

明 細 書

発明の名称：

マレイミド化合物、硬化性樹脂組成物及びその硬化物、並びにアミン化合物及びアミン化合物と無水マレイン酸の反応物

技術分野

[0001] 本発明は、マレイミド化合物、硬化性樹脂組成物及びその硬化物、並びにアミン化合物及びアミン化合物と無水マレイン酸の反応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] そして、耐熱積層板の規格値である加熱時特性を満足させるためには、少なくとも１６０℃以上の耐熱性（Ｔｇ）が求められている（非特許文献１）。

[0004] 加えて、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。低誘電正接材料のニーズがますます高まってきており、少なくとも１０ＧＨｚで０．００５以下の誘電正接が求められている。

[0005] 更に、自動車分野においては電子化が進み、エンジン駆動部付近に精密電子機器が配置されることもあるため、より高水準での耐熱・耐湿性が求められる。電車やエアコン等にはＳｉＣ半導体が使用され始めており、半導体素子の封止材には極めて高い耐熱性が要求されるため、従来のエポキシ樹脂封

止材では対応できなくなっている。

[0006] このような背景を受けて、耐熱性と低誘電正接特性を両立できる高分子材料が検討されている。例えば、特許文献1ではマレイミド樹脂とプロペニル基含有フェノール樹脂を含む組成物が提案されている。また特許文献2では水酸基をアリル基で置換したアリルエーテル樹脂が開示されている。

[0007] また、近年、三次元造形の手法として3Dプリンティングが注目されており、航空・宇宙、車、さらにそれらに使用される電子部品のコネクタといった信頼性が求められる分野において、この3Dプリンティングの手法が適用され始めている。特に、光硬化系、熱硬化系の樹脂はステレオリソグラフィ（SLA）やデジタル・ライト・プロセッシング（DLP）に代表される用途での検討が進んでいる。そのため、従来の金型から転写する方式では、形状の安定性、正確性が主に求められていたが、3Dプリンティング用途では、耐熱性、機械特性、強靱性、難燃性、さらには電気特性と言った様々な特性が求められ、その材料開発が進められている。また、構造部材に使用される場合には吸湿等による特性変化が課題となっている。現在、このような用途においてアクリレート樹脂やエポキシ樹脂が適用されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 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

非特許文献1：片山 統夫，“基礎講座「基板材料」第5回 耐熱ガラスエポキシ積層板”，サーキットテクノロジー，一般社団法人エレクトロニクス実装学会，1993，Vol. 8，No. 6，p. 505-511

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、マレイミド樹脂とプロペニル基含有フェノール樹脂を含む組成物では、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、水酸基をアリル基で置換したアリルエーテル樹脂では、 190°C 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°C 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。

また、3Dプリンティング用途に適用されるアクリレート樹脂やエポキシ樹脂の硬化物においては、多数のエステル結合、エーテル結合、更には水酸基が含まれており、吸湿における特性が十分でない。

[0010] 本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、高耐熱性、低誘電特性に優れ、良好な硬化性を有するマレイミド化合物、硬化性樹脂組成物及びその硬化物、並びにその原料となるアミン化合物及びアミン化合物と無水マレイン酸の反応物を提供することを目的とする。

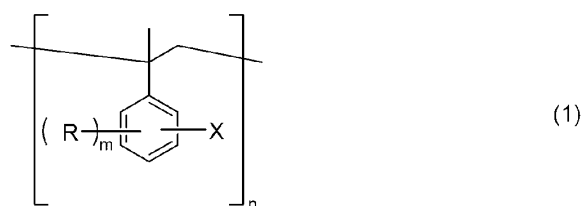
課題を解決するための手段

[0011] すなわち本発明は、下記[1]～[8]に関する。なお、本発明において「(数値1)～(数値2)」は上下限値を含むことを示す。

[1]

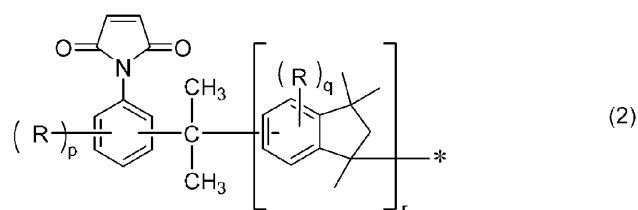
下記式(1)で表されるマレイミド化合物。

[0012] [化1]



[0013] (式(1)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。Xは下記式(2)で表される。mは0～4の整数、nは繰り返し数であり、nの平均値 n_{ave} は $1 \leq n_{\text{ave}} \leq 20$ を満たす。)

[0014] [化2]

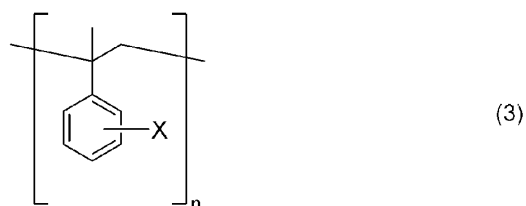


[0015] (式(2)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。pは0～4の整数を表し、qは0～3の整数を表す。rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。*は、前記式(1)の芳香環との結合位置を表す。)

[2]

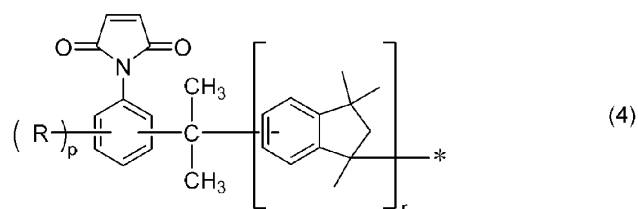
下記式(3)で表されるマレイミド化合物。

[0016] [化3]



[0017] (式(3)中、Xは下記式(4)で表される。nは繰り返し数であり、nの平均値 n_{ave} は1. $1 \leq n_{ave} \leq 20$ を満たす。)

[0018] [化4]



[0019] (式(4)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～5の炭化水素基を表す。pは0～4の整数を表し、rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は、 $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。*は、式(3)の化合物の芳香環との結合位置を表す。)

[3]

前記式(4)において、pは2であり、Rの置換位置はマレイミド基に対しオルト位である前項[2]に記載のマレイミド化合物。

[4]

前項[1]から[3]のいずれか一項に記載のマレイミド化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

[5]

さらに、ラジカル重合開始剤を含有する前項[4]に記載の硬化性樹脂組成物。

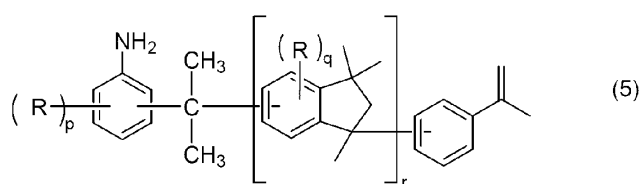
[6]

前項[4]または[5]に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[7]

下記式(5)で表されるアミン化合物。

[0020] [化5]



[0021] (式(5)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。pは0～4の整数を表し、qは0～3の整数を表す。rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。

[8]

前項 [7] に記載の化合物と無水マレイン酸の反応物。

発明の効果

[0022] 本発明のマレイミド化合物の硬化物は高耐熱性、低誘電特性に優れた特性を有する。そのため、電気電子部品の封止や回路基板、炭素繊維複合材などに有用な材料である。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例 1 のアミン化合物の G P C チャートを示す。

[図2]実施例 1 のマレイミド化合物の G P C チャートを示す。

[図3]実施例 1 のマレイミド化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

[図4]実施例 2 のアミン化合物の G P C チャートを示す。

[図5]実施例 2 のマレイミド化合物の G P C チャートを示す。

[図6]実施例 2 のマレイミド化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャートを示す。

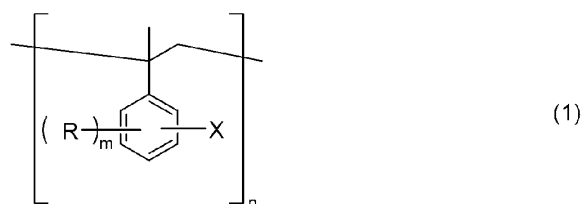
[図7]合成例 1 のアミン化合物の G P C チャートを示す。

[図8]合成例 2 のマレイミド化合物の G P C チャートを示す。

発明を実施するための形態

[0024] 本実施形態のマレイミド化合物は下記式 (1) で表される。

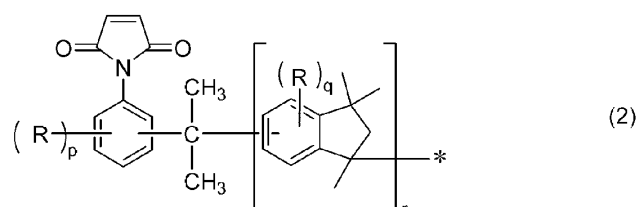
[0025] [化6]



[0026] (式 (1) 中、複数存在する R はそれぞれ独立して存在し、炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。X は下記式 (2) で表される。m は 0 ~ 4 の整数、n は繰り返し数であり、n の平均値 n_{ave} は $1 \leq n$

$r_{ave} \leq 20$ を満たす。)

[0027] [化7]



[0028] (式(2)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。pは0～4の整数を表し、qは0～3の整数を表す。rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。*は、前記式(1)の芳香環との結合位置を表す。)

[0029] 前記式(1)および前記式(2)中、Rは炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基であるが、好ましくは炭素数1～10の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数1～5の炭化水素基、特に好ましくは炭素数1～3の炭化水素基である。Rは炭素数が少ない場合、高周波に晒された際に分子振動をしにくくなるため、上記記載のうち炭素数1～3の炭化水素基である場合に、特に電気特性に優れる。

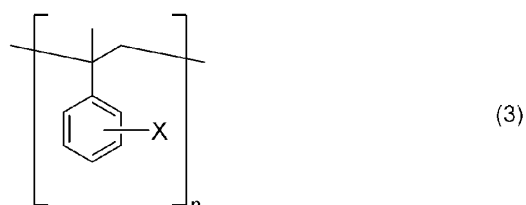
[0030] 前記式(1)中、mは通常0～4の整数であり、好ましくは0～3、さらに好ましくは0～1、特に好ましくは0である。nは繰り返し数であり、nの平均値 n_{ave} は通常、 $1 \leq n_{ave} \leq 20$ を満たし、好ましくは $1 \leq n_{ave} \leq 20$ 、さらに好ましくは $1 \leq n_{ave} \leq 18$ 、特に好ましくは $1 \leq n_{ave} \leq 15$ を満たす。nの平均値 n_{ave} は前記式(1)で表される化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定により求められた数平均分子量(M_n)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10000未満であるときが好ましく、1000以上7500未満であるときがさらに好ましく、2000以上5000未満であるときが特に好ましい。数平均分子量が10000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恐れが少ない。

[0031] 前記式(2)中、 p は通常0～4の整数を表し、好ましくは0～3、さらに好ましくは0～2である。 q は通常0～3の整数を表し、好ましくは0～2、さらに好ましくは0～1、特に好ましくは0である。 r は繰り返し数であり、 r の平均値 r_{ave} は通常、 $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たし、好ましくは $1 \leq r_{ave} \leq 20$ 、さらに好ましくは $1 \leq r_{ave} \leq 18$ 、特に好ましくは $1 \leq r_{ave} \leq 15$ を満たす。

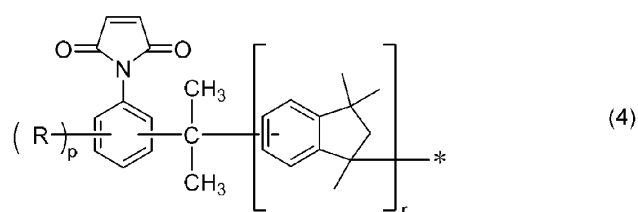
[0032] 前記式(1)で表されるマレイミド化合物の好ましい一態様としては、下記式(3)で表されるマレイミド化合物を挙げることができる。

[0033] [化8]



[0034] (式(3)中、 X は下記式(4)で表される。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $1 \leq n_{ave} \leq 20$ を満たす。)

[0035] [化9]



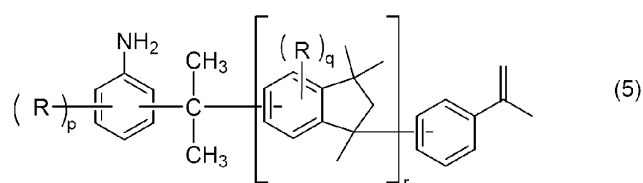
[0036] (式(4)中、複数存在する R はそれぞれ独立して存在し、炭素数1～5の炭化水素基を表す。 p は0～4の整数を表し、 r は繰り返し数であり、 r の平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。 $*$ は、式(3)の化合物の芳

香環との結合位置を表す。)

- [0037] 前記式(4)において、分子量制御、溶剤溶解性、誘電特性、低吸水性、耐熱性の観点から、Rはマレイミド基に対しオルト位に2つの置換基が置換することが特に好ましい。
- [0038] 前記式(1)で表されるマレイミド化合物は、例えば、下記式(5)で表されるアミン化合物の重合物と無水マレイン酸の反応により得ることができる。下記式(5)で表されるアミン化合物の重合とマレイミド化反応は別個に行っても良いが、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、下記式(5)のアミン化合物の重合反応およびマレイミド化反応を一度に行っても良い。マレイミド化反応の条件は特に限定されないが、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。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、使用されるアミン化合物のアミノ基1モルに対して通常0.1~0.8モルであり、好ましくは0.2~0.7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。また、イミド化の助触媒としてはトリエチルアミン等の塩基性助触媒を単独もしくは併用することもできる。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を留去することで目的のマレイミド化合物を得ることができる。

[0039] [化10]



[0040] (式(5)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。pは0～4の整数を表し、qは0～3の整数を表す。rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。

[0041] 前記式(5)中のRの定義、および、p、q、 r_{ave} の好ましい範囲については、前記式(2)と同様である。

[0042] 前記式(5)において、分子量制御、溶剤溶解性、誘電特性、低吸水性、耐熱性の観点から、アミノ基が結合しているベンゼン環において、 $p = 2$ かつRの置換位置がアミノ基に対しオルト位の2箇所であることが特に好ましい。

[0043] 前記式(5)で表されるアミン化合物の軟化点は120℃以下が好ましく、110℃以下がより好ましい。軟化点が120℃以下であると前記式(1)で表されるマレイミド化合物へ誘導した際の粘度が低くなる。これにより、硬化性樹脂組成物の流動性の確保が容易となり、ガラスクロスや炭素繊維

などの繊維状材料への含浸性が損なわれない上に、プリプレグ化など硬化性樹脂組成物を半硬化状態とすること（Bステージ化）が容易となる。硬化性樹脂組成物の粘度は希釈溶剤を増やして下げることができるが、この場合、含浸工程において硬化性樹脂組成物が繊維状材料に対して十分に付着しない可能性があることから、前記式（5）で表されるアミン化合物の軟化点を 120℃以下にすることが好ましい。

[0044] 前記式（5）で表されるアミン化合物は、例えば、酸触媒存在下、ジイソプロペニルベンゼン（もしくは、 α , α , α' , α' -テトラメチルベンゼンジメタノール類）を過剰に用いてアニリン類を反応させることで得ることができる。この際、アニリン系化合物の置換基としては無置換、または炭素数 1～5 のアルキル基を有していることが好ましく、分子量制御、溶剤溶解性、誘電特性、低吸水性、耐熱性の観点から、無置換、または炭素数 1～3 のアルキル基をアミノ基の結合しているベンゼン環のオルト位に 2 つ有していることがより好ましい。

合成の際には、酸触媒として塩酸、リン酸、硫酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の液体酸触媒のほか、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ต์カーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等の固体酸触媒、酸性イオン交換樹脂等を用いることができる。これらの酸触媒は単独でも二種以上併用しても良い。酸触媒の使用量は、反応基質であるジイソプロペニルベンゼン（もしくは、 α , α , α' , α' -テトラメチルベンゼンジメタノール類）およびアニリン類の重量の総和に対して、0.01～50重量%、好ましくは0.1～35重量%である。酸触媒の使用量が多すぎると無用の廃棄物が増える恐れがあり、少なすぎると反応の進行が遅くなる恐れがある。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。反応温度は80～250℃が好ましく、90～240℃がより好ましく、100℃から230℃がさらに好ましい。反応温度が高すぎると無用な熱分解反応を引き起こす可能性があり、反応温度が低すぎると反応が十分に進行しない恐れがある。 α , α , α' , α' -テトラメチルベンゼンジメタノール類を原料として用いた場合や、水を含む酸触媒を用いた場合、生成水や系中の水を昇温時に溶剤と共沸させながら系内から除去する。反応終了後、アルカリ水溶液等で酸触媒を中和後、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したのち、溶剤を加熱減圧下において除去する。活性白土やイオン交換樹脂を用いた場合は、反応終了後に反応液を濾過して酸触媒を除去する。

[0045] 前記アニリン類としては、例えば、アニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、o-エチルアニリン、m-エチルアニリン、p-エチルアニリン、o-プロピルアニリン、m-プロピルアニリン、p-プロピルアニリン、o-イソプロピルアニリン、m-イソプロピルアニリン、p-イソプロピルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、2,6-ジプロピルアニリン、2,6-イソプロピルアニリン、2-エチル-6-メチルアニリン、2-プロピル-6-メチルアニリン、2-イソプロピル-6-メチルアニリン、2-エチル-6-プロピルアニリン、2-エチル-6-イソプロピルアニ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。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。

[0046] 前記ジイソプロピルベンゼンとしては、例えば、1, 2-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、およびこれらのアルキル置換体等が挙げられる。

前記 α , α , α' , α' -テトラメチルベンゼンジメタノール類としては、例えば、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 2-ベンゼンジメタノール、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 3-ベンゼンジメタノール、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1, 4-ベンゼンジメタノール、およびこれらのアルキル置換体等が挙げられる。

前記ジイソプロピルベンゼン、および前記 α , α , α' , α' -テトラメチルベンゼンジメタノール類はそれぞれ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、アニリン類のアミノ基1モルに対して1.0～10倍モルであることが好ましく、より好ましくは1.0～7.5倍モル、更に好ましくは1.0～5.0倍モルである。

[0047] [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。重合開始剤としては、エチレン性不飽和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のほか、ラジカル重合開始剤が挙げられる。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。モリブデンを中心金属とするSchrock触媒等のオレフィンメタセシス重合開始剤、*n*-ブチルリチウム(*n*-BuLi)等のアニオン重合開始剤や、トリエチルアルミニウム等のカチオン重合開始剤の場合、空気中の水分と反応してしまう等安定性に乏しい。

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。

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、パーオキシ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。

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。

[0048] 重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物中の無機充填剤(フィラー)を除く不揮発分の合計を100質量部とした場合、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長しない恐れがあり、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。

[0049] [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、硬化性樹脂組成物の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の繊維状材料への含侵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。

[0050] 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重量部に対して、0.008~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部である。

[0051] 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の重合禁止剤が挙げられる。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の重合禁止剤が好ましい。

[0052] 上記フェノール系重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-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-tert-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-*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-*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-*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-*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-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフオ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-*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-*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-*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-*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-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)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。

[0053] 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。

[0054] 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(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(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。

[0055] 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、デカスタブLA-82、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、Chimassorb2020 FDL、Chimassorb944 FDL、Chimassorb944 LD、Tinuvin622SF、TinuvinPA144、Tinuvin765、Tinuvin770DF、TinuvinXT55FB、Tinuvin111 FDL、Tinuvin783 FDL、Tinuvin791FB等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] [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材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。

[0059] 半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合、無機充填材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、上記の無機充填材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。

[0060] [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。

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。

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。

[0061] 硬化促進剤の配合量は、硬化性樹脂組成物中の無機充填剤（フィラー）を除く不揮発分の合計１００質量部に対して０．０１～５．０質量部が必要に応じて用いられる。

[0062] [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、クレジルージー２，６－キシレニルホスフェート、１，３－フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、１，４－フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）、４，４’－ビフェニル（ジキシ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－オキサー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－オキサー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

キシレニルホスフェート)、1,4-フェニレンビス(ジキシレニルホスフェート)、4,4'-ビフェニル(ジキシ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。

[0063] 難燃剤の含有量は硬化性樹脂組成物中の無機充填剤(フィラー)を除く不揮発分の合計を100質量部とした場合、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。

[0064] [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、特に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-tert-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。

[0065] 光安定剤の含有量は、硬化性樹脂組成物中の無機充填剤（フィラー）を除く不揮発分の合計を100質量部とした場合、0.001～10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、10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。

[0066] [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。

[0067] 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、硬化性樹脂組成物中の無機充填剤（フィラー）を除く不揮発分の合計を100質量部とした場合、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質量部である。

[0068] [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。

[0069] 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1,000質量部以下、より好ましくは700質量部以下の範囲である。

[0070] 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、アミン樹脂、マレイミド化合物、エチレン性不飽和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、ポリイミド

樹脂、シアネートエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル化合物、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、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、ポリフェニレンエーテル化合物、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。

[0071] 上記化合物の使用量は、特に断りがない場合、前記式(1)で表される化合物に対して、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耐熱性や誘電特性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。

[0072] [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。

[0073] 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、グリシジリ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、グリシジリ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）、「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」（以上、DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂）、「828US」、「jER828EL」、「825」、「828EL」（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）、「jE807」、「1750」（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）、「630」、「630LSD」（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。

[0074] 固形エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェ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、ビス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、及びビス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、「HP

4032H」(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-3000L」、「NC-3100」(以上、日本化薬社製、ビフェニルアラ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て用いてもよい。

[0075] [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。

[0076] 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。

[0077] 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、コハク酸ジクロリド、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。

[0078] 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。

[0079] 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-ジシクロペンチレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

[0080] 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」（三菱化学社製）、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」（三菱化学社製）、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」（三菱化学社製）、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。

- [0081] 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（150℃、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。

[0082] [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 (クロルメチル) - 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 (クロルメチル) 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。

[0083] [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(クロルメチル)-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。

[0084] [式(1)で表されるマレイミド化合物以外のマレイミド化合物]

マレイミド化合物とは分子内に1つ以上マレイミド基を有する化合物である。本実施形態の硬化性樹脂組成物は、式(1)で表されるマレイミド化合物以外のマレイミド化合物をさらに含有しても良い。式(1)で表されるマレイミド化合物以外のマレイミド化合物としては、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)、ビフェニルアラキル型マレイミド化合物(特開2009-001783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)、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)』にて公開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。

[0085] 式(1)で表されるマレイミド化合物以外のマレイミド化合物の添加量としては、前記式(1)で表されるマレイミド化合物に対して、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0.01質量倍以上、更に好ましくは0.1質量倍以上である。上記範囲であれば、前記式(1)で表される化合物の耐熱性、誘電特性、低吸水性の効果を活かすことができる。

[0086] [エチレン性不飽和結合を含有する化合物]

エチレン性不飽和結合を含有する化合物とは、重合開始剤の使用・不使用を問わず、熱もしくは光により重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に1つ以上有する化合物である。

エチレン性不飽和結合を含有する化合物としては、例えば、前記のフェノール樹脂とエチレン性不飽和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)

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。

[0087] [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。

[0088] [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、ノルボルナレンジアミン、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-エチル-6-メチルアニリン、4, 4'-メチレンビス-2, 6-ジイソプロピルアニリン、4, 4'-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-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,7-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-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(4-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-ビス(2-イソシアナト-2-プロピル)ベンゼン、2,2-ビス(4-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-4,4'-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-ヒドロキシイソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-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'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド等。

<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、コハク酸ジクロリド、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。

[0089] [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 - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 4 - テトラメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 5 - ペンタメチレン - 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 - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、スルホニル - 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、

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、シクロヘキサン－1, 2, 3, 4－テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン－1, 2, 4, 5－テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'－ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル－4, 4'－ビス(シクロヘキサン－1, 2－ジカルボン酸)二無水物、メチレン－4, 4'－ビス(シクロヘキサン－1, 2－ジカルボン酸)二無水物、1, 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、ビスシクロ〔2, 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－オキサビスシクロ〔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。

[0090] [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、ジシアノートビフェニル、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、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。

[0091] 触媒は、シアネートエステル樹脂100質量部に対して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。

[0092] [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、エチレン性不飽和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5000より大きいと、熔融粘度が高くなり、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。

[0093] 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部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。

[0094] 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。

[0095] ポリフェニレンエーテル化合物の含有量は、特に限定されないが、前記式

(1) で表される化合物 100 質量部に対し、5～1000 質量部であることが好ましく、10～750 質量部であることがより好ましい。ポリフェニレンエーテル化合物の含有量が上記範囲であると、耐熱性等に優れるだけではなく、ポリフェニレンエーテル化合物の有する優れた誘電特性を十分に発揮された硬化物が得られる点で好ましい。

[0096] [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、前記式（１）で表される化合物は、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、低極性かつ低誘電特性を有する材料や、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。

[0097] ポリブタジエンおよびこの変性物の含有量は、特に限定されないが、前記式（１）で表される化合物１００質量部に対し、５～１０００質量部であることが好ましく、１０～７５０質量部であることがより好ましい。ポリブタジエンおよびこの変性物が上記範囲であると、耐熱性等に優れるだけでなく、ポリブタジエンおよびこの変性物の有する優れた誘電特性を充分に発揮された硬化物が得られる点で好ましい。

[0098] [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（水添スチレンーイソプレネースチレン ブロック共重合体：ハイブラー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：SIBSTAR073T、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、10000～300000程度であることが好ましい。

[0099] ポリスチレンおよびこの変性物の含有量は、特に限定されないが、前記式（1）で表される化合物100質量部に対し、5～1000質量部であることが好ましく、10～750質量部であることがより好ましい。スチレンおよびこの変性物が上記範囲であると、耐熱性等に優れるだけでなく、ポリスチレンおよびこの変性物の有する優れた誘電特性を充分に発揮された硬化物が得られる点で好ましい。

[0100] 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充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。

[0101] 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、

前記式（１）で表されるマレイミド化合物およびその他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、式（１）で表されるマレイミド化合物以外のマレイミド化合物、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。

- [0102] 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。

- [0103] 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

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。

[0104] また、本実施形態の硬化性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ステージにおけるフレキシ性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前記硬化性樹脂組成物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。

[0105] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、加熱熔融し、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0.01～0.4mm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。

- [0106] 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2.0～5.0MPaが好ましく、2.5～4.0MPa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。

- [0107] 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。

[0108] ここで、回路基板のスルーホールの直径は0.1～0.5 mm、深さは0.1～1.2 mm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。

[0109] 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。

[0110] 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く、また、不揮発分30～60質量%となる割合で使用する事が好ましい。

[0111] なお、形成される前記樹脂組成物層(X)の厚さは、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5～70 μmの範囲であるので、前記樹脂組成物層(X)の厚さは10～100 μm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、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

[0112] 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

イミド、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事ができる。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。

[0113] 前記支持フィルム（Y）は、回路基板にラミネートした後に、あるいは、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。硬化後に剥離する場合、支持フィルムには予め離型処理が施される。

[0114] 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これらを剥離した後、前記樹脂組成物の層（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 $70 \sim 140^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、圧着圧力を $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) とすることが好ましく、空気圧を 20 mmHg (26.7 hPa) 以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0115] 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（シンクウッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

[0116] 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

[0117] 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。

[0118] 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

ポリスチレン標準液を用いてポリスチレン換算により重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を算出した。

GPC：オンライン脱気ユニット（DGU-20A3R），バイナリ送液ユニット（LC-20AD），オートサンプラ（SIL-20AHT），示差屈折率検出器（RID-20A），カラムオーブン（CTO-20A），システムコントローラ（CBM-20A）（いずれも島津製作所製）

カラム：Shodex KF-603×1、KF-602.5×1、KF-602×1、KF-601×1（いずれも昭和電工社製）

ガードカラム：Shodex KF-G4A（昭和電工社製）

連結溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.5 ml/min.

カラム温度：40℃

検出：RI（示差屈折検出器）

[0119] ・ ^1H -NMR分析

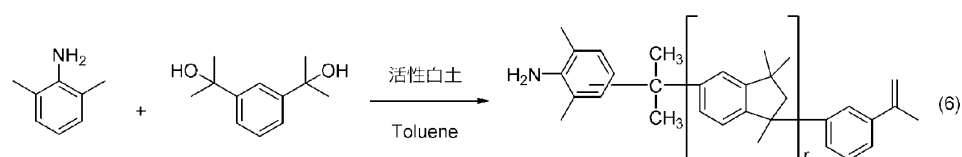
装置：核磁気共鳴装置（JNM-ECS400） 日本電子株式会社製

[0120] [実施例 1]

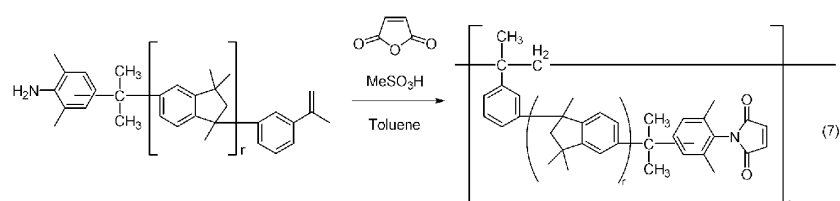
温度計、冷却管、攪拌機、ディーン・スターク（Dean-Stark）装置を取り付けたフラスコに、2，6－ジメチルアニリン 24．3 部、 α ， α ’， α ’－テトラメチル－1，3－ベンゼンジメタノール 136 部、トルエン 100 部、活性白土 35 部を仕込み、生成する水を共沸脱水で除きながら内温 110～135℃で 1．5 時間反応させた。その後、トルエンを抜き出しながら内温を 210℃まで昇温し、4 時間反応させた。放冷後、抜き出したトルエンを系中に戻し、新たにトルエン 200 部を加えた。濾過で活性白土を除去し、下記式（6）で表されるアミン化合物を含有するトルエン溶液（T－1）を得た。得られたアミン化合物の GPC チャートは図 1 に示す。

つづいて、温度計、冷却管、攪拌機、ディーン・スターク装置を取り付けたフラスコに、トルエン 100 部、無水マレイン酸 29．4 部、メタンスルホン酸 5．4 部を加え、内温を 110℃に保ちながら T－1 を 4 時間かけて滴下した。さらに 110℃で 9 時間かけて下記式（6）で表されるアミンのオレフィン部の重合反応および、アミノ基のマレイミド化反応を行った。放冷後、トルエン 200 部を加え、水 100 部で 5 回有機層を洗浄した。加熱減圧下、溶剤を留去することにより下記式（7）で表されるマレイミド化合物（M－1）133 部を褐色固形樹脂として得た。得られたマレイミド化合物の GPC チャートを図 2 に示す。数平均分子量（Mn）は 2082、重量平均分子量（Mw）は 3169 であった。また、得られたマレイミド化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャート（重クロロホルム）を図 3 に示す。 $^1\text{H-NMR}$ チャートの 6．85 ppm にマレイミド基由来のシグナルが観測された。

[0121] [化11]



[0122] [化12]



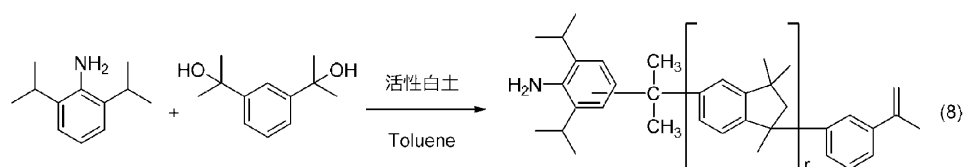
[0123] [実施例 2]

温度計、冷却管、攪拌機、ディーン・スターク装置を取り付けたフラスコに、2, 6-ジイソプロピルアニリン 35.4 部、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1, 3-ベンゼンジメタノール 136 部、トルエン 100 部、活性白土 35 部を仕込み、生成する水を共沸脱水で除きながら内温 110～135℃で 2 時間反応させた。その後、トルエンを抜き出しながら内温を 210℃まで昇温し、9 時間反応させた。放冷後、抜き出したトルエンを系中に戻し、新たにトルエン 200 部を加えた。濾過で活性白土を除去し、下記式 (8) で表されるアミン化合物を含有するトルエン溶液 (T-2) を得た。得られたアミン化合物の GPC チャートを図 4 に示す。

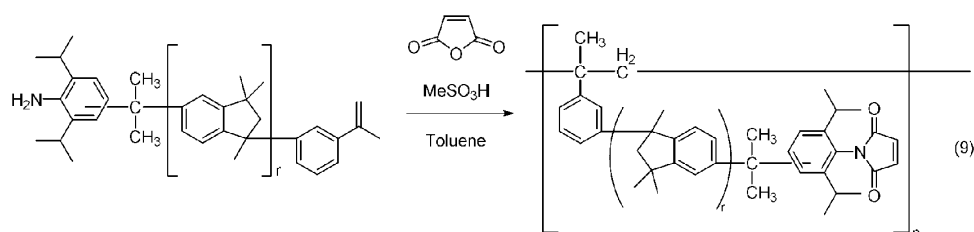
つづいて、温度計、冷却管、攪拌機、ディーン・スターク装置を取り付けたフラスコに、トルエン 100 部、無水マレイン酸 29.4 部、メタンスルホン酸 5.4 部を加え、内温を 110℃に保ちながら T-2 を 2 時間かけて滴下した。さらに 110℃で 10 時間かけて下記式 (8) で表されるアミン化合物のオレフィン部の重合反応および、アミノ基のマレイミド化反応を行った。放冷後、トルエン 200 部を加え、水 100 部で 5 回有機層を洗浄した。加熱減圧下、溶剤を留去することにより下記式 (9) で表されるマレイミド化合物 (M-2) 125 部を褐色固形樹脂として得た。得られたマレイミド化合物の GPC チャートを図 5 に示す。数平均分子量 (M_n) は 2007、重量平均分子量 (M_w) は 3301 であった。また、得られたマレイミド化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャート (重クロロホルム) を図 6 に示す。 $^1\text{H-NMR}$

MRチャートの6.85 ppmにマレイミド基由来のシグナルが観測された。

[0124] [化13]



[0125] [化14]

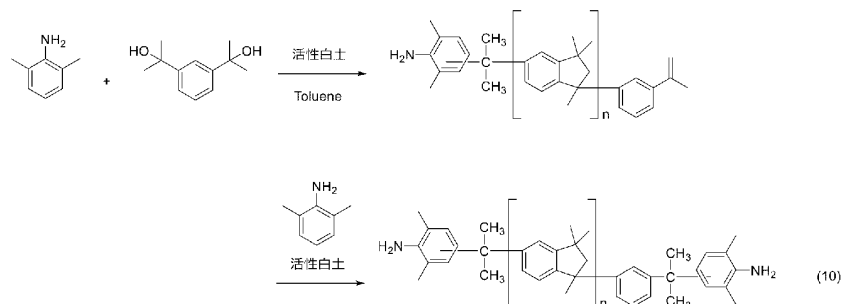


[0126] [合成例 1]

温度計、冷却管、攪拌機、ディーン・スターク装置を取り付けたフラスコに、2,6-ジメチルアニリン48.5部、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル-1,3-ベンゼンジメタノール155.4部、トルエン100部、活性白土30.6部を仕込み、トルエンおよび生成する水を共沸脱水で除きながら2時間かけて内温を210℃まで昇温し、3時間反応させた（GPCチャートを図7に示す）。内温を120℃まで冷却後、2,6-ジメチルアニリン145.4部を加え、220℃で3時間反応させた。放冷後、抜き出したトルエンを系中に戻し、新たにトルエン200部を加えた。濾過で活性白土を除去し、溶剤および過剰の2,6-ジメチルアニリンを留去することにより下記式(10)で表されるアミン化合物(A-1)207部を褐色固形樹脂として得た（アミン当量：272.7g/eq.）。得られたアミン化合物のGPCチャートは図7に示す。数平均分子量(M_n)は1048、重量

平均分子量（M_w）は1252であった。

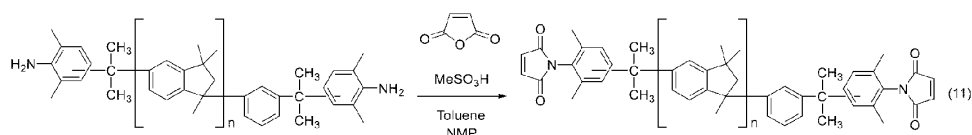
[0127] [化15]



[0128] [合成例2]

温度計、冷却管、攪拌機、ディーン・スターク装置を取り付けたフラスコに、トルエン50部、無水マレイン酸53.9部、メタンスルホン酸2部を加え、還流状態を保ちながらA-1のトルエンおよびN-メチルピロリドン（NMP）溶液（A-1：100部、トルエン：75部、NMP25部）を1時間かけて滴下した。還流条件で2時間かけてアミノ基のマレイミド化反応を行った。放冷後、トルエン100部を加え、水100部で5回有機層を洗浄した。加熱減圧下、溶剤を留去することにより下記式（11）で表されるマレイミド化合物（M-3）117部を褐色固形樹脂として得た。得られたマレイミド化合物のGPCチャートを図8に示す。数平均分子量（M_n）は1353、重量平均分子量（M_w）は1562であった。

[0129] [化16]



[0130] [実施例3～6、比較例1]

実施例1～2、合成例2で得られた各マレイミド化合物（M-1、M-2、M-3）、および熱ラジカル開始剤DCP（ジクミルパーオキサイド、東

京化成社製)をそれぞれ表1、2に示す割合で混合後、鏡面銅箔(T4X: 福田金属銅箔社製)で挟み込みながら真空プレス成型し、220℃で2時間硬化させた。この際、スペーサとして厚さ250 μ mのクッション紙の中央を縦横150mmにくり抜いたものを用いた。評価にあたっては、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。評価結果を表1、2に示す。

[0131] <誘電率試験・誘電正接試験>

(株)ATE社製の10GHz空洞共振器を用いて、空洞共振器損動法にてテストを行った。サンプルサイズは幅1.7mm×長さ100mmとし、厚さは0.3mmで試験を行った。

[0132] [表1]

		実施例3	実施例4	比較例1
マレイミド化合物	M-1	100		
	M-2		100	
	M-3			100
熱ラジカル重合開始剤	DCP	1	1	1
評価結果				
誘電率 (10GHz)		2.35	2.33	2.52
誘電正接 (10GHz)		0.0012	0.0011	0.0019

[0133] <耐熱性：示差走査熱量測定(DSC)>

示差走査熱量計を用いて、実施例5および6の試料のガラス転移点T_gを測定した。

示差走査熱量計：DSC6220(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)

測定温度範囲：30～330℃

昇温速度：10℃/分

雰囲気：窒素(30mL/min)

試料量：5mg

T_g：DSCチャートの変曲点をT_gとした。

[0134] [表2]

		実施例 5	実施例 6
マレイミド化合物	M-1	100	
	M-2		100
熱ラジカル重合開始剤	DCP	1	1
評価結果			
Tg(DSC)		243	184

[0135] 表 1、2 の結果より、本発明の硬化性樹脂組成物は誘電特性および耐熱性に優れることが確認された。

[0136] 本願は、2022 年 3 月 28 日付願の日本国特願 2022-052578 号に基づく優先権を主張する。

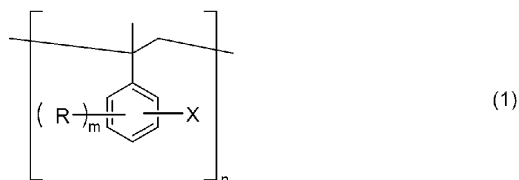
産業上の利用可能性

[0137] 本発明のマレイミド化合物を含有する硬化性樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化物は、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

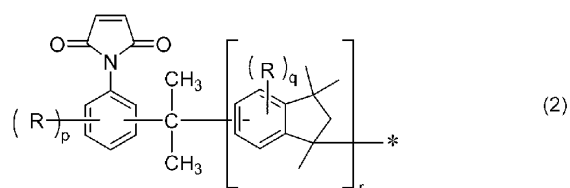
[請求項1] 下記式（１）で表されるマレイミド化合物。

[化1]



（式（１）中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数１～１０の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。Xは下記式（２）で表される。mは０～４の整数、nは繰り返し数であり、nの平均値 n_{ave} は $1 \leq n_{ave} \leq 20$ を満たす。）

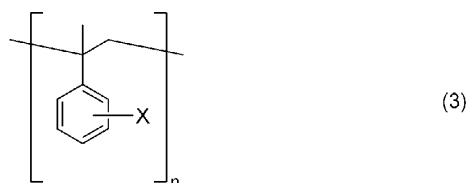
[化2]



（式（２）中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数１～１０の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。pは０～４の整数を表し、qは０～３の整数を表す。rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。＊は、前記式（１）の芳香環との結合位置を表す。）

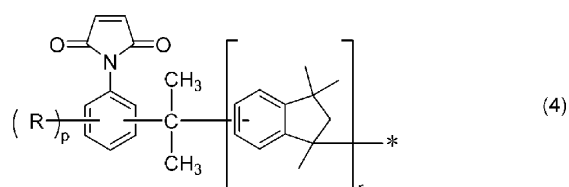
[請求項2] 下記式（３）で表されるマレイミド化合物。

[化3]



(式(3)中、Xは下記式(4)で表される。nは繰り返し数であり、nの平均値 n_{ave} は1、 $1 \leq n_{ave} \leq 20$ を満たす。)

[化4]



(式(4)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～5の炭化水素基を表す。pは0～4の整数を表し、rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は1、 $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。*は、式(3)の化合物の芳香環との結合位置を表す。)

[請求項3] 前記式(4)において、pは2であり、Rの置換位置はマレイミド基に対しオルト位である請求項2に記載のマレイミド化合物。

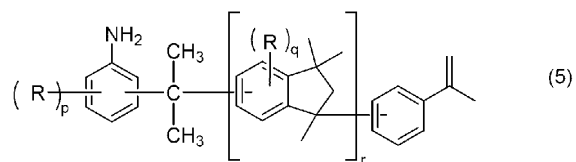
[請求項4] 請求項1から3のいずれか一項に記載のマレイミド化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

[請求項5] さらに、ラジカル重合開始剤を含有する請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項4または5に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[請求項7] 下記式(5)で表されるアミン化合物。

[化5]



(式(5)中、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、炭素数1～10の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。pは0～4の整数を表し、qは0～3の整数を表す。rは繰り返し数であり、rの平均値 r_{ave} は $1 \leq r_{ave} \leq 20$ を満たす。

[請求項8]

請求項7に記載の化合物と無水マレイン酸の反応物。