(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
2021年7月29日(29.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/149698 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 61/34 (2006.01)　*H05K 1/03* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)　*H05K 3/46* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/001766

(22) 国際出願日：　2021年1月20日(20.01.2021)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-008469　2020年1月22日(22.01.2020)　JP

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

(72) 発明者: 坂本　徳彦 (**SAKAMOTO, Norihiko**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 力 (**SATOH, Tsutomu**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 大塚 康平 (**OTSUKA, Kohei**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 島岡 伸治 (**SHIMAOKA, Shinji**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 尾瀬 昌久 (**OSE, Masahisa**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

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

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

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

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2021/149698 A1

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

(54) 発明の名称： 熱硬化性樹脂組成物、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 relates to: a thermosetting resin composition which contains (a) a compound that has at least one N-substituted maleimide group, (b) a compound that has at least two unsaturated aliphatic hydrocarbon groups, and (c) a benzoxazine compound; a prepreg which uses this thermosetting resin composition; a laminate; a printed wiring board; and a semiconductor package.

(57) 要約：（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物、（ｂ）少なくとも２個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物、及び（ｃ）ベンゾオキサジン化合物、を含有する、熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージに関する。

明　細　書

発明の名称 ：

熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ、積層板、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、熱硬化性樹脂組成物、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] 近年の電子機器の小型化及び高性能化の流れに伴い、プリント配線板では配線密度の高度化及び高集積化が進展している。これに伴って、プリント配線板用の銅張積層板及び層間絶縁材料においては、銅箔接着性、耐熱性（高ガラス転移温度）、低熱膨張性等の向上による信頼性向上への要求が益々強まっている。

熱硬化性樹脂は、その硬化物に特有の架橋構造が、高い耐熱性及び寸法安定性を発現するため、電子部品等の分野において広く使用されている。

耐熱性が高い熱硬化性樹脂としてマレイミド樹脂が知られているが、マレイミド樹脂は硬化性が低いため、これを改善するための種々の検討が行われている。

[0003] 特許文献１には、比較的低温で成形加工することが可能であり、さらには硬化後の耐熱性、吸水特性、機械強度及び熱分解特性に優れる熱硬化性樹脂組成物として、特定の構造を有するマレイミド基を有する化合物と、アリル基又はメタクリル基を有する化合物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：国際公開第２０１７／１７０８４４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者等の検討によると、特許文献１の熱硬化性樹脂組成物から形成される絶縁層は、銅箔との接着性（以下、「銅箔接着性」ともいう）に劣るということが判明した。

[0006] 本実施形態の課題は、こうした現状に鑑み、良好な耐熱性を有しながらも、銅箔接着性に優れる熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、プリント配線板及び半導体パッケージを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、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［１］～［１４］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。

［１］（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物、

（ｂ）少なくとも２個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物、及び

（ｃ）ベンゾオキサジン化合物、

を含有する、熱硬化性樹脂組成物。

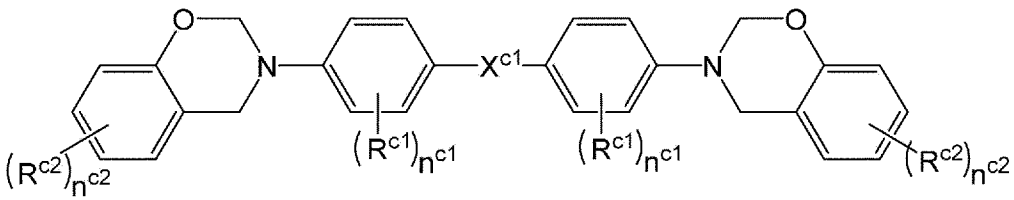
［２］前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物と、（ａ２）少なくとも２個の１級アミノ基を有するシリコーン化合物と、の反応物を含有する、上記［１］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［３］前記（ｂ）成分が、少なくとも３個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物である、上記［１］又は［２］に記載の熱硬化性樹脂組成物。

［４］前記（ｂ）成分が有する不飽和脂肪族炭化水素基が、アリル基及び１－プロペニル基からなる群から選択される１種以上である、上記［１］～［３］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［５］前記（ｃ）成分が、下記一般式（ｃ－１）で表される化合物である、上記［１］～［４］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



(c-1)

（式中、Ｒｃ１及びＲｃ２は、各々独立に、炭素数１～１０の炭化水素基である。Ｘｃ１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。ｎｃ１及びｎｃ２は、各々独立に、０～４の整数である。）

［６］前記（ｂ）成分の含有量が、前記（ａ）成分１００質量部に対して、５～８５質量部である、上記［１］～［５］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［７］前記（ｃ）成分の含有量が、前記（ａ）成分１００質量部に対して、１～３０質量部である、上記［１］～［６］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［８］前記（ｂ）成分と前記（ｃ）成分との含有量比〔（ｂ）成分／（ｃ）成分〕が、質量比で、１～１５である、上記［１］～［７］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［９］さらに、（ｄ）熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を含有する、上記［１］～［８］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１０］さらに、（ｅ）無機充填材を含有する、上記［１］～［９］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

［１１］上記［１］～［１０］のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるプリプレグ。

［１２］上記［１１］に記載のプリプレグを含有してなる積層板。

［１３］上記［１２］に記載の積層板を含有してなるプリント配線板。

［１４］上記［１３］に記載のプリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

発明の効果

[0008] 本実施形態によれば、良好な耐熱性を有しながらも、銅箔接着性に優れる熱硬化性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、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。

本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、数値範囲の下限値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。

本明細書に例示する各成分及び材料は、特に断らない限り、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

本明細書において、熱硬化性樹脂組成物中の各成分の含有量は、熱硬化性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、熱硬化性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。

本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本実施形態に含まれる。

本明細書に記載されている作用機序は推測であって、本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物の効果を奏する機序を限定するものではない。

本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本実施形態に含まれる。

[0010] なお、本明細書において、「樹脂成分」とは、（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分並びに必要に応じて使用する（ｄ）成分及びその他の任意で使用する樹脂のことであり、（ｅ）無機充填材、硬化促進剤、添加剤等は含まれない。

また、本明細書において、「固形分」とは、有機溶媒等の揮発性成分を除いた不揮発分のことであり、熱硬化性樹脂組成物を乾燥させた際に揮発せず

に残る成分を示し、室温で液状、水飴状又はワックス状のものも含む。

[0011] ［熱硬化性樹脂組成物］

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、

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

（ｂ）少なくとも２個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物［以下、（ｂ）成分と称することがある。］、及び

（ｃ）ベンゾオキサジン化合物［以下、（ｃ）成分と称することがある。］、

を含有する、熱硬化性樹脂組成物である。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、加熱によって上記各成分が反応して熱硬化する性質を有する。

以下、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が含有する各成分について詳述する。

[0012] ＜（ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、（ａ）成分を含有することにより、特に優れた耐熱性及び低熱膨張性が得られる傾向にある。

（ａ）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

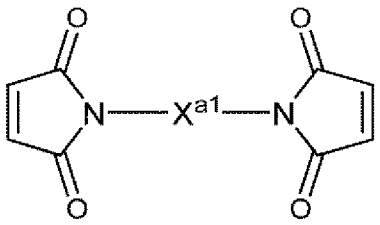
[0013] （ａ）成分としては、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物［以下、（ａ１）成分と称することがある。］が好ましい。

また、（ａ）成分としては、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、（ａ１）成分と、少なくとも２個の１級アミノ基を有する化合物との反応が好ましく、（ａ１）成分と、（ａ２）少なくとも２個の１級アミノ基を有するシリコーン化合物［以下、（ａ２）成分と称することがある。］との反応物［以下、変性マレイミド樹脂（Ａ）と称することがある。］がより好ましい。

[0014] （（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物）

（ａ１）成分としては、下記一般式（ａ１－１）で表される化合物が好ましい。

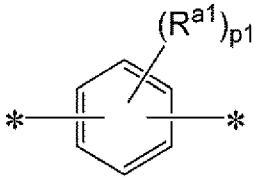
[0015] [化2]



(a1-1)

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

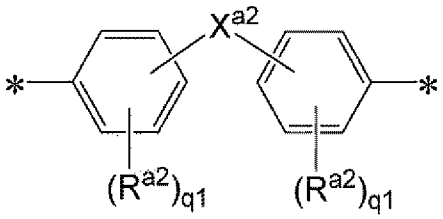
[0016] [化3]



(a1-2)

（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。ｐ１は、０～４の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0017] [化4]

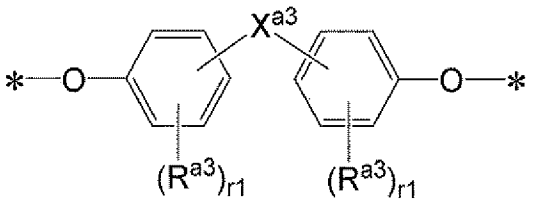


(a1-3)

（式中、R^{a2}は、各々独立に、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。X^{a2}は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基、－Ｏ－、スルフィド基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、－Ｃ（＝Ｏ）－、単結合又は下記一般式（ａ１－３’）で表される基である。ｑ１は、各々独立に、０～４の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0018]

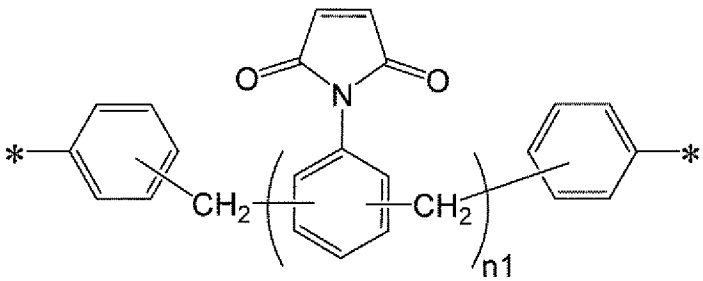
[化5]



(a1-3')

（式中、R^{a3}は、各々独立に、炭素数１～５の脂肪族炭化水素基又はハロゲン原子である。X^{a3}は、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基、－Ｏ－、スルフィド基、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。ｒ１は、各々独立に、０～４の整数である。＊は結合部位を表す。）

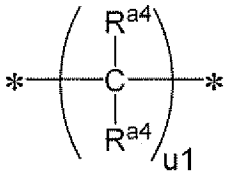
[0019] [化6]



(a1-4)

（式中、ｎ１は、１～１０の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0020] [化7]



(a1-5)

（式中、R^{a4}は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～５の脂肪族炭化水素基である。ｕ１は、１～８の整数である。＊は結合部位を表す。）

[0021] 上記一般式（ａ１－２）中、R^{a1}が表す脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

ｐ１は、０～４の整数であり、入手容易性の観点から、０～２の整数が好

ましく、０がより好ましい。ｐ１が２以上の整数である場合、複数のＲ^{a1}同士は同一であっても異なっていてもよい。

[0022] 上記一般式（ａ１－３）中、Ｒ^{a2}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子としては、Ｒ^{a1}の場合と同じものが挙げられる。該脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～３の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、エチル基がさらに好ましい。

Ｘ^{a2}が表す炭素数１～５のアルキレン基としては、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１～３のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

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。これらの中でも、イソプロピリデン基が好ましい。

ｑ１は、各々独立に、０～４の整数であり、入手容易性の観点から、０～２の整数が好ましく、０又は２がより好ましい。

[0023] 上記一般式（ａ１－３’）中、Ｒ^{a3}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子としては、Ｒ^{a2}の場合と同じものが挙げられる。

Ｘ^{a3}が表す炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基としては、上記一般式（ａ１－３）中のＸ^{a2}が表す炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基と同じものが挙げられる。

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

ｒ１は、０～４の整数であり、入手容易性の観点から、０～２の整数が好ましく、０がより好ましい。

変性マレイミド樹脂（Ａ）の原料として使用する（ａ１）成分としては、上記一般式（ａ１－１）のＸ^{a1}として上記一般式（ａ１－３）で表される基を有する化合物が好ましく、その中でも、Ｘ^{a2}として、上記一般式（ａ１－

３’）で表される基を有する化合物がより好ましい。

[0024] 上記一般式（ａ１－４）中、ｎ１は、１～１０の整数であり、入手容易性の観点から、１～５の整数が好ましく、１～３の整数がより好ましい。

上記一般式（ａ１－５）中、R^{a4}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子としては、上記一般式（ａ１－２）中のR^{a1}の場合と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

ｕ１は、１～８の整数であり、１～３の整数が好ましく、１がより好ましい。

（ａ２）成分と反応させずに使用する（ａ１）成分としては、上記一般式（ａ１－１）のX^{a1}として上記一般式（ａ１－４）で表される基を有する化合物が好ましい。

[0025] （ａ１）成分としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－エチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（１，３－フェニレン）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－［１，３－（２－メチルフェニレン）］ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－［１，３－（４－メチルフェニレン）］ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ケトン、ビス（４－マレイミドシクロヘキシル）メタン、１，４－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１，４－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（マレイミドメチル）ベンゼン、１，３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］メタン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］メタン、１，１－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，１－ビス［４－（４－マレイミドフ

ェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、１，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エタン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］ブタン、２，２－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］ケトン、２，２－ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホキシド、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］エーテル、１，４－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル

］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－マレイミドフェノキシ）－３，５－ジメチル－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド（例えば、大和化成株式会社製、商品名：ＢＭＩ－２３００等）などが挙げられる。（ａ１）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

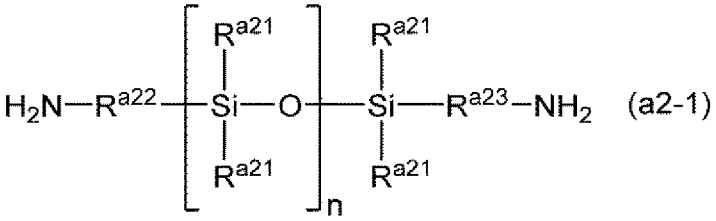
[0026] これらの中でも、反応率が高く、より高耐熱性化できるという観点から、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンが好ましく、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパンがより好ましい。

[0027] （（ａ２）少なくとも２個の１級アミノ基を有するシリコーン化合物）

変性マレイミド樹脂（Ａ）を製造するために（ａ１）成分と反応させる（ａ２）成分としては、少なくとも一方の分子末端に１級アミノ基を有するシリコーン化合物が好ましく、分子両末端に１級アミノ基を有するシリコーン化合物がより好ましい。また、（ａ２）成分は、側鎖に１級アミノ基を有するシリコーン化合物であってもよく、側鎖及び少なくとも一方の分子末端に１級アミノ基を有するシリコーン化合物であってもよい。

これらの中でも、分子両末端に１級アミノ基を有するシリコーン化合物が好ましい。このようなシリコーン化合物としては、下記一般式（ａ２－１）で表されるアミノ変性シリコーン化合物が好ましく挙げられる。

[0028] [化8]



(a2-1)

（式中、Ｒａ２１は、各々独立に、アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基

を示す。R^{a22}及びR^{a23}は、各々独立に、有機基を示す。ｎは２～５０の整数を示す。）

[0029] 上記一般式（ａ２－１）中、R^{a21}で表されるアルキル基としては、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、炭素数１～３のアルキル基がより好ましく、炭素数１又は２のアルキル基がさらに好ましい。R^{a21}で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、これらの中でも、メチル基が好ましい。

R^{a21}で表される置換フェニル基における置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられ、これらの中でも、アルキル基が好ましい。アルキル基としては、上記と同様のものが好ましく挙げられる。

R^{a21}で表される基の中でも、他の樹脂との溶解性の観点から、フェニル基又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R^{a22}又はR^{a23}で表される有機基としては、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連結基等が挙げられる。これらの中でも、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のアリーレン基が好ましく、置換又は無置換のアルキレン基がより好ましい。

R^{a22}又はR^{a23}で表されるアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等が挙げられ、トリメチレン基が好ましい。また、該アルキレン基の置換基としては、例えば、炭素数６～１０のアリール基等が挙げられる。

R^{a22}又はR^{a23}で表されるアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。また、該アリーレン基の置換基としては、例えば、炭素数１～５のアルキル基等が挙げられる。

[0030] （ａ２）成分の官能基当量は、特に制限されるものではないが、４００～６，０００ｇ／ｅｑが好ましく、低熱膨張性の観点から、４００～５，０００ｇ／ｅｑがより好ましく、４５０～３，５００ｇ／ｅｑがさらに好ましく

、５００～１，５００ｇ／ｅｑが特に好ましく、６００～１，５００ｇ／ｅｑが最も好ましい。なお、（ａ２）成分の官能基当量とは１級アミノ基当量を意味する。

（ａ２）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0031] （ａ２）成分としては、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、両末端に１級アミノ基を有する、「ＫＦ－８０１０」（官能基当量：４３０ｇ／ｅｑ）、「Ｘ－２２－１６１Ａ」（官能基当量：８００ｇ／ｅｑ）、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」（官能基当量：１，５００ｇ／ｅｑ）、「ＫＦ－８０１２」（官能基当量：２，２００ｇ／ｅｑ）、「ＫＦ－８００８」（官能基当量：５，７００ｇ／ｅｑ）、「Ｘ－２２－９４０９」（官能基当量：７００ｇ／ｅｑ）、「Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３」（官能基当量：２，２００ｇ／ｅｑ）（以上、信越化学工業株式会社製）、「ＢＹ－１６－８５３Ｕ」（官能基当量：４６０ｇ／ｅｑ）、「ＢＹ－１６－８５３」（官能基当量：６５０ｇ／ｅｑ）、「ＢＹ－１６－８５３Ｂ」（官能基当量：２，２００ｇ／ｅｑ）（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）；側鎖に１級アミノ基を有する、「ＫＦ－８６８」（官能基当量：８，８００ｇ／ｅｑ）、「ＫＦ－８６５」（官能基当量：５，０００ｇ／ｅｑ）、「ＫＦ－８６４」（官能基当量：３，８００ｇ／ｅｑ）、「ＫＦ－８８０」（官能基当量：１，８００ｇ／ｅｑ）、「ＫＦ－８００４」（官能基当量：１，５００ｇ／ｅｑ）（以上、信越化学工業株式会社製）、「ＸＦ４２－Ｃ５３７９」（商品名、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、官能基当量：７４０ｇ／ｅｑ）等が挙げられる。

市販品の中でも、低吸水率の観点から、Ｘ－２２－１６１Ａ、Ｘ－２２－１６１Ｂ、ＫＦ－８０１２、ＫＦ－８００８、Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３、ＢＹ－１６－８５３Ｂ、ＸＦ４２－Ｃ５３７９が好ましく、低熱膨張性の観点から、Ｘ－２２－１６１Ａ、Ｘ－２２－１６１Ｂ、ＫＦ－８０１２、ＸＦ４２－Ｃ５３７９が好ましい。

[0032]（アゾメチン変性シロキサン）

さらに、（ａ２）成分としては、銅箔との接着性の向上及び低熱膨張化の観点から、アゾメチン基を有しているものを使用することが好ましく、芳香族アゾメチン基を有しているものがより好ましく、ジアルデヒド化合物と反応させて得られるアゾメチン変性シロキサン［以下、アゾメチン変性シロキサン（ａ２’）と称することがある。］を使用することがさらに好ましい。ここで、芳香族アゾメチン基とは、アゾメチン基（－Ｎ＝ＣＨ－）に少なくとも１つの芳香族基（好ましくは芳香族炭化水素基）が結合したものをいう。

上記ジアルデヒド化合物としては、例えば、脂肪族ジアルデヒド化合物、芳香族ジアルデヒド化合物等が挙げられる。これらの中でも、芳香族ジアルデヒド化合物が好ましい。該芳香族ジアルデヒド化合物は、芳香族炭化水素基を有しており、その限りにおいて、脂肪族炭化水素基を併せ持っていてもよい。例えば、分子内に芳香族炭化水素基－脂肪族炭化水素基－芳香族炭化水素基という構造を有している場合も、芳香族アルデヒド化合物に含まれる。

[0033] 芳香族ジアルデヒド化合物としては、例えば、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、ｏ－フタルアルデヒド、２，２’－ビピリジン－４，４’－ジカルボキシアルデヒド等が挙げられる。これらの中でも、より低熱膨張化が可能であり、反応性が高く、有機溶媒への溶解性にも優れ、商業的にも入手し易いという観点から、テレフタルアルデヒドを選択してもよい。

アゾメチン変性シロキサン（ａ２’）の製造方法に特に制限はなく、例えば、上記一般式（ａ２－１）で表されるアミノ変性シリコーン化合物と、上記ジアルデヒド化合物とを有機溶媒中で脱水縮合反応させることにより製造できる。ここで、上記一般式（ａ２－１）で表されるアミノ変性シリコーン化合物と上記ジアルデヒド化合物の使用量は、例えば、上記一般式（ａ２－１）で表されるアミノ変性シリコーン化合物の１級アミノ基数〔アミノ変性シリコーン化合物の使用量／アミノ変性シリコーン化合物の１級アミノ基当

量〕が、ジアルデヒド化合物のアルデヒド基数〔ジアルデヒド化合物の使用量／ジアルデヒド化合物のアルデヒド基当量〕の１．１倍以上が好ましく、１．５～５倍がより好ましく、２～４倍がさらに好ましい。１．１倍以上とすることにより、反応を十分に進行させ、得られるアゾメチン変性シロキサン（ａ２’）が分子両末端に１級アミノ基を有するようになる。

[0034] （変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造方法）

変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造方法に特に制限はないが、例えば、（ａ１）成分が有するマレイミド基の炭素－炭素二重結合に、（ａ２）成分が有する１級アミノ基を付加反応させることで変性マレイミド樹脂（Ａ）を製造することができる。

（ａ）成分として変性マレイミド樹脂（Ａ）を製造することで、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂の分子量を制御し易くなり、優れた低熱膨張性及び弾性率が得られる傾向にある。

変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造は、有機溶媒中で加熱保温しながら行なうことが好ましい。反応温度は、７０～２００℃が好ましく、８０～１５０℃がより好ましく、１００～１３０℃がさらに好ましい。反応時間は、０．１～１０時間が好ましく、１～６時間がより好ましい。

[0035] 変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造には、必要により反応触媒を使用してもよい。反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン類；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類；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。反応触媒は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0036] 変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造における、（ａ１）成分のマレイミド基数〔（ａ１）成分の使用量（ｇ）／（ａ１）成分のマレイミド基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕は、（ａ２）成分の１級アミノ基数〔（ａ２）成分の使用量（ｇ）／（ａ２）成分の１級アミノ基の官能基当量（ｇ／ｅｑ）〕の、０．１～１０倍が好ましく、１～９倍がより好ましく、１．１～９倍がさらに好ましく、２～８倍が特に好ましい。０．１倍以上、特に２倍以上であると

、ゲル化が抑制されると共に耐熱性が良好となる傾向にあり、１０倍以下であると、有機溶媒への溶解性及び耐熱性が良好となる傾向にある。

[0037] 変性マレイミド樹脂（Ａ）の製造は、有機溶媒の存在下で実施することが好ましい。有機溶媒に特に制限はないが、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系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の窒素原子含有溶媒；ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶媒などが挙げられる。有機溶媒は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、溶解性の観点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブが好ましく、低毒性という観点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましく、揮発性が高くプリプレグの製造時に残溶媒として残り難いという観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテルがさらに好ましい。

[0038] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における（ａ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分１００質量部に対して、３０～９９質量部が好ましく、４０～９５質量部がより好ましく、５０～９０質量部がさらに好ましく、５５～８０質量部が特に好ましい。

[0039] ＜（ｂ）少なくとも２個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、（ｂ）成分を含有することによって、特に優れた耐熱性及び耐デスミア性が得られる傾向にある。

（ｂ）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0040] （ｂ）成分は、耐熱性及び耐デスミア性の観点から、少なくとも２個の不

飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物であり、少なくとも３個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物であることが好ましい。

また、（ｂ）成分が有する不飽和脂肪族炭化水素基としては、特に制限されるものではないが、ラジカル反応し得る不飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましく、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、１－プロペニル基、アリル基、１－メチルアリル基、３－ブテニル基等が挙げられる。これらの中でも、耐デスミア性の観点から、炭素数２～１０の不飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数２～５の不飽和脂肪族炭化水素基がより好ましく、アリル基及び１－プロペニル基からなる群から選択される１種以上がさらに好ましい。なお、本実施形態においては、マレイミド基及び（メタ）アクリロイル基等のように、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、（ｂ）成分における「不飽和脂肪族炭化水素基」に含まれないこととする。

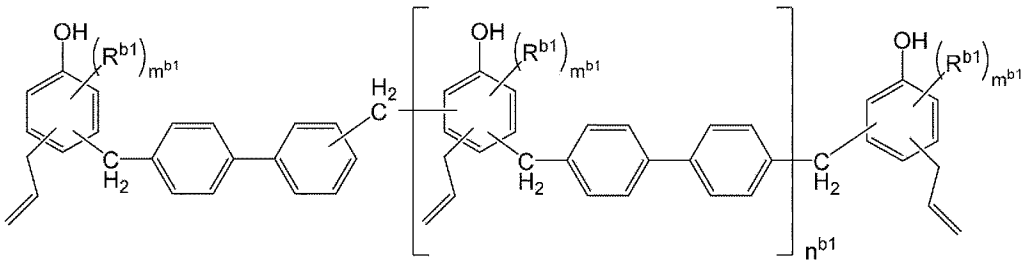
[0041] （ｂ）成分としては、例えば、（ｂ１）芳香族炭化水素基を有する化合物［以下、化合物（ｂ１）と称することがある。］、（ｂ２）ヘテロ環基を有する化合物［以下、化合物（ｂ２）と称することがある。］等が挙げられる。

[0042] 上記化合物（ｂ１）が有する芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼンの残基、ナフタレンの残基、ビフェニルの残基等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼンの残基、ビフェニルの残基が好ましい。なお、ここでの残基とは、芳香環が有する水素原子の内の少なくとも１つが水素原子以外の基で置換されてなる基を意味する。なお、該芳香族炭化水素基は、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

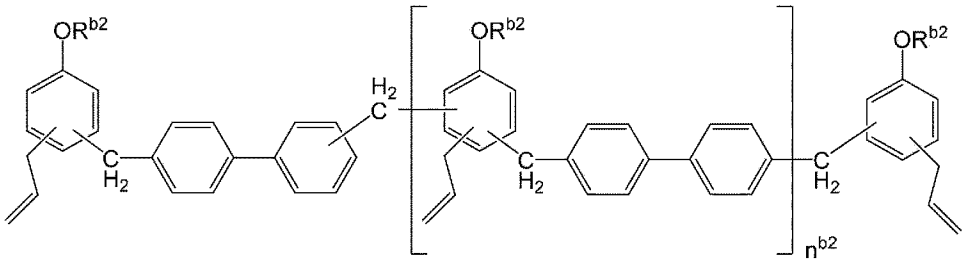
[0043] 化合物（ｂ１）の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0044]

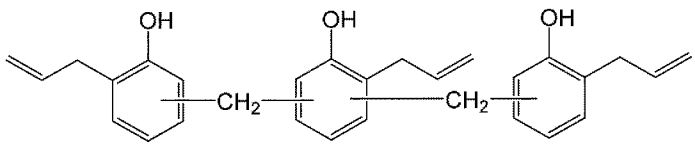
[化9]



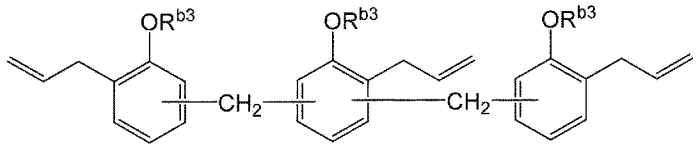
(b1-1)



(b1-2)



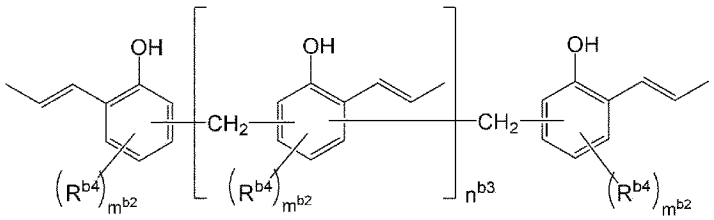
(b1-3)



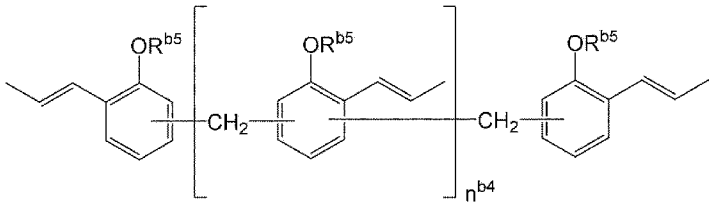
(b1-4)

（式中、R^{b1}～R^{b3}は、各々独立に、有機基である。m^{b1}は、各々独立に、0又は1である。n^{b1}及びn^{b2}はいずれも、鍵括弧で囲まれた部位の繰り返し単位数を表し、各々独立に、1～100である。）

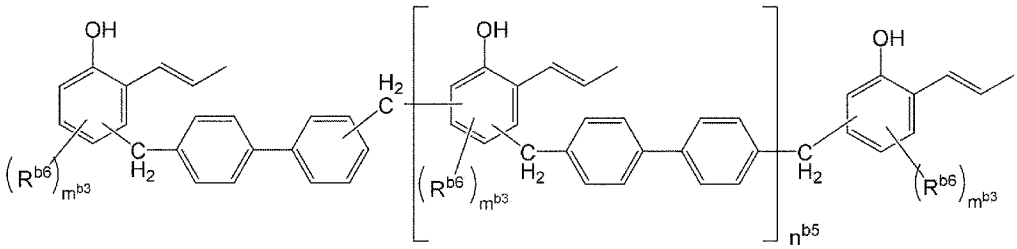
[化10]



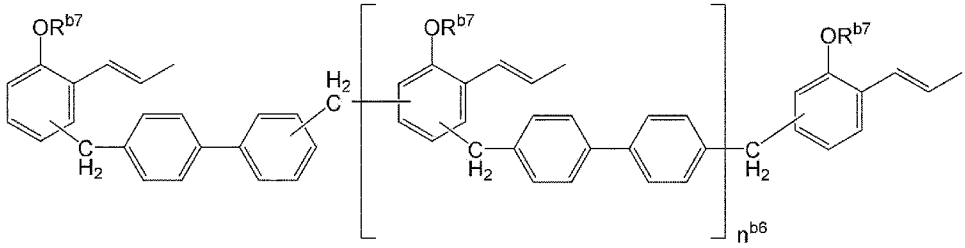
(b1-5)



(b1-6)



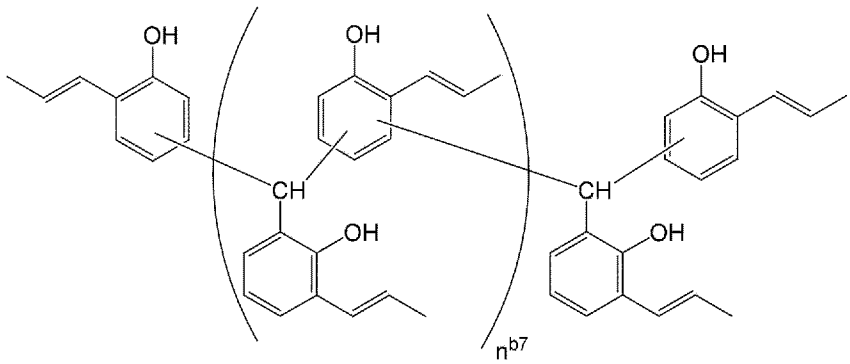
(b1-7)



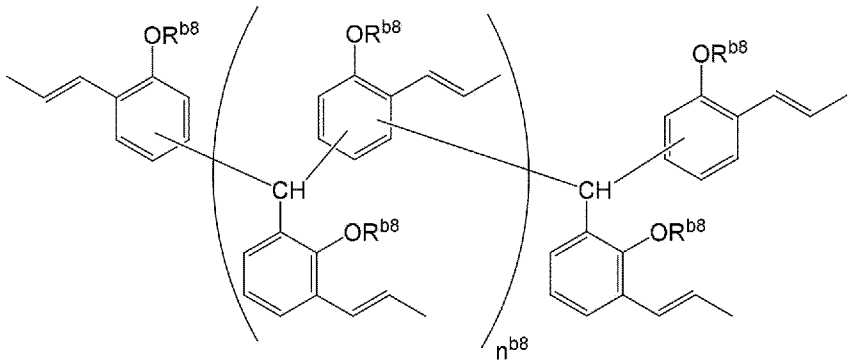
(b1-8)

（式中、R^{b4}～R^{b7}は、各々独立に、有機基である。m^{b2}及びm^{b3}は、各々独立に、０又は１である。n^{b3}～n^{b6}はいずれも、鍵括弧で囲まれた部位の繰り返し単位数を表し、各々独立に、１～１００である。）

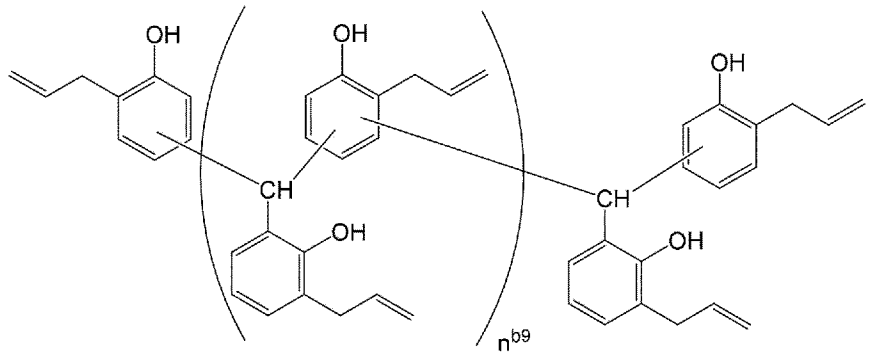
[化11]



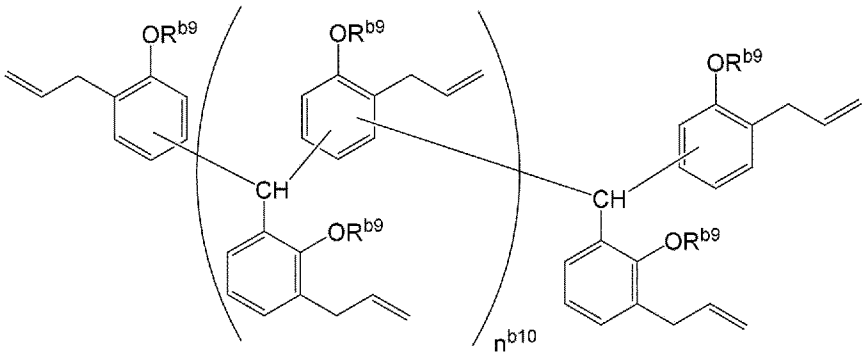
(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)



(b1-12)

（式中、R^{b8}及びR^{b9}は、各々独立に、有機基である。n^{b7}～n^{b10}は、いずれも丸括弧で囲まれた部位の繰り返し単位数を表し、各々独立に、１～１００である。）

[0045] 前記式中、R^{b1}～R^{b9}が表す有機基としては、例えば、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、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等の炭素数２～２０のアルキル基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の環形成炭素数６～１８のアリール基；ベンジル基等の環形成炭素数６～１８のアラルキル基；アダマンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンタジエニル基等の炭素数５～１８の脂環式炭化水素基などが挙げられる。中でも、R^{b1}、R^{b4}及びR^{b6}が表す有機基は、－Ｏ－又は－Ｓ－を介して結合していてもよい。R^{b1}～R^{b9}が表す有機基は、いずれも、前記選択肢の中でも嵩高い有機基であることが好ましく、例えば、炭素数４～２０のアルキル基、環形成炭素数６～１８のアリール基、環形成炭素数６～１８のアラルキル基、炭素数５～１８の脂環式炭化水素基がより好ましく、炭素数４～２０のアルキル基、環形成炭素数６～１８のアラルキル基、炭素数５～１８の脂環式炭化水素基がさらに好ましい。

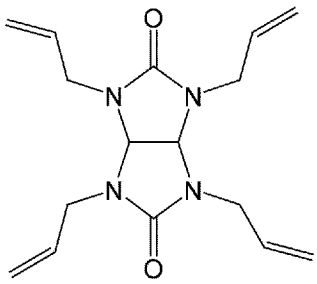
なお、１分子中に複数のR^{b1}が存在する場合、複数のR^{b1}は各々同一であってもよいし、異なっていてもよいし、同一のものと異なっているものとが混在していてもよい。R^{b2}～R^{b9}についてもこれと同様のことがいえる。

m^{b1}～m^{b3}は、各々独立に、０及び１のいずれでもよい。

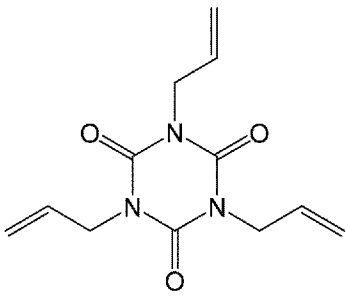
n^{b1}～n^{b10}としては、各々独立に、１～１００が好ましく、３～３０がより好ましい。

[0046] 上記化合物（ｂ２）の具体例としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

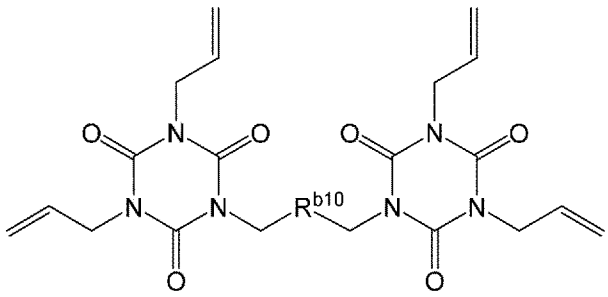
[化12]



(b2-1-1)



(b2-2-1)

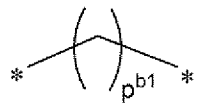


(b2-2-2)

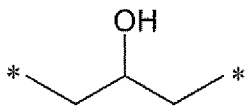
（上記式中、R^{b10}は、エーテル基及びヒドロキシ基からなる群から選択される少なくとも１種を含んでいてもよい炭素数２～１８の脂肪族炭化水素基である。）

[0047] 前記R^{b10}としては、例えば、下記一般式（ｉ）～（ｉｉｉ）のいずれかで表される基であることが好ましい。

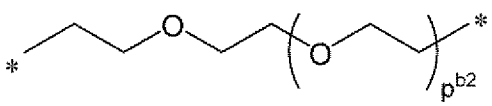
[化13]



(i)



(ii)



(iii)

（式中、p^{b1}はメチレン基の繰り返し単位数を表し、２～１８の整数である。p^{b2}はオキシエチレン基の繰り返し単位数を表し、０又は１である。＊は

結合部位である。）

[0048] 前記p^{b1}は、２～１０の整数が好ましく、３～８の整数がより好ましく、３～５の整数がさらに好ましい。

前記p^{b2}は、１が好ましい。

[0049] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における（ｂ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、低熱膨張性及び耐デスミア性の観点から、（ａ）成分のマレイミド基の数に対する（ｂ）成分中の炭素－炭素二重結合の数の比率［炭素－炭素二重結合の数／マレイミド基の数］が０．０１～０．３になるように調整することが好ましい。

[0050] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における（ｂ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、耐デスミア性、低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、２～８０質量部が好ましく、５～６０質量部がより好ましく、７～４０質量部がさらに好ましく、１０～３０質量部が特に好ましい。

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における（ｂ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、耐デスミア性、低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、（ａ）成分１００質量部に対して、５～８５質量部が好ましく、７～６０質量部がより好ましく、１０～４５質量部がさらに好ましく、１５～３５質量部が特に好ましい。

[0051] ＜（ｃ）ベンゾオキサジン化合物＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、（ｃ）ベンゾオキサジン化合物を含有するものである。

なお、本実施形態におけるベンゾオキサジン化合物とは、分子中にベンゾオキサジン環を少なくとも１個以上有する化合物を意味する。ここでのベンゾオキサジン環とは、結合する水素原子が置換基で置換されているものも含む概念である。

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、（ｃ）ベンゾオキサジン化合物を含有することにより、良好な耐熱性を有しながらも、優れた銅箔接着性を得る

ことができる。その原因は定かではないが、ベンゾオキサジン化合物が（ａ）成分の硬化剤として作用することにより（ａ）成分の硬化度が向上すること、ベンゾオキサジン化合物由来のヘテロ原子により銅との静電相互作用が向上すること等が原因と推測される。

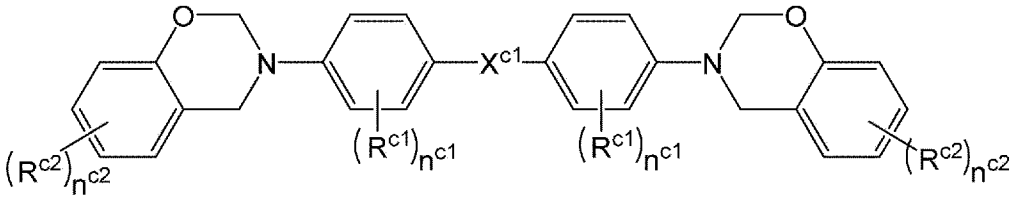
（ｃ）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0052] （ｃ）成分が１分子中に有するベンゾオキサジン環の数は、１以上であればよく、２以上であることがより好ましい。

（ｃ）成分としては、公知のベンゾオキサジン化合物を用いることができ、例えば、Ｐ－ｄ型ベンゾオキサジン化合物、Ｆ－ａ型ベンゾオキサジン化合物、ＡＬＰ－ｄ型ベンゾオキサジン化合物、Ｔ－ａＩａ型ベンゾオキサジン化合物等が挙げられる。

[0053] （ｃ）成分としては、例えば、下記一般式（ｃ－１）で表される化合物、下記一般式（ｃ－２）で表される化合物、下記一般式（ｃ－３）で表される化合物等が挙げられる。

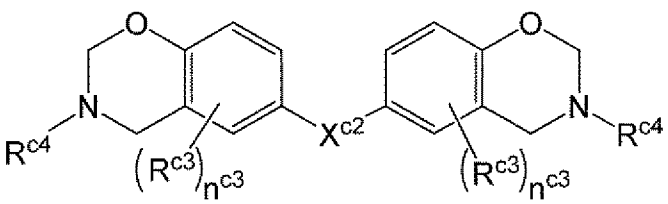
[0054] [化14]



(c-1)

（式中、R^{c1}及びR^{c2}は、各々独立に、炭素数１～１０の炭化水素基である。X^{c1}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^{c1}及びn^{c2}は、各々独立に、０～４の整数である。）

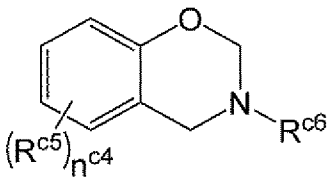
[0055] [化15]



(c-2)

（式中、R^{c3}は、各々独立に、炭素数１～１０の炭化水素基である。R^{c4}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^{c2}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^{c3}は、０～３の整数である。）

[0056] [化16]



(c-3)

（式中、R^{c5}は、炭素数１～１０の炭化水素基である。R^{c6}は、炭素数１～１０の炭化水素基又は水素原子である。n^{c4}は、０～４の整数である。）

[0057] 上記一般式（ｃ－１）中、R^{c1}及びR^{c2}が表す炭素数１～１０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（ｃ－１）中、n^{c1}及びn^{c2}は、各々独立に、０～４の整数であり、入手容易性の観点から、０～２の整数が好ましく、０がより好ましい。n^{c1}及びn^{c2}が２以上の整数である場合、複数のR^{c1}同士及び複数のR^{c2}同士は、同一であっても異なっていてもよい。

上記一般式（ｃ－１）中、X^{c1}が表す炭素数１～５のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、１，２－ジメチレン基、１，３－トリメチレン基、１，４－テトラメチレン基、１，５－ペンタメチレン基等が挙げられる。該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、メチレン基がより好ましい。

上記一般式（ｃ－１）中、X^{c1}が表す炭素数２～５のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙

げられる。これらの中でも、イソプロピリデン基が好ましい。

[0058] 上記一般式（ｃ－２）中、R^{c3}が表す炭素数１～１０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（ｃ－２）中、n^{c3}は、０～３の整数であり、入手容易性の観点から、０～２の整数が好ましく、０がより好ましい。

上記一般式（ｃ－２）中、X^{c2}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、上記一般式（ｃ－１）中のX^{c1}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同じものが挙げられる。

上記一般式（ｃ－２）中、R^{c4}が表す炭素数１～１０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－ペンチル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの中でも、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。

[0059] 上記一般式（ｃ－３）中、R^{c5}が表す炭素数１～１０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。

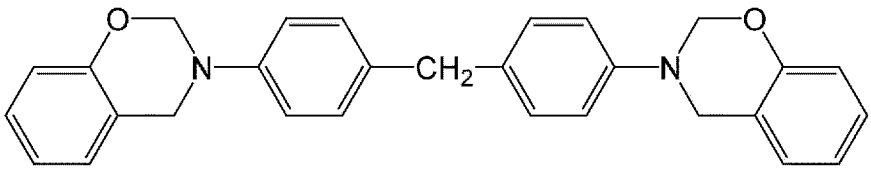
上記一般式（ｃ－３）中、n^{c4}は、０～４の整数であり、入手容易性の観点から、０～２の整数が好ましく、０がより好ましい。n^{c4}が２以上の整数である場合、複数のR^{c5}同士は、同一であっても異なっていてもよい。

上記一般式（ｃ－３）中、R^{c6}が表す炭素数１～１０の炭化水素基としては、上記一般式（ｃ－２）中のR^{c4}が表す炭素数１～１０の炭化水素基と同じものが挙げられる。

[0060] 上記一般式（ｃ－１）～（ｃ－３）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（ｃ－１）で表される化合物、上記一般式（ｃ－２）で表される化合物が好ましく、上記一般式（ｃ－１）で表される化合物がより好ましい。

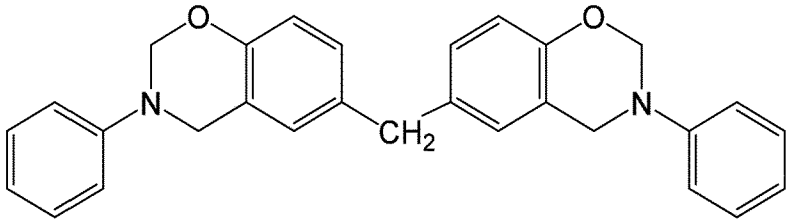
また、上記一般式（ｃ－１）で表される化合物は、下記式（ｃ－４）で表される化合物が好ましく、上記一般式（ｃ－２）で表される化合物は、下記式（ｃ－５）で表される化合物が好ましい。

[0061] [化17]



(c-4)

[0062] [化18]



(c-5)

[0063] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における（ｃ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、低熱膨張性、成形性及び銅箔接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、０．２～２０質量部が好ましく、１～１５質量部がより好ましく、１～１０質量部がさらに好ましく、１～８質量部が特に好ましい。

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における（ｃ）成分の含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、低熱膨張性、成形性及び銅箔接着性の観点から、（ａ）成分１００質量部に対して、１～３０質量部が好ましく、１～２０質量部がより好ましく、１～１５質量部がさらに好ましく、１～１０質量部が特に好ましい。

[0064] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物における前記（ｂ）成分と前記（ｃ）成分との含有量比〔（ｂ）成分／（ｃ）成分〕は、特に制限されるものではな

いが、耐熱性、低熱膨張性、成形性及び銅箔接着性の観点から、質量比で、１～１５が好ましく、１～１０がより好ましく、１～８がさらに好ましい。

[0065] ＜（ｄ）熱硬化性樹脂＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、（ｄ）熱硬化性樹脂［以下、（ｄ）成分と称することがある。］を含有していてもよい。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｄ）成分を含有することにより、特に、銅箔等の金属箔との接着性をより一層向上させることができる。なお、本実施形態における（ｄ）熱硬化性樹脂の定義は、（ａ）～（ｃ）成分を包含しないものとする。

（ｄ）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0066] （ｄ）成分としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂（但し、上記（ｂ）成分を除く。）、不飽和イミド樹脂（但し、上記（ａ）成分を除く。）、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、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（但し、上記（ｂ）成分を除く。）、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。これらの中でも、成形性及び電気絶縁性の観点、並びに銅箔接着性を向上させる観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

[0067] エポキシ樹脂としては、例えば、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、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、ナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、トリアジン骨格含有エポキシ樹脂、フルオレン骨格含有エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エ

ポキシ樹脂、多官能フェノール類、アントラセン等の多環芳香族類のジグリシジルエーテル化合物、これらにリン化合物を導入したリン含有エポキシ樹脂などが挙げられる。

これらの中でも、成形性の観点から、ナフタレン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、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、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂がより好ましく、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂がさらに好ましい。

[0068] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｄ）熱硬化性樹脂を含有する場合、その含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、１～２０質量部が好ましく、２～１５質量部がより好ましく、４～１２質量部がさらに好ましい。

[0069] ＜（ｅ）無機充填材＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、さらに、（ｅ）無機充填材［以下、（ｅ）成分と称することがある。］を含有していてもよい。本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｅ）成分を含有することにより、低熱膨張性、耐デスミア性等がより一層優れたものになる。

（ｅ）成分は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0070] （ｅ）成分としては、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、石英粉末、ガラス短繊維、ガラス微粉末及び中空ガラス等が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。ガラスとしては、Ｅガラス、Ｔガラス、Ｄガラス等が好ま

しく挙げられる。

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

[0071] （ｅ）成分は、カップリング剤で表面処理されたものであってもよい。カップリング剤による表面処理の方式は、配合前の無機充填材に対して乾式又は湿式で表面処理する方式であってもよく、表面未処理の無機充填材を、他の成分に配合して組成物とした後、該組成物にシランカップリング剤を添加する、いわゆるインテグラルブレンド処理方式であってもよい。

カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオリゴマー等が挙げられ、これらの中でも、シラン系カップリング剤が好ましく、アミノシラン系カップリング剤がより好ましい。

[0072] （ｅ）成分の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、０．０１～５μｍが好ましく、０．０５～３μｍがより好ましく、０．１～１μｍがさらに好ましい。

ここで、本実施形態における平均粒子径とは、粒子の全体積を１００％として粒子径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積５０％に相当する点の粒子径のことであり、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。

[0073] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が（ｅ）無機充填材を含有する場合、その含有量は、特に制限されるものではないが、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔接着性の観点から、熱硬化性樹脂組成物の樹脂成分１００質量部に対して、１０～５００質量部が好ましく、５０～４００質量部がより好ましく、１０

０～３００質量部がさらに好ましく、１５０～３００質量部が特に好ましい。

[0074] ＜その他の成分＞

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、本発明の目的に反しない範囲で、例えば、熱可塑性樹脂、硬化促進剤、有機充填材、難燃剤、紫外線吸収剤、過酸化物、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤及び接着性向上剤からなる群から選択される１種以上を含有していてもよい。なお、これらのその他の成分は、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。

[0075] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、キシレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、シリコーン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。

[0076] 硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール類及びその誘導体；ホスフィン類及びホスホニウム塩、第三級ホスフィンとキノン類との付加物等の有機リン系化合物；第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

[0077] 有機充填材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、シリコーン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂等からなる樹脂フィラー、コアシェル構造の樹脂フィラーなどが挙げられる。

[0078] 難燃剤としては、例えば、芳香族リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸エステル、ホスフィン酸化合物の金属塩、赤リン、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド及びその誘導体等のリン系難燃剤；スルファミン酸グアニジン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート等の窒素系難燃剤；臭

素、塩素等を含有する含ハロゲン系難燃剤；三酸化アンチモン等の無機系難燃剤などが挙げられる。

[0079] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が挙げられる。

過酸化物としては、（ａ）成分と（ｂ）成分の反応を促進するものが好ましく、例えば、α，α’－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物などが挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ベンジルケタール類、チオキサントン系等の光重合開始剤が挙げられる。

蛍光増白剤としては、例えば、スチルベン誘導体の蛍光増白剤等が挙げられる。

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

[0080] （ワニス）

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

ワニスに用いる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等の窒素原子含有溶媒；ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶媒などが挙げられる。有機溶媒は、１種を単独で使

用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

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

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

[0081] ［プリプレグ］

本実施形態のプリプレグは、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるものであり、より詳細には、Ｂステージ化した熱硬化性樹脂組成物を含有するものである。

本実施形態のプリプレグは、例えば、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を、繊維基材に含浸し、加熱等により半硬化（Ｂステージ化）して製造することができる。

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

[0082] これらの繊維基材は、例えば、織布、不織布、ロービンク、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有する。繊維基材の材質及び形状は、目的とする成形物の用途、性能等により選択され、必要により、単独又は２種類以上の材質及び形状を組み合わせることができる。繊維基材の厚さは、例えば、約０．０３～０．５ｍｍのものを使用することができ

る。これらの繊維基材は、シランカップリング剤等で表面処理したもの又は機械的に開繊処理を施したものが、耐熱性、耐湿性、加工性等の面から好適である。

[0083] 本実施形態のプリプレグは、例えば、繊維基材に対する熱硬化性樹脂組成物の付着量（得られるプリプレグ中の有機溶媒を除く熱硬化性樹脂組成物の含有量）が、好ましくは２０～９０質量％、より好ましくは３０～８０質量％、さらに好ましくは４０～７０質量％である。

本実施形態のプリプレグは、熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸した後、通常、１００～２００℃の温度で１～３０分間加熱乾燥し、半硬化（Ｂステージ化）させて得ることができる。

[0084] ［積層板］

本実施形態の積層板は、本実施形態のプリプレグを含有してなる積層板である。

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

積層板を製造する際の成形条件は、例えば、電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法を適用することができる。

成形装置としては、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が挙げられる。

成形条件としては、例えば、温度１００～２５０℃、圧力０．２～１０ＭＰａ、加熱時間０．１～５時間の範囲で成形することができる。

また、本実施形態のプリプレグと内層用配線板とを組合せ、積層成形して、積層板を製造することもできる。

[0085] ［プリント配線板］

本実施形態のプリント配線板は、本実施形態の積層板を含有してな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、本実施形態の金属張り積層板を回路加工して製造することができる。

回路加工方法としては、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）等の公知の方法が挙げられる。また、本実施形態のプリプレグを介して、配線加工した積層板を複数積層し、加熱プレス加工することによって一括して多層化することもできる。その後、ドリル加工又はレーザー加工によるスルーホール又はブラインドビアホールの形成と、めっき又は導電性ペーストによる層間配線の形成を経て、多層プリント配線板を製造することもできる。

[0086] ［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に半導体素子を搭載してな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し、封止樹脂等によって半導体素子を封止することによって製造することができる。

実施例

[0087] 次に、下記の実施例により本実施形態を更に詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を制限するものではない。

なお、各例で得られた銅張積層板は、以下の方法で性能を測定及び評価した。

[0088] （１）ガラス転移温度

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた幅４

ｍｍ×長さ３０ｍｍ×厚さ０．４ｍｍの評価基板を作製し、動的粘弾性測定装置（株式会社ユービーエム製、商品名：ＤＶＥ－Ｖ４）を用いてガラス転移温度を測定した。上記で作製された評価基板を検出器に取り付け、昇温速度５℃／分、周波数１０Ｈｚ、測定温度範囲４０～３６０℃の測定条件にて測定し、損失弾性率が最大になる温度をガラス転移温度とした。ガラス転移温度が高いほど、耐熱性に優れることを示す。なお、損失弾性率が３６０℃を超えた場合は「＞３６０」として表１に記載した。

[0089] （２）はんだ耐熱性

銅張積層板を２５ｍｍ角の大きさに切り出した評価基板を作製し、該評価基板を温度２８８℃のはんだ浴に、最大で９０分間フロートしながら、外観を観察することにより、膨れが発生するまでの時間を測定した。評価結果は、９０分間フロートした時点で膨れが確認されなかったものを「Ａ」として表１に記載した。

[0090] （３）熱膨張率

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた５ｍｍ×５ｍｍ角の評価基板を作製し、ＴＭＡ試験装置（ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、ＴＭＡＱ４００ＥＭ）を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。評価基板を上記装置に装着後、昇温速度１０℃／分で２６０℃まで昇温し、降温速度１０℃／分で１０℃まで降温した後、再度、昇温速度１０℃／分で３２０℃まで昇温した。１回目の昇温時と２回目の昇温時の合計２回、熱膨張率を測定した。２回目の測定における３０℃から１００℃までの平均熱膨張率を算出し、これを熱膨張率の値とした。

[0091] （４）耐デスミア性（デスミア処理後の重量減少量の測定）

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた４０ｍｍ×４０ｍｍの評価基板を、膨潤液である「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、アトテックジャパン株式会社製）に６０℃で１０分間浸漬し、次に粗化液である「コンセントレート・コンパクトＰ」（$KMnO_4$：６０ｇ／Ｌ、ＮａＯＨ：４

０ｇ／Ｌの水溶液、アトテックジャパン株式会社製）に８０℃で２０分間浸漬し、最後に中和液である「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、アトテックジャパン株式会社製）に４０℃で５分間浸漬し、その後、８０℃で１０分間乾燥することで、デスミア処理を行った。

デスミア処理前の乾燥重量に対するデスミア処理後の重量減少量（ｇ／ｍ^2）を算出し、これを耐デスミア性の指標とした。デスミア処理後の重量減少量が小さい程、耐デスミア性に優れる。

[0092] （５）層間ピール強度

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた幅１０ｍｍ×長さ１００ｍｍ×厚さ０．４ｍｍの評価基板を作製した。該評価基板の最表面の絶縁層の一端を、該絶縁層が積層されている絶縁層との界面で剥がして、剥がした部分をつかみ具でつかみ、引張り試験機を用いて垂直方向に引き剥がしたときの層間ピール強度を測定した。なお、引張り速度は約５０ｍｍ／分、測定温度は室温とした。

[0093] （６）銅箔ピール強度

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより、外層銅箔を３ｍｍ幅に形成した評価基板を作製した。該評価基板の一端を外層銅層と絶縁層との界面で剥がして、剥がした部分をつかみ具でつかみ、引張り試験機を用いて垂直方向に引き剥がしたときの銅箔ピール強度を測定した。なお、引張り速度は約５０ｍｍ／分、測定温度は室温とした。

[0094] ［合成例１；変性マレイミド樹脂（Ａ）の合成］

（１．アゾメチン変性シロキサン［（ａ２’）成分］の合成）

温度計、撹拌装置及び還流冷却管付き水分定量器を備えた容積２Ｌの反応容器に、両末端アミノ変性シリコーン「ＸＦ４２－Ｃ５３７９」（商品名、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、官能基当量：７４０ｇ／ｅｑ）５９２質量部、テレフタルアルデヒド３３質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル９３９質量部を投入し、１１５℃で２時間反応した。その後、１２５℃まで昇温して、常圧濃縮により脱

水し、アゾメチン変性シロキサン含有溶液を得た。

（２．変性マレイミド樹脂（Ａ）の合成）

温度計、撹拌装置及び還流冷却管付き水分定量器を備えた内容積２Ｌの反応容器に、上記アゾメチン変性シロキサン含有溶液１１９質量部（固形分換算量）、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン（（ａ１）成分）１６１質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル３７６質量部を投入し、１２０℃で４時間反応させて変性マレイミド樹脂（Ａ）［以下、変性マレイミド樹脂（ａ－１）と称する。］含有溶液を得た。

[0095] ［実施例１～５、比較例１～２］

希釈溶媒としてメチルエチルケトンを使用し、表１に記載された配合組成で各成分を混合してから６時間撹拌し、固形分濃度（すなわち、有機溶媒を除く熱硬化性樹脂組成物の含有量）６５質量％のワニスを調製した。

次に、得られたワニスを厚さ０．１ｍｍのＥガラスクロスに含浸塗工し、１１０℃で３分間加熱乾燥することにより、熱硬化性樹脂組成物の含有量が４７～４８質量％のプリプレグを得た。

このプリプレグを４枚重ね、１２μｍの電解銅箔を上下に配置し、圧力３．０ＭＰａ、昇温速度４．０℃／分で２４０℃まで昇温後、８５分間保持し、放圧後、３０分間冷却することによって銅張積層板を得た。得られた銅張積層板を用いて、上記測定及び評価を行った。結果を表１に示す。

[0096] 表１に記載の各成分について以下に示す。

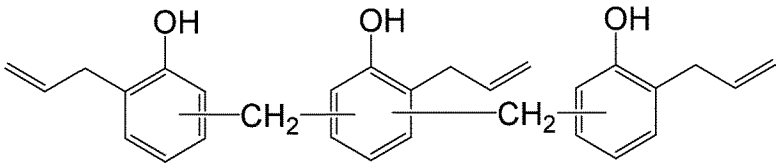
［（ａ）成分：少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物］

変性マレイミド樹脂（ａ－１）：合成例１で合成した変性マレイミド樹脂（ａ－１）

[0097] ［（ｂ）成分：少なくとも２個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物］

アリル化フェノール樹脂：群栄化学工業株式会社製「ＬＶＡ０１」、下記式（ｂ－８）で表される化合物。

[化19]



(b-8)

[0098] [（ｃ）成分：ベンゾオキサジン化合物]

３，３’－（メチレン－１，４－ジフェニレン）ビス（３，４－ジヒドロ－２Ｈ－１，３－ベンゾオキサジン）：Ｐ－ｄ型ベンゾオキサジン化合物、上記式（ｃ－４）で表される化合物

[0099] [（ｄ）成分：熱硬化性樹脂]

ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂：日本化薬株式会社製、商品名「ＮＣ－３０００－Ｈ」

[0100] [（ｅ）成分：無機充填材]

溶融球状シリカ：平均粒子径０．５μｍ

[0101] [表1]

表1

				実施例					比較例	
				1	2	3	4	5	1	2
配合組成	(a)成分	変性マレイミド樹脂(a-1)	質量部	75.0	70.0	70.0	70.0	70.0	75.0	70.0
	(b)成分	アリル化フェノール樹脂	質量部	15.0	15.0	20.0	17.5	20.0	20.0	20.0
	(c)成分	3,3'-(メチレン-1,4-ジフェニレン)ビス(3,4-ジヒドロ-2H-1,3-ベンゾオキサジン)	質量部	5.0	5.0	5.0	2.5	2.5	0.0	0.0
	(d)成分	ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂	質量部	5.0	10.0	5.0	10.0	7.5	5.0	10.0
	(e)成分	溶融球状シリカ	質量部	230	230	230	230	230	230	230
評価結果	(1)ガラス転移温度		℃	359	355	>360	>360	>360	>360	>360
	(2)はんだ耐熱性		−	A	A	A	A	A	A	A
	(3)熱膨張率		ppm/℃	7.6	7.8	8.0	8.0	7.8	7.6	7.7
	(4)耐デスミア性（デスミア処理後の重量減少量）		g/m^2	3.08	1.74	1.85	1.81	1.87	3.39	2.18
	(5)層間ピール強度		kN/m	0.65	0.59	0.62	0.59	0.57	0.38	0.33
	(6)銅箔ピール強度		kN/m	0.60	0.47	0.54	0.48	0.48	0.43	0.32

[0102] 表１から、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を用いた実施例１は、（ｃ）成分を含有しない比較例１に対して、同等のガラス転移温度、はんだ耐熱性、熱膨張率を有しながらも、耐デスミア性、層間ピール強度、銅箔ピール強度が向上していることが分かる。

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物を用いた実施例２～５は、（ｃ）

成分を含有しない比較例２に対して、同等のガラス転移温度、はんだ耐熱性、熱膨張率を有しながらも、耐デスミア性、層間ピール強度及び銅箔ピール強度が向上していることが分かる。

以上より、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物が、良好な耐熱性を有しながらも、銅箔接着性に優れるものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0103] 本実施形態の熱硬化性樹脂組成物によれば、良好な耐熱性を有しながらも、銅箔接着性に優れる積層板が得られることから、高密度化及び高多層化されたプリント配線板を製造することができる。そのため、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、大量のデータを高速で処理するコンピュータ、情報機器端末等に用いられる電子機器のプリント配線板に好適に用いられる。特に、薄型化の要求が大きいタブレット型パソコン及びノート型パソコンのプリント配線板にも利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] （ａ）少なくとも１個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物、

（ｂ）少なくとも２個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物、及び

（ｃ）ベンゾオキサジン化合物、

を含有する、熱硬化性樹脂組成物。

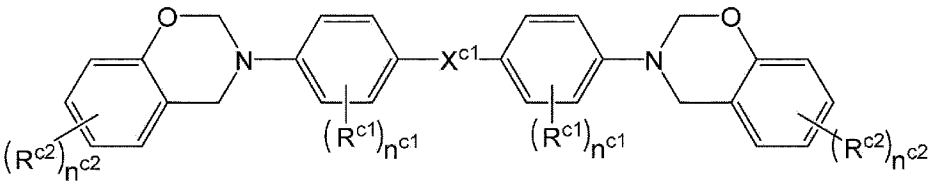
[請求項2] 前記（ａ）成分が、（ａ１）少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有する化合物と、（ａ２）少なくとも２個の１級アミノ基を有するシリコーン化合物と、の反応物である、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（ｂ）成分が、少なくとも３個の不飽和脂肪族炭化水素基を有する化合物である、請求項１又は２に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記（ｂ）成分が有する不飽和脂肪族炭化水素基が、アリル基及び１－プロペニル基からなる群から選択される１種以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記（ｃ）成分が、下記一般式（ｃ－１）で表される化合物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[化1]



(c-1)

（式中、R^{c1}及びR^{c2}は、各々独立に、炭素数１～１０の炭化水素基である。X^{c1}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^{c1}及びn^{c2}は、各々独立に、０～４の整数である。）

[請求項6] 前記（ｂ）成分の含有量が、前記（ａ）成分１００質量部に対して、５～８５質量部である、請求項１～５のいずれか１項に記載の熱硬

化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記（ｃ）成分の含有量が、前記（ａ）成分１００質量部に対して、１～３０質量部である、請求項１～６のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記（ｂ）成分と前記（ｃ）成分との含有量比〔（ｂ）成分／（ｃ）成分〕が、質量比で、１～１５である、請求項１～７のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項9] さらに、（ｄ）熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を含有する、請求項１～８のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項10] さらに、（ｅ）無機充填材を含有する、請求項１～９のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるプリプレグ。

[請求項12] 請求項１１に記載のプリプレグを含有してなる積層板。

[請求項13] 請求項１２に記載の積層板を含有してなるプリント配線板。

[請求項14] 請求項１３に記載のプリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/001766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L 61/34(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i; H05K 3/46(2006.01)i
FI: C08L61/34; B32B27/00 A; B32B27/38; B32B27/00 101; H05K1/03 610N; H05K3/46 T; H05K3/46 G; H05K3/46 Q

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)
C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08G4/00-16/06; C08G73/00-73/26; B32B27/00; B32B27/38; H05K1/03; H05K3/46

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 Y A	JP 2019-099755 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 June 2019 (2019-06-24) claim 1, paragraphs [0006], [0034], [0047]-[0061], [0063], table 1, example 3	1, 3-8, 10 11-14 2, 9
X Y A	WO 2019/078300 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25) claims 1, 6-7, 9, paragraphs [0008], [0055], [0057], [0061], [0071]-[0072], [0077], [0103], synthesis example 3, example 3	1, 3-4, 6, 8-14 11-14 2, 5, 7
A	JP 2016-132738 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 25 July 2016 (2016-07-25) entire text	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 March 2021 (24.03.2021)	06 April 2021 (06.04.2021)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/001766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-149859 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 31 August 2017 (2017-08-31) entire text	1-14
A	JP 2015-017158 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 29 January 2015 (2015-01-29) entire text	1-14
A	WO 2010/055811 A1 (TOHO TENAX CO., LTD.) 20 May 2010 (2010-05-20) entire text	1-14
A	JP 2014-523953 A (PROTAVIC KOREA CO., LTD.) 18 September 2014 (2014-09-18) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/001766

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-099755 A	24 Jun. 2019	(Family: none)	
WO 2019/078300 A1	25 Apr. 2019	CN 111164127 A TW 201922917 A	
JP 2016-132738 A	25 Jul. 2016	(Family: none)	
JP 2017-149859 A	31 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 2015-017158 A	29 Jan. 2015	(Family: none)	
WO 2010/055811 A1	20 May 2010	US 2011/0218272 A1 entire text EP 2366742 A1 CN 102216394 A	
JP 2014-523953 A	18 Sep. 2014	US 2014/0199549 A1 entire text WO 2013/015469 A1 EP 2736999 A1 KR 10-2014-0037238 A CN 103797083 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/001766

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 61/34(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i; H05K 3/46(2006.01)i
FI: C08L61/34; B32B27/00 A; B32B27/38; B32B27/00 101; H05K1/03 610N; H05K3/46 T; H05K3/46 G; H05K3/46 Q

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））

C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08G4/00-16/06; C08G73/00-73/26; B32B27/00; B32B27/38; H05K1/03; H05K3/46

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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 2019-099755 A (信越化学工業株式会社) 24.06.2019 (2019-06-24) [請求項１]、[０００６]、[００３４]、[００４７]～[００６１]、[００６３]、[表１]、実施例３	1,3-8,10
Y		11-14
A		2,9
X	WO 2019/078300 A1 (日本化薬株式会社) 25.04.2019 (2019-04-25) [請求項１]、[請求項６]～[請求項７]、[請求項９]、[０００８]、[００５５]、[００５７]、[００６１]、[００７１]～[００７２]、[００７７]、[０１０３]、合成例３、実施例３	1,3-4,6,8-14
Y		11-14
A		2,5,7
A	JP 2016-132738 A (日立化成株式会社) 25.07.2016 (2016-07-25) 全文	1-14

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
24.03.2021	06.04.2021

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）
藤井　明子 4J 5813
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2017-149859 A (日立化成株式会社) 31.08.2017 (2017-08-31) 全文	1-14
A	JP 2015-017158 A (三菱瓦斯化学株式会社) 29.01.2015 (2015-01-29) 全文	1-14
A	WO 2010/055811 A1 (東邦テナックス株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20) 全文	1-14
A	JP 2014-523953 A (プロタヴィック コリア カンパニー リミテッド) 18.09.2014 (2014-09-18) 全文	1-14

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/001766

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-099755 A	24.06.2019	（ファミリーなし）	
WO 2019/078300 A1	25.04.2019	CN 111164127 A TW 201922917 A	
JP 2016-132738 A	25.07.2016	（ファミリーなし）	
JP 2017-149859 A	31.08.2017	（ファミリーなし）	
JP 2015-017158 A	29.01.2015	（ファミリーなし）	
WO 2010/055811 A1	20.05.2010	US 2011/0218272 A1 全文 EP 2366742 A1 CN 102216394 A	
JP 2014-523953 A	18.09.2014	US 2014/0199549 A1 全文 WO 2013/015469 A1 EP 2736999 A1 KR 10-2014-0037238 A CN 103797083 A	