

明 細 書

発明の名称：

化合物、その製造方法、硬化性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

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

背景技術

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

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

[0004] このような背景を受けて、低誘電特性に優れる高分子材料が検討されている。例えば、特許文献1ではマレイミド基を有するイミド化合物と脂肪族不飽和結合を有するフェノールアラルキル樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、一方で硬化反応時に反応に関与しないフェノール性水酸基が残存するため、電気特性が十分とは言えない。また特許文献2ではフェノール性水酸基とともにアリル基を付加したアリルエーテル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂が開示されている。しかしながら、アリルエーテル変性ビフェニルアラルキルノボラック樹脂は190℃においてクライゼン転位が起こることが示されており、一般的な基板の成型温度である200℃においては、硬化反応に寄与しないフェノール性水酸基が生成することから電気特性を満足できるものではない。

先行技術文献

非特許文献

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

特許文献

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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような状況を鑑みてなされたものであり、優れた低誘電特性を有する化合物、その製造方法、硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

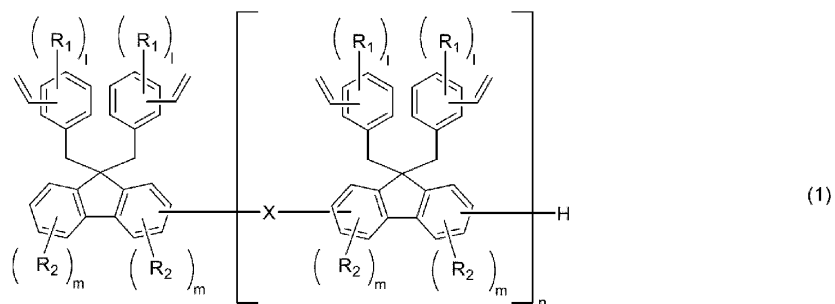
課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明は、下記[1]～[7]に関する。なお、本発明において「(数値1)～(数値2)」は上下限值を含むことを示す。

[1]

下記式（１）で表される化合物。

[0009] [化1]



[0010] 上記式（１）中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式（a）で表される炭化水素基を表す。X は下記式（c）～（f）のいずれかで表される構造である。複数存在する l はそれぞれ独立して 1 ～ 4 の整数を表す。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ～ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ である。n は繰り返し数であり、n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。

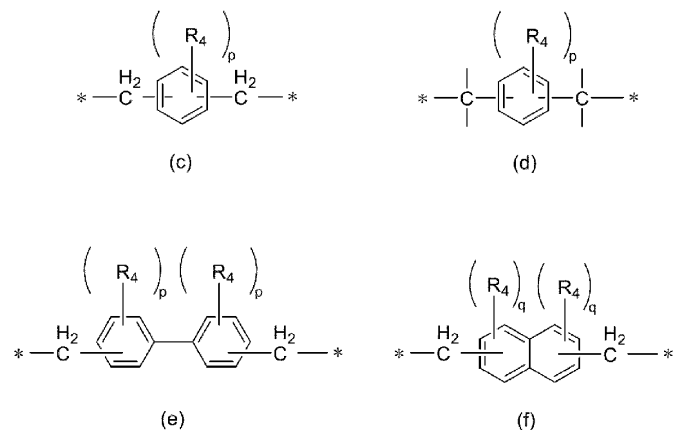
[0011] [化2]



[0012] 上記式（a）中、* は式（１）のフルオレン構造への結合位置を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。k は 1 ～ 5 の整数を表す。

[0013]

[化3]

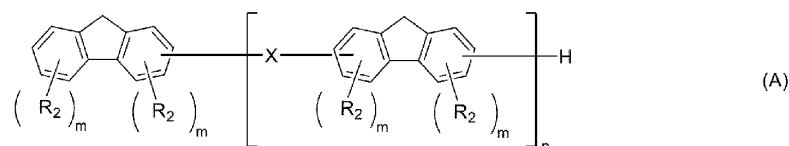


[0014] 上記式 (c) ~ (f) 中、*は式 (1) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数を表す。

[2]

下記式 (A) で表される化合物と下記式 (B) で表される化合物とを反応して得られる化合物。

[0015] [化4]



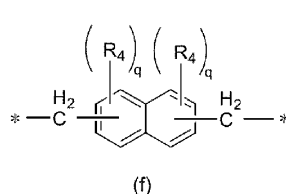
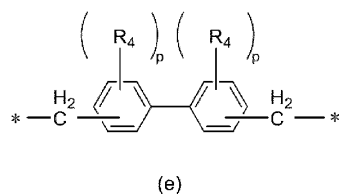
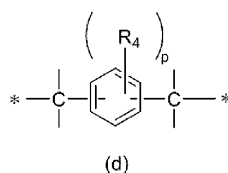
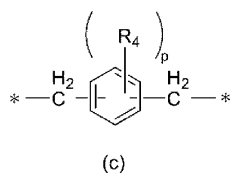
[0016] 上記式 (A) 中、複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式 (a) で表される炭化水素基を表す。Xは下記式 (c) ~ (f) で表される構造である。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{\text{ave}} \leq 3$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{\text{ave}} \leq 20$ である。

[0017] [化5]



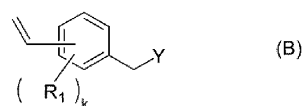
[0018] 上記式 (a) 中、*は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。R₃ は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。k は 1 ～ 5 の整数を表す。

[0019] [化6]



[0020] 上記式 (c) ～ (f) 中、*は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R₄ はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ～ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ～ 3 の整数を表す。

[0021] [化7]



[0022] 上記式 (B) 中、R₁ は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。k は 1 ～ 4 の整数を表す。Y はハロゲン原子を表す。

[3]

前項 [1] 又は [2] に記載の化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

[4]

前項 [1] 又は [2] に記載の化合物を硬化して得られる硬化物。

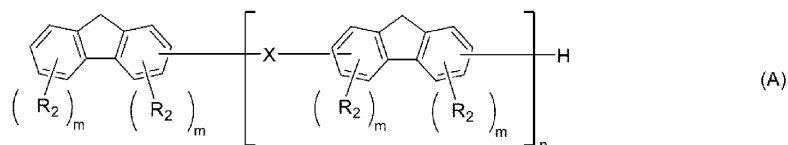
[5]

前項 [3] に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[6]

下記式（A）で表される化合物と、下記式（B）で表される化合物とを塩基性触媒存在下、非プロトン性極性溶媒中で反応させて得られる化合物の製造方法。

[0023] [化8]



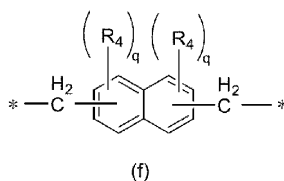
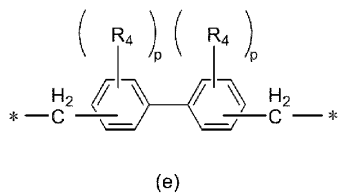
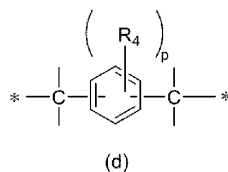
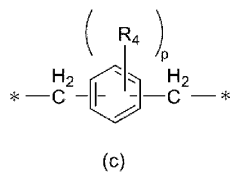
[0024] 上記式（A）中、複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式（a）で表される炭化水素基を表す。 X は下記式（c）～（f）で表される構造である。複数存在する m はそれぞれ独立して0～3の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{\text{ave}} \leq 3$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{\text{ave}} \leq 2.0$ である。

[0025] [化9]



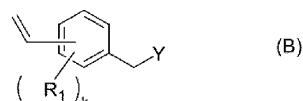
[0026] 上記式（a）中、 $*$ は式（A）のフルオレン構造への結合位置を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を表す。 k は1～5の整数を表す。

[0027] [化10]



[0028] 上記式 (c) ~ (f) 中、*は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数を表す。

[0029] [化11]

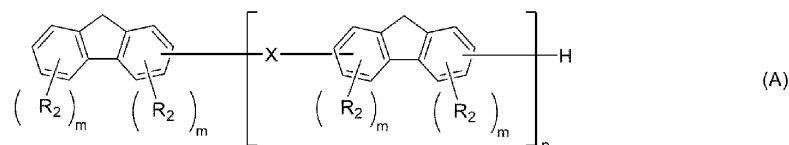


[0030] 上記式 (B) 中、 R_1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。 k は 1 ~ 4 の整数を表す。 Y はハロゲン原子を表す。

[7]

下記式 (A) で表される化合物。

[0031] [化12]



上記式 (A) 中、複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式 (a) で表される炭化水素基を表す。 X は下記式 (c) ~ (f) で表される構造である。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。

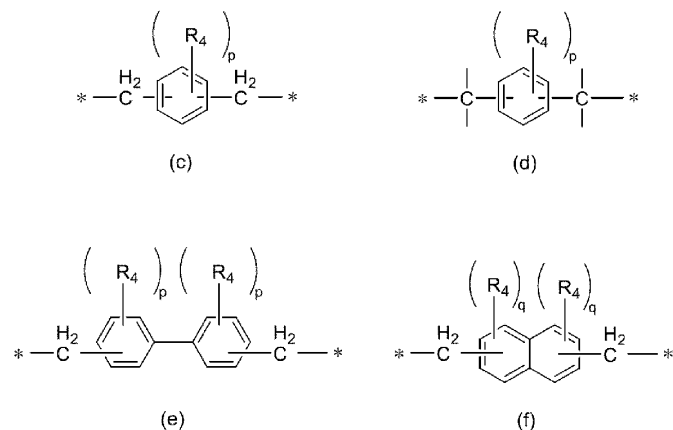
[0032] [化13]



[0033] 上記式 (a) 中、*は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。 k は 1 ~ 5 の整数を表す。

[0034]

[化14]



[0035] 上記式 (c) ~ (f) 中、*は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数を表す。

発明の効果

[0036] 本発明によれば、優れた低誘電特性を有する化合物、及び硬化性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]実施例 1 の H P - L C チャートを示す。

[図2]実施例 1 の G P C チャートを示す

[図3]実施例 1 の ^1H - N M R チャートを示す。

[図4]比較合成例 1 の H P - L C チャートを示す。

[図5]比較合成例 1 の ^1H - N M R チャートを示す。

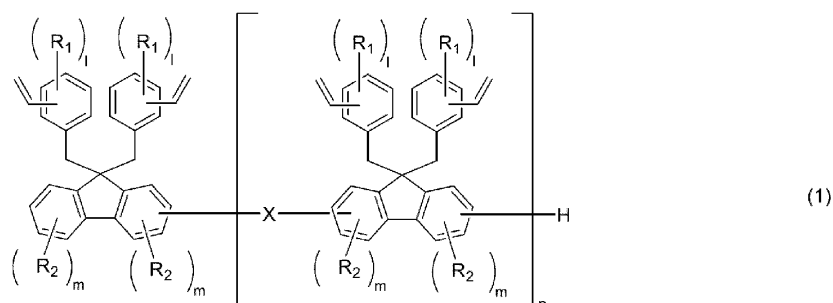
発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明に係る実施形態（以下、「本実施形態」とも記す）について、さらに詳細に説明する。

[0039] 本実施形態の化合物は、下記式 (1) で表される。

[0040]

[化15]



[0041] 上記式(1)中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を表し、好ましくは水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。炭素数が5以下であると、高周波に晒された際に分子振動をしにくいため、電気特性に優れる。また、水素原子である場合は高温放置試験時のアルキル基の酸化反応に由来する極性基生成に伴う誘電特性や吸水特性の悪化を抑制できる。複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式(a)で表される炭化水素基を表す。 X は下記式(c)～(f)で表される構造である。複数存在する l はそれぞれ独立して1～4の整数を表し、好ましくは1である。複数存在する m はそれぞれ独立して0～3の整数を表す。 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ であり、溶剤溶解性および耐熱性の観点から、 $0 < m_{ave} \leq 2$ 、2であることがより好ましい。 m_{ave} は、原料の仕込み比率から計算しても良いし、NMR分析結果より算出しても良い。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。耐熱性および溶剤溶解性の観点から n の平均値 n_{ave} は $0.05 \sim 15$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 12.5$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 10$ であることがさらに好ましい。 n_{ave} は、原料の仕込み比率から計算してもよいし、NMR分析結果より算出してもよい。すなわち、本実施形態の化合物は、式(1)中の n が0以上の整数である化合物($n=0$ の化合物、 $n=1$ の化合物、 $n=2$ の化合物、 $n=3$ の化合物、…)の集合体である。上記式(1)で表される化合物の分子量(式(1)で表される化合物の集合体の平均分子量)としては、GPC(ゲルパーミエーションク

ロマトグラフィー) 分析において示差屈折検出器を用いた分析結果において、数平均分子量 200～5000 であることが好ましく、より好ましくは 300～3000 であり、400～2000 であることがさらに好ましい。数平均分子量が 200 未満の場合、原料の残存等により耐熱性が低下するおそれや、B ステージ化時にタック性がでてしまうおそれがある。数平均分子量が 5000 を超える場合、化合物の粘度上昇により、回路埋め込み性が損なわれるおそれや、溶剤溶解性が低下するおそれがある。また重量平均分子量としては 200～10000 であることが好ましく、300～7500 であることが好ましく、400～5000 であることがさらに好ましい。重量平均分子量が 200 未満の場合、原料の残存等により耐熱性が低下するおそれや、B ステージ化時にタック性がでてしまうおそれがある。重量平均分子量が 10000 を超える場合、化合物の粘度上昇により、回路埋め込み性が損なわれるおそれや、溶剤溶解性が低下するおそれがある。

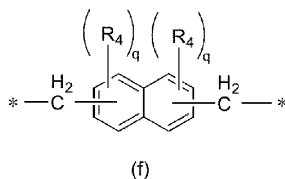
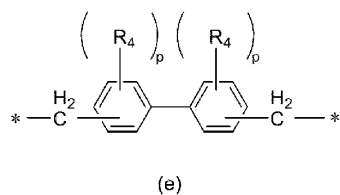
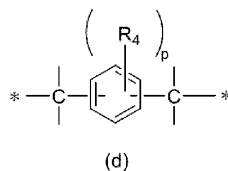
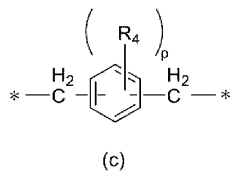
[0042] [化16]



[0043] 上記式 (a) 中、*は式 (1) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_3 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～5 の炭化水素基を表し、好ましくは水素原子又は炭素数 1～3 の炭化水素基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。炭素数が 5 以下であると、高周波に晒された際に分子振動をしにくいため、電気特性に優れる。また、 R_3 が水素原子である場合は高温放置試験時のアルキル基の酸化反応に由来する極性基生成に伴う誘電特性や吸水特性の悪化を抑制できる。 k は 1～5 の整数を表し、好ましくは 1 である。

[0044]

[化17]

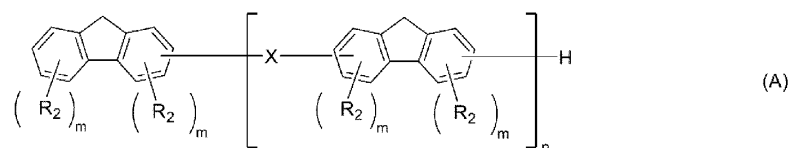


[0045] 上記式(c)～(f)中、*は式(1)のフルオレン構造への結合位置を表す。低吸水性、低誘電特性を発現させる観点から式(c)～(e)のいずれかの構造であることが好ましく、式(c)、(e)のいずれかの構造であることがより好ましく、式(c)の構造であることが特に好ましい。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を表し、好ましくは水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。炭素数が5以下であると、高周波に晒された際に分子振動をしにくいため、電気特性に優れる。また、水素原子である場合は高温放置試験時のアルキル基の酸化反応に由来する極性基生成に伴う誘電特性や吸水特性の悪化を抑制できる。複数存在する p はそれぞれ独立して1～4の整数を表し、好ましくは1～3であり、1～2であることがさらに好ましく、1であることが最も好ましい。複数存在する q はそれぞれ独立して1～3の整数を表し、1～2であることがさらに好ましく、1であることが最も好ましい。

[0046] 前記式(1)で表される化合物の製法は特に限定されないが、下記式(A)で表される化合物と、下記式(B)で表される化合物と、を反応させて得ることができる。

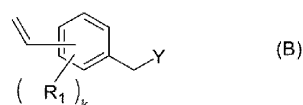
[0047]

[化18]



[0048] 上記式 (A) 中、 R_2 、 X 、 m 、 n の値及び好ましい範囲は前記式 (1) と同じである。

[0049] [化19]



[0050] 上記式 (B) 中、 R_1 、 k の値及び好ましい範囲は前記式 (1) と同じである。 Y はハロゲン原子を表し、反応性および廃棄物生成抑制の観点から臭素原子または塩素原子であることが好ましく、塩素原子であることが更に好ましい。

[0051] 前記式 (1) で表される化合物を合成する場合において、前記式 (A) で表される化合物の $m \circ l$ 数を α 、前記式 (B) で表される化合物の $m \circ l$ 数を β としたとき、 β / α が 1.8 以上 2.1 以下であることが好ましく、1.8 以上 2.0 以下であるときがさらに好ましく、1.8 以上 1.95 以下であることが特に好ましい。 β / α が 1.8 より小さい場合は前記式 (A) で表される化合物が未反応のまま残存するため、硬化膜の靱性が低下するおそれがあるほか、誘電特性が悪化するおそれがある。これは未反応の前記式 (A) で表される化合物は架橋できる構造を有していないこと、および前記式 (A) で表される化合物の 9 位のメチレン構造に対して酸素が反応することでケトンが生成し、極性が高まるためである。 β / α が 2.1 より大きい場合は、精製により完全に除去できなかった前記式 (B) で表される化合物のハロゲン元素が、硬化時 (例えば 175℃ 以上の温度) や高温高湿試験時 (85℃、湿度 85% や 120℃、湿度 100% 等) に脱離して、銅配線の腐食を招くおそれがある。式 (1) で表される化合物を含む反応物中に含ま

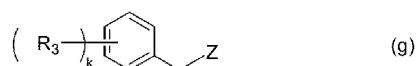
れる残存ハロゲン量は1～10000ppmが好ましく、より好ましくは1～3000ppm、さらに好ましくは1～2000ppmである。ここで、「残存ハロゲン」は、式(A)で表される化合物と、式(B)で表される化合物とを反応させて式(1)で表される化合物を得た反応物中に含まれる、未反応の原料化合物、および、原料化合物に含まれる不純物に由来する。

[0052] 前記式(A)で表される化合物と、前記式(B)で表される化合物との反応について詳細に説明する。前記式(1)で表される化合物は、前記式(A)で表される化合物と、前記式(B)で表される化合物とを塩基性触媒存在下、非プロトン性極性溶媒中で反応させることによって得られる。非プロトン性極性溶媒としては例えば、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなどが挙げられ、2種以上を併用しても良い。また、必要に応じて非水溶性溶媒を併用してもよい。非水溶性溶媒としては例えばトルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの脂肪族溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、2種以上を併用しても良い。塩基性触媒は特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の塩基性触媒が挙げられる。前記式(A)で表される化合物、前記式(B)で表される化合物、塩基性触媒の仕込み順は必要に応じて変えることができるが、前記式(A)で表される化合物、非プロトン性極性溶媒、塩基性触媒を加え、前記式(A)で表される化合物を十分イオン化させた後、前記式(B)で表される化合物を添加する方法が好ましい。非プロトン性極性溶媒を用いずに反応させる場合、反応速度が著しく低下する。非プロトン性極性溶媒を用いない場合、一般には相間移動触媒を用いて反応が行われる。この場合、トルエン等の非水溶性溶媒に原料を溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液等の塩基性触媒、テトラブチルアンモニウムブロミド等の相間移動触

媒存在下で前記式（A）で表される化合物、前記式（B）で表される化合物を反応させる。この場合、テトラブチルアンモニウムブロミドのような相間移動触媒を完全に除去することが困難であり、低誘電特性（低誘電率・低誘電正接）の実現が困難となるほか、残存した相間移動触媒が原因となり、本実施形態の化合物を用いた基板材料を長期湿熱信頼性試験等にかけた際に、イオンマイグレーション等の問題が発生するおそれがある。反応温度としては0～120℃が好ましく、より好ましくは0～100℃、さらに好ましくは0～80℃である。上記上限よりも高いと本実施形態の化合物の自己重合が進行しゲル化のおそれがある。上記下限未満では十分に反応が進行しないおそれがある。反応後の後処理としては、任意の酸化合物により中和を行ってもよい。また、必要に応じて反応溶液にアルコール化合物や水等を加え、式（1）で表される化合物の結晶として目的物を回収しても良い。また得られた反応溶液、もしくは結晶を任意の溶剤に再溶解し抽出工程を実施してもよい。抽出工程についてはトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素溶媒を単独で用いてもよいし、シクロヘキサンやトルエン等の非芳香族炭化水素を併用しても良い。抽出後、廃水が中性になるまで有機層を水洗し、エバポレータ等を用いて溶剤を留去することで式（1）で表される化合物を得ることができる。

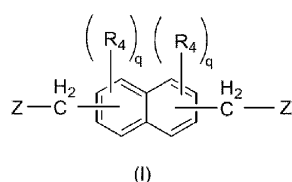
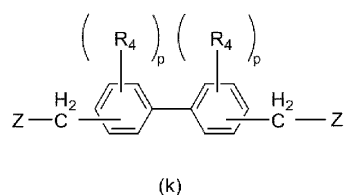
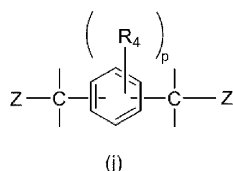
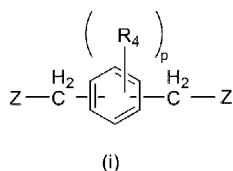
[0053] 前記式（A）で表される化合物は、フルオレンと下記式（g）で表される化合物、および下記（i）～（l）で表される化合物のいずれか1種以上から誘導される。

[0054] [化20]



[0055] 上記式（g）中、R₃、kの値及び好ましい範囲は前記式（a）と同じである。Zは水酸基、またはハロゲン原子を表し、反応性および廃棄物生成抑制の観点から水酸基、臭素原子または塩素原子であることが好ましく、水酸基または塩素原子であることが更に好ましい。

[0056] [化21]



[0057] 上記式 (i) ~ (l) 中、 R_4 、 p 、 q の値及び好ましい範囲は前記式 (c) ~ (f) と同じである。Z は水酸基、またはハロゲン原子を表し、反応性および廃棄物生成抑制の観点から水酸基、臭素原子または塩素原子であることが好ましく、水酸基または塩素原子であることが更に好ましい。

[0058] フルオレンと前記式 (g) で表される化合物、および前記式 (i) ~ (l) で表される化合物のいずれか 1 種以上から選ばれる化合物を反応させる際、フルオレン 1 mol に対し、前記式 (g) で表される化合物のモル数は 0.01 ~ 10 mol で反応させることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 7.5 mol であり、さらに好ましくは 0.2 ~ 5 mol であり、0.3 ~ 2.5 mol が最も好ましい。フルオレンに反応させる前記式 (g) で表される化合物のモル数が 0.01 mol よりも少ない場合、式 (1) で表される化合物を溶剤に溶解させた後、長時間放置した際に結晶が析出してくる等、溶剤に溶解させた後の保管安定性が悪化する懸念がある。10 mol よりも大きい場合では耐熱性が低下するおそれや、前記式 (g) で表される化合物が過剰となり、反応物中に残存し、低誘電特性を損なうおそれがある。また、フルオレン 1 mol に対し、(i) ~ (l) で表される化合物のいずれか 1 種以上から選ばれる化合物のモル数の合計で 0.01 ~ 0.99 mol で反応させることが好ましく、0.02 ~ 0.9 mol で反応させることが

好ましく、 $0.03 \sim 0.8 \text{ mol}$ で反応させることが好ましい。フルオレン 1 mol に反応させる前記式 (i) ~ (l) で表される化合物のモル数の合計が 0.01 mol よりも少ない場合、式 (1) で表される化合物を溶剤に溶解させた後、長時間放置した際に結晶が析出してくる等、溶剤に溶解させた後の保管安定性が悪化する懸念がある。 0.99 mol よりも大きい場合では次工程で反応させる際に溶剤に溶けなくなるおそれや、前記式 (i) ~ (l) で表される化合物が過剰となり、式 (1) で表される化合物を含む反応物中に残存し、低誘電特性を損なうおそれがある。

[0059] フルオレンと前記式 (g) で表される化合物、および式 (i) ~ (l) で表される化合物のいずれか1種以上から選ばれる化合物を反応する際、必要により、酸性触媒として塩酸、磷酸、硫酸、蟻酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸のほか、塩化アルミニウム、塩化亜鉛等のルイス酸、活性白土、酸性白土、ホワイต์カーボン、ゼオライト、シリカアルミナ等の固体酸、酸性イオン交換樹脂等を用いることができる。これらは単独でも二種以上併用しても良い。酸性触媒の使用量は、使用されるフルオレンと前記式 (g) で表される化合物、および式 (i) ~ (l) で表される化合物のいずれか1種以上から選ばれる化合物の合計重量に対し、 $0.1 \sim 40$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 20$ 重量%の添加が好ましい。酸性触媒の使用量が多すぎると反応溶液の粘度が高すぎて攪拌が困難になるおそれがあり、少なすぎると反応の進行が遅くなるおそれがある。反応はヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、トルエン、キシレンなどの有機溶剤を必要により選択して使用して行っても良く、無溶剤で行っても良い。

例えば、フルオレン、前記式 (g) で表される化合物、および式 (i) ~ (l) で表される化合物のいずれか1種以上から選ばれる化合物、および有機溶剤（もしくは無溶剤）の混合溶液に酸性触媒を添加して反応させた後、反応物が生成水を含む場合は共沸等により生成水を系内から除く。しかる後に、 $40 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 170^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 20$ 時間反応を行う。反応終了後、アルカリ水溶液で酸性触媒を中和してもよいが、中和せ

ずに水洗工程に進むこともできる。水洗工程については油層に非水溶性有機溶剤を加えて廃水が中性になるまで水洗を繰り返す。

[0060] また、上記反応で得られた前記式（A）で表される化合物に関しては、反応後の溶液にアルカリ等の中和剤、非プロトン性極性溶媒を添加後、塩基性触媒、前記式（B）で表される化合物を加え、連続的に前記式（1）で表される化合物へ誘導しても良い。

[0061] 前記式（A）で表される化合物の軟化点は180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。式（A）で表される化合物の軟化点が180℃以下であると前記式（1）で表される化合物へ誘導した際の粘度が低くなる。これにより、流動性の確保が容易となり、ガラスクロスや炭素繊維などの繊維状材料への含浸性が損なわれない上に、プリプレグ化などBステージ化が容易となる。希釈溶剤を増やして粘度を下げた場合、含浸工程において式（1）で表される化合物を含む樹脂が繊維状材料に対して十分に付着しない可能性がある。

[0062] 前記式（1）で表される化合物を含む樹脂（式（1）中のnが0以上の整数である化合物の集合体）は、加熱等により単独で硬化させることができるが、各種材料を添加して硬化性樹脂組成物とすることで性能向上を図ることもできる。

[0063] [硬化促進剤]

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

[0064] アニオン系硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6, -トリス

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

[0065] カチオン系硬化促進剤としては例えば、トリフェニルベンジルフォスフォニウム塩、トリフェニルエチルフォスフォニウム塩、テトラブチルフォスフォニウム塩などの4級フォスフォニウム塩（4級塩のカウンターイオンはハロゲン、有機酸イオン、水酸化物イオンなど、特に指定は無いが、特に有機酸イオン、水酸化物イオンが好ましい。）、オクチル酸スズ、カルボン酸亜鉛（2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛）、リン酸エステル亜鉛（オクチルリン酸亜鉛、ステアリルリン酸亜鉛）等の遷移金属化合物（遷移金属塩）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0066] 硬化促進剤の配合量は、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.01～5.0質量部が必要に応じて用いられる。

[0067] [無機充填剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、無機充填剤を含有しても良い。無機充填剤としては、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、多孔質シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、石英粉、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、ジルコニア、窒化アルミニウム、グラファイト、フォルステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク、クレー、酸化鉄アスベスト、ガラス粉末等の粉体、またはこれらを球形状あるいは破碎状にした無機充填材等を挙げることができるが、これらに限定されるも

のではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

- [0068] 無機充填材を半導体封止用の硬化性樹脂組成物を得る場合の使用量は硬化性樹脂組成物100質量部中、好ましくは80～92質量部であり、さらに好ましくは83～90質量部である。また、層間絶縁層形成材料、銅張積層板やプリプレグ、RCC (Resin Coated Copper: 脂付き銅箔) 等の基板材料用の硬化性樹脂組成物を得る場合、上記の無機充填材の使用量は硬化性樹脂組成物100質量部中、好ましくは5～80質量部、さらに好ましくは10～60質量部である。

[0069] [重合開始剤]

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

- [0070] 上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシサイド、アセチルアセトンパーオキシサイド等のケトンパーオキシサイド類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシサイド類、ジクミルパーオキシサイド、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン等のジアルキルパーオキシサイド類、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオ

キシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 6-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン等のパーオキシカーボネート類、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシオクトエート、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。上記有機過酸化物の中でも、ケトンパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーオキシカーボネート類等が好ましく、ジアルキルパーオキサイド類がより好ましい。

[0071] 上記アゾ系化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。

[0072] 重合開始剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物100質量部に対して0.01~5質量部が好ましく、0.01~3質量部が特に好ましい。用いる重合開始剤の量が0.01質量部未満であると重合反応時に分子量が十分に伸長しないおそれがあり、5質量部より多いと誘電率、誘電正接等の誘電特性を損なうおそれがある。

[0073] [重合禁止剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有しても良い。重合禁止剤を含有することで保管安定性が向上するとともに、反応開始温度を制御

することができる。反応開始温度を制御することで、流動性の確保が容易となり、ガラスクロスなどへの含浸性が損なわれない上に、プリプレグ化などBステージ化が容易となる。プリプレグ化時に重合反応が進行しすぎると積層工程で積層が困難となるなどの不具合が発生しやすい。

[0074] 重合禁止剤は、本実施形態の化合物を合成するときに添加しても、合成後に添加してもよい。重合禁止剤の使用量は、本実施形態の化合物100重量部に対して、0.008～1重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。

[0075] 重合禁止剤としては、例えば、フェノール系、イオウ系、リン系、ヒンダードアミン系、ニトロソ系、ニトロキシラジカル系等が挙げられる。また、重合禁止剤は1種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち本実施形態では、フェノール系、ヒンダードアミン系、ニトロソ系、ニトロキシラジカル系が好ましい。

[0076] 上記フェノール系重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール等のモノフェノール類、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-

ージー t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、2, 2-チオ
 ージエチレンビス [3- (3, 5-ジー t-ブチル-4-ヒドロキシフェニ
 ル) プロピオネート]、3, 5-ジー t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル
 フォスフォネート-ジエチルエステル、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-
 2- { β - (3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロ
 ピオニルオキシ} エチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5
] ウンデカン、ビス (3, 5-ジー t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルス
 ルホン酸エチル) カルシウム等のビスフェノール類、1, 1, 3-トリス (2-
 メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジー t-ブチル-4-ヒ
 ドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス- [メチレン-3- (3', 5'-
 ゴー t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビ
 ス [3, 3'-ビス- (4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル) ブ
 チリックアシッド] グリコールエステル、トリス- (3, 5-ジー t-ブチ
 ル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3', 5'-
 ゴー t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジ
 ン-2, 4, 6- (1H, 3H, 5H) トリオン、トコフェロール等の高分
 子型フェノール類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0077] 上記イオウ系重合禁止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオ
 ジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジス
 テアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられるが、これらに限
 定されるものではない。

[0078] 上記リン系重合禁止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジ
 フェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、ト
 リス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトール
 ホスファイト、トリス (2, 4-ジー t-ブチルフェニル) ホスファイト、
 サイクリックネオペンタンテトライルビス (オクタデシル) ホスファイト、
 サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジー t-ブチルフェニ

ル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジ-
-t-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、ビス [2-t-ブチル
-6-メチル-4-{2-(オクタデシルオキシカルボニル) エチル} フェ
ニル] ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類、9, 10-ジヒドロ
9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(
3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ
-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-
デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナント
レン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類等
が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0079] 上記ヒンダードアミン系重合禁止剤としては、例えば、アデカスタブ (登
録商標) LA-40MP、アデカスタブLA-40Si、アデカスタブLA
-402AF、アデカスタブLA-87、アデカスタブLA-82、アデカ
スタブLA-81、アデカスタブLA-77Y、アデカスタブLA-77G
、アデカスタブLA-72、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-
63P、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-52 (以上、株式会
社ADEKA製)、Chimassorb (登録商標) 2020FDL、C
himassorb944FDL、Chimassorb944LD、Ti
nuvin (登録商標) 622SF、TinuvinPA144、Tinu
vin765、Tinuvin770DF、TinuvinXT55FB、
Tinuvin111FDL、Tinuvin783FDL、Tinuvi
n791FB (以上、BASF社製) 等が挙げられるが、これらに限定され
るものではない。

[0080] 上記ニトロソ系重合禁止剤としては、例えば、p-ニトロソフェノール、
N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンの
アンモニウム塩 (クペロン) 等が挙げられるが、これらに限定されるもので
はない。これらのうち、好ましくは、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミ
ンのアンモニウム塩 (クペロン) である。

[0081] 上記ニトロキシルラジカル系重合禁止剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルニトロキサイド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0082] [難燃剤]

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

[0083] 上記リン系難燃剤としては反応型のものでも添加型のものでもよい。具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2,6-ジキシリレニルホスフェート、1,3-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、1,4-フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4,4'-ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）等のリン酸エステル類、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類のほか、エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。上記例示物質のうち、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1,3-フェニレン

ビス（ジキシリレニルホスフェート）、1，4－フェニレンビス（ジキシリレニルホスフェート）、4，4’－ビフェニル（ジキシリレニルホスフェート）またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。

[0084] 難燃剤の含有量は硬化性樹脂組成物100質量部に対し、0.1～0.6質量部の範囲であることが好ましい。0.1質量部未満では難燃性が不十分となるおそれがあり、0.6質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0085] [光安定剤]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、光安定剤を用いてもよい。光安定剤としては、ヒンダードアミン系の光安定剤（Hindered Amine Light Stabilizers、HALS）等が好適である。HALSとしては、例えば、ジブチルアミン・1，3，5－トリアジン・N，N’－ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル－1，6－ヘキサメチレンジアミンとN－（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル）ブチルアミンの反応物、コハク酸ジメチル－1－（2－ヒドロキシエチル）－4－ヒドロキシ－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン反応物、ポリ〔{6－（1，1，3，3－テトラメチルブチル）アミノ－1，3，5－トリアジン－2，4－ジイル} {（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル）イミノ} ヘキサメチレン {（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル）イミノ}〕、ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル）〔〔3，5－ビス（1，1－ジメチルエチル）－4－ヒドロキシフェニル〕メチル〕ブチルマロネート、ビス（2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル）セバケート、ビス（1－オクチロキシ－2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル）セバケート、2－（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－2－n－ブチルマロン酸ビス（1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併

用してもよい。

[0086] 光安定剤の含有量は硬化性樹脂組成物 100 質量部に対し、0.001～0.1 質量部の範囲であることが好ましい。0.001 質量部未満では光安定効果を発現するのに不十分となるおそれがあり、0.1 質量部より多いと硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0087] [バインダー樹脂]

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

[0088] バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、硬化性樹脂組成物 100 質量部に対し、0.05～50 質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.05～20 質量部が必要に応じて用いられる。

[0089] [添加剤]

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

[0090] 添加剤の配合量は、硬化性樹脂組成物 100 質量部に対して好ましくは30 質量部以下、より好ましくは20 質量部以下、特に好ましくは10 質量部以下の範囲である。

[0091] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、さらに、エポキシ樹脂、活性エステル化合物、フェノール樹脂、ポリフェニレンエーテル化合物、アミン樹脂、エチレン性不飽和結合を有する化合物、イソシアネート樹脂、ポリアミド樹脂

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

[0092] [エポキシ樹脂]

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

[0093] 液状エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂等を挙げることができる。具体例と

しては、「RE310S」、「RE410S」（以上、日本化薬社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、「RE303S」、「RE304S」、「RE403S」、「RE404S」（以上、日本化薬社製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂）、「HP-4032」、「HP-4032D」、「HP-4032SS」（以上、DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂）、「jER（登録商標）828US」、「jER828EL」、「jER825」、「jER828EL」（以上、三菱ケミカル社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、「jER807」、「jER1750」（以上、三菱ケミカル社製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂）、「jER152」（三菱ケミカル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、「jER630」、「jER630LSD」（以上、三菱ケミカル社製、グリシジルアミン型エポキシ樹脂）、「ZX1059」（新日鉄住金化学社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品）、「EX-721」（ナガセケムテックス社製、グリシジルエステル型エポキシ樹脂）、「セロキサイド（登録商標）2021P」（ダイセル社製、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂）、「PB-3600」（ダイセル社製、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂）、「ZX1658」、「ZX1658GS」（以上、新日鉄住金化学社製、液状1,4-グリシジルシクロヘキサン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0094] 固形エポキシ樹脂としては、例えば、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフトール型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及び

ビフェニル型エポキシ樹脂を挙げることができる。具体例としては、「HP 4032H」（DIC社製、ナフタレン型エポキシ樹脂）、「HP-4700」、「HP-4710」（以上、DIC社製、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂）、「N-690」（DIC社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「N-695」（DIC社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「HP-7200」（DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「HP-7200」、「HP-7200HH」、「HP-7200H」（以上、DIC社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP-6000」（以上、DIC社製、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）、「EPPN-502H」（日本化薬社製、トリスフェノール型エポキシ樹脂）、「NC-7000L」、「NC-7300」（以上、日本化薬社製、ナフトール-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「NC-3000H」、「NC-3000」、「NC-3000L」、「NC-3100」（以上、日本化薬社製、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂）、「XD-1000-2L」、「XD-1000-L」、「XD-1000-H」、「XD-1000-H」（以上、日本化薬社製、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「ESN475V」（新日鉄住金化学社製、ナフトール型エポキシ樹脂）、「ESN485」（新日鉄住金化学社製、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、「YX-4000H」、「YX-4000」、「YL6121」（以上、三菱ケミカル社製、ビフェニル型エポキシ樹脂）、「YX-4000HK」（三菱ケミカル社製、ピキシレノール型エポキシ樹脂）、「YX-8800」（三菱ケミカル社製、アントラセン型エポキシ樹脂）、「PG-100」、「CG-500」（大阪ガスケミカル社製、フルオレン系エポキシ樹脂）、「YL-7760」（三菱ケミカル社製、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂）、「YL-7800」（三菱ケミカル社製、フルオレン型エポキシ樹脂）、「JER1010」（三菱ケミカル社製、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、

「JER1031S」（三菱ケミカル社製、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0095] [活性エステル化合物]

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

[0096] 上記カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

[0097] 上記酸塩化物としては、例えば、アセチルクロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、マロニルクロリド、こはく酸ジクロリド、ジグリコリルクロリド、グルタル酸ジクロリド、スベリン酸ジクロリド、セバシン酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド、ドデカンジオイルジクロリド、アゼラオイルクロリド、2,5-フランジカルボニルジクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、トリメシン酸クロリド、ビス(4-クロロカルボニルフェニル)エーテル、4,4'-ジフェニルジカルボニルクロリド、4,4'-アゾジベンゾイルジクロリド等

が挙げられる。

[0098] 上記フェノール化合物及び上記ナフトール化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック、後述するフェノール樹脂等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

[0099] 活性エステル化合物の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物、国際公開第2020/095829号実施例2に記載の化合物、国際公開第2020/059625号にて開示されている化合物等が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造とは、フェニレン-ジシクロペンチレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

[0100] 活性エステル化合物の市販品としては、例えば、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」

」、「EXB-8150-65T」（DIC社製）、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」（DIC社製）、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」（三菱ケミカル社製）、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」、「YLH1030」、「YLH1048」（三菱ケミカル社製）、リン原子含有活性エステル系硬化剤としてDIC社製の「EXB-9050L-62M」等が挙げられる。

[0101] 活性エステル化合物およびエポキシ樹脂の配合比に関しては、活性エステル当量（ α ）とエポキシ当量（ β ）の比率（ α/β ）が0.5～1.5であることが好ましく、より好ましくは0.8～1.2、さらに好ましくは、0.90～1.10である。上記範囲を外れる場合、過剰となったエポキシ基もしくは活性エステル基が系中に残存するおそれがあり、高温放置試験（150℃、1000時間など）や高温高湿条件下（温度：85℃、湿度：85%など）での長期信頼性試験等で特性が悪化するおそれがある。

[0102] [フェノール樹脂]

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

上記各原料の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

<フェノール類>

フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシ

ベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等。

<アルデヒド類>

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

<ジエン化合物>

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

<ケトン類>

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

<置換ビフェニル類>

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

<置換フェニル類>

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

[0103] [ポリフェニレンエーテル化合物]

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

ル化合物)やOPE-2St 1200(三菱瓦斯化学社製、スチレン構造を有するポリフェニレンエーテル化合物)などが挙げられる。

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

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

[0104] ポリフェニレンエーテル化合物は、重合反応により得られたものであっても、数平均分子量10000~30000程度の高分子量のポリフェニレンエーテル化合物を再分配反応させて得られたものであってもよい。また、これらを原料として、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド、クロロメチルスチレン等、エチレン性不飽和結合を有する化合物と反応させることでラジカル重合性を付与してもよい。再分配反応によって得られたポリフェニレンエーテル化合物は、例えば、高分子量のポリフェニレンエーテル化合物をトルエン等の溶媒中で、フェノール化合物とラジカル開始剤との存在下で加熱し再分配反応させて得られる。このように再分配反応により得られるポリフェニレンエーテル化合物は、分子鎖の両末端に硬化に寄与するフェノール系化合物に由来する水酸基を有するために、さらに高い耐熱性を維持することができることに加え、エチレン性不飽和結合を有する化合物で変性した後分子鎖の両末端に官能基を導入できる点から好ましい。また、重合反応

により得られたポリフェニレンエーテル化合物は、優れた流動性を示す点から好ましい。

[0105] ポリフェニレンエーテル化合物の分子量の調整は、重合反応により得られたポリフェニレンエーテル化合物の場合、重合条件等を調整することにより行うことができる。また、再分配反応によって得られたポリフェニレンエーテル化合物の場合は、再分配反応の条件等を調整することにより、得られるポリフェニレンエーテル化合物の分子量を調整することができる。より具体的には、再分配反応において用いるフェノール系化合物の配合量を調整すること等が考えられる。すなわち、フェノール系化合物の配合量が多いほど、得られるポリフェニレンエーテル化合物の分子量が低くなる。この際、再分配反応を受ける高分子量のポリフェニレンエーテル化合物としては、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレンエーテル）等を用いることができる。また、前記再分配反応に用いられるフェノール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のように、フェノール性水酸基を分子中に2個以上有する多官能のフェノール系化合物が好ましく用いられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0106] ポリフェニレンエーテル化合物の含有量は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物100質量部に対し、5～1000質量部であることが好ましく、10～750質量部であることがより好ましい。ポリフェニレンエーテル化合物の含有量が上記範囲であると、耐熱性等に優れるだけでなく、ポリフェニレンエーテル化合物の有する優れた誘電特性を充分に発揮された硬化物が得られる点で好ましい。

[0107] [アミン樹脂]

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

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

[0108] [エチレン性不飽和結合を含有する化合物]

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

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

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

[0109] [イソシアネート樹脂]

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

[0110] [ポリアミド樹脂]

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

上記各原料の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

<ジアミン>

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

<ジイソシアネート>

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

<ジカルボン酸>

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

<酸塩化物>

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

<ラクタム>

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

[0111] [ポリイミド樹脂]

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

＜テトラカルボン酸二無水物＞

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

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

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

[0112] [マレイミド化合物]

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

数併用してもよい。

[0113] [シアネートエステル樹脂]

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

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

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

[0114] 触媒は、シアネートエステル樹脂および硬化性樹脂組成物100質量部に対して0.0001~0.10質量部、好ましくは0.00015~0.0015質量部使用することが好ましい。

[0115] [ポリブタジエンおよびこの変性物]

ポリブタジエンおよびこの変性物とは、ポリブタジエン、もしくはポリブ

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

ポリブタジエンおよびこの変性物としては、例えば、ポリブタジエン、水酸基末端ポリブタジエン、末端（メタ）アクリレート化ポリブタジエン、カルボン酸末端ポリブタジエン、アミン末端ポリブタジエン、スチレンブタジエンゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。これらのうち、誘電特性の観点からポリブタジエンもしくはスチレンブタジエンゴムが好ましい。スチレンブタジエンゴム（SBR）としては例えば、RICON-100、RICON-181、RICON-184（いずれもクレイバレー社製）、1,2-SBS（日本曹達社製）などが挙げられ、ポリブタジエンとしては、B-1000、B-2000、B-3000（いずれも日本曹達社製）等が挙げられる。ポリブタジエンおよびスチレンブタジエンゴムの分子量としては重量平均分子量500～10000が好ましく、より好ましくは750～7500、さらに好ましくは1000～5000である。上記範囲の下限以下では揮発量が多く、プリプレグ作成時の固形分調整が困難となり、上記範囲の上限以上では、他の硬化性樹脂との相溶性が悪化する。一般に、ビスマレイミドやポリマレイミドのような酸素や窒素などのヘテロ原子を含む化合物の場合、その極性に起因し、主に炭化水素から構成される化合物もしくは炭化水素のみからなる化合物のような低極性化合物との相溶性の担保が困難である。一方、本実施形態の化合物は、それ自体が酸素や窒素などのヘテロ原子を積極的に導入した骨格設計ではないことに起因し、低極性かつ低誘電特性を有する材料や、炭化水素のみで構成される化合物との相溶性にも優れる。

[0116] [ポリスチレンおよびこの変性物]

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

ポリスチレンおよびこの変性物としては、例えば、ポリスチレン、スチレ

ン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体（エポクロス RPS-1005、RP-61 いずれも日本触媒社製）、SEP（スチレン-エチレン・プロピレン共重合体：セプトン（登録商標）1020 クラレ社製）、SEPS（スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体：セプトン2002、セプトン2004F、セプトン2005、セプトン2006、セプトン2063、セプトン2104 いずれもクラレ社製）、SEEPS（スチレン-エチレン／エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体：セプトン4003、セプトン4044、セプトン4055、セプトン4077、セプトン4099 いずれもクラレ社製）、SEBS（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン ブロック共重合体：セプトン8004、セプトン8006、セプトン8007L いずれもクラレ社製）、SEEPS-OH（スチレン-エチレン／エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体の末端に水酸基を有する化合物：セプトンHG252 クラレ社製）、SIS（スチレン-イソプレン-スチレン ブロック共重合体：セプトン5125、セプトン5127 いずれもクラレ社製）、水添SIS（水添スチレン-イソプレン-スチレン ブロック共重合体：ハイブラー（登録商標）7125F、ハイブラー7311F いずれもクラレ社製）、SIBS（スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体：SIBSTAR（登録商標）073T、SIBSTAR102T、SIBSTAR103T（いずれもカネカ社製）、セプトンV9827（クラレ社製））等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは1種類で用いても、複数併用してもよい。ポリスチレンおよびこの変性物は、より高い耐熱性を有し、かつ酸化劣化しにくいため、不飽和結合を有さないものが好ましい。また、ポリスチレンおよびこの変性物の重量平均分子量は10000以上であれば特に制限はないが、大きすぎるとポリフェニレンエーテル化合物のほか、重量平均分子量50～1000程度の低分子量成分および、重量平均分子量1000～5000程度のオリゴマー成分との相溶性が悪化し、混合および溶剤安定性の担保が困難になることから、10000～30000程

度であることが好ましい。

[0117] [ポリエチレンおよびこの変性物]

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

[0118] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、上記各成分を所定の割合で調製することにより得られ、130～180℃で30～500秒の範囲で予備硬化し、更に、150～200℃で2～15時間、後硬化することにより十分な硬化反応が進行し、本実施形態の硬化物が得られる。また、硬化性樹脂組成物の成分を溶剤等に均一に分散または溶解させ、溶媒を除去した後硬化させることもできる。

[0119] 本実施形態の硬化性樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えば本実施形態の化合物を配合した混合物に対し硬化促進剤や重合開始剤の存在下

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

[0120] 均一に混合する手法としては50～100℃の範囲内の温度でニーダ、ロール、プラネタリーミキサー等の装置を用いて練りこむように混合し、均一な樹脂組成物とする。得られた樹脂組成物は粉碎後、タブレットマシン等の成型機で円柱のタブレット状に成型、もしくは顆粒状の粉体、もしくは粉状の成型体とする、もしくはこれら組成物を表面支持体の上で熔融し0.05mm～10mmの厚みのシート状に成型し、硬化性樹脂組成物成型体とすることもできる。得られた成型体は0～20℃でべたつきのない成型体となり、-25～0℃で1週間以上保管しても流動性、硬化性をほとんど低下させない。

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

[0121] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を添加してワニス状の組成物（以下、単にワニスという。）とすることもできる。本実施形態の硬化性樹脂組成物を必要に応じてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させてワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本実施形態の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本実施形態の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物

であれば、そのまま例えば、RTM方式でカーボン繊維を含有する硬化性樹脂硬化物を得ることもできる。

[0122] また、本実施形態の硬化性樹脂組成物をフィルム型組成物の改質剤としても使用できる。具体的にはBステージにおける柔軟性等を向上させる場合に用いることができる。このようなフィルム型の樹脂組成物は、本実施形態の硬化性樹脂組成物をワニスとして剥離フィルム上に塗布し、加熱下で溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことによりシート状の接着剤として得られる。このシート状接着剤は多層基板などにおける層間絶縁層として使用することができる。

[0123] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、加熱熔融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることもできる。その具体例としては、例えば、Eガラスクロス、Dガラスクロス、Sガラスクロス、Qガラスクロス、球状ガラスクロス、NEガラスクロス、及びTガラスクロス等のガラス繊維、更にガラス以外の無機物の繊維やポリパラフェニレンテレフトラミド（ケブラー（登録商標）、デュポン社製）、全芳香族ポリアミド、ポリエステル、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール、ポリイミド及び炭素繊維などの有機繊維が挙げられるが、これらに特に限定されない。基材の形状としては、特に限定されないが、例えば、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマットなどが挙げられる。また、織布の織り方としては、平織り、ななこ織り、綾織り等が知られており、これら公知のものから目的とする用途や性能により適宜選択して使用することができる。また、織布を開織処理したものやシランカップリング剤などで表面処理したガラス織布が好適に使用される。基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.01～0.4mm程度である。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

[0124] また、上記プリプレグを用いて積層板を製造することもできる。積層板はプリプレグを1枚以上備えるものであれば特に限定されず、他のいかなる層

を有していてもよい。積層板の製造方法としては、一般に公知の方法を適宜適用でき、特に限定されない。例えば、金属箔張積層板の成形時には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機などを用いることができ、上記プリプレグ同士を積層し、加熱加圧成形することで積層板を得ることができる。このとき、加熱する温度は、特に限定されないが、 $65\sim300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $120\sim270^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、加圧する圧力は、特に限定されないが、加圧が大きすぎると積層板の樹脂の固形分調整が難しく品質が安定せず、また、圧力が小さすぎると、気泡や積層間の密着性が悪くなってしまうため $2.0\sim5.0\text{MPa}$ が好ましく、 $2.5\sim4.0\text{MPa}$ がより好ましい。本実施形態の積層板は、金属箔からなる層を備えることにより、後述する金属箔張積層板として好適に用いることができる。

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

- [0125] 本実施形態の硬化性樹脂組成物は、樹脂シートにすることもできる。本実施形態の硬化性樹脂組成物から樹脂シートを得る方法としては、例えば、支持フィルム（支持体）上に硬化性樹脂組成物を塗布したのち、乾燥させて、支持フィルムの上に樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。本実施形態の硬化性樹脂組成物を樹脂シートに用いる場合、該フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（ $70^{\circ}\text{C}\sim140^{\circ}\text{C}$ ）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう前記各成分を配合することが好ましい。なお、得られる樹脂シートや回路基板（銅張積層板等）においては、相分離などに起因する、局所的に異なる特性値を示すといった現象を生じさせず、任意の部位において、一定の性能を発現させるため、外観均一性が要求される。

- [0126] ここで、回路基板のスルーホールの直径は0.1～0.5 mm、深さは0.1～1.2 mmであり、この範囲で樹脂充填を可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールの1/2程度充填されることが望ましい。
- [0127] 前記樹脂シートを製造する具体的な方法としては、有機溶剤を配合してワニス化した樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、前記ワニス化した樹脂組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥して、樹脂組成物層（X）を形成する方法が挙げられる。
- [0128] ここで用いる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましい。また、不揮発分が全体の30～60質量%となる割合で有機溶剤を使用することが好ましい。
- [0129] なお、形成される前記樹脂組成物層（X）の厚さは、樹脂組成物層（X）をラミネートする回路基板が有する導体層の厚さ以上とする必要がある。回路基板が有する導体層の厚さは5～70 μm の範囲であるので、前記樹脂組成物層（X）の厚さは10～100 μm の厚みを有するのが好ましい。なお、本実施形態における前記樹脂組成物層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層（X）の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。
- [0130] 前記支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理

の他、離型処理を施してあってもよい。支持フィルムの厚さは特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0131] 前記支持フィルム（Y）は、回路基板に前記樹脂組成物層（X）をラミネートした後に、あるいは、前記樹脂組成物層（X）を加熱硬化することにより、絶縁層を形成した後に、剥離される。樹脂シートを構成する樹脂組成物層（X）が加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。前記樹脂組成物層（X）が硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離する場合、支持フィルム（Y）には予め離型処理が施される。

[0132] なお、前記のようにして得られた樹脂シートから多層プリント回路基板を製造することができる。例えば、前記樹脂組成物層（X）が保護フィルムで保護されている場合は保護フィルムを前記樹脂組成物の層（X）から剥離した後、前記樹脂組成物層（X）を回路基板に直接接するように回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。また必要により、ラミネートを行う前に樹脂シート及び回路基板を必要により加熱（プレヒート）しておいてもよい。ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を $70 \sim 140^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、圧着圧力を $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) とすることが好ましく、空気圧を 20 mmHg (26.7 hPa) 以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0133] また、本実施形態の硬化性樹脂組成物を用いて半導体装置を製造することができる。半導体装置としては、例えばDIP（デュアルインラインパッケージ）、QFP（クワッドフラットパッケージ）、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、SOP（スモールアウトラインパッケージ）、TSOP（シンスモールアウトラインパッケージ）、TQFP（シンクウッドフラットパッケージ）等が挙げられる。

[0134] 本実施形態の硬化性樹脂組成物およびその硬化物は、広範な分野で用いることができる。具体的には、成型材料、接着剤、複合材料、塗料など各種用途に使用できる。本実施形態記載の硬化性樹脂組成物の硬化物は優れた耐熱性と誘電特性を示すため、半導体素子用封止材、液晶表示素子用封止材、有機EL素子用封止材、積層板（プリント配線板、BGA（ボールグリッドアレイ）用基板、ビルドアップ基板など）等の電気・電子部品や炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等の軽量高強度構造材用複合材料、3Dプリンティング等に好適に使用される。

実施例

[0135] 次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下、特に断わりのない限り、部は質量部である。尚、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0136] 以下に実施例で用いた各種分析方法について記載する。

<GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）分析>

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

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

流速：1.5 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：示差屈折検出器（RID-20A、株式会社島津製作所製）

<高速液体クロマトグラフィー（HPLC）>

HPLC：送液ユニット（LC-20AB）、オンラインデガッサ（DGU-20A3）、オートサンプラ（SIL-20A）、カラムオープン（CTO-20A）、システムコントローラ（CBM-20A）、吸光度検出器

(SPD-M20A) (いずれも島津製作所製)

カラム：ODS-2 (ジーエルサイエンス社製)

連結溶離液：テトラヒドロフラン：水＝3：1 (グラジエントなし)

流速：0.5 ml/min.

カラム温度：40℃

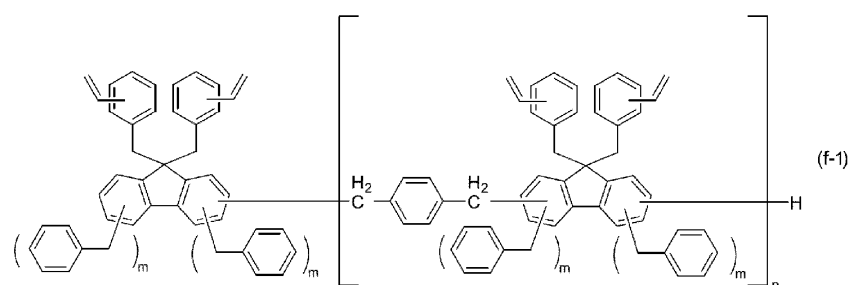
検出：PDA (フォトダイオードアレイ検出器)

[0137] [実施例1]

温度計、冷却管、攪拌機、ディーンスターク管を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、フルオレン16.6部、1,4-ベンゼンジメタノール3.5部、ベンジルアルコール21.6部、メタンスルホン酸2.1部を加え、130℃まで昇温し、生成水をディーンスターク管を用いて系外へ除きながら5時間反応させた。70℃まで冷却後、水酸化ナトリウム1.0部を加え5分攪拌した後、ジメチルスルホキシド100部、水酸化ナトリウム12部を添加し、60℃で30分攪拌した。その後、内温を65℃以下に保ったままCMS-14 (AGCセイミケミカル社製、4-クロロメチルスチレンおよび3-クロロメチルスチレンの混合物、4-クロロメチルスチレン：3-クロロメチルスチレン＝95：5 (mol比)、純度96.87重量%) 29.0部を2時間かけて滴下し、65℃で3時間反応させた。トルエン200部を加え、水100部で有機層を5回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、下記式(f-1)で表される化合物(F1)を42.6部得た。得られた化合物(F1)のHPLCチャートを図1に示し、GPCチャートを図2に示す。また、得られた化合物の¹H-NMRチャート(重クロロホルム)を図3に示す。GPC分析によるF1の数平均分子量(M_n)は806、重量平均分子量(M_w)は2276であった。¹H-NMRチャートの4.95-5.65 ppmにビニル基の末端水素(ビニル基1つに対し水素2つ分)由来のシグナルが観測され、3.05-3.45 ppmに1,4-ベンゼンジメタノールにより変性した構造に由来するシグナルが観測され、3.75-4.25 ppmにベンジルアルコールにより変性した構造に由来す

るシグナルが観測された。ビニル基の末端水素に由来するピークの積分値を 4.00とした場合、ベンジルアルコールにより変性したベンジル基のメチレン水素に由来するピークの積分値は 4.05であった。ここから計算される下記式 (f-1) 中の m の平均値 (m_{ave}) は 2.02であった。また、このときの 1,4-ベンゼンジメタノールにより変性した構造に由来するメチレン水素に由来するピークの積分値は 3.40であった。ここから算出される下記式 (f-1) 中の n の平均値 (n_{ave}) は 0.85であった。

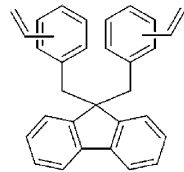
[0138] [化22]



[0139] [比較合成例 1]

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素パージを施しながら、メチルイソブチルケトン（以下、MIBKとも記載する。）133部、フルオレン33.3部、テトラブチルアンモニウムブロミド1.9部、ハイドロキノン0.49部、50wt%水酸化ナトリウム水溶液64部を加え、内温を60℃に昇温した。その後、CMS-P（AGCセイミケミカル社製、4-クロロメチルスチレンおよび3-クロロメチルスチレンの混合物、4-クロロメチルスチレン：3-クロロメチルスチレン=1：1（mol比）、純度95.59重量%）71.2部を1時間かけて滴下し、60℃で9時間反応させた。35wt%塩酸水溶液41.6部で中和し、水100部で有機層を3回洗浄した。トルエンおよびメタノールで再結晶し、下記式 (f-2) で表される化合物 (F2) を35.6部得た。得られた化合物 (F2) の HPLCチャートを図4に示し、¹H-NMRデータ（重クロロホルム）を図5に示す。

[0140] [化23]



(f-2)

[0141] [実施例 2、比較例 1、2]

実施例 1、比較合成例 1 で得られた各化合物（F 1、F 2）、および O P E - 2 S t（三菱瓦斯化学社製、ポリフェニレンエーテル化合物）を表 1 に示す量用いて、鏡面銅箔（T 4 X：福田金属銅箔社製）で挟み込みながら真空プレス成型し、220℃で2時間硬化させた。この際、スペーサとして厚さ250μmのクッション紙の中央を縦横150mmにくり抜いたものを用いた。評価にあたっては、必要に応じてレーザーカッターを用いて所望のサイズに試験片を切り出し、評価を実施した。

[0142] <誘電率試験・誘電正接試験>

（株）A E T 社製の 1 O G H z 空洞共振器を用いて、25℃において空洞共振器摂動法にてテストを行った。サンプルサイズは幅1.7mm×長さ100mmとし、厚さは0.1mmで試験を行った。評価結果は表 1 に示す。

[0143] [表1]

		実施例2	比較例1	比較例2
化合物	F1	100		
	F2		100	
	OPE-2St			100
評価結果				
誘電特性	誘電率	2.51	2.51	2.51
	誘電正接	0.00106	0.00410	0.00395

[0144] 表 1 の結果より、本発明の化合物は比較例 1 および 2 よりも誘電正接が小さく、低誘電特性に優れることが確認された。

産業上の利用可能性

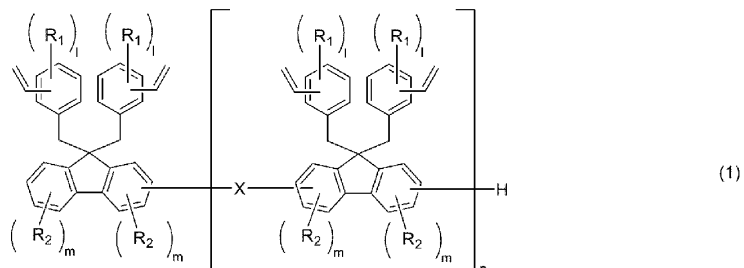
[0145] 本発明の化合物は、半導体封止材、プリント配線基板、ビルドアップ積層板などの電気・電子部品に好適に使用される。

本願は２０２３年９月２１日出願の日本国特願２０２３－１５６５３０に
基づく優先権を主張する。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記式（1）で表される化合物。

〔化1〕



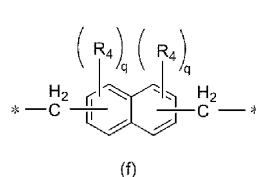
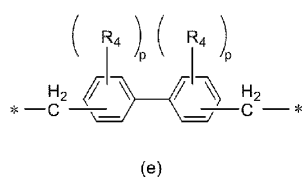
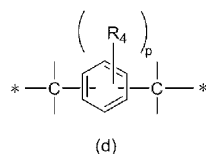
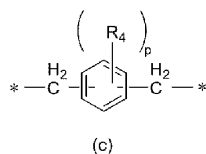
上記式（1）中、複数存在する R_1 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式（a）で表される炭化水素基を表す。X は下記式（c）～（f）で表される構造である。複数存在する l はそれぞれ独立して 1 ～ 4 の整数を表す。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ～ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。

〔化2〕



上記式（a）中、* は式（1）のフルオレン構造への結合位置を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。 k は 1 ～ 5 の整数を表す。

[化3]

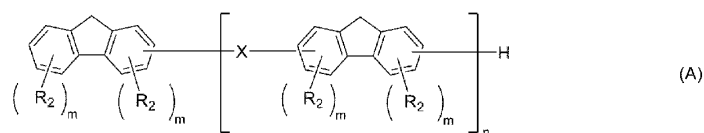


上記式 (c) ~ (f) 中、*は式 (1) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数を表す。

[請求項2]

下記式 (A) で表される化合物と下記式 (B) で表される化合物とを反応して得られる化合物。

[化4]



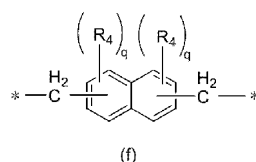
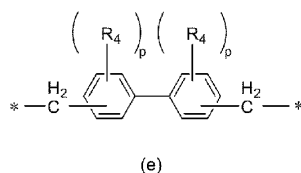
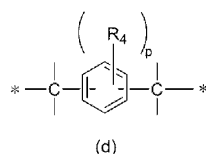
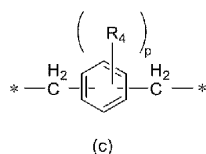
上記式 (A) 中、複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式 (a) で表される炭化水素基を表す。Xは下記式 (c) ~ (f) で表される構造である。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ である。 n は繰返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。

[化5]



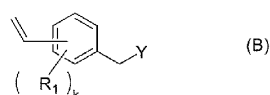
上記式（a）中、*は式（A）のフルオレン構造への結合位置を表す。R₃は水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を表す。kは1～5の整数を表す。

[化6]



上記式（c）～（f）中、*は式（A）のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在するR₄はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を表す。複数存在するpはそれぞれ独立して1～4の整数を表し、複数存在するqはそれぞれ独立して1～3の整数を表す。

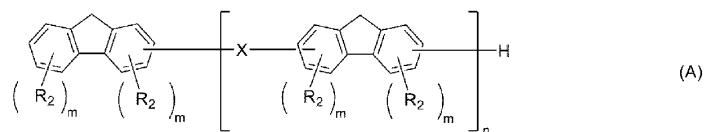
[化7]



上記式（B）中、R₁は水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基を表す。kは1～4の整数を表す。Yはハロゲン原子を表す。

- [請求項3] 請求項1又は2に記載の化合物を含有する硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の化合物を硬化して得られる硬化物。
- [請求項5] 請求項3に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。
- [請求項6] 下記式（A）で表される化合物と、下記式（B）で表される化合物とを塩基性触媒存在下、非プロトン性極性溶媒中で反応させて得られる化合物の製造方法。

[化8]



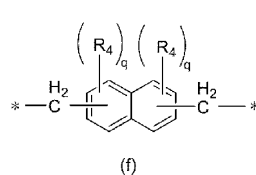
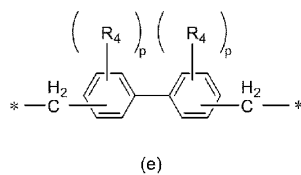
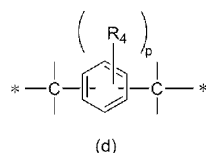
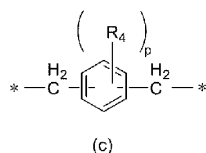
上記式 (A) 中、複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式 (a) で表される炭化水素基を表す。X は下記式 (c) ~ (f) で表される構造である。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ~ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ である。 n は繰り返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。

[化9]



上記式 (a) 中、* は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。 k は 1 ~ 5 の整数を表す。

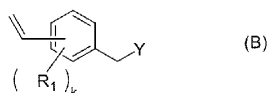
[化10]



上記式 (c) ~ (f) 中、* は式 (1) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整

数を表す。

[化11]

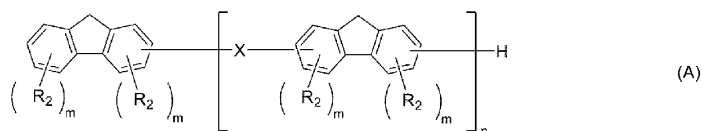


上記式 (B) 中、 R_1 は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。 k は 1 ～ 4 の整数を表す。 Y はハロゲン原子を表す。

[請求項7]

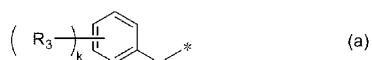
下記式 (A) で表される化合物。

[化12]



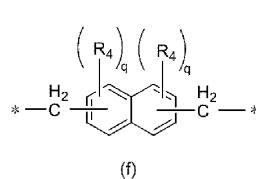
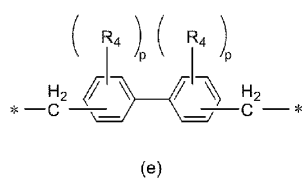
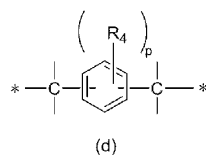
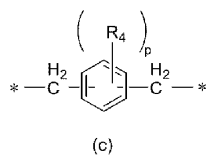
上記式 (A) 中、複数存在する R_2 はそれぞれ独立して、下記式 (a) で表される炭化水素基を表す。 X は下記式 (c) ～ (f) で表される構造である。複数存在する m はそれぞれ独立して 0 ～ 3 の整数を表し、 m の平均値 m_{ave} は $0 < m_{ave} \leq 3$ である。 n は繰返し数であり、 n の平均値 n_{ave} は $0.05 \leq n_{ave} \leq 20$ である。

[化13]



上記式 (a) 中、 $*$ は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。 R_3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基を表す。 k は 1 ～ 5 の整数を表す。

[化14]



上記式 (c) ~ (f) 中、*は式 (A) のフルオレン構造への結合位置を表す。複数存在する R_4 はそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。複数存在する p はそれぞれ独立して 1 ~ 4 の整数を表し、複数存在する q はそれぞれ独立して 1 ~ 3 の整数を表す。