

(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3月13日(13.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/052997 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/24 (2006.01) *H01L 23/14* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 7/14 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/030331

(22) 国際出願日: 2024年8月26日(26.08.2024)

(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 2023-146372 2023年9月8日(08.09.2023) 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 Tokyo (JP).

(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).

(72) 発明者: 井口 景太郎 (IGUCHI Keitaro); 〒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 Tokyo (JP). 佐藤 力(SATO Tsutomu); 〒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 Tokyo (JP). 檜山 駿(HIYAMA Shun); 〒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 Tokyo (JP). 島田 麻未(SHIMADA Mami); 〒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 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(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,

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

(54) 発明の名称: 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: The present invention provides: a prepreg which contains a resin composition that contains a siloxane-modified maleimide resin and a fiber base material that contains a glass fiber having a content of Al₂O₃ of 20% by mass or more; a laminate which uses the prepreg; a printed wiring board; and a semiconductor package.

(57) 要約: シロキサン変性マレイミド樹脂を含有する樹脂組成物と、Al₂O₃の含有量が20質量%以上であるガラス繊維を含有する繊維基材と、を含有するプリプレグ、該プリプレグを用いた積層板、プリント配線板及び半導体パッケージである。



WO 2025/052997 A1

明 細 書

発明の名称：

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] 本実施形態は、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] 近年、半導体パッケージ分野において配線密度の高度化及び高集積化が進展しており、これに伴い、プリント配線板には、従来よりも高い信頼性が必要とされている。プリント配線板の信頼性を向上させるべく、プリント配線板用の基板に対しては、耐熱性、低熱膨張性、導体接着性等の向上が要求されている。

[0003] 特許文献1には、優れた低硬化収縮性、低熱膨張性、良好な銅箔接着性、高弾性率を発揮する熱硬化性樹脂組成物として、1分子中に少なくとも1個の一級アミノ基を有するアミノ変性シロキサン化合物（A）と、1分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するマレイミド化合物（B）を含有する熱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2016-030757号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 多層プリント配線板においては、絶縁層に、内層銅と外層銅とを接続させるためのスルーホールを形成することがある。

例えば、セミアディティブ法（SAP：Semi Additive Process）によって導体回路を形成する場合、絶縁層にスルーホールを形成した後、スルーホールの底部に存在するスミアを除去するためのデスミア処理を行い、その後

、絶縁層上及びスルーホール内にシード層と称される無電解銅めっき層を形成する。さらに、シード層上にレジストパターンを形成し、レジストパターンが無い部分に電解銅めっきによって回路パターンを形成し、レジストパターン及び不要な部分のシード層を除去して、導体回路を形成する。

上述の通り、近年のプリント配線板の配線密度の高度化は著しく、これに伴い、スルーホールの小径化が進展している。本発明者等の検討によると、小径化したスルーホールには、めっき液が流れ込み難いため、スルーホール内の良好なめっき性を得ることが困難であることが判明している。小径化されたスルーホール内の良好なめっき性を得るためには、めっき液が流れ込み易いよう絶縁層が高い水への濡れ性を有することが必要とされるが、従来の材料は、水への濡れ性が十分ではなかった。

[0006] 本実施形態は、このような現状に鑑み、硬化物が水への濡れ性に優れるプリプレグ、該プリプレグを用いた積層板、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、本実施形態を完成するに至った。

すなわち、本実施形態は、下記〔１〕～〔８〕に関する。

〔１〕 シロキサン変性マレイミド樹脂を含有する樹脂組成物と、

Al_2O_3 の含有量が２０質量％以上であるガラス繊維を含有する繊維基材と、

を含有するプリプレグ。

〔２〕 前記シロキサン変性マレイミド樹脂が、 N -置換マレイミド基を１個以上有するマレイミド樹脂に由来する構造と、第１級アミノ基を２個有するシロキサン化合物に由来する構造と、を有する、上記〔１〕に記載のプリプレグ。

〔３〕 前記ガラス繊維が、さらに、 SiO_2 を含有し、

前記ガラス繊維中における、前記 Al_2O_3 及び前記 SiO_2 の合計含有量が、70質量%以上である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のプリプレグ。

〔4〕前記プリプレグ中における前記樹脂組成物の含有量が、30～90質量%である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のプリプレグ。

〔5〕上記〔1〕～〔4〕のいずれか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。

〔6〕上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のプリプレグの硬化物を有するプリント配線板。

〔7〕上記〔6〕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。

〔8〕上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のプリプレグの硬化物にスルーホールを形成した後、該スルーホール内に、めっき法によって導体層を形成する、プリント配線板の製造方法。

発明の効果

[0008] 本実施形態によれば、硬化物が水への濡れ性に優れるプリプレグ、該プリプレグを用いた積層板、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値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。

本明細書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値又は上限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

- [0010] 本明細書に例示する各成分及び材料は、特に断らない限り、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0011] 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することと、単にXXを含有することの両方の意味を含む。
- [0013] 本明細書において「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。
- [0014] 本明細書に記載されている「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することと、単にXXを含有することの両方の意味を含む。
- [0015] 本明細書における重量平均分子量（Mw）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC；Gel Permeation Chromatography）によってポリスチレン換算にて測定された値を意味する。具体的には、本明細書における重量平均分子量（Mw）は、実施例に記載の方法によって測定することができる。
- [0016] 本明細書における「半硬化物」とは、JIS K 6800（2006）におけるBステージの状態にある樹脂組成物と同義であり、「硬化物」とは、JIS K 6800（2006）におけるCステージの状態にある樹脂組成物と同義である。
- [0017] 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。
- [0018] 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。
- [0019] [プリプレグ]
本実施形態のプリプレグは、
シロキサン変性マレイミド樹脂を含有する樹脂組成物と、
Al₂O₃の含有量が20質量%以上であるガラス繊維を含有する繊維基材

と、

を含有するプリプレグである。

[0020] <樹脂組成物>

本実施形態のプリプレグが含有する樹脂組成物は、シロキサン変性マレイミド樹脂を含有する。

以下、シロキサン変性マレイミド樹脂を「(A) シロキサン変性マレイミド樹脂」又は「(A) 成分」と称する場合がある。

また、本明細書において、各成分はそれぞれ、(A) 成分、(B) 成分等と省略して称することがあり、その他の成分についても同様の略し方をすることがある。

以下、樹脂組成物が含有する各成分について、順に説明する。

[0021] ((A) シロキサン変性マレイミド樹脂)

(A) 成分は、マレイミド樹脂をシロキサン化合物によって変性したものであれば特に限定されない。

(A) シロキサン変性マレイミド樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0022] (A) シロキサン変性マレイミド樹脂としては、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂〔以下、「マレイミド樹脂(A X)」又は「(A X) 成分」と称する場合がある。〕に由来する構造と、第1級アミノ基を2個有するシロキサン化合物〔以下、「シロキサンジアミン」と称する場合がある。〕に由来する構造と、を有するものが好ましい。

[0023] 《マレイミド樹脂(A X) 由来の構造》

マレイミド樹脂(A X) 由来の構造としては、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、シロキサンジアミンが有する第1級アミノ基とマイケル付加反応してなる構造が挙げられる。

(A) シロキサン変性マレイミド樹脂中に含まれるマレイミド樹脂(A X) 由来の構造は、1種単独であってもよく、2種以上であってもよい。

[0024] (A) シロキサン変性マレイミド樹脂中におけるマレイミド樹脂 (AX) 由来の構造の含有量は、耐熱性の観点から、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。

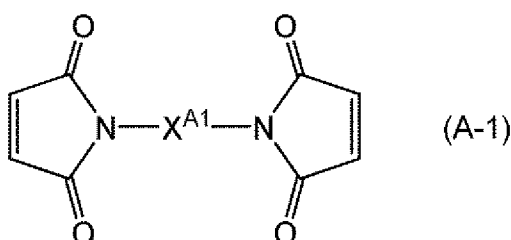
[0025] マレイミド樹脂 (AX) –

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。

[0026] 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。

[0027] マレイミド樹脂 (AX) としては、下記一般式 (A-1) で表されるマレイミド樹脂が好ましい。

[0028] [化1]

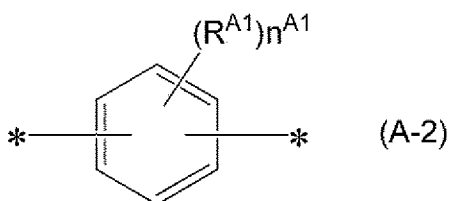


(式中、 X^{A1} は2価の有機基である。)

[0029] 上記一般式 (A-1) 中の X^{A1} が表す2価の有機基としては、例えば、下記一般式 (A-2) で表される2価の有機基、下記一般式 (A-3) で表される2価の有機基、下記一般式 (A-4) で表される2価の有機基、下記一

般式（A－5）で表される2価の有機基、下記一般式（A－6）で表される2価の有機基等が挙げられる。

[0030] [化2]



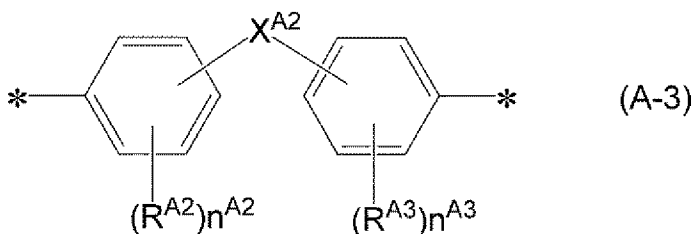
（式中、 R^{A1} は、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 n^{A1} は0～4の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0031] 上記一般式（A－2）中の R^{A1} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*t*－ブチル基、*n*－ペンチル基等の炭素数1～5のアルキル基；炭素数2～5のアルケニル基；炭素数2～5のアルキニル基などが挙げられる。炭素数1～5の脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよい。

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。

n^{A1} が2以上の整数である場合、複数の R^{A1} 同士は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0032] [化3]



（式中、 R^{A2} 及び R^{A3} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{A2} は炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基、単結合、又は下記一般式（A－3－1）で表される2価の有機基である。 n^{A2} 及び n^{A3} は、各々独立に、0～4の整数である。＊は

結合部位を表す。)

[0033] 上記一般式 (A-3) 中の R^{A2} 及び R^{A3} が表す炭素数 1~5 の脂肪族炭化水素基及びハロゲン原子としては、上記 R^{A1} と同じものが挙げられる。

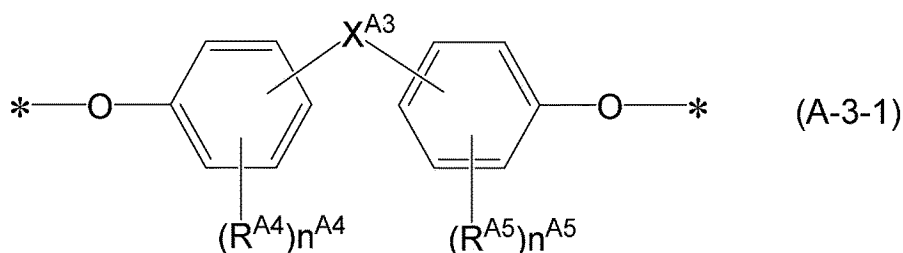
[0034] 上記一般式 (A-3) 中の X^{A2} が表す炭素数 1~5 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、1, 2-ジメチレン基、1, 3-トリメチレン基、1, 4-テトラメチレン基、1, 5-ペンタメチレン基等が挙げられる。

上記一般式 (A-3) 中の X^{A2} が表す炭素数 2~5 のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

[0035] n^{A2} 又は n^{A3} が 2 以上の整数である場合、複数の R^{A2} 同士又は複数の R^{A3} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0036] 上記一般式 (A-3) 中の X^{A2} が表す一般式 (A-3-1) で表される 2 価の有機基は以下のとおりである。

[0037] [化4]



(式中、 R^{A4} 及び R^{A5} は、各々独立に、炭素数 1~5 の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。 X^{A3} は炭素数 1~5 のアルキレン基、炭素数 2~5 のアルキリデン基、エーテル基、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、ケト基又は単結合である。 n^{A4} 及び n^{A5} は、各々独立に、0~4 の整数である。*は結合部位を表す。)

[0038] 上記一般式 (A-3-1) 中の R^{A4} 及び R^{A5} が表す炭素数 1~5 の脂肪族炭化水素基及びハロゲン原子としては、上記 R^{A1} と同じものが挙げられる。

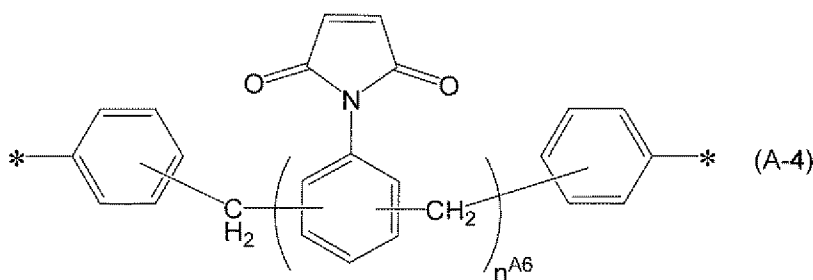
上記一般式 (A-3-1) 中の X^{A3} が表す炭素数 1~5 のアルキレン基及び炭素数 2~5 のアルキリデン基としては、上記 X^{A2} と同じものが挙げられ

る。

上記一般式（A-3-1）中の n^{A4} 及び n^{A5} は、各々独立に、0～4の整数であり、いずれも、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0である。

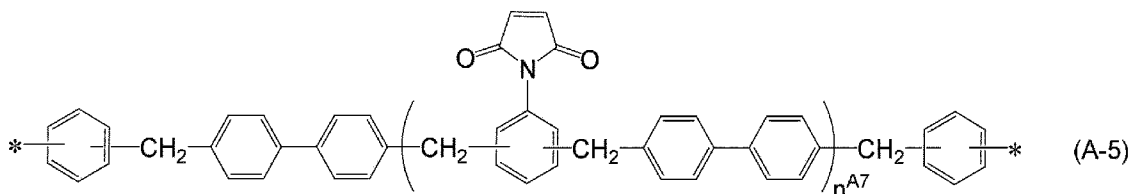
n^{A4} 又は n^{A5} が2以上の整数である場合、複数の R^{A4} 同士又は複数の R^{A5} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0039] [化5]



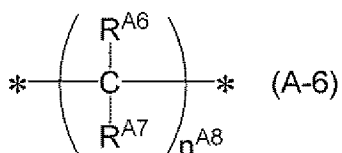
（式中、 n^{A6} は0～10の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0040] [化6]



（式中、 n^{A7} は0～5の数である。＊は結合部位を表す。）

[0041] [化7]



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

[0042] 上記一般式（A-6）中の R^{A6} 及び R^{A7} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基及びハロゲン原子としては、上記 R^{A1} と同じものが挙げられる。

上記一般式（A-6）中の n^{A8} が2以上の整数である場合、複数の R^{A6} 同士又は複数の R^{A7} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

よい。

[0043] マレイミド樹脂 (AX) としては、例えば、芳香族ビスマレイミド樹脂、芳香族ポリマレイミド樹脂、脂肪族マレイミド樹脂等が挙げられる。

マレイミド樹脂 (AX) としては、例えば、ビス (4-マレイミドフェニル) メタン、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、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、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、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、インダン骨格を有する芳香族ビスマレイミド樹脂等が挙げられる。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。

[0044] 《シロキサンジアミン由来の構造》

シロキサンジアミン由来の構造としては、例えば、シロキサンジアミンが有する2個の第1級アミノ基のうち、一方又は両方の第1級アミノ基が、マレイミド樹脂 (AX) が有するN-置換マレイミド基とマイケル付加反応してなる構造が挙げられる。

(A) シロキサン変性マレイミド樹脂中に含まれるシロキサンジアミン由来の構造は、1種単独であってもよく、2種以上であってもよい。

[0045] (A) シロキサン変性マレイミド樹脂中におけるシロキサンジアミン由来の構造の含有量は、低熱膨張性の観点から、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。

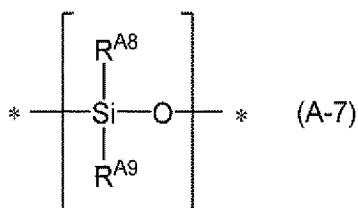
[0046] シロキサンジアミン

シロキサンジアミンは、第1級アミノ基を2個有するシロキサン化合物であれば特に限定されない。

シロキサンジアミンは、下記一般式 (A-7) で表される構造を含有する2価の基を含むものが好ましい。

[0047]

[化8]



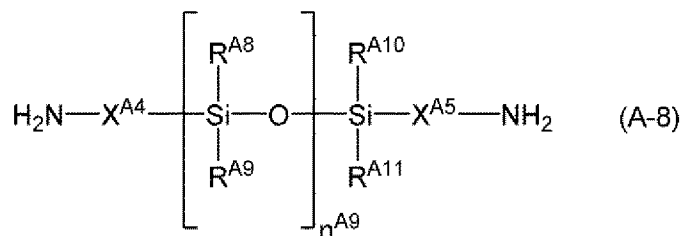
(式中、 R^{A8} 及び R^{A9} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、フェニル基又は置換フェニル基である。＊は結合部位を表す。)

[0048] 上記一般式(A-7)中の R^{A8} 及び R^{A9} 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^{A8} 及び R^{A9} 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。

[0049] シロキサンジアミンは、第1級アミノ基を両末端に有するシリコーン化合物が好ましく、下記一般式(A-8)で表される化合物がより好ましい。

[0050] [化9]



(式中、 R^{A8} 及び R^{A9} は、上記一般式(A-7)中のものと同じであり、 R^{A10} 及び R^{A11} は、各々独立に、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、フェニル基又は置換フェニル基である。 X^{A4} 及び X^{A5} は、各々独立に、2価の有機基であり、 n^{A9} は、2～100の整数である。)

[0051] 上記一般式（A-8）中の R^{A10} 及び R^{A11} が表す炭素数1～5の脂肪族炭化水素基としては、上記 R^{A8} 及び R^{A9} と同じものが挙げられる。

[0052] 上記一般式（A-8）中の X^{A4} 及び X^{A5} 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^{A4} 及び X^{A5} 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。

[0053] 上記一般式（A-8）中の n^{A9} 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^{A9} が2以上の整数である場合、複数の R^{A8} 同士又は複数の R^{A9} 同士は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0054] シロキサンジアミンの第1級アミノ基当量は、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。

[0055] 《（A）シロキサン変性マレイミド樹脂の製造方法》

（A）シロキサン変性マレイミド樹脂は、例えば、マレイミド樹脂（AX）とシロキサンジアミンとを有機溶媒中でマイケル付加反応させることによって製造することができる。

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1～6時間、さらに好ましくは1.5～4時間である。

マレイミド樹脂（AX）とシロキサンジアミン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。

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。

[0056] (A) シロキサン変性マレイミド樹脂の重量平均分子量（Mw）は、取り扱い性及び成形性の観点から、好ましくは1,000～20,000、より好ましくは3,000～15,000、さらに好ましくは5,000～10,000である。

[0057] 樹脂組成物中における（A）シロキサン変性マレイミド樹脂の含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分の総量（100質量％）に対して、好ましくは10～70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。

（A）シロキサン変性マレイミド樹脂の含有量が上記範囲であると、耐熱性、低熱膨張性、成形性及び銅箔接着性がより良好になり易い傾向にある。

[0058] 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。樹脂成分としては、例えば、（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分等が挙げられる。一方、（E）成分、（F）成分等は、樹脂成分に含めないものとする。

[0059] 樹脂組成物中における樹脂成分の含有量は、樹脂組成物の固形分総量（100質量％）に対して、好ましくは5～70質量％、より好ましくは10～60質量％、さらに好ましくは20～40質量％である。

樹脂成分の含有量が上記下限値以上であると、耐熱性、成形性、加工性及び銅箔接着性がより良好になり易い傾向にある。また、樹脂成分の含有量が上記上限値以下であると、低熱膨張性がより良好になり易い傾向にある。

[0060] (B) (A) 成分以外のマレイミド樹脂)

樹脂組成物は、さらに、(B) 成分として、(A) 成分以外のマレイミド樹脂〔以下、「(B) マレイミド樹脂」と称する場合がある。〕を含有することが好ましい。

本実施形態のプリプレグは、樹脂組成物が(B) マレイミド樹脂を含有することによって、耐熱性がより良好になる傾向にある。

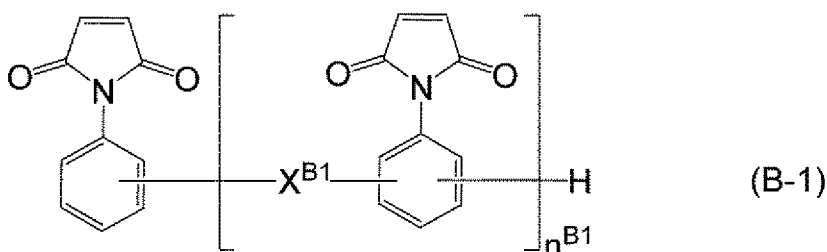
(B) マレイミド樹脂は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0061] (B) マレイミド樹脂としては、例えば、上記マレイミド樹脂(A X)が挙げられる。これらの中でも、N-置換マレイミド基を3個以上有するマレイミド樹脂が好ましく、芳香環に結合するN-置換マレイミド基を3個以上有するマレイミド樹脂がより好ましい。

N-置換マレイミド基を3個以上有するマレイミド樹脂が有するN-置換マレイミド基の数は、取り扱い性の観点から、6個以下であってもよく、5個以下であってもよい。

[0062] (B) マレイミド樹脂としては、下記一般式(B-1)で表される化合物が好ましい。

[0063] [化10]



(式中、 X^{B1} は、各々独立に、炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 n^{B1} は、2～5の整数である。)

[0064] 上記一般式(B-1)中の X^{B1} が表す、炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基等の2価の脂肪族炭化水素基；下記一般式(B-2)で表される芳香族炭化水素基を含む2価の炭化水素基などが挙げられる。

[0065] 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。

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。

[0066] [化11]



(式中、 Ar^{B1} は、2価の芳香族炭化水素基であり、 X^{B2} 及び X^{B3} は、各々独立に、炭素数 1～5 の2価の脂肪族炭化水素基である。*は結合部位を表す。)

[0067] 上記一般式 (B-2) 中の X^{B2} 及び X^{B3} が表す、炭素数 1～5 の2価の脂肪族炭化水素基としては、上記一般式 (B-1) 中の X^{B1} として挙げられた炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 2～5 のアルキリデン基等と同じものが挙げられる。これらの中でも、メチレン基が好ましい。

上記一般式 (B-2) 中の Ar^{B1} が表す2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基等が挙げられる。これらの中でも、ビフェニレン基が好ましい。ビフェニレン基としては、4, 2'-ビフェニレン基、4, 3'-ビフェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、3, 3'-ビフェニレン基等が挙げられ、これらの中でも、4, 4'-ビフェニレン基が好ましい。

[0068] 以上の選択肢の中でも、上記一般式 (B-1) 中の X^{B1} は、炭素数 1～5 のアルキレン基又は炭素数 2～5 のアルキリデン基が好ましく、メチレン基、イソプロピリデン基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

[0069] 上記一般式 (B-1) 中の n^{B1} は、2～5 の整数であり、好ましくは2～4 の整数、より好ましくは2又は3である。

[0070] 上記一般式（B-1）で表される化合物としては、例えば、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、耐デスマリア性、耐熱性、低熱膨張性及び弾性率の観点から、ポリフェニルメタンマレイミドが好ましい。

[0071] 樹脂組成物が（B）マレイミド樹脂を含有する場合、（B）マレイミド樹脂の含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分の総量（100質量%）に対して、好ましくは10～70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。

（B）マレイミド樹脂の含有量が、上記下限値以上であると、耐デスマリア性、耐熱性、低熱膨張性及び弾性率がより良好になり易い傾向にある。また、（B）マレイミド樹脂の含有量が、上記上限値以下であると、樹脂組成物の流動性が向上し、プリプレグの成形性がより良好になり易い傾向にある。

[0072] （（C）エポキシ樹脂）

樹脂組成物は、さらに、（C）エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

本実施形態のプリプレグは、樹脂組成物が（C）エポキシ樹脂を含有することによって、耐熱性がより良好になる傾向にある。

（C）エポキシ樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] （C）エポキシ樹脂としては、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。

（C）エポキシ樹脂は、例えば、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

[0074] （C）エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類され、上記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジ

エン型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂；脂肪族鎖状エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のナフタレン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂などに分類される。これらの中でも、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、ナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0075] 樹脂組成物が（C）エポキシ樹脂を含有する場合、（C）エポキシ樹脂の含有量は、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2～20質量%、さらに好ましくは3～10質量%である。

（C）エポキシ樹脂の含有量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、（C）エポキシ樹脂の含有量が上記上限値以下であると、低熱膨張性がより良好になり易い傾向にある。

[0076] （（D）ベンゾオキサジン樹脂）

樹脂組成物は、さらに、（D）ベンゾオキサジン樹脂を含有することが好ましい。

本実施形態のプリプレグは、樹脂組成物が（D）ベンゾオキサジン樹脂を含有することによって、硬化物の韌性に優れるものになる傾向にある。

なお、本実施形態における「ベンゾオキサジン樹脂」とは、分子中にベンゾオキサジン環を少なくとも1個以上有する樹脂を意味する。また、本実施形態における「ベンゾオキサジン環」とは、1個の酸素原子と1個の窒素原子を含む6員環構造のオキサジン環が含む2つの二重結合のうちの一方の二重結合がジヒドロ化され、他方の二重結合がベンゼン環に縮合されている環構造を意味する。

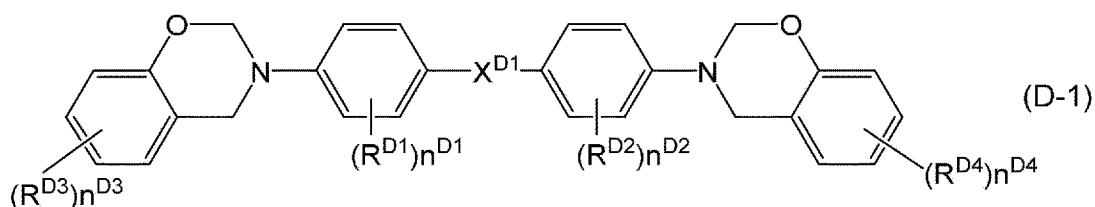
(D) ベンゾオキサジン樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] (D) ベンゾオキサジン樹脂は、ベンゾオキサジン環を1個以上有するものであればよく、ベンゾオキサジン環を2個又は3個有するものが好ましく、2個有するものがより好ましい。

[0078] (D) ベンゾオキサジン樹脂としては、公知のベンゾオキサジン樹脂を用いることができ、例えば、P-d型ベンゾオキサジン、F-a型ベンゾオキサジン、ALP-d型ベンゾオキサジン、T-a l a型ベンゾオキサジン等が挙げられる。

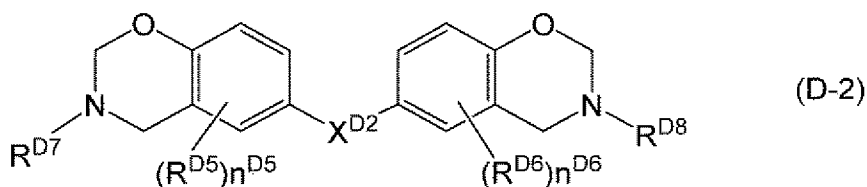
[0079] (D) ベンゾオキサジン樹脂としては、例えば、下記一般式(D-1)で表される化合物、下記一般式(D-2)で表される化合物等が挙げられる。

[0080] [化12]



(式中、 R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D3} 及び R^{D4} は、各々独立に、炭素数1～10の炭化水素基である。 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、 $-O-$ 、スルホニル基、カルボニルオキシ基、 $-C(=O)-$ 又は単結合である。 n^{D1} 、 n^{D2} 、 n^{D3} 及び n^{D4} は、各々独立に、0～4の整数である。)

[0081] [化13]



(式中、 R^{D5} 及び R^{D6} は、各々独立に、炭素数1～10の炭化水素基である。 R^{D7} 及び R^{D8} は、各々独立に、炭素数1～10の炭化水素基又は水素原子である。 X^{D2} 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、 $-O-$ 、スルホニル基、カルボニルオキシ基、 $-C(=O)-$ 又は単結合である。 n^{D5} 及び n^{D6} は、 $0 \sim 3$ の整数である。)

[0082] 上記一般式 (D-1) 中、 R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D3} 及び R^{D4} が表す炭素数 $1 \sim 10$ の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、 n -オクチル基、 n -デシル基等の脂肪族炭化水素基；フェニル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

上記一般式 (D-1) 中、 n^{D1} 、 n^{D2} 、 n^{D3} 及び n^{D4} は、各々独立に、 $0 \sim 4$ の整数であり、入手容易性の観点から、 $0 \sim 2$ の整数が好ましく、 0 がより好ましい。

上記一般式 (D-1) 中、 X^{D1} が表す炭素数 $1 \sim 5$ 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。該アルキレン基としては、炭素数 $1 \sim 3$ のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

上記一般式 (D-1) 中、 X^{D1} が表す炭素数 $2 \sim 5$ 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、イソプロピリデン基が好ましい。

[0083] 上記一般式 (D-2) 中、 R^{D5} 及び R^{D6} が表す炭素数 $1 \sim 10$ の炭化水素基としては、上記 R^{D1} と同じものが挙げられる。

上記一般式 (D-2) 中、 n^{D5} 及び n^{D6} は、各々独立に、 $0 \sim 3$ の整数であり、入手容易性の観点から、 $0 \sim 2$ の整数が好ましく、 0 がより好ましい。

上記一般式 (D-2) 中、 X^{D2} が表す炭素数 $1 \sim 5$ のアルキレン基及び炭素数 $2 \sim 5$ のアルキリデン基としては、上記 X^{D1} と同じものが挙げられる。

上記一般式 (D-2) 中、 R^{D7} 及び R^{D8} が表す炭素数 $1 \sim 10$ の炭化水素基としては、上記 R^{D5} 及び R^{D6} と同じものが挙げられる。これらの中でも、

R^{D7}及びR^{D8}は、芳香族炭化水素基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0084] 上記一般式（D-1）又は（D-2）のいずれかで表される化合物の中でも、低熱膨張性及び耐熱性の観点から、上記一般式（D-1）で表される化合物が好ましい。

[0085] 樹脂組成物が（D）ベンゾオキサジン樹脂を含有する場合、（D）ベンゾオキサジン樹脂の含有量は、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。

（D）ベンゾオキサジン樹脂の含有量が、上記下限値以上であると、靱性がより良好になり易い傾向にある。また、（D）ベンゾオキサジン樹脂の含有量が、上記上限値以下であると、耐熱性がより良好になり易い傾向にある。

[0086] （（E）無機充填材）

樹脂組成物は、さらに、（E）無機充填材を含有することが好ましい。

本実施形態のプリプレグは、樹脂組成物が（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及び耐熱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よく、2種以上を併用してもよい。

[0087] （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く、シリカがさらに好ましい。

シリカとしては、分散性及び成形性の観点から、溶融シリカが好ましい。

[0088] (E) 無機充填材の平均粒子径 (D_{50}) は、分散性及び微細配線性の観点から、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 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 (D_{50}) 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。

[0089] (E) 無機充填材の形状としては、例えば、球状、破砕状等が挙げられ、球状が好ましい。

(E) 無機充填材は、分散性及び有機成分との密着性を向上させるという観点から、例えば、シランカップリング剤等の表面処理剤によって表面処理されていてもよい。

[0090] 樹脂組成物が (E) 無機充填材を含有する場合、(E) 無機充填材の含有量は、樹脂組成物の固形分総量 (100 質量%) に対して、好ましくは $30 \sim 90$ 質量%、より好ましくは $40 \sim 85$ 質量%、さらに好ましくは $60 \sim 80$ 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、低熱膨張性及び耐熱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、成形性及び銅箔接着性がより良好になり易い傾向にある。

[0091] ((F) 硬化促進剤)

樹脂組成物は、さらに、(F) 硬化促進剤を含有することが好ましい。

樹脂組成物が (F) 硬化促進剤を含有することによって硬化性が向上し、より優れた銅箔接着性が得られ易い傾向にある。

(F) 硬化促進剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0092] (F) 硬化促進剤としては、例えば、 p -トルエンスルホン酸等の酸性触

媒；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ジシアンジアミド等のアミン化合物；メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート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キイミダゾール化合物；第4級アンモニウム化合物；トリフェニルホスフィン等のリン系化合物；ジクミルパーオキサイド、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' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物；マンガ、コバルト、亜鉛等のカルボン酸塩などが挙げられる。

これらの中でも、硬化促進効果及び保存安定性の観点から、イソシアネートマスキイミダゾール化合物が好ましい。

[0093] 樹脂組成物が(F)硬化促進剤を含有する場合、(F)硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分の総量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0.05～5質量部、さらに好ましくは0.1～1質量部である。

(F)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)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。

[0094] (その他の任意成分)

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、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、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種以上のその他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種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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、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。

[0095] (有機溶媒)

樹脂組成物は、取り扱い性の観点から、有機溶媒を含有するワニス状の樹脂組成物としてもよい。

有機溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；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炭化水素系溶媒；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。

[0096] (樹脂組成物の製造方法)

樹脂組成物は、各成分を混合することによって製造することができる。この際、各成分は攪拌しながら溶解又は分散させてもよい。混合順序、温度、時間等の条件は、特に限定されず、原料の種類等に応じて任意に設定すればよい。

[0097] <繊維基材>

本実施形態のプリプレグが含有する繊維基材は、 Al_2O_3 の含有量が20質量%以上であるガラス繊維を含有する。

繊維基材が、 Al_2O_3 の含有量が20質量%以上であるガラス繊維を含有することによって、本実施形態のプリプレグの硬化物は、水への濡れ性に優れたものになる。

ガラス繊維中の Al_2O_3 の含有量は、水への濡れ性の観点から、20質量%以上であり、好ましくは21～35質量%、より好ましくは22～30質

量%、さらに好ましくは23～27質量%である。

本実施形態のプリプレグ中におけるガラス繊維由来の Al_2O_3 の含有量は、水への濡れ性の観点から、好ましくは9～50質量%、より好ましくは10～40質量%、さらに好ましくは11～30質量%、よりさらに好ましくは12～20質量%である。

本実施形態のプリプレグ中に含有される無機成分の総量（100質量%）中における Al_2O_3 の含有量は、水への濡れ性の観点から、好ましくは10～55質量%、より好ましくは11～45質量%、さらに好ましくは12～35質量%、よりさらに好ましくは13～25質量%である。

[0098] ガラス繊維は、さらに、 SiO_2 を含有することが好ましい。

ガラス繊維中の SiO_2 の含有量は、水への濡れ性の観点から、好ましくは50～80質量%、より好ましくは55～75質量%、さらに好ましくは60～70質量%である。

[0099] また、ガラス繊維が、さらに、 SiO_2 を含有する場合、ガラス繊維中の Al_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量は、水への濡れ性の観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上である。また、ガラス繊維中の Al_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量は、好ましくは96質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは94質量%以下である。

[0100] ガラス繊維は、 SiO_2 及び Al_2O_3 以外にも、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 F_2 等のその他の成分を含有していてもよい。ガラス繊維が含有する SiO_2 及び Al_2O_3 以外の成分は、上記その他の成分のうちの1種以上であることが好ましい。

これらの中でも、ガラス繊維は、さらに、 MgO を含有することが好ましい。

ガラス繊維中の MgO の含有量は、好ましくは2～20質量%、より好ましくは5～15質量%、さらに好ましくは7～12質量%である。

ガラス繊維としては、例えば、Tガラス、Sガラス等が好ましく挙げられる。

[0101] 繊維基材は、例えば、織布、不織布、ロービーク、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有するものであってもよく、ガラスクロスであることが好ましい。

繊維基材は、樹脂組成物の含浸性等の観点から、カップリング剤で表面処理したものであってもよく、機械的に開繊処理を施したものであってもよい。

[0102] 繊維基材の厚さは、プリプレグの機械強度及び高密度配線化の観点から、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 110 \mu\text{m}$ 、よりさらに好ましくは $70 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0103] 繊維基材の目付量は、プリプレグの機械強度及び高密度配線化の観点から、好ましくは $10 \sim 210 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $50 \sim 180 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $100 \sim 130 \text{ g/m}^2$ である。

[0104] <プリプレグの製造方法>

本実施形態のプリプレグは、例えば、樹脂組成物を、繊維基材に含浸又は塗布してから、加熱乾燥してB-ステージ化することによって製造することができる。

加熱乾燥の温度及び時間は、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、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 30$ 分間とすることができる。

[0105] <樹脂組成物の含有量>

本実施形態のプリプレグ中における、樹脂組成物の含有量は、成形性の観点から、好ましくは $30 \sim 90$ 質量%、より好ましくは $35 \sim 70$ 質量%、さらに好ましくは $40 \sim 60$ 質量%である。

[0106] <無機成分の含有量>

本実施形態のプリプレグ中に含有される無機成分の含有量は、水への濡れ性の観点から、好ましくは $50 \sim 97$ 質量%、より好ましくは $60 \sim 95$ 質

量%、さらに好ましくは70～93質量%、よりさらに好ましくは80～90質量%である。

[0107] <プリプレグの厚さ>

本実施形態のプリプレグの厚さは、プリプレグの機械強度及び高密度配線化の観点から、好ましくは5～200 μ m、より好ましくは20～150 μ m、さらに好ましくは50～110 μ mである。

[0108] [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と、金属箔と、を有する積層板である。

[0109] 金属箔の金属としては、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。

[0110] 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用いてもよい。プリプレグの積層枚数は、例えば、2～20枚であってもよく、4～18枚であってもよく、6～16枚であってもよい。

加熱加圧成形には、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、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。

[0111] [プリント配線板及びその製造方法]

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の硬化物を有するプリント配線板である。

本実施形態のプリント配線板は、例えば、本実施形態のプリプレグの硬化物に対して、公知の方法によって、導体回路形成を行うことによって製造することができる。

[0112] 本実施形態のプリント配線板の製造方法は、本実施形態のプリプレグの硬化物にスルーホールを形成した後、該スルーホール内に、めっき法によって導体層を形成する、プリント配線板の製造方法である。

スルーホールを形成するプリプレグの硬化物は、上記した本実施形態の積層板であってもよいし、本実施形態のプリプレグを、回路基板の片面又は両面に積層し、硬化させたものであってもよい。

[0113] スルーホールの形成は公知の方法によって行えばよく、例えば、ドリル、レーザー又はプラズマを使用して形成する方法、或いは、これらを組み合わせる方法によって形成することができる。スルーホールの形成に用いるレーザーとしては、例えば、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、UVレーザー、エキシマレーザー等が挙げられる。

[0114] 平面視におけるスルーホールの形状は特に限定されないが、円形状であることが好ましい。

円形状であるスルーホールの直径は、 $300\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $200\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $150\mu\text{m}$ 以下であってもよい。本実施形態のプリプレグの硬化物は、水への濡れ性に優れるため、スルーホールの直径が小さい場合においても、めっき液が流れ込み易く、スルーホール内における良好なめっき性が得られる。

また、円形状であるスルーホールの直径は、所望に応じて、 $40\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $100\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $150\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

なお、本実施形態の「円形状」は真円のほか、楕円も含む概念であり、楕円の場合、楕円の長径を直径とする。

[0115] 次いで、プリプレグの硬化物の表面を酸化剤によって粗化処理してもよい。また、粗化処理と同時にスルーホール形成時に発生する所謂「スミア」を

除去してもよい。

[0116] 次いで、粗化处理されたプリプレグの硬化物の表面及びスルーホール内に、めっき法によって導体層を形成する。

めっき法としては、例えば、無電解めっき法、電解めっき法等が挙げられる。めっき用の金属としては、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、これらの金属元素のうちの少なくとも1種を含む合金等が挙げられる。これらの中でも、銅、ニッケルが好ましく、銅がより好ましい。

[0117] その後、導体層をパターン加工し、回路形成する方法としては、例えば、サブトラクティブ法、フルアディティブ法、セミアディティブ法（SAP : Semi Additive Process）、モディファイドセミアディティブ法（m-SAP : modified Semi Additive Process）等の公知の方法を利用することができる。

さらに、必要な工程を適宜繰り返し、多層プリント配線板を製造することもできる。

[0118] [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、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

[0119] 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。

[0120] なお、各例において、重量平均分子量（Mw）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]

カラムオープン：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：6.0×40mm (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℃

[0121] 製造例1：シロキサン変性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を備えた、加熱及び冷却可能な容積2Lの反応容器に、第1級アミノ基を両末端に有するシリコーン化合物 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、商品名：XF42-C5379、第1級アミノ基の官能基当量：740g/mol) 50gと、2,2-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル] プロパン100gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル200gを入れた後、120℃で2時間反応させてシロキサン変性マレイミド樹脂を製造した。得られたシロキサン変性マレイミド樹脂の重量平均分子量

(Mw) は、8,000であった。

[0122] 実施例1、比較例1

(樹脂組成物の製造)

表1に記載の各成分を、メチルイソブチルケトンと共に攪拌及び混合して、固形分濃度が55～65質量%であるワニス状の樹脂組成物を調製した。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。

[0123] (プリプレグの製造)

上記で得たワニス状の樹脂組成物を、表1に示す繊維基材に含浸し、130℃で5分間加熱乾燥することによってプリプレグを得た。なお、プリプレグ中における樹脂組成物の含有量は、50質量%である。

[0124] (銅張積層板の製造)

上記で得たプリプレグを8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」、粗化面のRz:3.0 μ m)を、粗化面がプリプレグに接するように配置した。この積層体を、温度240℃、圧力3.0MPaの条件で80分間加熱加圧成形して、銅張積層板を得た。

[0125] [評価方法]

下記方法に従って各評価を行った。結果を表1に示す。

[0126] (水接触角の測定方法)

各例で得た銅張積層板の両面の銅箔をエッチングによって除去し、エッチング処理後の積層板を得た。

また、上記エッチング処理後の積層板を、80℃に加温した膨潤液(アトテックジャパン株式会社製、商品名「スウェリングデップセキュリガントP」)に5分間浸漬処理した。次に、80℃に加温した粗化液(アトテックジャパン株式会社製、商品名「コンセートレートコンパクトCP」)に10分間浸漬処理した。引き続き、40℃に加温した中和液(アトテックジャパン株式会社製、商品名「リダクションソリューションセキュリガントP500

」)に5分間浸漬処理して中和し、デスミア処理後の積層板を得た。

上記エッチング処理後の積層板及びデスミア処理後の積層板を測定対象として、各々の表面に精製水を滴下した際の静的接触角を以下の条件にて測定した。

- ・測定装置：株式会社ニック製、製品名「LSE-B100TW」
- ・測定温度：25℃
- ・精製水の液滴量：1 μ l（シリンジ径25G）
- ・画像解析法： θ /2法
- ・測定時間：滴下5秒後

[0127] [表1]

表1

			実施例1	比較例1
配合組成（樹脂組成物の質量部）	(A)成分	シロキサン変性マレイミド樹脂	17	17
	(B)成分	ポリフェニルメタンマレイミド	17	17
	(C)成分	ナフタレン型エポキシ樹脂	2	2
	(D)成分	P-d型ベンゾオキサジン樹脂	6	6
	(E)成分	溶融シリカ	100	100
	(F)成分	硬化促進剤	0.10	0.10
繊維基材	繊維基材の種類		ガラスクロス1	ガラスクロス2
	ガラス繊維中における Al ₂ O ₃ の含有量		20質量%以上	20質量%未満
評価結果	水接触角（°）	エッチング処理後	62	79
		デスミア処理後	34	69

[0128] なお、表1に示す各成分及び繊維基材の詳細は、以下のとおりである。

[（A）成分]

- ・シロキサン変性マレイミド樹脂：製造例1で作製したシロキサン変性マレイミド樹脂

[0129] [（B）成分]

- ・ポリフェニルメタンマレイミド：大和化成工業株式会社製、商品名「BMI-2300」

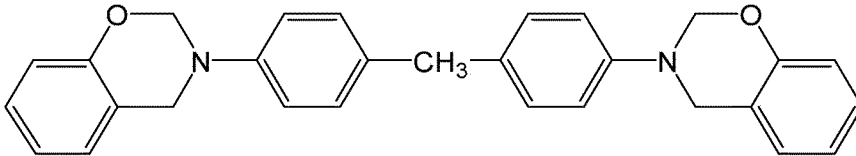
[0130] [（C）成分]

・ナフタレン型エポキシ樹脂：D I C株式会社製、商品名「HP-9540」

[0131] [(D) 成分]

・p-d型ベンゾオキサジン樹脂：下記式で表される化合物

[化14]



[0132] [(E) 成分]

・溶融シリカ：平均粒子径 (D_{50}) $0.5 \mu\text{m}$ 、球状溶融シリカ

[0133] [(F) 成分]

・硬化促進剤：イソシアネートマスキミダゾール、第一工業製薬株式会社製、商品名「G-8009L」

[0134] [繊維基材]

・ガラスクロス1：目付量： 110 g/m^2 、ガラスクロスの厚さ： $90 \mu\text{m}$ 、ガラス繊維の組成 (Al_2O_3 含有量 $24 \sim 26$ 質量%、 SiO_2 含有量 $64 \sim 66$ 質量%、 MgO 含有量 $9 \sim 11$ 質量%)

・ガラスクロス2：目付量： 100 g/m^2 、ガラスクロスの厚さ： $90 \mu\text{m}$ 、ガラス繊維の組成 (Al_2O_3 含有量 $12 \sim 16$ 質量%、 SiO_2 含有量 $52 \sim 56$ 質量%、 CaO 及び MgO 含有量 $20 \sim 25$ 質量%、 Ba_2O_3 含有量 $5 \sim 10$ 質量%)

[0135] 表1から、本実施形態の実施例1のプリプレグの硬化物は、水接触角が小さく、水への濡れ性に優れていることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] シロキサン変性マレイミド樹脂を含有する樹脂組成物と、
 Al_2O_3 の含有量が20質量%以上であるガラス繊維を含有する繊維基材と、
を含有するプリプレグ。
- [請求項2] 前記シロキサン変性マレイミド樹脂が、N-置換マレイミド基を1個以上有するマレイミド樹脂に由来する構造と、第1級アミノ基を2個有するシロキサン化合物に由来する構造と、を有する、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項3] 前記ガラス繊維が、さらに、 SiO_2 を含有し、
前記ガラス繊維中における、前記 Al_2O_3 及び前記 SiO_2 の合計含有量が、70質量%以上である、請求項1又は2に記載のプリプレグ。
- [請求項4] 前記プリプレグ中における前記樹脂組成物の含有量が、30～90質量%である、請求項1又は2に記載のプリプレグ。
- [請求項5] 請求項1又は2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6] 請求項1又は2に記載のプリプレグの硬化物を有するプリント配線板。
- [請求項7] 請求項6に記載のプリント配線板と、半導体素子と、を有する半導体パッケージ。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載のプリプレグの硬化物にスルーホールを形成した後、該スルーホール内に、めっき法によって導体層を形成する、プリント配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/030331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>C08K 7/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/00</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/14</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/29</i> (2006.01)i; <i>H01L 23/31</i> (2006.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: C08J5/24 CFH; C08L79/00 B; C08K7/14; B32B15/08 U; H05K1/03 610T; H01L23/30 R; H01L23/14 R 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) C08J5/24; B32B15/08; C08K7/14; C08L79/00; H01L23/14; H01L23/29; H01L23/31; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2023/074886 A1 (RESONAC CORPORATION) 04 May 2023 (2023-05-04) paragraphs [0127]-[0128], [0131]-[0146], table 1, examples 1-5, comparative examples 1-2, production example 1	1-7
Y		8
X	WO 2017/175614 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 12 October 2017 (2017-10-12) examples 1, 6, paragraphs [0106]-[0109], [0115], [0124], [0127], [0131]	1-8
Y		8
A	JP 2020-111710 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 27 July 2020 (2020-07-27) paragraph [0023]	1-8
A	JP 2014-024927 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 06 February 2014 (2014-02-06) paragraphs [0016]-[0018], [0022]	1-8
☒ 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 03 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
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/JP2024/030331

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/262581 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 30 December 2020 (2020-12-30) paragraph [0137]	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/030331

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2023/074886	A1	04 May 2023	CN	118159605	A
				KR	10-2024-0095198	A
WO	2017/175614	A1	12 October 2017	CN	108779247	A
				KR	10-2018-0134845	A
JP	2020-111710	A	27 July 2020	(Family: none)		
JP	2014-024927	A	06 February 2014	(Family: none)		
WO	2020/262581	A1	30 December 2020	US	2022/0332868	A1
				paragraph [0182]		
				EP	3992231	A1
				CN	114127192	A
				KR	10-2022-0030924	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08J 5/24(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C08K 7/14(2006.01)i; C08L 79/00(2006.01)i;
H01L 23/14(2006.01)i; H01L 23/29(2006.01)i; H01L 23/31(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: C08J5/24 CFH; C08L79/00 B; C08K7/14; B32B15/08 U; H05K1/03 610T; H01L23/30 R; H01L23/14 R

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））
C08J5/24; B32B15/08; C08K7/14; C08L79/00; H01L23/14; H01L23/29; H01L23/31; 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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2023/074886 A1（株式会社レゾナック）04.05.2023（2023-05-04） 段落[0127]-[0128]、[0131]-[0146]、表1、実施例1-5、比較例1-2、製造例1	1-7
Y		8
X	WO 2017/175614 A1（三菱瓦斯化学株式会社）12.10.2017（2017-10-12） 実施例1,6、段落[0106]-[0109]、[0115]、[0124]、[0127]、[0131]	1-8
Y		8
A	JP 2020-111710 A（日東紡績株式会社）27.07.2020（2020-07-27） 段落[0023]	1-8
A	JP 2014-024927 A（日立化成株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 段落[0016]-[0018]、[0022]	1-8
A	WO 2020/262581 A1（三菱瓦斯化学株式会社）30.12.2020（2020-12-30） 段落[0137]	1-8

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“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
03.10.2024

国際調査報告の発送日
15.10.2024

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）
須藤 英輝 4F 1584
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2024/030331

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2023/074886	A1	04.05.2023	CN	118159605	A	
				KR	10-2024-0095198	A	
WO	2017/175614	A1	12.10.2017	CN	108779247	A	
				KR	10-2018-0134845	A	
JP	2020-111710	A	27.07.2020	(ファミリーなし)			
JP	2014-024927	A	06.02.2014	(ファミリーなし)			
WO	2020/262581	A1	30.12.2020	US	2022/0332868	A1	
				段落[0182]			
				EP	3992231	A1	
				CN	114127192	A	
				KR	10-2022-0030924	A	