

明 細 書

発明の名称：

マレイミド樹脂組成物、プリプレグ、積層板、樹脂フィルム、プリント配線板及び半導体パッケージ

技術分野

[0001] 本実施形態は、マレイミド樹脂組成物、プリプレグ、積層板、樹脂フィルム、プリント配線板及び半導体パッケージに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話に代表される移動体通信機器、その基地局装置、サーバー、ルーター等のネットワークインフラ機器、大型コンピューターなどの電子機器では、使用する信号の高速化及び大容量化が年々進んでいる。これに伴い、これらの電子機器に搭載するプリント配線板の基板材料には、高周波信号の伝送損失を低減できる誘電特性〔以下、「高周波特性」と称する場合がある。〕、すなわち、低比誘電率及び低誘電正接が求められている。

近年、上述した電子機器の他に、自動車、交通システム関連等のＩＴＳ分野及び室内の近距離通信分野でも、高周波無線信号を扱う新規システムの実用化又は実用計画が進んでいる。そのため、今後の分野で使用するプリント配線板に対しても、高周波特性に優れる基板材料の必要性が高まると予想される。

[0003] プリント配線板に対しては、まず、使用環境下に耐え得る耐熱性及び低熱膨張性を有することが要求される。そのため、プリント配線板にはマレイミド化合物等の機械特性に優れる樹脂が採用されてきた。しかしながら、これらの機械特性に優れる樹脂の多くは極性基を含むため、高周波特性には改善の余地があった。

そのため、高度な低伝送損失が要求されるプリント配線板には、ポリフェニレンエーテル、ポリブタジエン等の高周波特性に優れる低極性ポリマーが使用されてきた。しかしながら、これらの低極性ポリマーは、低誘電正接化

に有効である一方、耐熱性が低く、金属と比べ高い熱膨張率を有しており、機械特性に劣るという問題があった。

- [0004] 低極性ポリマーの相容性を改善する方法として、低極性ポリマーを変性する方法が検討されている。特許文献1には、無機充填材、ポリイミド化合物及び酸無水物で変性したポリブタジエン系エラストマーを含有する熱硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2018-012747号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1に記載の熱硬化性樹脂組成物においては、ポリイミド化合物とポリブタジエン系エラストマーとの相容性が、ポリブタジエン系エラストマーを酸無水物によって変性することで改善されている。

ところで、近年、基板材料は、6GHzを超える周波数帯の電波が使用される第五世代移動通信システム（5G）アンテナ及び30～300GHzの周波数帯の電波が使用されるミリ波レーダーへの適用が要求されている。そのためには、10GHz帯以上における誘電特性がより一層改善されつつ、良好な回路埋め込み性及び成形性を有する樹脂組成物の開発が必要である。良好な回路埋め込み性及び成形性を得るためには樹脂組成物の最低溶融粘度を低減する方法が有効である。

しかしながら、特許文献1の技術では、諸特性を良好に保ったまま、最低溶融粘度を低減し、回路埋め込み性及び成形性の向上を達成することが困難であった。

- [0007] 本実施形態は、このような現状に鑑み、10GHz帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性を有しながらも、最低溶融粘度を低減し得るマレイミド樹脂組成物、該マレイミド樹脂組成物を用いたプリプレグ、積層板、樹脂

フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記の課題を解決すべく検討を進めた結果、下記の本実施形態 [1] ～ [14] により当該課題を解決できることを見出した。

[1] (A) N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物及びその誘導体からなる群から選択される1種以上と、

(B) 主鎖に炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーと、
を含有し、

前記 (A) 成分が、

(A1) 分子量が600未満である、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物、及び

(A2) 分子量が600以上である、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物、を含有する、マレイミド樹脂組成物。

[2] 前記 (A1) 成分が、芳香族ビスマレイミド化合物である、上記 [1] に記載のマレイミド樹脂組成物。

[3] 前記 (A2) 成分が、脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物である、上記 [1] 又は [2] に記載のマレイミド樹脂組成物。

[4] 前記脂環式炭化水素基が、インダン環の一部として含まれる、上記 [3] に記載のマレイミド樹脂組成物。

[5] 前記 (B) 成分が、主鎖に炭化水素鎖を有するポリマーである、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

[6] 前記 (B) 成分が、(b1) 側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーを、(b2) N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物で変性してなる変性共役ジエンポリマー (B1) である、上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

[7] 前記 (B1) 成分が、側鎖に、前記 (b1) 成分が有するビニル基と、前記 (b2) 成分が有するN-置換マレイミド基と、が反応してなる置換

基を有する、上記〔6〕に記載のマレイミド樹脂組成物。

〔8〕前記（b1）成分が、1，2－ビニル基を有するポリブタジエンである、上記〔6〕又は〔7〕に記載のマレイミド樹脂組成物。

〔9〕前記（A）成分と前記（B）成分との含有量比〔（A）／（B）〕が、質量基準で、0.3～3.0である、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

〔10〕上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物を含有してなるプリプレグ。

〔11〕上記〔10〕に記載のプリプレグと金属箔とを含有してなる積層板。

〔12〕上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物を含有してなる樹脂フィルム。

〔13〕上記〔10〕に記載のプリプレグ、上記〔11〕に記載の積層板及び上記〔12〕に記載の樹脂フィルムからなる群から選択される1種以上を含有してなる多層プリント配線板。

〔14〕上記〔13〕に記載の多層プリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

発明の効果

[0009] 本実施形態によれば、10GHz帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性を有しながらも、最低溶融粘度を低減し得るマレイミド樹脂組成物、該マレイミド樹脂組成物を用いたプリプレグ、積層板、樹脂フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

本明細書中に記載されている数値範囲の下限值及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限值又は上限値と任意に組み合わせられる。

本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又

は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書に例示する各成分及び材料は、特に断らない限り、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本明細書において、樹脂組成物中の各成分の含有量は、樹脂組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、樹脂組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本実施形態に含まれる。

本明細書に記載されている作用機序は推測であって、本実施形態に係る樹脂組成物の効果を奏する機序を限定するものではない。

[0011] 本明細書における「相容」という用語は、必ずしも分子単位で相溶していても、ナノ単位又はミクロ単位で、或いは外観上、樹脂同士が混和していることを意味する。

[0012] 本明細書における「半硬化物」とは、J I S K 6800 (1985) におけるBステージの状態にある樹脂組成物と同義であり、「硬化物」とは、J I S K 6800 (1985) におけるCステージの状態にある樹脂組成物と同義である。

[0013] 本明細書における数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算にて測定される値を意味し、具体的には実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0014] [マレイミド樹脂組成物]

本実施形態のマレイミド樹脂組成物〔以下、単に「樹脂組成物」と称する場合がある。〕は、

(A) N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物及びその誘導体からなる群から選択される1種以上〔以下、「マレイミド化合物又はその誘導体(A)」又は「(A)成分」と称する場合がある。〕と、

(B) 主鎖に炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマー〔以下、「(B)成分」と称する場合がある。〕と、

を含有し、

前記（Ａ）成分が、

（Ａ１）分子量が６００未満である、Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物〔以下、「マレイミド化合物（Ａ１）」又は「（Ａ１）成分」と称する場合がある。〕、及び

（Ａ２）分子量が６００以上である、Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物〔以下、「マレイミド化合物（Ａ２）」又は「（Ａ２）成分」と称する場合がある。〕、を含有するものである。

[0015] 本実施形態のマレイミド樹脂組成物が、１０ＧＨｚ帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性を有しながらも、最低溶融粘度を低減し得る理由については定かでないが次の通りに推測される。

分子量が高いマレイミド化合物は結晶性が低いために溶剤溶解性及び他の樹脂との相容性に優れる一方で、粘度の高さから樹脂の流れ性に劣る。一方で、分子量が低いマレイミド化合物は結晶性が高いために溶剤溶解性及び他の樹脂との相容性に劣る一方で、粘度の低さから樹脂の流れ性に優れる。これに対して、本実施形態のマレイミド樹脂組成物は、分子量が高いマレイミド化合物と分子量が低いマレイミド化合物を併用することで溶剤溶解性及び他の樹脂との相容性を損なうことなく、最低溶融粘度を低減させたものである。これによって、本実施形態のマレイミド樹脂組成物は、回路埋め込み性及び成形性に優れたものとなる。

さらに、この樹脂組成物は単に相容性に優れるのみならず、耐熱性及び低熱膨張性に優れ、誘電正接が予想外にも低減されたものとなる。これは、相容性の改善により、（Ｂ）成分に由来する誘電正接の低減効果と、マレイミド化合物又はその誘導体（Ａ）に由来する優れた機械特性が十分に発揮されたことによると推測される。

以下、本実施形態の樹脂組成物の各成分について順に詳述する。

[0016] ＜マレイミド化合物又はその誘導体（Ａ）＞

（Ａ）成分は、Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物

及びその誘導体からなる群から選択される１種以上であって、（Ａ１）分子量が６００未満であるＮ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物、及び（Ａ２）分子量が６００以上であるＮ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物、を含有するものである。

上記「Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物の誘導体」としては、例えば、後述する、Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物とジアミン化合物（ａ２）との付加反応物等が挙げられる。

（Ａ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0017] （Ａ）成分は、他の樹脂との相容性、誘電特性及び導体との接着性の観点から、下記（ｉ）及び（ｉｉ）からなる群から選択される１種以上の化合物であることが好ましい。

（ｉ）Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物（ａ１）〔以下、「マレイミド化合物（ａ１）」又は「（ａ１）成分」と称する場合がある。〕

（ｉｉ）マレイミド化合物（ａ１）由来の構造単位とジアミン化合物（ａ２）由来の構造単位とを有するアミノマレイミド化合物〔以下、「アミノマレイミド化合物（ＡＸ）」又は「（ＡＸ）成分」と称する場合がある。〕

[0018] （Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物（ａ１））

（ａ１）成分としては、Ｎ－置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド化合物であれば特に限定されず、例えば、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選択される１以上を含有するマレイミド化合物が挙げられる。

これらの中でも、他の樹脂との相容性、誘電特性、耐熱性、低熱膨張性及び機械特性の観点から、脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物、ビフェニルアラルキル骨格を有するマレイミド化合物を含有することが好ましく、脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物を含有することがより好ましい。

（ａ１）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0019] 上記脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物としては、脂環式炭化水素基を、芳香族環と脂肪族環との縮合環の一部として含むマレイミド化合物が好ましい。

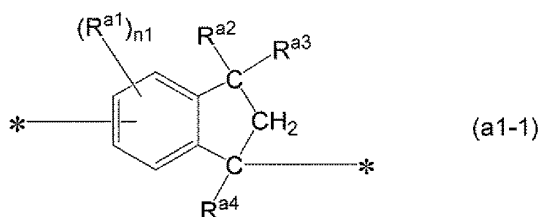
上記縮合環は、他の樹脂との相容性、誘電特性、導体との接着性及び製造容易性の観点から、縮合二環式構造を有するものが好ましく、インダン環であることがより好ましい。

すなわち、脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物は、インダン環を含み、前記脂環式炭化水素基がインダン環の一部として含まれるものが好ましい。

なお、本明細書中、インダン環とは芳香族6員環と飽和脂肪族5員環の縮合二環式構造を意味する。インダン環を形成する環形成炭素原子のうち少なくとも1個の炭素原子は、(a1)成分を構成する他の基に結合するための結合基を有する。該結合基を有する環形成炭素原子及びその他の環形成炭素原子は、上記結合基以外に、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

(a1)成分において、インダン環は、下記一般式(a1-1)で表される2価の基として含まれることが好ましい。

[0020] [化1]



(式中、 R^{a1} は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又はメルカプト基であり、 $n1$ は0～3の整数である。 $R^{a2} \sim R^{a4}$ は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基である。*は結合部位を表す。)

[0021] 上記一般式 (a 1 - 1) 中の R^{a1} で表される炭素数 1 ~ 10 の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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。

R^{a1} で表される炭素数 1 ~ 10 のアルキルオキシ基及び炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオ基に含まれるアルキル基としては、上記炭素数 1 ~ 10 のアルキル基と同じものが挙げられる。

R^{a1} で表される炭素数 6 ~ 10 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R^{a1} で表される炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基及び炭素数 6 ~ 10 のアリールチオ基に含まれるアリール基としては、上記炭素数 6 ~ 10 のアリール基と同じものが挙げられる。

R^{a1} で表される炭素数 3 ~ 10 の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、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基等が挙げられる。

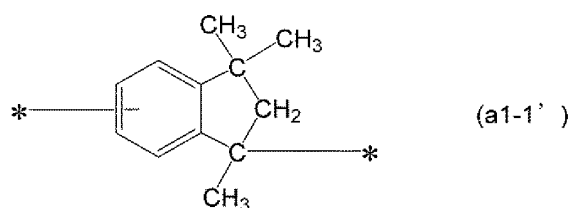
上記一般式 (a 1 - 1) 中の n_1 が 1 ~ 3 の整数である場合、 R^{a1} は、溶剤溶解性及び反応性の観点から、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基がより好ましい。

[0022] $R^{a2} \sim R^{a4}$ で表される炭素数 1 ~ 10 の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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。これらのアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。これらの中でも、 $R^{a2} \sim R^{a4}$ は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

上記一般式 (a 1 - 1) 中の n_1 は、0 ~ 3 の整数であり、 n_1 が 2 又は 3 である場合、複数の R^{a1} 同士は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0023] 以上の中でも、上記一般式 (a 1 - 1) で表される 2 価の基は、他の樹脂との相容性、誘電特性、導体との接着性及び製造容易性の観点から、 n_1 が 0 であり、 $R^{a2} \sim R^{a4}$ がメチル基である、下記式 (a 1 - 1') で表される 2 価の基が好ましい。

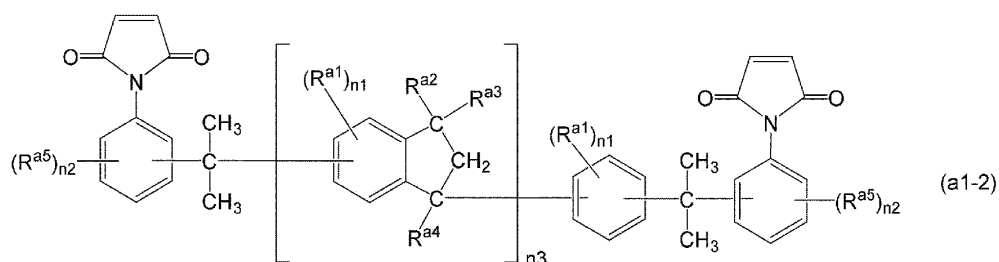
[0024] [化2]



(式中、*は結合部位を表す。)

[0025] 上記一般式 (a 1 - 1) で表される 2 価の基を含む (a 1) 成分としては、他の樹脂との相容性、誘電特性、製造容易性等の観点から、下記一般式 (a 1 - 2) で表されるものが好ましい。

[0026] [化3]



(式中、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及び n_1 は、上記一般式 (a 1 - 1) 中のものと同じである。 R^{a5} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルオキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリールチオ基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基又はメルカプト基であり、 n_2 は、各々独立に、0 ~ 4 の整数であり、 n_3 は、0.95 ~ 10.0 の数値である。)

[0027] 上記一般式 (a 1 - 2) 中、複数の R^{a1} 同士、複数の n_1 同士、複数の R^{a5} 同士、複数の n_2 同士は、各々について、同一であってもよいし、異なって

いてもよい。また、 n_3 が1を超える場合、複数の R^{a2} 同士、複数の R^{a3} 同士及び複数の R^{a4} 同士は、各々について、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0028] 上記一般式 (a 1 - 2) 中の R^{a5} が表す炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基についての説明は、上記 R^{a1} が表す炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルキルオキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数6～10のアリールチオ基、炭素数3～10のシクロアルキル基についての説明と同じである。

これらの中でも、 R^{a5} は、他の樹脂との相容性、誘電特性、導体との接着性及び製造容易性の観点から、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。

上記一般式 (a 1 - 2) 中の n_2 は、0～4の整数であり、他の樹脂との相容性、誘電特性、導体との接着性及び製造容易性の観点から、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は2である。

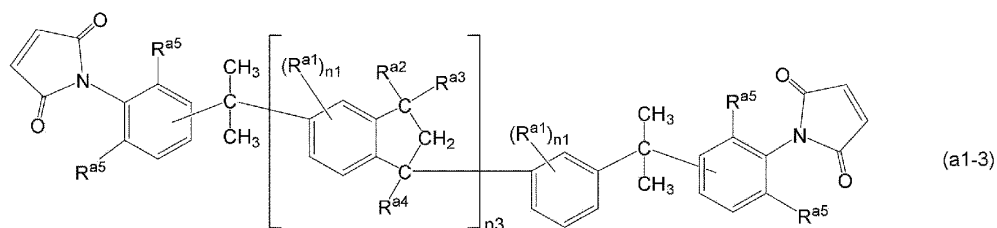
なお、 n_2 が1以上であることにより、ベンゼン環とN-置換マレイミド基とがねじれた配座を有するものになり、分子間のスタッキング抑制によって溶剤溶解性がより向上する傾向にある。同様の観点から、 n_2 が1以上である場合、 R^{a5} の置換位置は、N-置換マレイミド基に対してオルト位であることが好ましい。

上記一般式 (a 1 - 2) 中の n_3 は、他の樹脂との相容性、溶剤溶解性、溶融粘度、ハンドリング性及び耐熱性の観点から、好ましくは0.98～8.0、より好ましくは1.0～7.0、さらに好ましくは1.1～6.0である。

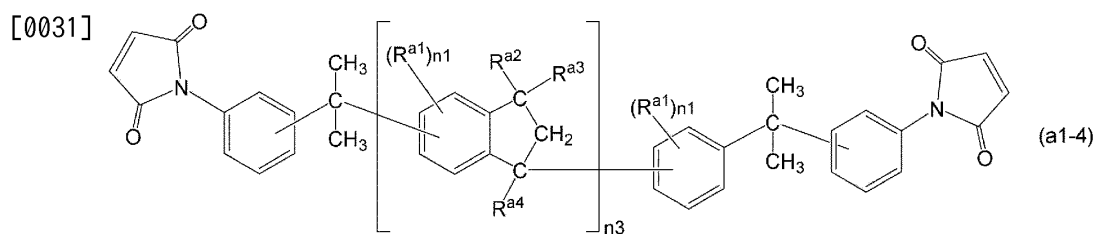
[0029] 上記一般式 (a 1 - 2) で表される (a 1) 成分は、下記一般式 (a 1 -

3) で表されるもの、又は、下記一般式 (a 1-4) で表されるものがより好ましい。

[0030] [化4]



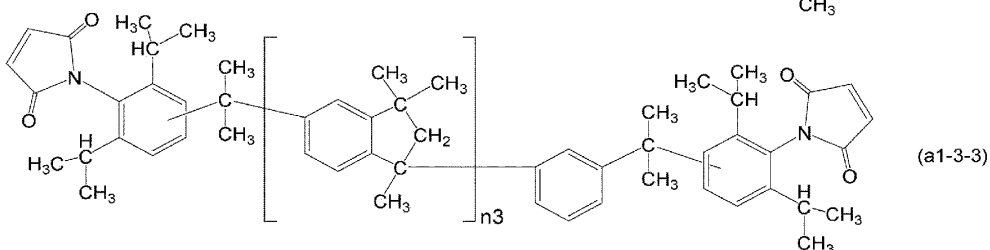
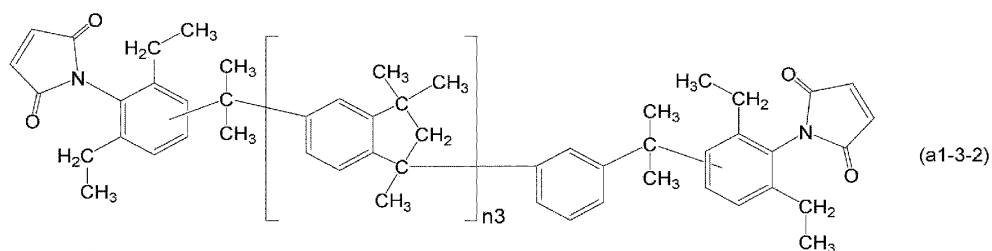
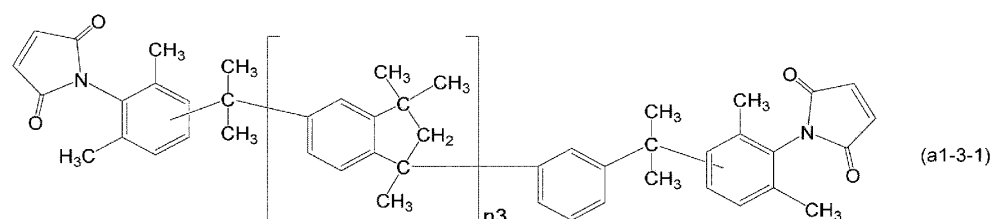
(式中、 $R^{a1} \sim R^{a5}$ 、 $n1$ 及び $n3$ は、上記一般式 (a 1-2) 中のものと同じである。)



(式中、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及び $n1$ 及び $n3$ は、上記一般式 (a 1-2) 中のものと同じである。)

[0032] 上記一般式 (a 1-3) で表される (a 1) 成分としては、例えば、下記一般式 (a 1-3-1) で表される化合物、下記一般式 (a 1-3-2) で表される化合物、下記一般式 (a 1-3-3) で表される化合物等が挙げられる。

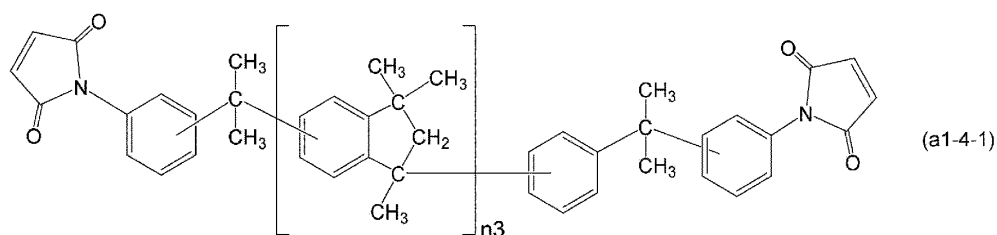
[0033]



(式中、 $n3$ は、上記一般式(a1-2)中のものと同じである。)

[0034] 上記一般式(a1-4)で表される化合物は、相容性、溶剤溶解性、溶融粘度、ハンドリング性及び耐熱性の観点から、下記一般式(a1-4-1)で表されるものであることがより好ましい。

[0035] [化5]

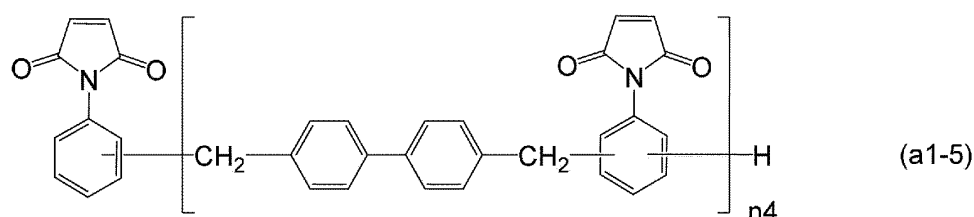


(式中、 $n3$ は、上記一般式(a1-2)中のものと同じである。)

[0036] 上記ビフェニルアルキル骨格を有するマレイミド化合物としては、下記一般式(a1-5)で表されるマレイミド化合物が好ましく挙げられる。

[0037]

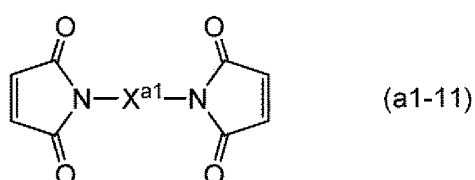
[化6]



(n 4 は 1 ～ 5 の整数である。)

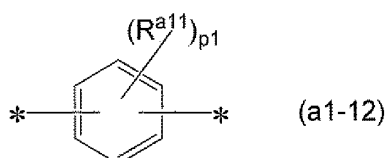
[0038] 脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物及びビフェニルアラルキル骨格を有するマレイミド化合物以外の (a 1) 成分 [以下、「その他のマレイミド化合物」と称する場合がある。] としては、例えば、下記一般式 (a 1 - 1 1) で表されるマレイミド化合物が挙げられる。

[0039] [化7]



(式中、X^{a1}は、下記一般式 (a 1 - 1 2)、下記一般式 (a 1 - 1 3)、下記一般式 (a 1 - 1 4) 又は下記一般式 (a 1 - 1 5) で表される 2 価の基である。但し、これらの基は、脂環式炭化水素基を含まない。)

[0040] [化8]



(式中、R^{a11}は、炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。p 1 は 0 ～ 4 の整数である。*は結合部位を表す。)

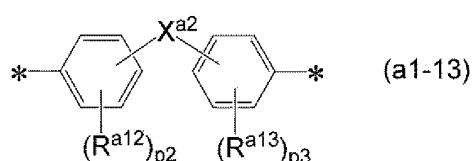
[0041] R^{a11}が表す炭素数 1 ～ 5 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基等が挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアル

キル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

p_1 は 0～4 の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは 0～2 の整数、より好ましくは 0 又は 1、さらに好ましくは 0 である。 p_1 が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a11} 同士は同一であってもよいし、異なってもよい。

[0042] [化9]



(式中、 R^{a12} 及び R^{a13} は、各々独立に、炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{a2} は炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 2～5 のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基、単結合、又は下記一般式 (a1-13-1) で表される 2 価の基である。 p_2 及び p_3 は、各々独立に、0～4 の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0043] R^{a12} 及び R^{a13} が表す炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基及びハロゲン原子としては、 R^{a11} の場合と同様に説明される。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1～3 の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。

[0044] X^{a2} が表す炭素数 1～5 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、1, 2-ジメチレン基、1, 3-トリメチレン基、1, 4-テトラメチレン基、1, 5-ペンタメチレン基等が挙げられる。該アルキレン基としては、他の樹脂との相容性、導体との接着性、耐熱性、低熱膨張性及び機械特性の観点から、炭素数 1～3 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

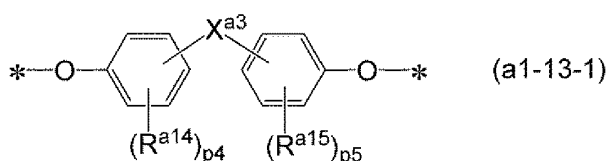
[0045] X^{a2} が表す炭素数 2～5 のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン

基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。これらの中でも、他の樹脂との相容性、導体との接着性、耐熱性、低熱膨張性及び機械特性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

[0046] p_2 及び p_3 は、各々独立に、0～4の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0～2の整数、さらに好ましくは0又は2である。 p_2 又は p_3 が2以上の整数である場合、複数の R^{a12} 同士又は R^{a13} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0047] なお、 X^{a2} が表す一般式 (a1-13-1) で表される2価の基は以下のとおりである。

[0048] [化10]



(式中、 R^{a14} 及び R^{a15} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{a3} は炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。 p_4 及び p_5 は、各々独立に、0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。)

[0049] R^{a14} 及び R^{a15} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子としては、 R^{a11} の場合と同様に説明される。

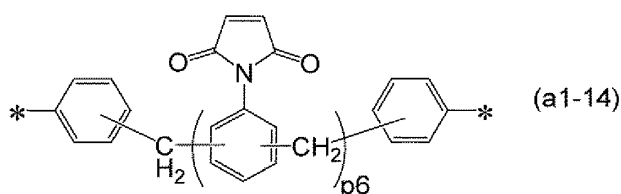
X^{a3} が表す炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基としては、 X^{a2} が表す炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基と同じものが挙げられる。

X^{a3} としては、上記選択肢の中でも、炭素数2～5のアルキリデン基が好ましく、炭素数2～4のアルキリデン基がより好ましく、イソプロピリデン基がさらに好ましい。

p 4 及び p 5 は、各々独立に、0～4の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0である。p 4 又は p 5 が2以上の整数である場合、複数の R^{a14} 同士又は R^{a15} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0050] X^{a2} としては、上記選択肢の中でも、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、上記一般式(a1-13-1)で表される2価の基が好ましい。

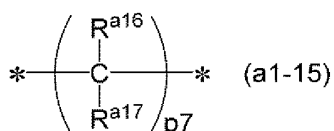
[0051] [化11]



(式中、p 6は0～10の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0052] p 6は、入手容易性の観点から、好ましくは0～5の整数、より好ましくは0～4の整数、さらに好ましくは0～3の整数である。

[0053] [化12]



(式中、 R^{a16} 及び R^{a17} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基である。p 7は1～8の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0054] R^{a16} 及び R^{a17} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、 R^{a11} の場合と同様に説明される。

p 7は1～8の整数であり、好ましくは1～5の整数、より好ましくは1～3の整数、さらに好ましくは1である。

p 7が2以上の整数である場合、複数の R^{a16} 同士又は R^{a17} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0055] その他のマレイミド化合物の具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタ

ンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、２，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン等の分子内に芳香環に結合する２つのＮ－置換マレイミド基を有する芳香族ビスマレイミド化合物；ポリフェニルメタンマレイミド等の分子内に芳香環に結合する３つ以上のＮ－置換マレイミド基を有する芳香族ポリマレイミド化合物；１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、ピロリン酸バインダ型長鎖アルキルビスマレイミド等の分子内に脂肪族炭化水素基に結合するＮ－置換マレイミド基を有する脂肪族マレイミド化合物などが挙げられる。

[0056] （アミノマレイミド化合物（ＡＸ））

（ＡＸ）成分は、マレイミド化合物（ａ１）由来の構造単位とジアミン化合物（ａ２）由来の構造単位とを有するアミノマレイミド化合物である。

（ＡＸ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0057] 〔マレイミド化合物（ａ１）由来の構造単位〕

（ａ１）成分由来の構造単位としては、例えば、（ａ１）成分が有するＮ－置換マレイミド基のうち、少なくとも１つのＮ－置換マレイミド基が、ジアミン化合物（ａ２）が有するアミノ基とマイケル付加反応してなる構造単位が挙げられる。

（ＡＸ）成分中に含まれる（ａ１）成分由来の構造単位は、１種単独であってもよく、２種以上であってもよい。

[0058] アミノマレイミド化合物（ＡＸ）中における（ａ１）成分由来の構造単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは５～９５質量％、より好ましくは３０～９３質量％、さらに好ましくは６０～９０質量％、特に好ましくは７５～９０質量％である。（ａ１）成分由来の構造単位の含有量が上記範囲内であると、誘電特性及びフィルムハンドリング性がより良好になる傾向

にある。

[0059] [ジアミン化合物 (a 2) 由来の構造単位]

(a 2) 成分由来の構造単位としては、例えば、(a 2) 成分が有する 2 個のアミノ基のうち、一方又は両方のアミノ基が、マレイミド化合物 (a 1) が有する N-置換マレイミド基とマイケル付加反応してなる構造単位が挙げられる。

(AX) 成分中に含まれる (a 2) 成分由来の構造単位は、1 種単独であってもよく、2 種以上であってもよい。

[0060] (a 2) 成分が有するアミノ基は第 1 級アミノ基であることが好ましい。

第 1 級アミノ基を 2 個有するジアミン化合物由来の構造単位としては、例えば、下記一般式 (a 2-1) で表される基、下記一般式 (a 2-2) で表される基等が挙げられる。

[0061] [化13]

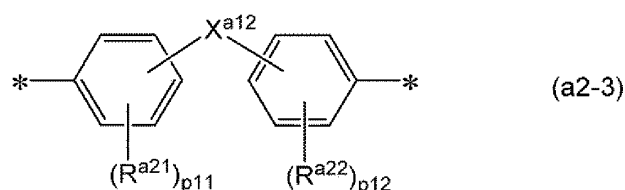


(式中、 X^{a11} は 2 価の有機基であり、* は他の構造への結合位置を示す。)

[0062] 上記一般式 (a 2-1) 及び (a 2-2) 中の X^{a11} は 2 価の有機基であり、(a 2) 成分から 2 個のアミノ基を除いた 2 価の基に相当する。

[0063] 上記一般式 (a 2-1) 及び上記一般式 (a 2-2) 中の X^{a11} は、下記一般式 (a 2-3) で表される 2 価の基であることが好ましい。

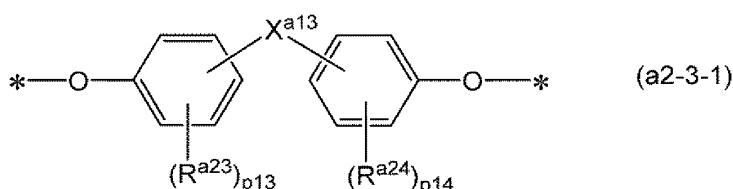
[0064] [化14]



(式中、 R^{a21} 及び R^{a22} は、各々独立に、炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子である。 X^{a12} は、炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 2～5 のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基、フルオレニ

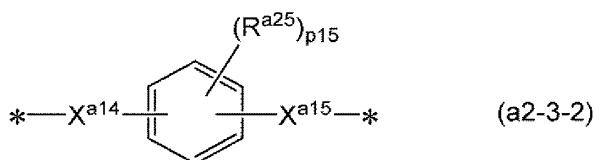
レン基、単結合、又は下記一般式（ $a2-3-1$ ）若しくは（ $a2-3-2$ ）で表される2価の基である。 $p11$ 及び $p12$ は、各々独立に、0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。）

[0065] [化15]



（式中、 R^{a23} 及び R^{a24} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{a13} は炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、*m*-フェニレンジイソプロピリデン基、*p*-フェニレンジイソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。 $p13$ 及び $p14$ は、各々独立に、0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。）

[0066] [化16]



（式中、 R^{a25} は、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{a14} 及び X^{a15} は各々独立に、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。 $p15$ は0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。）

[0067] 上記一般式（ $a2-3$ ）、上記一般式（ $a2-3-1$ ）及び上記一般式（ $a2-3-2$ ）中の R^{a21} 、 R^{a22} 、 R^{a23} 、 R^{a24} 及び R^{a25} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子としては、上記一般式（ $a1-12$ ）中の R^{a11} と同じものが挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより

好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましい。上記一般式 (a 2 - 3) 中の $X^{a 1 2}$ 、上記一般式 (a 2 - 3 - 1) 中の $X^{a 1 3}$ 並びに上記一般式 (a 2 - 3 - 2) 中の $X^{a 1 4}$ 及び $X^{a 1 5}$ が表す炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基及び炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基としては、上記一般式 (a 1 - 1 3) 中の $X^{a 2}$ の場合と同様に説明される。

[0068] 上記一般式 (a 2 - 3) 中の $p 1 1$ 及び $p 1 2$ は、各々独立に、0 ~ 4 の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは 0 ~ 3 の整数、より好ましくは 0 ~ 2 の整数、さらに好ましくは 0 又は 2 である。

$p 1 1$ 及び $p 1 2$ が 2 以上の整数である場合、複数の $R^{a 2 1}$ 同士又は $R^{a 2 2}$ 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記一般式 (a 2 - 3 - 1) 中の $p 1 3$ 及び $p 1 4$ は、各々独立に、0 ~ 4 の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは 0 ~ 2 の整数、より好ましくは 0 又は 1、さらに好ましくは 0 である。

$p 1 3$ 及び $p 1 4$ が 2 以上の整数である場合、複数の $R^{a 2 3}$ 同士又は $R^{a 2 4}$ 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記一般式 (a 2 - 3 - 2) 中の $p 1 5$ は、0 ~ 4 の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは 0 ~ 2 の整数、より好ましくは 0 又は 1、さらに好ましくは 0 である。

$p 1 5$ が 2 以上の整数である場合、複数の $R^{a 2 5}$ 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0069] アミノマレイミド化合物 (A X) 中における (a 2) 成分由来の構造単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは 5 ~ 9 5 質量%、より好ましくは 7 ~ 7 0 質量%、さらに好ましくは 1 0 ~ 4 0 質量%、特に好ましくは 1 0 ~ 2 5 質量%である。(a 2) 成分由来の構造単位の含有量が上記範囲内であると、誘電特性、耐熱性、難燃性及びガラス転移温度がより良好になる傾向にある。

[0070] アミノマレイミド化合物 (A X) 中における、ジアミン化合物 (a 2) の $-NH_2$ 基由来の基 ($-NH_2$ も含む) の合計当量 ($T a 2$) と、マレイミド

化合物 (a 1) の N-置換マレイミド基由来の基 (N-置換マレイミド基も含む) の合計当量 (T a 1) との当量比 (T a 2 / T a 1) は、特に限定されないが、好ましくは 0.05 ~ 10、より好ましくは 0.5 ~ 7、さらに好ましくは 1 ~ 5 である。当量比 (T a 2 / T a 1) が上記範囲内であると、誘電特性、耐熱性、難燃性及びガラス転移温度がより良好になる傾向にある。

[0071] アミノマレイミド化合物 (A X) の数平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは 400 ~ 10,000、より好ましくは 500 ~ 5,000、さらに好ましくは 600 ~ 2,000、特に好ましくは 700 ~ 1,500 である。

[0072] (a 2) 成分の具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、1, 3-ビス [1- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1-メチルエチル] ベンゼン、1, 4-ビス [1- [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1-メチルエチル] ベンゼン、4, 4'- [1, 3-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、4, 4'- [1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、4, 4'- [1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)] ビスアニリン。

リデン)] ビスアニリン、3, 3' - [1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等が挙げられる。

[0073] これらの中でも、(a 2)成分としては、有機溶媒への溶解性、マレイミド化合物(a 1)との反応性及び耐熱性に優れるという観点から、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、及び4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリンが好ましい。また、(a 2)成分は、誘電特性及び低吸水性に優れるという観点からは、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンが好ましい。また、(a 2)成分は、導体との高接着性、伸び、破断強度等の機械特性に優れるという観点からは、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが好ましい。さらに、(a 2)成分は、上記の有機溶媒への溶解性、合成時の反応性、耐熱性、導体との高接着性に優れることに加えて、誘電特性及び低吸湿性に優れるという観点からは、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)] ビスアニリンが好ましい。

[0074] (アミノマレイミド化合物(A X)の製造方法)

(A X)成分は、例えば、マレイミド化合物(a 1)とジアミン化合物(a 2)とを有機溶媒中で反応させることで製造することができる。

マレイミド化合物(a 1)とジアミン化合物(a 2)とを反応させることで、マレイミド化合物(a 1)とジアミン化合物(a 2)とがマイケル付加反応してなるアミノマレイミド化合物(A X)が得られる。

マレイミド化合物(a 1)とジアミン化合物(a 2)とを反応させる際に

は、必要に応じて反応触媒を使用してもよい。

反応触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒；トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン類；メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルホスフィン等のリン系触媒などが挙げられる。

反応触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、反応触媒の配合量は、特に限定されないが、例えば、マレイミド化合物（a1）及びジアミン化合物（a2）の合計量100質量部に対して、0.01～5質量部である。

[0075] 上記反応の反応温度は、反応速度等の作業性、反応中のゲル化抑制などの観点から、50～160℃が好ましい。また、上記反応の反応時間は、同様の観点から、1～10時間が好ましい。

また、この工程では有機溶剤を追加又は濃縮することにより、反応原料の固形分濃度及び溶液粘度を調整してもよい。反応原料の固形分濃度は、特に限定されないが、好ましくは10～90質量%、より好ましくは15～85質量%、さらに好ましくは20～80質量%である。反応原料の固形分濃度が上記下限値以上であると、良好な反応速度が得られ、生産性がより良好になる傾向にある。また、反応原料の固形分濃度が上記上限値以下であると、より良好な溶解性が得られ、攪拌効率が向上し、ゲル化をより抑制できる傾向にある。

[0076] （（A1）成分及び（A2）成分）

（A）成分は、上記の通り、（A1）分子量が600未満である、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物、及び（A2）分子量が600以上である、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物、を含有するものである。

なお、本実施形態における（A1）成分及び（A2）成分の「分子量」とは、当該化合物が重合体ではない場合、及び当該化合物の構造式を特定できる場合は、当該構造式から算出できる分子量を意味し、当該化合物が重合体

である場合は、数平均分子量を意味する。

[0077] [(A1) 成分]

(A1) 成分としては、例えば、上記マレイミド化合物 (a1) として挙げたものの中で、分子量が600未満であるものが挙げられる。これらの中でも、分子量が600未満である芳香族ビスマレイミド化合物が好ましく、上記一般式 (a1-11) で表されるマレイミド化合物であって分子量が600未満である芳香族ビスマレイミド化合物がより好ましい。

なお、本明細書中、芳香族ビスマレイミド化合物とは、芳香環に直接結合するN-置換マレイミド基を2個有する化合物を意味する。

(A1) 成分は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0078] (A1) 成分の具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。これらの中でも、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが好ましい。

(A1) 成分の分子量は600未満の範囲であれば、特に限定されず、所望する性能に応じて決定することができる。例えば、樹脂の流れ性をより一層向上させるという観点、及び最低熔融粘度をより一層低減するという観点からは、550未満であってもよく、500未満であってもよく、450未満であってもよい。また、(A1) 成分の分子量の下限值としては、200以上であってもよく、300以上であってもよい。

[0079] [(A2) 成分]

(A2) 成分としては、例えば、上記マレイミド化合物 (a1) として挙げたものの中で、分子量が600以上であるものが挙げられる。これらの中

でも、上記した脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物が好ましく、インダン環を含むマレイミド化合物がより好ましく、上記一般式 (a 1 - 2) で表されるマレイミド化合物がさらに好ましく、上記一般式 (a 1 - 3) 又は上記一般式 (a 1 - 4) で表されるマレイミド化合物が特に好ましい。

(A 2) 成分は、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

[0080] (A 2) 成分の分子量は 6 0 0 以上の範囲であれば、特に限定されず、所望する性能に応じて決定することができる。例えば、溶剤溶解性及び他の樹脂との相容性をより一層向上させるという観点からは、6 5 0 以上であってもよく、7 0 0 以上であってもよく、7 5 0 以上であってもよい。また、(A 2) 成分の分子量の上限値としては、1 0, 0 0 0 以下であってもよく、7, 0 0 0 以下であってもよい。

[0081] [(A 1) 成分及び (A 2) 成分の含有量比]

本実施形態の樹脂組成物において、(A 1) 成分と (A 2) 成分との含有量比 [(A 1) / (A 2)] は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、質量基準で、好ましくは 5 / 9 5 ~ 5 0 / 5 0、より好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 4 5 / 5 5、さらに好ましくは 1 5 / 8 5 ~ 4 0 / 6 0、特に好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 3 5 / 6 5 である。

上記含有量比 [(A 1) / (A 2)] が 5 / 9 5 以上であると、成形性及び加工性がより良好となる傾向にあり、5 0 / 5 0 以下であると、誘電特性、機械特性及び難燃性がより良好となる傾向にある。

(A) 成分中における (A 1) 成分及び (A 2) 成分の合計含有量は、特に限定されないが、誘電特性、機械特性、難燃性、成形性及び加工性の観点から、好ましくは 8 0 質量%以上、より好ましくは 9 0 質量%以上、さらに好ましくは 9 5 質量%以上であり、1 0 0 質量%であってもよい。

[0082] < (B) 主鎖に炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマー >

(B) 成分は、主鎖に炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーであり、誘電特性の向上に寄与する成分である。

なお、本実施形態における「主鎖」とは、ポリマー分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは主鎖から枝分かれしている原子団を表す。

また、本実施形態における「炭化水素鎖」とは、水素原子と結合する炭素原子が鎖状に連結された構造を意味する。

また、本実施形態における「ポリエーテル鎖」とは、ポリエーテル結合を含む単位が鎖状に連結された構造を意味する。

(B) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0083] 主鎖に炭化水素鎖を有するポリマーとしては、例えば、共役ジエンポリマー、スチレン系エラストマー、これらの変性物等が挙げられる。また、主鎖にポリエーテル鎖を有するポリマーとしては、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルの変性物等が挙げられる。これらの中でも、他の樹脂との相容性、誘電特性及び耐熱性の観点から、主鎖に炭化水素鎖を有するポリマーが好ましく、変性共役ジエンポリマー、スチレン系エラストマーがより好ましい。同様の観点から、変性共役ジエンポリマーとしては、(b 1) 側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーを、(b 2) N-置換マレイミド基を2 個以上有するマレイミド化合物で変性してなる変性共役ジエンポリマー (B 1) が好ましい。

以下、変性共役ジエンポリマー (B 1) を「(B 1) 成分」と称し、スチレン系エラストマーを「スチレン系エラストマー (B 2)」又は「(B 2) 成分」と称する場合がある。

[0084] (変性共役ジエンポリマー (B 1))

(B 1) 成分は、(b 1) 側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマー [以下、「共役ジエンポリマー (b 1)」又は「(b 1) 成分」と称する場合がある。] を、(b 2) N-置換マレイミド基を2 個以上有するマレイミド化合物 [以下、「マレイミド化合物 (b 2)」又は「(b 2) 成分」と称する場合がある。] で変性してなるものである。

(B) 成分として、(B 1) 成分を用いることで、得られる樹脂組成物の硬化物の相容性、誘電特性、耐熱性及び低熱膨張性がより一層良好になる傾

向にある。これは、共役ジエンポリマーに導入されたN-置換マレイミド基が、マレイミド化合物又はその誘導体（A）と良好に反応することによって、より一層、マレイミド化合物又はその誘導体（A）との相容性が向上すると共に、樹脂組成物全体の硬化性が向上したことによると推測される。

（B1）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0085]〔（b1）側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマー〕

（b1）成分は側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーであれば特に限定されない。

（b1）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0086]（b1）成分は、側鎖に複数のビニル基を有する共役ジエンポリマーであることが好ましい。（b1）成分が1分子中に有するビニル基の数は、特に限定されないが、誘電特性及び耐熱性の観点から、好ましくは3個以上、より好ましくは5個以上、さらに好ましくは10個以上である。

[0087] 本明細書中、共役ジエンポリマーとは、共役ジエン化合物の重合体を意味する。

共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。

共役ジエンポリマーは、1種の共役ジエン化合物の重合体であってもよく、2種以上の共役ジエン化合物の重合体であってもよい。

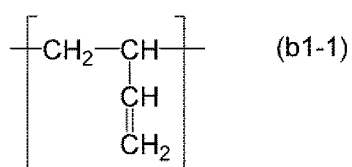
また、共役ジエンポリマーは、1種以上の共役ジエン化合物と、1種以上の共役ジエン化合物以外のモノマーと、を共重合させたものであってもよい。その場合の重合様式は特に限定されず、ランダム重合、ブロック重合又はグラフト重合のいずれであってもよい。

[0088]（b1）成分の具体例としては、1,2-ビニル基を有するポリブタジエン、1,2-ビニル基を有するブタジエン-スチレン共重合体、1,2-ビ

ニル基を有するポリイソプレン等が挙げられる。これらの中でも、誘電特性及び耐熱性の観点から、１，２－ビニル基を有するポリブタジエン、１，２－ビニル基を有するブタジエン－スチレン共重合体が好ましく、１，２－ビニル基を有するポリブタジエンがより好ましい。また、１，２－ビニル基を有するポリブタジエンとしては、１，２－ビニル基を有するブタジエンホモポリマーが好ましい。

（ｂ１）成分が有するブタジエン由来の１，２－ビニル基とは、下記式（ｂ１－１）で表されるブタジエン由来の構造単位に含まれるビニル基である。

[0089] [化17]



[0090] （ｂ１）成分が１，２－ビニル基を有するポリブタジエンである場合、ポリブタジエンを構成するブタジエン由来の全構造単位に対して、１，２－ビニル基を有する構造単位の含有量〔以下、「ビニル基含有率」と称する場合がある。〕は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは８０モル％以上、最も好ましくは８５モル％以上である。また、ビニル基含有率の上限に特に制限はなく、１００モル％以下であってもよく、９７モル％以下であってもよく、９５モル％以下であってもよい。１，２－ビニル基を有する構造単位としては、上記式（ｂ１－１）で表されるブタジエン由来の構造単位が好ましい。

同様の観点から、１，２－ビニル基を有するポリブタジエンは、１，２－ポリブタジエンホモポリマーであることが好ましい。

[0091] （ｂ１）成分の数平均分子量は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、好ましくは４００～４，

000、より好ましくは500～3,000、さらに好ましくは600～2,000、特に好ましくは700～1,500である。

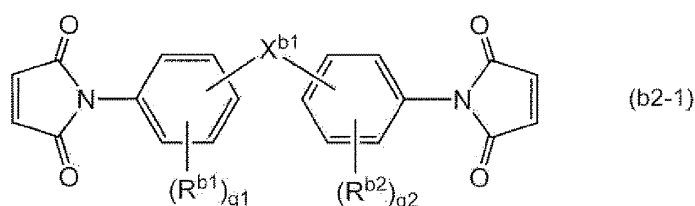
[0092] ((b2) N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物)

(b2) 成分は、N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物であればよく、上記したマレイミド化合物(A)として挙げられたものを使用することができる。

(b2) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0093] これらの中でも、(b2) 成分としては、有機溶媒への溶解性及び反応中のゲル化抑制の観点、並びに得られる(B)成分の他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、上記(a1-11)で表されるビスマレイミド化合物が好ましく、その中でも、下記一般式(b2-1)で表される化合物がより好ましい。

[0094] [化18]



(式中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基である。 X^{b1} は炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基、単結合、又は下記一般式(b2-1-1)で表される2価の基である。 $q1$ 及び $q2$ は、各々独立に、0～4の整数である。)

[0095] R^{b1} 及び R^{b2} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、他の樹脂との相容性及び反応中のゲル化抑制の観点から、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基が

より好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましい。

[0096] X^{b1} が表す炭素数1～5のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、1, 2-ジメチレン基、1, 3-トリメチレン基、1, 4-テトラメチレン基、1, 5-ペンタメチレン基等が挙げられる。該アルキレン基としては、炭素数1～3のアルキレン基が好ましく、炭素数1又は2のアルキレン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

X^{b1} が表す炭素数2～5のアルキリデン基としては、例えば、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、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

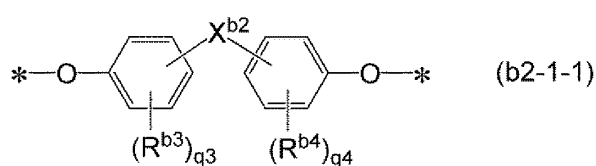
q_1 及び q_2 は、各々独立に、0～4の整数であり、入手容易性、他の樹脂との相容性及び反応中のゲル化抑制の観点から、いずれも、好ましくは1～3の整数、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは2である。

同様の観点から、 $q_1 + q_2$ は、好ましくは1～8整数、より好ましくは2～6の整数、さらに好ましくは4である。

q_1 又は q_2 が2以上の整数である場合、複数の R^{b1} 同士又は R^{b2} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0097] なお、 X^{b1} が表す一般式(b2-1-1)で表される2価の基は以下のとおりである。

[0098] [化19]



(式中、 R^{b3} 及び R^{b4} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{b2} は炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。 q_3 及び q_4 は、各々独立に、0～4の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0099] R^{b3} 及び R^{b4} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子とし

ては、 R^{b1} の場合と同様に説明される。

X^{b2} が表す炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基としては、 X^{b1} が表す炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基と同じものが挙げられる。

$q3$ 及び $q4$ は、各々独立に、0～4の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0である。 $q3$ 又は $q4$ が2以上の整数である場合、複数の R^{b3} 同士又は R^{b4} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

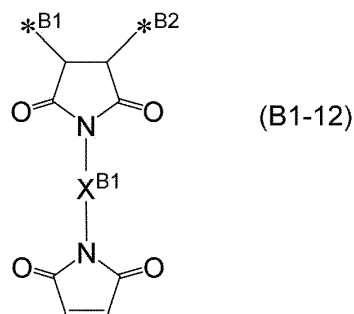
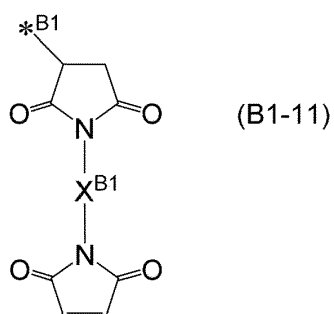
[0100] 上記一般式($b2-1$)で表される化合物の中でも、有機溶媒への溶解性及び反応中のゲル化抑制の観点、並びに得られる(B1)成分の他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドが好ましく、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミドがより好ましい。

[0101] 変性共役ジエンポリマー(B1)は、側鎖に、共役ジエンポリマー($b1$)が有するビニル基と、マレイミド化合物($b2$)が有するN-置換マレイミド基と、が反応してなる置換基[以下、「置換基(x)」と称する場合がある。]を有することが好ましい。

置換基(x)は、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、マレイミド化合物($b2$)由来の構造として、下記一般式(B1-11)又は(B1-12)で表される構造を含む基であることが好ましい。

[0102]

[化20]

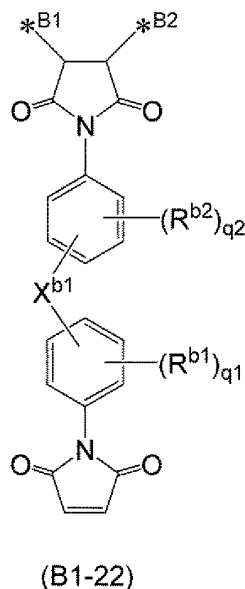
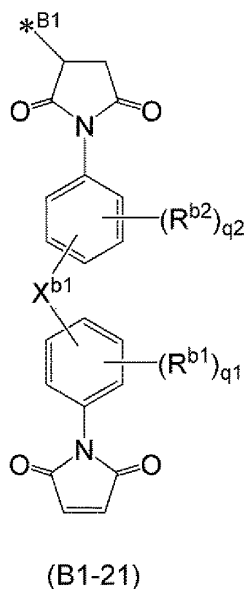


(式中、 X^{B1} は、2価の有機基であり、 $*^{B1}$ は、共役ジエンポリマー（b1）が側鎖に有するビニル基由来の炭素原子に結合する部位である。 $*^{B2}$ は、他の原子に結合する部位である。）

[0103] 上記一般式（B1-11）及び（B1-12）中の X^{B1} についての説明は、上記一般式（b2-1）中の X^{b1} についての説明と同じである。

[0104] また、置換基（x）は、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、マレイミド化合物（b2）由来の構造として、下記一般式（B1-21）で表される構造及び下記一般式（B1-22）で表される構造からなる群から選択される1種以上を含むことがより好ましい。

[0105] [化21]



(式中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 X^{b1} 、 $q1$ 及び $q2$ についての説明は、上記一般式 ($b2-1$) における説明の通りである。 $*^{B1}$ 及び $*^{B2}$ についての説明は、上記一般式 ($B1-11$) 及び ($B1-12$) における説明の通りである。)

[0106] 変性共役ジエンポリマー ($B1$) は、側鎖に、置換基 (x) とビニル基 (y) とを有することが好ましい。

変性共役ジエンポリマー ($B1$) 中に置換基 (x) がどの程度存在するかは、($b1$) 成分のビニル基が ($b2$) 成分によってどの程度変性されたのか [以下、「ビニル基変性率」と称する場合がある。] を指標とすることができる。

ビニル基変性率は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、好ましくは $20 \sim 70\%$ 、より好ましくは $30 \sim 60\%$ 、さらに好ましくは $40 \sim 50\%$ である。ここで、ビニル基変性率は、実施例に記載の方法によって求めた値である。

ビニル基 (y) は、ブタジエン由来の構造単位が有する $1, 2$ -ビニル基であることが好ましい。

[0107] 変性共役ジエンポリマー ($B1$) の数平均分子量は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、好ましくは $700 \sim 6,000$ 、より好ましくは $800 \sim 5,000$ 、さらに好ましくは $900 \sim 4,500$ 、特に好ましくは $1,000 \sim 4,000$ である。

[0108] [($B1$) 成分の製造方法]

共役ジエンポリマー ($b1$) とマレイミド化合物 ($b2$) とを反応させる方法は特に限定されるものではない。例えば、共役ジエンポリマー ($b1$)、マレイミド化合物 ($b2$)、反応触媒及び有機溶剤を反応容器に仕込み、必要に応じて、加熱、保温、攪拌等しながら反応させることによって ($B1$) 成分を得ることができる。

上記反応における反応温度は、作業性及び反応中のゲル化抑制の観点から、好ましくは $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 110^\circ\text{C}$ 、さらに好ま

しくは85～105℃である。

また、上記反応における反応時間は、好ましくは0.5～15時間、より好ましくは1～10時間、さらに好ましくは3～7時間である。

但し、これらの反応条件は、使用する原料の種類等に応じて適宜調整することができ、特に限定されない。

[0109] 上記反応で使用される有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶剤；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；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等のエステル系溶剤；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-ピロリドン等の窒素原子含有溶剤などが挙げられる。

有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、樹脂溶解性の観点から、トルエンが好ましい。

[0110] 上記反応を有機溶剤中で行う場合、反応溶液中における共役ジエンポリマー（b1）及びマレイミド化合物（b2）の合計含有量は、特に限定されないが、好ましくは10～70質量%、より好ましくは15～60質量%、さらに好ましくは20～50質量%である。共役ジエンポリマー（b1）及びマレイミド化合物（b2）の合計含有量が上記下限値以上であると、良好な反応速度が得られ、生産性がより良好になる傾向にある。また、共役ジエンポリマー（b1）及びマレイミド化合物（b2）の合計含有量が上記上限値以下であると、より良好な溶解性が得られ、攪拌効率が向上し、ゲル化をより抑制できる傾向にある。

[0111] 反応触媒としては、後述する硬化促進剤（E）として挙げられるものを使用することができる。これらの中でも、反応中のゲル化を抑制しつつ、十分な反応性が得られるという観点から、有機過酸化物が好ましく、 α ， α' -

ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼンがより好ましい。

反応触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

反応触媒の使用量は、特に限定されないが、共役ジエンポリマー（b1）及びマレイミド化合物（b2）の総量100質量部に対して、好ましくは0.01～1.2質量部、より好ましくは0.03～1.0質量部、さらに好ましくは0.05～0.8質量部である。

[0112] 上記反応を行う際における、共役ジエンポリマー（b1）が有する側鎖ビニル基のモル数（ M_v ）に対する、マレイミド化合物（b2）が有するN-置換マレイミド基のモル数（ M_m ）の比率（ M_m/M_v ）は、特に限定されないが、得られる（B1）成分の他の樹脂との相容性及び反応中のゲル化抑制の観点から、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.02～0.4、さらに好ましくは0.04～0.3である。

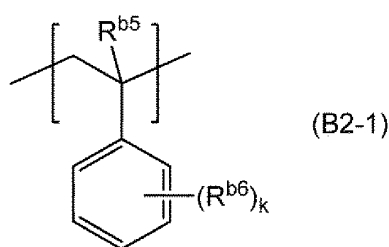
[0113] （スチレン系エラストマー（B2））

（B2）成分としては、スチレン系化合物由来の構造単位を有するエラストマーであれば特に制限はない。

（B2）成分は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0114] （B2）成分としては、下記一般式（B2-1）で表されるスチレン由来の構造単位を有するものが好ましい。

[0115] [化22]



（式中、 R^{b5} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^{b6} は、炭素数1～5のアルキル基である。 k は、0～5の整数である。）

[0116] R^{b5} 及び R^{b6} が表す炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1

～3のアルキル基が好ましく、炭素数1又は2のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

kは、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0である。

- [0117] (B2) 成分が有するスチレン系化合物由来の構造単位以外の構造単位としては、例えば、ブタジエン由来の構造単位、イソプレン由来の構造単位、マレイン酸由来の構造単位、無水マレイン酸由来の構造単位等が挙げられる。

上記ブタジエン由来の構造単位及び上記イソプレン由来の構造単位は、水素添加されていてもよい。水素添加されている場合、ブタジエン由来の構造単位はエチレン単位とブチレン単位とが混合した構造単位となり、イソプレン由来の構造単位はエチレン単位とプロピレン単位とが混合した構造単位となる。

- [0118] (B2) 成分としては、誘電特性、導体との接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び低熱膨張性の観点から、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS、SBS)、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEPS) 及びスチレンー無水マレイン酸共重合体 (SMA) からなる群から選択される1種以上が好ましく、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS) 及びスチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEPS) からなる群から選択される1種以上がより好ましく、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体の水素添加物 (SEBS) がさらに好ましい。

- [0119] 上記SEBSにおいて、スチレン由来の構造単位の含有率〔以下、「スチレン含有率」と称する場合がある。〕は、特に限定されないが、誘電特性、導体との接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び低熱膨張性の観点から、好ましくは5～80質量%、より好ましくは10～75質量%、さらに好ましくは15～70質量%、特に好ましくは20～50質量%である。

[0120] SEBSのメルトフローレート(MFR)は、特に限定されないが、230℃、荷重2.16kgf(21.2N)の測定条件では、好ましくは0.1~20g/10min、より好ましくは0.3~17g/10min、さらに好ましくは0.5~15g/10minである。

[0121] SEBSの市販品としては、例えば、旭化成株式会社製のタフテック(登録商標)Hシリーズ、Mシリーズ、株式会社クラレ製のセプトン(登録商標)シリーズ、クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製のクレイトン(登録商標)Gポリマーシリーズ等が挙げられる。

[0122] (B2)成分の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、好ましくは12,000~1,000,000、より好ましくは30,000~500,000、さらに好ましくは50,000~120,000、特に好ましくは70,000~100,000である。重量平均分子量(Mw)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算にて測定される。

[0123] [変性共役ジエンポリマー(B1)及びスチレン系エラストマー(B2)の含有量]

本実施形態の樹脂組成物において、(B1)成分及び(B2)成分を併用する場合、(B1)成分と(B2)成分との含有量比[(B1)/(B2)]は、特に限定されないが、成形性、他の樹脂との相容性及び誘電特性の観点から、質量基準で、好ましくは5/95~70/30、より好ましくは10/90~60/40、さらに好ましくは15/85~50/50、特に好ましくは20/80~40/60である。

[0124] <マレイミド化合物又はその誘導体(A)及び(B)成分の含有量、並びにそれらの含有割合>

本実施形態の樹脂組成物において、(A)成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂成分の総和100質量部に対して、好ましくは10~90質量部、より好ましくは20~80質量部、さらに好ましくは30~70質量部、特に好ましくは35~60質量部である。(A)成分の含

有量が上記下限値以上であると、耐熱性、成形性、加工性及び難燃性がより良好になる傾向にある。また、(A)成分の含有量が上記上限値以下であると、誘電特性及び成形性がより良好になる傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物において、(B)成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂成分の総和100質量部に対して、好ましくは10～90質量部、より好ましくは20～80質量部、さらに好ましくは30～70質量部、特に好ましくは40～65質量部である。(B)成分の含有量が上記下限値以上であると、誘電特性及び耐吸湿性がより良好となる傾向にある。また、(B)成分の含有量が上記上限値以下であると、耐熱性、成形性、加工性及び難燃性がより良好になる傾向にある。

ここで、本明細書において、「樹脂成分」とは、(A)成分、(B)成分、さらに、任意に使用する樹脂のことを指す。つまり、樹脂組成物が任意の樹脂を含有しない場合には、「樹脂成分」は(A)成分及び(B)成分を指す。また、樹脂組成物が任意の樹脂を含有する場合には、「樹脂成分」には、(A)成分、(B)成分及び任意の樹脂が含まれる。

[0125] (A)成分と(B)成分との含有量比 $[(A)/(B)]$ は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性、誘電特性、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、質量基準で、好ましくは0.3～3.0、より好ましくは0.4～2.5、さらに好ましくは0.5～2.0、特に好ましくは0.6～1.5、最も好ましくは0.7～1.0である。(A)成分と(B)成分との含有量比 $[(A)/(B)]$ が、上記下限値以上であると、耐熱性、成形性、加工性及び難燃性がより良好になる傾向にある。また、(A)成分と(B)成分との含有量比 $[(A)/(B)]$ が上記上限値以下であると、誘電特性がより良好になる傾向にある。

[0126] <その他の成分>

本実施形態の樹脂組成物は、所望する性能に応じて、さらにその他の成分を含有してなるものであってもよい。

その他の成分としては、例えば、無機充填材(C)〔以下、「(C)成分

」と称する場合がある。］、難燃剤（Ｄ）［以下、「（Ｄ）成分」と称する場合がある。］及び硬化促進剤（Ｅ）［以下、「（Ｅ）成分」と称する場合がある。］からなる群から選択される１種以上が挙げられる。

ただし、本実施形態の樹脂組成物は、所望する性能に応じて、無機充填材（Ｃ）、難燃剤（Ｄ）及び硬化促進剤（Ｅ）からなる群から選択される１種以上を含有しなくてもよい。

以下、これらの成分について詳述する。

[0127] （無機充填材（Ｃ））

本実施形態の樹脂組成物は、無機充填材（Ｃ）を含有することで、低熱膨張性、弾性率、耐熱性及び難燃性がより向上する傾向にある。

無機充填材（Ｃ）は、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0128] 無機充填材（Ｃ）としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、マイカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。これらの中でも、低熱膨張性、弾性率、耐熱性及び難燃性の観点から、シリカ、アルミナ、マイカ、タルクが好ましく、シリカ、アルミナがより好ましく、シリカがさらに好ましい。

シリカとしては、例えば、湿式法で製造され含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造され結合水等をほとんど含まない乾式法シリカ等が挙げられる。また、乾式法シリカとしては、さらに、製造法の違いにより、例えば、破碎シリカ、フュームドシリカ、熔融シリカ等が挙げられる。

[0129] 無機充填材（Ｃ）の粒径は、特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。ここで、無機充填材（Ｃ

）の粒径とは、平均粒子径を指し、粒子の全体積を100%として粒子径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積50%に相当する点の粒子径のことである。無機充填材（C）の粒径は、レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

無機充填材（C）の形状としては、球状、破碎状等が挙げられ、球状であることが好ましい。

[0130] 本実施形態の樹脂組成物が無機充填材（C）を含有する場合、樹脂組成物中における無機充填材（C）の含有量は、特に限定されないが、低熱膨張性、弾性率、耐熱性及び難燃性の観点から、樹脂組成物の固形分総量（100質量%）に対して、好ましくは5～70質量%、より好ましくは15～65質量%、さらに好ましくは20～60質量%、特に好ましくは30～55質量%、最も好ましくは40～50質量%である。

[0131] 本実施形態の樹脂組成物が無機充填材（C）を含有する場合、無機充填材（C）の分散性及び有機成分との密着性を向上させる目的で、カップリング剤を使用してもよい。カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等が挙げられる。

カップリング剤を用いる場合、無機充填材（C）の表面処理方法としては、樹脂組成物中に無機充填材（C）を配合した後、カップリング剤を添加するインテグラルブレンド処理方法であってもよく、予め無機充填材（C）にカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理する方法であってもよい。これらの中でも、より効果的に無機充填材（C）の特長を発現できるという観点から、予め無機充填材（C）にカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理する方法が好ましい。

無機充填材（C）は、樹脂組成物への分散性を向上させる目的で、予め有機溶剤中に分散させたスラリーの状態にしてから、他の成分と混合してもよい。

[0132] （難燃剤（D））

本実施形態の樹脂組成物は、難燃剤（D）を含有することで、樹脂組成物

の難燃性がより向上する傾向にある。

難燃剤（D）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに、必要に応じて難燃助剤を含有させてもよい。

[0133] 難燃剤（D）としては、例えば、リン系難燃剤、金属水和物、ハロゲン系難燃剤等が挙げられ、環境問題の観点から、リン系難燃剤及び金属水和物が好ましい。

[0134] ーリン系難燃剤ー

リン系難燃剤としては、一般的に難燃剤として使用されるもののうち、リン原子を含有するものであれば特に限定されず、無機系のリン系難燃剤であってもよいし、有機系のリン系難燃剤であってもよい。なお、リン系難燃剤は、環境問題の観点から、ハロゲン原子を含有しないものが好ましい。リン系難燃剤は、誘電特性、導体との接着性、耐熱性、ガラス転移温度、低熱膨張性及び難燃性の観点から、有機系のリン系難燃剤が好ましい。

無機系のリン系難燃剤としては、例えば、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；リン酸アミド等の無機系含窒素リン化合物；リン酸；ホスフィンオキシドなどが挙げられる。

有機系のリン系難燃剤としては、例えば、芳香族リン酸エステル、1置換ホスホン酸ジエステル、2置換ホスフィン酸エステル、2置換ホスフィン酸の金属塩、有機系含窒素リン化合物、環状有機リン化合物等が挙げられる。これらの中でも、芳香族リン酸エステル化合物、2置換ホスフィン酸の金属塩が好ましい。ここで、金属塩としては、例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、チタン塩、亜鉛塩等が挙げられる。これらの中でも、アルミニウム塩が好ましい。また、有機系のリン系難燃剤の中では、芳香族リン酸エステルが好ましい。

[0135] 芳香族リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ-2，6-キシレニルホスフェート、レゾルシ

ノールビス（ジフェニルホスフェート）、1, 3-フェニレンビス（ジ-2, 6-キシレニルホスフェート）、ビスフェノールA-ビス（ジフェニルホスフェート）、1, 3-フェニレンビス（ジフェニルホスフェート）等が挙げられる。

1 置換ホスホン酸ジエステルとしては、例えば、フェニルホスホン酸ジビニル、フェニルホスホン酸ジアリル、フェニルホスホン酸ビス（1-ブテニル）等が挙げられる。

2 置換ホスフィン酸エステルとしては、例えば、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸メチル等が挙げられる。

2 置換ホスフィン酸の金属塩としては、例えば、ジアルキルホスフィン酸の金属塩、ジアリルホスフィン酸の金属塩、ジビニルホスフィン酸の金属塩、ジアリールホスフィン酸の金属塩等が挙げられる。これらの金属塩としては、アルミニウム塩が好ましい。

有機系含窒素リン化合物としては、例えば、ビス（2-アリルフェノキシ）ホスファゼン、ジクレジルホスファゼン等のホスファゼン化合物；リン酸メラミン；ピロリン酸メラミン；ポリリン酸メラミン；ポリリン酸メラムなどが挙げられる。

環状有機リン化合物としては、例えば、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、10-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド等が挙げられる。

これらの中でも、芳香族リン酸エステル、2 置換ホスフィン酸の金属塩が好ましく、1, 3-フェニレンビス（ジ-2, 6-キシレニルホスフェート）、ジアルキルホスフィン酸のアルミニウム塩がより好ましく、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウムがさらに好ましい。

[0136] ー金属水和物ー

金属水和物としては、例えば、水酸化アルミニウムの水和物、水酸化マグネシウムの水和物等が挙げられる。

[0137] −ハロゲン系難燃剤−

ハロゲン系難燃剤としては、例えば、塩素系難燃剤、臭素系難燃剤等が挙げられる。塩素系難燃剤としては、例えば、塩素化パラフィン等が挙げられる。

[0138] 本実施形態の樹脂組成物が難燃剤（D）を含有する場合、難燃剤（D）の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂成分の総和100質量部に対して、好ましくは1〜15質量部、より好ましくは3〜10質量部、さらに好ましくは4〜8質量部である。難燃剤（D）の含有量が上記下限値以上であると、難燃性がより良好になる傾向にある。また、難燃剤（D）の含有量が上記上限値以下であると、成形性、導体との高接着性、耐熱性及び高ガラス転移温度がより良好になる傾向にある。

[0139] （硬化促進剤（E））

本実施形態の樹脂組成物は、硬化促進剤（E）を含有することで硬化性が向上し、誘電特性、耐熱性、導体との接着性、弾性率及びガラス転移温度がより向上する傾向にある。

硬化促進剤（E）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0140] 硬化促進剤（E）としては、例えば、p-トルエンスルホン酸等の酸性触媒；トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン化合物；メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート樹脂と2-エチル-4-メチルイミダゾールの付加反応物等のイソシアネートマスクイミダゾール化合物；第3級アミン化合物；第4級アンモニウム化合物；トリフェニルホスフィン等のリン系化合物；ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 α , α' -ビス（t-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物；マンガ、コバルト、亜鉛等のカルボン酸塩などが挙げられ

る。

これらの中でも、耐熱性、ガラス転移温度及び保存安定性の観点から、イミダゾール化合物、イソシアネートマスキミダゾール化合物、有機過酸化物、カルボン酸塩が好ましく、有機過酸化物がより好ましく、ジクミルパーオキサイドがさらに好ましい。

[0141] 本実施形態の樹脂組成物が硬化促進剤（E）を含有する場合、硬化促進剤（E）の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の樹脂成分の総和100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.05～8質量部、さらに好ましくは0.1～6質量部、特に好ましくは0.5～5質量部である。硬化促進剤（E）の含有量が上記下限値以上であると、誘電特性、耐熱性、導体との接着性、弾性率及びガラス転移温度がより良好になる傾向にある。また、硬化促進剤（E）の含有量が上記上限値以下であると、保存安定性がより良好になる傾向にある。

[0142] 本実施形態の樹脂組成物は、さらに必要に応じて、上記各成分以外の樹脂材料、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、滑剤及びこれら以外の添加剤からなる群から選択される1種以上を含有していてもよい。これらは各々について、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの使用量は特に限定されず、必要に応じて、本実施形態の効果を阻害しない範囲で使用すればよい。

[0143] （有機溶剤）

本実施形態の樹脂組成物は、取り扱いを容易にするという観点及び後述するプリプレグを製造し易くするという観点から、有機溶剤を含有していてもよい。

有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、本明細書中、有機溶剤を含有する樹脂組成物を、樹脂ワニスと称することがある。

[0144] 有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエー

テル等のアルコール系溶剤；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；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶剤；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窒素原子含有溶剤；ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶剤； γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤などが挙げられる。

これらの中でも、溶解性の観点から、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、窒素原子含有溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が好ましく、芳香族炭化水素系溶剤がより好ましく、トルエンがさらに好ましい。

[0145] 本実施形態の樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合、樹脂組成物の固形分濃度は、特に限定されないが、好ましくは30～90質量%、より好ましくは35～80質量%、さらに好ましくは40～60質量%である。固形分濃度が上記範囲内であると、樹脂組成物の取り扱い性が容易となり、基材への含浸性及び製造されるプリプレグの外観がより良好になる傾向にある。また、後述するプリプレグ中の樹脂の固形分濃度の調整が容易となり、所望の厚さを有するプリプレグの製造がより容易となる傾向にある。

[0146] 本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分及び(B)成分、必要に応じて併用されるその他の成分を公知の方法で混合することで製造することができる。この際、各成分は攪拌しながら溶解又は分散させてもよい。混合順序、温度、時間等の条件は、特に限定されず、原料の種類等に応じて任意に設定すればよい。

[0147] 本実施形態の樹脂組成物は、特に限定されないが、後述する実施例における相容性の評価において、1日放置しても巨視的な相分離及び析出物が無いものが好ましく、2日放置しても巨視的な相分離及び析出物が無いものがより好ましく、7日放置しても巨視的な相分離及び析出物が無いものがさらに好ましい。

[0148] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物の10GHzにおける比誘電率(Dk)は、特に限定されないが、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.9以

下、さらに好ましくは2.8以下である。上記比誘電率(D_k)は小さい程好ましく、その下限値に特に制限はないが、他の物性とのバランスを考慮して、例えば、2.4以上であってもよく、2.5以上であってもよい。

上記の比誘電率(D_k)は、空洞共振器摂動法に準拠した値であり、より詳細には、実施例に記載する方法によって測定された値である。

[0149] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物の10GHzにおける誘電正接(D_f)は、特に限定されないが、好ましくは0.0050以下、より好ましくは0.0040以下、さらに好ましくは0.0030以下、特に好ましくは0.0025以下、最も好ましくは0.0020以下である。上記誘電正接(D_f)は小さい程好ましく、その下限値に特に制限はないが、他の物性とのバランスを考慮して、例えば、0.0010以上であってもよく、0.0012以上であってもよい。

上記の誘電正接(D_f)は、空洞共振器摂動法に準拠した値であり、より詳細には、実施例に記載する方法によって測定された値である。

[0150] [プリプレグ]

本実施形態のプリプレグは、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグである。

すなわち、本実施形態のプリプレグは、本実施形態の樹脂組成物を含有してなるものとも言える。なお、本明細書中、「含有してなる」とは、少なくとも含有する状態を経て形成されたものを意味する。

本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物とシート状繊維基材とを含有するものである。

シート状繊維基材は、特に限定されないが、例えば、プリプレグを補強する目的で使用するシート状繊維補強基材であることが好ましい。

本実施形態のプリプレグが含有するシート状繊維基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている公知のシート状繊維基材を使用することができる。

シート状繊維基材の材質としては、例えば、Eガラス、Dガラス、Sガラ

ス、Q ガラス等の無機物繊維；ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維；これらの混合物などが挙げられる。これらのシート状繊維基材は、例えば、織布、不織布、ロービーク、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有する。

シート状繊維基材の厚さは、特に限定されないが、例えば、0.02～0.5 mmである。

シート状繊維基材は、樹脂組成物の含浸性、並びに積層板とした際の耐熱性、耐吸湿性及び加工性の観点から、カップリング剤等で表面処理したものであってもよく、機械的に開繊処理を施したものであってもよい。

[0151] 本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物を、シート状繊維基材に含浸又は塗布し、必要に応じて、乾燥することによって製造することができる。

樹脂組成物をシート状繊維基材に含浸又は塗布する方法としては、例えば、ホットメルト法、ソルベント法を採用できる。

[0152] ホットメルト法は、有機溶剤を含有しない樹脂組成物を、シート状繊維基材に含浸又は塗布する方法である。ホットメルト法の一態様としては、樹脂組成物を、剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、コーティングした樹脂組成物をシート状繊維基材にラミネートする方法が挙げられる。また、ホットメルト法の別の態様としては、樹脂組成物をダイコーター等によってシート状繊維基材に直接塗布する方法が挙げられる。

[0153] ソルベント法は、有機溶剤を含有する樹脂組成物を、シート状繊維基材に含浸又は塗布する方法である。具体的には、例えば、有機溶剤を含有する樹脂組成物にシート状繊維基材を浸漬した後、乾燥する方法が挙げられる。

ソルベント法の乾燥条件としては、例えば、乾燥炉中で、80～200℃の温度で、1～30分間加熱する条件とすることができる。乾燥によって、有機溶剤を除去すると共に、樹脂組成物を半硬化（B-ステージ化）させて、本実施形態のプリプレグが得られる。

[0154] 本実施形態のプリプレグ中の樹脂組成物由来の固形分濃度は、特に限定さ

れないが、好ましくは30～90質量%である。プリプレグ中の樹脂組成物由来の固形分濃度が上記範囲内であると、積層板とした際により良好な成形性が得られる傾向にある。

[0155] [樹脂フィルム]

本実施形態の樹脂フィルムは、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するものである。

すなわち、本実施形態の樹脂フィルムは、本実施形態の樹脂組成物を含有してなるものとも言える。

本実施形態の樹脂フィルムは、例えば、有機溶剤を含有する樹脂組成物、つまり樹脂ワニスを支持体へ塗布し、加熱乾燥させることによって製造することができる。

支持体としては、例えば、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のフィルム；ポリエチレンテレフタレート〔以下、「PET」と称する場合がある。〕、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム；ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等の各種プラスチックフィルム；銅箔、アルミニウム箔等の金属箔；離型紙などが挙げられる。

支持体は、マット処理、コロナ処理等の表面処理を施したものであってもよい。また、支持体は、シリコーン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等による離型処理を施したものであってもよい。

支持体の厚さは、特に限定されないが、好ましくは10～150 μ m、より好ましくは20～100 μ m、さらに好ましくは25～50 μ mである。

[0156] 樹脂ワニスを塗布するための塗布装置としては、例えば、コンマコーター、バーコーター、キスコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の当業者に公知の塗布装置を用いることができる。これらの塗布装置は、形成する膜厚に応じて、適宜選択すればよい。

樹脂組成物を塗布した後の乾燥条件は、有機溶剤の含有量、沸点等に応じて適宜決定すればよい。例えば、40～60質量%の芳香族炭化水素系溶剤

を含有する樹脂ワニスの場合、50～200℃で3～10分間程度乾燥させることにより、樹脂フィルムを好適に形成することができる。

[0157] [積層板]

本実施形態の積層板は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物又はプリプレグの硬化物と、金属箔と、を有するものである。

すなわち、本実施形態の積層板は、本実施形態の樹脂組成物又はプリプレグと、金属箔と、を含有してなるものとも言える。

なお、金属箔を有する積層板は、金属張積層板と称されることもある。

金属箔の金属としては、特に限定されないが、導電性の観点から、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、これらの金属元素を1種以上含有する合金が好ましく、銅、アルミニウムがより好ましく、銅がさらに好ましい。

[0158] 本実施形態の積層板は、例えば、本実施形態のプリプレグの片面又は両面に金属箔を配置し、次いで、加熱加圧成形することによって製造することができる。その際、プリプレグは1枚のみを用いてもよいし、2枚以上積層して用いてもよい。

加熱加圧成形の条件は、特に限定されないが、例えば、温度を100～300℃、圧力を0.2～10MPa、時間を0.1～5時間とすることができる。また、加熱加圧成形は、真空プレス等を用いて、真空状態を0.5～5時間保持する方法を採用してもよい。

[0159] [プリント配線板]

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物、本実施形態のプリプレグの硬化物、及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上を有するものである。

すなわち、本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の樹脂組成物、本実施形態のプリプレグ、及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上を含有してなるものとも言える。

本実施形態のプリント配線板は、少なくとも、本実施形態の樹脂組成物の

硬化物、本実施形態のプリプレグの硬化物、又は本実施形態の積層板を含有する構造と導体回路層とを有する。

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物、本実施形態のプリプレグの硬化物、本実施形態の樹脂フィルムの硬化物及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上に対して、公知の方法によって、導体回路形成を行うことで製造することができる。また、さらに必要に応じて多層化接着加工を施すことによって多層プリント配線板を製造することもできる。導体回路は、例えば、穴開け加工、金属めっき加工、金属箔のエッチング等を適宜施すことで形成することができる。

[0160] [半導体パッケージ]

本実施形態の半導体パッケージは、本実施形態のプリント配線板と、半導体素子と、を有するものである。本実施形態の半導体パッケージは、例えば、公知の方法により、本実施形態のプリント配線板上に、半導体チップ、メモリ等を搭載して製造することができる。

[0161] 本実施形態のマレイミド樹脂組成物、プリプレグ、積層板、樹脂フィルム、プリント配線板及び半導体パッケージは、10GHz以上の高周波信号を扱う電子機器に好適である。特に、プリント配線板は、ミリ波レーダー用プリント配線板として有用である。

実施例

[0162] 以下、実施例を挙げて、本実施形態を具体的に説明する。ただし、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0163] なお、各例において、数平均分子量は以下の手順で測定した。

(数平均分子量の測定方法)

数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。検量線は、標準ポリスチレン:TSK Standard POLYSTYRENE (Type; A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40) [東ソー株式会社製、商品名]を用いて3次式で近似した。GPCの測定条

件を、以下に示す。

装置：高速GPC装置 HLC-8320GPC

検出器：紫外吸光検出器 UV-8320 [東ソー株式会社製]

カラム：ガードカラム；TSK Guardcolumn SuperHZ-L+カラム；TSK gel SuperHZM-N+TSK gel SuperHZM-M+TSK gel SuperH-RC（すべて東ソー株式会社製、商品名）

カラムサイズ：4.6×20mm（ガードカラム）、4.6×150mm（カラム）、6.0×150mm（リファレンスカラム）

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：10mg/5mL

注入量：25μL

流量：1.00mL/分

測定温度：40℃

[0164]（ビニル基変性率の測定）

後述する製造例において、反応開始前の（b1）成分及び（b2）成分を含む溶液と、反応後の溶液について、上記方法によりGPCを測定し、反応前後における（b2）成分に由来するピーク面積を求めた。次いで、下記式により（b2）成分のビニル基変性率を計算した。なお、ビニル基変性率は、反応による（b2）成分に由来するピーク面積の減少率に相当するものである。

ビニル基変性率＝〔（反応前の（b2）成分由来ピーク面積）－（反応後の（b2）成分由来ピーク面積）〕×100/（反応前の（b2）成分由来ピーク面積）

[0165] [変性共役ジエンポリマー（B1）の製造]

製造例1～5

温度計、還流冷却管及び攪拌装置を備えた加熱及び冷却可能な容積2Lのガラス製フラスコ容器に、表1に示す量の（b1）成分、（b2）成分、有

機過酸化物及び有機溶剤としてのトルエンを投入した。次いで、窒素雰囲気下、90～100℃で5時間、攪拌しながら（b1）成分と（b2）成分とを反応させて、固形分濃度が35質量%である変性共役ジエンポリマーB1-1～B1-5の溶液を得た。

[0166] [表1]

表1

変性共役ジエンポリマーの番号			製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
			B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5
(b1)成分	ポリブタジエン1	質量部	33.8	33.1			
	ポリブタジエン2	質量部			33.8	33.5	
	ポリブタジエン3	質量部					33.5
(b2)成分	ビスマレイミド化合物1	質量部	1.21		1.21		
	ビスマレイミド化合物2	質量部		1.89			
	ビスマレイミド化合物3	質量部				1.48	1.48
反応触媒	有機過酸化物	質量部	0.034	0.033	0.034	0.033	0.033
物性	ビニル基変性率	%	40	50	60	70	40

[0167] なお、表1に記載の各成分の詳細は以下の通りである。

[(b1)成分]

- ・ポリブタジエン1：1，2-ポリブタジエンホモポリマー、数平均分子量＝3，200、ビニル基含有率＝90%以上
- ・ポリブタジエン2：1，2-ポリブタジエンホモポリマー、数平均分子量＝2，100、ビニル基含有率＝90%以上
- ・ポリブタジエン3：1，2-ポリブタジエンホモポリマー、数平均分子量＝1，200、ビニル基含有率＝85%以上

[(b2)成分]

- ・ビスマレイミド化合物1：4，4'-ジフェニルメタンビスマレイミド
- ・ビスマレイミド化合物2：2，2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン
- ・ビスマレイミド化合物3：3，3'-ジメチル-5，5'-ジエチル-4，4'-ジフェニルメタンビスマレイミド

[反応触媒]

・有機過酸化物： α ， α' －ビス（*t*－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン

[0168] [樹脂組成物の製造]

実施例 1～8、比較例 1～2

表 2 に記載の各成分を、トルエンと共に表 2 に記載の配合量に従って配合し、25℃で又は50～80℃に加熱しながら攪拌及び混合して、固形分濃度が約50質量%の樹脂組成物を調製した。なお、表 2 中、各成分の配合量の単位は質量部であり、溶液の場合は、固形分換算の質量部を意味する。

[0169] [樹脂フィルム及び両面銅箔付き樹脂板の製造]

各例で得た樹脂組成物を、厚さ38 μ mのPETフィルム（帝人株式会社製、商品名：G2－38）に塗布した後、170℃で5分間加熱乾燥して、Bステージ状態の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをPETフィルムから剥離した後、粉碎してBステージ状態の樹脂粉末とし、厚さ1mm×長さ50mm×幅35mmのサイズに型抜きしたテフロン（登録商標）シートに投入した。次いで、該樹脂粉末を投入したテフロン（登録商標）シートの上下に、厚さ18 μ mのロープロファイル銅箔（三井金属鉱業株式会社製、商品名：3EC－VLP－18）を配置し、加熱加圧成形前の積層物を得た。なおロープロファイル銅箔は、M面を樹脂粉末側にして配置した。続いて、該積層物を、温度230℃、圧力2.0MPa、時間120分間の条件で加熱加圧成形し、樹脂粉末を樹脂板に成形及び硬化させることで、両面銅箔付き樹脂板を作製した。得られた両面銅箔付き樹脂板の樹脂板部分の厚さは1mmであった。

[0170] [評価方法及び測定方法]

上記実施例及び比較例で得られた樹脂組成物及び両面銅箔付き樹脂板を用いて、下記方法に従って各測定及び評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0171] (1. 樹脂組成物の相容性の評価方法)

各例で得た樹脂組成物を目視で観察して、以下の基準に従って相容性を評価した。

A : 1 週間以上放置しても、巨視的な相分離及び析出物がなかった。

B : 1 日放置したところ、巨視的な相分離又は析出物が生じていた。

[0172] (2. 最低溶融粘度の測定方法)

各例で得た樹脂粉末を乳鉢で粉碎した後、約 0.6 g を秤量し、錠剤成形器により直径 20 mm の円盤状のタブレットに成形した。続いて、このタブレットを測定試料として、レオメータ（レオメトリック社製、商品名：ARE-2K STD-FCO-STD）を用いて、昇温速度 3℃/min、荷重 0.2 N、測定温度範囲 50～200℃の条件で最低溶融粘度を測定した。

[0173] (3. 比誘電率及び誘電正接の測定方法)

各例で得た両面銅箔付き樹脂板を銅エッチング液である過硫酸アンモニウム（三菱ガス化学株式会社製）10質量%溶液に浸漬することにより銅箔を除去し、2 mm×50 mm の試験片を作製した。次いで、空洞共振器摂動法に準拠して、雰囲気温度 25℃にて 10 GHz 帯で、上記試験片の比誘電率（Dk）及び誘電正接（Df）を測定した。

[0174] (4. 熱膨張率の測定方法)

各例で得た両面銅箔付き樹脂板の両面の銅箔をエッチングにより除去し、5 mm 角の試験片を作製した。次いで、熱機械測定装置（TMA）（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、商品名：Q400）を用いて、IPC（The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits）規格に準拠して、上記試験片の熱膨張率を測定した。なお、熱膨張率は樹脂板の厚さ方向の熱膨張率であり、温度範囲 30～120℃の平均熱膨張率とした。

[0175] (5. ピール強度の測定方法)

各例で得た両面銅箔付き樹脂板の銅箔を、エッチングにより 5 mm 幅の直線ラインに加工した後、105℃で1時間乾燥したものを試験片とした。次いで、小型卓上試験機（株式会社島津製作所製、商品名：EZ-Test）を用いて、JIS C6481に準じて、上記試験片の直線ラインである銅

箔を、50mm/minの速度で90°方向に引き剥がす際のピール強度を測定した。

[0176] (6. 耐熱性の評価方法)

各例で得た両面銅箔付き樹脂板の両面の銅箔をエッチングにより除去し、40mm×40mmの試験片を作製した。次いで、該試験片を、プレッシャークーラー（株式会社平山製作所製、商品名：HA-300M）を用い、121℃、0.11MPaの条件で処理した。処理後の試験片を、288℃の溶融はんだ槽に20秒浸漬した後、試験片の外観を目視観察し、以下の基準に従って耐熱性を評価した。

A：ふくれが観察されなかった。

B：ふくれが観察された。

[0177] [表2]

表2				実施例								比較例	
				1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
各成分の配合量	(A)成分	(A1)成分	マレイミド化合物A-1	5.0									
			マレイミド化合物A-2		5.0								
			マレイミド化合物A-3			5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
		(A2)成分	マレイミド化合物A-4					17.2					
			マレイミド化合物A-5						17.2				
			マレイミド化合物A-6	17.2	17.2	17.2	12.2				17.2	17.2	22.2
	(B)成分	(B1)成分	変性共役ジエンポリマーB1-1	7.7									
			変性共役ジエンポリマーB1-2		7.7								
			変性共役ジエンポリマーB1-3			7.7							
			変性共役ジエンポリマーB1-4				7.7						
			変性共役ジエンポリマーB1-5					7.7	7.7	7.7		7.7	
		(B2)成分	共役ジエンポリマー								7.7		
			スチレン系エラストマーB2-1	16.1	16.1	16.1	16.1				16.1	16.1	16.1
スチレン系エラストマーB2-2							16.1	16.1	16.1				
(C)成分	球状シリカ（平均粒径0.5μm）	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5		
(D)成分	トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9		
(E)成分	ジクミルパーオキシド	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
評価結果	相容性			A	A	A	A	A	A	A	B	A	B
	最低溶融粘度（mPa・s）			3,500	4,000	3,500	3,000	3,500	2,500	3,000	6,000	8,000	10,000
	誘電特性	比誘電率（Dk）（10GHz）		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.7	2.8	2.8	2.8
		誘電正接（Df）（10GHz）		0.0021	0.0022	0.0020	0.0023	0.0021	0.0016	0.0019	0.0021	0.0020	0.0024
	熱膨張率（ppm/℃）			65	65	65	65	63	123	75	63	65	55
	ピール強度（kN/m）			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	耐熱性			A	A	A	A	A	B	A	A	A	A

[0178] なお、表2における各材料は、以下のとおりである。

[(A)成分]

— (A1)成分—

・マレイミド化合物A-1：4，4'-ジフェニルメタンビスマレイミド（

分子量 358.35)

・マレイミド化合物 A-2: 2, 2-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン (分子量 570.60)

・マレイミド化合物 A-3: 3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド (分子量 442.51)

— (A2) 成分—

・マレイミド化合物 A-4: ビフェニルアラルキル骨格を有するマレイミド化合物 (日本化薬株式会社製、商品名「MIR-3000」) (分子量 725)

・マレイミド化合物 A-5: 炭化水素基を有するマレイミド化合物 (昭和電工マテリアルズ株式会社製、商品名「SFR-2300MR-M」) (数平均分子量 8,000)

・マレイミド化合物 A-6: インダン環を含む芳香族ビスマレイミド化合物 (数平均分子量 1,200)

[0179] [(B) 成分]

・変性共役ジエンポリマー B1-1~B1-5: 製造例 1~5 で得た変性共役ジエンポリマー B1-1~B1-5

・共役ジエンポリマー: 1, 2-ポリブタジエンホモポリマー、数平均分子量 = 3,200、ビニル基含有率 = 90%以上

・スチレン系エラストマー B2-1: スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン (SEBS) 共重合体、スチレン/エチレン・ブチレン比 = 42/58 (質量基準)、旭化成株式会社製、商品名「タフテック H1051」

・スチレン系エラストマー B2-2: スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン (SEBS) 共重合体、スチレン/エチレン・ブチレン比 = 30/70 (質量基準)、旭化成株式会社製、商品名「タフテック M1913」

[0180] 表 2 に示された結果から明らかな通り、本実施形態の実施例 1~8 で得られた樹脂組成物は、最低熔融粘度が低減されていた。また、これらの樹脂組成物を用いて作製した硬化物は、耐熱性及び低熱膨張性に優れ、10GHz

帯の高周波数帯における誘電特性に優れていた。

一方、比較例 1 及び比較例 2 の樹脂組成物は、最低溶融粘度の低減が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0181] 本実施形態の樹脂組成物は最低溶融粘度を低減されており、該樹脂組成物から作製される硬化物は、10GHz 帯以上の高周波数帯における誘電特性に優れるため、6GHz を超える周波数帯の電波が使用される第五世代移动通信システム（5G）アンテナ及び30～300GHz の周波数帯の電波が使用されるミリ波レーダーに利用されるプリント配線板に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) N－置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物及びその誘導体からなる群から選択される1種以上と、
(B) 主鎖に炭化水素鎖又はポリエーテル鎖を有するポリマーと、
を含有し、
前記(A)成分が、
(A1) 分子量が600未満である、N－置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物、及び
(A2) 分子量が600以上である、N－置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物、を含有する、マレイミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A1)成分が、芳香族ビスマレイミド化合物である、請求項1に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(A2)成分が、脂環式炭化水素基を含むマレイミド化合物である、請求項1又は2に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記脂環式炭化水素基が、インダン環の一部として含まれる、請求項3に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(B)成分が、主鎖に炭化水素鎖を有するポリマーである、請求項1～4のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(B)成分が、(b1)側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーを、(b2)N－置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物で変性してなる変性共役ジエンポリマー(B1)である、請求項1～5のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(B1)成分が、側鎖に、前記(b1)成分が有するビニル基と、前記(b2)成分が有するN－置換マレイミド基と、が反応してなる置換基を有する、請求項6に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項8] 前記(b1)成分が、1,2－ビニル基を有するポリブタジエンである、請求項6又は7に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項9] 前記(A)成分と前記(B)成分との含有量比[(A)/(B)]

が、質量基準で、0.3～3.0である、請求項1～8のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物又は前記マレイミド樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグ。

[請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物の硬化物又は請求項10に記載のプリプレグの硬化物と、金属箔と、を有する積層板。

[請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物又は前記マレイミド樹脂組成物の半硬化物を含有する樹脂フィルム。

[請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物の硬化物、請求項10に記載のプリプレグの硬化物、及び請求項11に記載の積層板からなる群から選択される1種以上を含有してなるプリント配線板。

[請求項14] 請求項13に記載のプリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージ。