

明 細 書

発明の名称：

プリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート、及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート、及びプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピュータ等に広く用いられている半導体の高集積化及び微細化はますます加速している。これに伴い、プリント配線板に用いられる半導体パッケージ用積層板に求められる諸特性は、ますます厳しいものとなっている。求められる特性としては、例えば、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、低誘電率、低誘電正接、低熱膨張率、耐熱性、耐薬品性等の特性が挙げられる。しかし、これまでのところ、これらの要求特性は、必ずしも満足されてきたわけではない。

[0003] 従来から、耐熱性や電気特性に優れるプリント配線板用樹脂として、シアン酸エステル化合物が知られており、その中でもビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と、他の熱硬化性樹脂等とを含有する樹脂組成物が、プリント配線板材料等に広く使用されている。ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物は、電気特性、機械特性、耐薬品性等に優れた特性を有しているが、低吸水性、吸湿耐熱性、難燃性、及び耐熱性においては不十分な場合があるため、さらなる特性の向上を目的として、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と構造が異なる種々のシアン酸エステル化合物の検討が行われている。ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物と構造が異なる樹脂として、例えば、ノボラック型シアン酸エステル化合物がよく使用されている（例えば、特許文献1参照）。また、ノボラック型シアン酸エステル化合物とビスフェノールA型シアン酸エステル化合物とのプレポリマー化も提案

されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、フッ素化シアン酸エステル化合物を用いたり、シアン酸エステル化合物とハロゲン系化合物とを混合又はプレポリマー化したりすることで、ハロゲン系化合物を樹脂組成物に含有させることが提案されている（例えば、特許文献3、4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-124433号公報

特許文献2：特開2000-191776号公報

特許文献3：特許第3081996号公報

特許文献4：特開平6-271669号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、ノボラック型シアン酸エステル化合物を含有する樹脂組成物を用いて硬化物を作製する場合は、硬化性が劣り、得られた硬化物の吸水率が大きく、該硬化物の吸湿耐熱性が低下するといった問題がある。

[0006] また、ノボラック型シアン酸エステル化合物とビスフェノールA型シアン酸エステル化合物とのプレポリマーを含有する樹脂組成物は、プレポリマー化によって、ノボラック型シアン酸エステル化合物と比較して硬化性は向上しているものの、低吸水性や吸湿耐熱性、耐熱性の特性改善については未だ不十分である。よって、さらなる低吸水性や吸湿耐熱性、耐熱性の向上した樹脂組成物が求められている。

[0007] さらに、フッ素化シアン酸エステル化合物を用いたり、シアン酸エステル化合物とハロゲン系化合物とを混合又はプレポリマー化したりすることで、ハロゲン系化合物を含有させた樹脂組成物は、難燃性を改善することはできるが、ハロゲン系化合物を用いることにより、燃焼時にダイオキシン等の有害物質が発生する恐れがある。よって、ハロゲン系化合物を含まずに難燃性を向上させることが求められている。

[0008] 本発明は、上記従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、吸湿耐熱性、耐熱性、及びピール強度に優れるプリント配線板を実現し得る樹脂組成物を提供することを目的とする。

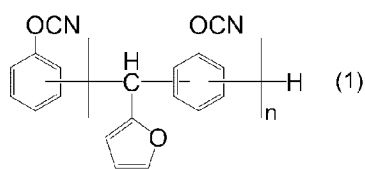
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の構造を有するシアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を含有する樹脂組成物を使用することにより、優れた、吸湿耐熱性、耐熱性、及びピール強度に優れるプリント配線板を実現することを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の通りである。

[0010] [1]

下記一般式（1）で表されるシアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を含有する、プリント配線板用樹脂組成物。

[化1]



（式中、nは、1以上の整数を示す。）

[2]

前記一般式（1）で表されるシアン酸エステル化合物（A）は、フラン環含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して得られるものである、[1]に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[3]

前記プリント配線板用樹脂組成物は、該プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（100質量%）に対して、前記一般式（1）で表されるシアン酸エステル化合物（A）を、1～90質量%含有する、[1]又は[2]に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[4]

充填材（C）をさらに含有する、[1]～[3]のいずれかに記載のプリ

ント配線板用樹脂組成物。

[5]

マレイミド化合物、フェノール樹脂、及び前記一般式(1)で表されるシアン酸エステル化合物(A)以外のシアン酸エステル化合物からなる群より選択される1種又は2種以上をさらに含有する、[1]～[4]のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[6]

前記エポキシ樹脂(B)は、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される1種又は2種以上である、[1]～[5]のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[7]

前記プリント配線板用樹脂組成物は、該プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分の総量(100質量部)に対して、前記充填材(C)を、50～1600質量部含有する、[4]～[6]のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[8]

基材と、該基材に含浸又は塗布された、[1]～[7]のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を有する、プリプレグ。

[9]

1枚の又は2枚以上を積層した、[8]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成形された金属箔とを、有する、金属箔張積層板。

[10]

シート基材と、該シート基材の片面又は両面に塗工及び乾燥された、[1]～[7]のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を有する、樹脂シート。

[11]

[1]～[7]のいずれかに記載のプリント配線板用樹脂組成物を含む絶縁層と、該絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、を有する、プリント配線板。

発明の効果

[0011] 本発明に係るプリント配線板用樹脂組成物よれば、吸湿耐熱性、耐熱性、及びピール強度に優れる、高性能なプリント配線板を実現することができる。

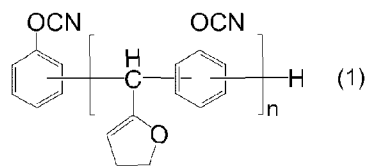
発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の実施の形態に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0013] <プリント配線板用樹脂組成物>

本実施形態のプリント配線板用樹脂組成物は、下記一般式（１）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）を含有する。

[化2]



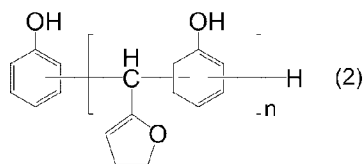
式中、 n は、１以上の整数を示し、好ましくは１以上１００以下の整数を示し、より好ましくは１以上５０以下の整数を示し、さらに好ましくは１以上２０以下の整数を示す。

[0014] 一般式（１）で表される構造を有するシアン酸エステル化合物（Ａ）を用いた樹脂組成物から得られる硬化物は、吸湿耐熱性が良好となり、さらに耐熱性が向上する。この要因は、次のように推察される（ただし、要因はこれに限定されない。）。本実施形態のシアン酸エステル化合物（Ａ）は、その側鎖にフラン環を有することにより、エポキシ樹脂（Ｂ）が有するエポキシ

基との相互作用により、エポキシ樹脂（Ｂ）との相溶性に優れる。これにより、本実施形態の樹脂組成物中のシアン酸エステル化合物（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）とは、硬化物とする際にも均一に反応が進むことが推察される。結果して、本実施形態の樹脂組成物は、硬化物とした際に吸湿耐熱性及び耐熱性に優れる。

[0015] 本実施形態のシアン酸エステル化合物（Ａ）（以下、単に「シアン酸エステル化合物」という場合もある。）は、上記式（１）で表される化合物であれば特に限定されない。一般式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）を得る方法は、特に限定されないが、例えば、下記一般式（２）で表されるフラン環含有フェノールノボラック樹脂が有するヒドロキシ基をシアネート化する方法が挙げられる。

[化3]



（式中、nは、1以上の整数を示す。）

[0016] 上記一般式（２）で表されるフラン環含有フェノールノボラック樹脂が有するヒドロキシ基のシアネート化方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を適用することができる。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、当該水酸基含有化合物の水酸基を公知の手法により修飾してシアネート化する方法が挙げられる。水酸基をシアネー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。

[0017] 一般式（２）で表されるフラン環含有フェノールノボラック樹脂が有するヒドロキシ基をシアネート化する方法により得られるシアン酸エステル化合物（Ａ）は、赤外線吸収スペクトル（IRスペクトル）で測定した場合に、

シアン酸エステル基に対応する吸収を示し、ヒドロキシ基に対応する吸収を示さないものであることが好ましい。ヒドロキシ基に対応する吸収を示さないシアン酸エステル化合物（A）を用いることにより、不純物としてのフラン環含有フェノールノボラック樹脂を所定含有量以下であることに起因して、シアン酸エステル化合物（A）とエポキシ樹脂（B）との相溶性を優れたものとし、結果として吸湿耐熱性に優れる傾向にある。

[0018] 式（1）で表されるシアン酸エステル化合物（A）の、本実施形態の樹脂組成物における含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。ただし、樹脂組成物は、該樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（100質量%）に対して、シアン酸エステル化合物（A）を、好ましくは1～90質量%含有し、より好ましくは45～85質量%含有し、さらに好ましくは47質量%以上60質量%以下含有する。シアン酸エステル化合物（A）の含有量が1質量%以上であることにより、本発明の作用効果がより確実に得られる傾向にあり、また、シアン酸エステル化合物（A）の含有量が45質量%以上85質量%以下であることにより、吸湿耐熱性及びピール強度の両立を図ることができる傾向にある。吸湿耐熱性及びピール強度の両立を図ることができることは、シアン酸エステル化合物（A）とエポキシ樹脂（B）との量比のバランスに優れ、均一な組成の硬化物が得られることに起因するものと推察される（ただし、要因はこれに限定されない。）。

[0019] シアン酸エステル化合物（A）のメチルエチルケトンに対する溶解率は、25℃において、メチルエチルケトン100質量部に対してシアン酸エステル化合物（A）100質量部（100質量%）を溶解させた場合に、好ましくは10質量%以上90質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上90質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以上90質量%以下である。溶解率がこのような範囲にあるシアン酸エステル化合物（A）を用いることにより、吸湿耐熱性及び耐熱性により優れる傾向にある。ここで、「溶解」とは、メチルエチルケトン液体中に他の物質が溶け込んで均一な相となる状態を意味する。

[0020] シアン酸エステル化合物（A）を水洗後に回収した水の電気伝導度は、好ましくは $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、より好ましくは $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、さらに好ましくは $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$ である。電気伝導度がこのような範囲にあるシアン酸エステル化合物（A）は、不純物として含まれるイオン性化合物が所定量以下であることを意味し、吸湿耐熱性及び耐熱性により優れる傾向にある。電気伝導度は、JIS K 0130の方法により測定される。

[0021] シアン酸エステル化合物（A）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは 5000 以下であり、より好ましくは 3000 以下であり、さらに好ましくは 1000 以下である。重量平均分子量（Mw）がこのような範囲にあるシアン酸エステル化合物（A）は、吸湿耐熱性及び耐熱性により優れる傾向にある。重量平均分子量は、公知の方法であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。

[0022] 本実施形態において、「樹脂組成物中の樹脂固形分の総量」とは、特に断りのない限り、樹脂組成物における、後述する溶剤及び充填材（C）を除いた樹脂成分の合計量をいう。また、樹脂成分とは、樹脂組成物中のシアン酸エステル化合物（A）及びエポキシ樹脂（B）を少なくとも含み、その他の樹脂成分も含む。

[0023] 本実施形態のエポキシ樹脂（B）（以下、単に「エポキシ樹脂」という場合もある。）は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂であれば特に限定されず、例えば、公知のものを適宜使用することができ、その種類も特に限定されない。エポキシ樹脂（B）の具体例としては、特に限定されないが、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E型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、トリグリシジリシオシアヌレート、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラ

ック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂；グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二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。これらのエポキシ樹脂（Ｂ）のなかでは、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂が難燃性、及び耐熱性の面で好ましい。これらのエポキシ樹脂（Ｂ）は、１種を単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0024] 本実施形態におけるエポキシ樹脂（Ｂ）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。ただし、樹脂組成物は、該樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（１００質量％）に対して、エポキシ樹脂（Ｂ）を、好ましくは１０～９９質量％含有し、より好ましくは１５～５５質量％含有し、さらに好ましくは４０～５３質量％含有する。エポキシ樹脂（Ｂ）の含有量が１０～９９質量％であることにより、本発明の作用効果がより確実に得られる傾向にあり、また、エポキシ樹脂（Ｂ）の含有量１５～５５質量％であることにより、吸湿耐熱性及びピール強度の両立を図ることができる傾向にある。

[0025] 本実施形態の樹脂組成物は、充填材（Ｃ）（以下、「成分（Ｃ）」、「（Ｃ）」ともいう。）をさらに含有することが好ましい。充填材（Ｃ）としては、特に限定されずに公知のものを適宜使用することができ、その種類も特

に限定されない。樹脂組成物の積層板用途において一般に使用されているものを好適に用いることができる。充填剤（C）の具体例としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類；ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物、炭化ケイ素等の炭化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等のチタン酸塩、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩又は亜硫酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、錫酸亜鉛、アルミナ、ギブサイト、ベーマイト、クレイ、カオリン、タルク、焼成クレイ、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス等の無機系の充填材；スチレン型、ブタジエン型、アクリル型等のゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダー等の有機系の充填材等が挙げられる。これらの充填材（C）は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

- [0026] 本実施形態における充填材（C）の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。ただし、樹脂組成物は、該樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（100質量部）に対して、充填剤（C）を、好ましくは50～1600質量部含有する。充填剤（C）の含有量を50～1600質量部とすることで、樹脂組成物の成形性が良好となる傾向にある。

[0027] ここで、無機系の充填材（C）を使用するにあたり、シランカップリング剤や湿潤分散剤を併用することが好ましい。シランカップリング剤としては、特に限定されず、一般に無機物の表面処理に使用されているものを好適に用いることができ、その種類も特に限定されない。シランカップリング剤の具体例としては、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のアミノシラン系； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン等のビニルシラン系； N - β -（ N -ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等のカチオンシラン系；フェニルシラン系等が挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。また、湿潤分散剤としては、特に限定されないが、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類も特に限定されない。湿潤分散剤は、好ましくは共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、共重合体ベースの湿潤分散剤の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ビッケミー・ジャパン（株）製のDisperbyk-110、111、161、180、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940等が挙げられる。湿潤分散剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0028] また、本実施形態の樹脂組成物は、特に限定されないが、必要に応じて、硬化速度を適宜調節するための硬化促進剤をさらに含有していてもよい。この硬化促進剤としては、特に限定されず、シアノ酸エステル化合物やエポキシ樹脂等の硬化促進剤として一般に使用されているものを好適に用いることができ、その種類も特に限定されない。硬化促進剤の具体例としては、例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、アセチルアセトン鉄、オクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン等の有機

金属塩類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のフェノール化合物；1-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類；2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらのイミダゾール類のカルボン酸及びその酸無水類の付加体等の誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン類；ホスフィン系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ダイホスフィン系化合物等のリン化合物；エポキシイミダゾールアダクト系化合物、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。硬化促進剤は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

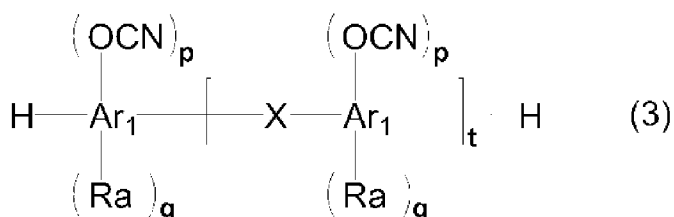
[0029] 硬化促進剤の含有量は、樹脂の硬化度や樹脂組成物の粘度等を考慮して適宜調整でき、特に限定されない。ただし、好ましくは、樹脂組成物は、該樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（100質量部）に対して、硬化促進剤を、0.005～10質量部含有する。

[0030] 本実施形態の樹脂組成物には、本発明による作用効果が損なわれない範囲において、マレイミド化合物、フェノール樹脂、及び上述した一般式（1）で示されるシアン酸エステル化合物（A）以外のシアン酸エステル化合物（以下、「他のシアン酸エステル化合物」という。）からなる群より選択される1種又は2種以上をさらに含有していてもよい。

[0031] 他のシアン酸エステル化合物としては、シアナト基が少なくとも1個置換された芳香族部分を分子内に有する樹脂であれば特に限定されない。他のシ

アン酸エステル化合物の具体例としては、例えば、下記一般式（３）で表されるシアン酸エステル化合物が挙げられる。

[化4]



式中、 Ar_1 は、複数存在する場合は各々独立に、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を示す。 Ra は、複数存在する場合は各々独立に、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数１～４のアルコキシ基、又は炭素数１～６のアルキル基と炭素数６～１２のアリール基とが混合された基を示す。 Ar_1 又は Ra が示す芳香環の置換基は、任意の位置を選択できる。 p は、シアナト基の結合個数を示し、該結合個数は、複数存在する場合は各々独立に、１～３の整数である。 q は、 Ra の結合個数を示し、該結合個数は、複数存在する場合は各々独立に、 Ar_1 がフェニレン基のときは４－ p 、ナフチレン基のときは６－ p 、ビフェニレン基のときは８－ p である。 t は、０～５０の整数を示すが、一般式（３）で表される化合物は、 t が異なる化合物の混合物であってもよい。 X は、複数存在する場合は各々独立に、単結合、炭素数１～２０の２価の有機基（水素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい）、窒素数１～１０の２価の有機基（例えば、 $-\text{N}-\text{R}-\text{N}-$ （ R は、置換基を有してもよいアルキレン基を示す。））、カルボニル基（ $-\text{C}=\text{O}-$ ）、カルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）、カルボニルジオキサイド基（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ）、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、並びに、２価の硫黄原子及び酸素原子のいずれかを示す。

[0032] 一般式（３）中、 Ra が示すアルキル基は、直鎖の鎖状構造及び分枝の鎖状構造、環状構造（シクロアルキル基等）のいずれを有していてもよい。また、一般式（３）中、 Ra が示すアルキル基及びアリール基中の水素原子は

、各々独立に、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアノ基等で置換されていてもよい。

[0033] 上記アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-エチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0034] 上記アリール基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、フェノキシフェニル基、エチルフェニル基、*o*-、*m*-及び*p*-フルオロフェニル基、ジクロロフェニル基、ジシアノフェニル基、トリフルオロフェニル基、メトキシフェニル基、*o*-、*m*-及び*p*-トリル基等が挙げられる。

[0035] 上記アルコキシ基としては、特に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

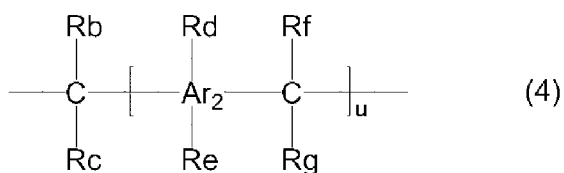
[0036] 一般式(3)中、Xが示す炭素数1～50の2価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、トリメチルシクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基、ビフェニルイルメチレン基、ジメチルメチレン-フェニレン-ジメチルメチレン基、フルオレンジイル基、フタリドジイル基等の芳香環を有する2価の有機基が挙げられる。上記2価の有機基中の水素原子は、フッ素、塩素等のハロゲン原子；メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基；シアノ基等で置換されていてもよい。

[0037] 一般式(3)中、Xが示す窒素数1～10の2価の有機基としては、特に限定されないが、例えば、イミノ基、ポリイミド基等が挙げられる。

[0038] また、一般式(3)中、Xが示す構造としては、特に限定されないが、下記一般式(4)で表される構造及び下記一般式(5)で表される構造も挙げ

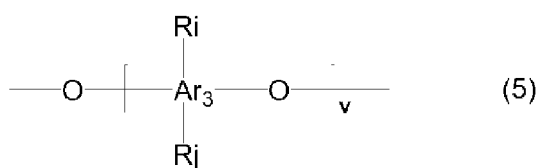
られる。

[化5]



式中、 Ar_2 は、複数存在する場合は各々独立に、フェニレン基、ナフチレン基又はビフェニレン基を示す。 Rb 、 Rc 、 Rf 、及び Rg は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、トリフルオロメチル基、又はフェノール性ヒドロキシ基が少なくとも1個置換されたアリール基を示す。また、複数存在する場合の Rb 、 Rc 、 Rf 、及び Rg は、各々独立である。 Rd 、及び Re は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基、又はヒドロキシ基を示す。 u は、0～5の整数を示し、一般式(3)で表される化合物は、 u が同一の化合物でも異なる化合物の混合物であってもよい。

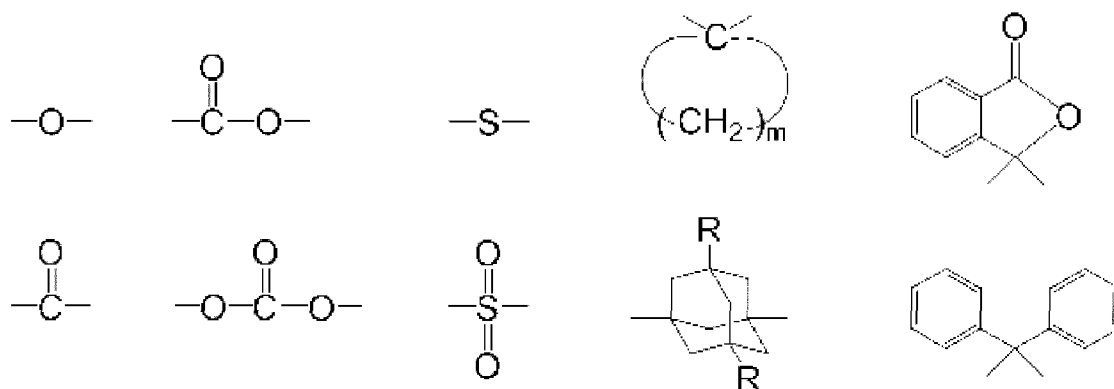
[化6]



式中、 Ar_3 は、複数存在する場合は各々独立に、フェニレン基、ナフチレン基及びビフェニレン基のいずれか一種を示す。 Ri 、及び Rj は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、ベンジル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、トリフルオロメチル基、及びシアナト基が少なくとも1個置換されたアリール基のいずれかを示す。 v は、0～5の整数を示し、一般式(3)で表される化合物は、 v が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0039] さらに、一般式(3)中の X が示す構造としては、下記のいずれかの式で表される2価の基も挙げられる。

[化7]



式中、 m は、4～7の整数を示す。複数存在する R は、各々独立に、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

[0040] 一般式(4)の $A r_2$ 及び一般式(5)の $A r_3$ としては、特に限定されないが、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4-ビフェニレン基、2,4-ビフェニレン基、2,2-ビフェニレン基、2,3-ビフェニレン基、3,3-ビフェニレン基、3,4-ビフェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、1,6-ナフチレン基、1,8-ナフチレン基、1,3-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基等が挙げられる。

[0041] 一般式(4)の $R b \sim R f$ が示すアルキル基及びアリール基は、各々独立に、一般式(3)で記載したものと同様である。

[0042] 一般式(3)で表されるシアノ酸エステル化合物の具体例としては、特に限定されないが、例えば、シアナトベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メチルベンゼン、1-シアナト-2-, 1-シアナト-3-, 又は1-シアナト-4-メトキシベンゼン、1-シアナト-2,3-, 1-シアナト-2,4-, 1-シアナト-2,5-, 1-シアナト-2,6-, 1-シアナト-3,4-又は1-シアナト-3,5-ジメチルベンゼン、シアナトエチルベンゼン、シアナトブチルベンゼン、シアナトオクチルベンゼン、シアナトノニルベンゼン、2-(4-シアナフェニル)-2-フェニルプロパン(4- α -クミルフェノールのシアネー

ト)、1-シアナト-4-シクロヘキシルベンゼン、1-シアナト-4-ビニルベンゼン、1-シアナト-2-又は1-シアナト-3-クロロベンゼン、1-シアナト-2,6-ジクロロベンゼン、1-シアナト-2-メチル-3-クロロベンゼン、シアナトニトロベンゼン、1-シアナト-4-ニトロ-2-エチルベンゼン、1-シアナト-2-メトキシ-4-アリルベンゼン(オイゲノールのシアネート)、メチル(4-シアナトフェニル)スルフィド、1-シアナト-3-トリフルオロメチルベンゼン、4-シアナトビフェニル、1-シアナト-2-又は1-シアナト-4-アセチルベンゼン、4-シアナトベンズアルデヒド、4-シアナト安息香酸メチルエステル、4-シアナト安息香酸フェニルエステル、1-シアナト-4-アセトアミノベンゼン、4-シアナトベンゾフェノン、1-シアナト-2,6-ジ-tert-ブチルベンゼン、1,2-ジシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナト-2-tert-ブチルベンゼン、1,4-ジシアナト-2,4-ジメチルベンゼン、1,4-ジシアナト-2,3,4-トリメチルベンゼン、1,3-ジシアナト-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3-ジシアナト-5-メチルベンゼン、1-シアナト又は2-シアナトナフタレン、1-シアナト4-メトキシナフタレン、2-シアナト-6-メチルナフタレン、2-シアナト-7-メトキシナフタレン、2,2-ジシアナト-1,1-ビナフチル、1,3-,1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,2,3-,2,6-又は2,7-ジシアナトシナフタレン、2,2-又は4,4-ジシアナトビフェニル、4,4-ジシアナトオクタフルオロビフェニル、2,4-又は4,4-ジシアナトジフェニルメタン、ビス(4-シアナト-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、1,1-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナト-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-シアナト-5-ビフェニルイル)プロパン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-シア

ナト-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) ブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) イソブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) ペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) -3-メチルブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) -2-メチルブタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) -2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) ブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) ペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) ヘキサン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) -3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) -4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) -3, 3-ジメチルブタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) ヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) ヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) オクタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2-メチルペンタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2-メチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2, 2-ジメチルペンタン、4, 4-ビス(4-シアナトフェニル) -3-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2-メチルヘプタン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2, 2-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2, 4-ジメチルヘキサン、3, 3-ビス(4-シアナトフェニル) -2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-シアナトフェニル) フェニルメタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) -1-フェニルエタン、ビス(4-シアナトフェニル) ビフェニルメタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス(4-シアナトフェニル) シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-シアナト-3-イソプロピルフェニル) プロパン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-シアナトフェニル) シクロヘキサン、ビス(4-シアナトフェニル) ジフェニルメタン、ビス(4-シアナトフェニル) -2, 2-ジクロロエチレン、1, 3-ビス[2-(4-シア

ナトフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、1, 4 - ビス [2 - (4 - シア
 ナトフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン、1, 1 - ビス (4 - シアナトフ
 ェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4 - [ビス (4 - シア
 ナトフェニル) メチル] ビフェニル、4, 4 - ジシアナトベンゾフェノン、
 1, 3 - ビス (4 - シアナトフェニル) - 2 - プロペン - 1 - オン、ビス (4 -
 シアナトフェニル) エーテル、ビス (4 - シアナトフェニル) スルフィ
 ド、ビス (4 - シアナトフェニル) スルホン、4 - シアナト安息香酸 - 4 -
 シアナトフェニルエステル (4 - シアナトフェニル - 4 - シアナトベンゾエ
 ート)、ビス - (4 - シアナトフェニル) カーボネート、1, 3 - ビス (4 -
 シアナトフェニル) アダマンタン、1, 3 - ビス (4 - シアナトフェニル
) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン、3, 3 - ビス (4 - シアナトフェニル
) イソベンゾフラン - 1 (3H) - オン (フェノールフタレインのシアネー
 ト)、3, 3 - ビス (4 - シアナト - 3 - メチルフェニル) イソベンゾフラ
 ン - 1 (3H) - オン (o - クレゾールフタレインのシアネート)、9, 9 -
 ビス (4 - シアナトフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - シアナト
 - 3 - メチルフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (2 - シアナト - 5 - ビ
 フェニルイル) フルオレン、トリス (4 - シアナトフェニル) メタン、1,
 1, 1 - トリス (4 - シアナトフェニル) エタン、1, 1, 3 - トリス (4 -
 シアナトフェニル) プロパン、 α , α , α' - トリス (4 - シアナトフェ
 ニル) - 1 - エチル - 4 - イソプロピルベンゼン、1, 1, 2, 2 - テトラ
 キス (4 - シアナトフェニル) エタン、テトラキス (4 - シアナトフェニル
) メタン、2, 4, 6 - トリス (N - メチル - 4 - シアナトアニリノ) - 1
 , 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (N - メチル - 4 - シアナトアニリノ
) - 6 - (N - メチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、ビス (N - 4 -
 シアナト - 2 - メチルフェニル) - 4, 4 - オキシジフタルイミド、ビス
 (N - 3 - シアナト - 4 - メチルフェニル) - 4, 4 - オキシジフタルイミ
 ド、ビス (N - 4 - シアナトフェニル) - 4, 4 - オキシジフタルイミド、
 ビス (N - 4 - シアナト - 2 - メチルフェニル) - 4, 4 - (ヘキサフルオ

ロイソプロピリデン) ジフタルイミド、トリス (3, 5-ジメチル-4-シアナトベンジル) イソシアヌレート、2-フェニル-3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) フタルイミジン、2-(4-メチルフェニル)-3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) フタルイミジン、2-フェニル-3, 3-ビス (4-シアナト-3-メチルフェニル) フタルイミジン、1-メチル-3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) インドリン-2-オン、2-フェニル-3, 3-ビス (4-シアナトフェニル) インドリン-2-オン、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂 (公知の方法により、フェノール、アルキル置換フェノール又はハロゲン置換フェノールと、ホルマリンやパラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド化合物とを、酸性溶液中で反応させたもの)、トリスフェノールノボラック樹脂 (ヒドロキシベンズアルデヒドとフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フルオレンノボラック樹脂 (フルオレノン化合物と9, 9-ビス (ヒドロキシアリール) フルオレン類とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノールアララルキル樹脂、クレゾールアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂やビフェニルアララルキル樹脂 (公知の方法により、 $A r_3 - (CH_2Y)_2$ で表されるようなビスハロゲノメチル化合物とフェノール化合物とを酸性触媒又は無触媒で反応させたものや $A r_3 - (CH_2OR)_2$ で表されるようなビス (アルコキシメチル) 化合物や $A r_3 - (CH_2OH)_2$ で表されるようなビス (ヒドロキシメチル) 化合物とフェノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの、又は、芳香族アルデヒド化合物、アララルキル化合物、フェノール化合物とを重縮合させたもの)、フェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (公知の方法により、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール化合物とを酸性触媒の存在下に反応させたもの)、フェノール変性ジシクロペンタジエン樹脂等のフェノール樹脂を上述と同様の方法によりシアネート化したもの等、及びこれらのプレポリマー等が挙げられるが、特に制限されるものではない。これらのシアン酸エステル化合物は1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0043] マレイミド化合物としては、1分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。マレイミド化合物の具体例としては、例えば、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、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、フェニルメタンマレイミド、*o*-フェニレンビスマレイミド、*m*-フェニレンビスマレイミド、*p*-フェニレンビスマレイミド、*o*-フェニレンビスシトラコンイミド、*m*-フェニレンビスシトラコンイミド、*p*-フェニレンビスシトラコンイミド、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、3,3-ジメチル-5,5-ジエチル-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、4,4-ジフェニルメタンビスシトラコンイミド、2,2-ビス[4-(4-シトラコンイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(3,5-ジメチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジエチル-4-シトラコンイミドフェニル)メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、及びこれらマレイミド化合物のプレポリマー、マレイミド化合物とアミン化合物のプレポリマー等が挙げられる。これらのマレイミド化合物は1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0044] フェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のヒドロキシ基を有するフェノール樹脂であれば特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。フェノール樹脂の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂

脂、ビスフェノール S 型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラック型フェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、重合性不飽和炭化水素基含有フェノール樹脂及び水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられる。これらのフェノール樹脂は、1 種を単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0045] 本実施形態の樹脂組成物には、本発明の作用効果が損なわれない範囲において、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上をさらに含有していてもよい。

[0046] オキセタン樹脂としては、特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。オキセタン樹脂の具体例としては、例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2, 2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3, 3-ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3, 3-ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキシメチルオキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101 (東亜合成製商品名)、OXT-121 (東亜合成製商品名) 等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は、1 種を単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0047] ベンゾオキサジン化合物としては、1 分子中に 2 個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば特に限定されず、一般に公知のものを用いることができる。ベンゾオキサジン化合物の具体例としては、例えば、

ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ（小西化学製商品名）ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ（小西化学製商品名）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ（小西化学製商品名）、フェノールフタレイン型ベンゾオキサジン等が挙げられる。これらのベンゾオキサジン化合物は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0048] 重合可能な不飽和基を有する化合物としては、特に限定されず、一般に公知のものを使用できる。重合可能な不飽和基を有する化合物の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル等のビニル化合物；メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1価又は多価アルコールの（メタ）アクリレート類；ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類；ベンゾシクロブテン樹脂、（ビス）マレイミド樹脂等が挙げられる。これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0049] さらに、本実施形態の樹脂組成物は、本発明の作用効果が損なわれない範囲において、上述した以外の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及びそのオリゴマー、エラストマー類等の種々の高分子化合物、難燃性化合物、各種添加剤等をさらに含有することができる。これらは、一般に使用されているものであれば、特に限定されるものではない。難燃性化合物としては、特に限定されないが、例えば、4,4-ジブロモビフェニル等の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、メラミンやベンゾグアニミン等の窒素化合物；オキサジン環含有化合物、シリコン系化合物等が挙

げられる。また、各種添加剤としては、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、流動調整剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらは、所望に応じて1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0050] 本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤をさらに含有することができる。この場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部が、有機溶剤に溶解あるいは相溶した態様（溶液あるいはワニス）として用いることができる。有機溶剤としては、上述した各種樹脂成分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解あるいは相溶可能なものであれば特に限定されず、公知のものを適宜用いることができ、その種類も特に限定されるものではない。有機溶剤の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶剤；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶剤；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の無極性溶剤等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0051] 本実施形態の樹脂組成物は、特に限定されないが、プリント配線板の絶縁層用材料、半導体パッケージ用材料として用いることができる。例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、基材に含浸又は塗布し乾燥することでプリプレグとすることができる。

[0052] また、基材として剥離可能なプラスチックフィルムを用いて、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、プラスチックフィルムに塗布し、乾燥することで、ビルドアップ用フィルム又はドライフィルムソルダーレジストとすることができる。ここで、溶剤は、20℃～150℃の温度で1～

90分間加熱することで乾燥できる。また、樹脂組成物は、溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。

[0053] <プリプレグ>

以下、本実施形態のプリプレグについて詳述する。本実施形態のプリプレグは、基材と、該基材に含浸又は塗布された、上述した本実施形態の樹脂組成物とを有する。プリプレグの製造方法は、本実施形態の樹脂組成物と基材とを組み合わせるプリプレグを製造する方法であれば、特に限定されず、上述した上述した本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させて得られる。より具体的には、本実施形態の樹脂組成物を基材に含浸又は塗布させた後、120～220℃で2～15分程度乾燥させる方法等によって半硬化させることで、本実施形態のプリプレグを製造することができる。このとき、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量（100質量％）に対する樹脂組成物量（充填材（C）を含む。）は、20～99質量％の範囲であることが好ましい。

[0054] 本実施形態の基材としては、特に限定されないが、例えば、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを使用することができる。具体的には、Eガラス、Dガラス、Lガラス、Sガラス、Tガラス、Qガラス、UNガラス、NEガラス、球状ガラス等のガラス繊維；クォーツ等のガラス以外の無機繊維；ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等の有機繊維；液晶ポリエステル等の織布が挙げられる。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等が挙げられるが、いずれであっても構わない。基材は、1種を単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。また、特に限定されないが、積層板用途であれば、基材の厚さは0.01～0.2mmの範囲が好ましく、基材は特に超開繊処理や目詰め処理を施した織布であることが、寸法安定性の観点から好適である。さらに、エポキシシラン処理、アミノシラン処理等のシランカップリング剤等で表面処理したガラス

織布は、吸湿耐熱性の観点から好ましい。また、液晶ポリエステル織布は、電気特性の面から好ましい。

[0055] <金属箔張積層板>

本実施形態の金属箔張り積層板は、1枚の又は2枚以上を積層した、上述した本実施形態のプリプレグと、該プリプレグの片面又は両面に積層成形された金属箔とを有する。具体的には、金属箔張積層板は、上述のプリプレグを一枚で又は複数枚を重ねて、その片面又は両面に銅やアルミニウム等の金属箔を配置し、積層成形することにより作製することができる。本実施形態の金属箔は、プリント配線板材料に用いることができるものであれば特に限定されないが、圧延銅箔や電解銅箔等の銅箔が好ましい。また、金属箔の厚さは、特に限定されないが、 $2 \sim 70 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ がより好ましい。成形条件としては、通常のプリント配線板用積層板及び多層板の手法が適用できる。例えば、多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を使用し、温度 $180 \sim 350^\circ\text{C}$ 、加熱時間 $100 \sim 300$ 分、面圧 $20 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ で積層成形することにより本実施形態の金属箔張り積層板を製造することができる。また、上記のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、上述したプリプレグ1枚の両面に $35 \mu\text{m}$ の銅箔を配置し、上記条件にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、その後、この内層回路板と上記のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。

[0056] そして、本実施形態の金属箔張り積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。プリント配線板は、常法にしたがって製造することができ、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず、上述した銅張積層板等の金属箔張り積層板を用意する。次に、金属箔張り積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形

成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材及び熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0057] <プリント配線板>

本実施形態のプリント配線板は、上述した本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層と、該絶縁層の片面又は両面に形成された導体層とを有する。絶縁層は、上述した本実施形態の樹脂組成物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（基材及びこれに含浸又は塗布された、本実施形態の樹脂組成物）、上述した本実施形態の金属箔張り積層板の樹脂組成物の層（本実施形態の樹脂組成物からなる層）が、本実施形態の樹脂組成物を含む絶縁層から構成されることになる。

[0058] 本実施形態の樹脂シートは、シート基材と、該シート基材の片面又は両面に塗工及び乾燥された、上述した本実施形態の樹脂組成物とを有する。樹脂シートは、溶剤に溶解させた溶液（樹脂組成物）をシート基材に塗布（塗工）し、乾燥することで得ることができる。本実施形態のシート基材としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、並びにこれらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS板、FRP等の板状のものが挙げられる。塗布方法としては、特に限定されないが、

例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリーケーター等でシート基材上に塗布する方法が挙げられる。また、塗布後に乾燥し、積層シートから樹脂シートを剥離又はエッチングすることで、単層シート（樹脂シート）とすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、シート基材を用いることなく単層シート（樹脂シート）を得ることもできる。

[0059] なお、本実施形態の単層シート又は積層した樹脂シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、 $20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で $1 \sim 90$ 分間が好ましい。また、本実施形態の単層シート又は樹脂シートの樹脂層の厚さは、本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚さが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。

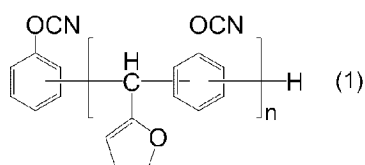
実施例

[0060] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本実施形態をさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0061] （合成例1）フラン環含有フェノールノボラック樹脂のシアン酸エステル化合物（以下、「FPRCN」と略記する。）の合成

下記式（1）で表されるFPRCNを後述のようにして合成した。

[化8]



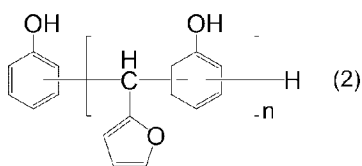
（式中、 n は、 $1 \sim 20$ の整数を示す。）

[0062] <フラン環含有フェノールノボラック樹脂（以下、「FPROH」と略記す

る。)の合成>

まず、下記式(2)で表されるFPROHを合成した。

[化9]



(式中、nは、1～20の整数を示す。)

[0063] 具体的には、フェノール113g、メタノール28g、水酸化ナトリウム12gを仕込み、攪拌及び溶解後、加熱して還流状態としたところへ、フルフラール29gを2時間かけて滴下した。その後、還流温度(90～100℃)で20時間反応させた後、35%塩酸水溶液30gで中和し、80%ヒドラジン水溶液を5g加えた。次いで、メチルイソブチルケトン150gを加え、水洗を繰り返した後、加熱減圧下において、未反応フェノール、メチルイソブチルケトンを留去して、FPROH332gを得た。得られたFPROHのOH基当量は139g/eq.であった。

[0064] <FP RCNの合成>

次に、上記方法で得られたFPROH20g(OH基当量139g/eq.) (OH基換算0.14mol) (重量平均分子量Mw500) 及びトリエチルアミン7.3g(0.07mol) (ヒドロキシ基1モルに対して0.5モル) をジクロロメタン182gに溶解させ、これを溶液1とした。

[0065] 塩化シアン13.3g(0.22mol) (ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル)、ジクロロメタン31.0g、36%塩酸32.8g(0.32mol) (ヒドロキシ基1モルに対して2.25モル)、水163.9gを、攪拌下、液温-2～-0.5℃に保ちながら、溶液1を30分かけて注下した。溶液1注下終了後、同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン14.6g(0.14mol) (ヒドロキシ基1モルに対して1.0モル) をジクロロメタン14.6gに溶解させた溶液(溶液2)を30分かけて注下した。溶液2注下終了後、同温度にて30分攪拌して反応を完結させた

。

[0066] その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を、0.1 N塩酸 100 mLにより洗浄した後、水 100 gで7回洗浄した。水洗7回目の廃水の電気伝導度は $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

[0067] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90°C で1時間濃縮乾固させて目的とするシアン酸エステル化合物FPRCN（黒紫色粘性物）を21.2 g得た。得られたシアン酸エステル化合物FPRCNの重量平均分子量 M_w は930であった。また、FPRCNのIRスペクトルは 2236 cm^{-1} 及び 2264 cm^{-1} （シアン酸エステル基）の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収を示さなかった。FPRCNは、メチルエチルエチルケトンに対し、 25°C で50質量%以上溶解することが可能であった。

[0068] （合成例2）ナフトールアラルキル型シアン酸エステル（以下、「SNCN」と略記する。）の合成

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

[0069] 塩化シアン125.9 g（2.05 mol）（ヒドロキシ基1 molに対して1.6 mol）、ジクロロメタン293.8 g、36%塩酸194.5 g（1.92 mol）（ヒドロキシ基1 molに対して1.5 mol）、水1205.9 gを、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、溶液1を30分かけて注下した。溶液1注下終了後、同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン65 g（0.64 mol）（ヒドロキシ基1 molに対して0.5 mol）をジクロロメタン65 gに溶解させた溶液（溶液2）を10分かけて注下した。溶液2注下終了後、同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

[0070] その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を水1

300 gで5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度は $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられたことを確認した。

[0071] 水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90°C で1時間濃縮乾固させて目的とするナフトールアラルキル型のシアン酸エステル化合物(SNCN)(橙色粘性物)を331 g得た。得られたSNCNの重量平均分子量 M_w は600であった。また、SNCNのIRスペクトルは 2250 cm^{-1} (シアン酸エステル基)の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収を示さなかった。

[0072] (実施例1)

合成例1により得られたFPRCN50質量部、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)50質量部、溶融シリカ(SC2050MB、アドマテックス製)100質量部を混合してワニスを得た。このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、厚さ0.1 mmのEガラス織布に含浸塗工し、 150°C で5分間加熱乾燥して、樹脂含有量50質量%のプリプレグを得た。

[0073] 得られたプリプレグを8枚重ねて $12 \mu\text{m}$ 厚の電解銅箔(3EC-M3-VLP、三井金属鉱業(株)製)を上下に配置し、圧力 $30 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間の積層成型を行い、絶縁層厚さ0.8 mmの金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板を用いて、ガラス転移温度、銅箔ピール強度、めっきピール強度、吸湿耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0074] (測定方法及び評価方法)

1) ガラス転移温度(T_g): 実施例1で得られた金属箔張積層板を $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、JIS C6481に準拠して動的粘弾性分析装置(TAインスツルメント製)でDMA法によりガラス転移温度を測定した。

[0075] 2) 吸湿耐熱性: 実施例1で得られた金属箔張積層板を $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$

の大きさに切り出し、その片面の半分以外の全銅箔をエッチング除去した試験片を、プレッシャークッカー試験機（平山製作所製、PC-3型）で121℃、2気圧で5時間処理後、260℃のハンダ中に60秒浸漬した後の外觀変化を目視で観察し、下記評価基準により吸湿耐熱性を評価した。

評価基準＝フクレ発生数／試験数

[0076] 3) 銅箔ピール強度：実施例1で得られた金属箔張積層板を30mm×150mmの大きさに切り出し、JIS C6481に準じて、試験数3で銅箔の引き剥がし強度を測定し、下限値の平均値を測定値とした。

[0077] 4) めっきピール強度：実施例1で得られた金属箔張積層板の電解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アドカップパー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（30mm×150mm×0.8mm）、180℃で1時間の乾燥を行った。こうして、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た。そ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、試験数3で引き剥がし強度を測定し、下限値の平均値を測定値とした。

[0078] （比較例1）

実施例1において、FPRCNを50質量部用いる代わりに、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物（CA210、三菱ガス化学（株）製）を

50質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.8mmの金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板のガラス転移温度（T_g）、吸湿耐熱性、及びピール強度を実施例1と同様に評価した。評価結果を表1に示す。

[0079]（比較例2）

実施例1において、FPRCNを50質量部用いる代わりに、合成例2により得られたSNCNを50質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして厚さ0.8mmの金属箔張り積層板を得た。得られた金属箔張り積層板のガラス転移温度（T_g）、吸湿耐熱性、及びピール強度を実施例1と同様に評価した。評価結果を表1に示す。

[0080] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2
ガラス転移温度(°C)	275	262	253
吸湿耐熱性(5時間処理後)	0.4	3.4	0.4
ピール強度(kN/m)	1.04	0.78	0.86
めっきピール強度(kN/m)	0.29	0.29	0.37

[0081] 表1から明らかなように、実施例の樹脂組成物を用いることで、吸湿耐熱性、耐熱性に加えてピール強度も優れるプリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板を実現できることが少なくとも確認された。

[0082] 本出願は、2015年1月30日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2015-016460）に基づくものであり、それら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

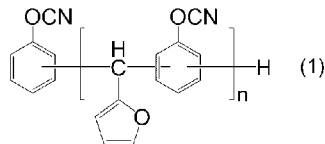
[0083] 以上説明した通り、本発明に係るプリント配線板用樹脂組成物は、電気・電子材料、工作機械材料、航空材料等の各種用途において、例えば、電気絶縁材料、半導体プラスチックパッケージ、封止材料、接着剤、積層材料、レジスト、ビルドアップ積層板材料等として、広く且つ有効に利用可能であり、とりわけ、近年の情報端末機器や通信機器等の高集積・高密度化対応のプリント配線板材料として殊に有効に利用可能である。また、本発明に係るプリプレグ、金属箔張積層板、樹脂シート及びプリント配線板は、吸湿耐熱性

や耐熱性に加えて、ピール強度にも優れた性能を有するので、その工業的な実用性は極めて高いものとなる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）及びエポキシ樹脂（Ｂ）を含有する、プリント配線板用樹脂組成物。

[化1]



（式中、 n は、１以上の整数を示す。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）は、フラン環含有フェノールノボラック樹脂をシアネート化して得られるものである、請求項１に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項3] 前記プリント配線板用樹脂組成物は、該プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（１００質量％）に対して、前記一般式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）を、１～９０質量％含有する、請求項１又は２に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項4] 充填材（Ｃ）をさらに含有する、請求項１～３のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項5] マレイミド化合物、フェノール樹脂、及び前記一般式（１）で表されるシアン酸エステル化合物（Ａ）以外のシアン酸エステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上をさらに含有する、請求項１～４のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項6] 前記エポキシ樹脂（Ｂ）は、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂からなる群より選択される１種又は２種以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項7] 前記プリント配線板用樹脂組成物は、該プリント配線板用樹脂組成物中の樹脂固形分の総量（１００質量部）に対して、前記充填材（Ｃ

）を、50～1600質量部含有する、請求項4～6のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物。

[請求項8] 基材と、該基材に含浸又は塗布された、請求項1～7のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を有する、プリプレグ。

[請求項9] 1枚の又は2枚以上を積層した、請求項8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成形された金属箔とを、有する、金属箔張積層板。

[請求項10] シート基材と、該シート基材の片面又は両面に塗工及び乾燥された、請求項1～7のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物と、を有する、樹脂シート。

[請求項11] 請求項1～7のいずれか一項に記載のプリント配線板用樹脂組成物を含む絶縁層と、該絶縁層の片面又は両面に形成された導体層と、を有する、プリント配線板。