

(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9月14日(14.09.2023)



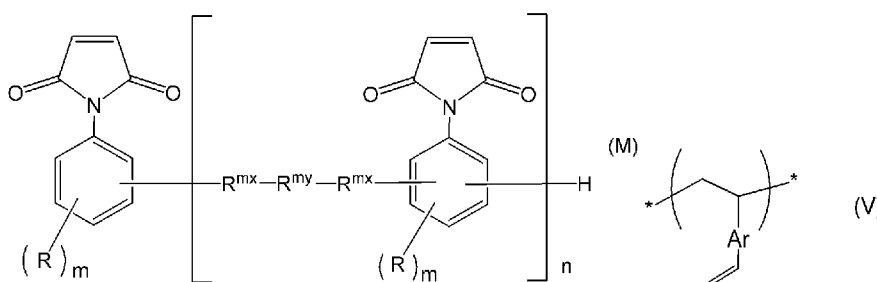
(10) 国際公開番号

WO 2023/171553 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 299/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/007985
- (22) 国際出願日: 2023年3月3日(03.03.2023)
- (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 2022-038645 2022年3月11日(11.03.2022) 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: 橋口 和弘(HASHIGUCHI Kazuhiro); 〒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). 長谷部 恵一(HASEBE Keiichi); 〒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). 平野 俊介(HIRANO Shunsuke); 〒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). 小林 宇志(KOBAYASHI Takashi); 〒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). 中島 祐司(NAKASHIMA Yuji); 〒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: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル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, 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, 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,

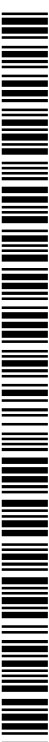
(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, PREPREG, METAL-FOIL-CLAD LAMINATE, RESIN COMPOSITE SHEET, PRINTED CIRCUIT BOARD, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

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



(57) Abstract: Provided are: a resin composition having a low coefficient of thermal expansion (CTE) while maintaining excellent low dielectric properties (Dk and/or Df); a cured product; a prepreg; a metal foil-clad laminate; a resin composite sheet; a printed circuit board; and a semiconductor device. The resin composition comprises a compound (M) represented by formula (M) and a polymer (V) having a constituent unit represented by formula (V). In formula (V), Ar represents an aromatic hydrocarbon linking group.

(57) 要約: 優れた低誘電特性(Dkおよび/またはDf)を維持しつつ、熱膨張係数(CTE)が低い樹脂組成物、ならびに、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置の提供。前記樹脂組成物は、式(M)で表される化合物(M)と、式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)とを、含む樹脂組成物。式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。



WO 2023/171553 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置に関する。

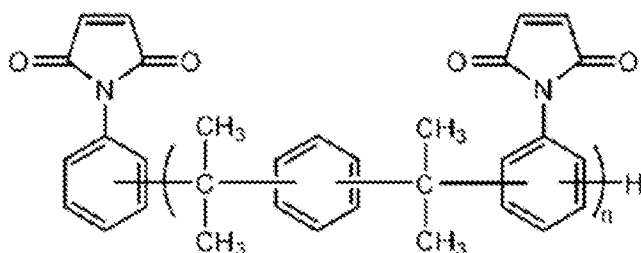
背景技術

[0002] 近年、携帯端末をはじめ、電子機器や通信機器等に用いられる半導体素子の高集積化および微細化が加速している。これに伴い、半導体素子の高密度実装を可能とする技術が求められており、その重要な位置をしめるプリント配線板についても改良が求められている。

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

[0003] また、特許文献1には、電子材料用途に適したマレイミド樹脂として、下記に示されるマレイミド樹脂が開示されている。さらに、特許文献1には、エポキシ樹脂等とブレンドした硬化性樹脂組成物が誘電特性に優れることが示されている。また、特許文献2にも下記化合物について記載がある。

[化1]



先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開第2020/054601号
特許文献2：国際公開第2021/182360号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上述の通り、電子機器等の用途は多様化し拡大をつづけており、プリプレグ等を構成する樹脂材料についても、新たな材質のものが求められている。特に、優れた低誘電特性（ Dk および/または Df ）を維持しつつ、熱膨張係数（ CTE ）が低い樹脂組成物について、さらなる材料開発が求められている。

本発明は、上記課題を解決することを目的とするものであって、優れた低誘電特性（ Dk および/または Df ）を維持しつつ、熱膨張係数（ CTE ）が低い樹脂組成物、ならびに、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置を提供することを目的とする。

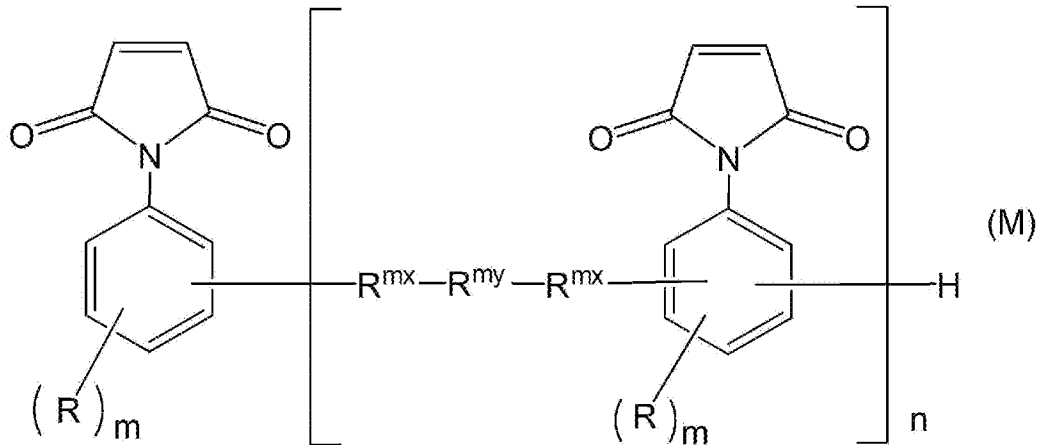
課題を解決するための手段

- [0006] 上記課題のもと、本発明者が検討を行った結果、所定のマレイミド化合物と所定の多官能ビニル芳香族重合体を併用することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記手段により、上記課題は解決された。

<1>式（M）で表される化合物（M）と、
式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）とを、含む樹脂組成物。

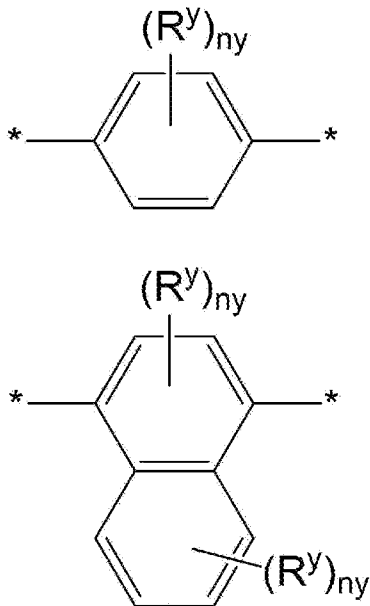
[化2]



(式 (M) 中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R^{mx} は、それぞれ独立に、メチレン基、エチリデン基、または、2, 2-プロピリデン基であり、 R^{my} は、下記群 (A) から選択される基である。mは、0～3の整数を表し、nは、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

(群 (A))

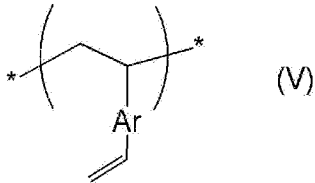
[化3]



(群 (A) において、 R^y は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、または、置換基を有してもよいフェニル基で

あり、 $n y$ は、それぞれ独立に0～3の整数であり、*は、 $R^{m \times}$ との結合位置である。)

[化4]



(式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。*は、結合位置を表す。)

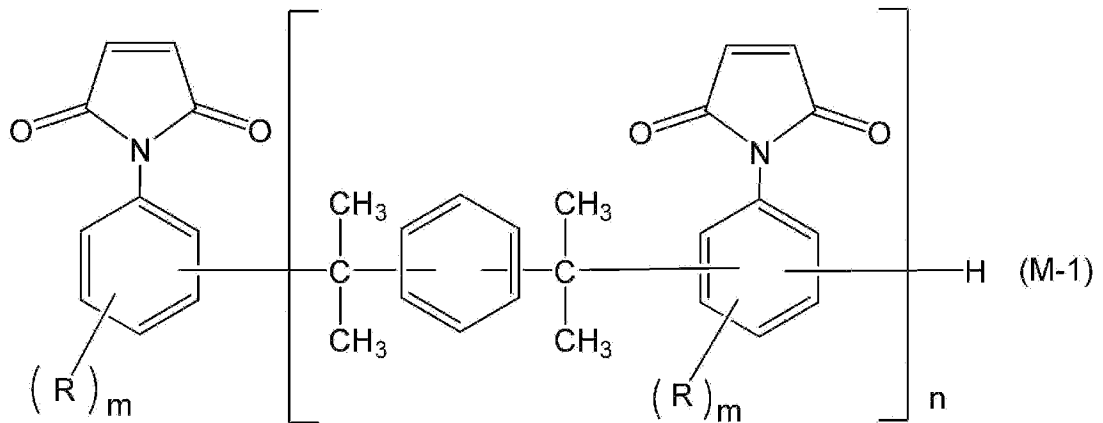
<2>前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記式(M)で表される化合物(M)の含有量が1～90質量部である、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量が1～90質量部である、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

<4>前記式(M)で表される化合物(M)において、 n が、 $1.05 \leq n \leq 20.00$ である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5>前記式(M)で表される化合物(M)が、式(M-1)で表される化合物を含む、<1>～<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[化5]

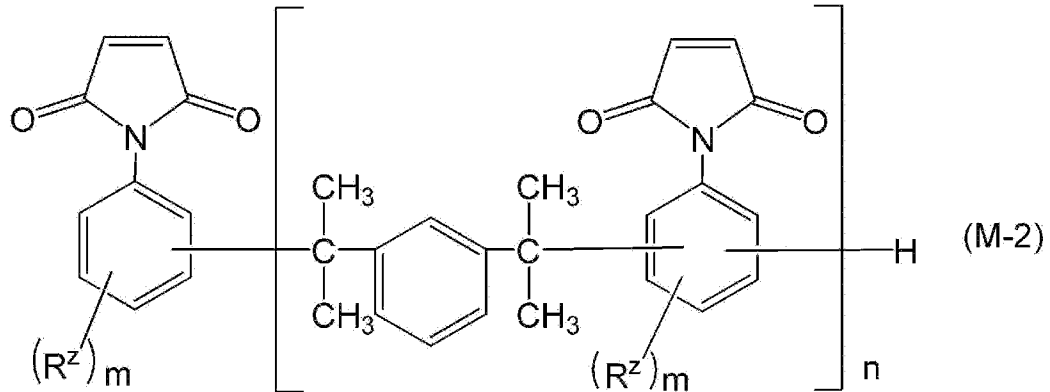


(式(M-1)中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていて

もよい炭素数 1～10 の炭化水素基を表す。m は、0～3 の整数を表し、n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。）

<6>前記式 (M) で表される化合物 (M) が、式 (M-2) で表される化合物を含む、<1>～<4>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

[化6]



(式 (M-2) 中、 R^z は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 の炭化水素基を表す。m は 0～3 の整数を表し、n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

<7>前記式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の重量平均分子量が、3,000～130,000 である、<1>～<6>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<8>前記式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の重量平均分子量が、10,000～130,000 である、<1>～<6>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<9>さらに、前記式 (M) で表される化合物 (M) 以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキサタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、(メタ)アリル基を含む化合物、および、炭素-炭素不飽和二重結合を 2 以上含むポリフェニレンエーテル化合物からなる群より選択される 1 種以上の他の熱硬化性化合物 (C) を含む、<1>～<8>のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

<10>前記樹脂組成物に含まれる樹脂固形分を 100 質量部としたとき、

前記他の熱硬化性化合物（C）の含有量が1～70質量部である、＜9＞に記載の樹脂組成物。

＜11＞さらに、分子量が1000未満であり、かつ、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を分子内に1つ含む低分子ビニル化合物を含む、＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

＜12＞前記分子量が1000未満であり、かつ、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を分子内に1つ含む低分子ビニル化合物が、（メタ）アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、飽和脂肪酸ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、および、エチレン性不飽和カルボン酸アミドからなる群より選択される少なくとも1種を含む、＜11＞に記載の樹脂組成物。

＜13＞さらに、充填材（D）を含む、＜1＞～＜12＞のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

＜14＞前記樹脂組成物における、前記充填材（D）の含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、10～1600質量部である、＜13＞に記載の樹脂組成物。

＜15＞さらに、熱可塑性エラストマーを含む、＜1＞～＜14＞のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

＜16＞前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記式（M）で表される化合物（M）の含有量が1～90質量部であり、

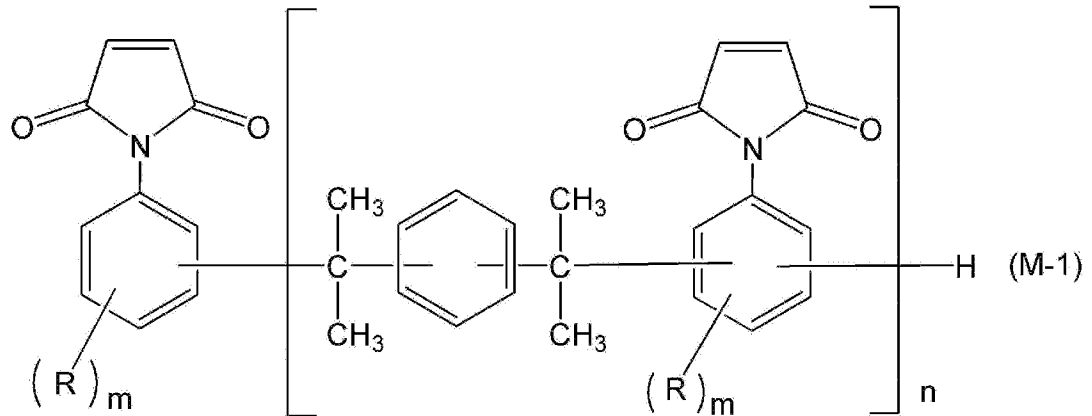
前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の含有量が1～90質量部であり、前記式（M）で表される化合物（M）において、 n が、 $1.05 \leq n \leq 20.00$ であり、

前記式（M）で表される化合物（M）が、式（M-1）で表される化合物を含み、

前記式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の重量平均分子量が

、3,000~130,000であり、
さらに、熱可塑性エラストマーを含む、<1>~<15>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

[化7]



(式(M-1)中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を表す。mは、0~3の整数を表し、nは、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

<17>前記式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の重量平均分子量が、10,000~130,000である、<1>~<16>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<18><1>~<17>のいずれか1つに記載の樹脂組成物の硬化物。

<19>基材と、<1>~<17>のいずれか1つに記載の樹脂組成物とから形成された、プリプレグ。

<20><19>に記載のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

<21>支持体と、前記支持体の表面に配置された<1>~<17>のいずれか1つに記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂複合シート。

<22>絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、<1>~<17>のいずれか1つに記載の樹脂組成物から形成された層および<19>に記載のプリプレグから形成さ

れた層の少なくとも一方を含む、プリント配線板。

< 2 3 > < 2 2 > に記載のプリント配線板を含む半導体装置。

発明の効果

[0007] 本発明により、優れた低誘電特性（D k および / または D f）を維持しつつ、熱膨張係数（C T E）が低い樹脂組成物、ならびに、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置を提供可能になった。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

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

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

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

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

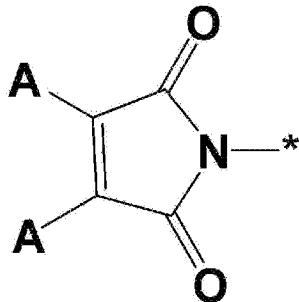
本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表す。「（メタ）アリル」は、アリルおよびメタアリルの双方、またはいずれかを表す。

本明細書で示す規格が年度によって、測定方法等が異なる場合、特に述べ

ない限り、2022年1月1日時点における規格に基づくものとする。

[0009] 本明細書において、マレイミド基とは、下記で表される基をいう。

[化8]



(式中、Aは、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。*は他の部位との結合位置である。)

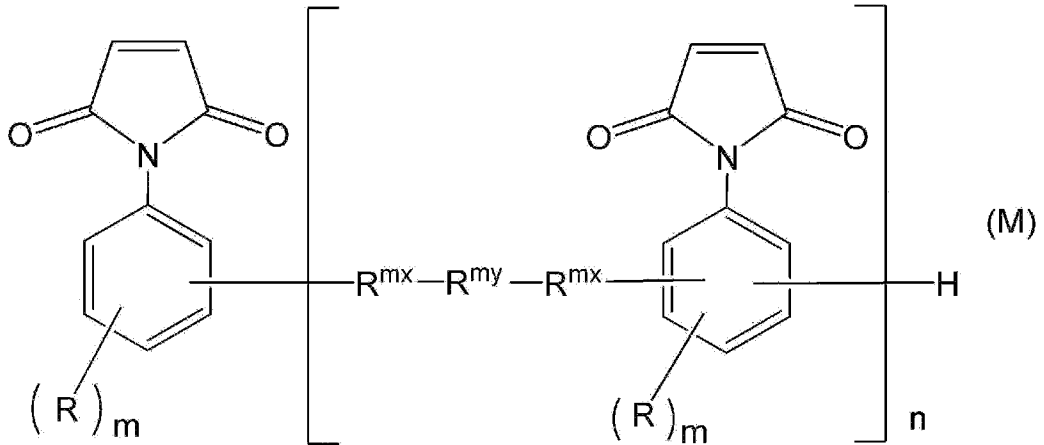
Aは、好適に硬化する点から、両方ともに水素原子であることが好ましい。

アルキル基の炭素数としては、好適に硬化する点から、1～3であることが好ましい。

[0010] 本明細書において、樹脂固形分とは、充填材および溶剤を除く成分をいい、式(M)で表される化合物(M)、式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)、ならびに、必要に応じて配合される他の熱硬化性化合物(C)、およびその他の樹脂添加剤成分(難燃剤等の添加剤等)を含む趣旨である。

[0011] 本実施形態の樹脂組成物は、式(M)で表される化合物(M)と、式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)とを含むことを特徴とする。

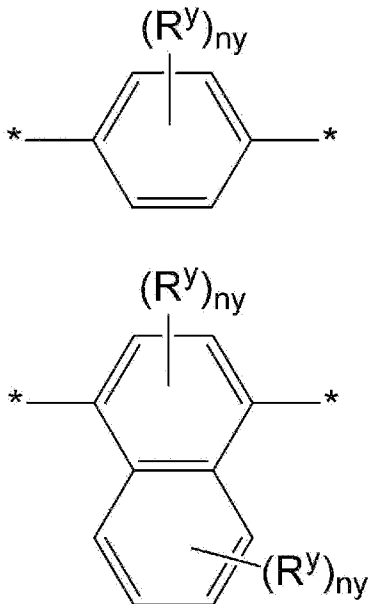
[化9]



(式 (M) 中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表し、R^{m_x}は、それぞれ独立に、メチレン基、エチリデン基、または、2, 2-プロピリデン基であり、R^{m_y}は、下記群 (A) から選択される基である。mは、0～3の整数を表し、nは、繰返し数の平均値であり、1.00 ≤ n ≤ 20.00を表す。)

(群 (A))

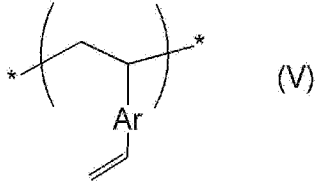
[化10]



(群 (A) において、R^yは、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、または、置換基を有してもよいフェニル基で

あり、 n_y は、それぞれ独立に0～3の整数であり、*は、 $R^{m \times}$ との結合位置である。）

[化11]



(式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。*は、結合位置を表す。)

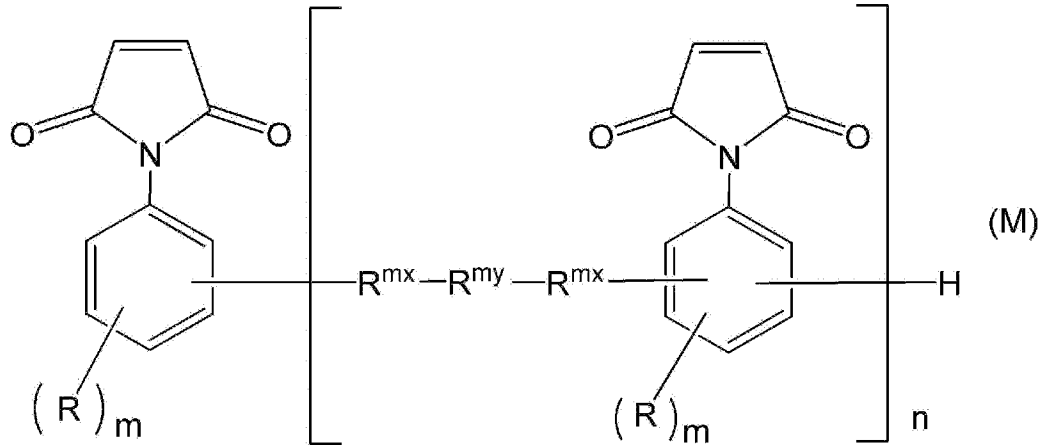
[0012] このような構成とすることにより、優れた低誘電特性(Dkおよび/またはDf)を維持しつつ、熱膨張係数(CTE)が低い樹脂組成物が得られる。

式(M)で表される化合物(M)において、 $R^{m \times}$ が、メチレン基、エチリデン基、または、2,2-プロピリデン基であり、かつ、2つの $R^{m \times}$ が1つのベンゼン環に結合していることにより、コンパクトな構造となるため、架橋反応が進行しても、剛直になりにくく、他の樹脂成分と相溶しやすくなると推測される。特に、式(M)で表される化合物(M)と式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)とを組み合わせることで、強固なネットワークを有する樹脂硬化物が形成され、低誘電特性(低誘電率、低誘電正接(特に低誘電正接))、低熱膨張係数(低CTE)が達成されると推測される。

[0013] <式(M)で表される化合物(M)>

本実施形態の樹脂組成物は、式(M)で表される化合物(M)を含む。式(M)で表される化合物(M)を含むことにより、得られる樹脂組成物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)を効果的に達成することができる。

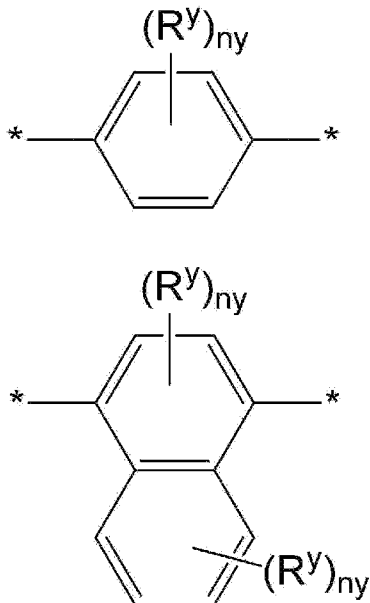
[化12]



(式 (M) 中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R^{mx} は、それぞれ独立に、メチレン基、エチリデン基、または、2, 2-プロピリデン基であり、 R^{my} は、下記群 (A) から選択される基である。mは、0～3の整数を表し、nは、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

(群 (A))

[化13]



(群 (A) において、 R^y は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、または、置換基を有してもよいフェニル基で

あり、 n_y は、それぞれ独立に0～3の整数であり、*は、 $R^{m \times}$ との結合位置である。）

[0014] 式 (M) 中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表し、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、または、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であることが好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基（好ましくはイソプロピル基）、ブチル基（好ましくは、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基）、およびフェニル基からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。前記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、または、ヨウ素原子であることが好ましく、フッ素原子、または、塩素原子であることがより好ましい。本実施形態において、Rはハロゲン原子で置換されていない炭素数1～10の炭化水素基であることが好ましい。

[0015] 式 (M) 中、 m は、0～3の整数を表し、0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、0であることがさらに好ましい。

[0016] 式 (M) 中、 $R^{m \times}$ は、それぞれ独立に、メチレン基、エチリデン基、または、2, 2-プロピリデン基である。 $R^{m \times}$ として、メチレン基、エチリデン基、または、2, 2-プロピリデン基を用いることにより、芳香環と比較して、低誘電特性 (D_k および / または D_f) を有し、かつ柔軟な構造であるため、架橋反応が進行しても、剛直になりにくく、他の樹脂成分と相溶しやすくなると推測される。 $R^{m \times}$ は、それぞれ独立に、エチリデン基、または、2, 2-プロピリデン基であることが好ましく、2, 2-プロピリデン基であることがより好ましい。

[0017] 式 (M) 中、 $R^{m \times}$ は、群 (A) から選択される基である。このように、1つのベンゼン環を介して隣接する2つの $R^{m \times}$ と結合する構造であることにより、必要以上に剛直な構造にならず、他の樹脂成分と相溶しやすくなる。

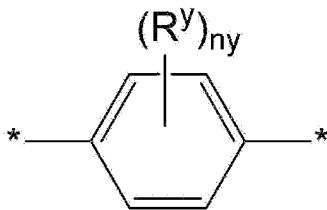
[0018] 群 (A) において、 R^y は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、

炭素数 1～4 のアルコキシ基、または、置換基を有してもよいフェニル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、およびフェニル基からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

n_y は、それぞれ独立に 0～3 の整数であり、0～2 の整数であることが好ましく、0 または 1 であることがより好ましく、0 であることがさらに好ましい。

[0019] 本実施形態においては、群 (A) 中、

[化14]



が好ましい。

[0020] また、式 (M) 中、 n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。

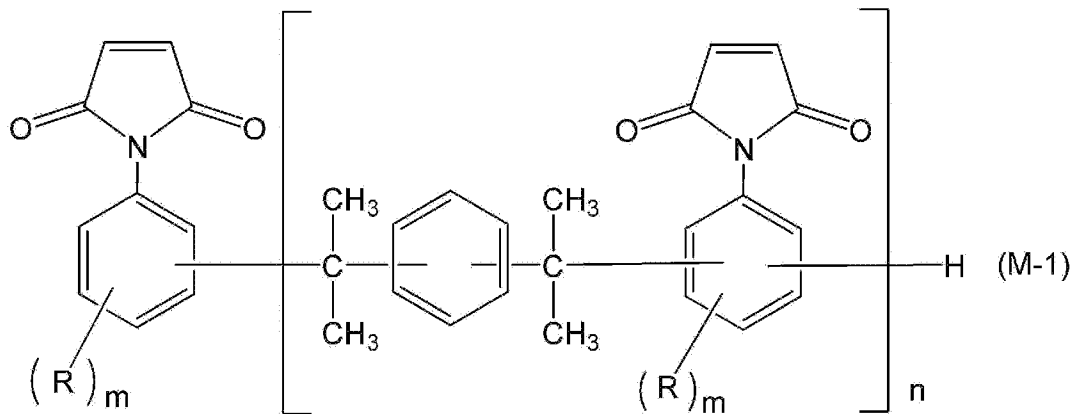
n は、1.05 以上 ($1.05 \leq n$) であることが好ましく、1.10 以上 ($1.10 \leq n$) であることがより好ましく、1.20 以上 ($1.20 \leq n$) であることがさらに好ましく、1.25 以上 ($1.25 \leq n$) であることが一層好ましく、1.30 以上 ($1.30 \leq n$) であることがより一層好ましく、1.50 以上 ($1.50 \leq n$) であることがさらに一層好ましい。前記下限値以上であることにより、式 (M) で表される化合物 (M) の低誘電特性 (D_k および / または D_f) が向上する傾向にあり、これを用いる樹脂組成物ないし得られる硬化物の低誘電特性 (D_k および / または D_f) も向上する傾向にある。特に、 $1.00 \leq n$ とすることにより、式 (M) で表される化合物 (M) の結晶性が低下するため、溶剤溶解性が向上する傾向にある。また、 n は、10.00 以下 ($n \leq 10.00$) であることが好ましく、5.00 以下 ($n \leq 5.00$) であることがより好ましく、3.00 以

下 ($n \leq 3.00$) であることがさらに好ましく、 2.75 以下 ($n \leq 2.75$) であることが一層好ましく、 2.50 以下 ($n \leq 2.50$) であることがより一層好ましい。前記上限値以下であることにより、式 (M) で表される化合物 (M) を含む樹脂組成物の粘度が低下し、含侵性が良好となり、成形性に優れる傾向にある。

n の値は、例えば、式 (M) で表される化合物 (M) のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC、検出器: RI) の測定により求められた数平均分子量、あるいは分離したピークの各々の面積比から算出することができる。

[0021] 本実施形態において、式 (M) で表される化合物 (M) は、式 (M-1) で表される化合物を含むことが好ましい。

[化15]

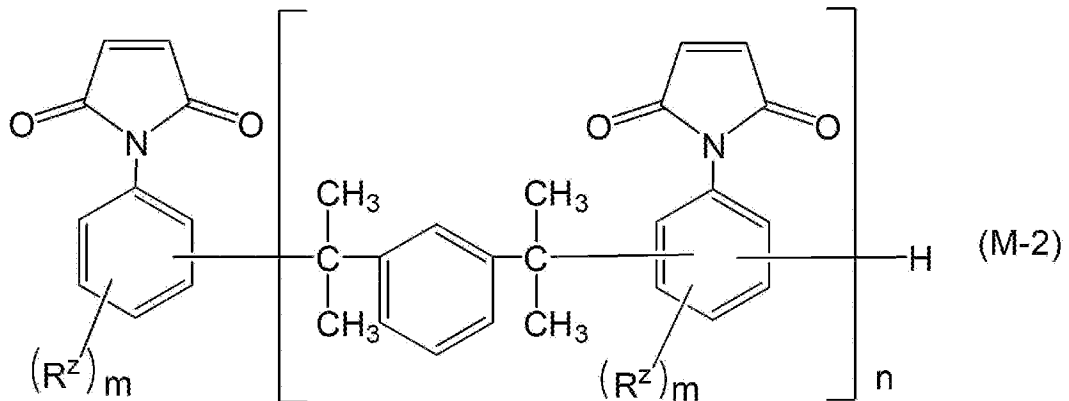


(式 (M-1) 中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を表す。mは、0~3の整数を表し、nは、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

[0022] 式 (M-1) 中、R、m、およびnは、それぞれ、式 (M) におけるR、m、およびnと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0023] 本実施形態においては、式 (M) で表される化合物 (M) は、式 (M-2) で表される化合物を含むことがより好ましい。

[化16]



(式 (M-2) 中、 R^z は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 m は 0 ~ 3 の整数を表し、 n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

[0024] 式 (M-2) 中、 m および n は、それぞれ、式 (M) における m および n と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^z は、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、または、フェニル基であることが好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基 (好ましくはイソプロピル基)、ブチル基 (好ましくは、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基)、およびフェニル基からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

[0025] 本実施形態においては、式 (M) で表される化合物 (M) (好ましくは、式 (M) で表される化合物 (M) に含まれる $n = 1$ 体において) が、2 つある末端のマレイミド基と前記マレイミド基に最も近い $R^{m \times}$ (好ましくは 2, 2-プロピリデン基) とが、いずれも、ベンゼン環に対してパラ位となるように位置している化合物 (M-A) と、2 つある末端のマレイミド基の一方と前記マレイミド基に最も近い $R^{m \times}$ (好ましくは 2, 2-プロピリデン基) が、ベンゼン環に対し、メタ位またはオルト位となるように位置し、他方のマレイミド基と、前記マレイミド基に最も近い $R^{m \times}$ (好ましくは 2, 2-プロピリデン基) が、ベンゼン環に対してパラ位となるように位置している化

合物 (M-B) と、2つある末端のマレイミド基と前記マレイミド基に最も近い $R^{m \times}$ (好ましくは2, 2-プロピリデン基) とが、いずれも、ベンゼン環に対してメタ位またはオルト位となるように位置している化合物 (M-C) とを含むことが好ましい。このように、化合物 (M-A) と、分子内におけるフェニレンマレイミド基部分の回転の自由度が高い、化合物 (M-B) および化合物 (M-C) とが混合する構成とすることにより、硬化反応の際における樹脂組成物中の架橋反応点の分布の自由度が高くなり、より強固なネットワークを有する樹脂硬化物が形成される傾向にある。結果として、得られる硬化物の耐熱性 (例えば、ガラス転移温度) や低熱膨張性がより向上する傾向にある。

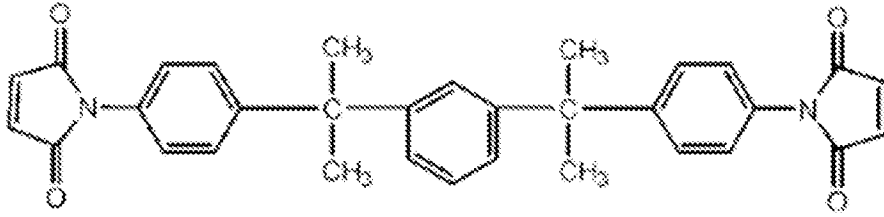
上記化合物 (M-B) および化合物 (M-C) において、末端のマレイミド基と $R^{m \times}$ (好ましくは2, 2-プロピリデン基) とが、ベンゼン環に対し、オルト位となるように位置している化合物であることが好ましい。

[0026] 本実施形態においては、HPLC分析において、式 (M) で表される化合物 (M) のうち、化合物 (M-A) の割合は、90面積%以下であることが好ましく、80面積%以下であることがより好ましく、70面積%以下であることがさらに好ましく、50面積%以下、30面積%以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、結晶性が低下するため、溶剤溶解性が向上する傾向にある。また、化合物 (M-A) の割合は、0面積%であってもよいが、2面積%以上であることがより好ましく、5面積%以上であることがさらに好ましく、10面積%以上であってもよい。化合物 (M-A) の割合を2面積%以上とすることにより、反応性の低下を効果的に抑制できる傾向にある。

上記化合物 (M-A) の割合は、式 (M) において、 $1.00 \leq n \leq 5.00$ であるときに上記範囲を満たすことが好ましく、 $1.00 \leq n \leq 3.00$ であるときに上記範囲を満たすことがより好ましく、 $n=1$ の時に上記範囲を満たすことがさらに好ましい。また、化合物 (M-A) が下記化合物を主成分として (例えば、式 (M) で表される化合物 (M) の2面積%以上の

割合で) 含むときに、上記範囲を満たすことが好ましい。

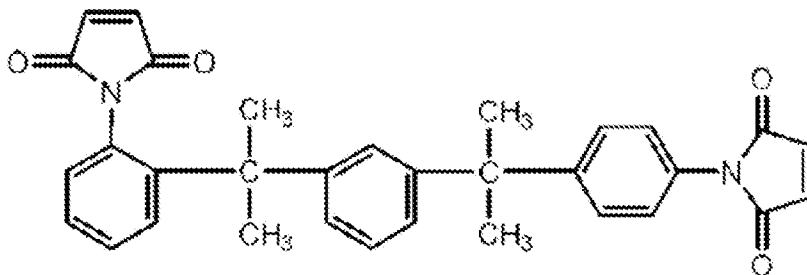
[化17]



[0027] 本実施形態においては、HPLC分析において、式(M)で表される化合物(M)のうち、化合物(M-B)の割合は、60面積%未満であることが好ましく、55面積%未満であることが好ましい。前記上限値以下とすることにより、式(M)で表される化合物(M)の製造コストや産業廃棄物の減少を図ることができる傾向にある。また、化合物(M-B)の割合は、30面積%以上であることが好ましく、35面積%以上であることがより好ましく、40面積%以上であることがさらに好ましい。非対称構造を有する化合物(M-B)の割合が30面積%以上であることにより溶剤溶解性が向上するほか、得られる硬化物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)が向上する傾向にある。

上記、化合物(M-B)の割合は、式(M)において、 $1.00 \leq n \leq 5.00$ であるときに上記範囲を満たすことが好ましく、 $1.00 \leq n \leq 3.00$ であるときに上記範囲を満たすことがより好ましい。また、化合物(M-B)が下記化合物を主成分として(例えば、式(M)で表される化合物(M)の30質量%以上の割合で)含むときに上記範囲を満たすことが好ましい。

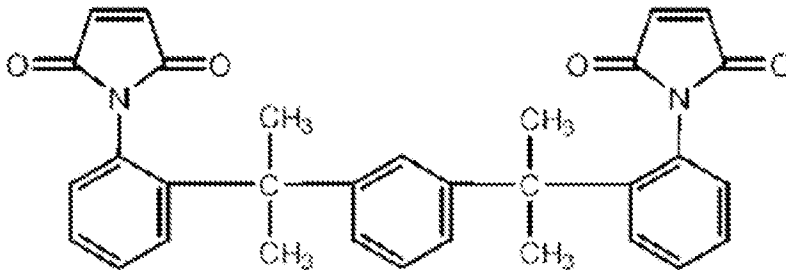
[化18]



[0028] 本実施形態においては、HPLC分析において、式(M)で表される化合物(M)のうち、化合物(M-C)の割合は、60面積%未満であることが好ましく、50面積%未満であることが好ましい。また、化合物(M-C)の割合は、15面積%以上であることが好ましく、25面積%以上であることがより好ましい。化合物(M-C)の割合が、15面積%以上であることで低誘電特性(Dkおよび/またはDf)により優れ、60面積%未満であることで硬化性や密着性が良好となり、基板等の作製時の不具合を効果的に抑制できる。

上記、化合物(M-C)の割合は、式(M)において、 $1.00 \leq n \leq 5.00$ であるときに上記範囲を満たすことが好ましく、 $1.00 \leq n \leq 3.00$ であるときに上記範囲を満たすことがより好ましい。また、化合物(M-C)が下記化合物を主成分として(例えば、式(M)で表される化合物の15質量%以上の割合で)含むときに上記範囲を満たすことが好ましい。

[化19]



[0029] また、結晶性の問題、および電気特性悪化の問題においては、化合物(M-A)の影響が大きいことから、式(M)で表される化合物(M)中の化合物(M-B)と化合物(M-C)の合計比率は、化合物(M-A)、化合物(M-B)、および化合物(M-C)の合計量に対して、50面積%以上であることが好ましく、60面積%以上であることがさらに好ましく、70面積%以上であることが特に好ましい。上限は、例えば、100面積%以下、さらには、99面積%以下であってもよい。

特に、式(M)において、 $1.00 \leq n \leq 5.00$ であるときに上記範囲を満たすことが好ましく、 $1.00 \leq n \leq 3.00$ であるときに上記範囲を

満たすことがより好ましい。

[0030] 式 (M) で表される化合物 (M) の J I S K-7234 に準じた方法で測定した軟化点は、50℃以上であることが好ましく、より好ましくは80℃以上であり、さらに好ましくは90℃以上であり、特に好ましくは95℃以上である。軟化点は150℃以下であることが好ましく、より好ましくは140℃以下であり、さらに好ましくは130℃以下であり、一層好ましくは120℃以下であり、110℃以下、100℃以下であってもよい。

[0031] 式 (M) で表される化合物 (M) の酸価は、30mg KOH/g 以下であることが好ましく、1~15mg KOH/g であることがさらに好ましい。酸価が高いとマレイミド化されていない分子が多く、カルボン酸を有する構造が過剰となってしまうことから、電気特性や耐水性に影響を及ぼす。

[0032] 式 (M) で表される化合物 (M) の重量平均分子量 (Mw) は、500以上であることが好ましく、さらには、600以上、700以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性 (Dk および/または Df) および低吸水性がより向上する傾向にある。式 (M) で表される化合物 (M) の重量平均分子量 (Mw) の上限は、10000以下であることが好ましく、9000以下であることがより好ましく、7000以下であることがさらに好ましく、5000以下であることが一層好ましく、3000以下であることがより一層好ましく、1000以下であることがさらに一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0033] 式 (M) で表される化合物 (M) の合成方法は、国際公開第2020-054601号の記載および国際公開第2021-182360号の記載を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。これらの公報に記載の方法で、式 (M) で表される化合物を合成すると、式 (M) で表される化合物 (M) は化合物 (M-A) と化合物 (M-B) と化合物 (M-C) の混合物として得られる。

また、式 (M) で表される化合物 (M) としては、市販品を用いてもよく

、例えば、日本化薬社製、MIR-5000（式（M-2）において、 $m=0$ の化合物）が挙げられる。MIR-5000も上記公報に記載の方法によって合成できる。

[0034] 本実施形態の樹脂組成物は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、式（M）で表される化合物（M）の含有量が1～90質量部であることが好ましい。

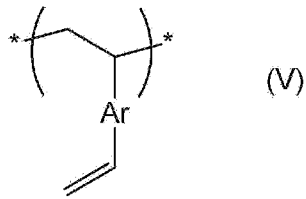
式（M）で表される化合物（M）の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、15質量部以上であることが一層好ましく、20質量部以上であってもよく、25質量部以上であってもよい。式（M）で表される化合物（M）の含有量が前記下限値以上であることにより、得られる硬化物の低誘電特性（ D_k および/または D_f ）が向上する傾向にある。また、式（M）で表される化合物（M）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、80質量部以下であることがより好ましく、70質量部以下であることがさらに好ましく、60質量部以下であることが一層好ましく、50質量部以下、40質量部以下であってもよい。式（M）で表される化合物（M）の含有量が前記上限値以下であることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、式（M）で表される化合物（M）を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0035] <式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）>

本実施形態の樹脂組成物は、式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）を含む。式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）を含むことにより、低誘電特性（低誘電率、低誘電正接）に優れた樹脂組成物が得られる。特に、式（M）で表される化合物（M）と組み合わせて用いることにより、強固なネットワークを有する樹脂硬化物が形成されるため、低誘電特性に優れつつ、低熱膨張係数（低CTE）にも優れると推測される。

[化20]



(式 (V) 中、A r は芳香族炭化水素連結基を表す。* は、結合位置を表す。)

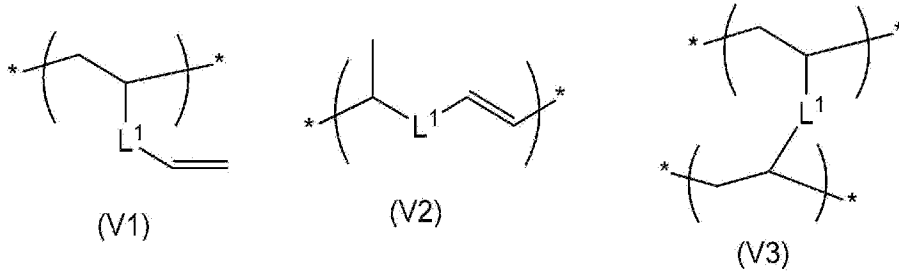
芳香族炭化水素連結基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であってもよいし、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素と他の連結基の組み合わせからなる基であってもよい。芳香族炭化水素連結基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であることが好ましい。なお、芳香族炭化水素が有していてもよい置換基は、置換基 Z (例えば、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等) が挙げられる。また、上記芳香族炭化水素は、置換基を有さない方が好まし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

芳香族炭化水素連結基は、通常、2 価の連結基である。

[0036] 芳香族炭化水素連結基は、具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ピフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基 Z が例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

[0037] 式 (V) で表される構成単位は、下記式 (V 1) で表される構成単位、下記式 (V 2) で表される構成単位、および、下記式 (V 3) で表される構成単位の少なくとも 1 つを含むことがより好ましい。なお、下記式中の * は結合位置を表す。また、以下、式 (V 1) ～ (V 3) で表される構成単位をまとめて、「構成単位 (a)」ということがある。

[0038] [化21]



式(V1)～(V3)中、L¹は芳香族炭化水素連結基(炭素数6～22が好ましく、6～18がより好ましく、6～10がさらに好ましい)である。具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基Zが例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

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

[0039] 式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)は、上述のとおり、構成単位(a)の単独重合体であってもよいが、他のモノマー由来の構成単位との共重合体であってもよい。

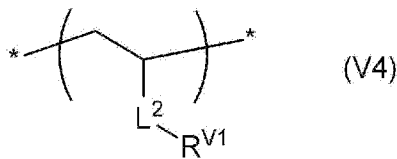
式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)は、共重合体であるとき、その共重合比は、構成単位(a)が3モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましく、15モル%以上であってもよい。上限値としては、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることがさらに好ましく、70モル%以下であることが

一層好ましく、60モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることがさらに一層好ましく、40モル%以下であることがさらによりさらに一層好ましく、30モル%以下であることが特に一層好ましく、さらには、25モル%以下、20モル%以下であってもよい。

[0040] 他のモノマー由来の構成単位としては、1つのビニル基を有する芳香族化合物（モノビニル芳香族化合物）に由来する構成単位（b）が例示される。

[0041] モノビニル芳香族化合物に由来する構成単位（b）は、下記式（V4）で表される構成単位であることが好ましい。

[0042] [化22]



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

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

[0043] 式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）がモノビニル芳香族化合物に由来する構成単位（b）を含む共重合体であるとき、モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどのビニル芳香族化合物；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*，*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼン、メチルビニルビフェニル、エチルビニルビフェニルなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物などが挙げられる。ここで例示したモノビニル芳香族化合物は適宜上述の置換基Zを有していてもよい。また、これらのモノビニル芳香族化合物は、1種を用いても2種以上を用いてもよい。

[0044] 式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)が構成単位(b)を含む共重合体であるとき、構成単位(b)の共重合比は、10モル%以上であることが好ましく、15モル%以上であることがさらに好ましく、さらには、20モル%以上、30モル%以上、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、75モル%以上であってもよい。上限値としては、98モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより好ましく、85モル%以下であることがさらに好ましい。

[0045] 式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)は、構成単位(a)および構成単位(b)以外のその他の構成単位を有していてもよい。その他の構成単位としては、例えば、シクロオレフィン化合物に由来する構成単位(c)などが挙げられる。シクロオレフィン化合物としては、環構造内に二重結合を有する炭化水素類が挙げられる。具体的に、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィンの他、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのノルボルネン環構造を有する化合物、インデン、アセナフチレンなどの芳香族環が縮合したシクロオレフィン化合物などを挙げることができる。ノルボルネン化合物の例としては、特開2018-39995号公報の段落0037~0043に記載のものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。なお、ここで例示したシクロオレフィン化合物はさらに上述の置換基Zを有していてもよい。

[0046] 式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)が構成単位(c)を含む共重合体であるとき、構成単位(c)の共重合比は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることがさらに好ましい。上限値としては、90モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることがより好ましく、70モル%以下であることがさらに好ましく、50モル%以下であってもよく、30モル%以下であってもよい。

[0047] 式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)には、さらに異なる重合性化合物(以下、他の重合性化合物ともいう)に由来する構成単位(d)

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

[0048] 式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の一実施形態として、構成単位（a）を必須とし、構成単位（b）～（d）の少なくとも1種を含む重合体が例示される。さらには、構成単位（a）～（d）の合計が、全構成単位の95モル%以上、さらには98モル%以上を占める態様が例示される。

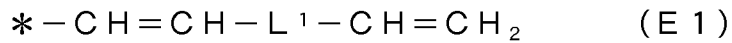
式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の他の一実施形態として、構成単位（a）を必須とし、末端を除く全構成単位のうち、芳香族環を含む構成単位が90モル%以上のものであることが好ましく、95モル%以上のものであることがより好ましく、100モル%のものであってもよい。

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

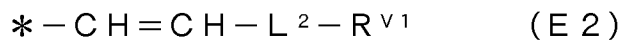
[0049] 式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の製造方法は特に限定されず常法によればよいが、例えば、ジビニル芳香族化合物を含む原料を（必要により、モノビニル芳香族化合物、シクロオレフィン化合物等を共存させ）、ルイス酸触媒の存在下で重合させることが挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素等の金属フッ化物またはその錯体を用いることができる。

[0050] 式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の鎖末端の構造は特に

限定されないが、上記ジビニル芳香族化合物に由来する基について言うと、以下の式 (E 1) の構造を取ることが挙げられる。なお、式 (E 1) 中の L^1 は上記式 (V 1) で規定したものと同一である。*は結合位置を表す。



[0051] モノビニル芳香族化合物に由来する基が鎖末端となったときには、下記式 (E 2) の構造を取ることが挙げられる。式中の L^2 および R^{V1} はそれぞれ前記の式 (V 4) で定義したものと同一意味である。*は結合位置を表す。



[0052] 式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の分子量は、数平均分子量 M_n で、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1,000以上であることがさらに好ましく、1,500以上であることがより好ましい。上限としては、130,000以下であることが好ましく、120,000以下であることがより好ましく、110,000以下であることがさらに好ましく、100,000以下であることがさらに好ましい。

式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の分子量は、重量平均分子量 M_w で、3,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) が持つ優れた低誘電特性 (D_k および / または D_f)、特に D_f や吸湿後の誘電特性を、樹脂組成物の硬化物に効果的に発揮させることができる。上限としては130,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましく、80,000以下であることがさらに好ましく、50,000以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、プリプレグもしくは樹脂シートを回路形成基板に積層した際、埋め込み不良が起こりにくい傾向にある。

重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比で表される単分散度 (M_w / M_n) は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好

ましく、20以下であることがさらに好ましい。下限値としては、1.1以上であることが实际的であり、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

上記M_wおよびM_nは後述する実施例の記載に従って測定される。

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

[0053] 式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)のビニル基の当量は、200g/eq.以上であることが好ましく、230g/eq.以上であることがより好ましく、250g/eq.以上であることがさらに好ましい。また、ビニル基の当量は、1200g/eq.以下であることが好ましく、1000g/eq.以下であることがより好ましく、さらには、800g/eq.以下、600g/eq.以下、400g/eq.以下、300g/eq.以下であってもよい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の保存安定性が向上し、樹脂組成物の流動性が向上する傾向にある。そのため、成形性が向上し、プリプレグ等の形成時にボイドが発生しにくくなり、より信頼性の高いプリント配線板が得られる傾向にある。一方、上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上する傾向にある。

[0054] 本明細書において式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)については、国際公開第2017/115813号の段落0029~0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-039995号公報の段落0013~0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-168347号公報の段落0008~0043に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-070136号公報の段落0014~0042に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-089683号公報の段落0014~0061に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2008-248001号公報の段落0008~0036に記載の化合物およびその合成反応条件等を参照することができ、本明細

書に組み込まれる。

[0055] 本実施形態の樹脂組成物は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量が1~90質量部であることが好ましい。

式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、15質量部以上であることが一層好ましく、20質量部以上であってもよく、25質量部以上であってもよい。式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量を前記下限値以上とすることで、低誘電特性(Dkおよび/またはDf)、特に、低比誘電率を効果的に達成できる。他方、式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、80質量部以下であることがより好ましく、70質量部以下であることがさらに好ましく、60質量部以下であることが一層好ましく、50質量部以下、40質量部以下であってもよい。式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量を前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の金属箔ピール強度を効果的に高めることができる。

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

[0056] <他の熱硬化性化合物(C)>

本実施形態の樹脂組成物は、式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、(メタ)アリル基を含む化合物(好ましくはアルケニルナジイミド化合物)、および、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物からなる群より選択される1種以上の他の熱硬化性化合物(C)をさらに含んでもよい。このような成分を含むことに

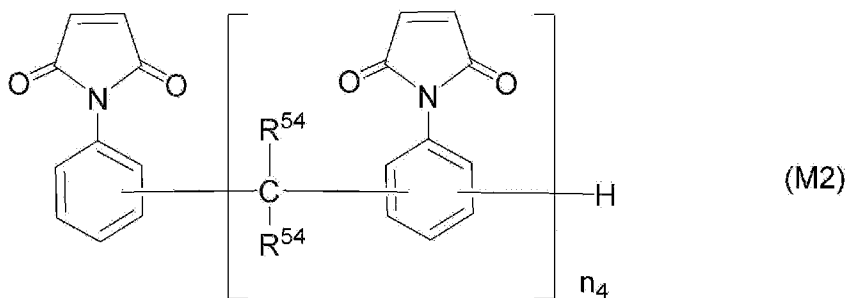
より、プリント配線板に求められる所望の性能をより効果的に発揮させることができる。

[0057] <<式 (M) で表される化合物 (M) 以外のマレイミド化合物>>

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

本実施形態においては、式 (M) で表される化合物 (M) 以外のマレイミド化合物は、式 (M2)～式 (M4)、式 (M6) で表される化合物が好ましい。

[化23]

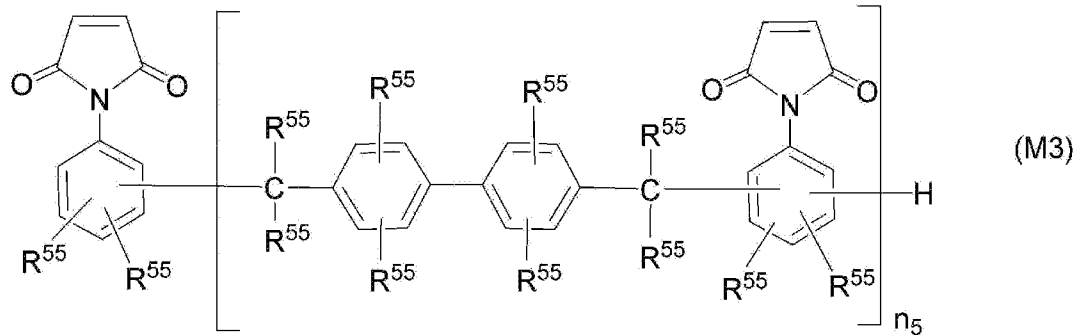


(式 (M2) 中、 R^{54} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_4 は1以上の整数を表す。)

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

式 (M2) で表される化合物は、 n_4 が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。

[化24]



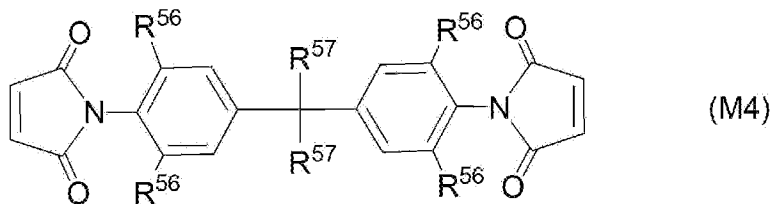
(式 (M3) 中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は1以上10以下の整数を表す。)

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

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

式 (M3) で表される化合物は、 n_5 が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。

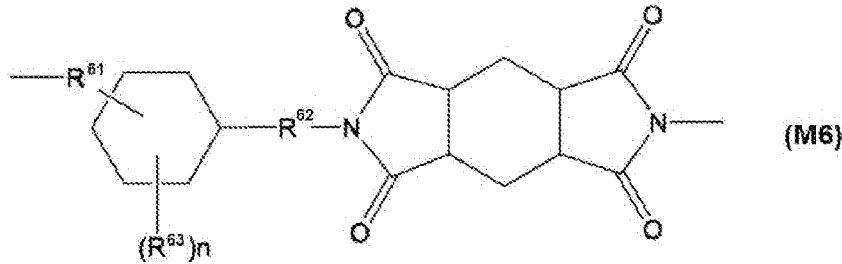
[化25]



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

[0058] マレイミド化合物 (M6) は、式 (M6) 表される構成単位と、分子鎖の両末端にマレイミド基とを有する化合物である。

[化26]



(式 (M6) 中、 R^{61} は、炭素数 1～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数 2～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。 R^{62} は、炭素数 1～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数 2～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。 R^{63} は、それぞれ独立に、炭素数 1～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数 2～16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表す。 n は、それぞれ独立に、0～10 の整数を表す。)

マレイミド化合物 (M6) の詳細およびその製造方法は、国際公開第 2020/262577 号の段落 0061～0066 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0059] 式 (M) で表される化合物 (M) 以外のマレイミド化合物は、公知の方法で製造してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、式 (M2) で表される化合物として大和化成工業社製「BMI-2300」、式 (M3) で表される化合物として日本化薬株式会社製「MIR-3000」、式 (M4) で表される化合物としてケイ・アイ化成社製「BMI-70」、マレイミド化合物 (M6) として、日本化薬社製「MIZ-001」が挙げられる。

[0060] また、上記以外のマレイミド化合物としては、2つ以上のマレイミド基を有する化合物が例示され、具体的には、*m*-フェニレンビスマレイミド、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)-フェニル)プロパン、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、1, 6-ビスマレイミド-(2, 2, 4-トリメチル)ヘキサン、4, 4'-ジフェニルエーテルビス

マレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、およびこれらのプレポリマー、これらのマレイミドとアミンのプレポリマー等が挙げられる。

[0061] 式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物を含む場合、その含有量の下限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上で、25質量部以上であってもよい。式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物の含有量が1質量部以上であることにより、得られる硬化物の耐燃性が向上する傾向にある。また、式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物の含有量の上限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であってもよい。式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物の含有量が70質量部以下であることにより、金属箔ピール強度および低吸水性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、式(M)で表される化合物(M)以外のマレイミド化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましい。

[0062] <<エポキシ化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を含んでいてもよい。

エポキシ化合物は、1分子中に1以上(好ましくは2~12、より好まし

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

エポキシ化合物は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。これらを用いることで、樹脂組成物の成形性、密着性が向上する。これらの中でも、難燃性および耐熱性をより一層向上させる観点から、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂であることが好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

[0063] 本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。エポキシ化合物の含有量

が0.1質量部以上であることにより、得られる硬化物について、金属箔ピール強度、靱性が向上する傾向にある。エポキシ化合物の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下、5質量部以下であってもよい。エポキシ化合物の含有量が50質量部以下であることにより、得られる硬化物の電気特性が向上する傾向にある。

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

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

[0064] <<フェノール化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を含んでいてもよい。

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

フェノール化合物は、例えば、ビスフェノールA型フェノール樹脂、ビスフェノールE型フェノール樹脂、ビスフェノールF型フェノール樹脂、ビスフェノールS型フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、グリシジルエステル型フェノール樹脂、アラルキルノボラックフェノール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール

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

[0065] 本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がフェノール化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。また、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、5質量部以下であってもよい。

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

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

[0066] <<オキセタン樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を含んでもよい。

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

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

[0067] 本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。オキセタン樹脂の含有量が0.1質量部以上であることにより、得られる硬化物について、金属箔ピール強度および靱性が向上する傾向にある。オキセタン樹脂の含有量の上限值は、本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、5質量部以下であってもよい。オキセタン樹脂の含有量が50質量部以下であることにより、得られる硬化物の電気特性が向上する傾向にある。

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

また、本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を実質的に含ま

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

[0068] <<ベンゾオキサジン化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を含んでいてもよい。

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

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

[0069] 本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がベンゾオキサジン化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、50質量部以下であることが好ましい。

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

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

[0070] <<(メタ)アリル基を含む化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、(メタ)アリル基を含む化合物を含むことが好ましく、アリル基を含む化合物を含むことがより好ましい。

また、(メタ)アリル基を含む化合物は、(メタ)アリル基を2以上含む化合物であることが好ましく、アリル基を2以上含む化合物であることがより好ましい。

(メタ)アリル基を含む化合物としては、アリルイソシアヌレート化合物、アリル基置換ナジイミド化合物、グリコールウリル構造を有するアリル化合物、および、ジアリルフタレート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く、アリルイソシアヌレート化合物、アリル基置換ナジイミド化合物、および、グリコールウリル構造を有するアリル化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、アリル基置換ナジイミド化合物を含むことがさらに好ましく、アルケニルナジイミド化合物がさらに好ましい。

[0071] 本実施形態の樹脂組成物が、(メタ)アリル基を含む化合物を含む場合、その分子量は、195以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、500以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電性および耐熱性がより向上する傾向にある。(メタ)アリル基を含む化合物の分子量は、また、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0072] 本実施形態の樹脂組成物が(メタ)アリル基を含む化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。(メタ)アリル基を含む化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。

。また、(メタ)アリル基を含む化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましい。(メタ)アリル基を含む化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、(メタ)アリル基を含む化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

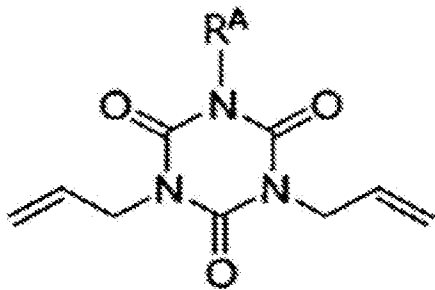
また、本実施形態における樹脂組成物は、(メタ)アリル基を含む化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、(メタ)アリル基を含む化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0073] <<<アリルイソシアヌレート化合物>>>

アリルイソシアヌレート化合物としては、アリル基を2つ以上有し、かつ、イソシアヌレート環(ヌレート骨格)を有する化合物である限り、特に定めるものではないが、式(TA)で表される化合物が好ましい。

式(TA)

[化27]



(式(TA)中、R^Aは、置換基を表す)。

[0074] 式(TA)中、R^Aは、置換基を表し、式量15~500の置換基であることがより好ましい。

[0075] R^Aの第一の例は、炭素数1~22のアリル基、または、炭素数2~22のアリケニル基である。炭素数1~22のアリル基、または、炭素数2~

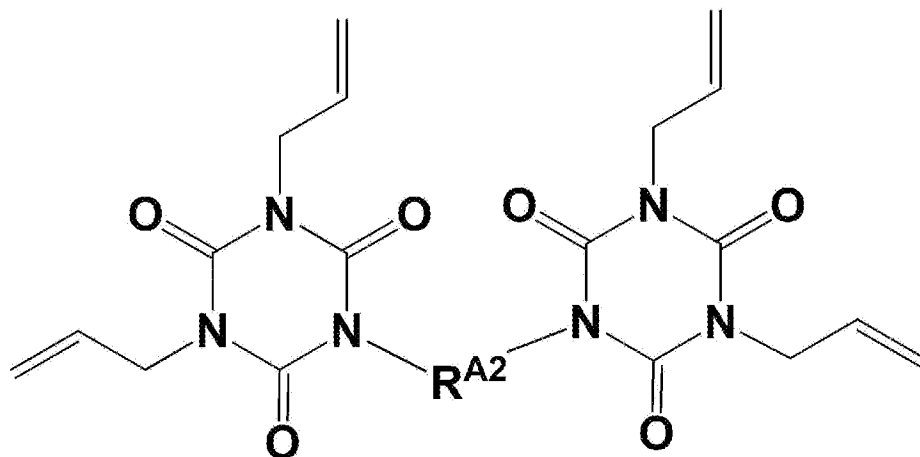
22のアルケニル基を有するアリル化合物を使用することによって、架橋性に優れ、かつ、高靱性を有する硬化物を得ることができる樹脂組成物を提供することができる。それにより、樹脂組成物にガラスクロスなどの基材を含めない場合であっても、エッチング処理などの際に割れたりすることを抑制できる。

前記アルキル基および／またはアルケニル基の炭素数は、ハンドリング性向上の観点から、3以上が好ましく、8以上がより好ましく、12以上であってもよく、18以下であることが好ましい。それにより樹脂組成物の樹脂流れ性が良好となり、本実施形態の樹脂組成物を用いて多層回路基板などを作成する際の回路充填性などにより優れるようになると考えられる。

[0076] R^A の第二の例は、アリルイソシアヌレート基を含む基である。 R^A がアリルイソシアヌレート基を含む場合、式(TA)で表される化合物は、式(TA-1)で表される化合物であることが好ましい。

式(TA-1)

[化28]

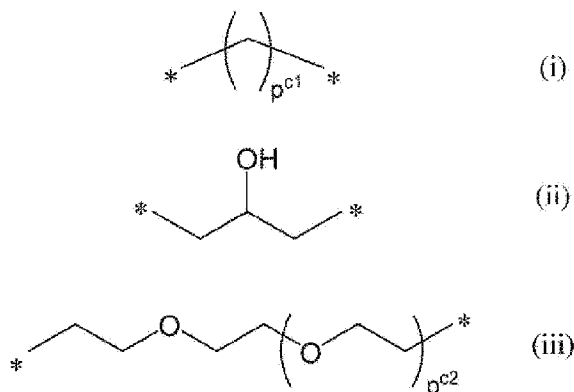


(式(TA-1)中、 R^{A2} は、2価の連結基である。)

[0077] 式(TA-1)中、 R^{A2} は、式量が54~250の2価の連結基であることが好ましく、式量が54~250で、両末端が炭素原子である2価の連結基であることがより好ましく、炭素数2~20の脂肪族炭化水素基であることがさらに好ましい(但し、脂肪族炭化水素基中にエーテル基を含んでいて

もよく、また、水酸基を有していてもよい)。より具体的には、 R^{A2} は、下記式 (i) ~ (iii) のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化29]



(式中 (i) ~ (iii) 中、 p^{c1} はメチレン基の繰り返し単位数を表し、2~18の整数である。 p^{c2} はオキシエチレン基の繰り返し単位数を表し、0または1である。*は結合部位である。)

前記 p^{c1} は、好ましくは2~10の整数、より好ましくは3~8の整数、さらに好ましくは3~5の整数である。

前記 p^{c2} は、0であってもよいし、1であってもよいが、好ましくは1である。

[0078] R^{A2} は第一の例であることが好ましい。

[0079] 本実施形態では、式(TA)で表される化合物の反応基(アリル基)当量が1000以下であることが望ましい。前記当量が1000以下であれば、高いTgをより確実に得ることができると考えられる。

前記炭素数1~22のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。また、前記炭素数2~22のアルケニル基としては、例えば、アリル基、デセニル基等が挙げられる。

[0080] 式(TA)で表される化合物の具体例としては、例えば、トリアリルイソ

シアヌレート、5-オクチル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-ドデシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-テトラデシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-ヘキサデシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-オクタデシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-エイコシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-ドコシル-1, 3-ジアリルイソシアヌレート、5-デセニル-1, 3-ジアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよく、プレポリマーとして使用してもよい。

[0081] 式(TA)で表される化合物の製造方法は、特に限定はされないが、例えば、ジアリルイソシアヌレートとアルキルハライドとをN, N'-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶剤中において、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンなどの塩基性物質の存在下で、60℃~150℃程度の温度で反応させることにより、得ることができる。

[0082] また、式(TA)で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、四国化成工業(株)製L-DACが挙げられる。トリアリルイソシアヌレートとしては、例えば、三菱ケミカル(株)製TAICが挙げられる。式(TA-1)で表される化合物としては、例えば、四国化成工業(株)製DD-1が挙げられる。

[0083] アリルイソシアヌレート化合物(好ましくは、式(TA)で表される化合物)の分子量は、200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、500以上であることが一層好ましい。前記分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電性および耐熱性がより向上する傾向にある。また、アリルイソシアヌレート化合物(好ましくは、式(TA)で表される化合物)の分子量は、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記分子量を上記上限値以下とすることにより、

得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0084] 本実施形態の樹脂組成物がアリルイソシアヌレート化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。アリルイソシアヌレート化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。また、アリルイソシアヌレート化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましい。アリルイソシアヌレート化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

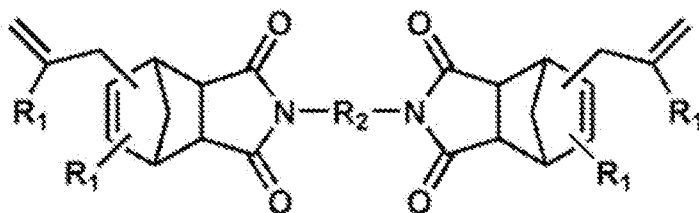
本実施形態の樹脂組成物は、アリルイソシアヌレートを1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0085] <<<アリル基置換ナジイミド化合物>>>

アリル基置換ナジイミド化合物としては、分子中に1個以上のアリル基置換ナジイミド基を有する化合物（好ましくは分子中に1個以上のアルケニル基で置換されたナジイミド基を有する化合物（アルケニルナジイミド化合物））であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては下記式（AN）で表される化合物が挙げられる。

式（AN）

[化30]



（式（AN）中、R₁は、それぞれ独立に、水素原子、または、炭素数1～6

のアルキル基を表し、 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、または、式(AN-2)または(AN-3)で表される基を表す。

式(AN-2)

[化31]



(式(AN-2)中、 R_3 は、メチレン基、イソプロピリデン基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または、 $-S(=O)_2-$ で表される基を表す。)

式(AN-3)

[化32]

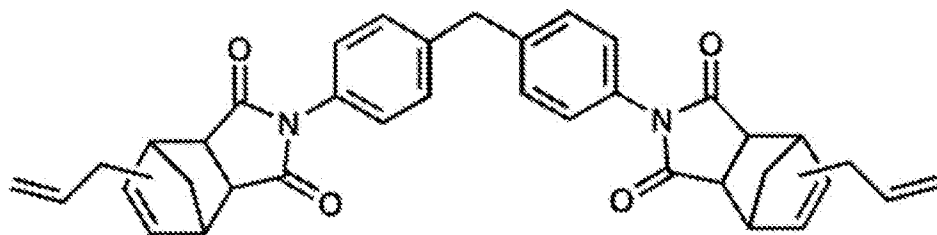


(式(AN-3)中、 R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキレン基、または、炭素数5～8のシクロアルキレン基を表す。)

[0086] また、式(AN)で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、式(AN-4)で表される化合物(BANI-M(丸善石油化学(株)製))、式(AN-5)で表される化合物(BANI-X(丸善石油化学(株)製))などが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

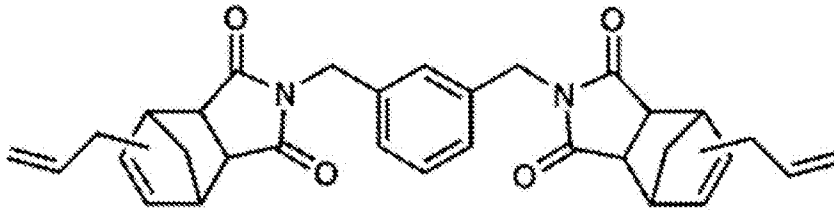
式(AN-4)

[化33]



式 (AN-5)

[化34]



[0087] アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式 (AN) で表される化合物）の分子量は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、550以上であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の、低誘電性、低熱膨張性、および、耐熱性がより向上する傾向にある。アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式 (AN) で表される化合物）の分子量は、また、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましく、700以下、600以下であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の分子量を上記上限値以下とすることにより、樹脂組成物の成形性、および、得られる硬化物について、ピール強度がより向上する傾向にある。

[0088] 本実施形態の樹脂組成物がアリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式 (AN) で表される化合物）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。また、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、5質量部以下であってもよい。アリル基置換ナジイミド化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、樹脂組成物の成形性、および、得られる硬化物について、ピール強度がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、アリル基置換ナジイミド化合物を1種のみ含

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

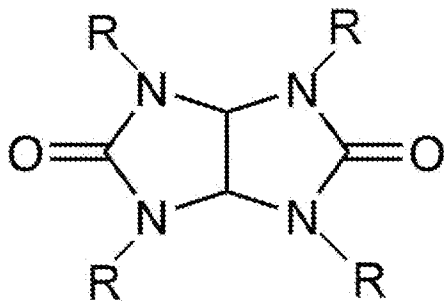
また、本実施形態における樹脂組成物は、アリル基置換ナジイミド化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、アリル基置換ナジイミド化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0089] <<<グリコールウリル構造を有するアリル化合物>>>

グリコールウリル構造を有するアリル化合物としては、グリコールウリル構造とアリル基を2つ以上含む化合物であれば、特に定めるものではなく、式(GU)で表される化合物が好ましい。

式(GU)

[化35]



(式(GU)中、Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基であり、Rの少なくとも2つは、アリル基を含む基である。)

式(GU)中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、または、炭素数2~5のアルケニル基であることが好ましく、炭素数2~5のアルケニル基であることが好ましく、アリル基であることが好ましい。

式(GU)中、Rは、3つまたは4つがアリル基を含む基であることが好ましく、4つがアリル基を含む基であることがより好ましい。

[0090] 式(GU)で表される化合物の具体例としては、1, 3, 4, 6-テトラアリルグリコールウリル(式(GU)において、Rが全てアリル基である化合物)が挙げられる。

- [0091] また、式（GU）で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、四国化成工業社製TA-Gが挙げられる。
- [0092] グリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）の分子量は、195以上であることが好ましく、220以上であることがより好ましく、250以上であることがさらに好ましく、300以上、400以上であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電性および耐熱性がより向上する傾向にある。グリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）の分子量は、また、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましく、700以下、600以下であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の分子量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。
- [0093] 本実施形態の樹脂組成物がグリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電性および耐熱性がより向上する傾向にある。また、グリコールウリル構造を有するアリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であってもよい。グリコールウリル構造を有するアリル化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、グリコールウリル構造を有するアリル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0094] <<炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物>>

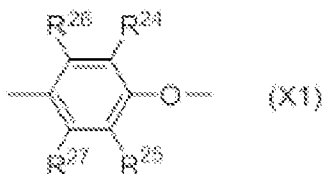
本実施形態の樹脂組成物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含んでいてもよい。

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

以下、これらの詳細を説明する。

[0095] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、下記式(X1)で表されるフェニレンエーテル骨格を有する化合物が例示される。

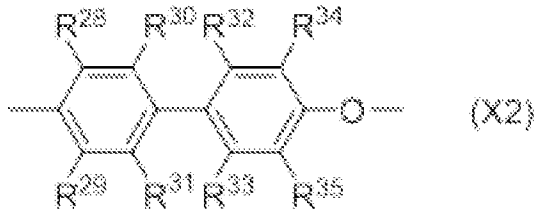
[0096] [化36]



(式(X1)中、R²⁴、R²⁵、R²⁶、および、R²⁷は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、または、水素原子を表す。)

[0097] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、式(X2)：

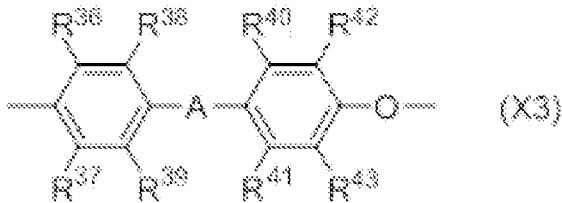
[化37]



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

で表される繰り返し単位、および／または、式 (X3) :

[化38]



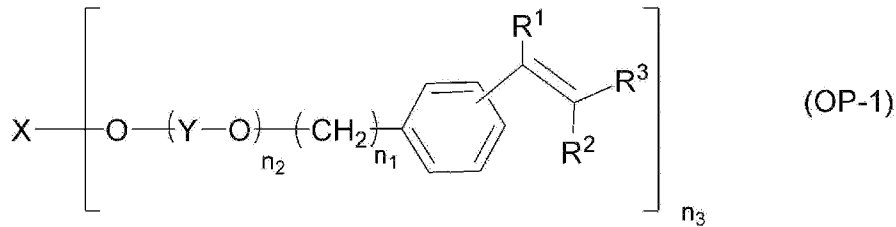
(式 (X3) 中、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、および、 R^{43} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-A-は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。) で表される繰り返し単位をさらに含んでもよい。

[0098] 炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物は、末端の一部または全部が、エチレン性不飽和基で官能基化された変性ポリフェニレンエーテル化合物 (以下、「変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g)」) ということがある) であることが好ましく、末端に、(メタ)アクリル基、マレイミド基、ビニルベンジル基からなる群から選ばれる基を2以上有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることがより好ましい。このような変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) を採用することにより、樹脂組成物の硬化物の誘電正接 (Df) をより小さくし、かつ、低吸水性、金

属箔ピール強度を高めることが可能になる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0099] 変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) としては、式 (OP-1) で表される化合物が挙げられる。

[化39]



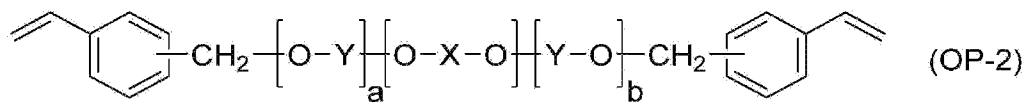
(式 (OP-1) 中、Xは芳香族基を表し、 $-(Y-O)_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は1~6の整数を表し、 n_2 は1~100の整数を表し、 n_3 は1~4の整数を表す。

)

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

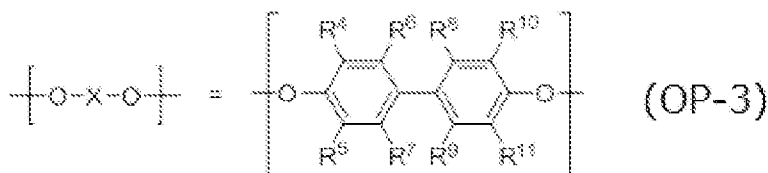
[0100] 本実施形態における変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) は、式 (OP-2) で表される化合物であることが好ましい。

[化40]



ここで、 $-(O-X-O)-$ は、式 (OP-3) :

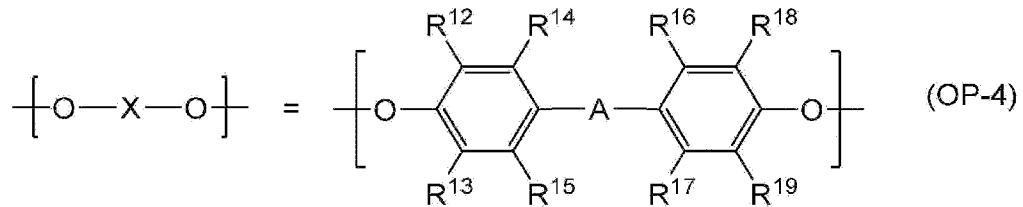
[化41]



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

および/または式(OP-4)：

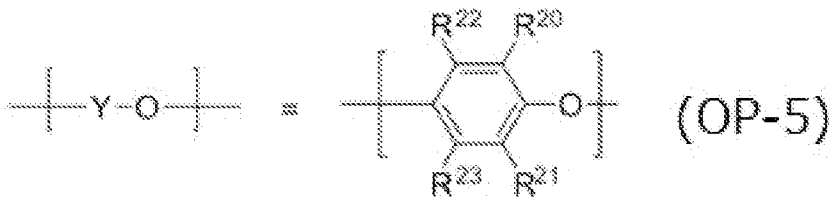
[化42]



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

[0101] また、 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は、式(OP-5)：

[化43]



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

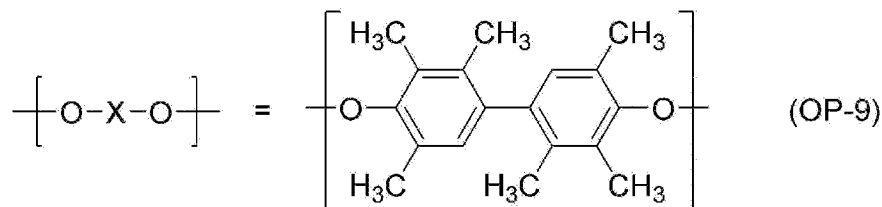
式(OP-2)において、 a 、 b は、少なくともいずれか一方が0でない、0~100の整数を表し、0~50の整数であることが好ましく、1~30の整数であることがより好ましい。 a および/または b が2以上の整数の場合、2以上の $-(\text{Y}-\text{O})-$ は、それぞれ独立に、1種の構造が配列した

ものであってよく、2種以上の構造がブロックまたはランダムに配列していてもよい。

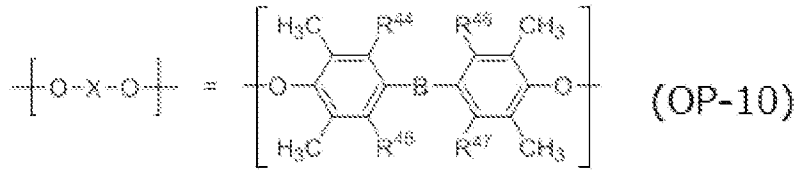
[0102] 式(OP-4)における-A-としては、例えば、メチレン基、エチリデン基、1-メチルエチリデン基、1,1-プロピリデン基、1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)基、シクロヘキシリデン基、フェニルメチレン基、ナフチルメチレン基、1-フェニルエチリデン基等の2価の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0103] 上記変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)のなかでは、R⁴、R⁵、R⁶、R¹⁰、R¹¹、R²⁰、および、R²¹が炭素数3以下のアルキル基であり、R⁷、R⁸、R⁹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²²、および、R²³が水素原子または炭素数3以下のアルキル基であるポリフェニレンエーテル化合物が好ましく、特に式(OP-3)または式(OP-4)で表される-(O-X-O)-が、式(OP-9)、式(OP-10)、および/または式(OP-11)であり、式(OP-5)で表される-(Y-O)-が、式(OP-12)または式(OP-13)であることが好ましい。aおよび/またはbが2以上の整数の場合、2以上の-(Y-O)-は、それぞれ独立に、式(OP-12)および/または式(OP-13)が2以上配列した構造であるか、あるいは式(OP-12)と式(OP-13)がブロックまたはランダムに配列した構造であってよい。

[0104] [化44]



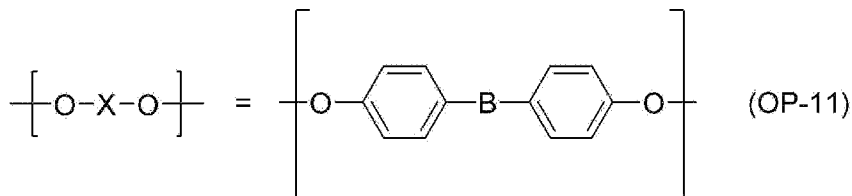
[化45]



(式(OP-10)中、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、および、R⁴⁷は、同一または異なってもよく、水素原子またはメチル基である。-B-は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)

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

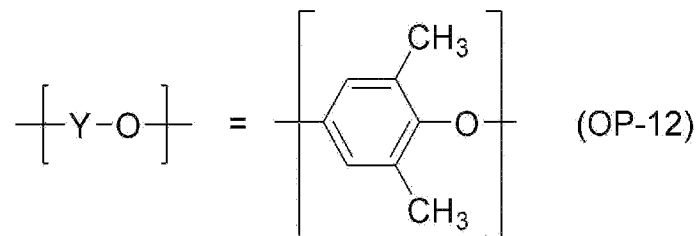
[化46]



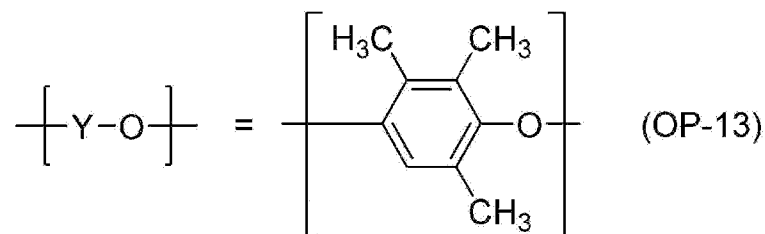
(式(OP-11)中、-B-は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)

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

[化47]



[化48]



[0105] その他、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の詳細は、特開2018-016709号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0106] 炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、500以上3,000以下であることが好ましい。数平均分子量が500以上であることにより、本実施形態の樹脂組成物を塗膜状にする際にべたつきがより一層抑制される傾向にある。数平均分子量が3,000以下であることにより、溶剤への溶解性がより一層向上する傾向にある。

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

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

[0107] 本実施形態の樹脂組成物が、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリ

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

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

[0108] また、本実施形態における樹脂組成物は、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいい、好ましくは0.01質量部未満であり、さらには0.001質量部未満であってもよい。

[0109] 本実施形態の樹脂組成物が他の熱硬化性化合物（C）を含む場合、その含有量（総量）は、樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であ

ることがさらに好ましく、20質量部以上であることが一層好ましく、30質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の、耐熱性、めっき密着性、および、低熱膨張性等がより向上する傾向にある。また、他の熱硬化性化合物(C)の含有量の上限值は、樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることがさらに好ましく、45質量部以下であることが一層好ましく、40質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)および低吸水性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、他の熱硬化性化合物(C)を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0110] <充填材(D)>

本実施形態の樹脂組成物は、充填材(D)を含むことが好ましい。充填材(D)を含むことにより、樹脂組成物やその硬化物の誘電特性(低誘電率性、低誘電正接性等)、耐燃性、低熱膨張性等の物性をより向上させることができる。

また、本実施形態で用いる充填材(D)は、低誘電特性(Dkおよび/またはDf)に優れることがより好ましい。例えば、本実施形態で用いる充填材(D)は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける比誘電率(Dk)が8.0以下であることが好ましく、6.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることがさらに好ましい。また、比誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が実際的である。また、本実施形態で用いる充填材(D)は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が0.05以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましい。また、誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が実際的である。

[0111] 本実施形態で使用される充填材(D)としては、その種類は特に限定され

ず、当業界において一般に使用されているものを好適に用いることができる。具体的には、天然シリカ、熔融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類、アルミナ、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、フォルステライト、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等の複合酸化物、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物（水和物を含む）、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラスなど無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材などが挙げられる。

本実施形態においては、無機充填材が好ましく、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォルステライト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、低誘電特性（ D_k および/または D_f ）の観点からは、シリカ、および、水酸化アルミニウム、からなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、シリカを含むことがさらに好ましい。これらの無機充填材を使用することで、樹脂組成物の硬化物の耐熱性、誘電特性、熱膨張特性、寸法安定性、難燃性などの特性がより向上する。

[0112] 本実施形態の樹脂組成物における充填材（D）の含有量は、所望する特性

に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、40質量部以上であることがさらに好ましく、60質量部以上であることが一層好ましく、80質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性および低誘電正接性がより向上する傾向にある。また、充填材(D)の含有量の上限值は、樹脂固形分100質量部に対し、1600質量部以下であることが好ましく、1000質量部以下であることがより好ましく、500質量部以下であることがさらに好ましく、300質量部以下であることが一層好ましく、250質量部以下であることがより一層好ましく、200質量部以下、120質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、樹脂組成物の成形性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物において、好ましい実施形態の一例として、充填材(D)の含有量が溶剤を除く成分の1~95質量%である態様が例示され、30質量%~80質量%である態様が好ましい。

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

[0113] 本実施形態の樹脂組成物において、充填材(D)、特に無機充填材を用いる際、シランカップリング剤をさらに含んでもよい。シランカップリング剤を含むことにより、充填材(D)の分散性、樹脂成分と、充填材(D)および後述する基材との接着強度がより向上する傾向にある。

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)、ビニルシラン系化合物(例えば、ビニルトリメトキシシラン等)、スチリルシラン系化合

物（例えば、 p -スチリ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）、カチオンシラン系化合物（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）、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、または2種以上を組み合わせて用いられる。

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。

[0114] <分子量が1000未満であり、かつ、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を分子内に1つ含む低分子ビニル化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、分子量が1000未満であり、かつ、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を分子内に1つ含む低分子ビニル化合物（以下、単に、「低分子ビニル化合物」ということがある）を含んでいてもよい。低分子ビニル化合物を配合することにより、得られる硬化物の吸湿耐熱性がより向上する傾向にある。

ここで、前記炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を構成する炭素-炭素不飽和結合は、芳香環の一部として含まれるものは含まない趣旨である。一方、非芳香環の一部として含まれる炭素-炭素不飽和結合は含む趣旨である。非芳香環の一部として含まれる炭素-炭素不飽和結合の例としては、シクロヘキセニル基などが挙げられる。また、直鎖または分岐鎖の有機基の末端以外の部分、すなわち、直鎖または分岐鎖中に含まれる炭素-炭素不飽和結合（例えば、ビニレン基）も含む趣旨である。

本実施形態においては、前記炭素-炭素不飽和結合を含む有機基が、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$ （ X は水素原子またはメチル基である）構造を有することが好ましい。このように、分子の端部に炭素-炭素不飽和結合を含む化合物を採用することにより、より効果的に式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)が有するビニル基と反応させることが可能になる。

前記炭素-炭素不飽和結合を含む有機基は、ビニル基、アリル基、アクリ

ル基、および、メタアクリル基からなる群より選ばれる1つであることがより好ましく、ビニル基であることがさらに好ましい。

[0115] 本実施形態で用いる低分子ビニル化合物は、また、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、およびケイ素原子からなる群より選択される原子のみで構成されていることが好ましく、炭素原子、水素原子、酸素原子、およびケイ素原子からなる群より選択される原子のみで構成されていることがより好ましく、炭素原子、水素原子、および酸素原子からなる群より選択される原子のみで構成されていることがさらに好ましい。

本実施形態で用いる低分子ビニル化合物は、また、極性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。本実施形態で用いる低分子ビニル化合物は、極性基を有していない方が好ましい。極性基としては、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基が例示される。

[0116] 本実施形態において、低分子ビニル化合物の分子量は70以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましく、90以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、本実施形態の樹脂組成物やその硬化物等からの低分子ビニル化合物の揮発を抑制できる傾向にある。低分子ビニル化合物の分子量の上限は、500以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましく、200以下であることが一層好ましく、150以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)との反応性を高める効果がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物が低分子ビニル化合物を2種以上含む場合、低分子ビニル化合物の平均分子量値が上記範囲に含まれることが好ましく、それぞれの化合物の分子量が上記好ましい範囲に含まれることがより好ましい。

[0117] 本実施形態において、低分子ビニル化合物は沸点が110℃以上であることが好ましく、115℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物を熱硬化させる際の低分子ビニル化合物の揮発が抑制され、より効果的に式(

V) で表される構成単位を有する重合体 (V) が有するビニル基と低分子ビニル化合物とを反応させることができる。低分子ビニル化合物の沸点は、300℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましく、200℃以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、硬化物中に残溶剤として残りにくくすることができる。

本実施形態の樹脂組成物が低分子ビニル化合物を2種以上含む場合、沸点の平均値が上記範囲に入ればよいが、それぞれの化合物の沸点が上記好ましい範囲に含まれることが好ましい。

[0118] 低分子ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物(好ましくはスチレン系化合物)、飽和脂肪酸ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸アミド、ビニルシラン化合物(例えば、ビニルトリアルコキシシラン等)、アクリルシラン化合物(例えば、アクリルトリアルコキシシラン等)、メタアクリルシラン化合物(例えば、メタアクリルトリアルコキシシラン等)、スチリルシラン化合物(例えば、スチリルトリアルコキシシラン等)などが例示される。

低分子ビニル化合物の第一の形態は、(メタ)アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、飽和脂肪酸ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、および、エチレン性不飽和カルボン酸アミドからなる群より選択される少なくとも1種である。

低分子ビニル化合物の第二の形態は、(メタ)アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、飽和脂肪酸ビニル化合物、ビニルシラン化合物、アクリルシラン化合物、メタアクリルシラン化合物、スチリルシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、芳香族ビニル化合物および/またはビニルシラン化合物が好ましい。

低分子ビニル化合物の具体例としては、メチルスチレン、エチルビニルベ

ンゼン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが例示される。

[0119] 本実施形態の樹脂組成物において、低分子ビニル化合物の含有量は、樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましく、2.5質量部以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物中の未反応官能基が減少し、吸湿耐熱性が改善する傾向にある。また、低分子ビニル化合物の含有量の上限值は、樹脂固形分100質量部に対し、30質量部以下であることが好ましく20質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましく、8質量部以下であることが一層好ましく、5質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf）がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、低分子ビニル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0120] 本実施形態の樹脂組成物においては、式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）と低分子ビニル化合物の質量比率が、式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）1に対し、0.025以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物中の未反応官能基が減少し、吸湿耐熱性が改善する傾向にある。上記式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）と低分子ビニル化合物の質量比率の上限は、式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）1に対し、0.7以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましく、0.4以下であることがさらに好ましく、0.3以下であることが一層好ましく、0.25以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf）がより向上する傾向にある。

[0121] <エチレン性不飽和基を有するオリゴマー>

本実施形態の樹脂組成物には、熱硬化性および活性エネルギー線による硬化性（例えば紫外線による光硬化性等）を高めるために、エチレン性不飽和基を有するオリゴマーを併用することも可能である。本実施形態に用いるエチレン性不飽和基を有するオリゴマーは、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するオリゴマーであれば、特に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基等を有するオリゴマーが挙げられ、ビニル基を有するオリゴマーが好ましい。

尚、本明細書においては、エチレン性不飽和基を有するオリゴマーに該当する化合物であって、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物にも該当する化合物は、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物とする。

エチレン性不飽和基を有するオリゴマーは、スチレンオリゴマーが好ましい。本実施形態に係るスチレンオリゴマーとは、スチレンおよび上記スチレン誘導体、ビニルトルエンからなる群より選択される少なくとも1種を重合してなることが好ましい。スチレンオリゴマーの数平均分子量は、178以上であることが好ましく、また、1600以下であることが好ましい。また、スチレンオリゴマーは、平均の芳香環数が2~14、芳香環数の2~14の総量が50質量%以上、沸点が300℃以上である分岐構造のない化合物であることが好ましい。

[0122] 本実施形態に用いられるスチレンオリゴマーとしては、例えば、スチレン重合体、ビニルトルエン重合体、 α -メチルスチレン重合体、ビニルトルエン- α -メチルスチレン重合体、スチレン- α -スチレン重合体等が挙げられる。スチレン重合体としては、市販品を用いてもよく、例えばピコラスチックA5（イーストマンケミカル社製）、ピコラスチックA-75（イーストマンケミカル社製）、ピコテックス75（イーストマンケミカル社製）、FTR-8100（三井化学（株）製）、FTR-8120（三井化学（株）製）が挙げられる。また、ビニルトルエン- α -メチルスチレン重合体と

しては、ピコテックスLC（イーストマンケミカル社製）が挙げられる。また、 α -メチルスチレン重合体としてはクリスタレックス3070（イーストマンケミカル社製）、クリスタレックス3085（イーストマンケミカル社製）、クリスタレックス（3100）、クリスタレックス5140（イーストマンケミカル社製）、FMR-0100（三井化学（株）製）、FMR-0150（三井化学（株）製）が挙げられる。また、スチレン- α -スチレン重合体としてはFTR-2120（三井化学（株）製）が挙げられる。これらのスチレンオリゴマーは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の樹脂組成物においては、 α -メチルスチレンオリゴマーが、良好に熱硬化し、良好な微細配線の埋め込み性および半田耐熱性、低比誘電率、低誘電正接に優れることから好ましい。

[0123] 本実施形態の樹脂組成物がエチレン性不飽和基を有するオリゴマーを含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましく、3質量部以上であることが一層好ましく、さらには、5質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電性がより向上する傾向にある。また、エチレン性不飽和基を有するオリゴマーの含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、15質量部以下であることが一層好ましく、10質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。また、得られる硬化物の、低誘電率性、低誘電正接性および耐薬品性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を有するオリゴマーを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合计量が上記範囲となることが好ましい。

[0124] <熱可塑性エラストマー>

本実施形態の樹脂組成物は、熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。

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

[0125] 本実施形態で用いる熱可塑性エラストマーの数平均分子量は、5万以上であることが好ましい。数平均分子量を、5万以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび/またはDf）がより優れる傾向にある。数平均分子量は、6万以上であることが好ましく、7万以上であることがより好ましく、8万以上であることがさらに好ましい。熱可塑性エラストマーの数平均分子量の上限は、40万以下であることが好ましく、35万以下であることがより好ましく、30万以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、熱可塑性エラストマー成分の樹脂組成物への溶解性が向上する傾向にある。

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

[0126] 本実施形態において、熱可塑性エラストマーは、スチレン単量体単位と、共役ジエン単量体単位を含む熱可塑性エラストマー（以下、「熱可塑性エラストマー（E）」と称する）が好ましい。このような熱可塑性エラストマー（E）を用いることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび/またはDf）がより優れる。

[0127] 上記熱可塑性エラストマー（E）は、スチレン単量体単位を含む。スチレン単量体単位を含むことにより、熱可塑性エラストマー（E）の樹脂組成物

への溶解性が向上する。スチレン単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン（ビニルスチレン）、 N ， N -ジメチル- p -アミノエチルスチレン、 N ， N -ジエチル- p -アミノエチルスチレン等が例示され、これらの中でも、入手性および生産性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンが好ましい。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

上記熱可塑性エラストマー（E）におけるスチレン単量体単位の含有量は、全単量体単位の10～50質量%の範囲が好ましく、13～45質量%の範囲がより好ましく、15～40質量%の範囲がさらに好ましい。スチレン単量体単位の含有量が50質量%以下であれば、基材等との密着性、粘着性がより良好になる。また、10質量%以上であれば、粘着昂進を抑制でき、糊残りやストップマークが生じにくく、粘着面同士の易剥離性が良好になる傾向にあるため好ましい。

熱可塑性エラストマー（E）はスチレン単量体単体を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。

本実施形態の熱可塑性エラストマー（E）中のスチレン単量体単位の含有量の測定方法は、国際公開第2017/126469号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。後述する、共役ジエン単量体単位等についても同様である。

[0128] 上記熱可塑性エラストマー（E）は、共役ジエン単量体単位を含む。共役ジエン単量体単位を含むことにより、熱可塑性エラストマー（E）の樹脂組成物への溶解性が向上する。共役ジエン単量体としては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンである限り、特に限定されない。共役ジエン単量体は、例えば、1，3-ブタジエン、2-メチル-1，3-ブタジエン（イソプレン）、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、および、ファルネセンが挙げられ、1，3-ブタジエン、および、イソプレンが好まし

く、1, 3-ブタジエンがより好ましい。

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

[0129] 上記熱可塑性エラストマー (E) においては、スチレン単量体単位と共役ジエン単量体単位との質量比率が、スチレン単量体単位/共役ジエン単量体単位 = 5/95 ~ 80/20 の範囲であることが好ましく、7/93 ~ 77/23 の範囲であることがより好ましく、10/90 ~ 70/30 の範囲であることがさらに好ましい。スチレン重合体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、5/95 ~ 80/20 の範囲であれば、粘着昂進を抑制し粘着力を高く維持でき、粘着面同士の易剥離性が良好になる。

[0130] 上記熱可塑性エラストマー (E) は、熱可塑性エラストマーの共役ジエン結合の全部が水素添加されていてもよいし、一部水素添加されていてもよいし、水素添加されていなくてもよい。

[0131] 上記熱可塑性エラストマー (E) は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位に加え、他の単量体単位を含んでもよいし、含んでいなくてもよい。他の単量体単位としては、スチレン単量体単位以外の芳香族ビニル化合物単位などが例示される。

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

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

[0132] 本実施形態で用いる熱可塑性エラストマー (E) は、ブロック重合体であっても、ランダム重合体であってもよい。また、共役ジエン単量体単位が水素添加された水添エラストマーであっても、水素添加されていない未水添エ

ラストマーであっても、部分的に水素添加された部分水添エラストマーであってもよい。

本実施形態の一実施形態においては、熱可塑性エラストマー（E）は、未水添エラストマーである。

未水添エラストマーとは、エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合のうち、水素添加されているものの割合、すなわち、水素添加率（水添率）が20%以下のものをいう。水添率は、15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

[0133] 本実施形態で用いる熱可塑性エラストマー（E）の市販品としては、株式会社クラレ製のSEPTON（登録商標）2104、旭化成株式会社製、S.O.R.（登録商標）S1606、S1613、S1609、S1605、JSR株式会社製、DYNARON（登録商標）9901P、TR2250、等が例示される。

[0134] 本実施形態の樹脂組成物が熱可塑性エラストマー（好ましくは、熱可塑性エラストマー（E））を含む場合、その含有量は、樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、15質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび/またはDf）がより向上する傾向にある。また、熱可塑性エラストマーの含有量の上限値は、樹脂固形分100質量部に対し、45質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、35質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以下であることが一層好ましく、25質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。

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

[0135] <難燃剤>

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

難燃剤としては、公知のものが使用でき、例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン、臭素化フタルイミド、テトラブロモビスフェノールA、ペンタブロモベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモトルエン、トリブロモフェノール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、ビス-1, 2-ペンタブロモフェニルエタン、塩素化ポリスチレン、塩素化パラフィン等のハロゲン系難燃剤、赤リン、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ホスファゼン、1, 3-フェニレンビス（2, 6-ジキシレニルホスフェート）、10-（2, 5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のリン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、部分ベーマイト、ベーマイト、ホウ酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤、シリコンゴム、シリコンレジン等のシリコン系難燃剤が挙げられる。

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

[0136] 本実施形態の樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが更に好ましく、15質量部以上であってもよい。また、難燃剤の含有量の下限値は、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましい。

難燃剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることがで

きる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0137] <活性エステル化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で活性エステル化合物を含んでいてもよい。活性エステル化合物としては、特に限定されず、例えば、国際公開第2021/172317号の段落0064~0066の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0138] 本実施形態の樹脂組成物が活性エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、また、50質量部以下であることが好ましい。

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

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

[0139] <分散剤>

本実施形態の樹脂組成物は、分散剤を含んでいてもよい。分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。分散剤は、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤が使用され、その具体例としては、ビクケミー・ジャパン（株）製のDISPERBYK（登録商標）-110、111、161、180、2009、2152、2155、BYK（登録商標）-W996、W9010、W903、W940などが挙げられる。

[0140] 本実施形態の樹脂組成物が分散剤を含む場合、その含有量の下限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部

以上であってもよい。また、分散剤の含有量の上限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であってもよい。

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

[0141] <硬化促進剤>

本実施形態の樹脂組成物は、硬化促進剤をさらに含んでもよい。硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール等のイミダゾール類；過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチル-ジ-パーフタレート、 α , α' -ジ(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3などの有機過酸化物；アゾビスニトリルなどのアゾ化合物；N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどのフェノール類；2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンなどの高温分解型ラジカル発生剤；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキシド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキシドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

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

[0142] 本実施形態の樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることがさらに好ましい。また、硬化促進剤の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、2質量部以下であることがさらに好ましい。

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

[0143] <溶剤>

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

溶剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができ

る。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0144] <その他の成分>

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

[0145] <用途>

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

[0146] 本実施形態の樹脂組成物は、厚さ0.8mmの硬化板に成形したときの比誘電率(Dk)が低いことが好ましい。具体的には、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける比誘電率(Dk)が2.60以下であることが好ましく、2.50以下であることがより好ましい。比誘電率(Dk)の下限値については、特に定めるものではないが、例えば、0.01以上が実際的である。

また、本実施形態の樹脂組成物は、厚さ0.8mmの硬化板に成形したときの誘電正接(Df)が低いことが好ましい。具体的には、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が0.0026未満であることが好ましく、0.0023未満であることがより好ましい。誘電正接(Df)の下限値については、特に定めるものではないが、例えば、0.0001以上が実際的である。

このような低誘電特性(Dkおよび／またはDf)は、主に、式(V)で

表される構成単位を有する重合体（V）を用いることにより達成される。

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

[0147] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物は、DMA（動的機械測定）に従ったガラス転移温度（ $T_{an\delta}$ ）が、 230°C 以上であることが好ましく、 250°C 以上であることがより好ましい。このような高いガラス転移温度は、主に、式（M）で表される化合物（M）を用いることにより達成される。ガラス転移温度の上限値は、例えば、 350°C 以下が实际的である。

ガラス転移温度（ $T_{an\delta}$ ）は、より具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0148] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物は、熱膨張係数（CTE）が低いことが好ましい。具体的には、厚さ 0.8mm の硬化板に成形したときの、JISC 6481 5.19 に規定されるTMA法で測定される面に対して垂直方向の線熱膨張係数が、 $80\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $70\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。下限値については、 0 が理想であるが、 $0.001\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上が实际的である。

CTEの測定は、後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0149] 本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層となる、プリプレグ、樹脂複合シート等の層状（フィルム状、シート状等を含む趣旨である）の材料として用いられるが、かかる層状の材料としたとき、その厚さは、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。厚さの上限値としては、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。尚、上記層状の材料の厚さは、例えば、本実施形態の樹脂組成物をガラスクロス等に含浸させたものである場合、ガラスクロスを含む厚さを意味する。

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

[0150] <<プリプレグ>>

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

[0151] 基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている基材であれば特に限定されない。基材の材質としては、例えば、ガラス繊維（例えば、Eーガラス、Dーガラス、Lーガラス、Sーガラス、Tーガラス、Qーガラス、UNーガラス、NEーガラス、球状ガラス等）、ガラス以外の無機繊維（例えば、クォーツ等）、有機繊維（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン等）が挙げられる。基材の形態としては、特に限定されず、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。これらの基材は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの基材の中でも、寸法安定性の観点から、超開繊処理、目詰め処理を施した織布が好ましく、強度と低吸水性の観点から、基材は、厚み200μm以下、質量250g/m²以下のガラス織布が好ましく、吸湿耐熱性の観点から、エポキシシラン、アミノシランなどのシランカップリング剤等により表面処理されたガラス織布が好ましい。電気特性の観点から、LーガラスやNEーガラス、Qーガラス等の低比誘電率、低誘電正接を示すガラス繊維からなる、低誘電ガラスクロスがより好ましい。

低比誘電率性の基材とは、例えば、比誘電率が5.0以下（好ましくは、3.0～4.9）の基材が例示される。低誘電正接性の基材とは、例えば、誘電正接が0.006以下（好ましくは、0.001～0.005）の基材

が例示される。比誘電率および誘電正接は、摂動法空洞共振器により、10 GHzで測定した値とする。

[0152] <<金属箔張積層板>>

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む。本実施形態の金属箔張積層板の作製方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグを少なくとも1枚配置し（好ましくは2枚以上重ね）、その片面または両面に金属箔を配置して積層成形する方法が挙げられる。より詳細には、プリプレグの片面または両面に銅、アルミニウム等の金属箔を配置して積層成形することにより作製できる。プリプレグの枚数としては、1～10枚が好ましく、2～10枚がより好ましく、2～9枚がさらに好ましい。金属箔としては、プリント配線板用材料に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。金属箔（好ましくは、銅箔）の厚さは、特に限定されず、1.5～70 μ m程度であってもよい。また、金属箔として銅箔を用いる場合、銅箔としては、JIS B0601:2013に従って測定した銅箔表面の粗度Rzが、0.2～4.0 μ mに調整されていることが好ましい。銅箔表面の粗度Rzを0.2 μ m以上とすることにより、銅箔表面の粗度が適度な大きさとなり、銅箔ピール強度がより向上する傾向にある。一方、銅箔表面の粗度Rzを4.0 μ m以下とすることにより、銅箔表面の粗度が適度な大きさとなり、得られる硬化物の誘電正接特性がより向上する傾向にある。銅箔表面の粗度Rzは、誘電正接低減の観点から、より好ましくは0.5 μ m以上であり、さらに好ましくは0.6 μ m以上であり、特に好ましくは0.7 μ m以上であり、また、より好ましくは3.5 μ m以下であり、さらに好ましくは3.0 μ m以下であり、特に好ましくは2.0 μ m以下である。

[0153] 積層成形の方法としては、プリント配線板用積層板および多層板を成形する際に通常用いられる方法が挙げられ、より詳細には多段プレス機、多段真

空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を使用して、温度180～350℃程度、加熱時間100～300分程度、面圧20～100kg/cm²程度で積層成形する方法が挙げられる。また、本実施形態のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせで積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の両面に35μm程度の銅箔を配置し、上記の成形方法にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、この後、この内層回路板と本実施形態のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。

[0154] 以上のように、本実施形態の樹脂組成物（特定成分の組合せからなる樹脂組成物）を用いて得られる電子材料用樹脂組成物は、その硬化物が、低誘電特性（低誘電率、低誘電正接）、吸湿耐熱性のほか、耐熱性、デスミア耐性、金属箔ピール強度、耐クラック性、硬化物の外観、低熱膨張性に優れる特性を有するものとすることができる。

[0155] <<プリント配線板>>

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、本実施形態の樹脂組成物から形成された層および本実施形態のプリプレグから形成された層の少なくとも一方を含む。このようなプリント配線板は、常法に従って製造でき、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず上述した銅箔張積層板等の金属箔張積層板を用意する。次に、金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し

、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金属箔との間に、基材および樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0156] 上記の製造例で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物および／またはその硬化物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（例えば、基材およびこれに含浸または塗布された本実施形態の樹脂組成物から形成されたプリプレグ）、上述した本実施形態の金属箔張積層板の樹脂組成物から形成された層が、本実施形態の絶縁層となる。

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

[0157] また、本実施形態の樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層は、その絶縁層の粗化処理後の表面粗さを小さくすることが好ましい。具体的には、粗化処理後の絶縁層の表面の算術平均粗さ R_a は、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、特に好ましくは100nm以下である。算術平均粗さ R_a の下限値は、特に限定されないが、例えば、10nm以上でありうる。絶縁層の表面の算術平均粗さ R_a の測定は、非接触型表面粗さ計を用いて、VSIモード、50倍レンズを用いて測定して求める。

非接触型表面粗さ計は、ビーコインstruments社製WYKONT3300を用いる。

[0158] <<樹脂複合シート>>

本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、前記支持体の表面に配置された本実施形態の樹脂組成物から形成された層を含む。樹脂複合シートは、ビ

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

[0159] ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ならびに、これらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリアミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS（Steel Use Stainless）板、FRP（Fiber-Reinforced Plastics）等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

[0160] 塗布方法（塗工方法）としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリケーションター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、支持体と樹脂組成物が積層された樹脂複合シートから支持体を剥離またはエッチングすることで、単層シートとすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シートを得ることもできる。

[0161] なお、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層シートまたは樹脂複合シートは溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。さらに、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートにおける樹脂層の厚みは、塗布（塗工）に用いる本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には

塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～500 μm が好ましい。

実施例

[0162] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

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

[0163] <重量平均分子量および数平均分子量の測定>

下記式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (va)、変性ポリフェニレンエーテル化合物等の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法によって測定した。送液ポンプ (島津製作所社製、LC-20AD)、示差屈折率検出器 (島津製作所社製、RID-10A)、GPCカラム (昭和電工社製、GPC KF-801、802、803、804) を使用し、溶媒にテトラヒドロフラン、流量1.0 mL/分、カラム温度40℃、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

[0164] <合成例1 式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (va) の合成>

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

[0165] 得られた式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (v a) の数平均分子量 M_n は 2, 060、重量平均分子量 M_w は 30, 700、単分散度 M_w/M_n は 14.9 であった。 ^{13}C -NMR および ^1H -NMR 分析を行うことにより、式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (v a) には、原料として用いた各単量体単位に由来する共鳴線が観察された。NMR 測定結果、および、GC 分析結果に基づき、式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (v a) における各単量体単位 (各原料に由来する構成単位) の割合は以下のように算出された。

ジビニルベンゼン由来の構成単位：20.9モル% (24.3質量%)

エチルビニルベンゼン由来の構成単位：9.1モル% (10.7質量%)

スチレンに由来する構成単位：70.0モル% (65.0質量%)

また、ジビニルベンゼン由来の残存ビニル基をもつ構成単位は、16.7モル% (18.5質量%) であった。

[0166] <合成例2 変性ポリフェニレンエーテル化合物の合成>

<<2官能フェニレンエーテルオリゴマーの合成>>

攪拌装置、温度計、空気導入管、および、じゃま板のついた12Lの縦長反応器に CuBr_2 9.36g (42.1mmol)、N, N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン1.81g (10.5mmol)、n-ブチルジメチルアミン67.77g (671.0mmol)、トルエン2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、予め2,300gのメタノールに溶解させた2,2',3,3',5,5'-ヘキサメチル-(1,1'-ビフェノール)-4,4'-ジオール129.32g (0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール878.4g (7.2mol)、N, N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン1.22g (7.2mmol)、n-ブチルジメチルアミン26.35g (260.9mmol)の混合溶液を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8体積%に調整した混合ガスを5.2L/分の流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム48.06g (126.4mmol)

)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで50質量%に濃縮し、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体(樹脂「A」)のトルエン溶液を1981g得た。樹脂「A」のGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量は1,975、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量は3,514、水酸基当量は990であった。

[0167] <<変性ポリフェニレンエーテル化合物の合成>>

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

[0168] 実施例1

式(M-2)で表される化合物であって、 $m=0$ である化合物(日本化薬社製、「MIR-5000」)31.0質量部、合成例1で得られた式(V)で表される構成単位を有する重合体(va)31.0質量部、4-メチルスチレン3.0質量部、熱可塑性エラストマー(SBS、JSR社製、TR2250)15.0質量部、リン系難燃剤(PX-200、大八化学社製、1,3-フェニレンビス(2,6-ジキシレニルホスフェート))20.0質量部をメチルエチルケトンで溶解させて混合し、ワニスを得た。なお、上

述の各添加量は、固形分量を示す。

[0169] <厚さ0.8mmの硬化板の試験片の製造>

得られたワニスから溶剤を蒸発留去することで樹脂組成物粉末を得た。樹脂組成物粉末を1辺100mm、厚さ0.8mmの型に充填し、両面に厚さ12 μ mの銅箔（3EC-M2S-VLP、三井金属鉱業（株）製）を配置し、圧力30kg/cm²、温度220℃で120分間真空プレスを行い、1辺100mm、厚さ0.8mmの硬化板を得た。

得られた硬化板を用いて、比誘電率（Dk）、誘電正接（Df）、ガラス転移温度（T_{an} δ ）、熱膨張係数（CTE）、デスミア耐性の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0170] <測定方法および評価方法>

(1) 比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）

得られた硬化板の両面の銅箔をエッチングにより除去後、10mm×1mmにダウンサイジングして、評価用サンプルを得た。得られた評価用サンプルを、120℃で、60分間乾燥させた後、摂動法空洞共振器を用いて、10GHzにおける乾燥後の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）を測定した。測定温度は23℃とした。

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

比誘電率（Dk）

A：2.50以下

B：2.50超2.60以下

C：2.60超

誘電正接（Df）

A：0.0023未満

B：0.0023以上0.0026未満

C：0.0026以上

[0171] (2) ガラス転移温度（T_{an} δ ）

ガラス転移温度は、得られた硬化板の両面の銅箔をエッチングにより除去後、12.7mm×30mmにダウンサイジングしたサンプルについて、動的粘弾性測定装置を用い、JIS-K7244-4:1999（プラスチック—動的機械特性の試験方法—第4部：引張振動—非共振法）に準拠し、開始温度30℃、終了温度400℃、昇温速度5℃/分、測定周波数1Hz、窒素雰囲気下において、動的粘弾性を測定し、その際得られた損失正接（ $\tan \delta$ ）の最大値となる温度をガラス転移温度とした。

動的粘弾性測定装置は、セイコーインスツル株式会社製、EXSTAR 6000 DMS 6100を用いた。

以下の通り評価した。

A：250℃以上

B：230℃以上250℃未満

C：230℃未満

[0172] (3) 熱膨張係数（CTE：Coefficient of Linear Thermal Expansion）

得られた硬化板に対し、JIS C 6481 5.19 に規定されるTMA法（熱機械分析：Thermo-Mechanical Analysis）により、熱膨張係数を測定した。具体的には、得られた硬化板の両面の銅箔をエッチングにより除去後、5mm×5mmにダウンサイジングしたサンプルについて、熱機械分析装置（TAインスツルメント製）を用いて30℃から340℃まで毎分10℃で昇温し、30℃から300℃における、面に対して垂直方向の線熱膨張係数（CTE（Z））（単位：ppm/℃）を測定した。ppmは、体積比である。その他の詳細については、上記JIS C 6481 5.19に準拠する。

以下の通り評価した。

A：70ppm/℃以下

B：70ppm/℃超80ppm/℃以下

C：80ppm/℃超

[0173] (4) デスマリア耐性

得られた硬化板の両面の銅箔をエッチングにより除去後、ダウンサイジング（50mm×50mm）したサンプルを用いて、以下の浸漬処理を行った。まず、得られたサンプルを膨潤液（アテックジャパン社製、スウェリングディップセキュリガントP）に80℃で10分間浸漬した。次に、浸漬したサンプルを粗化液（アテックジャパン社製、コンセントレートコンパクトCP）に80℃で5分間浸漬した。次に、浸漬したサンプルを中和液（アテックジャパン社製、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。この浸漬処理を2回行った後のサンプルの質量減少率（質量%）を測定した。

以下の通り評価した。

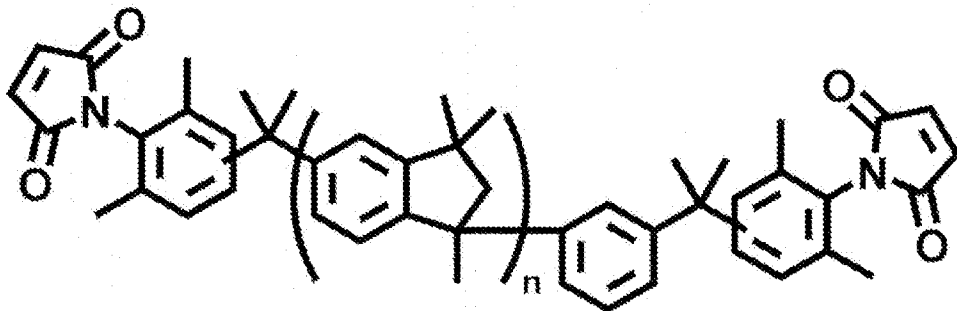
A：-4質量%以上-2質量%未満

B：上記以外

[0174] 比較例 1

実施例 1 において、式（M-2）で表される化合物（日本化薬社製、「MIR-5000」）を同量の下記に構造を示すマレイミド化合物（DIC社製、「NE-X-9470S」）に変更し、他は同様に行った。

[化49]



[0175] 比較例 2

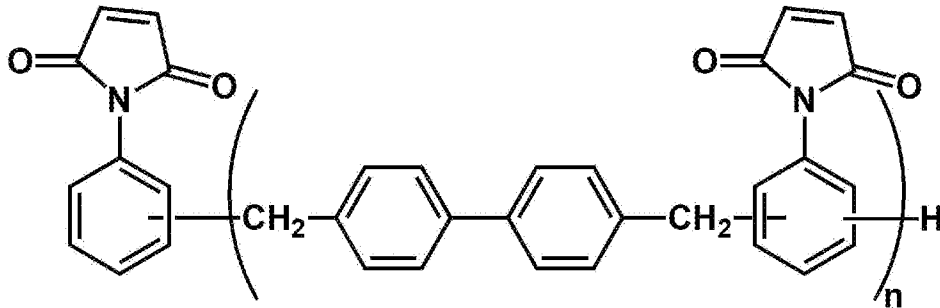
実施例 1 において、合成例 1 で得られた式（V）で表される構成単位を有する重合体（va）を同量の上記合成例 2 で得られた変性ポリフェニレンエーテル化合物に変更し、他は同様に行った。

[0176] 比較例 3

実施例 1 において、式（M-2）で表される化合物（日本化薬社製、「M

IR-5000」)を同量の下記に構造を示すマレイミド化合物(日本化薬社製、「MIR-3000」)に変更し、他は同様に行った。

[化50]



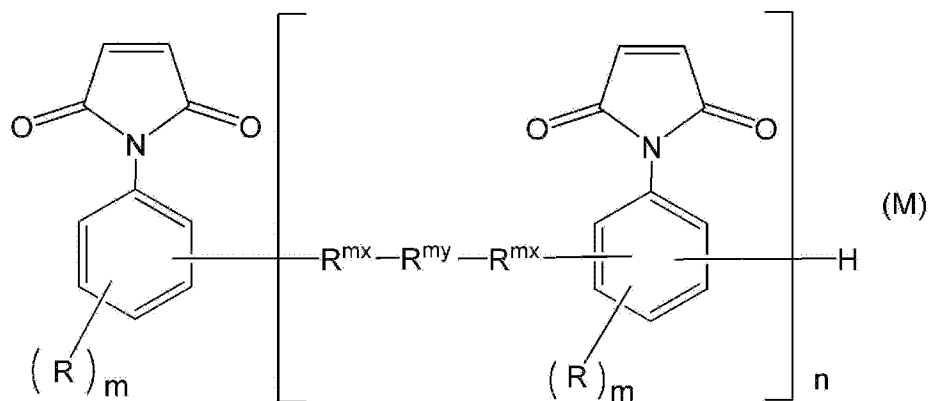
[0177] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
比誘電率(Dk)	A	A	B	B
誘電正接(Df)	A	A	C	B
ガラス転移温度 (Tg)	A	C	A	B
熱膨張係数 (CTE)	A	C	B	C
デスミア耐性	A	B	B	A

請求の範囲

[請求項1] 式 (M) で表される化合物 (M) と、
式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) とを、含む樹脂組成物。

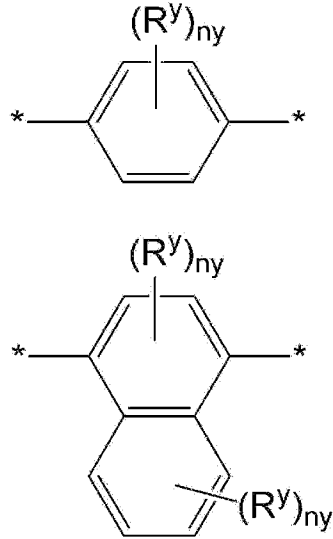
[化1]



(式 (M) 中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R^{mx} は、それぞれ独立に、メチレン基、エチリデン基、または、2,2-プロピリデン基であり、 R^{my} は、下記群 (A) から選択される基である。mは、0～3の整数を表し、nは、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

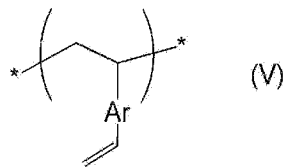
(群 (A))

[化2]



(群 (A) において、 R^y は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、または、置換基を有してもよいフェニル基であり、 n_y は、それぞれ独立に 0～3 の整数であり、* は、 $R^{m \times}$ との結合位置である。)

[化3]



(式 (V) 中、 A_r は芳香族炭化水素連結基を表す。* は、結合位置を表す。)

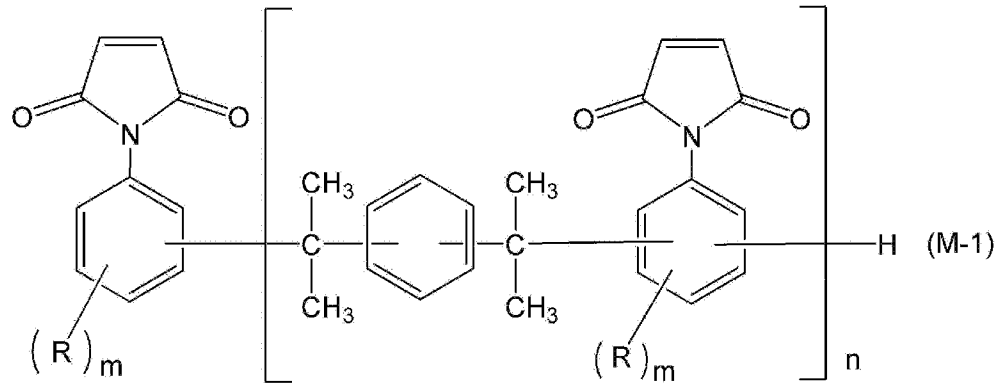
[請求項2] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分を 100 質量部としたとき、前記式 (M) で表される化合物 (M) の含有量が 1～90 質量部である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分を 100 質量部としたとき、前記式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の含有量が 1～90 質量部である、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記式 (M) で表される化合物 (M) において、 n が、 $1.05 \leq n \leq 20.00$ である、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記式 (M) で表される化合物 (M) が、式 (M-1) で表される化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

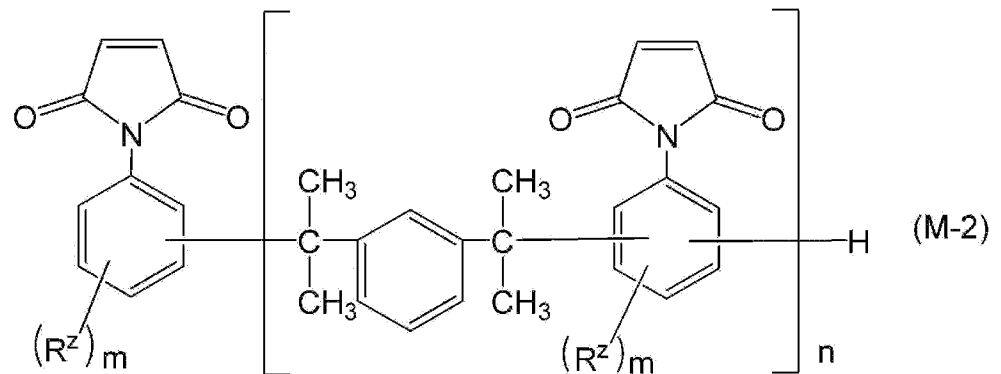
[化4]



(式 (M-1) 中、R は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。m は、0 ~ 3 の整数を表し、n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

[請求項6] 前記式 (M) で表される化合物 (M) が、式 (M-2) で表される化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

[化5]



(式 (M-2) 中、R^z は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。m は 0 ~ 3 の整数を表し、n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

[請求項7] 前記式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の重量平均分子量が、3,000 ~ 130,000 である、請求項 1 または 2 に記

載の樹脂組成物。

- [請求項8] 前記式 (V) で表される構成単位を有する重合体 (V) の重量平均分子量が、10,000～130,000である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] さらに、前記式 (M) で表される化合物 (M) 以外のマレイミド化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、(メタ)アリル基を含む化合物、および、炭素-炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物からなる群より選択される1種以上の他の熱硬化性化合物 (C) を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記樹脂組成物に含まれる樹脂固形分を100質量部としたとき、前記他の熱硬化性化合物 (C) の含有量が1～70質量部である、請求項9に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] さらに、分子量が1000未満であり、かつ、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を分子内に1つ含む低分子ビニル化合物を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 前記分子量が1000未満であり、かつ、炭素-炭素不飽和結合を含む有機基を分子内に1つ含む低分子ビニル化合物が、(メタ)アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、飽和脂肪酸ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、および、エチレン性不飽和カルボン酸アミドからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項11に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] さらに、充填材 (D) を含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] 前記樹脂組成物における、前記充填材 (D) の含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、10～1600質量部である、請求項13に記載

載の樹脂組成物。

[請求項15] さらに、熱可塑性エラストマーを含む、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記式(M)で表される化合物(M)の含有量が1~90質量部であり、
前記樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、前記式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の含有量が1~90質量部であり、

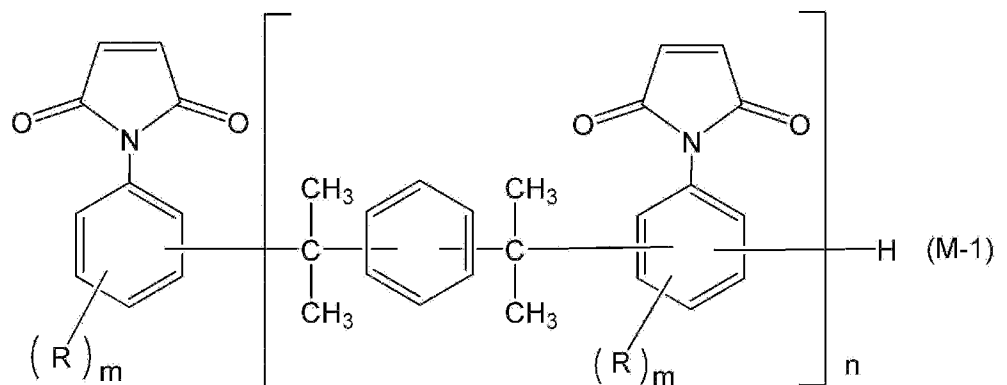
前記式(M)で表される化合物(M)において、 n が、 $1.05 \leq n \leq 20.00$ であり、

前記式(M)で表される化合物(M)が、式(M-1)で表される化合物を含み、

前記式(V)で表される構成単位を有する重合体(V)の重量平均分子量が、3,000~130,000であり、

さらに、熱可塑性エラストマーを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化6]



(式(M-1)中、Rは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を表す。mは、0~3の整数を表し、 n は、繰返し数の平均値であり、 $1.00 \leq n \leq 20.00$ を表す。)

- [請求項17] 前記式（V）で表される構成単位を有する重合体（V）の重量平均分子量が、10,000～130,000である、請求項16に記載の樹脂組成物。
- [請求項18] 請求項1、2または17に記載の樹脂組成物の硬化物。
- [請求項19] 基材と、請求項1、2または17に記載の樹脂組成物とから形成された、プリプレグ。
- [請求項20] 請求項19に記載のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。
- [請求項21] 支持体と、前記支持体の表面に配置された請求項1、2または17に記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂複合シート。
- [請求項22] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、請求項1、2または17に記載の樹脂組成物から形成された層を含む、プリント配線板。
- [請求項23] 請求項22に記載のプリント配線板を含む半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 299/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: C08F299/00; C08F2/44 C; C08J5/24; B32B15/08 J; H05K1/03 610H; H05K1/03 630H		
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) C08F299/00; B32B15/08; C08F2/44; C08J5/24; H05K1/03		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	WO 2020/175538 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, paragraph [0043], example 5	1-3, 5-15, 18-23
Y		4, 16-17
Y	WO 2021/149733 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 29 July 2021 (2021-07-29) paragraph [0013]	4, 16-17
P, X	WO 2022/054867 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 17 March 2022 (2022-03-17) claims, paragraphs [0168], [0182], examples 2, 9-17	1-23
P, X	WO 2022/102756 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 19 May 2022 (2022-05-19) claims, paragraphs [0092], [0135], [0150], example 2	1-23
<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 "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 13 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
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/JP2023/007985

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/175538	A1	03 September 2020	CN 113490596	A
				KR 10-2021-0133974	A
WO	2021/149733	A1	29 July 2021	EP 4094940	A1
				paragraph [0013]	
				CN 115003716	A
				KR 10-2022-0132535	A
WO	2022/054867	A1	17 March 2022	(Family: none)	
WO	2022/102756	A1	19 May 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 299/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08F299/00; C08F2/44 C; C08J5/24; B32B15/08 J; H05K1/03 610H; H05K1/03 630H		
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）） C08F299/00; B32B15/08; C08F2/44; C08J5/24; H05K1/03 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
X Y	WO 2020/175538 A1（三菱瓦斯化学株式会社）03.09.2020（2020 - 09 - 03） 請求の範囲、[0043]、実施例5	1-3,5-15,18-23 4,16-17
Y	WO 2021/149733 A1（三菱瓦斯化学株式会社）29.07.2021（2021 - 07 - 29） [0013]	4,16-17
P, X	WO 2022/054867 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）17.03.2022（2022 - 03 - 17） 請求の範囲、[0168],[0182]、実施例2,9-17	1-23
P, X	WO 2022/102756 A1（味の素株式会社）19.05.2022（2022 - 05 - 19） 請求の範囲、[0092],[0135],[0150]、実施例2	1-23
<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。		
* 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 “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 13.04.2023	国際調査報告の発送日 25.04.2023	
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） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2023/007985

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/175538	A1	03.09.2020	CN	113490596	A	
				KR	10-2021-0133974	A	
WO	2021/149733	A1	29.07.2021	EP	4094940	A1	
				[0013]			
				CN	115003716	A	
				KR	10-2022-0132535	A	
WO	2022/054867	A1	17.03.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/102756	A1	19.05.2022	(ファミリーなし)			