

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電子基板材料として好適な、ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物に関する。更に本発明は、該硬化性樹脂組成物と基材とを含むプリント配線板用プリプレグ、及び該硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含むプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、接合、実装技術の向上とともに、電子機器に搭載される半導体デバイスの高集積化、パッケージの精緻化、及びプリント配線板の高密度配線化に伴い、電子機器は継続して進展している。この種の電子機器を構成するプリント配線板では、多層化及び微細配線化の両者が進行している。情報処理の高速化のために要求される信号伝達速度の高速化を実現するためには、使用される材料の誘電率を低減することが有効である。ポリフェニレンエーテルは誘電率、誘電正接等の高周波特性（すなわち誘電特性）が優れているため、高周波数帯を利用する電子機器のプリント配線板用の材料として好適である。

[0003] 特許文献1には、熱可塑性樹脂であるポリフェニレンエーテルの耐熱性及び寸法安定性を向上させる技術として、ポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレート（T A I C）とを含む樹脂組成物が記載されている。特許文献2では、耐薬品性を向上させる技術として、ポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸との反応物であるマレイン化ポリフェニレンエーテルと、T A I Cとを含む樹脂組成物が記載されている。しかしながら、特許文献1又は2に記載されている樹脂組成物においては、樹脂自身の融点が高く、通常のプレス成形温度では溶融時の粘度が高すぎ、多層プリント配線板の内層導体パターン層を形成するための充填が困難である。よって配線板の多層化が困難であるという課題が存在していた。

[0004] 上記のような成形性の課題を改善する目的で、特許文献3には、低分子量のポリフェニレンエーテルを用いることにより、溶融樹脂の流動性が良好で、通常のプレス成形温度において、成形性に優れ、多層化が可能なポリフェニレンエーテル樹脂組成物が記載されている。しかしながら、ポリフェニレンエーテルの分子量を小さくすることは、得られる積層板の耐熱性が低下するという問題、及びポリフェニレンエーテルの末端水酸基の数が増加するために誘電率及び誘電正接が大きくなるという問題を招来する。よって上記技術もまた、プリント配線板に用いるには十分なものではなかった。

[0005] ポリフェニレンエーテルの低分子量化に伴うこれら問題を改善する目的で、特許文献4及び5には、低分子量ポリフェニレンエーテルの末端水酸基を反応性の官能基で封止した、低分子量・末端封止ポリフェニレンエーテルを用いることが記載されている。これら該ポリフェニレンエーテルを用いることで、プレス成形時の良好な成形性が維持されたまま、耐熱性の低下、又は誘電率及び誘電正の低下が生じない硬化物が得られることが記載されている。また、特許文献4には、低分子量・末端封止ポリフェニレンエーテルと通常ポリフェニレンエーテルとを混合して用いる方法も記載されている。特許文献4の参考例7では数平均分子量14,000のポリフェニレンエーテルと数平均分子量2,500の末端エテニルベンジル化ポリフェニレンエーテルとが5:70の混合比で用いられており、参考例8では数平均分子量14,000のポリフェニレンエーテルと数平均分子量2,500の末端エテニルベンジル化ポリフェニレンエーテルとが50:60の混合比で用いられている。

[0006] 通常分子量のポリフェニレンエーテルと低分子量化したポリフェニレンエーテルとを混合して用いる方法は、特許文献6、7等にも記載されている。特許文献6には、低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルの耐熱性を向上させる目的で、低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルに通常ポリフェニレンエーテルを0.1%~9.1%配合させる技術が記載されている。

[0007] 特許文献7には、アシル基又は求電子基で官能化した通常分子量ポリフェニレンエーテル（固有粘度0.35 dl/g以上）と官能化しない低分子量化ポリフェニレンエーテル（固有粘度約0.15～0.35 dl/g）とを、40～55：60～45の割合で混合したポリフェニレンエーテルを用いる樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平8-231847号公報
特許文献2：特公平7-37567号公報
特許文献3：特開2002-26577号公報
特許文献4：特開2008-260942号公報
特許文献5：特表2003-515642号公報
特許文献6：特開2005-290124号公報
特許文献7：米国特許第5258455号明細書

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、特許文献4及び5に記載の低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルは、末端の水酸基を封止していることに起因すると推測される問題を有していた。すなわち、このようなポリフェニレンエーテルは、ガラスクロス等の基材又は銅箔等との接着性が十分でなく、積層板の場合の層間の剥離強度、又は該ポリフェニレンエーテルと銅箔等との剥離強度が低い、或いは耐吸水性及びはんだ耐熱性が十分でないという問題があった。また、特許文献4の参考例7及び8に記載されている積層板では、T_g、誘電率、誘電正接、吸湿率、はんだ耐熱性等の特性が、末端エテニルベンジル化ポリフェニレンエーテル単独のものと同等であり、低分子量・末端エテニルベンジル化ポリフェニレンエーテルと通常ポリフェニレンエーテルとを混合して用いることにより何ら特性が向上されているものではなかった。

[0010] また、特許文献6には、通常分子量のポリフェニレートを配合する

ことにより、硬化樹脂板の熱変形温度（HDT）が約100℃から約110℃まで向上することが記載されているのみで、本発明の用途であるプリント配線板に必要な、樹脂硬化物と基材との複合体の特性（特に成形性、剥離強度、耐吸水性、はんだ耐熱性等）については何ら記載されていない。

[0011] そして、特許文献7には、押出し成形品の衝撃強度等が向上することが記載されているのみで、特許文献6同様、本発明の用途であるプリント配線板に必要な、樹脂硬化物と基材との複合体の特性（特に成形性、剥離強度、耐吸水性、はんだ耐熱性等）については何ら記載されていない。

[0012] 以上のように、ポリフェニレートが本来有する低い誘電率及び誘電正接を有し、かつ、通常のプレス温度での成形性、耐熱性、及び接着性に優れるプリント配線板用の絶縁樹脂は従来技術においては見出されていないのが現状である。従って、ポリフェニレートを構成成分として上記のような特性を有するプリント配線板用の絶縁樹脂が強く望まれていた。

[0013] 前記した状況の下、本発明が解決しようとする課題は、ポリフェニレートが本来有する低い誘電率及び誘電正接を有する硬化物を与え、通常のプレス成形温度での成形性に優れ、更には優れた耐熱性及び接着性（例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との剥離強度）を有する硬化物を与える硬化性樹脂組成物、該樹脂組成物と基材とを含むプリント配線板用プリプレグ、及び該樹脂組成物の硬化物と基材とを含むプリント配線板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、ポリフェニレートの分子量及び末端水酸基数が、プリント配線板用材料に必要な様々な特性に及ぼす影響に着目して鋭意検討し実験を重ねた。その結果、ポリフェニレート1分子当たりの平均フェニル性水酸基数を特定範囲に制御すること、更に好ましくは、主成分を通常分子量ポリフェニレートとするともに低分子量ポリフェニレートを特定量配合することによって、成形性に

優れる硬化性樹脂組成物、並びに耐熱性及び接着性に優れ、誘電率及び誘電正接が低い硬化物を形成できることを見出した。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0015] [1] ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物であって、

該ポリフェニレンエーテル1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.3個以上であり、

該硬化性樹脂組成物の下記条件で測定される硬化時樹脂フロー量が0.3%以上15%以下であり、

該硬化性樹脂組成物から下記条件で作製された誘電正接測定用試料が、1GHzでの誘電正接：0.005以下を有し、

該硬化性樹脂組成物から下記条件で作製されたガラス転移温度測定用試料が、ガラス転移温度：170℃以上、を有し、

該硬化時樹脂フロー量は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるよう、IPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなる150mm角のプリプレグを2枚重ねて積層板前駆体を得て、該積層板前駆体を下記条件(a)にて成形し、流れ出した樹脂部を取り除いて積層板を作製したときにおける、該積層板の質量(g)、及び該積層板前駆体の質量(g)から、下記式：

硬化時樹脂フロー量(%) = (積層板前駆体の質量(g) - 積層板の質量(g)) / 積層板前駆体の質量(g) × 100

に従って算出される値であり、

該誘電正接測定用試料は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなるプリプレグを16枚重ね、下記条件(a)にて成形されており、

該ガラス転移温度測定用試料は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなるプリプレグを2枚重ね、下記条件(a)にて成形されている、硬化性樹脂組成物。

条件 (a)

室温から昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $5\text{ kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 130°C まで達したら昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $30\text{ kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 200°C まで達したら温度を 200°C に保ったまま圧力 $30\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、時間 60 分間の条件で真空プレスを行う。

[2] 該ポリフェニレンエーテルが、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が $1,000$ 以上 $8,000$ 以下であるポリフェニレンエーテル成分を、ポリフェニレンエーテル全量に対して 1 質量%以上 40 質量%以下の量で含む、上記 [1] に記載の硬化性樹脂組成物。

[3] 該ポリフェニレンエーテルが、

(A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が $1,000$ 以上 $8,000$ 以下であるポリフェニレンエーテル成分、及び

(A-2) 数平均分子量が $8,000$ を超えるポリフェニレンエーテル成分、
を含み、該 (A-1) と該 (A-2) との合計質量 100 質量%を基準として、該 (A-1) の含有量が 1 質量%以上 40 質量%未満であり、かつ該 (A-2) の含有量が 60 質量%超 99 質量%以下である、上記 [1] に記載の硬化性樹脂組成物。

[4] 該 (A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が $1,000$ 以上 $8,000$ 以下であるポリフェニレンエーテル成分が、ポリフェニレンエーテルの分子末端の少なくとも1個のフェノール性水酸基がベンジル基に置換された構造を有するベンジル化ポリフェニレンエーテルである、上記 [2] 又は [3] に記載の硬化性樹脂組成物。

[5] 該ポリフェニレンエーテル (A) と、分子内に2個以上のビニル基

を持つモノマー (B) と、反応開始剤 (C) とを含み、該ポリフェニルエーテル (A) と該モノマー (B) との合計 100 質量部に対して、該モノマー (B) の含有量が 10 質量部以上 70 質量部以下であり、かつ該反応開始剤 (C) の含有量が 1 質量部以上 10 質量部以下である、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[6] 該モノマー (B) がトリアリルイソシアレート (TAIC) である、上記 [5] に記載の硬化性樹脂組成物。

[7] 更に難燃剤を含む、上記 [5] 又は [6] に記載の硬化性樹脂組成物。

[8] 上記 [1] ～ [7] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物と基材とを含む、プリント配線板用プリプレグ。

[9] 上記 [1] ～ [7] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む、プリント配線板。

[10] ($A-1'$) 1 分子当たりの平均フェニル性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が 1,000 以上 8,000 以下であるポリフェニルエーテル成分を含む硬化性樹脂組成物。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ポリフェニルエーテルの本来有する低い誘電率及び誘電正接を有する硬化物を与え、かつ、通常のプレス成形温度での成形性に優れ、更には優れた耐熱性及び接着性 (例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との剥離強度) を有する硬化物を与える、硬化性樹脂組成物、並びに該樹脂組成物と基材とを含むプリント配線板用プリプレグ、及び該樹脂組成物の硬化物と基材とを含むプリント配線板を提供することができる。

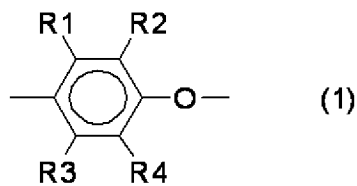
発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の態様の例を詳細に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されない。

[0018] 本態様の硬化性樹脂組成物を含むポリフェニルエーテルは、好ましくは

、下記一般式（１）：

[0019] [化1]



[0020] （式中、R 1、R 2、R 3 及び R 4 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアミノ基、ニトロ基、又はカルボキシル基を表す。）で表される繰返し構造単位を含む。

[0021] ポリフェニレンエーテルの具体例としては、例えばポリ（２，６－ジメチルー１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２－メチルー６－エチルー１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２－メチルー６－フェニルー１，４－フェニレンエーテル）、ポリ（２，６－ジクロロ－１，４－フェニレンエーテル）等、更に、２，６－ジメチルフェノールと他のフェノール類（例えば２，３，６－トリメチルフェノール、２－メチルー６－ブチルフェノール等）との共重合体、及び、２，６－ジメチルフェノールとビフェノール類又はビスフェノール類とをカップリングさせて得られるポリフェニレンエーテル共重合体、等が挙げられ、好ましい例はポリ（２，６－ジメチルー１，４－フェニレンエーテル）である。

[0022] なお本開示において、ポリフェニレンエーテルとは、置換又は非置換のフェニレンエーテル単位構造から構成されるポリマーを意味するが、本発明の効果を損なわない範囲で他の共重合成分を含んでもよい。

[0023] 本発明の一態様は、ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物（以下、ポリフェニレンエーテル含有組成物ともいう）を提供する。

[0024] 本発明の一態様（以下、「第一の実施態様」ともいう。）において、ポリフェニレンエーテル１分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、０．３個以上である。一態様において、硬化性樹脂組成物の下記条件で測定される硬化時樹脂フロー量は、０．３％以上１５％以下である。一態様において、硬

化性樹脂組成物から下記条件で作製された誘電正接測定用試料は、1 GHzでの誘電正接：0.005以下を有する。一態様において、硬化性樹脂組成物から下記条件で作製されたガラス転移温度測定用試料は、ガラス転移温度：170℃以上を有する。

- [0025] 該硬化時樹脂フロー量は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるよう、IPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなる150mm角のプリプレグを2枚重ねて積層板前駆体を得て、該積層板前駆体を下記条件（a）にて成形し、流れ出した樹脂部を取り除いて積層板を作製したときにおける、該積層板の質量（g）、及び該積層板前駆体の質量（g）から、下記式：

$$\text{硬化時樹脂フロー量（\%）} = (\text{積層板前駆体の質量（g）} - \text{積層板の質量（g）}) / \text{積層板前駆体の質量（g）} \times 100$$

に従って算出される値である。

- [0026] ここで、条件（a）は次のように定義される。室温から昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力5kg/cm²の条件で真空プレスを行い、130℃まで達したら昇温速度3℃/分で加熱しながら圧力30kg/cm²の条件で真空プレスを行い、200℃まで達したら温度を200℃に保ったまま圧力30kg/cm²、時間60分間の条件で真空プレスを行う。

- [0027] 該誘電正接測定用試料は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなるプリプレグを16枚重ね、上記条件（a）にて成形されている。

- [0028] 該ガラス転移温度測定用試料は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなるプリプレグを2枚重ね、上記条件（a）にて成形されている。

- [0029] IPC Style 2116規格ガラスクロスは、市販で入手可能であり、例えば旭シュエーベル株式会社製の商品名「2116」として入手可能である。

- [0030] 本発明の硬化性樹脂組成物の硬化時樹脂フロー量は、0.3%以上15%

以下であり、好ましくは0.5%以上12%以下、より好ましくは1%以上10%以下である。該樹脂フロー量が0.3%以上であれば、通常のプレス成形温度での成形性に優れ、かすれ及びボイドが低減された硬化物、更にはこれを含む積層板を形成できる。一方で、該樹脂フロー量が15%以下であれば、例えば硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む積層板を形成する場合に、積層板の積層位置ずれを小さくできる。

[0031] ここで、硬化性樹脂組成物の硬化時樹脂フロー量は本開示の次の方法で求めた値と定義され、より具体的には、下記方法を用いて算出できる。

[0032] 該硬化時樹脂フロー量は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量 60 ± 2 質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスガラスクロス（IPC Style 2116）に含浸されてなる150mm角のプリプレグを試験片とする。予め、試験片2枚の質量（g）を求めておき、積層板前駆体の質量とする。次いで、該試験片を2枚重ね、上記条件（a）にて加熱加圧を行う。得られたものについて、150mm角から流れ出した樹脂部を取り除き、積層板とする。この積層板について質量を求めて、積層板の質量（g）とする。このようにして得られた質量を上記の式に代入し、硬化時樹脂フロー量を求める。

[0033] 硬化時樹脂フロー量を上記範囲に調整する方法の例は、ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数を調製する方法、後述する（A-1）低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルと、（A-2）成分とを混合しその混合比を変えることによって調整する方法、後述する分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーを配合し用い、その使用配合量を調製する方法、等である。

[0034] また、本態様の硬化性樹脂組成物から本開示の下記条件で作製された硬化物試料の誘電正接は1GHzで0.005以下である。誘電正接が1GHzで0.005以下のプリント配線板は、情報処理の高速化に要求される信号伝達速度の高速化に対応するために所望されている。本発明が提供する硬化性樹脂組成物は、誘電正接が1GHzで0.005以下である硬化物複合体

を与えることができる。よってこのような硬化性樹脂組成物を用いることにより、信号伝達速度の高速化を可能にするプリント配線版を形成できる。

[0035] 上記硬化物誘電正接測定用試料は、該硬化性樹脂組成物が樹脂含量 60 ± 2 質量%となるよう IPC Style 2116 規格ガラスクロスガラスクロス (IPC Style 2116) に含浸されてなるプリプレグを 16 枚重ね、上記条件 (a) にて加熱加圧成形する方法で作製される。

[0036] 上記試料硬化物の 1 GHz での誘電正接は、好ましくは 0.003 以下、より好ましくは 0.001 以下である。該誘電正接は小さいほど好ましいが、ポリフェニレンエーテルが本来有する電気特性の観点から、好ましくは 0.0007 以上、より好ましくは 0.0005 以上であることができる。

[0037] 硬化物上記試料の誘電正接は、インピーダンスアナライザー法により、500 mV の条件で、1 MHz ~ 1 GHz の静電容量 C_p [F] とコンダクタンス G [S] とを測定し、下記式を用いて求められる値である。

$$\varepsilon_r = (t \times C_p) / \{ \pi \times (d / 2)^2 \times \varepsilon_0 \}$$

(t : 試料厚み [m]、 d : 電極直径、 f : 測定周波数 [Hz]、 ε_0 : 真空の誘電率 = 8.854×10^{-12} [F/m])

[0038] また、本態様の硬化性樹脂組成物においては、本開示の上述の方法で作製された試料（具体的には、プリプレグを 16 枚重ねることに代えてプリプレグを 2 枚重ねること以外は誘電正接測定用試料の作製方法と同様の方法で作製される試料）硬化物のガラス転移温度が 170℃ 以上であり、好ましくは 180℃ 以上、より好ましくは 190℃ 以上である。該試料のガラス転移温度は、硬化性樹脂組成物を典型的な使用条件で硬化させて得られる硬化物のガラス転移温度に対応する。ガラス転移温度が 170℃ 以上である硬化物は良好な耐熱性（特に鉛フリーはんだに対応するはんだ耐熱性）を発現する。硬化物のガラス転移温度は高い方が好ましいが、該硬化物の使用環境への適用性の観点で、該試料のガラス転移温度は、好ましくは 300℃ 以下、より好ましくは 250℃ 以下であることができる。

[0039] ここで、試料硬化物のガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーターを用

いて、ひねりモード、周波数 10 rad/s の条件で測定される値である。

[0040] ガラス転移温度を上記範囲に調整する方法の例は、ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数を調製する方法、後述する（A-1）成分と（A-2）成分とを混合し、その混合比を調整する方法、後述する分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーを使用配合し、その使用配合量を調製する方法、等である。

[0041] 本態様の硬化性樹脂組成物に含まれるポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、0.3個以上である。ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は好ましくは0.7個以上であり、より好ましくは0.9個以上であり、更に好ましくは1.05個以上である。1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.3個以上のポリフェニレンエーテルを硬化性樹脂組成物において用いると、該樹脂組成物の硬化物と基材（例えばガラスクロス等）との接着性、又は該樹脂組成物の硬化物と銅箔等の金属箔との接着性が良好となり、プリント配線板の耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性（例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化物と銅箔等との剥離強度）に優れるため好ましい。該平均フェノール性水酸基数は、硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む複合体（例えば積層板）の吸水性が高くなるのを抑制できる観点、又は、該複合体の誘電率と誘電正接が高くなるのを抑制できる観点から、好ましくは2.0個以下、より好ましくは1.85個以下、更に好ましくは1.6個以下である。

[0042] 本開示におけるポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、それぞれ、次の方法で求めた値と定義される。高分子論文集，vol. 51，No. 7（1994），第480頁記載の方法に準拠し、ポリフェニレンエーテルの塩化メチレン溶液にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド溶液を加えて得たサンプルの波長318nmにおける吸光度変化を紫外可視吸光光度計で測定した値から水酸基数を求める。別途、ポリフェニレンエーテルの数平均分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求め、この値を用いてポリフェニレンエーテルの分子数を求め

る。これらの値から、下記式に従って、ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均水酸基数を算出する。

1分子当たりの平均フェノール性水酸基数＝水酸基数／数平均分子数

[0043] ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、例えば、分子末端のフェノール性水酸基が残存しているポリフェニレンエーテルと、分子末端のフェノール性水酸基が他の官能基で変性されているポリフェニレンエーテルとを混合し、その混合比を変えることによって調整することができる。又は、分子末端のフェノール性水酸基の他の官能基による置換度合を変えることによっても調整することができる。上記の官能基の態様は特に限定されるものではなく、ベンジル基、アリル基、プロパギル基、グリシジル基、ビニルベンジル基、メタクリル基等であることができる。その中でも、反応効率が良いため産業的に入手しやすいこと、自身の反応性がなく安定性に優れること、プレス成形時にポリフェニレンエーテル含有組成物の溶融粘度を低下させる効果が著しいこと等の理由で、好ましくは、ベンジル基である。

[0044] 本態様に用いられるポリフェニレンエーテルは、(A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であり、かつ数平均分子量が1,000以上8,000以下であるポリフェニレンエーテル成分（以下、低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルともいう）をポリフェニレンエーテル全量に対して1質量%以上40質量%以下含有することが好ましい。該低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルの含有量のより好ましい範囲は1.2質量%以上30質量%以下であり、更に好ましい範囲は1.5質量%以上25質量%以下である。

[0045] 本開示におけるポリフェニレンエーテルの数平均分子量は、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用い、標準ポリスチレン換算で測定される値である。典型的には、カラムにShodex LF-804×2（昭和電工株式会社製）、溶離液に50℃のクロロホルム検出器にRI（屈折率計）を用いてGPC測定を行い、同条件で測定した標準ポリスチ

レン試料の分子量と溶出時間との関係式から、数平均分子量を算出する。

[0046] 該(A-1)低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルを1質量%以上含有するポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物は、成形時の硬化性樹脂組成物の溶融粘度が小さく、良好な成形性が得られる点で好ましい。一方、該低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルを40質量%以下含有するポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物は、接着性に劣るという該低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルの特性が顕著に表れるのを抑制することができ、プリント配線板等において所望される、硬化物の耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性（例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化性樹脂組成物の硬化物と銅箔等との剥離強度）を良好に与える点で好ましい。

[0047] また、該(A-1)低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は好ましくは0.5個未満であるが、より好ましくは0.2個以下であり、更に好ましくは0.1個以下である。該平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であれば、低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルを含有する硬化性樹脂組成物が低い誘電率及び誘電正接の硬化物を形成できることに加えて良好な硬化反応性を有するため、機械特性及び耐熱性に優れた硬化物が得られる点で好ましい。平均フェノール性水酸基数は少ないほど好ましく、0個であっても良いが、フェノール性水酸基を他の官能基で変性させる効率の観点から、好ましくは0.001個以上、より好ましくは0.01個以上であることができる。

[0048] また、該(A-1)低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は1,000以上8,000以下の範囲にあることが好ましいが、より好ましい範囲は1,000以上5,000以下であり、更に好ましい範囲は2,000以上4,000以下である。数平均分子量が8,000以下であれば、該低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物の成形時の溶融粘度が小さく、良好な成形性が得られるため好ましい。一方、該数平均分子量が1,000以上であれば、該低分子量・末端官

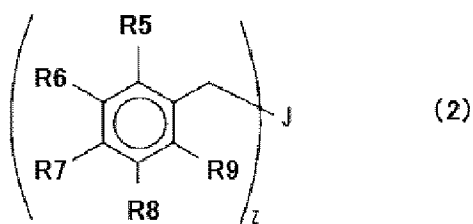
能化ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物が、低い誘電率及び誘電正接、並びに良好な耐熱性及び機械特性を有する硬化物を形成できる点で好ましい。

[0049] (A-1) 低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルにおける末端の官能基の態様は特に限定されるものではなく、ベンジル基、アリル基、プロパギル基、グリシジル基、ビニルベンジル基、メタクリル基等であることができる。その中でも、反応効率が良いため産業的に入手しやすいこと、自身の反応性がなく安定性に優れること、プレス成形時に後述の(A-2)成分の熔融粘度を低下させる効果が著しいこと等の理由で、低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルは、好ましくは、ポリフェニレンエーテルの分子末端の少なくとも1個のフェノール性水酸基がベンジル基に置換された構造を有するベンジル化ポリフェニレンエーテルである。

[0050] 上記ベンジル化ポリフェニレンエーテルは、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であり、かつ数平均分子量が1,000~8,000であることができる。ベンジル化ポリフェニレンエーテルとは、置換又は非置換のポリフェニレンエーテルの分子鎖末端に置換又は非置換のベンジル基が結合した構造を持つポリマーを意味する。

[0051] より典型的には、本開示のベンジル化ポリフェニレンエーテルは、下記一般式(2)：

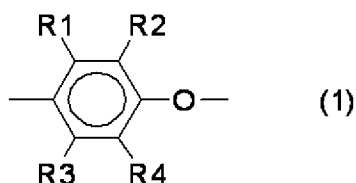
[0052] [化2]



[0053] [式中、R5、R6、R7、R8、及びR9は各々独立して、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表し、Zは1~5の整数であり、Jは下記一般

式（１）：

[0054] [化3]



[0055] （式中、R 1、R 2、3 及びR 4 は先に定義した通りである。）

で表される単位構造を含むポリフェニレンエーテル分子鎖を表す。]

で表される構造を有する。

[0056] J は、実質的に上記一般式（１）で表される構造のみを単位構造として構成されてもよいが、目的に応じて、上記一般式（１）で表される単位構造の他に共重合成分を含んでもよい。

[0057] 上記一般式（２）において、反応効率の観点から、R 5、R 6、R 7、R 8 及びR 9 が、全て水素原子であることが好ましい。

[0058] 上記一般式（２）において、重合の際に分子量の制御が比較的容易なため、用途に最適な分子量分布をもつポリマーの合成が容易なことから、J は、ポリ（２，６－ジメチルー１，４－フェニレンエーテル）構造であることが好ましい。また、ポリ（２，６－ジメチルー１，４－フェニレンエーテル）とフェノール化合物とを有機過酸化物存在下で反応させて得られる共重合体構造であることが好ましい。この場合に用いるフェノール化合物は分子内に１個以上のフェノール性水酸基を持てば特に限定されないが、具体的にはフェノール、クレゾール、２，６－キシレノール、２，３，６－トリメチルフェノール、ビスフェノールＡ、ビフェノール、クレゾール・ノボラック骨格フェノール等が挙げられ、反応率の高さの観点から２，６－キシレノール、ビスフェノールＡ、及びクレゾール・ノボラック骨格フェノールが好ましく用いられる。

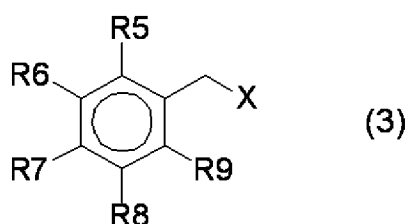
[0059] 上記ベンジル化ポリフェニレンエーテルは、数平均分子量が１，０００～８，０００の範囲であることができ、より好ましい範囲は１，０００～５，０００、特に好ましい範囲は２，０００～４，０００である。該数平均分子

量が8,000以下であれば、ベンジル化ポリフェニレンエーテルは溶剤に対する溶解性に優れ、特に4,000以下では室温（23℃）でトルエンに30質量%以上の濃度で溶解する。一方、該数平均分子量が1,000以上であれば、ベンジル化ポリフェニレンエーテルを含有する硬化性樹脂組成物の硬化物の誘電率及び誘電正接が低くできるとともに硬化物の耐熱性と機械特性とが優れ、特に2,000以上では誘電率及び誘電正接をより低くすることが可能であるため好ましい。

[0060] 上記ベンジル化ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.5個未満であることができ、より好ましくは0.2個未満、特に好ましくは0.1個未満である。該平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であれば、ベンジル化ポリフェニレンエーテルを含有する硬化性樹脂組成物の硬化物の誘電率及び誘電正接が低い上に、該組成物の硬化反応性が高いため機械特性及び耐熱性に優れた硬化物が得られる。該平均フェノール性水酸基数は小さい程好ましく、0個であってもよいが、フェノール性水酸基を他の官能基で変性させる効率の観点から、好ましくは0.001個以上、より好ましくは0.01個以上であることができる。

[0061] 上記ベンジル化ポリフェニレンエーテルは、典型的には、ポリフェニレンエーテルとベンジル化合物との反応によって得ることができる。例えば、ベンジル化ポリフェニレンエーテルは、原料のポリフェニレンエーテル（例えば上記一般式（1）で表される単位構造を含むポリフェニレンエーテル）が持つフェノール性水酸基と、下記一般式（3）：

[0062] [化4]



[0063] （式中、R5、R6、R7、R8及びR9は一般式（2）において定義した通りであり、Xはハロゲン原子又はシアノ基を表す。）

で表されるベンジル化合物との反応によって得られる。

[0064] 上記一般式(3)において、XとしてはF、Cl、Br、I、CN等が挙げられる。一般式(3)で表されるベンジル化合物の具体例としては、塩化ベンジル、ベンジルシアニド、臭化ベンジル、メチルベンジルクロライド、メチルベンジルブロマイド、ジメチルベンジルクロライド、ジメチルベンジルブロマイド、トリメチルベンジルクロライド、トリメチルベンジルブロマイド等が挙げられるが、中でも塩化ベンジルはフェノール性水酸基との反応性が高く、フェノール性水酸基の個数が少ないベンジル化ポリフェニレンエーテルを容易に製造できる点で好ましい。

[0065] 上記ベンジル化ポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されないが、例えばポリフェニレンエーテルとベンジル化合物とをトルエン、キシレン等の溶液中で、強アルカリ化合物を触媒に用いて反応させる方法が挙げられる。強アルカリ化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルコラートが例として挙げられる。

[0066] 好ましい態様においては、上述の低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルと、(A-2)数平均分子量が8,000を超えるポリフェニレンエーテルを組合せる。このような(A-2)成分としては、好ましくは該低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルよりも末端フェノール性水酸基が多く、さらに好ましくは1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個以上である。

[0067] 特に、ポリフェニレンエーテルが上述の低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルを1質量%以上40質量%以下含む場合、ポリフェニレンエーテルが、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個以上であり、かつ数平均分子量が8,000を超え40,000以下であるポリフェニレンエーテル成分(以下、未官能化ポリフェニレンエーテルともいう)も含むことが好ましい。

[0068] 好ましい態様において、ポリフェニレンエーテルは、

(A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であり、かつ数平均分子量が1,000以上8,000以下であるポリフェニレンエーテル成分、及び

(A-2) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個以上であり、かつ数平均分子量が8,000を超えるポリフェニレンエーテル成分を含み、(A-1)と(A-2)との合計質量100質量%を基準として、(A-1)の含有量が1質量%以上40質量%未満であり、かつ(A-2)の含有量が60質量%超99質量%以下である。

[0069] 本態様において、ポリフェニレンエーテルは、好ましくは、(A-1)及び(A-2)から実質的になり、より好ましくは(A-1)及び(A-2)からなる。

[0070] (A-2)成分の使用により、分子量の大きいポリフェニレンエーテルに由来する高いガラス転移温度が得られる。また、好ましい態様における(A-2)成分の使用により、さらに末端水酸基に由来する良好な接着性とは得られ、優れた耐熱性、機械特性、及び接着性という利点を得られる。

[0071] 該(A-2)成分の1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、良好な接着性を実現する観点から0.5個以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.8個以上、より好ましくは1.6個以上である。該平均フェノール性水酸基数は多い方が上記の効果を得る点で好ましいが、硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む硬化物複合体の吸水性が高くなるのを防ぐ、或いは、誘電率と誘電正接が高くなるのを防ぐ観点から、好ましくは2個以下、より好ましくは1.85個以下、更に好ましくは1.6個以下であることができる。

[0072] 該(A-2)成分の数平均分子量の好ましい範囲は8,000超40,000以下であり、より好ましい範囲は9,500以上28,000以下であり、更に好ましい範囲は10,000以上20,000以下である。数平均分子量が8,000超である場合、高いガラス転移温度が得られるため、耐熱性及び機械特性に優れる硬化物が得られ好ましい。一方で、数平均分子量

が40,000以下である場合、通常のプレス成形温度での溶融粘度が低く保たれ、良好な成形性が得られるため好ましい。

[0073] (A-1)と(A-2)との合計100質量%基準での(A-2)の含有量は、高いガラス転移温度及び良好な接着性を実現する観点から好ましくは60質量%以上、より好ましくは60質量%超、更に好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上であり、成形時の硬化性樹脂組成物の溶融粘度を小さくし、良好な成形性を得るという観点から、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98.8質量%以下、更に好ましくは98.5質量%以下である。また、他の好ましい態様においては、質量基準で(A-1):(A-2)=5:95~30:80である。

[0074] なお、本態様の組成物は、本発明の幾つかの態様に関して記載する各種成分、例えば反応開始剤、難燃剤、他の樹脂、その他の添加剤等を、これら態様と同様の様式で好ましく配合できる。そのような配合もまた本開示は包含する。また、該本態様の組成物を用い、本発明の別の態様に関して記載するのと同様の態様で、ワニス、プリプレグ及びプリント配線板を好ましく形成できる。

[0075] 本発明の他の態様（以下、「第二の実施態様」ともいう。）は、ポリフェニレンエーテルとして(A-1')1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であり、かつ数平均分子量が1,000以上8,000以下であるポリフェニレンエーテル成分（以下、「(A-1')成分」ともいう。）を含む。

[0076] 上記(A-1')成分としては、前述の(A-1)低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルと同様のものを例示することができる。低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルにおける末端の官能基の態様は特に限定されるものではなく、ベンジル基、アリル基、プロパギル基、グリシジル基、ビニルベンジル基、メタクリル基等であることができる。その中でも、反応効率が良いため産業的に入手しやすいこと、自身の反応性がなく安定性に優れること、プレス成形時に後述の未官能化ポリフェニレンエーテルの溶融

粘度を低下させる効果が著しいこと等の理由で、低分子量・末端官能化ポリフェニレンエーテルは、好ましくは、ポリフェニレンエーテルの分子末端の少なくとも1個のフェノール性水酸基がベンジル基に置換された構造を有するベンジル化ポリフェニレンエーテルである。このようなベンジル化ポリフェニレンエーテルとしては、第一の実施態様におけるベンジル化ポリフェニレンエーテルの説明をそのまま適用することができる。

[0077] これらのベンジル化ポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテルが本来有する低誘電率及び低誘電正接の特性を損なうことなく、溶剤（例えば本開示におけるワニスに用いられるような各種溶剤）に対する溶解性に優れる点で有利である。これらの特性を有する該ベンジル化ポリフェニレンエーテルは、例えば熱硬化を経る電子基板の製造において好適に使用できる。該ベンジル化ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物（本開示において、ベンジル化ポリフェニレンエーテル含有組成物ともいう）は、ベンジル化ポリフェニレンエーテルが有するフェノール性水酸基数が少ないことによって、低い誘電率及び誘電正接を有する硬化物を形成でき、また高い硬化反応性を有することができる。また該組成物は、優れた機械特性及び耐熱性を有する硬化物を形成できる。ベンジル化ポリフェニレンエーテル含有組成物の例は、該ベンジル化ポリフェニレンエーテルと、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーとを含有する組成物である。分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーの好ましい態様の詳細は、本発明の幾つかの態様に関して記載されるものと同様である。

[0078] 本態様においては、該組成物のワニスの粘度調整、及び該組成物の硬化物の成形性の改良を目的に、(A-2') 数平均分子量8,000を超えるポリフェニレンエーテルを更に含有してもよい。（以下、「(A-2') 成分」ともいう。）このような(A-2') 成分の数平均分子量のより好ましい例としては、例えば数平均分子量8,000超40,000以下であり、より好ましい範囲は9,500以上28,000以下であり、更に好ましい範囲は10,000以上20,000以下である。

[0079] 好ましい態様において、ポリフェニレンエーテルは、

(A-1') 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個未満であり、かつ数平均分子量が1,000以上8,000以下であるポリフェニレンエーテル成分、及び

(A-2') 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.5個以上であり、かつ数平均分子量が8,000を超えるポリフェニレンエーテル成分を含み、(A-1')と(A-2')との合計質量100質量%を基準として、(A-1')の含有量が1質量%以上40質量%未満であり、かつ(A-2')の含有量が60質量%超99質量%以下である。

[0080] (A-2')成分の使用により、分子量の大きいポリフェニレンエーテルに由来する高いガラス転移温度と、末端水酸基に由来する良好な接着性とは得られ、優れた耐熱性、機械特性、及び接着性という利点を得られる。

[0081] (A-2')成分の1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は、良好な接着性を実現する観点から例えば0.5個以上であり、好ましくは0.8個以上、より好ましくは1.6個以上である。該平均フェノール性水酸基数は多い方が上記の効果を得る点で好ましいが、硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む硬化物複合体の吸水性が高くなるのを防ぐ、或いは、誘電率と誘電正接が高くなるのを防ぐ観点から、好ましくは2個以下、より好ましくは1.85個以下、更に好ましくは1.6個以下であることができる。

[0082] 該未官能化ポリフェニレンエーテルの数平均分子量の好ましい範囲は8,000超40,000以下であり、より好ましい範囲は9,500以上28,000以下であり、更に好ましい範囲は10,000以上20,000以下である。数平均分子量が8,000超である場合、高いガラス転移温度が得られるため、耐熱性及び機械特性に優れる硬化物が得られ好ましい。一方で、数平均分子量が40,000以下である場合、通常のプレス成形温度での熔融粘度が低く保たれ、良好な成形性が得られるため好ましい。

[0083] (A-2')成分の使用量は、上記(A-1')成分と後述のモノマー(B)との合計100質量部に対して、5~95質量部の範囲であることが好

ましく、40～80質量部の範囲であることがより好ましい。

[0084] (A-1')成分(A-2')成分との合計100質量部に対する、(A-2')成分の使用量は、高いガラス転移温度及び良好な接着性を実現する観点から好ましくは60質量部以上、より好ましくは60質量部超、更に好ましくは70質量部以上、更に好ましくは75質量部以上であり、硬化性樹脂組成物の熔融粘度を小さくし、良好な成形性を得るという観点から、好ましくは99質量部以下、より好ましくは98.8質量部以下、更に好ましくは98.5質量部以下である。また、他の好ましい態様においては、質量基準で(A-1'):(A-2')=5:95～30:80である。

[0085] 本態様において、ポリフェニレンエーテルは、好ましくは、(A-1')及び(A-2')から実質的になり、より好ましくは(A-1')及び(A-2')からなる。

[0086] なお、本態様の組成物は、本発明の幾つかの態様に関して記載する各種成分、例えば反応開始剤、難燃剤、他の樹脂、その他の添加剤等を、これら態様と同様の様式で好ましく配合できる。そのような配合もまた本開示は包含する。また、該本態様の組成物を用い、本発明の別の態様に関して記載するのと同様の態様で、ワニス、プリプレグ及びプリント配線板を好ましく形成できる。

[0087] 本発明の別の態様は、上述したポリフェニレンエーテルであるポリフェニレンエーテル(A)と、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマー(B)とを含有する、硬化性樹脂組成物を提供する。該硬化性樹脂組成物は、ポリフェニレンエーテル(A)と分子内に2個以上のビニル基を持つモノマー(B)との合計100質量部に対して、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマー(B)を好ましくは5～95質量部、より好ましくは10～80質量部、更に好ましくは10～70質量部、更に好ましくは20～70質量部含有する。該モノマー(B)の量が5質量部以上である場合、成形性が良好である点で好ましく、95質量部以下である場合、誘電率及び誘電正接が低い硬化物を形成できる点で好ましい。

- [0088] また、硬化性組成物中、上記の (A-1) 成分又は (A-1') 成分の含有量 (a') の、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマー（特に好ましくはT A I C）の含有量 (b) に対する組成比 (a') / (b) は、5 / 95 ~ 95 / 5（質量比）であることが好ましい。上記組成比が5 / 95以上である場合、得られる硬化物の誘電率と誘電正接とが低く好ましく、95 / 5以下である場合成形性が良好である。上記組成比は、より好ましくは20 / 80 ~ 90 / 10、特に好ましくは30 / 70 ~ 80 / 20である。
- [0089] 本開示において、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマーとしてはトリアリルイソシアヌレート (T A I C)、トリアリルシアヌレート、トリアリルアミン、トリアリルメセート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニル等が挙げられるが、ポリフェニレンエーテルとの相溶性が良好なT A I Cが好ましい。
- [0090] 本態様の硬化性樹脂組成物は、更に好ましくは、ポリフェニレンエーテル (A) と、分子内に2個以上のビニル基を持つモノマー (B) と、反応開始剤 (C) とを含む。
- [0091] 反応開始剤 (C) としては、ビニルモノマーの重合反応を促進する能力を有する任意の開始剤を使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシノ-3、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α , α' -ビス (t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) ブタン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ジ (トリメチルシリル) パーオキシド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキシド等の過酸化物が挙げられる。また、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブ

タン等のラジカル発生剤も反応開始剤として使用できる。中でも、得られる耐熱性及び機械特性に優れ、更に低い誘電率及び誘電正接を有する硬化物を与えることができるの観点から、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

[0092] ポリフェニレンエーテル(A)とモノマー(B)との合計100質量部に対して、反応開始剤(C)の含有量は、反応率を高くできる観点から好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは1.5質量部以上であり、得られる硬化物の誘電率及び誘電正接を低く抑えることができる観点から、好ましくは15質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは7質量部以下である。

[0093] 好ましい態様において、ポリフェニレンエーテル(A)とモノマー(B)との合計100質量部に対して、モノマー(B)の含有量が10質量部以上70質量部以下、及び反応開始剤(C)の含有量が1質量部以上10質量部以下である。

[0094] 本発明の硬化性樹脂組成物には別の樹脂(例えば熱可塑性樹脂、硬化性樹脂等)を更に含有させることもできる。熱可塑性樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ジビニルベンゼン、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、塩化ビニル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、酢酸ビニル、四フッ化エチレン等のビニル化合物の単独重合体及び2種以上のビニル化合物の共重合体、並びに、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレングリコール等を例として挙げることができる。これらの中でもスチレンの単独重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、及びスチレン-エチレン-ブタジエン共重合体が、硬化性樹脂組成物の溶剤への溶解性及び成形性の観点から好ましく用いることができる。硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、及びシ

アネートエステル類を例として挙げることができる。上記熱可塑性樹脂及び硬化性樹脂は、酸無水物、エポキシ化合物、アミン等の官能化化合物で変成されたものでもよい。このような別の樹脂の使用量は、上記ポリフェニレンエーテル（Ａ）と上記モノマー（Ｂ）との合計１００質量部に対して、好ましくは１０～９０質量部、より好ましくは２０～７０質量部である。

[0095] 本発明の硬化性樹脂組成物は目的に応じ適当な添加剤を更に含有してもよい。添加剤としては、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、ＵＶ吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤等が挙げられる。

[0096] 特に、本発明の硬化性樹脂組成物が更に難燃剤を含む場合、本発明の有する良好な成形性、耐吸水性、はんだ耐熱性、及び接着性（例えば、多層板における層間の剥離強度、又は硬化物と銅箔等との剥離強度）に優れるプリント配線板等が得られる利点に加え、難燃性を付与できる点で好適である。

[0097] 難燃剤としては、燃焼のメカニズムを阻害する機能を有するものであれば特に制限されず、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛等の無機難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジェフェニルエタン、４，４－ジブロモフェニル、エチレンビステトラブロモフタルイミド等の芳香族臭素化合物、等が挙げられる。中でも、得られる硬化物の誘電率及び誘電正接を低く抑えられる観点からデカブロモジェフェニルエタン等が好ましい。

[0098] 難燃剤の使用量は、使用する難燃剤によって異なり、特に限定するものではないが、ＵＬ規格９４Ｖ－０レベルの難燃性を維持する観点から、ポリフェニレンエーテル（Ａ）とモノマー（Ｂ）との合計１００質量部に対して好ましくは５質量部以上、より好ましくは１０質量部以上、更に好ましくは１５質量部以上である。また、得られる硬化物の誘電率及び誘電正接を小さく維持できる観点から、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４５質量部以下、更に好ましくは４０質量部以下である。

[0099] 上述した硬化性樹脂組成物を含有するワニスもまた開示される。該ワニスは、本発明の硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解又は分散させることによって形

成できる。このワニスを、例えばガラスクロス等である基材に含浸させた後、溶剤分を乾燥除去することにより、例えば基板材料の絶縁層の材料として好適なプリプレグを製造できる。

[0100] 上記ワニスに用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独でも2種以上を混合しても使用できる。また、例えば上記各種の溶剤の1種以上とメタノール等のアルコール類とを組合せてもよい。ワニスに占める硬化性樹脂組成物の割合は、基材へのワニス含浸性及び基材への樹脂付着量を良好に制御する観点から、ワニス全量100質量部に対して、5～95質量部であることが好ましく、20～80質量部であることがより好ましい。

[0101] 本発明の別の態様は、上述した本発明の硬化性樹脂組成物と、基材とを含むプリプレグを提供する。プリプレグは典型的にはプリント配線板用プリプレグである。典型的なプリプレグは、該硬化性樹脂組成物を含有するワニスを基材に含浸させた後、熱風乾燥機等で溶剤分を揮発させて得られる、硬化性樹脂組成物と基材との複合体である。基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマット等の各種ガラス布；アスベスト布、金属繊維布、及びその他合成若しくは天然の無機繊維布；全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維等の液晶繊維から得られる織布又は不織布；綿布、麻布、フェルト等の天然繊維布；カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙ーガラス混繊維糸から得られる布等の天然セルロース系基材；ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルム；等を単独で、又は2種以上組合せて用いることができる。

[0102] 上記プリプレグに占める硬化性樹脂組成物の割合は、プリプレグ全量100質量部に対して、30～80質量部であることが好ましく、より好ましくは40～70質量部である。上記割合が30質量部以上である場合、プリプレグを例えば電子基板形成用として使用した際に優れた絶縁信頼性が得られ、80質量部以下である場合、例えば得られる電子基板が曲げ弾性率等の機械特性に優れる。

[0103] 上述した本発明の硬化性樹脂組成物を用い、該硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む硬化物複合体と、金属箔とが積層されている積層板を形成できる。該積層板は、好ましくは、上記硬化物複合体と金属箔とが重なって密着しているもので、電子基板の材料として好適に用いられる。金属箔としては例えばアルミ箔及び銅箔を用いることができ、中でも銅箔は電気抵抗が低いので好ましい。金属箔と組合せる硬化物複合体は1枚でも複数枚でもよく、用途に応じて複合体の片面又は両面に金属箔を重ねて積層板に加工する。積層板の製造方法としては、例えば、硬化性樹脂組成物と基材とから構成される複合体（例えば前述のプリプレグ）を形成し、これを金属箔と重ねた後、硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、硬化物積層体と金属箔とが積層されている積層板を得る方法が挙げられる。該積層板の特に好ましい用途の1つはプリント配線板である。

[0104] 本発明の別の態様は、上述した本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物と、基材とを含むプリント配線板を提供する。本発明のプリント配線板は、典型的には、上述した本発明のプリプレグを用いて、加圧加熱成型する方法で形成できる。基材としてはプリプレグに関して前述したのと同様のものが挙げられる。本発明のプリント配線板は、上述したような硬化性樹脂組成物を用いて形成されていることにより、優れた絶縁信頼性及び機械特性を有することができる。

実施例

[0105] 以下、実施例により、本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0106] 実施例、比較例及び製造例中の各物性は、以下の方法によって測定した。

[0107] (1) ポリフェニレンエーテルの数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析（GPC）を用い、分子量既知の標準ポリスチレンの溶出時間との比較で数平均分子量を求めた。

測定装置にはHLC-8220GPC（東ソー株式会社製）を用い、カラム：Shodex LF-804×2（昭和電工株式会社製）、溶離液：50

℃のクロロホルム、検出器：R I、の条件で測定を行った。

[0108] (2) ポリフェニレンエーテル1分子当たりの平均フェノール性水酸基数

吸光度から求めたポリフェニレンエーテルに含まれるフェノール性水酸基数と、平均分子量から求めたポリフェニレンエーテルの分子数とを用い、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数を求めた。

先ず、高分子論文集，vol. 51，No. 7（1994），第480頁記載の方法に準拠し、ポリフェニレンエーテルの塩化メチレン溶液にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド溶液を加えて得た試料の波長318nmにおける吸光度変化を紫外可視吸光度計で測定した値から水酸基数の数を求めた。

別途、ポリフェニレンエーテルの数平均分子量を、上記（1）に従いゲルパーミエーションクロマトグラフィにより求め、この値を用いて、ポリフェニレンエーテルの分子数を求めた。これらの値から、下記式に従って、ポリフェニレンエーテルの1分子当たりの平均水酸基数を算出した。

1分子当たりの平均フェノール性水酸基数＝水酸基数／数平均分子数

[0109] (3) 硬化性樹脂組成物の硬化時の樹脂フロー量

プリプレグを加熱加圧成形して積層板を作製する際に、流れ出した樹脂の質量の、もとの質量（加熱加圧成形に供したプリプレグ）に対する割合として求めた。

[0110] 硬化性樹脂組成物をトルエンと混合してワニスを作製し、該ワニスをガラスクロス（2116 旭化成シェーベル株式会社製）に含浸させた後、乾燥してトルエン溶剤を除き、樹脂含量約60質量%のプリプレグを作製した。該プリプレグを150mm角に2枚切り出し、試験片とした。ここで、試験片2枚の質量（g）を求めておき、積層板前駆体の質量とした。

[0111] 次いで、該試験片2枚を重ね、室温から昇温速度3℃／分で加熱しながら圧力5kg／cm²の条件で真空プレスを行い、130℃まで達したら昇温速度3℃／分で加熱しながら圧力30kg／cm²の条件で真空プレスを行い、200℃まで達したら温度を200℃に保ったまま圧力30kg／cm²、時

間60分間の条件で真空プレスを行い、150mm角部から流れ出した樹脂を取り除いて積層板を得た。この積層板について質量を求め、積層板の質量(g)とした。

積層板前駆体の質量(g)と積層板の質量(g)とを用い、下記式より、硬化性樹脂組成物の硬化時樹脂フロー量(%)を求めた。

硬化時樹脂フロー量(%) = (積層板前駆体の質量(g) - 積層板の質量(g)) / 積層板前駆体の質量(g) × 100

[0112] (4) 積層板のガラス転移温度

積層板の動的粘弾性を測定し、 $\tan \delta$ が最大となる温度を求めた。

測定装置としてARESS (TAインスツルメンツ社製)を用い、試験片：長さ約45mm、幅約12.5mm及び厚さ約3mm、ひねりモード、周波数：10rad/sの条件で測定を行った。

[0113] (5) 積層板の誘電率、誘電正接

積層板の1GHzにおける誘電率及び誘電正接を、インピーダンスアナライザーを用いて測定した。

測定装置としてインピーダンスアナライザー (4291B op. 002 with 16453A, 16454A, Agilent Technologies社製)を用い、試験片厚さ：約2mm、電圧：100mV、周波数：1MHz～1.8GHzの条件で測定し、掃引回数100回の平均値として求めた。

[0114] (6) 積層板の吸水率

積層板を吸水加速試験に供し、増加した質量から吸水率を求めた。

積層板を50mm角に切り出し試験片を作製した。該試験片を130℃で30分乾燥した後、質量を測定し、加速試験前の質量(g)とした。次いで、温度：121℃、圧力：2atm、時間：4時間、の条件で加速試験を行った後の質量を測定し、加速試験後の質量(g)とした。

加速試験前の質量(g)と加速試験後の質量(g)とを用い、下記式により吸水率を算出し、試験片4枚の測定値の平均値を求めた。

吸水率（質量％）＝（加速試験前の質量－加速試験後質量）／加速試験前の質量×１００

[0115] （７）積層板の吸水試験後のはんだ耐熱性

上記（６）に記載の吸水率の測定後の積層板を用い、２８８℃及び２６０℃ではんだ耐熱試験を行った。吸水加速試験後の積層板を、２８８℃又は２６０℃のはんだ浴に２０秒間浸漬し、目視による観察を行った。２８８℃のはんだ浴へ浸漬しても、膨れ、剥離及び白化の何れも確認されなかった積層板については「はんだ耐熱２８８℃」と評価した。また、２８８℃のはんだ浴への浸漬により、膨れ、剥離及び白化の何れか１つ以上が発生したが、２６０℃のはんだ浴へ浸漬しても、膨れ、剥離及び白化の何れも確認されなかった積層板については「はんだ耐熱２６０℃」と評価した。また、２６０℃のはんだ浴への浸漬により、膨れ、剥離及び白化の何れか１つ以上が発生した積層板は「不合格」と評価した。

[0116] （８）積層板の銅箔引き剥がし強さ

銅張積層板の銅箔を一定速度で引き剥がす際の応力を測定した。後述の方法で作製した、３５μm銅箔（GTS-MP箔、古川電気工業株式会社製）を用いた銅張積層板を、幅１５mm×長さ１５０mmのサイズに切り出し、オートグラフ（AG-5000D、株式会社島津製作所製）を用い、銅箔を除去面に対し９０℃の角度で５０mm／分の速度で引き剥がした際の荷重の平均値を測定し、５回の測定の平均値を求めた。

[0117] 実施例、比較例及び製造例において使用した原材料を以下に示す。

ポリフェニレンエーテル：S202A（旭化成ケミカルズ製、数平均分子量１９，０００、１分子当たりの平均フェノール性水酸基数１．８４個）

低分子量・メタクリル化ポリフェニレンエーテル：MX9000（SABIC製、数平均分子量１，１００、１分子当たりの平均フェノール性水酸基数０．０４個）

ビスフェノールA：東京化成工業製

６質量％ナフテン酸コバルトミネラルスピリット溶液：和光純薬工業製

ベンゾイルパーオキシサイト溶液：ナイパーBMT K-40（日油製、ベンゾイルパーオキシサイトの40質量%キシレン溶液）

テトラブチルアンモニウムヨージド：和光純薬工業製

塩化ベンジル：東京化成工業製

クロロメチルアスチレン：和光純薬工業製

トリアリルイソシアレート：TAIC（日本化成製）

アチレン系エラストマー：SOLE L606（旭化成ケミカルズ製）

シリカ：球状シリカ（龍森製）

デカブromoジフェニルエタン：SAYTEX8010（アルベマールジャパン製）

α , α' -ビス（ α -ブチルパーオキシ- α -イソプロピル）ベンゼン：パーブチルP（日油製）

クレゾール・ノボラック骨格フェノール樹脂：郡栄化学工業社製 グレード
：レヂトップPSM-4261

2,6-キシレノール：東京化成工業製

ターブチルパーオキシイソプロピルカーボネート：Purity I（
日油製）

[0118] <製造例 1：低分子量・ポリフェニレンエーテル>

90°Cに加熱されたオイルバスに10Lのフラスコを設置し、フラスコ内部に毎分30mLで窒素ガスを導入した。以降、操作は常に窒素ガス気流下で行った。ここにポリフェニレンエーテル1kg、及びトルエン3kgを入れ、攪拌溶解させた。更に80gのビスフェノールAをメタノール350gに溶かした溶液を上記フラスコに攪拌しながら加えた。5分間攪拌を続けた後、6質量%ナフチン酸コバルトミネラルスピット溶液3mLを注射器で加え、5分間攪拌を続けた。続いてベンゾイルパーオキシサイト溶液375gにトルエン1125gを加えて、ベンゾイルパーオキシサイト濃度が10質量%になるように希釈した溶液を滴下ポートに入れ、上記フラスコに2時間かけて滴下していった。滴下終了後、更に2時間加熱及び攪拌を続け、低分子

量化ポリフェニレンエーテルを得た。得られた低分子量化ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は2,800であり、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は1.96個であった。

[0119] <製造例2：低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー1>

製造例1と同様の方法で、メタノールを添加してポリフェニレンエーテルを沈殿させる前の工程まで行い、低分子量・ポリフェニレンエーテルを含む反応液を得た。該反応液の温度を50℃に下げ、水酸化ナトリウム340gをイオン交換水3050gに溶解させた水溶液とテトラブチルアンモニウムヨード31gとを加えて、5分間攪拌した。続いて、塩化ベンジル1070gを加えてから温度50℃で4時間攪拌を続け、低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルを含む反応液を得た。これに多量のメタノールを加え、低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルを沈殿させ、ろ別後、乾燥させて低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー1を得た。

得られた低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー1の数平均分子量は3,000、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.01個であった。

[0120] <製造例3：低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー2>

ビスフェノールAを100g、ビスフェノールAを溶解させるメタノールを440gとし、さらにベンゾイルパーオキシド溶液を425gとする以外は製造例1と同様にして低分子量・ポリフェニレンエーテルを製造し、該低分子量・ポリフェニレンエーテルを用いて製造例2と同様の方法で低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー2を得た。

得られた低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー2の数平均分子量は2,400、1分子当たりの平均フェノール性水酸基数は0.02個であった。

[0121] <製造例4：低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルー3>

ビスフェノールAを130g、ビスフェノールAを溶解させるメタノールを570gとし、さらにベンゾイルパーオキシド溶液を475gとする以外

は製造例 1 と同様にして低分子量・ポリフェニレンエーテルを製造し、該低分子量・ポリフェニレンエーテルを用いて製造例 2 と同様の方法で低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテル 2 を得た。

得られた低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は 1, 500、1 分子当たりの平均フェノール性水酸基数は 0.04 個であった。

[0122] <製造例 5：低分子量・ビニルベンジル化ポリフェニレンエーテル>

塩化ベンジル 1070 g をクロロメチルスチレン 1290 g に変更する以外は製造例 2 と同様の方法で、低分子量・ビニルベンジル化ポリフェニレンエーテルを得た。

得られた低分子量・ビニルベンジル化ポリフェニレンエーテルの数平均分子量は 3, 100、1 分子当たりの平均フェノール性水酸基数は 0.05 個であった。

[0123] <実施例 1～9、比較例 1～6>

表 1 に示す樹脂組成のワニスをつトルエンを用いて混合し、ワニスを調製した。上記ワニスをガラスクロス（旭シェーベル株式会社製、商品名「2116」）に含浸させ、乾燥することにより樹脂含有量 60 質量%のプリプレグを得た。このプリプレグを用いて、前述の方法で硬化時樹脂フロー量を測定した。

[0124] また、上記得られたプリプレグを 2 枚重ね、その上下に厚み 12 μm の銅箔（GTS-MP 箔、古川電気工業株式会社製）を重ね合わせたものを、室温から昇温速度 3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 5 kg/cm^2 の条件で真空プレスを行い、130 $^{\circ}\text{C}$ まで達したら昇温速度 3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 30 kg/cm^2 の条件で真空プレスを行い、200 $^{\circ}\text{C}$ まで達したら温度を 200 $^{\circ}\text{C}$ に保ったまま圧力 30 kg/cm^2 、時間 60 分間の条件で真空プレスを行うことによって両面銅張積層板を得た。次いで、該銅張積層板を 100 mm 角に切り出し、銅箔をエッチングにて除去し、ガラス転移温度、吸水率、及び吸水試験後のはんだ耐熱性を評価するための試料を得た。

- [0125] また、上記で得られたプリプレグを2枚重ね、その上下に厚み $35\mu\text{m}$ の銅箔（GTS-MP箔、古川電気工業株式会社製）を重ね合わせたものを、室温から昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 130°C まで達したら昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 200°C まで達したら温度を 200°C に保ったまま圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、時間60分間の条件で真空プレスを行うことによって両面銅張積層板を作製した。この両面銅張積層板を銅箔剥離強度測定用の試料として用いた。
- [0126] また、上記で得られたプリプレグを16枚重ね、室温から昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 130°C まで達したら昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 200°C まで達したら温度を 200°C に保ったまま圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、時間60分間の条件で真空プレスを行うことによって積層板を作製した。該積層板を、 100mm 角に切り出し、誘電率及び誘電正接の測定用試料とした。
- [0127] 上記のように、プリプレグ、両面銅張積層板（銅箔： $12\mu\text{m}$ 及び $35\mu\text{m}$ の2種）、又は積層板を用い、ガラス転移温度、硬化時の樹脂フロー量、銅箔剥離強度、誘電率、誘電正接、吸水率、及び吸水後のはんだ耐熱性を測定し、表1に示した。
- [0128] 表1に示されるように、実施例1～9においては、いずれも樹脂フロー量が0.3%以上と大きく、誘電正接が0.005以下と小さく、ガラス転移温度も 170°C 以上と高い。実施例1～9の積層板は、銅箔剥離強度が高く、耐吸水性が良好で、更にはんだ耐熱性にも優れるものであった。
- [0129] 一方、比較例1～6は、樹脂フロー量、誘電正接、ガラス転移温度、銅箔剥離強度、耐吸水性、及びはんだ耐熱性の少なくとも何れかが劣るものであった。末端を官能化していないポリフェニレンエーテルと低分子量・ポリフェニレンエーテルとの混合物を用いた比較例1においては、ガラス転移温度が低く、誘電正接が高く、耐吸水性及びはんだ耐熱性が悪かった。未官能化

ポリフェニレンエーテルを用いた比較例2においては、成形性が悪く、積層板にかすれが生じてしまった。この例では、評価に十分耐える積層板が得られなかったため、他の項目は評価できなかった。未官能化ポリフェニレンエーテルを用い、トリアシルイソシアヌレートを多く用いた比較例3においては、誘電正接が高く、銅箔剥離強度が小さかった。未官能化ポリフェニレンエーテルと低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテルとを50:50(質量比)の割合で混合した比較例4においては、ガラス転移温度が低く、銅箔剥離強度及びはんだ耐熱性が悪かった。未官能化ポリフェニレンエーテルと低分子量・ビニルベンジル化ポリフェニレンエーテルとを、46:54(質量比)の混合比で用いた比較例5においては、銅箔剥離強度が低く、はんだ耐熱性が悪かった。低分子量・ビニルベンジル化ポリフェニレンエーテルを用いた比較例6においては、銅箔剥離強度が小さく、はんだ耐熱性が悪かった。

[0130] [参考例]

なお、以下に、本開示におけるベンジル化ポリフェニレンエーテルについての参考例を記載する。本参考例における数平均分子量は下記方法にてGPC測定を行った値である。

[GPC測定]

カラムにShodex GPC K-806L×3、溶離液に40℃のクロロホルム、検出器にRI(屈折率計)を使用して測定し、同条件で測定した標準ポリスチレン試料の分子量と溶出時間との関係式から数平均分子量を算出した。

[ベンジル化ポリフェニレンエーテルの溶解性の評価試験]

ベンジル化ポリフェニレンエーテル8.1g、TAIC3.5g、スチレン系エラストマー0.24g、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.70gを混合して硬化性樹脂組成物(C1)を調製する。C1のベンジル化ポリフェニレンエーテルとTAICとの組成比は、[ベンジル化ポリフェニレンエーテル]/[TAIC]=69.8/30.2[質量比]で

ある。C 1 をトルエン 7.8 g と混合し、室温（23℃）で攪拌する。6 時間攪拌した後、ベンジル化ポリフェニレンエーテルが溶解した場合は「合格」、溶解しなかった場合は「不合格」として表 2 に記載した。

[0131] [参考例 1 A]

90℃に加温されたオイルバスに 1 L のフラスコを設置し、フラスコ内部に毎分 3 ml で窒素ガスを導入した。以降、操作は常に窒素ガス気流下で行った。ここにポリフェニレンエーテル 100 g、トルエン 300 g を入れ、攪拌溶解させた。さらに 8 g のビスフェノール A をメタノール 35 g に溶かした溶液を上記フラスコに攪拌しながら加えた。5 時間攪拌を続けた後、6 質量%ナフテン酸コバルトミネラルスピリット溶液 0.3 ml を注射器で加え、5 時間攪拌を続けた。続いてベンゾイルパーオキサイド溶液 37.5 g にトルエン 112.5 g を加えて、ベンゾイルパーオキサイド濃度が 10 質量%になるように希釈した溶液を滴下ロートに入れ、上記フラスコに 2 時間かけて滴下していった。滴下終了後、さらに 2 時間加熱、攪拌を続け反応液（R 1）を得た。R 1 の 5 ml を採取し、100 ml のメタノールに攪拌しながら加えると褐色固形の沈殿物が得られたので、これをろ別し、乾燥させるとベンジル化ポリフェニレンエーテル（P 1）が得られた。P 1 を分析した結果、数平均分子量は 2,500、1 分子当たりのフェノール性水酸基個数は 1.9 個であった。

[0132] R 1 の温度を 50℃に下げ、水酸化ナトリウム 34 g をイオン交換水 305 g に溶解させた水溶液とテトラブチルアンモニウムヨード 3.1 g とを加えて、5 時間攪拌した。続いて塩化ベンジル 107 g を加えてから温度 50℃で 4 時間攪拌を続け、反応液（R 2）を得た。R 2 の 5 ml を採取し、100 ml のメタノールに攪拌しながら加えると褐色固形の沈殿物が得られたので、これをろ別、乾燥させてベンジル化ポリフェニレンエーテル（P 2）を得た。P 2 を分析した結果、数平均分子量は 3,000、1 分子当たりのフェノール性水酸基個数は 0.01 個であった。P 2 の溶解性の評価試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0133] [参考例 2 A]

塩化ベンジルの量を 53.5 g にした他は、参考例 1 A と同様に行い、ベンジル化ポリフェニレンエーテル (P 3) を得た。P 3 を分析した結果、数平均分子量は 2,800、1 分子当たりのフェノール性水酸基個数は 0.02 個であった。P 3 の溶解性の評価試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0134] [参考例 3 A]

塩化ベンジルの量を 26.8 g にした他は、参考例 1 A と同様に行い、ベンジル化ポリフェニレンエーテル (P 4) を得た。P 4 を分析した結果、数平均分子量は 2,700、1 分子当たりのフェノール性水酸基個数は 0.13 個であった。P 4 の溶解性の評価試験を行った。結果を表 2 に示す。

[0135] [参考例 4 A]

90℃に加温されたオイルバスに 1 L のフラスコを設置し、フラスコ内部に毎分 3 ml で窒素ガスを導入した。以降、操作は常に窒素ガスの気流下で行った。ここにポリフェニレンエーテル 100 g、トルエン 300 g、2,6-キシレノール 1.0 g を入れ、攪拌溶解させた。5 分間攪拌を続けた後、6 質量%ナフテン酸コバルトミネラルスピリット溶液 0.3 ml を注射器で加え、5 分間攪拌を続けた。続いてベンゾイルパーオキサイド溶液 7.5 g にトルエン 22.5 g を加えて濃度 10 質量%に希釈した溶液を滴下ロートに入れ、上記フラスコに 2 時間かけて滴下していった。滴下終了後、さらに 2 時間加熱、攪拌を続けて反応液 (R 3) を得た。R 3 にクレゾール・ノボラック骨格フェノール樹脂 8.0 g をブタノール 48 g に溶解させた溶液を加えて 5 分間攪拌を続けた後、ベンゾイルパーオキサイド溶液 25 g にトルエン 75 g を加えて濃度 10 質量%に希釈した溶液を滴下ロートに入れ、上記フラスコに 2 時間かけて滴下していった。滴下終了後、さらに 2 時間加熱、攪拌を続けた。上記反応液の温度を 50℃に下げ、水酸化ナトリウム 34 g をイオン交換水 305 g に溶解させた水溶液とテトラブチルアンモニウムヨード 3.1 g とを加えて、5 分間攪拌した。続いて塩化ベンジル 107 g を加えて温度 50℃で 4 時間攪拌を続け、反応液 (R 3) を得た。R 3

の5 mlを採取し、100 mlのメタノールに攪拌しながら加えると褐色固形の沈殿物が得られたので、これをろ別し、乾燥させるとベンジル化ポリフェニレンエーテル(P5)が得られた。P5を分析した結果、数平均分子量は3,600、1分子当たりのフェノール性水酸基個数は0.07個であった。P5の溶解性の評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0136] [参考例5A]

テトラブチルアンモニウムヨードを用いない他は参考例1Aと同様に行い、ベンジル化ポリフェニレンエーテル(P6)を得た。P6を分析した結果、数平均分子量は3,000、1分子当たりのフェノール性水酸基個数は0.22個であった。溶解性の評価試験の結果を表2に示す。

[0137] [参考例6A]

クレゾール・ノボラック骨格フェノール樹脂のブタノール溶液に代わり、2,6-キシレノール1.0gを用いた他は参考例4Aと同様に行い、ベンジル化ポリフェニレンエーテル(P7)を得た。P7を分析した結果、数平均分子量は7,300、1分子当たりのフェノール性水酸基個数は0.01個であった。溶解性の評価試験の結果を表2に示す。

[0138] [参考例1B]

塩化ベンジルの量を5.4gにした他は参考例1Aと同様に行い、ベンジル化ポリフェニレンエーテル(P8)を得た。P8を分析した結果、数平均分子量は2,800、1分子当たりのフェノール性水酸基個数は1.1個であった。硬化反応性の評価試験を行った結果、組成物は柔らかく未反応のTAICが表面に残存していた。溶解性の評価結果を表3に示す。

[0139] [参考例2B]

塩化ベンジルの量を13.4gにした他は参考例1Aと同様に行ない、ベンジル化ポリフェニレンエーテル(P9)を得た。P9を分析した結果、数平均分子量は2,900、1分子当たりのフェノール性水酸基個数は0.8個であった。溶解性の評価結果を表3に示す。

[0140] [参考例3B]

参考例 4 A と同様の方法で得られた R 3 に、水酸化ナトリウム 3 4 g をイオン交換水 3 0 5 g に溶解させた水溶液とテトラブチルアンモニウムヨード 3 . 1 g とを加えて、5 分間攪拌した。続いて塩化ベンジル 1 0 7 g を加えて温度 5 0 °C で 4 時間攪拌を続けベンジル化ポリフェニレンエーテル (P 1 0) を得た。P 1 0 を分析した結果、数平均分子量は 1 2 , 0 0 0 、1 分子当たりのフェノール性水酸基個数は 0 . 0 1 個であった。上記溶解性の評価試験を行った結果、P 1 0 は完全に溶解せず、不溶分が見られた。

[0141]

[表1]

組成 (質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリフェニレンエーテル (Mn19,000)	25.1	29.3	33.5	37.7	39.8	37.7	37.7			33.5	41.9	39.0	21.0	19.3	
低分子量ポリフェニレンエーテル (Mn2,800)										8.4					
低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテル-1 (Mn3,000)	16.8	12.6	8.4	4.2	2.1								21.0		
低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテル-2 (Mn2,400)								4.2							
低分子量・ベンジル化ポリフェニレンエーテル-3 (Mn1500)									4.2						
低分子量・ビニルベンジル化ポリフェニレンエーテル (Mn3,100)						4.2	4.2							22.6	41.9
低分子量・メタクリル化ポリフェニレンエーテル (Mn1,050)															
1分子当たりフェノール性水酸基の平均数 (個)	0.35	0.50	0.71	1.08	1.38	1.08	1.08	0.98	0.76	1.94	1.84	1.84	0.25	0.22	0
トリアリルイソシアヌレート	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	35.0	19.0	19.0	19.0
スチレン系エラストマー	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	3.0	2.6	2.6	2.6
シリカ	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
デカプロモジフェニルエタン	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	19.0	15.2	15.2	15.2
α, α' -ビス(4-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	4.0	1.3	1.3	1.3
硬化時樹脂フロー量 (質量%)	5.6	4	3.1	2.1	1.1	2.4	2.1	2.9	4.1	4.2	0.2	4.00	9.0	10.2	13.2
ガラス転移温度 (°C)	175	183	190	198	203	195	210	202	180	166	-	175	160	178	198
誘電正接	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.009	-	0.012	0.002	0.003	0.003
誘電率	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7	3.6	3.6	3.7	-	3.8	3.6	3.6	3.6
銅箔剥離強度 (N/mm)	1.41	1.49	1.55	1.61	1.66	1.35	1.3	1.46	1.41	1.70	-	1.18	1.15	0.81	0.70
吸水率 (wt%)	0.24	0.23	0.2	0.19	0.14	0.29	0.3	0.19	0.22	0.39	-	0.54	0.34	0.34	0.39
はんだ耐熱	288°C	288°C	288°C	288°C	288°C	288°C	288°C	288°C	288°C	不合格	-	288°C	260°C	260°C	260°C

表 1

[表2]

表 2

		参考例 1 A	参考例 2 A	参考例 3 A	参考例 4 A		参考例 5 A	参考例 6 A	
	添加したフェノール 質量部 (対 PPE100質量部)	ビスフェ ノールA 8	ビスフェ ノールA 8	ビスフェ ノールA 8	2,6キシレ ノール 1	クレゾール ノボラック骨格 8	ビスフェ ノールA 8	2,6キシレ ノール 1	2,6キシレ ノール 1
ベンジル化 ポリフェニレン エーテルの合成	テトラブチルアンモニウムヨード 質量部 (対 PPE100質量部)	3.1	3.1	3.1	1	3.1	0	3.1	
	塩化ベンジル	107	53.5	26.8		107	107	107	
	質量部 (対 PPE100質量部)								
	ポリマー	P2	P3	P4		P5	P6	P7	
合成ポリマー の解析	数平均分子量	3,000	2,800	2,700		3,600	3,000	7,300	
	OH基数/1分子鎖	0.01	0.02	0.13		0.07	0.22	0.01	
	溶解性	合格	合格	合格		合格	合格	合格	

[表3]

表3		参考例1B	参考例2B	参考例3B
ベンジル化 ポリフェニレン エーテルの合成	添加したフェノール 質量部 (対PPE100質量部)	ビスフェノールA 8	ビスフェノールA 8	2,6キシレノール 1
	テトラブチルアンモニウムヨージド 質量部 (対PPE100質量部)	3.1	3.1	3.1
	塩化ベンジル 質量部 (対PPE100質量部)	5.4	13.4	107
	ポリマー	P8	P9	P10
合成ポリマー の解析	数平均分子量	2,800	2,900	12,000
	OH基数/1分子鎖	1.1	0.8	0.01
	溶解性	合格	合格	不合格

[0144] 本発明の態様の例を上記したが、本発明はこれらの態様に限定されず、特許請求の範囲の精神及び範囲の中で種々の改変が可能であることが理解されよう。

請求の範囲

[請求項1]

ポリフェニレンエーテルを含む硬化性樹脂組成物であって、

前記ポリフェニレンエーテル1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が0.3個以上であり、

前記硬化性樹脂組成物の下記条件で測定される硬化時樹脂フロー量が0.3%以上15%以下であり、

前記硬化性樹脂組成物から下記条件で作製された誘電正接測定用試料が、1GHzでの誘電正接：0.005以下を有し、

前記硬化性樹脂組成物から下記条件で作製されたガラス転移温度測定用試料が、ガラス転移温度：170℃以上、を有し、

前記硬化時樹脂フロー量は、前記硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるよう、IPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなる150mm角のプリプレグを2枚重ねて積層板前駆体を得て、前記積層板前駆体を下記条件（a）にて成形し、流れ出した樹脂部を取り除いて積層板を作製したときにおける、前記積層板の質量（g）、及び前記積層板前駆体の質量（g）から、下記式：硬化時樹脂フロー量（%）＝（積層板前駆体の質量（g）－積層板の質量（g））／積層板前駆体の質量（g）×100に従って算出される値であり、

前記誘電正接測定用試料は、前記硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなるプリプレグを16枚重ね、下記条件（a）にて成形されており、

前記ガラス転移温度測定用試料は、前記硬化性樹脂組成物が樹脂含量60±2質量%となるようIPC Style 2116規格ガラスクロスに含浸されてなるプリプレグを2枚重ね、下記条件（a）にて成形されている、
硬化性樹脂組成物。

条件 (a)

室温から昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $5\text{ kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 130°C まで達したら昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら圧力 $30\text{ kg}/\text{cm}^2$ の条件で真空プレスを行い、 200°C まで達したら温度を 200°C に保ったまま圧力 $30\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、時間 60 分間の条件で真空プレスを行う。

[請求項2] 前記ポリフェニレンエーテルが、(A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が $1,000$ 以上 $8,000$ 以下であるポリフェニレンエーテル成分を、ポリフェニレンエーテル全量に対して 1 質量%以上 40 質量%以下の量で含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記ポリフェニレンエーテルが、
(A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が $1,000$ 以上 $8,000$ 以下であるポリフェニレンエーテル成分、及び

(A-2) 数平均分子量が $8,000$ を超えるポリフェニレンエーテル成分、
を含み、前記 (A-1) と前記 (A-2) との合計質量 100 質量%を基準として、前記 (A-1) の含有量が 1 質量%以上 40 質量%未満であり、かつ前記 (A-2) の含有量が 60 質量%超 99 質量%以下である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記 (A-1) 1分子当たりの平均フェノール性水酸基数が 0.5 個未満であり、かつ数平均分子量が $1,000$ 以上 $8,000$ 以下であるポリフェニレンエーテル成分が、ポリフェニレンエーテルの分子末端の少なくとも1個のフェノール性水酸基がベンジル基に置換された構造を有するベンジル化ポリフェニレンエーテルである、請求項2又は3に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記ポリフェニレンエーテル (A) と、分子内に2個以上のビニル

基を持つモノマー（Ｂ）と、反応開始剤（Ｃ）とを含み、前記ポリフェニレンエーテル（Ａ）と前記モノマー（Ｂ）との合計１００質量部に対して、前記モノマー（Ｂ）の含有量が１０質量部以上７０質量部以下であり、かつ前記反応開始剤（Ｃ）の含有量が１質量部以上１０質量部以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項６] 前記モノマー（Ｂ）がトリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）である、請求項５に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項７] 更に難燃剤を含む、請求項５又は６に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項８] 請求項１～７のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物と基材とを含む、プリント配線板用プリプレグ。

[請求項９] 請求項１～７のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物と基材とを含む、プリント配線板。