

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013715 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 63/00 (2006.01) C08K 5/1539 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 61/14 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/029878

(22) 国際出願日: 2022年8月4日(04.08.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-128743 2021年8月5日(05.08.2021) JP

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 砂川 和輝 (SUNAKAWA, Kazuki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 富澤 克哉 (TOMIZAWA, Katsuya); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 高橋 博史 (TAKAHASHI, Hiroshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,

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

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

(57) Abstract: A curable composition containing an alkenylphenol A, an epoxy-modified silicone B, an epoxy compound C other than the epoxy-modified silicone B, and an acid anhydride D.

(57) 要約: 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、前記エポキシ変性シリコーン B 以外のエポキシ化合物 C と、酸無水物 D を含有する、硬化性組成物。

WO 2023/013715 A1

明 細 書

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

技術分野

[0001] 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

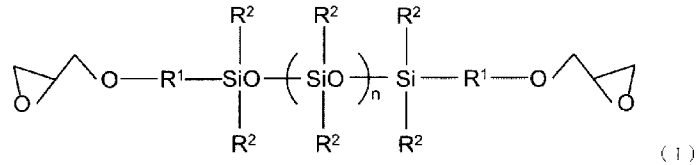
[0002] 近年、電子機器や通信機、パーソナルコンピューター等に広く用いられている半導体パッケージの高機能化、小型化が進むに伴い、半導体パッケージ用の各部品の高集積化や高密度実装化が近年益々加速している。これに伴い、半導体パッケージ用のプリント配線板に求められる諸特性はますます厳しいものとなっている。このようなプリント配線板に求められる特性としては、例えば、低熱膨張性、耐薬品性、ピール強度等が挙げられる。

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

[0004] 特許文献2には、ポリマレイミドと、下記式(1)で表されるジグリシジルポリシロキサンと、下記式(11)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(111)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(1

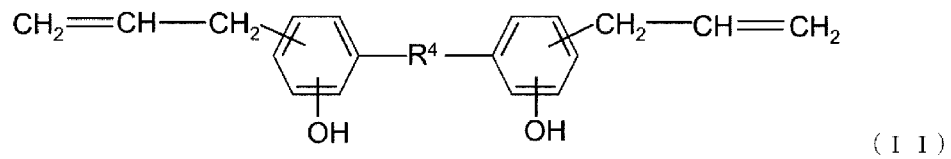
11) 中、b成分は、ポリマレイミドとの樹脂生成反応においてマレイミド基と反応し、ポリマレイミドとポリシロキサンとの相溶性を改善する重要な成分であると開示されている。

[0005] [化1]



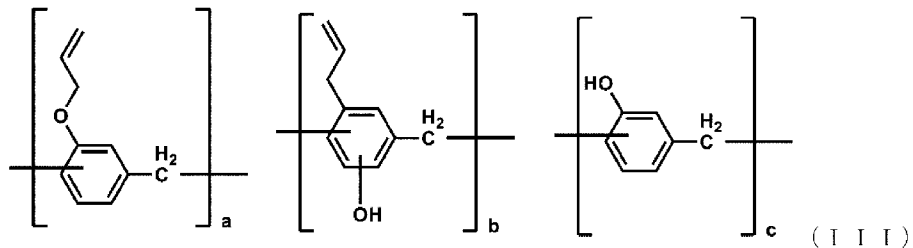
[0006] (式中、R¹は、アルキレン基又はフェニレン基を表し、R²は、各々独立して、アルキル基又はフェニル基を表し、nは1~100の整数を表す。)

[0007] [化2]



[0008] (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。)

[0009] [化3]



[0010] (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

[0011] 特許文献1：特開2012-149154号公報

特許文献2：特開平4-4213号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 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、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。

[0013] 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及び銅箔ピール強度については検討されていない。

[0014] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度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。

課題を解決するための手段

[0015] 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以外のエポキシ化合物と、酸無水物と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。

[0016] すなわち、本発明は次のとおりである。

[1]

アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコンBと、前記エポキシ変性シリコンB以外のエポキシ化合物Cと、酸無水物D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、上記〔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、上記〔1〕又は〔2〕に記載の硬化性組成物。

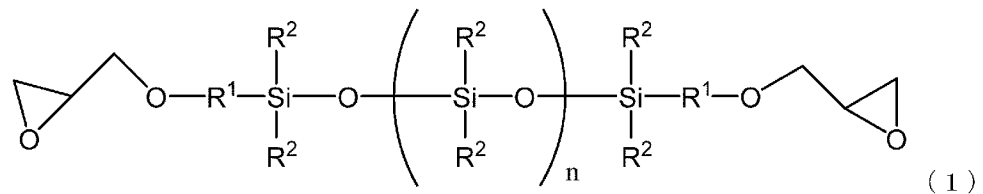
〔4〕

前記エポキシ変性シリコンBが、140～250 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、上記〔1〕～〔3〕のいずれか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、上記〔1〕～〔4〕のいずれか記載の硬化性組成物。

〔化4〕

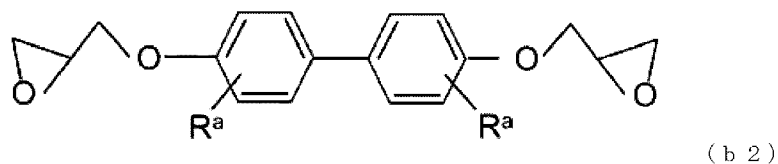


（式中、R¹は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、R²は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基を示し、nは、0～100の整数を示す。）

〔6〕

前記エポキシ化合物Cが、下記式（b2）で表される化合物を含有する、上記〔1〕～〔5〕のいずれか記載の硬化性組成物。

〔化5〕



（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、20~50質量%である、上記[1]~[6]のいずれか記載の硬化性組成物。

[8]

前記酸無水物Dは、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物及び*c i s*-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物からなる群より選択される1種以上である、上記[1]~[7]のいずれか記載の硬化性組成物。

[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、酸無水物Dに由来する構成単位と、を含有する重合体Eを含む、硬化性組成物。

[10]

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

[11]

前記重合体E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Eの総質量に対して、20~60質量%である、上記[9]又は[10]に記載の硬化性組成物。

[12]

前記重合体Eのアルケニル基当量が、 $300 \sim 1500 \text{ g/mol}$ である、上記[9]~[11]のいずれか記載の硬化性組成物。

[13]

前記重合体E中の前記酸無水物Dに由来する構成単位の含有量が、前記重合体Eの総質量に対して、3~20質量%である、上記[9]~[12]のいずれか記載の硬化性組成物。

[14]

前記重合体Eの含有量が、樹脂固形分100質量%に対して5～50質量%である、上記[9]～[13]のいずれか記載の硬化性組成物。

[15]

前記アルケニルフェノールAが、ジアリルビスフェノール及び／又はジプロペニルビスフェノールを含有する、上記[9]～[14]のいずれか記載の硬化性組成物。

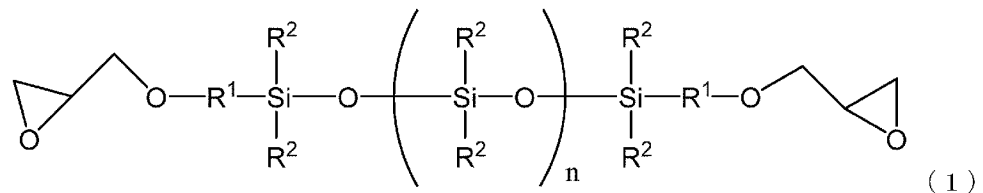
[16]

前記エポキシ変性シリコンBが、140～250g/molのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコンを含有する、上記[9]～[15]のいずれか記載の硬化性組成物。

[17]

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、上記[9]～[16]のいずれか記載の硬化性組成物。

[化6]

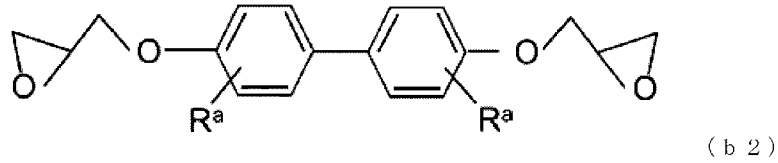


(式中、R¹は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、R²は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基を示し、nは、0～100の整数を示す。)

[18]

前記エポキシ化合物Cが、下記式(b2)で表される化合物を含有する、上記[9]～[17]のいずれか記載の硬化性組成物。

[化7]



(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。)

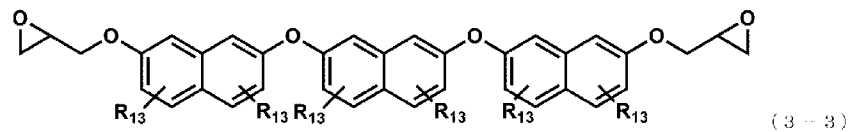
[19]

前記酸無水物Dは、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物及び*cis*-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物からなる群より選択される1種以上である、上記[9]～[18]のいずれか記載の硬化性組成物。

[20]

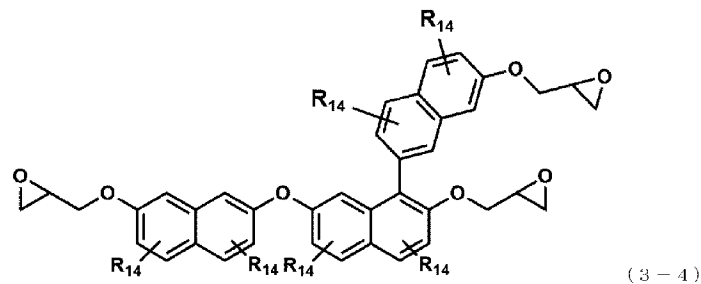
さらに、エポキシ化合物Cを含み、前記エポキシ化合物Cが、下記式(3-3)で表される化合物又は下記式(3-4)で表される化合物を含む、上記[9]～[19]のいずれか記載の硬化性組成物。

[化8]



(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9]



(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。)

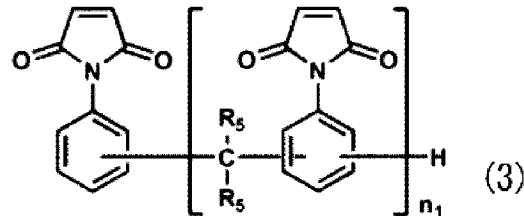
[2 1]

マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、アルケニルフェノール A 以外のフェノール化合物 A' 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少なくとも 1 種の化合物 F を更に含む、上記 [1] ~ [2 0] のいずれか記載の硬化性組成物。

[2 2]

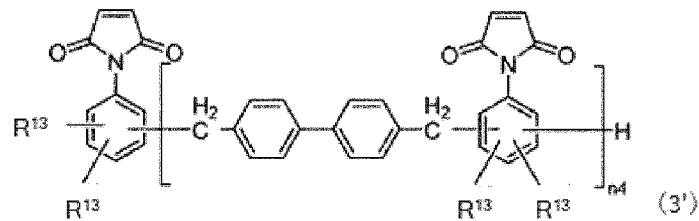
前記マレイミド化合物が、ビス (4 - マレイミドフェニル) メタン、2, 2 - ビス { 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) - フェニル } プロパン、ビス (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタン、下記式 (3) で表されるマレイミド化合物及び下記式 (3') で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、上記 [2 1] に記載の硬化性組成物。

[化 10]



(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。)

[化 11]



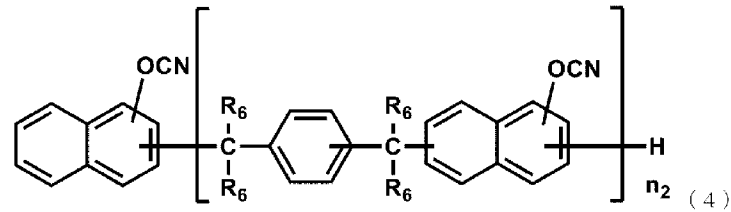
(式 (3') 中、 R^{13} は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又はフェニル基を示し、 n^4 は 1 以上 10 以下の整数を示す。)

[2 3]

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

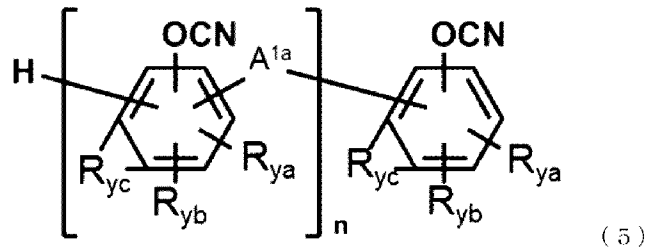
む、上記 [2 1] 又は [2 2] に記載の硬化性組成物。

[化12]



(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13]

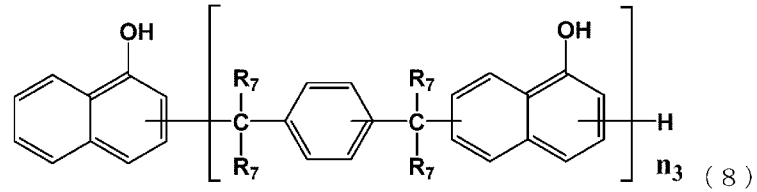


(式中、 R_{ya} は、各々独立して、炭素数2～8のアルケニル基又は水素原子を表し、 R_{yb} は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基又は水素原子を表し、 R_{yc} は、各々独立して、炭素数4～12の芳香環を表し、 R_{yc} は、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、 R_{yc} は、存在していてもよく、存在していなくてもよく、 A^{1a} は、各々独立して、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数7～16のアラルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、フルオレニリデン基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子又は単結合を表し、 R_{yc} が存在しない場合は、1つのベンゼン環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

[2 4]

前記フェノール化合物A'が、下記式(8)で表される化合物を含む、上記 [2 1] ～ [2 3] のいずれか記載の硬化性組成物。

[化14]



(式中、 R_7 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、 n_3 は1以上の整数を表す。)

[25]

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、上記[1]～[24]のいずれか記載の硬化性組成物。

[26]

前記無機充填材が、シリカ類、ベーマイト及びアルミナからなる群より選択される1種以上を含む、上記[25]に記載の硬化性組成物。

[27]

プリント配線板用である、上記[1]～[26]のいずれか記載の硬化性組成物。

[28]

基材と、前記基材に含浸又は塗布された上記[1]～[27]のいずれか記載の硬化性組成物と、を含む、プリプレグ。

[29]

支持体と、前記支持体の表面に配置された上記[1]～[27]のいずれか記載の硬化性組成物と、を含む、レジンシート。

[30]

上記[28]に記載のプリプレグ及び上記[29]に記載のレジンシートからなる群より選択される1種以上を用いて形成された積層体と、

前記積層体の片面又は両面に配置された金属箔と、を含む、金属箔張積層板。

[31]

上記〔28〕に記載のプリプレグ及び上記〔29〕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、

前記絶縁層の表面に形成された導体層と、
を有する、プリント配線板。

〔32〕

アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、エポキシ化合物Cと、を重合して得られるプレポリマーを得る工程と、

前記プレポリマーに対して酸無水物Dを反応させる工程と、
を含む、上記〔1〕～〔27〕のいずれかに記載の硬化性組成物の製造方法。
。

発明の効果

〔0017〕 本発明によれば、優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度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

〔0018〕 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。

〔0019〕 本明細書にいう「樹脂固形分」とは、特段の記載がない限り、本実施形態の硬化性組成物における、溶剤及び充填材を除いた成分をいい、樹脂固形分100質量部とは、硬化性組成物における溶剤及び充填材を除いた成分の合計が100質量部であることをいう。また、樹脂固形分100質量%とは、硬化性組成物における溶剤及び充填材を除いた成分の合計が100質量%であることをいう。

〔0020〕 また、後述する第1実施形態の硬化性組成物において、「優れた相溶性」とは、アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、エポキシ化合物Cと、酸無水物Dとを含有する混合物（例えば、ワニス）の状態、液相分離が生じないことをいう。

また、後述する第2実施形態の硬化性組成物において、「優れた相溶性」とは、重合体Eと他の成分とを含む混合物（例えば、ワニス）の状態、液相分離が生じないことをいう。

本実施形態の硬化性組成物は、相溶性に優れることに起因して、成形の過程における液相分離が抑制され、外観に優れる成形体を得られるほか、得られた成形体の物性の等方性にも優れる傾向にある。なお、本明細書において、「本実施形態の硬化性組成物」と称するときは、特段の断りがない限り、「第1実施形態の硬化性組成物」及び「第2実施形態の硬化性組成物」の双方を包含するものとする。

[0021] [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、酸無水物D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（以下、単に「熱硬化性樹脂」ともいう）との相溶性により優れる傾向がある。これに起因して、第1実施形態の硬化性組成物は、より優れた相溶性が発現可能となり、低熱膨張性及び銅箔ピール強度に優れる。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、更に優れた相溶性が発現可能となり、より優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度が発現可能となる（第2実施形態の硬化性組成物）。

[0022] [アルケニルフェノールA]

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

[0023] 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。また、アルケニル基のフェノール性芳香環への結合位置も特に限定されないが、オルト位（2，6位）であることが好ましい。

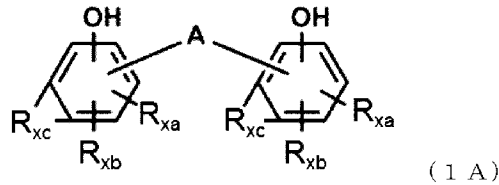
[0024] フェノール性芳香環は、1つ以上の水酸基が芳香環に直接結合したものをいい、フェノール環やナフトール環が挙げられる。1つのフェノール性芳香環に直接結合している水酸基の数は、特に限定されず、例えば、1～2であり、好ましくは1である。

[0025] 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。

[0026] 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。

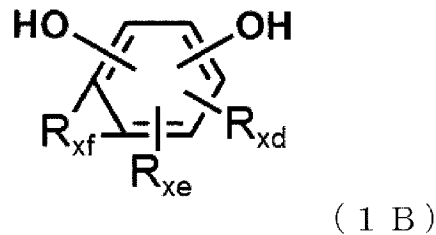
[0027] アルケニルフェノールAは、例えば、下記式（1A）又は下記式（1B）で表される化合物であってもよい。

[0028] [化15]



[0029] (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。)

[0030] [化16]



[0031] (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。)

[0032] 式(1A)及び式(1B)中、 R_{xa} 及び R_{xd} 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。

[0033] 式(1A)及び式(1B)中、 R_{xc} 及び R_{xf} 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] アルケニルフェノールAは、相溶性を一層向上させる観点から、ビスフェノール類の2つのフェノール性芳香環にそれぞれ1つのアルケニル基が結合したアルケニルビスフェノールであることが好ましい。同様の観点から、アルケニルビスフェノールは、ビスフェノール類の2つのフェノール性芳香環にそれぞれ1つのアリル基が結合したジアリルビスフェノール、及び／又はビスフェノール類の2つのフェノール性芳香環にそれぞれ1つのプロペニル基が結合したジプロペニルビスフェノールであることが好ましい。

[0038] ジアリルビスフェノールとしては、特に制限されないが、例えば、 o, o' -ジアリルビスフェノールA（大和化成工業株式会社製品の「DABPA」）、 o, o' -ジアリルビスフェノールF、 o, o' -ジアリルビスフェノールS、 o, o' -ジアリルビスフェノールフルオレンが挙げられる。ジプロペニルビスフェノールとしては、特に制限されないが、例えば、 o, o' -ジプロペニルビスフェノールA（群栄化学工業株式会社の「PBA01」）、 o, o' -ジプロペニルビスフェノールF、 o, o' -ジプロペニルビスフェノールS、 o, o' -ジプロペニルビスフェノールフルオレンが挙げられる。

[0039] 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。

[0040] [数1]

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

[0041] 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。

[0042] [エポキシ変性シリコーンB]

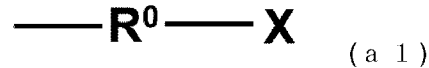
エポキシ変性シリコーンBは、エポキシ基含有基により変性されたシリコーン化合物または樹脂であれば特に限定されない。本実施形態の硬化性組成物は、エポキシ変性シリコーンBを含有することにより、優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度を発現できる。

[0043] 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。

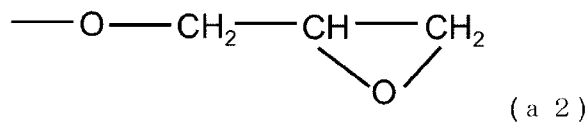
[0044] エポキシ基含有基としては、特に制限されないが、例えば、下記式 (a 1) で表される基が挙げられる。

[0045] [化17]

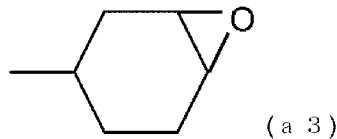


[0046] (式中、R⁰は、アルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 1～5 のアルキレン基) を表し、X は、下記式 (a 2) で表される 1 価の基又は下記式 (a 3) で表される 1 価の基を表す。)

[0047] [化18]



[0048] [化19]



[0049] エポキシ変性シリコンBは、140～250 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ことが好ましい。エポキシ変性シリコン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ンを含有することにより、熱硬化性樹脂との相溶性に優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度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、145～245 g/mol であることがより好ましく、150～240 g/mol であることが更に好ましい。

[0050] エポキシ変性シリコンBは、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度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、50～350 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B1」ともいう。）と、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（以下、「高当量エポキシ変性シリコーンB2」ともいう。）とを含有することがより好ましく、140～250 g/molのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（低当量エポキシ変性シリコーンB1'）と、450～3000 g/molのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーン（高当量エポキシ変性シリコーンB2'）とを含有することがさらに好ましい。

[0051] 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、140～3000 g/molであることが好ましく、250～2000 g/molであることがより好ましく、300～1000 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。

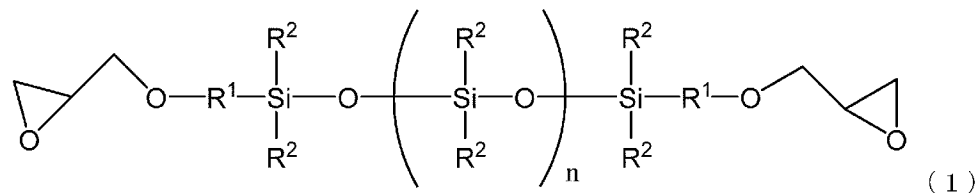
[0052] [数2]

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

[0053] (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。)

[0054] エポキシ変性シリコーンBは、熱硬化性樹脂との相溶性により優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度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20]



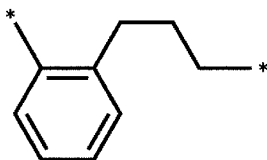
[0055] 式(1)中、 R^1 は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、 R^2 は、各々独立に、炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基を示し、 n は、0~100の整数を示す。

[0056] 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、例えば、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基が挙げられる。これらの中でも、 R^1 は、プロピレン基であることが好ましい。

[0057] 式(1)中、 R^1 で表されるアリーレン基は、置換基を有していてもよい。アリーレン基の炭素数としては、好ましくは6~40であり、より好ましくは6~20である。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、シクロヘキシルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、シアノフェニレン基、ニトロフェニレン基、ナフチリレン基、ビフェニレン基、アントリレン基、ピレニレン基、フルオレニレン基等が挙げられる。これらの基には、エーテル結合、ケトン結合、あるいはエステル結合を含んでいてもよい。

[0058] 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、例えば、下記式(X-I)で表される基が挙げられる。

[化21]



式(X-I)

(式(X-I)中、*は、結合手を表す。)

[0059] 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、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。

[0060] 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、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、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。

[0061] 式(1)中、 n は0以上の整数を表し、例えば、0~100である。熱硬化性樹脂との相溶性により優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度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。

[0062] エポキシ変性シリコーンBは、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度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ーンを2種類以上含有することが好ましい。この場合、2種類以上含有するエポキシ変性シリコーンは、それぞれ異なる n を有することが好ましく、式(1)において n が1~2であるエポキシ変性シリコーンと、式(1)において n が5~20であるエポキシ変性シリコーンとを含有することがより好ましい。

[0063] 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。

[0064] [数3]

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

[0065] (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。))

[0066] エポキシ変性シリコーンBの含有量は、一層優れた低熱膨張性及び耐薬品性を発現できる観点から、エポキシ変性シリコーンB及びエポキシ化合物Cの合計100質量%に対して、5～95質量%であることが好ましく、10～90質量%であることがより好ましく、40～85質量%であることが更に好ましく、50～80質量%であることが更により好ましい。

[0067] エポキシ変性シリコーンBとしては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製品の「X-22-163」、「KF-105」が挙げられる。

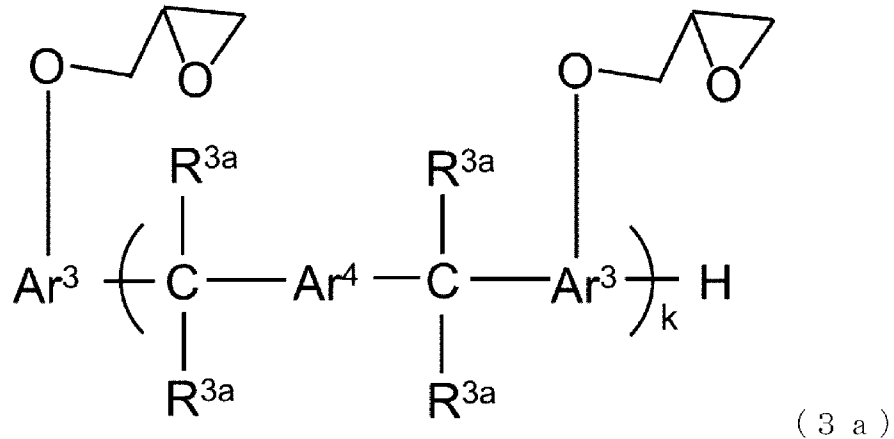
[0068] [エポキシ化合物C]

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

[0069] エポキシ化合物Cとしては、エポキシ変性シリコーンB以外のエポキシ化合物であれば特に限定されない。本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物Cとしては、典型的には、1分子中にエポキシ基を2つ有する2官能エポキシ化合物や1分子中にエポキシ基を3つ以上有する多官能エポキシ化合物を使用することができる。エポキシ化合物Cは、一層優れた相溶性、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、2官能エポキシ化合物及び／又は多官能エポキシ化合物を含有することが好ましい。

[0070] 本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物Cとしては、特に限定されないが、下記式(3a)で表される化合物を用いることができる。

[化22]



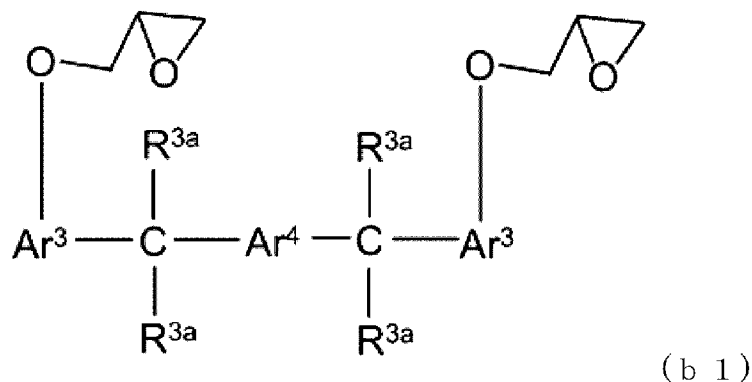
(式(3a)中、 Ar^3 は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 Ar^4 は、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環を表し、 R^{3a} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、 k は1~50の整数を表し、

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

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

[0071] 上記式(3a)で表される化合物中、2官能エポキシ化合物としては、例えば、下記式(b1)で表される化合物が挙げられる。

[化23]



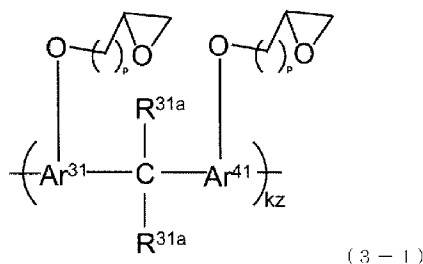
(式 (b1) 中、 Ar^3 は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、 Ar^4 は、ベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環を表し、 R^{3a} は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、

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

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

[0072] 式 (3a) で表される化合物は、式 (3a) において Ar^4 が少なくともグリシジルオキシ基で置換された、フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂であることが好ましい。フェノール類ノボラック型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式 (3-1) で表される構造を有する化合物 (ナフタレン骨格を有するナフタレン骨格含有多官能エポキシ樹脂) や、ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

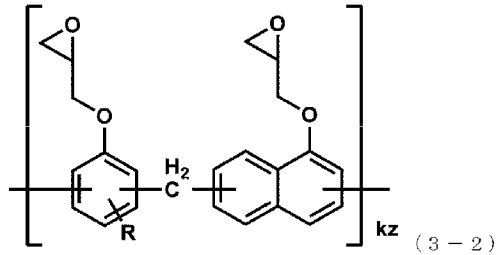
[0073] [化24]



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

[0074] 式(3-1)で表される構造を有する化合物としては、式(3-2)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

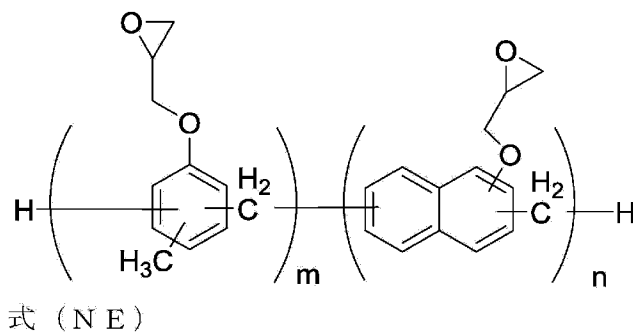
[化25]



(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。)

[0075] ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、下記式(NE)で示されるクレゾール/ナフトールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。なお、下記式(NE)で示される化合物は、クレゾールノボラックエポキシの構成単位と、ナフトールノボラックエポキシの構成単位とのランダム共重合体であり、クレゾールエポキシ及びナフトールエポキシのいずれもが末端になりうる。

[化26]



[0076] 前記式(NE)におけるm及びnは、各々、1以上の整数を表す。m及びnの上限及びその比については特に限定されないが、低熱膨張性の観点から、m:n(ここで、m+n=100)として、30~50:70~50であることが好ましく、45~55:55~45がより好ましい。

[0077] ナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品として

は、例えば、日本化薬株式会社製品の「NC-7000」、「NC-7300」、「NC-7300L」や、DIC株式会社製品の「HP-9540」、「HP-9500」等が挙げられ、「HP-9540」がとりわけ好ましい。

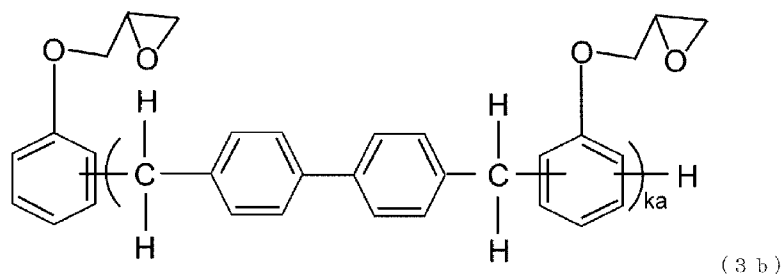
[0078] 式(3a)で表される化合物は、上述したフェノール類ノボラック型エポキシ樹脂に該当しない化合物(以下、「アラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。)であってもよい。

アラルキル型エポキシ樹脂としては、式(3a)においてAr³がナフタレン環であり、Ar⁴がベンゼン環である化合物(「ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂」ともいう。)、及び式(3a)において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。

[0079] ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品としては、例えば、DIC株式会社製品の「HP-5000」、「HP-9900」、日鉄ケミカル株式会社製品の「ESN-375」、「ESN-475」等が挙げられる。

[0080] 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27]



(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。)

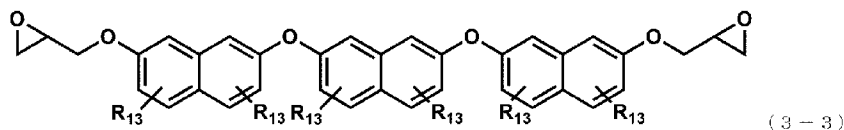
[0081] 上記式(3b)で表される化合物中、2官能エポキシ化合物としては、例えば、式(3b)においてkaが1である化合物が挙げられる。

[0082] ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。市販品としては、例えば、日本化薬株式会社製品の「NC-3000」、「NC-3000L」、「NC-3000FH」等が挙げられる。

[0083] また、本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物Cとしては、ナフタレン型エポキシ樹脂(式(3a)で表される化合物に該当するものを除く。)を用いることが好ましい。ナフタレン型エポキシ樹脂としては、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂であることが好ましい。

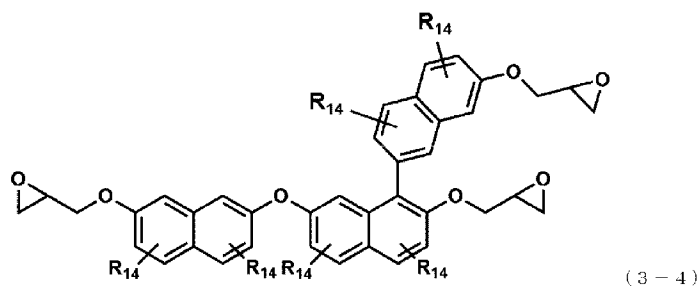
[0084] ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を一層向上させる観点から、下記式(3-3)で表される2官能エポキシ化合物又は下記式(3-4)で表される多官能エポキシ化合物、あるいは、それらの混合物であることが好ましい。

[化28]



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

[化29]



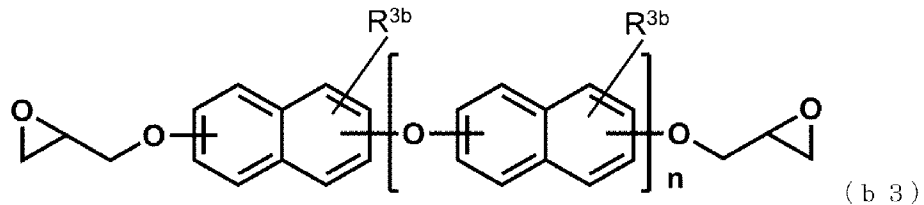
(式中、 R_{14} は、各々独立して、水素原子、炭素数1~3のアルキル基(例

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。)

[0085] ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、DIC株式会社製品の「HP-6000」、「EXA-7300」、「EXA-7310」、「EXA-7311」、「EXA-7311L」、「EXA7311-G3」、「EXA7311-G4」、「EXA-7311G4S」、「EXA-7311G5」等が挙げられ、とりわけHP-6000が好ましい。

[0086] ナフトレン型エポキシ樹脂の上記したもの以外の例としては、以下に限定されないが、下記式(b3)で表される化合物が挙げられる。

[化30]



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

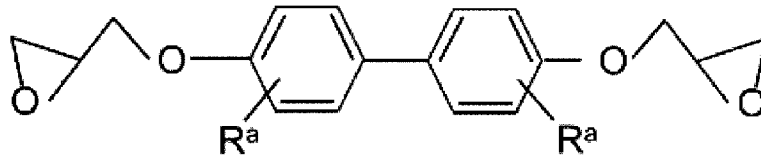
[0087] 上記式(b3)で表される化合物の市販品としては、例えば、DIC株式会社製品の「HP-4032」(上記式(b3)においてn=0)、「HP-4710」(上記式(b3)において、n=0であり、R^{3b}が少なくとも1つのグリシジルオキシ基を含有するナフチルメチル基)等が挙げられる。

[0088] また、本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物Cとしては、ビフェニル型エポキシ化合物(上述したエポキシ化合物Cに該当するものを除く。)を用いることが好ましい。

ビフェニル型エポキシ化合物としては、特に限定されないが、例えば、下

記式 (b 2) で表される化合物 (化合物 b 2) が挙げられる。

[化31]



(b 2)

(式 (b 2) 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。)

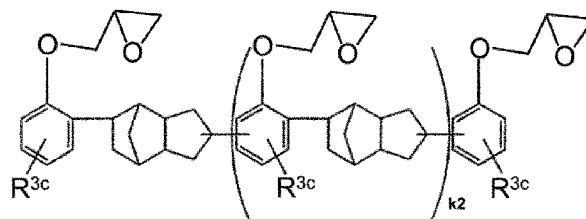
[0089] 式 (b 2) 中、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0090] ビフェニル型エポキシ化合物が、化合物 b 2 である場合、ビフェニル型エポキシ化合物は、アルキル基である R^a の数が異なる化合物 b 2 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化合物の混合物であることが好ましく、アルキル基である R^a の数が 0 である化合物 b 2 と、アルキル基である R^a の数が 4 である化合物 b 2 の混合物であることがより好ましい。

[0091] また、本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物 C としては、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (上述したエポキシ化合物 C に該当するものを除く。) を用いることができる。

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

[化32]



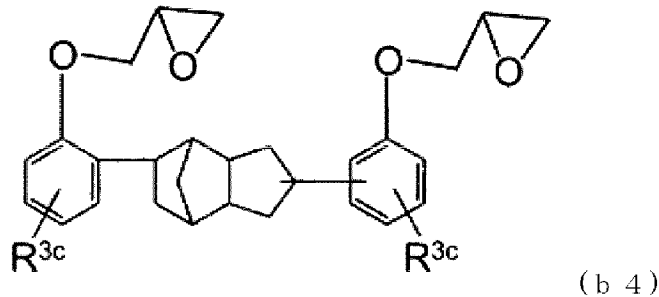
(3-5)

(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。）

[0092] 上記式（3-5）で表される化合物は、特に限定されないが、例えば、下記式（b4）で表される化合物であってもよい。

[化33]



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

[0093] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された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「EPICRON HP-7200L」、「EPICRON HP-7200」、「EPICRON HP-7200H」、「EPICRON HP-7000H」等が挙げられる。

[0094] これらの中でも、エポキシ化合物Cは、一層優れた耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、式（3a）で表されるエポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ樹脂及びビフェニル型エポキシ化合物からなる群より選択される1種以上であることが好ましく、この場合において、式（3a）で表されるエポキシ化合物はナフタレンクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を含み、ナフタレン型エポキシ樹脂はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0095] エポキシ化合物Cとしては、前述したエポキシ化合物に該当しない、他のエポキシ化合物を含んでもよい。

他のエポキシ化合物としては、特に限定されないが、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポ

キシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型構造単位と炭化水素系構造単位からなるエポキシ樹脂等が挙げられる。

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

[0096] エポキシ化合物Cとしては、前述したエポキシ化合物及びエポキシ樹脂のうち、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0097] 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、本実施形態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]

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

（上記式中、 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。）

[0098] エポキシ化合物Cの含有量は、一層優れた耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、エポキシ変性シリコーンB及びエポキシ化合物Cの合計量100質量%に対して、5～95質量%であるこ

とが好ましく、10～90質量%であることがより好ましく、15～60質量%であることが更に好ましく、20～50質量%であることが特に好ましい。

[0099] [酸無水物D]

本実施形態の硬化性組成物は、酸無水物Dを含む。酸無水物Dは、アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、エポキシ変性シリコーンB以外のエポキシ化合物Cが反応することで生成した末端水酸基やエポキシ基と反応し、末端カルボキシル基を生成させる。これにより、熱硬化性樹脂との反応性の高いカルボキシル基が多数存在することになるため、相溶性及び架橋密度が向上し、低熱膨張性が向上する。

[0100] 酸無水物Dとしては特に限定されず、環状構造を有していれば特に限定されることなく、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れる傾向にあることから、好ましくは炭素数4～20の酸無水物であり、より好ましくは炭素数4～16の酸無水物であり、さらに好ましくは炭素数4～10の酸無水物である。

[0101] 酸無水物Dとしては、例えば、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物及び*cis*-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物からなる群より選択される1種以上が挙げられ、中でも、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度をバランスよく一層向上できる観点から、無水フタル酸、無水コハク酸がより好ましい。

[0102] 酸無水物Dの含有量は、熱硬化性樹脂との相溶性により一層優れ、低熱膨張性及び銅箔ピール強度をバランスよく一層向上できる観点から、樹脂固形分100質量%に対して、0.8～15質量%であることが好ましく、0.9～10質量%であることがより好ましく、1～5質量%であることが更に好ましくい。

[0103] [化合物F]

本実施形態の硬化性組成物は、耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性及び銅箔ピ

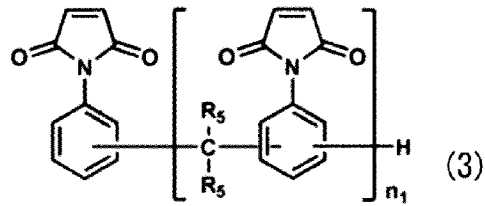
ール強度をより一層向上させる観点から、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノールA以外のフェノール化合物A'及びアルケニル置換ナジイミド化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物Fを更に含むことが好ましい。化合物Fとしては、特に限定されないが、2官能以上であることが好ましく、3官能以上の多官能であってもよい。

[0104] 本実施形態の硬化性組成物中の化合物Fの含有量は、樹脂固形分100質量%に対して、好ましくは10～80質量%であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましく、30～50質量%であることが更に好ましい。

[0105] (マレイミド化合物)

化合物Fとしては、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、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-マレイミドフェノキシ)-フェニル}プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(3,5-ジエチル-4-マレイミドフェニル)メタン)、m-フェニレンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6'-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、下記式(3)で表されるマレイミド化合物、下記式(3')で表されるマレイミド化合物、これらのマレイミド化合物とアミン化合物とのプレポリマー等が挙げられる。

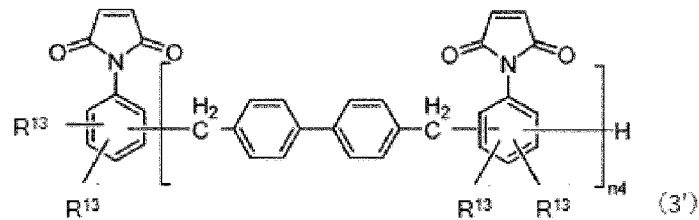
[化34]



(式(3)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。)

[0106] 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。

[0107] [化35]



(式(3')中、 R^{13} は各々独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、又はフェニル基を示し、 n^4 は1以上10以下の整数を示す。)

[0108] 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る用いられる。これらの中でも、低熱膨張性及び銅箔ピール強度をより一層向上させる観点から、マレイミド化合物は、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル}プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、式(3)で表されるマレイミド化合物及び式(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。

[0109] マレイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。マレイミド化合物の市販品としては、ケイ・アイ化成株式会社製品の「BMI-70」、「BMI-80」、「BMI-1000P」、大和化成工業株式会社製品の「BMI-3000」、「BMI-4000」、「BMI-5100」、「BMI-7000」、「BMI-2300」、日本化薬株式会社製品の「MIR-3000-70MT」(式(

3') 中の R¹³ が全て水素原子であり、n⁴ が 1 ~ 10 の混合物である。) 等が挙げられる。

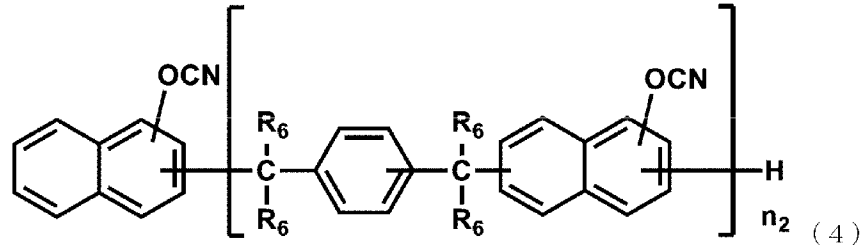
[0110] マレイミド化合物の含有量は、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、樹脂固形分 100 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 50 質量部であり、5 ~ 40 質量部であることがより好ましく、10 ~ 40 質量部であることが更に好ましい。

[0111] (シアン酸エステル化合物)

化合物 F としては、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、シアン酸エステル化合物を含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) で表される化合物等のナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、式 (4) で表される化合物を除く下記式 (5) で表される化合物等のノボラック型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル、ジアリルビスフェール型シアン酸エステル化合物、ビス (3, 3-ジメチル-4-シアナトフェニル) メタン、ビス (4-シアナトフェニル) メタン、1, 3-ジシアナトベンゼン、1, 4-ジシアナトベンゼン、1, 3, 5-トリシアナトベンゼン、1, 3-ジシアナトナフタレン、1, 4-ジシアナトナフタレン、1, 6-ジシアナトナフタレン、1, 8-ジシアナトナフタレン、2, 6-ジシアナトナフタレン、2, 7-ジシアナトナフタレン、1, 3, 6-トリシアナトナフタレン、4, 4'-ジシアナトビフェニル、ビス (4-シアナトフェニル) エーテル、ビス (4-シアナトフェニル) チオエーテル、ビス (4-シアナトフェニル) スルホン、2, 2-ビス (4-シアナトフェニル) プロパンが挙げられる。これらのシアン酸エステル化合物は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いられる。本実施形態においては、耐熱性、低熱膨張性、銅箔ピール強度の観点から、シアン酸エステル化合物が、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物及び/又はノボラック型シアン酸エステル化合物等の多官能シアン酸エステル化合物を含む

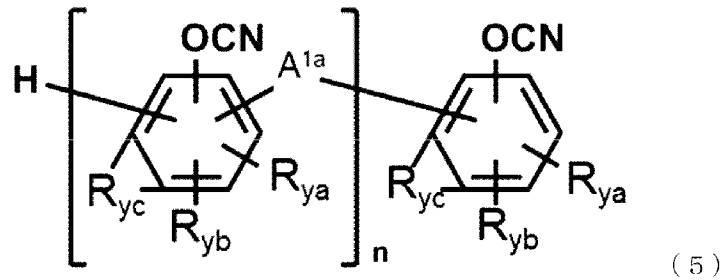
ことが好ましい。

[化36]



(式(4)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37]



(式(5)中、 R_{ya} は、各々独立して、炭素数2~8のアルケニル基又は水素原子を表し、 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、1~20の整数を表す。)

[0112] シアン酸エステル化合物は、これらの中でも、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、式(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。

[0113] 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。

[0114] 式(5)中、R_{y a}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、ヘキセニル基等が挙げられる。

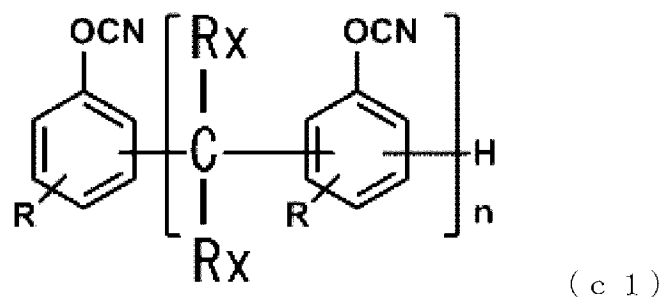
[0115] 式(5)中、R_{y b}として表される炭素数1～10のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の分岐状アルキル基が挙げられる。

[0116] 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、特に限定されないが、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が挙げられる。また、式(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、特に限定されないが、例えば、式： $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、又は式： $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ （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、特に限定されないが、例えば、フェニレン環が挙げられる。

[0117] 式(5)中、nは、1～20の整数を表し、1～15の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましい。

[0118] 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38]



(式(c1)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。）

[0119] 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。

[0120] 化合物Fとしてのシアン酸エステル化合物の含有量は、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは10～70質量部であることが好ましく、10～60質量部であることがより好ましく、10～40質量部であることが更に好ましい。

[0121] （アルケニルフェノールA以外のフェノール化合物A'）

化合物Fとしては、一層優れた銅箔ピール強度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A'を含有することができる。フェノール化合物A'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、ビフェニル型フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、ポリオール型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、フェノール変性芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂、フルオレン型フェノール樹脂等が挙げられる。これらのフェノール化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。

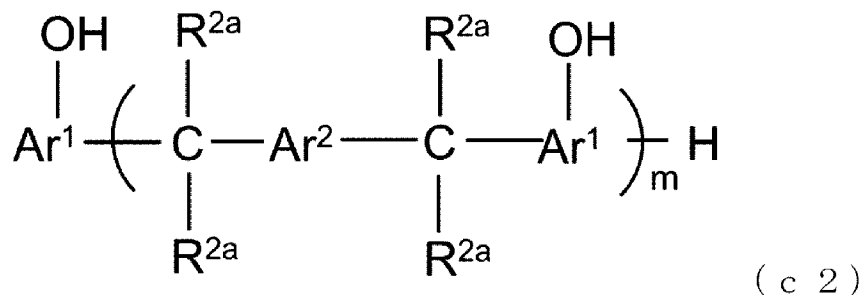
[0122] これらの中でも、フェノール化合物A'は、一層優れた相溶性及び銅箔ピール強度を発現できる観点から、1分子中にフェノール性水酸基を2つ有する2官能フェノール化合物を含むことが好ましい。

[0123] 2官能フェノール化合物としては、特に限定されないが、ビスフェノール、ビスクレゾール、フルオレン骨格を有するビスフェノール類（例えば、フ

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

[0124] アラルキル型フェノール樹脂としては、例えば、下記式(c2)で表される化合物が挙げられる。

[0125] [化39]



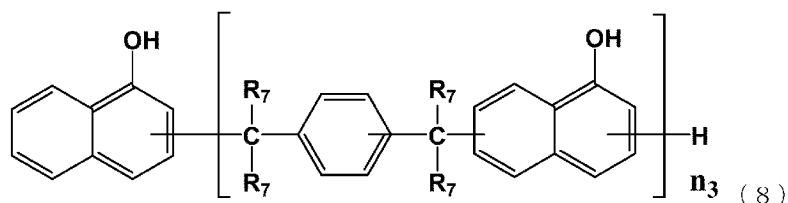
[0126] (式中、Ar¹は、各々独立して、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、Ar²は、ベンゼン環、ナフタレン環、又はビフェニル環を表し、R^{2a}は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、mは、1~50の整数を表し、各環は、水酸基以外の置換基(例えば、炭素数1~5のアルキル基又はフェニル基等)を有してもよい。)

[0127] 式(c2)で表される化合物は、銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、式(c2)中、Ar¹がナフタレン環であり、Ar²がベンゼン環である

化合物（以下、「ナフトールアラルキル型フェノール樹脂」ともいう。）、及び式（c2）中、 $A r^1$ がベンゼン環であり、 $A r^2$ 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。

[0128] ナフトールアラルキル型フェノール樹脂は、下記式（8）で表される化合物であることが好ましい。

[0129] [化40]

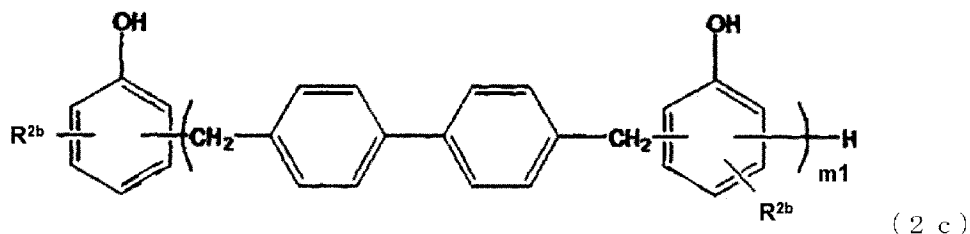


[0130]（式中、 R_7 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、 n_3 は1以上の整数を表す。）

[0131] 式（8）中、 n_3 は1以上の整数を表し、1～10の整数であることが好ましく、1～6の整数であることがより好ましい。

[0132] ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂は、下記式（2c）で表される化合物であることが好ましい。

[0133] [化41]



[0134]（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、 m_1 は、1～20の整数（好ましくは1～6の整数）を表す。）

[0135] フェノール化合物 A' は、低熱膨張性及び銅箔ピール強度を一層向上させる観点から、上記式（8）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0136] アラルキル型フェノール樹脂は、市販品を用いてもよく、公知の方法により製造された製品を用いてもよい。アラルキル型フェノール樹脂の市販品と

しては、日本化薬株式会社製品の「KAYAHARD GPH-65」、「KAYAHARD GPH-78」、「KAYAHARD GPH-103」（ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂）、新日鐵化学株式会社製品の「SN-495」（ナフトールアラルキル型フェノール樹脂）が挙げられる。

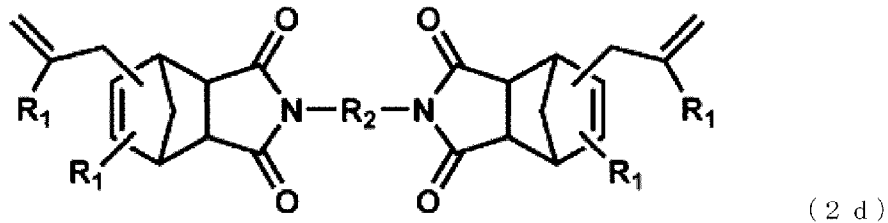
- [0137] 化合物FとしてのアルケニルフェノールAの含有量は、一層優れた相溶性を発現できる観点から、アルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB、エポキシ化合物C及びフェノール化合物A'の総量100質量部に対して、1~50質量部であることが好ましく、3~30質量部であることがより好ましく、5~20質量部であることが更に好ましい。
- [0138] 本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ変性シリコーンBの含有量は、一層優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度をバランスよく発現できる観点から、アルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB、エポキシ化合物C及びフェノール化合物A'の総量100質量部に対して、5~70質量部であることが好ましく、10~60質量部であることがより好ましく、20~55質量部であることが更に好ましい。
- [0139] 本実施形態の硬化性組成物におけるエポキシ化合物Cの含有量は、一層優れた相溶性、耐熱性、耐薬品性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる観点から、アルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB、エポキシ化合物C及びフェノール化合物A'の総量100質量部に対して、5~50質量部であることが好ましく、10~30質量部であることがより好ましく、15~25質量部であることが更に好ましい。
- [0140] 本実施形態の硬化性組成物におけるフェノール化合物A'の含有量は、一層優れた銅箔ピール強度を発現できる観点から、アルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB、エポキシ化合物C及びフェノール化合物A'の総量100質量部に対して、5~30質量部であることが好ましく、10~25質量部であることがより好ましく、15~20質量部であることが更に好ましい。

[0141] なお、硬化性組成物が、フェノール化合物A'を含有しない場合、上述したアルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB及びエポキシ化合物Cの各含有量は、アルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB及びエポキシ化合物Cの総量100質量部に対する含有量を表す。

[0142] (アルケニル置換ナジイミド化合物)

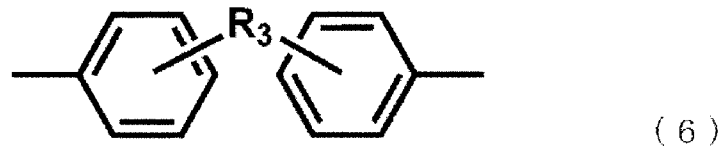
化合物Fとしては、耐熱性をより一層向上させる観点から、アルケニル置換ナジイミド化合物を含有することが好ましい。アルケニル置換ナジイミド化合物は、1分子中に1つ以上のアルケニル置換ナジイミド基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記式(2d)で表される化合物が挙げられる。

[化42]



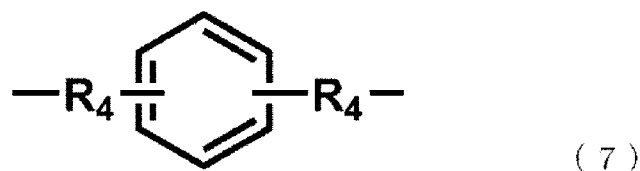
(式(2d)中、R₁は、各々独立して、水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基(例えば、メチル基又はエチル基)を表し、R₂は、炭素数1~6のアルキレン基、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、又は下記式(6)若しくは下記式(7)で表される基を表す。)

[化43]



(式(6)中、R₃は、メチレン基、イソプロピリデン基、CO、O、S又はSO₂を表す。)

[化44]



(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。)

[0143] 式(2d)で表されるアルケニル置換ナジイミド化合物は、市販品を用いてもよく、公知の方法に準じて製造された製品を用いてもよい。市販品としては、丸善石油化学株式会社製品の「BAN I-M」、及び「BAN I-X」が挙げられる。

[0144] 化合物Fとしてのアルケニル置換ナジイミド化合物の含有量は、耐熱性を向上させる観点から、樹脂固形分100質量部に対して、好ましくは1~40質量部であり、5~35質量部であることがより好ましく、10~30質量部であることが更に好ましい。

[0145] [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ーンBに由来する構成単位と、該エポキシ変性シリコーンB以外のエポキシ化合物Cに由来する構成単位と、酸無水物Dに由来する構成単位と、を含有する重合体Eを含む。アルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコーンB、エポキシ化合物C及び酸無水物Dについては、上記にて説明した通りである。以下、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、酸無水物Dに由来する構成単位と、を含有する重合体Eを含む第2実施形態の硬化性樹脂組成物は、重合体Eを有しない態様に係る上述した第1実施形態の硬化性組成物とは区別される。

[0146] 重合体Eは、シリコーン系化合物との相溶性に乏しい熱硬化性樹脂と混合した場合においても、十分な相溶性を発揮し得る。これにより、重合体Eと熱硬化性樹脂を含む硬化性組成物は、均一なワニスや硬化物を与えることができる。当該硬化性組成物を用いて得られるプリプレグ等の硬化物は、各成分が均一に相溶したものであり、成分の不均一による物性のばらつきが抑制されたものとなる。

[0147] なお、第2実施形態の硬化性組成物は、重合体Eに加えて、アルケニルF

エノールA、エポキシ変性シリコンB、エポキシ化合物C及び酸無水物Dからなる群より選ばれる1種以上を含んでもよい。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、エポキシ化合物C及び酸無水物Dは、重合体Eの重合後に残存した未反応成分であってもよいし、合成した重合体Eに対して、改めて添加した成分であってもよい。

[0148] また、第2実施形態の硬化性組成物は、重合体Eに加えて、必要に応じて、上述した、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノールA以外のフェノール化合物A'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少なくとも1種である化合物Fを更に含んでもよい。化合物Fは、重合体Eの重合後に残存した未反応成分であってもよいし、合成した重合体Eに対して、改めて添加した成分であってもよい。

[0149] [重合体E]

重合体Eは、アルケニルフェノールAに由来する構成単位と、エポキシ変性シリコン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、酸無水物Dに由来する構成単位とを含有し、必要に応じて、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、前記アルケニルフェノールA以外のフェノール化合物A'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少なくとも1種の化合物Fに由来する構成単位を更に含有してもよい。重合体Eが化合物Fに由来する構成単位を有する場合、化合物Fとしては2官能の化合物であることが好ましい。なお、本明細書において、「アルケニルフェノールAに由来する構成単位」、「エポキシ変性シリコンBに由来する構成単位」、「エポキシ化合物Cに由来する構成単位」、「酸無水物Dに由来する構成単位」及び「化合物Fに由来する構成単位」とは、重合体E中にアルケニルフェノールA、エポキシ変性シリコンB、エポキシ化合物C、酸無水物D及び化合物Fの各成分を重合させた構成単位を含むことに加えて、同様の構成単位を与えうる反応等で形成した構成単位を含むこと

とする。以下、各構成単位をそれぞれ構成単位A、B、C、D、Fともいう。重合体Eを用いることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、より一層優れた相溶性を有し、耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性により一層優れる。

[0150] 重合体Eの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算で、 $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ 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、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる傾向にある。重量平均分子量が 5.0×10^4 以下であることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を発現できる傾向にある。

[0151] 重合体E中の構成単位Aの含有量は、重合体Eの総質量に対して、5～50質量%であることが好ましい。構成単位Aの含有量が上記範囲内であることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を発現できる傾向にある。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。

[0152] 重合体E中の構成単位Bの含有量は、重合体Eの総質量に対して、20～60質量%であることが好ましい。構成単位Bの含有量が上記範囲内であることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度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。

[0153] 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（低当量エポキシ変性シリコーンB1）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（高当量エポキシ変性シリコーンB2）に由来する構成単位とを含むことが好ましい。低当量エポキシ変性シリコーンB1、高当量エポキシ変性シリコーンB2は、

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

[0154] 重合体E中の低当量エポキシ変性シリコーンB1に由来する構成単位B1の含有量は、重合体Eの総質量に対して、 $5 \sim 25$ 質量%であることが好ましく、 $7.5 \sim 20$ 質量%であることがより好ましく、 $10 \sim 17$ 質量%であることが更に好ましい。

[0155] 重合体E中の高当量エポキシ変性シリコーンB2に由来する構成単位B2の含有量は、重合体Eの総質量に対して、 $15 \sim 55$ 質量%であることが好ましく、 $20 \sim 52.5$ 質量%であることがより好ましく、 $25 \sim 50$ 質量%であることが更に好ましい。

[0156] 構成単位B1の含有量に対する構成単位B2の含有量の質量比は、 $1.5 \sim 4$ であることが好ましく、 $1.7 \sim 3.5$ であることがより好ましく、 $1.9 \sim 3.1$ であることが更に好ましい。構成単位B1及び構成単位B2の含有量が上記関係を有することにより、第2実施形態の硬化性組成物は、低熱膨張性及び銅箔ピール強度がより向上する傾向にある。

[0157] 重合体E中の構成単位Cとしては、上記式(b1)で表される化合物、上記式(b2)で表される化合物、上記式(b3)で表される化合物及び上記式(b4)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種に由来する単位であることが好ましい。

[0158] 重合体E中の構成単位Cの含有量は、重合体Eの総質量に対して、 $5 \sim 40$ 質量%であることが好ましい。構成単位Cの含有量が上記範囲内であると、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、一層優れた耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性を発現できる傾向にある。同様の観点から、構成単位Cの含有量は、 $10 \sim 30$ 質量%であることが好ましく、 $15 \sim 25$ 質量%であることが更に好ましい。

[0159] また、構成単位Cの含有量は、構成単位B及び構成単位Cの総質量に対し

て、5～95質量%であることが好ましく、10～90質量%であることがより好ましく、15～60質量%であることが更に好ましく、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、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性がより一層向上する傾向にある。

[0160] 重合体E中の構成単位Dの含有量は、重合体Eの総質量に対して、3～20質量%であることが好ましい。構成単位Dの含有量が上記範囲内であることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度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Dの含有量は、5～15質量%であることがより好ましく、5～10質量%であることが更に好ましい。

[0161] 重合体Eが化合物Fに由来する構成単位を有する場合、重合体E中の構成単位Fの含有量は、重合体Eの総質量に対して、3～40質量%であることが好ましい。構成単位Fの含有量が上記範囲内であることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性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、5～35質量%であることが好ましく、10～30質量%であることが更に好ましい。

[0162] 重合体EがアルケニルフェノールA以外のフェノール化合物A'に由来する構成単位（以下、「構成単位A'」ともいう）を有する場合、重合体E中の構成単位A'の含有量は、重合体Eの総質量に対して、5～30質量%であることが好ましい。構成単位A'の含有量が上記範囲内であることにより、第2実施形態の硬化性組成物は、一層優れた耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性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、10～27.5質量%であることが好ましく、10～25質量%であることが更に好ましい。

[0163] 重合体Eにおけるアルケニル基当量は、300～1500g/molであ

ることが好ましい。アルケニル基当量が300g/mol以上であることにより、第2実施形態の硬化性組成物の硬化物は、弾性率が一層低下する傾向にあり、その結果、硬化物を用いて得られる基板等の熱膨張率を一層低下できる傾向にある。アルケニル基当量が1500g/mol以下であることにより、第2実施形態の硬化性組成物の相溶性、耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性、銅箔ピール強度及び絶縁信頼性が一層向上する傾向にある。同様の観点から、アルケニル基当量は、350~1200g/molであることが好ましく、400~1000g/molであることが更に好ましい。

[0164] 第2実施形態の硬化性組成物における重合体Eの含有量は、樹脂固形分100質量%に対して、5~50質量%であることが好ましく、10~45質量%であることがより好ましく、15~40質量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物は、一層優れた相溶性を有し、低熱膨張性及び銅箔ピール強度をバランスよく発現できる傾向にある。

[0165] 重合体Eは、例えば、アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、エポキシ化合物Cと、酸無水物Dと、必要に応じて化合物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ーンB及びエポキシ化合物Cが有するエポキシ基とアルケニルフェノールAが有する水酸基との付加反応と、得られた付加反応物が有する水酸基とエポキシ変性シリコーンB及びエポキシ化合物Cが有するエポキシ基との付加反応などが進行した後、さらに、末端水酸基及びエポキシ基と酸無水物Dとの付加反応が進行することで、重合体Eを得ることができる。

[0166] 本実施形態の硬化性組成物（特に第2実施形態の硬化性組成物）の製造方法は、

アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、エポキシ化合物Cとを重合して得られるプレポリマーを得る工程と、

前記プレポリマーに対して酸無水物Dを反応させる工程と、

を含むことが好ましい。

アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、エポキシ化合物Cとを重合して得られるプレポリマーを生成した後、このプレポリマーに対して酸無水物Dを反応させることで、低熱膨張性及び銅箔ピール強度により一層優れた硬化性組成物が得られる傾向にある。

[0167] [重合触媒G]

重合触媒Gとしては、特に限定されず、例えば、イミダゾール化合物及び有機リン化合物のいずれか1種以上が挙げられる。これらの触媒は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、イミダゾール化合物が好ましい。

[0168] イミダゾール化合物としては、特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンゾイミダゾール（四国化成工業株式会社製品の「TBZ」）、2,4,5-トリフェニルイミダゾール（東京化成工業株式会社製品の「TPIZ」）等のイミダゾール類が挙げられる。このなかでも、エポキシ成分の単独重合を防ぐ観点から、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンゾイミダゾール及び／又は2,4,5-トリフェニルイミダゾールが好ましい。

[0169] 重合触媒G（好ましくはイミダゾール化合物）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、酸無水物D及び化合物Fの総量100質量部に対して、0.1～10質量部である。重合体Eの重量平均分子量を大きくする観点から、重合触媒Gの使用量は、0.5質量部以上であることが好ましく、4.0質量部以下であることがより好ましい。

[0170] [有機溶媒]

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。

[0171] 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、酸無水物D及び化合物Fの総量100質量部に対して、50～150質量部である。

[0172] 反応温度は、特に限定されず、例えば、100～170℃であってよい。反応時間もまた特に限定されず、例えば、3～8時間であってよい。

[0173] 本工程における反応終了後、慣用の方法にて反応混合物から重合体Eを分離精製してもよい。

[0174] 上述したように、第2実施形態の硬化性組成物は、重合体Eに加えて、必要に応じて、化合物Fを更に含有してもよい。重合体Eに加えて、化合物Fを更に含有することにより、第2実施形態の硬化性組成物は、耐熱性、耐薬品性、低熱膨張性及び銅箔ピール強度がより一層向上する傾向にある。

[0175] 第2実施形態の硬化性組成物が重合体E及び化合物Fを含む場合、第2実施形態の硬化性組成物における重合体Eの含有量は、重合体E及び化合物Fの合計100質量%に対して、5～60質量%であることが好ましく、10～55質量%であることがより好ましく、20～50質量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物は、一層優れた相

溶性を有し、低熱膨張性及び銅箔ピール強度をバランスよく発現できる傾向にある。

[0176] 第2実施形態の硬化性組成物が重合体E及び化合物Fを含む場合、第2実施形態の硬化性組成物における化合物Fの含有量は、重合体E及び化合物Fの合計100質量%に対して、好ましくは20～80質量%であることが好ましく、35～75質量%であることがより好ましく、45～65質量%であることがさらに好ましい。

[0177] 本実施形態における硬化性組成物は、本実施形態における効果を阻害しない限り、その他の樹脂をさらに含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物及び重合可能な不飽和基を有する化合物等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。

[0178] 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)パーフルオオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、ビフェニル型オキセタン、東亜合成株式会社製品の「OXT-101」、「OXT-121」等が挙げられる。

[0179] 本明細書にいう「ベンゾオキサジン化合物」とは、1分子中に2個以上のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物をいう。ベンゾオキサジン化合物としては、小西化学株式会社製品の「ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ」「ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ」等が挙げられる。

[0180] 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。

[0181] [無機充填材]

本実施形態における硬化性組成物は、低熱膨張性を一層向上させる観点から、無機充填材を更に含有することが好ましい。無機充填材としては、特に限定されず、例えば、シリカ類、ケイ素化合物（例えば、ホワイトカーボン等）、金属酸化物（例えば、アルミナ、チタンホワイト、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等）、金属窒化物（例えば、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等）、金属硫酸化物（例えば、硫酸バリウム等）、金属水酸化物（例えば、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品（例えば、水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの）、ベーマイト、水酸化マグネシウム等）、モリブデン化合物（例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等）、亜鉛化合物（例えば、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛等）、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維（Eガラス、Tガラス、Dガラス、Sガラス、Qガラス等のガラス微粉末類を含む。）、中空ガラス、球状ガラス等が挙げられる。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、シリカ類、金属水酸化物及び金属酸化物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、シリカ類、ベーマイト及びアルミナからなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、シリカ類である

ことが更に好ましい。

[0182] シリカ類としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アエロジル、中空シリカ等が挙げられる。これらのシリカ類は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、分散性の観点から、溶融シリカであることが好ましく、充填性及び流動性の観点から、異なる粒度を持つ2種類以上の溶融シリカであることがより好ましい。

[0183] 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。

[0184] [シランカップリング剤]

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

[0185] 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、 $N-\beta$ -（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、 $N-\beta$ -（ N -ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等）、スチリルシラン系化合物、フェニルシラン系化合物等が挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、シランカップリング剤は、エポキシシラン系化合物であることが好ましい。エポキシシラン系化合物としては、例えば、信越化学工業株式会社製品の「KBM-403」、「KBM-303」、「KBM-402」、

「KBE-403」等が挙げられる。

[0186] 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。

[0187] [湿潤分散剤]

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

[0188] 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、ビツケミー・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。

[0189] 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。

[0190] [溶剤]

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

[0191] 溶剤としては、硬化性組成物中の各成分の一部又は全部を溶解可能であれば、特に限定されないが、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアルデヒド等）、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びそのアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。

[0192] 本実施形態の硬化性組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、上記した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。

[0193] [用途]

本実施形態の硬化性組成物は、上記の通り、優れた相溶性を有し、一層優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度を発現できる。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。すなわち、本実施形態の硬化性組成物は、プリント配線板用の硬化組成物として、好適に用いることができる。

[0194] なお、とりわけ上記した用途において、第2実施形態の硬化性組成物は、重合体Eに加え、少なくともエポキシ化合物C（重合体E中の構成単位Cとは別に存在するエポキシ化合物C）を含むことが好ましい。

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

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

[0195] [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。

- [0196] 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。
- [0197] 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、ここでいう硬化性組成物の含有量計算には、本実施形態の硬化性組成物の硬化物も含む。また、ここでいうプリプレグの固形分は、プリプレグ中から溶剤を取り除いた成分をいい、例えば、充填材は、プリプレグの固形分に含まれる。
- [0198] 基材としては、特に限定されず、例えば、各種プリント配線板の材料に用いられている公知の基材が挙げられる。基材の具体例としては、ガラス基材、ガラス以外の無機基材（例えば、クォーツ等のガラス以外の無機繊維で構成された無機基材）、有機基材（例えば、全芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド等の有機繊維で構成された有機基材）等が挙げられる。これらの基材は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも、加熱寸法安定性に一層優れたりする観点から、ガラス基材が好ましい。
- [0199] 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たる観点から、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。
- [0200] 基材の形態としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形態が挙げられる。織布の織り方としては、特に限定されないが、例えば、平織り、

ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、これらを開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。

[0201] [レジンシート]

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。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] [金属箔張積層板]

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のプリプレグ及びレジンシートからなる群より選択される1種以上を用いて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。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。

[0205] 金属箔（導体層）としては、各種プリント配線板材料に用いられる金属箔であればよく、例えば、銅、アルミニウム等の金属箔が挙げられ、銅の金属箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。導体層の厚みは、例えば、 $1\sim 70\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1.5\sim 35\ \mu\text{m}$ である。

[0206] 金属箔張積層板の成形方法及びその成形条件は、特に限定されず、一般的なプリント配線板用積層板及び多層板の手法及び条件を適用することができる。例えば、積層板（上述した積層体）又は金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を用いることができる。また、積層板（上述した積層体）又は金属箔張積層板の成形（積層成形）において、温度は $100\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 、圧力は面圧 $2\sim 100\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 、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、 $150\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 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 $200\ ^\circ\text{C}\sim 250\ ^\circ\text{C}$ 、圧力 $10\sim 40\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 、加熱時間 $80\text{分}\sim 130\text{分}$ が好ましく、温度 $215\ ^\circ\text{C}\sim 235\ ^\circ\text{C}$ 、圧力 $25\sim 35\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 、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積層成形することにより、多層板とすることも可能である。

[0207] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のプリプレグ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、該絶縁層の表

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。

[0208] 本実施形態のプリント配線板は、具体的には、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、本実施形態の金属箔張積層板を用意する。金属箔張積層板の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層（内層回路）を有する内層基板を作成する。次に、内層基板の導体層（内装回路）表面に、所定数の絶縁層と、外層回路用の金属箔とをこの順序で積層し、加熱加圧して一体成形（積層成形）することにより、積層体を得る。尚、積層成形の方法及びその成形条件は、上記の積層板及び金属箔張積層板における積層成形の方法及びその成形条件と同様である。次に、積層体にスルーホール、バイアホール用の穴あけ加工を施し、これにより形成された穴の壁面に導体層（内装回路）と、外層回路用の金属箔とを導通させるためのめっき金属皮膜を形成する。次に、外層回路用の金属箔を所定の配線パターンにエッチングして導体層（外層回路）を有する外層基板を作成する。このようにしてプリント配線板が製造される。

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

実施例

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

[0211] （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））5.0質量部、ビスクレゾールフルオレン（BCF、大阪ガス化学（株））5.5質量部、エポキシ変性シリコーン化合物A（X-22-163、信越化学工業（株）、官能基当量200g/eq.）4.1質量部、エポキシ変性シリコーン化合物B（KF-1

0.5、信越化学工業（株）、官能基当量500 g / e q.）8.4質量部、ビフェニル型エポキシ化合物A（YL-6121HA、三菱ケミカル（株））5.5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））30.0質量部を加え、オイルバスにて120℃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A（TBZ、四国化成工業（株））0.3質量部を加え140℃まで昇温したのち、5時間攪拌し、冷却してフェノキシポリマー溶液（固形分50質量%）を得た（ポリマー生成工程）。なお、ジアリルビスフェノールAは、「アルケニルフェノールA」に相当し、エポキシ変性シリコーン化合物A及びエポキシ変性シリコーン化合物Bは、「エポキシ変性シリコーンB」に相当し、ビフェニル型エポキシ化合物Aは、「エポキシ化合物C」に相当する。フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノールAに由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーンBに由来する構成単位と、エポキシ化合物Cに由来する構成単位とを含有する重合体が含まれていた。

[0212] このフェノキシポリマー溶液をオイルバスにて100℃まで加熱したのち、酸無水物Dとして無水コハク酸1.5質量部を加えて、2時間攪拌し、冷却後、変性フェノキシポリマー溶液（固形分50質量%）を得た（ポリマー変性工程）。変性フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノールAに由来する構成単位と、エポキシ変性シリコーンBに由来する構成単位と、エポキシ化合物Cに由来する構成単位と、酸無水物Dに由来する構成単位とを含有する重合体が含まれていた。ポリマー変性工程はポリマー生成工程と連続して行うこともできる。

[0213] [重量平均分子量Mwの測定方法]

上記のようにして得られた変性フェノキシポリマーの重量平均分子量Mwを、以下のようにして測定した。変性フェノキシポリマー溶液0.5gを2gのTHFに溶解させた溶液20μLを高速液体クロマトグラフィー（島津製作所製、ポンプ：LC-20AD）に注入して分析を実施した。カラムは

、昭和電工製 Shodex GPC KF-804（長さ30cm×内径8mm）、Shodex GPC KF-803（長さ30cm×内径8mm）、Shodex GPC KF-802（長さ30cm×内径8mm）、Shodex GPC KF-801（長さ30cm×内径8mm）、の計4本使用し、移動相としてTHF（溶媒）を用いて、流速を1mL/minとし、検出器はRID-10Aを用いた。重量平均分子量Mwは、GPC法により標準ポリスチレンを標準物質として求めた。

上記のようにして測定された変性フェノキシポリマーの重量平均分子量Mwは、12,000であった。

[0214] この変性フェノキシポリマー溶液に、ナフトールアラルキル型フェノール化合物（SN-495V、日鉄ケミカル&マテリアル(株)）25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））9質量部、フェニレンエーテル型マレイミド化合物（BMI-80、大和化成工業（株））9質量部、ナフチレンエーテル型エポキシ化合物（HP-6000、DIC（株））27質量部、球状シリカ（SC-2050MB、アドマテックス（株））200質量部、湿潤分散剤（DISPERBYK-161、ビックケミー・ジャパン（株））1質量部、シランカップリング剤（KBM-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 μ m）に含浸塗工し、150 $^{\circ}$ Cで3分間加熱乾燥して、硬化性組成物固形分（充填材を含む）の含有量58.2体積%のプリプレグを得た（プリプレグ製造工程）。

[0215]（実施例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5.0質量部から4.7質量部とし、ビスクレゾールフルオレンの添加量を5.5質量部から5.2質量部とし、エポキシ変性シリコーンAの添加量を4.1質量部から3.8質量部とし、エポキシ変性シリコーンBの添加量を8.4質量部から8.1質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物Aの添加量を5.5質量部から5.2質量部とし、ポリマー変性工程において、酸無水物D

の添加量を、1.5質量部に代えて3.0質量部としたこと以外は、実施例1と同様にして、硬化性組成物固形分（充填材を含む）の含有量58.2体積%のプリプレグを得た。

変性フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノールAに由来する構成単位と、エポキシ変性シリコン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、酸無水物Dに由来する構成単位とを含有する重合体が含まれていた。

また、前述の方法により測定される、実施例2における変性フェノキシポリマーの重量平均分子量M_wは、12,000であった。

[0216]（実施例3）

ポリマー変性工程において、酸無水物Dを、無水コハク酸3.0質量部に代えて無水フタル酸3.0質量部としたこと以外は、実施例2と同様にして、硬化性組成物固形分（充填材を含む）の含有量58.2体積%のプリプレグを得た。

変性フェノキシポリマー溶液には、アルケニルフェノールAに由来する構成単位と、エポキシ変性シリコン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、酸無水物Dに由来する構成単位とを含有する重合体が含まれていた。

また、前述の方法により測定される、実施例3における変性フェノキシポリマーの重量平均分子量M_wは、12,000であった。

[0217]（比較例1）

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5.0質量部から5.3質量部とし、ビスクレゾールフルオレンの添加量を5.5質量部から5.8質量部とし、エポキシ変性シリコンAの添加量を4.1質量部から4.4質量部とし、エポキシ変性シリコンBの添加量を8.4質量部から8.7質量部とし、ビフェニル型エポキシ化合物Aの添加量を5.5質量部から5.8質量部とし、イミダゾール触媒Aの添加量を0.30質量部から1.2質量部として、ポリマー変性工程を行わなかった以外は実

施例 1 と同様にして樹脂組成固形分（充填剤を含む）の含有率 58.2 体積 % のプリプレグを得た。

前述の方法により測定される、比較例 1 におけるフェノキシポリマーの重量平均分子量 Mw は、12,000 であった。

[0218] 各実施例 1～3 及び比較例 1 にて得られたプリプレグを、2 枚重ね、さらに 12 μm の厚さを有する電解銅箔（3EC-M2S-VLP、三井金属鉱業（株）製）を上下に配置し、圧力 30 kgf/cm²、温度 220℃ 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 の厚さを有する絶縁層を含む銅箔張積層板を得た。得られた銅箔張積層板の特性を以下に示す方法にて評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0219] [銅箔ピール強度]

上記方法で得られた銅箔張積層板（10 mm × 150 mm × 0.2 mm）を用い、JIS C6481 に準じて、銅箔ピール強度（単位：kN/m）を測定した。

[0220] [線熱膨張係数（CTE）]

積層板の絶縁層についてガラスクロスの子方向の線熱膨張係数を測定した。具体的には、上記方法で得られた銅箔張積層板（10 mm × 6 mm × 0.2 mm）の両面の銅箔をエッチングにより除去した後に、220℃ の恒温槽で 2 時間加熱して、成形による応力を除去した。その後、熱膨張率測定装置（リンザイス製水平ディラトメーター）を用いて 40℃ から 320℃ まで毎分 10℃ で昇温して、60℃ から 260℃ における線熱膨張係数（CTE）（単位：ppm/℃）を測定した。

[0221] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
指標	CTE(60~260deg)	5.9	6.0	6.0	6.5
	銅箔ピール強度	0.51	0.64	0.60	0.39

[0222] 上記表 1 に示すとおり、本実施形態の硬化性組成物を用いた銅箔張積層板（実施例 1～3）は、優れた低熱膨張性及び銅箔ピール強度を有していた。

[0223] 本出願は、2021 年 8 月 5 日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願

(特願2021-128743)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] アルケニルフェノールAと、エポキシ変性シリコーンBと、前記エポキシ変性シリコーンB以外のエポキシ化合物Cと、酸無水物Dを含有する、硬化性組成物。

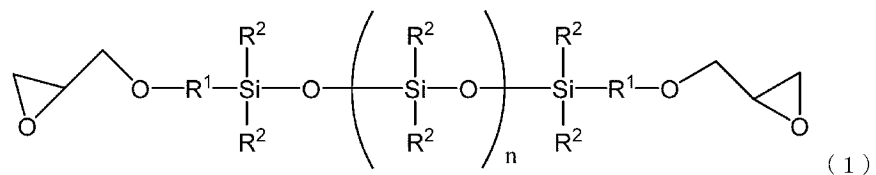
[請求項2] 前記アルケニルフェノールAの1分子当たりの平均フェノール基数が1以上3未満であり、前記エポキシ変性シリコーンBの1分子当たりの平均エポキシ基数が1以上3未満であり、前記エポキシ化合物Cの1分子当たりの平均エポキシ基数が1以上3未満である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項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、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、140～250g/molのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコーンを含有する、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 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又は2に記載の硬化性組成物。

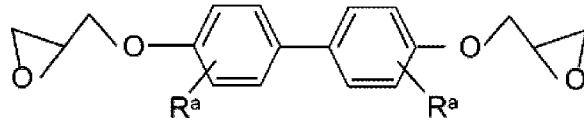
[化1]



(式中、R¹は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、R²は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基又はフェニル基を示し、nは、0～100の整数を示す。)

[請求項6] 前記エポキシ化合物Cが、下記式(b2)で表される化合物を含有する、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[化2]



(b2)

(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、20～50質量%である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記酸無水物Dは、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物及び*cis*-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物からなる群より選択される1種以上である、請求項1又は2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、酸無水物Dに由来する構成単位と、を含有する重合体Eを含む、硬化性組成物。

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

[請求項11] 前記重合体E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Eの総質量に対して、20～60質量%である、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 前記重合体Eのアルケニル基当量が、 $300 \sim 1500 \text{ g/mol}$ である、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[請求項13] 前記重合体E中の前記酸無水物Dに由来する構成単位の含有量が、前記重合体Eの総質量に対して、3～20質量%である、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 前記重合体Eの含有量が、樹脂固形分100質量%に対して5～5

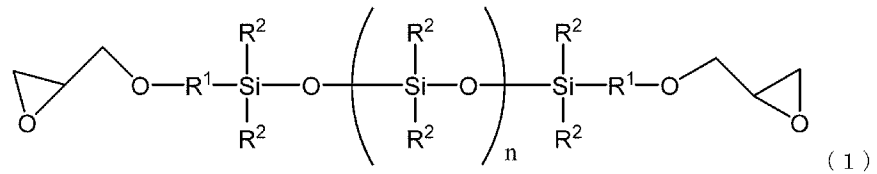
0質量%である、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[請求項15] 前記アルケニルフェノールAが、ジアリルビスフェノール及び/又はジプロペニルビスフェノールを含有する、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[請求項16] 前記エポキシ変性シリコンBが、140~250g/molのエポキシ当量を有するエポキシ変性シリコンを含有する、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[請求項17] 前記エポキシ変性シリコン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、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

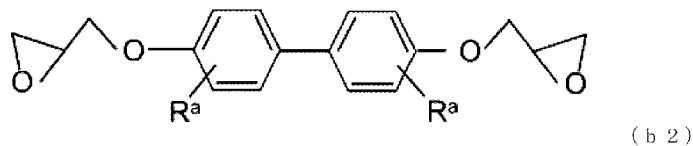
[化3]



(式中、R¹は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を示し、R²は、各々独立に、炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基を示し、nは、0~100の整数を示す。)

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

[化4]



(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。)

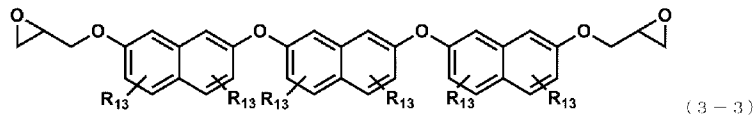
[請求項19] 前記酸無水物Dは、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物及び*cis*-4-シクロヘキセン-1,2-ジカ

ルボン酸無水物からなる群より選択される1種以上である、請求項9又は10の硬化性組成物。

[請求項20]

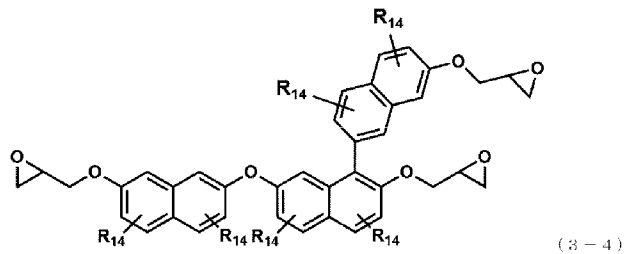
さらに、エポキシ化合物Cを含み、前記エポキシ化合物Cが、下記式(3-3)で表される化合物又は下記式(3-4)で表される化合物を含む、請求項9又は10に記載の硬化性組成物。

[化5]



(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6]



(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。)

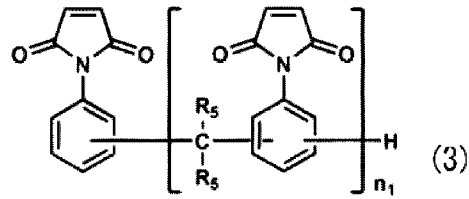
[請求項21]

マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、アルケニルフェノールA以外のフェノール化合物A'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少なくとも1種の化合物Fを更に含む、請求項1又は9に記載の硬化性組成物。

[請求項22]

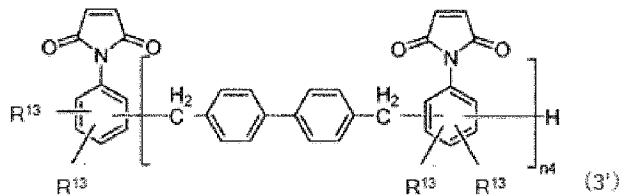
前記マレイミド化合物が、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス{4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル}プロパン、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、下記式(3)で表されるマレイミド化合物及び下記式(3')で表されるマレイミド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項21に記載の硬化性組成物。

[化7]



(式中、R₅は、各々独立して、水素原子又はメチル基を表し、n₁は1以上の整数を表す。)

[化8]

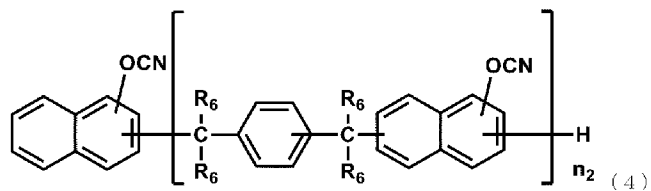


(式(3')中、R¹³は各々独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、又はフェニル基を示し、n⁴は1以上10以下の整数を示す。)

[請求項23]

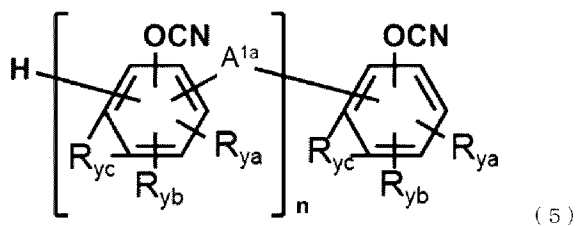
前記シアン酸エステル化合物が、下記式(4)で表される化合物及び/又は下記式(4)で表される化合物を除く下記式(5)で表される化合物を含む、請求項21に記載の硬化性組成物。

[化9]



(式中、R₆は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、n₂は1以上の整数を表す。)

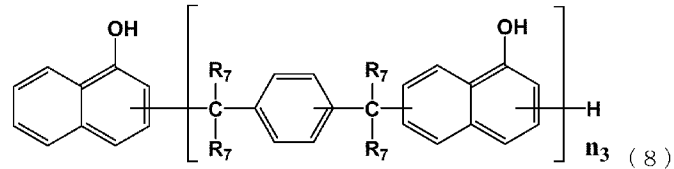
[化10]



(式中、 R_{y_a} は、各々独立して、炭素数2～8のアルケニル基又は水素原子を表し、 R_{y_b} 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_{y_c} は、各々独立して、炭素数4～12の芳香環を表し、 R_{y_c} は、ベンゼン環と縮合構造を形成してもよく、 R_{y_c} 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_{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、1～20の整数を表す。)

[請求項24] 前記フェノール化合物A'が、下記式(8)で表される化合物を含む、請求項21に記載の硬化性組成物。

[化11]



(式中、 R_7 は、各々独立して、水素原子又はメチル基を示し、 n_3 は1以上の整数を表す。)

[請求項25] 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、請求項1又は9に記載の硬化性組成物。

[請求項26] 前記無機充填材が、シリカ類、ベーマイト及びアルミナからなる群より選択される1種以上を含む、請求項25に記載の硬化性組成物。

[請求項27] プリント配線板用である、請求項1又は9に記載の硬化性組成物。

[請求項28] 基材と、前記基材に含浸又は塗布された請求項1又は9に記載の硬化性組成物と、を含む、プリプレグ。

[請求項29] 支持体と、前記支持体の表面に配置された請求項1又は9に記載の硬化性組成物と、を含む、レジンシート。

- [請求項30] 請求項28に記載のプリプレグを用いて形成された積層体と、
前記積層体の片面又は両面に配置された金属箔と、
を含む、金属箔張積層板。
- [請求項31] 請求項29に記載のレジンシートを用いて形成された積層体と、
前記積層体の片面又は両面に配置された金属箔と、
を含む、金属箔張積層板。
- [請求項32] 請求項28に記載のプリプレグを用いて形成された絶縁層と、
前記絶縁層の表面に形成された導体層と、
を有する、プリント配線板。
- [請求項33] 請求項29に記載のレジンシートを用いて形成された絶縁層と、
前記絶縁層の表面に形成された導体層と、
を有する、プリント配線板。
- [請求項34] 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、を重合して得られるプレポリマーを得る工程と、
前記プレポリマーに対して酸無水物Dを反応させる工程と、
を含む、請求項1又は9に記載の硬化性組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08L 63/00</i>(2006.01)i; <i>B32B 15/08</i>(2006.01)i; <i>B32B 27/00</i>(2006.01)i; <i>C08J 5/24</i>(2006.01)i; <i>C08K 3/013</i>(2018.01)i; <i>C08K 5/1539</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/16</i>(2006.01)i; <i>C08L 61/14</i>(2006.01)i; <i>H05K 1/03</i>(2006.01)i FI: C08L63/00 Z; B32B15/08 J; B32B27/00 I01; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/1539; C08K5/16; C08L61/14; H05K1/03 610L; H05K1/03 610P; H05K1/03 630D; H05K1/03 630H</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L63/00; B32B15/08; B32B27/00; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/1539; C08K5/16; C08L61/14; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/022084 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 30 January 2020 (2020-01-30) entire text	1-34
A	WO 2018/124164 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 05 July 2018 (2018-07-05) entire text	1-34
A	JP 2012-7007 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 12 January 2012 (2012-01-12) entire text	1-34
A	JP 2005-97448 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 14 April 2005 (2005-04-14) entire text	1-34
A	JP 2009-7467 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 15 January 2009 (2009-01-15) entire text	1-34
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* 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</p>		
Date of the actual completion of the international search 04 October 2022		Date of mailing of the international search report 18 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029878

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-47964 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 26 February 1993 (1993-02-26) entire text	1-34
A	JP 4-314723 A (FUJITSU LTD) 05 November 1992 (1992-11-05) entire text	1-34
A	JP 6-136093 A (FUJITSU LTD) 17 May 1994 (1994-05-17) entire text	1-34
A	JP 4-4213 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 08 January 1992 (1992-01-08) entire text	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/029878

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

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L 63/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/1539(2006.01)i; C08K 5/16(2006.01)i; C08L 61/14(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08L63/00 Z; B32B15/08 J; B32B27/00 101; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/1539; C08K5/16; C08L61/14; H05K1/03 610L; H05K1/03 610P; H05K1/03 630D; H05K1/03 630H</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08L63/00; B32B15/08; B32B27/00; C08J5/24; C08K3/013; C08K5/1539; C08K5/16; C08L61/14; H05K1/03</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/022084 A1（三菱瓦斯化学株式会社）30.01.2020（2020-01-30） 全文</td> <td>1-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/124164 A1（三菱瓦斯化学株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 全文</td> <td>1-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-7007 A（信越化学工業株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 全文</td> <td>1-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-97448 A（松下電工株式会社）14.04.2005（2005-04-14） 全文</td> <td>1-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-7467 A（信越化学工業株式会社）15.01.2009（2009-01-15） 全文</td> <td>1-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 5-47964 A（住友ベークライト株式会社）26.02.1993（1993-02-26） 全文</td> <td>1-34</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2020/022084 A1（三菱瓦斯化学株式会社）30.01.2020（2020-01-30） 全文	1-34	A	WO 2018/124164 A1（三菱瓦斯化学株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 全文	1-34	A	JP 2012-7007 A（信越化学工業株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 全文	1-34	A	JP 2005-97448 A（松下電工株式会社）14.04.2005（2005-04-14） 全文	1-34	A	JP 2009-7467 A（信越化学工業株式会社）15.01.2009（2009-01-15） 全文	1-34	A	JP 5-47964 A（住友ベークライト株式会社）26.02.1993（1993-02-26） 全文	1-34
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
A	WO 2020/022084 A1（三菱瓦斯化学株式会社）30.01.2020（2020-01-30） 全文	1-34																					
A	WO 2018/124164 A1（三菱瓦斯化学株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 全文	1-34																					
A	JP 2012-7007 A（信越化学工業株式会社）12.01.2012（2012-01-12） 全文	1-34																					
A	JP 2005-97448 A（松下電工株式会社）14.04.2005（2005-04-14） 全文	1-34																					
A	JP 2009-7467 A（信越化学工業株式会社）15.01.2009（2009-01-15） 全文	1-34																					
A	JP 5-47964 A（住友ベークライト株式会社）26.02.1993（1993-02-26） 全文	1-34																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.10.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>飛弾 浩一 4J 5815</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-314723 A (富士通株式会社) 05.11.1992 (1992 - 11 - 05) 全文	1-34
A	JP 6-136093 A (富士通株式会社) 17.05.1994 (1994 - 05 - 17) 全文	1-34
A	JP 4-4213 A (住友ベークライト株式会社) 08.01.1992 (1992 - 01 - 08) 全文	1-34

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/029878

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