

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、積層シート及び金属箔張り積層板

技術分野

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

背景技術

[0002] 電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられているプリント配線板は、高密度配線化及び高集積化が進展している。これに伴い、プリント配線板に用いられる金属箔張り積層板には、耐熱性、低吸水性、吸湿耐熱性及び絶縁信頼性などの特性に優れる積層板が要求されている。従来、プリント配線板用の積層板としては、エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させるFR-4タイプの積層板が広く使用されている。しかしながら、このような積層板では高耐熱性化の要求に対応するには限界があった。耐熱性に優れるプリント配線板用樹脂としては、シアン酸エステル化合物が知られている。例えば、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と、他の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物は、近年、半導体プラスチックパッケージ用などの高機能のプリント配線板用材料などとして、幅広く用いられている。このビスフェノールA型シアン酸エステル化合物は、電気特性、機械特性、耐薬品性及び接着性に優れた特性を有している。しかしながら、このシアン酸エステル化合物は、低吸水性、吸湿耐熱性及び難燃性の面では、過酷な条件に対して不十分な場合がある。そこで、更なる特性の向上を目指して、他の構造を有するシアン酸エステル化合物の検討が行われている。

[0003] 他の構造を有するシアン酸エステル化合物として、ノボラック型シアン酸エステル化合物を用いた文献が多く知られている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、ノボラック型シアン酸エステル化合物は硬化不足になり

やすく、得られる硬化物は、吸水率が大きく、吸湿耐熱性が低下するなどの問題があった。ノボラック型シアン酸エステル化合物の硬化性を改善する方法として、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が開示されている（例えば特許文献 2 参照。）しかしながら、このプレポリマーは、硬化性は向上するものの、低吸水性及び吸湿耐熱性の点では不十分であるため、これらの特性に優れるシアン酸エステル化合物が切望されている。

[0004] 一方、シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物の難燃性を改善する方法として、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又はプレポリマー化したりするというような、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）。しかしながら、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ため、ハロゲン系化合物を含まずにシアン酸エステル化合物を含む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。

[0005] また、ハロゲン系化合物を含まずに難燃性を向上させ、低吸水性及び吸湿耐熱性等の特性に優れるシアン酸エステル化合物として、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が提案されている（特許文献 5 参照）。しかしながら、該化合物をメチルエチルケトン等の溶剤に溶解させて保存しておくと、温度が低くなるにつれて該化合物の一部が析出してしまい、均一溶液を保つことが困難となる。そこで、シアン酸エステル化合物を含む樹脂組成物の溶剤溶解性を向上させることが求められている。

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

特許文献5：特許第4997727号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

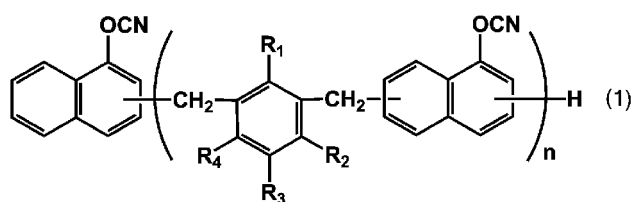
[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性、難燃性及び溶剤溶解性にも優れるプリント配線板を実現し得る樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張り積層板及びプリント配線板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ナフトール変性メタキシレングリコール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用いることにより、低吸水性を有し、優れた吸湿耐熱性、難燃性及び溶剤溶解性を実現し得ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1] 下記式(1)で表される1種又は2種以上のシアン酸エステル化合物(A)及びエポキシ樹脂(B)を含有する、樹脂組成物。

[化1]



(式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。 n は1～50の整数を示す。)

[2] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、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]に記載の樹脂組成物。

[3] さらに、無機充填材(C)を含有する、[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

脂組成物。

〔４〕前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対して、前記無機充填材（Ｃ）の含有量が５０～１６００質量部である、〔３〕に記載の樹脂組成物。

〔５〕さらに、マレイミド化合物及び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からなる群より選択される１種以上の化合物を含有する、〔１〕～〔４〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔６〕前記エポキシ樹脂（Ｂ）が、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される１種以上である、〔１〕～〔５〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔７〕基材と、その基材に含浸又は塗布した〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物と、を含むプリプレグ。

〔８〕１枚以上の〔７〕に記載のプリプレグと、前記プリプレグの片面又は両面に配置した金属箔と、を含む金属箔張り積層板。

〔９〕支持体と、その支持体の表面に〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物を塗工及び乾燥させてなる樹脂層と、を含む積層シート。

〔１０〕絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性、難燃性及び溶剤溶解性にも優れるプリント配線板を実現し得る樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層シート、並びに該プリプレグを用いた金属箔張り積層板及びプリント配線板提供することができる。

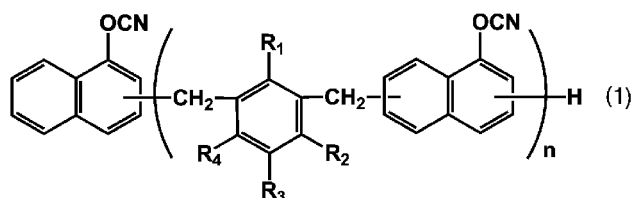
発明を実施するための形態

〔００１０〕 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。

[0011] 本実施形態の樹脂組成物は、下記式（１）で表される１種又は２種以上のシアン酸エステル化合物（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）を含有する。

[化2]



ここで、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を示し、同一の基であっても異なる基であってもよい。また、 n は１～５０の整数を示す。

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、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂をシアネート化して得られるものである。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基であることが好ましい。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち、少なくとも１つは水素原子であることが好ましく、３つが水素原子であることがより好ましい。

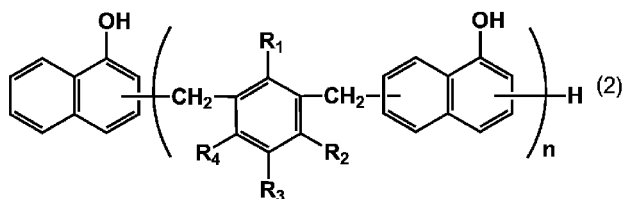
[0012] このような構造を有するシアン酸エステル化合物（Ａ）は、それを用いて作製された金属箔張積層板等に優れた低吸水性を付与するだけでなく、良好な吸湿耐熱性、難燃性及び溶剤溶解性を付与する。

[0013] 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、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、２００～２５０００であることが好ましく、より好ましくは２５０～２００００であり、更に好ましくは３００～１５０００である。重量平均分子量 M_w は、下記実施例に記載の方法に準拠して測定される。

[0014] 本実施形態のシアン酸エステル化合物（Ａ）は、例えば、下記式（２）で表されるナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のヒドロキシル基をシ

アネート化することで得られる。シアネート化の方法としては、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。その方法は、具体的には、米国特許 3 5 5 3 2 4 4 号に記載のように、溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにして、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂とハロゲン化シアンとを反応させる方法が挙げられる。また、別のシアネート化の方法としては、特許 3 3 1 9 0 6 1 号公報に記載のように、塩基として 3 級アミンを用い、これをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂に溶媒の存在下、3 級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、あるいは、ハロゲン化シアンと 3 級アミンを併注滴下する方法が挙げられる。さらに別の方法としては、特許 3 9 0 5 5 5 9 号公報に記載のように、連続プラグフロー方式で、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンを反応させる方法が挙げられる。なお更に別の方法としては、特許 4 0 5 5 2 1 0 号公報に記載のように、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂とハロゲン化シアンとを、*tert*-アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生する *tert*-アンモニウムハライドを、カチオン及びアニオン交換対で処理する方法が挙げられる。また別の方法としては、特許 2 9 9 1 0 5 4 号に記載のように、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂に、水と分液可能な溶媒の存在下で、3 級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から 2 級又は 3 級アルコール類若しくは炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法が挙げられる。更に別の方法としては、特許 5 0 2 6 7 2 7 号公報に記載のように、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂、ハロゲン化シアン、及び 3 級アミンを、水と有機溶媒との二相系溶媒中で、酸性条件下で反応させる方法が挙げられる。本実施形態においては、これらの方法を好適に用いて、シアン酸エステル化合物 (A) を得ることができる。

[化3]



[0016] ここで、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。 n は1～50の整数であり、好ましくは1～10の整数である。上記式(2)で表されるナフトール変性メタキシレングリコール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。ここで「2種以上」の樹脂は、 n が異なる2種以上の樹脂であってもよく、各置換基が異なる2種以上の樹脂であってもよく、それら両方が異なる2種以上の樹脂であってもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。また、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうち、少なくとも1つは水素原子であることが好ましく、4つが水素原子であることがより好ましい。

[0017] 本実施形態のシアン酸エステル化合物(A)の原料となるナフトール変性メタキシレングリコール樹脂の製法は、特に限定されず、例えば、公知の方法により、 $\text{Ar} - (\text{CH}_2\text{Y})_2$ で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とナフトールとを酸性触媒若しくは無触媒で反応させる方法、及び、 $\text{Ar} - (\text{CH}_2\text{OR})_2$ で表されるようなビス(アルコキシメチル)化合物又は $\text{Ar} - (\text{CH}_2\text{OH})_2$ で表されるようなビス(ヒドロキシメチル)化合物とナフトールとを酸性触媒の存在下に反応させる方法が挙げられる。ここで、Arはアリール基、Yはハロゲン化合物、Rはアルキル基を示す。

[0018] このようにして得られたナフトール変性メタキシレングリコール樹脂をシアネート化して得られるシアン酸エステル化合物(A)の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。ただし、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、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対して、シアン酸エステル化合物 (A) の含有量が 1 ~ 90 質量部であると好ましく、10 ~ 80 質量部であるとより好ましく、20 ~ 70 質量部であると更に好ましい。

[0019] 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、樹脂組成物に含まれる樹脂成分、及び加熱により樹脂成分となる成分をいう。例えば、樹脂組成物が、上記シアン酸エステル化合物 (A) と後述のエポキシ樹脂 (B) と溶剤と無機充填材 (C) と硬化促進剤とを含む場合、「樹脂組成物中の樹脂固形分」とは、溶剤、無機充填材 (C) 及び硬化促進剤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、無機充填材 (C) 及び硬化促進剤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。

[0020] 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、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビス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、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、ビス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及びブタジエンなどの二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコーン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物が挙げられる。

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種以上を組み合わせる用いることができる。

[0021] 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100質量部に対して、5～99質量部であると好ましく、15～90質量部であるとより好ましく、20～70質量部であることが更に好ましい。

[0022] 本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材（C）を含むこともできる。無機充填材（C）としては、公知のものを適宜使用することができ、その種類は特に限定されない。無機充填材（C）として、積層板用途におい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る。無機充填材（C）としては、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、アエロジル及び中空シリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ベーマイト及び水酸化マグネシウム等の金属水和物、酸化モリブデン及びモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレイ、カオリン、タルク、焼成クレイ、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。）、中空ガラス及び球状ガラスなど無機系の充填材が挙げられる。これらの無機充填材（C）は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。樹脂組成物が無機充填材（C）を含むことにより、特に、低吸水性、吸湿耐熱性及び難燃性をより優れたものとすることができ

る。

[0023] また、本実施形態の樹脂組成物は、上記無機充填材（C）の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコンレジンパウダー、シリコンゴムパウダー、シリコン複合パウダーなど有機系の充填材を含んでもよい。これらの有機系の充填材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0024] 本実施形態の樹脂組成物が無機系充填材（C）を含む場合、無機充填材（C）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。ただし、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部が好ましく、60～600質量部がより好ましく、70～300質量部が更に好ましい。また、樹脂組成物が有機系の充填材を含む場合、その含有量は、無機充填材（C）との合計量が、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部となるような量であると好ましく、60～600質量部となるような量であるとより好ましく、70～300質量部となるような量であると更に好ましい。

[0025] ここで無機充填材（C）を用いるにあたり、樹脂成分との相互作用を高め、積層シート、金属箔張り積層板及びプリント配線板の機械的強度を高める観点から、シランカップリング剤及び湿潤分散剤のうち少なくとも一方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ているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。シランカップリング剤としては、具体的には、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン及び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及び 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及びビニルトリ(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種以上を組み合わせて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。シランカップリング剤として、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が用いられ、その具体例としては、ビツケミー・ジャパン（株）製のD i s p e r b y k - 1 1 0、1 1 1、1 6 1、1 8 0、B Y K - W 9 9 6、B Y K - W 9 0 1 0、B Y K - W 9 0 3及びB Y K - W 9 4 0（いずれも商品名）が挙げられる。湿潤分散剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0026] また、本実施形態の樹脂組成物は、上記シアノ酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を含むことから、熱硬化性のものであるが、必要に応じて、樹脂成分の硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有してもよい。この硬化促進剤としては、シアノ酸エステル化合物及びエポキシ樹脂等の硬化促進剤として一般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。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及び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及び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及び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及びダ

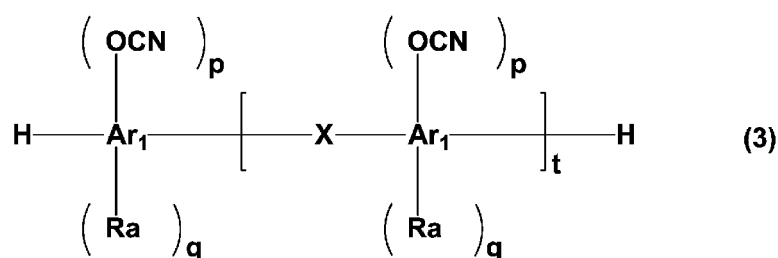
イホスフィン系化合物等のリン化合物、エポキシイミダゾールアダクト系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物、並びにアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0027] なお、硬化促進剤の使用量は、樹脂の硬化度及び樹脂組成物の粘度等を考慮して適宜調整でき、特に限定されないが、通常は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、0.005～10質量部程度である。

[0028] 本実施形態の樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、上記式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物(以下、「他のシアン酸エステル化合物」という。)、マレイミド化合物、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物及び重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される、1種以上の化合物を含有していてもよい。これらの中では、難燃性の観点から、マレイミド化合物及び上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からなる群より選択される1種以上の化合物が好ましい。

[0029] 他のシアン酸エステル化合物としては、シアナト基を少なくとも1個有する芳香族部分を分子内に有する樹脂であってもよい。そのような他のシアン酸エステル化合物としては、例えば下記式(3)で表されるものが挙げられる。

[化4]



ここで、式(3)中、Ar₁はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン

基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。R_aは水素原子、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、あるいは、炭素数1～6のアルキル基又はアルキレン基と炭素数6～12のアリーレン基又はアリール基とが結合した基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。R_aにおける芳香環は置換基を有していてもよく、A_{r1}及びR_aにおける置換基は任意の位置を選択できる。pはシアナト基の結合個数を示し、1～3の整数である。qはR_aの結合個数を示し、A_{r1}がフェニレン基の時は4-p、ナフチレン基の時は6-p、ビフェニレン基の時は8-pである。tは0～50の整数を示すが、他のシアン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、単結合、炭素数1～20の2価の有機基（水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい）、窒素数1～10の2価の有機基（例えば-N-R-N-（ここでRは有機基を示す。））、カルボニル基（-C(=O)-）、カルボキシ基（-C(=O)O-）、カルボニルジオキサイド基（-O-C(=O)-O-）、スルホニル基（-SO₂-）、2価の硫黄原子又は酸素原子を示す。

[0030] 上記式(3)のR_aにおけるアルキル基は、鎖状構造及び環状構造（例えば、シクロアルキル基）のいずれを有していてもよい。

[0031] また、上記式(3)のR_aにおけるアルキル基及びアリール基中の水素原子は、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基及びフェノキシ基等のアルコキシ基、並びにシアノ基等で置換されていてもよい。

[0032] 上記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。

[0033] 上記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

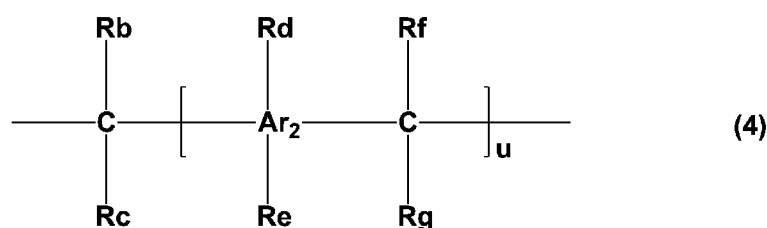
p-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、及びo-、m-又はp-トリル基が挙げられる。更にアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基及びtert-ブトキシ基が挙げられる。

[0034] 上記式(3)のXにおける炭素数1~20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、トリメチレン基及びプロピレン基などのアルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基及びトリメチルシクロヘキシレン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、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ基及び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。

[0035] 上記式(3)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基としては、イミノ基及びポリイミド基が挙げられる。

[0036] また、上記式(3)中のXとしては、下記式(4)で表される2価の基も挙げられる。

[化5]

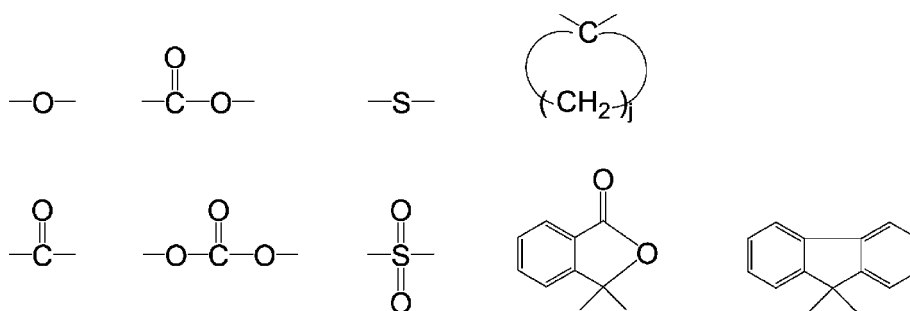


ここで、式中、Ar₂はフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を示し、uが2以上の場合、互いに同一であっても異なってもよい。Rb、Rc、Rf及びRgは、各々独立に、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、トリフルオロメチル基、又は、フェノール性ヒドロキシル基を少なくとも1個有するアリール基を示す。Rd及びRe

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、又はヒドロキシル基を示す。u は 0 ～ 5 の整数を示す。

[0037] さらに、上記式 (3) 中の X としては、下記式で表される 2 価の基も挙げられる。

[化6]



ここで、式中、j は 4 ～ 7 の整数を示す。

[0038] 上記式 (4) 中の Ar₂ の具体例としては、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、2, 4'-ビフェニレン基、2, 2'-ビフェニレン基、2, 3'-ビフェニレン基、3, 3'-ビフェニレン基、3, 4'-ビフェニレン基、2, 6-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、1, 6-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、1, 3-ナフチレン基及び 1, 4-ナフチレン基が挙げられる。

[0039] 上記式 (4) 中の R_b、R_c、R_d、R_e、R_f 及び R_g におけるアルキル基及びアリール基は、上記式 (3) におけるものと同義である。

[0040] 上記式 (3) で表されるシアナト基を少なくとも 1 個有する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-シアナトフェニル)-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-ジシアナトナフタレン、2, 2'-又は4, 4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2, 4'-又は4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3-メチル

フェニル) プロパン、2, 2-ビス (2-シアナト-5-ビフェニルイル)
プロパン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) ヘキサフルオロプロパン
、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, 4-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) -
2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル)
-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-シアナト
フェニル) フェニルメタン、1, 1-ビス (4-シアナトフェニル) -1-
フェニルエタン、ビス (4-シアナトフェニル) ビフェニルメタン、1, 1
-ビス (4-シアナトフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-シア
ナトフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-シアナト-3-イソプ
ロピルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-シクロヘキシル-4-シア

ナトフェニル) シクロヘキサン、ビス (4-シアナトフェニル) ジフェニル
メタン、ビス (4-シアナトフェニル) - 2, 2-ジクロロエチレン、1,
3-ビス [2- (4-シアナトフェニル) - 2-プロピル] ベンゼン、1,
4-ビス [2- (4-シアナトフェニル) - 2-プロピル] ベンゼン、1,
1-ビス (4-シアナトフェニル) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサ
ン、4- [ビス (4-シアナトフェニル) メチル] ビフェニル、4, 4-ジ
シアナトベンゾフェノン、1, 3-ビス (4-シアナトフェニル) - 2-プ
ロペン-1-オン、ビス (4-シアナトフェニル) エーテル、ビス (4-シ
アナトフェニル) スルフィド、ビス (4-シアナトフェニル) スルホン、4
-シアナト安息香酸-4-シアナトフェニルエステル (4-シアナトフェニ
ル-4-シアナトベンゾエート)、ビス- (4-シアナトフェニル) カーボ
ネート、3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) イソベンゾフラン-1 (3
H) -オン (フェノールフタレインのシアネート)、3, 3-ビス (4-シ
アナト-3-メチルフェニル) イソベンゾフラン-1 (3H) -オン (オー
クレゾールフタレインのシアネート)、9, 9'-ビス (4-シアナトフェ
ニル) フルオレン、9, 9-ビス (4-シアナト-3-メチルフェニル) フ
ルオレン、9, 9-ビス (2-シアナト-5-ビフェニルイル) フルオレン
、トリス (4-シアナトフェニル) メタン、1, 1, 1-トリス (4-シア
ナトフェニル) エタン、1, 1, 3-トリス (4-シアナトフェニル) プロ
パン、 α , α , α' -トリス (4-シアナトフェニル) -1-エチル-4-
イソプロピルベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラキス (4-シアナトフェニ
ル) エタン、テトラキス (4-シアナトフェニル) メタン、2, 4, 6-ト
リス (N-メチル-4-シアナトアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、2
、4-ビス (N-メチル-4-シアナトアニリノ) -6- (N-メチルアニ
リノ) -1, 3, 5-トリアジン、ビス (N-4-シアナト-2-メチルフ
ェニル) -4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス (N-3-シアナト-4
-メチルフェニル) -4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス (N-4-シ
アナトフェニル) -4, 4'-オキシジフタルイミド、ビス (N-4-シア

ナト-2-メチルフェニル)-4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタルイミド、トリス(3, 5-ジメチル-4-シアナトベンジル)イソシアヌレート、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)フタルイミジン、2-(4-メチルフェニル)-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)フタルイミジン、1-メチル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)インドリン-2-オン、2-フェニル-3, 3-ビス(4-シアナトフェニル)インドリン-2-オン、フェノールノボラック樹脂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)、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及びビフェニルアラルキル樹脂(公知の方法により、 $A r_2-(C H_2 Y)_2$ で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒若しくは無触媒で反応させたものや $A r_2-(C H_2 O R)_2$ で表されるようなビス(アルコキシメチル)化合物や $A r_2-(C H_2 O H)_2$ で表されるようなビス(ヒドロキシメチル)化合物とフェノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂等のフェノール樹脂を上述と同様の方法によりシアネート化したもの、並びに、これらのプレポリマーが挙げられるが、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種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0041] マレイミド化合物としては、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば、一般に公知のものを使用できる。マレイミド化合物としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、フェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2, 2'-ビス(4-(4-マレ

イミドフェノキシ)ーフェニル)プロパン、3,3-ジメチル-5,5-ジエチル-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4-ジフェニルスルフォンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、又は上述のマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマーが挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのマレイミド化合物は、1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0042] フェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のヒドロキシル基を有するフェノール樹脂が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。フェノール樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラキルノボラック型フェノール樹脂、ビスフェニルアラ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、フェノールアラキル型フェノール樹脂、ナフトールアラ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、ビス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及び水酸基含有シリコン樹脂類が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0043] オキセタン樹脂としては、一般に公知のものを用いることができる。オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2

ージメチルオキシタン、3-メチルオキシタン及び3, 3-ジメチルオキシタン等のアルキルオキシタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキシタン、3, 3-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキシタン、2-クロロメチルオキシタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキシタン、並びにビフェニル型オキシタンの他、市販品として例えばOXT-101(東亜合成製商品名)及びOXT-121(東亜合成製商品名)が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのオキシタン樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0044] 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が好ましく、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンである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であるBF-BXZ(小西化学製商品名)、及びビスフェノールS型ベンゾオキサジンであるBS-BXZ(小西化学製商品名)が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0045] 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用いることができる。重合可能な不飽和基を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン及び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)アクリレート及び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)アクリレート及びビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレート類、ベンゾシクロブテン樹脂、並びに(ビス)マレイミド樹脂が挙げ

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種又は2種以上混合して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。

[0046] さらに、本実施形態の樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、難燃性化合物、各種添加剤等を含むことができる。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性化合物としては、例えば、4, 4'-ジブロモビフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物が挙げられる。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が挙げられる。これらは、所望に応じて1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0047] なお、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を含むことができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、そこに含まれる上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解、あるいは相溶した態様（つまり、溶液あるいはワニス）として用いることができる。有機溶剤としては、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解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及び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及び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及び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

セトアミド及びジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類、並びに、トルエン及び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種以上を組み合わせる用いることができる。

[0048] 本実施形態の樹脂組成物は、例えば、プリント配線板の絶縁層及び半導体パッケージ用材料として用いることができる。例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、基材に含浸又は塗布し乾燥することでプリプレグとすることができる。

[0049] 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とすることができる。ここで、溶剤は例えば、20℃～150℃の温度で1～90分間加熱することで乾燥できる。また、樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態でも用いることもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして用いることもできる。

[0050] 以下、本実施形態のプリプレグについて詳述する。本実施形態のプリプレグは、上述した本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させたものであり、すなわち、基材とその基材に含浸又は塗布した本実施形態の樹脂組成物とを含む。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。例えば、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℃で2～15分程度乾燥させる方法によって半硬化させることで、本実施形態のプリプレグを製造することができる。このとき、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（樹脂組成物が無機充填材（C）を含む場合はその無機充填材（C）の量も樹脂組成物量に含まれる。）は、20～99質量%の範囲であることが好ましい。

[0051] 本実施形態のプリプレグを製造する際に使用する基材としては、各種プリ

ント配線板材料に用いられている公知のものを用いることができる。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ガラス及び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、ポリアミド及び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。基材の形態としては、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及びサーフェシングマットが知られているが、いずれであっても構わない。基材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、基材の厚さは、特に限定されないが、積層板用途であれば0.01～0.2mmの範囲が好ましく、特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布が、寸法安定性の観点から好適である。さらに、エポキシシラン処理、アミノシラン処理などのシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布は吸湿耐熱性の観点から好ましい。また、液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。

[0052] 本実施形態の金属箔張り積層板は、上述したプリプレグを1枚以上重ね、その片面又は両面に金属箔を配して積層成形したものである。すなわち、本実施形態の金属箔張り積層板は、1枚以上の上記プリプレグと、そのプリプレグの片面又は両面に配置した金属箔とを含むものである。具体的には、前述のプリプレグを一枚又は複数枚重ね、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金属箔張り積層板を製作することができる。ここで用いる金属箔は、プリント配線板材料に用いられているものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔等の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚さは、特に限定されないが、2～70 μm が好ましく、3～35 μm がより好ましい。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、又はオートクレーブ成形機などを使用し、温度180～350℃、加熱時間100～300分、面圧20～100kg/cm²で積層成形することにより、本実施形態の金属箔張り積層板を製造す

ることができる。また、上記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせ、積層成形することにより、多層板とすることもできる。すなわち、この多層板は、上記プリプレグと内層用の配線板とを含み、それらのプリプレグ及び内層用の配線板を、それぞれ1枚又は2枚以上積層してなるものである。かか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枚の両面に銅箔（例えば厚さ35 μm ）を配置し、上記条件にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、その後、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に1枚ずつ積層し、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方法が挙げられる。これにより、多層板を作製することができる。

[0053] 本実施形態の金属箔張り積層板は、プリント配線板の材料として好適に用いることができる。プリント配線板は、常法にしたがって製造することができ、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず、上述した銅張積層板等の金属箔張り積層板を用意する。次に、金属箔張り積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び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。そして、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。

[0054] 上記のようにして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含み、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物

を含むものである。すなわち、このプリント配線板における絶縁層は、上述した本実施形態のプリプレグ（基材及びこれに含浸又は塗布された本実施形態の樹脂組成物）、上述した本実施形態の金属箔張り積層板の樹脂組成物の層（本実施形態の樹脂組成物からなる層）に由来するものとなる。

[0055] 本実施形態の積層シートは、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支持体に塗布し乾燥することで得ることができる。つまり、本実施形態の積層シートは、支持体と、その支持体の表面に上記樹脂組成物を塗工及び乾燥させてなる樹脂相とを含むものである。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、ベーカーアプリーケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、塗布後、さらに乾燥して得られる積層シートから支持体を剥離又はエッチングすることで、単層シート（樹脂シート）とすることもできる。なお、上記の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。

[0056] 本実施形態の単層又は積層シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、樹脂組成物中への溶剤の残存及び樹脂組成物の硬化を抑制する観点から、20℃～200℃の温度環境下に1～90分間曝すことが好ましい。また、本実施形態の単層又は積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、特に限定されないが、一般的には0.1～500μmが

好ましい。この厚さを $500\mu\text{m}$ 以下にすることで、乾燥時の溶剤の残存をより抑制しやすくなる。

- [0057] 本実施形態によると、吸湿耐熱性、難燃性及び溶剤溶解性にも優れるプリプレグ、積層シート及び金属箔張り積層板等を実現することができ、高性能なプリント配線板を実現することができる。また、本実施形態の好適な態様によれば、溶剤溶解性に優れた非ハロゲン系化合物のみからなる樹脂組成物（換言すれば、ハロゲン系化合物を含まない樹脂組成物、非ハロゲン系樹脂組成物）、プリプレグ、積層シート、及び金属箔張り積層板等を実現することもでき、その工業的な実用性は極めて高いものである。

実施例

- [0058] 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。

- [0059] （重量平均分子量 M_w の測定）

サンプル 1g を 100g 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「L a c h r o m E l i t e」）に注入し分析を実施した。カラムは東ソー株式会社製の製品名「T S K g e l G M H H R - M」（長さ $30\text{cm}\times$ 内径 7.8mm ）2本、移動相はテトラヒドロフラン、流速は $1\text{mL}/\text{min.}$ 、検出器はRIであった。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。

- [0060] （合成例1）

ナフトール変性メタキシレングリコール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（以下、「S N C N - M X」とも略記する。）の合成

<ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂の合成>

リービッヒ冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 2L の四つ口フラスコに、窒素気流下で、メタキシレングリコール 420.0g （ 3.04mol ）、1-ナフトール 876.5g （ 6.08mol ）を仕込み、 90°C で

加熱溶融させた。加熱溶融物を攪拌しながら、そこにパラトルエンスルホン酸 260 mg (1.51 mmol) を加え、170℃まで昇温しながら3時間反応させた。この反応生成物を、中和水洗してから、未反応原料を減圧下に除去することで、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂 945 g を得た。得られた樹脂のOH基当量は 220 g/eq. であった。

[0061] <SNCN-MXの合成>

上記方法で得られたナフトール変性メタキシレングリコール樹脂 720 g (OH基当量: 220 g/eq.、OH基換算で 3.27 mol、重量平均分子量 Mw: 820) 及びトリエチルアミン 496.8 g (4.91 mol、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モル) をジクロロメタン 3960 g に溶解させ、これを溶液 1 とした。

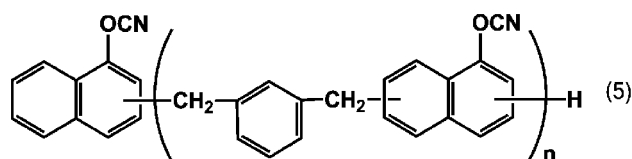
[0062] 次いで、塩化シアン 321.9 g (5.24 mol、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.6 モル)、ジクロロメタン 751.0 g、36%塩酸 497.2 g (4.91 mol、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のヒドロキシ基 1 モルに対して 1.5 モル) 及び水 3082.5 g の混合物を、攪拌下、液温 -2 ~ -0.5℃ に保ちながら、そこに溶液 1 を 75 分間かけて注下した。溶液 1 の注下終了後、同温度にて 30 分間攪拌した後、トリエチルアミン 132.47 g (1.31 mol、ナフトール変性メタキシレングリコール樹脂のヒドロキシ基 1 モルに対して 0.4 モル) をジクロロメタン 132.5 g に溶解させた溶液 (溶液 2) を 30 分間かけて注下した。溶液 2 の注下終了後、同温度にて 30 分間攪拌して反応を完結させた。

[0063] その後、反応液を静置して有機相と水相とを分離した。得られた有機相を水 2000 g で 5 回洗浄した。水洗 5 回目の廃水の電気伝導度は 20 μ S/cm であり、水による洗浄により除去できるイオン性化合物は十分に除去されたことを確認した。

[0064] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90℃ で 1 時間濃縮乾固させ

て、目的とする下記式（５）で表されるシアン酸エステル化合物 $\text{SNCN}-\text{MX}$ （橙色粘性物） 777 g を得た。式（５）で表されるシアン酸エステル化合物 $\text{SNCN}-\text{MX}$ の重量平均分子量 M_w は 1040 であった。また、シアン酸エステル化合物 $\text{SNCN}-\text{MX}$ のIRスペクトルは 2250 cm^{-1} （シアン酸エステル基）の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[化7]



シアン酸エステル化合物 $\text{SNCN}-\text{MX}$ は、上記式（５）中の n が $1\sim10$ の範囲にあるものの混合物であった。

[0065]（合成例２）

α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（以下、「 SNCN 」とも略記する。）の合成

< SNCN の合成>

1-ナフトールアラルキル樹脂（新日鉄住金化学株式会社製） 300 g （ OH 基換算で 1.28 mol ）及びトリエチルアミン 194.6 g （ 1.92 mol 、1-ナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基1モルに対して1.5モル）をジクロロメタン 1800 g に溶解させ、これを溶液3とした。

[0066] 次いで、塩化シアン 125.9 g （ 2.05 mol ）（1-ナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基1モルに対して1.6モル）、ジクロロメタン 293.8 g 、36%塩酸 194.5 g （ 1.92 mol ）（1-ナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基1モルに対して1.5モル）及び水 1205.9 g の混合物を、攪拌下、液温 $-2\sim-0.5^\circ\text{C}$ に保ちながら、そこに溶液3を30分間かけて注下した。溶液3の注下終了後、同温度にて30分間攪拌した後、そこにトリエチルアミン 65 g （ 0.64 mol ）（1-ナフトールアラルキル樹脂のヒドロキシ基1モルに対して0.5モル）をジク

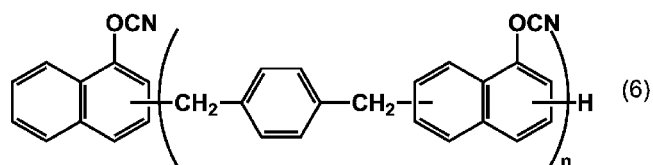
ロロメタン 65 g に溶解させた溶液（溶液 4）を 10 分間かけて注下した。

溶液 4 の注下終了後、同温度にて 30 分間攪拌して反応を完結させた。

[0067] その後、反応液を静置して有機相と水相とを分離した。得られた有機相を水 1300 g で 5 回洗浄した。水洗 5 回目の廃水の電気伝導度は $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、水による洗浄により除去できるイオン性化合物は十分に除去されたことを確認した。

[0068] 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、目的とする下記式（6）で表されるシアン酸エステル化合物 SNCN（橙色粘性物）331 g を得た。得られたシアン酸エステル化合物 SNCN の重量平均分子量 M_w は 600 であった。また、シアン酸エステル化合物 SNCN の IR スペクトルは 2250 cm^{-1} （シアン酸エステル基）の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[化 8]



シアン酸エステル化合物 SNCN は、上記式（6）中の n が 1～5 の範囲にあるものの混合物であった。

[0069]（実施例 1）

合成例 1 により得られた SNCN-MX50 質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（製品名「NC-3000-FH」、日本化薬（株）製）50 質量部、溶融シリカ（製品名「SC2050MB」、アドマテックス製）100 質量部、及びオクチル酸亜鉛（日本化学産業（株）製）0.10 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、厚さ 0.1 mm の E ガラス織布に含浸塗工し、 165°C で 5 分間加熱乾燥して、樹脂固形分と溶融シリカとの合計量 100 質量部に対して樹脂固形分を 50 質量部含むプリプレグを得た。

[0070] 得られたプリプレグを 8 枚重ねて、 $12 \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（JX 日鉱日石

金属（株）製）をその積層方向の両側に配置し、圧力 30 kg f/cm^2 、温度 220°C で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板を用いて、吸水率、吸湿耐熱性及び難燃性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0071] また、合成例1により得られたSNCN-MX50質量部にメチルエチルケトン50質量部を加えて混合して均一な溶液を得た。得られたSNCN-MX溶液を用いて、溶剤溶解性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0072] （測定方法及び評価方法）

1) 吸水率

$30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ のサンプルについて、JIS C6480に準拠して、プレッシャーコッカー試験機（平山製作所製、型番：PC-3型）を用いて、 121°C 、2気圧で1、3、5時間処理後の吸水率を測定した。

[0073] 2) 吸湿耐熱性

$50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ のサンプルの片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去した試験片を、プレッシャーコッカー試験機（平山製作所製、型番：PC-3型）を用いて、 121°C 、2気圧で3、4、5時間処理後、 260°C のハンダ中に60秒浸漬した後の外観変化を目視で観察した。表1に示す結果は、（フクレが発生した試験片の数）／（試験に供した試験片の数）である。

[0074] 3) 難燃性

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

[0075] 4) 溶剤溶解性

SNCN-MX溶液を100mLガラスビンにて、 25°C で60日保管した後、ガラスビン底部に析出が発生しているか否かを目視で確認した。析出が発生していない場合を「A」、析出が発生している場合を「B」と評価した。

[0076] (比較例 1)

SNCN-MX50 質量部を用いる代わりに、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物 (製品名「CA210」、三菱ガス化学 (株) 製) 50 質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を 0.10 質量部から 0.03 質量部に変更し、含浸塗工後の乾燥時の温度を 165℃ から 150℃ に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、絶縁層厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。各種測定及び評価の結果を表 1 に示す。

[0077] (比較例 2)

SNCN-MX50 質量部を用いる代わりに、ノボラック型シアン酸エステル化合物 (製品名「Primaset PT-30」、ロンザジャパン (株) 製) 50 質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を 0.10 質量部から 0.04 質量部に変更し、含浸塗工後の乾燥時の時間を 5 分間から 4 分間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、絶縁層厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。各種測定及び評価の結果を表 1 に示す。

[0078] (比較例 3)

SNCN-MX50 質量部を用いる代わりに、合成例 2 で得られた SNCN50 質量部を用い、オクチル酸亜鉛の使用量を 0.10 質量部から 0.11 質量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、絶縁層厚さ 0.8 mm の金属箔張り積層板を得た。各種測定及び評価の結果を表 1 に示す。

[0079]

[表1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
吸水率 (%)	5 時間処理 後	0.28	0.38	0.52	0.28
吸湿耐熱性	5 時間処理 後	0 / 4	3 / 4	1 / 4	0 / 4
難燃性		V - 0	V - 1	V - 1	V - 1
溶剤溶解性		A	A	A	B

[0080] 表 1 から明らかなように、本発明の溶剤溶解性に優れた樹脂組成物を用いることで、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性及び難燃性にも優れるプリプレグ及びプリント配線板等を実現できることが確認された。

[0081] 本出願は、2013 年 10 月 25 日出願の日本特許出願（特願 2013 - 222023）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。

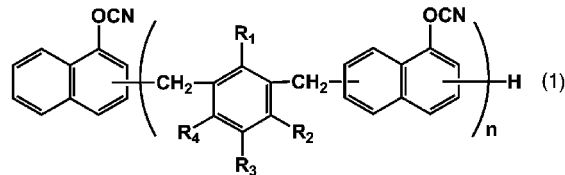
産業上の利用可能性

[0082] 以上説明したことから明らかな通り、本発明の樹脂組成物は、電気・電子材料、工作機械材料及び航空材料等の各種用途において有用である。より具体的には、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、本発明の樹脂組成物は、広く且つ有効に利用可能である。とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器などの高集積・高密度化対応のプリント配線板材料として、本発明の樹脂組成物は殊に有効に利用可能である。また、本発明の積層板及び金属箔張り積層板等は、低吸水性を有するだけでなく、吸湿耐熱性及び難燃性にも優れた性能を有するので、その工業的な実用性は極めて高いものとなる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される１種又は２種以上のシアン酸エステル化合物（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）を含有する、樹脂組成物。

[化1]



（式（１）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を示し、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。 n は１～５０の整数を示す。）

[請求項2] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対して、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に記載の樹脂組成物。

[請求項3] さらに、無機充填材（Ｃ）を含有する、請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対して、前記無機充填材（Ｃ）の含有量が５０～１６００質量部である、請求項３に記載の樹脂組成物。

[請求項5] さらに、マレイミド化合物及び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からなる群より選択される１種以上の化合物を含有する、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] 前記エポキシ樹脂（Ｂ）が、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される１種以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 基材と、その基材に含浸又は塗布した請求項１～６のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を含むプリプレグ。

- [請求項8] 1枚以上の請求項7に記載のプリプレグと、前記プリプレグの片面又は両面に配置した金属箔と、を含む金属箔張り積層板。
- [請求項9] 支持体と、その支持体の表面に請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗工及び乾燥させてなる樹脂層と、を含む積層シート。
- [請求項10] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。