(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
2018年10月4日(04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/181514 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01)　*H05K 1/03* (2006.01)
C08G 73/12 (2006.01)　*H05K 3/46* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/012844

(22) 国際出願日：　2018年3月28日(28.03.2018)

(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 2017-063974　2017年3月28日(28.03.2017)　JP

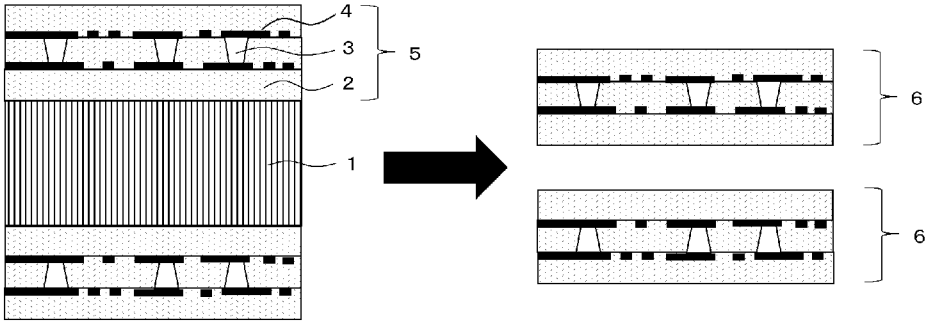
(71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 横田 弘(**YOKOTA, Hiroshi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 慎太郎(**HASHIMOTO, Shintaro**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 徳彦(**SAKAMOTO, Norihiko**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 土川 信次(**TSUCHIKAWA, Shinji**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 縄手 克彦(**NAWATE, Katsuhiko**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 高根沢 伸(**TAKANEZAWA, Shin**);

WO 2018/181514 A1

(54) **Title:** PREPREG FOR CORELESS SUBSTRATE, CORELESS SUBSTRATE AND SEMICONDUCTOR PACKAGE

(54) 発明の名称： コアレス基板用プリプレグ、コアレス基板及び半導体パッケージ



(57) **Abstract:** Provided are: a prepreg for a coreless substrate, which is able to satisfy heat resistance, low thermal expansion and bonding strength to a metal circuit at high levels required for coreless substrates; and a coreless substrate and a semiconductor package, each of which uses this prepreg for a coreless substrate. Specifically, this prepreg for a coreless substrate contains a thermosetting resin composition that contains (a) dicyandiamide, (b) an addition product of a tertiary phosphine and a quinone, (c) an amine compound having at least two primary amino groups, and (d) a maleimide compound having at least two N-substituted maleimide groups. In place of (c) the amine compound having at least two primary amino groups and (d) the maleimide compound having at least two N-substituted maleimide groups, an amino-modified polyimide resin (X), which is obtained by reacting the amine compound and the maleimide compound with each other, may be used.

(57) 要約：コアレス基板に要求される水準の、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度を満足し得る、コアレス基板用プリプレグ、並びにこれを用いたコアレス基板及び半導体パッケージを提供する。前記コアレス基板用プリプレグは、具体的には、ジシアンジアミド（ａ）、第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）、少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）、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（ｄ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなる、コアレス基板用プリプレグである。前記少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）及び前記少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物（ｄ）の代わりに、それらを反応して得られるアミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）を用いてもよい。

［続葉有］

〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：平澤 賢一，外 (HIRASAWA, Kenichi et al.)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

コアレス基板用プリプレグ、コアレス基板及び半導体パッケージ

技術分野

[0001] 本発明は、コアレス基板用プリプレグ、並びにこれを用いたコアレス基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により、プリント配線板には従来にも増して配線密度の高度化及び高集積化と共に、基板の薄型化が求められている。

これらの要求を踏まえたパッケージ構造として、例えば、特許文献１及び特許文献２には、コア基板を有さず、高密度配線化が可能なビルドアップ層を主体としたコアレス基板が提案されている。このコアレス基板は、金属板等の支持体（コア基板）上にビルドアップ層を形成した後、該支持体（コア基板）を除去することにより得られるものであり、つまりこの場合はビルドアップ層のみとなる。コアレス基板の形成に使用されるビルドアップ層としては、ガラスクロスに樹脂組成物を含浸して得られるプリプレグ等が用いられる。

[0003] コアレス基板は、支持体（コア基板）を除去することによる薄型化によって剛性が低下するため、半導体素子を搭載してパッケージ化した際に半導体パッケージが反るという問題がより顕著になる。反りは、半導体素子とプリント配線板との接続不良を引き起こす要因の１つとされており、コアレス基板においては、より一層効果的な反りの低減が切望されている。

[0004] 半導体パッケージが反る要因の１つとしては、半導体素子とプリント配線板の熱膨張率の差が挙げられる。一般的には、半導体素子の熱膨張率よりもプリント配線板の熱膨張率の方が大きいため、半導体素子実装時にかかる熱履歴等によって応力が発生して反りが生ずるものである。したがって、半導

体パッケージの反りを抑制するためには、プリント配線板の熱膨張率を小さくして半導体素子の熱膨張率との差を小さくする必要があり、このことはコアレス基板であっても同様である。

特許文献３には、ガラスクロスを含まない絶縁樹脂を絶縁層としてプリプレグの両面に積層する方法が開示されているが、この方法では、熱膨張率が大きくなるため、反りが大きくなる傾向にある。

[0005] ここで、ガラスクロスに樹脂組成物を含浸して得られるプリプレグの熱膨張率は、下記式で示される、Ｓｃａｐｅｒｙ式に従うことが一般的に知られている。

Ａ≒（ＡｒＥｒＦｒ＋ＡｇＥｇＦｇ）／（ＥｒＦｒ＋ＥｇＦｇ）

（上記式中、Ａはプリプレグの熱膨張率、Ａｒは樹脂組成物の熱膨張率、Ｅｒは樹脂組成物の弾性率、Ｆｒは樹脂組成物の体積分率、Ａｇはガラスクロスの熱膨張率、Ｅｇはガラスクロスの弾性率、Ｆｇはガラスクロスの体積分率を表す。）

上記Ｓｃａｐｅｒｙ式から、任意の体積分率において同一の物性のガラスクロスを使用した場合、樹脂組成物の弾性率及び熱膨張率を低減することによってプリプレグの低熱膨張化が可能となることが分かる。

[0006] 例えば、特許文献４には、半導体パッケージの反りを低減することができるプリプレグとして、特定の低弾性成分を含有する樹脂組成物及び織布基材で形成されたプリプレグが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００５－７２０８５号公報

特許文献2：特開２００２－２６１７１号公報

特許文献3：特開２００９－２３１２２２号公報

特許文献4：特開２０１５－１８９８３４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献４に示されるような、樹脂組成物の弾性率を低減したプリプレグは、剛性低下によってビルドアップ層にかかる負荷の影響が大きく、例えば、ビルドアップ層形成後のレーザー等によるビアホール形成工程において、金属回路が剥離することがある。そのため、金属回路との接着強度の向上が求められている。

[0009] 本発明の目的は、こうした現状に鑑み、コアレス基板に要求される水準の、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度を満足し得る、コアレス基板用プリプレグ、並びにこれを用いたコアレス基板及び半導体パッケージを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ジシアンジアミド（ａ）、第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）、特定のアミン化合物（ｃ）、及び特定のマレイミド化合物（ｄ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなるプリプレグであれば上記課題を解決し得ること、そして該プリプレグがコアレス基板用として有用であることを見出し、本発明に到達した。

[0011] すなわち、本発明は、以下の［１］～［７］を提供するものである。

［１］ジシアンジアミド（ａ）、第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）、少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）、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（ｄ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなる、コアレス基板用プリプレグ。

［２］ジシアンジアミド（ａ）、第三級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）と共に、アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなり、前記アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）が、分子構造中に少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）と分子構造中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物（ｄ）との反応物である、コアレス基板用プリプレグ。

［３］ジシアンジアミド（ａ）の含有量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して０．０５～１．５質量部である、上記［１］又は［２］に記載のコアレス基板用プリプレグ。

［４］前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、エポキシ樹脂及びシアネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種の熱硬化性樹脂（ｅ）を含有する、上記［１］～［３］のいずれかに記載のコアレス基板用プリプレグ。

［５］前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに無機充填材（ｆ）を含有する、上記［１］～［４］のいずれかに記載のコアレス基板用プリプレグ。

［６］上記［１］～［５］のいずれかに記載のコアレス基板用プリプレグを用いて形成された絶縁層を含有する、コアレス基板。

［７］上記［６］に記載のコアレス基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

[0012] 本発明によれば、コアレス基板に要求される水準の、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度を満足し得る、コアレス基板用プリプレグ、並びにこれを用いたコアレス基板及び半導体パッケージを提供することができる。また、本発明のコアレス基板用プリプレグを用いることにより、支持体（コア基板）がなくて薄型化されているにも関わらず、曲げ弾性率が高くて剛性に優れる基板（コアレス基板）が得られる。さらには、デスミア重量減少量を小さく抑えることもでき、耐デスミア性に優れる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のコアレス基板の製造方法の一態様を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 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及び上限値と任意に組み合わせられる。

また、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、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。

本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本発明に含まれる。

[0015] ［コアレス基板用プリプレグ］

本発明のコアレス基板用プリプレグ（以下、単に「プリプレグ」ともいう）は、ジシアンジアミド（ａ）、第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）、少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）、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（ｄ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなるプリプレグである。以下、それぞれ、（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分、（ｄ）成分と称することがある。

本発明のプリプレグは、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度に優れるため、コアレス基板の絶縁層のように、耐熱性、金属回路との接着強度、さらには、薄型化に伴う反り等の改善が求められる用途において特に好適である。

以下、本発明のプリプレグの作製に用いられる熱硬化性樹脂組成物が含有する各成分について順に説明する。

[0016] ＜ジシアンジアミド（ａ）＞

本発明のプリプレグは、熱硬化性樹脂組成物が後述する（ｂ）成分～（ｄ）成分と共にジシアンジアミド（ａ）を含有することにより、コアレス基板に用いられる場合でも、耐熱性及び低熱膨張性を良好に維持しながら、金属回路との接着強度を向上させることができる。その理由は定かではないが、ジシアンジアミドが有する極性基と金属回路との相互作用が強く影響していると考えられる。

[0017] ジシアンジアミド（ａ）は、$H_2N-C(=NH)-NH-CN$で表され、融点は通常、２０５～２１５℃、より純度の高いものでは２０７～２１２℃

である。

ジシアンジアミド（ａ）は、結晶性物質であり、斜方状晶であってもよいし、板状晶であってもよい。ジシアンジアミド（ａ）は、純度９８％以上のものが好ましく、純度９９％以上のものがより好ましく、純度９９．４％以上のものがさらに好ましい。

ジシアンジアミド（ａ）としては、市販品を使用することができる。市販品としては、例えば、和光純薬工業株式会社製、日本カーバイド工業株式会社製、東京化成工業株式会社製、キシダ化学株式会社製、ナカライテスク株式会社製等が挙げられる。

[0018] ジシアンジアミド（ａ）の含有量は、硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して、０．０５～１．５質量部が好ましく、０．０５～１．０質量部がより好ましく、０．０５～０．７質量部がさらに好ましく、０．０８～０．７質量部が特に好ましく、０．１～０．５質量部が最も好ましい。０．０５質量部以上であることにより、金属回路との接着強度の向上効果が十分となる傾向にある。また、１．５質量部以下であることにより、（ａ）成分が熱硬化性樹脂組成物中に不均一に分散されるのを抑制できる傾向にあり、それによってプリプレグの電気的信頼性が高まる。

さらに、前記範囲において、ジシアンジアミド（ａ）の含有量の下限値は０．２であってもよく、０．２５であってもよい。

ここで、本実施形態における固形分とは、水分、後述する有機溶媒等の揮発する物質以外の成分のことをいう。すなわち、固形分は、２５℃付近の室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含み、必ずしも固体であることを意味するものではない。

[0019] ＜第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）を含有することで、耐熱性及び低熱膨張性が向上する。第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

（ｂ）成分を構成する原料の第３級ホスフィンとしては、特に限定されるものではなく、トリアルキルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン、モノアルキルジアリールホスフィン、ジアルキルモノアリールホスフィン等が挙げられる。

トリアルキルホスフィンとしては、例えば、トリメチルホスフィン、トリ（ｎ－ブチル）ホスフィン、トリエチルホスフィン等が挙げられる。該トリアルキルホスフィンのアルキル部位の炭素数は、それぞれ、好ましくは１～１０、より好ましくは２～８、さらに好ましくは２～５である。トリアルキルホスフィンとしては、トリ（ｎ－ブチル）ホスフィンが好ましい。

トリシクロアルキルホスフィンとしては、例えば、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。該トリシクロアルキルホスフィンのシクロアルキル部位の炭素数は、それぞれ、好ましくは４～１０、より好ましくは５～８である。

トリアリールホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス（ｐ－トリル）ホスフィン、トリス（４－エチルフェニル）ホスフィン、トリス（４－プロピルフェニル）ホスフィン、トリス（４－ブチルフェニル）ホスフィン、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフィン、トリス（ｔ－ブチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，４－ジメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，６－ジメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，４，６－トリメチルフェニル）ホスフィン、トリス（２，６－ジメチル－４－エトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（４－エトキシフェニル）ホスフィン等が挙げられる。該トリアリールホスフィンのアリール部位の炭素数は、それぞれ、好ましくは６～１８、より好ましくは６～１２、さらに好ましくは６～１０である。トリアリールホスフィンとしては、トリフェニルホスフィン、トリス（ｐ－トリル）ホスフィンが好ましい。

[0020] モノアルキルジアリールホスフィンとしては、例えば、ｎ－ブチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン等が挙げられる。該モノアル

キルジアリールホスフィンのアルキル部位の炭素数は、好ましくは１～１０、より好ましくは２～８、さらに好ましくは２～５である。該モノアルキルジアリールホスフィンのアリール部位の炭素数は、それぞれ、好ましくは６～１８、より好ましくは６～１２、さらに好ましくは６～１０である。

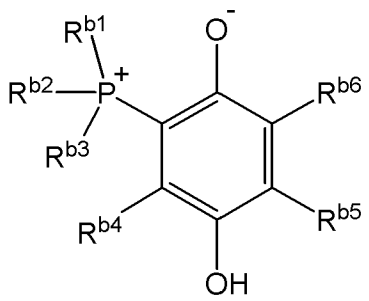
ジアルキルモノアリールホスフィンとしては、例えば、ジ（ｎ－ブチル）フェニルホスフィン等が挙げられる。該ジアルキルモノアリールホスフィンのアルキル部位の炭素数は、それぞれ、好ましくは１～１０、より好ましくは２～８、さらに好ましくは２～５である。該ジアルキルモノアリールホスフィンのアリール部位の炭素数は、好ましくは６～１８、より好ましくは６～１２、さらに好ましくは６～１０である。

[0021] （ｂ）成分を構成する原料のキノン類としては、例えば、ｏ－ベンゾキノン、ｐ－ベンゾキノン等のベンゾキノン；ジフェノキノン；１，４－ナフトキノン等のナフトキノン；アントラキノンなどが挙げられる。これらの中でも、耐湿性及び保存安定性の観点から、ベンゾキノンが好ましく、ｐ－ベンゾキノンがより好ましい。

[0022] （ｂ）成分の製造方法に特に制限はなく、第３級ホスフィンとキノン類とを接触させることによって得られる。例えば、第３級ホスフィンとキノン類が共に溶解する溶媒中で両者を攪拌混合して接触させる方法等によって製造できる。この方法において、接触させる際の温度は、室温～８０℃が好ましい。また、溶媒としては、原料の溶解度が高く、且つ生成する付加物（つまり（ｂ）成分）の溶解度が低い溶媒が好ましく、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類がより好ましい。攪拌時間に特に制限はないが、通常、１～１２時間攪拌することが好ましい。

[0023] 第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）としては、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、下記一般式（ｂ－１）で表される化合物を用いることが好ましい。

[化1]



（b－1）

（式（ｂ－１）中、Ｒｂ1～Ｒｂ3は、各々独立に、有機基を表す。Ｒｂ4～Ｒｂ6は、各々独立に、水素原子、炭素数１～１２のアルキル基又は炭素数１～１２のアルコキシル基を表す。Ｒｂ5とＲｂ6は、互いに結合して環を形成していてもよい。）

[0024] 一般式（ｂ－１）中のＰは、リン原子である。

一般式（ｂ－１）中のＲｂ1～Ｒｂ3が表す有機基としては、例えば、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基等が挙げられる。該有機基は、ハロゲン原子を含有しない有機基であることが好ましい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アルキル基としては、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、炭素数３～６のアルキル基がより好ましく、ｎ－ブチル基がさらに好ましい。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。アリール基としては、炭素数６～１２のアリール基が好ましく、炭素数６～１０のアリール基がより好ましく、フェニル基、トリル基がさらに好ましい。該トリル基としては、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基が挙げられ、これらの中でもｐ－トリル基が好ましい。

上記アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、炭素数７～１０のアラルキル基が好ましく、ベンジル基がより好ましい。

以上の中でも、R^{b1}～R^{b3}が表す有機基としては、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、ハロゲン原子を含有しない炭素数１～１２のアルキル基、ハロゲン原子を含有しない炭素数６～２０のアリール基がより好ましい。

R^{b1}～R^{b3}は、全て同一であってもよいし、異なっているものがあってもよいし、全て異なっていてもよいが、全て同一であることが好ましい。

[0025] 一般式（ｂ－１）中のR^{b4}～R^{b6}が表す炭素数１～１２のアルキル基としては、前記R^{b1}～R^{b3}が表すアルキル基と同じものが挙げられる。それらの中でも、炭素数１～６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い。

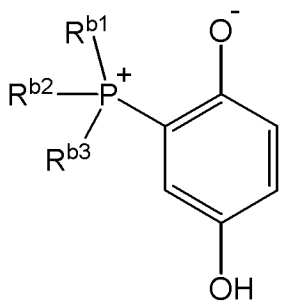
一般式（ｂ－１）中のR^{b4}～R^{b6}が表す炭素数１～１２のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数１～６のアルコキシル基が好ましく、炭素数１～３のアルコキシル基がより好ましい。

R^{b5}とR^{b6}は、互いに結合して環を形成していてもよく、該環としてはベンゼン環等が挙げられる。

一般式（ｂ－１）中のR^{b4}～R^{b6}としては、全て同一であってもよいし、異なっているものがあってもよいし、全て異なっていてもよいが、全て同一であることが好ましく、全て水素原子であることがより好ましい。

[0026] 以上より、前記一般式（ｂ－１）で表される化合物としては、下記一般式（ｂ－２）で表される化合物であることが好ましい。

[化2]



（ｂ－２）

（式（ｂ－２）中、R^{b1}～R^{b3}は、一般式（ｂ－１）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。）

[0027] （ｂ）成分の具体例としては、例えば、トリフェニルホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物、トリ（ｐ－トリル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物、トリ（ｎ－ブチル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物等が挙げられる。特に、トリフェニルホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物、トリ（ｐ－トリル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物は、保存安定性の観点から、トリ（ｎ－ブチル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンとの付加物は、溶剤への溶解性の観点から好ましく用いられる。

[0028] （ｂ）成分の含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して、０．０５～２質量部が好ましく、０．１～１質量部がより好ましく、０．１～０．７質量部がさらに好ましく、０．１～０．５質量部が特に好ましい。この範囲で用いることで、耐熱性及び低熱膨張性が向上する傾向にある。

[0029] ＜少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）を含有することによって、低熱膨張性及び金属回路との接着強度が向上する。該（ｃ）成分は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

アミン化合物（ｃ）は、少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物であれば特に限定されない。

アミン化合物（ｃ）は、２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物が好ましく、下記一般式（ｃ－１）で表されるジアミン化合物がより好ましい。

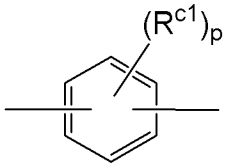
[0030] [化3]

H_2N——X^{c1}——NH_2 （ｃ－１）

（一般式（ｃ－１）中、X^{c1}は、下記一般式（ｃ１－１）、（ｃ１－２）又は（ｃ１－３）で表される基である。）

[0031]

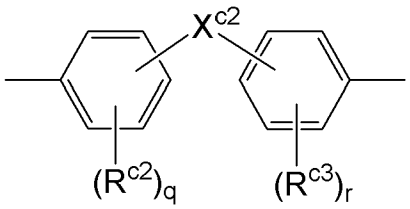
[化4]



（ｃ１－１）

（一般式（ｃ１－１）中、Ｒ^{c1}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。ｐは、０～４の整数である。）

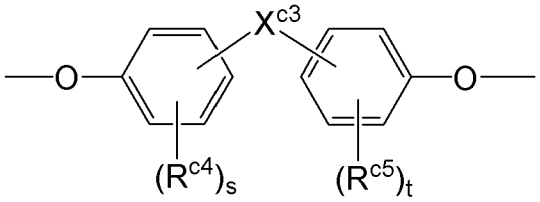
[0032] [化5]



（ｃ１－２）

（一般式（ｃ１－２）中、Ｒ^{c2}及びＲ^{c3}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^{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、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（ｃ１－２－１）で表される基である。ｑ及びｒは、各々独立に、０～４の整数である。）

[化6]

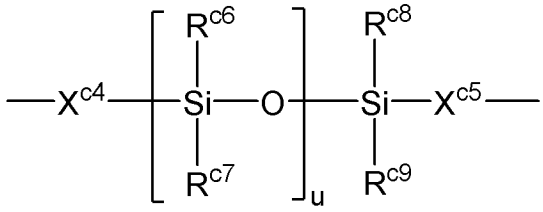


（ｃ１－２－１）

（一般式（ｃ１－２－１）中、Ｒ^{c4}及びＲ^{c5}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^{c3}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。ｓ及びｔは、各々独立に、０～４の整数である。）

[0033]

[化7]



（ｃ１－３）

（一般式（ｃ１－３）中、Ｒ^{c6}、Ｒ^{c7}、Ｒ^{c8}及びＲ^{c9}は、各々独立に、炭素数１～５のアルキル基、フェニル基又は置換フェニル基を表す。Ｘ^{c4}及びＸ^{c5}は各々独立に、２価の有機基を表す。ｕは、２～１００の整数である。）

[0034] 前記一般式（ｃ１－１）中、Ｒ^{c1}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。該脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基である。また、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。

以上の中でも、Ｒ^{c1}としては炭素数１～５の脂肪族炭化水素基が好ましい。

ｐは０～４の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは０～２の整数、より好ましくは２である。ｐが２以上の整数である場合、複数のＲ^{c1}同士は同一であっても異なっていてもよい。

[0035] 前記一般式（ｃ１－２）中、Ｒ^{c2}及びＲ^{c3}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、前記Ｒ^{c1}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、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、より好ましくはメチル基及びエチル基、さらに好ましくはエチル基である。

Ｘ^{c2}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、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、好ましくは炭素数１～３のアルキレン基

であり、より好ましくはメチレン基である。

X^{c2}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、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

X^{c2}としては、上記選択肢の中でも、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基が好ましい。より好ましいものは前述のとおりである。

ｑ及びｒは、各々独立に０～４の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は２である。ｑ又はｒが２以上の整数である場合、複数のR^{c2}同士又はR^{c3}同士は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0036] 前記一般式（ｃ１－２－１）中、R^{c4}及びR^{c5}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、前記R^{c2}及びR^{c3}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。

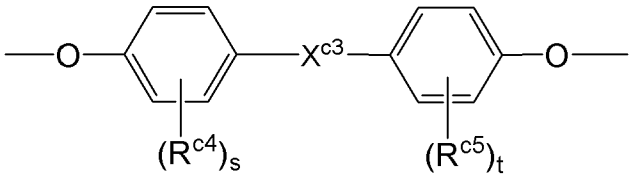
X^{c3}が表す炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基としては、前記X^{c2}が表す炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

X^{c3}としては、上記選択肢の中でも、好ましくは炭素数２～５のアルキリデン基であり、より好ましくはイソプロピリデン基である。

ｓ及びｔは０～４の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは０である。ｓ又はｔが２以上の整数である場合、複数のR^{c4}同士又はR^{c5}同士は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

前記一般式（ｃ１－２－１）は、下記一般式（ｃ１－２－１’）で表されることが好ましい。

[化8]

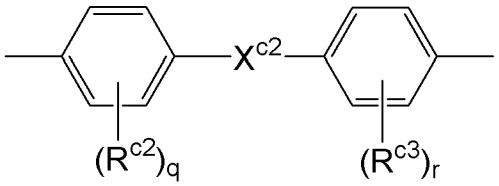


（ｃ１－２－１’）

（一般式（ｃ１－２－１’）中のＸ^{c3}、Ｒ^{c4}、Ｒ^{c5}、ｓ及びｔは、一般式（ｃ１－２－１）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。）

[0037] 前記一般式（ｃ１－２）で表される基は、下記一般式（ｃ１－２’）で表される基であることが好ましく、下記式（ｃ１－ｉ）～（ｃ１－iii）のいずれかで表される基であることがより好ましく、下記式（ｃ１－ii）又は（ｃ１－iii）で表される基であることがさらに好ましい。

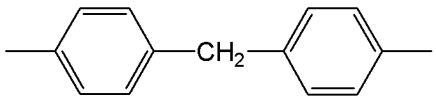
[化9]



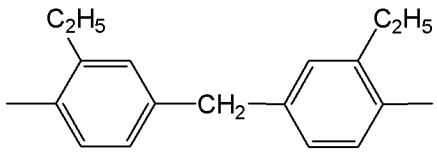
（ｃ１－２’）

（一般式（ｃ１－２’）中のＸ^{c2}、Ｒ^{c2}、Ｒ^{c3}、ｑ及びｒは、一般式（ｃ１－２）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。）

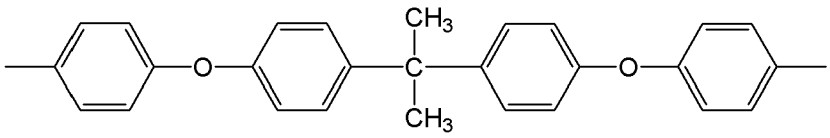
[0038] [化10]



(c1-i)



(c1-ii)



(c1-iii)

[0039] 前記一般式（ｃ１－３）中のＲ^{c6}、Ｒ^{c7}、Ｒ^{c8}及びＲ^{c9}が表す炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチ

ル基等が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数１～３のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

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、例えば、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のアルキニル基等が挙げられる。該炭素数１～５のアルキル基としては、前記したものと同じものが挙げられる。該炭素数２～５のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が挙げられる。炭素数２～５のアルキニル基としては、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

R^{c6}、R^{c7}、R^{c8}及びR^{c9}は、いずれも炭素数１～５のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

X^{c4}及びX^{c5}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。該アルキレン基としては、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。該アルケニレン基としては、炭素数２～１０のアルケニレン基が挙げられる。該アルキニレン基としては、炭素数２～１０のアルキニレン基が挙げられる。該アリーレン基としては、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。

[0040] 前記一般式（ｃ－１）中、X^{c1}としては、前記一般式（ｃ１－１）、（ｃ１－２）又は（ｃ１－３）で表される基のいずれであってもよく、これらの中でも、低熱膨張性及び金属回路との接着強度の観点から、一般式（ｃ１－３）で表される基であることが好ましい。

[0041] （ｃ）成分の具体例としては、例えば、ジアミノベンジジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル－６，６’－ジスルホン酸、２，２’，５，５’－テトラクロロ－４，４’

－ジアミノビフェニル、４，４’－メチレン－ビス（２－クロロアニリン）、１，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、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］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）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、１，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ビフェニルジオール、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、ｏ－トリジンスルホン、分子末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度の観点からは、分子末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物が好ましく、分子両末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物がより好ましい。

[0042] 分子末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物としては、前記一般式（ｃ－１）中のX^{c1}が、前記一般式（ｃ１－３）で表される基である化合物等が挙げられる。

分子末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物は、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、両末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物（以下、「両末端ジアミン変性シロキサン」とも称する）である、「ＰＡＭ－Ｅ」（アミノ基の官能基当量：１３０ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８０１０」（アミノ基の官能基当量：４３０ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－１６１Ａ」（アミノ基の官能基当量：８００ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」（アミノ基の官能基当量：１，５００ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８０１２」（アミノ基の官能基当量：２，２００ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８００８」（アミノ基の官能基当量：５，７００ｇ／ｍｏｌ）〔以上、信越化学工業株式会社製〕、「ＢＹ１６－８７１」（アミノ基の官能基当量：１３０ｇ／ｍｏｌ）、「ＢＹ１６－８５３Ｕ」（アミノ基の官能基当量

：４６０ｇ／ｍｏｌ）〔以上、東レ・ダウコーニング株式会社製〕等が挙げられる。これらの中でも、反応性が高く、より低熱膨張化できるという観点から、「Ｘ－２２－１６１Ａ」、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」が好ましい。

[0043] 分子末端に第１級アミノ基を有する変性シロキサン化合物のアミノ基の官能基当量に特に制限はないが、３００～３，０００ｇ／ｍｏｌが好ましく、４００～２，５００ｇ／ｍｏｌがより好ましく、６００～２，０００ｇ／ｍｏｌがさらに好ましい。

[0044] （ｃ）成分の含有量は、低熱膨張性及び金属回路との接着強度の観点から、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して、３～５０質量部が好ましく、５～３０質量部がより好ましく、１０～２５質量部がさらに好ましい。

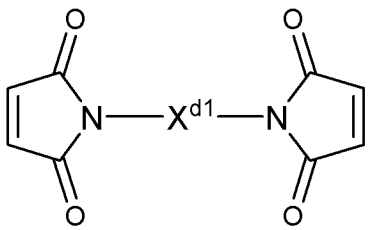
[0045] ＜少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物（ｄ）＞

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、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（ｄ）を含有することによって、低熱膨張性及び曲げ弾性率が向上する。

（ｄ）成分は、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であれば特に限定されない。

（ｄ）成分としては、２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物が好ましく、下記一般式（ｄ－１）で表される化合物がより好ましい。

[0046] [化11]

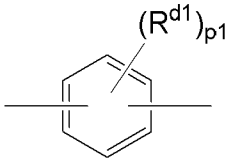


（ｄ－１）

（一般式（ｄ－１）中、X^{d1}は、下記一般式（ｄ１－１）、（ｄ１－２）、（ｄ１－３）又は（ｄ１－４）で表される基である。）

[0047]

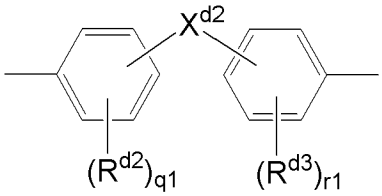
[化12]



（ｄ１－１）

（一般式（ｄ１－１）中、Ｒ^{d1}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。ｐ１は、０～４の整数である。）

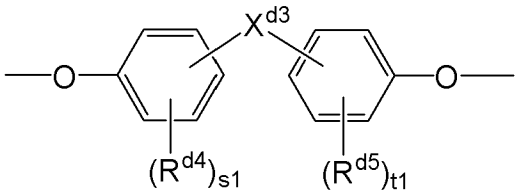
[0048] [化13]



（ｄ１－２）

（一般式（ｄ１－２）中、Ｒ^{d2}及びＲ^{d3}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^{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、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（ｄ１－２－１）で表される基である。ｑ１及びｒ１は、各々独立に、０～４の整数である。）

[化14]

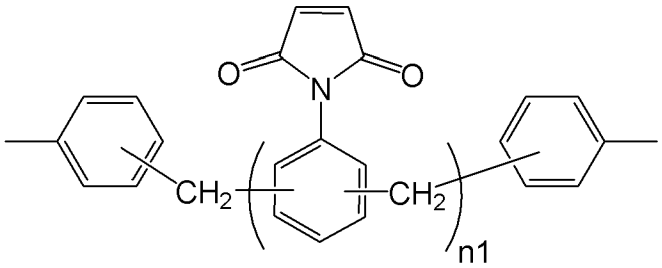


（ｄ１－２－１）

（一般式（ｄ１－２－１）中、Ｒ^{d4}及びＲ^{d5}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^{d3}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。ｓ１及びｔ１は、各々独立に、０～４の整数である。）

[0049]

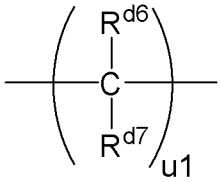
[化15]



（ｄ１－３）

（一般式（ｄ１－３）中、ｎ１は１～１０の整数である。）

[0050] [化16]



（ｄ１－４）

（一般式（ｄ１－４）中、R^{d6}及びR^{d7}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。）

[0051] 前記一般式（ｄ１－１）中、R^{d1}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。該脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基である。また、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。

以上の中でも、R^{d1}としては炭素数１～５の脂肪族炭化水素基が好ましい。

ｐ１は０～４の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは０である。ｐ１が２以上の整数である場合、複数のR^{d1}同士は同一であっても異なっていてもよい。

[0052] 前記一般式（ｄ１－２）中、R^{d2}及びR^{d3}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、前記R^{d1}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、好ましくは炭素数１～３の脂肪族炭化水素基、より好ましくはメチル基及びエチル基、さらに好ましくはエチル基であ

る。

X^{d2}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、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、好ましくは炭素数１～３のアルキレン基であり、より好ましくはメチレン基である。

X^{d2}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、耐熱性及び低熱膨張性の観点から、イソプロピリデン基が好ましい。

X^{d2}としては、上記選択肢の中でも、炭素数１～５のアルキレン基、炭素数２～５のアルキリデン基が好ましい。より好ましいものは前述のとおりである。

ｑ１及びｒ１は各々独立に０～４の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は２である。ｑ１又はｒ１が２以上の整数である場合、複数のR^{d2}同士又はR^{d3}同士は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0053] 前記一般式（ｄ１－２－１）中、R^{d4}及びR^{d5}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、前記R^{d2}及びR^{d3}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。

X^{d3}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、前記X^{d2}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、好ましいものも同じである。

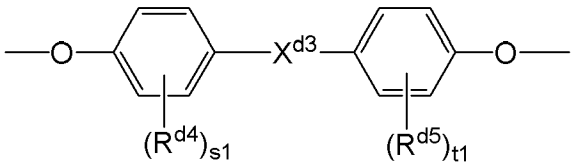
X^{d3}としては、上記選択肢の中でも、好ましくは炭素数２～５のアルキリデン基であり、より好ましいものは前述のとおりである。

ｓ１及びｔ１は０～４の整数であり、入手容易性の観点から、いずれも、好ましくは０～２の整数、より好ましくは０又は１、さらに好ましくは０である。ｓ１又はｔ１が２以上の整数である場合、複数のR^{d4}同士又はR^{d5}同

士は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

また、前記一般式（ｄ１－２－１）は、下記一般式（ｄ１－２－１’）で表されることが好ましい。

[化17]

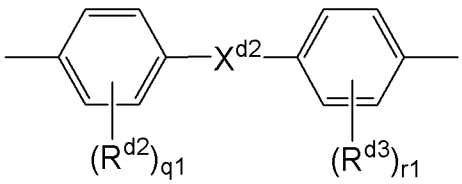


（ｄ１－２－１’）

（一般式（ｄ１－２－１’）中のＸ^{d3}、Ｒ^{d4}、Ｒ^{d5}、ｓ１及びｔ１は、一般式（ｄ１－２－１）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。）

[0054] 前記一般式（ｄ１－２）で表される基は、下記一般式（ｄ１－２’）で表される基であることが好ましく、下記（ｄ１－ｉ）～（ｄ１－iii）のいずれかで表される基であることがより好ましく、下記（ｄ１－ｉ）で表される基であることがさらに好ましい。

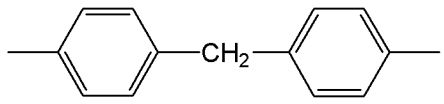
[化18]



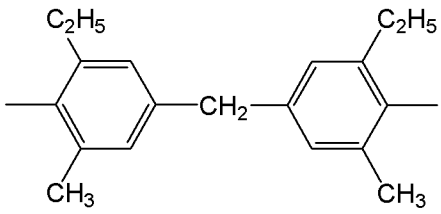
（ｄ１－２’）

（一般式（ｄ１－２’）中のＸ^{d2}、Ｒ^{d2}、Ｒ^{d3}、ｑ１及びｒ１は、一般式（ｄ１－２）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。）

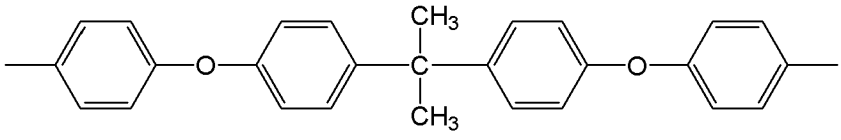
[0055] [化19]



(d1-i)



(d1-ii)



(d1-iii)

[0056] 前記一般式（ｄ１－３）中、ｎ１は、１～１０の整数であり、入手容易性の観点から、好ましくは１～５、より好ましくは１～３である。

前記一般式（ｄ１－４）中、R^{d6}及びR^{d7}が表す炭素数１～５の脂肪族炭化水素基としては、前記一般式（ｄ１－１）中のR^{d1}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、好ましくは１～３の整数、より好ましくは１である。

[0057] 前記一般式（ｄ－１）中、X^{d1}は、前記一般式（ｄ１－１）、（ｄ１－２）、（ｄ１－３）又は（ｄ１－４）で表される基のいずれであってもよく、これらの中でも、低熱膨張性及び曲げ弾性率の観点から、（ｄ１－２）で表される基であることが好ましい。

[0058] （ｄ）成分の具体例としては、例えば、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、２，２－ビス［４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル］プロパン等が挙げられる。

これらの中でも、反応性が高く、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、有機溶媒への溶解性の観点から、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）メタンがより好ましく、製造コストの観点から、ビス（４－マレイミドフェニル）メタンがさらに好ましい。

[0059] （ｄ）成分の含有量は、曲げ弾性率及び低熱膨張性の観点から、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して、２０～９０質量部が好ましく、４０～８５質量部がより好ましく、５５～８５質量部がさらに

好ましい。

[0060] （ｃ）成分と（ｄ）成分は、それぞれをそのまま（ａ）成分及び（ｂ）成分等と混合してもよいし、（ａ）成分及び（ｂ）成分と混合する前に、必要に応じて、予め（ｃ）成分と（ｄ）成分とを加熱して反応させてアミノ変性ポリイミド樹脂［以下、アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）と称する。］を形成しておいてもよい。つまり、本発明は、ジシアンジアミド（ａ）、第三級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）と共に、分子構造中に少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）と分子構造中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物（ｄ）との反応物であるアミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）を含有する熱硬化性樹脂を含んでなる、コアレス基板用プリプレグも提供し、該コアレス基板用プリプレグであることが好ましい。予め（ｃ）成分と（ｄ）成分とを反応させてアミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）としておくことにより、分子量を制御することができ、さらに低硬化収縮性及び低熱膨張性を向上させることができる。

該アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）について、以下に説明する。

[0061] ＜アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）＞

（ｃ）成分と（ｄ）成分との反応方法に特に制限はない。反応温度は、生産性及び十分に反応を進行させる観点から、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。また、反応時間に特に制限はないが、０．５～１０時間が好ましく、１～６時間がより好ましい。

[0062] （ｃ）成分と（ｄ）成分との反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。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；酢酸エチルエステル、γ－ブチロラクトン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。これらは単独で用いてもよいし、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、γ－ブチロラクトンが好ましく、低毒性であるという観点及び揮発性が高く残溶媒として残り難いという観点から、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、ジメチルアセトアミドが好ましく、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。

有機溶媒の使用量に特に制限はないが、溶解性及び反応速度の観点から、（ｃ）成分と（ｄ）成分との合計１００質量部に対し、２５～１，０００質量部が好ましく、５０～５００質量部がより好ましく、５０～２００質量部がさらに好ましい。

[0063] 上記反応終了後、特に反応物を精製することなく、得られた反応混合液をそのままその他の成分と混合して、アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を調製することができる。

[0064] 前記反応において、前記（ｃ）成分と前記（ｄ）成分の使用割合は、ゲル化の防止及び耐熱性の観点から、（ｄ）成分のマレイミド基の当量が、（ｃ）成分の第１級アミノ基の当量を超えることが好ましく、つまり、（ｄ）成分のマレイミド基の当量と、（ｃ）成分の第１級アミノ基の当量との比［（ｄ）／（ｃ）］が、１を超えることが好ましく、２～３５がより好ましく、１０～３５がさらに好ましい。

[0065] 熱硬化性樹脂組成物がアミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して、６０～９５質量部が好ましく、７０～９５質量部がより好ましく、８０～９５質量部がさらに好ましい。

[0066] ＜熱硬化性樹脂（ｅ）＞

熱硬化性樹脂組成物は、さらに、熱硬化性樹脂（ｅ）を含有してもよく、

また、含有していることが好ましい。但し、該熱硬化性樹脂（ｅ）は、前記（ｃ）成分及び前記（ｄ）成分を含まない。熱硬化性樹脂（ｅ）は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

熱硬化性樹脂（ｅ）としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和イミド樹脂（但し、前記（ｄ）成分を含まない）、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂（但し、前記（ｃ）成分を含まない）、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂（但し、前記（ｃ）成分を含まない）等が挙げられる。これらの中でも、成形性及び電気絶縁性の観点、並びに金属回路との接着強度の観点から、エポキシ樹脂及びシアネート樹脂からなる群から選ばれる１種以上が好ましく、エポキシ樹脂がより好ましい。

[0067] 前記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、α－ナフトール／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、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ノボラック型エポキシ樹脂、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及び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。これらは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐熱性及び難燃性の観点から、ビフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、α－ナフトール／クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

[0068] 熱硬化性樹脂組成物が熱硬化性樹脂（ｅ）を含有する場合、その含有量は

、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して、１～３０質量部が好ましく、３～２０質量部がより好ましく、５～１５質量部がさらに好ましい。

[0069] ＜無機充填材（ｆ）＞

熱硬化性樹脂組成物は、さらに、無機充填材（ｆ）を含有してもよい。

無機充填材（ｆ）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、焼成クレー等のクレー、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、中空ガラス等が挙げられる。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。これらは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

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、湿式法で製造され含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造され結合水等をほとんど含まない乾式法シリカが挙げられ、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。

[0070] 無機充填材（ｆ）の平均粒子径は、０．１～１０μｍが好ましく、０．３～８μｍがより好ましく、０．３～３μｍがさらに好ましい。平均粒子径が０．１μｍ以上であると、樹脂に高充填した際の流動性を良好に保てる傾向にあり、１０μｍ以下であると、粗大粒子の混入確率を低減し、粗大粒子起因の不良の発生を抑えることができる傾向にある。ここで、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。

無機充填材（ｆ）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（ｆ）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（ｆ）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、例えば、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る。

[0071] 熱硬化性樹脂組成物が無機充填材（ｆ）を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物中、１０～７０体積％であることが好ましく、２０～６０体積％であることがより好ましく、３０～６０体積％であることがさらに好ましい。無機充填材（ｆ）の配合量が前記範囲内であると、成形性及び低熱膨張性が良好となる傾向にある。

[0072] 熱硬化性樹脂組成物が無機充填材（ｆ）を含有する場合、必要に応じて、三本ロール、ビーズミル、ナノマイザー等の分散機で処理を行って、無機充填材（ｆ）の分散性を改善することが好ましい。

[0073] ＜その他の成分＞

本発明のプリプレグが含有する熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性の性質を損なわない程度に、その他の成分、例えば、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤、接着性向上剤等を含有してもよい。

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。

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。

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、前記カップリング剤などが挙げられる。

[0074] 熱硬化性樹脂組成物は、プリプレグ等の製造に用い易いように、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であってもよい。

該有機溶媒としては、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。これらの有機溶媒は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、各成分の溶解性の観点からは、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、メチルエチルケトンがより好ましく、また、低毒性という観点からは、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前記範囲内であると、塗工性を良好に保ち、熱硬化性樹脂組成物の付着量が適切なプリプレグを得ることができる。

[0075] 本発明のプリプレグは、例えば、前記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。

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、無機物繊維が好ましく、低誘電ガラス、Ｑガラスがより好ましい。

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及び性能等により適宜選択され、必要により、１種の材質及び１種の形状からなる繊維基材であってもよいし、２種以上の材質からなる繊維基材であってもよいし、２種以上の形状を有する繊維基材であってもよい。繊維基材は、例えば、約３０～５００μｍの厚さのものを使用することができる。低反り性及び高密度配線を可能にする観点から、繊維基材の厚さは３０～２００μｍが好ましく、５０～１５０μｍがより好ましい。これらの繊維基材は、耐熱性、耐湿性、加工性等の観点から、シランカップリング剤等で表面処理したもの、機械的に開繊処理を施したものであることが好ましい。

[0076] 本発明のプリプレグは、例えば、繊維基材に対する熱硬化性樹脂組成物の固形分付着量が、乾燥後のプリプレグに対する熱硬化性樹脂組成物の含有率で、２０～９０質量％であることが好ましい。

本発明のプリプレグは、例えば、プリプレグ中の熱硬化性樹脂組成物の固形分付着量が前記範囲内となるように熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸した後、１００～２００℃の温度で１～３０分加熱乾燥し、半硬化（Ｂステ

ージ化）させて、製造することができる。

[0077] ［コアレス基板］

本発明のコアレス基板は、本発明のコアレス基板用プリプレグを用いて形成された絶縁層を含有するものである。

本発明のコアレス基板は、例えば、支持体（コア基板）上に本発明のプリプレグを用いてビルドアップ層を形成した後、前記支持体を分離する方法により製造することができる。ビルドアップ層の形成方法に特に制限はなく、公知の方法を採用できる。例えば、ビルドアップ層は次の方法によって形成できる（図１参照）。

図１に示すように、まず、支持体（コア基板）１上に本発明のプリプレグ２を配置する。なお、前記支持体（コア基板）１上には接着層を配置した上で、プリプレグ２を配置してもよい。その後、プリプレグ２を加熱硬化して絶縁層とする。次いで、ドリル切削方法、又は、ＹＡＧレーザーもしくはCO_2レーザー等を用いるレーザー加工方法などによってビアホール３を形成した後、必要に応じて表面粗化処理及びデスミア処理を行なう。続いて、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）又はモディファイドセミアディティブ法（ｍ－ＳＡＰ：modified Semi Additive Process）等によって回路パターン４を形成する。以上の過程を繰り返すことによって、ビルドアップ層５が形成される。形成したビルドアップ層５を、支持体（コア基板）１から分離することによって、コアレス基板が得られる。なお、ビルドアップ層５は、支持体（コア基板）１の片面に形成してもよいし、両面に形成してもよい。

前記支持体（コア基板）としては、ガラスクロス及びエポキシ樹脂を含有してなる、いわゆるガラスエポキシ材料等の公知の支持体（コア基板）が挙げられる。

本発明のコアレス基板は、本発明のプリプレグを硬化してなる絶縁層を１層以上含むものであり、本発明のプリプレグ以外のプリプレグ、樹脂フィルム等を硬化してなる絶縁層を含んでいてもよい。

本発明のコアレス基板の厚さは、コア基板を有していないために通常は小さく、具体的には、１５～７００μｍが好ましく、３０～６００μｍがより好ましく、３５～５００μｍがさらに好ましい。

[0078] ［半導体パッケージ］

本発明の半導体パッケージは、本発明のコアレス基板に半導体素子を搭載してなるものであり、前記コアレス基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て製造される。半導体素子は、封止材によって、コアレス基板上で封止されていてもよい。

実施例

[0079] 次に、下記の実施例により本発明をさら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、各例で得られたコアレス基板用プリプレグを用いて作製した銅張積層板（コアレス基板）について、以下の方法で性能を測定及び評価した。

[0080] （１）ガラス転移温度（Ｔｇ）

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くことで、縦（Ｘ方向）５ｍｍ×横（Ｙ方向）５ｍｍ×厚み（Ｚ方向）０．１５ｍｍの評価基板を作製し、ＴＭＡ試験装置（デュポン社製、商品名：ＴＭＡ２９４０）を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。評価基板を前記装置にＸ方向に装着後、荷重５ｇ、昇温速度１０℃／分の測定条件にて連続して２回測定した。２回目の測定における熱膨張曲線の異なる接線の交点で示されるＴｇを求め、耐熱性の指標とした。Ｔｇが高いほど、耐熱性に優れる。

[0081] （２）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くことで、縦（Ｘ方向）５ｍｍ×横（Ｙ方向）５ｍｍ×厚み（Ｚ方向）０．１５ｍｍの評価基板を作製し、ＴＭＡ試験装置（デュポン社製、商品名：ＴＭＡ２９４０）を用いて圧縮法で熱機械分析を行った。評価基板を前記装置にＸ方向に装着後、荷重５ｇ、昇温速度１０℃／分の測定条件にて連続して２回測定した。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。

[0082] （３）銅箔接着強度（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、銅箔ピール強度測定部として３ｍｍ幅の帯部分（回路層）を残して銅箔を取り除いた評価基板を作製した。該帯部分の一端を回路層と絶縁層との界面で剥がしてからつかみ具でつかみ、引張り試験機を用いて垂直方向に引張り速度約５０ｍｍ／分、室温中で引き剥がしたときの銅箔の接着強度（ピール強度）を測定した。値が大きいほど、銅箔（金属回路）との接着強度が大きく、コアレス基板用としては、０．５０ｋＮ／ｍ以上が好ましく、０．５５ｋＮ／ｍ以上がより好ましい。

[0083] （４）曲げ弾性率

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くことで、５０ｍｍ×２５ｍｍの評価基板を作製し、万能試験機「テンシロンＵＣＴ－５Ｔ」（株式会社オリエンテック製）を用い、クロスヘッド速度１ｍｍ／ｍｉｎ、スパン間距離２０ｍｍの条件で曲げ弾性率を測定した。値が大きいほど、剛性が高い。

[0084] （５）デスミア重量減少量

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くことで、４０ｍｍ×４０ｍｍの評価基板を作製し、次いで、下記表１に示す工程によりデスミア処理した。表１中に記載の薬液は、いずれもアトテックジャパン株式会社製である。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を算出し、これを耐デスミア性の指標とした。値が小さい程、耐デスミア性に優れる。

[0085]

[表1]

表1 デスミア処理工程

工程	温度(℃)	時間(分)	薬液
膨潤	70	5	ｽｳｪﾘﾝｸﾞﾃﾞｨｯﾌﾟ ｾｷｭﾘｶﾞﾝﾄP
水洗	室温	2	—
粗化	80	10	ｺﾝｾﾝﾄﾚｰﾄ ｺﾝﾊﾟｸﾄ CP
水洗	50	2	—
中和	40	5	ﾘﾀﾞｸｼｮﾝｿﾘｭｰｼｮﾝ ｾｷｭﾘｶﾞﾝﾄ P500
水洗	室温	5	—

[0086] 製造例１：シロキサン変性ポリイミド（Ｘ－ｉ）の製造

温度計、攪拌装置、還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積２リットルの反応容器に、両末端ジアミン変性シロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：Ｘ－２２－１６１Ａ、アミノ基の官能基当量：８００ｇ／ｍｏｌ、（ｃ）成分）７２ｇと、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン（ケイ・アイ化成株式会社製、商品名：ＢＭＩ、（ｄ）成分）２５２ｇと、プロピレングリコールモノメチルエーテル２７０ｇと、を入れ、１１０℃で３時間反応させて、シロキサン変性ポリイミド（Ｘ－ｉ）含有溶液を得た。

[0087] 製造例２：シロキサン変性ポリイミド（Ｘ－ii）の製造

温度計、攪拌装置、還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積２リットルの反応容器に、両末端ジアミン変性シロキサン（信越化学工業株式会社製、商品名：Ｘ－２２－１６１Ｂ、アミノ基の官能基当量：１，５００ｇ／ｍｏｌ、（ｃ）成分）７２ｇと、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン（ケイ・アイ化成株式会社製、商品名：ＢＭＩ、（ｄ）成分）２５２ｇと、プロピレングリコールモノメチルエーテル２７０ｇと、を入れ、１１０℃で３時間反応させて、シロキサン変性ポリイミド（Ｘ－ii）含有溶液を得た。

[0088] 実施例１～１２及び比較例１～６

以下に示す各成分を表２に示す配合割合（溶液の場合は固形分換算量である。）で混合し、溶媒にメチルエチルケトンを用いて固形分濃度６５質量％のワニスを作製した。次に、このワニスを厚さ０．１ｍｍのＥガラスクロス

に含浸塗工し、１６０℃で１０分間加熱乾燥して、硬化性樹脂組成物の含有量が４８質量％のコアレス基板用プリプレグを得た。

このコアレス基板用プリプレグを４枚重ね、１２μｍの電解銅箔を上下に配置し、圧力２．５ＭＰａ、温度２４０℃で６０分間プレスを行って、銅張積層板を得た。得られた銅張積層板について、前記測定方法に従って得られた評価結果を表２に示す。

[0089] ［熱硬化性樹脂組成物の成分］

〔ジシアンジアミド（ａ）〕

・ジシアンジアミド（和光純薬工業株式会社製）

[0090] 〔第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）〕

（ｂ－ｉ）トリフェニルホスフィンとｐ－ベンゾキノンの付加物

（ｂ－ii）トリ（ｐ－トリル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンの付加物

（ｂ－iii）トリ（ｎ－ブチル）ホスフィンとｐ－ベンゾキノンの付加物

[0091] 〔シロキサン変性ポリイミド（Ｘ）〕

（Ｘ－ｉ）製造例１で調製したシロキサン変性ポリイミド（Ｘ－ｉ）含有溶液

（Ｘ－ii）製造例２で調製したシロキサン変性ポリイミド（Ｘ－ii）含有溶液

[0092] 〔熱硬化性樹脂（ｅ）〕

（ｅ－ｉ）ＮＣ－７０００－Ｌ：α－ナフトール／クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〔日本化薬株式会社製、商品名〕

（ｅ－ii）ＮＣ－３０００－Ｈ：ビフェニルアラルキルノボラック型エポキシ樹脂〔日本化薬株式会社製、商品名〕

[0093] 〔無機充填材（ｆ）〕

・球状溶融シリカ（平均粒径：０．５μｍ）

[0094]

[表2]

表2

			実施例												比較例					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
(a)成分	シアナミド	質量部	01	01	01	03	03	03	05	05	05	01	01	01	0	0	0	0	0	0
(b)成分	(b-i) PPh_3とp-ベンゾキノンの付加物	質量部	03			03			03			03	03	03	03			03	03	03
	(b-ii) P(p-tol)$_3$とp-ベンゾキノンの付加物	質量部		03			03			03						03				
	(b-iii) P(n-Bu)$_3$とp-ベンゾキノンの付加物	質量部			03			03			03						03			
マレイミド変性ポリイミド樹脂(X)	(X-i) 製造例1	質量部	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90			90	90	90	90		90
	(X-ii) 製造例2	質量部											90	90					90	
(e)成分	(e-i) NC-7000-L	質量部	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10		10	10	10	10	10	
	(e-ii) NC-3000-H	質量部										10		10						10
(f)成分	球状溶融シリカ	体積%*1	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
評価結果	(1) ガラス転移温度 (℃)		270	275	270	270	270	275	275	275	270	275	280	285	270	270	275	275	285	275
	(2) 熱膨張率 (ppm/℃)		7.8	7.6	7.7	7.8	7.8	7.7	7.9	7.8	7.7	7.5	7.3	7.2	7.8	7.6	7.7	7.7	7.4	7.7
	(3) 銅箔接着強度 (kN/m)		0.55	0.58	0.6	0.62	0.64	0.64	0.64	0.63	0.66	0.58	0.6	0.6	0.45	0.43	0.45	0.48	0.46	0.46
	(4) 曲げ弾性率 (GPa)		18	18.1	18.3	18.4	18.3	18.2	18.6	18.4	18.5	18.6	18.2	18	17.8	17.9	17.8	17.9	17.6	17.8
	(5) デスミア重量減少量 (g/m^2)		2.5	2.3	2.3	2.4	2.2	2.5	2.2	2.5	2.6	2.4	2.2	2.5	2.6	2.4	2.5	2.3	2.3	2.5

*1：熱硬化性樹脂組成物中の体積%を示す。

[0095] 表２より、実施例１～１２では、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔接着強度に優れており、曲げ弾性率が高く、さらにデスミア重量減少量が小さい。特に、銅箔接着強度が一段と優れており、曲げ弾性率も向上している。

一方、ジシアンジアミド（ａ）を使用していない比較例１～６では、耐熱性、低熱膨張性及び銅箔接着強度の全ての特性を同時に満たすものはなく、特に銅箔接着強度に劣っている。さらに、曲げ弾性率もやや低い。

したがって、実施例で得た本発明のプリプレグであれば、コアレス基板に要求される水準の、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度を満足するため、コアレス基板用として非常に有用であるといえる。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明のプリプレグは、コアレス基板に要求される水準の、耐熱性、低熱膨張性及び金属回路との接着強度を満足することから、高密度化、高多層化されたプリント配線板の製造に好適であり、大量のデータを高速で処理するコンピュータ、情報機器端末等の用いられる電子機器の配線板に好適に用いられる。

符号の説明

[0097] １ 支持体（コア基板）

２ プリプレグ（絶縁層）

３ ビアホール

４ 回路パターン

５ ビルドアップ層

６ コアレス基板

請求の範囲

[請求項1] ジシアンジアミド（ａ）、第３級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）、少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）、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（ｄ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなる、コアレス基板用プリプレグ。

[請求項2] ジシアンジアミド（ａ）、第三級ホスフィンとキノン類との付加物（ｂ）と共に、アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）を含有する熱硬化性樹脂組成物を含んでなり、前記アミノ変性ポリイミド樹脂（Ｘ）が、分子構造中に少なくとも２個の第１級アミノ基を有するアミン化合物（ｃ）と分子構造中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物（ｄ）との反応物である、コアレス基板用プリプレグ。

[請求項3] ジシアンジアミド（ａ）の含有量が、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の固形分１００質量部に対して０．０５～１．５質量部である、請求項１又は２に記載のコアレス基板用プリプレグ。

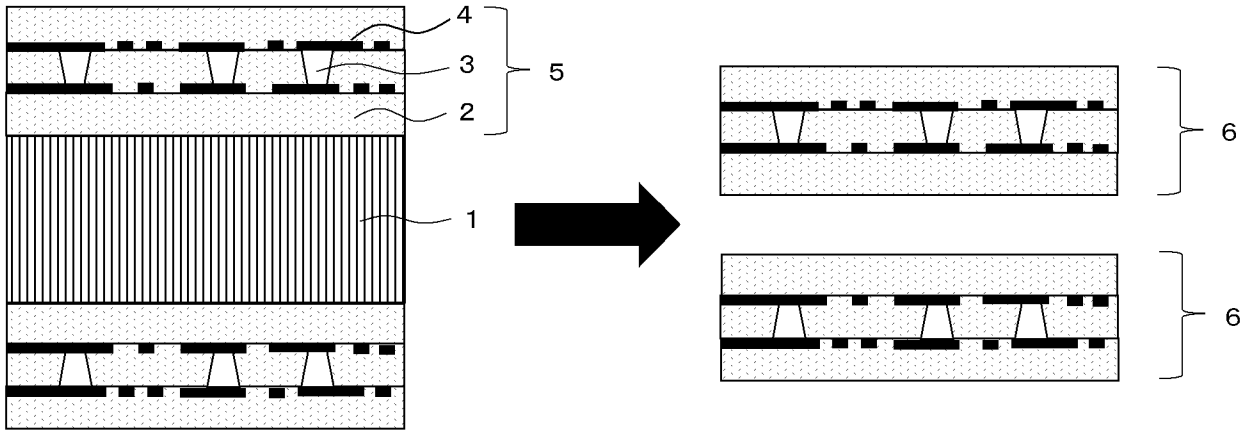
[請求項4] 前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、エポキシ樹脂及びシアネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種の熱硬化性樹脂（ｅ）を含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載のコアレス基板用プリプレグ。

[請求項5] 前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに無機充填材（ｆ）を含有する、請求項１～４のいずれか１項に記載のコアレス基板用プリプレグ。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のコアレス基板用プリプレグを用いて形成された絶縁層を含有する、コアレス基板。

[請求項7] 請求項６に記載のコアレス基板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/012844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08J5/24(2006.01)i, C08G73/12(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i
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)
Int.Cl. B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2012-045887 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 08 March 2012, entire text & KR 10-2012-0021243 A & TW 201213112 A	1-7
A	JP 2015-224304 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 14 December 2015, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2015-224303 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 14 December 2015, entire text (Family: none)	1-7

☒ 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
07 June 2018 (07.06.2018)	19 June 2018 (19.06.2018)

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/JP2018/012844

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 2014-024927 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 February 2014, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2014-024925 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 February 2014, entire text (Family: none)	1-7
A	JP 5-230242 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 07 September 1993, entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2006/001445 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 05 January 2006, entire text & US 2008/0050596 A1 & EP 1775321 A1 & KR 10-2007-0039060 A & CN 1989203 A & TW 200617097 A	1-7
P, A	JP 2017-075221 A (AJINOMOTO CO., INC.) 20 April 2017, entire text & KR 10-2017-0044054 A & CN 106916400 A & TW 201728661 A	1-7
P, A	JP 2018-012791 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 25 January 2018, entire text (Family: none)	1-7
P, A	JP 2018-012764 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 25 January 2018, entire text (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１２８４４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/24(2006.01)i, C08G73/12(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

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））

Int.Cl.　B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
A	JP 2012-045887 A (住友ベークライト株式会社) 2012.03.08, 文献全体 & KR 10-2012-0021243 A & TW 201213112 A	１－７
A	JP 2015-224304 A (日立化成株式会社) 2015.12.14, 文献全体 (ファミリーなし)	１－７
A	JP 2015-224303 A (日立化成株式会社) 2015.12.14, 文献全体 (ファミリーなし)	１－７

☑　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矛盾するものではなく、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
０７．０６．２０１８	１９．０６．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｆ　３９７３
大村　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

Ｃ（続き）．　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 2014-024927 A（日立化成株式会社）2014.02.06, 文献全体（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 2014-024925 A（日立化成株式会社）2014.02.06, 文献全体（ファミリーなし）	１－７
Ａ	JP 5-230242 A（日立化成工業株式会社）1993.09.07, 文献全体（ファミリーなし）	１－７
Ａ	WO 2006/001445 A1（旭化成ケミカルズ株式会社）2006.01.05, 文献全体 & US 2008/0050596 A1 & EP 1775321 A1 & KR 10-2007-0039060 A & CN 1989203 A & TW 200617097 A	１－７
Ｐ，Ａ	JP 2017-075221 A（味の素株式会社）2017.04.20, 文献全体 & KR 10-2017-0044054 A & CN 106916400 A & TW 201728661 A	１－７
Ｐ，Ａ	JP 2018-012791 A（日立化成株式会社）2018.01.25, 文献全体（ファミリーなし）	１－７
Ｐ，Ａ	JP 2018-012764 A（日立化成株式会社）2018.01.25, 文献全体（ファミリーなし）	１－７