

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、積層板、および半導体基板

技術分野

- [0001] 本発明は、硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、積層板、および半導体基板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・電子部品に好適に使用される。
- [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きている。
- [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、プリント配線板を構成する誘電体中を流れる信号の減衰率は誘電正接（ $\tan \delta$ ）に比例することから、低誘電材料のニーズはますます高まっている。また、信号の減衰はそのまま発熱となり温度上昇を引き起こすことから、プリント配線板として誘電正接0.005以下が求められている（非特許文献1、2）。しかしながら、エポキシ樹脂はフェノールやアミンを硬化剤とした場合、その反応機構に由来して、硬化反応時に水酸基を生成するため吸水特性や電気特性が悪化しやすい。
- [0004] この現状を鑑み、近年ではマレイミド樹脂やポリフェニレンエーテルが高周波領域でのプリント配線板材料として検討されている。マレイミド樹脂それ自体は架橋密度の高さから耐熱性が高いという特徴を有するが、一方で吸水しやすく、吸水により特性が悪化しやすいという課題がある（特許文献1）。また、特許文献2には、両末端に特定のビニル基を有するポリフェニレンエーテルオリゴマーが開示されているが、誘電特性が十分であるとはい

難い。特許文献3には、石油樹脂変性したフェノール樹脂が開示されているが、誘電特性に更なる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平04-178358号公報

特許文献2：国際公開第2005/73264号

特許文献3：日本国特開2020-111712号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：2021エレクトロニクス実装ニューマテリアル便覧

非特許文献2：マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集（2010年20巻p. 239-242）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の点を鑑みてなされたものであり、誘電特性に優れる硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物およびこれらの硬化物を提供することを目的とするものである。

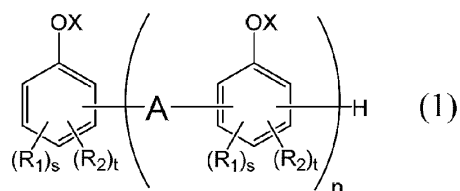
課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明は、下記[1]～[14]に関する。なお、本発明において「（数値1）～（数値2）」は上下限值を含むことを示す。

[1]

下記式（1）で表される硬化性樹脂。

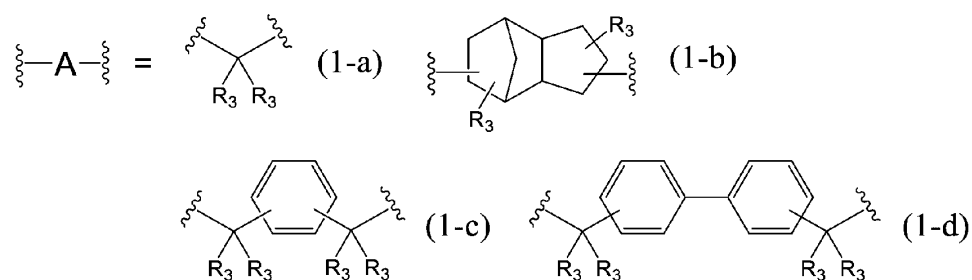
[0009] [化1]



[0010] 式（1）中、Aは下記式（1-a）～（1-d）のいずれかを表す。複数

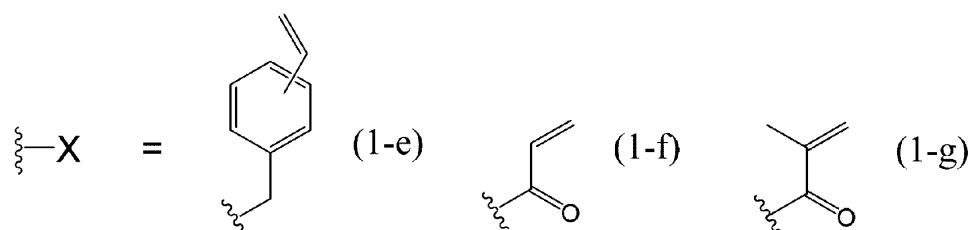
存在するXはそれぞれ独立して、下記式(1-e)～(1-g)のいずれかを表す。複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、C9系石油樹脂から水素原子を一つ除いた残基を表す。複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基、またはヒドロキシ基を表す。複数存在するs、tはそれぞれ独立して、0～3の整数であって、同一の芳香環に結合する R_1 の数であるsと R_2 の数であるtの合計は0～3の整数である。sの平均値 s_{ave} は、 $0 < s_{ave} \leq 3$ であり、tの平均値 t_{ave} は、 $0 \leq t_{ave} \leq 2$ である。nは繰り返し数であり、nの平均値 n_{ave} は、 $0.1 \leq n_{ave} \leq 5$ である。

[0011] [化2]



[0012] 式(1-a)～(1-d)中、複数存在する R_3 はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～10の炭化水素基を表す。波線は、式(1)中の芳香環への結合部位を表す。

[0013] [化3]

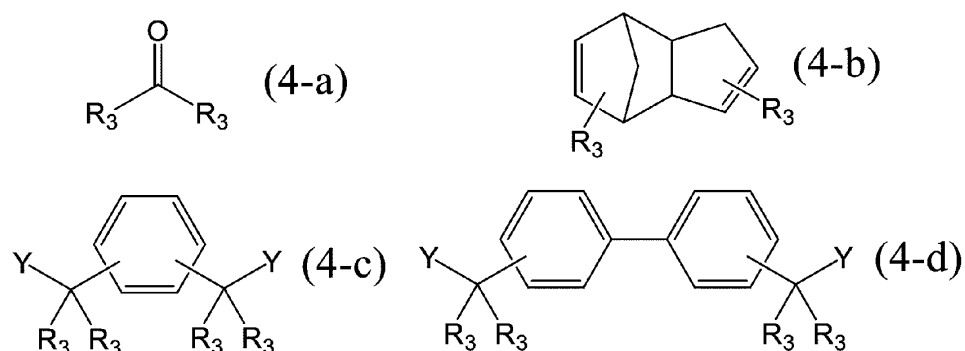


[0014] 式(1-e)～(1-g)中、波線は、式(1)中の酸素原子への結合部位を表す。

[2]

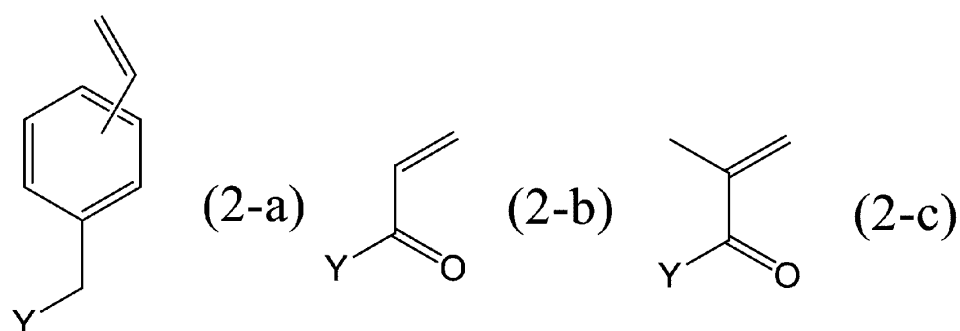
フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)を含有するフェノール樹脂(P3)と下記式(4-a)～(4-d)で表される化合物のいずれかとを反応して得られるフェノール樹脂と、下記式(2-a)～(2-c)のいずれかで表される化合物を反応して得られる硬化性樹脂。

[0015] [化4]



[0016] 式(4-a)～(4-d)中、複数存在する R_3 はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～10の炭化水素基を表す。複数存在する Y はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[0017] [化5]

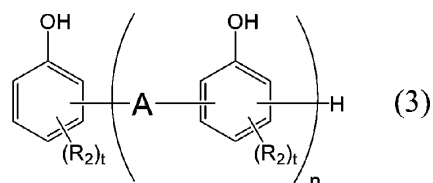


[0018] 式(2-a)～(2-c)中、複数存在する Y はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[3]

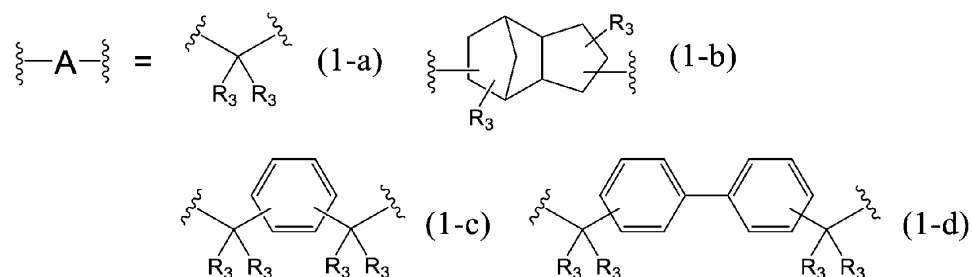
下記式（３）で表される多価ヒドロキシ樹脂と二重結合を有するＣ９系石油樹脂（Ｐ１）とを反応して得られるフェノール樹脂と、下記式（２－ａ）～（２－ｃ）のいずれかで表される化合物とを反応して得られる硬化性樹脂。

[0019] [化6]



[0020] 式（３）中、Ａは下記式（１－ａ）～（１－ｄ）のいずれかを表す。複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基、炭素数１～６のアルコキシ基、アミノ基、またはヒドロキシ基を表す。複数存在する t はそれぞれ独立して、０～３の整数である。 t の平均値 t_{ave} は、 $0 \leq t_{ave} \leq 2$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は、 $0.1 \leq n_{ave} \leq 5$ である。

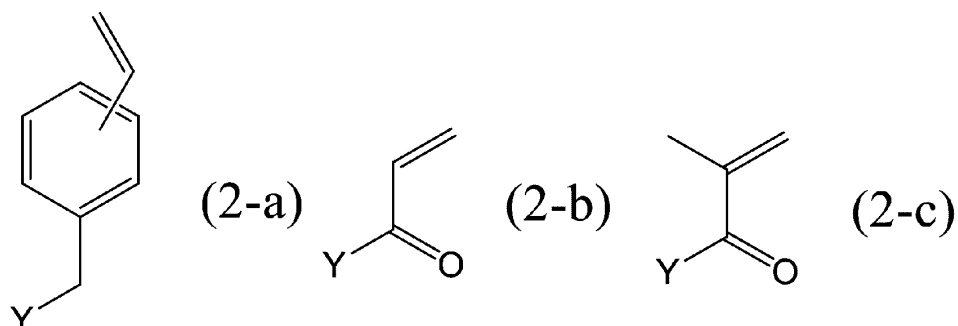
[0021] [化7]



[0022] 式（１－ａ）～（１－ｄ）中、複数存在する R_3 はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数１～１０の炭化水素基を表す。波線は、式（３）中の芳香環への結合部位を表す。

[0023]

[化8]



[0024] 式(2-a)～(2-c)中、複数存在するYはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[4]

前項[1]から[3]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂を含む硬化性樹脂組成物。

[5]

さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂を含む前項[4]に記載の硬化性樹脂組成物。

[6]

さらに、マレイミド樹脂を含む前項[4]または[5]に記載の硬化性樹脂組成物。

[7]

さらに、ポリオレフィン樹脂またはポリスチレン樹脂を含む前項[4]から[6]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[8]

さらに、無機充填材を含む前項[4]から[7]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[9]

さらに、硬化促進剤を含む前項[4]から[8]のいずれか一項に記載の

硬化性樹脂組成物。

[1 0]

さらに、重合開始剤を含む前項 [4] から [9] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[1 1]

前項 [4] から [1 0] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[1 2]

前項 [4] から [1 0] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を用いてなるプリプレグ。

[1 3]

前項 [4] から [1 0] のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる積層板。

[1 4]

前項 [1 3] に記載の積層板を含む半導体基板。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、誘電特性に優れる硬化性樹脂、硬化性樹脂組成物、及びこれらの硬化物、絶縁層、プリント配線基板、半導体装置を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]合成例 1 の G P C チャートを示す。

[図2]合成例 1 の ^1H -NMR チャートを示す。

[図3]実施例 1 の G P C チャートを示す。

[図4]実施例 1 の ^1H -NMR チャートを示す。

[図5]実施例 2 の G P C チャートを示す。

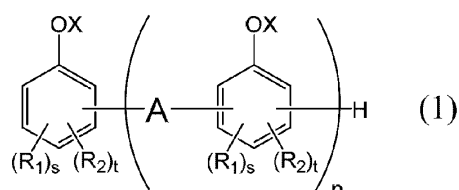
[図6]実施例 2 の ^1H -NMR チャートを示す。

[図7]実施例 2 の I R チャートを示す。

発明を実施するための形態

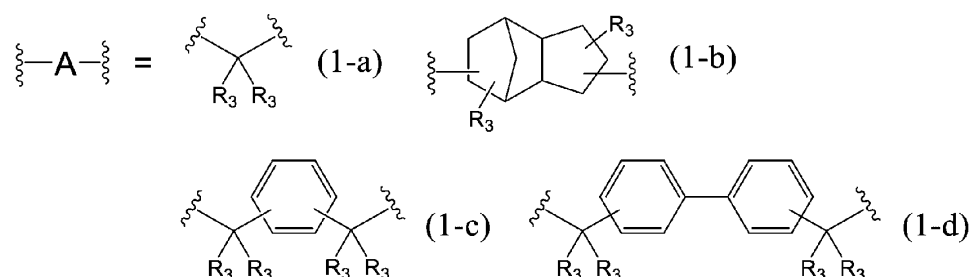
[0027] 本実施形態の硬化性樹脂は、下記式（１）で表される。

[0028] [化9]



[0029] 式（１）中、Aは下記式（１－a）～（１－d）のいずれかを表す。複数存在するXはそれぞれ独立して、下記式（１－e）～（１－g）のいずれかを表す。複数存在するR₁はそれぞれ独立して、C₉系石油樹脂から水素原子を一つ除いた残基を表す。複数存在するR₂はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基、炭素数１～６のアルコキシ基、アミノ基、またはヒドロキシ基を表す。複数存在するs、tはそれぞれ独立して、０～３の整数であって、同一の芳香環に結合するR₁の数であるsとR₂の数であるtの合計は０～３の整数である。sの平均値s_{ave}は、０＜s_{ave}≤３であり、tの平均値t_{ave}は、０≤t_{ave}≤２である。nは繰り返し数であり、nの平均値n_{ave}は０．１≤n_{ave}≤５である。

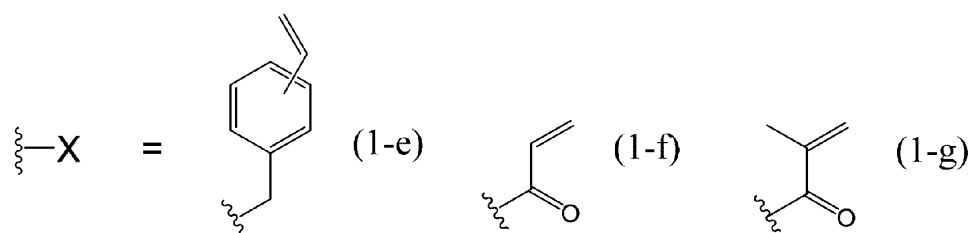
[0030] [化10]



[0031] 式（１－a）～（１－d）中、複数存在するR₃はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数１～１０の炭化水素基を表す。波線は、式（１）中の芳香環への結合部位を表す。

[0032]

[化11]



[0033] 式(1-e)～(1-g)中、波線は、式(1)中の酸素原子への結合部位を表す。

[0034] 前記C9系石油樹脂とは、石油ナフサを熱分解して得られるC9留分(スチレン、ビニルトルエン、インデン、 α -メチルスチレン、ジシクロペンタジエン等)を重合して得られる樹脂(C9系石油樹脂)を指す。

[0035] 工業的に入手可能なC9系石油樹脂としては、丸善石油化学社製C9系石油樹脂、ENEOS株式会社製T-REZ RD-104、T-REZ PR802、ネオポリマーL-90、ネオポリマー120、ネオポリマー130、ネオポリマー140、ネオポリマー150、ネオポリマー160、ネオポリマー170S、ネオポリマーM-1、ネオポリマーS、ネオポリマーS100、ネオポリマー120S、ネオポリマー130S、ネオポリマー120P、ネオポリマーE-100、ネオポリマーE-130、ネオレジンEP-140、東ソー社製ペトロタック60、ペトロタック70、ペトロタック90、ペトロタック90V、ペトロタック90HS、ペトロタック100V、ペトコールLX、ペトコール120、ペトコール130、ペトコール140、NEVILLE CHEMICAL社製NP-10、NP-25、NEVPENE9545、NEVEX045、NEVCHEM100、NEVCHEM110、NEVCHEM120、NEVCHEM130、NEVCHEM140、NEVCHEM150、NEVCHEM200、NEVCHEM220、NEVCHEM240、NEVCHEM250、NEVCHEM300、NEVCHEM320、NEVCHEM340、NEVPENE9500、NEVPENE9510、NEVPENE9510-N、NEVP

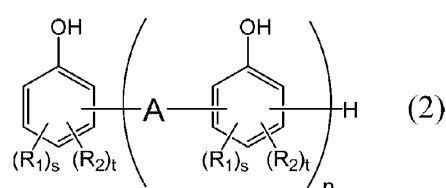
ENE9511等が挙げられるがこの限りではない。C9系石油樹脂は、骨格中に低極性なアルキル基の影響で吸水率が下がることから、長期での誘電特性を向上させることができる。

- [0036] 本実施形態の上記式(1)で表される硬化性樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、検出器:RI)により求めることができ、300~10,000であることが好ましく、さらに好ましくは500~5,000、特に好ましくは750~3,000である。
- [0037] 前記式(1)中の n の平均値 n_{ave} の値はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、検出器:RI)または $^1\text{H-NMR}$ の測定により求めることができる。 n は $0 \leq n \leq 20$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0 < n < 10$ である。 n の平均値 n_{ave} は、 $0.1 \leq n_{ave} \leq 5$ であり、好ましくは $0.5 \leq n_{ave} \leq 5$ 、さらに好ましくは $1 \leq n_{ave} \leq 3$ である。 n_{ave} が5よりも大きい場合は溶剤への溶解性および流動性が乏しく、成型が困難になる。 n_{ave} が0.1よりも小さい場合は硬化物の架橋密度が低くなることから、十分な耐熱性が発揮されない。
- [0038] 前記式(1)中、 s の平均値は後述の式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂と二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)の仕込み比、あるいはフェノール樹脂(P3)中のフェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)の仕込み比から算出することができる。 s は $0 < s \leq 3$ であることが好ましい。 s の平均値 s_{ave} は、 $0 < s_{ave} \leq 3$ であることが好ましく、 $0.1 \leq s_{ave} \leq 2$ であることがさらに好ましく、 $0.3 \leq s_{ave} \leq 1.5$ であることが特に好ましい。 t は $0 \leq t \leq 2$ であることが好ましい。 t の平均値 t_{ave} は、 $0 \leq t_{ave} \leq 2$ であることが好ましく、 $0 \leq t_{ave} \leq 1.5$ であることがさらに好ましく、 $0 \leq t_{ave} \leq 1$ であることが特に好ましい。ただし、同一の芳香環に結合する R_1 の数である s と R_2 の数である t の合計は0~3の整数である。 s_{ave} が0である場合は、誘電特性などの性質が改良されないままの状態であり、3より多い場合は、官能基密度が低くなりすぎて硬化性が低下する傾向がある。また、 t_{ave} が2より多い場合は官能基密度が低くなり、硬化

性が低下する傾向がある。

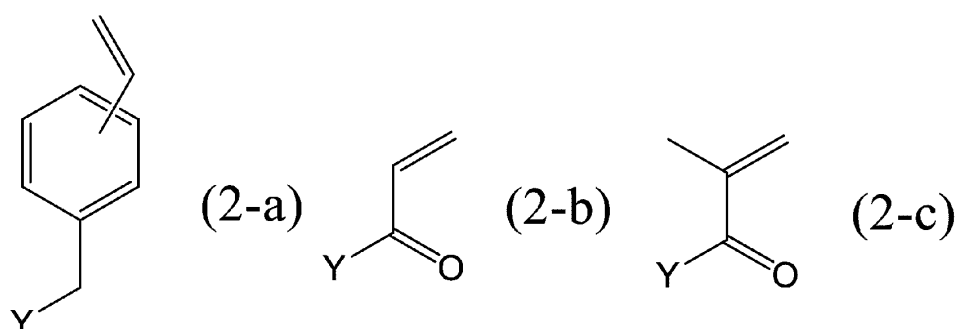
[0039] 前記式(1)で表される硬化性樹脂は、下記式(2)で表されるフェノール樹脂から誘導される。具体的には、前記式(1)で表される硬化性樹脂は、前記式(2)で表されるフェノール樹脂を下記式(2-a)、下記式(2-b)、または下記式(2-c)のいずれかで表される化合物と反応させることにより得ることができる。

[0040] [化12]



[0041] 式(2)中、 R_1 、 R_2 、 n 、 s 、 t は前記式(1)と同じ意味を示す。

[0042] [化13]



[0043] 式(2-a)～(2-c)中、 Y は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[0044] 前記式(1)で表される硬化性樹脂の製造方法は特に限定されないが、例えば、反応容器に前記式(2)で表されるフェノール樹脂、前記式(2-a)～(2-c)表される化合物のいずれか、塩基性触媒、溶剤を一括装入し、そのまま所定の温度で脱ハロゲン化水素反応させるか、又は、多価ヒドロキシ樹脂と触媒を装入し、所定の温度に保ちつつ、前記式(2-a)～(2

～c) で表される化合物のいずれかを滴下させながら反応させる方法が一般的である。この際、滴下時間は通常、1～10時間である。

[0045] 前記式(1)で表される硬化性樹脂の製造において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、4-メチルテトラヒドロピランなどのエーテル類、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。

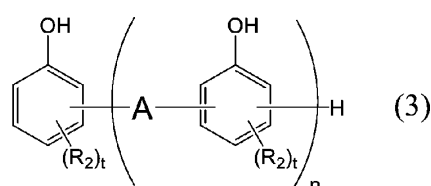
[0046] 前記式(1)で表される硬化性樹脂の製造において使用する触媒は特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の塩基性触媒が挙げられる。完全に脱ハロゲン化水素反応を進行させるのは困難であることから、非プロトン性極性溶剤を基質に対して大過剰に用いてもよいし、脱ハロゲン化水素反応は2回もしくは3回以上の複数回繰り返し行ってもよい。例えば有機溶媒中で塩基触媒存在下、前記式(1)で表される硬化性樹脂の脱ハロゲン化水素反応を実施し得られた溶液を水洗後、再び反応容器に戻して、塩基触媒を加えて再度反応させてもよい。こうすることで脱ハロゲン化水素化反応の進行度を高めることができる。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。反応後、溶媒を使用した場合は、必要により、触媒成分を取り除いた後、溶媒を留去させて本実施形態に使用する樹脂を得ることができる。

[0047] 前記式(1)で表される硬化性樹脂は公知の手法を用いて精製することもできる。精製方法は特に限定されないが、分液水洗、貧溶媒を用いた再沈殿

などが挙げられる。精製工程を加えることで、原料由来のフェノール性水酸基や反応時に精製するアルコール性水酸基などを除去することができ、誘電特性を向上させることができる。

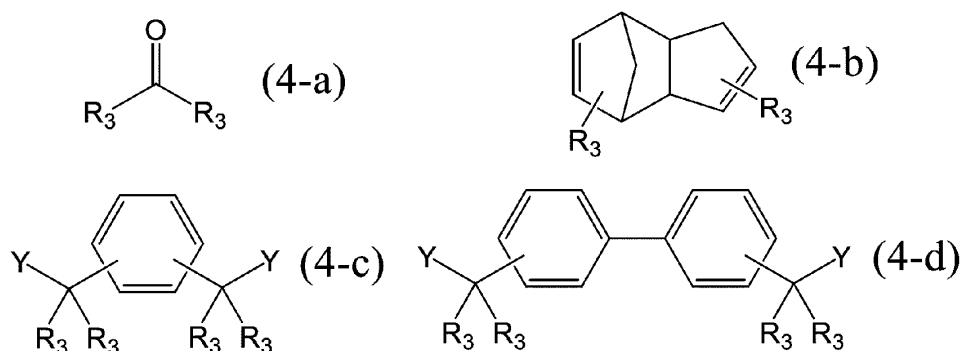
[0048] 続いて、前記式(2)で表されるフェノール樹脂の製造方法について説明する。前記式(2)で表されるフェノール樹脂の製造方法は特に限定されないが、下記式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂と二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)とを付加反応させることにより得られる方法が挙げられる。また、別の方法として、フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)を含有するフェノール樹脂(P3)と下記式(4-a)～(4-d)で表される化合物のいずれかとを反応させることにより得られる方法が挙げられる。

[0049] [化14]



[0050] 式(3)中、A、 R_2 、 n 、 t は前記式(1)と同じ意味を示す。

[0051] [化15]



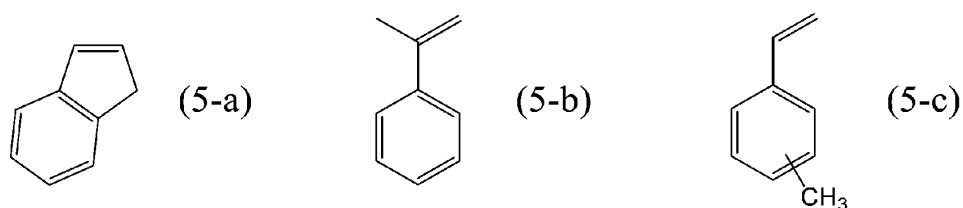
[0052] 式(4-a)～(4-d)中、 R_3 は前記式(1-a)～(1-d)と同じ意味を表す。Yは前記式(2-a)と同じ意味を示す。

[0053] 前記式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂は、分子内に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。

[0054] [二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)]

二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)は下記式(5-a)～(5-c)で表される化合物の少なくとも1種類を酸性触媒存在下、カチオン重合させることで得ることができる。

[0055] [化16]



[0056] 二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)の数平均分子量は、200～10,000であることが好ましく、さらに好ましくは300～5,000、更に好ましくは500～3,000である。

[0057] [フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)]

フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)は特に限定されないが、二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)と多価ヒドロキシ化合物を反応させることで得ることができる。フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)の具体例としては、ENEOS株式会社製ネオポリマーE-100、ネオポリマーE-130等が挙げられる。フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)の数平均分子量としては、通常200～5,000、好ましくは300～3,000、更に好ましくは500～1,000で

ある。

[0058] [フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)を含有するフェノール樹脂(P3)]

フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)を含有するフェノール樹脂(P3)は、フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)を必須成分として含有するフェノール樹脂であって、その他のフェノール類をさらに含んでも構わない。組み合わせることができるその他のフェノール類は、フェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないが、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、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及びジヒドロキシナフタレン等の単官能フェノール化合物、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD及びビスフェノールI等)、それらフェノール化合物の各種アルデヒド(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及びシンナムアルデヒド等)との重縮合物などが例示できる。

[0059] 前記式(2)で表されるフェノール樹脂の製造に当たっては、必要に応じて酸性あるいは塩基性触媒存在下、溶剤を用いることができる。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、4-メチルテトラヒドロピランなどのエーテル類、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。

[0060] 前記式(2)で表されるフェノール樹脂の製造に用いられる触媒は特に限定されないが、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類；シュウ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸等の有機酸類；タングステン酸等のヘテロポリ酸、活性白土、無機酸、塩化第二錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄等、その他酸性を示す有機、無機酸塩類、等の公知の酸性触媒、あるいは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシド等が挙げられる。またアミン系の触媒を使用することもでき、トリエチルアミン、エタノールアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン等が挙げられる。特にアミン系の触媒を使用する場合は溶媒として兼用することもできる。これら触媒は、単独でも2種以上を併用してもよい。触媒の使用量は前記式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂またはフェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂構造を含む重合体(P2)に対し、通常0.001~10倍モル、好ましくは0.01~2倍モルの範囲である。なお、触媒を溶媒として使用する場合は、前記式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂またはフェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂構造を含む重合体(P2)に対し、10~200質量%程度添加することが好ましい。

[0061] 本実施形態の硬化性樹脂は硬化性樹脂組成物として使用することもできる、組成は限定されないが、エポキシ樹脂、活性エステル化合物、マレイミド化合物、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、エチレン性不飽和結合を含有する化合物、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、無機充填剤、硬化促進剤、重合開始剤、重合禁止剤、難燃剤、光安定剤、バインダー樹脂、添加剤などが例示できる。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、ポリフェニレンエーテル化合物、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、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。上記化合物の使用量は、特に断りがない場合、硬化性樹脂組成物に対して、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、本実施形態の硬化性樹脂組成物の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。

[0062] [エポキシ樹脂]

本実施形態の硬化性樹脂組成物はエポキシ樹脂を含有してもよい。含有する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、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0063] 上記エポキシ樹脂のうち、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、これらのうちビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。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」（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社、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、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、液状1, 4-グリシジルシクロヘキサノ型エポキシ樹脂）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。

[0064] 上記エポキシ樹脂のうち、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-7200H」、「HP-7200HH」（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」（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、ナフトール型エポキシ樹脂）、「ESN485」（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、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 A F 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。

[0065] [活性エステル化合物]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は活性エステル化合物を含有してもよい。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。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。

また、ビニル基を有する活性エステル化合物であることが好ましい。ビニル基を有する活性エステル化合物としては、国際公開第 2020/095829 号実施例 2 に記載の化合物や、国際公開第 2020/059625 号にて開示されている化合物が挙げられる。またこれらは 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] 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。

[0067] 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。

[0068] 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、ヒドロキノン、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。

[0069] 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

ンチレンーフェニレンからなる2価の構造単位を表す。

[0070] 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。

[0071] [マレイミド化合物]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、マレイミド化合物を含有しても良い。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。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)、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物(日本国特開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）、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。

[0072] マレイミド化合物の添加量としては、本実施形態の硬化性樹脂に対して、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、本実施形態の硬化性樹脂の誘電特性、低吸水性の効果を活かすことができる。

[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、ハイドロ

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、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

ー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。

[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] 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、硬化性樹脂組成物の合計質量を100質量部とした場合、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。

[0078] [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。

[0079] [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、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。

[0080] [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。

[0081] [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-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'-ジイソシアネート等。

<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、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。

[0082] [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、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]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、*rel*-[1*S*, 5*R*, 6*R*]-3-オキサビシクロ[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ービスー（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。

[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本実施形態の硬化性樹脂を含む硬化性樹脂組成物の合計質量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。

[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。

[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1020（クラレ社製）、SEPS（スチレンーエチレン・プロピレンーすチレン共重合体：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（スチレンーエチレン／エチレン・プロピレンーす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（スチレンーエチレン・ブチレンーす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（スチレンーエチレン／エチレン・プロピレンーす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（スチレンーイソブレンーす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ブレンーす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す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。

[0087] [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、フォスフェライト、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。

[0088] 無機充填材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、上記の無機充填材の使用量は硬化性樹脂組成物中、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。

[0089] [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、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。

[0090] 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。

[0091] 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、ステアリンリン酸亜鉛）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。

[0092] 硬化促進剤の配合量は、本実施形態の硬化性樹脂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。

[0093] [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。

[0094] 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サイド類、ジクミルパーオキサイド、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サイド類、*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*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ラウロイルパーオキサ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。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、ケトンパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、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サイド類がより好ましい。

[0095] 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。

[0096] 重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物100質量部に対して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。

[0097] [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。

[0098] 重合禁止剤は、本実施形態の硬化性樹脂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、本実施形態の硬化性樹脂100質量部に対して、0.008～1質量部、好ましくは0.01～0.5質量部である。

[0099] 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、ヒンダードアミン系、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、ヒンダードアミン系、ニトロソ系、ニトロキシルラジカル系が好ましい。

[0100] 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-*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-

ーエチルー6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチルー6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチルー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*-ブチルー4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチルー4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートージエチルエステル、3, 9-ビス[1, 1-ジメチルー2-{ β -(3-*t*-ブチルー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*-ブチルー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-メチルー4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチルー2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチルー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*-ブチルー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*-ブチルー4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチルー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。

[0101] 上記イオウ系重合禁止剤としては、例えば、ジラウリルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチルー3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリルー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。

[0102] 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-*t*-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-*t*-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-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔2-*t*-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-*t*-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。

[0103] 上記ヒンダード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、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）、Chimassorb2020FDL、Chimassorb944FDL、Chimassorb944LD、Tinuvin622SF、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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] [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-2, 6-ジ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-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。

[0107] 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。

[0108] [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、ヒンダード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-オクチロキシー-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。

[0109] 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。

[0110] [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。

[0111] 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、硬化性樹脂組成物の総和を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。

[0112] [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、フタロシアニンプール、フ

タロシアニンググリーン等の着色剤が挙げられる。

- [0113] 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。
- [0114] 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、150～250℃で1～15時間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。
- [0115] 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)で表される成分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。プレポリマー化させることで、Bステージ化後のタック性やワニス中での保存安定性を改善することができる。
- [0116] 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、 $-25 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 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。

[0117] 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、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。

[0118] 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。

[0119] 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フトラミド（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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] 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、カルピトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルピトール等のカルピトール類、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。

[0125] 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5～70 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(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。

[0126] 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、10～150 μm であり、好ましくは25～50 μm の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは1～40 μm とするのが好ましい。

[0127] 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)が加熱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。

[0128] 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1～11 kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴ N/m²）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。

[0129] 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。

[0130] 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

[0131] 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。

[0132] 以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

[0133] ・水酸基当量

以下の方法で測定し、単位は $\text{g}/\text{eq.}$ である。

フェノール樹脂を過剰の無水酢酸と反応させ、電位差測定装置を用いて、 0.5N KOH エタノール溶液で滴定し、遊離の酢酸量を測定する。

試薬：無水酢酸

触媒：トリフェニルホスフィン

溶剤：ピリジン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル

自動滴定装置：株式会社HIRANUMA社製 COM-1600

ビュレット：株式会社HIRANUMA社製 B-2000

[0134] ・ ^1H -NMR分析

装置：JNM-ECS400

積算回数：16

緩和時間：5秒

溶剤： CDCl_3

測定温度：室温

[0135] ・IR分析

装置：フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR-8400、島津製作所社製)

周波数： $400-4000\text{ cm}^{-1}$

[0136] ・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 (SPD-M40)、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： $1.5\text{ ml}/\text{min.}$

カラム温度： 40°C

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

[0137] [合成例 1]

温度計、冷却管、攪拌機、ディーンスターク管を取り付けたフラスコに、ネオポリマーE-100（ENEOS株式会社製、水酸基当量：729 g／eq）109.3部、トルエン270.0部、メタンスルホン酸（純正化学社製）3.9部を仕込み、窒素をバブリングさせながら80℃で攪拌し、溶解させた。続いて、滴下ロートを用いて、35%ホルマリン水溶液（純正化学社製）6.4部を30分掛けて滴下し、80℃で3時間保持した。その後、水を留去しながら120℃で4時間反応させた。フラスコ内の反応液を室温まで冷却し、反応液を30%水酸化ナトリウム5.4部で中和した。排水が中性になるまで反応液の水洗を繰り返した。その後、加熱減圧下においてトルエンおよび低分子量の揮発成分を留去せしめて、前記式（2）で表されるフェノール樹脂（PH-1）を合成した。

PH-1の水酸基当量は712 g／eq、数平均分子量は893、重量平均分子量は1,291であった。GPCチャートを図1、¹H-NMRチャートを図2に示す。

[0138] [実施例 1]

温度計、冷却管、攪拌機、ディーンスターク管を取り付けたフラスコに、合成例1で得られたPH-1を23.4部、30%水酸化ナトリウム水溶液5.5部、ジメチルスルホキシド（東レ・ファインケミカル社製）68.5部を仕込み、窒素をバブリングさせながら120℃で攪拌し、溶解させるとともに系内の水分を留去した。続いて、フラスコ内の反応液を50℃まで冷却し、反応液にトルエン（純正化学社製）22.8部を添加し均一化した。滴下ロートを用いて4-（クロロメチル）スチレン（AGCセイミケミカル社製、CMS-14）6.0部を30分掛けて滴下し、そのまま50℃で3時間反応させた。反応終了後、トルエン（純正化学社製）100.0部を添加、水を用いて水洗を繰り返し、排水が中性になったことを確認した。加熱

減圧下においてトルエンを留去させた後、トルエン（純正化学社製）10部に再溶解させ、メタノール（純正化学社製）500部に滴下して再沈殿させることで、低分子量の不純物を取り除いた。得られたオレフィン樹脂（S-1）のGPCチャートを図3、 $^1\text{H-NMR}$ チャートを図4に示す。オレフィン樹脂（S-1）の数平均分子量は1,254、重量平均分子量は3,249であり、式（1-e）で表されるオレフィン由来のプロトンピークを5.2-5.3 ppm、5.7-5.8 ppm、6.6-6.8 ppmのそれぞれに確認した。

[0139] [実施例2]

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。このフラスコに合成例1で得られたPH-1を21.4部、トリエチルアミン（東京化成工業社製）7.3部、4-メチルテトラヒドロピラン（関東化学社製）41.1gを仕込み、攪拌、溶解後、メタクロイルクロリド（東京化成工業社製）4.7部を、発生する塩化水素を塩基トラップで捕集しながら室温で1時間かけてフラスコ内へ滴下した。その後、フラスコ内の反応溶液を40℃に加熱し、発生する塩化水素を塩基トラップで捕集しながら6時間反応させた。その後、フラスコ内にメチルイソブチルケトン100部、30wt%水酸化ナトリウム水溶液12部を滴下し、反応溶液を塩基性にした後、有機層を水50部で5回洗浄した。加熱減圧下、溶剤を留去した後、トルエン80gを加え再度加熱減圧下で余分な溶剤を除去することで、オレフィン樹脂（S-2）を得た。オレフィン樹脂（S-2）のGPCチャートを図5、 $^1\text{H-NMR}$ チャートを図6、IRチャートを図7に示す。オレフィン樹脂（S-2）の数平均分子量は1,053であり、重量平均分子量は2,112であった。式（1-g）で表されるオレフィン由来のプロトンピークを5.8-5.9 ppm、6.2-6.3 ppmのそれぞれに確認した。IRチャート中の 1732 cm^{-1} の吸収はメタクリレート中のカルボニル基由来の吸収である。

[0140] [実施例3～5]

実施例 1 で得られたオレフィン樹脂 S − 1、実施例 2 で得られたオレフィン樹脂 S − 2、SA − 9 0 0 0（S A B I C 社製ポリフェニレンエーテル樹脂）、O P E − 2 S t − 1 2 0 0（三菱瓦斯化学社製ポリフェニレンエーテル樹脂）、O P E − 2 S t − 2 2 0 0（三菱瓦斯化学社製ポリフェニレンエーテル樹脂）を表 1 の仕込み表に従い、樹脂の合計量が等量となるように配合し、トルエン溶液とした。実施例 3 および 4 ではそこに更に 1 重量%の D C P（ジクミルパーオキサイド、化薬ヌーリオン社製）を入れ、ポリイミド膜上に薄くキャストしたあと、真空下 6 0℃で 1 0 分程度予備乾燥させた。得られた乾燥体をメノウ乳鉢ですり潰すことで、低温履歴でトルエンを除去した。すり潰した乾燥体を銅箔上に 0. 5 g 乗せ、対向の銅箔と挟んだ状態で、真空加熱プレス機で 1 0 0 mm×5 0 mmのシート状に成形し、表 1 記載の条件で硬化させて試験片を得た。この際、スペーサーとして中央を 1 0 0 mm×5 0 mmに切り抜いた厚み 2 5 0 μ m のクッション紙を用いた。

[0141] <誘電率（D k）試験・誘電正接（D f）試験>

A E T 社製の同軸共振器型の誘電率測定装置 A D M S 0 1 O C 1 を用い、測定周波数 1 0 G H z で測定を行った。

[0142] [表1]

	実施例 3	実施例 4	実施例 5
S-1	0.778	-	1.40
S-2	-	1.13	-
SA-9000	1.222	-	-
OPE-2St 1200	-	0.87	-
OPE-2St 2200	-	-	0.60
DCP	0.02	0.02	-
硬化条件	220℃×2時間		200℃×2時間
Dk@10GHz	2.53	2.52	2.57
Df@10GHz	0.0033	0.0049	0.0017

[0143] [実施例 6、 7]

本発明の硬化性樹脂における誘電特性の長期安定性について確認するために、実施例 5 で得た試験片を表 2 に示す加速条件に晒した後、誘電特性を確

認した。

[0144] [表2]

	実施例 6	実施例 7
加速条件	25℃浸水×24時間	150℃×24時間
Dk@10GHz	2.58	2.64
Df@10GHz	0.0017	0.0039

[0145] 表 1、2 に示す通り、実施例 3～7 はいずれも誘電正接（D f）が 0. 0 0 5 以下であった。これは非特許文献 1、2 の要求特性を満たす値である。

なお、特許文献 3 の表 1 には、石油樹脂とジシクロペンタジエン型フェノール樹脂との反応物である変性フェノール樹脂を含む樹脂組成物の硬化物の誘電正接が開示されている。特許文献 3 の表 1 の実施例 1～7 および比較例 1 のうち、最も誘電正接（D f）が低い実施例 6 でも 0. 0 0 6 であることから、特許文献 3 の実施例 6 よりも誘電正接が低い本願実施例 3～7 が優れた誘電特性を有することが確認される。

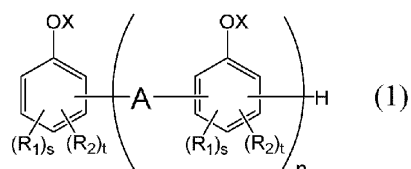
[0146] 本発明の硬化性樹脂および硬化性樹脂組成物は、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品に好適に使用される。

本願は、2 0 2 3 年 3 月 1 4 日付で提出された日本国特願 2 0 2 3 - 0 3 9 1 7 5 号に基づく優先権を主張する。

請求の範囲

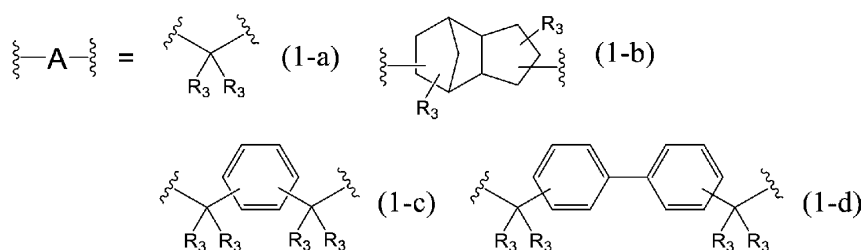
〔請求項1〕 下記式（1）で表される硬化性樹脂。

[化1]



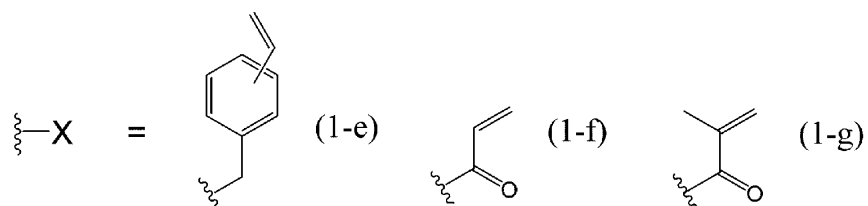
式(1)中、Aは下記式(1-a)～(1-d)のいずれかを表す。複数存在するXはそれぞれ独立して、下記式(1-e)～(1-g)のいずれかを表す。複数存在するR₁はそれぞれ独立して、C9系石油樹脂から水素原子を一つ除いた残基を表す。複数存在するR₂はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基、またはヒドロキシ基を表す。複数存在するs、tはそれぞれ独立して、0～3の整数であって、同一の芳香環に結合するR₁の数であるsとR₂の数であるtの合計は0～3の整数である。sの平均値s_{ave}は、0<s_{ave}≤3であり、tの平均値t_{ave}は、0≤t_{ave}≤2である。nは繰り返し数であり、nの平均値n_{ave}は、0.1≤n_{ave}≤5である。

[化2]



式(1-a)～(1-d)中、複数存在するR₃はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～10の炭化水素基を表す。波線は、式(1)中の芳香環への結合部位を表す。

[化3]

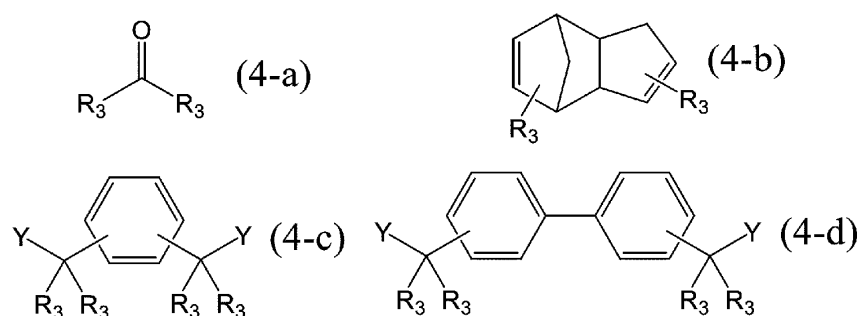


式(1-e)～(1-g)中、波線は、式(1)中の酸素原子への結合部位を表す。

[請求項2]

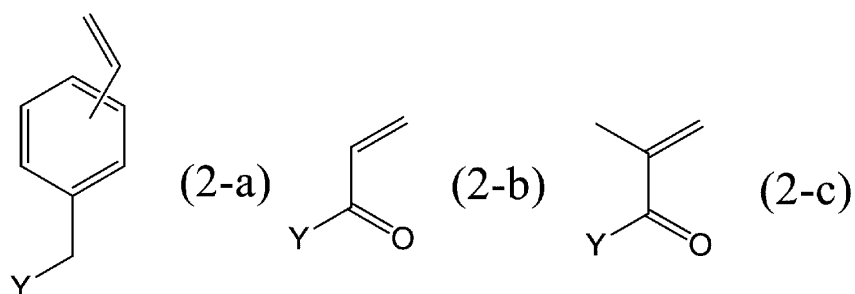
フェノール性水酸基を有するC9系石油樹脂(P2)を含有するフェノール樹脂(P3)と下記式(4-a)～(4-d)で表される化合物のいずれかとを反応して得られるフェノール樹脂と、下記式(2-a)～(2-c)のいずれかで表される化合物を反応して得られる硬化性樹脂。

[化4]



式(4-a)～(4-d)中、複数存在するR₃はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～10の炭化水素基を表す。複数存在するYはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[化5]

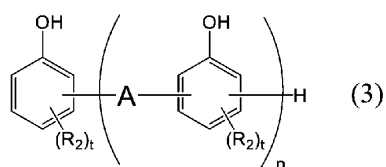


式(2-a)～(2-c)中、複数存在するYはそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[請求項3]

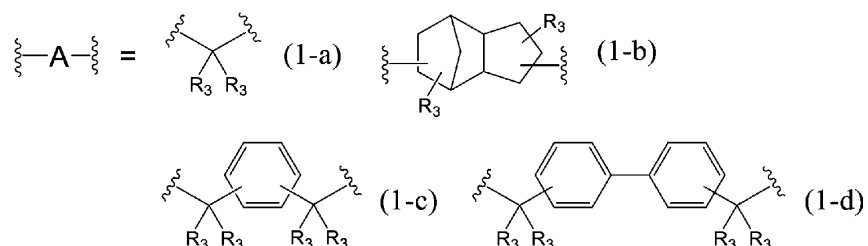
下記式(3)で表される多価ヒドロキシ樹脂と二重結合を有するC9系石油樹脂(P1)とを反応して得られるフェノール樹脂と、下記式(2-a)～(2-c)のいずれかで表される化合物とを反応して得られる硬化性樹脂。

[化6]



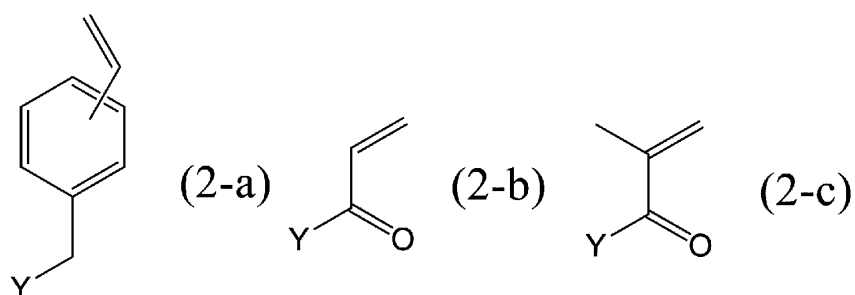
式(3)中、Aは下記式(1-a)～(1-d)のいずれかを表す。複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、アミノ基、またはヒドロキシ基を表す。複数存在する t はそれぞれ独立して、0～3の整数である。 t の平均値 t_{ave} は、 $0 \leq t_{\text{ave}} \leq 2$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は、 $0.1 \leq n_{\text{ave}} \leq 5$ である。

[化7]



式(1-a)～(1-d)中、複数存在する R_3 はそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～10の炭化水素基を表す。波線は、式(3)中の芳香環への結合部位を表す。

[化8]



式(2-a)～(2-c)中、複数存在する Y はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基のいずれかを表す。

[請求項4] 請求項1から3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂を含む硬化性樹脂組成物。

[請求項5] さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂を含む請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] さらに、マレイミド樹脂を含む請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] さらに、ポリオレフィン樹脂またはポリスチレン樹脂を含む請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項8] さらに、無機充填材を含む請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項9] さらに、硬化促進剤を含む請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項10] さらに、重合開始剤を含む請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項12] 請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物を用いてなるプリプレグ。
- [請求項13] 請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる積層板。
- [請求項14] 請求項 1 3 に記載の積層板を含む半導体基板。