(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5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100366 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/039119

(22) 国際出願日： 2024年11月1日(01.11.2024)

(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 2023-189498 2023年11月6日(06.11.2023) 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).

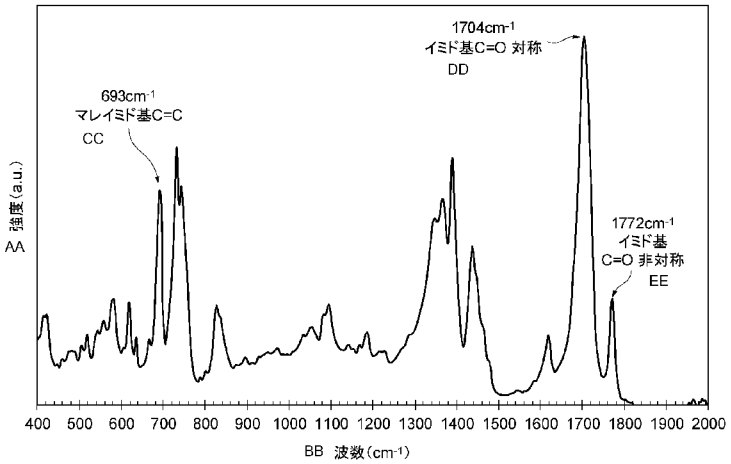
(72) 発明者: 今井 哲也(**IMAI Tetsuya**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP). 佐藤 来(**SATO Kitaru**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP). 馬場 悠輔(**BABA Yusuke**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目９番１号 株式会社レゾナック内 (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 (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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING MALEIMIDE RESIN

(54) 発明の名称： マレイミド樹脂の製造方法



AA Intensity (a.u.)
BB Wave number (cm-1)
CC Maleimide group C=C
DD Imide group C=O symmetric
EE Imide group C=O asymmetric

(57) **Abstract:** A method for producing a maleimide resin that is obtained by reacting a tetracarboxylic dianhydride (a1), an amine (a2), and a maleic anhydride (a3), the method comprising: a step for adding the amine (a2) to the tetracarboxylic dianhydride (a1) in the presence of an organic solvent so as to obtain a polyimide resin; and a step for adding the maleic anhydride (a3) to the polyimide resin so as to obtain a maleimide resin, wherein the organic solvent contains at least one of γ-butyrolactone and N-ethyl-2-pyrrolidone, and the amine (a2) contains a dimer diamine and a second amine other

WO 2025/100366 A1

［続葉有］

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：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

than the dimer diamine.

(57) 要約：テトラカルボン酸二無水物（ａ１）、アミン（ａ２）及び無水マレイン酸（ａ３）を反応させてなるマレイミド樹脂の製造方法であって、有機溶剤の存在下、テトラカルボン酸二無水物（ａ１）にアミン（ａ２）を添加してポリイミド樹脂を得る工程と、ポリイミド樹脂に無水マレイン酸（ａ３）を添加してマレイミド樹脂を得る工程と、を有し、有機溶剤が、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を含み、アミン（ａ２）が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第２のアミンとを含む、マレイミド樹脂の製造方法。

明　細　書

発明の名称 ： マレイミド樹脂の製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、マレイミド樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　プリント配線板及びそれを用いた多層配線板は、携帯電話、スマートフォン等のモバイル型通信機器、その基地局装置、サーバー・ルーター等のネットワーク関連電子機器、大型コンピュータ等の製品で使用されている。

[0003]　近年、それらの製品においては、大容量の情報を高速で伝送・処理するために高周波の電気信号が使用されているが、高周波信号は非常に減衰し易いため、伝送損失を抑えるために、上記プリント配線板及び多層配線板等に用いられる絶縁材料として、誘電特性の優れた絶縁材料が求められる。

[0004]　上記絶縁材料としては、特許文献１～３に開示されたエポキシ樹脂組成物が知られている。この特許文献１には、エポキシ樹脂、活性エステル化合物及びトリアジン含有クレゾールノボラック樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が低誘電正接化に有効であることが開示されている。また、特許文献２及び３には、エポキシ樹脂及び活性エステル化合物を必須成分とする樹脂組成物が、誘電正接が低い硬化物を形成でき、絶縁材料として有用であることが開示されている。しかしながら、これらのエポキシ樹脂組成物は、高周波帯用途として満足できないことがわかってきた。

[0005]　一方、特許文献４では、非エポキシ系の材料として長鎖アルキル基を有するビスマレイミド樹脂及び硬化剤を含有する樹脂組成物からなる樹脂フィルムが、誘電特性に優れる（低比誘電率且つ低誘電正接である）ことが報告されている。しかし、長鎖アルキルジアミンのみからなるビスマレイミド樹脂では、Ｔｇが低いこと及び弾性率が低いことが問題であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１１－１３２５０７号公報

特許文献2：特開２０１５－１０１６２６号公報

特許文献3：特開２０１７－２１０５２７号公報

特許文献4：国際公開第２０１６／１１４２８７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、低誘電率及び低誘電正接が十分に維持されつつ、高弾性率化及び高Ｔｇ化された硬化物を形成可能なマレイミド樹脂として、アミンとしてダイマージアミンと他のアミンとを用いて得られるマレイミド樹脂を検討している。

[0008] 本開示は、特定のマレイミド樹脂を製造するための新規な製造方法を提供することを目的とする。本開示は特に、樹脂組成物の保存安定性を良好にできるマレイミド樹脂を製造するための製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本開示は、以下のマレイミド樹脂の製造方法を提供する。

［１］テトラカルボン酸二無水物（ａ１）、アミン（ａ２）及び無水マレイン酸（ａ３）を反応させてなるマレイミド樹脂の製造方法であって、有機溶剤の存在下、上記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）に上記アミン（ａ２）を添加してポリイミド樹脂を得る工程と、上記ポリイミド樹脂に上記無水マレイン酸（ａ３）を添加してマレイミド樹脂を得る工程と、を有し、上記有機溶剤が、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を含み、上記アミン（ａ２）が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第２のアミンとを含む、マレイミド樹脂の製造方法。

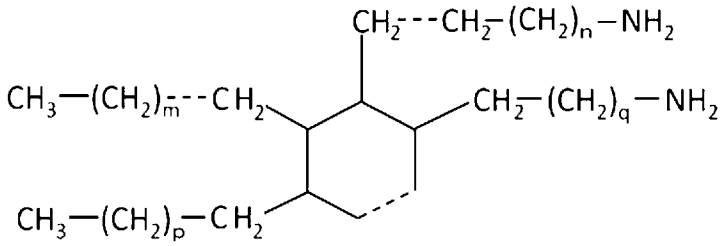
［２］上記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）及び上記アミン（ａ２）の少なくとも一方が、フルオレン骨格を有する化合物を含む、上記［１］に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

［３］上記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）が、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン二無水物、及び、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のうちの少なくとも一種を含む、上記［１］又は［２］に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

［４］上記第２のアミンが、ノルボルナンジアミン、９，９－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、及び、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンのうちの少なくとも一種を含有する、上記［１］～［３］のいずれかに記載のマレイミド樹脂の製造方法。

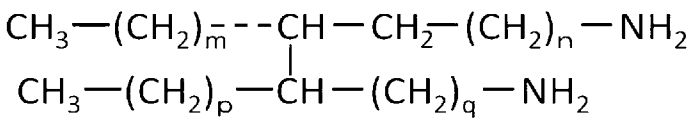
［５］上記ダイマージアミンが、下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一種を含有する、上記［１］～［４］のいずれかに記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[化1]



(1)

[化2]



(2)

［式（１）及び（２）中、ｍ、ｎ、ｐ及びｑはそれぞれ、ｍ＋ｎ＝６～１７、ｐ＋ｑ＝８～１９となるように選ばれる１以上の整数を表し、破線で示した結合は、炭素－炭素単結合又は炭素－炭素二重結合を意味する。但し、破線で示した結合が炭素－炭素二重結合である場合、式（１）及び（２）は、炭素－炭素二重結合を構成する各炭素原子に結合する水素原子の数を、式（

１）及び（２）に示した数から１つ減じた構造となる。］

［６］上記アミン（ａ２）を１．００モルに対し、上記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）を０．３０～１．００モル反応させてなる、上記［１］～［５］のいずれかに記載のマレイミド樹脂の製造方法。

［７］上記有機溶剤が、沸点１５０℃以上の芳香族炭化水素を更に含む、上記［１］～［６］のいずれかに記載のマレイミド樹脂の製造方法。

［８］上記有機溶剤が、沸点１００℃以下のアルコールを更に含む、上記［１］～［７］のいずれかに記載のマレイミド樹脂の製造方法。

［９］上記有機溶剤中の上記γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの含有量が、有機溶剤全量を基準として５～４０質量％である、上記［１］～［８］のいずれかに記載のマレイミド樹脂の製造方法。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、特定のマレイミド樹脂を製造するための新規な製造方法を提供することができる。特に、本開示によれば、樹脂組成物の保存安定性を良好にできるマレイミド樹脂を製造するための製造方法を提供することができる。また、本開示のマレイミド樹脂の製造方法により製造されたマレイミド樹脂、及びそれを用いた樹脂組成物（接着剤組成物）は、誘電率及び誘電正接（以下、両者を「誘電特性」と総称することがある。）を共に低減でき、特に高周波帯の低誘電特性に優れると共に、高弾性率化及び高Ｔｇ化された硬化物を形成可能である。上記樹脂組成物より得られる硬化物（接着剤層）は弾性率及びＴｇが高いため、上記樹脂組成物は、プリント回路基板（ビルドアップ基板、フレキシブルプリント配線板等）及びプリント配線板用銅張り板の製造に用いる接着剤としてのみならず、再配線層等の絶縁膜、半導体層間材料、コーティング剤、レジストインキ、導電ペーストなどとしても有用である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１で合成したマレイミド樹脂（Ａ－１）のＩＲスペクトルである。

[図2]実施例２で合成したマレイミド樹脂（Ａ－２）のＩＲスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0013] 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。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書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。「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書において、「固形分」とは、樹脂組成物に含まれる揮発する物質（水、溶剤等）を除いた不揮発分を指し、室温（２５℃付近）で液状、水飴状、又はワックス状の成分も含む。

[0014] ＜マレイミド樹脂の製造方法＞

本実施形態のマレイミド樹脂の製造方法は、テトラカルボン酸二無水物（ａ１）（以下、「（ａ１）成分」ともいう。）、アミン（ａ２）（以下、「（ａ２）成分」ともいう。）、及び、無水マレイン酸（ａ３）（以下、「（ａ３）成分」ともいう。）を反応させてなるマレイミド樹脂の製造方法であって、有機溶剤の存在下、上記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）に上記アミン（ａ２）を添加してポリイミド樹脂を得る工程と、上記ポリイミド樹脂に上記無水マレイン酸（ａ３）を添加してマレイミド樹脂を得る工程と、を

有する。ここで、上記有機溶剤は、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を含む。また、上記アミン（ａ２）は、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第２のアミンとを含む。

[0015]（（ａ１）成分：テトラカルボン酸二無水物）

（ａ１）成分のテトラカルボン酸二無水物としてはポリイミドの原料として公知のものを使用できる。（ａ１）成分としては、例えば、無水ピロメリット酸、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－テトラメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビス（１，３－ジオキソ－１，３－ジヒドロイソベンゾフラン－５－カルボン酸）１，４－フェニレン、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、４，４’－（エチン－１，２－ジイル）ジフタル酸無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、ジシクロヘキシル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、３，４’－オキシジフタル酸無水物、３，４’－ビフタル酸無水物、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物、５，５’－ビス－２－ノルボルネン－５，５’，６，６’－テトラカルボン酸－５，５’，６，６’－二無水物、

９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン二無水物等が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

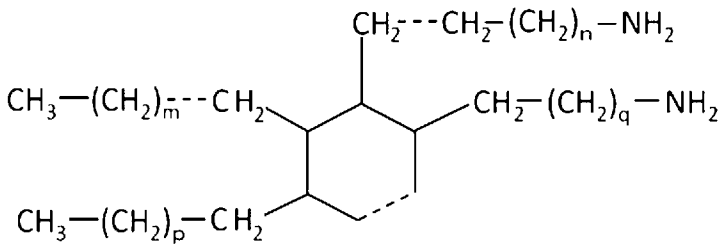
[0016] 低誘電特性、高Ｔｇ又は低線膨張係数（ＣＴＥ）の観点から、（ａ１）成分は、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、ジシクロヘキシル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２．２．２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸２，３：５，６－二無水物、５，５’－ビス－２－ノルボルネン－５，５’，６，６’－テトラカルボン酸－５，５’，６，６’－二無水物、３，４’－ビフタル酸無水物、及び９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン二無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましく、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン二無水物、及び３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することがより好ましく、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、９，９－ビス（３，４－ジ

カルボキシフェニル）フルオレン二無水物、９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン二無水物、及び３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のうちの少なくとも一種を含有することが更に好ましい。

[0017] （ａ２）成分は、ダイマージアミン（第１のアミン）と、ダイマージアミン以外の第２のアミンとを含有する。

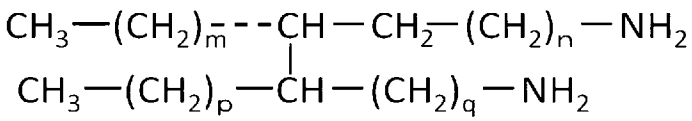
[0018] ダイマージアミンは、例えば、特開平９－１２７１２号公報に記載されているように、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸から誘導される化合物である。（ａ２）成分としてダイマージアミンを用いることで、硬化物の誘電特性を低くすることができる。本実施形態では、公知のダイマージアミンを特に制限なく使用できる。ダイマージアミンは、例えば下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0019] [化3]



(1)

[化4]

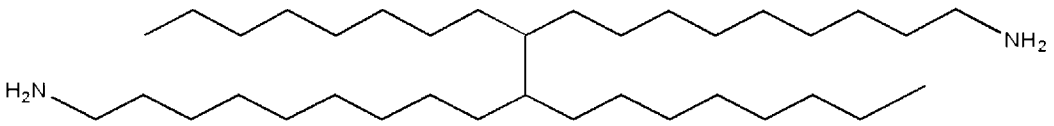


(2)

［式（１）及び（２）中、ｍ、ｎ、ｐ及びｑはそれぞれ、ｍ＋ｎ＝６～１７、ｐ＋ｑ＝８～１９となるように選ばれる１以上の整数を表し、破線で示した結合は、炭素－炭素単結合又は炭素－炭素二重結合を意味する。但し、破線で示した結合が炭素－炭素二重結合である場合、式（１）及び（２）は、炭素－炭素二重結合を構成する各炭素原子に結合する水素原子の数を、式（１）及び（２）に示した数から１つ減じた構造となる。］

[0020] ダイマージアミンとしては、有機溶剤への溶解性、耐熱性、耐熱接着性、低粘度等の観点より、上記一般式（２）で表されるものであってよく、特に下記式（３）で表される化合物であってよい。

[化5]



(3)

[0021] ダイマージアミンの市販品としては、例えば、ＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７５、ＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７４（いずれもクローダジャパン（株）製）等が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0022] 第２のアミンは、上述したダイマージアミンに該当しないアミンである。第２のアミンは、ジアミン又はトリアミンであってもよく、ジアミンであってもよい。第２のアミンとして脂環式ジアミンを使用することで、誘電率をより低くすることができる。第２のアミンとして芳香族ジアミンを使用することで、硬化物の弾性率、Ｔｇ及びＣＴＥが良好になる。

[0023] 第２のアミンがジアミンである場合、当該ジアミンとしては、例えば、１，３－ジアミノプロパン、ノルボルナンジアミン、４，４’－メチレンジアニリン、１，３－ビス［２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル］ベンゼン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、９，９－ビス［３－フルオロ－４－アミノフェニル］フルオレン、９，９－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジアニリン、３（４），８（９）－ビス（アミノメチル）トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、１，３－シクロヘキサンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、４，４’－メチレンビ

ス（シクロヘキシルアミン）、４，４’－メチレンビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）、１，１－ビス（４－アミノフェニル）シクロヘキサン、２，７－ジアミノフルオレン、４，４’－エチレンジアニリン、４，４’－メチレンビス（２，６－ジエチルアニリン）、４，４’－メチレンビス（２－エチル－６－メチルアニリン）、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］メタン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、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、２，２’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジアミン、（４，４’－ジアミノ）ジフェニルエーテル、（３，３’－ジアミノ）ジフェニルエーテ、パラフェニレンジアミン、オルトフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、２，２’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジアミン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン等が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] 第２のアミンがトリアミンである場合、当該トリアミンとしては、例えば、トリス（アミノメチル）アミン、トリス（２－アミノエチル）アミン、トリス（２－アミノプロピル）アミン、２－（アミノメチル）－２－メチル－１，３－プロパンジアミン、トリマートリアミン、３，４，４’－トリアミノジフェニルエーテル、１，２，４－トリアミノベンゼン、１，３，５－トリアミノベンゼン、１，２，３－トリアミノベンゼン、１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリアミン、２，４，６－トリアミノピリミジン、１，３，５－トリス（４－アミノフェニル）ベンゼン、１，３，５－トリス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン等が挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの内、合成したマレイミド樹脂の有機溶剤への溶解性の観点から、脂肪族のトリアミンが好ましく、

更に、炭素数が少ないトリス（アミノメチル）アミン、トリス（２－アミノエチル）アミンが高Ｔｇ化の観点でより好ましい。

[0025] 第２のアミンは上述したジアミン及びトリアミンの一方を含んでいてもよく、両方を含んでいてもよい。また、第２のアミンは、ジアミン及びトリアミン以外のアミンを含んでいてもよい。

[0026] 高Ｔｇ、高弾性率及び低ＣＴＥの観点から、第２のアミンは、ノルボルナンジアミン、９，９－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、及び、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンのうちの少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0027] （ａ２）成分中、アミン全量に対する第２のアミンのモル比（第２のアミンのモル数／（ダイマージアミンのモル数＋第２のアミンのモル数））は、７０モル％以下であってもよく、５０モル％以下であってもよい。この比が７０モル％以下であると、硬化物の誘電特性をより低くすることができる。

[0028] 第２のアミンがジアミンを含む場合、（ａ２）成分中、ジアミン全量に対する第２のアミン中のジアミンのモル比（第２のアミン中のジアミンのモル数／（ダイマージアミンのモル数＋第２のアミン中のジアミンのモル数））は、７０モル％以下であってもよく、５０モル％以下であってもよい。この比が７０モル％以下であると、硬化物の誘電特性をより低くすることができる。

[0029] ジアミンとしてダイマージアミンを用いることで、硬化物の誘電特性を低くすることができる。一方で、アミンとしてダイマージアミンのみを用いた場合、硬化物の弾性率及びＴｇが低下することとなる。これに対し、第２のアミン、特にダイマージアミン以外のジアミンをダイマージアミンと併用することで、硬化物の誘電特性を維持したまま弾性率及びＴｇを向上させることができる。

[0030] 上述した（ａ１）成分及び（ａ２）成分の少なくとも一方は、フルオレン骨格を有する化合物を含んでいてもよい。マレイミド樹脂を構成する（ａ１）成分及び（ａ２）成分の少なくとも一方がフルオレン骨格を有する化合物

を含むことで、当該マレイミド樹脂を用いて得られる硬化物は、低誘電率及び低誘電正接が十分に維持されつつ、高弾性率化、高Ｔｇ化及び低ＣＴＥ化されたものとなる。硬化物の弾性率及びＴｇをより高めるとともにＣＴＥを低下させる観点から、上述した（ａ１）成分及び（ａ２）成分の両方が、フルオレン骨格を有する化合物を含んでいてもよい。

[0031] マレイミド樹脂は、以下の方法で製造できる。例えば、先ず、（ａ１）成分、及び（ａ２）成分を６０～１２０℃程度、好ましくは７０～９０℃の温度において、通常０．１～２時間程度、好ましくは０．１～１．０時間重付加反応させる。次いで、得られた重付加物を更に８０～２５０℃程度、好ましくは１００～２００℃の温度において、０．５～３０時間程度、好ましくは０．５～１０時間イミド化反応、即ち脱水閉環反応させる（イミド化工程）。上記イミド化工程は、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を含む有機溶剤の存在下で行われる。続いて、脱水閉環反応させた物と（ａ３）成分とを６０～２５０℃程度、好ましくは８０～２００℃の温度において、０．５～３０時間程度、好ましくは０．５～１０時間マレイミド化反応、即ち脱水閉環反応させる（マレイミド化工程）。これにより、目的とするマレイミド樹脂が得られる。重付加反応、イミド化及びマレイミド化反応は、大気圧（常圧）下、減圧下、又は加圧下のいずれの条件下で行ってもよい。

[0032] 本実施形態で用いる有機溶剤は、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を含む。γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を用いることで、樹脂組成物の保存安定性を良好にできるマレイミド樹脂を製造することができる。ここで、樹脂組成物の保存安定性を良好にできるのは、上記有機溶剤を用いることで、アミン価が低いマレイミド樹脂を得ることができ、それによって樹脂組成物中での反応を抑制できるためであると考えられる。

[0033] 樹脂組成物の保存安定性をより良好にできる観点から、有機溶剤中のγ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの含有量（γ－ブチロラク

トン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの両方を含む場合には合計の含有量）は、有機溶剤全量を基準として５質量％以上であることが好ましく、８～４０質量％であることがより好ましく、８～２５質量％であることが特に好ましい。

[0034] 有機溶剤は、複数の有機溶剤からなる混合溶剤であってよく、混合溶剤は、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドン以外の有機溶剤を含んでいてもよい。混合溶剤は、（ａ１）成分及び（ａ２）成分を混合溶剤に溶解させやすく、且つ、イミド化工程及びマレイミド化工程において脱水閉環反応の反応時間を短くすることができ、マレイミド樹脂を短時間で合成することが可能となる観点から、沸点１５０℃以上の芳香族炭化水素を含むことが好ましい。また、混合溶剤は、（ａ１）成分をハーフエステル化することができる観点から、沸点１００℃以下のアルコールを含むことが好ましい。（ａ１）成分をハーフエステル化すると、（ａ１）成分を混合溶剤に溶解させやすく、イミド化工程において脱水閉環反応を促進できると共に、副反応を抑制することができる。また、１００℃以下のアルコールを使用することで、イミド化工程における脱水閉環反応の際にアルコール成分が脱離しやすく、イミド化の閉環率を向上できるとともに反応時間も短縮することができる。なお、本明細書における沸点とは、大気圧（１０１３ｈＰａ）下における沸点を意味する。

[0035] 沸点１５０℃以上の芳香族炭化水素としては、例えば、ソルベントナフサ、メシチレン、１，２，３－トリメチルベンゼン、１，２，４－トリメチルベンゼン（プソイドクメン）、テトラリン等が挙げられる。これらの中でも、沸点の観点から、ソルベントナフサ、メシチレン、プソイドクメンが好ましい。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0036] 上記芳香族炭化水素の沸点は１５０℃以上であるが、より短時間で効率良く合成を行う観点から、１５５℃以上であってもよく、１６０℃以上であってもよい。一方、合成したマレイミド樹脂に残留する溶剤の量をより低減す

る観点から、上記芳香族炭化水素の沸点は２１０℃以下であってもよく、２００℃以下であってもよく、１８０℃以下であってもよい。

[0037] 沸点１００℃以下のアルコールとしては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、イミド閉環時の脱離のし易さの観点から、メタノール及びエタノールが特に好ましい。ここで、エステルの加水分解のし易さは、一般にアルコールの炭素数（沸点）に依存しており、沸点が低いアルコールほど、脱離能が高くイミド閉環時に脱離し易い。そのため、アルコール類としては、メタノール及びエタノールが好ましい。

[0038] 混合溶剤は、上記以外の他の溶剤を含んでいてもよい。他の溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、エチレングリコールモノメチルエーテル、Ｎ，Ｎ’－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルカプロラクタム、メチルトリグライム、メチルジグライム、１－ブタノール、ベンジルアルコール、クレゾール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルイソブチルカルビノール、１－プロポキシ－２－プロパノール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これら他の溶剤の含有量は、混合溶剤全量を基準として、１０質量％以下であってよい。

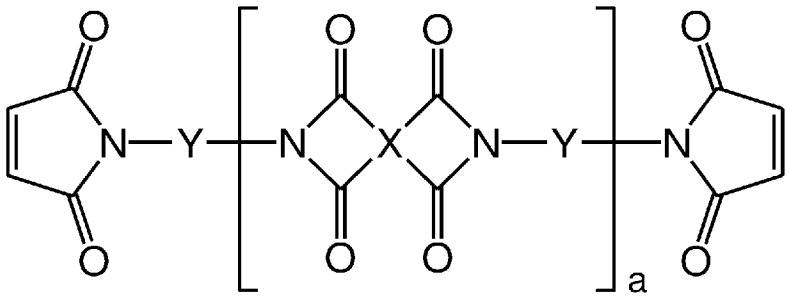
[0039] イミド化反応又はマレイミド化反応において、各種公知の反応触媒、脱水剤等を使用できる。反応触媒としては、トリエチルアミン等の脂肪族第３級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第３級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第３級アミン類、又はメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸一水和物等の有機酸などが挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪族酸無水物、及び、無水安息香酸等の芳香族酸無水物などが挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせて用い

ることができる。

[0040] 本実施形態の製造方法は、マレイミド化工程後、得られたマレイミド樹脂を水洗して精製する水洗工程を含んでいてもよい。水洗は、得られたマレイミド樹脂を有機溶剤と共に水の中に添加して攪拌し、攪拌後の混合溶液を水層と油層（有機層）とに分離して、水層を除去することにより行うことができる。この一連の操作は、２回以上繰り返し行ってもよい。また、水洗は、５０～１００℃の液温で行ってもよい。水洗工程を行うことにより、イオン性不純物を除去することができる。回収したマレイミド樹脂を含む油層は、加熱して水を除去することができる。水を除去した後のマレイミド樹脂は、加熱して溶剤を除去することができる。この溶剤を除去する際に減圧下で行ってもよい。減圧度としては、大気圧から０．０６～０．１０ＭＰａ減圧した状態で、８０～１５０℃の温度で０．２～１０．０時間加熱することで行うことができる。

[0041] 本実施形態の製造方法で得られるマレイミド樹脂は、分子内に複数のマレイミド基を有していてよい。マレイミド樹脂は、ビスマレイミド樹脂であってよい。上記方法により製造されるマレイミド樹脂の想定される構造を下記一般式（４）に示す。一般式（４）は、第２のアミンがジアミンである場合を想定したものである。

[0042] [化6]



(4)

一般式（４）中、Ｘは各々独立に４価の有機基を示し、Ｙは各々独立に２価の有機基を示し、ａは１以上の整数を示す。但し、複数存在するＹのうちの少なくとも一つは上述したダイマージアミンに由来する２価の有機基を示し、且つ、複数存在するＹのうちの少なくとも一つは上述した第２のアミン

（ジアミン）に由来する２価の有機基を示す。また、Ｘ及びＹは、脂肪族基、脂環構造又は芳香族環を有する有機基であってよく、それらはヘテロ原子を含んでいてもよい。更に、Ｘ及びＹのうちの少なくとも一つは、フルオレン骨格を有する有機基であってもよい。

[0043] マレイミド樹脂の分子量は、（ａ１）成分と（ａ２）成分のモル数で制御することができ、（ａ１）成分のモル数が（ａ２）成分のモル数より小さいほど、分子量を小さくすることができる。本開示の効果を達成し易くする目的において、通常、（ａ２）成分１．００モルに対する（ａ１）成分のモル数、すなわち〔（ａ１）成分のモル数〕／〔（ａ２）成分のモル数〕が、０．３０～１．００程度、好ましくは０．３０～０．９５、より好ましくは０．３０～０．９０、更に好ましくは０．５０～０．８０の範囲がよい。

[0044] マレイミド樹脂の分子量としては、溶剤への溶解性及び耐熱性の観点から、重量平均分子量（Ｍｗ）で３０００～３００００が好ましく、３０００～２５０００がより好ましく、５０００～２３０００が更に好ましく、７０００～２００００が特に好ましい。重量平均分子量が３００００以下であると有機溶剤への溶解性が良好となり、３０００以上であると、耐熱性を向上させる効果が十分に得られる傾向がある。Ｍｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することができる。

[0045] マレイミド樹脂のアミン価は、当該マレイミド樹脂を含む樹脂組成物の保存安定性を高める観点から、１．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、０．６ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが特に好ましい。本実施形態の製造方法により、アミン価が低減されたマレイミド樹脂を製造することができる。

[0046] ＜樹脂組成物＞

マレイミド樹脂は、樹脂組成物として用いることができる。樹脂組成物は、感光性樹脂組成物であってもよい。この場合、感光性樹脂組成物を基板上に塗布及び乾燥して樹脂膜を形成し、該樹脂膜を露光及び現像することでパ

ターン樹脂膜（パターン形成された樹脂膜）が得られる。そして、上記パターン樹脂膜を加熱硬化することでパターン硬化膜（パターン形成された硬化膜）を形成でき、該パターン硬化膜は絶縁膜として用いることができる。以下、樹脂組成物が感光性樹脂組成物である場合について説明する。

[0047] 感光性樹脂組成物は、上記マレイミド樹脂（以下、「（Ａ）成分」ともいう。）を含む。感光性樹脂組成物において、マレイミド樹脂は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。感光性樹脂組成物は、更に架橋剤と、光重合開始剤とを含んでもよい。また、感光性樹脂組成物は、必要に応じて、熱重合開始剤、カップリング剤、防錆剤、重合禁止剤等を更に含有してもよい。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、ネガ型の感光性樹脂組成物であり、感光性樹脂組成物の硬化物は、再配線層用の絶縁膜として好適に用いることができる。以下、本実施形態の感光性樹脂組成物で用いられる各成分についてより詳細に説明する。

[0048]（架橋剤）

架橋剤（以下、「（Ｂ）成分」ともいう。）は、重合性架橋剤であってよい。重合性基は、光重合性基であってもよく、熱重合性基であってもよい。重合性基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、アリル基、及びビニル基が挙げられる。（Ｂ）成分は、重合性基を２以上有する多官能化合物であってよい。また、（Ｂ）成分は、例えば、樹脂組成物の露光時に架橋剤同士だけでなく、（Ａ）成分とも架橋することができる。また、（Ｂ）成分は、例えば、パターン形成後の樹脂膜の加熱時に重合性架橋剤同士で架橋することができる。（Ｂ）成分は１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0049] 本実施形態に係る樹脂組成物は、誘電特性の観点から、架橋剤として（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤を含有してもよい。（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤は、感光層の露光時に架橋剤同士だけでなく、（Ａ）成分とも架橋することができる。（メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤は、アクリレート化合物又はメタクリレート化合物であって

もよい。（Ｂ）成分は、誘電特性の観点から、メタクリレート化合物を含んでもよい。

[0050] （メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤としては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリス－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルコキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、アルコキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、アルコキシ化ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0051] （メタ）アクリロイル基を有する重合性架橋剤は、耐熱性、誘電特性、及び微細加工性の観点から、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリス－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、及びジオキサングリコールジ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよく、耐熱性及び誘電特性の観点から、トリス－（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートを含んでもよい。

[0052] 本実施形態に係る樹脂組成物は、架橋剤として、誘電特性及び耐熱性の観点から、アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤を含有してもよい。ア

リル基又はビニル基を有する重合性架橋剤は、パターン形成後の樹脂膜の加熱時に重合性架橋剤同士で架橋することができる。

[0053] アリル基を有する重合性架橋剤としては、例えば、１，３，４，６－テトラアリルグリコールウリル、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、及びオルトギ酸トリアリルが挙げられる。

[0054] ビニル基を有する重合性架橋剤としては、例えば、ポリビニルベンジル化合物及びポリビニルベンジルエーテル化合物が挙げられる。

[0055] アリル基又はビニル基を有する重合性架橋剤は、誘電特性及び微細加工性の観点から、１，３，４，６－テトラアリルグリコールウリル、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルイソシアヌレート、及びポリビニルベンジルエーテル化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでもよく、トリアリルイソシアヌレートを含んでもよい。

[0056] 低誘電特性と微細加工性とのバランスをより高める観点から、（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量を１００質量部としたときに、５０質量部未満が好ましく、１～４５質量部、５～４０質量部、８～３０質量部、又は１０～２０質量部であってもよい。

[0057]（光重合開始剤）

光重合開始剤（以下、「（Ｃ）成分」ともいう。）としては、活性光線（紫外線等）の照射によって重合を開始させる化合物であれば特に制限はないが、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、分子内水素引き抜き型光重合開始剤、及びオキシムエステル系光重合開始剤が挙げられる。

[0058] アルキルフェノン系光重合開始剤は、例えば、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．製のＯｍｎｉｒａｄ ６５１、Ｏｍｎｉｒａｄ １８４、Ｏｍｎｉｒａｄ １１７３、Ｏｍｎｉｒａｄ ２９５９、Ｏｍｎｉｒａｄ １２７、Ｏｍｎｉｒａｄ ９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ ３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ ３７９

ＥＧ等として購入可能である。アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤は、例えば、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．製のＯｍｎｉｒａｄ　８１９、Ｏｍｎｉｒａｄ　ＴＰＯ　Ｈ等として購入可能である。分子内水素引き抜き型光重合開始剤は、例えば、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．製のＯｍｎｉｒａｄ　ＭＢＦ、Ｏｍｎｉｒａｄ　７５４等として購入可能である。オキシムエステル系光重合開始剤は、例えば、ＢＡＳＦジャパン株式会社製のＩｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０１、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０２等として購入可能である。光反応を促進するために、チタノセン系の光重合開始剤（例えば、ＢＡＳＦジャパン株式会社製のＩｒｇａｃｕｒｅ　７８４）を併用してもよい。

[0059]　（Ｃ）成分の含有量は、優れた微細加工性が得られ易いことから、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して０．１～１０質量部、０．５～８質量部、又は１～５質量部であってもよい。

[0060]（熱重合開始剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、熱重合性架橋剤の重合反応を促進する観点から、（Ｄ）成分として熱重合開始剤を更に含有してもよい。（Ｄ）成分としては、硬化時の加熱により分解してラジカルを発生し、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の重合反応を促進する化合物が好ましい。（Ｄ）成分として、例えば、有機過酸化物が挙げられる。

[0061]　有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（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－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレ

ート、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－２－メチルシクロヘキサン、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ｔ－ヘキシルハイドロパーオキサイド、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）ヘキサン、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、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、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、イソブチリルパーオキサイド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、桂皮酸パーオキサイド、ｍ－トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ－３－メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート、ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ジ（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、α，α’－ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３，－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシマレイックアシッド、ｔ－

ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－トルオイルベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）イソフタレート、ｔ－ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、及び３，３’，４，４’－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンが挙げられる。

[0062] （Ｄ）成分の含有量は、特に限定されないが、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して、０．１～１０．０質量部、０．５～５．０質量部、又は０．７～３．０質量部であってもよい。

[0063] （カップリング剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の硬化物の密着性を向上する観点から、カップリング剤を更に含有してもよい。カップリング剤は、シランカップリング剤であってよい。シランカップリング剤は、例えば、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、メルカプト基等の基を有していてよい。

[0064] ビニル基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－１００３、ＫＢＥ－１００３（信越化学工業株式会社製の商品名。以下同様。）等が挙げられる。エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－３０３、４０２、４０３、ＫＢＥ－４０２、４０３、Ｘ－１２－９８１Ｓ、Ｘ－１２－９８４Ｓ等が挙げられる。スチリル基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－１４０３等が挙げられる。メタクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－５０２、５０３、ＫＢＥ－５０２、５０３等が挙げられる。アクリロイル基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－５１０３、Ｘ－１２－１０４８、Ｘ－１２－１０５０等が挙

げられる。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－６０２、６０３、９０３、５７３、５７５、ＫＢＥ－９０３、９１０３Ｐ、Ｘ－１２－９７２Ｆ等が挙げられる。ウレイド基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＥ－５８５等が挙げられる。イソシアネート基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＥ－９００７、Ｘ－１２－１１５９Ｌ等が挙げられる。イソシアヌレート基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－９６５９等が挙げられる。メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、ＫＢＭ－８０２、８０３、Ｘ－１２－１１５４、Ｘ－１２－１１５６等が挙げられる。シランカップリング剤は、メタクリロイル基を有するシランカップリング剤であってもよい。シランカップリング剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0065] シランカップリング剤の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して、０．０１～１０質量部、０．１～８質量部、又は０．５～５質量部であってもよい。

[0066] （防錆剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、銅配線の腐食を抑制又は変色を防止する観点から、防錆剤を更に含有してもよい。防錆剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール誘導体、テトラゾール誘導体などが挙げられる。防錆剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせてもよい。

[0067] 防錆剤の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して、０．０１～１０質量部、０．１～５質量部、又は０．５～３質量部であってよい。

[0068] （重合禁止剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、保存安定性の観点から、重合禁止剤を更に含有してもよい。

[0069] 重合禁止剤としては、例えば、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシラジカル

、ｐ－メトキシフェノール、ジフェニル－ｐ－ベンゾキノン、ベンゾキノン、ハイドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レゾルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、フェナントラキノン、Ｎ－フェニル－２－ナフチルアミン、クペロン、２，５－トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、トリス（４－ｔｅｒｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）イソシアヌル酸、及びニトロソアミン類が挙げられる。重合禁止剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせてもよい。

[0070] 重合禁止剤の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００質量部に対して、０．０１～１０質量部、０．０５～５質量部、又は０．１０～２質量部であってもよい。

[0071]（増感剤）

本開示の感光性樹脂組成物は、広範囲の露光量における残膜率の維持と良好な解像性との両立の観点から、さらに、増感剤を含んでもよい。

[0072] 増感剤成分としては、ミヒラーズケトン、ベンゾイン、２－メチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１，２－ベンゾ－９，１０－アントラキノン、アントラキノン、メチルアントラキノン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、１，５－アセナフテン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－１－プロパノン、ジアセチルベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジフェニルジスルフィド、アントラセン、フェナンスレンキノン、リボフラビンテトラブチレート、アクリジンオレンジ、エリスロシン、フェナンスレンキノン、２－イソプロピルチオキサントン、２，６－ビス（ｐ－ジエチルアミノベンジリデン）－４－メチル－４－アザシクロヘキサノン、６－ビス（ｐ－ジメチルアミノベンジ

リデン）－シクロペンタノン、２，６－ビス（ｐ－ジエチルアミノベンジリデン）－４－フェニルシクロヘキサノン、アミノスチリルケトン、３－ケトクマリン化合物、ビスクマリン化合物、Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等が挙げられる。増感剤成分は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせてもよい。

[0073] 増感剤成分を含有する場合、その配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対して、０．１～２．０質量部が好ましく、０．２～１．５質量部がより好ましい。

[0074] （溶剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、各成分を溶解・分散させるための溶剤を含有することにより、基板上への塗布を容易にし、均一な厚さの塗膜を形成できる。溶剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせてもよい。

[0075] 溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、プソイドクメン等の芳香族炭化水素；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、γ－ブチロラクトン等のエステル；及びメシチレン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロパンアミド等の含窒素化合物が挙げられる。

[0076] 溶剤の配合量は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物中の固形分量が

５～６０質量%、１０～５０質量%、又は１５～４０質量%となるような量であってもよい。

[0077] 感光性樹脂組成物の調製手段、条件等は、特に限定されない。例えば、所定配合量の各主成分をミキサー等によって十分に均一に撹拌及び混合した後、ミキシングロール、押出機、ニーダー、ロール、エクストルーダー等を用いて混練する方法が挙げられる。混練方法は、特に限定されない。

[0078] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物の硬化物の１０ＧＨｚでの比誘電率は、２．８０以下、２．７５以下、又は２．７０以下であってもよい。感光性樹脂組成物の硬化物の１０ＧＨｚでの誘電正接は、０．００６０以下、０．００５０以下、０．００４５以下、又は０．００４０以下であってもよい。比誘電率及び誘電正接は、感光性樹脂組成物の硬化膜を用いて、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0079] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、微細なパターンを形成することが可能である。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、低誘電特性を示すと共に絶縁信頼性に優れる絶縁膜を形成可能である。上述の感光性樹脂組成物の硬化物から形成された層間絶縁層を備える半導体素子、該半導体素子を含む電子デバイスを作製することができる。半導体素子は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の硬化物を含む再配線層を有することで、高周波特性を向上することができる。半導体素子は、例えば、多層配線構造、再配線構造等を有する、メモリ、パッケージ等であってよい。電子デバイスとしては、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型端末、パソコン、及びハードディスクサスペンションが挙げられる。本実施形態の感光性樹脂組成物により形成されるパターン硬化膜を備えることで、信頼性に優れた半導体素子及び電子デバイスを提供することができる。

実施例

[0080] 以下、本開示を実施例によって具体的に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

[0081] ＜マレイミド樹脂の合成＞

（実施例１）

冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機、及び真空ポンプを備えた１Ｌのフラスコ容器に、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物（ＪＦＥケミカル株式会社製、商品名「ＢＰＡＦ」）、プソイドクメン（東洋合成工業株式会社製）、及びソルミックスＡ－１１（商品名、日本アルコール販売株式会社製、エタノールを主剤としたアルコール系溶剤）、及びγ－ブチロラクトン（富士フイルム和光純薬株式会社製）を投入した。投入後、８０℃に昇温し、０．５時間保温し、ダイマージアミン（ＤＤＡ）（商品名「ＰＲＩＡＭＩＮＥ１０７５」、クローダジャパン株式会社製）を滴下した。滴下後、ノルボルナンジアミン（ＮＢＤＡ）（三井化学ファイン株式会社製）を滴下した。その後、８０℃で０．２５時間程度保温した。保温後、メタンスルホン酸水溶液（ＢＡＳＦ社製、商品名「Ｌｕｔｒｏｐｕｒ　ＭＳＡ」）を加えた。その後１６０℃に昇温した。昇温後、大気圧から０．０３ＭＰａ減圧した状態まで減圧し、減圧状態且つ１６０℃で２時間脱水閉環反応を行い、反応液中の水とアルコールを除去し、中間体のポリイミド樹脂を得た（イミド化工程）。続いて、反応容器内を大気圧にし、得られたポリイミド樹脂を１３０℃に冷却し、無水マレイン酸（扶桑化学工業株式会社製）を加え、１６０℃に昇温し、大気圧から０．０３ＭＰａ減圧した状態且つ１６０℃で４時間脱水閉環反応を行い、反応液中の水を除去し、マレイミド樹脂を得た（マレイミド化工程）。なお、各成分の配合量（単位：質量部）は表１に示す。表１中、有機溶剤以外は不揮発分の配合量を示す。

[0082] 得られたマレイミド樹脂を分液ロートに入れ、純水５００質量部を投入し、分液ロートを振り混ぜ、静置させた。静置後、水層と有機層が分離した後、有機層のみを回収した。回収した有機層を冷却器、窒素導入管、熱伝対、攪拌機、真空ポンプを備えた０．３Ｌのガラス製容器に投入し、８８～９３℃に昇温し、水を除去した後、１００℃に昇温し、大気圧から０．１ＭＰａ減圧した状態で０．５時間溶剤を一部除去し、（Ａ）成分であるマレイミド樹脂（Ａ－１）の溶液（不揮発分４０質量％）を得た。得られたマレイミド

樹脂（Ａ－１）について、ＩＲ測定を行い、マレイミド樹脂が生成していることを確認した。マレイミド樹脂（Ａ－１）のＩＲスペクトルを図１に示す。ＩＲスペクトルの測定は、マレイミド樹脂の溶液を１３０℃で３０分間乾燥させて得た樹脂固形分を、ＦＴ－ＩＲ測定装置（Ｂｒｕｋｅｒ製、商品名「ＡｌｐｈａＩＩ　Ｐｌａｔｉｎｕｍ－ＡＴＲ」）にセットし測定を行うことで実施した。

[0083]（実施例２）

γ－ブチロラクトンに代えてＮ－エチル－２－ピロリドン（ＮＥＰ）を使用し、各成分の配合量を表１に示す量に変更したこと以外は実施例１と同様にして、（Ａ）成分であるマレイミド樹脂（Ａ－２）の溶液（不揮発分４０質量％）を得た。得られたマレイミド樹脂（Ａ－２）について、実施例１と同様の方法でＩＲ測定を行い、マレイミド樹脂が生成していることを確認した。マレイミド樹脂（Ａ－２）のＩＲスペクトルを図２に示す。

[0084]（実施例３）

アミンとして、ノルボルナンジアミン（ＮＢＤＡ）と共にトリス（２－アミノエチル）アミン（ＴＡＥＡ）を使用し、各成分の配合量を表１に示す量に変更したこと以外は実施例１と同様にして、（Ａ）成分であるマレイミド樹脂（Ａ－３）の溶液（不揮発分４０質量％）を得た。得られたマレイミド樹脂（Ａ－３）について、実施例１と同様の方法でＩＲ測定を行い、マレイミド樹脂が生成していることを確認した。

[0085]（比較例１）

有機溶剤としてγ－ブチロラクトンを使用せず、各成分の配合量を表１に示す量に変更したこと以外は実施例１と同様にして、（Ａ）成分であるマレイミド樹脂（Ａ－４）の溶液（不揮発分４０質量％）を得た。得られたマレイミド樹脂（Ａ－４）について、実施例１と同様の方法でＩＲ測定を行い、マレイミド樹脂が生成していることを確認した。

[0086]（比較例２）

有機溶剤としてγ－ブチロラクトンを使用せず、各成分の配合量を表１に

示す量に変更したこと以外は実施例３と同様にして、（Ａ）成分であるマレイミド樹脂（Ａ－５）の溶液（不揮発分４０質量％）を得た。得られたマレイミド樹脂（Ａ－５）について、実施例１と同様の方法でＩＲ測定を行い、マレイミド樹脂が生成していることを確認した。

[0087] ＜アミン価の測定＞

実施例及び比較例で得られたマレイミド樹脂を、濃度１１質量％となるように溶剤（トルエンとイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）の混合溶媒（体積比で２：１））に溶解し、アミン価測定用のサンプルを調製した。得られたサンプルを電位差自動滴定装置（京都電子工業株式会社製、商品名「ＡＴ－７１０」）にセットし、０．０５ｍｏｌ／Ｌ塩酸によって電位差滴定を行った。滴定曲線から滴定量を求め、以下の式によりアミン価を算出した。結果を表１に示す。

アミン価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝０．０５×ｆ×Ｖ×５６．１１×１０００／Ｗ

ｆ：塩酸のファクター

Ｖ：滴定量（Ｌ）

Ｗ：マレイミド樹脂の固形分（２．５ｇ）

[0088] ＜重量平均分子量（Ｍｗ）の測定＞

実施例及び比較例で得られたマレイミド樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）を、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）にマレイミド樹脂を濃度３質量％となるように溶解させたサンプルを、３０℃に加温されたカラム（ＧＬ－Ｒ４２０×１本、ＧＬ－Ｒ４３０×１本、ＧＬ－Ｒ４４０×１本（いずれも株式会社日立ハイテクフィールディング製））に５０μＬ注入し、展開溶媒としてＴＨＦを用い、流速１．６ｍＬ／ｍｉｎの条件で測定を行った。なお、検出器には、Ｌ－３３５０　ＲＩ検出器（株式会社日立製作所製）を用い、溶出時間から標準ポリスチレン（東ソー株式会社製）を用いて作成した分子量／溶出時間曲線によりＭｗを換算した。結果を、初期のＭｗとして表１に示す。

[0089] ＜樹脂組成物の調製＞

実施例及び比較例で得られたマレイミド樹脂の溶液（不揮発分４０質量％）８５質量部に、Ａ－９３００（架橋剤）５質量部、ＴＡＩＣ（架橋剤）１０質量部、ＯＸＥ０１（光開始剤）３質量部、ＯＸＥ０２（光開始剤）２質量部、パーブチルＰ（熱開始剤）１．７質量部、ＫＢＭ－５０３（シランカップリング剤）１．７質量部、ＢＴ－１２０Ｇ（防錆剤）１．７質量部、ＴＥＭＰＯＬ（重合禁止剤）０.２５質量部を加えて混合し、不揮発分が４０質量％となるようにシクロペンタノンを加え、樹脂組成物を得た。各成分の詳細は以下の通りである。

Ａ－９３００：トリス－（２－アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート（新中村化学工業株式会社製、商品名「Ａ－９３００」、アクリロイル基の数：３）

ＴＡＩＣ：トリアリルイソシアヌレート（三菱ケミカル株式会社製、商品名「ＴＡＩＣ」、アリル基の数：３）

ＯＸＥ０１：オキシムエステル系光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製、商品名「Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０１」

ＯＸＥ０２：オキシムエステル系光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製、商品名「Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０２」

パーブチルＰ：α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン（日油株式会社製、商品名「パーブチルＰ」）

ＫＢＭ－５０３：３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社社製、商品名「ＫＢＭ－５０３」）

ＢＴ－１２０Ｇ：１，２，３－ベンゾトリアゾール（城北化学工業株式会社製、商品名「ＢＴ－１２０Ｇ」）

ＴＥＭＰＯＬ：４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－１－オキシラジカル（東京化成工業株式会社製）

[0090] ＜粘度の測定＞

２５℃±０．２℃に調整されたＥ型粘度計（東機産業株式会社製、商品名

「ＲＥ－８５」）のサンプルホルダーに、上記で作製した樹脂組成物を１ｍＬ入れ、粘度を測定した。結果を、初期の粘度として表１に示す。

[0091] ＜保存安定性の評価＞

上記で作製した樹脂組成物を２５℃の暗所下で保管した。３６０時間保管後及び７２０時間保管後の樹脂組成物について、マレイミド樹脂のＭｗ及び樹脂組成物の粘度を、上記と同様の方法で測定した。また、得られた結果から、以下の判定基準に基づいて保存安定性を評価した。結果を表１に示す。

（判定基準）

Ａ：初期に対する７２０時間保管後の測定値の変化において、Ｍｗ増加が１０００未満且つ粘度増加が２５ｍＰａ・ｓ未満である。

Ｂ：Ａ判定に該当せず、且つ、初期に対する７２０時間保管後の測定値の変化において、Ｍｗ増加が１５００未満又は粘度増加が４０ｍＰａ・ｓ未満である。

Ｃ：初期に対する７２０時間保管後の測定値の変化において、Ｍｗ増加が１５００以上且つ粘度増加が４０ｍＰａ・ｓ以上である。

[0092]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
配合量[質量部]	酸二無水物(a1)	BPAF	96.28	96.20	27.50	36.79	26.27
	アミン(a2)	ダイマージアミン	90.21	90.21	29.53	34.47	28.20
		NBDA	17.28	17.29	4.62	6.61	4.42
		TAEA	—	—	1.46	—	1.40
	酸触媒	メタンスルホン酸	3.79	3.79	2.49	1.44	3.41
	有機溶剤	ブソイドクメン	385.55	385.30	120.84	147.11	120.56
		γ-ブチロラクトン	90.50	—	43.00	—	—
		NEP	—	90.30	—	—	—
		ソルミックスA-11	86.50	84.61	29.63	32.45	32.15
	無水マレイン酸(a3)		20.59	20.59	11.76	7.89	11.24
評価	アミン価[mgKOH/g]		1.24	0.25	1.47	2.24	1.88
	Mw	初期	9000	9000	9800	10500	12500
		360時間保管後	9800	9000	10800	11700	15300
		720時間保管後	9800	9000	11000	12000	16000
	粘度[mPa・s]	初期	220	200	430	350	610
		360時間保管後	230	200	440	400	650
		720時間保管後	240	205	450	430	710
	保存安定性		A	A	B	C	C

請求の範囲

[請求項1] テトラカルボン酸二無水物（ａ１）、アミン（ａ２）及び無水マレイン酸（ａ３）を反応させてなるマレイミド樹脂の製造方法であって、

有機溶剤の存在下、前記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）に前記アミン（ａ２）を添加してポリイミド樹脂を得る工程と、

前記ポリイミド樹脂に前記無水マレイン酸（ａ３）を添加してマレイミド樹脂を得る工程と、

を有し、

前記有機溶剤が、γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの少なくとも一方を含み、

前記アミン（ａ２）が、ダイマージアミンと、ダイマージアミン以外の第２のアミンとを含む、マレイミド樹脂の製造方法。

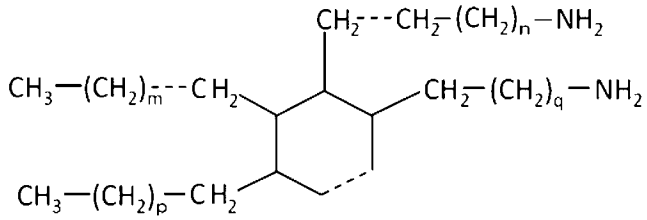
[請求項2] 前記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）及び前記アミン（ａ２）の少なくとも一方が、フルオレン骨格を有する化合物を含む、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[請求項3] 前記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）が、１，３，３ａ，４，５，９ｂ－ヘキサヒドロ－５－（テトラヒドロ－２，５－ジオキソ－３－フラニル）ナフト［１，２－ｃ］フラン－１，３－ジオン、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、９，９－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］フルオレン二無水物、及び、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物のうちの少なくとも一種を含む、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[請求項4] 前記第２のアミンが、ノルボルナンジアミン、９，９－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、及び、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンのうちの少なくとも一種を含有する、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

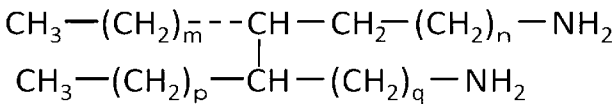
[請求項5] 前記ダイマージアミンが、下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（２）で表される化合物のうちの少なくとも一種を含有する、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[化1]



(1)

[化2]



(2)

［式（１）及び（２）中、ｍ、ｎ、ｐ及びｑはそれぞれ、ｍ＋ｎ＝６～１７、ｐ＋ｑ＝８～１９となるように選ばれる１以上の整数を表し、破線で示した結合は、炭素－炭素単結合又は炭素－炭素二重結合を意味する。但し、破線で示した結合が炭素－炭素二重結合である場合、式（１）及び（２）は、炭素－炭素二重結合を構成する各炭素原子に結合する水素原子の数を、式（１）及び（２）に示した数から１つ減じた構造となる。］

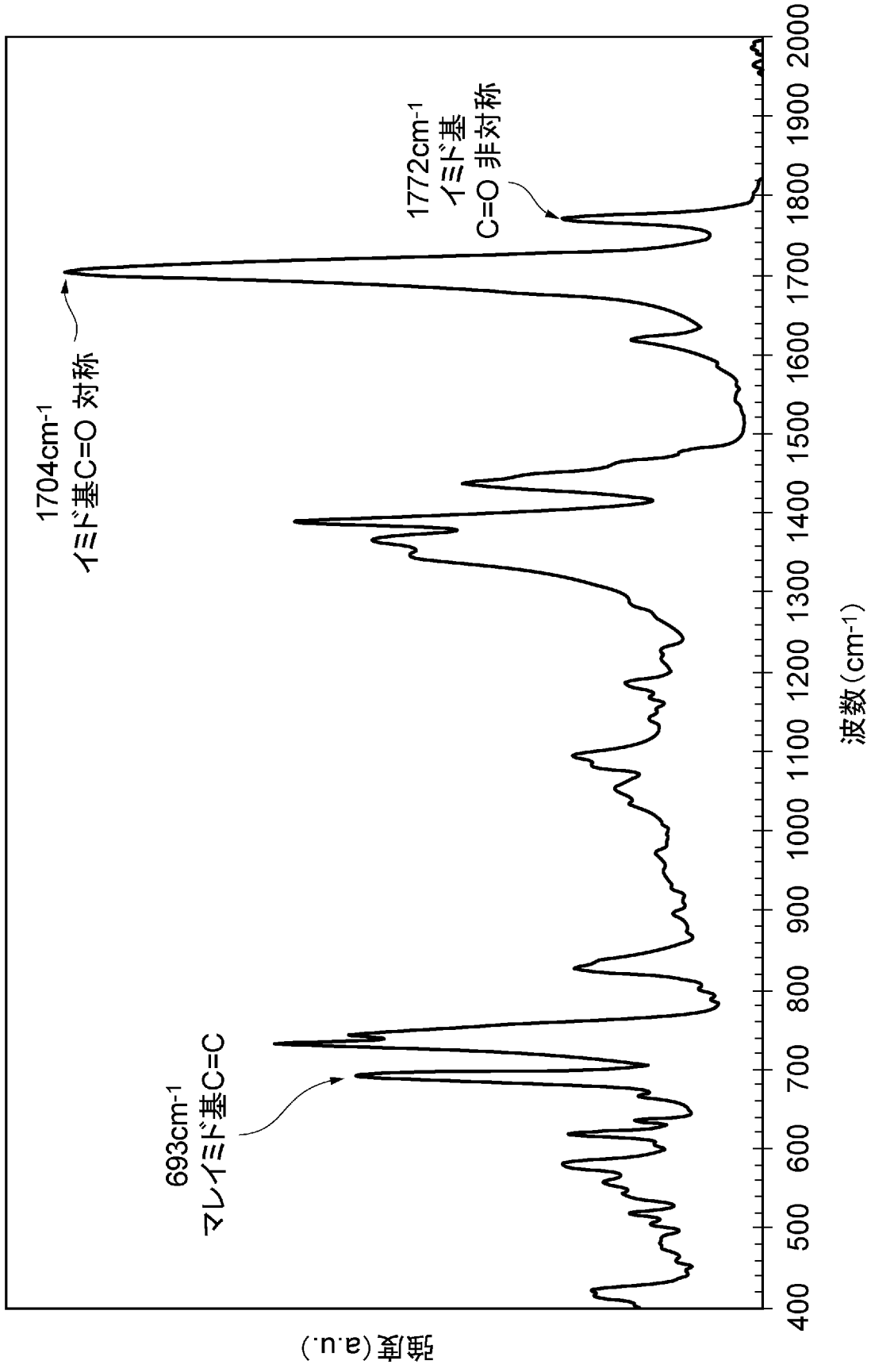
[請求項6] 前記アミン（ａ２）を１．００モルに対し、前記テトラカルボン酸二無水物（ａ１）を０．３０～１．００モル反応させてなる、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[請求項7] 前記有機溶剤が、沸点１５０℃以上の芳香族炭化水素を更に含む、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

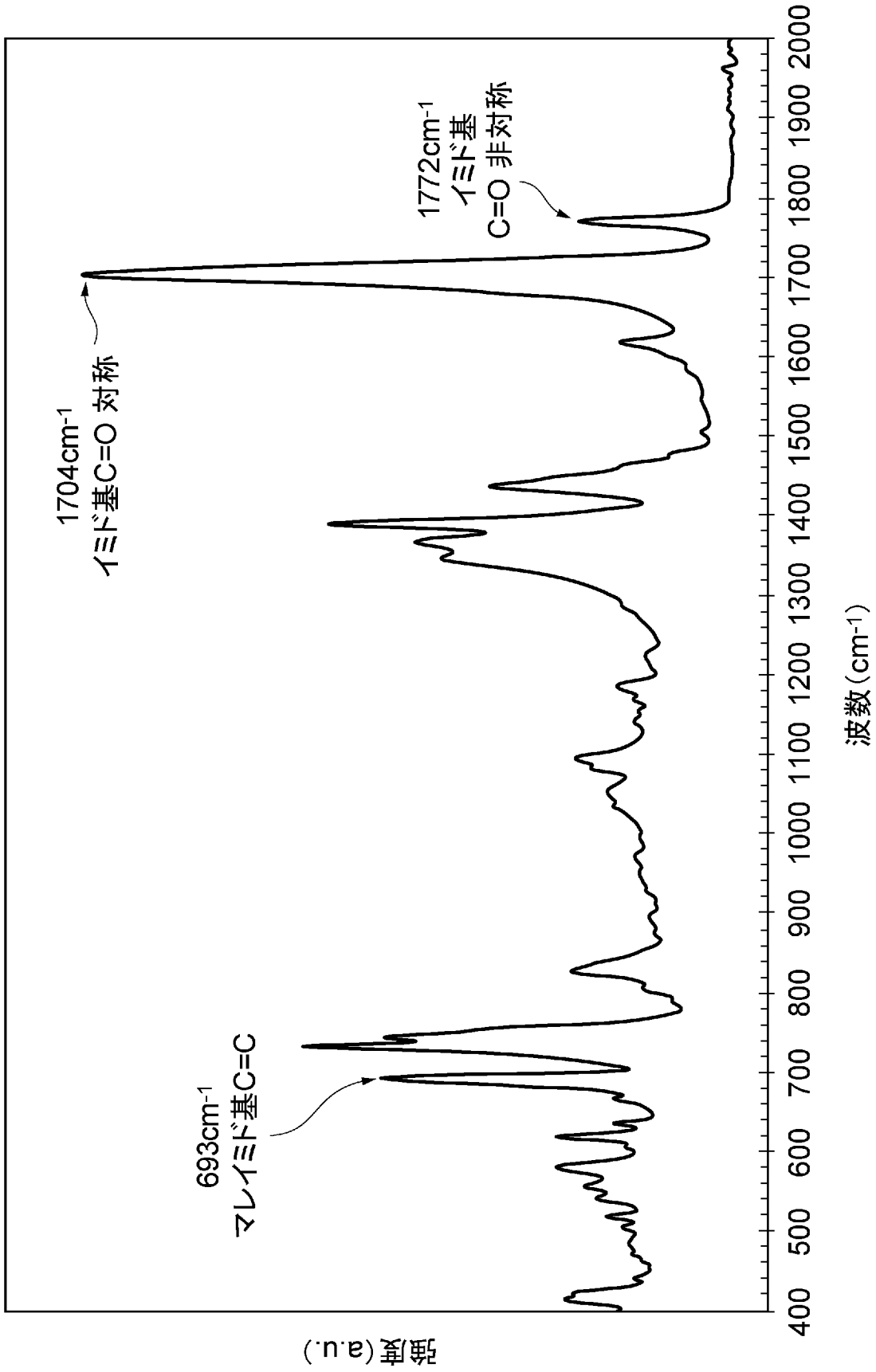
[請求項8] 前記有機溶剤が、沸点１００℃以下のアルコールを更に含む、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[請求項9] 前記有機溶剤中の前記γ－ブチロラクトン及びＮ－エチル－２－ピロリドンの含有量が、有機溶剤全量を基準として５～４０質量％である、請求項１に記載のマレイミド樹脂の製造方法。

[図1]


1704cm-1
イミド基C=O 対称
1772cm-1
イミド基
C=O 非対称
693cm-1
マレイミド基C=C
400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000
波数(cm-1)
強度(a.u.)

[図2]


1704cm-1
イミド基C=O 対称
1772cm-1
イミド基
C=O 非対称
693cm-1
マレイミド基C=C
強度(a.u.)
400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000
波数(cm-1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/12(2006.01)i
FI: C08G73/12

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)

C08G73/12

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	WO 2023/106108 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 15 June 2023 (2023-06-15) claims 1-21, paragraphs [0033]-[0034], [0052]-[0058], [0124]-[0176], synthesis examples 10-11	1-6
A		7-9
X	WO 2023/106104 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 15 June 2023 (2023-06-15) claims 1-18, paragraphs [0032], [0045]-[0053], [0129]-[0199], synthesis examples 17-18	1-6
A		7-9
Y	US 2023/0143643 A1 (DESIGNER MOLECULES, INC.) 11 May 2023 (2023-05-11) claims 1, 3, 5, 7-8, paragraphs [0204]-[0290], examples 3-4, 9	1-6
A		7-9
Y	WO 2015/072554 A1 (NISSAN CHEM IND LTD.) 21 May 2015 (2015-05-21) paragraph [0057]	1-6

☑ 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
08 January 2025	**21 January 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

International application No.
PCT/JP2024/039119

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/205675 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 14 October 2021 (2021-10-14) claims 1-4, paragraphs [0054]-[0092]	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039119

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2023/106108 A1	15 June 2023	(Family: none)	
WO 2023/106104 A1	15 June 2023	(Family: none)	
US 2023/0143643 A1	11 May 2023	WO 2021/113415 A1	
WO 2015/072554 A1	21 May 2015	CN 105723276 A	
		KR 10-2016-0081922 A	
WO 2021/205675 A1	14 October 2021	KR 10-2022-0160027 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/039119

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 73/12(2006.01)i
FI: C08G73/12

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））

C08G73/12

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	WO 2023/106108 A1 (日産化学株式会社) 15.06.2023 (2023-06-15) 請求項1-21,[0033]-[0034],[0052]-[0058],[0124]-[0176]合成例10-11	1-6
A		7-9
X	WO 2023/106104 A1 (日産化学株式会社) 15.06.2023 (2023-06-15) 請求項1-18,[0032],[0045]-[0053],[0129]-[0199]合成例17-18	1-6
A		7-9
Y	US 2023/0143643 A1 (DESIGNER MOLECULES,INC.) 11.05.2023 (2023-05-11) 請求項1,3,5,7-8,[0204]-[0290]実施例3-4,9	1-6
A		7-9
Y	WO 2015/072554 A1 (日産化学工業株式会社) 21.05.2015 (2015-05-21) [0057]	1-6
A	WO 2021/205675 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 14.10.2021 (2021-10-14) 請求項1-4,[0054]-[0092]	1-9

☐ 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
08.01.2025	21.01.2025

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）

中村　英司 4J 4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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/JP2024/039119

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/106108 A1	15.06.2023	（ファミリーなし）	
WO 2023/106104 A1	15.06.2023	（ファミリーなし）	
US 2023/0143643 A1	11.05.2023	WO 2021/113415 A1	
WO 2015/072554 A1	21.05.2015	CN 105723276 A	
		KR 10-2016-0081922 A	
WO 2021/205675 A1	14.10.2021	KR 10-2022-0160027 A	