

(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  
2021年9月10日(10.09.2021)



(10) 国際公開番号

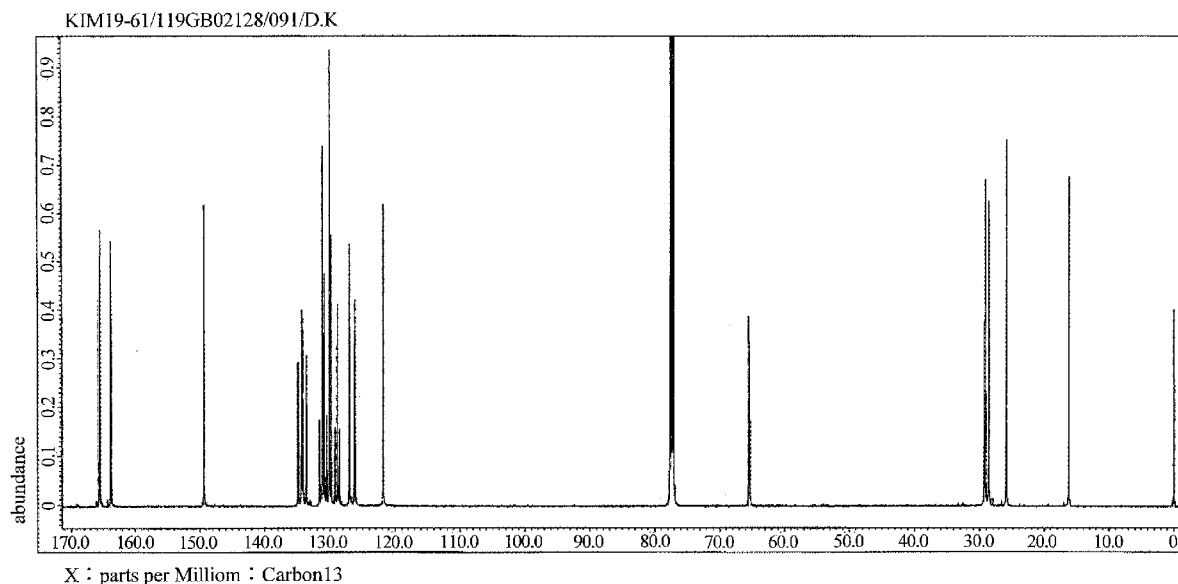
**WO 2021/177233 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/00 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
C08G 59/42 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)  
H01L 23/29 (2006.01) C07C 69/80 (2006.01)  
H01L 23/31 (2006.01) C07C 69/82 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/007712
- (22) 国際出願日: 2021年3月1日(01.03.2021)
- (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 2020-036001 2020年3月3日(03.03.2020) JP  
特願 2020-036008 2020年3月3日(03.03.2020) JP
- (71) 出願人: D I C株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: キム ヨンチャン(KIM,Youngchan);  
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 迫雅樹(HAZAMA,Masaki); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 林弘司(HAYASHI,Koji); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE);

(54) Title: ACTIVE ESTER, CURABLE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 活性エステル、硬化性樹脂組成物、及び、硬化物

[図4]



(57) Abstract: Provided are: an active ester from which a cured product exhibiting excellent flexibility and low dielectric characteristics can be obtained; a curable resin composition containing said active ester; a cured product obtained by using said curable resin composition; and a semiconductor sealing material, a semiconductor device, a prepreg, a flexible wiring board, a circuit board, a build-up film, a build-up board, a fiber-reinforced composite material, and a fiber-reinforced resin molded article, which use said curable resin composition. The present invention pertains to an active ester characterized



WO 2021/177233 A1

〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目1  
3-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

by: having a structure in which a residue (A) of a polyhydric alcohol compound and a residue (Q) of an aromatic polyvalent carboxylic acid are bonded via an ester bond; and having a terminal that is sealed with a residue (C) of a monovalent aromatic hydroxyl group-containing compound.

(57) 要約: その硬化物において優れた柔軟性、及び、低誘電特性を発現させることのできる活性エステル、前記活性エステルを含む硬化性樹脂組成物、及び、前記硬化性樹脂組成物を用いて得られる硬化物、更には、前記硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材、半導体装置、プレプリグ、フレキシブル配線基板、回路基板、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板、繊維強化複合材料、及び、繊維強化樹脂成形品を提供する。本発明は、多価アルコール化合物の残基(A)と、芳香族多価カルボン酸の残基(Q)とが、エステル結合を介して結合された構造を有し、かつ、末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基(C)で封止されてなることを特徴とする活性エステルに関する。

## 明 細 書

**発明の名称**： 活性エステル、硬化性樹脂組成物、及び、硬化物  
**技術分野**

[0001] 本発明は、活性エステル、前記活性エステルを含有する硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物より得られる硬化物に関する。

### 背景技術

[0002] エポキシ樹脂及びその硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物は、その硬化物において優れた耐熱性と絶縁性を発現することから、半導体や多層プリント基板などの電子部品用途において広く用いられている。しかしながら、信号の高速化、高周波数化に伴って、十分に低い誘電率を維持しつつ、低い誘電正接を得ることが困難となりつつある。

[0003] 特許文献1には、低誘電特性を満足するために、硬化剤として多価フェノール類を用いたエポキシ樹脂組成物が開示されている。しかし、硬化剤として多価フェノール類を用いたエポキシ樹脂組成物から形成される硬化物を用いたプリント基板などは、柔軟性に欠ける問題を有していたため、低誘電特性を維持しつつ、柔軟性を兼備した硬化物が得られる樹脂組成物の開発が望まれている。

[0004] 特許文献2には、低誘電率・低誘電正接を実現可能な材料として、活性エステル化合物をエポキシ樹脂用硬化剤として用いることで、低誘電特性を実現することができる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この樹脂組成物を用いた場合であっても、低誘電特性を示すものの、同時に柔軟性までは、満足できるものではなかった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-169021号公報

特許文献2：特開平7-82348号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明が解決しようとする課題は、得られる硬化物において、優れた柔軟性、及び、低誘電特性を発現させることのできる活性エステル、前記活性エステルを含む硬化性樹脂組成物、及び、前記硬化性樹脂組成物を用いて得られる硬化物、更には、前記硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材、半導体装置、プレプリグ、回路基板、ビルドアップフィルムなどを提供することにある。

## 課題を解決するための手段

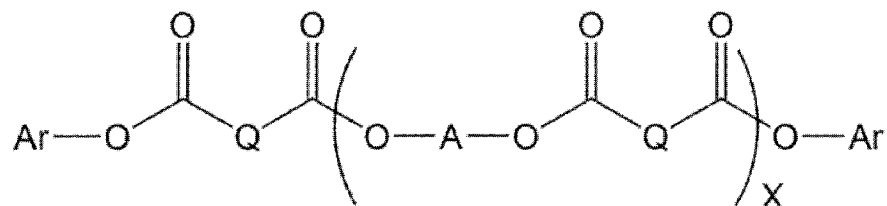
[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、硬化性樹脂組成物に特定の活性エステルを用いることで、得られる硬化物が、優れた柔軟性、及び、低誘電特性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、多価アルコール化合物の残基（A）と、芳香族多価カルボン酸の残基（Q）とが、エステル結合を介して結合された構造を有し、かつ、末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基（C）で封止されてなることを特徴とする活性エステル。

[0009] 本発明の活性エステルは、カルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物（i）、及び、芳香族性水酸基を1個有する芳香族化合物（ii）、を反応して得られるエステル化合物（iii）、並びに、多価アルコール化合物（iv）、を反応して得られることが好ましい。

[0010] 本発明の活性エステルは、下記一般式（1）で示されることが好ましい。

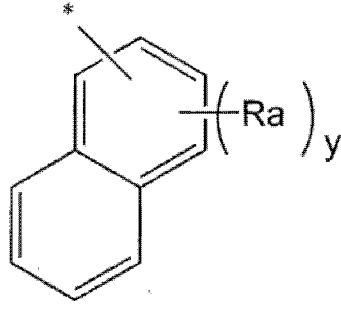
[化1]



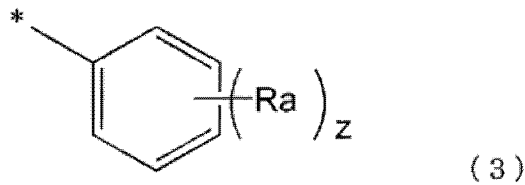
(1)

[上記式(1)中、Aは、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖であり、Qは、芳香族環であり、xは、0、01以上の平均繰り返し数であり、Arは、下記一般式(2)又は(3)で示される構造であり、

[化2]



[化3]



上記式(2)及び(3)中の\*は、上記式(1)中のArと結合する酸素原子との結合部位を表し、Raは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ナフチル基のいずれかであり、yは、0~7の整数であり、zは、0~5の整数である。]

[0011] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、270g/eq未満であることが好ましい。

[0012] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、270g/eq以上であることが好ましい。

[0013] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物が、脂肪族性水酸基を有するポリオールであることが好ましい。

[0014] 本発明の活性エステルは、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの水酸

基当量が、 $270\text{ g/e q}$ 以上であることが好ましい。

[0015] 本発明の活性エステルは、前記Aが、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの残基であることが好ましい。

[0016] 本発明の活性エステルは、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの残基が、炭化水素系ポリオール由来の構造単位、ポリカーボネートポリオール由来の構造単位、ポリエステルポリオール由来の構造単位、ポリエーテルポリオール由来の構造単位、ポリウレタンポリオール由来の構造単位、及び、ポリシロキサンポリオール由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位であることが好ましい。

[0017] 本発明は、前記活性エステル、及び、エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物に関する。

[0018] 本発明は、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなる硬化物に関する。

[0019] 本発明は、補強基材、及び、前記補強基材に含浸した前記硬化性樹脂組成物の半硬化物を有するプリプレグに関する。

[0020] 本発明は、前記プリプレグ、及び、銅箔を積層し、加熱圧着成型して得られる回路基板に関する。

[0021] 本発明は、前記硬化性樹脂組成物を含有するビルドアップフィルムに関する。

[0022] 本発明は、前記硬化性樹脂組成物を含有する半導体封止材に関する。

[0023] 本発明は、前記半導体封止材を加熱硬化した硬化物を含む半導体装置に関する。

## 発明の効果

[0024] 本発明によれば、得られる硬化物において優れた柔軟性、及び、低誘電特性を発現させることのできる活性エステル、前記活性エステルを含む硬化性樹脂組成物、及び、前記硬化性樹脂組成物を用いて得られる硬化物、更には、前記硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材、半導体装置、プレプリグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムなどを提供することができ、有用である。

## 図面の簡単な説明

- [0025] [図1]合成例1で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体(A)のGPCチャートである。
- [図2]合成例2で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体(B)のGPCチャートである。
- [図3]合成例3で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体(C)のGPCチャートである。
- [図4]実施例1で得られた活性エステル(A-1)の $^{13}\text{C}$ -NMRチャートである。
- [図5]実施例1で得られた活性エステル(A-1)のFD-MSスペクトルである。
- [図6]実施例1で得られた活性エステル(A-1)のGPCチャートである。
- [図7]実施例2で得られた活性エステル(B-1)のGPCチャートである。
- [図8]実施例3で得られた活性エステル(C-1)のGPCチャートである。
- [図9]実施例4で得られた活性エステル(A-2)のGPCチャートである。
- [図10]実施例5で得られた活性エステル(A-3)のGPCチャートである。
- 。
- [図11]比較例1で得られた活性エステル(D-1)のGPCチャートである。
- 。
- [図12]実施例11で得られた活性エステル(E-1)のGPCチャートである。
- [図13]実施例11で得られた活性エステル(E-1)の赤外スペクトルである。
- [図14]実施例12で得られた活性エステル(E-2)のGPCチャートである。
- [図15]実施例13で得られた活性エステル(E-3)のGPCチャートである。

## 発明を実施するための形態

## [0026] &lt;活性エステル (I)&gt;

本発明の活性エステルは、多価アルコール化合物の残基 (A) と、芳香族多価カルボン酸の残基 (Q) とが、エステル結合を介して結合された構造を有し、かつ、末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基 (C) で封止されてなることを特徴とする。

前記活性エステルは、エステル結合を有し、極性が小さい構造であり、柔軟セグメントになりうる前記多価アルコール化合物の残基 (A) を含むことで、この活性エステルを用いた硬化物は、柔軟性や低誘電特性に優れ、有用である。

[0027] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物の残基 (A) を含むが、その価数としては、好ましくは、2~6価であり、より好ましくは、2価である。前記価数が2価以上であると、生成する活性エステルの官能基数が2以上となり、硬化性の観点から優れる。また、前記多価アルコール化合物の残基 (A) としては、炭化水素鎖又はエーテル鎖を含むことがより好ましく、中でも、耐熱性の観点からは、炭化水素鎖を含むことが、更に好ましい。また、炭化水素鎖としては、炭素原子数3~17が好ましく、4~17であることがより好ましい。炭素原子数が、前記範囲内であると、相溶性、耐熱性に優れた活性エステルとなり、好ましい態様となる。

[0028] 本発明の活性エステルは、前記芳香族多価カルボン酸の残基 (Q) を含むが、その価数としては、好ましくは、2~4価であり、より好ましくは、2価である。前記価数が2価以上であると、生成する活性エステルの官能基数が2個以上となり、硬化性の観点から優れる。また、前記芳香族とは、カルボキシル基を有する芳香族環を有する化合物であれば、特に制限されない。

[0029] 本発明の活性エステルは、前記末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基 (C) で封止されてなる活性エステルであるが、前記1価の芳香族性水酸基含有化合物とは、芳香族環を有し、芳香族環上に水酸基を1個(1価)有する化合物であれば、特に制限されない。

[0030] なお、本発明における前記「多価アルコール化合物の残基 (A)」は、ア

ルコールから水酸基を除いた基を示すものであり、前記「芳香族多価カルボン酸の残基 (Q)」は、芳香族多価カルボン酸からカルボキシル基を除いた基を示すものであり、「末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基 (C)」は、芳香族性水酸基含有化合物から水酸基を除いた基を示すものである。また、前記アルコールとは、脂肪族アルコールだけでなく、芳香族環を含んだアルコールを含んでもよい。

[0031] <活性エステル (I I) >

本発明の活性エステルは、カルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物 (i)、及び、芳香族性水酸基を1個有する芳香族化合物 (ii)、を反応して得られるエステル化合物 (iii)、並びに、多価アルコール化合物 (iv)、を反応して得られることが好ましい。

前記 (i) 及び (ii) を反応させることで、エステル結合を形成したエステル化合物 (iii) が得られ、更に、前記 (iv) を反応させることで、エステル交換反応が生じ、末端にアリーロキシカルボニル基構造を含有する活性エステルを得ることができる。前記活性エステルは、多価アルコール化合物 (iv) に起因する柔軟性と、末端アリーロキシカルボニル基に由来するエポキシ硬化性、低誘電特性を発現するため、この活性エステルを用いた硬化物は、柔軟性や低誘電特性に優れ、有用である。

[0032] 本発明の活性エステルは、前記カルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物 (i) を用いることが好ましいが、前記カルボキシル基数としては、より好ましくは2~4個であり、さらに好ましくは、2個である。前記カルボキシル基数が少なくとも2個(2個以上)有することで、生成する活性エステルの官能基数が2個以上となり、硬化性の観点から優れる。

[0033] 本発明の活性エステルは、前記芳香族性水酸基を1個有する芳香族化合物 (ii) を用いることが好ましい。前記芳香族化合物が芳香族性水酸基を1個有することで、得られる活性エステルは、アリーロキシカルボニル末端

を有することになり、誘電特性の観点から優れる。

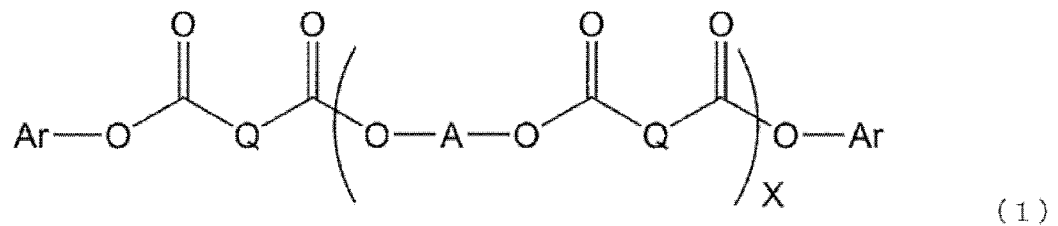
[0034] 本発明の活性エステルは、前記カルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物（i）、及び、芳香族性水酸基を1個有する芳香族化合物（ii）、を反応して得られるエステル化合物（iii）を用いることが好ましいが、前記エステル化合物は、アリアルオキシカルボニル末端を有する化合物であることから、誘電特性に優れるため、好ましい。

[0035] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物（iv）を用いることが好ましいが、その価数としては、好ましくは、2～6価であり、より好ましくは、2価である。前記価数が2価以上であると、生成する活性エステルの官能基数が2個以上となり、硬化性の観点から優れる。

[0036] <活性エステル（iii）>

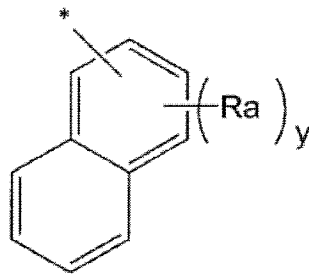
本発明の活性エステルは、下記一般式（1）で示されることが好ましい。

[化4]

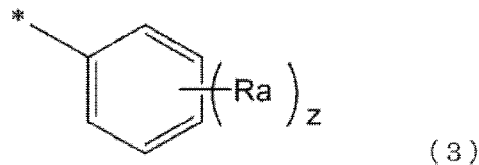


[0037] 上記式（1）中、Aは、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖であり、Qは、芳香族環であり、xは、0.01以上の平均繰り返し数であり、Arは、下記一般式（2）又は（3）で示される構造であることが好ましい。

[化5]



[化6]



[0038] 上記式 (2) 及び (3) 中の\*は、上記式 (1) 中のA rと結合する酸素原子との結合部位を表し、R aは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ナフチル基のいずれかであり、yは、0～7の整数であり、zは、0～5の整数であることが好ましい。

前記活性エステルは、複数のエステル結合を有し、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖を含むため、この鎖構造は極性が低く、柔軟セグメントを構成するため、柔軟性や低誘電特性に優れた硬化物を得ることができ、有用である。

[0039] 上記式 (1) 中のAは、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖であることが好ましく、直鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖のアルキレンエーテル鎖であることがより好ましく、中でも、耐熱分解性の観点からは、直鎖のアルキレンエーテル鎖を含むことが、更に好ましい。また、直鎖又は分岐鎖としては、炭素原子数が2～20であることが好ましく、炭素原子数が4～18であることがより好ましく、炭素原子数が6～16であることが更に好ましい。炭素原子数が、前記範囲内である

と、相溶性に優れた活性エステルとなり、好ましい態様となる。

[0040] 上記式(1)中のQは、芳香族環であることが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環のいずれかの芳香族環であることがより好ましく、中でも原料の工業的な入手の容易さ、溶解性の観点から、ベンゼン環であることがより好ましい。

[0041] 上記式(1)中のxは、0.01以上の平均繰り返し数であることが好ましく、中でも、作業性や得られる硬化物の柔軟性の観点から、0.1~5の平均繰り返し数であることがより好ましく、0.2~5の平均繰り返し数であることが更に好ましい。

[0042] 上記式(2)又は(3)中のR<sub>a</sub>は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ナフチル基のいずれかであることが好ましく、中でも、誘電特性、作業性や得られる硬化物の柔軟性の観点から、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ナフチル基であることがより好ましい。

[0043] 上記式(2)又は(3)中のyは、0~7の整数であり、zは、0~5の整数であることが好ましく、y及びzは、それぞれ独立して、0~5の整数であることがより好ましく、反応性や、得られる硬化物の柔軟性の観点から、y及びzは、それぞれ独立して、0~4の整数であることが更に好ましい。

[0044] 本発明の活性エステル(例えば、前記(1)~(111))は、エポキシ樹脂等の硬化剤としての機能を有するものであり、その構造中に柔軟セグメントを有し、前記活性エステルを使用し得られる硬化物に柔軟性を付与することができ、好ましい態様となる。また、前記活性エステルとエポキシ樹脂との反応時において、水酸基の発生を防止または抑制することができ、低誘電特性に優れ、有用である。

[0045] 本発明の活性エステルは、上記活性エステル(1)~(111)のいずれかに示す構造を有するエステル化合物であれば、特に制限されないが、例え

ば、2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物（a）と、芳香族モノヒドロキシ化合物（b）との反応生成物（c）に、2個以上の水酸基を有し、かつ、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖を有する化合物（d）を反応して得られる反応生成物（上記活性エステルに相当する化合物）であることが好ましい。前記活性エステルを用いることにより、低誘電正接であり、かつ、より耐熱性に優れる硬化物が得られ好ましい態様となる。その理由は、必ずしも明らかではないが、得られる活性エステルは、アリアルオキシカルボニル基を末端に含有するため、後述するエポキシ樹脂が有するエポキシ基と高い反応性を示し、この高い反応性により、エポキシ基の開環により生じる水酸基の発生を防止または抑制することができ、好ましい態様となる。また、前記活性エステルは、分子中に水酸基を有さない、または、ほとんど有さないため、前記活性エステルが反応して得られる硬化物中についても、活性エステル由来の水酸基を有さない、または、ほとんど有さない。このような活性エステルによれば、硬化時における水酸基の発生を防止または抑制することができる。一般に、極性が高い水酸基は、誘電正接を上昇させることが知られているが、前記活性エステルを用いることで、硬化物における低誘電正接を実現することができ、有用である。

[0046] また、前記活性エステルは、後述するエポキシ樹脂のエポキシ基と反応活性を有するエステル結合を2個以上有するため、硬化物の架橋密度が高くなり、耐熱性が向上しうる。

[0047] 本発明の活性エステルは、アルキレン鎖やアルキレンエーテル鎖などの柔軟セグメントを有し、水酸基を有さない、または、ほとんど有さないため、極性の低い構造を有しており、得られる硬化物において優れた柔軟性が得られ、この柔軟性に起因する銅箔などへの密着性、及び、低誘電特性を発現させることのできる硬化性樹脂組成物（例えば、エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物）、さらには、上記硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材料、半導体装置、プレプリグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムなどを提

供でき、好ましい態様となる。

[0048] 前記活性エステルとしては、後述する硬化性樹脂組成物として調製する際のハンドリング性や、その硬化物の耐熱性、誘電特性とのバランスがより優れる観点から、前記活性エステルの軟化点が200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましい。

[0049] [2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物(a)]

前記2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物(a)(上記芳香族多価カルボン酸の残基(Q)に由来する化合物)は、2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸、またはその誘導体であり、具体的には酸ハロゲン化物、エステル化物(以下、「芳香族化合物(a)」と称することがある。)である。前記芳香族化合物(a)は、2個以上のカルボキシル基等を有することにより、後述の芳香族モノヒドロキシ化合物(b)や、更に、2個以上の水酸基を有し、かつ、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖(脂肪族炭化水素基)、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖(アルキレンオキシ基)を有する化合物(d)

(以下、単に「化合物(d)」と称する場合がある。)(上記多価アルコール化合物の残基(A)に由来する化合物)と反応することで、活性エステルの構造中において、前記化合物(d)由来の柔軟性を有する構造部位と、末端にエポキシ硬化性を有するアリールオキシカルボニル構造の両方を含有する構造を形成することができ、活性エステルの構造中において、高い反応活性を有するエステル構造を形成しうる。

[0050] 前記芳香族化合物(a)としては、特に制限されないが、置換または非置換の芳香族環に2個以上のカルボキシル基等を有する化合物が挙げられる。なお、「カルボキシル基等」とは、カルボキシル基；フッ化アシル基、塩化アシル基、臭化アシル基等のハロゲン化アシル基；メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基等のアルキルオキシカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカル

ボニル基等が挙げられる。なお、ハロゲン化アシル基を有する場合、前記芳香族化合物は酸ハロゲン化物であり、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基を有する場合、前記芳香族化合物はエステル化物となりうる。これらのうち、前記芳香族化合物はカルボキシル基、ハロゲン化アシル基、アリーロキシカルボニル基を有することが好ましく、カルボキシル基、ハロゲン化アシル基を有することがさらに好ましく、カルボキシル基、塩化アシル基、臭化アシル基を有することがさらに好ましい。

[0051] 前記芳香族環としては、特に制限されないが、単環芳香族環、縮環芳香族環、環集合芳香族環、アルキレン鎖により連結される芳香族環等が挙げられる。

[0052] 前記芳香族化合物 (a) としては、特に制限されないが、イソフタル酸、テレフタル酸、5-アリルイソフタル酸、2-アリルテレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸；トリメリット酸、5-アリルトリメリット酸等のベンゼントリカルボン酸；ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,3-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、3-アリルナフタレン-1,4-ジカルボン酸、3,7-ジアリルナフタレン-1,4-ジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸；2,4,5-ピリジントリカルボン酸等のピリジントリカルボン酸；1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリカルボン酸等のトリアジンカルボン酸；これらの酸ハロゲン化物、エステル化物等が挙げられる。これらのうち、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸であることが好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸クロリド、テレフタル酸クロリド、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロリドであることがより好ましく、イソフタル酸クロリド、テレフタル酸クロリド、1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロリドであることがさらに好ましい。

[0053] 上述のうち、得られる硬化物の柔軟性、原料の工業的な入手の容易さや作業性の観点から、芳香族環が単環芳香族環である芳香族化合物等、芳香族環

が縮環芳香族環である芳香族化合物等であることが好ましく、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの酸ハロゲン化物であることが好ましく、ベンゼンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの酸ハロゲン化物であることがより好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸これらの酸ハロゲン化物であることがさらに好ましい。上述の芳香族化合物 (a) は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] [芳香族モノヒドロキシ化合物 (b)]

本発明で用いる芳香族モノヒドロキシ化合物 (b) (上記末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基 (C) に由来する化合物) は、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール、ターシャリーブチルフェノール等のアルキルフェノール；*o*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、2-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノール、スチレン化フェノール、4-( $\alpha$ -クミル)フェノール等のアラルキルフェノール；1-ナフトール、2-ナフトール等のナフトール化合物が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、誘電特性に優れる硬化物が得られることから、*o*-クレゾールやナフトールであることが好ましい。

[0055] 前記芳香族化合物 (a)、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (b) との反応としては、特に制限されないが、例えば、アルカリ触媒の存在下、60℃以下の温度条件下で、1~24時間の反応時間で行うことが出来る。ここで使用し得るアルカリ触媒は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらのなかでも、反応効率が高いことから、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましい。ま

た、これらの触媒は3～30%の水溶液として用いても良い。また、この際、反応効率を高めるため、層間移動触媒を使用しても良い。例えば、アルキルアンモニウム塩、クラウンエーテル等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0056] 上記反応は、反応制御が容易となることから、有機溶媒中で行うことが好ましい。ここで用いる有機溶媒は、例えば、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、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溶媒、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒としても良い。

[0057] 前記芳香族化合物(a)、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物(b)の反応割合は、所望の分子設計に応じて適宜変更することが出来るが、中でも、未反応の末端を削減しつつ、余剰の反応原料を削減する観点から、前記芳香族化合物(a)1モルに対し、前記芳香族モノヒドロキシ化合物(b)が2.0～5.0モルの範囲が好ましく、2.0～4.0モルがより好ましく、2.0～3.0モルが更に好ましい。

[0058] 反応終了後は、アルカリ触媒の存在下で水溶液を用いる場合には、反応液を静置分液して水層を取り除き、残った有機層を水で洗浄し、水層がほぼ中性(pH7程度)になるまで水洗を繰り返すことにより、絶縁性に悪影響のある無機塩含有量が低減された前記芳香族化合物(a)、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物(b)との反応生成物である反応生成物(c)を得ることができる。

[0059] [2個以上の水酸基を有し、かつ、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のオキシアルキレン鎖を有する化合物(d)]

本発明の活性エステルは、前記反応生成物（c）と前記2個以上の水酸基を有し、かつ、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖（脂肪族炭化水素基）、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖（オキシアルキレン基）を有する化合物（d）を反応することにより製造することができる。前記化合物（d）を使用することで、得られる活性エステルの構造中に、柔軟セグメントとなる前記化合物（d）に由来するアルキレン鎖（脂肪族炭化水素基）やアルキレンエーテル鎖（オキシアルキレン基）を導入することができ、前記活性エステルを使用し得られる硬化物に柔軟性を付与することができ、更に、極性の低い構造を導入することになるため、低誘電特性に優れ、好ましい態様となる。また、前記活性エステルは合成時に、水酸基の発生を防止または抑制することができ、低誘電特性に優れ、有用である。なお、前記化合物（d）としては、特に制限されないが、例えば、脂肪族ポリオール化合物（d-1）や、オキシアルキレン基含有ポリオール化合物（d-2）などが挙げられる。

[0060] [脂肪族ポリオール化合物（d-1）]

前記脂肪族ポリオール化合物（d-1）としては、硬化物における柔軟性、破壊靱性、及び、引張強度が高く、かつ、基材や強化繊維への含浸性に優れる硬化物（硬化性樹脂組成物）が得られる点と、反応物の分子量分布の制御の容易さの観点から、前記脂肪族ポリオール化合物（d-1）として、アルコール性水酸基を2個含有するジオール化合物が好ましく、さらに、炭素原子数2～20の直鎖の脂肪族ジオール化合物が好ましく、炭素原子数4～18の直鎖の脂肪族ジオール化合物がより好ましく、炭素原子数6～16の直鎖の脂肪族ジオール化合物が更に好ましい。

[0061] 前記脂肪族ポリオール化合物（d-1）としては、例えば、エチレングリコール(数平均分子量：62)、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール等の直鎖の

脂肪族ジオール化合物；プロピレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチルブタン-1 4-ブタンジオール、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチルペンタン-1, 5-ジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3-プロピルペンタン-1, 5-ジオール、2, 2-ジエチル-1, 4-ブタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジエチル-1, 6-ヘキサジオール等の分岐鎖を有する脂肪族ジオール化合物；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の3官能以上の脂肪族ポリオール化合物等が挙げられる。これら脂肪族ポリオール化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] [オキシアルキレン基含有ポリオール化合物 (d-2)]

前記オキシアルキレン基含有ポリオール化合物 (d-2) としては、硬化物における柔軟性、破壊靱性、及び、引張強度が高く、かつ、基材や強化繊維への含浸性に優れる硬化物 (硬化性樹脂組成物) が得られることから、前記オキシアルキレン基含有ポリオール化合物 (d-2) として、アルコール性水酸基を2つ含有するジオール化合物が好ましい。なお、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、後述する  $270 \text{ g/e q}$  未満の場合は、前記前記オキシアルキレン基含有ポリオール化合物 (d-2) の水酸基当量が  $50 \sim 269 \text{ g/e q}$  のジオール化合物がより好ましく、 $100 \sim 250 \text{ g/e q}$  のジオール化合物が更に好ましい。

[0063] 前記オキシアルキレン基含有ジオール化合物 (d-2) としては、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどに代表されるグリコール類のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA

のエチレンオキシド付加物に代表される多価フェノール化合物のエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物等が挙げられる。これらジオール化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0064] 前記化合物 (d) の数平均分子量 ( $M_n$ ) としては、62~1000の範囲のものを使用することが好ましく、62~500の範囲のものを使用することがより好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると作業性が良好となり、好ましい。前記化合物 (d) の数平均分子量 ( $M_n$ ) はメーカーの公表値、または、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を後述の条件により測定して得られた値を採用する。

[0065] 前記化合物 (d) は、市販されているものを用いてもよい。市販品の例としては、例えば、三菱化学社製のジエチレングリコールや、日本乳化剤社製のBPA-2グリコール等が挙げられる。

[0066] 前記反応生成物 (c) と前記化合物 (d) とを反応させることにより、エステル交換反応が生じ、本発明の活性エステルを得ることができる。前記反応条件としては、例えば、50~250℃の温度条件下で、1~24時間の攪拌・反応させることにより、活性エステルを得ることができる。また、アルカリ触媒、中でもアミン系触媒 (トリエチルアミン等のアルキルアミン、トリフェニルアミン等とアリールアミン、DBU、DBN等の縮環型アミン、イミダゾール、ピリジン等の複素管環アミン) を添加することで反応を促進することができる。なお、反応終了後は、余剰の前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (b) を除去するため、常圧蒸留、減圧 (例えば、0.9~0.01気圧) 蒸留することにより、高純度の活性エステルを得ることができる。

[0067] 上記反応においては、前記芳香族化合物 (a)、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (b) の反応の際に使用される溶媒と同様の溶媒を使用することができる。

[0068] 前記反応生成物 (c)、及び、前記化合物 (d) の反応割合は、所望の分子設計に応じて適宜変更することが出来るが、中でも、より作業性や柔軟性に優れた活性エステルとなることから、前記反応生成物 (c) の活性エステ

ル基 1 当量に対する、前記化合物 (d) の水酸基当量が 0.1~0.9モルの範囲が好ましく、0.2~0.8モルがより好ましく、0.3~0.7モルが更に好ましい。

[0069] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が 270 g/e q 未満であることが好ましく、より好ましくは、31 g/e q 以上 270 g/e q 未満であり、更に好ましくは、38 g/e q 以上 250 g/e q 未満である。前記水酸価当量が 270 g/e q 未満であると硬化物の耐熱性の観点から優れる。

[0070] 本発明の活性エステルの官能基当量は、活性エステル構造中に有する芳香族エステル基の合計を活性エステルの官能基数とした場合、硬化性に優れ、低い誘電率及び誘電正接(低誘電特性)の硬化物が得られることから、多価アルコール化合物の水酸基当量が 270 g/e q 未満の場合、160~1500 g/e q の範囲であることが好ましく、180~1200 g/e q の範囲であることがより好ましく、200~660 g/e q の範囲であることが更により好ましい。

[0071] 本発明の活性エステルの数平均分子量 (Mn) は、多価アルコール化合物の水酸基当量が 270 g/e q 未満の場合、320~3000 であることが好ましく、360~2400 であることがより好ましい。数平均分子量 (Mn) が 320 以上であると、誘電正接に優れることから好ましい。一方、数平均分子量 (Mn) が 3000 以下であると、成形性に優れることから好ましい。

[0072] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、270 g/e q 以上であることが好ましく、より好ましくは、280 g/e q 以上であり、更に好ましくは、300~10000 g/e q である。前記水酸価当量が 270 g/e q 以上であると、多価アルコール化合物に由来する特性が発現しやすいため、硬化物の柔軟性の観点から優れる。

[0073] 本発明の活性エステルの官能基当量は、活性エステル構造中に有する芳香族エステル基の合計を活性エステルの官能基数とした場合、硬化性に優れ、

低い誘電率及び誘電正接(低誘電特性)の硬化物が得られることから、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、 $270\text{ g/e q}$ 以上の場合、 $160\sim 3000\text{ g/e q}$ の範囲であることが好ましく、 $180\sim 2800\text{ g/e q}$ の範囲であることがより好ましく、 $200\sim 2600\text{ g/e q}$ の範囲であることが更により好ましい。

[0074] 本発明の活性エステルの数平均分子量 ( $M_n$ ) は、前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、 $270\text{ g/e q}$ 以上の場合、 $320\sim 6000$ であることが好ましく、 $360\sim 5600$ であることがより好ましく、 $400\sim 5200$ が特に好ましい。数平均分子量 ( $M_n$ ) が $320$ 以上であると、誘電正接に優れることから好ましい。一方、数平均分子量 ( $M_n$ ) が $6000$ 以下であると、成形性に優れることから好ましい。

[0075] なお、前記多価アルコール化合物の水酸基当量については、 $270\text{ g/e q}$ 未満、または、 $270\text{ g/e q}$ 以上であっても、低誘電特性などを満足することができるが、例えば、本発明の活性エステルを用いて得られる硬化物の耐熱性の向上が特に要求される場合には、前記水酸基当量が $270\text{ g/e q}$ 未満であることが好ましい。

[0076] 本発明の活性エステルは、前記多価アルコール化合物が、脂肪族性水酸基を有するポリオールであることが好ましい。前記活性エステルは、複数のエステル結合を有し、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールに由来する構造を含み、この構造は極性が低く、柔軟セグメントを構成するため、柔軟性や低誘電特性に優れた硬化物を得ることができ、有用である。

[0077] 前記多価アルコール化合物が、脂肪族性水酸基を有するポリオールであり、前記多価アルコール化合物の残基 (A) が、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの残基である場合 (上記式 (1) のAが、脂肪族性水酸基を有するポリオールの残基の場合)、炭化水素結合、(炭酸)エステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、及び、シロキサン結合からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含むことがより好ましく、中でも、柔軟性、耐熱性の観点からは、炭化水素結合、(炭酸)エステル結合、及び、エーテル結合

からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含むことが、更に好ましい。

[0078] <活性エステル (IV)>

本発明の活性エステルは、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールが残基が、炭化水素系ポリオール由来の構造単位、ポリカーボネートポリオール由来の構造単位、ポリエステルポリオール由来の構造単位、ポリエーテルポリオール由来の構造単位、ポリウレタンポリオール由来の構造単位、及び、ポリシロキサンポリオール由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位であることが好ましい。

前記活性エステルは、水酸基を有する特定構造を有する化合物に由来する構造単位を含み、これらの構造は極性が低く、柔軟セグメントを構成するため、柔軟性や低誘電特性に優れた硬化物を得ることができ、有用である。

[0079] 前記炭化水素系ポリオール由来の構造単位としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン等オレフィンモノマー類を1種または2種以上を重合させた末端ジオールを有するオレフィン系ポリマーや、ダイマージオールを使用し得られることが好ましい。

[0080] 前記ポリカーボネートポリオール由来の構造単位としては、ペタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メチルペタンジオール等、2価のジオールを炭酸エステル結合を介して1種または2種以上を重合させた末端ジオールを有するポリカーボネートポリオールを使用し得られることが好ましい。

[0081] 前記ポリエステルポリオール由来の構造単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メチルペタンジオール等のグリコールモノマーと、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸等のジカルボン酸モノマーを1種または2種以上を重縮合させた末端ジオールを有するポリエステルポリオールを使用し得られることが好ましい。

- [0082] 前記ポリエーテルポリオール由来の構造単位としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等エポキシド化合物を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールAといったジオール化合物に付加した末端ジオールを有するポリエーテルポリオールを使用し得られることが好ましい。
- [0083] 前記ポリウレタンポリオール由来の構造単位としては、前記の各種ポリオール類と、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トルエンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等のポリイソシアネートを1種または2種以上を重合させた末端ジオールを有するポリウレタンポリオールを使用し得られることが好ましい。
- [0084] 前記ポリシロキサンポリオール由来の構造単位としては、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン等の構造単位を有するポリシロキサンポリオールを使用し得られることが好ましい。
- [0085] 本発明の上記活性エステル（IV）は、エポキシ樹脂等と使用する際に、硬化剤としての機能を有するものであり、その構造中に柔軟セグメントを有し、前記活性エステルを使用し得られる硬化物に柔軟性を付与することができ、好ましい態様となる。また、前記活性エステルとエポキシ樹脂との反応時において、水酸基の発生を防止または抑制することができ、低誘電特性に優れ、有用である。
- [0086] 本発明の活性エステルとしては、上記活性エステル（IV）に示す構造を有するエステル化合物であれば特に制限されないが、例えば、2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物（a-1）と、芳香族モノヒドロキシ化合物（b-1）との反応生成物（c-1）に、炭化水素系ポリオール（e-1）、ポリカーボネートポリオール（e-2）、ポリエステルポリオール（e-3）、ポリエーテルポリオール（e-4）、ポリウレタンポリオール（e-5）、及び、ポリシロキサンポリオール（e-6）のいずれかの少なくとも水酸基を2個

以上有する化合物を反応して得られる反応生成物(上記活性エステルに相当する化合物)であることが好ましい。前記活性エステルを用いることにより、低誘電正接であり、かつ、より耐熱性に優れる硬化物が得られる。前記活性エステルは、アリアルオキシカルボニル基を末端に含有するため、後述するエポキシ樹脂が有するエポキシ基と高い反応性を示し、この高い反応性により、エポキシ基の開環により生じる水酸基の発生を防止または抑制することができ、好ましい態様となる。また、前記活性エステルは、分子中に水酸基を有さない、またはほとんど有さないため、前記活性エステルが反応して得られる硬化物中についても、活性エステル由来の水酸基は存在しない、またはほとんど存在しない。このように、前記活性エステルによれば、硬化時における水酸基の発生を防止または抑制することができる。一般に、極性が高い水酸基は、誘電正接を上昇させることが知られているが、前記活性エステルを用いることで、硬化物における低誘電正接を実現することができ、有用である。

[0087] また、前記活性エステルは、後述するエポキシ樹脂のエポキシ基と反応活性を有するエステル結合を2個以上有するため、硬化物の架橋密度が高くなり、耐熱性が向上しうる。

[0088] 本発明の活性エステルは、柔軟セグメントを有し、水酸基が存在しない、もしくは、ほとんど存在しないため、極性の低い構造を有しており、得られる硬化物において優れた柔軟性が得られ、この柔軟性に起因する銅箔などへの密着性を発現させることのできる硬化性樹脂組成物(例えば、エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物)、さらには、上記硬化性樹脂組成物を用いた半導体封止材料、半導体装置、プレプリグ、回路基板、及び、ビルドアップフィルムなどを提供でき、好ましい態様となる。

[0089] 前記活性エステルとしては、後述する硬化性樹脂組成物として調製する際のハンドリング性や、その硬化物の耐熱性、誘電特性とのバランスがより優れる観点から、その軟化点が200℃以下であることが好ましく、180℃以下であることがより好ましい。

[0090] [2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物(a-1)]

前記2個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物(a-1)(上記芳香族多価カルボン酸の残基(Q)に由来する化合物)は、2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸、またはその誘導体であり、具体的には酸ハロゲン化物、エステル化物(以下、「芳香族化合物等(a-1)」と称することがある。)である。前記芳香族化合物等(a-1)は、2個以上のカルボキシル基等を有することにより、後述の芳香族モノヒドロキシ化合物(b-1)や、更に、炭化水素系ポリオール(e-1)、ポリカーボネートポリオール(e-2)、ポリエステルポリオール(e-3)、ポリエーテルポリオール(e-4)、ポリウレタンポリオール(e-5)、又は、ポリシロキサンポリオール(e-6)のいずれかの少なくとも水酸基を2個以上有する化合物と反応することで、活性エステルの構造中において、前記少なくとも水酸基を2個以上有する化合物由来の柔軟性を有する構造部位と、末端にエポキシ硬化性を有するアリールオキシカルボニル構造の両方を含有する構造を形成しうる。

[0091] 前記芳香族化合物等(a-1)としては、特に制限されないが、置換または非置換の芳香族環に2個以上のカルボキシル基等を有する化合物が挙げられる。なお、「カルボキシル基等」とは、カルボキシル基；フッ化アシル基、塩化アシル基、臭化アシル基等のハロゲン化アシル基；メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基等のアルキルオキシカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基等が挙げられる。なお、ハロゲン化アシル基を有する場合、前記芳香族化合物は酸ハロゲン化物であり、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を有する場合、前記芳香族化合物はエステル化物となりうる。これらのうち、前記芳香族化合物はカルボキシル基、ハロゲン化アシル基、アリールオキシカルボニル基を有することが好ましく、カルボキシル基、ハロゲン化アシル基を有することがさらに好ましく、カルボキ

シル基、塩化アシル基、臭化アシル基を有することが特に好ましい。

[0092] 前記芳香族環としては、特に制限されないが、単環芳香族環、縮環芳香族環、環集合芳香族環、アルキレンにより連結される芳香族環等が挙げられる。

[0093] 前記芳香族化合物等（a-1）としては、特に制限されないが、イソフタル酸、テレフタル酸、5-アリルイソフタル酸、2-アリルテレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸；トリメリット酸、5-アリルトリメリット酸等のベンゼントリカルボン酸；ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、3-アリルナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、3, 7-ジアリルナフタレン-1, 4-ジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸；2, 4, 5-ピリジントリカルボン酸等のピリジントリカルボン酸；1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリカルボン酸等のトリアジンカルボン酸；これらの酸ハロゲン化物、エステル化物等が挙げられる。これらのうち、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸であることが好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸クロリド、テレフタル酸クロリド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボニルトリクロリドであることがより好ましく、イソフタル酸クロリド、テレフタル酸クロリド、1, 3, 5-ベンゼントリカルボニルトリクロリドであることがさらに好ましい。

[0094] 上述のうち、得られる硬化物の柔軟性、原料の工業的な入手の容易さや作業性の観点から、芳香族環が単環芳香族環である芳香族化合物等、芳香族環が縮環芳香族環である芳香族化合物等であることが好ましく、ベンゼンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの酸ハロゲン化物であることが好ましく、ベンゼンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの酸ハロゲン化物であることがより好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2

、7-ジカルボン酸、これらの酸ハロゲン化物であることがさらに好ましい。上述の芳香族化合物等（a-1）は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] [芳香族モノヒドロキシ化合物（b-1）]

本発明で用いる芳香族モノヒドロキシ化合物（b-1）（上記末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基（C）に由来する化合物）は、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,4-キシレノール、2,6-キシレノール、ターシャリーブチルフェノール等のアルキルフェノール；*o*-フェニルフェノール、*p*-フェニルフェノール、2-ベンジルフェノール、4-ベンジルフェノール、スチレン化フェノール、4-（ $\alpha$ -クミル）フェノール等のアラルキルフェノール；1-ナフトール、2-ナフトール等のナフトール化合物が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、誘電特性に優れた硬化物が得られることから、*o*-クレゾールやナフトールであることが好ましい。

[0096] 前記芳香族化合物等（a-1）、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物（b-1）との反応としては、特に制限されないが、例えば、アルカリ触媒の存在下、60℃以下の温度条件下で、1～24時間の反応時間で行うことが出来る。ここで使用し得るアルカリ触媒は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらのなかでも、反応効率が高いことから、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましい。また、これらの触媒は3～30%の水溶液として用いても良い。また、この際、反応効率を高めるため、層間移動触媒を使用しても良い。例えば、アルキルアンモニウム塩、クラウンエーテル等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0097] 上記反応は、反応制御が容易となることから、有機溶媒中で行うことが好ましい。ここで用いる有機溶媒は、例えば、ペンタン、ヘキサン等の炭化水

素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、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溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒としても良い。

[0098] 前記芳香族化合物等 (a-1)、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (b-1) の反応割合は、所望の分子設計に応じて適宜変更することが出来るが、中でも、より溶媒溶解性に優れ、硬化性の高い活性エステルとなることから、前記芳香族化合物等 (a-1) 1モルに対し、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (b-1) が2.0~5.0モルの範囲が好ましく、2.0~4.0モルがより好ましく、2.0~3.0モルが更に好ましい。

[0099] 反応終了後は、アルカリ触媒の存在下で水溶液を用いる場合には、反応液を静置分液して水層を取り除き、残った有機層を水で洗浄し、水層がほぼ中性 (pH7程度) になるまで水洗を繰り返すことにより、絶縁性に悪影響のある無機塩含有量が低減された前記芳香族化合物等 (a-1)、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物 (b-1) との反応生成物である反応生成物 (c-1) を得ることができる。

[0100] [少なくとも水酸基を2個以上有する化合物]

本発明の活性エステルは、前記反応生成物 (c-1) と、炭化水素系ポリオール (e-1)、ポリカーボネートポリオール (e-2)、ポリエステルポリオール (e-3)、ポリエーテルポリオール (e-4)、ポリウレタンポリオール (e-5)、又は、ポリシロキサンポリオール (e-6) のいずれかの少なくとも水酸基を2個以上有する化合物(上記脂肪族性水酸基を有するポリオールの残基に由来する化合物)と反応(エステル交換反応)することにより製造することができる。前記少なくとも水酸基を2個以上有する化合物

のいずれかを使用することで、得られる活性エステルの構造中には、柔軟セグメントを導入することができ、前記活性エステルを使用し得られる硬化物に柔軟性、及び、柔軟性に起因する銅箔等への密着性を付与することができ、好ましい態様となる。また、エステル結合が銅箔などの金属との密着性の向上に寄与し、有用である。更に、前記活性エステルは合成時に、水酸基の発生を防止または抑制することができ、低誘電特性に優れ、有用である。

[0101] 前記少なくとも水酸基を2個以上有する化合物を使用し得られる活性エステルは、例えば、炭化水素系ポリオール（e-1）などのように、その極性の低さに起因して、誘電率や誘電正接等の誘電特性に優れるため、MHz帯からGHz帯という高周波数帯（高周波領域）においても、十分に低い誘電率を維持しつつ、十分に低い誘電正接を発現する硬化物を得ることができる硬化性樹脂組成物を調製することができるため、高周波用成形材料として用いることができ、有用である。

[0102] [炭化水素系ポリオール（e-1）]

前記炭化水素系ポリオール（e-1）としては、特に限定されないが、具体的には、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン等オレフィンモノマー化合物等を必須の構成モノマーとするオレフィン系ポリオール、またはダイマー酸から合成されるジオール化合物のことを指す。中でも、オレフィン系ポリオールが好ましく、中でもブタジエンモノマーを必須の構成モノマーとするポリブタジエン系ポリマーであることが、柔軟性の観点からより好ましい。

[0103] 前記オレフィン系ポリオールは、その他の重合性モノマーを共重合させたものであってもよい。前記その他の重合性モノマーは、例えば、ブチレン、ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-2-ヘキセン等の脂肪族モノオレフィン化合物；シクロヘキセン等の脂環式モノオレフィン化合物；、4-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アク

リレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル化合物；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン化合物；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素原子含有化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン原子含有化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0104] 前記オレフィン系ポリオールの数平均分子量(Mn)は、500~10000であることが好ましく、700~6000であることがより好ましく、900~4000が更に好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると、誘電特性、作業性に優れる活性エステルとなり、好ましい。前記オレフィン系ポリオールの数平均分子量(Mn)はメーカーの公表値、又はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を後述の条件により測定して得られた値を採用する。

[0105] 前記オレフィン系ポリオールは、市販されているものを用いてもよい。市販品としては、例えば、日本曹達株式会社製のGシリーズ(「G-1000」数平均分子量(Mn)1400、水酸基価68~78mg KOH/g、「G-2000」数平均分子量(Mn)1900、水酸基価35~55mg KOH/g、「G-3000」数平均分子量(Mn)3000、水酸基価27mg KOH/g以上など、いずれも末端水酸基ポリブタジエン)等が挙げられる。前記ダイマージオールとしては、市販されているものを用いてもよい。市販品としては、例えば、クローダジャパン社のプリポール2033(水酸基価202~212mg KOH/g)等が挙げられる。

[0106] [ポリカーボネートポリオール(e-2)]

前記ポリカーボネートポリオール（e-2）としては、特に制限されないが、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、低分子ポリオールとを反応させて得られる末端に水酸基を有するものを使用することができる。

[0107] 前記炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

[0108] 前記低分子ポリオールとしては、柔軟性の付与の観点から、炭素原子数が2～20の低分子量ポリオールを使用することが好ましく、炭素原子数が4～18の低分子量ポリオールを使用することがより好ましい。

[0109] 前記低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ビフェノール等を使用することができる。

[0110] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、脂肪族ポリカーボネートポリオール、及び、脂環式ポリカーボネートポリオールを使用することが好ましく、特に柔軟性の観点から、脂肪族ポリカーボネートポリオールを使用することがより好ましい。

- [0111] 前記脂肪族ポリカーボネートポリオールとしては、特に制限されないが、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、及び、1, 6-ヘキサジオールなどを反応させて得られるものを使用することが好ましい。
- [0112] 前記脂環式ポリカーボネートポリオールとしては、特に制限されないが、例えば、シクロヘキサジメタノール及びその誘導体などを反応させて得られるものを使用することが好ましい。
- [0113] 前記ポリカーボネートポリオール (e-2) の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) は、500~5000の範囲のものを使用することが好ましく、800~3000の範囲のものを使用することがより好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると作業性が良好となり、好ましい。前記ポリカーボネートポリオール (e-2) の数平均分子量 (M<sub>n</sub>) はメーカーの公表値、または、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を後述の条件により測定して得られた値を採用する。
- [0114] 前記ポリカーボネートポリオール (e-2) は、市販されているものを用いてもよい。市販品の例としては、例えば、株式会社クラレ製のクラレポリオールシリーズ (「C-2090」、クラレ製のクラレポリオールシリーズ「PHC」、旭化成株式会社製ポリカーボネートジオール「デュラノール」等が挙げられる。
- [0115] [ポリエステルポリオール (e-3)]
- 前記ポリエステルポリオール (e-3) としては、特に制限されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等二塩基酸若しくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のグリコール類若しくはそれ

らの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオール或いはポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

[0116] 前記ポリエステルポリオール(e-3)の数平均分子量(Mn)は、500~5000の範囲のものを使用することが好ましく、800~3000の範囲のものを使用することがより好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると、誘電特性、作業性に優れる活性エステルとなり、好ましい。前記ポリエステルポリオール(e-3)の数平均分子量(Mn)はメーカーの公表値、又はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を後述の条件により測定して得られた値を採用する。

[0117] 前記ポリエステルポリオール(e-3)は、市販されているものを用いてもよい。市販品としては、例えば、DIC社製ポリライトシリーズ等が挙げられる。

[0118] [ポリエーテルポリオール(e-4)]

前記ポリエーテルポリオール(e-4)としては、特に制限されないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量ポリオールを開始剤として重合して得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。

[0119] 前記ポリエーテルポリオール(e-4)の数平均分子量(Mn)は、500~5000の範囲のものを使用することが好ましく、800~3000の範囲のものを使用することがより好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると、誘電特性、作業性に優れる活性エステルとなり、好ましい。前記ポリエーテルポリオール(e-4)の数平均分子量(Mn)はメーカーの公表値、又はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を後述の条件により測定して得られた値を採用する。

[0120] 前記ポリエーテルポリオール (e-4) は、市販されているものを用いてもよい。市販品としては、例えば、三洋化成株式会社製サンニクスGP-400、GP-600、GP-1000、GP-1500、GP-3000、GP-4000V、GA-5000S、FA-908、FA-961、FA-921、FA-703、FA-757、三井化学株式会社製アクトコールG-28、MN-5000、MN-4000、P-31、MN-1500、AGC株式会社製エクセノール1030、4030、5030、230、828、837、プレミノール3005、3010、3015、3020、7001、7006、7012、プレミノールS3006、3011や、プレミノール7021 (4官能) 等が挙げられる。

[0121] [ポリウレタンポリオール (e-5)]

前記ポリウレタンポリオール (e-5) としては、特に制限されないが、1分子中にウレタン結合を有するポリオールを挙げることができ、例えば、上述した各種ポリオール類とポリイソシアネートとの反応物で、NCO/OH比が1未満で反応して得られるポリウレタンポリオールであることが好ましく、より好ましくは0.9以下のものを挙げることができる。

[0122] 前記ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン等の脂肪族ポリイソシアネート；これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体、または、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体などのポリイソシアネートの誘導体(変性物)、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートをトリメチロールプロパン変性したアダクト体などが挙げられる。

[0123] 前記ポリウレタンポリオール (e-5) の数平均分子量 (Mn) は500~5000の範囲のものを使用することが好ましく、800~3000の範囲のものを使用することがより好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると、誘電特性、作業性に優れる活性エステルとなり、好ましい。前記ポリウレタンポリオール (e-5) の数平均分子量 (Mn) はメーカーの公表値、又はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を後述の条件により測定して得られた値を採用する。

[0124] 前記ポリウレタンポリオール (e-5) は、市販されているものを用いてもよい。

[0125] [ポリシロキサンポリオール (e-6) ]

前記ポリシロキサンポリオール (e-6) としては、特に制限されないが、1分子中にシロキサン結合を有するポリオールを挙げることができ、例えば、水酸基末端を有するジメチルポリシロキサンや、メチルフェニルポリシロキサンなどを挙げることができる。

[0126] 前記ポリシロキサンポリオール (e-6) の数平均分子量 (Mn) は、500~5000の範囲のものを使用することが好ましく、800~3000の範囲のものを使用することがより好ましい。数平均分子量が前記範囲内にあると、誘電特性、作業性に優れる活性エステルとなり、好ましい。前記ポリシロキサンポリオール (e-6) の数平均分子量 (Mn) はメーカーの公表値、又はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を後述の条件により測定して得られた値を採用する。

[0127] 前記ポリシロキサンポリオール (e-6) は、市販されているものを用いてもよい。市販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003、X-22-176DX、X-22-176F、X-22-176-GX-A等が挙げられる。

[0128] 前記反応生成物 (c-1) と前記少なくとも水酸基を2個以上有する化合物ポリオール (e-1) ~ (e-6) のいずれかを反応させることにより、エステル交換反応が生じ、本発明の活性エステルを得ることができる。前記

反応条件としては、特に限定されないが、例えば、50～250℃の温度条件下で、1～24時間の攪拌・反応させることにより、活性エステルを得ることができる。また、アルカリ触媒、中でもアミン系触媒（トリエチルアミン等のアルキルアミン、トリフェニルアミン等とアリールアミン、DBU、DBN等の縮環型アミン、イミダゾール、ピリジン等の複素管環アミン）を添加することで反応を促進することができる。なお、反応終了後は、余剰の前記芳香族モノヒドロキシ化合物（b-1）を除去するため、常圧蒸留、または減圧（例えば、0.9～0.01気圧）蒸留することにより、高純度の活性エステルを得ることができる。反応の際、微量の酸素の混入による劣化を防止するために、酸化防止剤を併用しても良い。具体的な例としては、「4-[[4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ]-1,6-ジ-tert-ブチルフェノール（BASFジャパン株式会社製、商品名：IRGANOX 565）（ヒンダードフェノール系酸化防止剤）」等が挙げられる。

[0129] 上記反応においては、前記芳香族化合物等（a-1）、及び、前記芳香族モノヒドロキシ化合物（b-1）の反応の際に使用される溶媒と同様の溶媒を使用することができる。

[0130] 前記反応生成物（c-1）、及び、前記少なくとも水酸基を2個以上有する化合物ポリオール（e-1）～（e-6）のいずれかの反応割合は、所望の分子設計に応じて適宜変更することが出来るが、中でも、より作業性や柔軟性に優れた活性エステルとなることから、前記反応生成物（c-1）の活性エステル基1当量に対し、前記少なくとも水酸基を2個以上有する化合物ポリオール（e-1）～（e-6）のいずれかの水酸基当量が、0.01～0.9モルの範囲が好ましく、0.05～0.9モルがより好ましく、0.1～0.8モルが更に好ましい。

[0131] 本発明の活性エステルの官能基当量は、活性エステル構造中に有する芳香族活性エステル基の合計を活性エステルの官能基数とした場合、硬化性に優れ、低い誘電率及び誘電正接（低誘電特性）の硬化物が得られることから、前

記脂肪族性水酸基を有するポリオールの水酸基当量が、 $270\text{ g/eq}$ 以上の場合、 $160\sim 3000\text{ g/eq}$ の範囲であることが好ましく、 $180\sim 2800\text{ g/eq}$ の範囲であることがより好ましく、 $200\sim 2600\text{ g/eq}$ の範囲であることが更により好ましい。

[0132] 本発明の活性エステルの数平均分子量 ( $M_n$ ) は、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの水酸基当量が、 $270\text{ g/eq}$ 以上の場合、 $320\sim 6000$ であることが好ましく、 $360\sim 5600$ であることがより好ましく、 $400\sim 5200$ が特に好ましい。数平均分子量 ( $M_n$ ) が $320$ 以上であると、誘電正接に優れることから好ましい。一方、数平均分子量 ( $M_n$ ) が $6000$ 以下であると、成形性に優れることから好ましい。

[0133] <硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記活性エステル、及び、エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

[0134] [エポキシ樹脂]

前記エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、分子中に2個以上のエポキシ基を含み、前記エポキシ基で架橋ネットワークを形成することで硬化させることができる硬化性樹脂であることが好ましい。

[0135] 前記エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、 $\alpha$ -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、 $\beta$ -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；

フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂等のアラルキル型エポキシ樹脂；

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAP型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ビスフェノールBP型エポキシ樹脂、ビスフェノールC型エポキシ樹脂、ビス

フェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；

ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格およびジグリシジルオキシベンゼン骨格を有するエポキシ樹脂等のビフェニル型エポキシ樹脂；

ナフタレン型エポキシ樹脂；

ビナフトール型エポキシ樹脂；ビナフチル型エポキシ樹脂；

ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、トリグリシジル-p-アミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホンのグリシジルアミン型エポキシ樹脂等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ヘキサヒドロ無水フタル酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂等のジグリシジルエステル型エポキシ樹脂；

ジベンゾピラン、ヘキサメチルジベンゾピラン、7-フェニルヘキサメチルジベンゾピラン等のベンゾピラン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらのエポキシ樹脂のうち、フェノール化合物をエポキシ化して得られる、いわゆるグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂が好ましく、その中でもノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂であることが、誘電特性の観点からより好ましい。

[0136] なお、上述のエポキシ樹脂は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0137] 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、120～400g/eqであることが好ましく、150～300g/eqであることがより好ましい。前記エポキシ樹脂のエポキシ当量が120g/eq以上であると、得られる硬化物の誘電特性により優れることから好ましく、一方、エポキシ樹脂のエポキシ当

量が400g/eq以下であると、得られる硬化物の耐熱性と誘電正接のバランスに優れることから好ましい。

[0138] 前記エポキシ樹脂の軟化点は、20～200℃であることが好ましく、40～150℃であることがより好ましい。前記エポキシ樹脂の軟化点が20℃以上であると、速硬化性を兼備できることから好ましい。一方、エポキシ樹脂の軟化点が200℃以下であると、成形性に優れることから好ましい。

[0139] 前記エポキシ樹脂の使用量に対する前記活性エステルの使用量の官能基当量比（活性エステル/エポキシ樹脂）は、0.2～2であることがより好ましく、0.4～1.5であることがより好ましい。前記官能基当量比が0.2以上であると、得られる硬化物が、より低誘電正接、高い柔軟性となりうることから好ましい。前記官能基当量比が2を超えると、耐熱性、硬化性が低下するため、前記範囲内で使用することが好ましい。

[0140] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記活性エステル、及び、エポキシ樹脂以外にも、本発明の効果を損なわない範囲において、他の硬化剤、他の樹脂、溶媒、添加剤等をさらに含んでもよい。

[0141] [他の硬化剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記活性エステルと共に、他の硬化剤を併用してもよい。

[0142] 前記他の硬化剤としては、特に制限されないが、アミン硬化剤、酸無水物硬化剤、フェノール樹脂硬化剤等が挙げられる。

[0143] 前記アミン硬化剤としては、特に制限されないが、ジエチレントリアミン（DTA）、トリエチレンテトラミン（TTA）、テトラエチレンペンタミン（TEPA）、ジプロプレンジアミン（DPDA）、ジエチルアミノプロピルアミン（DEAPA）、N-アミノエチルピペラジン、メンセンジアミン（MDA）、イソフロロンジアミン（IPDA）、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（1,3-BAC）、ピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン等の脂肪族アミン；m-キシレンジアミン（XDA）、メタンフェニレンジアミン（MPDA）、ジアミノジフェニ

ルメタン（DDM）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）、ベンジルメチルアミン、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2,4,6-トリメチル（ジメチルアミノメチル）フェノール等の芳香族アミン等が挙げられる。

[0144] 前記酸無水物硬化剤としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0145] 前記フェノール樹脂硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、ビフェニルノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加型樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、トリフェノールメタン型樹脂、テトラフェノールエタン型樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂等が挙げられる。

[0146] 上述の他の硬化剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0147] [他の樹脂]

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記エポキシ樹脂に加えて、他の樹脂を含んでいてもよい。なお、本明細書において、「他の樹脂」とは、エポキシ樹脂以外の樹脂を意味する。

[0148] 前記他の樹脂の具体例としては、特に制限されないが、マレイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリマレイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂、シアン酸エステル樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ジアリルビスフェノールやトリアリルイソシアヌレート

等のアリル基含有樹脂、ポリリン酸エステル、リン酸エステルカーボネート共重合体等が挙げられる。これらの他の樹脂は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0149] [溶媒]

本発明の硬化性樹脂組成物は、無溶剤で調製しても構わないし、溶媒を含んでいてもよい。前記溶媒は、硬化性樹脂組成物の粘度を調整する機能等を有する。

[0150] 前記溶媒の具体例としては、特に制限されないが、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剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；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エステル系溶剤；セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0151] 前記溶媒の使用量としては、硬化性樹脂組成物の全質量に対して、10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であることがより好ましい。溶媒の使用量が10質量%以上であると、ハンドリング性に優れることから好ましい。一方、溶媒の使用量が90質量%以下であると、経済性の観点から好ましい。

[0152] [添加剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、添加剤を含んでいてもよい。前記添加剤としては、硬化促進剤、難燃剤、充填剤等が挙げられる。

[0153] (硬化促進剤)

硬化促進剤としては、特に制限されないが、リン系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、グアニジン系硬化促進剤、尿素系

硬化促進剤等が挙げられる。

[0154] 前記リン系硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリパラトリルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等の有機ホスフィン化合物；トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト等の有機ホスファイト化合物；エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラポートリルボレート、トリフェニルホスフィントリフェニルボラン、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムジシアナミド、ブチルフェニルホスホニウムジシアナミド、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩等のホスホニウム塩等が挙げられる。

[0155] 前記アミン系硬化促進剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMA P)、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -ウンデセン-7 (DBU)、1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] -ノネン-5 (DBN) 等が挙げられる。

[0156] 前記イミダゾール系硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニ

ル-4-メチル-5ヒドロキシメチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン等が挙げられる。

[0157] 前記グアニジン系硬化促進剤としては、ジシアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、ジメチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、1-メチルビグアニド、1-エチルビグアニド、1-ブチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド等が挙げられる。

[0158] 前記尿素系硬化促進剤としては、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、クロロフェニル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素等が挙げられる。

[0159] 上述の硬化促進剤のうち、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP)を用いることが好ましい。

[0160] なお、上述の硬化促進剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0161] 前記硬化促進剤の使用量は、所望の硬化性を得るために適宜調整できるが、前記エポキシ樹脂と前記活性エステルの混合物の合計量100質量部に対して、0.01~5質量部であることが好ましく、0.1~3質量部であることがさらに好ましい。硬化促進剤の使用量が0.01質量部以上であると、硬化性に優れることから好ましい。一方、硬化促進剤の使用量が5質量部以下であると、絶縁信頼性に優れることから好ましい。

[0162] (難燃剤)

難燃剤としては、特に制限されないが、無機リン系難燃剤、有機リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤等が挙げられる。

[0163] 前記無機リン系難燃剤としては、特に制限されないが、赤リン；リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム等のリン酸アンモニウム；リン酸アミド等が挙げられる。

[0164] 前記有機リン系難燃剤としては、特に制限されないが、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、モノイソデシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、トリデシルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、イソステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ブチルピロホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシッドホスフェート等のリン酸エステル；9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、ジフェニルホスフィンオキシド等ジフェニルホスフィン；10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(1, 4-ジオキシナフタレン)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、ジフェニルホスフィニルヒドロキノン、ジフェニルホスフェニル-1, 4-ジオキシナフタリン、1, 4-シクロオクチレンホスフィニル-1, 4-フェニルジオール、1, 5-シクロオクチレンホスフィニル-1, 4-フェニルジオール等のリン含有フェノール；9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2, 5-ジヒドロオキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2, 7-ジヒドロオキシナフチル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等の環状リン化合物

;前記リン酸エステル、前記ジフェニルホスフィン、前記リン含有フェノールと、エポキシ樹脂やアルデヒド化合物、フェノール化合物と反応させて得られる化合物等が挙げられる。

[0165] 前記ハロゲン系難燃剤としては、特に制限されないが、臭素化ポリスチレン、ビス(ペンタブロモフェニル)エタン、テトラブロモビスフェノールAビス(ジブロモプロピルエーテル)、1,2-ビス(テトラブロモフタルイミド)、2,4,6-トリス(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、テトラブロモフタル酸等が挙げられる。

[0166] 上述の難燃剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0167] 前記難燃剤の使用量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、0.1~50質量部であることが好ましく、1~30質量部であることがより好ましい。難燃剤の使用量が0.1質量部以上であると、難燃性を付与できることから好ましい。一方、難燃剤の使用量が50質量部以下であると、誘電特性を維持しながら難燃性を付与できることから好ましい。

[0168] (充填剤)

充填剤としては、有機充填剤、無機充填剤が挙げられる。有機充填剤は、伸びを向上させる機能、機械的強度を向上させる機能等を有する。無機充填剤は、熱膨張率の低減や難燃性の付与といった機能を有する。

[0169] 前記有機充填剤としては、特に制限されないが、ポリアミド粒子等が挙げられる。

[0170] 前記無機充填剤としては、特に制限されないが、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、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、窒化アルミニウム、窒化マンガン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、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、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコニウム酸バリウム、ジルコ

ン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、リン酸タンゲステン酸ジルコニウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ベーマイト、カーボンブラック等が挙げられる。これらのうち、シリカを用いることが好ましい。この際、シリカとしては、無定形シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等が用いられうる。

[0171] また、前記充填剤は、必要に応じて表面処理されていてもよい。この際、使用されうる表面処理剤としては、特に制限されないが、アミノ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、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が使用されうる。表面処理剤の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

[0172] なお、上述の充填剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0173] 前記充填剤の使用量は、前記エポキシ樹脂100質量部に対して、0.5~95質量部であることが好ましく、5~80質量部であることがより好ましい。充填剤の使用量が0.5質量部以上であると、充填剤の効果を十分に付与できることから好ましい。一方、配合物の粘度が高くなり成形性を損なわないように、充填剤の使用量が95質量部以下であることが好ましい。

[0174] <硬化物>

本発明は、前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなる硬化物に関する。前記活性エステル自体が、誘電正接が低いことから、前記活性エステルを含有する前記硬化性樹脂組成物から得られる硬化物もまた誘電正接が低くなり、また、得られる硬化物は柔軟性、柔軟性に起因する銅箔等の金属への密着性、及び、低誘電特性を発現させることのでき、好ましい態様となる。

[0175] 前記硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなる硬化物を得る方法としては、

例えば、加熱硬化する際の加熱温度は、特に制限されないが、100～300℃であり、加熱時間としては、1～24時間であることが好ましい。

[0176] <硬化性樹脂組成物の用途>

上記硬化性樹脂組成物が用いられる用途としては、プリント配線板材料、フレキシブル配線基板用樹脂組成物、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム等の回路基板用絶縁材料、樹脂注型材料、接着剤、半導体封止材料、半導体装置、プリプレグ、導電ペースト、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板、繊維強化複合材料、上記複合材料を硬化させてなる成形品等が挙げられる。これら各種用途のうち、プリント配線板材料、回路基板用絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルム用途では、コンデンサ等の受動部品やICチップ等の能動部品を基板内に埋め込んだ所謂電子部品内蔵用基板用の絶縁材料として用いることができる。さらに、上記の中でも、硬化物が優れた柔軟性、密着性、低誘電特性、及び、耐熱性等を有するといった特性を生かし、本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体封止材料、半導体装置、プリプレグ、フレキシブル配線基板、回路基板、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板、多層プリント配線板、繊維強化複合材料、及び、前記複合材料を硬化させてなる成形品に用いることが好ましい。以下に、硬化性樹脂組成物から、前記半導体封止材料などを製造する方法について説明する。

[0177] 1. 半導体封止材料

本発明は、前記硬化性樹脂組成物を含有する半導体封止材に関する。上記硬化性樹脂組成物から半導体封止材料を得る方法としては、上記硬化性樹脂組成物、及び硬化促進剤、及び無機充填剤等の配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に溶融混合する方法が挙げられる。その際、無機充填剤としては、通常、溶融シリカが用いられるが、パワートランジスタ、パワーIC用高熱伝導半導体封止材として用いる場合は、溶融シリカよりも熱伝導率の高い結晶シリカ、アルミナ、窒化ケイ素などの高充填化、又は溶融シリカ、結晶性シリカ、アルミナ、窒化ケイ素な

どを用いるとよい。その充填率は硬化性樹脂組成物100質量部当たり、無機充填剤を30～95質量部の範囲で用いることが好ましく、中でも、難燃性や耐湿性や耐ハンダクラック性の向上、線膨張係数の低下を図るためには、70質量部以上がより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。

[0178] 2. 半導体装置

本発明は、前記半導体封止材を加熱硬化した硬化物を含む半導体装置に関する。上記硬化性樹脂組成物から半導体装置を得る方法としては、上記半導体封止材料を注型、或いはトランスファー成形機、射出成形機などを用いて成形し、さらに50～200℃で2～10時間の間、加熱する方法が挙げられる。

[0179] 3. プリプレグ

本発明は、補強基材、及び、前記補強基材に含浸した前記硬化性樹脂組成物の半硬化物を有するプリプレグに関する。上記硬化性樹脂組成物からプリプレグを得る方法としては、下記有機溶媒を配合してワニス化した硬化性樹脂組成物を、補強基材（紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド紙、アラミド布、ガラスマット、ガラスロービング布など）に含浸したのち、用いた溶媒種に応じた加熱温度、好ましくは50～170℃で加熱することによって、得る方法が挙げられる。この時用いる樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が20～60質量%となるように調製することが好ましい。

[0180] ここで用いる有機溶媒としては、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルジグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられ、その選択や適正な使用量は用途によって適宜選択し得るが、例えば、下記のようにプリプレグからプリント回路基板をさらに製造する場合には、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド等の沸点が160℃以下の極性溶媒を用い

ることが好ましく、また、不揮発分が40～80質量%となる割合で用いることが好ましい。

[0181] 4. 回路基板

本発明は、前記プリプレグ、及び、銅箔を積層し、加熱圧着成型して得られる回路基板に関する。上記硬化性樹脂組成物からプリント回路基板を得る方法としては、上記プリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1～10MPaの加圧下に170～300℃で10分～3時間、加熱圧着させる方法が挙げられる。

[0182] 5. フレキシブル配線基板

上記硬化性樹脂組成物からフレキシブル配線基板を製造する方法としては、以下に示す3つの工程からなる方法で製造されるものが挙げられる。第1の工程は、活性エステル、エポキシ樹脂、及び有機溶媒を配合した硬化性樹脂組成物を、リバースロールコータ、コンマコータ等の塗布機を用いて、電気絶縁性フィルムに塗布する工程であり、第2の工程は、加熱機を用いて60～170℃で1～15分間の間、硬化性樹脂組成物が塗布された電気絶縁性フィルム加熱し、電気絶縁性フィルムから溶媒を揮発させて、硬化性樹脂組成物をBステージ化する工程であり、第3の工程は、硬化性樹脂組成物がBステージ化された電気絶縁性フィルムに、加熱ロール等を用いて、接着剤に金属箔を熱圧着（圧着圧力は2～200N/cm、圧着温度は40～200℃が好ましい）する工程である。なお、上記3つの工程を経ることで、十分な接着性能が得られれば、ここで終えても構わないが、完全接着性能が必要な場合は、さらに100～200℃で1～24時間の条件で後硬化させることが好ましい。最終的に硬化させた後の硬化性樹脂組成物膜の厚みは、5～100μmの範囲が好ましい。

[0183] 6. ビルドアップ基板

上記硬化性樹脂組成物からビルドアップ基板を製造する方法としては、以下に示す3つの工程からなる方法で製造されるものが挙げられる。第1の工程は、ゴム、フィラーなどを適宜配合した上記硬化性樹脂組成物を、回路を

形成した回路基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる工程であり、第2の工程は、その後、必要に応じて所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって、凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する工程であり、第3の工程は、このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップして形成する工程である。なお、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行うことが好ましい。第一の工程は、上述の溶液塗布によるもの以外にも、あらかじめ所望の厚みに塗工して乾燥したビルドアップフィルムのラミネートによる方法でも行うことができる。また、本発明のビルドアップ基板は、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板の上に、170～250℃で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を製造することも可能である。

[0184] 7. ビルドアップフィルム

本発明は、前記硬化性樹脂組成物を含有するビルドアップフィルムに関する。本発明のビルドアップフィルムを製造する方法としては、上記硬化性樹脂組成物を、支持フィルム上に塗布し、硬化性樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用の接着フィルムとすることにより製造する方法が挙げられる。

[0185] 硬化性樹脂組成物からビルドアップフィルムを製造する場合、該フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（通常70～140℃）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール、あるいは、スルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう上記各成分を配合することが好ましい。

[0186] ここで、多層プリント配線板のスルーホールの直径は、通常0.1～0.5mm、深さは通常0.1～1.2mmであり、通常この範囲で樹脂充填を

可能とするのが好ましい。なお回路基板の両面をラミネートする場合はスルーホールが1/2程度充填されることが望ましい。

[0187] 上記した接着フィルムを製造する方法は、具体的には、ワニス状の上記硬化性樹脂組成物を調製した後、支持フィルム（Y）の表面に、このワニス状の組成物を塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶媒を乾燥させて硬化性樹脂組成物からなる組成物層（X）を形成させることにより製造することができる。

[0188] 形成される組成物層（X）の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とすることが好ましい。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70 $\mu\text{m}$ の範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは10～100 $\mu\text{m}$ の厚みを有するのが好ましい。

[0189] なお、本発明における組成物層（X）は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

[0190] 上記した支持フィルム及び保護フィルムは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。

[0191] 支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは25～50 $\mu\text{m}$ の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さは1～40 $\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0192] 上記した支持フィルム（Y）は、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。接着フィルムを加熱硬化した後に支持フィルム（Y）を剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムに

は予め離型処理が施される。

[0193] 8. 多層プリント配線板

なお、上記のようして得られたフィルムを用いて多層プリント配線板を製造することもできる。そのような多層プリント配線板の製造方法は、例えば、組成物層(X)が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、組成物層(X)を回路基板に直接、回路基板の片面又は両面に、例えば真空ラミネート法によりラミネートする。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。またラミネートを行う前に接着フィルム及び回路基板を必要により加熱(プレヒート)しておいてもよい。

[0194] ラミネートの条件は、圧着温度(ラミネート温度)を好ましくは70~140℃、圧着圧力を好ましくは1~11kgf/cm<sup>2</sup>(9.8×10<sup>4</sup>~107.9×10<sup>4</sup>N/m<sup>2</sup>)とし、空気圧20mmHg(26.7hPa)以下の減圧下でラミネートすることが好ましい。

[0195] 9. 繊維強化複合材料

上記硬化性樹脂組成物から繊維強化複合材料を製造する方法としては、硬化性樹脂組成物を構成する各成分を均一に混合してワニス进行调整し、次いでこれを強化繊維からなる強化基材に含浸した後、重合反応させることにより製造することができる。

[0196] かかる重合反応を行う際の硬化温度は、具体的には、50~250℃の温度範囲であることが好ましく、特に、50~100℃で硬化させ、タックフリー状の硬化物にした後、更に、120~200℃の温度条件で処理することが好ましい。

[0197] ここで、強化繊維は、有撚糸、解撚糸、又は無撚糸などいずれでも良いが、解撚糸や無撚糸が、繊維強化プラスチック製部材の成形性と機械強度を両立することから、好ましい。さらに、強化繊維の形態は、繊維方向が一方向に引き揃えたものや、織物を使用できる。織物では、平織り、朱子織りなどから、使用する部位や用途に応じて自由に選択することができる。具体的には、機械強度や耐久性に優れることから、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド

繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられ、これらの2種以上を併用することもできる。これらの中でもとりわけ成形品の強度が良好なものとなる点から炭素繊維が好ましく、かかる、炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系などの各種のものが使用できる。中でも、容易に高強度の炭素繊維が得られるポリアクリロニトリル系のものが好ましい。ここで、ワニス強化繊維からなる強化基材に含浸して繊維強化複合材料とする際の強化繊維の使用量は、該繊維強化複合材料中の強化繊維の体積含有率が40～85%の範囲となる量であることが好ましい。

[0198] 10. 繊維強化樹脂成形品

上記硬化性樹脂組成物から繊維強化樹脂成形品を製造する方法としては、型に繊維骨材を敷き、上記ワニスを多重積層してゆくハンドレイアップ法やスプレーアップ法、オス型・メス型のいずれかを使用し、強化繊維からなる基材にワニスを含浸させながら積み重ねて成形、圧力を成形物に作用させることのできるフレキシブルな型をかぶせ、気密シールしたものを真空（減圧）成型する真空バッグ法、あらかじめ強化繊維を含有するワニスをシート状にしたものを金型で圧縮成型するSMCプレス法、繊維を敷き詰めた合わせ型に上記ワニスを注入するRTM法などにより、強化繊維に上記ワニスを含浸させたプリプレグを製造し、これを大型のオートクレーブで焼き固める方法などが挙げられる。なお、上記で得られた繊維強化樹脂成形品は、強化繊維と硬化性樹脂組成物の硬化物を有する成形品であり、具体的には、繊維強化樹脂成形品中の強化繊維の量は、40～70質量%の範囲であることが好ましく、強度の点から50～70質量%の範囲であることが特に好ましい。

[0199] 11. その他

上記で半導体封止材料等を製造する方法について説明したが、硬化性樹脂組成物からその他の硬化物を製造することもできる。その他の硬化物の製造方法としては、一般的な硬化性樹脂組成物の硬化方法に準拠することにより製造することができる。例えば加熱温度条件は、組み合わせる硬化剤の種類

や用途等によって、適宜選択すればよい。

## 実施例

[0200] 次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り質量基準である。なお、GPC測定、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定、FD-MSスペクトル測定、及び、赤外スペクトル測定に関しては、以下の条件等にて測定した。

[0201] <GPC測定>

以下の測定装置、測定条件を用いて測定し、以下に示す合成例・実施例等で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体、フェノール性水酸基含有樹脂、及び、活性エステルのGPCチャートを得た。前記GPCチャートの結果より、原料ピークの減少及び消失から、目的生成物(イソフタル酸ジフェニル誘導体、フェノール性水酸基含有樹脂、及び、活性エステル)が生成していることを確認した。

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8320 GPC」

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI (示差屈折計)

データ処理：東ソー株式会社製「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準：前記「GPCワークステーション EcoSEC-WorkStation」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」  
東ソー株式会社製「A-1000」  
東ソー株式会社製「A-2500」  
東ソー株式会社製「A-5000」  
東ソー株式会社製「F-1」  
東ソー株式会社製「F-2」  
東ソー株式会社製「F-4」  
東ソー株式会社製「F-10」  
東ソー株式会社製「F-20」  
東ソー株式会社製「F-40」  
東ソー株式会社製「F-80」  
東ソー株式会社製「F-128」

試料：以下に示す合成例・実施例等で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体、フェノール性水酸基含有樹脂、及び、活性エステルの固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 $\mu$ l)を使用した。

[0202] <FD-MSスペクトル測定>

FD-MSスペクトルは、以下の測定装置、測定条件を用いて測定した。この結果より、目的生成物(活性エステル)の繰返し数 $x=1$ の化合物に相当する質量ピークを確認した。

測定装置：JMS-T100GC AccuTOF

測定条件

測定範囲： $m/z=4.00\sim 2000.00$

変化率：51.2mA/min

最終電流値：45mA

カソード電圧：-10kV

記録間隔：0.07sec

[0203] < $^{13}\text{C}$ -NMR測定>

$^{13}\text{C}$ -NMRの測定条件は以下の通りに行った。この結果より、活性エステル中に脂肪族ジオール由来の構造が導入されていることを確認した。

装置：日本電子株式会社製 AL-400

測定モード：SGNNE（NOE消去の $^1\text{H}$ 完全デカップリング法）

溶媒：ジメチルスルホキシド

パルス角度： $45^\circ$  パルス

試料濃度：30質量%

積算回数：1000回

[0204] <赤外スペクトル測定>

測定機器：日本分光株式会社製、FT/IR-4100フーリエ変換赤外分光光度計

サンプル作成条件：KBr板に溶液を塗布し、測定サンプルとした。

[0205] グループ（I）：水酸基当量が $270\text{g}/\text{eq}$ 未満の多価アルコール化合物を使用した場合の実施例、及びその比較例を以下に示した。

[0206] （合成例1）：イソフタル酸ジフェニル誘導体（A）の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコにイソフタル酸クロリド $808.0\text{g}$ （酸クロリド基のモル数： $4.0$ モル）とトルエン $4140.0\text{g}$ を仕込み、系内を減圧窒素置換し、溶解させた。次いで、 $\alpha$ -クレゾール $864.0\text{g}$ （ $8.0$ モル）を仕込み、系内を減圧窒素置換し溶解させた。その後、テトラブチルアンモニウムブロマイド $2.07\text{g}$ を溶解させ、窒素ガスパージを施しながら、系内を $60^\circ\text{C}$ 以下に制御して、 $20\%$ 水酸化ナトリウム水溶液 $1648.0\text{g}$ を3時間かけて滴下した。次いでこの条件下で1時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン層に水を投入して約15分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分とトルエンを除去し、結晶性化合物であるイソフタル酸ジフェニル誘導体（A）を得た。図1に得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体（A）のGPCチャートを示す。

## [0207] (合成例2) : イソフタル酸ジフェニル誘導体 (B) の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコにイソフタル酸クロリド142.1g (酸クロリド基のモル数: 0.7モル) とトルエン954.0gを仕込み、系内を減圧窒素置換し、溶解させた。次いで、フェノール188.0g (1.4モル) を仕込み、系内を減圧窒素置換し溶解させた。その後、テトラブチルアンモニウムブロマイド0.33gを溶解させ、窒素ガスパージを施しながら、系内を60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液288.4gを3時間かけて滴下した。次いでこの条件下で1時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン層に水を投入して約15分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分とトルエンを除去し、結晶性化合物であるイソフタル酸ジフェニル誘導体 (B) を得た。図2に得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体 (B) のGPCチャートを示す。

## [0208] (合成例3) : イソフタル酸ジフェニル誘導体 (C) の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコにイソフタル酸クロリド142.1g (酸クロリド基のモル数: 0.7モル) とトルエン903.0gを仕込み、系内を減圧窒素置換し、溶解させた。次いで、p-tert-ブチルフェノール (以下、「PTBP」と略記する。) 210.0g (1.4モル) を仕込み、系内を減圧窒素置換し溶解させた。その後、テトラブチルアンモニウムブロマイド0.45gを溶解させ、窒素ガスパージを施しながら、系内を60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液288.4gを3時間かけて滴下した。次いでこの条件下で1時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。更に反応物が溶解しているトルエン層に水を投入して約15分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分とトルエンを除去し、結晶性化合物であるイソフタル酸ジフェニル誘導体 (C) を得た。図3に得られたイソフタル酸ジ

フェニル誘導体 (C) のGPCチャートを示す。

[0209] (比較合成例1) : フェノール性水酸基含有樹脂 (D) の合成 (特許第6403027号参照)

温度計、攪拌機を取り付けたフラスコに1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル (DIC株式会社製: 商品名: SR-16HL、エポキシ当量: 127 g/eq) 127 g (0.5モル) と、ビスフェノールA (水酸基当量: 114 g/eq) 228 g (1.0モル) を仕込み、140℃まで30分間要して昇温した後、4%水酸化ナトリウム水溶液1.8gを上記フラスコに仕込んだ。その後、フラスコ内の温度を30分間かけて150℃まで昇温し、さらに150℃で5時間反応させた。その後、中和量のリン酸ソーダをフラスコ内に添加し、フェノール性水酸基含有樹脂 (D) を得た。GPCチャートからその生成と、得られたフェノール性水酸基含有樹脂 (D) は、水酸基当量が300 g/eqであることを確認した。

[0210] (実施例1) : 活性エステル (A-1) の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに1, 9-ノナンジオール(水酸基当量: 80 g/eq) 30.0 g、合成例1で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体 (A) 129.68 g、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -ウンデセン-7 (以下、「DBU」と略記する。) を0.80 g仕込み、190℃まで昇温し、反応が終了するまで攪拌した。反応の終了時点はGPCにて確認した。その後、減圧蒸留にてオークレゾールを除去し、活性エステル (A-1) を得た。得られた活性エステル (A-1) の官能基当量と平均繰返し数  $x$  (上記一般式 (1) 参照) は、仕込み比より、それぞれ、319 g/eq、 $x=1$ であった。得られた活性エステル (A-1) については、図4に $^{13}\text{C}$ -NMRチャート、図5にFD-MSスペクトル、図6にGPCチャートを示す。また、NMRチャート及びFD-MSスペクトルの結果により、活性エステル (A-1) を構成する残基 (A)、(Q)、及び、(C) を確認した。

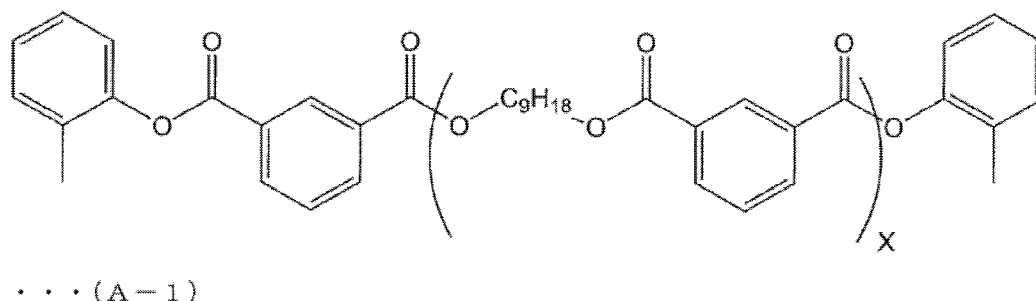
なお、下記構造式の活性エステル (A-1) 中の平均繰返し数  $x$  (上記一

般式(1)も参照)は、仕込み比から、以下の一般式(4)に基づき、算出した。また、活性エステル(B-1)、(C-1)、(A-2)、及び、(A-3)についても、同様の方法で算出した。

(得られた活性エステル中の平均繰り返し数 $x$ ) = (多価アルコール化合物中の水酸基のモル数) / [ (原料として使用した活性エステル基含有の化合物中の活性エステル基のモル数) - (多価アルコール化合物中の水酸基のモル数) ] …… (4)

前記活性エステル基含有の化合物は、実施例1においては、イソフタル酸ジフェニル誘導体(A)が該当し、活性エステル(A-1)の合成時に使用する原料である。

[化7]



[0211] (実施例2) : 活性エステル(B-1)の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに1,9-ノナンジオール(水酸基当量: 80 g / e q) 30.0 g、合成例2で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体(B) 119.18 g、DBUを0.75 g仕込み、系内を減圧窒素置換した後、190℃まで昇温し、反応が終了するまで攪拌した。反応の終了時点はGPCにて確認した。その後、減圧蒸留にてフェノールを除去し、活性エステル(B-1)を得た。得られた活性エステル(B-1)の官能基当量と平均繰り返し数 $x$ は、仕込み比より、それぞれ、306 g / e q、 $x=1$ であった。図7に得られた活性エステル(B-1)のGPCチャートを示す。

[0212] (実施例3) : 活性エステル(C-1)の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに1, 9-ノナンジオール(水酸基当量: 80 g/e q) 8.5 g、合成例3で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体(C) 45.67 g、DBUを0.27 g仕込み、系内を減圧窒素置換した後、190℃まで昇温し、反応が終了するまで攪拌した。反応の終了時点はGPCにて確認した。その後、減圧蒸留にてPTBPを除去し、活性エステル(C-1)を得た。得られた活性エステル(C-1)の官能基当量と平均繰返し数 $x$ は、仕込み比より、それぞれ、363 g/e q、 $x=1$ であった。図8に得られた活性エステル(C-1)のGPCチャートを示す。

[0213] (実施例4) : 活性エステル(A-2)の合成

実施例1において、1, 9-ノナンジオールに代えて1, 6-ヘキサジオール(水酸基当量: 59 g/e q)を30.0 g、イソフタル酸ジフェニル誘導体(A)の量を129.68 gから175.86 g、DBUを0.80 gから1.03 gに変更したこと以外、実施例1と同様の操作を行い、活性エステル(A-2)を得た。得られた活性エステル(A-2)の官能基当量と平均繰返し数 $x$ は、仕込み比より、それぞれ、299 g/e q、 $x=1$ であった。図9に得られた活性エステル(A-2)のGPCチャートを示す。

[0214] (実施例5) : 活性エステル(A-3)の合成

実施例1において、1, 9-ノナンジオールに代えて1, 12-ドデカンジオール(水酸基当量: 101 g/e q)を40.0 g、イソフタル酸ジフェニル誘導体(A)の量を129.68 gから136.95 g、DBUを0.80 gから0.88 gに変更したこと以外、実施例1と同様の操作を行い、活性エステル(A-3)を得た。得られた活性エステル(A-3)の官能基当量と平均繰返し数 $x$ は、仕込み比より、それぞれ、342 g/e q、 $x=1$ であった。図10に得られた活性エステル(A-3)のGPCチャートを示す。

[0215] (比較例1) : 活性エステル(D-1)の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに、比較合成例1で得られたフェノール性水酸基含有樹脂(D) (水酸基当量: 300 g/eq) 300 gと、メチルイソブチルケトン(以下、「MIBK」と略記する。) 1212 gを仕込み、系内を減圧窒素置換して、フェノール性水酸基含有樹脂(D)を溶解させた。次に、塩化ベンゾイル140.5 g (1.0モル)をフラスコ内に仕込み、その後、窒素ガスパージを施しながら、系内を60℃以下に制御して、20%水酸化ナトリウム水溶液216 gを3時間かけて滴下し、上記条件下で1時間攪拌を続けた。反応終了後、静置分液し、水層を取り除いた。その後、反応物が溶解しているMIBK相に水を投入して約10分間攪拌混合し、静置分液して水層を取り除いた。この操作を水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。その後、デカンタ脱水で水分を除去し、続いて減圧脱水でMIBKを除去し、活性エステル(D-1)を得た。得られた活性エステル(D-1)の官能基当量は、仕込み比より、404 g/eqであった。図11に得られた活性エステル(D-1)のGPCチャートを示す。

[0216] (実施例6~10、及び、比較例2)

・試験片の作成1 (ガラス転移温度、及び、誘電特性の測定用)

表1に示すように、所定の割合でクレゾールノボラックエポキシ樹脂(DIC株式会社製、EPICLON N-655-EXP-S、エポキシ当量201 g/eq、軟化点59℃)と、それぞれ合成した活性エステル、硬化促進剤(触媒)(N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、以下DMA Pと略記する。)を混合して、硬化性樹脂組成物(エポキシ樹脂組成物)を得た。

得られた硬化性樹脂組成物(エポキシ樹脂組成物)を加熱混合した後、冷却して固形化した。これを180℃プレスにて20分間プレスし、硬化・成形し、硬化物を得た後、更に175℃で6時間加熱し、これを試験片とした。

[0217] <ガラス転移温度>

粘弾性測定装置(DMA:レオメトリック社製固体粘弾性測定装置RSA II、レクタングュラーテンション法;周波数1 Hz、昇温速度3℃/mi

n) により、試験片を用いて、弾性率変化と粘弾性率変化の比が最大となる ( $\tan \delta$  が最も大きい) 温度をガラス転移温度 (°C) として評価した。その結果を表 2 に示した。

[0218] <誘電特性>

J I S - C - 6 4 8 1 に準拠し、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「HP 4 2 9 1 B」により、絶乾後 2 3 °C、湿度 5 0 % の室内に 2 4 時間保管した後の試験片の 1 G H z、及び、1 0 G H z での誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表 2 に示した。

[0219] ・試験片の作成 2 (伸び率、伸び弾性率、引張強度の測定用)

表 1 に示すように、所定の割合でクレゾールノボラックエポキシ樹脂 (D I C 株式会社製、E P I C L O N N - 6 5 5 - E X P - S、エポキシ当量 2 0 1 g / e q) と合成した活性エステル、硬化促進剤(触媒)として DMA P を加熱混合した後、得られた硬化性樹脂組成物(エポキシ樹脂組成物)を、厚さ 2 m m になるよう加工した型枠内に流し込み、更に、1 8 0 °C で 5 時間加熱硬化させ、硬化物を得た。これを試験片とした。

[0220] <伸び率、引張強度、伸び弾性率の測定>

J I S K 7 1 8 1 に準拠 (2 m m / m i n) して、上記で得られた硬化物である試験片の伸び率、引張強度、及び、伸び弾性率を測定した。その結果を表 2 に示した。

[0221]

[表1]

配合量[質量部]		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2
エポキシ樹脂	N-655-EXP-S	39	40	36	40	37	33
硬化剤 (活性エステル)	A-1	61					
	A-2				60		
	A-3					63	
	B-1		60				
	C-1			64			
	D-1						67
硬化促進剤	DMAP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0222] [表2]

評価結果	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2
ガラス転移温度[°C] (DMA)	82	79	89	91	75	79
誘電率 (1GHz)	2.8	2.8	2.7	2.8	2.7	2.9
誘電率 (10GHz)	2.6	2.6	2.5	2.6	2.5	2.7
誘電正接 (1GHz)	0.0065	0.0087	0.0082	0.0064	0.0066	0.022
誘電正接 (10GHz)	0.0064	0.0078	0.0072	0.0066	0.0059	0.019
伸び率[%]	6.1	—	—	10.2	14.4	6.7
引張強度[MPa]	62.7	—	—	67.3	45.9	67.1
伸び弾性率[GPa]	2.5	—	—	2.7	2.1	2.8

[0223] 表2の結果より、全ての実施例において、所望の活性エステルを使用したことで、耐熱性、誘電特性(特に、低誘電正接)、及び、柔軟性に優れることが確認できた。一方、比較例2においては、所望の活性エステルを使用しなかったため、誘電特性に劣る結果となり、柔軟性と誘電特性を同時に満足できないことが確認された。

[0224] グループ(11)：水酸基当量が、 $270\text{ g/eq}$ 以上の多価アルコール化合物を使用した場合の実施例、及びその比較例を以下に示した。

なお、グループ(11)において、上記グループ(1)と共通する活性エステル、前記活性エステルを含有する硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物より得られる硬化物については、合成条件や評価結果などについては共通する。

[0225] (実施例11)：活性エステル(E-1)の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに両末端に水酸基を有するポリブタジエン(日本曹達株式会社製：商品名：G-1000、水酸基価： $74.2\text{ mg KOH/g}$ 、水酸基当量： $756\text{ g/eq}$ ) $200\text{ g}$ 、合成例1で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体(A) $91.5\text{ g}$ 、DBU $0.29\text{ g}$ 、4-[[4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ]-1,6-ジ-tert-ブチルフェノール(BASFジャパン株式会社製、商品名：IRGANOX 565) $0.29\text{ g}$ を仕込み、系内を減圧窒素置換した後、 $180^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、反応が終了するまで攪拌した。反応の終了時点はGPCにて確認した。その後、減圧蒸留にてオークレゾールを除去し、活性エステル(E-1)を得た。得られた活性エステル(E-1)の官能基当量と平均繰返し数 $x$ (上記一般式(1)参照)は、仕込み比より、それぞれ、 $995\text{ g/eq}$ 、 $x=1$ であった。図12及び図13に得られた活性エステル(E-1)のGPCチャート(図12)、及び、赤外スペクトル(図13)を示す。ブタジエン骨格、活性エステル結合、エステル結合の存在と、水酸基の消失を確認し、目的物の生成を確認した。

なお、上記活性エステル（E-1）中の平均繰返し数 $x$ （上記一般式（1）参照）は、仕込み比から、以下の一般式（4）に基づき、算出した。また、活性エステル（E-2）、及び、活性エステル（E-3）についても、同様の方法で算出した。

（得られた活性エステル中の平均繰返し数 $x$ ）＝（少なくとも水酸基を2個以上有する化合物中の水酸基のモル数）／〔（原料として使用した活性エステル基含有の化合物中の活性エステル基のモル数）－（少なくとも水酸基を2個以上有する化合物中の水酸基のモル数）〕・・・（4）

前記活性エステル基含有の化合物は、実施例11においては、イソフタル酸ジフェニル誘導体（A）が該当し、活性エステル（E-1）の合成時に使用する原料である。

[0226] （実施例12）：活性エステル（E-2）の合成

実施例11において、IRGANOX 565を除き、G-1000に代えて、ポリカーボネートポリオール（株式会社クラレ、商品名：C-2090、水酸基価：56.8 mg KOH/g、水酸基当量：988 g/eq）を200.0 g、合成例1で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体（A）の配合量を91.5 gから70.0 g、DBUを0.29 gから0.27 gに変更したこと以外、実施例11と同様の操作を行い、活性エステル（E-2）を得た。この活性エステル（E-2）の官能基当量と平均繰返し数 $x$ は、仕込み比より、それぞれ、1194 g/eq、 $x=1$ であった。図14に得られた活性エステル（E-2）のGPCチャートを示す。

[0227] （実施例13）：活性エステル（E-3）の合成

実施例11において、IRGANOX 565を除き、G-1000に代えて、ポリエステルポリオール（クローダジャパン株式会社製、商品名：PRIPLAST 1837LQGD、水酸基価110 mg KOH/g、水酸基当量：510 g/eq）を50.0 g、合成例1で得られたイソフタル酸ジフェニル誘導体（A）の配合量を91.5 gから34.0 g、DBUを0.29 gから0.084 gに変更したこと以外、実施例11と同様の操作を

行い、活性エステル（E-3）を得た。この活性エステル（E-3）の官能基当量と平均繰り返し数 $x$ は、仕込み比より、それぞれ、 $748\text{ g/eq}$ 、 $x=1$ であった。図15に得られた活性エステル（E-3）のGPCチャートを示す。なお、実施例13については、合成確認を行ったが、評価は行っていない。

[0228] （実施例14、実施例15、及び、比較例2）

・試験片の作成1（誘電特性の測定用）

表3に示すように、所定の割合でクレゾールノボラックエポキシ樹脂（DIC株式会社製、EPICLON N-655-EXP-S、エポキシ当量 $201\text{ g/eq}$ 、軟化点 $59^{\circ}\text{C}$ ）と、それぞれ合成した活性エステル、硬化促進剤（触媒）（N,N-ジメチル-4-アミノピリジン、以下DMA Pと略記する。）を混合して、硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）を得た。

得られた硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）を加熱混合した後、冷却して固形化した。これを $180^{\circ}\text{C}$ プレスにて20分間プレスし、硬化・成形し、硬化物を得た後、更に $175^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱し、これを試験片とした。

[0229] <誘電特性>

JIS-C-6481に準拠し、アジレント・テクノロジー株式会社製インピーダンス・マテリアル・アナライザ「HP4291B」により、絶乾後 $23^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%の室内に24時間保管した後の試験片の $10\text{ GHz}$ での誘電率および誘電正接を測定した。その結果を表4に示した。

[0230] ・試験片の作成2（伸び率、伸び弾性率、引張強度の測定用）

表3に示すように、所定の割合でクレゾールノボラックエポキシ樹脂（DIC株式会社製、EPICLON N-655-EXP-S、エポキシ当量 $201\text{ g/eq}$ ）と合成した活性エステル、硬化促進剤（触媒）としてDMA Pを加熱混合した後、得られた硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）を、厚さ $2\text{ mm}$ になるよう加工した型枠内に流し込み、更に、 $180^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱硬化させ、硬化物を得た。これを試験片とした。

[0231] <伸び率、伸び弾性率、引張強度の測定>

JIS K7181に準拠（2mm/min）して、上記で得られた硬化物である試験片の伸び率、引張強度、及び、伸び弾性率を測定した。その結果を表4に示した。

[0232] [表3]

配合量[質量部]		実施例14	実施例15	比較例2
エポキシ樹脂	N-655-EXP-S	17	14	33
硬化剤 (活性エステル)	E-1	83		
	E-2		86	
	D-1			67
硬化促進剤	DMAP	0.5	0.5	0.5

[0233] [表4]

評価結果	実施例14	実施例15	比較例2
誘電率 (10GHz)	2.3	2.6	2.7
誘電正接 (10GHz)	0.0045	0.011	0.020
伸び率[%]	126	69	6.7
引張強度[MPa]	0.4	0.4	67.1
伸び弾性率	0.4MPa	0.9MPa	2.8GPa

[0234] 表4の結果より、全ての実施例において、所望の活性エステルを使用したことで、誘電特性(特に低誘電正接)、及び、柔軟性に優れることが確認でき

た。一方、比較例2においては、所望の活性エステルを使用しなかったため、実施例と比較して、誘電特性や柔軟性に劣る結果となった。

[0235] 本発明の活性エステルを含有する硬化性樹脂組成物は、その硬化物が優れた柔軟性、及び、低誘電特性に優れることから、電子部材等に好適に使用可能であり、特に、半導体封止材、半導体装置、プレプリグ、フレキシブル配線基板、回路基板、ビルドアップフィルム、ビルドアップ基板、繊維強化複合材料、及び、成形品などに好適に使用可能である。

## 請求の範囲

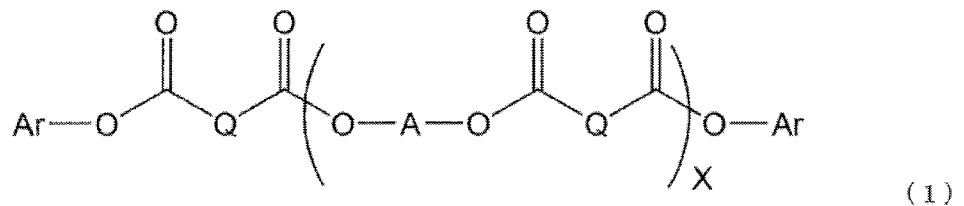
[請求項1] 多価アルコール化合物の残基（A）と、芳香族多価カルボン酸の残基（Q）とが、エステル結合を介して結合された構造を有し、かつ、末端が1価の芳香族性水酸基含有化合物の残基（C）で封止されてなることを特徴とする活性エステル。

[請求項2] カルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族化合物および／またはその酸ハロゲン化物もしくはエステル化物（i）、及び、芳香族性水酸基を1個有する芳香族化合物（ii）、を反応して得られるエステル化合物（iii）、並びに、

多価アルコール化合物（iv）、を反応して得られることを特徴とする請求項1に記載の活性エステル。

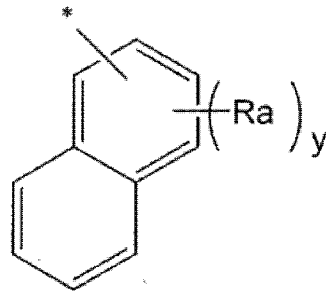
[請求項3] 下記一般式（1）で示されることを特徴とする請求項1に記載の活性エステル。

[化1]



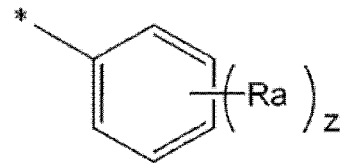
[上記式（1）中、Aは、直鎖又は分岐鎖のアルキレン鎖、又は、直鎖又は分岐鎖のアルキレンエーテル鎖であり、Qは、芳香族環であり、xは、0、01以上の平均繰り返し数であり、Arは、下記一般式（2）又は（3）で示される構造であり、

[化2]



(2)

[化3]



(3)

上記式 (2) 及び (3) 中の\*は、上記式 (1) 中のA rと結合する酸素原子との結合部位を表し、R aは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ナフチル基のいずれかであり、yは、0～7の整数であり、zは、0～5の整数である。]

[請求項4] 前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、270g/eq未満であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の活性エステル。

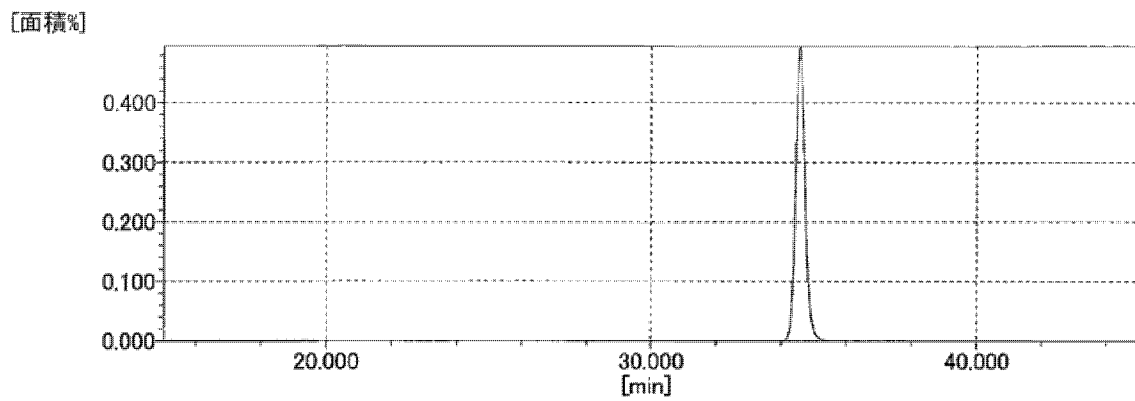
[請求項5] 前記多価アルコール化合物の水酸基当量が、270g/eq以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の活性エステル。

[請求項6] 前記多価アルコール化合物が、脂肪族性水酸基を有するポリオールであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の活性エステル。

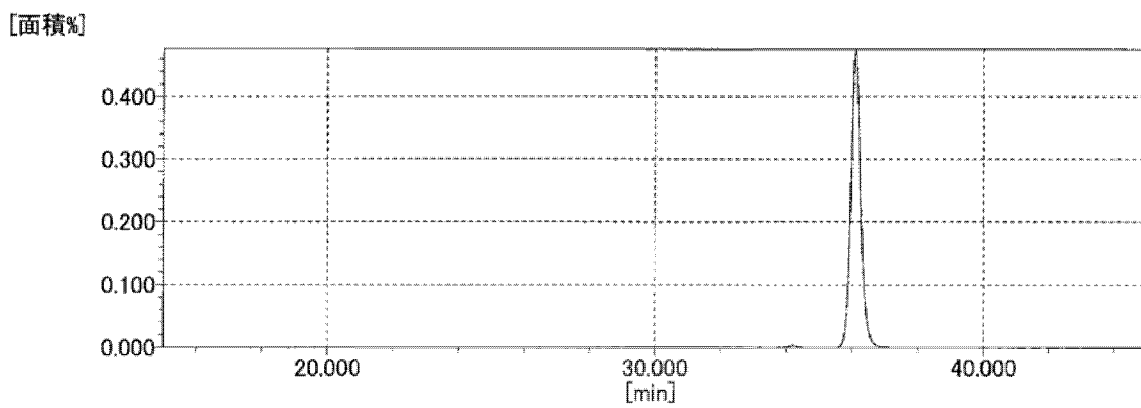
[請求項7] 前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの水酸基当量が、270g/eq以上であることを特徴とする請求項6に記載の活性エステル。

- [請求項8] 前記Aが、前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの子基であることを特徴とする請求項3に記載の活性エステル。
- [請求項9] 前記脂肪族性水酸基を有するポリオールの子基が、炭化水素系ポリオール由来の構造単位、ポリカーボネートポリオール由来の構造単位、ポリエステルポリオール由来の構造単位、ポリエーテルポリオール由来の構造単位、ポリウレタンポリオール由来の構造単位、及び、ポリシロキサンポリオール由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位であることを特徴とする請求項8に記載の活性エステル。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の活性エステル、及び、エポキシ樹脂を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項10に記載の硬化性樹脂組成物を硬化反応させてなることを特徴とする硬化物。
- [請求項12] 補強基材、及び、前記補強基材に含浸した請求項10に記載の硬化性樹脂組成物の半硬化物を有することを特徴とするプリプレグ。
- [請求項13] 請求項12に記載のプリプレグ、及び、銅箔を積層し、加熱圧着成型して得られることを特徴とする回路基板。
- [請求項14] 請求項10に記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とするビルドアップフィルム。
- [請求項15] 請求項10に記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とする半導体封止材。
- [請求項16] 請求項15に記載の半導体封止材を加熱硬化した硬化物を含むことを特徴とする半導体装置。

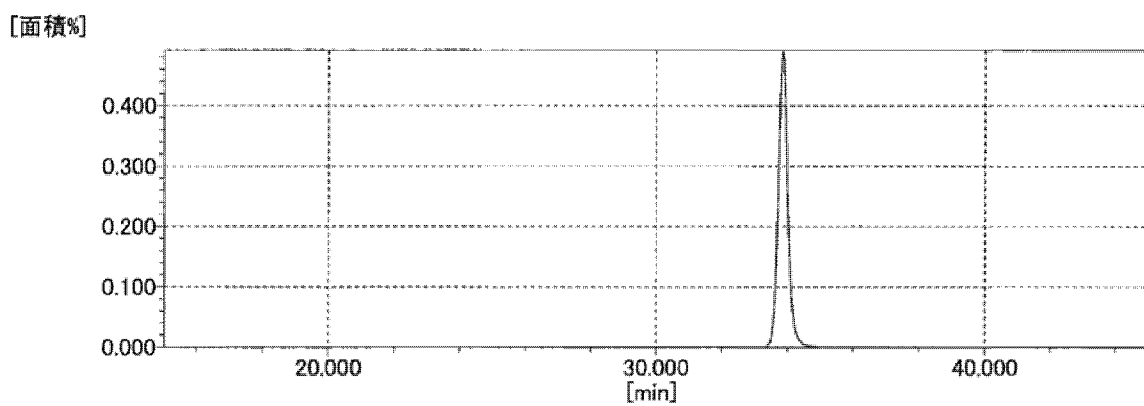
[図1]



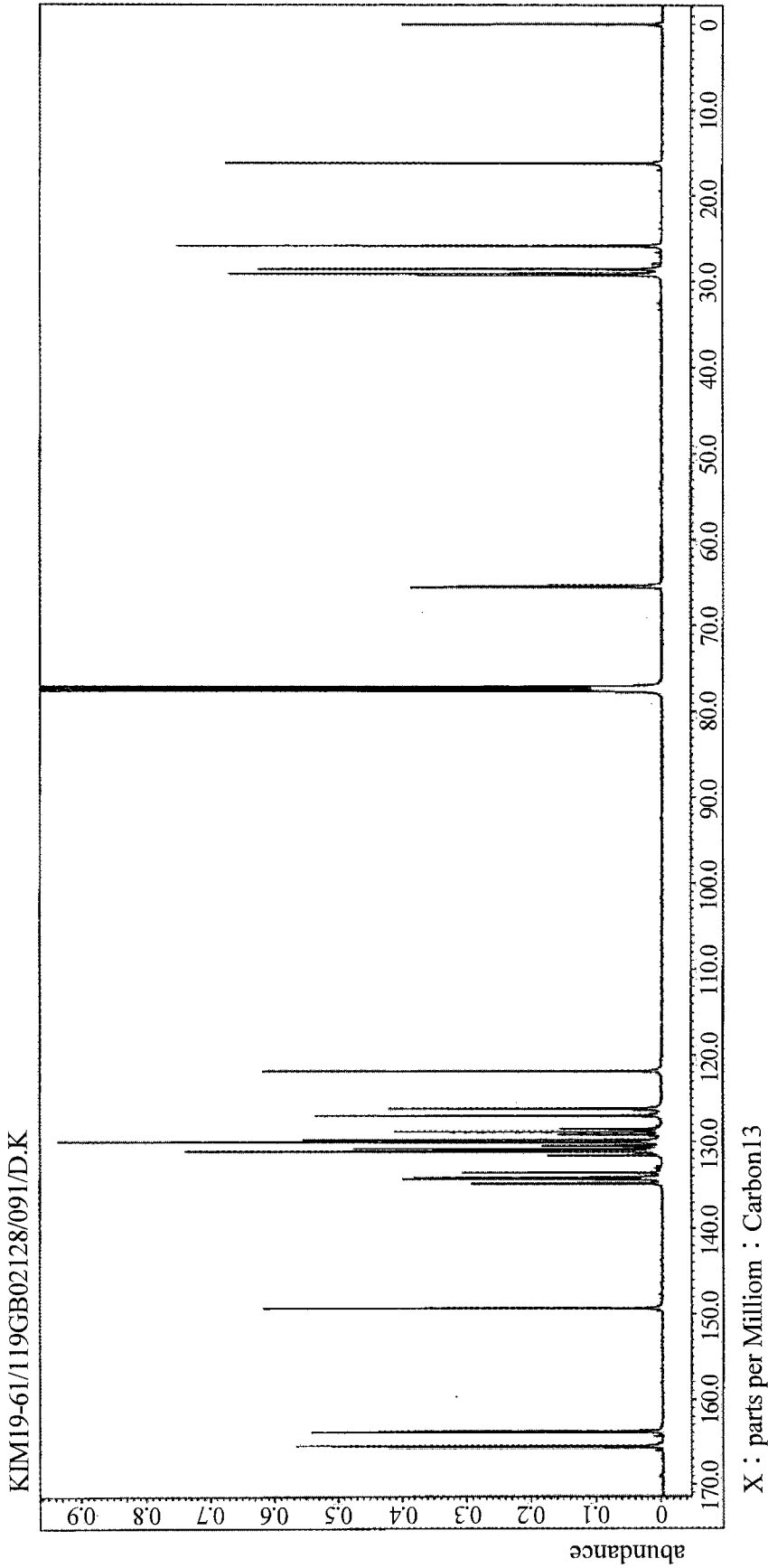
[図2]



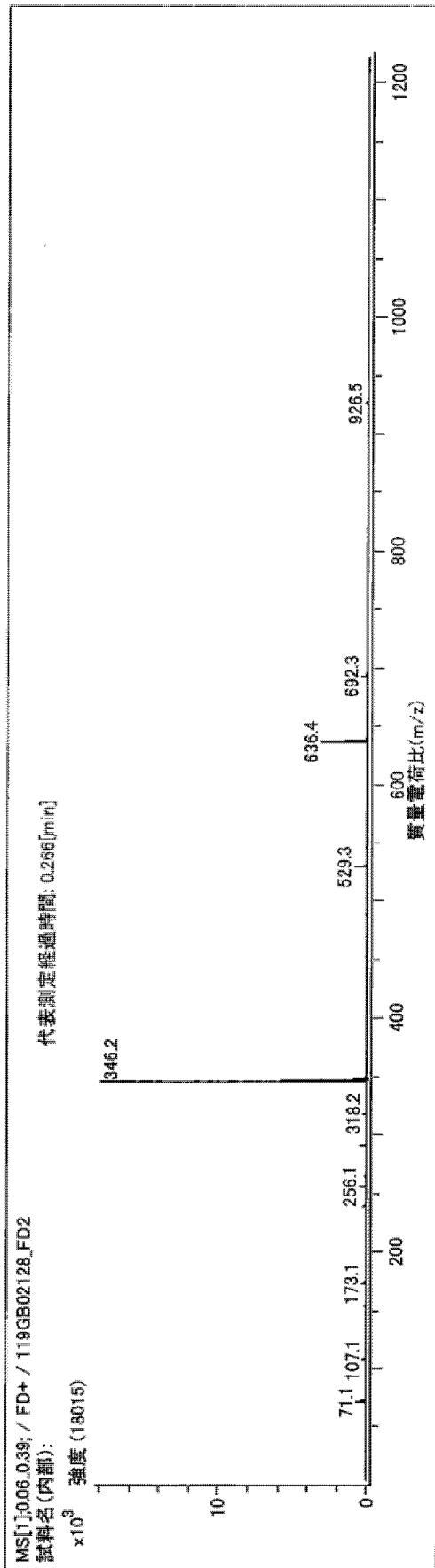
[図3]



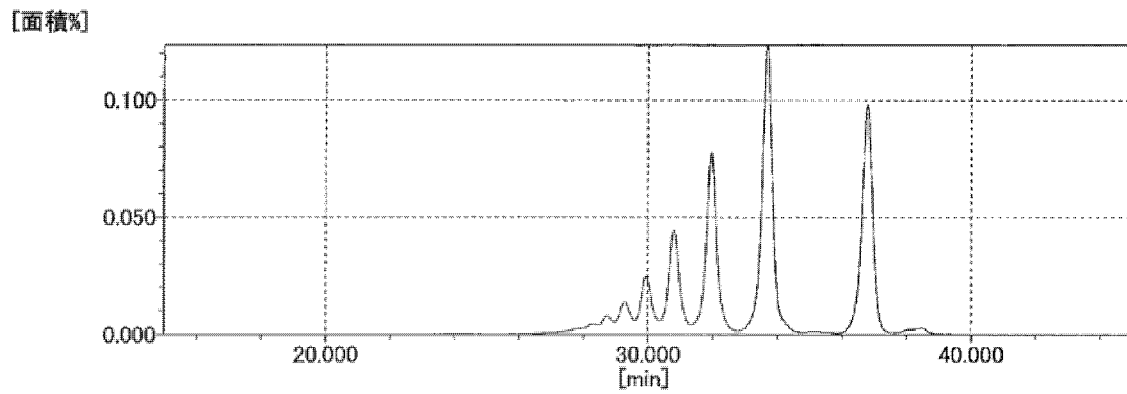
[図4]



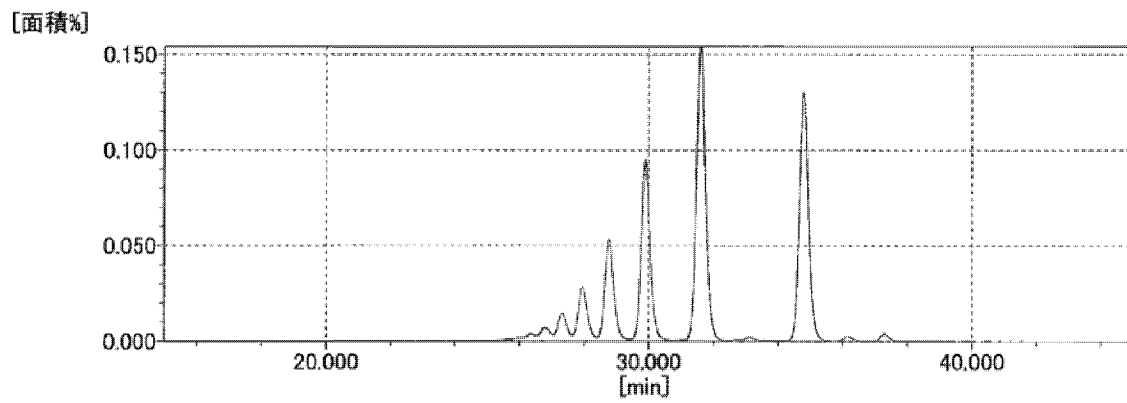
[5]



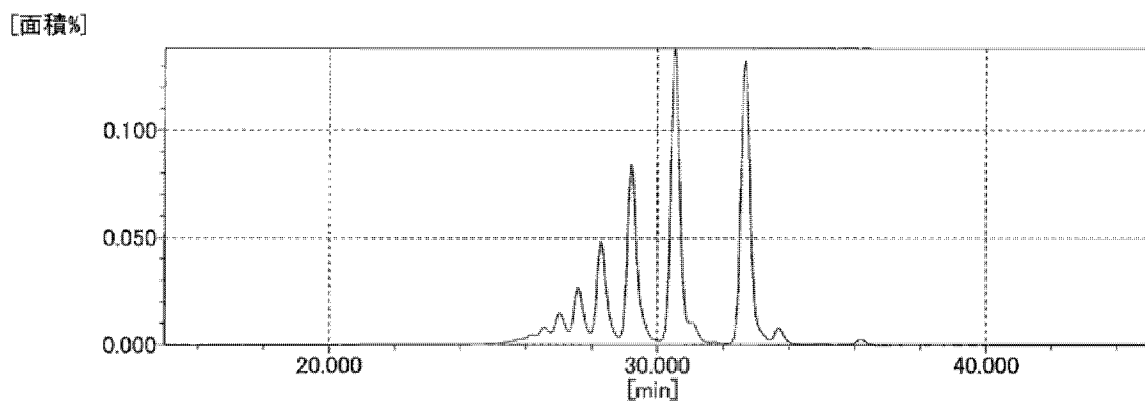
[図6]



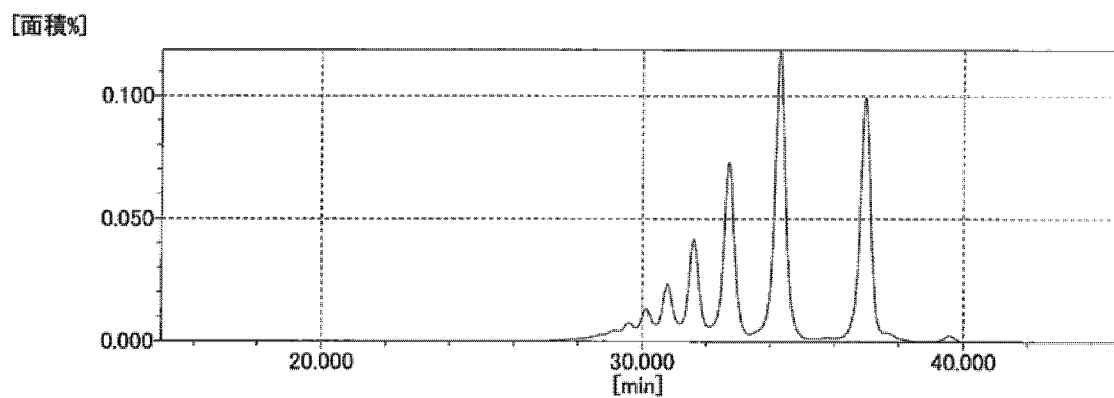
[図7]



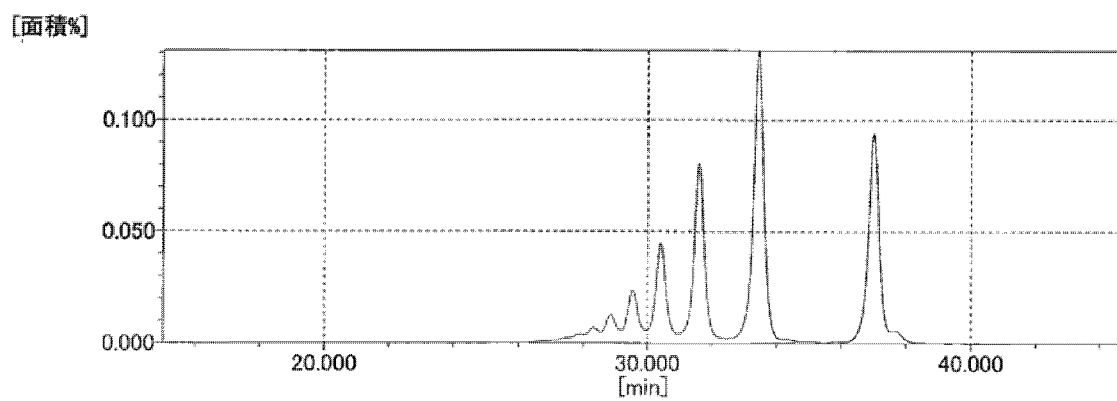
[図8]



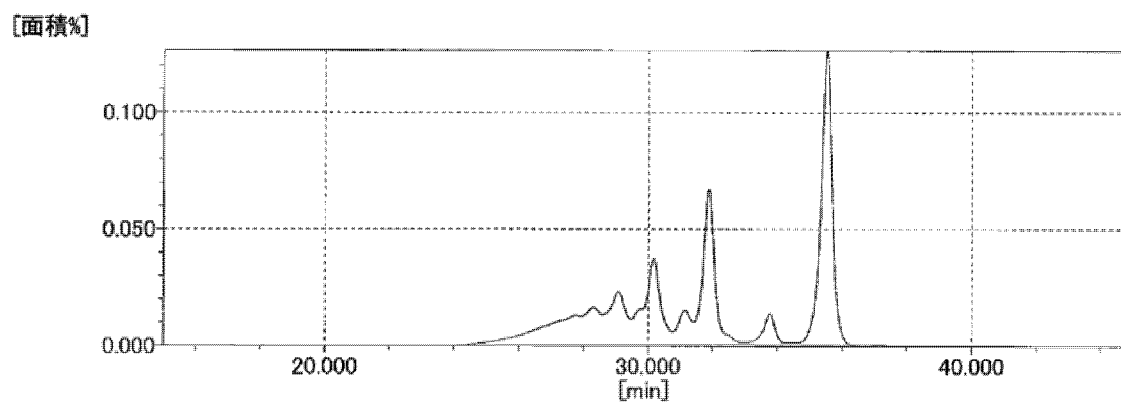
[図9]



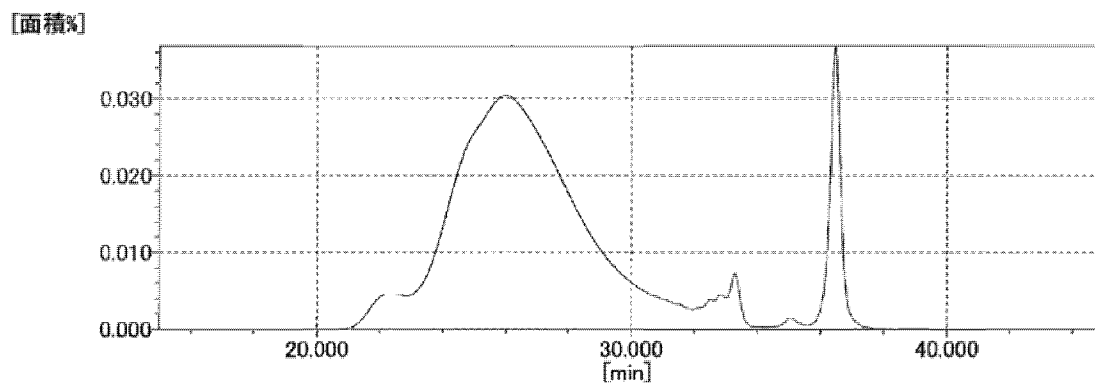
[図10]



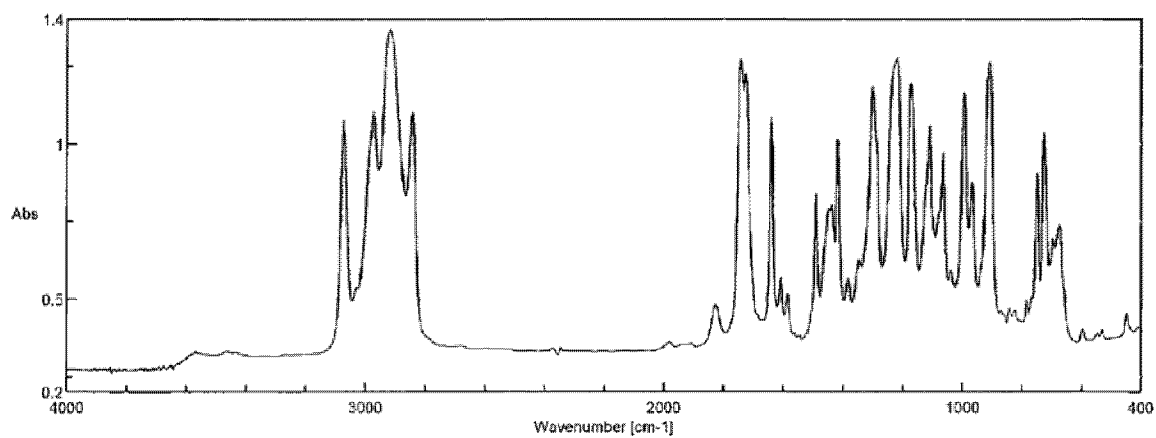
[図11]



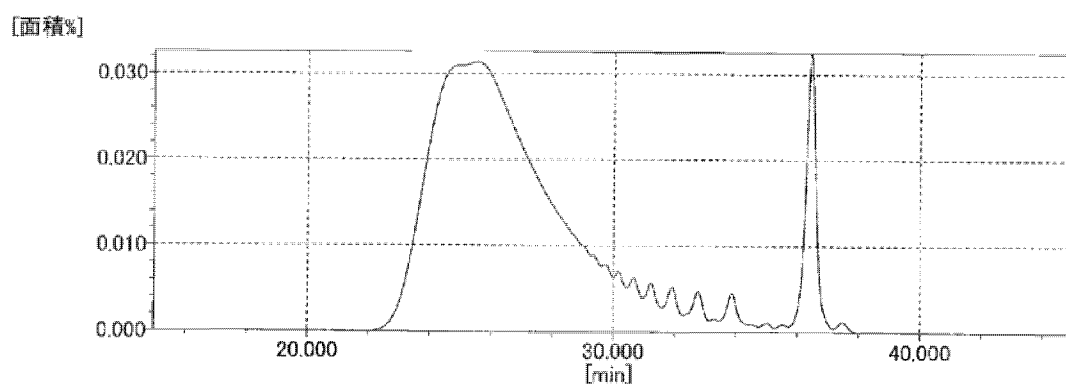
[図12]



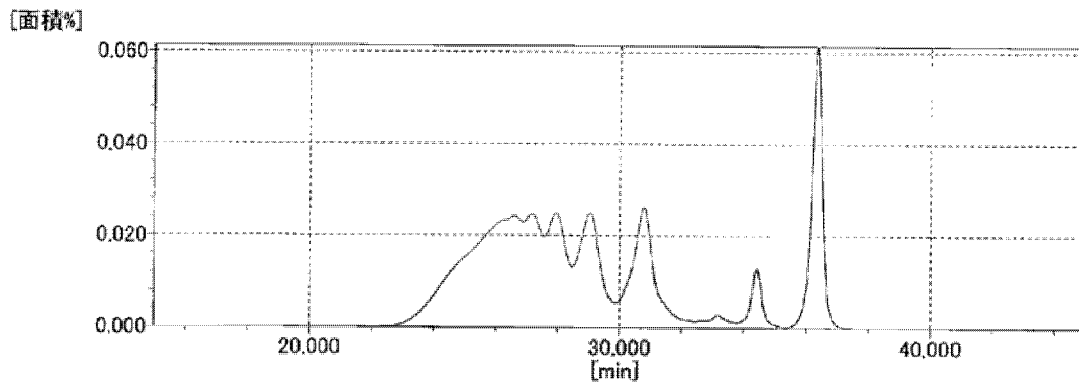
[図13]



[図14]



[図15]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/007712

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C08G 59/00(2006.01)i; C08G 59/42(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i; H05K 3/46(2006.01)i; C07C 69/80(2006.01)i; C07C 69/82(2006.01)i  
 FI: C07C69/82 B CSP; C08G59/42; H05K1/03 610L; H05K3/46 T; H05K3/46 G; H01L23/30 R; C08J5/24 CFC; C08G59/00; C07C69/80 B CSP  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G59/00; H01L23/00; C08J5/00; H05K1/00; H05K3/00; C07C69/00

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 Y	CHANG, Hao-Shiung et al., "Synthesis and properties of TLCPs with 2, 6- naphthalene-based mesogen, polymethylene spacer, and nonlinear 4,4'-thiodiphenyl links", Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7), pp. 1536-1546 scheme 1, compounds	1-9 10-16
X Y	JP 2005-068063 A (KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 17 March 2005 (2005-03-17) claim 1	1-9 10-16
X Y	JP 49-015063 B1 (UNITIKA LTD.) 12 April 1974 (1974-04-12) claims, example 1	1-9 10-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 April 2021 (19.04.2021)	Date of mailing of the international search report 11 May 2021 (11.05.2021)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/007712

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 49-015062 B1 (UNITIKA LTD.) 12 April 1974 (1974-04-12) claims, example 1	1-9 10-16
X Y	KRUEGER, J. K. et al., "Segmented block copolymers of uniform chain length and defined structure, 2. Investigation of some physical properties", <i>Macromolecular Chemie</i> , 1984, 185(7), pp. 1469-1491, page 1471, compound 8	1-9 10-16
Y	WO 2016/098488 A1 (DIC CORP.) 23 June 2016 (2016-06-23) claims 1-13	10-16
Y	JP 2016-098321 A (DIC CORP.) 30 May 2016 (2016-05-30) claims 1-20, example 1	10-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application no.  
PCT/JP2021/007712

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-068063 A	17 Mar. 2005	(Family: none)	
JP 49-015063 B1	12 Apr. 1974	(Family: none)	
JP 49-015062 B1	12 Apr. 1974	(Family: none)	
WO 2016/098488 A1	23 Jun. 2016	US 2018/0327541 A1 claims 14-18 KR 10-2017-0095805 A CN 107207703 A	
JP 2016-098321 A	30 May 2016	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 59/00(2006.01)i; C08G 59/42(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i;                  C08J 5/24(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i; H05K 3/46(2006.01)i; C07C 69/80(2006.01)i;                  C07C 69/82(2006.01)i                  FI: C07C69/82 B CSP; C08G59/42; H05K1/03 610L; H05K3/46 T; H05K3/46 G; H01L23/30 R; C08J5/24 CFC;                  C08G59/00; C07C69/80 B CSP</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G59/00; H01L23/00; C08J5/00; H05K1/00; H05K3/00; C07C69/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CHANG, Hao-Shiung et al., Synthesis and properties of TLCPs with 2,6-naphthalene-based mesogen, polymethylene spacer, and nonlinear 4,4'-thiodiphenyl links, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7), P.1536-1546 スキーム1の化合物</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>10-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-068063 A (京都工芸繊維大学長) 17.03.2005 (2005-03-17) 請求項1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>10-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 49-015063 B1 (ユニチカ株式会社) 12.04.1974 (1974-04-12) 特許請求の範囲、実施例1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>10-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	CHANG, Hao-Shiung et al., Synthesis and properties of TLCPs with 2,6-naphthalene-based mesogen, polymethylene spacer, and nonlinear 4,4'-thiodiphenyl links, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7), P.1536-1546 スキーム1の化合物	1-9	Y		10-16	X	JP 2005-068063 A (京都工芸繊維大学長) 17.03.2005 (2005-03-17) 請求項1	1-9	Y		10-16	X	JP 49-015063 B1 (ユニチカ株式会社) 12.04.1974 (1974-04-12) 特許請求の範囲、実施例1	1-9	Y		10-16	* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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	CHANG, Hao-Shiung et al., Synthesis and properties of TLCPs with 2,6-naphthalene-based mesogen, polymethylene spacer, and nonlinear 4,4'-thiodiphenyl links, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7), P.1536-1546 スキーム1の化合物	1-9																																	
Y		10-16																																	
X	JP 2005-068063 A (京都工芸繊維大学長) 17.03.2005 (2005-03-17) 請求項1	1-9																																	
Y		10-16																																	
X	JP 49-015063 B1 (ユニチカ株式会社) 12.04.1974 (1974-04-12) 特許請求の範囲、実施例1	1-9																																	
Y		10-16																																	
* 引用文献のカテゴリー	“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																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“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																																		
“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	“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																																		
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“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																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.05.2021</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 憲彦 4H 8318</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>																																		

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 49-015062 B1 (ユニチカ株式会社) 12.04.1974 (1974 - 04 - 12)	1-9
Y	特許請求の範囲、実施例1	10-16
X	KRUEGER, J. K. et al., Segmented block copolymers of uniform chain length and defined structure, 2. Investigation of some physical properties, Macromolecular Chemie, 1984, 185(7), P.1469-1491	1-9
Y	第1471頁の化合物 8	10-16
Y	WO 2016/098488 A1 (D I C株式会社) 23.06.2016 (2016 - 06 - 23)	10-16
	請求項 1 - 13	
Y	JP 2016-098321 A (D I C株式会社) 30.05.2016 (2016 - 05 - 30)	10-16
	請求項1-20、実施例1	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/007712

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-068063 A	17.03.2005	(ファミリーなし)	
JP 49-015063 B1	12.04.1974	(ファミリーなし)	
JP 49-015062 B1	12.04.1974	(ファミリーなし)	
WO 2016/098488 A1	23.06.2016	US 2018/0327541 A1 クレーム14-18 KR 10-2017-0095805 A CN 107207703 A	
JP 2016-098321 A	30.05.2016	(ファミリーなし)	