

明 細 書

発明の名称：

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、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、すなわち、低比誘電率及び低誘電正接が求められている。

[0003] プリント配線板に対しては、使用環境下に耐え得る耐熱性、機械特性等が要求されており、これらの性能に優れる熱硬化性樹脂が採用されている。しかしながら、熱硬化性樹脂の多くは極性基を含むため、誘電特性を向上させることが困難であった。そこで、高度な低伝送損失が要求されるプリント配線板には、熱硬化性樹脂と共に、誘電特性に優れる低極性ポリマーが使用されている。

[0004] 特許文献 1 には、低誘電率、低誘電正接、加工性、接着性に優れた樹脂組成物等を提供することを課題として、(A) ポリイミド樹脂、(B) フェニレンエーテル樹脂、及び (C) ポリブタジエン樹脂を含有する樹脂組成物であって、前記 (B) フェニレンエーテル樹脂は、その分子鎖末端に、フェノール性水酸基、アクリル基、ビニル基、及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの架橋性官能基を含有し、前記 (C) ポリブタジエン樹脂の数平均分子量は、500 以上 5000 以下である事の特徴とする樹脂組

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2022-063409号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者等の検討によると、ポリブタジエン等の誘電特性に優れるポリマーを配合すると、樹脂組成物の硬化物の熱膨張率が高くなることが判明している。そのため、優れた誘電特性と低熱膨張性とを両立させ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、誘電特性及び低熱膨張性に優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いたプリプレグ、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、下記の本実施形態によって当該課題を解決できることを見出した。

[1] (A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 共役ジエンポリマー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、エチレン性不飽和結合を含む官能基を2個以上有するものと、

(C) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理された無機充填材と、

を含有する樹脂組成物。

[2] 前記(A)成分が、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂及び該マレイミド樹脂の誘導体からなる群から選択される1種以上である、上記[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 前記(B)成分が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基として、

ビニル基を有するものである、上記〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕前記エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基として、ビニル基又は（メタ）アクリロイル基を有するものである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔５〕前記（Ｃ）成分が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカである、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕さらに、（Ｄ）スチレン系熱可塑性樹脂を含有する、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕さらに、（Ｅ）硬化促進剤を含有する、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載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。

〔９〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物と、金属箔と、を有する積層板。

〔１０〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載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樹脂フィルム。

〔１１〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を有するプリント配線板。

〔１２〕上記〔１１〕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。

発明の効果

〔０００９〕 本実施形態によれば、誘電特性及び低熱膨張性に優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を用いたプリプレグ、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。

例えば、数値範囲「 $X \sim Y$ 」（ X 、 Y は実数）という表記は、 X 以上、 Y 以下である数値範囲を意味する。そして、本明細書における「 X 以上」という記載は、 X 及び X を超える数値を意味する。また、本明細書における「 Y 以下」という記載は、 Y 及び Y 未満の数値を意味する。

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、その数値範囲の下限值又は上限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0011] 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種以上を組み合わせ用いてもよい。

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。

[0012] 本明細書において、「固形分」とは、溶媒以外の成分を意味し、25℃で液体状の成分も固形分とみなす。

[0013] 本明細書における「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」を意味する。同様に「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」及びそれに対応する「メタクリル」を意味し、「（メタ）アクリロイル」とは「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味する。

[0014] 本明細書における数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC；Gel Permeation Chromatography）によってポリスチレン換算にて測定される値を意味する。具体的には、本明細書における数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、実施例に記載される方法によって測定することができる。

[0015] 本明細書における「半硬化物」とは、JIS K 6800（2006）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 (2006) 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。

[0016] 本明細書に記載されている作用機序は推測であって、本実施形態の効果を奏する機序を限定するものではない。

[0017] 本明細書の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。

[0018] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 共役ジエンポリマー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、エチレン性不飽和結合を含む官能基を2個以上有するものと

、

(C) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理された無機充填材と、

を含有する樹脂組成物である。

[0019] なお、本明細書において、各成分はそれぞれ、(A)成分、(B)成分等と省略して称することがあり、その他の成分についても同様の略し方をすることがある。

[0020] <(A) 熱硬化性樹脂>

(A) 熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、マレイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、(A) 熱硬化性樹脂としては、耐熱性及び導体接着性の観点から、エポキシ樹脂、シアネート樹脂及びマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上が好ましく、マレイミド樹脂がより好ましく、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂及び該マレイミド樹脂の誘導体からなる群から選択される1種以上（以下、「マレイミド系樹脂」ともいう）がさらに好ましい。

(A) 熱硬化性樹脂は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 以下の説明で、N－置換マレイミド基を1 個以上有するマレイミド樹脂を「マレイミド樹脂 (AX)」又は「(AX) 成分」と称する場合がある。

また、N－置換マレイミド基を1 個以上有するマレイミド樹脂の誘導体を「マレイミド樹脂誘導体 (AY)」又は「(AY) 成分」と称する場合がある。

[0022] (マレイミド樹脂 (AX))

マレイミド樹脂 (AX) は、N－置換マレイミド基を1 個以上有するマレイミド樹脂であれば特に限定されない。

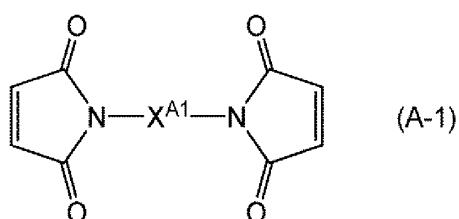
マレイミド樹脂 (AX) は、導体接着性及び耐熱性の観点から、N－置換マレイミド基を2 個以上有する芳香族マレイミド樹脂であることが好ましく、N－置換マレイミド基を2 個有する芳香族ビスマレイミド樹脂であることがより好ましい。

[0023] なお、本明細書中、「芳香族マレイミド樹脂」とは、芳香環に直接結合するN－置換マレイミド基を有する化合物を意味する。また、本明細書中、「芳香族ビスマレイミド樹脂」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。また、本明細書中、「芳香族ポリマレイミド樹脂」とは、芳香環に直接結合するN－置換マレイミド基を3 個以上有する化合物を意味する。また、本明細書中、「脂肪族マレイミド樹脂」とは、脂肪族炭化水素に直接結合するN－置換マレイミド基を有する化合物を意味する。

[0024] マレイミド樹脂 (AX) としては、下記一般式 (A-1) で表されるマレイミド樹脂が好ましい。

[0025]

[化1]

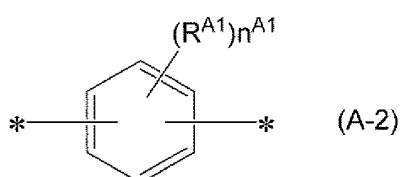


(式中、 X^{A1} は2価の有機基である。)

[0026] 上記一般式(A-1)中の X^{A1} は、2価の有機基である。

上記一般式(A-1)中の X^{A1} が表す2価の有機基としては、例えば、下記一般式(A-2)で表される2価の有機基、下記一般式(A-3)で表される2価の有機基、下記一般式(A-4)で表される2価の有機基、下記一般式(A-5)で表される2価の有機基、下記一般式(A-6)で表される2価の有機基、下記一般式(A-7)で表される2価の有機基等が挙げられる。

[0027] [化2]



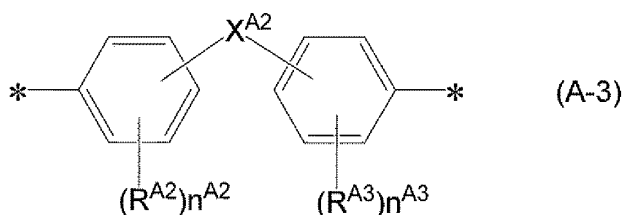
(式中、 R^{A1} は、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 n^{A1} は0～4の整数である。*は結合部位を表す。)

[0028] 上記一般式(A-2)中の R^{A1} 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*-ペンチル基等の炭素数1～5のアルキル基；炭素数2～5のアルケニル基；炭素数2～5のアルキニル基などが挙げられる。炭素数1～5の脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。

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

上記一般式（A-2）中の n^{A1} 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。 n^{A1} が2以上の整数である場合、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。

[0029] [化3]



（式中、 R^{A2} 及び R^{A3} 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（A-3-1）で表される2価の有機基である。 n^{A2} 及び n^{A3} は、各々独立に、0～4の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0030] 上記一般式（A-3）中の R^{A2} 及び R^{A3} 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、上記 R^{A1} と同じものが挙げられる。

[0031] 上記一般式（A-3）中の 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。該炭素数1～5の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。

上記一般式（A-3）中の 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。

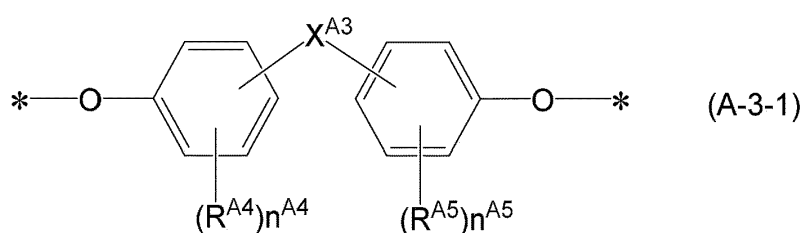
[0032] 上記一般式（A-3）中の n^{A2} 及び n^{A3} は、各々独立に、0～4の整数で

ある。

n^{A2} 又は n^{A3} が2以上の整数である場合、複数の R^{A2} 同士又は複数の R^{A3} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0033] 上記一般式(A-3)中の X^{A2} が表す一般式(A-3-1)で表される2価の有機基は以下のとおりである。

[0034] [化4]



(式中、 R^{A4} 及び R^{A5} 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。 n^{A4} 及び n^{A5} は、各々独立に、0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。)

[0035] 上記一般式(A-3-1)中の R^{A4} 及び R^{A5} 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、上記 R^{A1} と同じものが挙げられる。

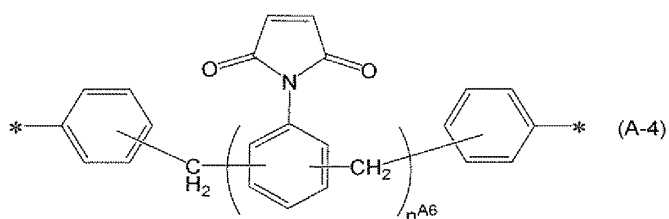
上記一般式(A-3-1)中の X^{A3} が表す炭素数1～5のアルキレン基及び炭素数2～5のアルキリデン基としては、上記 X^{A2} と同じものが挙げられる。

上記一般式(A-3-1)中の n^{A4} 及び n^{A5} 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。

n^{A4} 又は n^{A5} が2以上の整数である場合、複数の R^{A4} 同士又は複数の R^{A5} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

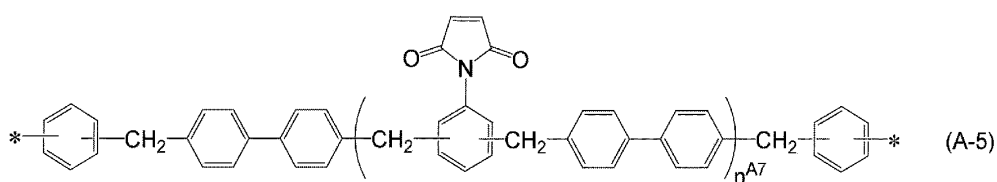
[0036]

[化5]



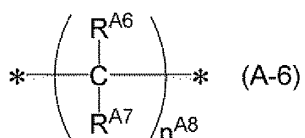
(式中、 n^{A6} は0～10の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0037] [化6]



(式中、 n^{A7} は0～5の数である。＊は結合部位を表す。)

[0038] [化7]

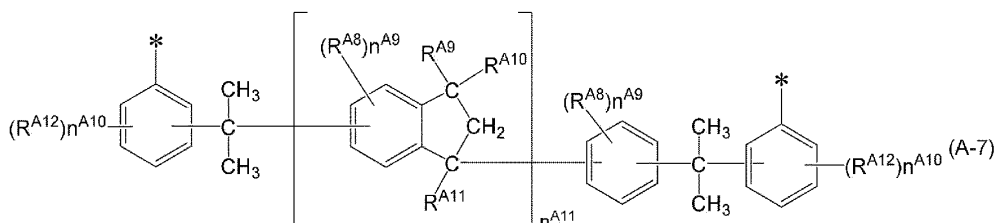


(式中、 R^{A6} 及び R^{A7} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基である。 n^{A8} は1～8の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0039] 上記一般式(A-6)中の R^{A6} 及び R^{A7} 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、上記 R^{A1} と同じものが挙げられる。

上記一般式(A-6)中の n^{A8} が2以上の整数である場合、複数の R^{A6} 同士又は複数の R^{A7} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0040] [化8]



(式中、 R^{A8} 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、 n^{A9} は0～3の整数である。 $R^{A9} \sim R^{A11}$ は、各々独立に、炭素数1～10のアルキル基である。 R^{A12} 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る。 n^{A10} は、各々独立に、0～4の整数であり、 n^{A11} は、0.95～10.0の数値である。＊は結合部位を表す。)

[0041] 上記一般式(A-7)中の R^{A8} 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^{A8} 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^{A8} 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^{A8} 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^{A8} 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。

[0042] $R^{A9} \sim R^{A11}$ で表される炭素数1～10のアルキル基としては、上記 R^{A8}

と同じものが挙げられる。これらの中でも、 $R^{A9} \sim R^{A11}$ 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-7)中の n^{A9} は、0～3の整数であり、 n^{A9} が2又は3である場合、複数の R^{A8} 同士は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0043] 以上の中でも、上記一般式(A-7)で表される2価の有機基は、他の樹脂との相容性、溶媒溶解性、誘電特性、導体との接着性及び製造容易性の観点から、 n^{A9} が0であり、 $R^{A9} \sim R^{A11}$ がメチル基である、2価の有機基であることが好ましい。

[0044] 上記一般式(A-7)中、複数の R^{A8} 同士、複数の R^{A12} 同士、複数の n^{A9} 同士、複数の n^{A10} 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。また、 n^{A11} が1を超える場合、複数の R^{A9} 同士、複数の R^{A10} 同士及び複数の R^{A11} 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。

[0045] 上記一般式(A-7)中の R^{A12} 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^{A8} 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^{A12} は、他の樹脂との相容性、溶媒溶解性、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。

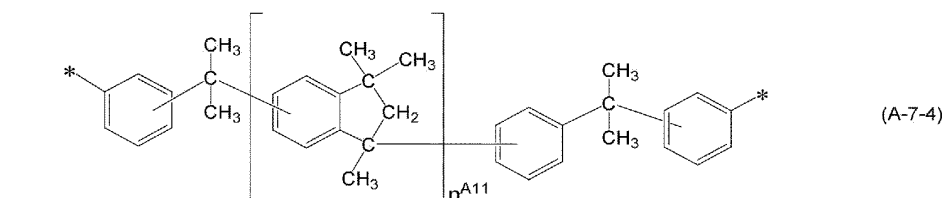
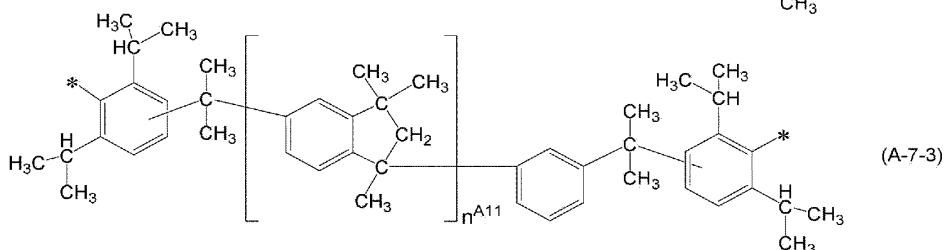
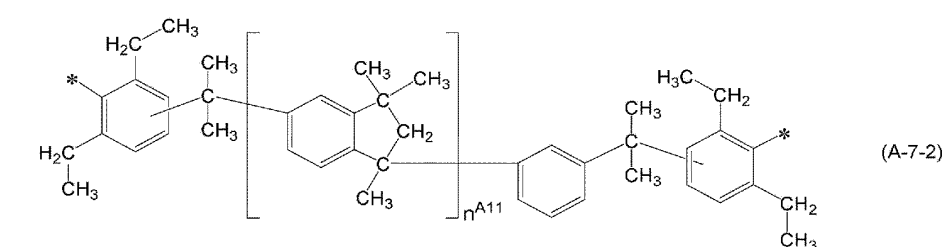
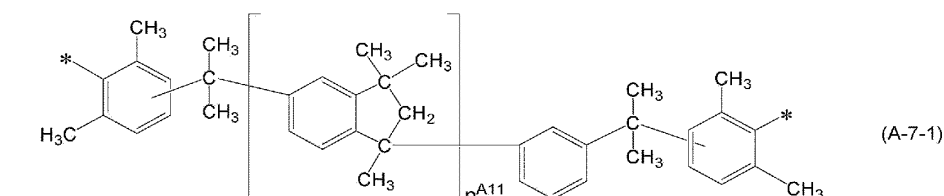
上記一般式(A-7)中の n^{A10} は、0～4の整数であり、他の樹脂との相

容性、溶媒溶解性、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。

上記一般式(A-7)中の n^{A11} は、他の樹脂との相容性、溶媒溶解性、熔融粘度、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。

[0046] 上記一般式(A-7)で表される2価の有機基は、下記一般式(A-7-1)で表される2価の有機基、下記一般式(A-7-2)で表される2価の有機基、下記一般式(A-7-3)で表される2価の有機基、下記一般式(A-7-4)で表される2価の有機基等が好ましく挙げられる。

[0047]



(式中、 n^{A11} は、上記一般式(A-7)中のものと同じである。＊は結合部

位を表す。)

- [0048] 上記一般式 (A-1) で表されるマレイミド樹脂の中でも、 X^{A1} として、上記一般式 (A-3) で表される2価の有機基を有するマレイミド樹脂（以下、「マレイミド樹脂 (i)」ともいう）、 X^{A1} として、上記一般式 (A-7) で表される2価の有機基を有するマレイミド樹脂（以下、「マレイミド樹脂 (ii)」ともいう）が好ましく、マレイミド樹脂 (i) とマレイミド樹脂 (ii) とを併用することがより好ましい。

マレイミド樹脂 (i) とマレイミド樹脂 (ii) とを併用する場合、マレイミド樹脂 (i) とマレイミド樹脂 (ii) との含有量比 [(i) : (ii)] は、特に限定されないが、誘電特性及び低熱膨張性の観点から、質量基準で、好ましくは2 : 98 ~ 60 : 40、より好ましくは5 : 95 ~ 50 : 50、さらに好ましくは10 : 90 ~ 40 : 60である。

- [0049] マレイミド樹脂 (AX) としては、例えば、芳香族ビスマレイミド樹脂、芳香族ポリマレイミド樹脂、脂肪族マレイミド樹脂等が挙げられ、これらの中でも、芳香族ビスマレイミド樹脂が好ましい。

マレイミド樹脂 (AX) の具体例としては、例えば、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、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、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、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、ポリフェニルメタンマレイミド、ビフェニルアラルキル型マレイミド、インダン骨格を有する芳香族ビスマレイミド樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、インダン骨格を有する芳香族ビスマレイミド樹脂が好ましい。

- [0050] (マレイミド樹脂誘導体 (AY))

マレイミド樹脂誘導体 (AY) 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樹脂（すなわち、上記マレイミド樹脂 (AX)）由来の構造とジアミン化合物由来の構造とを含有する樹脂〔以下、「アミノマレイ

ミド樹脂」と称する場合がある。] が好ましい。

[0051] アミノマレイミド樹脂が含有するマレイミド樹脂 (A X) 由来の構造としては、例えば、マレイミド樹脂 (A X) 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、ジアミン化合物が有するアミノ基とマイケル付加反応してなる構造が挙げられる。

アミノマレイミド樹脂中に含まれるマレイミド樹脂 (A X) 由来の構造は、1 種単独であってもよく、2 種以上であってもよい。

[0052] アミノマレイミド樹脂が含有するジアミン化合物由来の構造としては、例えば、ジアミン化合物が有する 2 個のアミノ基のうち、一方又は両方のアミノ基が、マレイミド樹脂 (A X) 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が挙げられる。

アミノマレイミド樹脂中に含まれるジアミン化合物由来の構造は、1 種単独であってもよく、2 種以上であってもよい。

[0053] ジアミン化合物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。

ジアミン化合物としては、芳香環に直接結合するアミノ基を 2 個有する芳香族ジアミン化合物、第 1 級アミノ基を 2 個有するシリコン化合物が好ましい。

芳香族ジアミン化合物としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、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、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、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

[0054] ((A) 熱硬化性樹脂の含有量)

本実施形態の樹脂組成物中における (A) 熱硬化性樹脂の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の樹脂組成物中の樹脂成分の総量 (100 質量

%) に対して、好ましくは 5～60 質量%、より好ましくは 10～50 質量%、さらに好ましくは 20～40 質量%である。

(A) 熱硬化性樹脂の含有量が上記下限値以上であると、耐熱性、成形性、加工性及び導体接着性がより良好になり易い傾向にある。また、(A) 熱硬化性樹脂の含有量が上記上限値以下であると、誘電特性がより良好になり易い傾向にある。

[0055] ここで、本明細書において、「樹脂成分」とは、樹脂及び硬化反応によって樹脂を形成する化合物を意味する。

本実施形態の樹脂組成物においては、例えば、(A) 成分、(B) 成分及び (D) 成分が樹脂成分に相当する。

本実施形態の樹脂組成物が、任意成分として、上記成分以外に樹脂又は硬化反応によって樹脂を形成する化合物を含有する場合、これらの任意成分も樹脂成分に含まれる。

一方、(C) 成分及び (E) 成分は、樹脂成分には含まれないものとする。

[0056] 本実施形態の樹脂組成物中における樹脂成分の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の樹脂組成物の固形分総量 (100 質量%) に対して、好ましくは 10～70 質量%、より好ましくは 20～60 質量%、さらに好ましくは 30～50 質量%である。

樹脂成分の含有量が上記下限値以上であると、耐熱性、成形性、加工性及び導体接着性がより良好になり易い傾向にある。また、樹脂成分の含有量が上記上限値以下であると、低熱膨張性がより良好になり易い傾向にある。

[0057] (A) 熱硬化性樹脂中における上記マレイミド系樹脂の含有量は、特に限定されないが、(A) 熱硬化性樹脂の総量 (100 質量%) に対して、好ましくは 80～100 質量%、より好ましくは 90～100 質量%、さらに好ましくは 95～100 質量%である。

マレイミド系樹脂の含有量が上記下限値以上であると、耐熱性、成形性、加工性及び導体接着性がより良好になり易い傾向にある。また、マレイミド

系樹脂の含有量が上記上限値以下であると、誘電特性がより良好になり易い傾向にある。

[0058] < (B) 共役ジエンポリマー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、エチレン性不飽和結合を含む官能基を 2 個以上有するもの >
本実施形態の樹脂組成物は (B) 成分を含有することによって、誘電特性に優れるものになる。

(B) 成分は、1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] なお、本明細書において、「エチレン性不飽和結合」とは、付加反応が可能な炭素－炭素二重結合を意味し、芳香環の二重結合は含まないものとする。

以下、本明細書において、エチレン性不飽和結合を含む官能基を「エチレン性不飽和基」と称する場合がある。

(B) 成分が有するエチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1－メチルアリル基、イソプロペニル基、2－ブテニル基、3－ブテニル基、スチリル基、N－置換マレイミド基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。これらの中でも、(B) 成分は、エチレン性不飽和結合を含む官能基として、ビニル基又は N－置換マレイミド基を有するものが好ましく、ビニル基を有するものがより好ましい。

[0060] 以下、(B) 成分として、エチレン性不飽和結合を含む官能基を 2 個以上有する共役ジエンポリマー（以下、「(B 1) 共役ジエンポリマー」ともいう）、(B 1) 共役ジエンポリマーの誘導体であってエチレン性不飽和結合を含む官能基を 2 個以上有するもの（以下、「(B 1) 変性共役ジエンポリマー」ともいう）について詳細に説明する。

[0061] ((B 1) 共役ジエンポリマー)

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。

(B 1) 共役ジエンポリマーのモノマー成分であ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。

(B1) 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共重合体であってもよい。

また、(B1) 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、の共重合体であってもよい。

(B1) 共役ジエンポリマーが共重合体である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。

[0062] (B1) 共役ジエンポリマーとしては、他の樹脂との相容性及び誘電特性の観点から、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーが好ましい。

(B1) 共役ジエンポリマーが1分子中に有する側鎖ビニル基の数は、特に限定されないが、他の樹脂との相容性及び誘電特性の観点から、好ましくは2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。

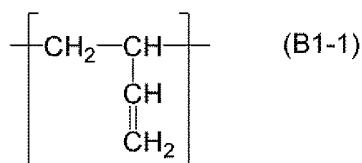
(B1) 共役ジエンポリマーが1分子中に有する側鎖ビニル基の数の上限は特に限定されないが、例えば、100個以下であってもよく、80個以下であってもよく、60個以下であってもよい。

[0063] (B1) 共役ジエンポリマーとしては、例えば、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－ビニル基を有するポリブタジエンホモポリマーが好ましい。

(B1) 共役ジエンポリマーが有するブタジエン由来の1，2－ビニル基

とは、下記式（B 1－1）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。

[0064] [化9]



[0065] （B 1）共役ジエンポリマーが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70モル％以上、さらに好ましくは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、95モル％以下であってもよく、90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（B 1－1）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。

[0066] （（B 2）変性共役ジエンポリマー）

（B 2）変性共役ジエンポリマーは、共役ジエンポリマーを変性してなるポリマーである。

本実施形態の樹脂組成物は、（B 2）変性共役ジエンポリマーを含有することによって、良好な耐熱性及び低熱膨張性を有しながらも、より優れた誘電特性が得られ易い傾向にある。

[0067] （B 2）変性共役ジエンポリマーとしては、他の樹脂との相容性、誘電特性及び導体密着性の観点から、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーを、N－置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド樹脂（以下、「変性用マレイミド樹脂」ともいう）で変性してなる変性共役ジエンポリマーが好

ましい。

- [0068] 側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーとしては、(B 1) 共役ジエンポリマーとして説明した側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーを用いることができ、好ましい態様も同様である。

側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0069] 変性用マレイミド樹脂としては、例えば、(A) 成分として説明したN-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド樹脂を用いることができ、好ましい態様も同様である。

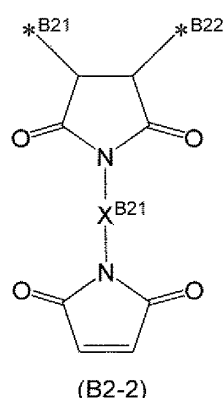
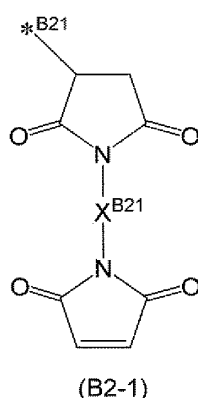
変性用マレイミド樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0070] (B 2) 変性共役ジエンポリマーは、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーが有する側鎖ビニル基と、変性用マレイミド樹脂が有するN-置換マレイミド基と、が反応してなる置換基〔以下、「マレイミド樹脂由来置換基」と称する場合がある。〕を側鎖に有することが好ましく、マレイミド樹脂由来置換基とビニル基とを側鎖に有することがより好ましい。この場合、(B 2) 変性共役ジエンポリマーは、エチレン性不飽和基として、N-置換マレイミド基とビニル基とを有するものになる。

- [0071] マレイミド樹脂由来置換基は、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、N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド樹脂由来の構造として、下記一般式(B 2-1)又は(B 2-2)で表される構造を含む基であることが好ましい。

- [0072]

[化10]



(式中、 X^{B21} は、N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド樹脂から2個のN-置換マレイミド基を除いてなる2価の基であり、 $*B21$ は、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーの側鎖ビニル基由来の炭素原子に結合する部位である。 $*B22$ は、他の原子に結合する部位である。)

[0073] (B2) 変性共役ジエンポリマー中に、変性用マレイミド樹脂に由来する基がどの程度存在するかは、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーのビニル基が変性用マレイミド樹脂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20～70%、より好ましくは30～60%、さらに好ましくは35～50%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。

[0074] (B1) 共役ジエンポリマーと変性用マレイミド樹脂との反応条件は、特に限定されず、例えば、原料及び有機溶媒を反応容器に仕込み、必要に応じて、加熱、攪拌等しながら反応させることによって(B2)変性共役ジエンポリマーを得ることができる。

[0075] 上記反応を行う際における、側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーが有する側鎖ビニル基のモル数(M_v)に対する、変性用マレイミド樹脂が有する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(B2)変性共役ジエンポリマーの他の樹脂との相容

性及び反応中における生成物のゲル化抑制の観点から、好ましくは0.001～0.5、より好ましくは0.005～0.1、さらに好ましくは0.008～0.05である。

[0076] (B)成分の数平均分子量(M_n)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700～6,000、より好ましくは800～5,000、さらに好ましくは1,000～2,500である。

[0077] 本実施形態の樹脂組成物中における(B)成分の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の樹脂組成物中の樹脂成分の総量(100質量%)に対して、好ましくは10～60質量%、より好ましくは15～50質量%、さらに好ましくは20～40質量%である。

(B)成分の含有量が上記下限値以上であると、誘電特性がより良好になり易い傾向にある。また、(B)成分の含有量が上記上限値以下であると、耐熱性及び難燃性がより良好になり易い傾向にある。

[0078] <(C)エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理された無機充填材>

本実施形態の樹脂組成物は、(C)成分として、エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤(以下、単に「シランカップリング剤」ともいう)によって表面処理された無機充填材を含有することによって、誘電特性及び低熱膨張性に優れるものになる。その理由は定かではないが、次のように推測される。

本実施形態の樹脂組成物に含有される(C)成分は、エチレン性不飽和基を有するシランカップリング剤によって表面処理されている。そのため、(C)成分の表面に存在するエチレン性不飽和基は、(B)成分が有するエチレン性不飽和基と反応し易くなり、(B)成分と(C)成分との架橋点が増加する。その結果、相対的に熱膨張率が高い(B)成分の熱膨張が、相対的に熱膨張率が低い(C)成分との架橋によって拘束され、硬化物全体の熱膨張率が低減したものと考えられる。また、エチレン性不飽和基は極性が低く

、更には、無機充填材の表面に存在すれば十分であるため、誘電特性に与える影響は小さく、誘電特性を良好に維持できたものと推測される。

(C) 成分は、1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0079] 無機充填材としては、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、炭酸カルシウム、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、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、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。すなわち、(C) 成分は、エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカであることが好ましい。シリカとしては、分散性及び成形性の観点から、溶融シリカが好ましい。

[0080] シランカップリング剤が有するエチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-メチルアリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、スチリル基、N-置換マレイミド基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。これらの中でも、誘電特性及び低熱膨張性の観点から、シランカップリング剤は、エチレン性不飽和結合を含む官能基として、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有するものであることが好ましく、ビニル基を有するものであることがより好ましい。また、シランカップリング剤が有するエチレン性不飽和基は、(B) 成分が有するエチレン性不飽和基と同じものであることが好ましく、無機充填材の表面処理に用いるシランカップリング剤と、(B) 成分は、共にエチレン性不飽和基として、ビニル基を有することがより好ましい。

[0081] シランカップリング剤が1分子中に有するエチレン性不飽和基の数は、特に限定されないが、好ましくは1～3個、より好ましくは1又は2個、さら

に好ましくは1個である。

[0082] エチレン性不飽和基を有するシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等の、エチレン性不飽和基としてビニル基を有するシランカップリング剤； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の、エチレン性不飽和基として（メタ）アクリロキシ基を有するシランカップリング剤などが挙げられる。これらの中でも、誘電特性及び低熱膨張性の観点から、ビニル基を有するシランカップリング剤が好ましい。

エチレン性不飽和基を有するシランカップリング剤は、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。

[0083] エチレン性不飽和基を有するシランカップリング剤による無機充填材の表面処理方法は公知の方法を適用することができる。具体的には、例えば、エチレン性不飽和基を有するシランカップリング剤を用いて無機充填材を乾式又は湿式で表面処理する方法が挙げられる。

[0084] (C)成分の平均粒子径(D_{50})は、特に限定されないが、(C)成分の分散性及び微細配線性の観点から、好ましくは0.01~20 μm 、より好ましくは0.1~10 μm 、さらに好ましくは0.2~1 μm 、特に好ましくは0.3~0.8 μm である。

なお、本明細書において(C)成分の平均粒子径(D_{50})は、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。(C)成分の平均粒子径は、例えば、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。

(C) 成分の形状としては、例えば、球状、破碎状等が挙げられ、球状が好ましい。

[0085] 本実施形態の樹脂組成物中における(C)成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物の固形分総量(100質量%)に対して、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは40～60質量%である。

(C)成分の含有量が上記下限値以上であると、低熱膨張性及び耐熱性がより良好になり易い傾向にある。また、(C)成分の含有量が上記上限値以下であると、成形性及び導体接着性がより良好になり易い傾向にある。

[0086] <(D) スチレン系熱可塑性樹脂>

本実施形態の樹脂組成物は、さらに、(D) スチレン系熱可塑性樹脂を含有することが好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、(D) スチレン系熱可塑性樹脂を含有することによって、誘電特性により優れたものになる傾向にある。

(D) スチレン系熱可塑性樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] (D) スチレン系熱可塑性樹脂としては、スチレン系化合物由来の構造単位を有する熱可塑性樹脂であれば特に制限はない。

[0088] (D) スチレン系熱可塑性樹脂は、スチレン系化合物由来の構造単位を有する。スチレン系化合物としては、例えば、スチレン； α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等のアルキル置換スチレンなどが挙げられる。アルキル置換スチレンが有するアルキル基の炭素数としては、特に限定されないが、好ましくは1～5、より好ましくは1～3、さらに好ましくは1又は2である。

[0089] (D) スチレン系熱可塑性樹脂は、スチレン系化合物由来の構造単位以外の構造単位を含有していてもよい。

(D) スチレン系熱可塑性樹脂が含有し得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。

[0090] (D) スチレン系熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレンー無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物は、ブタジエンブロック中の炭素ー炭素二重結合を完全水添してなるSEBSと、ブタジエンブロック中の1, 2ー結合部位の炭素ー炭素二重結合を部分水添してなるSBSが挙げられる。スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体の水素添加物は、ポリイソプレン部が水素添加され、SEPSとして得られる。これらの中でも、誘電特性、導体接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び低熱膨張性の観点から、SEBS、SEPSが好ましく、SEBSがより好ましい。

[0091] (D) スチレン系熱可塑性樹脂において、スチレン系化合物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5～60質量%、より好ましくは10～50質量%、さらに好ましくは15～40質量%である。

[0092] (D) スチレン系熱可塑性樹脂の重量平均分子量(M_w)は、特に限定されないが、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは50,000～350,000、さらに好ましくは60,000～200,000である。

[0093] 本実施形態の樹脂組成物が（D）スチレン系熱可塑性樹脂を含有する場合、（D）スチレン系熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されないが、本実施形態の樹脂組成物中の樹脂成分の総量（100質量%）に対して、好ましくは10～80質量%、より好ましくは20～60質量%、さらに好ましくは30～50質量%である。

（D）スチレン系熱可塑性樹脂の含有量が上記下限値以上であると、誘電特性がより良好になり易い傾向にある。また、（D）スチレン系熱可塑性樹脂の含有量が上記上限値以下であると、耐熱性及び難燃性がより良好になり易い傾向にある。

[0094] （（E）硬化促進剤）

本実施形態の樹脂組成物は、さらに、（E）硬化促進剤を含有することが好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、（E）硬化促進剤を含有することによって硬化性が向上し、より優れた誘電特性、耐熱性及び導体接着性が得られ易い傾向にある。

（E）硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] （E）硬化促進剤としては、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、トリブチルアミン、ピリジン、ジシアンジアミド等のアミン化合物；メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、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-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、イソシアネートマスクイミダゾール等のイミダゾール化合物；第4級アンモニウム化合物；トリフェニルホスフィン、p-ベンゾキノンとトリ-n-ブチルホスフィンの付加反応物である第4級ホスホニウム化合物等のリン系化合物；ジクミルパーオキサイド、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；無機過酸化物；アゾ化合物；マンガン、コバルト、亜鉛等のカルボン酸塩； p -トルエンスルホン酸等の酸性触媒などが挙げられる。これらの中でも、有機過酸化物、イミダゾール化合物が好ましく、 α ， α ’-ビス（ t -ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、イソシアネートマスクイミダゾールがより好ましく、これらを併用することがさらに好ましい。

[0096] 本実施形態の樹脂組成物が（E）硬化促進剤を含有する場合、（E）硬化促進剤の含有量は、特に限定されないが、（A）熱硬化性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.5～8質量部、さらに好ましくは1～6質量部である。

（E）硬化促進剤の含有量が上記下限値以上であると、十分な硬化促進効果が得られ易い傾向にある。また、（E）硬化促進剤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り易い傾向にある。

[0097] <（F）難燃剤>

本実施形態の樹脂組成物は、さらに、（F）難燃剤を含有することが好ましい。

本実施形態の樹脂組成物は、（F）難燃剤を含有することで、樹脂組成物の難燃性がより向上する傾向にある。

（F）難燃剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよく、さらに、必要に応じて難燃助剤を含有させてもよい。

（F）難燃剤としては、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る。

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。これらの中でも、臭素系難燃剤が好ましい。

[0098] （（F）難燃剤の含有量）

本実施形態の樹脂組成物が（F）難燃剤を含有する場合、（F）難燃剤の含有量は、特に限定されないが、難燃性及び成形性の観点から、本実施形態の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1～5

0質量部、より好ましくは10～45質量部、さらに好ましくは30～40質量部である。

[0099] <その他の成分>

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種以上を組み合わせ用いてもよい。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。

[0100] (有機溶媒)

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、有機溶媒を含有していてもよい。

有機溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶媒としては、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媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチ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窒素原子含有溶媒；ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶媒；γ-ブチロラクトン等のエステル系溶媒などが挙げられる。

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

[0101] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物は、各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。

[0102] [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。

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。

[0103] 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、例えば、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。

[0104] 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てから、加熱乾燥してB-ステージ化することによって製造することができる。

加熱乾燥の温度及び時間は、特に限定されないが、生産性及び本実施形態の樹脂組成物を適度にB-ステージ化させるという観点から、例えば、50～200℃、1～30分間とすることができる。

[0105] 本実施形態のプリプレグ中の樹脂組成物の含有量は、特に限定されないが、積層板とした際に、より良好な成形性が得られ易いという観点から、好ましくは20～90質量%、より好ましくは25～80質量%、さらに好ましくは30～75質量%である。

[0106] [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樹脂フィルムである。

本実施形態の樹脂フィルムは、例えば、有機溶媒を含有する本実施形態の樹脂組成物を支持体に塗布してから、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、プラスチックフィルム、金属箔、離型紙等が挙げられる。

加熱乾燥の温度及び時間は、特に限定されないが、生産性及び本実施形態の樹脂組成物を適度にＢステージ化させるという観点から、５０～２００℃、１～３０分間とすることができる。

[0107] 本実施形態の樹脂フィルムは、プリント配線板を製造する場合において、絶縁層を形成するために用いられることが好ましい。

[0108] [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と、金属箔と、を有する積層板である。

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。

[0109] 金属箔の金属としては、特に限定されず、例えば、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等が挙げられる。

[0110] 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てから、加熱加圧成形することによって製造することができる。

通常、この加熱加圧成形によって、Ｂステージ化されたプリプレグを硬化させて本実施形態の積層板が得られる。

加熱加圧成形する際、プリプレグは１枚のみを用いてもよいし、２枚以上のプリプレグを積層させて用いてもよい。

加熱加圧成形は、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用することができる。

加熱加圧成形の条件は、特に限定されないが、例えば、温度１００～３０

0℃、時間10～300分間、圧力1.5～5MPaとすることができる。

[0111] [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を有するプリント配線板である。

本実施形態のプリント配線板は、例えば、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によって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によって形成することができる。

[0112] [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、を有する半導体パッケージである。

本実施形態の半導体パッケージは、例えば、本実施形態のプリント配線板に、公知の方法によって、半導体チップ、メモリ等を搭載することによって製造することができる。

実施例

[0113] 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。

[0114] なお、各例において、数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は以下の手順で測定した。

(数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)の測定方法)

数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって、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℃

[0115]（ビニル基変性率の測定）

反応開始前の共役ジエンポリマー及び変性用マレイミド樹脂を含む液体と、反応後に得られた変性共役ジエンポリマーを含む液体を測定対象として、上記の条件にてGPC測定を行った。反応前後における変性用マレイミド樹脂由来ピーク面積の減少率、すなわち、（反応前の変性用マレイミド樹脂由来ピーク面積－反応後の変性用マレイミド樹脂由来ピーク面積）×100/（反応前の変性用マレイミド樹脂由来ピーク面積）を求め、得られた値をビニル基変性率とした。

[0116] [変性共役ジエンポリマーの製造]

製造例1

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、共役ジエンポリマーとして、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）を33.5質量部、変性用マレイミド樹脂として、4,4'-ジフェニ

ルメタンビスマレイミドを1.48質量部、有機過酸化物として、 α , α' ービス（ t -ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼンを0.034質量部、有機溶媒としてのトルエンを投入し、窒素雰囲気下、90～100℃で5時間、攪拌しながら反応させて、変性共役ジエンポリマーを含む液体（トルエン希釈液、固形分濃度：35質量%）を得た。得られた変性共役ジエンポリマーのビニル基変性率は40%、数平均分子量（ M_n ）は1,900であった。

[0117] [樹脂組成物の製造]

実施例1～5、比較例1～4

表1に記載の各成分を表1に記載の配合組成に従って、メチルエチルケトンと共に、室温で攪拌及び混合することによって、固形分濃度55質量%の樹脂組成物を調製した。なお、表1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。

[0118] 上記で得たワニス、を、厚さ0.08mmのガラスクロスに塗工した後、105℃で4分間加熱乾燥することによって、樹脂組成物の含有量が約75質量%のプリプレグを作製した。このプリプレグの上下に、厚さ18 μ mのロープロファイル銅箔を、M面（マット面）がプリプレグに接するように配置した後、温度190℃、圧力3.0MPa、時間80分間の条件で加熱加圧成形することによって、両面銅張積層板（厚さ：0.60mm）を作製した。

[0119] [評価方法]

各例で得られた両面銅張積層板を用いて、下記方法に従って各測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

[0120] （比誘電率（ D_k ）及び誘電正接（ D_f ）の測定方法）

各例で得た両面銅張積層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って両面の銅箔を除去し、2mm×50mmの試験片を作製した。次いで、空洞共振器振動法に準拠して、雰囲気温度25℃にて10GHz帯で、上記試験片の比誘

電率（D k）及び誘電正接（D f）を測定した。

[0121]（熱膨張率の測定方法）

各例で得た両面銅張積層板の両面の銅箔をエッチングによって除去し、5 mm角の評価基板を作製した。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」）を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。評価基板を前記装置に装着後、昇温速度10℃／分の測定条件にて連続して2回測定した。なお、熱膨張率は積層板の厚み方向の熱膨張率であり、2回目の測定における温度範囲30～120℃の平均熱膨張率 α 1と、250～300℃の平均熱膨張率 α 2を、各々取得した。

[0122] [表1]

			実施例					比較例			
			1	2	3	4	5	1	2	3	4
樹脂組成物の配合組成（質量部）	(A)成分	マレイミド樹脂1	14.3	8.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
		マレイミド樹脂2	2.0	4.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	(B)成分	変性共役ジエンポリマー	8.2	12.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
	(C)成分	無機充填材1（表面処理剤：ビニル基を有するシランカップリング剤）	44.0	44.0	44.0		22.0				
		無機充填材2（表面処理剤：メタクリロイル基を有するシランカップリング剤）				44.0	22.0				
	(C')成分	無機充填材3（表面処理剤：アミノ基を有するシランカップリング剤）						44.0			
		無機充填材4（表面処理剤：エポキシ基を有するシランカップリング剤）							44.0		
		無機充填材5（表面処理剤：フルオロアルキル基を有するシランカップリング剤）								44.0	
		無機充填材6（表面処理剤：アルキル基を有するシランカップリング剤）									44.0
	(D)成分	スチレン系熱可塑性樹脂1	11.5	11.4	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		スチレン系熱可塑性樹脂2	4.9	4.9	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	(E)成分	α 、 α' -ビス(4-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		イソシアネートマスクイミダゾール	0.02	0.02	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	(F)成分	難燃剤	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6
評価結果	誘電特性	比誘電率(Dk) (10GHz)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	3.1
		誘電正接(Df) (10GHz)	0.0015	0.0014	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0014	0.0015
	熱膨張率	α 1 (30～120℃) (ppm/℃)	43	41	36	37	37	45	48	49	48
		α 2 (250～300℃) (ppm/℃)	255	221	242	245	244	261	268	266	266

[0123] なお、表1に記載の各材料の詳細は、以下のとおりである。

[（A）成分]

・マレイミド樹脂1：インダン環を含む芳香族ビスマレイミド樹脂

・マレイミド樹脂 2 : 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド

[0124] [(B) 成分]

・変性共役ジエンポリマー : 製造例 1 で得た変性共役ジエンポリマー

[0125] [(C) 成分]

・無機充填材 1 : ビニル基を有するシランカップリング剤によって表面処理された溶融球状シリカ (シリカの平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$)

・無機充填材 2 : メタクリロイル基を有するシランカップリング剤によって表面処理された溶融球状シリカ (シリカの平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$)

[0126] [(C') 成分]

・無機充填材 3 : アミノ基を有するシランカップリング剤によって表面処理された溶融球状シリカ (シリカの平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$)

・無機充填材 4 : エポキシ基を有するシランカップリング剤によって表面処理された溶融球状シリカ (シリカの平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$)

・無機充填材 5 : フルオロアルキル基を有するシランカップリング剤によって表面処理された溶融球状シリカ (シリカの平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$)

・無機充填材 6 : アルキル基を有するシランカップリング剤によって表面処理された溶融球状シリカ (シリカの平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m}$)

[0127] [(D) 成分]

・スチレン系熱可塑性樹脂 1 : スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS)、クレイトンポリマー ジャパン社製「クレイトン (登録商標) MD 6951」、スチレン含有量 : 34 質量%、重量平均分子量 (M_w) : 150,000

・スチレン系熱可塑性樹脂 2 : スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS)、クレイトンポリマー ジャパン社製「クレイトン (登録商標) MD 1648」、スチレン含有量 : 20 質量%、重量平均分子量 (M_w) : 70,000

[0128] [(E) 成分]

- ・ α , α' -ビス (t -ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン
- ・ イソシアネートマスキミダゾール : 第一工業製薬株式会社製、商品名「G8009L」

[0129] [(F) 成分]

- ・ 難燃剤 : エチレンビス (ペンタブロモフェニル) 、商品名「SAYTEX 8010」

[0130] 表 1 から、本実施形態の実施例 1 ～ 5 の樹脂組成物は、誘電特性及び低熱膨張性に優れていることが分かる。一方、比較例 1 ～ 4 の樹脂組成物は、低熱膨張性に劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 熱硬化性樹脂と、
(B) 共役ジエンポリマー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、エチレン性不飽和結合を含む官能基を2個以上有するものと、
(C) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理された無機充填材と、
を含有する樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A)成分が、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂及び該マレイミド樹脂の誘導体からなる群から選択される1種以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(B)成分が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基として、ビニル基を有するものである、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基として、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有するものである、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(C)成分が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカである、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] さらに、(D) スチレン系熱可塑性樹脂を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、(E) 硬化促進剤を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載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。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物の硬化物と、金属箔と、を有す

る積層板。

[請求項10] 請求項 1 又は 2 に記載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樹脂フィルム。

[請求項11] 請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物の硬化物を有するプリント配線板。

[請求項12] 請求項 1 1 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。