

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、プリプレグ及び積層板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、プリプレグ及び積層板に関する。

背景技術

[0002] 電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられているプリント配線板は、高密度配線化や高集積化が進展している。これに伴い、プリント配線板に用いられる金属箔張り積層板には耐熱性、低吸水性、吸湿耐熱性、ピール強度などの特性に優れることが要求されている。

[0003] 従来、プリント配線板用の積層板としては、エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させるFR-4タイプの積層板が広く使用されている。しかしながら、FR-4タイプの積層板は、高耐熱性化の要求に対応するには限界がある。

[0004] 積層板に耐熱性を付与する方法としては、積層板にシアン酸エステル化合物を配合する方法が知られている。当該シアン酸エステル化合物としては、例えば、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物やノボラック型シアン酸エステル化合物が知られている（例えば特許文献1～3参照）。

[0005] また、積層板に吸水性や吸湿耐熱性を付与する方法の一つとして、積層板にビフェニル骨格を有するシアン酸エステル化合物を配合する方法が知られている（例えば特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平07-106767号公報

特許文献2：特開平11-124433号公報

特許文献3：特開2000-191776号公報

特許文献4：特開2010-174242号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献 1 ～ 3 に記載のシアン酸エステル化合物を配合した積層板は、電気特性、機械特性、耐薬品性及び接着性などの特性に優れるが、吸水性や吸湿耐熱性の面では、不十分な場合がある。
- [0008] 特許文献 4 に記載のビフェニル骨格を有するシアン酸エステル化合物は、溶剤への溶解性が悪い。そのため、特許文献 4 に記載のシアン酸エステル化合物は、製造時の取り出し状況や保管状態によっては、熔融粘度が増加してしまったり、溶剤に溶解した場合にも次第に析出、沈殿してしまう。このようなシアン酸エステル化合物を配合した積層板は、成形性が悪くなり、エッチングした後の外観が非常に悪化するという問題点がある。
- [0009] そこで、本発明は、溶剤への溶解性（溶剤溶解性）に優れ取り扱い性が良好な樹脂組成物を提供すること、さらに、密着性、低吸水性、吸湿時の耐熱性（吸湿耐熱性）、絶縁信頼性及び外観が良好な金属箔張り積層板を実現可能な樹脂組成物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

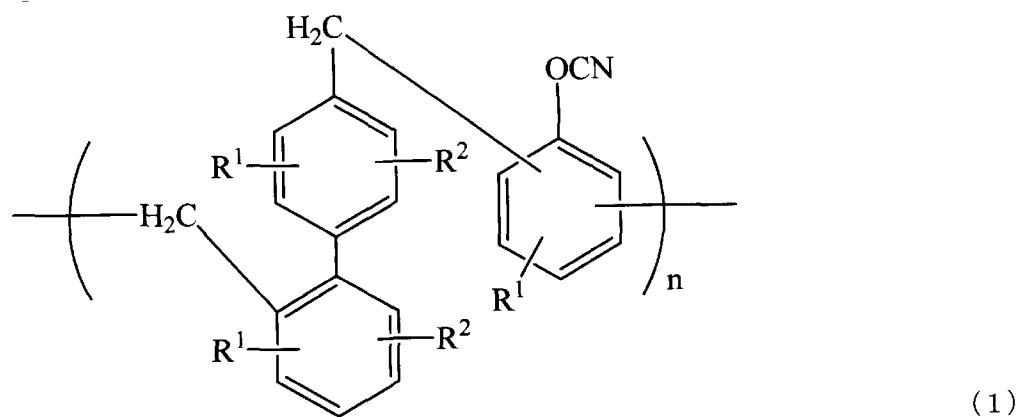
- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定構造のシアン酸エステル化合物の位置異性体の混合物にエポキシ樹脂と無機充填材とを配合した樹脂組成物は、溶剤溶解性が著しく改善され、さらには、該樹脂組成物を用いた金属箔張り積層板は、密着性、低吸水性、吸湿耐熱性、絶縁信頼性及び外観等の特性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] すなわち、本発明は、以下に関する。

[1]

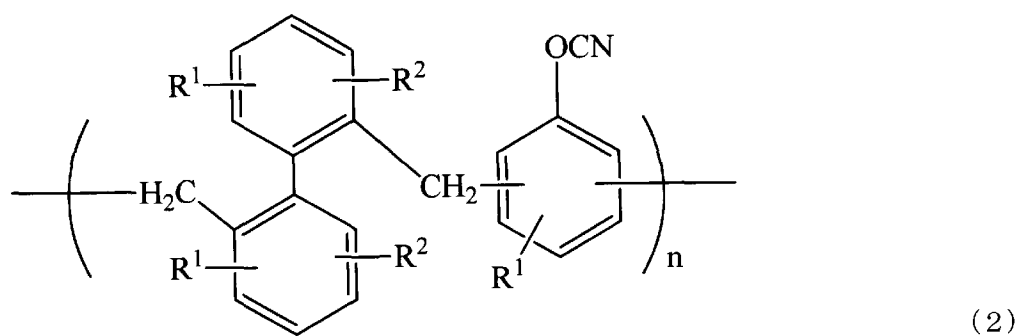
下記一般式（１）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ１）、下記一般式（２）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ２）、及び下記一般式（３）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ３）からなる群より選択される少なくとも２種のシアン酸エステル化合物の混合物（Ａ）と、

エポキシ樹脂（Ｂ）と、
無機充填材（Ｃ）と、を含む樹脂組成物。

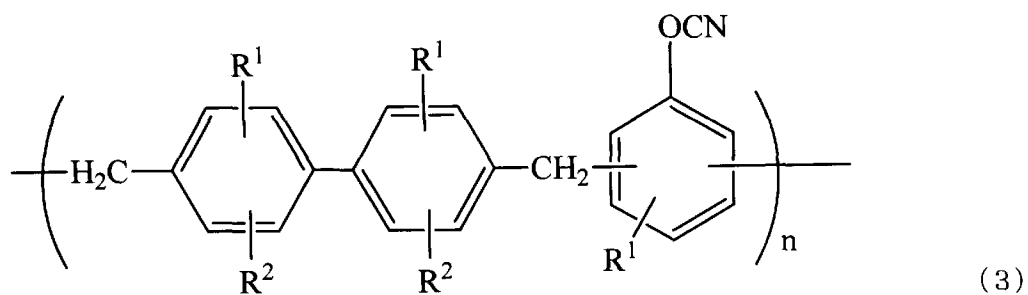
[化1]



[化2]



[化3]



（一般式（１）～（３）中の n はそれぞれ独立して１以上の整数であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基である。）

[2]

前記シアン酸エステル化合物の混合物（Ａ）の合計１００ｍｏｌ％に対し

て、前記シアン酸エステル化合物（A 1）の混合比率が 30～70 mol % であり、前記シアン酸エステル化合物（A 2）の混合比率が 15～45 mol % であり、前記シアン酸エステル化合物（A 3）の混合比率が 5～35 mol % である [1] に記載の樹脂組成物。

[3]

前記一般式（1）～（3）中の n がそれぞれ独立して 1～50 の範囲の整数である [1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

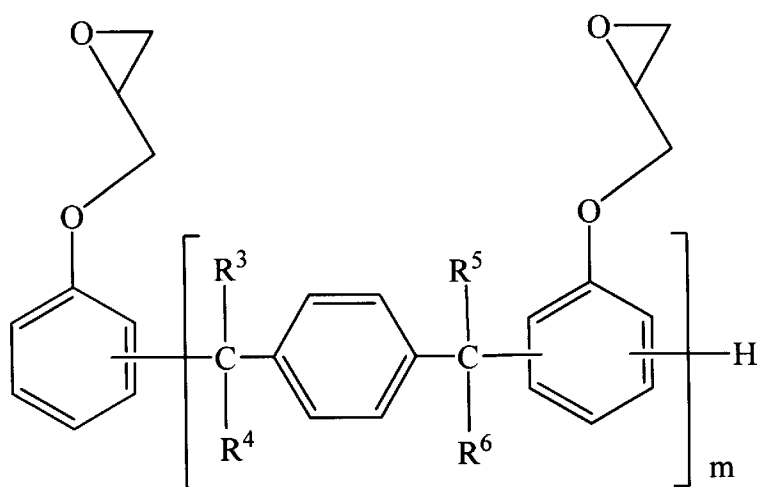
[4]

前記エポキシ樹脂（B）が、アラルキル型エポキシ樹脂である [1] ～ [3] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5]

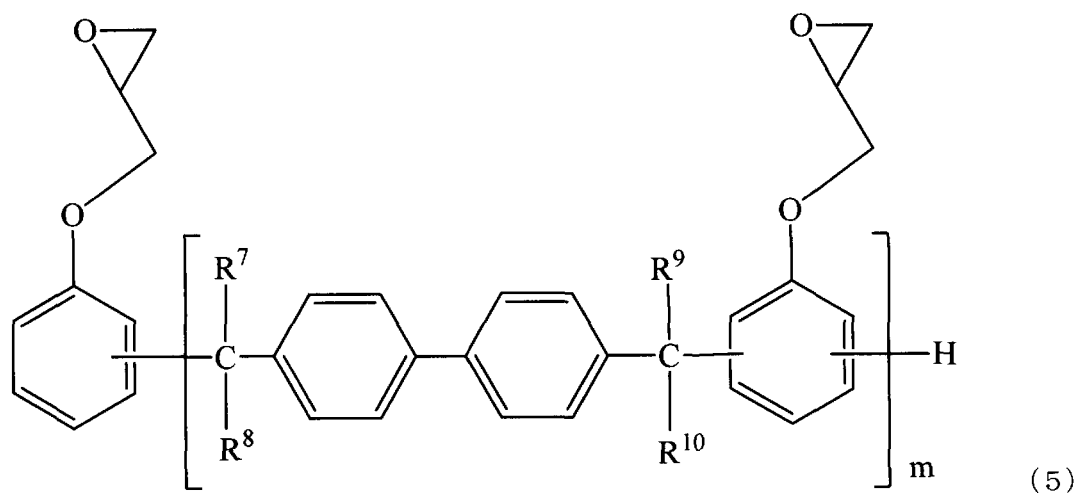
前記アラルキル型エポキシ樹脂が、下記一般式（4）で表されるフェノールフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、下記一般式（5）で表されるフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、及び下記一般式（6）で表されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種である [4] に記載の樹脂組成物。

[化4]

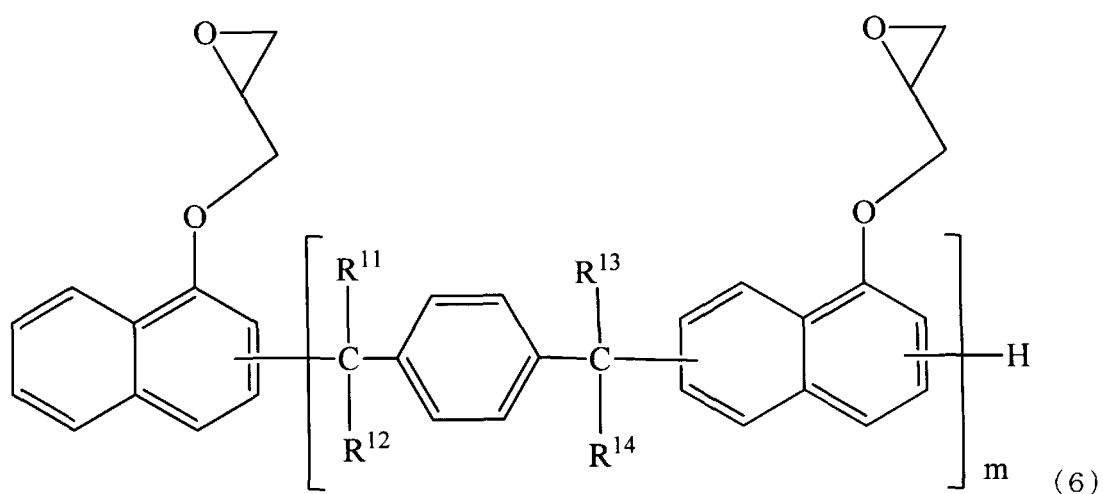


(4)

[化5]



[化6]



(一般式(4)～(6)中の m はそれぞれ独立して1～50の整数であり、 $R^3 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又はアリール基である。)

[6]

前記無機充填材(C)がシリカである[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7]

前記シアン酸エステル化合物の混合物(A)の含有量が、前記シアン酸エステル化合物の混合物(A)と前記エポキシ樹脂(B)との合計100質量

部に対して10～90質量部である[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8]

前記無機充填材(C)の含有量が、前記シアン酸エステル化合物の混合物(A)と前記エポキシ樹脂(B)の合計量100質量部に対して10～100質量部である[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9]

[1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグ。

[10]

[9]に記載のプリプレグを用いた金属箔張り積層板。

[11]

絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が[1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。

発明の効果

[0012] 本発明の樹脂組成物は、溶剤溶解性が高いため取り扱い性に優れ、また、該樹脂組成物により得られるプリプレグを硬化してなる積層板や金属箔張り積層板は、密着性、低吸水性、吸湿時の耐熱性、絶縁信頼性及び外観などが優れる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態（以下「本実施形態」とも記す。）について詳細に説明する。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、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

[0014] <<樹脂組成物>>

本実施形態の樹脂組成物は、

下記一般式(1)で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物(A1)、下記一般式(2)で表される構造単位を有するシアン酸エステル化

部に対して１０～９０質量部である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕

前記無機充填材（Ｃ）の含有量が、前記シアン酸エステル化合物の混合物（Ａ）と前記エポキシ樹脂（Ｂ）の合計量１００質量部に対して１０～１００質量部である〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕

〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグ。

〔１０〕

〔９〕に記載のプリプレグを用いた金属箔張り積層板。

〔１１〕

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、前記前縁層が〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。

発明の効果

〔００１２〕 本発明の樹脂組成物は、溶剤溶解性が高いため取り扱い性に優れ、また、該樹脂組成物により得られるプリプレグを硬化してなる積層板や金属箔張り積層板は、密着性、低吸水性、吸湿時の耐熱性、絶縁信頼性及び外観などが優れる。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 以下、本発明の実施の形態（以下「本実施形態」とも記す。）について詳細に説明する。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、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

〔００１４〕 〈樹脂組成物〉

本実施形態の樹脂組成物は、

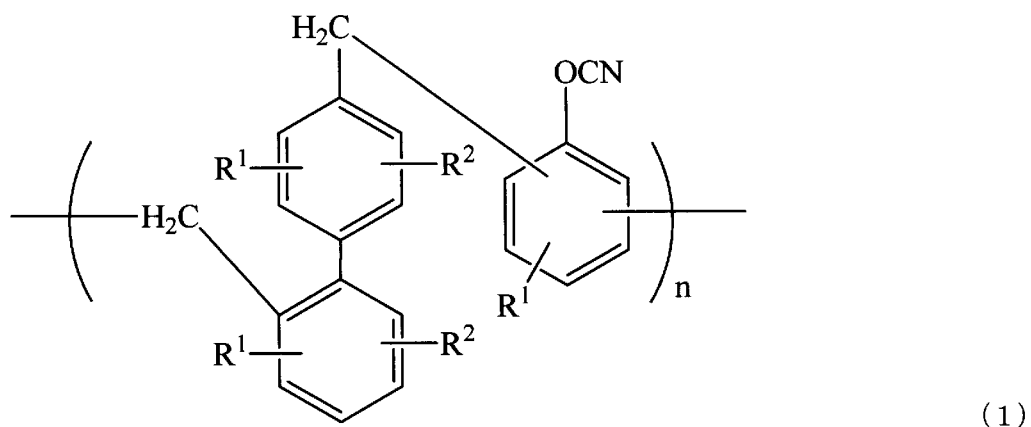
下記一般式（１）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ１）、下記一般式（２）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化

合物（A2）、及び下記一般式（3）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（A3）からなる群より選択される少なくとも2種のシアン酸エステル化合物の混合物（A）と、

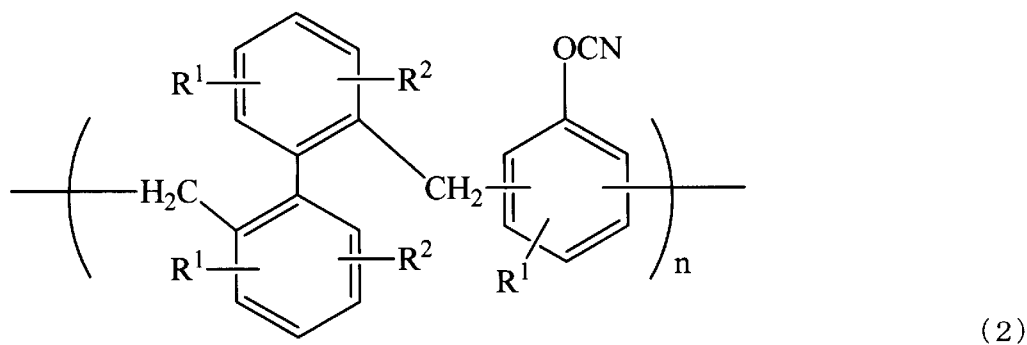
エポキシ樹脂（B）と、

無機充填材（C）と、を含む。

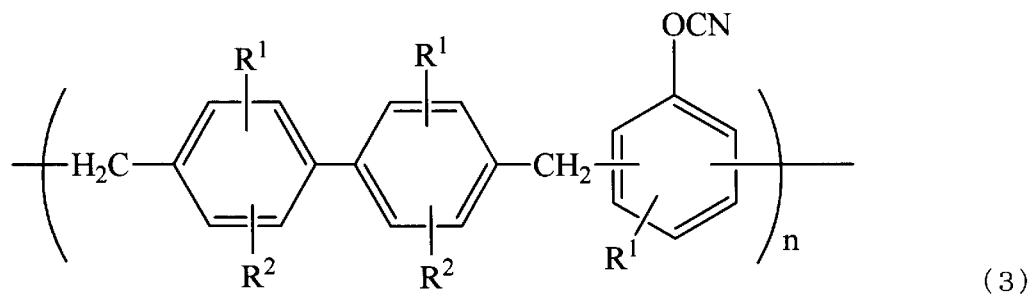
[化7]



[化8]



[化9]



（一般式（1）～（3）中のnはそれぞれ独立して1以上の整数であり、R¹及びR²はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基である。

[0015] <シアノ酸エステル化合物の混合物 (A) >)

本実施形態に用いるシアノ酸エステル化合物の混合物 (A) は、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) ~ (A3) からなる群より選択される少なくとも2種のシアノ酸エステル化合物の混合物である。

[0016] 本実施形態に用いるシアノ酸エステル化合物の混合物 (A) の好ましい態様としては、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) と (A2) との混合物、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) と (A3) との混合物、前記シアノ酸エステル化合物 (A2) と (A3) との混合物、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) と (A2) と (A3) との混合物であり、より好ましい態様としては、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) と (A2) と (A3) との混合物である。当該混合物 (A) は、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) ~ (A3) のゾレポリマーを含んでもよい。

[0017] 上記一般式 (1) ~ (3) 中の n は、それぞれ独立して1~50の範囲の整数であることが好ましく、1~20の範囲の整数であることがより好ましく、1~10の範囲の整数であることが更に好ましい。

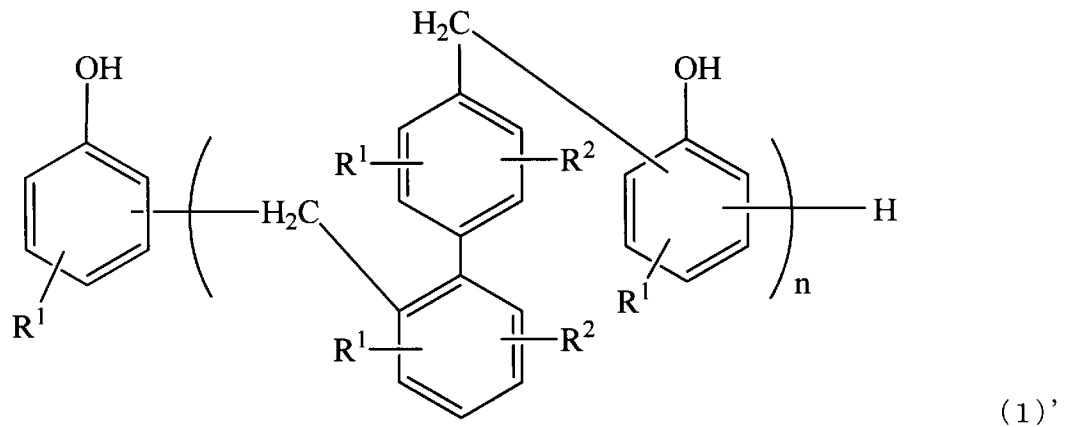
[0018] 前記シアノ酸エステル化合物 (A1) は、上記一般式 (1) 中の n が異なる化合物を複数含む混合物であってもよい。前記シアノ酸エステル化合物 (A2) 及び (A3) も同様である。

[0019] 一般式 (1) ~ (3) 中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ナフチル基又はビフェニル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であることが更に好ましい。

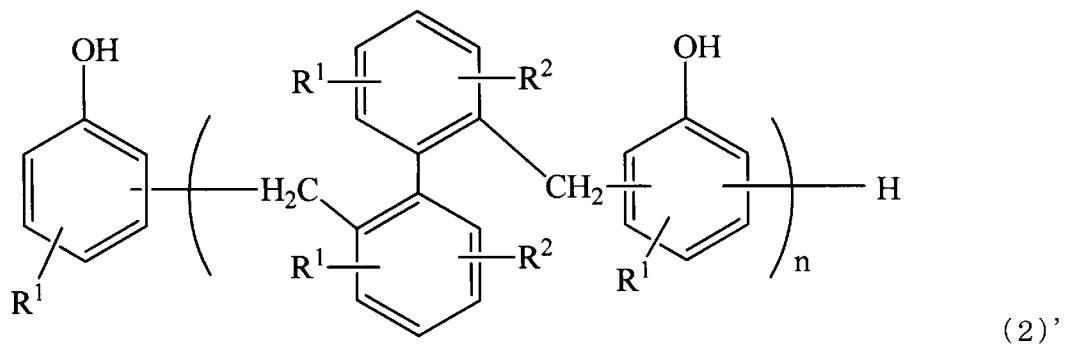
[0020] 前記シアノ酸エステル化合物の混合物 (A) の製造方法は、特に限定されないが、例えば、前記シアノ酸エステル化合物 (A1) ~ (A3) に対応する下記一般式 (1) ' ~ (3) ' で表されるフェノール化合物の混合物を原料として用い、該混合物中の各フェノール化合物をシアネート化する方法 (

シアネート合成法) が製造しやすさの観点から好ましい。

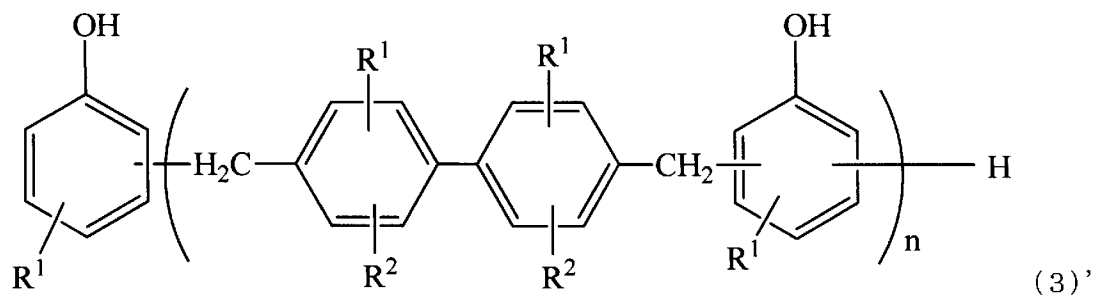
[0021] [化10]



[化11]



[化12]



(一般式 (1)' ~ (3)' 中の n はそれぞれ独立して 1 以上の整数であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基である。)

[0022] フェノール化合物をシアネート化する方法としては、特に限定されず公知の方法が適用でき、例えば、IAN HAMERTON, "Chemist

ry and Technology of Cyanate Ester Resins”, BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONALに記載された方法を用いることができる。当該方法により、上記一般式(1)’～(3)’で表されるフェノール化合物をシアネート化して前記シアン酸エステル化合物(A1)～(A3)の混合物を得ることができる。また、その他のフェノール化合物をシアネート化する方法としては、特に限定されないが、例えば、溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにしてフェノールとハロゲン化シアンとを反応させる方法(米国特許3553244号明細書)や、塩基として3級アミンをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら、フェノールとハロゲン化シアンとを反応させる方法(特開平7-53497号公報)、連続プラグフロー方式で、トリアルキルアミン存在下、フェノールとハロゲン化シアンとを反応させる方法(特表2000-501138号公報)、フェノールとハロゲン化シアンとを、3級アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生するtert-アンモニウムハライドを、カチオンおよびアニオン交換対で処理する方法(特表2001-504835号公報)、フェノール化合物を、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級または3級アルコール類もしくは炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法(特許第2991054号公報)、さらには、ナフトール類、ハロゲン化シアン、および3級アミンを、水と有機溶媒との二相系溶媒中で、酸性条件下で反応させる方法(特開2007-277102号公報)等が挙げられる。本実施形態においては、これらの方法を好適に使用して、シアン酸エステル化合物を得ることができる。上記のような方法により得られたシアン酸エステル化合物は、NMR等の公知の方法により同定することができる。

[0023] 本実施形態に用いるシアン酸エステル化合物の混合物(A)中における前記シアン酸エステル化合物(A1)～(A3)の混合比率はそれぞれの成分が含まれれば特に限定されないが、例えば、前記シアン酸エステル化合物(

A 1) の混合比率は、前記混合物 (A) の合計 100 mol% に対して、30～70 mol% が好ましく、40～60 mol% が更に好ましい。また、前記シアン酸エステル化合物 (A 2) の混合比率は、前記混合物 (A) の合計 100 mol% に対して、15～45 mol% が好ましく、20～40 mol% が更に好ましい。さらに、前記シアン酸エステル化合物 (A 3) の混合比率は、前記混合物 (A) の合計 100 mol% に対して、5～35 mol% であることが好ましく、特に樹脂組成物の溶剤への溶解性の観点から 10～30 mol% であることが更に好ましい。

[0024] 本実施形態の樹脂組成物において、前記シアン酸エステル化合物の混合物 (A) の含有量は、特に限定されないが、前記シアン酸エステル化合物の混合物 (A) と前記エポキシ樹脂 (B) との合計 100 質量部に対して 10～90 質量部であることが好ましく、特に 30～70 質量部であることが好ましい。前記シアン酸エステル化合物の混合物 (A) を前記範囲内で含む樹脂組成物は溶剤溶解性や硬化性が向上し、また、該樹脂組成物から得られる積層板は耐熱性が向上する。特に前記シアン酸エステル化合物の混合物 (A) を 30～70 質量部含む樹脂組成物は溶剤溶解性がより一層向上し、また、該樹脂組成物から得られる積層板は耐熱性等の特性がより一層向上する。

[0025] 本実施形態の樹脂組成物には、前記シアン酸エステル化合物の混合物 (A) 以外のシアン酸エステル化合物を併用することも可能である。前記シアン酸エステル化合物の混合物 (A) 以外のシアン酸エステル化合物としては、特に限定されず公知のものが使用でき、例えば、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール F 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール M 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール P 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール E 型シアン酸エステル化合物、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、クレゾールノボラック型シアン酸エステル化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型シアン酸エステル化合物、テトラメチルビスフェノール F 型シアン酸エステル化合物、ビスフェノール型シアン酸エステル化合物、フェノールアラキル型シアン酸エステル化合物、キシ

レノールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物等、及びこれらのプレポリマーが挙げられる。これらシアン酸エステル化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上適宜混合して使用することも可能である。

[0026] <エポキシ樹脂 (B)>

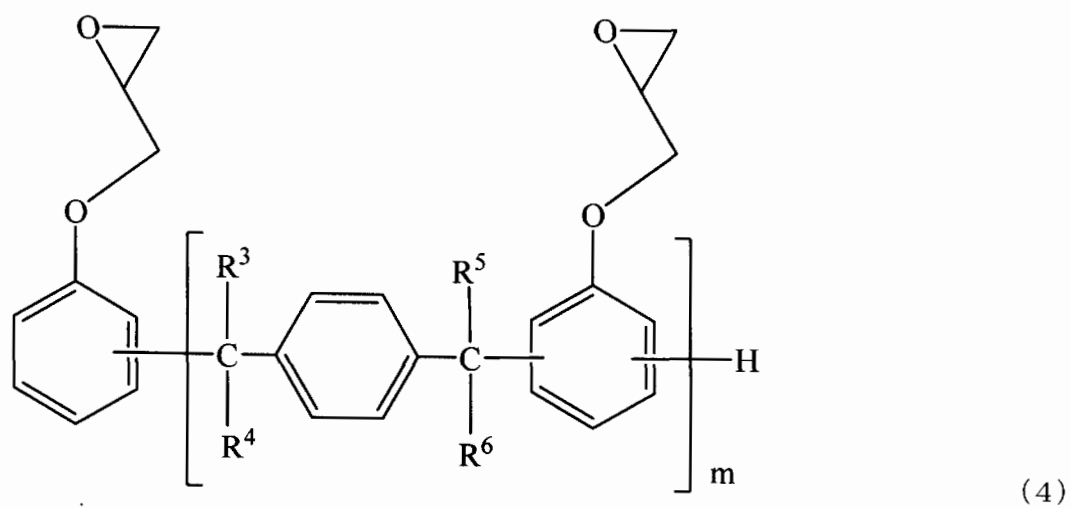
本実施形態に用いるエポキシ樹脂 (B) は、特に限定されないが、プリント配線板材料用に通常使用されるエポキシ樹脂であることが好ましい。エポキシ樹脂 (B) の代表的な例としては近年の環境問題への関心の高まりから、非ハロゲン系エポキシ樹脂が挙げられる。その中でも、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、3 官能フェノール型エポキシ樹脂、4 官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエンなどの 2 重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられ、特に難燃性を向上させるためにはアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。

[0027] 前記アラルキル型エポキシ樹脂としては、下記一般式 (4) で表されるフェノールフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、下記一般式 (5) で表されるフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、及び下記一般式 (6) で表されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

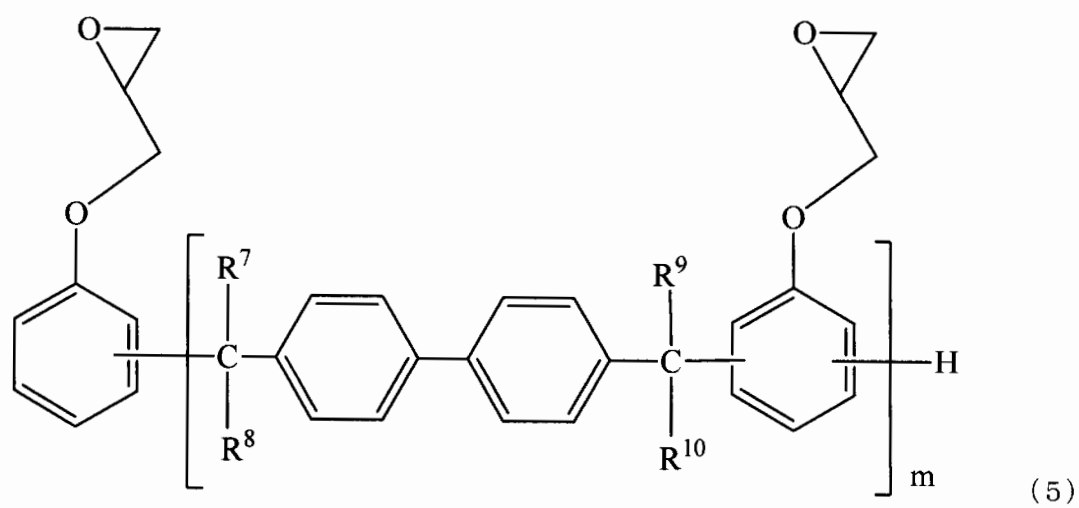
[0028] その中でも特に得られる樹脂組成物の耐熱性及び難燃性の観点から、一般式 (5) で表されるフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂が好ましい。また、前記アラルキル型エポキシ樹脂は、目的に応じて 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を適宜組み合わせて使用することも可能である。

[0029]

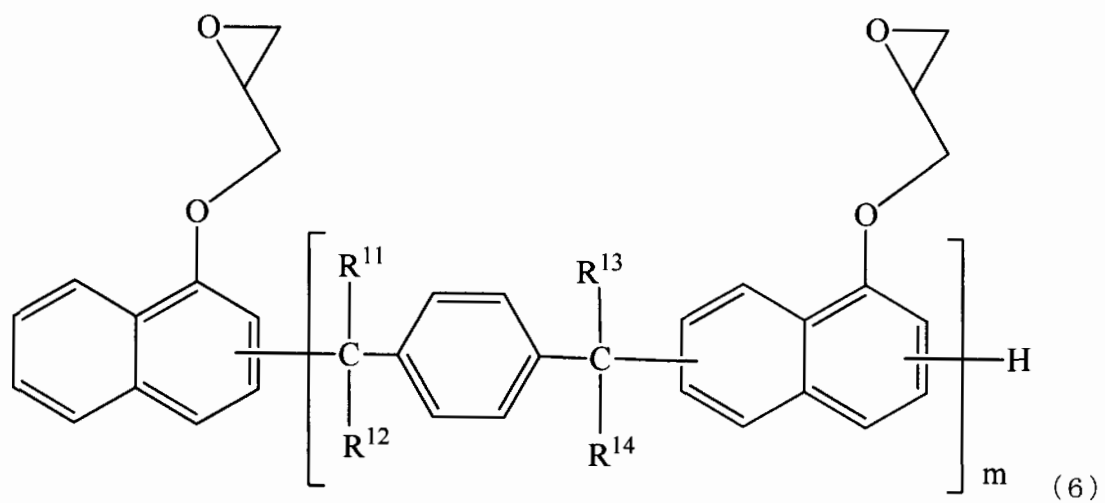
[化13]



[化14]



[化15]



(一般式(4)～(6)中の m はそれぞれ独立して1～50の整数であり、 $R^3 \sim R^{14}$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又はアリール基である。)

[0030] 本実施形態の樹脂組成物において、前記エポキシ樹脂(B)の含有量としては、前記シアン酸エステル化合物の混合物(A)及び前記エポキシ樹脂(B)の合計100質量部に対し、10～90質量部であることが好ましく、特に30～70質量部の範囲であることが好ましい。前記エポキシ樹脂(B)の含有量が前記範囲であると、得られる樹脂組成物は、硬化性や耐熱性に優れる。

[0031] <無機充填材(C)>

本実施形態に用いる無機充填材(C)は、一般に使用されるものであれば、特に限定されないが、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)、中空ガラスなどが挙げられる。その中でも特にシリカが樹脂組成物の低吸水性などの観点から好ましい。

[0032] 前記無機充填材(C)の平均粒子径(D50)としては、好ましくは0.1～10 μ m、より好ましくは0.2～5 μ mである。前記無機充填材(C)は、粒度分布や平均粒子径を変化させたものを適宜組み合わせて使用することもできる。ここでD50とはメジアン径(メディアン径)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体積と小さい側の体積とが等量となる径である。一般的には湿式レーザー回折・散乱法により測定される。

[0033] また、本実施形態の樹脂組成物において、前記無機充填材(C)の含有量

は、特に限定されないが、前記シアン酸エステル化合物の混合物（A）及び前記エポキシ樹脂（B）の合計100質量部に対して、10～1000質量部が好ましく、10～300質量部がより好ましく、30～300質量部が更に好ましく、30～200質量部が特に好ましい。

[0034] 本実施形態に用いる無機充填材（C）は、シランカップリング剤や湿潤分散剤で処理することも可能である。シランカップリング剤で処理した無機充填材（C）は、樹脂やガラスクロスへの濡れ性が向上し、湿潤分散剤で処理した無機充填材（C）は、樹脂溶液中への分散性が向上する。

[0035] 前記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ず、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シランカップリング剤、 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シランカップリング剤、 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シランカップリング剤、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ニックシラン系シランカップリング剤、フェニルシラン系シランカップリング剤などが挙げられる。前記シランカップリング剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせ使用することも可能である。

[0036] また、前記湿潤分散剤としては、塗料用に通常使用されている分散安定剤であれば、特に限定されず、例えば、ビッグケミー・ジャパン製のDisperbyk-110、111、996、W903等の酸基を有する共重合体ベースの湿潤分散剤などが挙げられる。

[0037] <その他の成分>

本実施形態の樹脂組成物には、必要に応じ、硬化速度を適宜調節するために硬化促進剤を含有させてもよい。前記硬化促進剤としては、前記シアン酸エステル化合物の混合物（A）や前記エポキシ樹脂（B）の硬化促進剤として一般に使用されるものであれば、特に限定されず、例えば、銅、亜鉛、コ

バルト、ニッケル等の有機金属塩類；イミダゾール類及びその誘導体；第3級アミン等が挙げられる。

[0038] また、本実施形態の樹脂組成物には、有機溶剤を含有させてもよい。前記有機溶剤としては、前記シアン酸エステル化合物の混合物（A）及び前記エポキシ樹脂（B）が溶解する有機溶剤であれば、特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド類等が挙げられる。

[0039] 本実施形態の樹脂組成物には、所期の特性が損なわれない範囲において、他の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及びそのオリゴマー、エラストマー類などの種々の高分子化合物、他の難燃性の化合物、添加剤などを含有させてもよい。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。難燃性の化合物としては、特に限定されないが、例えば、リン酸エステル、リン酸メラミンなどのリン化合物；メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素含有化合物；オキサジン環含有化合物；シリコーン系化合物などが挙げられる。添加剤としては、特に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等、所望に応じて適宜組み合わせて使用することも可能である。

[0040] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物の製造方法は、上述したシアン酸エステル化合物の混合物（A）、エポキシ樹脂（B）及び無機充填材（C）を含む樹脂組成物が得られる製造方法であれば、特に限定されない。例えば前記エポキシ樹脂（B）に前記無機充填材（C）を配合し、ホモミキサー等で分散させ、さらに前記シアン酸エステル化合物の混合物（A）を配合する方法などが挙げられる。また、本実施形態の樹脂組成物は、後述するプリプレグに使用する場合、予め有機溶剤を添加して、粘度を下げ、ハンドリング性を向上させる

と共にガラスクロス等の基材との含浸性を高めることが好ましい。前記有機溶剤としては、前記シアン酸エステル化合物の混合物（A）及び前記エポキシ樹脂（B）が溶解する有機溶剤であれば、特に限定されず、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミド類等が挙げられる。

[0041] 本実施形態の樹脂組成物は、上述した特定のシアン酸エステル化合物の混合物（A）を用いることにより溶剤溶解性を高め取り扱い性を飛躍的に向上させているため、高品質のプリプレグを形成することができる。さらに該高品質のプリプレグを用いることにより、耐熱性、難燃性、密着性、低吸水性、吸湿時の耐熱性、絶縁信頼性及び外観に優れる金属箔張り積層板を得ることができる。

[0042] 《プリプレグ》

本実施形態のプリプレグは、上述の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグである。

[0043] 本実施形態のプリプレグの製造方法は、前記シアン酸エステル化合物の混合物（A）、前記エポキシ樹脂（B）及び前記無機充填材（C）を必須成分として含有する樹脂組成物と基材とを組み合わせるプリプレグを製造する方法であれば、特に限定されない。例えば、上記樹脂組成物を、基材に含浸又は塗布した後、100～200℃の乾燥機中で、1～60分、好ましくは1～30分加熱させる方法などにより半硬化させることにより、プリプレグを製造する方法などが挙げられる。前記基材に対する前記樹脂組成物の付着量は、プリプレグ中の樹脂量（前記無機充填材（C）を含む）で20～95質量%の範囲が好ましく、30～90質量%の範囲がより好ましい。

[0044] 本実施形態に用いる基材としては、特に限定されず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。前記基材としては、特に限定されないが、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。これらの中でも低熱膨張性の観点から、Eガラス、Tガラス、Sガラス、Qガラスが好ましい。前記基材は、目的とする用途や性能により適宜選択し、1種単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用することも可能である。前記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。前記織布の織り方としては、特に限定されないが、例えば、平織り、ななこ織り、綾織りなどが挙げられる。前記基材の厚みについては、特に限定はされないが、例えば、0.01～0.3 mmであることが好ましい。また、前記基材としては、シランカップリング剤などで表面処理した基材や、織布において物理的に開繊処理を行った基材が、吸湿耐熱性の面から好適に使用できる。とりわけ、強度と吸水性との観点から、基材としては、厚み200 μ m以下、質量250 g/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。また、前記基材として、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステルなどのフィルムも使用可能である。当該フィルムの厚みは、特に限定されないが、0.002～0.05 mmが好ましい。また、当該フィルムは、プラズマ処理などで表面処理したフィルムがより好ましい。

[0045] 《金属箔張り積層板》

本実施形態の積層板は、上述のプリプレグを用いた金属箔張り積層板である。本実施形態の積層板は、上述のプリプレグを用いることにより、密着性

、低吸水性、吸湿時の耐熱性、絶縁信頼性及び外観に優れる。

[0046] 本実施形態の積層板は、上述のプリプレグを用いて積層成形することにより製造することができる。具体的には、上述のプリプレグを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で、積層成形することにより製造することができる。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、 $2\sim70\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2\sim35\mu\text{m}$ である。前記積層成形方法としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の成形方法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを使用する方法が挙げられる。当該成形方法において、温度は $100\sim300^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、圧力は $2\sim100\text{kgf}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、加熱時間は $0.05\sim5$ 時間の範囲であることが好ましい。さらに、必要に応じて、 $150\sim300^{\circ}\text{C}$ の温度で後硬化を行うこともできる。また、本実施形態の積層板は、上述のプリプレグと、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせ、積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0047] 本実施形態の積層板は、所定の配線パターンを形成することにより、プリント配線板として好適に用いることができる。そして、本実施形態の積層板は、低い熱膨張率、高い難燃性、良好な成形性及びドリル加工性を有し、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。

[0048] <<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、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。

[0049] 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、上述の金属箔張り積層板の表面にエッチング処理を施して

内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述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することにより、プリント配線板が製造される。

- [0050] 本実施形態のプリント配線板において、上述のプリプレグ（基材及びこれに添着された上述の樹脂組成物）を用いた金属箔張り積層板中の樹脂組成物層（上述の樹脂組成物からなる層）が、上述の樹脂組成物を含む絶縁層を構成することになる。

実施例

- [0051] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、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。

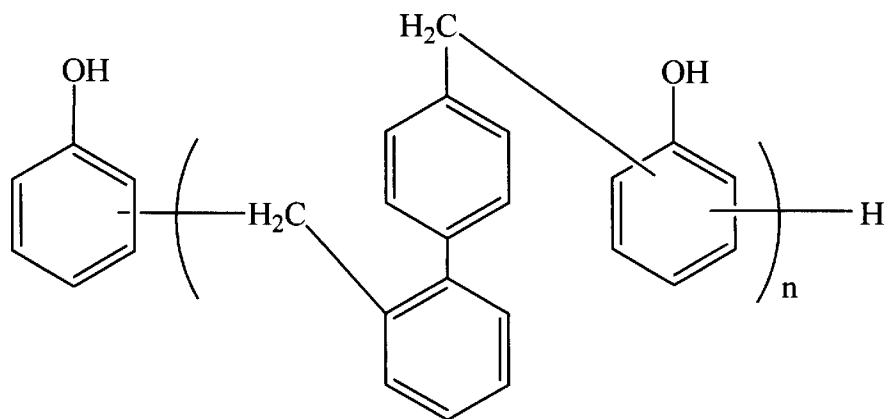
- [0052] [合成例 1 ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の混合物の合成]

原料として、ビフェニルアラルキル型フェノール化合物（MEH-7852、OH基当量：183 g/eq、明和化成（株）製）を用いた。該ビフェニルアラルキル型フェノール化合物は、¹H-NMR測定により分析した結果、下記式（10）～（12）で表される成分を表1-Aに示した割合で含有していた。

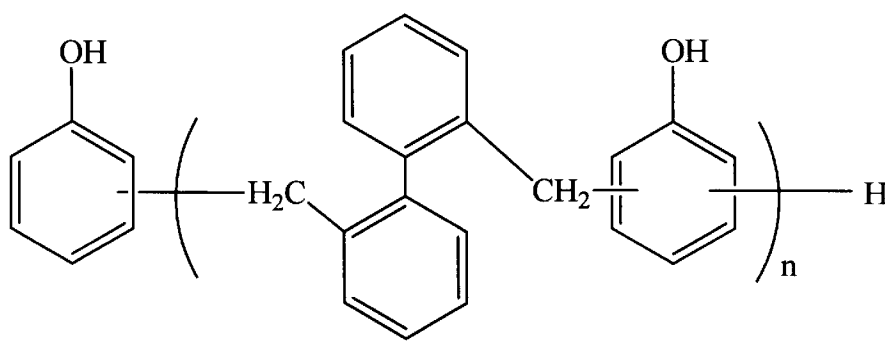
該ビフェニルアラルキル型フェノール化合物 1.22 mol（OH基換算）及びトリエチルアミン 1.82 mol をクロロホルム 475 mL に溶解させて溶液 1 を得た。2.43 mol の塩化シアンの塩化メチレン溶液 600 g に -10℃ で溶液 1 を 1.5 時間かけて滴下して溶液 2 を得た。溶液 2 を

30分撪拌した後、0.49molのトリエチルアミンと塩化メチレン50gとの混合溶液を溶液2に滴下して溶液3を得た。さらに溶液3を30分撪拌して反応を完結させた。溶液3からトリエチルアミンの塩酸塩をろ別してろ液を得た。得られたろ液を0.1N塩酸1000mLにより洗浄した後、水1000mLによる洗浄を4回繰り返した。洗浄後のろ液を、硫酸ナトリウムにより乾燥した後、75℃でエバポレートし、黄色固体の結晶を得た。得られた結晶をジエチルエーテル及びヘキサンにて洗浄した後、減圧乾燥することにより、褐色固形物を得た。得られた褐色固形物は、赤外吸収スペクトルで分析した結果、下記式(13)～(15)で表されるビフェニルアラキル型のシアン酸エステル化合物の混合物(赤外吸収スペクトルにおいて、 2264 cm^{-1} 付近にシアネート基の吸収を確認)であった。該混合物中の下記式(13)～(15)で表されるシアン酸エステル化合物の組成割合は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した結果、表1-Bに示すとおりであった。

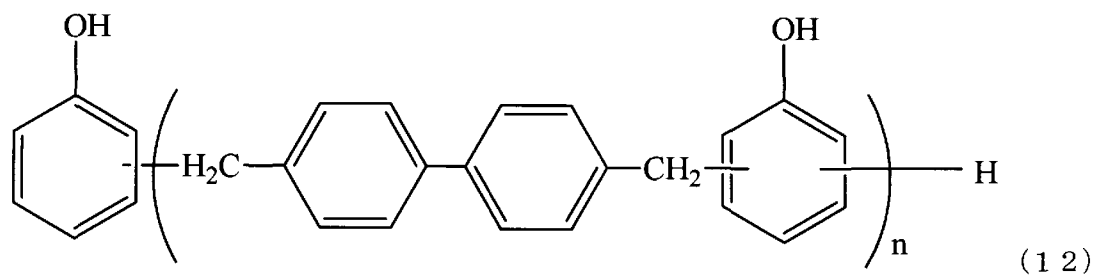
[0053] [化16]



[化17]

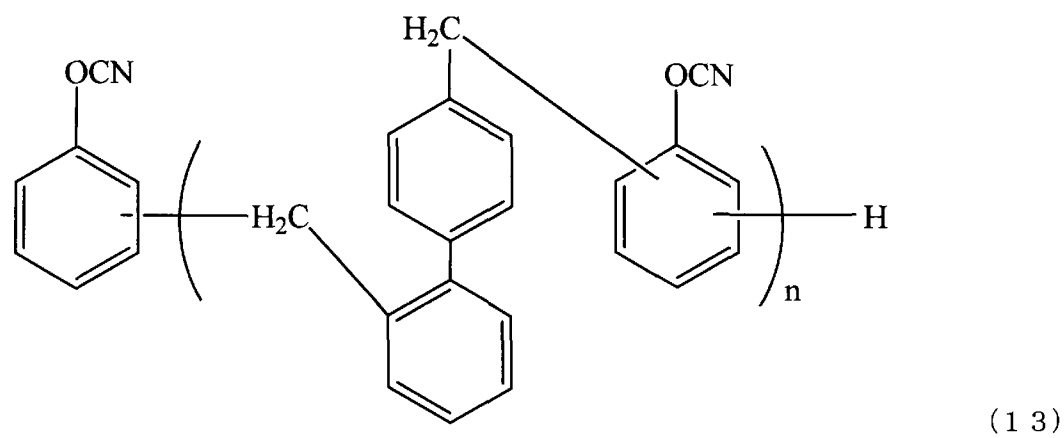


[化18]

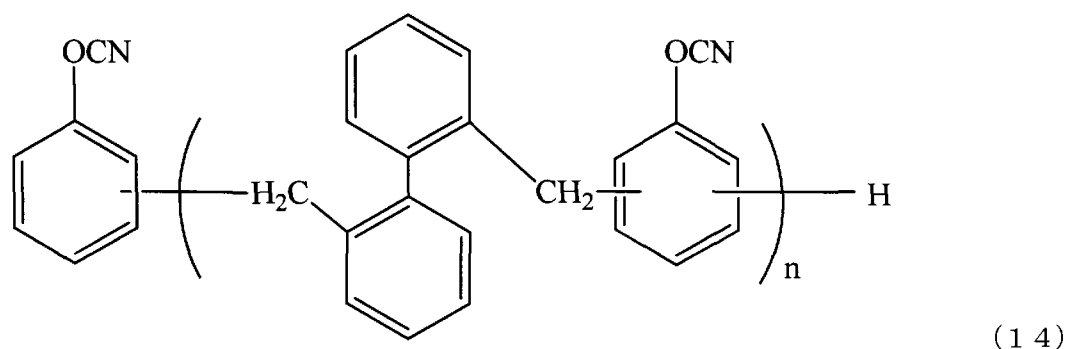


(式(10)～(12)中の n は1～50の整数である。)

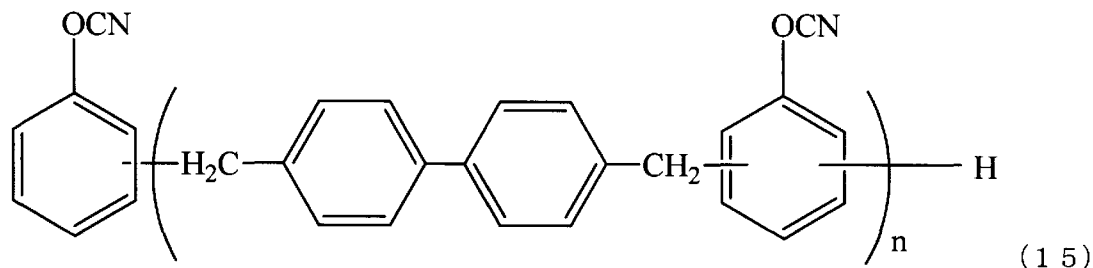
[化19]



[化20]



[化21]



(式(13)～(15)中の n は1～50の整数である。)

[0054] [表1]

表1-A. 合成例1に使用した
フェノール樹脂の混合比率

項目	単位	比率
式(10)	mol%	50.0
式(11)	mol%	32.0
式(12)	mol%	18.0
OH当量	g/eq	183.0

表1-B. 合成例1で合成した
シアン酸エステル樹脂の混合比率

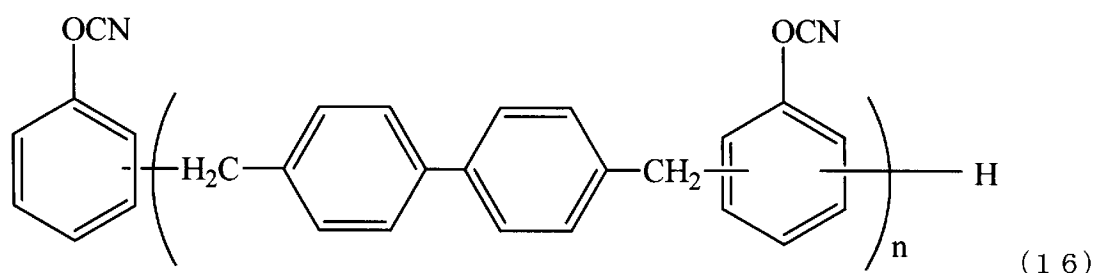
項目	単位	比率
式(13)	mol%	50.0
式(14)	mol%	32.0
式(15)	mol%	18.0

[0055] [合成例2 4, 4'-ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の合成]

4, 4'-ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂 (KAYAHARD GPH-65、OH基当量: 204 g/eq、日本化薬株式会社製) 1.1 mol (OH基換算) 及びトリエチルアミン 1.6 mol を3-メチルテトラヒドロフラン 900 mL に溶解させて溶液1-2を得た。2.2 mol の塩化シアンの塩化メチレン溶液 2500 g に-10℃で溶液1-2を1.5時間かけて滴下して溶液2-2を得た。溶液2-2を30分攪拌した後、0.4 mol のトリエチルアミンと塩化メチレン 100 g との混合溶液を溶液2-2に滴下して溶液3-2を得た。さらに溶液3-2を30分攪拌して反応を完結させた。溶液3-2からトリエチルアミンの塩酸塩をろ別してろ液を得た。得られたろ液を0.1 N塩酸 1000 mL により洗浄した後、水 1000 mL による洗浄を4回繰り返した。洗浄後のろ液を、硫酸ナトリウムにより乾燥した後、75℃でエバポレートし、黄色固体の結晶を得た。得

られた結晶をジエチルエーテル及びヘキサンにて洗浄した後、減圧乾燥することにより、褐色固形物を得た。得られた褐色固形物は、赤外吸収スペクトルにより分析した結果、下記式（１６）で表される４，４′－ビフェニルアラルキル型のシアン酸エステル化合物（赤外吸収スペクトルにおいて、 2264 cm^{-1} 付近にシアネート基の吸収を確認）であった。

[0056] [化22]



（式（１６）中の n は１～５０の整数である。）

[0057] [実施例１]

合成例１で合成したビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の混合物５０質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000-H、日本化薬製）５０質量部、オクチル酸亜鉛（日本化学産業（株）製）０．０４質量部、及び合成シリカ１００質量部（SC-2050MR、アドマテックス製、平均粒子径： $0.8\text{ }\mu\text{m}$ ）を混合して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物にメチルエチルケトンを加えてワニスを得た。このワニスをさらにメチルエチルケトンで希釈し、Ｅガラスクロス（厚さ 0.1 mm ）に含浸塗工し、 160°C で４分間加熱乾燥して、樹脂含有量４８質量％のプリプレグを得た。次に、このプリプレグを４枚重ね、 $18\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔を上下に配置し、圧力 30 kgf/cm^2 、温度 220°C で１２０分間プレスを行い、厚さ 0.4 mm の銅張り積層板を得た。

[0058] [比較例１]

合成例２で得た４，４′－ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物５０質量部、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000-H、

日本化薬製) 50質量部、オクチル酸亜鉛(日本化学産業(株)製) 0.04質量部をメチルエチルケトンで溶解混合し、さらに合成シリカ(SC-2050MR、アドマテックス製、平均粒子径: $0.8\mu\text{m}$) 100質量部を混合してワニスを得た。しかし、得られたワニスにおいて、合成例2で得た4, 4'-ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物はメチルエチルケトンには不溶であった。そのため、得られたワニスを、該シアン酸エステル化合物の混合物を溶剤(メチルエチルケトン)に分散させた状態で、Eガラスクロス(厚さ0.1mm)に含浸塗工し、 160°C で4分間加熱乾燥して、樹脂含有量48重量%のプリプレグを得た。次に、このプリプレグを4枚重ね、 $18\mu\text{m}$ の電解銅箔を上下に配置し、圧力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間プレスを行い、厚さ0.4mmの銅張り積層板を得た。

[0059] [比較例2]

合成例1で合成したビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の混合物の代わりにビスフェノールA型シアン酸エステル化合物(CA210、三菱ガス化学製)を50質量部用いた以外は実施例1と同様にして銅張り積層板を得た。

[0060] [比較例3]

合成例1で合成したビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物の混合物の代わりにフェノールノボラック型シアン酸エステル化合物(PT-30、ロンザジャパン製)を50質量部用いた以外は実施例1と同様にして銅張り積層板を得た。

[0061] [銅張り積層板の物性評価]

実施例1及び比較例1～3により得られた銅張り積層板の物性を以下の方法により測定した。当該測定結果を表2に示す。

[0062] [銅箔ピール強度]

実施例1及び比較例1～3により得られた銅張り積層板について、JISC6481に準拠して、銅箔ピール強度(単位: kgf/cm)を測定し

た。銅箔ピール強度が高いほど、得られた銅張り積層板は密着性に優れると評価した。

[0063] 〔吸湿耐熱性〕

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 により得られた銅張り積層板を用いて、50 mm × 50 mm のサンプルを作成した。該サンプルの片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去して試験片を得た。該試験片を、プレッシャークッカー試験機（PC-3 型）により、121℃、2 気圧の条件で 3 時間処理後、260℃のハンダ中に 30 秒浸漬した。浸漬後の試験片の外観変化を目視で観察し、下記基準により吸湿耐熱性を評価した。また、プレッシャークッカー試験機による処理時間を 4 時間及び 5 時間に変更した以外は上記と同様にして吸湿耐熱性を評価した。

（評価基準）

○（良）：浸漬後の試験片においてフクレ発生が無かった。

×（不良）：浸漬後の試験片においてフクレ発生があった。

[0064] 〔ボイドの有無〕

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 により得られた銅張り積層板をエッチングし、銅箔を除去した後、ボイドの有無を確認した。

[0065] 〔板外観〕

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 により得られた銅張り積層板をエッチングし、銅箔を除去した後、板の外観（ムラの有無）を目視で確認した。

[0066] 〔吸水率〕

実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 により得られた銅張り積層板をエッチングし、銅箔を除去した。該銅箔を除去した後の積層板について、JIS C6481 に準拠して、プレッシャークッカー試験機（PC-3 型）により、121℃、2 気圧で 5 時間処理後の吸水率を測定した。

[0067]

[表2]

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
シアン酸エステル樹脂の汎用性溶剤(MEK)への溶解性		良好	全く溶解せず	良好	良好
(1) ボイドの有無		無し	ボイド有り	無し	無し
(2) エッチング後の板外観		良好	ムラ有り	良好	良好
(3) 銅箔ピール強度	kg/cm	1.00	1.00	1.00	0.85
(4) 吸水率 (PCT120°C/5hrs)	%	0.33	0.38	0.50	0.62
(5) 吸湿耐熱性	3h	〇〇〇〇	〇〇〇〇	〇〇〇〇	〇〇〇×
	4h	〇〇〇〇	〇〇〇〇	〇〇××	〇〇〇×
	5h	〇〇〇〇	〇〇〇×	〇〇××	〇〇〇×

[0068] なお、本出願は、2011年11月2日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2011-241172号）に基づく優先権を主張しており、その内容はここに参照として取り込まれる。

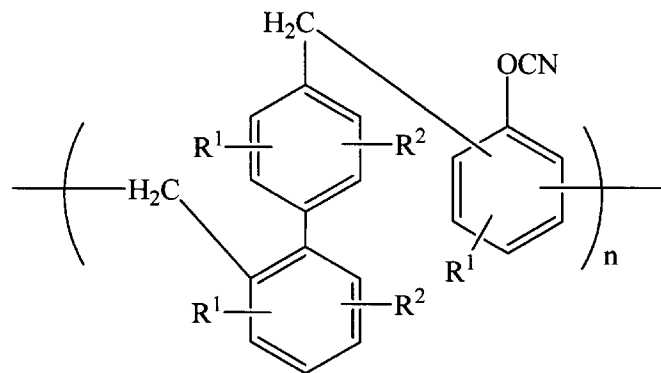
産業上の利用可能性

[0069] 本発明の樹脂組成物は、溶剤溶解性が高く取り扱い性に優れ、また、密着性、低吸水性、吸湿耐熱性、絶縁信頼性及び外観に優れる金属箔張り積層板を実現可能であるため、高密度化対応のプリント配線板材料として好適であり、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

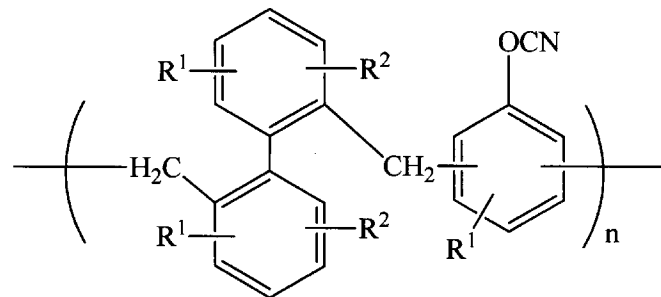
- [請求項1] 下記一般式（１）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ１）、下記一般式（２）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ２）、及び下記一般式（３）で表される構造単位を有するシアン酸エステル化合物（Ａ３）からなる群より選択される少なくとも２種のシアン酸エステル化合物の混合物（Ａ）と、
 エポキシ樹脂（Ｂ）と、
 無機充填材（Ｃ）と、を含む樹脂組成物。

[化1]



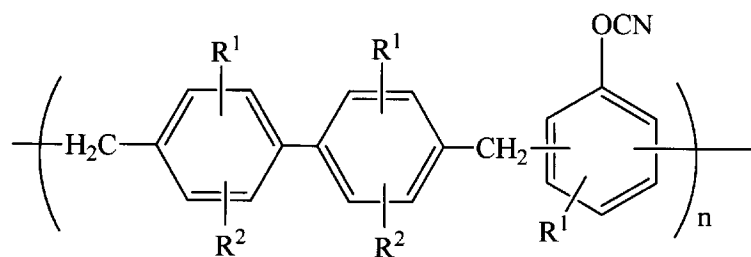
(1)

[化2]



(2)

[化3]



(3)

(一般式(1)～(3)中の n はそれぞれ独立して1以上の整数であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基である。)

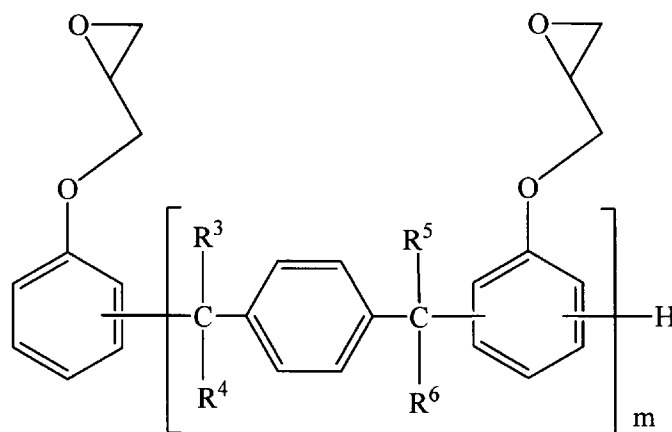
[請求項2] 前記シアン酸エステル化合物の混合物(A)の合計100mol%に対して、前記シアン酸エステル化合物(A1)の混合比率が30～70mol%であり、前記シアン酸エステル化合物(A2)の混合比率が15～45mol%であり、前記シアン酸エステル化合物(A3)の混合比率が5～35mol%である請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記一般式(1)～(3)中の n がそれぞれ独立して1～50の範囲の整数である請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記エポキシ樹脂(B)が、アラルキル型エポキシ樹脂である請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

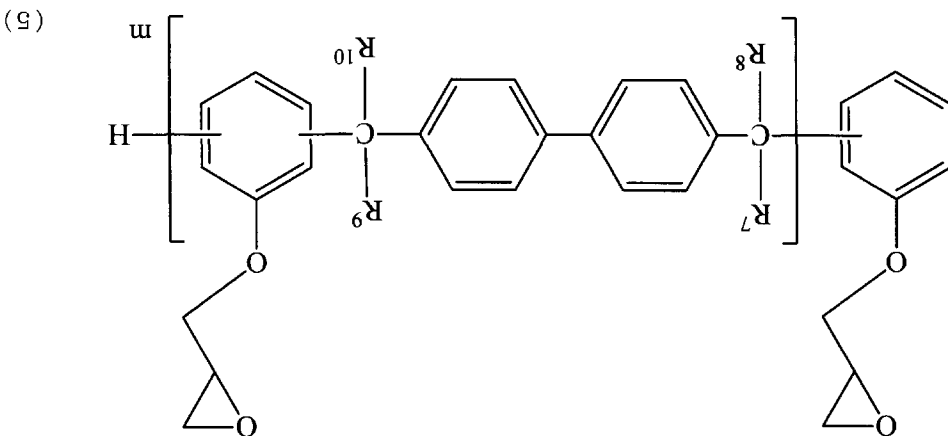
[請求項5] 前記アラルキル型エポキシ樹脂が、下記一般式(4)で表されるフェノールフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、下記一般式(5)で表されるフェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、及び下記一般式(6)で表されるナフトールアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項4に記載の樹脂組成物。

[化4]

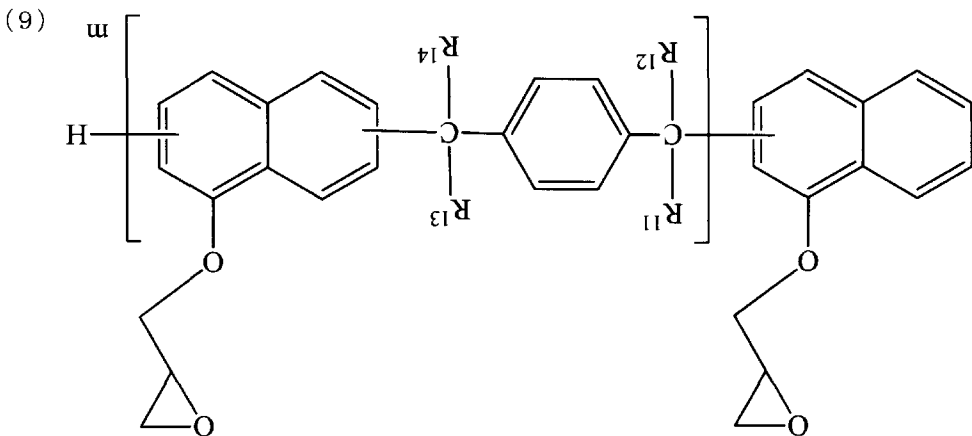


(4)

[化5]



[化6]



(一般式 (4) ~ (6) 中の m はそれぞれ独立して 1 ~ 50 の整数であり、 $R_3 \sim R_{14}$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、又はアリール基である。)

[請求項6]

前記無機充填材 (C) がシリカである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7]

前記シアノ酸エステル化合物の混合物 (A) の含有量が、前記シアノ酸エステル化合物の混合物の混合物 (A) と前記エポキシ樹脂 (B) との合計 100 質量部に対して 10 ~ 90 質量部である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項8]

前記無機充填材 (C) の含有量が、前記シアノ酸エステル化合物の混合物 (A) と前記エポキシ樹脂 (B) の合計量 100 質量部に対し

て10～1000質量部である請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布してなるプリプレグ。

[請求項10] 請求項9に記載のプリプレグを用いた金属箔張り積層板。

[請求項11] 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1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含むプリント配線板。