

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4455114号  
(P4455114)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

|                      |            |
|----------------------|------------|
| (51) Int.Cl.         | F 1        |
| C08G 59/40 (2006.01) | C08G 59/40 |
| C08L 63/00 (2006.01) | C08L 63/00 |
| C08L 71/10 (2006.01) | C08L 71/10 |
| C08L 79/08 (2006.01) | C08L 79/08 |
| H05K 3/46 (2006.01)  | H05K 3/46  |

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-90075 (P2004-90075)  
 (22) 出願日 平成16年3月25日 (2004.3.25)  
 (65) 公開番号 特開2005-272722 (P2005-272722A)  
 (43) 公開日 平成17年10月6日 (2005.10.6)  
 審査請求日 平成18年9月15日 (2006.9.15)

(73) 特許権者 000108823  
 タムラ化研株式会社  
 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2  
 (74) 代理人 100097490  
 弁理士 細田 益穂  
 (74) 代理人 100097504  
 弁理士 青木 純雄  
 (72) 発明者 鈴木 鉄秋  
 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タ  
 ムラ化研株式会社内  
 (72) 発明者 植内 直也  
 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タ  
 ムラ化研株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ビルドアップ基板層間絶縁材料用の熱硬化性樹脂組成物、樹脂フィルム、製品およびビルドアップ基板の層間絶縁材料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) 工ポキシ樹脂、(b) 硬化剤としてノボラックフェノール樹脂およびベンゾオキサジン化合物、および(c) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂を含み、 $0.6 \frac{m+n}{2}, 0.5 \frac{m}{1.2}$ 、かつ $0.1 \frac{n}{1.0}$ を満足し( $m$ は、前記(a)工ポキシ樹脂の工ポキシ当量数を1としたときの前記ノボラックフェノール樹脂の水酸基当量数であり、 $n$ は前記(a)工ポキシ樹脂の工ポキシ当量数を1としたときの前記ベンゾオキサジン化合物の熱分解後の水酸基当量数である)、前記(a)工ポキシ樹脂および前記(b)硬化剤の合計量を100重量部としたときの前記(c)溶剤可溶性ポリイミド樹脂の量が1~100重量部であることを特徴とする、ビルドアップ基板層間絶縁材料用の熱硬化性樹脂組成物。

10

## 【請求項2】

前記組成物が、(d)高分子工ポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を含有しており、その重量が、前記(c)溶剤可溶性ポリイミド樹脂の重量以下であることを特徴とする、請求項1記載の組成物。

## 【請求項3】

前記組成物が(e)フィラーを含有しており、前記(a)工ポキシ樹脂、前記(b)硬化剤、前記(c)溶剤可溶性ポリイミド樹脂および(d)高分子工ポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂の合計量を100重量部としたときの前記(e)フィラーの量が100重量部以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の組成物。

## 【請求項4】

20

前記(a)エポキシ樹脂が、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂およびジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

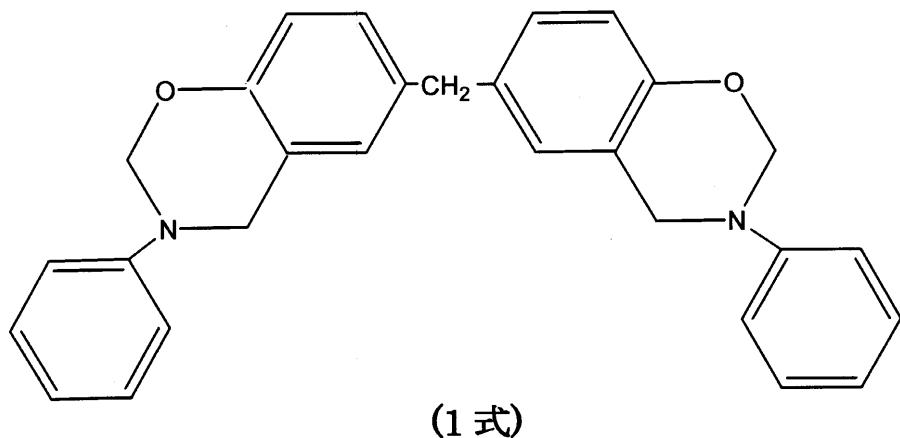
**【請求項5】**

前記(b)ノボラックフェノール樹脂が、トリアジン変性ノボラック樹脂、ナフトールアラルキル型樹脂およびナフタレンジオールアラルキル樹脂からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

**【請求項6】**

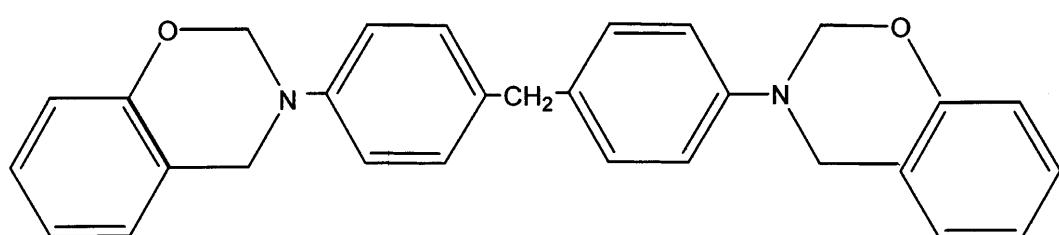
前記(b)ベンゾオキサジン化合物が、下記一般式(1式)または(2式)で表される化合物、またはその異性体またはオリゴマーであることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

**【化1】**



10

20



30

40

(2式)

**【請求項7】**

前記(c)溶剤可溶性ポリイミド樹脂が、ジアミノトリメチルフェニルインダンとベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物を反応させて得られる完全イミド化した可溶性ポリイミド樹脂であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

**【請求項8】**

前記(e)フィラーが、シリカ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンエーテ

50

ルおよびメチルシリコーンからなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項3～7のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の組成物から作成された、Bステージ化した樹脂フィルム。

【請求項10】

請求項9記載の樹脂フィルム、および耐熱フィルムまたは金属箔からなる基材を備えていることを特徴とする製品。

【請求項11】

前記耐熱フィルムが、全芳香族ポリアミドフィルムまたは全芳香族ポリエステルフィルムであることを特徴とする、請求項10記載の製品。 10

【請求項12】

請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の組成物からなることを特徴とする、ビルドアップ基板の層間絶縁材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤、プリプレグ、塗料等に使用され、特にはセミアディティブあるいはフルアディティブ法により製造されるプリント配線板も作製できる熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いて作製したBステージ化した樹脂フィルム、耐熱フィルムの片面或いは両面に塗布してBステージ化した基材フィルム入り樹脂フィルム、金属箔の片面に塗布してBステージ化した接着剤付き銅箔に関するものであり、低誘電率、低誘電正接、低膨張係数で、高接着強度、高耐熱、高信頼性の高密度ビルドアッププリント配線板用として使用され、得られたプリント配線板は半導体プラスチックパッケージ用等に使用される。 20

【背景技術】

【0002】

近年、MPUやASIC用のパッケージ基板には、細線化、小径狭パッドピッチ化、多層化に加え、高速化に伴う高周波対応の為の低誘電・低誘電正接化が求められている。このためには基板構造的には高密度ビルドアップ基板又は高密度一括成形基板が必要であり、細線化対応のためにはサブトラ法からアディティブ法へ、小径狭パッドピッチ化対応のためには小径レザービア化が必要であり、また信頼性向上、寸法精度、位置精度向上のための低膨張係数化も必要となる。また高周波数化対応のためには伝送損失低減のための低誘電・低誘電正接化や導体処理プロファイルによる表皮効果低減のための表面粗さの低減などが必要となる。こうしたフィルム製品としては、例えば特許文献1～10記載のものが知られている。 30

【特許文献1】特開平11-1547

【特許文献2】特開平11-87927

【特許文献3】特開2000-17148

【特許文献4】特開2000-198907

【特許文献5】特開2003-238772

【特許文献6】特開2001-181375

【特許文献7】特開2002-241590

【特許文献8】特開2002-309200

【特許文献9】特開2003-127313

【特許文献10】特開2003-321607

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、これらの要求を満たす材料は現在はなく、特にビルドアップ基板用の層間絶縁 50

材料については特に顕著である。すなわち、低誘電・低誘電正接、低膨張係数であり、アディティブ工法に適合した粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる熱硬化性樹脂組成物は知られていない。

#### 【0004】

本発明の課題は、低誘電・低誘電正接、低膨張係数であり、アディティブ工法に適合した粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる層間絶縁材料を提供することである。また、本発明の課題は、このような熱硬化性樹脂組成物を層間絶縁材料として用いて製造された高密度ビルドアッププリント配線板を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤としてノボラックフェノール樹脂およびベンゾオキサジン化合物、および(c)溶剤可溶性ポリイミド樹脂を含み、 $0.6 \leq m+n \leq 2$ 、 $0.5 \leq m \leq 1.2$ 、かつ $0.1 \leq n \leq 1.0$ を満足し(mは、(a)エポキシ樹脂のエポキシ当量数を1としたときの前記ノボラックフェノール樹脂の水酸基当量数であり、nは(a)エポキシ樹脂のエポキシ当量数を1としたときのベンゾオキサジン化合物の熱分解後の水酸基当量数である)、(a)エポキシ樹脂および(b)硬化剤の合計量を100重量部としたときの(c)溶剤可溶性ポリイミド樹脂の量が1~100重量部であることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0006】

低誘電・低誘電正接、低膨張係数は、ベース樹脂を従来のビスフェノールA型エポキシ系からジシクロペンタジエン型などの剛直構造のエポキシ樹脂に変更し、かつ硬化剤としてトリアジン変性ノボラックフェノール樹脂等とベンゾオキサジン化合物を併用することにより実現されることを発見した。

#### 【0007】

しかし、この硬化物は、未だフィルム物性としては不足があることが分かった。従来は、フィルム物性を向上させるためには、ゴム状化合物やフェノキシ樹脂に代表される高分子化合物を配合してきた。しかしこれらの化合物は、誘電特性を低下させてしまうため、本発明では多量に使用できない。そこで、本発明者は、溶剤可溶性ポリイミド樹脂を併用することによって、硬化物に可とう性を付与し、誘電特性を低下させることなく、フィルム物性を向上させ得ることを発見した。また、溶剤可溶性ポリイミド樹脂添加によって樹脂組成物自体の接着強度が向上したことにより、従来使用されている粗化剤を使用しての低プロファイルでの粗化面形成をも実現できることを発見した。

#### 【0008】

これらの樹脂組成物により、低誘電・低誘電正接でアディティブ工法に適合した、粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる層間絶縁材料を提供することが可能となった。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

本発明において、(a)エポキシ樹脂は限定されないが、好ましくは2個以上のグリシジル基を持つ(剛直構造の)エポキシ樹脂である。特に好ましくは、ビフェニル型エポキシ樹脂、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などであり、単独、又は2種以上組み合わせて用いることができる。ここで誘電率、誘電正接には、エポキシ樹脂の主骨格構造と水酸基濃度が大きく関係する。そこで、エポキシ樹脂の中でも、エポキシ当量が大きいものが好適である。また、(a)エポキシ樹脂からは、後述する(d)高分子エポキシ樹脂は除かれる。(a)エポキシ樹脂の分子量(Mw)は、10,000未満が好ましく、9900以下であることが更に好ましく、5000以下であることが一層好ましい。

#### 【0010】

10

20

30

40

50

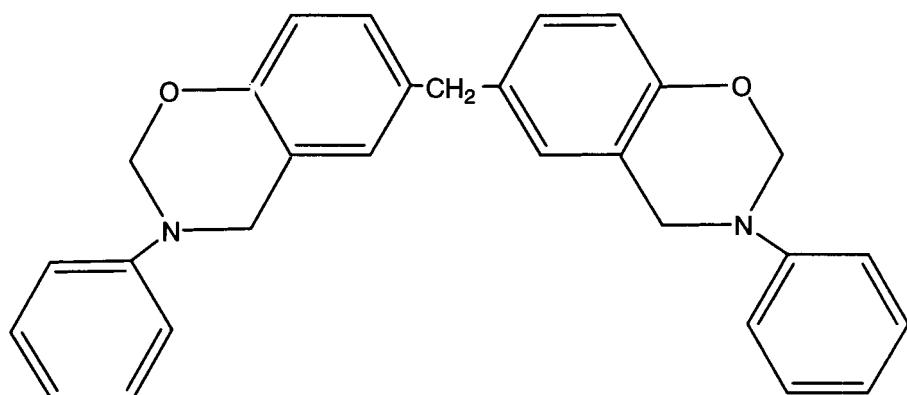
本発明において、(b)の硬化剤として使用するノボラックフェノール樹脂は、トリアジン変性ノボラック樹脂であるベンゾグアナミン変性ビスフェノールA型ノボラック樹脂、ベンゾグアナミン変性クレゾールノボラック型フェノール樹脂、ベンゾグアナミン変性フェノールノボラック型フェノール樹脂、メラミン変性ビスフェノールA型ノボラック樹脂、メラミン変性クレゾールノボラック型フェノール樹脂、メラミン変性フェノールノボラック型フェノール樹脂、またナフタレン構造とアラルキル構造とを有する樹脂として、1-ナフトールアラルキル樹脂、2-ナフトールアラルキル樹脂、1,6-ナフタレンジオールアラルキル樹脂等を例示できる。

## 【0011】

本発明の(b)硬化剤として使用するベンゾオキサジン化合物は、特に限定されない。好ましくは、一般式(1式)、(2式)で表される化合物、この化合物の異性体、またはこの化合物のオリゴマーである。

## 【0012】

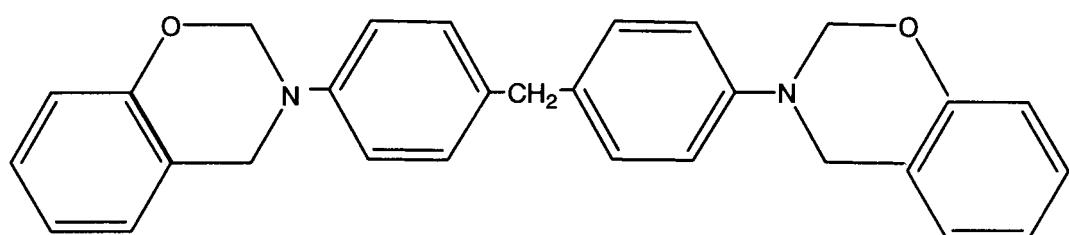
## 【化2】



10

20

30



40

(2式)

50

## 【0013】

ベンゾオキサジン化合物は、熱により開環し、フェノール性水酸基と第3級アミンを発生する。このためエポキシ樹脂の硬化剤としての作用も期待できる。しかし、ベンゾオキサジン化合物は熱による自己縮合が可能なため、このような用途に使用できる構造には制約があり、低温での開環重合が可能なものは適さない。この観点からは、100℃以上の熱による開環重合が可能な化合物が適している。

## 【0014】

(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量数を1としたとき、(b) 硬化剤の使用量は、ノボラックフェノール樹脂とベンゾオキサジン化合物との合計値(水酸基当量数 :  $m + n$ )で0.6~2が最適である。硬化剤の使用量(合計値 : 水酸基当量数)が0.6未満であると、適正なTgと低誘電率、低誘電正接が得られない。硬化剤の使用量(合計値 : 水酸基当量数)が2を超えると、吸水特性が低下し、硬化時間の遅延が生ずる。

10

## 【0015】

(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量数を1としたとき、ノボラックフェノール樹脂硬化剤の量は水酸基当量数mとして0.5以上、1.2以下とする。ノボラックフェノール樹脂硬化剤の使用量が0.5未満では適正なTgが得られないので、0.5以上とするが、0.6以上とすることが更に好ましい。また、ノボラックフェノール樹脂硬化剤の使用量が1.2を超えると、樹脂の吸水特性が低下するので、1.2以下とするが、1.0以下とすることが更に好ましい。

20

## 【0016】

(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量数を1としたとき、ベンゾオキサジン化合物の量は水酸基当量nとして0.1以上、1.0以下とする。ベンゾオキサジン化合物の使用量が0.1未満では、樹脂の低誘電率・低誘電正接化、低膨張係数化の効果がないので、0.1以上とするが、0.2以上とすることが更に好ましい。また、ベンゾオキサジン化合物の使用量が1を超えると、硬化時間が大幅に遅延するので、1以下とするが、0.7以下とすることが更に好ましい。

## 【0017】

30

これらの硬化剤の中でも、特にトリアジン変性ノボラック樹脂は、従来のノボラック樹脂と比較すると、低誘電率・低誘電正接の硬化物をつくり、ベンゾオキサジン化合物は低誘電率・低誘電正接・低膨張係数の硬化物をつくることができる。ただし、ベンゾオキサジン化合物のみの硬化剤ではエポキシ樹脂との反応性に劣り、かつ開環重合も起こす為、本発明によるトリアジン変性ノボラック樹脂との併用硬化剤が最も優れた硬化物物性を示すことを発見した。

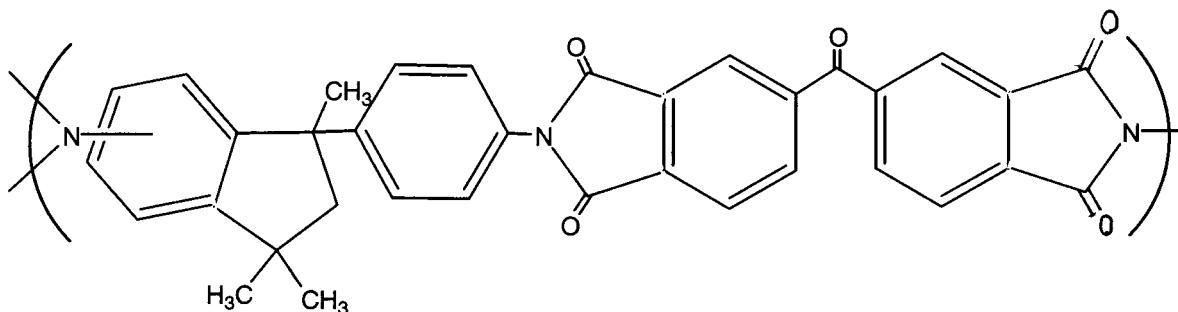
## 【0018】

本発明において、(c) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂は、NMP、DMF、DMACなどの溶剤に可溶であり、高Tg、低誘電率・低誘電正接の特性を持つものが好適であり、例えばジアミントリメチルフェニルインダンとベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物を反応させて得られる完全イミド化した可溶性ポリイミド樹脂(3式)の構造単位を有するものなどがある。

40

## 【0019】

【化3】



(3式)

20

【0020】

(a) エポキシ樹脂および(b) 硬化剤の合計量を100重量部としたときの(c) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂の量は、1~100重量部の範囲で選択される。これが1重量部未満では接着強度と可とう性に効果がないので、1重量部以上とするが、5重量部以上することが更に好ましい。また、これが100重量部を超えると、フィルムとしての破断強度が低下するので、100重量部以下とするが、50重量部以下することが更に好ましい。

30

【0021】

なお、(c) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂の溶剤可溶性とは、20% 固形分の溶液を、NMP、DMF、DMACなどの、組成物に使用している溶剤によって作製可能なものを言う。

【0022】

本発明の組成物中においては、(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を併用することができる。(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を併用することにより、(c) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂と同様に可とう性を付与することができるが、誘電率、誘電正接を悪化させる傾向がある。ただし経済的な観点から添加量を規定して使用することができる。すなわち、その使用量は、誘電率、誘電正接の観点からは、(c) 溶剤可溶性ポリイミド樹脂の重量以下であることが好ましく、更に好ましくは(c) の重量を10重量部としたときに50重量部以下とする。この変性量を超えると、誘電率、誘電正接、Tgに悪影響を与える傾向がある。

40

【0023】

また、(d) としては、具体的には分子量(Mw)が10,000以上のものが好適であり、樹脂骨格としては、BPA型、BPA/BPF型、BPA/BPS型、BP/BPS型などが好適である。

【0024】

本発明の組成物中においては、(e) フィラーを添加することができる。(e) フィラ

50

一は、表面粗化工程で、前記の( a )、( b )、( c )および( d )の硬化物との溶解性差のある化合物である。( e )フィラーは、具体的には、シリカ、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、メチルシリコーンやポリフェニレンエーテルなどの低誘電化合物フィラーなどが好適である。

#### 【 0 0 2 5 】

また、( a )エポキシ樹脂、( b )硬化剤、( c )溶剤可溶性ポリイミド樹脂および( d )高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂の合計量を100重量部としたときに、( e )フィラーの量を0~100重量部とすることが好ましい。

#### 【 0 0 2 6 】

低誘電率・低誘電正接の観点からは、どのフィラーの選択も可能だが、低膨張係数を加味する場合にはシリカ主体が良い。この場合シリカは表面処理(エポキシシラン処理、アミノシラン処理、ビニルシラン処理など)されたシリカを用いても良い。また、粒径としては狭ピッチ対応(L/S 50/50 μm)と表面粗さの低減(Ra 0.5 μm)の観点から平均粒径が0.5 μm以下のものが望ましい。また0.5kN/m以上のピール強度をRa 0.5 μmで出す為には、シリカ添加量を10重量部以上添加するのが良い。また100重量部以上添加するとレーザー加工性を悪化させてるので、100重量部以下とすることが好ましい。10

#### 【 0 0 2 7 】

また本発明の組成物には、必要に応じて硬化促進剤を併用することができる。硬化促進剤としては各種イミダゾール類などの一般的なものを使用することができる。主に反応速度、ポットライフの観点から選択する。20

#### 【 0 0 2 8 】

さらに本発明の成分には、難燃性の付与のために難燃剤を添加することができる。ハロゲンフリーの難燃剤としては、縮合型リン酸エステル類、ホスファゼン類、ポリリン酸塩類、HCA(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド)誘導体等がある。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に使用可能な溶媒は特に限定されないが、NMP(ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート)やジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの高沸点溶剤とシクロヘキサンやMEK(メチルエチルケトン)などの中、低沸点溶剤を組み合わせることが特に好ましい。30

#### 【 0 0 3 0 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物をBステージ化することにより、樹脂フィルムを得ることができる。すなわち、以上述べてきた本発明の樹脂組成物は、これをNMP / MEK等の好適な混合有機溶剤で希釈してワニスとなし、これを必要に応じて離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上にダイコーラーなどで塗布し、加熱するという通常の方法によりB状態の熱硬化性樹脂フィルムを製造する事が出来る。

#### 【 0 0 3 1 】

また、表面処理した全芳香族アミドフィルムまたは全芳香族ポリエステルフィルムの両面あるいは片面に、本発明の熱硬化性樹脂組成物を塗工および加熱することにより、さらに低膨張率であるB状態の基材フィルムベース熱硬化性樹脂フィルムを製造できる。前記の全芳香族アミドポリマーとしてはポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)が挙げられ、全芳香族ポリエステル系ポリマーとしては、2 - ヒドロキシ - 6 - ナフト酸(2-Hydroxy-6-Naphthoic Acid)やp - ヒドロキシ安息香酸(p-Hydroxy Benzoic Acid)構造を持つものがあげられる。40

#### 【 0 0 3 2 】

又、本発明の熱硬化性樹脂組成物を金属箔に塗工することにより、接着剤付き金属箔を製造する事ができる。この金属箔としては、表面粗化した銅箔、アルミニウム箔を例示できるが、銅箔が特に好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

50

20

30

40

50

本発明のフィルム付き製品は、ビルドアップ多層板のHDI材料としてレーザービアなどの非貫通ビアホールを持つプリント配線板に使用することができる。

【実施例】

【0034】

以下に、本発明を実施例により説明する。

(実施例1)

372重量部のジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固体分80重量%)、160重量部のメラミン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価151、樹脂固体分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、302重量部の可溶性ポリイミド樹脂「Q-VR-X0163」(ピーアイ技術研究所社製、樹脂固体分20重量%)、25重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 0.3 μm)からなる混合物に溶媒としてNMP / MEK混合溶剤を加えて樹脂固体分55重量%の樹脂ワニスを調整した。 10

【0035】

(実施例2)

362重量部のビフェニル型エポキシ樹脂「NC-3000H」(日本化薬社製、エポキシ当量275、樹脂固体分80重量%)、177重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固体分60重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、302重量部の可溶性ポリイミド樹脂「Q-VR-X0163」(ピーアイ技術研究所社製、樹脂固体分20重量%)、25重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、1.0重量部の1-シアノ-2-ウンデシルイミダゾール、120重量部のエポキシシラン処理シリカ(平均粒径 0.3 μm)からなる混合物に溶媒としてNMP / MEK混合溶剤を加えて樹脂固体分55重量%の樹脂ワニスを調整した。 20

【0036】

(実施例3)

349重量部のナフトールアラルキル型エポキシ樹脂「ESN-165」(東都化成社製、エポキシ当量265、樹脂固体分80重量%)、177重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固体分60重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、302重量部の可溶性ポリイミド樹脂「Q-VR-X0163」(ピーアイ技術研究所社製、樹脂固体分20重量%)、25重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、1.2重量部の2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 0.3 μm)からなる混合物に溶媒としてNMP / MEK混合溶剤を加えて樹脂固体分55重量%の樹脂ワニスを調整した。 30

【0037】

(実施例4)

362重量部のビフェニル型エポキシ樹脂「NC-3000H」(日本化薬社製、エポキシ当量275、樹脂固体分80重量%)、177重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固体分60重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「P-d」(四国化成社製)、302重量部の可溶性ポリイミド樹脂「Q-VR-X0163」(ピーアイ技術研究所社製、樹脂固体分20重量%)、25重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のPPEフィラー「YPL-100LP」(三菱ガス化学社製)からなる混合物に溶媒としてNMP / MEK混合溶剤を加えて樹脂固体分55重量%の樹脂ワニスを調整した。 40

【0038】

(実施例5)

372重量部のジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固体分80重量%)、182重量部の1-ナフトールアラルキル樹脂「SN-485」(東都化成社製、水酸基価215)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、302重量部の可溶性ポリイミド樹脂「Q-VR-X0163」(ピーアイ技術研究所 50

社製、樹脂固体分20重量%)、25重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 0.3 μm)からなる混合物に溶媒としてNMP / MEK混合溶剤を加えて樹脂固体分55重量%の樹脂ワニスを調整した。

#### 【0039】

##### (実施例6)

372重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固体分80重量%)、160重量部のメラミン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価151、樹脂固体分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、203重量部の可溶性ポリイミド樹脂「Q-VR-X0163」(ピーアイ技術研究所社製、樹脂固体分20重量%)、67重量部の高分子エポキシ樹脂「YPS-007A30」(東都化成社製、Mw 40,000、樹脂固体分30重量%)、35重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 0.3 μm)からなる混合物に溶媒としてNMP / MEK混合溶剤を加えて樹脂固体分55重量%の樹脂ワニスを調整した。10

#### 【0040】

##### (比較例1)

1300重量部のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「YDCN-704P」(東都化成社製、エポキシ当量210、樹脂固体分70重量%)、140重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート1001」(JER社製、エポキシ当量456、樹脂固体分70重量%)、327重量部のフェノキシ樹脂「YP-55」(東都化成社製)、925重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固体分60重量%)、240重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、320重量部のエポキシ化ポリブタジエン樹脂「E-1800-6.5」(日本石油化学社製)からなる混合物に溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)を加えて樹脂固体分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調整した。20

#### 【0041】

##### (比較例2)

600重量部の臭素化工ポキシ樹脂「エピコート5045」(JER社製、エポキシ当量480樹脂固体分80重量%)、85重量部のフェノキシ樹脂「YP-55」(東都化成社製)、13重量部のジシアソジアミド及び0.5重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、100重量部のエポキシ化ポリブタジエン樹脂「E-1800-6.5」(日本石油化学社製)からなる混合物に溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)とジメチルホルムアミドを加えて樹脂固体分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調整した。30

#### 【0042】

前記各例の樹脂ワニスを3本ロールで良く分散した。これを離型処理した25 μmポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上にダイコーラーで塗布し160 °Cの温度で乾燥して厚さ50 μmのB状態の熱硬化性樹脂フィルム(a)を製造した。揮発分は1.5wt%に調整した。また保護フィルムとしてポリエチレンフィルム(PEフィルム)をラミネートした。40

#### 【0043】

これを18 μmの表面処理なし銅箔と重ねあわせ、真空プレスに仕込み170 °C × 60分、4MPaで加熱・加圧(真空度5torr)成形した(成形物(1))。

#### 【0044】

一方、厚さ0.2mmの高TgハロゲンフリーFR-4両面銅張積層板(銅箔12 μm)(商品名TLC-W-552Y、京セラケミカル社製)に回路を形成し、導体に黒色酸化銅処理後に、この面に上記フィルムAを保護フィルムを剥離してラミネートを両面に行う。これを真空プレスに仕込み170 °C × 60分、4MPaで加熱・加圧(真空度1torr)成形する。冷却取り出し後、CO<sub>2</sub>レーザで所定孔径のブラインドピアを形成した。

#### 【0045】

過マンガン酸デスマニア溶液で表面粗化を行い、同時に孔内底部の残存樹脂も溶解除去し50

た。これに無電解銅メッキ $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、電解銅メッキ $20\text{ }\mu\text{m}$ を付け、 $170^\circ \times 30\text{分}$ のアフターベーキングを行った。これを繰り返しビルドアップ層が片側2層の6層ビルドアップ多層プリント配線板(I)を作製した。

#### 【0046】

また $16\text{ }\mu\text{m}$ の全芳香族ポリアミド系フィルムにダイコーターで両面塗布し $160^\circ$ の温度で乾燥して厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のB状態の全芳香族ポリアミド基材ベース熱硬化性樹脂フィルム(b)を製造した。そしてフィルムAと同様に、表面無処理銅箔での成形物(2)と片側2層の6層ビルドアップ多層プリント配線板(II)を作製した。

#### 【0047】

上記各例の各パラメーターを表1にまとめて示す。また、各例の特性評価結果を表2に示す。10

ただし、表2のPWB(III)、PWB(IV)は、PWB(I)、PWB(II)の製造方法に準拠して作製したJPCA-HD01のテストパターン基板である。

#### 【0048】

誘電率： 誘電正接：インピーダンスアナライザーによる。

信頼性： JPCA-BU01による。

(a) 热衝撃試験：  $125^\circ$ で30分間保持し、次いで $-65^\circ$ で30分間保持することを1サイクルとする。そして、表2には熱サイクル数を示した。

(b) 高温高湿バイアス試験： $85^\circ$ 、85%RH、DC=30V(ただし、槽内測定)

耐燃性： UL-94による。ただし、使用したPWB(I)は、全面エッチングした銅張積層板に片側2層の樹脂フィルムを積層したものを用いた。20

#### 【0049】

【表1】

|                        |                                | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6  | 比較例1<br>樹脂2   |
|------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| (a) エポキシ樹脂：            | エポキシ当量                         | 283   | 275   | 265   | 275   | 283   | 283   | 210 / 456 480 |
| (a) エポキシ樹脂：            | 実配合固形分重量                       | 297.6 | 289.6 | 279.2 | 289.6 | 297.6 | 297.6 | 910 / 98 480  |
| (a) :                  | 実配合 エポキシ当量数                    | 1.052 | 1.053 | 1.054 | 1.053 | 1.052 | 1.052 | 4.548 1       |
| (b) ノボラックフェノール樹脂：水酸基価  |                                | 151   | 125   | 125   | 125   | 215   | 151   | 125           |
| (b) :                  | 実配合固形分重量                       | 128   | 106.2 | 106.2 | 106.2 | 182   | 128   | 555           |
| (b) :                  | (m)                            | 0.806 | 0.807 | 0.806 | 0.807 | 0.805 | 0.806 | 1.024         |
| (b) ベンゾオキサジン化合物：       | 水酸基価                           | 217   | 217   | 217   | 217   | 217   | 217   |               |
| (b) :                  | 実配合固形分重量                       | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    |               |
| (b) :                  | (n)                            | 0.262 | 0.262 | 0.262 | 0.262 | 0.262 | 0.262 |               |
| m + n                  |                                | 1.068 | 1.069 | 1.068 | 1.069 | 1.067 | 1.068 |               |
| (c) 可溶性ポリイミド樹脂：        | 実配合固形分重量                       | 60.4  | 60.4  | 60.4  | 60.4  | 60.4  | 60.4  | 40.6          |
| (c) :                  | (a)+(b)100重量部に対する固形分重量         | 12.4  | 13.3  | 13.6  | 13.3  | 11.1  | 8.4   |               |
| (d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂 | (c) 100重量部に対する固形分重量            | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 49.5  |               |
| (e) フィラー：              | 実配合固形分重量                       | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   |               |
| (e) :                  | (a)+(b)+(c)+(d)100重量部に対する固形分重量 | 22.0  | 23.2  | 23.7  | 23.2  | 20.0  | 22.0  |               |

【0050】

【表2】

|                    |                    | 実施例1   | 実施例2   | 実施例3   | 実施例4   | 実施例5   | 実施例6   | 比較例1  | 比較例2  |
|--------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 誘電率 (1GHz)         | 成形物 (1)            | 3.0    | 3.1    | 3.0    | 3.0    | 3.0    | 3.0    | 3.7   | 3.8   |
| 誘電正接 (1GHz)        | 成形物 (1)            | 0.008  | 0.007  | 0.007  | 0.008  | 0.009  | 0.009  | 0.016 | 0.018 |
| Tg ( °C ) :TMA法    | 成形物 (1)            | 175    | 170    | 165    | 170    | 157    | 152    | 145   | 125   |
| C.T.E (ppm/°C)     | 成形物 (1)            | 50     | 52     | 48     | 60     | 49     | 52     | 85    | 80    |
|                    | 成形物 (2)            | 16     | 16     | 15     | 18     | 16     | 17     | 25    | 23    |
| 表面粗さ<br>Ra ( μm )  | PWB ( I )          | 0.4    | 0.4    | 0.4    | 0.4    | 0.4    | 0.5    | 1.0   | 0.9   |
| ビール (kN/mm)        |                    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 0.9    | 0.8   | 1.0   |
| 信頼性<br>(a: cycles) | PWB ( III )<br>(a) | >500   | >500   | >500   | >500   | >500   | >500   | 150   | 100   |
|                    | (b)                | >1,000 | >1,000 | >1,000 | >1,000 | >1,000 | >1,000 | 300   | 150   |
| (b: hrs)           | PWB ( IV )<br>(a)  | >500   | >500   | >500   | >500   | >500   | >500   | 100   | 50    |
|                    | (b)                | >1,000 | >1,000 | >1,000 | >1,000 | >1,000 | >1,000 | 200   | 100   |
| 耐燃性 (UL-94)        | PWB ( I ) ★        | V-0    | V-0    | V-0    | V-0    | V-0    | V-0    | V-0   | V-0   |

【0051】

本発明の実施例 1 ~ 6 の成形物は、誘電率、誘電正接が低く、 $T_g$  が高く、熱膨張率が低い上、表面粗さが小さく、接着強度、耐熱性が高い。

【 0 0 5 2 】

これに対して、比較例 1においては、(c) 可溶性ポリイミド樹脂を添加していないが、誘電率、誘電正接が相対的に高く、 $T_g$  が低く、熱膨張率、表面粗さが高く、強度、耐熱性が相対的に低かった。比較例 2においては、エポキシ樹脂の組成物を使用しているが、誘電率、誘電正接が相対的に高く、 $T_g$  が低く、熱膨張率、表面粗さが高く、強度、耐熱性が相対的に低かった。

【 0 0 5 3 】

以上述べたように、本発明によれば、低誘電率、低誘電正接、低膨張係数で、高接着強度、高耐熱、高信頼性の高密度ビルドアッププリント配線板用の樹脂組成物を提供することができる。このような諸特性を付与したプリント配線板は半導体プラスチックパッケージ用などに使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 野田 康弘  
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タムラ化研株式会社内

(72)発明者 棚橋 祐介  
埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2 タムラ化研株式会社内

審査官 村上 駒見高

(56)参考文献 特開2001-122948(JP,A)  
特開2003-246844(JP,A)  
特開2003-327724(JP,A)  
特開2001-220455(JP,A)  
特開2003-213081(JP,A)  
特開昭60-130666(JP,A)  
特開2001-151991(JP,A)  
特開2003-277591(JP,A)  
特開2003-212970(JP,A)  
特開2003-213096(JP,A)  
特開2000-044800(JP,A)  
特開2000-198855(JP,A)  
特開2002-003516(JP,A)  
特開2003-249751(JP,A)  
特開2003-238772(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/40 - 59/66  
C08L 63/00 - 63/10  
C08L 71/10 - 71/12  
C08L 79/08  
H05K 3/46