

明 細 書

発明の名称：

プリント配線板材料用樹脂組成物、並びにそれを用いたプリプレグ、樹脂シート、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、プリント配線板の絶縁層の材料として有用な樹脂組成物、並びに斯かる樹脂組成物を用いたプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、高性能化が進み、多層プリント配線板は、電子部品の実装密度を向上させるため、導体配線の微細化が進んでおり、その配線形成技術が望まれている。絶縁層上に高密度の微細配線を形成する方法としては、無電解めっきのみで導体層を形成するアディティブ法や、無電解めっきで全面に薄い銅層を形成した後に電解めっきで導体層を形成し、そのあとに薄い銅層をフラッシュエッチングするセミアディティブ法などが知られている。

[0003] 一般に、プリント配線板の層間接続で必要となるスルーホールやブラインドビアをレーザー加工にて形成する場合、その際生じるスミアを除去するため、膨潤剤とアルカリ性過マンガン酸溶液等の酸化剤による湿式処理を経て、還元剤による中和工程を行う、デスミア処理が実施される。またセミアディティブ法においては、スミアを除去する目的に加え、絶縁層表面に比較的大きな物理アンカーを形成し、その上に形成される導体層との密着強度を確保する目的で、湿式処理が用いられることもある。

[0004] 絶縁層表面の粗度が大きいと、後工程のフラッシュエッチング処理において、物理アンカー深部のめっきを除去しきれなくなってしまうため、絶縁層表面の粗度は極力小さくすることが望ましい。一方、絶縁層表面の粗度が小さいことで導体層と絶縁層間の密着強度は低くなる傾向にある。よって、絶

縁層の材料となる樹脂組成物は、絶縁層表面の粗度が小さくても導体層との密着強度が高い樹脂組成物とする必要がある。

[0005] また、多層プリント配線板の小型化、高密度化により、多層プリント配線板に用いられる積層板を薄型化する検討が盛んに行なわれている。薄型化に伴い、実装信頼性の低下及び多層プリント配線板の反りの拡大という問題が生じるため、絶縁層の材料となる樹脂組成物には、低熱膨張化、高ガラス転移温度が求められている。

[0006] この問題を解決するものとして、特許文献1～4には、絶縁層の材料となる樹脂組成物の成分として、デスミア処理時の酸化剤であるアルカリ性過マンガン酸溶液に分解、脱落又は溶解するゴム成分及び／又はフィラーを用いる技術が記載されている。これらの文献には、ゴム及び／又はフィラーがデスミア処理時に分解、脱落又は溶解することで、絶縁層表面に細かい凹凸が生じ、導体層と絶縁層が高い密着力を示すことが開示されているが、高ガラス転移温度という概念は一切記載されていない。

[0007] また、特許文献5には、絶縁層の樹脂成分として、シアネート樹脂及び／又はそのプレポリマー、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、イミダゾール化合物及び充填材を含む樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物では、めっきにより形成される導体層の高いめっき銅ピール強度は達成されていたが、低粗度化や低熱膨張化において満足いくものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-294487号公報

特許文献2：特開平9-148748号公報

特許文献3：特開2007-254709号公報

特許文献4：特開2003-249751号公報

特許文献5：特開2007-87982号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記の課題に鑑みてなされたもので、その目的は、プリント配線板の絶縁層の材料として使用した場合に、絶縁層とその表面にめっき形成される導体層との密着性に優れ、粗化条件によらず絶縁層表面に低粗度な粗化面を形成でき、熱膨張率（線膨張係数）が低く、ガラス転移温度が高く、且つ吸湿耐熱性にも優れた樹脂組成物を提供するとともに、斯かる樹脂組成物を用いたプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板、及びプリント配線板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、エポキシ化合物、シアン酸エステル化合物及び無機充填材を含む樹脂組成物において、シアン酸エステル化合物を特定の種類から選択し、且つ、エポキシ化合物及びシアン酸エステル化合物の合計量に対するエポキシ化合物の比率を特定の範囲とすることにより、プリント配線板の絶縁層の材料として使用した場合に、粗化条件によらず絶縁層表面に低粗度な粗化面を形成でき、絶縁層とその表面にめっき形成される導体層との密着性に優れ、熱膨張率（線膨張係数）が低く、ガラス転移温度が高く、吸湿耐熱性にも優れた樹脂組成物が得られる、との知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

[0011] すなわち、本発明の要旨は、絶縁層と前記絶縁層の表面にめっきにより形成される導体層とを含むプリント配線板の前記絶縁層の材料として用いられる樹脂組成物であって、エポキシ化合物（A）、シアン酸エステル化合物（B）及び無機充填材（C）を含み、該シアン酸エステル化合物（B）が、ナフトールアラキル型シアン酸エステル化合物、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラキル型シアン酸エステル化合物及びノボラック型シアン酸エステル化合物からなる群から選ばれる1種以上であり、該エポキシ化合物（A）及び該シアン酸エステル化合物（B）の合計量に対して、該エポキシ化合物（A）の含有率が60～75質量％である樹脂組成物に存する。

[0012] また、本発明の別の要旨は、基材と、基材に添着された上述の樹脂組成物とを含むプリプレグに存する。

[0013] また、本発明の別の要旨は、金属箔又は金属フィルムからなる外層と、該外層上に積層された上述の樹脂組成物の層とを含む樹脂シートに存する。

[0014] また、本発明の別の要旨は、上述のプリプレグと、該プリプレグの片面又は両面に積層された金属箔とを含む金属箔張積層板に存する。

[0015] また、本発明の別の要旨は、上述のプリプレグ、金属箔張積層板又は樹脂シートをビルドアップ材料として用いて作製されたプリント配線板に存する。

[0016] また、本発明の別の要旨は、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、前記絶縁層が上述の樹脂組成物を含むプリント配線板に存する。

発明の効果

[0017] 本発明の樹脂組成物は、以下の（１）～（５）の効果の少なくとも何れか、好ましくは全てを発揮する。

（１）絶縁層とその表面にめっき形成される導体層との密着性に優れる。

（２）絶縁層表面に低粗度な粗化面を形成できる。

（３）熱膨張率（線膨張係数）が低い。

（４）ガラス転移温度が高い。

（５）吸湿耐熱性に優れる。

発明を実施するための形態

[0018] [Ⅰ．樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、絶縁層と、絶縁層の表面にめっきにより形成される導体層とを含むプリント配線板において、絶縁層の材料として用いられる樹脂組成物であって、エポキシ化合物（Ａ）、シアン酸エステル化合物（Ｂ）及び無機充填材（Ｃ）を含む。

[0019] [Ⅰ－１．エポキシ化合物（Ａ）]

本発明の樹脂組成物において、エポキシ化合物（Ａ）は、１分子中に２以

上のエポキシ基を有するものであれば限定されないが、例としては、

- ・ ビフェニルアラルキル型エポキシ化合物（エポキシ基含有ビフェニルアラルキル樹脂）、
- ・ ナフタレン型エポキシ化合物（ナフタレン骨格を有するエポキシ基含有化合物：ナフタレン 2 官能型エポキシ化合物）、
- ・ ビスナフタレン型エポキシ化合物（ビスナフタレン骨格を有するエポキシ基含有化合物：ナフタレン 4 官能型エポキシ化合物）、
- ・ アントラキノン型エポキシ化合物（アントラキノン骨格を有するエポキシ基含有化合物）、
- ・ ナフトールアラルキル型エポキシ化合物（エポキシ基含有ナフトールアラルキル樹脂）、
- ・ ザイロック型エポキシ化合物（エポキシ基含有ザイロック樹脂）、
- ・ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、
- ・ ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、
- ・ 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化合物（3 官能フェノール骨格を有するエポキシ基含有化合物）、
- ・ 4 官能フェノール型エポキシ化合物（4 官能フェノール骨格を有するエポキシ基含有化合物）、
- ・ ビフェニル型エポキシ樹脂（ビフェニル骨格を有するエポキシ基含有化合物）、
- ・ アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、
- ・ 脂環式エポキシ樹脂、
- ・ ポリオール型エポキシ樹脂、
- ・ グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二重結合含有化合物の二重結合をエポキシ化した化合物、及び、
- ・ 水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロルヒドリンとの反応により得られる化合物、

等が挙げられる。

[0020] なお、上記例示に記すように、本明細書では、ある樹脂又は化合物をエポキシ化して得られる構造を有するエポキシ化合物を、その樹脂又は化合物の名称に「～型エポキシ化合物」との記載を付して表す場合がある。

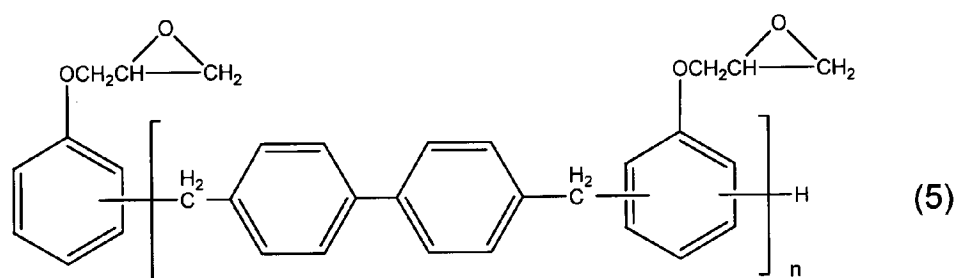
[0021] これらの中でも、エポキシ化合物（A）としては、絶縁層とめっき導体層との密着性及び難燃性等の観点から、

- ・ビフェニルアラルキル型エポキシ化合物、
- ・ナフタレン型エポキシ化合物、
- ・ビスナフタレン型エポキシ化合物、
- ・アントラキノン型エポキシ化合物、
- ・ナフトールアラルキル型エポキシ化合物、及び
- ・ザイロック型エポキシ化合物、

からなる群から選択される１種又は２種以上であることが好ましい。

[0022] ビフェニルアラルキル型エポキシ化合物としては、下記式（５）で表される化合物が好ましい。

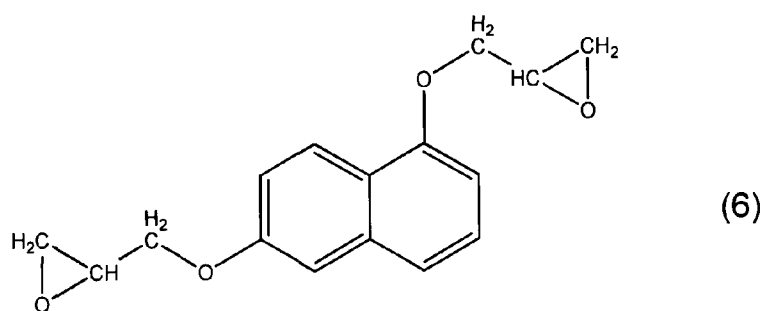
[化１]



式中、 n は１以上の整数を示す。 n の上限値は、通常は１０、好ましくは７である。

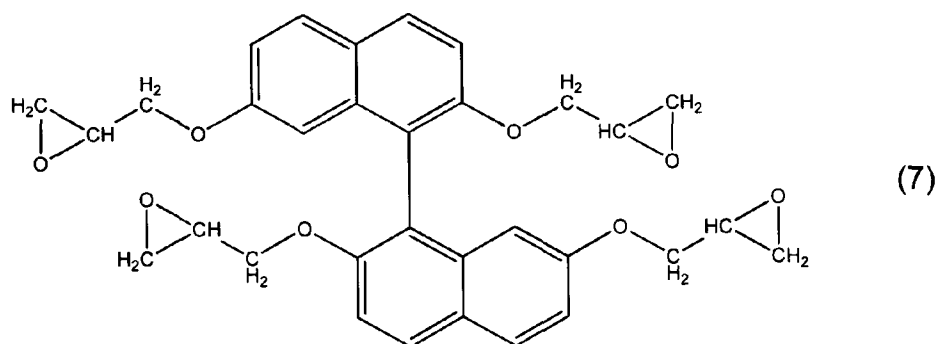
[0023] ナフタレン型エポキシ化合物としては、下記式（６）で表される化合物が好ましい。

[化2]



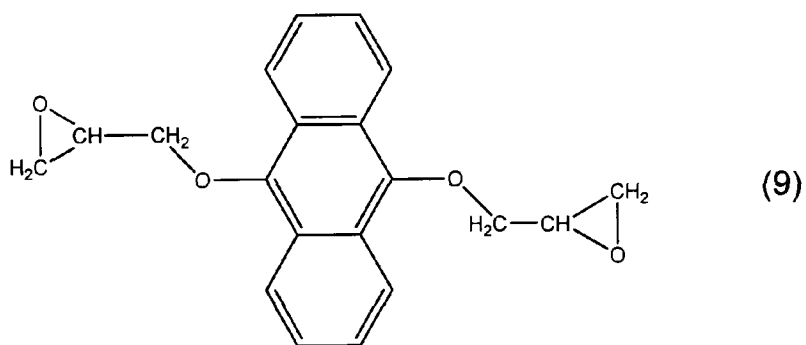
[0024] ビスナフタレン型エポキシ化合物としては下記式（7）で表される化合物が好ましい。

[化3]



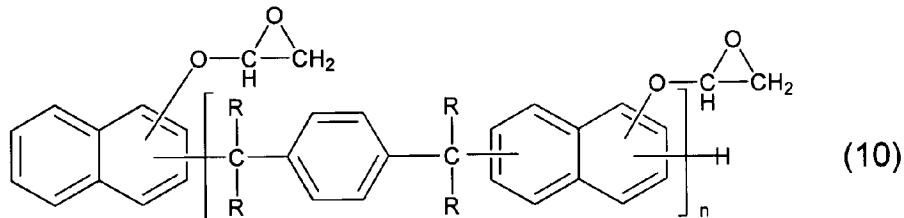
[0025] アントラキノン型エポキシ化合物としては下記式（9）で表される化合物が好ましい。

[化4]



[0026] ナフトールアラルキル型エポキシ化合物としては、下記式（１０）で表される化合物が好ましい。

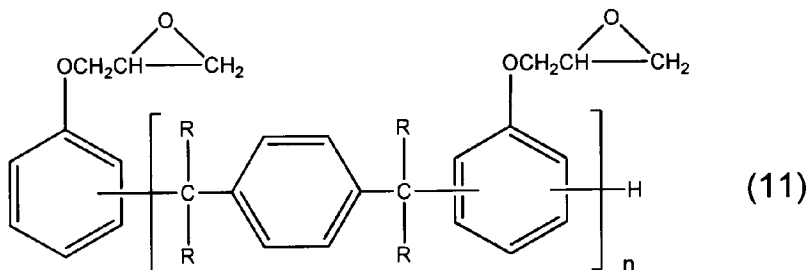
[化5]



式中、R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。

[0027] ザイロック型エポキシ化合物としては、下記式（１１）で表される化合物が好ましい。

[化6]



式中、Rは各々独立に水素原子又はメチル基を表し、中でも水素原子が好ましい。

式中、nは1以上の整数を示す。nの上限値は、通常は10、好ましくは6である。

[0028] 本発明の樹脂組成物において、エポキシ化合物（A）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0029] エポキシ化合物（A）としては、様々な構造の既製品が市販されており、それら適宜入手して用いることができる。また、公知の種々の製法を用いて

、エポキシ化合物（A）を製造してもよい。斯かる製法の例としては、所望の骨格を有する水酸基含有化合物を入手又は合成し、当該水酸基を公知の手法により修飾してエポキシ化（エポキシ基導入）する方法等が挙げられる。

[0030] [1-2. シアン酸エステル化合物（B）]

本発明の樹脂組成物において、シアン酸エステル化合物（B）は、シアナト基（シアン酸エステル基）を有する化合物であり、具体的には、

- ・ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（シアナト基含有ナフトールアラルキル樹脂）、
 - ・芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物（シアナト基含有芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂）、
 - ・ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物（シアナト基含有ビフェニルアラルキル樹脂）、及び
 - ・ノボラック型シアン酸エステル化合物（シアナト基含有ノボラック樹脂）
- からなる群から選択される。

[0031] これらのシアン酸エステル化合物（B）は、本発明の樹脂組成物において耐薬品性等に優れた特性を付与し、その優れた耐薬品性により、絶縁層表面に粗化处理を行った場合でも、銅箔マット面のレプリカ形状を維持し、均一な粗化面を形成することが可能であるため、本発明の樹脂組成物の成分として好適に使用することができる。

なお、上記例示に記すように、本明細書では、ある樹脂又は化合物をシアナト化（シアン酸エステル化）して得られる構造を有するシアン酸エステル化合物（B）を、その樹脂又は化合物の名称に「～型シアン酸エステル化合物」との記載を付して表す場合がある。

[0032] これらの中でも、シアン酸エステル化合物（B）としては、難燃性に優れ、硬化性が高く、かつ硬化物のガラス転移温度が高い本発明の樹脂組成物を提供するという観点から、

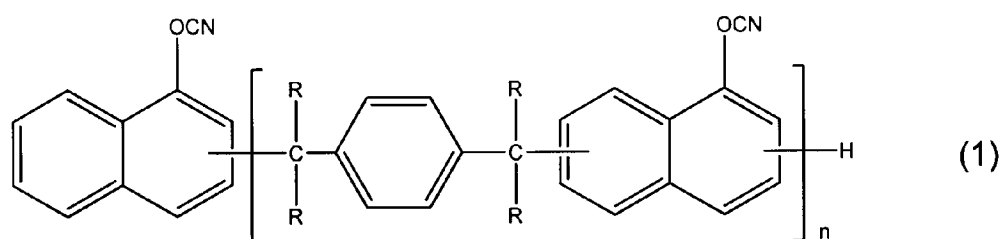
- ・ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、
- ・芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物（好ましい例

としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素をホルムアルデヒドと重合して得られた芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を、フェノール、キシレノール等の水酸基含有芳香族炭化水素で変性し、更に当該水酸基をシアナト化した化合物や、フェノール、キシレノール等の水酸基含有芳香族炭化水素をホルムアルデヒドと重合して得られた水酸基含有芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の当該水酸基をシアナト化した化合物等）、及び・ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、

からなる群から選択される１種又は２種以上が特に好ましい。

[0033] ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、下記式（１）で表される化合物が好ましい。

[化7]

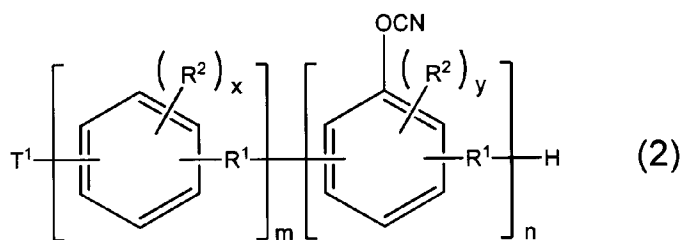


式中、Rは各々独立に水素原子又はメチル基を表し、中でも水素原子が好ましい。

式中、nは１以上の整数を示す。nの上限値は、通常は１０、好ましくは６である。

[0034] 芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物としては、下記式（２）で表される化合物が好ましい。

[化8]



式中、 R^1 は、各々独立に、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基、又はオキシメチレン基を表す。

式中、 R^2 は、各々独立に、C 1～3 アルキル基（好ましくはメチル基）、水酸基、又はヒドロキシメチレン基を表す。

式中、 T^1 は、水素原子、水酸基、又はヒドロキシメチレン基を表す。

式中、 x は、各々独立に、0～4の整数を表し、好ましくは0～2である。

式中、 y は、各々独立に、0～3の整数を表し、好ましくは0～2である。

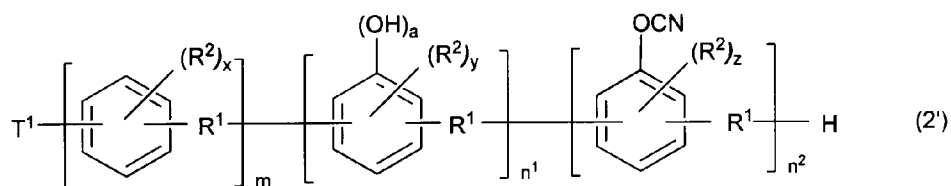
式中、 m は、0以上の整数を表す。 m の上限値は、通常は50以下、好ましくは20以下である。

式中、 n は、1以上の整数を表し、好ましくは2以上の整数を表す。 n の上限値は、通常は20以下である。

式中、各繰り返し単位の配列は任意である。即ち、式(2)の化合物は、ランダム共重合体でもよく、ブロック共重合体でもよい。また、式(2)の化合物が2以上、 R^1 と同様の基により架橋・連結されていてもよい。

[0035] さらに好ましい芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物としては、下記式(2')で表される化合物が好ましい。

[化9]

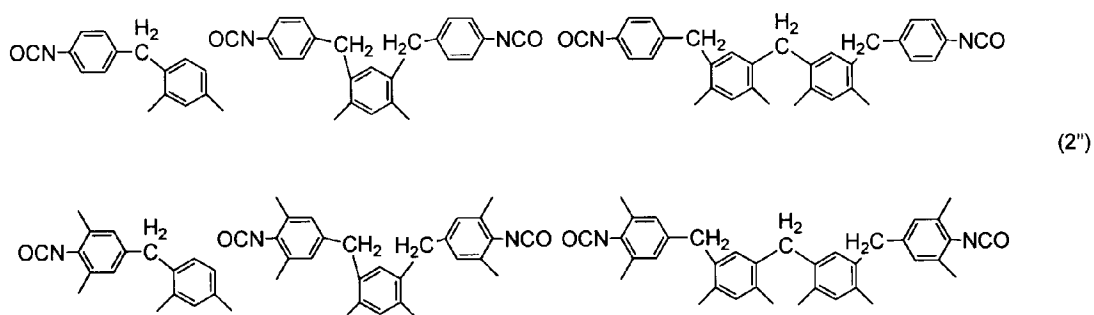


式中、 R^1 、 R^2 、 T^1 は、上で定義されたとおりである。

式中、 x は、各々独立して、0～4の整数を表し、 y 及び z は、各々独立して、0～3の整数を表し、 a は、0又は1の整数を表し、 m は、0以上の整数を表し、 n^1 及び n^2 は、各々独立して、1以上の整数を表す。

[0036] 式(2')で表される芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物では、好ましくは R^2 がメチル基であり、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂($x=2$ 、 $y=0$ 、 $z=0$)又はキシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂($x=2$ 、 $y=2$ 、 $z=2$)を形成する。その構造又は部分構造の例として、以下の式(2'')で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[化10]

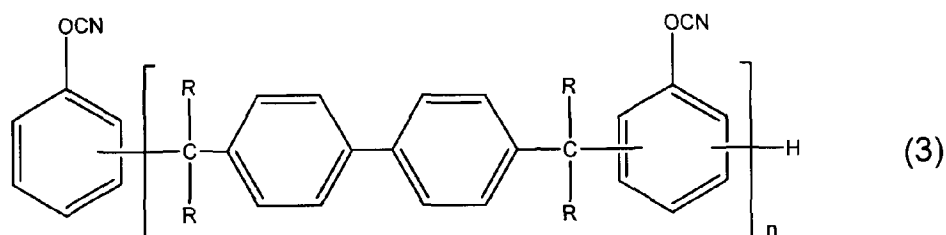


[0037] 芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物の質量平均分子量は、通常は250～5000、好ましくは300～3000である。なお本明細書中で、質量平均分子量は任意の方法により計測されたものであってもよいが、好ましくはゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)

により計測される。

[0038] ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、下記式（３）で表される化合物が好ましい。

[化11]

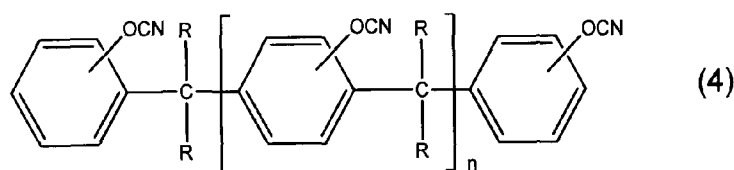


式中、Rは各々独立に水素原子又はメチル基を表し、中でも水素原子が好ましい。

式中、nは1以上の整数を示す。nの上限値は、通常は10、好ましくは7である。

[0039] ノボラック型シアン酸エステル化合物としては、下記式（４）で表される化合物が好ましい。

[化12]



式中、Rは各々独立に水素原子又はメチル基を表し、中でも水素原子が好ましい。

式中、nは1以上の整数を示す。nの上限値は、通常は10、好ましくは7である。

[0040] 上記式（１）～（４）の化合物の中でも、シアン酸エステル化合物（Ｂ）としては、式（１）～（３）の化合物が好ましく、特に式（１）又は（２）の化合物が好ましい。特に式（２）の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シ

アン酸エステル化合物を用いると、本発明の樹脂組成物の硬化性をより一層向上させ、耐燃性に優れる硬化物を得ることができるのでとりわけ好ましい。

[0041] 本発明の樹脂組成物において、シアン酸エステル化合物（B）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、上述のシアン酸エステル化合物（B）以外の公知のシアン酸エステル化合物を1種又は2種以上併用することも可能である。

[0042] シアン酸エステル化合物（B）としては、様々な構造の既製品が市販されており、それら適宜入手して用いることができる。また、公知の種々の製法を用いて、シアン酸エステル化合物（B）を製造してもよい。斯かる製法の例としては、所望の骨格を有する水酸基含有化合物を入手又は合成し、当該水酸基を公知の手法により修飾してシアナト化する方法等が挙げられる。水酸基をシアナト化する手法としては、例えば、Ian Hamerton, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins," Blackie Academic & Professionalに記載の手法が挙げられる。

[0043] 斯かる製法の具体例として、式（2）の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物は、例えば、対応する構造を有する水酸基含有芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を、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級アルコール類又は炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（例えば特許2991054号公報等参照）や、斯かる水酸基含有芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を、水と有機溶媒との二相系溶媒中、ハロゲン化シアン及び3級アミンと、酸性条件下で反応させる方法（例えば特開2007-277102号公報等参照）等の方法により製造することができる。

[0044] なお、式（2）の芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物の原料となる水酸基含有芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、例え

ば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素をホルムアルデヒドと重合して得られた芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂を、フェノール、キシレノール等の水酸基含有芳香族炭化水素で変性する手法や、フェノール、キシレノール等の水酸基含有芳香族炭化水素をホルムアルデヒドと重合する手法等により得ることができる。前者の手法（芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂の水酸基含有芳香族炭化水素による変性）は、例えば、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂（例えばキシレンホルムアルデヒド樹脂等）及び水酸基含有芳香族炭化水素（例えばフェノール、キシレノール等）を、酸触媒の存在下で反応させることにより実施可能である。酸触媒としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸の何れを用いてもよい。反応温度は通常は50～200℃である。反応後、酸触媒をアルカリで中和し、目的物を有機溶媒で抽出、回収すればよい。

[0045] [1-3. エポキシ化合物（A）とシアン酸エステル化合物（B）との比率]

本発明の樹脂組成物は、エポキシ化合物（A）及びシアン酸エステル化合物（B）の合計量に対するエポキシ化合物（A）の含有率が、通常60～75質量%であることを、その特徴の一つとするものである。上記比率は、好ましくは65～75質量%であり、特に65～70質量%がより好ましい。該して、樹脂組成物におけるエポキシ化合物の比率が高いほど、樹脂組成物を用いて形成された絶縁層とその表面にめっきで形成された導体層との密着性は向上するものの、絶縁層のガラス転移温度 T_g が低下して耐熱性が悪化する傾向があるため、両者の特性を両立させるのは極めて困難である。しかし、エポキシ化合物（A）に加えて上述の特定のシアン酸エステル化合物（B）を使用すると共に、エポキシ化合物（A）の比率を上述の限られた範囲内に制限することで、後述する実施例に示すように、絶縁層とめっき導体層との密着性を顕著に向上させつつ、絶縁層のガラス転移温度 T_g も極めて高い値（例えば180℃以上）に維持することができる。かくして、本発明の

樹脂組成物によれば、優れた密着性と高耐熱性とを高い水準で両立させるという、予測し得ない顕著な効果を得ることが可能となる。なお、2種以上のエポキシ化合物（A）及び／又は2種以上のシアン酸エステル化合物（B）を併用する場合には、これらの合計量が上記比率を満たすことが好ましい。

[0046] [I-4. 無機充填材（C）]

本発明の樹脂組成物に使用される無機充填材（C）は、特に制限されないが、例としては、シリカ（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）、アルミニウム化合物（例えばベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ等）、マグネシウム化合物（例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等）、カルシウム化合物（例えば炭酸カルシウム等）、モリブデン化合物（例えば酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等）、タルク（例えば天然タルク、焼成タルク等）、マイカ（雲母）、ガラス（例えば短繊維状ガラス、球状ガラス、微粉末ガラス（例えばEガラス、Tガラス、Dガラス等）等）などが挙げられる。これらの無機充填材（C）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0047] これらの中でも、無機充填材（C）としては、シリカ、水酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化マグネシウム、及び水酸化マグネシウムからなる群から選択される1種又は2種以上が好適である。

[0048] 特に、低熱膨張性の観点から、無機充填材（C）としては、シリカが好ましく、溶融シリカが特に好ましい。シリカ的具体例としては、電気化学工業（株）製のSFP-130MC等、（株）アドマテックス製のSC2050-MB、SC2500-SQ、SC5500-SQ等が挙げられる。

[0049] また、無機充填材（C）としては、水酸化マグネシウム及び／又は酸化マグネシウムを単独で、或いはシリカ等の他の無機充填材との組み合わせで使用するのも好ましい。水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムは、絶縁層表面のデスミア処理において中和液に溶出し、均一な粗化面を形成してめっきピール強度を向上させる効果がある。水酸化マグネシウムの具体例として

は、タテホ化学工業（株）製の「エコーマグZ-10」、「エコーマグPZ-1」、神島化学工業（株）製の「マグシーズN」、「マグシーズS」、「マグシーズEP」、「マグシーズEP2-A」、堺化学工業（株）製のMGZ-1、MGZ-3、MGZ-6R、協和化学工業（株）製の「キスマ5」、「キスマ5A」、「キスマ5P」等が挙げられる。酸化マグネシウムの具体例としては、タテホ化学工業（株）製のFNM-G、堺化学工業（株）製のSMO、SMO-0.1、SMO-S-0.5等が挙げられる。

[0050] 無機充填材（C）の平均粒子径は、限定されるものではないが、デスミア処理後に均一な表面粗度を得る観点からは、 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、本明細書において無機充填材（C）の「平均粒子径」とは、無機充填材（C）のメジアン径を意味するものとする。ここでメジアン径とは、ある粒子径を基準として粉体の粒度分布を2つに分けた場合に、より粒径が大きい側の粒子の個数又は質量と、より粒径が小さい側の個数又は質量とが、全粉体の夫々50%を占めるような粒子径を意味する。無機充填材（C）の平均粒子径（メジアン径）は、湿式レーザー回折・散乱法により測定される。

[0051] 無機充填材（C）の使用量は、限定されるものではないが、絶縁層の熱膨張化を低減しながら高いめっきピール強度を得る観点からは、前記エポキシ化合物（A）及びシアン酸エステル化合物（B）の合計量を100質量%とした場合に、無機充填材（C）の使用率を50～250質量%とすることが好ましく、70～200質量%とすることがより好ましい。なお、2種以上の無機充填材（C）を併用する場合には、これらの合計量が上記比率を満たすことが好ましい。

[0052] [I-5. ビスマレイミド（D）]

本発明の樹脂組成物は、エポキシ化合物（A）、シアン酸エステル化合物（B）及び無機充填材（C）に加えて、絶縁層の吸湿耐熱性及びガラス転移温度を向上させる観点から、ビスマレイミド（D）を含有していてもよい。

[0053] ビスマレイミド（D）としては、マレイミド基を2つ又はそれ以上有する

化合物であれば限定されないが、具体例としては、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）メタン等が挙げられる。また、これらのビスマレイミドのプレポリマー（例えばポリフェニルメタンマレイミド等）や、これらのビスマレイミドとアミン化合物とのプレポリマーの形で使用することも可能である。これらのビスマレイミド（Ｄ）は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0054] これらの中でも、吸湿耐熱性、耐燃性の観点から、ビスマレイミド（Ｄ）としては、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－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタンが特に好ましい。

[0055] ビスマレイミド（Ｄ）を使用する場合、その配合量は限定されるものではないが、絶縁層とめっき導体層との密着性を維持しながら、絶縁層に高いガラス転移温度と良好な耐燃性とを付与する観点からは、前記エポキシ化合物（Ａ）及びシアン酸エステル化合物（Ｂ）の合計量に対して、ビスマレイミド（Ｄ）の比率を５～２０質量％とするのが好ましく、８～１５質量％とするのがより好ましい。なお、２種以上のビスマレイミド（Ｄ）を併用する場合には、これらの合計量が上記比率を満たすことが好ましい。

[0056] 〔１－６．その他の成分〕

本発明の樹脂組成物は、エポキシ化合物（Ａ）、シアン酸エステル化合物（Ｂ）及び無機充填材（Ｃ）、並びに任意で使用されるビスマレイミド（Ｄ）の他に、その他の１又は２種以上の成分を含有していてもよい。

[0057] 例えば、本発明の樹脂組成物は、吸湿耐熱性向上の目的で、シランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤としては、一般に無機物の表面処理に使用されているシランカップリング剤であれば、限定されない

。具体例としては、アミノシラン系シランカップリング剤（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等）、エポキシシラン系シランカップリング剤（例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等）、ビニルシラン系シランカップリング剤（例えば γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、カチオン性シラン系シランカップリング剤（例えば 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等）、フェニルシラン系シランカップリング剤等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0058] シランカップリング剤を使用する場合、その配合量は限定されるものではないが、吸湿耐熱性向上の観点からは、無機充填材（C）に対して、シランカップリング剤の比率を0.05～5質量%とするのが好ましく、0.1～3質量%とするのがより好ましい。なお、2種以上のシランカップリング剤を併用する場合には、これらの合計量が上記比率を満たすことが好ましい。

[0059] また、本発明の樹脂組成物は、成形性向上等の目的で、湿潤分散剤を含有してもよい。湿潤分散剤としては、一般に塗料等に使用されている湿潤分散剤であれば、限定されない。具体例としては、ビッグケミー・ジャパン（株）製のDisperbyk-110、同-111、同-180、同-161、BYK-W996、同-W9010、同-W903等が挙げられる。これらの湿潤分散剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0060] 湿潤分散剤を使用する場合、その配合量は限定されるものではないが、成形性向上の観点からは、無機充填材（C）に対して、湿潤分散剤の比率を0.1～5質量%とするのが好ましく、0.5～3質量%とするのがより好ましい。なお、2種以上の湿潤分散剤を併用する場合には、これらの合計量が上記比率を満たすことが好ましい。

[0061] また、本発明の樹脂組成物は、硬化速度の調整等の目的で、硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、エポキシ化合物やシアン酸エステル

化合物等の硬化促進剤として公知であり、一般に使用されるものであれば、特に限定されない。具体例としては、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガンの金属を含む有機金属塩類（例えばオクチル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガンの等）、イミダゾール類及びその誘導体（例えば2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール等）、第3級アミン（例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン等）等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0062] 硬化促進剤を使用する場合、その配合量は限定されるものではないが、高いガラス転移温度を得る観点からは、前記エポキシ化合物（A）及びシアン酸エステル化合物（B）の合計量に対して、硬化促進剤の比率を0.01～2質量%とするのが好ましく、0.1～1質量%とするのがより好ましい。なお、2種以上の硬化促進剤を併用する場合には、これらの合計量が上記比率を満たすことが好ましい。

[0063] また、本発明の樹脂組成物は、所期の特性が損なわれない範囲において、その他の種々の高分子化合物及び／又は難燃性化合物等を含有してもよい。高分子化合物及び難燃性化合物としては、一般に使用されているものであれば限定されない。高分子化合物の例としては、各種の熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂並びにそのオリゴマー、エラストマー類等が挙げられる。難燃性化合物の例としては、リン含有化合物（例えばリン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂等）、窒素含有化合物（例えばメラミン、ベンゾグアナミン等）、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。これらの高分子化合物及び／又は難燃性化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0064] また、本発明の樹脂組成物には、所期の特性が損なわれない範囲において、種々の目的により、各種の添加剤を含有していてもよい。添加剤の例としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、

染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤等が挙げられる。これらの添加剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0065] [I-7. その他]

本発明の樹脂組成物は、上述の成分、即ちエポキシ化合物（A）、シアン酸エステル化合物（B）及び無機充填材（C）、並びに必要に応じて使用されるビスマレイミド（D）及びその他の成分を混合することにより調製される。必要に応じて、これらの成分を有機溶剤に溶解させた溶液の形態としてもよい。斯かる本発明の樹脂組成物の溶液は、後述する本発明のプリプレグ及び樹脂シートを作製する際のワニスとして、好適に使用することができる。有機溶剤としては、上述の成分を各々好適に溶解又は分散させることができ、且つ、本発明の樹脂組成物の所期の効果を損なわないものであれば限定されない。具体例としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール等）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、アミド類（例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等）、芳香族炭化水素類（例えばトルエン、キシレン等）等が挙げられる。これらの有機溶剤は、１種を単独で使用してもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0066] 本発明の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層の材料として用いた場合、絶縁層表面の粗化面が低粗度であっても、絶縁層とめっき導体層との密着性に優れる。ひいては、粗化条件によらず、絶縁層表面に低粗度な粗化面を形成できる。更には、熱膨張率（線膨張係数）が低く、ガラス転移温度が高く、更には吸湿耐熱性にも優れた絶縁層とすることができる。加えて、耐薬品性に優れる等、その他の好適な効果も発揮し得る。このように、本発明の樹脂組成物は、各種の優れた特徴を有し、特に優れた密着性と高耐熱性とを高い水準で両立させることができることから、プリント配線板の絶縁層の材料として極めて有用である。

[0067] [II. プリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板及びプリント配線板]

本発明のプリプレグ、樹脂シート、金属箔張積層板及びプリント配線板は、何れも上述した本発明の樹脂組成物を用いて形成される。

[0068] [II-1. プリプレグ]

本発明のプリプレグは、上述した本発明の樹脂組成物が、基材に添着されたものである。基材としては、各種プリント配線板の材料として一般に用いられる公知の基材を使用することができる。例としては、ガラス繊維（例えばEガラス、Dガラス、Sガラス、NEガラス、Tガラス、Qガラス等）、石英（クォーツ）等の無機繊維、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等の有機繊維が挙げられ、目的とする用途や性能により適宜選択できる。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挙げられる。これらの中でも、強度や吸水性の面からは、ガラス繊維が好ましく、電気特性の面からは、液晶ポリエステル織布が好ましい。基材の厚みは限定されないが、例えば0.01～0.3mmの範囲が好ましい。吸湿耐熱性の面からは、エポキシシラン処理、アミノシラン処理等のシランカップリング剤などで表面処理を施したガラス織布が好適であり、寸法安定性の面からは、超開繊処理や目詰め処理を施した織布が好適である。

[0069] 本発明の樹脂組成物を上述の基材と組み合わせて本発明のプリプレグを製造する方法は、限定されるものではないが、例としては、本発明の樹脂組成物を有機溶剤に溶解又は分散させた溶液又は分散液（ワニス）を基材に含浸又は塗布し、加熱（例えば100～200℃の乾燥機中で1～60分加熱等）及び／又は減圧下で乾燥し、溶媒を除去して半硬化させ、本発明の樹脂組成物を基材に添着させる手法等が挙げられる。基材に対する樹脂組成物の付着量は、プリプレグ全体に対する本発明の樹脂組成物の比率が、通常15～95質量%、好ましくは20～90質量%の範囲となるように調整することが好ましい。

[0070] 本発明のプリプレグは、プリント配線板のビルドアップ材料として使用することが可能である。ここで、ビルドアップとは、プリプレグ又は樹脂シー

トを積層すると共に、一層毎に孔あけ加工、配線形成などを繰り返すことによって、多層構造のプリント配線板を作製することを意味する。本発明のプリプレグを用いて形成されたプリント配線板においては、本発明のプリプレグ（基材及びこれに添着された本発明の樹脂組成物）が、絶縁層を構成することになる。なお、プリント配線板については後述する。

[0071] [II-2. 樹脂シート]

本発明の樹脂シートは、金属箔又は金属フィルムからなる外層上に、上述した本発明の樹脂組成物からなる層が積層されたものである。

[0072] 外層として使用される金属箔又は金属フィルムは特に限定されないが、例えば銅やアルミニウム等の金属からなる箔又はフィルムが挙げられる。中でも銅箔又は銅フィルムが好ましく、特に電解銅箔、圧延銅箔、銅合金フィルム等が好適に使用できる。金属箔又は金属フィルムには、例えばニッケル処理やコバルト処理等、公知の表面処理が施されていてもよい。金属箔又は金属フィルムの厚さは、使用用途によって適宜調整することができるが、例えば5～70 μm の範囲が好適である。

[0073] 上述の金属箔又は金属フィルムからなる外層上に、本発明の樹脂組成物からなる層（樹脂組成物層）を形成して本発明の樹脂シートを製造する方法は、限定されるものではないが、例としては、本発明の樹脂組成物を有機溶剤に溶解又は分散させた溶液（ワニス）を、上述の金属箔又はフィルムの表面に塗工（塗布、含浸等）し、加熱及び／又は減圧下で乾燥し、溶媒を除去して本発明の樹脂組成物を固化させ、樹脂組成物層を形成する手法等が挙げられる。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層に対する有機溶剤の含有比率が通常10質量部以下、好ましくは5質量部以下となるように乾燥させる。斯かる乾燥を達成する条件は、ワニス中の有機溶媒量によっても異なるが、例えば30～60質量部の有機溶剤を含むワニスの場合、50～150℃の加熱条件下で3～10分程度乾燥させればよい。本発明の樹脂シートにおける樹脂組成物層の厚さは限定されないが、通常は外層の厚さ（上述のように通常は5～70 μm 程度）であり、例えば10～100 μm の範囲が

好適である。

[0074] 本発明の樹脂シートも、プリント配線板のビルドアップ材料として使用可能である。本発明の樹脂シートを用いて形成されたプリント配線板においては、本発明の樹脂組成物からなる層が、絶縁層を構成することになる。プリント配線板については後述する。

[0075] [II-3. 金属箔張積層板]

本発明の金属箔張積層板は、上述した本発明のプリプレグの片面又は両面に金属箔が積層されたものである。本発明のプリプレグは一枚でもよく、二枚以上を積層して用いてもよい。

[0076] 本発明の金属箔張積層板を作製する方法は限定されないが、例えば、本発明のプリプレグを一枚、或いは二枚以上を積層した上で、その片面又は両面に金属箔を配置し、例えば温度180～220℃、加熱時間100～300分、面圧20～40kgf/cm²（約2.0MPa～約3.9MPa）等の条件で積層成形する手法等が挙げられる。

[0077] 金属箔は特に限定されないが、例えば銅やアルミニウム等の金属箔、中でも銅箔が好ましい。特に電解銅箔、圧延銅箔等が好適に使用できる。金属箔には、例えばニッケル処理やコバルト処理等、公知の表面処理が施されていてもよい。金属箔の厚さは、プリント配線板の材料として適した範囲内で適宜調整することができるが、例えば2～35μmの範囲が好適である。

[0078] また、金属箔のマット面を絶縁層（本発明のプリプレグからなる層）の表面に転写させ、絶縁層表面に転写された凹凸のアンカー効果によって、絶縁層上にめっき形成される導体層との密着を高める観点から、マット面の表面粗さR_zが1.0μm～2.5μmの金属箔を使用するのが好適である。ここで表面粗さR_zとは、金属箔のマット面の粗さを表す指標であり、通常は、レーザー顕微鏡により測定対象面の粗さ曲線を測定し、平均線を越える山頂を高い順に5つ、平均線に届かない谷底を低い順に5つ夫々抽出し、抽出された山頂の高さ及び谷底の低さの絶対値の平均値を算出することにより求める。

[0079] 本発明の金属箔張積層板も、プリント配線板のビルドアップ材料として使用することが可能である。本発明の金属箔張積層板を用いて形成されたプリント配線板においては、本発明のプリプレグ（基材及びこれに添着された本発明の樹脂組成物）が、絶縁層を構成することになる。プリント配線板については後述する。

[0080] [II-4. プリント配線板]

本発明のプリント配線板は、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、前記絶縁層が本発明の樹脂組成物を含むものである。

斯かるプリント配線板は、上述の本発明のプリプレグ、樹脂シート又は金属箔張積層板をビルドアップ材料として用いて作製される。すなわち、これらをビルドアップ材料として用いてプリント配線板を作製することにより、本発明のプリプレグ（基材及びこれに添着された本発明の樹脂組成物）、又は、本発明の樹脂シートの樹脂組成物層（本発明の樹脂組成物からなる層）が、本発明の樹脂組成物を含む絶縁層を構成することになる。

[0081] 具体的に、本発明の樹脂シートをビルドアップ材料として用いる場合は、常法により、当該樹脂シートの樹脂組成物層（絶縁層）を表面処理し、絶縁層表面にめっきにより配線パターン（導体層）を形成することにより、本発明のプリント配線板が得られる。

本発明の金属箔張積層板をビルドアップ材料として用いる場合は、常法により、金属箔張積層板の金属箔をエッチングした後、本発明のプリプレグからなる層（絶縁層）を表面処理し、絶縁層表面にめっきにより配線パターン（導体層）を形成することにより、本発明のプリント配線板が得られる。

本発明のプリプレグをビルドアップ材料として用いる場合は、上記手順により本発明の金属箔張積層板の形態としてから使用する。或いは、後述のように多層プリント配線板の材料として用いる場合等は、そのままの形態で使用してもよい。

なお、何れの場合も、必要に応じてその他の各種の工程（例えば、ビアホ

ール、スルーホール等を形成する穴加工処理等)を加えてもよい。

[0082] 以下、本発明のプリント配線板を製造するための各工程について説明する。

穴加工処理は、ビアホール、スルーホール等の形成のために実施される。穴加工処理は、NCドリル、炭酸ガスレーザー、UVレーザー、YAGレーザー、プラズマ等の公知の方法のうち何れか1種を用い、或いは必要により2種以上を組み合わせで行う。

[0083] 絶縁層に対する表面処理は、絶縁層とめっき導体層との密着性の向上や、スミア除去等の観点から実施される。表面処理としては、粗化处理、シランカップリング処理等があるが、特にめっきの密着性を高める観点からは、粗化处理を行うことが好ましい。粗化处理は、孔あけ工程により生じたスミアの除去も兼ねる。この場合、樹脂組成物の硬化度の違いにより、粗化状態が異なるため、後述の積層成形の条件は、その後の粗化处理条件やめっき条件との組み合わせで最適な条件を選ぶことが好ましい。

[0084] 粗化处理は、膨潤工程、表面粗化及びスミア溶解工程、及び中和工程からなる。

膨潤工程は、膨潤剤を用いて表面絶縁層を膨潤させることにより行う。膨潤剤としては、表面絶縁層の濡れ性が向上し、次の表面粗化及びスミア溶解工程において酸化分解が促進される程度にまで表面絶縁層を膨潤させることができるものであれば、制限されない。例としては、アルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられる。

表面粗化及びスミア溶解工程は、酸化剤を用いて行う。酸化剤としては、例えば過マンガン酸塩溶液等が挙げられ、好適な具体例としては、過マンガン酸カリウム水溶液、過マンガン酸ナトリウム水溶液等が挙げられる。斯かる酸化剤処理はウェットデスミアと呼ばれるが、当該ウェットデスミアに加えて、プラズマ処理やUV処理によるドライデスミア、バフ等による機械研磨、サンドブラスト等の他の公知の粗化处理を、適宜組み合わせ実施してもよい。

中和工程は、前工程で使用した酸化剤を還元剤で中和するものである。還元剤としては、アミン系還元剤が挙げられ、好適な具体例としては、ヒドロキシルアミン硫酸塩水溶液、エチレンジアミン四酢酸水溶液、ニトリロ三酢酸水溶液等の酸性還元剤が挙げられる。

[0085] 微細配線パターンを形成する上で、粗化处理後の絶縁層の表面凹凸は小さい方が好ましい。具体的には、R_z値で4.0 μm 以下が好ましく、より好ましくは2.0 μm 以下である。粗化处理後の表面凹凸は、樹脂組成物の硬化度や粗化处理の条件等に応じて決まるため、所望の表面凹凸を得るための最適条件を選ぶことが好ましい。特に、本発明の樹脂組成物を含む絶縁層は、表面粗度が低くても、めっき導体層との密着性を確保することができ、極めて好適である。

[0086] めっきにより配線パターン（導体層）を形成する方法としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法、サブトラクティブ法等が挙げられる。中でも、微細配線パターンを形成する観点からは、セミアディティブ法が好ましい。

セミアディティブ法でパターン形成する手法の例としては、絶縁層表面に無電解メッキ等により薄い導体層を形成した後、メッキレジストを用いて選択的に電解メッキを施し（パターンメッキ）、その後メッキレジストを剥離し、全体を適量エッチングして配線パターン形成する手法が挙げられる。

フルアディティブ法でパターン形成する手法の例としては、絶縁層表面にメッキレジストを用いて予めパターン形成を行い、選択的に無電解メッキ等を付着させることにより配線パターンを形成する手法が挙げられる。

サブトラクティブ法でパターン形成する手法の例としては、絶縁層表面にメッキにより導体層を形成した後、エッチングレジストを用いて選択的に導体層を除去することにより、配線パターンを形成する手法が挙げられる。

[0087] めっきにより配線パターンを形成する際に、絶縁層と導体層との密着強度を向上させる観点から、メッキの後に乾燥を行うことが好ましい。セミアディティブ法によるパターン形成では、無電解めっきと電解めっきとを組み合

わせて行うが、その際、無電解めっきの後と、電解めっきの後に、それぞれ乾燥を行うことが好ましい。無電解後の乾燥は、例えば80～180℃で10～120分に亘って行うことが好ましく、電解めっき後の乾燥は、例えば130～220℃で10～120分に亘って行うことが好ましい。

[0088] 本発明のプリント配線板は、多層プリント配線板とすることも可能である。例えば、上記手順により、本発明のプリプレグの両面に金属箔（例えば銅やアルミニウム等）を配置した本発明の金属箔張積層板を形成した後、これに内層回路を形成し、得られた回路に黒化处理を実施して、内層回路板とする。こうして得られた内層回路板、又は、金属箔（例えば銅やアルミニウム等）の片面又は両面に、本発明のプリプレグ又は樹脂シートを配置し、更に金属箔（例えば銅やアルミニウム等）又は離型フィルム（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等の表面に離型剤を塗布したフィルム）をその外側に配置する、という操作を繰り返し、積層成形することにより、多層プリント配線板が製造される。

[0089] 積層成形は、通常のプリント配線板用積層板の積層成形に一般に使用される手法、例えば、多段プレス、多段真空プレス、ラミネーター、真空ラミネーター、オートクレーブ成形機等を使用し、温度は例えば100～300℃、圧力は例えば0.1～100 kgf/cm²（約9.8 kPa～約38 MPa）、加熱時間は例えば30秒～5時間の範囲で適宜選択して行う。また、必要に応じて、例えば150～300℃の温度で後硬化を行い、硬化度を調整してもいい。

実施例

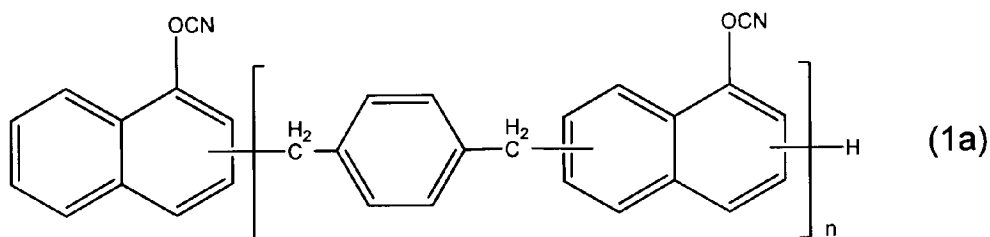
[0090] 以下に合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0091] 1. シアン酸エステル化合物の製造

・合成例1 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（式（1

a) の化合物) の合成 :

[化13]

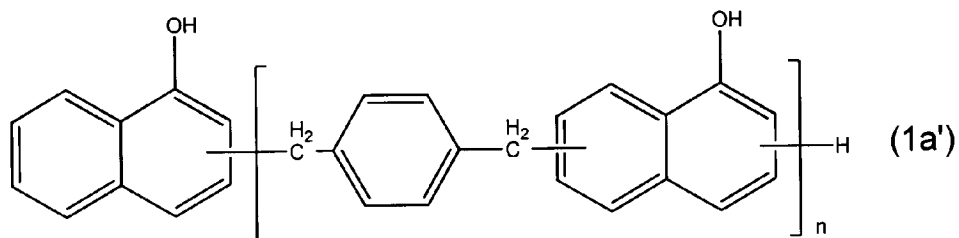


(式中、 n の平均値は3～4である。)

[0092] 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食塩水により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。

[0093] 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、下記式(1a')で表される α -ナフトールアラルキル樹脂(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。

[化14]

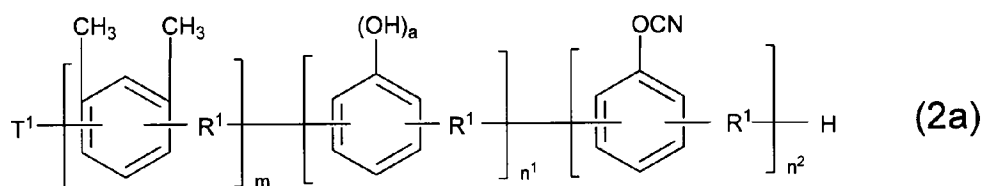


(式中、 n の平均値は3～4である。)

[0094] 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、上記式(1a)で表される α -ナフトールアラルキル樹脂のシアン酸エステル化物(α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物)23.5gを得た。

[0095] ・合成例2 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(式(2a)の化合物)の合成

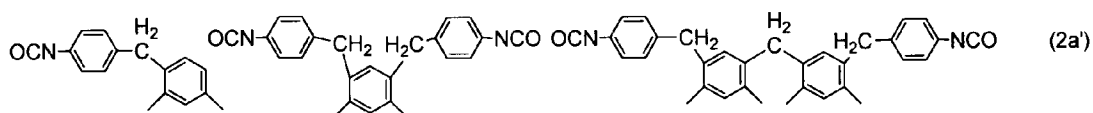
[化15]



(式中、R¹、T¹、a、m、n¹及びn²は、上述した式(2')で説明したものと同義である。)

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構造又は部分構造の例として、以下の式(2a')で表される化合物が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

[化16]



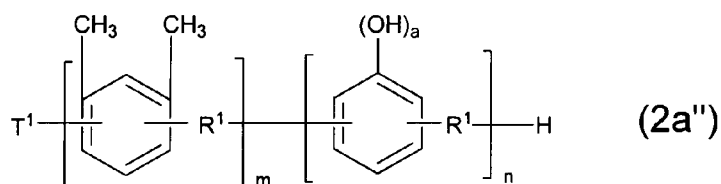
[0096] <フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の合成>

フェノール800g(8.5mol)及び触媒のPTSA(パラトルエンスルホン酸)0.43gを仕込み攪拌昇温し、液温130℃にてキシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールG、フドー製)670gを1時間かけて滴

下した。滴下中、還流温度は150℃から105℃に低下した。滴下後1時間で反応を完結させた。反応後、脱フェノールするため水蒸気蒸留を170℃で2.5時間実施した。その後冷却しながら徐々にメチルイソブチルケトン1700gを添加し希釈した。希釈液を70～80℃の温水850gで3回繰り返し洗浄した。

[0097] 蒸留操作により残存溶媒及び微量のフェノールを留去し、下記式(2a')で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂1130gを得た。

[化17]



(式中、R¹、T¹、m及びaは、式(2a)と同じ定義を表し、nは式(2a)の定義におけるn²と同じ定義である。)

[0098] <フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアネート化>

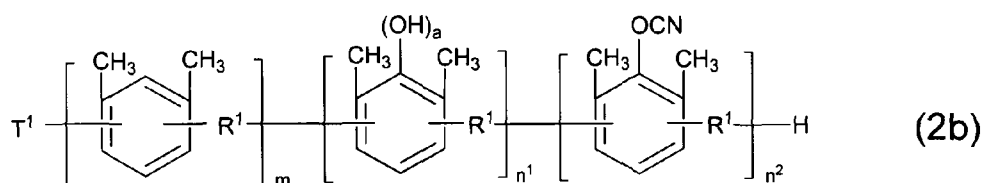
上記方法で得られた式(2a')のフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂20g(OH基として0.112mol)及びトリエチルアミン17.13g(0.168mol)を塩化メチレン120gに溶解させた(溶液1)。0.249molの塩化シアンの塩化メチレン溶液48.1gと36%塩酸23.76g(0.235mol)と水147.3gとを攪拌混合した溶液へ、-5～+5℃で溶液1を10分かけて滴下した。30分攪拌した後、トリエチルアミン11.42g(0.112mol)と塩化メチレン11.4gの混合溶液を滴下し、さらに30分攪拌して反応を完結させた。反応液を分液し、有機相を分取した。得られた有機相を水100gで4回洗浄した後、蒸留により塩化メチレンを留去し、上記式(2a)で表されるフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアネート化合物(

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) 23
 . 1 g を黄赤色粘性物として得た。

[0099] 上記式 (2 a) の化合物は、メチルエチルエチルケトンに対し、25℃で30質量%以上溶解することが可能であった。また、ティー・エー・インストルメント製レオメータAR2000EXを用いて粘度を測定したところ、その粘度は100℃で0.4 Pa・sであった。GPCで測定した上記式 (2 a) の化合物の質量平均分子量 (Mw) は1050であった。

[0100] ・合成例3 2, 6-キシレ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 (式 (2 b) の化合物) の合成

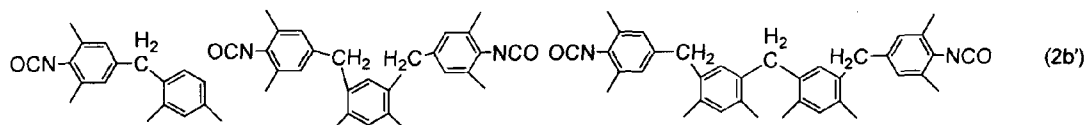
[化18]



(式中、R¹、T¹、a、m、n¹及びn²は、上述した式 (2') で説明したものと同義である。)

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構造又は部分構造の例として、以下の式 (2 b') で表される化合物が挙げられるが、それらに限定されるものではない。

[化19]



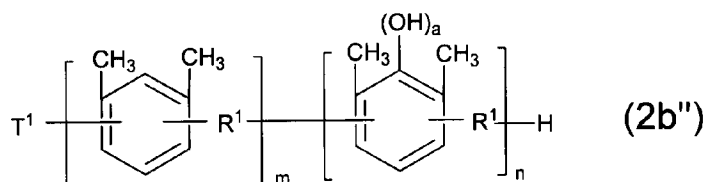
[0101] <2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の合成法>

2, 6-キシレノール486.8 g (3.99 mol) 及び触媒のPTSA (パラトルエンスルホン酸) 6.3 g を仕込み攪拌昇温し、液温125℃

になったらキシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールGL 16、フドー製）144 gを1時間かけて滴下した。滴下中、昇温を続け150℃、3時間で反応を完結させた。反応後120℃以下に冷却し、メタキシレン160 gを添加し、次にメチルイソブチルケトン240 gを添加し反応液を希釈した。希釈した反応液を、70～80℃の温水400 gで3回繰り返し洗浄した。

蒸留操作により脱溶媒及び未反応2, 6-キシレノールを留去し、下記式（2b'）で表される2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の粗製品362 gを得た。

[化20]



（式中、R¹、T¹、m及びaは、式（2b）と同じ定義を表し、nは式（2b）の定義におけるn₂と同じ定義である。）

[0102] 得られた粗製品292 gにメタキシレン300 gを加え湯浴上で攪拌溶解し（一部結晶残る）、攪拌を継続しながら氷水で冷却しながら結晶を析出させ、G-3フィルターでろ過し結晶を除去した。蒸留操作によりろ液から溶媒を留去し、上記式（2b'）の2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の精製品175 gを得た。

[0103] <2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアネート化物（NXDC）の合成>

上記方法で得られた式（2b''）の2, 6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂の精製品256 g（OH基として1.45 mol）及び1.6 molトリエチルアミンを3-メチルテトラヒドロフラン600 mLに溶解させた（溶液2）。その後、2.8 molの塩化シアンの塩化メチ

レン溶液 500 g に -10°C で溶液 2 を 1.5 時間かけて滴下した。30 分攪拌した後、0.8 mol のトリエチルアミンと塩化メチレン 115 g の混合溶液を滴下し、さらに 30 分攪拌して反応を完結させた。トリエチルアミンの塩酸塩をろ別し、得られたろ液を 0.1 N 塩酸 1000 mL により洗浄した後、NaCl 水溶液 1000 mL で 3 回洗浄し、最後に水 1000 mL による洗浄を行った。塩化メチレン溶液を硫酸ナトリウムによる乾燥し、蒸留操作により塩化メチレンを留去することにより、上記式 (2b) で表される 2,6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル化合物 (2,6-キシレノール変性キシレンホルムアルデヒド型化合物) 240 g を黄赤色粘性物として得た。

[0104] 上記式 (2b) の化合物はメチルエチルエチルケトンに対し、 25°C で 30 質量%以上溶解することが可能であった。また、ティー・エー・インストルメント製レオメータ AR2000EX を用いて粘度を測定したところ、その粘度は 100°C で $0.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。GPC で測定した上記式 (2b) の化合物の質量平均分子量 (M_w) は 650 であった。

[0105] 2. 樹脂組成物及び銅張積層板の作製

・実施例 1 :

シアン酸エステル化合物 (B) として、合成例 1 により得られた式 (1a) の α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (シアネート当量 : $261\text{ g}/\text{eq.}$) のメチルエチルケトン (以下「MEK」と略す場合がある。) 溶液 (不揮発分 50 質量%) 50 質量部 (不揮発分換算で 25 質量部)、エポキシ化合物 (A) として、式 (5) で表されるビフェニルアラルキル型エポキシ化合物 (NC-3000-FH、エポキシ当量 : $320\text{ g}/\text{eq.}$ 、日本化薬 (株) 製) の MEK 溶液 (不揮発分 75 質量%) 100 質量部 (不揮発分換算で 75 質量部)、及び硬化促進剤としてオクチル酸亜鉛の MEK 溶液 (不揮発分 1 質量%) 24 質量部 (不揮発分換算で 0.24 質量部) を MEK に溶解又は分散させた。さらに、無機充填材 (C) として、シリカ (SFP-130MC 電気化学工業 (株) 製、平均粒子径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$

） 100部を添加して、高速攪拌装置を用いて30分間攪拌して、ワニス（エポキシ化合物（A）、シアン酸エステル化合物（B）及び無機充填材（C）を含む樹脂組成物の溶液）を得た。このワニスを更にMEKで希釈し、厚さ0.1mmのEガラス織布に含浸塗工し、160℃で4分間加熱乾燥して、樹脂組成物含有量50質量%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを1、4、又は8枚重ねて、12μm厚の電解銅箔（F1-WS、古河電気工業（株）製）のマット面をプリプレグ側に配置し、圧力30kgf/cm²（約2.9MPa）、温度220℃で120分間の積層成形を行い、絶縁層厚さ0.1mm、0.4mm及び0.8mmの銅張積層板（それぞれプレプリグ1枚、4枚及び8枚使用）を得た。

[0106] ・ 実施例 2 :

シアン酸エステル化合物（B）である α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液（不揮発分50質量%）の使用量を70質量部（不揮発分換算35質量部）に変更し、エポキシ化合物（A）であるビスフェニルアラルキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分75質量%）の使用量を86.7質量部（不揮発分換算65質量部）に変更した以外は、実施例1と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0107] ・ 実施例 3 :

シアン酸エステル化合物（B）である α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液（不揮発分50質量%）の使用量を80質量部（不揮発分換算40質量部）に変更し、エポキシ化合物（A）であるビスフェニルアラルキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分75質量%）の使用量を80質量部（不揮発分換算60質量部）に変更した以外は、実施例1と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0108] ・ 実施例 4 :

シアン酸エステル化合物（B）である α -ナフトールアラルキル型シアン

酸エステル化合物のMEK溶液（不揮発分50質量%）の使用量を70質量部（不揮発分換算35質量部）に変更し、エポキシ化合物（A）であるビフェニルアラルキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分75質量%）の使用量を66.7質量部（不揮発分換算50質量部）に変更し、更に第2のエポキシ化合物（A）として、式（7）で表されるナフタレン4官能型エポキシ化合物（HP4710、エポキシ当量240g/eq.、DIC（株）製）15質量部をワニスに配合した以外は、実施例1と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0109] ・実施例5：

第2のエポキシ化合物（A）として、ナフタレン4官能型エポキシ化合物15質量部の代わりに、式（6）で表されるナフタレン2官能型エポキシ化合物（HP4032D、エポキシ当量140g/eq.、DIC（株）製）15質量部を用いた以外は、実施例4と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0110] ・実施例6：

第2のエポキシ化合物（A）として、ナフタレン4官能型エポキシ化合物15質量部の代わりに、式（9）で表されるアントラキノ型エポキシ化合物（YX8800、エポキシ当量180g/eq.、三菱化学（株）製）15質量部を用いた以外は、実施例4と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0111] ・実施例7：

シアン酸エステル化合物（B）として、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液の代わりに、式（4）のRがHであるノボラック型シアン酸エステル化合物（PT-30、Ronza製）35質量部を用いた以外は、実施例2と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0112] ・実施例8：

エポキシ化合物（A）として、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エス

テル化合物のMEK溶液の代わりに、式(3)のRがHであり、nの平均値が3～4であるビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物(BA-CN、三菱ガス化学製)35質量部を用いた以外は、実施例2と同様にしてワニス(樹脂組成物の溶液)を調製し、銅張積層板(金属箔張積層板)を得た。

[0113] ・実施例9：

シアン酸エステル化合物(B)として、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液の代わりに、合成例2で得られた式(2a)のキシレンホルムアルデヒド樹脂のシアン酸エステル化合物35質量部を用いた以外は、実施例2と同様にしてワニス(樹脂組成物の溶液)を調製し、銅張積層板(金属箔張積層板)を得た。

[0114] ・実施例10：

シアン酸エステル化合物(B)である α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液(不揮発分50質量%)の使用量を49質量部(不揮発分換算24.5質量部)に変更し、更にビスマレイミド(D)として、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)のMEK溶液(不揮発分50質量%)21質量部(不揮発分換算10.5質量部)をワニスに配合した以外は、実施例2と同様にしてワニス(樹脂組成物の溶液)を調製し、銅張積層板(金属箔張積層板)を得た。

[0115] ・実施例11：

ビスマレイミド(D)として、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、ポリフェニルメタンマレイミド(BMI-2300、大和化成工業(株)製)を用いた以外は、実施例10と同様にしてワニス(樹脂組成物の溶液)を調製し、銅張積層板(金属箔張積層板)を得た。

[0116] ・実施例12：

第2の無機充填材(C)として、更に水酸化マグネシウム(平均粒子径2

、 $0\ \mu\text{m}$ ）（MGZ-6R、堺化学工業（株））50質量部をワニスに配合した以外は、実施例2と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0117] ・実施例13：

第2の無機充填材（C）として、水酸化マグネシウムの代わりに、酸化マグネシウム（平均粒子径 $0.4\ \mu\text{m}$ ）（SMO-0.4、堺化学工業（株）製）50質量部を用いた以外は、実施例12と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0118] ・実施例14：

第2の無機充填材（C）として、水酸化マグネシウムの代わりに、ベーマイトシリカ（AOH-60、平均粒子径 $0.9\ \mu\text{m}$ 、Nabaltec製）50質量部を用いた以外は、実施例12と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0119] ・比較例1：

シアン酸エステル化合物（B）である式（1）の α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液（不揮発分50質量%）の使用量を40質量部（不揮発分換算20質量部）に変更し、エポキシ化合物（A）である式（5）のビフェニルアラルキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分75質量%）の使用量を106.7質量部（不揮発分換算80質量部）に変更した以外は、実施例1と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0120] ・比較例2：

シアン酸エステル化合物（B）である式（1）の α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物のMEK溶液（不揮発分50質量%）の使用量を86.8質量部（不揮発分換算43.4質量部）に変更し、エポキシ化合物（A）である式（5）のビフェニルアラルキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分75質量%）の使用量を50.7質量部（不揮発分換算38質量部）に変更し、ビスマレイミド（D）であるビス（3-エチル-5-メ

チルー４－マレイミドフェニル）メタンのMEK溶液（不揮発分５０質量％）の使用量を３７．２部（不揮発分換算１８．６質量部）に変更した以外は、実施例１０と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0121] ・比較例３：

シアン酸エステル化合物（Ｂ）である式（１）の α －ナフトールアラキル型シアン酸エステル化合物を使用せず、代わりにナフトールアラキル型フェノール樹脂（SN495V2（SN-OH）、フェノール当量２３６ｇ／eq.、新日鐵化学（株）製）のMEK溶液（不揮発分５０質量％）７０質量部（不揮発分換算３５質量部）を使用し、エポキシ化合物（Ａ）である式（５）のビフェニルアラキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分７５質量％）の使用量を５０．７質量部（不揮発分換算５０質量部）に変更し、ビスマレイミド（Ｄ）であるビス（３－エチルー５－メチルー４－マレイミドフェニル）メタンのMEK溶液（不揮発分５０質量％）の使用量を３０質量部（不揮発分換算１５質量部）に変更した以外は、比較例２と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0122] ・比較例４：

ビスマレイミド（Ｄ）であるビス（３－エチルー５－メチルー４－マレイミドフェニル）メタンを使用せず、エポキシ化合物（Ａ）である式（５）のビフェニルアラキル型エポキシ化合物のMEK溶液（不揮発分７５質量％）の使用量を８６．７質量部（不揮発分換算６５質量部）に変更した以外は、比較例３と同様にしてワニス（樹脂組成物の溶液）を調製し、銅張積層板（金属箔張積層板）を得た。

[0123] ３．樹脂組成物の評価

・銅張積層板の湿式粗化処理と導体層めっき：

実施例１～１４及び比較例１～４で得られた絶縁層厚さ０．１mm、０．４mm及び０．８mmの銅張積層板（それぞれプレプリグ１枚、４枚及び８

枚使用)の表層銅箔をエッチングにより除去し、奥野製薬工業製の膨潤処理液(OPC-B103プリエッチ400ml/L、水酸化ナトリウム13g/L)に65℃で5分間浸漬した。次に、奥野製薬工業製の粗化处理液(OPC-1540MN100ml/L、OPC-1200エポエッチ100ml/L)に80℃で8分間浸漬した。最後に、奥野製薬工業製の中和処理液(OPC-1300ニュートライザー200ml/L)に45℃で5分間し、デスミア処理を行った。その後、奥野製薬工業製の無電解銅めっきプロセス(使用薬液名:OPC-370コンディクリーンM、OPC-SAL M、OPC-80キャタリスト、OPC-555アクセレーターM、ATSアド銅パーIW)にて、約0.5μmの無電解銅めっきを施し、130℃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18μmになるように施し、180℃で1時間の乾燥を行った。こうして、厚さ0.1mm、0.4mm及び0.8mmの絶縁層上に厚さ18μmの導体層(めっき銅)が形成された回路配線板サンプルを作製し、以下の評価に供した。

[0124] ・評価方法:

(1) めっき銅接着力:

上記手順により作製された絶縁層厚さ0.4mmの回路配線板サンプルを用い、めっき銅の接着力をJIS C6481に準じて3回測定し、平均値を求めた。電解銅めっき後の乾燥で膨れたサンプルに関しては、膨れていない部分を用いて評価を行った。結果を表1-1~1-3に示した。

[0125] (2) 吸湿耐熱性:

上記手順により作製された絶縁層厚さ0.4mmの回路配線板サンプルを用い、50mm×50mm角にカットした後、片面の半分以外のめっき銅をエッチングにより除去したサンプルを作製した。そのサンプルを、プレッシャークッカー試験機(平山製作所製PC-3型)で、121℃、2気圧で1、3、5時間処理した後、260℃の半田槽に60秒間浸漬させて、外観変化の異常の有無を目視にて観察した。3枚試験を行い、一枚ごとに、異常が無いものを「良」、膨れが発生したものを「否」と表記した。結果を表1-

1～1-3に示した。なお、表中「PCT-1H」、「PCT-3H」及び「PCT-5H」とは、それぞれプレッシャークッカー試験機による1、3、5時間処理後に得られた結果を示す。

[0126] (3) 表面粗さ：

上記手順により作製された絶縁層厚さ0.4mmの回路配線板サンプルを用い、その表層銅箔をエッチングにより除去し、上のデスミア処理を行ったサンプルを、130℃で1時間乾燥した。続いて、電解銅めっきをめっき銅の厚みが20μmになるように施し、180℃で1時間の乾燥を行った。レーザー顕微鏡（キーエンス製VK-X200）を用いて、3000倍の画像により、絶縁層表面のR_z（10点平均粗さ）を求めた。結果を表1-1～1-3に示した。

[0127] (4) 線膨張係数：

上記手順により作製された絶縁層厚さ0.1mmの回路配線板サンプルを用い、その表層銅箔をエッチングにより除去し、線膨張係数：熱機械分析装置（TAインスツルメント製TA2940）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係数を測定した。測定方向はガラスクロス面の縦方向（X）を測定した。結果を表1-1～1-3に示した。

[0128] (5) ガラス転移温度：

上記手順により作製された絶縁層厚さ0.8mmの回路配線板サンプルを用い、その表層銅箔をエッチングにより除去し、熱機械分析装置（TAインスツルメント製Q800）で40℃から300℃まで毎分10℃で昇温し、ガラス転移温度を測定した。結果を表1-1～1-3に示した。

[0129]

[表1]

表1-1

[illegible]

[表2]

表1-2

評価結果	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
めっき銅ピール強度 (kg/cm ²)	0.60	0.56	0.60	0.60	0.75	0.73	0.53
断面粗さ Rz (μm)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.3	2.2	2.1
ガラス転移温度 DMA (°C)	210	207	225	235	209	210	210
線膨張係数 TMA (ppm)	13.5	13.6	12.8	12.6	12.3	12.2	12.0
吸湿耐熱性							
PCT-1H	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良
PCT-3H	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良
PCT-5H	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良	良良良

[表3]

表1-3

評価結果	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
めっき銅ピール強度 (kg/cm ²)	0.80	0.10	0.42	0.62
断面粗さ R _z (μm)	2.1	2.0	3.5	3.8
ガラス転移温度 DMA (°C)	150	260	200	155
線膨張係数 TMA (ppm)	16.0	11.0	12.3	13.2
吸湿耐熱性				
PCT-1H	否否否	良良良	良良良	否否否
PCT-3H	否否否	否否否	良良否	否否否
PCT-5H	否否否	否否否	良良否	否否否

[0130] 表1-1～1-3より、本発明の樹脂組成物を用いて形成された絶縁層を有する実施例1～15の、比較例に比べ表面粗さが小さく、かつ、めっきピール強度およびガラス転移温度が高く、吸湿耐熱性も優れていることがわかる。

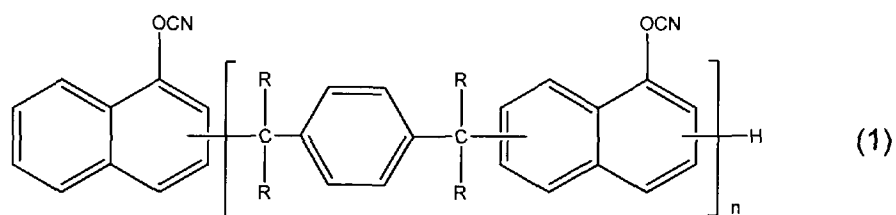
産業上の利用可能性

[0131] 本発明の樹脂組成物は、上述のように、プリント配線板の絶縁層の材料として用いた場合、絶縁層とめっき導体層との密着性に優れると共に、耐熱性にも優れる等、各種の効果を発揮することから、プリント配線板の絶縁層の材料として極めて有用である。

請求の範囲

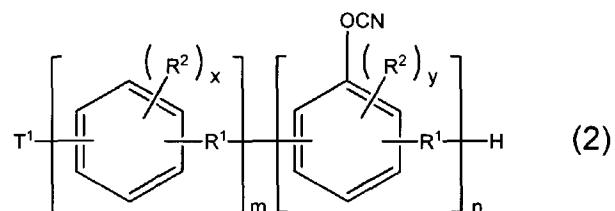
- [請求項1] 絶縁層と、前記絶縁層の表面にめっきにより形成される導体層とを含むプリント配線板の前記絶縁層の材料として用いられる樹脂組成物であって、エポキシ化合物（A）、シアン酸エステル化合物（B）及び無機充填材（C）を含み、該シアン酸エステル化合物（B）が、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物及びノボラック型シアン酸エステル化合物からなる群から選ばれる1種以上であり、該エポキシ化合物（A）及び該シアン酸エステル化合物（B）の合計量に対して、該エポキシ化合物（A）の含有率が60～75質量%である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記シアン酸エステル化合物（B）が、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド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からなる群から選ばれる1種以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記エポキシ化合物（A）及び前記シアン酸エステル化合物（B）の合計量に対する前記エポキシ化合物（A）の含有率が65～75質量%である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物が式（1）で表され、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド型シアン酸エステル化合物が式（2）で表され、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物が式（3）で表され、ノボラック型シアン酸エステル化合物が式（4）で表わされる、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化1]



(式中、R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]



(式中、

R¹は、各々独立に、メチレン基、メチレンオキシ基、メチレンオキシメチレン基、又はオキシメチレン基を表し、

R²は、各々独立に、C 1～3アルキル基、水酸基、又はヒドロキシメチレン基を表し、

T¹は、水素原子、水酸基、又はヒドロキシメチレン基を表し、

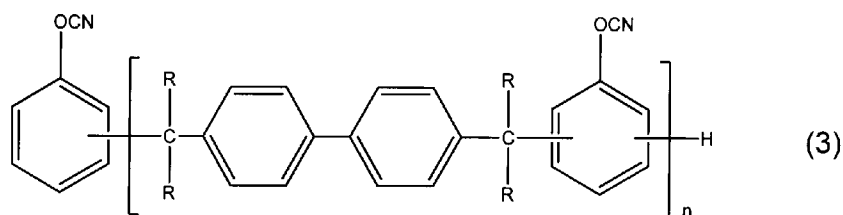
xは、各々独立に、0～4の整数を表し、

yは、各々独立に、0～3の整数を表し、

mは、0以上の整数を表し、

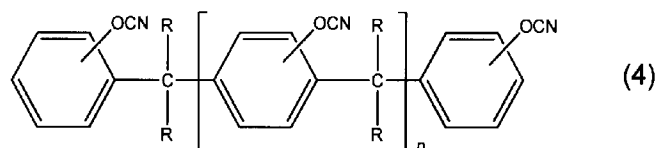
nは、1以上の整数を表す。)

[化3]



(式中、R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]



(式中、R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。)

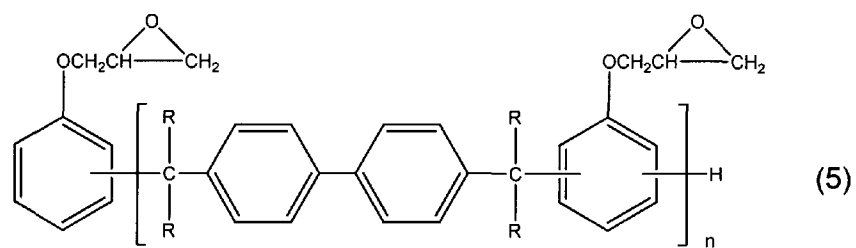
[請求項5]

前記エポキシ化合物(A)が、ビフェニルアラルキル型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、ビスナフタレン型エポキシ化合物、アントラキノ型エポキシ化合物、ナフトールアラルキル型エポキシ化合物及びザイロック型エポキシ化合物からなる群から選ばれる1種以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6]

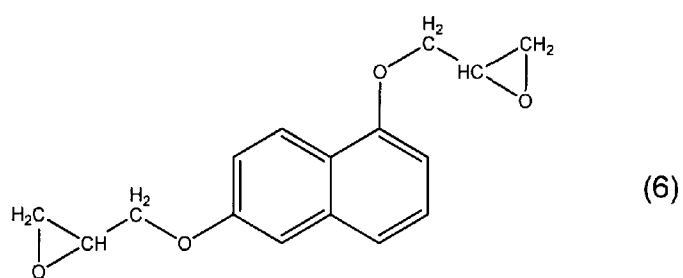
ビフェニルアラルキル型エポキシ化合物が式(5)で表され、ナフタレン型エポキシ化合物が式(6)で表され、ビスナフタレン型エポキシ化合物が式(7)で表され、アントラキノ型エポキシ化合物が式(9)で表され、ナフトールアラルキル型エポキシ化合物が式(10)で表され、ザイロック型エポキシ化合物が式(11)で表される、請求項5に記載の樹脂組成物。

[化5]

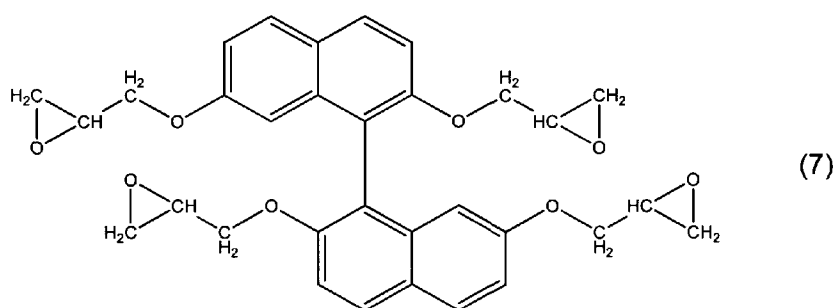


(式中、nは1以上の整数を示す。)

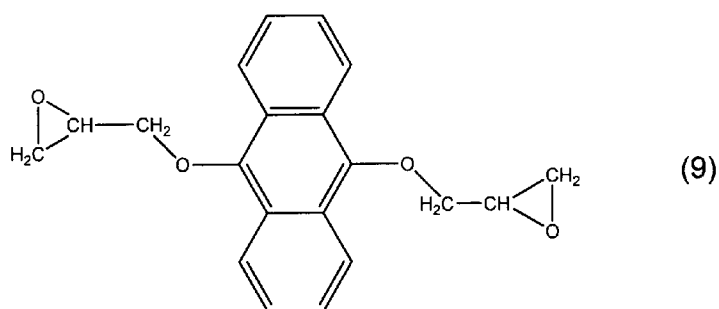
[化6]



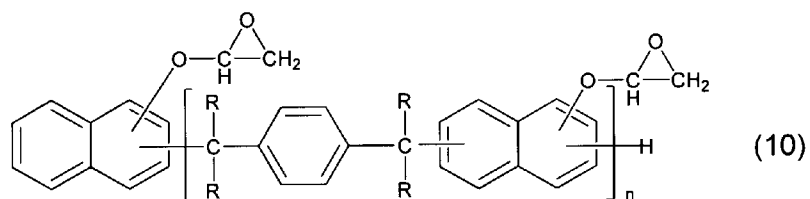
[化7]



[化8]

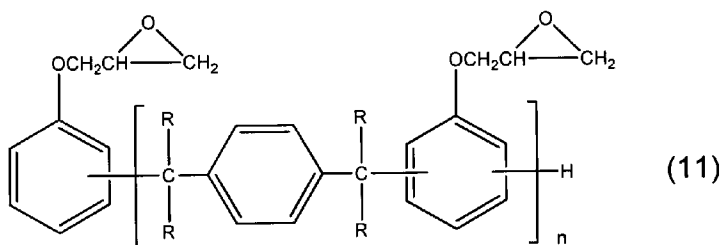


[化9]



(式中、R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10]



(式中、R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]

前記無機充填材(C)が、シリカ、水酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化マグネシウム、及び水酸化マグネシウムからなる群から選ばれる1種以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

- [請求項8] 前記無機充填材（C）が、前記エポキシ化合物（A）及びシアン酸エステル化合物（B）の合計量に対して、50～250質量%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] ビスマレイミド（D）をさらに含む請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記ビスマレイミド（D）が、前記エポキシ化合物（A）及びシアン酸エステル化合物（B）の合計量に対して、5～20質量%である、請求項9に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 基材と、該基材に添着された、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物とを含むプリプレグ。
- [請求項12] 金属箔又は金属フィルムからなる外層と、該外層上に積層された、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物の層とを含む樹脂シート。
- [請求項13] 請求項11に記載のプリプレグと、該プリプレグの片面又は両面に積層された金属箔とを含む金属箔張積層板。
- [請求項14] 金属箔のマット面の表面粗さ R_z が $1.0\mu\text{m}$ ～ $2.5\mu\text{m}$ である、請求項13に記載の金属箔張積層板。
- [請求項15] 請求項11に記載のプリプレグをビルドアップ材料として用いて作製されたプリント配線板。
- [請求項16] 請求項12に記載の樹脂シートをビルドアップ材料として用いて作製されたプリント配線板。
- [請求項17] 前記樹脂シートを表面処理してめっきによりパターン形成することにより作製された、請求項16に記載のプリント配線板。
- [請求項18] 請求項13に記載の金属箔張積層板をビルドアップ材料として用いて作製されたプリント配線板。
- [請求項19] 前記金属箔張積層板の金属箔をエッチングし、表面処理してめっきによりパターン形成することにより作製された、請求項18に記載のプリント配線板。

[請求項20] 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1～10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。