(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7340904号
(P7340904)

(45)発行日　令和5年9月8日(2023.9.8)

(24)登録日　令和5年8月31日(2023.8.31)

(51)国際特許分類

C08G	*73/00*	*(2006.01)*	C08G	73/00
C08L	*79/00*	*(2006.01)*	C08L	79/00
B32B	*27/00*	*(2006.01)*	B32B	27/00

FI

請求項の数　8　（全32頁）

(21)出願番号　特願2022-35260(P2022-35260)
(22)出願日　令和4年3月8日(2022.3.8)
審査請求日　令和5年6月20日(2023.6.20)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目１番１号
(72)発明者　遠島 隆行
東京都北区志茂３－３１－１２ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
(72)発明者　橋本 昌典
東京都北区志茂３－３１－１２ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
(72)発明者　中西 政隆
東京都北区志茂３－３１－１２ 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
審査官　藤井 明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　硬化性樹脂組成物、樹脂シート、およびその硬化物

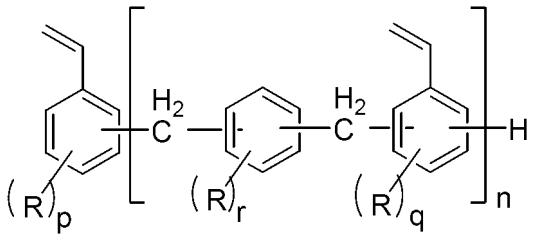
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）分子内に少なくとも２つ以上のスチレン構造を有する化合物、（Ｂ）マレイミド化合物、（Ｃ）シアネートエステル化合物、を含有する硬化性樹脂組成物であって、

前記成分（Ａ）が、オリゴジビニルコポリマー、４，４’－エチレンビススチレン、３，４’－エチレンビススチレン、３，３’－エチレンビススチレン、ジビニルフルオレン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、下記式（１）で表される化合物からなる群から選択される１種以上である硬化性樹脂組成物。

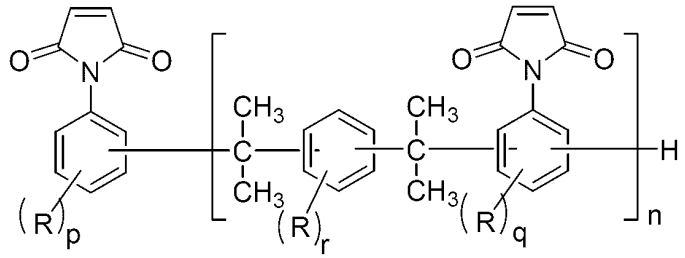
【化１】



(1)

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

【請求項２】
前記成分（Ａ）が前記式（１）で表される化合物である請求項１に記載の硬化性樹脂組成物。
【請求項３】
前記成分（Ｂ）が下記式（３）で表される化合物である請求項１または２に記載の硬化性樹脂組成物。
【化２】



(3)

（式（３）中、複数存在するＲはそれぞれ独立して存在し、炭素数１～１０の炭化水素基または炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基を表す。ｐ、ｒは０～４の整数、ｑは０～３の整数を表し、ｎは繰り返し数の平均値であり、１≦ｎ≦２０である。）
【請求項４】
さらに、硬化促進剤を含む請求項１から３のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
【請求項５】
さらに、無機充填材を含む請求項１から４のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
【請求項６】
さらに、重合開始剤を含む請求項１から５のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
【請求項７】
請求項１から６のいずれか一項に記載の樹脂組成物と支持体を含む樹脂シート。
【請求項８】
請求項１から６のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物または請求項７に記載の樹脂シートの硬化物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
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。
【０００２】
特にスマートフォンなどに使用されている半導体パッケージ（以下、ＰＫＧと表す。）では小型化、薄型化および高密度化の要求に応えるために、ＰＫＧ基板の薄型化が求められているが、ＰＫＧ基板が薄くなると剛性が低下するため、ＰＫＧをマザーボード（ＰＣＢ）に半田実装する際の加熱によって、大きな反りが発生するなど不具合が発生する。これを低減するために半田実装温度以上の高ＴｇのＰＫＧ基板材料が求められている。
【０００３】
加えて、現在開発が加速している第５世代通信システム「５Ｇ」では、さらなる大容量化と高速通信が進むことが予想されている。低誘電正接材料のニーズがますます高まってきており、少なくとも１０ＧＨｚで０．００５以下の誘電正接が求められている。
【０００４】
更に、自動車分野においては電子化が進み、エンジン駆動部付近に精密電子機器が配置されることもあるため、より高水準での耐熱・耐湿性が求められる。電車やエアコン等に

はＳｉＣ半導体が使用され始めており、半導体素子の封止材には極めて高い耐熱性が要求されるため、従来のエポキシ樹脂封止材では対応できなくなっている。

【０００５】

このような背景を受けて、高耐熱性と低誘電特性を両立できる高分子材料が検討されている。例えば、特許文献１ではマレイミド樹脂とプロペニル基含有フェノール樹脂を含む組成物が提案されている。しかしながら、一方で硬化反応時に反応に関与しないフェノール性水酸基が残存するため、電気特性が十分とは言えない。また特許文献２では水酸基をアリル基で置換したアリルエーテル樹脂が開示されている。しかしながら、１９０℃においてクライゼン転位が起こることが示されており、一般的な基板の成型温度である２００℃においては、硬化反応に寄与しないフェノール性水酸基が生成することから電気特性を満足できるものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特開平０４－３５９９１１号公報

国際公開第２０１６／００２７０４号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、高耐熱性かつ低誘電特性を有する硬化物が得られる樹脂組成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】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、分子内に少なくとも２つ以上のスチレン構造を有する化合物、マレイミド化合物、およびシアネートエステル化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物が高耐熱性と低誘電特性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００９】

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

［１］

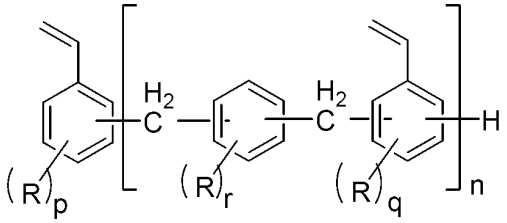
（Ａ）分子内に少なくとも２つ以上のスチレン構造を有する化合物、（Ｂ）、マレイミド化合物、（Ｃ）シアネートエステル化合物、を含有する硬化性樹脂組成物。

［２］

前記成分（Ａ）が下記式（１）で表される化合物である前項［１］に記載の硬化性樹脂組成物。

【００１０】

【化１】

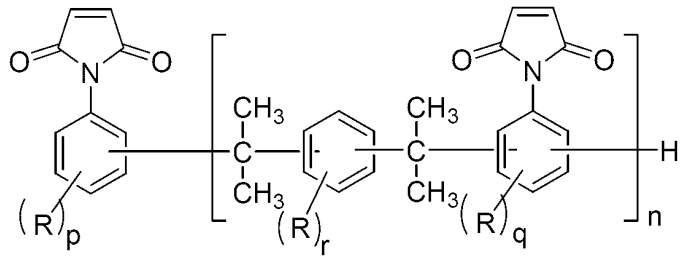


(1)

【００１１】

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

［３］
前記成分（Ｂ）が下記式（３）で表される化合物である前項［１］または［２］に記載の硬化性樹脂組成物。
【００１２】
【化２】



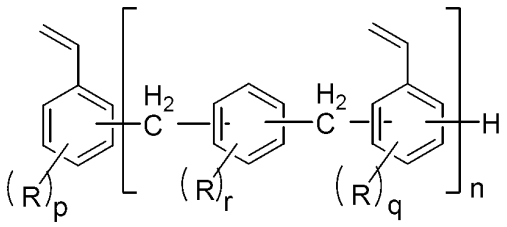
(3)

【００１３】
（式（３）中、複数存在するＲはそれぞれ独立して存在し、炭素数１～１０の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。ｐ、ｒは０～４の整数、ｑは０～３の整数を表し、ｎは繰り返し数の平均値であり、１≦ｎ≦２０である。）
［４］
さらに、硬化促進剤を含む前項［１］から［３］のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
［５］
さらに、無機充填材を含む前項［１］から［４］のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
［６］
さらに、重合開始剤を含む前項［１］から［５］のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
［７］
前項［１］から［６］のいずれか一項に記載の樹脂組成物と支持体を含む樹脂シート。
［８］
前項［１］から［６］のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物または前項［７］に記載の樹脂シートの硬化物。
【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、高耐熱性、低誘電特性に優れる樹脂組成物及びその硬化物、当該樹脂組成物を含む樹脂組成物を含む樹脂シートを提供することが可能である。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】合成例１のＧＰＣチャートを示す。
【図２】合成例２のＧＰＣチャートを示す。
【図３】合成例２の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートを示す。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明の硬化性樹脂組成物は、（Ａ）分子内に少なくとも２つ以上のスチレン構造を有する化合物（以下、成分（Ａ）ともいう。）、（Ｂ）マレイミド化合物（以下、成分（Ｂ）ともいう。）、（Ｃ）シアネートエステル化合物（以下、成分（Ｃ）ともいう。）を含有する。
【００１７】
成分（Ａ）としては、分子内に少なくとも２つ以上のスチレン構造を有する化合物であれば公知のいかなるものを用いてもよく、例えば、ＯＰＥ－２Ｓｔ（三菱瓦斯化学社製）

、ＯＤＶ（オリゴジビニルコポリマー、日鉄ケミカル＆マテリアルズ社製）、１，２－ビス（ビニルフェニル）エタン（ＢＶＰＥ：４，４’－エチレンビススチレン、３，４’－エチレンビススチレン、３，３’－エチレンビススチレン等の化合物群）、ジビニルフルオレン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、下記式（１）で表される化合物等が挙げられる。成分（Ａ）は１種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち、耐熱性、誘電特性、およびその他の硬化性樹脂（エポキシ樹脂や活性エステル樹脂など）との相溶性、回路埋め込み性等の観点から、成分（Ａ）としては、下記式（１）で表される化合物が好ましい。

【００１８】

【化２】



(1)

【００１９】

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

【００２０】

前記式（１）中、ｐおよびｒは０～４であり、好ましくは０～２、さらに好ましくは０である。ｑは０～３であり、好ましくは０～２、さらに好ましくは０である。ｎは１≦ｎ≦２０であり、１．１≦ｎ≦２０であることが好ましく、１．１≦ｎ≦１０であることがさらに好ましく、１．１≦ｎ≦５であることが特に好ましい。ｎの値は式（１）の化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定により求められた数平均分子量（Ｍｎ）の値等から算出することができる。数平均分子量は、２００以上５０００未満であるときが好ましく、３００以上３０００未満であるときがさらに好ましく、４００以上２０００未満であるときが特に好ましい。重量平均分子量が５０００未満であると水洗による精製が容易となり、２００以上であると溶剤留去工程において目的化合物が揮発することがない。

【００２１】

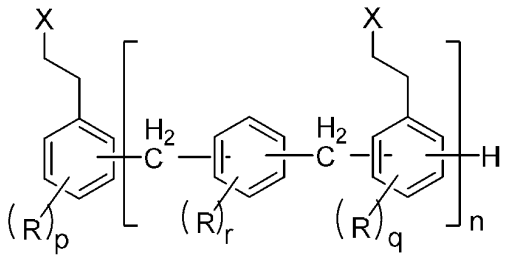
前記式（１）中、Ｒは、炭素数１～１０の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基であり、好ましくは炭素数１～１０の炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数１～５の炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数１～３の炭化水素基である。Ｒが炭素数３以下の炭化水素は高周波に晒された際に分子振動をしにくいため、電気特性に特に優れる。

【００２２】

前記式（１）で表される化合物は、下記式（２）で表される化合物から誘導される。

【００２３】

【化３】



(2)

【００２４】
（式（２）中、複数存在するＲはそれぞれ独立して存在し、炭素数１～１０の炭化水素基またはハロゲン化アルキル基を表す。ｐ、ｒは０～４の整数、ｑは０～３の整数を表し、ｎは繰り返し数の平均値であり、１≦ｎ≦２０である。Ｘはハロゲン原子を表す。）
【００２５】
前記式（２）中のＲ、ｐ、ｒ、ｑ、ｎの好ましい範囲は式（１）と同じである。反応性と原料の安定性の観点から、Ｘとしては臭素原子もしくは塩素原子が好ましく、臭素原子が特に好ましい。
【００２６】
前記式（１）で表される化合物は、例えば、前記式（２）で表される化合物を塩基性触媒存在下、溶剤中で脱ハロゲン化水素反応させる方法で得ることができる。使用する溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、シクロヘキサン、ｎ－ヘキサンなどの脂肪族溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤などの非水溶性溶剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、２種以上を併用しても良い。また、前記非水溶性溶剤に加えて非プロトン性極性溶剤を併用することもできる。例えば、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ－メチルピロリドンなどが挙げられ、２種以上を併用しても良い。非プロトン性極性溶剤を使用する場合は、併用する非水溶性溶剤よりも沸点の高いものを使用することが好ましい。触媒は特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の塩基性触媒が挙げられる。完全に脱ハロゲン化水素反応を進行させるのは困難であることから、非プロトン性極性溶剤を基質に対して大過剰に用いてもよいし、脱ハロゲン化水素反応は２回もしくは３回以上の複数回繰り返し行ってもよい。例えば有機溶媒中で塩基触媒存在下、前記式（２）で表される化合物の脱ハロゲン化水素反応を実施し得られた溶液を水洗後、再び反応容器に戻して、塩基触媒を加えて再度反応させてもよい。こうすることで脱ハロゲン化水素化反応の進行度を高めることができる。即ち目的化合物中に含まれる残存ハロゲン量を減少させることが可能である。残存ハロゲン量としては目的物中１～１００００ｐｐｍが好ましく、より好ましくは１～１０００ｐｐｍ、さらに好ましくは１～７５０ｐｐｍである。前記式（１）で表される化合物中に含まれる残存ハロゲン量が多いと、高周波にさらされた際に分子振動を起こし、特に誘電正接などの電気特性に悪影響を及ぼす。また、残存ハロゲン量が多い場合、ＨＡＳＴ試験（Ｈｉｇｈ　Ａｃｃｅｌｅｒａｔｅｄ　Ｓｔｒｅｓｓ　Ｔｅｓｔ）等の環境試験において、金属腐食やイオンマイグレーション等の不具合を起こすリスクが増大するため、上記ハロゲン含有量であることが好ましい。
【００２７】
前記式（２）で表される化合物の製法は特に限定されないが、例えば、２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物とビスハロゲン化メチルアリール化合物（もしくは、ビスヒドロキシメチルアリール化合物等）を塩酸やスルホン酸、活性白土等の酸触媒下反応させても良いし、２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物とビスヒドロキシメチルアリール化合物を塩酸やスルホン酸、活性白土等の酸触媒下反応させても良い。スルホン酸

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

【００２８】

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

【００２９】

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

【００３０】

ビスヒドロキシメチルアリール化合物としては、例えば、ｏ－ベンゼンジメタノール、ｍ－ベンゼンジメタノール、ｐ－ベンゼンジメタノール、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。これらの使用量は、２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物１質量部に対して０．０５～０．８質量部であることが好ましく、さらに好ましくは０．１～０．６質量部である。

【００３１】

２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物とハロゲン化メチルアリール化合物等の反応の際、必要により、触媒として塩酸、燐酸、硫酸、蟻酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸のほか、塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸、活性白土、酸性白土、ホワイトカーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等の固体酸、酸性イオン交換樹脂等を用いることができる。これらは単独でも二種以上併用しても良い。触媒の使用量は、使用される２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物１モルに対して０．０５～０．８モルであり、好ましくは０．１～０．７モルである。触媒の使用量が多すぎると反応溶液の粘度が高すぎて攪拌が困難になる恐れがあり、少なすぎると反応の進行が遅くなる恐れがある。反応はヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、トルエン、キシレンなどの有機溶剤を必要により選択して使用して行っても良く、無溶剤で行っても良い。例えば、２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物、ハロゲン化メチルアリール化合物、および溶剤の混合溶液に酸性触媒を添加した後、触媒が水を含む場合は共沸により水を系内から除く。しかる後に、４０～１８０℃、好ましくは５０～１７０℃で０．５～２０時間反応を行う。反応終了後、アルカリ水溶液で酸性触媒を中和してもよいが、中和せずに水洗工程に進むこともできる。水洗工程については油層に非水溶性有機溶剤を加えて廃水が中性にな

るまで水洗を繰り返す。

【００３２】

前記式（２）で表される化合物の軟化点は８０℃以下が好ましく、７０℃以下がより好ましい。軟化点が８０℃以下であると前記式（１）で表される化合物へ誘導した際の粘度が低くなる。これにより、流動性の確保が容易となり、ガラスクロスや炭素繊維などへの含侵性が損なわれない上に、プリプレグ化などＢステージ化が容易となる。希釈溶剤を増やして粘度を下げた場合、含浸工程において樹脂が繊維状材料に対して十分に付着しない可能性がある。

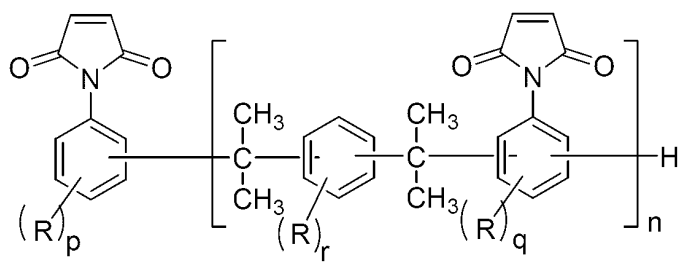
【００３３】

本発明の硬化性樹脂組成物は、成分（Ｂ）として、マレイミド化合物を含有する。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。成分（Ｂ）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’－ジフェニルスルフォンビスマレイミド、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（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および下記式（３）で示される化合物）、特許６６２９６９２号または国際公開第２０２０／２１７６７９号記載のインダン構造を有するマレイミド化合物、ＭＡＴＥＲＩＡＬ　ＳＴＡＧＥ　Ｖｏｌ．１８，Ｎｏ．１２　２０１９　『～続・エポキシ樹脂ＣＡＳ番号物語～硬化剤ＣＡＳ番号備忘録　第３１回　ビスマレイミド（１）』やＭＡＴＥＲＩＡＬ　ＳＴＡＧＥ　Ｖｏｌ．１９，Ｎｏ．２　２０１９　『～続・エポキシ樹脂ＣＡＳ番号物語～硬化剤ＣＡＳ番号備忘録　第３２回　ビスマレイミド（２）』に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。

これらのうち、溶剤溶解性・誘電特性・耐熱性の観点から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、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物（特開２００９－００１７８３号公報の実施例４に記載のマレイミド化合物（Ｍ２）を含む樹脂溶液を減圧下溶剤留去することにより固形化したもの）、ビスアミノクミルベンゼン型マレイミド（国際公開第２０２０／０５４６０１号記載のマレイミド化合物および下記式（３）で示される化合物）、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が好ましく、スチレンブタジエンゴムやポリブタジエン、ポリフェニレンエーテル化合物等の低極性樹脂との相溶性を鑑みると下記式（３）で示される化合物が最も好ましい。

【００３４】

【化３】



(3)

【００３５】

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

【００３６】

式（３）中のＲ、ｐ、ｒ、ｑ、ｎの好ましい範囲は式（１）と同じである。

【００３７】

本発明の硬化性樹脂組成物は、成分（Ｃ）として、シアネートエステル化合物を含有する。成分（Ｃ）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、ジシアンートビフェニル、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、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。

【００３８】

触媒は、シアネートエステル樹脂および成分（Ａ）～（Ｃ）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。

【００３９】

本発明の硬化性樹脂組成物において、成分（Ａ）の含有量は、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）の総和を１００質量部とした場合、１質量部以上３００質量部以下であることが好ましく、より好ましくは５質量部以上２００質量部以下であり、さらに好ましくは１０質量部以上１５０質量部以下である。成分（Ａ）の含有量が１質量部未満の場合、誘電特性の悪化や吸水しやすくなる等の懸念があり、１００質量部より多い場合、銅箔等への密着性の発現が困難となる場合がある。

【００４０】

成分（Ｂ）の添加量は成分（Ａ）１００質量部に対して１～３００質量部であることが好ましく、より好ましくは５～２５０質量部、さらに好ましくは１０～２００質量部である。成分（Ｂ）の添加量が１質量部未満の場合は銅箔密着性が低下するおそれがあり、３００質量部より多い場合は硬化性や吸水特性が悪化するおそれがある。

【００４１】

成分（Ｃ）の添加量は成分（Ｂ）１００質量部に対して１～３００質量部であることが好ましく、より好ましくは５～２５０質量部、さらに好ましくは１０～２００質量部である。成分（Ｃ）の添加量が１質量部未満の場合は硬化性や銅箔密着性が低下するおそれがあり、３００質量部より多い場合は吸水特性が悪化するおそれがある。

【００４２】

［硬化促進剤］

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を添加することにより硬化性を向上させることもできる。硬化促進剤としては、紫外線や可視光の照射または加熱によりアニオンを発

生することで硬化反応を促すアニオン系硬化促進剤、もしくは紫外線や可視光の照射または加熱によりカチオンを発生することで硬化反応を促すカチオン系硬化促進剤が好ましい。

【００４３】

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。

【００４４】

カチオン系硬化促進剤としては例えば、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの４級フォスフォニウム塩（４級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）、オクチル酸スズ、カルボン酸亜鉛（２－エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛）、リン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリルリン酸亜鉛）等の遷移金属化合物（遷移金属塩）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。

【００４５】

硬化促進剤の配合量は、成分（Ｂ）および（Ｃ）の合計を１００質量とした場合、０．０１～５．０質量部が必要に応じて用いられる。

【００４６】

［無機充填剤］

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

【００４７】

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１００質量部中、好ましくは５～８０質量部、さらに好ましくは１０～６０質量部である。

【００４８】

［重合開始剤］

本発明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紫外線や可視光の照射または加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物をいう。用い得るラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ系化合物、ベン

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

【００４９】

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サイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、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。

【００５０】

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。

【００５１】

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。

【００５２】

［重合禁止剤］

本発明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侵性が損なわれない上に、プリプレグ化などＢステージ化が容易となる。プリプレグ化時に重合反応が進行しすぎると積層工程で積層が困難となるなどの不具合が発生しやすい。

【００５３】

重合禁止剤は、成分（Ａ）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、成分（Ａ）１００重量部に対して、０．００８～１重量部、好ましくは０．０１～０．５重量部である。

【００５４】

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

【００５５】

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－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、トリエチレングリコール－ビス［３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、１，６－ヘキサンジオール－ビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナマミド）、２，２－チオ－ジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルフォスフォネート－ジエチルエステル、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル］２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、ビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル）カルシウム等のビスフェノール類、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、ビス［３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、トリス－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレイト、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－Ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００５６】

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

【００５７】

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（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（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。

【００５８】

上記ヒンダートアミン系重合禁止剤としては、例えば、アデカスタブＬＡ－４０ＭＰ、アデカスタブＬＡ－４０Ｓｉ、アデカスタブＬＡ－４０２ＡＦ、アデカスタブＬＡ－８７

、デカスタブＬＡ－８２、デカスタブＬＡ－８１、アデカスタブＬＡ－７７Ｙ、アデカスタブＬＡ－７７Ｇ、アデカスタブＬＡ－７２、アデカスタブＬＡ－６８、アデカスタブＬＡ－６３Ｐ、アデカスタブＬＡ－５７、アデカスタブＬＡ－５２、Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ２０２０ＦＤＬ、Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ９４４ＦＤＬ、Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ９４４ＬＤ、Ｔｉｎｕｖｉｎ６２２ＳＦ、ＴｉｎｕｖｉｎＰＡ１４４、Ｔｉｎｕｖｉｎ７６５、Ｔｉｎｕｖｉｎ７７０ＤＦ、ＴｉｎｕｖｉｎＸＴ５５ＦＢ、Ｔｉｎｕｖｉｎ１１１ＦＤＬ、Ｔｉｎｕｖｉｎ７８３ＦＤＬ、Ｔｉｎｕｖｉｎ７９１ＦＢ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００５９】

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。

【００６０】

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。

【００６１】

［難燃剤］

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

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

［難燃剤］

難燃剤の含有量は成分（Ａ）～（Ｃ）の総和を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。

【００６２】

［光安定剤］

本発明の硬化性樹脂組成物は、光安定剤を用いてもよい。光安定剤としては、ヒンダー

トアミン系の光安定剤、特にＨＡＬＳ等が好適である。ＨＡＬＳとしては、例えば、ジブチルアミン・１，３，５－トリアジン・Ｎ，Ｎ’－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル－１，６－ヘキサメチレンジアミンとＮ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ブチルアミンの反応物、コハク酸ジメチル－１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン反応物、ポリ〔｛６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル｝｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝ヘキサメチレン｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝〕、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）〔〔３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドリキシフェニル〕メチル〕ブチルマロネート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１－オクチロキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。

【００６３】

光安定剤の含有量は成分（Ａ）～（Ｃ）の総和を１００質量部とした場合、０．００１～０．１質量部の範囲であることが好ましい。０．００１質量部未満では光安定効果を発現するのに不十分となる恐れがあり、０．１質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

【００６４】

［バインダー樹脂］

本発明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。

【００６５】

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、成分（Ａ）～（Ｃ）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質量部が必要に応じて用いられる。

【００６６】

［添加剤］

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

【００６７】

添加剤の配合量は、硬化性樹脂組成物１００質量部に対して好ましくは１，０００質量部以下、より好ましくは７００質量部以下の範囲である。

【００６８】

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、エポキシ樹脂、活性エステル化合物、フェノール樹脂、ポリフェニレンエーテル化合物、アミン樹脂、エチレン性不飽和結合を有する化合物、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物等を用いてもよく、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。これらの化合物のうち、耐熱性、密着性、誘電特性のバランスから、ポリフェニレンエーテル化合物、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。

【００６９】

上記化合物の使用量は、特に断りがない場合、前記成分（Ａ）に対して、好ましくは１０質量倍以下、さらに好ましくは５質量倍以下、特に好ましくは３質量倍以下の質量範囲である。また、好ましい下限値は０．１質量倍以上、より好ましくは０．２５質量倍以上、更に好ましくは０．５質量倍以上である。上記範囲内であることにより、前記成分（Ａ）の耐熱性や誘電特性の効果を活かしつつ、添加する各化合物の効果を付加することができる。これらの成分については、以下に例示するものを使用することができる。

【００７０】

［エポキシ樹脂］

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

【００７１】

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、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂等を挙げることができる。具体例としては、「ＲＥ３１０Ｓ」、「ＲＥ４１０Ｓ」（以上、日本化薬社製、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂）、「ＲＥ３０３Ｓ」、「ＲＥ３０４Ｓ」、「ＲＥ４０３Ｓ」、「ＲＥ４０４Ｓ」（以上、日本化薬社製、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂）、「ＨＰ４０３２」、「ＨＰ４０３２Ｄ」、「ＨＰ４０３２ＳＳ」（以上、ＤＩＣ社製、ナフタレン型エポキシ樹脂）、「８２８ＵＳ」、「ｊＥＲ８２８ＥＬ」、「８２５」、「８２８ＥＬ」（以上、三菱ケミカル社製、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂）、「ｊＥ８０７」、「１７５０」（以上、三菱ケミカル社製、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂）、「ｊＥＲ１５２」（三菱ケミカル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、「６３０」、「６３０ＬＳＤ」（以上、三菱ケミカル社製、グリシジルアミン型エポキシ樹脂）、「ＺＸ１０５９」（新日鉄住金化学社製、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂とビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の混合品）、「ＥＸ－７２１」（ナガセケムテックス社製、グリシジルエステル型エポキシ樹脂）、「セロキサイド２０２１Ｐ」（ダイセル社製、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂）、「ＰＢ－３６００」（ダイセル社製、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂）、「ＺＸ１６５８」、「ＺＸ１６５８ＧＳ」（以上、新日鉄住金化学社製、液状１，４－グリシジルシクロヘキサン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００７２】

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

「ＨＰ－７２００」、「ＨＰ－７２００ＨＨ」、「ＨＰ－７２００Ｈ」（以上、ＤＩＣ社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「ＥＸＡ－７３１１」、「ＥＸＡ－７３１１－Ｇ３」、「ＥＸＡ－７３１１－Ｇ４」、「ＥＸＡ－７３１１－Ｇ４Ｓ」、「ＨＰ－６０００」（以上、ＤＩＣ社製、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）、「ＥＰＰＮ－５０２Ｈ」（日本化薬社製、トリスフェノール型エポキシ樹脂）、「ＮＣ－７０００Ｌ」、「ＮＣ－７３００」（以上、日本化薬社製、ナフトール－クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「ＮＣ－３０００Ｈ」、「ＮＣ－３０００」、「ＮＣ－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」（新日鉄住金化学社製、ナフトール型エポキシ樹脂）、「ＥＳＮ４８５」（新日鉄住金化学社製、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、「ＹＸ－４０００Ｈ」、「ＹＸ－４０００」、「ＹＬ６１２１」（以上、三菱ケミカル社製、ビフェニル型エポキシ樹脂）、「ＹＸ－４０００ＨＫ」（三菱ケミカル社製、ビキシレノール型エポキシ樹脂）、「ＹＸ－８８００」（三菱ケミカル社製、アントラセン型エポキシ樹脂）、「ＰＧ－１００」、「ＣＧ－５００」（大阪ガスケミカル社製、フルオレン系エポキシ樹脂）、「ＹＬ－７７６０」（三菱ケミカル社製、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂）、「ＹＬ－７８００」（三菱ケミカル社製、フルオレン型エポキシ樹脂）「ｊＥＲ１０１０」（三菱ケミカル社製、固体状ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂）、「ｊＥＲ１０３１Ｓ」（三菱ケミカル社製、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００７３】

［活性エステル化合物］

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

【００７４】

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。

【００７５】

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。

【００７６】

上記フェノール化合物及び上記ナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールＡ、メチル化ビスフェノールＦ、メチル化ビスフェノールＳ、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、カテコール、α－

ナフトール、β－ナフトール、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック、後述するフェノール樹脂等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン１分子にフェノール２分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

【００７７】

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

【００７８】

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。

【００７９】

［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（クロルメチル）－１，１’－ビフェニル、４，４’－ビス（メトキシメチル）－１，１’－ビフェニル、４，４’－ビス（ヒドロキシメチル）－１，１’－ビフェニル等。
＜置換フェニル類＞
１，４－ビス（クロロメチル）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。
【００８０】
［ポリフェニレンエーテル化合物］
ポリフェニレンエーテル化合物としては、耐熱性と電気特性の観点から、エチレン性不飽和結合を有するポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましく、アクリル基、メタクリル基、又はスチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物であることがさらに好ましい。市販品としては、ＳＡ－９０００（ＳＡＢＩＣ社製、メタクリル基を有するポリフェニレンエーテル化合物）やＯＰＥ－２Ｓｔ　１２００（三菱瓦斯化学社製、スチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物）などが挙げられる。
ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量（Ｍｎ）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充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、溶融粘度が高くなり、充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。
【００８１】
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部をトルエン等の溶媒中で、フェノール化合物とラジカル開始剤との存在下で加熱し再分配反応させて得られる。このように再分配反応により得られるポリフェニレンエーテル化合物は、分子鎖の両末端に硬化に寄与するフェノール系化合物に由来する水酸基を有するために、さらに高い耐熱性を維持することができることに加え、エチレン性不飽和結合を有する化合物で変性した後も分子鎖の両末端に官能基を導入できる点から好ましい。また、重合反応により得られたポリフェニレンエーテル化合物は、優れた流動性を示す点から好ましい。
【００８２】
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て用いてもよい。

【００８３】

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、成分（Ａ）～（Ｃ）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はなく、ポリフェニレンエーテル化合物の有する優れた誘電特性を充分に発揮された硬化物が得られる点で好ましい。

【００８４】

［アミン樹脂］

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

【００８５】

［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。

【００８６】

［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。

【００８７】

［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、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルトリシクロデカン、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、ナフタレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルフェニル）メタンビス（４－アミノ－３，５－ジエチルフェニル）メタン、４，４’－メチレンビス－ｏ－トルイジン、４，４’－メチレンビス－ｏ－エチルアニリン、４，４’－メチレンビス－２－エチル－６－メチルアニリン、４，４’－メチレンビス－２，６－ジイソプロピルアニリン、４，４－エチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（１，４－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，７－ジアミノフルオレン、アミノベンジルアミン、ジアミノベンゾフェノン等。

＜ジイソシアネート＞

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

＜ジカルボン酸＞

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

＜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。

【００８８】

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

【００８９】

［ポリブタジエンおよびこの変性物］

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

ポリブタジエンおよびこの変性物としては、例えば、ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、末端（メタ）アクリレート化ポリブタジエン、カルボン酸末端ポリブタジエン、アミン末端ポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち、誘電特性の観点からポリブタジエンもしくはスチレンブタジエンゴムが好ましい。スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）としては例えば、ＲＩＣＯＮ－１００、ＲＩＣＯＮ－１８１、ＲＩＣＯＮ－１８４（いずれもクレイバレー社製）、１，２－ＳＢＳ（日本曹達社製）などが挙げられ、ポリブタジエンとしては、Ｂ－１０００、Ｂ－２０００、Ｂ－３０００（いずれも日本曹達社製）等が挙げられる。ポリブタジエンおよびスチレンブタジエンゴムの分子量としては重量平均分子量５００～１００００が好ましく、より好ましくは７５０～７５００、さらに好ましくは１０００～５０００である。上記範囲の下限以下では揮発量が多く、プリプレグ作成時の固形分調整が困難となり、上記範囲の上限以上では、他の硬化性樹脂との相溶性が悪化する。一般に、ビスマレイミドやポリマレイミドのような酸素や窒素などのヘテロ原子を含む化合物の場合、その極性に起因し、主に炭化水素から構成される化合物もしくは炭化水素のみからなる化合物のような低極性化合物との相溶性の担保が困難である。一方、本発明の成分（Ａ）は、それ自体が酸素や窒素などのヘテロ原子を積極的に導入した骨格設計ではないことに起因し、低極性かつ低誘電特性を有する材料や、炭化水素のみで構成される化合物との相溶性にも優れる。

【００９０】

［ポリスチレンおよびこの変性物］

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

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

ソプレン－スチレン　ブロック共重合体：セプトン５１２５、セプトン５１２７　いずれもクラレ社製）、水添ＳＩＳ（水添スチレン－イソプレン－スチレン　ブロック共重合体：ハイブラー７１２５Ｆ、ハイブラー７３１１Ｆ　いずれもクラレ社製）、ＳＩＢＳ（スチレン－イソブチレン－スチレンブロック共重合体：ＳＩＢＳＴＡＲ０７３Ｔ、ＳＩＢＳＴＡＲ１０２Ｔ、ＳＩＢＳＴＡＲ１０３Ｔ（いずれもカネカ社製）、セプトンＶ９８２７（クラレ社製））等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。ポリスチレンおよびこの変性物は、より高い耐熱性を有し、かつ酸化劣化しにくいため、不飽和結合を有さないものが好ましい。また、ポリスチレンおよびこの変性物の重量平均分子量は１００００以上であれば特に制限はないが、大きすぎるとポリフェニレンエーテル化合物のほか、重量平均分子量５０～１０００程度の低分子量成分および、重量平均分子量１０００～５０００程度のオリゴマー成分との相溶性が悪化し、混合および溶剤安定性の担保が困難になることから、１００００～３００００程度であることが好ましい。

【００９１】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で調製することにより得られ、１３０～１８０℃で３０～５００秒の範囲で予備硬化し、更に、１５０～２００℃で２～１５時間、後硬化することにより充分な硬化反応が進行し、本発明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。

【００９２】

本発明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。例えば成分（Ａ）～（Ｃ）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つきの反応釜などを使用する。

【００９３】

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砕後、タブレットマシーン等の成型機で円柱のタブレット状に成型、もしくは顆粒状の粉体、もしくは粉状の成型体とする、もしくはこれら組成物を表面支持体の上で溶融し０．０５ｍｍ～１０ｍｍの厚みのシート状に成型し、硬化性樹脂組成物成型体とすることもできる。得られた成型体は０～２０℃でべたつきのない成型体となり、－２５～０℃で１週間以上保管しても流動性、硬化性をほとんど低下させない。

得られた成型体についてトランスファー成型機、コンプレッション成型機にて硬化物に成型することができる。

【００９４】

本発明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。本発明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、本発明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、本発明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。

【００９５】
　また、本発明の硬化性組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはＢ－ステージにおけるフレキ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、本発明の硬化性樹脂組成物を前記硬化性樹脂組成物ワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Ｂステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することができる。
【００９６】
　本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることもできる。その具体例としては、例えば、Ｅガラスクロス、Ｄガラスクロス、Ｓガラスクロス、Ｑガラスクロス、球状ガラスクロス、ＮＥガラスクロス、及びＴガラスクロス等のガラス繊維、更にガラス以外の無機物の繊維やポリパラフェニレンテレフタラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン社製）、全芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド及び炭素繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定されない。基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマットなどが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、織布を開繊処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは０．０１～０．４ｍｍ程度である。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。
【００９７】
　また、上記プリプレグを用いて積層板を製造することもできる。積層板はプリプレグを１枚以上備えるものであれば特に限定されず、他のいかなる層を有していてもよい。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、上記プリプレグ同士を積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、６５～３００℃が好ましく、１２０～２７０℃がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、加圧が大きすぎると積層板の樹脂の固形分調整が難しく品質が安定せず、また、圧力が小さすぎると、気泡や積層間の密着性が悪くなってしまうため２．０～５．０ＭＰａが好ましく、２．５～４．０ＭＰａがより好ましい。本実施形態の積層板は、金属箔からなる層を備えることにより、後述する金属箔張積層板として好適に用いることができる。
　上記プリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化材を得ることができる。
【００９８】
　本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂シートにすることもできる。本発明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。本発明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。

【００９９】

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。

【０１００】

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。

【０１０１】

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

【０１０２】

なお、形成される前記樹脂組成物層（Ｘ）の厚さは、導体層の厚さ以上とする必要がある。回路基板が有する導体層の厚さは５～７０μmの範囲であるので、前記樹脂組成物層（Ｘ）の厚さは１０～１００μmの厚みを有するのが好ましい。なお、本発明における前記樹脂組成物層（Ｘ）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

【０１０３】

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

【０１０４】

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

【０１０５】

なお、前記のようにして得られた樹脂シートから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物層（Ｘ）が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、前記樹脂組成物の層（Ｘ）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前に樹脂シート及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を７０～１４０℃とすることが好ましく、圧着圧力を１～１１ｋｇｆ／ｃｍ^2（９．８×１０^4～１０７．９×１０^{4}Ｎ／ｍ^2）とすることが好ましく、空気圧を２０mmＨｇ（２６．７ｈＰａ）以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

【０１０６】

また、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて半導体装置は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（シンス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。

【０１０７】

本発明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。本発明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】

【０１０８】

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。

【０１０９】

以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

＜重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）＞

ポリスチレン標準液を用いてポリスチレン換算により算出した。

ＧＰＣ：ＤＧＵ－２０Ａ３Ｒ，ＬＣ－２０ＡＤ，ＳＩＬ－２０ＡＨＴ，ＲＩＤ－２０Ａ，ＳＰＤ－２０Ａ，ＣＴＯ－２０Ａ，ＣＢＭ－２０Ａ（いずれも島津製作所製）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－６０３、ＫＦ－６０２ｘ２、ＫＦ－６０１ｘ２）

連結溶離液：テトラヒドロフラン

流速：０．５ｍｌ／ｍｉｎ．

カラム温度：４０℃

検出：ＲＩ（示差屈折検出器）

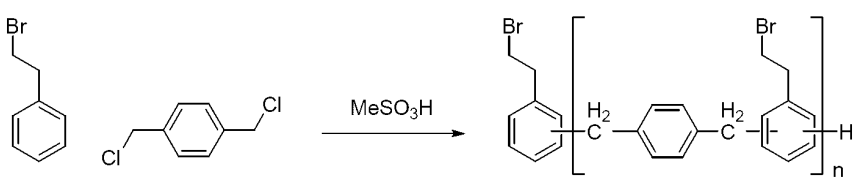
【０１１０】

［合成例１］

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに、アスピレータおよび塩基トラップを設置した。このフラスコに２－ブロモエチルベンゼン（東京化成社製）３７０．１部、α，α’－ジクロロ－ｐ－キシレン（東京化成社製）１７５．１部、メタンスルホン酸（東京化成社製）２７．３部を仕込み、発生する塩化水素を塩基トラップで捕集しながら１３０℃で６時間反応させた。トルエン１００部、シクロヘキサン６００部を加え抽出し、有機層を水１００部で５回洗浄した。加熱減圧下、溶剤および過剰の２－ブロモエチルベンゼンを留去することにより下記式（４）で表される２－ブロモエチルベンゼン構造を有する化合物（ＢＥＢ－１）３８０部を液状樹脂として得た（Ｍｎ：９３８、Ｍｗ：１２９０）。得られた化合物のＧＰＣチャートを図１に示す。ＧＰＣチャートの面積％より計算した繰り返し単位の平均値ｎは２．２であった。

【０１１１】

【化５】



(4)

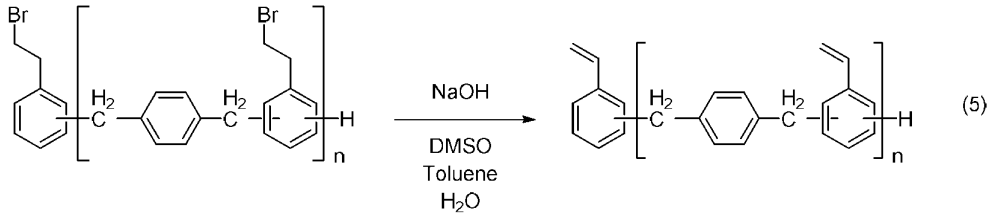
【０１１２】

［合成例２］

温度計、冷却管、撹拌機を取り付けたフラスコに合成例１で得られたＢＥＢ－１　３００部、トルエン２４５部、ジメチルスルホキシド７３５部、４－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　フリーラジカル０．１５部、５０ｗｔ％水酸化ナトリウム水溶液１４６．４部を加え、４０℃で６時間反応を継続した。水１００部を加え、有機層を洗浄後、有機層を反応容器に戻した。ジメチルスルホキシド７３５部、５０ｗｔ％水酸化ナトリウム水溶液９．８部を加え、４０℃で１時間再び反応させ、トルエン３００部を加え、排水が中性になるまで有機層を水１００部で繰り返し洗浄した。エバポレータにて減圧濃縮し、下記式（５）で表される分子内に２つ以上スチレン構造を有する化合物（Ｏ－１）を１８０部得た。得られた化合物のＧＰＣチャートを図２に示す。また、得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲデータ（重クロロホルム）を図３に示す。^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートの５．１０－５．３０ｐｐｍ、５．５０－５．８５ｐｐｍ、および、６．６０－６．８０ｐｐｍにビニル基由来のシグナルが観測された。ＧＰＣチャートの面積％より計算した繰り返し単位の平均値ｎは２．２であった（樹脂成分の分子量は、Ｍｎ：７９７、Ｍｗ：１１８７であった）。

【０１１３】

【化６】



(5)

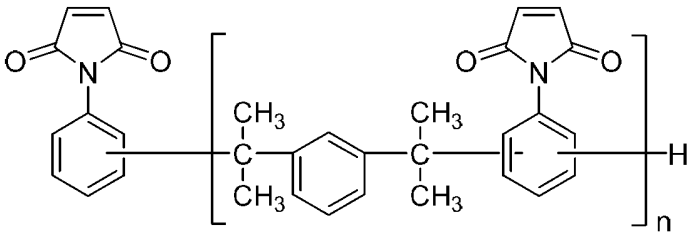
【０１１４】

［合成例３］

国際公開第２０２０／０５４６０１号記載の方法に倣い合成した下記式（６）で表されるマレイミド化合物を含有する樹脂溶液を減圧加熱下濃縮し、固形化したマレイミド化合物（Ｍ－１）得た。

【０１１５】

【化７】



(6)

【０１１６】

［実施例１、比較例１］

表１に示す割合で各材料をアセトンに固形分６６質量％となるよう溶解させ配合し、ｗｅｔ膜厚２００μｍになるように鏡面銅箔に塗工し、真空オーブン内で６０℃３０分予備乾燥後、２２０℃で１時間硬化させた。硬化後、塩化第二鉄を用いて銅箔をエッチング処理し、硬化膜を得た。（比較例１については、１７５℃で２時間硬化させた）。評価にあたっては、必要に応じてレーザーカッターを用いて所望のサイズに試験片を切り出し、評価を実施した。

【０１１７】

＜誘電率試験・誘電正接試験＞

（株）ＡＴＥ社製の１０ＧＨｚ空洞共振器を用いて、空洞共振器摂動法にてテストを行

った。サンプルサイズは幅１．７ｍｍ×長さ１００ｍｍとし、厚さは０．１ｍｍで試験を行った。

【０１１８】

＜耐熱性（ＤＳＣ）＞

示差走査熱量計：ＤＳＣ６２２０（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）

測定温度範囲：３０～３３０℃

昇温速度：１０℃／分

雰囲気：窒素（３０ｍＬ／ｍｉｎ）

試料量：５ｍｇ

Ｔｇ：ＤＳＣチャートの変曲点をＴｇとした。

【０１１９】

【表１】

		実施例１	比較例１
分子内に２つ以上スチレン構造を有する化合物	O－１	100	
マレイミド化合物	M－１	66	
シアネートエステル化合物	CYTESTER　TA	33	
エポキシ樹脂	NC-3000-L		100
硬化促進剤	18%オクトープ Zn	0.05	
	TPP-K	1	
	2E4MZ		1
評価結果			
Tg（DSC）		234	147
誘電率（１０GHz）		2.5	2.9
誘電正接（１０GHz）		0.0033	0.0188

・ＣＹＴＥＳＴＥＲ　ＴＡ：ビスフェノールＡ型シアネートエステル化合物（三菱瓦斯化学社製）

・ＮＣ－３０００－Ｌ：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製）

・１８％オクトープＺｎ：２－エチルヘキサン酸亜鉛（硬化促進剤、ホープ製薬社製）

・ＴＰＰ－Ｋ：テトラフェニルホスホニウム テトラフェニルボレート（硬化促進剤、北興化学工業社製）

・２Ｅ４ＭＺ：２－エチル－４－メチルイミダゾール（硬化促進剤、四国化成社製）

【０１２０】

表１の結果より、実施例１は従来使用されているエポキシ樹脂組成物と比較して高耐熱特性、低誘電特性に優れることが確認された。

【０１２１】

［実施例２］

表２に示す割合で各材料を固形分６６質量%となるようアセトンに溶解、配合し、ｗｅｔ膜厚２００μｍになるように鏡面銅箔に塗工し、真空オーブン内で６０℃３０分予備乾燥後、２２０℃で１時間硬化させた。硬化後、塩化第二鉄を用いて銅箔をエッチング処理し、硬化膜を得た。

【０１２２】

＜相溶性試験＞

以下の判定基準で評価を実施した結果を表２に示す。

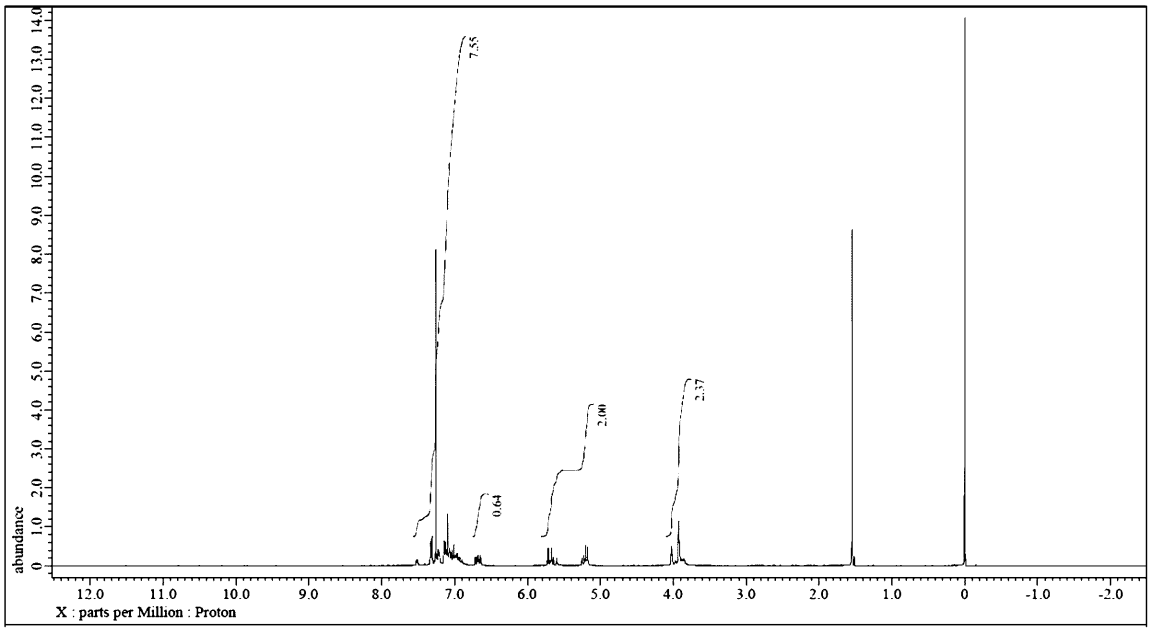
ポリビン（アイボーイ：アズワン社製）に表２に示す割合にて各材料を配合後、ローラーミキサー（ＭＩＸ－ＲＯＴＡＲ　ＶＭＲ－５：アズワン社製）を用いて回転数１００ｒｐｍで２５℃１時間攪拌後、以下の判定基準で評価を実施した。結果は表２に示す。

・無機充填剤を除く各材料を樹脂溶液とした際に均一な溶液となった場合：〇
・無機充填剤を除く各材料を樹脂溶液とした際に均一な溶液とならない場合：×
【０１２３】
＜製膜性試験＞
以下の判定基準で評価を実施した結果を表２に示す。
・エッチング処理後に硬化膜にクラックや割れが生じていない場合：〇
・エッチング処理後に硬化膜にクラックや割れが生じた場合：×
【０１２４】
【表２】

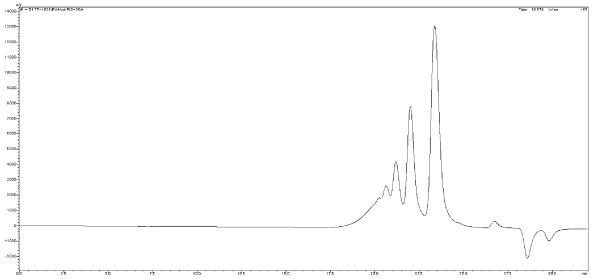
		実施例２
分子内に２つ以上スチレン構造を有する化合物	O－１	100
マレイミド化合物	M－１	66
シアネートエステル化合物	CYTESTER　TA	33
硬化促進剤	18%オクトープ Zn	0.05
	TPP-K	1
重合開始剤（触媒）	DCP	1
無機充填剤（フィラー）	MSR-2212	80
評価結果		
相溶性		〇
製膜性		〇

・ＣＹＴＥＳＴＥＲ　ＴＡ：ビスフェノールＡ型シアネートエステル化合物（三菱瓦斯化学社製）
・１８％オクトープＺｎ：２－エチルヘキサン酸亜鉛（硬化促進剤、ホープ製薬社製）
・ＴＰＰ－Ｋ：テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート（硬化促進剤、北興化学工業社製）
・ＤＣＰ：ジクミルパーオキサイド（化薬アクゾ社製）
・ＭＳＲ－２２１２：シリカフィラー（龍森社製）
【０１２５】
表２の結果より、実施例２は相溶性に優れるとともに、フィルム化するために十分な柔軟性を有することが確認された。
【０１２６】
本発明の硬化性樹脂組成物、樹脂シートおよびその硬化物は、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品に好適に使用される。

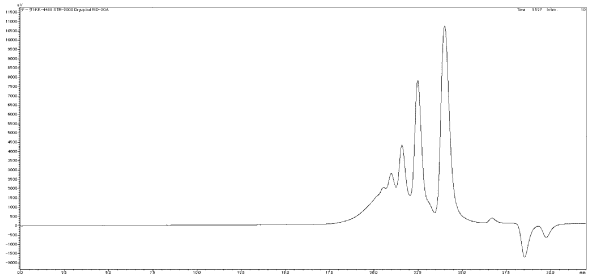
【要約】
【課題】
本発明は、高耐熱性かつ低誘電特性を有する硬化物が得られる樹脂組成物を提供することを目的とする。
【解決手段】
（Ａ）分子内に少なくとも２つ以上のスチレン構造を有する化合物、（Ｂ）エポキシ樹脂、（Ｃ）活性エステル化合物、を含有する硬化性樹脂組成物。
【選択図】図３



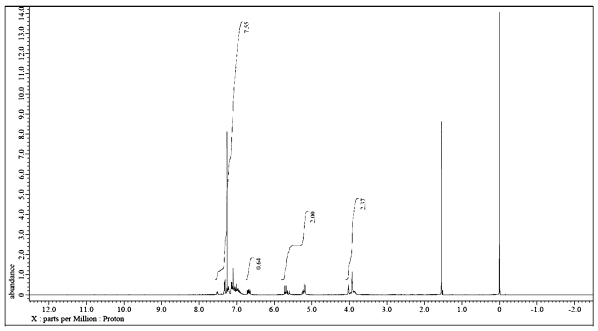
【図面】
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(56)参考文献　国際公開第２０１９／２３０９４４（WO，Ａ１）
国際公開第２０２０／０５４６０１（WO，Ａ１）
特開２０１４－１２９５２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２９７１７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２２３２３０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　７３／００－７３／２６
Ｃ０８Ｌ　７９／００
Ｂ３２Ｂ　２７／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）