

(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9月21日(21.09.2023)



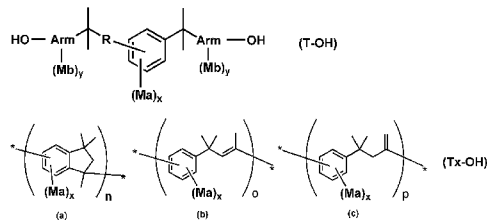
(10) 国際公開番号

WO 2023/176765 A1

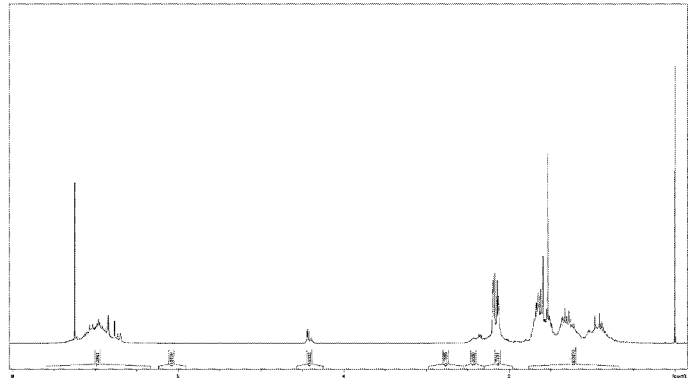
- (51) 国際特許分類:
C08G 61/02 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/009587
- (22) 国際出願日: 2023年3月13日(13.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-039678 2022年3月14日(14.03.2022) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮本 真 (MIYAMOTO Makoto); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).
二村 圭亮(FUTAMURA Keisuke); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 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,

(54) Title: HYDROXY RESIN, STYRENE RESIN, METHOD FOR PRODUCING HYDROXY RESIN, METHOD FOR PRODUCING STYRENE RESIN, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 発明の名称: ヒドロキシ樹脂、スチレン樹脂、ヒドロキシ樹脂の製造方法、スチレン樹脂の製造方法、および、その応用



【図1】



(57) Abstract: Provided is a styrene resin which can give cured objects excellent in terms of low-dielectric characteristics (Dk and/or Df) and heat resistance. Also provided are a hydroxy resin, a method for producing the hydroxy resin, a method for producing the styrene resin, and a resin composition, a cured object, a prepreg, a metal-clad laminate, a resin composite

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, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

sheet, a printed wiring board, and a semiconductor device each including or obtained using the styrene resin. The hydroxy resin is represented by formula (T-OH) and has a number-average molecular weight of 850-4,000. In formula (T-OH), R is a group including constituent units represented by formula (Tx-OH).

(57) 要約: 低誘電特性 (D k および/または D f) に優れ、耐熱性に優れた硬化物を提供可能なスチレン樹脂の提供。ヒドロキシ樹脂、ヒドロキシ樹脂の製造方法、スチレン樹脂の製造方法、および、スチレン樹脂を用いた樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置の提供。式 (T-OH) で表され、数平均分子量が 850~4000 である、ヒドロキシ樹脂。式 (T-OH) 中、R は、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。

明 細 書

発明の名称：

ヒドロキシ樹脂、スチレン樹脂、ヒドロキシ樹脂の製造方法、スチレン樹脂の製造方法、および、その応用

技術分野

[0001] 本発明は、ヒドロキシ樹脂、スチレン樹脂、ヒドロキシ樹脂の製造方法、スチレン樹脂の製造方法、樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯端末をはじめ、電子機器や通信機器等に用いられる半導体素子の高集積化および微細化が加速している。これに伴い、半導体素子の高密度実装を可能とする技術が求められており、その重要な位置をしめるプリント配線板についても改良が求められている。

一方、電子機器等の用途は多様化し拡大をつづけている。これを受け、プリント配線板やこれに用いる金属箔張積層板、プリプレグなどに求められる諸特性も多様化し、かつ厳しいものとなっている。そうした要求特性を考慮しながら、改善されたプリント配線板を得るために、各種の材料や加工法が提案されている。その1つとして、プリプレグや樹脂複合シートを構成する樹脂材料の改良開発が挙げられる。

[0003] このような電子材料としての樹脂として、例えば、特許文献1が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平6－172242号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述の通り、特許文献 1 に記載のヒドロキシ樹脂は、電子材料の原料として用いられうる。しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献 1 に記載のヒドロキシ樹脂から得られるスチレン樹脂は、硬化物としたときの低誘電特性（ D_k および／または D_f ）が劣ってしまうことが分かった。

本発明では、かかる課題を解決することを目的とするものであって、低誘電特性（ D_k および／または D_f ）に優れ、耐熱性に優れた硬化物を提供可能なスチレン樹脂を得ることを目的とする。さらには、スチレン樹脂の原料であるヒドロキシ樹脂、前記ヒドロキシ樹脂の製造方法、前記スチレン樹脂の製造方法、ならびに、前記スチレン樹脂を用いた樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

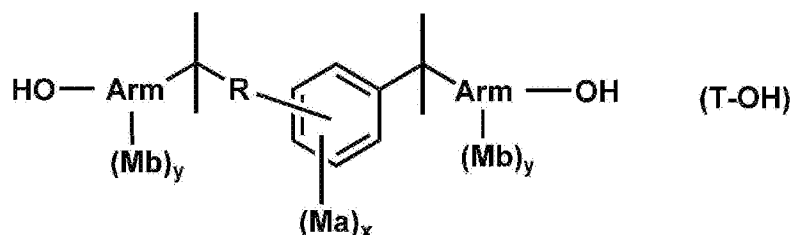
[0006] 上述の通り、特許文献 1 に記載のヒドロキシ樹脂からスチレン樹脂を製造した場合、かかるスチレン樹脂の硬化物は、低誘電特性（ D_k および／または D_f ）が劣ってしまい、電子材料として用いにくいことが分かった。本発明者がその理由を検討したところ、特許文献 1 に記載のヒドロキシ樹脂は、分子量が小さいことが理由であると推測された。すなわち、特許文献 1 には、インダン骨格を含む繰り返し単位の平均数（ n ）が 2、3 であるヒドロキシ樹脂が同文献の実施例で開示されている。これは、数平均分子量が 766 程度となる。すなわち、分子量が小さく、樹脂中のインダン骨格の割合が低い。そのため、かかるヒドロキシ樹脂を用いて得られるスチレン樹脂の硬化物の低誘電特性（ D_k および／または D_f ）が劣ってしまうと推測された。

さらに、本実施形態では、詳細を後述するとおり、ヒドロキシ樹脂に反応させる余分なスチレン化合物を除去することにより、得られる硬化物の低誘電特性（ D_k および／または D_f ）をより高めることができる。

[0007] かかる状況のもと、下記手段により、上記課題は解決された。

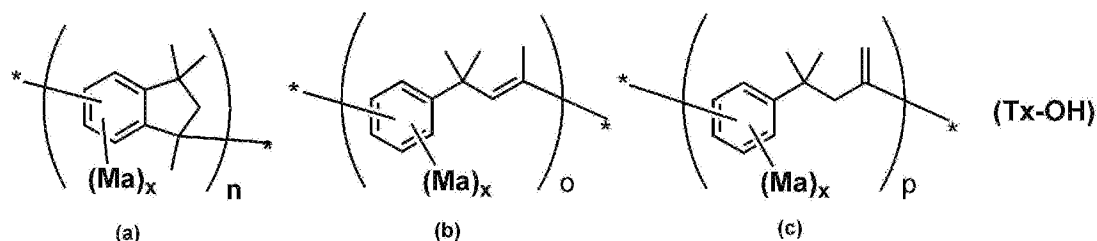
<1>式（ $T-OH$ ）で表され、数平均分子量が 850～4000 である、ヒドロキシ樹脂。

[化1]



(式 (T-OH) 中、R は、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。Arm は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。Mb は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。x および y は、それぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表す。)

[化2]



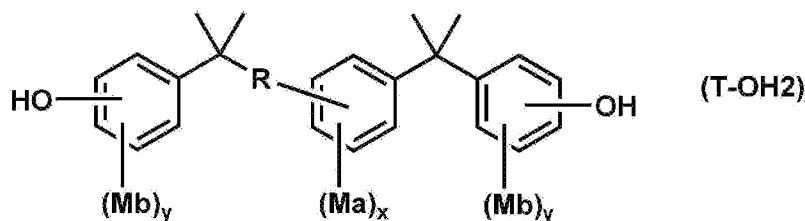
(式 (Tx-OH) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0 ～ 20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0 である。Ma は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。x は 0 ～ 4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c) は、それぞれ*で構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

<2>前記数平均分子量が 900 ～ 2500 である、<1>に記載のヒドロキシ樹脂。

<3>式 (T-OH) が、式 (T-OH2) で表される、<1>または<2>

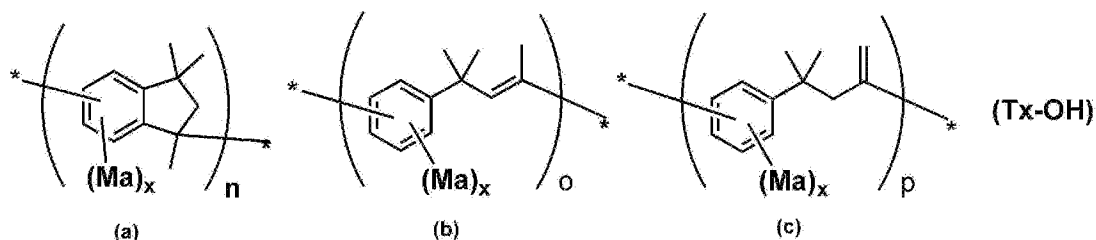
>に記載のヒドロキシ樹脂。

[化3]



(式 (T-OH2) 中、R は、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。Mb は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表す。x および y は、それぞれ独立に 0～4 の整数を表す。)

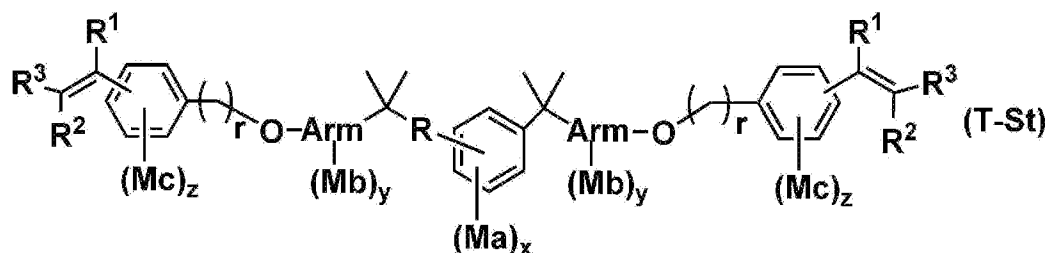
[化4]



(式 (Tx-OH) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0～20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0 である。Ma は、それぞれ独立にハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。x は 0～4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c) は、それぞれ*で構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

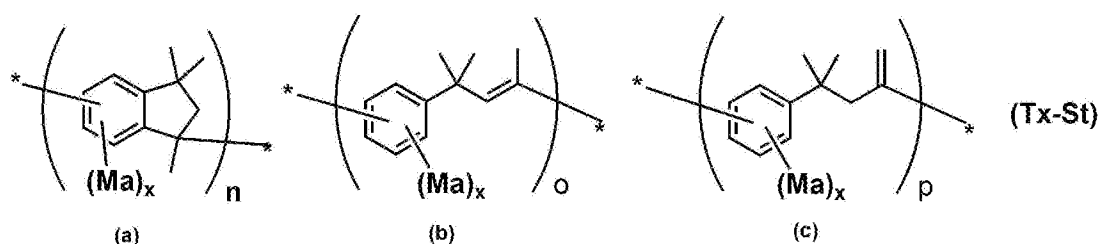
<4>式 (T-St) で表され、数平均分子量が 1050～4000 である、スチレン樹脂。

[化5]



(式 (T-St) 中、R は、式 (Tx-St) で表される構成単位を含む基である。Arm は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。Mb は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基を表す。Mc は、それぞれ独立に、炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。x、y、および z は、それぞれ独立に 0～4 の整数を表す。r は 1～6 の整数を表す。R¹、R²、および、R³ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。)

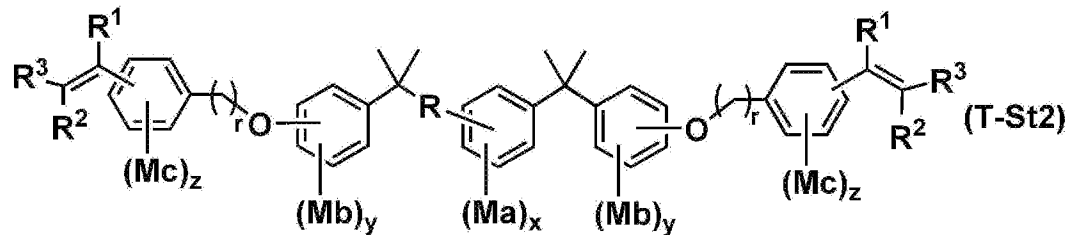
[化6]



(式 (Tx-St) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0～20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0 である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。x は 0～4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c) は、それぞれ*で構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

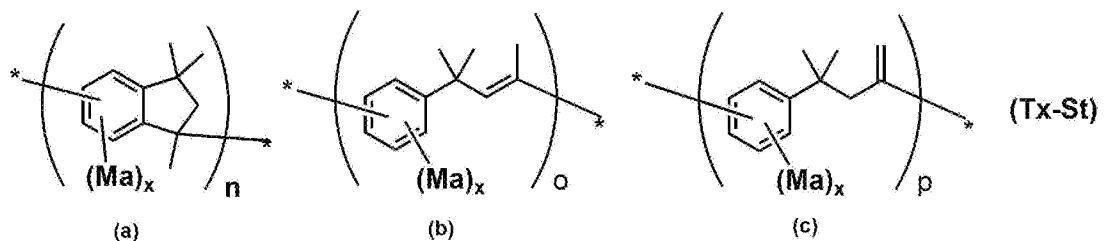
<5>式 (T-S t) が、式 (T-S t 2) で表される、<4>に記載のステレン樹脂。

[化7]



(式 (T-S t 2) 中、Rは、式 (T x-S t) で表される構成単位を含む基である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。Mcは、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。x、y、およびzは、それぞれ独立に0～4の整数を表す。rは1～6の整数を表す。R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。)

[化8]



(式 (T x-S t) 中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であり、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して0～20の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは0～4の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

<6>前記数平均分子量が1050～2500である、<4>または<5>に記載のスチレン樹脂。

<7>全塩素量および全臭素量の合計が2500質量ppm以下である、<4>～<6>のいずれか1つに記載のスチレン樹脂。

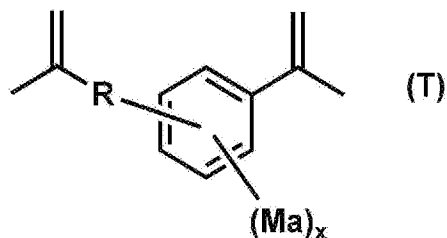
<8>前記スチレン樹脂の硬化物の周波数10GHzにおける誘電正接が0.0030以下である、<4>～<7>のいずれか1つに記載のスチレン樹脂。

<9>樹脂(T)を用いることを含み、

前記樹脂(T)は、式(T)で表される樹脂である、

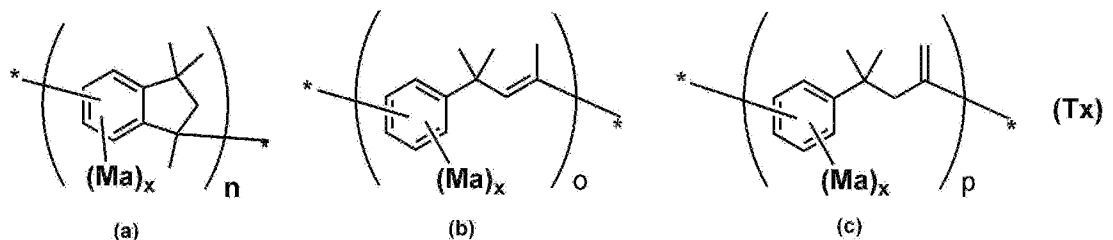
<1>～<3>のいずれか1つに記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

[化9]



(式(T)中、Rは、式(Tx)で表される構成単位を含む基である。Maは、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは、0～4の整数を表す。)

[化10]

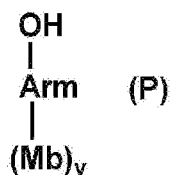


(式(Tx)中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であり、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して0～20の数を表し、 $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは0

～4の整数を表す。構成単位（a）、（b）、（c）、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。）

<10>前記樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させることを含む、<9>に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

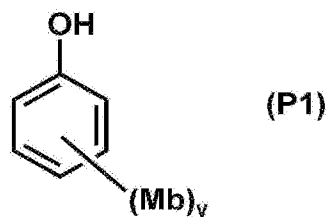
[化11]



（式（P）中、Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。yは0～4の整数を表す。）

<11>前記式（P）で表される化合物が式（P1）で表される化合物を含む、<10>に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

[化12]



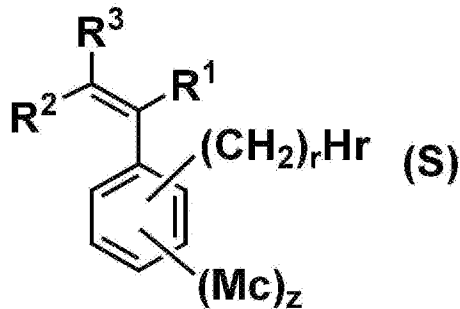
（式（P1）中、Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。yは0～4の整数を表す。）

<12>前記樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させる際の、反応系における、m-ビス（α-ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、p-ビス（α-ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、および、1,4-ジイソプロペニルベンゼンの合計含有量が、樹脂（T）の量に対して10質量%以下である、<10>または<11>に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

<13><1>~<3>のいずれか1つに記載のヒドロキシ樹脂を用いることを含む、<4>~<8>のいずれか1つに記載のスチレン樹脂の製造方法。

<14>前記ヒドロキシ樹脂に式(S)で表される化合物を反応させることを含む、<13>に記載のスチレン樹脂の製造方法。

[化13]



(式(S)中、Hrは、塩素原子または臭素原子を表す。Mcは、炭素数1~12の炭化水素基を表す。zは0~4の整数を表す。rは1~6の整数を表す。R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。)

<15><4>~<8>のいずれか1つに記載のスチレン樹脂を含む、樹脂組成物。

<16><15>に記載の樹脂組成物の硬化物。

<17>基材と、<15>に記載の樹脂組成物とから形成された、プリプレグ。

<18><17>に記載のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

<19>支持体と、前記支持体の表面に配置された<15>に記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂複合シート。

<20>絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、<15>に記載の樹脂組成物から形成された層および<17>に記載のプリプレグから形成された層の少なくとも一方

を含む、プリント配線板。

< 2 1 > < 2 0 > に記載のプリント配線板を含む半導体装置。

発明の効果

[0008] 本発明により、低誘電特性（D k および／または D f）に優れ、耐熱性に優れた硬化物を提供可能なスチレン樹脂を得ることが可能になった。さらには、本発明により、スチレン樹脂の原料であるヒドロキシ樹脂、前記ヒドロキシ樹脂の製造方法、前記スチレン樹脂の製造方法、ならびに、前記スチレン樹脂を用いた樹脂組成物、硬化物、プリプレグ、金属箔張積層板、樹脂複合シート、プリント配線板、および、半導体装置を提供可能になった。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例3で合成したヒドロキシ樹脂（C）のNMRチャートを示す。

[図2]実施例3で合成したスチレン樹脂（C）のNMRチャートを示す。

[図3]実施例3で合成したスチレン樹脂（C）のGPCチャートを示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という）について詳細に説明する。なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用する。

本明細書において、各種物性値および特性値は、特に述べない限り、23℃におけるものとする。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。本明細書では、置換および無置換を記していない表記は、無置換の方が好ましい。

本明細書において、（メタ）アリル基は、アリルおよびメタリルの双方、

または、いずれかを表し、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、「(メタ) アクリル」は、アクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、「(メタ) アクリロイル」は、アクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書で示す規格で説明される測定方法等が年度によって異なる場合、特に述べない限り、2022年1月1日時点における規格に基づくものとする。

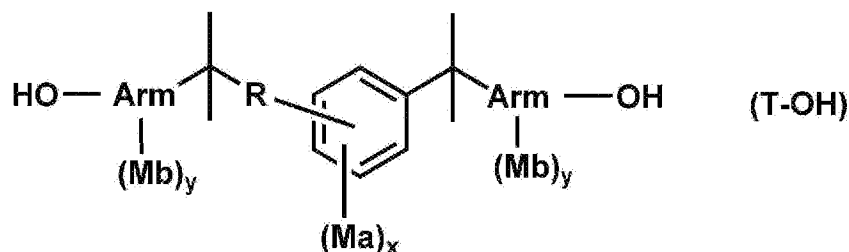
[0011] 本明細書において、樹脂固形分とは、充填材および溶剤を除く成分をいい、スチレン樹脂、および、必要に応じて配合される他の熱硬化性化合物、その他の樹脂添加剤成分（難燃剤等の添加剤等）を含む趣旨である。

本明細書において、比誘電率と誘電率は同じ意味として用いられる。

[0012] <ヒドロキシ樹脂>

本実施形態のヒドロキシ樹脂は、式 (T-OH) で表され、数平均分子量が850～4000であることを特徴とする。

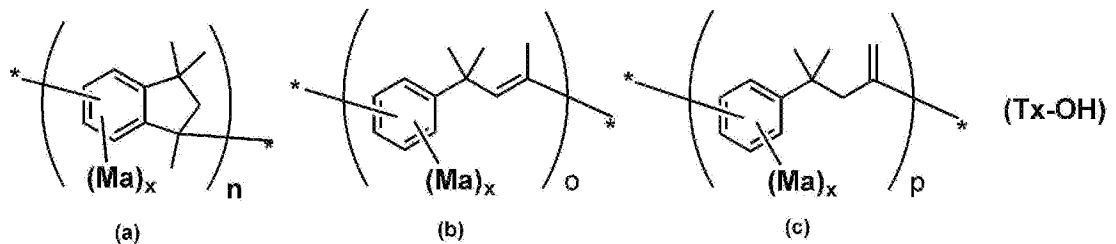
[化14]



(式 (T-OH) 中、Rは、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されて

いてもよい炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。x および y はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表す。)

[化15]



(式 (Tx-OH) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0 ～ 20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20.0$ である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。x は 0 ～ 4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[0013] 式 (Tx-OH) 中、R は、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。

式 (Tx-OH) 中、n、o および p は、それぞれ、樹脂中の全分子における平均繰り返し単位数を意味する。

式 (Tx-OH) 中、n、o および p の総和は、1. $1 \leq n + o + p$ であることが好ましく、1. $2 \leq n + o + p$ であることがより好ましく、1. $5 \leq n + o + p$ であることがさらに好ましく、2. $0 \leq n + o + p$ あることが一層好ましく、2. $5 \leq n + o + p$ であることがより一層好ましく、3. $0 \leq n + o + p$ であることがさらに一層好ましく、3. $3 \leq n + o + p$ であることが特に一層好ましく、さらには、3. $5 \leq n + o + p$ 、3. $7 \leq n + o + p$ 、4. $0 \leq n + o + p$ 、4. $2 \leq n + o + p$ の順に一層好ましい。式 (Tx-OH) 中、n、o および p の総和は、また、 $n + o + p \leq 20.0$ であることが好ましく、 $n + o + p \leq 10.0$ であることがより好ましく、 $n + o + p \leq 8.0$ であることがさらに好ましく、 $n + o + p \leq 7.0$ であることが一層好ましく、 $n + o + p \leq 6.8$ であることがより一層好ましく、

$n + o + p \leq 6$ 、5であることがよりさらに一層好ましい。n、oおよびpの総和は、後述する実施例に記載の方法で算出できる。

[0014] 式 ($Tx-OH$) 中、Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10の炭化水素基であることが好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基であることがより好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～3の炭化水素基であることがさらに好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が例示され、フッ素原子または塩素原子が好ましい。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていない炭素数1～12の炭化水素基であることが好ましい。前記炭化水素基は、アルキル基であることが好ましく、直鎖のアルキル基であることがより好ましい。

Maとしては、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0015] 式 ($Tx-OH$) 中、xは0～4の整数を表し、0～3の整数であることが好ましく、0～2の整数であることがより好ましく、0または1であることがさらに好ましく、0であることが一層好ましい。

[0016] 式 ($T-OH$) 中、Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環であり、ベンゼン環またはナフタレン環であることが好ましく、ベンゼン環であることがより好ましい。

Armがベンゼン環の場合であって、yが1～4の整数の場合、Armに結合しているOH基とMbがオルト位、パラ位のうち1つまたは2つ（好ましくは少なくともオルト位の1つまたは2つ）で結合していることが好ましい。

式 ($T-OH$) 中、Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、式 ($Tx-OH$) 中におけるMaと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 ($T-OH$) 中、Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20

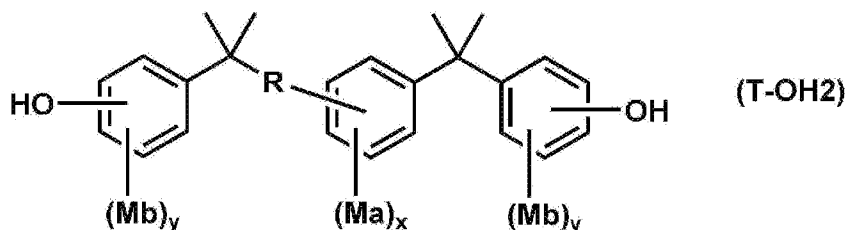
の炭化水素基を表し、水酸基、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～20 の炭化水素基であることが好ましく、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1～10 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 4～8 の脂環式アルキル基、クミル基、フェニル基、またはベンジル基であることがより好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子または塩素原子がより好ましい。炭素数 1～10 の直鎖または分岐のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基が好ましい。炭素数 4～8 の脂環式アルキル基としては、シクロヘキシル基が好ましい。本実施形態において、Mb は、水酸基、炭素数 1～10 の直鎖または分岐のアルキル基、あるいはベンジル基であることがより好ましく、水酸基、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、またはベンジル基であることがより好ましい。

[0017] 式 (T-OH) 中、 x は独立に 0～4 の整数を表し、式 (T $_x$ -OH) 中の x と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (T-OH) 中、 y はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、0～3 の整数であることが好ましく、0～2 の整数であることがより好ましい。

[0018] 前記式 (T-OH) は、式 (T-OH₂) で表されることが好ましい。

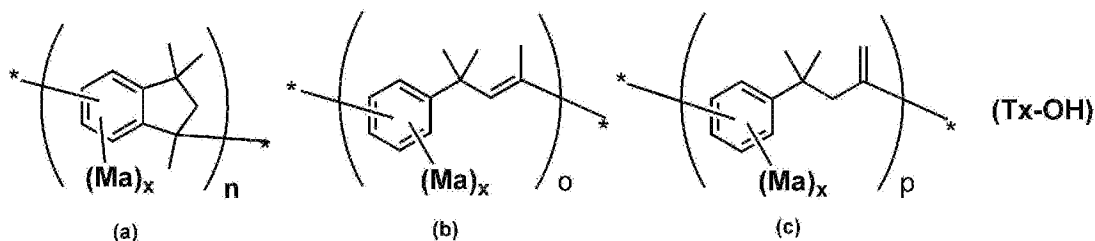
[化16]



(式 (T-OH₂) 中、R は、式 (T $_x$ -OH) で表される構成単位を含む基である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～12 の炭化水素基を表す。Mb は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい

炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。x および y はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表す。)

[化17]



(式 (Tx-OH) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0 ～ 20 の数を表し、 $1, 0 \leq n + o + p \leq 20, 0$ である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。x は 0 ～ 4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[0019] 式 (Tx-OH2) 中、R、Ma、Mb、x、および y は、それぞれ、式 (Tx-OH) 中における R、Ma、Mb、x、および y と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (Tx-OH2) 中、y が 1 ～ 4 の整数の場合、ベンゼン環に結合している OH 基と Mb がオルト位、パラ位のうち 1 つまたは 2 つ (好ましくは少なくともオルト位の 1 つまたは 2 つ) で結合していることが好ましい。

[0020] さらに、本実施形態のヒドロキシ樹脂は、式 (α) から算出されるパラメータ α が 0.55 以上 1.00 以下であることが好ましい。

[数1]

$$\text{パラメータ } \alpha = \frac{(2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})}{(6.24\text{ppm} \sim 5.91\text{ppm}) + (2.98\text{ppm} \sim 2.55\text{ppm})/2 + (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\alpha)$$

(式 (α) における括弧内は、¹H-NMR における該当する化学シフト値間の積分値を表す。)

ここで、α は、インダン骨格を有する構成単位 (式 (Tx-OH) における構成単位 (a)) の比率を示している。より具体的には、インダン骨格を

有する構成単位の比率を、上記パラメーター α の範囲を満たすように調整することにより、得られる樹脂分子の剛直性が高く、硬化物のガラス転移温度を高くできると推測される。より具体的には、後述する樹脂（T）におけるパラメーター α を調整し、パラメーター α が所定範囲に調整された樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させることで、本実施形態のヒドロキシ樹脂におけるパラメーター α を大きくできる。本実施形態では、式（P）で表される化合物の付加反応時に、さらに、式（T $\times$ -OH）における構成単位（a）の割合を高くできる。

[0021] ヒドロキシ樹脂におけるパラメーター α は、0.57以上であることが好ましく、0.59以上であることがさらに好ましく、0.60以上であることが一層好ましく、0.62以上であることがより一層好ましく、0.63以上、0.65以上、0.70以上、0.75以上、0.80以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、ヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の低誘電特性（低比誘電率および／または低誘電正接）、耐熱性がより向上する傾向にある。パラメーター α は、実質的には、低誘電特性、耐熱性が優れる傾向にあることから、パラメーター α は大きい方がよいが、0.95以下、0.94以下、0.93以下、0.91以下、0.90以下であってもよい。

[0022] 本実施形態のヒドロキシ樹脂は、数平均分子量が850～4000である。前記下限値以上とすることにより、ヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の低誘電特性（D_kおよび／またはD_f、特に低誘電正接）がより向上する傾向にある。また、前記上限値以下とすることにより、溶剤溶解性およびヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の成形性と溶剤溶解性がより向上する傾向にある。

ヒドロキシ樹脂の数平均分子量は、900以上であることが好ましく、950以上であることがより好ましく、1000以上であることがさらに好ましく、1050以上であることが一層好ましく、さらには、1100以上、1150以上、1200以上、1250以上、1300以上であってもよい。

。ヒドロキシ樹脂の数平均分子量は、また、4000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、2700以下であることがさらに好ましく、2500以下であることが一層好ましく、2300以下、2200以下、2100以下であることがより一層好ましく、さらには、順に、2000以下、1900以下、1800以下であることが一層好ましく、よりさらには、1700以下、1600以下、1500以下であってもよい。

[0023] 本実施形態のヒドロキシ樹脂の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、1100以上であることがより好ましく、1200以上であることがさらに好ましく、1350以上であることが一層好ましく、1450以上であることがより一層好ましく、1500以上であることがさらに一層好ましく、さらには、1550以上、1600以上、1650以上、1700以上、1750以上、1800以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、ヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の低誘電特性（ D_k および／または D_f 、特に低誘電正接）がより向上する傾向にある。ヒドロキシ樹脂の重量平均分子量は、また、5000以下であることが好ましく、4000以下であることがより好ましく、3000以下であることがさらに好ましく、2500以下であることが一層好ましく、2400以下であることがより一層好ましく、2300以下であることがさらに一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、溶剤溶解性およびヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の成形性と溶剤溶解性がより向上する傾向にある。

[0024] 本実施形態のヒドロキシ樹脂の分散度（ M_w/M_n ）は、1.20以上であることが好ましく、1.22以上であることがより好ましく、1.25以上であることがさらに好ましく、1.30以上であることが一層好ましく、1.32以上であることがより一層好ましい。また、ヒドロキシ樹脂の分散度（ M_w/M_n ）は、2.00以下であることが好ましく、1.90以下であることがより好ましく、1.80以下であることがさらに好ましく、1.70以下であることが一層好ましく、1.60以下であることがより一層好

ましい。

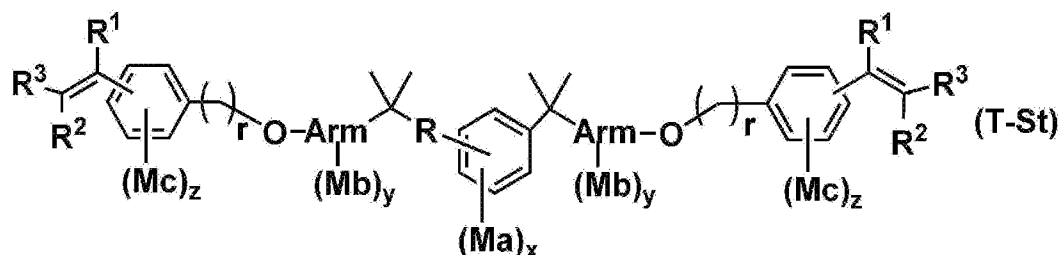
[0025] 本実施形態のヒドロキシ樹脂の水酸基当量は、 365 g/eq 、以上であることが好ましく、 400 g/eq 、以上であることがより好ましく、 450 g/eq 、以上であることがさらに好ましく、 500 g/eq 、以上であることが一層好ましく、 550 g/eq 、以上であることがより一層好ましく、さらには、 570 g/eq 、以上、 600 g/eq 、以上、 650 g/eq 、以上、 660 g/eq 、以上、 670 g/eq 、以上、 680 g/eq 、以上、 700 g/eq 、以上、 750 g/eq 、以上、 800 g/eq 、以上の順に好ましい。前記下限値以上とすることにより、ヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の比誘電率（ D_k ）、誘電正接（ D_f ）がより低下する傾向にある。また、ヒドロキシ樹脂の水酸基当量は、 2000 g/eq 、以下であることが好ましく、 1500 g/eq 、以下であることがより好ましく、 1400 g/eq 、以下であることがさらに好ましく、 1200 g/eq 、以下であることが一層好ましく、 1000 g/eq 、以下であることがより一層好ましく、 900 g/eq 、以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、溶剤溶解性およびヒドロキシ基をスチレン基に変換した際の成形性と溶剤溶解性がより向上する傾向にある。

本実施形態のヒドロキシ樹脂の水酸基当量は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

[0026] <スチレン樹脂>

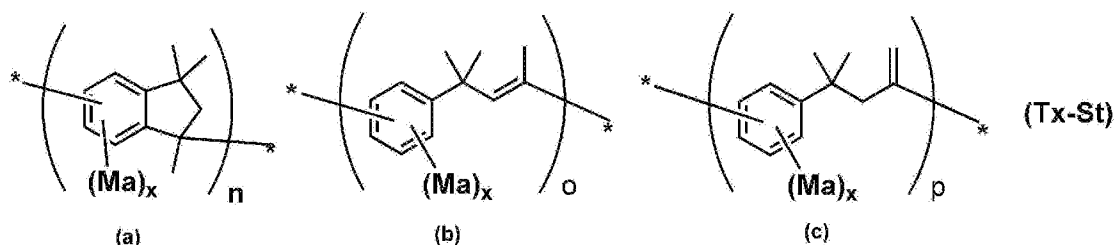
本実施形態のスチレン樹脂は、式（ $T-St$ ）で表され、数平均分子量が $1050\sim4000$ である。

[化18]



(式 (T-S t) 中、R は、式 (T x-S t) で表される構成単位を含む基である。A r m は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。M a は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。M b は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。M c は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。x、y および z はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表す。r は 1 ~ 6 の整数を表す。R¹、R²、および、R³ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。)

[化19]



(式 (T x-S t) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0 ~ 20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0 である。M a は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。x は 0 ~ 4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[0027] 式 (T-S t) 中、R は、式 (T x-S t) で表される構成単位を含む基である。

式 (T x-S t) 中、n、o および p は、それぞれ、樹脂中の全分子における平均繰り返し単位数を意味する。

式 (T x-S t) 中、n、o および p の総和は、1. $1 \leq n + o + p$ であることが好ましく、1. $2 \leq n + o + p$ であることがより好ましく、1. $5 \leq n + o + p$ であることがさらに好ましく、2. $0 \leq n + o + p$ あることが

一層好ましく、2. $5 \leq n + o + p$ であることがより一層好ましく、3. $0 \leq n + o + p$ であることがさらに一層好ましく、3. $3 \leq n + o + p$ であることが特に一層好ましく、さらには、3. $5 \leq n + o + p$ 、3. $7 \leq n + o + p$ 、4. $0 \leq n + o + p$ 、4. $2 \leq n + o + p$ の順に一層好ましい。式 ($Tx - St$) 中、 n 、 o および p の総和は、また、 $n + o + p \leq 20$ 、0であることが好ましく、 $n + o + p \leq 10$ 、0であることがより好ましく、 $n + o + p \leq 8$ 、0であることがさらに好ましく、 $n + o + p \leq 7$ 、0であることが一層好ましく、 $n + o + p \leq 6$ 、5であることがより一層好ましく、 $n + o + p \leq 6$ 、4であることがさらに一層好ましい。 n 、 o および p の総和は、後述する実施例に記載の方法で算出できる。また、式 ($Tx - St$) 中、 n 、 o および p の総和は、通常、式 (Tx) 中の、 n 、 o および p の総和と同じである。

[0028] 式 ($Tx - St$) 中、 Ma および x は、それぞれ、式 ($Tx - OH$) における Ma および x と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0029] 式 ($T - St$) 中、 Arm は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環であり、式 ($T - OH$) 中における Arm と同義であり、好ましい範囲も同様である。

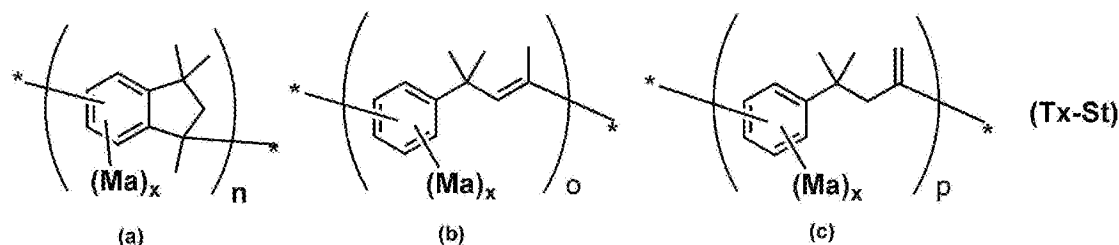
式 ($T - St$) 中、 Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表し、式 ($Tx - St$) 中における Ma と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 ($T - St$) 中、 Mb は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、式 ($T - OH$) 中における Mb と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0030] 式 ($T - St$) 中、 Mc は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表し、炭素数1～10の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、オ

炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。Mc は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。x、y および z はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表す。r は 1 ～ 6 の整数を表す。R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。)

[化21]



(式 (Tx-St) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0 ～ 20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0 である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。x は 0 ～ 4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[0033] 式 (T-St 2) 中、R、Ma、Mb、Mc、x、y、z、r、R¹、R²、および、R³は、それぞれ、式 (T-St) における R、Ma、Mb、Mc、x、y、z、r、R¹、R²、および、R³と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0034] さらに、本実施形態のスチレン樹脂は、式 (α) から算出されるパラメータ α が 0.55 以上 1.00 以下であることが好ましい。

[数2]

$$\text{パラメータ } \alpha = \frac{(2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})}{(6.24\text{ppm} \sim 5.91\text{ppm}) + (2.98\text{ppm} \sim 2.55\text{ppm})/2 + (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\alpha)$$

(式 (α) における括弧内は、¹H-NMR における該当する化学シフト値間の積分値を表す。)

ここで、α は、インダン骨格を有する構成単位 (式 (Tx-St) における構成単位 (a)) の比率を示している。より具体的には、インダン骨格を

有する構成単位の比率を、上記パラメーター α の範囲を満たすように調整することにより、得られる樹脂分子の剛直性が高く、硬化物のガラス転移温度が高くできると推測される。より具体的には、後述する樹脂（T）におけるパラメーター α を調整し、パラメーター α が所定範囲に調整された樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させて得られたヒドロキシ樹脂に、に式（S）で表される化合物を反応させることが好ましい。

[0035] スチレン樹脂におけるパラメーター α は、0.57以上であることが好ましく、0.59以上であることがさらに好ましく、0.60以上であることが一層好ましく、0.62以上であることがより一層好ましく、0.65以上、0.70以上、0.75以上、0.80以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（低比誘電率および／または低誘電正接）、耐熱性がより向上する傾向にある。パラメーター α は、実質的には、得られる硬化物の低誘電特性、耐熱性が優れる傾向にあることから、パラメーター α は大きい方がよいが、0.95以下、0.94以下、0.93以下、0.92以下であってもよい。

[0036] 本実施形態のスチレン樹脂は、数平均分子量が1050～4000である。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（D_kおよび／またはD_f、特に低誘電正接）がより向上する傾向にある。分子量を大きくすることにより、分子中のインダン骨格（式（T_x-S_t）における構成単位（a））の割合が高まることが要因と考えられる。また、前記上限値以下とすることにより、成形性と溶剤溶解性がより向上する傾向にある。スチレン樹脂の数平均分子量は、1100以上であることが好ましく、1150以上であることがより好ましく、1200以上であることがさらに好ましく、1250以上であることが一層好ましく、1280以上であることがより一層好ましく、さらには、1300以上、1400以上、1500以上、1550以上、1590以上であってもよい。また、スチレン樹脂の数平均分子量は、3000以下であることが好ましく、2500以下であることがより好ましく、2000以下であることがさらに好ましく、1800以下

であることが一層好ましく、1700以下であることがより一層好ましい。

[0037] 本実施形態のスチレン樹脂は、重量平均分子量が1200以上であることが好ましく、1250以上であることがより好ましく、1300以上であることがさらに好ましく、1400以上であることが一層好ましく、さらには、1500以上、1550以上、1600以上、1650以上、1700以上、1750以上、1790以上、1810以上、2050以上、2250以上の順に好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（ D_k および／または D_f 、特に低誘電正接）がより向上する傾向にある。スチレン樹脂の重量平均分子量は、5000以下であることが好ましく、4000以下であることがより好ましく、3000以下であることがさらに好ましく、2800以下であることが一層好ましく、2500以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、成形性と溶剤溶解性がより向上する傾向にある。

[0038] 本実施形態で用いるスチレン樹脂の分散度（ M_w/M_n ）は、1.18以上であることが好ましく、1.20以上であることがより好ましく、1.25以上であることがさらに好ましく、1.30以上であることが一層好ましく、1.32以上であることがより一層好ましく、1.34以上であってもよい。また、スチレン樹脂の分散度（ M_w/M_n ）は、2.00以下であることが好ましく、1.85以下であることがより好ましく、1.70以下であることがさらに好ましく、1.60以下であることが一層好ましく、1.50以下であることがより一層好ましい。

[0039] 本実施形態においては、スチレン樹脂中の、塩素と臭素の合計量が少ない。炭素原子と塩素原子や臭素原子は強く分極しているため、これらのハロゲン原子を有する分子を削減することで分子内の分極を抑制できることから、得られる硬化物の低誘電特性（ D_k および／または D_f ）を達成でき、低誘電特性をより向上させることができる。また、樹脂中に加水分解性の塩素と臭素を含有する化合物が多く含まれていると、吸湿時に加水分解して塩素イオン、臭素イオンが遊離して、マイグレーション特性が悪化する傾向にある。

が、これらのハロゲン原子を有する分子を削減することでマイグレーション特性を向上させることができる。

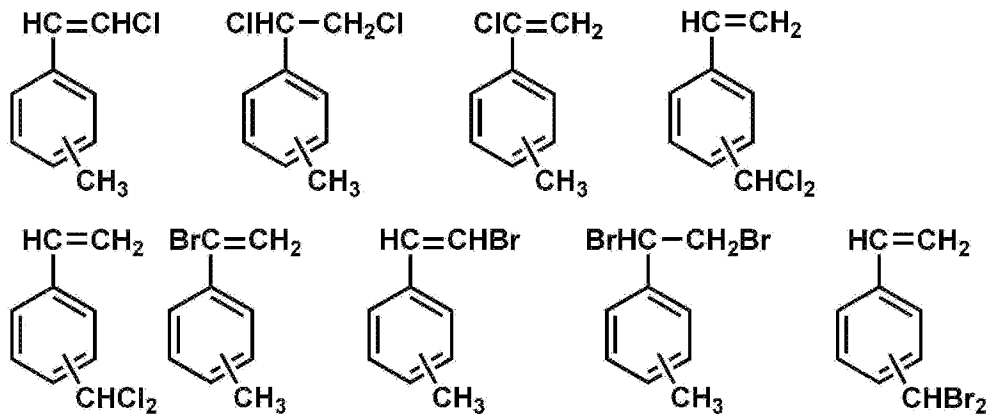
上記の観点から、より具体的には、スチレン樹脂中の、全塩素量および全臭素量の合計が2500質量ppm以下であることが好ましく、2000質量ppm以下であることがより好ましく、1500質量ppm以下であることがさらに好ましく、1000質量ppm以下であることが一層好ましく、500質量ppm以下であることがより一層好ましく、450質量ppm以下であることがさらに一層好ましく、400質量ppm以下であることが特に一層好ましい。また、スチレン樹脂中の、全塩素量および全臭素量の合計の下限値は、0質量ppmが理想であるが、10質量ppm以上が实际的であり、100質量ppm以上であっても要求性能を満たすものである。

特に、本実施形態においては、スチレン樹脂中の、塩素量が2500質量ppm以下であることが好ましく、2000質量ppm以下であることがより好ましく、1500質量ppm以下であることがさらに好ましく、1000質量ppm以下であることが一層好ましく、500質量ppm以下であることがより一層好ましく、400質量ppm以下であることが特に一層好ましい。また、スチレン樹脂中の、塩素量の下限値は、0質量ppmが理想であるが、10質量ppm以上が实际的であり、100質量ppm以上であっても要求性能を満たすものである。

[0040] このような塩素原子および臭素原子が少ないスチレン樹脂は、例えば、後述するスチレン樹脂の製造方法において、塩素原子および／または臭素原子を含む低分子体（分子量：400以下の化合物）、特に、式（S）で表される化合物、および、式（S）で表される化合物の不純物を除くことによって達成される。

式（S）で表される化合物の不純物としては、式（S）で表される化合物の α 炭素または β 炭素が塩素原子または臭素原子で置換されたものや式（S）で表される化合物のジクロロ置換体またはジブromo置換体が挙げられる。より具体的には、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化22]



[0041] 本実施形態のスチレン樹脂は、水酸基当量が 13000 g/eq 以上であることが好ましく、 15000 g/eq 以上であることがより好ましく、 20000 g/eq 以上であることがさらに好ましく、 30000 g/eq 以上であることが一層好ましく、 35000 g/eq 以上であることがより一層好ましく、 40000 g/eq であることがさらに一層好ましく、 60000 g/eq 以上であることがよりさらに一層好ましく、 80000 g/eq 以上であることが特に一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、比誘電率(Dk)、誘電正接(Df)が低くなる傾向にある。前記水酸基量の上限值は、特に定めるものではないが、例えば、 100000 g/eq 以下が实际的である。

スチレン樹脂中の水酸基当量は後述する実施例の記載に従って測定される。

[0042] 本実施形態のスチレン樹脂は、硬化物としたときの誘電正接が低い。具体的には、本実施形態のスチレン樹脂の硬化物の周波数 10 GHz における誘電正接が 0.0030 以下であることが好ましく、 0.0028 以下であることがより好ましく、 0.0025 以下であることがさらに好ましく、 0.0023 以下であることが一層好ましく、 0.0021 以下であることがより一層好ましく、さらには、 0.0019 以下、 0.0018 以下、 0.0017 以下、 0.0016 以下、 0.0015 以下であってもよい。誘電正接の下限値については、 0 が理想であるが、 0.0001 以上が实际的であ

る。

本実施形態のスチレン樹脂は、硬化物としたときの比誘電率が低い。具体的には、本実施形態のスチレン樹脂の硬化物の周波数 10 GHz における比誘電率が、2.37 以下であることが好ましく、2.36 以下であることがより好ましく、2.35 以下であることがさらに好ましく、2.33 以下であることが一層好ましく、2.32 以下であることがより一層好ましい。比誘電率の下限値は、0 が理想であるが、0.01 以上が实际的である。

スチレン樹脂の硬化物の誘電正接および比誘電率は後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

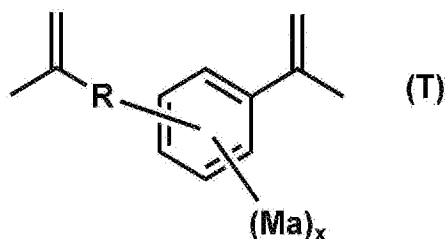
[0043] 本実施形態のスチレン樹脂の硬化物は、ガラス転移温度が高いことが好ましい。具体的には、180℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましく、210℃以上であることがさらに好ましく、213℃以上であることが一層好ましく、214℃以上であることがより一層好ましい。ガラス転移温度の上限は特に定めるものではないが、350℃以下が实际的である。

スチレン樹脂の硬化物のガラス転移温度は後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

[0044] <ヒドロキシ樹脂の製造方法>

本実施形態のヒドロキシ樹脂の製造方法は、樹脂 (T) を用いることを含むことが好ましく、樹脂 (T) は、式 (T) で表される樹脂であり、好ましくは式 (T1) で表される樹脂である。

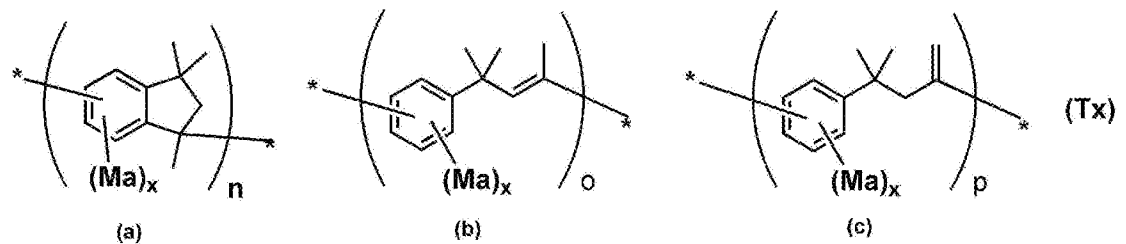
[化23]



(式 (T) 中、R は、式 (Tx) で表される構成単位を含む基である。Ma は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表

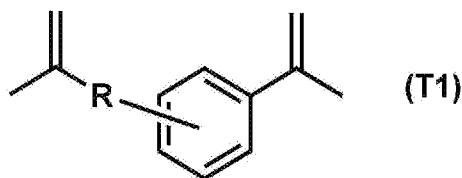
す。xは、0～4の整数を表す。)

[化24]



(式(Tx)中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であり、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して0～20の数を表し、 $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは0～4の整数を表す。構成単位(a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[化25]



(式(T1)中、Rは、式(Tx)で表される構成単位を含む基である。)

[0045] このような樹脂(T)を用いて得られるヒドロキシ樹脂は、本実施形態のスチレン樹脂の有益な原料となる。

[0046] 式(T)中、Maおよびxは、それぞれ独立に、式(T-OH)におけるMaおよびxと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(Tx)中、n、oおよびpは、それぞれ、樹脂中の全分子における平均繰り返し単位数を意味する。

式(Tx)中、n、oおよびpの総和は、 $1.1 \leq n + o + p$ であることが好ましく、 $1.2 \leq n + o + p$ であることがより好ましく、 $1.5 \leq n + o + p$ であることがさらに好ましく、 $2.0 \leq n + o + p$ あることが一層好ましく、 $2.5 \leq n + o + p$ であることがより一層好ましく、 $3.0 \leq n +$

o + pであることがさらに一層好ましく、3. $3 \leq n + o + p$ であることが特に一層好ましく、さらには、3. $5 \leq n + o + p$ 、3. $7 \leq n + o + p$ 、4. $0 \leq n + o + p$ 、4. $2 \leq n + o + p$ の順に一層好ましい。式 (Tx-OH) 中、n、oおよびpの総和は、また、 $n + o + p \leq 20.0$ であることが好ましく、 $n + o + p \leq 10.0$ であることがより好ましく、 $n + o + p \leq 8.0$ であることがさらに好ましく、 $n + o + p \leq 7.0$ であることが一層好ましく、 $n + o + p \leq 6.5$ であることがより一層好ましく、 $n + o + p \leq 6.4$ であることがさらに一層好ましい。n、oおよびpの総和は、後述する実施例に記載の方法で算出できる。

[0047] 式 (Tx) 中、Maおよびxは、それぞれ、式 (Tx-OH) におけるMaおよびxと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0048] ただし、樹脂 (T) に式 (P) で表される化合物を反応させることにより、分子量が向上し、 $n + o + p$ の値をより大きくできる傾向にある。また、前記反応の際に、式 (Tx) における、構成単位 (b) および構成単位 (c) は、構成単位 (a) になるため、ヒドロキシ樹脂およびそれを用いて合成されるスチレン樹脂における構成単位 (a) の割合を多くすることができる傾向にある。結果として、より低いDk、Dfを達成可能になる。

[0049] 式 (T) で表される樹脂は、さらに、式 (α) から算出されるパラメータ α が0.55以上1.00以下であり、式 (β) から算出されるパラメータ β が0.20以上3.00以下であることが好ましい。

[数3]

$$\text{パラメータ } \alpha = \frac{(2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})}{(6.24\text{ppm} \sim 5.91\text{ppm}) + (2.98\text{ppm} \sim 2.55\text{ppm})/2 + (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\alpha)$$

$$\text{パラメータ } \beta = \frac{\{(5.49\text{ppm} \sim 4.89\text{ppm}) - (4.89\text{ppm} \sim 4.45\text{ppm})\} \times 1.5}{(2.31\text{ppm} \sim 1.96\text{ppm}) - (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\beta)$$

(式 (α) および式 (β) における括弧内は、 $^1\text{H-NMR}$ における該当する化学シフト値間の積分値を表す。)

ここで、 α は、インダン骨格を有する構成単位 (式 (Tx) における構成単位 (a)) の比率を示している。より具体的には、インダン骨格を有する

構成単位の比率を、上記パラメーター α の範囲を満たすように調整することにより、得られる樹脂分子の剛直性が高く、硬化物のガラス転移温度を高くできると推測される。さらに、剛直性が高い分子は剛直性が低い分子に比べて運動性が低いため、誘電緩和の際の緩和時間が長くなり、 D_f を低くできると推測される。 α は、式(T)で表される樹脂を合成する際、原料の濃度を薄くする、高極性溶媒を使用する、触媒量を増やす、反応温度を高める等の条件によって高めることができる。

一方、 β は、末端の二重結合比率を規定している。 β は、式(T)で表される樹脂を合成する際、触媒量を少なくする、反応温度を低くする、低極性溶媒を使用する等の条件によって高めることができる。

上記記載のパラメーター α 、 β を高める方法を用いて、合成する際に、樹脂のパラメーター α 、 β を調整する。もちろん、上記以外の方法によってパラメーター α 、 β を調整してもよい。

[0050] 式(T)で表される樹脂におけるパラメーター α は、0.57以上であることが好ましく、0.59以上であることがさらに好ましく、0.60以上であることが一層好ましく、0.62以上であることがより一層好ましく、0.65以上、0.70以上、0.75以上、0.80以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。パラメーター α は、実質的には、得られる硬化物の低誘電特性(D_k および/または D_f)および耐熱性が優れる傾向にあることから、パラメーター α は大きい方がよいが、0.95以下、0.90以下、0.85以下、0.82以下、0.80以下、0.77以下、0.75以下、0.74以下であってもよい。

パラメーター β は、0.25以上であることが好ましく、0.30以上であることがより好ましく、0.35以上であることがさらに好ましく、0.40以上であることが一層好ましく、0.43以上であることがより一層好ましく、0.50以上であることがさらに一層好ましく、0.60以上、0.65以上、0.70以上、0.77以上、0.80以上、0.90以上、

0.95以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上し、かつ、 Df が低くなる傾向にある。パラメーター β は、2.50以下であることが好ましく、2.00以下であることがより好ましく、1.50以下であることがさらに好ましく、1.30以下であることが一層好ましく、1.20以下であることがより一層好ましく、1.10以下であることがさらに一層好ましく、さらには、1.00以下、0.95以下、0.90以下、0.85以下、0.83以下、0.80以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上し、かつ Df が低くなる傾向にある。

[0051] 式(T)で表される樹脂のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、550以上であることがさらに好ましく、600以上であることが一層好ましく、650以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上し、かつ、 Df が低くなる傾向にある。また、式(T)で表される樹脂のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）の上限値は、3000以下であることが好ましく、2500以下であることがより好ましく、2000以下であることがさらに好ましく、1500以下であることが一層好ましく、1250以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上し、かつ、 Df が低くなる傾向にある。

また、式(T)で表される樹脂のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、500以上であることが好ましく、800以上であることがより好ましく、900以上であることがさらに好ましく、1000以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上し、かつ、 Df が低くなる傾向にある。式(T)で表される樹脂のGPCによるポ

リスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) (詳細は後述する実施例に記載の方法に従う) の上限値は、6000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、4000以下であることがさらに好ましく、3000以下であることが一層好ましく、2800以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上し、かつ、 D_f が低くなる傾向にある。

[0052] 式 (T) で表される樹脂の M_w/M_n は、1.2 以上であることがより好ましく、1.3 以上であることがさらに好ましく、1.4 以上であることが一層好ましく、1.5 以上であることがより一層好ましく、1.6 以上であることがさらに一層好ましい。また、式 (T) で表される樹脂の M_w/M_n は、2.5 以下であることがより好ましく、2.4 以下であることがさらに好ましく、2.3 以下であることが一層好ましく、2.0 以下であってもよく、1.8 以下であってもよい。

重量平均分子量および数平均分子量は後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

[0053] 樹脂 (T) の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の製造方法で得られたものを使用することができる。また、樹脂 (T) を合成する際の、原料、反応温度、触媒種、触媒量、反応溶媒、原料濃度等は、特に限定されるものではなく、上述した所望の物性に応じて、適宜選択あるいは制御することができる。

[0054] 樹脂 (T) を合成する際の原料の一例として、*m*-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、*p*-ビス (α -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、および、1,4-ジイソプロペニルベンゼンなどを使用することができる。

[0055] 樹脂 (T) を合成するときの反応温度は、40℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましく、60℃以上であることがさらに好ましく、70℃以上、80℃以上、90℃以上、100℃以上、110℃以上、120℃以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、反

応速度の向上およびインダン骨格（式（T x）における構成単位（a））比率が向上する傾向にあり、好ましい。また、反応温度は、180℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、140℃以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、副生成物の生成を効果的に抑制できる傾向にある。

また、反応の開始から終了まで同じ反応温度である必要はなく、温度を変化させてもよい。この場合、全行程の反応温度の平均温度が上記範囲であることが好ましい。

[0056] 樹脂（T）を合成するときに使用する触媒は、特に定めるものではないが、酸触媒が例示される。酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸のような無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロメタンスルホン酸等の有機酸、BF₃エーテル錯体、BF₃フェノール錯体、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化インジウムなどのルイス酸、活性白土、酸性白土、シリカアルミナ、ゼオライト等の固体酸、ヘテロポリ塩酸、強酸性イオン交換樹脂等を用いることができる。

触媒を用いる場合、その量は、樹脂（T）の上記原料100質量部に対し、0.01～20.0質量部であることが挙げられる。

触媒は、通常、1種単独であるが、2種以上を併用してもよい。併用する場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0057] 樹脂（T）を合成するときの反応溶媒は、特に定めるものではないが、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、アルコール溶剤あるいはケトン溶剤などと併用することができ、水を添加することもできる。アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メチルプロピレンジグリコール、ジエチレンジグリコールエチルエーテル、ブチルプロピレンジグリコール、プロピルプロピ

レングリコール等が挙げられ、ケトン溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、その他には テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

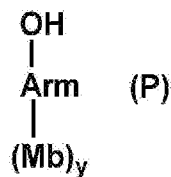
本実施形態における反応溶媒の一例は、芳香族炭化水素系溶剤を含むことである。

[0058] 樹脂（T）を合成するときの上述の原料の濃度は、5%以上であることが好ましく、8%以上であることがより好ましく、10%以上であることが好ましく、12%以上、15%以上、17%以上、20%以上、22%以上、25%以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、反応速度の向上およびインダン骨格（式（Tx））における構成単位（a））比率が向上する傾向にあり、好ましい。また、上述の原料の濃度は、49%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましい。前記上限値以下とすることにより、副生成物の生成を効果的に抑制できる傾向にある。

また、反応の開始から終了まで同じ濃度である必要はなく、濃度を変化させてもよい。

[0059] 本実施形態のヒドロキシ樹脂の製造においては、上述した樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させることを含むことが好ましい。本実施形態では、式（P）で表される化合物の付加反応時に、さらに、式（Tx）における構成単位（a）の割合を高くできると推測される。これは、付加反応の際に、式（Tx）における構成単位（b）および構成単位（c）が、構成単位（a）になるためと推測される。また、式（P）で表される化合物の付加反応時に、樹脂（T）のカチオン重合も進行し、式（Tx）における $n + o + p$ の合計値が増加すると推測される。この結果として、得られるスチレン樹脂の分子量が増加し、より低いDkおよびより低いDfが達成できると推測される。

[化26]



(式(P)中、Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環である。Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。yは0～4の整数を表す。)

[0060] 式(P)中、Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環またはアントラセン環であり、式(T-OH)におけるArmと同義であり、好ましい範囲も同様である。

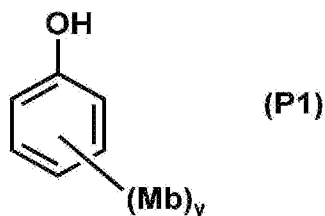
Armがベンゼン環の場合であって、yが1～4の整数の場合、Armに結合しているOH基とMbがオルト位、パラ位のうち1つまたは2つ（好ましくは少なくともオルト位の1つまたは2つ）で結合していることが好ましい。

式(P)中、Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表し、式(T-OH)におけるMbと同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(P)中、yは0～4の整数を表し、式(T-OH)におけるyと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0061] 式(P)で表される化合物は、式(P1)で表される化合物を含むことが好ましい。

[化27]



(式 (P 1) 中、M b は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。y は 0 ~ 4 の整数を表す。)

式 (P 1) における M b および y は、それぞれ、式 (P) における M b および y と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (P 1) 中、y が 1 ~ 4 の整数の場合、ベンゼン環に結合している OH 基と M b がオルト位、パラ位のうち 1 つまたは 2 つ (好ましくは少なくともオルト位の 1 つまたは 2 つ) で結合していることが好ましい。

[0062] 式 (P) で表される化合物の具体例としては、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のクレゾール；フェノール；2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 6-キシレノール (2, 6-ジメチルフェノール)、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール等のキシレノール；o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール等のエチルフェノール；イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、p-t-ブチルフェノール等のブチルフェノール；p-ペンチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-クミルフェノール等のアルキルフェノール；フルオロフェノール、クロロフェノール、ブromoフェノール、ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール；o-フェニルフェノール、p-フェニルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-ベンジルフェノール等の 1 置換フェノール；1-ナフトール、2-ナフトール、1-アントラセンノール、2-アントラセンノール等の縮合多環式フェノール；レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン等の多価フェノール等が挙げられる。これらフェノールまたはその誘導体は、それぞれ単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

中でも、式 (P) で表される化合物は、例えば、2, 6-キシレノールや 2, 4-キシレノール、2-シクロヘキシル-6-メチルフェノール (好ま

しくは2, 6-キシレノールや2, 4-キシレノール)といったフェノール性水酸基に対してオルト位、パラ位のうち2つがアルキル置換された化合物(好ましくは直鎖アルキル置換化合物、より好ましくはメチル基で置換された化合物)を使用することが、より好ましい態様となる。

また、式(P)で表される化合物は、例えば、2-シクロヘキシルフェノール、および、2-ベンジルフェノールといったフェノール性水酸基のオルト位に、環状構造を有する基を有する化合物も好ましい。

より具体的には、式(P)で表される化合物は、フェノール、2, 6-キシレノール、2, 4-キシレノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-6-メチルフェノールおよび、2-ベンジルフェノールが好ましく、フェノール、2, 6-キシレノール、および、2-ベンジルフェノールがより好ましい。

[0063] 本実施形態においては、樹脂(T)に式(P)で表される化合物を反応させる際の、反応系における、*m*-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、*p*-ビス(α -ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、および、1, 4-ジイソプロペニルベンゼンの合計含有量が、樹脂(T)の量に対して10質量%以下であることが好ましく、8質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましく、3質量%以下であることが一層好ましく、2質量%以下であることがより一層好ましく、1質量%以下であることがさらに一層好ましい。前記上限値以下にすることで、ヒドロキシ樹脂の分子量が向上する傾向にあり、好ましい。

[0064] また、本実施形態のヒドロキシ樹脂の分子量(*M_w*、*M_n*)は、樹脂(T)を経由して合成すること、反応温度、触媒種、触媒量、反応溶媒等により制御できる。

[0065] 本実施形態において、樹脂(T)に式(P)で表される化合物を反応させるときの、式(P)で表される化合物の使用量としては、樹脂(T)100質量部に対し、1~200質量部用いることが好ましい。

[0066] 本実施形態における、樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させるときの反応温度は、50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましく、70℃以上であることがさらに好ましく、80℃以上であることが一層好ましく、100℃以上であることがより一層好ましく、120℃以上であることがさらに一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、反応速度の向上およびインダン骨格（式（T_x-OH）における構成単位（a））比率が向上する傾向にあり、好ましい。また、反応温度は、200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。前記上限値以下とすることにより、副生成物の生成を効果的に抑制できる傾向にある。

また、反応の開始から終了まで同じ反応温度である必要はなく、温度を変化させてもよい。この場合、全行程の反応温度の平均温度が上記範囲であることが好ましい。

[0067] 本実施形態における、樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させるときの触媒は、特に定めるものではないが、酸触媒が例示される。酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸のような無機酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロメタンスルホン酸等の有機酸、BF₃エーテル錯体、BF₃フェノール錯体、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化インジウムなどのルイス酸、活性白土、酸性白土、シリカアルミナ、ゼオライト等の固体酸、ヘテロポリ塩酸、強酸性イオン交換樹脂等を用いることができる。

触媒を用いる場合、その量は、原料である樹脂（T）100質量部に対し、0.01～30.0質量部であることが挙げられる。

触媒は、通常、1種単独であるが、2種以上を併用してもよい。併用する場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0068] 本実施形態において、樹脂（T）に式（P）で表される化合物を反応させるときの反応溶媒は、特に定めるものではないが、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、

クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、アルコール溶剤あるいはケトン溶剤などと併用することができる。アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メチルプロピレングリコール、ジエチレングリコールエチルエーテル、ブチルプロピレングリコール、プロピルプロピレングリコール等が挙げられ、ケトン溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、その他にはテトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本実施形態における反応溶媒の一例は、芳香族炭化水素系溶剤を含むことである。

[0069] 本実施形態では、極性の高い溶媒を用いることにより、中間体であるカルボカチオンを安定化させることができ、より高分子量のヒドロキシ樹脂を得ることが可能になる。

溶媒を用いる場合、その量は、原料である樹脂（T）100質量部に対し、10～1000質量部であることが挙げられる。

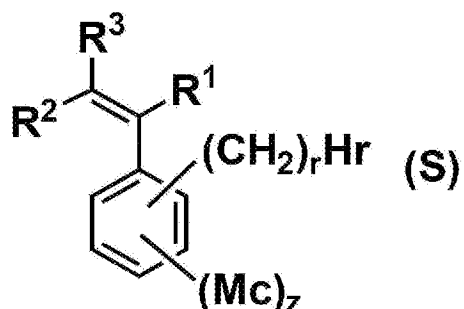
溶媒は、1種のみ用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合物が上記範囲となることが好ましい。

[0070] <スチレン樹脂の製造方法>

本実施形態のスチレン樹脂は、本実施形態のヒドロキシ樹脂を用いることによって製造できる。

より具体的には、本実施形態のスチレン樹脂の製造方法は、本実施形態のヒドロキシ樹脂に式（S）で表される化合物を反応させることを含むことが好ましい。

[化28]



(式 (S) 中、H_r は、塩素原子または臭素原子を表す。Mc は、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。z は 0 ～ 4 の整数を表す。r は 1 ～ 6 の整数を表す。R¹、R²、および、R³ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。)

[0071] 式 (S) 中、H_r は、塩素原子または臭素原子を表し、塩素原子が好ましい。

式 (S) 中、Mc は、式 (T-S t) における Mc と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (S) 中、z は 0 ～ 4 の整数を表し、式 (T-S t) における z と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (S) 中、r は 1 ～ 6 の整数を表し、式 (T-S t) における r と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式 (S) 中、R¹、R²、および、R³ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、式 (T-S t) における R¹、R²、および、R³ と、それぞれ、同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0072] 本実施形態のヒドロキシ樹脂に式 (S) で表される化合物を反応させるときの、式 (S) で表される化合物の使用量としては、ヒドロキシ樹脂 100 質量部に対し、1 ～ 100 質量部用いることが好ましい。

[0073] 本実施形態のヒドロキシ樹脂に式 (S) で表される化合物を反応させるときの反応温度としては、50℃以上であることが好ましく、また、100℃以下であることが好ましい。

[0074] 本実施形態のヒドロキシ樹脂に式（S）で表される化合物を反応させる際、溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、メチレンクロライド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、アルコール溶剤あるいはケトン溶剤などと併用することができる。アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、メチルプロピレンジグリコール、ジエチレングリコールエチルエーテル、ブチルプロピレングリコール、プロピルプロピレングリコール等が挙げられ、ケトン溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、その他にはテトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

溶媒は、原料であるヒドロキシ樹脂100質量部に対し、100～1000質量部程度用いることが例示される。

[0075] 本実施形態のスチレン樹脂の製造方法においては、本実施形態のヒドロキシ樹脂と、式（S）で表される化合物とを、相間移動触媒の存在下、塩基性条件で脱ハロゲン化水素反応させて合成することが好ましい。

相間移動触媒としては、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミン、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムイオダイド、ベンジルトリ n -ブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリ n -ブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルー n -ブチルアンモニウムイオダイドなどの第四級アンモニウム塩あるいは第四級ホスホニウム塩が代表的なものであり、これらに限定されるものではない。本実施形態では、相間移動触媒としては、第四級アンモニウム塩が一例として挙げられる。

相間移動触媒は、原料であるヒドロキシ樹脂100質量部に対し、1～100質量部程度用いることが例示される。

[0076] 塩基としては、アルカリ金属含有化合物および／またはアルカリ土類金属塩含有化合物が挙げられる。より具体的には、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムなどが代表的な例として挙げられる。また、これら以外の塩基であってもよいことは言うまでもない。

塩基は、原料であるヒドロキシ樹脂 100 質量部に対し、1～100 質量部程度用いることが例示される。

[0077] 本実施形態のスチレン樹脂の製造方法においては、少なくとも、式 (S) で表される化合物、好ましくは塩素原子および／または臭素原子を含む低分子体（分子量：400 以下の化合物）を除去する工程を含むことが好ましい。このような化合物を除去することにより、得られるスチレン樹脂の耐熱性が向上する。また、得られるスチレン樹脂の硬化物がより低 Dk、低 Df となる傾向にある。式 (S) で表される化合物を除去する工程は、ヒドロキシ樹脂と式 (S) で表される化合物の反応後、洗浄を行った後に行うことがより好ましい。

[0078] <樹脂組成物>

本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態のスチレン樹脂を含む。本実施形態のスチレン樹脂を含むことにより、得られる硬化物は耐熱性に優れ、かつ、低誘電特性（Dk および／または Df）に優れる。

本実施形態の樹脂組成物におけるスチレン樹脂の含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、1 質量部以上であることが好ましく、5 質量部以上であることがより好ましく、10 質量部以上であってもよく、さらには、15 質量部以上であってもよく、20 質量部以上であってもよい。また、本実施形態の樹脂組成物におけるスチレン樹脂の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、100 質量部であってもよいが、70 質量部以下であることが好ましく、65 質量部以下であることがさらに好ましく、60 質量部以下であることが一層好ましく、55 質量部以

下であることがより一層好ましく、50質量部以下であることがより一層好ましい。

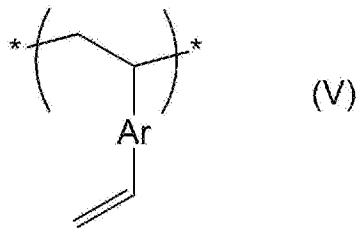
本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態のスチレン樹脂を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0079] <他の樹脂成分>

本実施形態の樹脂組成物は、本実施形態のスチレン樹脂に加え、熱可塑性樹脂および／または本実施形態のスチレン樹脂以外の他の樹脂成分を含んでもよい。特に、本実施形態の樹脂組成物は、他の硬化性化合物（C）（好ましくは熱硬化性化合物）を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂としては、エラストマー、石油樹脂を含むことが好ましい。

[0080] 他の硬化性化合物（C）としては、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物、式（V）で表される構成単位を有する重合体、マレイミド化合物、シアン酸エステル化合物、エポキシ化合物、フェノール化合物、（メタ）アリル基を含む化合物、オキセタン樹脂、ベンゾオキサジン化合物、アリールシクロブテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ペルフルオロビニルエーテル樹脂、前記末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物および式（T－St）で表されスチレン樹脂以外のスチレン基を有する化合物、前記式（T）で表される樹脂以外のイソプロペニル基を有する化合物、ならびに、前記末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物以外の多官能（メタ）アクリレート化合物からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物、式（V）で表される構成単位を有する重合体、およびマレイミド化合物からなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましい。このような成分を含むことにより、プリント配線板に求められる所望の性能をより効果的に発揮させることができる。

[化29]



(式(V)中、Arは芳香族炭化水素連結基を表す。＊は、結合位置を表す。)

[0081] 本実施形態の樹脂組成物が他の硬化性化合物(C)を含む場合、その含有量(総量)は、樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上、30質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、耐熱性、めっき密着性、低熱膨張性等がより向上する傾向にある。また、他の硬化性化合物(C)の含有量の上限值は、樹脂固形分100質量部に対し、99質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましく、85質量部以下であることがさらに好ましく、80質量部以下、70質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)、低吸水性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、他の硬化性化合物(C)を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

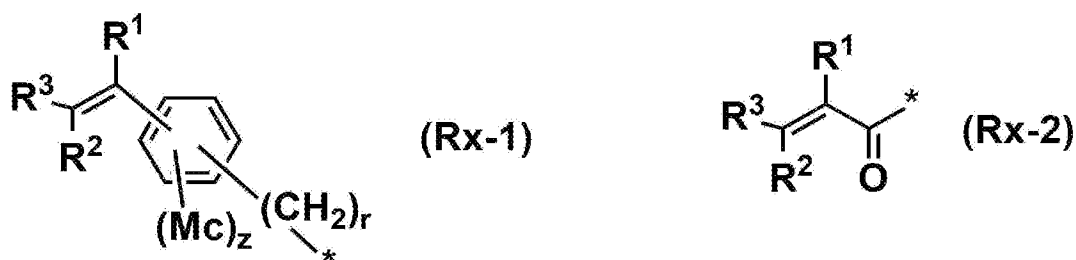
[0082] <<末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物を含む。本実施形態において、ポリフェニレンエーテル化合物は、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物を含むことが好ましい。

末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物

は、末端に、ビニルベンジル基等の式 (R x - 1) で表される基、(メタ) アクリル基等の式 (R x - 2) で表される基、マレイミド基からなる群から選択される基を有するポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましく、ビニルベンジル基等の式 (R x - 1) で表される基および/または(メタ) アクリル基等の式 (R x - 2) で表される基を有するポリフェニレンエーテル化合物であることがより好ましく、末端に、ビニルベンジル基等の式 (R x - 1) で表される基および/または(メタ) アクリル基等の式 (R x - 2) で表される基を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であることがさらに好ましい。

[化30]



(式 (R x - 1) および式 (R x - 2) 中、R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。*は、酸素原子との結合部位である。Mcは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を表す。zは0～4の整数を表す。rは1～6の整数を表す。)

[0083] これらのポリフェニレンエーテル化合物を用いることにより、プリント配線板等の低誘電特性 (D k および/または D f) と低吸水性等をより効果的に向上させることができる傾向がある。本実施形態では、特に、末端に、ビニルベンジル基を有するポリフェニレンエーテル化合物であることが好ましい。ビニルベンジル基を有することにより、樹脂 (A) との相溶性が顕著に向上する傾向にある。

以下、これらの詳細を説明する。

[0084] 末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物

(好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物)は、下記式(X1)で表されるフェニレンエーテル骨格を有する化合物が例示される。

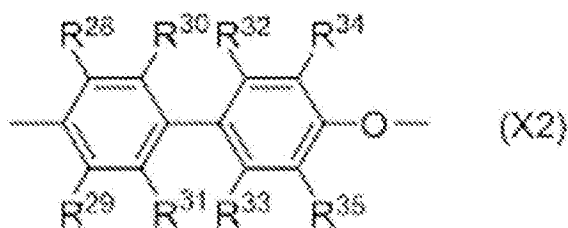
[0085] [化31]



(式(X1)中、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、および、 R^{27} は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、または、水素原子を表す。)

[0086] 末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物(好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物)は、式(X2)：

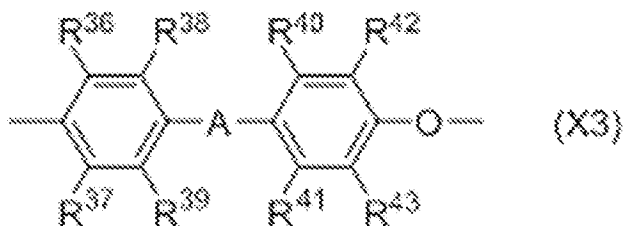
[化32]



(式(X2)中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{34} 、および、 R^{35} は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基を表す。 R^{31} 、 R^{32} 、および、 R^{33} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)

で表される繰り返し単位、および／または、式(X3)：

[化33]

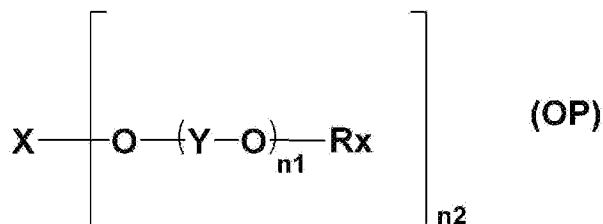


(式 (X3) 中、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、および、 R^{43} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。—A—は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)で表される繰り返し単位をさらに含んでもよい。

[0087] 末端に炭素—炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物 (好ましくは、炭素—炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物) は、末端の一部または全部を、エチレン性不飽和基で官能基化された変性ポリフェニレンエーテル化合物 (以下、「変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g)」) ということがある) であることが好ましく、末端に、ビニルベンジル基等の式 (R_{x-1}) で表される基、(メタ) アクリル基等の式 (R_{x-2}) で表される基、マレイミド基からなる群から選択される基を2以上有する変性ポリフェニレンエーテル化合物であることがより好ましく、ビニルベンジル基等の式 (R_{x-1}) で表される基および／または(メタ) アクリル基等の式 (R_{x-2}) で表される基であることがさらに好ましい。このような変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) を採用することにより、樹脂組成物の硬化物の低誘電特性 (D_k および／または D_f) をより小さくし、かつ、低吸水性、金属箔ピール強度を高めることが可能になる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

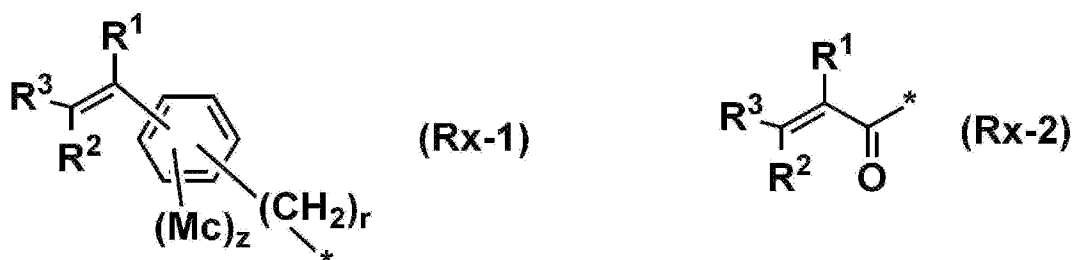
[0088] 変性ポリフェニレンエーテル化合物 (g) は、式 (OP) で表されるポリフェニレンエーテル化合物が挙げられる。

[化34]



(式(OP)中、Xは芳香族基を表し、 $-(\text{Y}-\text{O})_{n1}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 $n1$ は1～100の整数を表し、 $n2$ は1～4の整数を表す。Rxは、式(Rx-1)または式(Rx-2)で表される基である。)

[化35]



(式(Rx-1)および式(Rx-2)中、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。*は、酸素原子との結合部位である。Mcは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を表す。 z は0～4の整数を表す。 r は1～6の整数を表す。)

[0089] n_1 および／または n_2 が2以上の整数の場合、 n_1 個の構成単位($\text{Y}-\text{O}$)および／または n_2 個の構成単位は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n_2 は、2以上が好ましく、より好ましくは2である。

[0090] 式(Rx-1)および式(Rx-2)中、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。

R^1 は、水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子またはメチル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

R^1 、 R^2 、および、 R^3 としての、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基の炭素数は、それぞれ、5以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。

[0091] 式(R_x-1)における、 r は1～6の整数を表し、1～5の整数であることが好ましく、1～4の整数であることがより好ましく、1～3の整数であることがさらに好ましく、1または2であることが一層好ましく、1であることがより一層好ましい。

[0092] 式(R_x-1)における、 Mc は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表し、炭素数1～10の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基であることがより好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、オクチル基、またはノニル基であることがさらに好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、または t -ブチル基であることが一層好ましい。

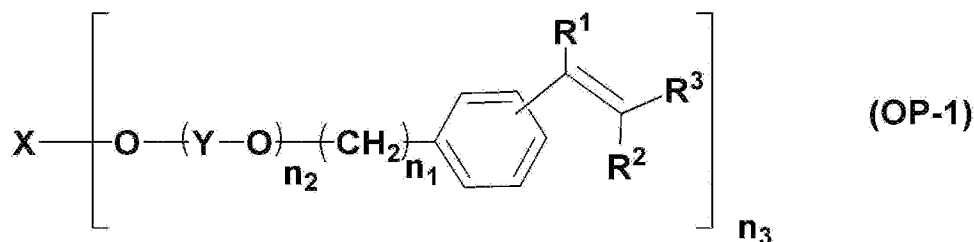
式(R_x-1)における、 z は0～4の整数を表し、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0または1がさらに好ましく、0が一層好ましい。

[0093] 式(R_x-1)で表される基の具体例は、ビニルベンジル基であり、式(R_x-2)で表される基の具体例は、(メタ)アクリロイル基である。

R_x は、式(R_x-1)で表される基であることが好ましい。

[0094] 変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)としては、式(OP-1)で表されるポリフェニレンエーテル化合物が挙げられる。

[化36]



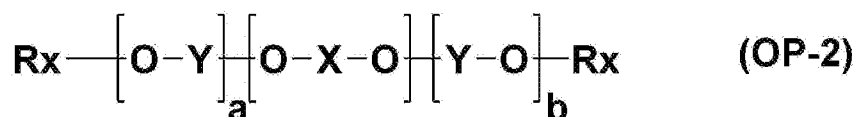
(式(OP-1)中、Xは芳香族基を表し、 $-(\text{Y}-\text{O})_{n_2}-$ はポリフェニレンエーテル構造を表し、 R^1 、 R^2 、および、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 n_1 は1～6の整数を表し、 n_2 は1～100の整数を表し、 n_3 は1～4の整数を表す。

)

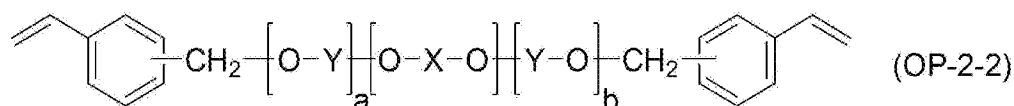
n_2 および／または n_3 が2以上の整数の場合、 n_2 個の構成単位($\text{Y}-\text{O}$)および／または n_3 個の構成単位は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n_3 は、2以上が好ましく、より好ましくは2である。

[0095] 本実施形態における変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)は、また、式(OP-2)で表される化合物であることが好ましく、式(OP-2-2)で表される化合物であることがより好ましい。

[化37]

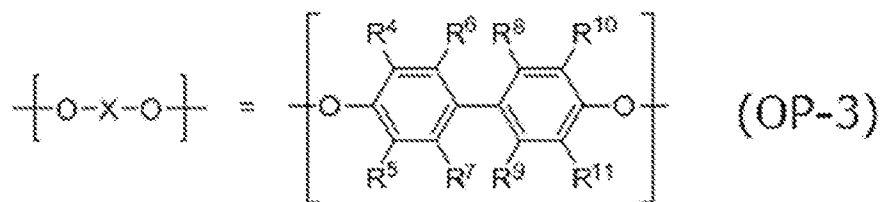


[化38]



ここで、 $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ は、式(OP-3)：

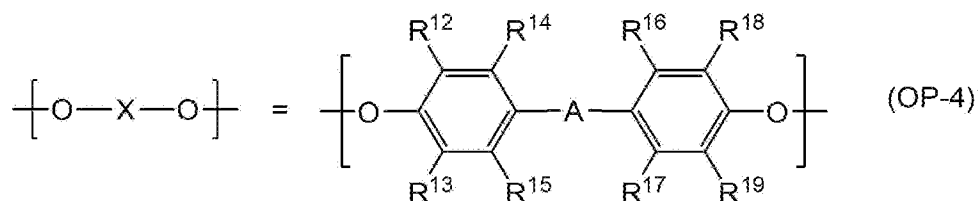
[化39]



(式(OP-3)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、および、 R^{11} は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^7 、 R^8 、および、 R^9 は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)

および／または式(OP-4)：

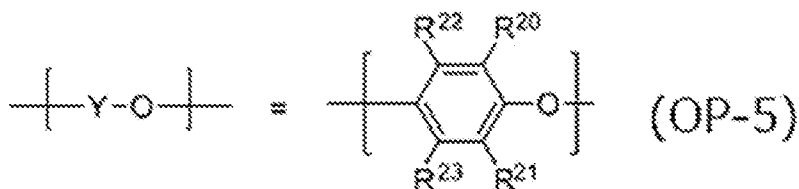
[化40]



(式(OP-4)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、および、 R^{19} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $-\text{A}-$ は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)で表されることが好ましい。

[0096] また、 $-(\text{Y}-\text{O})-$ は、式(OP-5)：

[化41]

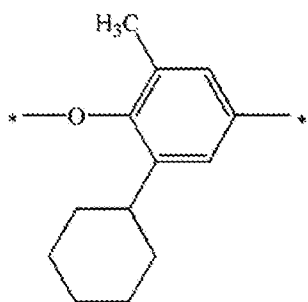


(式(OP-5)中、 R^{20} 、 R^{21} は、同一または異なってもよく、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 R^{22} 、 R^{23} は、同一または異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。)で表されることが好ましい。特に R^{20} および R^{21} は、それぞれ独立に、

メチル基および／またはシクロヘキシル基を1つ以上有する基とすることで、得られる樹脂分子の剛直性が高くなり、剛直性が高い分子は剛直性が低い分子に比べて運動性が低いため、誘電緩和の際の緩和時間が長くなり、低誘電特性（Dkおよび／またはDf）が向上するために好ましい。

式（OP-5）の一例は、下記構造である。

[化42]



上記構造を有するポリフェニレン化合物については、特開2019-194312号公報の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0097] 式（OP-2）において、aおよびbは、それぞれ独立に、0～100の整数を表し、aおよびbの少なくとも一方は、1～100の整数である。aおよびbは、それぞれ独立に、0～50の整数であることが好ましく、1～30の整数であることがより好ましく、1～10の整数であることが好ましい。aおよび／またはbが2以上の整数の場合、2以上の－（Y-O）－は、それぞれ独立に、1種の構造が配列したものであってよく、2種以上の構造がブロックまたはランダムに配列していてもよい。

また、式（OP-2）で表される化合物を複数種含む場合、aの平均値は $1 < a < 10$ であることが好ましく、bの平均値は $1 < b < 10$ であることが好ましい。

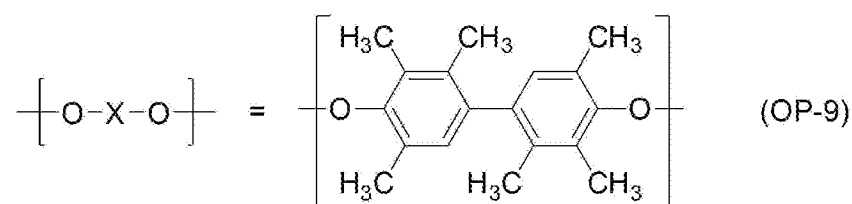
[0098] 式（OP-4）における－A－としては、例えば、メチレン基、エチリデン基、1-メチルエチリデン基、1,1-プロピリデン基、1,4-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）基、1,3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）基、シクロヘキシリデン基、フェニルメチレン基、ナフチルメチレン基、1-フェニルエチリデン基等の2価の有機基が挙げられるが、

これらに限定されるものではない。

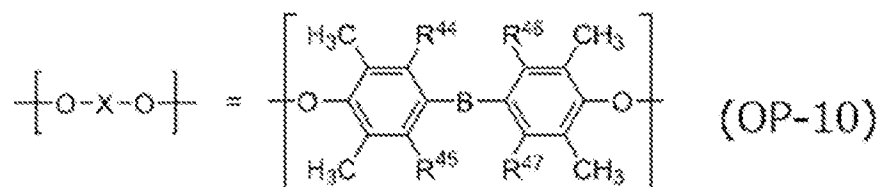
[0099] R_x は、式(OP)における R_x と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0100] 上記式(OP-2)で表される化合物のなかでは、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 、および、 R^{21} が炭素数3以下のアルキル基であり、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 、および、 R^{23} が水素原子または炭素数3以下のアルキル基であるポリフェニレンエーテル化合物が好ましく、特に式(OP-3)または式(OP-4)で表される $-(O-X-O)-$ が、式(OP-9)、式(OP-10)、および／または式(OP-11)であり、式(OP-5)で表される $-(Y-O)-$ が、式(OP-12)または式(OP-13)であることが好ましい。 a および／または b が2以上の整数の場合、2以上の $-(Y-O)-$ は、それぞれ独立に、式(OP-12)および／または式(OP-13)が2以上配列した構造であるか、あるいは式(OP-12)と式(OP-13)がブロックまたはランダムに配列した構造であってよい。

[0101] [化43]



[化44]

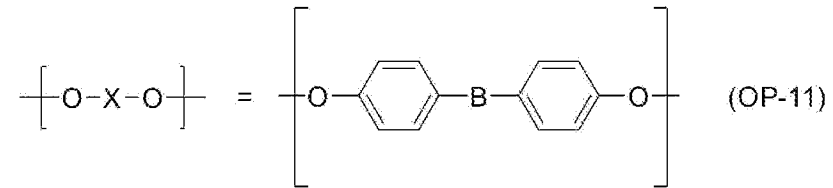


(式(OP-10)中、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、および、 R^{47} は、同一または異なってもよく、水素原子またはメチル基である。 $-B-$ は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)

$-B-$ は、式(OP-4)における $-A-$ の具体例と同じものが具体例と

して挙げられる。

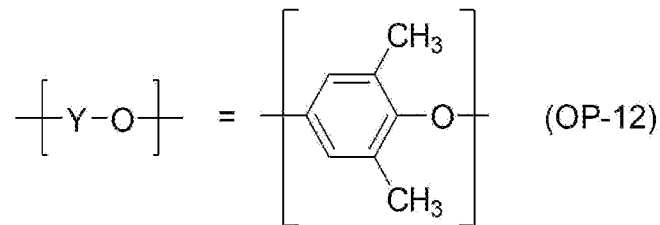
[化45]



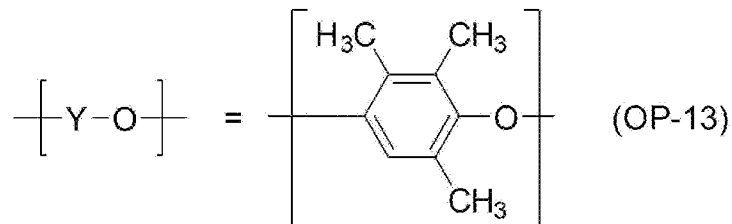
(式(OP-11)中、 $-\text{B}-$ は、炭素数20以下の直鎖、分岐または環状の2価の炭化水素基である。)

$-\text{B}-$ は、式(OP-4)における $-\text{A}-$ の具体例と同じものが具体例として挙げられる。

[化46]

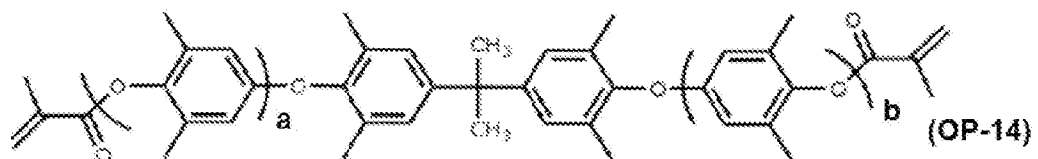


[化47]



[0102] 本実施形態で用いる変性ポリフェニレンエーテル化合物(g)は、式(OP-14)で表される化合物および／または式(OP-15)で表される化合物であることがさらに好ましい。

[化48]

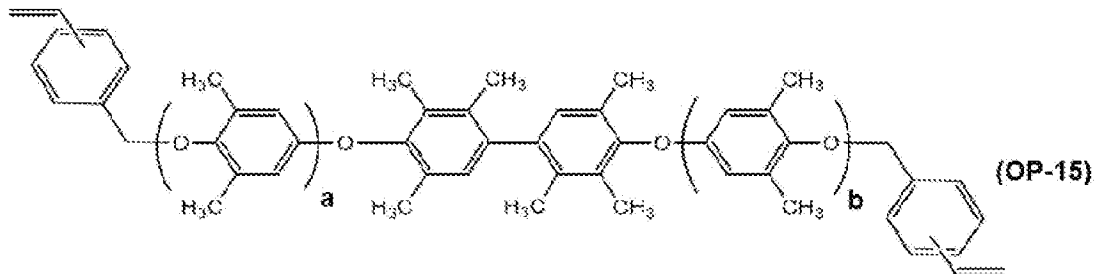


(式(OP-14)中、 a および b は、それぞれ独立に、0~100の整数

を表し、aおよびbの少なくとも一方は、1～100の整数である。）

式(OP-14)におけるaおよびbは、それぞれ独立に、式(OP-2)におけるaおよびbと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[化49]



(式(OP-15)中、aおよびbは、それぞれ独立に、0～100の整数を表し、aおよびbの少なくとも一方は、1～100の整数である。)

式(OP-15)におけるaおよびbは、それぞれ独立に、式(OP-2)におけるaおよびbと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0103] 末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であり、より好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、例えば、500以上、さらには、800以上であることが好ましく、また、3,000以下であることが好ましい。数平均分子量が500以上であることにより、本実施形態の樹脂組成物を塗膜状にする際にべたつきがより一層抑制される傾向にある。数平均分子量が3,000以下であることにより、溶剤への溶解性がより一層向上する傾向にある。

また、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物であり、より好ましくは、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g））のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）（詳細は後述する実施例に記載の方法に従う）は、800以上6000以下で

あることが好ましく、800以上5000以下であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）がより低くなる傾向にあり、上記上限値以下とすることにより、後述するワニス等を作製する際の溶剤への樹脂組成物の溶解性、低粘度性および成形性がより向上する傾向にある。

さらに、変性ポリフェニレンエーテル化合物（g）である場合の、末端の炭素－炭素不飽和二重結合当量は、炭素－炭素不飽和二重結合1つあたり400～5000gであることが好ましく、400～2500gであることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）がより低くなる傾向にある。上記上限値以下とすることにより、溶剤への樹脂組成物の溶解性、低粘度性および成形性がより向上する傾向にある。

- [0104] 本実施形態の樹脂組成物における末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物）の含有量の下限値は、樹脂（A）100質量部に対し、10質量部以上であり、50質量部以上であることが好ましく、100質量部以上であることがさらに好ましく、150質量部以上であることが一層好ましく、180質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の成形性、得られる硬化物の低吸水性、低誘電特性（Dkおよび／またはDf）がより向上する傾向にある。また、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物（好ましくは、炭素－炭素不飽和二重結合を2以上含むポリフェニレンエーテル化合物）の含有量の上限値は、樹脂（A）100質量部に対し、300質量部以下であり、280質量部以下であることが好ましく、質量部以下であることがより好ましく、250質量部以下であってもよく、さらには220質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf）、耐熱性、耐薬品性がより向上する傾向にある。

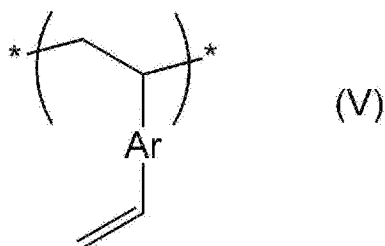
[0105] 本実施形態の樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、樹脂 (A) およびポリフェニレンエーテル化合物の合計含有量は 40 質量部以上であることが好ましく、45 質量部以上であることがさらに好ましく、50 質量部以上であることが一層好ましく、55 質量部以上であってもよい。樹脂 (A) およびポリフェニレンエーテル化合物の合計含有量を前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低吸水性、低誘電特性 (Dk および / または Df) がより向上する傾向にある。また、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対する、樹脂 (A) およびポリフェニレンエーテル化合物の合計含有量は、80 質量部以下であることが好ましい。樹脂 (A) およびポリフェニレンエーテル化合物の合計含有量を前記上限値以下とすることにより、樹脂組成物の成形性、得られる硬化物の低誘電特性 (Dk および / または Df)、耐熱性、耐薬品性等のバランスに優れる傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、末端に炭素-炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0106] <<式 (V) で表される構成単位を有する重合体>>

本実施形態の樹脂組成物は、式 (V) で表される構成単位を有する重合体を含むことが好ましい。式 (V) で表される構成単位を有する重合体を含むことにより、低誘電特性 (Dk および / または Df) に優れた硬化物を提供可能な樹脂組成物が得られる。

[化50]



(式 (V) 中、Ar は芳香族炭化水素連結基を表す。* は、結合位置を表す。)

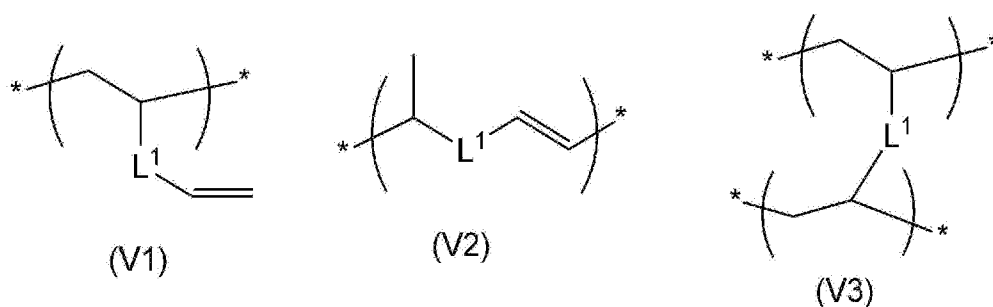
[0107] 芳香族炭化水素連結基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であってもよいし、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素と他の連結基の組み合わせからなる基であってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素のみからなる基であることが好ましい。なお、芳香族炭化水素が有していてもよい置換基は、置換基 Z（例えば、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子等）が挙げられる。また、上記芳香族炭化水素は、置換基を有さない方が好ましい。

芳香族炭化水素連結基は、通常、2 価の連結基である。

[0108] 芳香族炭化水素連結基は、具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基 Z が例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

[0109] 式 (V) で表される構成単位は、下記式 (V 1) で表される構成単位、下記式 (V 2) で表される構成単位、および、下記式 (V 3) で表される構成単位の少なくとも 1 つを含むことがより好ましい。なお、下記式中の * は結合位置を表す。また、以下、式 (V 1) ～ (V 3) で表される構成単位をまとめて、「構成単位 (a)」ということがある。

[0110] [化51]



式 (V 1) ～ (V 3) 中、L¹ は芳香族炭化水素連結基（炭素数 6 ～ 22 が

好ましく、6～18がより好ましく、6～10がさらに好ましい）である。具体的には、置換基を有していてもよい、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセレンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル基、フルオレンジイル基が挙げられ、中でも置換基を有していてもよいフェニレン基が好ましい。置換基は、上述の置換基Zが例示されるが、上述したフェニレン基等の基は置換基を有さない方が好ましい。

構成単位（a）を形成する化合物としては、ジビニル芳香族化合物であることが好ましく、例えば、ジビニルベンゼン、ビス（1-メチルビニル）ベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジビニルビフェニル、ジビニルフェナントレンなどが挙げられる。中でもジビニルベンゼンが特に好ましい。これらのジビニル芳香族化合物は、1種を用いてもよく、必要に応じて2種以上を用いてもよい。

[0111] 式（V）で表される構成単位を有する重合体は、上述のとおり、構成単位（a）の単独重合体であってもよいが、他のモノマー由来の構成単位との共重合体であってもよい。

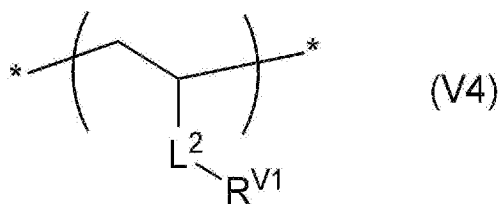
式（V）で表される構成単位を有する重合体は、共重合体であるとき、その共重合比は、構成単位（a）が3モル%以上であることが好ましく、5モル%以上であることがより好ましく、10モル%以上であることがさらに好ましく、15モル%以上であってもよい。上限値としては、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることがさらに好ましく、70モル%以下であることが一層好ましく、60モル%以下であることがより好ましく、50モル%以下であることがさらに一層好ましく、40モル%以下であることがさらによりさらに一層好ましく、30モル%以下であることが特に一層好ましく、さらには、25モル%以下、20モル%以下であってもよい。

[0112] 他のモノマー由来の構成単位としては、1つのビニル基を有する芳香族化合物（モノビニル芳香族化合物）に由来する構成単位（b）が例示される。

[0113] モノビニル芳香族化合物に由来する構成単位（b）は、下記式（V4）で

表される構成単位であることが好ましい。

[0114] [化52]



式(V4)中、 L^2 は芳香族炭化水素連結基であり、好ましいものの具体例としては、上記 L^1 の例が挙げられる。

R^{V1} は水素原子または炭素数1～12の炭化水素基（好ましくはアルキル基）である。 R^{V1} が炭化水素基であるとき、その炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましい。 R^{V1} および L^2 は上述の置換基Zを有していてもよい。

[0115] 式(V)で表される構成単位を有する重合体が、モノビニル芳香族化合物に由来する構成単位(b)を含む共重合体であるとき、モノビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニルなどのビニル芳香族化合物；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*，*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルビニルベンゼン、*m*-エチルビニルベンゼン、*p*-エチルビニルベンゼン、メチルビニルビフェニル、エチルビニルビフェニルなどの核アルキル置換ビニル芳香族化合物などが挙げられる。ここで例示したモノビニル芳香族化合物は適宜上述の置換基Zを有していてもよい。また、これらのモノビニル芳香族化合物は、1種を用いても2種以上を用いてもよい。

[0116] 式(V)で表される構成単位を有する重合体が構成単位(b)を含む共重合体であるとき、構成単位(b)の共重合比は、10モル%以上であることが好ましく、15モル%以上であることがさらに好ましく、さらには、20モル%以上、30モル%以上、40モル%以上、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、75モル%以上であってもよい。上限値としては、98モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより

好ましく、85モル%以下であることがさらに好ましい。

[0117] 式(V)で表される構成単位を有する重合体は、構成単位(a)および構成単位(b)以外のその他の構成単位を有していてもよい。その他の構成単位としては、例えば、シクロオレフィン化合物に由来する構成単位(c)などが挙げられる。シクロオレフィン化合物としては、環構造内に二重結合を有する炭化水素類が挙げられる。具体的に、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィンの他、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのノルボルネン環構造を有する化合物、インデン、アセナフチレンなどの芳香族環が縮合したシクロオレフィン化合物などを挙げることができる。ノルボルネン化合物の例としては、特開2018-39995号公報の段落0037~0043に記載のものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。なお、ここで例示したシクロオレフィン化合物はさらに上述の置換基Zを有していてもよい。

[0118] 式(V)で表される構成単位を有する重合体が構成単位(c)を含む共重合体であるとき、構成単位(c)の共重合比は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることがさらに好ましい。上限値としては、90モル%以下であることが好ましく、80モル%以下であることがより好ましく、70モル%以下であることがさらに好ましく、50モル%以下であってもよく、30モル%以下であってもよい。

[0119] 式(V)で表される構成単位を有する重合体にはさらに異なる重合性化合物(以下、他の重合性化合物ともいう)に由来する構成単位(d)が組み込まれていてもよい。他の重合性化合物(単量体)としては、例えば、ビニル基を3つ含む化合物が挙げられる。具体的には、1,3,5-トリビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルナフタレン、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが挙げられる。あるいは、エチレングリコールジアクリレート、ブタジエン等が挙げられる。他の重合性化合物に由来する構成単位(d)の共重合比は、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下である

ことがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。

[0120] 式(V)で表される構成単位を有する重合体の一実施形態として、構成単位(a)を必須とし、構成単位(b)～(d)の少なくとも1種を含む重合体が例示される。さらには、構成単位(a)～(d)の合計が、全構成単位の95モル%以上、さらには98モル%以上を占める態様が例示される。

式(V)で表される構成単位を有する重合体の他の一実施形態として、構成単位(a)を必須とし、末端を除く全構成単位のうち、芳香族環を含む構成単位が90モル%以上のものであることが好ましく、95モル%以上のものであることがより好ましく、100モル%のものであってもよい。

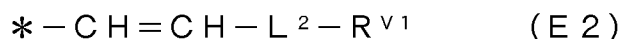
なお、全構成単位当たりのモル%を算出するにあたり、1つの構成単位とは、式(V)で表される構成単位を有する重合体の製造に使用する単量体(例えば、ジビニル芳香族化合物、モノビニル芳香族化合物など)1分子に由来するものとする。

[0121] 式(V)で表される構成単位を有する重合体の製造方法は特に限定されず常法によればよいが、例えば、ジビニル芳香族化合物を含む原料を(必要により、モノビニル芳香族化合物、シクロオレフィン化合物等を共存させ)、ルイス酸触媒の存在下で重合させることが挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素等の金属フッ化物またはその錯体を用いることができる。

[0122] 式(V)で表される構成単位を有する重合体の鎖末端の構造は特に限定されないが、上記ジビニル芳香族化合物に由来する基について言うと、以下の式(E1)の構造を取ることが挙げられる。なお、式(E1)中のL¹は上記式(V1)で規定したものと同一である。*は結合位置を表す。



[0123] モノビニル芳香族化合物に由来する基が鎖末端となったときには、下記式(E2)の構造を取ることが挙げられる。式中のL²およびR^{V1}はそれぞれ前記の式(V4)で定義したものと同一意味である。*は結合位置を表す。



[0124] 式(V)で表される構成単位を有する重合体の分子量は、数平均分子量 M_n で、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1,000以上であることがさらに好ましく、1,500以上であることがより好ましい。上限としては、130,000以下であることが好ましく、120,000以下であることがより好ましく、110,000以下であることがさらに好ましく、100,000以下であることがさらに好ましい。

式(V)で表される構成単位を有する重合体の分子量は、重量平均分子量 M_w で、3,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましく、10,000以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、式(V)で表される構成単位を有する重合体を持つ優れた低誘電特性、特にDfや吸湿後の誘電特性を、樹脂組成物の硬化物に効果的に発揮させることができる。上限としては130,000以下であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましく、80,000以下であることがさらに好ましく、50,000以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、プリプレグもしくは樹脂シートを回路形成基板に積層した際、埋め込み不良が起こりにくい傾向にある。

重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比で表される単分散度(M_w/M_n)は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。下限値としては、1.1以上であることが实际的であり、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

上記 M_w および M_n は後述する実施例の記載に従って測定される。

本実施形態の樹脂組成物が式(V)で表される構成単位を有する重合体を2種以上含む場合、混合物の M_w 、 M_n ならびに M_w/M_n が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0125] 式(V)で表される構成単位を有する重合体のビニル基の当量は、200

g/eq 、以上であることが好ましく、 $230\text{ g}/\text{eq}$ 、以上であることがより好ましく、 $250\text{ g}/\text{eq}$ 、以上であることがさらに好ましい。また、ビニル基の当量は、 $1200\text{ g}/\text{eq}$ 、以下であることが好ましく、 $1000\text{ g}/\text{eq}$ 、以下であることがより好ましく、さらには、 $800\text{ g}/\text{eq}$ 、以下、 $600\text{ g}/\text{eq}$ 、以下、 $400\text{ g}/\text{eq}$ 、以下、 $300\text{ g}/\text{eq}$ 、以下であってもよい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物の保存安定性が向上し、樹脂組成物の流動性が向上する傾向にある。そのため、成形性が向上し、プリプレグ等の形成時にボイドが発生しにくくなり、より信頼性の高いプリント配線板が得られる傾向にある。一方、上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上する傾向にある。

[0126] 本明細書において式(V)で表される構成単位を有する重合体については、国際公開第2017/115813号の段落0029～0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-039995号公報の段落0013～0058に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2018-168347号公報の段落0008～0043に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-070136号公報の段落0014～0042に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2006-089683号公報の段落0014～0061に記載の化合物およびその合成反応条件等、特開2008-248001号公報の段落0008～0036に記載の化合物およびその合成反応条件等を参照することができ、本明細書に組み込まれる。

[0127] 式(V)で表される構成単位を有する重合体の含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、15質量部以上であることが一層好ましく、20質量部以上であることがより一層好ましい。他方、式(V)で表される構成単位を有する重合体の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分を100質量部としたとき、60質量部以下であることが好ましく、55質量部以下であることがより好ましく、50質量

部以下であることがさらに好ましく、45質量部以下であることが一層好ましい。

[0128] <<マレイミド化合物>>

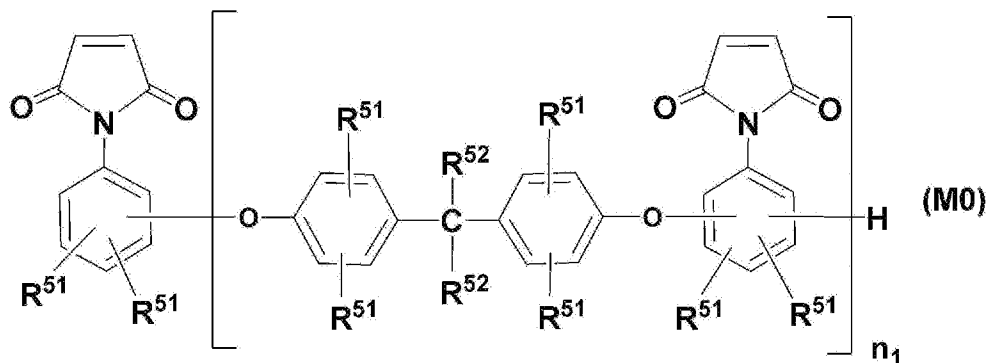
本実施形態の樹脂組成物は、マレイミド化合物を含んでいてもよい。

マレイミド化合物は、分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは）のマレイミド基を含む化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

本実施形態においては、マレイミド化合物は、式(M0)で表される化合物、式(M1)で表される化合物、式(M2)で表される化合物、式(M3)で表される化合物、式(M4)で表される化合物、式(M5)で表される化合物、マレイミド化合物(M6)、および、マレイミド化合物(M7)からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、式(M0)で表される化合物、式(M1)で表される化合物、式(M3)で表される化合物、式(M4)で表される化合物、式(M5)で表される化合物、および、マレイミド化合物(M6)からなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、式(M1)で表される化合物、式(M3)で表される化合物、式(M4)で表される化合物、および、式(M5)で表される化合物からなる群より選択される1種以上を含むことがさらに好ましく、式(M1)で表される化合物、式(M3)で表される化合物、および、式(M5)で表される化合物からなる群より選択される1種以上を含むことが一層好ましく、式(M1)で表される化合物および／または式(M3)で表される化合物を含むことがより一層好ましく、式(M1)で表される化合物がさらに一層好ましい。これらのマレイミド化合物を、プリント配線板用材料（例えば、金属箔張積層板）等に用いると、優れた耐熱性を付与できる。

[0129]

[化53]



(式(M0)中、 R^{51} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_1 は1以上の整数を表す。)

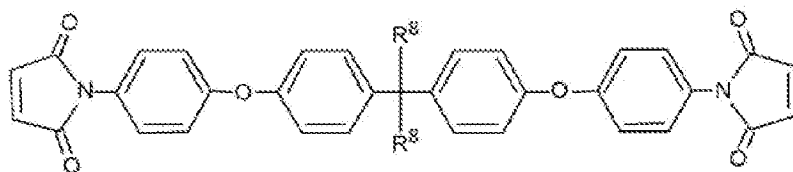
R^{51} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、およびフェニル基からなる群より選択される1種であることが好ましく、水素原子および／またはメチル基あることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

R^{52} は、メチル基であることが好ましい。

n_1 は1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましく、1であることがより一層好ましい。

具体的には、以下の化合物が式(M0)の好ましい例として挙げられる。

[化54]

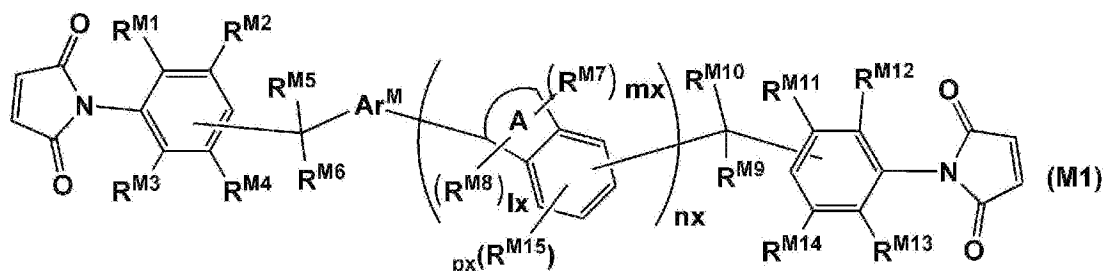


上記式中、 R^8 は各々独立に水素原子、メチル基またはエチル基を表し、メチル基が好ましい。

[0130] 式(M0)で表される化合物は、1種のみ他、2種以上の混合物であつ

てもよい。混合物の例としては、 n_1 が異なる化合物の混合物、 R^{51} および／または R^{52} の置換基の種類が異なる化合物の混合物、ベンゼン環に対するマレイミド基と酸素原子の結合位置（メタ位、パラ位、オルト位）が異なる化合物の混合物、ならびに、前記の2つ以上の異なる点が組み合わされた化合物の混合物などが挙げられる。以下、式（M1）～（M6）で表される化合物についても同様である。

[化55]



（式（M1）中、 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^M は2価の芳香族基を表す。 A は、4～6員環の脂環基である。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基である。 m_x は1または2であり、 l_x は0または1である。 R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M15} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表す。 p_x は0～3の整数を表す。 n_x は1～20の整数を表す。）

[0131] 式中の R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、および R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、炭素数1～6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、

中でもメチル基が特に好ましい。 R^{M1} および R^{M3} は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、 R^{M2} および R^{M4} は、水素原子が好ましい。

R^{M5} および R^{M6} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

A_{rM} は2価の芳香族基を表し、好ましくはフェニレン基、ナフタレンジイル基、フェナントレンジイル基、アントラセンジイル基であり、より好ましくはフェニレン基であり、さらに好ましくはm-フェニレン基である。 A_{rM} は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、炭素数1～6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。しかしながら、 A_{rM} は無置換であることが好ましい。

Aは、4～6員環の脂環基であり、5員環の脂環基（好ましくはベンゼン環と合せてインダン環となる基）がより好ましい。 R^{M7} および R^{M8} は、それぞれ独立に、アルキル基であり、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

$m \times$ は1または2であり、2であることが好ましい。

$l \times$ は0または1であり、1であることが好ましい。

R^{M9} および R^{M10} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基がより好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 、および R^{M14} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素

数 1 ～ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。R^{M12}およびR^{M13}は、それぞれ独立に、アルキル基が好ましく、R^{M11}およびR^{M14}は、水素原子が好ましい。

R^{M15}は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキルオキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキルチオ基、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、炭素数 6 ～ 10 のアリーロキシ基、炭素数 6 ～ 10 のアリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基またはメルカプト基を表し、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、または、炭素数 6 ～ 10 のアリール基であることが好ましい。

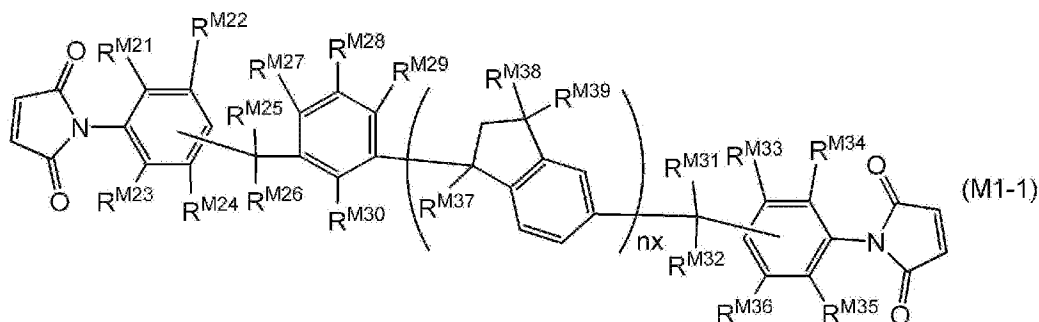
p x は 0 ～ 3 の整数を表し、0 ～ 2 の整数が好ましく、0 または 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

n x は 1 ～ 20 の整数を表す。n x は 10 以下の整数であってもよい。

尚、本実施形態の樹脂組成物は、式 (M1) で表される化合物であって、少なくとも n x の値が異なる化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、樹脂組成物中の式 (M1) で表される化合物における n x の平均値 (平均繰返単位数) n は、低い融点 (低軟化点) で、かつ溶融粘度が低く、ハンドリング性に優れたものとするため、0.92 以上であることが好ましく、0.95 以上であることがより好ましく、1.0 以上であることがさらに好ましく、1.1 以上であることが一層好ましい。また、n は、10.0 以下であることが好ましく、8.0 以下であることがより好ましく、7.0 以下であることがさらに好ましく、6.0 以下であることが一層好ましく、5.0 以下であってもよい。後述する式 (M1-2) および式 (M1-3) で表される化合物についても同様である。

式 (M1) で表される化合物は、下記の式 (M1-1) で表される化合物であることが好ましい。

[化56]



(式 (M1-1) 中、 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、および R^{M24} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M25} および R^{M26} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、および R^{M30} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M31} および R^{M32} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、および R^{M36} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M37} 、 R^{M38} 、および R^{M39} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 n_x は1以上20以下の整数を表す。)

[0132] 式中の R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、および R^{M24} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、炭素数1～6のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。 R^{M21} および R^{M23} は、アルキル基が好ましく、 R^{M22} および R^{M24} は、水素原子が好ましい。

R^{M25} および R^{M26} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、および R^{M30} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表し、水素原子が好ましい。ここでの有機基はアルキル基である

ことが好ましく、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。

R^{M31} および R^{M32} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、および R^{M36} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。ここでの有機基はアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が一層好ましく、メチル基が特に好ましい。

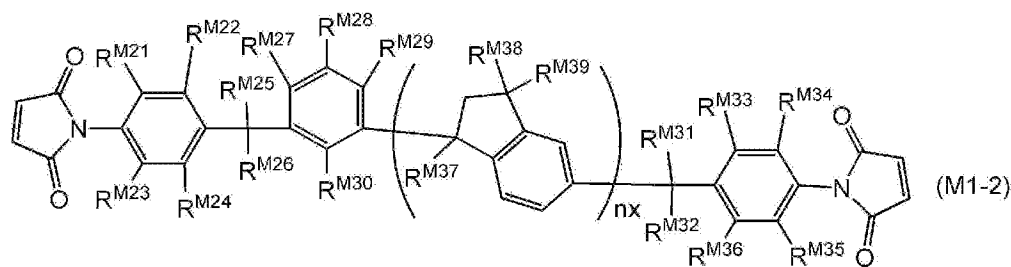
R^{M33} および R^{M36} は、水素原子が好ましく、 R^{M34} および R^{M35} はアルキル基が好ましい。

R^{M37} 、 R^{M38} 、および R^{M39} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、アルキル基が好ましい。ここでのアルキル基は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、中でもメチル基が特に好ましい。

$n \times$ は 1 以上 20 以下の整数を表す。 $n \times$ は 10 以下の整数であってもよい。

[0133] 式 (M1-1) で表される化合物は、下記式 (M1-2) で表される化合物であることが好ましい。

[化57]

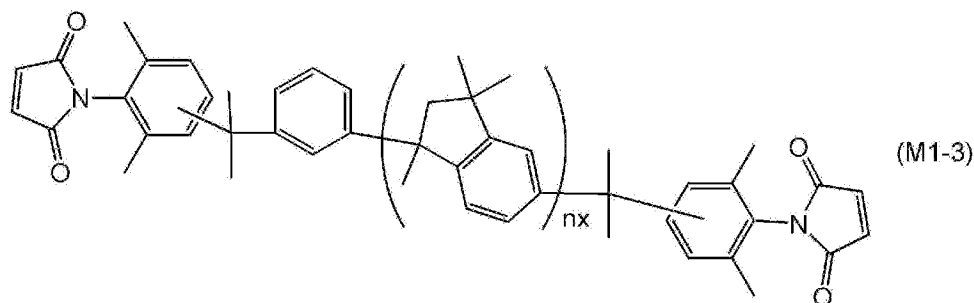


(式 (M1-2) 中、 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、および R^{M24} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M25} および R^{M26} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、および R^{M30} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M31} および R^{M32} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、および R^{M36} は、それぞれ独立に、水素原子または有機基を表す。 R^{M37} 、 R^{M38} 、および R^{M39} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 n_x は1以上20以下の整数を表す。)

[0134] 式 (M1-2) 中、 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 、および、 n_x は、それぞれ、式 (M1-1) における R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 、および、 n_x と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0135] 式 (M1-1) で表される化合物は、下記式 (M1-3) で表される化合物であることが好ましく、下記式 (M1-4) で表される化合物であることがより好ましい。

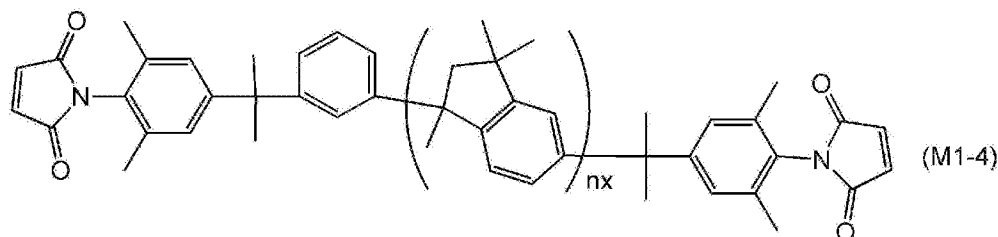
[化58]



(式 (M1-3) 中、 n_x は 1 以上 20 以下の整数を表す。)

n_x は 10 以下の整数であってもよい。

[化59]



(式 (M1-4) 中、 n_x は 1 以上 20 以下の整数を表す。)

n_x は 10 以下の整数であってもよい。

[0136] 式 (M1) で表される化合物の分子量は、500 以上であることが好ましく、600 以上であることがより好ましく、700 以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性 (D_k および／または D_f) および低吸水性がより向上する傾向にある。また、式 (M1) で表される化合物の分子量は、10000 以下であることが好ましく、9000 以下であることがより好ましく、7000 以下であることがさらに好ましく、5000 以下であることが一層好ましく、4000 以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

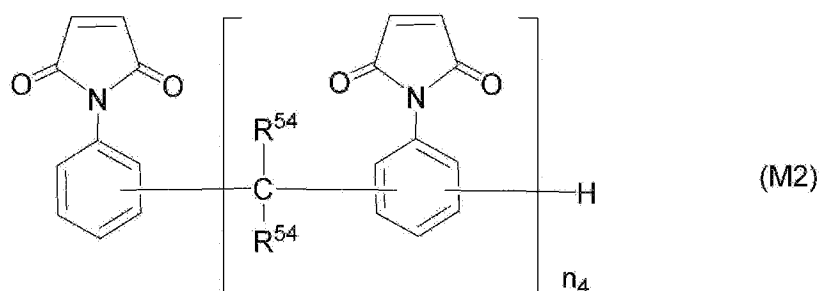
[0137] 式 (M1) で表される化合物は、マレイミド基当量が、50 g/eq. 以上であることが好ましく、100 g/eq. 以上であることがより好ましく、200 g/eq. 以上であることがさらに好ましい。前記マレイミド当量

の上限値は、 2000 g/eq 以下であることが好ましく、 1000 g/eq 以下であることがより好ましく、 800 g/eq 以下であることがさらに好ましい。ここで、マレイミド基当量は、マレイミド基 1 当量あたりのマレイミド化合物の質量を表す。式 (M1) で表される化合物のマレイミド基当量が上記範囲にある場合、得られる硬化物の低誘電特性 (Dk および/または Df)、低吸水性、耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0138] 式 (M1) で表される化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 測定から算出される分子量分布 M_w/M_n が、 $1.0 \sim 4.0$ であることが好ましく、 $1.1 \sim 3.8$ であることがより好ましく、 $1.2 \sim 3.6$ であることがさらに好ましく、 $1.3 \sim 3.4$ であることが一層このましい。式 (M1) で表される化合物の M_w/M_n が上記範囲にある場合、得られる硬化物の低誘電特性 (Dk および/または Df)、低吸水性、耐熱性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0139] その他、式 (M1) で表される化合物の詳細は、国際公開第 2020-217679 号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0140] [化60]



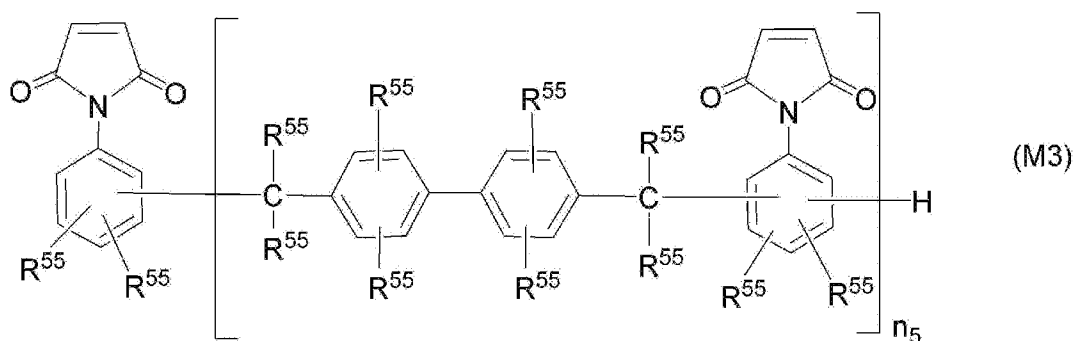
(式 (M2) 中、 R^{54} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_4 は 1 以上の整数を表す。)

n_4 は $1 \sim 10$ の整数が好ましく、 $1 \sim 5$ の整数がより好ましく、 $1 \sim 3$ の整数がさらに好ましく、1 または 2 であることが一層好ましく、1 であってもよい。

式 (M2) で表される化合物は、 n_4 が異なる化合物の混合物であってもよ

く、混合物であることが好ましい。また、式（M0）で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

[化61]



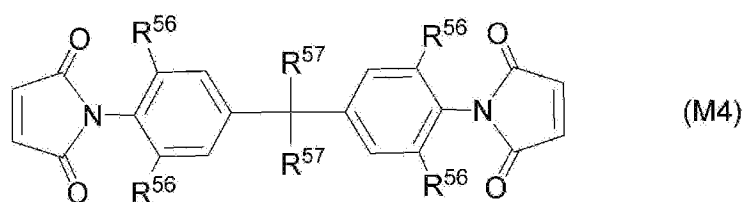
（式（M3）中、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 n_5 は1以上10以下の整数を表す。）

R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子、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、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、および、フェニル基からなる群より選択される1種であることが好ましく、水素原子および／またはメチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

n_5 は1以上5以下の整数であることが好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましい。

式（M3）で表される化合物は、 n_5 が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。また、式（M0）で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

[化62]

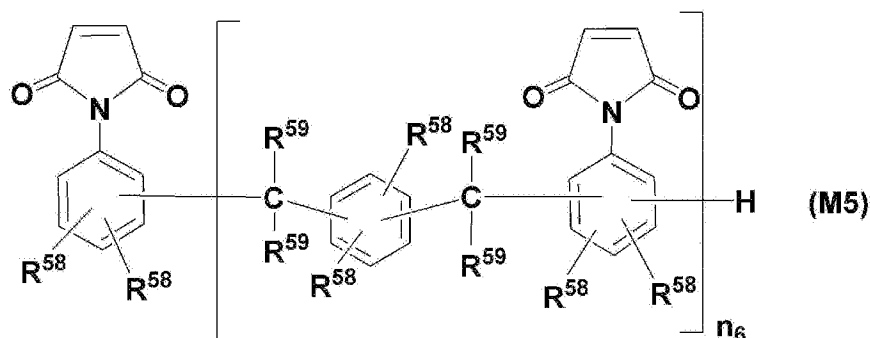


（式（M4）中、 R^{56} は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 R^{57} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。）

R^{56} は、それぞれ独立にメチル基またはエチル基であることが好ましく、

2つあるベンゼン環のそれぞれにおいてメチル基およびエチル基であることがより好ましく、 R^{57} は、メチル基が好ましい。

[0141] [化63]



(式 (M5) 中、 R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基またはフェニル基を表し、 R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、 n_6 は1以上の整数を表す。)

R^{58} は、それぞれ独立に、水素原子、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、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、および、フェニル基からなる群より選択される1種であることが好ましく、水素原子および／またはメチル基であることがより好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

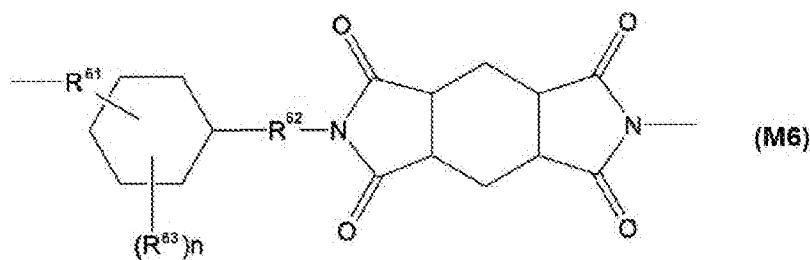
R^{59} は、メチル基であることが好ましい。

n_6 は1～10の整数が好ましく、1～5の整数がより好ましく、1～3の整数がさらに好ましく、1または2であることが一層好ましく、1であってもよい。

式 (M5) で表される化合物は、 n_6 が異なる化合物の混合物であってもよく、混合物であることが好ましい。また、式 (M0) で表される化合物の所で述べたように、他の部分が異なる化合物の混合物であってもよい。

[0142] マレイミド化合物 (M6) は、式 (M6) 表される構成単位と、分子鎖の両末端にマレイミド基とを有する化合物である。

[化64]



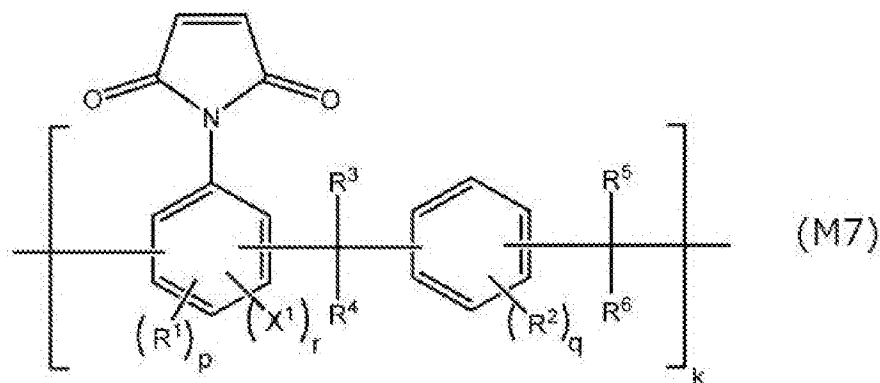
(式 (M6) 中、 R^{61} は、炭素数 1 ～ 16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数 2 ～ 16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。 R^{62} は、炭素数 1 ～ 16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または炭素数 2 ～ 16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニレン基を表す。 R^{63} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 16 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数 2 ～ 16 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表す。 n は、それぞれ独立に、0 ～ 10 の整数を表す。)

マレイミド化合物 (M6) の詳細およびその製造方法は、国際公開第 2020/262577 号の段落 0061 ～ 0066 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0143] マレイミド化合物 (M7) は、芳香環にアルキル基を 1 以上 3 以下有する芳香族アミン化合物 (a1) と、エテニル基を 2 つ有する芳香族ジビニル化合物 (a2) と、無水マレイン酸とを反応原料 (1) とする、マレイミド化合物である。

マレイミド化合物 (M7) は、好ましくは、式 (M7) で表される化合物である。

[化65]

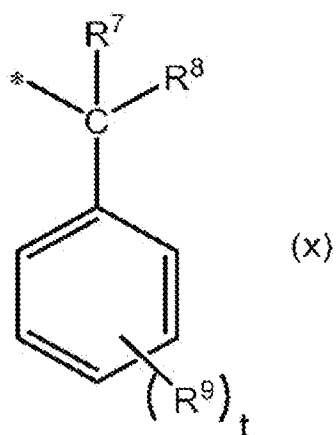


(上記式 (M7) 中、 R^1 はそれぞれ独立して、前記アルキル基を表し、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルキルチオ基；炭素数 6 ～ 10 のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ R^3 および R^4 の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 R^5 および R^6 の一方が水素原子、他方がメチル基であり、

X^1 は、以下の式 (x)：

[化66]



(式 (x) 中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、かつ R^7 および R^8 の一方が水素原子、他方がメチル基であり、 R^9 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基若しくはア

ルキルチオ基；炭素数6～10のアリール基、アリールオキシ基若しくはアリールチオ基；炭素数3～10のシクロアルキル基；ハロゲン原子；水酸基；またはメルカプト基を表し、 t は0～4の整数を表す。）

で表される置換基を表し、 r は、 X^1 が結合されたベンゼン環1つ当たりの X^1 の置換数の平均値であり、0～4の数を表し、 p は1～3の整数を表し、 q は0～4の整数を表し、 k は1～100の整数を表す。）

[0144] 本実施形態で用いるポリマレイミド化合物（M7）の詳細は、特許第7160151号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0145] マレイミド化合物は、公知の方法で製造してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、式（M0）で表される化合物として、ケイ・アイ化成社製「BMI-80」、式（M1）で表される化合物として、DIC社製「NE-X-9470S」、式（M2）で表される化合物として大和化成工業社製「BMI-2300」、式（M3）で表される化合物として、日本化薬株式会社製「MIR-3000-70MT」、式（M4）で表される化合物としてケイ・アイ化成社製「BMI-70」、式（M5）で表される化合物として、日本化薬社製「MIR-5000」、マレイミド化合物（M6）として、日本化薬社製「MIZ-001」、マレイミド化合物（M7）として、DIC社製「NE-X-9500」が挙げられる。

[0146] また、上記以外のマレイミド化合物としては、例えば、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、フェニルメタンマレイミドのオリゴマー、m-フェニレンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、1,6-ビスマレイミド-（2,2,4-トリメチル）ヘキサン、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1,3-ビス（3-マレイミドフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（4-マレイミドフェノキシ）ベンゼン、およびこれらのプレポリマー、これらのマレイミドとアミンのプレポリマー等が挙げられる。

中でも、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の単

官能のマレイミド化合物は、下記式（V）で表される構造単位を有する重合体と併用することにより、より低誘電特性に優れた硬化物を提供可能な樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0147] 本実施形態の樹脂組成物がマレイミド化合物を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、1 質量部以上であることが好ましく、5 質量部以上であることがより好ましく、10 質量部以上であることがさらに好ましく、20 質量部以上であることが一層好ましく、25 質量部以上であることがより一層好ましい。マレイミド化合物の含有量が 1 質量部以上であることにより、得られる硬化物の耐燃性が向上する傾向にある。また、マレイミド化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、70 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましく、40 質量部以下であってもよい。マレイミド化合物の含有量が 70 質量部以下であることにより、得られる硬化物について、金属箔ピール強度および低吸水性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、マレイミド化合物を 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上含んでもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、マレイミド化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとはマレイミド化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、1 質量部未満であることをいい、0.1 質量部未満であることが好ましく、0.01 質量部未満であることがより好ましい。

[0148] <<シアン酸エステル化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を含んでもよい。

シアン酸エステル化合物は、シアネート基（シアナト基）を分子内に 1 以上（好ましくは 2～12、より好ましくは 2～6、さらに好ましくは 2～4、一層好ましくは 2 または 3、より一層好ましくは 2）含む化合物であれば

特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

[0149] シアン酸エステル化合物は、プリント配線板に通常用いられる少なくとも1つのシアナト基により置換された芳香族部分を分子内に2つ以上有するシアン酸エステル化合物が好ましい。

具体的には、シアン酸エステル化合物が有するシアナト基の数の下限は、2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、シアナト基の数の上限は、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましい。

また、シアン酸エステル化合物は、その硬化物が低誘電特性（ D_k および／または D_f ）に優れることが好ましい。例えば、シアン酸エステル化合物の硬化物は、空洞共振摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電率（ D_k ）が4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましい。また、前記誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が实际的である。また、シアン酸エステル化合物（B）の硬化物は、空洞共振摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接（ D_f ）が0.02以下であることが好ましく、0.015以下であることがより好ましい。また、前記誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が实际的である。誘電率、誘電正接は、例えば、実施例に記載の方法（硬化条件、測定条件）に準じて測定することができる。

[0150] また、シアン酸エステル化合物は、その硬化物の耐熱性が高いことが好ましい。シアン酸エステル化合物の硬化物は、JIS C6481動的粘弾性測定に従って測定したガラス転移温度が150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることがさらに好ましい。ガラス転移温度を前記下限値以上とすることにより、耐熱性に優れた硬化物が得られる。

[0151] シアン酸エステル化合物は、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均

分子量が、200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましい。重量平均分子量を前記下限値以上とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。また、シアン酸エステル化合物の重量平均分子量は、1000以下であることが好ましく、900以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量を前記上限値以下とすることにより、成形性および取り扱い性がより向上する傾向にある。

[0152] シアン酸エステル化合物の好ましい範囲としては、国際公開第2021/172317号の段落0028～0033の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

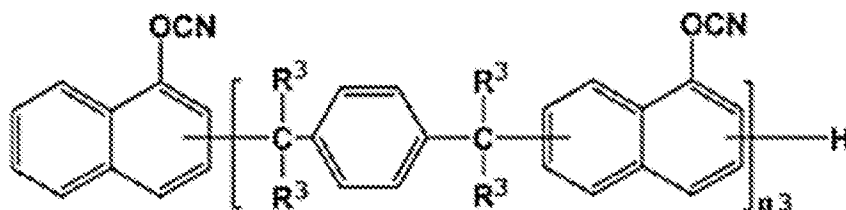
[0153] 好ましいシアン酸エステル化合物としては、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（ナフトールアラルキル型シアネート）、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、ビフェニルアラルキル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、トリスフェノールメタン型シアン酸エステル化合物、アダマンタン骨格型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。これらの中でも、低吸水性をより一層向上させる観点から、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、キシレン樹脂型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、ナフチレンエーテル型シアン酸エステル化合物、ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノールM型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、フェノールノボラック型シア

ン酸エステル化合物、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物、および、ビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがさらに好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物および／またはビスフェノール A 型シアン酸エステル化合物であることが一層好ましく、ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物であることがより一層好ましい。

[0154] ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物としては、式 (N 1) で表される化合物がより好ましい。

[0155] 式 (N 1)

[化67]



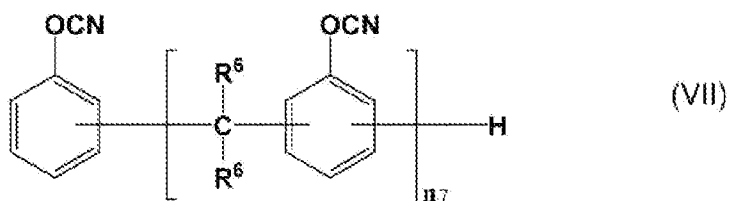
(式 (N 1) 中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 n_3 は、1 以上の整数を表す。)

[0156] 式 (N 1) 中、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、この中でも水素原子が好ましい。

式 (N 1) 中、 n_3 は、1 以上の整数であり、1～50 の整数であることが好ましく、1～20 の整数であることがより好ましく、1～10 の整数であることがさらに好ましく、1～6 の整数であることが一層好ましい。

[0157] また、フェノールノボラック型シアン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、式 (V 11) で表される化合物が好ましい。

[化68]



(式(V I I)中、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 n_7 は1以上の整数を表す。)

[0158] 式(V I I)中、 R^6 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、この中でも水素原子が好ましい。

式(V I I)中、 n_7 は1以上の整数であり、1～20の整数であることが好ましく、1～10の整数であることがより好ましく、1～6の整数であることがさらに好ましい。

[0159] ビスフェノールA型シアン酸エステル化合物としては、2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、および、2、2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマーからなる群より選択される1種以上を用いてもよい。

[0160] これらのシアン酸エステル化合物は、公知の方法により調製してもよく、市販品を用いてもよい。なお、ナフトールアラルキル骨格、ナフチレンエーテル骨格、キシレン骨格、トリスフェノールメタン骨格、またはアダマンタン骨格を有するシアン酸エステル化合物は、比較的、官能基当量数が大きく、未反応のシアン酸エステル基が少なくなるため、これらを用いた樹脂組成物は低吸水性がより一層優れる傾向にある。また、芳香族骨格またはアダマンタン骨格を有することに主に起因して、めっき密着性がより一層向上する傾向にある。

[0161] 本実施形態の樹脂組成物がシアン酸エステル化合物を含む場合、本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が、シアン酸エステル化合物を含む場合、その含有量の下限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、7質量部以上であることがさらに好ましい。シアン酸エステル化合物の含有量が、1質量部以上であることにより、得られる硬化物の耐熱性、耐燃焼性、耐薬品性、絶縁性が向上する傾向にある。シアン酸エステル化合物の含有量の上限值は、本実施形態の樹脂組成物がシアン酸エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分10

0質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以下であることが一層好ましく、20質量部以下であることがより一層好ましく、15質量部以下であってもよい。

本実施形態における樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、シアン酸エステル化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとはシアン酸エステル化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましい。

[0162] <<エポキシ化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を含んでいてもよい。

エポキシ化合物は、1分子中に1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のエポキシ基を有する化合物または樹脂であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

エポキシ化合物は、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E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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエー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、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリオール型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、グリシジルアミン、グリシジルエステル、ブタジエン等の二重結合をエポキシ化した化合物、水酸基含有シリコン樹脂類とエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。これらを用いることで、樹脂組成物の成形性、密着性が向上する。これらの中でも、難燃性および耐熱性をより一層向上させる観点から、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、多官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂であることが好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

[0163] 本実施形態の樹脂組成物は、エポキシ化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。成形性、密着性の観点から、本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。エポキシ化合物の含有量が0.1質量部以上であることにより、金属箔ピール強度、靱性が向上する傾向にある。エポキシ化合物の含有量の上限値は、本実施形態の樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下、5質量部以下であってもよい。エポキシ化合物の含有量が50質量部以下であることにより、得られる硬化物の電気特性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、エポキシ化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、エポキシ化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、エポキシ化合物の含

有量が樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部未満であることをいい、好ましくは 0.01 質量部未満であり、さらには 0.001 質量部未満であってもよい。

[0164] <<フェノール化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を含んでいてもよい。

フェノール樹脂の詳細は、国際公開第 2021/172317 号の段落 0049 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0165] 本実施形態の樹脂組成物は、フェノール化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がフェノール化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部以上であることが好ましく、また、50 質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、フェノール化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、フェノール化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、フェノール化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部未満であることをいう。

[0166] <<(メタ)アリル基を含む化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、(メタ)アリル基を含む化合物を含むことが好ましく、アリル基を含む化合物を含むことがより好ましい。

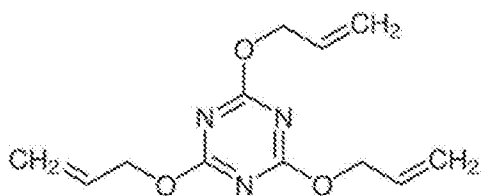
また、(メタ)アリル基を含む化合物は、(メタ)アリル基を 2 以上含む化合物であることが好ましく、アリル基を 2 以上含む化合物であることがより好ましい。

(メタ)アリル基を含む化合物としては、(メタ)アリルイソシアヌレート化合物、シアヌル酸トリ(メタ)アリル化合物、(メタ)アリル基置換ナジミド化合物、グリコールウリル構造を有する(メタ)アリル化合物、お

よび、ジアリルフタレートからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、(メタ) アリルイソシアヌレート化合物、(メタ) アリル基置換ナジイミド化合物、および、グリコールウリル構造を有する(メタ) アリル化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましく、(メタ) アリルイソシアヌレート化合物、および／または(メタ) アリル基置換ナジイミド化合物を含むことがさらに好ましく、(メタ) アリル基置換ナジイミド化合物を含むことが一層好ましい。

[0167] シアヌル酸トリ(メタ) アリル化合物としては、シアヌル酸トリ(メタ) アリル化合物(例えば、下記に構造を示すシアヌル酸トリアリル)などが例示される。

[化69]



また、(メタ) アリル基を含む化合物としては、国際公開第 2022/210095 号に記載のアリル基を有する樹脂(例えば、同公報の合成例 3、4、6、20、22 に記載の化合物)が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0168] 本実施形態の樹脂組成物が、(メタ) アリル基を含む化合物を含む場合、その分子量は、195 以上であることが好ましく、300 以上であることがより好ましく、400 以上であることがさらに好ましく、500 以上であることが一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、低誘電性、耐熱性がより向上する傾向にある。(メタ) アリル基を含む化合物の分子量は、また、3000 以下であることが好ましく、2000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることがさらに好ましく、800 以下であることが一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0169] 本実施形態の樹脂組成物が（メタ）アリル基を含む化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、1 質量部以上であることが好ましく、3 質量部以上であることがより好ましく、5 質量部以上であることがさらに好ましく、10 質量部以上であってもよい。（メタ）アリル基を含む化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、成形性に優れ、耐熱性がより向上する傾向にある。また、（メタ）アリル基を含む化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、40 質量部以下であることが好ましく、30 質量部以下であることがより好ましく、20 質量部以下であることがさらに好ましい。（メタ）アリル基を含む化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、低熱膨張性がより向上する傾向にある。

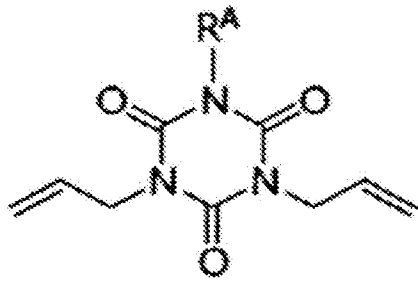
本実施形態の樹脂組成物は、（メタ）アリル基を含む化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0170] <<<（メタ）アリルイソシアヌレート化合物>>>

（メタ）アリルイソシアヌレート化合物としては、（メタ）アリル基を 2 つ以上有し、かつ、イソシアヌレート環（ヌレート骨格）を有する化合物である限り、特に定めるものではない。（メタ）アリルイソシアヌレート化合物は、架橋点となる（メタ）アリル基の数が多いため、樹脂（A）およびポリフェニレンエーテル化合物（B）ならびに他の樹脂成分と強固に硬化し、低誘電特性（ D_k および／または D_f ）、および、耐熱性に優れる硬化物が得られる傾向にある。（メタ）アリルイソシアヌレート化合物としては、式（TA）で表される化合物が好ましい。

式（TA）

[化70]



(式 (T A) 中、 R^A は、置換基を表す)。

[0171] 式 (T A) 中、 R^A は、置換基を表し、式量 15～500 の置換基であることがより好ましい。

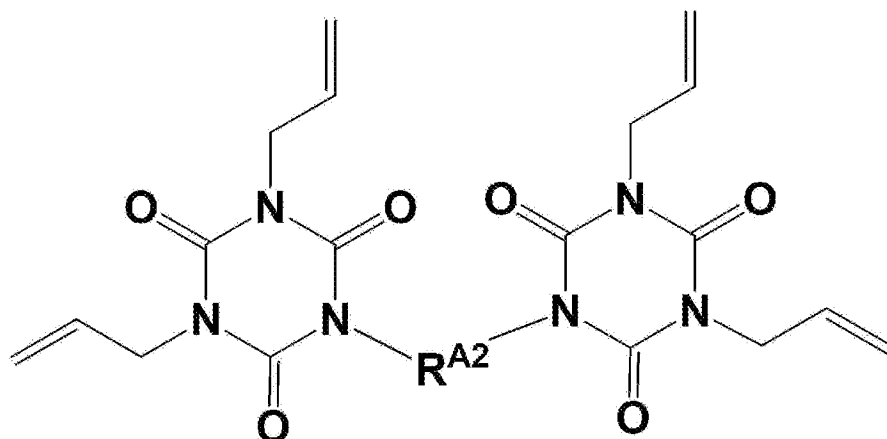
[0172] R^A の第一の例は、炭素数 1～22 のアルキル基、または、炭素数 2～22 のアルケニル基である。炭素数 1～22 のアルキル基、または、炭素数 2～22 のアルケニル基を有するアリル化合物を使用することによって、架橋性に優れ、かつ、高靱性を有する硬化物を得ることができる樹脂組成物を提供することができる。それにより、樹脂組成物にガラスクロスなどの基材を含めない場合であっても、エッチング処理などの際に割れたりすることを抑制できる。

前記アルキル基および／またはアルケニル基の炭素数は、ハンドリング性向上の観点から、3以上が好ましく、8以上がより好ましく、さらには、12以上であってもよく、18以下であってもよい。それにより樹脂組成物の樹脂流れ性が良好となり、本実施形態の樹脂組成物を用いて多層回路基板などを作成する際の回路充填性などにより優れるようになると考えられる。

[0173] R^A の第二の例は、アリルイソシアヌレート基を含む基である。 R^A がアリルイソシアヌレート基を含む場合、式 (T A) で表される化合物は、式 (T A-1) で表される化合物であることが好ましい。

式 (T A-1)

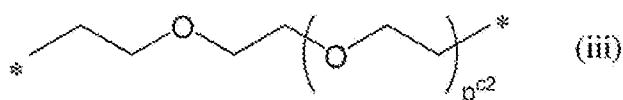
[化71]



(式 (TA-1) 中、 R^{A2} は、2 価の連結基である。)

[0174] 式 (TA-1) 中、 R^{A2} は、式量が 54 ~ 250 の 2 価の連結基であることが好ましく、式量が 54 ~ 250 で、両末端が炭素原子である 2 価の連結基であることがより好ましく、炭素数 2 ~ 20 の脂肪族炭化水素基であることがさらに好ましい (但し、脂肪族炭化水素基中にエーテル基を含んでいてもよく、また、水酸基を有していてもよい)。より具体的には、 R^{A2} は、下記式 (i) ~ (iii) のいずれかで表される基であることが好ましい。

[化72]



(式中 (i) ~ (iii) 中、 p^{c1} はメチレン基の繰り返し単位数を表し、2 ~ 18 の整数である。 p^{c2} はオキシエチレン基の繰り返し単位数を表し、0 または 1 である。* は結合部位である。)

前記 p^{c1} は、好ましくは 2 ~ 10 の整数、より好ましくは 3 ~ 8 の整数、

さらに好ましくは3～5の整数である。

前記 $p \leq 2$ は、0であってもよいし、1であってもよいが、好ましくは1である。

[0175] R^A の第三の例は、リン系置換基である。

[0176] R^A は第一の例であることが好ましい。

[0177] 本実施形態では、式(TA)で表される化合物の反応基(アリル基)当量が1000g/eq.以下であることが好ましい。前記当量が1000g/eq.以下であれば、高いTgをより確実に得ることができると考えられる。

[0178] 前記炭素数1～22のアルキル基としては、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。また、前記炭素数2～22のアルケニル基としては、例えば、アリル基、デセニル基等が挙げられる。

[0179] 式(TA)で表される化合物の具体例としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート、5-オクチル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-ドデシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-テトラデシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-ヘキサデシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-オクタデシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-エイコシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-ドコシル-1,3-ジアリルイソシアヌレート、5-デセニル-1,3-ジアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよく、プレポリマーとして使用してもよい。

[0180] 式(TA)で表される化合物の製造方法は、特に限定はされないが、例えば、ジアリルイソシアヌレートとアルキルハライドとをN, N'-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶剤中において、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンなどの塩基性物質の存在下で、60℃～150℃程度の温度で反応させることにより、得ることができる。

[0181] また、式（T A）で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、四国化成工業（株）製 L-D A I C、リン系置換基を有する四国化成工業（株）P-D A I C、が挙げられる。トリアリルイソシアヌレートとしては、例えば、（株）新菱製 T A I C が挙げられる。式（T A-1）で表される化合物としては、例えば、四国化成工業（株）製 D D-1 が挙げられる。

[0182] （メタ）アリルイソシアヌレート化合物（好ましくは、式（T A）で表される化合物）の分子量は、200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、500以上であることが一層好ましい。前記分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（D k および／または D f）、耐熱性がより向上する傾向にある。また、（メタ）アリルイソシアヌレート化合物（好ましくは、式（T A）で表される化合物）の分子量は、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記分子量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0183] 本実施形態の樹脂組成物が（メタ）アリルイソシアヌレート化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。（メタ）アリルイソシアヌレート化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物が成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性、低熱膨張性がより向上する傾向にある。また、（メタ）アリルイソシアヌレート化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であってもよい。（メタ）アリルイソシアヌレート化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱

性、低誘電特性（D k および／またはD f）がより向上する傾向にある。

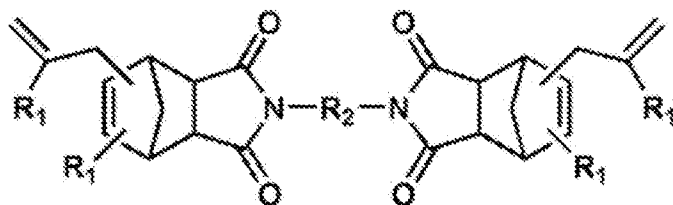
本実施形態の樹脂組成物は、（メタ）アリルイソシアヌレート化合物を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0184] <<<（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物>>>

（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物としては、分子中に 2 個以上の（メタ）アリル基置換ナジイミド基を有する化合物であれば、特に限定されるものではない。その具体例としては下記式（A N）で表される化合物が挙げられる。

式（A N）

[化73]



（式（A N）中、 R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、または、炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 R_2 は、炭素数 1～6 のアルキレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、または、式（A N－2）または（A N－3）で表される基を表す。

式（A N－2）

[化74]



（式（A N－2）中、 R_3 は、メチレン基、イソプロピリデン基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または、 $-S(=O)_2-$ で表される基を表す。）

式（A N－3）

[化75]

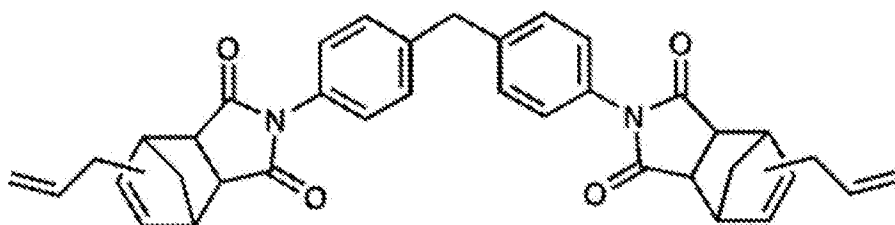


(式 (AN-3) 中、 R_4 は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキレン基、または、炭素数 5～8 のシクロアルキレン基を表す。)

[0185] また、式 (AN) で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、式 (AN-4) で表される化合物 (BAN I-M (丸善石油化学 (株) 製))、式 (AN-5) で表される化合物 (BAN I-X (丸善石油化学 (株) 製)) などが挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

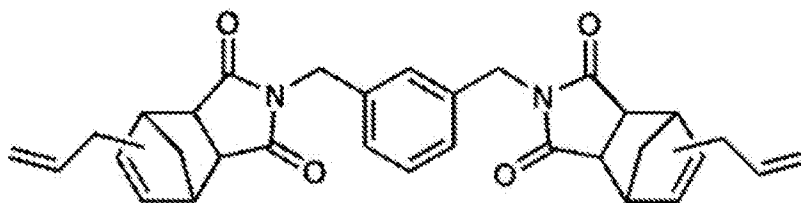
式 (AN-4)

[化76]



式 (AN-5)

[化77]



[0186] (メタ) アリル基置換ナジイミド化合物 (好ましくは式 (AN) で表される化合物) の分子量は、400 以上であることが好ましく、500 以上であることがより好ましく、550 以上であってもよい。(メタ) アリル基置換ナジイミド化合物の分子量を上記下限値以上とすることにより、低誘電性、低熱膨張性、耐熱性がより向上する傾向にある。(メタ) アリル基置換ナジ

イミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）の分子量は、また、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましく、700以下、600以下であってもよい。（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物の分子量を上記上限値以下とすることにより、成形性、ピール強度がより向上する傾向にある。

[0187] 本実施形態の樹脂組成物が（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、成形性に優れ、低誘電性、低熱膨張性、耐熱性がより向上する傾向にある。また、（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物（好ましくは式（AN）で表される化合物）の含有量の上限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であってもよい。（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、成形性、ピール強度がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、（メタ）アリル基置換ナジイミド化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0188] <<<グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物>>>

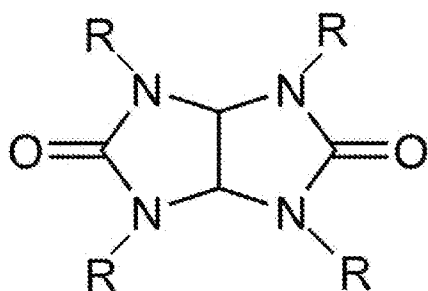
グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物としては、グリコールウリル構造と（メタ）アリル基を2つ以上含む化合物であれば、特に定めるものではない。樹脂組成物にグリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物を配合した場合も、（メタ）アリル基の数を多くすることができ、すなわち、架橋点を多くすることができる。そのため、（メタ）アリルイソシアヌレート化合物と同様に、樹脂（A）およびポリフェニレンエーテル化

合物（Ｂ）ならびに他の樹脂成分と強固に硬化し、低誘電特性（ D_k および／または D_f ）、および、耐熱性に優れる硬化物が得られる傾向にある。

本実施形態において、グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物は、式（GU）で表される化合物が好ましい。

式（GU）

[化78]



（式（GU）中、Rは、それぞれ独立に、水素原子または置換基であり、Rの少なくとも2つは、（メタ）アリル基を含む基である。）

式（GU）中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、または、炭素数2～5のアルケニル基であることが好ましく、炭素数2～5のアルケニル基であることが好ましく、（メタ）アリル基であることがより好ましく、アリル基であることがさらに好ましい。

式（GU）中、Rは、3つまたは4つが（メタ）アリル基を含む基であることが好ましく、4つが（メタ）アリル基を含む基であることがより好ましい。

[0189] 式（GU）で表される化合物の具体例としては、1, 3, 4, 6-テトラアリルグリコールウリル（式（GU）において、Rが全てアリル基である化合物）が挙げられる。

[0190] また、式（GU）で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、四国化成工業社製TA-Gが挙げられる。

[0191] グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）の分子量は、195以上であることが好ましく、2

200以上であることがより好ましく、250以上であることがさらに好ましく、300以上、400以上であってもよい。グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物の分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性、低熱膨張性がより向上する傾向にある。グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）の分子量は、また、1500以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましく、700以下、600以下であってもよい。グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物の分子量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf）、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0192] 本実施形態の樹脂組成物がグリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物が成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性および低熱膨張性がより向上する傾向にある。また、グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物（好ましくは式（GU）で表される化合物）の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、25質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であってもよい。グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf）がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、グリコールウリル構造を有する（メタ）アリル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種

以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0193] <<オキセタン樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を含んでいてもよい。

オキセタン樹脂は、オキセタニル基を1以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）有する化合物であれば、特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

オキセタン樹脂としては、例えば、オキセタン、アルキルオキセタン（例えば、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン等）、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3-ジ（トリフルオロメチル）オキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、ビフェニル型オキセタン、OXT-101（東亜合成社製）、OXT-121（東亜合成社製）等が挙げられる。

[0194] 本実施形態の樹脂組成物は、オキセタン樹脂を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。オキセタン樹脂の含有量が0.1質量部以上であることにより、得られる硬化物について、金属箔ピール強度および靱性が向上する傾向にある。オキセタン樹脂の含有量の上限值は、本実施形態の樹脂組成物が、オキセタン樹脂を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが一層好ましく、8質量部以下であることがより一層好ましい。オキセタン樹脂の含有量が50質量部以下であることにより、得られる硬化物の電気特性が向上する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を1種のみ含んでいて

もよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、オキセタン樹脂を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、オキセタン樹脂の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいう。

[0195] <<ベンゾオキサジン化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を含んでいてもよい。

ベンゾオキサジン化合物としては、1分子中に2以上（好ましくは2～12、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、一層好ましくは2または3、より一層好ましくは2）のジヒドロベンゾオキサジン環を有する化合物であれば特に限定されず、プリント配線板の分野で通常用いられる化合物を広く用いることができる。

ベンゾオキサジン化合物としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジンBA-BXZ（小西化学社製）、ビスフェノールF型ベンゾオキサジンBF-BXZ（小西化学社製）、ビスフェノールS型ベンゾオキサジンBS-BXZ（小西化学社製）等が挙げられる。

[0196] 本実施形態の樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を本発明の効果を損なわない範囲で含むことが好ましい。本実施形態の樹脂組成物がベンゾオキサジン化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部以上であることが好ましく、50質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、ベンゾオキサジン化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、ベンゾオキ

サジン化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、0.1 質量部未満であることをいう。

[0197] <<アリールシクロブテン樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、アリールシクロブテン樹脂を含んでいてもよい。

この詳細は、特開 2019-194312 号公報の段落 0042 に記載のアリールシクロブテン樹脂等が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0198] <<ポリアミド樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、ポリアミド樹脂を含んでいてもよく、熱硬化性ポリアミド樹脂を含んでいてもよい。

この詳細は、特開 2019-194312 号公報の段落 0065 に記載のポリアミドおよび特許第 6951829 号公報の段落 0063 に記載のポリアミド等を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0199] <<ポリイミド樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、ポリイミド樹脂を含んでいてもよく、熱硬化性ポリイミド樹脂を含んでいてもよい。

この詳細は、特許第 6951829 号の段落 0063～0064 に記載のポリイミド等を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0200] <<ペルフルオロビニルエーテル樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、ペルフルオロビニルエーテル樹脂を含んでいてもよく、ペルフルオロビニルベンジルエーテル樹脂を含んでいてもよい。

この詳細は、特開 2019-194312 号公報の段落 0043 に記載のペルフルオロビニルエーテル樹脂等が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0201] <<末端に炭素-炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物および式 (T-S t) で表されスチレン樹脂以外のスチレン基を有する化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物および式（T－St）で表されスチレン樹脂以外のスチレン基を有する化合物を含んでいてもよい。

これらの詳細は、国際公開第2022/210095号に記載の末端にスチレンを有する化合物（例えば、同公報の合成例12～16に記載の化合物）、特開2022-85610号公報の段落0029～0038の記載、特開2019-194312号公報の段落0041に記載のビニルベンジルエーテル樹脂等が例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0202] <<式（T）で表される樹脂以外のイソプロペニル基を有する化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、式（T）で表される樹脂以外のイソプロペニル基を有する化合物を含んでいてもよい。

これらの詳細は、国際公開第2022/210095号に記載のイソプロペニル基を有する樹脂（例えば、同公報の合成例1、2、7、8に記載の化合物）が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0203] <<前記末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物以外の多官能（メタ）アクリレート化合物>>

本実施形態の樹脂組成物は、前記末端に炭素－炭素不飽和二重結合を有するポリフェニレンエーテル化合物以外の多官能（メタ）アクリレート化合物を含んでいてもよい。ここで、多官能（メタ）アクリレート化合物とは、一分子内に（メタ）アクリロイルオキシ基を2つ以上含む化合物を意味し、一分子内に（メタ）アクリロイルオキシ基を3つ以上含むことが好ましい。

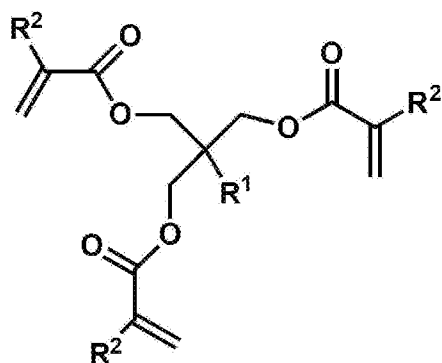
多官能（メタ）アクリレート化合物は、（メタ）アクリロイルオキシ基を3つから5つ有している化合物であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基を3つまたは4つ有している化合物であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基を3つ有している化合物であることがさらに好ましい。（メタ）アクリレート化合物は、メタアクリロイルオキシ基を有する化合物であることが好ましい。

多官能（メタ）アクリレート化合物は、架橋点となる（メタ）アクリレー

ト基の数が多いため、他の樹脂成分と強固に硬化し、低誘電特性（D k および／またはD f）、および、耐熱性に優れる硬化物が得られる。多官能（メタ）アクリレート化合物としては、式（MA）で表される化合物が好ましい。

式（MA）

[化79]



（式（MA）中、R¹は、水素原子または置換基を表し、R²は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。）

[0204] 式（MA）中、R¹は、水素原子または置換基を表し、式量15～500の置換基であることがより好ましく、式量15～300の置換基であることがより好ましく、式量15～100の置換基であることがさらに好ましく、式量15～50の置換基であることが一層好ましい。

[0205] R¹は、好ましくは炭化水素基または（メタ）アクリロイルオキシ基であり、より好ましくは炭素数22以下の炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数1～22のアルキル基、または、炭素数2～22のアルケニル基である。炭素数1～22のアルキル基、または、炭素数2～22のアルケニル基を有する化合物を使用することによって、架橋性に優れ、かつ、高靱性を有する硬化物を得ることができる樹脂組成物を提供することができる。それにより、樹脂組成物にガラスクロスなどの基材を含めない場合であっても、エッチング処理などの際に割れたりすることを抑制できる。

前記アルキル基および／またはアルケニル基の炭素数は、ハンドリング性向上の観点から、2以上が好ましく、8以上であってもよく、さらには、1

2以上であってもよく、18以下であってもよい。それにより樹脂組成物の樹脂流れ性が良好となり、本実施形態の樹脂組成物を用いて多層回路基板などを作成する際の回路充填性などにより優れるようになると考えられる。

[0206] 本実施形態では、式(MA)で表される化合物の(メタ)アクリル基当量が1000g/eq.以下であることが好ましい。前記当量が1000g/eq.以下であれば、高いTgをより確実に得ることができる傾向にある。(メタ)アクリル基当量の下限値は、例えば、99g/eq.以上である。

[0207] 前記炭素数1~22のアルキル基としては、炭素数1~22の直鎖状、または、炭素数3~22分岐鎖状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基等が挙げられる。また、前記炭素数2~22のアルケニル基としては、炭素数2~15のアルケニル基が好ましく、例えば、アリル基、デセニル基等が挙げられる。

[0208] 式(MA)で表される化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよく、プレポリマーとして使用してもよい。

[0209] また、式(MA)で表される化合物は、市販のものを用いることもできる。市販されているものとしては、特に限定されないが、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレートとして、新中村化学工業株式会社製「NKエステルTMP T」が挙げられる。

[0210] 多官能(メタ)アクリレート化合物の分子量は、300以上であることが好ましく、330以上であることがより好ましく、400以上であってもよく、500以上であってもよい。前記分子量を上記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)、耐熱性がより向上する傾向にある。また、(メタ)アクリレート化合物(好ましくは

、式（MA）で表される化合物）の分子量は、3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましく、800以下であることが一層好ましい。前記分子量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の低熱膨張性がより向上する傾向にある。

[0211] これらの詳細は、国際公開第2022/210095号に記載の（メタ）アクリル基を有する樹脂（例えば、同公報の合成例5、21に記載の化合物）および特許第6962507号の（メタ）アクリル基を有する樹脂（例えば、実施例1～9に記載の化合物）が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0212] 本実施形態の樹脂組成物が多官能（メタ）アクリレート化合物を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、3質量部以上であることがより好ましく、5質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよい。多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量を上記下限値以上とすることにより、樹脂組成物が成形性に優れ、得られる硬化物の耐熱性、低熱膨張性がより向上する傾向にある。また、（メタ）アクリレート化合物の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、40質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましく、20質量部以下であってもよい。多官能（メタ）アクリレート化合物の含有量を上記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性、低誘電特性（Dkおよび／またはDf）がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、多官能（メタ）アクリレート化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0213] <<エラストマー>>

本実施形態の樹脂組成物は、エラストマーを含んでいてもよい。エラストマーは熱可塑性であっても、熱硬化性であっても、熱可塑性および熱硬化性

のいずれも示さなくてもよいが、熱可塑性が好ましい。

本実施形態におけるエラストマーは、特に限定されず、例えば、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエン、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンエチレン、スチレンブタジエンスチレン、スチレンイソプレンスチレン、スチレンエチレンブチレンスチレン、スチレンプロピレンスチレン、スチレンエチレンプロピレンスチレン、フッ素ゴム、シリコンゴム、それらの水添化合物、それらのアルキル化合物、およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

また、エラストマーとしては、特開2019-194312号公報の段落0044および0045に記載の硬化性ビニル官能基を有するオリゴマーまたはポリマー、ポリブタジエン樹脂も例示され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0214] 本実施形態で用いるエラストマー（好ましくは熱可塑性エラストマー）の数平均分子量は、1000以上であることが好ましい。数平均分子量を、1000以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf、特に、低誘電正接性）がより優れる傾向にある。数平均分子量は、1500以上であることが好ましく、2000以上であることがより好ましく、用途等に応じて、600,000以上、700,000以上、800,000以上であってもよい。エラストマーの数平均分子量の上限は、400,000以下であることが好ましく、350,000以下であることがより好ましく、300,000以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、エラストマー成分の樹脂組成物への溶解性が向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物が2種以上のエラストマーを含む場合、それらの混合物の数平均分子量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0215] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリブタジエン構造を含む樹脂が挙げられる。ポリブタジエン構造は、一部または全てが、水素添加されていてもよい。具体例としては、日本曹達株式会社製、B-1000、B-200

O、B-3000、BI-2000、BI-3000、CRAY VALLEY社製、Ricon100、Ricon130、Ricon131、Ricon142、Ricon150、Ricon181、Ricon184等が挙げられる。

[0216] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリ（メタ）アクリレート構造を含有する樹脂が挙げられる。具体例としては、ナガセケムテックス社製テイサンレジン、根上工業社製のME-2000、W-197C、KG-15、KG-3000等が挙げられる。

[0217] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリカーボネート構造を含有する樹脂が挙げられる。ポリカーボネート構造を含有する樹脂を「ポリカーボネート樹脂」ということがある。このような樹脂としては、反応基を持たないカーボネート樹脂、ヒドロキシ基含有カーボネート樹脂、フェノール性水酸基含有カーボネート樹脂、カルボキシ基含有カーボネート樹脂、酸無水物基含有カーボネート樹脂、イソシアネート基含有カーボネート樹脂、ウレタン基含有カーボネート樹脂、エポキシ基含有カーボネート樹脂等が挙げられる。ここで反応基とは、ヒドロキシ基、フェノール性水酸基、カルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、ウレタン基、およびエポキシ基等他の成分と反応し得る官能基のことをいう。

ポリカーボネート樹脂の具体例としては、三菱ガス化学社製のFPC0220、FPC2136、旭化成ケミカルズ社製のT6002、T6001（ポリカーボネートジオール）等が挙げられる。

[0218] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリシロキサン構造を含有する樹脂が挙げられる。具体例としては、信越シリコン社製のSMP-2006、SMP-2003PGMEA、SMP-5005PGMEA、KR-510、SMP-7014-3S等が挙げられる。

[0219] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリアルキレン構造および／またはポリアルキレンオキシ構造を含有する樹脂が挙げられる。ポリアルキレンオキシ構造は、炭素数2～15のポリアルキレンオキシ構造が好ましく、炭素

数3～10のポリアルキレンオキシ構造がより好ましく、炭素数5～6のポリアルキレンオキシ構造が特に好ましい。ポリアルキレン構造および／またはポリアルキレンオキシ構造を含有する樹脂の具体例としては、旭化成せんい社製のPTXG-1000、PTXG-1800等が挙げられる。

[0220] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリイソプレン構造を含有する樹脂が挙げられる。具体例としては、クラレ社製のKL-610、KL613等が挙げられる。

[0221] 本実施形態で用いるエラストマーは、ポリイソブチレン構造を含有する樹脂が挙げられる。具体例としては、カネカ社製のSIBSTAR-073T（スチレンーイソブチレンー スチレントリブロック共重合体）、SIBSTAR-042D（スチレンーイソブチレンジブロック共重合体）等が挙げられる。

[0222] 本実施形態において、エラストマーは、スチレン単量体単位と、共役ジエン単量体単位を含むエラストマー（以下、「エラストマー（e）」と称する）が好ましい。このようなエラストマー（e）を用いることにより、得られる硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf、特に、低誘電正接性）がより優れる。

[0223] 上記エラストマー（e）は、スチレン単量体単位を含む。スチレン単量体単位を含むことにより、エラストマー（e）の樹脂組成物への溶解性が向上する。スチレン単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン（ビニルスチレン）、N,N-ジメチルーp-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチルーp-アミノエチルスチレン等が例示され、これらの中でも、入手性および生産性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンが好ましい。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

上記エラストマー（e）におけるスチレン単量体単位の含有量は、全単量体単位の10～50質量%の範囲が好ましく、13～45質量%の範囲がより好ましく、15～40質量%の範囲がさらに好ましい。スチレン単量体単

位の含有量が50質量%以下であれば、基材等との密着性、粘着性がより良好になる。また、10質量%以上であれば、粘着昂進を抑制でき、糊残りやストップマークが生じにくく、粘着面同士の易剥離性が良好になる傾向にあるため好ましい。

エラストマー（e）はスチレン単量体単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲であることが好ましい。

本実施形態のエラストマー（e）中のスチレン単量体単位の含有量の測定方法は、国際公開第2017/126469号の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。後述する、共役ジエン単量体単位等についても同様である。

[0224] 上記エラストマー（e）は、共役ジエン単量体単位を含む。共役ジエン単量体単位を含むことにより、エラストマー（e）の樹脂組成物への溶解性が向上する。共役ジエン単量体としては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンである限り、特に限定されない。共役ジエン単量体は、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチルー1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、および、ファルネセンが挙げられ、1,3-ブタジエン、および、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

エラストマー（e）は共役ジエン単量体単位を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

[0225] 上記エラストマー（e）においては、スチレン単量体単位と共役ジエン単量体単位との質量比率が、スチレン単量体単位／共役ジエン単量体単位＝5／95～80／20の範囲であることが好ましく、7／93～77／23の範囲であることがより好ましく、10／90～70／30の範囲であることがさらに好ましい。スチレン重合体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、5／95～80／20の範囲であれば、粘着昂進を抑制し粘着力を高く

維持でき、粘着面同士の易剥離性が良好になる。

[0226] 上記エラストマー（e）は、エラストマーの共役ジエン結合の全部が水素添加されていてもよいし、一部水素添加されていてもよいし、水素添加されていなくてもよい。

[0227] 上記エラストマー（e）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位に加え、他の単量体単位を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の単量体単位としては、スチレン単量体単位以外の芳香族ビニル化合物単位などが例示される。

上記エラストマー（e）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位の合計が全単量体単位の90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、97質量%以上であることがさらに好ましく、99質量%以上であることが一層好ましい。

上述の通り、エラストマー（e）は、スチレン単量体単位および共役ジエン単量体単位を、それぞれ、1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0228] 本実施形態で用いるエラストマー（e）は、ブロック重合体であっても、ランダム重合体であってもよい。また、共役ジエン単量体単位が水素添加された水添エラストマーであっても、水素添加されていない未水添エラストマーであっても、部分的に水素添加された部分水添エラストマーであってもよく、未水添エラストマーまたは部分水添エラストマーであることが好ましい。

本実施形態の一実施形態においては、エラストマー（e）は、水添エラストマーである。ここで、水添エラストマーは、例えば、エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合が水素添加されているものを意味し、水素添加率（水添率）が100%のもののほか、80%以上のものを含む趣旨である。水添エラストマーにおける水添率は、85%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましい。本実施形態において、水添率は¹H-NMRスペクトル測定の測定結果から算出される。

本実施形態の一実施形態においては、エラストマー（e）は、未水添エラストマーである。ここで、未水添エラストマーとは、エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合のうち、水素添加されているものの割合、すなわち、水素添加率（水添率）が20%以下のものをいう。水添率は、15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

一方、部分水添エラストマーは、エラストマー中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の一部が水素添加されているものを意味し、通常、水素添加率（水添率）が80%未満、20%超であるものをいう。

[0229] 本実施形態で用いるエラストマー（e）の市販品としては、株式会社クラレ製のSEPTON（登録商標）2104、V9461、S8104、旭化成株式会社製のS.O.E.（登録商標）S1606、S1613、S1609、S1605、旭化成株式会社製のタフテック（登録商標）のH1041、H1043、P2000、MP10、JSR株式会社製、DYNARON（登録商標）9901P、TR2250、等が例示される。

[0230] 本実施形態で用いるエラストマーは、また、液状ジエンであってもよい。液状ジエンとは、共役ジエン単量体単位を含む液状のエラストマーを意味する。共役ジエン単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、および、ファルネセンが挙げられ、1,3-ブタジエン、および、イソプレンが好ましく、1,3-ブタジエンがより好ましい。

本実施形態で用いる液状ジエンとしては、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエンの変性物、液状ポリイソプレンの変性物、液状アクリルニトリル-ブタジエンの共重合体、液状スチレン-ブタジエン共重合体が挙げられる。

また、液状ジエンの数平均分子量については、20℃において液状である限り、特に限定されないが、好ましくは500以上10,000以下である。

。

[0231] 本実施形態の樹脂組成物がエラストマー（好ましくは、エラストマー（e））を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、8質量部以上であることがさらに好ましく、用途等に応じて、10質量部以上、12質量部以上であってもよい。前記下限値以上とすることにより、誘電特性（低誘電正接性）がより向上する傾向にある。また、エラストマーの含有量の上限值は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、45質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、35質量部以下であることがさらに好ましく、32質量部以下であることが一層好ましく、28質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、耐熱性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、エラストマーを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、エラストマーを実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとはエラストマーの含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましい。

[0232] <<石油樹脂>>

本実施形態の樹脂組成物は、石油樹脂を含んでいてもよい。石油樹脂を含むことにより、溶融粘度を低くすることができる。

石油樹脂は、石油ナフサを熱分解して必要な留分を採取した残りの成分を、不飽和炭化水素を単離することなく無触媒、もしくは、触媒存在下に重合して得られる樹脂である。前記残りの留分としては、主として、C5留分（イソプレン、ピペリレン、シクロペンタジエン、ペンテン類、ペンタン類等）またはC9留分（ビニルトルエン、インデン、ジシクロペンタジエン等）

を含む留分である。

[0233] 石油樹脂の製造に用いられる触媒は、酸性触媒が好ましい。具体的には、三フッ化ホウ素フェノール錯体、三フッ化ホウ素エーテル錯体、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化鉄（Ⅲ）、臭化鉄（Ⅲ）などのルイス酸、ゼオライト、シリカ、モンモリロナイト、アルミナ等の固体酸、スルホン酸基含有フッ素樹脂、スルホン酸基含有ポリスチレン樹脂等のイオン交換樹脂、硫酸、塩酸、酢酸、リン酸、シュウ酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等のプロトン酸等を用いることができる。これらの中でも、副反応が起こりにくく、反応速度が速い、ルイス酸や固体酸を用いることが好ましく、三フッ化ホウ素の各種錯体、塩化アルミニウムが入手のし易さや反応性が高い点でより好ましい。

[0234] 石油樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、好ましくは500～10000であり、より好ましくは500～5000である。前記上限値以下とすることにより、他の樹脂と相溶しやすくなり、かつ、溶剤への溶解性も高くなる傾向にある。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性や機械的強度がより向上する傾向にある。

[0235] 石油樹脂の軟化点は特に制限されないが、高いことが好ましく、80℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性が向上する傾向にある。

[0236] 石油樹脂は、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂が例示され、ジシクロペンタジエン系石油樹脂が好ましい。

ジシクロペンタジエン系石油樹脂としては、ジシクロペンタジエン、イソプロペニルノルボルネン、ジメチルジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン等のジシクロペンタジエン系留分を重合して得られる樹脂、ジシクロペンタジエン系留分とその他の不飽和結合を有するモノマー、好ましくは不飽和環状オレフィン類を重合して得られる樹脂等が挙げられる。

[0237] 前記不飽和環状オレフィン類としては、シクロペンタジエン；2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のノルボルネン系モノマー；さらに三環体以上のノルボルネン系モノマーとして、ジエチルジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン等のジシクロペンタジエン系留分以外の三環体、テトラシクロドデセン等の四環体、トリシクロペンタジエン等の五環体、テトラシクロオロペンタジエン等の七環体およびこれらの多環体のアルキル置換体、アルキリデン置換体、アリール置換体等が挙げられる。前記多環体のアルキル置換体としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル置換体等が挙げられ、また前記多環体のアルキリデン置換体としては、例えば、エチリデン置換体等が挙げられ、さらに前記多環体のアリール置換体としては、例えば、フェニル、トリル、ナフチル置換体等が挙げられる。

[0238] さらに、不飽和環状オレフィン類以外の、その他の不飽和結合を有するモノマーとしては、炭素数3～12のオレフィンを共重合してもよく、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、1,3-ペンタジエン、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ジイソブチンレン、ノネン-1、デセン-1、4-フェニルブテン-1、6-フェニルヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルペンテン-1、3-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、5-メチルヘキセン-1、3,3-ジメチルペンテン-1、3,4-ジメチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンなどの α -オレフィン；ヘキサフルオロプロペン、2-フルオロプロペン、3-フルオロプロペン、3,4-ジクロロブテン-1などのハロゲン置換 α -オレフィン等が挙げられる。

[0239] 前記以外のその他の不飽和結合を有するモノマーとしては、例えば、エチレン、テトラフルオロエチレン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン；スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチ

ルスチレン、*m*-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン；*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*m*-ブロモスチレン、*o*-ブロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、アリルアルコール、3-ブテン-2-オール、メチルブテン-1-オール、酢酸ビニル、塩化ビニルなどが挙げられる。

[0240] 前記モノマーは、単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0241] 石油樹脂は市販のものを適宜使用することが可能であり、脂肪族系石油樹脂としては、日本ゼオン株式会社製クイントンA100、クイントンB170、クイントンK100、クイントンM100、クイントンR100、クイントンC200S、丸善石油化学株式会社製マルカレッツT-100AS、マルカレッツR-100AS、芳香族系石油樹脂としては、JXTGエネルギー株式会社製ネオポリマーL-90、ネオポリマー120、ネオポリマー130、ネオポリマー140、ネオポリマー150、ネオポリマー170S、ネオポリマー160、ネオポリマーE-100、ネオポリマーE-130、ネオポリマー130S、ネオポリマーS、東ソー株式会社製ペトコールLX、ペトコールLX-HS、ペトコール100T、ペトコール120、ペトコール120HS、ペトコール130、ペトコール140、ペトコール140HM、ペトコール140HM5、ペトコール150、ペトコール150AS、共重合系石油樹脂としては、日本ゼオン株式会社製クイントンD100、クイントンN180、クイントンP195N、クイントンS100、クイントンS195、クイントンU185、クイントンG100B、クイントンG115、クイントンD200、クイントンE200SN、クイントンN295、東ソー株式会社製ペトロタック60、ペトロタック70、ペトロタック90、ペトロタック90V、ペトロタック100、ペトロタック100V

、ペトロタック90HM、DCPD（ジシクロペンタジエン）系石油樹脂としては、丸善石油化学株式会社製マルカレッツM-890A、マルカレッツM-845A、日本ゼオン株式会社製クイントン1325、クイントン1345、クイントン1500、クイントン1525L、クイントン1700、ENEOS株式会社製HA085、HA103、HA105、HA125、HB103、HB125等が挙げられる。

また、石油樹脂としては、有機合成化学 第25巻第6号（1967）に記載のものも採用することができる。

[0242] 本実施形態の樹脂組成物が石油樹脂を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であることが一層好ましく、25質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、熔融粘度が低下する傾向にある。また、石油樹脂の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、70質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、40質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、Dfが低下する傾向にある。

本実施形態における樹脂組成物は、石油樹脂を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、石油樹脂を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは石油樹脂の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質量部未満であることがより好ましい。

[0243] <充填材（D）>

本実施形態の樹脂組成物は、充填材（D）を含むことが好ましい。充填材

(D)を含むことにより、樹脂組成物やその硬化物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)、耐燃性、低熱膨張性等の物性をより向上させることができる。

また、本実施形態で用いる充填材(D)は、低誘電特性(Dkおよび/またはDf)に優れることがより好ましい。例えば、本実施形態で用いる充填材(D)は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける比誘電率(Dk)が8.0以下であることが好ましく、6.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることがさらに好ましい。また、比誘電率の下限値は、例えば、2.0以上が实际的である。また、本実施形態で用いる充填材(D)は、空洞共振器摂動法に従って測定した周波数10GHzにおける誘電正接(Df)が0.05以下であることが好ましく、0.01以下であることがより好ましい。また、誘電正接の下限値は、例えば、0.0001以上が实际的である。

[0244] 本実施形態で使用される充填材(D)としては、その種類は特に限定されず、当業界において一般に使用されているものを好適に用いることができる。具体的には、天然シリカ、溶融シリカ、合成シリカ、アモルファスシリカ、アエロジル、中空シリカ等のシリカ類、アルミナ、ホワイトカーボン、チタンホワイト、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、フォルステライト、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等の複合酸化物、窒化ホウ素、凝集窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム加熱処理品(水酸化アルミニウムを加熱処理し、結晶水の一部を減じたもの)、ペーマイト、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物(水和物を含む)、酸化モリブデンやモリブデン酸亜鉛等のモリブデン化合物、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、焼成クレー、焼成カオリン、焼成タルク、マイカ、Eーガラス、Aーガラス、NEーガラス、NERーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、Sーガラス、MーガラスG20、ガラス短繊維(Eガラス、Tガラス、Dガラス、

S ガラス、Q ガラス等のガラス微粉末類を含む。) 、中空ガラス、球状ガラスなど無機系の充填材の他、スチレン型、ブタジエン型、アクリル型などのゴムパウダー、コアシェル型のゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーン複合パウダーなど有機系の充填材などが挙げられる。

本実施形態においては、無機充填材が好ましく、シリカ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フォスフェイト、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、および、チタン酸カルシウムからなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、低誘電特性(Dkおよび/またはDf)の観点からは、シリカ、および、水酸化アルミニウム、からなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、シリカを含むことがさらに好ましい。これらの無機充填材を使用することで、樹脂組成物の硬化物の耐熱性、低誘電特性(Dkおよび/またはDf)、熱膨張特性、寸法安定性、難燃性などの特性がより向上する。

[0245] 本実施形態の樹脂組成物における充填材(D)の含有量は、所望する特性に応じて適宜設定することができ、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、40質量部以上であることがさらに好ましく、60質量部以上であることが一層好ましく、80質量部以上であることがより一層好ましい。前記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の耐熱性、低熱膨張性、誘電正接性がより向上する傾向にある。また、充填材(D)の含有量の上限值は、樹脂固形分100質量部に対し、1000質量部以下であることが好ましく、500質量部以下であることがより好ましく、300質量部以下であることがさらに好ましく、250質量部以下であることが一層好ましく、200質量部以下、120質量部以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、樹脂組成物の成形性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物において、好ましい実施形態の一例として、充填

材（D）の含有量が溶剤を除く成分の30質量%～90質量%である態様が例示される。

本実施形態の樹脂組成物は、充填材（D）を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0246] 本実施形態の樹脂組成物において、充填材（D）、特に無機充填材を用いる際、シランカップリング剤をさらに含んでもよい。シランカップリング剤を含むことにより、充填材（D）の分散性、樹脂成分と、充填材（D）および後述する基材との接着強度がより向上する傾向にある。

シランカップリング剤としては特に限定されず、一般に無機物の表面処理に使用されるシランカップリング剤が挙げられ、アミノシラン系化合物（例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等）、エポキシシラン系化合物（例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等）、ビニルシラン系化合物（例えば、ビニルトリメトキシシラン等）、スチリルシラン系化合物、アクリルシラン系化合物（例えば、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等）、カチオニックシラン系化合物（例えば、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等）、フェニルシラン系化合物等が挙げられる。シランカップリング剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

シランカップリング剤の含有量は、特に限定されないが、樹脂固形分100質量部に対して、0.1～5.0質量部であってよい。

[0247] <エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマー>

本実施形態の樹脂組成物には、熱硬化性および活性エネルギー線による硬化性（例えば紫外線による光硬化性等）を高めるために、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを併用することも可能である。本実施形態に用いるエチレン性不飽和基を有するオリゴマーまたはモノマーは、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するオリゴマーまたはモノマー

であれば、特に限定されないが、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基等を有するモノマーまたはオリゴマーが挙げられ、ビニル基を有するモノマーまたはオリゴマーが好ましい。

尚、本明細書においては、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーに該当する化合物であって、ポリフェニレンエーテル化合物（B）にも該当する化合物は、ポリフェニレンエーテル化合物（B）とする。

[0248] より具体的には、エチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、分子量が1,000未満であり、かつ、分子内にエチレン性不飽和結合を含む有機基を1つ含む化合物（F1）（化合物（F1））が挙げられる。

前記エチレン性不飽和結合を含む有機基を構成するエチレン性不飽和結合は、芳香環の一部として含まれるものは含まない趣旨である。一方、非芳香環の一部として含まれるエチレン性不飽和結合は含む趣旨である。非芳香環の一部として含まれるエチレン性不飽和結合の例としては、分子中のシクロヘキセニル基などが挙げられる。また、直鎖または分岐鎖の有機基の末端以外の部分、すなわち、直鎖または分岐鎖中に含まれるエチレン性不飽和結合も含む趣旨である。

前記エチレン性不飽和結合を含む有機基は、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、および、メタクリル基からなる群より選択される1つであることがより好ましく、ビニル基であることがさらに好ましい。

また、本明細書においては、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーに該当する化合物であって、シランカップリング剤に該当も該当する化合物は、シランカップリング剤とする。

[0249] 本実施形態で用いる化合物（F1）は、また、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、およびケイ素原子から選択される原子のみで構成されることが好ましく、炭素原子、水素原子、酸素原子、およびケイ素原子から選択される原子のみで構成されていることがより好ましく、炭素原子、水素原子、酸素原子、および酸素原子から選択される原子のみで構成されている

ことがさらに好ましい。

本実施形態で用いる化合物（F 1）は、また、極性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。本実施形態で用いる化合物（F 1）は、極性基を有していない方が好ましい。極性基としては、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基が例示される。

[0250] 本実施形態において、化合物（F 1）の分子量は70以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましく、90以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、本実施形態の樹脂組成物やその硬化物等からの化合物（F 1）の揮発を抑制できる傾向にある。前記化合物（F 1）の分子量の上限は、500以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましく、200以下であることが一層好ましく、150以下であってもよい。前記上限値以下とすることにより、他の樹脂成分との反応性を高める効果がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物が化合物（F 1）を2種以上含む場合、化合物（F 1）の平均分子量値が上記範囲に含まれることが好ましく、それぞれの化合物の分子量が上記好ましい範囲に含まれることがより好ましい。

[0251] 本実施形態において、化合物（F 1）は沸点が110℃以上であることが好ましく、115℃以上であることがより好ましく、120℃以上であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることにより、樹脂組成物を熱硬化させる際の化合物（F 1）の揮発が抑制され、他の硬化性化合物（C）と化合物（F 1）とを反応させることができる。前記化合物（F 1）の沸点は、300℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましく、200℃以下であることがさらに好ましい。前記上限値以下とすることにより、硬化物中に残溶剤として残りにくくすることができる。

本実施形態の樹脂組成物が化合物（F 1）を2種以上含む場合、沸点の平均値が上記範囲に入ればよいが、それぞれの化合物の沸点が上記好ましい範囲に含まれることが好ましい。

[0252] 化合物（F 1）としては、（メタ）アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物（好ましくはスチレン系化合物）、イソプロペニル基含有化合物、飽和脂肪酸ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸アミド、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびシトラコン酸をベースにした不飽和ポリエステル化合物；アクリロイル基またはメタクリロイル基を含有する不飽和エポキシ（メタ）アクリレート化合物；ビニル基または（メタ）アリル基を含有する不飽和エポキシ化合物、ウレタン（メタ）アクリレート化合物、ポリエーテル（メタ）アクリレート化合物、ポリアルコール（メタ）アクリレート化合物、アルキドアクリレート化合物、ポリエステルアクリレート化合物、スピロアセタールアクリレート化合物、ジアリルフタレート化合物、ジアリルトetraブプロモフタレート化合物、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートおよびポリエチレンポリチオールなどが例示され、（メタ）アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、および飽和脂肪酸ビニル化合物、からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、芳香族ビニル化合物がより好ましい。

化合物（F 1）の具体例としては、メチルスチレン（例えば、4-メチルスチレン）、エチルビニルベンゼン、ジエチル4-ビニルベンジルホスホネート、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチルスチレン、等が例示される。また、化合物（F 1）の具体例として、特開2019-194312号公報の段落0046および段落0049の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0253] 一方、本実施形態に係る樹脂組成物は、低誘電率性および低誘電正接性向上のために、スチレンオリゴマー（F 2）を含むことも好ましい。本実施形態に係るスチレンオリゴマー（F 2）とは、スチレンおよび上記スチレン誘導体、ビニルトルエンからなる群より選択される少なくとも1種を重合してなることが好ましい。スチレンオリゴマー（F 2）の数平均分子量は、17

8以上であることが好ましく、また、1600以下であることが好ましい。
また、スチレンオリゴマー（F2）は、平均の芳香環数が2～14、芳香環数の2～14の総量が50質量%以上、沸点が300℃以上である分岐構造のない化合物であることが好ましい。

[0254] 本実施形態に用いられるスチレンオリゴマー（F2）としては、例えば、スチレン重合体、ビニルトルエン重合体、 α -メチルスチレン重合体、ビニルトルエン- α -メチルスチレン重合体、スチレン- α -スチレン重合体等が挙げられる。スチレン重合体としては、市販品を用いてもよく、例えばピコラスチックA5（イーストマンケミカル社製）、ピコラスチックA-75（イーストマンケミカル社製）、ピコテックス75（イーストマンケミカル社製）、FTR-8100（三井化学（株）製）、FTR-8120（三井化学（株）製）が挙げられる。また、ビニルトルエン- α -メチルスチレン重合体としては、ピコテックスLC（イーストマンケミカル社製）が挙げられる。また、 α -メチルスチレン重合体としてはクリスタレックス3070（イーストマンケミカル社製）、クリスタレックス3085（イーストマンケミカル社製）、クリスタレックス（3100）、クリスタレックス5140（イーストマンケミカル社製）、FMR-0100（三井化学（株）製）、FMR-0150（三井化学（株）製）が挙げられる。また、スチレン- α -スチレン重合体としてはFTR-2120（三井化学（株）製）が挙げられる。これらのスチレンオリゴマーは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

本実施形態の樹脂組成物においては、 α -メチルスチレンオリゴマーが、良好に熱硬化し、良好な微細配線の埋め込み性および半田耐熱性、低比誘電率、低誘電正接に優れることから好ましい。

[0255] また、本実施形態に係る樹脂組成物は、低誘電率性および低誘電正接性向上のために、エチレン性不飽和基を有するモノマーとして、ジビニル化合物（F3）を含むことも好ましい。

ジビニル化合物は、ビニル基を2つ有する低分子化合物である。ビニル基

が2つであることにより、高まり過ぎない程度の良い架橋密度となり、その結果、分子の自由体積が大きくなるため、得られる硬化物の誘電正接（Df）を小さく抑えることができる。さらに、ジビニル化合物（F3）は、樹脂（A）およびポリフェニレンエーテル化合物（B）、ならびに、他の樹脂成分（D）の一部の代わりとして使用されるため、極性基を有する成分の含有量が低減されること自体も誘電正接（Df）の低減に寄与すると考えられる。また、ジビニル化合物が有する官能基2つがいずれもビニル基であることによって、樹脂（A）およびポリフェニレンエーテル化合物（B）との反応性が良好なものとなり、その結果、耐熱性が向上し易くなる傾向があると考えられる。

なお、ここでのジビニル化合物（F3）は、分子量が600未満のものをいい、300以下であることが好ましく、195未満であることがより好ましい。また、分子量の下限値は54が实际的である。ジビニル化合物（F3）としては、ジビニルベンゼン、1-エチニル-4-[2-(4-エチニルフェニル)エチル]ベンゼン（BVPE）

、1,3-ビニルテトラメチルシロキサン等が挙げられる。

[0256] その他、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーとしては、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、および、1,4-ジイソプロペニルベンゼンも好ましく用いられる。

その他、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーの詳細は、国際公開第2017/135168号の段落0069～0087の記載、および、国際公開第2019/230945号の段落0065～0067を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0257] 本実施形態の樹脂組成物がエチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましく、3質量部以上であることが一層好ましく、さらには、5質量部以上であってもよい。前

記下限値以上とすることにより、得られる硬化物の低誘電特性（ D_k および D_f ）がより向上する傾向にある。また、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーの含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、30 質量部以下であることが好ましく、25 質量部以下であることがより好ましく、20 質量部以下であることがさらに好ましく、15 質量部以下であることが一層好ましく、10 質量部以下であることがより一層好ましい。前記上限値以下とすることにより、得られる硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある。また、低誘電率性、低誘電正接性および耐薬品性がより向上する傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物は、エチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーを 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0258] <難燃剤>

本実施形態の樹脂組成物は、難燃剤を含んでいてもよい。難燃剤としては、リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤およびシリコン系難燃剤が例示され、リン系難燃剤が好ましい。

難燃剤としては、公知のものが使用でき、例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン、臭素化スチレン、臭素化フタルイミド、テトラブロモビスフェノール A、ペンタブロモベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモトルエン、トリブロモフェノール、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、ビス-1, 2-ペンタブロモフェニルエタン、塩素化ポリスチレン、塩素化パラフィン等のハロゲン系難燃剤、赤リン、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、ホスファゼン、1, 3-フェニレンビス（2, 6-ジキシレニルホスフェート）、10-（2, 5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のリン系難燃

剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、部分ベーマイト、ベーマイト、ホウ酸亜鉛、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤、シリコンゴム、シリコンレジン等のシリコン系難燃剤が挙げられる。

本実施形態においては、これらの中でも、1, 3-フェニレンビス(2, 6-ジキシレニルホスフェート)が、得られる硬化物の低誘電特性(Dkおよび/またはDf)を損なわないことから好ましい。

[0259] 本実施形態の樹脂組成物が難燃剤を含む場合、その含有量は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましい。また、難燃剤の含有量の下限値は、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましい。

難燃剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0260] <活性エステル化合物>

本実施形態の樹脂組成物は、活性エステル化合物を含んでいてもよい。活性エステル化合物としては、特に限定されず、例えば、国際公開第2021/172317号の段落0064~0066の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0261] 本実施形態の樹脂組成物が活性エステル化合物を含む場合、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部以上であることが好ましく、また、90質量部以下であることが好ましい。

本実施形態における樹脂組成物は、活性エステル化合物を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、本実施形態における樹脂組成物は、活性エステル化合物を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、活性エステル化合物の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、1質量部未満であることをいい、0.1質量部未満であることが好ましく、0.01質

量部未満であることがさらに好ましい。

[0262] <分散剤>

本実施形態の樹脂組成物は、分散剤を含んでもよい。分散剤としては、一般に塗料用に使用されているものを好適に用いることができ、その種類は特に限定されない。分散剤は、好ましくは、共重合体ベースの湿潤分散剤、フッ素を含有するフッ素系分散剤が使用される。

分散剤の具体例としては、ビックケミー・ジャパン（株）製のDISPERBYK（登録商標）-110、111、161、180、2009、2152、2155、BYK（登録商標）-W996、W9010、W903、W940、株式会社ネオス製のフタージェント、三菱鉛筆株式会社製MPTなどが挙げられる。

[0263] 本実施形態の樹脂組成物が分散剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.01質量部以上であることが好ましく、0.1質量部以上であることがより好ましく、0.3質量部以上であってもよい。また、分散剤の含有量の上限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることがさらに好ましい。

分散剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0264] <硬化促進剤>

本実施形態の樹脂組成物は、硬化促進剤をさらに含んでもよい。硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール等のイミダゾール類；過酸化ベンゾイル、ビス（1-メチル-1-フェニルエチル）パーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルジ-パーフタレート、 α 、 α' -ジ（tert-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼ

ン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3などの有機過酸化物；アゾビスニトリル（例えば、アゾビスイソブチロニトリル）などのアゾ化合物；N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルトルイジン、2-N-エチルアニリノエタノール、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルピペリジンなどの第3級アミン類；フェノール、キシレノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどのフェノール類；2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンなどの高温分解型ラジカル発生剤；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルアセトン鉄などの有機金属塩；これら有機金属塩をフェノール、ビスフェノールなどの水酸基含有化合物に溶解してなるもの；塩化錫、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどの無機金属塩；ジオクチル錫オキサイド、その他のアルキル錫、アルキル錫オキサイドなどの有機錫化合物などが挙げられる。

硬化促進剤は、イミダゾール類、有機過酸化物、および有機金属塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、イミダゾール類および有機金属塩からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

また、本実施形態においては、有機過酸化物、アゾ化合物などの重合開始剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、重合開始剤の含有量が樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.1質量部未満であることをいい、0.01質量部未満であることが好ましく、0.001質量部未満であることがより好ましい。

[0265] 本実施形態の樹脂組成物が硬化促進剤を含む場合、その含有量の下限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分100質量部に対し、0.005質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましく、0.

1 質量部以上であることがさらに好ましい。また、硬化促進剤の含有量の上
限値は、樹脂組成物中の樹脂固形分 100 質量部に対し、10 質量部以下で
あることが好ましく、5 質量部以下であることがより好ましく、2 質量部以
下であることがさらに好ましい。

硬化促進剤は、1 種を単独で、または 2 種以上を組み合わせ用いること
ができる。2 種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0266] <溶剤>

本実施形態の樹脂組成物は、溶剤を含有してもよく、有機溶剤を含むこと
が好ましい。溶剤を含有する場合、本実施形態の樹脂組成物は、上述した各
種樹脂固形分の少なくとも一部、好ましくは全部が溶剤に溶解または相溶し
た形態（溶液またはワニス）である。溶剤としては、上述した各種樹脂固形
分の少なくとも一部、好ましくは全部を溶解または相溶可能な極性有機溶剤
または無極性有機溶剤であれば特に限定されず、極性有機溶剤としては、例
えば、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチ
ルケトン等）、セロソルブ類（例えば、プロピレングリコールモノメチルエ
ーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、エステ
ル類（例えば、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イ
ソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸
メチル等）、アミド類（例えば、ジメトキシアセトアミド、ジメチルホルム
アミド類等）が挙げられ、無極性有機溶剤としては、芳香族炭化水素（例え
ば、トルエン、キシレン等）が挙げられる。

溶剤は、1 種を単独で、または 2 種以上を組み合わせ用いることができ
る。2 種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となる。

[0267] <その他の成分>

本実施形態の樹脂組成物は、上記の成分以外に、上述以外の熱可塑性樹脂
およびそのオリゴマー等の種々の高分子化合物、各種添加剤を含有してもよ
い。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白
剤、光増感剤、染料、顔料、増粘剤、流動調整剤、滑剤、消泡剤、レベリン

グ剤、光沢剤、重合禁止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、本実施形態の樹脂組成物は、重合禁止剤を実質的に含まない構成とすることもできる。実質的に含まないとは、樹脂組成物が重合禁止剤を含まないか、樹脂組成物中の重合禁止剤の含有量が、樹脂固形分100質量部に対し、例えば、0.008質量部未満であることであり、0.007質量部以下であることが好ましく、0.001質量部以下であることがさらに好ましく、0.0001質量部以下であることが一層好ましい。

[0268] <用途>

本実施形態の樹脂組成物は、硬化物として用いられる。具体的には、本実施形態の樹脂組成物は、低誘電特性(Dkおよび/またはDf)を有する材料として、プリント配線板の絶縁層、半導体パッケージ用材料等、電子材料用樹脂組成物として好適に用いることができる。本実施形態の樹脂組成物は、プリプレグ、プリプレグを用いた金属箔張積層板、樹脂複合シート、およびプリント配線板用の材料として好適に用いることができる。

[0269] 本実施形態の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層となる、プリプレグ、樹脂複合シート等の層状(フィルム状、シート状等を含む趣旨である)の材料として用いられるが、かかる層状の材料としたとき、その厚さは、5 μ m以上であることが好ましく、10 μ m以上であることがより好ましい。厚さの上限値としては、200 μ m以下であることが好ましく、180 μ m以下であることがより好ましい。尚、上記層状の材料の厚さは、例えば、本実施形態の樹脂組成物をガラスクロス等に含ま浸させたものである場合、ガラスクロスを含む厚さを意味する。

本実施形態の樹脂組成物から形成される材料は、露光現像してパターンを形成する用途に用いてもよいし、露光現像しない用途に用いてもよい。特に、露光現像しない用途に適している。

[0270] <<プリプレグ>>

本実施形態のプリプレグは、基材(プリプレグ基材)と、本実施形態の樹

脂組成物とから形成される。本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物を基材に適用（例えば、含浸および／または塗布）させた後、加熱（例えば、120～220℃で2～15分乾燥させる方法等）によって半硬化させることにより得られる。この場合、基材に対する樹脂組成物の付着量、すなわち半硬化後のプリプレグの総量に対する樹脂組成物量（充填材（D）を含む）は、20～99質量%の範囲であることが好ましく、20～80質量%の範囲であることがより好ましい。

[0271] 基材としては、各種プリント配線板材料に用いられている基材であれば特に限定されない。基材の材質としては、例えば、ガラス繊維（例えば、Eーガラス、Dーガラス、Lーガラス、Sーガラス、Tーガラス、Qーガラス、U Nーガラス、N Eーガラス、N E Rーガラス、球状ガラス等）、ガラス以外の無機繊維（例えば、クォーツ等）、有機繊維（例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン等）が挙げられる。基材の形態としては、特に限定されず、織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等が挙げられる。これらの基材は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの基材の中でも、寸法安定性の観点から、超開繊処理、目詰め処理を施した織布が好ましく、強度と低吸水性の観点から、基材は、厚み200 μ m以下、質量250 g / m²以下のガラス織布が好ましく、吸湿耐熱性の観点から、エポキシシラン、アミノシランなどのシランカップリング剤等により表面処理されたガラス織布が好ましい。電気特性の観点から、LーガラスやN Eーガラス、N E Rーガラス、Qーガラス等の低誘電特性（D kおよび／またはD f）を示すガラス繊維からなる、低誘電ガラスクロスがより好ましい。

低比誘電率性の基材とは、例えば、比誘電率が5.0以下（好ましくは、3.0～4.9）の基材が例示される。低誘電正接性の基材とは、例えば、誘電正接が0.006以下（好ましくは、0.001～0.005）の基材が例示される。比誘電率および誘電正接は、摂動法空洞共振器により、周波

数10GHzで測定した値とする。

[0272] <<金属箔張積層板>>

本実施形態の金属箔張積層板は、本実施形態のプリプレグから形成された少なくとも1つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む。本実施形態の金属箔張積層板の作製方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグを少なくとも1枚配置し（好ましくは2枚以上重ね）、その片面または両面に金属箔を配置して積層成形する方法が挙げられる。より詳細には、プリプレグの片面または両面に銅、アルミニウム等の金属箔を配置して積層成形することにより作製できる。プリプレグの枚数としては、1～10枚が好ましく、2～10枚がより好ましく、2～9枚がさらに好ましい。金属箔としては、プリント配線板用材料に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、圧延銅箔、電解銅箔等の銅箔が挙げられる。金属箔（好ましくは、銅箔）の厚さは、特に限定されず、1.5～70 μ m程度であってもよい。また、金属箔として銅箔を用いる場合、銅箔としては、JIS B0601:2013に従って測定した銅箔表面の粗度R_zが、0.2～4.0 μ mに調整されていることが好ましい。銅箔表面の粗度R_zを0.2 μ m以上とすることにより、銅箔表面の粗度が適度な大きさとなり、銅箔ピール強度がより向上する傾向にある。一方、銅箔表面の粗度R_zを4.0 μ m以下とすることにより、銅箔表面の粗度が適度な大きさとなり、導体損失がより低減する傾向にある。銅箔表面の粗度R_zは、ピール強度向上の観点から、より好ましくは0.5 μ m以上であり、さらに好ましくは0.6 μ m以上であり、特に好ましくは0.7 μ m以上であり、また、導体損失を低減する観点から、より好ましくは3.5 μ m以下であり、さらに好ましくは3.0 μ m以下であり、特に好ましくは2.0 μ m以下である。

[0273] 積層成形の方法としては、プリント配線板用積層板および多層板を成形する際に通常用いられる方法が挙げられ、より詳細には多段プレス機、多段真空プレス機、連続成形機、オートクレーブ成形機等を使用して、温度180

～350℃程度、加熱時間100～300分程度、面圧20～100kg/cm²程度で積層成形する方法が挙げられる。また、本実施形態のプリプレグと、別途作製した内層用の配線板とを組み合わせで積層成形することにより、多層板とすることもできる。多層板の製造方法としては、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の両面に35μm程度の銅箔を配置し、上記の成形方法にて積層形成した後、内層回路を形成し、この回路に黒化処理を実施して内層回路板を形成し、この後、この内層回路板と本実施形態のプリプレグとを交互に1枚ずつ配置し、さらに最外層に銅箔を配置して、上記条件にて好ましくは真空下で積層成形することにより、多層板を作製することができる。本実施形態の金属箔張積層板は、プリント配線板として好適に使用することができる。

[0274] 以上のように、本実施形態の樹脂組成物（特定成分の組合せからなる樹脂組成物）を用いて得られる電子材料用樹脂組成物は、樹脂組成物の成形性、その硬化物の低誘電特性（Dkおよび／またはDf、特に低誘電正接性）のほか、低比誘電率、耐クラック性、硬化物の外観、低熱膨張性、吸湿耐熱性に優れる特性を有するものとすることができる。

[0275] <<プリント配線板>>

本実施形態のプリント配線板は、絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、本実施形態の樹脂組成物から形成された層および本実施形態のプリプレグから形成された層の少なくとも一方を含む。このようなプリント配線板は、常法に従って製造でき、その製造方法は特に限定されない。以下、プリント配線板の製造方法の一例を示す。まず上述した銅箔張積層板等の金属箔張積層板を用意する。次に、金属箔張積層板の表面にエッチング処理を施して内層回路の形成を行い、内層基板を作製する。この内層基板の内層回路表面に、必要に応じて接着強度を高めるための表面処理を行い、次いでその内層回路表面に上述したプリプレグを所要枚数重ね、さらにその外側に外層回路用の金属箔を積層し、加熱加圧して一体成形する。このようにして、内層回路と外層回路用の金

属箔との間に、基材および樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層が形成された多層の積層板が製造される。次いで、この多層の積層板にスルーホールやバイアホール用の穴あけ加工を施した後、この穴の壁面に内層回路と外層回路用の金属箔とを導通させるめっき金属皮膜を形成し、さらに外層回路用の金属箔にエッチング処理を施して外層回路を形成することで、プリント配線板が製造される。

[0276] 上記の製造例で得られるプリント配線板は、絶縁層と、この絶縁層の表面に形成された導体層とを有し、絶縁層が上述した本実施形態の樹脂組成物および／またはその硬化物を含む構成となる。すなわち、上述した本実施形態のプリプレグ（例えば、基材およびこれに含浸または塗布された本実施形態の樹脂組成物から形成されたプリプレグ）、上述した本実施形態の金属箔張積層板の樹脂組成物から形成された層が、本実施形態の絶縁層となる。

また、本実施形態は、前記プリント配線板を含む半導体装置にも関する。半導体装置の詳細は、特開2021-021027号公報の段落0200～0202の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0277] また、本実施形態の樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層は、その絶縁層の粗化処理後の表面粗さを小さくすることが好ましい。具体的には、粗化処理後の絶縁層の表面の算術平均粗さ R_a は、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、特に好ましくは100nm以下である。算術平均粗さ R_a の下限值は、特に限定されないが、例えば、10nm以上でありうる。絶縁層の表面の算術平均粗さ R_a の測定は、非接触型表面粗さ計を用いて、VSIモード、50倍レンズを用いて測定して求める。

非接触型表面粗さ計は、ビーコインstrument社製WYKONT3300を用いる。

[0278] <<樹脂複合シート>>

本実施形態の樹脂複合シートは、支持体と、前記支持体の表面に配置された本実施形態の樹脂組成物から形成された層を含む。樹脂複合シートは、ビルドアップ用フィルムまたはドライフィルムソルダーレジストとして使用す

ることができる。樹脂複合シートの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を支持体に塗布（塗工）し乾燥することで樹脂複合シートを得る方法が挙げられる。

[0279] ここで用いる支持体としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ならびに、これらのフィルムの表面に離型剤を塗布した離型フィルム、ポリイミドフィルム等の有機系のフィルム基材、銅箔、アルミ箔等の導体箔、ガラス板、SUS（Steel Use Stainless）板、FRP（Fiber-Reinforced Plastics）等の板状のものが挙げられるが、特に限定されるものではない。

[0280] 塗布方法（塗工方法）としては、例えば、本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、バーコーター、ダイコーター、ドクターブレード、ベーカーアプリケーションター等で支持体上に塗布する方法が挙げられる。また、乾燥後に、支持体と樹脂組成物が積層された樹脂複合シートから支持体を剥離またはエッチングすることで、単層シートとすることもできる。なお、上記の本実施形態の樹脂組成物を溶剤に溶解させた溶液を、シート状のキャビティを有する金型内に供給し乾燥する等してシート状に成形することで、支持体を用いることなく単層シートを得ることもできる。

[0281] なお、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートの作製において、溶剤を除去する際の乾燥条件は、特に限定されないが、低温であると樹脂組成物中に溶剤が残り易く、高温であると樹脂組成物の硬化が進行することから、20℃～200℃の温度で1～90分間が好ましい。また、単層シートまたは樹脂複合シートは溶剤を乾燥しただけの未硬化の状態で使用することもできるし、必要に応じて半硬化（Bステージ化）の状態にして使用することもできる。さらに、本実施形態の単層シートまたは樹脂複合シートにおける樹脂層の厚みは、塗布（塗工）に用いる本実施形態の樹脂組成物の溶液の濃度と塗布厚みにより調整することができ、特に限定されないが、一般的には塗布厚みが厚くなると乾燥時に溶剤が残り易くなることから、0.1～50

0 μmが好ましい。

実施例

[0282] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

実施例で用いた測定機器等が廃番等により入手困難な場合、他の同等の性能を有する機器を用いて測定することができる。

[0283] <重量平均分子量および数平均分子量の測定>

樹脂（T）、ヒドロキシ樹脂、および、スチレン樹脂の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法によって測定した。送液ポンプ（島津製作所社製、LC-20AD）、示差屈折率検出器（島津製作所社製、RID-20A）、GPCカラム（昭和電気社製、GPC KF-801、802、803、804）を使用し、溶媒にテトラヒドロフラン、流量1.0 mL/分、カラム温度40℃、単分散ポリスチレンによる検量線を用いて行った。

[0284] <パラメーターα、βの測定>

式（T）で表される樹脂（樹脂（T））、ヒドロキシ樹脂、スチレン樹脂におけるパラメーターα、βは、¹H-NMR測定により算出した。合成した樹脂をヘプタンとメタノールの混合溶媒に溶解し、乾固させる操作を繰り返す行うことで回収した固体に含まれる残存溶媒を除去した。その後、回収した固体をCDCl₃に溶解し、¹H-NMR測定を行った。測定した¹H-NMRにおいて下記に示す式を用いて各樹脂のパラメーターα、βを算出した。

[数4]

$$\text{パラメーター}\alpha = \frac{(2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})}{(6.24\text{ppm} \sim 5.91\text{ppm}) + (2.98\text{ppm} \sim 2.55\text{ppm})/2 + (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\alpha)$$

$$\text{パラメーター}\beta = \frac{\{(5.49\text{ppm} \sim 4.89\text{ppm}) - (4.89\text{ppm} \sim 4.45\text{ppm})\} \times 1.5}{(2.31\text{ppm} \sim 1.96\text{ppm}) - (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\beta)$$

（式（α）および式（β）における括弧内は、¹H-NMRにおける該当する

化学シフト値間の積分値を示す。)

[0285] 実施例 1

<樹脂 (T-A) の合成>

温度計、冷却管を取り付けたフラスコに、トルエン 520 g、活性白土 0.75 g、1,3-ジイソプロピルベンゼン (東京化成社製) 150 g、攪拌子を入れ、攪拌しながら内温 50℃ まで加熱した。その後 6 時間かけて内温 70℃ まで徐々に加熱し、内温 70℃ でさらに 1.2 時間反応させた。放冷後、濾過により活性白土を取り除き、加熱減圧下において溶剤を留去することにより、125 g の固形樹脂を得た。

得られた式 (T) で表される樹脂 (樹脂 (T-A)) の Mw は 1336 であり、Mn は 713 であり、Mw/Mn は 1.87 であり、式 (Tx) において、パラメーター α は 0.70 であり、パラメーター β は 0.92 であり、 $n+o+p$ は 3.5 であった。式 (Tx) において、(a)、(b)、(c) で示される括弧内の構造はすべて同一の分子量であり、合成された樹脂の Mn を平均分子量と仮定して $n+o+p$ を算出した (以下の実施例・比較例についても同じ)。また、GPC 分析により、残存モノマーが 1 質量% 以下であることを確認した。

Mn および Mw は上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mn の値から算出した。

[0286] <ヒドロキシ樹脂 (A) の合成>

攪拌装置、温度計、冷却管を取り付けた反応器に、樹脂 (T-A) 100 g、トルエン 400 g、2,6-キシレノール 100 g、活性白土 10 g を入れ、攪拌しながら内温 70℃ まで加熱した。内温 70℃ でさらに 5 時間反応させた。放冷後、濾過により活性白土を取り除き、1 M の水酸化ナトリウム水溶液で 2 回洗浄を行い、残存した 2,6-キシレノールを除去した。pH が中性になるまで純水で洗浄を繰り返し、その後、加熱減圧下において溶剤を留去することにより、固形樹脂を得た。

得られた式 (T-OH) で表される樹脂 (ヒドロキシ樹脂 (A)) の Mw

は1604であり、 M_n は1090であり、 M_w/M_n は1.47であり、式(T_x-OH)において、 $n+o+p$ は4.3であり、 OH 当量は571 g/eq.であった。

M_n および M_w は上記方法に従って測定した。繰返し単位数は、 M_n の値から算出した。

[0287] ヒドロキシ樹脂の OH 当量(水酸基当量)は、以下の方法に従って測定した(以下の実施例・比較例についても同じ)。

水酸基当量は、ヒドロキシ樹脂に、10体積%の無水酢酸のピリジン溶液を添加し、100℃のオイルバスで、ヒドロキシ樹脂と無水酢酸を反応させ、続いて水を加えて、未反応の無水酢酸を水と反応させた後に水酸化ナトリウムで滴定し、系内の酢酸量を求めて、計算より得られる無水酢酸とヒドロキシ樹脂の反応量を、水酸基1モル当たりのヒドロキシ樹脂の質量として求めた。

[0288] <スチレン樹脂(A)の合成>

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂(A)を100g、トルエン400g、ビニルベンジルククロライド(AGCセイミケミカル株式会社製、「CMS-14」)29.40g(0.193mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド(富士フィルム和光純薬社製)22.58g(0.07mol)、純水66.0g、25質量%のNaOH水溶液84.1gを仕込み、反応温度70℃で攪拌を行った。5時間攪拌を行った後、有機層を1Mの塩酸水溶液、次いで純水でpHが7になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および/または臭素原子を含む低分子体(分子量:400以下の化合物)を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式($T-S_t$)で表される樹脂(スチレン樹脂(A))の M_w は1800であり、 M_n は1320であり、 M_w/M_n は1.36であり、式(T_x-S_t)において、 $n+o+p$ は4.3であり、 OH 当量は2550

0 g / e q. であり、全 C l および全 B r の合計量は 250 質量 p p m であった。

M n および M w は上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、M n の値から算出した。

[0289] スチレン樹脂の全塩素原子濃度（全 C l ）および全臭素原子濃度（全 B r ）は燃焼装置付きイオンクロマトグラフィー（燃焼・吸収部装置：三菱化学アナリテック製 A Q F - 2100 H、イオンクロマトグラフ装置：D i o n e x I n t e g r i o n C T (T h e r m o F i s h e r S C I E N T I F I C 製)) を用いて測定した（以下の実施例・比較例についても同じ）。

尚、本反応系においては、明示した材料以外は添加していない（以下の実施例および比較例についても同じ）。

[0290] スチレン樹脂の O H 当量（水酸基当量）[g / e q.] は以下の方法に従って測定した（以下の実施例・比較例についても同じ）。

スチレン樹脂の粉体を秤量して質量を記録した。この粉体をメスフラスコに入れた後、ジクロロメタンで所定量までメスアップすることで測定用のサンプル液（測定サンプル）を調製した。このサンプル液を測定用セルに入れ、赤外分光光度計（F T / I R - 4600、日本分光株式会社製）にセットした。

サンプル液の赤外分光測定を行い、 3600 cm^{-1} 付近のスペクトルのピーク面積を記録した。この面積値と検量線とから、水酸基濃度 [m o l / L] が測定値として求められる。

続いて、水酸基当量を以下の式により算出した。

水酸基当量 [g / e q.] = 測定サンプル中の粉体質量 [g] / 水酸基濃度 [m o l / L] × 測定サンプル液量 [L]

[0291] <物性>

[0292] <<厚さ 1.0 mm の硬化板の試験片の製造>>

得られたスチレン樹脂の粉体 4.5 g を、ステンレス製の金型 100 mm

×30mm×1.0mm高の枠に敷き詰め、真空プレス機（北川精機株式会社製）にセットして、200℃で1.5時間保持、面圧1.9MPaでプレスを行って、硬化板を製造した。

得られた硬化板を用いて、ガラス転移温度、比誘電率（Dk）、誘電正接（Df）の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0293] <<測定方法および評価方法>>

（1）ガラス転移温度

前記硬化板を12.7mm×30mmダウンサイジングしたサンプルについて、動的粘弾性測定装置を用い、JIS C6481 5.17.2に準拠して、DMA（動的機械分析：Dynamic Mechanical Analysis）曲げ法により測定を行い、得られた損失弾性率のピーク温度をガラス転移温度とした。単位は、℃で示した。

動的粘弾性測定装置は、DMA Q800、TAインスツルメント株式会社製を用いた。

[0294] （2）比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）

前記硬化板を幅1.0mmにダウンサイジングした後に、120℃で、60分間乾燥させた後、摂動法空洞共振器を用いて、周波数10GHzにおける乾燥後の比誘電率（Dk）および誘電正接（Df）を測定した。測定温度は23℃とした。

摂動法空洞共振器は、アジレントテクノロジー社製、Agilent 8722ESを用いた。

[0295] 実施例2

<樹脂（T-B）の合成>

温度計、冷却管を取り付けたフラスコに、トルエン520g、活性白土0.75g、1,3-ジイソプロピルベンゼン（東京化成社製）150g、攪拌子を入れ、攪拌しながら内温50℃まで加熱した。その後5時間かけて内温70℃まで徐々に加熱し、内温70℃でさらに1時間反応させた。放冷後、濾過により活性白土を取り除き、加熱減圧下において溶剤を留去するこ

とにより、129 gの固形樹脂を得た。

得られた式(T)で表される樹脂(樹脂(T-B))のMwは1193であり、Mnは693であり、Mw/Mnは1.72であり、式(Tx)において、パラメーター α は0.63であり、パラメーター β は1.07であり、 $n+o+p$ は3.4であった。また、GPC分析により、残存モノマーが1質量%以下であることを確認した。

MnおよびMwは上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mnの値から算出した。

[0296] <ヒドロキシ樹脂(B)の合成>

実施例1の<ヒドロキシ樹脂(A)の合成>において、樹脂(T-A)を樹脂(T-B)に変更し、反応温度を110℃に変更した他は同様に行って、ヒドロキシ樹脂(B)を得た。

得られた式(T-OH)で表される樹脂(ヒドロキシ樹脂(B))のMwは1730であり、Mnは1290であり、Mw/Mnは1.34であり、式(Tx-OH)において、パラメーター α は0.92であり、 $n+o+p$ は5.6であり、OH当量は671 g/eq.であった。

[0297] <スチレン樹脂(B)の合成>

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂(B)を100 g、トルエン400 g、ビニルベンジルククロライド(AGCセイミケミカル株式会社製、「CMS-14」)25.02 g(0.164 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド(富士フィルム和光純薬社製)19.22 g(0.06 mol)、純水56.2 g、25質量%のNaOH水溶液71.5 gを仕込み、反応温度70℃で攪拌を行った。5時間攪拌を行った後、有機層を1Mの塩酸水溶液、次いで純水でpHが7になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および/または臭素原子を含む低分子体(分子量:400以下の化合物)を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式 (T-S t) で表される樹脂 (スチレン樹脂 (B)) の M_w は 2060 であり、 M_n は 1520 であり、 M_w/M_n は 1.36 であり、式 (T x-S t) において、 $n+o+p$ は 5.6 であり、OH 当量は 72600 g/e q. であり、全 Cl および全 Br の合計量は 320 質量 ppm であった。

M_n および M_w は上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、 M_n の値から算出した。

[0298] <物性>

実施例 1 と同様に物性を評価した。結果を表 1 に示した。

[0299] 実施例 3

<ヒドロキシ樹脂 (C) の合成>

実施例 1 の<ヒドロキシ樹脂 (A) の合成>において、樹脂 (T-A) を樹脂 (T-B) に変更し、他は同様に行って、ヒドロキシ樹脂 (C) を得た。

得られた式 (T-OH) で表される樹脂 (ヒドロキシ樹脂 (C)) の M_w は 1551 であり、 M_n は 1105 であり、 M_w/M_n は 1.40 であり、式 (T x-OH) において、パラメーター α は 0.90 であり、 $n+o+p$ は 4.4 であり、OH 当量は 556 g/e q. であった。

[0300] <スチレン樹脂 (C) の合成>

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂 (C) を 100 g、トルエン 400 g、ビニルベンジルククロライド (AGC セイミケミカル株式会社製、「CMS-14」) 30.20 g (0.198 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド (富士フィルム和光純薬社製) 23.19 g (0.07 mol)、純水 67.8 g、25 質量 % の NaOH 水溶液 86.3 g を仕込み、反応温度 70℃ で攪拌を行った。5 時間攪拌を行った後、有機層を 1 M の塩酸水溶液、次いで純水で pH が 7 になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および/または臭素原子を含む低分子体 (分子量: 40

0以下の化合物)を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式(T-S t)で表される樹脂(スチレン樹脂(C))のMwは1820であり、Mnは1330であり、Mw/Mnは1.37であり、式(Tx-S t)において、パラメーター α は0.90であり、n+o+pは4.4であり、OH当量は84600g/eq.であり、全Clおよび全Brの合計量は200質量ppmであった。

MnおよびMwは上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mnの値から算出した。

[0301] <物性>

実施例1と同様に物性を評価した。結果を表1に示した。

[0302] 実施例4

<ヒドロキシ樹脂(D)の合成>

実施例1の<ヒドロキシ樹脂(A)の合成>において、樹脂(T-A)を樹脂(T-B)に変更し、反応溶媒のトルエンをクロロベンゼンに、反応温度を130℃に変更した他は同様に行って、ヒドロキシ樹脂(D)を得た。

得られた式(T-OH)で表される樹脂(ヒドロキシ樹脂(D))のMwは1945であり、Mnは1368であり、Mw/Mnは1.42であり、式(Tx-OH)において、パラメーター α は0.90であり、n+o+pは6.1であり、OH当量は690g/eq.であった。

[0303] <スチレン樹脂(D)の合成>

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂(D)を100g、トルエン400g、ビニルベンジルククロライド(AGCセイミケミカル株式会社製、「CMS-14」)24.33g(0.159mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド(富士フィルム和光純薬社製)18.69g(0.06mol)、純水54.7g、25質量%のNaOH水溶液69.6gを仕込み、反応温度70℃で攪拌を行った。5時間攪拌を行った後、有機層を1Mの塩酸水溶液、次いで純水でpHが7

になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および／または臭素原子を含む低分子体（分子量：400以下の化合物）を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式（T-S t）で表される樹脂（ヒドロキシ樹脂（D））のMwは2270であり、Mnは1600であり、Mw/Mnは1.42であり、式（T x-S t）において、パラメーター α は0.91であり、n+o+pは6.1であり、OH当量は76200 g/eq.であり、全Clおよび全Brの合計量は220質量ppmであった。

MnおよびMwは上記方法に従って測定した。繰返し単位数は、Mnの値から算出した。

[0304] <物性>

実施例1と同様に物性を評価した。結果を表1に示した。

[0305] 実施例5

<樹脂（T-E）の合成>

温度計、冷却管を取り付けた三口フラスコに、トルエン520 g、活性白土3 g、撹拌子を入れ、撹拌しながら内温70℃まで加熱した。その後、1,3-ジイソプロペニルベンゼン（東京化成社製）150 gを内温が80℃を超えないように滴下速度を制御して滴下を行った。滴下後内温が70℃に減少するまで撹拌し、1,3-ジイソプロペニルベンゼン（東京化成社製）150 gを同様に滴下し、滴下終了後2時間反応させた。反応終了時にトルエン433 gを添加し、濾過により活性白土を取り除いた。濾液を加熱減圧下にて溶剤を留去することにより、231 gの固形樹脂を得た。

得られた式（T）で表される樹脂（樹脂（T-E））のMwは2674であり、Mnは1153であり、Mw/Mnは2.32であり、式（T x）において、パラメーター α は0.71であり、パラメーター β は0.50であり、n+o+pは6.3であった。また、GPC分析により、残存モノマーが1質量%以下であることを確認した。

[0306] <ヒドロキシ樹脂 (E) の合成>

実施例1の<ヒドロキシ樹脂 (A) の合成>において、樹脂 (T-A) を樹脂 (T-E) に変更し、反応溶媒のトルエンをクロロベンゼンに、反応温度を130℃に変更した他は同様に行って、ヒドロキシ樹脂 (E) を得た。

得られた式 (T-OH) で表される樹脂 (ヒドロキシ樹脂 (E)) のMwは2229であり、Mnは1411であり、Mw/Mnは1.58であり、式 (Tx-OH) において、n+o+pは6.4であり、OH当量は860 g/eq. であった。

[0307] <スチレン樹脂 (E) の合成>

攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂 (E) を100 g、トルエン400 g、ビニルベンジルククロライド (AGCセイミケミカル株式会社製、「CMS-14」) 19.52 g (0.128 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド (富士フィルム和光純薬社製) 14.99 g (0.05 mol)、純水43.9 g、25質量%のNaOH水溶液55.8 gを仕込み、反応温度70℃で攪拌を行った。5時間攪拌を行った後、有機層を1Mの塩酸水溶液、次いで純水でpHが7になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および/または臭素原子を含む低分子体 (分子量: 400以下の化合物) を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式 (T-St) で表される樹脂 (スチレン樹脂 (E)) のMwは2360であり、Mnは1650であり、Mw/Mnは1.43であり、式 (Tx-St) において、n+o+pは6.4であり、OH当量は5560 g/eq. であり、全Clおよび全Brの合計量は240質量ppmであった。

MnおよびMwは上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mnの値から算出した。

[0308] <物性>

実施例 1 と同様に物性を評価した。結果を表 1 に示した。

[0309] 比較例 1

＜ヒドロキシ樹脂（F）の合成＞

特開平 6－1 7 2 2 4 2 号公報の実施例 1 にならい、以下の通り合成した。

温度計、攪拌装置、還流冷却装置の付いた水抜き管を取り付けた 2 リットル 4 つ口丸底フラスコに、2, 6－キシレノール 5 4 9. 0 g (4. 5 m o l)、m－ビス（ α －ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン 2 9 1. 0 g (1. 5 m o l)、トルエン 8 4 0 g、酸性白土（モンモリロナイト K 1 0）8 4 g を仕込み、1 1 0℃に昇温して水を共沸により除去しながら 8 時間保持した。加熱減圧下で濃縮して、揮発分を留去した後、トルエンで希釈し、濾過により酸性白土を除去した。ろ液を回収し、加熱減圧下で濃縮して、樹脂状固体を得た。

得られた樹脂（ヒドロキシ樹脂（F））の M_w は 9 2 0 であり、 M_n は 7 7 0 であり、 M_w/M_n は 1. 1 9 であり、式（ T_x-OH ）において、 $n+o+p$ は 2. 3 であり、OH 当量は 3 6 0 g / e q. であった。

M_n および M_w は上記方法に従って測定した。繰返し単位数は、 M_n の値から算出した。

[0310] ＜スチレン樹脂（F）の合成＞

特開平 6－1 7 2 2 4 2 号公報の実施例 3 にならい、以下の通り合成した。

温度計、攪拌装置、還流冷却装置、滴下漏斗を付けた 2 リットル 4 つ口丸底フラスコに、上記で得られたヒドロキシ樹脂（F）9 0. 0 g (0. 2 5 m o l e q)、ジメチルスルホキシド 1 5 0 m l、テトラヒドロフラン 1 5 0 m l を仕込み、4 0℃で溶解させた。粉末 NaOH 1 0. 4 g (0. 2 6 m o l e q)、メチルヒドロキノン 1 6 1 m g を加え、4 0℃で 1 時間攪拌した。4 0℃に保持したまま、p－クロロメチルスチレン（商品名 CMS－1 4、セイミケミカル（株）製）3 9. 7 g (0. 2 6 m o l e q) を 1 時間

で滴下して、80℃に昇温して14時間保温した。反応液をトルエン300gで希釈して、ろ過して、塩を除いた後水洗して、無水硫酸ナトリウムで有機層を乾燥した。ろ過により塩を除いて、加熱減圧下で濃縮して樹脂状物を得た。

得られた樹脂（スチレン樹脂（F））のMwは1150であり、Mnは995であり、Mw/Mnは1.16であり、式（Tx-St）において、n+o+pは2.3であり、OH当量は27200g/eq.であり、全Clおよび全Brの合計量は3850質量ppmであった。

[0311] <物性>

実施例1と同様に物性を評価した。結果を表1に示した。

[0312] 比較例2

<スチレン樹脂（G）の合成>

比較例1で得られたスチレン樹脂（F）をヘプタンで溶解し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および／または臭素原子を含む低分子体（分子量：400以下の化合物）を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂（スチレン樹脂（G））を得た。

得られた樹脂（スチレン樹脂（G））のMwは1170であり、Mnは1005であり、Mw/Mnは1.16であり、式（Tx-St）において、n+o+pは2.3であり、OH当量は27500g/eq.であり、全Clおよび全Brの合計量は470質量ppmであった。

[0313] <物性>

実施例1と同様に物性を評価した。結果を表1に示した。

[0314]

[表1]

		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
樹脂 (T)	Mn		713	693	693	693	1153	-	-
	Mw		1336	1193	1193	1193	2674	-	-
	繰り返し単位数		3.5	3.4	3.4	3.4	6.3	-	-
	Mw/Mn		1.87	1.72	1.72	1.72	2.32	-	-
	α		0.70	0.63	0.63	0.63	0.71	-	-
	β		0.92	1.07	1.07	1.07	0.50	-	-
ヒドロキシ樹脂	OH当量	g/eq.	571	671	556	690	860	360	360
	反応温度	℃	70℃	110℃	70℃	130℃	130℃	110℃	110℃
	反応溶媒		トルエン			クロロベンゼン		トルエン	トルエン
	Mn		1090	1290	1105	1368	1411	770	770
	Mw		1604	1730	1551	1945	2229	920	920
	Mw/Mn		1.47	1.34	1.40	1.42	1.58	1.19	1.19
	繰り返し単位数		4.3	5.6	4.4	6.1	6.4	2.3	2.3
	収量	g	125.0	119.6	124.5	118.1	117.3	142.0	142.0
スチレン樹脂	種類		A	B	C	D	E	F	G
	CMS除去工程の有無		有	有	有	有	有	無	有
	全Cl + Br	ppm	250	320	200	220	240	3850	470
	OH当量	g/eq.	25500	72600	84600	76200	55600	27200	27500
	Mn		1320	1520	1330	1600	1650	995	1005
	Mw		1800	2060	1820	2270	2360	1150	1170
	Mw/Mn		1.36	1.36	1.37	1.42	1.43	1.16	1.16
	繰り返し単位数		4.3	5.6	4.4	6.1	6.4	2.3	2.3
	収量	g	108.3	106.8	108.8	105.2	102.2	120.6	107.1
物性	Tg(DMA曲げ、E'')	℃	215	211	216	222	206	212	216
	Dk @10GHz	-	2.30	2.31	2.32	2.31	2.29	2.38	2.38
	Df @10GHz	-	0.0020	0.0016	0.0019	0.0015	0.0017	0.0052	0.0032

[0315] 図1に、実施例3で合成したヒドロキシ樹脂(C)のNMRチャートを示す。図2に実施例3で合成したスチレン樹脂(C)のNMRチャートを示す。図3に、実施例3で合成したスチレン樹脂(C)のGPCチャートを示す。

[0316] 実施例6

<ヒドロキシ樹脂(F)の合成>

攪拌装置、温度計、冷却管を取り付けた反応器に、樹脂(T-B)100g、クロロベンゼン400g、フェノール100g、活性白土10gを入れ、攪拌しながら内温130℃まで加熱した。内温130℃でさらに3時間反応させた。放冷後、濾過により活性白土を取り除き、1Mの水酸化ナトリウム水溶液で2回洗浄を行い、残存したフェノールを除去した。pHが中性に

なるまで純水で洗浄を繰り返し、その後、加熱減圧下において溶剤を留去することにより、固形樹脂を得た。

得られた式 (T-1-OH) で表される樹脂 (式 (T-OH) で表される樹脂、ヒドロキシ樹脂 (F)) の Mw は 2100 であり、Mn は 1355 であり、パラメーター α は 0.86 であり、Mw/Mn は 1.55 であり、式 (Tx-OH) において、 $n+o+p$ は 6.4 であり、OH 当量は 680 g/eq. であった。

Mn および Mw は上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mn の値から算出した。

[0317] 攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂 (F) を 100 g、トルエン 400 g、ビニルベンジルククロライド (AGC セイミケミカル株式会社製、「CMS-14」) 24.69 g (0.162 mol)、テトラブチルアンモニウムブロミド (富士フィルム和光純薬社製) 18.96 g (0.06 mol)、純水 56 g、25 質量% の NaOH 水溶液 71 g を仕込み、反応温度 70℃ で攪拌を行った。5 時間攪拌を行った後、有機層を 1 M の塩酸水溶液、次いで純水で pH が 7 になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および/または臭素原子を含む低分子体 (分子量: 400 以下の化合物) を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式 (T-1-St) で表される樹脂 (式 (T-St) で表される樹脂、スチレン樹脂 (F)) の Mw は 2300 であり、Mn は 1600 であり、Mw/Mn は 1.44 であり、式 (Tx-St) において、パラメーター α は 0.88 であり、 $n+o+p$ は 6.5 であり、OH 当量は 28500 g/eq. であり、全 Cl および全 Br の合計量は 170 質量 ppm であった。

Mn および Mw は上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mn の値から算出した。

[0318] <物性>

実施例 1 と同様に物性を評価した。結果を表 2 に示した。

[0319] 実施例 7

＜ヒドロキシ樹脂（G）の合成＞

攪拌装置、温度計、冷却管を取り付けた反応器に、樹脂（T-B）100 g、クロロベンゼン400 g、2-ベンジルフェノール122 g、活性白土40 gを入れ、攪拌しながら内温130℃まで加熱した。内温130℃でさらに3時間反応させた。放冷後、濾過により活性白土を取り除き、1Mの水酸化ナトリウム水溶液で2回洗浄を行い、残存したフェノールを除去した。pHが中性になるまで純水で洗浄を繰り返し、その後、加熱減圧下において溶剤を留去することにより、固形樹脂を得た。

得られた式（T-1-OH）で表される樹脂（式（T-OH）で表される樹脂、ヒドロキシ樹脂（G））のMwは2110であり、Mnは1120であり、Mw/Mnは1.88であり、式（Tx-OH）において、n+o+pは3.8であり、OH当量は560 g/eq.であった。

MnおよびMwは上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、Mnの値から算出した。

[0320] 攪拌装置、温度計、および還流管を備えた反応器に、上記で得られたヒドロキシ樹脂（G）を100 g、トルエン400 g、ビニルベンジルクロライド（AGCセイミケミカル株式会社製、「CMS-14」）29.98 g（0.196 mol）、テトラブチルアンモニウムブロミド（富士フィルム和光純薬社製）23.03 g（0.07 mol）、純水67 g、25質量%のNaOH水溶液86 gを仕込み、反応温度70℃で攪拌を行った。5時間攪拌を行った後、有機層を1Mの塩酸水溶液、次いで純水でpHが7になるまで洗浄した。得られた溶液を濃縮し、メタノール中へ滴下して固形化を行い、塩素原子および／または臭素原子を含む低分子体（分子量：400以下の化合物）を除去し、濾過により固体を回収、真空乾燥して固形樹脂を得た。

得られた式（T-1-St）で表される樹脂（式（T-St）で表される樹脂、スチレン樹脂（G））のMwは2350であり、Mnは1370であ

り、 M_w/M_n は1.72であり、式 $(T_x - S_t)$ において、パラメータ α は0.86であり、 $n + o + p$ は3.9であり、OH当量は39600 g/eq.であり、全Clおよび全Brの合計量は320質量ppmであった。

M_n および M_w は上記方法に従って測定した。繰り返し単位数は、 M_n の値から算出した。

[0321] <物性>

実施例1と同様に物性を評価した。結果を表2に示した。

[0322]

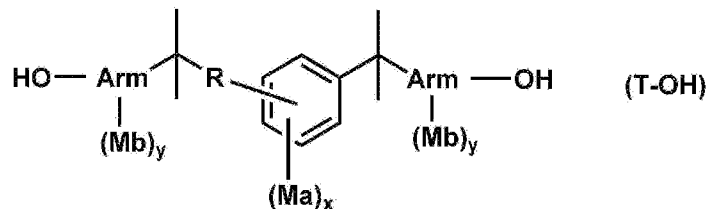
[表2]

		単位	実施例6	実施例7
樹脂 (T)	Mn		693	693
	Mw		1193	1193
	繰返し単位数		3.4	3.4
	Mw/Mn		1.72	1.72
	α		0.63	0.63
	β		1.07	1.07
ヒドロキシ樹脂	OH当量	g/eq.	680	560
	反応温度	℃	130℃	130℃
	反応溶媒		クロロベンゼン	
	Mn		1355	1120
	Mw		2100	2110
	Mw/Mn		1.55	1.88
	繰返し単位数		6.4	3.8
	収量	g	118.3	124.0
スチレン樹脂	種類		H	I
	CMS除去工程の有無		有	有
	全Cl + Br	ppm	170	320
	OH当量	g/eq.	28500	39600
	Mn		1600	1370
	Mw		2300	2350
	Mw/Mn		1.44	1.72
	繰返し単位数		6.5	3.9
	収量	g	107.7	109.6
物性	Tg(DMA曲げ、E'')	℃	203	185
	Dk @10GHz	-	2.28	2.35
	Df @10GHz	-	0.0026	0.0014

請求の範囲

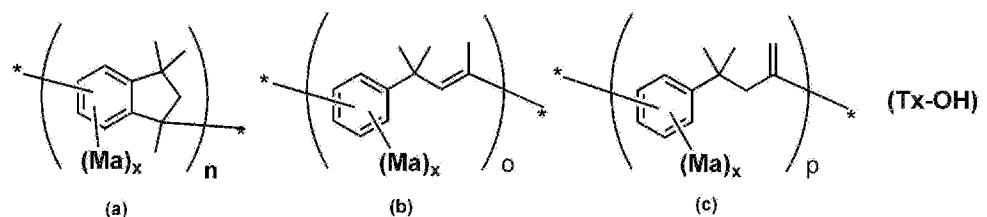
[請求項1] 式 (T-OH) で表され、数平均分子量が850～4000である、ヒドロキシ樹脂。

[化1]



(式 (T-OH) 中、Rは、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。xおよびyは、それぞれ独立に0～4の整数を表す。)

[化2]



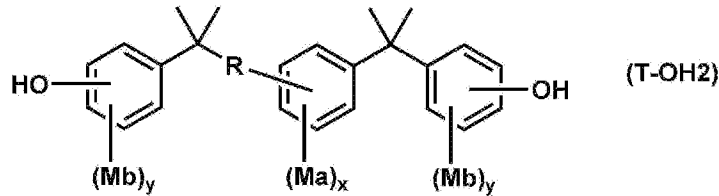
(式 (Tx-OH) 中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であり、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して0～20の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは0～4の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[請求項2] 前記数平均分子量が900～2500である、請求項1に記載のヒド

ロキシ樹脂。

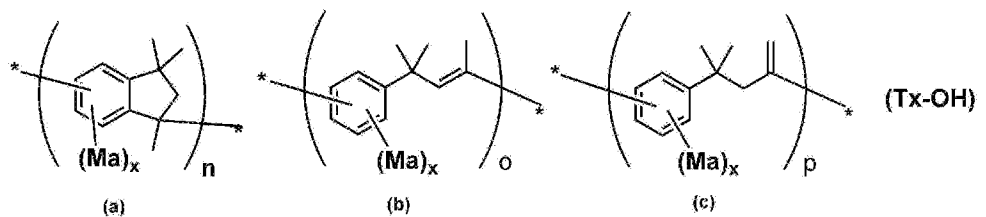
[請求項3] 式 (T-OH) が、式 (T-OH₂) で表される、請求項 1 または 2 に記載のヒドロキシ樹脂。

[化3]



(式 (T-OH₂) 中、R は、式 (T_x-OH) で表される構成単位を含む基である。M_a は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。M_b は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。x および y は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表す。)

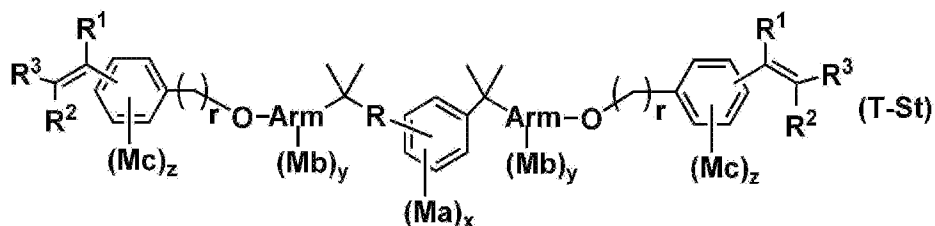
[化4]



(式 (T_x-OH) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は 0 超 20 以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して 0 ~ 20 の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0 である。M_a は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を表す。x は 0 ~ 4 の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

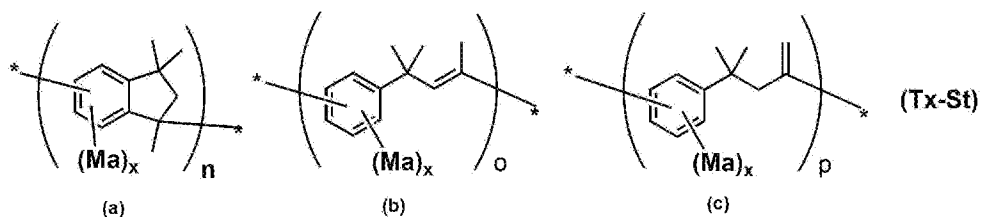
[請求項4] 式 (T-S_t) で表され、数平均分子量が 1050 ~ 4000 である、スチレン樹脂。

[化5]



(式 (T-St) 中、Rは、式 (Tx-St) で表される構成単位を含む基である。Armは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。Mbは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。Mcは、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。x、y、およびzは、それぞれ独立に0～4の整数を表す。rは1～6の整数を表す。R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。)

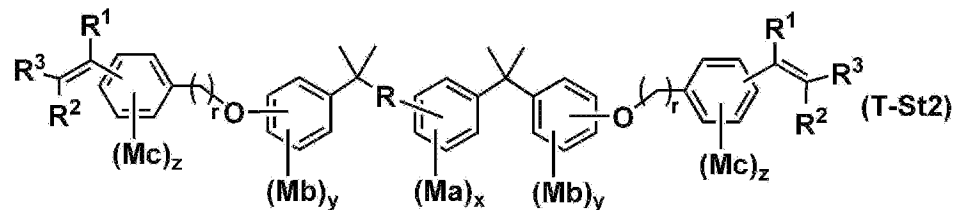
[化6]



(式 (Tx-St) 中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であり、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して0～20の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは0～4の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

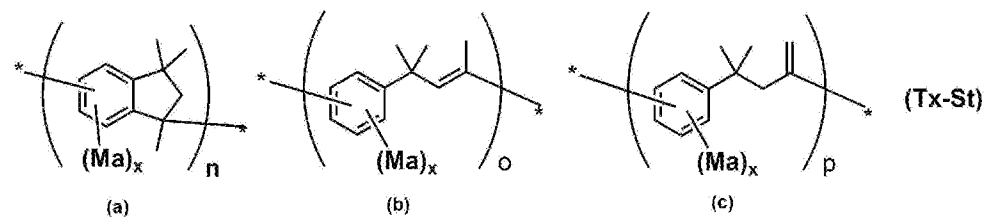
[請求項5] 式 (T-S t) が、式 (T-S t 2) で表される、請求項4に記載の
スチレン樹脂。

[化7]



(式 (T-S t 2) 中、Rは、式 (T x-S t) で表される構成単位
を含む基である。M aは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換され
ていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。M bは、それぞれ
独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原
子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。M c
は、それぞれ独立に、炭素数1～12の炭化水素基を表す。x、y、
およびzは、それぞれ独立に0～4の整数を表す。rは1～6の整数
を表す。R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立して、水素原子、
アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。)

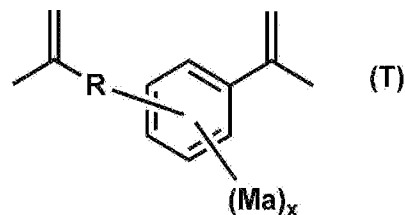
[化8]



(式 (T x-S t) 中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であ
り、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して
0～20の数を表し、1. 0 ≤ n + o + p ≤ 20. 0である。M aは
、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～
12の炭化水素基を表す。xは0～4の整数を表す。構成単位 (a)
、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はラン
ダムに結合していてもよい。)

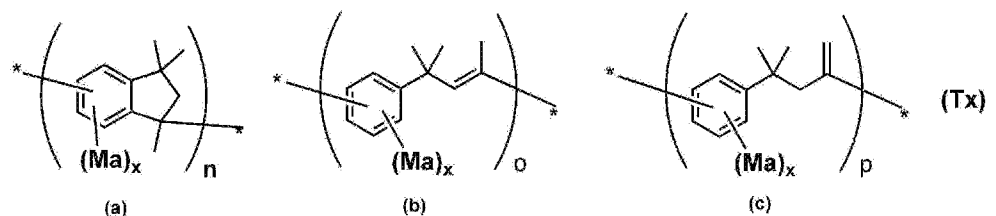
- [請求項6] 前記数平均分子量が1050～2500である、請求項4または5に記載のスチレン樹脂。
- [請求項7] 全塩素量および全臭素量の合計が2500質量ppm以下である、請求項4または5に記載のスチレン樹脂。
- [請求項8] 前記スチレン樹脂の硬化物の周波数10GHzにおける誘電正接が0.0030以下である、請求項4または5に記載のスチレン樹脂。
- [請求項9] 樹脂(T)を用いることを含み、
前記樹脂(T)は、式(T)で表される樹脂である、
請求項1または2に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

[化9]



(式(T)中、Rは、式(Tx)で表される構成単位を含む基である。
Maは、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは、0～4の整数を表す。)

[化10]

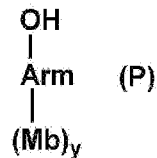


(式(Tx)中、n、oおよびpは、平均繰り返し単位数であり、nは0超20以下の数を表し、oおよびpは、それぞれ独立して0～20の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20.0$ である。Maは、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。xは0～4の整数を表す。構成単位(a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに

結合していてもよい。)

[請求項10] 前記樹脂 (T) に式 (P) で表される化合物を反応させることを含む、請求項9に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

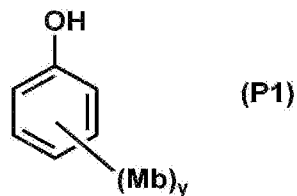
[化11]



(式 (P) 中、A r mは、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。M bは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。yは0～4の整数を表す。)

[請求項11] 前記式 (P) で表される化合物が式 (P1) で表される化合物を含む、請求項10に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

[化12]

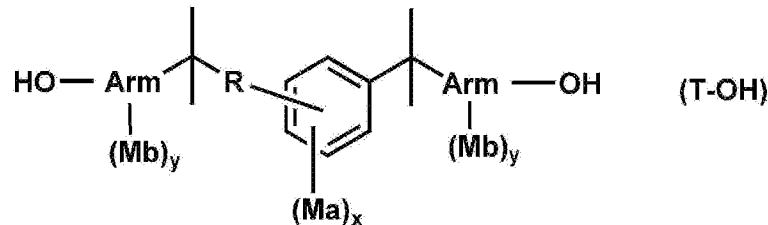


(式 (P1) 中、M bは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。yは0～4の整数を表す。)

[請求項12] 前記樹脂 (T) に式 (P) で表される化合物を反応させる際の、反応系における、m-ビス (α-ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、p-ビス (α-ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、および、1,4-ジイソプロペニルベンゼンの合計含有量が、樹脂 (T) の量に対して10質量%以下である、請求項10に記載のヒドロキシ樹脂の製造方法。

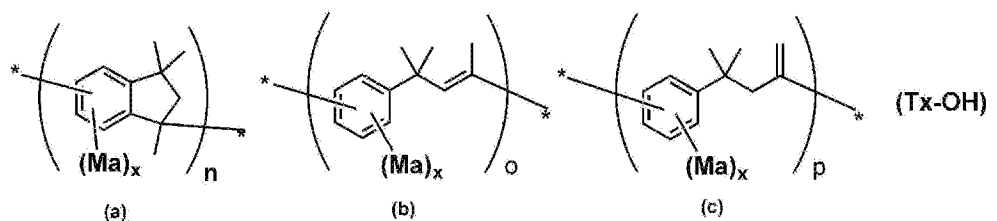
[請求項13] 式 (T-OH) で表され、数平均分子量が850～4000である、ヒドロキシ樹脂を用いることを含む、請求項4または5に記載のスチレン樹脂の製造方法。

[化13]



(式 (T-OH) 中、R は、式 (Tx-OH) で表される構成単位を含む基である。Arm は、それぞれ独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、またはアントラセン環である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。Mb は、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子、または、水酸基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基を表す。x および y は、それぞれ独立に0～4の整数を表す。)

[化14]

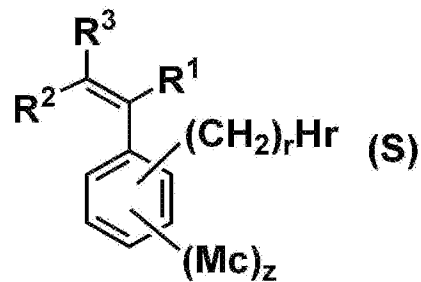


(式 (Tx-OH) 中、n、o および p は、平均繰り返し単位数であり、n は0超20以下の数を表し、o および p は、それぞれ独立して0～20の数を表し、1. $0 \leq n + o + p \leq 20$. 0である。Ma は、それぞれ独立に、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基を表す。x は0～4の整数を表す。構成単位 (a)、(b)、(c)、または他の基と結合しており、各構成単位はランダムに結合していてもよい。)

[請求項14] 前記ヒドロキシ樹脂に式 (S) で表される化合物を反応させることを

含む、請求項 13 に記載のスチレン樹脂の製造方法。

[化15]



(式 (S) 中、H r は、塩素原子または臭素原子を表す。M c は、炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を表す。z は 0 ～ 4 の整数を表す。r は 1 ～ 6 の整数を表す。R¹、R²、および、R³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。)

[請求項15] 請求項 4 または 5 に記載のスチレン樹脂を含む、樹脂組成物。

[請求項16] 請求項 15 に記載の樹脂組成物の硬化物。

[請求項17] 基材と、請求項 15 に記載の樹脂組成物とから形成された、プリプレグ。

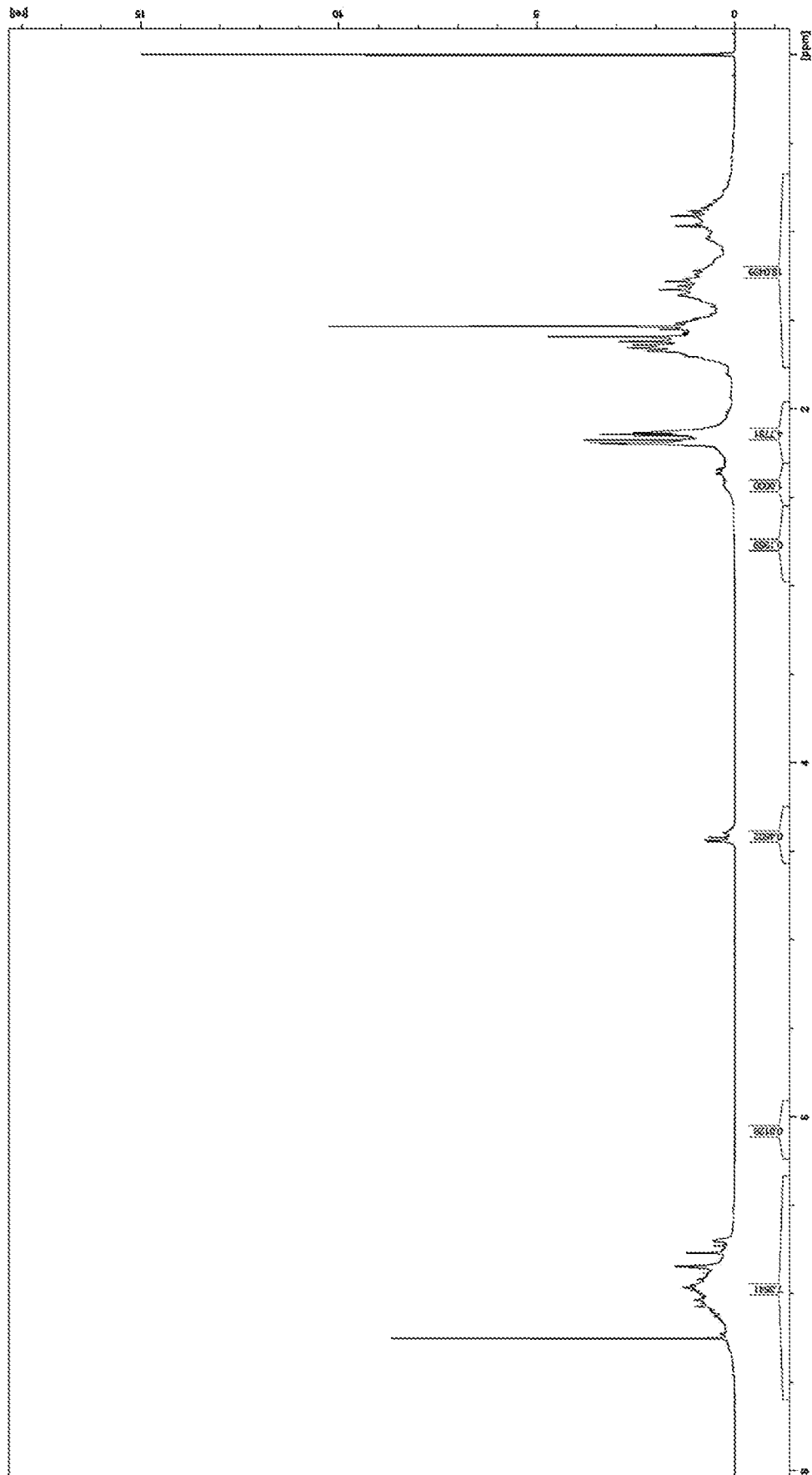
[請求項18] 請求項 17 に記載のプリプレグから形成された少なくとも 1 つの層と、前記プリプレグから形成された層の片面または両面に配置された金属箔とを含む、金属箔張積層板。

[請求項19] 支持体と、前記支持体の表面に配置された請求項 15 に記載の樹脂組成物から形成された層とを含む、樹脂複合シート。

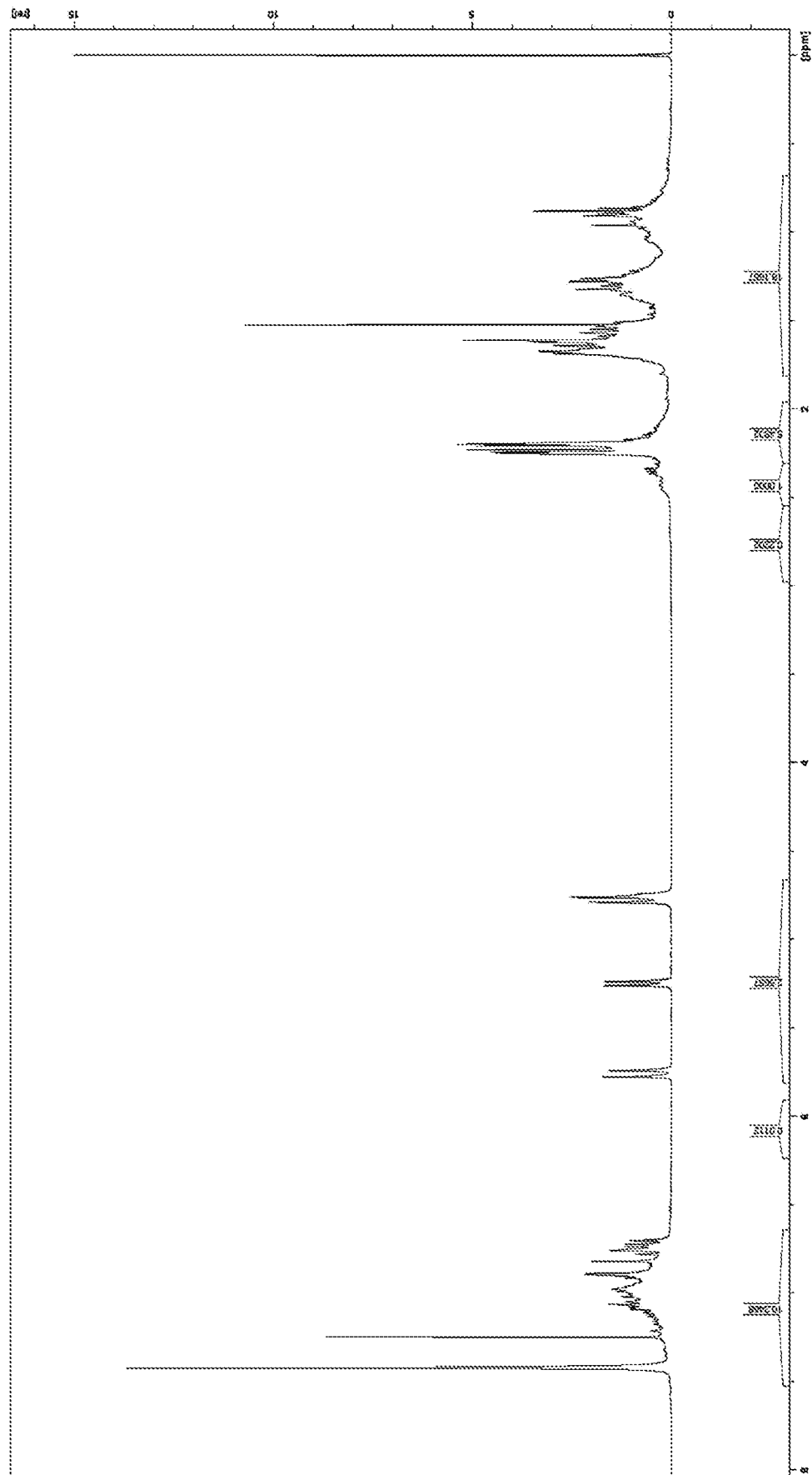
[請求項20] 絶縁層と、前記絶縁層の表面に配置された導体層とを含むプリント配線板であって、前記絶縁層が、請求項 15 に記載の樹脂組成物から形成された層を含む、プリント配線板。

[請求項21] 請求項 20 に記載のプリント配線板を含む半導体装置。

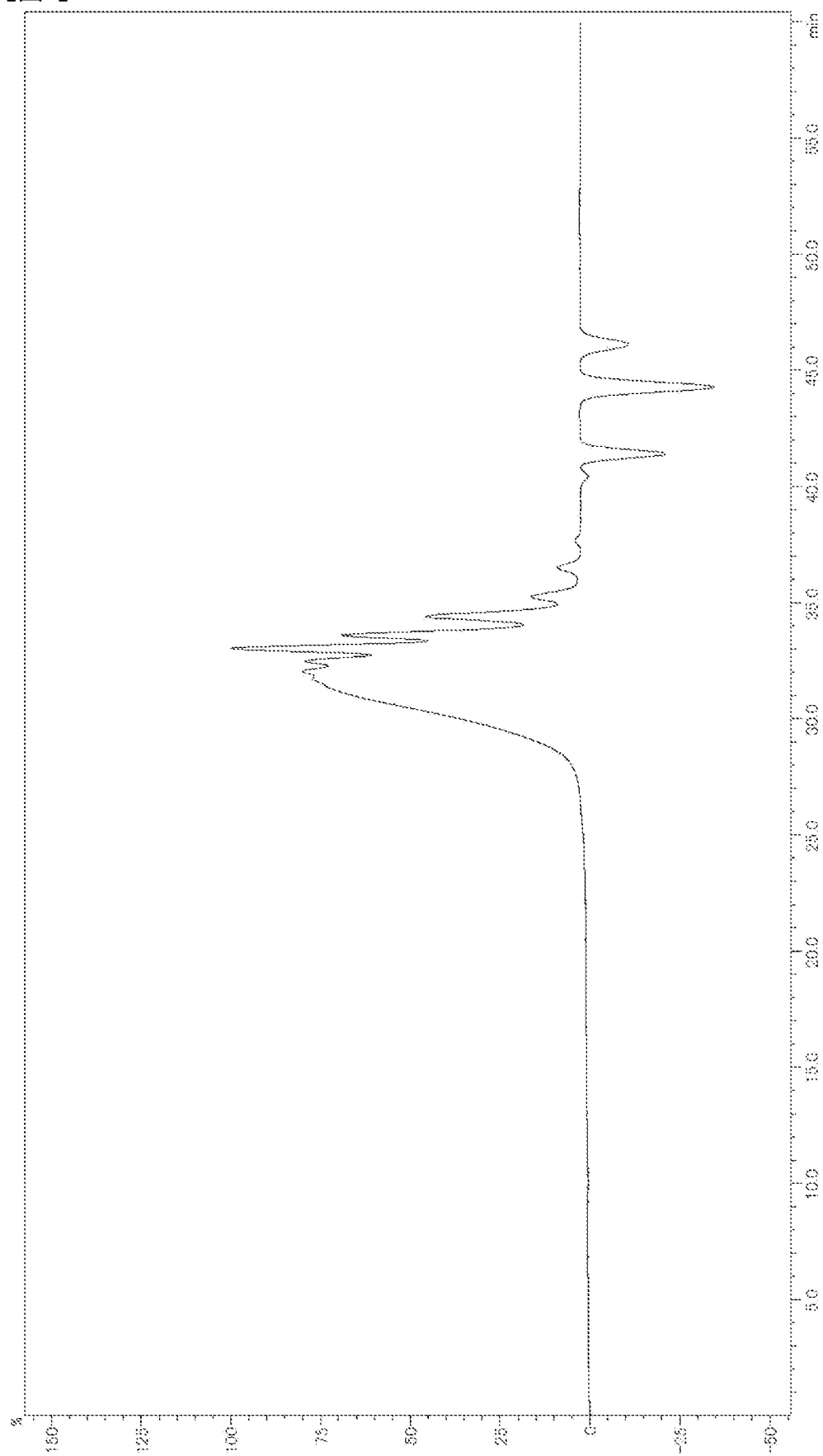
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/02(2006.01)i; **B32B 15/04**(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **C08J 5/24**(2006.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i
 FI: C08G61/02; B32B15/04 A; B32B27/00 A; H05K1/03 610H; C08J5/24 CET

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)

C08G61/02; B32B15/04; B32B27/00; 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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4205160 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 27 May 1980 (1980-05-27)	1-21
A	JP 3-252441 A (HERCULES INC) 11 November 1991 (1991-11-11)	1-21
A	JP 2-219809 A (AKZO NV) 03 September 1990 (1990-09-03)	1-21
A	JP 61-145223 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 02 July 1986 (1986-07-02)	1-21
A	JP 6-172242 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 21 June 1994 (1994-06-21)	1-21
A	JP 2021-130741 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 09 September 2021 (2021-09-09)	1-21

☒ 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

27 April 2023

Date of mailing of the international search report

16 May 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/JP2023/009587

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-143333 A (NIPPON KAYAKU KK) 24 September 2021 (2021-09-24)	1-21
A	JP 2007-311732 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 29 November 2007 (2007-11-29)	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/009587

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	4205160	A	27 May 1980	(Family: none)	
JP	3-252441	A	11 November 1991	US	5049615 A
				EP	432696 A2
				KR	10-1991-0012047 A
JP	2-219809	A	03 September 1990	US	5091479 A
				EP	374999 A2
JP	61-145223	A	02 July 1986	(Family: none)	
JP	6-172242	A	21 June 1994	(Family: none)	
JP	2021-130741	A	09 September 2021	(Family: none)	
JP	2021-143333	A	24 September 2021	(Family: none)	
JP	2007-311732	A	29 November 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/02(2006.01)i; B32B 15/04(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08G61/02; B32B15/04 A; B32B27/00 A; H05K1/03 610H; C08J5/24 CET																							
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）） C08G61/02; B32B15/04; B32B27/00; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			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													
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																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 4205160 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 27.05.1980 (1980 - 05 - 27)</td> <td>1 - 2 1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 3-252441 A (ハーキュリーズ・インコーポレイテッド) 11.11.1991 (1991 - 11 - 11)</td> <td>1 - 2 1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2-219809 A (アクゾ ナームローゼ フェンノートシャツプ) 03.09.1990 (1990 - 09 - 03)</td> <td>1 - 2 1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 61-145223 A (日立化成工業株式会社) 02.07.1986 (1986 - 07 - 02)</td> <td>1 - 2 1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-172242 A (住友化学工業株式会社) 21.06.1994 (1994 - 06 - 21)</td> <td>1 - 2 1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-130741 A (DIC株式会社) 09.09.2021 (2021 - 09 - 09)</td> <td>1 - 2 1</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	US 4205160 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 27.05.1980 (1980 - 05 - 27)	1 - 2 1	A	JP 3-252441 A (ハーキュリーズ・インコーポレイテッド) 11.11.1991 (1991 - 11 - 11)	1 - 2 1	A	JP 2-219809 A (アクゾ ナームローゼ フェンノートシャツプ) 03.09.1990 (1990 - 09 - 03)	1 - 2 1	A	JP 61-145223 A (日立化成工業株式会社) 02.07.1986 (1986 - 07 - 02)	1 - 2 1	A	JP 6-172242 A (住友化学工業株式会社) 21.06.1994 (1994 - 06 - 21)	1 - 2 1	A	JP 2021-130741 A (DIC株式会社) 09.09.2021 (2021 - 09 - 09)	1 - 2 1
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
A	US 4205160 A (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) 27.05.1980 (1980 - 05 - 27)	1 - 2 1																					
A	JP 3-252441 A (ハーキュリーズ・インコーポレイテッド) 11.11.1991 (1991 - 11 - 11)	1 - 2 1																					
A	JP 2-219809 A (アクゾ ナームローゼ フェンノートシャツプ) 03.09.1990 (1990 - 09 - 03)	1 - 2 1																					
A	JP 61-145223 A (日立化成工業株式会社) 02.07.1986 (1986 - 07 - 02)	1 - 2 1																					
A	JP 6-172242 A (住友化学工業株式会社) 21.06.1994 (1994 - 06 - 21)	1 - 2 1																					
A	JP 2021-130741 A (DIC株式会社) 09.09.2021 (2021 - 09 - 09)	1 - 2 1																					
☒ 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 27.04.2023		国際調査報告の発送日 16.05.2023																					
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） 三宅 澄也 4J 1201 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
A	JP 2021-143333 A (日本化薬株式会社) 24.09.2021 (2021 - 09 - 24)	1 - 2 1
A	JP 2007-311732 A (出光興産株式会社) 29.11.2007 (2007 - 11 - 29)	1 - 2 1

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/009587

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	4205160	A	27.05.1980	(ファミリーなし)	
JP	3-252441	A	11.11.1991	US	5049615 A
				EP	432696 A2
				KR	10-1991-0012047 A
JP	2-219809	A	03.09.1990	US	5091479 A
				EP	374999 A2
JP	61-145223	A	02.07.1986	(ファミリーなし)	
JP	6-172242	A	21.06.1994	(ファミリーなし)	
JP	2021-130741	A	09.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-143333	A	24.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2007-311732	A	29.11.2007	(ファミリーなし)	