

(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
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/090351 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 79/00 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042516

(22) 国際出願日: 2022年11月16日(16.11.2022)

(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 2021-188070 2021年11月18日(18.11.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 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). 藤井 俊希 (FUJII, Toshiki); 〒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). 柳田 真 (YANAGIDA, Makoto); 〒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). 日▲高 ▼ 圭芸 (HIDAKA, Yoshiki); 〒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). 中村 幸雄 (NAKAMURA, Yukio); 〒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).

(74) 代理人: 弁理士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E S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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, PREPREG, LAMINATED BOARD, RESIN FILM, PRINTED WIRING BOARD, AND SEMICONDUCTOR PACKAGE

(54) 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

(57) Abstract: Provided is a resin composition that contains: (A) at least one type selected from the group consisting of maleimide resins having one or more N-substituted maleimide groups and derivatives of said maleimide resins, (B) a poly(phenylene ether) resin having a functional group that includes an ethylenically unsaturated bond, (C) a styrene-based elastomer having a weight average molecular weight (Mw) of more than 10,000 and less than 100,000, and (D) an organic peroxide. Also provided are a prepreg, a laminated board, a resin film, a printed wiring board and a semiconductor package that are obtained using said resin composition.

(57) 要約: (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種以上と、(B) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂と、(C) 重量平均分子量(Mw)が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーと、(D) 有機過酸化物と、を含有する樹脂組成物、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に関する。

WO 2023/090351 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

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

背景技術

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

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

[0003] 特許文献1には、プリント配線板の絶縁層に適用できる樹脂組成物として、得られる硬化物の比誘電率と誘電正接が低く、耐熱性にも優れる硬化性樹脂組成物を提供することを課題とする、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とを含有する硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-185080号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、プリント配線板の製造工程において、絶縁層の穴あけ加工後の残渣成分の除去、或いは、絶縁層と導体層との接着性向上のための表面粗化を目的として、絶縁層を酸化剤水溶液によって処理するデスミア処理が行われている。

本発明者等の検討によると、熱硬化性樹脂とポリフェニレンエーテルを含有する樹脂組成物から形成された絶縁層をデスミア処理すると、絶縁層の表面に、直径が約0.5 μm を超える大きさの窪みが発生する場合があることが判明している。

[0006] 本実施形態は、このような現状に鑑み、デスミア処理後の表面における窪みの発生が抑制された硬化物を形成可能な樹脂組成物、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、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記の本実施形態によって、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本実施形態は、下記〔1〕～〔13〕に関するものである。

〔1〕（A）N－置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド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種以上と、

（B）エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂と、

（C）重量平均分子量（ M_w ）が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーと、

（D）有機過酸化物と、

を含有する樹脂組成物。

〔2〕前記（B）成分が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基を末端に有する、上記〔1〕に記載の樹脂組成物。

〔３〕前記（Ｂ）成分が有するエチレン性不飽和結合を含む官能基が、（メタ）アクリロイル基である、上記〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕前記（Ｂ）成分の重量平均分子量（ M_w ）が、５００～７，０００である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔５〕前記（Ｄ）成分の１時間半減期温度が、１００～２００℃である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕前記（Ｄ）成分の含有量が、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して、０．０１～１０質量部である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕さらに、（Ｅ）無機充填材を含有する、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕さらに、（Ｆ）有機過酸化物以外の硬化促進剤を含有する、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔９〕上記〔１〕～〔８〕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。

〔１０〕上記〔９〕に記載のプリプレグの硬化物を有する積層板。

〔１１〕上記〔１〕～〔８〕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。

〔１２〕上記〔１〕～〔８〕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。

〔１３〕上記〔１２〕に記載のプリント配線板を有する半導体パッケージ。

発明の効果

〔０００８〕 本実施形態によると、デスマア処理後の表面における窪みの発生が抑制された硬化物を形成可能な樹脂組成物、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。

図面の簡単な説明

〔０００９〕〔図１〕窪みの存在比率の算出方法を説明するための断面模式図である。

発明を実施するための形態

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

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

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

本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の下限值又は上限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0011] 本明細書に例示する各成分及び材料は、特に断らない限り、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

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

[0012] 本明細書において「固形分」とは、溶媒以外の成分を意味し、室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。ここで、本明細書において室温とは25℃を意味する。

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

[0014] 本明細書における重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーション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 ）は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] [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種以上と、

(B) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂と、

(C) 重量平均分子量(M_w)が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーと、

(D) 有機過酸化物と、

を含有する樹脂組成物である。

[0018] なお、以下の説明において、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種以上を「(A) マレイミド系樹脂」又は「(A) 成分」と称する場合がある。

また、(B) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂を、単に「(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂」又は「(B) 成分」と称する場合がある。

また、(C) 重量平均分子量(M_w)が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーを、単に「(C) スチレン系エラストマー」又は「(C) 成分」と称する場合がある。

また、(D) 有機過酸化物を「(D) 成分」と称する場合がある。

[0019] 本実施形態の樹脂組成物が、デスマア処理後の表面における窪みの発生が抑制された硬化物を形成可能である理由については、以下の通り推測される。

従来のポリフェニレンエーテルを(A) マレイミド系樹脂に配合する場合、両者の極性の違いによって、(A) マレイミド系樹脂の硬化が進行するにつれて両者の相容性は低下し、硬化物は均質性が十分でない領域が生じ、これが窪みの要因になっていたものと推測される。

これに対して、本実施形態の樹脂組成物は、(B)成分として、(A)マレイミド系樹脂との反応性を有するエチレン性不飽和結合を含む官能基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂を用い、更に、(D)有機過酸化物も含有する。そのため、(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂は(A)マレイミド系樹脂の硬化の進行に伴い相容性が低下する前に、(D)有機過酸化物を重合開始剤として(A)マレイミド系樹脂と反応し易くなり、硬化物の均質性が向上したものと考えられる。

また、本実施形態の樹脂組成物は、さらに、(C)成分として、重量平均分子量(Mw)が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーを含有するものである。(C)成分は、誘電特性、耐熱性、ヤング率等の物理特性のバランスに優れる。特に、(C)成分は、重量平均分子量(Mw)が10,000超であることによって、加熱時における樹脂組成物の流動性が適度に抑制されるため成形性に優れると共に、重量平均分子量(Mw)が100,000未満であることによって、他の樹脂との相容性にも優れる傾向にある。しかし、該(C)スチレン系エラストマーも、(A)マレイミド系樹脂の硬化の進行に伴い(A)マレイミド系樹脂との相容性は低下すると考えられる。

一方で、(C)スチレン系エラストマーは、(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂との親和性に優れるため、(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂が均質に存在し易くなった本実施形態の樹脂組成物においては、(C)スチレン系エラストマーの相容性も低下し難くなったものと考えられる。その結果、得られる硬化物全体の均質性が向上し、デスミア処理後の表面における窪みの発生が抑制されたと考えられる。

上記の通り、本実施形態の樹脂組成物は、硬化物をデスミア処理した後の表面における窪みの発生が抑制されるものであるため、硬化物がデスミア処理される樹脂組成物であることが好ましく、硬化物がデスミア処理される、プリント配線板用の樹脂組成物であることがより好ましい。

以下、本実施形態の樹脂組成物が含有し得る各成分について順に説明する

。

[0020] < (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て用いてもよい。

[0021] 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 (AX)」又は「(AX) 成分」と称する場合がある。

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

[0022] (マレイミド樹脂 (AX))

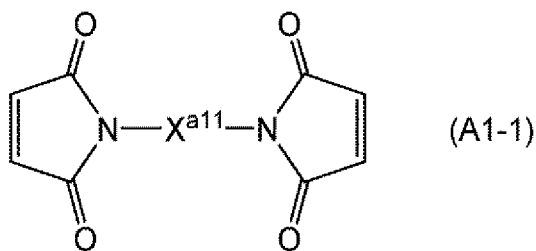
マレイミド樹脂 (AX) は、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂であれば特に限定されない。

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

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。

[0023] マレイミド樹脂 (AX) としては、下記一般式 (A1-1) で表されるマレイミド樹脂 [以下、「マレイミド樹脂 (A1)」と称する] が好ましい。

[0024] [化1]

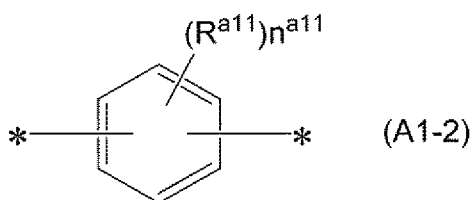


(式中、 X^{a11} は 2 価の有機基である。)

[0025] 上記一般式 (A1-1) 中の X^{a11} は、2 価の有機基である。

上記一般式 (A1-1) 中の X^{a11} が表す 2 価の有機基としては、例えば、下記一般式 (A1-2) で表される 2 価の基、下記一般式 (A1-3) で表される 2 価の基、下記一般式 (A1-4) で表される 2 価の基、下記一般式 (A1-5) で表される 2 価の基、下記一般式 (A1-6) で表される 2 価の基等が挙げられる。

[0026] [化2]



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

[0027] 上記一般式 (A1-2) 中の R^{a11} が表す炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の炭素数 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

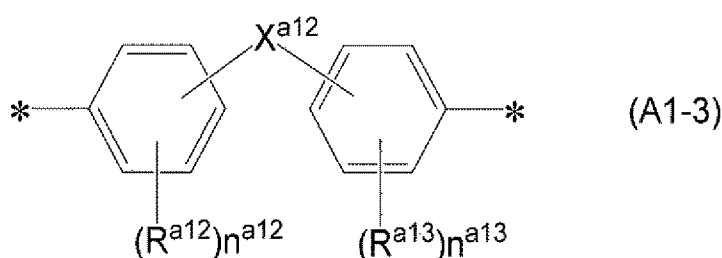
ル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

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 1 - 2) 中の n^{a11} 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^{a11} が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a11} 同士は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0028] [化3]



(式中、 R^{a12} 及び R^{a13} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{a12} は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基、単結合、又は下記一般式 (A 1 - 3 - 1) で表される 2 価の基である。 n^{a12} 及び n^{a13} は、各々独立に、0 ~ 4 の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0029] 上記一般式 (A 1 - 3) 中の R^{a12} 及び R^{a13} 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。

[0030] 上記一般式 (A 1 - 3) 中の X^{a12} 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。

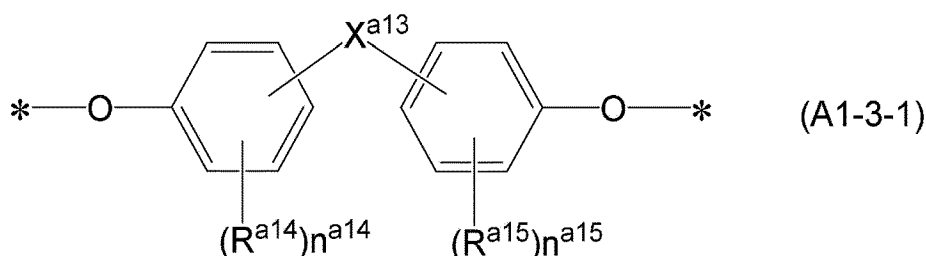
[0031] 上記一般式 (A 1 - 3) 中の X^{a12} が表す炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 2 ~ 4 のアルキリデン基が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキリデン基がより好ましく、イソプロピリデン基がさらに好ましい。

[0032] 上記一般式 (A 1 - 3) 中の n^{a12} 及び n^{a13} は、各々独立に、0 ~ 4 の整数である。

n^{a12} 又は n^{a13} が 2 以上の整数である場合、複数の R^{a12} 同士又は複数の R^{a13} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0033] 上記一般式 (A 1 - 3) 中の X^{a12} が表す一般式 (A 1 - 3 - 1) で表される 2 価の基は以下のとおりである。

[0034] [化4]



(式中、 R^{a14} 及び R^{a15} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{a13} は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基、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^{a14} 及び n^{a15} は、各々独立に、0

～4の整数である。＊は結合部位を表す。)

[0035] 上記一般式 (A 1 - 3 - 1) 中の R^{a14} 及び R^{a15} 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。

[0036] 上記一般式 (A 1 - 3 - 1) 中の X^{a13} 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。

[0037] 上記一般式 (A 1 - 3 - 1) 中の X^{a13} 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。

[0038] 上記一般式 (A 1 - 3 - 1) 中の X^{a13} としては、上記選択肢の中でも、炭素数 2～5 のアルキリデン基が好ましく、炭素数 2～4 のアルキリデン基がより好ましく、イソプロピリデン基がさらに好ましい。

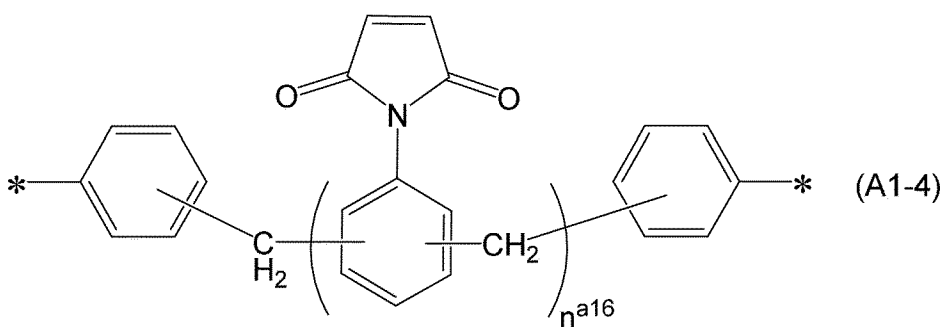
[0039] 上記一般式 (A 1 - 3 - 1) 中の n^{a14} 及び n^{a15} は、各々独立に、0～4 の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは 0～2 の整数

、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0である。

n^{a14} 又は n^{a15} が2以上の整数である場合、複数の R^{a14} 同士又は複数の R^{a15} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0040] 上記一般式(A1-3)中の X^{a12} としては、上記選択肢の中でも、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、上記一般式(A1-3-1)で表される2価の基が好ましく、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。

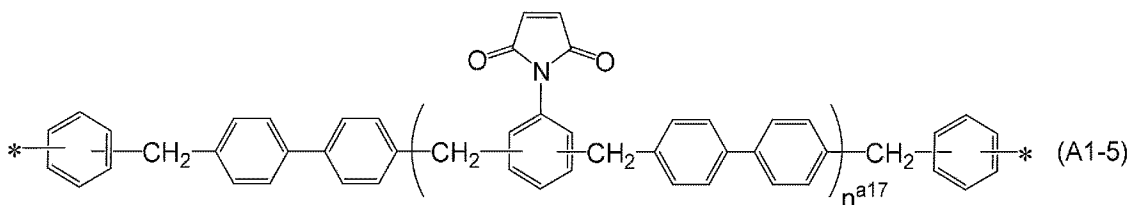
[0041] [化5]



(式中、 n^{a16} は0～10の整数である。＊は結合部位を表す。)

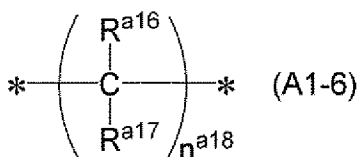
[0042] 上記一般式(A1-4)中の n^{a16} は、入手容易性の観点から、好ましくは0～5の整数、より好ましくは0～4の整数、さらに好ましくは0～3の整数である。

[0043] [化6]



(式中、 n^{a17} は0～5の数である。＊は結合部位を表す。)

[0044] [化7]



(式中、 R^{a16} 及び R^{a17} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～5の脂肪

族炭化水素基である。 n^{a18} は1～8の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0045] 上記一般式（A1-6）中の R^{a16} 及び R^{a17} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、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（A1-6）中の n^{a18} 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^{a18} が2以上の整数である場合、複数の R^{a16} 同士又は複数の R^{a17} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0046] マレイミド樹脂（A1）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る。

マレイミド樹脂（A1）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、ビフェニルアラルキル型マレイミド等が挙げられる。これらの中でも、2, 2-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパンが好ましい。

[0047] (マレイミド樹脂誘導体 (A Y))

マレイミド樹脂誘導体 (A Y) としては、上記したマレイミド樹脂 (A X) 由来の構造単位とジアミン化合物由来の構造単位とを有するアミノマレイミド樹脂 [以下、「アミノマレイミド樹脂 (A 2)」又は「(A 2) 成分」と称する場合がある。] が好ましい。

[0048] [アミノマレイミド樹脂 (A 2)]

アミノマレイミド樹脂 (A 2) は、マレイミド樹脂 (A X) 由来の構造単位とジアミン化合物由来の構造単位とを有する。

[0049] 《マレイミド樹脂 (A X) 由来の構造単位》

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

アミノマレイミド樹脂 (A 2) 中に含まれるマレイミド樹脂 (A X) 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。

[0050] アミノマレイミド樹脂 (A 2) におけるマレイミド樹脂 (A X) 由来の構造単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは 5~95 質量%、より好ましくは 30~93 質量%、さらに好ましくは 60~90 質量%である。

アミノマレイミド樹脂 (A 2) におけるマレイミド樹脂 (A X) 由来の

構造単位の含有量が上記範囲内であると、誘電特性及び樹脂フィルムとした場合の取り扱い性がより良好になる傾向にある。

[0051] 《ジアミン化合物由来の構造単位》

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(A X)が有するN-置換マレイミド基とマイケル付加反応してなる構造単位が挙げられる。

アミノマレイミド樹脂(A 2)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。

[0052] ジアミン化合物が有するアミノ基は第1級アミノ基であることが好ましい。

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

[0053] [化8]

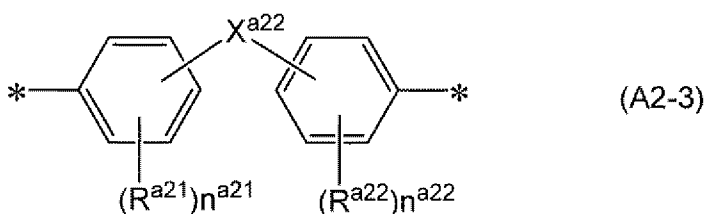


(式中、 X^{a21} は2価の有機基であり、*は結合部位を表す。)

[0054] 上記一般式(A 2-1)及び上記一般式(A 2-2)中の X^{a21} は2価の有機基であり、ジアミン化合物から2個の第1級アミノ基を除いた2価の基に相当する。

[0055] 上記一般式(A 2-1)及び上記一般式(A 2-2)中の X^{a21} は、下記一般式(A 2-3)で表される2価の基であることが好ましい。

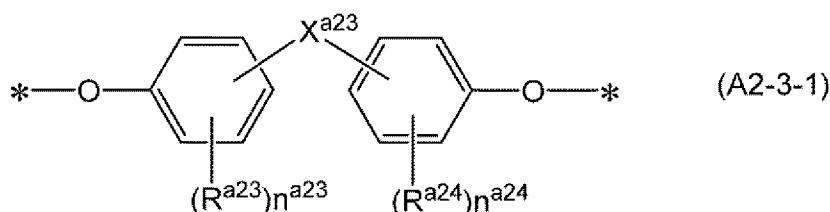
[0056] [化9]



(式中、 R^{a21} 及び R^{a22} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基

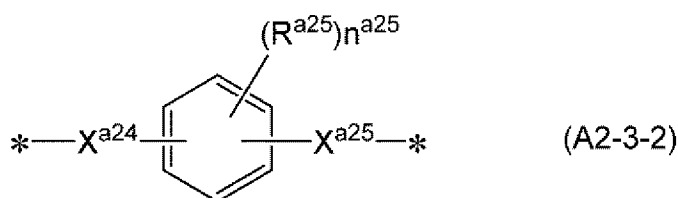
、炭素数 1～5 のアルコキシ基、水酸基又はハロゲン原子である。X^{a22}は、炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 2～5 のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基、フルオレニレン基、単結合、又は下記一般式 (A2-3-1) 若しくは下記一般式 (A2-3-2) で表される 2 価の基である。n^{a21}及び n^{a22}は、各々独立に、0～4 の整数である。*は結合部位を表す。)

[0057] [化10]



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

[0058] [化11]



(式中、R^{a25}は、炭素数 1～5 の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。X^{a24}及びX^{a25}は、各々独立に、炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 2～5 のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。n^{a25}は 0～4 の整数である。*は結合部位を表す。)

[0059] 上記一般式 (A2-3)、上記一般式 (A2-3-1) 及び上記一般式 (A2-3-2) 中の R^{a21}、R^{a22}、R^{a23}、R^{a24} 及び R^{a25} が表す炭素数 1

～5の脂肪族炭化水素基としては、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。

[0060] 上記一般式(A2-3)中の X^{a22} 、上記一般式(A2-3-1)中の X^{a23} 並びに上記一般式(A2-3-2)中の X^{a24} 及び X^{a25} 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。

[0061] 上記一般式(A2-3)中の X^{a22} 、上記一般式(A2-3-1)中の X^{a23} 、並びに上記一般式(A2-3-2)中の X^{a24} 及び X^{a25} 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。該炭素数2～5のアルキリデン基としては、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。

[0062] 上記一般式(A2-3)中の n^{a21} 及び n^{a22} は、各々独立に、0～4の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0～2の整数、さらに好ましくは0又は2である。

n^{a21} 又は n^{a22} が2以上の整数である場合、複数の R^{a21} 同士又は複数の

R^{a22} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0063] 上記一般式 (A2-3-1) 中の n^{a23} 及び n^{a24} 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。

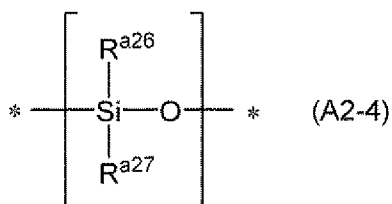
n^{a23} 又は n^{a24} が2以上の整数である場合、複数の R^{a23} 同士又は複数の R^{a24} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0064] 上記一般式 (A2-3-2) 中の n^{a25} 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^{a25} が2以上の整数である場合、複数の R^{a25} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

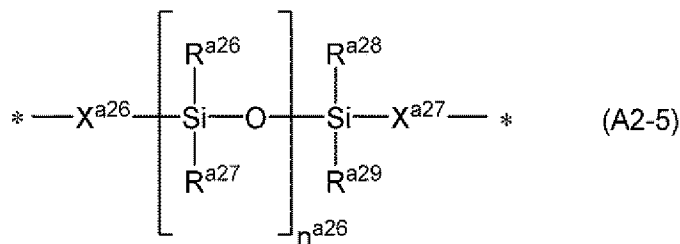
[0065] また、上記一般式 (A2-1) 及び上記一般式 (A2-2) 中の X^{a21} は、下記一般式 (A2-4) で表される構造単位を含有する2価の基であってもよく、下記一般式 (A2-5) で表される2価の基であってもよい。

[0066] [化12]



(式中、 R^{a26} 及び R^{a27} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、フェニル基又は置換フェニル基である。*は結合部位を表す。)

[0067] [化13]



(式中、 R^{a26} 及び R^{a27} は、上記一般式 (A2-4) 中のものと同じであり、 R^{a28} 及び R^{a29} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、フェ

ニル基又は置換フェニル基である。 X^{a26} 及び X^{a27} は、各々独立に、2価の有機基であり、 n^{a26} は、2～100の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0068] 上記一般式(A2-4)及び(A2-5)中の $R^{a26} \sim R^{a29}$ 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。

$R^{a26} \sim R^{a29}$ が表す置換フェニル基におけるフェニル基が有する置換基としては、上記した炭素数1～5の脂肪族炭化水素基が挙げられる。

[0069] X^{a26} 及び X^{a27} が表す2価の有機基としては、例えば、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。

上記アルキレン基としては、例えば、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。

上記アルケニレン基としては、例えば、炭素数2～10のアルケニレン基が挙げられる。

上記アルキニレン基としては、例えば、炭素数2～10のアルキニレン基が挙げられる。

上記アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数6～20のアリーレン基が挙げられる。

これらの中でも、 X^{a26} 及び X^{a27} としては、アルキレン基、アリーレン基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

[0070] n^{a26} は、2～100の整数であり、好ましくは2～50の整数、より好ましくは3～40の整数、さらに好ましくは5～30の整数である。 n^{a26} が2

以上の整数である場合、複数の R^{a26} 同士又は複数の R^{a27} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0071] アミノマレイミド樹脂(A2)中におけるジアミン化合物由来の構造単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは5～95質量%、より好ましくは7～70質量%、さらに好ましくは10～40質量%である。

アミノマレイミド樹脂(A2)中におけるジアミン化合物由来の構造単位の含有量が上記範囲内であると、誘電特性、耐熱性、難燃性及びガラス転移温度がより良好になる傾向にある。

[0072] 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]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

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。

[0073] これらの中でも、ジアミン化合物は、有機溶媒への溶解性、反応性、耐熱性、誘電特性及び低吸水性に優れるという観点から、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビスアニリン、及び4, 4' - [1, 4 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)] ビスアニリンが好ましく、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンがより好ましい。また、低熱膨張性の観点からは、第1級アミノ基を2個有するシリコン化合物が好ましい。

[0074] 第1級アミノ基を2個有するシリコン化合物としては、第1級アミノ基を両末端に有するシリコン化合物が好ましい。

第1級アミノ基を2個有するシリコン化合物の第1級アミノ基当量は、特に限定されないが、好ましくは300～2,000 g/mol、より好ましくは400～1,500 g/mol、さらに好ましくは500～1,000 g/molである。

[0075] アミノマレイミド樹脂 (A2) 中における、ジアミン化合物の -NH₂ 基由来の基の合計当量 (Ta2) と、マレイミド樹脂 (AX) のN-置換マレイミド基由来の基の合計当量 (Ta1) との当量比 (Ta2/Ta1) は、特に限定されないが、誘電特性、耐熱性、難燃性及びガラス転移温度の観点から、好ましくは0.05～10、より好ましくは1～8、さらに好ましくは3～7である。なお、上記ジアミン化合物の -NH₂ 基由来の基とは、-NH₂ 自体も含めるものとする。また、上記マレイミド樹脂 (AX) のN-置換マ

レイミド基由来の基とは、N-置換マレイミド基自体も含めるものとする。

[0076] アミノマレイミド樹脂 (A2) の重量平均分子量 (Mw) は、特に限定されないが、取り扱い性及び成形性の観点から、好ましくは400～10,000、より好ましくは1,000～5,000、さらに好ましくは1,500～4,000、特に好ましくは2,000～3,000である。

[0077] (アミノマレイミド樹脂 (A2) の製造方法)

アミノマレイミド樹脂 (A2) は、例えば、マレイミド樹脂 (AX) とジアミン化合物とを有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

マレイミド樹脂 (AX) とジアミン化合物とを反応させることによって、マレイミド樹脂 (AX) とジアミン化合物とがマイケル付加反応してなるアミノマレイミド樹脂 (A2) が得られる。

マレイミド樹脂 (AX) とジアミン化合物とを反応させる際には、必要に応じて反応触媒を使用してもよい。

[0078] マイケル付加反応の反応温度は、反応速度等の作業性、反応中における生成物のゲル化抑制などの観点から、好ましくは50～160℃、より好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70～140℃である。

マイケル付加反応の反応時間は、生産性及び十分に反応を進行させるという観点から、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは1～8時間、さらに好ましくは2～6時間である。

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

[0079] ((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いて、(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20～95質量%、より好ましくは50～90質量%、さらに好ましくは70～85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。

[0080] 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）マレイミド系樹脂、（B）ポリフェニレンエーテル系樹脂、（C）スチレン系エラストマー及び（D）有機過酸化物が樹脂成分に相当する。

本実施形態の樹脂組成物が、任意成分として、上記成分以外に樹脂又は硬化反応によって樹脂を形成する化合物を含有する場合、これらの任意成分も樹脂成分に含まれる。樹脂成分に相当する任意成分としては、後述する、（F）有機過酸化物以外の硬化促進剤等が挙げられる。

一方、（E）無機充填材は、樹脂成分には含まれないものとする。

[0081] 本実施形態の樹脂組成物中における樹脂成分の合計含有量は、特に限定されないが、低熱膨張性、耐熱性、難燃性及び導体接着性の観点から、本実施形態の樹脂組成物の固形分総量（100質量%）に対して、好ましくは10～70質量%、より好ましくは20～60質量%、さらに好ましくは30～50質量%である。

[0082] <（B）ポリフェニレンエーテル系樹脂>

（B）ポリフェニレンエーテル系樹脂は、ポリフェニレンエーテル鎖及びエチレン性不飽和結合を含む官能基を有する樹脂であれば特に限定されない。

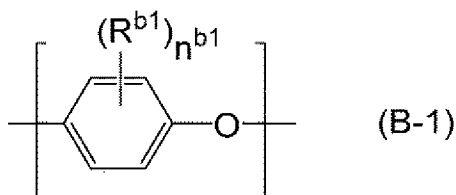
本実施形態の樹脂組成物は、（B）ポリフェニレンエーテル系樹脂を含有することによって、優れた誘電特性が得られ易い傾向にある。

（B）ポリフェニレンエーテル系樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] （B）ポリフェニレンエーテル系樹脂は、フェニレンエーテル結合を有するものであり、下記一般式（B-1）で表される構造単位を有することが好

ましい。

[0084] [化14]



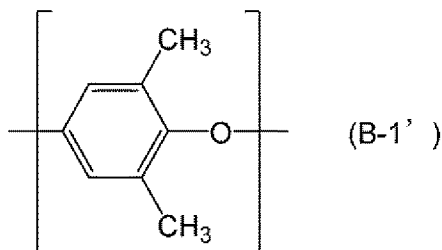
(式中、 R^{b1} は、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 n^{b1} は、0～4の整数である。)

[0085] 上記一般式(B-1)中の R^{b1} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。該脂肪族炭化水素基は、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。

n^{b1} は0～4の整数であり、好ましくは1又は2、より好ましくは2である。なお、 n^{b1} が1又は2である場合、 R^{b1} の置換位置は、酸素原子の置換位置を基準として、ベンゼン環上のオルト位に置換していることが好ましい。また、 n^{b1} が2以上の整数である場合、複数の R^{b1} 同士は同一であっても異なってもよい。

上記一般式(B-1)で表される構造単位は、下記一般式(B-1')で表される構造単位であることが好ましい。

[0086] [化15]

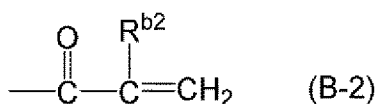


[0087] (B) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、デスミア処理後の窪みの発生を抑制するという観点から、エチレン性不飽和結合を含む官能基〔以下、「エチレン性不飽和結合含有基」と称する場合がある。〕を有するものである。

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

[0088] エチレン性不飽和結合含有基としては、例えば、ビニル基、アリル基、１－メチルアリル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、スチリル基、マレイミド基、下記一般式（Ｂ－２）で表される基等が挙げられる。

[0089] [化16]



（式中、 $\text{R}^{\text{b}2}$ は、水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基である。）

[0090] $\text{R}^{\text{b}2}$ が表す炭素数１～２０のアルキル基は、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基又は環状アルキル基のいずれであってもよく、直鎖状アルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基の炭素数は、好ましくは１～１０、より好ましくは１～５、さらに好ましくは１～３、特に好ましくは１である。

上記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、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。

なお、 $\text{R}^{\text{b}2}$ が水素原子である上記一般式（Ｂ－２）で表される基は、アクリロイル基に相当し、 $\text{R}^{\text{b}2}$ がメチル基である上記一般式（Ｂ－２）で表される基は、メタクリロイル基に相当する。

[0091] 以上の中でも、（Ｂ）ポリフェニレンエーテル系樹脂が有するエチレン性不飽和結合含有基は、誘電特性の観点から、上記一般式（Ｂ－２）で表される基であることが好ましく、（メタ）アクリロイル基であることがより好ましく、メタクリロイル基であることがさらに好ましい。

[0092] （Ｂ）ポリフェニレンエーテル系樹脂が１分子中に有するエチレン性不飽

和結合含有基の数は、特に限定されないが、好ましくは1～5個、より好ましくは2～3個、さらに好ましくは2個である。

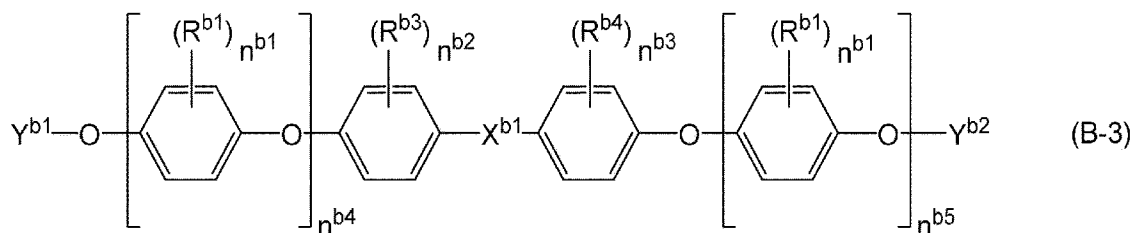
エチレン性不飽和結合含有基の数が上記下限値以上であると、耐熱性がより良好になり易い傾向にある。また、エチレン性不飽和結合含有基の数が上記上限値以下であると、デスミア処理後の窪みの発生をより抑制し易い傾向にある。

[0093] (B) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、エチレン性不飽和結合含有基を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。

(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、末端以外にもエチレン性不飽和結合含有基を有していてもよいが、末端のみにエチレン性不飽和結合含有基を有することが好ましい。

[0094] (B) ポリフェニレンエーテル系樹脂は、誘電特性の観点から、下記一般式(B-3)で表される化合物であることが好ましい。

[0095] [化17]



(式中、 R^{b1} 及び n^{b1} は、上記一般式(B-1)における説明の通りである。 R^{b3} 及び R^{b4} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 n^{b2} 及び n^{b3} は、各々独立に、0～4の整数である。 n^{b4} 及び n^{b5} は、各々独立に、0～20の整数であり、 n^{b4} 及び n^{b5} の合計は、1～30の整数である。 X^{b1} は、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。 Y^{b1} 及び Y^{b2} は、各々独立に、上記エチレン性不飽和結合含有基である。)

[0096] 上記一般式(B-3)中の R^{b3} 及び R^{b4} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基についての説明は、上記一般式(B-1)中の R^{b1} が表す炭素数1～

5の脂肪族炭化水素基についての説明と同じである。

n^{b2} 及び n^{b3} は、0～4の整数であり、好ましくは0～3の整数、より好ましくは2又は3である。 n^{b2} 又は n^{b3} が2以上の整数である場合、複数の R^{b3} 同士又は複数の R^{b4} 同士は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

n^{b4} 及び n^{b5} は、0～20の整数であり、好ましくは1～20の整数、より好ましくは2～15の整数、さらに好ましくは3～10の整数である。 n^{b4} 又は n^{b5} が2以上の整数である場合、複数の n^{b1} 同士は、同一であっても異なってもよい。

n^{b4} 及び n^{b5} の合計は、1～30の整数であり、好ましくは2～25の整数、より好ましくは5～20の整数、さらに好ましくは7～15の整数である。

[0097] 上記一般式(B-3)中の X^{b1} が表す炭素数1～5のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、1,2-ジメチレン基、1,3-トリメチレン基、1,4-テトラメチレン基、1,5-ペンタメチレン基等が挙げられる。

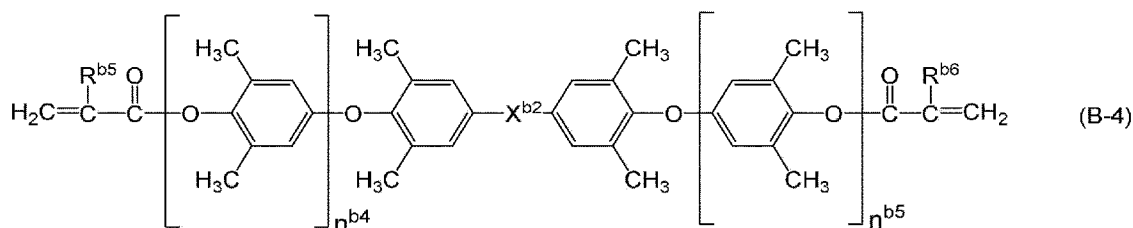
X^{b1} が表す炭素数2～5のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

X^{b1} が表す基の中でも、誘電特性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

Y^{b1} 及び Y^{b2} が表すエチレン性不飽和結合含有基の好ましい態様については上記した通りである。

上記一般式(B-3)で表される化合物は、誘電特性の観点から、下記一般式(B-4)で表される化合物であることが好ましい。

[0098] [化18]



(式中、 n^{b4} 及び n^{b5} は、上記一般式(B-3)における説明の通りである。 R^{b5} 及び R^{b6} は、各々独立に、水素原子又はメチル基である。 X^{b2} は、メチレン基又はイソプロピリデン基である。)

[0099] [(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の重量平均分子量(Mw)]

(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、好ましくは500~7,000、より好ましくは800~5,000、さらに好ましくは1,000~3,000、特に好ましくは1,200~2,500である。

(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の重量平均分子量(Mw)が上記下限値以上であると、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を有し、かつ耐熱性に優れる硬化物が得られ易い傾向にある。また、(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の重量平均分子量(Mw)が上記上限値以下であると、成形性がより良好になり易い傾向にある。

[0100] (B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の合成方法は、公知のポリフェニレンエーテルの合成方法及び変性方法を適用することができ、特に限定されるものではない。

[0101] ((B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量)

本実施形態の樹脂組成物中における(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量は、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1~30質量%、より好ましくは5~25質量%、さらに好ましくは10~20質量%である。

(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量が、上記下限値以上であると、誘電特性がより良好になり易い傾向にある。また、(B) ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量が、上記上限値以下であると、耐熱性、成形性及び加工性がより良好になり易い傾向にある。

[0102] <(C) スチレン系エラストマー>

(C) スチレン系エラストマーは、重量平均分子量(Mw)が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーであれば特に限定

されない。

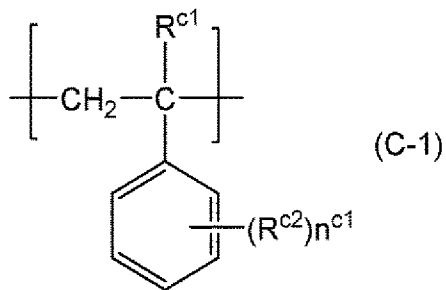
本実施形態の樹脂組成物は、(C) スチレン系エラストマーを含有することによって、優れた誘電特性が得られ易い傾向にある。

なお、ここでの「エラストマー」とは、JIS K 6240:2011に従って示差走査熱量測定で測定したガラス転移温度が25℃以下である高分子を意味する。

(C) スチレン系エラストマーは、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0103] (C) スチレン系エラストマーとしては、下記一般式(C-1)で表されるスチレン系化合物由来の構造単位を有するものが好ましい。

[0104] [化19]



(式中、 R^{c1} は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^{c2} は、炭素数1～5のアルキル基である。 n^{c1} は、0～5の整数である。)

[0105] 上記一般式(C-1)中の R^{c1} 及び R^{c2} が表す炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、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。炭素数1～5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、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、炭素数1又は2のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

上記一般式(C-1)中の n^{c1} は、0～5の整数であり、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。

[0106] (C) スチレン系エラストマーは、スチレン系化合物由来の構造単位以外の構造単位を含有していてもよい。

(C) スチレン系エラストマーが含有し得るスチレン系化合物由来の構造単位以外の構造単位としては、例えば、ブタジエン由来の構造単位、イソプレン由来の構造単位、マレイン酸由来の構造単位、無水マレイン酸由来の構造単位等が挙げられる。

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

[0107] (C) スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーブタジエンー
スチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレンーイソプレンー
スチレンブロック共重合体の水素添加物、スチレンー無水マレイン酸共重合体等が
挙げられる。

スチレンーブタジエンー
スチレンブロック共重合体の水素添加物は、ブタジエンブロック中の炭素ー炭素二重結合を完全水添してなるSEBSと、ブタジエンブロック中の1, 2-結合部位の炭素ー炭素二重結合を部分水添してなるSBSが挙げられる。なお、SEBSにおける完全水添とは、通常、全体の炭素ー炭素二重結合の水添率が、90%以上であり、95%以上であってよく、99%以上であってよく、100%であってよい。また、SBSにおける部分水添率は、例えば、全体の炭素ー炭素二重結合に対して60~85%である。スチレンーイソプレンー
スチレンブロック共重合体の水素添加物は、ポリイソプレン部が水素添加され、SEPSとして得られる。

これらの中でも、誘電特性、導体接着性、耐熱性、ガラス転移温度及び低熱膨張性の観点から、SEBS、SEPSが好ましく、SEBSがより好ましい。

[0108] 上記SEBSにおいて、スチレン系化合物由来の構造単位の含有率〔以下、「スチレン含有率」と称する場合がある。〕は、特に限定されないが、好

ましくは5～80質量%、より好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは30～60質量%である。

[0109] (C) スチレン系エラストマーのメルトフローレート (MFR) は、特に限定されないが、230℃、荷重2.16kgf (21.2N) の測定条件では、好ましくは0.1～20g/10min、より好ましくは1～10g/10min、さらに好ましくは3～7g/10minである。

[0110] (C) スチレン系エラストマーの市販品としては、例えば、SEBSである、旭化成株式会社製のタフテック (登録商標) Hシリーズ、Mシリーズ、株式会社クラレ製のセプトン (登録商標) シリーズ、クレイトンポリマーージャパン株式会社製のクレイトン (登録商標) Gポリマーシリーズ等が挙げられる。

[0111] (C) スチレン系エラストマーの重量平均分子量 (Mw) は、10,000超、100,000未満であり、好ましくは15,000～98,000、より好ましくは30,000～95,000、さらに好ましくは50,000～93,000、よりさらに好ましくは70,000～92,000、特に好ましくは80,000～90,000である。

(C) スチレン系エラストマーの重量平均分子量 (Mw) が上記下限値以上であると、加熱時における樹脂組成物の流動性が適度に抑制されるため成形性に優れる傾向にある。また、(C) スチレン系エラストマーの重量平均分子量 (Mw) が上記上限値以下であると、他の樹脂との相容性に優れる傾向にある。

[0112] ((C) スチレン系エラストマーの含有量)

本実施形態の樹脂組成物中における(C) スチレン系エラストマーの含有量は、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1～30質量%、より好ましくは3～20質量%、さらに好ましくは5～10質量%である。

(C) スチレン系エラストマーの含有量が上記下限値以上であると、誘電特性及び柔軟性がより良好になり易い傾向にある。また、(C) スチレン系

エラストマーの含有量が上記上限値以下であると、耐熱性及び難燃性がより良好になり易い傾向にある。

[0113] < (D) 有機過酸化物 >

(D) 有機過酸化物としては、ペルオキシド結合 (—O—O—) を含む有機化合物であれば特に限定されない。

(D) 有機過酸化物は、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。

[0114] (D) 有機過酸化物の 1 時間半減期温度は、特に限定されないが、好ましくは 100～200℃、より好ましくは 120～170℃、さらに好ましくは 130～150℃である。

(D) 有機過酸化物の 1 時間半減期温度が上記下限値以上であると、保存中における意図しない反応の進行を抑制し易い傾向にある。また、(D) 有機過酸化物の含有量が上記上限値以下であると、デスマア処理後の窪みの発生をより抑制し易い傾向にある。

(D) 有機過酸化物の 1 時間半減期温度は、溶媒中の (D) 有機過酸化物を複数の温度条件で分解反応させて各温度における分解速度定数を求め、これらの分解速度定数をアレニウスプロットすることによって算出できる。なお、本実施形態の 1 時間半減期温度は、ベンゼン中、(D) 有機過酸化物の濃度 0.1 mol/L の条件下で測定された 1 時間半減期温度である。

[0115] (D) 有機過酸化物としては、例えば、1, 1-ジ (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ジ (t-ブチルパーオキシ) ブタン、2, 2-ジ (4, 4-ジ (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキシル) プロパン、1, 1-ジ (t-アミルパーオキシ) シクロヘキサン等のパーオキシケタール類；クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-アミルパーオキシイソノナノエート等のアルキルパーオキサイド類；t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、1, 3-ビス (2-t-ブチルパ

ーオキシイソプロピル) ベンゼン等のジアルキルパーオキサイド類; t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート等のパーオキシエステル類; t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ポリエーテルテトラキス(t-ブチルパーオキシカーボネート)等のパーオキシカーボネート類; ジベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類などが挙げられる。これらの中でも、適度な1時間半減期温度を有し、取り扱い性に優れるという観点から、1,3-ビス(2-t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキサイドが好ましい。

[0116] (D) 有機過酸化物の含有量)

本実施形態の樹脂組成物中における(D)有機過酸化物の含有量は、特に限定されないが、(A)マレイミド系樹脂及び(B)ポリフェニレンエーテル系樹脂の総量100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部、さらに好ましくは0.5~2質量部である。

(D)有機過酸化物の含有量が上記下限値以上であると、デスミア処理後の窪みの発生をより抑制し易い傾向にある。また、(D)有機過酸化物の含有量が上記上限値以下であると、反応速度が適度になり、硬化物の均質性を高め易くなる傾向にある。

[0117] <(E) 無機充填材>

本実施形態の樹脂組成物は、(E)無機充填材を含有することによって、より優れた低熱膨張性、耐熱性及び難燃性が得られ易い傾向にある。

(E)無機充填材は、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。

[0118] (E)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。これらの中でも、低熱膨張性、耐熱性及び難燃性の観点から、シリカ、アルミナ、マイカ、タルクが好ましく、シリカ、アルミナがより好ましい。

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

[0119] (E) 無機充填材の平均粒子径は、特に限定されないが、(E) 無機充填材の分散性及び微細配線性の観点から、好ましくは $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。

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

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

[0120] ((E) 無機充填材の含有量)

本実施形態の樹脂組成物が(E) 無機充填材を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物の固形分総量($100\text{質量}\%$)に対して、好ましくは $30 \sim 90\text{質量}\%$ 、より好ましくは $40 \sim 80\text{質量}\%$ 、さらに好ましくは $50 \sim 70\text{質量}\%$ である。

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

[0121] <（F）有機過酸化物以外の硬化促進剤>

本実施形態の樹脂組成物は、樹脂組成物の硬化反応をより促進させるという観点から、さらに、（F）有機過酸化物以外の硬化促進剤を含有することが好ましい。

（F）有機過酸化物以外の硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0122] （F）有機過酸化物以外の硬化促進剤としては、例えば、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、リン系硬化促進剤、有機金属塩、酸性触媒等が挙げられる。なお、本実施形態において、イミダゾール系硬化促進剤は、アミン系硬化促進剤に分類しないものとする。

アミン系硬化促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン、ジシアンジアミド等の第1級～第3級アミンを有するアミン化合物；第4級アンモニウム化合物などが挙げられる。

イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール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などが挙げられる。

リン系硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン；p-ベンゾキノンのトリ-*n*-ブチルホスフィン付加反応物等の第4級ホスホニウム化合物などが挙げられる。

有機金属塩としては、例えば、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。

酸性触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

これらの中でも、誘電特性、耐熱性、導体接着性及び弾性率の観点から、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、リン系硬化促進剤が好ましく、ジシアンジアミド、イミダゾール系硬化促進剤、第4級ホスホニウム化合物がより好ましく、これらを併用することがさらに好ましい。

[0123] 本実施形態の樹脂組成物が（F）有機過酸化物以外の硬化促進剤を含有す

る場合、その含有量は、（Ａ）マレイミド系樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．０１～１０質量部、より好ましくは０．１～７質量部、さらに好ましくは１～５質量部である。

（Ｆ）有機過酸化物以外の硬化促進剤の含有量が、上記下限値以上であると、十分な硬化促進効果が得られ易い傾向にある。また、（Ｆ）有機過酸化物以外の硬化促進剤の含有量が、上記上限値以下であると、保存安定性がより良好になり易い傾向にある。

[0124] ＜その他の成分＞

本実施形態の樹脂組成物は、さらに必要に応じて、上記各成分以外の樹脂材料、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、シランカップリング剤、有機溶媒及びこれら以外の添加剤からなる群から選択される１種以上の任意成分を含有していてもよい。

上記の任意成分は、各々について、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

本実施形態の樹脂組成物中における上記の任意成分の含有量は特に限定されず、必要に応じて、本実施形態の効果を阻害しない範囲で使用すればよい。

また、本実施形態の樹脂組成物は、所望する性能に応じて、上記の任意成分を含有しないものであってもよい。

[0125] ＜樹脂組成物の製造方法＞

本実施形態の樹脂組成物は、上記各成分を混合することによって製造することができる。

各成分を混合する際には、各成分は攪拌しながら溶解又は分散させてもよい。また、原料を混合する順序、混合温度、混合時間等の条件は、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。

[0126] ＜硬化物の比誘電率（ D_k ）＞

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（ D_k ）は、特に限定されないが、低伝送損失性の観点から、好ましくは３．８以下

、より好ましくは3.6以下、さらに好ましくは3.4以下である。上記硬化物の比誘電率(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以上であってもよく、2.6以上であってもよい。

本実施形態の樹脂組成物から硬化物を得る条件は実施例に記載の条件とすることができる。

[0127] <硬化物の誘電正接(Df)>

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(Df)は、特に限定されないが、低伝送損失性の観点から、好ましくは0.0040以下、より好ましくは0.0035以下、さらに好ましくは0.0030以下である。上記硬化物の誘電正接(Df)は小さい程好ましく、その下限値に特に制限はないが、他の物性とのバランスを考慮して、例えば、0.0010以上であってもよく、0.0015以上であってもよく、0.0020以上であってもよい。

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

本実施形態の樹脂組成物から硬化物を得る条件は実施例に記載の条件とすることができる。

[0128] [プリプレグ]

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

すなわち、本実施形態のプリプレグは、本実施形態の樹脂組成物を用いて形成されたプリプレグである。

本実施形態のプリプレグは、本実施形態の樹脂組成物をBステージ化してなるBステージ化樹脂組成物と、シート状繊維基材と、を含有することが好ましい。

本実施形態のプリプレグは、本実施形態の樹脂組成物をシート状繊維基材

に含浸又は塗工した後、Bステージ化することによって得られるものであることが好ましい。なお、本明細書においてBステージ化とは、J I S K 6 9 0 0 : 1 9 9 4 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。

[0129] 本実施形態のプリプレグが含有するシート状繊維基材としては、例えば、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている公知のシート状繊維基材を使用することができる。

シート状繊維基材の材質としては、例えば、E ガラス、D ガラス、S ガラス、Q ガラス等の無機物繊維；ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維；これらの混合物などが挙げられる。これらのシート状繊維基材は、例えば、織布、不織布、ロービング、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。

[0130] 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、加熱乾燥によりBステージ化することによって製造することができる。

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

[0131] 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。

[0132] [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。

すなわち、本実施形態の樹脂フィルムは、本実施形態の樹脂組成物を用いて形成された樹脂フィルムである。

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本実施形態の

樹脂組成物をBステージ化してなるBステージ化樹脂組成物をフィルム状にしたものである。

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。

[0133] 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。

[0134] [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有する積層板である。

すなわち、本実施形態の積層板は、本実施形態のプリプレグを用いて形成された積層板である。

本実施形態の積層板は、本実施形態のプリプレグの硬化物と金属箔とを含有することが好ましい。

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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] [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、本実施形態の樹脂フィルム及び本実施形態の積層板からなる群から選択される1種以上を用いて形成されたプリント配線板である。

本実施形態のプリント配線板は、少なくとも、本実施形態の樹脂組成物の硬化物と導体回路層とを含むものであり、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又は本実施形態の積層板と導体回路層とを含むものが好ましい。

本実施形態のプリント配線板の製造方法は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物を含む絶縁材料に対して、デスマア処理を施す工程を含むことが好ましい。デスマア処理の方法としては、公知の方法を適用することができる。

デスマア処理を施した絶縁材料に対して、公知の方法によって、導体回路形成を行うことで、本実施形態のプリント配線板を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。

[0138] [半導体パッケージ]

本実施形態の半導体パッケージは、本実施形態のプリント配線板を有する半導体パッケージである。

すなわち、本実施形態の半導体パッケージは、本実施形態のプリント配線板を用いて形成された半導体パッケージである。

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

実施例

[0139] 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。

[0140] なお、各例において、重量平均分子量 (M_w) は以下の方法によって測定した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。検量線は、標準ポリスチレン: TSK standard POLYSTYRENE (Type; A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40) [東ソー株式会社製、商品名] を用いて3次式で近似した。GPCの測定条件を、以下に示す。

装置:

ポンプ: L-6200型 [株式会社日立ハイテクノロジーズ製]

検出器: L-3300型RI [株式会社日立ハイテクノロジーズ製]

カラムオーブン: L-655A-52 [株式会社日立ハイテクノロジーズ製]

カラム: ガードカラム; TSK Guardcolumn HHR-L + カラム; TSK gel G4000HHR + TSK gel G2000HHR (すべて東ソー株式会社製、商品名)

カラムサイズ: 6.0 × 40 mm (ガードカラム)、7.8 × 300 mm (カラム)

溶離液: テトラヒドロフラン

試料濃度: 30 mg / 5 mL

注入量：20 μ L

流量：1.00 mL/分

測定温度：40℃

[0141] [製造例1：アミノマレイミド樹脂の製造]

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5リットルの反応容器に、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質量部と、両末端に第1級アミノ基を有するシリコン化合物（第1級アミノ基当量750 g/mol）5.6質量部と、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン7.9質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテル171質量部と、を投入し、還流させながら2時間反応させた。これを還流温度にて3時間かけて濃縮し、固形分濃度が65質量%のアミノマレイミド樹脂の溶液を製造した。得られたアミノマレイミド樹脂の重量平均分子量（Mw）は、約2,700であった。

[0142] 実施例1及び2、比較例1

（樹脂組成物の製造）

表1に記載の各成分を表1に記載の配合組成に従って配合し、トルエン58質量部及びメチルイソブチルケトン10質量部と共に、室温（25℃）で攪拌及び混合して、固形分濃度55～65質量%の樹脂組成物を製造した。なお、表1中、各成分の配合量の単位は質量部であり、溶液の場合は、固形分換算の質量部を意味する。

[0143] （両面銅張積層板の製造）

上記で得た樹脂組成物を、厚さ0.08 mmのガラスクロス（NEガラス、日東紡績株式会社製）に塗工した後、180℃で5分間加熱乾燥して、樹脂組成物由来の固形分含有量が約60質量%のプリプレグを作製した。このプリプレグを2枚重ね、その上下に、厚さ12 μ mの銅箔（三井金属株式会社製、商品名「3EC-M3-VLP-12」、M面のRz：3.0 μ m）を、M面がプリプレグに接するように配置し、温度230℃、圧力3.0 MPa

P a、時間90分間の条件で加熱加圧成形して、両面銅張積層板（厚さ：0.23mm）を製造した。

[0144] [評価方法]

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

[0145] （窪みの存在比率の測定）

各例で得た両面銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いて得たプリプレグの硬化物を40mm×40mmに切り出したものを試験片とした。

該試験片に対して以下に示す（1）～（4）を順に行ってデスミア処理した。

（1）膨潤液（アトテックジャパン株式会社製、商品名「スエリングディップ・セキュリティガントP」、グリコールエーテル類、水酸化ナトリウムの水溶液）に70℃で5分間浸漬した後、水洗。

（2）粗化液（アトテックジャパン株式会社製、商品名「コンセントレート・コンパクトP」、 KMnO_4 ：60g/L、 NaOH ：40g/Lの水溶液）に80℃で5分間浸漬した後、水洗。

（3）中和液（アトテックジャパン株式会社製、「リダクションソリューション・セキュリティガントMV」、硫酸の水溶液）に40℃で5分間浸漬した後、水洗。

（4）80℃で10分間乾燥

[0146] 上記デスミア処理後の試験片に対して、イオンミリング装置（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、商品名：E-3500）を用いて、加速電圧6kV、放電電圧4kV、Arガス流量1.80cm³/min、加工幅500μm、加工時間6時間の条件で断面形成を行った。次いで、走査型電子顕微鏡（SEM）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、商品名：SV-4700）を用いて、二次電子モード、加速電圧20kV、観察倍率5,000倍の条件にて、上記試験片の断面を観察した。

[0147] 得られた試験片の断面SEM像から、該試験片は、ガラスクロスと樹脂組成物の硬化物とからなる複合層と、該複合層の両面に、樹脂組成物の硬化物のみからなる樹脂硬化物層と、を有するものであることが確認された。そして、窪みを有する試験片については、上記樹脂硬化物層の表面、すなわち、取り除く前の銅箔と接していた樹脂硬化物層の表面において、窪みが観察された。

図1に、デスミア処理後の試験片における窪みの存在比率(%)の算出方法を説明するための試験片10の断面模式図を示す。図1の試験片10は、ガラスクロスと樹脂組成物の硬化物とからなる複合層1の両面に、樹脂組成物の硬化物のみからなる樹脂硬化物層2を有する。図1中、点線で囲まれた領域S1は、試験片10において窪みが存在しないと仮定した場合の領域である。また、図1中、領域S2は、大きさが $0.5\mu\text{m}$ を超える窪み3の領域である。なお、ここでの窪み3の大きさとは、図1の拡大図においてDで表される窪みの両端部を結ぶ直線の長さを意味する。

窪みの存在比率(%)は、上記領域S1の面積に対する領域S2の総面積の比率($S2 \times 100 / S1$)として算出した。

[0148] (銅箔引き剥がし強さの測定)

各例で得た両面銅張積層板の銅箔をエッチングによって3mm幅の直線ライン状に加工したものを試験片とした。形成した直線ライン状の銅箔を小型卓上試験機(株式会社島津製作所製、商品名「EZ-TEST」)に取り付け、室温(25℃)にて、90°方向に引き剥がすことによって銅箔引き剥がし強さを測定した。なお、銅箔を引き剥がす際の引っ張り速度は50mm/minとした。

[0149] (比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)の測定)

各例で得た両面銅張積層板の外層銅箔を、銅エッチング液(過硫酸アンモニウムの10質量%溶液、三菱ガス化学株式会社製)に浸漬することによって除去し、長さ60mm、幅2mmに切り出したものを試験片とした。該試験片を用いて、空洞共振器摂動法によって比誘電率(Dk)及び誘電正接(Df)を測定した。

D f) を測定した。測定器にはアジレントテクノロジー社製のベクトル型ネットワークアナライザ「N 5 2 2 7 A」、空洞共振器には株式会社関東電子応用開発製の「C P 1 2 9」(10GHz帯共振器)、測定プログラムには「C P M A - V 2」をそれぞれ使用した。測定は、周波数10GHz、測定温度25℃の条件下で行った。

[0150] [表1]

表1

			実施例		比較例
			1	2	1
配合組成	(A)成分	マレイミド系樹脂	26.07	26.07	26.07
	(B)成分	メタクリロイル基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂	5.02	5.02	5.02
	(C)成分	SEBS	2.36	2.36	2.36
	(D)成分	1,3-ビス(2-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン	0.26		
		ジクミルパーオキサイド		0.26	
	(E)成分	シリカ	52.91	52.91	52.91
評価結果	(F)成分	p-ベンゾキノンのトリ-n-ブチルホスフィン付加反応物	0.03	0.03	0.03
		ジシアンジアミド	0.03	0.03	0.03
	窪みの存在比率(%)		0.5未満	0.5未満	2.1
	銅箔引き剥がし強さ(kN/m)		0.6	0.6	0.6
	比誘電率(Dk)(10GHz)		3.3	3.3	3.3
	誘電正接(Df)(10GHz)		0.0029	0.0029	0.0029

[0151] なお、表1における各材料の詳細は、以下の通りである。

[(A) 成分]

・マレイミド系樹脂：製造例1で得たアミノマレイミド樹脂

[0152] [(B) 成分]

・メタクリロイル基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂：両末端にメタクリロイル基を有するポリフェニレンエーテル（重量平均分子量（Mw）1,700）

[0153] [(C) 成分]

・SEBS：無水マレイン酸変性水添スチレン系エラストマー（SEBS）、酸価10mgCH₃ONa/g、スチレン含有率45質量%、重量平均分子量（Mw）86,000

[0154] [(D) 成分]

- ・ 1, 3-ビス(2-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(1時間半減期温度137.7℃)

- ・ ジクミルパーオキサイド(1時間半減期温度135.7℃)

[0155] [(E)成分]

- ・ シリカ：平均粒子径0.5 μmの球状溶融シリカ

[0156] [(F)成分]

- ・ p-ベンゾキノンのトリ-tert-ブチルホスフィン付加反応物

- ・ ジシアンジアミド

[0157] 表1に示した結果から、本実施形態の実施例1及び2の樹脂組成物から形成された硬化物は、(D)有機過酸化物を含有しない比較例1の樹脂組成物よりも、デスミア処理後の窪みの発生が抑制されたものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0158] 本実施形態の樹脂組成物は、デスミア処理後の表面における窪みの発生が抑制された硬化物を形成可能であるため、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。

符号の説明

[0159] 1 複合層

2 樹脂硬化物層

3 窪み

10 試験片

S1 窪みが存在しないと仮定した場合の領域

S2 大きさが0.5 μmを超える窪み3の領域

D 窪みの大きさ

請求の範囲

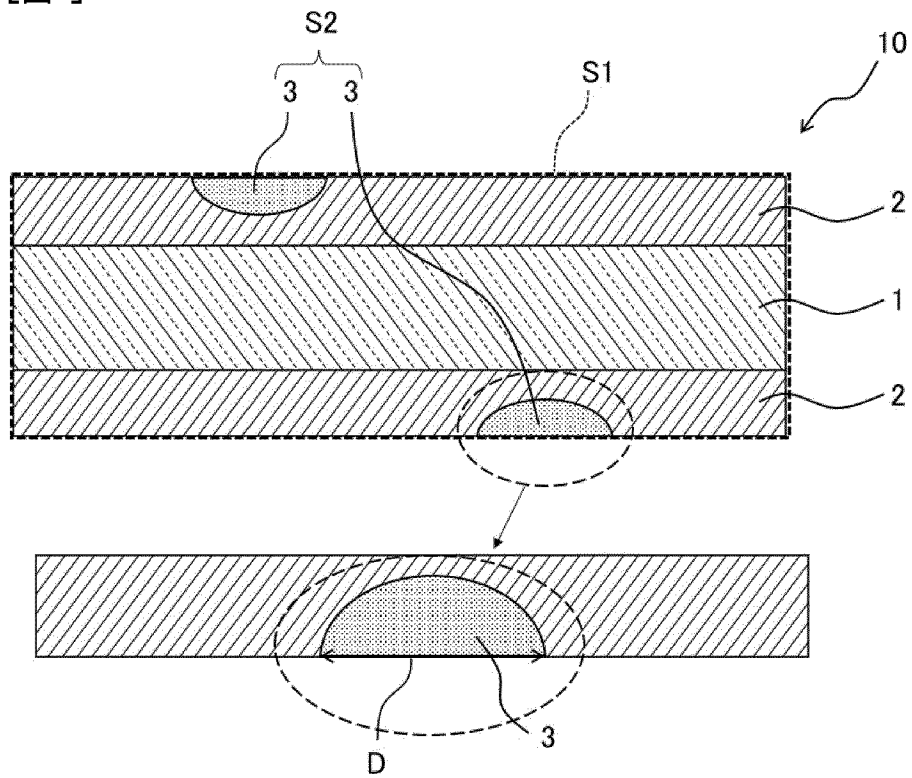
- [請求項1] (A) N－置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂及び該マレイミド樹脂の誘導体からなる群から選択される1種以上と、
- (B) エチレン性不飽和結合を含む官能基を有するポリフェニレンエーテル系樹脂と、
- (C) 重量平均分子量(M_w)が10,000超、100,000未満であるスチレン系エラストマーと、
- (D) 有機過酸化物と、
- を含有する樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(B)成分が、前記エチレン性不飽和結合を含む官能基を末端に有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(B)成分が有するエチレン性不飽和結合を含む官能基が、(メタ)アクリロイル基である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(B)成分の重量平均分子量(M_w)が、500～7,000である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(D)成分の1時間半減期温度が、100～200℃である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(D)成分の含有量が、前記(A)成分と前記(B)成分の総量100質量部に対して、0.01～10質量部である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、(E)無機充填材を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] さらに、(F)有機過酸化物以外の硬化促進剤を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグ。
- [請求項10] 請求項9に記載のプリプレグの硬化物を有する積層板。
- [請求項11] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物

を含有する樹脂フィルム。

[請求項12] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物の硬化物を有するプリント配線板。

[請求項13] 請求項1 2に記載のプリント配線板を有する半導体パッケージ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 79/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 299/00</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: C08L79/00; C08F299/00; H05K1/03 610R; H05K1/03 630H; C08J5/24 CER; H05K1/03 610P 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) C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, C08F283/01, C08F290/00 - 290/14, C08F299/00 - 299/08, B29B11/16, B29B15/08 - 15/14, C08J5/04 - 5/10, 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-138849 A (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 16 September 2021 (2021-09-16) claims, paragraphs [0007], [0057], [0060], [0100], [0106]-[0107], [0114]-[0115], [0121], examples	1-2, 4-13
Y		3
Y	JP 2020-169276 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 15 October 2020 (2020-10-15) claims, paragraphs [0007], [0066], [0068], examples	3
A		1-2, 4-13
X	JP 2021-176926 A (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 11 November 2021 (2021-11-11) claims, paragraphs [0014], [0037], [0122], [0132], [0142]-[0143], examples	1-2, 4-13
Y		3
A	JP 02-120351 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 08 May 1990 (1990-05-08) entire text	1-13
A	JP 2020-169273 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 15 October 2020 (2020-10-15) entire text	1-13
☒ 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 31 January 2023		Date of mailing of the international search report 07 February 2023
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/JP2022/042516**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-168347 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO) 01 November 2018 (2018-11-01) entire text	1-13
A	WO 2020/095422 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 14 May 2020 (2020-05-14) entire text	1-13
A	JP 2021-147486 A (ASAHI KASEI CORP) 27 September 2021 (2021-09-27) entire text	1-13
A	JP 2021-080459 A (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 27 May 2021 (2021-05-27) entire text	1-13
A	US 2018/0037736 A1 (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 February 2018 (2018-02-08) whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/042516

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-138849	A	16 September 2021	(Family: none)	
JP	2020-169276	A	15 October 2020	(Family: none)	
JP	2021-176926	A	11 November 2021	(Family: none)	
JP	02-120351	A	08 May 1990	(Family: none)	
JP	2020-169273	A	15 October 2020	(Family: none)	
JP	2018-168347	A	01 November 2018	(Family: none)	
WO	2020/095422	A1	14 May 2020	CN 112969759	A
				whole document	
				TW 202024155	A
				whole document	
JP	2021-147486	A	27 September 2021	(Family: none)	
JP	2021-080459	A	27 May 2021	(Family: none)	
US	2018/0037736	A1	08 February 2018	WO 2016/138760	A1
				whole document	
				CN 104725828	A
				whole document	
				TW 201632583	A
				whole document	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 79/00(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08L79/00; C08F299/00; H05K1/03 610R; H05K1/03 630H; C08J5/24 CER; H05K1/03 610P		
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）） C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, C08F283/01, C08F290/00 - 290/14, C08F299/00 - 299/08, B29B11/16, B29B15/08 - 15/14, C08J5/04 - 5/10, 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）		
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 2021-138849 A（昭和電工マテリアルズ株式会社）16.09.2021（2021-09-16） 特許請求の範囲，段落 [0007]，[0057]，[0060]，[0100]，[0106] - [0107]，[0114] - [0115]，[0121]，実施例	1-2, 4-13
Y		3
Y	JP 2020-169276 A（日立化成株式会社）15.10.2020（2020-10-15） 特許請求の範囲，段落 [0007]，[0066]，[0068]，実施例	3
A		1-2, 4-13
X	JP 2021-176926 A（昭和電工マテリアルズ株式会社）11.11.2021（2021-11-11） 特許請求の範囲，段落 [0014]，[0037]，[0122]，[0132]，[0142] - [0143]，実施例	1-2, 4-13
Y		3
A	JP 02-120351 A（日本合成ゴム株式会社）08.05.1990（1990-05-08） 全文	1-13
☒ 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、一般的な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 31.01.2023		国際調査報告の発送日 07.02.2023
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） 松浦 裕介 4J 5579 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	JP 2020-169273 A (日立化成株式会社) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 全文	1-13
A	JP 2018-168347 A (新日鉄住金化学株式会社) 01.11.2018 (2018 - 11 - 01) 全文	1-13
A	WO 2020/095422 A1 (日立化成株式会社) 14.05.2020 (2020 - 05 - 14) 全文	1-13
A	JP 2021-147486 A (旭化成株式会社) 27.09.2021 (2021 - 09 - 27) 全文	1-13
A	JP 2021-080459 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 27.05.2021 (2021 - 05 - 27) 全文	1-13
A	US 2018/0037736 A1 (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 08.02.2018 (2018 - 02 - 08) Whole Document	1-13

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/JP2022/042516

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-138849	A	16.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2020-169276	A	15.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2021-176926	A	11.11.2021	(ファミリーなし)	
JP	02-120351	A	08.05.1990	(ファミリーなし)	
JP	2020-169273	A	15.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2018-168347	A	01.11.2018	(ファミリーなし)	
WO	2020/095422	A1	14.05.2020	CN 112969759	A
				Whole Document	
				TW 202024155	A
				Whole Document	
JP	2021-147486	A	27.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2021-080459	A	27.05.2021	(ファミリーなし)	
US	2018/0037736	A1	08.02.2018	WO 2016/138760	A1
				Whole Document	
				CN 104725828	A
				Whole Document	
				TW 201632583	A
				Whole Document	