

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基板材料、半導体封止材等には、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。

[0003] 基板材料、半導体封止材等に対しては、使用環境下に耐え得る耐熱性を有することが要求される。熱硬化性樹脂の１つであるマレイミド樹脂は、耐熱性及び機械特性に優れるため、プリント配線板用の基板材料等に適用されている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００９－１７８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、マレイミド樹脂は極性基を多く含むため、誘電特性に劣るという問題があり、改善が求められている。

[0006] 本実施形態は、このような現状に鑑み、誘電特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

[0007] 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] ～ [12] によって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樹脂及びその誘導体からなる群から選択される1種以上と、

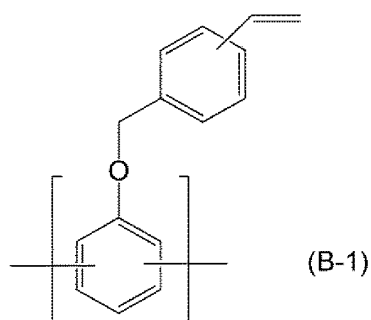
(B) ビニルベンジル基を有する化合物と、を含有し、

前記 (B) 成分が、(B1) 酸素原子に結合するビニルベンジル基を3個以上有する化合物、及び (B2) 炭素原子に結合するビニルベンジル基を1個以上有する化合物からなる群から選択される1種以上を含有する、樹脂組成物。

[2] 前記 (B) 成分が、前記 (B1) 成分を含有し、

前記 (B1) 成分が、下記一般式 (B-1) で表される構造単位を含む化合物である、上記 [1] に記載の樹脂組成物。

[化1]



[3] 前記 (B) 成分が、前記 (B2) 成分を含有し、

前記 (B2) 成分が、芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造を含む化合物である、上記 [1] に記載の樹脂組成物。

[4] 前記芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造が、インデン環である、上記 [3] に記載の樹脂組成物。

[5] 前記 (A) 成分が、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、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕前記（Ａ）成分に由来するＮ－置換マレイミド基と、前記（Ｂ）成分に由来するビニル基と、の含有量比〔Ｎ－置換マレイミド基／ビニル基〕が、モル基準で、０．０５～５である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕上記〔１〕～〔６〕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。

〔８〕上記〔１〕～〔６〕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。

〔９〕上記〔１〕～〔６〕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。

〔１０〕上記〔１〕～〔６〕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。

〔１１〕上記〔１０〕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。

〔１２〕半導体素子と、該半導体素子を封止する上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物と、を有する半導体パッケージ。

発明の効果

〔０００８〕 本実施形態によれば、誘電特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

〔０００９〕 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。

[0010] 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。

[0011] 本明細書において「固形分」とは、溶媒等の揮発する物質を除いた不揮発分のことを意味する。すなわち、「固形分」とは、樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分であり、室温で液状、水飴状及びワックス状のもの含む。ここで、本明細書において室温とは25℃を意味する。

[0012] 本明細書における重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)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た値を意味する。具体的には、本明細書における重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0013] 本明細書における「半硬化物」とは、JIS 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、JIS 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] [樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、

(A) 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その誘

導体からなる群から選択される1種以上と、

(B) ビニルベンジル基を有する化合物と、を含有し、

前記(B)成分が、(B1)酸素原子に結合するビニルベンジル基を3個以上有する化合物、及び(B2)炭素原子に結合するビニルベンジル基を1個以上有する化合物からなる群から選択される1種以上を含有する、樹脂組成物である。

[0017] 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。

[0018] <(A) マレイミド系樹脂>

(A) マレイミド系樹脂は、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。

(A) マレイミド系樹脂は、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。

[0019] なお、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(A X)」又は「(A X)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(A Y)」又は「(A Y)成分」と称する場合がある。

[0020] (マレイミド樹脂(A X))

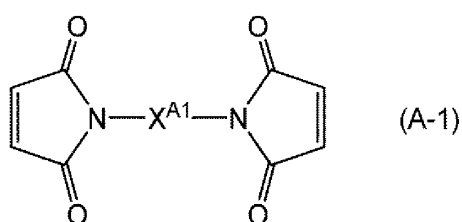
マレイミド樹脂(A X)は、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂であれば特に限定されない。

マレイミド樹脂(A X)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。

[0021] 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。

[0022] マレイミド樹脂(A-X)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。

[0023] [化2]

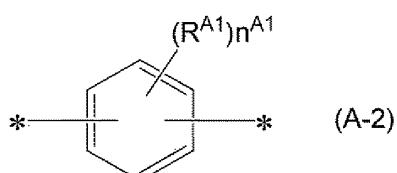


(式中、 X^{A1} は2価の有機基である。)

[0024] 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。

[0025] [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。 n^{A1} は0～4の整数である。＊は結合部位を表す。)

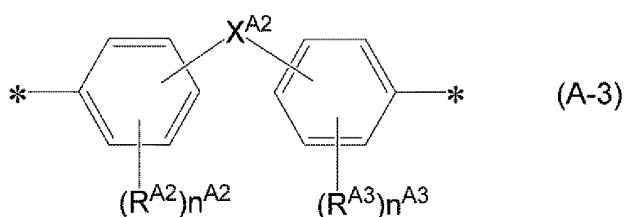
[0026] 上記一般式(A-2)中の R^{A1} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の炭素数1～5のアルキル基；炭素数2～5のアルケニル基；炭素数2～5のアルキニル基などが挙げられる。炭素数1～5の脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。該炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

ハロゲン原子としては、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。

[0027] [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(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。)

[0028] 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。該炭素数 1～5 の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。

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。

[0029] 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。

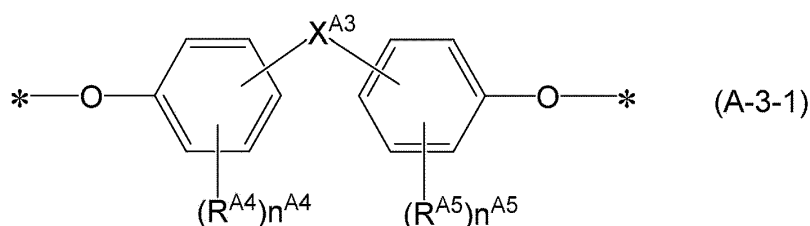
[0030] 上記一般式 (A-3) 中の X^{A2} が表す炭素数 2～5 のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 2～4 のアルキリデン基が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキリデン基がより好ましく、イソプロピリデン基がさらに好ましい。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] [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。 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。)

[0034] 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。該炭素数 1～5 の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、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。

[0035] 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。

[0036] 上記一般式 (A-3-1) 中の X^{A3} 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、

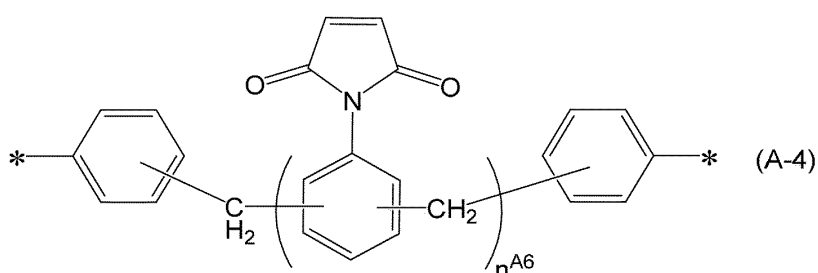
ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数2～4のアルキリデン基が好ましく、炭素数2又は3のアルキリデン基がより好ましく、イソプロピリデン基がさらに好ましい。

[0037] 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。

[0038] 上記一般式(A-3)中の 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(A-3-1)で表される2価の有機基が好ましく、炭素数1～5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。

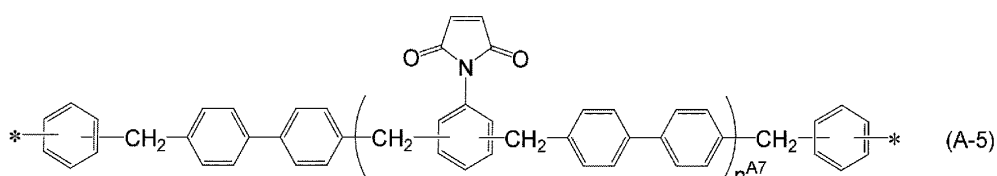
[0039] [化6]



(式中、 n^{A6} は0～10の整数である。＊は結合部位を表す。)

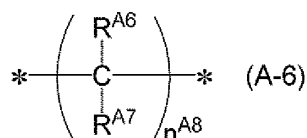
[0040] 上記一般式(A-4)中の n^{A6} は、入手容易性の観点から、好ましくは0～5の整数、より好ましくは0～4の整数、さらに好ましくは0～3の整数である。

[0041] [化7]



(式中、 n^{A7} は0～5の数である。*は結合部位を表す。)

[0042] [化8]

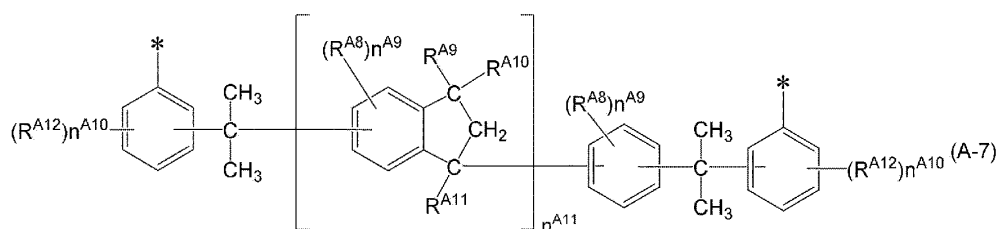


(式中、 R^{A6} 及び R^{A7} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基である。 n^{A8} は1～8の整数である。*は結合部位を表す。)

[0043] 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。

上記一般式(A-6)中の n^{A8} 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。 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。

[0044] [化9]



(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} ～ 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 ～ 1.0 の数値である。＊は結合部位を表す。)

[0045] 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。

上記一般式 (A-7) 中の n^{A9} が 1 ～ 3 の整数である場合、 R^{A8} 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。

[0046] $R^{A9} \sim R^{A11}$ で表される炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、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、 $R^{A9} \sim R^{A11}$ 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。

[0047] 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、溶剤溶解性、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。

[0048] 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。

[0049] 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、溶剤溶解性、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、溶剤溶解性、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。

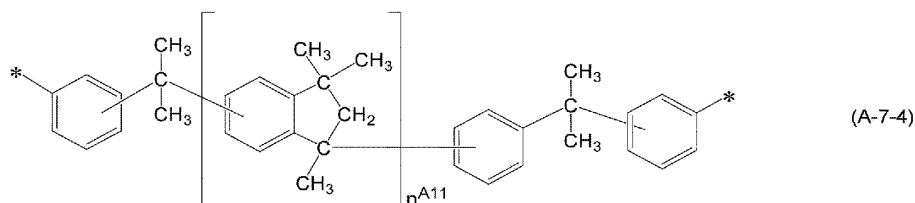
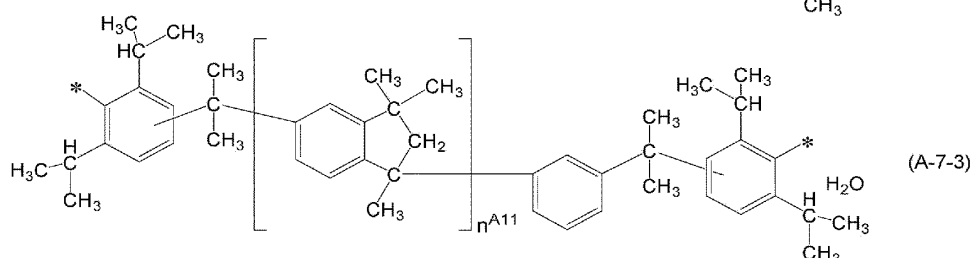
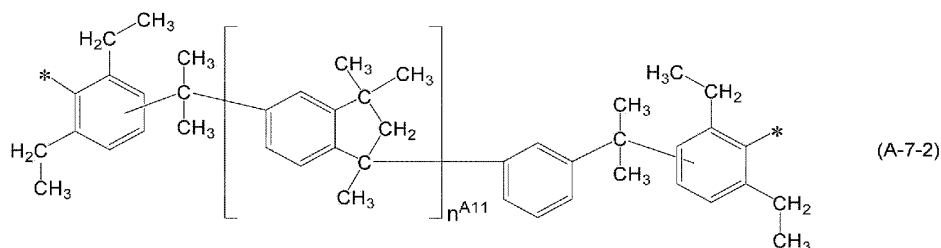
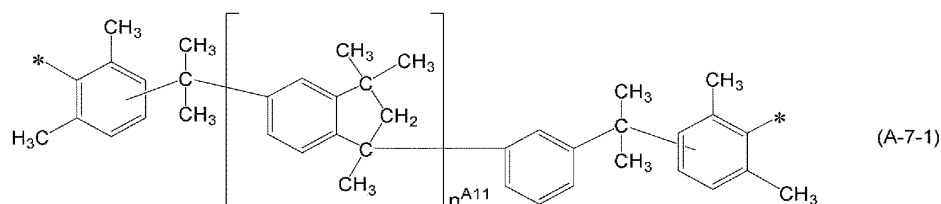
なお、 n^{A10} が1以上であることによって、ベンゼン環とN-置換マレイミド基とがねじれた配座を有するものになり、分子間のスタッキング抑制によって溶剤溶解性がより向上する傾向にある。同様の観点から、 n^{A10} が1以上である場合、 R^{A12} の置換位置は、N-置換マレイミド基に対してオルト位であることが好ましい。

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

[0050] 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。

[0051]

[化10]



(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。)

[0052] 以上の一般式(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、 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が好ましい。

[0053] 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、N, N' - エチレンビスマレイミド、N, N' - ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N' - (1, 3 - フェニレン) ビスマレイミド、N, N' - [1, 3 - (2 - メチルフェニレン)] ビスマレイミド、N, N' - [1, 3 - (4 - メチルフェニレン)] ビスマレイミド、N, N' - (1, 4 - フェニレン) ビスマレイミド、ビス (4 - マレイミドフェニル) メタン、ビス (3 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタン、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、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、ビス (4 - マレイミドフェニル) スルフィド、ビス (4 - マレイミドフェニル) ケトン、ビス (4 - マレイミドシクロヘキシル) メタン、1, 4 - ビス (4 - マレイミドフェニル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (マレイミドメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (マレイミドメチル) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - マレイミドフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (3 - マレイミドフェノキシ) ベンゼン、ビス [4 - (3 - マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1 - ビス [4 - (3 - マレイミドフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (3 - マレイミドフェノキシ) フェニル] エタン、1, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (3 - マレイミドフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2 - ビス [4 - (3 - マレイミドフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、4, 4 - ビス (3 - マレイミドフェノキシ) ビフェニル、4, 4 - ビス (4 - マレイミドフェノキシ) ビフェニル、ビス [

4- (3-マレイミドフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス (4-マレイミドフェニル) ジスルフィド、ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド、インダン骨格を有する芳香族ビスマレイミド樹脂、ビフェニルアラルキル型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。

[0054] (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、上記したマレイミド樹脂 (AX) 由来の構造単位とジアミン化合物由来の構造単位とを含有するアミノマレイミド樹脂が好ましい。

[0055] アミノマレイミド樹脂が含有するマレイミド樹脂 (AX) 由来の構造単位としては、例えば、マレイミド樹脂 (AX) 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単位が挙げられる。

アミノマレイミド樹脂中に含まれるマレイミド樹脂 (AX) 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。

[0056] 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単位としては、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 (AX) 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。

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。

[0057] 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、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]

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)フルオレン等の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などが挙げられる。

なお、本明細書中、「芳香族ジアミン化合物」とは、芳香環に直接結合するアミノ基を2個有する化合物を意味する。

[0058] ((A) マレイミド系樹脂の含有量)

本実施形態の樹脂組成物における(A) マレイミド系樹脂の含有量は、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10~90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。

(A) 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、(A) 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。

[0059] 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。

例えば、本実施形態の樹脂組成物においては、(A) 成分及び(B) 成分は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。

[0060] < (B) ビニルベンジル基を有する化合物 >

(B) ビニルベンジル基を有する化合物(以下、「(B) ビニルベンジル化合物」ともいう)は、(B1) 酸素原子に結合するビニルベンジル基を3

個以上有する化合物、及び（Ｂ２）炭素原子に結合するビニルベンジル基を１個以上有する化合物からなる群から選択される１種以上を含有する。

（Ｂ）ビニルベンジル化合物が有する反応性基であるビニル基は、（Ａ）成分が有するＮ－置換マレイミド基よりも極性が低い。そのため、（Ｂ）ビニルベンジル化合物を含有する本実施形態の樹脂組成物は、優れた誘電特性を発現することができる。

（Ｂ）成分は、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。

[0061] （Ｂ）成分が有するビニルベンジル基は、*o*-ビニルベンジル基、*m*-ビニルベンジル基又は*p*-ビニルベンジル基のいずれであってもよいが、誘電特性の観点から、*p*-ビニルベンジル基が好ましい。

（Ｂ）成分が有する全ビニルベンジル基中、*p*-ビニルベンジル基の含有量は、特に限定されないが、低誘電正接性の観点から、好ましくは１０～１００質量％、より好ましくは１５～９５質量％、さらに好ましくは２０～９０質量％、特に好ましくは２５～８５質量％である。

[0062] （（Ｂ１）酸素原子に結合するビニルベンジル基を３個以上有する化合物）

（Ｂ１）成分は、酸素原子に直接結合するビニルベンジル基を３個以上有する化合物であれば特に限定されない。

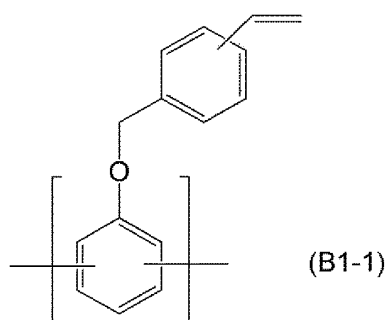
本実施形態の樹脂組成物は、（Ｂ）成分として、（Ｂ１）成分を含有することによって、優れた誘電特性が得られると共に、硬化性を向上させることができる。

[0063] （Ｂ１）成分が１分子中に有する酸素原子に結合するビニルベンジル基の数は、３個以上であり、溶剤溶解性の観点から、好ましくは５０個以下、より好ましくは３０個以下である。

[0064] （Ｂ１）成分の重量平均分子量（*M_w*）は、特に限定されないが、成形性及び取り扱い性の観点から、好ましくは３００～５０，０００、より好ましくは５００～３０，０００、さらに好ましくは１，０００～１０，０００である。

[0065] (B) 成分は (B 1) 成分を含有し、(B 1) 成分は、硬化性、成形性及び取り扱い性の観点から、下記一般式 (B 1-1) で表される構造単位を含む化合物であることが好ましい。

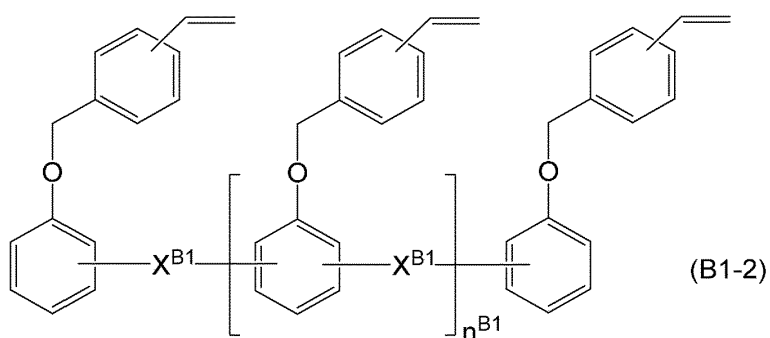
[0066] [化11]



[0067] (B 1) 成分が有する酸素原子に結合するビニルベンジル基は、すべて上記一般式 (B 1-1) で表される構造単位に含まれるものであることが好ましい。

[0068] 上記一般式 (B 1-1) で表される構造単位を含む (B 1) 成分は、下記一般式 (B 1-2) で表される化合物が好ましい。

[0069] [化12]



(式中、 X^{B1} は、各々独立に、2 価の炭化水素基であり、 n^{B1} は、1 ～ 5 の整数である。)

[0070] 上記一般式 (B 1-2) 中の X^{B1} が表す 2 価の炭化水素基としては、例えば、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、炭素数 5 ～ 12 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基、これらを組み合わせた 2 価の基等が挙げられる。

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。

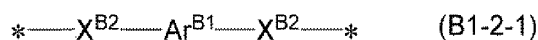
炭素数 2 ～ 5 のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

炭素数 5 ～ 12 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、ノルボルナン、デカリン、ビシクロウンデカン、飽和ジシクロペンタジエン等の脂環式炭化水素化合物から、異なる 2 個の炭素原子に結合する 2 個の水素原子が失われて生ずる 2 価の基が挙げられる。

炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等が挙げられる。

[0071] X^{B1} は、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基と炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基とを組み合わせた基であることが好ましく、下記一般式 (B1-2-1) で表される 2 価の基がより好ましい。

[0072] [化13]



(式中、 X^{B2} は、各々独立に、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基であり、 Ar^{B1} は、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基である。* は結合部位を表す。)

[0073] X^{B2} が表す炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基は、上記で挙げたものの中でも、メチレン基が好ましい。

Ar^{B1} が表す炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基は、上記で挙げたものの中でも、フェニレン基、ビフェニレン基が好ましい。また、フェニレン基は 1, 4-フェニレン基が好ましく、ビフェニレン基は 4, 4'-ビフェニレン基が好ましい。

[0074] 上記一般式 (B1-2) 中の n^{B1} は、1 ～ 50 の整数であり、好ましくは 1 ～ 30 の整数、より好ましくは 1 ～ 20 の整数である。

[0075] ((B2) 炭素原子に結合するビニルベンジル基を 1 個以上有する化合物)

(B2)成分は、炭素原子に直接結合するビニルベンジル基を1個以上有する化合物であれば特に限定されない。

本実施形態の樹脂組成物は、(B)成分として、(B2)成分を含有することによって、特に優れた誘電特性が得られる。

[0076] (B2)成分が1分子中に有する炭素原子に結合するビニルベンジル基の数は、1個以上であればよいが、好ましくは2～4個、より好ましくは2個又は3個である。

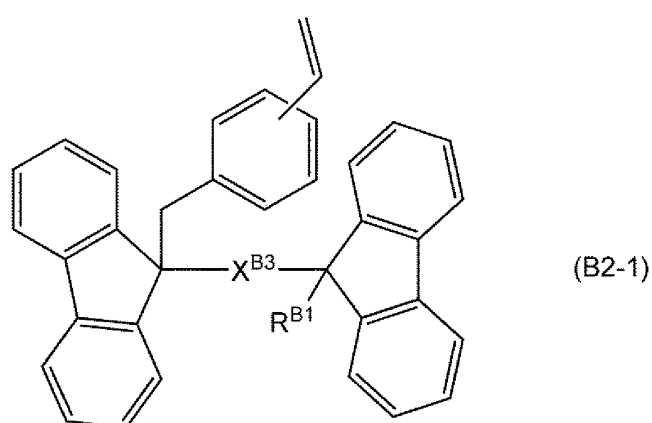
[0077] (B2)成分の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、成形性及び取り扱い性の観点から、好ましくは200～800、より好ましくは250～750、さらに好ましくは300～700である。

[0078] (B)成分は(B2)成分を含有し、(B2)成分は、芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造を含む化合物であることが好ましい。

(B2)成分が有する芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造としては、例えば、フルオレン環、インデン環、インダン環、フェナントレン環、アセナフチレン環等が挙げられる。これらの中でも、誘電特性の観点から、フルオレン環、インデン環が好ましい。

[0079] フルオレン環を含む(B2)成分としては、誘電特性の観点から、下記一般式(B2-1)で表される化合物が好ましい。

[0080] [化14]



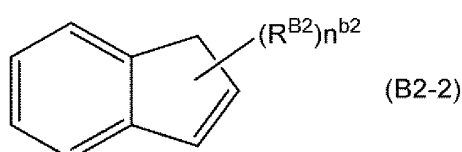
(式中、 X^{B3} は、炭素数1～10のアルキレン基であり、 R^{B1} は、水素原子

又はビニルベンジル基である。)

[0081] 上記一般式 (B 2 - 1) 中の X^{B3} が表す炭素数 1 ~ 10 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、1, 6-ヘキサメチレン基等が挙げられる。

[0082] インデン環を含む (B 2) 成分としては、誘電特性の観点から、下記一般式 (B 2 - 2) で表される化合物が好ましい。

[0083] [化15]



(式中、 R^{B2} は、各々独立に、ビニルベンジル基であり、 n^{b2} は、1 ~ 3 の整数である。)

[0084] 上記一般式 (B 2 - 2) で表される化合物は、ビニルベンジル基を 1 個有する化合物、ビニルベンジル基を 2 個有する化合物及びビニルベンジル基を 3 個有する化合物のいずれあってもよく、これらの混合物であってもよい。混合物である場合、上記一般式 (B 2 - 2) で表される化合物 1 分子が有するビニルベンジル基の平均個数は、好ましくは 1.4 ~ 2.8 個、より好ましくは 1.6 ~ 2.7 個、さらに好ましくは 1.8 ~ 2.6 個である。

[0085] (B) 成分は、市販品を用いてもよいし、公知の方法によって合成したものをを用いてもよい。

(B) 成分を合成する方法としては、例えば、ビニルベンジル基を導入するベース化合物と、ハロゲン化メチル基を有するスチレンとを、塩基性化合物の存在下で反応させる方法が挙げられる。上記ベース化合物としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物；フルオレン、インデン、インダン、フェナントレン、アセナフチレン等の芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造を有する化合物などが挙げられる。

ハロゲン化メチル基を有するスチレンとしては、例えば、o-クロロメチ

ルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、これらの混合物等が挙げられる。

塩基性化合物としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。

上記反応の際には、相間移動触媒を用いてもよい。相間移動触媒としては、例えば、テトラブチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

反応は、加熱及び攪拌下で行うことが好ましく、得られた生成物は、必要に応じて、濃縮、再沈殿、洗浄等の公知の方法によって精製してもよい。

[0086] (B)成分中における(B1)成分及び(B2)成分からなる群から選択される1種以上の合計含有量は、特に限定されないが、誘電特性の観点から、(B)成分の総量基準で、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。

[0087] ((B)ビニルベンジル化合物の含有量)

本実施形態の樹脂組成物中における(B)ビニルベンジル化合物の含有量は、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10～90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。

(B)ビニルベンジル化合物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)ビニルベンジル化合物の含有量が上記上限値以下であると、導体密着性がより良好になり易い傾向にある。

[0088] 本実施形態の樹脂組成物中における(A)成分に由来するN-置換マレイミド基と、(B)成分に由来するビニル基と、の含有量比〔N-置換マレイミド基/ビニル基〕は、特に限定されないが、誘電特性、硬化性、成形性及び導体接着性の観点から、モル基準で、好ましくは0.05～5、より好ましくは0.10～3、さらに好ましくは0.15～1.2である。

また、含有量比〔N-置換マレイミド基/ビニル基〕は、誘電特性の観点から、モル基準で、1.0以下であってもよく、0.6以下であってもよく

、0.4以下であってもよく、0.3以下であってもよい。

[0089] <その他の成分>

本実施形態の樹脂組成物は、必要に応じて、上記各成分以外のその他の成分を含有していてもよく、含有していなくてもよい。

その他の成分としては、例えば、エラストマー、無機充填材、硬化促進剤、有機溶媒、その他の添加剤等が挙げられる。

その他の成分は、各々について、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0090] (エラストマー)

エラストマーとしては、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、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、シリコン系エラストマー、これらの誘導体等が挙げられる。

[0091] (無機充填材)

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、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。

[0092] (硬化促進剤)

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、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)ヘキシノー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。

[0093] (有機溶剤)

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。

[0094] (その他の添加剤)

その他の添加剤としては、例えば、難燃剤、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、滑剤等が挙げられる。

[0095] <樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分、必要に応じて併用されるその他の成分等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。

[0096] <硬化物の比誘電率(Dk)>

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2.8以下、さらに好ましくは2.7以下である。上記比誘電率(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、2.3以上であってもよく、2.4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。

[0097] <硬化物の誘電正接（ D_f ）>

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0.0080以下、より好ましくは0.0070以下、さらに好ましくは0.0060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、0.0015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。

[0098] [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。

[0099] 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、ローピンク、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。

[0100] 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ー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。

[0101] 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、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。

[0102] [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、つまり樹脂ワニス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ー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。

[0103] 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。

[0104] [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。

[0105] 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。

[0106] 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100～300℃、時間10～300分間、圧力1.5～5MPaとすることができる。

[0107] [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で形成することができる。

[0108] [半導体パッケージ]

本実施形態の第一態様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。

本実施形態の第一態様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、半導体素子、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。

[0109] 本実施形態の第二態様の半導体パッケージは、半導体素子と、該半導体素子を封止する本実施形態の樹脂組成物の硬化物と、を有する半導体パッケージである。

本実施形態の第二態様の半導体パッケージは、例えば、本実施形態の樹脂組成物によって、プリント配線板に搭載された半導体素子の少なくとも一部を覆い、該樹脂組成物を硬化させる方法によって製造することができる。

実施例

[0110] 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。

[0111] なお、各例において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は以下の手順で測定した。

(重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) の測定方法)

重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) 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-20、F-80) [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 gel guardcolumn Super (HZ)-M+カラム; TSK gel SuperMultipore HZ-M (2本)、リファレンスカラム; TSK gel SuperH-R C (2本) (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/1mL

注入量: 20 μ L又は2 μ L

流量: 0.35mL/分

測定温度: 40℃

[0112] [ビニルベンジル化合物の製造]

製造例 1 ～ 3

(ビニルベンジル化合物 1 ～ 3 の製造)

攪拌装置、温度計、還流管及びエアポンプを備えた 500 mL の容積の反応容器に、表 1 に記載の量のベース化合物、クロロメチルスチレン、相間移動触媒、純水、重合禁止剤、溶媒を仕込み、流量 50 mL / 分で空気を吹き込みながら、40℃で加熱攪拌した。

次いで、温度を 70℃に保ちながら、表 1 に示す量の塩基性化合物を 20 分間で滴下し、更に 70℃で 4 時間攪拌した。なお反応中は空気の吹込みを継続させた。室温 (25℃) に冷却し 10%塩酸水溶液で中和した後、有機層を純水で 3 回洗浄した。その後、有機層をメタノールに沈殿させ目的のビニルベンジル化合物 1 ～ 3 を得た。ビニルベンジル化合物 1 ～ 3 は、赤外吸収 (IR) スペクトル分析によって、ベース化合物が有するフェノール性水酸基が、実質的に全てビニルベンジルエーテル基に置換された構造を有し、(B1) 成分に相当することが確認された。

[0113] 製造例 4 ～ 5

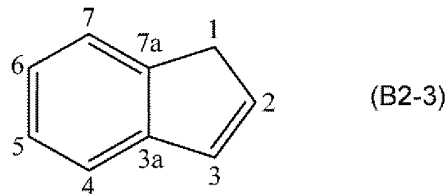
(ビニルベンジル化合物 4 及び 5 の製造)

攪拌装置、温度計、還流管及び窒素吹き込み口を備えた 500 mL の容積の反応容器に、表 1 に記載の量のベース化合物、クロロメチルスチレン、相間移動触媒、重合禁止剤、溶媒を仕込み、流量 50 mL / 分で窒素を吹き込みながら、40℃で加熱攪拌した。

次いで、表 1 に示す量の塩基性化合物を 20 分間で滴下し、更に 60℃で 9 時間攪拌した。なお反応中は窒素の吹込みを継続させた。室温 (25℃) に冷却し 10%塩酸水溶液で中和した後、純水で 2 回洗浄し、トルエンを減圧留去後、得られた粘稠液体をメタノールで洗浄した後に真空乾燥することでビニルベンジル化合物 4 及び 5 を得た。ビニルベンジル化合物 4 及び 5 は、¹H-NMR 分析によって、下記式 (B2-3) で表されるインデンの 1 位の炭素原子に直接結合する 2 個の水素原子が実質的に全てビニルベンジル基

に置換された構造を有し、（B 2）成分に相当することが確認された。また、GPC分析によって、ビニルベンジル化合物 4 及び 5 は、ビニルベンジル基が 2 個導入されたものと、3 個導入されたものの混合物であった。

[0114] [化16]



[0115] ビニルベンジル化合物 1 ～ 5 の重量平均分子量（Mw）を表 1 に示す。

[0116] [表1]

表1

			製造例				
			1	2	3	4	5
ビニルベンジル化合物の番号			1	2	3	4	5
仕 込 量 （ g ）	ベース化合物	J-DPP-115	90.2				
		MEHC-7851SS		90.9			
		MEHC-7851M			89.6		
		インデン				35.6	35.6
	クロロメチルスチレン	CMS	82.6	74.3		99.1	
		CMS-P			75.9		101.2
	相間移動触媒	臭化テトラブチルホスホニウム	17.0	17.7	15.3		
		臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム				7.1	7.1
	純水		5.7	5.9	5.1		
	重合禁止剤	フェノチアジン		0.2	0.2	0.1	0.1
	溶媒	トルエン	112.8	113.6	111.9	76.4	77.6
		2-プロパノール	22.6	22.8	22.4		
	塩基性化合物	水酸化ナトリウム	30.0	27.0	27.0	46.5	46.5
重量平均分子量(Mw)			1,300	1,600	2,000	500	500

[0117] 表 1 に記載の化合物の詳細は以下の通りである。

（ベース化合物）

・ J-DPP-115：ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノール樹脂、JFEケミカル株式会社製、水酸基当量 177～182 g/e q

・ MEHC-7851SS：ビフェニルアラキル型フェノール樹脂、明和化成株式会社製、重量平均分子量（Mw）1,000、数平均分子量（Mn）700、水酸基当量 201～220 g/e q

・MEHC-7851M：ビフェニルアラキル型フェノール樹脂、明和化成株式会社製、重量平均分子量（Mw）1,500、数平均分子量（Mn）900、水酸基当量201～220g/eq

[0118]（クロロメチルスチレン）

・CMS：Linchuan Chemical社製、o体とp体の混合物、o体含有量が17質量%、p体含有量が83質量%

・CMS-P：AGCセイミケミカル株式会社製、m体とp体の混合物、m体含有量が50質量%、p体含有量が50質量%

[0119]（相間移動触媒）

・臭化テトラブチルホスホニウム：関東化学株式会社製

・臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム：関東化学株式会社製

[0120]（塩基性化合物）

・水酸化ナトリウム：関東化学株式会社製、濃度48質量%の水溶液

[0121]〔樹脂組成物の製造〕

実施例1～6、比較例1～2

表2に記載の各成分を、粉末の状態で混合又はトルエン及びメチルエチルケトンと共に表2に記載の配合量に従って配合し、25℃で攪拌及び混合して、固形分濃度が約60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。

[0122] 各例で得た樹脂組成物を、厚さ38μmのPETフィルム（帝人株式会社製、商品名：G2000）に塗工した後、140℃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1mm×長さ50mm×幅30mm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18μm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：S-I-VSP）を、S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 150℃、圧力 1.5～2.0 MPa、時間 120 分間の条件で真空加熱加圧成形し、更に温度 180℃、300 分間の条件で加熱成形することによって樹脂組成物を硬化させた。その後、両面の銅箔を引きはがすことによって、樹脂板（樹脂板の厚さ：1 mm）を得た。

[0123] [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。

[0124] (成形性の評価)

各例で得た樹脂板の外観を目視にて確認し、下記基準で評価した。

A：樹脂板の表面にボイドが無く、切断加工が可能である。

C：樹脂板の表面にボイドが有り、切断加工が不可である。

[0125] (比誘電率 (Dk) 及び誘電正接 (Df) の測定方法)

各例で得た樹脂板を切断することによって 1 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。但し、比較例 1 の樹脂組成物は、成形性に劣り、比誘電率 (Dk) 及び誘電正接 (Df) を測定するための試験片を作製できなかったため「測定不可」とした。

[0126] [表2]

表2

			実施例						比較例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
配合組成（質量部）	(A)成分	マレイミド樹脂1	36.5						100.0	
		マレイミド樹脂2		57.2	57.4	71.1	71.1	33.0		100.0
	(B)成分	ビニルベンジル化合物1	63.5							
		ビニルベンジル化合物2		42.8						
		ビニルベンジル化合物3			42.6					
		ビニルベンジル化合物4				28.9				
		ビニルベンジル化合物5					28.9	67.0		
含有量比（モル基準） 〔N－置換マレイミド基／ビニル基〕			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	－	－
評価結果	成形性		A	A	A	A	A	A	C	A
	誘電特性	比誘電率（Dk）	2.68	2.60	2.59	2.54	2.53	2.53	測定不可	2.67
		誘電正接（Df）	0.0051	0.0042	0.0040	0.0028	0.0030	0.0021	測定不可	0.0203

[0127] なお、表2における各材料は、以下のとおりである。

[(A) 成分]

- ・マレイミド樹脂1 : ビス (4 -マレイミドフェニル) メタン
- ・マレイミド樹脂2 : インダン環を含む芳香族ビスマレイミド樹脂

[(B) 成分]

- ・ビニルベンジル化合物1 ~ 5 : 製造例1 ~ 5 で得られたビニルベンジル化合物1 ~ 5

[0128] 表2に示された結果から、本実施形態の実施例1 ~ 6の樹脂組成物は、いずれも良好な成形性を有しながらも、比誘電率 (D_k) 及び誘電正接 (D_f) が低く、優れた誘電特性を有していることが分かる。

一方、(B) 成分を含有しない比較例1の樹脂組成物は成形性に劣っていた。また、(B) 成分を含有しない比較例2の樹脂組成物は、誘電特性に劣っていた。

特に、同一の(A) 成分を用いた実施例2 ~ 6と比較例2とを対比すると、実施例2 ~ 6の樹脂組成物は、比較例2の樹脂組成物よりも、誘電正接 (D_f) が大幅に低減しており、その低減量は、(B) 成分の配合量から予測される範囲を超える顕著なものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0129] 本実施形態の樹脂組成物は、誘電特性に優れるものであるため、該樹脂組成物を用いて得られるプリプレグ、積層板、プリント配線板、半導体パッケージ等は、特に高周波信号を扱う電子部品用途に好適である。

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樹脂及びその誘導体からなる群から選択される1種以上と、

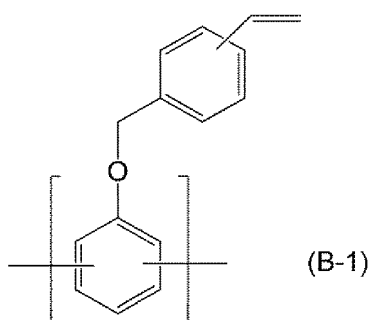
(B) ビニルベンジル基を有する化合物と、を含有し、

前記(B)成分が、(B1)酸素原子に結合するビニルベンジル基を3個以上有する化合物、及び(B2)炭素原子に結合するビニルベンジル基を1個以上有する化合物からなる群から選択される1種以上を含有する、樹脂組成物。

〔請求項2〕 前記(B)成分が、前記(B1)成分を含有し、

前記(B1)成分が、下記一般式(B－1)で表される構造単位を含む化合物である、請求項1に記載の樹脂組成物。

〔化1〕



〔請求項3〕 前記(B)成分が、前記(B2)成分を含有し、

前記(B2)成分が、芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造を含む化合物である、請求項1に記載の樹脂組成物。

〔請求項4〕 前記芳香族環と非芳香族環とを含む縮合多環構造が、インデン環である、請求項3に記載の樹脂組成物。

〔請求項5〕 前記(A)成分が、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、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

〔請求項6〕 前記(A)成分に由来するN－置換マレイミド基と、前記(B)成分に由来するビニル基と、の含有量比〔N－置換マレイミド基／ビニ

ル基] が、モル基準で、0.05～5である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1～4のいずれか1項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8] 請求項1～4のいずれか1項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9] 請求項1～4のいずれか1項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10] 請求項1～4のいずれか1項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11] 請求項10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12] 半導体素子と、該半導体素子を封止する請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物と、を有する半導体パッケージ。