

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7380944号
(P7380944)

(45)発行日 令和5年11月15日(2023.11.15)

(24)登録日 令和5年11月7日(2023.11.7)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	25/02 (2006.01)	C 0 8 L	25/02
C 0 8 G	73/12 (2006.01)	C 0 8 G	73/12
C 0 8 K	9/04 (2006.01)	C 0 8 K	9/04
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36
C 0 8 K	3/00 (2018.01)	C 0 8 K	3/00
請求項の数 18 (全55頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-501347(P2023-501347)	(73)特許権者	000004466
(86)(22)出願日	令和4年7月22日(2022.7.22)		三菱瓦斯化学株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/028444		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(87)国際公開番号	WO2023/047783	(74)代理人	110000109
(87)国際公開日	令和5年3月30日(2023.3.30)		弁理士法人特許事務所サイクス
審査請求日	令和5年1月10日(2023.1.10)	(72)発明者	中島 祐司
(31)優先権主張番号	特願2021-157024(P2021-157024)		東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱
(32)優先日	令和3年9月27日(2021.9.27)		瓦斯化学株式会社 東京研究所内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	橋口 和弘
早期審査対象出願			東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱
			瓦斯化学株式会社 東京研究所内
		(72)発明者	平野 俊介
			東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱
			瓦斯化学株式会社 東京研究所内
		(72)発明者	長谷部 恵一
			最終頁に続く

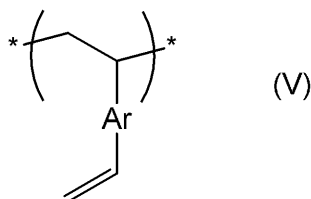
(54)【発明の名称】 樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)と、
炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材(B)と、
前記重合体(A)および前記無機充填材(B)に該当しない、他の熱硬化性化合物(C)
とを含み
前記重合体(A)のビニル基の当量は、200g／eq.以上1200g／eq.以下で
あり、
前記無機充填材(B)のうち、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物を化
合物(b1)とし、無機充填材(B)から炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を除いたも
のを無機充填材(b2)としたとき、
前記化合物(b1)の官能基数は、無機充填材(b2)の官能基数の1倍超5倍以下であ
る、樹脂組成物であって、
前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対する、
前記重合体(A)の含有量が、5～70質量部であり、
前記無機充填材(B)の含有量が、10～500質量部であり、
前記他の熱硬化性化合物(C)の含有量が、5～95質量部であり、
前記重合体(A)は、ジビニル芳香族化合物由来の構成単位(a)を3モル%以上40モ
ル%以下の割合で含み、かつ、末端を除く全構成単位のうち、芳香族環を含む構成単位が
90モル%以上のものであり、

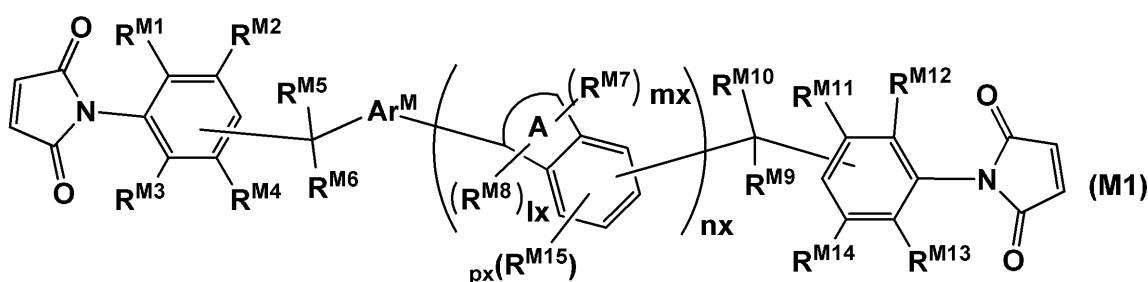
前記他の硬化性化合物（C）は、式（M1）で表される化合物、式（M3）で表される化合物、式（1）で表される化合物、及び式（OP-1）で表される化合物を含む混合物である、
樹脂組成物。

【化1】



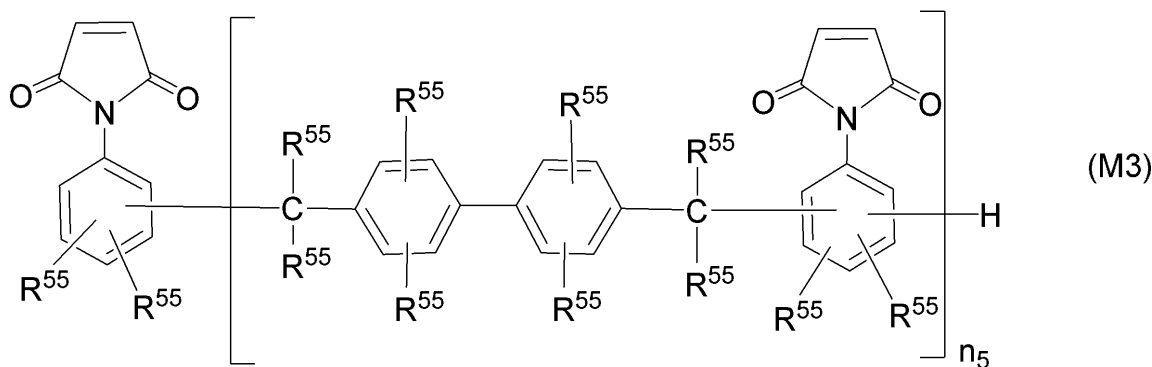
（式（V）中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。＊は、結合位置を表す。）

【化2】



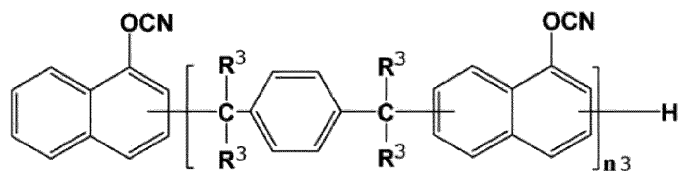
（式（M1）中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は2価の芳香族基を表す。Aは、4～6員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は1または2であり、 l_x は0または1である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアリールオキシ基、炭素数1～10のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 p_x は0～3の整数を表す。 n_x は1～20の整数を表す。）

【化3】



（式（M3）中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は1以上10以下の整数を表す。）

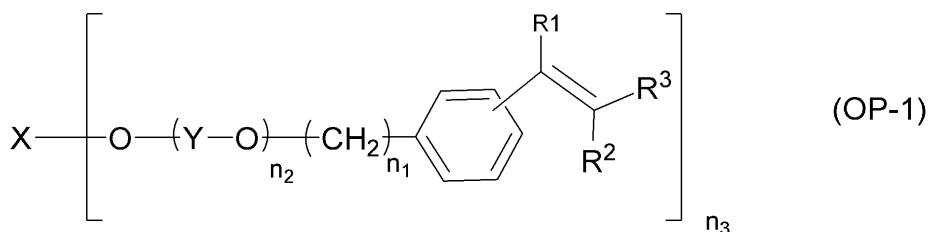
【化 4】



(1)

(式 (1) 中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 n_3 は、1 以上の整数を表す。)

【化 5】



(OP-1)

(式 (OP-1) 中、 X は芳香族基を表し、 $-(Y-O)_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は 1～6 の整数を表し、 n_2 は 1～100 の整数を表し、 n_3 は 2～4 の整数を表す。)

【請求項 2】

前記重合体 (A) の重量平均分子量が、1,000～160,000 である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、 $CH_2=C(X)-$ (X は水素原子またはメチル基である) 構造を有する、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、メタクリル基からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記無機充填材 (B) は、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記無機充填材 (B) が、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォスフェイト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記無機充填材 (B) が、シリカを含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記無機充填材 (B) が、スラリー状態において、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を有する有機ケイ素化合物とシリカを反応させたものである、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記重合体 (A) の重量平均分子量が、1,000～160,000 であり、
前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、

10

20

30

40

50

メタクリル基からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
前記無機充填材（B）は、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材であり、
前記無機充填材（B）が、シリカを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項10】

前記重合体（A）の重量平均分子量が、1,000～160,000であり、
前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、メタクリル基からなる群より選択される少なくとも1種を含み、
前記無機充填材（B）は、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材であり、前記無機充填材（B）が、スラリー状態において、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を有する有機ケイ素化合物とシリカを反応させたものである、請求項1に記載の樹脂組成物。

10

【請求項11】

さらに、スチレン系熱可塑性エラストマーを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項12】

さらに、未水添スチレン系熱可塑性エラストマーを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項13】

前記化合物（b1）はビニルシランである、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項14】

基材と、請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物とから形成された、プリプレグ。

20

【請求項15】

請求項14に記載のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

【請求項16】

支持体と、前記支持体の表面に配置された請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂複合シート。

【請求項17】

絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物から形成された層を含む、プリント配線板。

30

【請求項18】

請求項17に記載のプリント配線板を含む半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

40

近年、携帯端末をはじめ、電子機器や通信機器等に用いられる半導体素子の高集積化および微細化が加速している。これに伴い、半導体素子の高密度実装を可能とする技術が求められており、その重要な位置をしめるプリント配線板についても改良が求められている。

一方、電子機器等の用途は多様化し拡大をつづけている。これを受け、プリント配線板やこれに用いる金属箔張積層板、プリプレグなどに求められる諸特性も多様化し、かつ厳しいものとなっている。そうした要求特性を考慮しながら、改善されたプリント配線板を得るために、各種の材料や加工法が提案されている。その1つとして、プリプレグや樹脂複合シートを構成する樹脂材料の改良開発が挙げられる。

例えば、特許文献1には、耐熱性、相溶性、透明性及び靱性が改善された新規な可溶性多官能ビニル芳香族共重合体、その製造方法、およびその共重合体を含む硬化性組成

50

物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2017/115813号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上述の通り、電子機器等の用途は多様化し拡大をつづけており、プリプレグ等を構成する樹脂材料についても、新たな材質のものが求められている。特に、誘電特性に優れた樹脂組成物について、さらなる材料開発が求められている。

10

本発明は、上記課題を解決することを目的とするものであって、誘電特性に優れた新規な樹脂組成物、ならびに、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

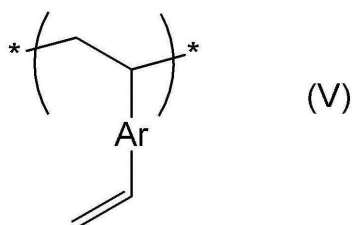
上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、所定の芳香族ビニル重合体に、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材を配合することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

20

<1>式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)と、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材(B)と、前記重合体(A)および前記無機充填材(B)に該当しない、他の熱硬化性化合物(C)とを含む樹脂組成物。

【化1】



30

(式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。＊は、結合位置を表す。)

<2>前記重合体(A)の重量平均分子量が、1,000～160,000である、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>前記樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対する、前記重合体(A)の含有量が、5～70質量部である、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

<4>前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$ (Xは水素原子またはメチル基である)構造を有する、<1>～<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5>前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、メタクリル基からなる群より選択される少なくとも1種を含む、<1>～<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

40

<6>前記無機充填材(B)は、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<7>前記無機充填材(B)が、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォスフェライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含む、<1>～<6>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<8>前記無機充填材(B)が、シリカを含む、<1>～<6>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

50

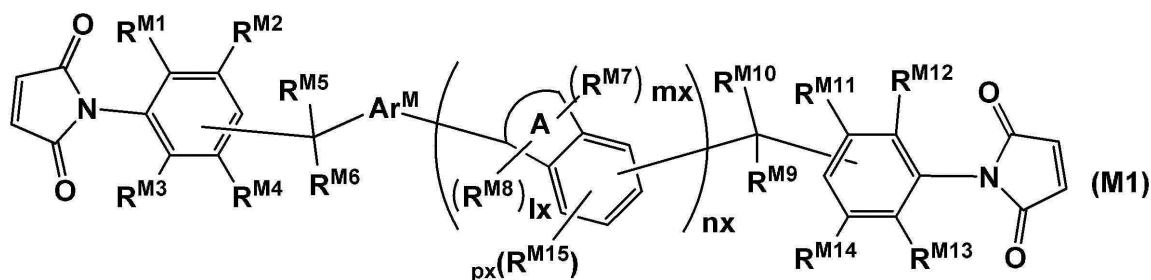
< 9 > 前記無機充填材 (B) が、スラリー状態において、前記炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を有する有機ケイ素化合物とシリカを反応させたものである、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 10 > 前記樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、前記無機充填材 (B) の含有量が、10 ~ 500 質量部である、< 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 11 > 前記他の熱硬化性化合物 (C) が、マレイミド化合物、炭素-炭素不飽和二重結合を 2 以上含むポリフェニレンエーテル化合物、シアン酸エステル化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、アルケニル置換ナジイミド化合物、オキセタン樹脂、および、ベンゾオキサジン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、< 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

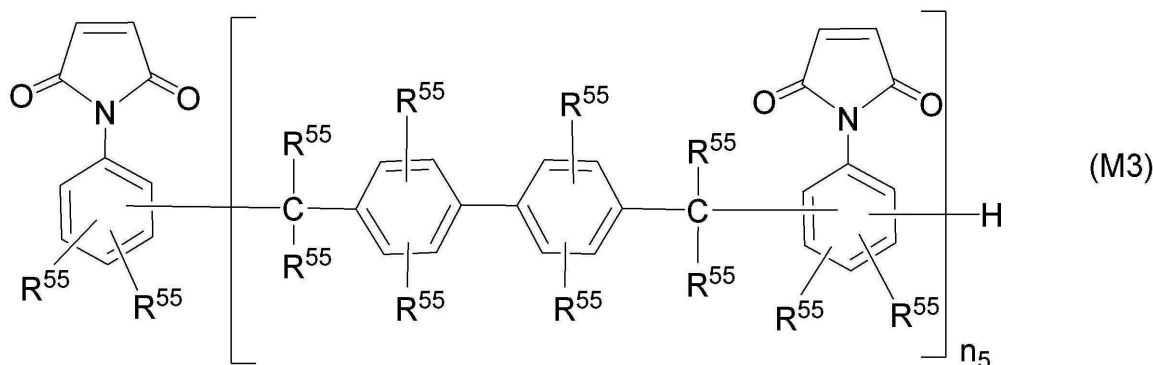
< 12 > 前記他の熱硬化性化合物 (C) が、式 (M1) で表される化合物 (M1)、式 (M3) で表される化合物、式 (M5) で表される化合物、および、式 (OP-1) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、< 1 > ~ < 11 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

【化 2】



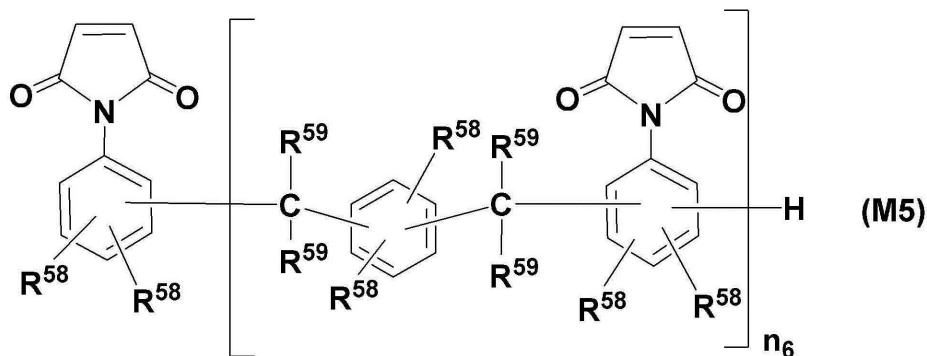
(式 (M1) 中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は 2 価の芳香族基を表す。 A は、4 ~ 6 員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は 1 または 2 であり、 l_x は 0 または 1 である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 1 ~ 10 のアリールオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 p_x は 0 ~ 3 の整数を表す。 n_x は 1 ~ 20 の整数を表す。)

【化 3】



(式 (M3) 中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は 1 以上 10 以下の整数を表す。)

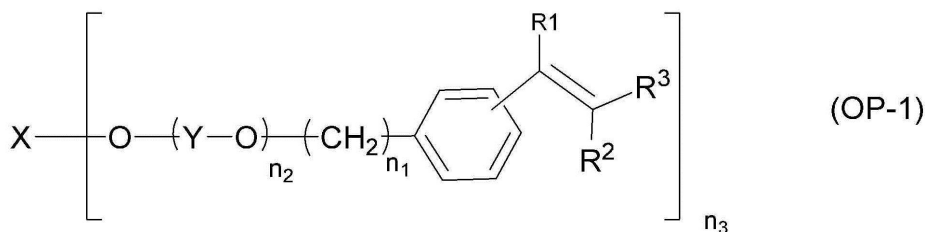
【化 4】



10

(式 (M5) 中、 R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_6 は 1 以上の整数を表す。)

【化 5】



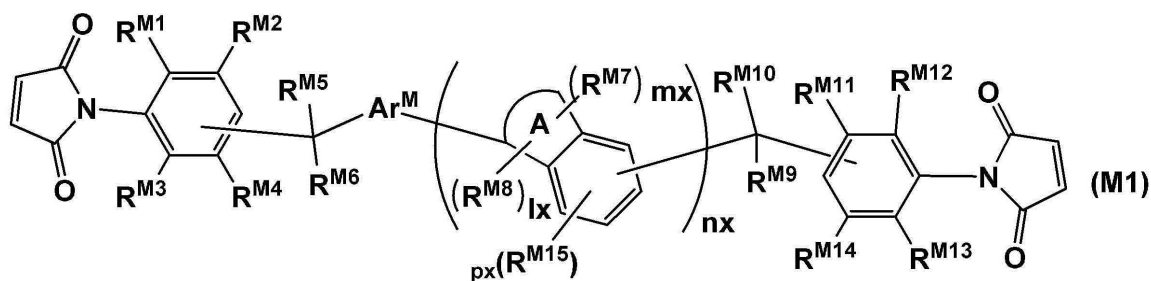
20

(式 (OP-1) 中、 X は芳香族基を表し、 $-(Y-O)_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は 1～6 の整数を表し、 n_2 は 1～100 の整数を表し、 n_3 は 2～4 の整数を表す。)

< 13 > 前記他の熱硬化性化合物 (C) が、式 (M1) で表される化合物 (M1)、式 (M3) で表される化合物、および、式 (OP-1) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、< 1 >～< 11 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

30

【化 6】



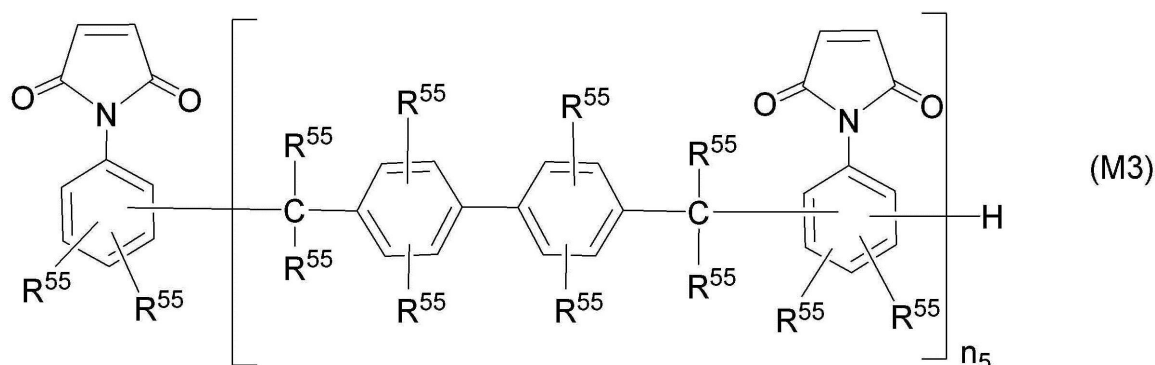
40

(式 (M1) 中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は 2 個の芳香族基を表す。 A は、4～6 員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は 1 または 2 であり、 l_x は 0 または 1 である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルキルオキシ基、炭素数 1～10 のアルキルチオ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 1～10 のアリールオキシ基、炭素数 1～10 のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸

50

基またはメルカプト基を表す。 p_x は 0 ～ 3 の整数を表す。 n_x は 1 ～ 20 の整数を表す。）

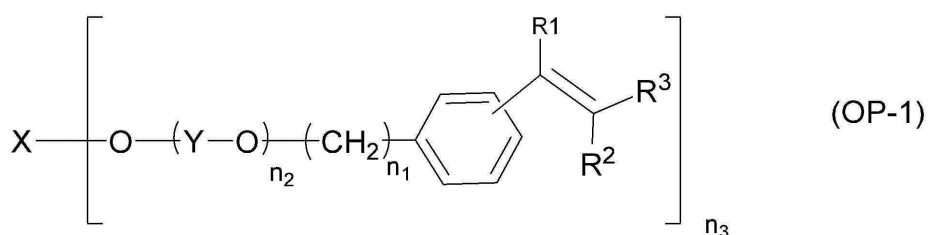
【化 7】



10

(式 (M3) 中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は 1 以上 10 以下の整数を表す。)

【化 8】



20

(式 (OP-1) 中、 X は芳香族基を表し、 $-(Y-O)_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は 1 ～ 6 の整数を表し、 n_2 は 1 ～ 100 の整数を表し、 n_3 は 2 ～ 4 の整数を表す。)

< 14 > 前記樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、前記熱硬化性化合物 (C) の含有量が、5 ～ 95 質量部である、< 1 > ～ < 13 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

30

< 15 > 前記樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、

前記重合体 (A) の含有量が、5 ～ 70 質量部であり、

前記無機充填材 (B) の含有量が、

10 ～ 500 質量部であり、前記熱硬化性化合物 (C) の含有量が、5 ～ 95 質量部である、< 1 > ～ < 14 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 16 > 前記重合体 (A) の重量平均分子量が、1,000 ～ 160,000 であり、

前記樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、前記重合体 (A) の含有量が、5 ～ 70 質量部であり、

40

前記炭素-炭素不飽和結合を含む有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、メタクリル基からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、

前記無機充填材 (B) は、前記炭素-炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材であり、

前記無機充填材 (B) が、シリカを含み、

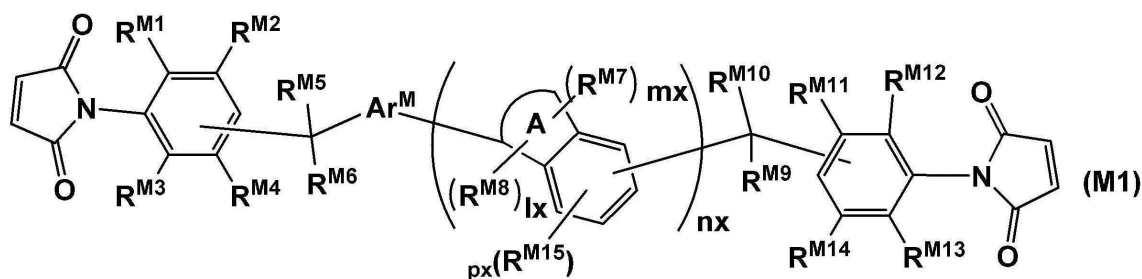
前記樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、前記無機充填材 (B) の含有量が、10 ～ 500 質量部であり、

前記他の熱硬化性化合物 (C) が、マレイミド化合物、炭素-炭素不飽和二重結合を 2 以上含むポリフェニレンエーテル化合物、シアン酸エステル化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、アルケニル置換ナジイミド化合物、オキセタン樹脂、および、ベンゾオキ

50

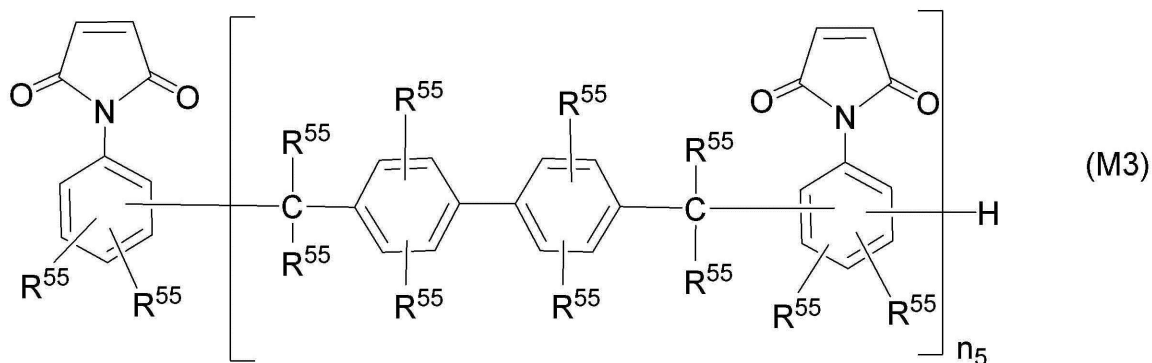
サジン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含み、
樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記熱硬化性化合物（Ｃ）の含有量が、５～９５質量部である、＜１＞に記載の樹脂組成物。
＜１７＞前記重合体（Ａ）の重量平均分子量が、１，０００～１６０，０００であり、
前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記重合体（Ａ）の含有量が、５～７０質量部であり、
前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、メタクリル基からなる群より選択される少なくとも１種を含み、
前記無機充填材（Ｂ）は、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材であり、
前記樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記無機充填材（Ｂ）の含有量が、１０～５００質量部であり、
前記無機充填材（Ｂ）が、スラリー状態において、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を有する有機ケイ素化合物とシリカを反応させたものであり、
前記他の熱硬化性化合物（Ｃ）が、前記他の熱硬化性化合物（Ｃ）が、式（Ｍ１）で表される化合物（Ｍ１）、式（Ｍ３）で表される化合物、式（Ｍ５）で表される化合物、および、式（ＯＰ－１）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含み、
樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対する、前記熱硬化性化合物（Ｃ）の含有量が、５～９５質量部である、
＜１＞に記載の樹脂組成物。

【化９】



（式（Ｍ１）中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は２価の芳香族基を表す。 A は、４～６員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は１または２であり、 l_x は０または１である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルキルオキシ基、炭素数１～１０のアルキルチオ基、炭素数６～１０のアリール基、炭素数１～１０のアリールオキシ基、炭素数１～１０のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 p_x は０～３の整数を表す。 n_x は１～２０の整数を表す。）

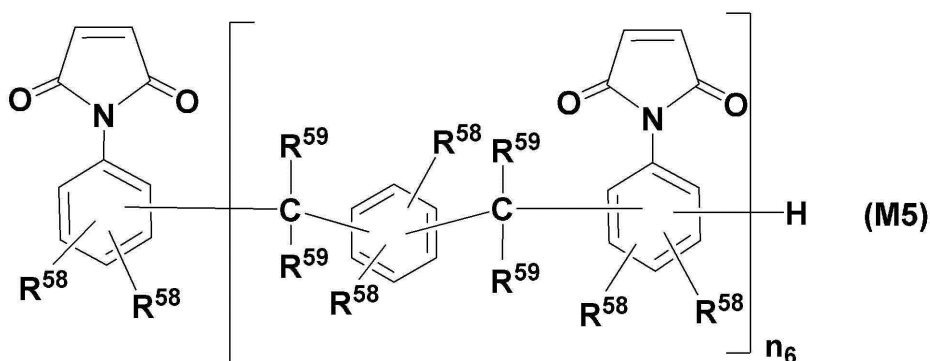
【化 10】



10

(式 (M3) 中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は 1 以上 10 以下の整数を表す。)

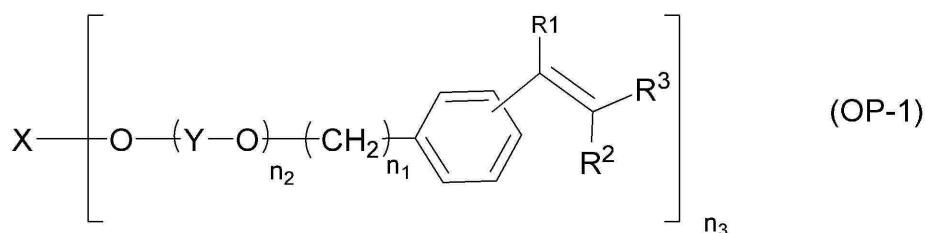
【化 11】



20

(式 (M5) 中、 R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_6 は 1 以上の整数を表す。)

【化 12】



30

(式 (OP-1) 中、 X は芳香族基を表し、 $-(Y-O)_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は 1～6 の整数を表し、 n_2 は 1～100 の整数を表し、 n_3 は 2～4 の整数を表す。)

40

<18> 基材と、<1>～<17> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物とから形成された、プリプレグ。

<19> <18> に記載のプリプレグから形成された少なくとも 1 つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

<20> 支持体と、前記支持体の表面に配置された <1>～<17> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂複合シート。

<21> 絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、<1>～<17> のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物から形成された層を含む、プリント配線板。

50

< 2 2 > < 2 1 > に記載のプリント配線板を含む半導体装置。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、誘電特性に優れた新規な樹脂組成物、ならびに、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置を提供可能になった。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、各種物性値および特性値は、特に述べない限り、23℃におけるものとする。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。本明細書では、置換および無置換を記していない表記は、無置換の方が好ましい。

本明細書において、比誘電率とは、物質の真空の誘電率に対する誘電率の比を示す。また、本明細書においては、比誘電率を単に「誘電率」ということがある。

本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表す。

本明細書で示す規格が年度によって、測定方法等が異なる場合、特に述べない限り、2021年1月1日時点における規格に基づくものとする。

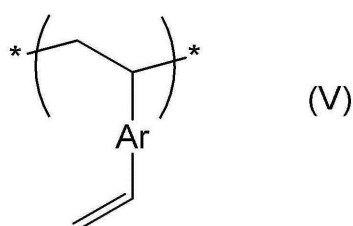
【0008】

本明細書において、樹脂固形分とは、無機充填材（B）、および溶媒を除く成分をいい、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）、ならびに、必要に応じ配合される他の熱硬化性化合物（C）、エラストマー、シランカップリング剤、およびその他の樹脂添加剤成分（難燃剤等の添加剤等）を含む趣旨である。ただし、無機充填材（B）に結合している表面処理剤（シランカップリング剤等）は無機充填材（B）に含まれるものとする。

【0009】

本実施形態の樹脂組成物は、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）と、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）と、前記重合体（A）および前記無機充填材（B）に該当しない、他の熱硬化性化合物（C）とを含むことを特徴とする。

【化13】



（式（V）中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。＊は、結合位置を表す。）

このような構成とすることにより、誘電特性、特に低誘電正接性に優れた樹脂組成物が得られる。また、吸湿耐熱性にも優れた樹脂組成物が得られる。

無機充填材は、樹脂組成物の低熱膨張性等を改善できることが知られているが、一方で、無機充填材の表面には、通常、OH基等の誘電特性を悪化させる官能基が含まれるため

、そのまま用いると誘電特性が十分ではない場合がある。したがって、誘電特性を改善する手法として、無機充填材の表面の官能基を、誘電特性および樹脂との相溶性に優れた原子団（官能基）に置換することが考えられる。本実施形態においては、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）を含む樹脂組成物に炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）を配合することにより、より優れた誘電特性を発揮維持できることを見出したものである。

一方、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）を含む樹脂組成物は、誘電特性、吸湿熱耐性が必ずしも十分ではない場合がある。例えば、樹脂組成物に含まれる式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）におけるビニル基の当量が小さい場合などが挙げられる。すなわち、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）におけるビニル基の当量が小さいと、ビニル基が多くなり、樹脂組成物の硬化時に未反応のビニル基が残りやすい傾向にある。このような未反応のビニル基は、誘電特性、吸湿耐熱性を劣化させる場合があると推測される。さらに、樹脂組成物の硬化物の誘電特性を低くしかつ吸湿熱耐性を高める手法として、前記樹脂組成物に他の成分を配合することが考えられる。しかしながら、他の成分（特に、樹脂成分）を配合した場合でも、未反応のビニル基の低減が不十分である場合が多く、これに起因して誘電特性、吸湿耐熱性が劣ってしまう場合が多いと推測される。

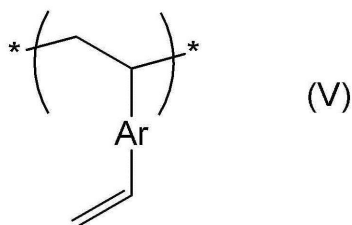
このような状況において、本実施形態においては、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）を含む樹脂組成物に炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）を配合することにより、より優れた誘電特性を発揮できることを見出したものである。さらに、本実施形態においては、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）を配合することにより、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基が、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）が有するビニル基と反応して、硬化物中の未反応のビニル基の割合を減らし、吸湿耐熱性の劣化を効果的に抑制できたと推測される。

【0010】

<式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）>

本実施形態の樹脂組成物は、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）を含む。式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）を含むことにより、低誘電特性（低誘電率、低誘電正接）に優れた樹脂組成物が得られる。

【化14】



（式（V）中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。＊は、結合位置を表す。）

芳香族炭化水素連結基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であってもよいし、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素と他の連結基の組み合わせからなる基であってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であることが好ましい。なお、芳香族炭化水素が有していてもよい置換基は、置換基Z（例えば、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等）が挙げられる。また、上記芳香族炭化水素は、置換基を有さない方が好ましい。

芳香族炭化水素連結基は、通常、2価の連結基である。

【0011】

芳香族炭化水素連結基は、具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル

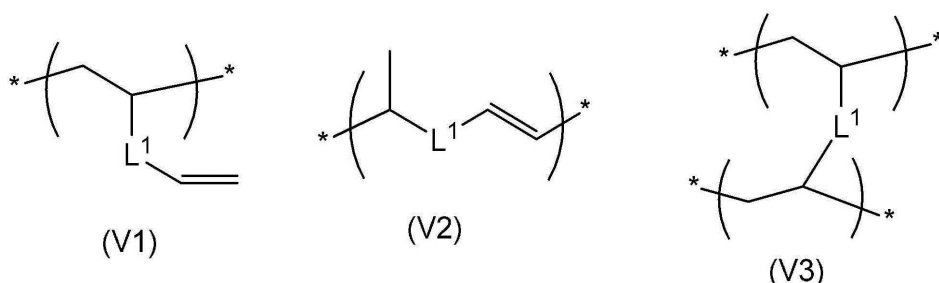
基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基 Z が例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

【0012】

式 (V) で表される構成単位は、下記式 (V1) で表される構成単位、下記式 (V2) で表される構成単位、および、下記式 (V3) で表される構成単位の少なくとも 1 つを含むことがより好ましい。なお、下記式中の * は結合位置を表す。また、以下、式 (V1) ~ (V3) で表される構成単位をまとめて、「構成単位 (a)」ということがある。

【0013】

【化15】



式 (V1) ~ (V3) 中、 L^1 は芳香族炭化水素連結基（炭素数 6 ~ 22 が好ましく、6 ~ 18 がより好ましく、6 ~ 10 がさらに好ましい）である。具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基 Z が例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

構成単位 (a) を形成する化合物としては、ジビニル芳香族化合物であることが好ましく、例えば、ジビニルベンゼン、ビス (1-メチルビニル) ベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジビニルビフェニル、ジビニルフェナントレンなどが挙げられる。中でもジビニルベンゼンが特に好ましい。これらのジビニル芳香族化合物は、1 種を用いてもよく、必要に応じて 2 種以上を用いてもよい。

【0014】

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) は、上述のとおり、構成単位 (a) の単独重合体であってもよいが、他のモノマー由来の構成単位との共重合体であってもよい。

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) は、共重合体であるとき、その共重合比は、構成単位 (a) が 3 モル % 以上であることが好ましく、5 モル % 以上であることがより好ましく、10 モル % 以上であることがさらに好ましく、15 モル % 以上であってもよい。上限値としては、90 モル % 以下であることが好ましく、85 モル % 以下であることがより好ましく、80 モル % 以下であることがさらに好ましく、70 モル % 以下であることが一層好ましく、60 モル % 以下であることがより好ましく、50 モル % 以下であることがさらに一層好ましく、40 モル % 以下であることがさらによりさらに一層好ましく、30 モル % 以下であることが特に一層好ましく、さらには、25 モル % 以下、20 モル % 以下であってもよい。

【0015】

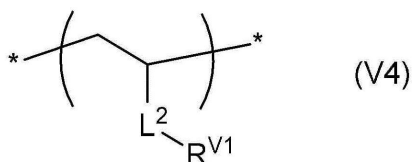
他のモノマー由来の構成単位としては、1 つのビニル基を有する芳香族化合物（モノビニル芳香族化合物）に由来する構成単位 (b) が例示される。

【0016】

モノビニル芳香族化合物に由来する構成単位 (b) は、下記式 (V4) で表される構成単位であることが好ましい。

【0017】

【化 16】



式 (V4) 中、 L^2 は芳香族炭化水素連結基であり、好ましいものの具体例としては、上記 L^1 の例が挙げられる。

R^{V1} は水素原子または炭素数 1～12 の炭化水素基（好ましくはアルキル基）である。 R^{V1} が炭化水素基であるとき、その炭素数は 1～6 が好ましく、1～3 がより好ましい。 R^{V1} および L^2 は上述の置換基 Z を有していてもよい。

【0018】

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) が、モノビニル芳香族化合物に由来する構成単位 (b) を含む共重合体であるとき、モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどのビニル芳香族化合物；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*，*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼン、メチルビニルビフェニル、エチルビニルビフェニルなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物などが挙げられる。ここで例示したモノビニル芳香族化合物は適宜上述の置換基 Z を有していてもよい。また、これらのモノビニル芳香族化合物は、1 種を用いても 2 種以上を用いてもよい。

【0019】

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) が構成単位 (b) を含む共重合体であるとき、構成単位 (b) の共重合比は、10 モル% 以上であることが好ましく、15 モル% 以上であることがさらに好ましく、さらには、20 モル% 以上、30 モル% 以上、40 モル% 以上、50 モル% 以上、60 モル% 以上、70 モル% 以上、75 モル% 以上であってもよい。上限値としては、98 モル% 以下であることが好ましく、90 モル% 以下であることがより好ましく、85 モル% 以下であることがさらに好ましい。

【0020】

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) は、構成単位 (a) および構成単位 (b) 以外のその他の構成単位を有していてもよい。その他の構成単位としては、例えば、シクロオレフィン化合物に由来する構成単位 (c) などが挙げられる。シクロオレフィン化合物としては、環構造内に二重結合を有する炭化水素類が挙げられる。具体的に、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィンの他、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのノルボルネン環構造を有する化合物、インデン、アセナフチレンなどの芳香族環が縮合したシクロオレフィン化合物などを挙げることができる。ノルボルネン化合物の例としては、特開 2018-39995 号公報の段落 0037～0043 に記載のものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。なお、ここで例示したシクロオレフィン化合物はさらに上述の置換基 Z を有していてもよい。

【0021】

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) が構成単位 (c) を含む共重合体であるとき、構成単位 (c) の共重合比は、10 モル% 以上であることが好ましく、20 モル% 以上であることがより好ましく、30 モル% 以上であることがさらに好ましい。上限値としては、90 モル% 以下であることが好ましく、80 モル% 以下であることがより好ましく、70 モル% 以下であることがさらに好ましく、50 モル% 以下であってもよく、30 モル% 以下であってもよい。

【0022】

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (A) にはさらに異なる重合性化合物 (以

下、他の重合性化合物ともいう)に由来する構成単位(d)が組み込まれていてもよい。他の重合性化合物(単量体)としては、例えば、ビニル基を3つ含む化合物が挙げられる。具体的には、1,3,5-トリビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルナフタレン、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが挙げられる。あるいは、エチレングリコールジアクリレート、ブタジエン等が挙げられる。他の重合性化合物に由来する構成単位(d)の共重合比は、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

【0023】

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の一実施形態として、構成単位(a)を必須とし、構成単位(b)~(d)の少なくとも1種を含む重合体が例示される。さらには、構成単位(a)~(d)の合計が、全構成単位の95モル%以上、さらには98モル%以上を占める態様が例示される。

10

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の他の一実施形態として、構成単位(a)を必須とし、末端を除く全構成単位のうち、芳香族環を含む構成単位が90モル%以上のものであることが好ましく、95モル%以上のものであることがより好ましく、100モル%のものであってもよい。

なお、全構成単位当たりのモル%を算出するにあたり、1つの構成単位とは、式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の製造に使用する単量体(例えば、ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物など)1分子に由来するものとする。

【0024】

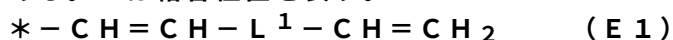
20

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の製造方法は特に限定されず常法によればよいが、例えば、ジビニル芳香族化合物を含む原料を(必要により、モノビニル芳香族化合物、シクロオレフィン化合物等を共存させ)、ルイス酸触媒の存在下で重合させることが挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素等の金属フッ化物またはその錯体を用いることができる。

【0025】

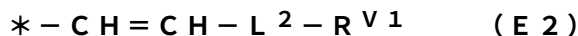
式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の鎖末端の構造は特に限定されないが、上記ジビニル芳香族化合物に由来する基について言うと、以下の式(E1)の構造を取ることが挙げられる。なお、式(E1)中の L^1 は上記式(V1)で規定したものと同一である。*は結合位置を表す。

30



【0026】

モノビニル芳香族化合物に由来する基が鎖末端となったときには、下記式(E2)の構造を取ることが挙げられる。式中の L^2 および R^{V1} はそれぞれ前記の式(V4)で定義したものと同一意味である。*は結合位置を表す。



【0027】

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の分子量は、数平均分子量 M_n で、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1,000以上であることがさらに好ましく、1,500以上であることがより好ましい。上限としては、130,000以下であることが好ましく、120,000以下であることがより好ましく、110,000以下であることがさらに好ましく、100,000以下であることがさらに好ましい。

40

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の分子量は、重量平均分子量 M_w で、1,000以上であることが好ましく、1,500以上であることがより好ましく、2,000以上であることがより好ましく、2,500以上であることがより好ましく、3,000以上であることがさらに好ましく、3,500以上、4,000以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)が持つ優れた低誘電特性、特にDfや吸湿後の誘電特性を、樹脂組成物の硬化物に効果的に発揮させることができる。上限としては160,000以下であることが好ましく

50

、150,000以下であることがより好ましく、140,000以下であることがさらに好ましく、130,000以下であることが一層好ましく、120,000以下、110,000以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、プリプレグもしくは樹脂シートを回路形成基板に積層した際、埋め込み不良が起こりにくい傾向にある。

重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比で表される単分散度(M_w/M_n)は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。下限値としては、1.1以上であることが実際的であり、5以上、7以上であってもよく、10以上であっても要求性能を満たすものである。

上記 M_w および M_n は後述する実施例の記載に従って測定される。

本実施形態の樹脂組成物が式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)を2種以上含む場合、混合物の M_w 、 M_n ならびに M_w/M_n が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0028】

式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)のビニル基の当量は、200g/eq.以上であることが好ましく、230g/eq.以上であることがより好ましく、250g/eq.以上であることがさらに好ましく、300g/eq.以上、350g/eq.以上であってもよい。また、前記ビニル基の当量は、1200g/eq.以下であることが好ましく、1000g/eq.以下であることがより好ましく、さらには、800g/eq.以下、600g/eq.以下、500g/eq.以下、400g/eq.以下、350g/eq.以下であってもよい。上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の保存安定性が向上し、樹脂組成物の流動性が向上する傾向にある。そのため、成形性が向上し、プリプレグ等の形成時にボイドが発生しにくくなり、より信頼性の高いプリント配線板が得られる傾向にある。一方、上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上する傾向にある。

【0029】

また、本実施形態で用いる式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)は、その硬化物が低誘電特性に優れることが好ましい。例えば、本実施形態で用いる式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した10GHzにおける比誘電率(Dk)が2.80以下であることが好ましく、2.60以下であることがより好ましく、2.50以下であることがさらに好ましく、2.40以下であることが一層好ましい。また、前記比誘電率の下限値は、例えば、1.80以上が実際的である。また、本実施形態で用いる式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の硬化物は、空洞共振器摂動法に従って測定した10GHzにおける誘電正接(Df)が0.0030以下であることが好ましく、0.0020以下であることがより好ましく、0.0010以下であることがさらに好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が実際的である。

比誘電率(Dk)および誘電正接(Df)は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

【0030】

本明細書において式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)については、国際公開第2017/115813号の段落0029~0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-039995号公報の段落0013~0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-168347号公報の段落0008~0043に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-070136号公報の段落0014~0042に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-089683号公報の段落0014~0061に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2008-248001号公報の段落0008~0036に記載の化合物およびその合成反応条件等を参照することができ、本明細書に組み込まれる。

【0031】

本実施形態の樹脂組成物は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)の含有量が5~70質量部であることが

好ましい。式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、7質量部以上であることがより好ましく、9質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であることが一層好ましく、15質量部以上であることがより一層好ましく、20質量部以上であることがさらに一層好ましく、25質量部以上であることが特に一層好ましい。式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）の含有量を上記下限値以上とすることで、低誘電特性、特に、低比誘電率を効果的に達成できる。他方、式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、65質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、40質量部以下であることが一層好ましく、35質量部以下であることがより一層好ましく、20質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の金属箔ピール強度を効果的に高めることができる。

10

式（V）で表される構成単位を有する重合体（A）は、樹脂組成物中に、1種のみ含まれていても、2種以上含まれていてもよい。2種以上含まれる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0032】

また、本実施形態における樹脂組成物は、芳香族ジビニル化合物、特に、ジビニルベンゼンを実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、ジビニルベンゼン、さらには、芳香族ジビニル化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましい。

20

【0033】

＜炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）＞

本実施形態の樹脂組成物は、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）を含む。炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）を含むことにより、得られる樹脂組成物、ひいては、プリプレグ、硬化物等の誘電特性、特に低誘電正接性、耐燃性、および低熱膨張性をより向上させることができる。さらに、吸湿耐熱性もより向上させることができる。

【0034】

以下、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）の説明において、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物を化合物（b1）と称し、無機充填材（B）から炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を除いたものを無機充填材（b2）と称することがある。化合物（b1）の一例が、無機充填材（b2）の表面処理剤である。従って、無機充填材（b2）の例には、化合物（b1）以外の表面処理剤で処理されている無機充填材や表面処理剤で何ら処理されていない無機充填材が含まれる。

30

【0035】

上述の通り、無機充填材（B）は、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する。

本実施形態における炭素－炭素不飽和結合を含む有機基は、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$ （Xは水素原子またはメチル基である）構造を有することが好ましく、ビニル基、アリル基、アクリル基、および、メタクリル基からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

40

従って、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基としては、ビニルシリル基、アクリルシリル基、メタクリルシリル基、スチリルシリル基が挙げられ、ビニルシリル基が好ましい。

【0036】

炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）は、23℃で液体であるか、溶媒に可溶であることが好ましい。このような化合物を用いることにより、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）と無機充填材（b2）とを含むスラリー中で、無機充填材（b2）と炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）を反応させることができ、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）を好適に製造できる。

50

炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b 1）の具体例としては、炭素－炭素不飽和結合を含む有機ケイ素化合物が好ましく、例えば、ビニルトリメトキシシランやビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン、アクリルトリメトキシシランやアクリルトリエトキシシラン等のアクリルシラン、メタクリルトリメトキシシランやメタクリルトリエトキシシラン等のメタクリルシラン、スチリルトリメトキシシランやスチリルトリエトキシシラン等のスチリルシランが、挙げられる。この中でもビニルシランがより好ましい。炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b 1）は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0037】

無機充填材（B）における無機充填材（b 2）と結合している炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b 1）の含有量は、無機充填材（B）100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、0.2質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部以上であることがさらに好ましく、0.4質量部以上であることが一層好ましく、0.5質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、低誘電特性や低吸水性がより向上する傾向にある。また、前記化合物（b 1）の含有量の上限値は、無機充填材（B）100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、6質量部以下であることがさらに好ましく、5質量部以下であることが一層好ましく、4質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性が向上する傾向にある。

炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b 1）を2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0038】

一方、無機充填材（B）は、上述の通り、無機充填材（b 2）を含む。かかる無機充填材（b 2）において、空洞共振器振動法に従って測定した比誘電率（Dk）は、限定されるものではないが、低比誘電率であることが要求される場合、比誘電率（Dk）は低い方が好ましい。本実施形態において、比誘電率（Dk）は、8.0以下であることが好ましく、6.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることがさらに好ましい。また、前記比誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が实际的である。また、本実施形態で用いる無機充填材（b 2）は、空洞共振器振動法に従って測定した誘電正接（Df）が0.05以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が实际的である。

本実施形態で使用される無機充填材（b 2）としては、その種類は特に限定されず、当業界において一般に使用されているものを好適に用いることができる。具体的には、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類、アルミナ、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、フォルステライト、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等の複合酸化物、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーナイト、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物（水和物を含む）、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラスなどが挙げられる。

本実施形態においては、無機充填材（b 2）は、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上であることが好ましく、低比誘電率であることが要求される場合、シリカおよび水酸化アルミニウムからなる群より選択される1種以上であることがより好ましく、シリカであることが

さらに好ましい。

【0039】

本実施形態においては、無機充填材（B）は、例えば、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）を無機充填材（b2）の表面に結合させることによって得られる。この場合、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）が無機充填材（b2）の表面の官能基（好ましくは水酸基）と反応して結合し、一体化される。また、液相のスラリー中で、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）と無機充填材（b2）とを反応させた場合、化合物（b1）の一部は一体化されずに、遊離の化合物としてスラリー中に存在する場合もある。

具体的には、上述の通り、スラリー状態において、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）（好ましくは、有機ケイ素化合物）と無機充填材（b2）（好ましくは、シリカ）を反応させることが好ましい。このとき、無機充填材（b2）表面の官能基の数（化合物（b1）と反応する官能基、好ましくは水酸基）よりも、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）中の官能基の数（無機充填材（b2）の表面の官能基と反応する官能基、好ましくは水酸基及びアルコキシ基の合計）の方が、多いことが好ましい。具体的には、化合物（b1）の官能基数は、無機充填材（b2）の官能基数の、1～5倍であることが好ましく、1倍超5倍以下がより好ましい。このように過剰の官能基数の化合物（b1）を、無機充填材（b2）と反応させることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

【0040】

無機充填材（B）の好ましい実施形態は、前記炭素－炭素不飽和結合を含む有機基がケイ素原子を介して結合している無機充填材である。例えば、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）が有機ケイ素化合物である場合である。

【0041】

本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材（B）と、無機充填材（B）と結合していない、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）を含むことが好ましい。このような無機充填材（B）と結合していない化合物（b1）が存在することにより、重合体（A）のビニル基をより効果的にキャップし、本発明の効果がより効果的に発揮されると推測される。

このような理由により、本実施形態においては、スラリー中で無機充填材（b2）表面の官能基当量よりも過剰の官能基当量となる量の化合物（b1）を用いて製造した無機充填材（B）を、スラリーから分離することなく、そのままスラリー状態で用いて樹脂組成物を製造することが好ましい。

【0042】

本実施形態の樹脂組成物が、無機充填材（B）と、無機充填材（B）と結合していない、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）を含む場合、前記化合物（b1）の含有量の上限值は、無機充填材（B）100質量部に対し、3質量部以下であることが好ましく、2質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることがさらに好ましく、0.5質量部以下であることが一層好ましく、0.2質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、絶縁信頼性が向上し、低誘電率性が向上する傾向にある。下限値は、0質量部以上であってもよいが、0.0001質量部以上であることが好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材（B）と結合していない、炭素－炭素不飽和結合を含む有機基を含有する化合物（b1）を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0043】

本実施形態の樹脂組成物における無機充填材（B）の含有量は、樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、40質量部以上であることがさらに好ましく、60質量部以上であることが一層好ましく、80質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることによ

り、得られる樹脂組成物、プリプレグ、硬化物等の耐熱性、低熱膨張性がより向上する傾向にある。また、前記無機充填材（Ｂ）の含有量の上限値は、樹脂固形分１００質量部に対し、５００質量部以下であることが好ましく、４００質量部以下であることがより好ましく、３００質量部以下であることがさらに好ましく、２００質量部以下であることが一層好ましく、１５０質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、プリプレグ等の成形性、積層板等の積層成形性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物において、好ましい実施形態の一例として、無機充填材（Ｂ）の含有量が溶剤を除く成分の３０質量％～８０質量％である態様が例示される。

本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材（Ｂ）を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【００４４】

<他の熱硬化性化合物（Ｃ）>

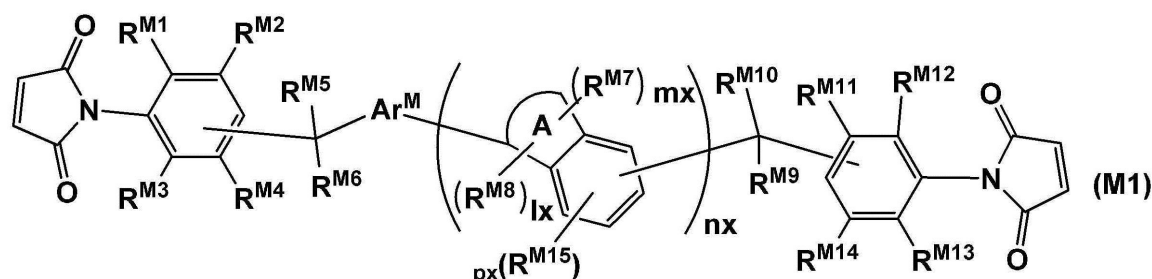
本実施形態の樹脂組成物は、さらに、前記重合体（Ａ）および前記無機充填材（Ｂ）に該当しない、他の熱硬化性化合物（Ｃ）を含むことが好ましい。このような成分を含むことにより、プリント配線板に求められる他の所望の性能をより効果的に発揮させることができる。

特に、本実施形態においては、他の熱硬化性化合物（Ｃ）の重量平均分子量は、好ましくは１００以上、より好ましくは２００以上、さらに好ましくは３００以上である。また、他の熱硬化性化合物（Ｃ）の重量平均分子量の上限値は、好ましくは５，０００以下、より好ましくは４，０００以下である。また、他の熱硬化性化合物（Ｃ）の官能基の当量は、好ましくは１００ｇ／eq．以上、より好ましくは１５０ｇ／eq．以上、さらに好ましくは２００ｇ／eq．以上である。また、他の熱硬化性化合物（Ｃ）の官能基の当量の上限値は、好ましくは１，５００ｇ／eq．以下、より好ましくは１，３００ｇ／eq．以下である。

本実施形態においては、特に、他の熱硬化性化合物（Ｃ）が上記重量平均分子量および官能基の当量を満たすことが好ましい。このような他の熱硬化性化合物（Ｃ）は、式（Ｖ）で表される構成単位を有する重合体（Ａ）よりも、重量平均分子量が小さくなる傾向にあり、官能基濃度が高くなるため、架橋点が多くなり、得られる硬化物の吸湿耐熱性をより効果的に向上させることができる。

本実施形態では、マレイミド化合物、炭素－炭素不飽和二重結合を２以上含むポリフェニレンエーテル化合物、シアン酸エステル化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、アルケニル置換ナジイミド化合物、オキセタン樹脂、および、ベンゾオキサジン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、マレイミド化合物および／または炭素－炭素不飽和二重結合を２以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含むことがより好ましく、式（Ｍ１）で表される化合物（Ｍ１）、式（Ｍ３）で表される化合物、式（Ｍ５）で表される化合物、および、式（ＯＰ－１）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことがさらに好ましく、式（Ｍ１）で表される化合物（Ｍ１）、式（Ｍ３）で表される化合物、および、式（ＯＰ－１）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含むことが一層好ましい。

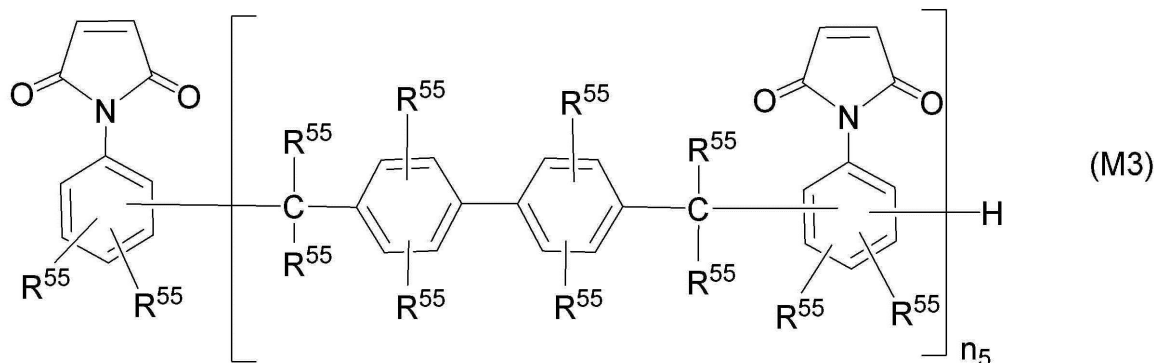
【化１７】



（式（Ｍ１）中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子ま

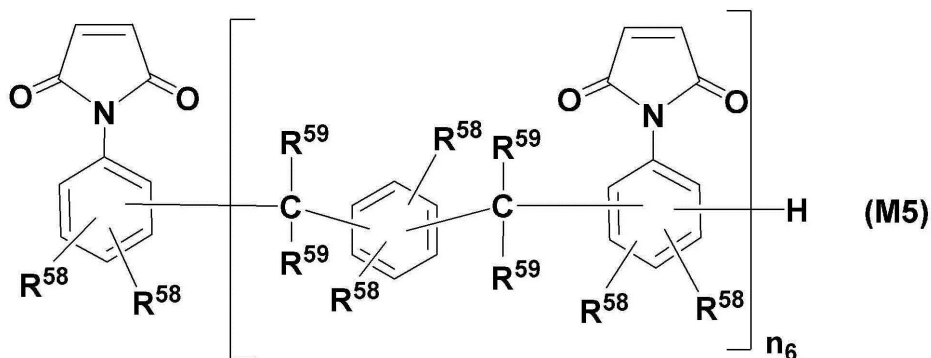
たは有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は2価の芳香族基を表す。 A は、4～6員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は1または2であり、 l_x は0または1である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアリールオキシ基、炭素数1～10のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 p_x は0～3の整数を表す。 n_x は1～20の整数を表す。)

【化18】



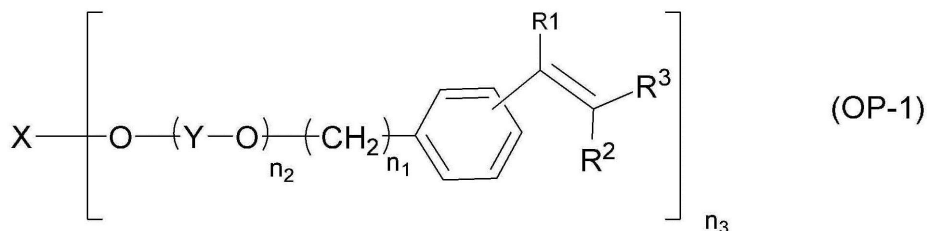
(式(M3)中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は1以上10以下の整数を表す。)

【化19】



(式(M5)中、 R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_6 は1以上の整数を表す。)

【化20】



(式(OP-1)中、 X は芳香族基を表し、 $-(Y-O)_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は1～6の整数を表し、 n_2 は1～100

の整数を表し、 n_3 は 2～4 の整数を表す。)

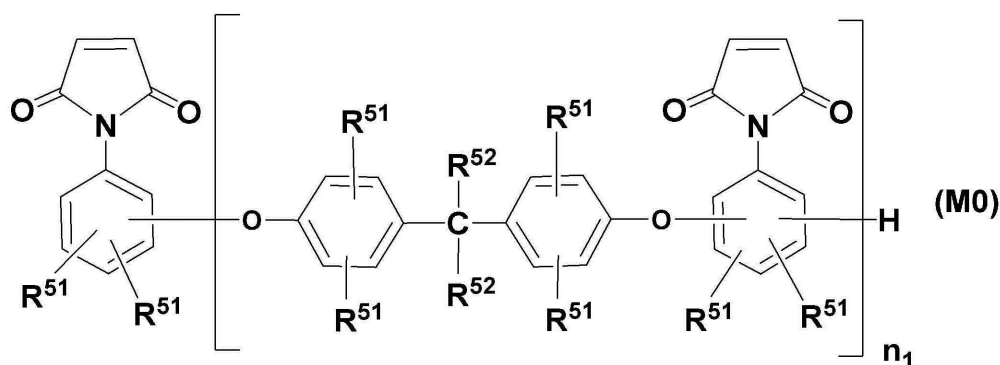
【0045】

<マレイミド化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、マレイミド化合物を含んでいてもよい。本実施形態の樹脂組成物は、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

本実施形態においては、式(M0)～式(M5)で表される化合物が好ましく、式(M1)～式(M4)で表される化合物がより好ましく、式(M1)および／または式(M3)で表される化合物がさらに好ましく、式(M1)で表される化合物(M1)がより一層好ましい。これらのマレイミド化合物を、プリント配線板用材料（例えば、金属箔張積層板）等に用いると、優れた耐熱性を付与できる。特に、式(M1)で表される化合物(M1)を用いると低誘電特性がより効果的に達成される傾向にある。

【化21】



(式(M0)中、 R^{51} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_1 は1以上の整数を表す。)

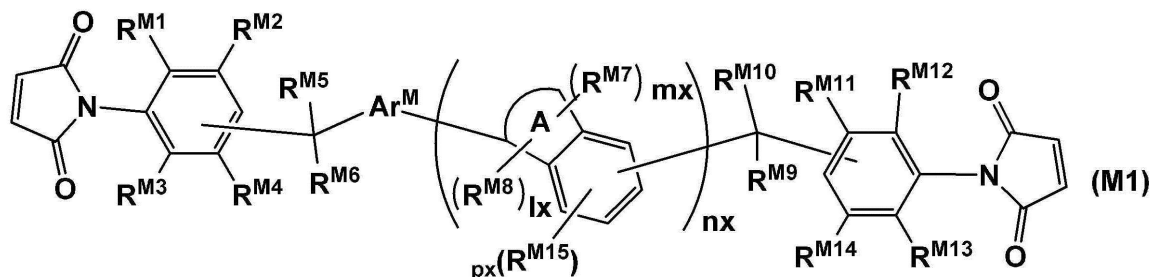
R^{51} は、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、フェニル基であることが好ましく、水素原子およびメチル基の一方であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

R^{52} は、メチル基であることが好ましい。

n_1 は1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましく、1であることがより一層好ましい。

式(M0)で表される化合物は、1種のみ、2種以上の混合物であってもよい。混合物の例としては、 n_1 が異なる化合物の混合物、 R^{51} および／または R^{52} の置換基の種類が異なる化合物の混合物、ベンゼン環に対するマレイミド基と酸素原子の結合位置（メタ位、パラ位、オルト位）が異なる化合物の混合物、ならびに、前記の2つ以上の異なる点が組み合わされた化合物の混合物などが挙げられる。以下、式(M1)～(M5)で表される化合物についても同様である。

【化 2 2】



(式 (M1) 中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は 2 個の芳香族基を表す。 A は、4～6 員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は 1 または 2 であり、 l_x は 0 または 1 である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルキルオキシ基、炭素数 1～10 のアルキルチオ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 1～10 のアリールオキシ基、炭素数 1～10 のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 p_x は 0～3 の整数を表す。 n_x は 1～20 の整数を表す。)

【0046】

式中の R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。 R^{M1} および R^{M3} は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、 R^{M2} および R^{M4} は、水素原子が好ましい。

R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1～12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

Ar^M は、2 個の芳香族基を表し、好ましくはフェニレン基、ナフタレンジイル基、フェナントレンジイル基、アントラセンジイル基であり、より好ましくはフェニレン基であり、さらに好ましくは m -フェニレン基である。 Ar^M は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。しかしながら、 Ar^M は無置換であることが好ましい。

A は、4～6 員環の脂環基であり、5 員の脂環基（好ましくはベンゼン環と合せてインダン環となる基）がより好ましい。 R^{M7} および R^{M8} はそれぞれ独立に、アルキル基であり、炭素数 1～6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

m_x は 1 または 2 であり、2 であることが好ましい。

l_x は 0 または 1 であり、1 であることが好ましい。

R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基がより好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1～12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機

基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。 R^{M12} および R^{M13} は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、 R^{M11} および R^{M14} は、水素原子が好ましい。

R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアルキルオキシ基、炭素数 1～10 のアルキルチオ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 1～10 のアリールオキシ基、炭素数 1～10 のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表し、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、または、炭素数 6～10 のアリール基であることが好ましい。

p_x は 0～3 の整数を表し、0～2 の整数が好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

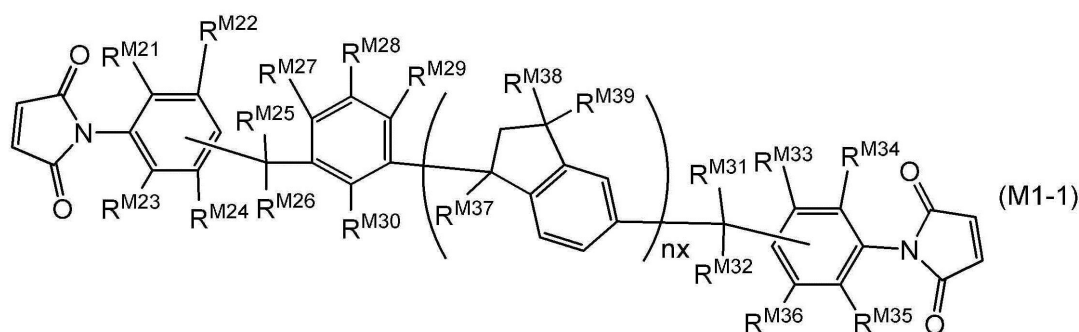
n_x は 1～20 の整数を表す。 n_x は 10 以下の整数であってもよい。

尚、本実施形態の樹脂組成物は、式 (M1) で表される化合物 (M1) であって、少なくとも n_x の値が異なる化合物を 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上含んでもよい。2 種以上含む場合、樹脂組成物中の式 (M1) で表される化合物 (M1) における n_x の平均値 (平均繰返単位数) n は、低い融点 (低軟化点) で、かつ溶融粘度が低く、ハンドリング性に優れたものとするため、0.92 以上であることが好ましく、0.95 以上であることがより好ましく、1.0 以上であることがさらに好ましく、1.1 以上であることが一層好ましい。また、 n は、10.0 以下であることが好ましく、8.0 以下であることがより好ましく、7.0 以下であることがさらに好ましく、6.0 以下であることが一層好ましく、5.0 以下であってもよい。後述する式 (M1-1) 等についても同様である。

【0047】

式 (M1) で表される化合物 (M1) は、下記の式 (M1-1) で表される化合物であることが好ましい。

【化 23】



(式 (M1-1) 中、 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、および R^{M24} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M25} および R^{M26} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、および R^{M30} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M31} および R^{M32} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、および R^{M36} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M37} 、 R^{M38} 、および R^{M39} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 n_x は 1 以上 20 以下の整数を表す。)

【0048】

式中の R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、および R^{M24} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。 R^{M21} および R^{M23} は、アルキル基が好ましく、 R^{M22} および R^{M24} は、水素原子が好ましい。

R^{M25} および R^{M26} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1～12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、および R^{M30} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表し、水素原子が好ましい。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{M31} および R^{M32} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1～12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、および R^{M36} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{M33} および R^{M36} は、水素原子が好ましく、 R^{M34} および R^{M35} はアルキル基が好ましい。

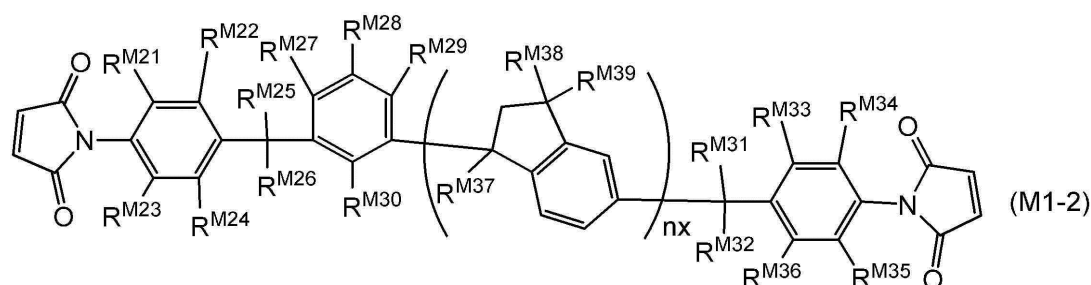
R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1～12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

n_x は 1 以上 20 以下の整数を表す。 n_x は 10 以下の整数であってもよい。

【0049】

式 (M1-1) で表される化合物は、下記式 (M1-2) で表される化合物であることが好ましい。

【化24】



(式 (M1-2) 中、 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、および R^{M24} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M25} および R^{M26} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、および R^{M30} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M31} および R^{M32} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、および R^{M36} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M37} 、 R^{M38} 、および R^{M39} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 n_x は 1 以上 20 以下の整数を表す。)

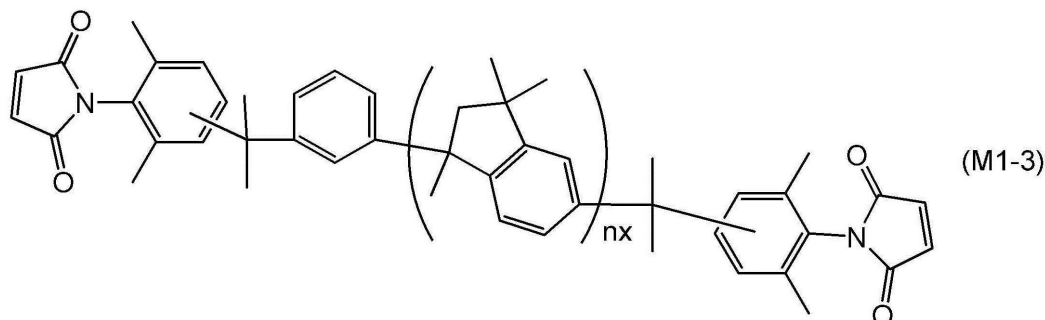
【0050】

式 (M1-2) 中、 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 、および、 n_x は、それぞれ、式 (M1-1) における R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 、および、 n_x と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0051】

式(M1-1)で表される化合物は、さらには、下記式(M1-3)で表される化合物であることが好ましく、下記式(M1-4)で表される化合物であることがより好ましい。

【化25】

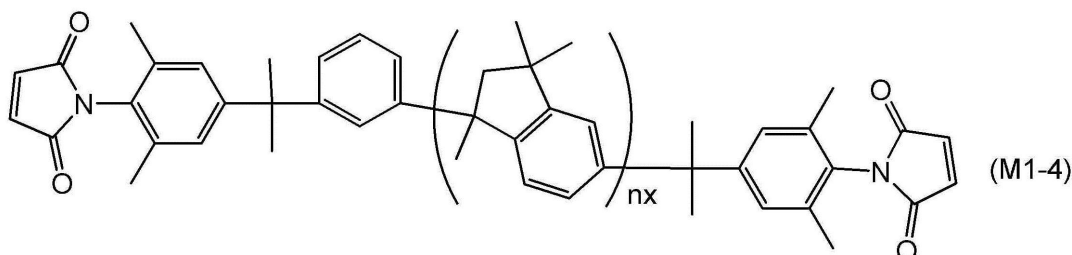


10

(式(M1-3)中、 n_x は1以上20以下の整数を表す。)

n_x は10以下の整数であってもよい。

【化26】



20

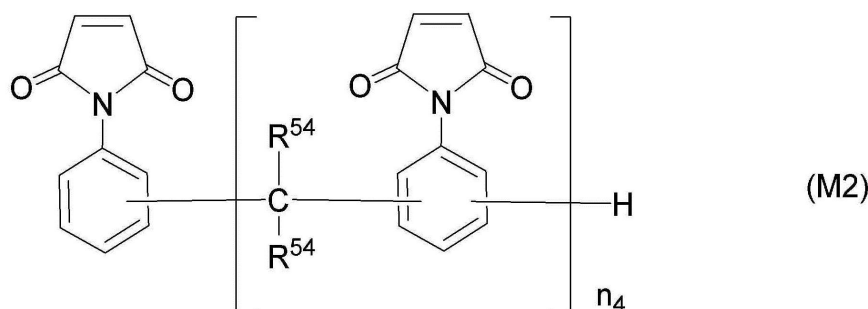
(式(M1-4)中、 n_x は1以上20以下の整数を表す。)

【0052】

式(M1)で表される化合物(M1)の分子量は、500以上であることが好ましく、600以上であることがより好ましく、700以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性および低吸水性がより向上する傾向にある。また、式(M1)で表される化合物(M1)の分子量は、10000以下であることが好ましく、9000以下であることがより好ましく、7000以下であることがさらに好ましく、5000以下であることが一層好ましく、4000以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

30

【化27】



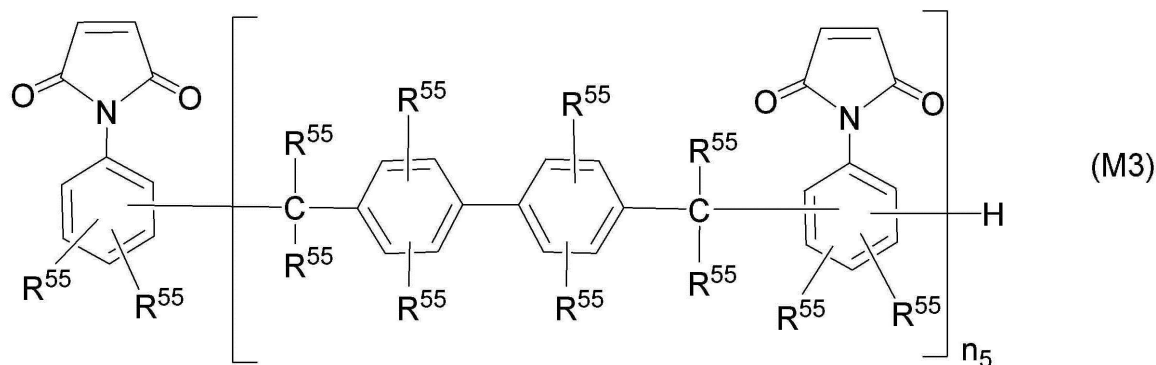
40

(式(M2)中、 R^{54} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_4 は1以上の整数を表す。)

n_4 は1~10の整数が好ましく、1~5の整数がより好ましく、1~3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましい。

50

【化 2 8】



10

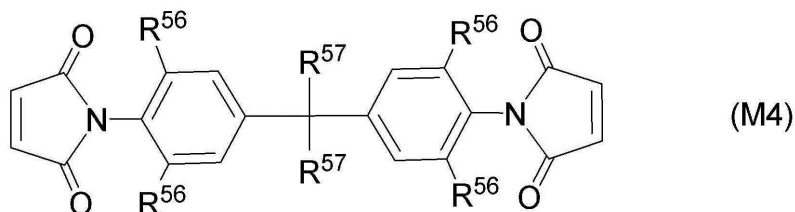
(式 (M3) 中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は 1 以上 10 以下の整数を表す。)

R^{55} は、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、フェニル基であることが好ましく、水素原子およびメチル基の一方であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

n_5 は 1 以上 5 以下の整数であることが好ましく、1～3 の整数がさらに好ましく、1 または 2 であることが一層好ましい。

20

【化 2 9】

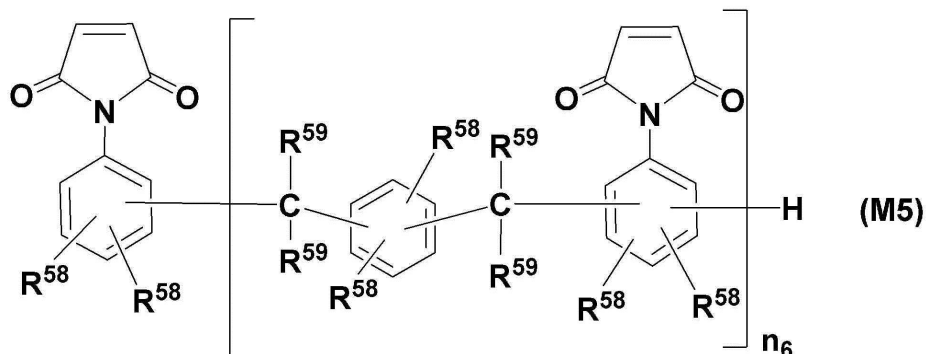


(式 (M4) 中、 R^{56} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 R^{57} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表す。)

30

【0 0 5 3】

【化 3 0】



40

(式 (M5) 中、 R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_6 は 1 以上の整数を表す。)

R^{58} は、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、フェニル基であることが好ましく、水素原子およびメチル基の一方であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

50

R⁵⁹は、メチル基であることが好ましい。

n₆は1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましく、1であってもよい。

式(M5)で表される化合物は、n₆が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。また、式(M0)で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

【0054】

マレイミド化合物は、公知の方法で製造してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、式(M0)で表される化合物として、ケイ・アイ化成社製「BMI-80」、式(M1)で表される化合物(M1)として、DIC社製「NE-X-9470S」、式(M2)で表される化合物として大和化成工業社製「BMI-2300」、式(M3)で表される化合物として、日本化薬株式会社製「MIR-3000-70MT」、式(M4)で表される化合物としてケイ・アイ化成社製「BMI-70」、式(M5)で表される化合物として、日本化薬社製「MIR-5000」が挙げられる。

【0055】

また、上記以外のマレイミド化合物としては、例えば、N-フェニルマレイミド、フェニルメタンマレイミドのオリゴマー、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、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、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、およびこれらのプレポリマー、これらのマレイミドとアミンのプレポリマー等が挙げられる。

【0056】

マレイミド化合物の含有量の下限値は、本実施形態の樹脂組成物がマレイミド化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることが一層好ましく、25質量部以上であることがより一層好ましい。マレイミド化合物の含有量が1質量部以上であることにより、得られる硬化物の耐燃性が向上する傾向にある。また、マレイミド化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であってもよい。マレイミド化合物の含有量が70質量部以下であることにより、金属箔ピール強度および低吸水性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、マレイミド化合物を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、マレイミド化合物、特に、単官能マレイミド化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、単官能マレイミド化合物、さらには、マレイミド化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましい。単官能マレイミドを実質的に含まないことにより、マレイミド化合物のマレイミド基と、式(V)で表される構成単位を有する重合体(A)や無機充填材(B)が有するビニル基との間の反応よりも、ビニル基同士の反応が優先的に進み、より低誘電特性の硬化物が得られる傾向にある。また、ビニル基同士の反応が優先的に進行すると、立体障害の観点からも加熱後の硬化度が向上する傾向にある。

【0057】

<<炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含んでもよい。

炭素－炭素不飽和二重結合を２以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、末端に、（メタ）アクリル基、マレイミド基、およびビニルベンジル基からなる群から選ばれる基を２以上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い。これらのポリフェニレンエーテル化合物を用いることにより、プリント配線板等の誘電特性と低吸水性等をより効果的に向上させることができる傾向がある。

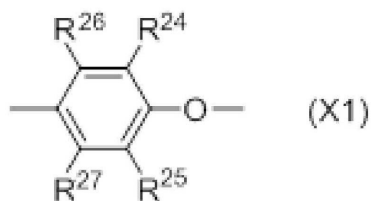
以下、これらの詳細を説明する。

【００５８】

炭素－炭素不飽和二重結合を２以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、下記式（Ｘ１）で表されるフェニレンエーテル骨格を有する化合物が例示される。

【００５９】

【化３１】

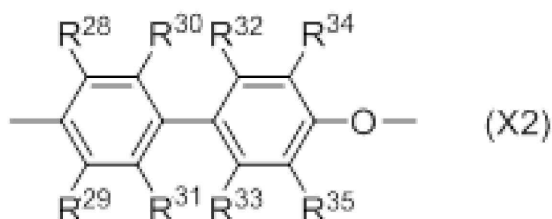


（式（Ｘ１）中、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、および、 R^{27} は、同一または異なってもよく、炭素数６以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、または、水素原子を表す。）

【００６０】

炭素－炭素不飽和二重結合を２以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、式（Ｘ２）：

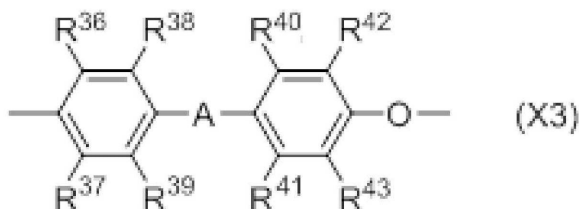
【化３２】



（式（Ｘ２）中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{34} 、および、 R^{35} は、同一または異なってもよく、炭素数６以下のアルキル基またはフェニル基を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、および、 R^{33} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数６以下のアルキル基またはフェニル基である。）

で表される繰り返し単位、および／または、式（Ｘ３）：

【化３３】



（式（Ｘ３）中、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、および、 R^{43} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数６以下のアルキル基またはフェニル基である。－Ａ－は、炭素数２０以下の直鎖、分岐または環状の２価の炭化水素基である。）で表される繰り返し単位をさらに含んでもよい。

【００６１】

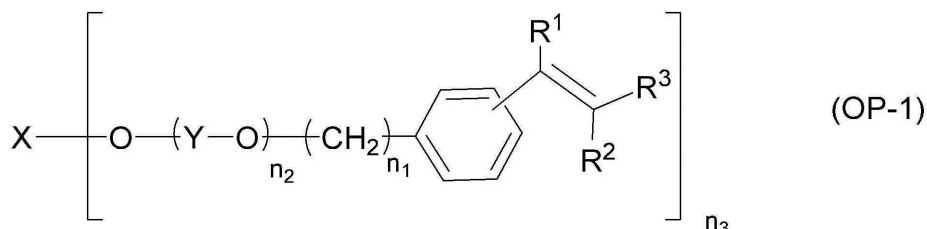
炭素－炭素不飽和二重結合を２以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、末端の一部または全部を、エチレン性不飽和基で官能基化された変性ポリフェニレンエーテル化合物

(以下、「変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g)」ということがある)であることが好ましく、末端に、(メタ)アクリル基、マレイミド基、およびビニルベンジル基からなる群から選ばれる基を2以上有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることがより好ましい。このような変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) を採用することにより、樹脂組成物の硬化物の誘電正接 (Df) をより小さくし、かつ、低吸水性、金属箔ピール強度を高めることが可能になる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0062】

変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) としては、式 (OP-1) で表される化合物が挙げられる。

【化34】



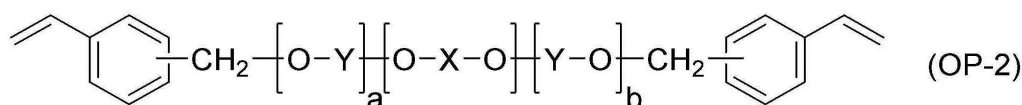
(式 (OP-1) 中、Xは芳香族基を表し、 $-(\text{Y} - \text{O})_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は1~6の整数を表し、 n_2 は1~100の整数を表し、 n_3 は2~4の整数を表す。)

n_2 が2以上の整数の場合、および、 n_3 について、 n_2 個の構造単位 (Y-O) および／または n_3 個の構造単位は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n_3 は、好ましくは2である。

【0063】

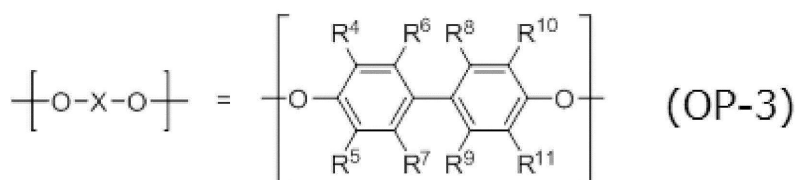
本実施形態における変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) は、式 (OP-2) で表される化合物であることが好ましい。

【化35】



ここで、 $-(\text{O} - \text{X} - \text{O})-$ は、式 (OP-3) :

【化36】



(式 (OP-3) 中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、および、 R^{11} は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^7 、 R^8 、および、 R^9 は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)

および／または式 (OP-4) :

10

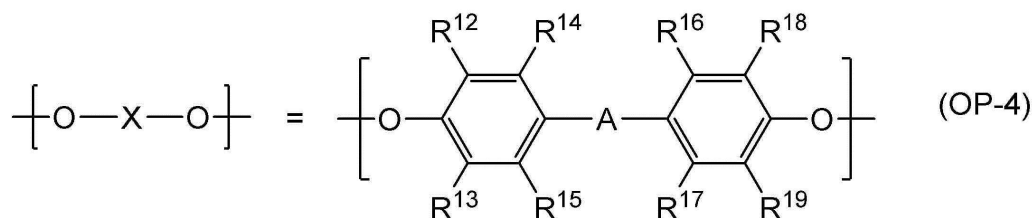
20

30

40

50

【化 3 7】

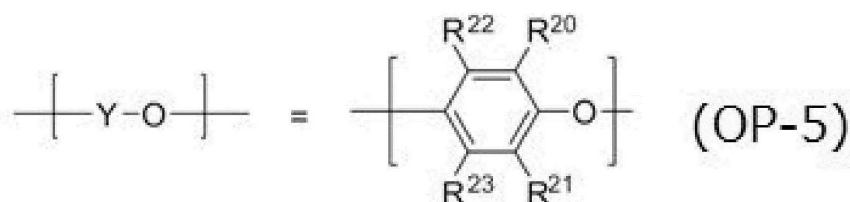


(式 (OP-4) 中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、および、 R^{19} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基またはフェニル基である。-A- は、炭素数 20 以下の直鎖、分岐または環状の 2 価の炭化水素基である。) で表されることが好ましい。

【0064】

また、-(Y-O)- は、式 (OP-5) :

【化 3 8】



(式 (OP-5) 中、 R^{20} 、 R^{21} は、同一または異なってもよく、炭素数 6 以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^{22} 、 R^{23} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数 6 以下のアルキル基またはフェニル基である。) で表されることが好ましい。

式 (OP-2) において、a、b は、少なくともいずれか一方が 0 でない、0~100 の整数を表し、0~50 の整数であることが好ましく、1~30 の整数であることがより好ましい。a および / または b が 2 以上の整数の場合、2 以上の -(Y-O)- は、それぞれ独立に、1 種の構造が配列したものであってよく、2 種以上の構造がブロックまたはランダムに配列していてもよい。

【0065】

式 (OP-4) における -A- としては、例えば、メチレン基、エチリデン基、1-メチルエチリデン基、1,1-プロピリデン基、1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、シクロヘキシリデン基、フェニルメチレン基、ナフチルメチレン基、1-フェニルエチリデン基等の 2 価の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0066】

上記変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) のなかでは、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 、および、 R^{21} が炭素数 3 以下のアルキル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 、および、 R^{23} が水素原子または炭素数 3 以下のアルキル基であるポリフェニレンエーテル化合物が好ましく、特に式 (OP-3) または式 (OP-4) で表される -(O-X-O)- が、式 (OP-9)、式 (OP-10)、および / または式 (OP-11) であり、式 (OP-5) で表される -(Y-O)- が、式 (OP-12) または式 (OP-13) であることが好ましい。a および / または b が 2 以上の整数の場合、2 以上の -(Y-O)- は、それぞれ独立に、式 (OP-12) および / または式 (OP-13) が 2 以上配列した構造であるか、あるいは式 (OP-12) と式 (OP-13) がブロックまたはランダムに配列した構造であってよい。

【0067】

10

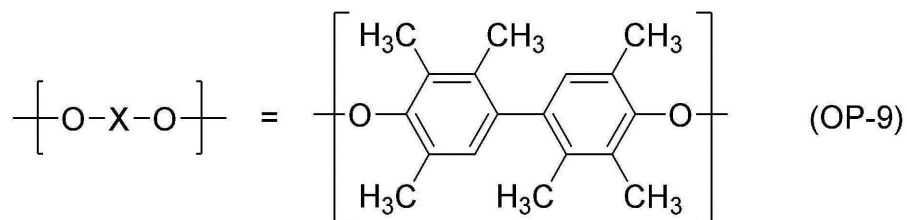
20

30

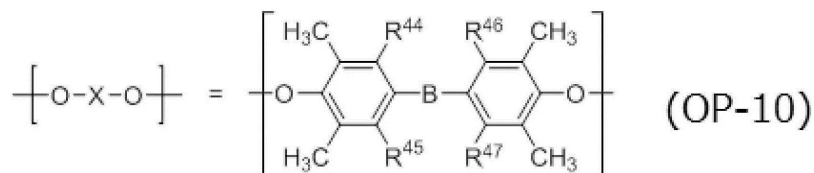
40

50

【化 3 9】



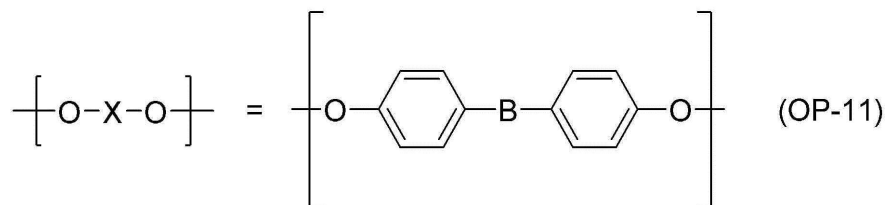
【化 4 0】



(式 (OP-10) 中、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、および、 R^{47} は、同一または異なってもよく、水素原子またはメチル基である。-B- は、炭素数 20 以下の直鎖、分岐または環状の 2 価の炭化水素基である。)

-B- は、式 (OP-4) における -A- の具体例と同じものが具体例として挙げられる。

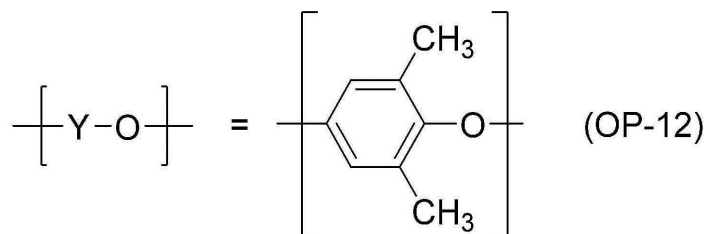
【化 4 1】



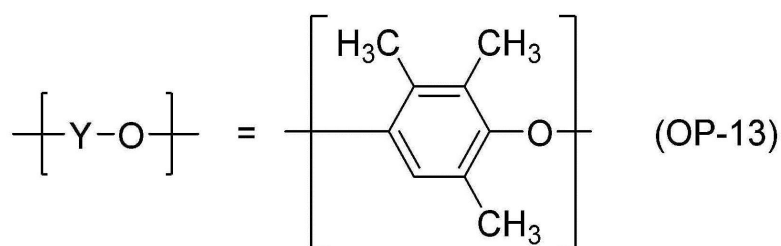
(式 (OP-11) 中、-B- は、炭素数 20 以下の直鎖、分岐または環状の 2 価の炭化水素基である。)

-B- は、式 (OP-4) における -A- の具体例と同じものが具体例として挙げられる。

【化 4 2】



【化 4 3】



10

20

30

40

50

【0068】

その他、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の詳細は、特開2018-016709号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0069】

炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン換算の数平均分子量は、500以上3,000以下であることが好ましい。数平均分子量が500以上であることにより、本実施形態の樹脂組成物を塗膜状にする際にべたつきがより一層抑制される傾向にある。数平均分子量が3,000以下であることにより、溶剤への溶解性がより一層向上する傾向にある。

10

また、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は、800以上10,000以下であることが好ましく、800以上5,000以下であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）がより低くなる傾向にあり、上記上限値以下とすることにより、後述するワニス等を作製する際の溶剤への樹脂組成物の溶解性、低粘度性および成形性がより向上する傾向にある。

さらに、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）である場合の、末端の炭素－炭素不飽和二重結合当量は、炭素－炭素不飽和二重結合1つあたり400～5000gであることが好ましく、400～2500gであることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）がより低くなる傾向にある。上記上限値以下とすることにより、溶剤への樹脂組成物の溶解性、低粘度性および成形性がより向上する傾向にある。

20

【0070】

本実施形態の樹脂組成物が、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含む場合、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、7質量部以上であることが一層好ましく、10質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低吸水性および低誘電特性（Dkおよび／またはDf）がより向上する傾向にある。また、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、40質量部以下であることが一層好ましく、35質量部以下であることがより一層好ましく、25質量部以下であることがさらに一層好ましく、20質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性、耐薬品性がより向上する傾向にある。

30

本実施形態における樹脂組成物は、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

40

【0071】

<<シアン酸エステル化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を含んでいてもよい。

シアン酸エステル化合物は、シアネート基（シアナト基）を1分子内に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）含む化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。また、シアン酸エステル化合物は、シアネート基が芳香族骨格（芳香族環）に直接結合している化合物であることが好まし

50

い。

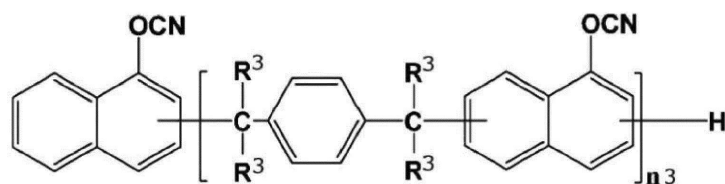
シアン酸エステル化合物としては、例えば、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（ナフトールアラルキル型シアネート）、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、ビスフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、トリスフェノールメタン型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、およびジアリルビスフェノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、得られる硬化物の低吸水性をより一層向上させる観点から、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、およびジアリルビスフェノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、およびナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物であることがさらに好ましい。これらのシアン酸エステル化合物は、公知の方法により調製してもよく、市販品を用いてもよい。なお、ナフトールアラルキル骨格、ナフチレンエーテル骨格、キシレン骨格、トリスフェノールメタン骨格、またはアダマンタン骨格を有するシアン酸エステル化合物は、比較的、官能基当量数が大きく、未反応のシアン酸エステル基が少なくなるため、これらを用いた樹脂組成物の硬化物は低吸水性がより一層優れる傾向にある。また、芳香族骨格またはアダマンタン骨格を有することに主に起因して、めっき密着性がより一層向上する傾向にある。

【0072】

ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、式（1）で表される化合物がより好ましい。

【0073】

【化44】



(1)

（式（1）中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 n_3 は、1以上の整数を表す。）

【0074】

式（1）中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、この中でも水素原子が好ましい。

式（1）中、 n_3 は、1以上の整数であり、1～20の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましく、1～6の整数であることがさらに好ましい

【0075】

また、ノボラック型シアン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、下記式（VII）で表される化合物が好ましい。

10

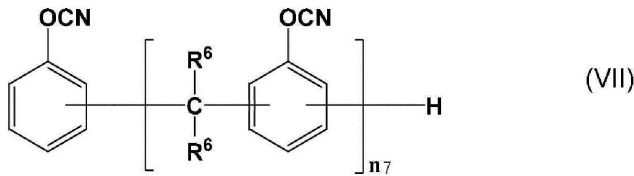
20

30

40

50

【化 4 5】



(式 (VII) 中、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 n_7 は 1 以上の整数を表す。)

【0076】

式 (VII) 中、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、この中でも水素原子が好ましい。

式 (VII) 中、 n_7 は 1 以上の整数であり、1～20 の整数であることが好ましく、1～10 の整数であることがより好ましく、1～6 の整数であることがさらに好ましい。

【0077】

ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物としては、2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、および、2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマーからなる群より選ばれる 1 種以上を用いてもよい。

【0078】

本実施形態の樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が、シアン酸エステル化合物を含む場合、その含有量の下限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部以上であることが好ましく、2 質量部以上であることがより好ましく、4 質量部以上であることがさらに好ましい。シアン酸エステル化合物の含有量が、0.1 質量部以上であることにより、得られる硬化物の耐熱性、耐燃焼性、耐薬品性、低比誘電率、低誘電正接、絶縁性が向上する傾向にある。シアン酸エステル化合物の含有量の上限值は、本実施形態の樹脂組成物がシアン酸エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、70 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましく、40 質量部以下であることがさらに好ましく、30 質量部以下であることが一層好ましく、20 質量部以下であることがより一層好ましく、10 質量部以下、5 質量部以下であってもよい。

本実施形態における樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0079】

<<エポキシ化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を含んでいてもよい。

エポキシ化合物は、1 分子中に 1 以上（好ましくは 2～12、より好ましくは 2～6、さらに好ましくは 2～4、一層好ましくは 2 または 3、より一層好ましくは 2）のエポキシ基を有する化合物または樹脂であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

エポキシ化合物は、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 E 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 S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、

リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。これらを用いることで、樹脂組成物の成形性、密着性が向上する。これらの中でも、難燃性および耐熱性をより一層向上させる観点から、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂であることが好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

【0080】

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。エポキシ化合物の含有量が0.1質量部以上であることにより、金属箔ピール強度、靱性が向上する傾向にある。エポキシ化合物の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下であることがより一層好ましく、5質量部以下であることがさらに一層好ましい。エポキシ化合物の含有量が50質量部以下であることにより、得られる硬化物の電気特性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、エポキシ化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、エポキシ化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、エポキシ化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいい、好ましくは0.01質量部未満であり、さらには0.001質量部未満であってもよい。

【0081】

<<フェノール化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を含んでいてもよい。

フェノール化合物は、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

フェノール化合物は、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラックフェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、多官能フェノール樹脂、ナフトール樹脂、ナフトールノボラック樹脂、多官能ナフトール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型フェノール樹脂、フェノールアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、水酸基含有シリコン樹脂類等が挙げられる。これらの中でも、得られる硬化物の耐燃性をより一層向上させる観点から、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、ナフトールアラルキル型フェノール樹脂、リン含有フェノール樹脂、および水酸基含有シリコン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0082】

本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がフェノール化合物を含む場合、その含有量は

、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部以上であることが好ましく、また、50 質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、フェノール化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

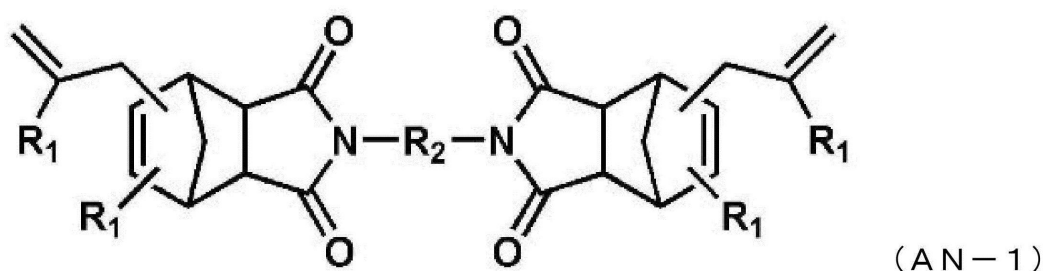
また、本実施形態における樹脂組成物は、フェノール化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、フェノール化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部未満であることをいう。

【0083】

<<アルケニル置換ナジイミド化合物>>

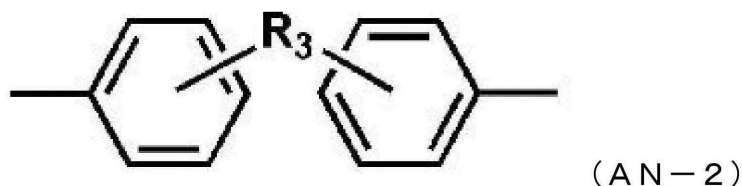
アルケニル置換ナジイミド化合物は、分子中に 1 個以上のアルケニル置換ナジイミド基を有する化合物であれば特に限定されない。このなかでも、式 (AN-1) で表される化合物が好ましい。このようなアルケニル置換ナジイミド化合物を用いることにより、得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

【化 4 6】



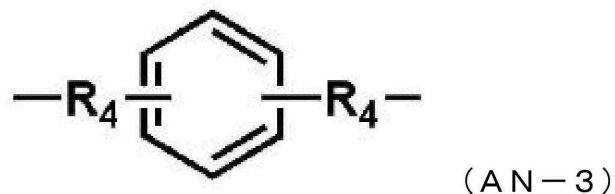
(式 (AN-1) 中、 R_1 は、各々独立して、水素原子、または、炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R_2 は、炭素数 1～6 のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、式 (AN-2) で表される基、または、式 (AN-3) で表される基を示す。)

【化 4 7】



(式 (AN-2) 中、 R_3 は、メチレン基、イソプロピリデン基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または、 $-S(=O)_2-$ を示す。)

【化 4 8】

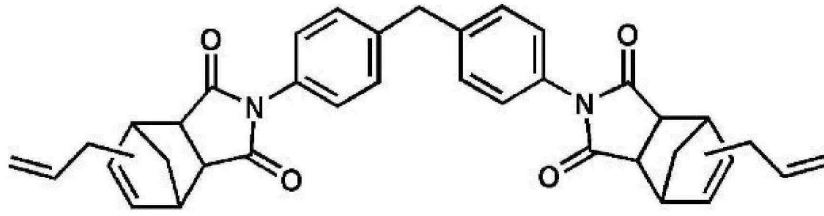


(式 (AN-3) 中、 R_4 は、各々独立して、炭素数 1～4 のアルキレン基、または、炭素数 5～8 のシクロアルキレン基を示す。)

【0084】

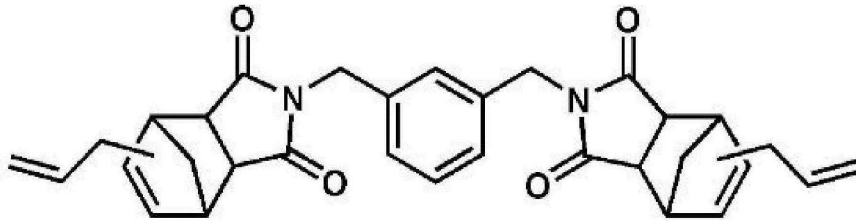
式 (AN-1) で表される化合物のなかでも、式 (AN-4) で表される化合物および (AN-5) で表される化合物が好ましい。このようなアルケニル置換ナジイミド化合物を用いることにより、得られる硬化物の熱膨張率がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

【化 4 9】



(AN-4)

【化 5 0】



(AN-5)

【0085】

その他、アルケニル置換ナジイミド化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、BANI-M（丸善石油化学（株）製、式（AN-4）で表される化合物）、BANI-X（丸善石油化学（株）製、式（AN-5）で表される化合物）などが挙げられる。

【0086】

本実施形態の樹脂組成物は、アルケニル置換ナジイミド化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がアルケニル置換ナジイミド化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、また、50質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、アルケニル置換ナジイミド化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、アルケニル置換ナジイミド化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

【0087】

<<オキセタン樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を含んでいてもよい。

オキセタン樹脂は、オキセタニル基を1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）有する化合物であれば、特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、アルキルオキセタン（例えば、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン等）、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3-ジ（トリフルオロメチル）オキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101（東亜合成社製）、OXT-121（東亜合成社製）等が挙げられる。

【0088】

本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。オキセタン樹脂の含有量が0.1質量部以上であることにより、金属箔ピール強度および靱性が向上する傾向にある。オキセタン樹脂の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下であることがより一層好ましい。オキセタン樹脂の含有量が50質量部以下であることにより、得られる硬化物の電気特性が向上する傾向にある。

10

本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、オキセタン樹脂の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

【0089】

<<ベンゾオキサジン化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を含んでいてもよい。

ベンゾオキサジン化合物としては、1分子中に2以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

20

ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ（小西化学社製）、ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ（小西化学社製）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ（小西化学社製）等が挙げられる。

【0090】

本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がベンゾオキサジン化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、50質量部以下であることが好ましい。

30

本実施形態における樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、ベンゾオキサジン化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

【0091】

本実施形態の樹脂組成物における熱硬化性化合物（C）の含有量（総量）は、樹脂固形分100質量部に対し、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましく、30質量部以上であることが一層好ましく、35質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、耐熱性、めっき密着性、低熱膨張性等がより向上する傾向にある。また、前記熱硬化性化合物（C）の含有量の上限値は、樹脂固形分100質量部に対し、95質量部以下であることが好ましく、85質量部以下であることがより好ましく、75質量部以下であることがさらに好ましく、65質量部以下であることが一層好ましく、50質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、低誘電特性、低吸水性がより向上する傾向にある。

40

本実施形態の樹脂組成物は、熱硬化性化合物（C）を1種のみ含んでいてもよいし、2

50

種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0092】

＜エラストマー＞

本実施形態の樹脂組成物は、エラストマーを含んでいてもよい。

本実施形態において、エラストマーとしては、特に限定されず、例えば、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエン、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンエチレン、スチレンブタジエンスチレン、スチレンイソプレンスチレン、スチレンエチレンブチレンスチレン、スチレンプロピレンスチレン、スチレンエチレンプロピレンスチレン、フッ素ゴム、シリコンゴム、それらの水添化合物、それらのアルキル化合物、およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1 種が挙げられる。

10

また、熱可塑性エラストマーであっても、熱硬化性エラストマーであってもよいが、熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0093】

本実施形態で用いるエラストマーの数平均分子量は、5 万以上であることが好ましい。数平均分子量を、5 万以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性がより優れる傾向にある。前記数平均分子量は、6 万以上であることが好ましく、7 万以上であることがより好ましく、8 万以上であることがさらに好ましい。前記熱エラストマーの数平均分子量の上限は、40 万以下であることが好ましく、35 万以下であることがより好ましく、30 万以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、エラストマー成分の樹脂組成物への溶解性が向上する傾向にある。

20

本実施形態の樹脂組成物が2 種以上のエラストマーを含む場合、それらの混合物の数平均分子量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0094】

本実施形態において、エラストマーは、スチレン単量体単位と、共役ジエン単量体単位を含む熱可塑性エラストマー（以下、「熱可塑性エラストマー（E）」と称する）が好ましい。このような熱可塑性エラストマー（E）を用いることにより、得られる硬化物の低誘電特性がより優れる。

【0095】

熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位を含む。スチレン単量体単位を含むことにより、熱可塑性エラストマー（E）の樹脂組成物への溶解性が向上する。スチレン単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン（ビニルスチレン）、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等が例示され、これらの中でも、入手性および生産性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、およびp-メチルスチレンからなる群より選択される1 種以上が好ましい。これらの中でも、スチレンが特に好ましい。

30

熱可塑性エラストマー（E）におけるスチレン単量体単位の含有量は、全単量体単位の10～50 質量%の範囲が好ましく、13～45 質量%の範囲がより好ましく、15～40 質量%の範囲がさらに好ましい。スチレン単量体単位の含有量が50 質量%以下であれば、基材等との密着性、粘着性がより良好になる。また、10 質量%以上であれば、粘着

40

昂進を抑制でき、糊残りやストップマークが生じにくく、粘着面同士の易剥離性が良好になる傾向にあるため好ましい。

熱可塑性エラストマー（E）はスチレン単量体単位を1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。なお、熱可塑性エラストマー（E）中のスチレン単量体単位の含有量の測定方法は、国際公開第2017/126469号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。後述する、共役ジエン単量体単位等についても同様である。

【0096】

熱可塑性エラストマー（E）は、共役ジエン単量体単位を含む。共役ジエン単量体単位を含むことにより、熱可塑性エラストマー（E）の樹脂組成物への溶解性が向上する。共

50

役ジエン単量体としては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンである限り、特に限定されない。共役ジエン単量体は、例えば、1，3－ブタジエン、2－メチル－1，3－ブタジエン（イソプレン）、2，3－ジメチル－1，3－ブタジエン、1，3－ペンタジエン、2－メチル－1，3－ペンタジエン、1，3－ヘキサジエン、ファルネセンが挙げられ、1，3－ブタジエン、および／または、イソプレンが好ましく、1，3－ブタジエンがより好ましい。

熱可塑性エラストマー（E）は共役ジエン単量体単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

【0097】

熱可塑性エラストマー（E）においては、スチレン単量体単位と共役ジエン単量体単位との質量比率が、スチレン単量体単位／共役ジエン単量体単位＝5／95～80／20の範囲であることが好ましく、7／93～77／23の範囲であることがより好ましく、10／90～70／30の範囲であることがさらに好ましい。前記スチレン単量体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、5／95～80／20の範囲であれば、粘着昂進を抑制し粘着力を高く維持でき、粘着面同士の易剥離性が良好になる。

【0098】

熱可塑性エラストマー（E）は、熱可塑性エラストマーの共役ジエン結合の全部が水素添加されていてもよいし、一部水素添加されていてもよいし、水素添加されていなくてもよい。

【0099】

熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位に加え、他の単量体単位を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の単量体単位としては、スチレン単量体単位以外の芳香族ビニル化合物単位などが例示される。

熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位の合計が全単量体単位の90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、97質量%以上であることがさらに好ましく、99質量%以上であることが一層好ましい。

熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位を、それぞれ、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0100】

熱可塑性エラストマー（E）は、ブロック重合体であっても、ランダム重合体であってもよい。また、共役ジエン単量体単位が水素添加された水添エラストマーであっても、水素添加されていない未水添エラストマーであっても、部分的に水素添加された部分水添エラストマーであってもよい。

本実施形態の一実施形態においては、熱可塑性エラストマー（E）は、水添エラストマーである。ここで、水添エラストマーは、例えば、熱可塑性エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合が水素添加されているものを意味し、水素添加率（水添率）が100%のもののほか、80%以上のものを含む趣旨である。水添エラストマーにおける水添率は、85%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましい。本実施形態において、水添率は¹H-NMRスペクトル測定の測定結果から算出される。

本実施形態の一実施形態においては、熱可塑性エラストマー（E）は、未水添エラストマーである。ここで、未水添エラストマーとは、エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合のうち、水素添加されているものの割合、すなわち、水素添加率（水添率）が20%以下のものを含む趣旨である。未水添エラストマーにおける水添率は、15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

一方、部分水添エラストマーは、熱可塑性エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の一部が水素添加されているものを意味し、通常、水素添加率（水添率）が80%未満、20%超であるものをいう。

【0101】

本実施形態で用いる熱可塑性エラストマー（E）の市販品としては、株式会社クラレ製のSEPTON（登録商標）2104、旭化成株式会社製、S.O.E.（登録商標）S1606、S1613、S1609、S1605、JSR株式会社製、DYNARON（登録商標）9901P、TR2250、等が例示される。

【0102】

本実施形態の樹脂組成物がエラストマー（好ましくは、熱可塑性エラストマー（E））を含む場合、その含有量は、樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、7質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であることが一層好ましく、12質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、低誘電特性がより向上する傾向にある。また、前記エラストマーの含有量の上限値は、樹脂固形分100質量部に対し、35質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、21質量部以下であることが一層好ましく、18質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、エラストマーを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0103】

<活性エステル化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、活性エステル化合物を含んでいてもよい。

活性エステル化合物としては、特に限定されず、例えば、1分子中に2以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）の活性エステル基を有する化合物が挙げられる。

活性エステル化合物は、直鎖もしくは分岐または環状の化合物であってもよい。これらの中でも、得られる硬化物の耐熱性を一層向上させる点から、カルボン酸化合物および／またはチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物および／またはチオール化合物とを反応させることにより得られる活性エステル化合物が好ましく、カルボン酸化合物と、フェノール化合物、ナフトール化合物、およびチオール化合物からなる群より選択される1種以上の化合物とを反応させることにより得られる活性エステル化合物がより好ましく、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させることにより得られ、1分子中に2以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がさらに好ましく、2以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させることにより得られ、1分子中に2以上の活性エステル基を有する芳香族化合物が特に好ましい。

上記のカルボン酸化合物としては、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、およびピロメリット酸からなる群より選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも、得られる硬化物の耐熱性をより一層向上させる観点から、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸からなる群より選ばれる1種以上が好ましく、イソフタル酸およびテレフタル酸からなる群より選ばれる1種以上がより好ましい。

上記のチオカルボン酸化合物としては、チオ酢酸およびチオ安息香酸より選ばれる1種以上が挙げられる。

上記のフェノール化合物またはナフトール化合物としては、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ニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選ばれる１種以上が挙げられ、得られる硬化物の耐熱性および溶剤溶解性をより一層向上させる観点から、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、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、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ニルジフェノール、フェノールノボラックが好ましく、カテコール、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ニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選ばれる１種以上がより好ましく、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、ジシクロペンタジエニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選ばれる１種以上がさらに好ましく、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、ジシクロペンタジエニルジフェノール、およびフェノールノボラックからなる群より選ばれる１種以上（好ましくは、ジシクロペンタジエニルジフェノールおよびフェノールノボラックからなる群より選ばれる１種以上、より好ましくはジシクロペンタジエニルジフェノール）であることが特に好ましい。

10

20

上記のチオール化合物としては、ベンゼンジチオールおよびトリアジンジチオールからなる群より選ばれる１種以上が挙げられる。

また、活性エステル化合物は、エポキシ化合物との相溶性を一層向上させる観点から、２以上のカルボン酸を１分子中に有し、かつ脂肪族鎖を含む化合物であることが好ましく、耐熱性を一層向上させる観点から、芳香環を有する化合物であることが好ましい。より具体的な活性エステル化合物としては、特開２００４－２７７４６０号公報に記載の活性エステル化合物が挙げられる。

【０１０４】

活性エステル化合物は市販品を用いてもよく、公知の方法により調製してもよい。市販品としては、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む化合物（例えば、ＥＸＢ９４５１、ＥＸＢ９４６０、ＥＸＢ９４６０Ｓ、ＨＰＣ－８０００－６５Ｔ（いずれもＤＩＣ社製）等）、フェノールノボラックのアセチル化物（例えば、ＤＣ８０８（三菱ケミカル社製））、およびフェノールノボラックのベンゾイル化物（例えば、ＹＬＨ１０２６、ＹＬＨ１０３０、ＹＬＨ１０４８（いずれも三菱ケミカル社製））が挙げられ、ワニスの保存安定性、樹脂組成物を硬化させたとき（硬化物）の低熱膨張性をより一層向上させる観点から、ＥＸＢ９４６０Ｓが好ましい。

30

【０１０５】

活性エステル化合物は、公知の方法により調製でき、例えば、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物との縮合反応によって得ることができる。具体例としては、（ａ）カルボン酸化合物またはそのハライド、（ｂ）ヒドロキシ化合物、（ｃ）芳香族モノヒドロキシ化合物を、（ａ）のカルボキシ基または酸ハライド基１モルに対して、（ｂ）のフェノール性水酸基０．０５～０．７５モル、（ｃ）０．２５～０．９５モルの割合で反応させる方法が挙げられる。

40

【０１０６】

活性エステル化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が活性エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分１００質量部に対し、１質量部以上であることが好ましく、また、９０質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、活性エステル化合物を１種のみ含んでいてもよいし

50

、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、活性エステル化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、活性エステル化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがさらに好ましい。

【0107】

<難燃剤>

本実施形態の樹脂組成物は、難燃剤を含んでいてもよい。難燃剤としては、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤およびシリコン系難燃剤が例示され、リン系難燃剤が好ましい。

難燃剤としては、公知のものが使用でき、例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン、臭素化フタルイミド、テトラブロモビスフェノールA、ペンタブロモベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモトルエン、トリブロモフェノール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、ビス-1,2-ペンタブロモフェニルエタン、塩素化ポリスチレン、塩素化パラフィン等のハロゲン系難燃剤、赤リン、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ホスファゼン、1,3-フェニレンビス（2,6-ジキシレニルホスフェート）、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-オキサイド等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、部分ベーマイト、ベーマイト、ホウ酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤、シリコンゴム、シリコンレジン等のシリコン系難燃剤が挙げられる。

本実施形態においては、これらの中でも、1,3-フェニレンビス（2,6-ジキシレニルホスフェート）が低誘電特性を損なわないことから好ましい。

【0108】

本実施形態の樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。また、前記難燃剤の含有量の下限値は、25質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましい。

難燃剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

【0109】

<他の充填材>

本実施形態の樹脂組成物において、ビニルシラン等の表面処理剤で処理をしていない無機充填材を併用してもよく、併用しなくてもよい。併用する場合は、無機充填材（b2）として挙げられたものを使用することができる。

また、本実施形態の樹脂組成物において、有機充填材を併用してもよく、併用しなくてもよい。有機充填材としては、例えば、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコンレジンパウダー、シリコンゴムパウダー、シリコン複合パウダーなどが挙げられる。有機系充填材を併用する場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1～30質量部であることが好ましい。

【0110】

<分散剤>

本実施形態の樹脂組成物は、分散剤を含んでいてもよい。分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。分散剤は、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビッケミー・ジャパン（株）製のDISPERBYK（登録商標）-110、111、16

1、180、2009、2152、2155、BYK（登録商標）-W996、W9010、W903、W940などが挙げられる。

【0111】

本実施形態の樹脂組成物が分散剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部以上であってもよい。また、前記分散剤の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましい。

分散剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

【0112】

<硬化促進剤>

本実施形態の樹脂組成物は、硬化促進剤をさらに含んでもよい。硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール等のイミダゾール類；過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルジパーフタレートなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；N，N-ジメチルベンジルアミン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジメチルトルイジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどのフェノール類；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

好ましい硬化促進剤は、イミダゾール類および有機金属塩であり、イミダゾール類および有機金属塩の両方を組み合わせ用いることがより好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、有機過酸化物（例えば、分子量が30～500の有機過酸化物）を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、本実施形態の樹脂組成物に含まれる樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいい、0.01質量部以下であることが好ましい。このような範囲とすることにより、より各種性能に優れた硬化物が得られる。

本実施形態の樹脂組成物は、アゾ化合物（例えば、分子量が30～500のアゾ化合物）を実質的に含まない構成とすることができる。実質的に含まないとは、本実施形態の樹脂組成物に含まれる樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいい、0.01質量部以下であることが好ましい。このような範囲とすることにより、より各種性能に優れた硬化物が得られる。

【0113】

本実施形態の樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることがさらに好ましい。また、前記硬化促進剤の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることがさらに好ましい。

硬化促進剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

【0114】

＜溶剤＞

本実施形態の樹脂組成物は、溶剤を含有してもよく、有機溶剤を含むことが好ましい。溶剤を含有する場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各種樹脂固形分の少なくとも一部、好ましくは全部が溶剤に溶解または相溶した形態（溶液またはワニス）である。溶剤としては、上述した各種樹脂固形分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解または相溶可能な極性有機溶剤または無極性有機溶剤であれば特に限定されず、極性有機溶剤としては、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、セロソルブ類（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、エステル類（例えば、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等）、アミド類（例えば、ジメトキシアセトアミド、ジメチルホルムアミド類等）が挙げられ、無極性有機溶剤としては、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレン等）が挙げられる。

溶剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

【0115】

＜その他の成分＞

本実施形態の樹脂組成物は、上記の成分以外に、熱可塑性樹脂、およびそのオリゴマー等の種々の高分子化合物、各種添加剤を含有してもよい。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、レベリング剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0116】

＜用途＞

本実施形態の樹脂組成物は、硬化物として用いられる。具体的には、本実施形態の樹脂組成物は、低比誘電率材料および／または低誘電正接材料として、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料等、電子材料用樹脂組成物として好適に用いることができる。本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂複合シート、およびプリント配線板用の材料として好適に用いることができる。

【0117】

本実施形態の樹脂組成物は、厚さ0.8mmの硬化板に成形したときの比誘電率（ D_k ）が低いことが好ましい。具体的には、空洞共振器摂動法に従って測定した10GHzにおける前記硬化板の比誘電率（ D_k ）が3.50以下であることが好ましく、2.81以下であることがより好ましく、2.78以下であることがさらに好ましい。前記比誘電率（ D_k ）の下限値については、特に定めるものではないが、例えば、2.0以上が实际的である。

また、本実施形態の樹脂組成物は、厚さ0.8mmの硬化板に成形したときの誘電正接（ D_f ）が低いことが好ましい。具体的には、空洞共振器摂動法に従って測定した10GHzにおける誘電正接（ D_f ）が0.0040以下であることが好ましく、0.0030以下であることがより好ましく、0.0020以下であることがさらに好ましく、0.0018以下であることがさらにより好ましい。前記誘電正接（ D_f ）の下限値については、特に定めるものではないが、例えば、0.0001以上が实际的である。

上記硬化板の比誘電率（ D_k ）および誘電正接（ D_f ）は、より具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

【0118】

本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層となる、プリプレグ、樹脂複合シート等の層状（フィルム状、シート状等を含む趣旨である）の材料として用いられるが、かかる層状の材料としたとき、その厚さは、5 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることがより好ましい。厚さの上限値としては、200 μm 以下であることが好

ましく、 $180\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。尚、上記層状の材料の厚さは、例えば、本実施形態の樹脂組成物をガラスクロス等に含浸させたものである場合、ガラスクロスを含む厚さを意味する。

本実施形態の樹脂組成物から形成される材料は、露光現像してパターンを形成する用途に用いてもよいし、露光現像しない用途に用いてもよい。特に、露光現像しない用途に適している。

【0119】

<<プリプレグ>>

本実施形態のプリプレグは、基材（プリプレグ基材）と、本実施形態の樹脂組成物とから形成される。本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物を基材に適用（例えば、含浸および／または塗布）させた後、加熱（例えば、 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ で2～15分乾燥させる方法等）によって半硬化させることにより得られる。この場合、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（無機充填材（B）を含む）は、 $20\sim 99$ 質量％の範囲であることが好ましく、 $20\sim 80$ 質量％の範囲であることがより好ましい。

【0120】

基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている基材であれば特に限定されない。基材の材質としては、例えば、ガラス繊維（例えば、Eーガラス、Dーガラス、Lーガラス、Sーガラス、Tーガラス、Qーガラス、UNーガラス、NEーガラス、球状ガラス等）、ガラス以外の無機繊維（例えば、クォーツ等）、有機繊維（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン等）が挙げられる。基材の形態としては、特に限定されず、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。これらの基材は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの基材の中でも、寸法安定性の観点から、超開織処理、目詰め処理を施した織布が好ましく、強度と低吸水性の観点から、基材は、厚み $200\mu\text{m}$ 以下、質量 $250\text{g}/\text{m}^2$ 以下のガラス織布が好ましく、吸湿耐熱性の観点から、エポキシシラン、アミノシランなどのシランカップリング剤等により表面処理されたガラス織布が好ましい。電気特性の観点から、LーガラスやNEーガラス、Qーガラス等の低比誘電率、低誘電正接を示すガラス繊維からなる、低誘電ガラスクロスがより好ましい。

低比誘電率性の基材とは、例えば、比誘電率が 5.0 以下（好ましくは、 $3.0\sim 4.9$ ）の基材が例示される。低誘電正接性の基材とは、例えば、誘電正接が 0.006 以下（好ましくは、 $0.001\sim 0.005$ ）の基材が例示される。比誘電率および誘電正接は、摂動法空洞共振器により、 10GHz で測定した値とする。

【0121】

<<金属箔張積層板>>

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む。本実施形態の金属箔張積層板の作製方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグを少なくとも1枚配置し（好ましくは2枚以上重ね）、その片面または両面に金属箔を配置して積層成形する方法が挙げられる。より詳細には、プリプレグの片面または両面に銅、アルミニウム等の金属箔を配置して積層成形することにより作製できる。プリプレグの枚数としては、 $1\sim 10$ 枚が好ましく、 $2\sim 10$ 枚がより好ましく、 $2\sim 9$ 枚がさらに好ましい。金属箔としては、プリント配線板用材料に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。金属箔（好ましくは、銅箔）の厚さは、特に限定されず、 $1.5\sim 70\mu\text{m}$ 程度であってもよい。成形方法としては、プリント配線板用積層板を成形する際に通常用いられる方法が挙げられ、より詳細には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を使用して、温度 $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度、加熱時間 $100\sim 300$ 分程度、面圧 $20\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度で積層成形する方法が挙げられる。また、本実施形態のプリプレグと、別途作製し

た内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の両面に35 μm程度の銅箔を配置し、上記の成形方法にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、この後、この内層回路板と本実施形態のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。

【0122】

本実施形態の金属箔張積層板は、さらに、121℃、2気圧の飽和水蒸気存在下、5時間静置（PCT処理：プレッシャークッカー試験機による吸湿処理）した後の吸水率が低いことが好ましい。具体的には、金属箔をエッチングにより除去したあと、121℃で5時間PCT処理した硬化物の吸水率が、2.00質量%以下であることが好ましく、1.80質量%以下であることがより好ましく、1.50質量%以下であることがさらに好ましく、1.30質量%以下であることが特に好ましい。下限は、特に限定されないが、例えば、0.10質量%以上である。

【0123】

また、金属箔をエッチングにより除去した硬化板を121℃、2気圧の飽和水蒸気存在下、5時間PCT処理した後の比誘電率（Dk）が低いことが好ましい。具体的には、前記PCT処理後のDkが3.50以下であることが好ましく、3.30以下であることがより好ましく、3.20以下であることがさらに好ましい。下限は、特に限定されないが、例えば、2.00以上である。

また、金属箔をエッチングにより除去した硬化板を121℃、2気圧の飽和水蒸気存在下、5時間PCT処理した後の誘電正接（Df）が低いことが好ましい。具体的には、前記PCT処理後のDfが0.0150以下であることが好ましく、0.0120以下であることがより好ましく、0.0110以下であることがさらに好ましく、0.0100以下であることが特に好ましい。下限は、特に限定されないが、例えば、0.0050以上である。

比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）ならびにPCT処理は、後述する実施例の記載に従う。

【0124】

以上のように、本実施形態の樹脂組成物（特定成分の組合せからなる樹脂組成物）を用いて得られる電子材料用樹脂組成物は、その硬化物が、誘電特性のほか、吸湿耐熱性、吸湿処理後の誘電特性に優れる特性を有するものとして行うことができる。また、低吸水性の樹脂組成物とすることも可能である。

【0125】

<<プリント配線板>>

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、本実施形態の樹脂組成物から形成された層および本実施形態のプリプレグから形成された層の少なくとも一方を含む。このようなプリント配線板は、常法に従って製造でき、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず上述した金属箔張積層板等の金属箔張積層板を用意する。次に、金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材および樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやビアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

【0126】

上記の製造例で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物および／またはその硬化物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（例えば、基材およびこれに含浸または塗布された本実施形態の樹脂組成物から形成されたプリプレグ）、上述した本実施形態の金属箔張積層板の樹脂組成物から形成された層が、本実施形態の絶縁層となる。

また、本実施形態では、前記プリント配線板を含む半導体装置に関する。半導体装置の詳細は、特開2021-021027号公報の段落0200～0202の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0127】

<<樹脂複合シート>>

本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、前記支持体の表面に配置された本実施形態の樹脂組成物から形成された層を含む。樹脂複合シートは、ビルドアップ用フィルムまたはドライフィルムソルダーレジストとして使用することができる。樹脂複合シートの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布（塗工）し乾燥することで樹脂複合シートを得る方法が挙げられる。

【0128】

ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ならびに、これらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS（Steel Use Stainless）板、FRP（Fiber-Reinforced Plastics）等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0129】

塗布方法（塗工方法）としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ペーカーアプリーケーター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、支持体と樹脂組成物が積層された樹脂複合シートから支持体を剥離またはエッチングすることで、単層シートとすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シートを得ることもできる。

【0130】

なお、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層シートまたは樹脂複合シートは溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。さらに、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートにおける樹脂層の厚みは、塗布（塗工）に用いる本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500μmが好ましい。

【実施例】

【0131】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

実施例で用いた測定機器等が廃番等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器を用いて測定することができる。

10

20

30

40

50

ジビニルベンゼン 2.25 モル (292.9 g)、エチルビニルベンゼン 1.32 モル (172.0 g)、スチレン 11.43 モル (1190.3 g)、酢酸 n-プロピル 15.0 モル (1532.0 g) を反応器内に投入し、70℃で600ミリモルの三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体を添加し、4時間反応させた。重合反応を炭酸水素ナトリウム水溶液で停止させた後、純水で3回油層を洗浄し、60℃で減圧脱揮し、式(V)で表される構成単位を有する重合体(v a)を回収した。得られた式(V)で表される構成単位を有する重合体(v a)を秤量して、式(V)で表される構成単位を有する重合体(v a) 860.8 g が得られたことを確認した。

10

20

30

40

$$\text{OCN-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO} \left[\text{C} \begin{smallmatrix} \text{R}^{\text{C1}} \\ \text{R}^{\text{C2}} \end{smallmatrix} \text{-C}_6\text{H}_4\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{R}^{\text{C3}} \\ \text{R}^{\text{C4}} \end{smallmatrix} \text{-C}_6\text{H}_4\text{-NCO} \right]_n\text{H} \quad (\text{S1})$$

50

<<2官能フェニレンエーテルオリゴマーの合成>>

攪拌装置、温度計、空気導入管、および、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 9.36g (42.1mmol)、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン1.81g (10.5mmol)、n-ブチルジメチルアミン67.77g (671.0mmol)、トルエン2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、予め2,300gのメタノールに溶解させた2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェノール)-4,4'-ジオール129.32g (0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール878.4g (7.2mol)、N,N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン1.22g (7.2mmol)、n-ブチルジメチルアミン26.35g (260.9mmol)の混合溶液を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8体積%に調整した混合ガスを5.2L/分の流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム48.06g (126.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで50質量%に濃縮し、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体（樹脂「A」）のトルエン溶液を1981g得た。樹脂「A」のGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は1,975、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は3,514、水酸基当量は990であった。

10

【0136】

<<変性ポリフェニレンエーテル化合物の合成>>

20

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に樹脂「A」のトルエン溶液833.4g、ビニルベンジルクロライド（AGCセイミケミカル社製、「CMS-P」）76.7g、塩化メチレン1,600g、ベンジルジメチルアミン6.2g、純水199.5g、30.5質量%のNaOH水溶液83.6gを仕込み、反応温度40℃で攪拌を行った。24時間攪拌を行った後、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、濾過により固体を回収、真空乾燥して変性ポリフェニレンエーテル化合物450.1gを得た。変性ポリフェニレンエーテル化合物のGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は2,250、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は3,920、ビニル基当量は1189g/ビニル基であった。

30

【0137】

<重量平均分子量および数平均分子量の測定>

上記重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法によって測定した。送液ポンプ（島津製作所社製、LC-20AD）、示差屈折率検出器（島津製作所社製、RID-10A）、GPCカラム（昭和電工社製、GPC KF-801、802、803、804）を使用し、溶剤にテトラヒドロフラン、流量1.0mL/min、カラム温度40℃、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

【0138】

実施例1

マレイミド化合物（日本化薬株式会社製、MIR-3000-70MT、式（M3）で表される化合物に相当）5質量部、下記に構造を示すマレイミド化合物（ma）（DIC社製、「NE-X-9470S」、式（M1）で表される化合物に相当）29質量部、合成例1で得られた式（V）で表される構成単位を有する重合体（va）30質量部、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（SEBS、ブロック共重合体、SEPTON2104、Mn83000、株式会社クラレ製）15質量部、シアン酸エステル化合物（合成例2で得られたα-ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（SNCN））5質量部、リン系難燃剤（PX-200、大八化学工業株式会社）15質量部、N-フェニルマレイミド（東京化成工業株式会社製、品番：P0900）1質量部、湿潤分散剤（BYK株式会社製、BYK-2009）0.3質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミー・ジャパン株式会社製）0.5質量部、ビニルシラン処理シリカのメチル

40

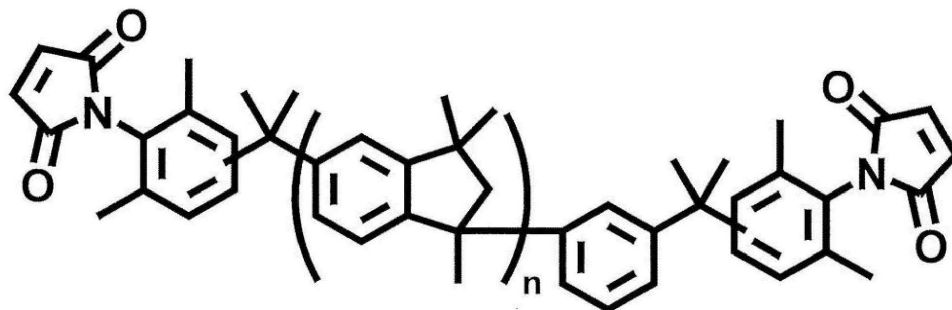
50

エチルケトン（MEK）スラリー（SC2050MNU（商品名）、メジアン径 $0.5\mu\text{m}$ 、不揮発分70質量%、株式会社アドマテックス製）100質量部を、メチルエチルケトンで溶解、分散させて混合し、ワニスを得た。なお、上述の各添加量は、固形分量を示す。また、ビニルシラン処理シリカが、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を含有する無機充填材（B）に相当する。

【0139】

マレイミド化合物（ma）

【化52】



nは、1～20の整数である。

【0140】

<厚さ 0.8mm の硬化板の試験片の製造>

得られたワニスから溶剤を蒸発留去することで混合樹脂粉末を得た。混合樹脂粉末を1辺 100mm 、厚さ 0.8mm の型に充填し、両面に $12\mu\text{m}$ 銅箔（3EC-M2S-VLP、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 220°C で120分間真空プレスを行い、1辺 100mm 、厚さ 0.8mm の硬化板を得た。

得られた硬化板を用いて、比誘電率（Dk）、誘電正接（Df）、後述するPCT処理を行った後の吸水率、PCT処理後の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）、ならびに、吸湿耐熱性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0141】

<測定方法および評価方法>

（1）比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）

前記硬化板の銅箔をエッチングにより除去し、 120°C で、60分間乾燥させた後、摂動法空洞共振器を用いて、 10GHz における乾燥後の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）を測定した。測定温度は 23°C とした。

摂動法空洞共振器は、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8722ESを用いた。

以下の通り評価した。

（Dk）

A： 2.78 以下

B： 2.78 超 2.81 以下

C： 2.81 超

（Df）

A： 0.0020 以下

B： 0.0020 超

【0142】

（2）PCT処理（プレッシャーコッカー試験機による吸湿処理）

前記硬化板の銅箔をエッチングにより除去し、プレッシャーコッカー試験機を用いて、 121°C 、2気圧の飽和水蒸気存在下、5時間静置し、その後、上記と同様にして、PCT処理後のDkおよびDf（吸湿後のDkおよびDf）を測定した。プレッシャーコッカー試験機は、平山製作所社製、PC-3型を用いた。

以下の通り評価した。

(PCT処理後のDk)

A: 3.20以下

B: 3.20超

(PCT処理後のDf)

A: 0.0110以下

B: 0.0110超

また、前記硬化板の銅箔をエッチングにより除去し、吸水率測定用サンプルを得た。得られたサンプルを120℃で、60分間乾燥させた後、PCT処理前のサンプルの質量を測定した。質量を測定したサンプルを、プレッシャークッカー試験機を用いて、121℃、2気圧の飽和水蒸気存在下、5時間静置し、その後、PCT処理後のサンプルの質量を測定した。吸水率測定用サンプルのPCT処理後の吸水率を以下の式から算出した。

$$[(\text{PCT処理後のサンプルの質量} - \text{PCT処理前のサンプルの質量}) / \text{PCT処理前のサンプルの質量}] \times 100 \text{ (単位: 質量\%)}$$

(PCT処理後の吸水率)

A: 1.30質量%以下

B: 1.30質量%超

(吸湿耐熱性)

前記硬化板を50mm×50mmに切断(ダウンサイジング)し、片面側の銅箔を全てエッチングにより除去し、もう一方の面側においては、面の半分の銅箔をエッチングにより除去して、吸湿耐熱性測定用サンプルを得た。得られたサンプルを120℃で、60分間乾燥させた後、プレッシャークッカー試験機を用いて、121℃、2気圧の飽和水蒸気存在下、5時間静置し、さらに260℃の半田槽に30秒間浸漬(ディップ)させて、外観変化の異常の有無を目視にて観察した。各測定は、それぞれ3枚ずつ試験を行い、その3枚において、外観異常が0枚であった場合には「A」、外観異常が1~2枚見られた場合には「B」、外観異常が3枚見られた場合には「C」と評価した。外観の観察は、5人の専門家が行い多数決とした。

【0143】

実施例2

実施例1において、ビニルシラン処理シリカのメチルエチルケトンスラリーを、同量の他のビニルシラン処理シリカのメチルエチルケトンスラリー(株式会社アドマテクス製、5SV-CM8)に変更し、他は同様に行った。

【0144】

実施例3

実施例1において、式(V)で表される構成単位を有する重合体(va)を10質量部に変更し、合成例3で合成した変性ポリフェニレンエーテル化合物を20質量部配合し、他は同様に行った。

【0145】

比較例1

実施例1において、ビニルシラン処理シリカのメチルエチルケトンスラリーを、同量のエポキシシラン処理シリカのメチルエチルケトンスラリー(株式会社アドマテクス製、SC2050MB)に変更し、他は同様に行った。

【0146】

比較例2

合成例1で得られた式(V)で表される構成単位を有する重合体(va)53質量部、水添スチレン系熱可塑性エラストマー(SEPTON2104)32質量部、リン系難燃剤(PX-200)15質量部、湿潤分散剤(BYK-2009)0.3質量部、湿潤分散剤(DISPERBYK-161)0.5質量部、ビニルシラン処理シリカのメチルエチルケトン(MEK)スラリー(SC2050MNU)100質量部をメチルエチルケトンで溶解、分散させて混合し、ワニスを得た。実施例1と同様に評価した。

【 0 1 4 7 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
Dk 10GHz[-]	A	A	A	C	A
Df 10GHz[-]	A	A	B	B	A
PCT処理後 Dk 10GHz[-]	A	A	A	B	A
PCT処理後 Df 10GHz[-]	A	A	B	B	A
PCT処理後の吸水率	A	A	A	B	A
吸湿耐熱性	A	A	A	C	C

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

C 0 8 J 5/24

C E Z

H 0 5 K 1/03 (2006.01)

H 0 5 K 1/03

6 1 0 H

H 0 5 K 1/03

6 1 0 R

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

審査官 常見 優

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 0 / 1 7 5 5 3 7 (WO, A 1)

国際公開第 2 0 2 0 / 1 7 5 5 3 8 (WO, A 1)

国際公開第 2 0 1 9 / 0 2 6 9 2 7 (WO, A 1)

特開 2 0 2 0 - 0 0 2 2 1 7 (JP, A)

特表 2 0 1 8 - 5 0 4 5 1 1 (JP, A)

特開 2 0 1 6 - 2 1 0 8 5 6 (JP, A)

特開 2 0 1 0 - 1 1 1 7 5 8 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 G 7 3 / 0 0 - 7 3 / 2 6

C 0 8 J 5 / 2 4

H 0 5 K 1 / 0 3