(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月14日(14.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/149440 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
C08G 73/12 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/046797

(22) 国際出願日： 2021年12月17日(17.12.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

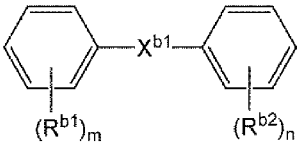
(30) 優先権データ：
特願 2021-001039 2021年1月6日(06.01.2021) JP
特願 2021-001044 2021年1月6日(06.01.2021) JP
特願 2021-001049 2021年1月6日(06.01.2021) JP

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (**SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森田 高示(**MORITA, Koji**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 下川 諒(**SHIMOKAWA, Ryo**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 土川 信次(**TSUCHIKAWA, Shinji**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 春日 圭一(**KASUGA, Keiichi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 林 千尋(**HAYASHI, Chihiro**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会

(54) **Title:** THERMOSETTING RESIN COMPOSITIN, PREPREG, LAMINATE, METAL-CLAD LAMINATE, PRINTED WIRING BOARD, AND HIGH-SPEED COMMUNICATION COMPATIBLE MODULE

(54) 発明の名称： 熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、金属張り積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュール



(1)

(57) **Abstract:** A thermosetting resin composition which contains (a) a maleimide compound which has at least one N-substituted maleimide group and (b) a compound which is represented by general formula (1) and is not reactive with a maleimide group of the component (a). (In the formula, X^{b1} represents a single bond or a substituted or unsubstituted aliphatic hydrocarbon group having from 1 to 5 carbon atoms; each of R^{b1} and R^{b2} independently represents a substituted or unsubstituted aliphatic hydrocarbon group having from 1 to 10 carbon atoms, a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group having from 6 to 18 ring-forming carbon atoms, a substituted or unsubstituted heterocyclic aromatic hydrocarbon group having from 5 to 20 ring-forming atoms, an oxygen atom-containing group, or a group obtained by combining these groups; and each of m and n independently represents an integer from 0 to 5.)

(57) 要約：（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、及び（ｂ）下記一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物、を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。（X^{b1}は、単結合又は置換もしくは無置換の炭素数１～５の脂肪族炭化水素基を表す。R^{b1}及びR^{b2}は、各々独立に、置換もしくは無置換の炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基、酸素原子含有基、又はそれらの組み合わせからなる基を表す。ｍ及びｎは、各々独立に、０～５の整数である。）

WO 2022/149440 A1

［続葉有］

社内 Tokyo (JP). 岩崎 富生(**IWASAKI, Tomio**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、金属張り積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュール

技術分野

[0001] 本開示は、熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、金属張り積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールに関する。

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、サーバー及び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の種々の電子機器において、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（高周波数帯における低比誘電率及び低誘電正接のこと。以下、高周波特性と称することがある。）に優れる基板材料が求められている。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、前記電子機器のほかに、自動車、交通システム関連等のＩＴＳ分野及び室内の近距離通信分野でも高周波無線信号を扱う新規システムの実用化又は実用計画が進んでおり、今後、これらの機器に搭載するプリント配線板に対しても、低伝送損失の基板材料が要求されると予想される。

[0003] 従来、低伝送損失が要求されるプリント配線板には、高周波特性に優れる熱可塑性ポリマーが使用されてきた。例えば、熱可塑性ポリマーとしてのポリフェニレンエーテルと、熱硬化性樹脂と、を併用する方法が知られている。具体的には、ポリフェニレンエーテルとエポキシ樹脂を含有する樹脂組成物（例えば、特許文献１参照）、ポリフェニレンエーテルと熱硬化性樹脂の中でも比誘電率が低いシアネート樹脂を含有する樹脂組成物（例えば、特許文献２参照）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭５８－０６９０４６号公報

特許文献2：特公昭６１－０１８９３７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、熱可塑性ポリマーは他の樹脂との相容性が低いために樹脂組成物の耐熱性が低下するという問題、及び樹脂組成物にしたときに熱可塑性ポリマーと他の成分との分離が生じるために取り扱い性にも劣る等の問題がある。

そこで、熱可塑性ポリマーを配合する方法以外の方法によって、高周波数帯における誘電特性を改善することができれば、その工業的価値は非常に大きい。但し、本開示は、熱可塑性ポリマーを配合すること自体を否定するものではない。

[0006] こうした現状に鑑み、本開示の目的は、高周波数帯における誘電特性に優れる熱硬化性樹脂組成物を提供すること、並びに、当該熱硬化性樹脂組成物を用いた、プリプレグ、積層板、金属張り積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のマレイミド化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物へ特定構造の化合物を配合することによって前記目的を達成し得ることを見出した。

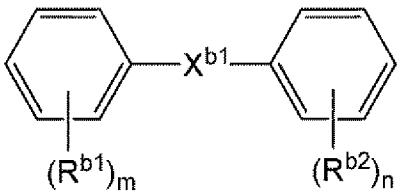
本開示は、下記［１］～［２２］を含む。

[0008] ［１］（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、及び

（ｂ）下記一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物、

を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



(1)

（一般式（１）中、X^{b1}は、単結合又は置換もしくは無置換の炭素数１～５の脂肪族炭化水素基を表す。R^{b1}及びR^{b2}は、各々独立に、置換もしくは無置換の炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基、酸素原子含有基、又はそれらの組み合わせからなる基を表す。ｍ及びｎは、各々独立に、０～５の整数である。）

［２］前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物を含有する、上記［１］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［３］前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物と、（ａ２）モノアミン化合物及び（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物からなる群から選択される少なくとも１種との反応物を含有する、上記［１］又は［２］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［４］前記（ａ１）成分が、複数のＮ－置換マレイミド基のうちの任意の２個のＮ－置換マレイミド基の窒素原子間に脂肪族炭化水素基を有する（但し、芳香族炭化水素基は存在しない）マレイミド化合物であるか、又は、複数のＮ－置換マレイミド基のうちの任意の２個のＮ－置換マレイミド基の窒素原子間に芳香族炭化水素基を含有するマレイミド化合物である、上記［２］又は［３］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

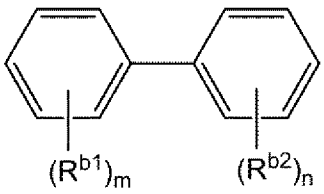
［５］前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物と（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物との反応物を含有する、上記［１］又は［２］に記載の熱

硬化性樹脂組成物。

［６］前記（ａ）成分が、前記（ａ１）成分と、前記（ａ３’）成分と、（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物（但し、前記（ａ３’）成分を除く。）との反応物である、上記［５］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［７］前記（ｂ）成分が、下記一般式（１’）で表される、上記［１］～［６］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化2]



(1’)

（一般式（１’）中、R^{b1}、R^{b2}、ｍ及びｎは、前記一般式（１）中のものと同じである。）

［８］前記（ｂ）成分の一気圧（１０１．３２５ｋＰａ）下における沸点が２６０℃以上である、上記［１］～［７］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［９］前記（ｂ）成分が、ジエチルビフェニル及びベンジルビフェニル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］～［８］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１０］前記一般式（１）において、R^{b1}及びR^{b2}が酸素原子含有基である、上記［１］～［６］及び［８］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１１］前記（ｂ）成分の含有量が、前記（ａ）成分１モルに対して０．００１～１．０モルである、上記［１］～［１０］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１２］さらに（ｃ）無機充填材を含有してなる、上記［１］～［１１］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１３］さらに（ｄ）熱硬化性樹脂を含有してなる、上記［１］～［１２］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１４］さらに（ｅ）硬化促進剤を含有してなる、上記［１］～［１３］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１５］さらに（ｆ）モノアミン化合物を含有してなる、上記［１］～［１４］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１６］さらに（ｇ）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物を含有してなる、上記［１］～［１５］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１７］さらに（ｇ’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物を含有してなる、上記［１］～［１６］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１８］上記［１］～［１７］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物の半硬化物を含有してなるプリプレグ。

［１９］上記［１８］に記載のプリプレグの硬化物を含有してなる積層板。

［２０］上記［１９］に記載の積層板の片面又は両面に金属箔が配置された金属張り積層板。

［２１］上記［１９］に記載の積層板又は上記［２０］に記載の金属張り積層板に回路形成して得られる、プリント配線板。

［２２］上記［２１］に記載のプリント配線板を含有してなる高速通信対応モジュール。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、高周波数帯における誘電特性に優れる熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、金属張り積層板、プリント配線板及び高速通信対応モジュール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。

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。

なお、本明細書において、「樹脂成分」とは、後述の（ａ）成分及び（ｂ）成分、並びに必要に応じて使用する（ｄ）成分、（ｆ）成分、（ｇ）成分及びその他の任意で使用する樹脂のことであり、（ｃ）無機充填材、（ｅ）硬化促進剤及び添加剤等は含まれない。また、「固形分」とは、熱硬化性樹脂組成物を構成する成分から揮発性の成分を除外した残分を意味する。

本明細書において、高周波帯域とは、１０ＧＨｚ以上の帯域を指す。

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] ［熱硬化性樹脂組成物］

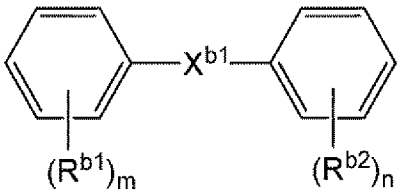
本実施形態の一態様（以下、「態様１」と称することがある。）の熱硬化性樹脂組成物は、

（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物［（ａ）成分と称することがある。］、及び

（ｂ）下記一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物［（ｂ）成分と称することがある。］、

を含有してなる熱硬化性樹脂組成物である。

[化3]



(1)

（一般式（１）中の各基の定義は後述の通りである。）

ここで、本明細書において、「～～を含有する熱硬化性樹脂組成物」及び「～～を含有してなる熱硬化性樹脂組成物」という表現は、いずれの場合も、～～に記載された成分をそのまま含有する熱硬化性樹脂組成物と、～～に記載された成分の少なくとも一部が反応して得られた熱硬化性樹脂組成物の両方を含み、両者は同義である。

[0012] 前記（ａ）成分に対して、前記特定構造を有する（ｂ）成分を配合することによって、熱硬化性樹脂組成物の高周波特性を向上させることができた。このような結果が得られた正確な理由は不明であるが、本発明者等は次のとおりに推察する。前記（ａ）成分は熱硬化性樹脂組成物中で配向し易く、配向によりそれぞれの分子の双極子モーメントが重なることで配向した分子としては大きな双極子モーメントを形成する。このため、外部電場の変化に対する追従性が悪くなり、誘電特性が悪くなっていると考えた。これに対し、当該（ａ）成分の配向を前記（ｂ）成分によって阻害することで（ａ）成分の配向する分子数を少なくできるため、重なり合った双極子モーメントを小さくすることが可能となる。その結果、外部電場の変化に対する追従性が良好となり、誘電特性が向上したものと推察する。

なお、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、吸湿試験後であっても高周波特性に優れているという特長も有する。以下、「高周波特性」という場合には、「吸湿試験後の高周波特性」も含まれる。

[0013] 本実施形態の別の一態様（以下、「態様２」と称することがある。）の熱硬化性樹脂組成物は、

（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、及び

（ｂ）下記一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物、

を含有してなる熱硬化性樹脂組成物であって、前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物［以下、（ａ１）成分と称することがある。］と（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物［以下、（ａ３’）成分と称することがある。］との反応物［以下、シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）と称することがある。］を含有する、熱硬化性樹脂組成物である。

態様２の熱硬化性樹脂組成物は、高周波数帯における誘電特性に優れると共に、低弾性率であるために低そり性にも優れる。

また、態様２では、前記（ａ）成分は、前記（ａ１）成分と、前記（ａ３’）成分と、（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物［以下、（ａ３）成分と称することがある。］との反応物であってもよい。但し、前記（ａ３）成分に前記（ａ３’）成分は含まれず、前記（ａ３）成分と前記（ａ３’）成分は異なるものである。

[0014] 本実施形態のさらに別の一態様（以下、「態様３」と称することがある。）の熱硬化性樹脂組成物は、

（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物［（ａ）成分］、

（ｂ）下記一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物［（ｂ）成分］、及び

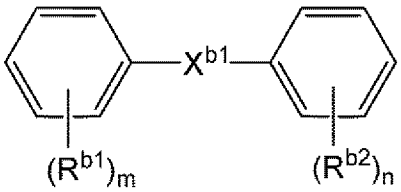
（ｇ’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物［以下、（ｇ’）成分と称することがある。］、

を含有してなる熱硬化性樹脂組成物である。

態様３の熱硬化性樹脂組成物は、高周波数帯における誘電特性に優れると共に、低弾性率であるために低そり性にも優れる。

[0015]

[化4]



(1)

（一般式（１）中の各基の定義は後述の通りである。）

以下、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が含有する各成分について詳述する。以下の説明は、特記しない限り、前記態様１～３の全てに共通する記載である。

[0016] ＜（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、（ａ）成分を含有することにより、耐熱性及び低熱膨張性に優れたものとすることができる。なお、（ｂ）成分による前記効果は、当該（ａ）成分が存在することによって顕著に発現するものである。

前記態様１において、（ａ）成分は、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物［以下、（ａ１）成分と称することがある。］を含有することが好ましく、（ａ１）成分を５０質量％以上含有することがより好ましく、（ａ１）成分を８０質量％以上含有することがさらに好ましく、（ａ１）成分を９０質量％以上含有することが特に好ましく、（ａ）成分が（ａ１）成分そのものであってもよい。

また、前記態様１において、（ａ）成分は、耐熱性、低熱膨張性、及び金属箔との接着性の観点から、前記（ａ１）成分と、（ａ２）モノアミン化合物［以下、（ａ２）成分と称することがある。］及び（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物からなる群から選択される少なくとも１種との反応物［以下、変性マレイミド樹脂（Ａ）と称することがある。］を含有することも好ましい。（ａ）成分は、該変性マレイミド樹脂（Ａ）を５０質量％以上含有することがより好ましく、８０質量％以上含有することが

さらに好ましく、９０質量％以上含有することが特に好ましく、（ａ）成分が変性マレイミド樹脂（Ａ）そのものであってもよい。

さらに、前記態様１において、（ａ）成分が、前記（ａ１）成分と前記変性マレイミド樹脂（Ａ）とを含有する態様も好ましい。この場合、（ａ）成分中における前記（ａ１）成分と前記変性マレイミド樹脂（Ａ）の合計含有量は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上、特に好ましくは実質的に１００質量％である。

[0017] また、前記態様２及び３において、（ａ）成分は、前記シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）を５０質量％以上含有することがより好ましく、８０質量％以上含有することがさらに好ましく、９０質量％以上含有することが特に好ましく、（ａ）成分がシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）そのものであってもよい。

さらに、前記態様２及び３では、前記（ａ）成分が、前記（ａ１）成分と前記シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）とを含有する態様も好ましい。この場合、（ａ）成分中における前記（ａ１）成分とシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の合計含有量は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上、特に好ましくは実質的に１００質量％である。

[0018] （（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物）

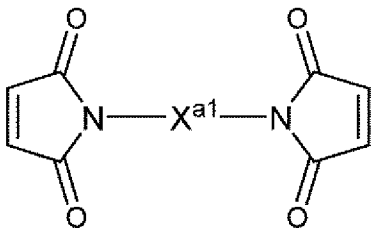
前記（ａ１）成分としては、複数のＮ－置換マレイミド基のうちの任意の２個のＮ－置換マレイミド基の窒素原子間に脂肪族炭化水素基を有する（但し、芳香族炭化水素基は存在しない）マレイミド化合物［以下、脂肪族炭化水素基含有マレイミド化合物と称する］であるか、又は、複数のＮ－置換マレイミド基のうちの任意の２個のＮ－置換マレイミド基の窒素原子間に芳香族炭化水素基を含有するマレイミド化合物［以下、芳香族炭化水素基含有マレイミド化合物と称する］が挙げられる。これらの中でも、高耐熱性、高周波特性、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点

から、芳香族炭化水素基含有マレイミド化合物が好ましい。芳香族炭化水素基含有マレイミド化合物は、任意に選択した２つのマレイミド基の組み合わせのいずれかの間に芳香族炭化水素基を含有していればよく、また、芳香族炭化水素基と共に脂肪族炭化水素基を有していてもよい。

前記（ａ１）成分としては、高耐熱性、高周波特性、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、１分子中に２個～５個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物が好ましく、１分子中に２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物がより好ましい。

また、高耐熱性、高周波特性、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、前記（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さらに好ましい。

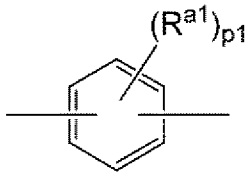
[0019] [化5]



(a1-1)

（式中、X^{a1}は、下記一般式（ａ１－２）、（ａ１－３）、（ａ１－４）又は（ａ１－５）で表される基である。）

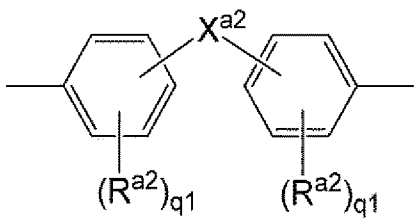
[0020] [化6]



(a1-2)

（式中、R^{a1}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。ｐ１は、０～４の整数である。）

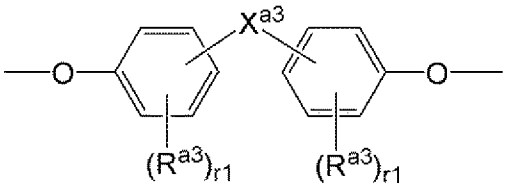
[0021] [化7]



(a1-3)

（式中、R^{a2}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’）で表される基である。ｑ１は、各々独立に、０～４の整数である。）

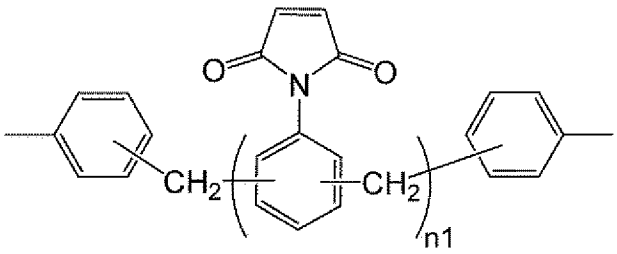
[0022] [化8]



(a1-3')

（式中、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^{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。ｒ１は、各々独立に、０～４の整数である。）

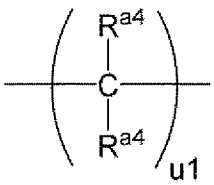
[0023] [化9]



(a1-4)

（式中、ｎ１は、１～１０の整数である。）

[0024] [化10]



(a1-5)

（式中、R^{a4}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。ｕ１は、１～８の整数である。）

[0025] 以下、前記各一般式中の各基について説明する。

前記一般式（ａ１－２）中、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。また、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。

R^{a1}としては、脂肪族炭化水素基が好ましい。

ｐ１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である。ｐ１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、異なっていてもよい。

[0026] 前記一般式（ａ１－３）中、R^{a2}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}が表すそれらと同じものが挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、より好ましくはメチル基、エチル基、さらに好ましくはエチル基である。

R^{a2}としては、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基が好ましい。

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、好ましくは炭素数１～３のアルキレン基、より好ましくはメチレン基である。

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、イソプロピリデン基が好ましい。

X^{a2}としては、前記選択肢の中でも、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、一般式（ａ１－３’）で表される基が好ましく、一般式（ａ１－３’）で表される基がより好ましい。

ｑ１は、各々独立に、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２である。ｑ１が２以上の整数である場合、複数のR^{a2}同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なって

いてもよい。

[0027] 前記一般式（ａ１－３’）中、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^{a2}が表すそれらと同じものが挙げられる。

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

X^{a3}としては、上記選択肢の中でも、好ましくは炭素数２～５のアルキリデン基、より好ましくはイソプロピリデン基である。

ｒ１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である。ｒ１が２以上の整数である場合、複数のR^{a3}同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0028] 前記一般式（ａ１－４）中、ｎ１は、丸括弧が囲っている構造単位の繰り返し単位数を表し、具体的には１～１０の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは１～５の整数、より好ましくは１～３の整数である。

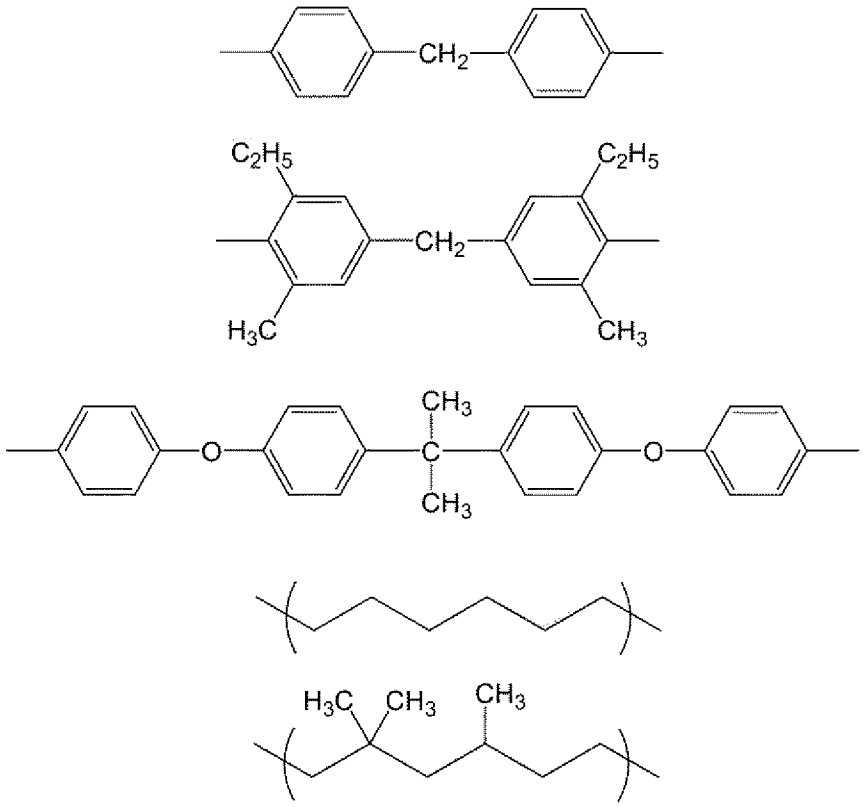
前記一般式（ａ１－５）中、R^{a4}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子としては、前記一般式（ａ１－２）中のR^{a1}が表すそれらと同じものが挙げられ、R^{a4}の好ましい炭素数１～５の脂肪族炭化水素基及びハロゲン原子もR^{a1}の場合と同じである。同一の炭素原子に結合しているR^{a4}同士は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

ｕ１は、丸括弧が囲っている構造単位の繰り返し単位数を表し、具体的には１～８の整数であり、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１である。ｕ１が２以上の整数である場合、複数のR^{a4}同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0029] 一般式（ａ１－１）で表される基の中のX^{a1}としては、高耐熱性、高周波特性、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、下記式のいずれかで表される基であることが好ましい。

[0030]

[化11]



[0031] （ａ１）成分としては、前記一般式（ａ１－１）中のＸ^{a1}が前記一般式（ａ１－３）で表される基であるマレイミド化合物がより好ましく、前記一般式（ａ１－１）中のＸ^{a1}が前記一般式（ａ１－３）で表される基であり、且つ、前記一般式（ａ１－３）中のＸ^{a2}が前記一般式（ａ１－３’）で表される基である化合物がさらに好ましい。

[0032] （ａ１）成分としては、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、ビフェニルアラルキル型マレイミド、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、２，２’－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（例えば、大和化成（株）製、商品名：ＢＭＩ－２３００等）などが挙げられる。（ａ１）成分は、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。

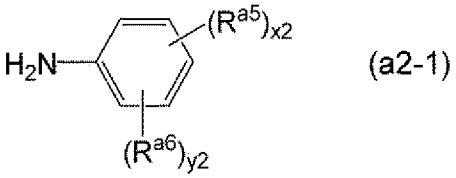
[0033] これらの中でも、（ａ１）成分としては、反応率が高く、より高耐熱性化できるという観点から、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンが好ましく、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンがより好ましい。また、有機溶剤への溶解性の観点からは、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ポリフェニルメタンマレイミドが好ましく、安価であるという観点からは、ビス（４－マレイミドフェニル）メタンが好ましい。

[0034] （（ａ２）モノアミン化合物）

（ａ１）成分に（ａ２）成分を反応させることにより、耐熱性及び低熱膨張性等をより向上させることができる。

当該（ａ２）成分としては、アミノ基を１つ有する化合物であれば特に制限はないが、高耐熱性、高周波特性、高金属箔接着性、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、酸性置換基を有するモノアミン化合物が好ましく、下記一般式（ａ２－１）で表される化合物がより好ましい。

[化12]



(a2-1)

（式中、Ｒａ５は、各々独立に、酸性置換基である、水酸基、カルボキシ基又はスルホン酸基であり、Ｒａ６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。ｘ２は１～５の整数、ｙ２は０～４の整数であり、且つ、１≦ｘ２＋ｙ２≦５を満たす。）

[0035] 前記式（ａ２－１）中、Ｒａ５が示す酸性置換基としては、溶解性及び反応性の観点から、好ましくは水酸基、カルボキシ基であり、耐熱性も考慮すると、より好ましくは水酸基である。

ｘ２は１～５の整数であり、高耐熱性、低比誘電率、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１又は２、さらに好ましくは１である。

Ｒａ６が示す炭素数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、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。該アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３のアルキル基である。

Ｒａ６が示す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。

ｙ２は０～４の整数であり、高耐熱性、低比誘電率、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、好ましくは０～３の整数、より好ましくは０～２の整数、さらに好ましくは０又は１、特に好ましくは０である。

なお、ｘ２が２以上の整数の場合、複数のＲａ５は同一であってもよいし、

異なっていてもよい。また、ｙ２が２以上の整数の場合、複数のＲ^{a6}は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0036] （ａ２）成分としては、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、ｏ－アミノフェノール、ｐ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｏ－アミノ安息香酸、ｏ－アミノベンゼンスルホン酸、ｍ－アミノベンゼンスルホン酸、ｐ－アミノベンゼンスルホン酸、３，５－ジヒドロキシアニリン、３，５－ジカルボキシアニリン等が挙げられる。これらの中でも、溶解性及び合成収率の観点から、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、ｏ－アミノフェノール、ｐ－アミノ安息香酸、ｍ－アミノ安息香酸、３，５－ジヒドロキシアニリンが好ましく、耐熱性の観点から、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノールがより好ましく、低熱膨張性の観点から、ｐ－アミノフェノールがさらに好ましい。

モノアミン化合物（ａ２）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。

[0037] （（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物）

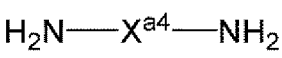
（ａ３）成分としては、分子末端の少なくとも一方にアミノ基を有するアミン化合物が好ましく、分子両末端にアミノ基を有するアミン化合物がより好ましい。さらに、側鎖にアミノ基を有するアミン化合物であってもよく、側鎖及び少なくとも一方の分子末端にアミノ基を有するアミン化合物であってもよい。なお、（ａ３）成分としては、シロキサン骨格を含有するものであってもよいし、シロキサン骨格を含有しないものであってもよい。シロキサン骨格を含有するものとしては、（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物が挙げられる。（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物は前記態様２で使用する化合物であり、これについては後述する。

前記アミノ基はいずれも、１級アミノ基であることが好ましい。

これらの中でも、分子両末端にアミノ基を有するアミン化合物が好ましく、このようなアミン化合物としては、高耐熱性、高周波特性、高金属箔接着

性、高ガラス転移温度、低熱膨張性及び成形性の観点から、下記一般式（ａ３－１）で表されるジアミン化合物が好ましく挙げられる。

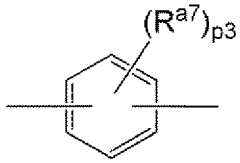
[0038] [化13]



(a3-1)

（一般式（ａ３－１）中、X^{a4}は、下記一般式（ａ３－２）、（ａ３－３）又は（ａ３－４）で表される基である。）

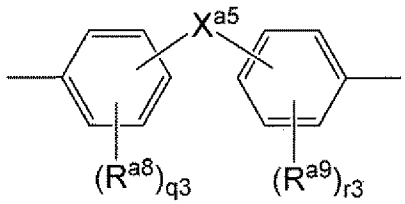
[0039] [化14]



(a3-2)

（一般式（ａ３－２）中、R^{a7}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。ｐ３は、０～４の整数である。）

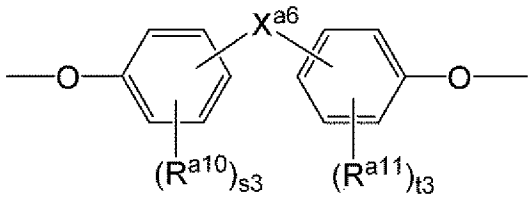
[0040] [化15]



(a3-3)

（一般式（ａ３－３）中、R^{a8}及びR^{a9}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^{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、単結合、下記一般式（ａ３－３－１）で表される基又は下記一般式（ａ３－３－２）で表される基である。ｑ３及びｒ３は、各々独立に、０～４の整数である。）

[化16]

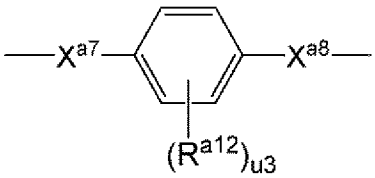


(a3-3-1)

（一般式（ａ３－３－１）中、R^{a10}及びR^{a11}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、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。ｓ３及びｔ３は、各々独立に、０～４の整数である。）

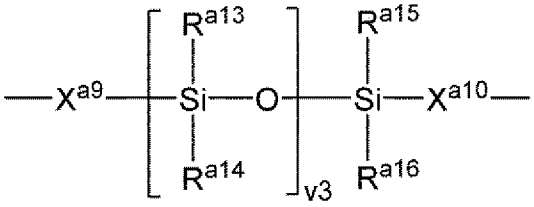
[化17]



(a3-3-2)

（一般式（ａ３－３－２）中、Ｒ^{a12}は、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。Ｘ^{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、エーテル基又は単結合である。ｕ３は、０～４の整数である。）

[0041] [化18]



(a3-4)

（一般式（ａ３－４）中、Ｒ^{a13}～Ｒ^{a16}は、各々独立に、炭素数１～５のアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を表す。Ｘ^{a9}及びＸ^{a10}は各々独立に、２価の有機基を表す。ｖ３は、１～１００の整数である。）

[0042] 前記一般式（ａ３－２）中、Ｒ^{a7}が表す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、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基である。また、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。

以上の中でも、Ｒ^{a7}としては炭素数１～５の脂肪族炭化水素基が好ましい。

ｐ３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２である。ｐ３が２以上の整数である場合、複数のR^{a7}同士は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0043] 前記一般式（ａ３－３）中、R^{a8}及びR^{a9}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、前記R^{a7}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、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、より好ましくはメチル基及びエチル基、さらに好ましくはエチル基である。

X^{a5}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、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、好ましくは炭素数１～３のアルキレン基であり、より好ましくはメチレン基である。

X^{a5}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、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

X^{a5}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のアルキリデン基が好ましい。より好ましいものは前述のとおりである。

ｑ３及びｒ３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２である。ｑ３又はｒ３が２以上の整数である場合、複数のR^{a8}同士又はR^{a9}同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0044] 前記一般式（ａ３－３－１）中、R^{a10}及びR^{a11}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、前記R^{a8}及びR^{a9}の場合と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

X^{a6}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、前記X^{a5}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^{a6}としては、上記選択肢の中でも、好ましくは炭素数２～５のアルキリデン基であり、より好ましくはイソプロピリデン基である。

ｓ３及びｔ３は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。ｓ３又はｔ３が２以上の整数である場合、複数のR^{a10}同士又はR^{a11}同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0045] 前記一般式（ａ３－３－２）中、R^{a12}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子は、前記R^{a10}及びR^{a11}の場合と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。

X^{a7}及びX^{a8}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、前記X^{a6}の場合と同じものが挙げられ、好ましい態様も同じである。ｕ３は、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。ｕ３が２以上の整数である場合、複数のR^{a12}同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0046] 前記一般式（ａ３－４）中のR^{a13}～R^{a16}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、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。該アルキル基としては、炭素数１～３のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R^{a13}～R^{a16}が表す置換フェニル基において、フェニル基が有する置換基としては、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のアルキニル基等が挙げられる。該炭素数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、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。該炭素数２～５のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。炭

素数２～５のアルキニル基としては、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

R^{a13}～R^{a16}は、いずれも炭素数１～５のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

X^{a9}及びX^{a10}が表す２価の有機基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、－Ｏ－又はこれらが組み合わされた２価の連結基等が挙げられる。該アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数１～１０のアルキレン基が挙げられる。該アルケニレン基としては、炭素数２～１０のアルケニレン基が挙げられる。該アルキニレン基としては、炭素数２～１０のアルキニレン基が挙げられる。該アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数６～２０のアリーレン基が挙げられる。

ｖ３は、鍵括弧が囲った構造単位の繰り返し単位数を表し、具体的には１～１００の整数であり、２～１００の整数であってもよいし、５～１００の整数であってもよいし、１０～１００の整数であってもよいし、１５～７０の整数であってもよいし、２０～５０の整数であってもよい。

[0047] （ａ３）成分としては、前記一般式（ａ３－１）中のX^{a4}が前記一般式（ａ３－３）で表される基であるジアミン化合物が好ましく、前記一般式（ａ３－１）中のX^{a4}が前記一般式（ａ３－３）で表される基であり、且つ、前記一般式（ａ３－３）中のX^{a5}が前記一般式（ａ３－３－２）で表される基であるジアミン化合物がより好ましい。

[0048] （ａ３）成分の具体例としては、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、ジアミノベンジジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－メチレン－ビス（２－クロロアニリン）、１，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、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、２，２’－

ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、１，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノ－３，３’－ビフェニルジオール、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、ｏ－トリジンスルホン等が挙げられる。

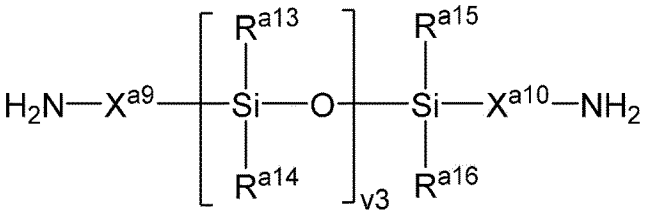
特に制限されるものではないが、これらの中でも、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリンが好ましい。

[0049]（（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物）

（ａ３’）成分は、少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物であれば特に制限はないが、１分子中に２個のアミノ基を有するシリコーン化合物であることが好ましく、１分子中に２個の第１級アミノ基を有するシリコーン化合物であることが好ましい。

（ａ３’）成分は、アミノ基（好ましくは第１級アミノ基）を、シロキサン骨格の側鎖又は末端のいずれか又は両方に有していればよく、入手容易性及び低そり性の観点から、末端に有することが好ましく、両末端に有することがより好ましい（以下、両末端にアミノ基（好ましくは第１級アミノ基）を有するシリコーン化合物を「両末端アミノ変性シリコーン化合物」ともいう）。同様の観点から、（ａ３’）成分は、下記一般式（ａ３’－１）で表されることが好ましい。

[0050] [化19]



(a3'-1)

（一般式（ａ３’－１）中、R^{a13}～R^{a16}、X^{a9}、X^{a10}及びｖ３は、前記一般式（ａ３－４）中のものと同じであり、好ましい態様も同じである。）

[0051] （ａ３’）成分は、市販品を用いることができ、例えば、側鎖にメチル基を有する（ａ３’）成分としては、「ＫＦ－８０１０」（アミノ基の官能基

当量４３０ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－１６１Ａ」（アミノ基の官能基当量８００ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」（アミノ基の官能基当量１，５００ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８０１２」（アミノ基の官能基当量２，２００ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８００８」（アミノ基の官能基当量５，７００ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－９４０９」（アミノ基の官能基当量７００ｇ／ｍｏｌ）（以上、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。また、側鎖にフェニル基を有する（ａ３’）成分としては、「Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３」（アミノ基の官能基当量２，２００ｇ／ｍｏｌ）（信越化学工業株式会社製）、「ＢＹ－１６－８５３Ｕ」（アミノ基の官能基当量４６０ｇ／ｍｏｌ）、「ＢＹ－１６－８５３」（アミノ基の官能基当量６５０ｇ／ｍｏｌ）、「ＢＹ－１６－８５３Ｂ」（アミノ基の官能基当量２，２００ｇ／ｍｏｌ）（以上、東レダウコーニング株式会社製）等が挙げられる。これらは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。

これらの中でも、（ａ３’）成分の市販品としては、低吸水性の観点から、「Ｘ－２２－１６１Ａ」、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」、「ＫＦ－８０１２」、「ＫＦ－８００８」、「Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３」、「ＢＹ－１６－８５３Ｂ」が好ましく、低熱膨張性の観点から、「Ｘ－２２－１６１Ａ」、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」、「ＫＦ－８０１２」、「Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３」がより好ましい。

[0052] （ａ３’）成分が有するアミノ基の官能基当量は、３００～３，０００ｇ／ｍｏｌが好ましく、４００～２，５００ｇ／ｍｏｌがより好ましく、６００～２，３００ｇ／ｍｏｌがさらに好ましい。

[0053] （変性マレイミド樹脂（Ａ）及びシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の製造方法）

態様１では、（ａ）成分として前記変性マレイミド樹脂（Ａ）を含有することで、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂の分子量を制御し易くなり、低熱膨張性及び弾性率を向上させ易くなる傾向にある。

態様２及び３では、（ａ）成分としてシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ

）を含有することで、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂の分子量を制御し易くなり、且つ、低熱膨張性及び低そり性を向上させ易くなる傾向にある。

[0054] 変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造方法に特に制限はないが、前記（ａ１）成分が持つマレイミド基の炭素－炭素二重結合へ、前記（ａ２）成分が持つアミノ基及び前記（ａ３）成分が持つアミノ基のうちの少なくとも一方を付加反応させることで変性マレイミド樹脂（Ａ）を製造することができる。

また、シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の製造方法に特に制限はないが、前記（ａ１）成分が持つマレイミド基の炭素－炭素二重結合へ、前記（ａ３’）成分が持つアミノ基（及び必要に応じて前記（ａ３）成分［但し、（ａ３’）成分を除く。］が持つアミノ基）を付加反応させることでシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）を製造することができる。

変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造及びシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の製造は、有機溶媒中で加熱保温しながら行なうことが好ましい。反応温度は、特に制限されるものではないが、７０～２００℃が好ましく、７０～１５０℃がより好ましく、１００～１３０℃がさらに好ましい。反応時間は、特に制限されるものではないが、０．１～１０時間が好ましく、１～６時間がより好ましい。

[0055] また、変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造及びシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の製造には、必要により反応触媒を使用することができる。反応触媒に特に制限はないが、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系化合物；トリフェニルホスフィン等のリン系触媒等が挙げられる。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。

[0056] 変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造における、（ａ１）成分のマレイミド基数〔（ａ１）成分の使用量（ｇ）／（ａ１）成分のマレイミド基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕は、特に制限されるものではないが、（ａ２）成分のアミノ基数〔（ａ２）成分の使用量（ｇ）／（ａ２）成分のアミノ基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕と（ａ３）成分のアミノ基数〔（ａ３）成分の使用量（ｇ

）／（ａ３）成分のアミノ基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕の合計に対して、０．１～１０倍が好ましく、１～９倍がより好ましく、１．１～９倍がさらに好ましく、２～８倍が特に好ましい。前記下限値以上、特に２倍以上であると、ゲル化が抑制されると共に耐熱性が良好となる傾向にあり、前記上限値以下であると、有機溶媒への溶解性及び耐熱性が良好となる傾向にある。

同様に、シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の製造における、（ａ１）成分のマレイミド基数〔（ａ１）成分の使用量（ｇ）／（ａ１）成分のマレイミド基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕は、特に制限されるものではないが、（ａ３’）成分のアミノ基数〔（ａ３’）成分の使用量（ｇ）／（ａ３’）成分のアミノ基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕と（ａ３）成分［但し、（ａ３’）成分を除く。］のアミノ基数〔（ａ３）成分の使用量（ｇ）／（ａ３）成分のアミノ基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕の合計に対して、０．１～１０倍が好ましく、１～９倍がより好ましく、１．１～９倍がさらに好ましく、２～８倍が特に好ましい。前記下限値以上、特に２倍以上であると、ゲル化が抑制されると共に耐熱性が良好となる傾向にあり、前記上限値以下であると、有機溶媒への溶解性及び耐熱性が良好となる傾向にある。

[0057] 変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造及びシリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ）の製造は、有機溶媒の存在下で実施することが好ましい。有機溶媒に特に制限はないが、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等が挙げられる。有機溶媒は、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。これらの中でも、溶解性の観点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブが好ましく、低毒性という観点から、シクロ

ヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましく、揮発性が高くプリプレグの製造時に残存溶剤として残り難いことから、プロピレングリコールモノメチルエーテルがさらに好ましい。

[0058] （（ａ）成分の含有量）

態様１の熱硬化性樹脂組成物における（ａ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分１００質量部に対して、３０～９９質量部が好ましく、３５～９０質量部がより好ましく、４０～８５質量部がさらに好ましく、４５～８０質量部が特に好ましく、５５～８０質量部が最も好ましい。

態様２及び３の熱硬化性樹脂組成物における（ａ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分１００質量部に対して、２～９９質量部が好ましく、３０～９９質量部が好ましく、３５～９０質量部がより好ましく、４０～８５質量部がさらに好ましく、４５～８０質量部が特に好ましく、５５～８０質量部が最も好ましい。

[0059] ＜（ｂ）一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物＞

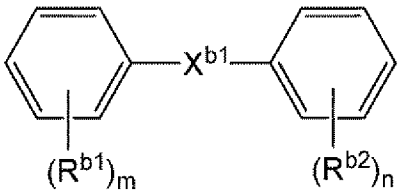
前述の通り、前記（ａ）成分に対して（ｂ）成分を配合することによって、熱硬化性樹脂組成物の高周波特性を向上させることができる。

（ｂ）成分は下記一般式（１）で表されるが、（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さないことが前提となる。つまり、一般式（１）中の各基が有していてもよい置換基は、（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない置換基に限定される。ここで、「反応性を示さない」とは、２００℃以下において反応しないことを言う。

なお、（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示す置換基としては、アミノ基、エポキシ基（グリシジル基を含む。）、マレイミド基が挙げられる。

（ｂ）成分は、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。

[0060] [化20]



(1)

[0061] 前記一般式（１）中、Ｘ^{b1}は、単結合又は置換もしくは無置換の炭素数１～５の脂肪族炭化水素基を表す。Ｒ^{b1}及びＲ^{b2}は、各々独立に、置換もしくは無置換の炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基、酸素原子含有基、又はそれらの組み合わせからなる基を表す。ｍ及びｎは、各々独立に、０～５の整数である。

[0062] Ｘ^{b1}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数１～５のアルキレン基；イソプロピリデン基等の炭素数２～５のアルキリデン基が挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチレン基、イソプロピリデン基がより好ましい。

該脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。該置換基は、（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない置換基であれば特に制限はないが、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基等（以下、これらを「置換基Ａ」と称する）が挙げられる。

Ｘ^{b1}としては、高周波特性の観点から、前記選択肢の中でも、単結合が好ましい。

[0063] Ｒ^{b1}及びＲ^{b2}が表す炭素数１～１０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、ｎ－オクチル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数２又は３の脂肪族炭化水素基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。

該脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。該置換基としては、前記置換基Ａが挙げられる。

[0064] R^{b1}及びR^{b2}が表す環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニリル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基としては、環形成炭素数６～１２の芳香族炭化水素基が好ましく、フェニル基、ビフェニリル基がより好ましい。

該芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。該置換基としては、前記置換基Ａの他、炭素数１～１０（好ましくは１～５）の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0065] R^{b1}及びR^{b2}が表す環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基としては、トリアジニル基、オキサゾリル基、ピリジニル基、チオフェニル基等が挙げられる。該複素環式芳香族炭化水素基としては、環形成原子数５～１２の複素環式芳香族炭化水素基が好ましい。

該複素環式芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。該置換基としては、前記置換基Ａの他、炭素数１～１０（好ましくは１～５）の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0066] R^{b1}及びR^{b2}が表す酸素原子含有基としては、－ＯＲ^{b3}（R^{b3}は、置換もしくは無置換の炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基を表す。）、ケト基、－Ｏ－Ｐ（＝Ｏ）（－ＯＲ^{b4}）（－ＯＲ^{b5}）［R^{b4}及びR^{b5}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基を表す。］等が挙げられる。酸素原子含有基としては、ケト基、－Ｏ－Ｐ（＝Ｏ）（－ＯＲ^{b4}）（－ＯＲ^{b5}）が好ましい。

前記R^{b3}、R^{b4}及びR^{b5}が表す炭素数１～２０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、ｎ－オクチル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基がより好ましい。該脂肪族炭化水素基は置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。該置換基としては、前

記置換基Ａが挙げられる。

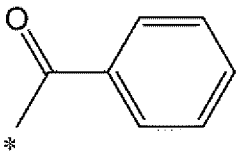
前記Ｒ^{b3}、Ｒ^{b4}及びＲ^{b5}が表す環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニリル基等が挙げられる。該芳香族炭化水素基としては、環形成炭素数６～１２の芳香族炭化水素基が好ましく、フェニル基がより好ましい。該芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。該置換基としては、前記置換基Ａの他、炭素数１～１０（好ましくは炭素数１～５、より好ましくは炭素数１～３、さらに好ましくは炭素数１）の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

[0067] Ｒ^{b1}及びＲ^{b2}は、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基、及び酸素原子含有基からなる群から選択される少なくとも２種の基の組み合わせからなる基であってもよい。該組み合わせとしては、「炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」、「炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基－環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基」、「環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基－炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」、「環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基－炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」、「炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基－酸素原子含有基」、「環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基－酸素原子含有基」、「酸素原子含有基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」等が挙げられる。なお、これらの組み合わせは、鍵括弧内の最初に記載した基が前記一般式（１）に示されているベンゼン環へ結合していることとする。

これらの中でも、組み合わせとしては、「炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」、「酸素原子含有基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」が好ましく、ベンジル基等のアラルキル基、「ケト基－環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基」が好まし

く、ベンジル基、「ケト基－フェニル基」がより好ましい。なお、「ケト基－フェニル基」は下記構造式で表される基である。

[化21]



「ケト基－フェニル基」

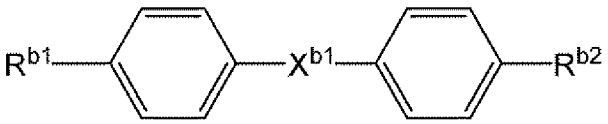
（＊は他の構造（具体的にはベンゼン環）への結合部位を示す。）

[0068] ｍ及びｎは、各々独立に、０～５の整数であり、好ましくは０～３の整数、より好ましくは０又は１であり、０であってもよいし、１であってもよい。ｍが０であり、ｎが１であることも好ましく、ｍが１であり、ｎも１であることが好ましい。

なお、ｍが２～５の整数の場合、複数存在するＲ^{b1}は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。ｎが２～５の整数の場合、複数存在するＲ^{b2}は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0069] 前記一般式（１）の好ましい態様は、下記一般式（１－１）及び下記一般式（１－２）である。

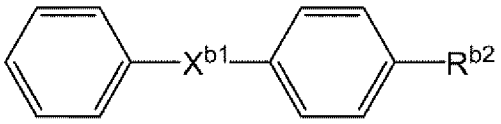
[0070] [化22]



(1-1)

（一般式（１－１）中、Ｘ^{b1}、Ｒ^{b1}及びＲ^{b2}は、前記一般式（１）中のものと同じであり、好ましい態様も同じである。）

[0071] [化23]



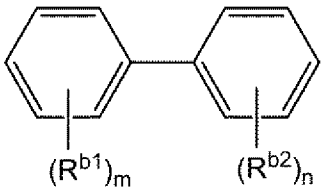
(1-2)

（一般式（１－２）中、Ｘ^{b1}及びＲ^{b2}は、前記一般式（１）中のものと同じであり、好ましい態様も同じである。）

[0072] （ｂ）成分としては、下記一般式（１’）で表される化合物であることが

好ましい。言うまでもなく、この化合物も、（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さないことが前提となる。

[化24]

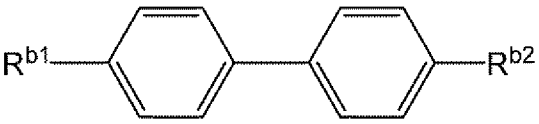


(1')

（一般式（１’）中、Ｒｂ１、Ｒｂ２、ｍ及びｎは、前記一般式（１）中のものと同じであり、好ましい態様も同じである。）

[0073] 前記一般式（１’）の好ましい態様は、下記一般式（１’－１）及び下記一般式（１’－２）である。

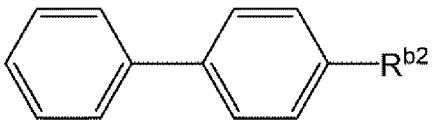
[0074] [化25]



(1'-1)

（一般式（１’－１）中、Ｒｂ１及びＲｂ２は、前記一般式（１’）中のものと同じであり、好ましい態様も同じである。）

[0075] [化26]



(1'-2)

（一般式（１’－２）中、Ｒｂ２は、前記一般式（１’）中のものと同じであり、好ましい態様も同じである。）

[0076] （ｂ）成分としては、プリント配線板のリフロー工程にてボイドが発生するのを避ける観点から、一気圧（１０１．３２５ｋＰａ）下における沸点が２６０℃以上であることが好ましく、２８０℃以上であることがより好ましく、３００℃以上であってもよい。沸点の上限に特に制限は無く、（ｂ）成分の一気圧（１０１．３２５ｋＰａ）下における沸点は、例えば、５００℃以下であってもよいし、４５０℃以下であってもよいし、４００℃以下であってもよいし、３５０℃以下であってもよい。

以上の観点から、（ｂ）成分としては、ジエチルビフェニル及びベンジルビフェニルからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく、４，４’－ジエチルビフェニル及び４－ベンジルビフェニルからなる群から選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

[0077]（（ｂ）成分の含有量）

（ｂ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、前記（ａ）成分１モルに対して、好ましくは０．００１～１．０モル、より好ましくは０．０１～０．９５モル、さらに好ましくは０．０１～０．９０モル、特に好ましくは０．０５～０．９０モルであり、態様１においては０．１５～０．９０モルであってもよいし、０．１５～０．７０モルであってもよい。なお、態様２及び３においては、（ｂ）成分の含有量は、前記（ａ）成分１モルに対して０．００１～０．５モルであってもよいし、０．０１～０．５モルであってもよいし、０．０４～０．３モルであってもよいし、０．０４～０．２モルであってもよい。（ｂ）成分の含有量が前記下限値以上であれば、高周波特性の向上効果が発現し易い傾向にある。なお、（ｂ）成分の含有量は前記上限値を超えてもよいが、高周波特性の向上効果が頭打ちとなる傾向にあるため、製造コストを低減する観点からは、前記上限値以下とすることが好ましい。

[0078]＜（ｃ）無機充填材＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、低熱膨張性の観点から、さらに（ｃ）無機充填材［以下、（ｃ）成分と称することがある。］を含有してなるものであってもよい。

（ｃ）成分としては、特に制限されるものではないが、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、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、石英粉末、ガラス短繊維、

ガラス微粉末及び中空ガラス等が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。ガラスとしては、Ｅガラス、Ｔガラス、Ｄガラス等が好ましく挙げられる。（ｃ）成分は、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。

これらの中でも、誘電特性、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、シリカが好ましい。シリカとしては、例えば、湿式法で製造された含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造された結合水等をほとんど含まない乾式法シリカが挙げられる。乾式法シリカとしては、さらに、製造法の違いにより、破砕シリカ、フュームドシリカ、溶融球状シリカ等に分類される。これらの中でも、低熱膨張性及び樹脂に充填した際の流動性の観点から、溶融球状シリカが好ましい。

[0079] （ｃ）成分は、カップリング剤で表面処理されたものであってもよい。カップリング剤による表面処理の方式は、配合前の無機充填材に対して乾式又は湿式で表面処理する方式であってもよく、表面未処理の無機充填材を、他の成分に配合して組成物とした後、該組成物に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。

カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオリゴマー等が挙げられる。これらの中でも、シラン系カップリング剤が好ましい。該シラン系カップリング剤としては、エポキシシラン系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、（メタ）アクリルシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリ

ング剤等が挙げられる。これらの中でも、アミノシラン系カップリング剤がより好ましい。

[0080] （ｃ）無機充填材の平均粒子径は、特に制限されるものではないが、好ましくは０．０１～３０μｍ、より好ましくは０．０５～２０μｍ、さらに好ましくは０．１～１０μｍ、特に好ましくは０．２～５μｍであり、０．２～２μｍであってもよいし、０．１～１μｍであってもよい。

前記（ｃ）無機充填材の平均粒子径を前記下限値以上にすることで、熱硬化性樹脂組成物に（ｃ）無機充填材を高充填した際の流動性を良好に保ち易い傾向があり、前記（ｃ）無機充填材の平均粒子径を前記上限値以下にすることで、絶縁層の表面粗さが大きくなることを抑制できる傾向にあり、

ここで、本明細書において「平均粒子径」とは、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（体積平均粒子径）のことであり、レーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置で測定する。

[0081] （（ｃ）成分の含有量）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｃ）成分を含有してなるものである場合、その含有量は、特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂組成物中の固形分に対して、好ましくは５～６５体積％、より好ましくは１０～６０体積％、さらに好ましくは１５～６０体積％、特に好ましくは２０～５５体積％であり、２０～５０体積％であってもよいし、２０～４０体積％であってもよいし、２５～４０体積％であってもよい。

（ｃ）成分の含有量が前記下限値以上であれば、低熱膨張性が良好となる傾向にあり、前記上限値以下であれば、プリプレグにカスレが生じるのを抑制し易い傾向にある。

[0082] ＜（ｄ）熱硬化性樹脂＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに（ｄ）熱硬化性樹脂［以下、（ｄ）成分と称することがある。］を含有してなるものであってもよい。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｄ）成分を含有することにより、特に、

銅箔等の金属箔との接着性を向上させることができる。但し、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、（ｄ）熱硬化性樹脂を含有していなくてもよい。

なお、該（ｄ）成分には前記（ａ）成分は含まれないものとする。

[0083] （ｄ）成分としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和イミド樹脂（但し、前記（ａ）成分を除く。）、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、これらからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。これらの中でも、成形性及び電気絶縁性の観点、並びに金属箔との接着性を向上させる観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

また、（ｄ）熱硬化性樹脂としては、成形性の観点から、１５０℃におけるＩＣＩ粘度が、好ましくは１．０Ｐａ・ｓ以下、より好ましくは０．５Ｐａ・ｓ以下、さらに好ましくは０．３Ｐａ・ｓ以下、特に好ましくは０．２Ｐａ・ｓ以下の熱硬化性樹脂を選択するのがよい。ここで、ＩＣＩ粘度は、ＩＣＩ粘度計として知られる高せん断速度を測定するもので、コーンプレート型粘度計で測定される粘度である。

[0084] （（ｄ）成分の含有量）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｄ）熱硬化性樹脂を含有してなるものである場合、その含有量は、耐熱性、低熱膨張性、金属箔との接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、５～５０質量部が好ましく、１０～４０質量部がより好ましく、１５～４０質量部がさらに好ましい。

[0085] ＜（ｅ）硬化促進剤＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに（ｅ）硬化促進剤［以下、（ｅ）成分と称することがある。］を含有してなるものであってもよい。熱硬化性樹脂組成物が（ｅ）成分を含有することによって、耐熱性、難燃性及び金属箔との接着性等がより向上する。

（ｅ）成分としては、イミダゾール系化合物及びその誘導体；ホスフィン化合物、ホスホニウム塩、第三級ホスフィンとキノン化合物との付加物等の有機リン系化合物；第二級アミン、第三級アミン、及び第四級アンモニウム塩などが挙げられる。（ｅ）成分は、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。

[0086]（（ｅ）成分の含有量）

熱硬化性樹脂組成物が（ｅ）成分を含有してなるものである場合、その含有量は、樹脂成分１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましく、０．１～２質量部がさらに好ましい。０．１質量部以上とすることにより、優れた耐熱性、難燃性及び金属箔との接着性が得られる傾向があり、また、１０質量部以下とすることにより、耐熱性、経日安定性及びプレス成形性が低下し難い傾向がある。

[0087]＜（ｆ）モノアミン化合物＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、（ｆ）モノアミン化合物［以下、（ｆ）成分と称することがある。］を含有してなるものであってもよいし、含有していなくてもよい。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物に（ｆ）成分を含有させることにより、耐熱性及び低熱膨張性をより向上させることができる。

（ｆ）成分としては、前記（ａ２）モノアミン化合物と同じものを使用でき、好ましい態様も同じである。

[0088]（（ｆ）成分の含有量）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｆ）成分を含有してなるものである場合、その含有量は、耐熱性を維持しつつ、熱膨張率を低減する観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましく、０．２～５質量部がより好ましい。

[0089]＜（ｇ）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに（ｇ）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物［以下、（ｇ）成分と称することがある。］を含

有してなるものであってもよいし、含有していなくてもよい。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物に（ｇ）成分を含有させることにより、耐熱性及び低熱膨張性をより向上させることができる。

前記アミノ基は１級アミノ基であることが好ましい。

（ｇ）成分としては、前記（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物と同じものを使用でき、好ましい態様も同じである。

[0090]（（ｇ）成分の含有量）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｇ）成分を含有してなるものである場合、その含有量は、耐熱性を維持しつつ、熱膨張率を低減する観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましい。

[0091]＜（ｇ’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物＞

特に、態様３の熱硬化性樹脂組成物は、さらに（ｇ’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物を含有してなる熱硬化性樹脂組成物である。なお、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｇ’）成分を含む場合に限り、前記（ｇ）成分は当該（ｇ’）成分を含まないものと定義する。

（ｇ’）成分としては、前記（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物と同じものを使用でき、好ましい態様も同じである。

[0092]（（ｇ’）成分の含有量）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｇ’）成分を含有してなるものである場合、その含有量は、耐熱性を維持しつつ、熱膨張率を低減する観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、１～１０質量部がより好ましい。

[0093]＜その他の成分＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性の性質を損なわない程度に、任意に公知の熱可塑性樹脂、有機充填材、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、過酸化物、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、接着性向上剤等を含有していてもよい。

[0094] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、キシレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、シリコーン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。

[0095] 有機充填材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、シリコーン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂等からなる樹脂フィラー、コアシェル構造の樹脂フィラーなどが挙げられる。

難燃剤としては、芳香族リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸エステル、ホスフィン酸化合物の金属塩、赤リン、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド及びその誘導体等のリン系難燃剤；スルファミン酸グアニジン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート等の窒素系難燃剤；臭素、塩素等を含有する含ハロゲン系難燃剤などが挙げられる。

難燃助剤としては、三酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、硫化亜鉛、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等の無機系難燃剤などが挙げられる。これらは、必要に応じてタルク等の担体に担持されていてもよい。

なお、難燃剤として機能する物質及び難燃助剤として機能する物質は、たとえ無機化合物であっても前記（ｃ）無機充填材には分類せず、難燃剤又は難燃助剤として分類する。

[0096] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が挙げられる。

過酸化物としては、α，α’－ジ（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などが挙げられる。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードア

ミン系酸化防止剤等が挙げられる。

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ベンジルケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤等が挙げられる。

蛍光増白剤としては、スチルベン誘導体の蛍光増白剤等が挙げられる。

接着性向上剤としては、尿素シラン等の尿素化合物、前記カップリング剤などが挙げられる。

[0097] （ワニス）

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、プリプレグ等の製造に用いるために、各成分が有機溶媒中に溶解又は分散されたワニスの状態としてもよい。つまり、ワニスも本実施形態の熱硬化性樹脂組成物に含まれる。

ワニスに用いる有機溶媒としては、メタノール、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；酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；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などが挙げられる。有機溶媒は、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。

これらの中でも、溶解性の観点から、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、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましく、低毒性である点から、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

ワニスの固形分濃度は、４０～９０質量％が好ましく、５０～８０質量％がより好ましい。ワニスの固形分濃度が前記範囲内であると、塗工性を良好に保ち、適切な樹脂組成物付着量のプリプレグを得ることができる。

[0098] ［プリプレグ］

本実施形態のプリプレグは、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の半硬化物を含有してなるものである。

本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を、繊維基材に含浸し、加熱等によってＢ－ステージ化することで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り、半硬化とも称される。つまり、熱硬化性樹脂組成物の半硬化物とは、熱硬化性樹脂組成物をＢ－ステージ化した物のことである。

前記繊維基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。その材質の例としては、Ｅガラス、Ｓガラス、低誘電ガラス、Ｑガラス等の無機物繊維；低誘電ガラスポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維；並びにそれらの混合物などが挙げられる。特に、誘電特性が優れる基材を得る観点から、低誘電ガラス、Ｑガラスが好ましい。

[0099] これらの繊維基材は、織布、不織布、ロービンク、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。該繊維基材の材質及び形状は、目的とする成形物の用途及び性能等により適宜選択され、単一の材質及び単一の形状のものを用いてもよいし、又は、必要に応じて２種類以上の材質又は２種類以上の形状を組み合わせることもできる。繊維基材の厚さは、例えば、約０．０１～０．５ｍｍのものを使用することができる。これらの繊維基材は、シラン系カップリング剤等で表面処理したもの又は機械的に開繊処理を施したものが、耐熱性、耐湿性、加工性等の面から好適である。

[0100] 本実施形態のプリプレグは、例えば、繊維基材に対する熱硬化性樹脂組成物の付着量（プリプレグ中の熱硬化性樹脂組成物の固形分量）が、好ましくは２０～９０質量％となることを目標として、熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させる。その後、例えば、１００～２００℃の温度で１～３０分間加熱乾燥し、Ｂ－ステージ化させることによってプリプレグを得ることがで

きる。

本実施形態のプリプレグの厚みは、特に制限されるものではなく、１０～３００μｍであってもよいし、１０～２００μｍであってもよいし、１０～７０μｍであってもよい。該厚みは、加熱乾燥後のプリプレグの厚みである。

[0101] ［積層板、金属張り積層板］

本実施形態の積層板は、本実施形態のプリプレグの硬化物を含有してなる積層板である。

本実施形態の積層板は、本実施形態のプリプレグを積層成形することで得られる。具体的には、本実施形態のプリプレグ１枚を準備するか又はプリプレグを２～２０枚重ねたものを準備し、その片面又は両面に銅、アルミニウム等の金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造することができる。該製造方法により、本実施形態のプリプレグを用いて形成された絶縁層（該絶縁層はＣ－ステージ化されている。）と、その片面又は両面に配置された金属箔と、を有する積層板が得られる。金属箔は、電気絶縁材料用途で用いるものであれば特に制限されない。なお、本実施形態の積層板の片面又は両面に金属箔が配置された積層板を、特に、金属張り積層板と称する。また、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。

積層板及び金属張り積層板を製造する際の成形条件は、例えば、電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法が適用でき、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し、温度１００～３００℃、圧力０．２～１０ＭＰａ、加熱時間０．１～５時間で成形することができる。また、本実施形態のプリプレグと内層用配線板とを組合せ、積層成形して、積層板を製造することもできる。

[0102] ［プリント配線板］

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の積層板又は金属張り積層板に回路形成して得られるプリント配線板である。

回路形成方法としては、サブトラクティブ法、フルアディティブ法、セミアディティブ法（ＳＡＰ：Ｓｅｍｉ　Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）、モディファイドセミアディティブ法（ｍ－ＳＡＰ：ｍｏｄｉｆｉｅｄ　Ｓｅｍｉ　Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）等の公知の方法が挙げられる。

また、例えば、回路形成した積層板を、本実施形態のプリプレグを間に挟んだ状態で複数積層した後、加熱プレス加工することによって多層化することもできる。その後、ドリル加工又はレーザ加工によるスルーホール又はブラインドビアホールの形成と、めっき又は導電性ペーストによる層間配線の形成を経て多層プリント配線板を製造することができる。

[0103] ［高速通信対応モジュール］

さらに、本開示では、本実施形態のプリント配線板を含有してなる高速通信対応モジュールも提供する。本実施形態の高速通信対応モジュールは、特に、ワイヤレス通信機器、ネットワークインフラ機器等の、高周波域の信号を利用し、情報通信量及び速度が大きい用途に好適である。

実施例

[0104] 次に、下記の実施例により本実施形態をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本開示を制限するものではない。

なお、各例で得られた銅付き樹脂板について、以下の方法で各特性を評価した。

[0105] （１）高周波特性の評価方法

各例で得た銅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サンプルから、２ｍｍ×５０ｍｍの評価樹脂サンプルを作製した。

該評価樹脂サンプルを用いて、１０ＧＨｚ帯における比誘電率（Ｄｋ）及び誘電正接（Ｄｆ）を空洞共振器法により得られる共振周波数と無負荷Ｑ値から算出した。測定器には、アジレント・テクノロジー株式会社製のベクトル型ネットワークアナライザＥ８３６４Ｂ、株式会社関東電子応用開発製の

ＣＰ５３１（１０ＧＨｚ共振器）及びＣＰＭＡ－Ｖ２（プログラム）をそれぞれ使用して、雰囲気温度２５℃で行った。

Ｄｋ及びＤｆが小さい方が、高周波特性に優れている。

（吸湿試験後の高周波特性の評価方法）

前記「（１）高周波特性の評価方法」で作成した評価樹脂サンプルを、恒温恒湿槽中、８５℃、相対湿度８５％で４８時間放置することによって、吸湿試験を実施した。

その後、吸湿試験後の評価樹脂サンプルを用いて、前記「（１）高周波特性の評価方法」の記載に従ってＤｋ及びＤｆを測定した。

[0106] （２）熱膨張率の測定方法

前記「（１）高周波特性の評価方法」において銅箔を取り除いたサンプルを裁断することによって、縦５ｍｍ×横５ｍｍの評価基板を切り出し、ＴＭＡ試験装置（ＴＡインスツルメンツ社製、商品名：ＴＭＡ２９４０）を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。

前記評価基板を前記装置に立てて装着後、荷重５ｇ、昇温速度１０℃／分の測定条件にて連続して２回測定した。２回目の測定における３０℃から１００℃までの平均熱膨張率（長手方向の線熱膨張率の平均）を算出し、これを熱膨張率の値とした。

[0107] （３）吸湿率の測定方法

前記「（１）高周波特性の評価方法」の説明中の吸湿試験前後の評価樹脂サンプルの重量から、下記計算式に基づいて吸湿率を算出した。

吸湿率＝｛（吸湿試験後の評価樹脂サンプルの重量－吸湿試験前の評価樹脂サンプルの重量）／吸湿試験前の評価樹脂サンプルの重量｝×１００

[0108] （４）貯蔵弾性率の測定方法

前記「（１）高周波特性の評価方法」において銅箔を取り除いたサンプルから、幅５ｍｍ、長さ３０ｍｍの試験片を切り出し、広域動的粘弾性測定装置（レオロジー株式会社製、商品名：ＤＶＥ－Ｖ４）を用いて貯蔵弾性率（Ｅ’）を測定した。なお、測定温度領域は４０～３００℃、昇温速度は５℃

／分、加振周波数は１０Ｈｚで測定を行い、４０℃における貯蔵弾性率（Ｅ’）を求め、低そり性の指標とした。

貯蔵弾性率が小さい方が、低そり性に優れている。

[0109] ［実施例Ａ１～Ａ１４］

表１に記載された各成分及び各配合量で混合してから乳鉢で１０分間粉砕及び攪拌することによって、樹脂粉を作製した。

次に、一部をくり抜いたテフロン（登録商標）板（厚み：１ｍｍ）を銅箔の上に載せ、該テフロン板のくり抜いた部分に前記樹脂粉を入れた後、圧力３．０ＭＰａ、昇温速度４．０℃／分で２４０℃まで昇温した後、８５分間保持することによって、前記樹脂粉をＣ－ステージ化し、放圧後、３０分間冷却することによって、銅付き樹脂板を作製した。得られた銅付き樹脂板を用いて、高周波特性の評価を行った。結果を表１に示す。

[0110] ［比較例Ａ１］

実施例Ａ１において、４，４’－ジエチルビフェニルを配合しなかったこと以外は同様の方法で銅付き樹脂板を作製し、高周波特性の評価を行った。結果を表１に示す。

[0111] ［比較例Ａ２］

比較例Ａ１において、（ａ）成分の代わりにエポキシ樹脂「ＮＣ３０００－Ｈ」（日本化薬株式会社製）及びフェノール樹脂「ＴＤ－２０９３」（ＤＩＣ株式会社製）を用い、α，α－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼンの代わりに２－エチル－４－メチルイミダゾールを用い、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリンを使用せず、表１に記載された各成分の配合量に変更したこと以外は同様の方法で銅付き樹脂板を作製し、高周波特性の評価を行った。結果を表１に示す。

[0112] ［比較例Ａ３］

比較例Ａ２において、４，４’－ジエチルビフェニルを表１に記載された配合量で配合したこと以外は同様の方法で銅付き樹脂板を作製し、高周波特性の評価を行った。結果を表１に示す。

[0113] [表1]

表1

			実施例A													比較例A		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3
熱硬化性樹脂組成物	(a)	2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	代替成分	エポキシ樹脂																100	100
		フェノール樹脂																36	36
	(b)	4,4'-ジエチルビフェニル	(0.025)	(0.05)	(0.10)	(0.20)	(0.30)	(0.60)	(0.90)								—	—	(0.3)
		4-ベンジルビフェニル								(0.025)	(0.05)	(0.10)	(0.20)	(0.30)	(0.60)	(0.90)	—	—	
	(g)	4,4''-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—	—
	(その他)	α,α'-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
		2-エチル-4-メチルイミダゾール																0.3	0.3
評価結果	(1)	高周波特性[10GHz]	比誘電率(Dk)	2.74	2.72	2.70	2.70	2.69	2.69	2.70	2.73	2.74	2.74	2.73	2.73	2.71	2.72	2.79	3.11	3.09
			誘電正接(Df)	0.0038	0.0034	0.0029	0.0027	0.0025	0.0024	0.0024	0.0034	0.0032	0.0028	0.0031	0.0029	0.0030	0.0029	0.0046	0.0130	0.0128

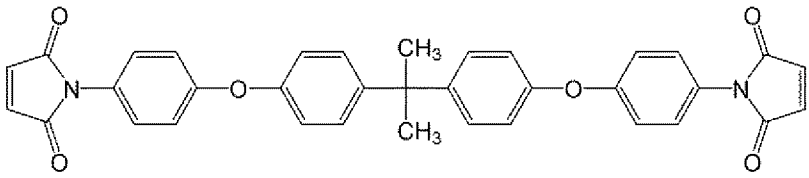
・(b)成分を除き、配合量の単位は質量部((但し、溶液又は分散液の場合は、固形分換算量)である。
・(b)成分の配合量は、(a)成分1モルに対するモル数を丸括弧内に表記した。

[0114] 表１に記載の各成分について以下に示す。

［（ａ）成分］

・２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン［下記構造式参照］

[化27]



2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン

[0115] ［（ａ）成分の代替物質］

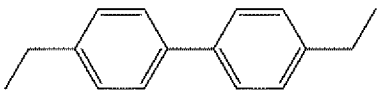
・エポキシ樹脂；ＮＣ３０００－Ｈ（日本化薬株式会社製）

・フェノール樹脂（エポキシ硬化剤）；ＴＤ－２０９３（ＤＩＣ株式会社製）

[0116] ［（ｂ）成分］

・４，４’－ジエチルビフェニル［下記構造式参照］；沸点３１５℃（１気圧）

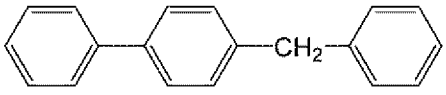
[化28]



4,4'-ジエチルビフェニル

・４－ベンジルビフェニル［下記構造式参照］；沸点２８６℃（１４ｋＰａ）

[化29]

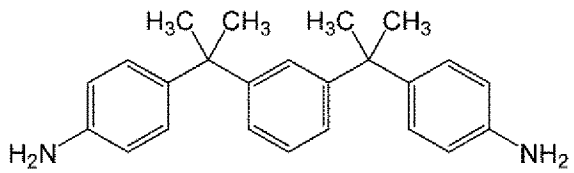


4-ベンジルビフェニル

[0117] ［（ｇ）成分］

・４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン［下記構造式参照］

[化30]



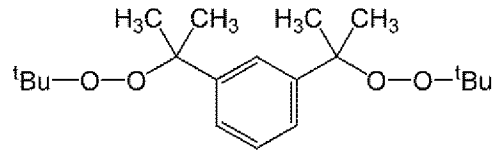
4, 4'－(1, 3－フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン

[0118] ［その他の成分：過酸化物］

・α，α－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼン［下記構造式参照］

・２－エチル－４－メチルイミダゾール

[化31]



α，α－ビス(t－ブチルペルオキシ－m－イソプロピル)ベンゼン

[0119] 表１中の実施例Ａ１～Ａ１４と比較例Ａ１との対比から、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンに対して４，４’－ジエチルビフェニル又は４－ベンジルビフェニルを配合した場合には、高周波特性が向上することが分かる。

一方、比較例Ａ２と比較例Ａ３との対比から、４，４’－ジエチルビフェニルをエポキシ樹脂（及びフェノール樹脂）に配合した場合は高周波特性の向上効果に乏しいことが分かる。

[0120] ［実施例Ａ１５～Ａ１７、比較例Ａ４～Ａ７］

実施例Ａ１において、（ｂ）成分の種類及び配合量を表２に記載の通りに変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、銅付き樹脂板を作製した。得られた銅付き樹脂板を用いて、高周波特性の評価を行った。結果を表２に示す。

[0121]

[表2]

表2

				実施例A			比較例A			
				15	16	17	4	5	6	7
熱硬化性樹脂組成物	(a)	2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン		100	100	100	100	100	100	100
	(b)	4-フェニルベンゾフェノン		(0.10)	(0.20)	(0.30)	—			
		ジ-p-トリルエーテル					—	(0.10)	(0.20)	(0.30)
	(g)	4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン		20	20	20	20	20	20	20
	(その他)	α,α-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評価結果	(1)	高周波特性[10GHz]	比誘電率(Dk)	2.78	2.78	2.78	2.82	2.82	2.82	2.80
			誘電正接(Df)	0.0033	0.0033	0.0031	0.0038	0.0042	0.0043	0.0042

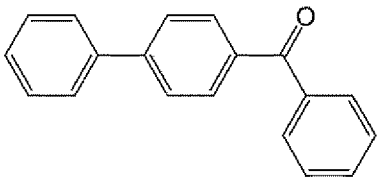
・(b)成分を除き、配合量の単位は質量部(但し、溶液又は分散液の場合は、固形分換算量)である。
・(b)成分の配合量は、(a)成分1モルに対するモル数を丸括弧内に表記した。

[0122] 表２に記載の（ｂ）成分については以下の通りであり、それ以外の成分については表１中のものと同じである。

［（ｂ）成分］

・４－フェニルベンゾフェノン［下記構造式参照］；沸点４２０℃（１気圧）

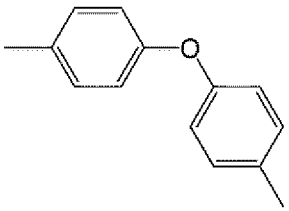
[化32]



4-フェニルベンゾフェノン

・ジ－ｐ－トリルエーテル［下記構造式参照］；沸点２８５℃（１気圧）

[化33]



ジ-p-トリルエーテル

[0123] 表２中の実施例Ａ１５～Ａ１７と比較例Ａ４との対比から、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンに対して４－フェニルベンゾフェノンを配合した場合には、高周波特性が向上することが分かる。

一方、実施例Ａ１５～Ａ１７と比較例Ａ５～Ａ７の対比から、４－フェニルベンゾフェノンをジ－ｐ－トリルエーテルに変更すると、高周波特性の向上効果はほとんど得られず、誘電正接に関してはむしろ悪化した。

[0124] ［実施例Ａ１８～Ａ２５、比較例Ａ８～Ａ９］

実施例Ａ１において、各成分の種類及び配合量を表３に記載の通りに変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、銅付き樹脂板を作製した。得られた銅付き樹脂板を用いて、高周波特性、吸湿試験後の高周波特性及び吸湿率の評価を行った。結果を表３に示す。

[0125] [表3]

表3

				実施例A								比較例A	
				18	19	20	21	22	23	24	25	8	9
熱硬化性樹脂組成物	(a)	2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン		100	100	100	100			41	100	100	
		ビフェニルアラルキル型マレイミド						100	100	59			100
	(b)	4,4'-ジエチルビフェニル			(0.6)		(0.6)	(0.6)			(0.2)		
		ビフェニル骨格含有化合物1		(0.6)		(1.2)			(0.6)	(0.6)			
	(g)	4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン		24	48	24	24	24	24	24	24	24	24
	その他	α,α-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン		1.3	1.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
評価結果	(1)	高周波特性[10GHz]	比誘電率(Dk)	2.75	2.67	2.68	2.71	2.77	2.74	2.74	2.82	2.85	2.83
			誘電正接(Df)	0.0021	0.0027	0.0016	0.0026	0.0021	0.0019	0.0017	0.0035	0.0043	0.0041
			吸湿試験後の比誘電率(Dk)	2.86	2.76	2.75	2.83	2.86	2.84	2.82	3.00	3.18	3.13
			吸湿試験前後のDk変化量	0.11	0.09	0.07	0.11	0.09	0.10	0.07	0.19	0.33	0.29
			吸湿試験後の誘電正接(Df)	0.0070	0.0073	0.0051	0.0070	0.0058	0.0062	0.0054	0.0099	0.0147	0.0141
			吸湿試験前後のDf変化量	0.0049	0.0045	0.0035	0.0044	0.0037	0.0043	0.0036	0.0063	0.0104	0.0099
	(3)	吸湿率(%)[85℃/85%RH, 48時間]		0.74	0.70	0.57	0.65	0.58	0.69	0.65	0.79	1.30	1.24

・(b)成分を除き、配合量の単位は質量部（但し、溶液又は分散液の場合は、固形分換算量）である。
・(b)成分の配合量は、(a)成分１モルに対するモル数を丸括弧内に表記した。
・(c)成分の配合量は、熱硬化性樹脂組成物の固形分総量に対する体積％である。

[0126] 表３に記載の成分のうち、ビフェニルアラルキル型マレイミド、ビフェニル骨格含有化合物１については以下のとおりであり、それ以外の成分は表１

～２に記載のものと同じである。

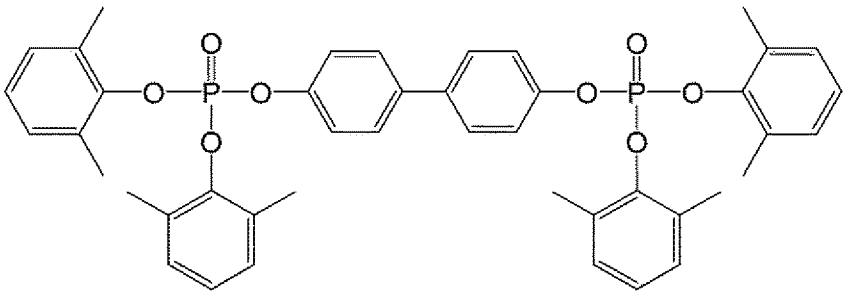
［（ａ）成分］

・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、マレイミド基当量；３３９ｇ／ｅｑ、商品名）

［（ｂ）成分］

・ビフェニル骨格含有化合物１［下記構造式参照］；融点１８５℃

[化34]



ビフェニル骨格含有化合物1

（前記一般式（１）において、X^{b1}が単結合であり、R^{b1}及びR^{b2}が、酸素原子含有基であり、ｍ及びｎが１である場合に相当する。）

[0127] 表３中の実施例Ａ１８～Ａ２５と比較例Ａ８との対比から、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン又は前記ビフェニルアラルキル型マレイミドに対して４，４’－ジエチルビフェニル又は前記ビフェニル骨格含有化合物１を配合した場合には、高周波特性が向上し、且つ、吸湿率が低く、吸湿試験後の高周波特性にも優れることがわかる。

一方、比較例Ａ９の結果から、（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物の構造中にビフェニル骨格を有していたとしても、高周波特性の向上効果が乏しく、且つ、吸湿試験後の高周波特性の悪化が大きいことが分かる。

[0128] ［実施例Ｂ１～Ｂ７及び比較例Ｂ１～Ｂ３］

前記実施例Ａ１～Ａ７及び前記比較例Ａ１～Ａ３それぞれにおいて、熱硬化性樹脂組成物にさらに（ｃ）無機充填材として球状溶融シリカ（平均粒子径０．５μｍ）を配合したこと以外は同様の操作を行うことによって、銅付

き樹脂板を作製した。得られた銅付き樹脂板を用いて、高周波特性及び熱膨張率の評価を行った。結果を表４に示す。

[0129] [表4]

表4

				実施例B							比較例B		
				1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
熱硬化性樹脂組成物	(a)	2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン		100	100	100	100	100	100	100	100		
	代替成分	エポキシ樹脂										100	100
		フェノール樹脂										36	36
	(b)	4,4'-ジエチルビフェニル		(0.025)	(0.05)	(0.10)	(0.20)	(0.30)	(0.60)	(0.90)	—	—	(0.3)
	(c)	球状溶融シリカ		30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%	30 体積%
	(g)	4,4'-(1,3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン		20	20	20	20	20	20	20	20	—	—
	その他	α,α-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
		2-エチル-4-メチルイミダゾール										0.3	0.3
評価結果	(1)	高周波特性[10GHz]	比誘電率(Dk)	3.00	2.98	2.97	2.96	2.98	2.98	2.97	3.04	3.28	3.27
			誘電正接(Df)	0.0029	0.0027	0.0024	0.0022	0.0021	0.0020	0.0020	0.0035	0.0094	0.0094
	(2)	熱膨張率	ppm/K	43	43	44	42	43	43	44	43	53	54

・(b)成分を除き、配合量の単位は質量部(但し、溶液又は分散液の場合は、固形分換算量)である。
・(b)成分の配合量は、(a)成分1モルに対するモル数を丸括弧内に表記した。
・(c)成分の配合量は、熱硬化性樹脂組成物の固形分総量に対する体積%である。

[0130] 表４に記載の各成分は、表１に記載された成分と同じである。また、（ｃ）無機充填材は、平均粒子径０．５μｍの球状溶融シリカである。

[0131] 表４中の実施例Ｂ１～Ｂ７と比較例Ｂ１との対比から、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン及び（ｃ）無機充填材を含有する熱硬化性樹脂組成物に対して４，４’－ジエチルビフェニルを配合した場合には、低熱膨張性を有しながら、高周波特性も向上することが分かる。

一方、比較例Ｂ２と比較例Ｂ３との対比から、エポキシ樹脂（及びフェノール樹脂）を含有する熱硬化性樹脂組成物に対して４，４’－ジエチルビフェニルを配合した場合には、高周波特性の向上効果がほとんど無いことが分かる。

[0132] ［実施例Ｂ８～Ｂ１２、比較例Ｂ４～５］

前記実施例Ｂ１において、成分の種類及び配合量を表４に記載の通りに変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、銅付き樹脂板を作製した。得られた銅付き樹脂板を用いて、高周波特性、吸湿試験後の高周波特性及び熱膨張率の評価を行った。結果を表５に示す。

[0133] [表5]

表5

				実施例B					比較例B	
				8	9	10	11	12	4	5
熱硬化性樹脂組成物	(a)	2,2-ﾋﾞｽ[4-(4-ﾏﾚｲﾐﾄﾞﾌｪﾉｷｼ)ﾌｪﾆﾙ]ﾌﾟﾛﾊﾟﾝ		100	100	100	100	100	100	
		ﾋﾞﾌｪﾆﾙｱﾗﾙｷﾙ型ﾏﾚｲﾐﾄﾞ								100
	(b)	4,4'-ｼﾞｴﾁﾙﾋﾞﾌｪﾆﾙ						(0.2)		
		ﾋﾞﾌｪﾆﾙ骨格含有化合物1		(0.6)	(0.6)	(0.6)	(0.6)			
	(c)	球状溶融ｼﾘｶ		10 体積%	20 体積%	35 体積%	—	—	—	—
	(g)	4,4'-(1,3-ﾌｪﾆﾚﾝｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾘﾃﾞﾝ)ﾋﾞｽｱﾆﾘﾝ		24	24	24	24	24	24	24
	その他	α,α-ﾋﾞｽ(t-ﾌﾞﾁﾙﾍﾟﾙｵｷｼ-m-ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙ)ﾍﾞﾝｾﾞﾝ		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
評価結果	(1)	高周波特性[10GHz]	比誘電率(Dk)	2.82	2.89	2.94	2.75	2.82	2.85	2.83
			誘電正接(Df)	0.0020	0.0020	0.0019	0.0021	0.0035	0.0043	0.0041
			吸湿試験後の比誘電率(Dk)	2.91	2.96	3.03	2.86	3.00	3.18	3.13
			吸湿試験前後のDk変化量	0.09	0.07	0.09	0.11	0.19	0.33	0.29
			吸湿試験後の誘電正接(Df)	0.0065	0.0060	0.0053	0.0070	0.0099	0.0147	0.0141
			吸湿試験前後のDf変化量	0.0045	0.0040	0.0034	0.0049	0.0063	0.0104	0.0099
	(2)	熱膨張率	ppm/K	77	68	56	85	88	81	80

・(b)成分を除き、配合量の単位は質量部（但し、溶液又は分散液の場合は、固形分換算量）である。
・(b)成分の配合量は、(a)成分１モルに対するモル数を丸括弧内に表記した。
・(c)成分の配合量は、熱硬化性樹脂組成物の固形分総量に対する体積%である。

[0134] 表５に記載の成分は、表３及び表４に記載された成分と同じである。

[0135] 表５中の実施例Ｂ８～Ｂ１２と比較例Ｂ４との対比から、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンと必要に応じて（ｃ）無機充填材を含有する熱硬化性樹脂組成物に対して４，４’－ジエチルビフェニル又は前記ビフェニル骨格含有化合物１を配合した場合には、高周波特性が向上することがわかる。特に、（ｃ）無機充填材を含有する熱硬化性

樹脂組成物の場合には、さらに低熱膨張性も有することが分かる。

一方、比較例Ｂ５の結果から、（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物の構造中にビフェニル骨格を有していたとしても、高周波特性の向上効果に乏しいことが分かる。

[0136] ［製造例１］シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ－１）の製造

下記方法に従って、（ａ１）～（ａ３）成分の反応物であるシリコーン変性マレイミド樹脂を製造した。

温度計、攪拌装置、還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積２リットルの反応容器に、両末端アミノ変性シリコーン化合物（信越化学工業株式会社製、商品名：Ｘ－２２－１６１Ｂ、アミノ基の官能基当量：８００ｇ／ｍｏｌ、（ａ３’）成分）５８ｇと、４，４’－（１，３－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン（東京化成工業株式会社製、（ａ３）成分）７７ｇと、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン（ケイ・アイ化成株式会社製、商品名：ＢＭＩ、（ａ１）成分）６５０ｇと、プロピレングリコールモノメチルエーテル１１６０ｇと、を入れ、１１０℃で５時間反応させて、シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ－１）含有溶液を得た。

[0137] ［実施例Ｃ１～Ｃ３、比較例Ｃ１～Ｃ３］

前記実施例Ａ１において、成分の種類及び配合量を表６に記載の通りに変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、銅付き樹脂板を作製した。得られた銅付き樹脂板を用いて、高周波特性及び貯蔵弾性率の評価を行った。結果を表６に示す。

[0138]

[表6]

表6

				実施例C			比較例C		
				1	2	3	1	2	3
熱硬化性樹脂組成物	(a)	シリコーン変性マレイミド樹脂(X-1)		100	100	100	100		
	代替物質	エポキシ樹脂						100	100
		フェノール樹脂						36	36
	(b)	4,4'-ジエチルビフェニル		(0.025)	(0.05)	(0.10)	—	—	(0.3)
	(その他)	α,α-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン		0.3	0.3	0.3	0.3		
		2-エチル-4-メチルイミダゾール						0.3	0.3
評価結果	(1)	高周波特性[10GHz]	比誘電率(Dk)	2.82	2.82	2.78	2.86	3.11	3.09
			誘電正接(Df)	0.0106	0.0096	0.0079	0.0129	0.0130	0.0128
	(4)	貯蔵弾性率	GPa	2.6	2.7	2.7	2.5	3.4	3.4

・(b)成分を除き、配合量の単位は質量部(但し、溶液の場合は、固形分換算量)である。
・(b)成分の配合量は、(a)成分1モルに対するモル数を丸括弧内に表記した。

[0139] 表６に記載の成分のうち、シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ－１）は前記製造例１で得たものであり、それ以外の成分は表１に記載のものと同じである。

[0140] 表６中の実施例Ｃ１～Ｃ３と比較例Ｃ１との対比から、シリコーン変性マレイミド樹脂（Ｘ－１）に対して４，４’－ジエチルビフェニルを配合した場合、低弾性率であるために低そり性に優れ、且つ、高周波特性も向上することが分かる。

一方、比較例Ｃ２と比較例Ｃ３との対比から、エポキシ樹脂（及びフェノール樹脂）に対して４，４’－ジエチルビフェニルを配合しても、高周波特性の向上効果に乏しいことが分かる。

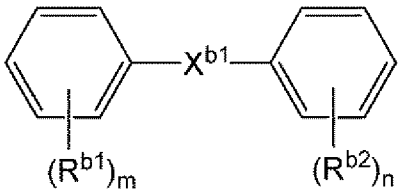
請求の範囲

[請求項1] （ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、及び

（ｂ）下記一般式（１）で表され、且つ、前記（ａ）成分が有するマレイミド基に対して反応性を示さない化合物、

を含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



(1)

（一般式（１）中、X^{b1}は、単結合又は置換もしくは無置換の炭素数１～５の脂肪族炭化水素基を表す。R^{b1}及びR^{b2}は、各々独立に、置換もしくは無置換の炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～１８の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数５～２０の複素環式芳香族炭化水素基、酸素原子含有基、又はそれらの組み合わせからなる基を表す。ｍ及びｎは、各々独立に、０～５の整数である。）

[請求項2] 前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物を含有する、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物と、（ａ２）モノアミン化合物及び（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物からなる群から選択される少なくとも１種との反応物を含有する、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記（ａ１）成分が、複数のＮ－置換マレイミド基のうちの任意の２個のＮ－置換マレイミド基の窒素原子間に脂肪族炭化水素基を有する（但し、芳香族炭化水素基は存在しない）マレイミド化合物である

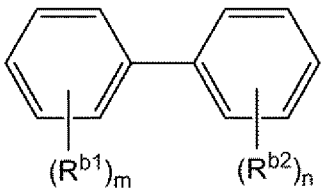
か、又は、複数のＮ－置換マレイミド基のうちの任意の２個のＮ－置換マレイミド基の窒素原子間に芳香族炭化水素基を含有するマレイミド化合物である、請求項２又は３に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物と（ａ３’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物との反応物を含有する、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記（ａ）成分が、前記（ａ１）成分と、前記（ａ３’）成分と、（ａ３）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物（但し、前記（ａ３’）成分を除く。）との反応物である、請求項５に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記（ｂ）成分が、下記一般式（１’）で表される、請求項１～６のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化2]



(1’)

（一般式（１’）中、R^{b1}、R^{b2}、ｍ及びｎは、前記一般式（１）中のものと同じである。）

[請求項8] 前記（ｂ）成分の一気圧（１０１．３２５ｋＰａ）下における沸点が２６０℃以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 前記（ｂ）成分が、ジエチルビフェニル及びベンジルビフェニル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１～８のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 前記一般式（１）において、R^{b1}及びR^{b2}が酸素原子含有基である、請求項１～６及び８のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 前記（ｂ）成分の含有量が、前記（ａ）成分１モルに対して０．００１～１．０モルである、請求項１～１０のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項12] さらに（ｃ）無機充填材を含有してなる、請求項１～１１のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項13] さらに（ｄ）熱硬化性樹脂を含有してなる、請求項１～１２のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項14] さらに（ｅ）硬化促進剤を含有してなる、請求項１～１３のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項15] さらに（ｆ）モノアミン化合物を含有してなる、請求項１～１４のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項16] さらに（ｇ）少なくとも２個のアミノ基を有するアミン化合物を含有してなる、請求項１～１５のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項17] さらに（ｇ’）少なくとも２個のアミノ基を有するシリコーン化合物を含有してなる、請求項１～１６のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項18] 請求項１～１７のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物の半硬化物を含有してなるプリプレグ。

[請求項19] 請求項１８に記載のプリプレグの硬化物を含有してなる積層板。

[請求項20] 請求項１９に記載の積層板の片面又は両面に金属箔が配置された金属張り積層板。

[請求項21] 請求項１９に記載の積層板又は請求項２０に記載の金属張り積層板に回路形成して得られる、プリント配線板。

[請求項22] 請求項２１に記載のプリント配線板を含有してなる高速通信対応モジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/046797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/20(2006.01)i; ***C08G 73/12***(2006.01)i; ***C08J 5/24***(2006.01)i; ***B32B 15/08***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i
FI: C08G73/12; B32B15/08 U; H05K1/03 610H; B32B27/20 Z; C08J5/24 CFG

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/00-73/26; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B32B1/00-43/00; C08J5/24; H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-169274 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 15 October 2020 (2020-10-15) claims 1, 3-6, 9-15, paragraphs [0015]-[0031], [0035]-[0051], [0097]-[0106], [0156], example 2	1-8,10-14,16-22
Y		3, 5-6, 15, 17
A		9
X	WO 2016/175325 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 03 November 2016 (2016-11-03) claims 1, 5-7, 9-10, 12-14, paragraphs [0011], [0056]-[0058], [0091], example 3	1-4, 7-8, 10-14, 16, 18-22
Y		3, 5-6, 15, 17
A		9
X	US 2017/0260364 A1 (ELITE MATERIAL CO., LTD.) 14 September 2017 (2017-09-14) claims 1-18, paragraph [0030], example 7	1-2, 7-8, 10-14, 18-21
A		3-6, 9, 15-17, 22
X	CN 103756315 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 30 April 2014 (2014-04-30) claims 1-15, paragraph [0072], example 5	1-2, 7-8, 10-13, 18-21
A		3-6, 9, 14-17, 22

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 February 2022	**15 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/046797

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/065350 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 01 May 2014 (2014-05-01) claims 1-16, paragraphs [0075], [0077]-[0081], [0092]-[0094], examples 6, 12	1-2, 7-8, 11-13
A		3-6, 9-10, 14-22
Y	JP 2017-115020 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 29 June 2017 (2017-06-29) claims 6-7, examples	3, 15
A		1-2, 4-14, 16-22
Y	JP 2016-222837 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 28 December 2016 (2016-12-28) paragraphs [0012], [0018]-[0021], examples	3, 15
A		1-2, 4-14, 16-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/046797

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-169274 A	15 October 2020	(Family: none)	
WO 2016/175325 A1	03 November 2016	US 2018/0127547 A1 claims 1, 5-7, 9-10, 12-15, paragraphs [0014], [0123]-[0126], [0199], example 3 US 2020/0071464 A1 EP 3290479 A1 CN 107531992 A KR 10-2018-0002625 A TW 201702310 A	
US 2017/0260364 A1	14 September 2017	(Family: none)	
CN 103756315 A	30 April 2014	(Family: none)	
WO 2014/065350 A1	01 May 2014	KR 10-2015-0079692 A claims 1-16, paragraphs [0205], [0208]-[0215], [0240]-[0250], examples 6, 12 TW 201430083 A	
JP 2017-115020 A	29 June 2017	(Family: none)	
JP 2016-222837 A	28 December 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/046797

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/20(2006.01)i; C08G 73/12(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: C08G73/12; B32B15/08 U; H05K1/03 610H; B32B27/20 Z; C08J5/24 CFG

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G73/00-73/26; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; B32B1/00-43/00; C08J5/24; H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2020-169274 A (日立化成株式会社) 15.10.2020 (2020-10-15) 請求項1,3-6,9-15,[0015]-[0031],[0035]-[0051],[0097]-[0106],[0156],実施例2	1-8,10-14,16-22
Y		3,5-6,15,17
A		9
X	WO 2016/175325 A1 (日立化成株式会社) 03.11.2016 (2016-11-03) 請求項1,5-7,9-10,12-14,[0011],[0056]-[0058],[0091],実施例3	1-4,7-8,10-14,16,18-22
Y		3,5-6,15,17
A		9
X	US 2017/0260364 A1 (ELITE MATERIAL CO., LTD.) 14.09.2017 (2017-09-14) 請求項1-18,[0030],実施例7	1-2,7-8,10-14,18-21
A		3-6,9,15-17,22
X	CN 103756315 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 30.04.2014 (2014-04-30) 請求項1-15,[0072],実施例5	1-2,7-8,10-13,18-21
A		3-6,9,14-17,22

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.02.2022	15.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中川　裕文 4J 5580
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2014/065350 A1 (東亞合成株式会社) 01.05.2014 (2014-05-01) 請求項1-16,[0075],[0077]-[0081],[0092]-[0094],実施例6,12	1-2,7-8,11-13
A		3-6,9-10,14-22
Y	JP 2017-115020 A (日立化成株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29) 請求項6-7,実施例	3,15
A		1-2,4-14,16-22
Y	JP 2016-222837 A (日立化成株式会社) 28.12.2016 (2016-12-28) [0012],[0018]-[0021],実施例	3,15
A		1-2,4-14,16-22

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/046797

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-169274 A	15.10.2020	（ファミリーなし）	
WO 2016/175325 A1	03.11.2016	US 2018/0127547 A1 請求項1,5-7,9-10,12-15,[0014],[0123]-[0126],[0199],実施例3 US 2020/0071464 A1 EP 3290479 A1 CN 107531992 A KR 10-2018-0002625 A TW 201702310 A	
US 2017/0260364 A1	14.09.2017	（ファミリーなし）	
CN 103756315 A	30.04.2014	（ファミリーなし）	
WO 2014/065350 A1	01.05.2014	KR 10-2015-0079692 A 請求項1-16,[0205],[0208]-[0215],[0240]-[0250],実施例6,12 TW 201430083 A	
JP 2017-115020 A	29.06.2017	（ファミリーなし）	
JP 2016-222837 A	28.12.2016	（ファミリーなし）	