

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7488513号
(P7488513)

(45)発行日 令和6年5月22日(2024.5.22)

(24)登録日 令和6年5月14日(2024.5.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 59/62 (2006.01)

C 0 8 G 59/30 (2006.01)

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

H 0 5 K 1/03 (2006.01)

B 3 2 B 15/092 (2006.01)

C 0 8 G 59/62

C 0 8 G 59/30

C 0 8 J 5/24

H 0 5 K 1/03

H 0 5 K 1/03

C F C

6 3 0 H

6 3 0 D

請求項の数 25 (全46頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-532289(P2020-532289)	(73)特許権者	000004466
(86)(22)出願日	令和1年7月11日(2019.7.11)		三菱瓦斯化学株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/027496		東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
(87)国際公開番号	WO2020/022084	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和2年1月30日(2020.1.30)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和4年5月18日(2022.5.18)	(74)代理人	100109346
(31)優先権主張番号	特願2018-140494(P2018-140494)		弁理士 大貫 敏史
(32)優先日	平成30年7月26日(2018.7.26)	(74)代理人	100134120
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 内藤 和彦
前置審査		(72)発明者	富澤 克哉
			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 東京テクノパーク内
		(72)発明者	菊地 まゆみ
			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 東京テクノパーク内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物、プリプレグ、レジンシート、金属箔張積層板及びプリント配線板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルケニルフェノール A と、エポキシ変性シリコーン B と、該エポキシ変性シリコーン B 以外のエポキシ化合物 C と、を含有し、
前記アルケニルフェノール A の 1 分子当たりの平均フェノール基数が 1 以上 3 未満であり、前記エポキシ変性シリコーン B の 1 分子当たりの平均エポキシ基数が 1 以上 3 未満であり、前記エポキシ化合物 C の 1 分子当たりの平均エポキシ基数が 1 以上 3 未満であり、
前記エポキシ変性シリコーン B が、4 0 0 ~ 4 0 0 0 g / m o l のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、
硬化性組成物。

【請求項 2】

前記アルケニルフェノール A が、ジアリルビスフェノール及び / 又はジプロペニルビスフェノールを含有する、
請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記エポキシ変性シリコーン B が、1 4 0 ~ 2 5 0 g / m o l のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンをさらに含有する、
請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

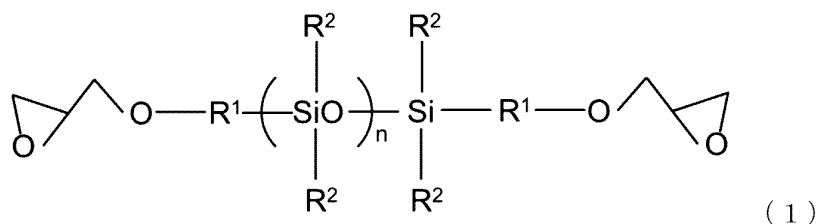
【請求項 4】

前記エポキシ変性シリコーン B が、下記式 (1) で表されるエポキシ変性シリコーンを

含有する、

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【化 1】



10

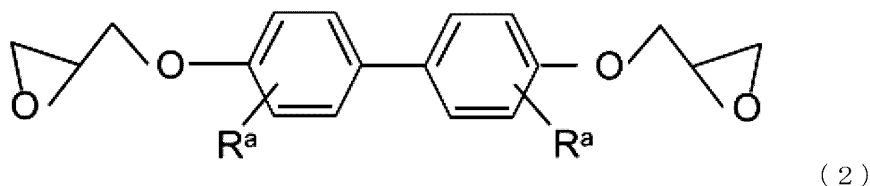
(式中、 R^1 は、各々独立して、アルキレン基、フェニレン基又はアラルキレン基を表し、 R^2 は、各々独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフェニル基を表し、 n は、1 以上の整数を表す。)

【請求項 5】

前記エポキシ化合物 C が、下記式 (2) で表されるエポキシ化合物を含有する、

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【化 2】



20

(式中、 R^a は、各々独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は水素原子を表す。)

【請求項 6】

前記エポキシ化合物 C の含有量が、前記エポキシ変性シリコーン B 及び前記エポキシ化合物 C の合計量 100 質量%に対して、5 ~ 50 質量%である、

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

30

熱硬化性樹脂 E を更に含有する、

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記熱硬化性樹脂 E が、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノール A 以外のフェノール化合物、及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される 1 種以上を含有する、

請求項 7 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

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

40

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

前記エポキシ変性シリコーン B が、400 ~ 4000 g/mol のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、

硬化性組成物。

【請求項 10】

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

請求項 9 に記載の硬化性組成物。

50

【請求項 1 1】

前記重合体 D の重量平均分子量が、 $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ である、
請求項 9 又は 10 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 2】

前記重合体 D 中の前記エポキシ変性シリコン B に由来する構成単位の含有量が、前記重合体 D の総質量に対して、20 ~ 60 質量%である、
請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 3】

前記重合体 D のアルケニル基当量が、 $300 \sim 1500 \text{ g/mol}$ である、
請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 1 4】

前記重合体 D の含有量が、樹脂固形分 100 質量%に対して、5 ~ 50 質量%である、
請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 5】

熱硬化性樹脂 E を更に含有する、
請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 6】

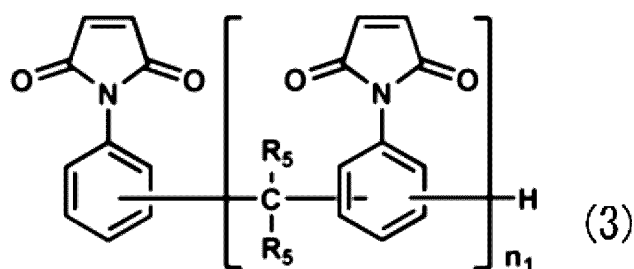
前記熱硬化性樹脂 E が、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、フェノール化合物、アルケニル置換ナジイミド化合物及びエポキシ化合物からなる群より選択される 1 種以上を含有する、
請求項 15 に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 1 7】

前記マレイミド化合物が、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)-フェニル}プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン及び下記式(3)で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる 1 種以上を含む、
請求項 8 又は 16 に記載の硬化性組成物。

【化 3】



30

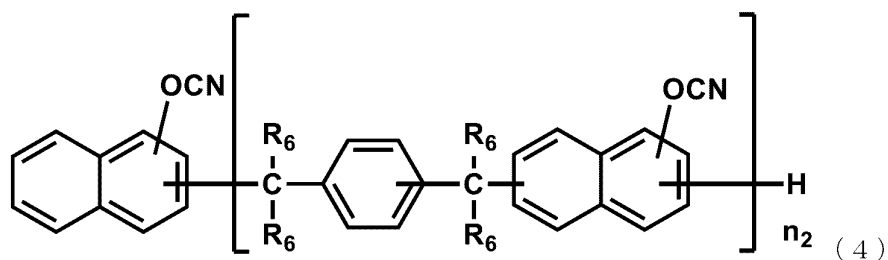
(式中、 R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_1 は 1 以上の整数を表す。)

【請求項 1 8】

前記シアン酸エステル化合物が、下記式(4)で表される化合物及び/又は下記式(4)で表される化合物を除く下記式(5)で表される化合物を含む、
請求項 8 又は 16 に記載の硬化性組成物。

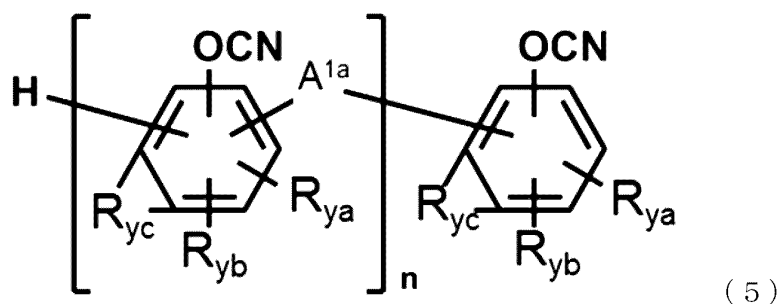
40

【化 4】



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

【化 5】



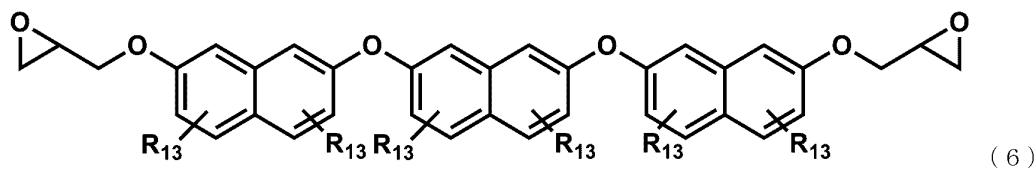
(式中、 R_{ya} は、各々独立して、炭素数2～8のアルケニル基を表し、 R_{yb} は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基、又は水素原子を表し、 R_{yc} は、各々独立して、炭素数4～12の芳香環を表し、 R_{yc} は、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、 R_{yc} は、存在していてもよく、存在していなくてもよく、 A^{1a} は、各々独立して、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数7～16のアラルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、フルオレニリデン基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子、又は単結合を表し、 R_{yc} が存在しない場合は、1つのベンゼン環に R_{ya}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

【請求項 19】

前記エポキシ化合物が、下記式(6)で表される化合物又は下記式(7)で表される化合物を含む、

請求項16に記載の硬化性組成物。

【化 6】



(式中、 R_{13} は、各々独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数2～3のアルケニル基を表す。)

10

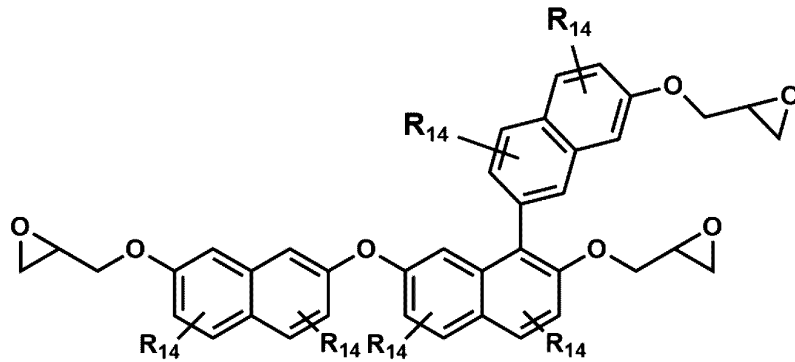
20

30

40

50

【化 7】



10

(式中、 R_{14} は、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素数 2 ~ 3 のアルケニル基を表す。)

【請求項 2 0】

無機充填材を更に含有し、

前記無機充填材の含有量が、樹脂固形分 1 0 0 質量部に対し、5 0 ~ 1 0 0 0 質量部である、

請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 2 1】

20

プリント配線板用である、

請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 2 2】

基材と、

該基材に含浸又は塗布された、請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の硬化性組成物と、を含む、

プリプレグ。

【請求項 2 3】

支持体と、

該支持体の表面に配置された請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の硬化性組成物と、を含む、

30

レジンシート。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 に記載のプリプレグ及び請求項 2 3 に記載のレジンシートからなる群より選択される 1 種以上で形成された積層体と、

該積層体の片面又は両面に配置された金属箔と、を含む、

金属箔張積層板。

【請求項 2 5】

請求項 2 2 に記載のプリプレグ及び請求項 2 3 に記載のレジンシートからなる群より選択される 1 種以上で形成された絶縁層と、

40

該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含む、

プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体パ

50

パッケージの高機能化、小型化が進むに伴い、半導体パッケージ用の各部品の高集積化や高密度実装化が近年益々加速している。これに伴い、半導体パッケージ用のプリント配線板に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。このようなプリント配線板に求められる特性としては、例えば、低熱膨張率、耐薬品性、ピール強度等が挙げられる。

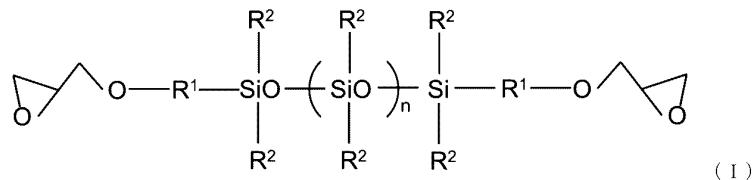
【 0 0 0 3 】

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

【 0 0 0 4 】

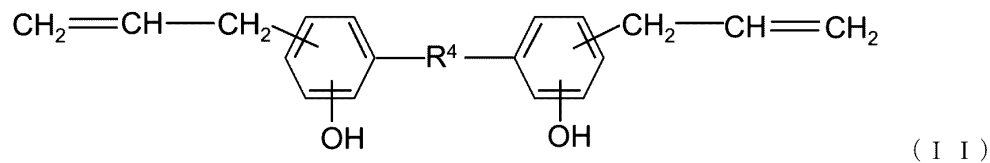
特許文献 2 には、ポリマレイミドと、下記式 (I) で表されるジグリシジルポリシロキサンと、下記式 (I I) で表されるジアリルビスフェノール類との付加重合物と、下記式 (I I I) で表されるアリル化フェノール樹脂とを所定の割合及び条件にて反応させて半導体封止用樹脂を得る製造方法が開示されている。この文献によれば、上記の製造方法により得られる半導体封止用樹脂は、ポリマレイミドと、上記の付加重合物との相溶性が良いこと、更には半導体封止用樹脂を用いた組成物の硬化物特性 (例えば、高いガラス転移温度、耐湿性及び熱時の強度) に優れ、半導体封止用樹脂組成物として信頼性の高いものであることが開示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

【 化 1 】



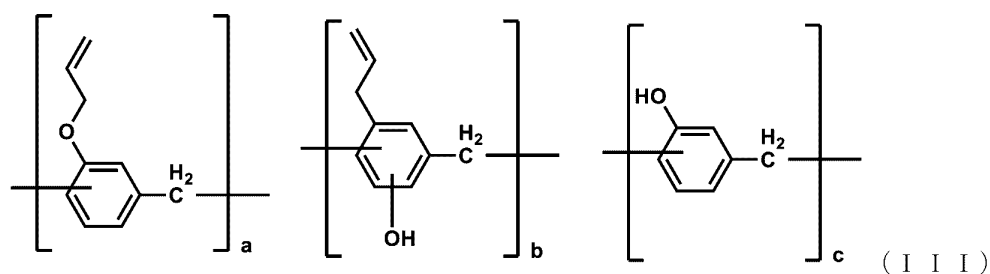
(式中、R¹ は、アルキレン基又はフェニレン基を表し、R² は、各々独立して、アルキル基又はフェニル基を表し、n は 1 ~ 100 の整数を表す。)

【 化 2 】



(式中、R⁴ は、エーテル結合、メチレン基、プロピリデン基、又は直接結合 (単結合) を表す。)

【 化 3 】



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

【 先行技術文献 】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【文献】特開 2 0 1 2 - 1 4 9 1 5 4 号公報

【文献】特開平 4 - 4 2 1 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 のように、分子構造中にエポキシ基を有するシリコン化合物と、マレイミド化合物のような熱硬化性樹脂とを含む樹脂組成物は、低熱膨張性に優れる。しかしながら、本発明者らは、上記樹脂組成物において、上記シリコン化合物と熱硬化性樹脂との相溶性が十分でないことに起因して成形性に問題があることを見出した。更に、本発明者らは、上記樹脂組成物は、耐薬品性、及び金属箔張積層板とする際の金属箔ピール強度（例えば、銅箔ピール強度）が十分ではないことを見出した。

10

【 0 0 0 7 】

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

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、優れた相溶性、低熱膨張性、及び耐薬品性を有する硬化性組成物、プリプレグ、レジンシート、金属箔張積層板及びプリント配線板を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、アルケニルフェノールと、エポキシ変性シリコンと、エポキシ変性シリコンを除くエポキシ化合物を含む硬化性組成物、又は、これらを構成単位として有する重合体を含む硬化性組成物であれば、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は次のとおりである。

〔 1 〕

30

アルケニルフェノール A と、エポキシ変性シリコン B と、該エポキシ変性シリコン B 以外のエポキシ化合物 C と、を含有する、
硬化性組成物。

〔 2 〕

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

〔 1 〕に記載の硬化性組成物。

〔 3 〕

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

40

〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の硬化性組成物。

〔 4 〕

前記エポキシ変性シリコン B が、 $140 \sim 250 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコンを含有する、

〔 1 〕～〔 3 〕のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

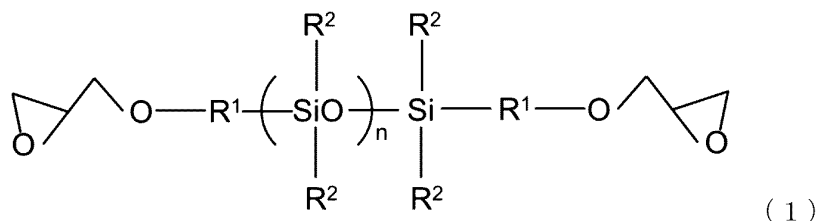
〔 5 〕

前記エポキシ変性シリコン B が、下記式（ 1 ）で表されるエポキシ変性シリコンを含有する、

〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

50

【化 4】



(式中、 R^1 は、各々独立して、アルキレン基、フェニレン基又はアラルキレン基を表し、 R^2 は、各々独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフェニル基を表し、 n は、1 以上の整数を表す。)

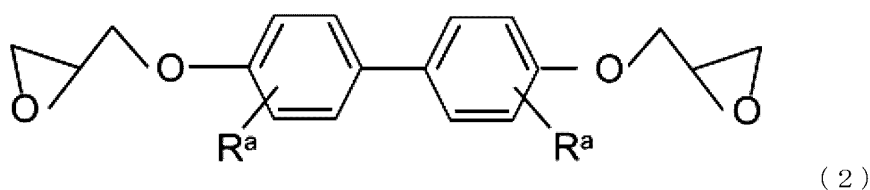
10

〔 6 〕

前記エポキシ化合物 C が、下記式 (2) で表されるエポキシ化合物を含有する、

〔 1 〕 ~ 〔 5 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【化 5】



20

(式中、 R^a は、各々独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は水素原子を表す。)

〔 7 〕

前記エポキシ化合物 C の含有量が、前記エポキシ変性シリコーン B 及び前記エポキシ化合物 C の合計量 100 質量% に対して、5 ~ 50 質量% である、

〔 1 〕 ~ 〔 6 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

〔 8 〕

アルケニルフェノール A に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン B に由来する構成単位と、エポキシ化合物 C に由来する構成単位とを含有する重合体 D を含む、硬化性組成物。

30

〔 9 〕

前記重合体 D の重量平均分子量が、 $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ である、

〔 8 〕 に記載の硬化性組成物。

〔 10 〕

前記重合体 D 中の前記エポキシ変性シリコーン B に由来する構成単位の含有量が、前記重合体 D の総質量に対して 20 ~ 60 質量% である、

〔 8 〕 又は 〔 9 〕 に記載の硬化性組成物。

〔 11 〕

前記重合体 D のアルケニル基当量が、 $300 \sim 1500 \text{ g/mol}$ である、

40

〔 8 〕 ~ 〔 10 〕 に記載のいずれかの硬化性組成物。

〔 12 〕

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

〔 8 〕 ~ 〔 11 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

〔 13 〕

熱硬化性樹脂 E を更に含有する、

〔 1 〕 ~ 〔 12 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

〔 14 〕

前記熱硬化性樹脂 E が、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、フェノール化合物、アルケニル置換ナジイミド化合物及びエポキシ化合物からなる群より選択される 1 種

50

以上を含有する、

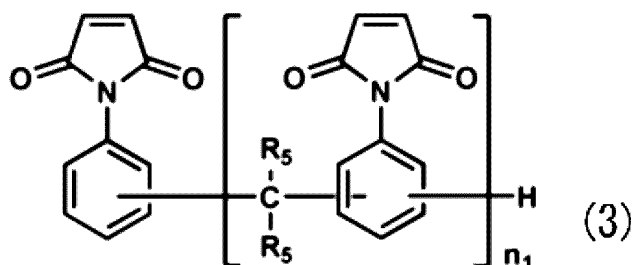
〔 1 3 〕 に記載の硬化性組成物。

〔 1 5 〕

前記マレイミド化合物が、ビス (4 - マレイミドフェニル) メタン、 2 , 2 - ビス { 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) - フェニル } プロパン、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタン及び下記式 (3) で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる 1 種以上を含む、

〔 1 4 〕 に記載の硬化性組成物。

【化 6】



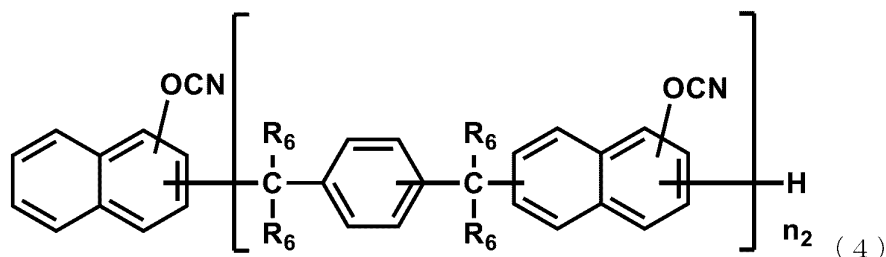
(式中、 R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_1 は 1 以上の整数を表す。)

〔 1 6 〕

前記シアン酸エステル化合物が、下記式 (4) で表される化合物及び / 又は下記式 (4) で表される化合物を除く下記式 (5) で表される化合物を含む、

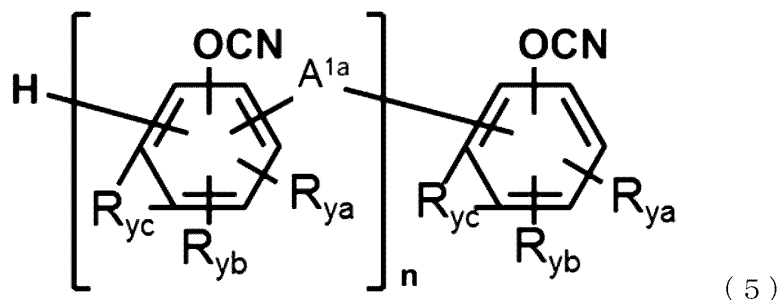
〔 1 4 〕 又は 〔 1 5 〕 に記載の硬化性組成物。

【化 7】



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

【化 8】



(式中、 R_{ya} は、各々独立して、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、 R_{yb} は、各々独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、又は水素原子を表し、 R_{yc} は、各々独立して、炭素数 4 ~ 12 の芳香環を表し、 R_{yc} は、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、 R_{yc} は、存在していてもよく、存在していなくてもよく、 A^{1a} は、炭素数 1 ~ 6 のア

10

20

30

40

50

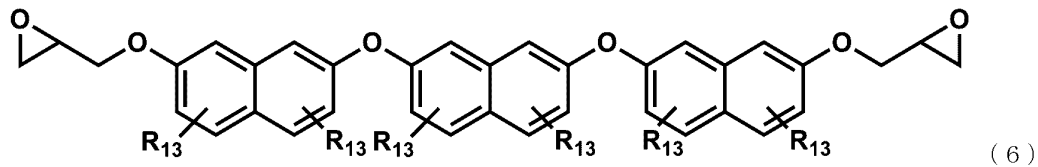
ルキレン基、炭素数 7 ~ 16 のアラルキレン基、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基、フルオレニリデン基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子、又は直接結合（単結合）を表し、R y c が存在しない場合は、1 つのベンゼン環に R y a 及び / 又は R y b の基を 2 つ以上有してもよく、n は、1 ~ 10 の整数を表す。）

〔 17 〕

前記エポキシ化合物が、下記式（ 6 ）で表される化合物又は下記式（ 7 ）で表される化合物を含有する、

〔 14 〕 ~ 〔 16 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

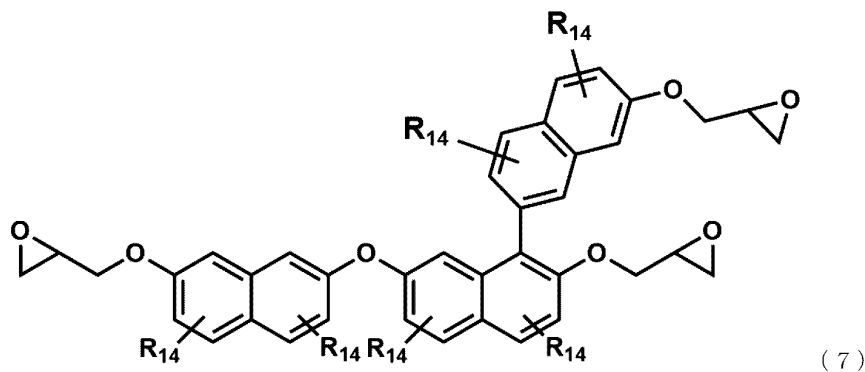
【化 9】



10

（式中、R 13 は、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素数 2 ~ 3 のアルケニル基を表す。）

【化 10】



20

（式中、R 14 は、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又は炭素数 2 ~ 3 のアルケニル基を表す。）

30

〔 18 〕

無機充填材を更に含有し、

前記無機充填材の含有量が、樹脂固形分 100 質量部に対し、50 ~ 1000 質量部である、

〔 1 〕 ~ 〔 17 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

〔 19 〕

プリント配線板用である、

〔 1 〕 ~ 〔 18 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

〔 20 〕

基材と、

該基材に含浸又は塗布された〔 1 〕 ~ 〔 19 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物とを含む、

プリプレグ。

〔 21 〕

支持体と、該支持体の表面に配置された〔 1 〕 ~ 〔 19 〕 のいずれか一項に記載の硬化性組成物とを含む、

レジンシート。

〔 22 〕

〔 20 〕 に記載のプリプレグ及び〔 21 〕 に記載のレジンシートからなる群より選択さ

40

50

れる１種以上で形成された積層体と、

該積層体の片面又は両面に配置された金属箔と、を含む、

金属箔張積層板。

〔 ２ ３ 〕

〔 ２ ０ 〕に記載のプリプレグ及び〔 ２ １ 〕に記載のレジンシートからなる群より選択される１種以上で形成された絶縁層と、

該絶縁層の表面に形成された導体層と、を含む、

プリント配線板。

【発明の効果】

【 ０ ０ １ １ 〕

本発明によれば、優れた相溶性、低熱膨張性、及び耐薬品性を有する硬化性組成物、プリプレグ、レジンシート、金属箔張積層板及びプリント配線板を提供可能である。

【発明を実施するための形態】

【 ０ ０ １ ２ 〕

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

【 ０ ０ １ ３ 〕

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

【 ０ ０ １ ４ 〕

本明細書にいう「相溶性」とは、硬化性組成物において、シリコン成分である重合体Ｄと他の熱硬化性樹脂との相溶性をいう。相溶性に優れることに起因して、成形の際に重合体Ｄの分離が抑制され、外観に優れる成形体を得られるほか、得られた成形体の物性の等方性にも優れる。

【 ０ ０ １ ５ 〕

〔 第 １ 実施形態：硬化性組成物 〕

第 １ 実施形態の硬化性組成物は、アルケニルフェノールＡと、エポキシ変性シリコンＢと、エポキシ変性シリコンＢを除くエポキシ化合物Ｃ（以下、単に「エポキシ化合物Ｃ」ともいう。）とを含有する。これら成分を含む硬化性組成物は、エポキシ変性シリコンＢとの相溶性が十分でない熱硬化性樹脂との相溶性にもより優れる傾向がある。これに起因して、硬化性組成物は、より優れた相溶性が発現可能となる。また、硬化性組成物は、これらの成分の各々の一部を反応（重合）させて用いると、より優れた低熱膨張性及び耐薬品性が発現可能となる。

【 ０ ０ １ ６ 〕

〔 アルケニルフェノールＡ 〕

アルケニルフェノールＡは、１つ以上のアルケニル基がフェノール性芳香環に直接結合した構造を有する化合物であれば特に限定されない。硬化性組成物は、アルケニルフェノールＡを含有することにより、優れた相溶性を発現できる。

【 ０ ０ １ ７ 〕

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

【 ０ ０ １ ８ 〕

10

20

30

40

50

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

【００１９】

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

10

【００２０】

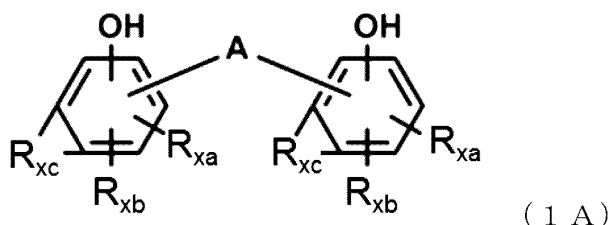
アルケニルフェノールＡは、１つ以上のアルケニル基がフェノール性芳香環に直接結合した構造を１つ又は複数有してもよい。本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、アルケニルフェノールＡは、１つ以上のアルケニル基がフェノール性芳香環に直接結合した構造を１つ又は２つ有することが好ましく、２つ有することが好ましい。

【００２１】

アルケニルフェノールＡは、例えば、下記式（１Ａ）又は下記式（１Ｂ）で表される化合物であってもよい。

【化１１】

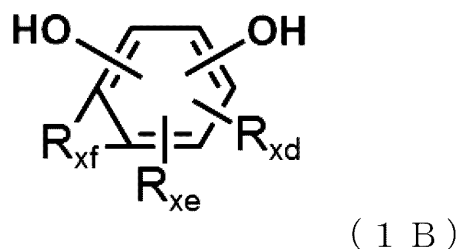
20



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

30

【化１２】



40

（式中、 R_{xd} は、各々独立して、炭素数２～８のアルケニル基を表し、 R_{xe} は、各々独立して、炭素数１～１０のアルキル基、又は水素原子を表し、 R_{xf} は、炭素数４～１２の芳香環を表し、 R_{xf} は、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、 R_{xf} は、存在していても、存在していなくてもよく、 R_{xf} が存在しない場合は、１つのベンゼン環に R_{xd} 及び／又は R_{xe} の基を２つ以上有してもよい。）

50

【0022】

式(1A)及び式(1B)中、 $R \times a$ 及び $R \times d$ として表される炭素数2～8のアルケニル基としては、特に制限されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

【0023】

式(1A)及び式(1B)中、 $R \times c$ 及び $R \times f$ で表される基がベンゼン環と縮合構造を形成している場合としては、例えば、フェノール性芳香環として、ナフトール環を含む化合物が挙げられる。また、式(1A)及び式(1B)中、 $R \times c$ 及び $R \times f$ で表される基が存在しない場合としては、例えば、フェノール性芳香環として、フェノール環を含む化合物が挙げられる。

10

【0024】

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

【0025】

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

20

【0026】

式(1B)で表される化合物は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、 $R \times f$ がベンゼン環であること（ジヒドロキシナフタレン骨格を含む化合物）が好ましい。

【0027】

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

30

【0028】

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

40

【0029】

アルケニルフェノールAの1分子当たりの平均フェノール基数は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、1以上3未満であることが好ましく、1.5以上2.5以下であることがより好ましい。平均フェノール基数は、以下の式により算出される。

【数1】

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

【 0 0 3 0 】

式中、 A_i は、分子中に i 個のフェノール基を有するアルケニルフェノールのフェノール基数を表し、 X_i は、分子中に i 個のフェノール基を有するアルケニルフェノールのアルケニルフェノール全体に占める割合を表し、 $X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1$ である。

10

【 0 0 3 1 】

[エポキシ変性シリコーン B]

エポキシ変性シリコーン B は、エポキシ基含有基により変性されたシリコーン化合物または樹脂であれば特に限定されない。硬化性組成物は、エポキシ変性シリコーン B を含有することにより、優れた低熱膨張性及び耐薬品性を発現できる。

【 0 0 3 2 】

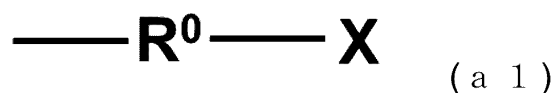
シリコーン化合物または樹脂は、シロキサン結合が繰り返し形成されたポリシロキサン骨格を有する化合物であれば特に限定されない。ポリシロキサン骨格は、直鎖状の骨格であってもよく、環状の骨格であってもよく、網目状の骨格であってもよい。このなかでも、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、直鎖状の骨格であることが好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

エポキシ基含有基としては、特に制限されないが、例えば、下記式 (a 1) で表される基が挙げられる。

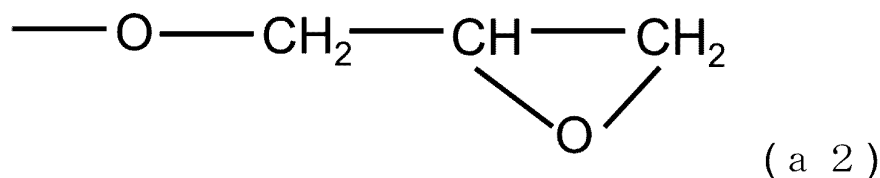
【 化 1 3 】



30

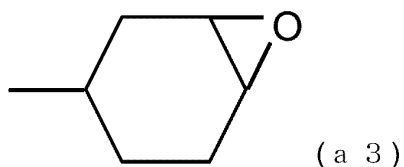
(式中、 R^0 は、アルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基) を表し、X は、下記式 (a 2) で表される 1 価の基又は下記式 (a 3) で表される 1 価の基を表す。)

【 化 1 4 】



40

【 化 1 5 】



50

【 0 0 3 4 】

エポキシ変性シリコーン B は、 $140 \sim 250 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有することが好ましい。エポキシ変性シリコーン B は、上記範囲内にあるエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有することにより、熱硬化性樹脂との相溶性、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる傾向にある。上記エポキシ当量は、同様の観点から、 $145 \sim 245 \text{ g/mol}$ であることがより好ましく、 $150 \sim 240 \text{ g/mol}$ であることが更に好ましい。

【 0 0 3 5 】

エポキシ変性シリコーン B は、熱硬化性樹脂との相溶性、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる観点から、2 種以上のエポキシ変性シリコーンを含有することが好ましい。この場合、2 種以上のエポキシ変性シリコーンは、それぞれ異なるエポキシ当量を有することが好ましく、 $50 \sim 350 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンと、 $400 \sim 4000 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンとを含有することがより好ましく、 $140 \sim 250 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンと、 $450 \sim 3000 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンとを含有することがさらに好ましい。

【 0 0 3 6 】

エポキシ変性シリコーン B が 2 種以上のエポキシ変性シリコーンを含有する場合、エポキシ変性シリコーン B の平均エポキシ当量は、 $140 \sim 3000 \text{ g/mol}$ であることが好ましく、 $250 \sim 2000 \text{ g/mol}$ であることがより好ましく、 $300 \sim 1000 \text{ g/mol}$ であることが更に好ましい。平均エポキシ当量は、以下の式により算出される。

【 数 2 】

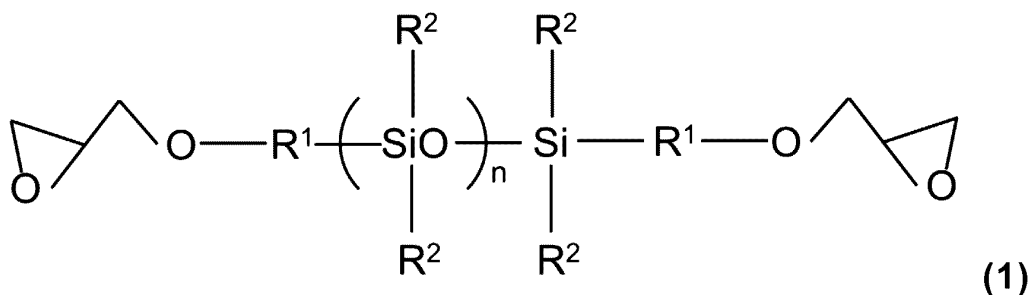
$$\text{平均エポキシ当量} = \sum_{i=1}^n (E_i \times W_i)$$

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

【 0 0 3 7 】

エポキシ変性シリコーン B は、熱硬化性樹脂との相溶性、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる観点から、下記式 (1) で表されるエポキシ変性シリコーンを含有することが好ましい。

【 化 1 6 】



(式中、 R^1 は、各々独立して、アルキレン基、フェニレン基又はアラルキレン基を表し、 R^2 は、各々独立して炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はフェニル基を表し、 n は、1 以上の整数を表す。)

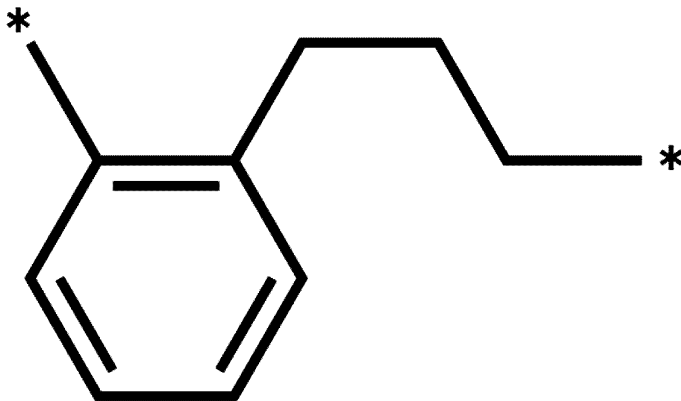
【 0 0 3 8 】

式(1)中、 R^1 は、各々独立して、アルキレン基、フェニレン基又はアラルキレン基を表す。式(1)中、 R^1 で表されるアルキレン基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。アルキレン基の炭素数は、好ましくは1～12であり、より好ましくは1～4である。アルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基が挙げられる。

【0039】

式(1)中、 R^1 で表されるアラルキレン基の炭素数は、好ましくは7～30であり、より好ましくは7～13である。アラルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、下記式(X-I)で表される基が挙げられる。

【化17】



式(X-I)

(式(X-I)中、*は、結合手を表す。)

【0040】

式(1)中、 R^1 で表される基は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状アルキル基、炭素数3～10の分岐状アルキル基、炭素数3～10の環状アルキル基、炭素数1～10の直鎖状アルコキシ基、炭素数3～10の分岐状アルコキシ基、及び炭素数3～10の環状アルコキシ基が挙げられる。これらの中

でも、 R^1 は、プロピレン基であることが特に好ましい。

【0041】

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

でも、 R^2 は、メチル基又はフェニル基であることが好ましい。

【0042】

式(1)中、 n は1以上の整数を表し、例えば、1～100である。熱硬化性樹脂との相溶性、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上できる観点から、 n は、好ましくは50以下であり、より好ましくは30以下であり、更に好ましくは20以下である。

【0043】

エポキシ変性シリコンBは、熱硬化性樹脂との相溶性、低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく一層向上させる観点から、式(1)で表されるエポキシ変性シリコンを2種類以上含有することが好ましい。この場合、2種類以上含有するエポキシ変性シリコンは、それぞれ異なる n を有することが好ましく、式(1)において n が1～2であるエポキシ変性シリコンと、式(1)において n が5～20であるエポキシ変性シリコンとを含有することがより好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50

エポキシ変性シリコーン B の 1 分子当たりの平均エポキシ基数は、本発明の作用効果をより有効かつ確実に奏する観点から、1 以上 3 未満であることが好ましく、1.5 以上 2.5 以下であることがより好ましい。平均エポキシ基数は、以下の式により算出される。
【数 3】

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

10

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

【0045】

[エポキシ化合物 C]

エポキシ化合物 C は、エポキシ変性シリコーン B 以外のエポキシ化合物であり、より具体的には、ポリシロキサン骨格を有しないエポキシ化合物である。硬化性組成物は、エポキシ化合物 C を含有することにより、優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を発現できる。

20

【0046】

エポキシ化合物 C としては、エポキシ変性シリコーン B 以外のエポキシ化合物であれば特に限定されない。エポキシ化合物は、一層優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を発現できる観点から、1 分子中にエポキシ基を 2 つ有する 2 官能エポキシ化合物を含有することが好ましい。

【0047】

2 官能エポキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (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、及びビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂)、フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂 (例えば、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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、トリスフェノールメタン型エポキシ、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を含有するビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を含有するナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロアントラセン骨格を含有するアントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を含有するフルオレン型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂；これらのハロゲン化合物が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

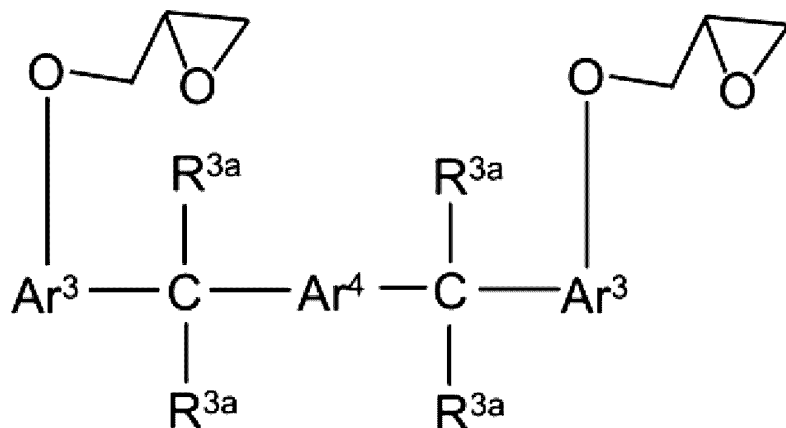
30

40

【0048】

アラルキル型エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、下記式 (b1) で表される化合物が挙げられる。

【化 18】



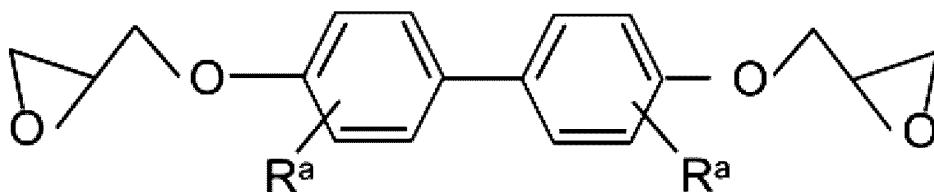
(b 1)

(式中、 Ar^3 は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 Ar^4 は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表し、 R^{3a} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、各環は、グリシジルオキシ基以外の置換基(例えば、炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基)を有してもよい。)

【0049】

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

【化 19】



(b 2)

(式中、 R^a は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基又は水素原子を表す。)

【0050】

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

【0051】

ビフェニル型エポキシ樹脂が、化合物b2である場合、ビフェニル型エポキシ樹脂は、アルキル基である R^a の数が異なる化合物b2の混合物の形態であってもよい。具体的には、アルキル基である R^a の数が異なるビフェニル型エポキシ樹脂の混合物が好ましく、アルキル基である R^a の数が0である化合物b2と、アルキル基である R^a の数が4である化合物b2の混合物がより好ましい。

【0052】

ナフタレン型エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、下記式(b3)で表される化合物が挙げられる。

10

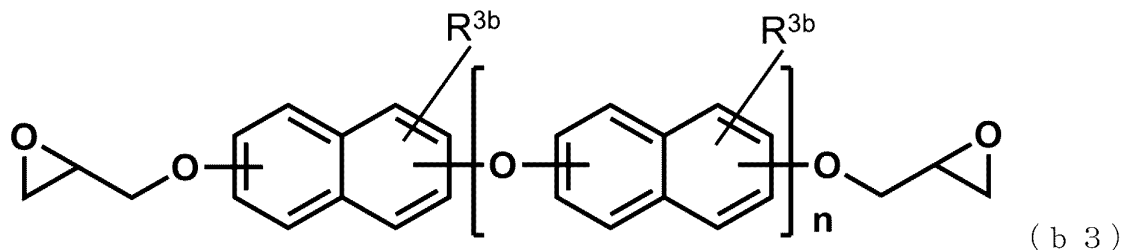
20

30

40

50

【化 2 0】



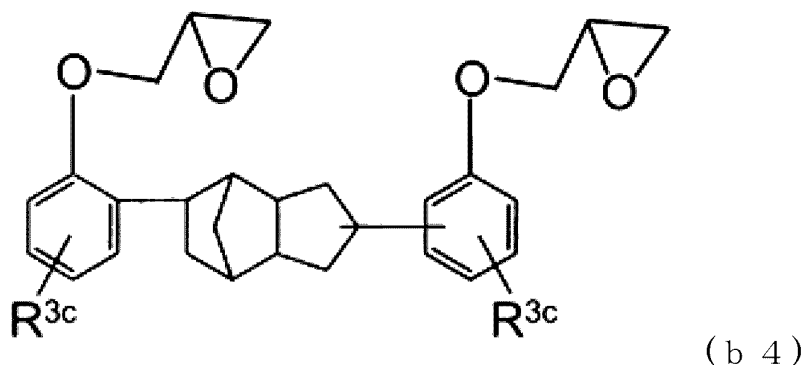
(式中、 R^{3b} は、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基 (例えば、メチル基又はエチル基)、アラルキル基、ベンジル基、ナフチル基又はグリシジルオキシ基を含有するナフチル基を表し、 n は、0 以上の整数 (例えば、0 ~ 2) を表す。)

10

【 0 0 5 3】

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、下記式 (b 4) で表される化合物が挙げられる。

【化 2 1】



20

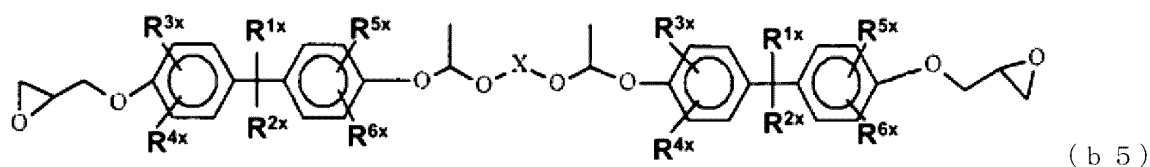
(式中、 R^{3c} は、各々独立し、水素原子、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基 (例えば、メチル基又はエチル基) を表す。)

【 0 0 5 4】

30

ビスフェノール A 型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、下記式 (b 5) で表される化合物が挙げられる。

【化 2 2】



(式中、 R^{1x} 及び R^{2x} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $R^{3x} \sim R^{6x}$ は、各々独立して、水素原子、メチル基、塩素原子、又は臭素原子を示し、 X は、エチレンオキシエチル基、ジ (エチレンオキシ) エチル基、トリ (エチレンオキシ) エチル基、プロピレンオキシプロピル基、ジ (プロピレンオキシ) プロピル基、トリ (プロピレンオキシ) プロピル基、又は炭素数 2 ~ 15 のアルキレン基 (例えば、メチレン基又はエチレン基) を示す。)

40

【 0 0 5 5】

これらの中でも、エポキシ化合物 C は、一層優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を発現できる観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂からなる群より選択される 1 種以上であることが好ましく、ピフェニ

50

ル型エポキシ樹脂及び／又はナフタレン型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

【 0 0 5 6 】

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

【 数 4 】

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

10

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

【 0 0 5 7 】

エポキシ化合物 C の含有量は、一層優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を発現できる観点から、エポキシ変性シリコン B 及びエポキシ化合物 C の合計量 1 0 0 質量% に対して、5 ~ 9 5 質量% であることが好ましく、5 ~ 9 0 質量% であることがより好ましく、5 ~ 5 0 質量% であることが更に好ましく、2 0 ~ 5 0 質量% であることが特に好ましい。

20

【 0 0 5 8 】

[アルケニルフェノール A 以外のフェノール化合物 F]

第 1 実施形態の硬化性組成物は、一層優れた銅箔密着性を発現できる観点から、アルケニルフェノール A 以外のフェノール化合物 F を含有することが好ましい。フェノール化合物 F としては、特に限定されないが、ビスフェノール型フェノール樹脂 (例えば、ビスフェノール A 型樹脂、ビスフェノール E 型樹脂、ビスフェノール F 型樹脂、ビスフェノール S 型樹脂等) 、フェノール類ノボラック樹脂 (例えば、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等) 、グリシジルエステル型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂、アントラセン型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ピフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂、フルオレン型フェノール樹脂等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

30

【 0 0 5 9 】

これらの中でも、フェノール化合物 F は、一層優れた相溶性及び銅箔密着性を発現できる観点から、1 分子中にフェノール性水酸基を 2 つ有する 2 官能フェノール化合物であることが好ましい。

40

【 0 0 6 0 】

2 官能フェノール化合物としては、特に限定されないが、ビスフェノール、ビスクレゾール、フルオレン骨格を有するビスフェノール類 (例えば、フルオレン骨格を有するビスフェノール、フルオレン骨格を有するビスクレゾール等) 、ピフェノール (例えば、 p 、 p' - ビフェノール等) 、ジヒドロキシジフェニルエーテル (例えば、4 , 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル等) 、ジヒドロキシジフェニルケトン (例えば、4 , 4' - ジヒドロキシジフェニルケトン等) 、ジヒドロキシジフェニルスルフィド (例えば、4 , 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド等) 、ジヒドロキシアレーン (例えば、ハイドロキノン等) が挙げられる。これらの 2 官能フェノール化合物は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、2 官能フェノール化合物は、一層優れた銅箔

50

密着性を発現できる観点から、ビスフェノール、ビスクレゾール、フルオレン骨格を有するビスフェノール類であることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

アルケニルフェノール A の含有量は、一層優れた相溶性を発現できる観点から、アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、エポキシ化合物 C 及びフェノール化合物 F の総量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 5 0 質量部であることが好ましく、1 0 ~ 4 5 質量部であることがより好ましく、1 5 ~ 4 0 質量部であることが更に好ましい。

【 0 0 6 2 】

エポキシ変性シリコン B の含有量は、一層優れた低熱膨張性及び耐薬品性をバランスよく発現できる観点から、アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、エポキシ化合物 C 及びフェノール化合物 F の総量 1 0 0 質量部に対して、5 ~ 7 0 質量部であることが好ましく、1 0 ~ 6 0 質量部であることがより好ましく、4 0 ~ 5 0 質量部であることが更に好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

エポキシ化合物 C の含有量は、一層優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を発現できる観点から、アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、エポキシ化合物 C 及びフェノール化合物 F の総量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 5 0 質量部であることが好ましく、5 ~ 4 0 質量部であることがより好ましく、1 0 ~ 3 0 質量部であることが更に好ましい。

【 0 0 6 4 】

フェノール化合物 F の含有量は、一層優れた銅箔密着性を発現できる観点から、アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、エポキシ化合物 C 及びフェノール化合物 F の総量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 5 0 質量部であることが好ましく、5 ~ 4 0 質量部であることがより好ましく、1 0 ~ 3 0 質量部であることが更に好ましい。

20

【 0 0 6 5 】

なお、硬化性組成物が、フェノール化合物 F を含有しない場合、上述したアルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B 及びエポキシ化合物 C の各含有量は、アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B 及びエポキシ化合物 C の総量 1 0 0 質量部に対する含有量を表す。

【 0 0 6 6 】

[第 2 実施形態：硬化性組成物]

第 2 実施形態の硬化性組成物は、アルケニルフェノール A に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコン B に由来する構成単位と、エポキシ化合物 C に由来する構成単位とを含有する重合体 D を含む。アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、及びエポキシ化合物 C としては、上記第 1 実施形態で記載したものをを用いることができる。

30

【 0 0 6 7 】

重合体 D は、シリコン系化合物との相溶性に乏しい熱硬化性樹脂と混合した場合においても、十分な相溶性を発揮し得る。これにより、重合体 D と熱硬化性樹脂を含む硬化性組成物は、均一なワニスや硬化物を与えることができる。当該硬化性組成物を用いて得られるプリプレグ等の硬化物は、各成分が均一に相溶したものであり、成分の不均一による物性のばらつきが抑制されたものとなる。

40

【 0 0 6 8 】

なお、第 2 実施形態の硬化性組成物は、重合体 D に加えて、アルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、及びエポキシ化合物 C からなる群より選ばれる 1 種以上を含んでいてもよい。この場合、第 2 実施形態の硬化性組成物に含まれるアルケニルフェノール A、エポキシ変性シリコン B、又はエポキシ化合物 C は、重合体 D の重合後に残存した未反応成分であってもよいし、精製した重合体 D に対して、改めて添加した成分であってもよい。

【 0 0 6 9 】

[重合体 D]

50

重合体 D は、アルケニルフェノール A に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーン B に由来する構成単位と、エポキシ化合物 C に由来する構成単位とを含有し、必要に応じて、フェノール化合物 F に由来する構成単位を更に含有してもよい。以下、各構成単位をそれぞれ構成単位 A、B、C、F ともいう。重合体 D を用いることにより、第 2 実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性、熱膨張性、耐薬品性、ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる。

【0070】

重合体 D の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算で、 $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ であることが好ましく、 $3.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$ であることがより好ましい。重量平均分子量が 3.0×10^3 以上であることにより、硬化性組成物は、一層優れた銅箔密着性及び耐薬品性を発現できる傾向にある。重量平均分子量が 5.0×10^4 以下であることにより、一層優れた相溶性を発現できる傾向にある。

10

【0071】

重合体 D 中の構成単位 A の含有量は、重合体 D の総質量に対して、5 ~ 50 質量%であることが好ましい。構成単位 A の含有量が上記範囲内であることにより、硬化性組成物は、一層優れた相溶性を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位 A の含有量は、10 ~ 45 質量%であることがより好ましく、15 ~ 40 質量%であることが更に好ましい。

【0072】

20

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

【0073】

構成単位 B は、 $50 \sim 350 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（以下、「低当量エポキシ変性シリコーン B 1」ともいう。）と、 $400 \sim 4000 \text{ g/mol}$ のエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（以下、「高当量エポキシ変性シリコーン B 2」ともいう。）に由来する構成単位であることが好ましい。

30

【0074】

重合体 D 中の低当量エポキシ変性シリコーン B 1 に由来する構成単位 B 1 の含有量は、重合体 D の総質量に対して、5 ~ 22.5 質量%であることが好ましく、10 ~ 20 質量%であることがより好ましく、10 ~ 17 質量%であることが更に好ましい。

【0075】

重合体 D 中の高当量エポキシ変性シリコーン B 2 に由来する構成単位 B 2 の含有量は、重合体 D の総質量に対して、15 ~ 55 質量%であることが好ましく、20 ~ 52.5 質量%であることがより好ましく、25 ~ 50 質量%であることが更に好ましい。

【0076】

構成単位 B 1 の含有量に対する構成単位 B 2 の含有量の質量比は、1.5 ~ 4 であることが好ましく、1.7 ~ 3.5 であることがより好ましく、1.9 ~ 3.1 であることが更に好ましい。構成単位 B 1 及び構成単位 B 2 の含有量が上記関係を有することにより、銅箔密着性及び耐薬品性がより向上する傾向にある。

40

【0077】

重合体 D 中の構成単位 C の含有量は、重合体 D の総質量に対して、5 ~ 30 質量%であることが好ましい。構成単位 C の含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物は、一層優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位 C の含有量は、10 ~ 25 質量%であることが好ましく、15 ~ 20 質量%であることが更に好ましい。

【0078】

50

また、構成単位 C の含有量は、構成単位 B 及び構成単位 C の総質量に対して、5 ~ 95 質量%であることが好ましく、5 ~ 90 質量%であることがより好ましく、5 ~ 50 質量%であることが更に好ましく、20 ~ 50 質量%であることが特に好ましい。構成単位 B 及び構成単位 C の含有量が上記関係を有することにより、一層優れた相溶性、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性がより向上する傾向にある。

【0079】

重合体 D 中の構成単位 F の含有量は、重合体 D の総質量に対して、5 ~ 30 質量%であることが好ましい。構成単位 F の含有量が上記範囲内であることにより、硬化性組成物は、一層優れた銅箔密着性を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位 F の含有量は、10 ~ 25 質量%であることが好ましく、15 ~ 20 質量%であることが更に好ましい。

10

【0080】

重合体 D のアルケニル基当量は、300 ~ 1500 g/mol であることが好ましい。アルケニル基当量が 300 g/mol 以上であることにより、硬化性組成物の硬化物は、弾性率が一層低下する傾向にあり、その結果、硬化物を用いて得られる基板等の熱膨張性を一層低下できる傾向にある。アルケニル基当量が 1500 g/mol 以下であることにより、硬化性組成物の相溶性、耐薬品性及び信頼性が一層向上する傾向にある。同様の観点から、アルケニル基当量は、350 ~ 1200 g/mol であることが好ましく、400 ~ 1000 g/mol であることが更に好ましい。

【0081】

20

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

【0082】

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

30

【0083】

イミダゾール触媒としては、特に限定されず、例えば、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - ピロロ [1 , 2 - a] ベンゾイミダゾール (四国化成工業株式会社製品の「TBZ」)、2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール (東京化成工業株式会社製品の「TPIZ」) 等のイミダゾール類が挙げられる。このなかでも、エポキシ成分の単独重合を防ぐ観点から、2 , 3 - ジヒドロ - 1 H - ピロロ [1 , 2 - a] ベンゾイミダゾール及び/又は 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール (東京化成工業株式会社製品の「TPIZ」) が好ましい。

40

【0084】

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

【0085】

50

有機溶媒としては、特に限定されず、例えば、極性溶剤又は無極性溶剤を用いることができる。極性溶剤としては、特に制限されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類等が挙げられる。無極性溶剤としては、特に制限されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0086】

10

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

【0087】

加熱温度は、特に限定されず、例えば、100～170であってよい。加熱時間もまた特に限定されず、例えば、3～8時間であってよい。

【0088】

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

【0089】

20

[熱硬化性樹脂E]

第1及び第2実施形態の硬化性組成物は、熱硬化性樹脂Eを含有することが好ましい。シリコーン系骨格を有する重合体Dは、シリコーン系化合物との相溶性に乏しい熱硬化性樹脂に対しても優れた相溶性を発揮する。そのため、重合体Dと熱硬化性樹脂Eとを組み合わせても、硬化性組成物内で各成分が分離することなく、相溶性に優れる。また、第2実施形態の硬化性組成物は、重合体Dと熱硬化性樹脂Eとを含有することにより、一層優れた低熱膨張性及び耐薬品性を発現できる。

【0090】

熱硬化性樹脂Eは、低熱膨張性、耐薬品性及び銅箔密着性をより一層向上させる観点から、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、フェノール化合物、アルケニル置換ナジイミド化合物及びエポキシ化合物からなる群より選択される1種以上を含有することが好ましく、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、フェノール化合物及びエポキシ化合物からなる群より選択される1種以上を含有することがより好ましい。

30

【0091】

熱硬化性樹脂Eの含有量は、樹脂固形分100質量%に対して、好ましくは10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましく、30～75質量%であることが更に好ましい。

【0092】

[マレイミド化合物]

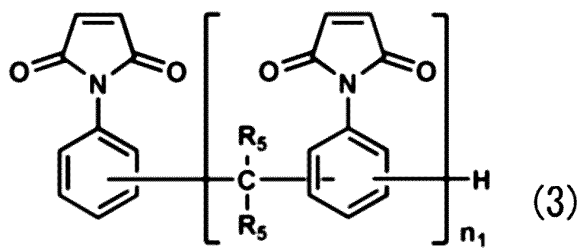
熱硬化性樹脂Eは、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、マレイミド化合物を含有することが好ましい。マレイミド化合物としては、1分子中に1つ以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、1分子中にマレイミド基を1つ有するモノマレイミド化合物（例えば、N-フェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルマレイミド等）、1分子中にマレイミド基を2つ以上有するポリマレイミド化合物（例えば、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、2,2-ビス{4-（4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル）メタン、ビス（3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル）メタン）、m-フェニレンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6'-ビスマレイミド-（2,2,4-トリメチル）ヘキサン、下記式（3）で表されるマレイミド化合物、これらのマ

40

50

レイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマー等が挙げられる。

【化 2 3】



(式中、 R_5 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 n_1 は1以上の整数を表す。)

【0093】

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

【0094】

これらのマレイミド化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、低熱膨張性及び耐薬品性をより一層向上させる観点から、マレイミド化合物は、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)-フェニル}プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン及び式(3)で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0095】

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

【0096】

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

【0097】

[シアン酸エステル化合物]

熱硬化性樹脂Eは、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、シアン酸エステル化合物を含有することが好ましい。シアン酸エステル化合物としては、1分子中に2つ以上のシアナト基(シアン酸エステル基)を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記式(4)で表される化合物、式(4)で表される化合物を除く下記式(5)で表される化合物、ピフェニルアラルキル型シアン酸エステル、ビス(3,3-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、ビス(4-シアナトフェニル)メタン、1,3-ジシアナトベンゼン、1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-ジシアナトナフタレン、1,4-ジシアナトナフタレン、1,6-ジシアナトナフタレン、1,8-ジシアナトナフタレン、2,6-ジシアナトナフタレン、2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、及び2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンが挙げられる。これらのシアン酸エステル化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。

10

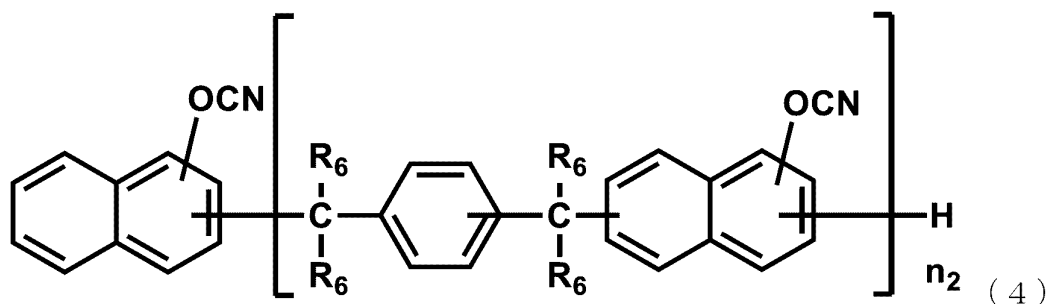
20

30

40

50

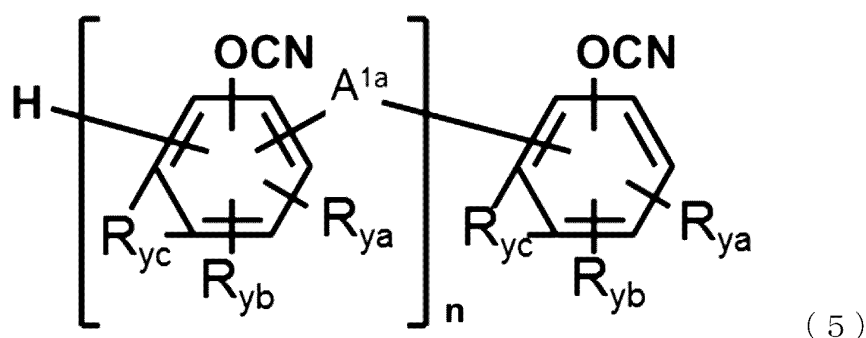
【化 2 4】



10

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

【化 2 5】



20

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

30

【0098】

シアン酸エステル化合物は、これらの中でも、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、式(4)及び/又は式(5)で表される化合物を含むことが好ましい。

【0099】

式(4)中、 n_2 は、1以上の整数を表し、1～20の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましい。

【0100】

式(5)中、 R_{ya} として表される炭素数2～8のアルケニル基としては、特に制限されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

40

【0101】

式(5)中、 R_{yb} として表される炭素数1～10のアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。

【0102】

式(5)中、 A^{1a} として表される炭素数1～6のアルキレン基としては、特に制限されないが、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が挙げられる。また

50

、式(5)中、 A^{1a} として表される炭素数7～16のアラルキレン基としては、特に制限されないが、例えば、式： $-CH_2-Ar-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-Ar-CH_2-CH_2-$ 、又は式： $-CH_2-Ar-CH_2-CH_2-$ （式中、 Ar は、フェニレン基、ナフチレン基、又はビフェニレン基を表す。）で表される基が挙げられる。さらに、 A^{1a} として表される炭素数6～10のアリーレン基としては、特に制限されないが、例えば、フェニレン環が挙げられる。

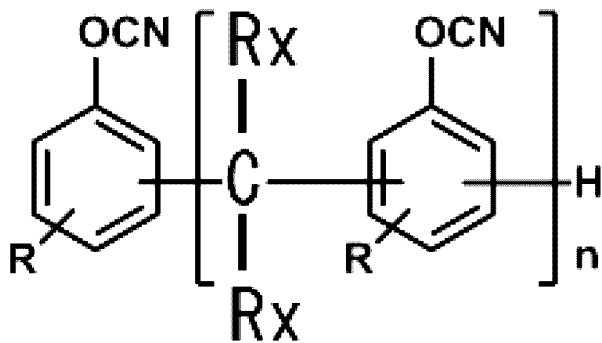
【0103】

式(5)中、 n は、1～10の整数を表し、1～20の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましい。

【0104】

式(5)で表される化合物は、下記式(c1)で表される化合物であることが好ましい。

【化26】



(c1)

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

【0105】

これらのシアン酸エステル化合物は、公知の方法に準じて製造してもよい。具体的な製造方法としては、例えば、特開2017-195334号公報（特に段落0052～0057）等に記載の方法が挙げられる。

【0106】

熱硬化性樹脂Eとしてのシアン酸エステル化合物の含有量は、低熱膨張性及び耐薬品性を一層向上させる観点から、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～70質量部であることが好ましく、15～60質量部であることがより好ましく、20～50質量部であることが更に好ましい。

【0107】

[フェノール化合物]

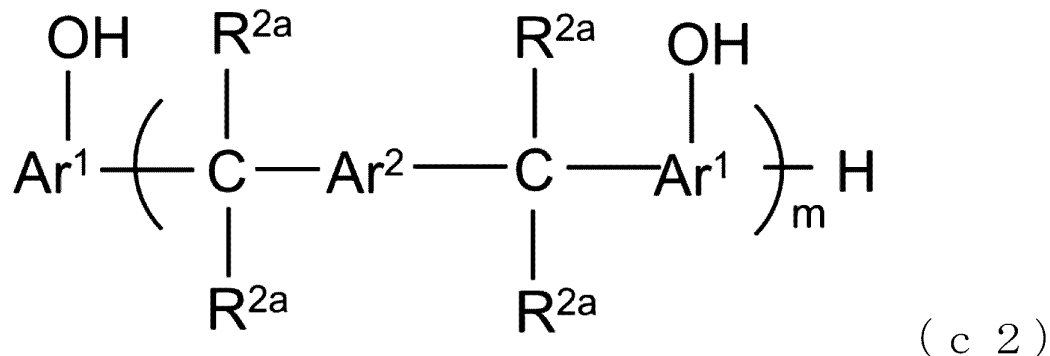
熱硬化性樹脂Eは、銅箔密着性を一層向上させる観点から、フェノール化合物を含有することが好ましい。フェノール化合物としては、1分子中に2つ以上のフェノール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、1分子中にフェノール性水酸基を2つ以上有するフェノール類、ビスフェノール類（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールS等）、ジアリルビスフェノール類（例えば、ジアリルビスフェノールA、ジアリルビスフェノールE、ジアリルビスフェノールF、ジアリルビスフェノールS等）、フェノール類ノボラック樹脂（例えば、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等）、ナフタレン型フェノール樹脂、ジヒドロアントラセン型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、及びアラルキル型フェノール樹脂が挙げられる。これらのフェノール化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで用いられる。これらの中でも、フェノール化合物は、銅箔密着性を一層向上させる観点から、アラルキル型フェノール樹脂を含有することが好ましい。

【 0 1 0 8 】

(アラルキル型フェノール樹脂)

アラルキル型フェノール樹脂としては、例えば、下記式 (c 2) で表される化合物が挙げられる。

【 化 2 7 】



10

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

20

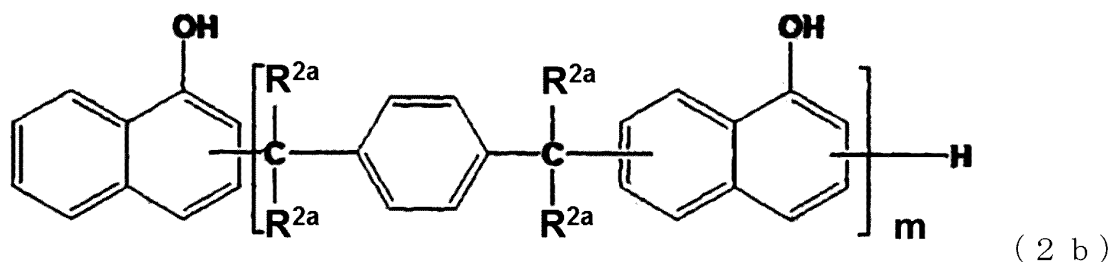
【 0 1 0 9 】

式 (c 2) で表される化合物は、銅箔密着性を一層向上させる観点から、式 (c 2) 中、 Ar^1 がナフタレン環であり、 Ar^2 がベンゼン環である化合物 (以下、「ナフトールアラルキル型フェノール樹脂」ともいう。)、及び式 (c 2) 中、 Ar^1 がベンゼン環であり、 Ar^2 がビフェニル環である化合物 (以下、「ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂」ともいう。) であることが好ましい。

【 0 1 1 0 】

ナフトールアラルキル型フェノール樹脂は、下記式 (2 b) で表される化合物であることが好ましい。

【 化 2 8 】



30

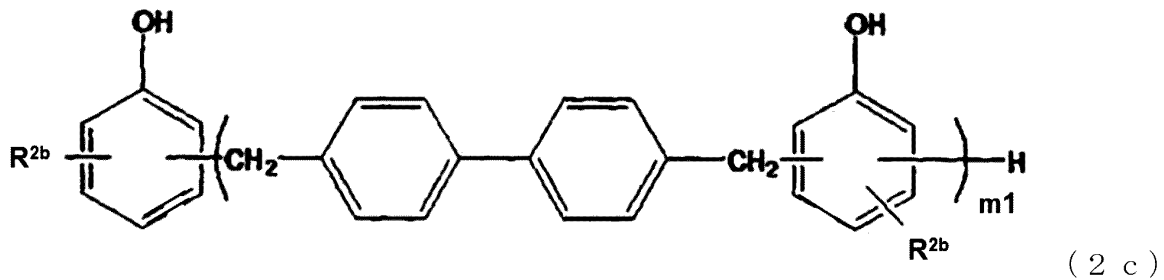
(式中、 R^{2a} は、各々独立して、水素原子又はメチル基 (好ましくは水素原子) を表し、 m は、1 ~ 10 の整数 (好ましくは 1 ~ 6 の整数) を表す。)

40

【 0 1 1 1 】

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

【化 2 9】



10

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

【0112】

アラルキル型フェノール樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により合成した製品を用いてもよい。アラルキル型フェノール樹脂の市販品としては、日本化薬株式会社製品の「KAYAHARD GPH-65」、「KAYAHARD GPH-78」、「KAYAHARD GPH-103」(ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂)、新日鐵化学株式会社製品の「SN-495」(ナフトールアラルキル型フェノール樹脂)が挙げられる。

20

【0113】

熱硬化性樹脂Eとしてのフェノール化合物の含有量は、銅箔密着性を一層向上させる観点から、樹脂固形分100質量部に対して、10～40質量部であることが好ましく、15～35質量部であることがより好ましく、20～30質量部であることが更に好ましい。

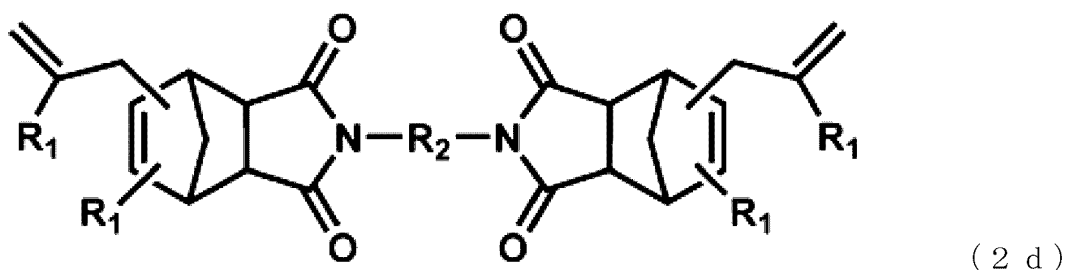
【0114】

[アルケニル置換ナジイミド化合物]

熱硬化性樹脂Eは、耐熱性をより一層向上させる観点から、アルケニル置換ナジイミド化合物を含有することが好ましい。アルケニル置換ナジイミド化合物は、1分子中に1つ以上のアルケニル置換ナジイミド基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記式(2d)で表される化合物が挙げられる。

30

【化 3 0】

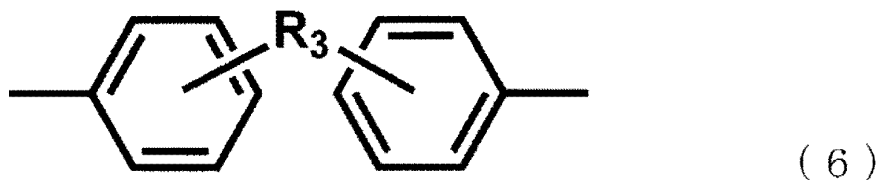


40

(式中、 R_1 は、各々独立して、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基又はエチル基)を表し、 R_2 は、炭素数1～6のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、又は下記式(6)若しくは下記式(7)で表される基を表す。)

50

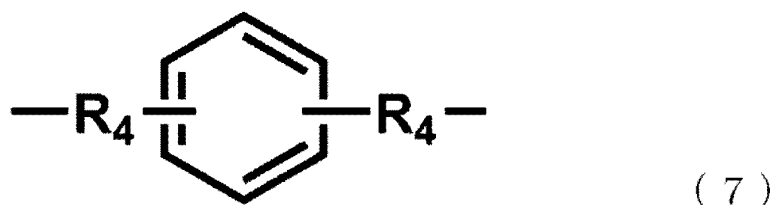
【化 3 1】



(式 (6) 中、 R_3 は、メチレン基、イソプロピリデン基、 CO 、 O 、 S 又は SO_2 を表す。)

10

【化 3 2】



(式 (7) 中、 R_4 は、各々独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、又は炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキレン基を表す。)

20

【 0 1 1 5】

式 (6) 又は式 (7) で表されるアルケニル置換ナジイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法に準じて製造した製造品を用いてもよい。市販品としては、丸善石油化学株式会社製品の「BANI-M」、及び「BANI-X」が挙げられる。

【 0 1 1 6】

熱硬化性樹脂 E としてのアルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、樹脂固形分 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 40 質量部であり、5 ~ 35 質量部であることがより好ましく、10 ~ 30 質量部であることが更に好ましい。

【 0 1 1 7】

[エポキシ化合物]

30

熱硬化性樹脂 E は、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、エポキシ化合物を含有することが好ましい。なお、このエポキシ化合物は、重合体 D を構成するエポキシ変性シリコン B 及びエポキシ化合物 C とは別のエポキシ化合物をいう。

【 0 1 1 8】

エポキシ化合物としては、1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (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)、ジアリルビスフェノール型エポキシ樹脂 (例えば、ジアリルビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノール E 型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ジアリルビスフェノール S 型エポキシ樹脂等)、フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂 (例えば、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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、アラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を含有するビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を含有するナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロアントラセン骨格を含有するアントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル、ポリオール型エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂、これらのハロゲン化合物が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせで用いられる。

40

【 0 1 1 9】

50

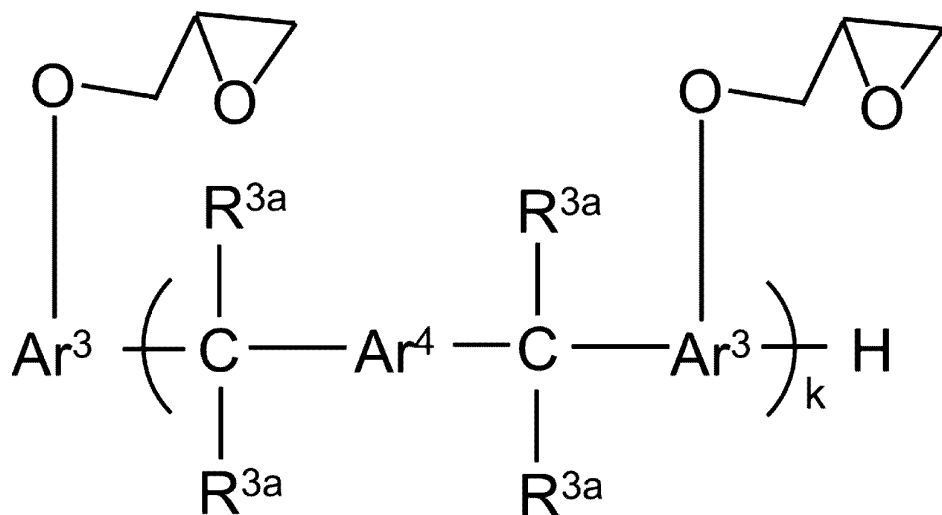
エポキシ化合物は、これらの中でも、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、アラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、及びビスフェノール A 型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上であることが好ましく、ナフタレン型エポキシ樹脂を含有することがより好ましい。

【0120】

(アラルキル型エポキシ樹脂)

アラルキル型エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、下記式(3a)で表される化合物が挙げられる。

【化33】



(3a)

(式中、Ar³は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、Ar⁴は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表し、R³ᵃは、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、kは1～50の整数を表し、各環は、グリシジルオキシ基以外の置換基(例えば、炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基)を有してもよい。)

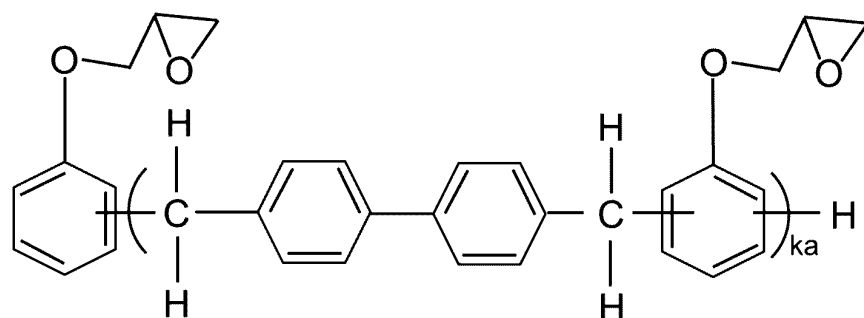
【0121】

式(3a)で表される化合物は、Ar³がナフタレン環であり、Ar⁴がベンゼン環である化合物(「ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。)、及びAr³がベンゼン環であり、Ar⁴がビフェニル環である化合物(「ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。)であることが好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

【0122】

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

【化34】



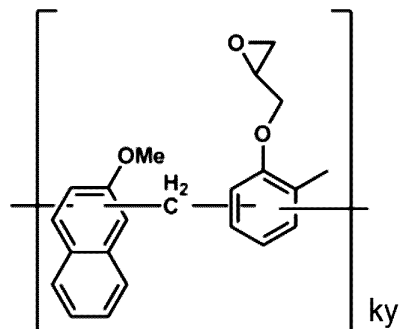
(3b)

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

【 0 1 2 3 】

また、アラルキル型エポキシ樹脂は、下記式（ 3 c ）で表される化合物であってもよい。

【 化 3 5 】



(3 c)

（式中、 $k y$ は、1 ～ 10 の整数を表す。）

【 0 1 2 4 】

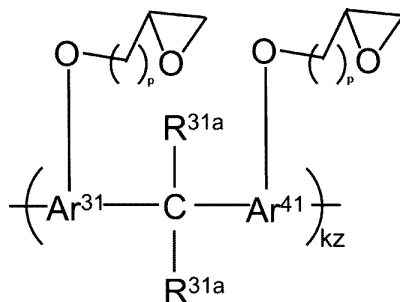
アラルキル型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、新日鉄住金化学株式会社製品の「エポトート（登録商標）E S N - 1 5 5」、「エポトート（登録商標）E S N - 3 5 5」、「エポトート（登録商標）E S N - 3 7 5」、「エポトート（登録商標）E S N - 4 7 5 V」、「エポトート（登録商標）E S N - 4 8 5」、「エポトート（登録商標）E S N - 1 7 5」、日本化薬株式会社製品の「N C - 7 0 0 0」、「N C - 7 3 0 0」、「N C - 7 3 0 0 L」、D I C 株式会社製品の「H P - 5 0 0 0」、「H P - 9 9 0 0」等が挙げられる。ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、日本化薬株式会社製品の「N C - 3 0 0 0」、「N C - 3 0 0 0 L」、「N C - 3 0 0 0 F H」等が挙げられる。

【 0 1 2 5 】

（ナフタレン型エポキシ樹脂）

ナフタレン型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、上記のナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂を除くエポキシ樹脂であって、下記式（ 3 - 1 ）で表されるナフタレン骨格を有するナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂が挙げられる。ナフタレン型エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられ、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂であることが好ましい。

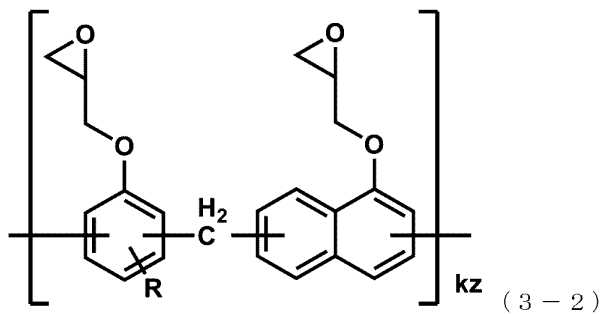
【 化 3 6 】



(3 - 1)

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

式(3-1)で表される化合物としては、式(3-2)で表される化合物が挙げられる。
【化37】



10

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

【0126】

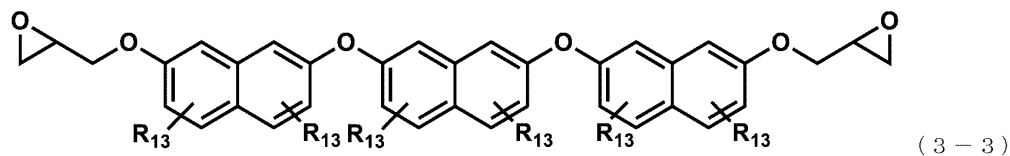
ナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、DIC株式会社製品の「HP-9540」、「HP-9500」等が挙げられる。

【0127】

ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、下記式(3-3)で表される化合物又は下記式(3-4)で表される化合物であることが好ましい。

20

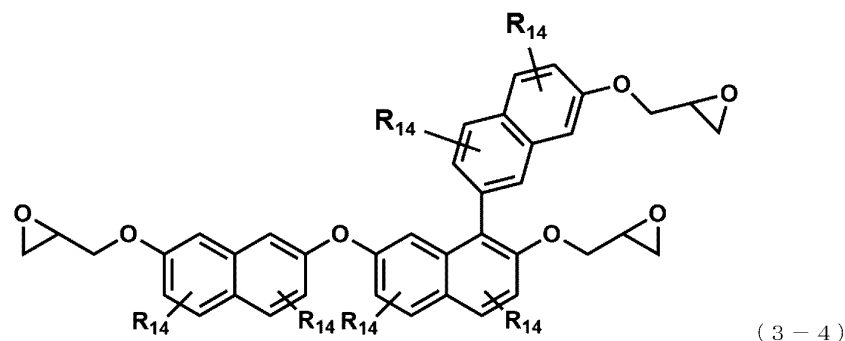
【化38】



(式中、R₁₃は、各々独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基(例えば、メチル基又はエチル基)、又は炭素数2～3のアルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基又はプロペニル基)を表す。)

30

【化39】



40

(式中、R₁₄は、各々独立して、水素原子、炭素数1～3のアルキル基(例えば、メチル基又はエチル基)、又は炭素数2～3のアルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基又はプロペニル基)を表す。)

【0128】

ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、DIC株式会社製品の「HP-6000」、「EXA-7300」、「EXA-7310」、「EXA-7311」、「EXA-7311L」、「EXA7311-G3」、

50

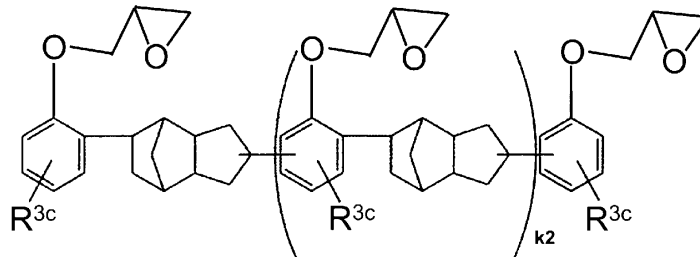
「E X A 7 3 1 1 - G 4」、「E X A - 7 3 1 1 G 4 S」、「E X A - 7 3 1 1 G 5」等が挙げられる。

【0129】

(ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂)

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

【化40】



(3-5)

(式中、 R^{3c} は、各々独立し、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 k_2 は、0～10の整数を表す。)

【0130】

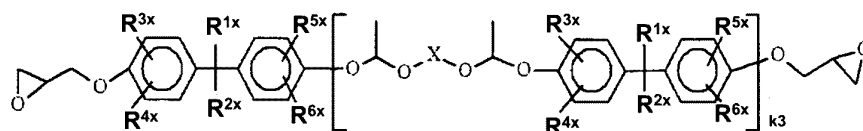
ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、大日本インキ化学工業株式会社製品の「E P I C R O N H P - 7 2 0 0 L」、「E P I C R O N H P - 7 2 0 0」、「E P I C R O N H P - 7 2 0 0 H」、「E P I C R O N H P - 7 0 0 0 H H」等が挙げられる。

【0131】

(ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂)

ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂(「特定のエポキシ樹脂」ともいう。)は、分子中に、1つ以上のビスフェノールA型構造単位と、1つ以上の炭化水素系構造単位を有する。上記の特定のエポキシ樹脂としては、例えば、下記式(3e)で表される化合物が挙げられる。

【化41】



(3e)

(式中、 R^{1x} 及び R^{2x} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 $R^{3x} \sim R^{6x}$ は、各々独立して、水素原子、メチル基、塩素原子、又は臭素原子を示し、Xは、エチレンオキシエチル基、ジ(エチレンオキシ)エチル基、トリ(エチレンオキシ)エチル基、プロピレンオキシプロピル基、ジ(プロピレンオキシ)プロピル基、トリ(プロピレンオキシ)プロピル基、又は炭素数2～15のアルキレン基を示し、 k_3 は、自然数を表す。)

【0132】

k_3 は、自然数を表し、好ましくは1～100であり、より好ましくは1～10である。

【0133】

特定のエポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により調製した調製品を用いてもよい。特定のエポキシ樹脂の市販品としては、D I C 株式会社製品の「E P I C L O N E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0」、「E P I C L O N E X A - 4 8 1 6」等が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

熱硬化性樹脂 E としてのエポキシ化合物の含有量は、耐薬品性、銅箔密着性及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、樹脂固形分 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 0 ~ 7 0 質量部であることが好ましく、1 5 ~ 6 0 質量部であることがより好ましく、2 0 ~ 5 0 質量部であることが更に好ましい。

【 0 1 3 5 】

熱硬化性樹脂 E は、第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物における効果を阻害しない限り、その他の樹脂をさらに含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、及び重合可能な不飽和基を有する化合物等が挙げられる。これらの樹脂は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。

10

【 0 1 3 6 】

オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、2 - メチルオキセタン、2 , 2 - ジメチルオキセタン、3 - メチルオキセタン、3 , 3 - ジメチルオキセタン等のアルキルオキセタン、3 - メチル - 3 - メトキシメチルオキセタン、3 , 3 ' - ジ(トリフルオロメチル)パーフルオキセタン、2 - クロロメチルオキセタン、3 , 3 - ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、東亜合成株式会社製品の「O X T - 1 0 1」、「O X T - 1 2 1」等が挙げられる。

【 0 1 3 7 】

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

20

【 0 1 3 8 】

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

30

【 0 1 3 9 】

重合体 D の含有量は、樹脂固形分 1 0 0 質量%に対して、5 ~ 5 0 質量%であることが好ましく、1 0 ~ 4 5 質量%であることがより好ましく、1 0 ~ 3 0 質量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物は、一層優れた相溶性、低熱膨張性、及び耐薬品性をバランスよく発現できる傾向にある。

【 0 1 4 0 】

また、重合体 D の含有量は、重合体 D 及び熱硬化性樹脂 E の合計 1 0 0 質量%に対して、5 ~ 5 0 質量%であることが好ましく、1 0 ~ 4 5 質量%であることがより好ましく、1 0 ~ 3 0 質量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物は、一層優れた相溶性、低熱膨張性、及び耐薬品性をバランスよく発現できる傾向にある。

40

【 0 1 4 1 】

[無機充填材]

第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物は、低熱膨張性を一層向上させる観点から、無機充填材を更に含有することが好ましい。無機充填材としては、特に限定されず、例えば、シリカ類、ケイ素化合物(例えば、ホワイトカーボン等)、金属酸化物(例えば、アルミナ、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等)、金属窒化物(例えば、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等)、金属硫酸

50

化物（例えば、硫酸バリウム等）、金属水酸化物（例えば、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（例えば、水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ペーマイト、水酸化マグネシウム等）、モリブデン化合物（例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等）、亜鉛化合物（例えば、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等）、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、E - ガラス、A - ガラス、NE - ガラス、C - ガラス、L - ガラス、D - ガラス、S - ガラス、M - ガラス G 2 0、ガラス短繊維（E ガラス、T ガラス、D ガラス、S ガラス、Q ガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス等が挙げられる。これらの無機充填材は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、無機充填材は、低熱膨張性を一層向上させる観点から、金属水酸化物、及び金属酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、シリカ、ペーマイト、及びアルミナ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、シリカであることが更に好ましい。

10

【0142】

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

【0143】

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

20

【0144】

[シランカップリング剤]

第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物は、シランカップリング剤を更に含有してもよい。第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物は、シランカップリング剤を含有することにより、無機充填材の分散性が一層向上したり、第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物の成分と、後述する基材との接着強度が一層向上したりできる傾向にある。

【0145】

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

30

【0146】

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。

【0147】

[湿潤分散剤]

第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物は、湿潤分散剤を更に含有してもよい。第 1 及び第 2 実施形態の硬化性組成物は、湿潤分散剤を含有することにより、充填材の分散性が一層向上する傾向にある。

40

50

【 0 1 4 8 】

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

【 0 1 4 9 】

湿潤分散剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、0.5質量部以上5.0質量部以下であることが好ましい。

【 0 1 5 0 】

[溶 剤]

第1及び第2実施形態の硬化性組成物は、溶剤を更に含有してもよい。第1及び第2実施形態の硬化性組成物は、溶剤を含むことにより、硬化性組成物の調製時における粘度が下がり、ハンドリング性（取り扱い性）が一層向上したり、基材への含浸性が一層向上したりする傾向にある。

【 0 1 5 1 】

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

【 0 1 5 2 】

第1及び第2実施形態の硬化性組成物の製造方法としては、例えば、各成分を一括的に又は逐次的に溶剤に配合し、攪拌する方法が挙げられる。この際、各成分を均一に溶解又は分散させるために、攪拌、混合、混練処理等の公知の処理が用いられる。

【 0 1 5 3 】

[用 途]

本実施形態の硬化性組成物は、上記の通り、優れた相溶性、低熱膨張性及び耐薬品性を発現できる。このため、本実施形態の硬化性組成物は、金属箔張積層板及びプリント配線板に好適に用いられる。

【 0 1 5 4 】

[プリプレグ]

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

【 0 1 5 5 】

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

【 0 1 5 6 】

プリプレグにおける硬化性組成物の含有量は、プリプレグの総量に対して、プリプレグの固形分換算で、好ましくは30～90体積％であり、より好ましくは35～85体積％であり、更に好ましくは40～80体積％である。硬化性組成物の含有量が上記範囲内であることにより、成形性がより向上する傾向にある。なお、ここでいうプリプレグの固形分は、プリプレグ中から溶剤を取り除いた成分をいい、例えば、充填材は、プリプレグの固形分に含まれる。

【 0 1 5 7 】

基材としては、特に限定されず、例えば、各種プリント配線板の材料に用いられている公知の基材が挙げられる。基材の具体例としては、ガラス基材、ガラス以外の無機基材（例えば、クォーツ等のガラス以外の無機繊維で構成された無機基材）、有機基材（例えば

10

20

30

40

50

、全芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド等の有機繊維で構成された有機基材）等が挙げられる。これらの基材は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも、加熱寸法安定性に一層優れたりする観点から、ガラス基材が好ましい。

【０１５８】

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

10

【０１５９】

基材の形態としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形態が挙げられる。織布の織り方としては、特に限定されないが、例えば、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、これらを開織処理したものやシランカップリング剤等で表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さや質量は、特に限定されないが、通常は０．０１～０．１ｍｍ程度のものが好適に用いられる。

【０１６０】

本実施形態のレジンシートは、支持体と、支持体の表面に配置された本実施形態の硬化性組成物とを含む。本実施形態のレジンシートは、例えば、本実施形態の硬化性組成物を支持体の片面又は両面に塗布することにより形成されたものであってもよい。本実施形態のレジンシートは、例えば、金属箔やフィルム等の支持体に、直接、プリプレグ等に用いられる硬化性組成物を塗布及び乾燥して製造できる。

20

支持体としては、特に限定されないが、例えば、各種プリント配線板材料に用いられている公知のものを使用することができ、樹脂シート又は金属箔であることが好ましい。樹脂シート及び金属箔としては、例えば、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）フィルム、ポリプロピレン（ＰＰ）フィルム、ポリエチレン（ＰＥ）フィルム等の樹脂シート、及びアルミニウム箔、銅箔、金箔等の金属箔が挙げられる。支持体は、これらの中でも、電解銅箔、ＰＥＴフィルムが好ましい。

30

【０１６１】

本実施形態のレジンシートは、例えば、本実施形態の硬化性組成物を支持体に塗布後、半硬化（Ｂステージ化）させることにより得られる。本実施形態のレジンシートの製造方法は、一般にＢステージ樹脂及び支持体の複合体を製造する方法が好ましい。具体的には、例えば、上記硬化性組成物を銅箔などの支持体に塗布した後、１００～２００の乾燥機中で、１～６０分加熱させる方法などにより半硬化させ、レジンシートを製造する方法などが挙げられる。支持体に対する硬化性組成物の付着量は、レジンシートの樹脂厚で１．０μｍ以上３００μｍ以下の範囲が好ましい。本実施形態のレジンシートは、プリント配線板のビルドアップ材料として使用可能である。

40

【０１６２】

[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及びレジンシートからなる群より選択される１種以上から形成される積層体と、該積層体の片面又は両面に配置された金属箔とを含む。該積層体は１つのプリプレグ又はレジンシートで形成されていてよく、複数のプリプレグ及び／又はレジンシートで形成されていてよい。

【０１６３】

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

50

は $1.5 \sim 35 \mu\text{m}$ である。

【0164】

金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件は、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、積層板又は金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を用いることができる。また、積層板又は金属箔張積層板の成形（積層成形）において、温度は $100 \sim 300$ 、圧力は面圧 $2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間は $0.05 \sim 5$ 時間の範囲が一般的である。さらに、必要に応じて、 $150 \sim 300$ の温度で後硬化を行うこともできる。特に多段プレス機を用いた場合は、プリプレグの硬化を十分に促進させる観点から、温度 $200 \sim 250$ 、圧力 $10 \sim 40 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間 $80 \text{ 分} \sim 130 \text{ 分}$ が好ましく、温度 $215 \sim 235$ 、圧力 $25 \sim 35 \text{ kgf/cm}^2$ 、加熱時間 $90 \text{ 分} \sim 120 \text{ 分}$ がより好ましい。また、上述のプリプレグと、別途作成した内層用の配線板とを組み合わせることで積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

【0165】

[プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される1種以上で形成された絶縁層と、絶縁層の表面に形成された導体層と、を有する。本実施形態のプリント配線板は、例えば、本実施形態の金属箔張積層板の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層とすることにより形成できる。

【0166】

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

【0167】

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

【実施例】

【0168】

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

【0169】

（合成例1）1 - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（SN495V - CN）の合成

上記式（2b）における R^{2a} がすべて水素原子である 1 - ナフトールアラルキル型フェノール樹脂（SN495V、OH基当量： 236 g/eq 、新日鐵化学（株）製） 300 g （OH基換算 1.28 mol ）及びトリエチルアミン 194.6 g （ 1.92 mol ）（ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol ）をジクロロメタン 1800 g に溶解させ、これを溶液1とした。塩化シアン 125.9 g （ 2.05 mol ）（ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.6 mol ）、ジクロロメタン 293.8 g 、36%塩酸 194.5 g （ 1.92 mol ）（ヒドロキシ基 1 mol に対して 1.5 mol ）、水 1205.9

g を、攪拌下、液温 $-2 \sim -0.5$ に保ちながら、溶液 1 を 30 分かけて注下した。溶液 1 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌した後、トリエチルアミン 65 g (0.64 mol) (ヒドロキシ基 1 mol に対して 0.5 mol) をジクロロメタン 65 g に溶解させた溶液 (溶液 2) を 10 分かけて注下した。溶液 2 注下終了後、同温度にて 30 分攪拌して反応を完結させた。その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を水 1300 g で 5 回洗浄し、水洗 5 回目の廃水の電気伝導度は $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、水による洗浄により、除けるイオン性化合物は十分に除けられてことを確認した。水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90°C で 1 時間濃縮乾固させて目的とするナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 (SN495V-CN , シアン酸エステル基当量: 261 g/eq.) (橙色粘性物) 331 g を得た。得られた SN495V-CN の赤外吸収スペクトルは 2250 cm^{-1} (シアン酸エステル基) の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

【0170】

(実施例 1)

温度計、ジムロートを取り付けた三口フラスコに、ジアリルビスフェノール A (DABPA、大和化成工業 (株)) 5.3 質量部、ビスクレゾールフルオレン (BCF、大阪ガス化学 (株)) 5.8 質量部、エポキシ変性シリコン b1 (X-22-163、信越化学工業 (株)、官能基当量 200 g/mol) 4.4 質量部、エポキシ変性シリコン b2 (KF-105、信越化学工業 (株)、官能基当量 490 g/mol) 8.7 質量部、ビフェニル型エポキシ化合物 c1 (YL-6121H、三菱ケミカル (株)) 5.8 質量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (DOWANOL PMA、ダウ・ケミカル日本 (株)) 30 質量部を加え、オイルバスにて 120°C まで加熱攪拌した。原料が溶媒に溶解したことを確認し、イミダゾール触媒 g1 (TBZ、四国化成工業 (株)) 0.3 質量部を加え 140°C まで昇温したのち、5 時間攪拌し、冷却後フェノキシポリマー溶液 (固形分 50 質量%) を得た (ポリマー生成工程)。

【0171】

なお、ジアリルビスフェノール A は、「アルケニルフェノール A」に相当し、エポキシ変性シリコン b1 及びエポキシ変性シリコン b2 は、「エポキシ変性シリコン B」に相当し、ビフェニル型エポキシ化合物 c1 は、「エポキシ化合物 C」に相当する。また、フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノール A に由来する構成単位と、エポキシ変性シリコン B に由来する構成単位と、エポキシ化合物 C に由来する構成単位とを含有する重合体 D が含まれる。以下、重合体 D をフェノキシポリマーともいう。

【0172】

このフェノキシポリマー溶液 30 質量部 (固形分換算) に、合成例 1 により得られた - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物 26 質量部、ノボラック型マレイミド化合物 (BMI-2300、大和化成工業 (株)) 17 質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物 (HP-6000、DIC (株)) 27 質量部、球状シリカ (SFP-130MC、デンカ (株)) 100 質量部、球状シリカ (SC-4500SQ、アドマテックス (株)) 40 質量部、湿潤分散剤 (DISPERBYK-161、ビックミー・ジャパン (株)) 1 質量部、シランカップリング剤 (KMB-403、信越化学工業 (株)) 5 質量部を混合してワニスを得た (ワニス生成工程)。このワニスを S ガラス織布 (厚さ $100 \mu\text{m}$) に含浸塗工し、 150°C で 3 分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分 (充填材を含む) の含有量 46 質量% のプリプレグを得た (プリプレグ生成工程)。

【0173】

(実施例 2)

ポリマー生成工程において、上記イミダゾール触媒 g1 の添加量を、0.3 質量部に代えて 1.2 質量部したこと以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分 (充填材を含む) の含有量 46 質量% のプリプレグを得た。

【0174】

(実施例 3)

10

20

30

40

50

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノール A の添加量を 5 . 3 質量部に代えて 5 . 0 質量部とし、ビスクレゾールフルオレンの添加量を 5 . 8 質量部に代えて 5 . 5 質量部とし、エポキシ変性シリコン b 1 の添加量を 4 . 4 質量部に代えて 3 . 7 質量部とし、エポキシ変性シリコン b 2 の添加量を 8 . 7 質量部に代えて 1 . 1 質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物 c 1 の添加量を 5 . 8 質量部に代えて 4 . 9 質量部とし、イミダゾール触媒 g 1 の添加量を 0 . 3 0 質量部に代えて 1 . 2 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 4 6 質量% のプリプレグを得た。

【 0 1 7 5 】

（実施例 4）

ポリマー生成工程において、イミダゾール触媒 g 1 を 0 . 3 質量部添加することに代えて、イミダゾール触媒 g 2（T P I Z、東京化成工業（株））1 . 2 質量部添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 4 6 質量% のプリプレグを得た。

【 0 1 7 6 】

（実施例 5）

ポリマー生成工程において、ビフェニル型エポキシ化合物 c 1 を 5 . 8 質量部添加することに代えて、ビフェニル型エポキシ化合物 c 2（Y X - 4 0 0 0、三菱ケミカル（株））を 5 . 8 質量部添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 4 6 質量% のプリプレグを得た。なお、ビフェニル型エポキシ化合物 c 2 は、「エポキシ化合物 C」に相当する。

【 0 1 7 7 】

（実施例 6）

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノール A の添加量を 5 . 3 質量部に代えて 1 0 質量部とし、ビスクレゾールフルオレンを添加せず、エポキシ変性シリコン b 1 の添加量を 4 . 4 質量部に代えて 4 . 5 質量部とし、エポキシ変性シリコン b 2 の添加量を 8 . 7 質量部に代えて 9 . 1 質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物 c 1 の添加量を 5 . 8 質量部に代えて 6 . 0 質量部とし、イミダゾール触媒 g 1 の添加量を、0 . 3 質量部に代えて 1 . 2 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 4 6 質量% のプリプレグを得た。

【 0 1 7 8 】

（実施例 7）

ポリマー生成工程において、エポキシ変性シリコン b 2 の添加量を 1 . 1 質量部に代えて 7 . 0 質量部とし、エポキシ変性シリコン b 3（X - 2 2 - 1 6 3 A、信越化学（株）、官能基当量 1 0 0 0 g / m o l）を 4 . 0 質量部添加したこと以外は、実施例 3 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 4 6 質量% のプリプレグを得た。なお、エポキシ変性シリコン b 3 は、「エポキシ変性シリコン B」に相当する。

【 0 1 7 9 】

（実施例 8）

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノール A の添加量を 5 . 3 質量部に代えて 1 . 7 質量部とし、ビスクレゾールフルオレンの添加量を 5 . 8 質量部に代えて 1 . 8 質量部とし、エポキシ変性シリコンエポキシ変性シリコン b 1 の添加量を 4 . 4 質量部に代えて 1 . 2 質量部とし、エポキシ変性シリコン b 2 の添加量を 8 . 7 質量部に代えて 3 . 7 質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物 c 1 の添加量を 5 . 8 質量部に代えて 1 . 6 質量部とし、溶媒の添加量を 3 0 質量部に代えて 1 0 質量部とし、イミダゾール触媒 g 1 の添加量を 0 . 3 質量部に代えて 0 . 4 質量部とした以外は実施例 1 と同様にしてフェノキシポリマー溶液（固形分 5 0 質量%）を得た。ワニス生成工程及びプリプレグ生成工程において、 - ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物の添加量を 2 6 質量部に代えて 3 3 質量部とし、ノボラック型マレイミド化合物の添加量を 1 7 質量部に代えて 2 2 質量部とし、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物の添加量を 2 7 質量部に代

10

20

30

40

50

えて35質量部としたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量46質量%のプリプレグを得た。

【0180】

（実施例9）

ワニス生成工程において、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物の添加量を26質量部に代えて50質量部とし、ノボラック型マレイミド化合物を添加せず、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物の添加量を27質量部に代えて50質量部としたこと以外は実施例3と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量46質量%のプリプレグを得た。

【0181】

（実施例10）

ワニス生成工程において、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を添加せず、ノボラック型マレイミド化合物の添加量を17質量部に代えて40質量部とし、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物を添加せず、アルケニル置換ナジイミド（BANI-M、丸善石油化学（株））30質量部を加えたこと以外は実施例3と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量46質量%のプリプレグを得た。

【0182】

（実施例11）

ワニス生成工程において、 α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物を添加せず、ノボラック型マレイミド化合物の添加量を17質量部に代えて18質量部とし、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物の添加量を27質量部に代えて26質量部とし、フェノール化合物（GPH-103、日本化薬（株））を26質量部加えたこと以外は実施例3と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量46質量%のプリプレグを得た。

【0183】

（比較例1）

合成例1により得られた α -ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物37質量部、ノボラック型マレイミド化合物（BMI-2300、大和化成工業（株））24質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（HP-6000、DIC（株））39質量部、球状シリカ（SFP-130MC、デンカ（株））100質量部、球状シリカ（SC-4500SQ、アドマテックス（株））40質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミー・ジャパン（株））1質量部、シランカップリング剤（KMB-403、信越化学工業（株））5質量部を混合してワニスを得た。このワニスをSガラス織布（厚さ100 μ m）に含浸塗工し、150℃で3分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量46質量%のプリプレグを得た。

【0184】

（比較例2）

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノールAの添加量を5.3質量部に代えて10質量部とし、ビスクレゾールフルオレン及びエポキシ変性シリコンb1を添加せず、エポキシ変性シリコンb2の添加量を8.7質量部に代えて20質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物c1を添加せず、イミダゾール触媒g1の添加量を0.3質量部に代えて1.2質量部としたこと以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量46質量%のプリプレグを得た。

【0185】

（比較例3）

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノールAの添加量を5.3質量部に代えて17質量部とし、ビスクレゾールフルオレンを添加せず、エポキシ変性シリコンb1の添加量を4.4質量部に代えて4.5質量部とし、エポキシ変性シリコンb2の添加量を8.7質量部に代えて9.0質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物c1を添加せず、イミダゾール触媒g1の添加量を0.3質量部に代えて1.2質量部としたこと以外は

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 46 質量%のプリプレグを得た。

【0186】

（比較例 4）

ポリマー生成工程において、ビフェニル型エポキシ化合物 c 1 を 5.8 質量部加えることに代えて、マレイミド化合物（BMI-70、ケイ・アイ化成（株））を 5.8 質量部加えたこと以外は実施例 4 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 46 質量%のプリプレグを得た。

【0187】

（比較例 5）

ポリマー生成工程において、ジアリルビスフェノール A の添加量を 5.3 質量部に代えて 15 質量部とし、ビスクレゾールフルオレン、エポキシ変性シリコン b 1 及びエポキシ変性シリコン b 2 を添加せず、ビフェニル型エポキシ化合物 c 1 の添加量を 5.8 質量部に代えて 15 質量部とし、イミダゾール触媒 g 1 の添加量を 0.3 質量部に代えて 1.2 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 46 質量%のプリプレグを得た。

【0188】

（比較例 6）

エポキシ変性シリコン b 1 30 質量部、合成例 1 により得られた α -ナフトールアラキル型シアン酸エステル化合物 26 質量部、ノボラック型マレイミド化合物（BMI-2300、大和化成工業（株））17 質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（HP-6000、DIC（株））27 質量部、球状シリカ（SFP-130MC、デンカ（株））100 質量部、球状シリカ（SC-4500SQ、アドマテックス（株））40 質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミー・ジャパン（株））1 質量部、シランカップリング剤（KMB-403、信越化学工業（株））5 質量部を混合してワニスを得た。このワニスを S ガラス織布（厚さ 100 μm ）に含浸塗工し、150 で 3 分間加熱乾燥して、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 46 質量%のプリプレグを得た。

【0189】

（比較例 7）

エポキシ変性シリコン b 1 を 30 質量部加えることに代えてエポキシ変性シリコン b 2（KF-105、信越化学（株）、官能基当量 490 g/mol ）を 30 質量部加えたこと以外は比較例 6 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 46 質量%のプリプレグを得た。

【0190】

（比較例 8）

エポキシ変性シリコン b 1 を 30 質量部加えることに代えてエポキシ変性シリコン b 3（X-22-163A、信越化学（株）、官能基当量 1000 g/mol ）を 30 質量部加えたこと以外は比較例 6 と同様にして、樹脂組成物固形分（充填材を含む）の含有量 46 質量%のプリプレグを得た。

【0191】

各実施例及び比較例で得られたフェノキシポリマーの各種物性を表 1 に示す。表 1 に示す重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレンを標準物質として求めた。

【0192】

〔フェノキシポリマー溶液の外観評価〕

各実施例 1～11 及び比較例 1～5 で得られた、フェノキシポリマー溶液を目視にして確認したところ、各実施例 1～11 及び比較例 1 及び 5 のフェノキシポリマー溶液は、均一であったが、比較例 2 及び 3 のフェノキシポリマー溶液は、2 相化しており、比較例 4 のフェノキシポリマー溶液は、ゲル化していた。

【0193】

10

20

30

40

50

[ワニス及びプリプレグの外観評価]

各実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 8 のワニス及びプリプレグの外観を目視にて以下の評価基準にて評価した。

○ : 均一な外観をしていた。

× : 不均一な外観をしていた。

【 0194 】

[金属箔張積層板の作製]

各実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 8 にて得られたプリプレグを、2 枚又は 8 枚重ね、さらに $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する電解銅箔 (3 E C - M 2 S - V L P、三井金属鉱業 (株) 製) を上下に配置し、圧力 30 kgf/cm^2 、温度 220°C で 120 分間の積層成形を行い、金属箔張積層板として、 0.2 mm 又は 0.8 mm の厚さを有する絶縁層を含む銅張積層板を得た。なお、比較例 4 及び 6 ~ 8 については銅張積層板を作製できなかった。得られた銅張積層板の特性を以下に示す方法にて評価した。評価結果を表 1 に示す。

10

【 0195 】

[熱膨張係数]

J I S C 6481 に規定される TMA 法 (T h e r m o - m e c h a n i c a l a n a l y s i s) に準じて積層板の絶縁層についてガラスクロス縦方向の線熱膨張係数を測定した。具体的には、上記で得られた銅張積層板 ($5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$) の両面の銅箔をエッチングにより除去した後に、 220°C の恒温槽で 2 時間加熱して、成形による応力を除去した。その後、熱機械分析装置 (T A インスツルメント製) を用いて 40°C から 320°C まで毎分 10°C で昇温して、 60°C から 260°C における線熱膨張係数 (C T E) ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) を測定した。

20

【 0196 】

[銅箔ピール強度 (銅箔密着性)]

上記方法で得られた銅箔張積層板 ($30\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$) を用い、J I S C 6481 に準じて、銅箔ピール強度 (銅箔密着性) を測定した。なお、比較例 2 については、測定中に剥離が生じたため、測定できなかった。

【 0197 】

[耐デスマリア性]

上記方法で得られた銅箔張積層板 ($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$) の両面の銅箔をエッチングにより除去した後、膨潤液であるアトテックジャパン (株) のスウェリングディップセキュリガント P に 80°C で 10 分間浸漬し、次に粗化液であるアトテックジャパン (株) のコンセントレートコンパクト C P に 80°C で 5 分間浸漬し、最後に中和液であるアトテックジャパン (株) のリダクションコンディショナーセキュリガント P 500 に 45°C で 10 分間浸漬した。この処理を繰り返し 3 回行った。処理前後の金属箔張積層板の質量を測定し、質量減少量を求めた。質量減少量の絶対値が小さいほど、耐デスマリア性に優れることを示す。

30

【 0198 】

[絶縁信頼性]

絶縁信頼性は H A S T (高度加速寿命試験) による線間絶縁信頼性試験により評価した。まず、上記で得られた銅張積層板 (絶縁層厚さ 0.2 mm) からサブトラクティブ法によりプリント配線板 (ライン & スペース ($L/S = 100/100\text{ }\mu\text{m}$)) を形成した。次に、配線に電源を接続し、温度 130°C 、湿度 85% 、印加電圧 5 VDC の条件で連続湿中絶縁抵抗を評価した。なお、抵抗値 $1.0 \times 10^8\text{ }\Omega$ 以下を故障とした。評価基準は下記のとおりとした。

40

○ : 500 時間以上で故障なし

× : 500 時間未満で故障あり

【 0199 】

【表 1】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
D の 特 性	重量平均分子量	4209	9221	6330	11607	8920	6842	6487	6330	6330	6330	6330
	アルケニル基当量	872	872	927	872	982	444	922	906	927	927	927
	エポキシ基数 ／フェノール基数	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.16	1.05	1.11	1.11	1.11	1.11
	B／D (質量%)	43.5	43.5	48.8	43.5	43.5	45.3	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8
	C／(B＋C)	30.8	30.8	25	30.8	30.8	30.8	25	25	25	25	25
外 観	ワニス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ブリブレグ(硬化物)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製 品 特 性	CTE [ppm]	6.5	6.5	6	6.5	6.5	6.5	5.5	8	7	6	7
	銅箔密着性 [kN/m]	0.6	0.65	0.63	0.62	0.62	0.58	0.6	0.78	0.75	0.5	0.75
	耐デスミア性 [mg]	-15.7	-13.2	-12.3	-17.4	-14.2	-16.8	-18.7	-6.5	-14.4	-18.6	-13.2
	絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表中、「エポキシ基数／フェノール基数」とは、重合体Dの調製に使用した、アルケニルフェノールAのフェノール基数に対する、エポキシ変性シリコンB及びエポキシ化合物Cのエポキシ基数の総量をいう。

表中、「B／D」とは、フェノキシポリマー溶液中の重合体Dに対するエポキシ変性シリコンBに由来する構成単位の含有量(質量%)を表し、重合体Dには、イミダゾール触媒及び溶媒は含まれない。

表中、「C／(B＋C)」とは、エポキシ変性シリコンBに由来する構成単位及びエポキシ化合物Cに由来する構成単位の総量に対するエポキシ化合物Cに由来する構成単位の含有量(質量%)を表す。

【0200】

【表 2】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
D の 特 性	重量平均分子量	—	—	—	—	10254	—	—	—
	アルケニル基当量	—	220	280	872	308	—	—	—
	エポキシ基数 ／フェノール基数	—	0.63	0.37	—	0.88	—	—	—
	B／D (質量%)	—	66.7	45	43.6	0	—	—	—
	C／(B＋C)	—	—	—	—	100	—	—	—
外 観	ワニス	○	×	×	×	○	○	×	×
	ブリブレグ(硬化物)	○	×	×	×	○	作製不可	×	×
製 品 特 性	CTE [ppm]	10	6.5	6.5	作製不可	12	作製不可	作製不可	作製不可
	銅箔密着性 [kN/m]	0.8	剥離	0.1	作製不可	1	作製不可	作製不可	作製不可
	耐デスミア性 [mg]	-5.2	-142	-125	—	-21.4	—	—	—
	絶縁信頼性	○	×	×	—	○	—	—	—

表中、「作製不可」とは、フェノキシポリマー溶液が2相化あるいはゲル化していること(比較例2～4)、又は、用いたエポキシ変性シリコンBと他の熱硬化性樹脂が相溶しないことにより、評価に値するブリブレグを作成できないことを意味する。

【0201】

本出願は、2018年7月26日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願2018-140494)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0202】

本発明は、ブリブレグ、レジンシート、金属箔張積層板及びプリント配線板等の材料として用いる硬化性組成物として、産業上の利用可能性を有する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 K1/036 1 0 L

B 3 2 B15/092

(72)発明者

河合 英利

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 東京テクノパーク内

審査官

中村 英司

(56)参考文献

特開平 0 6 - 1 3 6 0 9 3 (J P , A)

特開平 0 4 - 3 1 4 7 2 3 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 1 4 9 1 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野

(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G5 9 / 6 2

C 0 8 G5 9 / 3 0

C 0 8 J5 / 2 4

H 0 5 K1 / 0 3

B 3 2 B1 5 / 0 9 2