

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



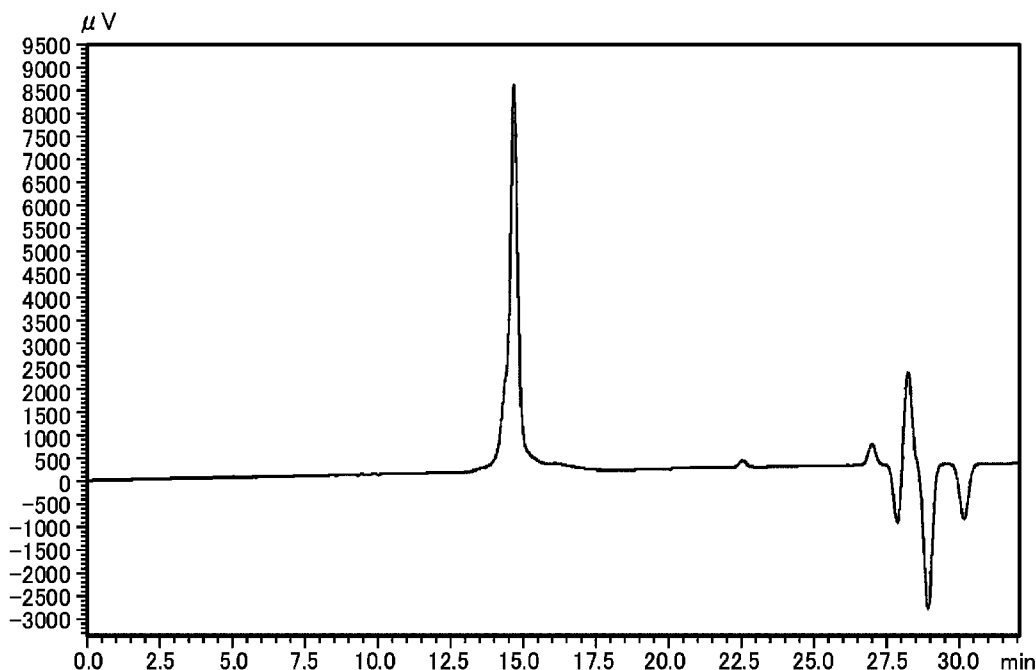
(10) 国際公開番号

WO 2024/162189 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/32 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C08L 25/10* (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/002335
- (22) 国際出願日: 2024年1月26日(26.01.2024)
- (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 2023-015088 2023年2月3日(03.02.2023) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 遠島 隆行 (TOHJIMA Takayuki); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 昌典 (HASHIMOTO Masanori); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人信栄事務所(SHIN-EI, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 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,

(54) Title: COMPOUND, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 化合物、硬化性樹脂組成物およびその硬化物



(57) Abstract: The present invention provides a compound having excellent low dielectric properties, a curable resin composition, and a cured product thereof. Provided is a compound obtained by reacting an acid-modified hydrogenated thermoplastic styrenic elastomer (AH-AB), which is an acid-modified product of a hydrogenated product (H-AB) of a block copolymer composed of block units (A) of a polymer composed of a styrenic monomer and block units (B) of a polymer composed of a conjugated diene compound, with an allylamine or an allylamine hydrochloride.

[続葉有]

WO 2024/162189 A1

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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 本発明は、優れた低誘電特性を有する化合物、硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位 (A) と共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位 (B) とからなるブロック共重合体の水素添加物 (H-A-B) の酸変性物である酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー (A-H-A-B) とアリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩とを反応して得られる化合物。

明 細 書

発明の名称：化合物、硬化性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造を有する化合物、硬化性樹脂組成物およびその硬化物に関するものであり、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどの軽量高強度材料、3Dプリンティング用途に好適に使用される。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子部品を搭載する積層板はその利用分野の拡大により、要求特性が広範かつ高度化している。従来の半導体チップは金属製のリードフレームに搭載することが主流であったが、中央処理装置（以下、CPUと表す。）などの処理能力の高い半導体チップは高分子材料で作られる積層板に搭載されることが多くなってきている。

[0003] 現在開発が加速している第5世代通信システム「5G」では、さらなる大容量化と高速通信が進むことが予想されている。5Gでは使用する周波数の高周波化が進むことになるが、高周波を利用した高速通信の実現には伝送損失の低減が重要であり、基板材料の更なる低誘電特性（低誘電率および低誘電正接）が求められることとなる。プリント基板上で発生する伝送損失は導体損失と誘電損失に由来する。非特許文献1で述べられている通り、誘電損失 α_D は誘電体の比誘電率 ϵ_r の平方根および誘電正接 $\tan \delta$ に比例するため、誘電損失の低減には比誘電率以上に寄与度の高い誘電正接を低減することが効果的であると言える。低誘電材料としてはPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）やLCP（液晶ポリマー）に代表される熱可塑性材料が挙げられるが、熱硬化性樹脂と比較し成形性に乏しい。これを踏まえ、低誘電特性に優れた熱硬化性樹脂の開発が望まれている。

[0004] このような背景を受けて、低誘電特性に優れた熱硬化性樹脂が検討されて

いる。例えば、特許文献1ではマレイミド基を有するイミド化合物と脂肪族不飽和結合を有するフェノールアラルキル樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、一方で硬化反応時に反応に関与しないフェノール性水酸基が残存するため、電気特性が十分とは言えない。また特許文献2ではフェノール性水酸基にアリル基を付加したアリルエーテル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂が開示されている。しかしながら、アリルエーテル変性ビフェニルノボラック樹脂は190℃においてクライゼン転位が起こることが示されており、一般的な基板の成型温度である200℃においては、硬化反応に寄与しないフェノール性水酸基が生成することから電気特性を満足できるものではない。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：「プリント基板上高速信号伝送における信号損失要因」、第29回エレクトロニクス実装学会春季講演大会、セッションID：16P1-17、2015年

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本国特開平04-359911号公報
特許文献2：国際公開2016/002704号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、優れた低誘電特性を有する化合物、硬化性樹脂組成物及びその硬化物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

- [0008] すなわち本発明は、下記[1]～[11]に関する。なお、本願において「(数値1)～(数値2)」は上下限值を含むことを示す。

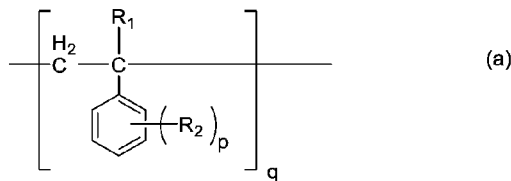
- [0009] [1]

スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位（A）と共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位（B）とからなるブロック共重合体の水素添加物（H-A B）の酸変性物である酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー（A H-A B）とアリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩とを反応して得られる化合物。

[2]

前記スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位（A）は下記式（a）で表される構造である、前項 [1] に記載の化合物。

[化1]



式（1）中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 p は1～5であり、 q は繰り返し数の平均値であり、1～10000の実数を表す。

[3]

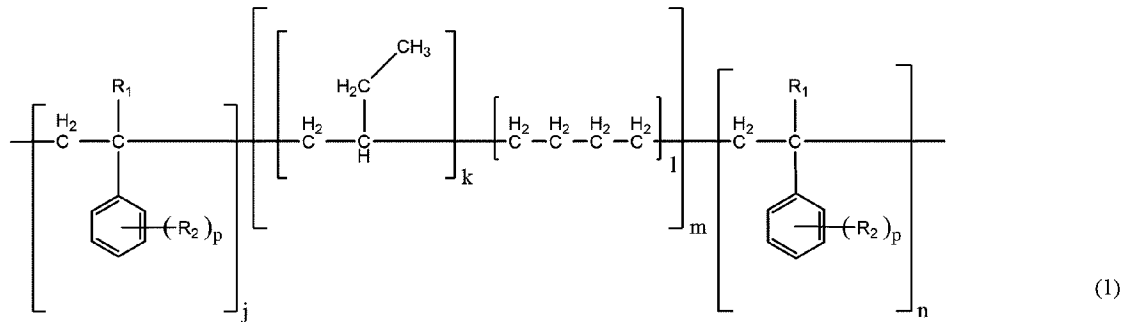
前記共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位（B）は1，3-ブタジエン、イソプレン、ファルネセン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエンより選ばれる少なくとも1種以上のジエン化合物を重合させることによって得られる、前項 [1] に記載の化合物。

[4]

前記ブロック共重合体の水素添加物（H-A B）が下記式（1）で表される化合物である、前項 [1] に記載の化合物。

[0010]

[化2]

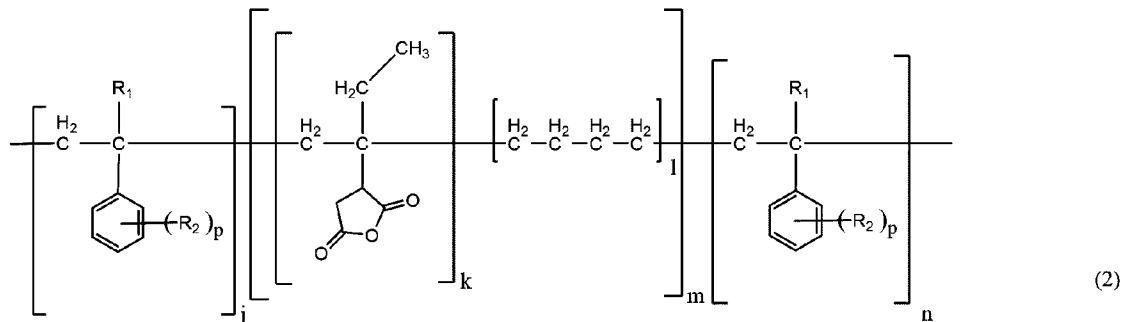


[0011] 式(1)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 p は1~5であり、 j 、 k 、 l 、 m 、 n は繰り返し数の平均値であり、1~10000の実数を表す。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムいずれであってもよい。

[0012] [5]

前記酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー(AH-AB)が下記式(2)で表される化合物である、前項[1]に記載の化合物。

[化3]

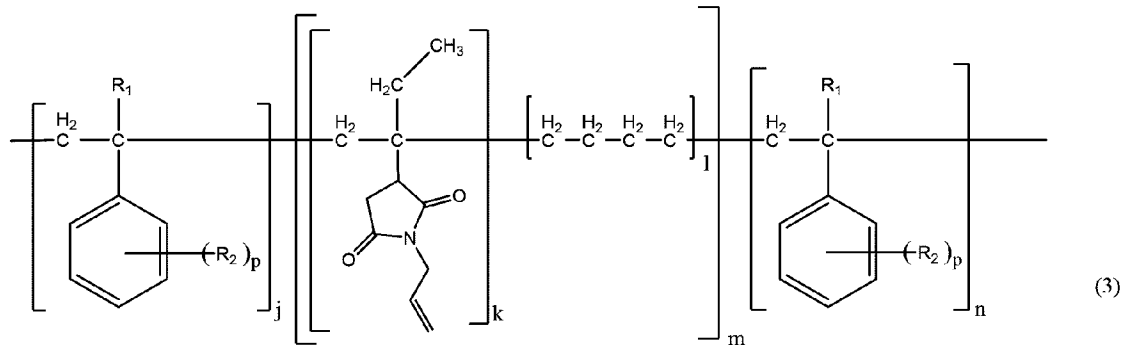


式(2)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 p は1~5であり、 j 、 k 、 l 、 m 、 n は繰り返し数の平均値であり、1~10000の実数を表す。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムいずれであってもよい。

[0013] [6]

下記式（3）で表される化合物。

[0014] [化4]



[0015] (式(3)中、j、k、l、m、nは繰り返し数の平均値であり、1～1000の実数を表す。kとl、またはjとmとnで括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。)

[0016] [7]

前項[1]から[6]のいずれか一項に記載の化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

[8]

さらに、重合開始剤を含有する前項[7]に記載の硬化性樹脂組成物。

[9]

さらに、マレイミド化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、エチレン性不飽和結合を有する化合物、シアネートエステル樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物、のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含有する前項[7]または[8]に記載の硬化性樹脂組成物。

[10]

前項[1]から[6]のいずれか一項に記載の化合物の硬化物。

[11]

前項[7]から[9]のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物

。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、低誘電特性に優れる化合物、硬化性樹脂組成物、及びこれらの硬化物を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

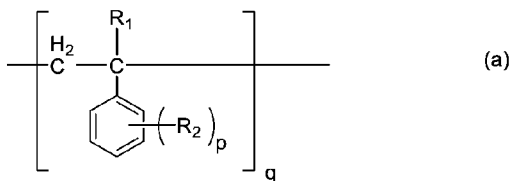
[0018] [図1]合成例1のGPCチャートを示す。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の化合物は、スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位（A）と共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位（B）とからなるブロック共重合体の水素添加物（H-A B）の酸変性物である酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー（A H-A B）とアリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩とを反応させることにより得られる。

[0020] スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位（A）は下記式（a）で表される構造が好ましい。

[0021] [化5]



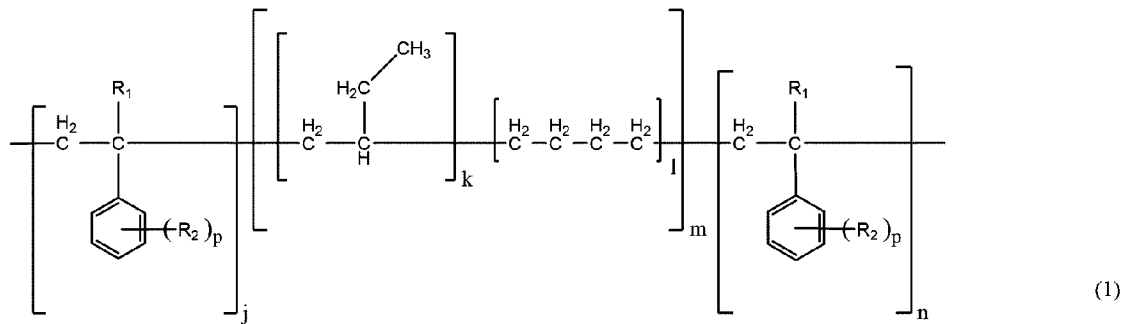
[0022] R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチル基であることが特に好ましく、水素原子であることが最も好ましい。炭素数が 5 より大きい場合、分子振動により誘電正接が悪化するおそれがあるとともに、耐熱性が低下する恐れがある。 p は 1 ~ 5 であることが好ましく、1 ~ 3 であることがさらに好ましく、1 であることが特に好ましい。 q は繰り返し数の平均値であり、1 ~ 1000 の実数を表し、 q は 1 ~ 7500 であることが好ましく、1 ~ 5000 であることがより好ましく、1 ~ 3000 であることがさらに好ましい。

[0023] 共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位（B）は 1, 3-ブタジ

エン、イソプレン、ファルネセン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等の鎖状共役ジエンより選ばれる少なくとも1種以上のジエン化合物を重合させることによって得られる。原料の入手しやすさの観点から、鎖状共役ジエンの中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、ファルネセンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンがより好ましく、1, 3-ブタジエンが最も好ましい。

[0024] ブロック共重合体の水素添加物 (H-AB) としては公知のいかなる材料を用いても良いが、下記式 (1) で表される化合物であることが好ましい。

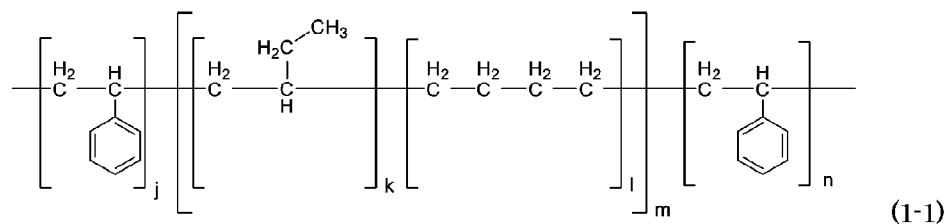
[0025] [化6]



[0026] 式 (1) 中、 R_1 , R_2 , p の値および好ましい範囲は前記式 (a) と同じである。 j , k , l , m , n は繰り返し数の平均値であり、 $1 \sim 10000$ の実数を表し、 $1 \sim 9000$ であることが好ましく、 $1 \sim 8000$ であることがさらに好ましい。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。

特に、下記式 (1-1) で表される化合物であることが好ましい。

[化7]



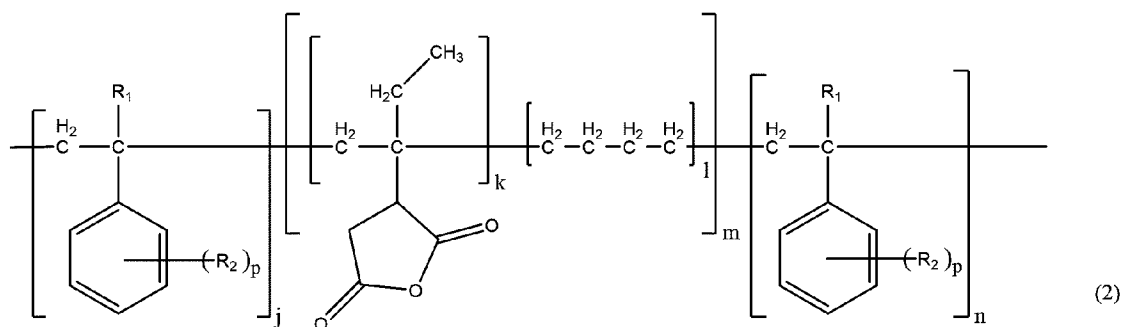
[0027] 式(1-1)中、 j 、 k 、 l 、 m 、 n の値及び好ましい範囲は前記式(1)と同じである。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。

[0028] ブロック共重合体の水素添加物(H-AB)として最も好ましい実施形態としては水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)を用いる場合である。

[0029] 前記式(1)で表される化合物は極性基を有さず、脂肪族炭化水素に由来する不飽和結合も有さないため、半導体動作保証温度である125℃以上に長期間晒されても酸化されにくく、極性基に含まれる酸素が骨格に取り込まれにくい。それ故に高温放置試験後の誘電特性悪化が低減でき、低吸水性にも優れる。

[0030] 酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー(AH-AB)としては公知のいかなる材料を用いても良いが、下記式(2)で表される化合物であることが好ましい。

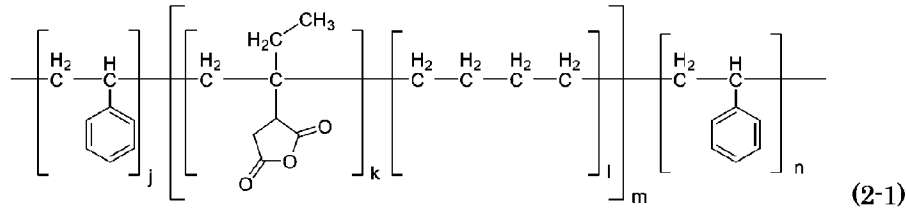
[0031] [化8]



[0032] 式(2)中の R_1 、 R_2 、 p 、 j 、 k 、 l 、 m 、 n の値及び好ましい範囲は前記式(1)と同じである。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。

[0033] 特に、下記式(2-1)で表される化合物であることが好ましい。

[化9]



[0034] 式(2-1)中のj, k, l, m, nの値及び好ましい範囲は前記式(1)と同じである。kとl、またはjとmとnで括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのものであってもよい。

[0035] 酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー(AH-AB)として最も好ましい実施形態としては酸変性水添スチレン-ブタジエーン-スチレンブロック共重合体(SEBS)を用いる場合である。

[0036] 前記式(2)で表される化合物は前記式(1)で表される化合物をラジカル重合開始剤存在下で無水マレイン酸と反応させる、もしくは、前記式(1)で表される化合物をラジカル重合開始剤存在下でマレイン酸と反応させた後、脱水することにより得られる。

前記式(2-1)で表される化合物は前記式(1-1)で表される化合物をラジカル重合開始剤存在下で無水マレイン酸と反応させる、もしくは、前記式(1-1)で表される化合物をラジカル重合開始剤存在下でマレイン酸と反応させた後、脱水することにより得られる。

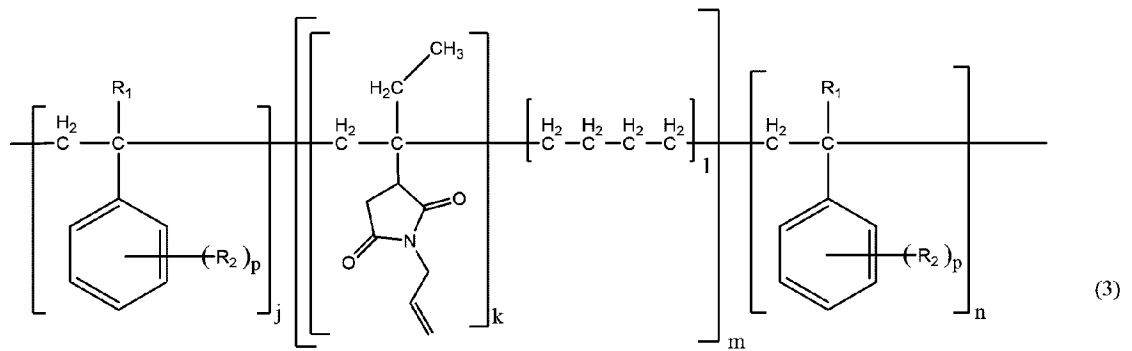
[0037] 酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー(AH-AB)中の、スチレン由来の構造単位の含有率(以下、スチレン含有率と略称することがある。)は、高周波特性(低誘電率、低誘電正接)、導体との接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び熱膨張係数の観点から、5~80質量%であってもよく、5~70質量%であってもよく、10~70質量%であってもよく、10~50質量%であってもよい。酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー(AH-AB)のメルトフローレート(MFR)は、特に制限はないが、230℃、荷重2.16kgf(21.2N)の測定条件では、0.1~20g

／10minであってもよく、0.5～15g／10minであってもよい。

[0038] 酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー（AH-AB）の市販品としては、例えば、旭化成株式会社製のタフテック（登録商標）Mシリーズ等が挙げられる。

[0039] 酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー（AH-AB）とアリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩とを反応させて得られる本発明の化合物として好ましい構造としては下記式（3）で表される。

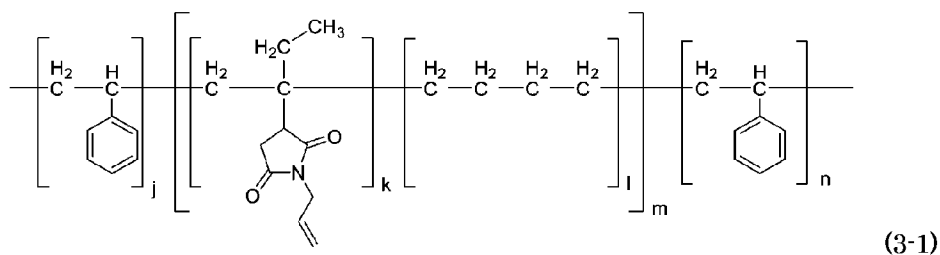
[0040] [化10]



[0041] 式（3）中の R_1 、 R_2 、 p 、 j 、 k 、 l 、 m 、 n の値及び好ましい範囲は前記式（1）と同じである。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのいずれであってもよい。

[0042] 特に、下記式（3-1）で表される化合物であることが好ましい。

[化11]



式（3-1）中の j 、 k 、 l 、 m 、 n の値及び好ましい範囲は前記式（1）

)と同じである。kとl、またはjとmとnで括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムいずれであってもよい。

[0043] 本発明の化合物として最も好ましい実施形態としては酸変性水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) に由来する構造を有する化合物を用いる場合である。

[0044] 酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー (AH-AB) とアリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩との反応は、公知のいかなるイミド化反応法を用いても良いが、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の非水溶性芳香族炭化水素系溶媒中、共沸により生成水を系内から除きながら、酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー (AH-AB) に対し、アリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩を反応させることによって行われる。イミド化触媒としてはトリエチルアミン等の塩基触媒または、活性白土、パラトルエンスルホン酸、メタンサルホン酸、塩酸等の酸触媒を用いても良い。アミック酸を溶解させ、イミド化行程を促進する目的でN-メチル-2-ピロリドンやN,N-ジメチルホルムアミドのような非プロトン性極性溶剤を併用しても良い。アリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩は酸無水物構造1molに対し0.5~1.5mol用いることが好ましく、0.8~1.2mol用いることがさらに好ましく、0.9~1.1mol用いることが最も好ましい。上記範囲を外れた場合、残存する原料の極性基に由来し誘電特性が悪化するおそれがある。上記反応は80~200℃、好ましくは100~180℃で0.5~20時間反応を行う。

[0045] 本発明の化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定により求められる数平均分子量は、10,000以上1,000,000未満であることが好ましく、20,000以上、500,000未満であることがより好ましく、30,000以上250,000未満であることがさらに好ましい。10,000未満の場合、はんだリフロー工程における耐熱性が損なわれるおそれがある。1,000,000以上の場合、溶剤溶解

性が損なわれたり、他の熱硬化性樹脂成分と十分相溶しないおそれがある。

[0046] 本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の化合物の他に、以下に示す各種材料と混合して用いることができる。

[0047] [重合開始剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を添加することにより硬化性を向上させることもできる。重合開始剤とは、エチレン性不飽和結合等のオレフィン官能基を重合させることが可能な化合物であり、オレフィンメタセシス重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル重合開始剤等が挙げられる。このなかでも硬化性および適度な安定性を有するラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。ラジカル重合開始剤とは紫外線や可視光の照射または加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物をいう。用い得るラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ系化合物、ベンゾピナコール類等が挙げられ、硬化温度制御やアウトガス抑制、分解物の電気特性への影響が少ないことから有機過酸化物を使用することが好ましい。

[0048] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシ

ジカーボネート、ビス（４-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、１，６-ビス（*t*-ブチルパーオキシカルボニルオキシ）ヘキサン等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。上記有機過酸化物の中でも、ケトンパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーカーボネート類等が好ましく、ジアルキルパーオキサイド類がより好ましい。

[0049] 上記アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、４，４'-アゾビス（４-シアノ吉草酸）、２，２'-アゾビス（２，４-ジメチルバレロニトリル）、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは１種類で用いても、複数併用してもよい。

[0050] 重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物１００質量部中、０．０１～５質量部が好ましく、０．０１～３質量部が特に好ましい。用いる重合開始剤の量が０．０１質量部未満であると重合反応時に分子量が十分に伸長しない恐れがあり、５質量部より多いと誘電率、誘電正接等の誘電特性を損なう恐れがある。

[0051] [硬化促進剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を添加することにより硬化性を向上させることもできる。硬化促進剤としては、紫外線や可視光の照射または加熱によりアニオンを発生することで硬化反応を促すアニオン系硬化促進剤、もしくは紫外線や可視光の照射または加熱によりカチオンを発生することで硬化反応を促すカチオン系硬化促進剤が好ましい。

[0052] アニオン系硬化促進剤としては、例えば、２-メチルイミダゾール、２-エチルイミダゾール、２-エチル-４-メチルイミダゾール等のイミダゾール

ル類、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6, -トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン等が挙げられ、4-ジメチルアミノピリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセンが好ましい。その他、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラブチルアンモニウム塩、トリイソプロピルメチルアンモニウム塩、トリメチルデカニルアンモニウム塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0053] カチオン系硬化促進剤としては例えば、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩(4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。)、オクチル酸スズ、カルボン酸亜鉛(2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛)、リン酸エステル亜鉛(オクチルリン酸亜鉛、ステアリンリン酸亜鉛)等の遷移金属化合物(遷移金属塩)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0054] 硬化促進剤の配合量は、硬化性樹脂組成物100質量部中、0.01~5.0質量部が必要に応じて用いられる。

[0055] [無機充填剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、無機充填剤を含有しても良い。無機充填剤としては、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、石英粉、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、グラファイト、フォルステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク、クレイ、酸

化鉄アスベスト、ガラス粉末等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破砕状にした無機充填材等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0056] 無機充填材を半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合の使用量は硬化性樹脂組成物100質量部中、好ましくは80~92質量部であり、さらに好ましくは83~90質量部である。また、層間絶縁層形成材料、銅張積層板やプリプレグ、RCC等の基板材料用の硬化性樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填材の使用量は硬化性樹脂組成物100質量部中、好ましくは5~80質量部、さらに好ましくは10~60質量部である。

[0057] [重合禁止剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有しても良い。重合禁止剤を含有することで保管安定性が向上するとともに、反応開始温度を制御することができる。反応開始温度を制御することで、流動性の確保が容易となり、ガラスクロスなどへの含浸性が損なわれない上に、プリプレグ化などBステージ化が容易となる。プリプレグ化時に重合反応が進行しすぎると積層工程で積層が困難となるなどの不具合が発生しやすい。

[0058] 重合禁止剤は、本発明の化合物を合成するときに添加しても、合成後に添加してもよい。重合禁止剤の使用量は、本発明の化合物100質量部中、0.008~1重量部、好ましくは0.01~0.5重量部である。

[0059] 重合禁止剤としては、例えば、フェノール系、イオウ系、リン系、ヒンダートアミン系、ニトロソ系、ニトロキシルラジカル系等が挙げられる。また、重合禁止剤は1種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち本発明では、フェノール系、ヒンダートアミン系、ニトロソ系、ニトロキシルラジカル系が好ましい。

[0060] 上記フェノール系重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-

ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 4-ビス-
(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチル
アニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス [(オクチルチオ)メ
チル]-*o*-クレゾール等のモノフェノール類、2, 2'-メチレンビス (4-
メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-
エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス (3-メチル-
6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-
t-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-*t*-
ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1,
6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロ
キシフェニル) プロピオネート]、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス (3, 5-
ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、2, 2-チオ
-ジエチレンビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニ
ル) プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル
フォスフォネート-ジエチルエステル、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-
2- $\{\beta$ - (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロ
ピオニルオキシ} エチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5]
ウンデカン、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルス
ルホン酸エチル) カルシウム等のビスフェノール類、1, 1, 3-トリス (2-
メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3,
5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド
ロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-
ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビ
ス [3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル) ブ
チリックアシッド] グリコールエステル、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチ
ル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3',
5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*S*-トリアジ
ン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) トリオン、トコフェノール等の高分

子型フェノール類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0061] 上記イオウ系重合禁止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0062] 上記リン系重合禁止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2, 4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔2-tert-ブチル-6-メチル-4-{2-(オクタデシルオキシカルボニル)エチル}フェニル〕ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0063] 上記ヒンダートアミン系重合禁止剤としては、例えば、アデカスタブLA-40MP、アデカスタブLA-40Si、アデカスタブLA-402AF、アデカスタブLA-87、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-81、アデカスタブLA-77Y、アデカスタブLA-77G、アデカスタブLA-72、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-52、Chimassorb 2020FDL、Chimassorb 944FDL、Chimassorb 9

44LD、Tinuvin622SF、TinuvinPA144、Tinuvin765、Tinuvin770DF、TinuvinXT55FB、Tinuvin111FDL、Tinuvin783FDL、Tinuvin791FB等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0064] 上記ニトロソ系重合禁止剤としては、例えば、p-ニトロソフェノール、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアンモニウム塩（クペロン）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、好ましくは、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアンモニウム塩（クペロン）である。

[0065] 上記ニトロキシルラジカル系重合禁止剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルニトロキサイド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0066] [難燃剤]

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

上記リン系難燃剤としては反応型のものであっても添加型のものであってもよい。具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（

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

[0067] 難燃剤の含有量は硬化性樹脂組成物100質量部中、0.1~0.6質量部の範囲であることが好ましい。0.1質量部未満では難燃性が不十分となる恐れがあり、0.6質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0068] [光安定剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、光安定剤を用いてもよい。光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好適である。HALSとしては、例えば、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの反応物、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン反応物、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4

ーピペリジル)〔〔3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕ブチルマロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0069] 光安定剤の含有量は硬化性樹脂組成物100質量部中、0.001~0.1質量部の範囲であることが好ましい。0.001質量部未満では光安定効果を発現するのに不十分となる恐れがあり、0.1質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

[0070] [バインダー樹脂]

本発明の硬化性樹脂組成物は、バインダー樹脂を用いてもよい。バインダー樹脂としては、例えば、ブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、シリコーン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0071] バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、硬化性樹脂組成物100質量部中、0.05~50質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.05~20質量部が必要に応じて用いられる。

[0072] [添加剤]

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

シアニングリーン等の着色剤が挙げられる。

[0073] 添加剤の配合量は、硬化性樹脂組成物100質量部に対して好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.7質量部以下の範囲である。

[0074] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、エポキシ樹脂、活性エステル化合物、フェノール樹脂、ポリフェニレンエーテル化合物、アミン樹脂、エチレン性不飽和結合を有する化合物、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂、マレイミド化合物、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物等を用いてもよく、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。これらの化合物のうち、耐熱性、密着性、誘電特性のバランスから、マレイミド化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、エチレン性不飽和結合を有する化合物、シアネートエステル樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物を含有することが好ましい。これらの化合物を含有することによって、硬化物の脆さの改善および金属への密着性を向上でき、はんだリフロー時や冷熱サイクルなどの信頼性試験におけるパッケージのクラックを抑制できる。上記化合物の総使用量は、特に断りがない場合、本発明の化合物に対して、好ましくは10質量倍以下、さらに好ましくは5質量倍以下、特に好ましくは3質量倍以下の質量範囲である。また、好ましい下限値は0.1質量倍以上、より好ましくは0.25質量倍以上、更に好ましくは0.5質量倍以上である。上記範囲内であることにより、本発明の化合物の低誘電特性の効果を活かしつつ、添加する各化合物の効果を付加することができる。これらの成分については、以下に例示するものを使用することができる。

[0075] [エポキシ樹脂]

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

[0076] 液状エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、

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

[0077] 固形エポキシ樹脂としては、例えば、ピキシレノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフ

エノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフトール型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びビフェニル型エポキシ樹脂を挙げることができる。具体例としては、「HP4032H」（DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂）、「HP-4700」、「HP-4710」（以上、DIC社製、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂）、「N-690」（DIC社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「N-695」（DIC社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「HP-7200」（DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「HP-7200」、「HP-7200HH」、「HP-7200H」（以上、DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP-6000」（以上、DIC社製、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）、「EPPN-502H」（日本化薬社製、トリスフェノール型エポキシ樹脂）、「NC-7000L」、「NC-7300」（以上、日本化薬社製、ナフトール-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「NC-3000H」、「NC-3000」、「NC-3000L」、「NC-3100」（以上、日本化薬社製、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂）、「XD-1000-2L」、「XD-1000-L」、「XD-1000-H」、「XD-1000-H」（以上、日本化薬社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「ESN475V」（新日鉄住金化学社製、ナフトール型エポキシ樹脂）、「ESN485」（新日鉄住金化学社製、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、「YX-4000H」、「YX-4000」、「YL6121」（以上、三菱ケミカル社製、ビフェニル型エポキシ樹脂）、「YX-4000HK」（三菱ケミカル社製、ピキシレノール型エポキシ樹脂）、「YX-8800」（三菱ケミカル

社製、アントラセン型エポキシ樹脂)、「PG-100」、「CG-500」(大阪ガスケミカル社製、フルオレン系エポキシ樹脂)、「YL-7760」(三菱ケミカル社製、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂)、「YL-7800」(三菱ケミカル社製、フルオレン型エポキシ樹脂)「JER1010」(三菱ケミカル社製、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、「JER1031S」(三菱ケミカル社製、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂)等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0078] [活性エステル化合物]

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

[0079] 上記カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

[0080] 上記酸塩化物としては、例えば、アセチルクロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マロニルクロリド、こはく酸ジクロリド、ジグリコリルクロリド、グルタル酸ジクロリド、スベリン酸ジクロリド、セバシン

酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド、ドデカンジオイルジクロリド、アゼラオイルクロリド、2, 5-フランジカルボニルジクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、トリメシン酸クロリド、ビス(4-クロロカルボニルフェニル)エーテル、4, 4'-ジフェニルジカルボニルクロリド、4, 4'-アゾジベンゾイルジクロリド等が挙げられる。

[0081] 上記フェノール化合物及び上記ナフトール化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック、後述するフェノール樹脂等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

[0082] 活性エステル化合物の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物、国際公開第2020/095829号実施例2に記載の化合物、国際公開第2020/059625号にて開示されている化合物等が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造とは、フェニレン-ジシクロペンチレン-フェニ

レンからなる2価の構造単位を表す。

[0083] 活性エステル化合物の市販品としては、例えば、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」、「EXB-8150-65T」（DIC社製）、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」（DIC社製）、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」（三菱化学社製）、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」、「YLH1030」、「YLH1048」（三菱化学社製）、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として「DC808」（三菱化学社製）、リン原子含有活性エステル系硬化剤としてDIC社製の「EXB-9050L-62M」等が挙げられる。

[0084] 活性エステル化合物およびエポキシ樹脂の配合比に関しては、活性エステル当量（ α ）とエポキシ当量（ β ）の比率（ α/β ）が0.5~1.5であることが好ましく、より好ましくは0.8~1.2、さらに好ましくは、0.90~1.10である。上記範囲を外れる場合、過剰となったエポキシ基もしくは活性エステル基が系中に残存するおそれがあり、高温放置試験（150℃、1000時間など）や高温高湿条件下（温度：85℃、湿度：85%など）での長期信頼性試験等で特性が悪化するおそれがある。

[0085] [フェノール樹脂]

フェノール樹脂とは、分子内に2つ以上フェノール性水酸基を有する化合物である。フェノール樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類との反応物、フェノール類とジエン化合物との反応物、フェノール類とケトン類との反応物、フェノール類と置換ビフェニル類との反応物、フェノール類と置換フェニル類との反応物、ビスフェノール類とアルデヒド類との反応物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1

種類で用いても、複数併用してもよい。

上記各原料の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

<フェノール類>

フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等。

<アルデヒド類>

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、フルフラール等。

<ジエン化合物>

ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等。

<ケトン類>

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、フルオレノン等。

<置換ビフェニル類>

4, 4' -ビス (クロロメチル) - 1, 1' -ビフェニル、4, 4' -ビス (メトキシメチル) - 1, 1' -ビフェニル、4, 4' -ビス (ヒドロキシメチル) - 1, 1' -ビフェニル等。

<置換フェニル類>

1, 4 -ビス (クロロメチル) ベンゼン、1, 4 -ビス (メトキシメチル) ベンゼン、1, 4 -ビス (ヒドロキシメチル) ベンゼン等。

[0086] [ポリフェニレンエーテル化合物]

ポリフェニレンエーテル化合物としては、耐熱性と電気特性の観点から、エチレン性不飽和結合を有するポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましく、アクリル基、メタクリル基、又はスチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物であることがさらに好ましい。市販品としては、S A - 9 0 0 0 (S A B I C社製、メタクリル基を有するポリフェニレンエーテル化合物) や O P E - 2 S t 1 2 0 0 (三菱瓦斯化学社製、スチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物) などが挙げられる。

ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量 (M_n) は、500~5000であることが好ましく、2000~5000であることがより好ましく、2000~4000であることがより好ましい。分子量が500未満であると、硬化物の耐熱性としては十分なものが得られない傾向がある。また、分子量が5000より大きいと、熔融粘度が高くなり、十分な流動性が得られないため、成形不良となりやすくなる傾向がある。また、反応性も低下して、硬化反応に長い時間を要し、硬化系に取り込まれずに未反応のものが増加して、硬化物のガラス転移温度が低下し、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

ポリフェニレンエーテル化合物の数平均分子量が500~5000であれば、優れた誘電特性を維持したまま、優れた耐熱性及び成形性等を発現させることができる。なお、ここでの数平均分子量は、具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等を用いて測定することができる。

[0087] ポリフェニレンエーテル化合物は、重合反応により得られたものであっても、数平均分子量10000~30000程度の高分子量のポリフェニレンエーテル化合物を再分配反応させて得られたものであってもよい。また、これらを原料として、メタクリルクロリド、アクリルクロリド、クロロメチルスチレン等、エチレン性不飽和結合を有する化合物と反応させることでラジカル重合性を付与してもよい。再分配反応によって得られたポリフェニレンエーテル化合物は、例えば、高分子量のポリフェニレンエーテル化合物をト

ルエン等の溶媒中で、フェノール化合物とラジカル開始剤との存在下で加熱し再分配反応させて得られる。このように再分配反応により得られるポリフェニレンエーテル化合物は、分子鎖の両末端に硬化に寄与するフェノール系化合物に由来する水酸基を有するために、さらに高い耐熱性を維持することができることに加え、エチレン性不飽和結合を有する化合物で変性した後も分子鎖の両末端に官能基を導入できる点から好ましい。また、重合反応により得られたポリフェニレンエーテル化合物は、優れた流動性を示す点から好ましい。

[0088] ポリフェニレンエーテル化合物の分子量の調整は、重合反応により得られたポリフェニレンエーテル化合物の場合、重合条件等を調整することにより行うことができる。また、再分配反応によって得られたポリフェニレンエーテル化合物の場合は、再分配反応の条件等を調整することにより、得られるポリフェニレンエーテル化合物の分子量を調整することができる。より具体的には、再分配反応において用いるフェノール系化合物の配合量を調整すること等が考えられる。すなわち、フェノール系化合物の配合量が多いほど、得られるポリフェニレンエーテル化合物の分子量が低くなる。この際、再分配反応を受ける高分子量のポリフェニレンエーテル化合物としては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）等を用いることができる。また、前記再分配反応に用いられるフェノール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のように、フェノール性水酸基を分子中に2個以上有する多官能のフェノール系化合物が好ましく用いられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0089] [アミン樹脂]

アミン樹脂とは、分子内に2つ以上アミノ基を有する化合物である。アミン樹脂としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ナフタレンジアミン、アニリンノボラック（アニリンとホルマリンの反応物）、N-メチルアニリンノボラック（N-

メチルアニリンとホルマリンの反応物)、オルソエチルアニリンノボラック(オルソエチルアニリンとホルマリンの反応物)、2-メチルアニリンとホルマリンの反応物、2,6-ジイソプロピルアニリンとホルマリンの反応物、2,6-ジエチルアニリンとホルマリンの反応物、2-エチル-6-エチルアニリンとホルマリンの反応物、2,6-ジメチルアニリンとホルマリンの反応物、アニリンとキシリレンクロライドとの反応により得られるアニリン樹脂、日本国特許第6429862号公報に記載のアニリンと置換ビフェニル類(4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル及び4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル等)の反応物、アニリンと置換フェニル類(1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び1,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)の反応物、4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(1,4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、アニリンとジイソプロペニルベンゼンの反応物、ダイマージアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0090] [エチレン性不飽和結合を含有する化合物]

エチレン性不飽和結合を含有する化合物とは、重合開始剤の使用・不使用を問わず、熱もしくは光により重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に1つ以上有する化合物である。

エチレン性不飽和結合を含有する化合物としては、例えば、前記のフェノール樹脂とエチレン性不飽和結合含有のハロゲン系化合物(クロロメチルスチレン、アリルクロライド、メタリルクロライド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等)の反応物、エチレン性不飽和結合含有フェノール類(2-アリルフェノール、2-プロペニルフェノール、4-アリルフェノール、4-プロペニルフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール等)とハロゲン系化合物(1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,

4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、塩化シアヌル等)の反応物、エポキシ樹脂若しくはアルコール類と(メタ)アクリル酸類(アクリル酸、メタクリル酸等)の反応物及びこれらの酸変性化物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0091] [イソシアネート樹脂]

イソシアネート樹脂とは、分子内に2つ以上イソシアネート基を有する化合物である。イソシアネート樹脂としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類、イソシアネートモノマーの一種以上以上のビュレット体、又は上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアネート体等のポリイソシアネート、上記イソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0092] [ポリアミド樹脂]

ポリアミド樹脂としては、例えば、ジアミン、ジイソシアネート、オキサゾリンのいずれか1種以上とジカルボン酸の反応物、ジアミンと酸塩化物の反応物、ラクタム化合物の開環重合物が挙げられる。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

上記各原料の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

<ジアミン>

エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、トリデカンジアミン、テトラデカンジアミン、ペンタデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヘプタデカンジアミン、オクタデカンジアミン、ノナデカンジアミン、エイコサンジアミン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、ダイマージアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、キシリレンジアミン、ノルボルナンジアミン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルトリシクロデカン、フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、ナフタレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、4, 4'-メチレンビス-*o*-トルイジン、4, 4'-メチレンビス-*o*-エチルアニリン、4, 4'-メチレンビス-2-エチル-6-メチルアニリン、4, 4'-メチレンビス-2, 6-ジイソプロピルアニリン、4, 4'-エチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 7-ジアミノフルオレン、アミノベンジルアミン、ジアミノベンゾフェノン等。

<ジイソシアネート>

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

<ジカルボン酸>

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

<酸塩化物>

アセチルクロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マロニルクロリド、こはく酸ジクロリド、ジグリコリルクロリド、グルタル酸ジクロリド、スベリン酸ジクロリド、セバシン酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド、ドデカンジオイルジクロリド、アゼラオイルクロリド、2, 5-フランジカルボニルジクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、トリメシン酸クロリド、ビス (4-クロロカルボニルフェニル) エーテル、4, 4'-ジフェニルジカルボニルクロリド、4, 4'-アゾジベンゾイルジクロリド等。

<ラクタム>

ϵ -カプロラクタム、 ω -ウンデカンラクタム、 ω -ラウロラクタム等。

[0093] [ポリイミド樹脂]

ポリイミド樹脂としては、例えば、前記ジアミンと以下に例示するテトラカルボン酸二無水物の反応物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

＜テトラカルボン酸二無水物＞

4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチルーシクロヘキセン - 1, 2ジカルボン酸無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1 - エチリデン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、2, 2' - プロピリデン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 2 - エチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 3 - トリメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 4 - テトラメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 5 - ペンタメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、チオ - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、スルホニル - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 3 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス [2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス [2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 2 - プロピル] ベンゼン二無水物、ビス [3 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] メタン二無水物、ビス [4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] メタン二無水物、2, 2 - ビス [3 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル]

] プロパン二無水物、2, 2-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジメチルシラン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、メチレン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、1, 2-エチレン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、オキシ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、チオ-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス (シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸) 二無水物、ビスシクロ [2, 2, 2] オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、rel- [1S, 5R, 6R] -3-オキサビシクロ [3, 2, 1] オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3' - (テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、4- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル) -1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物、

エチレングリコールビス(3,4-ジカルボン酸無水物フェニル)エーテル、4,4'-ビフェニルビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、9,9'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物等。

[0094] [マレイミド化合物]

本発明の硬化性樹脂組成物は、マレイミド化合物を含有しても良い。マレイミド化合物とは分子内に1つ以上マレイミド基を有する化合物である。マレイミド化合物としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン)、ザイロック型マレイミド化合物(アニリックス マレイミド、三井化学ファイン社製)、ビフェニルアラルキル型マレイミド化合物(日本国特開2009-001783号公報の実施例4に記載のマレイミド化合物(M2)を含む樹脂溶液を減圧下溶剤留去することにより固形化したもの)、ビスアミノクミルベンゼン型マレイミド(国際公開第2020/054601号記載のマレイミド化合物)、特許6629692号または国際公開第2020/217679号記載のインダン構造を有するマレイミド化合物、MATERIAL STAGE Vol. 18, No. 12 2019 『～続・エポキシ樹脂CAS番号物語～硬化剤CAS番号備忘録 第31回 ビスマレイミド(1)』やMATERIAL STAGE Vol. 19, No. 2 2019 『～続・エポキシ樹脂CAS番号物語～硬化剤CAS番号備忘録 第32回 ビスマレイミド(2)』に記載されているマレイミド化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用して

もよい。

[0095] [シアネートエステル樹脂]

シアネートエステル樹脂は、フェノール樹脂をハロゲン化シアンと反応させることにより得られるシアネートエステル化合物であり、具体例としては、ジシアナートベンゼン、トリシアナートベンゼン、ジシアナートナフタレン、ジシアナートビフェニル、2、2' -ビス（4 -シアナートフェニル）プロパン、ビス（4 -シアナートフェニル）メタン、ビス（3，5 -ジメチル -4 -シアナートフェニル）メタン、2，2' -ビス（3，5 -ジメチル -4 -シアナートフェニル）プロパン、2，2' -ビス（4 -シアナートフェニル）エタン、2，2' -ビス（4 -シアナートフェニル）ヘキサフロロプロパン、ビス（4 -シアナートフェニル）スルホン、ビス（4 -シアナートフェニル）チオエーテル、フェノールノボラックシアナート、フェノール・ジシクロペンタジエン共縮合物の水酸基をシアネート基に変換したもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

また、日本国特開2005-264154号公報に合成方法が記載されているシアネートエステル化合物は、低吸湿性、難燃性、誘電特性に優れているためシアネートエステル化合物として特に好ましい。

シアネートエステル樹脂は、必要に応じてシアネート基を三量化させてsym-トリアジン環を形成するために、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、鉛アセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート等の触媒を含有させることもできる。

[0096] 触媒は、シアネートエステル樹脂および硬化性樹脂組成物100質量部中、0.0001~0.10質量部、好ましくは0.00015~0.0015質量部使用することが好ましい。

[0097] [ポリブタジエンおよびこの変性物]

ポリブタジエンおよびこの変性物とは、ポリブタジエン、もしくはポリブ

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

ポリブタジエンおよびこの変性物としては、例えば、ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、末端（メタ）アクリレート化ポリブタジエン、カルボン酸末端ポリブタジエン、アミン末端ポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち、誘電特性の観点からポリブタジエンもしくはスチレンブタジエンゴムが好ましい。スチレンブタジエンゴム（SBR）としては例えば、R I C O N - 1 0 0、R I C O N - 1 8 1、R I C O N - 1 8 4（いずれもクレイバレー社製）、1, 2 - S B S（日本曹達社製）などが挙げられ、ポリブタジエンとしては、B - 1 0 0 0、B - 2 0 0 0、B - 3 0 0 0（いずれも日本曹達社製）等が挙げられる。ポリブタジエンおよびスチレンブタジエンゴムの分子量としては重量平均分子量500~10000が好ましく、より好ましくは750~7500、さらに好ましくは1000~5000である。上記範囲の下限以下では揮発量が多く、プリプレグ作成時の固形分調整が困難となり、上記範囲の上限以上では、他の硬化性樹脂との相溶性が悪化する。一般に、ビスマレイミドやポリマレイミドのような酸素や窒素などのヘテロ原子を含む化合物の場合、その極性に起因し、主に炭化水素から構成される化合物もしくは炭化水素のみからなる化合物のような低極性化合物との相溶性の担保が困難である。一方、本発明の化合物は、それ自体が酸素や窒素などのヘテロ原子を積極的に導入した骨格設計ではないことに起因し、低極性かつ低誘電特性を有する材料や、炭化水素のみで構成される化合物との相溶性にも優れる。

[0098] [ポリスチレンおよびこの変性物]

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

ポリスチレンおよびこの変性物としては、例えば、ポリスチレン、スチレ

ン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体（エポクロス RPS-1005、RP-61 いずれも日本触媒社製）、SEP（スチレン-エチレン・プロピレン共重合体：セプトン1020 クラレ社製）、SEPS（スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体：セプトン2002、セプトン2004F、セプトン2005、セプトン2006、セプトン2063、セプトン2104 いずれもクラレ社製）、SEEPS（スチレン-エチレン/エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体：セプトン4003、セプトン4044、セプトン4055、セプトン4077、セプトン4099 いずれもクラレ社製）、SEBS（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン ブロック共重合体：セプトン8004、セプトン8006、セプトン8007L いずれもクラレ社製）、SEEPS-OH（スチレン-エチレン/エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体の末端に水酸基を有する化合物：セプトンHG252 クラレ社製）、SIS（スチレン-イソプレン-スチレン ブロック共重合体：セプトン5125、セプトン5127 いずれもクラレ社製）、水添SIS（水添スチレン-イソプレン-スチレン ブロック共重合体：ハイブラー7125F、ハイブラー7311F いずれもクラレ社製）、SIBS（スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体：SIBSTAR073T、SIBSTAR102T、SIBSTAR103T（いずれもカネカ社製）、セプトンV9827（クラレ社製））等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。ポリスチレンおよびこの変性物は、より高い耐熱性を有し、かつ酸化劣化しにくいいため、不飽和結合を有さないものが好ましい。また、ポリスチレンおよびこの変性物の重量平均分子量は10000以上であれば特に制限はないが、大きすぎるとポリフェニレンエーテル化合物のほか、重量平均分子量50~1000程度の低分子量成分および、重量平均分子量1000~5000程度のオリゴマー成分との相溶性が悪化し、混合および溶剤安定性の担保が困難になることから、10000~300000程度であることが好ましい。

[0099] [ポリエチレンおよびこの変性物]

ポリエチレンおよびこの変性物とは、ポリエチレン、もしくはポリエチレンに由来する構造を分子内に有する化合物である。ポリエチレンおよびこの変性物としては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-スチレン共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体（三井化学社製EBT：K-8370EM、K-9330M等）、エチレン-プロピレン-ビニルノルボルネン共重合体（三井化学社製VNB-EPT：PX-006M、PX-008M、PX-009M等）、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。耐熱性向上の観点から、架橋可能な構造を含有するエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルノルボルネン共重合体を用いることが好ましい。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。ポリエチレンおよびこの変性物の重量平均分子量は10000以上であれば特に制限はないが、大きすぎるとポリフェニレンエーテル化合物のほか、重量平均分子量50～1000程度の低分子量成分および、重量平均分子量1000～5000程度のオリゴマー成分との相溶性が悪化し、混合および溶剤安定性の担保が困難になることから、10000～30000程度であることが好ましい。

[0100] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で調製することにより得られ、130～180℃で30～500秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200℃で2～15時間、後硬化することにより十分な硬化反応が進行し、本発明の硬化物が得られる。また、硬化性樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

[0101] 本発明の硬化性樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えば本発明の化合物を配合した混合物に対し硬化促進剤や重合開始剤の存在下または非存在下、溶剤の存在下または非存在下において加熱することによりプレポリ

マー化する。同様に、アミン化合物、エチレン性不飽和結合を有する化合物、マレイミド化合物、シアネートエステル化合物、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物などの化合物、無機充填剤、及びその他添加剤を追加してプレポリマー化してもよい。各成分の混合またはプレポリマー化は溶剤の非存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを用い、溶剤の存在下では攪拌装置つきの反応釜などを使用する。

[0102] 均一に混合する手法としては50～100℃の範囲内の温度でニーダ、ロール、プラネタリーミキサー等の装置を用いて練りこむように混合し、均一な樹脂組成物とする。得られた樹脂組成物は粉碎後、タブレットマシン等の成型機で円柱のタブレット状に成型、もしくは顆粒状の粉体、もしくは粉状の成型体とする、もしくはこれら組成物を表面支持体の上で溶融し0.05mm～10mmの厚みのシート状に成型し、硬化性樹脂組成物成型体とすることもできる。得られた成型体は0～20℃でべたつきのない成型体となり、-25～0℃で1週間以上保管しても流動性、硬化性をほとんど低下させない。

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

[0103] 本発明の硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単にワニスという。）とすることもできる。本発明の硬化性樹脂組成物を必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させてワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有する硬化性樹脂硬化物を得るこ

ともできる。

[0104] また、本発明の硬化性樹脂組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはBステージにおける柔軟性等を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物は、本発明の硬化性樹脂組成物をワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することができる。

[0105] 本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることもできる。その具体例としては、例えば、Eガラスクロス、Dガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス、球状ガラスクロス、NEガラスクロス、及びTガラスクロス等のガラス繊維、更にガラス以外の無機物の繊維やポリパラフェニレンテレフタリド（ケブラー（登録商標）、デュポン社製）、全芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド及び炭素繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定されない。基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマットなどが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、織布を開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.01～0.4mm程度である。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

[0106] また、上記プリプレグを用いて積層板を製造することもできる。積層板はプリプレグを1枚以上備えるものであれば特に限定されず、他のいかなる層を有していてもよい。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜

適用でき、特に限定されない。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、上記プリプレグ同士を積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、65～300℃が好ましく、120～270℃がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、加圧が大きすぎると積層板の樹脂の固形分調整が難しく品質が安定せず、また、圧力が小さすぎると、気泡や積層間の密着性が悪くなってしまうため2.0～5.0MPaが好ましく、2.5～4.0MPaがより好ましい。本実施形態の積層板は、金属箔からなる層を備えることにより、後述する金属箔張積層板として好適に用いることができる。

上記プリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら硬化性樹脂組成物を加熱硬化させることにより電気電子用積層板（プリント配線板）や、炭素繊維強化材を得ることができる。

[0107] 本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂シートにすることもできる。本発明の硬化性樹脂組成物から樹脂シートを得る方法としては、例えば、支持フィルム（支持体）上に硬化性樹脂組成物を塗布したのち、乾燥させて、支持フィルムの上に樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物を樹脂シートに用いる場合、該フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（70℃～140℃）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう前記各成分を配合することが好ましい。なお、得られる樹脂シートや回路基板（銅張積層板等）においては、相分離などに起因する、局所的に異なる特性値を示すといった現象を生じさせず、任意の部位において、一定の性能を発現させるため、外観均一性が要求される。

[0108] ここで、回路基板のスルーホールの直径は0.1～0.5mm、深さは0

、1～1.2 mmであり、この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールの1/2程度充填されることが望ましい。

[0109] 前記樹脂シートを製造する具体的な方法としては、有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、前記ワニス化した樹脂組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥して、樹脂組成物層（X）を形成する方法が挙げられる。

[0110] ここで用いる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましい。また、不揮発分が全体の30～60質量%となる割合で有機溶剤を使用することが好ましい。

[0111] なお、形成される前記樹脂組成物層（X）の厚さは、前記樹脂組成物層（X）をラミネートする回路基板が有する導体層の厚さ以上とする必要がある。回路基板が有する導体層の厚さは5～70 μmの範囲であるので、前記樹脂組成物層（X）の厚さは10～100 μmの厚みを有するのが好ましい。なお、本発明における前記樹脂組成物層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層（X）の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

[0112] 前記支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定され

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

[0113] 前記支持フィルム（Y）は、回路基板に前記樹脂組成物層（X）をラミネートした後に、あるいは、前記樹脂組成物層（X）を加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。樹脂シートを構成する樹脂組成物層（X）が加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。前記樹脂組成物層（X）が加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離する場合、支持フィルム（Y）には予め離型処理が施される。

[0114] なお、前記のようにして得られた樹脂シートから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物層（X）が保護フィルムで保護されている場合は、保護フィルムを樹脂組成物層（X）から剥離した後、前記樹脂組成物層（X）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前に樹脂シート及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を70～140 $^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、圧着圧力を1～11 kgf/cm^2 （ $9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{N}/\text{m}^2$ ）とすることが好ましく、空気圧を20 mmHg （26.7 hPa ）以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0115] また、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて半導体装置を製造することができる。半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、SOP（スモールアウトラインパッケージ）、TSOP（シンズモールアウトラインパッケージ）、TQFP（シンクワッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

[0116] 本発明の硬化性樹脂組成物およびその硬化物は、広範な分野で用いること

ができる。具体的には、成型材料、接着剤、複合材料、塗料など各種用途に使用できる。本発明記載の硬化性樹脂組成物の硬化物は優れた耐熱性と誘電特性を示すため、半導体素子用封止材、液晶表示素子用封止材、有機EL素子用封止材、積層板（プリント配線板、BGA用基板、ビルドアップ基板など）等の電気・電子部品や炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等の軽量高強度構造材用複合材料、3Dプリンティング等に好適に使用される。

実施例

[0117] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下、特に断わりのない限り、部は質量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0118] 以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

・GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）分析

装置：オンライン脱気ユニット（DGU-20A）、送液ユニット（LC-20AD）、オートサンプラ（SIL-20A）、フォトダイオードアレイ検出器（SPD-M40）、カラムオーブン（CTO-20A）、システムコントローラ（CBM-20A）、いずれも株式会社島津製作所製

カラム：SHODEX GPC KF-601（2本）、KF-602、KF-602.5、KF-603

流速：1.5 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：示差屈折検出器（RID-20A）、株式会社島津製作所製

[0119] [実施例1]

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、アスピレータおよび塩基トラップを設置した。このフラスコに、酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー（AH-AB）としてタフテックM1913（旭化成株式会社製）20部、トルエン180部、アリルアミン塩酸塩（東京化成社製）0.3

4部を加え、発生する塩化水素を塩基トラップで捕集しながら110℃で12時間反応させた。放冷後、得られた反応溶液を1Lのアセトンに滴下することで再沈殿を行った。室温で12時間乾燥させ、目的の化合物(AA)を18.2g(薄黄色固体)として得た。(Mn:69462、Mw:95623)。得られた化合物のGPCチャートを図1に示す。

[0120] [実施例2、3、比較例1、2]

実施例1で得られた化合物(AA)、ポリフェニレンエーテル化合物:SA-9000(SABIC社製)、スチレンブタジエンゴム:Ricon-100(クレイバレー社製)、重合開始剤:ジクミルパーオキサイド(DCP)を表1に示す量用いて、実施例2、3では固形分30重量%のトルエン溶液、比較例1、2では固形分70重量%のトルエン溶液を調製し、塗工厚み200 μ mのアプリケータを用いて鏡面銅箔(T4X:福田金属銅箔社製)にトルエン溶液を塗布した後、イナートオーブン中で220℃で2時間硬化させることで硬化物を得た。評価にあたっては、必要に応じてレーザーカッターを用いて所望のサイズに試験片を切り出して実施した。

[0121] <誘電正接試験>

(株)AET社製の10GHz空洞共振器を用いて、25℃において空洞共振器摂動法にてテストを行った。サンプルサイズは幅1.7mm×長さ100mmとし、厚さは0.3mmで試験を行った。評価結果は表1に示す。

[0122] [表1]

		実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
実施例1で得られた化合物	AA	100	100		
ポリフェニレンエーテル化合物	SA-9000			75	100
スチレンブタジエンゴム	Ricon-100			25	
重合開始剤	DCP		1	1	1
評価結果					
誘電正接		0.00156	0.00181	0.00354	0.00324

・SA-9000:末端メタクリル化ポリフェニレンエーテル(SABIC社製)

- ・ Ricon-100 : スチレンブタジエンゴム (クレイバレー社製)
- ・ DCP : ジクミルパーオキサイド

[0123] 表1の結果より、実施例1で得られた化合物(AA)は、比較例1および2よりも誘電正接が小さく、低誘電特性に優れることが確認された。

本願は、2023年2月3日付で出願された日本国特許出願第2023-15088号に基づく優先権を主張する。

産業上の利用可能性

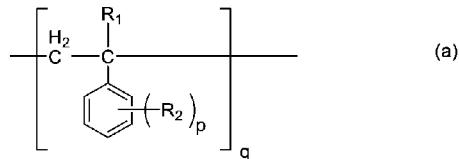
[0124] 本発明の化合物は、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位（A）と共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位（B）とからなるブロック共重合体の水素添加物（H-A B）の酸変性物である酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー（A H-A B）とアリルアミンまたはアリルアミン塩酸塩とを反応して得られる化合物。

[請求項2] 前記スチレン系単量体からなる重合体のブロック単位（A）は下記式（a）で表される構造である、請求項1に記載の化合物。

[化1]

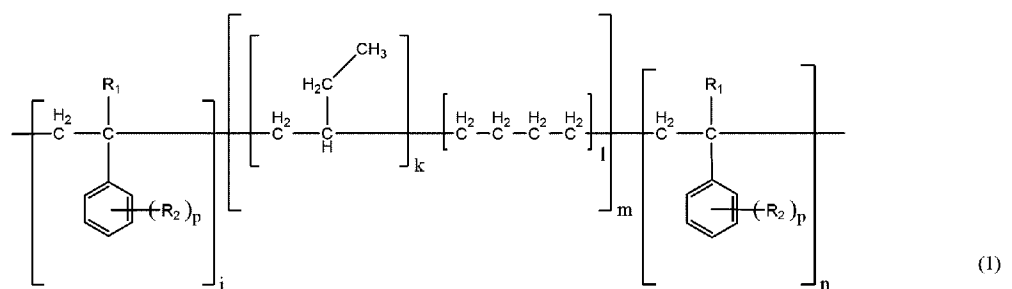


式（1）中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 p は1～5であり、 q は繰り返し数の平均値であり、1～10000の実数を表す。

[請求項3] 前記共役ジエン化合物からなる重合体のブロック単位（B）は1, 3-ブタジエン、イソプレン、ファルネセン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンより選ばれる少なくとも1種以上のジエン化合物を重合させることによって得られる、請求項1に記載の化合物。

[請求項4] 前記ブロック共重合体の水素添加物（H-A B）が下記式（1）で表される化合物である、請求項1に記載の化合物。

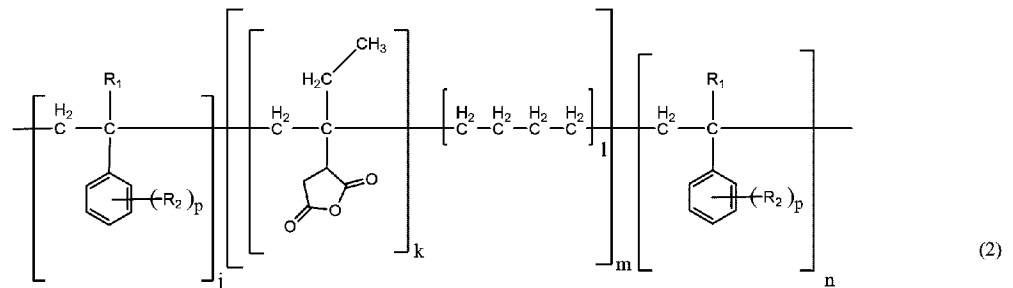
[化2]



式(1)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 p は1~5であり、 j 、 k 、 l 、 m 、 n は繰り返し数の平均値であり、1~10000の実数を表す。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。

[請求項5] 前記酸変性水添熱可塑性スチレン系エラストマー(AH-AB)が下記式(2)で表される化合物である、請求項1に記載の化合物。

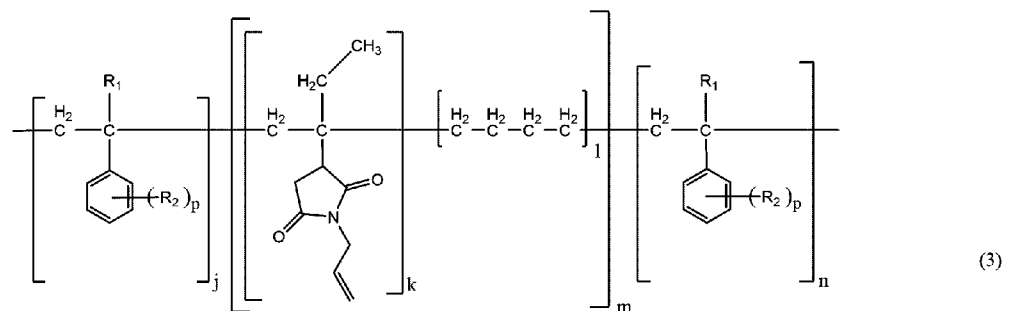
[化3]



式(2)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 p は1~5であり、 j 、 k 、 l 、 m 、 n は繰り返し数の平均値であり、1~10000の実数を表す。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。

[請求項6] 下記式(3)で表される化合物。

[化4]



式(3)中、 R_1 および R_2 はそれぞれ水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 p は1~5であり、 j 、 k 、 l 、 m 、 n は繰り返し数の平均値であり、1~10000の実数を表す。 k と l 、または j と m と n で括られた各繰り返し単位の順序は限定されず、結合様式は、交互、ブロック、ランダムのもいずれであってもよい。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

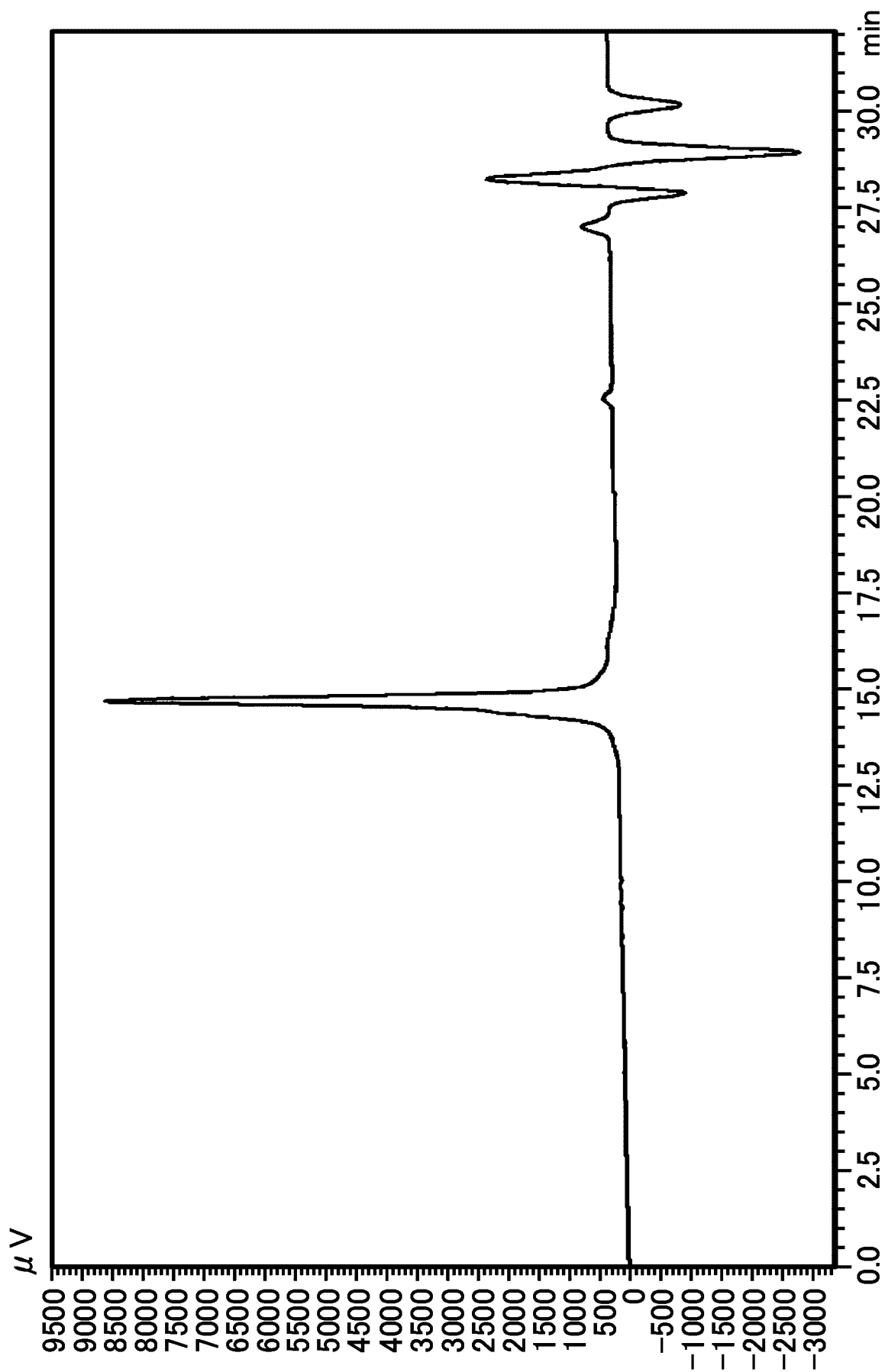
[請求項8] さらに、重合開始剤を含有する請求項7に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] さらに、マレイミド化合物、ポリフェニレンエーテル化合物、エチレン性不飽和結合を有する化合物、シアネートエステル樹脂、ポリブタジエンおよびこの変性物、ポリスチレンおよびこの変性物、ポリエチレンおよびこの変性物、のうちから選ばれる少なくとも1種以上を含有する請求項7または8に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1から6のいずれか一項に記載の化合物の硬化物。

[請求項11] 請求項7から9のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[圖1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/002335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 8/32</i> (2006.01)i; <i>C08F 297/04</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/3415</i> (2006.01)i; <i>C08L 15/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 25/10</i> (2006.01)i; <i>C08L 53/02</i> (2006.01)i FI: C08F8/32; C08F297/04; C08K5/3415; C08L15/00; C08L25/10; C08L53/02		
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) C08F8/32; C08F297/04; C08K5/3415; C08L15/00; C08L25/10; C08L53/02		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5026494 A (BASF) 25 June 1991 (1991-06-25) entire text	1-11
A	JP 63-150304 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO., LTD.) 23 June 1988 (1988-06-23) entire text	1-11
A	JP 3-221513 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO., LTD.) 30 September 1991 (1991-09-30) entire text	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 26 February 2024		Date of mailing of the international search report 12 March 2024
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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/002335

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	5026494	A	25 June 1991	EP 391297 A1 DE 3910943 A1 CA 2013846 A1	

JP	63-150304	A	23 June 1988	(Family: none)	

JP	3-221513	A	30 September 1991	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/32(2006.01)i; C08F 297/04(2006.01)i; C08K 5/3415(2006.01)i; C08L 15/00(2006.01)i; C08L 25/10(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i FI: C08F8/32; C08F297/04; C08K5/3415; C08L15/00; C08L25/10; C08L53/02</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/32; C08F297/04; C08K5/3415; C08L15/00; C08L25/10; C08L53/02</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年									
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	US 5026494 A (BASF) 25.06.1991 (1991 - 06 - 25) 全文	1-11								
A	JP 63-150304 A (三菱油化株式会社) 23.06.1988 (1988 - 06 - 23) 全文	1-11								
A	JP 3-221513 A (三菱油化株式会社) 30.09.1991 (1991 - 09 - 30) 全文	1-11								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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</p>										
<p>国際調査を完了した日 26.02.2024</p>		<p>国際調査報告の発送日 12.03.2024</p>								
<p>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</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>								

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/JP2024/002335

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 5026494 A	25.06.1991	EP 391297 A1 DE 3910943 A1 CA 2013846 A1	
JP 63-150304 A	23.06.1988	(ファミリーなし)	
JP 3-221513 A	30.09.1991	(ファミリーなし)	