

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造を有する化合物を含有する硬化性樹脂組成物およびその硬化物に関するものであり、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどの軽量高強度材料、3Dプリンティング用途に好適に使用される。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子部品を搭載する積層板はその利用分野の拡大により、要求特性が広範かつ高度化している。従来の半導体チップは金属製のリードフレームに搭載することが主流であったが、中央処理装置（以下、CPUと表す。）などの処理能力の高い半導体チップは高分子材料で作られる積層板に搭載されることが多くなっている。

[0003] 現在開発が加速している第5世代通信システム「5G」では、さらなる大容量化と高速通信が進むことが予想されている。5Gでは使用する周波数の高周波化が進むことになるが、高周波を利用した高速通信の実現には伝送損失の低減が重要であり、基板材料の更なる低誘電正接化が求められることとなる。プリント基板上で発生する伝送損失は導体損失と誘電体損失に由来する。非特許文献1で述べられている通り、誘電損失 α_D は誘電体の比誘電率 ϵ_r の平方根および誘電正接 $\tan \delta$ に比例するため、伝送損失低減には比誘電率 ϵ_r 以上に寄与度の高い誘電正接 $\tan \delta$ を改善することが効果的であると言える。低誘電材料としてはPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）やLCF（液晶ポリマー）に代表される熱可塑性材料が挙げられるが、熱硬化性樹脂と比較し成形性に乏しい。これを踏まえ、低誘電正接を示す熱硬化性樹脂の開発が望まれている。

[0004] このような背景を受けて、低誘電正接を示す熱硬化性樹脂が検討されてい

る。例えば、特許文献1ではマレイミド基を有するイミド化合物と脂肪族不飽和結合を有するフェノールアラルキル樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、一方で硬化反応時に反応に関与しないフェノール性水酸基が残存するため、電気特性が十分とは言えない。また特許文献2ではフェノール性水酸基とともにアリル基を付加したアリルエーテル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂が開示されている。しかしながら、アリルエーテル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂は190℃においてクライゼン転位が起こることが示されており、一般的な基板の成型温度である200℃においては、硬化反応に寄与しないフェノール性水酸基が生成することから電気特性を満足できるものではない。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：「プリント基板上高速信号伝送における信号損失要因」、第29回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、セッションID：16P1-17、2015年

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開平04-359911号公報
特許文献2：国際公開2016/002704号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] さらに、近年は初期値だけでなく長期間にわたって誘電特性に優れることが求められており、具体的には高温放置や吸水試験後においても誘電特性に優れることが求められている。
- [0008] 本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、低誘電正接を示す硬化性樹脂組成物及びその硬化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

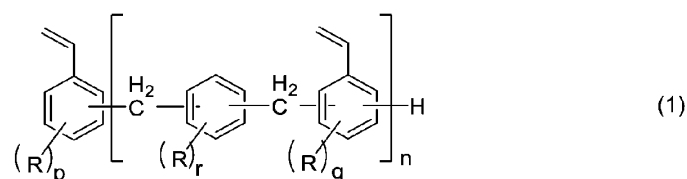
- [0009] すなわち本発明は、下記[1]～[5]に関する。なお、本願において「

(数値 1) ~ (数値 2) 」は上下限値を含むことを示す。

[1]

下記式 (1) で表される化合物と、分子内にエチレン性不飽和二重結合を 1 つ有する化合物とを含有する硬化性樹脂組成物。

[化1]



式 (1) 中、複数存在する R はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基を表す。
p、r は 0 ~ 4 の整数、q は 0 ~ 3 の整数を表し、n は繰り返し数の平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ である。

[2]

前記分子内にエチレン性不飽和二重結合を 1 つ有する化合物が分子内にマレイミド構造を有する化合物またはアセナフチレン構造を有する化合物である、前項 [1] に記載の硬化性樹脂組成物。

[3]

さらに、重合開始剤を含有する、前項 [1] または [2] に記載の硬化性樹脂組成物。

[4]

さらに、分子内に 2 つ以上のマレイミド基を有するマレイミド化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、分子内に 2 つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物、シアネートエステル樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物、からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する、前項 [1] から [3] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[5]

前項〔１〕から〔４〕のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

発明の効果

〔0010〕 本発明の硬化性樹脂組成物およびその硬化物は低誘電正接を示す。

図面の簡単な説明

〔0011〕 〔図１〕合成例１のGPCチャートを示す。

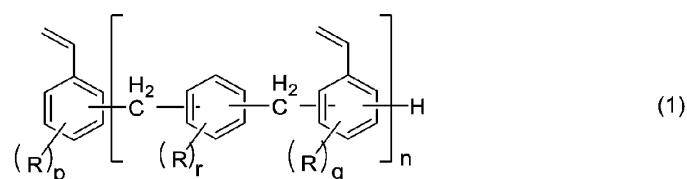
〔図２〕合成例２のGPCチャートを示す。

〔図３〕合成例２の ^1H -NMRチャートを示す。

発明を実施するための形態

〔0012〕 本実施形態の硬化性樹脂組成物は下記式（１）で表される化合物を必須成分として含有する。

〔0013〕 〔化２〕



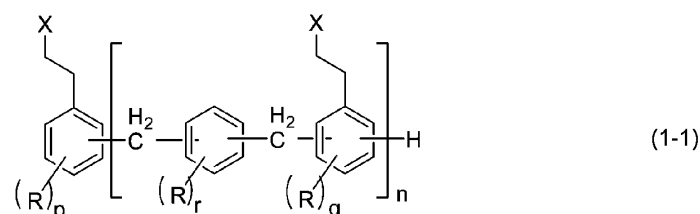
〔0014〕 式（１）中、複数存在するRはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基、または炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基を表し、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基であることが好ましく、水素原子または炭素数１～３の炭化水素基であることがさらに好ましい。炭素数１０以下の炭化水素は高周波に晒された際に分子振動をしにくいため、電気特性に特に優れる。

〔0015〕 式（１）中、p、rは０～４の整数であり、好ましくは０～２の整数である。qは０～３の整数であり、好ましくは０～２の整数である。nは繰り返し数の平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ であることが好ましく、 $1.1 \leq n \leq 2.0$ であることがさらに好ましく、 $1.1 \leq n \leq 1.5$ であることが特に好ましく、 $1.1 \leq n \leq 1.2$ であることが最も好ましい。nの値は前記式（１）で表

される化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定により求められた数平均分子量（ M_n ）の値等から算出することができる。数平均分子量は、200以上5000未満であるときが好ましく、300以上3000未満であるときがさらに好ましく、400以上2000未満であるときが特に好ましい。重量平均分子量が5000未満であると水洗による精製が容易となり、200以上であると溶剤留去工程において目的化合物が揮発することがない。

[0016] 前記式（1）で表される化合物は、下記式（1-1）で表される化合物から誘導される。

[0017] [化3]



[0018] 式（1-1）中、Rは前記式（1）と同じである。p、r、q、nの値及び好ましい範囲は前記式（1）と同じである。Xはハロゲン原子を表し、反応性と原料の安定性の観点から、臭素原子もしくは塩素原子が好ましく、臭素原子が特に好ましい。

[0019] 前記式（1）で表される化合物は、例えば、前記式（1-1）で表される化合物を塩基性触媒存在下、溶剤中で脱ハロゲン化水素反応させる方法で得ることができる。使用する溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの脂肪族溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤などの非水溶性溶剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、2種以上を併用しても良い。また、前記非水溶性溶剤に加えて非プロトン性極性溶剤を併用することもできる。例えば、ジメチルスルホン、

ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなどが挙げられ、2種以上を併用しても良い。非プロトン性極性溶剤を使用する場合は、併用する非水溶性溶剤よりも沸点の高いものを使用することが好ましい。触媒は特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の塩基性触媒が挙げられる。完全に脱ハロゲン化水素反応を進行させるのは困難であることから、非プロトン性極性溶剤を基質に対して大過剰に用いてもよいし、脱ハロゲン化水素反応は2回もしくは3回以上の複数回繰り返し行ってもよい。例えば有機溶媒中で塩基触媒存在下、前記式(1)で表される化合物の脱ハロゲン化水素反応を実施し得られた溶液を水洗後、再び反応容器に戻して、塩基触媒を加えて再度反応させてもよい。こうすることで脱ハロゲン化水素化反応の進行度を高めることができる。即ち目的化合物中に含まれる残存ハロゲン量を減少させることが可能である。残存ハロゲン量としては目的物中1~10000ppmが好ましく、より好ましくは1~1000ppm、さらに好ましくは1~750ppmである。前記式(1)で表される化合物中に含まれる残存ハロゲン量が多いと、高周波にさらされた際に分子振動を起こし、特に誘電正接などの電気特性に悪影響を及ぼす。また、残存ハロゲン量が多い場合、HAST試験(High Accelerated Stress Test)等の環境試験において、金属腐食やイオンマイグレーション等の不具合を起こすリスクが増大するため、上記ハロゲン含有量であることが好ましい。

[0020] 前記式(1-1)で表される化合物の製法は特に限定されないが、例えば、(2-ブロモエチル)ベンゼン構造を有する化合物とビスハロゲン化メチルアリール化合物(もしくは、ビスヒドロキシメチルアリール化合物等)を塩酸やスルホン酸、活性白土等の酸触媒下反応させても良いし、(2-ブロモエチル)ベンゼン構造を有する化合物とビスヒドロキシメチルアリール化合物を塩酸やスルホン酸、活性白土等の酸触媒下反応させても良い。スルホン酸等を触媒とした場合、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ

金属で中和を行ってから抽出工程に進んでも良い。抽出工程についてはトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素溶媒を単独で用いてもよいし、シクロヘキサンやトルエン等の非芳香族炭化水素を併用しても良い。抽出後、排水が中性になるまで有機層を水洗し、エバポレータ等を用いて溶剤および過剰の（２－ブロモエチル）ベンゼン構造を有する化合物を留去することで目的の分子内に少なくとも２つ以上、２－ブロモエチルエチルベンゼン構造を有する化合物を得ることができる。

[0021] （２－ブロモエチル）ベンゼン構造を有する化合物としては、例えば、（２－ブロモエチル）ベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－２－メチルベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－３－メチルベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－４－メチルベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－２，３－ジメチルベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－２，４－ジメチルベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－２，５－ジメチルベンゼン、１－（２－ブロモエチル）－２，６－ジメチルベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。炭素数が多いと溶剤溶解性は向上するが、耐熱性が低下するため、無置換または炭素数１～３のアルキル基で置換されていることが好ましく、無置換または炭素数１～２のアルキル基で置換されていることがより好ましく、無置換またはメチル基で置換されていることが最も好ましい。

[0022] ビスハロゲン化メチルアリール化合物としては、例えば、*o*－キシリレンジフルオライド、*m*－キシリレンジフルオライド、*p*－キシリレンジフルオライド、*o*－キシリレンジクロリド、*m*－キシリレンジクロリド、*p*－キシリレンジクロリド、*o*－キシリレンジブロミド、*m*－キシリレンジブロミド、*p*－キシリレンジブロミド、*o*－キシリレンジアイオダイド、*m*－キシリレンジアイオダイド、*p*－キシリレンジアイオダイド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。合成時の原料の反応性の観点から、クロライド系化合物、ブロマイド系化合物、アイオダイド系化合物が好ましく、より好ましくはクロ

ライド系化合物、ブロマイド系化合物が挙げられる。

[0023] ビスヒドロキシメチルアリール化合物としては、例えば、*o*-ベンゼンジメタノール、*m*-ベンゼンジメタノール、*p*-ベンゼンジメタノール、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの使用量は、(2-ブロモエチル)ベンゼン構造を有する化合物1質量部に対して0.05~0.8質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6質量部である。

[0024] (2-ブロモエチル)ベンゼン構造を有する化合物とハロゲン化メチルアリール化合物等の反応の際、必要により、触媒として塩酸、磷酸、硫酸、蟻酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸のほか、塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸、活性白土、酸性白土、ホワイトカーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等の固体酸、酸性イオン交換樹脂等を用いることができる。これらは単独でも二種以上併用しても良い。触媒の使用量は、使用される(2-ブロモエチル)ベンゼン構造を有する化合物1モルに対して0.05~0.8モルであり、好ましくは0.1~0.7モルである。触媒の使用量が多すぎると反応溶液の粘度が高すぎて攪拌が困難になる恐れがあり、少なすぎると反応の進行が遅くなる恐れがある。反応はヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、トルエン、キシレンなどの有機溶剤を必要により選択して使用して行っても良く、無溶剤で行っても良い。例えば、(2-ブロモエチル)ベンゼン構造を有する化合物、ハロゲン化メチルアリール化合物、および溶剤の混合溶液に酸性触媒を添加した後、触媒が水を含む場合は共沸により水を系内から除く。しかる後に、40~180℃、好ましくは50~170℃で0.5~20時間反応を行う。反応終了後、アルカリ水溶液で酸性触媒を中和してもよいが、中和せずに水洗工程に進むこともできる。水洗工程については油層に非水溶性有機溶剤を加えて廃水が中性になるまで水洗を繰り返す。

[0025] 前記式(1-1)で表される化合物の軟化点は80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。軟化点が80℃以下であると前記式(1)で表さ

れる化合物へ誘導した際の粘度が低くなる。これにより、流動性の確保が容易となり、ガラスクロスや炭素繊維などへの含浸性が損なわれない上に、プリプレグ化などBステージ化が容易となる。希釈溶剤を増やして粘度を下げた場合、含浸工程において樹脂が繊維状材料に対して十分に付着しない可能性がある。

[0026] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、さらに、分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物を必須成分として含有する。本実施形態におけるエチレン性不飽和二重結合とは、熱もしくは光により重合可能なエチレン性不飽和結合のことを言い、たとえば、ビニル基、スチリル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、アクリル基、メタクリル基、アセナフチル基、マレイミド基、シトラコンイミド基、イタコンイミド基、ナジイミド基、アリルナジイミド基が挙げられ、ビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリル基、アセナフチル基、マレイミド基がより好ましく、スチリル基、メタクリル基、アセナフチル基、マレイミド基であることが好ましく、アセナフチル基、マレイミド基であることがさらに好ましい。

[0027] 分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物は、分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物であればいかなるものを用いても良く、単官能成分として硬化反応に寄与する。分子内に2つ以上の官能基を有している場合、分子量が大きくなるにつれ架橋点間距離が長くなり自由体積が大きくなる。そうすると、その硬化物が高周波に晒された際に分子振動してしまい、伝送損失の一因となる。一方で、官能基を1つ有する化合物はこうした自由体積を小さくすることができ、分子振動抑制と伝送損失低減に効果を発揮する。即ち、低誘電特性（低誘電正接）に優れた硬化物を得ることが可能となる。

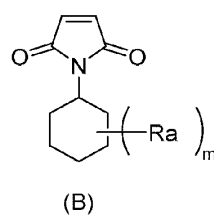
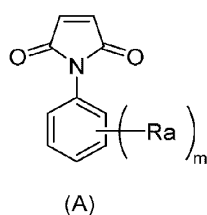
[0028] 分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物としては、例えば、スチレン、2-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、4-ビニルビフェニル、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -n-ブチルスチレ

ン、 α -イソブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチルスチレン、 α -t-ペンチルスチレン、 α -n-ヘキシルスチレン、 α -2-メチルペンチルスチレン、 α -3-メチルペンチルスチレン、 α -1-メチルペンチルスチレン、 α -2, 2-ジメチルブチルスチレン、 α -2, 3-ジメチルブチルスチレン、 α -2, 4-ジメチルブチルスチレン、 α -3, 3-ジメチルブチルスチレン、 α -3, 4-ジメチルブチルスチレン、 α -4, 4-ジメチルブチルスチレン、 α -2-エチルブチルスチレン、 α -1-エチルブチルスチレン、 α -シクロヘキシルスチレン、o-エチルビニルベンゼン、m-エチルビニルベンゼン、p-エチルビニルベンゼン、2-ビニル-2'-エチルビフェニル、2-ビニル-3'-エチルビフェニル、2-ビニル-4'-エチルビフェニル、3-ビニル-2'-エチルビフェニル、3-ビニル-3'-エチルビフェニル、3-ビニル-4'-エチルビフェニル、4-ビニル-2'-エチルビフェニル、4-ビニル-3'-エチルビフェニル、4-ビニル-4'-エチルビフェニル、1-ビニル-2-エチルナフタレン、1-ビニル-3-エチルナフタレン、1-ビニル-4-エチルナフタレン、1-ビニル-5-エチルナフタレン、1-ビニル-6-エチルナフタレン、1-ビニル-7-エチルナフタレン、1-ビニル-8-エチルナフタレン、2-ビニル-1-エチルナフタレン、2-ビニル-3-エチルナフタレン、2-ビニル-4-エチルナフタレン、2-ビニル-5-エチルナフタレン、2-ビニル-6-エチルナフタレン、2-ビニル-7-エチルナフタレン、2-ビニル-8-エチルナフタレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、m-n-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、m-n-ヘキシルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、2-ビニ

ル-2'-プロピルビフェニル、2-ビニル-3'-プロピルビフェニル、
2-ビニル-4'-プロピルビフェニル、3-ビニル-2'-プロピルビフェニル、
3-ビニル-3'-プロピルビフェニル、3-ビニル-4'-プロピルビフェニル、
4-ビニル-2'-プロピルビフェニル、4-ビニル-3'-プロピルビフェニル、
4-ビニル-4'-プロピルビフェニル、1-ビニル-2-プロピルナフタレン、
1-ビニル-3-プロピルナフタレン、1-ビニル-4-プロピルナフタレン、
1-ビニル-5-プロピルナフタレン、1-ビニル-6-プロピルナフタレン、
1-ビニル-7-プロピルナフタレン、1-ビニル-8-プロピルナフタレン、
2-ビニル-1-プロピルナフタレン、2-ビニル-3-プロピルナフタレン、
2-ビニル-4-プロピルナフタレン、2-ビニル-5-プロピルナフタレン、
2-ビニル-6-プロピルナフタレン、2-ビニル-7-プロピルナフタレン、
2-ビニル-8-プロピルナフタレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、
p-エトキシスチレン、o-プロポキシスチレン、m-プロポキシスチレン、
p-プロポキシスチレン、o-n-ブトキシスチレン、m-n-ブトキシスチレン、
p-n-ブトキシスチレン、o-イソブトキシスチレン、m-イソブトキシスチレン、
p-イソブトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、
p-t-ブトキシスチレン、o-n-ペントキシスチレン、m-n-ペントキシスチレン、
p-n-ペントキシスチレン、 α -メチル-o-ブトキシスチレン、 α -メチル-m-ブトキシスチレン、
 α -メチル-p-ブトキシスチレン、o-t-ペントキシスチレン、m-t-ペントキシスチレン、
p-t-ペントキシスチレン、o-n-ヘキソキシスチレン、m-n-ヘキソキシスチレン、
p-n-ヘキソキシスチレン、 α -メチル-o-ペントキシスチレン、 α -メチル-m-ペントキシスチレン、
 α -メチル-p-ペントキシスチレン、o-シクロヘキソキシスチレン、m-シクロヘキソキシスチレン、
p-シクロヘキソキシスチレン、o-フェノキシスチレン、m-フェノキシスチレン、p-フェノキシスチレン、
インデン、メチルインデン、エチルインデン、プロピルインデン、ブチルイン

デン、*t*-ブチルインデン、*sec*-ブチルインデン、*n*-ペンチルインデン、2-メチル-ブチルインデン、3-メチル-ブチルインデン、*n*-ヘキシルインデン、2-メチル-ペンチルインデン、3-メチル-ペンチルインデン、4-メチル-ペンチルインデン、メトキシインデン、エトキシインデン、プロトキシインデン、ブトキシインデン、*t*-ブトキシインデン、*sec*-ブトキシインデン、*n*-ペントキシインデン、2-メチル-ブトキシインデン、3-メチル-ブトキシインデン、*n*-ヘキトキシインデン、2-メチル-ペントキシインデン、3-メチル-ペントキシインデン、4-メチル-ペントキシインデン、等が挙げられるほか、下記式（A）または（B）で表される分子内にマレイミド構造を1つ有する化合物、および分子内にアセナフチレン構造を有する化合物等が挙げられる。

[0029] [化4]



[0030] 前記式（A）、（B）中、*Ra*はそれぞれ独立して炭素数1～12の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1～10の炭化水素基であり、より好ましくは炭素数1～5の炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数1～3の炭化水素基である。炭素数1～12の炭化水素基である場合、耐熱性を著しく損なうことなく低誘電特性を発現させることができる。*m*はそれぞれ独立して0～5の整数であり、好ましくは0～3の整数であり、より好ましくは0～2の整数であり、さらに好ましくは0～1の整数であり、0であることが最も好ましい。

[0031] 硬化性、耐熱性、誘電特性の観点から、前記分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物としては分子内にマレイミド構造またはアセナフチレン構造を有する化合物であることが好ましい。分子内にマレイミド構造

を有する化合物として特に好ましい化合物は、前記式（A）または（B）で表される化合物であり、最も好ましい化合物はN-フェニルマレイミドまたはN-シクロヘキシルマレイミドである。

[0032] 分子内にアセナフチレン構造を有する化合物としては、アセナフチレン、1-メチルアセナフチレン、3-メチルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、1-エチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、5-エチルアセナフチレン、5-プロピルアセナフチレン、3, 8-ジメチルアセナフチレン、5, 6-ジメチルアセナフチレン、1-クロロアセナフチレン、3-クロロアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、1-ブromoアセナフチレン、3-ブromoアセナフチレン、4-ブromoアセナフチレン、5-ブromoアセナフチレン、1-フェニルアセナフチレン、3-フェニルアセナフチレン、4-フェニルアセナフチレン、5-フェニルアセナフチレン、3-メトキシアセナフチレン、3-エトキシアセナフチレン、3-ブトキシアセナフチレン、4-メトキシアセナフチレン、4-エトキシアセナフチレン、4-ブトキシアセナフチレン、5-メトキシアセナフチレン、5-エトキシアセナフチレン、5-ブトキシアセナフチレン、等が挙げられる。分子内にアセナフチレン構造を有する化合物として最も好ましい化合物としてはアセナフチレンである。

[0033] 分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物は、前記式（1）で表される化合物100質量部に対し、0.01～100質量部であることが好ましく、0.1～75質量部であることがより好ましく、1～50質量部であることが更に好ましい。上記下限以下では分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する化合物を添加することにより得られる硬化性改善効果や低誘電特性が十分に得られない恐れがある。上記上限以上では前記式（1）で表される化合物を添加することにより得られる高耐熱性が損なわれる恐れがある。

[0034] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、前記式（1）で表される化合物と分子

内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物以外に、各種材料を添加して性能向上を図ることもできる。

[0035] [硬化促進剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を添加することにより硬化性を向上させることもできる。硬化促進剤としては、紫外線や可視光の照射または加熱によりアニオンを発生することで硬化反応を促すアニオン系硬化促進剤、もしくは紫外線や可視光の照射または加熱によりカチオンを発生することで硬化反応を促すカチオン系硬化促進剤が好ましい。

[0036] アニオン系硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6, -トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン等が挙げられ、4-ジメチルアミノピリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセンが好ましい。その他、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0037] カチオン系硬化促進剤としては例えば、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩(4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。)、オクチル酸スズ、カルボン酸亜鉛(2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛)、リン酸エステル亜鉛(オクチルリン酸亜鉛、ステアリルリン酸亜鉛)等の遷移金属化合物(遷移金属塩)等を挙げることができるが、こ

れらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0038] 硬化促進剤の配合量は、硬化性樹脂組成物100質量部中、0.01～5.0質量部が必要に応じて用いられる。

[0039] [無機充填剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、無機充填剤を含有しても良い。無機充填剤としては、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、石英粉、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、グラファイト、フォルステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク、クレー、酸化鉄アスベスト、ガラス粉末等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破砕状にした無機充填剤等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0040] 無機充填剤を半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合の使用量は硬化性樹脂組成物100質量部中、好ましくは80～92質量部であり、さらに好ましくは83～90質量部である。また、層間絶縁層形成材料、銅張積層板やプリプレグ、RCC等の基板材料用の硬化性樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填剤の使用量は硬化性樹脂組成物100質量部中、好ましくは5～80質量部、さらに好ましくは10～60質量部である。

[0041] [重合開始剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を添加することにより硬化性を向上させることもできる。重合開始剤とは、エチレン性不飽和二重結合等のオレフィン官能基を重合させることが可能な化合物であり、オレフィンメタセシス重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル重合開始剤等が挙げられる。このなかでも硬化性および適度な安定性を有するラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。ラジカル重合開始剤とは紫外線や可視光の照射または加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物をいう。用い得るラジカル重合開始剤としては、有機過酸

化物、アゾ系化合物、ベンゾピナコール類等が挙げられ、硬化温度制御やアウトガス抑制、分解物の電気特性への影響が少ないことから有機過酸化物を使用することが好ましい。

[0042] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 6-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ラウロイルパーオキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。上記有機過酸化物の中でも、ケトンパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーカーボネート類等が好ましく、ジアルキルパーオキシド類がより好ましい。

[0043] 上記アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、4,

4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0044] 重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物100質量部中、0.01~5質量部が好ましく、0.01~3質量部が特に好ましい。用いる重合開始剤の量が0.01質量部未満であると重合反応時に分子量が十分に伸びない恐れがあり、5質量部より多いと誘電率、誘電正接等の誘電特性を損なう恐れがある。

[0045] [重合禁止剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有しても良い。重合禁止剤を含有することで保管安定性が向上するとともに、反応開始温度を制御することができる。反応開始温度を制御することで、流動性の確保が容易となり、ガラスクロスなどへの含浸性が損なわれない上に、プリプレグ化などBステージ化が容易となる。プリプレグ化時に重合反応が進行しすぎると積層工程で積層が困難となるなどの不具合が発生しやすい。

[0046] 重合禁止剤は、前記式(1)で表される化合物を合成するときに添加しても、合成後に添加してもよい。重合禁止剤の使用量は、前記式(1)で表される化合物100質量部中、0.008~1質量部、好ましくは0.01~0.5質量部である。

[0047] 重合禁止剤としては、例えば、フェノール系、イオウ系、リン系、ヒンダートアミン系、ニトロソ系、ニトロキシルラジカル系等が挙げられる。また、重合禁止剤は1種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち本実施形態では、フェノール系、ヒンダートアミン系、ニトロソ系、ニトロキシルラジカル系が好ましい。

[0048] 上記フェノール系重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-

ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジー t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス [(オクチルチオ) メチル] - o - クレゾール等のモノフェノール類、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオールビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N, N' - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシンナマミド)、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル フォスフォネート - ジエチルエステル、3, 9 - ビス [1, 1 - ジメチル - 2 - { β - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、ビス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル) カルシウム等のビスフェノール類、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジー t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3' - ビス - (4' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、トリス - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - イソシアヌレイト、1, 3, 5 - トリス (3', 5' - ジー t - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル) - S - トリアジン - 2, 4, 6 - (1 H, 3 H, 5 H) トリオン、トコフェノール等の高分

子型フェノール類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049] 上記イオウ系重合禁止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0050] 上記リン系重合禁止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔2-tert-ブチル-6-メチル-4-{2-（オクタデシルオキシカルボニル）エチル}フェニル〕ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0051] 上記ヒンダートアミン系重合禁止剤としては、例えば、アデカスタブ（登録商標）LA-40MP、アデカスタブLA-40Si、アデカスタブLA-402AF、アデカスタブLA-87、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-81、アデカスタブLA-77Y、アデカスタブLA-77G、アデカスタブLA-72、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-52（以上、株式会社ADEKA製）、Chimassorb（登録商標）2020FDL、C

himassorb944FDL、Chimassorb944LD、Tinuvin（登録商標）622SF、TinuvinPA144、Tinuvin765、Tinuvin770DF、TinuvinXT55FB、Tinuvin111FDL、Tinuvin783FDL、Tinuvin791FB（以上、BASF社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0052] 上記ニトロソ系重合禁止剤としては、例えば、p-ニトロソフェノール、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアンモニウム塩（クペロン）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、好ましくは、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアンモニウム塩（クペロン）である。

[0053] 上記ニトロキシルラジカル系重合禁止剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルニトロキサイド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0054] [難燃剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、難燃剤を用いてもよい。難燃剤としては、例えば、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤（アンチモン化合物、金属水酸化物、窒素化合物、ホウ素化合物等）、リン系難燃剤等が挙げられるが、ハロゲンフリー難燃性を達成する観点からリン系難燃剤が好ましい。

上記リン系難燃剤としては反応型のものでも添加型のものでもよい。具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホ

スフェート、クレジル-2, 6-ジキシリレニルホスフェート、1, 3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1, 4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4, 4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）等のリン酸エステル類、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10（2, 5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類のほか、エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。上記例示物質のうち、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1, 3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1, 4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4, 4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。

[0055] 難燃剤の含有量は硬化性樹脂組成物100質量部中、0.1~0.6質量部の範囲であることが好ましい。0.1質量部未満では難燃性が不十分となる恐れがあり、0.6質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0056] [光安定剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、光安定剤を用いてもよい。光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤（Hindered Amine Light Stabilizers、HALS）等が好適である。HALSとしては、例えば、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブチルアミンの反応物、コハク酸ジメチル-1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン反応物、ポリ〔{6-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）アミノ-1, 3, 5-

トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0057] 光安定剤の含有量は硬化性樹脂組成物100質量部中、0.001~0.1質量部の範囲であることが好ましい。0.001質量部未満では光安定効果を発現するのに不十分となる恐れがあり、0.1質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0058] [バインダー樹脂]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、バインダー樹脂を用いてもよい。バインダー樹脂としては、例えば、ブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、シリコーン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0059] バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、硬化性樹脂組成物100質量部中、0.05~50質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.05~20質量部が必要に応じて用いられる。

[0060] [添加剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、添加剤を用いてもよい。添加剤としては、例えば、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリエチレン、フッ素樹脂、シリコーンゲル、シリコーンオイル、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。

[0061] 添加剤の配合量は、硬化性樹脂組成物 100 質量部に対して好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 20 質量部以下、特に好ましくは 10 質量部以下の範囲である。

[0062] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、さらに、エポキシ樹脂、活性エステル化合物、フェノール樹脂、ポリフェニレンエーテル化合物、アミン樹脂、分子内に 2 つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、分子内に 2 つ以上のマレイミド基を有するマレイミド化合物、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物等を用いてもよく、これらは 1 種類で用いても、複数併用してもよい。これらの化合物のうち、耐熱性、密着性、誘電特性のバランスから、分子内に 2 つ以上のマレイミド基を有するマレイミド化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、分子内に 2 つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、シアネートエステル樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物を含有することが好ましい。これらの化合物を含有することによって、硬化物の脆さの改善および金属への密着性を向上でき、はんだリフロー時や冷熱サイクルなどの信頼性試験におけるパッケージのクラックを抑制できる。上記化合物の総使用量は、特に断りがない場合、本実施形態の混合物に対して、好ましくは 10 質量倍以下、さらに好ましくは 5 質量倍以下、特に好ましくは 3 質量倍以下の質量範囲である。また、好ましい下限値は 0.1 質量倍以上、より好ましくは 0.25 質量倍以上、更に好ましくは 0.5 質量倍以上である。上記範囲内であることにより、前記式 (1) で表される化合物の低誘電特性（低誘電

正接)の効果を活かしつつ、添加する各化合物の効果を付加することができる。これらの成分については、以下に例示するものを使用することができる。

。

[0063] [エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂として好ましいものを以下に例示するがこれらに限定されるものではない。なお、エポキシ樹脂の性状は液状であっても固形であってもよく、1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0064] 液状エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂等を挙げることができる。具体例としては、「RE310S」、「RE410S」(以上、日本化薬社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、「RE303S」、「RE304S」、「RE403S」、「RE404S」(以上、日本化薬社製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂)、「HP-4032」、「HP-4032D」、「HP-4032SS」(以上、DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂)、「JER(登録商標)828US」、「JER828EL」、「JER825」、「JER828EL」(以上、三菱ケミカル社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、「JER807」、「JER1750」(以上、三菱ケミカル社製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂)、「JER152」(三菱ケミカル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、「JER630」、「JER630LSD」(以上、三菱ケミカル社製、グリシジルアミン型エポキシ樹脂)、「ZX1059」(新日鉄住金化学社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品)、「EX-721」(ナガセケムテックス社製、グリシジルエステル型エポキシ樹脂)、「

セロキサイド（登録商標）2021P」（ダイセル社製、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂）、「PB-3600」（ダイセル社製、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂）、「ZX1658」、「ZX1658GS」（以上、新日鉄住金化学社製、液状1,4-グリシジルシクロヘキサン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 固形エポキシ樹脂としては、例えば、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフトール型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びビフェニル型エポキシ樹脂を挙げることができる。具体例としては、「HP4032H」（DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂）、「HP-4700」、「HP-4710」（以上、DIC社製、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂）、「N-690」（DIC社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「N-695」（DIC社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「HP-7200」（DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「HP-7200」、「HP-7200HH」、「HP-7200H」（以上、DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP-6000」（以上、DIC社製、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）、「EPPN-502H」（日本化薬社製、トリスフェノール型エポキシ樹脂）、「NC-7000L」、「NC-7300」（以上、日本化薬社製、ナフトール-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「NC-3000H」、「NC-3000」、「NC

ー3000L」、「NC-3100」（以上、日本化薬社製、ビフェニルアルキル型エポキシ樹脂）、「XD-1000-2L」、「XD-1000-L」、「XD-1000-H」、「XD-1000-H」（以上、日本化薬社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「ESN475V」（新日鉄住金化学社製、ナフトール型エポキシ樹脂）、「ESN485」（新日鉄住金化学社製、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、「YX-4000H」、「YX-4000」、「YL6121」（以上、三菱ケミカル社製、ビフェニル型エポキシ樹脂）、「YX-4000HK」（三菱ケミカル社製、ビキシレノール型エポキシ樹脂）、「YX-8800」（三菱ケミカル社製、アントラセン型エポキシ樹脂）、「PG-100」、「CG-500」（大阪ガスケミカル社製、フルオレン系エポキシ樹脂）、「YL-7760」（三菱ケミカル社製、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂）、「YL-7800」（三菱ケミカル社製、フルオレン型エポキシ樹脂）、「JER1010」（三菱ケミカル社製、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、「JER1031S」（三菱ケミカル社製、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0066] [活性エステル化合物]

活性エステル化合物とは、構造体中にエステル結合を少なくとも1つ含み、かつ、エステル結合の両側に脂肪族鎖、脂肪族環又は芳香族環が結合している化合物をいう。活性エステル化合物としては、例えば、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物を挙げることができ、カルボン酸化合物、酸塩化物、またはチオカルボン酸化合物の少なくともいずれかの化合物と、ヒドロキシ化合物またはチオール化合物の少なくともいずれかの化合物との縮合反応によって得られる。特に、耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物または酸塩化物とヒドロキシ化合物から得られるときが好ましく、ヒドロキシ化

合物としてはフェノール化合物またはナフトール化合物が好ましい。活性エステル化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 上記カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

[0068] 上記酸塩化物としては、例えば、アセチルクロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マロニルクロリド、こはく酸ジクロリド、ジグリコリルクロリド、グルタル酸ジクロリド、スベリン酸ジクロリド、セバシン酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド、ドデカンジオイルジクロリド、アゼラオイルクロリド、2, 5-フランジカルボニルジクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、トリメシン酸クロリド、ビス(4-クロロカルボニルフェニル)エーテル、4, 4'-ジフェニルジカルボニルクロリド、4, 4'-アゾジベンゾイルジクロリド等が挙げられる。

[0069] 上記フェノール化合物及び上記ナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック、後述するフェノール樹脂等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

[0070] 活性エステル化合物の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物、国際公開第2020/095829号実施例2に記載の化合物、国際公開第2020/059625号にて開示されている化合物等が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造とは、フェニレンーシクロペンチレンーフェニレンからなる2価の構造単位を表す。

[0071] 活性エステル化合物の市販品としては、例えば、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」、「EXB-8150-65T」（DIC社製）、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」（DIC社製）、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」（三菱ケミカル社製）、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」、「YLH1030」、「YLH1048」（三菱ケミカル社製）、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として「DC808」（三菱ケミカル社製）、リン原子含有活性エステル系硬化剤としてDIC社製の「EXB-9050L-62M」等が挙げられる。

[0072] 活性エステル化合物およびエポキシ樹脂の配合比に関しては、活性エステル当量（ α ）とエポキシ当量（ β ）の比率（ α/β ）が0.5～1.5であることが好ましく、より好ましくは0.8～1.2、さらに好ましくは、0.90～1.10である。上記範囲を外れる場合、過剰となったエポキシ基もしくは活性エステル基が系中に残存するおそれがあり、高温放置試験（1

50℃、1000時間など）や高温高湿条件下（温度：85℃、湿度：85%など）での長期信頼性試験等で特性が悪化するおそれがある。

[0073] [フェノール樹脂]

フェノール樹脂とは、分子内に2つ以上フェノール性水酸基を有する化合物である。フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との反応物、フェノール類とジエン化合物との反応物、フェノール類とケトン類との反応物、フェノール類と置換ビフェニル類との反応物、フェノール類と置換フェニル類との反応物、ビスフェノール類とアルデヒド類との反応物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

上記各原料の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

<フェノール類>

フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等。

<アルデヒド類>

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、フルフラール等。

<ジエン化合物>

ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等。

<ケトン類>

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、フルオレノン等。

<置換ビフェニル類>

4, 4' -ビス (クロロメチル) - 1, 1' -ビフェニル、4, 4' -ビス (メトキシメチル) - 1, 1' -ビフェニル、4, 4' -ビス (ヒドロキシメチル) - 1, 1' -ビフェニル等。

<置換フェニル類>

1, 4 -ビス (クロロメチル) ベンゼン、1, 4 -ビス (メトキシメチル) ベンゼン、1, 4 -ビス (ヒドロキシメチル) ベンゼン等。

[0074] [ポリフェニレンエーテル化合物]

ポリフェニレンエーテル化合物としては、耐熱性と電気特性の観点から、分子内に2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましく、アクリル基、メタクリル基、又はスチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物であることがさらに好ましい。市販品としては、SA-9000 (SABIC社製、メタクリル基を有するポリフェニレンエーテル化合物) やOPE-2St 1200 (三菱瓦斯化学社製、スチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物) などが挙げられる。

ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量 (M_n) は、500~5000であることが好ましく、2000~5000であることがより好ましく、2000~4000であることがより好ましい。分子量が500未満であると、硬化物の耐熱性としては十分なものが得られない傾向がある。また、分子量が500より大きいと、溶融粘度が高くなり、十分な流動性が得られないため、成形不良となりやすくなる傾向がある。また、反応性も低下して、硬化反応に長い時間を要し、硬化系に取り込まれずに未反応のものが増加して、硬化物のガラス転移温度が低下し、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が500~5000であれ

ば、優れた誘電特性を維持したまま、優れた耐熱性及び成形性等を発現させることができる。なお、ここでの数平均分子量は、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等を用いて測定することができる。

[0075] ポリフェニレンエーテル化合物は、重合反応により得られたものであっても、数平均分子量10000～30000程度の高分子量のポリフェニレンエーテル化合物を再分配反応させて得られたものであってもよい。また、これらを原料として、メタクリルクロリド、アクリルクロリド、クロロメチルスチレン等、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と反応させることでラジカル重合性を付与してもよい。再分配反応によって得られたポリフェニレンエーテル化合物は、例えば、高分子量のポリフェニレンエーテル化合物をトルエン等の溶媒中で、フェノール化合物とラジカル開始剤との存在下で加熱し再分配反応させて得られる。このように再分配反応により得られるポリフェニレンエーテル化合物は、分子鎖の両末端に硬化に寄与するフェノール系化合物に由来する水酸基を有するために、さらに高い耐熱性を維持することができることに加え、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物で変性した後も分子鎖の両末端に官能基を導入できる点から好ましい。また、重合反応により得られたポリフェニレンエーテル化合物は、優れた流動性を示す点から好ましい。

[0076] ポリフェニレンエーテル化合物の分子量の調整は、重合反応により得られたポリフェニレンエーテル化合物の場合、重合条件等を調整することにより行うことができる。また、再分配反応によって得られたポリフェニレンエーテル化合物の場合は、再分配反応の条件等を調整することにより、得られるポリフェニレンエーテル化合物の分子量を調整することができる。より具体的には、再分配反応において用いるフェノール系化合物の配合量を調整すること等が考えられる。すなわち、フェノール系化合物の配合量が多いほど、得られるポリフェニレンエーテル化合物の分子量が低くなる。この際、再分配反応を受ける高分子量のポリフェニレンエーテル化合物としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)等を用いることができる。

。また、前記再分配反応に用いられるフェノール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のように、フェノール性水酸基を分子中に2個以上有する多官能のフェノール系化合物が好ましく用いられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] [アミン樹脂]

アミン樹脂とは、分子内に2つ以上アミノ基を有する化合物である。アミン樹脂としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ナフタレンジアミン、アニリンノボラック（アニリンとホルマリンの反応物）、N-メチルアニリンノボラック（N-メチルアニリンとホルマリンの反応物）、オルソエチルアニリンノボラック（オルソエチルアニリンとホルマリンの反応物）、2-メチルアニリンとホルマリンの反応物、2, 6-ジイソプロピルアニリンとホルマリンの反応物、2, 6-ジエチルアニリンとホルマリンの反応物、2-エチル-6-エチルアニリンとホルマリンの反応物、2, 6-ジメチルアニリンとホルマリンの反応物、アニリンとキシリレンクロライドとの反応により得られるアニリン樹脂、日本国特許第6429862号公報に記載のアニリンと置換ビフェニル類（4, 4'-ビス（クロロメチル）-1, 1'-ビフェニル及び4, 4'-ビス（メトキシメチル）-1, 1'-ビフェニル等）の反応物、アニリンと置換フェニル類（1, 4-ビス（クロロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン及び1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン等）の反応物、4, 4'-（1, 3-フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、4, 4'-（1, 4-フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、アニリンとジイソプロペニルベンゼンの反応物、ダイマージアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0078] [分子内に2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物]

分子内に2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物とは、熱

もしくは光により重合可能なエチレン性不飽和二重結合を分子内に2つ以上有する化合物である。

分子内に2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を含有する化合物としては、前記分子内に2つ以上のエチレン性不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物の他に、例えば、前記のフェノール樹脂とエチレン性不飽和二重結合含有のハロゲン系化合物（クロロメチルスチレン、アリルクロライド、メタリルクロライド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等）の反応物、エチレン性不飽和二重結合含有フェノール類（2-アリルフェノール、2-プロペニルフェノール、4-アリルフェノール、4-プロペニルフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール等）とハロゲン系化合物（1, 4-ビス（クロロメチル）ベンゼン、4, 4'-ビス（クロロメチル）ビフェニル、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジブロモベンゾフェノン、塩化シアヌル等）の反応物、エポキシ樹脂若しくはアルコール類と（メタ）アクリル酸類（アクリル酸、メタクリル酸等）の反応物及びこれらの酸変性化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0079] [イソシアネート樹脂]

イソシアネート樹脂とは、分子内に2つ以上イソシアネート基を有する化合物である。イソシアネート樹脂としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類、イソシアネートモノマーの一種類以上の

ビュレット体、又は上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアネート体等のポリイソシアネート、上記イソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0080] [ポリアミド樹脂]

ポリアミド樹脂としては、例えば、ジアミン、ジイソシアネート、オキサゾリンのいずれか1種以上とジカルボン酸の反応物、ジアミンと酸塩化物の反応物、ラクタム化合物の開環重合物が挙げられる。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

上記各原料の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

<ジアミン>

エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、トリデカンジアミン、テトラデカンジアミン、ペンタデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヘプタデカンジアミン、オクタデカンジアミン、ノナデカンジアミン、エイコサンジアミン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,8-ジアミノオクタン、ダイマージアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、キシリレンジアミン、ノルボルナンジアミン、イソホロレンジアミン、ビスアミノメチルトリシクロデカン、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、ナフタレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ビス-(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタンビス-(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、4,4'-メチレンビス-*o*-トルイジン、4,4'-メチレンビス-*o*-エチルアニリン、4,4'-メチレンビス-2

ーエチルー6ーメチルアニリン、4, 4'ーメチレンビスー2, 6ージイソプロピルアニリン、4, 4ーエチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、1, 3ービス(3ーアミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3ービス(4ーアミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4ービス(4ーアミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2ービス[4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2ービス(3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2ービス(4ーアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'ー(1, 3ーフェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'ー(1, 4ーフェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、9, 9ービス(4ーアミノフェニル)フルオレン、2, 7ージアミノフルオレン、アミノベンジルアミン、ジアミノベンゾフェノン等。

<ジイソシアネート>

ベンゼンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、1, 3ービス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1, 3ービス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(4ーイソシアナトフェニル)メタン、イソホロンジイソシアネート、1, 3ービス(2ーイソシアナトー2ープロピル)ベンゼン、2, 2ービス(4ーイソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ジシクロヘキシルメタンー4, 4'ージイソシアナート等。

<ジカルボン酸>

シュウ酸、マロン酸、スクシン酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、5ーヒドロキシイソフタル酸、2ークロロテレフタル酸、2ーメチルテレフタル酸、5ーメチルイソフタル酸、5ーナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、フランジカルボン酸、4, 4'ージカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'ージカルボキシジフェニルスル

イド等。

<酸塩化物>

アセチルクロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マロニルクロリド、こはく酸ジクロリド、ジグリコリルクロリド、グルタル酸ジクロリド、スベリン酸ジクロリド、セバシン酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド、ドデカンジオイルジクロリド、アゼラオイルクロリド、2, 5-フランジカルボニルジクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、トリメシン酸クロリド、ビス(4-クロロカルボニルフェニル)エーテル、4, 4'-ジフェニルジカルボニルクロリド、4, 4'-アゾジベンゾイルジクロリド等。

<ラクタム>

ϵ -カプロラクタム、 ω -ウンデカンラクタム、 ω -ラウロラクタム等。

[0081] [ポリイミド樹脂]

ポリイミド樹脂としては、例えば、前記ジアミンと以下に例示するテトラカルボン酸二無水物の反応物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

<テトラカルボン酸二無水物>

4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル) -3-メチルーシクロヘキセン-1, 2ジカルボン酸無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、2, 2'-プロピリデン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 2-エチレン-4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 3-トリメチ

レンー4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 4-テトラメチレンー4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 5-ペンタメチレンー4, 4'-ジフタル酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、チオー4, 4'-ジフタル酸二無水物、スルホニルー4, 4'-ジフタル酸二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス[2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、1, 4-ビス[2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、2, 2-ビス[3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジメチルシラン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサナー1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサナー1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニルー4, 4'-ビス(シクロヘキサナー1, 2-ジカルボン酸)二無水物、メチレンー4, 4'-ビス(シクロヘキサナー1, 2-ジカルボン酸)二無水物、1, 2-

エチレン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、オキシ-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、チオ-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、ビスクロ[2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、rel-[1S, 5R, 6R]-3-オキサビスクロ[3, 2, 1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物、エチレングリコール-ビス-(3, 4-ジカルボン酸無水物フェニル)エーテル、4, 4'-ビフェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物等。

[0082] [分子内に2つ以上のマレイミド基を有するマレイミド化合物]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、分子内に2つ以上のマレイミド基を有するマレイミド化合物を含有しても良く、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、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、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)、ザイロック型マレイミド化合物(アニリックス マレイミド、三井化学ファイン社製)、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物(日本国特開2009-00

1783号公報の実施例4に記載のマレイミド化合物(M2)を含む樹脂溶液を減圧下溶剤留去することにより固形化したもの)、ビスアミノクミルベンゼン型マレイミド(国際公開第2020/054601号記載のマレイミド化合物)、日本国特許6629692号または国際公開第2020/217679号記載のインダン構造を有するマレイミド化合物、MATERIAL STAGE Vol. 18, No. 12 2019 『～続・エポキシ樹脂CAS番号物語～硬化剤CAS番号備忘録 第31回 ビスマレイミド(1)』やMATERIAL STAGE Vol. 19, No. 2 2019 『～続・エポキシ樹脂CAS番号物語～硬化剤CAS番号備忘録 第32回 ビスマレイミド(2)』に記載されているマレイミド化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0083] [シアネートエステル樹脂]

シアネートエステル樹脂は、フェノール樹脂をハロゲン化シアンと反応させることにより得られるシアネートエステル化合物であり、具体例としては、ジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパン、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナートフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-シアナートフェニル)ヘキサフロロプロパン、ビス(4-シアナートフェニル)スルホン、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

また、日本国特開2005-264154号公報に合成方法が記載されているシアネートエステル化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れてい

るためシアネートエステル化合物として特に好ましい。

シアネートエステル樹脂は、必要に応じてシアネート基を三量化させて sym トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。

[0084] 触媒は、シアネートエステル樹脂および硬化性樹脂組成物 100 質量部中、0.0001～0.10 質量部、好ましくは 0.00015～0.0015 質量部使用することが好ましい。

[0085] [ポリブタジエンおよびこの変性物]

ポリブタジエンおよびこの変性物とは、ポリブタジエン、もしくはポリブタジエンに由来する構造を分子内に有する化合物である。ポリブタジエンに由来する構造は水素添加により、不飽和結合を一部、もしくは全て単結合に変換されていても良い。

ポリブタジエンおよびこの変性物としては、例えば、ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、末端（メタ）アクリレート化ポリブタジエン、カルボン酸末端ポリブタジエン、アミン末端ポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは 1 種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち、誘電特性の観点からポリブタジエンもしくはスチレンブタジエンゴムが好ましい。スチレンブタジエンゴム（SBR）としては例えば、RICON-100、RICON-181、RICON-184（いずれもクレイバレー社製）、1,2-SBS（日本曹達社製）などが挙げられ、ポリブタジエンとしては、B-1000、B-2000、B-3000（いずれも日本曹達社製）等が挙げられる。ポリブタジエンおよびスチレンブタジエンゴムの分子量としては重量平均分子量 500～10000 が好ましく、より好ましくは 750～7500、さらに好ましくは 1000～5000 である。上記範囲の下限以下では揮発量が多く、プリプレグ作成時の固形分調整が困難となり、上記範囲の

上限以上では、他の硬化性樹脂との相溶性が悪化する。一般に、ビスマレイミドやポリマレイミドのような酸素や窒素などのヘテロ原子を含む化合物の場合、その極性に起因し、主に炭化水素から構成される化合物もしくは炭化水素のみからなる化合物のような低極性化合物との相溶性の担保が困難である。一方、本実施形態の化合物は、それ自体が酸素や窒素などのヘテロ原子を積極的に導入した骨格設計ではないことに起因し、低極性かつ低誘電正接を示す材料や、炭化水素のみで構成される化合物との相溶性にも優れる。

[0086] [ポリスチレンおよびこの変性物]

ポリスチレンおよびこの変性物とは、ポリスチレン、もしくはポリスチレンに由来する構造を分子内に有する化合物である。

ポリスチレンおよびこの変性物としては、例えば、ポリスチレン、スチレン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体（エポクロス RPS-1005、RP-61 いずれも日本触媒社製）、SEP（スチレン-エチレン・プロピレン共重合体：セプトン（登録商標）1020 クラレ社製）、SEPS（スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体：セプトン2002、セプトン2004F、セプトン2005、セプトン2006、セプトン2063、セプトン2104 いずれもクラレ社製）、SEEPS（スチレン-エチレン／エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体：セプトン4003、セプトン4044、セプトン4055、セプトン4077、セプトン4099 いずれもクラレ社製）、SEBS（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン ブロック共重合体：セプトン8004、セプトン8006、セプトン8007L いずれもクラレ社製）、SEEPS-OH（スチレン-エチレン／エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体の末端に水酸基を有する化合物：セプトンHG252 クラレ社製）、SIS（スチレン-イソプレン-スチレン ブロック共重合体：セプトン5125、セプトン5127 いずれもクラレ社製）、水添SIS（水添スチレン-イソプレン-スチレン ブロック共重合体：ハイブラー（登録商標）7125F、ハイブラー7311F いずれもクラレ社製）、SIBS（

スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体：SIBSTAR（登録商標）073T、SIBSTAR102T、SIBSTAR103T（いずれもカネカ社製）、セプトンV9827（クラレ社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。ポリスチレンおよびこの変性物は、より高い耐熱性を有し、かつ酸化劣化しにくいため、不飽和結合を有さないものが好ましい。また、ポリスチレンおよびこの変性物の重量平均分子量は10000以上であれば特に制限はないが、大きすぎるとポリフェニレンエーテル化合物のほか、重量平均分子量50～1000程度の低分子量成分および、重量平均分子量1000～5000程度のオリゴマー成分との相溶性が悪化し、混合および溶剤安定性の担保が困難になることから、10000～30000程度であることが好ましい。

[0087] [ポリエチレンおよびこの変性物]

ポリエチレンおよびこの変性物とは、ポリエチレン、もしくはポリエチレンに由来する構造を分子内に有する化合物である。ポリエチレンおよびこの変性物としては、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンースチレン共重合体、エチレンープロピレンーエチリデンノルボルネン共重合体（三井化学社製EBT：K-8370EM、K-9330M等）、エチレンープロピレンービニルノルボルネン共重合体（三井化学社製VNB-EPT：PX-006M、PX-008M、PX-009M等）、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。耐熱性向上の観点から、架橋可能な構造を含有するエチレンープロピレンーエチリデンノルボルネン共重合体、エチレンープロピレンービニルノルボルネン共重合体を用いることが好ましい。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。ポリエチレンおよびこの変性物の重量平均分子量は10000以上であれば特に制限はないが、大きすぎるとポリフェニレンエーテル化合物のほか、重量平均分子量50～1000程度の低分子量成分および、重量平均分子量1000～5000程

度のオリゴマー成分との相溶性が悪化し、混合および溶剤安定性の担保が困難になることから、10000～30000程度であることが好ましい。

[0088] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で調製することにより得られ、130～180℃で30～500秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200℃で2～15時間、後硬化することにより十分な硬化反応が進行し、本実施形態の硬化物が得られる。また、硬化性樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

[0089] 本実施形態の硬化性樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えば本実施形態の化合物を配合した混合物に対し硬化促進剤や重合開始剤の存在下または非存在下、溶剤の存在下または非存在下において加熱することによりプレポリマー化する。同様に、アミン化合物、エチレン性不飽和結合を有する化合物、マレイミド化合物、シアネートエステル化合物、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物などの化合物、無機充填剤、及びその他添加剤を追加してプレポリマー化してもよい。各成分の混合またはプレポリマー化は溶剤の非存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを用い、溶剤の存在下では攪拌装置付きの反応釜などを使用する。

[0090] 均一に混合する手法としては50～100℃の範囲内の温度でニーダ、ロール、プラネタリーミキサー等の装置を用いて練りこむように混合し、均一な樹脂組成物とする。得られた樹脂組成物は粉碎後、タブレットマシン等の成型機で円柱のタブレット状に成型、もしくは顆粒状の粉体、もしくは粉状の成型体とする、もしくはこれら組成物を表面支持体の上で溶融し0.05mm～10mmの厚みのシート状に成型し、硬化性樹脂組成物成型体とすることもできる。得られた成型体は0～20℃でべたつきのない成型体となり、-25～0℃で1週間以上保管しても流動性、硬化性をほとんど低下させない。

得られた成型体についてトランスファー成型機、コンプレッション成型機

にて硬化物に成型することができる。

[0091] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単にワニスともいう。）とすることもできる。本実施形態の硬化性樹脂組成物を必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させてワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本実施形態の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本実施形態の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有する硬化性樹脂硬化物を得ることもできる。

[0092] また、本実施形態の硬化性樹脂組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはB-ステージにおける柔軟性等を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物は、本実施形態の硬化性樹脂組成物をワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、B-ステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することができる。

[0093] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることもできる。その具体例としては、例えば、Eガラスクロス、Dガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス、球状ガラスクロス、NEガラスクロス、及びTガラスクロス等のガラス繊維、更にガラス以外の無機物の繊維やポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン社製）、全芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド及

び炭素繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定されない。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などが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから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。また、織布を開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.01～0.4 mm程度である。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

[0094] また、上記プリプレグを用いて積層板を製造することもできる。積層板はプリプレグを1枚以上備えるものであれば特に限定されず、他のいかなる層を有していてもよい。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、上記プリプレグ同士を積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、65～300℃が好ましく、120～270℃がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、加圧が大きすぎると積層板の樹脂の固形分調整が難しく品質が安定せず、また、圧力が小さすぎると、気泡や積層間の密着性が悪くなってしまうため2.0～5.0 MPaが好ましく、2.5～4.0 MPaがより好ましい。本実施形態の積層板は、金属箔からなる層を備えることにより、後述する金属箔張積層板として好適に用いることができる。

上記プリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化材を得ることができる。

[0095] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、樹脂シートにすることもできる。本実

施形態の硬化性樹脂組成物から樹脂シートを得る方法としては、例えば、支持フィルム（支持体）上に硬化性樹脂組成物を塗布したのち、乾燥させて、支持フィルムの上に樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。本実施形態の硬化性樹脂組成物を樹脂シートに用いる場合、該フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（70℃～140℃）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう前記各成分を配合することが好ましい。なお、得られる樹脂シートや回路基板（銅張積層板等）においては、相分離などに起因する、局所的に異なる特性値を示すといった現象を生じさせず、任意の部位において、一定の性能を発現させるため、外観均一性が要求される。

[0096] ここで、回路基板のスルーホールの直径は0.1～0.5mm、深さは0.1～1.2mmであり、この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールの1/2程度充填されることが望ましい。

[0097] 前記樹脂シートを製造する具体的な方法としては、有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、前記ワニス化した樹脂組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥して、樹脂組成物層（X）を形成する方法が挙げられる。

[0098] ここで用いる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましい。また、不揮発分が全体の30～60質量%となる割合で有機溶剤を使用することが好ましい。

[0099] なお、形成される前記樹脂組成物層（X）の厚さは、前記樹脂組成物層（

X)をラミネートする回路基板が有する導体層の厚さ以上とする必要がある。回路基板が有する導体層の厚さは $5\sim 70\mu\text{m}$ の範囲であるので、前記樹脂組成物層(X)の厚さは $10\sim 100\mu\text{m}$ の厚みを有するのが好ましい。なお、本実施形態における前記樹脂組成物層(X)は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層(X)の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

[0100] 前記支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、 $10\sim 150\mu\text{m}$ であり、好ましくは $25\sim 50\mu\text{m}$ の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは $1\sim 40\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0101] 前記支持フィルム(Y)は、回路基板に前記樹脂組成物層(X)をラミネートした後に、あるいは、前記樹脂組成物層(X)を加熱硬化することにより、絶縁層を形成した後に、剥離される。樹脂シートを構成する樹脂組成物層(X)が加熱硬化した後に支持フィルム(Y)を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。前記樹脂組成物層(X)が硬化した後に支持フィルム(Y)を剥離する場合、支持フィルム(Y)には予め離型処理が施される。

[0102] なお、前記のようにして得られた樹脂シートから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物層(X)が保護フィルムで保護されている場合は、保護フィルムを樹脂組成物層(X)から剥離した後、前記樹脂組成物層(X)を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前に樹脂シート及び回路基板を必要により加熱(プレヒ

ート)しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度(ラミネート温度)を70~140℃とすることが好ましく、圧着圧力を1~11kgf/cm²(9.8×10⁴~107.9×10⁴N/m²)とすることが好ましく、空気圧を20mmHg(26.7hPa)以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0103] また、本実施形態の硬化性樹脂組成物を用いて半導体装置を製造することができる。半導体装置としては、例えばDIP(デュアルインラインパッケージ)、QFP(クワッドフラットパッケージ)、BGA(ボールグリッドアレイ)、CSP(チップサイズパッケージ)、SOP(スモールアウトラインパッケージ)、TSOP(シンズモールアウトラインパッケージ)、TQFP(シンクワッドフラットパッケージ)等が挙げられる。

[0104] 本実施形態の硬化性樹脂組成物およびその硬化物は、広範な分野で用いることができる。具体的には、成型材料、接着剤、複合材料、塗料など各種用途に使用できる。本実施形態記載の硬化性樹脂組成物の硬化物は優れた耐熱性と誘電特性を示すため、半導体素子用封止材、液晶表示素子用封止材、有機EL素子用封止材、積層板(プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など)等の電気・電子部品や炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等の軽量高強度構造材用複合材料、3Dプリンティング等に好適に使用される。

実施例

[0105] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下、特に断わりのない限り、部は質量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0106] 以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

・GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)分析

装置:オンライン脱気ユニット(DGU-20A)、送液ユニット(LC-20AD)、オートサンプラ(SIL-20A)、フォトダイオードアレイ検出器(SPDM40)、カラムオープン(CTO-20A)、システム

コントローラ（CBM-20A）、いずれも株式会社島津製作所製

カラム：SHODEX GPC KF-601（2本）、KF-602、KF-602.5、KF-603

流速：1.5 ml/min.

カラム温度：40℃

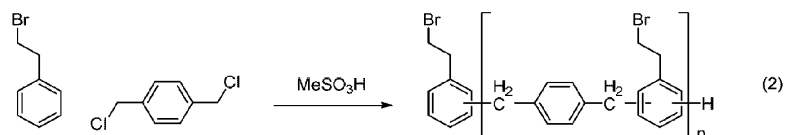
使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：示差屈折検出器（RID-20A、株式会社島津製作所製）

[0107] [合成例1]

フラスコに温度計、冷却管、攪拌機を取り付け、冷却管に塩基トラップおよびアスピレータを接続した。このフラスコに2-ブロモエチルベンゼン（東京化成工業社製）370.1部、 α, α' -ジクロロ-p-キシレン（東京化成工業社製）175.1部、メタンスルホン酸（東京化成工業社製）27.3部を仕込み、発生する塩化水素を塩基トラップで捕集しながら130℃で6時間反応させた。その後、フラスコ内にトルエン100部、シクロヘキサン600部を加え生成物を抽出し、有機層を水100部で5回洗浄した。加熱減圧下、溶剤および過剰の2-ブロモエチルベンゼンを留去することにより下記式（2）で表される2-ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物（BEB-1）380部を液状樹脂として得た（ M_n ：938、 M_w ：1290）。得られた化合物のGPCチャートを図1に示す。GPCチャートの面積%より計算した繰返し数の平均値 n は2.2であった。

[0108] [化5]

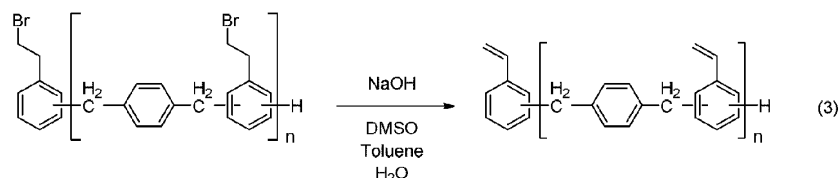


[0109] [合成例2]

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに合成例1で得られたBEB-1 300部、トルエン245部、ジメチルスルホキシド735部、4

ーヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシラジカル0.15部、50wt%水酸化ナトリウム水溶液146.4部を加え、40℃で6時間反応を継続した。フラスコに水100部を加え、有機層を洗浄後、有機層をフラスコに戻した。有機層にジメチルスルホキシド735部、50wt%水酸化ナトリウム水溶液9.8部を加え、40℃で1時間再び反応させ、トルエン300部を加え、排水が中性になるまで有機層を水100部で繰り返し洗浄した。エバポレータにて減圧濃縮し、下記式(3)で表される分子内に2つ以上スチレン構造を有する化合物(O-1)を180部得た。得られた化合物のGPCチャートを図2に示す。また、得られた化合物の¹H-NMRデータ(重クロロホルム)を図3に示す。¹H-NMRチャートの5.10-5.30ppm、5.50-5.85ppm、および、6.60-6.80ppmにビニル基由来のシグナルが観測された。GPCチャートの面積%より計算した繰り返し数の平均値nは2.2であった(樹脂成分の分子量は、Mn:797、Mw:1187であった)。

[0110] [化6]



[0111] [実施例1～2、比較例1]

式(1)で表される化合物として合成例2で得られた化合物(O-1)、および分子内にエチレン性不飽和二重結合を1つ有する化合物(アセナフチレン:JFEケミカル社製、フェニルマレイミド:TCI社製)、ポリフェニレンエーテル化合物(SA-9000:SABIC社製)、ラジカル重合開始剤(ジクミルパーオキサイド)、トルエン、を表1に示す量用いて、溶解させ配合し、wet膜厚200μmになるように鏡面銅箔に塗工し、真空オーブン内で60℃30分予備乾燥後、220℃で1時間硬化させた。硬化後、塩化第二鉄を用いて銅箔をエッチング処理し、硬化膜を得た。必要に応

じてレーザーカッターを用いて所望のサイズに試験片を切り出し、評価を実施した。

[0112] <誘電率試験・誘電正接試験>

(株) A E T 社製の 1 0 G H z 空洞共振器を用いて、2 5 ° C において空洞共振器摂動法にてテストを行った。試験片のサイズは幅 1 . 7 m m × 長さ 1 0 0 m m × 厚さ 0 . 1 m m とし、試験を行った。この際の誘電特性（誘電率・誘電正接）を初期値として評価した。

[吸水試験]

初期値測定後の試験片を 2 5 ° C で 2 4 時間水に浸した吸水試験後に測定した誘電率（吸水後）および誘電正接（吸水後）の値を吸水後の誘電特性とした。

[高温放置試験]

また、初期値測定後の試験片を 1 5 0 ° C で 2 4 時間放置した高温放置試験後に測定した誘電率（高温放置後）および誘電正接（高温放置後）の値を高温放置後の誘電特性とした。評価結果を表 1 に示す。

[0113] [表1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
式 (1) で表される化合物	O- 1	25	25	25
ポリフェニレンエーテル化合物	SA-9000	65	65	75
分子内にエチレン性不飽和二重結合を 1 つ有する化合物	アセナフチレン	10		
	フェニルマレイミド		10	
ラジカル重合開始剤	ジクミルパーオキサイド	1	1	1
溶剤	トルエン	100	100	100
評価結果				
誘電率		2.24	2.35	2.47
誘電率（吸水後）		2.23	2.36	2.47
誘電率（高温放置後）		2.22	2.36	2.45
誘電正接		0.00206	0.00127	0.00228
誘電正接（吸水後）		0.00197	0.00161	0.00205
誘電正接（高温放置後）		0.00199	0.00162	0.00243

[0114] 表 1 の結果より、本発明の硬化性樹脂組成物は初期だけでなく、吸水試験

後や、高温放置試験後においても低誘電特性（低誘電率および低誘電正接）を示すことが確認された。

本願は、2023年4月20日付で提出された日本国特願2023-069238号に基づく優先権を主張する。

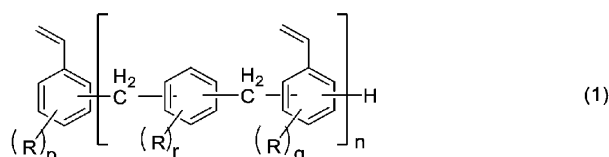
産業上の利用可能性

[0115] 本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物と、分子内にエチレン性不飽和二重結合を１つ有する化合物とを含有する硬化性樹脂組成物。

[化1]



式（１）中、複数存在するRはそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基、または炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基を表す。p、rは０～４の整数、qは０～３の整数を表し、nは繰り返し数の平均値であり、 $1 \leq n \leq 20$ である。

[請求項2] 前記分子内にエチレン性不飽和二重結合を１つ有する化合物が分子内にマレイミド構造を有する化合物またはアセナフチレン構造を有する化合物である、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] さらに、重合開始剤を含有する、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] さらに、分子内に２つ以上のマレイミド基を有するマレイミド化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、分子内に２つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物、シアネートエステル樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物、からなる群から選ばれる少なくとも１種以上を含有する、請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１から請求項４のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。