

明 細 書

発明の名称：重合体、組成物、硬化物、積層体及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、重合体、組成物、硬化物、積層体又は電子部品に関する。

背景技術

[0002] 近年の情報通信分野では、高速・大容量伝送を目的として、情報通信機器の信号帯域の高周波化が進んでいる。この高周波化に対応するため、プリント配線板や半導体パッケージに用いる絶縁体にも低誘電・低誘電正接材料に対する要求が高まっている。

[0003] この高周波化に対応する材料として、ポリオレフィン樹脂、スチレン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ビニルベンジルエーテル樹脂、又は、ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた組成物などが提案されている（特許文献１～６）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献１：特開平７－１８８３６２号公報
特許文献２：特開２００４－８３６８０号公報
特許文献３：特許第３４１４５５６号公報
特許文献４：特開２００３－３０６５９１号公報
特許文献５：特許第５６４９７７３号公報
特許文献６：特開２０１７－２００９９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前記特許文献１～６に記載されている組成物等の従来の材料は、低誘電・低誘電正接にはある程度優れるものの、耐熱性、耐薬品性、接着性など電子材料に必要な特性について、必ずしもすべての要求を満たし

ているわけではなかった。

例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた組成物やフッ素樹脂は、低誘電・低誘電正接や耐熱性に優れるが、低粗化銅箔への接着性が十分ではなく、また、特許文献6に記載の組成物は、耐薬品性や低誘電特性の点で改良の余地があった。

[0006] 本発明の一実施形態は、低誘電率・低誘電正接である重合体を提供し、低誘電率・低誘電正接であり、且つ、硬化性、接着性及び耐熱性にバランスよく優れる組成物及び積層体を提供する。

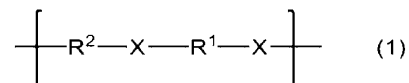
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成例によれば前記課題を解決できることを見出した。

本発明の構成例は以下の通りである。

[0008] [1] 下記式(1)で表される繰り返し構造単位を有し、
下記式(a)で表される基Yを末端に有する重合体。

[0009] [化1]



〔式(1)中、Xはそれぞれ独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}^3)-$ であり、 R^3 は、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、又は、これら炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基であり、 R^1 は、2価の有機基であり、 R^2 は、2価の非置換又は置換の含窒素複素芳香族環である。〕

[0010] [化2]

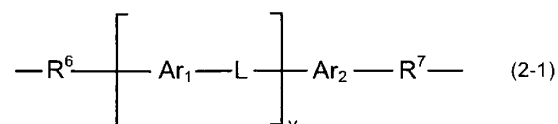


〔式(a)中、Yは、炭素数3～50のエチレン性不飽和二重結合を含有する基、炭素数6～50の非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基、炭素数6～50の非置換若しくは置換の脂肪族炭化水素基、又は、非置換含窒素複素

芳香族環であり、前記芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基はヒドロキシ基以外の基である。]

[0011] [2] 前記式(1)における R^1 で表される2価の有機基が、下記式(2-1)で表される基を含有する、[1]に記載の重合体。

[0012] [化3]



[式(2-1)中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立して、非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基であり、 L は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^8)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-P(O)-$ 又は2価の有機基であり、 R^8 は、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基であり、 y は、0～5の整数であり、 y が2以上の場合、複数の Ar_1 及び L は、それぞれ同一であっても異なってもよく、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、単結合、メチレン基又は炭素数2～4のアルキレン基である。]

[0013] [3] 前記式(2-1)における Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立して、アリル基を有する芳香族炭化水素基である、[2]に記載の重合体。

[0014] [4] ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～500,000である、[1]～[3]のいずれかに記載の重合体。

[0015] [5] [1]～[4]のいずれかに記載の重合体と、
該重合体以外の硬化性化合物(B)とを含有する組成物。

[0016] [6] 前記硬化性化合物(B)が、ビニル化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、アクリル化合物、メタクリル化合物、チオール化合物、オキサジン化合物、シアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、ベンゾシクロブテン化合物、プロパギル化合物及びシラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、[5]に記載の組成

物。

[0017] [7] 酸化防止剤を更に含有する、[5]又は[6]に記載の組成物。

[0018] [8] [5]～[7]のいずれかに記載の組成物の硬化体である硬化物。

[0019] [9] 基板と、

[5]～[7]のいずれかに記載の組成物を用いて形成された硬化物層とを有する積層体。

[0020] [10] [8]に記載の硬化物又は[9]に記載の積層体を有する電子部品。

発明の効果

[0021] 本発明の一実施形態によれば、低誘電率・低誘電正接である重合体を提供することができ、低誘電率・低誘電正接であり、且つ、硬化性、接着性及び耐熱性にバランスよく優れる組成物及び積層体を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。

[0023] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

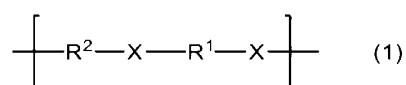
[0024] 以下、本発明の一実施形態に係る重合体、組成物、硬化物、積層体又は電子部品を詳細に説明する。

[0025] 《重合体》

本発明の一実施形態に係る重合体（以下「重合体（A）」ともいう。）は、下記式（1）で表される繰り返し構造単位を有し、下記式（a）で表される基Y（末端基Y）を末端に有する。

[0026]

[化4]



〔式（１）中、

Xはそれぞれ独立して、 ---O--- 、 ---S--- 又は $\text{---N(R}^3\text{)---}$ である。R³は、水素原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基、炭素数１～２０の１価のハロゲン化炭化水素基、又は、これら炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも１つで置換された基である。

R¹は、２価の有機基である。

R²は、２価の非置換又は置換の含窒素複素芳香族環である。〕

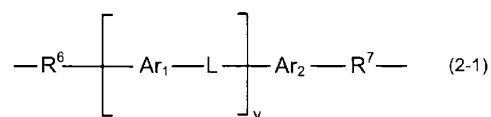
[0027] [化5]



〔式（a）中、Yは、炭素数３～５０のエチレン性不飽和二重結合を含有する基、炭素数６～５０の非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基、炭素数６～５０の非置換若しくは置換の脂肪族炭化水素基、又は、非置換含窒素複素芳香族環であり、前記芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基はヒドロキシ基以外の基である。〕

[0028] 前記R¹で表される２価の有機基としては、下記式（２－１）で表される基を含有することが好ましい。

[0029] [化6]



〔式（２－１）中、

Ar₁及びAr₂はそれぞれ独立して、非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基である。

Lは、単結合、 ---O--- 、 ---S--- 、 $\text{---N(R}^8\text{)---}$ 、 ---C(O)--- 、 ---C(O

) -O-, -C(O)-NH-, -S(O)-, -S(O)₂-, -P(O)-, 又は、2価の有機基である[R⁸は、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、又は、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基である。]。

yは、0～5の整数である。yが2以上の場合、複数のA_{r1}及びLは、それぞれ同一であっても異なってもよい。

R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、単結合、メチレン基又は炭素数2～4のアルキレン基である。]

[0030] A_{r1}及びA_{r2}で表される芳香族炭化水素基としては、それぞれ独立して、炭素数6～30の芳香族炭化水素基が好ましく、フェニル基、ナフチル基又はアントリル基であることがより好ましく、フェニル基又はナフチル基であることが特に好ましい。

[0031] A_{r1}及びA_{r2}で表される芳香族炭化水素基は、各々1～8個の置換基を有していてもよい。A_{r1}及びA_{r2}で表される芳香族炭化水素基が有する置換基数は、重合反応性よく重合体(A)を合成することができる等の点から、それぞれ、好ましくは0～8個、より好ましくは0～4個、更に好ましくは0～2個である。

[0032] 前記A_{r1}及びA_{r2}における置換基としては特に制限されないが、例えば、アリル基、ハロゲン原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、ヒドロキシ基、1～3級アミノ基、カルボキシ基の塩、スルホン酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、ヒドロキシ基の塩、又は1～3級アミノ基の塩が挙げられる。これらの中でもアリル基が好ましい。

[0033] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、酸素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0034] 前記炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、1価の鎖状炭

化水素基、1価の脂環式炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

- [0035] 前記鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基が挙げられる。
- [0036] 前記1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環のシクロアルケニル基が挙げられる。
- [0037] 前記1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基が挙げられる。
- [0038] 前記炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1～20の1価の炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子で置換した基が挙げられる。
- [0039] 炭素数1～20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基が挙げられる。
- [0040] 炭素数1～20のアルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基が挙げられる。
- [0041] 2級アミノ基（ $-NHR$ ）及び3級アミノ基（ $-NR_2$ ）における置換基（

R) は特に限定されないが、例えば、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基が挙げられる。具体例としては、下記含窒素複素芳香族環における置換基として例示する基が挙げられる。

[0042] カルボキシ基の塩、スルホン酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、及び、ヒドロキシ基の塩におけるカチオン部位を構成するカチオンは特に限定されず、 Na^+ 等の公知のカチオンが挙げられる。

アミノ基の塩におけるアニオン部位を構成するアニオンは特に限定されず、 Cl^- 等の公知のアニオンが挙げられる。

[0043] 架橋密度の高い硬化物を容易に得ることができる等の点から、前記 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立して、アリル基を有する芳香族炭化水素基であってもよい。

[0044] L における 2 価の有機基としては、炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基が好ましく、例えば、メチレン基、炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数 2 ～ 20 のハロゲン化アルキレン基、2 価のカルド構造、又は、下記式 (L1) で表される基が挙げられる。

[0045] [化7]



[式 (L1) 中、 R^c は、非置換若しくは置換の環員数 5 ～ 30 の 2 価の脂環式炭化水素基である。]

[0046] L における炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、*sec*-ブチレン基、ネオペンチレン基、4-メチルペンタン-2, 2-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 1-ジイル基が挙げられる。

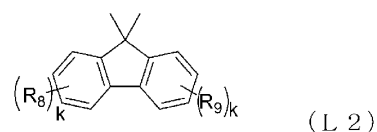
[0047] L におけるハロゲン化メチレン基としては、例えば、メチレン基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子で置換した基が挙げられる。

[0048] L における炭素数 2 ～ 20 のハロゲン化アルキレン基としては、例えば、

前記炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子で置換した基が挙げられる。

[0049] L における 2 価のカルド構造としては、例えば、下記式 (L 2) で表されるフルオレンに由来する 2 価の基 (即ち、フルオレン骨格を有する化合物における 2 つの水素原子を除いた基) が挙げられる。

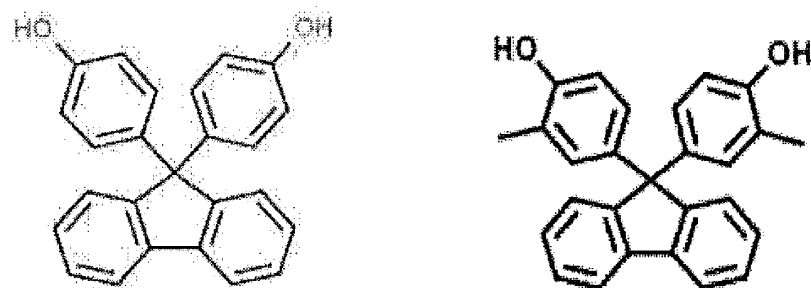
[0050] [化8]



[式 (L 2) 中、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の鎖状炭化水素基であり、 k は独立して、0 ～ 4 の整数である。]

[0051] 前記 2 価のカルド構造としては、例えば、下記式で表される化合物に由来する構造が挙げられる。

[0052] [化9]



[0053] R° で表される非置換若しくは置換の環員数 5 ～ 30 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、非置換若しくは置換の環員数 5 ～ 15 の単環の脂環式炭化水素基、非置換若しくは置換の環員数 5 ～ 15 の単環のフッ素化脂環式炭化水素基、非置換若しくは置換の環員数 7 ～ 30 の多環の脂環式炭化水素基、非置換若しくは置換の環員数 7 ～ 30 の多環のフッ素化脂環式炭化水素基が挙げられる。

- [0054] 前記非置換若しくは置換の環員数5～15の単環の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンタン-1, 1-ジイル基、シクロヘキサン-1, 1-ジイル基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 1-ジイル基、シクロペンテン-3, 3-ジイル基、シクロヘキセン-3, 3-ジイル基、シクロオクタン-1, 1-ジイル基、シクロデカン-1, 1-ジイル基、シクロドデカン-1, 1-ジイル基、これらの基の水素原子の一部又は全部が炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基で置換された基が挙げられる。
- [0055] 前記非置換若しくは置換の環員数5～15の単環のフッ素化脂環式炭化水素基としては、例えば、前記環員数5～15の単環の脂環式炭化水素基として例示した基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。
- [0056] 前記非置換若しくは置換の環員数7～30の多環の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]ヘプタン、ピナン、カンファン、デカリン、ノルトリシクリン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアズレン、シクロペンタノヒドロフェナントレン、ビスシクロ[2. 2. 2]-2-オクテン等の多環の脂環式炭化水素の1つの炭素原子に結合している2つの水素原子を除いた基、これらの基の水素原子の一部又は全部が炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基で置換された基が挙げられる。
- [0057] 前記非置換若しくは置換の環員数7～30の多環のフッ素化脂環式炭化水素基としては、例えば、前記環員数7～30の多環の脂環式炭化水素基として例示した基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基が挙げられる。
- [0058] -N(R⁸)-におけるR⁸は、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、又は、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基であり、該炭素数1～20の1価の炭化水素基及び炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基としてはそれぞれ、例えば、前記A_{r1}で例示した炭素数1～20の1価の炭化水素基及び炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基が挙げられ

る。

[0059] Lとしては、重合体(A)の構造安定性の観点から、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-C(O)-O-$ 、メチレン基、炭素数2~5のアルキレン基、ハロゲン化メチレン基、炭素数2~10のハロゲン化アルキレン基、又は2価のカルド構造が好ましい。

同様の観点から、yは、0~4が好ましく、0~3がより好ましい。

[0060] R^6 及び R^7 における炭素数2~4のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、sec-ブチレン基が挙げられる。 R^6 及び R^7 としてはそれぞれ独立して、重合反応性よく重合体(A)を合成することができる観点から、単結合、メチレン基、又はエチレン基が好ましい。

[0061] 前記 R^1 を含む部分の原料となる単量体としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、フェニルヒドロキノン等のジヒドロキシフェニル化合物；9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、4,4'-(1,3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ノナン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-3

、3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,4-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4,4'-シクロドデシリデンビスフェノール、4,4'-デシリデンビスフェノール等のビスフェノール化合物；プリプラスト1901、1838、3186、3192、3197、3199（クローダジャパン（株）製）等のジオール化合物が挙げられる。なお、これらの単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。

[0062] R^2 は、2価の非置換若しくは置換の含窒素複素芳香族環を示す。

含窒素複素芳香族環の具体例としては、ピロール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナジン環が挙げられる。

[0063] 含窒素複素芳香族環としては、重合反応性よく重合体（A）を合成することができ、各種有機溶媒への溶解性に優れる重合体（A）を容易に得ることができる等の観点から、ピリミジン環が好ましい。

[0064] 含窒素複素芳香族環に結合する2つの結合手（Xに結合する結合手）の位置は特に限定されないが、重合反応性よく重合体（A）を合成することができる観点からはメタ位が好ましい。

[0065] 含窒素複素芳香族環における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、これら炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミノ基の塩が挙げられる。

[0066] 前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0067] 前記炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、1価の鎖状炭化水素基、1価の脂環式炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

。

- [0068] 前記鎖状炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等のアルキル基；エチニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基が挙げられる。
- [0069] 前記1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環のシクロアルケニル基が挙げられる。
- [0070] 前記1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基が挙げられる。
- [0071] 前記炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1～20の1価の炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子で置換した基が挙げられる。
- [0072] 前記炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基としては、具体的には、該炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基の一部が-O-、-S-、エステル基やスルホニル基で置換された基が挙げられる。
- [0073] 前記アミノ基としては特に制限されず、1級アミノ基(-NH₂)でもよく、2級アミノ基(-NHR)でもよく、3級アミノ基(-NR₂)でもよい。
該2級アミノ基及び3級アミノ基における置換基(R)は特に限定されな

いが、例えば、前記炭素数1～20の1価の炭化水素基が挙げられる。

前記アミノ基の塩におけるアニオン部位を構成するアニオンは特に限定されず、 Cl^- 等の公知のアニオンが挙げられる。

[0074] 前記含窒素複素芳香族環における置換基としては、重合反応性よく重合体(A)を合成することができ、重合体(A)の原料となる単量体の溶解性を向上させる観点から、ハロゲン原子、炭素数1～6の1価の炭化水素基、炭素数1～6の1価のハロゲン化炭化水素基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、又はアミノ基の塩が好ましく、フッ素原子、塩素原子、メチル基、ニトロ基、シアノ基、tert-ブチル基、フェニル基、1級アミノ基がより好ましい。

[0075] 前記 R^2 を含む部分の原料となる単量体としては、例えば、4,6-ジクロロピリミジン、4,6-ジブロモピリミジン、2,4-ジクロロピリミジン、2,5-ジクロロピリミジン、2,5-ジブロモピリミジン、5-ブロモ-2-クロロピリミジン、5-ブロモ-2-フルオロピリミジン、5-ブロモ-2-ヨードピリミジン、2-クロロ-5-フルオロピリミジン、2-クロロ-5-ヨードピリミジン、2-フェニル-4,6-ジクロロピリミジン、2-メチルチオ-4,6-ジクロロピリミジン、2-メチルスルホニル-4,6-ジクロロピリミジン、5-メチル-4,6-ジクロロピリミジン、2-アミノ-4,6-ジクロロピリミジン、5-アミノ-4,6-ジクロロピリミジン、2,5-ジアミノ-4,6-ジクロロピリミジン、4-アミノ-2,6-ジクロロピリミジン、5-メトキシ-4,6-ジクロロピリミジン、5-メトキシ-2,4-ジクロロピリミジン、2-メチル-4,6-ジクロロピリミジン、6-メチル-2,4-ジクロロピリミジン、5-メチル-2,4-ジクロロピリミジン、5-ニトロ-2,4-ジクロロピリミジン、4-アミノ-2-クロロ-5-フルオロピリミジン、2-メチル-5-アミノ-4,6-ジクロロピリミジン、5-ブロモ-4-クロロ-2-メチルチオピリミジン等のピリミジン化合物；3,6-ジクロロピリダジン、3,5-ジクロロピリダジン、4-メチル-3,6-ジクロロピリダジン等のピ

リダジン化合物；2，3-ジクロロピラジン、2，6-ジクロロピラジン、2，5-ジブromoピラジン、2，6-ジブromoピラジン、2-アミノ-3，5-ジブromoピラジン、5，6-ジシアノ-2，3-ジクロロピラジン等のピラジン化合物が挙げられる。なお、これらの単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。

[0076] 前記式(1)中のXはそれぞれ独立して、-O-、-S-又は-N(R³)-である。Xが-O-である場合、柔軟性や溶解性、耐熱性の点で好ましい。Xが-N(R³)-である場合、密着性等の点で好ましい。

[0077] R³は、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基、又は、これら炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基である。

R³における炭素数1～20の1価の炭化水素基及び炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基としてはそれぞれ、例えば、前記A_{r1}で例示した炭素数1～20の1価の炭化水素基及び炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、R³における、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1つで置換された基としては、具体的には、該炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基の一部又は全部がエステル基やスルホニル基で置換された基が挙げられる。

[0078] R³としては、重合反応性よく重合体(A)を合成することができる観点から、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基が好ましい。

なお、式(1)において、R¹の両側のXが共に、-N(R³)-である場合、2つのR³は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0079] 重合体(A)は、通常、前記式(1)で表される繰り返し単位以外に、必要に応じてその他の構造単位を有していてもよい。従って、前記式(1)で表される繰り返し単位は、該繰り返し単位同士が結合するか、前記その他の構造単位や、式(a)で表される末端基Yと結合する。

重合体（A）が、複数の式（1）で表される繰り返し単位を有する場合、複数の R^1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。このことは、 R^2 や他の繰り返し単位でも同様である。

[0080] 前記他の構造単位を誘導する単量体としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジフェニルチオカーボネート、ジフェニルセレノカーボネート、ホスゲン、チオホスゲン、セレノホスゲン等のカーボネート結合、チオカーボネート結合又はセレノカーボネート結合を含む構造単位を誘導する化合物；ベンゼンジメタノール、シクロヘキサンジメタノール等のジヒドロキシ化合物；ビス（フルオロフェニル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（フルオロフェニル）ナフチルホスフィンオキシド、ビス（フルオロフェニル）アントリルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド化合物；フタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、テレフタル酸ジクロリド等のジカルボン酸のジハロゲン化物が挙げられる。なお、これらの単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。

[0081] 重合体（A）の末端基Y（末端構造）は、下記式（a）で表される。

[0082] [化10]

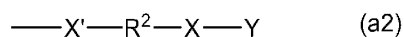
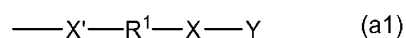


〔式（a）中、Yは、炭素数3～50のエチレン性不飽和二重結合を含有する基、炭素数6～50の非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基、炭素数6～50の非置換若しくは置換の脂肪族炭化水素基、又は、非置換含窒素複素芳香族環であり、前記芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基はヒドロキシ基以外の基である。〕

[0083] なお、末端基Yは、重合体（A）の主鎖末端に結合し、具体的には、下記式（a1）又は（a2）で表される重合体（A）の末端部分を形成する。つまり、末端基Yは、 R^1 、 R^2 及びXにおける端部（例： A_{r_1} 、 A_{r_2} 及び R^2 における置換基、Xの $-N(R^3)-$ における R^3 ）を構成する基とは異なる基である。

[0084]

[化11]



〔式（a1）及び式（a2）中、

Yは、前記式（a）中のYと同義である。

X、R¹及びR²は、前記式（1）中のX、R¹及びR²と同義である。

X'は、単結合、-O-、-S-又は-N（R³）-である。R³は前記式（1）中のR³と同義である。〕

[0085] 末端基Yは、誘電特性を改善させるために、分極の小さい芳香族または脂肪族炭化水素基や含窒素複素芳香族環が好ましく、更にエチレン性不飽和二重結合を含む場合には、架橋密度を向上できることから、耐熱性や硬化性が期待できる。

[0086] 前記炭素数3～50のエチレン性不飽和二重結合を含有する基としては、例えば、3-イソプロペニルフェニル基、4-イソプロペニルフェニル基、2-アリルフェニル基、2-メトキシ-4-アリルフェニル基、4-（1-プロペニル）-2-メトキシフェニル基、4-ビニルベンジル基、3-ビニルベンジル基、2-ビニルベンジル基等の芳香環含有基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、メタリル基が挙げられる。

[0087] 炭素数6～50の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基が挙げられる。

[0088] 前記炭素数6～50の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基等の多環

のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0089] 前記非置換含窒素複素芳香族環としては、前記 R^2 で例示した環と同様の環が挙げられる。

[0090] 前記炭素数 6 ～ 50 の非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ～ 50 の非置換若しくは置換の脂肪族炭化水素基、及び、非置換含窒素複素芳香族環における置換基としては、ヒドロキシ基以外の基であり、具体例としては、前記 A_{r1} における置換基として例示した基と同様の基が挙げられる。

該置換基としては特に制限されないが、例えば、アリル基、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、1 ～ 3 級アミノ基、カルボキシ基の塩、スルホン酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、1 ～ 3 級アミノ基の塩が挙げられる。これらの中でもアリル基が好ましい。

[0091] 前記式 (1) における R^1 や R^2 を与える単量体に加え、1 価フェノール、1 価アミン、1 価チオール、1 価芳香族、1 価脂肪族ハロゲン化物、1 価酸ハロゲン化物、及び、1 価酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の末端基 Y 形成用の単量体を原料に用いて反応させることで、末端基 Y で末端を封止した重合体 (A) を得ることができる。

末端基 Y が二重結合を含む重合体 (A) を合成する場合には、例えば、 R^1 を含む部分の原料となる単量体と R^2 を含む部分の原料となる単量体との重合時に、末端基 Y 形成用の単量体における二重結合同士が反応し、ゲル化することを避けるため、 R^1 を含む部分の原料となる単量体と R^2 を含む部分の原料となる単量体との重合後に、末端基 Y 形成用の単量体を添加し反応させてもよい。

[0092] 前記末端基 Y 形成用の単量体としては、例えば、t-ブチルフェノール、ノニルフェノール、4-イソプロペニルフェノール、4-ビニルフェノール

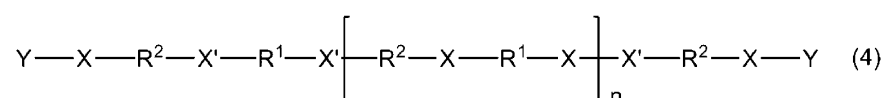
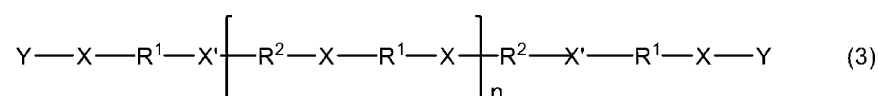
、2-アリルフェノール、イソオイゲノール、トコトリエノール、 α -トコフェノール、4-ヒドロキシフェニルマレイミド、2-フェニルフェノール等の1価フェノール化合物；4-ヘキシルアニリン、ジアリルアミン等の1価アミン化合物；1-オクタンチオール等の1価チオール化合物；アリルクロリド、4-(クロロメチル)スチレン、3-(クロロメチル)スチレン等の1価脂肪族ハロゲン化物、アクリルクロリド、メタクリルクロリド、クロトノイルクロリド、シンナモイルクロリド等の1価酸ハロゲン化物、アクリル酸無水物、クロトン酸無水物、メタクリル酸無水物などの1価酸無水物が挙げられる。なお、これらの単量体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。

[0093] 重合体(A)中の前記式(1)で表される繰返し単位の含有割合は、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは60モル%以上であり、好ましくは99.5モル%以下、より好ましくは98モル%以下、更に好ましくは95モル%以下である。

[0094] <各繰返し単位の配列>

前記式(1)で表される繰返し単位と、前記式(a)で表される末端基Yとを有する重合体(A)の例としては、これらの繰返し単位の組み合わせ等を主鎖中に有する重合体が挙げられ、具体例としては、以下の式(3)又は(4)で表される重合体が挙げられる。ここで、「主鎖」とは、重合体中で相対的に最も長い結合鎖をいう。

[0095] [化12]



[0096] 前記式において、 R^1 、 R^2 、X、Y及びX'は、前記式(1)、(a)、(a1)及び(a2)中の R^1 、 R^2 、X、Y及びX'と同義である。nは0~1

00の整数であり、より好ましくは2～30である。

前記式において、複数の R^1 、 R^2 、 X 、 Y 及び X' は、同一でも、異なってもよい。

[0097] <重合体(A)の合成方法>

重合体(A)の合成方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、前記 R^1 を含む部分の原料となる単量体と、前記 R^2 を含む部分の原料となる単量体と、前記末端基 Y 形成用の単量体と、必要に応じて、前記他の構造単位を誘導する単量体とを、有機溶媒中、アルカリ金属やアルカリ金属化合物等と共に加熱することで合成することができる。前記他の構造単位を誘導する単量体や前記末端基 Y 形成用の単量体は、前記 R^1 を含む部分の原料となる単量体と、前記 R^2 を含む部分の原料となる単量体とを重合した後、加熱混合し反応させてもよい。

[0098] ・アルカリ金属及びアルカリ金属化合物

前記アルカリ金属及びアルカリ金属化合物は、重合体(A)の合成の過程で、原料として、フェノール化合物等のヒドロキシ基を有する化合物を用いる場合、該ヒドロキシ基を有する化合物と反応してアルカリ金属塩を形成する。

このようなアルカリ金属及びアルカリ金属化合物としては、例えば、

リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；

水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属；

水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属；

炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；

炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩が挙げられる。

これらの中では、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、炭酸カリウムがより好ましい。

[0099] 重合体（A）の合成に際し、ヒドロキシ基を有する化合物を用いる場合、アルカリ金属及びアルカリ金属化合物の使用量としては、重合体（A）の合成に用いる全化合物中のヒドロキシ基のモル数に対するアルカリ金属原子のモル数の比の下限が、好ましくは1、より好ましくは1.1、更に好ましくは1.2となる量であり、前記比の上限が、好ましくは3、より好ましくは2、更に好ましくは1.8となる量である。

[0100] ・有機溶媒

前記有機溶媒としては、例えば、

テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、ジアルコキシベンゼン、トリアルコキシベンゼン等のエーテル系溶媒；

N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン等の含窒素系溶媒；

γ-ブチロラクトンなどのエステル系溶媒；

スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジフェニルスルホン等の含硫黄系溶媒；

ベンゾフェノン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；

塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。

これらの有機溶媒の中では、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、キシレンが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンがより好ましい。

[0101] 前記合成の際における反応温度の下限としては、好ましくは50℃、より好ましくは80℃であり、上限としては、好ましくは300℃、より好ましくは200℃である。

前記合成の際における反応時間の下限としては、好ましくは1時間、より好ましくは2時間、更に好ましくは3時間であり、上限としては、好ましくは100時間、より好ましくは50時間、更に好ましくは24時間である。

[0102] 重合液のゲル化抑制を目的に、末端基Y形成用の単量体を重合後に添加する際の反応温度の下限としては、好ましくは0℃、より好ましくは10℃であり、上限としては、好ましくは130℃、より好ましくは110℃である。

前記末端基Y形成用の単量体を重合後に添加して反応させる際の反応時間の下限としては、好ましくは1時間、より好ましくは2時間、更に好ましくは3時間であり、上限としては、好ましくは48時間、より好ましくは24時間、更に好ましくは10時間である。

[0103] [重合体(A)の物性]

重合体(A)のポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)の下限は、好ましくは1,000、より好ましくは2,000、更に好ましくは3,000、特に好ましくは5,000であり、上限は、好ましくは500,000、より好ましくは100,000、更に好ましくは50,000、より好ましくは30,000、特に好ましくは15,000である。

Mwが前記範囲にある重合体(A)は、密着性、耐熱性、ガラスクロスへの含浸性、樹脂フローなどの成形性等にバランスよく優れるため好ましい。

本発明におけるMwは、下記実施例に記載の条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される値である。

[0104] 重合体(A)の誘電正接($\tan \delta$)は、重合体(A)を含む組成物とした時の伝送損失を低減できる等の点から、好ましくは0.0030未満、より好ましくは0.0020以下、さらに好ましくは0.0012以下であり、その下限は特に制限されないが、好ましくは0.0005以上である。

該誘電正接は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0105] <<組成物>>

本発明の一実施形態に係る組成物（以下「本組成物」ともいう。）は、前記重合体（A）を含有すれば特に制限されないが、重合体（A）以外の硬化性化合物（B）を含むことが好ましい。本組成物は、さらに硬化助剤等のその他の成分を含有していてもよい。

[0106] ＜重合体（A）＞

本組成物に用いる重合体（A）は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、本組成物は、2種以上の重合体（A）の混合物であってもよい。

2種以上の重合体（A）を用いる場合は、求める物性等に応じて、例えば、前記重合体（A）の分子量の範囲で異なる分子量を有する重合体（A）を混合することができる。

[0107] 本組成物における重合体（A）の含有割合は、例えば、本組成物中の固形分全体を100質量%とした場合に、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、好ましくは99.95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

重合体（A）の含有割合が前記範囲にあると、本組成物から得られる硬化物の接着性、耐熱性、硬化性、電気特性をより向上させることができる等の点から好ましい。

[0108] ＜硬化性化合物（B）＞

硬化性化合物（B）（以下「化合物（B）」ともいう。）は、重合体（A）以外の化合物であり、熱や光（例：可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線）の照射により硬化する化合物であり、後述する硬化助剤を必要とするものであってもよい。このような化合物（B）としては、例えば、ビニル化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、アクリル化合物、メタクリル化合物、チオール化合物、オキサジン化合物、シアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、ベンゾシクロブテン化合物、プロパギル化合物、シラン化合物が挙げられる。これらの中でも、重合体（A）との相容性、反応性等の点から、特にビニル化合物、マレイミド化合物、アリ

ル化合物のうちの少なくとも１種であることが好ましい。

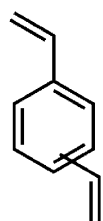
化合物（Ｂ）は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0109] 前記ビニル化合物としては、例えば、下記式（b-1-1）～（b-1-5）で表される化合物が挙げられる。

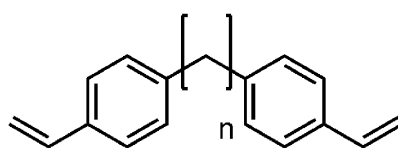
前記ビニル化合物としては更に、スチレン系熱可塑性エラストマーとして、スチレンブタジエンスチレン共重合体（SBS）、水添スチレンブタジエンスチレン共重合体（SEBS）、スチレンイソプレンスチレン共重合体（SIS）、水添スチレンイソプレンスチレン共重合体、スチレンブタジエンエラストマー（SBR）、*tert*-ブチルスチレン、２-ビニル-４，６-ジアミノ-１，３，５-トリアジンなどのビニル基を含有する化合物も挙げられる。

前記ビニル化合物としては更に、TA100（三菱ガス化学（株）製）、ULL-950S（LONZA社製）が挙げられる。

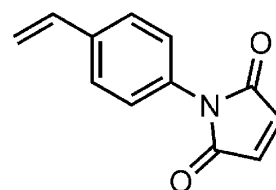
[0110] [化13]



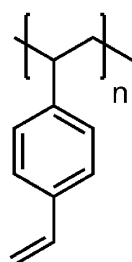
b-1-1



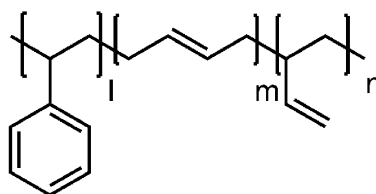
b-1-2



b-1-3



b-1-4



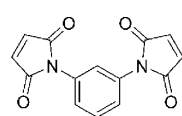
b-1-5

〔式（b-1-2）及び（b-1-4）中、nは独立して、１～５０００で

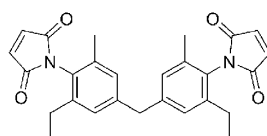
ある。式 (b-1-5) 中、 l 、 m 及び n はそれぞれ独立して、 $1 \sim 500$ である。]

[0111] 前記マレイミド化合物としては、例えば、下記式 (b-2-1) ~ (b-2-8) で表される化合物が挙げられる。

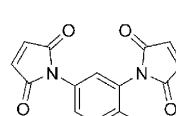
[0112] [化14]



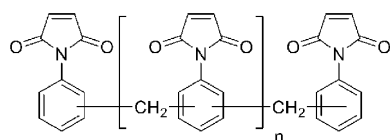
b-2-1



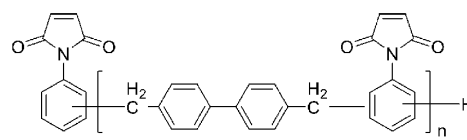
b-2-2



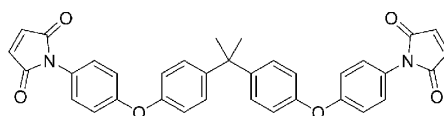
b-2-3



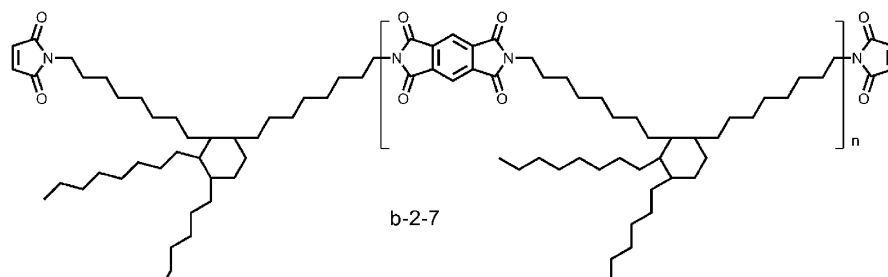
b-2-4



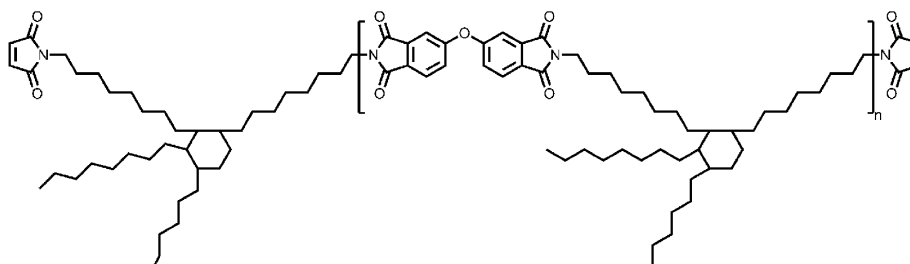
b-2-5



b-2-6



b-2-7



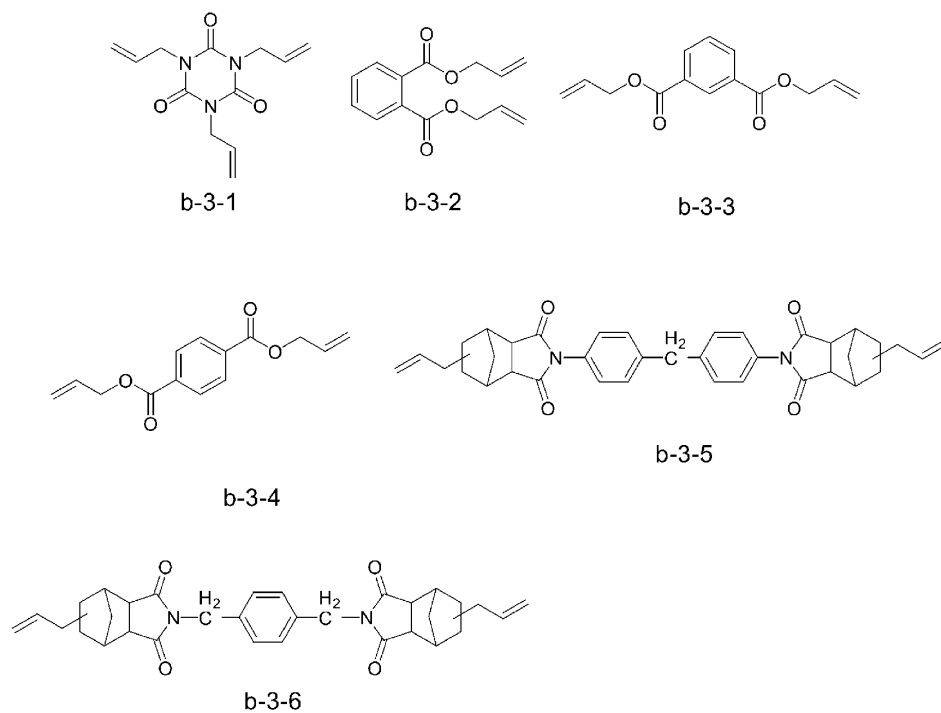
b-2-8

[式 (b-2-4)、(b-2-5)、(b-2-7) 及び (b-2-8)]

中、nは独立して、1～50である。]

[0113] 前記アリル化合物としては、例えば、下記式（b-3-1）～（b-3-6）で表される化合物が挙げられる。

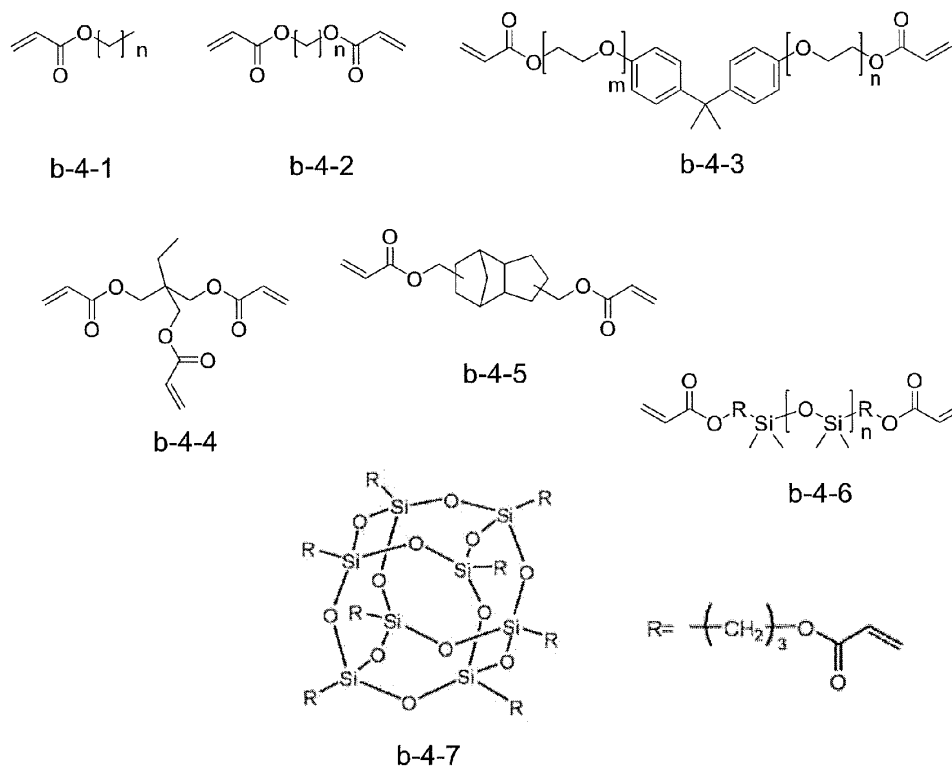
[0114] [化15]



[0115] 前記アクリル化合物としては、例えば、下記式（b-4-1）～（b-4-7）で表される化合物が挙げられる。

[0116]

[化16]



〔式 (b-4-1)、(b-4-2)、(b-4-3) 及び式 (b-4-6) 中、n は独立して、1～50 である。式 (b-4-3) 中、m は 1～50 である。式 (b-4-6) 中、R は炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基である。〕

[0117] 前記メタクリル化合物としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシメタクリレート、フェノールノボラック型エポキシメタクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、SA-9000 (Sab ic 社製) が挙げられる。

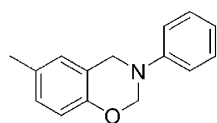
[0118] 前記チオール化合物としては、例えば、1, 4-ビス (3-メルカプトブチリルオキシ) ブタン、1, 3, 5-トリス (2- (3-スルファニルブタノイルオキシ) エチル) -1, 3, 5-トリアジナン-2, 4, 6-トリオン、2- (ジブチルアミノ) -1, 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオール、6-ジアリルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールが

挙げられる。

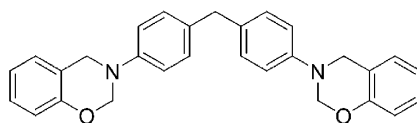
[0119] 前記シラン化合物としては、例えば、KF-99（信越化学工業（株）製）、KF-9901（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

[0120] 前記オキサジン化合物としては、例えば、下記式（b-5-1）～（b-5-5）で表される化合物が挙げられる。

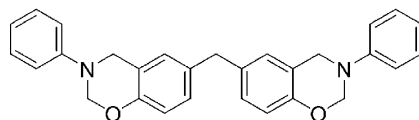
[0121] [化17]



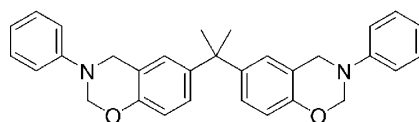
b-5-1



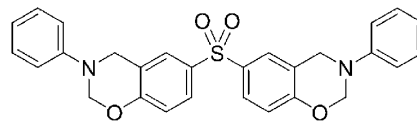
b-5-2



b-5-3



b-5-4

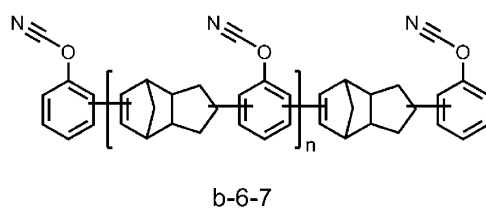
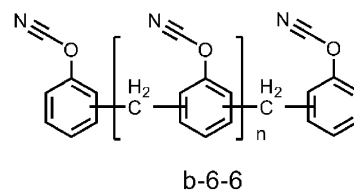
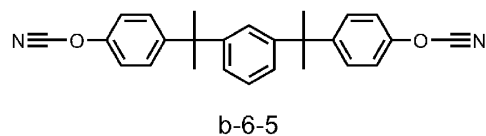
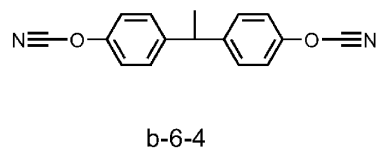
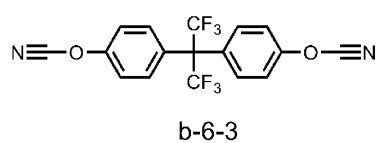
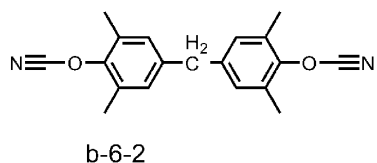
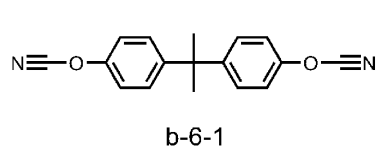


b-5-5

[0122] 前記シアネート化合物としては、例えば、下記式（b-6-1）～（b-6-7）で表される化合物が挙げられる。

[0123]

[化18]

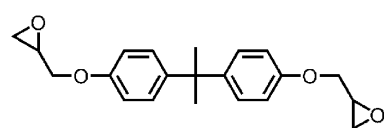


〔式（b-6-6）及び（b-6-7）中、nは独立して、0～30である。〕

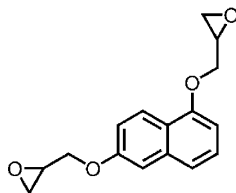
[0124] 前記エポキシ化合物としては、例えば、下記式（b-7-1）～（b-7-5）で表される化合物が挙げられる。

前記エポキシ化合物としては更に、ジシクロペンタジエン・フェノール重合体のポリグリシルエーテル、フェノールノボラック型液状エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、スチレンーブタジエンブロック共重合体のエポキシ化物、3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、XER-81（JSR（株）製、エポキシ基含有NBR粒子）、JP-100（日本曹達（株）製）等も挙げられる。

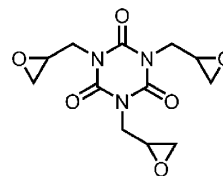
[0125] [化19]



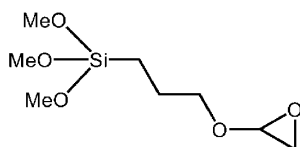
b-7-1



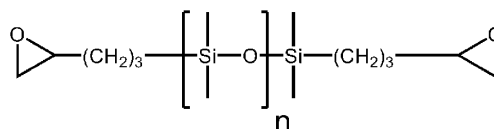
b-7-2



b-7-3



b-7-4

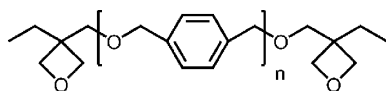


b-7-5

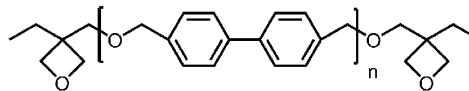
〔式（b-7-5）中、nは0～5000である。〕

[0126] 前記オキセタン化合物としては、例えば、下記式（b-8-1）～（b-8-3）で表される化合物が挙げられる。

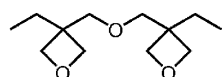
[0127] [化20]



b-8-1



b-8-2



b-8-3

〔式（b-8-1）及び（b-8-2）中、nはそれぞれ独立に、0～30である。〕

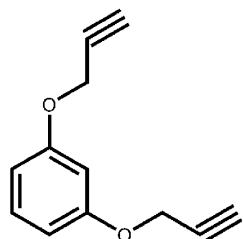
[0128] 前記メチロール化合物としては、例えば、特開2006-178059号公報及び特開2012-226297号公報に記載のメチロール化合物が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメチロール化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチル

ルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のメラミン系メチロール化合物；ポリメチロール化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等のグリコールウリル系メチロール化合物；3，9－ビス〔2－（3，5－ジアミノ－2，4，6－トリアザフェニル）エチル〕－2，4，8，10－テトラオキソスピロ〔5．5〕ウンデカン、3，9－ビス〔2－（3，5－ジアミノ－2，4，6－トリアザフェニル）プロピル〕－2，4，8，10－テトラオキソスピロ〔5．5〕ウンデカン等のグアナミンをメチロール化した化合物、及び当該化合物中の活性メチロール基の全部又は一部をアルキルエーテル化した化合物等のグアナミン系メチロール化合物が挙げられる。

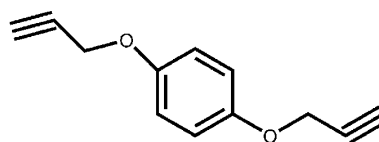
[0129] 前記ベンゾシクロブテン化合物としては、例えば、特開2005-60507号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0130] 前記プロパギル化合物としては、例えば、下記式（b-9-1）～（b-9-2）で表される化合物が挙げられる。

[0131] [化21]



b-9-1



b-9-2

[0132] [化合物（B）の含有割合]

本組成物における化合物（B）の含有割合は、例えば、本組成物中の固形分全体を100質量%とした場合に、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、好ましくは99.95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

化合物（Ｂ）の含有割合が前記範囲にあると、本組成物から得られる硬化物の強度、耐熱性、耐薬品性をより向上させることができる等の点から好ましい。

- [0133] また、本組成物中の重合体（Ａ）及び化合物（Ｂ）の固形分の合計を１００質量％とした場合に、化合物（Ｂ）の含有割合は、好ましくは１質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは１０質量％以上であり、好ましくは９９質量％以下、より好ましくは９５質量％以下、更に好ましくは９０質量％以下である。

化合物（Ｂ）の含有割合が前記範囲にあると、本組成物から得られる硬化物の靱性、耐熱性、耐薬品性をより向上させることができる等の点から好ましい。

- [0134] ＜その他の成分＞

本組成物は、重合体（Ａ）及び化合物（Ｂ）の他に、更に、本発明の効果を損なわない範囲でその他の成分を含有していてもよい。

該その他の成分としては、例えば、硬化助剤、溶剤、安定性を増すための重合禁止剤、酸化防止剤、無機充填剤、有機充填剤、密着助剤、滑剤、難燃剤、抗菌剤、着色剤、離型剤、発泡剤、重合体（Ａ）以外の他の重合体が挙げられる。

これらのその他の成分はそれぞれ、１種単独で使用してもよいし、２種以上を使用してもよい。

- [0135] [硬化助剤]

本組成物は、必要に応じて硬化助剤を含有していてもよい。

該硬化助剤としては、例えば、熱又は光ラジカル開始剤、カチオン硬化剤、アニオン硬化剤等の重合開始剤が挙げられる。

- [0136] 熱ラジカル開始剤としては、ジクミルパーオキサイド、１，１－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ジ（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物；アゾビスブチロニトリル

、 1, 1'-アゾビス (1-アセトキシ-1-フェニルエタン)]、 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、 1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、 ジメチル-2, 2'-アゾビス (イソブチレート)、 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 等のアゾ化合物が挙げられる。

[0137] カチオン硬化剤としては、例えば、(株) ADEKA製のSP70、SP172、CP66、日本曹達(株)製のCI2855、CI2823、三新化学工業(株)製のSI100、SI150等の、 BF_4 、 PF_6 、 SbF_6 を対アニオンとするジアルキルヨードニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネートなどのホスホニウム塩、三フッ化ホウ素が挙げられる。

[0138] アニオン硬化剤としては、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-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリン-(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリン-(1)]-エチル-S-トリアジン等のイミダゾール化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物；4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のアミン化合物が挙げられる。

[0139] また、化合物(B)としてシラン化合物を用いる場合における硬化助剤としては、例えば、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒；パラジウム系触媒；ロジウム系触媒；等の白金族金属触媒、安息香酸亜鉛、オクチル酸亜鉛が挙げられる。

[0140] 化合物(B)としてオキサジン化合物を用いる場合における硬化助剤としては、例えば、フェノール及びその誘導体、シアン酸エステル、p-トルエ

ンスルホン酸等のブレンステッド酸、アジピン酸、p-トルエンスルホン酸エステル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メラミン等の芳香族アミン化合物、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の塩基、三フッ化ホウ素、ルイス酸等の硬化剤が挙げられる。

[0141] 本組成物が硬化助剤を含有する場合、該硬化助剤の含有割合は、本組成物が良好に硬化して、硬化物が得られる範囲であることが好ましい。具体的には、重合体（A）及び化合物（B）の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0.000001質量部以上、より好ましくは0.001質量部以上であり、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。

[0142] [溶剤]

本組成物は、必要に応じて溶剤を含有していてもよい。

該溶剤としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、γ-ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン系溶剤、1, 2-メトキシエタン、アニソール、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の多官能性溶剤、ジメチルスルホキシド等のスルホン系溶剤、塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリアルコキシベンゼン（アルコキシ基の炭素数；1～4）が挙げられる。

[0143] 本組成物が溶剤を含有する場合、本組成物中の該溶剤の含有割合は特に限定されないが、例えば、重合体（A）及び化合物（B）の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0質量部以上2000質量部以下、より好ましくは0質量部以上1000質量部以下である。

また、溶剤に対し、重合体（A）や化合物（B）の溶解性が高い場合には、本組成物中の前記溶剤の含有割合は、50質量部以上200質量部以下としてもよい。

[0144] [重合禁止剤]

前記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、クロラニル、トリメチルキノン等のキノン類、芳香族ジオール類が挙げられる。

[0145] 本組成物が重合禁止剤を含有する場合、該重合禁止剤の含有割合は、例えば、重合体（A）及び化合物（B）の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0.000001質量部以上10質量部以下である。

[0146] [酸化防止剤]

前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、硫黄系化合物、金属系化合物、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。これらの中でも、ヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

[0147] ヒンダードフェノール系化合物としては、分子量500以上の化合物が好ましい。分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、トリエチレングリコールービス[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-ヘキサンジオールービス[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]、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)-3,5-トリアジン、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-t-ブチルフェニル]ブタン、2,2-チオージエチレンビス[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]、オクタデシル-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、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、3,9-ビス[2-[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5

ーメチルフェニル) プロピオニルオキシ]ー1, 1ージメチルエチル]ー2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、2, 6ーdi-tert-butyl-p-cresol (BHT)、1, 3, 5ーtris (3, 5ーdi-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)ー1, 3, 5ーtriazine-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)ーtrione [(株) ADEKA製、AO-020]、4, 4', 4''ー(1-methylpropanyl-3-ylidene) tris (6-tert-butyl-m-cresol) [(株) ADEKA製、AO-030]、6, 6'ーdi-tert-butyl-4, 4'ーbutylidenedi-m-cresol [(株) ADEKA製、AO-040]、1, 3, 5ーtris (3, 5ーdi-tert-butyl-4-hydroxyphenylmethyl)ー2, 4, 6ーtrimethylbenzene [(株) ADEKA製、AO-330] が挙げられる。

[0148] ヒンダードアミン系化合物としては、2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーヒドロキシピペリジンー1ーオキシル [(株) ADEKA製、アデカスタブ LA-7RD]、IRGASTAB UV 10 (4, 4'ー[1, 10ージオキソー1, 10ーデカンジイル) ビス (オキシ)] ビス [2, 2, 6, 6ーテトラメチル]ー1ーピペリジニルオキシ) (CAS. 2516-92-9)、TINUVIN 123 (4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6, ーテトラメチルピペリジンーNーオキシル) (以上、BASF社製)、FA-711HM、FA-712HM (2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジニルメタクリレート、昭和電工マテリアルズ (株) 製)、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 765、TINUVIN 770DF、TINUVIN 5100、SANOL LS-2626、CHIMASSORB 119FL、CHIMASSORB 2020FDL、CHIMASSORB 944FDL、TINUVIN 622LD (以上、BASF社製)、LA-52、LA-57、LA-62、LA-63P、LA-68LD、LA-77Y

、LA-77G、LA-81、LA-82（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート）、LA-87（以上、（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0149] 本組成物が酸化防止剤を含有する場合、該酸化防止剤の含有割合は、例えば、重合体（A）及び化合物（B）の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上10質量部以下である。

[0150] [無機充填剤]

前記無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、クレイ、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、S-ガラス、M-ガラスG20が挙げられる。

[0151] 本組成物が無機充填剤を含有する場合、該無機充填剤の含有割合は、例えば、重合体（A）及び化合物（B）の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上300質量部以下である。また、無機充填剤は、重合体（A）によって溶媒中に分散した状態であってもよい。

[0152] [有機充填剤]

前記有機充填剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリパーフルオロアルコキシ樹脂、ポリフッ化エチレンプロピレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン-ポリエチレン共重合体等のフッ素系樹脂又はフッ素系粒子、ポリスチレン樹脂又は粒子、ポリブタジエン、スチレンブタジエン樹脂等のゴム状樹脂又は粒子、ジビニルベンゼンやジビニルビフェニルをシェルとする中空状粒子が挙げられる。

[0153] 本組成物が有機充填剤を含有する場合、該有機充填剤の含有割合は、例えば、重合体（A）及び化合物（B）の固形分の合計100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上300質量部以下である。有機充填剤は、重合体（A）によって溶媒中に分散した状態であってもよい。

[0154] [本組成物の物性]

本組成物の樹脂フロー量は、好ましくは0%以上、より好ましくは10%以上であり、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下である。

樹脂フロー量が前記範囲にあると、本組成物を用いて得られるプリプレグや銅張積層板等の膜厚均一性が良好となる。

該樹脂フロー量は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定される。

[0155] [本組成物の調製方法]

本組成物は、例えば、重合体(A)、化合物(B)、及び、前記その他の成分を均一に混合することで調製することができる。

この場合の混合の順番、混合条件等は特に制限されず、また、混合に際し、従来公知の混合機を使用してもよい。

[0156] 《硬化物》

本発明の一実施形態に係る硬化物（以下「本硬化物」ともいう。）は、前述の本組成物の硬化体であり、前述の本組成物を硬化させて得られる。

本硬化物は、例えば、本組成物から溶剤を乾燥させて得られる本組成物の部分硬化物であってもよい。

[0157] 本組成物の硬化方法は特に限定されないが、通常、加熱により熱硬化させる方法や、光の照射により光硬化させる方法が用いられる。なお、これらの方法は併用することもできる。

熱硬化させる場合、加熱温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは120℃以上であり、好ましくは250℃以下、より好ましくは220℃以下である。加熱時間は、好ましくは0.1時間以上、より好ましくは0.5時間以上であり、好ましくは36時間以下、より好ましくは5時間以下である。

光硬化させる場合、照射する光としては、例えば、可視光、紫外線、近赤外線、遠赤外線が挙げられる。

[0158] ・ガラス転移温度(T_g)

本硬化物のT_gの下限は、好ましくは100℃、より好ましくは110℃であり、上限は、例えば300℃である。

T_gが前記範囲にあることで、溶融成形をより容易に行うことができ、また、耐熱性に優れる硬化物を容易に得ることができる。

T_gは、試験片（幅：3 mm×長さ：1 cm）を作製し、動的粘弾性測定装置（セイコーインスツル（株）製、型番「EXSTAR4000」）を用いて、窒素下で50℃から300℃まで昇温速度10℃/分、1 Hzで測定し、300℃まで昇温速度10℃/分、1 Hzで測定し、この際のtan δをガラス転移温度（T_g）とした。なおtan δが2つ以上存在する時には、最も低い値をT_gとした。

- [0159] 本硬化物の誘電正接（tan δ）は、伝送損失を低減できる等の点から、好ましくは0.0025以下、より好ましくは0.0018以下、さらに好ましくは0.0015以下であり、その下限は特に制限されないが、好ましくは0.0005以上である。

該誘電正接は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

- [0160] 本硬化物の形状は特に限定されず、用途や目的等に応じて適した形状とすればよいが、例えば、フィルムが挙げられる。

例えば、本組成物を溶融成形又はキャスト成形することによって、フィルム状の硬化物として得ることができる。

前記フィルムの厚みは特に制限されず、所望の用途に応じて適宜選択すればよいが、例えば10 μm以上、好ましくは30 μm以上であり、例えば2 mm以下、好ましくは1 mm以下である。

- [0161] 《積層体》

本発明の一実施形態に係る積層体（以下「本積層体」ともいう。）は、例えば、基板と、前記本組成物を用いて形成された硬化物層とを有する。

本積層体は、2層以上の基板を有していてもよく、2層以上の硬化物層を有していてもよく、基板と硬化物層以外の従来公知の他の層等を有していてもよい。本積層体が、2層以上の基板や硬化物層、他の層を有する場合、これらはそれぞれ同一の層（板）であってもよく、異なる層（板）であっても

よい。

[0162] 本積層体は、本組成物を、ガラスクロス、アラミド不織布、ポリエステル不織布等の基板に含浸させ、硬化させたプリプレグであってもよい。

[0163] 前記基板としては、接着性や実用上の観点から、無機基板、金属基板、樹脂基板等が挙げられる。また、前記基板としては、プリプレグであってもよい。

前記無機基板としては、例えば、シリコン、シリコンカーバイド、窒化シリコン、アルミナ、ガラス、窒化ガリウム等を成分として有する無機基板が挙げられる。

前記金属基板としては、例えば、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム等を成分とする金属基板が挙げられる。

前記樹脂基板としては、例えば、液晶ポリマー、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド（ナイロン）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シクロオレフィンポリマー、ポリオレフィン等を成分とする樹脂基板が挙げられる。

[0164] 前記硬化物層は、例えば、前記硬化物の欄に記載の方法で硬化することで形成することができる。

前記硬化物層の厚みは特に限定されないが、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \text{mm}$ である。

[0165] 《用途》

重合体（A）、本組成物、本硬化物及び本積層体は、航空機産業や自動車産業等の輸送機産業で用いられる構造用材料、電気電子産業で用いられる電気電子材料等に好適に用いることができる。具体的には、例えば、電気電子部品の封止材、層間絶縁膜、応力緩和用プライマー；積層板用途（例：プリプレグ、銅張り積層板、（多層）プリント配線基板、層間接着剤、ソルダレジスト、ソルダペースト）；接着剤用途（例：絶縁層形成用接着シート、熱伝導性接着剤、接着シート）；各種構造材料に用いる構造接着剤・プリプレグ；各種コーティング、光学部品用途（例：波長板、位相差板等の光学フィ

ルム、円錐レンズ、球面レンズ、円筒レンズ等の各種特殊レンズ、レンズアレイ）、プリント配線板用絶縁性フィルムに好適に利用することができる。

[0166] 《電子部品》

本発明の一実施形態に係る電子部品は、前記本硬化物又は本積層体を有する。該電子部品は、2つ以上の本硬化物や、2つ以上の本積層体を有していてもよく、1つ以上の本硬化物及び1つ以上の本積層体を有していてもよい。2つ以上の本硬化物や本積層体を有する場合、これらはそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0167] 前記電子部品としては、回路基板、半導体パッケージ又は表示基板等が挙げられる。前記本硬化物（硬化膜）は、これら電子部品の、プリプレグ、銅張積層板、プリント配線板、絶縁層形成用接着シート、表面保護膜、再配線層又は平坦化膜として用いることができる。前記本硬化物は、高温高湿下であっても絶縁性を維持できることから、前記電子部品は、埃、熱、湿気などの外部環境から回路パターンを保護できるとともに、回路パターン間の絶縁信頼性に優れ、長年にわたって安定して作動することが可能となる。

[0168] 例えば、前記本硬化物（硬化膜）のパターン間に、メッキ等により金属を充填し、必要に応じて、さらに本硬化物（硬化膜）を積層し、金属を充填することを繰り返して再配線層を形成することができ、これにより、基板と、金属配線及び絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品を製造することができる。

実施例

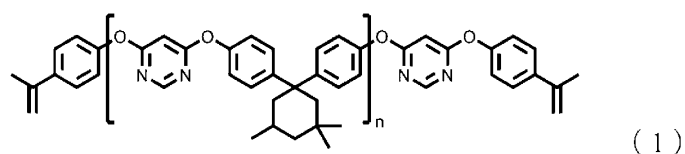
[0169] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0170] [合成例1]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（86.92 g）、4, 6-ジクロロピリミジン（47.58 g）、イソプロペニルフェノール（10.67 g）、及び、炭酸カリウム（50.66 g）を量り入れ、

N-メチル-2-ピロリドン（64.00g）を加え、窒素雰囲気下、130℃で6時間反応させた。反応終了後、N-メチル-2-ピロリドン（368.0g）を加えて希釈し、濾過により塩を除去した後の溶液をメタノール（19.4kg）に投入した。析出した固体を濾別し、該固体を少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、真空乾燥機を用いて減圧下120℃で12時間乾燥し、下記式（1）で表される重合体を得た（収量122.0g、収率90%）。

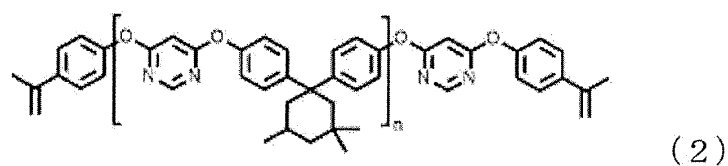
[0171] [化22]



[0172] [合成例2]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（62.08g）、イソプロペニルフェノール（2.170g）、4,6-ジクロロピリミジン（30.99g）、炭酸カリウム（38.83g）に変更した以外は合成例1と同様の手順で合成し、下記式（2）で表される重合体を得た（収量80.08g、収率90%）。

[0173] [化23]

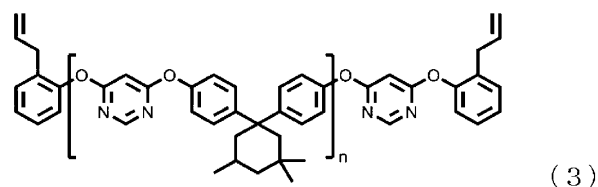


[0174] [合成例3]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（86.92g）、4,6-ジクロロピリミジン（47.58g）、2-アリルフェノール（10.67g）、炭酸カリウム（59.66g）に変更した以外は、合成例1と同

様の手順で合成し、下記式（３）に示す重合体を得た（収量１２１．９ｇ、収率９０％）。

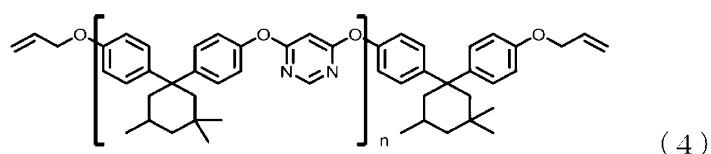
[0175] [化24]



[0176] [合成例４]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（８６．９２ｇ）、４，６－ジクロロピリミジン（４７．５８ｇ）、及び、炭酸カリウム（５９．６６ｇ）を量り入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（６４．００ｇ）を加え、窒素雰囲気下、１３０℃で６時間反応させた。反応後、容器を１０℃に冷却した状態で、アリルブロマイド（１０．６７ｇ）を滴下した後、７０℃で６時間反応させた。得られた反応液に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（３６８．０ｇ）を加えて希釈した液から、濾過により塩を除去した後、得られた溶液をメタノール（１９．４０ｋｇ）に投入した。析出した固体を濾別し、該固体を少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、真空乾燥機を用いて減圧下１２０℃で１２時間乾燥し、下記式（４）で表される重合体を得た（収量１２１．９ｇ、収率９０％）。

[0177] [化25]

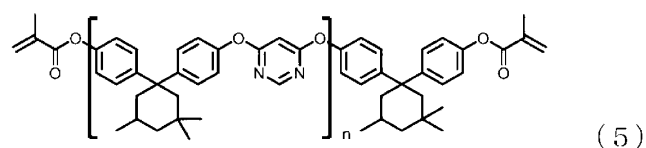


[0178] [合成例５]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（７１．１３ｇ）、４，６－ジクロロピリミジン（２９．７９ｇ）、及び、炭酸カリウム（

39.27 g) を量り入れ、N-メチル-2-ピロリドン (64.00 g) を加え、窒素雰囲気下、130℃で6時間反応させた。反応後、容器を10℃に冷却した状態で、メタクリロイルクロリド (6.094 g) を滴下した後、50℃で6時間反応させた。得られた反応液に、N-メチル-2-ピロリドン (368.0 g) を加えて希釈した液から、濾過により塩を除去した後、得られた溶液をメタノール (19.40 kg) に投入した。析出した固体を濾別し、該固体を少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、真空乾燥機を用いて減圧下120℃で12時間乾燥し、下記式 (5) で表される重合体を得た (収量92.30 g、収率90%)。

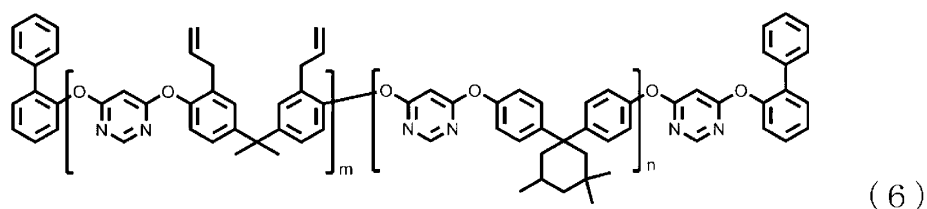
[0179] [化26]



[0180] [合成例6]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン (58.98 g)、2,2'-ジアリルビスフェノールA (3.084 g)、2-フェニルフェノール (2.764 g)、4,6-ジクロロピリミジン (30.99 g)、炭酸カリウム (37.317 g) に変更した以外は、合成例1と同様の手順で合成し、下記式 (6) で表される重合体を得た (収量77.04 g、収率90%)。

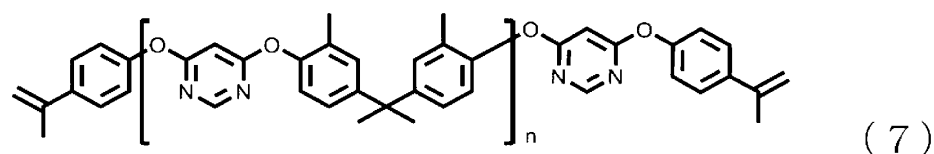
[0181] [化27]



[0182] [合成例7]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(51.26 g)、イソプロペニルフェノール(7.834 g)、4, 6-ジクロロピリミジン(34.10 g)、炭酸カリウム(35.93 g)に変更した以外は合成例1と同様の手順で合成し、下記式(7)で表される重合体を得た(収量68.70 g、収率90%)。

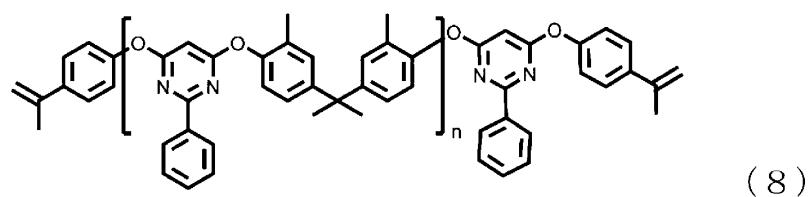
[0183] [化28]



[0184] [合成例8]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(51.27 g)、イソプロペニルフェノール(7.83 g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン(51.51 g)、炭酸カリウム(35.93 g)に変更した以外は合成例1と同様の手順で合成し、下記式(8)で表される重合体を得た(収量86.10 g、収率90%)。

[0185] [化29]

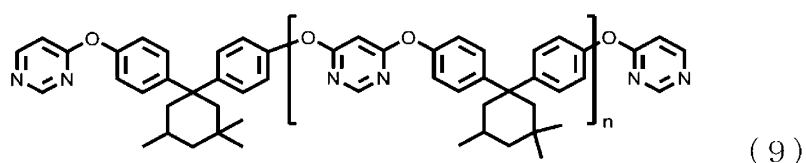


[0186] [合成例9]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(58.98 g)、4-クロロピリミジン(1.145 g)、4, 6-ジクロロピリミジン(29.34 g)、炭酸カリウム(37.31 g)に変更した以外は、合成例1と同様の手順で合成し、下記式(9)で表される重合体を得た(収量77.00 g、収率90%)。

g、収率90%)。

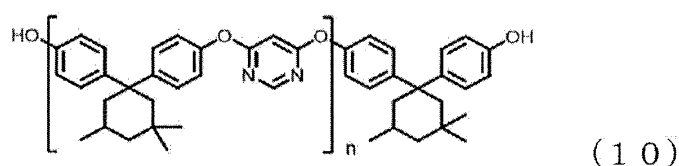
[0187] [化30]



[0188] [合成例10]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(46.56g)、4,6-ジクロロピリミジン(21.45g)、炭酸カリウム(22.80g)に変更した以外は合成例1と同様の手順で合成し、下記式(10)で表される重合体を得た(収量70.00g、収率90%)。

[0189] [化31]



[0190] [合成例11]

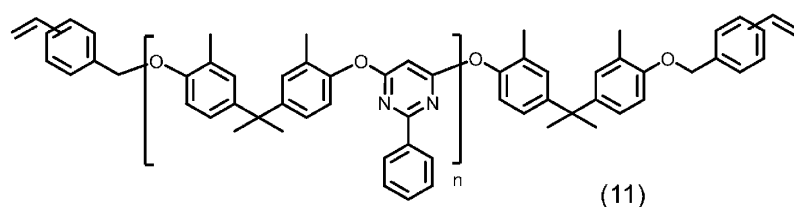
用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(56.237g、181.15mmol)、4,6-ジクロロピリミジン(26.959g、180.97mmol)、炭酸カリウム(33.800g、244.56mmol)に変更した以外は合成例1と同様の手順で合成し、前記式(10)で表され、重量平均分子量Mwが50,000の誘電正接評価用の重合体を得た(収量70g、収率90%)。

[0191] [合成例12]

攪拌装置を備えた四つ口セパラブルフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(26.43g)、4,6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン(17.08g)、及び、炭酸カリウム(19

． 23 g) を量り入れ、N-メチル-2-ピロリドン (42.50 g) を加え、窒素雰囲気下、100℃で6時間反応させた。反応後、容器を10℃に冷却した状態で、m, p-(クロロメチル) スチレン (11.53 g) を滴下した後、100℃で4時間反応させた。得られた反応液に、N-メチル-2-ピロリドン (55.0 g) を加えて希釈した液から、濾過により塩を除去した後、得られた溶液をメタノール (6900 g) に投入した。析出した固体を濾別し、該固体を少量のメタノールで洗浄し、再度濾別して回収した後、真空乾燥機を用いて減圧下60℃で12時間乾燥し、下記式 (11) で表される重合体を得た (収量44.10 g、収率90%)。

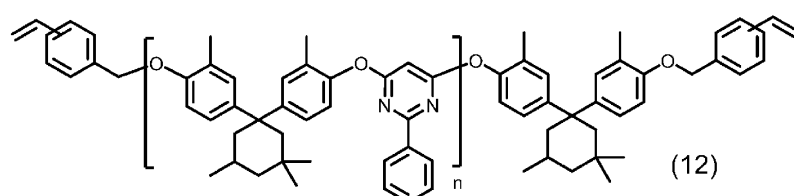
[0192] [化32]



[0193] [合成例 13]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン (33.85 g)、4,6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン (16.66 g)、m, p-クロロメチルスチレン (8.680 g)、炭酸カリウム (18.66 g)、N-メチル-2-ピロリドン (42.50 g) に変更した以外は、合成例 12 と同様の手順で合成し、下記式 (12) で表される重合体を得た (収量46.55 g、収率90%)。

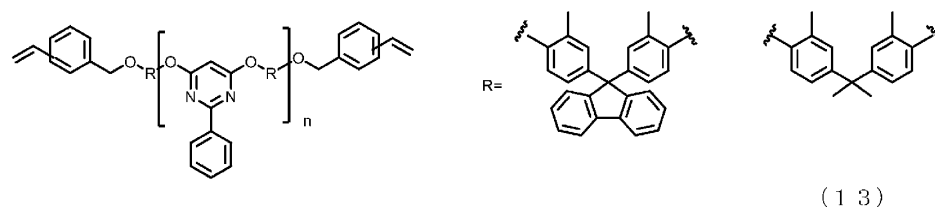
[0194] [化33]



[0195] [合成例 14]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(25.63g)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(37.84g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン(33.31g)、m, p-クロロメチルスチレン(17.36g)、炭酸カリウム(37.31g)、N-メチル-2-ピロリドン(181.4g)に変更した以外は、合成例12と同様の手順で合成し、下記式(13)で表される重合体を得た(収量89.30g、収率90%)。

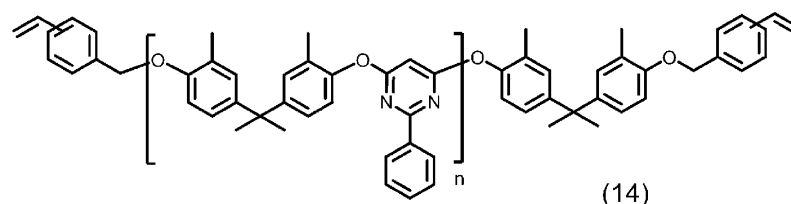
[0196] [化34]



[0197] [合成例 15]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(25.63g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン(13.50g)、m, p-(クロロメチル)スチレン(16.96g)、炭酸カリウム(18.66g)、N-メチル-2-ピロリドン(78.28g)に変更した以外は、合成例12と同様の手順で合成し、下記式(14)で表される重合体を得た(収量39.69g、収率88%)。

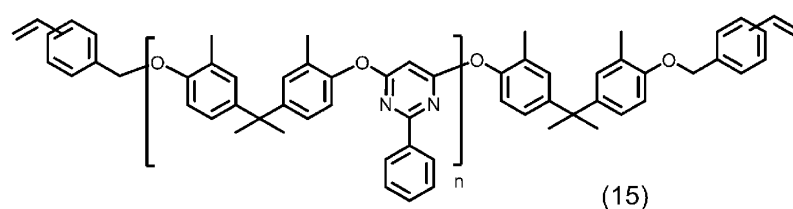
[0198] [化35]



[0199] [合成例 16]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(25.63g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン(19.81g)、m, p-(クロロメチル)スチレン(5.087g)、炭酸カリウム18.66g)、N-メチル-2-ピロリドン(78.28g)に変更した以外は、合成例12と同様の手順で合成し、下記式(15)で表される重合体を得た(収量37.91g、収率90%)。

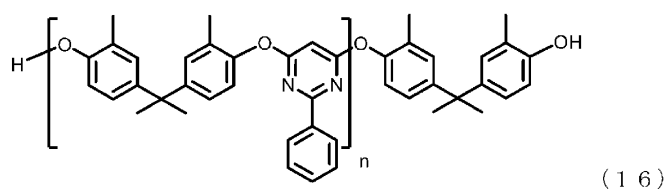
[0200] [化36]



[0201] [合成例17]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(26.43g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン(17.08g)、炭酸カリウム(19.23g)、N-メチル-2-ピロリドン(42.50g)に変更した以外は、合成例12と同様の手順で合成し、下記式(16)で表される重合体を得た(収量40.55g、収率90%)。

[0202] [化37]

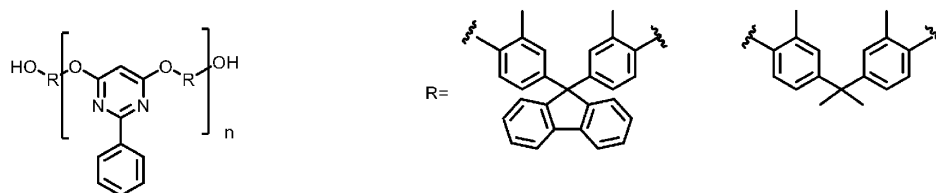


[0203] [合成例18]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(25.63g)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(37.84g)、4, 6-ジク

クロロ-2-フェニルピリミジン (33.31 g)、炭酸カリウム (37.31 g)、N-メチル-2-ピロリドン (181.4 g) に変更した以外は、合成例 14 と同様の手順で合成し、下記式 (17) で表される重合体を得た (収量 76.44 g、収率 89%)。

[0204] [化38]

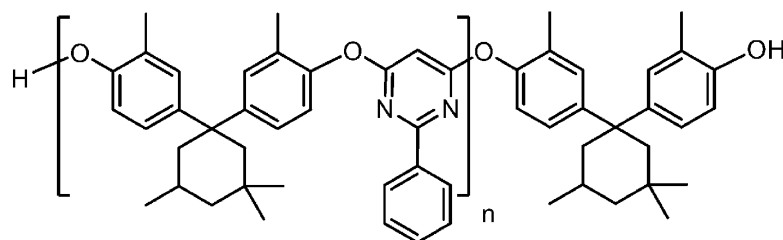


(17)

[0205] [合成例 19]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (33.85 g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン (16.65 g)、炭酸カリウム (18.65 g)、N-メチル-2-ピロリドン (50.5 g) に変更した以外は、合成例 17 と同様の手順で合成し、下記式 (18) で表される重合体を得た (収量 45.05 g、収率 90%)。

[0206] [化39]



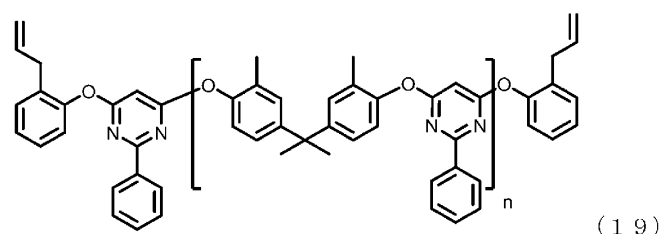
(18)

[0207] [合成例 20]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン (25.63 g)、4, 6-ジクロロ-2-フェニルピリミジン (29.25 g)、2-アリルフェノール (8.131 g)、炭酸カリウム (24.31 g) に変更した以外は、合成例 1 と同様の

手順で合成し、下記式（１９）で表される重合体を得た（収量４８．１９ｇ、収率９０％）。

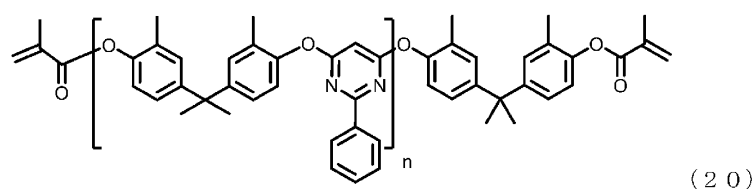
[0208] [化40]



[0209] [合成例 21]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン（25.63g）、4, 6-ジクロロピリミジン（16.57g）、炭酸カリウム（18.65g）、N-メチル-2-ピロリドン（64.00g）、メタクリロイルクロリド（7.657g）に変更した以外は、合成例5と同様の手順で合成し、下記式（20）で表される重合体を得た（収量34.71g、収率85％）。

[0210] [化41]

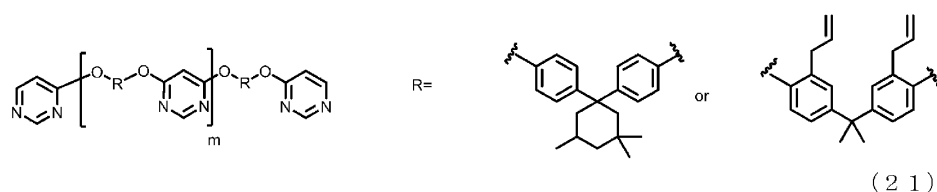


[0211] [合成例 22]

用いた原料及びアルカリ金属化合物を、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（31.04g）、2, 2'-ジアリルビスフェノールA（7.711g）、4-クロロピリミジン（5.267g）、4, 6-ジクロロピリミジン（21.33g）、炭酸カリウム（27.61g）に変更した以外は、合成例1と同様の手順で合成し、下記式（21）で表される重合体を得た（収量44.71g、収率90％）。

[0212]

[化42]

[0213] [重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)]

合成例 1 ～ 10、12 ～ 22 で合成した重合体及び下記比較例で用いた S A - 9000 の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、GPC 装置 (東ソー (株) 製「HLC-8320」) を使用し、下記条件で測定した。結果を表 1 および 2 に示す。

- ・ カラム : 東ソー (株) 製の「TSK gel α-M」と東ソー (株) 製の「TSK gel guard column α」とを連結したもの
- ・ 展開溶剤 : N-メチル-2-ピロリドン
- ・ カラム温度 : 40℃
- ・ 流速 : 1.0 mL / 分 ・ 試料濃度 : 0.75 質量%
- ・ 試料注入量 : 50 μL
- ・ 検出器 : 屈折計 ・ 標準物質 : 単分散ポリスチレン
- ・ 測定用サンプルの濃度 : 0.1 質量%

[0214] <誘電正接>

測定対象の重合体 (合成例 1 ～ 10、12 ～ 22 で合成した重合体及び S A - 9000) と合成例 11 で合成した重合体を、それぞれ 90 : 10、75 : 25、50 : 50 に配合したサンプルを、基板の上にスピコートし、100℃で5分間、さらに250℃で1時間、窒素条件下のオーブンで焼成した。

得られた焼成物を用い、空洞共振器法 ((株) エーイーティー製、誘電率測定システム TE モード共振器) を用いて、10 GHz における誘電正接の測定を行った。得られた誘電正接の結果と、測定対象の重合体の含有比率との関係の外挿値から、測定対象の重合体の誘電正接を算出した。結果を表

1 および 2 に示す。

[0215] [表1]

	合 成 例 1	合 成 例 2	合 成 例 3	合 成 例 20	合 成 例 4	合 成 例 5	合 成 例 21	合 成 例 6	合 成 例 7	合 成 例 8	合 成 例 9	合 成 例 22	合 成 例 10	SA-9000
Mn	3200	8800	3200	1600	3700	3200	1500	9100	3000	3000	3100	1600	10000	2000
Mw	8000	24000	7900	4000	7300	7400	4000	25000	7500	7500	7000	4000	25000	4100
誘電正接	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.004	0.004

[0216] <重合体のガラス転移温度（T_g）>

測定対象の重合体（合成例 12～19 で合成した重合体及び SA-9000）100 質量部、パークミル D（日油（株）製）0.5 質量部、トルエン 100 質量部を混合して評価用ワニスを作製した後、ベーク式アプリータ（隙間：75 μ m）を用いて、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））上に、作製した評価用ワニスを塗工し、100℃で5分間乾燥し、塗膜を形成した。得られた塗膜上に、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））を重ね、150℃で5分間真空プレスした後、窒素下200℃で2時間焼成することで、銅箔付き硬化膜を作製した。作製した銅箔付き硬化膜を、40 質量％塩化鉄溶液中に浸漬し、銅箔付き硬化膜から銅箔を除去した後、水で洗浄し、80℃で30分間乾燥し、ガラス転移温度（T_g）測定用フィルムを作製した。結果を表2に示す。

作製した T_g 測定用フィルムから試験片（幅：3 mm×長さ：1 cm）を切り出し、動的粘弾性測定装置（セイコーインスツル（株）製、型番「EXSTAR4000」）を用いて、50℃から300℃まで昇温速度10℃／分、1 Hz で測定し、この際の $\tan \delta$ をガラス転移温度（T_g）とした。

[0217] <重合体のピール強度>

測定対象の重合体（合成例 12～19 で合成した重合体及び SA-9000）100 質量部、パークミル D（日油（株）製）0.5 質量部、トルエン 100 質量部を混合して評価用ワニスを作製した後、ベーク式アプリータ（隙間：75 μ m）を用いて、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））上に、作製した評価用ワニスを塗工し、100℃で5分間加熱した後、130℃で5分間乾燥し、塗膜を形成した。得られた塗膜上に、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））を重ね、150℃で5分間真空プレスした後、窒素下200℃で2時間焼成することで、銅箔付き硬化膜を作製し、これをピール強度用サンプルとした。

作製したピール強度用サンプルから試験片（幅：5 mm×長さ：10 cm）を切り出し、インストロン社製の「Instron 5567」を用い、500 mm／分の条件で硬化膜付き銅箔（ピール強度用サンプルにおける1

つの銅箔と硬化膜との積層部分)を90度方向に引っ張り、「IPC-TM-650 2.4.9」に準拠してピール強度を測定した。結果を表2に示す。

[0218] [表2]

樹脂	実施例				比較例			
	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19
Mn	1600	1600	1800	800	3200	1500	1600	1700
Mw	3400	3400	4000	2000	8000	3400	4000	4250
誘電正接	0.0010	0.0012	0.0009	0.0012	0.0010	0.0040	0.0030	0.0030
Tg(°C)	>130	>130	>130	>130	>130	測定不可	測定不可	測定不可
ピール強度(N/mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	測定不可	測定不可	測定不可

[0219] [実施例1～14、29～31及び比較例1～7、18]

表3-1、3-2及び4に記載の組成物種の欄に記載の各成分を、表3-1、3-2及び4に記載の組成物配合比率の欄に記載の比率(質量部)となるようミックスロータで混合し、固形分の濃度が50質量部となるようトル

エンで濃度調整することで組成物を調製した。

[0220] <樹脂フロー評価>

表3-1、3-2及び4に記載の組成物種の欄に記載の各成分を、表3-1、3-2及び4に記載の組成物配合比率の欄に記載の比率（質量部）となるようミックスロータで混合し、この混合物100質量%に対し、トルエン67質量%を添加することでワニス調製した。ガラスクロス（東洋紡NEガラス、#1027）を調製したワニスに2分間浸漬し、ガラスクロスワニスから取り出した後、100℃で5分間、次いで、160℃で10分間乾燥することでプリプレグを作製した。作製したプリプレグ（10×10cm）の両面に、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製、10×10cm）を重ね、室温、3MPaで真空プレスした後、200℃まで10℃/分で昇温し、200℃で2時間保持することで、銅張積層板（10×10cm）を作製した。作製した銅張積層板（10×10cm）からはみ出した樹脂を切り取り、はみ出した樹脂の質量を計測した。樹脂フロー（%）は以下の計算式により算出した。

$$\text{樹脂フロー（\%）} = \text{プレス後にはみ出した樹脂質量} / \text{プリプレグの質量} \times 100$$

[0221] <硬化膜の作製>

前記実施例及び比較例で得られた組成物を、ベーカ式アプリケーション（隙間：125μm）を用いて、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製）上に塗工した後、100℃で5分間乾燥し、実施例4又は比較例2で得られた組成物を用いた場合は、窒素下120℃で1.5時間焼成した後、窒素下250℃で3時間焼成し、その他の実施例及び比較例で得られた組成物を用いた場合は、窒素下120℃で1.5時間焼成した後、窒素下180℃で3時間焼成した。

得られた銅箔付き硬化膜を、40質量%塩化鉄溶液中に浸漬し、銅箔を除去した後、水で洗浄し、80℃で30分間、オーブンで乾燥することで、硬化膜を作製した。

[0222] <積層体の作製>

前記実施例及び比較例で得られた組成物を、ベーク式アプリータ（隙間：12.5 μm ）を用いて、カプトンフィルム（150EN-C（東レ・デュポン（株）製））上に塗工し、100℃で5分間乾燥した。得られた塗膜とカプトンフィルムとの積層体の塗膜上に、厚さ12 μm の銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））を配置し、該塗膜と銅箔とを、熱ラミネーター（VA-700（大成ラミネーター（株）製））を用いて150℃、0.3 m/minの条件で貼り合わせた後、実施例4又は比較例2で得られた組成物を用いた場合は、窒素下120℃で1.5時間焼成した後、窒素下250℃で3時間焼成し、その他の実施例及び比較例で得られた組成物を用いた場合は、窒素下120℃で1.5時間焼成した後、窒素下180℃で3時間焼成することで、積層体を作製した。

[0223] <誘電正接>

作製した硬化膜から試験片（幅：6 cm×長さ：6 cm）を切り出し、空洞共振器法（（株）エーイーティー製、誘電率測定システム TEモード共振器）を用いて、該試験片の10 GHzにおける誘電正接を測定した。結果を表3-1、3-2及び4に示す。

[0224] <ピール強度>

作製した積層体から試験片（幅：5 mm×長さ：10 cm）を切り出し、インストロン社製の「Instron 5567」を用い、500 mm/分の条件で硬化膜付きカプトンフィルムを90度方向に引っ張り、「IPC-TM-650 2.4.9」に準拠して、硬化膜と銅箔とのピール強度を測定した。結果を表3-1、3-2及び4に示す。

[0225] <ガラス転移温度（T_g）>

作製した硬化膜から試験片（幅：3 mm×長さ：1 cm）を切り出し、動的粘弾性測定装置（セイコーインスツル（株）製、「EXSTAR4000」）を用いて、50℃から300℃まで昇温速度10℃/分、1 Hzで測定し、この際のtan δ をガラス転移温度（T_g）とした。結果を表3-1、

3-2及び4に示す。

なお $\tan \delta$ が2つ以上存在する時には、最も低い値を T_g とした。

[0226] <耐薬品性>

前記実施例及び比較例で得られた組成物を、ペーカ式アプリータ（隙間：125 μm ）を用いて、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））上に塗工した後、100℃で5分間乾燥し、実施例4又は比較例2で得られた組成物を用いた場合は、窒素下120℃で1.5時間焼成した後、窒素下250℃で3時間焼成し、その他の実施例及び比較例で得られた組成物を用いた場合は、窒素下120℃で1.5時間焼成した後、窒素下180℃で3時間焼成することで、銅箔付き硬化膜を得、得られた銅箔付き硬化膜の質量を測定した。なお、塗工前の銅箔の質量を予め秤量しておき、得られた銅箔付き硬化膜の質量から予め秤量した銅箔の質量を引いた質量を、「浸漬前硬化膜質量」とした。

得られた銅箔付き硬化膜を、メチルエチルケトン（1.5L）中に、室温で10分間浸漬した後、120℃で3時間真空乾燥し、銅箔付き硬化膜の質量を測定した。真空乾燥後の銅箔付き硬化膜の質量から予め秤量した銅箔の質量を引いた質量を、「浸漬後硬化膜質量」とした。

下記式により質量変化率を算出することで耐薬品性を評価した。質量変化率が90%以上の場合を○とし、90%以下の場合を×とした。結果を表3-1、3-2及び4に示す。

$$\text{質量変化率 (\%)} = \frac{\text{浸漬後硬化膜質量} \times 100}{\text{浸漬前硬化膜質量}}$$

[0227] <外観>

作製した硬化膜の外観を目視で観察し、ひび割れがみられた硬化膜を「×」とし、ひび割れがみられない硬化膜を「○」とした。結果を表3-1、3-2及び4に示す。

[0228] <含浸試験>

5cm×7cm×厚さ95 μm のガラスクロス（日東紡績（株）製、＃2116タイプ）に、前記実施例又は比較例で得られた組成物を含浸させ、1

60℃で10分間加熱乾燥することで、厚さ110μmのプリプレグを得た。得られたプリプレグを、デジタルマイクロスコープ（（株）キーエンス製、VHX-6000）を用いて、透過モード、300倍で観察し、ガラスクロスと樹脂層との間のボイドを観察した。また、プリプレグを長辺側と短辺側に180°折り曲げ、樹脂の粉落ちの有無を目視で観察した。

ボイドが見られず、粉落ちも観察されなかった場合「○」とし、ボイドが見られる又は粉落ちが観察された場合を「×」とした。結果を表3-1、3-2及び4に示す。

[0229]

[表3-1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例29	実施例5	実施例6	実施例30	実施例7
	合成例1	合成例2	合成例6	合成例3	合成例1	合成例4	合成例5	合成例1	合成例1
組成物種	重合体-1	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500
	重合体-2								
	硬化性化合物-1	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP
	硬化性化合物-2	50	50	50	50	50	50	50	50
組成物配合比率	重合体-1	50	50	50	50	50	50	50	50
	重合体-2								
	硬化性化合物-1								
	硬化性化合物-2								
CCL	開始剤	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	樹脂フロー(%)	20	15	20	15	15	15	15	20
	誘電正接	0.0015	0.0015	0.0016	0.0020	0.0016	0.0018	0.0017	0.0015
	ピール強度(N/mm)	0.6	0.6	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
組成物特性	Tg(°C)	123	116	120	113	115	116	120	124
	耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○
	合浸試験	○	○	○	○	○	○	○	○

[0230]

[表3-2]

	実施例8	実施例9	実施例31	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例18
組成物 種	重合体-1	合成例9	合成例22	合成例1	合成例11	合成例10	合成例10	SA9000
	重合体-2	合成例8						
	硬化性化合物-1	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500
	硬化性化合物-2			タフレン912	TAIC			
組成物 配合 比率	開始剤	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP
	重合体-1	45	50	45	45	50	50	50
	重合体-2	5						
	硬化性化合物-1	50	50	45	45	50	50	50
組成物 特性	硬化性化合物-2			10	10			
	開始剤	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	樹脂フロー(%)	20	20	10	10	30	30	10.0
	諸重正接	0.0013	0.0016	0.0016	0.0015	0.0020	0.0020	0.0030
組成物 特性	ピール強度(N/mm)	0.6	0.7	0.7	0.6	0.4	0.4	0.4
	Tg(°C)	120	121	125	110	測定不可	測定不可	<50
	耐薬品性	○	○	○	○	×溶出	×溶出	○
	外観	○	○	○	○	×	×	○
組成物 特性	含浸試験	○	○	○	○	×	×	×

[0231]

[表4]

組成物 種	実施例12		実施例13		実施例14		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7	
	重合体	合成例2	合成例2	合成例2	合成例2	合成例2	合成例10	合成例10	合成例10	合成例10	SA-9000	SA-9000	合成例10	合成例10	SA-9000	SA-9000
硬化物 配合 比率	硬化性化合物	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500	SLK-1500
	添加剤-1	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子	シリカ粒子
	添加剤-2															
	開始剤	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP
組成物 配合 比率	重合体	40	40	40	40	40	40	40	15	15	40	40	45	45	45	45
	硬化性化合物	40	40	40	40	40	40	40	15	15	40	40	45	45	45	45
	添加剤-1	20	20	20	20	20	20	20	70	70	70	70				
	添加剤-2												15	15	15	15
CCL	開始剤	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	樹脂フロー(%)	10	10	10	10	10	30	30	30	30	30	30	30	30	10	10
	誘電正接	0.0013	0.0013	0.0010	0.0013	0.0013	0.0013	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0013	0.0013	0.0020	0.0020
	ビール強度(N/mm)	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1
硬化物 特性	T _g (°C)	120	121	121	121	121	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	<50	<50	測定不可	測定不可	<50	<50
	耐薬品性	○	○	○	○	○	×溶出	×溶出	×溶出	×溶出	○	○	×溶出	×溶出	○	○
	外観	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	含浸試験	○	○	○	○	○	×	×	×	×	-	-	×	×	-	-

[0232] 表3-1、3-2及び4で用いた略称について以下で説明する。

[0233] <重合体>

- ・ S A - 9 0 0 0 : S a b i c 社製、末端変性ポリフェニレンエーテル

[0234] <硬化性化合物>

- ・ S L K - 1 5 0 0 : 信越化学工業（株）製、ビスマレイミド、数平均分子量 1 5 0 0
- ・ T A I C : 三菱ケミカル（株）製、トリアリルイソシアヌレート
- ・ タフブレン 9 1 2 : 旭化成（株）製、スチレンブタジエンスチレン熱可塑性エラストマー

[0235] <その他添加剤>

- ・ 添加剤 - 1 : シリカ粒子、アドマファイン（（株）アドマテックス製、フェニルアミノシラン変性粒子、粒子径 0.4 ~ 0.6 μm ）
- ・ 添加剤 - 2 : フッ素樹脂パウダー、F l u o n + E A - 2 0 0 0 (A G C (株) 製)

[0236] <開始剤>

- ・ D C P : ジクミルパーオキサイド、東京化成工業（株）製

[0237] [実施例 1 5 ~ 2 8 及び比較例 8 ~ 1 7]

表 5 及び 6 に記載の組成物種の欄に記載の各成分を、表 5 及び 6 に記載の組成物配合比率の欄に記載の比率（質量部）となるようミックスロータで混合し、固形分の濃度が 3 0 質量部となるようトルエンで濃度調整することで組成物を調製した。

[0238] <樹脂フロー評価>

表 5 及び 6 に記載の組成物種の欄に記載の各成分を、表 5 及び 6 に記載の組成物配合比率の欄に記載の比率（質量部）となるようミックスロータで混合し、この混合物 1 0 0 質量%に対し、トルエン 6 7 質量%を添加することでワニス調製した。ガラスクロス（東洋紡 N E ガラス、# 1 0 2 7）を調製したワニスに 2 分間浸漬し、ガラスクロスワニスから取り出した後、1 0 0 °C で 5 分間、次いで、1 6 0 °C で 1 0 分間乾燥することでプリプレグを作製した。作製したプリプレグ（1 0 × 1 0 c m）の両面に、銅箔（T Q - M 4 - V S P（三井金属（株）製、1 0 × 1 0 c m）を重ね、室温、3 M P

aで真空プレスした後、200℃まで10℃/分で昇温し、200℃で2時間保持することで、銅張積層板（10×10cm）を作製した。作製した銅張積層板（10×10cm）からはみ出した樹脂を切り取り、はみ出した樹脂の質量を計測した。樹脂フロー（％）は以下の計算式により算出した。

$$\text{樹脂フロー（％）} = \text{プレス後にはみだした樹脂質量} / \text{プリプレグの質量} \times 100$$

[0239] ＜誘電正接＞

実施例15～28及び比較例8～17で得られた組成物を、3インチ石英基板上にスピンコートし、100℃で5分間乾燥し、窒素下200℃で2時間焼成することで、石英基板上に硬化膜が形成された誘電正接測定用基板を作製した。

塗工前の石英基板及び作製した誘電正接測定用基板をそれぞれ、空洞共振器法（（株）エーイーティー製、誘電率測定システム TEモード共振器）を用いて10GHzにおける誘電正接を測定した。得られた結果をもとに、以下の計算式から各組成物の誘電正接を計算した。結果を表5及び6に示す。

[0240] 石英基板を用いた場合の、誘電率を D_{k1} とし、誘電正接を D_{f1} とし、石英基板の厚みを t_1 とし、硬化膜の、誘電率を D_{k2} とし、誘電正接を D_{f2} とし、厚みを t_2 とし、誘電正接測定用基板を用いた場合の、誘電率を D_{k3} とし、誘電正接を D_{f3} とし、誘電正接測定用基板の厚みを t_3 とした時、硬化膜の誘電率（ D_{k2} ）と誘電正接（ D_{f2} ）は、以下の計算式で算出される。

$$D_{k2} = [(D_{k3} \times t_3) - (D_{k1} \times t_1)] / t_2$$

$$D_{f2} = [(D_{k3} \times D_{f3} \times t_3) - (D_{k1} \times D_{f1} \times t_1)] / (D_{k2} \times t_2)$$

[0241] ＜ピール強度＞

実施例15～28及び比較例8～17で得られた組成物を、ベーカ式アプリケータ（隙間：12.5μm）を用いて、厚さ18μmの銅箔（CF-V

9S-SV-18（福田金属箔粉工業（株）製））上に塗工し、100℃で5分間、次いで、130℃で5分間乾燥することで塗膜を形成した。形成した塗膜上に、厚さ18 μ mの銅箔（CF-V9S-SV-18（福田金属））を重ね、150℃で5分間、真空下でプレスした後に、窒素下200℃で2時間焼成し、積層体を作製した。

作製した積層体を用いて、前記実施例1等と同様にして、ピール強度を測定した。結果を表5及び6に示す。

[0242] <ガラス転移温度（T_g）及び外観>

実施例15～28及び比較例8～17で得られた組成物を、ベーカ式アプリケータ（隙間：75 μ m）を用いて、銅箔（TQ-M4-VSP（三井金属（株）製））上に塗工した後、100℃で5分間乾燥し、窒素下200℃で2時間焼成した。

得られた銅箔付き硬化膜を、40質量%塩化鉄溶液中に浸漬し、銅箔を除去した後、水で洗浄し、80℃で30分間、オーブンで乾燥することで硬化膜を得た。

得られた硬化膜を用いて、前記実施例1等と同様にして、ガラス転移温度（T_g）及び外観を測定・評価した。結果を表5及び6に示す。

[0243] <耐薬品性及び含浸試験>

実施例15～28及び比較例8～17で得られた組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして、耐薬品性及び含浸試験を行った。結果を表5及び6に示す。

[0244]

[表5]

組成物	重合物体-1		重合物体-2		硬化性化合物-1	硬化性化合物-2	酸化防止剤	酸化防止剤-1		酸化防止剤-2		酸化防止剤-3		BMI-70	酸化防止剤-1		酸化防止剤-2		酸化防止剤-3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
	DCP	開始剤	DCP	開始剤				DCP	開始剤	DCP	開始剤	DCP	開始剤		DCP	開始剤	DCP	開始剤	DCP	開始剤	DCP	開始剤																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
組成物配合比率	重合物体-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	60	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70</

[0245]

[表6]

組成物	比較例8		比較例9		比較例10		比較例11		比較例12		比較例13		比較例14		比較例15		比較例16		比較例17	
	重合体-1	硬化性化合物-1	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2	重合体-1	硬化性化合物-2
組成物 配合 比率	樹脂フロー(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	誘重正接	0.0040	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0040	0.0040	0.0027	0.0027	0.0027	0.0026	0.0026	0.0026
	ピール強度(N/mm)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Tg(°C)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
組成物 特性	耐薬品性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	外観	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0246] 表5及び6で用いた略称について以下で説明する。

[0247] <重合体>

・SA-9000: Sabic社製、末端変性ポリフェニレンエーテル

[0248] <硬化性化合物>

- ・ T A I C : 三菱ケミカル (株) 製、トリアリルイソシアヌレート
- ・ D V B 9 6 0 : 日鉄ケミカル&マテリアル (株) 製、ジビニルベンゼン (ジビニルベンゼン 9 6 質量%)
- ・ B M I - 3 0 0 0 : D e s i g n e r M o l e c u l e s 社製、ビスマレイミド (2官能ビスマレイミド、Mw : 約 3 0 0 0)
- ・ B M I - 7 0 : ケイ・アイ化成 (株) 製、ビスー (3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル) メタン

[0249] <酸化防止剤>

- ・ 酸化防止剤-1 : T C I (株) 製、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル
- ・ 酸化防止剤-2 : T C I (株) 製、3, 5-ジ-tert-4-ブチルヒドロキシトルエン
- ・ 酸化防止剤-3 : (株) A D E K A 製、A O - 3 0 (化学名 : 4, 4', 4' '- (1-methylpropanyl-3-ylidene) tris (6-tert-butyl-m-cresol))

[0250] <開始剤>

- ・ D C P : ジクミルパーオキサイド、東京化成工業 (株) 製

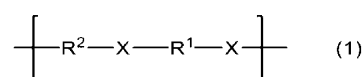
請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で表される繰り返し構造単位を有し、

下記式（a）で表される基 Y を末端に有する重合体：

[化1]



式（１）中、Xはそれぞれ独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{N}$ （ R^3 ） $^-$ であり、 R^3 は、水素原子、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、又は、これら炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基における一部が酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも 1 つで置換された基であり、 R^1 は、2 価の有機基であり、 R^2 は、2 価の非置換又は置換の含窒素複素芳香族環である；

[化2]

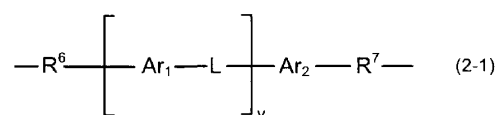


式（a）中、Yは、炭素数 3 ～ 50 のエチレン性不飽和二重結合を含有する基、炭素数 6 ～ 50 の非置換若しくは置換の芳香族炭化水素基、炭素数 6 ～ 50 の非置換若しくは置換の脂肪族炭化水素基、又は、非置換含窒素複素芳香族環であり、前記芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基はヒドロキシ基以外の基である。

[請求項2]

前記式（１）における R^1 で表される 2 価の有機基が、下記式（2-1）で表される基を含有する、請求項 1 に記載の重合体：

[化3]



式（2-1）中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立して、非置換若し

くは置換の芳香族炭化水素基であり、Lは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^8)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-P(O)-$ 又は2価の有機基であり、 R^8 は、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のハロゲン化炭化水素基であり、 y は、0～5の整数であり、 y が2以上の場合、複数の A_{r1} 及びLは、それぞれ同一であっても異なってもよく、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、単結合、メチレン基又は炭素数2～4のアルキレン基である。

- [請求項3] 前記式(2-1)における A_{r1} 及び A_{r2} はそれぞれ独立して、アリル基を有する芳香族炭化水素基である、請求項2に記載の重合体。
- [請求項4] ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～500,000である、請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の重合体と、
該重合体以外の硬化性化合物(B)とを含有する組成物。
- [請求項6] 前記硬化性化合物(B)が、ビニル化合物、マレイミド化合物、アリル化合物、アクリル化合物、メタクリル化合物、チオール化合物、オキサジン化合物、シアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、ベンゾシクロブテン化合物、プロパギル化合物及びシラン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5に記載の組成物。
- [請求項7] 酸化防止剤を更に含有する、請求項5又は6に記載の組成物。
- [請求項8] 請求項5～7のいずれか一項に記載の組成物の硬化体である硬化物。
- [請求項9] 基板と、
請求項5～7のいずれか一項に記載の組成物を用いて形成された硬化物層とを有する積層体。
- [請求項10] 請求項8に記載の硬化物又は請求項9に記載の積層体を有する電子部品。