

(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10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190020 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/18 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011468

(22) 国際出願日: 2023年3月23日(23.03.2023)

(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 2022-053381 2022年3月29日(29.03.2022) JP

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

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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

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

(54) Title: ACTIVE ESTER RESIN

(54) 発明の名称: 活性エステル樹脂

(57) Abstract: An active ester resin comprising at least one α -methylbenzyl group in each molecule is provided in order to provide an active ester resin capable of achieving an excellent dielectric loss tangent in high-temperature environments.

(57) 要約: 高温環境において優れた誘電正接を達成できる活性エステル樹脂を提供するために、1分子中に1個以上の α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂を提供する。

WO 2023/190020 A1

明 細 書

発明の名称： 活性エステル樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、新規の活性エステル樹脂及びその製造方法に関する。また、本発明は、前記の活性エステル樹脂を用いて得られる樹脂架橋剤、樹脂組成物、硬化物、シート状積層材料、樹脂シート、プリント配線板、半導体チップパッケージ及び半導体装置に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂等の架橋性樹脂とその架橋剤（硬化剤）を含む樹脂組成物は、絶縁性等の優れた特性を有する硬化物を得られることから、半導体チップパッケージ及びプリント配線基板などの電子部品材料として広く使われてきた。

[0003] 一方、第5世代移動通信システム（5G）などの高速通信では、高周波環境で作動させる際の伝送損失を低減することが求められる。このような伝送損失の低減のためには、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）に優れた絶縁材料が求められる。良好な誘電特性を実現する絶縁材料として、例えば、特許文献1～4には、活性エステル樹脂を含む樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012/002119号

特許文献2：国際公開第2014/061450号

特許文献3：国際公開第2016/098488号

特許文献4：特開2012-12534号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1～4に記載の従来の活性エステル樹脂を含む樹脂組成物は、フェノール系架橋剤等の他の架橋剤を含む樹脂組成物と比較すると、常温環境

においては、優れた誘電正接を得ることができる。しかし、従来の活性エステル樹脂は、例えば90℃といった高温環境においては、十分満足できる水準の誘電正接を達成できていない。一般に、電子部品は動作時に発熱して高温になるので、動作時の伝送損失を抑制する観点では、高温環境における低い誘電正接を達成できる活性エステル樹脂の開発が望まれる。

[0006] 本発明は、前記の課題に鑑みて創案されたもので、高温環境において優れた誘電正接を達成できる活性エステル樹脂及びその製造方法、それを含む樹脂架橋剤及び樹脂組成物、並びに、その樹脂組成物を用いて得られる硬化物、シート状積層材料、樹脂シート、プリント配線板、半導体チップパッケージ及び半導体装置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

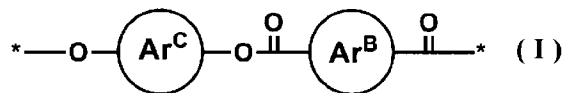
[0007] 本発明者は、前記の課題を解決するべく鋭意検討した。その結果、本発明者は、 α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂が前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、下記のものを含む。

[0008] [1] 1分子中に1個以上の α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂。

[2] 下記式(1)で表される部分構造を含む、[1]に記載の活性エステル樹脂。

[化1]



(式(1)において、

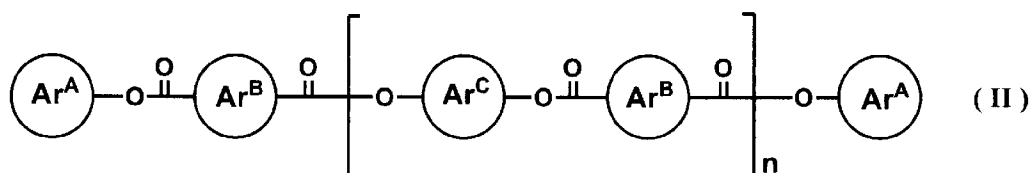
基 Ar^{B} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

基 Ar^{C} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

*は、結合手を表す。)

[3] 下記式 (I I) で表される、[1] 又は [2] に記載の活性エステル樹脂。

[化2]



(式 (I I) において、

基 Ar^{A} は、それぞれ独立に、少なくとも 1 個の芳香環を含有する 1 価の有機基を表し、

基 Ar^{B} は、それぞれ独立に、少なくとも 1 個の芳香環を含有する 2 価の有機基を表し、

基 Ar^{C} は、それぞれ独立に、少なくとも 1 個の芳香環を含有する 2 価の有機基を表し、

有機基 Ar^{A} 、有機基 Ar^{B} 及び有機基 Ar^{C} のうち少なくとも 1 個の有機基は、 α -メチルベンジル基を含有し、

n は、0 より大きい数を表す。)

[4] 有機基 Ar^{C} が、少なくとも 1 個の芳香環を含有する 2 価の炭化水素基を表す、[2] 又は [3] に記載の活性エステル樹脂。

[5] 有機基 Ar^{C} が、 α -メチルベンジル基を含有する、[2] ~ [4] のいずれか一項に記載の活性エステル樹脂。

[6] α -メチルベンジル基が結合した芳香環を含有する、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の活性エステル樹脂。

[7] α -メチルベンジル基が結合した芳香環 1 個に対し、 α -メチルベンジル基が、平均して 1 個 ~ 6 個結合している、[6] に記載の活性エステル樹脂。

[8] α -メチルベンジル基の含有量が、1 質量% ~ 60 質量% の範囲にある、[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の活性エステル樹脂。

[9] α -メチルベンジル基を含有する (X 1 - 1) 変性芳香族多価ヒ

ドロキシ化合物を含む（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物と、（X2）芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、（X3）芳香族モノヒドロキシ化合物と、の縮合反応物である、[1]～[8]のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂。

[10] [1]～[9]のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂の製造方法であって、

α -メチルベンジル基を含有する（X1-1）変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を含む（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物と、（X2）芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、（X3）芳香族モノヒドロキシ化合物と、を反応させる工程を含む、活性エステル樹脂の製造方法。

[11] [1]～[9]のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂を含む、樹脂架橋剤。

[12] [1]～[9]のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂と、架橋性樹脂と、を含む、樹脂組成物。

[13] 架橋性樹脂が、熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される1種以上を含む、[12]に記載の樹脂組成物。

[14] プリント配線板の絶縁層形成用の[12]又は[13]に記載の樹脂組成物。

[15] 半導体チップ封止用の[12]又は[13]に記載の樹脂組成物。

[16] [12]～[15]のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

[17] [12]～[15]のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む、シート状積層材料。

[18] 支持体と、当該支持体上に形成された樹脂組成物層とを備え、樹脂組成物層が、[12]～[15]のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む、樹脂シート。

[19] [12] ~ [15] のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層を備える、プリント配線板。

[20] [12] ~ [15] のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物を含む封止層を備える、半導体チップパッケージ。

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

[22] [19] に記載のプリント配線板を備える、半導体装置。

[23] [20] 若しくは [21] に記載の半導体チップパッケージを備える、半導体装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高温環境において優れた誘電正接を達成できる活性エステル樹脂及びその製造方法、それを含む樹脂架橋剤及び樹脂組成物、並びに、その樹脂組成物を用いて得られる硬化物、シート状積層材料、樹脂シート、プリント配線板、半導体チップパッケージ及び半導体装置を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] <用語の説明>

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

[0011] 本明細書において、「置換基」という用語は、特に説明のない限り、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカポリエニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、1価の複素環基、アルキリデン基、アミノ基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びオキソ基を意味する。なお、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカポリエニル基、シクロアルキル基、シ

クロアルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキリデン基のように炭素と水素のみを含む基を総称して、「炭化水素基」ということがある。また、アルケニル基、アルキニル基、アルカポリエニル基、シクロアルケニル基のように不飽和結合を有する脂肪族炭化水素基を総称して、「不飽和脂肪族炭化水素基」ということがある。

[0012] 上述の置換基は、さらに置換基（以下、「二次置換基」という場合がある。）を有していてもよい。二次置換基としては、特に記載のない限り、上述の置換基と同じものを用いてよい。

[0013] 本明細書において、特に説明のない限り、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0014] 本明細書において、特に説明のない限り、アルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～14、さらに好ましくは1～12、さらにより好ましくは1～6、特に好ましくは1～3である。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基が挙げられる。

[0015] 本明細書において、特に説明のない限り、アルケニル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルケニル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～14、さらに好ましくは2～12、さらにより好ましくは2～6、特に好ましくは2又は3である。該アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、ブテニル基、sec-ブテニル基、イソブテニル基、tert-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、及びデセニル基が挙げられる。

[0016] 本明細書において、特に説明のない限り、アルキニル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルキニル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～14、さらに好ましくは2～12、さらによ

り好ましくは2～6、特に好ましくは2又は3である。該アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、*sec*-ブチニル基、イソブチニル基、*tert*-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニル基、及びデシニル基が挙げられる。

[0017] 本明細書において、特に説明のない限り、アルカポリエニル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、二重結合の数は好ましくは2～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、さらにより好ましくは2である。該アルカポリエニル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～14、さらに好ましくは3～12、さらにより好ましくは3～6である。

[0018] 本明細書において、特に説明のない限り、シクロアルキル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0019] 本明細書において、特に説明のない限り、シクロアルケニル基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0020] 本明細書において、特に説明のない限り、アルコキシ基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6である。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、及びデシルオキシ基が挙げられる。

- [0021] 本明細書において、特に説明のない限り、シクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキルオキシ基としては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。
- [0022] 本明細書において、特に説明のない限り、アリール基は、芳香族炭化水素から芳香環上の水素原子を1個除いた基である。アリール基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～10である。該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。
- [0023] 本明細書において、特に説明のない限り、アリールオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～10である。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、及び2-ナフチルオキシ基が挙げられる。
- [0024] 本明細書において、特に説明のない限り、アリールアルキル基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～11である。該アリールアルキル基としては、例えば、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、及びアントラセニル-C₁～C₁₂アルキル基が挙げられる。
- [0025] 本明細書において、特に説明のない限り、アリールアルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～11である。該アリールアルコキシ基としては、例えば、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、及びナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基が挙げられる。
- [0026] 本明細書において、特に説明のない限り、1価の複素環基とは、複素環式化合物の複素環から水素原子1個を除いた基をいう。該1価の複素環基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好まし

くは3～9である。該1価の複素環基には、1価の芳香族複素環基（ヘテロアリール基）も含まれる。該1価の複素環としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フラニル基、フリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、及びイソキノリル基が挙げられる。

[0027] 本明細書において、特に説明のない限り、アルキリデン基とは、アルカンの同一の炭素原子から水素原子を2個除いた基をいう。該アルキリデン基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～14、さらに好ましくは1～12、さらにより好ましくは1～6、特に好ましくは1～3である。該アルキリデン基としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、sec-ブチリデン基、イソブチリデン基、tert-ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基、ヘプチリデン基、オクチリデン基、ノニリデン基、及びデシリデン基が挙げられる。

[0028] 本明細書において、特に説明のない限り、アシル基は、式： $-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリール基）をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。該アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、及びベンゾイル基が挙げられる。

[0029] 本明細書において、特に説明のない限り、アシルオキシ基は、式： $-O-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリール基）をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。

該アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基が挙げられる。

[0030] 本明細書において、「有機基」という用語は、骨格原子として少なくとも炭素原子を含む基をいい、直鎖状、分岐状又は環状のいずれであってもよい。本明細書において、有機基の骨格原子数は、特に記載のない限り、好ましくは1～3000、より好ましくは1～1000、さらに好ましくは1～100、さらにより好ましくは1～50、特に好ましくは1～30又は1～20である。有機基としては、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる1個以上の骨格原子（但し炭素原子を少なくとも含む）からなる基が挙げられる。

[0031] 本明細書において、「炭化水素基」という用語は、炭化水素化合物から水素原子を1個以上除いた基をいう。詳細には、1価の炭化水素基とは、炭化水素化合物から水素原子を1個除いた基をいい、2価の炭化水素基とは、炭化水素化合物から水素原子を2個除いた基をいう。炭化水素基としては、例えば、後述する脂肪族基及び芳香族基のうち、炭素原子と水素原子のみを含む基が挙げられる。本明細書において、炭素原子と水素原子のみを含む脂肪族基を「脂肪族炭化水素基」、炭素原子と水素原子のみを含む芳香族基を「芳香族炭化水素基」ということがある。2価の炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アルカポリエニレン基、アリーレン基が挙げられる。

[0032] 本明細書において、「脂肪族基」という用語は、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を1個以上除いた基をいう。詳細には、1価の脂肪族基とは、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を1個除いた基をいい、2価の脂肪族基とは、脂肪族化合物の脂肪族炭素に結合した水素原子を2個除いた基をいう。1価の脂肪族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいシクロアルケ

ニル基、置換基を有していてもよいアルカポリエニル基（二重結合の数は好ましくは2～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、さらにより好ましくは2）が挙げられる。2価の脂肪族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、置換基を有していてもよいシクロアルケニレン基、置換基を有していてもよいアルカポリエニレン基（二重結合の数は好ましくは2～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、さらにより好ましくは2）が挙げられる。本明細書において、脂肪族基の炭素原子数は、特に記載のない限り、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上、4以上、5以上又は6以上であり、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下、20以下、18以下、16以下、14以下又は12以下である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。

[0033] 本明細書において、「芳香族基」という用語は、芳香族化合物の芳香環から水素原子を1個以上除いた基をいう。詳細には、1価の芳香族基とは、芳香族化合物の芳香環から水素原子を1個除いた基をいい、2価の芳香族基とは、芳香族化合物の芳香環から水素原子を2個除いた基をいう。1価の芳香族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基が挙げられ、2価の芳香族基としては、例えば、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基が挙げられる。本明細書において、芳香族基の炭素原子数は、特に記載のない限り、好ましくは3以上、より好ましくは4以上又は5以上、さらに好ましくは6以上であり、その上限は、好ましくは24以下、より好ましくは18以下又は14以下、さらに好ましくは10以下である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。

[0034] 本明細書において、「芳香環」という用語は、環上の π 電子系に含まれる電子数が $4p + 2$ 個（ p は自然数）であるヒュッケル則に従う環を意味し、単環式芳香環、及び2個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環を

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

[0035] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は、下記実施形態及び例示物に限定されるものではなく、請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施されうる。

[0036] <活性エステル樹脂>

本発明の一実施形態に係る活性エステル樹脂は、1分子中に1個以上の α -メチルベンジル基を含有する。活性エステル樹脂が1分子中に含む α -メチルベンジル基の数は、通常1以上であり、2以上、4以上、6以上などであってもよい。また、活性エステル樹脂が1分子中に含む α -メチルベンジル基の数の上限は、好ましくは20以下、より好ましくは12以下、特に好

ましくは8以下である。活性エステル樹脂が、1分子中の α -メチルベンジル基の数が異なる分子を組み合わせる場合、当該活性エステル樹脂が1分子中に含む α -メチルベンジル基の数の平均が、前記の範囲にあることが好ましい。

[0037] 活性エステル樹脂は、通常、芳香環に直接結合したエステル結合を有する。このエステル結合は、エポキシ基等の官能基と反応して結合を形成しうるので、「活性エステル基」と呼ばれることがある。この「活性エステル基」には、芳香族炭素-C(=O)-O-芳香族炭素の構造を有するエステル結合だけでなく、官能基と反応して結合を形成しうる限りにおいて、脂肪族炭素-C(=O)-O-芳香族炭素の構造を有するエステル結合も包含される。

[0038] 本実施形態に係る活性エステル樹脂とエポキシ樹脂等の架橋性樹脂とを組み合わせることで樹脂組成物を硬化させることにより、高温環境における誘電正接が小さい硬化物を得ることができる。このような効果が得られる仕組みを、本発明者は下記のように推察する。ただし、本発明の技術的範囲は、下記の仕組みに限定されるものではない。

[0039] α -メチルベンジル基の作用により、活性エステル樹脂の分子の運動は、制限される。例えば、 α -メチルベンジル基が芳香環に結合している場合、当該芳香環の回転は制限される。特に、 α -メチルベンジル基が含有するメチル基の作用により、分子の運動の制限の程度が大きい。そして、このように活性エステル樹脂の分子の運動が制限されることにより、高温環境における硬化物の誘電正接を効果的に低減できる。

[0040] 本発明者の検討によれば、 α -メチルベンジル基の代わりにベンジル基を有する活性エステル樹脂では、前記のように高温環境における誘電正接の効果的な低減ができないことが判明している。特許文献1～4のようにベンジル基を含有する活性エステル樹脂の効果を実験的に検証することは従来なされていたが、 α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂の効果を実験的に検証することは従来はなされていない。このような背景に鑑みれば、

α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂による前記の効果は、本発明者が初めて見出したものであり、工業上、有益である。

[0041] また、従来の活性エステル樹脂は、絶縁層にビアホールを形成した際のスミア除去性が悪いこと、絶縁層と内層基板との剥離（ハローイング）が起こりやすいこと、という課題があった。これに対し、本実施形態に係る活性エステル樹脂と架橋性樹脂とを組み合わせる含む樹脂組成物の硬化物は、通常、優れたスミア除去性を有することができる。さらに、本実施形態に係る活性エステル樹脂と架橋性樹脂とを組み合わせる含む樹脂組成物の硬化物は、通常、ハローイングを抑制することができる。

[0042] 本発明の一実施形態に係る活性エステル樹脂は、通常、 α -メチルベンジル基が含有するベンゼン環以外に、通常1個以上、好ましくは2個以上の芳香環を含有する。そして、 α -メチルベンジル基は、前記の芳香環の一部又は全部に結合していることが好ましい。よって、活性エステル樹脂は、 α -メチルベンジル基が結合した1個又は2個以上の芳香環を含有することが好ましい。このとき、 α -メチルベンジル基は、前記の芳香環が含有する芳香族炭素に直接結合していることが好ましい。

[0043] α -メチルベンジル基が結合した芳香環は、先述した範囲から選択してもよく、中でも芳香族炭素環が好ましい。また、 α -メチルベンジル基が結合した芳香環は、単環式芳香環でもよく、縮合多環式芳香環でもよい。 α -メチルベンジル基が結合した芳香環の炭素原子数は、好ましくは6以上であり、好ましくは14以下、特に好ましくは10以下である。前記の芳香環の炭素原子数には、 α -メチルベンジル基の炭素原子数は含めない。 α -メチルベンジル基が結合した好ましい芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。 α -メチルベンジル基が結合した芳香環は、1種類でもよく、2種類以上でもよい。

[0044] α -メチルベンジル基が結合した芳香環は、他の1個又は2個以上の芳香環と、単結合を介して直接的に結合していてもよく、或いは有機基を介して間接的に結合していてもよい。このような有機基は、例えば、炭素原子、酸

素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる1個以上（例えば1～3000個、1～1000個、1～100個、1～50個）の骨格原子からなる有機基でありうる。このような有機基は、非骨格原子として、水素原子に加えて或いは水素原子に代えて、ハロゲン原子を有していてもよい。このような有機基は、直鎖構造、分岐鎖構造及び／又は環状構造を含みうる。この有機基は、芳香環を含まない有機基であってもよく、芳香環を含む有機基であってもよい。

[0045] 例えば、活性エステル樹脂がポリアリーレンオキシ構造を含有していてもよく、そのポリアリーレンオキシ構造が含有するアリーレン基の一部又は全部に α -メチルベンジル基が結合していてもよい。ただし、本発明の所望の効果を顕著に発揮する観点では、ポリアリーレンオキシ構造が含有するアリーレン基には α -メチルベンジル基が結合していないことが好ましく、活性エステル樹脂がポリアリーレンオキシ構造を含有していないことがより好ましい。

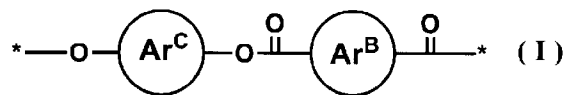
[0046] α -メチルベンジル基が結合した芳香環1個に対し、 α -メチルベンジル基が、平均して特定範囲の個数で結合していることが好ましい。ここで、 α -メチルベンジル基が結合した芳香環1個に対し、当該芳香環に結合する α -メチルベンジル基の数の平均を「平均結合数」ということがある。前記の平均結合数は、芳香環に結合した α -メチルベンジル基の数を、 α -メチルベンジル基に結合された芳香環の数で割り算して求められる。前記の平均結合数の範囲は、具体的には、通常1個以上であり、好ましくは6個以下、より好ましくは4個以下、更に好ましくは3個以下、特に好ましくは2以下である。

[0047] α -メチルベンジル基が結合する芳香環には、活性エステル基が結合していることが好ましい。よって、 α -メチルベンジル基が結合する芳香環には、カルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基が結合していることが好ましい。中でも、 α -メチルベンジル基が結合する芳香環には、活性エステル基の酸素原子が結合していることが特に好ましい。

[0048] 活性エステル樹脂に含有される α -メチルベンジル基の含有率は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、特に好ましくは10質量%以上であり、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、特に好ましくは45質量%以下である。 α -メチルベンジル基の含有率は、後述する製造方法において、原料の種類及び反応比率を調節することにより、当業者が所望の範囲に調整可能でありうる。

[0049] 好ましい活性エステル樹脂としては、下記式(1)で表される部分構造を含む活性エステル樹脂が挙げられる。よって、好ましい活性エステル樹脂としては、下記式(1)で表される部分構造を含み、且つ、1分子中に1個以上の α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂が挙げられる。

[0050] [化3]



[0051] (式(1)において、

基 Ar^{B} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

基 Ar^{C} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

*は、結合手を表す。)

[0052] 一有機基 Ar^{B} の説明一

式(1)において、基 Ar^{B} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表す。ただし、有機基 Ar^{B} が含有する芳香環には、 α -メチルベンジル基が含有するベンゼン環は含めない。有機基 Ar^{B} が含有する芳香環は、先述のとおり、単環式芳香環、及び、2個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環の何れであってもよい。また、芳香環は、芳香族炭素環、及び、芳香族複素環の何れであってもよい。

[0053] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 Ar^{B} が含有する芳香環は、芳香族炭素環であることが好ましい。該芳香族炭素環の炭素原子数は、

好ましくは6～14、より好ましくは6～10である。よって、好適な一実施形態において、有機基A_r^Bが含有する芳香環は、炭素原子数6～14の芳香族炭素環である。

[0054] 有機基A_r^Bが含有する芳香環は、置換基を有していてもよい。斯かる置換基は先述のとおりであるが、中でも、本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、ハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基から選択される1種以上が好ましく、炭化水素基及びアルコキシ基から選択される1種以上がより好ましい。中でも、炭素原子数1～10の炭化水素基及び炭素原子数1～10のアルコキシ基から選択される1種以上がより好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数1～6のアルコキシ基から選択される1種以上がより好ましく、炭素原子数6～10のアリール基が特に好ましい。また、有機基A_r^Bが含有する芳香環が、置換基として不飽和脂肪族炭化水素基を有する場合、該不飽和脂肪族炭化水素基は、好ましくはアルケニル基又はアルキニル基であり、より好ましくはアルケニル基、さらに好ましくはアリル基である。

[0055] 有機基A_r^Bは、 α -メチルベンジル基を含有していてもよい。したがって、有機基A_r^Bの水素原子が α -メチルベンジル基で置換されていなくてもよく、有機基A_r^Bの水素原子の一部又は全部が α -メチルベンジル基で置換されていてもよい。有機基A_r^Bが α -メチルベンジル基を含有する場合、 α -メチルベンジル基は、有機基A_r^Bが含有する芳香環に結合していることが好ましい。よって、有機基A_r^Bが含有する芳香環の水素原子の一部又は全部が α -メチルベンジル基で置換されていることが好ましい。

[0056] 有機基A_r^Bが含有する芳香環に対し、 α -メチルベンジル基は、1個のみ結合していてもよく、2個以上結合していてもよい。有機基A_r^Bが含有する芳香環1個に対して結合する α -メチルベンジル基の個数は、通常1個以上であり、好ましくは6個以下、より好ましくは4個以下、特に好ましくは3個以下である。

[0057] 有機基 $A r^B$ が含有し α -メチルベンジル基が結合する芳香環には、活性エステル基が結合していることが好ましい。よって、有機基 $A r^B$ が含有し α -メチルベンジル基が結合する芳香環は、式 (1) において有機基 $A r^B$ に結合するカルボニル基と結合していることが好ましい。

[0058] 有機基 $A r^B$ の好ましい例としては、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいアリーレン基が挙げられる。有機基 $A r^B$ におけるアリーレン基の炭素原子数は、好ましくは 6~18、より好ましくは 6~14、さらに好ましくは 6~10 である。該炭素原子数には α -メチルベンジル基及び置換基の炭素原子数は含まれない。有機基 $A r^B$ は、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいフェニレン基、又は、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいナフチレン基であることが好ましい。さらには、有機基 $A r^B$ は、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいフェニレン基であることが特に好ましい。

[0059] ー有機基 $A r^C$ の説明ー

式 (1) において、基 $A r^C$ は、それぞれ独立に、少なくとも 1 個の芳香環を含有する 2 価の有機基を表す。ただし、有機基 $A r^C$ が含有する芳香環には、 α -メチルベンジル基が含有するベンゼン環は含めない。有機基 $A r^C$ が含有する芳香環は、先述のとおり、単環式芳香環、及び、2 個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環の何れであってもよい。また、芳香環は、芳香族炭素環、及び、芳香族複素環の何れであってもよい。

[0060] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 $A r^C$ は、芳香環として、2 個以上の単環式芳香環、又は、少なくとも 1 個の縮合多環式芳香環を含有することが好ましい。単環式芳香環及び縮合多環式芳香環については先述のとおりである。よって、好適な一実施形態において、有機基 $A r^C$ は、それぞれ独立に、2 個以上の単環式芳香環を含有する 2 価の有機基、又は、少なくとも 1 個の縮合多環式芳香環を含有する 2 価の有機基を示す。

[0061] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 $A r^C$ が含有する芳香環

は、芳香族炭素環であることが好ましい。該芳香族炭素環の炭素原子数は、好ましくは6～14、より好ましくは6～10である。よって、好適な一実施形態において、有機基A^rが含有する芳香環は、炭素原子数6～14の芳香族炭素環である。

[0062] 中でも、本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基A^rは、2個以上の単環式芳香族炭素環を含有する2価の有機基、又は、少なくとも1個の縮合多環式芳香族炭素環を含有する2価の有機基を示すことが好ましい。ここで、単環式芳香族炭素環の1個当たりの炭素原子数は、好ましくは6（すなわちベンゼン環）である。縮合多環式芳香族炭素環の1個当たりの炭素原子数は、好ましくは10～14（例えばナフタレン環、アントラセン環）、より好ましくは10である。

[0063] 有機基A^rが含有する芳香環は、置換基を有していてもよい。斯かる置換基は先述のとおりである。本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基A^rが含有する芳香環が有していてもよい置換基は、有機基A^rが含有する芳香環が有していてもよい置換基と同じ範囲から選択されることが好ましい。

[0064] 有機基A^rは、上記の芳香環を少なくとも1個含有する限り特に限定されず、先述のとおり、骨格原子として少なくとも炭素原子を含む基であるが、好ましくは、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる1個以上（好ましくは1～100個、1～50個、1～30個）の骨格原子からなる2価の基でありうる。中でも、本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基A^rは、骨格原子として炭素原子のみを含むことが特に好適である。

[0065] したがって特に好適な一実施形態において、有機基A^rは、置換基を有していてもよい単環式芳香族炭素環を2個以上含有し且つ骨格原子として炭素原子のみを含む2価の基、又は、置換基を有していてもよい縮合多環式芳香族炭素環を少なくとも1個含有し且つ骨格原子として炭素原子のみを含む2価の基を示し、ここで、置換基は、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原

子数 6 ～ 10 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 10 のアリールアルキル基、炭素原子数 2 ～ 6 の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基から選択される 1 種以上である。単環式芳香族炭素環及び縮合多環式芳香族炭素環の 1 個当たりの炭素原子数の好適な値、範囲は先述のとおりである。また、骨格原子数の好適な範囲は先述のとおりであるが、中でも、10 ～ 50 又は 10 ～ 30 であることが好ましい。

[0066] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、式 (1) において有機基 A_{r^c} に結合する酸素原子は、有機基 A_{r^c} の芳香族炭素、すなわち上記の芳香環を構成する炭素原子と結合していることが好ましい。

[0067] 有機基 A_{r^c} は、 α -メチルベンジル基を含有していてもよい。したがって、有機基 A_{r^c} の水素原子が α -メチルベンジル基で置換されていなくてもよく、有機基 A_{r^c} の水素原子の一部又は全部が α -メチルベンジル基で置換されていてもよい。本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 A_{r^c} が α -メチルベンジル基を含有することが好ましい。

[0068] 有機基 A_{r^c} が α -メチルベンジル基を含有する場合、 α -メチルベンジル基は、有機基 A_{r^c} が含有する芳香環に結合していることが好ましい。よって、有機基 A_{r^c} が含有する芳香環の水素原子の一部又は全部が α -メチルベンジル基で置換されていることが好ましい。

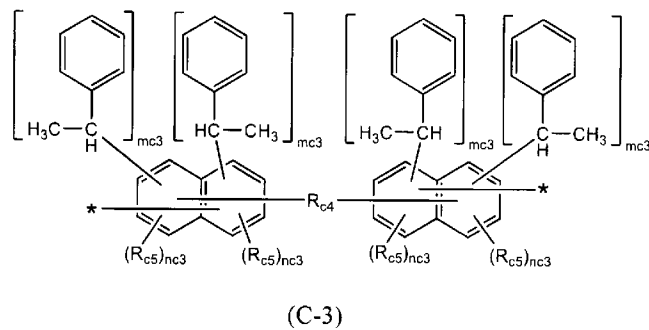
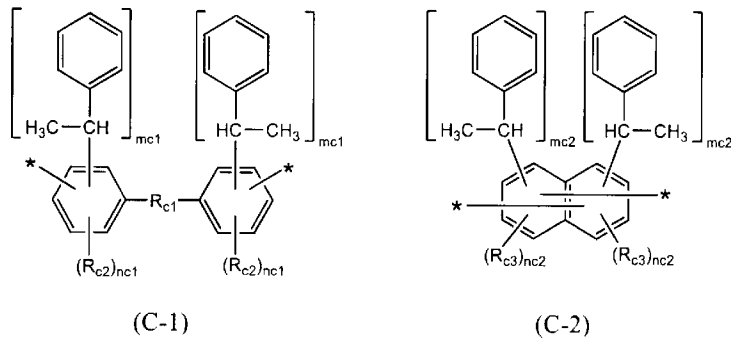
[0069] 有機基 A_{r^c} が含有する芳香環に対し、 α -メチルベンジル基は、1 個のみ結合していてもよく、2 個以上結合していてもよい。有機基 A_{r^c} が含有する芳香環 1 個に対して結合する α -メチルベンジル基の個数は、通常 1 個以上であり、好ましくは 6 個以下、より好ましくは 4 個以下、特に好ましくは 3 個以下である。

[0070] 有機基 A_{r^c} が含有し α -メチルベンジル基が結合する芳香環には、活性エステル基が結合していることが好ましい。よって、有機基 A_{r^c} が含有し α -メチルベンジル基が結合する芳香環は、式 (1) において有機基 A_{r^c} に結合する酸素原子と結合していることが好ましい。

[0071] 有機基 A_{r^c} の好ましい例としては、下記式 (C-1)、式 (C-2) 又は

式 (C-3) で表される基が挙げられる。

[0072] [化4]



[0073] (式 (C-1)、(C-2) 及び (C-3) において、

R_{c1} 及び R_{c4} は、それぞれ独立に、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 2 価の連結基を示し、

R_{c2} 、 R_{c3} 及び R_{c5} は、それぞれ独立に、置換基を示し、

$mc1$ 、 $mc2$ 及び $mc3$ は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の数を示し、

$nc1$ 、 $nc2$ 及び $nc3$ は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の数を示し、

* は、結合手を示す。

ただし、 $mc1 + nc1$ は、0 以上 4 以下であり、 $mc2 + nc2$ は、0 以上 4 以下であり、 $mc3 + nc3$ は、0 以上 4 以下である。))

[0074] 式 (C-1) において、 α -メチルベンジル基に含有された以外に 2 つのベンゼン環を明示する。これら 2 つのベンゼン環が、有機基 A^{rc} について先述した「芳香環」に該当する。すなわち、式 (C-1) で表される有機基 A

r^c は、2つのベンゼン環を少なくとも含有する2価の有機基である。置換基 R_{c2} の好適な例は、有機基 $A r^c$ が含有する芳香環が有していてもよい置換基として説明したとおりであり、中でも、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数1～6のアルコキシ基から選択される1種以上が好ましい。

[0075] 式(C-1)中、 m_{c1} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは1～3、より好ましくは1～2である。

式(C-1)中、 n_{c1} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、さらに好ましくは0又は1である。

ただし、 $m_{c1} + n_{c1}$ は、0以上4以下である。

[0076] 式(C-1)中、 R_{c1} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の2価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される2価の連結基を示す。 R_{c1} で表される2価の連結基の炭素原子数は、好ましくは1～30、より好ましくは1～20又は1～15である。

[0077] R_{c1} における2価の炭化水素基としては、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基が挙げられ、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アルカポリエニレン基（二重結合の数は好ましくは2～10、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4、さらにより好ましくは2）、アリーレン基等が挙げられ、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基が好ましく、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基がより好ましい。

[0078] R_{c1} におけるアルキレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、その炭素原子数は、より好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4又は1～3である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレ

ン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0079] $R_{0.1}$ におけるシクロアルキレン基の炭素原子数は、より好ましくは3～10、4～10、又は6～10である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。シクロアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、デカヒドロナフタニレン基、ノルボルナニレン基、ジシクロペンタニレン基、アダマンタニレン基等が挙げられる。

[0080] $R_{0.1}$ におけるアルケニレン基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、その炭素原子数は、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。アルケニレン基としては、例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基等が挙げられる。

[0081] $R_{0.1}$ におけるシクロアルケニレン基の炭素原子数は、より好ましくは3～10、4～10又は6～10である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。シクロアルケニレン基としては、例えば、シクロプロペニレン基、シクロブテニレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、ノルボルネニレン基等が挙げられる。

[0082] $R_{0.1}$ におけるアリーレン基の炭素原子数は、より好ましくは6～10である。該炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、インダンジイル基等が挙げられる。

[0083] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、 $R_{0.1}$ で表される2価の連結基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の2価の炭化水素基、又はその組み合わせからなる2価の基であることが好ましく、中でも、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6のアルケニレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルケニレン基、置換基を有していてもよい炭素

原子数 6～10 のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる 2 価の基であることがより好ましく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる 2 価の基であることがさらに好ましく、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる 2 価の基であることが特に好ましい。炭化水素基の組み合わせからなる 2 価の基の好適な例としては、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_6$ アルキレン基、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_6$ アルキレン基等が挙げられる。これらの組み合わせからなる 2 価の基において、構成するアルキレン基及びアリーレン基の炭素原子数の好適範囲、並びに置換基を有していてもよいことは、先述のとおりである。

[0084] R_{o1} における 2 価の炭化水素基が有していてもよい置換基は先述のとおりである。中でも、該置換基としては、アルキル基、及びアリール基から選択される 1 種以上が好ましく、炭素原子数 1～6 のアルキル基、及び炭素原子数 6～10 のアリール基から選択される 1 種以上がより好ましい。

[0085] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、特に好適な式 (C-1) で表される有機基 A_{r^c} の例を以下に示す。

[0086] 好適な一実施形態において、式 (C-1) 中、

R_{o1} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のアリーレン基、又はそれらの組み合わせからなる 2 価の基を示し、

R_{o2} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 6～10 のアリール基、炭素原子数 7～10 のアリールアルキル基、炭素原子数 2～6 の不飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数 1～6 のアルコキシ基を

示し、

m_{c1} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

n_{c1} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0087] より好適な一実施形態において、式 (C-1) 中、

R_{c1} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素原子数1～3のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基、置換基を有していてもよい ($C_1 \sim C_3$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_3$ アルキレン) 基、又は、置換基を有していてもよい ($C_1 \sim C_3$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_3$ アルキレン) 基を示し、

R_{c2} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

m_{c1} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

n_{c1} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0088] 特に好適な一実施形態において、式 (C-1) 中、

R_{c1} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素原子数1～3のアルキレン基、置換基を有していてもよい ($C_1 \sim C_3$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_3$ アルキレン) 基、又は、置換基を有していてもよい ($C_1 \sim C_3$ アルキレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_6 \sim C_{10}$ アリーレン- $C_1 \sim C_3$ アルキレン) 基を示し、

R_{c2} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

m_{c1} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

n_{c1} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0089] 式 (C-2) において、1つのナフタレン環を明示する。この1つのナフタレン環が、有機基 Ar^o について先述した「芳香環」に該当する。すなわち

、式（C-2）で表される有機基 A_{r^c} は、1つのナフタレン環を少なくとも含有する2価の有機基である。置換基 R_{o_3} の好適な例は、有機基 A_{r^c} が含有する芳香環が有していてもよい置換基として説明したとおりであり、中でも、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数1～6のアルコキシ基から選択される1種以上が好ましい。

[0090] 式（C-2）中、 m_{c2} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは1～3、より好ましくは1～2である。

式（C-2）中、 n_{c2} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、さらに好ましくは0又は1である。

ただし、 $m_{c2} + n_{c2}$ は、0以上4以下である。

[0091] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、特に好適な式（C-2）で表される有機基 A_{r^c} の例を以下に示す。

[0092] 好適な一実施形態において、式（C-2）中、

R_{o_3} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を示し、

m_{c2} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

n_{c2} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0093] より好適な一実施形態において、式（C-2）中、

R_{o_3} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

m_{c2} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

n_{c2} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0094] 式（C-3）において、2つのナフタレン環を明示する。これら2つのナ

フタレン環が、有機基 A_{r^0} について先述した「芳香環」に該当する。すなわち、式 (C-3) で表される有機基 A_{r^0} は、2つのナフタレン環を少なくとも含有する2価の有機基である。置換基 R_{c5} の好適な例は、有機基 A_{r^0} が含有する芳香環が有していてもよい置換基として説明したとおりであり、中でも、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数1～6のアルコキシ基から選択される1種以上が好ましい。

[0095] 式 (C-3) 中、 m_{c3} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは1～3、より好ましくは1～2である。

式 (C-3) 中、 n_{c3} は、それぞれ独立に、0～4の数を示し、好ましくは0～3、より好ましくは0～2、さらに好ましくは0又は1である。

ただし、 $m_{c3} + n_{c3}$ は、0以上4以下である。

[0096] 式 (C-3) 中、 R_{c4} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～10の2価の炭化水素基、酸素原子、スルホニル基、カルボニル基、カーボネート基、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される2価の連結基を示す。 R_{c4} で表される2価の連結基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10又は1～6である。

[0097] R_{c4} における2価の炭化水素基は、その好適な例も含め、 R_{c1} における2価の炭化水素基と同様であり、中でも、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキレン基が好ましい。置換基の好適な例も、 R_{c1} における2価の炭化水素基と同様である。

[0098] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、特に好適な式 (C-3) で表される有機基 A_{r^0} の例を以下に示す。

[0099] 好適な一実施形態において、式 (C-3) 中、

R_{c4} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のシクロアルキ

レン基を示し、

R_{c5} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、炭素原子数2～6の不飽和脂肪族炭化水素基又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を示し、

m_{c3} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

n_{c3} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0100] より好適な一実施形態において、式(C-3)中、

R_{c4} は、単結合、又は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～3のアルキレン基を示し、

R_{c5} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアリールアルキル基、アリル基又は炭素原子数1～3のアルコキシ基を示し、

m_{c3} は、それぞれ独立に、1又は2であり、

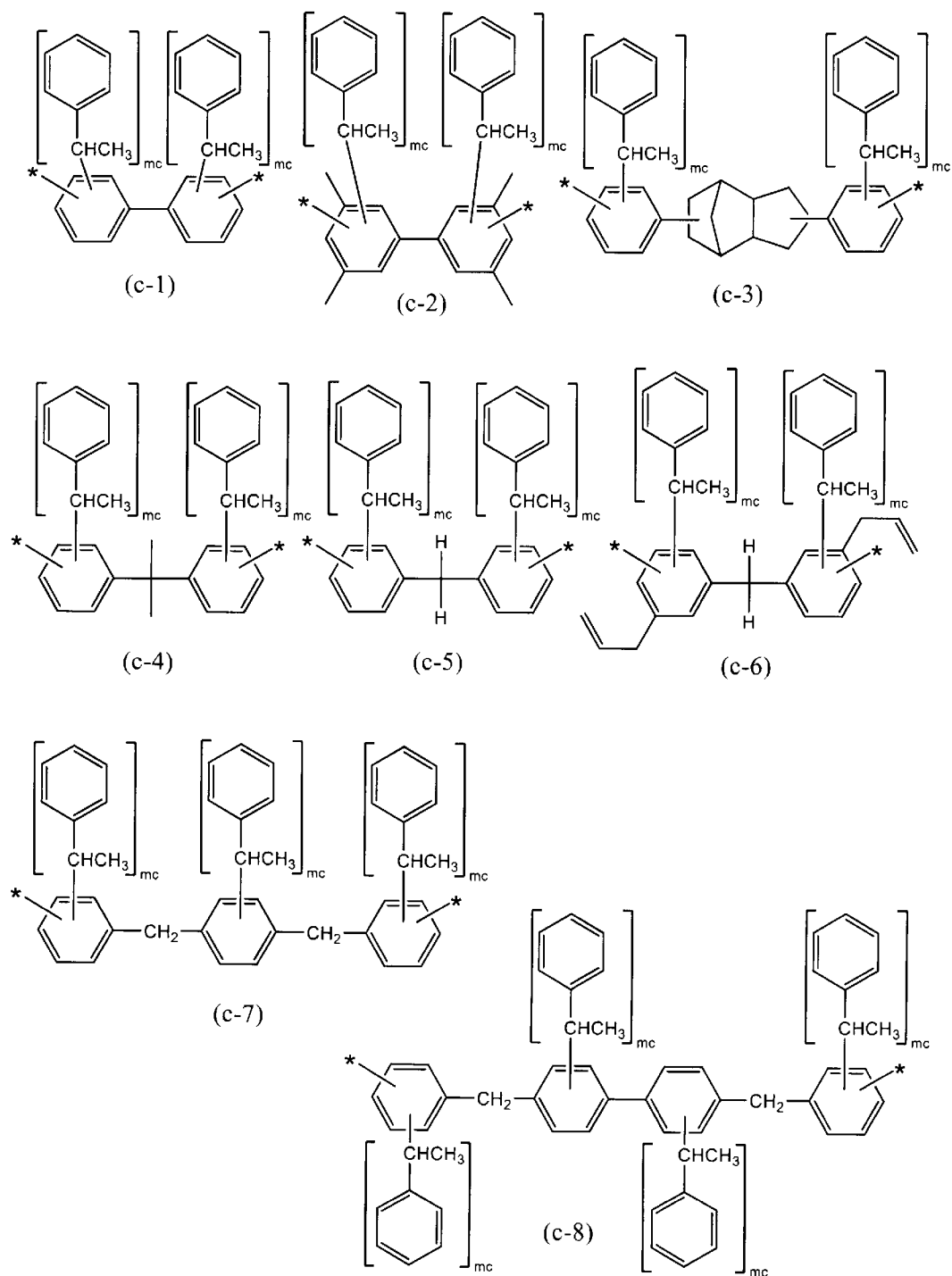
n_{c3} は、それぞれ独立に、0又は1である。

[0101] 上述したものの中でも、本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 A_{r^c} は、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の炭化水素基であることが好ましい。

[0102] 有機基 A_{r^c} の好ましい具体例としては、下記式(c-1)～式(c-11)で表される2価の基が挙げられる。式(c-1)～式(c-8)で表される2価の基が上記式(C-1)で表される有機基に相当し、式(c-9)で表される2価の基が上記(C-2)で表される有機基に相当し、式(c-10)及び式(c-11)で表される2価の基が上記(C-3)で表される有機基に相当する。

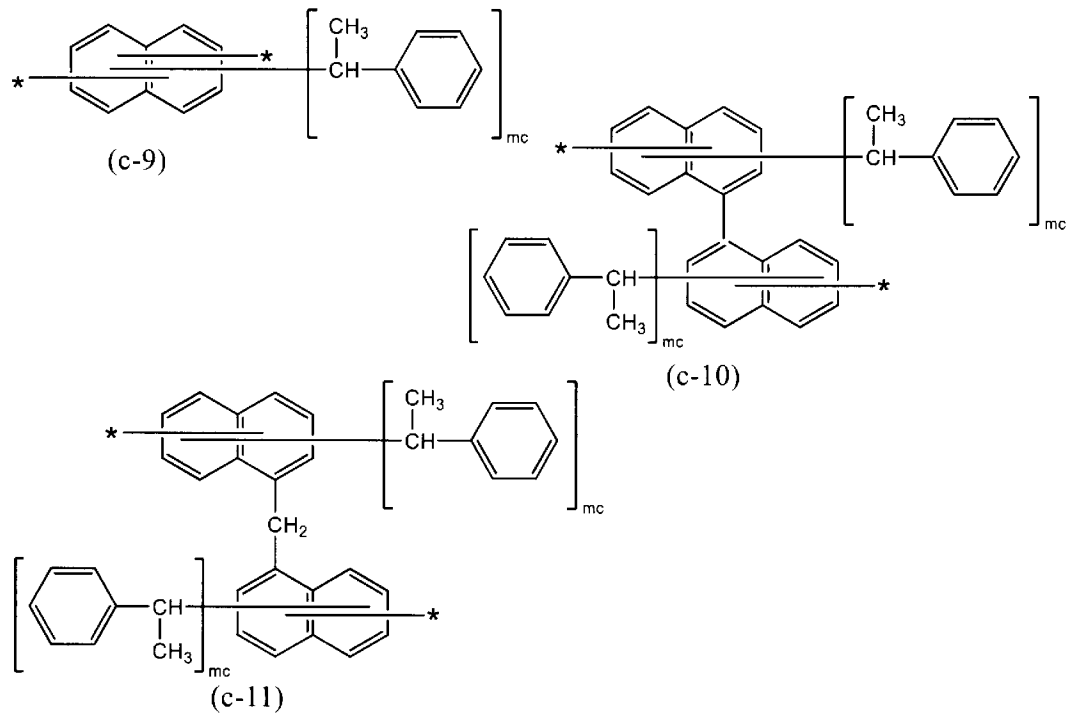
[0103]

[化5]



[0104]

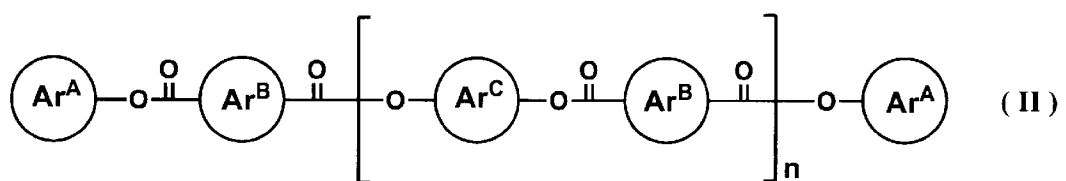
[化6]



[0105] (式(c-1)～(c-11)中、 m_c は0、1又は2を表し、好ましくは1又は2を表す。*は、結合手を示す。)

[0106] より好ましい活性エステル樹脂としては、下記式(II)で表される樹脂が挙げられる。

[化7]



[0107] (式(II)において、

基 Ar^A は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する1価の有機基を表し、

基 Ar^B は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

基 Ar^C は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

有機基 $A r^A$ 、有機基 $A r^B$ 及び有機基 $A r^C$ のうち少なくとも 1 個の有機基は、 α -メチルベンジル基を含有し、
 n は、0 より大きい数を表す。）

[0108] 式 (11) において、基 $A r^B$ は、それぞれ独立に、式 (1) における基 $A r^B$ と同じである。式 (11) において、基 $A r^C$ は、それぞれ独立に、式 (1) における基 $A r^C$ と同じである。

[0109] ー有機基 $A r^A$ の説明ー

式 (11) において、基 $A r^A$ は、それぞれ独立に、少なくとも 1 個の芳香環を含有する 1 価の有機基を表す。ただし、有機基 $A r^A$ が含有する芳香環には、 α -メチルベンジル基が含有するベンゼン環は含めない。有機基 $A r^A$ が含有する芳香環は、先述のとおり、単環式芳香環、及び、2 個以上の単環式芳香環が縮合した縮合多環式芳香環のいずれであってもよい。また、芳香環は、芳香族炭素環、及び、芳香族複素環の何れであってもよい。

[0110] 有機基 $A r^A$ は、芳香環として、1 個又は 2 個以上の単環式芳香環を含有していてもよく、少なくとも 1 個の縮合多環式芳香環を含有していてもよい。単環式芳香環及び縮合多環式芳香環については先述のとおりである。よって、一実施形態において、有機基 $A r^A$ は、それぞれ独立に、1 個もしくは 2 個以上の単環式芳香環を含有する 1 価の有機基、又は、少なくとも 1 個の縮合多環式芳香環を含有する 1 価の有機基を示しうる。

[0111] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 $A r^A$ が含有する芳香環は、芳香族炭素環であることが好ましい。この芳香族炭素環の炭素原子数は、好ましくは 6～14、より好ましくは 6～10 である。よって、好適な一実施形態において、有機基 $A r^A$ が含有する芳香環は、炭素原子数 6～14 の芳香族炭素環である。

[0112] したがって、本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 $A r^A$ は、単環式芳香族炭素環を含有する 1 価の有機基、又は、縮合多環式芳香族炭素環を含有する 1 価の有機基を示す。ここで、単環式芳香族炭素環の 1 個当たりの炭素原子数は、好ましくは 6（すなわちベンゼン環）である。縮合多環

式芳香族炭素環の１個当たりの炭素原子数は、好ましくは１０～１４（例えばナフタレン環、アントラセン環）、より好ましくは１０である。

[0113] 有機基 A_r^A が含有する芳香環は、置換基を有していてもよい。斯かる置換基は先述のとおりである。本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 A_r^A が含有する芳香環が有していてもよい置換基は、有機基 A_r^B が含有する芳香環が有していてもよい置換基と同じ範囲から選択されることが好ましい。

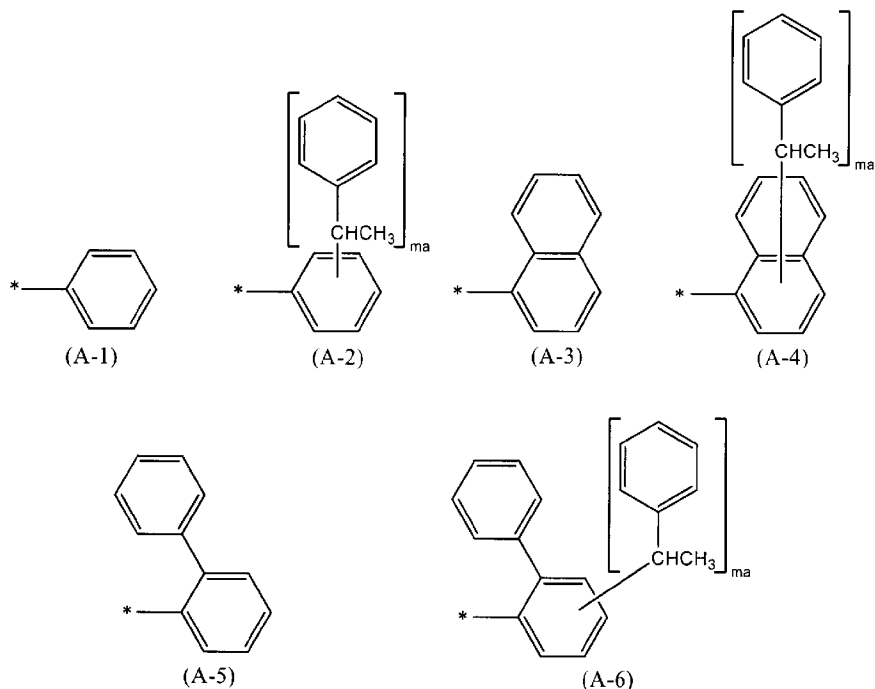
[0114] 有機基 A_r^A は、上記の芳香環を少なくとも１個含有する限り特に限定されず、先述のとおり、骨格原子として少なくとも炭素原子を含む基であるが、好ましくは、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる１個以上（好ましくは１～１００個、１～５０個、１～３０個）の骨格原子からなる１価の基でありうる。中でも、本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、有機基 A_r^A は、骨格原子として炭素原子のみを含むことが特に好適である。

[0115] したがって、特に好適な一実施形態において、有機基 A_r^A は、置換基を有していてもよい単環式芳香族炭素環を含有し且つ骨格原子として炭素原子のみを含む１価の基、又は、置換基を有していてもよい縮合多環式芳香族炭素環を含有し且つ骨格原子として炭素原子のみを含む１価の基を示し、ここで、置換基は、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基、炭素原子数７～１０のアリールアルキル基、炭素原子数２～６の不飽和脂肪族炭化水素基及び炭素原子数１～６のアルコキシ基から選択される１種以上である。単環式芳香族炭素環及び縮合多環式芳香族炭素環の１個当たりの炭素原子数の好適な値、範囲は先述のとおりである。また、骨格原子数の好適な範囲は先述のとおりであるが、中でも、１０～５０又は１０～３０であることが好ましい。

[0116] 本発明の所望の効果を顕著に得る観点から、式（１１）において有機基 A_r^A に結合する酸素原子は、有機基 A_r^A の芳香族炭素、すなわち上記の芳香環を構成する炭素原子と結合していることが好ましい。

- [0117] 式 (11) において、有機基 $A r^A$ 、有機基 $A r^B$ 及び有機基 $A r^C$ のうち少なくとも 1 個の有機基は、 α -メチルベンジル基を含有する。よって、有機基 $A r^A$ は、 α -メチルベンジル基を含有していてもよい。したがって、有機基 $A r^A$ の水素原子が α -メチルベンジル基で置換されていなくてもよく、有機基 $A r^A$ の水素原子の一部又は全部が α -メチルベンジル基で置換されていてもよい。有機基 $A r^A$ が α -メチルベンジル基を含有する場合、 α -メチルベンジル基は、有機基 $A r^A$ が含有する芳香環に結合していることが好ましい。よって、有機基 $A r^A$ が含有する芳香環の水素原子の一部又は全部が α -メチルベンジル基で置換されていることが好ましい。
- [0118] 有機基 $A r^A$ が含有する芳香環に対し、 α -メチルベンジル基は、1 個のみ結合していてもよく、2 個以上結合していてもよい。有機基 $A r^A$ が含有する芳香環 1 個に対して結合する α -メチルベンジル基の個数は、通常 1 個以上であり、好ましくは 6 個以下、より好ましくは 4 個以下、特に好ましくは 3 個以下である。
- [0119] 有機基 $A r^A$ が含有し α -メチルベンジル基が結合する芳香環には、活性エステル基が結合していることが好ましい。よって、有機基 $A r^A$ が含有し α -メチルベンジル基が結合する芳香環は、式 (11) において有機基 $A r^A$ に結合する酸素原子と結合していることが好ましい。
- [0120] 有機基 $A r^A$ の好ましい例としては、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいアリール基が挙げられ、中でも、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいフェニル基、及び、 α -メチルベンジル基が結合していてもよく且つ置換基を有していてもよいナフチル基が好ましい。
- [0121] 有機基 $A r^A$ の特に好ましい具体例としては、下記式 (A-1) ~ 式 (A-6) で表される有機基が挙げられる。
- [0122]

[化8]



[0123] (式(A-1)～(A-6)において、 $m a$ はそれぞれ独立に1又は2を表し、 $*$ は、結合手を示す。)

[0124] — n の説明—

式(11)において、 n は、0より大きい数を表す。 n は、通常、式(11)において繰り返し数の平均値を示す。 n の具体的な範囲は、通常0より大きく、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上、0.5以上又は0.7以上、さらに好ましくは0.8以上、0.9以上、1.0以上である。 n の上限は、好ましくは10以下であり、より好ましくは8以下、6以下、5以下、4以下又は3以下である。好適な一実施形態において、式(11)中の n は、 $0 < n \leq 3$ を満たす数である。 n は、整数であってもよく、例えば、1、2又は3であってもよい。

[0125] 活性エステル樹脂の数平均分子量(M_n)の範囲は、好ましくは10000以下、より好ましくは5000以下、更に好ましくは3000以下、特に好ましくは2000以下である。下限は、 α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂である限り特に限定されず、例えば、400以上、500以上などとし得る。樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマト

グラフィー（GPC）法により、ポリスチレン換算の値として測定できる。

[0126] 活性エステル樹脂の活性エステル当量は、好ましくは150 g/eq. 以上、より好ましくは180 g/eq. 以上、特に好ましくは200 g/eq. 以上であり、好ましくは好ましくは5000 g/eq. 以下、より好ましくは2000 g/eq. 以下、さらに好ましくは1000 g/eq. 以下、特に好ましくは500 g/eq. 以下である。活性エステル当量は、1当量の活性エステル基を含む樹脂の質量を表す。

[0127] <活性エステル樹脂の製造方法>

以下、本発明の一実施形態に係る活性エステル樹脂の製造方法の例を示す。

[0128] 本発明の一実施形態に係る活性エステル樹脂の製造方法の第一の例としては、（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物と、（X2）芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、を反応させるエステル化工程を含む製造方法が挙げられる。この例に係る製造方法では、必要に応じて、更に（X3）芳香族モノヒドロキシ化合物を反応させてもよい。（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物、（X2）芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物、及び（X3）芳香族モノヒドロキシ化合物の反応は、縮合反応として進行しうる。第一の例に係る製造方法では、（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物、（X2）芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物、及び（X3）芳香族モノヒドロキシ化合物のいずれか1以上として α -メチルベンジル基を含有する化合物を用いることにより、本発明の一実施形態に係る活性エステル樹脂を製造できる。

[0129] （X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物は、芳香環と2個以上のヒドロキシ基とを含有する化合物を表す。ヒドロキシ基は、芳香環に直接に結合していることが好ましい。（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAF、アリル化ビスフェノールA、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、テトラブロモビスフェノールA、4, 4'-

ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジオール、フェノールアルキル型ビスフェノール、ジシクロペンタジエン型ビスフェノール等のビスフェノール類；トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン等のトリスフェノール類；1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類；ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、1, 4-ナフタレンジオール、1, 6-ナフタレンジオール、2, 3-ナフタレンジオール、2, 6-ナフタレンジオール等の芳香環ジオール類；フェノール類（アルキル置換又は無置換フェノール、アルキル置換又は無置換ナフトール、アルキル置換又は無置換ハイドロキノン、アルキル置換又は無置換レゾルシノール、アルキル置換又は無置換ナフタレンジオール等）と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、4, 4'-ビス(クロロメチル)-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-ビス(メトキシメチル)-1, 1'-ビフェニル、1, 4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン等との重縮合物或いは重付加物等のフェノール重合体類；等が挙げられる。

[0130] (X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物として α -メチルベンジル基を含有する化合物を用いる場合、活性エステル樹脂の製造方法は、(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物に α -メチルベンジル基を導入する変性工程を含んでもよい。以下の説明では、 α -メチルベンジル基を含まない(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物を「(X1-2) 未変性芳香族多価ヒドロキシ化合物」ということがあり、また、 α -メチルベンジル基を含む(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物を「(X1-1) 変性芳香族多価ヒドロキシ化合物」ということがある。

[0131] 例えば、(X1-2) 未変性芳香族多価ヒドロキシ化合物とスチレンとを酸触媒の存在下で反応させることにより、(X1-2) 未変性芳香族多価ヒ

ドロキシ化合物の芳香環に α -メチルベンジル基を結合させて、(X1-1)変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を得ることができる。酸触媒としては、例えば、リン酸、硫酸、塩酸等の無機酸；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；塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第2錫、塩化第2鉄、ジエチル硫酸等のフリーデルクラフツ触媒が挙げられる。

[0132] 酸触媒の使用量は、目標とする α -メチルベンジル基の導入量により適宜選択できる。例えば、無機酸及び有機酸の場合、酸触媒の量は、(X1-2)未変性芳香族多価ヒドロキシ化合物とスチレンの合計量100質量部に対し、0.001質量部～10.0質量部、好ましくは0.01質量部～7.0質量部でありうる。また、フリーデルクラフツ触媒の場合、酸触媒の量は、(X1-2)未変性芳香族多価ヒドロキシ化合物1モルに対し、0.2モル～3.0モル、好ましくは0.5モル～2.0モルでありうる。

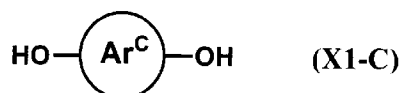
[0133] (X1-2)未変性芳香族多価ヒドロキシ化合物とスチレンとの反応は、無溶媒下で行ってもよく、溶媒存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、後述する縮合反応に用いるのと同じ溶媒を用いうる。反応温度は、好ましくは60℃～180℃、より好ましくは80℃～160℃である。反応時間は、特に限定されるものではないが、1時間～100時間であることが好ましい。

[0134] 反応終了後は、酸触媒を中和処理、水洗処理あるいは分解することにより除去し、抽出、蒸留などの一般的な操作により、(X1-1)変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を分離できる。中和処理及び水洗処理は常法に従って行ってよく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、トリエチレンテトラミン、アニリンなどの塩基性物質を中和剤として用いてもよい。

[0135] 式(1)で表される部分構造を含む好ましい活性エステル樹脂、又は、式(11)で表される好ましい活性エステル樹脂を製造する場合、(X1)多価芳香族ヒドロキシ化合物としては、下記式(X1-C)で表される化合物

が好ましい。式 (X1-C) において、基 Ar^C は、式 (1) における有機基 Ar^C と同じである。

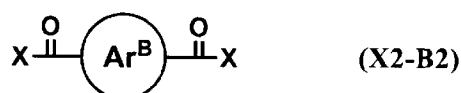
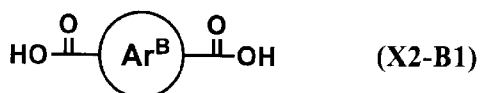
[0136] [化9]



[0137] (X2) 成分のうち、(X2-1) 芳香族カルボン酸化合物は、芳香環とカルボキシル基とを含有する化合物を表す。(X2-1) 芳香族カルボン酸化合物は、1 分子中に 1 個のカルボキシル基を含有していてもよいが、1 分子中に 2 個以上のカルボキシル基を含有することが好ましく、1 分子中に 2 個のカルボキシル基を含有することが特に好ましい。また、カルボキシル基は、芳香環に直接に結合していることが好ましい。(X2-1) 芳香族カルボン酸化合物の例としては、置換基を有していてもよいイソフタル酸、置換基を有していてもよいテレフタル酸、置換基を有していてもよい 2, 6-ナフタレンジカルボン酸、置換基を有していてもよい 1, 6-ナフタレンジカルボン酸、置換基を有していてもよい 2, 7-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。また、(X2-2) 芳香族カルボン酸ハライド化合物は、前記の (X2-1) 芳香族カルボン酸化合物の酸ハライド化合物を表す。(X2-2) 芳香族カルボン酸ハライド化合物の例としては、置換基を有していてもよいイソフタル酸クロリド、置換基を有していてもよいテレフタル酸クロリドなどが挙げられる。

[0138] 式 (1) で表される部分構造を含む好ましい活性エステル樹脂、又は、式 (11) で表される好ましい活性エステル樹脂を製造する場合、(X2-1) 芳香族カルボン酸化合物としては、下記式 (X2-B1) で表される化合物が好ましい。また、(X2-2) 芳香族カルボン酸ハライド化合物としては、下記式 (X2-B2) で表される化合物が好ましい。式 (X2-B1) 及び式 (X2-B2) において、基 Ar^B は、式 (1) における有機基 Ar^B と同じである。また、式 (X2-B2) において、X はハロゲン原子を表す。

[0139] [化10]

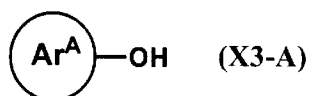


[0140] (X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物は、芳香環と1個のヒドロキシ基とを含有する化合物を表す。ヒドロキシ基は、芳香環に直接に結合していることが好ましい。(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、オルトフェニルフェノール、パラフェニルフェノールなどが挙げられる。

[0141] (X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物として α -メチルベンジル基を含有する化合物を用いる場合、活性エステル樹脂の製造方法は、(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物に α -メチルベンジル基を導入する変性工程を含んでもよい。(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物への α -メチルベンジル基の導入は、例えば、(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物とスチレンとを酸触媒の存在下で反応させることを含む方法によって行いうる。この反応は、(X1-2) 未変性芳香族多価ヒドロキシ化合物とスチレンとの反応と同様に行いうる。

[0142] 式(11)で表される好ましい活性エステル樹脂を製造する場合、(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物としては、下記式(X3-A)で表される化合物が好ましい。式(X3-A)において、基 Ar^{A} は、式(11)における有機基 Ar^{A} と同じである。

[0143] [化11]



[0144] (X1) 成分、(X2) 成分及び(X3) 成分の縮合反応においては、(X2) 成分と(X1) 成分との間、(X2) 成分と(X3) 成分との間で縮

合（エステル化）が進行する。斯かる反応において、各成分の量比等の条件を変更することにより、（X2）成分と（X1）成分との間の縮合度を調整することができ、得られる活性エステル樹脂の構造（例えば、式（11）における繰り返し数n）を調整することができる。

[0145] 縮合反応は、溶媒を使用せずに無溶媒系で進行させてもよいし、有機溶媒を使用して有機溶媒系で進行させてもよい。縮合反応に用いる有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル系溶媒；セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒が挙げられる。有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0146] 縮合反応においては、塩基を用いてもよい。塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；トリエチルアミン、ピリジン、N，N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMAP）等の第3級アミン類；等が挙げられる。塩基は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0147] 縮合反応においてはまた、縮合剤及び相間移動触媒を用いてよい。これらは、エステル化反応において用いることのできる従来公知の任意のものを用いてよい。

[0148] 縮合反応における反応温度は、縮合反応が進行する限り特に限定されず、例えば、0℃～80℃の範囲としてよい。また縮合反応における反応時間は、目的とする活性エステル樹脂の構造が達成される限り特に限定されず、例えば、30分間～8時間の範囲としてよい。

[0149] 縮合反応後に活性エステル樹脂を精製してもよい。例えば、縮合反応後、副生塩及び過剰量の出発原料を系内から除去するために、水洗及び精密濾過

などの精製処理を施してもよい。詳細には、縮合反応後、副生塩を溶解するに必要な量の水を混合して、静置分液して水層を棄却する。さらに必要に応じて酸を混合し中和して水洗を繰り返す。その後、薬剤或いは共沸による脱水工程を経て精密濾過し不純物を除去精製した後に、必要に応じて、有機溶媒を蒸留除去することにより、活性エステル樹脂を得ることができる。有機溶媒を完全に除去しないでそのまま樹脂組成物の溶媒に使用してもよい。

[0150] 本発明の一実施形態に係る活性エステル樹脂の製造方法の第二の例としては、(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物と、(X2) 芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、必要に応じて更に(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物とを反応させて縮合生成物としてのポリエステル樹脂を得るエステル化工程と、前記のポリエステル樹脂に α -メチルベンジル基を導入する変性工程と、を含む方法が挙げられる。エステル化工程は、第一の例に係る製造方法と同様に行いうる。また、変性工程は、第一の例に係る製造方法で(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物に α -メチルベンジル基を導入する変性工程と同様に行いうる。具体例を挙げると、ポリエステル樹脂とスチレンとを酸触媒の存在下で反応させることにより、ポリエステル樹脂の芳香環に α -メチルベンジル基を結合させて、活性エステル樹脂を得ることができる。

[0151] 前記の製造方法の中でも、高い収率を達成する観点では、第一の例に係る製造方法が好ましく、 α -メチルベンジル基を含有する(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物を用いた製造方法が更に好ましい。また、高温環境での誘電正接を効果的に改善できる活性エステル樹脂を得る観点では、(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物を用いた製造方法が特に好ましい。よって、好ましい一実施形態においては、活性エステル樹脂の製造方法は、 α -メチルベンジル基を含有する(X1-1) 変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を含む(X1) 芳香族多価ヒドロキシ化合物と、(X2) 芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、(X3) 芳香族モノヒドロキシ化合物とを反応させる工程を含む製造方法によって製造することが好ましい。こ

のように好ましい製造方法を採用した場合、活性エステル樹脂は、 α -メチルベンジル基を含有する（X1-1）変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を含む（X1）芳香族多価ヒドロキシ化合物と、（X2）芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、（X3）芳香族モノヒドロキシ化合物と、の縮合反応物として製造できる。

[0152] 本実施形態に係る活性エステル樹脂は、架橋性樹脂との組み合わせにおいて、高温環境において優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらすことができ、5G用途で求められる低伝送損失を達成できる。また、本実施形態に係る活性エステル樹脂と架橋性樹脂とを組み合わせる樹脂組成物の硬化物は、通常、優れたスミア除去性を有することができる。さらに、本実施形態に係る活性エステル樹脂と架橋性樹脂とを組み合わせる樹脂組成物の硬化物は、通常、ハローイングを抑制することができる。したがって好適な一実施形態において、前記の活性エステル樹脂は、樹脂架橋剤として好適に用いることができる。活性エステル樹脂は、例えば、単独で樹脂架橋剤として提供してもよく、適切な溶媒と混合した溶液状の樹脂架橋剤として提供してもよい。

[0153] <樹脂組成物>

上述した活性エステル樹脂を用いて樹脂組成物を製造することができる。本発明の一実施形態に係る樹脂組成物は、上述した活性エステル樹脂と、架橋性樹脂とを含む。

[0154] 本実施形態に係る樹脂組成物において、架橋性樹脂としては、活性エステル樹脂との組み合わせにおいて架橋することができる限り、その種類は特に限定されない。活性エステル樹脂との組み合わせにおいて特に優れた効果をもたらすことができる観点から、架橋性樹脂は、熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

[0155] 熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂としては、プリント配線板又は半導体チップパッケージの絶縁層を形成する際に使用される公知の樹脂を用いてよい。以下、架橋性樹脂として用いることのできる熱硬化性樹脂及びラジカ

ル重合性樹脂について説明する。

[0156] 熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ウレタン樹脂、シアネート樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、活性エステル樹脂との組み合わせにおいて、本発明の効果を顕著に得る観点から、架橋性樹脂は、エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0157] エポキシ樹脂は、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のエポキシ基を有する限り、その種類は特に限定されない。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチルカテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フルオレン骨格型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。上述した活性エステル樹脂を含む樹脂組成物によれば、エポキシ樹脂の種類によらず、高温環境において優れた誘電特性を呈する硬化物をもたらすことができる。

[0158] エポキシ樹脂は、温度20℃で液状のエポキシ樹脂（以下「液状エポキシ樹脂」ということがある。）と、温度20℃で固体状のエポキシ樹脂（以下

「固体状エポキシ樹脂」ということがある。)に分類しうる。本実施形態に係る樹脂組成物は、エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂のみを含んでもよく、固体状エポキシ樹脂のみを含んでもよく、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを組み合わせ含んでもよい。液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを組み合わせ含む場合、配合割合(液状：固体状)は質量比で20：1～1：20の範囲(好ましくは10：1～1：10、より好ましくは3：1～1：3)としてよい。

[0159] エポキシ樹脂のエポキシ基当量は、好ましくは50g/eq.～2000g/eq.、より好ましくは60g/eq.～1000g/eq.、さらに好ましくは80g/eq.～500g/eq.である。エポキシ基当量は、1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量であり、JIS K7236に従って測定することができる。

[0160] エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは100～5,000、より好ましくは250～3,000、さらに好ましくは400～1,500である。樹脂の重量平均分子量Mwは、GPC法により、ポリスチレン換算の値として測定できる。

[0161] ラジカル重合性樹脂としては、1分子中に1個以上(好ましくは2個以上)のラジカル重合性不飽和基を有する限り、その種類は特に限定されない。ラジカル重合性樹脂としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基として、マレイミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フマロイル基、及びマレオイル基から選ばれる1種以上を有する樹脂が挙げられる。中でも、本発明の効果を顕著に得る観点から、架橋性樹脂は、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂及びスチリル樹脂から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

[0162] マレイミド樹脂としては、1分子中に1個以上(好ましくは2個以上)のマレイミド基(2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル基)を有する限り、その種類は特に限定されない。マレイミド樹脂としては、例えば、「BMI-3000J」、「BMI-5000」、「BM

「I-1400」、「BMI-1500」、「BMI-1700」、「BMI-689」（いずれもデジクナーモレキュールズ社製）などの、ダイマージアミン由来の炭素原子数36の脂肪族骨格を含むマレイミド樹脂；発明協会公開技報公技番号2020-500211号に記載される、インダン骨格を含むマレイミド樹脂；「MIR-3000-70MT」（日本化薬社製）、「BMI-4000」（大和化成社製）、「BMI-80」（ケイアイ化成社製）などの、マレイミド基の窒素原子と直接結合している芳香環骨格を含むマレイミド樹脂が挙げられる。

[0163] （メタ）アクリル樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）の（メタ）アクリロイル基を有する限り、その種類は特に限定されず、モノマー、オリゴマーであってもよい。ここで、「（メタ）アクリロイル基」という用語は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の総称である。メタクリル樹脂としては、例えば、「A-DOG」（新中村化学工業社製）、「DCP-A」（共栄社化学社製）、「NPDGA」、「FM-400」、「R-687」、「THE-330」、「PET-30」、「DPHA」（何れも日本化薬社製）などの、（メタ）アクリル樹脂が挙げられる。

[0164] スチリル樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のスチリル基又はビニルフェニル基を有する限り、その種類は特に限定されず、モノマー、オリゴマーであってもよい。スチリル樹脂としては、例えば、「OPE-2St」、「OPE-2St 1200」、「OPE-2St 2200」（何れも三菱ガス化学社製）などの、スチリル樹脂が挙げられる。

[0165] 本実施形態に係る樹脂組成物は、架橋性樹脂として、熱硬化性樹脂のみ含んでもよく、ラジカル重合性樹脂のみ含んでもよく、熱硬化性樹脂とラジカル重合性樹脂を組み合わせ含んでもよい。

[0166] 本実施形態に係る樹脂組成物において、架橋性樹脂に対する活性エステル樹脂の質量比（活性エステル樹脂／架橋性樹脂）は、1以上であってもよく、好ましくは1.05以上、より好ましくは1.10以上としてよい。質量比（活性エステル樹脂／架橋性樹脂）の上限は、例えば、2以下、1.9以

下、1.8以下でありうる。

[0167] 本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに架橋促進剤を含んでもよい。架橋促進剤を含むことにより、架橋時間及び架橋温度を効率的に調整することができる。

[0168] 架橋促進剤としては、例えば、「TPP」、「TPP-K」、「TPP-S」、「TPTP-S」（北興化学工業社製）などの有機ホスフィン化合物；「キュアゾール2MZ」、「2E4MZ」、「CI1Z」、「CI1Z-CN」、「CI1Z-CNS」、「CI1Z-A」、「2MZ-OK」、「2MA-OK」、「2PHZ」（四国化成工業社製）などのイミダゾール化合物；ノバキュア（旭化成工業社製）、フジキュア（富士化成工業社製）などのアミンアダクト化合物；1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7,4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物；コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の有機金属錯体又は有機金属塩等が挙げられる。

[0169] 本実施形態に係る樹脂組成物が架橋促進剤を含む場合、樹脂組成物中の架橋促進剤の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよい。樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、架橋促進剤の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、特に好ましくは0.04質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0170] 本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに無機充填材を含んでもよい。無機充填材を含有させることにより、線熱膨張率を低下させたり、誘電正接を更に低下させたりできる。

[0171] 無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレイ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、

チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。中でもシリカが好適である。シリカとしては、例えば、無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等が挙げられる。また、シリカとしては、球状シリカが好ましい。無機充填材は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。無機充填材の市販品としては、例えば、「UFP-30」（デンカ社製）；「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」、「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」、「SC-C2」（何れもアドマテックス社製）；「シルフィルNSS-3N」、「シルフィルNSS-4N」、「シルフィルNSS-5N」（トクヤマ社製）等が挙げられる。

[0172] 無機充填材の平均粒径は、硬化物で形成された絶縁層の表面が低粗度となり、微細配線形成を容易にする観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。該平均粒径の下限は、特に限定されず、例えば $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $0.03\mu\text{m}$ 以上などでありうる。無機充填材の平均粒径は、ミー（Mie）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的には、レーザー回折散乱式粒径分布測定装置により、無機充填材の粒径分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材 100mg 、メチルエチルケトン 10g をバイアル瓶に秤取り、超音波にて10分間分散させたものを使用することができる。測定サンプルを、レーザー回折式粒径分布測定装置を使用して、使用光源波長を青色及び赤色とし、フローセル方式で無機充填材の体積基準の粒径分布を測定し、得られた粒径分布からメディアン径として平均粒径を算出する。レーザー回折式粒径分布測定装置としては、例えば堀場製作所社製「LA-960」等が挙げられる。

[0173] 無機充填材は、アミノシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリ

ング剤、ビニルシラン系カップリング剤、スチリルシラン系カップリング剤、アクリレートシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤で表面処理してその耐湿性、分散性を向上させたものが好ましい。

[0174] 本実施形態に係る樹脂組成物が無機充填材を含む場合、樹脂組成物中の無機充填材の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよい。樹脂組成物中の無機充填材の含有量は、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、例えば、5質量%以上、10質量%以上でありえ、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上である。無機充填材の含有量の上限は、特に限定されないが、例えば90質量%以下、85質量%以下などでありうる。

[0175] 本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに熱可塑性樹脂を含有していてもよい。樹脂組成物が熱可塑性樹脂を含む場合、硬化物の機械強度を向上させることができ、更に樹脂シートの形態で使用する場合のフィルム成型能を向上させることができる。

[0176] 熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂を挙げることができ、特にフェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。これらの熱可塑性樹脂は各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。熱可塑性樹脂の重量平均分子量は8000~200000の範囲であるのが好ましく、12000~100000の範囲がより好ましい。

[0177] 熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、

特に好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

[0178] 本実施形態に係る樹脂組成物は、さらに任意の添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、例えば、ゴム粒子等の有機充填材；過氧化物系ラジカル重合開始剤、アゾ系ラジカル重合開始剤等のラジカル重合開始剤；フェノール系架橋剤、ベンゾオキサジン系架橋剤、酸無水物系架橋剤、シアネートエステル系架橋剤等の、活性エステル樹脂以外の任意の樹脂架橋剤；有機銅化合物、有機亜鉛化合物、有機コバルト化合物等の有機金属化合物；フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、アイオディンググリーン、ジアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤；シリコン系レベリング剤、アクリルポリマー系レベリング剤等のレベリング剤；ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤；シリコン系消泡剤、アクリル系消泡剤、フッ素系消泡剤、ビニル樹脂系消泡剤等の消泡剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；尿素シラン等の接着性向上剤；トリアゾール系密着性付与剤、テトラゾール系密着性付与剤、トリアジン系密着性付与剤等の密着性付与剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の酸化防止剤；スチルベン誘導体等の蛍光増白剤；フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の界面活性剤；リン系難燃剤（例えばリン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、赤リン）、窒素系難燃剤（例えば硫酸メラミン）、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤（例えば三酸化アンチモン）等の難燃剤；リン酸エステル系分散剤、ポリオキシアルキレン系分散剤、アセチレン系分散剤、シリコン系分散剤、アニオン性分散剤、カチオン性分散剤等の分散剤；ボレート系安定剤、チタネート系安定剤、アルミネート系安定剤、ジルコネート系安定剤、イソシアネート系安定剤、カルボン酸系安定剤、カルボン酸無水物系安定剤等の安定剤等が挙げられる。斯かる添加剤の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよい。

[0179] 本実施形態に係る樹脂組成物は、揮発性成分として、さらに有機溶媒を含んでもよい。有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒；酢酸2-エトキシエチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルジグリコールアセテート、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル等のエーテルエステル系溶媒；乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステルアルコール系溶媒；2-メトキシプロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）等のエーテルアルコール系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒；ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。有機溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0180] 本実施形態に係る樹脂組成物が有機溶媒を含む場合、樹脂組成物中の有機溶媒の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、樹脂組成物中の全成分を100質量%とした場合、例えば、60質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下などとする。

- [0181] 本実施形態に係る樹脂組成物は、上記の成分のうち必要な成分を適宜混合し、また、必要に応じて三本ロール、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等の混練装置、あるいはスーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌装置により混練または混合することにより製造することができる。
- [0182] 本実施形態に係る樹脂組成物を硬化することにより、硬化物を得ることができる。通常、樹脂組成物に含まれる有機溶媒等の揮発性成分は、硬化時に与えられる熱によって揮発しうるが、活性エステル樹脂、架橋性樹脂、架橋促進剤、無機充填材、熱可塑性樹脂、及び任意の添加剤等の不揮発成分は、硬化時の熱によっては揮発しない。よって、硬化物は、樹脂組成物の不揮発成分又はその反応生成物を含みうる。
- [0183] 活性エステル樹脂と架橋性樹脂を組み合わせる含む本実施形態に係る樹脂組成物は、高温環境において低い誘電特性を呈する硬化物をもたらすことができる。よって、前記の硬化物をプリント配線板又は半導体チップパッケージの絶縁層に適用した場合に、高温環境における伝送損失を低減することが可能である。
- [0184] 一実施形態において、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、90℃の高温環境において低い誘電正接（Df）を呈することができる。例えば、後述する実施例の＜誘電特性（高温）の測定＞欄に記載のように測定周波数10GHz、90℃で測定した場合、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物の誘電正接（Df）は、好ましくは0.01以下、0.008以下、0.007以下、0.006以下、0.005以下、0.004以下又は0.003以下でありうる。
- [0185] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、通常、常温において低い誘電正接（Df）を呈することができる。例えば、後述する実施例の＜誘電特性（室温）の測定＞欄に記載のように測定周波数5.8GHz、23℃で測定した場合、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物の誘電正接（Df）は、好ましくは0.01以下、0.008以下、0.006以下、0.005以下、0.004以下又は0.003以下でありうる。

- [0186] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、通常、90℃の高温環境において低い比誘電率（Dk）を呈することができる。例えば、後述する実施例の＜誘電特性（高温）の測定＞欄に記載のように測定周波数10GHz、90℃で測定した場合、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）は、好ましくは3.3以下、3.2以下、3.1以下、3.0以下又は2.8以下でありうる。
- [0187] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、通常、常温において低い比誘電率（Dk）を呈することができる。例えば、後述する実施例の＜誘電特性（室温）の測定＞欄に記載のように測定周波数5.8GHz、23℃で測定した場合、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物の比誘電率（Dk）は、好ましくは3.3以下、3.2以下、3.1以下、3.0以下又は2.8以下でありうる。
- [0188] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、通常、優れたスミア除去性を発揮できる。一般に、樹脂組成物の硬化物によって絶縁層を形成した場合、その絶縁層には、ビアホール、スルーホール等のホールを形成することがある。このようなホールを絶縁層に形成した場合、ホールには樹脂残渣としてのスミアが形成されることがありうる。このスミアを容易に除去できる性質を「スミア除去性」という。例えば、後述する実施例の＜スミア除去性の評価＞欄に記載の方法によってスミア除去性の評価を行った場合に、本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、ビアホールの底部の壁面から延びるスミアの最大長（最大スミア長）を、5μm未満にできる。一般に、最大スミア長が短いほど、スミア除去性に優れることを表す。
- [0189] 本実施形態に係る樹脂組成物の硬化物は、通常、ビアホール形成後のハローイング不良が起き難いという性質を有することができる。一般に、樹脂組成物の硬化物によって内層基板上に絶縁層を形成することがある。この絶縁層にビアホールを形成し、粗化処理を行うと、ビアホールの周囲において絶縁層と内層基板との間で剥離が生じ、間隙部が形成されることがある。「ハローイング」とは、前記の絶縁層と内層基板との間の剥離を表す。本実施形

態に係る樹脂組成物の硬化物は、通常、前記のハローイングの程度を抑制することができる。例えば、後述する実施例の＜ハローイングの評価＞欄に記載の方法で測定されるハローイング比を、好ましくは50%以下にできる。ハローイング比は、ハローイングによって形成された間隙部の大きさを、ビアホールの内層基板側の底部の寸法を基準として表しており、このハローイング比Hbが小さいほど、ハローイングを効果的に抑制できていることを表す。

[0190] 本実施形態に係る樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層を形成するための樹脂組成物（プリント配線板の絶縁層形成用の樹脂組成物）として好適に使用することができ、プリント配線板の層間絶縁層を形成するための樹脂組成物（プリント配線板の絶縁層間縁層形成用の樹脂組成物）としてより好適に使用することができる。本実施形態に係る樹脂組成物は、プリント配線板が部品内蔵回路板である場合にも好適に使用することができる。本実施形態に係る樹脂組成物はまた、半導体チップを封止するための樹脂組成物（半導体チップ封止用の樹脂組成物）として好適に使用することができ、さらには、再配線層を形成するための絶縁層としての再配線形成層用の樹脂組成物（再配線形成層用の樹脂組成物）として好適に使用することができる。また、本実施形態に係る樹脂組成物は、樹脂シート、プリプレグ等のシート状積層材料、ソルダーレジスト、アンダーフィル材、ダイボンディング材、穴埋め樹脂、部品埋め込み樹脂等、樹脂組成物が必要とされる用途で広範囲に使用できる。

[0191] ＜シート状積層材料（樹脂シート、プリプレグ）＞

本実施形態に係る樹脂組成物は、そのまま使用することもできるが、該樹脂組成物を含むシート状積層材料の形態で用いてもよい。

[0192] シート状積層材料としては、以下に示す樹脂シート、プリプレグが好ましい。

[0193] 一実施形態において、樹脂シートは、支持体と、該支持体上に形成された樹脂組成物の層（以下、単に「樹脂組成物層」ということがある。）とを備

える。樹脂組成物層は、上述した樹脂組成物を含み、好ましくは上述した樹脂組成物のみを含む。

[0194] 樹脂組成物層の厚さは、用途によって好適値は異なり、用途に応じて適宜決定してよい。例えば、樹脂組成物層の厚さは、プリント配線板及び半導体チップパッケージの薄型化の観点から、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、 $120\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下、 $60\mu\text{m}$ 以下又は $50\mu\text{m}$ 以下である。樹脂組成物層の厚さの下限は、特に限定されないが、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上などでありうる。

[0195] 支持体としては、例えば、熱可塑性樹脂フィルム、金属箔、離型紙が挙げられ、熱可塑性樹脂フィルム、金属箔が好ましい。したがって好適な一実施形態において、支持体は、熱可塑性樹脂フィルム又は金属箔である。

[0196] 支持体として熱可塑性樹脂フィルムを使用する場合、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルサルファイド（PES）、ポリエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、安価なポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

[0197] 支持体として金属箔を使用する場合、金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられ、銅箔が好ましい。銅箔としては、銅の単金属からなる箔を用いてもよく、銅と他の金属（例えば、スズ、クロム、銀、マグネシウム、ニッケル、ジルコニウム、ケイ素、チタン等）との合金からなる箔を用いてもよい。

[0198] 支持体は、樹脂組成物層と接合する面にマット処理、コロナ処理、帯電防止処理等の表面処理を施してあってもよい。また、支持体としては、樹脂組成物層と接合する面に離型層を有する離型層付き支持体を使用してもよい。離型層付き支持体の離型層に使用する離型剤としては、例えば、アルキド樹

脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、及びシリコン樹脂からなる群から選択される１種以上の離型剤が挙げられる。離型層付き支持体は、市販品を用いてもよく、例えば、アルキド樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有するPETフィルムである、リンテック社製の「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」、東レ社製の「ルミラーT60」、帝人社製の「ピューレックス」、ユニチカ社製の「ユニピール」等が挙げられる。

[0199] 支持体の厚さは、特に限定されないが、 $5\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、離型層付き支持体を使用する場合、離型層付き支持体全体の厚さが上記範囲であることが好ましい。

[0200] 支持体として金属箔を用いる場合、薄い金属箔に剥離が可能な支持基材を貼り合わせた支持基材付き金属箔を用いてよい。一実施形態において、支持基材付き金属箔は、支持基材と、該支持基材上に設けられた剥離層と、該剥離層上に設けられた金属箔とを含む。支持体として支持基材付き金属箔を用いる場合、樹脂組成物層は、金属箔上に設けられる。

[0201] 支持基材付き金属箔において、支持基材の材質は、特に限定されないが、例えば、銅箔、アルミニウム箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、銅合金箔等が挙げられる。支持基材として、銅箔を用いる場合、電解銅箔、圧延銅箔であってよい。また、剥離層は、支持基材から金属箔を剥離できれば特に限定されず、例えば、Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、Pからなる群から選択される元素の合金層；有機被膜等が挙げられる。

[0202] 支持基材付き金属箔において、金属箔の材質としては、例えば、銅箔、銅合金箔が好ましい。

[0203] 支持基材付き金属箔において、支持基材の厚さは、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。また、金属箔の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲としてよい。

[0204] 一実施形態において、樹脂シートは、必要に応じて、任意の層をさらに含

んでいてもよい。斯かる任意の層としては、例えば、樹脂組成物層の支持体と接合していない面（即ち、支持体とは反対側の面）に設けられた、保護フィルム等が挙げられる。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ である。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミの付着及びキズを抑制することができる。

[0205] 樹脂シートは、例えば、液状の樹脂組成物をそのまま、或いは有機溶媒に樹脂組成物を溶解した樹脂ワニス調製し、これを、ダイコーター等を用いて支持体上に塗布し、更に乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

[0206] 有機溶媒としては、樹脂組成物の成分として説明した有機溶媒と同様のものが挙げられる。有機溶媒は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0207] 乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の乾燥方法により実施してよい。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層中の有機溶媒の含有量が通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。樹脂組成物又は樹脂ワニス中の有機溶媒の沸点によっても異なるが、例えば30質量%～60質量%の有機溶媒を含む樹脂組成物又は樹脂ワニスを用いる場合、 $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ で3分間～10分間乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

[0208] 樹脂シートは、ロール状に巻きとって保存することが可能である。樹脂シートが保護フィルムを有する場合、保護フィルムを剥がすことによって使用可能となる。

[0209] 一実施形態において、プリプレグは、シート状繊維基材に樹脂組成物を含浸させて形成される。

[0210] プリプレグに用いるシート状繊維基材は特に限定されず、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー不織布等の、プリプレグ用基材として常用されているものを用いることができる。プリント配線板や半導体チップパッケージの薄型化の観点から、シート状繊維基材の厚さは、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$

以下、より好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。シート状繊維基材の厚さの下限は特に限定されない。通常、 $10\mu\text{m}$ 以上である。

[0211] プリプレグは、ホットメルト法、ソルベント法等の公知の方法により製造することができる。

[0212] プリプレグの厚さは、上述の樹脂シートにおける樹脂組成物層と同様の範囲でありうる。

[0213] シート状積層材料は、プリント配線板の絶縁層を形成するため（プリント配線板の絶縁層用）に好適に使用することができ、プリント配線板の層間絶縁層を形成するため（プリント配線板の絶縁層間絶縁層用）により好適に使用することができる。シート状積層材料はまた、半導体チップを封止するため（半導体チップの封止用）に好適に使用することができ、再配線層を形成するための絶縁層としての再配線形成層用に好適に使用することができる。

[0214] <プリント配線板>

本発明の一実施形態に係るプリント配線板は、上述した樹脂組成物の硬化物で形成された絶縁層を備える。前記の絶縁層は、上述した樹脂組成物の硬化物を含み、好ましくは上述した樹脂組成物の硬化物のみを含む。

[0215] プリント配線板は、例えば、

（i）内層基板上に樹脂組成物層を形成する工程

（i i）樹脂組成物層を硬化（例えば熱硬化）して絶縁層を形成する工程を含む方法によって製造できる。

[0216] 工程（i）において、樹脂組成物層は、樹脂組成物を内層基板上に塗布して形成してもよいが、内層基板上に樹脂シートを当該樹脂シートの樹脂組成物層が内層基板と接合するように積層して形成することが好ましい。

[0217] 工程（i）で用いる「内層基板」とは、プリント配線板の基板となる部材であって、例えば、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等が挙げられる。また、該基板は、その片面又は両面に導体層を有していてもよ

く、この導体層はパターン加工されていてもよい。基板の片面または両面に導体層（回路）が形成された内層基板は「内層回路基板」ということがある。またプリント配線板を製造する際に、さらに絶縁層及び／又は導体層が形成されるべき中間製造物も、本明細書でいう「内層基板」に含まれる。プリント配線板が部品内蔵回路板である場合、部品を内蔵した内層基板を使用してもよい。

[0218] 内層基板と樹脂シートの積層は、例えば、支持体側から樹脂シートを内層基板に加熱圧着することにより行うことができる。樹脂シートを内層基板に加熱圧着する部材（以下、「加熱圧着部材」ということがある。）としては、例えば、加熱された金属板（SUS鏡板等）又は金属ロール（SUSロール等）が挙げられる。なお、加熱圧着部材を樹脂シートに直接プレスしてもよく、内層基板の表面凹凸に樹脂シートが十分に追随するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスしてもよい。

[0219] 内層基板と樹脂シートの積層は、真空ラミネート法により実施してよい。真空ラミネート法において、加熱圧着温度は、好ましくは 60°C ～ 160°C 、より好ましくは 80°C ～ 140°C の範囲であり、加熱圧着圧力は、好ましくは 0.098MPa ～ 1.77MPa 、より好ましくは 0.29MPa ～ 1.47MPa の範囲であり、加熱圧着時間は、好ましくは20秒間～400秒間、より好ましくは30秒間～300秒間の範囲である。積層は、好ましくは圧力 26.7hPa 以下の減圧条件下で実施されうる。

[0220] 積層は、市販の真空ラミネーターによって行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、名機製作所社製の真空加圧式ラミネーター、ニッコー・マテリアルズ社製のバキュームアップリケーター、バッチ式真空加圧ラミネーター等が挙げられる。

[0221] 積層の後に、常圧下（大気圧下）、例えば、加熱圧着部材を支持体側からプレスすることにより、積層された樹脂シートの平滑化処理を行ってもよい。平滑化処理のプレス条件は、上記積層の加熱圧着条件と同様の条件としてもよい。平滑化処理は、市販のラミネーターによって行うことができる。な

お、積層と平滑化処理は、上記の市販の真空ラミネーターを用いて連続的に行ってよい。

[0222] 支持体は、工程（i）と工程（i i）の間に除去してもよく、工程（i i）の後に除去してもよい。なお、支持体として、金属箔を使用した場合、支持体を剥離することなく、該金属箔を用いて導体層を形成してよい。また、支持体として、支持基材付き金属箔を使用した場合、支持基材（と剥離層）を剥離してもよい。そして、金属箔を用いて導体層を形成することができる。

[0223] 工程（i i）において、樹脂組成物層を硬化（例えば熱硬化）して、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を形成する。樹脂組成物層の硬化条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して通常採用される条件を使用してよい。

[0224] 例えば、樹脂組成物層の熱硬化条件は、樹脂組成物の種類によっても異なるが、一実施形態において、硬化温度は好ましくは 120°C ～ 250°C 、より好ましくは 150°C ～ 240°C 、さらに好ましくは 180°C ～ 230°C である。硬化時間は好ましくは5分間～240分間、より好ましくは10分間～150分間、さらに好ましくは15分間～120分間とすることができる。

[0225] 樹脂組成物層を熱硬化させる前に、樹脂組成物層を硬化温度よりも低い温度にて予備加熱してもよい。例えば、樹脂組成物層を熱硬化させるのに先立ち、通常 50°C ～ 120°C 、好ましくは 60°C ～ 115°C 、より好ましくは 70°C ～ 110°C の温度にて、樹脂組成物層を通常5分間以上、好ましくは5分間～150分間、より好ましくは15分間～120分間、さらに好ましくは15分間～100分間予備加熱してもよい。

[0226] プリント配線板を製造するに際しては、（i i i）絶縁層に穴あけする工程、（i v）絶縁層を粗化処理する工程、（v）導体層を形成する工程をさらに実施してもよい。これらの工程（i i i）乃至工程（v）は、プリント配線板の製造に用いられる、当業者に公知の各種方法に従って実施してよい。

。なお、支持体を工程（i i）の後に除去する場合、該支持体の除去は、工程（i i）と工程（i i i）との間、工程（i i i）と工程（i v）の間、又は工程（i v）と工程（v）との間に実施してよい。また、必要に応じて、工程（i）～工程（v）の絶縁層及び導体層の形成を繰り返して実施し、多層配線板を形成してもよい。

[0227] 他の実施形態において、プリント配線板は、上述のプリプレグを用いて製造することができる。製造方法は基本的に樹脂シートを用いる場合と同様である。

[0228] 工程（i i i）は、絶縁層に穴あけする工程であり、これにより絶縁層にビアホール、スルーホール等のホールを形成することができる。工程（i i i）は、絶縁層の形成に使用した樹脂組成物の組成等に応じて、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等を使用して実施してよい。ホールの寸法及び形状は、プリント配線板のデザインに応じて適宜決定してよい。

[0229] 工程（i v）は、絶縁層を粗化処理する工程である。通常、この工程（i v）において、スミアの除去（デスミア）も行われる。粗化処理の手順、条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して通常使用される公知の手順、条件を採用することができる。例えば、膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化処理、中和液による中和処理をこの順に実施して絶縁層を粗化処理することができる。

[0230] 粗化処理に用いる膨潤液としては、特に限定されないが、例えばアルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられ、好ましくはアルカリ溶液である。該アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液がより好ましい。市販されている膨潤液としては、例えば、アトテックジャパン社製の「スウェリング・ディップ・セキュリガンSP」、「スウェリング・ディップ・セキュリガンSBU」等が挙げられる。膨潤液による膨潤処理は、特に限定されないが、例えば、30℃～90℃の膨潤液に絶縁層を1分間～20分間浸漬することにより行うことができる。絶縁層の樹脂の膨潤を適度なレベルに抑える観点から、40℃～80℃の膨潤液に絶縁層を5分間～1

5 分間浸漬させることが好ましい。

[0231] 粗化処理に用いる酸化剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液に過マンガン酸カリウム又は過マンガン酸ナトリウムを溶解したアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。アルカリ性過マンガン酸溶液等の酸化剤による粗化処理は、60℃～100℃に加熱した酸化剤溶液に絶縁層を10分間～30分間浸漬させて行うことが好ましい。また、アルカリ性過マンガン酸溶液における過マンガン酸塩の濃度は5質量%～10質量%が好ましい。市販されている酸化剤としては、例えば、アトテックジャパン社製の「コンセントレート・コンパクトCP」、「ドージングソリューション・セキュリガンスP」等のアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。

[0232] また、粗化処理に用いる中和液としては、酸性の水溶液が好ましく、市販品としては、例えば、アトテックジャパン社製の「リダクションソリューション・セキュリガントP」が挙げられる。中和液による処理は、酸化剤による粗化処理がなされた処理面を30℃～80℃の中和液に5分間～30分間浸漬させることにより行うことができる。作業性等の点から、酸化剤による粗化処理がなされた対象物を、40℃～70℃の中和液に5分間～20分間浸漬する方法が好ましい。

[0233] 工程(v)は、導体層を形成する工程であり、絶縁層上に導体層を形成する。導体層に使用する導体材料は特に限定されない。好適な実施形態では、導体層は、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ及びインジウムからなる群から選択される1種以上の金属を含む。導体層は、単金属層であっても合金層であってもよく、合金層としては、例えば、上記の群から選択される2種以上の金属の合金（例えば、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金及び銅・チタン合金）から形成された層が挙げられる。中でも、導体層形成の汎用性、コスト、パターニングの容易性等の観点から、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属

層、又はニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金、銅・チタン合金の合金層が好ましく、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層がより好ましく、銅の単金属層が更に好ましい。

[0234] 導体層は、単層構造であっても、異なる種類の金属若しくは合金からなる単金属層又は合金層が2層以上積層した複層構造であってもよい。導体層が複層構造である場合、絶縁層と接する層は、クロム、亜鉛若しくはチタンの単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層であることが好ましい。

[0235] 導体層の厚さは、所望のプリント配線板のデザインによるが、一般に $3\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。

[0236] 一実施形態において、導体層は、メッキにより形成してよい。例えば、セミアディティブ法、フルアディティブ法等の従来公知の技術により絶縁層の表面にメッキして、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。製造の簡便性の観点から、セミアディティブ法により形成することが好ましい。以下、導体層をセミアディティブ法により形成する例を示す。

[0237] まず、絶縁層の表面に、無電解メッキによりメッキシード層を形成する。次いで、形成されたメッキシード層上に、所望の配線パターンに対応してメッキシード層の一部を露出させるマスクパターンを形成する。露出したメッキシード層上に、電解メッキにより金属層を形成した後、マスクパターンを除去する。その後、不要なメッキシード層をエッチング等により除去して、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。

[0238] 他の実施形態において、導体層は、金属箔を使用して形成してよい。金属箔を使用して導体層を形成する場合、工程(v)は、工程(i)と工程(ii)の間に実施することが好適である。例えば、工程(i)の後、支持体を除去し、露出した樹脂組成物層の表面に金属箔を積層する。樹脂組成物層と金属箔との積層は、真空ラミネート法により実施してよい。積層の条件は、工程(i)について説明した条件と同様としてよい。次いで、工程(ii)を実施して絶縁層を形成する。その後、絶縁層上の金属箔を利用して、サブ

トラクティブ法、モディファイドセミアディティブ法等の従来の公知の技術により、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。

[0239] 金属箔は、例えば、電解法、圧延法等の公知の方法により製造することができる。金属箔の市販品としては、例えば、J X日鉱日石金属社製のH L P箔、J X U T - I I I箔、三井金属鉱山社製の3 E C - I I I箔、T P - I I I箔等が挙げられる。

[0240] あるいは、樹脂シートの支持体として、金属箔、又は支持基材付き金属箔を使用した場合、該金属箔を用いて導体層を形成してよいことは先述のとおりである。

[0241] <半導体チップパッケージ>

半導体チップパッケージは、上述した樹脂組成物の硬化物で形成された封止層を備える。封止層は、上述した樹脂組成物の硬化物を含み、好ましくは上述した樹脂組成物の硬化物のみを含む。また、半導体チップパッケージは、上述した樹脂組成物の硬化物からなる、再配線層を形成するための絶縁層（再配線形成層）を備えていてもよい。

[0242] 半導体チップパッケージは、例えば、上述した樹脂組成物又は樹脂シートを用いて、下記（１）乃至（６）の工程を含む方法により製造することができる。工程（３）の封止層あるいは工程（５）の再配線形成層を形成するために、上述した樹脂組成物及び樹脂シートを用いる。以下、樹脂組成物及び樹脂シートを用いて封止層及び再配線形成層を形成する一例を示すが、半導体チップパッケージの封止層及び再配線形成層を形成する技術は公知であり、当業者であれば、樹脂組成物及び樹脂シートを用いて、公知の技術に従って半導体パッケージを製造することができる。

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

しての再配線形成層を形成する工程、及び

(6) 再配線形成層上に、導体層としての再配線層を形成する工程

[0243] ー工程(1)ー

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

[0244] 仮固定フィルムは、工程(4)において半導体チップから剥離することができると共に、半導体チップを仮固定することができれば材料は特に限定されない。仮固定フィルムは市販品を用いることができる。市販品としては、日東電工社製のリヴァアルファ等が挙げられる。

[0245] ー工程(2)ー

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

[0246] ー工程(3)ー

半導体チップ上に樹脂組成物層を形成し、硬化（例えば熱硬化）させて封止層を形成する。樹脂組成物層は、例えば、樹脂シートの樹脂組成物層を半導体チップ上に積層する方法、又は、樹脂組成物を半導体チップ上に塗布する方法により、形成できる。

[0247] 例えば、半導体チップと樹脂シートの積層は、樹脂シートの保護フィルムを除去した後支持体側から樹脂シートを半導体チップに加熱圧着することにより行うことができる。樹脂シートを半導体チップに加熱圧着する加熱圧着部材としては、例えば、加熱された金属板（SUS鏡板等）又は金属ロール（SUSロール等）が挙げられる。なお、加熱圧着部材を樹脂シートに直接

プレスするのではなく、半導体チップの表面凹凸に樹脂シートが十分に追従するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスするのが好ましい。半導体チップと樹脂シートの積層は、真空ラミネート法により実施してもよく、その積層条件は、プリント配線板の製造方法に関連して説明した積層条件と同様でありえ、好ましい範囲も同様でありうる。

[0248] 積層の後、樹脂組成物を熱硬化させて封止層を形成する。熱硬化の条件は、プリント配線板の製造方法に関連して説明した熱硬化の条件と同様でありうる。

[0249] 樹脂シートの支持体は、半導体チップ上に樹脂シートを積層し熱硬化した後に剥離してもよく、半導体チップ上に樹脂シートを積層する前に支持体を剥離してもよい。

[0250] 樹脂組成物を塗布して封止層を形成する場合、その塗布条件としては、樹脂シートに関連して説明した樹脂組成物層を形成する際の塗布条件と同様でありえ、好ましい範囲も同様でありうる。

[0251] ー工程（４）ー

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

[0252] 仮固定フィルムを加熱、発泡（又は膨張）させて剥離する方法において、加熱条件は、通常、 $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ で1秒～90秒間又は5分～15分間である。また、基材側から紫外線を照射させ、仮固定フィルムの粘着力を低下させ剥離する方法において、紫外線の照射量は、通常、 $10\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。

[0253] ー工程（５）ー

再配線形成層（絶縁層）を形成する材料は、その再配線形成層（絶縁層）が絶縁性を有していれば特に限定されない。半導体チップパッケージの製造のしやすさの観点から、紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂が好ましい。上述

した樹脂組成物又は樹脂シートを用いて再配線形成層を形成してもよい。

[0254] 再配線形成層を形成後、半導体チップと後述する導体層を層間接続するために、再配線形成層にビアホールを形成してもよい。ビアホールは、再配線形成層の材料に応じて、公知の方法により形成してよい。

[0255] ー工程（６）ー

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

[0256] 半導体チップパッケージを製造するにあたって、（７）導体層（再配線層）上にソルダーレジスト層を形成する工程、（８）バンプを形成する工程、（９）複数の半導体チップパッケージを個々の半導体チップパッケージにダイシングし、個片化する工程をさらに実施してもよい。これらの工程は、半導体チップパッケージの製造に用いられる、当業者に公知の各種方法に従って実施してよい。

[0257] 上述した樹脂組成物又は樹脂シートを用いて封止層又は再配線形成層を形成した場合、半導体パッケージが、ファンイン（F a n－I n）型パッケージであるかファンアウト（F a n－O u t）型パッケージであるかの別を問わず、伝送損失の極めて少ない半導体チップパッケージを実現することができる。また、この半導体チップパッケージは、特に、高温環境において低い伝送損失を実現できる。一実施形態において、半導体チップパッケージは、ファンアウト（F a n－O u t）型パッケージである。上述した実施形態に係る樹脂組成物及び樹脂シートは、ファンアウト型パネルレベルパッケージ（F O－P L P）、ファンアウト型ウェハレベルパッケージ（F O－W L P）の別を問わず、適用できる。一実施形態において、半導体パッケージは、ファンアウト型パネルレベルパッケージ（F O P L P）である。他の一実施形態において、半導体パッケージは、ファンアウト型ウェハレベルパッケージ（F O W L P）である。

[0258] <半導体装置>

本発明の一実施形態に係る半導体装置は、上述した実施形態に係る樹脂組成物の硬化物を含む層を備える。この半導体装置は、通常、上述したプリント配線板又は半導体チップパッケージを備える。半導体装置としては、電気製品（例えば、コンピューター、携帯電話、デジタルカメラ及びテレビ等）及び乗物（例えば、自動二輪車、自動車、電車、船舶及び航空機等）等に供される各種半導体装置が挙げられる。

実施例

[0259] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、量を表す「部」及び「%」は、別途明示のない限り、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。特に温度の指定が無い場合の温度条件は、室温（23℃）である。特に気圧の指定が無い場合の圧力条件は、大気圧（1 atm）である。

[0260] <マスマススペクトル測定条件>

後述する実施例及び比較例では、試料をテトラヒドロフラン（THF）で1 mg/mLに希釈し、下記条件で液体クロマトグラフィー質量分析（LC/MS）を測定した。

HPLC: ACQUITY UPLC（日本ウォーターズ社製）

MS: SQ Detector 2（日本ウォーターズ社製）

カラム: ACQUITY UPLC BEH C8 1.7 μm、2.1 mm×50 mm（日本ウォーターズ社製）

移動相A: 2 mmol酢酸アンモニウム水溶液

移動相B: 2-プロパノール/THF（80:20）

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

流速: 0.25 mL/分

分析時間: 14分

カラム温度: 40℃

イオンモード：E S I（電子スプレーイオン化法）ポジティブまたはネガティブ

イオン極性：P o s i t i v e 検出モードまたはN e g a t i v e 検出モード

脱溶媒ガス流量：7 0 0 L / h r、2 5 0 °C

コーンガス：7 0 L / h r

イオン源ヒーター：1 5 0 °C

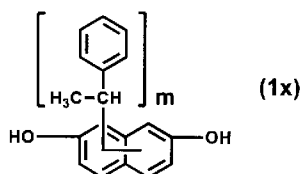
[0261] <水酸基当量の測定方法>

後述する実施例及び比較例では、J I S - K 0 0 7 0 に従い、無水酢酸－ピリジンで試料中の水酸基をアセチル化した後、加水分解を行い、残った酢酸を逆滴定することで水酸基当量を定量した。

[0262] <実施例 1：α－メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（1 a）の合成>

（1－1）α－メチルベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物（1 x）の合成

[化12]



[0263] 攪拌装置、温度計及びコンデンサーが装着された四つ口丸フラスコに、前記式（1 x）に示す理論構造においてm値が2. 0になるような組成比として、2, 7－ジヒドロキシナフタレン（試薬）2 2 4. 0 g（1. 4 モル）、スチレンモノマー（試薬）2 9 1. 2 g（2. 8 モル）、酸触媒としてとしてパラトルエンスルホン酸・一水和物（試薬）5. 2 g、及び、反応溶媒としてトルエン1 3 0 0 gを仕込み、発熱に注意しながら1 0 0 °Cまで昇温させた。その後、1 0 0 °Cで6時間反応させた。その後、温度を6 0 °Cまで下げて、蒸留水3 0 0 gと中和に適量の4 8 %水酸化ナトリウム水溶液を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を

添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度120℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物490gを得た。

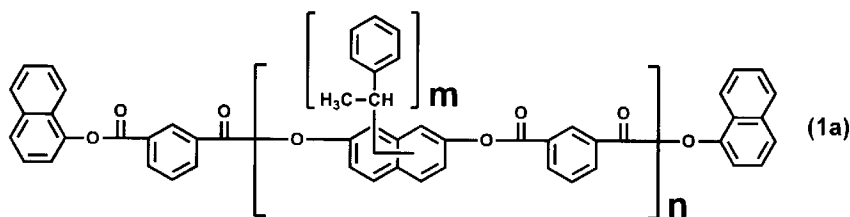
[0264] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、187g/eq. (理論値184g/eq.) という値を得た。

また、前記の測定方法に従って、この固形物のマスペクトル(ネガティブイオンモード)を測定した。マスペクトルでは、 $m=1$ 体に相当する $m/z=263$ 、 $m=2$ 体に相当する $m/z=367$ 、 $m=3$ 体に相当する $m/z=471$ の各スペクトルピークが検出された。また、ジヒドロキシ化合物同士がエーテル化したポリナフチレンエーテル構造のピークは検出されなかった。

これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式(1x)で示される理論構造に係る α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物(1x)の構造を有していることが確認された。

[0265] (1-2) エステル化反応： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂(1a)の合成

[化13]



[0266] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、前記式(1a)に示す理論構造において n 値が1.0に、活性エステル基当量が229g/eq. になるような組成比として、上記工程(1-1)で得た α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物(1x)441.6g(水酸基2.4モル)、1-ナフトール(試薬)345.6g(2.4モル)、イソフタル酸クロリド(試薬)487.2g(2.4モル)、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロミド(試薬)1.3g、及び、ト

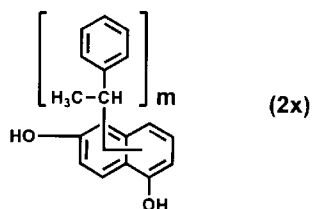
ルエン 1100 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。30℃で25%苛性ソーダ水溶液 771.7 g (4.8 モル) を、発熱に注意しながら、最終的に60℃まで昇温するように2時間要して滴下した。その後、さらに60℃で2時間攪拌を続けた後に、蒸留水 300 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 200℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物 950 g を得た。

[0267] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 $m = 2 / n = 1$ 体に相当する $m / z = 917$ 、 $m = 2 / n = 2$ 体に相当する $m / z = 1415$ の各マスペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (1a) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (1a) の構造を有していることが確認された。

[0268] <実施例 2 : α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (2a) の合成>

(2-1) α -メチルベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物 (2x) の合成

[化14]



[0269] 2,7-ジヒドロキシナフタレン（試薬）を1,6-ジヒドロキシナフタレン（試薬）224.0 g (1.4 モル) に変えた以外は、実施例 1 の工程 (1-1) と同様にして、固形物 485 g を得た。

[0270] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、186 g /

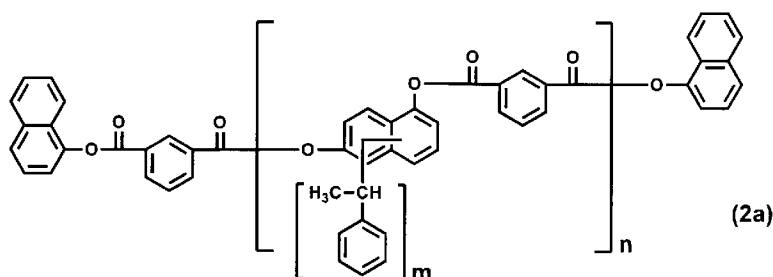
e q. (理論値 184 g / e q.) という値を得た。

また、前記の測定方法に従って、この固形物のマスペクトル（ネガティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 $m = 1$ 体に相当する $m/z = 263$ 、 $m = 2$ 体に相当する $m/z = 367$ 、 $m = 3$ 体に相当する $m/z = 471$ の各スペクトルピークが検出された。

これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (2 x) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (2 x) の構造を有していることが確認された。

[0271] (2-2) エステル化反応： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (2 a) の合成

[化15]



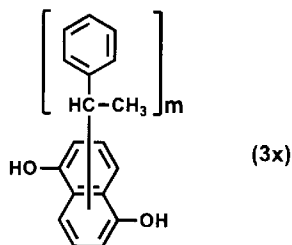
[0272] α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (1 x) を α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (2 x) 4.41 g (水酸基 2.4 mol) に変えた以外は実施例 1 の工程 (1-2) と同様にして、固形物 9.30 g を得た。

[0273] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 $m = 2 / n = 1$ 体に相当する $m/z = 917$ 、 $m = 2 / n = 2$ 体に相当する $m/z = 1415$ の各スペクトルピークが検出された。また、ジヒドロキシ化合物同士がエーテル化したポリナフチレンエーテル構造のピークは検出されなかった。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (2 a) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (2 a) の構造を有していることが確認された。

[0274] <実施例3： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（3a）の合成>

（3-1） α -メチルベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物（3x）の合成

[化16]



[0275] 2,7-ジヒドロキシナフタレン（試薬）を1,5-ジヒドロキシナフタレン（試薬）224.0g（1.4モル）に変えた以外は実施例1の工程（1-1）と同様にして、固形物480gを得た。

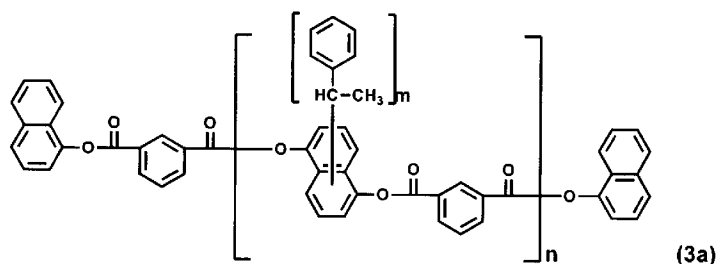
[0276] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、182g/eq.（理論値184g/eq.）という値を得た。

また、前記の測定方法に従って、この固形物のマスペクトル（ネガティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 $m=1$ 体に相当する $m/z=263$ 、 $m=2$ 体に相当する $m/z=367$ 、 $m=3$ 体に相当する $m/z=471$ の各スペクトルピークが検出された。

これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式（3x）で示される理論構造に係る α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物（3x）の構造を有していることが確認された。

[0277] （3-2）エステル化反応： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（3a）の合成

[化17]

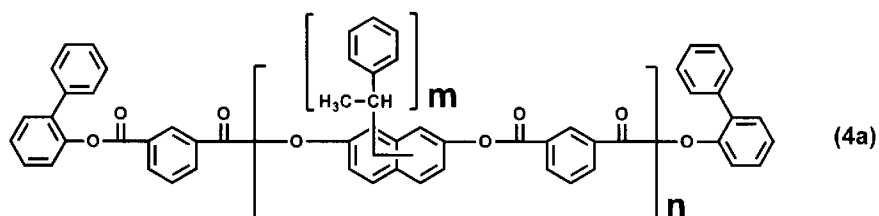


[0278] α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (1 x) を α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (3 x) 441.6 g (水酸基 2.4 モル) に変えた以外は、実施例 1 の工程 (1-2) と同様にして、固形物 930 g を得た。

[0279] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル (ポジティブイオンモード) を測定した。マスペクトルでは、 $m=2/n=1$ 体に相当する $m/z=917$ 、 $m=2/n=2$ 体に相当する $m/z=1415$ の各マスペクトルピークが検出された。また、ジヒドロキシ化合物同士がエーテル化したポリナフチレンエーテル構造のピークは検出されなかった。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (3a) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (3a) の構造を有していることが確認された。

[0280] <実施例 4 : α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (4a) の合成>

[化18]



[0281] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、前記式 (4a) に示す理論構造において n 値が 3.0 に、活性エステル基当量が 246 g/eq. になるような組成比として、実施例 1 の

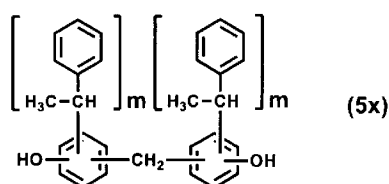
工程（１－１）と同じ方法で得た α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物（１×）４４１．６ｇ（水酸基２．４モル）、２-フェニルフェノール（試薬）１３６．０ｇ（０．８モル）、イソフタル酸クロリド３２４．８ｇ（１．６モル）、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド０．９ｇ、及び、トルエン１０００ｇを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。３０℃で２５％苛性ソーダ水溶液５１２．０ｇ（３．２モル）を、発熱に注意しながら、最終的に６０℃まで昇温するように２時間要して滴下した。その後、さらに６０℃で２時間攪拌を続けた後に、蒸留水３００ｇを加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して２回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度２００℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物７０８ｇを得た。

[0282] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 $m = 2 / n = 1$ 体に相当する $m / z = 969$ 、 $m = 2 / n = 2$ 体に相当する $m / z = 1468$ 、 $m = 2 / n = 3$ 体に相当する $m / z = 1966$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式（４a）で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（４a）の構造を有していることが確認された。

[0283] <実施例５： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（５a）の合成>

（５－１） α -メチルベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物（５x）の合成

[化19]



[0284] 攪拌装置、温度計及びコンデンサーが装着された四つ口丸フラスコに、前

記式 (5 x) に示す理論構造において m の合計値が 2.0 になるような組成比として、ビスフェノール F (本州化学社製) 300.0 g (1.5 モル)、スチレンモノマー (試薬) 312.0 g (3.0 モル)、酸触媒としてとしてパラトルエンスルホン酸・一水和物 (試薬) 6.1 g、及び、反応溶媒としてトルエン 1300 g を仕込み、発熱に注意しながら 100℃ まで昇温させた。その後、100℃ で 6 時間反応させた。その後、温度を 60℃ まで下げて、蒸留水 300 g と中和に適量の 48% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して 2 回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 120℃ でトルエンを減圧蒸留して、固形物 550 g を得た。

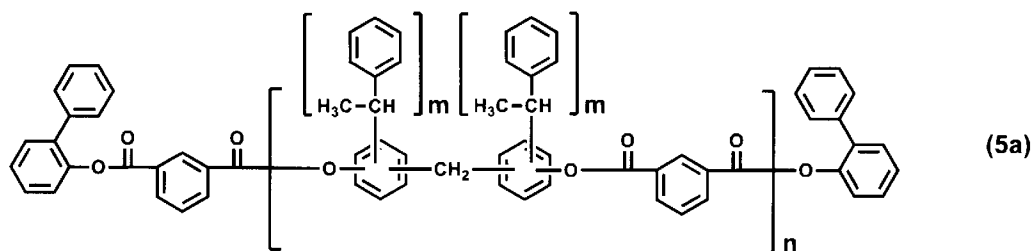
[0285] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、207 g / eq. (理論値 204 g / eq.) という値を得た。

また、前記の測定方法に従って、この固形分のマスペクトル (ネガティブイオンモード) を測定した。マスペクトルでは、m の合計値 = 1 体に相当する $m/z = 304$ 、m の合計値 = 2 体に相当する $m/z = 409$ 、m の合計値 = 3 体に相当する $m/z = 513$ の各スペクトルピークが検出された。また、ジヒドロキシ化合物同士がエーテル化したポリエーテル構造のピークは検出されなかった。

これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (5 x) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (5 x) の構造を有していることが確認された。

[0286] (5-2) エステル化反応: α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (5 a) の合成

[化20]



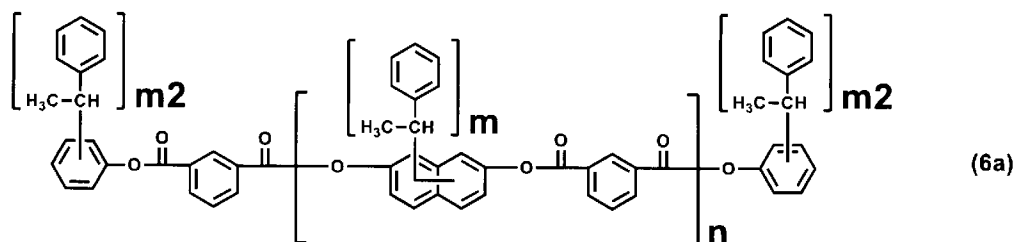
[0287] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、下記式（5 a）に示す理論構造において n 値が 1.0 に、活性エステル基当量が 252 g/eq になるような組成比として、上記工程（5-1）で得た α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物（5 x） 489.6 g （水酸基 2.4 モル）、2-フェニルフェノール（試薬） 408.0 g （2.4 モル）、イソフタル酸クロリド（試薬） 487.2 g （2.4 モル）、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロミド（試薬） 1.4 g 、及び、トルエン 1250 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。30℃で 25%苛性ソーダ水溶液 768.0 g （4.8 モル）を、発熱に注意しながら、最終的に 60℃まで昇温するように 2 時間要して滴下した。その後、さらに 60℃で 2 時間攪拌を続けた後に、蒸留水 300 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して 2 回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 200℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物 785 g を得た。

[0288] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 m の合計値 $= 2 / n = 1$ 体に相当する $m/z = 1009$ 、 m の合計値 $= 2 / n = 2$ 体に相当する $m/z = 1548$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式（5 a）で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（5 a）の構造を有していることが確認された。

[0289] <実施例 6： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（6 a）の

合成＞

[化21]



[0290] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、前記式（6 a）示す理論構造において n 値が 1.0 に、活性エステル基当量が 256 g / eq. になるような組成比として、実施例 1 の工程（1-1）と同じ方法で得た α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物（1 x）441.6 g（水酸基 2.4 モル）、スチレン化フェノール（三光（株）製、258 mg KOH / g）521.9 g（2.4 モル）、イソフタル酸クロリド（試薬）487.2 g（2.4 モル）、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロミド（試薬）1.3 g、及び、トルエン 1100 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。30℃で 25% 苛性ソーダ水溶液 512.0 g（3.2 モル）を、発熱に注意しながら、最終的に 60℃まで昇温するように 2 時間要して滴下した。その後、さらに 60℃で 2 時間攪拌を続けた後に、蒸留水 300 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して 2 回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 200℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物 708 g を得た。

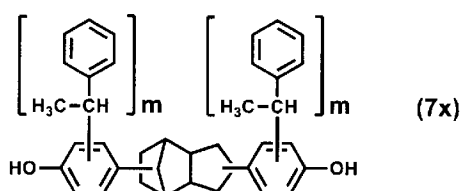
[0291] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 $m = 2 / n = 1$ 体に相当する $m / z = 1041$ 、 $m = 2 / n = 2$ 体に相当する $m / z = 1556$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式（6 a）で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（6 a）の構造を有してい

ることが確認された。

[0292] <実施例 7 : α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (7 a) の合成>

(7-1) α -メチルベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物 (7 x) の合成

[化22]



[0293] 攪拌装置、温度計及びコンデンサーが装着された四つ口丸フラスコに、前記式 (7 x) に示す理論構造において m の合計値が 1.0 になるような組成比として、ジシクロペンタジエンジフェノール (「J-DPP-85」、JFEケミカル社製、水酸基当量 165) 495.0 g (1.5 モル)、スチレンモノマー (試薬) 156.0 g (1.5 モル)、酸触媒としてとしてパラトルエンスルホン酸・一水和物 (試薬) 6.5 g、及び、反応溶媒としてトルエン 1200 g を仕込み、発熱に注意しながら 100℃ まで昇温させた。その後、100℃ で 6 時間反応させた。その後、温度を 60℃ まで下げて、蒸留水 300 g と中和に適量の 48% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して 2 回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 120℃ でトルエンを減圧蒸留して、固形物 605 g を得た。

[0294] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、214 g / eq. (理論値 212 g / eq.) という値を得た。

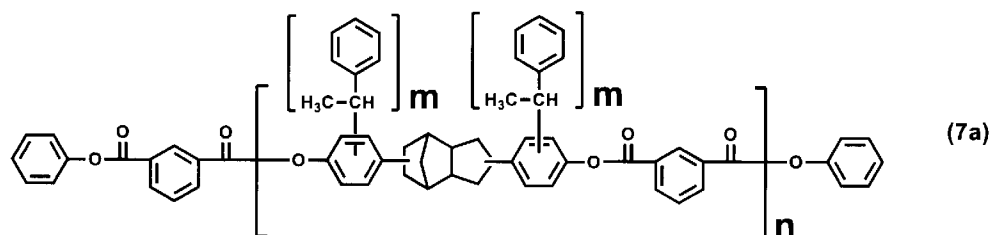
また、前記の測定方法に従って、この固形物のマスペクトル (ネガティブイオンモード) を測定した。マスペクトルでは、m の合計値 = 1 体に相当する $m/z = 425$ 、m の合計値 = 2 体に相当する $m/z = 529$ 、m の

合計値＝3体に相当する $m/z = 633$ の各スペクトルピークが検出された。また、ジヒドロキシ化合物同士がエーテル化したポリエーテル構造のピークは検出されなかった。

これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式(7x)で示される理論構造に係る α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物(7x)の構造を有していることが確認された。

[0295] (7-2) エステル化反応： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂(7a)の合成

[化23]



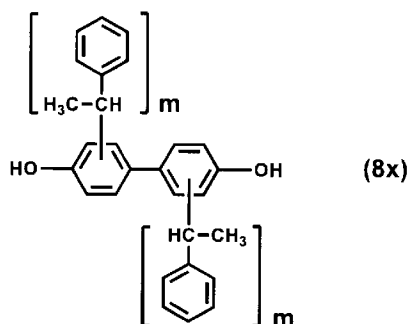
[0296] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、前記式(7a)に示す理論構造において n 値が1.0に、活性エステル基当量が 269 g/eq になるような組成比として、上記工程(7-1)で得た α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物(7x) 645.6 g (水酸基 2.4 mol)、フェノール(試薬) 225.9 g (2.4 mol)、イソフタル酸クロリド(試薬) 487.2 g (2.4 mol)、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロミド(試薬) 1.4 g 、及び、トルエン 1200 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。 30°C で 25% 苛性ソーダ水溶液 768.0 g (4.8 mol)を、発熱に注意しながら、最終的に 60°C まで昇温するように2時間要して滴下した。その後、さらに 60°C で2時間攪拌を続けた後に、蒸留水 300 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 200°C でトルエンを減圧蒸留して、固形物 860 g を得た。

[0297] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 m の合計値 $=1/n=1$ 体に相当する $m/z=873$ 、 m の合計値 $=1/n=2$ 体に相当する $m/z=1428$ の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式（7a）で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（7a）の構造を有していることが確認された。

[0298] <実施例8： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂（8a）の合成>

（8-1） α -メチルベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物（8x）の合成

[化24]



[0299] 攪拌装置、温度計及びコンデンサーが装着された四つ口丸フラスコに、前記式（8x）に示す理論構造において m の合計値が3.0になるような組成比として、4,4'-ビフェノール（試薬）279.3g（1.5モル）、スチレンモノマー（試薬）468.0g（4.5モル）、酸触媒としてとしてパラトルエンスルホン酸・一水和物（試薬）7.5g、反応溶媒としてジメチルスルホキシド750gを仕込み、発熱に注意しながら130℃まで昇温させた。その後、130℃で48時間反応させた。その後、温度を60℃まで下げて、蒸留水300gと中和に適量の48%水酸化ナトリウム水溶液を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液

を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 120℃でトルエンおよびジメチルスルホキシドを減圧蒸留して、固形物 760 g を得た。

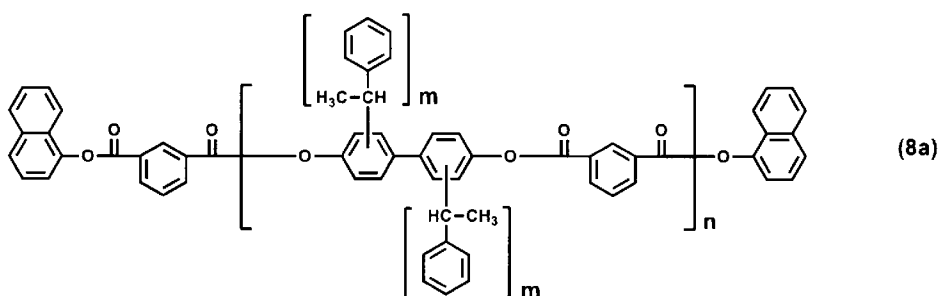
[0300] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、253 g / eq. (理論値 249 g / eq.) という値を得た。

また、前記の測定方法に従って、この固形分のマスペクトル（ネガティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、m の合計値 = 1 体に相当する $m/z = 290$ 、m の合計値 = 2 体に相当する $m/z = 395$ 、m の合計値 = 3 体に相当する $m/z = 499$ の各スペクトルピークが検出された。また、ジヒドロキシ化合物同士がエーテル化したポリエーテル構造のピークは検出されなかった。

これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (8x) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (8x) の構造を有していることが確認された。

[0301] (8-2) エステル化反応： α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (8a) の合成

[化25]



[0302] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、前記式 (8a) に示す理論構造において n 値が 2.0 に、活性エステル基当量が 279 g / eq. になるような組成比として、上記工程 (8-1) で得た α -メチルベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (8x) 645.6 g (水酸基 2.4 モル)、1-ナフトール (試薬) 345.6 g (2.4 モル)、イソフタル酸クロリド (試薬) 487.2 g (2.4 モル)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド (試薬) 1.5 g、及び、ト

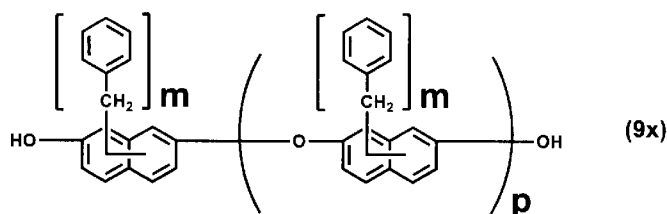
ルエン 1300 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。30℃で25%苛性ソーダ水溶液 768.0 g (4.8 モル) を、発熱に注意しながら、最終的に60℃まで昇温するように2時間要して滴下した。その後、さらに60℃で2時間攪拌を続けた後に、蒸留水 300 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度 200℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物 810 g を得た。

[0303] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル（ポジティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、 m の合計値 = 2 / n = 1 体に相当する m/z = 943、 m の合計値 = 2 / n = 2 体に相当する m/z = 1468、 m の合計値 = 3 / n = 1 体に相当する m/z = 1047、 m の合計値 = 3 / n = 2 体に相当する m/z = 1676 の各スペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (8a) で示される理論構造に係る α -メチルベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (8a) の構造を有していることが確認された。

[0304] <比較例 1：ベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (9) の合成>

(C1-1) ベンジル基を含有する芳香族ジヒドロキシ化合物 (9x) の合成

[化26]



[0305] 攪拌装置、温度計及びコンデンサーが装着された四つ口丸フラスコに、2,7-ジヒドロキシナフタレン 224.0 g (1.4 モル)、ベンジルアルコール 302.4 g (2.8 モル)、酸触媒としてとしてパラトルエンスル

ホン酸・一水和物（試薬）5.2 gを仕込み、発熱に注意しながら150℃まで昇温させ、生成する水を系外に留去しながら4時間攪拌した。その後、温度を60℃まで下げて、蒸留水300 gと中和に適量の48%水酸化ナトリウム水溶液を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度120℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物450 gを得た。

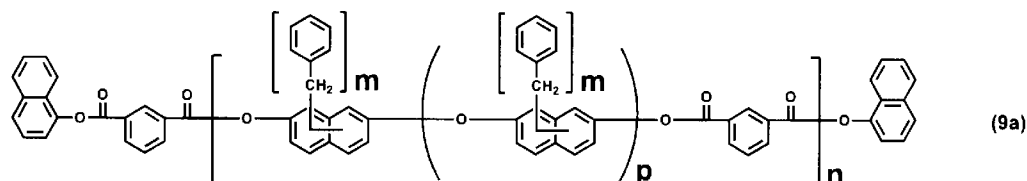
[0306] 前記の測定方法に従って、この固形物の水酸基当量を測定し、200 g/e q. という値を得た。

また、前記の測定方法に従って、この固形分のマスペクトル（ネガティブイオンモード）を測定した。マスペクトルでは、2,7-ジヒドロキシナフタレンにベンジル基が1個付加した構造に相当する $m/z = 250$ 、ベンジル基が2個付加した構造に相当する $m/z = 340$ 、ベンジル基が3個付加した構造に相当する $m/z = 430$ のスペクトルピークが確認された。また、2,7-ジヒドロキシナフタレンの2分子間脱水により生成した2,7-ジヒドロキシナフタレンの2量体にベンジル基が1個付加した構造に相当する $m/z = 392$ 、ベンジル基が2個付加した構造に相当する $m/z = 483$ 、ベンジル基が3個付加した構造に相当する $m/z = 573$ 、ベンジル基が4個付加した構造に相当する $m/z = 663$ のスペクトルピークが確認された。さらに、2,7-ジヒドロキシナフタレンの3分子間脱水により生成した2,7-ジヒドロキシナフタレンの3量体にベンジル基が1個付加した構造に相当する $m/z = 535$ 、ベンジル基が2個付加した構造に相当する $m/z = 625$ 、ベンジル基が3個付加した構造に相当する $m/z = 715$ 、ベンジル基が4個付加した構造に相当する $m/z = 805$ のスペクトルピークが確認された。

これらの分析データから、得られた固形物は、式(9x)で示すように、ベンジル変性ジヒドロキシナフタレンおよびベンジル変性ジヒドロキシポリナフチレンエーテル構造を有していることが確認された。

[0307] (C 1 - 2) エステル化反応：ベンジル基を含有するポリエステル樹脂 (9 a) の合成

[化27]



[0308] 攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び窒素ガス吹込み口が装着された四つ口丸フラスコに、前記式 (9 a) に示す理論構造において n 値が 2.0 に、活性エステル基当量が 247 g/eq になるような組成比として、上記工程 (C 1 - 1) で得たベンジル変性芳香族ジヒドロキシ化合物 (9 x) 480 g (水酸基 2.4 モル)、1-ナフトール (試薬) 345.6 g (2.4 モル)、イソフタル酸クロリド (試薬) 487.2 g (2.4 モル)、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロミド (試薬) 1.5 g 、及び、トルエン 1300 g を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して完全に溶解させた。30℃で25%苛性ソーダ水溶液 768.0 g (4.8 モル) を、発熱に注意しながら、最終的に60℃まで昇温するように2時間要して滴下した。その後、さらに60℃で2時間攪拌を続けた後に、蒸留水 300 g を加えて静置分液し、下層の副生食塩水層を棄却した。さらに、同量の蒸留水を添加して2回水洗精製した後に、加熱して共沸脱水した。得られた溶液を精密ろ過して不純物を除去した後に、最高温度200℃でトルエンを減圧蒸留して、固形物 770 g を得た。

[0309] 前記の測定方法に従って、得られた固形物のマスペクトル (ポジティブイオンモード) を測定した。マスペクトルでは、 $p=0/m=2/n=1$ 体に相当する $m/z=889$ 、 $p=1/m=2/n=1$ 体に相当する $m/z=1211$ 、 $p=0/m=2/n=2$ 体に相当する $m/z=1360$ の各マスペクトルピークが検出された。これらの分析データから、得られた固形物は、目的の分子構造、すなわち上記式 (9 a) で示される理論構造に係るベンジル変性ポリナフチレンエーテル構造のポリエステル樹脂 (9 a) の構造を

有していることが確認された。

[0310] <実施例 9～16、及び比較例 2>

(1) 樹脂組成物の調製

表 1 に示す組成で、合成したポリエステル樹脂 (1a)～(9a)、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 (DIC 社製「850S」、エポキシ当量 183 g/eq.)、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬社製「NC3000」、エポキシ当量 275 g/eq.) を 150℃ で溶融混合した。次いで 4-ジメチルアミノピリジン (広栄化学工業社製「DMAPI」) を混合して樹脂組成物を調製した。

[0311] (2) 硬化物の製造

調製した樹脂組成物を、離型剤を塗布した金型 (100 mm×100 mm×0.5 mm) 内に充填して、150℃ で 10 分間の条件で加熱硬化して、硬化物を得た。金型から硬化物を取り出し、該硬化物を 200℃ で 3 時間さらに加熱硬化して、シート状の硬化物を作製した。

[0312] (3) 硬化物の評価

シート状の硬化物について、下記要領で評価試験を行った。

[0313] <誘電特性 (室温) の測定>

シート状の硬化物を、所定のサイズの試験片に切断し、スプリットシリンダ共振器 (EM ラボ社製「CR-710」) 及び PNA マイクロ波ネットワーク・アナライザ (Keysight 社性「N5227B」) を使用して、測定周波数 5.8 GHz、23℃ にて比誘電率と誘電正接の測定を行った。各硬化物について、5 個の試験片について測定を行い (n=5)、平均値を算出した。

[0314] <誘電特性 (高温) の測定>

シート状の硬化物を、所定のサイズの試験片に切断し、スプリットシリンダ共振器 (EM ラボ社製「CR-710」) 及び PNA マイクロ波ネットワーク・アナライザ (Keysight 社性「N5227B」) を使用して、測定周波数 10 GHz、90℃ にて比誘電率と誘電正接の測定を行った。各

硬化物について、5個の試験片について測定を行い（ $n = 5$ ）、平均値を算出した。

[0315] （3）実施例9～16及び比較例2の結果

実施例9～16及び比較例2における測定結果を、表1に示す。表1において、各成分の量の単位は質量部を表す。また、表1において、略称の意味は、下記の通りである。

Dk：比誘電率。

Df：誘電正接。

[0316] [表1]

[表1. 実施例9～16及び比較例2の結果]

		実施例								比較例
		9	10	11	12	13	14	15	16	2
ポリエステル樹脂	1a	23								
	2a		23							
	3a			23						
	4a				25					
	5a					25				
	6a						26			
	7a							27		
	8a								28	
	9a									25
850S		11	11	11	11	11	11	11	11	11
NC3000		11	11	11	11	11	11	11	11	11
DMAP		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
誘電特性 (室温)	Dk	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
	Df	0.0057	0.0058	0.0058	0.0059	0.0059	0.0059	0.0058	0.0057	0.0070
誘電特性 (90℃)	Dk	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
	Df	0.0072	0.0073	0.0074	0.0073	0.0075	0.0076	0.0075	0.0073	0.0094

[0317] <実施例17～24、及び比較例3>

（1）樹脂組成物ワニスの調製

表2に示す組成で、合成したポリエステル樹脂（1a）～（9a）、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（DIC社製「850S」、エポキシ当量183g/eq.）、ビフェニルアラールキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製「NC3000H」、エポキシ当量291g/eq.）、4-ジメチルアミノピリジン（広栄化学工業社製「DMAP」）、フェノキシ樹脂（三菱ケミカル社製「YL6954BH30」）、球形シリカ（アドマテックス社製「

S O - C 2」、平均粒径 $0.50\mu\text{m}$ ）、メチルエチルケトン（MEK）、及びシクロヘキサノンを混合して、樹脂組成物ワニスを調製した。

[0318] （２）樹脂シートの作製

調製した樹脂組成物ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ $38\mu\text{m}$ 、以下「PETフィルム」と略称する。）上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが $40\mu\text{m}$ となるようにダイコーターにて塗布し、 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ （平均 100°C ）で6分間乾燥させて、樹脂シートを作製した。

[0319] （３）硬化物の製造

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

[0320] （４）硬化物の評価

シート状の硬化物について、下記要領で評価試験を行った。

＜誘電特性（高温）の測定＞

実施例17～24及び比較例3で製造したシート状の硬化物について、実施例9～16及び比較例2と同じ要領で誘電特性の評価試験を行った。

[0321] ＜スミア除去性の評価＞

（内装基板の下地処理）

内層基板として、表面に銅箔を有するガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ $18\mu\text{m}$ 、基板の厚さ 0.8mm 、パナソニック社製「R1515A」）を用意した。この内層基板の表面の銅箔を、マイクロエッチング剤（メック社製「CZ8101」）を用いて、銅エッチング量 $1\mu\text{m}$ にてエッチングして、粗化処理を行った。その後、 190°C にて30分乾燥を行った。

[0322] （樹脂シートの積層及び硬化）

上述した実施例及び比較例で得た樹脂シートを、バッチ式真空加圧ラミネーター（ニッコー・マテリアルズ社製2ステージビルドアップラミネーター「CVP700」）を用いて、樹脂組成物層が前記の内層基板と接合するように、内層基板の両面にラミネートした。このラミネートは、30秒間減圧

して気圧を13hPa以下とした後、温度100℃、圧力0.74MPaにて30秒間圧着することにより、実施した。

[0323] 次いで、ラミネートされた樹脂シートを、大気圧下、100℃、圧力0.5MPaにて60秒間、熱プレスして平滑化した。さらにこれを、130℃のオーブンに投入して30分間加熱し、次いで170℃のオーブンに移し替えて30分間加熱した。前記の加熱により樹脂組成物層が硬化して、樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層が得られた。よって、前記の操作により、PETフィルム／絶縁層／内層基板／絶縁層／PETフィルムの層構成を有する中間基板が得られた。

[0324] (ビアホール形成)

ビアメカニクス社製CO₂レーザー加工機(LK-2K212/2C)を使用して絶縁層を加工して、絶縁層にビアホールを形成した。前記の加工は、周波数2000Hz、パルス幅3μ秒、出力0.95W、ショット数3の条件で行った。また、形成されたビアホールは、絶縁層表面におけるトップ径(直径)が50μm、絶縁層底面における直径が40μmであった。トップ径とは、ビアホールの開口部の径を表す。さらにその後、PETフィルムを剥離した。

[0325] (粗化处理)

中間基板を、膨潤液であるアテックジャパン社製のスエリングディップ・セキュリティガントPに60℃で10分間浸漬した。次に、中間基板を、粗化液であるアテックジャパン社製のコンセントレート・コンパクトP(KMnO₄:60g/L、NaOH:40g/Lの水溶液)に80℃で20分間浸漬した。その後、中間基板を、中和液であるアテックジャパン社製のリダクションソリューション・セキュリティガントPに40℃で5分間浸漬した。得られた中間基板を、評価基板Aと呼ぶ。

[0326] (スミア除去性の評価)

評価基板Aのビアホールの底部(ビアボトム)の周囲を走査電子顕微鏡(SEM)にて観察した。この観察で得られた画像から、ビアホール底部の壁

面からの最大スミア長を測定し、以下の基準で評価した。最大スミア長は、ビアホール底部に形成されるスミアのうち、最も長いスミアの長さを表す。

「○」 最大スミア長が $5\ \mu\text{m}$ 未満。

「×」 最大スミア長が $5\ \mu\text{m}$ 以上。

[0327] <ハローイングの評価>

評価基板 A について、FIB-SEM 複合装置（SII ナノテクノロジー社製「SMI3050SE」）を用いて、断面観察を行った。詳細には、FIB（集束イオンビーム）を用いて、絶縁層を、当該絶縁層の厚み方向に平行で且つビアホールのビアボトムを中心を通る断面が現れるように削り出した。この断面を SEM によって観察した。観察された画像から、ビアホールのボトム径、及びトップ径を測定した。ボトム径とはビアホール底部の直径を表し、トップ径とはビアホール開口の直径を表す。

[0328] また、SEM によって観察された画像には、ビアボトムのエッジから連続して、絶縁層が内層基板の銅箔から剥離して形成された間隙部が見られた。そこで、観察された画像から、ビアボトム中心からビアボトムのエッジまでの距離（間隙部の内周半径に相当） r_1 と、ビアボトム中心から前記間隙部の遠い側の端部までの距離（間隙部の外周半径に相当） r_2 とを測定し、これら距離 r_1 と距離 r_2 との差 $r_2 - r_1$ を、その測定地点のビアボトムのエッジからのハローイング距離として算出した。

[0329] 前記の測定を、無作為に選んだ 5 か所のビアホールで行った。そして、測定された 5 箇所のビアホールのトップ径の平均を、そのサンプルの粗化処理後のトップ径 L_t として採用した。また、測定された 5 箇所のビアホールのボトム径の平均を、そのサンプルの粗化処理後のボトム径 L_b として採用した。さらに、測定された 5 箇所のビアホールのハローイング距離の平均を、そのサンプルのビアボトムのエッジからのハローイング距離 W_b として採用した。

[0330] 前記測定結果から、ハローイング比 H_b （粗化処理後のビアボトムのエッ

ジからのハローイング距離 W_b と、粗化処理後のビアホールのビアボトムの半径($L_b/2$)との比「 $W_b/(L_b/2)$ 」を算出した。ハローイング比 H_b が50%以下であれば「○」と判定し、ハローイング比 H_t が50%より大きければ「×」と判定した。

[0331] (5) 実施例17～24及び比較例3の結果

実施例17～24及び比較例3における測定結果を、表2に示す。表2において、各成分の量の単位は質量部を表す。さらに、表2において、略称の意味は、下記の通りである。

Dk：比誘電率。

Df：誘電正接。

[0332] [表2]

[表2. 実施例17～24及び比較例3の結果]

		実施例								比較例
		17	18	19	20	21	22	23	24	3
ポリエステル樹脂	1a	23								
	2a		23							
	3a			23						
	4a				25					
	5a					25				
	6a						26			
	7a							27		
	8a								28	
	9a									25
850S		11	11	11	11	11	11	11	11	11
NC3000H		11	11	11	11	11	11	11	11	11
DMAP		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
YL6954BH30		15	15	15	15	15	15	15	15	15
SO-C2		300	300	300	300	300	300	300	300	300
MEK		15	15	15	15	15	15	15	15	15
シクロヘキサノン		30	30	30	30	30	30	30	30	30
誘電特性 (室温)	Dk	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2	3.2	3.3
	Df	0.0022	0.0023	0.0023	0.0024	0.0025	0.0024	0.0023	0.0022	0.0028
誘電特性 (90℃)	Dk	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4
	Df	0.0026	0.0027	0.0028	0.0028	0.0028	0.0027	0.0027	0.0026	0.0036
スミア除去性		○	○	○	○	○	○	○	○	×
ハローイング評価		○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0333] [検討]

表1及び表2に示すとおり、樹脂組成物が本発明の活性エステル樹脂を含

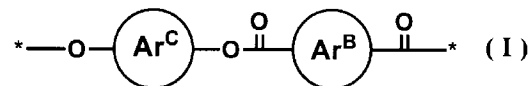
む場合、高温での誘電特性に優れる硬化物が得られることを確認した。また、本発明の活性エステル樹脂を樹脂架橋剤として用いる場合であっても、高温で良好な誘電特性を呈する硬化物をもたらすことができることを確認した。さらに、本発明の活性エステル樹脂を含む樹脂組成物によれば、通常、スミア除去性が良好で、ハローイングが小さい硬化物が得られることを確認した。

請求の範囲

[請求項1] 1分子中に1個以上の α -メチルベンジル基を含有する活性エステル樹脂。

[請求項2] 下記式(Ⅰ)で表される部分構造を含む、請求項1に記載の活性エステル樹脂。

[化1]



(式(Ⅰ)において、

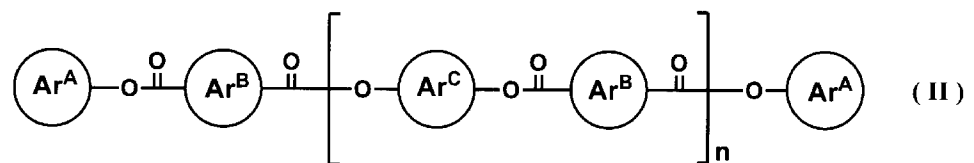
基 Ar^{B} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

基 Ar^{C} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

*は、結合手を表す。)

[請求項3] 下記式(Ⅱ)で表される、請求項1に記載の活性エステル樹脂。

[化2]



(式(Ⅱ)において、

基 Ar^{A} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する1価の有機基を表し、

基 Ar^{B} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

基 Ar^{C} は、それぞれ独立に、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の有機基を表し、

有機基 Ar^{A} 、有機基 Ar^{B} 及び有機基 Ar^{C} のうち少なくとも1個の有機基は、 α -メチルベンジル基を含有し、

n は、0 より大きい数を表す。）

- [請求項4] 有機基 A_{r^c} が、少なくとも1個の芳香環を含有する2価の炭化水素基を表す、請求項2に記載の活性エステル樹脂。
- [請求項5] 有機基 A_{r^c} が、 α -メチルベンジル基を含有する、請求項2に記載の活性エステル樹脂。
- [請求項6] α -メチルベンジル基が結合した芳香環を含有する、請求項1に記載の活性エステル樹脂。
- [請求項7] α -メチルベンジル基が結合した芳香環1個に対し、 α -メチルベンジル基が、平均して1個～6個結合している、請求項6に記載の活性エステル樹脂。
- [請求項8] α -メチルベンジル基の含有量が、1質量%～60質量%の範囲にある、請求項1に記載の活性エステル樹脂。
- [請求項9] α -メチルベンジル基を含有する(X1-1)変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を含む(X1)芳香族多価ヒドロキシ化合物と、(X2)芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、(X3)芳香族モノヒドロキシ化合物と、の縮合反応物である、請求項1に記載の活性エステル樹脂。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂の製造方法であって、
 α -メチルベンジル基を含有する(X1-1)変性芳香族多価ヒドロキシ化合物を含む(X1)芳香族多価ヒドロキシ化合物と、(X2)芳香族カルボン酸化合物又は芳香族カルボン酸ハライド化合物と、(X3)芳香族モノヒドロキシ化合物と、を反応させる工程を含む、活性エステル樹脂の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂を含む、樹脂架橋剤。
- [請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載の活性エステル樹脂と、架橋性樹脂と、を含む、樹脂組成物。

- [請求項13] 架橋性樹脂が、熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される1種以上を含む、請求項12に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] プリント配線板の絶縁層形成用の請求項12に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 半導体チップ封止用の請求項12に記載の樹脂組成物。
- [請求項16] 請求項12に記載の樹脂組成物の硬化物。
- [請求項17] 請求項12に記載の樹脂組成物を含む、シート状積層材料。
- [請求項18] 支持体と、当該支持体上に形成された樹脂組成物層とを備え、樹脂組成物層が、請求項12に記載の樹脂組成物を含む、樹脂シート。
- [請求項19] 請求項12に記載の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁層を備える、プリント配線板。
- [請求項20] 請求項12に記載の樹脂組成物の硬化物を含む封止層を備える、半導体チップパッケージ。
- [請求項21] ファンアウト（Fan-Out）型パッケージである、請求項20に記載の半導体チップパッケージ。
- [請求項22] 請求項19に記載のプリント配線板を備える、半導体装置。
- [請求項23] 請求項20に記載の半導体チップパッケージを備える、半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/18(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; **H01L 23/29**(2006.01)i; **H01L 23/31**(2006.01)i; **H05K 1/03**(2006.01)i
 FI: C08G63/18; C08L101/00; H01L23/30 R; H05K1/03 610M

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)

C08G63/18; C08L101/00; H01L23/29; H01L23/31; 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.
X	JP 2-91119 A (TEIJIN LTD) 30 March 1990 (1990-03-30) claims, examples	1-10
A		11-23
X	JP 59-30821 A (TEIJIN LTD) 18 February 1984 (1984-02-18) claims, examples	1-10
A		11-23
X	JP 7-147468 A (GURANMONT INC) 06 June 1995 (1995-06-06) claims, examples	1-14, 16-19, 22
A		15, 20, 21, 23
X	JP 2-308812 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD) 21 December 1990 (1990-12-21) claims, examples	1-10
A		11-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

02 May 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/JP2023/011468

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-18065 A (HIMONT ITALIA S.R.L) 20 January 1995 (1995-01-20)	1-10
A	claims, examples	11-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011468

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2-91119	A	30 March 1990	(Family: none)	
JP	59-30821	A	18 February 1984	(Family: none)	
JP	7-147468	A	06 June 1995	US 5346747	A
				claims, examples	
				EP 603745	A1
JP	2-308812	A	21 December 1990	US 5037940	A
				claims, examples	
				EP 399512	A2
JP	7-18065	A	20 January 1995	US 5496912	A
				claims, examples	
				EP 578846	A1
				CN 1082556	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 63/18(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08G63/18; C08L101/00; H01L23/30 R; H05K1/03 610M		
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）） C08G63/18; C08L101/00; H01L23/29; H01L23/31; H05K1/03		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で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)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2-91119 A (帝人株式会社) 30.03.1990 (1990 - 03 - 30)	1-10
A	特許請求の範囲、実施例	11-23
X	JP 59-30821 A (帝人株式会社) 18.02.1984 (1984 - 02 - 18)	1-10
A	特許請求の範囲、実施例	11-23
X	JP 7-147468 A (グランmont インコーポレーテッド) 06.06.1995 (1995 - 06 - 06)	1-14, 16-19, 22
A	特許請求の範囲、実施例	15, 20, 21, 23
X	JP 2-308812 A (出光石油化学株式会社) 21.12.1990 (1990 - 12 - 21)	1-10
A	特許請求の範囲、実施例	11-23
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般の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 02.05.2023		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） 谷合 正光 4J 7879 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
X	JP 7-18065 A (ヒモント イタリア エス, アール, エル,) 20.01.1995 (1995 - 01 - 20)	1-10
A	特許請求の範囲、実施例	11-23

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011468

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2-91119	A	30.03.1990	(ファミリーなし)	
JP	59-30821	A	18.02.1984	(ファミリーなし)	
JP	7-147468	A	06.06.1995	US 5346747 A	
				特許請求の範囲、実施例	
				EP 603745 A1	
JP	2-308812	A	21.12.1990	US 5037940 A	
				特許請求の範囲、実施例	
				EP 399512 A2	
JP	7-18065	A	20.01.1995	US 5496912 A	
				特許請求の範囲、実施例	
				EP 578846 A1	
				CN 1082556 A	