(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月9日(09.02.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/013717 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01)　*C08K 5/13* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)　*C08K 5/29* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)　*C08L 79/00* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/029884

(22) 国際出願日：　2022年8月4日(04.08.2022)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-128756　2021年8月5日(05.08.2021)　JP

(71) 出願人：三菱瓦斯化学株式会社(**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]；〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：山口　翔平 (**YAMAGUCHI, Shohei**)；〒1258601 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 Tokyo (JP). 金子 尚義(**KANEKO, Naoyoshi**)；〒1258601 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 Tokyo (JP). 富澤 克哉(**TOMIZAWA, Katsuya**)；〒1258601 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 Tokyo (JP). 高橋 博史(**TAKAHASHI, Hiroshi**)；〒1258601 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人：稲葉 良幸，外(**INABA, Yoshiyuki** et al.)；〒1066123 東京都港区六本木６－１０－１ 六本木ヒルズ森タワー２３階 ＴＭＩ総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/013717 A1

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION, PREPREG, METAL FOIL-CLAD LAMINATE AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称：硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板

(57) **Abstract:** A curable composition which contains an alkenyl phenol, an epoxy-modified silicone, an epoxy compound other than the epoxy-modified silicone, and a cyclic carbodiimide compound.

(57) 要約：アルケニルフェノールと、エポキシ変性シリコーンと、該エポキシ変性シリコーン以外のエポキシ化合物と、環状カルボジイミド化合物と、を含有する、硬化性組成物。

明　細　書

発明の名称 ：

硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

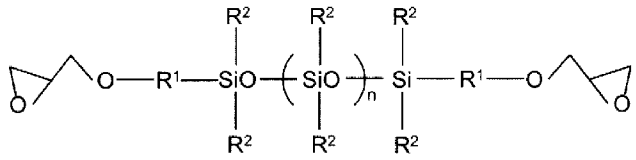
[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体パッケージの高機能化、小型化が進むに伴い、半導体パッケージ用の各部品の高集積化や高密度実装化が近年益々加速している。これに伴い、半導体パッケージ用のプリント配線板に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。このようなプリント配線板に求められる特性としては、例えば、低熱膨張率、耐薬品性、ピール強度等が挙げられる。

[0003] 特許文献１には、特定のマレイミド化合物と、分子構造中にエポキシ基を有するシリコーン化合物と、フェノール性水酸基を有する化合物とを含有する熱硬化性樹脂組成物は、耐熱性及び低熱膨張性に優れ、金属箔張積層板及び多層プリント配線板に好適に用いられることが開示されている。

[0004] 特許文献２には、ポリマレイミドと、下記式（ｉ）で表されるジグリシジルポリシロキサンと、下記式（ｉｉ）で表されるジアリルビスフェノール類との付加重合物と、下記式（ｉｉｉ）で表されるアリル化フェノール樹脂とを所定の割合及び条件にて反応させて半導体封止用樹脂を得る製造方法が開示されている。この文献によれば、上記の製造方法により得られる半導体封止用樹脂は、ポリマレイミドと、上記の付加重合物との相溶性が良いこと、更には半導体封止用樹脂を用いた組成物の硬化物特性（例えば、高いガラス転移温度、耐湿性及び熱時の強度）に優れ、半導体封止用樹脂組成物として信頼性の高いものであることが開示されている。この文献には、下記式（ｉｉｉ）中、ｂ成分は、ポリマレイミドとの樹脂生成反応においてマレイミド

基と反応し、ポリマレイミドとポリシロキサンとの相溶性を改善する重要な成分であると開示されている。

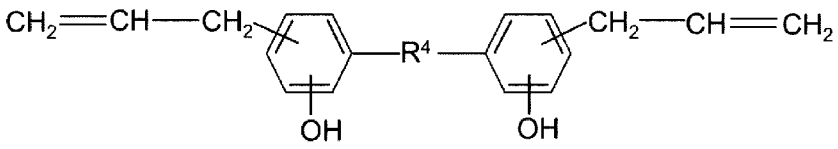
[化1]



（Ｉ）

（式中、Ｒ[1]は、アルキレン基又はフェニレン基を表し、Ｒ[2]は、各々独立して、アルキル基又はフェニル基を表し、ｎは１～１００の整数を表す。）

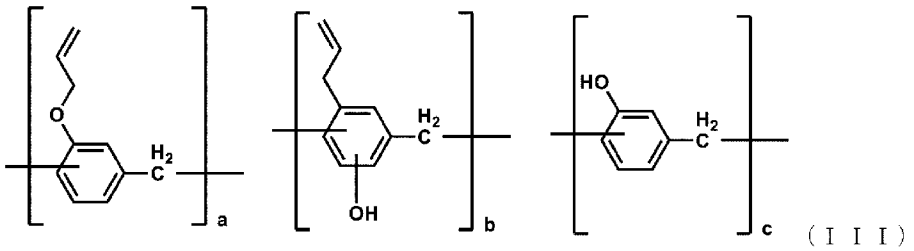
[化2]



（ＩＩ）

（式中、Ｒ[4]は、エーテル結合、メチレン基、プロピリデン基、又は直接結合（単結合）を表す。）

[化3]



（ＩＩＩ）

（上記式中、ａ，ｂ，及びｃは、それぞれ各組成の百分率を表し、０＜ａ，ｂ，ｃ＜１００かつａ＋ｂ＋ｃ＝１００である。）

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１２－１４９１５４号公報

特許文献2：特開平４－４２１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１のように、分子構造中にエポキシ基を有するシリコーン化合物

と、マレイミド化合物のような熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物は、低熱膨張性に優れる。しかしながら、本発明者らは、上記樹脂組成物において、上記シリコーン化合物と熱硬化性樹脂との相溶性が十分でないことに起因して成形性に問題があることを見出した。更に、本発明者らは、上記樹脂組成物は、耐薬品性及び金属箔張積層板とする際の金属箔ピール強度（例えば、銅箔ピール強度）が十分ではないことを見出した。

[0007] 一方、特許文献２に記載の樹脂組成物は、半導体封止用に用いられるものであって、プリント配線板の特性として求められる低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性については検討されていない。

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を有する硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板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

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、アルケニルフェノールと、エポキシ変性シリコーンと、該エポキシ変性シリコーン以外のエポキシ化合物と、環状カルボジイミド化合物とを含有する硬化性組成物、あるいは、アルケニルフェノールに由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーンに由来する構成単位と、該エポキシ変性シリコーン以外のエポキシ化合物に由来する構成単位とを含有する重合体と、環状カルボジイミド化合物とを含有する硬化性組成物であれば、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は次のとおりである。

〔１〕

アルケニルフェノール（Ａ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）と、該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）と、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）と、を含有する、

硬化性組成物。

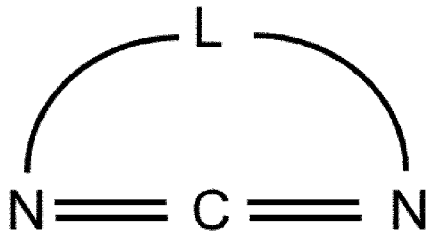
〔２〕

前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）が、下記式（Ｄ１）で表される環状構造を有し、

前記環状構造を形成する原子数が８～５０である、

〔１〕に記載の硬化性組成物。

[化4]



（Ｄ１）

（式中、Ｌは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらを組み合わせた基である２～４価の結合基であり、前記結合基は、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい。）

〔３〕

前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、樹脂固形分１００質量部に対して、２．０～１５質量部である、

〔１〕又は〔２〕に記載の硬化性組成物。

〔４〕

前記アルケニルフェノール（Ａ）の１分子当たりの平均フェノール基数が１以上３未満であり、前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満であり、前記エポキシ化合物（Ｃ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満である、

〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔５〕

前記アルケニルフェノール（Ａ）が、ジアリルビスフェノール及び／又はジプロペニルビスフェノールを含有する、

〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔６〕

前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポ

キシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、

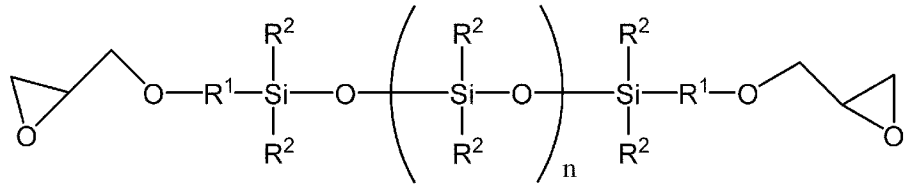
〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔７〕

前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、下記式（Ｂ１）で表されるエポキシ変性シリコーンを含有する、

〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化5]



（Ｂ１）

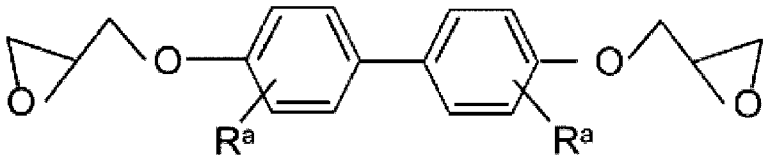
（式中、Ｒ^{1}は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、Ｒ^{2}は、各々独立に、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を示し、ｎは、０～１００の整数を示す。）

〔８〕

前記エポキシ化合物（Ｃ）が、下記式（ｂ２）で表される化合物を含む、

〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化6]



（ｂ２）

（式（ｂ２）中、Ｒ^{a}は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を示す。）

〔９〕

アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位と、該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位とを含有する重合体（Ｅ）と、

環状カルボジイミド化合物（Ｄ）と、を含有する、

硬化性組成物。

〔１０〕

前記重合体（Ｅ）の重量平均分子量が、３．０×１０^{3}～５．０×１０^{4}である、

〔９〕に記載の硬化性組成物。

〔１１〕

前記重合体（Ｅ）の含有量が、樹脂固形分１００質量％に対して、５～５０質量％である、

〔９〕又は〔１０〕に記載の硬化性組成物。

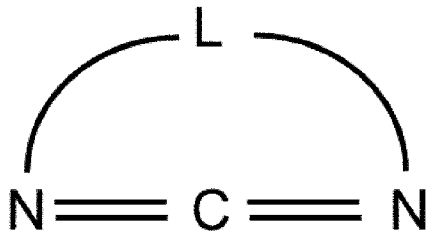
〔１２〕

前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）が、下記式（Ｄ１）で表される環状構造を有し、

前記環状構造を形成する原子数が８～５０である、

〔９〕～〔１１〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化7]



（Ｄ１）

（式中、Ｌは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらを組み合わせた基である２～４価の結合基であり、前記結合基は、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい。）

〔１３〕

前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、樹脂固形分１００質量部に対して、２．０～１５質量部である、

〔９〕～〔１２〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１４〕

前記アルケニルフェノール（Ａ）の１分子当たりの平均フェノール基数が

１以上３未満であり、前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満であり、前記エポキシ化合物（Ｃ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満である、

〔９〕～〔１３〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１５〕

前記アルケニルフェノール（Ａ）が、ジアリルビスフェノール及び／又はジプロペニルビスフェノールを含有する、

〔９〕～〔１４〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１６〕

前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、

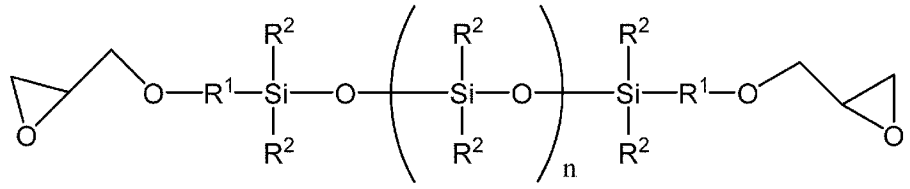
〔９〕～〔１５〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔１７〕

前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、下記式（Ｂ１）で表されるエポキシ変性シリコーンを含有する、

〔９〕～〔１６〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化8]



（Ｂ１）

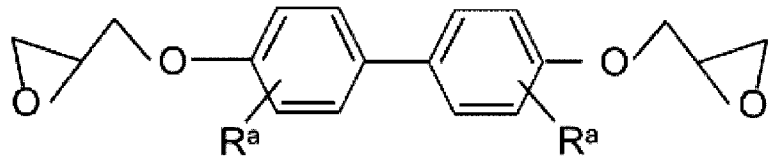
（式中、Ｒ[1]は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、Ｒ[2]は、各々独立に、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を示し、ｎは、０～１００の整数を示す。）

〔１８〕

前記エポキシ化合物（Ｃ）が、下記式（ｂ２）で表される化合物を含む、

〔９〕～〔１７〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

[化9]



（ｂ２）

（式（ｂ２）中、Ｒ^{a}は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を示す。）

〔１９〕

アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及び該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）からなる群より選択される１種以上を更に含有する、

〔９〕～〔１８〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔２０〕

前記エポキシ化合物（Ｃ）が、ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び／又はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂を含む、〔１９〕に記載の硬化性組成物。

〔２１〕

マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ）及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物（Ｈ）を更に含有する、

〔１〕～〔２０〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔２２〕

無機充填材を更に含有し、

前記無機充填材が、シリカ類、ベーマイト及びアルミナからなる群より選択される１種類以上を含む、

〔１〕～〔２０〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔２３〕

基材と、

該基材に含浸又は塗布された、〔１〕～〔２２〕のいずれかに記載の硬化

性組成物と、を含む、

プリプレグ。

〔２４〕

〔２３〕に記載のプリプレグを含む積層体と、

該積層体の片面又は両面に配置された金属箔と、を含む、

金属箔張積層板。

〔２５〕

〔２３〕に記載のプリプレグを含む絶縁層と、

該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含む、

プリント配線板。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を有する硬化性組成物、プリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板を提供可能である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0013] 本明細書にいう「樹脂固形分」とは、特段の記載がない限り、本実施形態の硬化性組成物における、溶剤及び充填材を除いた成分をいい、樹脂固形分１００質量部とは、硬化性組成物における溶剤及び充填材を除いた成分の合計が１００質量部であることをいう。また、樹脂固形分１００質量％とは、硬化性組成物における溶剤及び充填材を除いた成分の合計が１００質量％であることをいう。

[0014] 本明細書にいう「相溶性」とは、以下のことをいう。詳細を後述する第１実施形態の組成物においては、「優れた相溶性」とは、アルケニルフェノール（Ａ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）と、エポキシ化合物（Ｃ）と、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）とを含有する混合物（例えば、ワニス）に

おいて、液相分離が生じないことをいう。また、詳細を後述する第２実施形態の組成物において、「優れた相溶性」とは、重合体（Ｅ）と環状カルボジイミド化合物（Ｄ）とを含む混合物（例えば、ワニス）において、液相分離が生じないことをいう。本実施形態の硬化性組成物は、相溶性に優れることに起因して、成形の過程における液相分離が抑制され、外観に優れる成形体を得られるほか、得られた成形体の物性の等方性にも優れる傾向にある。なお、本明細書において、「本実施形態の硬化性組成物」と称するときは、特段の断りがない限り、「第１実施形態の硬化性組成物」及び「第２実施形態の硬化性組成物」の双方を包含するものとする。

[0015] ＜第１実施形態＞

［第１実施形態の硬化性組成物］

第１実施形態の硬化性組成物は、アルケニルフェノール（Ａ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）と、該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）（以下、単に「エポキシ化合物（Ｃ）」ともいう。）と、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）とを含有する。これら成分を含む第１実施形態の硬化性組成物は、優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を有する。各特性が向上する要因は次のように考えられるが、要因はこれに限定されない。環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は高い融点を有するため、例えば、プリプレグ作成時の温度（約１４０℃）においては、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）等の各熱硬化性樹脂との反応性が低く、これにより、硬化性組成物の流動特性の悪化が抑制される。そして、より温度が高いプレス成形時において、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）が溶融し、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）等の熱硬化性樹脂と環状カルボジイミド化合物（Ｄ）とが反応することにより、架橋密度のより高い構造体を形成するため、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性が向上する。

[0016] ［アルケニルフェノール（Ａ）］

アルケニルフェノール（Ａ）は、１つ以上のアルケニル基がフェノール性

芳香環に直接結合した構造を有する化合物であれば特に限定されない。本実施形態の硬化性組成物は、アルケニルフェノール（Ａ）を含有することにより、優れた相溶性を発現でき、これにより、耐熱性及び低熱膨張性のバランスが向上する。

[0017] アルケニル基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数２～３０のアルケニル基が挙げられる。なかでも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、アルケニル基は、アリル基及び／又はプロペニル基であることが好ましく、アリル基であることがより好ましい。１つのフェノール性芳香環に直接結合しているアルケニル基の数は、特に限定されず、例えば、１～４である。本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、１つのフェノール性芳香環に直接結合しているアルケニル基の数は、好ましくは１～２であり、より好ましくは１である。また、アルケニル基のフェノール性芳香環への結合位置も特に限定されないが、オルト位（２，６位）であることが好ましい。

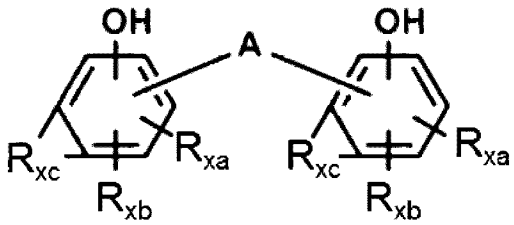
[0018] フェノール性芳香環は、１つ以上の水酸基が芳香環に直接結合したものをいい、フェノール環やナフトール環が挙げられる。１つのフェノール性芳香環に直接結合している水酸基の数は、特に限定されず、例えば１～２であり、好ましくは１である。

[0019] フェノール性芳香環は、アルケニル基以外の置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、例えば、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、炭素数３～１０の分岐状アルキル基、炭素数３～１０の環状アルキル基、炭素数１～１０の直鎖状アルコキシ基、炭素数３～１０の分岐状アルコキシ基、炭素数３～１０の環状アルコキシ基、及びハロゲン原子が挙げられる。フェノール性芳香環がアルケニル基以外の置換基を有する場合、１つのフェノール性芳香環に直接結合している当該置換基の数は、特に限定されず、例えば１～２である。また、当該置換基のフェノール性芳香環への結合位置も特に限定されない。

[0020] アルケニルフェノール（Ａ）は、１つ以上のアルケニル基がフェノール性芳香環に直接結合した構造を１つ又は複数有してもよい。本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、アルケニルフェノール（Ａ）は、１つ以上のアルケニル基がフェノール性芳香環に直接結合した構造を１つ又は２つ有することが好ましく、２つ有することが好ましい。

[0021] アルケニルフェノール（Ａ）は、例えば、下記式（Ａ１）又は下記式（Ａ２）で表される化合物であってもよい。

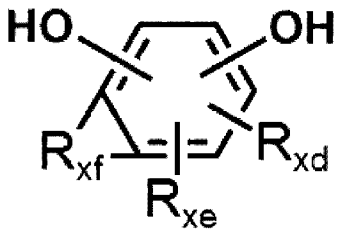
[化10]



（Ａ１）

（式中、Ｒｘａは、各々独立して、炭素数２～８のアルケニル基を表し、Ｒｘｂは、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を表し、Ｒｘｃは、各々独立して、炭素数４～１２の芳香環を表し、Ｒｘｃは、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、Ｒｘｃは、存在していてもよく、存在していなくてもよく、Ａは、炭素数１～６のアルキレン基、炭素数７～１６のアラルキレン基、炭素数６～１０のアリーレン基、フルオレニリデン基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子又は直接結合（単結合）を表し、Ｒｘｃが存在しない場合は、１つのベンゼン環にＲｘａ及び／又はＲｘｂの基を２つ以上有してもよい。）

[化11]



（Ａ２）

（式中、Ｒｘｄは、各々独立して、炭素数２～８のアルケニル基を表し、Ｒ

ｘｅは、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を表し、Ｒｘｆは、炭素数４～１２の芳香環を表し、Ｒｘｆは、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、Ｒｘｆは、存在していても、存在していなくてもよく、Ｒｘｆが存在しない場合は、１つのベンゼン環にＲｘｄ及び／又はＲｘｅの基を２つ以上有してもよい。）

[0022] 式（Ａ１）及び式（Ａ２）中、Ｒｘａ及びＲｘｄとして表される炭素数２～８のアルケニル基としては、特に制限されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

[0023] 式（Ａ１）及び式（Ａ２）中、Ｒｘｃ及びＲｘｆで表される基がベンゼン環と縮合構造を形成している場合としては、例えば、フェノール性芳香環として、ナフトール環を含む化合物が挙げられる。また、式（Ａ１）及び式（Ａ２）中、Ｒｘｃ及びＲｘｆで表される基が存在しない場合としては、例えば、フェノール性芳香環として、フェノール環を含む化合物が挙げられる。

[0024] 式（Ａ１）及び式（Ａ２）中、Ｒｘｂ及びＲｘｅとして表される炭素数１～１０のアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。

[0025] 式（Ａ１）中、Ａとして表される炭素数１～６のアルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が挙げられる。Ａとして表される炭素数７～１６のアラルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、式：－CH_2－Ａｒ－CH_2－、－CH_2－CH_2－Ａｒ－CH_2－CH_2－、又は式：－CH_2－Ａｒ－CH_2－CH_2－（式中、Ａｒは、フェニレン基、ナフチレン基、又はビフェニレン基を表す。）で表される基が挙げられる、Ａとして表される炭素数６～１０のアリーレン基としては、特に制限されないが、例えば、フェニレン環が挙げられる。

[0026] 式（Ａ２）で表される化合物は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に

奏する観点から、Ｒｘｆがベンゼン環であること（ジヒドロキシナフタレン骨格を含む化合物）が好ましい。

[0027] アルケニルフェノール（Ａ）は、相溶性を一層向上させる観点から、ビスフェノール類の２つのフェノール性芳香環にそれぞれ１つのアルケニル基が結合したアルケニルビスフェノールであることが好ましい。同様の観点から、アルケニルビスフェノールは、ビスフェノール類の２つのフェノール性芳香環にそれぞれ１つのアリル基が結合したジアリルビスフェノール、及び／又はビスフェノール類の２つのフェノール性芳香環にそれぞれ１つのプロペニル基が結合したジプロペニルビスフェノールであることが好ましい。

[0028] ジアリルビスフェノールとしては、特に制限されないが、例えば、ｏ，ｏ’－ジアリルビスフェノールＡ（大和化成工業株式会社製品の「ＤＡＢＰＡ」）、ｏ，ｏ’－ジアリルビスフェノールＦ、ｏ，ｏ’－ジアリルビスフェノールＳ、ｏ，ｏ’－ジアリルビスフェノールフルオレンが挙げられる。ジプロペニルビスフェノールとしては、特に制限されないが、例えば、ｏ，ｏ’－ジプロペニルビスフェノールＡ（群栄化学工業株式会社の「ＰＢＡ０１」）、ｏ，ｏ’－ ジプロペニルビスフェノールＦ、ｏ，ｏ’－ジプロペニルビスフェノールＳ、ｏ，ｏ’－ジプロペニルビスフェノールフルオレンが挙げられる。

[0029] アルケニルフェノール（Ａ）の１分子当たりの平均フェノール基数は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、１以上３未満であることが好ましく、１．５以上２．５以下であることがより好ましい。平均フェノール基数は、以下の式により算出される。

[数1]

$$\text{平均フェノール基数} = \sum_{i=1}^{n} (Ai \times Xi)$$

[0030] 式中、Ａｉは、分子中にｉ個のフェノール基を有するアルケニルフェノールのフェノール基数を表し、Ｘｉは、分子中にｉ個のフェノール基を有する

アルケニルフェノールのアルケニルフェノール全体に占める割合を表し、$X_1+X_2+\cdots X_n=1$である。

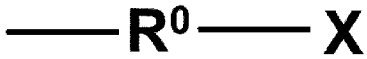
[0031] ［エポキシ変性シリコーン（Ｂ）］

エポキシ変性シリコーン（Ｂ）は、エポキシ基含有基により変性されたシリコーン化合物又は樹脂であれば特に限定されない。本実施形態の硬化性組成物は、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）を含有することにより、低熱膨張性及び耐薬品性に優れる。

[0032] シリコーン化合物又は樹脂は、シロキサン結合が繰り返し形成されたポリシロキサン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。ポリシロキサン骨格は、直鎖状の骨格であってもよく、環状の骨格であってもよく、網目状の骨格であってもよい。このなかでも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、直鎖状の骨格であることが好ましい。

[0033] エポキシ基含有基としては、特に制限されないが、例えば、下記式（ａ１）で表される基が挙げられる。

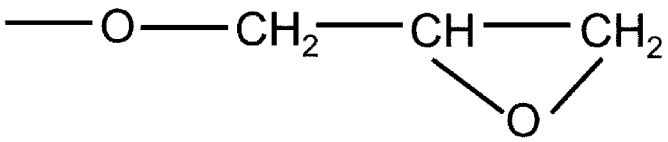
[化12]



（ａ１）

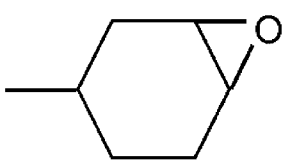
（式中、R^0は、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数１～５のアルキレン基）を表し、Ｘは、下記式（ａ２）で表される１価の基又は下記式（ａ３）で表される１価の基を表す。）

[化13]



（ａ２）

[化14]



（ａ３）

[0034] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）は、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ

当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有することが好ましい。エポキシ変性シリコーン（Ｂ）は、上記範囲内にあるエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有することにより、一層優れた相溶性を有することから、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる傾向にある。上記エポキシ当量は、同様の観点から、１４５～２４５ｇ／ｍｏｌであることがより好ましく、１５０～２４０ｇ／ｍｏｌであることがさらに好ましい。

[0035] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）は、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れ、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる観点から、２種以上のエポキシ変性シリコーンを含有することが好ましい。この場合、２種以上のエポキシ変性シリコーンは、それぞれ異なるエポキシ当量を有することが好ましく、５０～３５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（以下、「低当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ１’）」ともいう。）と、４００～４０００ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（以下、「高当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ２’）」ともいう。）とを含有することがより好ましく、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（低当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ１’’））と、４５０～３０００ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（高当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ２’’））とを含有することがさらに好ましい。

[0036] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が２種以上のエポキシ変性シリコーンを含有する場合、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の平均エポキシ当量は、１４０～３０００ｇ／ｍｏｌであることが好ましく、２５０～２０００ｇ／ｍｏｌであることがより好ましく、３００～１０００ｇ／ｍｏｌであることがさらに好ましい。平均エポキシ当量は、以下の式により算出される。

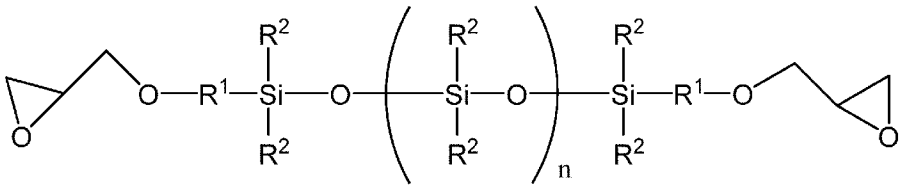
[数2]

$$\text{平均エポキシ当量} = \sum_{i=1}^{n} (Ei \times Wi)$$

（式中、Ｅｉは、２種以上のエポキシ変性シリコーンのうちの１種のエポキシ変性シリコーンのエポキシ当量を表し、Ｗｉは、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）中の上記エポキシ変性シリコーンの割合を表し、$W_1+W_2+\cdots W_n=1$である。）

[0037] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）は、一層優れた相溶性を有し、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる観点から、下記式（Ｂ１）で表されるエポキシ変性シリコーンを含有することが好ましい。

[化15]



（Ｂ１）

（式中、Ｒ[1]は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、Ｒ[2]は、各々独立に、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を示し、ｎは、０～１００の整数を示す。）

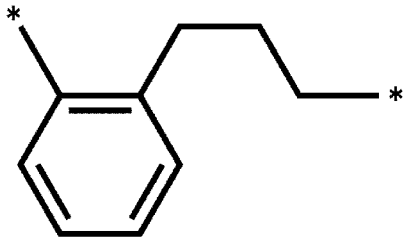
[0038] 式（Ｂ１）中、Ｒ[1]で表されるアルキレン基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。アルキレン基の炭素数は、好ましくは１～１２であり、より好ましくは１～４である。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基が挙げられる。これらの中でも、Ｒ[1]は、プロピレン基であることが好ましい。

[0039] 式（Ｂ１）中、Ｒ[1]で表されるアリーレン基は、置換基を有していてもよい。アリーレン基の炭素数としては、好ましくは６～４０であり、より好ましくは６～２０である。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、シクロヘキシルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、シアノフェニレン基、ニトロフェニレン基、ナフチリレン基、ビフェニレン基、アントリレン基、ピレニレン基、及びフルオレニレン基等が挙げられる。これらの基には、エーテル結合、ケトン結合、あるいはエステル結合を含んでいてもよい。

[0040] 式（Ｂ１）中、Ｒ[1]で表されるアラルキレン基の炭素数は、好ましくは７～３０であり、より好ましくは７～１３である。アラルキレン基としては、特

に制限されないが、例えば、下記式（Ｘ－Ｉ）で表される基が挙げられる。

[化16]



式（Ｘ－Ｉ）

（式（Ｘ－Ｉ）中、＊は、結合手を表す。）

[0041] 式（Ｂ１）中、R^1で表される基は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、炭素数３～１０の分岐状アルキル基、炭素数３～１０の環状アルキル基、炭素数１～１０の直鎖状アルコキシ基、炭素数３～１０の分岐状アルコキシ基、炭素数３～１０の環状アルコキシ基が挙げられる。これらの中でも、R^1は、プロピレン基であることが特に好ましい。

[0042] 式（Ｂ１）中、R^2は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を表す。上記アルキル基及びフェニル基は、置換基を有してもよい。炭素数１～１０のアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。アルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。これらの中でも、R^2は、メチル基又はフェニル基であることが好ましい。

[0043] 式（Ｂ１）中、ｎは０以上の整数を表し、例えば、１～１００である。一層優れた相溶性を有し、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる観点から、ｎは、好ましくは５０以下であり、より好ましくは３０以下であり、さらに好ましくは２０以下である。

[0044] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）は、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れ、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上させる観点から、式（Ｂ１）で表されるエポキシ変性シリコーンを２種類以上含有することが好ましい。この場合、２種類以上含有するエポキシ変性シリコーンは、それぞれ

異なるｎを有することが好ましく、式（Ｂ１）においてｎが１～２であるエポキシ変性シリコーンと、式（Ｂ１）においてｎが５～２０であるエポキシ変性シリコーンとを含有することがより好ましい。

[0045] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の１分子当たりの平均エポキシ基数は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、１以上３未満であることが好ましく、１．５以上２．５以下であることがより好ましい。平均エポキシ基数は、以下の式により算出される。

[数3]

$$\text{平均エポキシ基数} = \sum_{i=1}^{n}(Bi \times Yi)$$

（式中、Ｂｉは、分子中にｉ個のエポキシ基を有するエポキシ変性シリコーンのエポキシ基数を表し、Ｙｉは、分子中にｉ個のエポキシ基を有するエポキシ変性シリコーンのエポキシ変性シリコーン全体に占める割合を表し、$Y_1+Y_2+\cdots Y_n=1$である。）

[0046] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の含有量は、一層優れた低熱膨張性及び耐薬品性を発現できる観点から、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）の合計１００質量％に対して、５～９５質量％であることが好ましく、１０～９０質量％であることがより好ましく、４０～８５質量％であることが更に好ましく、５０～８０質量％であることが更により好ましい。

[0047] エポキシ変性シリコーン（Ｂ）としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造した製造品を用いてもよい。市販品としては、例えば、信越化学工業（株）製品の「Ｘ－２２－１６３」、「ＫＦ－１０５」が挙げられる。

[0048] ［エポキシ化合物（Ｃ）］

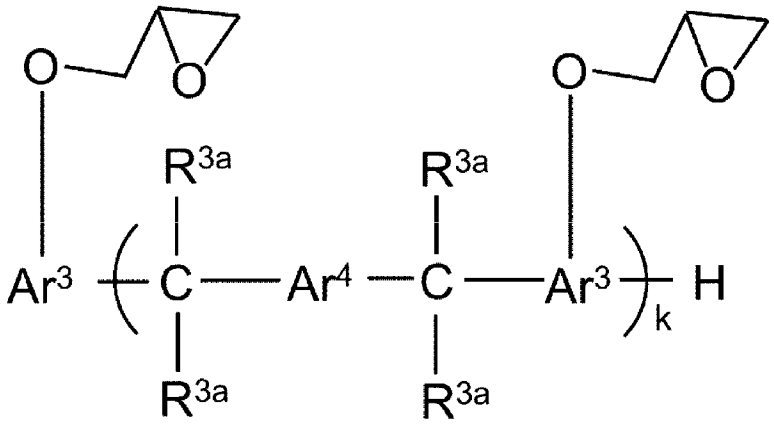
エポキシ化合物（Ｃ）は、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物であり、より具体的には、ポリシロキサン骨格を有しないエポキシ化

合物である。本実施形態の硬化性組成物は、エポキシ化合物（Ｃ）を含有することにより、より優れた相溶性、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる。

[0049] エポキシ化合物（Ｃ）としては、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物であれば特に限定されない。本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｃ）としては、典型的には、１分子中にエポキシ基を２つ有する２官能エポキシ化合物や１分子中にエポキシ基を３つ以上有する多官能エポキシ化合物を使用することができる。エポキシ化合物（Ｃ）は、一層優れた相溶性、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、２官能エポキシ化合物及び／又は多官能エポキシ化合物を含有することが好ましい。

[0050] 本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｃ）としては、特に限定されないが、下記式（３ａ）で表される化合物を用いることができる。

[化17]



（３ａ）

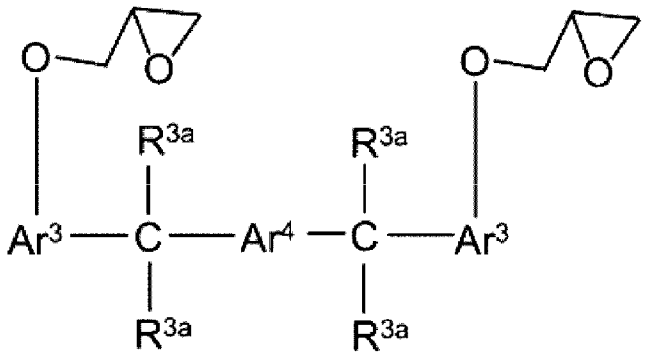
（式（３ａ）中、Ａｒ^{3}は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、Ａｒ^{4}は、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環を表し、Ｒ^{3a}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、ｋは１～５０の整数を表し、

ここで、Ａｒ^{3}におけるベンゼン環又はナフタレン環は、さらに一又は複数の置換基を有してもよく、当該置換基は、図示しないグリシジルオキシ基であってもよく、その他の置換基、例えば、炭素数１～５のアルキル基、フェニル基等であってもよく、

Ａｒ[4]におけるベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環は、さらに一又は複数の置換基を有してもよく、当該置換基は、グリシジルオキシ基であってもよく、その他の置換基、例えば、炭素数１～５のアルキル基、フェニル基等であってもよい。）

[0051] 上記式（３ａ）で表される化合物中、２官能エポキシ化合物としては、例えば、下記式（ｂ１）で表される化合物が挙げられる。

[化18]



（ｂ１）

（式（ｂ１）中、Ａｒ[3]は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、Ａｒ[4]は、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環を表し、Ｒ[3a]は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、

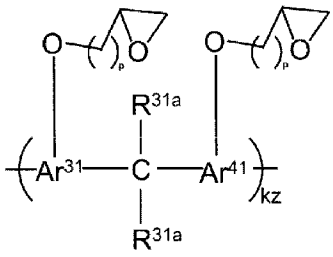
ここで、Ａｒ[3]におけるベンゼン環又はナフタレン環は、さらに一又は複数の置換基を有してもよく、当該置換基は、例えば、炭素数１～５のアルキル基やフェニル基等のグリシジルオキシ基以外の置換基であってもよく、

Ａｒ[4]におけるベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環は、さらに一又は複数の置換基を有してもよく、当該置換基は、例えば、炭素数１～５のアルキル基やフェニル基等のグリシジルオキシ基以外の置換基であってもよい。）

[0052] 式（３ａ）で表される化合物は、式（３ａ）においてＡｒ[4]が少なくともグリシジルオキシ基で置換された、フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式（３－１）で表される構造を有する化合物（ナフタレン骨格を有するナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂）や、

ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

[化19]

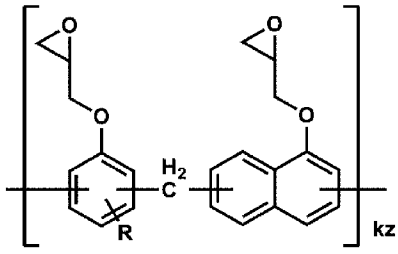


（３－１）

（式中、Ａｒ^{31}は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、Ａｒ^{41}は、各々独立して、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環を表し、Ｒ^{31a}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、ｐは、０～２の整数であり、好ましくは０又は１を表し、ｋｚは１～５０の整数を表し、各環は、グリシジルオキシ基以外の置換基（例えば、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基又はフェニル基）を有してもよく、Ａｒ^{31}及びＡｒ^{41}の少なくとも一方はナフタレン環を表す。）

[0053] 式（３－１）で表される構造を有する化合物としては、式（３－２）で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[化20]



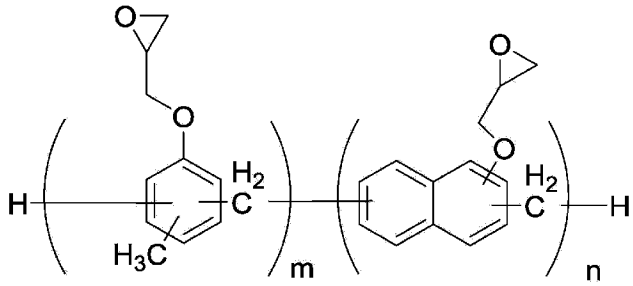
（３－２）

（式中、Ｒは、メチル基を表し、ｋｚは、上記式（３－１）中のｋｚと同義である。）

[0054] ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式（ＮＥ）で示されるクレゾール／ナフトールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。なお、下記式（ＮＥ）で示される化合物は、クレゾールノボラックエポキシの構成単位と、ナフトールノボラックエポキシの構成単位とのランダム共重合体であり、クレゾールエポキシ及びナフ

トールエポキシのいずれもが末端になりうる。

[化21]



式（ＮＥ）

[0055] 前記式（ＮＥ）におけるｍ及びｎは、各々、１以上の整数を表す。ｍ及びｎの上限及びその比については特に限定されないが、低熱膨張性の観点から、ｍ：ｎ（ここで、ｍ＋ｎ＝１００）として、３０～５０：７０～５０であることが好ましく、４５～５５：５５～４５がより好ましい。

[0056] ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品としては、例えば、日本化薬株式会社製品の「ＮＣ－７０００」、「ＮＣ－７３００」、「ＮＣ－７３００Ｌ」や、ＤＩＣ株式会社製品の「ＨＰ－９５４０」、「ＨＰ－９５００」等が挙げられ、「ＨＰ－９５４０」がとりわけ好ましい。

[0057] 式（３ａ）で表される化合物は、上述したフェノール類ノボラック型エポキシ樹脂に該当しない化合物（以下、「アラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。）であってもよい。

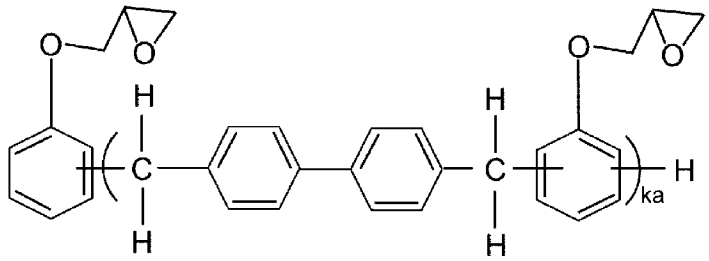
アラルキル型エポキシ樹脂としては、式（３ａ）においてＡｒ^{3}がナフタレン環であり、Ａｒ^{4}がベンゼン環である化合物（「ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。）、及び式（３ａ）においてＡｒ^{3}がベンゼン環であり、Ａｒ^{4}がビフェニル環である化合物（「ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。）であることが好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

[0058] ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品としては、例えば

、ＤＩＣ株式会社製品の「ＨＰ－５０００」、「ＨＰ－９９００」、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製品の「ＥＳＮ－３７５」、「ＥＳＮ－４７５」等が挙げられる。

[0059] ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂は、下記式（３ｂ）で表される化合物であることが好ましい。

[化22]



（３ｂ）

（式中、ｋａは、１以上の整数を表し、１～２０が好ましく、１～６がより好ましい。）

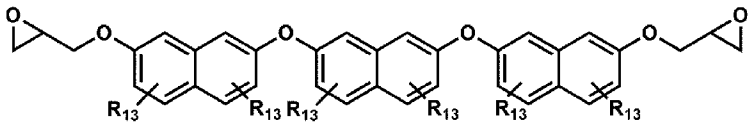
[0060] 上記式（３ｂ）で表される化合物中、２官能エポキシ化合物としては、例えば、式（３ｂ）においてｋａが１である化合物が挙げられる。

[0061] ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品としては、例えば、日本化薬株式会社製品の「ＮＣ－３０００」、「ＮＣ－３０００Ｌ」、「ＮＣ－３０００ＦＨ」等が挙げられる。

[0062] また、本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｃ）としては、ナフタレン型エポキシ樹脂（式（３ａ）で表される化合物に該当するものを除く。）を用いることが好ましい。ナフタレン型エポキシ樹脂としては、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0063] ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、下記式（３－３）で表される２官能エポキシ化合物又は下記式（３－４）で表される多官能エポキシ化合物、あるいは、それらの混合物であることが好ましい。

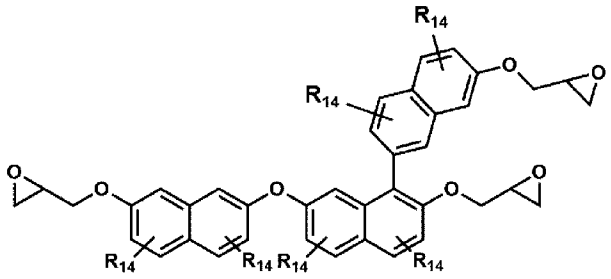
[化23]



（３－３）

（式中、R_{13}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～３のアルキル基（例えば、メチル基又はエチル基）、又は炭素数２～３のアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基又はプロペニル基）を表す。）

[化24]



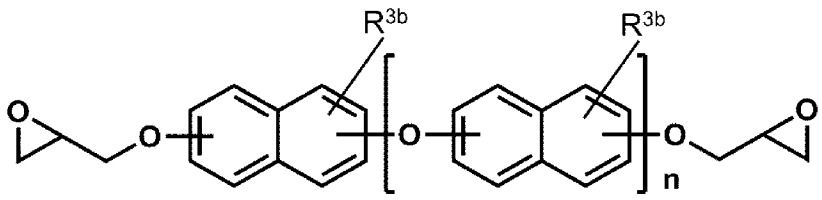
（３－４）

（式中、R_{14}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～３のアルキル基（例えば、メチル基又はエチル基）、又は炭素数２～３のアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基又はプロペニル基）を表す。）

[0064] ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ＤＩＣ株式会社製品の「ＨＰ－６０００」、「ＥＸＡ－７３００」、「ＥＸＡ－７３１０」、「ＥＸＡ－７３１１」、「ＥＸＡ－７３１１Ｌ」、「ＥＸＡ７３１１－Ｇ３」、「ＥＸＡ７３１１－Ｇ４」、「ＥＸＡ－７３１１Ｇ４Ｓ」、「ＥＸＡ－７３１１Ｇ５」等が挙げられ、とりわけＨＰ－６０００が好ましい。

[0065] ナフタレン型エポキシ樹脂の上記したもの以外の例としては、以下に限定されないが、下記式（ｂ３）で表される化合物が挙げられる。

[化25]



（ｂ３）

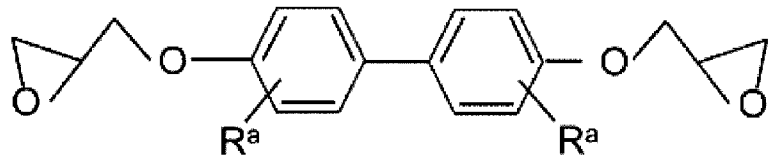
（式（ｂ３）中、Ｒ^{3b}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基（例えば、メチル基又はエチル基）、アラルキル基、ベンジル基、ナフチル基、少なくとも１つのグリシジルオキシ基を含有するナフチル基又は少なくとも１つのグリシジルオキシ基を含有するナフチルメチル基を表し、ｎは、０以上の整数（例えば、０～２）を表す。）

[0066] 上記式（ｂ３）で表される化合物の市販品としては、例えば、ＤＩＣ株式会社製品の「ＨＰ－４０３２」（上記式（ｂ３）においてｎ＝０）、「ＨＰ－４７１０」（上記式（ｂ３）において、ｎ＝０であり、Ｒ^{3b}が少なくとも１つのグリシジルオキシ基を含有するナフチルメチル基）等が挙げられる。

[0067] また、本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｃ）としては、ビフェニル型エポキシ樹脂（上述したエポキシ化合物（Ｃ）に該当するものを除く。）を用いることが好ましい。

ビフェニル型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式（ｂ２）で表される化合物（化合物（ｂ２））が挙げられる。

[化26]



（ｂ２）

（式（ｂ２）中、Ｒａは、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を表す。）

[0068] 式（ｂ２）中、炭素数１～１０のアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

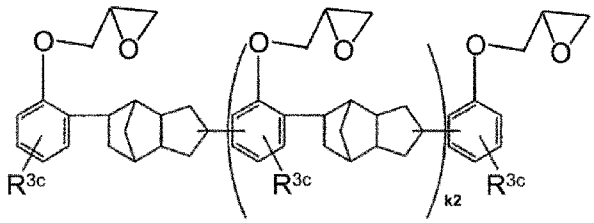
[0069] ビフェニル型エポキシ樹脂が、化合物（ｂ２）である場合、ビフェニル型エポキシ樹脂は、アルキル基であるＲａの数が異なる化合物（ｂ２）の混合物の形態であってもよい。具体的には、アルキル基であるＲａの数が異なるビフェニル型エポキシ樹脂の混合物であることが好ましく、アルキル基であ

るＲａの数が０である化合物（ｂ２）と、アルキル基であるＲａの数が４である化合物（ｂ２）の混合物であることがより好ましい。

[0070] また、本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｃ）としては、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（上述したエポキシ化合物（Ｃ）に該当するものを除く。）を用いることができる。

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式（３－５）で表される化合物が挙げられる。

[化27]

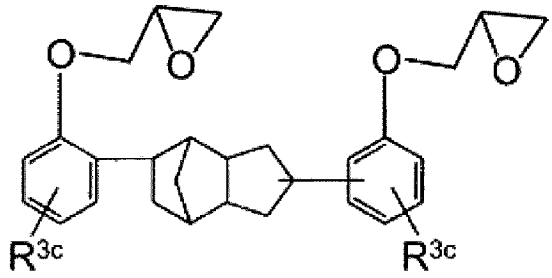


（３－５）

（式中、R^{3c}は、各々独立し、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を表し、ｋ２は、０～１０の整数を表す。）

[0071] 上記式（３－５）で表される化合物は、特に限定されないが、例えば、下記式（ｂ４）で表される化合物であってもよい。

[化28]



（ｂ４）

（式（ｂ４）中、R^{3c}は、各々独立し、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基（例えば、メチル基又はエチル基）を表す。）

[0072] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造した製造品を用いてもよい。ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、大日本インキ化学工業株式会社製品の「ＥＰＩＣＲＯＮ　ＨＰ－７２００Ｌ」、「ＥＰＩＣＲＯＮ　ＨＰ－７２００」、「Ｅ

ＰＩＣＲＯＮ　ＨＰ－７２００Ｈ」、「ＥＰＩＣＲＯＮ　ＨＰ－７０００Ｈ」等が挙げられる。

[0073] これらの中でも、エポキシ化合物（Ｃ）は、一層優れた耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、式（３ａ）で表されるエポキシ樹脂、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、この場合において、式（３ａ）で表されるエポキシ樹脂はナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を含み、ナフタレン型エポキシ樹脂はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0074] エポキシ化合物（Ｃ）としては、前述したエポキシ化合物に該当しない、他のエポキシ樹脂を含んでいてもよい。

他のエポキシ樹脂としては、特に限定されないが、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂等が挙げられる。

他のエポキシ樹脂としては、上記した中でも、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことができ、ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ジアリルビスフェノール型エポキシ樹脂（例えば、ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノールＥ型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノールＳ型エポキシ樹脂等）等を用いることができる。

[0075] エポキシ化合物（Ｃ）としては、上述したエポキシ化合物及びエポキシ樹脂のうち、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。

[0076] エポキシ化合物（Ｃ）の１分子当たりの平均エポキシ基数は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、１以上３未満であることが好

ましく、１．５以上２．５以下であることがより好ましい。平均エポキシ基数は、以下の式により算出される。

[数4]

$$\text{平均エポキシ基数} = \sum_{i=1}^{n}(Ci \times Zi)$$

（式中、Ｃｉは、分子中にｉ個のエポキシ基を有するエポキシ化合物のエポキシ基数を表し、Ｚｉは、分子中にｉ個のエポキシ基を有するエポキシ化合物のエポキシ化合物全体に占める割合を表し、$Z_1+Z_2+\cdots Z_n=1$である。）

[0077] エポキシ化合物（Ｃ）の含有量は、一層優れた相溶性、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）の合計量１００質量％に対して、５～９５質量％であることが好ましく、１０～９０質量％であることがより好ましく、１５～６０質量％であることがさらに好ましく、２０～５０質量％であることが特に好ましい。

[0078] ［環状カルボジイミド化合物（Ｄ）］

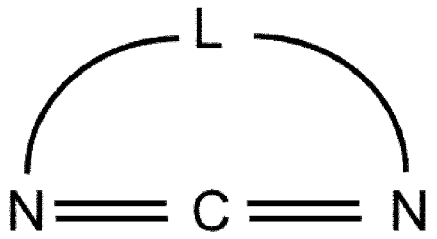
環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、分子内に１つ以上の環状構造を有し、１つの環状構造中に１つのカルボジイミド基を有する化合物であれば特に限定されない。本実施形態の硬化性組成物は、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）を含有することにより、流動性を悪化させることなく、十分な成形性を維持しながら、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高くなり、耐熱性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性に優れる。

[0079] 環状構造は、カルボジイミド基（－Ｎ＝Ｃ＝Ｎ－）を有し、その第１窒素原子と第２窒素原子とが結合基により結合されている。環状構造を形成する原子数は、８～５０であることが好ましく、１０～３０であることがより好ましく、１０～２０であることが更に好ましい。ここで、環状構造を形成する原子数は、環状構造を直接構成する原子の数を意味する。例えば、８員環

であれば環状構造を形成する原子数は８であり、５０員環であれば環状構造を形成する原子数は５０である。環状構造を形成する原子数が８以上であることにより、環状カルボジイミド化合物の安定性が良好であり、保管し易く、使用し易いという利点を備える。また、環状構造を形成する原子数が５０を超える環状カルボジイミド化合物の合成は困難である。

[0080] 環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、下記式（Ｄ１）で表される環状構造を含むことが好ましい。

[化29]



（Ｄ１）

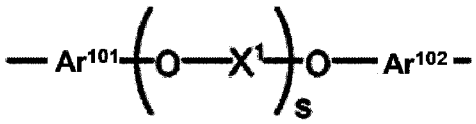
（式（Ｄ１）中、Ｌは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらを組み合わせた基である２～４価の結合基である。結合基は、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい。）

[0081] ヘテロ原子とは、Ｏ、Ｎ、Ｓ及びＰをいう。結合基のうち、２つの価は、環状構造を形成するために使用される。Ｌが３価又は４価の結合基である場合、Ｌは、単結合、二重結合、原子又は原子団を介して、ポリマー又は他の環状構造と結合している。

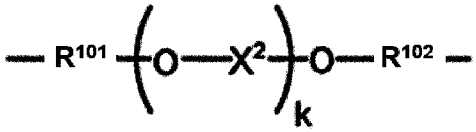
[0082] （結合基Ｌ）

結合基Ｌは、下記式（１－１）、（１－２）又は（１－３）で表される２～４価の結合基であることが好ましい。

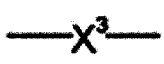
[化30]



（１－１）



（１－２）



（１－３）

[0083] 式（１－１）中、Ａｒ[101]及びＡｒ[102]は、各々独立に、ヘテロ原子及び置換基を含んでいてもよい、２～４価の炭素数５～１５の芳香族炭化水素基である。

[0084] Ａｒ[101]及びＡｒ[102]で表される芳香族炭化水素基としては、特に制限されないが、例えば、ヘテロ原子を含有する複素環構造を有してもよい、炭素数５～１５のアリーレン基、炭素数５～１５のアレーントリイル基、炭素数５～１５のアレーンテトライル基が挙げられる。ここで、アリーレン基（２価）としては、フェニレン基、ナフタレンジイル基等が挙げられる。アレーントリイル基（３価）としては、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基等が挙げられる。アレーンテトライル基（４価）としては、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基は置換基を有してもよい。置換基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基等が挙げられる。

[0085] Ａｒ[101]及びＡｒ[102]としては、フェニレン基、ナフタレンジイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基又はベンゼンテトライル基であることが好ましく、フェニレン基又はベンゼントリイル基であることがより好ましい。

[0086] 式（１－２）中、Ｒ[101]及びＲ[102]は、各々独立に、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい、２～４価の炭素数１～２０の脂肪族基（脂肪族

炭化水素基）、２～４価の炭素数３～２０の脂環族基（脂環式炭化水素基）及びこれらの組み合わせ、あるいはこれらの脂肪族基及び／又は脂環族基と２～４価の炭素数５～１５の芳香族基（芳香族炭化水素基）の組み合わせが挙げられる。

[0087] Ｒ^{101}及びＲ^{102}で表される脂肪族基としては、特に制限されないが、例えば、炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数１～２０のアルカントリイル基、炭素数１～２０のアルカンテトライル基等が挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基等が挙げられる。アルカントリイル基としては、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ドデカントリイル基、ヘキサデカントリイル基等が挙げられる。アルカンテトライル基としては、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、ヘプタンテトライル基、オクタンテトライル基、ノナンテトライル基、デカンテトライル基、ドデカンテトライル基、ヘキサデカンテトライル基等が挙げられる。これらの脂肪族基は置換基を有してもよい。置換基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基等が挙げられる。

[0088] 脂環族基としては、炭素数３～２０のシクロアルキレン基、炭素数３～２０のシクロアルカントリイル基、炭素数３～２０のシクロアルカンテトライル基が挙げられる。シクロアルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロドデシレン基、シクロヘキサデシレン基等が挙げられる。シクロアルカン

トリイル基としては、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリイル基、シクロノナントリイル基、シクロデカントリイル基、シクロドデカントリイル基、シクロヘキサデカントリイル基等が挙げられる。シクロアルカンテトライル基としては、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテトライル基、シクロデカンテトライル基、シクロドデカンテトライル基、シクロヘキサデカンテトライル基等が挙げられる。これらの脂環族基は、置換基を有してもよい。置換基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基等が挙げられる。

[0089] 芳香族基としては、ヘテロ原子を含有する複素環構造を有してもよい、炭素数５～１５のアリーレン基、炭素数５～１５のアレーントリイル基、炭素数５～１５のアレーンテトライル基が挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレンジイル基等が挙げられる。アレーントリイル基（３価）としては、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基等が挙げられる。アレーンテトライル基（４価）としては、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基等が挙げられる。これらの芳香族基は、置換基を有してもよい。置換基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基等が挙げられる。

[0090] R^{101}及びR^{102}としては、各々独立して、メチレン基、エチレン基、ビニリデン基、フェニレン基又はエーテル基であることが好ましく、メチレン基、フェニレン基又はエーテル基であることがより好ましい。

[0091] 式（１－１）及び（１－２）中、X^{1}及びX^{2}は、各々独立に、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい、２～４価の炭素数１～２０の脂肪族

基、２～４価の炭素数３～２０の脂環族基、２～４価の炭素数５～１５の芳香族基又はこれらの組み合わせである。

[0092] X^1及びX^2における脂肪族基、脂環族基及び芳香族基の例としては、上記R^{101}及びR^{102}で例示されたものと同じものが挙げられる。X^1及びX^2は、メチレン基、エチレン基、ビニリデン基又はエーテル基であることが好ましく、メチレン基又はエーテル基がより好ましい。

[0093] 式（１－１）及び（１－２）において、ｓ及びｋは、各々独立して０～１０であることが好ましく、０～３であることがより好ましく、０～１であることが更に好ましい。ｓ及びｋが、それぞれ１０を超える環状カルボジイミド化合物の合成は困難であり、コストが増大する。なお、ｓ又はｋが２以上であるとき、繰り返し単位としてのX^1又はX^2は、他のX^1又はX^2と異なっていてもよい。

[0094] 式（１－３）中、X^3は、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい、２～４価の炭素数１～２０の脂肪族基、２～４価の炭素数３～２０の脂環族基、２～４価の炭素数５～１５の芳香族基又はこれらの組み合わせである。

[0095] X^3における脂肪族基、脂環族基及び芳香族基の例としては、上記のR^{101}、R^{102}、X^1及びX^2で例示されたものと同じものが挙げられる。X^3としては、メチレン基、エチレン基、ビニリデン基又はエーテル基であることが好ましく、メチレン基又はエーテル基であることがより好ましい。

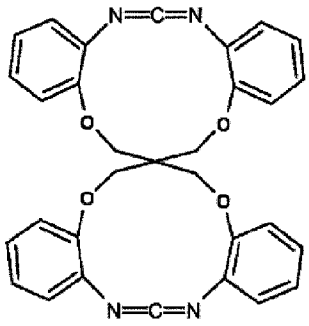
[0096] また、Ar^{101}、Ar^{102}、R^{101}、R^{102}、X^1、X^2及びX^3は、Ｏ原子、Ｎ原子、Ｓ原子及びＰ原子から選択されるヘテロ原子を有していてもよい。但し、ヘテロ原子がＮ原子の場合には、そのＮ原子はニトロ基及び／又はアミド基として存在する。

[0097] また、Ｌが２価の結合基であるときは、Ar^{101}、Ar^{102}、R^{101}、R^{102}、X^1、X^2及びX^3の全ては、２価の基である。Ｌが３価の結合基であるときは、Ar^{101}、Ar^{102}、R^{101}、R^{102}、X^1、X^2及びX^3のうちの１つは、３価の基である。Ｌが４価の結合基であるときは、Ar^{101}、Ar^{102}、Ｒ

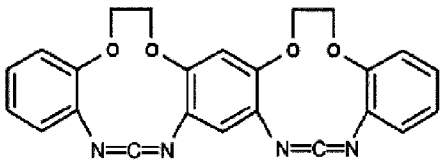
101、R102、X1、X2及びX3のうちの１つは、４価の基であるか、又はＡｒ101、Ａｒ102、R101、R102、X1、X2及びX3のうちの２つが３価の基である。

[0098] Ｌが３価又は４価の結合基であって、Ｌがカルボジイミド基を有する他の環状構造と結合している態様としては、式（１）で表される２個以上の環状構造が、スピロ環構造、単結合、炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数６～１０の芳香族環構造、炭素数４～１２のシクロアルカン環構造等から選ばれる炭素数１～１５（好ましくは１～１２）の共有部分を介して結合している態様が挙げられる。このような態様の具体例を下記式（２）、（４）、（５）に示す。

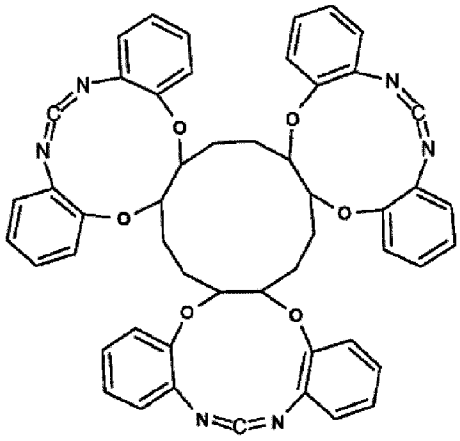
[化31]



(2)



(4)

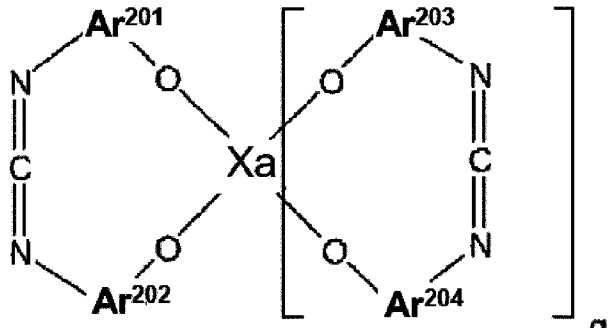


(5)

[0099] 環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、下記式（ｉ）で表される環状カルボジイミド化合物であってもよい。なお、下記式（ｉ）で表される環状カルボ

ジイミド化合物は、分子中に２つ以上のカルボジイミド基を有してもよく、１つのカルボジイミド基を有してもよい。

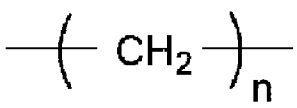
[化32]



（ｉ）

（式（ｉ）中、Ｘａは、下記式（ｉ－１）～（ｉ－３）で表される２価の基又は下記式（ｉ－４）で表される４価の基である。Ｘａが２価のときｑは０であり、Ｘａが４価のときｑは１である。Ａｒ^{201}～Ａｒ^{204}は各々独立に芳香族炭化水素基である。これらの芳香族炭化水素基は炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基を置換基として有してもよい。）

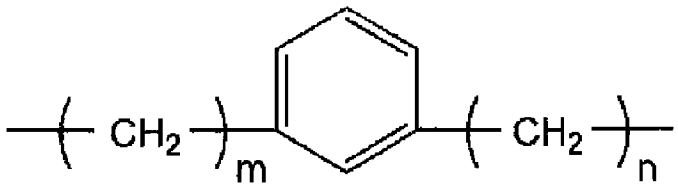
[化33]



（ｉ－１）

（式（ｉ－１）中、ｎは１～６の整数である。）

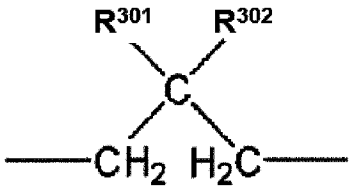
[化34]



（ｉ－２）

（式（ｉ－２）中、ｍ及びｎは、各々独立に０～３の整数である。）

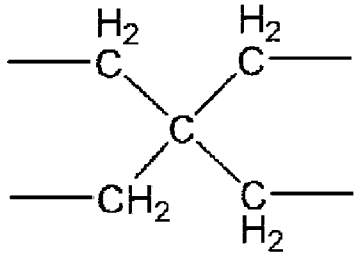
[化35]



（ｉ－３）

（式（ｉ－３）中、Ｒ^{301}およびＲ^{302}は各々独立に、炭素数１～６のアルキル基、フェニル基を表す。）

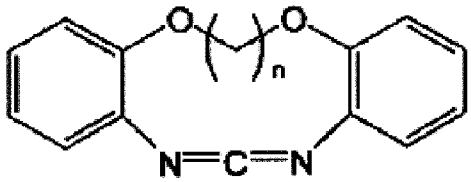
[化36]



（ｉ－４）

[0100] また、上記式（ｉ）で表される環状カルボジイミド化合物としては、以下の構造式を有する化合物がいくつか例示される。

[化37]

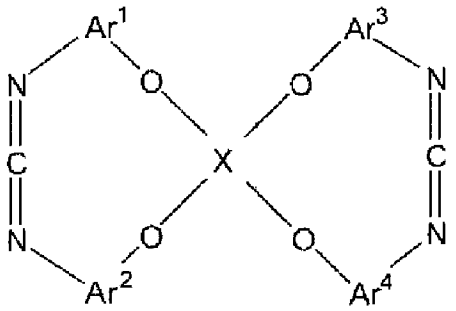


（ｎ＝１～６の整数）

[0101] 環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、ガラス転移温度（Ｔｇ）、耐薬品性及び耐熱性に一層優れる観点から、１分子内に２つ以上のカルボジイミド基を含有する多価環状カルボジイミド化合物を含むことが好ましい。環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、硬化性能に一層優れる観点から、１分子内に２つ若しくは３つのカルボジイミド基を含有する多価環状カルボジイミド化合物を含むことがより好ましい。これらの多価環状カルボジイミド化合物は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。

[0102] 多価環状カルボジイミド化合物としては、例えば、上述したカルボジイミド化合物のうち、１分子内に２つ以上のカルボジイミド基を含有するものが挙げられる。これらの中でも、ガラス転移温度（Ｔｇ）、耐薬品性及び耐熱性に一層優れる観点から、下記式（Ｄ２）で表される化合物であることが好ましい。

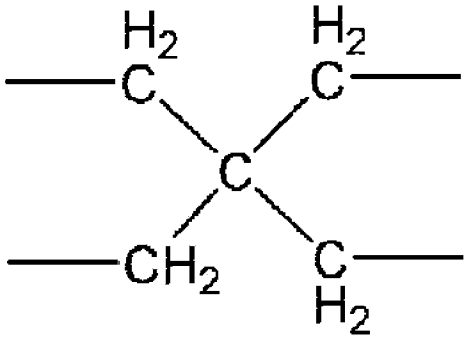
[化38]



（Ｄ２）

（式（Ｄ２）中、Ｘは、下記式（３）で表される４価の基であり、Ａｒ[1]～Ａｒ[4]は、各々独立に、フェニレン基（例えば、オルトフェニレン基）又はナフタレン－ジイル基（例えば、１，２－ナフタレン－ジイル基）である２価の連結基であり、該連結基は、置換基を有してもよい。置換基としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１５のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。また、これらの連結基は、ヘテロ原子を含む複素環構造を有していてもよい。）

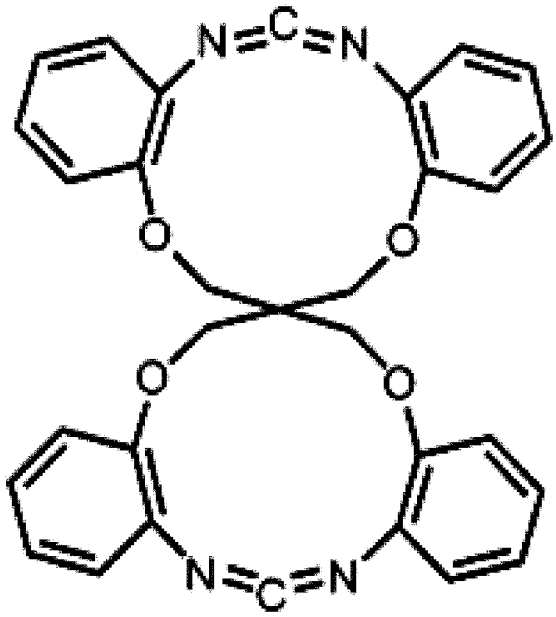
[化39]



（３）

[0103] 環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、耐熱性に一層優れる観点から、下記式（Ｄ３）で表される化合物であることが好ましい。

[化40]



（Ｄ３）

[0104] これらの環状カルボジイミド化合物（Ｄ）は、公知の方法（例えば、国際公開第２０１０／０７１２１３号パンフレットに記載の方法）により製造することができる。

[0105] 環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量は、樹脂固形分１００質量部に対して、１．０～３０質量部であることが好ましく、２．０～１５質量部であることがより好ましく、２．５～１２．０質量部であることがさらに好ましい。環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、１．０質量部以上であることにより、耐熱性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性に一層優れる傾向にあり、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、３０質量部以下であることにより、難燃性に一層優れる傾向にある。

[0106] ［化合物（Ｈ）］

本実施形態の硬化性組成物は、低熱膨張性、耐薬品性及び銅箔ピール強度をより一層向上させる観点から、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、アルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ）及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物（Ｈ）を更に含有することが好ましい。化合物（Ｈ）としては、特に限定されないが、２官能以上であることが好ましく、３官能以上の多官能であってもよ

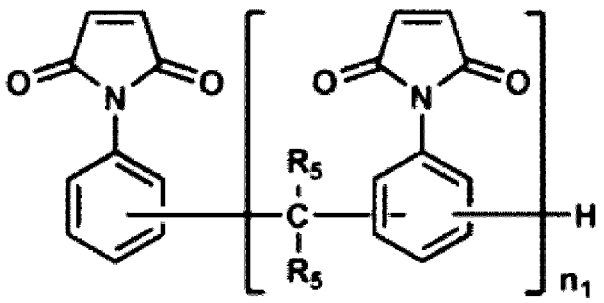
い。

[0107] 本実施形態の硬化性組成物中の化合物（Ｈ）の含有量は、樹脂固形分１００質量％に対して、好ましくは１０～８０質量％であることが好ましく、２０～６０質量％であることがより好ましく、３０～５０質量％であることが更に好ましい。

[0108] ［マレイミド化合物］

本実施形態の硬化性組成物は、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、マレイミド化合物を含むことが好ましい。マレイミド化合物としては、１分子中に１つ以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、１分子中にマレイミド基を１つ有するモノマレイミド化合物（例えば、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－ヒドロキシフェニルマレイミド等）、１分子中にマレイミド基を２つ以上有するポリマレイミド化合物（例えば、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、２，２－ビス｛４－（４－マレイミドフェノキシ）－フェニル｝プロパン、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３，５－ジメチル－４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３，５－ジエチル－４－マレイミドフェニル）メタン）、ｍ－フェニレンビスマレイミド、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、１，６’－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、下記式（Ｈ１ａ）で表されるマレイミド化合物、下記式（Ｈ１ｂ）で表されるマレイミド化合物、これらのマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマー等が挙げられる。

[化41]



（Ｈ１ａ）

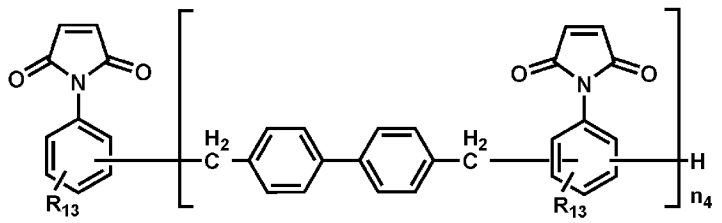
（式中、R_5は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、n_1は１以上

の整数を表す。）

[0109] n_1は、１以上であり、好ましくは１～１００であり、より好ましくは１～１０である。

[0110] これらのマレイミド化合物は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、低熱膨張性及び耐薬品性をより一層向上させる観点から、マレイミド化合物は、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、２，２－ビス｛４－（４－マレイミドフェノキシ）－フェニル｝プロパン、ビス（３－エチル－５－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、式（Ｈ１ａ）で表されるマレイミド化合物及び下記式（Ｈ１ｂ）で表されるマレイミド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い。

[化42]



（Ｈ１ｂ）

（式（Ｈ１ｂ）中、R^{13}は各々独立に、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、又はフェニル基を示し、n^4は１以上１０以下の整数を示す。）

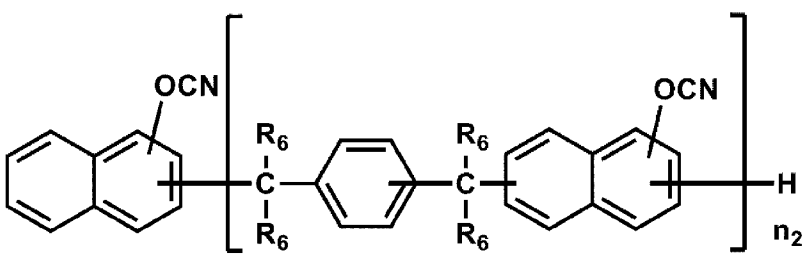
[0111] マレイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。マレイミド化合物の市販品としては、ケイ・アイ化成株式会社製品の、「ＢＭＩ－７０」、「ＢＭＩ－８０」、「ＢＭＩ－１０００Ｐ」、大和化成工業株式会社製品の「ＢＭＩ－３０００」、「ＢＭＩ－４０００」、「ＢＭＩ－５１００」、「ＢＭＩ－７０００」、「ＢＭＩ－２３００」、日本化薬株式会社製品の「ＭＩＲ－３０００」等が挙げられる。

[0112] マレイミド化合物の含有量は、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、樹脂固形分１００質量部に対して、好ましくは１～５０質量部であり、５～４０質量部であることがより好ましく、１０～４０質量部であることがさらに好ましい。

[0113] ［シアン酸エステル化合物］

本実施形態の硬化性組成物は、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、シアン酸エステル化合物を含むことが好ましい。シアン酸エステル化合物としては、１分子中に２つ以上のシアナト基（シアン酸エステル基）を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記式（Ｈ２ａ）で表される等のナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、式（Ｈ２ａ）で表される化合物を除く下記式（Ｈ２ｂ）で表される化合物等のノボラック型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル、ジアリルビスフェノール型シアン酸エステル化合物、ビス（３，３－ジメチル－４－シアナトフェニル）メタン、ビス（４－シアナトフェニル）メタン、１，３－ジシアナトベンゼン、１，４－ジシアナトベンゼン、１，３，５－トリシアナトベンゼン、１，３－ジシアナトナフタレン、１，４－ジシアナトナフタレン、１，６－ジシアナトナフタレン、１，８－ジシアナトナフタレン、２，６－ジシアナトナフタレン、２、７－ジシアナトナフタレン、１，３，６－トリシアナトナフタレン、４、４’－ジシアナトビフェニル、ビス（４－シアナトフェニル）エーテル、ビス（４－シアナトフェニル）チオエーテル、ビス（４－シアナトフェニル）スルホン、２、２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパンが挙げられる。これらのシアン酸エステル化合物は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。本実施形態においては、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔ピール強度の観点から、シアン酸エステル化合物が、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び／又はノボラック型シアン酸エステル化合物等の多官能シアン酸エステル化合物を含むことが好ましい。

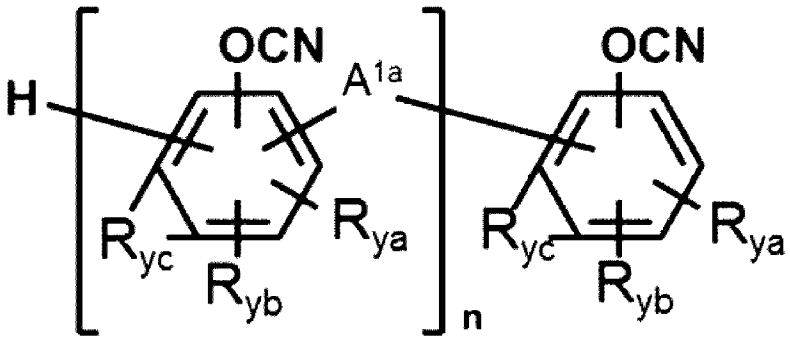
[化43]



（Ｈ２ａ）

（式中、R_6は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、n_2は１以上の整数を表す。）

[化44]



（Ｈ２ｂ）

（式中、Ｒｙａは、各々独立して、炭素数２～８のアルケニル基又は水素原子を表し、Ｒｙｂは、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を表し、Ｒｙｃは、各々独立して、炭素数４～１２の芳香環を表し、Ｒｙｃは、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、Ｒｙｃは、存在していてもよく、存在していなくてもよく、A^{1a}は、各々独立して、炭素数１～６のアルキレン基、炭素数７～１６のアラルキレン基、炭素数６～１０のアリーレン基、フルオレニリデン基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子、又は直接結合（単結合）を表し、Ｒｙｃが存在しない場合は、１つのベンゼン環にＲｙａ及び／又はＲｙｂの基を２つ以上有してもよい。ｎは、１～２０の整数を表す。）

[0114] シアン酸エステル化合物は、これらの中でも、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、式（Ｈ２ａ）及び／又は式（Ｈ２ｂ）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0115] 式（Ｈ２ａ）中、n_2は、１以上の整数を表し、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い。

[0116] 式（Ｈ２ｂ）中、Ｒｙａとして表される炭素数２～８のアルケニル基としては、特に制限されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

[0117] 式（Ｈ２ｂ）中、Ｒｙｂとして表される炭素数１～１０のアルキル基とし

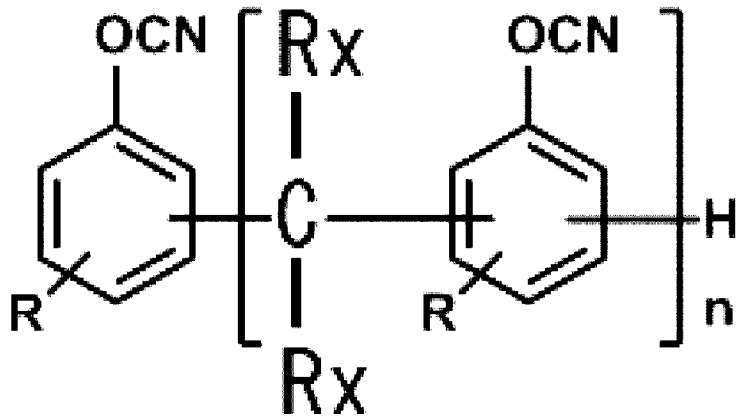
ては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。

[0118] 式（Ｈ２ｂ）中、A^{1a}として表される炭素数１～６のアルキレン基としては、特に制限されないが、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が挙げられる。また、式（Ｈ２ｂ）中、A^{1a}として表される炭素数７～１６のアラルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、式：－CH_2－Ａｒ－CH_2－、－CH_2－CH_2－Ａｒ－CH_2－CH_2－、又は式：－CH_2－Ａｒ－CH_2－CH_2－（式中、Ａｒは、フェニレン基、ナフチレン基、又はビフェニレン基を表す。）で表される基が挙げられる。さらに、A^{1a}として表される炭素数６～１０のアリーレン基としては、特に制限されないが、例えば、フェニレン環が挙げられる。

[0119] 式（Ｈ２ｂ）中、ｎは、１～２０の整数を表し、１～１５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い。

[0120] 式（Ｈ２ｂ）で表される化合物は、下記式（Ｈ２ｃ）で表される化合物であることが好ましい。

[化45]



（Ｈ２ｃ）

（式中、Ｒｘは、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、Ｒは、各々独立して、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を表し、ｎは、１～１０の整数を表す。）

[0121] これらのシアン酸エステル化合物は、公知の方法に準じて製造してもよい

。具体的な製造方法としては、例えば、特開２０１７－１９５３３４号公報（特に段落００５２～００５７）等に記載の方法が挙げられる。

[0122] シアン酸エステル化合物の含有量は、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、樹脂固形分１００質量部に対して、好ましくは３～７０質量部であることが好ましく、５～６０質量部であることがより好ましく、１０～４０質量部であることがさらに好ましい。

[0123] （アルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ））

本実施形態の硬化性組成物は、一層優れた耐薬品性を発現できる観点から、アルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ）を含むことが好ましい。フェノール化合物（Ｆ）としては、特に限定されないが、ビスフェノール型フェノール樹脂（例えば、ビスフェノールＡ型樹脂、ビスフェノールＥ型樹脂、ビスフェノールＦ型樹脂、ビスフェノールＳ型樹脂等、）、フェノール類ノボラック樹脂（例えば、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、後述するアミノトリアジンノボラック樹脂等）、グリシジルエステル型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、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、アラルキル型フェノール樹脂、フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂、フルオレン型フェノール樹脂等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。

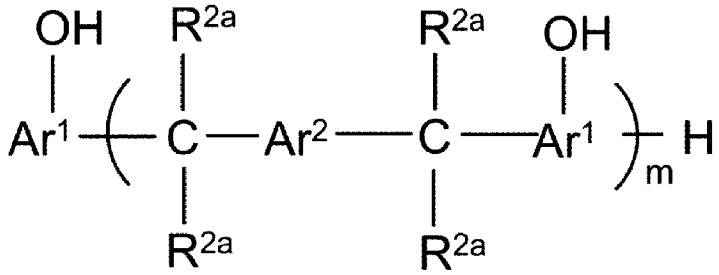
[0124] これらの中でも、フェノール化合物（Ｆ）は、一層優れた相溶性及び耐薬品性を発現できる観点から、１分子中にフェノール性水酸基を２つ有する２官能フェノール化合物またはアミノトリアジンノボラック樹脂を含むことが好ましい。

[0125] ２官能フェノール化合物としては、特に限定されないが、ビスフェノール、ビスクレゾール、フルオレン骨格を有するビスフェノール類（例えば、フルオレン骨格を有するビスフェノール、フルオレン骨格を有するビスクレゾ

ール等）、ビフェノール（例えば、ｐ、ｐ’－ビフェノール等）、ジヒドロキシジフェニルエーテル（例えば、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル等）、ジヒドロキシジフェニルケトン（例えば、４，４’－ジヒドロキシジフェニルケトン等）、ジヒドロキシジフェニルスルフィド（例えば、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフィド等）、ジヒドロキシアレーン（例えば、ハイドロキノン等）が挙げられる。これらの２官能フェノール化合物は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、２官能フェノール化合物は、一層優れた耐薬品性を発現できる観点から、ビスフェノール、ビスクレゾール、及びフルオレン骨格を有するビスフェノール類からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。上記と同様の観点から、フルオレン骨格を有するビスフェノール類としては、ビスクレゾールフルオレンが好ましい。

[0126] アラルキル型フェノール樹脂としては、例えば、下記式（ｃ２）で表される化合物が挙げられる。

[0127] [化46]



（ｃ２）

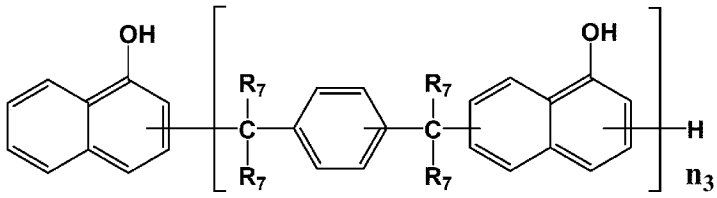
[0128] （式中、Ａｒ^{1}は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、Ａｒ^{2}は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表し、Ｒ^{2a}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、ｍは、１～５０の整数を表し、各環は、水酸基以外の置換基（例えば、炭素数１～５のアルキル基又はフェニル基等）を有してもよい。）

[0129] 式（ｃ２）で表される化合物は、銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、式（ｃ２）中、Ａｒ^{1}がナフタレン環であり、Ａｒ^{2}がベンゼン環である化合物（以下、「ナフトールアラルキル型フェノール樹脂」ともいう。）、

及び式（ｃ２）中、Ａｒ^{1}がベンゼン環であり、Ａｒ^{2}がビフェニル環である化合物（以下、「ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂」ともいう。）であることが好ましい。

[0130] ナフトールアラルキル型フェノール樹脂は、下記式（８）で表される化合物であることが好ましい。

[0131] [化47]



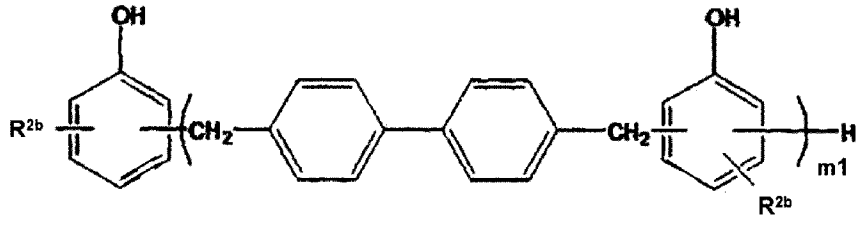
（８）

[0132] （式中、Ｒ$_{7}$は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、ｎ$_{3}$は１以上の整数を表す。）

[0133] 式（８）中、ｎ$_{3}$は１以上の整数を表し、１～１０の整数であることが好ましく、１～６の整数であることがより好ましい。

[0134] ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂は、下記式（２ｃ）で表される化合物であることが好ましい。

[0135] [化48]



（２ｃ）

[0136] （式中、Ｒ^{2b}は、各々独立して、水素原子、炭素数１～５のアルキル基又はフェニル基（好ましくは水素原子）を表し、ｍ１は、１～２０の整数（好ましくは１～６の整数）を表す。）

[0137] フェノール化合物Ａ’は、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、上記式（８）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0138] アラルキル型フェノール樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。アラルキル型フェノール樹脂の市販品としては、日本化薬株式会社製品の「ＫＡＹＡＨＡＲＤ　ＧＰＨ－６５」、「

ＫＡＹＡＨＡＲＤ　ＧＰＨ－７８」、「ＫＡＹＡＨＡＲＤ　ＧＰＨ－１０３」（ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂）、新日鐵化学株式会社製品の「ＳＮ－４９５」（ナフトールアラルキル型フェノール樹脂）が挙げられる。

[0139] 本実施形態の硬化性組成物は、前述のとおり、フェノール化合物（Ｆ）としてアミノトリアジンノボラック樹脂を含んでもよい。アミノトリアジンノボラック樹脂を含む場合、アルケニルフェノール（Ａ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）とが反応することで生成した末端水酸基やエポキシ基と、アミノトリアジンノボラック樹脂とが更に反応し、水酸基やアミノ基などの末端官能基を増加させる傾向にある。これにより、熱硬化性樹脂との反応性の高い末端官能基が多数存在することになるため、相溶性および架橋密度が向上し、銅箔ピール強度を向上できる傾向にある。

[0140] アミノトリアジンノボラック樹脂としては、特に限定されないが、銅箔ピール強度向上の観点から、分子内の一つのトリアジン骨格に対して２～２０個のフェノール水酸基を有するノボラック樹脂であることが好ましく、分子内の一つのトリアジン骨格に対して２～１５個のフェノール水酸基を有するノボラック樹脂であることがより好ましく、分子内の一つのトリアジン骨格に対して２～１０個のフェノール水酸基を有するノボラック樹脂であることがさらに好ましい。

[0141] 本実施形態の硬化性組成物におけるアルケニルフェノール（Ａ）の含有量は、一層優れた相溶性、耐熱性及び低熱膨張性を発現できる観点から、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及びフェノール化合物（Ｆ）の総量１００質量部に対して、１～５０質量部であることが好ましく、３～３０質量部であることがより好ましく、５～２０質量部であることがさらに好ましい。

[0142] 本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ変性シリコーン（Ｂ）の含有量は、一層優れた低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく発現できる観点か

ら、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及びフェノール化合物（Ｆ）の総量１００質量部に対して、５～７０質量部であることが好ましく、１０～６０質量部であることがより好ましく、２０～５５質量部であることがさらに好ましい。

[0143] 本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｃ）の含有量は、一層優れた相溶性、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及びフェノール化合物（Ｆ）の総量１００質量部に対して、５～５０質量部であることが好ましく、１０～３０質量部であることがより好ましく、１５～２５質量部であることがさらに好ましい。

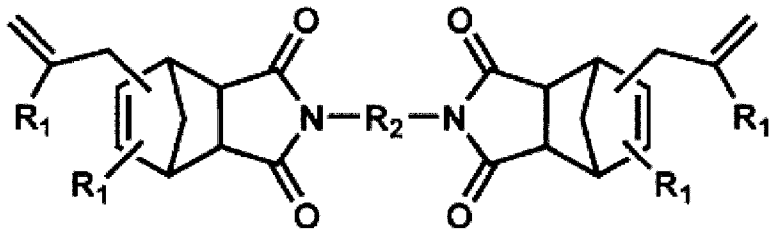
[0144] 本実施形態の硬化性組成物におけるフェノール化合物（Ｆ）の含有量は、一層優れた耐薬品性を発現できる観点から、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及びフェノール化合物（Ｆ）の総量１００質量部に対して、５～３０質量部であることが好ましく、１０～２５質量部であることがより好ましく、１５～２０質量部であることがさらに好ましい。

[0145] なお、硬化性組成物が、フェノール化合物（Ｆ）を含有しない場合、上述したアルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）の各含有量は、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）の総量１００質量部に対する含有量を表す。

[0146] （アルケニル置換ナジイミド化合物）

本実施形態の硬化性組成物は、耐熱性をより一層向上させる観点から、アルケニル置換ナジイミド化合物を含むことが好ましい。アルケニル置換ナジイミド化合物は、１分子中に１つ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が、例えば、下記式（Ｈ４ａ）で表される化合物が挙げられる。

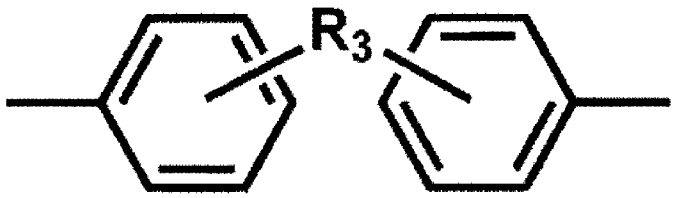
[化49]



（Ｈ４ａ）

（式中、R_1は、各々独立して、水素原子、又は炭素数１～６のアルキル基（例えば、メチル基又はエチル基）を表し、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、又は下記式（３）若しくは下記式（４）で表される基を表す。）

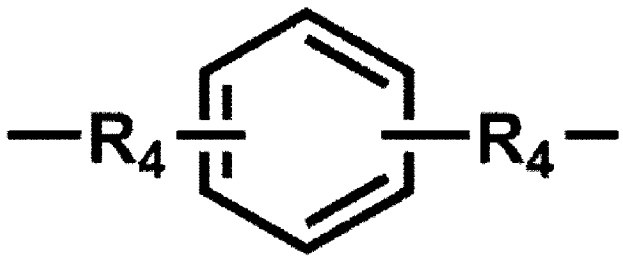
[化50]



（３）

（式（３）中、R_3は、メチレン基、イソプロピリデン基、ＣＯ、Ｏ、Ｓ又はSO_2を表す。）

[化51]



（４）

（式（４）中、R_4は、各々独立して、炭素数１～４のアルキレン基、又は炭素数５～８のシクロアルキレン基を表す。）

[0147] 式（Ｈ４ａ）で表されるアルケニル置換ナジイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法に準じて製造された製品を用いてもよい。市販品としては、丸善石油化学株式会社製品の「ＢＡＮＩ－Ｍ」、及び「ＢＡＮＩ－Ｘ」が挙げられる。

[0148] アルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、耐熱性をより一層向上させる観点から、樹脂固形分１００質量部に対して、好ましくは１～４０質量部であり、５～３５質量部であることがより好ましく、１０～３０質量部であることがさらに好ましい。

[0149] ＜第２実施形態＞

［第２実施形態の硬化性組成物］

第２実施形態の硬化性組成物は、アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位と、該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位とを含有する重合体（Ｅ）と、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）とを含む。アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及び環状カルボジイミド化合物（Ｄ）としては、上記第１実施形態にて説明した通りである。本明細書において、第１実施形態の硬化性組成物は、重合体（Ｅ）を含まない硬化性組成物であり、第２実施形態の硬化性組成物とは区別される。

[0150] 第２実施形態の硬化性組成物は、重合体（Ｅ）と環状カルボジイミド化合物（Ｄ）に加えて、必要に応じて、上述した、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ）及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物（Ｈ）を更に含有してもよい。化合物（Ｈ）は、重合体（Ｅ）の重合後に残存した未反応成分であってもよいし、合成した重合体（Ｅ）に対して、改めて添加した成分であってもよい。

[0151] なお、第２実施形態の硬化性組成物は、重合体（Ｅ）に加えて、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）からなる群より選択される１種以上を更に含有してもよい。この場合、第２実施形態の硬化性組成物に含まれるアルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）又はエポキシ化合物（Ｃ）は、重合体（Ｅ）の重合後に残存した未反応成分であってもよいし、合成した重合体（Ｅ）に対し

て、改めて添加した成分であってもよい。

[0152] 第２実施形態の硬化性組成物は、優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を有する。各特性が向上する要因は、第１実施形態の硬化性組成物における作用機序と同様、硬化性組成物のおかれた温度による、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）と重合体（Ｅ）及び任意に添加された化合物（Ｈ）等の熱硬化性樹脂との反応性の制御により、相溶性及び架橋反応速度が適度に制御され、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性が向上したものと推測される。これに加えて、第２実施形態の硬化性組成物は、重合体（Ｅ）を含むことにより、一層優れた相溶性を有し、より優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を発現でき、絶縁信頼性にも優れる。重合体（Ｅ）は、シリコーン系化合物との相溶性に乏しい熱硬化性樹脂と混合した場合においても、十分な相溶性を発揮し得る。これにより、重合体（Ｅ）と熱硬化性樹脂を含む硬化性組成物は、均一なワニスや硬化物を与えることができる。当該硬化性組成物を用いて得られるプリプレグ等の硬化物は、各成分が均一に相溶したものであり、成分の不均一による物性のばらつきが更に抑制されたものとなる。

[0153] ［重合体（Ｅ）］

重合体（Ｅ）は、アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位と、エポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位とを含有し、必要に応じて、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、アルケニルフェノールＡ以外のフェノール化合物（Ｆ）及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物（Ｈ）に由来する構成単位を更に含有してもよい。重合体（Ｅ）が化合物（Ｈ）に由来する構成単位を有する場合、化合物（Ｈ）としては２官能の化合物であることが好ましい。なお、本明細書において、「アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位」、「エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位」「エポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位」及び「化合物（Ｈ）に由来する構成単位」とは、重合体（Ｅ）中にアルケニルフェノ

ール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及び化合物（Ｈ）の各成分を重合させた構成単位を含むことに加えて、同様の構成単位を与えうる反応等で形成した構成単位を含むこととする。以下、各構成単位をそれぞれ構成単位（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｈ）ともいう。

[0154] 重合体（Ｅ）の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算で、３．０×１０^{3}～５．０×１０^{4}であることが好ましく、３．０×１０^{3}～２．０×１０^{4}であることがより好ましい。重量平均分子量が３．０×１０^{3}以上であることにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を発現できる傾向にある。重量平均分子量が５．０×１０^{4}以下であることにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を発現できる傾向にある。

[0155] 重合体（Ｅ）中の構成単位（Ａ）の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、５～５０質量％であることが好ましい。構成単位（Ａ）の含有量が上記範囲内であることにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を発現でき、耐熱性及び低熱膨張性のバランスが向上する傾向にある。同様の観点から、構成単位（Ａ）の含有量は、１０～４５質量％であることがより好ましく、１５～４０質量％であることがさらに好ましい。

[0156] 重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｂ）の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、２０～６０質量％であることが好ましい。構成単位（Ｂ）の含有量が上記範囲内であることにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位（Ｂ）の含有量は、２５～５５質量％であることがより好ましく、３０～５０質量％であることがさらに好ましい。

[0157] 構成単位（Ｂ）は、５０～３５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（低当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ１’））と、４００～４０００ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（高当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ２’））に由来する構成単位とを含むことが好ましい。低当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ１’）、高当量エポキシ

変性シリコーン（Ｂ２’）は、それぞれ、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（低当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ１’’））、４５０～３０００ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（高当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ２’’））であることが、より好ましい。

[0158] 重合体（Ｅ）中の低当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ１’）に由来する構成単位（Ｂ）１の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、５～２５質量％であることが好ましく、７．５～２０質量％であることがより好ましく、１０～１７質量％であることがさらに好ましい。

[0159] 重合体（Ｅ）中の高当量エポキシ変性シリコーン（Ｂ２’）に由来する構成単位（Ｂ）２の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、１５～５５質量％であることが好ましく、２０～５２．５質量％であることがより好ましく、２５～５０質量％であることがさらに好ましい。

[0160] 構成単位（Ｂ）１の含有量に対する構成単位（Ｂ）２の含有量の質量比は、１．５～４であることが好ましく、１．５～３．５であることがより好ましく、１．９～３．３であることがさらに好ましい。構成単位（Ｂ）１及び構成単位（Ｂ）２の含有量が上記関係を有することにより、第２実施形態の硬化性組成物は、銅箔ピール強度及び耐薬品性がより向上する傾向にある。

[0161] 重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｃ）としては、上記式（ｂ１）で表される化合物、上記式（ｂ２）で表される化合物、上記式（ｂ３）で表される化合物及び上記式（ｂ４）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種に由来する単位であることが好ましい。

[0162] 重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｃ）の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、５～４０質量％であることが好ましい。構成単位（Ｃ）の含有量が上記範囲内であると、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、一層優れた耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位（Ｃ）の含有量は、１０～３０質量％であることが好ましく、１５～２５質量％であることがさらに好まし

い。

[0163] また、構成単位（Ｃ）の含有量は、構成単位（Ｂ）及び構成単位（Ｃ）の総質量に対して、５～９５質量％であることが好ましく、１０～９０質量％であることがより好ましく、１５～６０質量％であることがさらに好ましく、２０～５０質量％であることが特に好ましい。構成単位（Ｂ）及び構成単位（Ｃ）の含有量が上記関係を有することにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性がより向上する傾向にある。

[0164] 重合体（Ｅ）が化合物（Ｈ）に由来する構成単位を有する場合、重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｈ）の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、３～４０質量％であることが好ましい。構成単位（Ｈ）の含有量が上記範囲内であることにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた低熱膨張性、耐薬品性及び銅箔ピール強度を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位（Ｈ）の含有量は、５～３５質量％であることが好ましく、１０～３０質量％であることがさらに好ましい。

[0165] 重合体（Ｅ）がアルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ）に由来する構成単位（以下、「構成単位（Ｆ）」ともいう）を有する場合、重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｆ）の含有量は、重合体（Ｅ）の総質量に対して、５～３０質量％であることが好ましい。構成単位（Ｆ）の含有量が上記範囲内であることにより、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた耐薬品性を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位（Ｆ）の含有量は、１０～２７．５質量％であることが好ましく、１０～２５質量％であることが更に好ましい。

[0166] 重合体（Ｅ）のアルケニル基当量は、３００～１５００ｇ／ｍｏｌであることが好ましい。アルケニル基当量が３００ｇ／ｍｏｌ以上であることにより、第２実施形態の硬化性組成物の硬化物は、弾性率が一層低下する傾向にあり、その結果、硬化物を用いて得られる基板等の熱膨張率を一層低下できる傾向にある。アルケニル基当量が１５００ｇ／ｍｏｌ以下であることによ

り、第２実施形態の硬化性組成物の相溶性、耐熱性、耐薬品性，低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性が一層向上する傾向にある。同様の観点から、アルケニル基当量は、３５０～１２００ｇ／ｍｏｌであることが好ましく、４００～１０００ｇ／ｍｏｌであることがさらに好ましい。

[0167] 第２実施形態の硬化性組成物における重合体（Ｅ）の含有量は、樹脂固形分１００質量％に対して、５～５０質量％であることが好ましく、１０～４５質量％であることがより好ましく、１０～４０質量％であることがさらに好ましい。含有量が上記範囲内であると、第２実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、低熱膨張性銅箔ピール強度及び耐薬品性をバランスよく一層発現できる傾向にある。

[0168] 重合体（Ｅ）は、例えば、アルケニルフェノール（Ａ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）と、エポキシ化合物（Ｃ）と、必要に応じて化合物（Ｈ）とを、重合触媒（Ｇ）の存在下にて反応させる工程により得られる。当該反応は、有機溶媒の存在下で行ってもよい。より具体的には、上記工程において、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）が有するエポキシ基とアルケニルフェノール（Ａ）が有する水酸基との付加反応と、得られた付加反応物が有する水酸基とエポキシ変性シリコーン（Ｂ）及びエポキシ化合物（Ｃ）が有するエポキシ基との付加反応などが進行することで、重合体（Ｅ）を得ることができる。

[0169] 重合触媒（Ｇ）としては、特に限定されず、例えば、イミダゾール触媒及びリン系触媒が挙げられる。これらの触媒は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、イミダゾール触媒が好ましい。

[0170] イミダゾール触媒としては、特に限定されず、例えば、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール、２，３－ジヒド

ロ－１Ｈ－ピロロ［１，２－ａ］ベンゾイミダゾール（四国化成工業株式会社製品の「ＴＢＺ」）、２，４，５－トリフェニルイミダゾール（東京化成工業株式会社製品の「ＴＰＩＺ」）等のイミダゾール類が挙げられる。このなかでも、エポキシ成分の単独重合を防ぐ観点から、２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ピロロ［１，２－ａ］ベンゾイミダゾール及び／又は２，４，５－トリフェニルイミダゾールが好ましい。

[0171] 重合触媒（Ｇ）（好ましくはイミダゾール触媒）の使用量は、特に限定されず、例えば、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及び化合物（Ｈ）の総量１００質量部に対して、０．１～１０質量部である。重合体（Ｅ）の重量平均分子量を大きくする観点から、重合触媒（Ｇ）の使用量は、０．５質量部以上であることが好ましく、４．０質量部以下であることがより好ましい。

[0172] 有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、極性溶剤又は無極性溶剤を用いることができる。極性溶剤としては、特に制限されないが、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のケトン類；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のセロソルブ系溶媒；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のエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられる。無極性溶剤としては、特に制限されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。

[0173] 有機溶媒の使用量は、特に限定されず、例えば、アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）、エポキシ化合物（Ｃ）及び化合物（Ｈ）の総量１００質量部に対して、５０～１５０質量部である。

[0174] 反応温度は、特に限定されず、例えば、１００～１７０℃であってよい。反応時間もまた特に限定されず、例えば、３～８時間であってよい。

[0175] 本工程における反応終了後、慣用の方法にて反応混合物から重合体（Ｅ）を分離精製してもよい。

[0176] 上述したように、第２実施形態の硬化性組成物は、重合体（Ｅ）に加えて、必要に応じて、化合物（Ｈ）を更に含有してもよい。重合体（Ｅ）に加えて、化合物（Ｈ）を更に含有することにより、第２実施形態の硬化性組成物は、耐熱性、低熱膨張性、耐薬品性及び銅箔ピール強度がより一層向上する傾向にある。

[0177] 第２実施形態の硬化性組成物が重合体（Ｅ）及び化合物（Ｈ）を含む場合、第２実施形態の硬化性組成物における重合体（Ｅ）の含有量は、重合体（Ｅ）及び化合物（Ｈ）の合計１００質量％に対して、５～６０質量％であることが好ましく、１０～５５質量％であることがより好ましく、２０～５０質量％であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、耐熱性、低熱膨張性、耐薬品性及び銅箔ピール強度をバランスよく発現できる傾向にある。

[0178] 第２実施形態の硬化性組成物が重合体（Ｅ）及び化合物（Ｈ）を含む場合、第２実施形態の硬化性組成物における化合物（Ｈ）の含有量は、重合体（Ｅ）及び化合物（Ｈ）の合計１００質量％に対して、好ましくは２０～８０質量％であることが好ましく、３５～７５質量％であることがより好ましく、４５～６５質量％であることがさらに好ましい。

[0179] また、第２実施形態の硬化性組成物における環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量は、第１実施形態の硬化性組成物における含有量と同様である。環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、上述した範囲であることにより、耐熱性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性に一層優れる傾向にある。

[0180] 本実施形態の硬化性組成物は、本実施形態の硬化性組成物における効果を阻害しない限り、その他の樹脂をさらに含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物等が挙げられる。これらの樹脂は、１種を単独で、

又は２種以上を組み合わせて用いられる。

[0181] オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、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のアルキルオキセタン、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）パーフルオキセタン、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、東亜合成株式会社製品の「ＯＸＴ－１０１」、「ＯＸＴ－１２１」等が挙げられる。

[0182] 本明細書にいう「ベンゾオキサジン化合物」とは、１分子中に２個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物をいう。ベンゾオキサジン化合物としては、小西化学株式会社製品の「ビスフェノールＦ型ベンゾオキサジンＢＦ－ＢＸＺ」「ビスフェノールＳ型ベンゾオキサジンＢＳ－ＢＸＺ」等が挙げられる。

[0183] 重合可能な不飽和基を有する化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル等のビニル化合物；メチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の１価又は多価アルコールの（メタ）アクリレート類；ビスフェノールＡ型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦ型エポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類；ベンゾシクロブテン樹脂等が挙げられる。

[0184] ［無機充填材］

本実施形態の硬化性組成物は、低熱膨張性を一層向上させる観点から、無機充填材を更に含有することが好ましい。無機充填材としては、特に限定されず、例えば、シリカ類、ケイ素化合物（例えば、ホワイトカーボン等）、

金属酸化物（例えば、アルミナ、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）、金属窒化物（例えば、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）、金属硫酸化物（例えば、硫酸バリウム等）、金属水酸化物（例えば、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（例えば、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）、ベーマイト、水酸化マグネシウム等）、モリブデン化合物（例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等）、亜鉛化合物（例えば、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等）、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－ガラス、Ａ－ガラス、ＮＥ－ガラス、Ｃ－ガラス、Ｌ－ガラス、Ｄ－ガラス、Ｓ－ガラス、Ｍ－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、球状ガラス等が挙げられる。これらの無機充填材は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、無機充填材は、低熱膨張性を一層向上させる観点から、シリカ類、金属水酸化物及び金属酸化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、シリカ類、ベーマイト及びアルミナからなる群より選択される１種以上を含むことがより好ましく、シリカ類であることがさらに好ましい。

[0185] シリカ類としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アエロジル、中空シリカ等が挙げられる。これらのシリカ類は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、分散性の観点から、溶融シリカであることが好ましく、充填性及び流動性の観点から、異なる粒度を持つ２種類以上の溶融シリカであることがより好ましい。

[0186] 無機充填材の含有量は、低熱膨張性を一層向上させる観点から、樹脂固形分１００質量部に対して、５０～１０００質量部であることが好ましく、７０～５００質量部であることがより好ましく、１００～３００質量部であることがさらに好ましい。

[0187] ［シランカップリング剤］

本実施形態の硬化性組成物は、シランカップリング剤を更に含有してもよい。本実施形態の硬化性組成物は、シランカップリング剤を含有することにより、無機充填材の分散性が一層向上したり、本実施形態の硬化性組成物の成分と、後述する基材との接着強度が一層向上したりできる傾向にある。

[0188] シランカップリング剤としては特に限定されず、一般に無機物の表面処理に使用されるシランカップリング剤が挙げられ、アミノシラン系化合物（例えば、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等）、エポキシシラン系化合物（例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等）、アクリルシラン系化合物（例えば、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、カチオニックシラン系化合物（例えば、Ｎ－β－（Ｎ－ビニルベンジルアミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等）、スチリルシラン系化合物、フェニルシラン系化合物等が挙げられる。シランカップリング剤は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、シランカップリング剤は、エポキシシラン系化合物であることが好ましい。エポキシシラン系化合物としては、例えば、信越化学工業株式会社製品の「ＫＢＭ－４０３」、「ＫＢＭ－３０３」、「ＫＢＭ－４０２」、「ＫＢＥ－４０３」等が挙げられる。

[0189] シランカップリング剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分１００質量部に対して、０．１～５．０質量部であってよい。

[0190] ［湿潤分散剤］

本実施形態の硬化性組成物は、湿潤分散剤を更に含有してもよい。硬化性組成物は、湿潤分散剤を含有することにより、充填材の分散性が一層向上する傾向にある。

[0191] 湿潤分散剤としては、充填材を分散させるために用いられる公知の分散剤（分散安定剤）であればよく、例えば、ビックケミー・ジャパン（株）製のＤＩＳＰＥＲ　ＢＹＫ－１１０、１１１、１１８、１８０、１６１、ＢＹＫ－Ｗ９９６、Ｗ９０１０、Ｗ９０３等が挙げられる。

[0192] 湿潤分散剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分１００質量部に対して、０．５質量部以上５．０質量部以下であることが好ましい。

[0193] ［溶剤］

本実施形態の硬化性組成物は、溶剤を更に含有してもよい。本実施形態の硬化性組成物は、溶剤を含むことにより、硬化性組成物の調製時における粘度が下がり、ハンドリング性（取り扱い性）が一層向上したり、基材への含浸性が一層向上したりする傾向にある。

[0194] 溶剤としては、硬化性組成物中の各成分の一部又は全部を溶解可能であれば、特に限定されないが、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアルデヒド等）、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びそのアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。

[0195] 本実施形態の硬化性組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、各成分を一括的に又は逐次的に溶剤に配合し、撹拌する方法が挙げられる。この際、各成分を均一に溶解又は分散せるために、撹拌、混合、混練処理等の公知の処理が用いられる。

[0196] ［用途］

本実施形態の硬化性組成物は、上記の通り、優れた低熱膨張性、銅箔ピール強度及び耐薬品性を発現できる。このため、本実施形態の硬化性組成物は、プリプレグ、金属箔張積層板及びプリント配線板に好適に用いられる。本実施形態の硬化性組成物は、硬化させることで上述の用途に適用することができる。すなわち、本実施形態の硬化物は、本実施形態の硬化性組成物を硬化させてなる。

[0197] なお、とりわけ上記した用途において、第２実施形態の硬化性組成物は、重合体（Ｅ）及び環状カルボジイミド化合物（Ｄ）に加え、少なくともエポキシ化合物（Ｃ）（重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｃ）とは別に存在するエポキシ化合物（Ｃ）を含むことが好ましい。

この場合において、重合体（Ｅ）は、エポキシ化合物（Ｃ）に由来する単位として、前述した２官能エポキシ化合物に由来する単位を有することが好ましく、より好ましくは前述したビフェニル型エポキシ樹脂に由来する単位を有し、さらに好ましくは上記式（ｂ２）で表される化合物（化合物（ｂ２））に由来する単位を有し、一層好ましくはＲ^{a}の数が０である化合物（ｂ２）と、アルキル基であるＲ^{a}の数が４である化合物（ｂ２）（市販品としては、例えば、三菱ケミカル（株）製の商品名「ＹＬ－６１２１Ｈ」等）に由来する単位を有する。

また、重合体（Ｅ）中の構成単位（Ｃ）とは別に存在するエポキシ化合物（Ｃ）としては、前述したナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（市販品としては、例えば、ＤＩＣ株式会社製品の「ＨＰ－６０００」等）及び／又はナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（市販品としては、例えば、ＤＩＣ株式会社製品の「ＨＰ－９５４０」等）を含むことが好ましい。

[0198] ［プリプレグ］

本実施形態のプリプレグは、基材と、該基材に含浸又は塗布された本実施形態の硬化性組成物とを含む。プリプレグは、上述の通り、公知の方法によって得られるプリプレグであってもよく、具体的には、本実施形態の硬化性組成物を基材に含浸又は塗布させた後、１００～２００℃の条件にて加熱乾燥させることにより半硬化（Ｂステージ化）させることにより得られる。

[0199] 本実施形態のプリプレグは、半硬化状態のプリプレグを１８０～２３０℃の加熱温度及び６０～１８０分の加熱時間の条件で熱硬化させて得られる硬化物の形態も包含する。

[0200] プリプレグにおける硬化性組成物の含有量は、プリプレグの総量に対して、プリプレグの固形分換算で、好ましくは３０～９０体積％であり、より好ましくは３５～８５体積％であり、さらに好ましくは４０～８０体積％である。硬化性組成物の含有量が上記範囲内であることにより、成形性がより向上する傾向にある。なお、ここでいう硬化性組成物の含有量計算には、本実施形態の硬化性組成物の硬化物も含む。また、ここでいうプリプレグの固形

分は、プリプレグ中から溶剤を取り除いた成分をいい、例えば、充填材は、プリプレグの固形分に含まれる。

[0201] 基材としては、特に限定されず、例えば、各種プリント配線板の材料に用いられている公知の基材が挙げられる。基材の具体例としては、ガラス基材、ガラス以外の無機基材（例えば、クォーツ等のガラス以外の無機繊維で構成された無機基材）、有機基材（例えば、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、ポリイミド等の有機繊維で構成された有機基材）等が挙げられる。これらの基材は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、加熱寸法安定性に一層優れたりする観点から、ガラス基材が好ましい。

[0202] ガラス基材を構成する繊維としては、例えば、Ｅガラス、Ｄガラス、Ｓガラス、Ｔガラス、Ｑガラス、Ｌガラス、ＮＥガラス、ＨＭＥガラス等の繊維が挙げられる。これらの中でも、ガラス基材を構成する繊維は、強度と低吸水性に一層優れる観点から、Ｅガラス、Ｄガラス、Ｓガラス、Ｔガラス、Ｑガラス、Ｌガラス、ＮＥガラス、及びＨＭＥガラスからなる群より選択される１種以上の繊維であることが好ましい。

[0203] 基材の形態としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形態が挙げられる。織布の織り方としては、特に限定されないが、例えば、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、これらを開繊処理したものやシランカップリング剤等で表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さや質量は、特に限定されないが、通常は０．０１～０．１ｍｍ程度のものが好適に用いられる。

[0204] ［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を含む積層体と、前記積層体の片面又は両面に配置された金属箔とを含む。前記積層体は１つのプリプレグで形成されていてよく、複数のプリプレグで形成されていて

よい。また、前記積層体は本実施形態のプリプレグ以外にレジンシートを含んでいてもよい。

[0205] 金属箔（導体層）としては、各種プリント配線板材料に用いられる金属箔であればよく、例えば、銅、アルミニウム等の金属箔が挙げられ、銅の金属箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。導体層の厚みは、例えば、１～７０μｍであり、好ましくは１．５～３５μｍである。

[0206] 金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件は、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、積層板（上述した積層体）又は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等を用いることができる。また、積層板（上述した積層体）又は金属箔張積層板の成形（積層成形）において、温度は１００～３００℃、圧力は面圧２～１００ｋｇｆ／ｃｍ^2、加熱時間は０．０５～５時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、１５０～３００℃の温度で後硬化を行うこともできる。特に多段プレス機を用いた場合は、プリプレグの硬化を十分に促進させる観点から、温度２００℃～２５０℃、圧力１０～４０ｋｇｆ／ｃｍ^2、加熱時間８０分～１３０分が好ましく、温度２１５℃～２３５℃、圧力２５～３５ｋｇｆ／ｃｍ^2、加熱時間９０分～１２０分がより好ましい。また、上述のプリプレグと、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせて積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0207] ［プリント配線板］

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のプリプレグを含む絶縁層と、前記絶縁層の表面に形成された導体層とを含む。ここで、絶縁層は、本実施形態のプリプレグが硬化された硬化物であってもよい。本実施形態のプリント配線板は、例えば、本実施形態の金属箔張積層板の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層とすることにより形成できる。

[0208] 本実施形態のプリント配線板は、具体的には、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、本実施形態の金属箔張積層板を用意する。金

属箔張積層板の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層（内層回路）を有する内層基板を作成する。次に、内層基板の導体層（内装回路）表面に、所定数の絶縁層と、外層回路用の金属箔とをこの順序で積層し、加熱加圧して一体成形（積層成形）することにより、積層体を得る。尚、積層成形の方法及びその成形条件は、上記の積層板及び金属箔張積層板における積層成形の方法及びその成形条件と同様である。次に、積層体にスルーホール、バイアホール用の穴あけ加工を施し、これにより形成された穴の壁面に導体層（内装回路）と、外層回路用の金属箔とを導通させるためのめっき金属皮膜を形成する。次に、外層回路用の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層（外層回路）を有する外層基板を作成する。このようにしてプリント配線板が製造される。

[0209] また、金属箔張積層板を用いない場合には、上記絶縁層に、回路となる導体層を形成しプリント配線板を作製してもよい。この際、導体層の形成に無電解めっきの手法を用いることもできる。

実施例

[0210] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（製造例１）環状カルボジイミド化合物の合成

ｏ－ニトロフェノール（０．１１ｍｏｌ）、ペンタエリトリチルテトラブロミド（０．０２５ｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．３３ｍｏｌ）、及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）２００ｍｌを、攪拌装置及び加熱装置を設置した反応装置に、N_2雰囲気下で仕込み、１３０℃で１２時間反応させた。その後、ＤＭＦを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン２００ｍｌに溶かし、水１００ｍｌで３回、分液操作を行った。有機層を硫酸ナトリウム５ｇで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去して、中間生成物（ニトロ体）を得た。

[0211] 次に、得られた中間生成物（ニトロ体、０．１ｍｏｌ）、５％パラジウムカーボン（Ｐｄ／Ｃ）（２ｇ）、及びエタノール／ジクロロメタン（７０／

３０）４００ｍｌを、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を５回行い、２５℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなった時点で反応を終了した。Ｐｄ／Ｃを回収し、混合溶媒を除去して、中間生成物（アミン体）を得た。

[0212] 次に、攪拌装置、加熱装置、及び滴下ロートを設置した反応装置に、N_2雰囲気下、トリフェニルホスフィンジブロミド（０．１１ｍｏｌ）と１，２－ジクロロエタン１５０ｍｌを仕込み攪拌した。そこに、中間生成物（アミン体、０．０２５ｍｏｌ）とトリエチルアミン（０．２５ｍｏｌ）を１，２－ジクロロエタン５０ｍｌに溶かした溶液を２５℃で徐々に滴下した。滴下終了後、７０℃で５時間反応させた。その後、反応溶液をろ過し、ろ液を水１００ｍｌで５回、分液操作を行った。有機層を硫酸ナトリウム５ｇで脱水し、１，２－ジクロロエタンを減圧により除去して、中間生成物（トリフェニルホスフィン体）を得た。

[0213] 次に、攪拌装置及び滴下ロートを設置した反応装置に、N_2雰囲気下、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルジカーボネート（０．１１ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン（０．０５５ｍｏｌ）、及びジクロロメタン１５０ｍｌを仕込み、攪拌した。そこに、２５℃で中間生成物（０．０２５ｍｏｌ）を溶かしたジクロロメタン１００ｍｌをゆっくりと滴下させた。滴下後、１２時間反応させた。その後、ジクロロメタンを除去して、得られた固形物を精製することで、環状カルボジイミド化合物を得た。

[0214]（実施例１）

温度計とジムロートを取り付けた三口フラスコに、ジアリルビスフェノールＡ（ＤＡＢＰＡ、大和化成工業（株））５．０質量部、ビスクレゾールフルオレン（ＢＣＦ、大阪ガス化学（株））５．４質量部、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）１（Ｘ－２２－１６３、信越化学工業（株）、官能基当量２００ｇ／ｍｏｌ）３．７質量部、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）２（ＫＦ－１０５、信越化学工業（株）、官能基当量４９０ｇ／ｍｏｌ）１１．０質量部、ビフェニル型エポキシ樹脂（Ｃ）１（ＹＬ－６１２１Ｈ、三菱ケミカル（

株））４．９質量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＤＯＷＡＮＯＬＰＭＡ、ダウ・ケミカル日本（株））３０質量部を加え、オイルバスにて１２０℃まで加熱撹拌した。原料が溶媒に溶解したことを確認後、イミダゾール触媒ｇ１（ＴＢＺ、四国化成工業（株））０．３質量部を加えて、１４０℃まで昇温したのち、５時間撹拌し、冷却後、フェノキシポリマー溶液（固形分５０質量％）を得た（ポリマー生成工程）。

[0215] なお、ジアリルビスフェノールＡは、「アルケニルフェノール（Ａ）」に相当し、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）１及びエポキシ変性シリコーン（Ｂ）２は、「エポキシ変性シリコーン（Ｂ）」に相当し、ビフェニル型エポキシ樹脂（Ｃ）１は、「エポキシ化合物（Ｃ）」に相当する。また、フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位と、エポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位とを含有する重合体（Ｅ）が含まれていた。以下、重合体（Ｅ）をフェノキシポリマーともいう。

重合体（Ｅ）に対するエポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位の含有量は、４８．８質量％であった。

エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位及びエポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位の総量に対するエポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位の含有量は、２５質量％であった。

[0216] 重量平均分子量Ｍｗの測定：

上記のようにして得られたフェノキシポリマーの重量平均分子量Ｍｗを、以下のようにして測定した。フェノキシポリマー溶液０．５ｇを２ｇのＴＨＦに溶解させた溶液２０μＬを高速液体クロマトグラフィー（島津製作所製、ポンプ：ＬＣ－２０ＡＤ）に注入して分析した。カラムは、昭和電工製Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０４（長さ３０ｃｍ×内径８ｍｍ）、Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０３（長さ３０ｃｍ×内径８ｍｍ）、Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０２（長さ３０ｃｍ×内径８ｍｍ）、Ｓｈｏｄｅｘ

ＧＰＣ　ＫＦ－８０１（長さ３０ｃｍ×内径８ｍｍ）、の計４本使用し、移動相としてＴＨＦ（溶媒）を用いて、流速を１ｍＬ／ｍｉｎとし、検出器はＲＩＤ－１０Ａを用いた。重量平均分子量Ｍｗは、ＧＰＣ法により標準ポリスチレンを標準物質として求めた。上記のようにして測定されたフェノキシポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、１２，０００であった。

[0217] このフェノキシポリマー溶液３０質量部（固形分換算）に、ノボラック型シアン酸エステル化合物（ＰＴ－３０、ロンザ（株））１４質量部、ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））１７質量部、ビスマレイミド化合物（ＢＭＩ－８０、ケイアイ化成（株））６質量部、ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ化合物（ＨＰ－９５４０、ＤＩＣ（株））２８質量部、製造例１で得られた環状カルボジイミド化合物５質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））１４０質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１６５℃で５分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４７．４質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0218]（実施例２）

プリプレグ製造工程において、ノボラック型シアン酸エステル化合物（ＰＴ－３０、ロンザ（株））１４質量部を１３質量部に、ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））１７質量部を１６質量部に、ビスマレイミド化合物（ＢＭＩ－８０、ケイアイ化成（株））６質量部を５質量部に、ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ化合物（ＨＰ－９５４０、ＤＩＣ（株））２８質量部を２６質量部に、製造例１で得られた環状カルボジイミド化合物５質量部を１０質量部に、変更した以外は、実施例１と同様の操作によって、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４７．４質量％のプリプレグを得た。

[0219] （実施例３）

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノールＡ（ＤＡＢＰＡ、大和化成工業（株））５．０質量部を５．１質量部に、ビスクレゾールフルオレン（ＢＣＦ、大阪ガス化学（株））５．４質量部を５．６質量部に、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）１（Ｘ－２２－１６３、信越化学工業（株）、官能基当量２００ｇ／ｍｏｌ）３．７質量部を４．２質量部に、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）２（ＫＦ－１０５、信越化学工業（株）、官能基当量４９０ｇ／ｍｏｌ）１１．０質量部を８．５質量部に、ビフェニル型エポキシ樹脂（Ｃ）１（ＹＬ－６１２１Ｈ、三菱ケミカル（株））４．９質量部を５．６質量部に、変更した以外は、実施例１と同様の操作によって、フェノキシポリマー溶液（固形分５０質量％）を得た（ポリマー生成工程）。

[0220] このフェノキシポリマー溶液をオイルバスにて１００℃まで加熱したのち、アミノトリアジンノボラック（ＬＡ－３０１８）１．０質量部を加え、２時間攪拌し、冷却後、変性フェノキシポリマー溶液（固形分５０質量％）を得た（ポリマー変性工程）。また、変性フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位と、エポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位と、アミノトリアジンノボラックに由来する構成単位とを含有する重合体（Ｅ）が含まれていた。上記と同様にして測定された変性フェノキシポリマーの重量平均分子量Ｍｗは、１２，０００であった。ポリマー変性工程はポリマー生成工程と連続して行うこともできる。

[0221] この変性フェノキシポリマー溶液３０質量部（固形分換算）に、ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））８質量部、ビスマレイミド化合物（ＢＭＩ－８０、ケイアイ化成（株））８質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（ＨＰ－６０００、ＤＩＣ（株））２５質量部、ナフトールアラルキル型フェノール化合物（ＳＮ４９５Ｖ、日鉄ケミカル（株））２４質量部、製造例１で得られた環状カルボジイミド化合物５質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））２

００質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１５０℃で３分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４８．８質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0222]（実施例４）

実施例３と同様にして得られた変性フェノキシポリマー溶液３０質量部（固形分換算）に、ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））７．５質量部、ビスマレイミド化合物（ＢＭＩ－８０、ケイアイ化成（株））７．５質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（ＨＰ－６０００、ＤＩＣ（株））２３質量部、ナフトールアラルキル型フェノール化合物（ＳＮ４９５Ｖ、日鉄ケミカル（株））２２質量部、製造例１で得られた環状カルボジイミド化合物１０質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））２００質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１４０℃で３分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４８．８質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0223]（比較例１）

実施例１と同様にして得られたフェノキシポリマー溶液３０質量部（固形分換算）に、ノボラック型シアン酸エステル化合物（ＰＴ－３０、ロンザ（株））１５質量部、ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））１８質量部、ビスマレイミド化合物（ＢＭＩ－８０、ケイアイ化成（株））６質量部、ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ化合物（ＨＰ－９５４０、ＤＩＣ（株））３０質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））１４０質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳ

ＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１６５℃で５分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４７．４質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0224]（比較例２）

実施例３と同様にして得られた変性フェノキシポリマー溶液３０質量部（固形分換算）に、ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））９質量部、ビスマレイミド化合物（ＢＭＩ－８０、ケイアイ化成（株））９質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（ＨＰ－６０００、ＤＩＣ（株））２７質量部、ナフトールアラルキル型フェノール化合物（ＳＮ４９５Ｖ、日鉄ケミカル（株））２５質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））２００質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１４０℃で３分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４８．８質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0225]（比較例３）

ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））２２．５質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（ＨＰ－６０００、ＤＩＣ（株））３５．１質量部、ナフトールアラルキル型フェノール化合物（ＳＮ４９５Ｖ、日鉄ケミカル（株））３３．５質量部、製造例１で得られた環状カルボジイミド化合物９．１質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））２００質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１４

０℃で３分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４８．８質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0226] （比較例４）

ノボラック型マレイミド化合物（ＢＭＩ－２３００、大和化成工業（株））２４．６質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（ＨＰ－６０００、ＤＩＣ（株））３８．６質量部、ナフトールアラルキル型フェノール化合物（ＳＮ４９５Ｖ、日鉄ケミカル（株））３６．８質量部、球状シリカ（ＳＣ－２０５０ＭＢ、アドマテックス（株））２００質量部、湿潤分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ビックケミー・ジャパン（株））１質量部、シランカップリング剤（ＫＭＢ－４０３、信越化学工業（株））５質量部を混合してワニスを得た。このワニスをＳガラス織布（厚さ１００μｍ）に含浸塗工し、１４０℃で３分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量４８．８質量％のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0227] ［金属箔張積層板の作製］

各実施例１～４及び比較例１～４にて得られたプリプレグを２枚重ね、さらに１２μｍの厚さを有する電解銅箔（３ＥＣ－ＶＬＰ、三井金属鉱業（株）製）を上下に配置し、圧力３０ｋｇｆ／ｃｍ^2、温度２３０℃で１００分間の積層成形を行い、金属箔張積層板として、０．２ｍｍの厚さを有する絶縁層を含む銅箔張積層板を得た。得られた銅箔張積層板の特性を以下に示す方法にて評価した。結果を表１に示す。

[0228] ［Ｔｇ（ガラス転移温度）］

上記方法で得られた金属箔張積層板（２０ｍｍ×５ｍｍ×０．２ｍｍ）の両面の銅箔をエッチングにより除去した後に、ＪＩＳＣ６４８１に準拠して、動的粘弾性測定装置（ＴＡインスツルメント製）で、ガラス転移温度（Ｔｇ）、（単位：℃）を測定した。

[0229] ［ＣＴＥ（線熱膨張係数）］

金属箔張積層板の絶縁層についてガラスクロスの縦方向の線熱膨張係数を測定した。具体的には、上記方法で得られた銅箔張積層板（１０ｍｍ×６ｍ

ｍ×０．２ｍｍ）の両面の銅箔をエッチングにより除去した後に、２２０℃の恒温槽で２時間加熱して、成形による応力を除去した。その後、熱膨張率測定装置（リンザイス製水平ディラトメーター）を用いて４０℃から３２０℃まで毎分１０℃で昇温して、６０℃から２６０℃における線熱膨張係数（ＣＴＥ）、（単位：ｐｐｍ／℃）を測定した。

[0230] ［銅箔ピール強度（銅箔密着性）］

上記方法で得られた銅箔張積層板（１０ｍｍ×１５０ｍｍ×０．２ｍｍ）を用い、ＪＩＳ　Ｃ６４８１に準じて、銅箔ピール強度（銅箔密着性）、（単位：ｋＮ／ｍ）を測定した。

[0231] ［耐デスミア性］

上記方法で得られた銅箔張積層板（５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．２ｍｍ）の両面の銅箔をエッチングにより除去した後、膨潤液であるアトテックジャパン（株）のスウェリングディップセキュリガントＰに８０℃で１０分間浸漬し、次に粗化液であるアトテックジャパン（株）のコンセントレートコンパクトＣＰに８０℃で５分間浸漬し、最後に中和液であるアトテックジャパン（株）のリダクションコンディショナーセキュリガントＰ５００に４５℃で１０分間浸漬した。この処理を繰り返し３回行った。処理前後の銅箔張積層板の質量を測定し、処理前の試料質量を基準とした質量減少量（単位：質量％）を求めた。質量減少量の絶対値が小さいほど、耐デスミア性に優れることを示す。

[0232] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
Tg	266	274	245	254
CTE	6.2	6.1	6.2	6.2
銅箔ピール強度	0.73	0.78	0.54	0.62
耐デスミア性	-4.4	-2.1	-1.8	-1.3

	比較例1	比較例2	比較例３	比較例４
Tg	255	235	278	270
CTE	6.3	6.2	7.8	7.9
銅箔ピール強度	0.71	0.51	0.82	0.87
耐デスミア性	-11.8	-3.5	-0.8	-1.5

[0233] 本出願は、２０２１年８月５日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願２０２１－１２８７５６）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] アルケニルフェノール（Ａ）と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）と、該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）と、環状カルボジイミド化合物（Ｄ）と、を含有する、

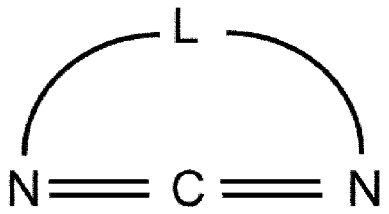
硬化性組成物。

[請求項2] 前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）が、下記式（Ｄ１）で表される環状構造を有し、

前記環状構造を形成する原子数が８～５０である、

請求項１に記載の硬化性組成物。

[化1]



（Ｄ１）

（式中、Ｌは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらを組み合わせた基である２～４価の結合基であり、前記結合基は、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい。）

[請求項3] 前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、樹脂固形分１００質量部に対して、２．０～１５質量部である、

請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記アルケニルフェノール（Ａ）の１分子当たりの平均フェノール基数が１以上３未満であり、前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満であり、前記エポキシ化合物（Ｃ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満である、

請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記アルケニルフェノール（Ａ）が、ジアリルビスフェノール及び／又はジプロペニルビスフェノールを含有する、

請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

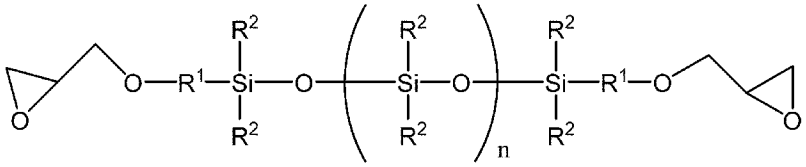
[請求項6] 前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、

請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、下記式（Ｂ１）で表されるエポキシ変性シリコーンを含有する、

請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[化2]

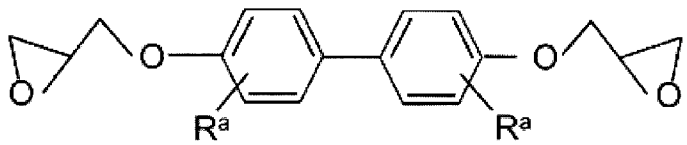


（Ｂ１）

（式中、Ｒ[1]は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、Ｒ[2]は、各々独立に、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を示し、ｎは、０～１００の整数を示す。）

[請求項8] 前記エポキシ化合物（Ｃ）が、下記式（ｂ２）で表される化合物を含む、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[化3]



（ｂ２）

（式（ｂ２）中、Ｒ[a]は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を示す。）

[請求項9] アルケニルフェノール（Ａ）に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）に由来する構成単位と、該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）に由来する構成単位とを含有する重合体（Ｅ）と、

環状カルボジイミド化合物（Ｄ）と、を含有する、

硬化性組成物。

[請求項10] 前記重合体（Ｅ）の重量平均分子量が、３．０×１０^{3}～５．０×１０^{4}である、

請求項９に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 前記重合体（Ｅ）の含有量が、樹脂固形分１００質量％に対して、５～５０質量％である、

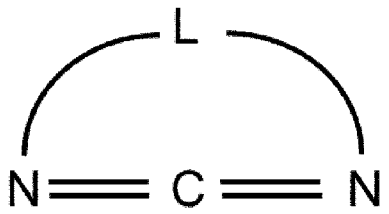
請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）が、下記式（Ｄ１）で表される環状構造を有し、

前記環状構造を形成する原子数が８～５０である、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[化4]



（Ｄ１）

（式中、Ｌは、脂肪族基、脂環族基、芳香族基又はこれらを組み合わせた基である２～４価の結合基であり、前記結合基は、ヘテロ原子及び／又は置換基を含んでいてもよい。）

[請求項13] 前記環状カルボジイミド化合物（Ｄ）の含有量が、樹脂固形分１００質量部に対して、２．０～１５質量部である、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 前記アルケニルフェノール（Ａ）の１分子当たりの平均フェノール基数が１以上３未満であり、前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満であり、前記エポキシ化合物（Ｃ）の１分子当たりの平均エポキシ基数が１以上３未満である、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[請求項15] 前記アルケニルフェノール（Ａ）が、ジアリルビスフェノール及び／又はジプロペニルビスフェノールを含有する、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

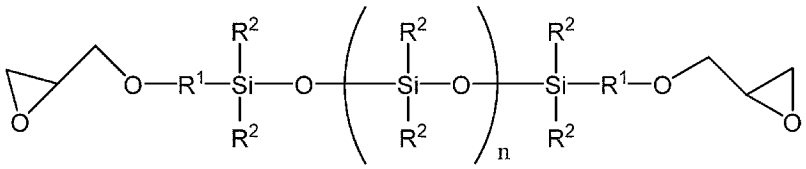
[請求項16] 前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、１４０～２５０ｇ／ｍｏｌのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[請求項17] 前記エポキシ変性シリコーン（Ｂ）が、下記式（Ｂ１）で表されるエポキシ変性シリコーンを含有する、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[化5]

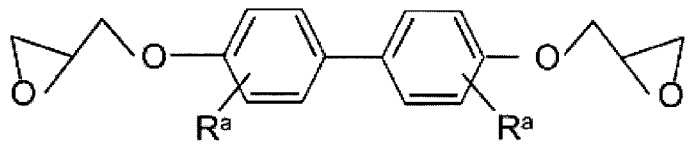


（Ｂ１）

（式中、Ｒ[1]は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、Ｒ[2]は、各々独立に、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を示し、ｎは、０～１００の整数を示す。）

[請求項18] 前記エポキシ化合物（Ｃ）が、下記式（ｂ２）で表される化合物を含む、請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[化6]



（ｂ２）

（式（ｂ２）中、Ｒ[a]は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基又は水素原子を示す。）

[請求項19] アルケニルフェノール（Ａ）、エポキシ変性シリコーン（Ｂ）及び該エポキシ変性シリコーン（Ｂ）以外のエポキシ化合物（Ｃ）からなる群より選択される１種以上を更に含有する、

請求項９又は１０に記載の硬化性組成物。

[請求項20] 前記エポキシ化合物（Ｃ）が、ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び／又はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂を含む、請求項１９に記載の硬化性組成物。

[請求項21] マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノール（Ａ）以外のフェノール化合物（Ｆ）及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物（Ｈ）を更に含有する、

請求項１又は９に記載の硬化性組成物。

[請求項22] 無機充填材を更に含有し、

前記無機充填材が、シリカ類、ベーマイト及びアルミナからなる群より選択される１種類以上を含む、

請求項１又は９に記載の硬化性組成物。

[請求項23] 基材と、

該基材に含浸又は塗布された、請求項１又は９に記載の硬化性組成物と、を含む、

プリプレグ。

[請求項24] 請求項２３に記載のプリプレグを含む積層体と、

該積層体の片面又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25] 請求項２３に記載のプリプレグを含む絶縁層と、

該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含む、

プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/029884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00(2006.01)i; ***B32B 15/08***(2006.01)i; ***C08J 5/24***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08K 5/13***(2006.01)i; ***C08K 5/29***(2006.01)i; ***C08L 79/00***(2006.01)i
FI: C08L63/00 C; B32B15/08 J; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/29; C08L79/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L63/00; B32B15/08; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/29; C08L79/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/022084 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 30 January 2020 (2020-01-30) entire text	1-25
A	WO 2018/124164 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 05 July 2018 (2018-07-05) entire text	1-25
A	JP 2012-7007 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 12 January 2012 (2012-01-12) entire text	1-25
A	JP 2005-97448 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 14 April 2005 (2005-04-14) entire text	1-25
A	JP 2009-7467 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 15 January 2009 (2009-01-15) entire text	1-25
A	JP 5-47964 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 26 February 1993 (1993-02-26) entire text	1-25

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 October 2022	**18 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-314723 A (FUJITSU LTD) 05 November 1992 (1992-11-05) entire text	1-25
A	JP 6-136093 A (FUJITSU LTD) 17 May 1994 (1994-05-17) entire text	1-25
A	JP 4-4213 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 08 January 1992 (1992-01-08) entire text	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/029884

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/022084 A1	30 January 2020	US 2021/0261722 A1 entire text EP 3828221 A1 CN 112469758 A	
WO 2018/124164 A1	05 July 2018	CN 110121530 A	
JP 2012-7007 A	12 January 2012	(Family: none)	
JP 2005-97448 A	14 April 2005	(Family: none)	
JP 2009-7467 A	15 January 2009	(Family: none)	
JP 5-47964 A	26 February 1993	(Family: none)	
JP 4-314723 A	05 November 1992	(Family: none)	
JP 6-136093 A	17 May 1994	US 5659004 A entire text	
JP 4-4213 A	08 January 1992	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/029884

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 63/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08L 79/00(2006.01)i
FI: C08L63/00 C; B32B15/08 J; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/29; C08L79/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L63/00; B32B15/08; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/13; C08K5/29; C08L79/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2020/022084 A1（三菱瓦斯化学株式会社）30.01.2020（2020-01-30） 全文	1-25
A	WO 2018/124164 A1（三菱瓦斯化学株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 全文	1-25
A	JP 2012-7007 A（信越化学工業株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 全文	1-25
A	JP 2005-97448 A（松下電工株式会社）14.04.2005（2005-04-14） 全文	1-25
A	JP 2009-7467 A（信越化学工業株式会社）15.01.2009（2009-01-15） 全文	1-25
A	JP 5-47964 A（住友ベークライト株式会社）26.02.1993（1993-02-26） 全文	1-25
A	JP 4-314723 A（富士通株式会社）05.11.1992（1992-11-05） 全文	1-25

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.10.2022	18.10.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
飛彈　浩一　4J 5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 6-136093 A (富士通株式会社) 17.05.1994 (1994-05-17) 全文	1-25
A	JP 4-4213 A (住友ベークライト株式会社) 08.01.1992 (1992-01-08) 全文	1-25

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/029884

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/022084 A1	30.01.2020	US 2021/0261722 A1 全文 EP 3828221 A1 CN 112469758 A	
WO 2018/124164 A1	05.07.2018	CN 110121530 A	
JP 2012-7007 A	12.01.2012	（ファミリーなし）	
JP 2005-97448 A	14.04.2005	（ファミリーなし）	
JP 2009-7467 A	15.01.2009	（ファミリーなし）	
JP 5-47964 A	26.02.1993	（ファミリーなし）	
JP 4-314723 A	05.11.1992	（ファミリーなし）	
JP 6-136093 A	17.05.1994	US 5659004 A 全文	
JP 4-4213 A	08.01.1992	（ファミリーなし）	