

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月8日(08.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/100722 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/24 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
B32B 27/38 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C07D 303/30 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043217

(22) 国際出願日: 2022年11月22日(22.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-194265 2021年11月30日(30.11.2021) JP

(71) 出願人: 味の素株式会社 (AJINOMOTO CO., INC.) [JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目15番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小椋 一郎 (OGURA, Ichiro); 〒2100801 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-2 味の素ファインテクノ株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 直哉 (SATO, Naoya); 〒2100801 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-2 味の素ファインテクノ株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

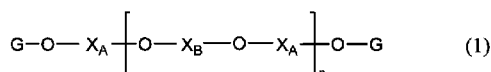
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂



(57) Abstract: Provided is an epoxy resin from which a cured product exhibiting excellent dielectric characteristics and also having favorable mechanical characteristics is obtained. The epoxy resin is characterized by having a structure represented by general formula (1) and an epoxy group equivalent in the range of 300-1,000 g/eq. (In the formula, each G independently represents a glycidyl group that may have a substituent, each X_A independently represents a divalent organic group containing at least one aromatic ring, each X_B independently represents a divalent aliphatic group, and n represents an average number of repetitions and is a number satisfying 0<n≤10.)

(57) 要約: 優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすエポキシ樹脂を提供する。該エポキシ樹脂は、下記一般式(1)で表される構造を有し、エポキシ基当量が300~1000g/eq.の範囲であることを特徴とする。(式中、Gは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいグリシジル基を示し、X_Aは、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を示し、X_Bは、それぞれ独立に、2価の脂肪族基を示し、nは、繰り返し数の平均値を示し、0<n≤10を満たす数である。)

WO 2023/100722 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂に関する。さらには、当該エポキシ樹脂を用いて得られる、樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ、硬化物、プリント配線板、半導体チップパッケージ、及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂等の架橋性樹脂とその架橋剤（硬化剤）を含む樹脂組成物は、絶縁性、耐熱性、密着性などに優れる硬化物をもたらすことから、半導体パッケージやプリント配線板などの電子部品材料として広く使われてきた。

[0003] 一方、第5世代移動通信システム（5G）などの高速通信では、高周波環境で作動させる際の伝送損失が問題になる。そのため誘電特性（低誘電率、低誘電正接）に優れた絶縁材料が必要となる。またプリント配線板では、微細配線化と薄型化の進行に伴って、ビア周辺のクラック不良などが起こり易くなっており、それを防止するために、絶縁材料に対して、優れた機械特性、具体的には高い破断伸度が強く要求されている。

[0004] 誘電特性に優れる絶縁樹脂材料として、例えば、特許文献1には、フェニレンジアルキレン骨格を有する芳香族グリコールエーテル変性エポキシ樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-329044号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1記載のエポキシ樹脂は、従来のエポキシ樹脂に比し良好な誘電特性を呈するものの、5G用途で求められる伝送損失に関しては、十分満足できる水準にはない。また、得られる硬化物、とりわけ、架橋剤として、誘

電特性に優れる活性エステル樹脂を組み合わせる用いて得られる硬化物は、硬くて脆く、そのためにプリント配線基板に用いた場合、ビア周辺のクラック不良が起こり易いという問題がある。

[0007] 本発明の課題は、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすエポキシ樹脂を提供することにある。

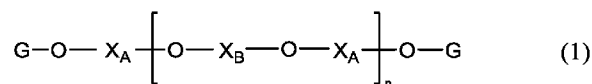
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成を有するエポキシ樹脂によれば上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下の内容を含む。

[1] 下記一般式(1)で表される構造を有し、エポキシ基当量が300～1000g/eq.の範囲である、エポキシ樹脂(X)。

[化1]



(式中、

Gは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいグリシジル基を示し、

X_Aは、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を示し、

X_Bは、それぞれ独立に、2価の脂肪族基を示し、

nは、繰り返し数の平均値を示し、0<n≤10を満たす数である。)

[2] X_Bが、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す、[1]に記載のエポキシ樹脂(X)。

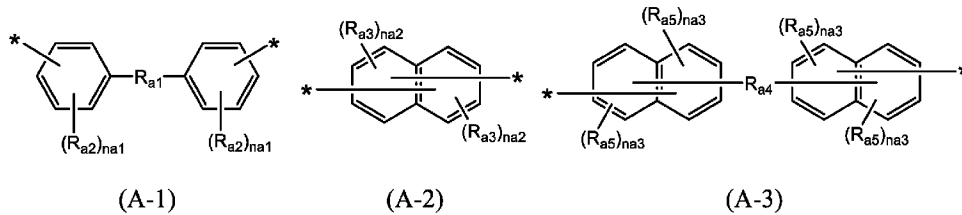
[3] X_Bにおける2価の脂肪族炭化水素基の炭素原子数が3～15である、[2]に記載のエポキシ樹脂(X)。

[4] X_Aが、それぞれ独立に、2個以上の単環式芳香環を含有する2価の有機基、又は、少なくとも1個の縮合多環式芳香環を含有する2価の有機基を示す、[1]～[3]の何れかに記載のエポキシ樹脂(X)。

[5] X_Aが、それぞれ独立に、下記式(A-1)、式(A-2)又は式(

A-3) で表される、[1] ~ [4] の何れかに記載のエポキシ樹脂 (X)。
。

[化2]



(式中、

R_{a1} 及び R_{a4} は、それぞれ独立に、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 2 価の連結基を示し、

R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a5} は、それぞれ独立に、置換基を示し、

n_{a1} 、 n_{a2} 及び n_{a3} は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の数を示し、

* は、結合手を示す。)

[6] X_A の 1 個当たりの分子量が 200 以上である、[1] ~ [5] の何れかに記載のエポキシ樹脂 (X)。

[7] [1] ~ [6] の何れかに記載のエポキシ樹脂 (X) を含む、樹脂組成物。

[8] さらに架橋剤を含む、[7] に記載の樹脂組成物。

[9] 架橋剤が、活性エステル樹脂を含む、[8] に記載の樹脂組成物。

[10] 熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される 1 種以上の架橋性樹脂をさらに含む、[7] ~ [9] の何れかに記載の樹脂組成物。

[11] さらに無機充填材を含む、[7] ~ [10] の何れかに記載の樹脂組成物。

[12] さらに有機溶媒を含む、[7] ~ [11] の何れかに記載の樹脂組成物。

〔１３〕 プリント配線板の絶縁層用である、〔７〕～〔１２〕の何れかに記載の樹脂組成物。

〔１４〕 半導体封止用である、〔７〕～〔１２〕の何れかに記載の樹脂組成物。

〔１５〕 支持体と、該支持体上に設けられた〔７〕～〔１４〕の何れかに記載の樹脂組成物の層とを含む、樹脂シート。

〔１６〕 支持体が、熱可塑性樹脂フィルム又は金属箔である、〔１５〕に記載の樹脂シート。

〔１７〕 シート状繊維基材に、〔７〕～〔１４〕の何れかに記載の樹脂組成物を含浸させてなる、プリプレグ。

〔１８〕 〔７〕～〔１４〕の何れかに記載の樹脂組成物の硬化物。

〔１９〕 〔７〕～〔１３〕の何れかに記載の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を含む、プリント配線板。

〔２０〕 〔７〕～〔１２〕、〔１４〕の何れかに記載の樹脂組成物の硬化物からなる封止層を含む、半導体チップパッケージ。

〔２１〕 ファンアウト（Fan-Out）型パッケージである、〔２０〕に記載の半導体チップパッケージ。

〔２２〕 〔１９〕に記載のプリント配線板又は〔２０〕若しくは〔２１〕に記載の半導体チップパッケージを含む、半導体装置。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすエポキシ樹脂を提供することができる。

〔0011〕 また本発明によれば、硬くて脆い硬化物に帰着し易い、活性エステル樹脂を架橋剤として用いる場合であっても、良好な機械特性を呈する硬化物をもたらすことができ、活性エステル樹脂が本来的に奏する良好な誘電特性と相俟って、優れた誘電特性と良好な機械特性を両立した硬化物を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0012] <用語の説明>

本明細書において、化合物又は基についていう「置換基を有していてもよい」という用語は、該化合物又は基の水素原子が置換基で置換されていない場合、及び、該化合物又は基の水素原子の一部又は全部が置換基で置換されている場合の双方を意味する。

[0013] 本明細書において、「置換基」という用語は、特に説明のない限り、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカポリエニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、1価の複素環基、アルキリデン基、アミノ基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びオキソ基を意味する。なお、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカポリエニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキリデン基のように炭素と水素のみを含む基を総称して、「炭化水素基」ともいう。また、アルケニル基、アルキニル基、アルカポリエニル基、シクロアルケニル基のように不飽和結合を有する脂肪族炭化水素基を総称して、「不飽和脂肪族炭化水素基」ともいう。

[0014] 置換基として用いられる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、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0015] 置換基として用いられるアルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～14、さらに好ましくは1～12、さらにより好ましくは1～6、特に好ましくは1～3である。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基が挙げられる。

[0016] 置換基として用いられるアルケニル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであ

ってもよい。該アルケニル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～14、さらに好ましくは2～12、さらにより好ましくは2～6、特に好ましくは2又は3である。該アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、ブテニル基、sec-ブテニル基、イソブテニル基、tert-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、及びデセニル基が挙げられる。

[0017] 置換基として用いられるアルキニル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルキニル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～14、さらに好ましくは2～12、さらにより好ましくは2～6、特に好ましくは2又は3である。該アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、sec-ブチニル基、イソブチニル基、tert-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニル基、及びデシニル基が挙げられる。

[0018] 置換基として用いられるアルカポリエニル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、二重結合の数は好ましくは2～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、さらにより好ましくは2である。該アルカポリエニル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～14、さらに好ましくは3～12、さらにより好ましくは3～6である。

[0019] 置換基として用いられるシクロアルキル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキル基としては、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、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0020] 置換基として用いられるシクロアルケニル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルケニル基としては、例えば、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、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0021] 置換基として用いられるアルコキシ基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好

ましくは1～12、さらに好ましくは1～6である。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、及びデシルオキシ基が挙げられる。

[0022] 置換基として用いられるシクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキルオキシ基としては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0023] 置換基として用いられるアリール基は、芳香族炭化水素から芳香環上の水素原子を1個除いた基である。置換基として用いられるアリール基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～10である。該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。

[0024] 置換基として用いられるアリールオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～10である。置換基として用いられるアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、及び2-ナフチルオキシ基が挙げられる。

[0025] 置換基として用いられるアリールアルキル基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～11である。該アリールアルキル基としては、例えば、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、及びアントラセニル-C₁～C₁₂アルキル基が挙げられる。

[0026] 置換基として用いられるアリールアルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～11である。該アリールアルコキシ基としては、例えば

、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、及びナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が挙げられる。

[0027] 置換基として用いられる1価の複素環基とは、複素環式化合物の複素環から水素原子1個を除いた基をいう。該1価の複素環基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好ましくは3～9である。該1価の複素環基には、1価の芳香族複素環基（ヘテロアリアル基）も含まれる。該1価の複素環としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フランニル基、フリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、及びイソキノリル基が挙げられる。

[0028] 置換基として用いられるアルキリデン基とは、アルカンの同一の炭素原子から水素原子を2個除いた基をいう。該アルキリデン基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～14、さらに好ましくは1～12、さらにより好ましくは1～6、特に好ましくは1～3である。該アルキリデン基としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、sec-ブチリデン基、イソブチリデン基、tert-ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基、ヘプチリデン基、オクチリデン基、ノニリデン基、及びデシリデン基が挙げられる。

[0029] 置換基として用いられるアシル基は、式： $-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリアル基）をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。該アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、及びベンゾイル基が挙げられる。

[0030] 置換基として用いられるアシルオキシ基は、式： $-O-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリアル基）をいう。Rで表される

アルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアシル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。該アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基が挙げられる。

[0031] 上述の置換基は、さらに置換基（以下、「二次置換基」という場合がある。）を有していてもよい。二次置換基としては、特に記載のない限り、上述の置換基と同じものを用いてよい。

[0032] 本明細書において、「有機基」という用語は、骨格原子として少なくとも炭素原子を含む基をいい、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。本明細書において、有機基の骨格原子数は、特に記載のない限り、好ましくは1～3000、より好ましくは1～1000、さらに好ましくは1～100、さらにより好ましくは1～50、特に好ましくは1～30又は1～20である。有機基としては、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる1個以上の骨格原子（但し炭素原子を少なくとも含む）からなる基が挙げられる。

[0033] 本明細書において、「炭化水素基」という用語は、炭化水素化合物から水素原子を1個以上除いた基をいう。詳細には、1価の炭化水素基とは、炭化水素化合物から水素原子を1個除いた基をいい、2価の炭化水素基とは、炭化水素化合物から水素原子を2個除いた基をいう。炭化水素基としては、後述する脂肪族基や芳香族基のうち、炭素原子と水素原子のみを含む基が挙げられる。本明細書において、炭素原子と水素原子のみを含む脂肪族基を「脂肪族炭化水素基」、炭素原子と水素原子のみを含む芳香族基を「芳香族炭化水素基」ともいう。2価の炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アルカポリエニレン基、アリーレン基が挙げられる。

- [0034] 本明細書において、「脂肪族基」という用語は、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を1個以上除いた基をいう。詳細には、1価の脂肪族基とは、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を1個除いた基をいい、2価の脂肪族基とは、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を2個除いた基をいう。2価の脂肪族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、置換基を有していてもよいシクロアルケニレン基、置換基を有していてもよいアルカポリエニレン基（二重結合の数は好ましくは2～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、さらにより好ましくは2）が挙げられる。本明細書において、脂肪族基の炭素原子数は、特に記載のない限り、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上、4以上、5以上又は6以上であり、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下、20以下、18以下、16以下、14以下又は12以下である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。
- [0035] 本明細書において、「芳香族基」という用語は、芳香族化合物の芳香環から水素原子を1個以上除いた基をいう。詳細には、1価の芳香族基とは、芳香族化合物の芳香環から水素原子を1個除いた基をいい、2価の芳香族基とは、芳香族化合物の芳香環から水素原子を2個除いた基をいう。1価の芳香族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基が挙げられ、2価の芳香族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基が挙げられる。本明細書において、芳香族基の炭素原子数は、特に記載のない限り、好ましくは3以上、より好ましくは4以上又は5以上、さらに好ましくは6以上であり、その上限は、好ましくは24以下、より好ましくは18以下又は14以下、さらに好ましくは10以下である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。
- [0036] 本明細書において、「芳香環」という用語は、環上の π 電子系に含まれる

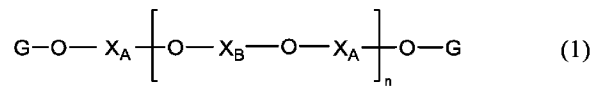
電子数が $4p + 2$ 個（ p は自然数）であるヒュッケル則に従う環を意味し、単環式芳香環、及び2個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環を含む。芳香環は、環構成原子として炭素原子のみを有する芳香族炭素環、又は環構成原子として、炭素原子に加えて、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有する芳香族複素環であり得る。本明細書において、芳香環の炭素原子数は、特に記載のない限り、好ましくは3以上、より好ましくは4以上又は5以上、さらに好ましくは6以上であり、その上限は、好ましくは24以下、より好ましくは18以下又は14以下、さらに好ましくは10以下である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。芳香環としては、例えば、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等の単環式芳香環；ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾイミダゾール環、インダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、アクリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、フタラジン環等の2個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環が挙げられる。なお、本明細書において、芳香環を構成する炭素原子を指して「芳香族炭素」という。

[0037] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は、下記実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施され得る。

[0038] [エポキシ樹脂(X)]

本発明のエポキシ樹脂(X)は、下記一般式(1)で表される構造を有し、エポキシ基当量が $300 \sim 1000 \text{ g/eq}$ の範囲であることを特徴とする。

[化3]



(式中、

Gは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいグリシジル基を示し、

X_Aは、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を示し、

X_Bは、それぞれ独立に、2価の脂肪族基を示し、

nは、繰り返し数の平均値を示し、0 < n ≤ 10を満たす数である。)

[0039] 本発明のエポキシ樹脂(X)は、X_AとX_Bのオリゴマーユニットを含む一般式(1)で表される構造を有することにより、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすことができる。上記X_AとX_Bのオリゴマーユニットを含む本発明のエポキシ樹脂(X)によれば、硬くて脆い硬化物に帰着し易い、活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても、良好な機械特性を呈する硬化物をもたらすことができ、活性エステル樹脂が本来的に奏する良好な誘電特性と相俟って、優れた誘電特性と良好な機械特性を両立した硬化物を実現することができる。このように、本発明のエポキシ樹脂(X)は、良好な機械特性を呈しつつ、5G用途で要求される低伝送損失も実現し得る絶縁材料を提供することに著しく寄与するものである。

[0040] オリゴマーユニットを構成するX_AとX_Bに関しては後述するが、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらす観点、特に活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても良好な機械特性を呈する観点から、一般式(1)中のnの下限は、0超であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、0.8以上又は1以上、さらに好ましくは1超、1.1以上又は1.2以上である。nの上限は、好ましくは8以下、6以下又は5以下である。

[0041] ーユニットX_Aー

一般式（１）において、 X_A は、それぞれ独立に、少なくとも１個の芳香環を含有する２価の有機基を示す。

[0042] X_A で表される２価の有機基が含有する芳香環は、先述のとおり、単環式芳香環、及び、２個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環の何れであってもよい。また、芳香環は、芳香族炭素環、及び、芳香族複素環の何れであってもよい。

[0043] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、 X_A は、芳香環として、２個以上の単環式芳香環、又は、少なくとも１個の縮合多環式芳香環を含有することが好ましい。単環式芳香環及び縮合多環式芳香環については先述のとおりである。よって、好適な一実施形態において、 X_A は、それぞれ独立に、２個以上の単環式芳香環を含有する２価の有機基、又は、少なくとも１個の縮合多環式芳香環を含有する２価の有機基を示す。

[0044] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、 X_A 中の芳香環は、芳香族炭素環であることが好ましい。該芳香族炭素環の炭素原子数は、好ましくは６～１４、より好ましくは６～１０である。よって、好適な一実施形態において、 X_A で表される２価の有機基が含有する芳香環は、炭素原子数６～１４の芳香族炭素環である。

[0045] 中でも、よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、 X_A は、２個以上の単環式芳香族炭素環を含有する２価の有機基、又は、少なくとも１個の縮合多環式芳香族炭素環を含有する２価の有機基を示す。ここで、単環式芳香族炭素環の１個当たりの炭素原子数は先述のとおりであるが、好ましくは６（すなわちベンゼン環）である。縮合多環式芳香族炭素環の１個当たりの炭素原子数は先述のとおりであるが、好ましくは１０～１４（例えばナフタレン環、アントラセン環）、より好ましくは１０である。

[0046] X_A で表される２価の有機基が含有する芳香環は、置換基を有していてもよい。斯かる置換基は先述のとおりであるが、中でも、よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、炭化水素基及びアルコキシ基から選択される１種以上が好ましい。置換基として用いられる炭化水素基やア

ルコキシ基は先述のとおりであるが、中でも、炭素原子数 1～10 の炭化水素基及び炭素原子数 1～10 のアルコキシ基から選択される 1 種以上がより好ましく、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 2～6 の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 1～6 のアルコキシ基から選択される 1 種以上がより好ましい。

[0047] X_A 中の芳香環が、置換基として不飽和脂肪族炭化水素基を有する場合、該不飽和脂肪族炭化水素基は、好ましくはアルケニル基又はアルキニル基であり、より好ましくはアルケニル基、さらに好ましくはアリル基である。

[0048] X_A で表される 2 価の有機基は、上記の芳香環を少なくとも 1 個含有する限り特に限定されず、先述のとおり、骨格原子として少なくとも炭素原子を含む基であるが、好ましくは、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる 1 個以上（好ましくは 1～100 個、1～50 個、1～30 個）の骨格原子からなる 2 価の基が挙げられる。中でも、よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、 X_A で表される 2 価の有機基は、骨格原子として炭素原子のみを含むことが特に好適である。

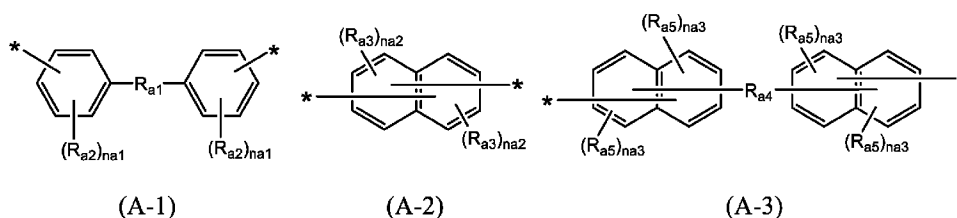
[0049] したがって特に好適な一実施形態において、 X_A は、置換基を有していてもよい単環式芳香族炭素環を 2 個以上含有し且つ骨格原子として炭素原子のみを含む 2 価の基、又は、置換基を有していてもよい縮合多環式芳香族炭素環を少なくとも 1 個含有し且つ骨格原子として炭素原子のみを含む 2 価の基を示し、ここで、置換基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 2～6 の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 1～6 のアルコキシ基から選択される 1 種以上である。単環式芳香族炭素環や縮合多環式芳香族炭素環の 1 個当たりの炭素原子数の好適な値、範囲は先述のとおりである。また、骨格原子数の好適な範囲も先述のとおりであるが、中でも、10～50 又は 10～30 であることが好ましい。

[0050] 優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらす観

点から、一般式（１）において、 X_A に結合する酸素原子は、 X_A の芳香族炭素、すなわち上記の芳香環を構成する炭素原子と結合していることが好ましい。

[0051] 一実施形態において、 X_A は、下記式（Ａ－１）、式（Ａ－２）又は式（Ａ－３）で表される。

[0052] [化4]



（式中、

R_{a1} 及び R_{a4} は、それぞれ独立に、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される２価の連結基を示し、

R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a5} は、それぞれ独立に、置換基を示し、

$na1$ 、 $na2$ 及び $na3$ は、それぞれ独立に、０～４の数を示し、

*は、結合手を示す。）

[0053] 式（Ａ－１）において、２つのベンゼン環を明示する。これら２つのベンゼン環が、 X_A について先述した「芳香環」に該当する。すなわち、式（Ａ－１）で表される X_A は、２つのベンゼン環を少なくとも含有する２価の有機基である。置換基 R_{a2} の好適な例も、 X_A における「芳香環」について説明したとおりであり、中でも、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基、炭素原子数７～１０のアリールアルキル基、炭素原子数２～６の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数１～６のアルコキシ基から選択される１種以上が好ましい。

[0054] 式（Ａ－１）中、 $na1$ は、それぞれ独立に、０～４の数を示し、好ましくは０～３、より好ましくは０～２、さらに好ましくは０又は１である。

[0055] 式 (A-1) 中、 R_{a1} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 2 価の連結基を示す。 R_{a1} で表される 2 価の連結基の炭素原子数は、好ましくは 1 ~ 30、より好ましくは 1 ~ 20 又は 1 ~ 15 である。

[0056] R_{a1} における 2 価の炭化水素基としては、2 価の脂肪族炭化水素基、2 価の芳香族炭化水素基が挙げられ、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アルカポリエニレン基（二重結合の数は好ましくは 2 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6、さらに好ましくは 2 ~ 4、さらにより好ましくは 2）、アリーレン基等が挙げられ、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基が好ましく、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基がより好ましい。

[0057] R_{a1} におけるアルキレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、その炭素原子数は、より好ましくは 1 ~ 6、さらに好ましくは 1 ~ 4 又は 1 ~ 3 である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0058] R_{a1} におけるシクロアルキレン基の炭素原子数は、より好ましくは 3 ~ 10、4 ~ 10、又は 6 ~ 10 である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。シクロアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、デカヒドロナフタニレン基、ノルボルナニレン基、ジシクロペンタニレン基、アダマンタニレン基等が挙げられる。

[0059] R_{a1} におけるアルケニレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、その炭素原子数は、より好ましくは 2 ~ 6、さらに好ましくは 2 ~ 4 である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。アルケニレン基としては、例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニ

レン基、ヘキセニレン基等が挙げられる。

[0060] R_{a1} におけるシクロアルケニレン基の炭素原子数は、より好ましくは3～10、4～10又は6～10である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。シクロアルケニレン基としては、例えば、シクロプロペニレン基、シクロブテニレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、ノルボルネニレン基等が挙げられる。

[0061] R_{a1} におけるアリーレン基の炭素原子数は、より好ましくは6～10である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、インダンジイル基等が挙げられる。

[0062] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、 R_{a1} で表される2価の連結基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の2価の炭化水素基、又はその組み合わせからなる2価の基であることが好ましく、中でも、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6のアルケニレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルケニレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる2価の基であることがより好ましく、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる2価の基であることがさらに好ましい。炭化水素基の組み合わせからなる2価の基の好適な例としては、 $C_1\sim C_6$ アルキレン- $C_6\sim C_{10}$ アリーレン- $C_1\sim C_6$ アルキレン基、 $C_1\sim C_6$ アルキレン- $C_6\sim C_{10}$ アリーレン- $C_6\sim C_{10}$ アリーレン- $C_1\sim C_6$ アルキレン基等が挙げられる。これらの組み合わせからなる2価の基においても、構成するアルキレン基やアリーレン基の炭素原子数の好適範囲や、置換基を有していてもよいことは先述のとおりである。

[0063] R_{a1} における2価の炭化水素基が有していてもよい置換基は先述のとおりである。中でも、該置換基としては、アルキル基、及びアリール基から選択される1種以上が好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基、及び炭素原子数6～10のアリール基から選択される1種以上がより好ましい。

[0064] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から特に好適な式(A-1)で表される X_A の例を以下に示す。

[0065] 好適な一実施形態において、式(A-1)中、

R_{a1} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる2価の基を示し、

R_{a2} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を示し、

n_{a1} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0066] より好適な一実施形態において、式(A-1)中、

R_{a1} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素原子数1～3のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい($C_1 \sim C_3$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_3$ アルキレン基)基、又は、置換基を有していてもよい($C_1 \sim C_3$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_3$ アルキレン)基を示し、

R_{a2} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

n_{a1} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0067] 式(A-2)において、1つのナフタレン環を明示する。この1つのナフ

タレン環が、 X_A について先述した「芳香環」に該当する。すなわち、式(A-2)で表される X_A は、1つのナフタレン環を少なくとも含有する2価の有機基である。置換基 R_{a3} の好適な例も、 X_A における「芳香環」について説明したとおりであり、中でも、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数1～6のアルコキシ基から選択される1種以上が好ましい。

[0068] 式(A-2)中、 n_{a2} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、さらに好ましくは0又は1である。

[0069] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から特に好適な式(A-2)で表される X_A の例を以下に示す。

[0070] 好適な一実施形態において、式(A-2)中、

R_{a3} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を示し、

n_{a2} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0071] より好適な一実施形態において、式(A-2)中、

R_{a3} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

n_{a2} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0072] 式(A-3)において、2つのナフタレン環を明示する。これら2つのナフタレン環が、 X_A について先述した「芳香環」に該当する。すなわち、式(A-3)で表される X_A は、2つのナフタレン環を少なくとも含有する2価の有機基である。置換基 R_{a5} の好適な例も、 X_A における「芳香環」について説明したとおりであり、中でも、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原

子数 2～6 の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 1～6 のアルコキシ基から選択される 1 種以上が好ましい。

[0073] 式 (A-3) 中、 n_{a3} は、それぞれ独立に、0～4 の数を示し、好ましくは 0～3、より好ましくは 0～2、さらに好ましくは 0 又は 1 である。

[0074] 式 (A-3) 中、 R_{a4} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～10 の 2 価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 2 価の連結基を示す。 R_{a4} で表される 2 価の連結基の炭素原子数は、好ましくは 1～20、より好ましくは 1～10 又は 1～6 である。

[0075] R_{a4} における 2 価の炭化水素基は、その好適な例も含め、 R_{a1} における 2 価の炭化水素基と同様であり、中でも、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のシクロアルキレン基が好ましい。置換基の好適な例も、 R_{a1} における 2 価の炭化水素基と同様である。

[0076] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から特に好適な式 (A-3) で表される X_A の例を以下に示す。

[0077] 好適な一実施形態において、式 (A-3) 中、

R_{a4} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のシクロアルキレン基を示し、

R_{a5} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 2～6 の不飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数 1～6 のアルコキシ基を示し、

n_{a3} は、それぞれ独立に、0 又は 1 である。

[0078] より好適な一実施形態において、式 (A-3) 中、

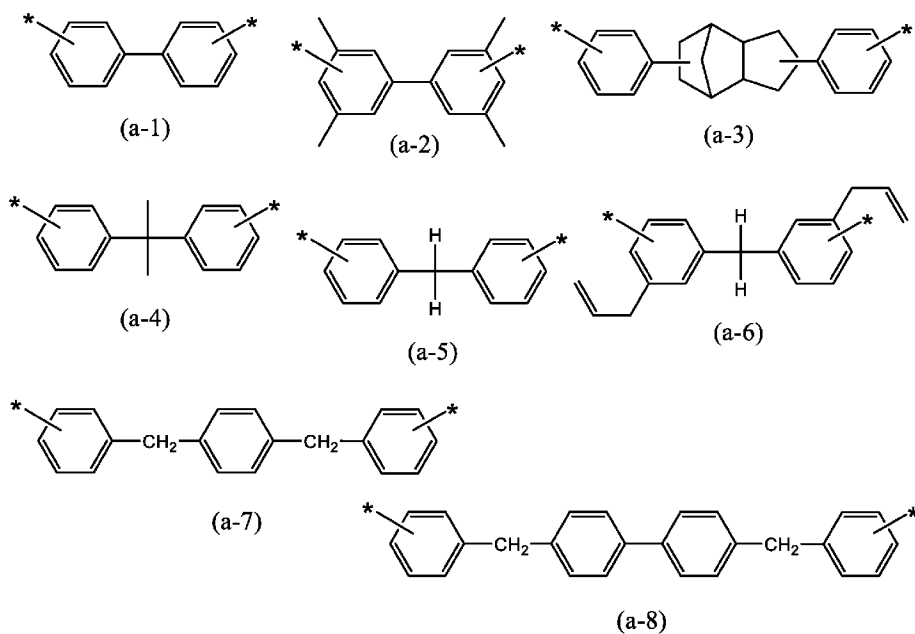
R_{a4} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～3 のアルキレン基を示し、

R_{a5} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

n_{a3} は、それぞれ独立に、0又は1である。

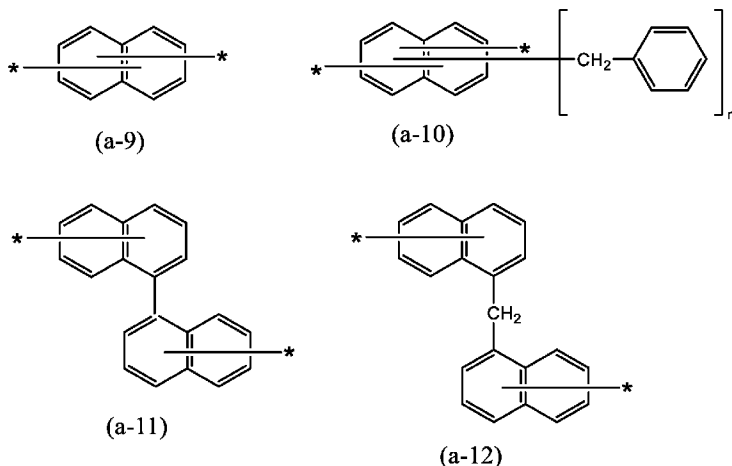
[0079] 好適な一実施形態において、 X_A の具体例としては、下記式(a-1)～式(a-12)で表される2価の基が挙げられる。式(a-1)～式(a-8)で表される2価の基が上記式(A-1)で表される X_A に、式(a-9)及び式(a-10)で表される2価の基が上記(A-2)で表される X_A に、また、式(a-11)及び式(a-12)で表される2価の基が上記(A-3)で表される X_A に、それぞれ該当する。

[0080] [化5]



[0081]

[化6]



(式中、nは1又は2であり、*は、結合手を示す。)

[0082] よりいっそう優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、 X_A の1個当たりの分子量は、好ましくは100以上、より好ましくは120以上、140以上、150以上、160以上又は180以上、さらに好ましくは200以上、220以上、240以上又は250以上である。 X_A の1個当たりの分子量の上限は、特に限定されず、例えば、1000以下、900以下、800以下などとし得る。したがって好適な一実施形態において、 X_A の1個当たりの分子量は200以上である。

[0083] ユニット X_B

一般式(1)において、 X_B は、それぞれ独立に、2価の脂肪族基を示す。

[0084] 先述のとおり、本発明のエポキシ樹脂(X)は、 X_B を含むオリゴマーユニットを含有することにより、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすことができる。

[0085] X_B で表される2価の脂肪族基は、先述のとおり、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を2個の除いた基である限り特に限定されず、骨格原子として炭素原子のほか、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる1個以上を含んでいてもよい。 X_B で表される2価の脂肪族基の炭素原子数の好適範囲は先述のとおりである。

[0086] 優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらす観

点、特に活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても良好な機械特性を呈する観点から、 X_B は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示すことが好ましい。

[0087] X_B における2価の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は、特に活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても良好な機械特性を呈する観点から、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、さらに好ましくは6以上である。該炭素原子数の上限は、特に限定されないが、好ましくは15以下、14以下又は12以下である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。したがって好適な一実施形態において、 X_B は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示し、 X_B における2価の脂肪族炭化水素基の炭素原子数は3～15である。

[0088] X_B における2価の脂肪族炭化水素基としては、よりいっそう良好な機械特性を呈する硬化物をもたらす観点から、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基が好ましく、アルキレン基、アルケニレン基がより好ましく、アルキレン基がさらに好ましい。

[0089] X_B におけるアルキレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよいが、よりいっそう良好な機械特性を呈する硬化物をもたらす観点から直鎖状であることが好ましい。該アルキレン基の炭素原子数は、より好ましくは3～12、さらに好ましくは4～12又は4～10である。該アルキレン基としては、例えば、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0090] X_B におけるシクロアルキレン基の炭素原子数は、より好ましくは3～10、4～10、又は6～10である。シクロアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、デカヒドロナフタニレン基、ノルボルナニレン基、ジシクロペンタニレン基、アダマンタニレン基等が挙げられる。

[0091] X_B におけるアルケニレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよいが、よりいっそう良好な機械特性を呈する硬化物をもたらす観点から直鎖状

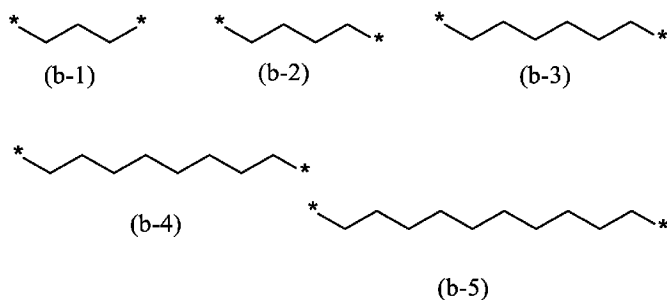
であることが好ましい。該アルケニレン基の炭素原子数は、より好ましくは 3～12、さらに好ましくは 4～12 又は 4～10 である。アルケニレン基としては、例えば、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基等が挙げられる。

[0092] X_B におけるシクロアルケニレン基の炭素原子数は、より好ましくは 3～10、4～10 又は 6～10 である。シクロアルケニレン基としては、例えば、シクロプロペニレン基、シクロブテニレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、ノルボルネニレン基等が挙げられる。

[0093] X_B における 2 価の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基は、その好適な例を含めて、式 (A-1) 中の R_{a2} で表される置換基と同じ、すなわち、 X_A における芳香環が有していてもよい置換基と同じである。中でも、該置換基としては、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 2～6 の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 1～6 のアルコキシ基から選択される 1 種以上が好ましい。

[0094] 好適な一実施形態において、 X_B の具体例としては、下記式 (b-1)～式 (b-5) で表される 2 価の基が挙げられる。下記式 (b-1)～式 (b-5) には、置換基を有していない 2 価の基を示すが、これらが置換基を有していてもよいことは先述のとおりである。

[0095] [化7]



(式中、*は結合手を示す。)

[0096] ー末端ユニット Gー

一般式 (1) において、Gは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよ

いグリシジル基を示す。

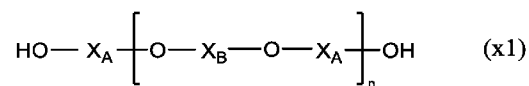
[0097] Gにおけるグリシジル基が有していてもよい置換基は先述のとおりであるが、本発明の効果をより享受し得る観点から、アルキル基であることが好ましい。該アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～6、より好ましくは1～4又は1～3である。

[0098] 優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらす観点、特に活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても良好な機械特性を呈する観点から、エポキシ樹脂(X)のエポキシ基当量は、300～1000g/eq.の範囲にあり、その下限は、好ましくは320g/eq.以上、より好ましくは340g/eq.以上、さらに好ましくは350g/eq.以上であり、その上限は、好ましくは700g/eq.以下、より好ましくは600g/eq.以下又は500g/eq.以下である。なお、エポキシ基当量は、1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量であり、JIS K7236に従って測定することができる。

[0099] 以下、本発明のエポキシ樹脂(X)の合成手順について一例を示す。

[0100] 一実施形態において、本発明のエポキシ樹脂(X)は、
(x1) 下記一般式(x1)で表されるジヒドロキシオリゴマー化合物と、
(x2) 置換基を有していてもよいエピハロヒドリンと
の反応物(エポキシ化物)である。

[0101] [化8]



(式中、X_A、X_B及びnは上記と同じである。)

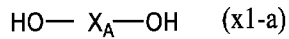
[0102] —(x1)ジヒドロキシオリゴマー化合物—

(x1)成分は、上記のX_AとX_Bのオリゴマーユニットを含有するジヒドロキシ化合物である。該(x1)成分を用いることにより、一般式(1)で表されるエポキシ樹脂(X)を合成することができる。

[0103] (x1)成分は、

下記一般式（x 1 - a）で表される2価芳香族ヒドロキシ化合物と、
 下記一般式（x 1 - b）で表される2価脂肪族ハライド化合物と
 の脱ハロゲン化水素反応物である。

[0104] [化9]



（式中、 X_A は上記と同じである。）

[0105] [化10]



（式中、 X_B は上記と同じであり、Yは、ハロゲン原子を示す。）

[0106] 2価芳香族ヒドロキシ化合物（x 1 - a）としては、目的とするエポキシ樹脂（X）中の X_A の構造を達成すべく、任意の2価芳香族ヒドロキシ化合物を用いてよい。 X_A の好適な例は先述のとおりである。例えば、斯かる2価芳香族ヒドロキシ化合物としては、先述の式（A - 1）で表される X_A の構造をもたらしものとして、ビフェニル化合物、1分子中に二重結合を2個含有する不飽和脂肪族環状化合物とフェノール類との付加反応物、各種ビスフェノール化合物等が挙げられる。不飽和脂肪族環状化合物とフェノール類の付加反応物としては、例えば、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、ノルボルナジエン、リモネン、ビニルシクロヘキセン等の不飽和脂肪族環状化合物と、置換基を有していてもよいフェノール（例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ビニルフェノール、アリルフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、ハロフェノール等）との付加反応物が挙げられ、具体的には例えば、ジシクロペタジエン-フェノール付加物（ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂）等が挙げられる。ビスフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAF、ビスフェノールAP、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールM等が挙げられる。また、2価芳香族ジヒドロキシ化合物としては、先述の式（A - 2）で表される X_A の構造をもたらしものとして、ナフタレン環上

の炭素原子に2個のヒドロキシ基が結合したジオール（2，7-ナフタレンジオール、1，4-ナフタレンジオール、1，5-ナフタレンジオール、1，6-ナフタレンジオール、2，6-ナフタレンジオールなど）等が挙げられる。さらに、2価芳香族ジヒドロキシ化合物としては、先述の式（A-3）で表される X_A の構造をもたらすものとして、ビナフトール化合物や各種ビスナフトール化合物が挙げられる。

[0107] 本発明の効果をより享受し得る観点から、2価芳香族ヒドロキシ化合物（ $x1-a$ ）の水酸基当量（ E_{q1} ）は、好ましくは70 g/eq. 以上、より好ましくは80 g/eq. 以上、100 g/eq. 以上、120 g/eq. 以上又は140 g/eq. 以上、さらに好ましくは150 g/eq. 以上又は160 g/eq. 以上である。該水酸基当量 E_{q1} の上限は、特に限定されないが、例えば500 g/eq. 以下、450 g/eq. 以下、400 g/eq. 以下などとし得る。

[0108] また、2価脂肪族ハライド化合物（ $x1-b$ ）としては、目的とするエポキシ樹脂（X）中の X_B の構造を達成すべく、任意の2価脂肪族ハライド化合物を用いてよい。 X_B の好適な例は先述のとおりである。例えば、目的とする X_B が、炭素原子数4の直鎖アルキレン基である場合、1，4-ジブロモブタンや1，4-ジクロロブタンを用いればよく、炭素原子数8の直鎖アルキレン基である場合、1，8-ジブromoオクタンや1，8-ジクロロオクタンを用いればよい。

[0109] （ $x1-a$ ）成分と（ $x1-b$ ）成分の脱ハロゲン化水素反応により、ジヒドロキシオリゴマー化合物（ $x1$ ）を合成することが可能であり、反応の進行度合に応じて該ジヒドロキシオリゴマー化合物（ $x1$ ）中の n の値、ひいては一般式（1）中の n の値を調整することができる。こうして合成されたジヒドロキシオリゴマー化合物（ $x1$ ）の水酸基当量（ E_{q2} ；ここで $E_{q2} > E_{q1}$ ）は、好ましくは100 g/eq. 以上、より好ましくは120 g/eq. 以上、140 g/eq. 以上、150 g/eq. 以上、160 g/eq. 以上、180 g/eq. 以上、200 g/eq. 以上、220 g

／eq. 以上又は240g／eq. 以上、さらに好ましくは250g／eq. 以上、260g／eq. 以上又は280g／eq. 以上である。該水酸基当量Eq2の上限は、特に限定されないが、例えば2000g／eq. 以下、1500g／eq. 以下、1400g／eq. 以下、1200g／eq. 以下又は1000g／eq. 以下などとし得る。

[0110] 反応後にジヒドロキシオリゴマー化合物（x1）を精製してもよい。精製は、（x1）成分と（x2）成分との反応に関連して後述するものと同様の手順で行ってよい。

[0111] —（x2）置換基を有していてもよいエピハロヒドリン—

（x2）成分は、置換基を有していてもよいエピハロヒドリンである。

[0112] （x2）成分におけるエピハロヒドリンが有していてもよい置換基は、先述の末端ユニットGにおけるグリシジル基が有していてもよい置換基と同じであり、中でもアルキル基（炭素原子数は好ましくは1～6、より好ましくは1～4又は1～3）であることが好ましい。

[0113] （x2）成分としては、目的とするエポキシ樹脂（X）中のGに応じて、任意のエピハロヒドリン化合物を用いてよい。Gの好適な例は先述のとおりである。例えば、目的とするエポキシ樹脂（X）中のGがグリシジル基である場合、エピクロロヒドリンやエピブロモヒドリンを用いればよく、β-メチルグリシジル基である場合、β-メチルエピクロロヒドリンやβ-メチルエピブロモヒドリンを用いればよい。

[0114] （x1）成分及び（x2）成分の反応は、溶媒を使用せずに無溶媒系で進行させてもよいし、有機溶媒を使用して有機溶媒系で進行させてもよい。反応に用いる有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；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、カルピトールアセテート等の酢酸エステル系溶媒；セロソルブ、ブチルカルピトール等のカルピトール系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチル

アセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤が挙げられる。有機溶媒は、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。

[0115] 反応においては、塩基を用いてもよい。塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）や水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMA P）等の第3級アミン類等が挙げられる。塩基は、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。

[0116] 反応においてはまた、縮合剤や層間移動触媒を用いてよい。これらは、従来公知の任意のものを用いてよい。

[0117] 反応温度は、反応が進行する限り特に限定されず、例えば、0～80℃の範囲としてよい。また反応時間は、目的とするエポキシ樹脂（X）の構造が達成される限り特に限定されず、例えば、30分間～8時間の範囲としてよい。

[0118] 反応後にエポキシ樹脂（X）を精製してもよい。例えば、反応後、副生塩や過剰量の出発原料を系内から除去するために、水洗や精密濾過などの精製工程を施してもよい。詳細には、反応後、副生塩を溶解するに必要な量の水を添加して、静置分液して水層を棄却する。さらに必要に応じて酸を添加し中和して水洗を繰り返す。その後、薬剤或いは共沸による脱水工程を経て精密濾過し不純物を除去精製した後に、必要に応じて、有機溶媒を蒸留除去することにより、エポキシ樹脂（X）を得ることができる。有機溶媒を完全に除去しないでそのまま樹脂組成物の溶剤に使用してもよい。

[0119] [樹脂組成物]

本発明のエポキシ樹脂（X）を用いて樹脂組成物を製造することができる。本発明は、斯かる樹脂組成物（架橋性樹脂組成物）も提供する。

[0120] ー架橋性樹脂ー

本発明の樹脂組成物は、架橋性樹脂として、本発明のエポキシ樹脂（X）を含むことを特徴とする。該エポキシ樹脂（X）の好適な構造や、エポキシ

基当量の好適範囲をはじめ、エポキシ樹脂（X）の詳細は、上記「エポキシ樹脂（X）」欄にて説明したとおりである。

[0121] 本発明の樹脂組成物は、エポキシ樹脂（X）以外の架橋性樹脂（以下、単に「他の架橋性樹脂」ともいう。）をさらに含んでもよい。他の架橋性樹脂としては、架橋することができる限りその種類は特に限定されないが、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすことができる観点から、熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

[0122] 熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂としては、プリント配線板や半導体チップパッケージの絶縁層を形成する際に使用される公知の樹脂を用いてよい。以下、他の架橋性樹脂として用いることのできる熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂について説明する。

[0123] 熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂（X）以外のエポキシ樹脂（以下、単に「他のエポキシ樹脂」ともいう。）、ベンゾシクロブテン樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ウレタン樹脂、シアネート樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂は、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。

[0124] 他のエポキシ樹脂は、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のエポキシ基を有する限り、その種類は特に限定されない。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S型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェ

ニルアラルキル型エポキシ樹脂、フルオレン骨格型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0125] 他のエポキシ樹脂は、温度 20℃で液状のエポキシ樹脂（以下「液状エポキシ樹脂」という。）と、温度 20℃で固体状のエポキシ樹脂（以下「固体状エポキシ樹脂」という。）に分類し得るが、本発明の樹脂組成物が他のエポキシ樹脂を含む場合、液状エポキシ樹脂のみをさらに含んでもよく、固体状エポキシ樹脂のみをさらに含んでもよく、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂との組み合わせをさらに含んでもよい。

[0126] 他のエポキシ樹脂のエポキシ基当量は、好ましくは 50 g / eq. ~ 2000 g / eq.、より好ましくは 60 g / eq. ~ 1000 g / eq.、さらに好ましくは 80 g / eq. ~ 500 g / eq. である。

[0127] 他のエポキシ樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、好ましくは 100 ~ 5,000、より好ましくは 250 ~ 3,000、さらに好ましくは 400 ~ 1,500 である。エポキシ樹脂の Mw は、GPC 法により、ポリスチレン換算の値として測定できる。

[0128] ラジカル重合性樹脂としては、1 分子中に 1 個以上（好ましくは 2 個以上）のラジカル重合性不飽和基を有する限り、その種類は特に限定されない。ラジカル重合性樹脂としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基として、マレイミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フマロイル基、及びマレオイル基から選ばれる 1 種以上を有する樹脂が挙げられる。中でも、誘電特性と機械特性の何れにおいても一際優れる硬化物をもたらすことができる観点から、架橋性樹脂として、マレイミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂及びスチリル樹脂から選ばれる 1 種以上をさらに含むことが好ましい。

[0129] マレイミド樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のマレイミド基（2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル基）を有する限り、その種類は特に限定されない。マレイミド樹脂としては、例えば、「BMI-3000J」、「BMI-5000」、「BMI-1400」、「BMI-1500」、「BMI-1700」、「BMI-689」（いずれもデジクナーモレキュールズ社製）などの、ダイマージアミン由来の炭素原子数36の脂肪族骨格を含むマレイミド樹脂；発明協会公開技報公技番号2020-500211号に記載される、インダン骨格を含むマレイミド樹脂；「MIR-3000-70MT」（日本化薬社製）、「BMI-4000」（大和化成社製）、「BMI-80」（ケイアイ化成社製）などの、マレイミド基の窒素原子と直接結合している芳香環骨格を含むマレイミド樹脂が挙げられる。

[0130] （メタ）アクリル樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）の（メタ）アクリロイル基を有する限り、その種類は特に限定されず、モノマー、オリゴマーであってもよい。ここで、「（メタ）アクリロイル基」という用語は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の総称である。メタクリル樹脂としては、例えば、「A-DOG」（新中村化学工業社製）、「DCP-A」（共栄社化学社製）、「NPDGA」、「FM-400」、「R-687」、「THE-330」、「PET-30」、「DPHA」（何れも日本化薬社製）などの、（メタ）アクリル樹脂が挙げられる。

[0131] スチリル樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のスチリル基又はビニルフェニル基を有する限り、その種類は特に限定されず、モノマー、オリゴマーであってもよい。スチリル樹脂としては、例えば、「OPE-2St」、「OPE-2St 1200」、「OPE-2St 2200」（何れも三菱ガス化学社製）などの、スチリル樹脂が挙げられる。

[0132] 本発明の樹脂組成物は、他の架橋性樹脂として、熱硬化性樹脂のみをさらに含んでもよく、ラジカル重合性樹脂のみをさらに含んでもよく、熱硬化性樹脂とラジカル重合性樹脂の組み合わせをさらに含んでもよい。

[0133] 優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらす観点から、樹脂組成物中のエポキシ樹脂（X）の含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、20質量%以上、25質量%以上、26質量%以上、28質量%以上又は30質量%以上である。該含有量の上限は、特に限定されず、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、例えば、65質量%以下、60質量%以下、55質量%以下又は50質量%以下などとし得る。本発明において、樹脂組成物についていう「樹脂成分」とは、樹脂組成物を構成する不揮発成分のうち、後述する無機充填材を除いた成分をいう。

[0134] 本発明の樹脂組成物が他の架橋性樹脂を含む場合、エポキシ樹脂（X）を含む架橋性樹脂の全体（合計含有量）を100質量%とした場合、エポキシ樹脂（X）の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは55質量%以上、60質量%以上、65質量%以上又は70質量%以上である。架橋性樹脂の全体に占めるエポキシ樹脂（X）の含有量の上限は特に限定されず、100質量%であってもよいが、例えば、95質量%以下、90質量%以下などとしてもよい。

[0135] 本発明の樹脂組成物において、エポキシ樹脂（X）を含む架橋性樹脂の合計含有量は、上記のエポキシ樹脂（X）の含有量や架橋性樹脂の全体に占めるエポキシ樹脂（X）の含有量の好適範囲を満たすように適宜決定してよい。例えば、樹脂組成物中の架橋性樹脂の合計含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、20質量%以上、25質量%以上、26質量%以上、28質量%以上又は30質量%以上である。該含有量の上限は、特に限定されず、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、例えば、70質量%以下、65質量%以下、60質量%以下、55質量%以下又は50質量%以下などとし得る。

[0136] ー架橋剤ー

本発明の樹脂組成物は、さらに架橋剤（硬化剤）を含んでもよい。

[0137] 優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす観点から、本発明の樹脂組成物は、架橋剤として、活性エステル樹脂を含むことが好ましい。先述のとおり、架橋剤として活性エステル樹脂を用いる場合、良好な誘電特性が得られ易い反面、硬くて脆い硬化物に帰着する場合があった。これに対し、上記の X_A と X_B のオリゴマーユニットを含むエポキシ樹脂（X）を含む本発明の樹脂組成物によれば、活性エステル樹脂を架橋剤として用いる場合であっても、良好な機械特性を呈する硬化物をもたらすことができ、活性エステル樹脂が本来的に奏する良好な誘電特性と相俟って、優れた誘電特性と良好な機械特性を両立した硬化物を実現することができる。したがって好適な一実施形態において、本発明の樹脂組成物において、架橋剤は、活性エステル樹脂を含む。

[0138] 活性エステル樹脂としては、1分子中に1個以上の活性エステル基を有する化合物を用いることができる。中でも、活性エステル樹脂としては、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が好ましい。当該活性エステル樹脂は、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に、耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル樹脂が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル樹脂がより好ましい。

[0139] 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。

[0140] フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、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。

[0141] 活性エステル樹脂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樹脂、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂、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樹脂、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樹脂が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル樹脂、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樹脂がより好ましい。「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。

[0142] 活性エステル樹脂の市販品としては、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樹脂として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」（DIC社製）；ナフタレン構造を含むナフタレン型活性エステル樹脂として「EXB9416-70BK」、「EXB-8100L-65T」、「EXB-8150L-65T」、「EXB-8150-65T」、「HPC-8150-60T」、「HPC-8150-62T」、「HPB-8151-62T」（DIC社製）、「PC1300-02-65T」（エア・ウォーター社製）；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樹脂として「

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樹脂として「YLH1026」(三菱ケミカル社製) ; フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル樹脂として「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である活性エステル樹脂として「YLH1026」(三菱ケミカル社製) 、 「YLH1030」(三菱ケミカル社製) 、 「YLH1048」(三菱ケミカル社製) ; 「EXB-8500-65T」(DIC社製) ; 等が挙げられる。

[0143] 本発明の樹脂組成物が活性エステル樹脂を含む場合、樹脂組成物中の活性エステル樹脂の含有量は、優れた誘電特性を呈する硬化物を得る観点から、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、20質量%以上、25質量%以上、26質量%以上、28質量%以上又は30質量%以上である。該含有量の上限は、特に限定されず、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、例えば、70質量%以下、60質量%以下又は50質量%以下などとし得る。

[0144] 本発明の樹脂組成物が活性エステル樹脂を含む場合、エポキシ樹脂(X)に対する活性エステル樹脂の質量比(活性エステル樹脂/エポキシ樹脂(X))は、よりいっそう優れた誘電特性を呈すると共に機械特性にも優れる硬化物をもたらす観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、0.7以上、0.8以上又は0.9以上としてよい。該質量比(活性エステル樹脂/エポキシ樹脂(X))の上限は、例えば、2以下、1.9以下、1.8以下などとしてよい。したがって一実施形態において、エポキシ樹脂(X)に対する活性エステル樹脂の質量比(活性エステル樹脂/エポキシ樹脂(X))は、0.5~2である。

[0145] 本発明の樹脂組成物は、さらに活性エステル樹脂以外の架橋剤を含んでもよい。

[0146] 活性エステル樹脂以外の架橋剤としては、「TD2090」、「TD21

31」(DIC社製)、「MEH-7600」、「MEH-7851」、「MEH-8000H」(明和化成社製)、「NHN」、「CBN」、「GPH-65」、「GPH-103」(日本化薬社製)、「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN375」、「SN395」(日鉄ケミカル&マテリアル社製)、「LA7052」、「LA7054」、「LA3018」、「LA1356」(DIC社製)などのフェノール系硬化剤；「F-a」、「P-d」(四国化成社製)、「HFB2006M」(昭和高分子社製)などのベンゾオキサジン系架橋剤；メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物などの酸無水物系架橋剤；PT30、PT60、BA230S75(ロンザジャパン社製)などのシアネートエステル系架橋剤などが挙げられる。

[0147] 本発明の樹脂組成物が活性エステル樹脂以外の架橋剤を含む場合、樹脂組成物中の該他の架橋剤の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下であり、下限は、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上などとし得る。

[0148] ー無機充填材ー

本発明の樹脂組成物は、さらに無機充填材を含んでもよい。無機充填材を含有させることにより、線熱膨張率や誘電正接をさらに低下させることができる。

[0149] 無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。中でもシリカが好適である。

シリカとしては、例えば、無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等が挙げられる。また、シリカとしては、球状シリカが好ましい。無機充填材は、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。無機充填材の市販品としては、例えば、「UFP-30」（デンカ社製）；「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」、「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」、「SC-C2」（何れもアドマテックス社製）；「シルフィルNSS-3N」、「シルフィルNSS-4N」、「シルフィルNSS-5N」（トクヤマ社製）等が挙げられる。

[0150] 無機充填材の平均粒径は、硬化物（絶縁層）表面が低粗度となり、微細配線形成を容易にする観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。該平均粒径の下限は、特に限定されず、例えば $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $0.03\mu\text{m}$ 以上などとし得る。無機充填材の平均粒径はミー（Mie）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー回折散乱式粒度分布測定装置により、無機充填材の粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、堀場製作所社製LA-950等を使用することができる。

[0151] 無機充填材は、アミノシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、スチリルシラン系カップリング剤、アクリレートシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤で表面処理してその耐湿性、分散性を向上させたものが好ましい。

[0152] 本発明の樹脂組成物が無機充填材を含む場合、樹脂組成物中の無機充填材

の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、例えば、5質量%以上、10質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、70質量%以上、72質量%以上、74質量%以上又は75質量%以上である。無機充填材の含有量の上限は、特に限定されないが、例えば95質量%以下、90質量%以下などとし得る。

[0153] ー架橋促進剤ー

本発明の樹脂組成物は、さらに架橋促進剤を含んでもよい。架橋促進剤を含むことにより、架橋時間及び架橋温度を効率的に調整することができる。

[0154] 架橋促進剤としては、例えば、「TPP」、「TPP-K」、「TPP-S」、「TPTP-S」（北興化学工業社製）などの有機ホスフィン化合物；「キュアゾール2MZ」、「2E4MZ」、「CI1Z」、「CI1Z-CN」、「CI1Z-CNS」、「CI1Z-A」、「2MZ-OK」、「2MA-OK」、「2PHZ」（四国化成工業社製）などのイミダゾール化合物；ノバキュア（旭化成工業社製）、フジキュア（富士化成工業社製）などのアミンアダクト化合物；1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7,4-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、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物；コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の有機金属錯体又は有機金属塩等が挙げられる。

[0155] 本発明の樹脂組成物が架橋促進剤を含む場合、樹脂組成物中の架橋促進剤の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、下限は、0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上などとし得る。

[0156] ー任意の添加剤ー

本発明の樹脂組成物は、さらに任意の添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、例えば、ゴム粒子等の有機充填材；過酸化物系ラジカル重合開始剤、アゾ系ラジカル重合開始剤等のラジカル重合開始剤；フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂；有機銅化合物、有機亜鉛化合物、有機コバルト化合物等の有機金属化合物；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオディングリーン、ジアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤；シリコーン系レベリング剤、アクリルポリマー系レベリング剤等のレベリング剤；ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤；シリコーン系消泡剤、アクリル系消泡剤、フッ素系消泡剤、ビニル樹脂系消泡剤等の消泡剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；尿素シラン等の接着性向上剤；トリアゾール系密着性付与剤、テトラゾール系密着性付与剤、トリアジン系密着性付与剤等の密着性付与剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の酸化防止剤；スチルベン誘導体等の蛍光増白剤；フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤；リン系難燃剤（例えばリン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、赤リン）、窒素系難燃剤（例えば硫酸メラミン）、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤（例えば三酸化アンチモン）等の難燃剤；リン酸エステル系分散剤、ポリオキシアルキレン系分散剤、アセチレン系分散剤、シリコーン系分散剤、アニオン性分散剤、カチオン性分散剤等の分散剤；ボレート系安定剤、チタネート系安定剤、アルミネート系安定剤、ジルコネート系安定剤、イソシアネート系安定剤、カルボン酸系安定剤、カルボン酸無水物系安定剤等の安定剤等が挙げられる。斯かる添加剤の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよい。

[0157] ー有機溶媒ー

本発明の樹脂組成物は、揮発性成分として、さらに有機溶媒を含んでもよ

い。有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒；酢酸2-エトキシエチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルジグリコールアセテート、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル等のエーテルエステル系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステルアルコール系溶媒；2-メトキシプロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）等のエーテルアルコール系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒；ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。有機溶媒は、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。

[0158] 本発明の樹脂組成物が有機溶媒を含む場合、樹脂組成物中の有機溶媒の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、樹脂組成物中の全成分を100質量%とした場合、例えば、60質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下などとし得る。

[0159] 本発明の樹脂組成物は、上記の成分のうち必要な成分を適宜混合し、また

、必要に応じて三本ロール、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等の混練手段、あるいはスーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌手段により混練または混合することにより調製することができる。

[0160] エポキシ樹脂（X）を含む本発明の樹脂組成物は、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすことができる。

[0161] 一実施形態において、本発明の樹脂組成物の硬化物は、誘電率（ D_k ）が低いという特徴を呈する。例えば、後述する〔誘電特性〕欄に記載のように5.8GHz、23℃で測定した場合、本発明の樹脂組成物の硬化物の誘電率（ D_k ）は、好ましくは3.3以下、3.2以下、3.1以下、3.0以下、2.9以下又は2.8以下となり得る。

[0162] 一実施形態において、本発明の樹脂組成物の硬化物は、誘電正接（ D_f ）が低いという特徴を呈する。例えば、後述する〔誘電特性〕欄に記載のように5.8GHz、23℃で測定した場合、本発明の樹脂組成物の硬化物の誘電正接（ D_f ）は、好ましくは0.01以下、0.008以下、0.006以下、0.005以下、0.004以下又は0.003以下となり得る。

[0163] 一実施形態において、本発明の樹脂組成物の硬化物は、機械特性（破断点伸度）に優れるという特徴を呈する。例えば、後述する〔機械特性〕欄に記載のようにJIS K7127に準拠して引張試験を行った場合、本発明の樹脂組成物の硬化物の破断点伸度は、好ましくは1.5%以上、1.6%以上、1.8%以上又は2.0%以上となり得る。

[0164] 本発明の樹脂組成物はまた、優れた誘電特性を呈すると共に機械特性も良好である硬化物をもたらすことができ、5G用途で求められる低伝送損失を達成し得ると共に、ビア周辺のクラック不良が発生することを抑制することができる。例えば、硬くて脆い硬化物に帰着し易い活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても、良好な機械特性を呈する硬化物をもたらすことができ、活性エステル樹脂が本来的に奏する良好な誘電特性と相俟って、優れた誘電特性と良好な機械特性を両立した硬化物を実現することができる。したがって本発明の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁

層を形成するための樹脂組成物（プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物）として好適に使用することができ、プリント配線板の層間絶縁層を形成するための樹脂組成物（プリント配線板の絶縁層間絶縁層用樹脂組成物）としてより好適に使用することができる。本発明の樹脂組成物は、プリント配線板が部品内蔵回路板である場合にも好適に使用することができる。本発明の樹脂組成物はまた、半導体チップを封止するための樹脂組成物（半導体封止用の樹脂組成物）として好適に使用することができ、ビアや配線パターンとの剥離不良を著しく減じることができるため、再配線層を形成するための絶縁層としての再配線形成層用の樹脂組成物（再配線形成層用の樹脂組成物）として好適に使用することができる。本発明の樹脂組成物はさらに、樹脂シート、プリプレグ等のシート状積層材料、ソルダーレジスト、アンダーフィル材、ダイボンディング材、穴埋め樹脂、部品埋め込み樹脂等、樹脂組成物が必要とされる用途で広範囲に使用できる。

[0165] [シート状積層材料（樹脂シート、プリプレグ）]

本発明の樹脂組成物は、そのまま使用することもできるが、該樹脂組成物を含有するシート状積層材料の形態で用いてもよい。

[0166] シート状積層材料としては、以下に示す樹脂シート、プリプレグが好ましい。

[0167] 一実施形態において、樹脂シートは、支持体と、該支持体上に設けられた樹脂組成物の層（以下、単に「樹脂組成物層」という。）とを含み、樹脂組成物層が本発明の樹脂組成物から形成されることを特徴とする。

[0168] 樹脂組成物層の厚さは、用途によって好適値は異なり、用途に応じて適宜決定してよい。例えば、樹脂組成物層の厚さは、プリント配線板や半導体チップパッケージの薄型化の観点から、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、 $120\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下、 $60\mu\text{m}$ 以下又は $50\mu\text{m}$ 以下である。樹脂組成物層の厚さの下限は、特に限定されないが、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上などとし得る。

[0169] 支持体としては、例えば、熱可塑性樹脂フィルム、金属箔、離型紙が挙げ

られ、熱可塑性樹脂フィルム、金属箔が好ましい。したがって好適な一実施形態において、支持体は、熱可塑性樹脂フィルム又は金属箔である。

[0170] 支持体として熱可塑性樹脂フィルムを使用する場合、熱可塑性樹脂としては、例えば、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（PEN）等のポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルサルファイド（PES）、ポリエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。中でも、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が好ましく、安価なポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

[0171] 支持体として金属箔を使用する場合、金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられ、銅箔が好ましい。銅箔としては、銅の単金属からなる箔を用いてもよく、銅と他の金属（例えば、スズ、クロム、銀、マグネシウム、ニッケル、ジルコニウム、ケイ素、チタン等）との合金からなる箔を用いてもよい。

[0172] 支持体は、樹脂組成物層と接合する面にマット処理、コロナ処理、帯電防止処理を施してあってもよい。また、支持体としては、樹脂組成物層と接合する面に離型層を有する離型層付き支持体を使用してもよい。離型層付き支持体の離型層に使用する離型剤としては、例えば、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、及びシリコーン樹脂からなる群から選択される1種以上の離型剤が挙げられる。離型層付き支持体は、市販品を用いてもよく、例えば、アルキド樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有するPETフィルムである、リンテック社製の「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」、東レ社製の「ルミラーT60」、帝人社製の「ピューレックス」、ユニチカ社製の「ユニピール」等が挙げられる。

[0173] 支持体の厚さは、特に限定されないが、 $5\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、離型層付き支持体を使用する場合、離型層付き支持体全体の厚さが上記範囲であることが好まし

い。

[0174] 支持体として金属箔を用いる場合、薄い金属箔に剥離が可能な支持基材を張り合わせた支持基材付き金属箔を用いてよい。一実施形態において、支持基材付き金属箔は、支持基材と、該支持基材上に設けられた剥離層と、該剥離層上に設けられた金属箔とを含む。支持体として支持基材付き金属箔を用いる場合、樹脂組成物層は、金属箔上に設けられる。

[0175] 支持基材付き金属箔において、支持基材の材質は、特に限定されないが、例えば、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、銅合金箔等が挙げられる。支持基材として、銅箔を用いる場合、電解銅箔、圧延銅箔であってよい。また、剥離層は、支持基材から金属箔を剥離できれば特に限定されず、例えば、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、Pからなる群から選択される元素の合金層；有機被膜等が挙げられる。

[0176] 支持基材付き金属箔において、金属箔の材質としては、例えば、銅箔、銅合金箔が好ましい。

[0177] 支持基材付き金属箔において、支持基材の厚さは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}\sim150\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim100\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。また、金属箔の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim10\mu\text{m}$ の範囲としてよい。

[0178] 一実施形態において、樹脂シートは、必要に応じて、任意の層をさらに含んでいてもよい。斯かる任意の層としては、例えば、樹脂組成物層の支持体と接合していない面（即ち、支持体とは反対側の面）に設けられた、保護フィルム等が挙げられる。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $1\mu\text{m}\sim40\mu\text{m}$ である。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを抑制することができる。

[0179] 樹脂シートは、例えば、液状の樹脂組成物をそのまま、或いは有機溶剤に樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを調製し、これを、ダイコーター等を用いて支持体上に塗布し、更に乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

- [0180] 有機溶剤としては、樹脂組成物の成分として説明した有機溶剤と同様のものが挙げられる。有機溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0181] 乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の公知の方法により実施してよい。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層中の有機溶剤の含有量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。樹脂組成物又は樹脂ワニス中の有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30質量%～60質量%の有機溶剤を含む樹脂組成物又は樹脂ワニスを用いる場合、50℃～150℃で3分間～10分間乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。
- [0182] 樹脂シートは、ロール状に巻きとって保存することが可能である。樹脂シートが保護フィルムを有する場合、保護フィルムを剥がすことによって使用可能となる。
- [0183] 一実施形態において、プリプレグは、シート状繊維基材に本発明の樹脂組成物を含浸させて形成される。
- [0184] プリプレグに用いるシート状繊維基材は特に限定されず、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー不織布等のプリプレグ用基材として常用されているものを用いることができる。プリント配線板や半導体チップパッケージの薄型化の観点から、シート状繊維基材の厚さは、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、さらに好ましくは30μm以下、特に好ましくは20μm以下である。シート状繊維基材の厚さの下限は特に限定されない。通常、10μm以上である。
- [0185] プリプレグは、ホットメルト法、ソルベント法等の公知の方法により製造することができる。
- [0186] プリプレグの厚さは、上述の樹脂シートにおける樹脂組成物層と同様の範囲とし得る。
- [0187] 本発明のシート状積層材料は、プリント配線板の絶縁層を形成するため（プリント配線板の絶縁層用）に好適に使用することができ、プリント配線板

の層間絶縁層を形成するため（プリント配線板の絶縁層用）により好適に使用することができる。本発明のシート状積層材料はまた、半導体チップを封止するため（半導体封止用）に好適に使用することができ、再配線層を形成するための絶縁層としての再配線形成層用に好適に使用することができる。

[0188] [プリント配線板]

本発明のプリント配線板は、本発明の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を含む。

[0189] プリント配線板は、例えば、上記の樹脂シートを用いて、下記（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）の工程を含む方法により製造することができる。

（Ⅰ）内層基板上に、樹脂シートを、樹脂シートの樹脂組成物層が内層基板と接合するように積層する工程

（ⅠⅠ）樹脂組成物層を硬化（例えば熱硬化）して絶縁層を形成する工程

[0190] 工程（Ⅰ）で用いる「内層基板」とは、プリント配線板の基板となる部材であって、例えば、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等が挙げられる。また、該基板は、その片面又は両面に導体層を有していてもよく、この導体層はパターン加工されていてもよい。基板の片面または両面に導体層（回路）が形成された内層基板は「内層回路基板」ということがある。またプリント配線板を製造する際に、さらに絶縁層及び／又は導体層が形成されるべき中間製造物も本発明でいう「内層基板」に含まれる。プリント配線板が部品内蔵回路板である場合、部品を内蔵した内層基板を使用してもよい。

[0191] 内層基板と樹脂シートの積層は、例えば、支持体側から樹脂シートを内層基板に加熱圧着することにより行うことができる。樹脂シートを内層基板に加熱圧着する部材（以下、「加熱圧着部材」ともいう。）としては、例えば、加熱された金属板（SUS鏡板等）又は金属ロール（SUSロール）等が挙げられる。なお、加熱圧着部材を樹脂シートに直接プレスしてもよく、内

層基板の表面凹凸に樹脂シートが十分に追従するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスしてもよい。

- [0192] 内層基板と樹脂シートの積層は、真空ラミネート法により実施してよい。真空ラミネート法において、加熱圧着温度は、好ましくは 60°C ～ 160°C 、より好ましくは 80°C ～ 140°C の範囲であり、加熱圧着圧力は、好ましくは 0.098MPa ～ 1.77MPa 、より好ましくは 0.29MPa ～ 1.47MPa の範囲であり、加熱圧着時間は、好ましくは20秒間～400秒間、より好ましくは30秒間～300秒間の範囲である。積層は、好ましくは圧力 26.7hPa 以下の減圧条件下で実施され得る。
- [0193] 積層は、市販の真空ラミネーターによって行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、名機製作所社製の真空加圧式ラミネーター、ニッコー・マテリアルズ社製のバキュームアップリケーター、バッチ式真空加圧ラミネーター等が挙げられる。
- [0194] 積層の後に、常圧下（大気圧下）、例えば、加熱圧着部材を支持体側からプレスすることにより、積層された樹脂シートの平滑化処理を行ってもよい。平滑化処理のプレス条件は、上記積層の加熱圧着条件と同様の条件とすることができる。平滑化処理は、市販のラミネーターによって行うことができる。なお、積層と平滑化処理は、上記の市販の真空ラミネーターを用いて連続的に行ってもよい。
- [0195] 支持体は、工程（Ⅰ）と工程（Ⅱ）の間に除去してもよく、工程（Ⅱ）の後に除去してもよい。なお、支持体として、金属箔を使用した場合、支持体を剥離することなく、該金属箔を用いて導体層を形成してよい。また、支持体として、支持基材付き金属箔を使用した場合、支持基材（と剥離層）を剥離すればよい。そして、金属箔を用いて導体層を形成することができる。
- [0196] 工程（Ⅱ）において、樹脂組成物層を硬化（例えば熱硬化）して、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を形成する。樹脂組成物層の硬化条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して通常採用される条

件を使用してよい。

[0197] 例えば、樹脂組成物層の熱硬化条件は、樹脂組成物の種類等によっても異なるが、一実施形態において、硬化温度は好ましくは $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $150^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $180^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ である。硬化時間は好ましくは5分間 ~ 240 分間、より好ましくは10分間 ~ 150 分間、さらに好ましくは15分間 ~ 120 分間とすることができる。

[0198] 樹脂組成物層を熱硬化させる前に、樹脂組成物層を硬化温度よりも低い温度にて予備加熱してもよい。例えば、樹脂組成物層を熱硬化させるのに先立ち、 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $70^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度にて、樹脂組成物層を5分間以上、好ましくは5分間 ~ 150 分間、より好ましくは15分間 ~ 120 分間、さらに好ましくは15分間 ~ 100 分間予備加熱してもよい。

[0199] プリント配線板を製造するに際しては、(III)絶縁層に穴あけする工程、(IV)絶縁層を粗化处理する工程、(V)導体層を形成する工程をさらに実施してもよい。これらの工程(III)乃至工程(V)は、プリント配線板の製造に用いられる、当業者に公知の各種方法に従って実施してよい。なお、支持体を工程(I)の後に除去する場合、該支持体の除去は、工程(I)と工程(III)との間、工程(III)と工程(IV)の間、又は工程(IV)と工程(V)との間に実施してよい。また、必要に応じて、工程(I) $\sim$ 工程(V)の絶縁層及び導体層の形成を繰り返して実施し、多層配線板を形成してもよい。

[0200] 他の実施形態において、本発明のプリント配線板は、上述のプリプレグを用いて製造することができる。製造方法は基本的に樹脂シートを用いる場合と同様である。

[0201] 工程(III)は、絶縁層に穴あけする工程であり、これにより絶縁層にビアホール、スルーホール等のホールを形成することができる。工程(III)は、絶縁層の形成に使用した樹脂組成物の組成等に応じて、例えば、ド

リル、レーザー、プラズマ等を使用して実施してよい。ホールの寸法や形状は、プリント配線板のデザインに応じて適宜決定してよい。

[0202] 工程（ⅠⅤ）は、絶縁層を粗化处理する工程である。通常、この工程（ⅠⅤ）において、スミアの除去（デスミア）も行われる。粗化处理の手順、条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して通常使用される公知の手順、条件を採用することができる。例えば、膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化处理、中和液による中和処理をこの順に実施して絶縁層を粗化处理することができる。

[0203] 粗化处理に用いる膨潤液としては特に限定されないが、アルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられ、好ましくはアルカリ溶液であり、該アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液がより好ましい。市販されている膨潤液としては、例えば、アトテックジャパン社製の「スウェリング・ディップ・セキュリガンズP」、「スウェリング・ディップ・セキュリガンズSBU」等が挙げられる。膨潤液による膨潤処理は、特に限定されないが、例えば、30℃～90℃の膨潤液に絶縁層を1分間～20分間浸漬することにより行うことができる。絶縁層の樹脂の膨潤を適度なレベルに抑える観点から、40℃～80℃の膨潤液に絶縁層を5分間～15分間浸漬させることが好ましい。

[0204] 粗化处理に用いる酸化剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液に過マンガン酸カリウム又は過マンガン酸ナトリウムを溶解したアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。アルカリ性過マンガン酸溶液等の酸化剤による粗化处理は、60℃～100℃に加熱した酸化剤溶液に絶縁層を10分間～30分間浸漬させて行うことが好ましい。また、アルカリ性過マンガン酸溶液における過マンガン酸塩の濃度は5質量%～10質量%が好ましい。市販されている酸化剤としては、例えば、アトテックジャパン社製の「コンセントレート・コンパクトCP」、「ドージングソリューション・セキュリガンズP」等のアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。

- [0205] また、粗化処理に用いる中和液としては、酸性の水溶液が好ましく、市販品としては、例えば、アトテックジャパン社製の「リダクションソリューション・セキュリガントP」が挙げられる。
- [0206] 中和液による処理は、酸化剤による粗化処理がなされた処理面を30℃～80℃の中和液に5分間～30分間浸漬させることにより行うことができる。作業性等の点から、酸化剤による粗化処理がなされた対象物を、40℃～70℃の中和液に5分間～20分間浸漬する方法が好ましい。
- [0207] 工程(V)は、導体層を形成する工程であり、絶縁層上に導体層を形成する。導体層に使用する導体材料は特に限定されない。好適な実施形態では、導体層は、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ及びインジウムからなる群から選択される1種以上の金属を含む。導体層は、単金属層であっても合金層であってもよく、合金層としては、例えば、上記の群から選択される2種以上の金属の合金（例えば、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金及び銅・チタン合金）から形成された層が挙げられる。中でも、導体層形成の汎用性、コスト、パターニングの容易性等の観点から、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金、銅・チタン合金の合金層が好ましく、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層がより好ましく、銅の単金属層が更に好ましい。
- [0208] 導体層は、単層構造であっても、異なる種類の金属若しくは合金からなる単金属層又は合金層が2層以上積層した複層構造であってもよい。導体層が複層構造である場合、絶縁層と接する層は、クロム、亜鉛若しくはチタンの単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層であることが好ましい。
- [0209] 導体層の厚さは、所望のプリント配線板のデザインによるが、一般に3 μ m～35 μ m、好ましくは5 μ m～30 μ mである。
- [0210] 一実施形態において、導体層は、メッキにより形成してよい。例えば、セ

ミアディティブ法、フルアディティブ法等の従来公知の技術により絶縁層の表面にメッキして、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができ、製造の簡便性の観点から、セミアディティブ法により形成することが好ましい。以下、導体層をセミアディティブ法により形成する例を示す。

[0211] まず、絶縁層の表面に、無電解メッキによりメッキシード層を形成する。次いで、形成されたメッキシード層上に、所望の配線パターンに対応してメッキシード層の一部を露出させるマスクパターンを形成する。露出したメッキシード層上に、電解メッキにより金属層を形成した後、マスクパターンを除去する。その後、不要なメッキシード層をエッチング等により除去して、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。

[0212] 他の実施形態において、導体層は、金属箔を使用して形成してよい。金属箔を使用して導体層を形成する場合、工程（V）は、工程（I）と工程（II）の間に実施することが好適である。例えば、工程（I）の後、支持体を除去し、露出した樹脂組成物層の表面に金属箔を積層する。樹脂組成物層と金属箔との積層は、真空ラミネート法により実施してよい。積層の条件は、工程（I）について説明した条件と同様としてよい。次いで、工程（II）を実施して絶縁層を形成する。その後、絶縁層上の金属箔を利用して、サブトラクティブ法、モディファイドセミアディティブ法等の従来公知の技術により、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。

[0213] 金属箔は、例えば、電解法、圧延法等の公知の方法により製造することができる。金属箔の市販品としては、例えば、J X 日鉱日石金属社製の H L P 箔、J X U T - I I I 箔、三井金属鉱山社製の 3 E C - I I I 箔、T P - I I I 箔等が挙げられる。

[0214] あるいは、樹脂シートの支持体として、金属箔や、支持基材付き金属箔を使用した場合、該金属箔を用いて導体層を形成してよいことは先述のとおりである。

[0215] [半導体チップパッケージ]

本発明の半導体チップパッケージは、本発明の樹脂組成物の硬化物からな

る封止層を含む。本発明の半導体チップパッケージはまた、先述のとおり、本発明の樹脂組成物の硬化物からなる、再配線層を形成するための絶縁層（再配線形成層）を含んでもよい。

[0216] 半導体チップパッケージは、例えば、本発明の樹脂組成物、樹脂シートを用いて、下記（１）乃至（６）の工程を含む方法により製造することができる。工程（３）の封止層あるいは工程（５）の再配線形成層を形成するために、本発明の樹脂組成物、樹脂シートを用いればよい。以下、樹脂組成物や樹脂シートを用いて封止層や再配線形成層を形成する一例を示すが、半導体チップパッケージの封止層や再配線形成層を形成する技術は公知であり、当業者であれば、本発明の樹脂組成物や樹脂シートを用いて、公知の技術に従って半導体パッケージを製造することができる。

- （１）基材に仮固定フィルムを積層する工程、
- （２）半導体チップを、仮固定フィルム上に仮固定する工程、
- （３）半導体チップ上に封止層を形成する工程、
- （４）基材及び仮固定フィルムを半導体チップから剥離する工程、
- （５）半導体チップの基材及び仮固定フィルムを剥離した面に、絶縁層としての再配線形成層を形成する工程、及び
- （６）再配線形成層上に、導体層としての再配線層を形成する工程

[0217] ー工程（１）ー

基材に使用する材料は特に限定されない。基材としては、シリコンウェハ；ガラスウェハ；ガラス基板；銅、チタン、ステンレス、冷間圧延鋼板（ＳＰＣＣ）等の金属基板；ガラス繊維にエポキシ樹脂等をしみこませ熱硬化処理した基板（例えばＦＲ－４基板）；ビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ樹脂）からなる基板などが挙げられる。

[0218] 仮固定フィルムは、工程（４）において半導体チップから剥離することができると共に、半導体チップを仮固定することができれば材料は特に限定されない。仮固定フィルムは市販品を用いることができる。市販品としては、日東電工社製のリヴァアルファ等が挙げられる。

[0219] ー工程（２）ー

半導体チップの仮固定は、フリップチップボンダー、ダイボンダー等の公知の装置を用いて行うことができる。半導体チップの配置のレイアウト及び配置数は、仮固定フィルムの形状、大きさ、目的とする半導体パッケージの生産数等に応じて適宜設定することができ、例えば、複数行で、かつ複数列のマトリックス状に整列させて仮固定することができる。

[0220] ー工程（３）ー

本発明の樹脂シートの樹脂組成物層を、半導体チップ上に積層、又は本発明の樹脂組成物を半導体チップ上に塗布し、硬化（例えば熱硬化）させて封止層を形成する。

[0221] 例えば、半導体チップと樹脂シートの積層は、樹脂シートの保護フィルムを除去した後支持体側から樹脂シートを半導体チップに加熱圧着することにより行うことができる。樹脂シートを半導体チップに加熱圧着する部材（以下、「加熱圧着部材」ともいう。）としては、例えば、加熱された金属板（ＳＵＳ鏡板等）又は金属ロール（ＳＵＳロール）等が挙げられる。なお、加熱圧着部材を樹脂シートに直接プレスするのではなく、半導体チップの表面凹凸に樹脂シートが十分に追従するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスするのが好ましい。半導体チップと樹脂シートの積層は、真空ラミネート法により実施してもよく、その積層条件は、プリント配線板の製造方法に関連して説明した積層条件と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0222] 積層の後、樹脂組成物を熱硬化させて封止層を形成する。熱硬化の条件は、プリント配線板の製造方法に関連して説明した熱硬化の条件と同様である。

[0223] 樹脂シートの支持体は、半導体チップ上に樹脂シートを積層し熱硬化した後剥離してもよく、半導体チップ上に樹脂シートを積層する前に支持体を剥離してもよい。

[0224] 本発明の樹脂組成物を塗布して封止層を形成する場合、その塗布条件としては、本発明の樹脂シートに関連して説明した樹脂組成物層を形成する際の

塗布条件と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0225] ー工程（４）ー

基材及び仮固定フィルムを剥離する方法は、仮固定フィルムの材質等に応じて適宜変更することができ、例えば、仮固定フィルムを加熱、発泡（又は膨張）させて剥離する方法、及び基材側から紫外線を照射させ、仮固定フィルムの粘着力を低下させ剥離する方法等が挙げられる。

[0226] 仮固定フィルムを加熱、発泡（又は膨張）させて剥離する方法において、加熱条件は、通常、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ で $1\sim 90$ 秒間又は $5\sim 15$ 分間である。また、基材側から紫外線を照射させ、仮固定フィルムの粘着力を低下させ剥離する方法において、紫外線の照射量は、通常、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ である。

[0227] ー工程（５）ー

再配線形成層（絶縁層）を形成する材料は、再配線形成層（絶縁層）形成時に絶縁性を有していれば特に限定されず、半導体チップパッケージの製造のしやすさの観点から、紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂が好ましい。本発明の樹脂組成物、樹脂シートを用いて再配線形成層を形成してもよい。

[0228] 再配線形成層を形成後、半導体チップと後述する導体層を層間接続するために、再配線形成層にビアホールを形成してもよい。ビアホールは、再配線形成層の材料に応じて、公知の方法により形成してよい。

[0229] ー工程（６）ー

再配線形成層上への導体層の形成は、プリント配線板の製造方法に関連して説明した工程（Ⅴ）と同様に実施してよい。なお、工程（５）及び工程（６）を繰り返し行い、導体層（再配線層）及び再配線形成層（絶縁層）を交互に積み上げて（ビルドアップ）もよい。

[0230] 半導体チップパッケージを製造するにあたって、（７）導体層（再配線層）上に溶剤レジスト層を形成する工程、（８）バンプを形成する工程、（９）複数の半導体チップパッケージを個々の半導体チップパッケージにダイシングし、個片化する工程をさらに実施してもよい。これらの工程は、半

導体チップパッケージの製造に用いられる、当業者に公知の各種方法に従って実施してよい。

[0231] 優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらす本発明の樹脂組成物、樹脂シートを用いて封止層、再配線形成層を形成することにより、半導体パッケージが、ファンイン（F a n－I n）型パッケージであるかファンアウト（F a n－O u t）型パッケージであるかの別を問わず、伝送損失の極めて少ない半導体チップパッケージを実現することができる。一実施形態において、本発明の半導体チップパッケージは、ファンアウト（F a n－O u t）型パッケージである。本発明の樹脂組成物、樹脂シートは、ファンアウト型パネルレベルパッケージ（F O P L P）、ファンアウト型ウェハレベルパッケージ（F O W L P）の別を問わず、適用できる。一実施形態において、本発明の半導体パッケージは、ファンアウト型パネルレベルパッケージ（F O P L P）である。他の一実施形態において、本発明の半導体パッケージは、ファンアウト型ウェハレベルパッケージ（F O W L P）である。

[0232] [半導体装置]

本発明の半導体装置は、本発明の樹脂組成物層の硬化物からなる層を含む。本発明の半導体装置は、本発明のプリント配線板又は半導体チップパッケージを用いて製造することができる。

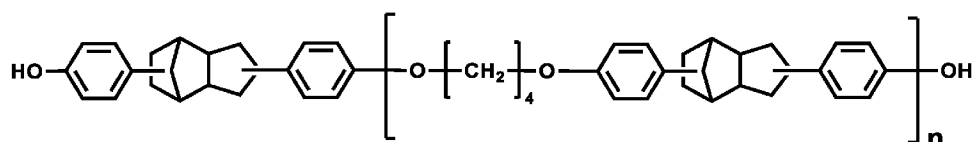
[0233] 半導体装置としては、電気製品（例えば、コンピューター、携帯電話、デジタルカメラ及びテレビ等）及び乗物（例えば、自動二輪車、自動車、電車、船舶及び航空機等）等に応用される各種半導体装置が挙げられる。

実施例

[0234] <実施例 1> エポキシ樹脂（1）の合成

（1）ジヒドロキシオリゴマー化合物（1）の合成

[化11]



[0235] 攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下漏斗、ディーンスタークトラップが装着された1リットル四つ口丸フラスコに、上記理論構造において、理論構造式中の n 値が1.0になるような組成比として、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂（JFEケミカル社製「J-DPP85」、水酸基当量165 g/eq.）660 g（水酸基4.0モル含有）、1,4-ジブロモブタン（試薬）216 g（1.0モル）、層間移動触媒としてテトラ- n -ブチルアンモニウムブロミド26 g（試薬）、反応溶媒としてメチルイソブチルケトン（MIBK）1000 gを仕込み、100℃まで昇温し完全に溶解させた。そこに48%KOH水溶液513 g（4.4モル）を1時間要して滴下した。その際の蒸留物はディーンスタークトラップ内で水とMIBKに分離して、MIBKのみ反応系内に戻しながら反応させた。さらに110～125℃の温度範囲でMIBKのみ系内に戻し水分を留去させながら6時間反応を続けた。その後、温度を60℃まで下げて、蒸留水300 gと中和に適量の塩酸水を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。その溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度180℃でMIBKを減圧蒸留して固形樹脂670 gを得た。

[0236] 得られた固形樹脂について、下記の測定方法に準拠して水酸基当量を測定した。その水酸基当量は368 g/eq.（理論値357 g/eq.）であった。さらに下記の測定方法に準拠してマスペクトルを測定した結果、 $n=1$ 体に相当する $m/z=695$ 、 $n=2$ 体に相当する $m/z=1069$ 、 $n=3$ 体に相当する $m/z=1444$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るジヒドロキシオリゴマー化合物（1）の構造を有していることが確認された。

[0237] （水酸基当量の測定方法）

JIS-K0070に従い、無水酢酸-ピリジンでフェノール樹脂中の水酸基をアセチル化した後、加水分解を行い、残った酢酸を逆滴定することで

水酸基当量を定量した。

[0238] (マススペクトル測定条件)

試料をTHFで1 mg/mLに希釈し、下記条件でLC/MSを測定した。

HPLC: ACQUITY UPLC (日本ウォーターズ社製)

MS: SQ Detector 2 (日本ウォーターズ社製)

カラム: ACQUITY UPLC BEH C8 1.7 μ m、2.1 mm $\times$ 50 mm (日本ウォーターズ社製)

移動相A: 2 mmol酢酸アンモニウム水溶液

移動相B: 2-プロパノール/THF (80:20)

移動相混合時間及び混合比率(A%): 0分(50%) $\rightarrow$ 5分(5%) $\rightarrow$ 12分(5%) $\rightarrow$ 12.1分(50%) $\rightarrow$ 14分(50%)

流速: 0.25 mL/分

分析時間: 14分

カラム温度: 40°C, イオンモード: ESI (電子スプレーイオン化法) ポジティブ

イオン極性: Negative 検出モード

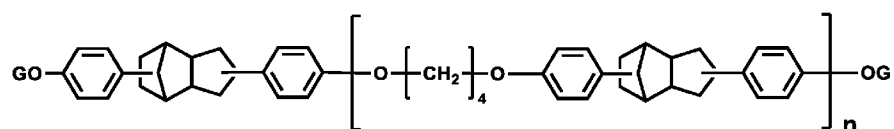
脱溶媒ガス流量: 700 L/hr、250°C

コーンガス: 70 L/hr

イオン源ヒーター: 150°C

[0239] (2) エポキシ化反応ーエポキシ樹脂(1)の合成ー

[化12]



(式中、Gはグリシジル基を表す。)

[0240] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗、窒素ガス吹込み口が装着された5リットル四つ口丸フラスコに、上記(1)で得たジヒドロキシオリゴマー化合物(1) 368 (水酸基1.0モル)、エピクロロヒドリン463 g (5.0モル)

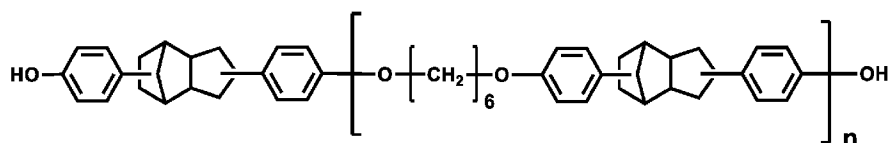
）、*n*-ブタノール 115 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。50℃で49%苛性ソーダ水溶液 90 g（1.1 モル）を、5時間要して滴下した。その後、さらに50℃で1時間攪拌を続けた後に蒸留水 150 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。その後、未反応のエピクロロヒドリンと *n*-ブタノールを蒸留回収して粗樹脂を得た。そこに MIBK 1000 g を加えて溶解した後、蒸留水 150 g で水洗した。その後、脱水、精密ろ過を経て、最終的に蒸留にて脱溶媒して固形樹脂 399 g を得た。

[0241] 得られた固形樹脂のマススペクトルでは、*n* = 1 体に相当する $m/z = 807$ 、*n* = 2 体に相当する $m/z = 1182$ 、*n* = 3 体に相当する $m/z = 1556$ の各スペクトルピークが検出された。またエポキシ当量は 460 g / eq.（理論値 413 g / eq.）であった。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るエポキシ樹脂（1）の構造を有していることが確認された。

[0242] <実施例 2> エポキシ樹脂（2）の合成

（1）ジヒドロキシオリゴマー化合物（2）の合成

[化13]



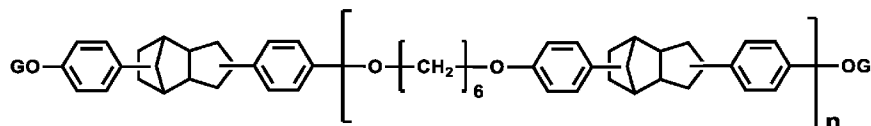
[0243] 上記理論構造において、理論構造式中の *n* 値が 1.0 になるような組成比として、1,4-ジブロモブタンを 1,6-ジブロモヘキサン 244 g（1.0 モル）に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして固形樹脂 705 g を得た。

[0244] 該固形樹脂の水酸基当量は 385 g / eq.（理論値 371 g / eq.）であり、マススペクトルでは、*n* = 1 体に相当する $m/z = 695$ 、*n* = 2 体に相当する $m/z = 1069$ 、*n* = 3 体に相当する $m/z = 1444$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形樹脂

脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るジヒドロキシオリゴマー化合物（２）の構造を有していることが確認された。

[0245] （２）エポキシ化反応－エポキシ樹脂（２）の合成－

[化14]



（式中、Gはグリシジル基を表す。）

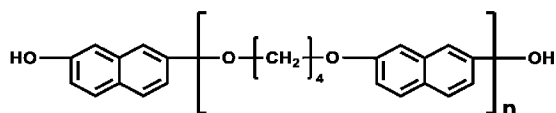
[0246] ジヒドロキシオリゴマー化合物（１）に代えて上記で得たジヒドロキシオリゴマー化合物（２）３８５ｇ（水酸基１．０モル）を使用した点以外は、実施例１と同様にして、固形樹脂３８４ｇを得た。

[0247] 得られた固形樹脂のマスペクトルでは、 $n = 1$ 体に相当する $m/z = 807$ 、 $n = 2$ 体に相当する $m/z = 1182$ 、 $n = 3$ 体に相当する $m/z = 1556$ の各スペクトルピークが検出された。またエポキシ当量は 478 g/eq. （理論値 427 g/eq. ）であった。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るエポキシ樹脂（２）の構造を有していることが確認された。

[0248] ＜実施例３＞エポキシ樹脂（３）の合成

（１）ジヒドロキシオリゴマー化合物（３）の合成

[化15]



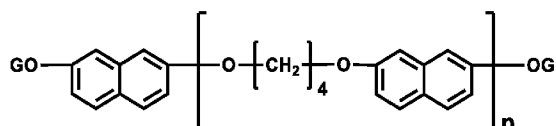
[0249] 上記理論構造において、理論構造式中の n 値が２．０になるような組成比として、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂を２，７－ジヒドロキシナフタレン４８０ｇ（３．０モル）に変更した点、１，４－ジブロモブタン量を４３２ｇ（２．０モル）に変更した点以外は、実施例１と同様にして固形樹脂５６０ｇを得た。

[0250] 該固形樹脂の水酸基当量は 301 g/eq. （理論値 294 g/eq. ）

であり、マスペクトルでは、 $n = 1$ 体に相当する $m/z = 374$ 、 $n = 2$ 体に相当する $m/z = 589$ 、 $n = 3$ 体に相当する $m/z = 803$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るジヒドロキシオリゴマー化合物 (3) の構造を有していることが確認された。

[0251] (2) エポキシ化反応—エポキシ樹脂 (3) の合成—

[化16]



(式中、Gはグリシジル基を表す。)

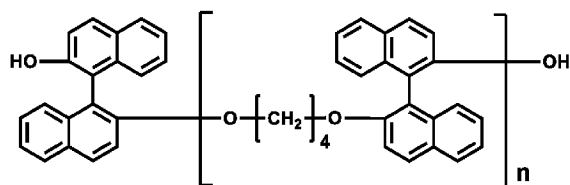
[0252] ジヒドロキシオリゴマー化合物 (1) に代えて上記で得たジヒドロキシオリゴマー化合物 (3) 301 g (水酸基 1.0 モル) を使用した点以外は、実施例 1 と同様にして、固形樹脂 312 g を得た。

[0253] 得られた固形樹脂のマスペクトルでは、 $n = 1$ 体に相当する $m/z = 487$ 、 $n = 2$ 体に相当する $m/z = 697$ 、 $n = 3$ 体に相当する $m/z = 911$ の各スペクトルピークが検出された。またエポキシ当量は 381 g/eq 。(理論値 350 g/eq .) であった。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るエポキシ樹脂 (3) の構造を有していることが確認された。

[0254] <実施例 4> エポキシ樹脂 (4) の合成

(1) ジヒドロキシオリゴマー化合物 (4) の合成

[化17]



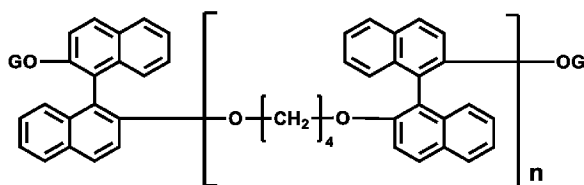
[0255] 上記理論構造において、理論構造式中の n 値が 1.0 になるような組成比として、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂を 1, 1'-ビス(2-ナフ

トール 572 g (2.0 モル) に変更した点、1,4-ジブロモブタン量を 216 g (1.0 モル) に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして固形樹脂 599 g を得た。

[0256] 該固形樹脂の水酸基当量は 382 g / e q. (理論値 369 g / e q.) であり、マスペクトルでは、 $n = 1$ 体に相当する $m/z = 627$ 、 $n = 2$ 体に相当する $m/z = 983$ 、 $n = 3$ 体に相当する $m/z = 1308$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るジヒドロキシオリゴマー化合物 (4) の構造を有していることが確認された。

[0257] (2) エポキシ化反応—エポキシ樹脂 (4) の合成—

[化18]



(式中、Gはグリシジル基を表す。)

[0258] ジヒドロキシオリゴマー化合物 (1) に代えて上記で得たジヒドロキシオリゴマー化合物 (4) 313 g (水酸基 1.0 モル) を使用した点以外は、実施例 1 と同様にして、固形樹脂 333 g を得た。

[0259] 得られた固形樹脂のマスペクトルでは、 $n = 1$ 体に相当する $m/z = 739$ 、 $n = 2$ 体に相当する $m/z = 1095$ 、 $n = 3$ 体に相当する $m/z = 1420$ の各スペクトルピークが検出された。またエポキシ当量は 409 g / e q. (理論値 369 g / e q.) であった。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るエポキシ樹脂 (4) の構造を有していることが確認された。

[0260] <実施例 5> エポキシ樹脂 (5) の合成

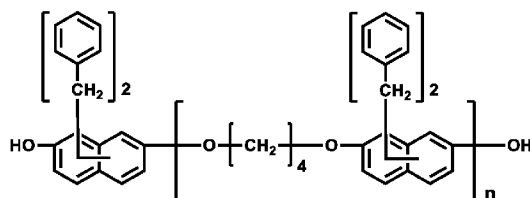
(1) ジヒドロキシオリゴマー化合物 (5) の合成

攪拌装置、温度計、コンデンサー、ディーンスタークトラップが装着された 3 リットル四つ口丸フラスコに、2,7-ジヒドロキシナフタレン 320

g (2.0モル)とベンジルアルコール632g (4.0モル)とパラトルエンスルホン酸10gを加えて攪拌して溶解した。その後、180℃まで昇温して3時間脱水反応をおこなって、ナフタレン骨格に平均して2個のベンジル基が置換した中間体845gを得た。

[0261] 次いで下記理論構造において、理論構造式中のn値が1.0になるような組成比として、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂を上記で得た中間体340g (水酸基2.0モル)に変更した点、1,4-ジブロモブタン量を108g (0.5モル)に変更した点、48%KOH水溶液量を128g (1.1モル)に変更した点以外は、実施例1と同様にして、固形樹脂338gを得た。

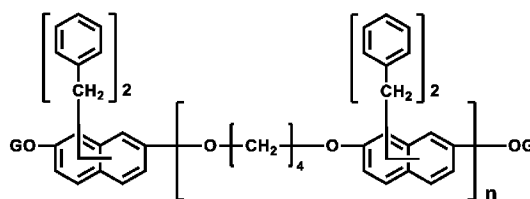
[0262] [化19]



[0263] 得られた固形物の水酸基当量は383g/eq. (理論値367g/eq.)であり、マスペクトルでは、n=1体に相当するm/z=735、n=2体に相当するm/z=1129、n=3体に相当するm/z=1524の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係る芳香族ジヒドロキシオリゴマー(5)の構造を有していることが確認された。

[0264] (2) エポキシ化反応—エポキシ樹脂(5)の合成—

[化20]



(式中、Gはグリシジル基を表す。)

[0265] ジヒドロキシオリゴマー化合物(1)に代えて上記で得たジヒドロキシオ

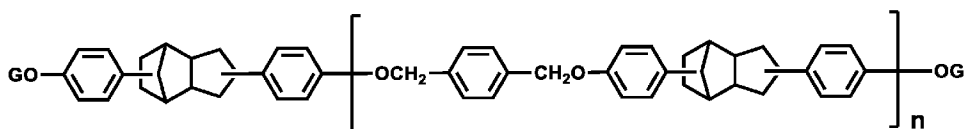
リゴマー化合物（５）３８３ｇ（水酸基１．０モル）を使用した点以外は、実施例１と同様にして、固形樹脂４０２ｇを得た。

[0266] 得られた固形樹脂のマススペクトルでは、 $n = 1$ 体に相当する $m/z = 847$ 、 $n = 2$ 体に相当する $m/z = 1242$ 、 $n = 3$ 体に相当する $m/z = 1636$ の各スペクトルピークが検出された。またエポキシ当量は 465 g/eq. （理論値 423 g/eq. ）であった。これらの分析データから、得られた固形樹脂は、目的の分子構造、すなわち上記理論構造に係るエポキシ樹脂（５）の構造を有していることが確認された。

[0267] <比較例１>エポキシ樹脂（６）の合成

特許文献１における「合成例３」に記載の手順に準拠して、下記理論構造に係るエポキシ樹脂（６）を合成した。

[0268] [化21]



（式中、Gはグリシジル基を表す。）

[0269] 詳細には、上記理論構造において、理論構造式中の n 値が１．０になるような組成比として、１，４－ジブロモブタンをパラキシレンジクロライド１７５ｇ（１．０モル）に変更した点以外は、実施例１と同様にして、ジヒドロキシオリゴマー化合物（６）７２１ｇを得た。

[0270] 次に、ジヒドロキシオリゴマー化合物（１）に代えて上記で得たジヒドロキシオリゴマー化合物（６）３８８ｇ（水酸基１．０モル）を使用した点以外は、実施例１と同様にして、エポキシ当量 480 g/eq. （理論値 437 g/eq. ）のエポキシ樹脂（６）４０１ｇを得た。

[0271] <実施例６～１０、及び比較例２>

（１）樹脂組成物の調製

合成したエポキシ樹脂（１）～（６）、及び、硬化剤として活性エステル樹脂（ＤＩＣ社製「ＨＰＣ－８０００－６２Ｔ」）から溶剤を除去して得ら

れた固形樹脂（活性エステル基当量 220 g/eq. ）を、エポキシ基：活性エステル基 = 1 : 1（モル比率）になるような割合で配合し、更にそれに硬化促進剤（広栄化学工業社製；4-ジメチルアミノピリジン（DMAP））を配合して、 150°C で溶融混練した。配合組成を表1に示す。

[0272] [表1]

(表1)

			実施例					比較例
			6	7	8	9	10	2
配合成分 (質量部)	エポキシ樹脂(X)	(1)	46.0					
		(2)		47.8				
		(3)			38.1			
		(4)				40.9		
		(5)					46.5	
		(6)						48.0
	HPC-8000-62Tの固形分		35.5	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
	DMAP		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

HPC-8000-62T: 活性エステル樹脂(DIC株式会社製、固形分濃度62重量%、固形分活性エステル基当量220g/eq.)
DMAP : ジメチルアミノピリジン(広栄化学工業株式会社製)

[0273] (2) 硬化物の作製

調製した樹脂組成物を、離型剤を塗布した金型（ $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ）内に充填して、 150°C で10分間の条件でプレス成形した後に、金型から硬化物を取り出し、該硬化物を 200°C で3時間さらに加熱硬化して、硬化物を作製した。

[0274] (3) 硬化物の誘電特性の評価

実施例6～10及び比較例2で作製した硬化物について、下記要領で評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0275] [誘電特性]

硬化物を、所定のサイズの試験片に切断し、空洞共振器摂動法誘電率測定装置（関東応用電子開発社製「CP521」）及びネットワークアナライザ（アジレントテクノロジー社製「E8362B」）を使用して、空洞共振法で測定周波数 5.8 GHz 、 23°C にて比誘電率と誘電正接の測定を行った。各硬化物について、5本の試験片について測定を行い（ $n=5$ ）、平均値を算出した。

[0276] [表2]

(表2)

		誘電特性	
		誘電率	誘電正接
実施例	6	2.7	0.0068
	7	2.7	0.0064
	8	2.7	0.0069
	9	2.5	0.0059
	10	2.5	0.0058
比較例	2	2.8	0.0081

[0277] <実施例 11～15、及び比較例 3>

(1) 樹脂組成物ワニスの調製

表3に示す配合組成に従って各成分を溶液混合して、樹脂組成物ワニスを調製した。

[0278] [表3]

(表3)

			実施例					比較例
			11	12	13	14	15	3
配合成分 (質量部)	エポキシ樹脂(X)	(1)	30					
		(2)		30				
		(3)			30			
		(4)				30		
		(5)					30	
		(6)						30
	828US		10	10	10	10	10	10
	HPC-8000-62T		48	48	48	48	48	48
	DMPAP		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	YL6954BH30		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	SO-C2		400	400	400	400	400	400
	MEK		15	15	15	15	15	15
	シクロヘキサノン		30	30	30	30	30	30

828US:ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(三菱ケミカル株式会社製、エポキシ当量180g/eq。)

HPC-8000-62T: 活性エステル樹脂(DIC株式会社製、固形分濃度62重量%、固形分活性エステル基当量220g/eq)

DMPAP: 4-ジメチルアミノピリジン(広栄化学工業株式会社製)

YL6954BH30: フェノキシ樹脂(三菱ケミカル株式会社製、固形分30質量%のMEK溶液、重量平均分子量40000)

SO-C2: 球形シリカ(アドマテックス株式会社製、平均粒径0.5μm、フェニルアミノシラン処理付、単位質量あたりのカーボン量0.18%)

MEK: メチルエチルケトン

[0279] (2) 樹脂シートの作製

調製した樹脂組成物ワニスをポリエチレンテレフタレート(厚さ38μm、以下「PETフィルム」と略称する。)上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが40μmとなるようにダイコーターにて塗布し、80～120℃(平均

100℃)で6分間乾燥させて、樹脂シートを作製した。

[0280] (3) 硬化物の製造

作製した樹脂シートを190℃で120分間加熱して樹脂組成物層を熱硬化させた。次いでPETフィルムを剥離してシート状の硬化物を得た。

[0281] 実施例11～15及び比較例3で製造した硬化物について、実施例6等と同じ要領で誘電特性の評価試験を行った。また、下記要領で機械特性の評価試験を行った。結果を表4に示す。

[0282] [機械特性]

硬化物を、所定のサイズの試験片に切断し、日本工業規格(JIS K 7127)に準拠して、テンシロン万能試験機(オリエンテック社製「RTC-1250A」)を用いて引張試験を行い、破断点伸度を測定した。

[0283] [表4]

(表4)

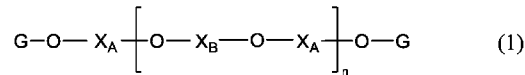
		誘電特性		機械特性
		誘電率	誘電正接	破断点伸度(%)
実施例	11	3.2	0.0029	1.9
	12	3.2	0.0028	2.1
	13	3.1	0.0029	2.0
	14	3.1	0.0024	2.3
	15	3.1	0.0024	2.2
比較例	3	3.3	0.0035	1.2

[0284] 表2及び表4に示すとおり、樹脂組成物の成分として本発明のエポキシ樹脂(X)を用いた場合、誘電特性、及び、機械特性が向上することを確認した。また、活性エステル樹脂を架橋剤として組み合わせて用いる場合であっても、良好な機械特性を呈する硬化物をもたらすことができ、活性エステル樹脂が本来的に奏する良好な誘電特性と相俟って、優れた誘電特性と良好な機械特性を両立した硬化物を実現できることを確認した。すなわち本発明のエポキシ樹脂(X)を用いた樹脂組成物及びその硬化物は、信頼性を犠牲にすることなく、5Gデバイスなどの高周波環境において求められる低伝送損失性を高度な水準で実現できる材料である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される構造を有し、エポキシ基当量が３００～１０００ｇ／ｅｑ．の範囲である、エポキシ樹脂（Ｘ）。

[化1]



（式中、

Gは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいグリシジル基を示し、

X_Aは、それぞれ独立に、少なくとも１個の芳香環を含有する２価の有機基を示し、

X_Bは、それぞれ独立に、２価の脂肪族基を示し、

nは、繰り返し数の平均値を示し、0＜n≤１０を満たす数である。）

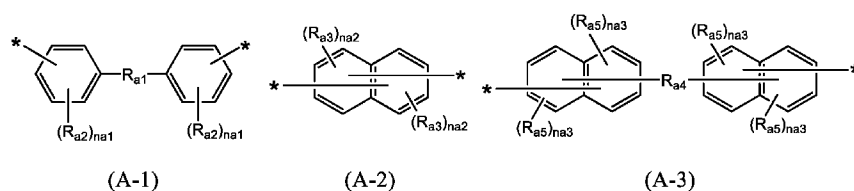
[請求項2] X_Bが、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい２価の脂肪族炭化水素基を示す、請求項１に記載のエポキシ樹脂（Ｘ）。

[請求項3] X_Bにおける２価の脂肪族炭化水素基の炭素原子数が３～１５である、請求項２に記載のエポキシ樹脂（Ｘ）。

[請求項4] X_Aが、それぞれ独立に、２個以上の単環式芳香環を含有する２価の有機基、又は、少なくとも１個の縮合多環式芳香環を含有する２価の有機基を示す、請求項１に記載のエポキシ樹脂（Ｘ）。

[請求項5] X_Aが、それぞれ独立に、下記式（Ａ－１）、式（Ａ－２）又は式（Ａ－３）で表される、請求項１に記載のエポキシ樹脂（Ｘ）。

[化2]



（式中、

R_{a1} 及び R_{a4} は、それぞれ独立に、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 2 価の連結基を示し、

R_{a2} 、 R_{a3} 及び R_{a5} は、それぞれ独立に、置換基を示し、

n_{a1} 、 n_{a2} 及び n_{a3} は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の数を示し、

、

* は、結合手を示す。)

- [請求項6] X_A の 1 個当たりの分子量が 200 以上である、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂 (X)。
- [請求項7] 請求項 1 に記載のエポキシ樹脂 (X) を含む、樹脂組成物。
- [請求項8] さらに架橋剤を含む、請求項 7 に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 架橋剤が、活性エステル樹脂を含む、請求項 8 に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される 1 種以上の架橋性樹脂をさらに含む、請求項 7 に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] さらに無機充填材を含む、請求項 7 に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] さらに有機溶媒を含む、請求項 7 に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] プリント配線板の絶縁層用である、請求項 7 に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] 半導体封止用である、請求項 7 に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 支持体と、該支持体上に設けられた請求項 7 ～ 14 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の層とを含む、樹脂シート。
- [請求項16] 支持体が、熱可塑性樹脂フィルム又は金属箔である、請求項 15 に記載の樹脂シート。
- [請求項17] シート状繊維基材に、請求項 7 ～ 14 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物を含浸させてなる、プリプレグ。
- [請求項18] 請求項 7 ～ 14 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物。
- [請求項19] 請求項 7 ～ 13 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物からなる

絶縁層を含む、プリント配線板。

[請求項20] 請求項7～12、14の何れか1項に記載の樹脂組成物の硬化物からなる封止層を含む、半導体チップパッケージ。

[請求項21] ファンアウト（F a n－O u t）型パッケージである、請求項20に記載の半導体チップパッケージ。

[請求項22] 請求項19に記載のプリント配線板を含む、半導体装置。

[請求項23] 請求項20に記載の半導体パッケージを含む、半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/24(2006.01)i; **B32B 27/38**(2006.01)i; **C07D 303/30**(2006.01)i; **C08J 5/24**(2006.01)i; **C08K 3/013**(2018.01)i;
C08L 63/00(2006.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i
 FI: C08G59/24; C08K3/013; C08L63/00 C; B32B27/38; H05K1/03 610L; C07D303/30; C08J5/24 CFC

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/00-59/72; B32B1/00-43/00; C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C07D303/30; C08J5/24; H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-052278 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 04 April 2019 (2019-04-04) claims, paragraphs [0079], [0131]-[0135], [0142], [0144]-[0152], examples	1-23
Y		9
X	JP 2008-222908 A (DIC CORP) 25 September 2008 (2008-09-25) claims, paragraphs [0048], [0079], [0082], examples	1-8, 10-12
Y		9
X	JP 2008-031344 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 14 February 2008 (2008-02-14) claims, paragraphs [0018], [0039], [0060], [0065]-[0066], [0069]-[0095]	1-8, 10-23
Y		9
X	JP 2009-203427 A (DIC CORP) 10 September 2009 (2009-09-10) claims, paragraphs [0021], [0086], [0089]-[0095]	1-8, 10-23
Y		9
Y	JP 2009-209318 A (DIC CORP) 17 September 2009 (2009-09-17) claims, paragraphs [0007], [0052]-[0054], [0057], [0059]-[0072]	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2023

Date of mailing of the international search report

31 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043217

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-329044 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 27 November 2001 (2001-11-27) claims, paragraph [0081], examples	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/043217

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-052278	A	04 April 2019	(Family: none)	
JP	2008-222908	A	25 September 2008	(Family: none)	
JP	2008-031344	A	14 February 2008	(Family: none)	
JP	2009-203427	A	10 September 2009	(Family: none)	
JP	2009-209318	A	17 September 2009	(Family: none)	
JP	2001-329044	A	27 November 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/24(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C07D 303/30(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08G59/24; C08K3/013; C08L63/00 C; B32B27/38; H05K1/03 610L; C07D303/30; C08J5/24 CFC		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/00-59/72; B32B1/00-43/00; C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C07D303/30; C08J5/24; H05K1/03		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2019-052278 A（三菱ケミカル株式会社）04.04.2019（2019-04-04） 特許請求の範囲，[0079]，[0131]-[0135]，[0142]，[0144]-[0152]，実施例	1-23
Y		9
X	JP 2008-222908 A（D I C株式会社）25.09.2008（2008-09-25） 特許請求の範囲，[0048]，[0079]，[0082]，実施例	1-8，10-12
Y		9
X	JP 2008-031344 A（大日本インキ化学工業株式会社）14.02.2008（2008-02-14） 特許請求の範囲，[0018]，[0039]，[0060]，[0065]-[0066]，[0069]-[0095]	1-8，10-23
Y		9
X	JP 2009-203427 A（D I C株式会社）10.09.2009（2009-09-10） 特許請求の範囲，[0021]，[0086]，[0089]-[0095]	1-8，10-23
Y		9
Y	JP 2009-209318 A（D I C株式会社）17.09.2009（2009-09-17） 特許請求の範囲，[0007]，[0052]-[0054]，[0057]，[0059]-[0072]	1-23
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.01.2023		国際調査報告の発送日 31.01.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 常見 優 4J 3340 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-329044 A (大日本インキ化学工業株式会社) 27.11.2001 (2001 - 11 - 27) 特許請求の範囲, [0081], 実施例	1-23

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043217

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-052278	A	04.04.2019	(ファミリーなし)	
JP	2008-222908	A	25.09.2008	(ファミリーなし)	
JP	2008-031344	A	14.02.2008	(ファミリーなし)	
JP	2009-203427	A	10.09.2009	(ファミリーなし)	
JP	2009-209318	A	17.09.2009	(ファミリーなし)	
JP	2001-329044	A	27.11.2001	(ファミリーなし)	