

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、及びプリント配線板等に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピュータ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、高めつきピール強度等の特性が挙げられる。しかし、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] 従来から、耐熱性や電気特性に優れるプリント配線板用樹脂として、シアン酸エステル化合物が知られており、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、耐薬品性等に優れた特性を有しているが、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性においては不十分な場合があるため、さらなる特性の向上を目的として、構造が異なる種々のシアン酸エステル化合物の検討が行われている。

[0004] 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（例えば、特許文献1参照）が、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。これらの問題を改善する方法として、ノボラック型シアン酸エステル化合物とビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物とのプレポリマー化が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

[0005] また、銅箔のピール強度及びめっきピール強度を向上させる方法としては、充填材を表面処理する方法が提案されている（例えば、特許文献 3 及び 4 参照）。

[0006] さらに、難燃性を改善する方法としては、フッ素化シアン酸エステル化合物を用いたり、シアン酸エステル化合物とハロゲン系化合物を混合又はプレポリマー化したりすることで、ハロゲン系化合物を樹脂組成物に含有させることが提案されている（例えば、特許文献 5 及び 6 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特開平 1 1－1 2 4 4 3 3 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 0－1 9 1 7 7 6 号公報

特許文献 3：特許第 5 4 1 3 5 2 2 号公報

特許文献 4：特開 2 0 1 1－1 7 4 0 8 2 号公報

特許文献 5：特許第 3 0 8 1 9 9 6 号公報

特許文献 6：特開平 6－2 7 1 6 6 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献 2 においては、プレポリマー化によって、硬化性については向上しているものの、低吸水性や吸湿耐熱性の特性改善については未だ不十分であるため、さらなる低吸水性や吸湿耐熱性の向上が求められている。

[0009] また、特許文献 3 及び 4 においては、耐熱性が未だ不十分であり、さらなる耐熱性の向上が求められている。

[0010] さらに、特許文献 5 及び 6 のように、ハロゲン系化合物を用いた場合には

、燃焼時にダイオキシン等の有害物質が発生する恐れがある。そのため、ハロゲン系化合物を含まずに難燃性を向上させることが求められている。

[0011] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、銅箔ピール強度及びめっきピール強度に優れるプリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、及びプリント配線板等を実現することができる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いたプリプレグ、該プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂複合シート、及び、前記樹脂組成物を用いたプリント配線板等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、シアン酸エステル化合物（A）、マレイミド化合物（B）及びアミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（C）を含有する樹脂組成物を使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0013] すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

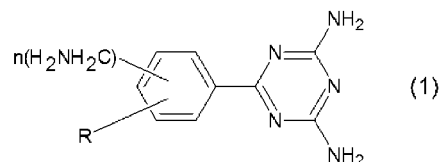
シアン酸エステル化合物（A）、

マレイミド化合物（B）、及び

下記一般式（1）で表されるアミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（C）を含有する、

樹脂組成物。

[化1]



（上記一般式（1）中、Rは、水素原子、又は、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数6～10のアリールオキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、及びハロゲン原子からなる群より選択される置換基であり、nは1～2の整数である。）

〔2〕

前記ベンゾグアナミン化合物（C）が、m-アミノメチルベンゾグアナミン及び／又はp-アミノメチルベンゾグアナミンを含む、

〔1〕に記載の樹脂組成物。

〔3〕

前記ベンゾグアナミン化合物（C）の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、0.5～30質量部である、

〔1〕又は〔2〕に記載の樹脂組成物。

〔4〕

充填材（D）をさらに含有する、

〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔5〕

エポキシ樹脂、フェノール樹脂、オキタセン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、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種類以上の成分をさらに含有する、

〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

〔6〕

前記充填材（D）の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部である、

〔4〕又は〔5〕に記載の樹脂組成物。

〔7〕

基材と、

該基材に含浸又は塗布された、〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、

プリプレグ。

〔8〕

〔7〕に記載のプリプレグ又は該プリプレグの2枚以上の積層体と、

前記プリプレグ又は前記積層体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。

〔 9 〕

支持体と、

該支持体に塗布及び乾燥させた、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、

樹脂複合シート。

〔 1 0 〕

絶縁層と、

該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 〕～〔 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。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、銅箔ピール強度及びめっきピール強度に優れるプリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート、及びプリント配線板等を実現することができる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いたプリプレグ、該プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂複合シート、及び、前記樹脂組成物を用いたプリント配線板等を提供することができる。

[0015] また、本発明の好適な態様によれば、非ハロゲン系化合物のみからなる樹脂組成物（換言すれば、ハロゲン系化合物を含まない樹脂組成物、非ハロゲン系樹脂組成物）、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、及びプリント配線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。

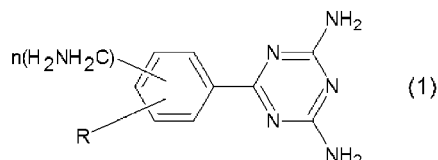
発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0017] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物（Ａ）、マレイミド化合物（Ｂ）、及び下記一般式（１）で表されるアミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（Ｃ）を含有する。以下、各成分について説明する。

[化2]



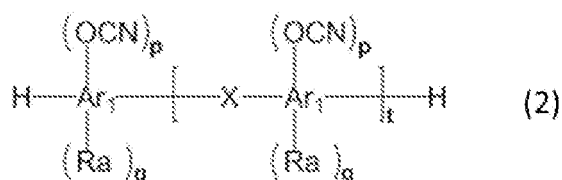
（上記一般式（１）中、Ｒは、水素原子、又は、炭素数１～１０の炭化水素基、炭素数１～１０のアルコキシル基、炭素数６～１０のアリールオキシ基、ヒドロキシル基、アミド基、及びハロゲン原子からなる群より選択される置換基であり、ｎは１～２の整数である。）

[0018] [シアン酸エステル化合物（Ａ）]

本実施形態で使用するシアン酸エステル化合物（Ａ）は、シアナト基（シアン酸エステル基）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その種類は特に限定されない。シアン酸エステル化合物（Ａ）をマレイミド化合物（Ｂ）及びベンゾグアナミン化合物（Ｃ）と併用することにより、ガラス転移温度及びめっき密着性がより向上し、熱膨張率がより低下する。

[0019] シアン酸エステル化合物（Ａ）としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式（２）で表されるものが挙げられる。

[化3]



（式中、 Ar_1 は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 Ra は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数１～６

のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基、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した置換基を有してもよいアラルキル基、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した置換基を有してもよいアルキルアリール基を表し、 p は、 Ar_1 に結合するシアナト基の数を表し、1 ～ 3 の整数であり、 q は、 Ar_1 に結合する Ra の数を表し、 Ar_1 がフェニレン基の時は $4 - p$ であり、ナフチレン基の時は $6 - p$ であり、ビフェニレン基の時は $8 - p$ であり、 t は、平均繰返し数を表し、0 ～ 50 の整数であり、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X 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（ $-N-R-N-$ など）、カルボニル基（ $-CO-$ ）、カルボキシ基（ $-C(=O)O-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-OC(=O)O-$ ）、スルホン基（ $-SO_2-$ ）、或いは、2 価の硫黄原子、又は 2 価の酸素原子を表す。）

[0020] 一般式 (2) の Ar^1 は、任意の位置の水素元素が Ra 基、シアナト基、 X 基で置換された基であり、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表す。

[0021] 一般式 (2) の Ra におけるアルキル基は、直鎖状構造、分岐鎖状構造、又は環状構造（シクロアルキル基等）を有していてもよい。このようなアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、1-エチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0022] 一般式 (2) の Ra における炭素数 6 ～ 12 のアリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル

基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、*o*-, *m*-又は*p*-トリル基、フェノール性ヒドロキシ基で少なくとも1個の水素原子が置換されたアリール基、及びシアナト基で少なくとも1個の水素原子が置換されたアリール基等が挙げられる。

[0023] 一般式(2)のR_aにおける炭素数1~4のアルコキシ基は、鎖状構造、分岐状構造、又は環状構造を有していてもよい。このようなアルコキシ基としては、特に限定されないが、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、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。

[0024] なお、一般式(2)のR_aにおけるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アラルキル基、及びアルキルアリール基中の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアノ基等で置換されていてもよい。

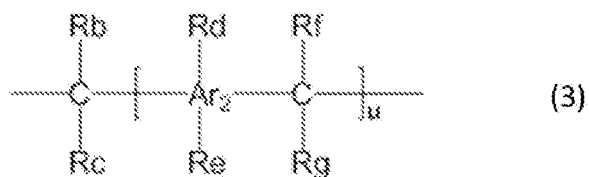
[0025] 一般式(2)のXにおける炭素数1~50の2価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、フタリドジイル基等が挙げられる。該2価の有機基中の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアノ基等で置換されていてもよい。

[0026] 一般式(2)のXにおける窒素数1~10の2価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

[0027] また、一般式(2)中のXとしては、下記一般式(3)で表される基、下記一般式(4)で表される基、又は、下記一般式(5a)、(5b)、(5c)、(5d)、(5e)、(5f)、(5g)、(5h)、(5i)、及

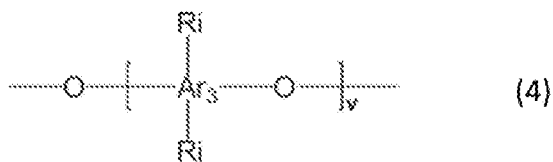
び（5 j）で表される構造からなる群より選ばれる 2 価の基が挙げられる。

[化4]



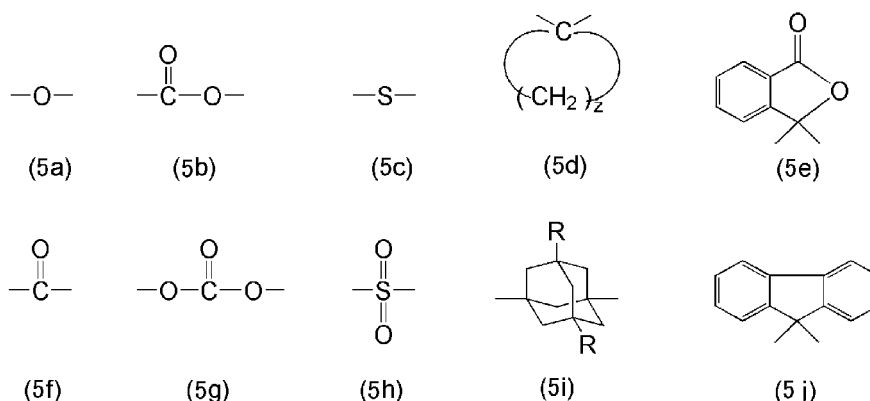
（式中、 Ar_2 は、各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 Rb 、 Rc 、 Rf 、及び Rg は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数 6～12 のアリール基を表し、 Rd 及び Re は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6～12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1～4 のアルコキシル基、又はヒドロキシ基を表し、 u は 0～5 の整数を示すが、 u が異なる化合物の混合物であってもよい。）

[化5]



（式中、 Ar_3 は、置換基を有してもよいフェニレン基、置換基を有してもよいナフチレン基、又は置換基を有してもよいビフェニレン基を表し、 Ri 及び Rj は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 1～6 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6～12 のアリール基、置換基を有してもよい炭素数 1～4 のアルコキシル基、又はヒドロキシ基を表し、 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。）

[化6]



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

[0028] 一般式(3)の A_{r_2} 及び一般式(4)の A_{r_3} としては、特に限定されないが、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、2,4'-ビフェニレン基、2,2'-ビフェニレン基、2,3'-ビフェニレン基、3,3'-ビフェニレン基、3,4'-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基等が挙げられる。

[0029] 一般式(3)の $R_b \sim R_f$ 及び一般式(4)の R_i 、 R_j におけるアルキル基及びアリール基は一般式(2)で記載したものと同様である。

[0030] 以上説明したようなシアン酸エステル化合物(A)の具体例としては、特に限定されないが、例えば、シアナトベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メチルベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メトキシベンゼン、1-シアナト-2,3-, 1-シアナト-2,4-, 1-シアナト-2,5-, 1-シアナト-2,6-, 1-シアナト-3,4-又は1-シアナト-3,5-ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、2-(4-シアナトフェニル)-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-ジメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3-ジシアナト-5-メチルベンゼン、1-シアナト又は2-シアナトナフタレン、1-シアナト4-メトキシナフタレン、2-シアナト-6-メチルナフタレン、2-シアナト-7-メトキシナフタレン、2, 2'-ジシアナト-1, 1'-ビナフチル、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 2, 3-, 2, 6-又は2, 7-ジシアナトシナフタレン、2, 2'-又は4, 4'-ジシアナトビフェニル、4, 4'-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2, 4'-又は4, 4'-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(4-シアナト-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-シアナト-5-ビフェニルイル)プロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2

ービス (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 - プロペー
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、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型シアン酸エステル化合物、クレゾールノボラック型シアン酸エステル化合物、トリスフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、フルオレンノボラック型シアン酸エステル化合物、フェノールアラルキル型シアン酸エステル化合物、クレゾールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物、変性ナフタレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物、フェノール変性ジシクロペンタジエン型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物等が挙げられる。これらの他のシアン酸エステル化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0031] なお、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物及びクレゾールノボラック型シアン酸エステル化合物の前駆体である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としては、特に限定されないが、例えば、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が挙げられる。

[0032] トリスフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物の前駆体であるトリスフェノールノボラック樹脂としては、特に限定されないが、例えば、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

ものが挙げられる。

[0033] フルオレンノボラック型シアン酸エステル化合物の前駆体であるフルオレンノボラック樹脂としては、特に限定されないが、例えば、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が挙げられる。

[0034] フェノールアラルキル型シアン酸エステル化合物、クレゾールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、及びビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の前駆体である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としては、特に限定されないが、例えば、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ン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、 $A r_2 - (C H_2 O R)_2$ 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を酸性触媒の存在下に反応させたもの、又は、芳香族アルデヒド化合物、アラルキル化合物、フェノール化合物とを重縮合させたものが挙げられる。ここで、Yは、ハロゲン原子である。また、Rは、アルキル基である。 $A r^2$ は、式(3)で述べたものと同様である。

[0035] フェノール変性キシレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物の前駆体であるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂としては、特に限定されないが、例えば、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を酸性触媒の存在下に反応させたものが挙げられる。

[0036] 変性ナフタレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物の前駆体である変性ナフタレンホルムアルデヒド樹脂としては、特に限定されないが、例えば、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を酸性触媒の存在下に反応させたものが挙げられる。

[0037] フェノール変性ジシクロペンタジエン型シアン酸エステル化合物及びナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物の前駆体であるフェノール変性ジ

シクロペンタジエン樹脂及びポリナフチレンエーテル構造を有するフェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、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が挙げられる。

[0038] この中でも、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物が好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が特に好ましい。このようなシアン酸エステル化合物（A）を用いることにより、ガラス転移温度がより向上し、熱膨張率がより低下し、めっき密着性がより向上する傾向にある。

[0039] シアン酸エステル化合物（A）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは1～90質量部であり、より好ましくは20～70質量部であり、さらに好ましくは40～60質量部である。シアン酸エステル化合物（A）の含有量が上記範囲内であることにより、ガラス転移温度及びめっき密着性がより向上し、熱膨張率がより低下する傾向にある。

[0040] 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、アミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（C）、及び充填材（D）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、アミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（C）、及び充填材（D）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。

[0041] [マレイミド化合物（B）]

本実施形態で使用するマレイミド化合物（B）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その種類は特に限定されない。マレイミド化合物（B）をシアン酸エステル

化合物（A）及びベンゾグアナミン化合物（C）と併用することにより、ガラス転移温度及び剛性等がより向上し、熱膨張率がより低下する。

[0042] マレイミド化合物（B）としては、特に限定されないが、例えば、4，4－ジフェニルメタンビスマレイミド、フェニルメタンマレイミド、m－フェニレンビスマレイミド、2，2－ビス（4－（4－マレイミドフェノキシ）－フェニル）プロパン、3，3－ジメチル－5，5－ジエチル－4，4－ジフェニルメタンビスマレイミド、4－メチル－1，3－フェニレンビスマレイミド、1，6－ビスマレイミド－（2，2，4－トリメチル）ヘキサン、4，4－ジフェニルエーテルビスマレイミド、4，4－ジフェニルスル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、ポリフェニルメタンマレイミド、ノボラック型マレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド、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。これらのマレイミド化合物は1種又は2種以上混合して用いることができる。この中でも、ノボラック型マレイミド化合物、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物が特に好ましい。

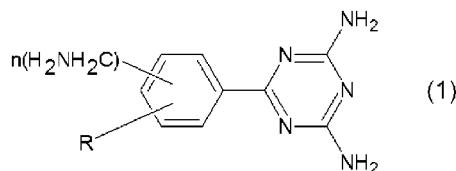
[0043] マレイミド化合物（B）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは1～90質量部であり、より好ましくは20～70質量部であり、さらに好ましくは40～60質量部である。マレイミド化合物（B）の含有量が上記範囲内であることにより、可とう性がより向上する傾向にある。

[0044] [ベンゾグアナミン化合物（C）]

アミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（C）は、下記一般式（1）で示される。ベンゾグアナミン化合物（C）は、シアノベンゾグアナミン化合物の水素還元あるいは、シアノベンジルアミン化合物とジシアンジアミド化合物との反応により製造する事ができる。このような構造を有するベンゾグアナミン化合物（C）をシアン酸エステル化合物（A）及びベンゾグ

アナミン化合物（C）と併用することにより、銅箔ピール強度及びめっきピール強度がより向上する。

[化7]



（式（１）中、 R は、水素原子、又は、炭素数１～１０の炭化水素基、炭素数１～１０のアルコキシ基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数６～１０のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミド基及びハロゲン原子からなる群より選択される置換基であり、 n は１～２の整数である。）

[0045] 上記式（１）中、 R で表される炭素数１～１０の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、直鎖若しくは分岐のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、又はシクロヘキシル基のようなアルキル基；フェニル基又はベンジル基のようなアリール基が挙げられる。なお、炭化水素基は、直鎖状、分岐状、又は環状を有していてもよい。

[0046] 上記式（１）中、 R で表される炭素数１～１０のアルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基又は、直鎖若しくは分岐のプロポキシ基、直鎖若しくは分岐のブトキシ基、又は環状のシクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

[0047] 上記式（１）中、 R で表される炭素数６～１０のアリールオキシ基、としては、特に限定されないが、例えば、フェノキシ基等が挙げられる。

[0048] 上記式（１）中、 R で表されるハロゲン原子としては、特に限定されないが、例えば、塩素原子、フッ素原子、又は臭素原子等が挙げられる。

[0049] 一般式（１）で表されるアミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物（C）としては、特に限定されないが、例えば、*o*-アミノメチルベンゾグアナミン、*m*-アミノメチルベンゾグアナミン、*p*-アミノメチルベンゾグアナミン、３，５-ビス（アミノメチル）ベンゾグアナミン、３，４-ビス

(アミノメチル)ベンゾグアナミン、2, 5-ジメチル-4-アミノメチルベンゾグアナミンが挙げられる。この中でも、m-アミノメチルベンゾグアナミン、p-アミノメチルベンゾグアナミンが特に好ましい。このような構造を有するベンゾグアナミン化合物(C)を用いることにより、銅箔ピール強度、及びめっきピール強度がより向上する傾向にある。

[0050] ベンゾグアナミン化合物(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100質量部に対して、好ましくは0.5~30質量部であり、より好ましくは0.5~20質量部であり、さらに好ましくは1~10質量部である。ベンゾグアナミン化合物(C)の含有量が上記範囲内であることにより、銅箔ピール強度、及びめっきピール強度がより向上する傾向にある。

[0051] [充填材(D)]

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、充填材(D)をさらに含有してもよい。充填材(D)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ず、当業界において一般に使用されている無機系充填材及び有機系充填材を好適に用いることができる。

[0052] 無機系充填材としては、特に限定されないが、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ、ホワイトカーボン等のシリカ類；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、アルミナ等の酸化物；窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物；硫酸バリウムの硫酸塩；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）、ペーサイト、水酸化マグネシウム等の金属水和物；酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物；ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等の亜鉛類；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-ガラス、A-ガラス、NE-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、M-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、球状ガラスなどのその他の無機系充填材が挙げられる。

[0053] 有機系充填材としては、特に限定されないが、例えば、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなどが挙げられる。

[0054] このなかでも、無機系充填材が好ましく、シリカ類がより好ましい。これらの充填材は、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。

[0055] 充填材（D）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、好ましくは50～1600質量部であり、より好ましくは50～1000質量部であり、さらに好ましくは50～200質量部である。充填材（D）の含有量が上記範囲内であることにより、樹脂組成物の成形性がより向上する傾向にある。

[0056] ここで充填材（D）を使用するにあたり、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用することが好ましい。

[0057] シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。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化合物； 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化合物； 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化合物； 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化合物；フェニルシラン系化合物などが挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いる

ことができる。

[0058] また、湿潤分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビックケミー・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、B Y K - W 9 4 0などが挙げられる。湿潤分散剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。

[0059] [その他の成分]

さらに、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、重合可能な不飽和基を有する化合物等からなる群より選択される1種類以上の成分をさらに含有していてもよい。

[0060] (エポキシ樹脂)

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。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、ナフトレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフト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、水酸基含有シリコーン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂のなかでは、ビフェニルアラ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、ナフタレン型エポキシ樹脂が難燃性、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。

[0061] フェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のヒドロキシル基を有するフェノール樹脂であれば、一般に公知のものを使用できる。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、水酸基含有シリコーン樹脂類等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのフェノール樹脂の中では、ビフェニ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、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコーン樹脂が難燃性の点で好ましい。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る用いることができる。

[0062] 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-メチルオキセタン、2, 2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3, 3-ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3, 3-ジ(トリフルオロメチル)

パーフルオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3, 3-ビス（クロロメチル）オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101（東亜合成製商品名）、OXT-121（東亜合成製商品名）等が挙げられる、特に制限されるものではない。これらのオキセタン樹脂は、1種又は2種以上混合して用いることができる。

[0063] 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）等が挙げられる、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。

[0064] 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；ベンゾシクロブテン樹脂；（ビス）マレイミド樹脂等が挙げられる、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。

[0065] （硬化促進剤）

また、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤を含有していてもよい。この硬化促進剤としては、シア

ン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。その具体例としては、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もしくはその酸無水類の付加体等の誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類；ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ダイホスフィン系化合物等のリン化合物；エポキシイミダゾールアダクト系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-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、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化物；又はアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0066] なお、硬化促進剤の使用量は、樹脂の硬化度や樹脂組成物の粘度等を考慮して適宜調整でき、特に限定されないが、通常は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部に対し、0.005～10質量部である。

[0067] さらに、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、難燃性化合物、各種添加剤等を併用することができる。これらは一般に

使用されているものであれば、特に限定されるものではない。例えば、難燃性化合物としては、4, 4'-ジブロモビフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物等が挙げられる。また、各種添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらは、所望に応じて1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0068] (有機溶剤)

なお、本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を使用することができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部が有機溶剤に溶解あるいは相溶した態様（溶液あるいはワニス）として用いることができる。有機溶剤としては、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解あるいは相溶可能なものであれば、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されるものではない。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等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0069] (用途)

本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料として用いることができる。例えば、本実施形態の樹脂組成物は、プ

リプレグ、該プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂複合シート、及びプリント配線板を構成する材料として用いることができる。以下、これらについて説明する。

[0070] [プリプレグ]

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。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、 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ で $2\sim 15$ 分程度乾燥させる方法等によって半硬化させることで、本実施形態のプリプレグを製造することができる。このとき、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（ベンゾグアナミン化合物（C）及び充填材（D）を含む。）は、 $20\sim 99$ 質量％の範囲であることが好ましい。

[0071] 本実施形態のプリプレグを製造する際に使用する基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを使用することができる。例えば、Eガラス、Dガラス、Lガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス、球状ガラス等のガラス繊維；クォーツ等のガラス以外の無機繊維；ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等の有機繊維；液晶ポリエステル等の織布が挙げられるが、これらに特に限定されるものではない。基材の形状としては、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が知られているが、いずれであっても構わない。基材は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、基材の厚みは、特に限定されないが、積層板用途であれば $0.01\sim 0.2\text{ mm}$ 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。

[0072] [金属箔張積層板]

本実施形態の金属箔張積層板は、上述したプリプレグ又は該プリプレグの2枚以上の積層体と、プリプレグ又は積層体の片面もしくは両面に配された金属箔と、を有する。金属箔張積層板の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上述したプリプレグを一枚あるいは複数枚重ね、その片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置して、積層成形することにより作製することができる。ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられているものであれば、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、金属箔の厚みは、特に限定されないが、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ がより好ましい。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを使用し、温度 $180 \sim 350^\circ\text{C}$ 、加熱時間 $100 \sim 300$ 分、面圧 $20 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ で積層成形することにより本実施形態の金属箔張積層板を製造することができる。また、上記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせで積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、上述したプリプレグ1枚の両面に $35 \mu\text{m}$ の銅箔を配置し、上記条件にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、その後、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。

[0073] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を有し、絶縁層が、樹脂組成物を含む。絶縁層は、樹脂組成物を含むものであれば特に制限されず、樹脂組成物単独からなるものであっても、プリプレグであってもよい。このようなプリント配線板は、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し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0074] 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。

[0075] [樹脂複合シート]

本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、該支持体に塗布及び乾燥させた、樹脂組成物と、を有する。樹脂複合シートは、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して使用することができる。樹脂複合シートの製造方法は、特に限定されないが、例えば、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布し乾燥することで樹脂複合シートを得ることができる。

[0076] 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。

[0077] 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、ベーカーアプリアケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、支持体と樹脂組成物が積層された樹脂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。

[0078] なお、本実施形態の単層シート（樹脂シート）あるいは積層シート（樹脂複合シート）の作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、樹脂組成物は溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態でも使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。また、本実施形態の単層あるいは積層シートの樹脂層の厚みは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

実施例

[0079] 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。

[0080] （合成例1）シアン酸エステル化合物の合成

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）300g（OH基換算1.28mol）及びトリエチルアミン194.6g（1.92

mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol) をジクロロメタン 1800 g に溶解させ、これを溶液 1 とした。

[0081] 塩化シアン 125.9 g (2.05 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.6 mol)、ジクロロメタン 293.8 g、36%塩酸 194.5 g (1.92 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol)、水 1205.9 g を混合した。得られた混合液を、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液 1 を 30 分かけて注下した。溶液 1 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 65 g (0.64 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 0.5 mol) をジクロロメタン 65 g に溶解させた溶液 (溶液 2) を 10 分かけて注下した。溶液 2 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌して反応を完結させた。

[0082] その後、反応液を静置して有機相と水相を分離した。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、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

[0083] 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ナフトールアラルキル型のシアン酸エステル化合物 (SNCN) (橙色粘性物) を 331 g 得た。得られた SNCN の質量平均分子量 M_w は 600 であった。また、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。

[0084] (合成例 2) アミノメチル基を有するベンゾグアナミン化合物の合成

温度計さや管、還流冷却器を備えた 200 mL の三口フラスコに、イソフタロニトリル 12.8 g、ジシアンジアミド 8.45 g、水酸化カリウム 0.95 g、1-ブタノール 128 g を仕込み、常圧、攪拌下 120°C で 1 時間加熱還流した。その後、放冷して析出した結晶をろ過し、少量のメタノールで洗浄した後、真空乾燥をすることにより m-シアノメチルグアナミンを得た。

[0085] 次に、温度計さや管、圧力計を備えたステンレス製、内容積100mLの耐圧容器に、得られたm-シアノメチルグアナミン3.2g、水酸化ナトリウム0.14g、市販のスポンジニッケル触媒（日興リカ社製R-200）0.5g、及び溶媒としてメチルセルソルブ30gを仕込み、反応器内を窒素置換後、水素で5MPaに加圧密閉した。攪拌しながら容器を加熱し60℃で2時間保持した。その後、冷却、落圧後、反応液から触媒と不純物を分離し、さらにエバポレーターで溶媒を濃縮し、生成物を再結晶してm-アミノメチルベンゾグアナミンの白色結晶を得た。

[0086] （実施例1）

合成例1により得られたSNCN50質量部、フェノールノボラック型ビスマレイミド化合物（BMI-2300、大和化成（株）製）50質量部、合成例2により得られたm-アミノメチルベンゾグアナミン2質量部、溶融シリカ（SC2050MB、アドマテックス製）100質量部、オクチル酸亜鉛（日本化学産業（株）製）0.10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0.1mmのEガラス織布に含浸塗工し、150℃で5分間加熱乾燥して、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0087] 得られたプリプレグを8枚重ねて12μm厚の電解銅箔（3EC-M3-VLP、三井金属（株）製）を上下に配置し、圧力30kgf/cm²、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.8mmの金属箔張積層板を得た。得られた金属箔張積層板を用いて、銅箔ピール強度、めっきピール強度の評価を行った。結果を表1に示す。

[0088] （比較例1）

実施例1において、m-アミノメチルベンゾグアナミンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.8mmの金属箔張積層板を得た。得られた金属箔張積層板の評価結果を表1に示す。

[0089] （測定方法及び評価方法）

1）銅箔ピール強度：

銅箔ピール強度は、J I S C 6 4 8 1 に準じて 3 回測定した平均値を求めた。

[0090] 2) めっきピール強度：

実施例 1 及び比較例 1 で得られた金属箔張積層板を、上村工業製の無電解銅めっきプロセス（使用薬液名：MCD-PL、MDP-2、MAT-SP、MAB-4-C、MEL-3-APEA ver. 2）にて、約 $0.8\mu\text{m}$ の無電解銅めっきを施し、 130°C で 1 時間の乾燥を行った。続いて、電解銅めっきをめっき銅の厚みが $18\mu\text{m}$ になるように施し、 180°C で 1 時間の乾燥を行った。こうして、絶縁層上に厚さ $18\mu\text{m}$ の導体層（めっき銅）が形成されたサンプルを作製し評価した。得られたサンプルを使用し、J I S C 6 4 8 1 に準拠して、めっき銅の接着力（めっきピール強度）を 3 回測定し、平均値を求めた。

[0091] [表1]

		実施例1	比較例1
銅箔ピール強度	kN/m	0.88	0.78
めっきピール強度	kN/m	0.54	0.48

[0092] 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、銅箔ピール強度及びめっきピール強度に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。

[0093] 本出願は、2015年2月3日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-019302）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

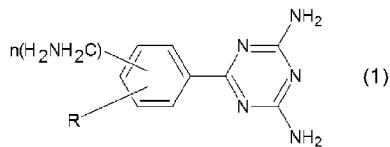
[0094] 以上説明した通り、本発明の樹脂組成物は、電気・電子材料、工作機械材料、航空材料等の各種用途において、例えば、電気絶縁材料、半導体プラスチックパッケージ、封止材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料等として、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器などの高集積・高密度化対応のプリント配線板材料と

して殊に有効に利用可能である。また、本発明の積層板及び金属箔張積層板等は、銅箔ピール強度とめっきピール強度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] シアン酸エステル化合物（A）、
マレイミド化合物（B）、及び
下記一般式（1）で表されるアミノメチル基を有するベンゾグアナ
ミン化合物（C）を含有する、
樹脂組成物。

[化1]



- （上記一般式（1）中、Rは、水素原子、又は、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミド基、及びハロゲン原子からなる群より選択される置換基であり、nは1～2の整数である。）
- [請求項2] 前記ベンゾグアナミン化合物（C）が、m-アミノメチルベンゾグアナミン及び／又はp-アミノメチルベンゾグアナミンを含む、
請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ベンゾグアナミン化合物（C）の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、0.5～30質量部である、
請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 充填材（D）をさらに含有する、
請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] エポキシ樹脂、フェノール樹脂、オキタセン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、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種類以上の成分をさらに含有する、
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] 前記充填材（D）の含有量が、樹脂固形分100質量部に対して、50～1600質量部である、

請求項 4 又は 5 に記載の樹脂組成物。

[請求項 7]

基材と、

該基材に含浸又は塗布された、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、
プリプレグ。

[請求項 8]

請求項 7 に記載のプリプレグ又は該プリプレグの 2 枚以上の積層体と、
前記プリプレグ又は前記積層体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 9]

支持体と、

該支持体に塗布及び乾燥させた、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物と、を有する、
樹脂複合シート。

[請求項 10]

絶縁層と、

該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 ～ 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。