

明 細 書

発明の名称：

マレイミド樹脂組成物、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、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、樹脂フィルム、積層板、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、大型コンピュータなどでは、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されるプリント配線板には高周波化対応が必要となり、伝送損失の低減を可能とする高周波数帯における誘電特性に優れる基板材料が求められている。なお、誘電特性とは低誘電率及び低誘電正接のことであり、以下、高周波数帯における誘電特性を高周波特性と称することがある。

近年、このような高周波信号を扱うアプリケーションとして、上述した電子機器のほかに、自動車及び交通システム関連等のＩＴＳ分野並びに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。今後は、これらの機器に搭載するプリント配線板に対しても、低伝送損失基板材料がさらに要求されると予想される。

[0003] プリント配線板にはまず、使用環境下に耐え得る耐熱性及び低熱膨張性を有していることが要求される。そのため、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いるが、これらの樹脂は極性基を有するため、高周波特性の改善が求められている。

そこで、低伝送損失が要求されるプリント配線板には、高周波特性に優れた熱可塑性ポリマーが使用されている。当該熱可塑性ポリマーとしては、例えば、ポリフェニレンエーテル及びポリブタジエン等が低誘電正接化に有効

である。しかしながら、これらの熱可塑性ポリマーは耐熱性が低く、金属と比べて高い熱膨張係数を有しており、機械特性に劣るという問題がある。

機械特性に優れ、かつ低伝送損失となる基板材料を提供するためには、これら双方の特性を有する樹脂組成物を用いることが望ましい。しかしながら、熱可塑性ポリマーは他の樹脂に対する相容性に乏しいことから、樹脂組成物中において熱可塑性ポリマーと他の成分との分離が生じるため、熱可塑性ポリマーを用いると、取り扱い性に優れた樹脂組成物を得ることが困難であった。

[0004] そのような状況下、熱可塑性ポリマーの相容性を改善する方法として、熱可塑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、誘電正接が低く、低熱膨張であり、配線の埋め込み性及び平坦性に優れる熱硬化性樹脂組成物を提供することを課題として、無機充填材 (A)、N-置換マレイミド基を少なくとも 2 個有するマレイミド化合物 (a 1) 由来の構造単位とジアミン化合物 (a 2) 由来の構造単位とを有するポリイミド化合物 (B) を含有する熱硬化性樹脂組成物において、酸無水物によって変性されたポリブタジエン系エラストマーを配合する技術が開示されている。

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 に記載の樹脂組成物は、熱可塑性ポリマーの相容性の改善によって、高周波数帯における誘電特性にも優れる結果が得られている。しかしながら、近年、基板材料は、6 GHz 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（通称；5G）アンテナ及び 30～300 GHz 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た樹脂組成物の開発が必要である。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更なる誘電特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、熱可塑性ポリマーを含みながらも取り扱いに優れ、良好な耐熱性及び低熱膨張性を有し、10GHz帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性を発現す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、樹脂フィルム、積層板、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目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等が鋭意検討を進めた結果、下記の本実施形態によって前記課題を解決できることを見出した。

本実施形態の一態様は、下記[1]～[15]のとおりである。

[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) 変性共役ジエンポリマーと、

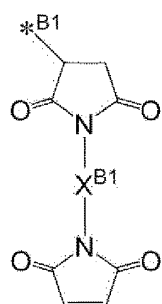
(C) 前記(B)成分以外の熱可塑性エラストマーと、を含有し、

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によって変性してなるものである、マレイミド樹脂組成物。

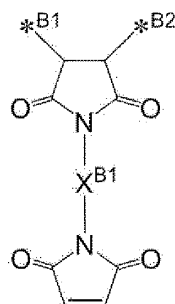
[2] 前記(B)成分が、側鎖に、前記(b1)成分が有するビニル基と、前記(b2)成分が有するN-置換マレイミド基と、が反応してなる置換基(x)を有する、上記[1]に記載のマレイミド樹脂組成物。

[3] 前記置換基(x)が、前記(b2)成分由来の構造として、下記一般式(B-11)又は(B-12)で表される構造を含む基である、上記[2]に記載のマレイミド樹脂組成物。

[化1]



(B-11)



(B-12)

(式中、 X^{B1} は、2価の有機基であり、 $*^{B1}$ は、前記(b1)成分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。)

[4] 前記(B)成分の数平均分子量が、700～6,000である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

[5] 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[1]～[4]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

[6] 前記1,2-ビニル基を有する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が、50モル%以上である、上記[5]に記載のマレイミド樹脂組成物。

[7] 前記(b2)成分が、分子内に1つのN-置換マレイミド基を有する芳香族マレイミド化合物、分子内に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及び分子内に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からなる群から選択される少なくとも1種である、上記[1]～[6]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

[8] 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、1.0超である、上記[1]～[7]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物。

[9] 前記(A)～(C)成分の総和100質量部に対し、(A)成分の含有量が10～90質量部、(B)成分の含有量が1～50質量部、(C)成分の含有量が5～60質量部である、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。

[11] 上記[1]～[9]のいずれか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。

[12] 上記[1]～[9]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物の硬化物又は上記[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。

[13] 上記[1]～[9]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物の硬化物、上記[10]に記載のプリプレグの硬化物、及び上記[12]に記載の積層板からなる群から選択される1種以上を有するプリント配線板。

[14] 上記[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。

[15] 上記[1]～[9]のいずれかに記載のマレイミド樹脂組成物を製造する方法であって、下記工程1及び2を含む、マレイミド樹脂組成物の製造方法。

工程1：(b1)側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーと、(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と、を反応させて、(B)変性共役ジエンポリマーを得る工程

工程2：(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)変性共役ジエンポリマーと、(C)前記(B)成分以外の熱可塑性エラストマーと、を混合する工程

発明の効果

[0009] 本実施形態によれば、良好な耐熱性及び低熱膨張性を有しながらも、10GHz帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性を発現する、取り扱い性に優れ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、樹脂フィルム、積層板、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。また、数値範囲の下限値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。数値範囲「A A～B B」という表記においては、両端の数値A A及びB Bがそれぞれ下限値及び上限値として数値範囲に含まれる。

本明細書において、例えば、「10以上」という記載は、10及び10を超える数値を意味し、数値が異なる場合もこれに準ずる。また、例えば、「10以下」という記載は、10及び10を未満の数値を意味し、数値が異なる場合もこれに準ずる。

また、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、組成物中の各成分の含有量は、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、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。

本明細書において、「樹脂成分」とは、樹脂組成物を構成する固形分のうち、後述する無機充填材(D)等の無機化合物を除く、全ての成分と定義する。

本明細書において、「固形分」とは、水分、有機溶媒等の揮発する物質以外の樹脂組成物中の成分のことをいう。すなわち、固形分は、25℃付近で液状、水飴状又はワックス状のものも含み、必ずしも固体であることを意味するものではない。

本明細書に記載されている「～を含有する」という表現は、一般的には、「～を含有してなる」と表現されることもあるが、本明細書において、両者は同義である。つまり、いずれの表現も、単に～を含有することと、～に記載される成分が反応した状態で含有することの両方の意味を含む。

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。

[0011] [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、単に樹脂組成物と略称することがある。〕は、次のとおりである。

(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、単にマレイミド化合物(A)又は(A)成分と略称することがある。〕と、

(B) 変性共役ジエンポリマー〔以下、変性共役ジエンポリマー(B)又は(B)成分と略称することがある。〕と

(C) 前記(B)成分以外の熱可塑性エラストマー〔以下、その他の熱可塑性エラストマー(C)又は(C)成分と略称することがある。〕と、を含有し、

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〔以下、単にジエン系ポリマー(b1)又は(b1)成分と略称することがある。〕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〔以下、単にマレイミド化合物(b2)又は(b2)成分と略称することがある。〕によって変性してなるものである、マレイミド樹脂組成物。

[0012] 本実施形態のマレイミド樹脂組成物が、良好な耐熱性及び低熱膨張性を有しながらも、10GHz帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性を発現し、取り扱いに優れる理由については定かでないが次の様に推測される。

共役ジエンポリマーは分子内に極性を有する基を含まないことから誘電正接の低減に有効である。しかし、共役ジエンポリマーはマレイミド化合物との相容性に劣るため、分離が生じるなど、取り扱い性に劣る。一方、これを改善するために共役ジエンポリマーに酸素原子等を導入すると、誘電正接の低減効果が小さくなる。これに対して、本実施形態のマレイミド樹脂組成物は、共役ジエンポリマーとして側鎖にビニル基を有するものを採用し、該ビニル基と変性用のマレイミド化合物とを事前に反応させることで、共役ジエンポリマーと、その後の主剤として用いるマレイミド化合物及び熱可塑性エ

ラストマーとの相容性を改善したものである。これによって、本実施形態のマレイミド樹脂組成物は、取り扱い性に優れたものとなる。

さらに、本実施形態の樹脂組成物は単に相容性に優れるのみならず、耐熱性、熱膨張係数に優れ、誘電正接が予想外にも低減されたものとなる。これは、（１）共役ジエンポリマーがマレイミド化合物と相容することによって誘電正接の低減効果が得られたこと、（２）相容した熱可塑性エラストマー由来の機械特性が十分に発揮される結果となったこと、に加えて、（３）変性用のマレイミド化合物によって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、その後の主剤として用いるマレイミド化合物（A）と良好に反応することによって、樹脂組成物全体の硬化性が向上したこと、による結果であると推測される。

以下、各成分について順に詳述する。

[0013] <マレイミド化合物（A）>

マレイミド化合物（A）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、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と、後述するジアミン化合物（a 2）等のアミン化合物との付加反応物などが挙げられる。

（A）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。

[0014] マレイミド化合物（A）としては、他の樹脂との相容性、導体との接着性及び誘電特性の観点から、

（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（a 1）〔以下、単にマレイミド化合物（a 1）又は（a 1）成分と略称することがある。〕、及び

（ii）マレイミド化合物（a 1）由来の構造単位とジアミン化合物（a 2）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（A 1）又は（A 1）成分と略称することがある。〕

からなる群から選択される1種以上が好ましい。

[0015] (マレイミド化合物(a1))

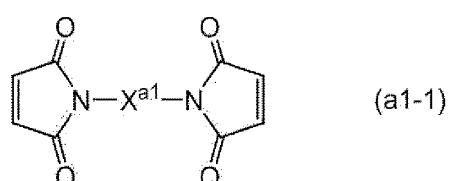
(a1)成分の具体例としては、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド化合物であれば特に限定されないが、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(2-メトキシフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド等の分子内に好ましくは芳香環に結合する1つのN-置換マレイミド基を有する芳香族マレイミド化合物；ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、3,3'-ジメチル-5,5'-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好ましくは芳香環に結合する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、ビフェニルアラルキル型マレイミド等の分子内に好ましくは芳香環に結合する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；N-ドデシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド及びN-シクロヘキシルマレイミド、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン、ピロリロン酸バインダ型長鎖アルキルビスマレイミド等の脂肪族マレイミド化合物などが挙げられる。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、分子内に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、分子内に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が好ましく、分子内に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がより好ましく、ビフェニルアラルキル型マレイミドがさらに好ましい。また、(a1)成分としては、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、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及びビフェニルアラルキル型マレイミドからなる群から選択される少なくとも１種であることが特に好ましい。

（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。

[0016] （ａ１）成分としては、下記一般式（ａ１－１）で表されるマレイミド化合物が好ましい。

[0017] [化2]

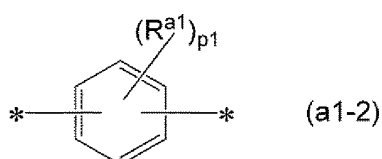


（式中、 X^{a1} は２価の有機基である。）

[0018] 上記一般式（ａ１－１）中の X^{a1} は２価の有機基であり、（ａ１）成分の残基に相当する。なお、（ａ１）成分の残基とは、（ａ１）成分からＮ－置換マレイミド基を除いた部分の構造をいう。

X^{a1} が表す２価の有機基としては、下記一般式（ａ１－２）、（ａ１－３）、（ａ１－４）、（ａ１－５）又は（ａ１－６）で表される基が挙げられる。

[0019] [化3]



（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。 $p1$ は０～４の整数である。＊は結合部位を表す。）

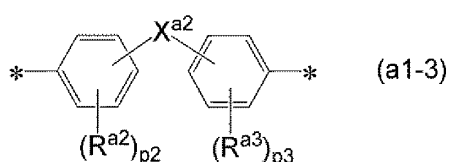
[0020] R^{a1} が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*t*－ブチル基、*n*－ペンチル基等が挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、

炭素数 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素基であってもよく、メチル基であってもよい。

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、0 ～ 2 の整数であってもよく、0 又は 1 であってもよく、0 であってもよい。 p_1 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。

[0021] [化4]



(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 (a1-3-1) 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。)

[0022] R^{a2} 及び R^{a3} 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^{a1} の場合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であってもよく、メチル基、エチル基であってもよく、エチル基であってもよい。

X^{a2} が表す炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基としては、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 のアルキレン基であってもよく、メチレン基であってもよい。

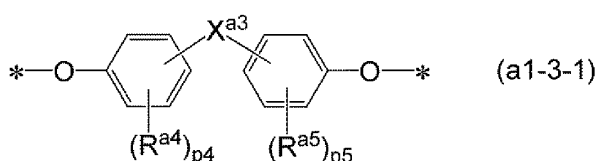
X^{a2} が表す炭素数2～5のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。これらの中でも、他の樹脂との相容性、導体との接着性、耐熱性、低熱膨張性及び機械特性の観点から、イソプロピリデン基であってもよい。

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のアルキリデン基であってもよい。

$p2$ 及び $p3$ 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、0～2の整数であってもよく、0又は2であってもよい。 $p2$ 又は $p3$ が2以上の整数である場合、複数の R^{a2} 同士又は 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。

なお、 X^{a2} が表す一般式(a1-3-1)で表される2価の基は以下のとおりである。

[0023] [化5]



(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。 $p4$ 及び $p5$ は、各々独立に、0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。)

[0024] R^{a4} 及び R^{a5} 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^{a1} の場合と同様に説明される。

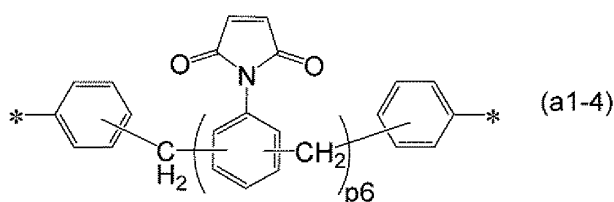
X^{a3} が表す炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基としては、 X^{a2} が表す炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基と同じものが挙げられる。

X^{a3} としては、上記選択肢の中から、炭素数2～5のアルキリデン基を選

択してもよい。

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、0～2の整数であってもよく、0又は1であってもよく、0であってもよい。p 4 又は p 5 が2以上の整数である場合、複数の R^{a4} 同士又は 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。

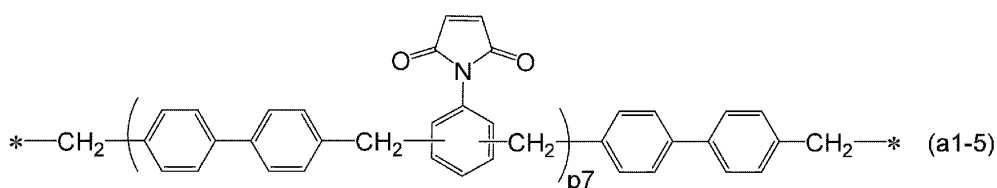
[0025] [化6]



(式中、p 6 は0～10の整数である。＊は結合部位を表す。)

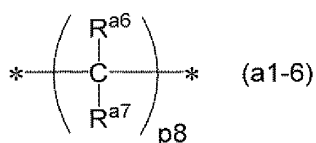
[0026] p 6 は、入手容易性の観点から、0～5の整数であってもよく、0～3の整数であってもよい。

[0027] [化7]



(式中、p 7 は0～5の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0028] [化8]



(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。p 8 は1～8の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0029] R^{a6} 及び R^{a7} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、R^{a1} の場合と同様に説明される。

p 8 は1～8の整数であり、1～3の整数であってもよく、1であってもよい。

p 8 が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a6} 同士又は 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。

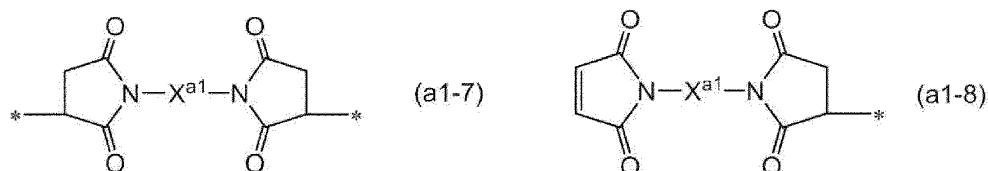
[0030] (アミノマレイミド化合物 (A 1))

アミノマレイミド化合物 (A 1) は、マレイミド化合物 (a 1) 由来の構造単位とジアミン化合物 (a 2) 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。該 (a 1) 成分としては、分子内に好ましくは芳香環に 2 つの N-置換マレイミド基を有するビスマレイミド化合物、分子内に好ましくは芳香環に 3 つ以上の N-置換マレイミド基を有するポリマレイミド化合物が好ましく、マレイミド化合物 (a 1) の説明中に記載の、分子内に好ましくは芳香環に 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、分子内に好ましくは芳香環に 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がより好ましい。

(A 1) 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。

[0031] (a 1) 成分由来の構造単位としては、下記一般式 (a 1-7) で表される基及び下記一般式 (a 1-8) で表される基からなる群から選択される 1 種以上が挙げられる。

[0032] [化9]



(式中、 X^{a1} は 2 価の有機基であり、* は他の構造への結合位置を示す。)

[0033] 上記一般式 (a 1-7) 及び一般式 (a 1-8) 中の X^{a1} についての説明は、上記一般式 (a 1-1) 中の X^{a1} についての説明と同じである。

アミノマレイミド化合物 (A 1) 中における (a 1) 成分由来の構造単位の合計含有量は、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。(a 1) 成分由来の構造単位の含有量が上記範囲内であると、10 GHz 帯以上の高周波数帯における誘電特性がより良好となり、且つ、良

好なフィルムハンドリング性が得られる傾向にある。

[0034] (a 2) 成分は、アミノ基を2個有する化合物であれば、特に限定されない。

(a 2) 成分としては、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、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。

(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。

[0035] これらの中でも、(a 2) 成分としては、有機溶媒への溶解性、(a 1) 成分との反応性、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、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、(a 2)成分は、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。

[0036] (a 2)成分由来の構造単位としては、例えば、下記一般式(a 2-1)で表される基及び下記一般式(a 2-2)で表される基からなる群から選択される1種以上が挙げられる。

[0037] [化10]

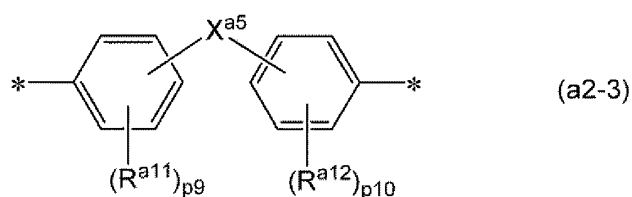


(式中、X^{a4}は2価の有機基であり、*は他の構造への結合位置を示す。)

[0038] 上記一般式(a 2-1)及び(a 2-2)中のX^{a4}は2価の有機基であり、(a 2)成分の残基に相当する。なお、(a 2)成分の残基とは、(a 2)成分から結合に供された官能基、つまりアミノ基、を除いた部分の構造をいう。

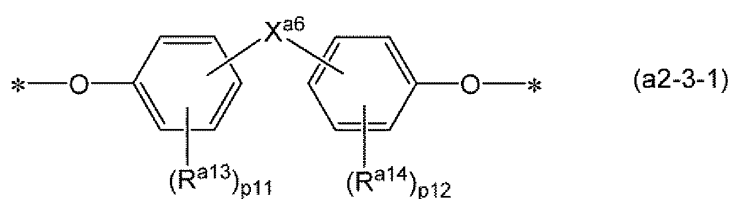
[0039] 上記一般式(a 2-1)及び上記一般式(a 2-2)中のX^{a4}は、下記一般式(a 2-3)で表される2価の基であることが好ましい。

[0040] [化11]



(式中、 R^{a11} 及び R^{a12} 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^{a5} 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)もしくは(a2-3-2)で表される2価の基である。 $p9$ 及び $p10$ は、各々独立に、0～4の整数である。＊は結合部位を表す。)

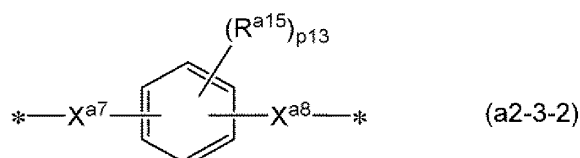
[0041] [化12]



(式中、 R^{a13} 及び R^{a14} 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^{a6} 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*-フェレンジイソプロピリデン基、*p*-フェ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。

$p11$ 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。)

[0042] [化13]



(式中、 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^{a7} 及び X^{a8} 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。 $p13$ は0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。)

[0043] 上記一般式(a2-3)、(a2-3-1)又は(a2-3-2)中の R^{a11} 、 R^{a12} 、 R^{a13} 、 R^{a14} 及び R^{a15} 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(a1-2)中の R^{a1} 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であってもよく、メチル基、エチル基であってもよい。

上記一般式(a2-3)中の X^{a5} 、上記一般式(a2-3-1)中の X^{a6} 並びに上記一般式(a2-3-2)中の X^{a7} 及び X^{a8} 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(a1-3)中の X^{a2} の場合と同様に説明される。

上記一般式(a2-3)中の $p9$ 及び $p10$ 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、0～2の整数であってもよく、0又は2であってもよい。

$p9$ 又は $p10$ が2以上の整数である場合、複数の R^{a11} 同士又は R^{a12} 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(a2-3-1)中の $p11$ 及び $p12$ 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、0～2の整数であってもよく、0又は1であってもよく、0であってもよい。 $p11$ 又は $p12$ が2以上の整数である場合、複数の R^{a13} 同士又は R^{a14} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

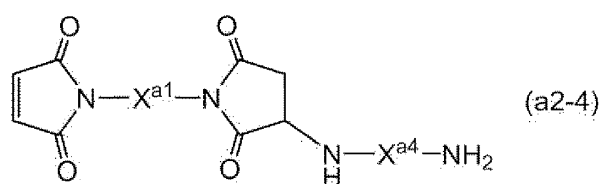
上記一般式(a2-3-2)中の $p13$ は、0～4の整数であり、入手容易性の観点から、0～2の整数であってもよく、0であってもよい。 $p13$ が2以上の整数である場合、複数の R^{a15} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0044] アミノマレイミド化合物 (A 1) 中における (a 2) 成分由来の構造単位の合計含有量は、好ましくは 5 ~ 95 質量%、より好ましくは 7 ~ 70 質量%、さらに好ましくは 10 ~ 40 質量%、特に好ましくは 10 ~ 25 質量% である。(a 2) 成分由来の構造単位の合計含有量が上記範囲内であると、誘電特性に優れ、且つより良好な耐熱性、難燃性及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0045] アミノマレイミド化合物 (A 1) 中における (a 1) 成分由来の構造単位と、(a 2) 成分由来の構造単位との含有比率は、アミノマレイミド化合物 (A 1) 中における、(a 2) 成分の -NH_2 基由来の基 (-NH_2 も含む) の合計当量 (T a 2) と、(a 1) 成分の 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) が、好ましくは 0.05 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 となる含有比率である。当量比 (T a 2 / T a 1) が上記範囲内であると、誘電特性に優れ、且つより良好な耐熱性、難燃性及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0046] アミノマレイミド化合物 (A 1) は、誘電特性の観点、並びに有機溶媒への溶解性、導体との高接着性及び樹脂フィルムの成形性等の観点から、下記一般式 (a 2-4) で表されるアミノマレイミド化合物を含有することが好ましい。

[0047] [化14]



(式中、 X^{a1} 及び X^{a4} は、上記で説明したとおりである。)

[0048] (アミノマレイミド化合物 (A 1) の製造方法)

(A 1) 成分は、例えば、(a 1) 成分と (a 2) 成分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。

(a 1) 成分と (a 2) 成分とを反応させてアミノマレイミド化合物 (A

1) を製造する際には、必要に応じて反応触媒を使用することもできる。

反応触媒としては、特に限定されないが、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。これらは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。

また、反応触媒の配合量は、特に限定されないが、例えば、(a1)成分及び(a2)成分の合計量100質量部に対して、0.01～5質量部使用すればよい。

[0049] (a1)成分、(a2)成分、必要に応じてその他の成分を反応器に所定量仕込み、(a1)成分と(a2)成分とをマイケル付加反応させることによって、上記アミノマレイミド化合物が得られる。この工程での反応条件は、特に限定されないが、例えば、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、反応温度は50～160℃が好ましく、反応時間は1～10時間が好ましい。

また、この工程では、有機溶媒を追加又は濃縮することによって、反応原料の固形分濃度及び溶液粘度を調整することができる。反応原料の固形分濃度は、特に限定されないが、例えば、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～80質量%である。反応原料の固形分濃度が10質量%以上であると、反応速度が遅くなり過ぎず、製造コストの面で有利となる傾向にある。また、反応原料の固形分濃度が90質量%以下であると、より良好な溶解性が得られ、攪拌効率が良くなり、ゲル化し難い傾向にある。

[0050] アミノマレイミド化合物(A1)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。

本明細書中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。

[0051] <変性共役ジエンポリマー (B)>

変性共役ジエンポリマー (B) 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によって変性してなるものである。

(B) 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。

[0052] ((b 1) 側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマー)

(b 1) 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が、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。

(b 1) 成分が1分子中に有するビニル基の数は、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。

(b 1) 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。

[0053] 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、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。

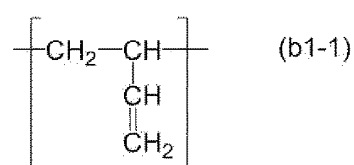
また、共役ジエンポリマーは、1種以上の共役ジエン化合物と、1種以上の共役ジエン化合物以外のモノマーと、を共重合させたものであってもよい。その場合の重合様式は特に限定されず、ランダム重合、ブロック重合、グラフト重合のいずれであってもよい。

[0054] (b 1) 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。

(b 1) 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 (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。

[0055] [化15]



[0056] (b 1) 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 (上記一般式 (b 1－1) で表される構造単位) の含有量 [以下、ビニル基含有率と略称することがある。] 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、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、ビニル基含有率は、上限に特に制限はなく、100モル%以下であってもよい。

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。

[0057] (b 1) 成分の数平均分子量は、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、好ましくは400～4,000、より好ましくは500～3,500であり、2,000～3,500であってもよいし、600～2,000であってもよいし、700～1,500であってもよい。

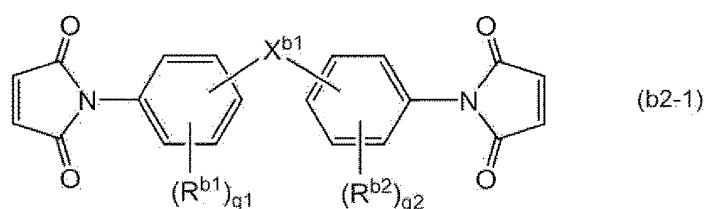
[0058] ((b2) N-置換マレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物)

(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いし、2種以上を併用してもよい。

[0059] 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、前記マレイミド化合物(a1)の説明中に記載の、分子内に好ましくは芳香環に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及び分子内に好ましくは芳香環に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からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、前記の分子内に好ましくは芳香環に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がより好ましく、前記一般式(a1-1)で表されるマレイミド化合物がさらに好ましい。特に、当該(b2)成分は、前記同様の観点から、脂肪族炭化水素基で置換された芳香族マレイミド化合物であることが好ましく、下記一般式(b2-1)で表される化合物がより好ましい。

[0060] [化16]



(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。)

[0061] 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、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、エチル基、メチル基がさらに好ましい。

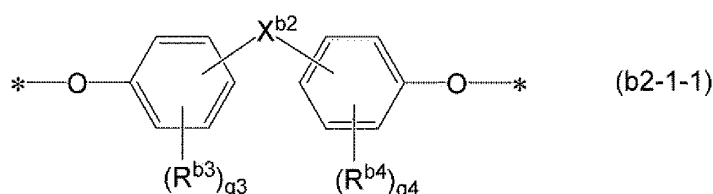
[0062] X^{b1} が表す炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基としては、メチレン基、1, 2－ジメチレン基、1, 3－トリメチレン基、1, 4－テトラメチレン基、1, 5－ペンタメチレン基等が挙げられる。該アルキレン基としては、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

X^{b1} が表す炭素数 2 ～ 5 のアルキリデン基としては、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 の整数である。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、 q_1 及び q_2 はいずれも、0 ～ 2 の整数が好ましく、0 であってもよいし、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は $q_1 + q_2$ が 1 以上の整数となることが好ましく、 q_1 及び q_2 がそれぞれ 1 又は 2 であることがより好ましく、それぞれ 2 であることがさらに好ましい。 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。

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。

[0063] [化17]



(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。 $q3$ 及び $q4$ は、各々独立に、0～4の整数である。 $*$ は結合部位を表す。)

[0064] 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、0～2の整数であってもよく、0又は1であってもよく、0であってもよい。 $q3$ 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。

[0065] 上記一般式(b2-1)で表される化合物としては、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、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、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、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。

なお、(b2)成分としては、上記一般式(b2-1)で表される化合物以外にも、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド等が好ましく用いられる。

[0066] (反応条件)

(b1)成分と(b2)成分とを反応させる方法は特に限定されず、例えば、(b1)成分、(b2)成分、反応触媒及び有機溶媒を所定量、反応容器に仕込み、必要に応じて、加熱、保温、攪拌等を行いながら反応させるこ

とによって（B）成分を得ることができる。この工程での反応条件は、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るが、作業性及び反応中のゲル化抑制の観点から、反応温度は、好ましくは70～120℃、より好ましくは80～110℃、さらに好ましくは85～105℃であり、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。

[0067] 上記反応で使用される有機溶媒としては、特に限定されないが、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；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；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；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；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－ピロリドン等の含窒素化合物などが挙げられる。これらは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。

[0068] 上記反応を有機溶媒中で行う場合、反応液中における（b1）成分及び（b2）成分の合計含有量は、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。上記合計含有量が10質量%以上であると、反応速度が遅くなり過ぎず、製造コストの面でより有利な傾向にある。また、上記合計含有量が70質量%以下であると、より良好な溶解性が得られると共に、溶液粘度が低く攪拌効率がよく、ゲル化することをより抑制できる傾向にある。

[0069] 反応触媒としては、後述する硬化促進剤（F）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、(b 1) 成分及び (b 2) 成分の総量 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。

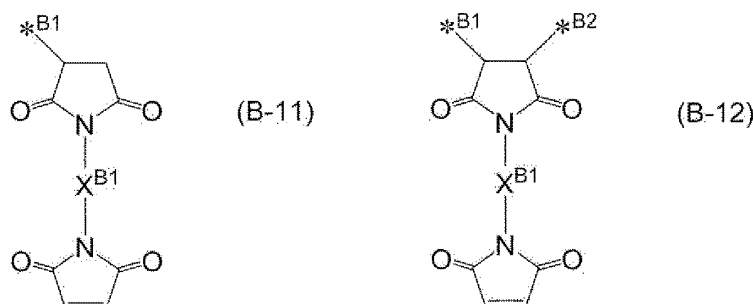
[0070] 上記反応を行う際における、(b 1) 成分及び (b 2) 成分の配合量は、得られる (B) 成分の他の樹脂との相容性及び反応中のゲル化抑制の観点から、(b 1) 成分が有する側鎖ビニル基のモル数 (M_v) に対する、(b 2) 成分が有する N-置換マレイミド基のモル数 (M_m) の比率 (M_m/M_v) が、好ましくは 0.01～0.5、より好ましくは 0.02～0.4、さらに好ましくは 0.04～0.3 となる量である。

[0071] 上記の反応によって、(b 1) 成分が側鎖に有するビニル基の少なくとも一部が、(b 2) 成分が有する N-置換マレイミド基と反応して、(B) 成分が製造される。

得られる (B) 成分は、側鎖に、(b 1) 成分が有するビニル基と、(b 2) 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 (x) を有するものとなる。

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、(b 2) 成分由来の構造として、下記一般式 (B-11) 又は (B-12) で表される構造を含む基であることが好ましい。

[0072] [化18]



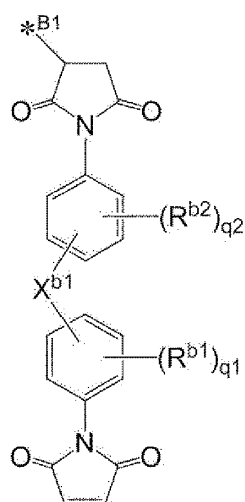
する部位である。)

[0073] 上記一般式 (B-11) 及び (B-12) 中の X^{B1} についての説明は、上記一般式 (a1-1) 中の X^{a1} についての説明と同じである。

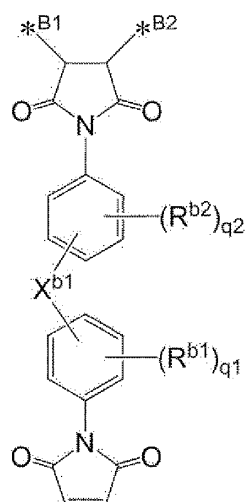
$*B2$ は他の原子に結合する部位であり、特に制限されるものではないが、例えば、(b2) 成分が有する N-置換マレイミド基由来の炭素原子に結合する部位 (つまりこれは (b2) 成分同士で結合している場合に該当する。) 等である。

[0074] また、置換基 (x) としては、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、(b2) 成分由来の構造として、前記一般式 (B-11) 及び (B-12) 中の X^{B1} がフェニレン基又は脂肪族炭化水素基により置換されたフェニレン基である構造を含む基であることも好ましいが、下記一般式 (B-21) 又は (B-22) で表される構造を含む基であることがより好ましい。

[0075] [化19]



(B-21)



(B-22)

(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 (B-11) 及び (B-12) における説明の通りである。)

[0076] (B)成分は、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。また、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。

(B)成分中に置換基(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。)を指標とすることができる。ビニル基変性率は、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、好ましくは1%以上、つまり1~100%であり、より好ましくは1~95%、さらに好ましくは5~85%、よりさらに好ましくは10~80%、特に好ましくは25~80%、最も好ましくは35~75%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。

[0077] (B)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700~6,000、より好ましくは800~5,000、さらに好ましくは900~4,500、特に好ましくは1,000~4,000である。

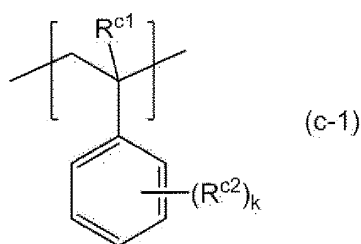
[0078] <熱可塑性エラストマー(C)>

(B)成分以外の熱可塑性エラストマー(C)としては、ポリフェニレンエーテル、スチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー等が挙げられる。これらの中でも、誘電特性、成形性、導体との接着性、はんだ耐熱性、ガラス転移温度、熱膨張係数及び難燃性が良好となり、これらのバランスが良くなる傾向にあることから、スチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

[0079] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系化合物由来の構造単位を有する熱可塑性エラストマーであれば特に制限はなく、下記一般式(c-1)で表されるスチレン由来の構造単位を有するものであってもよい。

[0080]

[化20]



(式中、 R^{c1} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^{c2} 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。)

[0081] R^{c1} 及び R^{c2} が表す炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等が挙げられ、炭素数1～3のアルキル基であってもよく、メチル基であってもよい。

k は、0～2の整数であってもよく、0又は1であってもよく、0であってもよい。

[0082] (C)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、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。これらの中でも、ブタジエン由来の構造単位及びイソプレン由来の構造単位から選択される1種以上であることが好ましく、ブタジエン由来の構造単位がより好ましい。

(C)成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

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、ブタジエン単位とブチレン単位とが混合した構造単位となるか、又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。

[0083] (C) 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熱膨張係数の観点から、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の水素添加物（例えば、S B B S 及びS E B S）、スチレンーイソプレンーブロック共重合体の水素添加物（S E P S）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種以上が好ましい。

ここで、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の水素添加物としては、ブタジエンブロック中の１，２－結合部位の炭素－炭素二重結合が６０～８５％水素添加されたS B B Sと、炭素－炭素二重結合の水素添加率が通常９０％以上であるS E B Sがある。

(C) 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熱膨張係数の観点から、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の水素添加物（S E B S）及びスチレンーイソプレンーブロック共重合体の水素添加物（S E P S）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ーンスチレンブロック共重合体の水素添加物（S E B S）がさらに好ましい。

[0084] 上記S E B Sにおいて、スチレン由来の構造単位の含有率〔以下、スチレン含有率と略称することがある。〕は、誘電特性、導体との接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び熱膨張係数の観点から、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。S E B Sのメルトフローレート（M F R）は、特に限定されないが、２３０℃、荷重２．１６ｋｇｆ（２１．２Ｎ）の測定条件では、０．１～２０ｇ／１０ｍｉｎであってもよく、０．５～１５ｇ／１０ｍｉｎであってもよい。

S E B Sの市販品としては、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。

[0085] (C) 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。

[0086] < (A)、(B) 及び (C) 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) ~ (C) 成分の総和 100 質量部に対し、(A) 成分の含有量が 10~90 質量部、(B) 成分の含有量が 1~50 質量部、(C) 成分の含有量が 5~60 質量部であってもよい。

本実施形態の樹脂組成物において、(A) 成分の含有量は、誘電特性及び成形性の観点から、(A) ~ (C) 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。

本実施形態の樹脂組成物において、(B) 成分の含有量は、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 (A) ~ (C) 成分の総和 100 質量部に対して、好ましくは 1~50 質量部、より好ましくは 5~40 質量部、さらに好ましくは 10~30 質量部、特に好ましくは 10~25 質量部である。

本実施形態の樹脂組成物において、(C) 成分の含有量は、誘電特性、導体との接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び熱膨張係数の観点から、(A) ~ (C) 成分の総和 100 質量部に対して、好ましくは 5~60 質量部、より好ましくは 10~55 質量部、さらに好ましくは 15~50 質量部、特に好ましくは 20~45 質量部、最も好ましくは 25~40 質量部である。(C) 成分の含有量が (A) ~ (C) 成分の総和 100 質量部に対して 5 質量部以上であれば、誘電特性及び耐吸湿性がより良好となる傾向にあり、60 質量部以下であれば、耐熱性、成形性、加工性及び難燃性がより良好となる傾向にある。

[0087] (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1.0超、より好ましくは1.5～5.0、さらに好ましくは1.8～4.5、よりさらに好ましくは2.0～4.0、特に好ましくは2.2～3.5、最も好ましくは2.5～3.2である。含有量比 $[(A)/(B)]$ が1.0超であれば、10GHz帯以上の高周波数帯において優れた誘電特性が得られる傾向にあり、5.0以下であれば、耐熱性、成形性及び加工性が優れる傾向にある。

[0088] <その他の成分>

本実施形態の樹脂組成物は、さらにその他の成分を含有す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(D)〔以下、(D)成分と略称することがある。〕、難燃剤(E)〔以下、(E)成分と略称することがある。〕及び硬化促進剤(F)〔以下、(F)成分と略称することがある。〕からなる群から選択される1種以上が挙げられる。これらを含有させることによって、積層板とした際の諸特性をさらに向上させることができる。

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、(D)成分、(E)成分及び(F)成分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。

[0089] (無機充填材(D))

本実施形態の樹脂組成物に無機充填材(D)を含有させることで、熱膨張係数、弾性率、耐熱性及び難燃性を向上させることができる傾向にある。

(D)成分としては、特に限定されないが、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（焼成ク

レー等)、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。(D)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。これらの中でも、熱膨張係数、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が挙げられ、乾式法シリカとしては、さらに、製造法の違いにより、破碎シリカ、フュームドシリカ、熔融シリカ(熔融球状シリカ)等が挙げられる。

無機充填材(D)の形状及び粒径は、特に限定されないが、例えば、粒径は、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0.2~1 μm 、特に好ましくは0.3~0.8 μm である。ここで、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(D)の粒径は、レーザ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。

[0090] 本実施形態の樹脂組成物が(D)成分を含有する場合、樹脂組成物における(D)成分の含有量は、特に限定されないが、熱膨張係数、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。

[0091] また、(D)成分を用いる場合、(D)成分の分散性及び(D)成分と樹脂組成物中の有機成分との密着性を向上させる目的で、必要に応じ、カップリング剤を併用してもよい。該カップリング剤としては特に限定されるものではなく、例えば、シランカップリング剤又はチタネートカップリング剤を適宜選択して用いることができる。カップリング剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、カップリング剤の使用量も特に限

定されるものではない。

なお、カップリング剤を用いる場合、樹脂組成物中に（D）成分を配合した後、カップリング剤を添加する、いわゆるインテグラルブレンド処理方式であってもよいが、予め無機充填材にカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理した無機充填材を使用する方式が好ましい。この方法を採用することで、より効果的に（D）成分の特長を発現できる。

[0092] 本実施形態において（D）成分を用いる場合、（D）成分の樹脂組成物への分散性を向上させる目的で、必要に応じ、（D）成分を予め有機溶媒中に分散させたスラリーとして用いることができる。（D）成分をスラリー化する際に使用される有機溶媒は、特に限定されないが、例えば、上述した（A1）成分の製造工程で例示した有機溶媒が適用できる。

[0093] （難燃剤（E））

本実施形態の樹脂組成物に難燃剤（E）を含有させることで、樹脂組成物の難燃性を向上させることができる傾向にある。

（E）成分としては、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。環境問題の観点から、（E）成分はリン系難燃剤及び金属水和物であってもよい。（E）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。さらに、必要に応じて難燃助剤を含有させてもよい。

[0094] －リン系難燃剤－

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、熱膨張係数及び難燃性の観点からは、有機系のリン系難燃剤であってもよい。

無機系のリン系難燃剤としては、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、芳香族リン酸エステル、ホスホン酸ジエステル、ホスフィン酸エステル、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、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、亜鉛塩のいずれかであってもよく、アルミニウム塩であってもよい。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。

[0095] 芳香族リン酸エステルとしては、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。

[0096] ホスホン酸ジエステルとしては、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。

ホスフィン酸エステルとしては、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。

ホスフィン酸の金属塩としては、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。これら金属塩は、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、亜鉛塩のいずれかであってもよく、アルミニウム塩であってもよい。

[0097] 有機系含窒素リン化合物としては、ビス(2-アリルフェノキシ)ホスフ

アゼン、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、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、ホスフィン酸の金属塩が好ましく、芳香族リン酸エステル、ジアルキルホスフィン酸の金属塩がより好ましく、1，3-フェニレンビス（ジ-2，6-キシレニルホスフェート）及びトリス（ジアルキルホスフィン酸）アルミニウム塩がさらに好ましい。

[0098] ー金属水和物ー

金属水和物としては、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。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。該金属水酸化物は無機充填材にも該当し得るが、難燃性を付与し得る材料の場合には難燃剤に分類する。

ーハロゲン系難燃剤ー

ハロゲン系難燃剤としては、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、塩素化パラフィン等が挙げられる。

[0099] 本実施形態の樹脂組成物が（E）成分を含有する場合、（E）成分としてリン系難燃剤を用いるときは、樹脂組成物中のリン系難燃剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、樹脂組成物中の樹脂成分の総和100質量部に対して、リン原子換算で、好ましくは0.2～20質量部、より好ましくは0.5～15質量部、さらに好ましくは0.5～5質量部である。（E）成分のリン原子換算での含有量が樹脂成分の総和100質量部に対して0.2質量部以上であると、より良好な難燃性が得られる傾向にあり、20質量部以下であると、より良好な成形性、導体との高接着性、優れた耐熱性及び高ガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0100] (硬化促進剤 (F))

本実施形態の樹脂組成物に硬化促進剤 (F) を含有させることで、樹脂組成物の硬化性を向上させ、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を向上させることができる傾向にある。

(F) 成分としては、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、イソシアネートマスキミダゾール（例えば、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）等の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、ン、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、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、有機過酸化物、カルボン酸塩であってもよく、耐熱性、ガラス転移温度、弾性率及び熱膨張係数の観点から、イミダゾール化合物と、有機過酸化物又はカルボン酸塩とを併用してもよい。また、有機過酸化物の中では、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンを選択してもよく、カルボン酸塩の中では、ナフテン酸マンガ、ンを選択してもよい。

[0101] 本実施形態の樹脂組成物が(F)成分を含有する場合、(F)成分の含有量は、特に限定されないが、例えば、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0.1～5質量部、特に好ましくは0.2～2質量部である。(F)成分の含有量が上記範囲であると、より良好な耐熱性及び保存安定性が得られる傾向にある。

[0102] 本実施形態の樹脂組成物には、さらに必要に応じて、上記各成分以外の熱可塑性樹脂、エラストマー等の樹脂材料、並びに、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、滑剤等を適宜選択して含有させることができる。これらは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。また、これらの使用量は特に限定されるものではなく、本実施形態の効果を阻害しない範囲で使用すればよい。

[0103] (有機溶媒)

本実施形態の樹脂組成物は、希釈することによって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観点から、有機溶媒を含有させてもよい。有機溶媒を含有させた樹脂組成物は、一般的に、樹脂ワニス又はワニスと称されることがある。

該有機溶媒としては、特に限定されないが、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、窒素原子含有溶媒が好ましく、ケトン系溶媒がより好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンがさらに好ましく、メチルエチルケトンが特に好ましい。

有機溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0104] 本実施形態の樹脂組成物が有機溶媒を含有する場合、その固形分濃度は、例えば、30～90質量%であり、35～80質量%であってもよく、40～60質量%であってもよい。固形分濃度が上記の範囲内である樹脂組成物を用いることで、取り扱い性が容易となり、さらに基材への含浸性及び製造

されるプリプレグの外観が良好で、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。

[0105] 本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分及び(C)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。

[0106] 本実施形態の樹脂組成物は相容性が良好であり、1日放置しても析出物は生じない傾向にある。また、より相容性が優れた態様においては、1週間放置しても析出物が生じない(但し、相分離することはある。)傾向にあり、さらに相容性が優れた態様においては、1週間放置しても、相分離さえしない傾向にある。

[0107] 本実施形態の樹脂組成物の硬化物(ガラスクロス等の繊維基材を含まない積層体及び樹脂フィルムの硬化物)の10GHzにおける誘電率(Dk)は、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。上記誘電率(Dk)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以上であつてもよく、2.5以上であつてもよい。

本実施形態の樹脂組成物の硬化物(ガラスクロス等の繊維基材を含まない積層体及び樹脂フィルムの硬化物)の10GHzにおける誘電正接(Df)は、好ましくは0.0030以下、より好ましくは0.0025以下、さらに好ましくは0.0023以下、特に好ましくは0.0022以下、最も好ましくは0.0020以下である。上記誘電正接(Df)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以上であつてもよく、0.0015以上であつてもよい。

なお、誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)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。また、本明細書において、単に誘電率というとき、比誘電率を意味する。

[0108] [マレイミド樹脂組成物の製造方法]

本実施形態のマレイミド樹脂組成物の製造方法は、下記工程 1 及び 2 を含む、マレイミド樹脂組成物の製造方法である。

工程 1 : (b 1) 側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーと、(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と、を反応させて、(B) 変性共役ジエンポリマーを得る工程

工程 2 : (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) 変性共役ジエンポリマーと、(C) 前記 (B) 成分以外の熱可塑性エラストマーと、を混合する工程

工程 1 における反応の好適な条件は、(B) 成分についての説明で記載した通りである。

工程 2 における混合は、公知の攪拌機等を用いて行えばよく、例えば、(A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を上記した有機溶媒に投入した後、室温又は加熱下で攪拌して混合することが好ましい。混合する際の加熱温度は、例えば、30～100℃であり、好ましくは40～90℃である。

混合時の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の混合液中の濃度は、上記した、本実施形態の樹脂組成物が有機溶媒を含有する場合における、樹脂組成物の固形分濃度の好適な範囲と同じである。

[0109] [プリプレグ]

本実施形態のプリプレグは、本実施形態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。該プリプレグは、本実施形態の樹脂組成物とシート状繊維基材とを用いて形成され、

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工し、乾燥して必要に応じて半硬化（Bステージ化）させることによって得ることができる。より具体的には、例えば、乾燥炉中で通常、80～200℃の温度で、1～30分間加熱乾燥して半硬化（Bステージ化）させることによって、本実施形態のプリプレグを製造することができる。ここで、本明細書においてBステージ化とは、JIS K6900（1994年）にて定義されるBステージの状態にすることである。

樹脂組成物の使用量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂組成物由来の固形分濃度を30～90質量%にするという目的で適宜決定することができる。固形分濃度を上記範囲とすることで、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。

[0110] プリプレグの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ものが用いられる。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。シート状繊維基材の材質としては、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又は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、0.02～0.5mmのものを用いることができる。

また、シート状繊維基材は、樹脂組成物の含浸性、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、及び機械的に開繊処理を施したものを使用できる。

[0111] 樹脂組成物をシート状繊維基材に含浸又は塗工させる方法としては、次のホットメルト法又は溶剤法を採用できる。

ホットメルト法は、樹脂組成物に有機溶媒を含有させず、（１）該樹脂組成物との剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状繊維基

材にラミネートする方法、又は（２）ダイコーターによって、シート状繊維基材に樹脂組成物を塗工する方法である。

一方、溶剤法は、樹脂組成物に有機溶媒を含有させ、得られた樹脂組成物にシート状繊維基材を浸漬することによって、樹脂組成物をシート状繊維基材に含浸させ、その後、乾燥させる方法である。

[0112] [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樹脂組成物、つまり樹脂ワニス/supporterへ塗布し、加熱乾燥して必要に応じて半硬化（Ｂステージ化）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、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」ともいう）、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などが挙げられる。また、支持体として、銅箔、アルミニウム箔等の金属箔、離型紙などを使用してもよい。支持体には、マット処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また、支持体には、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が施してあってもよい。

支持体の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

[0113] 支持体に樹脂ワニスを塗布する方法は、特に限定されず、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工装置を用いることができる。これらの塗工装置は、膜厚によって、適宜選択すればよい。

乾燥温度及び乾燥時間は、有機溶媒の使用量、及び使用する有機溶媒の沸点等に応じて適宜決定すればよいが、例えば、 $40 \sim 60$ 質量％程度の有機

溶媒を含有する樹脂ワニスの場合、50～150℃で3～10分間程度乾燥させることによって、樹脂フィルムを好適に形成することができる。

[0114] [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、を有する積層板である。

本実施形態の積層板は、例えば、本実施形態のプリプレグ1枚の片面もしくは両面に金属箔を配置するか、又は本実施形態のプリプレグを2枚以上重ねて得られるプリプレグの片面もしく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。該製造方法により得られる積層板において、本実施形態のプリプレグはC-ステージ化されている。本明細書においてC-ステージ化とは、JIS K6900(1994年)にて定義されるC-ステージの状態にすることである。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。

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、又はこれらの金属元素を1種以上含有する合金であってもよく、銅、アルミニウムが好ましく、銅がより好ましい。

加熱加圧成形の条件は、特に限定されないが、例えば、温度が100～300℃、圧力が0.2～10MPa、時間が0.1～5時間の範囲で実施することができる。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できる。

[0115] [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、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。本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のプリプレグ、本実施形態の樹脂フィルム及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上を用いて、公知の方法によって、穴開け加工、金属めっき加工、金属箔のエッチング等による回路形成加工を行うことで製造するこ

とができ、さらに必要に応じて多層化接着加工を行うことによって多層プリント配線板を製造することができる。本実施形態のプリント配線板において、本実施形態のプリプレグ及び本実施形態の樹脂フィルムはC-ステージ化されている。

[0116] [半導体パッケージ]

本実施形態の半導体パッケージは、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、本実施形態のプリント配線板の所定の位置に、半導体チップ、メモリ等の半導体素子を搭載することによって製造することができる。

[0117] 本実施形態の樹脂組成物、プリプレグ、樹脂フィルム、積層板、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に用いることができる。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。

[0118] 以上、好適な実施形態を説明したが、これらは本実施形態の説明のための例示であり、本実施形態の範囲を前記実施形態にのみ限定する趣旨ではない。本実施形態は、その要旨を逸脱しない範囲で、前記実施形態とは異なる種々の態様で実施することができる。

実施例

[0119] 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。

[0120] 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、ゲルパーミエーション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 Super HZ-L」+カラム；「TSK gel Super HZM-N+TSK gel Super HZM-M」+「TSK gel Super H-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℃

[0121]（ビニル基変性率の測定）

下記方法によって求めた値を変性共役ジエンポリマー（B1）のビニル基変性率とした。

反応開始前の（b1）成分及び（b2）成分を含む液体と、反応後に得られた変性共役ジエンポリマー（B1）を含む液体について、前記同様の方法によってGPCを測定した。反応前後における（b2）成分に由来するピーク面積の減少率、すなわち、（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）を求め、得られた値を前記ビニル基変性率とした。

[0122] [変性共役ジエンポリマーの製造]

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）成分及び（b2）成分、有機過酸化物及び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B

－ 1 ～ B － 5 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及び数平均分子量を表 1 に示す。

[0123] [表1]

表 1

			製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
変性共役ジエンポリマーの種類			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
(b1)	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)	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	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
物性	ビニル基変性率	%	40	50	60	70	40
	数平均分子量	—	1,900	2,000	2,100	2,150	1,900

[0124] 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

[0125] 実施例 1～6、比較例 1～3

（樹脂組成物の調製）

表 2 に記載の各成分を所定量の硬化促進剤と共に表 2 に記載の配合量（単位：質量部）に従って室温又は 50～80℃で加熱しながら攪拌及び混合し、適宜、メチルエチルケトンを加えることによって固形分（不揮発分）濃度約 50 質量％の樹脂組成物を調製した。

（両面銅箔付き樹脂板の作製）

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）に塗工した後、170℃で 5 分間加熱乾燥することによって、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、粉碎することによって樹脂粉末とした。次いで、厚さ 1 mm×長さ 50 mm×幅 35 mm のサイズに型抜きしたテフロン（登録商標）シートに上記の樹脂粉末を投入し、その上下に、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、M 面が投入した樹脂粉末に接する状態で配置した。続いて、温度 230℃、圧力 2.0 MPa、時間 120 分間の条件で加熱加圧成形することによって樹脂組成物を硬化させ、両面銅箔付き樹脂板（樹脂板の厚さ：1 mm）を作製した。

[0126] [測定又は評価方法]

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。

[0127] （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することによって、相容性（巨視的（マクロ）な相分離及び析出物の有無）を以下の基準に従い評価した。A が最も好ましく、B は許容範囲内であり、C は好ましくない。

A：1 週間以上放置しても、巨視的（マクロ）な相分離及び析出物がなか

った。

B : 1 日放置しても変化はなかった。しかし、3 日以上放置したところ、析出物はないが、巨視的（マクロ）な相分離がやや生じていた。

C : 1 日放置したところ、析出物及び巨視的（マクロ）な相分離が生じていた。

[0128] （2．誘電特性（誘電率及び誘電正接）の評価方法）

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って銅箔を取り除いた評価基板から、2mm×50mmの評価基板を作製した。

該評価基板を空洞共振器摂動法に準拠しながら、雰囲気温度25℃にて10GHz帯で誘電率（Dk）及び誘電正接（Df）を測定した。

[0129] （3．熱膨張率の測定方法）

熱膨張係数（板厚方向、温度範囲：30～120℃）は、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した5mm角の試験片を用いて、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、Q400（型番）]によって、IPC（The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits）規格に準拠しながら測定した。

[0130] （4．ピール強度の測定方法）

ピール強度は、株式会社島津製作所製の「EZ-Test/CE」を用いて下記方法に従って測定した。各例で得た両面銅箔付き樹脂版の銅箔をエッチングによって5mm幅の直線ラインに加工した後、105℃/1hの条件で乾燥したものを試験片とした。当該試験片を用いて、JIS C6481に準じて銅箔を90°方向に引き剥がすことによって、ピール強度を測定した。なお、引っ張り速度は50mm/minとした。

[0131] （5．耐熱性の評価方法）

各例で得た両面銅箔付き樹脂版をエッチングによって銅箔を除去したものを試験片（40mm×40mm）とした。プレッシャークッカー「HA-3

00M」(株式会社平山製作所製)を用い、121℃、0.11MPaの条件で試験片を所定の時間処理した後、288℃の溶融はんだ槽に20秒浸漬した。その後、試験片を目視し、ふくれの有無について観察し、下記基準に従って評価した。

A：ふくれが見つからなかった。

C：ふくれが見つかった。

[0132] [表2]

表 2

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
(A)	ビスマレイミド化合物A-1	22.5	-	22.5	-	-	-	22.5	-	38.8
	ビスマレイミド化合物A-2	-	22.5	-	-	-	-	-	-	-
	ビスマレイミド化合物A-3	-	-	-	22.5	-	5	-	-	-
	ポリマレイミド化合物A-4	-	-	-	-	22.5	17.5	-	-	-
(B)	変性共役ジエンポリマーB-1	7.8	-	-	-	-	-	-	-	-
	変性共役ジエンポリマーB-2	-	7.8	-	-	-	-	-	-	-
	変性共役ジエンポリマーB-3	-	-	7.8	-	-	-	-	-	-
	変性共役ジエンポリマーB-4	-	-	-	7.8	-	-	-	-	-
	変性共役ジエンポリマーB-5	-	-	-	-	7.8	7.8	-	-	-
(B')	共役ジエンポリマー	-	-	-	-	-	-	7.8	19	7.8
(C)	熱可塑性エラストマーC-1	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	-	16.3	27.6	-
	熱可塑性エラストマーC-2	-	-	-	-	-	16.5	-	-	-
(D)	球状シリカ	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
(E)	トリジエチルホスフィン酸アルミニウム ^{*1}	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)	5.9 (1)
(F)	有機過酸化物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
測定 又は 評価 結果	1. 相溶性	B	B	B	B	A	A	C	A	A
	2. 誘電特性	誘電率(Dk)(10GHz)						2.7	2.9	
		誘電正接(Df)(10GHz)								
	3. 熱膨張率(ppm/°C)	60	60	60	60	65	63	90	50	
	4. ビール強度(kN/m)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.5	
5. 耐熱性	A	A	A	A	A	A	C	A		

* 1：丸カッコ内の数値はリン原子換算量を示す。

[0133] なお、表2における各材料は、以下のとおりである。

〔(A) 成分〕

- ・ビスマレイミド化合物A-1：ビス(4-マレイミドフェニル)メタン
- ・ビスマレイミド化合物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
- ・ビスマレイミド化合物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
- ・ポリマレイミド化合物A-4：ビフェニルアラルキル型マレイミド(MIR-3000、日本化薬株式会社製)

[0134] [(B) 成分]

・変性共役ジエンポリマーB-1～B-5：それぞれ製造例1～5で得た変性共役ジエンポリマーを使用した。

[(B') 成分]

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

[0135] [(C) 成分]

・熱可塑性エラストマーC-1：スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）、スチレン含有率42質量%、 $M_w = 75,000$

・熱可塑性エラストマーC-2：スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）、スチレン含有率30質量%、 $M_w = 86,000$

[0136] [(D) 成分]

・球状シリカ：平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$

[0137] [(E) 成分]

・トリス（ジエチルホスフィン酸）アルミニウム

[0138] [(F) 成分]

・有機過酸化物：ジクミルパーオキサイド

[0139] 表2に示された結果から明らかであるが、本実施形態の実施例1～6で得られたマレイミド樹脂組成物においては、相容性が良好であるため、取り扱い性に優れる。また、本実施形態の実施例1～6で得られたマレイミド樹脂組成物を用いて作製した硬化物は、耐熱性、低熱膨張性及びピール強度に優れ、 10GHz 帯の高周波数帯における誘電特性に優れている。

一方、比較例1で得たマレイミド樹脂組成物は相容性が低く、取り扱い性に乏しい。また、比較例2については、相容性は良いものの耐熱性に劣る。比較例3については、 10GHz 帯の高周波数帯における誘電特性が不十分である。

産業上の利用可能性

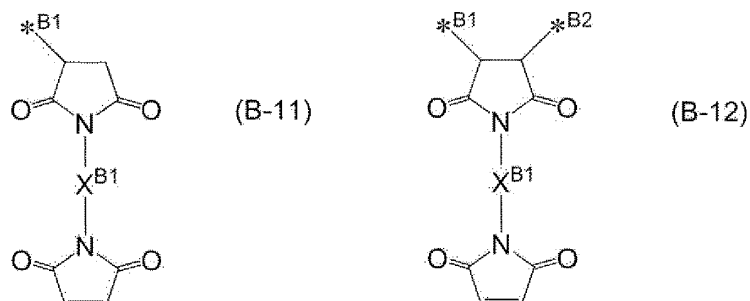
[0140] 本実施形態のマレイミド樹脂組成物は相容性が良好であり、該マレイミド

樹脂組成物から作製される積層板は、特に、耐熱性及び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) 変性共役ジエンポリマーと、
- (C) 前記(B)成分以外の熱可塑性エラストマーと、を含有し、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によって変性してなるものである、マレイミド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(B)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(x)を有する、請求項1に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記置換基(x)が、前記(b2)成分由来の構造として、下記一般式(B-11)又は(B-12)で表される構造を含む基である、請求項2に記載のマレイミド樹脂組成物。

[化1]



(式中、 X^{B1} は、2価の有機基であり、 $*^{B1}$ は、前記(b1)成分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。)

- [請求項4] 前記(B)成分の数平均分子量が、700～6,000である、請求項1～3のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項5] 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1, 2-ビニル基を有する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が、50モル%以上である、請求項5に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(b2)成分が、分子内に1つのN-置換マレイミド基を有する芳香族マレイミド化合物、分子内に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及び分子内に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からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項8] 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、1.0超である、請求項1～7のいずれか1項に記載のマレイミド樹脂組成物。
- [請求項9] 前記(A)～(C)成分の総和100質量部に対し、(A)成分の含有量が10～90質量部、(B)成分の含有量が1～50質量部、(C)成分の含有量が5～60質量部である、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12に記載の積層板からなる群から選択される1種以上を有するプリント配線板。

[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。

[請求項15] 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を製造する方法であって、下記工程1及び2を含む、マレイミド樹脂組成物の製造方法。

工程1：(b1)側鎖にビニル基を有する共役ジエンポリマーと、
(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と、
を反応させて、(B)変性共役ジエンポリマーを得る工程

工程2：(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)変性共役ジエンポリマーと、(C)前記(B)成分以外の熱可塑性エラストマーと、を混合する工程