

明 細 書

発明の名称： 高分子化合物、及び該化合物を含む樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、溶液を基材中にキャストする方法で容易にフィルム状に成形することができ、ラジカル開始剤と併用することにより、熱あるいは光硬化反応が可能で、しかもその硬化物は誘電特性、接着性に優れた高分子化合物に関する。

背景技術

[0002] フェノキシ樹脂は二官能のエポキシ樹脂と二官能のフェノール化合物を重合することにより得られる分子量の非常に大きな高分子化合物である。このフェノキシ樹脂を添加することにより、一般的なエポキシ樹脂組成物やラジカル重合性組成物をフィルム形状にすることができるため、フィルム状接着剤の重要な成分として幅広い分野で使用されており、特に電気・電子分野においてはプリント配線基板の層間絶縁層や樹脂付き銅箔などに用いられている。

フェノキシ樹脂を添加した樹脂組成物の硬化物は接着性に優れフィルム形成能は有するものの、耐熱性が低く、しかも誘電率及び誘電正接が高いため（周波数 1 GHz で誘電率 3.5、誘電正接 0.03 程度である。）、近年の信号応答速度が高速化した電子機器用途には使用できないのが実情である。誘電特性に優れた樹脂としてはポリテトラフルオロエタン（PTFE）などの高分子フッ素化合物（特許文献 1）や液晶ポリマー（特許文献 2）が一般的に知られているが、これらの樹脂は他の樹脂との相溶性が極めて低く、接着性も不十分である。特許文献 3 には、70 重量%以下の 1 個のエチレン性不飽和基を有する単量体と 30 重量%以上の 1 個以上の脂肪族水酸基を有する（メタ）アクリレートとのランダム共重合体中の脂肪族水酸基に、1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のカルボキシ基を有する単量体をエステル化反応させて得られる硬化性高分子化合物が記載されているが、本発明者が

追試したところ、同文献の構造式で得られた硬化性高分子化合物の硬化物は、 10GHz の誘電正接が 0.005 程度であり、現在の高周波回路基板用途に求められる低誘電特性を十分に満たすものではない。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-001274号公報

特許文献2：特開2014-060449号公報

特許文献3：特開平10-017812号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、フィルム化できるだけの十分なフレキシビリティを有し、低粗度銅箔に対する接着性が高く、かつ誘電率及び誘電正接の低い硬化性高分子化合物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

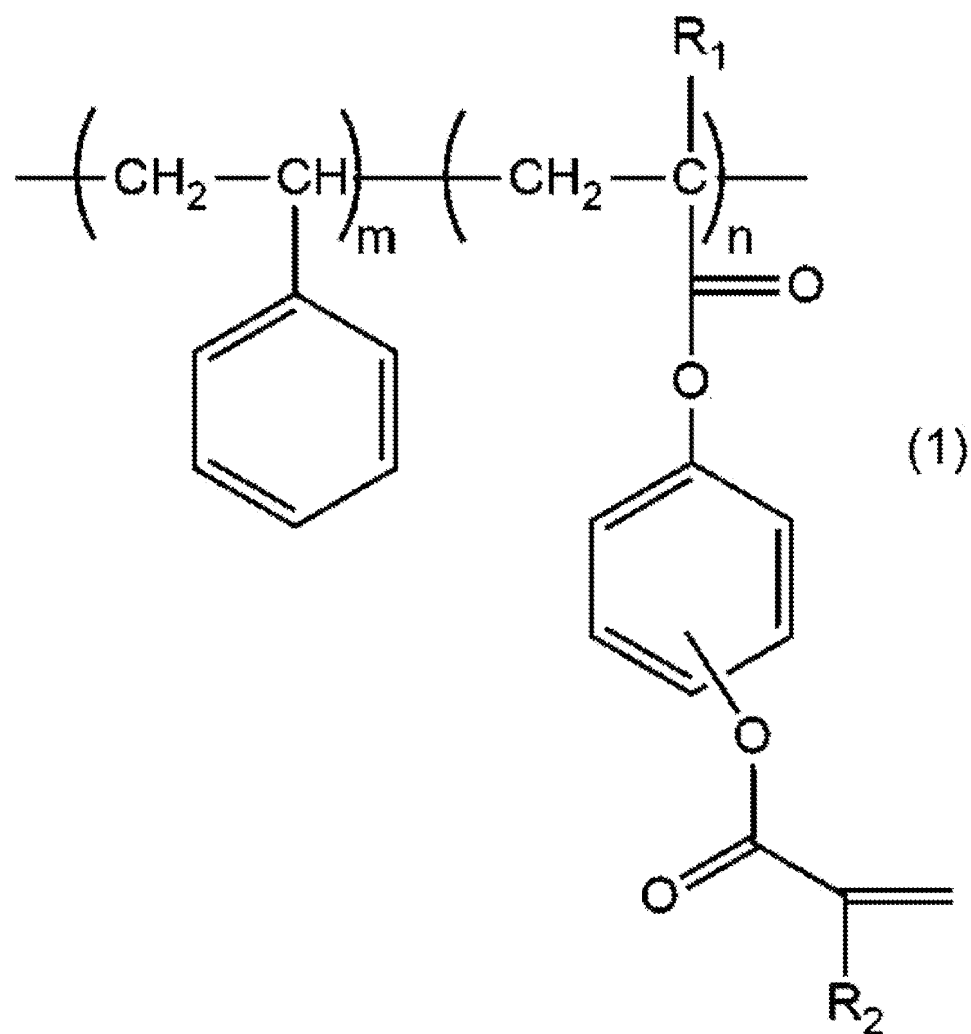
[0005] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定構造の高分子化合物を含む樹脂組成物を用いることにより上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成させた。

即ち本発明は、

(1) 下記式(1)

[0006]

[化1]



[0007] (式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。 m 及び n は繰り返し単位数の平均値であって、それぞれ独立に1乃至2,000の範囲にある実数を表す。)で表される高分子化合物、

(2) 前項(1)に記載の高分子化合物及びラジカル開始剤を含む樹脂組成物、

(3) 更に、一分子中に2つ以上の官能基を有するラジカル反応性モノマーを含む前項(2)に記載の樹脂組成物、

(4) ラジカル反応性モノマーがマレイミド化合物である前項(3)に記載

の樹脂組成物、

(5) 前項(2)乃至(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物からなるフィルム状接着剤、及び

(6) 前項(2)乃至(4)のいずれか一項に記載の樹脂組成物、又は前項(5)に記載のフィルム状接着剤の硬化物、

に関する。

発明の効果

[0008] 本発明による高分子化合物及びそれを含む樹脂組成物は、フレキシビリティを有し、ラジカル開始剤を併用し熱或いは光エネルギーを加えることにより硬化物とすることが可能で、該樹脂組成物の硬化物は誘電特性、接着性、耐熱性及び耐水性に優れるものである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明の上記式(1)で表される高分子化合物は、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートとスチレンとのランダム共重合体が有する水酸基と、(メタ)アクリル酸クロライドのクロリド基との脱塩酸縮合物、又は前記ランダム共重合体が有する水酸基と、(メタ)アクリル酸との脱水縮合物である。

[0010] 先ず、本発明の高分子化合物の中間原料であるランダム共重合体(以下、中間共重合体と称する。)について説明する。

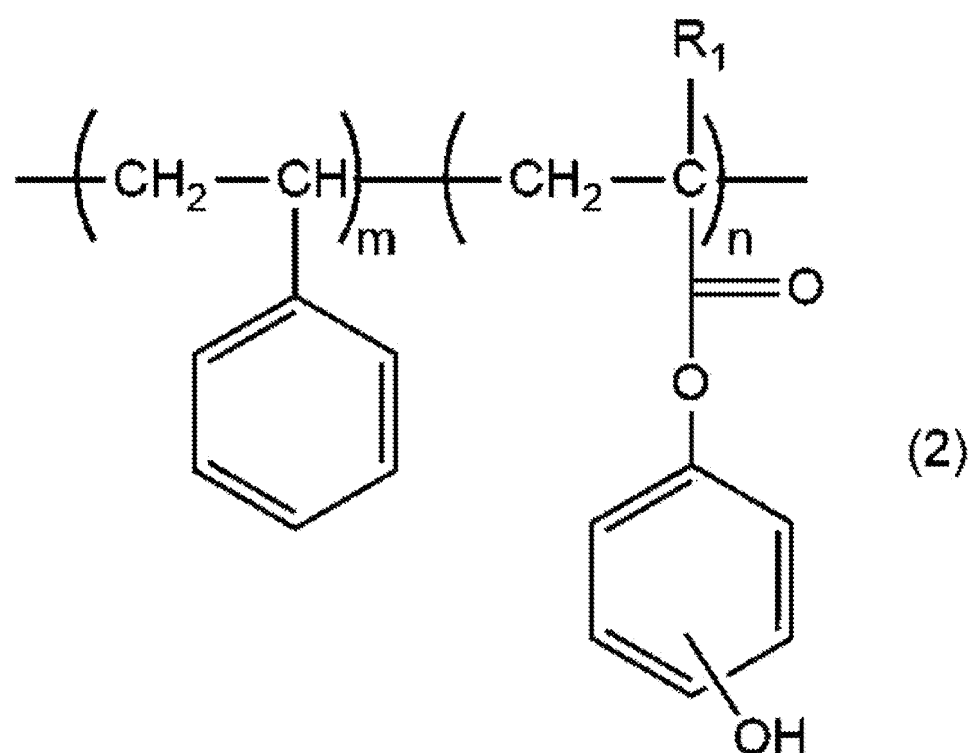
中間共重合体の原料であるヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートは特に限定されるものではない。ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートの具体例としては、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、2-ヒドロキシフェニルメタクリレート、3-ヒドロキシフェニルメタクリレート、4-ヒドロキシフェニルアクリレート、2-ヒドロキシフェニルアクリレート及び3-ヒドロキシフェニルアクリレートなどが挙げられ、4-ヒドロキシフェニルメタクリレートが好ましい。

尚、本明細書において「(メタ)アクリレート」との記載は「アクリレー

ト及びメタクリレート」の両者を意味する。

[0011] 下記式(2)は、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートとスチレンとのランダム共重合体の構造式であり、式(2)中の R_1 、 m 及び n は式(1)における R_1 、 m 及び n と同じ意味を表す。即ち、本発明の式(1)で表される高分子化合物(式(1)で表される構造を有する高分子化合物)は、下記式(2)で表される中間共重合体を中間原料とする高分子化合物である。

[0012] [化2]



[0013] ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートとスチレンとの共重合方法は公知の方法であれば特に限定されず、例えば塊状重合、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合などが挙げられる。

溶液重合に使用可能な溶剤としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド及びγ-ブチロラクトンなどが挙げられ

る。乳化重合及び懸濁重合には通常水と界面活性剤が用いられ、水中で原料成分を乳化あるいは懸濁した状態で共重合反応を実施する。

[0014] ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートとスチレンとの共重合反応はラジカル重合、カチオン重合及びアニオン重合のいずれであっても構わない。ラジカル重合の場合は、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。ラジカル重合開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、過酸化水素、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド及びベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の配合量は、中間共重合体の原料成分の合計100質量部に対して通常0.001乃至5質量部である。重合温度は通常50乃至250℃、好ましくは60乃至200℃であり、重合時間は通常0.5乃至30時間、好ましくは1乃至20時間である。ラジカル重合反応は空気中の酸素に重合阻害を防ぐために、窒素ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0015] カチオン重合の場合は、カチオン重合開始剤を用いることが好ましい。カチオン重合開始剤の具体例としては、硫酸及び塩酸等の無機酸、 CF_3COOH 及び CCl_3COOH 等の有機酸、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 及び HClO_4 等の超強酸が挙げられる。また、アニオン重合の場合は、アニオン重合開始剤を用いることが好ましい。アニオン重合開始剤の具体例としては、ブチルリチウム、Na-ナフタレン錯体、アルカリ金属、アルキルリチウム化合物、ナトリウムアミド、グリニャール試薬及びリチウムアルコキシド等が挙げられる。しかしながら、カチオン重合やアニオン重合に使用されるイオン性の開始剤は、重合反応後も中間共重合体中に残存して誘電特性や絶縁性に悪影響を及ぼす懸念があるため、本発明の高分子化合物の中間原料となる中間共重合体の合成は、ラジカル重合で行うことが好ましい。

カチオン重合開始剤又はアニオン重合開始剤の配合量は、中間共重合体の原料成分の合計100質量部に対して通常0.01乃至5質量部である。重合温度は通常40乃至150℃、好ましくは50乃至120℃であり、重合時間は通常0.5乃至20時間、好ましくは1乃至15時間である。

[0016] 本発明の高分子化合物の中間共重合体の数平均分子量は通常3,000乃至300,000であり、好ましくは5,000乃至200,000である。

中間共重合体の数平均分子量が所定の m 、 n を得るためには、中間共重合体を合成する際の開始剤の使用量を適切な量に調整することが好ましい。中間共重合体の数平均分子量が所定の m 、 n を得るために必要な開始剤の量は、フェノール性水酸基を有する（メタ）アクリレートの種類や共重合反応に用いる水酸基を有する（メタ）アクリレートとスチレンの量にもよるので一概には言えないが、開始剤の量を減ざると分子量の大きな中間共重合体を得られることが一般に知られており、上記した配合量の範囲内で所望の分子量の中間共重合体を得られる開始剤の配合量を選択すればよい。

[0017] 本発明の高分子化合物の中間原料となる中間共重合体を合成する際のヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートとスチレンの使用割合は特に限定されないが、スチレンの使用量（質量）はヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートの質量の通常4乃至99.7倍、好ましくは4.5乃至99.5倍である。中間共重合体の原料の使用割合を前記の範囲とすることにより、その硬化物が優れた誘電特性（低誘電率及び低誘電正接）を発現する本発明の高分子化合物が得られる。

[0018] 本発明の高分子化合物は、中間共重合体が有するフェノール性水酸基（この水酸基は、原料であるヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートが有していた水酸基である）と、（メタ）アクリル酸クロライドが有するクロリド基との脱塩酸反応、又は中間共重合体が有するフェノール性水酸基と、（メタ）アクリル酸との脱水縮合反応により得られる。

[0019] 本発明の高分子化合物を合成する際の中間共重合体と（メタ）アクリル酸

クロライド又は（メタ）アクリル酸の使用割合は特に限定されないが、中間共重合体の有する水酸基に対する（メタ）アクリル酸クロライド又は（メタ）アクリル酸が過剰な場合や不足する場合は、高分子化合物中に未反応のまま残存する（メタ）アクリル酸クロライド又は（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸クロライド又はメタアクリル酸と反応せずに残る水酸基が硬化物の諸特性に悪影響をもたらす可能性があるため、中間共重合体の有する水酸基と等当量の（メタ）アクリル酸クロライド又は（メタ）アクリル酸を使用することが好ましい。

[0020] 中間共重合体と（メタ）アクリル酸クロライドとの反応は、中間共重合体の有機溶剤溶液中に、攪拌下で（メタ）アクリル酸クロライドを添加して反応させればよい。ここで用い得る有機溶剤は中間共重合体及び（メタ）アクリル酸クロライドを溶解し得るものであれば特に限定されず、中間共重合体を溶剤中で合成した場合は、重合反応後の中間共重合体溶液をそのまま用いてもよい。（メタ）アクリル酸クロライドとの反応に供する中間共重合体溶液の濃度は通常10乃至90質量%、好ましくは20乃至80質量%である。また、反応温度は通常30乃至120℃、好ましくは40乃至110℃であり、反応時間は通常0.5乃至4時間、好ましくは1乃至3時間である。

[0021] 中間共重合体と（メタ）アクリル酸クロライドとの反応は脱塩酸反応であるため、発生する塩酸をトラップし更に反応を促進するために、反応溶液中にあらかじめトリエチルアミンあるいはピリジンのような3級アミンを添加しておくことが好ましい。3級アミンの使用量は（メタ）アクリル酸クロライドと等モル乃至4倍モルが好ましく、等モル乃至3倍モルがより好ましい。反応時に発生する塩酸は、アミンの塩酸塩として析出するため、反応後濾過により除去することができる。また過剰の3級アミンは濾過後加熱減圧下で系外に留去することができる。

[0022] 中間共重合体と（メタ）アクリル酸の反応は、従来公知のエステル化反応、例えば中間共重合体と（メタ）アクリル酸とを触媒の存在下で加熱攪拌する方法が挙げられる。中間共重合体と（メタ）アクリル酸の反応は脱水反応

であるため、反応系内より水を共沸で留去しながら行うことが好ましく、このため水と完全には混合しないトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル及びメチルイソブチルケトン等の溶媒を用いて反応を行うことが好ましい。溶媒の使用量は、高分子化合物の原料成分の濃度が20乃至80質量%となる量が好ましい。

エステル化反応に用いる触媒としては、例えば硫酸、メタンスルホン酸及びp-トルエンスルホン酸等の酸性触媒が挙げられ、その使用量は反応に用いる高分子化合物の原料成分及び溶媒等の合計質量に対して、0.1乃至5質量%が好ましい。反応温度は通常50乃至150℃、好ましくは60乃至140℃であり、反応時間は通常0.5乃至4時間、好ましくは1乃至3時間である。

[0023] また、本発明の高分子化合物の保管時における高分子化合物中の（メタ）アクリロイル基同士の重合反応を防ぐために、合成反応終了後の高分子化合物溶液に重合禁止剤を少量加えておくことが好ましい。重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール、メチルハイドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン、tert-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチル-1,4-ベンゾキノン、1,4-ベンゾキノン、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルフリーラジカル、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、4-tert-ブチルピロカテコール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール及びフェノチアジン等が挙げられる。

[0024] こうして得られた本発明の高分子化合物の数平均分子量の範囲は、好ましくは11,000乃至300,000、より好ましくは15,000乃至200,000である。前記の範囲よりも分子量が小さい場合は低粗度銅箔に対する接着性が低くなる場合があり、大きい場合は粘度が高くなり塗工等が困難となる場合がある。

尚、本明細書における分子量は、GPCの測定結果に基づいてポリスチレン換算で算出した値を意味する。

[0025] 本発明の樹脂組成物は、本発明の高分子化合物及びラジカル開始剤を含有する。

ラジカル開始剤として、熱ラジカル開始剤及び／又は光ラジカル開始剤を使用することができる。好ましい熱ラジカル開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド及びトリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。

[0026] 好ましい光ラジカル開始剤の例としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

[0027] 本発明の樹脂組成物におけるラジカル開始剤の含有量は、高分子化合物及び後述する任意成分であるラジカル反応性モノマー等の樹脂成分の合計 100 質量部に対して、通常 0.1 乃至 10 質量部、好ましくは 0.1 乃至 8 質量部である。

[0028] 本発明の樹脂組成物は、ラジカル反応性モノマーをさらに含んでもよい。ラジカル反応性モノマーを用いることにより、本発明の樹脂組成物の反応性や硬化物の耐熱性などを向上することが出来る。ラジカル反応性モノマーとしては、官能基を 2 つ以上有するものが好ましく、その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロキシプロピルメタクリレート、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加物メタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジビニルベンゼン、イソフタル酸ジビニル、N-フェニル-マレイミド、N-フェニル-メチルマレイミド、N-フェニル-クロロマレイミド、N-p-クロロフェニル-マレイミド、N-p-メトキシフェニル-マレイミド、N-p-メチルフェニル-マレイミド、N-p-ニトロフェニル-マレイミド、N-p-フェノキシフェニル-マレイミド、N-p-フェニルアミノフェニル-マレイミド、

N-p-フェノキシカルボニルフェニルマレイミド、1-マレイミド-4-アセトキシスクシンイミド-ベンゼン、4-マレイミド-4'-アセトキシスクシンイミド-ジフェニルメタン、4-マレイミド-4'-アセトキシスクシンイミド-ジフェニルエーテル、4-マレイミド-4'-アセトアミド-ジフェニルエーテル、2-マレイミド-6-アセトアミド-ピリジン、4-マレイミド-4'-アセトアミド-ジフェニルメタンおよびN-p-フェニルカルボニルフェニルマレイミドN-エチルマレイミド、N-2, 6-キシリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-2, 3-キシリルマレイミド、キシリルマレイミド、2, 6-キシレンマレイミド及び4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン等が挙げられるが、マレイミド基を官能基として有する化合物（マレイミド化合物）が好ましい。

これらのラジカル反応性モノマーは一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0029] 本発明の樹脂組成物は、有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤の具体例としては、トルエン及びキシレン等の芳香族系溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、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モノアセテート及びプロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、 γ -ブチロラクトン及び γ -バレロラクトン等のラクトン類、N-メチルピロリドン（NMP）、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N, N-ジメチルアセトアミド及びN, N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類等が挙げられる。本発明の樹脂組成物における有機溶剤の含有量は、樹脂組成物全体量に対して通常90質量%以下、好ましくは30乃至80質量%である。

[0030] 本発明の樹脂組成物には、保存安定性を向上させるために重合禁止剤を併用してもよい。併用し得る重合禁止剤は一般に公知のものであれば特に限定

されず、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-ベンゾキノ
ン、クロラニル及びトリメチルキノン等のキノン類や、芳香族ジオール類、
ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン等が挙げられる。

[0031] 本発明の樹脂組成物には、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的
で本来の性能を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合することができ
る。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、シリカ、カーボンブ
ラック、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げる
ことができる。

[0032] 本発明の樹脂組成物には、難燃性化合物、添加剤などを加えることも可能
である。これらは一般に使用されているものであれば、特に限定されるもの
ではない。例えば、難燃性の化合物では、4,4'-ジブロモビフェニルなど
の臭素化合物、リン酸エステル、リン酸メラミン、リン含有エポキシ樹脂、
メラミンやベンゾグアナミンなどの窒素化合物、オキサジン環含有化合物、
シリコン系化合物等が挙げられる。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防
止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、
消泡剤、分散剤、レベリング剤、光沢剤等、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。

[0033] 本発明の樹脂組成物は、さまざまな基材上に塗布あるいは含浸して使用す
ることができる。例えば熱ラジカル開始剤を用いた場合、PETフィルム上
に塗布することにより多層プリント基板の層間絶縁層として、ポリイミドフ
ィルム上に塗布することによりカバーレイとして、また銅箔上に塗布乾燥す
ることにより樹脂付き銅箔として、使用することができる。またガラスクロ
スやガラスペーパー、カーボンファイバー、各種不織布などに含浸させるこ
とにより、プリント配線基板やCFRPのプリプレグとして使用することが
できる。さらに光ラジカル開始剤を用いることにより各種レジストとして使
用することもできる。

[0034] 本発明の層間絶縁層やカバーレイ、樹脂付き銅箔、プリプレグなどはホッ
トプレス機などで加温加圧成形することにより、硬化物とすることができる

。

実施例

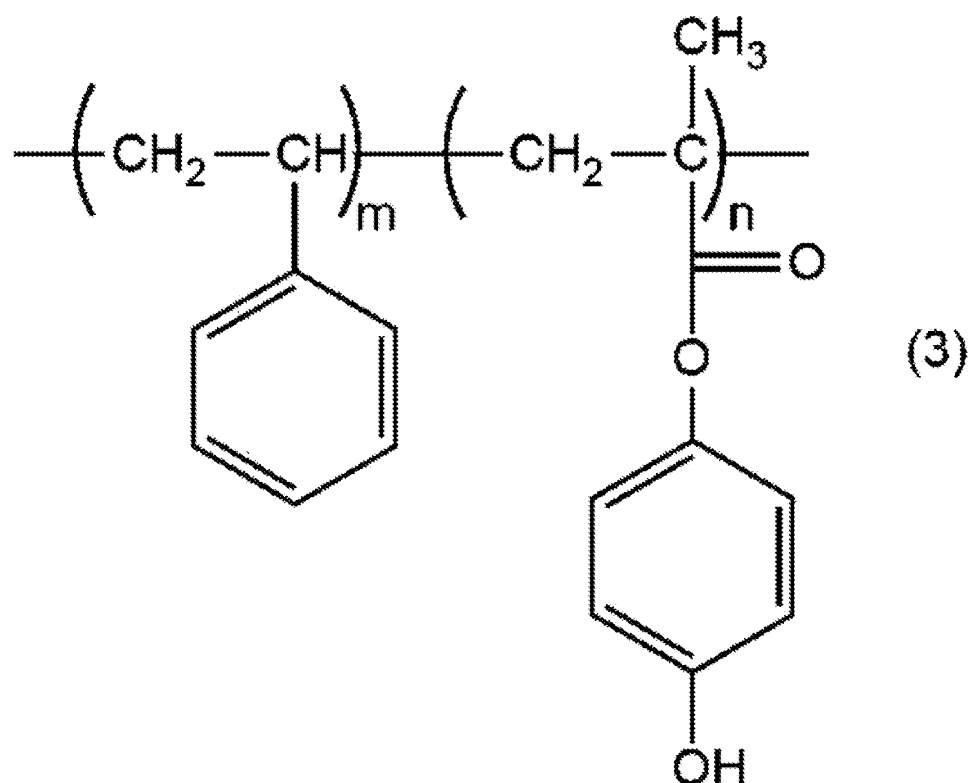
[0035] 以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例における「部」は質量部を意味する。

[0036] 実施例 1（本発明の高分子化合物の合成）

（工程 1）下記式（3）で表される中間共重合体（中間共重合体 1）の合成
温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌器を取り付けたフラスコに、スチレン 38.5 部、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート 1.5 部、過酸化ベンゾイル 0.4 部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）10 部を加え、窒素雰囲気下 120 乃至 130℃で 5 時間反応させることにより、下記式（3）で表される中間共重合体 1 の PGMEA 溶液を得た。前記 PGMEA 溶液の一部を減圧下で加温して溶剤と未反応スチレンを除去した乾燥質量を固形分量として算出した中間共重合体 1 の得量は 34.2 部であり、未反応スチレンが 5.8 部だったことを考慮すると、得られた中間共重合体 1 はスチレン 32.7 部と 4-ヒドロキシフェニルメタクリレート 1.5 部の共重合体であった。また、前記乾燥質量の測定に供したサンプルの数平均分子量は 38,000、重量平均分子量は 161,000 であった。スチレンと 4-ヒドロキシフェニルメタクリレートの共重合比と数平均分子量から式（3）における n の値は 361、m の値は 9 と算出される。

[0037]

[化3]

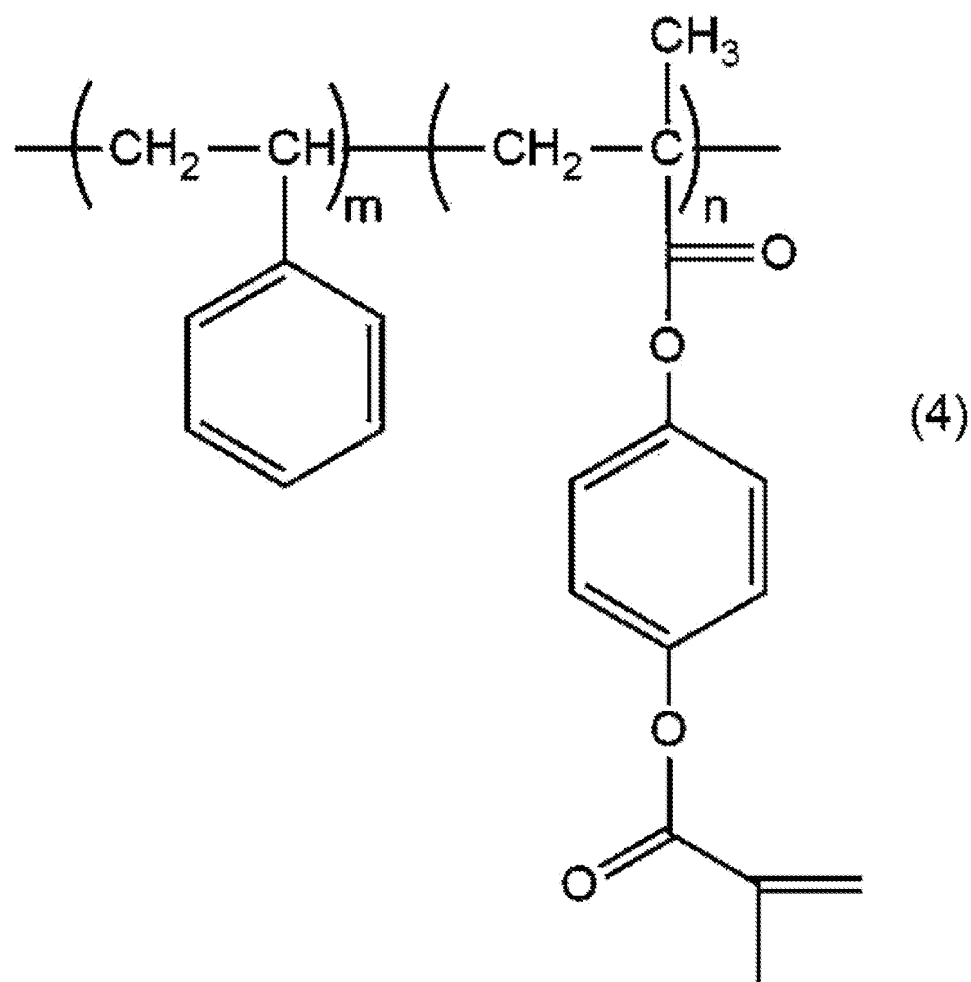


[0038] (工程2) 下記式(4)で表される本発明の高分子化合物(高分子化合物1)の合成

工程1で得られた中間共重合体1のPGMEA溶液から、未反応のスチレンを加熱減圧下でPGMEAと共に留去した後、PGMEAを追加して中間共重合体1の25質量%溶液138部を得た。この溶液中にトリエチルアミン5部を加え、攪拌下60℃で、メタクリル酸クロライド0.88部を加え1時間反応させた。反応液を補足粒子径1ミクロンの濾紙で加圧濾過してトリエチルアミン塩酸塩を除去し、濾過液からロータリエバポレーターによって、過剰のトリエチルアミンおよびPGMEAを留去し、PGMEAの量を調節することにより、下記式(4)で表される本発明の高分子化合物(高分子化合物1)を25質量%含む溶液139部を得た。得られた高分子化合物1の数平均分子量は40,000、重量平均分子量は164,000であっ

た。

[0039] [化4]

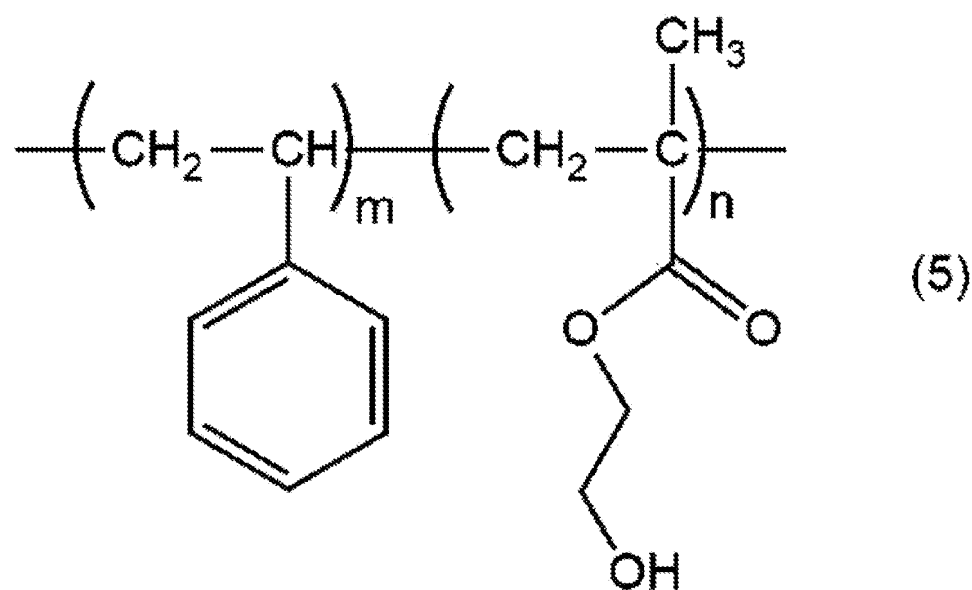


[0040] 比較例 1（下記式（6）で表される比較用の高分子化合物の合成）

（工程 3）下記式（5）で表される中間共重合体（中間共重合体 2）の合成
 4-ヒドロキシフェニルメタクリレート 1.5 部を 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.5 部に変更した以外は工程 1 に準じて、下記式（5）で表される中間共重合体 2 の PGMEA 溶液を得た。前記 PGMEA 溶液の一部を減圧下で加温して溶剤と未反応スチレンを除去した乾燥質量を固形分量として算出した中間共重合体 2 の得量は 35.6 部であり、未反応スチレンが 4.4 部だったことを考慮すると、得られた中間共重合体はスチレン 3.4

． 1 部と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1. 5 部の共重合物であった。また、前記乾燥質量の測定に供したサンプルの数平均分子量は 45, 000、重量平均分子量は 177, 000 であった。スチレンと 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合比と数平均分子量から式 (3) における n の値は 414、m の値は 14 と算出される。

[0041] [化5]

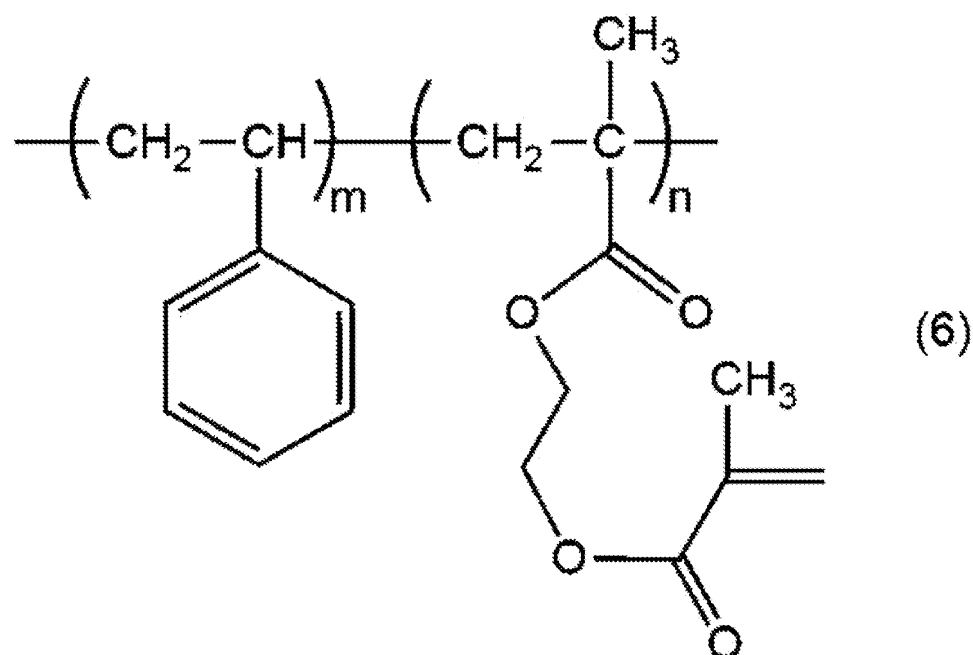


[0042] (工程 4) 下記式 (6) で表される比較用の高分子化合物 (高分子化合物 2) の合成

中間共重合体 1 を工程 3 で得られた中間共重合体 2 に変更し、メタクリル酸クロライドの使用量を 0. 88 部から 1. 20 部に変えた以外は工程 2 に準じて、下記式 (6) で表される比較の高分子化合物 (高分子化合物 2) を 25 質量%含む溶液 145 部を得た。得られた高分子化合物 2 の数平均分子量は 47, 000、重量平均分子量は 182, 000 であった。

[0043]

[化6]



[0044] 実施例 2（本発明の樹脂組成物の調製）

実施例 1 で得られた本発明の高分子化合物 1 の P G M E A 溶液 10 部に、ラジカル開始剤としてジクミルパーオキサイド 0.05 部を加えて均一に混合することにより本発明の樹脂組成物 1 を得た。

[0045] 比較例 2（比較用の樹脂組成物の調製）

本発明の高分子化合物 1 の P G M E A 溶液を比較例 1 で得られた比較例高分子化合物 1 の P G M E A 溶液に変更した以外は実施例 2 に準じて、比較例樹脂組成物 1 を得た。

[0046]（樹脂組成物の硬化物の誘電特性評価）

アプリケーションを用いて、実施例 2 及び比較例 2 で得られた本発明の樹脂組成物 1 及び比較例樹脂組成物 1 を厚さ 18 μm の銅箔の鏡面上に 280 μm の厚さでそれぞれ塗布し、90℃で 10 分間加熱して溶剤を乾燥させることにより樹脂組成物からなるフィルム状接着剤を有する銅箔を得た。前記で得られた銅箔上のフィルム状接着剤を、真空オーブンを用いて 180℃で 1 時間加熱硬化させた後、エッチング液に浸して銅箔を除去することにより、

フィルムとして取り扱い可能な厚さ $70\ \mu\text{m}$ のフィルム状接着剤の硬化物をそれぞれ得た。前記で得られた硬化物の $10\ \text{GHz}$ における誘電率と誘電正接を、ネットワークアナライザー 8719ET（アジレントテクノロジー製）を用いて、空洞共振法で測定した。結果を表 1 に示した。

[0047] （樹脂組成物の硬化物の接着強度評価）

アプリケーションを用いて、実施例 2 及び比較例 2 で得られた本発明の樹脂組成物 1 及び比較例樹脂組成物 1 を厚さ $12\ \mu\text{m}$ の高周波用低粗度銅箔（CF-T4X-SV：福田金属箔粉株式会社製）のマット面上に $50\ \mu\text{m}$ の厚さでそれぞれ塗布し、 90°C で 10 分間加熱して溶剤を乾燥させることにより樹脂組成物からなるフィルム状接着剤を有する銅箔を得た。前記で得られた樹脂付き銅箔の接着剤面上に、前記と同じ銅箔のマット面を重ねあわせて真空プレス中で $3\ \text{MPa}$ の圧力で 1 時間加熱硬化させた後、銅箔間の 90° 引きはがし強さ（接着強度）をオートグラフ AGX-50（株式会社島津製作所製）を用いて測定した。結果を表 1 に示した。

[0048] [表1]

表1 樹脂組成物の硬化物の評価結果

樹脂組成物	実施例2	比較例2
誘電率(10GHz)	2.40	2.53
誘電正接(10GHz)	0.00126	0.00476
接着強度(N/mm)	0.65	0.54

[0049] 以上のように、本発明の高分子化合物は、ラジカル開始剤を用いて硬化させた場合、フレキシブルなフィルムを形成し、更に優れた誘電特性及び接着性を示した。