

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、プリプレグ、積層板、金属箔張積層板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、積層板、金属箔張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体の高集積化・高機能化・高密度実装化はますます加速しており、以前にもまして半導体プラスチックパッケージ用積層板に対する特性、高信頼性への要求が高まっている。特に環境問題への関心の高まりから、無鉛半田の使用が一般的になってきており、そのため高温でのリフロー工程に適合す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。これは半導体素子又は半導体プラスチックパッケージと、半導体プラスチックパッケージ用プリント配線板等の積層板と、の熱膨張率の差が大きい場合、熱衝撃が加わったときに熱膨張率差により積層板に反りが発生し、半導体素子と積層板間や、半導体プラスチックパッケージと実装される積層板間で接続不良が生じるためである。

[0004] 従来、積層板の面方向の熱膨張率を小さくする方法として、樹脂組成物に無機フィラーを充填させる方法がある。

[0005] また、他の手法としては、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）。

[0006] さらに、ゴム弾性パウダーとしてシリコーンゴムを使用する方法も知られている（特許文献6）。

[0007] またさらに、低熱膨張化の他の手法としてシリコーン樹脂、シロキサン変性樹脂、又はエポキシ変性シリコーン樹脂をワニスに含有させる方法が知ら

れている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 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

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、無機フィラーの充填量を単に増やすと、得られる樹脂組成物が硬く脆くなり、その樹脂組成物を用いたプリプレグ等のドリル加工時に、ドリルビットの摩耗が早くなる。そのため、ドリルビットの折損や孔位置精度の低下が生じ易くなり、ドリルビットの交換の頻度が増えて生産性が著しく低下するという問題があった。

[0010] また、引用文献1～5のようにゴム弾性を有する有機フィラーを用いた場合、積層板の難燃性を維持するために臭素系難燃剤の使用が必要とされることが多く、環境に対して高負荷なものとなり易い。さらに、ゴム弾性パウダーとしてシリコンゴムを使用した場合、ドリル加工性が低下するという問題もある。

[0011] 一方、引用文献6のようにシリコン樹脂、シロキサン変性樹脂、又はエポキシ変性シリコン樹脂を単に使用するだけでは、耐熱性が低下するという問題がある。

[0012] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高度な難燃性を有し、耐熱性が高く、熱膨張率が低く、かつドリル加工性に優れる硬化物を実現可能な樹脂組成物、該樹脂組成物を含むプリプレグ、該プリプレグを含む積

層板及び金属張積層板、並びに前記樹脂組成物を含むプリント配線板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、所定のエポキシシリコーン樹脂、シアン酸エステル化合物及び／又はフェノール樹脂、並びに無機充填材を含む樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。また、本発明者らは、所定のエポキシシリコーン樹脂、所定のBT樹脂、並びに無機充填材を含む樹脂組成物を用いることでも、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0014] すなわち、本発明は以下(1)～(26)を提供する。

(1)

カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物(b)とを、前記直鎖ポリシロキサン(a)のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物(b)のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるエポキシシリコーン樹脂(A)、

シアン酸エステル化合物(B)及び／又はフェノール樹脂(C)、並びに無機充填材(D)、を少なくとも含有する、樹脂組成物。

(2)

非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)をさらに含有する、前項(1)に記載の樹脂組成物。

(3)

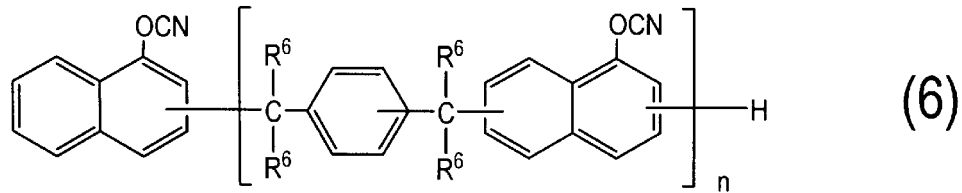
マレイミド化合物(F)をさらに含有する、前項(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(4)

前記シアン酸エステル化合物(B)が、下記式(6)で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び下記式(7)で示されるノボラック型シアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる1種以上を含む、前

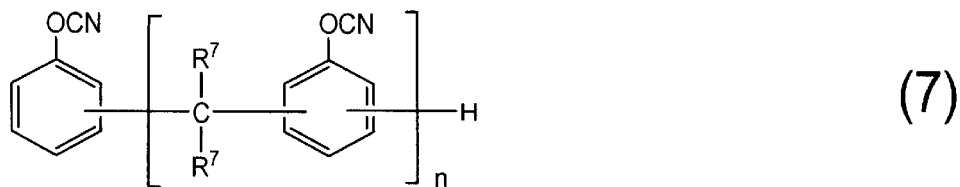
項（１）～（３）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[化1]



（式（６）中、 R^6 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上の整数を示す。）

[化2]

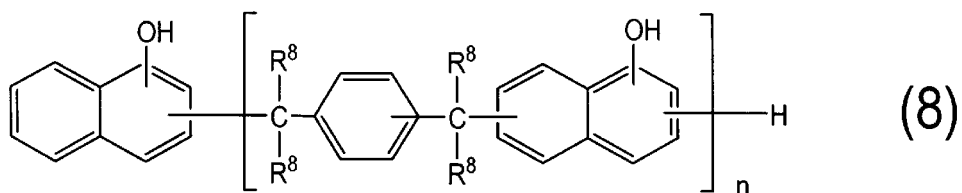


（式（７）中、 R^7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上の整数を示す。）

（５）

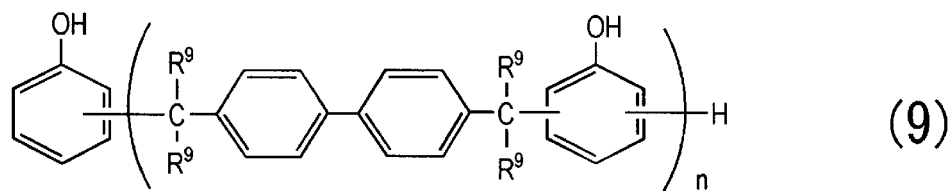
前記フェノール樹脂（Ｃ）が、下記式（８）で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂及び下記式（９）で示されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含む、前項（１）～（４）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[化3]



（式（８）中、 R^8 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上の整数を示す。）

[化4]

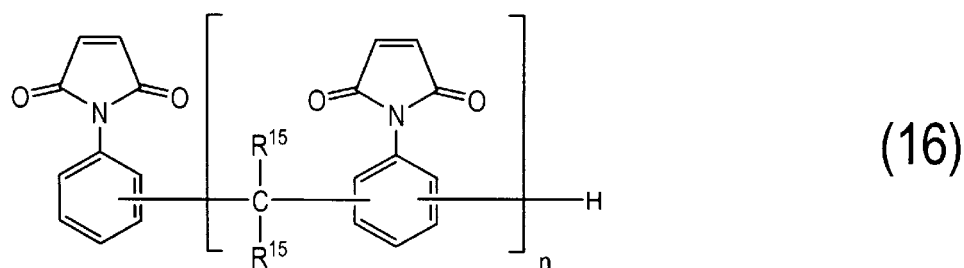


(式(9)中、 R^9 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

(6)

前記マレイミド化合物(F)が、下記式(16)で示されるマレイミド化合物を含む、前項(3)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化5]



(式(16)中、 R^{15} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

(7)

前記エポキシシリコーン樹脂(A)の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂(A)、前記シアン酸エステル化合物(B)、前記フェノール樹脂(C)、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)、及び前記マレイミド化合物(F)の合計100質量部に対し、5～50質量部である、前項(3)～(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

(8)

前記シアン酸エステル化合物(B)及び前記フェノール樹脂(C)の合計含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂(A)、前記シアン酸エステル化合物(B)、前記フェノール樹脂(C)、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)、及び前記マレイミド化合物(F)の合計100質量部に対し、10～5

0質量部である、前項（3）～（7）のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

（9）

前記無機充填材（D）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（A）、前記シアン酸エステル化合物（B）、前記フェノール樹脂（C）、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）、及び前記マレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、50～400質量部である、前項（3）～（8）のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

（10）

前記マレイミド化合物（F）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（A）、前記シアン酸エステル化合物（B）、前記フェノール樹脂（C）、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）、前記マレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、3～50質量部である、前項（3）～（9）のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

（11）

カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物（b）とを、前記直鎖ポリシロキサン（a）のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるエポキシシリコーン樹脂（A）、

シアン酸エステル化合物（B）とマレイミド化合物（F）とをプレポリマー化してなるBT樹脂（G）、並びに、

無機充填材（D）を少なくとも含有する、
樹脂組成物。

（12）

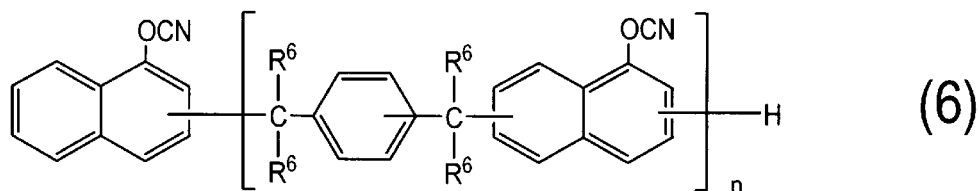
非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）をさらに含有する、前項（11）に記載の樹脂組成物。

（13）

前記シアン酸エステル化合物（B）が、下記式（6）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び下記式（7）で示されるノボラ

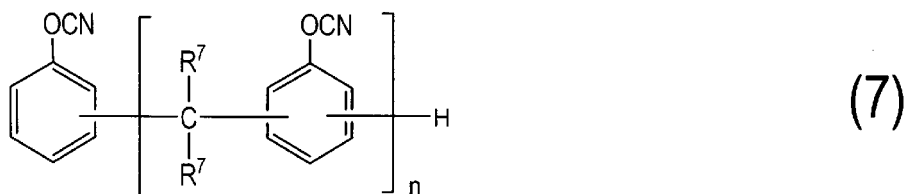
ック型シアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる１種以上を含む、前項（１１）又は（１２）に記載の樹脂組成物。

[化6]



（式（６）中、 R^6 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上の整数を示す。）

[化7]

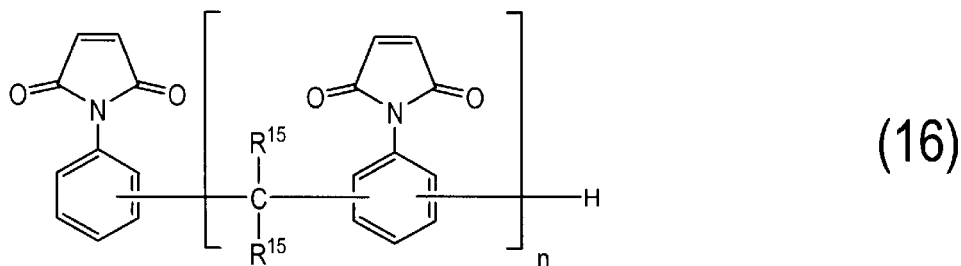


（式（７）中、 R^7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上の整数を示す。）

（１４）

前記マレイミド化合物（Ｆ）が、下記式（１６）で示されるマレイミド化合物を含む、前項（１１）～（１３）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[化8]



（式（１６）中、 R^{15} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上の整数を示す。）

（１５）

前記エポキシシリコーン樹脂（Ａ）の含有量が、前記エポキシシリコーン

樹脂（Ａ）、前記ＢＴ樹脂（Ｇ）、及び前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）の合計１００質量部に対し、５～５０質量部である、前項（１２）～（１４）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

（１６）

前記ＢＴ樹脂（Ｇ）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（Ａ）、前記ＢＴ樹脂（Ｇ）、及び前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）の合計１００質量部に対し、２０～８０質量部である、前項（１２）～（１５）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

（１７）

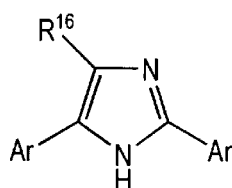
前記無機充填材（Ｄ）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（Ａ）、前記ＢＴ樹脂（Ｇ）、及び前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）の合計１００質量部に対し、５０～４００質量部である、前項（１２）～（１６）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

（１８）

イミダゾール化合物（Ｈ）をさらに含み、

該イミダゾール化合物（Ｈ）が、下記式（１７）で示されるイミダゾール化合物を含む、前項（１）～（１７）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[化９]



(17)

（式（１７）中、Ａｒは、各々独立に、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラセン基又はこれらの水酸基変性基を示し、Ｒ^{１６}は、水素原子、アルキル基、アルキル基の水酸基変性基又はアリール基を示す。）

（１９）

前記イミダゾール化合物（Ｈ）が、２，４，５－トリフェニルイミダゾールを含む、前項（１８）に記載の樹脂組成物。

（２０）

前記無機充填材（D）が、ベーマイト及びシリカ類からなる群より選ばれる１種以上を含む、前項（１）～（１９）のいずれかに記載の樹脂組成物。

（２１）

前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）が、フェノールフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、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、アントラキノン型エポキシ樹脂、及びポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる１種以上である、前項（２）～（１０）及び（１２）～（２０）のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

（２２）

基材と、該基材に含浸又は塗布された前項（１）～（２１）のいずれか１項に記載の樹脂組成物と、を有する、プリプレグ。

（２３）

前記基材が、E ガラスクロス、T ガラスクロス、S ガラスクロス、Q ガラスクロス、及び有機繊維からなる群より選ばれる一種以上である、前項（２２）に記載のプリプレグ。

（２４）

前項（２２）又は（２３）に記載のプリプレグからなる層を１層以上含む、積層板。

（２５）

前項（２２）又は（２３）に記載のプリプレグと、該プリプレグ上に積層された金属箔と、を含む、金属箔張積層板。

（２６）

絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含み、

前記絶縁層が、前項（１）～（２１）のいずれか１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

[0015] 本発明によれば、高度な難燃性を有し、耐熱性が高く、熱膨張率が低く、

かつドリル加工性に優れる硬化物を実現可能な樹脂組成物、該樹脂組成物を含むプリプレグ、該プリプレグを含む積層板及び金属張積層板、並びに前記樹脂組成物を含むプリント配線板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、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]

本発明の一態様の樹脂組成物は、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物（b）とを、前記直鎖ポリシロキサン（a）のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるエポキシシリコーン樹脂（A）、シアノ酸エステル化合物（B）及び／又はフェノール樹脂（C）、並びに無機充填材（D）、を少なくとも含有する。

[0018] また、本発明の別態様の樹脂組成物は、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物（b）とを、前記直鎖ポリシロキサン（a）のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるエポキシシリコーン樹脂（A）、シアノ酸エステル化合物（B）とマレイミド化合物（F）とをプレポリマー化してなるBT樹脂（G）、並びに、無機充填材（D）を少なくとも含有する。

[0019] 以下、各態様の成分について説明する。

[0020] [エポキシシリコーン樹脂（A）]

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシシリコーン樹脂（A）を含む。エポキシシリコーン樹脂（A）は、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物（b）とを、前記直鎖ポリシロキサン（a）のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるものである。

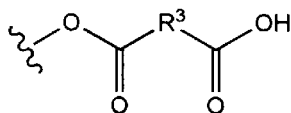
。このようなエポキシシリコーン樹脂（A）を含むことにより、樹脂組成物を用いて得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐熱性も向上する。また、エポキシシリコーン樹脂（A）と、他の成分とを併用することにより、得られる硬化物の難燃性、耐熱性、及びドリル加工性がより向上し、熱膨張率がより低下する。

[0021] なお、エポキシ基を有さないシリコーン樹脂は、他の樹脂との親和性に劣るため、成形性、耐熱性を低下させる傾向にある。また、ヘミエステル基を介して環状エポキシ化合物が結合していないシリコーン樹脂は、硬化度が低くなるため、耐熱性を低下させる傾向にある。

[0022] （カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a））

カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）は、特に限定されないが、少なくとも両末端にカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサンが好ましい。また、カルボキシル基は、ヘミエステル基であることがより好ましい。ヘミエステル基とは、例えば、下記式で示される基がある。

[化10]



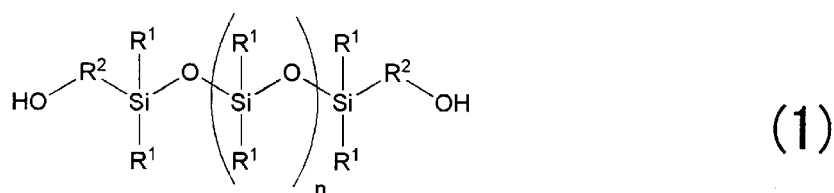
（ R^3 は、環状構造を有していてもよい炭素数2～20の2価の連結基を示す。）

[0023] 上記式中、 R^3 の2価の置換基としては、特に限定されないが、例えば、エチレン基、ビニレン基などの脂肪族基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、メチルノルボルニレン基などの脂環族基、フェニレン基などの芳香族基が挙げられる。このなかでも、入手の容易さ、硬化物としたときの諸物性から、 R^3 は、好ましくはシクロヘキシレン基、及びメチルシクロヘキシレン基である。

[0024] カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンと、酸無水物とを反応させる方法が挙げられる。アルコール性水酸基を

有する直鎖ポリシロキサンとしては、特に限定されないが、例えば、下記式（１）で示されるアルコール性水酸基を両末端に有する直鎖ポリシロキサンが挙げられる。両末端にカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサンを用いることにより、両末端にカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）を得ることができる。

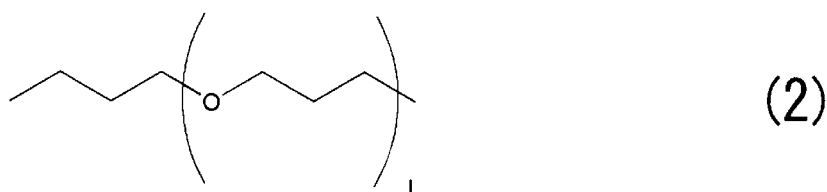
[化11]



[0025] 下記式（１）において、 R^1 は、各々独立に、メチル基又はフェニル基を示す。入手の容易性、硬化物としたときの物性から、 R^1 は、好ましくはメチル基である。

[0026] また、 R^2 は、各々独立に、内部にエーテル結合性酸素原子を有していてもよい炭素数２～２０の２価の炭化水素基を示す。このような２価の炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、デシレン基、ドデシレン基、又は下記式（２）で示される２価の基が挙げられる。このなかでも、硬化物の物性及び入手の容易さから、 R^2 は、好ましくは炭素数２～１２のアルキレン基（より好ましくはプロピレン基）、又は下記式（２）で示される２価の基である。

[化12]



（上記式（２）中、 l は１～３の整数を示す。）

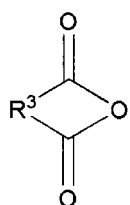
[0027] さらに、 n は、０～１００の整数であり、好ましくは０～５０の整数であり、さらに好ましくは０～３０の整数である。 n が１００以下であることにより、得られる硬化物の難燃性、耐熱性、及びドリル加工性がより向上し、

熱膨張率がより低下する傾向にある。なお、上記式（１）で示されるアルコール性水酸基を両末端に有する直鎖ポリシロキサンは、分子量分布を有する樹脂であってもよい。この場合 n は平均（数平均）の繰り返し数を示す。

[0028] アルコール性水酸基を両末端に有する直鎖ポリシロキサンは、１種単独で、又は２種以上を適宜組み合わせて併用してもよい。

[0029] 酸無水物としては、特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。好適なものとしては、例えば、式（３）で示される環状酸無水物が挙げられる。

[化13]



(3)

[0030] 式（３）中、 R^3 は環状構造を有していてもよい炭素数２～２０の２価の連結基を示す。このような２価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、エチレン基、ビニレン基などの脂肪族基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、メチルノルボルニレン基などの脂環族基、フェニレン基などの芳香族基が挙げられる。入手の容易さ、硬化物としたときの諸物性から、 R^3 は、好ましくはシクロヘキシレン基、及びメチルシクロヘキシレン基である。

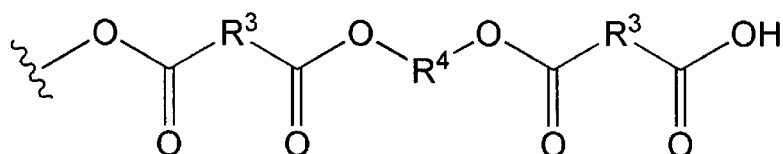
[0031] 式（３）で示される環状酸無水物としては、特に限定されないが、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ナジック酸、水素化無水ナジック酸、無水トリメリット酸又は無水ピロメリット酸が挙げられる。

[0032] 酸無水物は、１種単独で、又は２種以上を適宜組み合わせて併用してもよい。

[0033] また、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（ a ）は、アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンと、酸無水物と、２価アルコールとの

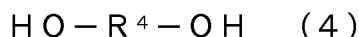
反応生成物（ヘミエステル）であってもよい。この場合、アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンと酸無水物の反応中に、2価アルコールを存在させることでカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）を得ることができる。その具体的な構造としては、下記式のように、2価アルコール由来の構造を介して、直鎖ポリシロキサン構造にヘミエステル基が結合したものが挙げられる。

[化14]



（ R^3 は、各々独立して、環状構造を有していてもよい炭素数2～20の2価の連結基であり、 R^4 は、炭素数2～100、好ましくは2～20の2価の炭化水素基である。）

[0034] ここで用いることのできる2価アルコールとしては、特に限定されないが、例えば、下記式（4）で示される2価アルコールが挙げられる。



[0035] なお、 R^4 は、炭素数2～100、好ましくは2～20の2価の炭化水素基であり、炭化水素鎖の内部に環構造、エーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合、スルホン結合又はスルフィド結合を有してもよい。とりわけ、OH基が結合する炭化水素基中の末端基は、メチレン又はメチン等の脂肪族炭素基又は脂環族炭素基であることが好ましい。

[0036] 上記2価アルコールとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオールなどの直鎖両末端2官能アルコール；1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールF、4,4'-ビスシクロヘキサノール、4,4'-ビスシクロヘキサン

ジメタノール、ジヒドロキシデカリン、ジヒドロキシメチルデカリン、スピログリコールなどの環状脂肪族を含む両末端2官能アルコール；ポリカプロラクトンジオールなどのエステル基含有両末端2官能アルコール；N-メチル-N', N'-ジヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのアミド基含有両末端2官能アルコール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシベンゾフェノンなどのビスフェノール類にエチレンオキシドを付加させた芳香族基含有両末端2官能アルコール類が挙げられる。このなかでも、直鎖両末端2官能アルコール及び環状脂肪族を含む両末端2官能アルコールが好ましく、炭素数2～14の直鎖アルキレン両末端2官能アルコール、炭素数3～14の環状脂肪族を含む両末端2官能アルコールがより好ましく、水素化ビスフェノールA、又は1, 6-ヘキサジオールがさらに好ましい。このような2価アルコールを用いることにより、得られる硬化物の難燃性、耐熱性、及びドリル加工性がより向上し、熱膨張率がより低下する傾向にある。また、このような2価アルコールであれば入手が容易である。

[0037] 2価アルコールは、1種単独で、又は2種以上を適宜組み合わせて併用してもよい。

[0038] 2価アルコールの使用量に対するアルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンの使用量のモル比は、特に限定されないが、好ましくは0.1～5であり、より好ましくは0.5～2である。モル比が5以下であることにより、直鎖ポリシロキサン(a)中の直鎖ポリシロキサン構造の占める割合が比較的低くなり、エポキシシリコーン樹脂(A)と他成分との相分離をより抑制でき、透明性がより向上する傾向にある。また、モル比が0.1以上であることにより、直鎖ポリシロキサン(a)中の直鎖ポリシロキサン構造の占める割合比較的高くなり、得られる硬化物の脆性が改善し、長期耐熱試験での着色も抑制することができる。また、2価アルコールの使用量に対するアルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンの使用量のモル比が上記範囲内であることにより、樹脂組成物の相溶性が向上し得られる硬化物の成形

性、難燃性、耐熱性、及びドリル加工性がより向上し、熱膨張率がより低下する傾向にある。

[0039] 酸無水物の使用量は、アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンのアルコール性水酸基及び任意成分である2価アルコールの水酸基の合計1当量に対して、好ましくは酸無水物0.01～2当量である。熱硬化性樹脂としたときの硬化速度のコントロール、架橋密度の制御の点で、アルコール性水酸基を有する成分を、過剰に用いてもよい。

[0040] アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサンと、酸無水物と、必要に応じて用いる2価アルコールと、の反応により、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)が得られる。この直鎖ポリシロキサン(a)は、酸無水物とアルコール性水酸基が反応して形成されたエステル基と、酸無水物から生じる遊離のカルボキシ基とを有するヘミエステル基を有する。理論量のアルコール混合物と酸無水物とを使用した場合は、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)が選択的に生成する。また、2価のアルコール混合物を過剰に使用した場合は、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)とアルコールとを含む混合物が生成する。なお、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)とアルコール混合物とを含む混合物は、分離することなく次の反応に使用することができる。

[0041] カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)を得る反応の反応温度は、特に限定されず、通常80℃～200℃であり、好ましくは100℃～150℃である。反応温度が80℃以上であることにより、反応時間がより短くなる傾向にある。また、反応温度が200℃以下であることにより、重合反応や分解反応のような副反応をより抑制できる傾向にある。なお、この反応は酸無水物が反応系中から消失するまで行うことがよい。

[0042] また、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン(a)を得る反応は、無溶媒で行うこともできるが、攪拌効率を上げるなどの理由により、反応に関与しない溶媒を使用してもよい。反応に関与しない溶媒としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族系炭化水

素化合物；ウンデカン、ドデカンなどの直鎖炭化水素化合物；メチルイソブチルケントン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系化合物が挙げられる。

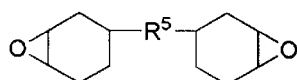
[0043] (環状エポキシ樹脂 (b))

上記反応で使用する環状エポキシ樹脂 (b) としては、特に限定されないが、例えば、脂環式エポキシ樹脂、及び複素環式エポキシ樹脂が挙げられる。なお、環状エポキシ樹脂 (b) は、室温で液状であるものが好ましい。環状エポキシ樹脂 (b) が有するエポキシ基の数は、好ましくは1以上であり、より好ましくは2以上であり、さらに好ましくは2である。また、環状エポキシ樹脂 (b) が有するエポキシ基の数は、好ましくは10以下である。

[0044] 脂環式エポキシ樹脂としては、エポキシ基を有する公知の脂環式化合物であれば特に限定されない。具体的には、「総説エポキシ樹脂」(出版・編：エポキシ樹脂技術協会、発行：2003年)等の公知の書籍や文献に記載されているものを好適に用いることができる。代表的な脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、下記式(5)で示される脂環式エポキシ樹脂(具体的には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(商品名：セロキサイド(登録商標)2021、セロキサイド(登録商標)2021A、セロキサイド(登録商標)2021P(以上ダイセル化学工業(株)製)、ERL4221、ERL4221D、ERL4221E(以上ダウケミカル日本(株)製)、SEJ-01R(日本化薬(株)製))、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート(商品名：ERL4299(ダウケミカル日本(株)製)、EXA7015(DIC(株)製))、セロキサイド(登録商標)2081(ダイセル化学工業(株)製)、エピコートYX8000(三菱化学(株)製)、エピコートYX8034(三菱化学(株)製)、エピコートYL7170(三菱化学(株)製)、エポリードGT-301、エポリードGT-401、セロキサイド3000、EHPE3150(以上ダイセル化学工業(株)製)、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン、リモネンジエポ

キシド等が挙げられる。このなかでも、下記式（５）で示される脂環式エポキシ樹脂が好ましい。このような脂環式エポキシ樹脂を用いることにより、耐熱性により優れる傾向にある。脂環式エポキシ樹脂は、１種で、又は２種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

[化15]



(5)

（上記式（５）中、R⁵は、単結合、又はエステル結合性酸素原子を有していてもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基を示す。）

[0045] 複素環式エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート等のイソシアヌル環を有する環式エポキシ樹脂が挙げられる。

[0046] （エポキシシリコーン樹脂（Ａ）の製造方法）

直鎖ポリシロキサン（ａ）と環状エポキシ樹脂（ｂ）とを、直鎖ポリシロキサン（ａ）のヘミエステル基のカルボキシル基に対して、環状エポキシ樹脂（ｂ）のエポキシ基が２～１０当量となるように、反応させることによりエポキシシリコーン樹脂（Ａ）を得ることができる。ここで、カルボキシル基に対するエポキシ基の当量は、２～１０当量であり、好ましくは３～９当量であり、より好ましくは４～８当量である。カルボキシル基に対するエポキシ基の当量が上記範囲内であることにより、エポキシシリコーン樹脂（Ａ）のゲル化がより防止され、硬化物の脆性がより改善し、長期耐熱試験での着色がより防止される傾向にある。

[0047] 直鎖ポリシロキサン（ａ）と環状エポキシ樹脂（ｂ）との反応では、直鎖ポリシロキサン（ａ）が有するカルボキシル基と環状エポキシ樹脂（ｂ）が有するエポキシ基とが反応して、エステル結合と水酸基が生成する。さらに、余剰の環状エポキシ樹脂（ｂ）が有するエポキシ基は、生成した水酸基と反応して、エーテル結合と水酸基が生成しうる。

[0048] アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサン（ａ）と環状エポキシ樹脂

脂（b）との反応生成物は、通常エポキシシリコーン樹脂（A）と環状エポキシ樹脂（b）とを含む混合物となる。この反応生成物中のエポキシシリコーン樹脂（A）と環状エポキシ樹脂（b）は、分離してもよく、混合物のまま使用してもよい。

[0049] アルコール性水酸基を有する直鎖ポリシロキサン（a）と環状エポキシ樹脂（b）との反応条件については、カルボキシル基とエポキシ基の一般的な反応であることから、特に限定されることはなく、当業者にとって好ましい形態で実施することができる。例えば、反応温度は、通常50℃～230℃であり、好ましくは70℃～170℃である。反応温度が50℃以上であることにより、反応時間がより短くなる傾向にある。また、反応温度が230℃以下であることにより、樹脂の分解や、副反応をより抑制できる傾向にある。また、本反応においては、触媒、酸化防止剤、及び溶媒等を必要に応じて用いてもよい。

[0050] エポキシシリコーン樹脂（A）のエポキシ当量は、特に限定されないが、ハンドリング性の観点から、好ましくは50～1600 g／eq. であり、より好ましくは150～800 g／eq. である。なお、エポキシ当量は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0051] エポキシシリコーン樹脂（A）の数平均分子量は、特に限定されないが、ハンドリング性、ガラス転移温度、硬化性の観点から、好ましくは100～100,000であり、より好ましくは100～10,000である。なお、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィを用いて定法により測定することができる。

[0052] エポキシシリコーン樹脂（A）の25℃における粘度は、特に限定されないが、ハンドリング性の観点から、好ましくは5～1,000 mm²/Sであり、より好ましくは5～600 mm²/Sである。なお、25℃における粘度は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0053] 本発明の一態様の樹脂組成物における、エポキシシリコーン樹脂（A）の含有量は、成分（A）、成分（B）、成分（C）、任意成分として含有され

る非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）及びマレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、好ましくは5～50質量部であり、より好ましくは10～40質量部であり、さらに好ましくは15～35質量部である。

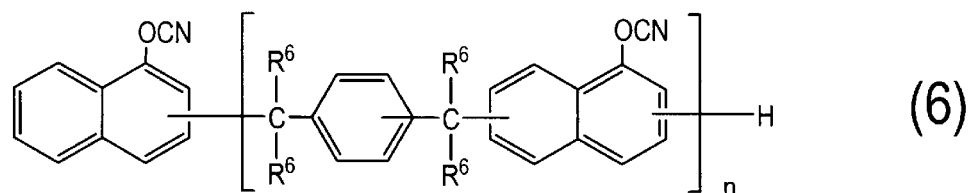
[0054] また、本発明の別態様の樹脂組成物における、エポキシシリコーン樹脂（A）の含有量は、成分（A）、成分（G）、及び任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の合計100質量部に対し、好ましくは5～50質量部であり、より好ましくは10～40質量部であり、さらに好ましくは15～35質量部である。

[0055] エポキシシリコーン樹脂（A）の含有量が上記範囲内であることにより、ガラス転移温度がより向上し、耐熱性がより向上し、熱膨張率がより低下した硬化物を得ることができる。

[0056] [シアン酸エステル化合物（B）]

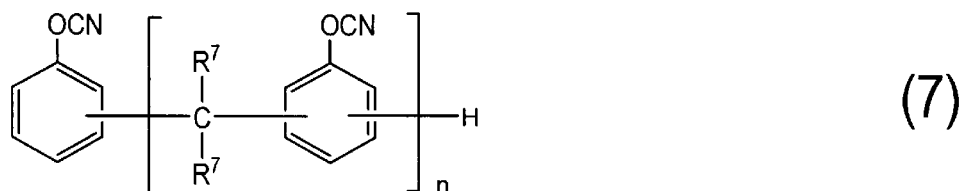
樹脂組成物がシアン酸エステル化合物（B）を含むことにより、樹脂組成物の硬化性がより向上し、得られる硬化物の耐薬品性、接着性がより向上する。シアン酸エステル化合物（B）としては、特に限定されないが、例えば、下記式（6）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル、下記式（7）で示されるノボラック型シアン酸エステル、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル、ビス（3，5－ジメチル4－シアナトフェニル）メタン、ビス（4－シアナトフェニル）メタン、1，3－ジシアナトベンゼン、1，4－ジシアナトベンゼン、1，3，5－トリシアナトベンゼン、1，3－ジシアナトナフタレン、1，4－ジシアナトナフタレン、1，6－ジシアナトナフタレン、1，8－ジシアナトナフタレン、2，6－ジシアナトナフタレン、2，7－ジシアナトナフタレン、1，3，6－トリシアナトナフタレン、4，4’－ジシアナトビフェニル、ビス（4－シアナトフェニル）エーテル、ビス（4－シアナトフェニル）チオエーテル、ビス（4－シアナトフェニル）スルホン、及び2，2’－ビス（4－シアナトフェニル）プロパン；これらシアン酸エステル化合物のプレポリマー等が挙げられる。

[化16]



(式(6)中、 R^6 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式(6)中、 n は1以上の整数を示す。 n の上限値は、通常は10であり、好ましくは6である。)

[化17]



(式(7)中、 R^7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式(7)中、 n は1以上の整数を示す。 n の上限値は、通常は10であり、好ましくは7である。)

[0057] シアン酸エステル化合物(B)は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

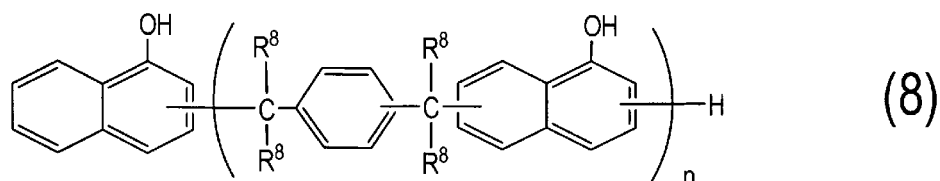
[0058] このなかでも、シアン酸エステル化合物(B)が、上記式(6)で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル、上記式(7)で示されるノボラック型シアン酸エステル、及びビフェニルアラルキル型シアン酸エステルからなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、上記式(6)で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル及び上記式(7)で示されるノボラック型シアン酸エステルからなる群より選ばれる1種以上を含むことがより好ましい。このようなシアン酸エステル化合物(B)を用いることにより、難燃性により優れ、硬化性がより高く、かつ熱膨張係数がより低い硬化物が得られる傾向にある。

[0059] これらのシアン酸エステル化合物の製造方法としては、特に限定されず、シアン酸エステルの合成方法として公知の方法を用いることができる。公知

の方法としては、特に限定されないが、例えば、フェノール樹脂とハロゲン化シアンとを不活性有機溶媒中で、塩基性化合物存在下反応させる方法、フェノール樹脂と塩基性化合物との塩を、水を含有する溶液中にて形成させ、その後、得られた塩とハロゲン化シアンとを2相系界面反応させる方法が挙げられる。

[0060] これらのシアン酸エステル化合物の原料となるフェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式(8)で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂、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が挙げられる。

[0061] [化18]



(式(8)中、R⁸は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式(8)中、nは1以上の整数を示す。nの上限値は、通常は10であり、好ましくは6である。)

[0062] 式(8)で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂は、ナフトールアラルキル樹脂とシアン酸とを縮合させて得ることができる。ここで、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂としては、特に限定されないが、例えば、 α -ナフトール及び β -ナフトール等のナフトール類と、p-キシリレングリコール、 α , α' -ジメトキシ-p-キシレン、及び1,4-ジ(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン等のベンゼン類と、の反応により得られるものが挙げられる。ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物は、上記のようにして得られるナフトールアラルキル樹脂とシアン酸とを縮合させて得られるものから選択することができる。

[0063] また、樹脂組成物中におけるエポキシ基を有する化合物の全エポキシ基数に対するシアン酸エステル化合物(B)のシアネート基数の比(CN/E_p)は、特に限定されないが、好ましくは0.7~2.5であり、より好まし

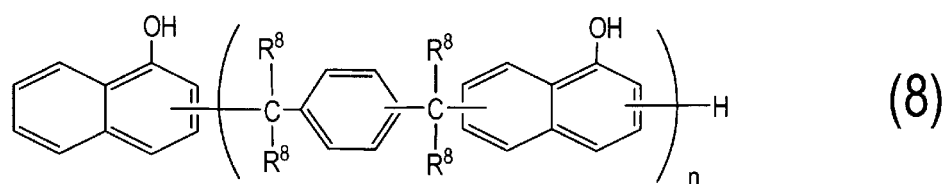
くは0.8～2.0であり、さらに好ましくは0.85～1.8である。比(CN/Ep)が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、耐熱性、及び難燃性がより向上し、吸水率がより低下する傾向にある。

[0064] [フェノール樹脂(C)]

樹脂組成物がフェノール樹脂(C)を含むことにより、樹脂組成物の硬化性がより向上し、硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。

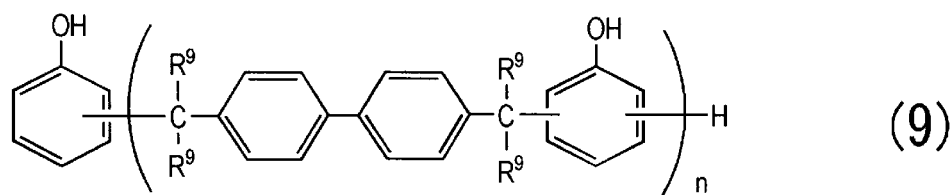
[0065] フェノール樹脂(C)としては、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されないが、例えば、1分子中にフェノール性水酸基を2個以上有する樹脂が挙げられる。フェノール樹脂(C)としては、特に限定されないが、例えば、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールA型ノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ザイロック型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類、上記式(8)で示されるナフトールアララルキル型フェノール樹脂、下記式(9)で示されるビフェニルアララルキル型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、アミノトリアジンノボラック型フェノール樹脂等が挙げられる。

[0066] [化19]



(式(8)中、R⁸は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式(8)中、nは1以上の整数を示す。nの上限値は、通常は10であり、好ましくは6である。)

[0067] [化20]



(式(9)中、R⁹は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子を示す。また、式(9)中、nは1以上の整数を示す。nの上限値は、通常は10であり、好ましくは7である。)

[0068] フェノール樹脂(C)は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0069] このなかでも、フェノール樹脂(C)が、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、アミノトリアジンノボラック型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、上記式(8)で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂、及び上記式(9)で示されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、クレゾールノボラック型フェノール化合物、上記式(8)で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂、及び上記式(9)で示されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含むことがより好ましく、上記式(8)で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂及び上記式(9)で示されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含むことがさらに好ましい。このようなフェノール樹脂(C)を用いることにより、得られる硬化物の吸水率がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0070] 本発明の一態様の樹脂組成物がフェノール樹脂(C)を含有する場合は、エポキシ基を有する化合物の全エポキシ基数に対するフェノール樹脂(C)のフェノール基数の比(OH/E_p)は、好ましくは0.7~2.5であり、より好ましくは0.8~2.0であり、さらに好ましくは0.85~1.8である。比(OH/E_p)が0.7以上であることにより、得られる硬化物のガラス転移温度がより向上する傾向にある。また、この比(OH/E_p)が2.5以下であることにより、得られる硬化物の難燃性がより向上する傾向にある。

[0071] 樹脂組成物中のシアン酸エステル化合物(B)及びフェノール樹脂(C)の含有量は、シアン酸エステル化合物(B)又はフェノール樹脂(C)を単

体で用いる場合は、単体の含有量であり、両者を併用する場合は樹脂組成物においてともに硬化剤として機能し得るため合算した含有量である。

[0072] 本発明の一態様の樹脂組成物において、成分（B）及び／又は成分（C）の含有量は、特に限定されないが、成分（A）、成分（B）及び成分（C）、並びに、任意成分として含有される、非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）及びマレイミド化合物（F）の合計１００質量部に対し、好ましくは１０～５０質量部であり、より好ましくは１５～４５質量部であり、さらに好ましくは２０～４０質量部である。

[0073] また、本発明の別態様の樹脂組成物において、含まれる成分（B）及び／又は成分（C）の含有量は、特に限定されないが、成分（A）及び成分（G）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の合計１００質量部に対し、好ましくは５～５０質量部であり、より好ましくは１０～４０質量部であり、さらに好ましくは１０～３５質量部である。

[0074] シアン酸エステル化合物（B）及び／又はフェノール樹脂（C）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の硬化度、難燃性、ガラス転移温度、及び弾性率がより向上し、吸水率がより低下する傾向にある。

[0075] 〔無機充填材（D）〕

樹脂組成物が無機充填材（D）を含むことにより、得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐燃性がより向上する。無機充填材（D）は、特に限定されず当業界において通常用いられるものが挙げられ、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；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、水酸化マグネシウム等の金属水和物；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；ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、ガラス短繊維（EガラスやDガラスなどのガラス微粉末類）、中空ガラス、球状ガラスなどが挙げられる。

[0076] このなかでも、無機充填材（D）が、シリカ類、ベーマイト、水酸化マグ

ネシウム、アルミナ、及びタルクからなる群より選ばれる１種以上を含むことが好ましく、ペーサイト及びシリカ類からなる群より選ばれる１種以上を含むことが好ましい。このような無機充填材（Ｄ）を用いることにより、得られる硬化物の熱膨張率が低下し、耐燃性がより向上する傾向にある。

[0077] さらに、無機充填材（Ｄ）は、トリル加工性の観点からモリブデン化合物や無機酸化物をコートしたモリブデン酸化合物を含むことが好ましい。

[0078] 無機充填材（Ｄ）は、１種単独で、又は２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0079] 無機充填材（Ｄ）の平均粒子径（Ｄ５０）は、特に限定されないが、好ましくは０．２～５μmであり、より好ましくは０．３～４μmであり、さらに好ましくは０．３～３μmである。無機充填材（Ｄ）の平均粒子径（Ｄ５０）が上記範囲内であることにより、樹脂組成物中における無機充填材（Ｄ）の分散性がより向上する傾向にある。ここで、「平均粒子径（Ｄ５０）」とはメジアン径（メダイアン径）であり、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の個数又は質量と小さい側の個数又は質量が全粉体のその５０%をしめるときの粒子径である。なお、無機充填材（Ｄ）の平均粒子径（Ｄ５０）は、一般的には湿式レーザー回折・散乱法により測定する

ことができる。

[0080] 本発明の一態様の樹脂組成物において、無機充填材（Ｄ）の含有量は、特に限定されないが、成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）、並びに、任意成分として含有される、非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）及びアレイミド化合物（Ｆ）の合計１００質量部に対し、好ましくは５０～４００質量部であり、より好ましくは８０～３００質量部であり、さらに好ましくは１００～２５０質量部である。

[0081] また、本発明の別態様の樹脂組成物において、無機充填材（Ｄ）の含有量は、特に限定されないが、成分（Ａ）及び成分（Ｇ）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）の合計１００質量部に対し、好ましくは５０～４００質量部であり、より好ましくは８０～３００質量部であり

、さらに好ましくは100～250質量部である。

[0082] 無機充填材(D)の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、難燃性、成形性、ドリル加工性がより向上する傾向にある。

[0083] 無機充填材(D)の分散性、樹脂と無機充填材やガラスクロスとの接着強度を向上させるために、樹脂組成物は、無機充填材(D)に加えて、シランカップリング剤や湿潤分散剤を含んでもよい。

[0084] シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているシランカップリング剤であれば特に限定されないが、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カップリング剤； 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カップリング剤； 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カップリング剤；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カップリング剤；フェニルシラン系カップリング剤などが挙げられる。シランカップリング剤は、1種で、又は2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。

[0085] また、湿潤分散剤としては、特に限定されないが、例えば、ビッグケミージャパン(株)製のDisperbyk(登録商標)-110、111、180、161、BYK(登録商標)-W996、W9010、W903等が挙げられる。また、塗料用に使用されている分散安定剤も使用することができる。

[0086] [非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)]

第1及び第2の実施形態に係る樹脂組成物は、非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)(以下「成分(E)」ともいう。)をさらに含有することが好ましい。樹脂組成物が非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)を含むことにより、硬化性が向上し、また、廃棄時の有害物質の発生を抑制することができる。なお、同様の理由により、樹脂組成物は、リン元素を含む化合物を含まないほうが

好ましい。

[0087] 非ハロゲン系エポキシ樹脂 (E) としては、ハロゲン原子を分子構造に含

まないものであれば特に限定されないが、例えば、下記式 (10) で示され
るフェノールフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、下記式 (11)
(1) で示されるフェノールフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、下記式 (12)
で示されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、下記式 (13) で示
されるアントラキノ型エポキシ樹脂、下記式 (14) 又は下記式 (15)

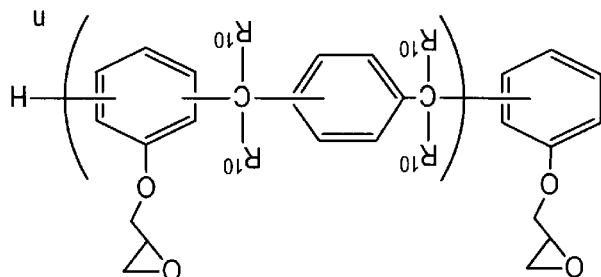
型エポキシ樹脂、ナフトレ型エポキシ樹脂、フェニル型エポキシ樹脂、
ック型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、4官能フェノール
キシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラ
ック型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、4官能フェノール
アラキルノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型
エポキシ樹脂、グリシジルアミン類、グリシジルエステル類、ブタジエンな
どの2重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピ
クロリヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。

[0088] このなかでも、非ハロゲン系エポキシ樹脂 (E) が、下記式 (10) で示

されるフェノールフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、下記式 (11)
で示されるフェノールフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、下記式 (12) で示されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、下記式 (13)
で示されるアントラキノ型エポキシ樹脂、及び下記式 (14) 又は下記式 (15) で示されるポリオキシナフトチレン型エポキシ樹脂
からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、非ハロゲン系エポキシ樹脂 (E) が
、下記式 (13) で示されるアントラキノ型エポキシ樹脂、及び下記式 (14) 又は下記式 (15) で示されるポリオキシナフトチレン型エポキシ樹脂
からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましい。このような非
ハロゲン系エポキシ樹脂 (E) を用いることにより、得られる硬化物の熱膨
張率及び難燃性がより低下する傾向にある。

[0089] 非ハロゲン系エポキシ樹脂 (E) は、1種で、又は2種以上を適宜組み合わせて使用することが可能である。

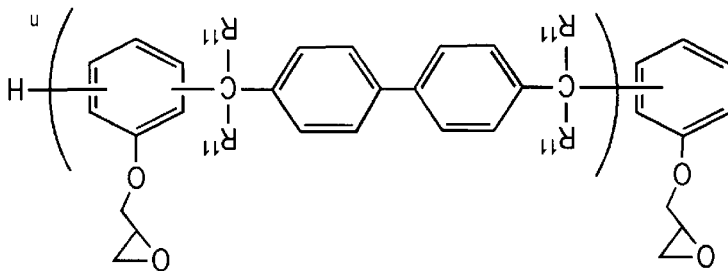
[0090] [化21]



(10)

(式 (10) 中、 R^{10} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式 (10) 中、 n は1以上の整数を示す。 n の上限値は、通常は10であり、好ましくは7である。)

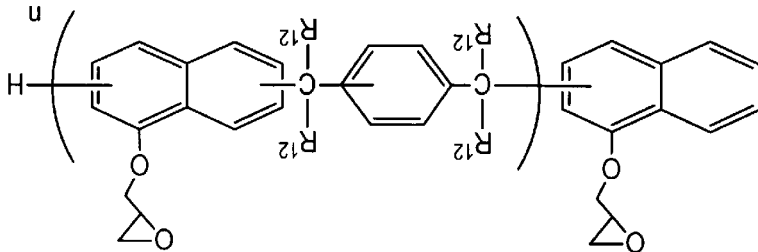
[0091] [化22]



(11)

(式 (11) 中、 R^{11} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式 (11) 中、 n は1以上の整数を示す。 n の上限値は、通常は10であり、好ましくは7である。)

[0092] [化23]

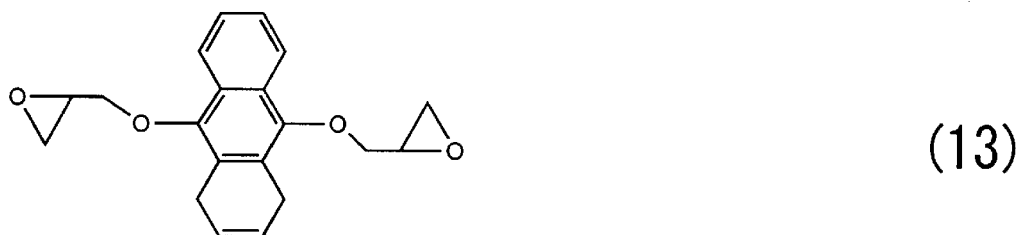


(12)

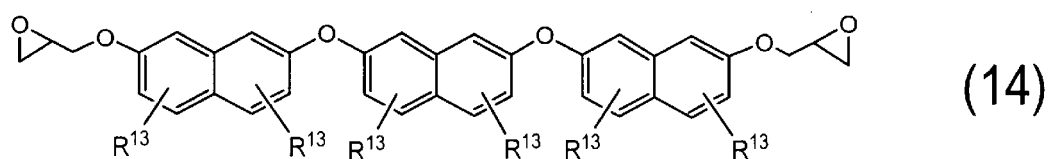
(式 (12) 中、 R^{12} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式 (12) 中、 n は1以上の整数を示す。

す。nの上限値は、通常は10であり、好ましくは7である。)

[0093] [化24]

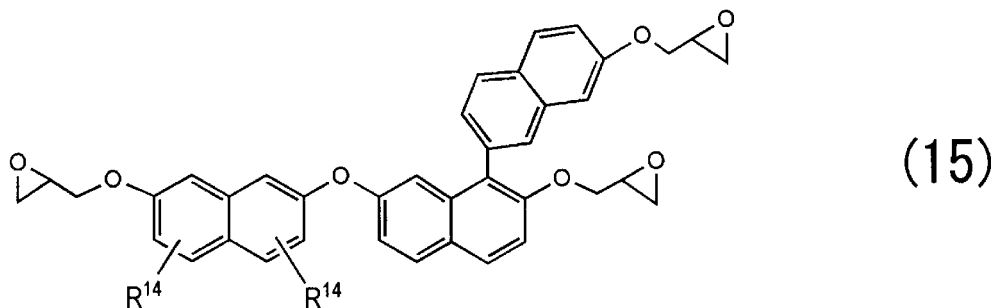


[0094] [化25]



(式(14)中、 R^{13} は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又はアラルキル基を示す。)

[0095] [化26]



(式(15)中、 R^{14} は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又はアラルキル基を示す。)

[0096] 上記式(14)又は式(15)で示されるポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の製品例としては、特に限定されないが、例えば、DIC株式会社製、EXA-7311、EXA-7311-G3、EXA-7311-G4、EXA-7311-G4S、EXA-7311L、HP-6000が挙げられる。

[0097] 本発明の一態様の樹脂組成物において、非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)の含有量は、特に限定されないが、成分(A)、成分(B)及び成分(C)

、並びに、任意成分として含有される、非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）及びマレイミド化合物（F）の合計１００質量部に対し、好ましくは５～６０質量部であり、より好ましくは１０～４０質量部であり、さらに好ましくは１５～４０質量部である。

[0098] また、本発明の別態様の樹脂組成物において、非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の含有量は、特に限定されないが、成分（A）及び成分（G）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の合計１００質量部に対し、好ましくは５～６０質量部であり、より好ましくは１０～４０質量部であり、さらに好ましくは１５～４０質量部である。

[0099] 非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、硬化度、難燃性、ガラス転移温度、及び弾性率がより向上し、吸水率がより低下する傾向にある。

[0100] [その他のエポキシ樹脂]

さらに、樹脂組成物は、求められる用途によりリン含有エポキシ樹脂やハロゲン化エポキシ樹脂も併用することができる。

[0101] リン含有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リン原子含有化合物であれば特に限定されず、例えば、FX-289B、FX-305（新日鐵化学株式会社製）が挙げられる。

[0102] ハロゲン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ハロゲン原子含有化合物であれば特に限定されず、例えば、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などのブROM化エポキシ樹脂が例示される。

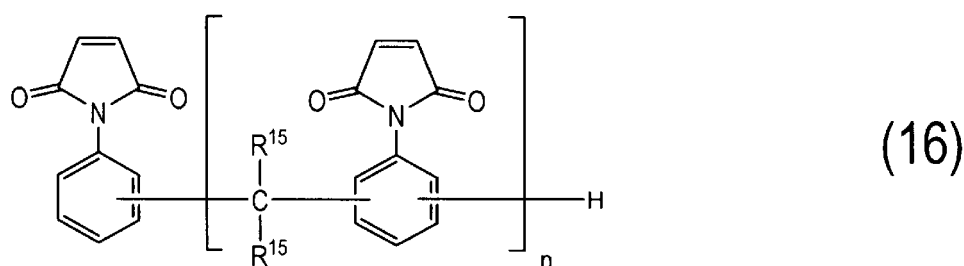
[0103] [マレイミド化合物（F）]

樹脂組成物がマレイミド化合物（F）を含むことにより、耐熱性により優れる傾向にある。

[0104] マレイミド化合物（F）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特に限定されないが、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、及び下記式 (16) で示されるマレイミド化合物；これらマレイミド化合物のプレポリマー；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などが挙げられる。

[0105] [化27]



(式 (16) 中、 R^{15} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、このなかでも水素原子が好ましい。また、式 (16) 中、 n は 1 以上の整数を示す。)

[0106] マレイミド化合物 (F) は、1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0107] このなかでも、マレイミド化合物 (F) が、ビス (4-マレイミドフェニル) メタン、2, 2-ビス {4- (4-マレイミドフェノキシ) -フェニル} プロパン、ビス (3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル) メタン、及び下記式 (16) で示されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる 1 種以上を含むことが好ましく、下記式 (16) で示されるマレイミド化合物を含むことがより好ましい。このようなマレイミド化合物 (F) を用いることにより、耐熱性に優れる傾向にある。

[0108] 本発明の一態様の樹脂組成物において、マレイミド化合物 (F) の含有量は、特に限定されないが、成分 (A)、成分 (B) 及び成分 (C)、並びに、任意成分として含有される、非ハロゲン系エポキシ樹脂 (E) 及びマレイミド化合物 (F) の合計 100 質量部に対し、好ましくは 3~50 質量部で

あり、より好ましくは10～40質量部であり、さらに好ましくは10～35である。

[0109] また、本発明の別態様の樹脂組成物において、マレイミド化合物（F）の含有量は、特に限定されないが、成分（A）及び成分（G）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の合計100質量部に対し、好ましくは3～50質量部であり、より好ましくは10～40質量部であり、さらに好ましくは10～35である。

[0110] マレイミド化合物（F）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、硬化度、難燃性、ガラス転移温度、及び弾性率がより向上し、吸水率がより低下する傾向にある。

[0111] [BT樹脂（G）]

樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物（B）及びマレイミド化合物（F）をプレポリマー化してなるBT樹脂（G）（以下、「BT樹脂（G）」ともいう。）を含む。BT樹脂（G）を含むことにより、耐熱性により優れる。

[0112] BT樹脂（G）は、シアン酸エステル化合物（B）及びマレイミド化合物（F）を無溶剤で又は溶剤中で加熱混合し、プレポリマー化することにより得ることができる。用い得る溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトン、Nメチルピロドリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン等の有機溶剤が挙げられる。

[0113] BT樹脂（G）の原料として用いるシアン酸エステル化合物（B）としては、上述のものと同様のものが挙げられる。このなかでも、BT樹脂（G）の原料として用いるシアン酸エステル化合物（B）が、上記式（6）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、上記式（7）で示されるノボラック型シアン酸エステル、及びビフェニルアラルキル型シアン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、上記式（6）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び上記式（7）で示されるノボラック型シアン酸エステル化合物からなる群よ

り選ばれる少なくとも１種を含むことがより好ましい。このようなシアン酸エステル化合物（Ｂ）を用いることにより、得られる硬化物の、難燃性及び硬化性がより向上し、熱膨張係数がより低下する傾向にある。

[0114] また、ＢＴ樹脂（Ｇ）の原料として用いるマレイミド化合物（Ｆ）としては、上述のものと同様のものが挙げられる。このなかでも、ＢＴ樹脂（Ｇ）の原料として用いるマレイミド化合物（Ｆ）が、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、２，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）－フェニル〕プロパン、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、及び上記式（１６）で示されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、上記式（１６）に例示されるマレイミド化合物を含むことがより好ましい。このようなマレイミド化合物（Ｆ）を用いることにより、耐熱性により優れる傾向にある。

[0115] ＢＴ樹脂（Ｇ）におけるマレイミド化合物（Ｆ）の割合は、ＢＴ樹脂（Ｇ）１００質量％に対し、好ましくは５～７５質量％であり、より好ましくは１０～７０質量％であり、さらに好ましくは２０～６０質量％である。ＢＴ樹脂（Ｇ）におけるマレイミド化合物（Ｆ）の割合が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、ガラス転移温度、難燃性、硬化性がより向上する傾向にある。

[0116] また、ＢＴ樹脂（Ｇ）の数平均分子量は、好ましくは１００～１００，０００であり、より好ましくは２００～５０，０００であり、さらに好ましくは３００～１０，０００である。ＢＴ樹脂（Ｇ）の数平均分子量が上記範囲内であることにより、樹脂組成物のハンドリング性及び硬化性、得られる硬化物のガラス転移温度がより向上する傾向にある。

[0117] 本発明の別態様の樹脂組成物において、ＢＴ樹脂（Ｇ）の含有量は、特に限定されないが、成分（Ａ）及び成分（Ｇ）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）の合計１００質量部に対し、好ましくは２０～８０質量部であり、より好ましくは３０～７０質量部であり、さらに好ましくは４０～６０質量部である。ＢＴ樹脂（Ｇ）の含有量が上記範囲内であ

ることにより、得られる硬化物の、硬化度、難燃性、ガラス転移温度、及び弾性率がより向上し、吸水率がより低下する傾向にある。

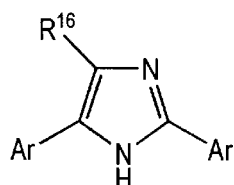
[0118] B T樹脂（G）の製造方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば、シアン酸エステル化合物（B）及びマレイミド化合物（F）を公知の方法により加熱混合して、プレポリマー化する方法が挙げられる。

[0119] [イミダゾール化合物（H）]

樹脂組成物は、イミダゾール化合物（H）をさらに含んでもよい。イミダゾール化合物（H）は硬化促進の作用を有する。また、イミダゾール化合物（H）を用いることにより、得られる硬化物のガラス転移温度がより向上する傾向にある。

[0120] イミダゾール化合物（H）としては、特に限定されないが、例えば、式（17）で表されるイミダゾール化合物、及び2-エチル-4-メチルイミダゾールが挙げられる。

[化28]



(17)

（式（17）中、Arは、各々独立に、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラセン基、又は、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、若しくはアントラセン基の水酸基変性物を示し、R¹⁶は水素原子、アルキル基、アルキル基の水酸基変性物、又はアリール基を示す。）

[0121] Arは、各々独立に、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラセン基又はその水酸基変性物である。このなかでも、フェニル基が好ましい。

[0122] R¹⁶は、水素原子、アルキル基又はその水酸基変性物、フェニル基等のアリール基である。このなかでも、Ar、R¹⁶ともにフェニル基であることが

好ましい。

[0123] イミダゾール化合物（H）としては、特に限定されないが、例えば、2，4，5-トリフェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾールが好ましい。このようなイミダゾール化合物（H）を用いることにより、硬化性がより向上し、硬化物のガラス転移温度がより向上する傾向にある。

[0124] 本発明の一態様の樹脂組成物において、イミダゾール化合物の含有量は、特に限定されないが、成分（A）、成分（B）及び成分（C）、並びに、任意成分として含有される、非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）及びマレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、好ましくは0.01～10質量部であり、より好ましくは0.1～5質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部である。

[0125] また、本発明の他態様の樹脂組成物において、特に限定されないが、成分（A）及び成分（G）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）の合計100質量部に対し、好ましくは0.01～10質量部であり、より好ましくは0.1～5質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部である。

[0126] イミダゾール化合物の含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、硬化度、ガラス転移温度、及び弾性率がより向上し、吸水率がより低下する傾向にある。

[0127] 〔他の硬化促進剤〕

また、樹脂組成物は、必要に応じて、前記イミダゾール化合物以外の他の硬化促進剤を含んでもよい。このような硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーフタレート等で例示される有機過酸化物；アゾビスニトリル当のアゾ化合物；N，N-ジメチルベンジルアミン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジメチルトルイジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、ト

リエタノールアミン、トリエチレンジアミン、チトラメチルグタジジアミン、
 N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類；フェノール、キシレノール、
 クレゾール、レゾルシン、カチコールなどのフェノール類；ナフチン酸鉛、
 ステアリン酸鉛、ナフチン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ジブ
 チル錫マレート、ナフチン酸マナガン、ナフチン酸コバルト、アセチルアセ
 トン鉄などの有機金属塩；これらの有機金属塩をフェノール、ビスフェノール
 などの水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アル
 ミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、
 アルキル錫オキサイドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

[0128] [シリコーンパウダー]

樹脂組成物は、必要に応じて、シリコーンパウダーを含んでもよい。シリ
 コーンパウダーは燃焼時間を遅らせ、難燃効果を高める難燃助剤としての作
 用がある。また、硬度が低いシリコーンパウダーを含むことにより、得られ
 る硬化物のトリル加工性がより向上する傾向にある。

[0129] シリコーンパウダーとしては、特に限定されないが、例えば、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を微粉末化し
 たもの、ビニル基含有ジメチルポリシロキサンとメチルハイドロジェンポリシ
 ロキサンとの付加重合物を微粉末化したもの、ビニル基含有ジメチルポリシ
 ロキサンとメチルハイドロジェンポリシロキサンとの付加重合物による微粉末
 の表面に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
 キサンを被覆させたもの、無機担持体表面に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を被覆させたもの等が挙げられる。

[0130] シリコーンパウダーの平均粒子径 (D50) は特に限定されないが、分散
 性を考慮すると平均粒子径 (D50) が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。
 なお、シリコーンパウダーの平均粒子径 (D50) は、無機充填材 (D
 の平均粒子径 (D50) の測定方法と同様の方法で測定することができる。

[0131] 本発明の一態様の樹脂組成物において、任意成分として含有されるシリコ

ーンパウダーの含有量は、特に限定されないが、成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）、並びに、任意成分として含有される、非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）及びマレイミド化合物（Ｆ）の合計１００質量部に対し、好ましくは３～１２０質量部であり、より好ましくは５～８０質量部であり、さらに好ましくは１０～６０である。

[0132] また、本発明の別態様の樹脂組成物において、特に限定されないが、成分（Ａ）及び成分（Ｇ）、任意成分として含有される非ハロゲン系エポキシ樹脂（Ｅ）の合計１００質量部に対し、好ましくは３～１２０質量部であり、より好ましくは５～８０質量部であり、さらに好ましくは１０～６０である。

[0133] シリコンパウダーの含有量が上記範囲内であることにより、得られる硬化物の、難燃性、ドリル加工性、及び成形性がより向上する傾向にある。

[0134] [溶剤]

さらに、樹脂組成物は、必要に応じて、溶剤を含んでもよい。溶剤を含むことにより、樹脂組成物の調製時における粘度が下がり、ハンドリング性が向上するとともに、樹脂組成物のガラスクロス等の基材への含浸性がより向上する傾向にある。

[0135] 溶剤としては、成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び／又は成分（Ｃ）の混合物、又は成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の混合物を溶解可能なものであれば、特に限定されない。その具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；プロピレングリコールメチルエーテル及びそのアセテートなどが挙げられる。溶剤は、１種を単独で又は２種以上を適宜組み合わせて使用することができる。

[0136] [樹脂組成物の製造方法]

樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されず常法にしたがって調製することができ、例えば、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、及び成分（Ｄ）などを順次溶剤に配合し、十分に攪拌することで本実施形態の樹脂組成物を容易に調

製することができる。これにより、成分（Ａ）と、成分（Ｂ）及び／又は成分（Ｃ）と、成分（Ｄ）と、上述したその他の任意成分とを均一に含有する樹脂組成物、又は成分（Ａ）と、成分（Ｇ）と、成分（Ｄ）と、上述したその他の任意成分とを均一に含有する樹脂組成物が得られる。

[0137] 本実施形態の樹脂組成物の調製時において、必要に応じて有機溶剤を使用することができる。有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、成分（Ａ）と、成分（Ｂ）及び／又は成分（Ｃ）との混合物、又は成分（Ａ）と、成分（Ｇ）との混合物を溶解可能なものが挙げられる。その具体例としては、樹脂組成物に含まれる溶剤と同様のものが挙げられる。

[0138] なお、樹脂組成物の調製時に、各成分を均一に溶解或いは分散させるための公知の処理（攪拌、混合、混練処理など）を行うことができる。例えば、樹脂組成物中の無機充填材（Ｄ）を均一に分散させるため、適切な攪拌能力を有する攪拌機を付設した攪拌槽を用いて攪拌分散処理を行うことができる。上記の攪拌、混合、混練処理は、例えば、ボールミル、ビーズミルなどの混合を目的とした装置、又は、公転・自転型の混合装置などの公知の装置を用いて適宜行うことができる。

[0139] [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樹脂組成物と、を有する。本実施形態に係るプリプレグは、難燃性、耐熱性、及びドリル加工性に優れ、熱膨張率が低いものとなる。プリプレグの製造方法としては、特に限定されず従来公知の方法が挙げられ、例えば、樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、１００～２００℃の乾燥機中で１～３０分加熱するなどして半硬化（Ｂステージ化）させる方法が挙げられる。

[0140] なお、樹脂組成物（無機充填剤を含む。）の含有量は、プリプレグ１００質量％に対して、好ましくは３０～９０質量％であり、より好ましくは３５～８０質量％であり、さらに好ましくは４０～７５質量％である。樹脂組成物の含有量が上記範囲内であることにより、成形性、熱膨張率により優れる傾向にある。

- [0141] 基材としては、特に限定されるものではなく、各種プリント配線板材料に用いられている公知の基材を、目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。このような基材としては、例えば、Eガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス、球状ガラス、NEガラス、Tガラス等のガラス繊維、クォーツ等のガラス以外の無機繊維；ポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン株式会社製）、コポリパラフェニレン・3, 4' オキシジフェニレン・テレフタラミド（テクノーラ（登録商標）、帝人テクノプロダクツ株式会社製）等の全芳香族ポリアミド；2, 6-ヒドロキシナフトエ酸・パラヒドロキシ安息香酸（ベクトラン（登録商標）、株式会社クラレ製）等のポリエステル；ポリパラフェニレンベンズオキサゾール（ザイロン（登録商標）、東洋紡績株式会社製）、ポリイミドなどの有機繊維が挙げられる。
- [0142] このなかでも、基材が、Eガラスクロス、Tガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス、及び有機繊維からなる群より選ばれる一種以上を含むことが好ましい。このような基材を用いることにより、熱膨張性がより低下する傾向にある。
- [0143] これら基材は1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。
- [0144] 基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、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。織布としては、特に限定されないが、例えば、平織り布、ななこ織り布、綾織り布等の公知のものを目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができ、これらを開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。
- [0145] 基材の厚さは、特に限定されないが、通常は0.01～0.3mm程度のものが好適に用いられる。とりわけ、強度と吸水性の観点から、基材は、厚み200μm以下、質量250g/m²以下のガラス織布が好ましく、Eガラスのガラス繊維からなるガラス織布がより好ましい。

[0146] 〔積層板〕

本実施形態の積層板は、上記プリプレグからなる層を1層以上含む。本実施形態の積層板は、難燃性、耐熱性、及びドリル加工性に優れ、熱膨張率が低いものとなる。積層板は、プリプレグと、他層とを組み合わせることで積層成形することにより、得ることができる。他層としては、特に限定されないが、例えば、別途作製した内層用の配線板が挙げられる。

[0147] 〔金属箔張積層板〕

本実施形態の金属箔張積層板は、上記プリプレグと、該プリプレグ上に積層された金属箔と、を含む。本実施形態の金属箔張積層板は、成形性、難燃性、耐熱性、及びドリル加工性に優れ、熱膨張率が低く、そのような性能が要求される半導体パッケージ用プリント配線板として、殊に有効に用いることができる。本実施形態の金属箔張積層板は、上述のプリプレグを少なくとも1枚以上重ね、その片面もしくは両面に金属箔を配して積層成形することにより、得ることができる。具体的には、前述のプリプレグを1枚あるいは複数枚以上を重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅やアルミニウムなどの金属箔を配置した構成とし、これを必要に応じて積層成形することにより、本実施形態の金属箔張積層板を作製することができる。

[0148] ここで使用する金属箔は、プリント配線板材料に用いられるものであれば、特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔などの公知の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚みは、特に限定されないが、好ましくは $2 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2 \sim 35 \mu\text{m}$ である。

[0149] 金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件についても、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができる。

[0150] また、成形温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、成形圧力は面圧 $2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間は $0.05 \sim 5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で後硬化を行うこともできる。また、本実

施形態のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、金属箔張積層板とすることも可能である。

[0151] 本実施形態の金属箔張積層板は、所定の配線パターンを有する金属箔を有することにより、プリント配線板として好適に用いることができる。

[0152] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含み、絶縁層が、第1又は第2の実施形態に係る樹脂組成物を含む。本実施形態に係るプリント配線板は、難燃性、耐熱性、及びドリル加工性に優れ、熱膨張率が低いものとなる。

[0153] 絶縁層としては、本実施形態の樹脂組成物を含む層であれば特に限定されないが、例えば、本実施形態のプリプレグが挙げられる。

[0154] 導体層としては、特に限定されないが、例えば、金属箔張積層板の金属箔からなる層が挙げられる。

[0155] 本実施形態のプリント配線板は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、本実施形態の銅張積層板等の金属箔張積層板を用意する。金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。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本実施形態のプリプレグを所要枚数重ね、更にその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、更に外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成し、プリント配線板が製造される。

実施例

[0156] 以下に実施例、及び比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本

発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

[0157] [合成例 1 エポキシシリコーン樹脂 A 1 の合成]

ポリシロキサンとして、XF42-C3294（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；一般式（1）において、 R^1 がメチル基、 n が8、 R^2 が一般式（2）で示され、 l の平均が1.5であるアルコール性水酸基を両末端に有する直鎖ポリジメチルシロキサン化合物：アルコール性水酸基当量480 g/mol）887質量部、及び酸無水物成分としてヘキサヒドロ無水フタル酸285質量部を使用した。

[0158] 上記原料を、攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した3 Lのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら160℃に昇温した。160℃に到達した後攪拌を4時間続けて両末端にカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）（両末端にカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン）を合成した。

[0159] 次に、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）に、環状エポキシ樹脂（b）である3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（エポキシ当量130 g/eq.）1491質量部をセパラブルフラスコ内に投入した。このとき、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）のヘミエステル基のカルボキシル基に対して、環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基は4.7当量とした。次に、反応触媒として、テトラエチルアンモニウムクロリドの4%酢酸溶液を、0.9質量部セパラブルフラスコ内に滴下し、170℃の反応温度で5時間反応を行った。サンプリングを行い、酸価測定によりカルボキシル基が消失していることを確認後、150メッシュの金網を用いて反応混合液中の樹脂をろ過した。このようにして、エポキシシリコーン樹脂A1を2450質量部得た。得られた樹脂のエポキシ当量は298 g/eq.、室温（25℃）における粘度は4.8 Pa·sであった。

[0160] なお、エポキシシリコーン樹脂A1のエポキシ当量はJIS K7236：2001に準じて滴定により測定した。また、エポキシシリコーン樹脂A1

の室温（25℃）における粘度はJIS Z 8803に準じてB型粘度計により測定した。以下、エポキシ当量及び粘度の測定方法としては同様の手法を用いた。

[0161] [合成例2 エポキシシリコーン樹脂A2の合成]

ポリシロキサン（XF42-C3294）47質量部、アルコール化合物として水素化ビスフェノールA（アルコール性水酸基当量120g/mol）12質量部、酸無水物としてヘキサヒドロ無水フタル酸31質量部を使用した。ポリシロキサン／アルコール化合物のモル比は1であり、ポリシロキサンとアルコール化合物の合計1モルに対して、酸無水物は2モルである。

[0162] 上記原料を、攪拌モーター、還流冷却管、窒素ラインを装着した300mLのセパラブルフラスコに投入し、攪拌しながら160℃に昇温した。160℃に到達した後攪拌を4時間続けて直鎖ポリシロキサン（a）（両末端にカルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン）を合成した。

[0163] 次に、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）を含む上記反応混合物に、環状エポキシ樹脂（b）であるトリグリシジルイソシアヌレート（エポキシ当量100g/eq.）93質量部をセパラブルフラスコ内に投入した。このとき、カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）のヘミエステル基のカルボキシル基に対して、環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基は4.7当量とした。次に、反応触媒として、テトラエチルアンモニウムクロリドの4%酢酸溶液を、0.9質量部滴下し、170℃の反応温度で5時間反応を行った。サンプリングを行い、酸価測定によりカルボキシル基が消失していることを確認後、150メッシュの金網を用いて反応混合液中の樹脂をろ過した。このようにして、エポキシシリコーン樹脂A2を160質量部得た。得られた樹脂のエポキシ当量は249g/eq.、軟化点が55℃の固形状樹脂であり、150℃の粘度は0.37Pa・sであった。

[0164] [合成例3 シアン酸エステル化合物B1の合成]

温度計、攪拌器、滴下漏斗及び還流冷却器を取りつけた反応器を予めブラ

インにより0～5℃に冷却しておき、そこへ塩化シアン7.47g (0.122mol)、35%塩酸9.75g (0.0935mol)、水76mL、及び塩化メチレン44mLを仕込んだ。

[0165] この反応器内の温度を-5～+5℃、pHを1以下に保ちながら、攪拌下、上記式(8)におけるR⁸がすべて水素原子である α -ナフトールアラルキル型フェノール樹脂(SN485、OH基当量：214g/eq. 軟化点：86℃、新日鐵化学(株)製)20g (0.0935mol)、及びトリエチルアミン14.16g (0.14mol)を塩化メチレン92mLに溶解した溶液を滴下漏斗により1時間かけて滴下し、滴下終了後、更にトリエチルアミン4.72g (0.047mol)を15分間かけて滴下した。

[0166] 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100mLで2回洗浄した後、エバポレーターにより減圧下で塩化メチレンを留去し、最終的に80℃で1時間濃縮乾固させて、シアン酸エステル化合物B1(α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂、シアネート当量：261g/eq.)23.5gを得た。

[0167] [合成例4 BT樹脂G1の合成]

合成例3で作製したシアン酸エステル化合物B1(シアネート当量：261g/eq.)36質量部と、式(16)におけるR¹⁵がすべて水素原子であり、nが2～3であるマレイミド化合物(BMI-2300、大和化成工業(株)製)24質量部をジメチルアセトアミドに溶解し、150℃で攪拌しながら反応させ、BT樹脂G1を得た。

[0168] [合成例5 BT樹脂G2の合成]

合成例3で作製したシアン酸エステル化合物B1(シアネート当量：261g/eq.)30質量部とマレイミド化合物(BMI-2300)30質量部をジメチルアセトアミドに溶解し、150℃で攪拌しながら反応させ、BT樹脂G2を得た。

[0169] [実施例及び比較例で用いた成分]

以下、実施例及び比較例で用いた成分を列記する。

[0170] エポキシシリコーン樹脂 (A)

エポキシシリコーン樹脂 A 1 : 合成例 1 で作製したエポキシシリコーン樹脂 (エポキシ当量 : 298 g / eq.、室温 (25℃) における粘度 : 4.8 Pa · s)

エポキシシリコーン樹脂 A 2 : 合成例 2 で作製したエポキシシリコーン樹脂 (エポキシ当量 : 249 g / eq.、軟化点 : 55℃、150℃における粘度 : 0.37 Pa · s)

[0171] シアン酸エステル化合物 (B)

シアン酸エステル化合物 B 1 : 合成例 3 で作製したシアン酸エステル化合物 (シアネート当量 : 261 g / eq.)

シアン酸エステル化合物 B 2 : 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、三菱ガス化学 (株) 製、シアネート当量 : 139 g / eq.)

シアン酸エステル化合物 B 3 : 式 (7) における R⁷ がすべて水素原子であるノボラック型シアン酸エステル化合物 (プリマセット (登録商標) PT-30、ロンザジャパン (株) 製、シアネート当量 : 124 g / eq.)

[0172] フェノール樹脂 (C)

フェノール樹脂 C 1 : ナフタレン型フェノール樹脂 (EPICLON EXB-9500、DIC (株) 製、水酸基当量 : 153 g / eq.)

フェノール樹脂 C 2 : 式 (9) における R⁹ がすべて水素原子であるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂 (KAYAHARD (登録商標) GPH-103、日本化薬 (株) 製、水酸基当量 : 231 g / eq.)

フェノール樹脂 C 3 : 式 (8) における R⁸ がすべて水素原子であるナフトールアラルキル型フェノール樹脂 (SN-495、新日鐵化学 (株) 製、水酸基当量 : 236 g / eq.)

フェノール樹脂 C 4 : アミノトリアジンノボラック型フェノール樹脂 (PHENOLITE LA-3018-50P、DIC (株) 製、水酸基当量 : 151 g / eq.)

[0173] 無機充填剤 (D)

無機充填剤 D 1 : 球状溶融シリカ (SC 2500-SQ、粒径 : 0.5 μ m、アドマテックス (株) 製)

[0174] 非ハロゲン系エポキシ樹脂 (E)

非ハロゲン系エポキシ樹脂 E 1 : 式 (11) における R^{11} がすべて水素原子である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、日本化薬 (株) 製、エポキシ当量 : 320 g/eq.)

非ハロゲン系エポキシ樹脂 E 2 : ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂 (HP-6000、DIC (株) 製、エポキシ当量 : 250 g/eq.)

非ハロゲン系エポキシ樹脂 E 3 : 式 (10) における R^{10} がすべて水素原子であるフェノールフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂 (NC-2000-L、日本化薬 (株) 製、エポキシ当量 : 226 g/eq.)

[0175] マレイミド化合物 (F)

マレイミド化合物 F 1 : 式 (16) における R^{15} がすべて水素原子であり、 n が 2~3 であるマレイミド化合物 (BMI-2300、大和化成工業 (株) 製)

マレイミド化合物 F 2 : 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 (株) 製)

[0176] BT 樹脂 (G)

BT 樹脂 G 1 : 合成例 4 で作製した BT 樹脂

BT 樹脂 G 2 : 合成例 5 で作製した BT 樹脂

[0177] イミダゾール化合物 (H)

イミダゾール化合物 H 1 : 2-エチル-4-メチルイミダゾール (2E4MZ、四国化成工業 (株) 製)

イミダゾール化合物 H 2 : 式 (17) における R^{16} 及び A_r がフェニル基である 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール (和光純薬工業 (株) 製)

[0178] シランカップリング剤

シランカップリング剤 I 1 : Z-6040 (東レ・ダウコーティング (株)

）製、エポキシシラン系カップリング剤）

[0179] 湿潤分散剤

湿潤分散剤 J 1（Disperbyk（登録商標）-161、ビッグケミー
ージャパン（株）製）

湿潤分散剤 J 2（Disperbyk（登録商標）-111、ビッグケミー
ージャパン（株）製）

[0180] シリコンパウダー

シリコンパウダー K 1：シリコンレジンで表面を被覆したシリコン
ゴムパウダー（シリコン複合パウダー KMP-600、信越化学工業（株）
）製）

[0181] 〔実施例 1〕

合成例 1 で得られたエポキシシリコン樹脂 A 1 を 17 質量部、上記式（
11）における R¹¹ がすべて水素原子である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）製）を 32 質量部、上記式（8）における R⁸ がすべて水
素原子であるナフトールアラルキル型フェノール樹脂（SN-495、新日
鐵化学（株）製、水酸基当量：236 g/eq.）を 36 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（株）製）を 15 質量部、シランカップリング剤（東レ・ダ
ウコーティング（株）製）5 質量部、湿潤分散剤 1（Disperbyk（
登録商標）-161、ビッグケミーージャパン（株）製）を 1 質量部、球状溶
融シリカ（SC2500-SQ、粒径：0.5 μm、アドマテックス（株）
製）を 150 質量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ、
四国化成工業（株）製）0.02 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 T ガラス織布に含浸塗
工し、140℃で 3 分間加熱乾燥して、樹脂含有量 46 質量%のプリプレグ
を得た。

[0182] 〔実施例 2〕

合成例 1 で得られたエポキシシリコーン樹脂 A 1 を 17 質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂 (HP-6000) を 27 質量部、上記式 (9) における R⁹ がすべて水素原子であるビスフェニルアラルキル型フェノール樹脂 (KAYAHARD (登録商標) GPH-103、日本化薬 (株) 製、水酸基当量: 231 g/eq.) を 18 質量部、ナフタレン型フェノール樹脂 (EPICLON EXB-9500、DIC (株) 製、水酸基当量: 153 g/eq.) を 18 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) 製) を 3 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) を 17 質量部、シランカップリング剤 (Z6040、東レ・ダウコーティング (株) 製) を 5 質量部、湿潤分散剤 1 (Disperbyk (登録商標) -161) を 1 質量部、球状溶融シリカ (SC2500-SQ) を 150 質量部、イミダゾール (2E4MZ、四国化成工業 (株) 製) を 0.02 質量部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 T ガラス織布に含浸塗工し、140℃で3分間加熱乾燥して、樹脂含有量 46 質量% のプリプレグを得た。

[0183] [実施例 3]

エポキシシリコーン樹脂 A 1 の代わりに合成例 2 で得られたエポキシシリコーン樹脂 A 2 を 17 質量部使用した以外は実施例 2 と同様にしてプリプレグを得た。

[0184] [実施例 4]

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) の代わりにマレイミド化合物 (BMI-2300) を 17 質量部使用した以外は実施例 2 と同様にしてプリプレグを得た。

[0185] [実施例 5]

エポキシシリコーン樹脂 A 1 を 17 質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂 (HP-6000) を 43 質量部、合成例 3 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（シアネート当量：261 g/eq.）を40質量部、シランカップリング剤（Z6040）を5質量部、湿潤分散剤1（Disperbyk（登録商標）-161）を1質量部、湿潤分散剤2（Disperbyk（登録商標）-111、ビッグケミージャパン（株）製）2質量部、球状溶融シリカ（SC2500-SQ）を200質量部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Tガラス織布に含浸塗工し、140℃で3分間加熱乾燥して、樹脂含有量46質量%のプリプレグを得た。

[0186] 〔実施例6〕

α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂の代わりに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（株）製）を40質量部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。

[0187] 〔実施例7〕

α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂の代わりに上記式（7）におけるR⁷がすべて水素原子であるノボラック型シアン酸エステル樹脂（プリマセットPT-30、ロンザジャパン（株）製、シアネート当量：124 g/eq.）を40質量部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。

[0188] 〔実施例8〕

実施例1で使用したエポキシシリコーン樹脂A1を17質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（HP-6000）を21質量部、合成例3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（シアネート当量：261 g/eq.）を36質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）を26質量部、シランカップリング剤（Z6040）を5質量部、湿潤分散剤1（Disperbyk（登録商標）-161）を1質量部、湿潤分散剤2（Disperbyk（登録商標）-111）を2質量部、球状溶融シリカ（SC2500-SQ）を180質量部、シリコーンレジンで表面を

被覆したシリコンゴムパウダー（シリコン複合パウダーKMP-600、信越化学工業（株）製）25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Tガラス織布に含浸塗工し、140℃で3分間加熱乾燥して、樹脂含有量46質量%のプリプレグを得た。

[0189] [実施例9]

実施例1で使用したエポキシシリコン樹脂A1を17質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（HP-6000）を21質量部、合成例3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（シアネート当量：261g/eq.）を36質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）を26質量部、シランカップリング剤（Z6040）を5質量部、湿潤分散剤1（disperbyk-161）を1質量部、湿潤分散剤2（disperbyk-111）を2質量部、球状溶融シリカ（SC2500-SQ）を200質量部、上記式（17）における R^{16} 及び A_r がフェニル基である2,4,5-トリフェニルイミダゾール（和光純薬工業（株）製）を1質量部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Tガラス織布に含浸塗工し、140℃で3分間加熱乾燥して、樹脂含有量46質量%のプリプレグを得た。

[0190] [実施例10]

マレイミド化合物（BMI-2300）の代わりにビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン（BMI-70）を26質量部使用した実施例9と同様にしてプリプレグを得た。

[0191] [実施例11]

エポキシシリコン樹脂A1を10質量部、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（HP-6000）を28質量部とした以外は実施例9と同様にしてプリプレグを得た。

[0192] [実施例12]

エポキシシリコン樹脂A1を20質量部、ポリオキシナフチレン型エポ

キシ樹脂（HP-6000）を18質量部とした以外は実施例9と同様にしてプリプレグを得た。

[0193] 〔実施例13〕

ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりに実施例1で使用した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）を21質量部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。

[0194] 〔実施例14〕

エポキシシリコーン樹脂A1の代わりに合成例2で得られたエポキシシリコーン樹脂A2を17質量部使用した以外は実施例13と同様にしてプリプレグを得た。

[0195] 〔実施例15〕

ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂の代わりに上記式（10）におけるR¹⁰がすべて水素原子であるフェノールフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂（NC-2000-L，エポキシ当量：226g/eq.、日本化薬（株）製）を21質量部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。

[0196] 〔実施例16〕

さらに2-エチル-4-メチルイミダゾール（2E4MZ）を0.01質量部加えた以外は実施例9と同様にしてプリプレグを得た。

[0197] 〔実施例17〕

エポキシシリコーン樹脂A1の代わりに合成例2で得られたエポキシシリコーン樹脂A2を17質量部使用した以外は実施例16と同様にしてプリプレグを得た。

[0198] 〔実施例18〕

合成例3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（シアネート当量：261g/eq.）を18質量部、マレイミド化合物（BMI-2300）を13質量部とし、合成例4で得られたBT樹脂G1（BT樹脂）を31質量部加えた以外は実施例9と同様にしてプリプレグを得た。

。

[0199] [実施例 19]

合成例 3 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及びマレイミド化合物を使用せず、合成例 4 で得られた BT 樹脂 G 1 を 62 質量部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。

[0200] [実施例 20]

エポキシシリコーン樹脂 A 1 の代わりに合成例 2 で得られたエポキシシリコーン樹脂 A 2 を 17 質量部使用した以外は実施例 19 と同様にしてプリプレグを得た。

[0201] [実施例 21]

合成例 3 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及びマレイミド化合物を使用せず、合成例 5 で得られた BT 樹脂 G 2 を 62 質量部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。

[0202] [実施例 22]

エポキシシリコーン樹脂 A 1 の代わりに合成例 2 で得られたエポキシシリコーン樹脂 A 2 を 17 質量部使用した以外は実施例 21 と同様にしてプリプレグを得た。

[0203] [実施例 23]

合成例 4 で得られた BT 樹脂 G 1 を 59 質量部とし、さらにナフトールアラルキル型フェノール樹脂 (SN-495) を 3 質量部使用した以外は実施例 19 と同様にしてプリプレグを得た。

[0204] [実施例 24]

ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂 (HP-6000) を 19 質量部、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル樹脂 (シアネート当量: 261 g/eq.) を 32 質量部、マレイミド化合物 (BMI-2300) を 32 質量部、湿潤分散剤 2 (Disperbyk (登録商標)-111) を 3 質量部、球状溶融シリカ (SC2500-SQ) を 250 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)を50質量部とした以外は実施例8と同様にしてプリプレグを得た。

[0205] [実施例25]

エポキシシリコーン樹脂A1の代わりに合成例2で得られたエポキシシリコーン樹脂A2を17質量部使用した以外は実施例24と同様にしてプリプレグを得た。

[0206] [実施例26]

Tガラス織布の代わりに厚さ0.1mmのQガラス織布に含浸塗工した以外は実施例4と同様にしてプリプレグを得た。

[0207] [実施例27]

Eガラス織布の代わりに有機織布（テクノーラ、帝人テクノプロダクツ（株）製）に含浸塗工した以外は実施例4と同様にしてプリプレグを得た。

[0208] [実施例28]

Tガラス織布の代わりに厚さ0.1mmのQガラス織布に含浸塗工した以外は実施例24と同様にしてプリプレグを得た。

[0209] [実施例29]

Eガラス織布の代わりに有機織布（テクノーラ、帝人テクノプロダクツ（株）製）に含浸塗工した以外は実施例24と同様にしてプリプレグを得た。

[0210] [比較例1]

エポキシシリコーン樹脂A1を使用せず、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（HP-6000）を44質量部にした以外は実施例2と同様にしてプリプレグを得た。

[0211] [比較例2]

エポキシシリコーン樹脂A1を使用せず、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（HP-6000）を38質量部にした以外は実施例11と同様にしてプリプレグを得た。

[0212] [比較例3]

エポキシシリコーン樹脂A1を使用せず、ポリオキシナフチレン型エポキシ

シ樹脂（HP-6000）を38質量部にした以外は実施例19と同様にしてプリプレグを得た。

[0213] [比較例4]

エポキシシリコン樹脂A2を使用せず、ポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂（HP-6000）を38質量部にした以外は実施例21と同様にしてプリプレグを得た。

[0214] [比較例5]

球状熔融シリカを250質量部にした以外は比較例1と同様にしてプリプレグを得た。

[0215] [金属箔張積層板の作製]

実施例1～29及び比較例1～5で得られたプリプレグを、それぞれ2枚重ね、重ねられたプリプレグの上下に12 μ m厚の電解銅箔（3EC-111、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力30kgf/cm²、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.2mmの銅張積層板1を得た。

[0216] 得られた銅張積層板1を用いて、成形性、耐熱性、及び面方向の熱膨張率の評価を下記方法にて行った結果を表1、表2に示す。

[0217] また、実施例1～3、比較例1、5で得られたプリプレグを、それぞれ4枚重ね、重ねられたプリプレグの上下に12 μ m厚の電解銅箔（3EC-111、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力30kgf/cm²、温度220℃で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.4mmの銅張積層板2を得た。

[0218] 得られた銅張積層板2を用いて、ドリル加工性の評価を下記方法にて行った結果を表3に示す。

[0219] [金属箔張積層板の物性評価方法]

成形性、耐熱性、面方向の熱膨張率、及びドリル加工性の評価は下記方法にて行った。

[0220] (成形性)

銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去したのちに、表面を観察した。
ボイドの有無に基づいて下記評価基準で成形性を評価した。

○：ボイドなし

×：ボイドあり

[0221] (耐熱性)

銅張積層板を260℃、又は、288℃に保たれた半田の上に浮かべ、デ
ラミネーション（層間剥離）が発生するまでの時間（min）を評価した。

[0222] (面方向の熱膨張率)

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

[0223] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	260℃	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	288℃	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
熱膨張率		4.8	4.9	4.9	4.8	3.6	3.8	3.7	3.1
		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	260℃	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	288℃	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
熱膨張率		3.6	3.7	4.2	3.3	4.0	3.9	3.9	3.7
		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	260℃	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
	288℃	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
熱膨張率		3.7	3.5	3.7	3.7	3.6	3.9	3.5	2.8
		実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29			
成形性		○	○	○	○	○			
耐熱性	260℃	>30	>30	>30	>30	>30			
	288℃	>30	>30	>30	>30	>30			
熱膨張率		2.7	2.4	3.1	1.7	1.5			

成形性 ○：ボイド無し ×：ボイドあり

単位 耐熱性：min 熱膨張率：ppm/℃

[0224] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
成形性		○	○	○	○	○
耐熱性	260℃	>30	>30	>30	>30	>30
	288℃	>30	>30	>30	>30	>30
熱膨張率		6.2	6.6	5.4	5.5	4.8

成形性 ○：ボイド無し ×：ボイドあり

単位 耐熱性：min 熱膨張率：ppm/℃

[0225] (ドリル加工性)

実施例1～3、比較例1、5についてドリル加工性を評価した。結果を表3に示す。ドリル加工性評価は、ドリルビット折損ヒット数、孔位置精度を下記のドリル加工条件で評価した。

(ドリル加工条件)

加工機 : 日立ビアメカニクス(株)製 ND-1 V212

重ね数 : 銅張積層板4枚

エントリーシート : 三菱瓦斯化学(株)製 LE400

バックアップボード : 利昌工業(株)製 PS-1160D

ドリルビット : ユニオンツール(株)製 MD MC 0.18 x 3.3 L508A)

回転数 : 200krpm

送り速度 : 2.0m/min

ヒット数 : 3000

[0226] [表3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 6	比較例 1	比較例 5
ビット折損	>3000	>3000	>3000	>3000	1426
孔位置精度	48	51	49	55	—

なお、表3中、ビット折損孔数は統計孔数をカウントしたものである。また

、孔位置精度は、積層体の最下板の裏面における孔位置と指定座標との位置ズレ量を測定し、ドリル１本分当たりの加工孔に対して位置ズレ量を全数測定し、その平均値と標準偏差（ σ ）を計算し、位置ズレ量の平均値＋３ σ を算出し、その３ σ の値で示した。

[0227] 本出願は、２０１２年１０月１９日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願２０１２－２３１６３１）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

[0228] 樹脂組成物の樹脂組成物は、高度な難燃性、低熱膨張率、かつ、高耐熱・高信頼性、ドリル加工性を要求される半導体プラスチックパッケージ用の材料として産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物（b）とを、前記直鎖ポリシロキサン（a）のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるエポキシシリコーン樹脂（A）、

シアン酸エステル化合物（B）及び／又はフェノール樹脂（C）、並びに

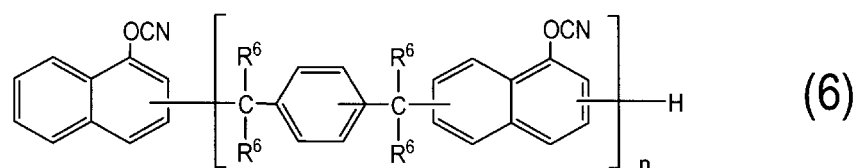
無機充填材（D）、を少なくとも含有する、樹脂組成物。

[請求項2] 非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）をさらに含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] マレイミド化合物（F）をさらに含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

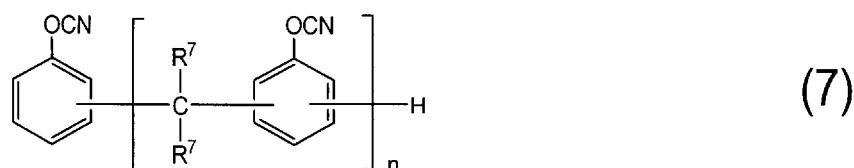
[請求項4] 前記シアン酸エステル化合物（B）が、下記式（6）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び下記式（7）で示されるノボラック型シアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化1]



（式（6）中、R⁶は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、nは1以上の整数を示す。）

[化2]

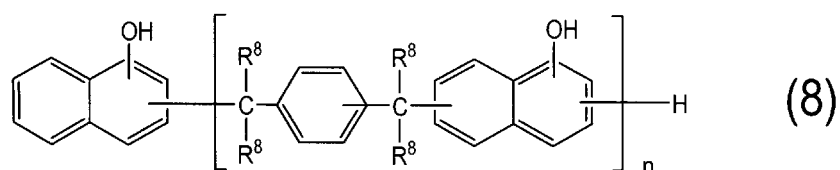


(式(7)中、 R^7 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

[請求項5]

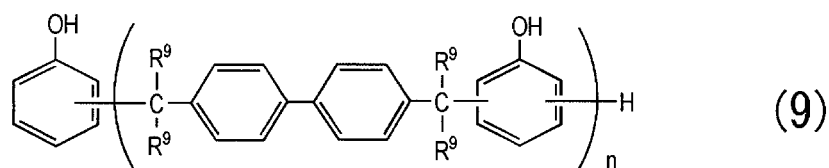
前記フェノール樹脂(C)が、下記式(8)で示されるナフトールアラルキル型フェノール樹脂及び下記式(9)で示されるビフェニルアラルキル型フェノール樹脂からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化3]



(式(8)中、 R^8 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

[化4]

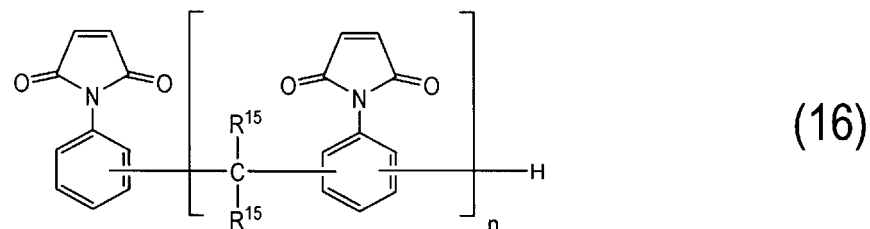


(式(9)中、 R^9 は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

[請求項6]

前記マレイミド化合物(F)が、下記式(16)で示されるマレイミド化合物を含む、請求項3～5のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化5]



(式(16)中、 R^{15} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

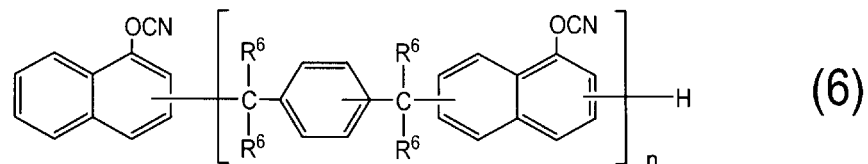
- [請求項7] 前記エポキシシリコーン樹脂（A）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（A）、前記シアン酸エステル化合物（B）、前記フェノール樹脂（C）、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）、及び前記マレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、5～50質量部である、請求項3～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記シアン酸エステル化合物（B）及び前記フェノール樹脂（C）の合計含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（A）、前記シアン酸エステル化合物（B）、前記フェノール樹脂（C）、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）、及び前記マレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、10～50質量部である、請求項3～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記無機充填材（D）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（A）、前記シアン酸エステル化合物（B）、前記フェノール樹脂（C）、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）、及び前記マレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、50～400質量部である、請求項3～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記マレイミド化合物（F）の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂（A）、前記シアン酸エステル化合物（B）、前記フェノール樹脂（C）、前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）、前記マレイミド化合物（F）の合計100質量部に対し、3～50質量部である、請求項3～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] カルボキシル基を有する直鎖ポリシロキサン（a）とエポキシ基を有する環状エポキシ化合物（b）とを、前記直鎖ポリシロキサン（a）のカルボキシル基に対して前記環状エポキシ化合物（b）のエポキシ基が2～10当量となるように、反応させて得られるエポキシシリコーン樹脂（A）、
- シアン酸エステル化合物（B）とマレイミド化合物（F）とをプレポリマー化してなるBT樹脂（G）、並びに、

無機充填材（D）を少なくとも含有する、
樹脂組成物。

[請求項12] 非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）をさらに含有する、請求項11に記載の樹脂組成物。

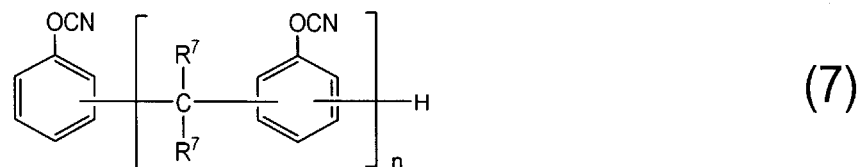
[請求項13] 前記シアン酸エステル化合物（B）が、下記式（6）で示されるナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び下記式（7）で示されるノボラック型シアン酸エステル化合物からなる群より選ばれる1種以上を含む、請求項11又は12に記載の樹脂組成物。

[化6]



（式（6）中、R⁶は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、
nは1以上の整数を示す。）

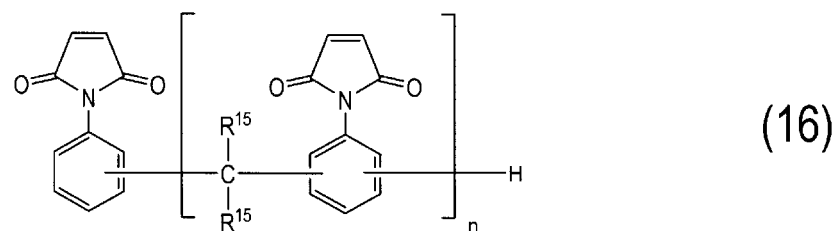
[化7]



（式（7）中、R⁷は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、
nは1以上の整数を示す。）

[請求項14] 前記マレイミド化合物（F）が、下記式（16）で示されるマレイミド化合物を含む、請求項11～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化8]



(式(16)中、 R^{15} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 n は1以上の整数を示す。)

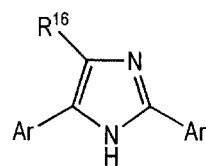
[請求項15] 前記エポキシシリコーン樹脂(A)の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂(A)、前記BT樹脂(G)、及び前記非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)の合計100質量部に対し、5～50質量部である、請求項12～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 前記BT樹脂(G)の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂(A)、前記BT樹脂(G)、及び前記非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)の合計100質量部に対し、20～80質量部である、請求項12～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項17] 前記無機充填材(D)の含有量が、前記エポキシシリコーン樹脂(A)、前記BT樹脂(G)、及び前記非ハロゲン系エポキシ樹脂(E)の合計100質量部に対し、50～400質量部である、請求項12～16のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項18] イミダゾール化合物(H)をさらに含み、
該イミダゾール化合物(H)が、下記式(17)で示されるイミダゾール化合物を含む、請求項1～17のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化9]



(17)

(式(17)中、Arは、各々独立に、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、アントラセン基又はこれらの水酸基変性基を示し、 R^{16} は、水素原子、アルキル基、アルキル基の水酸基変性基又はアリール基を示す。)

[請求項19] 前記イミダゾール化合物(H)が、2,4,5-トリフェニルイミダゾールを含む、請求項18に記載の樹脂組成物。

- [請求項20] 前記無機充填材（D）が、ベーマイト及びシリカ類からなる群より選ばれる１種以上を含む、請求項１～１９のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項21] 前記非ハロゲン系エポキシ樹脂（E）が、フェノールフェニルアラールキルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールビフェニルアラールキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラールキル型エポキシ樹脂、アントラキノン型エポキシ樹脂、及びポリオキシナフチレン型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる１種以上である、請求項２～１０及び１２～２０のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
- [請求項22] 基材と、該基材に含浸又は塗布された請求項１～２１のいずれか１項に記載の樹脂組成物と、を有する、プリプレグ。
- [請求項23] 前記基材が、E ガラスクロス、T ガラスクロス、S ガラスクロス、Q ガラスクロス、及び有機繊維からなる群より選ばれる一種以上である、請求項２２に記載のプリプレグ。
- [請求項24] 請求項２２又は２３に記載のプリプレグからなる層を１層以上含む、積層板。
- [請求項25] 請求項２２又は２３に記載のプリプレグと、該プリプレグ上に積層された金属箔と、を含む、金属箔張積層板。
- [請求項26] 絶縁層と、該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含み、
前記絶縁層が、請求項１～２１のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含む、プリント配線板。