(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
2025年7月3日(03.07.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/142841 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
B32B 15/04 (2006.01) *C08L 25/00* (2006.01)
C08J 5/10 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/045472

(22) 国際出願日： 2024年12月23日(23.12.2024)

(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 2023-222060 2023年12月28日(28.12.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 (JP).

(72) 発明者: 小川 裕司 (**OGAWA Yuji**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP). 日▲高▼ 圭芸 (**HIDAKA Yoshiki**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP). 田端 栞 (**TABATA Shiori**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP). 栗本 茂 (**KURIMOTO Shigeru**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP). 森 和彦 (**MORI Kazuhiko**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (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ＥＳビル７階 (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, MU, 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, SC, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

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

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、樹脂フィルム、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージ

(57) Abstract: Provided is a resin composition with which it is possible to form a cured product that has excellent high-frequency characteristics and in which the size of surface pitting after desmearing is kept small. Also provided are a resin film, a prepreg, a laminate, a printed wiring board, and a semiconductor package, all of which use the resin composition. The resin composition contains a maleic anhydride-modified styrene elastomer (A) having a modification rate of 1.0 mass% or more and a thermosetting resin (B).

(57) 要約： 高周波特性に優れ、且つ、デスミア処理後の表面における窪みのサイズが小さく抑制された硬化物を形成可能な樹脂組成物を提供する。さらに、前記樹脂組成物を用いた、樹脂フィルム、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージを提供する。前記樹脂組成物は、変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー（Ａ）と、熱硬化性樹脂（Ｂ）と、を含有する、樹脂組成物である。

WO 2025/142841 A1

明　細　書

発明の名称 ：

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

技術分野

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

背景技術

[0002]　携帯電話に代表される移動体通信機器、その基地局装置、サーバー、ルーター等のネットワークインフラ機器、大型コンピュータなどでは、使用する信号の高速化及び大容量化が年々進んでいる。これに伴い、これらの電子機器に搭載されるプリント配線板には高周波化対応が必要となり、伝送損失の低減を可能とする高周波数帯（例えば、１０ＧＨｚ以上）における誘電特性（低誘電率及び低誘電正接；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、上述した電子機器のほかに、ＩＴＳ分野（自動車、交通システム関連）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施計画及び実用化が進んでいる。したがって、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、低伝送損失基板材料が要求されると予想される。

[0003]　このような状況下、特に相容性が良好で、且つ高周波特性、導体との高接着性、優れた耐熱性、高ガラス転移温度、低熱膨張係数及び高難燃性を有する樹脂組成物を提供することを課題として、特定のポリフェニレンエーテル誘導体、特定の熱硬化性樹脂、及びスチレン系熱可塑性エラストマーを含む樹脂組成物が提案されている（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１６／１７５３２６号

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、スチレン系エラストマーを含む樹脂組成物を用いた銅張積層板は、前記デスミア処理の後、絶縁層の表面に直径１．０μｍ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た。本発明者等は、当該窪みが銅箔引き剥がし強さの低下を招き得ると考えた。

[0006] 本発明は、このような現状に鑑み、高周波特性に優れ、且つ、デスミア処理後の表面における窪みのサイズが小さく抑制された硬化物を形成可能な樹脂組成物を提供すること、並びに、前記樹脂組成物を用いた、樹脂フィルム、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、本開示の樹脂組成物であれば、前記目的を達成できることを見出した。

本開示は、下記［１］～［１１］の実施形態を含むものである。

［１］変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー（Ａ）と、熱硬化性樹脂（Ｂ）と、を含有する、樹脂組成物。

［２］前記熱硬化性樹脂（Ｂ）が、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂及びシリコーン樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含む、上記［１］に記載の樹脂組成物。

［３］前記（Ａ）成分の含有量が、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して１～５０質量部である、上記［１］又は［２］に記載の樹脂組成物。

［４］さらに、無機充填材（Ｃ）を含有する、上記［１］～［３］のいずれかに記載の樹脂組成物。

［５］さらに、エチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）を含有する、上記［１］～［４］のいずれかに記載の樹脂組成物。

［６］さらに、硬化促進剤（Ｅ）を含有する、上記［１］～［５］のいずれかに記載の樹脂組成物。

［７］上記［１］～［６］のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有する樹脂フィルム。

［８］上記［１］～［６］のいずれかに記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグ。

［９］上記［１］～［６］のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物又は上記［８］に記載のプリプレグの硬化物と、金属箔と、を有する積層板。

［１０］上記［１］～［６］のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物を有する、プリント配線板。

［１１］上記［１０］に記載のプリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージ。

発明の効果

[0008] 本発明によると、高周波特性に優れ、且つ、デスミア処理後の樹脂層表面における窪みのサイズが小さく抑制された硬化物を形成可能な樹脂組成物を提供すること、並びに、前記樹脂組成物を用いた、樹脂フィルム、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、数値範囲の下限値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。数値範囲「ＡＡ～ＢＢ」という表記においては、両端の数

値ＡＡ及びＢＢがそれぞれ下限値及び上限値として数値範囲に含まれる。

本開示において、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、本開示中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。本開示において、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。

[0010] 本開示において、「樹脂成分」とは、樹脂組成物を構成する固形分のうち、後述する無機充填材等の無機化合物を除く、すべての成分のことをいう。

本開示において、「固形分」とは、溶媒以外の成分を意味し、２５℃で液体状の成分も固形分とみなす。

本開示中に記載されている「ＸＸを含有する」という表現は、ＸＸが反応し得る場合にはＸＸが反応した状態で含有していてもよいし、単にＸＸをそのまま含有していてもよいし、これら両方の態様が含まれていてもよい。

本開示における記載事項を任意に組み合わせた態様も本開示及び本実施形態に含まれる。

[0011] ［樹脂組成物］

本実施形態の樹脂組成物は、変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー（Ａ）［以下、（Ａ）成分と称することもある］と、熱硬化性樹脂（Ｂ）［以下、（Ｂ）成分と称することもある］と、を含有する、樹脂組成物である。

以下、本実施形態の樹脂組成物が含有する各成分について説明する。

[0012] ＜変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー（Ａ）＞

本実施形態の樹脂組成物は、（Ａ）成分として変性率１．０質量％以上の

無水マレイン酸変性スチレン系エラストマーを含有することで、変性率１．０質量％未満の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマーを含有する場合よりも熱硬化性樹脂（Ｂ）との相容性が向上し、その結果、デスミア処理後の樹脂層表面における窪みが小さくなった（具体的には、直径１．０μｍ以下になった）ものと推察する。但し、当該推察が正しくなかったとしても、本開示の範囲に悪影響を与えるものではない。ここで、窪みのサイズ及び直径とは、樹脂板の平面視における窪みの領域内において引ける直線のうち、最も長いものの長さを意味する。

[0013] （Ａ）成分は、好ましくは熱可塑性エラストマーである。つまり、（Ａ）成分は、好ましくは、変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系熱可塑性エラストマーである。

[0014] （Ａ）成分は、スチレン系エラストマーに対して、無水マレイン酸を所定量反応させることで作製することができる。（Ａ）成分は、無水マレイン酸に基づく酸無水物基を側鎖に有している。

前記スチレン系エラストマーは、スチレン系化合物に由来する構造単位と、共役ジエン化合物に由来する構造単位とを有する共重合体であってよい。前記スチレン系エラストマーにおいて、スチレン系化合物に由来する構造単位の含有率［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５～６０質量％、より好ましくは１０～５０質量％、さらに好ましくは２０～４０質量％である。また、（Ａ）成分自体のスチレン含有率も、特に限定されないが、好ましくは５～６０質量％、より好ましくは１０～５０質量％、さらに好ましくは２０～４０質量％である。ここで、スチレン含有率は、^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定でスチレン基の定量を行うことによって求めた値である。

[0015] 前記スチレン系化合物としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン等が挙げられる。これらの中でも、入手性及び生産性の観点から、スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0016] 前記共役ジエン化合物としては、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン（イソプレン）、１，３－ペンタジエン（ピペリレン）、１－フェニル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、３，４－ジメチル－１，３－ヘキサジエン、４，５－ジエチル－１，３－オクタジエン等が挙げられる。これらの中でも、入手性及び生産性の観点から、１，３－ブタジエン、イソプレンが好ましく、１，３－ブタジエンがより好ましい。

[0017] 前記スチレン系エラストマーは、共役ジエン化合物に由来する構造単位の少なくとも一部が水添された水添スチレン系エラストマーであってもよい。水添スチレン系エラストマーとしては、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体の水素添加物（ＳＥＢＳ）及びスチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体の水素添加物（ＳＥＰＳ）が挙げられる。スチレン系エラストマーは公知の方法によって製造してもよいし、市販品を使用してもよい。スチレン系エラストマーの市販品としては、旭化成株式会社製のタフテック（登録商標）Ｈシリーズ、Ｍシリーズ、株式会社クラレ製のセプトン（登録商標）シリーズ、クレイトンポリマージャパン株式会社製のクレイトン（登録商標）Ｇポリマーシリーズ等が挙げられる。

[0018] 前記スチレン系エラストマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２０，０００～１２０，０００、より好ましくは３０，０００～１１０，０００、さらに好ましくは４０，０００～１００，０００、特に好ましくは５０，０００～８０，０００である。なお、本開示において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した値であり、より詳細には実施例に記載の測定方法により求めた値である。

[0019] スチレン系エラストマーは、水添スチレン系エラストマーであってもよいし、未水添スチレン系エラストマーであてもよい。水添スチレン系エラストマーである場合、水添率は、無水マレイン酸変性を行う観点から、８０％以上が好ましく、９０％以上がより好ましい。ここで、水添率は、スチレン系

エラストマー中の共役ジエン単量体に由来する炭素－炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後それぞれにおいて^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定し、得られた測定値から求めた値である。

[0020] （Ａ）成分の製造方法としては、より詳細には、例えば、スチレン系エラストマー及び無水マレイン酸を溶剤に溶解した混合液に、窒素雰囲気下でラジカル発生剤を添加して、スチレン系エラストマーに無水マレイン酸を反応させる方法等が挙げられる。反応温度は、２０～１５０℃であってもよい。反応後は、副反応を抑制する観点から、未反応の無水マレイン酸を抽出により除去することが好ましい。

[0021] 前記ラジカル発生剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物等を用いることができる。有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド（過酸化ベンゾイル）、２－ブタノンパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーベンゾエイト、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロパーオキシド等が挙げられる。アゾ化合物としては、２，２’－アゾビス（２－メチルプロパンニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブタンニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）等が挙げられる。

[0022] 前記溶剤としては、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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、トルエン、キシレン、メシチレン、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、溶解性の観点から、トルエン、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0023] （Ａ）成分における変性率（無水マレイン酸変性率）は１．０質量％以上

であるが、デスミア処理後の表面における窪みのサイズを小さく抑制する観点から、好ましくは１．８質量％以上、より好ましくは１．９質量％以上、さらに好ましくは２．０質量％以上、特に好ましくは２．５質量％以上、最も好ましくは３．０質量％以上である。前記変性率は、高周波特性の観点から、７．０質量％以下であってもよいし、６．５質量％以下であってもよいし、６．３質量％以下であってもよいし、６．０質量％以下であってもよい。つまり、前記変性率は、１．０～７．０質量％であってもよいし、１．８～６．５質量％であってもよいし、１．９～６．３質量％であってもよいし、２．０～６．０質量％であってもよいし、２．５～６．０質量％であってもよいし、３．０～６．０質量％であってもよい。（Ａ）成分における変性率は、前記スチレン系エラストマーへ反応させる無水マレイン酸の使用量及び必要に応じてラジカル発生剤の使用量を増減させることによって、調整することができる。（Ａ）成分における変性率は、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマーの酸価を用いて算出することができ、より詳細には、実施例に記載の方法によって算出できる。

[0024] （Ａ）成分の酸価は、デスミア処理後の表面における窪みのサイズを小さく抑制する観点から、好ましくは１５～１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは２０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、さらに好ましくは３０～９０ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に好ましくは３５～８０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0025] （Ａ）成分の重量平均分子量（Ｍｗ）は、相容性の観点から、好ましくは２０，０００～１２０，０００、より好ましくは３０，０００～１１０，０００、さらに好ましくは４０，０００～１００，０００、特に好ましくは５０，０００～８０，０００である。

[0026] （（Ａ）成分の含有量）

本実施形態の樹脂組成物中における（Ａ）成分の含有量は、特に限定されないが、高周波特性、デスミア処理後の樹脂層表面における窪みのサイズを小さく抑制する観点から、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して、好ましくは１～５０質量部、より好ましくは３～４０質量部、さらに好ましく

は３～３５質量部、特に好ましくは３～２５質量部、最も好ましくは３～１５質量部である。

[0027] ＜熱硬化性樹脂（Ｂ）＞

本実施形態の樹脂組成物は、（Ｂ）成分として熱硬化性樹脂を含有する。前記熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂等）、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及びシリコーン樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含有することが好ましい。高周波特性、導体との接着性及び難燃性等の観点から、前記熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含有することがより好ましく、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、シアネート樹脂より選ばれる１種以上を含有することがさらに好ましく、マレイミド化合物を含有することが特に好ましい。

[0028] （マレイミド化合物）

前記マレイミド化合物としては、Ｎ－置換マレイミド基を２個以上有するマレイミド化合物［以下、単に「マレイミド化合物（ｂ１）」又は「（ｂ１）成分」と略称することがある。］及びその誘導体からなる群より選ばれる１種以上であることが好ましい。

なお、前記「その誘導体」としては、Ｎ－置換マレイミド基を２個以上有するマレイミド化合物と、後述するジアミン化合物等のアミン化合物との付加反応物などが挙げられる。

[0029] マレイミド化合物（ｂ１）の具体例としては、Ｎ－置換マレイミド基を２個以上有するマレイミド化合物であれば特に限定されないが、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、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビ

スマレイミド、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、インダン環含有芳香族ビスマレイミド等の芳香族マレイミド化合物；１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、ピロリン酸バインダ型長鎖アルキルビスマレイミド等の脂肪族マレイミド化合物などが挙げられる。これらの中でも、導体との接着性及び機械特性の観点から、芳香族マレイミド化合物が好ましく、芳香族ビスマレイミド化合物がより好ましく、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミドがさらに好ましい。

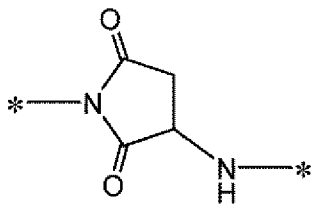
[0030] マレイミド化合物としては、有機溶媒への溶解性、相容性、導体との接着性及び高周波特性の観点から、マレイミド化合物（ｂ１）の誘導体が好ましい。

マレイミド化合物（ｂ１）の誘導体としては、マレイミド化合物（ｂ１）由来の構造単位と、第１級アミノ基を有するアミン化合物［以下、単に「（ｂ２）成分」と略称することがある。］由来の構造単位と、を有する変性マレイミド化合物［以下、「変性マレイミド化合物（Ｘ）」又は「（Ｘ）成分」と略称することがある。］であることが好ましい。

なお、変性マレイミド化合物（Ｘ）に含まれる（ｂ１）成分由来の構造単位及び（ｂ２）成分由来の構造単位は、各々について、１種であってもよく、２種以上の組み合わせであってもよい。

[0031] 変性マレイミド化合物（Ｘ）は、（ｂ１）成分が有するマレイミド基と（ｂ２）成分が有する第１級アミノ基とが付加反応してなる、下記式（Ｂ－１）で表される構造を含む化合物であることが好ましい。

[化1]



(B-1)

（＊は他の構造への結合位置を示す。）

[0032] アミン化合物（ｂ２）は、アミノ基を２個以上有する化合物が好ましく、アミノ基を２個有するジアミン化合物がより好ましい。

アミン化合物（ｂ２）としては、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルケトン、４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジヒドロキシベンジジン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、１，３－ビス〔１－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１－メチルエチル〕ベンゼン、１，４－ビス〔１－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１－メチルエチル〕ベンゼン、４，４’－［１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、４，４’－［１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、３，３’－［１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン等の芳香族ジアミン化合物；第１級アミノ基を有するアミン変性シロキサン化合物などが挙げられる。

[0033] これらの中でも、（ｂ２）成分としては、有機溶媒への溶解性、（ｂ１）

成分との反応性、及び耐熱性に優れるという観点から、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジエチルジフェニルメタン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、４，４’－［１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、４，４’－［１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリンが好ましい。また、高周波特性及び低吸水性に優れるという観点からは、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタンが好ましい。また、導体との高接着性、伸び、破断強度等の機械特性に優れるという観点からは、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパンが好ましい。さらに、有機溶媒への溶解性、合成時の反応性、耐熱性、導体との高接着性に優れることに加えて、高周波特性及び低吸湿性に優れるという観点からは、４，４’－［１，３－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリン、４，４’－［１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン）］ビスアニリンが好ましい。また、低熱膨張性の観点からは、アミン変性シロキサン化合物が好ましい。

[0034] 前記アミン変性シロキサン化合物の官能基当量は、特に限定されないが、好ましくは３００～３，０００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは４００～２，０００ｇ／ｍｏｌ、さらに好ましくは６００～１，０００ｇ／ｍｏｌである。

[0035] （ｂ２）成分としては、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、芳香族ジアミン化合物と、アミン変性シロキサン化合物と、を併用することが好ましい。

芳香族ジアミン化合物及びアミン変性シロキサン化合物の使用割合［芳香族ジアミン化合物／アミン変性シロキサン化合物］は、特に限定されないが、質量比で、好ましくは２０／８０～８０／２０、より好ましくは４０／６０～７０／３０、さらに好ましくは５０／５０～６５／３５である。

[0036] 変性マレイミド化合物（Ｘ）中における（ｂ２）成分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５～５０質量％、より好ましくは８～３０質量％、さらに好ましくは１０～１５質量％である。（ｂ２）成分

由来の構造単位の含有量が前記範囲内であると、高周波特性に優れ、且つより良好な耐熱性、難燃性及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0037] 変性マレイミド化合物（Ｘ）中における（ｂ１）成分由来の構造単位と、（ｂ２）成分由来の構造単位の合計含有量は、特に限定されないが、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上、特に好ましくは１００質量％（すなわち、（ｂ１）成分由来の構造単位及び（ｂ２）成分由来の構造単位のみからなるもの）である。

[0038] 変性マレイミド化合物（Ｘ）中における（ｂ１）成分由来の構造単位と、（ｂ２）成分由来の構造単位との含有比率は、特に限定されないが、（ｂ２）成分の－ＮＨ$_2$基由来の基（－ＮＨ$_2$も含む）の合計当量（Ｔａ２）に対する、（ｂ１）成分に由来するマレイミド基由来の基（マレイミド基も含む）の合計当量（Ｔａ１）の当量比（Ｔａ１／Ｔａ２）が、好ましくは０．０５～１０、より好ましくは１～５となる含有比率である。当量比（Ｔａ１／Ｔａ２）が前記範囲内であると、高周波特性に優れ、且つより良好な耐熱性、難燃性及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

[0039]（変性マレイミド化合物（Ｘ）の製造方法）

（Ｘ）成分は、（ｂ１）成分と（ｂ２）成分との反応物として得ることができ、例えば、（ｂ１）成分と（ｂ２）成分とを有機溶媒中で反応させることで製造することができる。

具体的には、（ｂ１）成分、（ｂ２）成分、必要によりその他の成分を反応器に所定量仕込み、（ｂ１）成分と（ｂ２）成分とをマイケル付加反応［以下、「プレ反応」と略称することがある。］を行うことにより、変性マレイミド化合物（Ｘ）が得られる。

プレ反応における反応条件は特に限定されないが、ゲル化を抑制しつつ、良好な反応性及び作業性が得られるという観点からは、反応温度は５０～１６０℃、反応時間は１～１０時間が好ましい。

[0040] プレ反応では、必要に応じて反応触媒を使用してもよい。反応触媒としては、ｐ－トルエンスルホン酸等の酸性触媒；トリエチルアミン、ピリジン、

トリブチルアミン等のアミン；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などが挙げられる。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。また、反応触媒の配合量に特に制限はないが、（ｂ１）成分及び（ｂ２）成分の合計量１００質量部に対して、例えば、０．０１～５質量部である。

[0041] 変性マレイミド化合物（Ｘ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、好ましくは４００～１０，０００、より好ましくは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。

[0042] （（Ｂ）成分の含有量）

本実施形態の樹脂組成物における熱硬化性樹脂（Ｂ）の含有量は、特に限定されないが、高周波特性、耐熱性及び成形性の観点から、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して、好ましくは１０～７０質量部、より好ましくは１５～６０質量部、さらに好ましくは２０～５０質量部、特に好ましくは２５～４５質量部である。

[0043] ＜無機充填材（Ｃ）＞

本実施形態の樹脂組成物は、（Ｃ）成分として無機充填材を含有していてもよい。本実施形態の樹脂組成物が（Ｃ）成分を含有することで、低熱膨張係数、耐熱性及び難燃性を向上させることができる傾向にある。

（Ｃ）成分としては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、酸化チタン、マイカ、ベリリア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、炭酸アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー（焼成クレー等）、モリブデン酸化合物（モリブデン酸亜鉛等）、タルク、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。（Ｃ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱膨張係数、耐熱

性及び難燃性の観点から、シリカ、アルミナ、マイカ、タルクが好ましく、シリカ、アルミナがより好ましく、シリカがさらに好ましい。シリカとしては、破砕シリカ、フュームドシリカ、溶融シリカ（溶融球状シリカ）等が挙げられる。

[0044] （Ｃ）成分の形状及び粒径は、特に限定されないが、粒径は、好ましくは０．０１～２０μｍ、より好ましくは０．１～１０μｍ、さらに好ましくは０．２～３μｍ、特に好ましくは０．２～１μｍ、最も好ましくは０．３～０．８μｍである。ここで、粒径とは、平均粒子径を指し、粒子の全体積を１００％として粒子径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積５０％に相当する点の粒子径のことである。（Ｃ）成分の粒径は、レーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

[0045] （（Ｃ）成分の含有量）

本実施形態の樹脂組成物が（Ｃ）成分を含有する場合、（Ｃ）成分の含有量は、特に限定されないが、熱膨張係数、耐熱性及び難燃性の観点から、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して、好ましくは５～７０質量部、より好ましくは１５～６５質量部、さらに好ましくは２０～６０質量部、特に好ましくは３０～５５質量部である。

[0046] また、（Ｃ）成分を用いる場合、（Ｃ）成分の分散性及び（Ｃ）成分と樹脂組成物中の有機成分との密着性を向上させる目的で、必要に応じ、カップリング剤を併用してもよい。該カップリング剤としては特に限定されるものではなく、例えば、シランカップリング剤又はチタネートカップリング剤を適宜選択して用いることができる。カップリング剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、カップリング剤の使用量も特に限定されない。

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

、より効果的に（Ｃ）成分の特長を発現できる。

[0047] 本実施形態において（Ｃ）成分を用いる場合、（Ｃ）成分の樹脂組成物への分散性を向上させる目的で、必要に応じ、（Ｃ）成分を予め有機溶媒中に分散させたスラリーとして用いることができる。有機溶媒としては、後述する有機溶媒と同じものが挙げられる。

[0048] ＜エチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）＞

本実施形態の樹脂組成物は、（Ｄ）成分としてエチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体（以下、単に「ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）」と称することがある。）を含有していてもよい。本実施形態の樹脂組成物が（Ｄ）成分を含有することで、高周波特性がさらに向上し、且つ、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の相容性が向上する傾向にある。

（Ｄ）成分は、末端にエチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体であることが好ましく、両末端にエチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体であることがより好ましい。

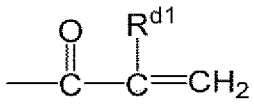
なお、本開示において、「エチレン性不飽和結合含有基」とは、付加反応が可能な炭素－炭素二重結合を含有する置換基を意味し、芳香環の二重結合は含まないものとする。

ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）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。

[0049] エチレン性不飽和結合含有基としては、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、スチリル基等の不飽和脂肪族炭化水素基；マレイミド基、下記一般式（Ｄ－１）で表される基等のヘテロ原子とエチレン性不飽和結合とを含む基などが挙げられる。これらの中でも、高周波特性、導体との接着性及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相容性の観点から、エチレン性不飽和結合含有基は、下記一般式（Ｄ－１）で表される基が好ましい。

[0050]

[化2]



(D-1)

（式中、R^{d1}は、水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を示す。）

[0051] R^{d1}が示す炭素数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。

前記アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１が特に好ましい。

アルキル基としては、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。

前記一般式（Ｄ－１）で表される基は、高周波特性、導体との接着性及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相容性の観点から、（メタ）アクリロイル基（すなわち、前記一般式（Ｄ－１）におけるR^{d1}が、水素原子又はメチル基である基）であることが好ましく、メタクリロイル基であることがより好ましい。

[0052] なお、本開示において、マレイミド基、前記一般式（Ｄ－１）で表される基等のように、一部に不飽和脂肪族炭化水素基を有しているが、その基全体として見たときに不飽和脂肪族炭化水素基とは言えない基は、前記「不飽和脂肪族炭化水素基」に含まれないものとする。

[0053] ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）は、前記一般式（Ｄ－１）で表される基を、片末端又は両末端に有するものであることが好ましい。

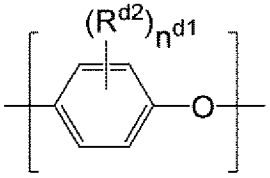
ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）は、エチレン性不飽和結合含有基を片末端又は両末端に有している場合、さらに、片末端又は両末端以外にもエチレン性不飽和結合含有基を有していてもよいが、両末端のみにエチレン性不飽和結合含有基を有することが好ましい。ポリフェニレンエーテル誘導体

（Ｄ）は、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であることが好ましい。

[0054] ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）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、２～５個が好ましく、２～３個がより好ましく、２個がさらに好ましい。エチレン性不飽和結合含有基の数が前記下限値以上であると、優れた耐熱性及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相容性が得られる傾向にあり、前記上限値以下であると、優れた流動性及び成形性が得られる傾向にある。

[0055] ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）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（Ｄ－２）で表される構造単位を有することが好ましい。

[0056] [化3]



(D-2)

（式中、R^{d2}は、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子を示す。n^{d1}は、０～４の整数を示す。）

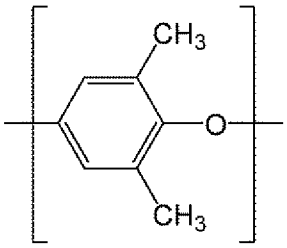
[0057] 前記一般式（Ｄ－２）中のR^{d2}が示す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数１～３のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

n^{d1}は０～４の整数を示し、１又は２が好ましく、２であることがより好ましい。なお、n^{d1}が１又は２である場合、R^{d2}はベンゼン環上のオルト位（但し、酸素原子の置換位置を基準とする。）に置換していることが好ましい。また、n^{d1}が２以上の整数である場合、複数のR^{d2}同士は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

前記一般式（Ｄ－２）で表される構造単位は、下記一般式（Ｄ－２’）で

表される構造単位であることが好ましい。

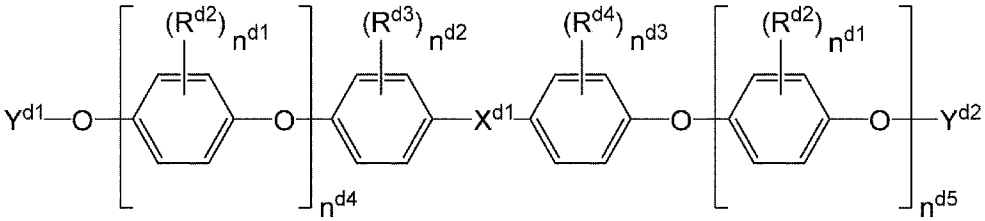
[0058] [化4]



(D-2')

[0059] ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）は、高周波特性、導体との接着性及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相容性の観点から、下記一般式（Ｄ－３）で表される化合物であることが好ましい。

[0060] [化5]



(D-3)

（式中、Ｒ^{d2}及びｎ^{d1}は、前記一般式（Ｄ－２）における説明の通りである。Ｒ^{d3}及びＲ^{d4}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を示す。ｎ^{d2}及びｎ^{d3}は、各々独立に、０～４の整数を示す。ｎ^{d4}及びｎ^{d5}は、各々独立に、０～２０の整数を示し、ｎ^{d4}及びｎ^{d5}の合計は、１～３０の整数である。Ｘ^{d1}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、ケト基又は単結合を示す。Ｙ^{d1}及びＹ^{d2}は、各々独立に、前記エチレン性不飽和結合含有基を示す。）

[0061] 前記一般式（Ｄ－３）中のＲ^{d3}及びＲ^{d4}が示す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基についての説明は、前記一般式（Ｄ－２）中のＲ^{d2}が示す炭素数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^{d2}及びｎ^{d3}は、０～４の整数を示し、０～３の整数が好ましく、２又は３が好ましい。ｎ^{d2}又はｎ^{d3}が２以上の整数である場合、複数のＲ^{d3}同士又は複数のＲ^{d4}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

。

n^{d4}及びn^{d5}は、０～２０の整数を示し、１～２０の整数が好ましく、２～１５の整数がより好ましく、３～１０の整数がさらに好ましい。n^{d4}又はn^{d5}が２以上の整数である場合、複数のn^{d1}同士は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

n^{d4}及びn^{d5}の合計は、１～３０の整数であり、２～２５の整数が好ましく、５～２０の整数がより好ましく、７～１５の整数がさらに好ましい。

[0062] 前記一般式（Ｄ－３）中のX^{d1}が示す炭素数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。

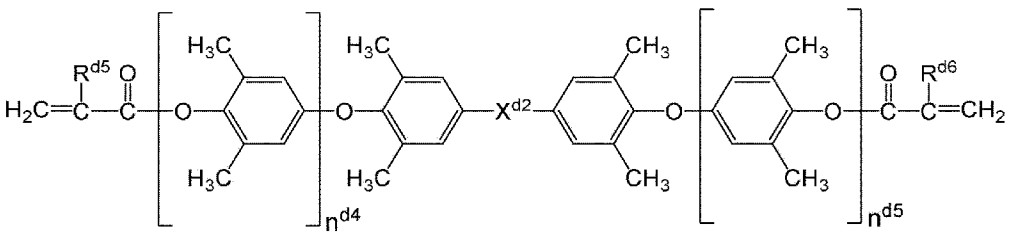
X^{d1}が示す炭素数２～５のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

X^{d1}が示す基の中でも、高周波特性、導体との接着性及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相容性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

Y^{d1}及びY^{d2}が示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前記した通りである。

前記一般式（Ｄ－３）で表される化合物は、高周波特性、導体との接着性及び（Ａ）成分と（Ｂ）成分との相容性の観点から、下記一般式（Ｄ－４）で表される化合物であることが好ましい。

[0063] [化6]



(D-4)

（式中、n^{d4}及びn^{d5}は、前記一般式（Ｄ－３）における説明の通りである。R^{d5}及びR^{d6}は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示す。X^{d2}は、メチレン基又はイソプロピリデン基を示す。）

[0064] 〔ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）〕

ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されないが、５００～７，０００が好ましく、８００～５，０００がより好ましく、１，０００～３，０００がさらに好ましく、１，２００～２，５００が特に好ましい。（Ｄ）成分の重量平均分子量（Ｍｗ）が前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、且つ耐熱性に優れる硬化物が得られる傾向にあり、前記上限値以下であると、優れた成形性が得られる傾向にある。

[0065] ポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）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。

[0066] （（Ｄ）成分の含有量）

本実施形態の樹脂組成物中における（Ｄ）成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して、０．１～４０質量部が好ましく、０．５～２０質量部がより好ましく、１～１５質量部がさらに好ましく、２～１０質量部が特に好ましい。（Ｄ）成分の含有量が、前記下限値以上であると、より優れた高周波特性及び相容性が得られる傾向にあり、前記上限値以下であると、より優れた耐熱性、成形性及び加工性が得られる傾向にある。

[0067] ＜硬化促進剤（Ｅ）＞

本実施形態の樹脂組成物は、さらに（Ｅ）成分として硬化促進剤を含有することにより、硬化性が向上し、より優れた高周波特性、耐熱性、導体との接着性、弾性率及びガラス転移温度が得られる傾向にある。

本実施形態の樹脂組成物が硬化促進剤（Ｅ）を含有する場合、使用する熱硬化性樹脂（Ｂ）成分の種類に合わせて好適な硬化促進剤（Ｅ）を適宜選択すればよい。

硬化促進剤（Ｅ）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。

[0068] （Ｅ）成分としては、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、有機過酸化物等が挙げられる。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、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、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等の第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、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、イソシアネートマスクイミダゾール（例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート樹脂と２－エチル－４－メチルイミダゾールの付加反応物等）等のイミダゾール化合物が挙げられる。

リン系硬化促進剤としては、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、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、ｐ－トルエンスルホン酸等が挙げられる。

有機過酸化物としては、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３，２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、α，α’－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

これらの中でも、より優れた高周波特性、耐熱性、導体との接着性、弾性率及びガラス転移温度が得られるという観点から、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。このとき、有機過酸化物も併用し

てもよいが、硬化物の物性の観点から、有機過酸化物を含有しないことが好ましい。

[0069] （（Ｅ）成分の含有量）

本実施形態の樹脂組成物が（Ｅ）成分を含有する場合、（Ｅ）成分の含有量は、特に限定されないが、樹脂成分１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましく、０．０５～５質量部がより好ましく、０．１～４質量部がさらに好ましく、０．５～３質量部が特に好ましい。硬化促進剤（Ｅ）の含有量が前記範囲内であると、より良好な高周波特性、耐熱性、保存安定性及び成形性が得られる傾向にある。

[0070] ＜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、前記各成分以外の樹脂材料、難燃剤、難燃助剤、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等の任意成分を１種以上含有していてもよい。

前記の任意成分は、各々について、１種を単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

本実施形態の樹脂組成物が前記の任意成分を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、樹脂成分の総和１００質量部に対して、それぞれ、０．０１質量部以上であってもよく、０．１質量部以上であってもよく、０．５質量部以上であってもよく、また、１０質量部以下であってもよく、５質量部以下であってもよく、１質量部以下であってもよい。

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

[0071] 本実施形態の樹脂組成物が含有する樹脂成分中における（Ａ）～（Ｅ）成分の合計含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して、８０質量部以上が好ましく、９０質量部以上がより好ましく、９５質量部以上がさらに好ましく、１００質量部であってもよい。

[0072] （有機溶媒）

本実施形態の樹脂組成物は、取り扱いを容易にするという観点及び後述するプリプレグを製造し易くする観点から、有機溶媒を含有するワニス状の樹脂組成物であってもよい。

有機溶媒としては、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の窒素原子含有溶媒；ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶媒；γ－ブチロラクトン等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒は、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。

[0073] 本実施形態の樹脂組成物が有機溶媒を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、本実施形態の樹脂組成物の固形分濃度が、３０～９０質量％となる量が好ましく、４０～８０質量％となる量がより好ましく、５０～７０質量％となる量がさらに好ましい。有機溶媒の含有量が前記範囲内であると、樹脂組成物の取り扱い性が容易となり、基材への含浸性及び製造されるプリプレグの外観が良好となる。さらに、後述するプリプレグ中の樹脂の固形分濃度の調整が容易となり、所望の厚みを有するプリプレグの製造がより容易となる傾向にある。

[0074] ＜誘電特性＞

本実施形態の樹脂組成物を、後述する実施例に記載の方法によって試験片とした際の１０ＧＨｚにおける誘電率（Ｄｋ）は、特に限定されないが、４．０以下が好ましく、３．７以下がより好ましく、３．３以下がさらに好ましく、３．１以下にもなり得る。前記誘電率（Ｄｋ）は小さい程好ましく、その下限値に特に制限はないが、他の物性とのバランスを考慮して、例えば、２．５以上であってもよく、２．８以上であってもよい。つまり、前記誘電率（Ｄｋ）は、２．５～４．０であってもよい。

本実施形態の樹脂組成物を、後述する実施例に記載の方法によって試験片とした際の１０ＧＨｚにおける誘電正接（Ｄｆ）は、特に限定されないが、０．００４０以下が好ましく、０．００３８以下がより好ましく、０．００３５以下がさらに好ましく、０．００３３以下がよりさらに好ましく、０．００３１以下にもなり得る。前記誘電正接（Ｄｆ）は小さい程好ましく、その下限値に特に制限はないが、他の物性とのバランスを考慮して、例えば、０．００２０以上であってもよく、０．００２５以上であってもよく、０．００２８以上であってもよい。つまり、前記誘電正接（Ｄｆ）は、０．００２０～０．００４０であってもよい。

なお、誘電率（Ｄｋ）及び誘電正接（Ｄｆ）は、空洞共振器摂動法に準拠した値であり、より詳細には、実施例に記載の方法によって測定された値である。また、本開示において、単に誘電率というとき、比誘電率を意味する。

[0075] 本実施形態の樹脂組成物は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び必要に応じてそれ以外の成分を公知の方法で混合することで製造することができる。この際、各成分は、前記有機溶媒中で撹拌しながら溶解又は分散させてもよい。混合順序、温度、時間等の条件は、特に限定されず任意に設定することができる。

[0076] ［樹脂フィルム］

本実施形態の樹脂フィルムは、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有する樹脂フィルムである。

本実施形態の樹脂フィルムは、例えば、有機溶媒を含有する樹脂組成物、つまりワニスを支持体へ塗布し、加熱乾燥して必要に応じて半硬化（Ｂ－ステージ化）させることによって製造することができる。樹脂フィルムの厚さは、特に限定されないが、好ましくは１～１００μｍ、より好ましくは３～７０μｍ、さらに好ましくは５～３５μｍである。

支持体としては、プラスチックフィルム、金属箔、離型紙などが挙げられる。

乾燥温度及び乾燥時間は、有機溶媒の使用量、及び使用する有機溶媒の沸点等に応じて適宜決定すればよいが、５０～２００℃で１～１０分間程度乾燥させることによって、樹脂フィルムを好適に形成することができる。

[0077] ［プリプレグ］

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

本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物とシート状繊維基材とを含有するものである。該プリプレグは、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂フィルムと、シート状繊維基材と、を用いて形成される。例えば、本実施形態の樹脂組成物又は前記樹脂フィルムをシート状繊維基材に含浸した後、加熱乾燥させて必要に応じて半硬化（Ｂステージ化）させることによって得ることができる。より具体的には、例えば、乾燥炉中で通常、８０～２００℃で、１～３０分間加熱乾燥して半硬化（Ｂステージ化）させることによって、本実施形態のプリプレグを製造することができる。ここで、本開示において、Ｂ－ステージ化とは、ＪＩＳ　Ｋ６９００（１９９４年）にて定義されるＢ－ステージの状態にすることである。

樹脂組成物の使用量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂組成物由来の固形分濃度を３０～９０質量％にするという目的で適宜決定することができる。固形分濃度を前記範囲とすることで、積層板とした際により良好な成形性が得られる傾向にある。

[0078] プリプレグのシート状繊維基材としては、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている公知のものが用いられる。シート状繊維基材の材質としては、Ｅガラス、Ｄガラス、Ｓガラス、Ｑガラス等の無機物繊維；ポリイミド、ポリエステル、テトラフルオロエチレン等の有機繊維；これらの混合物などが挙げられる。これらのシート状繊維基材は、織布、不織布、ロービンク、チョップドストランドマット又はサーフェシングマット等の形状を有する。

シート状繊維基材の厚さは、特に限定されないが、１～１００μｍであっ

てもよいし、３～７０μｍであってもよいし、５～５５μｍであってもよいし、１５～５５μｍであってもよいし、２５～５５μｍであってもよい。

[0079] ［積層板］

本実施形態の積層板は、本実施形態の樹脂組成物の硬化物又は本実施形態のプリプレグの硬化物と、金属箔と、を有する積層板である。

本実施形態の積層板の実施形態は、例えば、本実施形態の樹脂フィルム１枚の片面もしくは両面に金属箔を配置するか、又は本実施形態の樹脂フィルムを２枚以上重ねて得られる積層物の片面もしくは両面に金属箔を配置し、次いで加熱加圧成形することによって製造することができる。該製造方法により得られる積層板において、本実施形態の樹脂フィルムはＣ－ステージ化されている。

本実施形態の積層板の別の実施形態は、例えば、本実施形態のプリプレグ１枚の片面もしくは両面に金属箔を配置するか、又は本実施形態のプリプレグを２枚以上重ねて得られる積層物の片面もしくは両面に金属箔を配置し、次いで加熱加圧成形することによって製造することができる。該製造方法により得られる積層板において、本実施形態のプリプレグはＣ－ステージ化されている。

本開示において、Ｃ－ステージ化とは、ＪＩＳ　Ｋ６９００（１９９４年）にて定義されるＣ－ステージの状態にすることである。なお、金属箔を有する積層板は、金属張積層板と称されることもある。

金属箔の金属としては、特に限定されないが、導電性の観点から、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、又はこれらの金属元素を１種以上含有する合金であってもよく、銅、アルミニウムが好ましく、銅がより好ましい。

前記加熱加圧成形の実施方法としては、特に限定されないが、例えば、温度が１００～３００℃、圧力が０．２～１０ＭＰａ、時間が０．１～５時間の条件で実施することができる。また、加熱加圧成形は、真空プレス等を用いて真空状態を０．５～５時間保持する方法を採用できる。

[0080] ［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ものである。また、本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の硬化物、本実施形態の樹脂フィルムの硬化物、本実施形態のプリプレグの硬化物、及び本実施形態の積層板からなる群より選ばれる１種以上を有するプリント配線板であるということもできる。

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態のプリプレグ、本実施形態の樹脂フィルム及び本実施形態の積層板からなる群より選ばれる１種以上を用いて、公知の方法によって、穴開け加工、金属めっき加工、金属箔のエッチング等による回路形成加工を行うことで製造することができる。また、さらに必要に応じて多層化接着加工を行うことによって、多層プリント配線板を製造することもできる。本実施形態のプリント配線板において、本実施形態のプリプレグ及び本実施形態の樹脂フィルムはＣ－ステージ化されている。

[0081] ［半導体パッケージ］

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

[0082] 本実施形態の樹脂組成物、樹脂フィルム、プリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージは、１０ＧＨｚ以上の高周波信号を扱う電子機器に好適に用いることができる。特に、プリント配線板は、ミリ波レーダー用プリント配線板として有用である。

[0083] 以上、好適な実施形態を説明したが、これらは本開示の説明のための例示であり、本開示の範囲をこれらの実施形態にのみ限定する趣旨ではない。本開示は、その要旨を逸脱しない範囲で、前記実施形態とは異なる種々の態様も含まれる。

実施例

[0084] 以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以

下の実施例に限定されるものではない。

なお、各例において、重量平均分子量（Ｍｗ）の測定、酸価の測定及び変性率の算出は、以下の方法によって行った。

[0085]（重量平均分子量（Ｍｗ）の測定）

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：ＴＳＫｓｔａｎｄａｒｄ　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；ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨＨＲ＋ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨＨＲ（すべて東ソー株式会社製、商品名）

カラムサイズ：６．０×４０ｍｍ（ガードカラム）、７．８×３００ｍｍ（カラム）

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：３０ｍｇ／５ｍＬ

注入量：２０μＬ

流量：１．００ｍＬ／分

測定温度：４０℃

[0086]（酸価の測定）

無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー約１ｇ及びキシレン２００ｇを８０℃で混合した液に、蒸留水０．５ｍＬを加えた後、還流温度で１時間

撹拌し、無水コハク酸基を加水分解した。混合液を８０℃まで下げ、少量のフェノールフタレインを添加した後、０．１Ｍの水酸化カリウム（ＫＯＨ）含有エタノール溶液を３０秒間色が消えなくなるまで滴下した。無水マレイン酸変性スチレン系エラストマーの量と滴下したＫＯＨの量とから酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を測定した。なお、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマーの酸価は、無水コハク酸基が加水分解されて生成した２個のカルボキシ基に由来する値である。

[0087]（変性率の算出方法）

無水マレイン酸変性スチレン系エラストマーの変性率は、酸価、ＫＯＨの分子量、及び無水マレイン酸の分子量を下記式に導入することによって算出した。

変性率（質量％）＝［酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）／ＫＯＨの分子量（ｍｇ／ｍｏｌ）］×０．５×無水マレイン酸の分子量（ｇ／ｍｏｌ）×１００（％）

[0088]［製造例１：無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー２の製造（（Ａ’）成分）］

冷却管、窒素導入管、熱電対及び撹拌機を備えた２Ｌのフラスコに、キシレン９５０ｇ、水添スチレン系熱可塑性エラストマー（旭化成株式会社製、商品名「タフテック（登録商標）Ｈ１０４１」、重量平均分子量（Ｍｗ）＝７３，３００、スチレン含有率＝３０質量％）１００ｇ、及び無水マレイン酸（富士フイルム和光純薬株式会社）４ｇを投入し、８０℃で０．５時間撹拌した後、０．５ｃｍ^3／Ｌの流量で窒素バブリングを１．０時間行った。次いで、過酸化ベンゾイル（富士フイルム和光純薬株式会社）１．５ｇを添加し、８０℃で窒素バブリングをしながら６．０時間撹拌し、反応を行った。反応液から未反応の無水マレイン酸をイソプロピルアルコールにより３回抽出し、濃縮した。濃縮物を７０℃で真空乾燥し、変性率０．８質量％の、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー２（酸価＝９．３ｍｇＫＯＨ／ｇ）を得た。

[0089] ［製造例２：無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー３の製造（（Ａ）成分）］

製造例１において、無水マレイン酸の使用量を８ｇへ変更し、且つ、過酸化ベンゾイルの使用量を３ｇへ変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、変性率１．６質量％の、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー３（酸価＝１８．４ｍｇＫＯＨ／ｇ）を得た。

[0090] ［製造例３：無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー４の製造（（Ａ）成分）］

製造例１において、無水マレイン酸の使用量を１７ｇへ変更し、且つ、過酸化ベンゾイルの使用量を６．５ｇへ変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、変性率３．３質量％の、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー４（酸価＝３７．４ｍｇＫＯＨ／ｇ）を得た。

[0091] ［製造例４：無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー５の製造（（Ａ）成分）］

製造例１において、無水マレイン酸の使用量を２５．５ｇへ変更し、且つ、過酸化ベンゾイルの使用量を９．７５ｇへ変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、変性率４．６質量％の、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー５（酸価＝５２．５ｍｇＫＯＨ／ｇ）を得た。

[0092] ［製造例５：無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー６の製造（（Ａ）成分）］

製造例１において、無水マレイン酸の使用量を３４ｇへ変更し、且つ、過酸化ベンゾイルの使用量を１３ｇへ変更したこと以外は同様の操作を行うことによって、変性率６．３質量％の、無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー６（酸価＝７２．１ｍｇＫＯＨ／ｇ）を得た。

[0093] ［製造例６：変性マレイミド化合物（Ｘ－１）の製造（（Ｂ）成分）］

温度計、撹拌装置、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５Ｌ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、両末端にアミノ基を有するシロキサ

ン化合物（官能基当量７５０ｇ／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％の変性マレイミド化合物（Ｘ－１）溶液を製造した。得られた変性マレイミド化合物（Ｘ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、約２，７００であった。

[0094] ［実施例１～４、比較例１～２］

（樹脂組成物の調製）

表１に記載の各成分を表１に記載の配合組成に従って、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、室温で撹拌及び混合して、固形分濃度５５～６５質量％の樹脂組成物を調製した。

（樹脂フィルムの製造）

厚さ０．０５０ｍｍのＰＥＴフィルム上に塗工機を用いて前記樹脂組成物を塗工し、１２０℃で３分間加熱乾燥して、樹脂厚さが２５μｍである樹脂付きＰＥＴフィルムを作製した。

（両面銅張積層板の製造）

前記樹脂付きＰＥＴフィルムの樹脂面同士を、真空加圧ラミネート（温度１１０℃、圧力０．５ＭＰａ）で貼り合わせた。さらに、片面のＰＥＴフィルムを剥離して、露出した樹脂面に別の樹脂付きＰＥＴフィルムの樹脂面を貼り合わせる工程を繰り返し、樹脂厚さが３２５μｍとなるまで積層した。この樹脂厚さ３２５μｍの樹脂付きＰＥＴフィルムの両面ＰＥＴフィルムを剥離し、樹脂の上下に、厚さ１８μｍのロープロファイル銅箔（ＢＦ－ＡＮＰ１８、Ｍ面のＲｚ：１．５μｍ、ＣＩＲＣＵＩＴ　ＦＯＩＬ社製）を、Ｍ面が樹脂に接するように積層し、この積層体を厚さ３００μｍの型枠に配置した。次いで、温度２３０℃、圧力３．０ＭＰａ、時間９０分間の条件で加熱加圧成形して、両面銅張積層板を作製した。

[0095] ［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。

[0096]（１．窪みのサイズの測定）

各例で得られ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って銅箔を取り除き、以下に示す（１）～（４）をこの順に行うことによってデスミア処理をして、樹脂板を作製した。

（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６０℃で１０分間浸漬した後、水洗する。

（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２０分間浸漬した後、水洗する。

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

（４）８０℃で１０分間乾燥する。

[0097] 前記で得たデスミア処理後の樹脂板（樹脂層）の表面を、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１０ｋＶ、観察倍率５，０００倍の条件にて観察した。得られた表面ＳＥＭ像において、樹脂板（樹脂層）の表面の３０×２０μｍの範囲に存在する窪みのうち任意の５個の窪みのサイズを測定し、その平均値を求めた。なお、ここでの窪みのサイズとは、樹脂板の平面視における窪みの領域内において引ける直線のうち、最も長いものの長さを意味する。

[0098]（２．高周波特性の評価）

前記「窪みのサイズの測定」と同様の条件での樹脂板を作製し、これを長さ６０ｍｍ、幅２ｍｍに切り出したものを試験片として、空洞共振器摂動法によって誘電率及び誘電正接を測定した。測定器にはアジレントテクノロジ

一社製のベクトル型ネットワークアナライザ「Ｎ５２２７Ａ」、空洞共振器には株式会社関東電子応用開発製の「ＣＰ１２９」（１０ＧＨｚ帯共振器）、測定プログラムには「ＣＰＭＡ－Ｖ２」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。

[0099] [表1]

表1

			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
樹脂組成物	(A')成分	ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾏｰ1					6.9	
		無水ﾏﾚｲﾝ酸変性ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾏｰ2（変性率：0.8質量%）						6.9
	(A)成分	無水ﾏﾚｲﾝ酸変性ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾏｰ3（変性率：1.6質量%）	6.9					
		無水ﾏﾚｲﾝ酸変性ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾏｰ4（変性率：3.3質量%）		6.9				
		無水ﾏﾚｲﾝ酸変性ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾏｰ5（変性率：4.6質量%）			6.9			
		無水ﾏﾚｲﾝ酸変性ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾏｰ6（変性率：6.3質量%）				6.9		
	(B)成分	変性ﾏﾚｲﾐﾄﾞ化合物	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5	34.5
	(C)成分	ｼﾘｶ	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9	52.9
	(D)成分	ﾒﾀｸﾘﾛｲﾙ基を有するﾎﾟﾘﾌｪﾆﾚﾝｴｰﾃﾙ誘導体	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
	(E)成分	硬化促進剤1	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
		硬化促進剤2	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
		硬化促進剤3	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
評価結果	1. 窪みのサイズ（μm）		0.7	0.5	0.2	0.1	2.1	1.2
	2. 高周波特性	比誘電率(Dk)(10GHz)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		誘電正接(Df)(10GHz)	0.0031	0.0029	0.0031	0.0030	0.0030	0.0031

・配合量の単位は質量部である。なお、溶液又は分散液を用いた場合には固形分換算量である。

[0100] なお、表１における各材料の略号等は、以下の通りである。

［（Ａ’）成分：（Ａ）成分以外のスチレン系エラストマー（比較例用）］

・スチレン系エラストマー１：「タフテック（登録商標）Ｈ１０４１」、旭化成株式会社製、重量平均分子量（Ｍｗ）＝７３，３００、スチレン含有率＝３０質量％、未変性体

・無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー２：製造例１で得た変性率０．８質量％の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー２

[0101] ［（Ａ）成分：変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー］

・無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー３：製造例２で得た変性率１．６質量％の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー３

・無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー４：製造例３で得た変性率３．３質量％の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー４

・無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー５：製造例４で得た変性率４

．６質量％の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー５

・無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー６：製造例５で得た変性率６

．３質量％の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー６

[0102] ［（Ｂ）成分：熱硬化性樹脂］

・変性マレイミド化合物：製造例６で調製した変性マレイミド化合物（Ｘ－１）

［（Ｃ）成分：無機充填材］

・シリカ：球状溶融シリカ、平均粒子径：０．５μｍ、メチルイソブチルケトン７０質量％スラリー

[0103] ［（Ｄ）成分：エチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体］

・メタクリロイル基を有するポリフェニレンエーテル誘導体：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）

［（Ｅ）成分：硬化促進剤］

・硬化促進剤１：ｐ－ベンゾキノンのトリ－ｎ－ブチルホスフィン付加反応物

・硬化促進剤２：２－ウンデシルイミダゾール

・硬化促進剤３：Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン

[0104] 表１に示す結果から明らかなように、本実施形態の樹脂組成物を用いて作製した実施例１～４の銅張積層板は、優れた高周波特性を有しながら、比較例１～２の銅張積層板で発生した樹脂層上の窪みを小さく抑制、つまり直径１μｍ以下に抑制することができた。

請求の範囲

[請求項1] 変性率１．０質量％以上の無水マレイン酸変性スチレン系エラストマー（Ａ）と、熱硬化性樹脂（Ｂ）と、を含有する、樹脂組成物。

[請求項2] 前記熱硬化性樹脂（Ｂ）が、エポキシ樹脂、マレイミド化合物、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂及びシリコーン樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含む、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ａ）成分の含有量が、樹脂組成物中の固形分１００質量部に対して１～５０質量部である、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項4] さらに、無機充填材（Ｃ）を含有する、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項5] さらに、エチレン性不飽和結合含有基を有するポリフェニレンエーテル誘導体（Ｄ）を含有する、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項6] さらに、硬化促進剤（Ｅ）を含有する、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項１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8] 請求項１に記載の樹脂組成物又は前記樹脂組成物の半硬化物を含有するプリプレグ。

[請求項9] 請求項１に記載の樹脂組成物の硬化物又は請求項８に記載のプリプレグの硬化物と、金属箔と、を有する積層板。

[請求項10] 請求項１に記載の樹脂組成物の硬化物を有する、プリント配線板。

[請求項11] 請求項１０に記載のプリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/045472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; ***B32B 15/04***(2006.01)i; ***C08J 5/10***(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i; ***C08L 25/00***(2006.01)i; ***C08L 71/12***(2006.01)i
FI: C08L101/00; B32B15/04 A; C08J5/10 CEZ; C08K3/013; C08L25/00; C08L71/12

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)

C08L101/00; B32B15/04; C08J5/10; C08K3/013; C08L25/00; C08L71/12

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 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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 2022-061729 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 19 April 2022 (2022-04-19) claims, examples 1-2, comparative examples 1-3	1-11
X	WO 2023/090351 A1 (RESONAC CORPORATION) 25 May 2023 (2023-05-25) claims, paragraph [0008], examples 1-2, comparative example 1	1-11
X	WO 2013/108731 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 25 July 2013 (2013-07-25) claims, paragraph [0040], examples 1-2	1-4, 6
A		5, 7-11

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
05 March 2025	**18 March 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/045472

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-061729 A	19 April 2022	(Family: none)	
WO 2023/090351 A1	25 May 2023	TW 202330781 A	
WO 2013/108731 A1	25 July 2013	US 2014/0323669 A1 claims, paragraph [0040], examples 1-2 EP 2805997 A1 CN 104039888 A KR 10-2014-0121843 A TW 201343761 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/045472

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/00(2006.01)i; B32B 15/04(2006.01)i; C08J 5/10(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08L 25/00(2006.01)i; C08L 71/12(2006.01)i
FI: C08L101/00; B32B15/04 A; C08J5/10 CEZ; C08K3/013; C08L25/00; C08L71/12

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））

C08L101/00; B32B15/04; C08J5/10; C08K3/013; C08L25/00; C08L71/12

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	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５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 2022-061729 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 19.04.2022 (2022-04-19) 特許請求の範囲、実施例1-2、比較例1-3	1-11
X	WO 2023/090351 A1 (株式会社レゾナック) 25.05.2023 (2023-05-25) 請求の範囲、段落0008、実施例1-2、比較例1	1-11
X	WO 2013/108731 A1 (味の素株式会社) 25.07.2013 (2013-07-25) 請求の範囲、段落0040、実施例1-2	1-4, 6
A		5, 7-11

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
05.03.2025	18.03.2025

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）
松村　駿一　4W 7878

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2024/045472

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-061729 A	19.04.2022	（ファミリーなし）	
WO 2023/090351 A1	25.05.2023	TW 202330781 A	
WO 2013/108731 A1	25.07.2013	US 2014/0323669 A1 Claims, Paragraph 0040, Examples 1-2 EP 2805997 A1 CN 104039888 A KR 10-2014-0121843 A TW 201343761 A	