(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11月2日(02.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/210562 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 30/08 (2006.01) *C08F 299/00* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/016058

(22) 国際出願日： 2023年4月24日(24.04.2023)

(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 2022-074066 2022年4月28日(28.04.2022) JP

(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社(**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

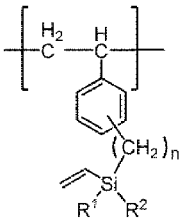
(72) 発明者: 橋本 和美(**HASHIMOTO Kazumi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 臼田 司(**USUDA Tsukasa**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 野村 好廷(**NOMURA Yoshitaka**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 松並 明日香(**MATSUNAMI Asuka**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 家入 健(**IEIRI Takeshi**); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目３３番８ アーバンセンター横浜ウエスト５階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) **Title:** CURABLE POLYMER, CURABLE COMPOSITION, PREPREG, MULTILAYER BODY, METAL-CLAD LAMINATE AND WIRING BOARD

(54) 発明の名称： 硬化性重合体、硬化性組成物、プリプレグ、積層体、金属張積層板および配線基板



(1)

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a curable polymer which enables the achievement of a resin that is effectively reduced in the dielectric loss tangent (D_f) under high frequency conditions, while having a sufficiently high glass transition temperature (Tg). The present disclosure provides a curable polymer which is a copolymer that has one or more structural units (UX) represented by the formula and one or more other structural units. The present disclosure also provides a curable polymer which is a copolymer or a homopolymer that only contains one or more structural units (UX) represented by the formula, the curable polymer being used for the production of a prepreg, a metal-clad laminate or a wiring board. (In the formula, each of R^1 and R^2 independently represents a hydrogen atom, a hydroxyl group of an organic group; a benzene ring may have a substituent other than the above-described groups; and n represents an integer of 0 or more.)

(57) 要約：本開示は、高周波条件における誘電正接（Ｄｆ）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高い樹脂を得ることが可能な硬化性重合体を提供する。１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）と、１種以上の他の構造単位とを含む共重合体である、硬化性重合体。構造単位として、１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）のみを含む単独重合体または共重合体であり、プリプレグ、金属張積層板または配線基板の製造用である、硬化性重合体。（上式中、R^1およびR^2はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。ベンゼン環は上記以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。）

WO 2023/210562 A1

［続葉有］

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

硬化性重合体、硬化性組成物、プリプレグ、積層体、金属張積層板および配線基板

技術分野

[0001] 本開示は、硬化性重合体、硬化性組成物、プリプレグ、積層体、金属張積層板および配線基板に関する。

背景技術

[0002] 電気機器および電子機器等の用途に、配線基板（プリント配線板とも言う。）が使用される。配線基板は例えば、以下のようにして、製造できる。硬化性重合体、および必要に応じて、難燃剤および無機充填材（フィラーとも言う。）等の添加剤を含む硬化性組成物を繊維基材に含浸させ、硬化性組成物を（半）硬化させて、プリプレグを作製する。１つ以上のプリプレグを一対の金属箔で挟み、得られた第１の仮積層体を加熱加圧して、金属張積層板を作製する。この金属張積層板の最表面にある金属箔を用いて、配線等の導体パターン（回路パターンとも言う。）を形成する。最表面の金属箔は、第１の仮積層体の片面側にのみ配置してもよい。

[0003] 得られた配線基板に対してさらに、１つ以上のプリプレグを重ね、これを一対の金属箔で挟み、得られた第２の仮積層体を加熱加圧し、最表面にある金属箔を用いて配線等の導体パターンを形成することで、多層配線基板（多層プリント配線板とも言う。）を製造できる。最表面の金属箔は、第２の仮積層体の片面側にのみ配置してもよい。

[0004] プリプレグの加熱加圧物は、繊維基材、樹脂および無機充填材等を含み、コンポジット基材とも呼ばれる。配線基板において、コンポジット基材は、絶縁層として機能する。

プリプレグに含まれる樹脂は硬化性組成物の（半）硬化物であり、コンポジット基材に含まれる樹脂は硬化性組成物の硬化物である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭６０－９０２０５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来、配線基板の製造に用いられるプリプレグ用の硬化性重合体としては、両末端に重合性官能基を有する変性ポリフェニレンエーテル（変性ＰＰＥ）オリゴマー（後記式（ＰＰＥ－ｏ）を参照されたい。）が広く用いられている。

[0007] 近年、携帯用電子機器等の用途では、通信の高速化と大容量化が進み、信号の高周波化が進んでいる。この用途に用いられる配線基板には、高周波領域での伝送損失の低減が求められる。伝送損失には、主に金属箔の表面抵抗に起因する導体損失と、コンポジット基材の誘電正接（D_f）に起因する誘電損失とがある。このため、上記用途に用いられる配線基板のコンポジット基材に含まれる樹脂には、高周波領域での誘電損失の低減が求められる。一般的に、誘電正接（D_f）は周波数に依存し、同じ材料であれば、周波数が高くなる程、誘電正接（D_f）が大きくなる傾向がある。コンポジット基材に含まれる樹脂は、高周波条件における誘電正接（D_f）が低いことが好ましい。

[0008] 上記変性ポリフェニレンエーテル（変性ＰＰＥ）オリゴマーの硬化物であるポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）樹脂の１０ＧＨｚにおける誘電正接（D_f）は、０．００２～０．００３程度である。

今後、通信の高速化と大容量化は益々進むと考えられ、コンポジット基材に含まれる樹脂の高周波条件における誘電正接（D_f）をより低減できる材料が必要になると考えられる。

[0009] 配線基板は、比較的高温の環境下で使用される場合がある。この場合でも、配線基板の信頼性を確保するために、プリプレグおよびコンポジット基材に含まれる樹脂は、充分な高さのガラス転移温度（Ｔｇ）を有することが好

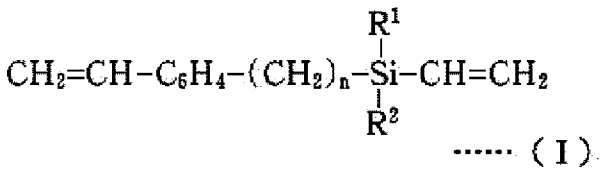
ましい。

[0010] 本発明者らは、主鎖に極性原子である酸素原子を含むＰＰＥ樹脂よりも、主鎖に極性原子を含まない樹脂では、高周波条件における誘電正接（D_f）をより低減できると考えて材料開発を行った。その結果、配線基板の製造に用いられるプリプレグ用として好適で、高周波条件における誘電正接（D_f）のより低い樹脂を得ることが可能な硬化性重合体を発明した。この硬化性重合体を含む硬化性組成物を用いて得られるコンポジット基材は、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高く、高周波領域で用いられる配線基板用として良好な特性を有することが分かった。

[0011] 本開示の関連技術として、特許文献１が挙げられる。

特許文献１には、下式（I）で示されるビニルシリル基含有スチレン化合物の単独重合体の製造方法が開示されている（請求項１）。

[化1]



$$CH_2=CH-C_6H_4-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle R^2}{\overset{\displaystyle R^1}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-CH=CH_2 \quad \cdots\cdots (I)$$

（式中、R^1、R^2は炭素数１～４のアルキル基またはフェニル基、ｎは０～３の数）

[0012] 特許文献１には、プリプレグ、金属張積層板、および配線基板の用途について記載がなく、誘電特性についても記載がない。特許文献１には、式（I）で示されるビニルシリル基含有スチレン化合物の共重合体について、記載がない。

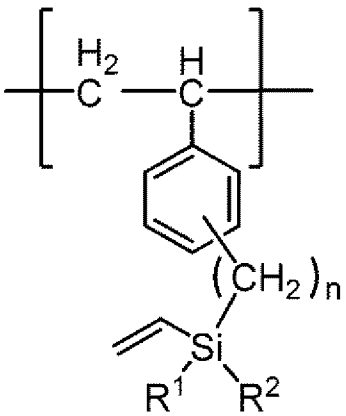
[0013] 本開示は上記事情に鑑みてなされたものであり、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高い樹脂を得ることが可能な硬化性重合体およびこれを含む硬化性組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本開示は、以下の硬化性重合体、硬化性組成物、プリプレグ、積層体、金属張積層板および配線基板を提供する。

[0015] ［１］１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）と、１種以上の他の構造単位とを含む共重合体である、硬化性重合体。

[化2]



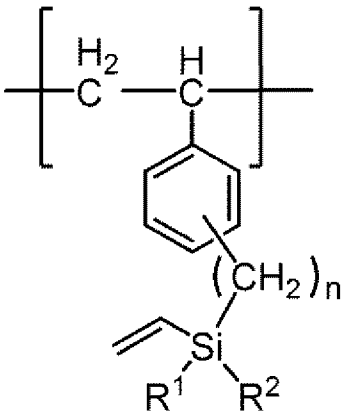
（上式中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。ベンゼン環は上記以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。）

[0016] ［２］１種以上の構造単位（ＵＸ）と１種以上のモノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（ＵＹ）とを含む共重合体である、［１］の硬化性重合体。

［３］全構造単位の総量１００ｍｏｌ％に対する、１種以上の構造単位（ＵＸ）の含有量が１～９０ｍｏｌ％である、［１］または［２］の硬化性重合体。

[0017] ［４］構造単位として、１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）のみを含む単独重合体または共重合体であり、プリプレグ、金属張積層板または配線基板の製造用である、硬化性重合体。

[化3]



（上式中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。ベンゼン環は上記以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。）

[0018] ［５］Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、炭素数１～１８のアルキル基、または、置換基を有していてもよいフェニル基である、［１］または［４］の硬化性重合体。

［６］ｎは、１～１８である、［１］または［４］の硬化性重合体。

[0019] ［７］［１］または［４］の硬化性重合体を含む、硬化性組成物。

［８］さらに、１つ以上の重合性官能基を有する他の硬化性化合物を含む、［７］の硬化性組成物。

[0020] ［９］繊維基材と、［７］の硬化性組成物の半硬化物または硬化物とを含む、プリプレグ。

［１０］基材と、［７］の硬化性組成物からなる硬化性組成物層とを含む、積層体。

［１１］基材と、［７］の硬化性組成物の半硬化物または硬化物を含む（半）硬化物含有層とを含む、積層体。

［１２］［７］の硬化性組成物の硬化物を含む絶縁層と、金属箔とを含む、金属張積層板。

［１３］［７］の硬化性組成物の硬化物を含む絶縁層と、配線とを含む、配線基板。

発明の効果

[0021] 本開示によれば、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高い樹脂を得ることが可能な硬化性重合体およびこれを含む硬化性組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に係る第１の実施形態の金属張積層板の模式断面図である。

[図2]本発明に係る第２の実施形態の金属張積層板の模式断面図である。

[図3]本発明に係る一実施形態の配線基板の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 本明細書において、（半）硬化は、半硬化および硬化の総称である。

本明細書において、特に分けて記載しない限り、「配線基板」は、多層配線基板を含むものとする。

本明細書において、特に明記しない限り、「重合体」は、単独重合体および共重合体を包含する。

本明細書において、特に明記しない限り、「炭素数が３以上のアルキル基」は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

本明細書において、特に明記しない限り、異性体が存在する化合物は、すべての異性体を包含する。

本明細書において、特に明記しない限り、「重量平均分子量（Ｍｗ）」はゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）法により求められる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量であり、「数平均分子量（Ｍｎ）」はゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）法により求められるポリスチレン換算の数平均分子量である。

本明細書において、化学式中、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基、Ｐｈはフェニル基を示す。

本明細書において、「高周波領域」は、周波数１ＧＨｚ以上の領域と定義する。

本明細書において、特に明記しない限り、数値範囲を示す「～」は、その

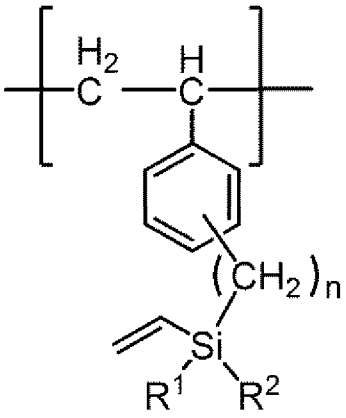
前後に記載された数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

以下、本発明の実施の形態を説明する。

[0024] ［硬化性重合体］

本開示の第１の硬化性重合体は、１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）と、１種以上の他の構造単位とを含む共重合体である。

[化4]

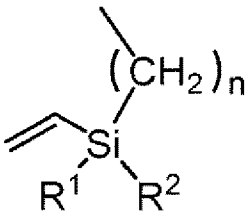


（ＵＸ）

上式は、式（ＵＸ）とも言う。

[0025] 式（ＵＸ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。有機基は、酸素原子等の極性原子を含まないことが好ましい。ベンゼン環は、下式で表される置換基（ＳＸ）以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。

[0026] [化5]



（ＳＸ）

[0027] 本開示の第１の硬化性重合体の硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）の向上の観点から、他の構造単位としては、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（ＵＹ）が好ましい。

モノビニル芳香族化合物としては、芳香環に１つの重合性ビニル基が連結

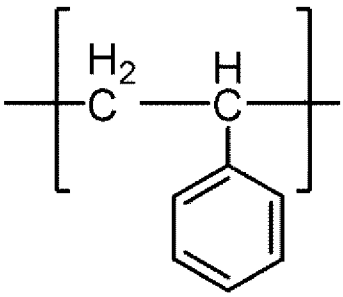
した構造を含む化合物である。重合性ビニル基は、芳香環の置換基であってもよいし、芳香環に縮環したシクロペンタジエン環に含まれるビニル基であってもよい。

例えば、スチレンおよびビニルナフタレン；メチルスチレン、エチルスチレン、およびｔ－ブチルスチレン等の核アルキル置換スチレン；核アルキル置換ビニルナフタレン；その他の核アルキル置換芳香族ビニル化合物；ジメチルスチレン等の核ジアルキル置換スチレン；その他の核ジアルキル置換芳香族ビニル化合物；α－メチルスチレン等のα－アルキル置換スチレン；その他のα－アルキル置換芳香族ビニル化合物；β－メチルスチレン等のβ－アルキル置換スチレン；その他のβ－アルキル置換芳香族ビニル化合物；インデン、アセナフチレン；これらの置換体および変性体等の誘導体；等が挙げられる。

モノビニル芳香族化合物が構造異性体を有する場合、オルト体、メタ体、パラ体のいずれを用いてもよい。

[0028] 構造単位（ＵＹ）としては、下式（ＵＹ－１）～（ＵＹ－５）で表される構造単位が挙げられる。

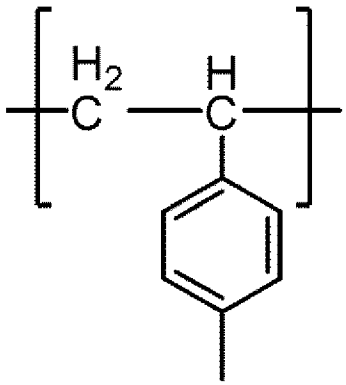
[0029] [化6]



（ＵＹ－１）

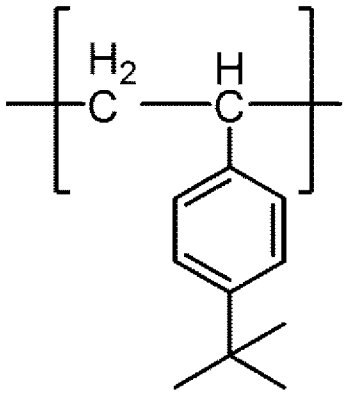
[0030]

[化7]



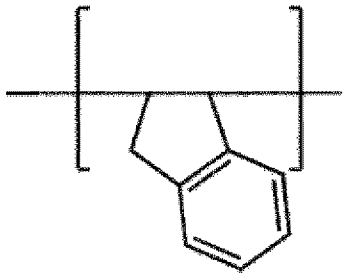
（ＵＹ－２）

[0031] [化8]



（ＵＹ－３）

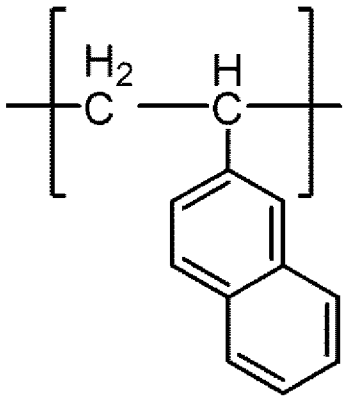
[0032] [化9]



（ＵＹ－４）

[0033]

[化10]



（ＵＹ－５）

[0034] 本開示の第１の硬化性重合体は化合物として新規であり、任意の用途に使用でき、硬化性組成物、プリプレグ、積層体、金属張積層板および配線基板等に好適である。

[0035] 本発明者らが検討したところ、本開示の第１の硬化性重合体を用いることで、硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件における誘電正接（D_f）を効果的に低減できることが分かった。

[0036] 本開示の第１の硬化性重合体において、全構造単位の合計量１００ｍｏｌ％に対する１種以上の構造単位（ＵＸ）の含有量は特に制限されない。本発明者らが検討したところ、構造単位（ＵＸ）の含有量以外を共通条件として比較した場合、構造単位（ＵＸ）の含有量が多くなると、硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）が高くなる傾向があることが分かった。

構造単位として、１種以上の構造単位（ＵＸ）のみを含む単独重合体または共重合体よりも、１種以上の構造単位（ＵＸ）と１種以上の他の構造単位（好ましくは、モノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（ＵＹ））とを含む共重合体の方が、硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）を効果的に低減できる傾向がある。

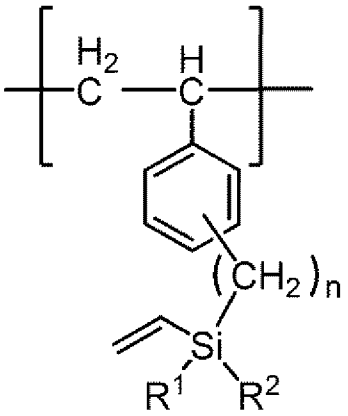
[0037] 硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）を効果的に低減できることから、本開示の硬化性重合体は、１種以上の構造単位（ＵＸ）と１種以上のモノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（ＵＹ）とを含

む共重合体であることが好ましい。

硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）を効果的に低減できることから、本開示の第１の硬化性重合体において、全構造単位の合計量１００ｍｏｌ％に対する１種以上の構造単位（ＵＸ）の含有量は、好ましくは１～９０ｍｏｌ％、より好ましくは５～８０ｍｏｌ％、特に好ましくは５～７０ｍｏｌ％、最も好ましくは１０～５０ｍｏｌ％である。

[0038] 本開示の第２の硬化性重合体は、構造単位として、１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）のみを含む単独重合体または共重合体であり、プリプレグ、金属張積層板または配線基板の製造用である。

[化11]

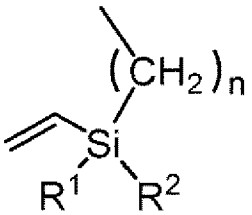


（ＵＸ）

本開示の第１の硬化性重合体と同様、上式は、式（ＵＸ）とも言う。

[0039] 式（ＵＸ）中、R^1およびR^2はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。有機基は、酸素原子等の極性原子を含まないことが好ましい。ベンゼン環は、下式で表される置換基（ＳＸ）以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。

[0040] [化12]



（ＳＸ）

[0041] 本発明者らが検討したところ、本開示の第２の硬化性重合体を用いることで、硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件における誘電正接（D_f）を効果的に低減できることが分かった。

[0042] 本開示の第１、第２の硬化性重合体に含まれる構造単位（ＵＸ）において、R^1およびR^2はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、または、置換基を有していてもよいフェニル基であることが好ましい。

硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）をより効果的に低減できることから、R^1およびR^2は、酸素原子等の極性原子を含まないことが好ましい。

[0043] R^1および／またはR^2がアルキル基である場合、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、直鎖状であることが好ましい。

R^1および／またはR^2がアルキル基である場合、原料単量体の合成容易性等の観点から、アルキル基の炭素数は、好ましくは１～１８、より好ましくは１～１２、特に好ましくは１～８である。

[0044] R^1および／またはR^2が置換基を有していてもよいフェニル基である場合、硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）をより効果的に低減できる傾向がある。これは、R^1および／またはR^2が置換基を有していてもよいフェニル基である場合、電位がかかっても、硬化性重合体を（半）硬化して得られる高分子の分子運動が効果的に抑制されるためと、考えられる。

ただし、R^1および／またはR^2が置換基を有していてもよいフェニル基である場合、硬化性重合体を単独で硬化した場合に得られる樹脂が硬く脆く、プリプレグ、金属張積層板または配線基板用として実用的でない場合がある。この場合、適切な他の硬化性化合物を併用することで、得られる樹脂の脆さを、プリプレグ、金属張積層板または配線基板用として実用的なレベルに改善できる。

[0045] 本開示の第１、第２の硬化性重合体に含まれる構造単位（ＵＸ）において、ベンゼン環上の置換基（ＳＸ）の置換位置としては、オルト位、メタ位お

よびパラ位があり、いずれでもよい。原料単量体の合成容易性および本開示の第１、第２の硬化性重合体の合成容易性等の観点から、上記置換位置はパラ位であることが好ましい。

構造単位（ＵＸ）中のベンゼン環は、上記置換基（ＳＸ）以外の他の置換基を有していてもよい。ベンゼン環が有していてもよい他の置換基としては例えば、炭素数１～１８のアルキル基およびアリール基が挙げられ、原料入手性の観点から、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、フェニル基およびトリル基が好ましい。式（ＵＸ）中のベンゼン環は、上記置換基（ＳＸ）以外の置換基を有さないことが好ましい。

構造単位（ＵＸ）において、ｎは０以上の整数であり、好ましくは１～１８、より好ましくは１～１２、特に好ましくは１～８、最も好ましくは１～３である。

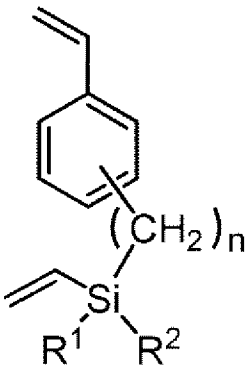
[0046] 本開示の第１、第２の硬化性重合体は、熱硬化性でも活性エネルギー線硬化性でもよい。活性エネルギー線硬化性重合体は、紫外線および電子線等の活性エネルギー線の照射によって硬化する重合体である。金属張積層板および配線基板等の用途では、熱硬化性が好ましい。

[0047] １種以上の構造単位（ＵＸ）と１種以上の他の構造単位とを含む本開示の第１の硬化性重合体は、下式で表される１種以上の単量体（ＭＸ）と、これと共重合可能な１種以上の他の単量体（好ましくは１種以上のモノビニル芳香族化合物）とを共重合することで、製造できる。換言すれば、本開示の第１の硬化性重合体は、１種以上の単量体（ＭＸ）と、これと共重合可能な１種以上の他の単量体（好ましくは１種以上のモノビニル芳香族化合物を含む１種以上の他の単量体）との共重合体である。

構造単位として１種以上の構造単位（ＵＸ）のみを含む本開示の第２の硬化性重合体は、下式で表される１種以上の単量体（ＭＸ）を単独重合または共重合することで、製造できる。換言すれば、本開示の第２の硬化性重合体は、１種以上の単量体（ＭＸ）の単独重合体または共重合体である。

[0048]

[化13]



（ＭＸ）

上式は、式（ＭＸ）とも言う。

[0049] 式（ＭＸ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。有機基は、酸素原子等の極性原子を含まないことが好ましい。ベンゼン環は上記以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。好ましいＲ[1]、好ましいＲ[2]、および好ましいｎは、式（ＵＸ）と同様である。

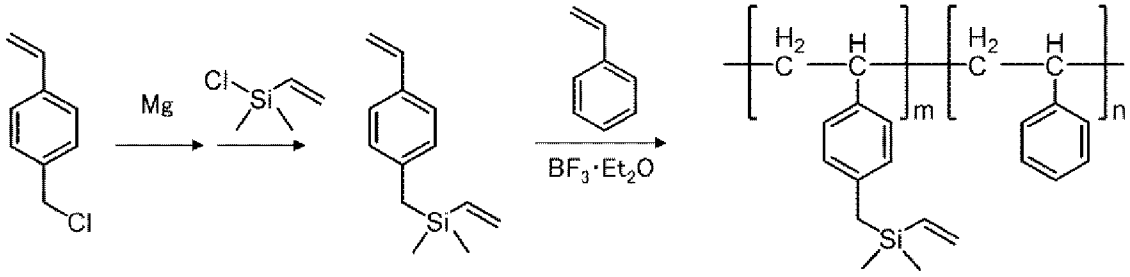
[0050] 重合方法としては、連鎖重合等が好ましい。連鎖重合としては、カチオン重合、アニオン重合およびラジカル重合等が挙げられ、カチオン重合等が好ましい。

[0051] 単量体（ＭＸ）は、クロロメチルスチレン（ＣＭＳ）等のクロロアルキルスチレンを出発原料とし、公知方法により合成できる。単量体（ＭＸ）は、好ましくは、クロロメチルスチレン（ＣＭＳ）を出発原料として得られるＣＭＳ変性体である。

[0052] 以下に、クロロメチルスチレン（ＣＭＳ）を出発原料とした、単量体（ＭＸ）の合成の反応スキームと得られた単量体（ＭＸ）を用いた重合の反応スキームの一例を示す。この例では、単量体（ＭＸ）において、ベンゼン環上の置換基（ＳＸ）の置換位置がパラ位であり、ｎ＝１である。この例では、得られた単量体とモノビニル芳香族化合物であるスチレンとの共重合を示してある。

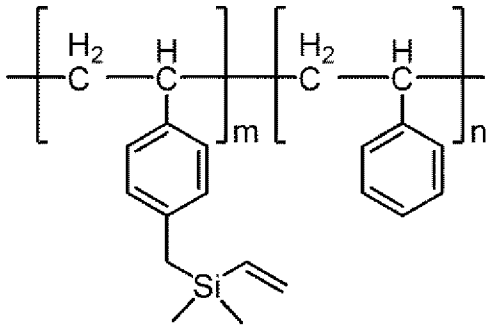
[0053]

[化14]



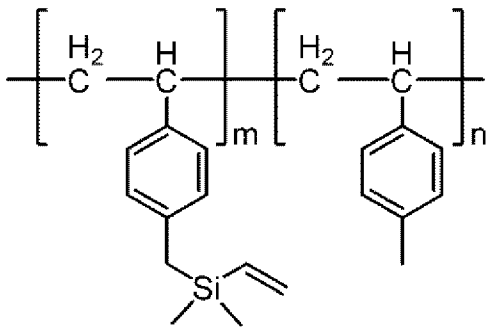
[0054] 本開示の第１の硬化性重合体としては、下式（ＭＣ－１１）～（ＭＣ－２０）で表される共重合体が挙げられる。共重合体中の構造単位の配列は、交互配列、ブロック配列、およびランダム配列のいずれでもよい。

[0055] [化15]



（ＭＣ－１１）

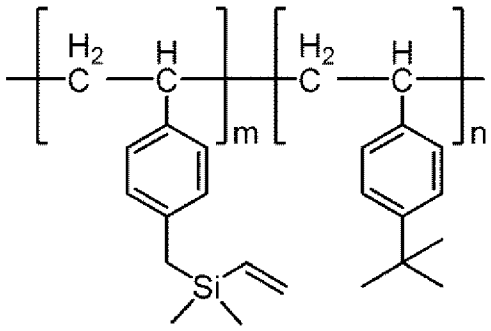
[0056] [化16]



（ＭＣ－１２）

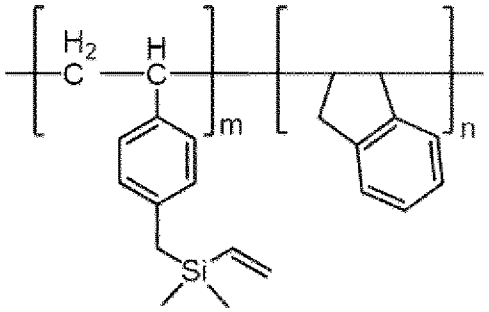
[0057]

[化17]



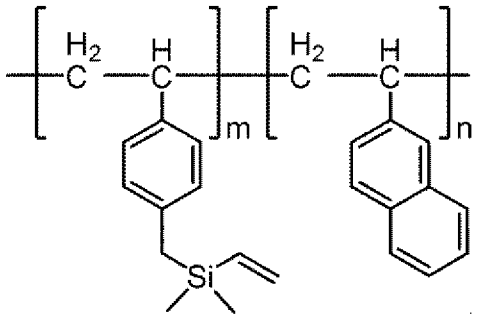
（ＭＣ－１３）

[0058] [化18]



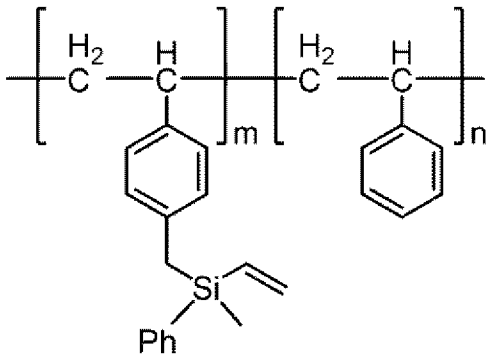
（ＭＣ－１４）

[0059] [化19]



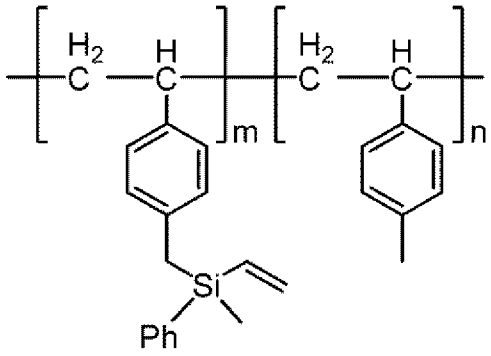
（ＭＣ－１５）

[0060] [化20]



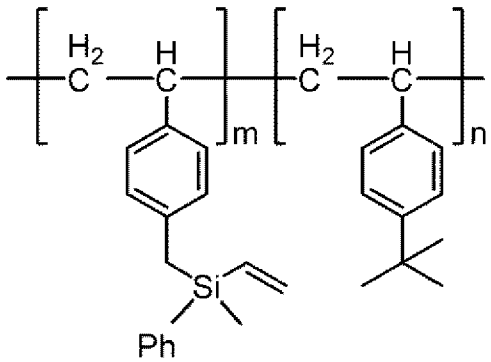
（ＭＣ－１６）

[0061] [化21]



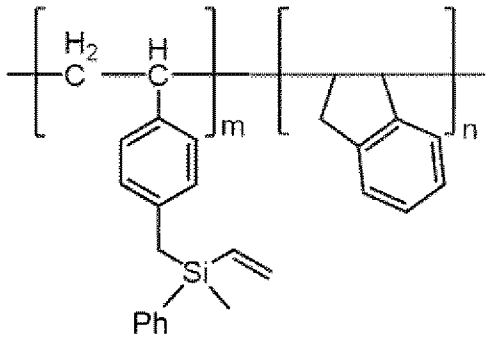
（ＭＣ－１７）

[0062] [化22]



（ＭＣ－１８）

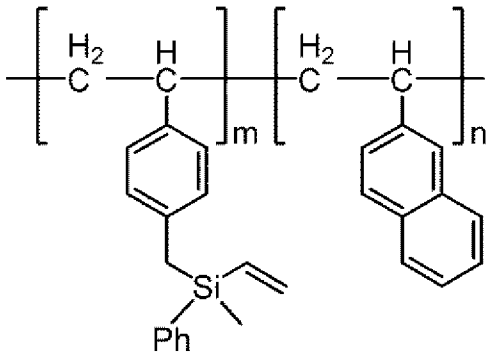
[0063] [化23]



（ＭＣ－１９）

[0064]

[化24]



（ＭＣ－２０）

[0065] 式（ＭＣ－１１）～（ＭＣ－２０）中のｍ、ｎは、各構造単位のモル数を示し、ｍ＞０、ｎ＞０である。これら式中のｎは、式（ＭＸ）、（ＳＸ）中のｎとは、無関係である。

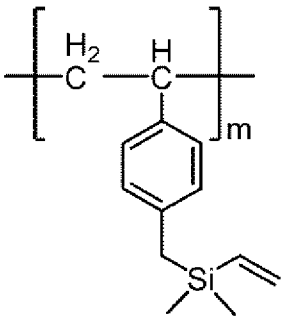
ｍとｎの合計ｍｏｌ数を１００ｍｏｌ％としたとき、ｍのモル分率は、好ましくは１～９０ｍｏｌ％、より好ましくは５～８０ｍｏｌ％であり、ｎのモル分率は、好ましくは９９～１０ｍｏｌ％、より好ましくは９５～２０ｍｏｌ％である。

[0066] 式（ＭＣ－１１）～（ＭＣ－２０）で表される共重合体において、Ｓｉとベンゼン環との結合基であるアルキレン基の炭素原子数ｎは１である。本開示の第１の硬化性重合体としては、式（ＭＣ－１１）～（ＭＣ－２０）で表される共重合体において、Ｓｉとベンゼン環との結合基であるアルキレン基の炭素原子数ｎを１以外の０以上の整数（例えば、０、２および３等）に変更した共重合体も挙げられる。Ｓｉとベンゼン環との結合基であるアルキレン基の炭素原子数ｎが１以外の０以上の整数である共重合体の具体例としては、後記［実施例］の項の共重合体（Ｐ２４）、（Ｐ２５）が挙げられる。

[0067] 本開示の第２の硬化性重合体としては、下式（ＭＣ－２１）および（ＭＣ－２２）で表される単独重合体が挙げられる。

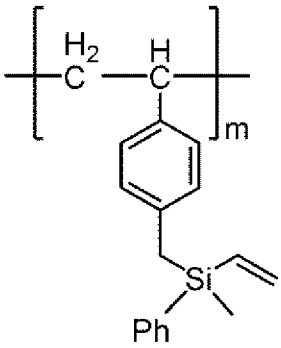
[0068]

[化25]



（ＭＣ－２１）

[0069] [化26]



（ＭＣ－２２）

[0070] 式（ＭＣ－２１）および（ＭＣ－２２）中のｍは、構造単位のモル数を示し、ｍ＞０である。ｍは、好ましくは５～２５０、より好ましくは１０～２００である。なお、これら式中のｍは、式（ＭＸ）、（ＳＸ）中のｍとは、無関係である。

[0071] 式（ＭＣ－２１）および（ＭＣ－２２）で表される共重合体において、Ｓｉとベンゼン環との結合基であるアルキレン基の炭素原子数ｎは１である。本開示の第２の硬化性重合体としては、式（ＭＣ－２１）および（ＭＣ－２２）で表される共重合体において、Ｓｉとベンゼン環との結合基であるアルキレン基の炭素原子数ｎを１以外の０以上の整数（例えば、０、２および３等）に変更した単独重合体も挙げられる。

[0072] その他の本開示の第２の硬化性重合体としては、上式（ＭＣ－２１）と上式（ＭＣ－２２）とを組合せた構造を有する共重合体が挙げられる。この共重合体においても、Ｓｉとベンゼン環との結合基であるアルキレン基の炭素

原子数ｎは、１以外の０以上の整数（例えば、０、２および３等）に変更できる。

[0073] 本開示の第１、第２の硬化性重合体の分子量は、特に制限されない。数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは１０００～３００００、より好ましくは５０００～１７０００である。重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５０００～１００００、より好ましくは１００００～９００００である。

[0074] 本開示の第１、第２の硬化性重合体は、両末端に重合性官能基を有する変性ポリフェニレンエーテル（変性ＰＰＥ）オリゴマー等と異なり、主鎖が極性原子を含まない構造であることができる。

本開示の第１、第２の硬化性重合体は、極性原子を含まない、または、極性原子の少ない構造であることができる。本開示の第１、第２の硬化性重合体は、極性原子を含まないことが好ましい。

極性原子を含まない、または、極性原子の少ない本開示の第１の硬化性重合体または本開示の第２の硬化性重合体を用いることで、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減された樹脂を得ることができる。

[0075] ［硬化性組成物］

以下、上記の本開示の第１の硬化性重合体と上記の本開示の第２の硬化性重合体とを総称して、単に「本開示の硬化性重合体」と言う。

本開示の硬化性組成物は、本開示の硬化性重合体を１種以上含む。

本開示の硬化性組成物は、必要に応じて、１つ以上の重合性官能基を有する他の硬化性化合物を１種以上含むことができる。

本開示の硬化性重合体は、分子構造によっては、単独で硬化した場合に得られる樹脂が硬く脆く、プリプレグ、金属張積層板または配線基板用として実用的でない場合がある。この場合、適切な他の硬化性化合物を併用することで、得られる樹脂の脆さを、プリプレグ、金属張積層板または配線基板用として実用的なレベルに改善できる。

本開示の硬化性重合体と適切な他の硬化性化合物とを併用することで、硬化性組成物の（半）硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）を向上できる場合があ

る。

本開示の硬化性組成物は、さらに必要に応じて、１種以上の任意成分を含むことができる。

本開示の硬化性組成物は、熱硬化性でも活性エネルギー線硬化性でもよい。金属張積層板および配線基板等の用途では、熱硬化性が好ましい。

[0076] 他の硬化性化合物は、１つ以上の重合性官能基を有する単官能化合物でもよいし、２つ以上の重合性官能基を有する多官能化合物でもよい。

重合性官能基としては、例えば、重合性炭素－炭素不飽和結合を有する基、エポキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ウレイド基、カルボキシ基、スルホン酸基、酸クロライド基、および塩素原子等が挙げられる。重合性炭素－炭素不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ジエニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、および（メタ）アクリルアミノ基等が挙げられる。

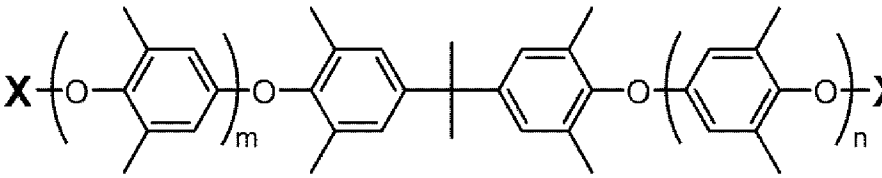
[0077] 他の硬化性化合物としては、例えば、単独で硬化した場合に、ポリフェニレンエーテル樹脂（ＰＰＥ）、ビスマレイミド樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、炭化水素エラストマー、ベンゾオキサジン樹脂、活性エステル樹脂、シアネートエステル樹脂、ブタジエン樹脂、水添または非水添スチレンブタジエン樹脂、ビニル系樹脂、シクロオレフィンポリマー、芳香族重合体、およびジビニル芳香族重合体等の樹脂となる硬化性化合物が挙げられる。

他の硬化性化合物の形態としては、モノマー、オリゴマーおよびプレポリマー等が挙げられる。

[0078] 他の硬化性化合物としては、例えば、下式（ＰＰＥ－ｏ）で表され、両末端に重合性官能基を有する変性ポリフェニレンエーテル（変性ＰＰＥ）オリゴマー等が挙げられる。

[0079]

[化27]

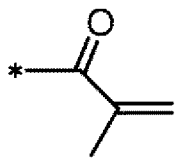


(PPE-o)

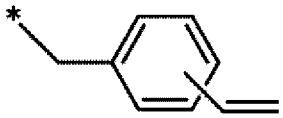
[0080] 式（ＰＰＥ－ｏ）中のｍ、ｎは、式（ＭＸ）、（ＳＸ）、（ＭＣ－１１）～（ＭＣ－２２）中のｍ、ｎとは、無関係である。

式（ＰＰＥ－ｏ）の両端のＸはそれぞれ独立に、下式（ｘ１）または下式（ｘ２）で表される基である。これら式中、「＊」は酸素原子との結合手を示す。

[0081] [化28]



(x1)



(x2)

[0082] 式（ＰＰＥ－ｏ）中、ｍは、好ましくは１～２０、より好ましくは３～１５であり、ｎは、好ましくは１～２０、より好ましくは３～１５である。

[0083] 変性ポリフェニレンエーテル（変性ＰＰＥ）オリゴマーの数平均分子量（Ｍｎ）は特に制限されず、好ましくは１０００～５０００、より好ましくは１０００～４０００である。

[0084] 硬化性化合物として、本開示の硬化性重合体と、変性ポリフェニレンエーテル（変性ＰＰＥ）オリゴマー等の主鎖が極性原子を含む他の硬化性化合物とを併用する場合も、硬化性化合物として、変性ＰＰＥオリゴマー等の極性原子を多く含む硬化性化合物のみを用いる場合に比較して、硬化性組成物の（半）硬化物に含まれる極性原子の量を低減できる。その結果、硬化性組成物の（半）硬化物の誘電正接（D_f）を効果的に低減できる。

[0085] 硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件での誘電正接（D_f）を効果的に

低減できることから、本開示の硬化性組成物において、１種以上の本開示の硬化性重合体と１種以上の他の硬化性化合物との総量１００質量部に対して、１種以上の本開示の硬化性重合体の含有量は、好ましくは２０～１００質量部、より好ましくは３０～１００質量部、特に好ましくは５０～１００質量部、最も好ましくは７０～１００質量部である。

[0086] 硬化性組成物は、１種以上の重合開始剤を含むことが好ましい。重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ系化合物、その他の公知の重合開始剤、およびこれらの組合せを用いることができる。具体例としては、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、α，α’－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）オクタン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ジ（トリメチルシリル）パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイドおよびアゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

[0087] 硬化性組成物は必要に応じて、１種以上の添加剤を含むことができる。添加剤としては、無機充填材（フィラーとも言う。）、相溶化剤および難燃剤等が挙げられる。

無機充填材としては、例えば、球状シリカ等のシリカ、アルミナ、酸化チタンおよびマイカ等の金属酸化物；水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；タルク；ホウ酸アルミニウム；硫酸バリウム；炭酸カルシウム等が挙げられる。これらは、１種以上用いることができる。中でも、低熱膨張性の観点から、シリカ、マイカおよびタルク等が好ましく、球状シリカがより好ましい。

[0088] 無機充填材は、エポキシシランタイプ、ビニルシランタイプ、メタクリルシランタイプ、またはアミノシランタイプのシランカップリング剤で表面処理されたものでもよい。シランカップリング剤による表面処理のタイミングは、特に制限されない。予め、シランカップリング剤で表面処理された無機充填材を用意してもよいし、硬化性組成物の調製時にインテグラルブレンド法でシランカップリング剤を添加してもよい。

[0089] 難燃剤としては、例えば、ハロゲン系難燃剤およびリン系難燃剤等が挙げられる。これらは、１種以上用いることができる。ハロゲン系難燃剤としては、例えば、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールＡおよびヘキサブロモシクロドデカン等の臭素系難燃剤；塩素化パラフィン等の塩素系難燃剤等が挙げられる。リン系難燃剤としては、例えば、縮合リン酸エステルおよび環状リン酸エステル等のリン酸エステル；環状ホスファゼン化合物等のホスファゼン化合物；ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩等のホスフィン酸塩系難燃剤；リン酸メラミンおよびポリリン酸メラミン等のメラミン系難燃剤；ジフェニルホスフィンオキサイド基を有するホスフィンオキサイド化合物等が挙げられる。

[0090] 硬化性組成物は必要に応じて、１種以上の有機溶媒を含むことができる。有機溶媒としては特に制限されず、メチルエチルケトン等のケトン類；ジブチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類；トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素等が挙げられる。

[0091] 硬化性組成物において、配合組成および固形分濃度は、適宜設計できる。

硬化性組成物の配合組成は、得られる（半）硬化物が脆くならず、得られる（半）硬化物の誘電正接（Ｄｆ）およびガラス転移温度（Ｔｇ）等の特性が好適となるように、設計できる。

プリプレグ等の用途では、硬化性組成物の固形分濃度は、繊維基材への含浸がしやすいように設計でき、好ましくは５０～９０質量％である。

[0092] ［プリプレグ］

本開示のプリプレグは、繊維基材と、本開示の硬化性組成物の（半）硬化物とを含む。

プリプレグは、硬化性組成物を繊維基材に含浸させ、熱硬化等により（半）硬化させることで、製造できる。

（半）硬化物は、１種の本開示の硬化性重合体の単独硬化物、複数種の本開示の硬化性重合体の反応生成物、または、１種以上の本開示の硬化性重合体と１種以上の他の硬化性化合物との反応生成物を含むことができる。

（半）硬化物は必要に応じて、無機充填材（フィラー）等の添加剤を含むことができる。

[0093] 繊維基材の材料としては特に制限されず、ガラス繊維、シリカ繊維および炭素繊維等の無機繊維；アラミド繊維およびポリエステル繊維等の有機繊維；これらの組合せ等が挙げられる。金属張積層板および配線基板等の用途では、ガラス繊維等が好ましい。ガラス繊維基材の形態としては、ガラスクロス、ガラスペーパーおよびガラスマット等が挙げられる。

[0094] 硬化性組成物の硬化条件は、硬化性組成物の組成に応じて設定でき、半硬化条件（完全硬化しない条件）が好ましい。

例えば、８０～１８０℃で１～１０分間加熱する熱硬化が好ましい。

金属張積層板および配線基板等の用途では、得られるプリプレグ中の樹脂含有量が４０～８０質量％の範囲内となるように、硬化性組成物の組成および硬化条件を調整することが好ましい。

[0095] ［積層体］

本開示の第１の積層体は、基材と、上記の本開示の硬化性組成物からなる硬化性組成物層とを含む。

本開示の第２の積層体は、基材と、上記の本開示の硬化性組成物の（半）硬化物を含む（半）硬化物含有層とを含む。

本開示の第１、第２の積層体において、基材としては特に制限されず、樹脂フィルム、金属箔およびこれらの組合せ等が挙げられる。

（半）硬化物含有層は、繊維基材と本開示の硬化性組成物の（半）硬化物とを含む層であってもよい。

樹脂フィルムとしては特に制限されず、公知のものを用いることができる。樹脂フィルムの構成樹脂としては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート、シクロオレフィンポリマーおよびポリエーテルサルファイド等が挙げられる。

電気抵抗が低いことから、金属箔としては、銅箔、銀箔、金箔、アルミニウム箔およびこれらの組合せ等が好ましく、銅箔等がより好ましい。

[0096] ［金属張積層板］

本開示の金属張積層板は、本開示の硬化性組成物の硬化物を含む絶縁層と、金属箔とを含む。

絶縁層は、繊維基材と本開示の硬化性組成物の硬化物とを含む層であってもよい。

電気抵抗が低いことから、金属箔としては、銅箔、銀箔、金箔、アルミニウム箔およびこれらの組合せ等が好ましく、銅箔等がより好ましい。金属箔は、表面に金属メッキ層を有するものでもよい。金属箔は、極薄金属箔とそれを支持するキャリア金属箔とを含むキャリア付き金属箔であってもよい。金属箔は、少なくとも一方の表面に、防錆処理、シラン処理、粗面化処理およびバリア形成処理等の表面処理が施されたものでもよい。

金属箔の厚みは特に制限されず、配線等の導体パターン（回路パターンとも言う。）の形成に好適であることから、好ましくは０．１～１００μｍ、より好ましくは０．２～５０μｍ、特に好ましくは１．０～４０μｍである。

[0097] 金属張積層板は、片面に金属箔を有する片面金属張積層板であってもよいし、両面に金属箔を有する両面金属張積層板であってもよく、両面金属張積層板であることが好ましい。

片面金属張積層板は、１つ以上の上記のプリプレグと金属箔とを重ね、得られた第１の仮積層体を加熱加圧することで、製造できる。

両面金属張積層板は、１つ以上の上記のプリプレグを一対の金属箔で挟み、得られた第１の仮積層体を加熱加圧することで、製造できる。

金属箔として銅箔を使用した金属張積層板は、銅張積層板（Ｃｏｐｐｅｒ Ｃｌａｄ Ｌａｍｉｎａｔｅ：ＣＣＬ）と呼ばれる。

[0098] 絶縁層は好ましくは、プリプレグの加熱加圧物からなる。プリプレグの加熱加圧物は、繊維基材と樹脂とを含み、必要に応じて無機充填材および難燃剤等の１種以上の添加剤を含むことができる。プリプレグの加熱加圧物は、コンポジット基材とも呼ばれる。

第１の仮積層体の加熱加圧条件は特に制限されず、例えば、温度１７０～２５０℃、圧力０．３～３０ＭＰａ、時間３～２４０分間が好ましい。

[0099] 図１および図２に、本開示に係る第１、第２の実施形態の金属張積層板の模式断面図を示す。

図１に示す金属張積層板１は、プリプレグの加熱加圧物からなり、本開示の硬化性組成物の硬化物を含むコンポジット基材（硬化物含有層）１１の片面に、金属箔（金属層）１２が積層された片面金属張積層板（積層体）である。

図２に示す金属張積層板２は、プリプレグの加熱加圧物からなり、本開示の硬化性組成物の硬化物を含むコンポジット基材（硬化物含有層）１１の両面に、金属箔（金属層）１２が積層された両面金属張積層板である。

[0100] 金属張積層板１、２は、上記以外の層を有していてもよい。

金属張積層板１、２は、コンポジット基材（硬化物含有層）１１と金属箔（金属層）１２との間に、これらの接着性を高めるために、接着層を有することができる。接着層の材料としては公知のものを用いることができ、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、マレイミド樹脂、接着性フッ素樹脂およびこれらの組合せ等が挙げられる。市販の接着性フッ素樹脂としては、ＡＧＣ社製の「Ｆｌｕｏｎ ＬＭ‐ＥＴＦＥ ＬＨ－８０００」、「ＡＨ－５０００」、「ＡＨ－２０００」および「ＥＡ－２０００」等が挙げられる。

[0101] コンポジット基材の厚みは、用途に応じて適宜設計できる。配線基板の断線予防の観点から、好ましくは５０μｍ以上、より好ましくは７０μｍ以上、特に好ましくは１００μｍ以上である。配線基板の柔軟性、小型化および軽量化の観点から、好ましくは、３００μｍ以下、より好ましくは２５０μｍ以下、特に好ましくは２００μｍ以下である。

[0102] ［配線基板］

本開示の配線基板は、本開示の硬化性組成物の硬化物を含む絶縁層と、配線とを含む。

配線基板は、上記の本開示の金属張積層板の最表面にある金属箔を用いて配線等の導体パターン（回路パターン）を形成することで、製造できる。配線等の導体パターンを形成する方法としては、金属箔をエッチングして配線等を形成するサブトラクティブ法、および、金属箔の上にメッキで配線を形成するＭＳＡＰ（Modified Semi Additive Process）法等が挙げられる。

[0103] 図３に、本開示に係る一実施形態の配線基板の模式断面図を示す。図３に示す配線基板３は、図２に示した第２の実施形態の金属張積層板２の少なくとも一方の最表面にある金属箔１２を用いて配線２２Ｗ等の導体パターン（回路パターン）２２を形成したものである。

配線基板３は、プリプレグの加熱加圧物からなり、本開示の硬化性組成物の硬化物を含むコンポジット基材（硬化物含有層、絶縁層）１１の少なくとも片面に、配線２２Ｗ等の導体パターン（回路パターン）２２が形成されたものである。

[0104] 得られた配線基板に対してさらに、１つ以上のプリプレグを重ね、これを一対の金属箔で挟み、得られた第２の仮積層体を加熱加圧し、最表面の金属箔を用いて配線等の導体パターンを形成することで、多層配線基板（多層プリント配線板とも言う。）を製造してもよい。最表面の金属箔は、第２の仮積層体の片面側にのみ配置してもよい。

本開示の配線基板は、高周波領域（周波数１ＧＨｚ以上の領域）で用いて好適である。

[0105] 近年、携帯用電子機器等の用途では、通信の高速化と大容量化が進み、信号の高周波化が進んでいる。この用途に用いられる配線基板には、高周波領域での伝送損失の低減が求められる。このため、上記用途に用いられる配線基板のコンポジット基材に含まれる樹脂には、高周波領域での誘電損失の低減が求められる。一般的に、誘電正接（D_f）は周波数に依存し、同じ材料であれば、周波数が高くなる程、誘電正接（D_f）が大きくなる傾向がある。コンポジット基材に含まれる樹脂は、高周波条件における誘電正接（D_f）が低いことが好ましい。

[0106] 配線基板は、比較的高温の環境下で使用される場合がある。この場合でも、配線基板の信頼性を確保するために、プリプレグおよびコンポジット基材に含まれる樹脂は、充分な高さのガラス転移温度（Ｔｇ）を有することが好ましい。

[0107] プリプレグまたはコンポジット基材と金属箔との熱膨張係数（ＣＴＥ）の差が大きいと、プリプレグと金属箔とを含む第１の仮積層体、またはコンポジット基材とプリプレグと金属箔とを含む第２の仮積層体を加熱加圧する際に、金属箔のずれまたは剥離が生じる恐れがある。プリプレグまたはコンポジット基材と金属箔との熱膨張係数（ＣＴＥ）の差は、小さい方が好ましい。一般的に、樹脂は金属箔より熱膨張係数（ＣＴＥ）が大きいので、プリプレグおよびコンポジット基材の熱膨張係数（ＣＴＥ）は小さい方が好ましい。

[0108] 本発明者らが検討したところ、極性原子を含まない、または、極性原子の少ない本開示の硬化性重合体を用いることで、硬化性組成物の（半）硬化物の高周波条件における誘電正接（D_f）を効果的に低減できることが分かった。

また、本開示の硬化性重合体を含む硬化性組成物の（半）硬化物は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高いことが分かった。

また、本開示の硬化性重合体を含む硬化性組成物の（半）硬化物は、熱膨張係数（ＣＴＥ）が充分に低いことが分かった。

また、本開示の硬化性重合体を含む硬化性組成物の（半）硬化物は、銅箔等の金属との密着性も実用的に良好であることが分かった。

[0109] 本開示の硬化性重合体を用いることで、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高い樹脂を得ることができる。この（半）硬化物は、高周波領域で用いられる配線基板用として好適なコンポジット基材および絶縁層等に好適である。

[0110] 本開示の硬化性組成物の（半）硬化物およびこれを含むコンポジット基材の高周波条件における誘電正接（D_f）は、例えば、以下のような範囲内であることが好ましい。

周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接（D_f）は小さい方が好ましく、好ましくは０．０１０以下、より好ましくは０．００５以下、さらに好ましくは０．００３以下、特に好ましくは０．００２以下、最も好ましくは０．００２未満である。

周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接（D_f）は、０．００１８以下、０．００１６以下、０．００１４以下、０．００１２以下、または０．００１０以下であることができる。

周波数１０ＧＨｚにおける誘電正接（D_f）の下限値は特に制限されず、例えば０．０００１である。

[0111] 本開示の硬化性組成物の（半）硬化物のガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは１３０℃以上、より好ましくは１５０℃以上、特に好ましくは１８０℃以上である。上限値は特に制限されず、例えば３００℃である。

[0112] 本開示の硬化性組成物の（半）硬化物およびこれを含むコンポジット基材の熱膨張係数（ＣＴＥ）は、例えば、以下のような範囲内であることが好ましい。

熱膨張係数（ＣＴＥ）は小さい方が好ましく、好ましくは７０ｐｐｍ／℃以下、より好ましくは６０ｐｐｍ／℃以下である。下限値は特に制限されず、例えば１ｐｐｍ／℃である。

[0113] 誘電正接（D_f）およびガラス転移温度（Ｔｇ）は、後記［実施例］の項に

記載の方法にて測定することができる。

熱膨張係数（ＣＴＥ）は、市販の熱機械分析装置を用いて、公知方法にて、測定できる。

[0114] 以上説明したように、本開示によれば、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高い樹脂を得ることが可能な硬化性重合体およびこれを含む硬化性組成物を提供できる。

本開示の硬化性重合体およびこれを含む硬化性組成物は、プリプレグ、金属張積層板および配線基板等の用途に好適なものであるが、任意の用途に使用可能なものである。

[0115] ［用途］

本開示の硬化性重合体およびこれを含む硬化性組成物は、プリプレグ、金属張積層板および配線基板等の用途に好適である。

本開示の金属張積層板は、各種電気機器および各種電子機器等に使用される配線基板等に好適である。

本開示の配線基板は、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末およびノートパソコン等の携帯用電子機器；携帯電話基地局および自動車等のアンテナ；サーバー、ルーターおよびバックプレーン等の電子機器；無線インフラ；衝突防止用等のレーダー；各種センサ（例えば、エンジンマネージメントセンサ等の自動車用センサ）等に好適である。

本開示の配線基板は特に、高周波信号を用いて通信を行う用途に好適であり、高周波領域において伝送損失の低減が求められる様々な用途に好適である。

実施例

[0116] 以下に例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。例１１、１２、２１～２５、３１、４１、５１、６１、７１、８１、９１、１０１～１１５、１２１、３０１が実施例であり、例２０１が比較例である。特に明記しない限り、室温は２５℃程度である。

[0117] ［市販試薬］

［実施例］の項において、触媒および試薬は、特に明記しない限り、市販品をそのまま反応に用いた。溶媒は、脱水および脱酸素された市販品を用いた。

[0118] ［硬化性重合体の評価項目と評価方法］

（単量体の構造）

合成した単量体の構造は、核磁気共鳴装置（Ｂｒｕｋｅｒ社製「ＡＶＡＮＣＥ　ＮＥＯ４００」）を用い、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行うことで同定した。

[0119] （数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ））

合成した硬化性重合体の数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた。ＧＰＣ装置として、示差屈折率検出器（ＲＩ検出器）を備えた東ソー社製「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」を使用した。溶離液としてテトラヒドロフランを用いた。カラムとして、「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ２０００」、「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ２５００」、「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ３０００」および「ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ４０００」（いずれも東ソー社製）の４本を直列に接続したものを用いた。樹脂２０ｍｇをテトラヒドロフラン２ｍＬに溶解させて試料溶液を調製した。試料溶液１０μｌを注入して、クロマトグラムを測定した。分子量が４００～５０００００の範囲の標準ポリスチレン１０点を用いてＧＰＣ測定し、保持時間と分子量との関係を示す検量線を作成した。この検量線に基づいて、硬化性重合体のＭｎとＭｗを決定した。

[0120] ［フィルム状硬化物の評価項目と評価方法］

（比誘電率（D_k）および誘電正接（D_f））

評価用サンプル（フィルム状硬化物）の１０ＧＨｚにおける比誘電率（D_k）および誘電正接（D_f）を、室温で、ベクトルネットワークアナライザ（アジレントテクノロジー社製「Ｅ８３６１Ｃ」）を用い、ＳＰＤＲ法により測定した。

[0121] （ガラス転移温度Ｔｇ）

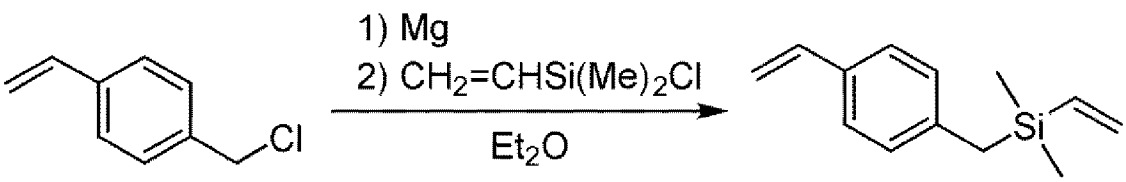
動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御株式会社製「ＤＶＡ－２００」）を用いて、評価用サンプル（フィルム状硬化物）の動的粘弾性測定（ＤＭＡ）を行い、ガラス転移温度（Ｔｇ）（℃）を測定した。測定は、周波数１０Ｈｚ、昇温速度２℃／ｍｉｎ、温度範囲２５～３００℃の条件で行った。

[0122] ［合成例１］ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）の合成

窒素雰囲気下、１Ｌの四ツ口フラスコに、マグネシウム（切削片状、７．９６ｇ、３２８ｍｍｏｌ）とジエチルエーテル（３２７ｍＬ）とを仕込み、氷浴で冷却した。この懸濁液にヨウ素（２５０ｍｇ、０．９８５ｍｍｏｌ）を加えた後、４－（クロロメチル）スチレン（５０．０ｇ、３２８ｍｍｏｌ）を１時間かけて滴下し、さらに１時間攪拌した。反応混合物にクロロジメチルビニルシラン（５１．９ｍＬ、３７７ｍｍｏｌ）を３０分間かけて滴下した後、フラスコを室温まで加温して２０時間攪拌した。フラスコを０℃に冷却して、飽和塩化アンモニウム水溶液（３２８ｍＬ）を加えてクエンチした後、不溶物をろ過により取り除いた。ろ液を静置した後、有機相を分離する抽出を行った。さらに、水相に酢酸エチル（３２８ｍＬ）を加え、有機相を分離する抽出を行った。これら抽出で得られた有機相を合わせて、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、ろ過し、ろ液を真空下で濃縮して、粗物を得た。粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相：ｎ－ヘキサン）を用いて精製し、無色液体のジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）を５９．０ｇ得た（収率：８６％）。得られた化合物は、単量体（ＭＸ）の１つである（R^1＝メチル基、R^2＝メチル基、ｎ＝１）。

[0123] 反応スキームおよびＮＭＲ分析結果は、以下の通りである。

[化29]



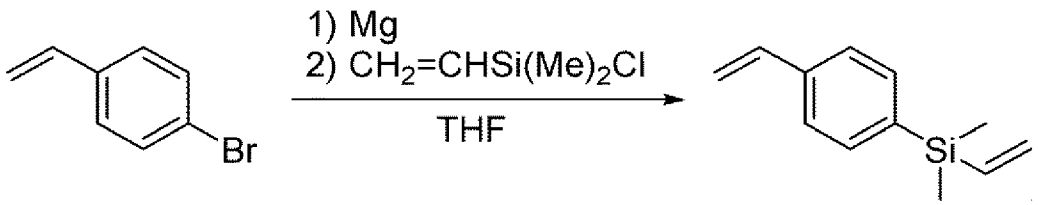
[0124] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ（ｐｐｍ）７．２６（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．３４Ｈｚ，Ａｒ－Ｈ），６．９６（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．３４Ｈｚ，Ａｒ－Ｈ），６．６７（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１０．８５，１７．５２Ｈｚ），６．１２（ｄｄ，Ｊ＝１４．６６，２０．０３Ｈｚ，１Ｈ），５．９６（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝３．９３，１４．６６Ｈｚ），５．６９－５．６３（ｍ，２Ｈ），５．１４（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝０．８３，１０．８５Ｈｚ），２．１３（ｓ，２Ｈ），０．０５（ｓ，６Ｈ）．

[0125] ［合成例２］ジメチルビニルシランＢ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルフェニル）シラン）の合成

窒素雰囲気下、５００ｍＬの四ツ口フラスコに、マグネシウム（切削片状、１．５０ｇ、６１．７ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（６５ｍＬ）とを仕込み、氷浴で冷却した。この懸濁液にヨウ素（５３．９ｍｇ、０．２１２ｍｍｏｌ）を加えた後、４－ブロモスチレン（９．６７ｇ、５２．８ｍｍｏｌ）を滴下し、室温で１５分、７０℃加熱条件で１時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、マグネシウム（切削片状、０．４０ｇ、１６．３ｍｍｏｌ）を加え、１時間加熱還流した。反応混合物を再び室温まで冷却し、クロロジメチルビニルシラン（８．０４ｇ、６６．６ｍｍｏｌ）を滴下した後、室温で１時間攪拌した。フラスコを０℃に冷却して、飽和塩化アンモニウム水溶液（１００ｍＬ）を加えて室温で終夜攪拌してクエンチした後、酢酸エチルを加え、有機相を分離する抽出を行った。抽出で得られた有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、ろ過し、ろ液を真空下で濃縮して、粗物を得た。粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相：ｎ－ヘキサン）を用いて精製し、無色液体のジメチルビニルシランＢ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルフェニル）シラン）を６．５８ｇ得た（収率：５４％）。得られた化合物は、単量体（ＭＸ）の１つである（Ｒ^1＝メチル基、Ｒ^2＝メチル基、ｎ＝０）。

[0126] 反応スキームおよびＮＭＲ分析結果は、以下の通りである。

[化30]



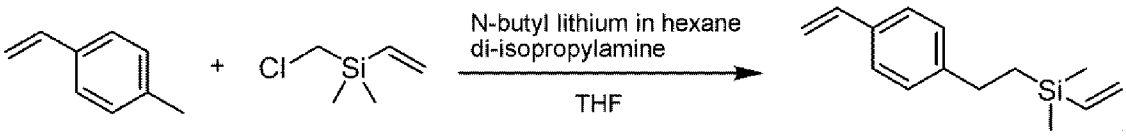
[0127] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ（ｐｐｍ）７．５７－７．４５（ｍ，２Ｈ），７．４６－７．３６（ｍ，２Ｈ），６．７１（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１０．９，１７．６Ｈｚ），６．２８（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１４．６，２０．２Ｈｚ），６．０５（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝３．８，１４．６Ｈｚ），５．８２－５．７０（ｍ，２Ｈ），５．２６（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１．０，１０．９Ｈｚ），０．３４（ｓ，６Ｈ）．

[0128] ［合成例３］ジメチルビニルシランＣ（ジメチル（ビニル）（２－（４－ビニルフェニル）エチル）シラン）の合成

窒素雰囲気下、５００ｍＬの四ツ口フラスコに、Ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（２８．８ｍＬ、４６ｍｍｏｌ）とジイソプロピルアミン（６．５ｍＬ、４６ｍｍｏｌ）を仕込み、－７８℃で攪拌した。この溶液に４－メチルスチレン（５．０ｇ、４２ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（４０ｍＬ）とを仕込み、再び－７８℃で攪拌した。この溶液を室温に戻した後、ビニル（クロロメチル）ジメチルシラン（７．５ｍＬ、５０ｍｍｏｌ）を加えて、５０℃で１２時間攪拌した。フラスコを室温まで冷却し、塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチした後、粗液を真空下で濃縮した。この濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相：ｎ－ヘキサン）およびゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）を用いて精製し、ジメチルビニルシランＣ（ジメチル（ビニル）（２－（４－ビニルフェニル）エチル）シラン）を３．２ｇ得た（収率：３５％）。得られた化合物は、単量体（ＭＸ）の１つである（Ｒ^1＝メチル基、Ｒ^2＝メチル基、ｎ＝２）。

[0129] 反応スキームおよびＮＭＲ分析結果は、以下の通りである。

[化31]



[0130] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ（ｐｐｍ）７．３３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．０Ｈｚ），７．２０－７．０８（ｍ，２Ｈ），６．７０（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１７．６，１０．９Ｈｚ），６．１６（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝２０．２，１４．７Ｈｚ，），５．９９（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１４．７，３．９Ｈｚ），５．８０－５．６０（ｍ，２Ｈ），５．１９（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１０．９，１．０Ｈｚ），２．７２－２．４２（ｍ，２Ｈ），１．０３－０．７９（ｍ，２Ｈ），０．１０（ｓ，６Ｈ）．

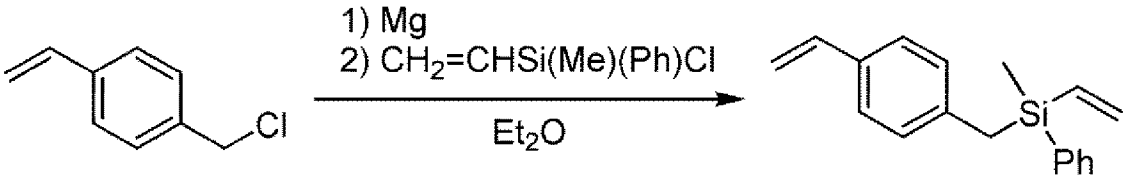
[0131] ［合成例４］メチル（フェニル）（ビニル）（４－ビニルベンジル）シランの合成

窒素雰囲気下、５００ｍＬの四ツ口フラスコに、マグネシウム（切削片状、１．５９ｇ、６５．４ｍｍｏｌ）とジエチルエーテル（６５．４ｍＬ）とを仕込み、氷浴で冷却した。この懸濁液に少量のヨウ素を加えた後、４－（クロロメチル）スチレン（１０．０ｇ、６５．５ｍｍｏｌ）のジエチルエーテル（６５．４ｍＬ）溶液を１．５時間かけて滴下し、さらに１時間攪拌した。反応混合物にクロロ（メチル）（フェニル）（ビニル）シラン（１３．９ｍＬ、７８．４ｍｍｏｌ）を１０分間かけて滴下した後、フラスコを室温まで加温して２２時間攪拌した。フラスコを０℃に冷却して、飽和塩化アンモニウム水溶液（１３１ｍＬ）を加えてクエンチした後、有機相を分離する抽出を行った。さらに、水相にジエチルエーテル（１００ｍＬ）を加え、有機相を分離する抽出を２回行った。これら抽出で得られた有機相を合わせて、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、ろ過し、ろ液を真空下で濃縮して、粗物を得た。粗物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（移動相：ｎ－ヘキサン）を用いて精製し、無色液体のメチル（フェニル）（ビニル）（４－ビニルベンジル）シランを１５．０ｇ得た（収率：８６％）。得られた化合物は、単量体（ＭＸ）の１つである（Ｒ^1＝メチル基、Ｒ^2＝フェニル基、ｎ＝

１）。

[0132] 反応スキームおよびＮＭＲ分析結果は、以下の通りである。

[化32]



[0133] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ（ｐｐｍ）７．４６（ｄｍ，２Ｈ，Ｊ＝７．７５Ｈｚ，Ａｒ－Ｈ），７．３９－７．３２（ｍ，３Ｈ，Ａｒ－Ｈ），７．２２（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝７．９９Ｈｚ，Ａｒ－Ｈ），６．９０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝７．８７Ｈｚ，Ａｒ－Ｈ），６．６５（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１０．８５，１７．５２Ｈｚ），６．２７（ｄｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１．１９，１４．６６，２０．１５Ｈｚ），６．０９（ｄｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１．１９，３．８２，１４．７８Ｈｚ），５．７２（ｄｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝１．１９，３．７０，２０．１５Ｈｚ），５．６６（ｄｄ，１Ｈ，Ｊ＝０．９５，１７．６４Ｈｚ），５．１４（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝１０．８５Ｈｚ），２．４２（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝１３．７１Ｈｚ），２．３７（ｄ，１Ｈ，Ｊ＝１３．７１Ｈｚ），０．３０（ｄ，３Ｈ，Ｊ＝１．１９Ｈｚ）．

[0134] ［例１１］共重合体（Ｐ１１）の合成

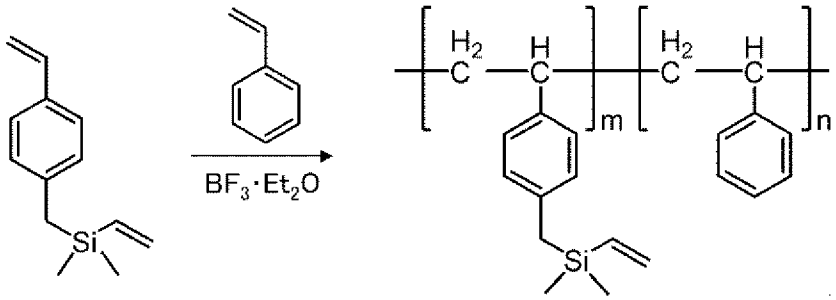
窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例１で得られたジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）（６．７ｇ、３２．９ｍｍｏｌ）、スチレン（１３．３ｇ、１２８．２ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ１１）を１２．０ｇ得た（収率：５９．８％）。

[0135] ［例１２］共重合体（Ｐ１２）の合成

ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）の量を９．０ｇ、４４．５ｍｍｏｌ、スチレンの量を１１．０ｇ、１０５．８ｍｍｏｌに変更した以外は例１１と同様にして、共重合体（Ｐ１２）を１１．９ｇ得た（収率：５９．４％）。

[0136] 例１１、１２の反応スキームは、以下の通りである。

[化33]



[0137] ［例２１］共重合体（Ｐ２１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）（４．６ｇ、２２．７ｍｍｏｌ）、４－メチルスチレン（１５．４ｇ、１３０．４ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ２１）を１９．４ｇ得た（収率：９７．２％）。

[0138] ［例２２］共重合体（Ｐ２２）の合成

ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）の量を６．０ｇ、２９．６ｍｍｏｌ、４－メチルスチレンの量を１４．０ｇ、１１８．５ｍｍｏｌに変更した以外は例２１と同様にして、共重合体（Ｐ２２）を１９．３ｇ得た（収率：９６．３％）。

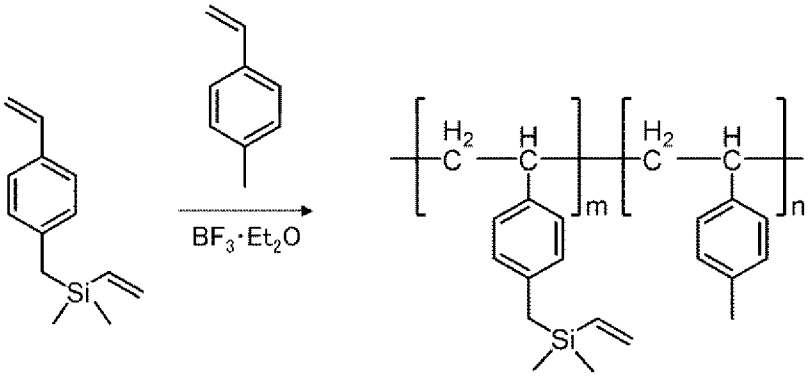
[0139] ［例２３］共重合体（Ｐ２３）の合成

ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シ

ラン）の量を８．４ｇ、４１．５ｍｍｏｌ、４－メチルスチレンの量を１１．６ｇ、９８．２ｍｍｏｌに変更した以外は例２１と同様にして、共重合体（Ｐ２３）を１８．９ｇ得た（収率：９４．６％）。

[0140] 例２１～２３の反応スキームは、以下の通りである。

[化34]

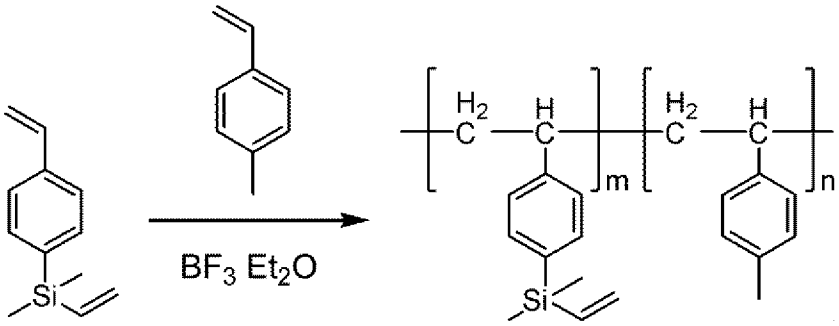


[0141] ［例２４］共重合体（Ｐ２４）の合成

ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）を合成例２で得られたジメチルビニルシランＢ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルフェニル）シラン）（６．８ｇ，２９．８ｍｍｏｌ）に、４－メチルスチレンの量を１４．０ｇ、１１８．８ｍｍｏｌに変更した以外は例２１と同様にして、共重合体（Ｐ２４）を１７．６ｇ得た（収率：８４．７％）。

[0142] 例２４の反応スキームは、以下の通りである。

[化35]



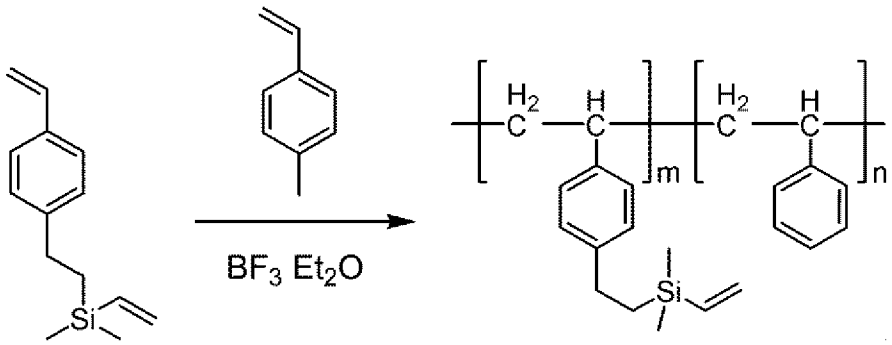
[0143] ［例２５］共重合体（Ｐ２５）の合成

ジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シ

ラン）を合成例３で得られたジメチルビニルシランＣ（ジメチル（ビニル）（２－（４－ビニルフェニル）エチル）シラン）（６．４ｇ，２９．７ｍｍｏｌ）に、４－メチルスチレンの量を１４．０ｇ、１１８．４ｍｍｏｌに変更した以外は例２１と同様にして、共重合体（Ｐ２５）を１８．５ｇ得た（収率：９１．０％）。

[0144] 例２５の反応スキームは、以下の通りである。

[化36]

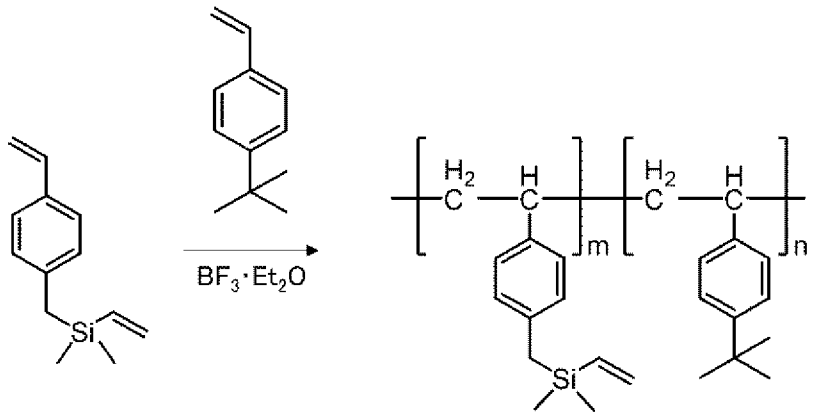


[0145] ［例３１］共重合体（Ｐ３１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例１で得られたジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）（４．８ｇ、２３．７ｍｍｏｌ）、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン（１５．２ｇ、９４．８ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ３１）を１９．０ｇ得た（収率：９５％）。

[0146] 反応スキームは、以下の通りである。

[化37]

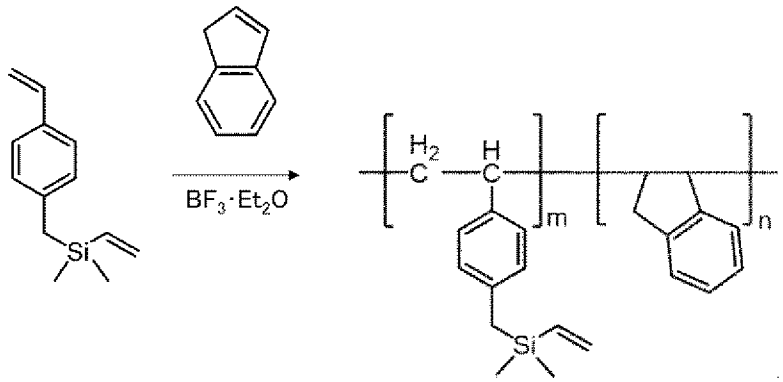


[0147] ［例４１］共重合体（Ｐ４１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例１で得られたジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）（６．０ｇ、２９．６ｍｍｏｌ）、インデン（１４．０ｇ、１２０．５ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ４１）を１８．９ｇ得た（収率：９４．７％）。

[0148] 反応スキームは、以下の通りである。

[化38]



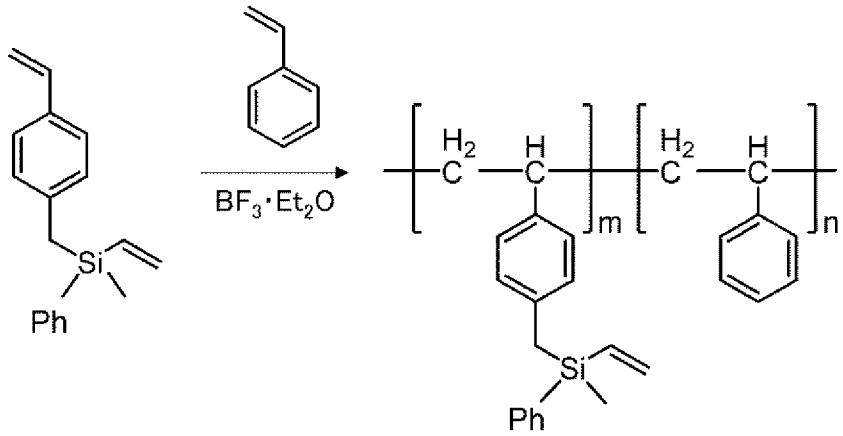
[0149] ［例５１］共重合体（Ｐ５１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例４で得られたメチル

（フェニル）（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン（７．６ｇ、２９．１ｍｍｏｌ）、スチレン（１２．４ｇ、１１９．２ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ５１）を１７．８ｇ得た（収率：８９．２％）。

[0150] 反応スキームは、以下の通りである。

[化39]

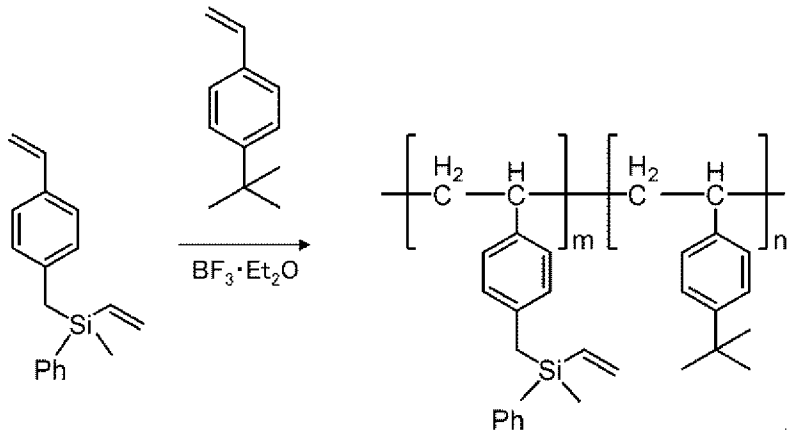


[0151] ［例６１］共重合体（Ｐ６１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例４で得られたメチル（フェニル）（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン（５．８ｇ、２２．２ｍｍｏｌ）、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン（１４．２ｇ、８８．６ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ６１）を１８．６ｇ得た（収率：９３．２％）。

[0152] 反応スキームは、以下の通りである。

[化40]

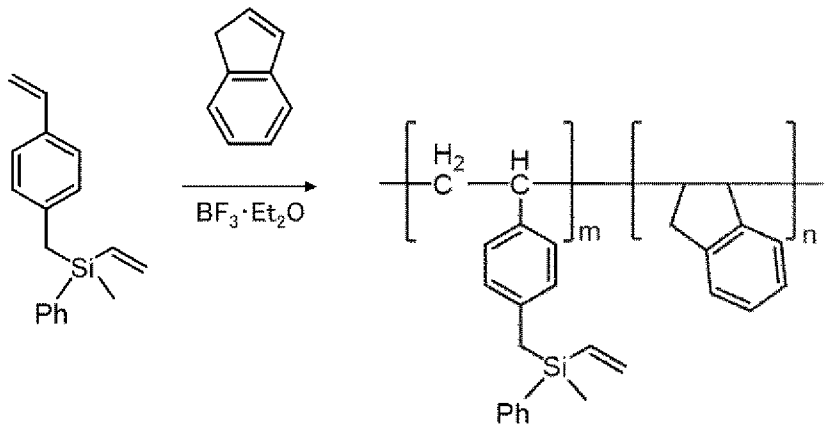


[0153] ［例７１］共重合体（Ｐ７１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例４で得られたメチル（フェニル）（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン（７．２ｇ、２７．５ｍｍｏｌ）、インデン（１２．８ｇ、１１０．２ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、共重合体（Ｐ７１）を１９．０ｇ得た（収率：９５．１％）。

[0154] 反応スキームは、以下の通りである。

[化41]

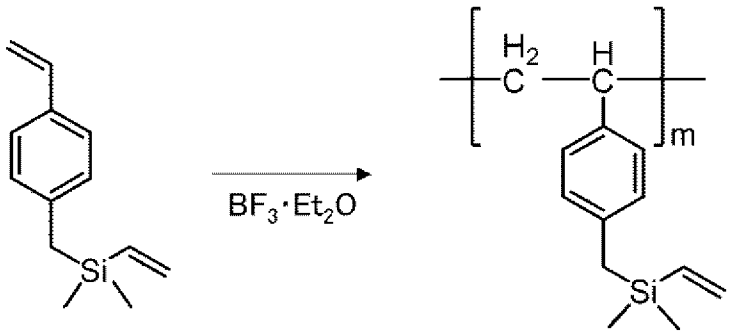


[0155] ［例８１］単独重合体（Ｐ８１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例１で得られたジメチルビニルシランＡ（ジメチル（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン）（２０ｇ、９８．８ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、単独重合体（Ｐ８１）を１６．８ｇ得た（収率：８３．８％）。

[0156] 反応スキームは、以下の通りである。

[化42]

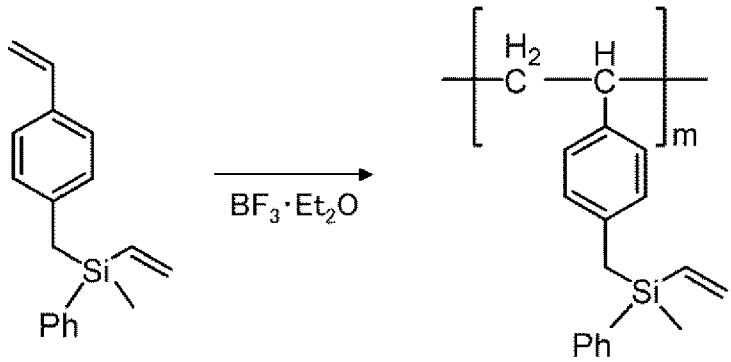


[0157] ［例９１］単独重合体（Ｐ９１）の合成

窒素雰囲気下、１００ｍＬの耐圧反応容器に、合成例４で得られたメチル（フェニル）（ビニル）（４－ビニルベンジル）シラン（２０ｇ、７６．５ｍｍｏｌ）、トルエン（２０ｇ、２１．７ｍｍｏｌ）、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（０．３６ｇ、２．６ｍｍｏｌ）を投入し、５０℃で５時間反応させた。反応終了後、重合溶液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を投入して、反応を停止させた。この重合溶液を大量のメタノール中に滴下して、重合物を沈殿させた。沈殿物を回収し、洗浄および乾燥して、単独重合体（Ｐ９１）を１７．９ｇ得た（収率：８９．３％）。

[0158] 反応スキームは、以下の通りである。

[化43]



[0159] 例１１、１２、２１～２５、３１、４１、５１、６１、７１、８１、９１において、単量体組成と得られた重合体の物性を、表１に示す。

[表1]

例	硬化性重合体	CMS変性単量体		モノビニル芳香族化合物		Mn	Mw
		種類	量 [mol %]	種類	量 [mol %]		
11	P11	ジメチルビニルシランA	22	スチレン	78	7280	16206
12	P12	ジメチルビニルシランA	39	スチレン	61	8121	18695
21	P21	ジメチルビニルシランA	14	4-メチルスチレン	86	7129	43205
22	P22	ジメチルビニルシランA	19	4-メチルスチレン	81	8043	39587
23	P23	ジメチルビニルシランA	28	4-メチルスチレン	72	9797	51134
24	P24	ジメチルビニルシランB	11	4-メチルスチレン	89	8539	27851
25	P25	ジメチルビニルシランC	18	4-メチルスチレン	82	36397	9621
31	P31	ジメチルビニルシランA	18	4-tert-ブチルスチレン	82	7658	32937
41	P41	ジメチルビニルシランA	18	インデン	82	6744	17862
51	P51	メチルフェニルビニルシラン	19	スチレン	81	5513	15031
61	P61	メチルフェニルビニルシラン	19	4-tert-ブチルスチレン	81	6898	41432
71	P71	メチルフェニルビニルシラン	19	インデン	81	6309	19333
81	P81	ジメチルビニルシランA	100	-	-	16289	83429
91	P91	メチルフェニルビニルシラン	100	-	-	10759	58629

[0160] [例１０１]

硬化性重合体（Ｐ１１）と、ラジカル重合開始剤としてのジクミルパーオキサイド（ＤＣＰ）と、トルエンとを、質量比１００：１：１００で混合し、室温で撹拌して、硬化性組成物を調製した。

次に、アプリケータ（ヨシミツ精機社製）を用いて、厚み１２５μｍのポリイミドフィルム上に、上記硬化性組成物を塗布して、厚さ２５０μｍの塗布膜を形成した。

オーブンにて、空気雰囲気下、８０℃で３０分間加熱乾燥させた後、窒素雰囲気下、２００℃で２時間加熱することで、塗布膜を熱硬化させて、厚み約１００μｍのフィルム状硬化物を得た。

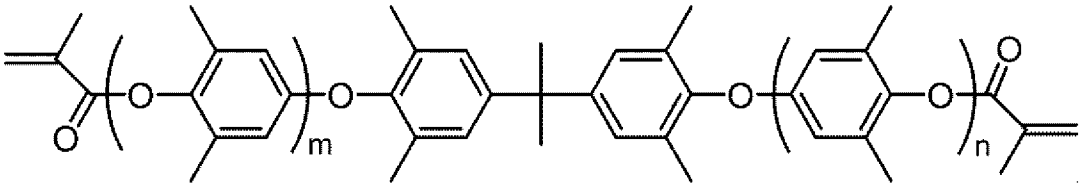
硬化性組成物の溶媒を除く配合組成と、得られたフィルム状硬化物の評価結果を表２に示す。表中の配合量の単位は、「質量部」である。

[0161] ［例１０２］

硬化性重合体（Ｐ１２）と、以下の変性ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）オリゴマー（ＳＡ９０００）と、ラジカル重合開始剤としてのジクミルパーオキサイド（ＤＣＰ）と、トルエンとを、質量比５０：５０：１：１００で混合し、室温で撹拌して、硬化性組成物を調製した。得られた硬化性組成物を用いて、例１０１と同様にして、フィルム状硬化物を作製した。

[0162] （ＳＡ９０００）下式で表される２官能メタクリル変性ＰＰＥオリゴマー（ＳＡＢＩＣ社製「ＳＡ９０００」）。

[化44]



硬化性組成物の溶媒を除く配合組成と、得られたフィルム状硬化物の評価結果を表２に示す。

[0163] ［例１０３～１１５、１２１、２０１］

１種以上の硬化性重合体の種類と配合量を変更した以外は例１０１または例１０２と同様にして、硬化性組成物の調製およびフィルム状硬化物の作製

を実施した。硬化性組成物の溶媒を除く配合組成と、得られたフィルム状硬化物の評価結果を表２および表３に示す。

[0164]

[表2]

例		101	102	103	104	105	106	107	108
硬化性組成物	P11	100	50						
	P12			100					
	P21				100				
	P22					100	70	50	
	P23								100
	P24								
	P25								
	P31								
	P51								
	P91								
	変性PPE(SA9000)		50				30	50	
	重合開始剤（DCP）	1	1	1	1	1	1	1	1
フィルム状硬化物	Dk（10GHz）	2.58	2.61	2.61	2.46	2.46	2.55	2.57	2.55
	Df（10GHz）	0.00078	0.00162	0.00091	0.00070	0.00060	0.00095	0.00135	0.00081
	Tg［℃］	130	196	153	136	150	180	198	184

[0165]

[表3]

例		109	110	111	112	113	114	115	121	201
硬化性組成物	P11									
	P12									
	P21									
	P22									
	P23									
	P24	100								
	P25		100							
	P31			100	70	50				
	P51						50	30		
	P91								100	
	変性PPE(SA9000)				30	50	50	70		100
	重合開始剤（DCP）	1	1	1	1	1	1	1	1	1
フィルム状硬化物	Dk（10GHz）	2.45	2.45	2.61	2.49	2.49	2.60	2.63	2.71	2.55
	Df（10GHz）	0.00068	0.00070	0.00072	0.00113	0.00148	0.00115	0.00157	0.00098	0.00321
	Tg［℃］	155	168	167	198	208	180	198	73	238

[0166] ［結果のまとめ］

例１０１～１１５では、構造単位（ＵＸ）とモノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（ＵＹ）とを含む共重合体である硬化性重合体を用いて、フィルム状硬化物を得た。

例１２１では、構造単位として構造単位（ＵＸ）のみを含む単独重合体である硬化性重合体を用いて、フィルム状硬化物を得た。

例２０１では、構造単位（ＵＸ）を含まない変性ＰＰＥオリゴマーのみを用いて、フィルム状硬化物を得た。

例１０１～１１５、１２１では、例２０１に対して、高周波条件における誘電正接（D_f）を効果的に低減できた。これらの例では、高周波条件における誘電正接（D_f）が効果的に低減され、ガラス転移温度（Ｔｇ）が充分に高いフィルム状硬化物を得ることができた。

[0167] ［例３０１］

例１１で得られた硬化性重合体（Ｐ１１）と、ラジカル重合開始剤としてのジクミルパーオキサイド（ＤＣＰ）と、無機充填材としての球状シリカと、トルエンとを、質量比１００：１：１００：１００で混合し、室温で攪拌して、硬化性組成物（ワニス）を調製した。

得られた硬化性組成物（ワニス）を繊維基材としてのガラスクロス（Ｅガラス、＃２１１６）に含浸させた後、１３０℃で５分間加熱して、硬化性組成物を半硬化させて、プリプレグを得た。

得られたプリプレグを２枚重ね、これらを一対の銅箔で挟み、得られた仮積層体を、２００℃、１．５時間、３ＭＰａの条件で加熱加圧して、金属張積層板を作製した。

[0168] 本発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、適宜設計変更できる。

[0169] この出願は、２０２２年４月２８日に出願された日本出願特願２０２２－０７４０６６号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

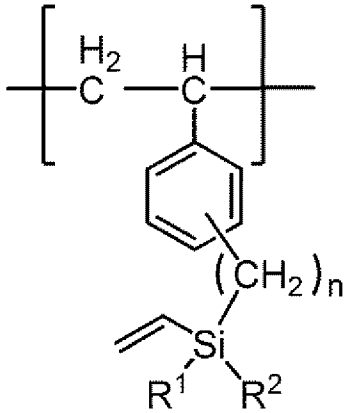
符号の説明

[0170] １、２：金属張積層板、３：配線基板、１１：コンポジット基材、１２：金属箔、２２：導体パターン（回路パターン）、２２Ｗ：配線。

請求の範囲

[請求項1] １種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）と、１種以上の他の構造単位とを含む共重合体である、硬化性重合体。

[化1]



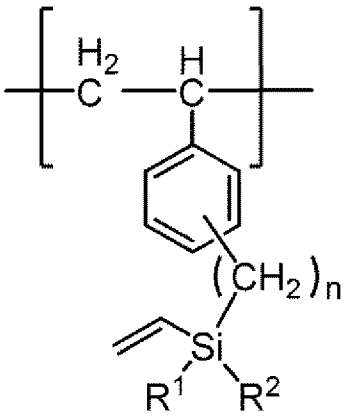
（上式中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。ベンゼン環は上記以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。）

[請求項2] １種以上の構造単位（ＵＸ）と１種以上のモノビニル芳香族化合物に由来する構造単位（ＵＹ）とを含む共重合体である、請求項１に記載の硬化性重合体。

[請求項3] 全構造単位の総量１００ｍｏｌ％に対する、１種以上の構造単位（ＵＸ）の含有量が１～９０ｍｏｌ％である、請求項１または２に記載の硬化性重合体。

[請求項4] 構造単位として、１種以上の下式で表される構造単位（ＵＸ）のみを含む単独重合体または共重合体であり、プリプレグ、金属張積層板または配線基板の製造用である、硬化性重合体。

[化2]



（上式中、Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基または有機基である。ベンゼン環は上記以外の置換基を有していてもよい。ｎは０以上の整数である。）

[請求項5] Ｒ[1]およびＲ[2]はそれぞれ独立に、炭素数１～１８のアルキル基、または、置換基を有していてもよいフェニル基である、請求項１または４に記載の硬化性重合体。

[請求項6] ｎは、１～１８である、請求項１または４に記載の硬化性重合体。

[請求項7] 請求項１または４に記載の硬化性重合体を含む、硬化性組成物。

[請求項8] さらに、１つ以上の重合性官能基を有する他の硬化性化合物を含む、請求項７に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 繊維基材と、請求項７に記載の硬化性組成物の半硬化物または硬化物とを含む、プリプレグ。

[請求項10] 基材と、請求項７に記載の硬化性組成物からなる硬化性組成物層とを含む、積層体。

[請求項11] 基材と、請求項７に記載の硬化性組成物の半硬化物または硬化物を含む（半）硬化物含有層とを含む、積層体。

[請求項12] 請求項７に記載の硬化性組成物の硬化物を含む絶縁層と、金属箔とを含む、金属張積層板。

[請求項13] 請求項７に記載の硬化性組成物の硬化物を含む絶縁層と、配線とを含む、配線基板。

[図1]

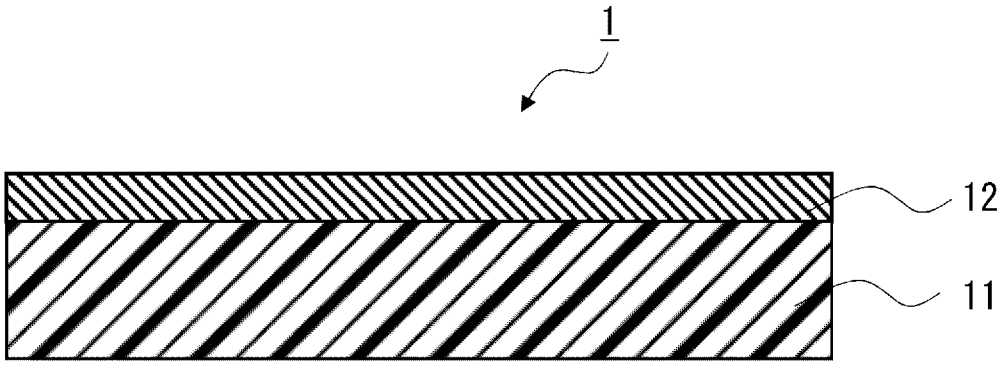


Fig. 1

[図2]

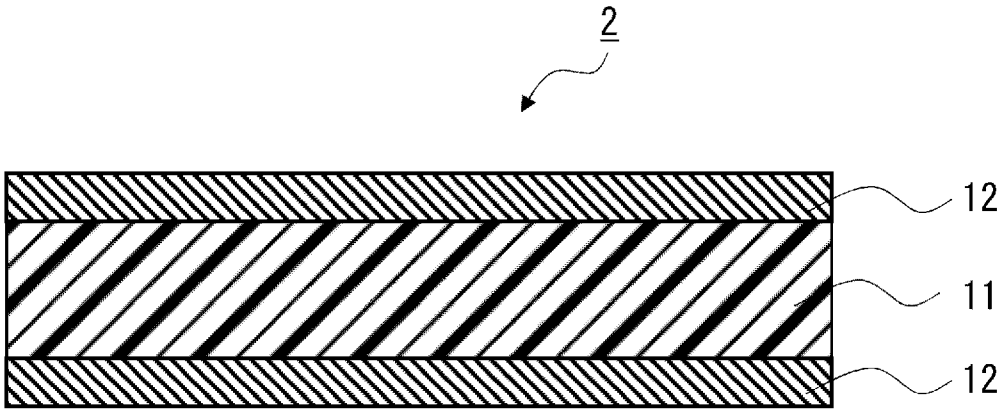


Fig. 2

[図3]

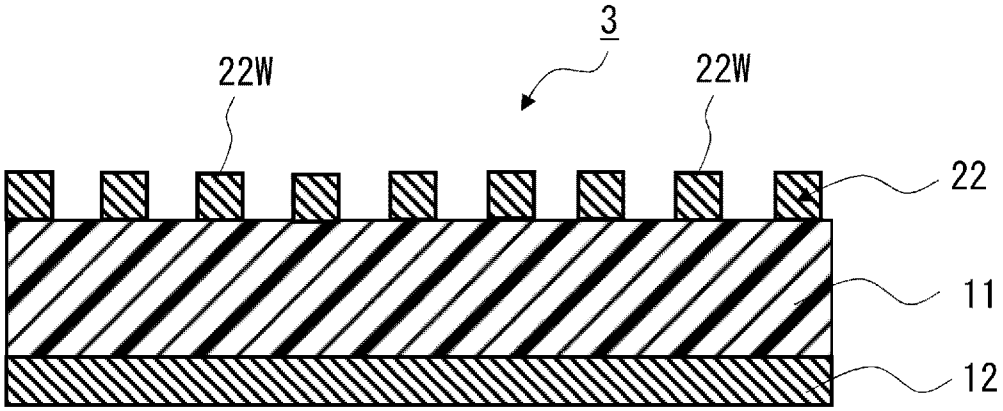


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/016058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 30/08(2006.01)i; ***B32B 15/08***(2006.01)i; ***C08F 299/00***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i
FI: C08F30/08; B32B15/08 U; C08F299/00; H05K1/03 610H; H05K1/03 630B; H05K1/03 630G

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)

C08F30/08; B32B15/08; C08F299/00; 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-263214 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 16 November 1987 (1987-11-16) claims, p. 2, upper left column, lines 7-11, p. 2, lower right column, line 19 to p. 3, upper left column, line 4, examples 1, 4	1-5, 7-13
A	entire text	6
X	JP 60-88015 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 17 May 1985 (1985-05-17) claims, p. 2, lower left column, line 12 to p. 3, upper left column, line 1, p. 3, upper right column, lines 3-5, example 1	1-13
X	JP 5-220362 A (OJI PAPER CO LTD) 31 August 1993 (1993-08-31) claims, paragraph [0021], examples	1-3, 5, 7-8, 10-11
A	entire text	4, 6, 9, 12-13

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 May 2023	**06 June 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/JP2023/016058

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-263214 A	16 November 1987	(Family: none)	
JP 60-88015 A	17 May 1985	(Family: none)	
JP 5-220362 A	31 August 1993	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/016058

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 30/08(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: C08F30/08; B32B15/08 U; C08F299/00; H05K1/03 610H; H05K1/03 630B; H05K1/03 630G

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））

C08F30/08; B32B15/08; C08F299/00; 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）

ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

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	JP 62-263214 A (信越化学工業株式会社) 16.11.1987 (1987-11-16) 特許請求の範囲、2ページ左上欄7-11行、2ページ右下欄19行-3ページ左上欄4行、実施例1,4	1-5,7-13
A	全文	6
X	JP 60-88015 A (信越化学工業株式会社) 17.05.1985 (1985-05-17) 特許請求の範囲、2ページ左下欄12行-3ページ左上欄１行、3ページ右上欄3-5行、実施例1	1-13
X	JP 5-220362 A (王子製紙株式会社) 31.08.1993 (1993-08-31) 特許請求の範囲、段落[0021]、実施例	1-3,5,7-8,10-11
A	全文	4,6,9,12-13

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
23.05.2023	06.06.2023

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）

藤原　研司　4J 2588

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/JP2023/016058

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-263214 A	16.11.1987	（ファミリーなし）	
JP 60-88015 A	17.05.1985	（ファミリーなし）	
JP 5-220362 A	31.08.1993	（ファミリーなし）	