、ベーマイト、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、アルミナ、タルク、焼成タルク、マイカ、ガラス短繊維、球状ガラス

(EガラスやTガラス、Dガラスなどのガラス微粉末類)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記の無機充填剤は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0033] 無機充填剤(D)は、分散性の観点から、平均粒子径(D50)が0.2~5 μ mの範囲であることが好ましい。なお、D50とは、メジアン径を意味し、測定した粉体の粒度分布を2つに分けたときの大きい側と小さい側が等量となる径である。無機充填剤のD50値は、一般的には湿式レーザー回折・散乱法により測定される。

[0034] 無機充填剤(D)は、エポキシ樹脂(A)とマレイミド化合物(B)と硬化剤(C)との総量100質量部に対し、50~200質量部含まれていることが好ましく、80~150質量部含まれることがより好ましい。無機充填剤の配合量が上記範囲よりも少ないと熱膨張量が増加し、一方、上記範囲よりも多いと成形性やドリル加工性が低下することがある。

[0035] 無機充填剤(D)は単独で樹脂組成物に添加されてもよいが、シランカップリング剤や湿潤分散剤と併用して添加されてもよい。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シランカップリング剤であれば特に制限なく使用することができる。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ンシラン系、フェニルシラン系などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記したシランカップリング剤は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0036] 湿潤分散剤としては、塗料用に一般的に使用されている分散安定剤であれば、特に制限なく使用することができる。これら分散安定剤は市販のものを使用してもよく、例えばビッグケミー・ジャパン(株)製のDisperb

y k-110、111、180、161、BYK-W996、W9010、W903等を好適に使用することができる。

[0037] <その他の成分>

本発明による樹脂組成物は、上記した成分以外にも、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。例えば、硬化速度を適宜調節するために、硬化促進剤が含まれていてもよい。硬化促進剤としては、エポキシ樹脂、シアン酸エステル樹脂、フェノール樹脂等の硬化促進剤として一般に使用されるものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル等の有機金属塩類、イミダゾール類およびその誘導体、第3級アミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記した硬化促進剤は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[0038] また、樹脂組成物には、必要に応じて、シリコーン複合パウダーが含まれていてもよい。シリコーン複合パウダーとは、ビニル基含有ジメチルポリシロキサンとメチルヒドロジェンポリシロキサンの付加重合物による微粉末にシリコーンレジンで表面を被覆して分散性を向上させたものである。シリコーン複合パウダーは、分散性の観点から、平均粒子径(D50)が1~15 μ mの範囲であることが好ましい。シリコーン複合パウダーは、エポキシ樹脂(A)とマレイミド化合物(B)と硬化剤(C)との総量100質量部に対し、30質量部以下の範囲で含まれることが好ましく、特に5~25質量部の範囲で含まれることが好ましい。シリコーン複合パウダーの添加量が上記範囲よりも多いと成形性が低下することがある。

[0039] また、樹脂組成物には、必要に応じて、難燃助剤としてシリコーンレジンパウダーが含まれていてもよい。シリコーンレジンパウダーとは、シロキサン結合が三次元網目状に架橋したポリメチルシルセスキオキサンである。シリコーンレジンパウダーは、エポキシ樹脂(A)とマレイミド化合物(B)と硬化剤(C)との総量100質量部に対し、30質量部以下の範囲で含まれることが好ましく、特に25質量部以下の範囲で含まれることが好ましい。シリコーンレジンパウダーの添加量が上記範囲よりも多いと成形性が低下

することがある。

[0040] さらに、本発明による樹脂組成物は、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、およびそのオリゴマーやエラストマー類などの種々の高分子化合物、他の難燃性の化合物、添加剤などが添加されていてもよい。これらは、プリント配線板用の樹脂組成物に一般に使用されているものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、難燃性の化合物としては、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素含有化合物やオキサジン環含有化合物などが挙げられる。添加剤としては、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、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、これら添加剤は、必要に応じて、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

[0041] <プリプレグ>

本発明によるプリプレグは、上記した樹脂組成物を、基材に含浸または塗布したものである。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。例えば、Eガラス、Dガラス、Sガラス、NEガラス、Tガラス、Qガラス等のガラス繊維、もしくはガラス以外の無機繊維、または、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどの有機繊維が挙げられ、使用用途や性能によって適宜選択できる。これらの基材の中でも、面方向の膨張率とドリル加工性とのバランスに優れるEガラスのガラス繊維を使用することがより好ましい。

[0042] 基材の形態としては、樹脂組成物を含浸または塗布できるものであれば特に制限なく使用することができる。例えば、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などが挙げられる。また、基材の厚みは、通常は0.01～0.30mm程度であるが、この範囲に限定されるものではない。

[0043] 本発明によるプリプレグは、上記した樹脂組成物を、基材に含浸または塗布することにより製造できる。例えば、上記した樹脂組成物と有機溶剤とか

らなる樹脂ワニスを基材に含浸または塗布させた後、100～200℃の乾燥機中で、1～60分加熱させて樹脂を半硬化させることにより製造する。基材に対する樹脂組成物（無機充填材を含む）の付着量は、プリプレグ全体に対して20～90質量%の範囲であることが好ましい。

[0044] 有機溶剤は、樹脂組成物の粘度を下げ、ハンドリング性を向上させると共にガラスクロスとの含浸性を高めるために用いられる。樹脂ワニスに使用される有機溶剤としては、エポキシ樹脂（A）、マレイミド化合物（B）、および硬化剤（C）が溶解するものであれば、特に制限なく使用することができる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド類等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、これら有機溶剤は、単独でまたは2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

[0045] <積層板>

本発明による積層板は、上記したプリプレグを積層し、成形（硬化）したものである。積層板は、上記したプリプレグを1枚または2枚以上を重ね合わせ、所望によりその片面または両面に、銅やアルミニウムなどの金属箔を配置して積層し、成形（硬化）することにより製造する。使用する金属箔としては、プリント配線板材料に用いられるものであれば、特に制限なく使用することができる。また、積層成形には、通常のプリント配線板用積層板および多層板の手法を採用できる。例えば、積層成形の条件としては、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機などを使用し、温度は100～300℃、圧力は2～100kgf/cm²、加熱時間は0.05～5時間の範囲が一般的である。また、本発明においては、上記したプリプレグと、別途準備した内層用の配線板とを組み合わせ積層成形することにより、多層板とすることもできる。

実施例

[0046] 以下、本発明を、実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明がこれ

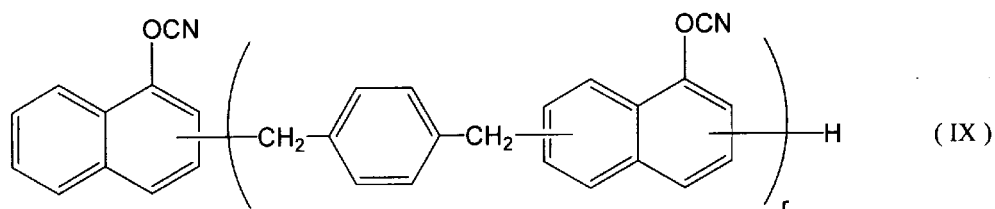
ら実施例により限定されるものではない。

[0047] 合成例 1 : α -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、滴下漏斗およ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、および塩化メチレン 44 ml を仕込んだ。次いで、この反応器内の温度を -5～+5℃、pH を 1 以下に保ち、攪拌しながら、 α -ナフトールアラルキル (上記式 (VII) の化合物; SN: 485、OH 基当量: 214 g/eq、軟化点: 86℃、新日鐵化学 (株) 製) を 20 g (0.0935 mol)、およびトリエチルアミンを 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 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらにトリエチルアミンを 4.72 g (0.047 mol) 15 分間かけて滴下した。

[0048] 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 時間濃縮乾固させることにより、下記式 (IX) で表される α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂 23.5 g を得た。

[化12]



(式中、r は 1 以上の整数を表す。)

[0049] 上記のようにして得られたシアン酸エステルを、液体クロマトグラフィーおよび IR スペクトルにより分析したところ、原料ピークは検出されなかった。また、¹³C-NMR および ¹H-NMR により構造を同定したところ

、OH基からOCN基への転化率は、99%以上であった。なお、得られたシアン酸エステルのシアネート当量は261 g/eq. であった。

[0050] 合成例2：ビスマレイミド・トリアジン樹脂の合成

2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン(CX：三菱ガス化学株式会社製)を75質量部、およびビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミジフェニル)メタン(BMI-70：ケイアイ化成株式会社製)を25質量部混合し、150℃で熔融して攪拌し、混合物の粘度が12 poise となるまで反応させた後、これをメチルエチルケトンに溶解させ、ビスマレイミド・トリアジン樹脂を得た。なお、得られたビスマレイミド・トリアジン樹脂のシアネート当量は185 g/eq. であった。

[0051] 実施例1

合成例1で得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を50質量部、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量：277 g/eq.、およびDIC株式会社製)を40質量部混合して、メチルエチルケトンで溶解させた。次いで、この溶液に、湿润分散剤(disperbyk-161、ビッグケミージャパン株式会社製)を3質量部、球状溶融シリカ(SC2050MB、アドマテックス株式会社製)を120質量部、シリコーンレジnpパウダー(トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)を10質量部、およびオクチル酸亜鉛を0.02質量部、混合することによりワニスを調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0052] 実施例2

合成例2で得られたビスマレイミド・トリアジン樹脂を45質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量：27

7 g / e q . 、 D I C 株式会社製）を 40 質量部、およびフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（N C - 3 0 0 0 - F H 、エポキシ当量：320 g / e q . 、日本化薬株式会社製）を 15 質量部混合して、メチルエチルケトンで溶解させた。次いで、この溶液に、湿潤分散剤（d i s p e r b y k - w 9 0 3 、ビッグケミージャパン株式会社製）を 2 質量部、モリブデン酸亜鉛をタルクにコートしたもの（ケムガード 9 1 1 C 、モリブデン酸亜鉛担持：10 質量%、シャーウィン・ウィリアムズ・ケミカルズ製）を 10 質量部、球状溶融シリカ（S C 2 0 5 0 M R 、アドマテックス株式会社製）を 120 質量部、およびオクチル酸亜鉛を 0.02 質量部、混合することによりワニス調製した。得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ 0.1 mm の E ガラス織布に含浸塗工し、160 °C で 4 分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量 50 質量% のプリプレグを得た。

[0053] 実施例 3

合成例 2 で得られたビスマレイミド・トリアジン樹脂を 45 質量部、合成例 1 で得られた α -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、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（E X A - 7 3 1 1 、エポキシ当量：277 g / e q . 、D I C 株式会社製）を 40 質量部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N 7 7 0 、エポキシ当量：190 g / e q . 、D I C 株式会社製）を 5 質量部、モリブデン酸亜鉛をタルクにコートしたもの（ケムガード 9 1 1 C 、モリブデン酸亜鉛担持：10 質量%、シャーウィン・ウィリアムズ・ケミカルズ製）を 10 質量部、球状溶融シリカ（S C 2 0 5 0 M B 、アドマテックス株式会社製）を 120 質量部、およびオクチル酸亜鉛を 0.02 質量部、混合することによりワニス調製した。得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ 0.1 mm の E ガラス織布に含浸塗工し、160 °C で 4 分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量 50 質量% のプリプレグを得た。

[0054] 実施例 4

合成例 2 で得られたビスマレイミド・トリアジン樹脂を 45 質量部、2、

2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのプレポリマー(CA210:シアネート当量139、三菱ガス化学製)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量:277 g/eq.、DIC株式会社製)を40質量部、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH、エポキシ当量:320 g/eq.、日本化薬株式会社製)を5質量部混合し、この混合溶液に、モリブデン酸亜鉛をタルクにコートしたもの(ケムガード911C、モリブデン酸亜鉛担持:10質量%、シャーウィン・ウィリアムズ・ケミカルズ製)を10質量部、シリコーンレジンで表面を被覆したシリコーンゴムパウダー(シリコーン複合パウダーKMP-600、信越化学工業株式会社製)を30質量部、球状溶融シリカ(SC2050MB、アドマテックス株式会社製)を60質量部、およびオクチル酸亜鉛を0.02質量部、混合することによりワニス調製した。得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1mmのTガラスクロスに含浸塗工し、160℃で4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。

[0055] 実施例5

合成例1で得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を50質量部、ビス(3-エチルー5-メチルー4マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量:277 g/eq.、DIC株式会社製)を40質量部混合して、メチルエチルケトンで溶解させた。次いで、この溶液に、球状溶融シリカ(SC2050MB、アドマテックス株式会社製)を90質量部、シリコーンレジンパウダー(トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)を10質量部、シリコーンレジンで表面を被覆したシリコーンゴムパウダー(シリコーン複合パウダーKMP-600、信越化学工業株式会社製)を15質量部、およびオクチル酸亜鉛を0.05質量部、混合することによりワニスを調製した。得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.

1 mmのEガラス織布に含浸塗工し、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0056] 実施例6

合成例1で得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を35質量部、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂（KAYAHARD GPH-103、日本化薬株式会社製、水酸基当量：231 g/eq.）を10質量部、ビス（3-エチル-5-メチル-4マレイミドフェニル）メタン（BMI-70、ケイアイ化成製）を10質量部、およびポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（EXA-7311、エポキシ当量：277 g/eq.、DIC株式会社製）を45質量部混合して、メチルエチルケトンで溶解させた。次いで、この溶液に、湿潤分散剤（disperbyk-161、ビッグケミージャパン株式会社製）を3質量部、球状溶融シリカ（SC2500-SQ、アドマテックス株式会社製）を120質量部、およびオクチル酸亜鉛を0.05質量部、混合することによりワニス調製した。得られたワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1 mmのEガラス織布に含浸塗工し、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0057] 実施例7

合成例1で得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を35質量部、ナフトールアラルキル樹脂（SN-495、新日鐵化学株式会社製、水酸基当量：236 g/eq.）を10質量部、ビス（3-エチル-5-メチル-4マレイミドフェニル）メタン（BMI-70、ケイアイ化成製）を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（EXA-7311、エポキシ当量：277 g/eq.、DIC株式会社製）を45質量部混合して、メチルエチルケトンで溶解させた。次いで、この溶液に、湿潤分散剤（disperbyk-161、ビッグケミージャパン株式会社製）を3質量部、球状溶融シリカ（SC2500-SQ、アドマテックス株式会社製）を120質量部、およびオクチル酸亜鉛を0.05質量部、混合すること

によりワニスを調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0058] 実施例 8

合成例1で得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂を40質量部、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を10質量部、ナフタレン骨格型フェノール樹脂(EPICLON EXB-9500、DIC株式会社製、水酸基当量:153g/eq.)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311, エポキシ当量:277g/eq.、DIC株式会社製)を45質量部混合して、メチルエチルケトンで溶解させた。次いで、この溶液に、湿潤分散剤(disperbyk-161、ビッグケミー・ジャパン株式会社製)を1質量部、球状溶融シリカ(SC2500-SQ、アドマテックス株式会社製)を120質量部、シリコーンレジンパウダー(トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)を10質量部、およびオクチル酸亜鉛を0.05質量部、混合することによりワニス进行調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0059] 実施例 9

ナフトールアラルキル樹脂(SN-495、新日鐵化学株式会社製、水酸基当量:236g/eq.)を40質量部、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を20質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311, エポキシ当量:277g/eq.、DIC株式会社製)を40質量部、湿潤分散剤(disperbyk-w903、ビッグケミー・ジャパン株式会社製)を3質量部、球状溶融シリカ(SC2500-SQ、アドマテックス株式会社製)を80質量部、シリコーンレジンパウダー(トスパール120、モメン

ティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)を10質量部、シリコーンレジンで表面を被覆したシリコーンゴムパウダー(シリコーン複合パウダーKMP-600、信越化学工業株式会社製)を15質量部、およびイミダゾール(2P4MZ、四国化成工業株式会社製)を0.03質量部、混合することによりワニスを調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0060] 実施例 10

フェニルアラルキル型フェノール樹脂(KAYAHARD GPH-103、日本化薬株式会社製、水酸基当量:231g/eq.)を30質量部、アミノトリアジンノボラック樹脂(PHENOLITE LA-3018-50P)、水酸基当量:151g/eq.、DIC株式会社製)を10質量部、ビス(3-エチル-5-メチル-4マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量:277g/eq.、DIC株式会社製)を50質量部、湿潤分散剤(disperbyk-161、ビグケミージャパン株式会社製)を1質量部、球状溶融シリカ(SC2500-SQ、アドマテックス株式会社製)を100質量部、およびイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業株式会社製)を0.03質量部、混合することによりワニスを調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0061] 実施例 11

クレゾールノボラック型フェノール樹脂(KA-1165、DIC株式会社製、水酸基当量:119g/eq.)を20質量部、アミノトリアジンノボラック樹脂(PHENOLITE LA-3018-50P)、水酸基当量:151g/eq.、DIC株式会社製)を10質量部、ビス(3-エチ

ルー5-メチルー4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量:277 g/eq.、DIC株式会社製)を40質量部、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH、エポキシ当量:320 g/eq.、日本化薬株式会社製)を20質量部、湿潤分散剤(disperbyk-161、ビッグケミー・ジャパン株式会社製)を1質量部、球状溶融シリカ(SC2500-SQ、アドマテックス株式会社製)を100質量部、シリコーンレジンパウダー(トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)を10質量部、シリコーンレジンで表面を被覆したシリコーンゴムパウダー(シリコーン複合パウダーKMP-600、信越化学工業株式会社製)を10質量部、およびイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業株式会社製)を0.02質量部、混合することによりワニス調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0062] 実施例12

ナフタレン骨格型フェノール樹脂(EPICLON EXB-9500、DIC株式会社製、水酸基当量:153 g/eq.)を30質量部、アミノトリアジンノボラック樹脂(PHENOLITE LA-3018-50P)、水酸基当量:151 g/eq.、DIC株式会社製)を10質量部、ビス(3-エチルー5-メチルー4-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイアイ化成製)を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂(EXA-7311、エポキシ当量:277 g/eq.、DIC株式会社製)を40質量部、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH、エポキシ当量:320 g/eq.、日本化薬株式会社製)を10質量部、湿潤分散剤(disperbyk-161、ビッグケミー・ジャパン株式会社製)を1質量部、球状溶融シリカ(SC2500-SQ、

アドマテックス株式会社製)を80質量部、シリコーンレジンパウダー(トスパール120、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)を10質量部、シリコーンレジンで表面を被覆したシリコーンゴムパウダー(シリコーン複合パウダーKMP-600、信越化学工業株式会社製)を15質量部、およびイミダゾール(2E4MZ、四国化成工業株式会社製)を0.02質量部、混合することによりワニス調製した。得られた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、160℃で4分間加熱乾燥することにより、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0063] 比較例 1

実施例1において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH, エポキシ当量: 320 g/eq.、日本化薬株式会社製)を使用した以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。

[0064] 比較例 2

実施例1において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(N770、エポキシ当量: 190 g/eq.、DIC株式会社製)を使用した以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。

[0065] 比較例 3

実施例1において使用したビス(3-エチルー5-メチルー4-マレイミドフェニル)メタンに代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH, エポキシ当量: 320 g/eq.、日本化薬株式会社製)を使用した以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。

[0066] 比較例 4

実施例1において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(NC-3000-FH, エポキシ当量: 320 g/eq.、日本化薬株式会社製)を使用し、また

、球状溶融シリカを添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0067] 比較例 5

実施例 1 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH，エポキシ当量：320 g/eq.、日本化薬株式会社製）40 質量部を使用し、また、球状溶融シリカの添加量を 120 質量部から 250 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0068] 比較例 6

実施例 1 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH，エポキシ当量：320 g/eq.、日本化薬株式会社製）を使用し、また、球状溶融シリカの添加量を 120 質量部から 200 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0069] 比較例 7

実施例 1 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH，エポキシ当量：320 g/eq.、日本化薬株式会社製）を使用し、また、球状溶融シリカの添加量を 120 質量部から 180 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを得た。

[0070] 比較例 8

実施例 5 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH，エポキシ当量：320 g/eq.、日本化薬株式会社製）を使用した以外は、実施例 5 と同様にしてプリプレグを得た。

[0071] 比較例 9

比較例 8 において使用した球状溶融シリカの添加量を 90 質量部から 150 質量部に変更した以外は、実施例 5 と同様にしてプリプレグを得た。

[0072] 比較例 1 0

実施例 8 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH、エポキシ当量：320 g/e q.、日本化薬株式会社製）を使用した以外は、実施例 8 と同様にしてプリプレグを得た。

[0073] 比較例 1 1

実施例 8 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N770、エポキシ当量：190 g/e q.、DIC 株式会社製）を使用した以外は、実施例 8 と同様にしてプリプレグを得た。

[0074] 比較例 1 2

実施例 9 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC-3000-FH、エポキシ当量：320 g/e q.、日本化薬株式会社製）を使用した以外は、実施例 9 と同様にしてプリプレグを得た。

[0075] 比較例 1 3

実施例 9 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N770、エポキシ当量：190 g/e q.、DIC 株式会社製）を使用した以外は、実施例 9 と同様にしてプリプレグを得た。

[0076] 比較例 1 4

実施例 1 2 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の添加量を 40 部から 0 質量部に変更し、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂の添加量を 10 質量部から 50 質量部に変更した以外は、実施例 1 2 と同様にしてプリプレグを得た。

[0077] 比較例 1 5

実施例 1 2 において使用したポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂に代えて、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（N770、エポキシ当量：19

0 g / e q . 、 D I C株式会社製）を使用した以外は、実施例 1 2と同様にしてプリプレグを得た。

[0078] 金属張り積層板の作製

上記のようにして得られた各プリプレグをそれぞれ 4 枚重ね、その上下に 1 2 μ m 厚の電解銅箔（3 E C - I I I、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力 3 0 k g f / c m²、温度 2 2 0 °C で 1 2 0 分間の積層成形を行うことにより、絶縁層厚さ 0 . 4 m m の金属張り積層板を得た。なお、比較例 5 のプレブリグにおいては、金属張り積層板を積層成形することができなかった。

[0079] 金属張り積層板の評価

得られた金属張り積層板を用いて、難燃性、ガラス転移温度、熱膨張率、およびドリル加工性の評価を行った。難燃性、ガラス転移温度、および熱膨張率の評価は、金属張り積層板をエッチングして銅箔を除去したのちに、下記方法にて行った。

難燃性：U L 9 4 垂直燃焼試験法に準拠して評価した。

ガラス転移温度：J I S C 6 4 8 1 に従い、動的粘弾性分析装置（T A インスツルメント製）で測定した。

熱膨張率：熱機械分析装置（T A インスツルメント製）で 4 0 °C から 3 4 0 °C まで毎分 1 0 °C で昇温し、6 0 °C から 1 2 0 °C での面方向の線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（W a r p）を測定した。

[0080] また、ドリル加工性の評価は、ドリルビット折損ヒット数および孔位置精度を、下記のドリル加工条件で評価した。

加工機：日立ビアメカニクス（株）製 N D - 1 V 2 1 2

重ね数：金属箔張り積層板 4 枚

エントリーシート：三菱瓦斯化学（株）製 L E 4 0 0

バックアップボード：利昌工業（株）製 P S - 1 1 6 0 D

ドリルビット：ユニオンツール（株）製 M D M C 0 . 1 8 × 3 . 3 L 5 0 8 A

回転数：160krpm

送り速度：0.8m/min

ヒット数：3000

得られた評価結果は、下記の表1および2に示される通りであった。

[0081]

[表1]

評価項目	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
T _g (°C)	251	255	251	249	252	242	252	253	251	240	242	251
熱膨張率 (ppm/°C)	9.2	9.4	9.3	9.5	9.3	9.3	9.4	9.4	9.2	9.2	9.6	9.5
ビット折損	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000
孔位置精度 (μm)	35.0	35.0	35.0	25.0	30.0	35.0	35.0	35.0	25.0	30.0	30.0	25.0

[0082]

[表2]

評価項目	比較例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
難燃性	V-0	V-1	V-1	全焼	—	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1
Tg (°C)	231	242	230	250	—	235	232	234	232	234	238	224	229	234	241
熱膨張率 (ppm/°C)	10.4	10.3	9.3	14.2	—	8.5	9.5	10.3	9.4	10.5	10.4	10.6	10.5	10.2	10.4
ビット折損	>3000	>3000	>3000	>3000	—	1245	2135	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000	>3000
孔位置精度 (μm)	35.0	35.0	35.0	18.0	—	55.0	48.0	30.0	45.0	30.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0

- [0083] 表 1 および 2 から明きからなように、実施例 1～12 のプレプレグを用いた積層板は、難燃性、ガラス転移温度、熱膨張、ビット折損、および孔位置精度のドリル加工性が優れているのに対し、比較例 1～15 のプレプリグを用いた積層板は、難燃性、吸水率、耐熱性、耐リフロー性の全てにバランスがとれたものが無く、いずれかの特性に劣っている。
- [0084] 特に、比較例 1 では、樹脂組成物が、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりにフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂が含まれるため、熱膨張率が大きく、ガラス転移温度が低い。また、比較例 2 の樹脂組成物は、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりにフェノールノボラック型エポキシ樹脂のみを含んでいるため、熱膨張率が大きく、難燃性に劣っている。
- [0085] また、比較例 3 の樹脂組成物は、マレイミド化合物（B）を含んでいないため、熱膨率が大きく、ガラス転移温度が低く、難燃性にも劣っている。また、比較例 4 の樹脂組成物は、無機充填剤（D）を含んでいないため、ドリル加工性（孔位置精度）は良好であるが、熱膨張率が大きく、難燃性にも劣っている。
- [0086] また、比較例 5 の樹脂組成物は、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂を含んでいない代わりに、実施例 1 と同程度の熱膨張率を有する程度の無機充填剤（D）を含むものであるが、積層板の成形ができなかった。一方、比較例 6～7 の樹脂組成物も同様にポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂を含まず、実施例 1 と同程度の熱膨張率を有する程度の無機充填剤（D）を含むものであるが、積層成形は可能であった。しかしながら、比較例 6～7 の樹脂組成物は、ドリル加工性や成形性に劣るものであった。
- [0087] また、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂を含有しない比較例 8 の樹脂組成物は、実施例 5 の樹脂組成物と比較して熱膨張率が大きかった。一方、比較例 8 の樹脂組成物の熱膨張率を低下させるために、無機充填材の添加量を増やした比較例 9 の樹脂組成物は、熱膨張率は実施例 12 の樹脂組成物と同程度となるものの、孔位置精度が劣っていた。

[0088] また、比較例 10 の樹脂組成物は、実施例 8 の樹脂組成物とは、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりにフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を使用している点のみが異なるが、実施例 8 の樹脂組成物と比較すると熱膨張率が大きく、ガラス転移温度が低い。また、比較例 11 の樹脂組成物は、実施例 8 の樹脂組成物とは、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりにフェノールノボラック型エポキシ樹脂を使用している点のみが異なるが、実施例 8 の樹脂組成物と比較すると熱膨張率が大きく、難燃性に劣る。比較例 12 の樹脂組成物は、実施例 9 の樹脂組成物とは、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりにフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を使用している点のみが異なるが、実施例 9 の樹脂組成物と比較して熱膨張率が大きく、ガラス転移温度が低い。また、比較例 13 の樹脂組成物は、実施例 9 の樹脂組成物とは、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を使用している点のみが異なるが、実施例 9 の樹脂組成物と比較して熱膨張率が大きく、難燃性に劣る。また、比較例 14 の樹脂組成物は、実施例 12 の樹脂組成物とは、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂を含まず、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂のみを使用している点が異なるが、実施例 12 の樹脂組成物と比較して熱膨張率が大きく、ガラス転移温度が低い。さらに、比較例 15 の樹脂組成物は、実施例 12 の樹脂組成物とは、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂を使用している点のみが異なるが、実施例 12 の樹脂組成物と比較して熱膨張率が大きく、難燃性に劣る。

[0089] 以上の結果より、本発明による樹脂組成物を用いた積層板は、無機充填材の含有量を従来の樹脂と同程度に維持しながら、樹脂硬化物の面方向の熱膨張率が低く、かつ耐熱性や難燃性にも優れるものである。

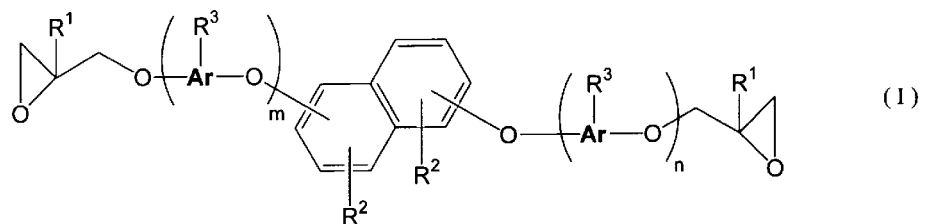
請求の範囲

[請求項1]

エポキシ樹脂（A）、マレイミド化合物（B）、硬化剤（C）、および無機充填剤（D）を含んでなる樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂（A）が、下記式（I）で表されるものである、
樹脂組成物：

[化1]



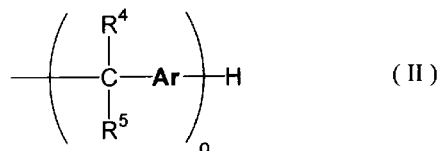
（式中、

A r は、それぞれ独立して、ナフチレン基またはフェニレン基を表すが、両基の少なくとも 1 つの水素原子が、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニレン基で置換されていてもよく、

R ¹ は、水素原子またはメチル基を表し、

R ² は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、または下記式（II）：

[化2]



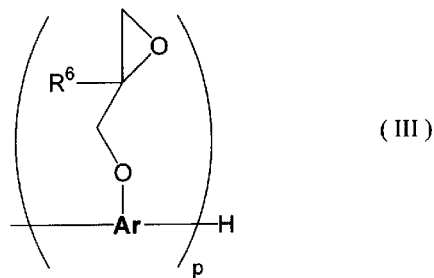
（式中、R ⁴ および R ⁵ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、A r はフェニレン基またはナフチレン基を表すが、そのフェニレン基またはナフチレン基の 1 ～ 3 個の水素原子が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で核置換されていてもよく、o は平均で 0. 1 ～ 4 の

実数である。)

で表されるアラルキル基を表し、

R^3 は、水素原子、前記式 (II) で表されるアラルキル基、または下記式 (III) :

[化3]



(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表し、 Ar はナフチレン基を表すが、そのナフチレン基の少なくとも1つの水素原子が、炭素原子数1~4のアルキル基、アラルキル基またはフェニレン基で置換されていてよく、 p は1または2の整数である。)

で表されるエポキシ基含有芳香族炭化水素基を表し、

m および n は、それぞれ0~4の整数であるが、 $m=n=0$ となることはなく、

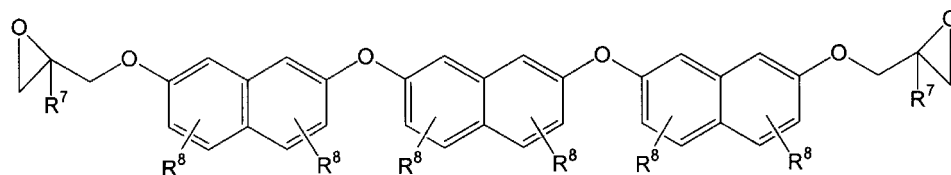
ナフタレン構造部位への結合位置は、第1位~第8位の何れであってもよい。))。

[請求項2] 前記式 (I) の Ar が、少なくとも1つの水素原子が、炭素原子1~4のアルキル基またはフェニレン基で置換されていてよいナフチレン基である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記式 (I) の m および n が、0~2の整数であるが、 $m=n=0$ となることはない、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項4] エポキシ樹脂 (A) が、下記式 (IV) または式 (V) で表されるものである、請求項1に記載の樹脂組成物 :

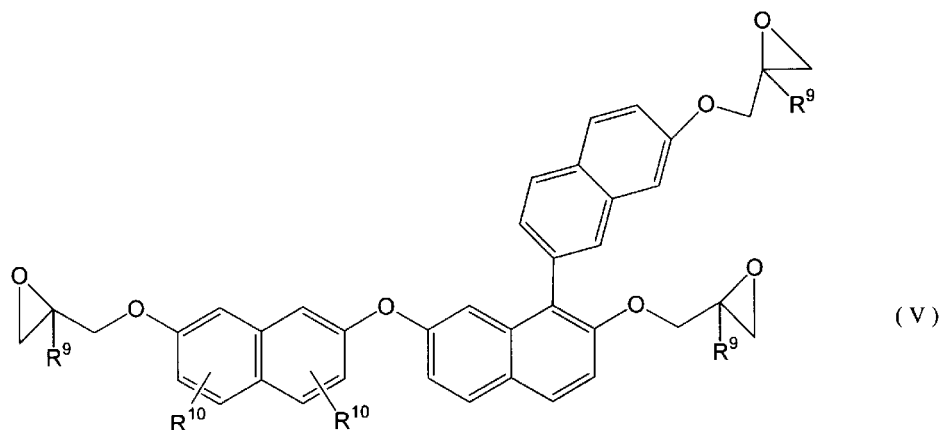
[化4]



(IV)

(式中、 R^7 は水素原子またはメチル基を示し、 R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、または前記式(II)で表されるアラルキル基を表す。)

[化5]



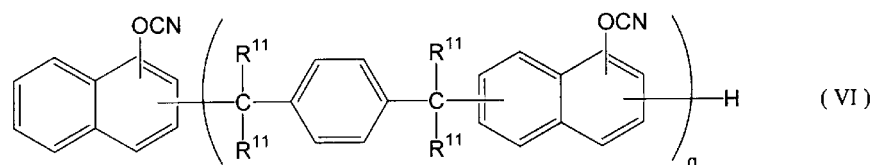
(V)

(式中、 R^9 は水素原子またはメチル基を示し、 R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、または前記式(II)で表されるアラルキル基を表す。)。

[請求項5] 前記硬化剤(C)が、シアン酸エステル樹脂(C1)を含んでなる、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] 前記シアン酸エステル樹脂(C1)が、下記式(VI)で表されるものである、請求項5に記載の樹脂組成物：

[化6]

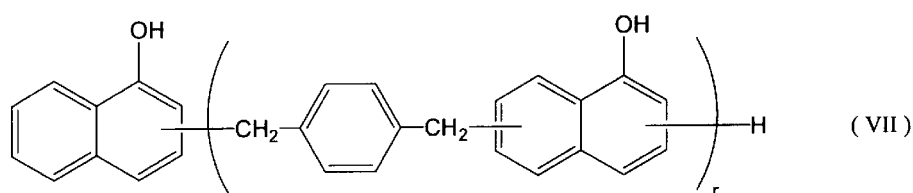


(式中、 R^{11} は水素原子またはメチル基を示し、 q は平均値として1～10までの整数を示す。)

[請求項7] 前記硬化剤(C)が、フェノール樹脂(C2)をさらに含んでなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記フェノール樹脂(C2)が、下記式(VII)で表されるものである、請求項7に記載の樹脂組成物：

[化7]



(式中、 r は1以上の整数を表す。)

[請求項9] 前記エポキシ樹脂(A)が、前記エポキシ樹脂(A)と前記マレイミド化合物(B)と前記硬化剤(C)との総量100質量部に対して、5～60質量部含まれてなる、請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記マレイミド化合物(B)が、前記エポキシ樹脂(A)と前記マレイミド化合物(B)と前記硬化剤(C)との総量100質量部に対して、3～50質量部含まれてなる、請求項1～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記シアン酸エステル樹脂(C1)が、シアン酸エステル樹脂(C1)のシアネート基数と前記エポキシ樹脂(A)のエポキシ基数との

比 (CN/E_p) が 0.7 ~ 2.5 の範囲となる量で含まれてなる、請求項 5、6、9 または 10 に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記フェノール樹脂 (C2) が、フェノール樹脂のフェノール基数と前記エポキシ樹脂 (A) のエポキシ基数との比 (OH/E_p) が 0.7 ~ 2.5 の範囲となる量で含まれてなる、請求項 7、8、9 または 10 に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 前記無機充填材 (D) が、前記エポキシ樹脂 (A) と前記マレイミド化合物 (B) と前記硬化剤 (C) との総量 100 質量部に対して、50 ~ 200 質量部含まれてなる、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を、基材に含浸または塗布してなるプリプレグ。

[請求項15] 請求項 14 に記載のプリプレグを硬化して得られる積層板。

[請求項16] 請求項 14 に記載のプリプレグと金属箔とを積層し硬化してなる、金属箔張り積層板。