

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5396805号
(P5396805)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 B
CO8L 61/34 (2006.01)	CO8L 61/34
CO8L 71/10 (2006.01)	CO8L 71/10
CO8K 5/10 (2006.01)	CO8K 5/10
CO8K 5/20 (2006.01)	CO8K 5/20

請求項の数 14 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-260715 (P2008-260715)
 (22) 出願日 平成20年10月7日(2008.10.7)
 (65) 公開番号 特開2010-90238 (P2010-90238A)
 (43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)
 審査請求日 平成23年9月14日(2011.9.14)

前置審査

(73) 特許権者 000000066
 味の素株式会社
 東京都中央区京橋1丁目15番1号
 (74) 代理人 100089118
 弁理士 酒井 宏明
 (74) 代理人 100113398
 弁理士 寺崎 直
 (74) 代理人 100113103
 弁理士 香島 拓也
 (72) 発明者 川合 賢司
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1
 味の素株式会社内

審査官 赤澤 高之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エポキシ樹脂、(B) 活性エステル化合物、(C) トリアジン構造含有フェノール樹脂、(D) マレイミド化合物及び(E) フェノキシ樹脂を含有することを特徴とする多層プリント配線板の絶縁層形成用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合、成分(A)の含有量が10~50重量%、成分(D)の含有量が1~20重量%、成分(E)の含有量が1~20重量%であり、エポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基とエポキシ硬化剤の反応基の比率が1:0.4~1:1.1であることを特徴とする請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

(A) エポキシ樹脂、(B) 活性エステル化合物、(C) トリアジン構造含有フェノール樹脂、(D) マレイミド化合物及び(E) フェノキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物であって、

エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合、成分(A)の含有量が10~50重量%、成分(D)の含有量が1~20重量%、成分(E)の含有量が1~20重量%であり、エポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基とエポキシ硬化剤の反応基の比率が1:0.4~1:1.1であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

10

20

さらに（F）無機充填材を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を 100 重量%とした場合、（F）無機充填材の含有量が 10～70 重量%であることを特徴とする請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに（G）硬化促進剤を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂とフェノール性硬化剤の総量を 100 重量%とした場合、（G）硬化促進剤の含有量が 0.1～5 重量%であることを特徴とする請求項 6 記載のエポキシ樹脂組成物。

10

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物が支持フィルム上に層形成されていることを特徴とする接着フィルム。

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物が繊維からなるシート状繊維基材中に含浸されていることを特徴とするプリプレグ。

【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物により絶縁層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。

20

【請求項 11】

内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、該絶縁層が、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を熱硬化して形成され、該導体層が、該絶縁層表面を粗化处理した粗化面にめっきにより形成されることを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 12】

内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、絶縁層が、請求項 8 記載の接着フィルムを内層回路基板の上にラミネートし、支持フィルムを剥離するか又は剥離しないで、エポキシ樹脂組成物を熱硬化し、硬化後に支持フィルムが存在する場合に支持フィルムを剥離して形成され、該導体層が、該絶縁層表面を粗化处理した粗化面にめっきにより形成されることを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

30

【請求項 13】

内層回路基板の上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、絶縁層が、請求項 9 記載のプリプレグを内層回路基板の上にラミネートし、エポキシ樹脂組成物を熱硬化して形成され、該導体層が、該絶縁層表面を粗化处理した粗化面にめっきにより形成されることを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 14】

粗化处理が、アルカリ性過マンガン酸溶液を使用して行われることを特徴とする請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層プリント配線板の絶縁層形成に好適なエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化、高性能化が進み、多層プリント配線板においては、ビルドアップ層が複層化され、配線の微細化及び高密度化も一層進んでいる。高密度の微細配線を

50

形成するのに適した導体形成方法として、絶縁層表面を粗化处理後、無電解めっきで導体層を形成するアディティブ法と、無電解めっきと電解めっきで導体層を形成するセミアディティブ法が知られている。これらの方法においては、絶縁層とめっき導体層との密着性は、主に粗化处理によって形成された絶縁層表面の凹凸によって確保されている。すなわち、絶縁層表面が凹凸を有することでめっき層との間にアンカー効果が得られる。従って、密着力を高めるには、絶縁層表面の凹凸の程度（粗度）をより大きくすることが考えられる。

【0003】

しかしながら、配線のさらなる高密度化のためには絶縁層表面の粗度は小さい方が好ましい。即ち、無電解めっき、電解めっきにより導体層を形成後、フラッシュエッチングにより薄膜のめっき層を取り除いて配線形成を完了させる際、絶縁層表面の粗度が大きいと、凹部に潜り込んだ導体層を取り除くために長時間のフラッシュエッチが必要となり、フラッシュエッチを長時間行うと、その影響で微細配線が損傷または断線する危険性が高くなってしまふ。従って、高信頼性の高密度配線を形成するためには、絶縁層表面には粗化处理後の粗度が小さくてもめっき導体との密着性に優れることが要求される。

【0004】

またさらに、多層プリント基板の絶縁材には線膨張率が低いことが要求される。線膨張率が高いと、導体層と有機絶縁層との間の線膨張率の差が大きくなるため、導体層と有機絶縁層との界面においてクラックが発生する等の問題が生じやすくなる。

【0005】

特許文献1には、エポキシ樹脂、特定のフェノール系硬化剤、フェノキシ樹脂、ゴム粒子を含むエポキシ樹脂組成物が開示され、また特許文献2には、エポキシ樹脂、特定のフェノール系硬化剤、ポリビニルアセタール樹脂を含むエポキシ樹脂組成物されており、これらの組成物により形成される絶縁層が、低粗度かつめっきにより形成される導体層のピール強度にも優れることが開示されている。しかしながら、低線膨張率については開示されていない。

【0006】

【特許文献1】特開2007-254709号公報

【特許文献2】特開2007-254710号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、エポキシ樹脂組成物の硬化物表面を粗化处理した粗化面の粗度が比較的小さいにもかかわらず、該粗化面がめっき導体に対して高い密着力を示し、かつ線膨張率が小さい絶縁層を達成し得るエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、エポキシ樹脂、活性エステル化合物、ビスマレイミド樹脂及びフェノキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物において、該エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物が低線膨張率性に優れ、かつ該硬化物表面を粗化处理した粗化面の粗度が比較的小さい場合でも、めっき導体と高い密着力で密着し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下の内容を含むものである。

[1] (A)エポキシ樹脂、(B)活性エステル化合物、(C)トリアジン構造含有フェノール樹脂、(D)マレイミド化合物及び(E)フェノキシ樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[2] エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合、成分(A)の含有量が10~50重量%、成分(D)の含有量が1~20重量%、成分(E)の含有量が1~20重量%であり、エポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基とエポキシ硬化剤の反

10

20

30

40

50

応基の比率が 1 : 0 . 4 ~ 1 : 1 . 1 である、上記 [1] に記載のエポキシ樹脂組成物。
 [3] さらに (F) 無機充填材を含有する、上記 [1] 又は [2] 記載のエポキシ樹脂組成物。

[4] エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を 1 0 0 重量%とした場合、(F) 無機充填材の含有量が 1 0 ~ 7 0 重量%である、上記 [3] 記載のエポキシ樹脂組成物。

[5] さらに (G) 硬化促進剤を含有する、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[6] エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂とフェノール性硬化剤の総量を 1 0 0 重量%とした場合、(G) 硬化促進剤の含有量が 0 . 1 ~ 5 重量%である、上記 [5] 記載のエポキシ樹脂組成物。

10

[7] 上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物が支持フィルム上に層形成されている接着フィルム。

[8] 上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物が繊維からなるシート状繊維基材中に含浸されていることを特徴とするプリプレグ。

[9] 上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物により絶縁層が形成されている、多層プリント配線板。

[1 0] 内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、該絶縁層が、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を熱硬化して形成され、該導体層が、該絶縁層表面を粗化处理した粗化面にめっきにより形成されることを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

20

[1 1] 内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、絶縁層が、上記 [7] 記載の接着フィルムを内層回路基板上にラミネートし、支持フィルムを剥離するか又は剥離しないで、エポキシ樹脂組成物を熱硬化し、硬化後に支持フィルムが存在する場合に支持フィルムを剥離して形成され、該導体層が、該絶縁層表面を粗化处理した粗化面にめっきにより形成されることを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

[1 2] 内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、絶縁層が、上記 [8] 記載のプリプレグを内層回路基板上にラミネートし、エポキシ樹脂組成物を熱硬化して形成され、該導体層が、該絶縁層表面を粗化处理した粗化面にめっきにより形成されることを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

30

[1 3] 粗化处理が、アルカリ性過マンガン酸溶液を使用して行われる、上記 [1 0] ~ [1 2] のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、該硬化物表面を粗化处理した粗化面の粗度が比較的小さい場合でも、めっきにより高い密着性を有する導体層を形成することができ、例えば、多層プリント配線板の絶縁層として使用した場合、該絶縁層上に形成する導体層の微細配線化に極めて有利な材料となる。さらに、該硬化物は低線膨張率性にも優れるため、導体層と絶縁層との線膨張率の差によるクラックも発生しにくい。このように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、多層プリント配線板の絶縁層形成材料として非常に優れたものとなる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

[成分 (A) のエポキシ樹脂]

本発明における成分 (A) のエポキシ樹脂は特に限定はされず、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポ

50

キシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0012】

エポキシ樹脂は2種以上を併用してもよいが、通常、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が含有される。エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合に、少なくとも50重量%以上は1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるのが好ましい。またさらに、1分子中に2以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状の芳香族系エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂、および1分子中に3以上エポキシ基を有し、温度20℃で固体状の芳香族系エポキシ樹脂を含有する態様が好ましい。なお、本発明でいう芳香族系エポキシ樹脂とは、その分子内に芳香環骨格を有するエポキシ樹脂を意味する。またエポキシ当量(g/eq)は、エポキシ基1個当たりの分子量のことである。エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固形エポキシ樹脂を使用することで、エポキシ樹脂組成物を接着フィルムの形態で使用する場合に、十分な可撓性を示し、取扱い性に優れた接着フィルムを形成できると同時に、エポキシ樹脂組成物の硬化物の破断強度が向上し、多層プリント配線板の耐久性が向上する。

10

【0013】

また、エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固形エポキシ樹脂を併用する場合、その配合割合(液状:固形)は重量比で1:0.1~1:2の範囲が好ましい。かかる範囲を超えて液状エポキシ樹脂の割合が多すぎると、エポキシ樹脂組成物の粘着性が高くなり、接着フィルムの形態で使用する場合に、真空ラミネート時の脱気性が低下しボイドが発生しやすくなる傾向にある。また真空ラミネート時に保護フィルムや支持フィルムの剥離性の低下や、硬化後の耐熱性が低下する傾向にある。また、エポキシ樹脂組成物の硬化物において十分な破断強度が得られにくい傾向にある。一方、かかる範囲を超えて固形エポキシ樹脂の割合が多すぎると、接着フィルムの形態で使用する場合に、十分な可撓性が得られず、取り扱い性が低下する、ラミネートの際の十分な流動性が得られにくいなどの傾向がある。

20

【0014】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合、エポキシ樹脂の含有量は10~50重量%であるのが好ましく、より好ましくは20~40重量%であり、とりわけ好ましくは20~35重量%である。エポキシ樹脂(A)の含有量がこの範囲から外れると、樹脂組成物の硬化性が低下する傾向にある。

30

【0015】

[成分(B)の活性エステル化合物]

本発明における(B)活性エステル化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、また耐薬品性に優れることから粗化後の絶縁樹脂表面の表面粗さを抑える機能も持ち、一般に1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物が好ましく用いられる。活性エステル化合物は、一般に、カルボン酸化合物及び/又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び/又はチオール化合物との縮合反応によって得ることができる。特に耐熱性等の観点から、カルボン酸化合物とフェノール化合物又はナフトール化合物とから得られる活性エステル化合物が好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば酢酸、安息香酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、カテコール、-ナフトール、-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼン

40

50

トリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラック等が挙げられる。活性エステル化合物は2種以上を併用してもよい。活性エステル化合物は市販のものを用いても、特開2004-427761号公報に開示されているような方法で合成したものを用いても良く、市販されている活性エステル化合物としては、例えば、ジシクロペンタジエニル構造を含むものとして、EXB-9451、EXB-9460(DIC(株)製)、フェノールノボラックのアセチル化合物として、DC808、フェノールノボラックのベンゾイル化合物として、YLH1030(ジャパンエポキシレジン(株)製)などが挙げられる。

【0016】

[成分(C)のトリアジン構造含有フェノール樹脂]

本発明における(C)トリアジン構造含有フェノール樹脂は、フェノール部位がエポキシ樹脂の硬化剤として機能し、トリアジン部位が(D)マレイミド樹脂とマイケル付加反応し硬化系に取り込む機能を有する。トリアジン構造含有フェノール樹脂は一般にフェノールやクレゾール、ナフトールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とメラミン、ベンゾグアナミンなどのトリアジン環を有する化合物とホルムアルデヒドの縮合により製造される。市販されているものとしてはLA7052、LA7054、LA3018、LA1356(DIC(株)製)などが挙げられる。トリアジン構造含有フェノール樹脂は2種以上を併用してもよい。

【0017】

本発明の効果を達成し得る範囲で、その他のエポキシ硬化剤を任意で併用しても良い。活性エステル以外のエポキシ硬化剤としては、TD2090、TD2131(DIC(株)製)、MEH-7600、MEH-7851、MEH-8000H(明和化成(株)製)、NHN、CBN、GPH-65、GPH-103(日本化薬(株)製)、SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395(東都化成(株)製)などのフェノール系硬化剤、F-a、P-d(四国化成(株)製)、HFB2006M(昭和高分子(株)製)などのベンゾオキサジン化合物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物などの酸無水物などが挙げられる。

【0018】

本発明において、エポキシ樹脂組成物中の成分(B)活性エステル化合物及びトリアジン構造含有フェノール樹脂を含むエポキシ硬化剤の量は、通常、エポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基の合計数とエポキシ硬化剤の反応基の合計数の比率が1:0.4~1:1.1となる量にするのが好ましい。なおエポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基の合計数とは、各エポキシ樹脂の固形分重量をエポキシ当量で除した値をすべてのエポキシ樹脂について合計した値であり、エポキシ硬化剤の反応基(活性エステル基、活性水酸基等)の合計数とは、各硬化剤の固形分重量を反応基当量で除した値をすべての硬化剤について合計した値である。硬化剤の含有量がかかる好ましい範囲を外れると、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性が不十分となる場合がある。

活性エステル化合物は、エポキシ樹脂組成物中のすべてのエポキシ硬化剤(活性エステル化合物及びトリアジン構造含有フェノール樹脂を含む)を重量100%とすると、活性エステル化合物の重量%が10~100%であるのが好ましく、20~100%であるのがさらに好ましい。活性エステル化合物の含有量が少なすぎると、絶縁層表面の粗度が大きくなる傾向にある。また、トリアジン構造含有フェノール樹脂は、エポキシ樹脂組成物中のすべてのエポキシ硬化剤(活性エステル化合物及びトリアジン構造含有フェノール樹脂を含む)を重量100%とすると、10~90%であるのが好ましく、20~80%であるのがさらに好ましい。トリアジン構造含有フェノール樹脂の含有量が多すぎると、絶縁層表面の粗度が大きくなる傾向にあり、少なすぎるとマレイミド化合物の硬化が不十分になり、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物が脆くなる、絶縁層表面の粗度が大きくなる傾向にある。

【0019】

10

20

30

40

50

[成分(D)のマレイミド化合物]

本発明における(D)マレイミド化合物は、無水マレイン酸と各種アミン化合物から得られるものであり、一般に一分子中に2個以上のマレイミド基を含むビスマレイミド化合物が好ましく使用される。具体例としては4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド(大和化成工業(株)製BMI-1000、ケイ・アイ化成(株)製BMI)、BMI-2000、m-フェニレンビスマレイミドBMI3000、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド(大和化成工業(株)製BMI4000、ケイ・アイ化成(株)製BMI-80)、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(大和化成工業(株)製BMI5100、ケイ・アイ化成(株)製BMI-70)、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド(大和化成工業(株)製BMI-7000)、1,6'-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサシ(大和化成工業(株)製BMI-TMH)、4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド(大和化成工業(株)製BMI-6000)、4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド(BMI-8000)大和化成工業(株)製)、1,3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン(大和化成工業(株)製)、1,3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン(大和化成工業(株)製)、ANILIX-MI(三井化学ファイン(株)製)等が挙げられる。マレイミド化合物は2種以上を併用してもよい。

10

【0020】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合、当該マレイミド化合物の含有量は1~20重量%の範囲であることが好ましい。1重量%未満であると線膨張率があまり低くならず、20重量%を超えると、粗化後の絶縁樹脂表面の粗度が大きくなりすぎる傾向にある。

20

【0021】

[成分(E)のフェノキシ樹脂]

本発明でのフェノキシ樹脂は、接着フィルムに十分な可撓性を付与すること、及び粗化性の調整の目的で使用される。フェノキシ樹脂は市販のものを用いることができ、その具体例としては、ジャパンエポキシレジン(株)製1256、4250などのビスフェノールA骨格を有するもの、ジャパンエポキシレジン製YX8100などのビスフェノールS骨格を有するもの、ジャパンエポキシレジン製YX6954などのビスフェノールアセトフェノン骨格を有するものや、その他東都化成(株)製FX280、FX293、ジャパンエポキシレジン(株)製YL7553、YL6794、YL7213、YL7290、YL7482等が挙げられる。フェノキシ樹脂は2種以上を併用してもよい。フェノキシ樹脂の重量平均分子量は10000~50000の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは10000~40000、さらに好ましくは20000~35000である。分子量が小さすぎると十分な導体層のピール強度が得られない傾向にあり、分子量が大きすぎると、粗度が大きくなりやすい、線膨張率が大きくなりやすいなどの傾向にある。

30

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とした場合、当該フェノキシ樹脂の含有量は1~20重量%の範囲であることが好ましい。2重量%未満であると十分な可撓性が得られず、取り扱い性が低下する、メッキにより形成された導体層のピール強度が十分に得られない傾向にあり、20重量%を超えると、ラミネートの際の十分な流動性が得られにくい、粗度が大きくなりすぎる傾向にある。

40

【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに線膨張率を低下させる等の目的でさらに無機充填材を含有してもよい。無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ピスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられ、これらの中でも無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ等のシリカが特に好

50

適である。シリカとしては球状のものが好ましい。無機充填材の平均粒径は1 μm以下であるのが好ましく、0.8 μm以下がより好ましく、0.7 μm以下がとりわけ好ましい。平均粒径が1 μmを超える場合、メッキにより形成される導体層のピール強度が低下する傾向にある。なお、無機充填材の平均粒径が小さくなりすぎると、エポキシ樹脂組成物を樹脂ワニスとした場合に、ワニスの粘度が上昇し、取り扱い性が低下する傾向にあるため、平均粒径は0.05 μm以上であるのが好ましい。なお、無機充填材は耐湿性を向上させるため、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤で表面処理してあるものが好ましい。無機充填材は2種以上を併用してもよい。

【0024】

上記無機充填材の平均粒径はミー（Mie）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー回折式粒度分布測定装置により、無機充填材の粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折式粒度分布測定装置としては、（株）堀場製作所製 LA-500等を使用することができる。

【0025】

当該無機充填材を配合する場合の、エポキシ樹脂組成物（不揮発成分100重量%）中の含有量は樹脂組成物に要求される特性によっても異なるが、10～70重量%であるのが好ましく、15～60重量%がより好ましい。無機充填材の含有量が小さすぎると、硬化物の線膨張率が高くなる傾向にあり、含有量が大きすぎると接着フィルムを調製する際にフィルム化が困難となったり、硬化物が脆くなる傾向にある

【0026】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化時間および硬化温度を調整する等の目的で硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、TPP、TPP-K、TPP-S、TPTP-S（北興化学工業（株）商品名）などの有機ホスフィン化合物、キュアゾール2MZ、2E4MZ、C11Z、C11Z-CN、C11Z-CNS、C11Z-A、2MZ-OK、2MA-OK、2PHZ（四国化成工業（株）商品名）などのイミダゾール化合物、ノバキュア（旭化成工業（株）商品名）、フジキュア（富士化成工業（株）商品名）などのアミンアダクト化合物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどのアミン化合物が挙げられる。硬化促進剤は2種以上を併用してもよい。本発明のエポキシ樹脂組成物において、硬化促進剤の含有量は、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂とフェノール性硬化剤の総量を100重量%（不揮発成分）とした場合、通常0.1～5重量%の範囲で使用される。

【0027】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化物の機械強度を高める、応力緩和効果等の目的で固体状のゴム粒子を含有してもよい。本発明におけるゴム粒子は、エポキシ樹脂組成物を調製する際の有機溶媒にも溶解せず、エポキシ樹脂等の樹脂組成物中の成分とも相溶せず、エポキシ樹脂組成物のワニス中では分散状態で存在するものである。このようなゴム粒子は、一般には、ゴム成分の分子量を有機溶剤や樹脂に溶解しないレベルまで大きくし、粒子状とすることで調製される。ゴム粒子は2種以上を併用してもよい。ゴム粒子としては、例えば、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリルニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子などが挙げられる。コアシェル型ゴム粒子は、粒子がコア層とシェル層を有するゴム粒子であり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマー、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、または外層のシェル層がガラス状ポリマー、中間層がゴム状ポリマー、コア層がガラス状ポリマーで構成される3層構造のものなどが挙げられる。ガラス層は例えば、メタクリル酸メチルの重合体などで構成され、ゴム状ポリマー層は例えば、ブチルアクリレート重合体（ブチルゴム）などで構成される。コアシェル型ゴム粒子の具体例としては、スタフィロイドAC3832

10

20

30

40

50

、AC3816N、(ガンツ化成(株)商品名)、メタブレンW-5500(三菱レイヨン(株)商品名)が挙げられる。アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)粒子の具体例としては、XER-91(平均粒径0.5 μ m、JSR(株)製)などが挙げられる。スチレンブタジエンゴム(SBR)粒子の具体例としては、XSK-500(平均粒径0.5 μ m、JSR(株)製)などが挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、メタブレンW300A(平均粒径0.1 μ m)、W450A(平均粒径0.5 μ m)(三菱レイヨン(株)製)を挙げることができる。

【0028】

配合するゴム粒子の平均粒径は0.005~1 μ mの範囲が好ましく、0.2~0.6 μ mの範囲がより好ましい。本発明におけるゴム粒子の平均粒径は、動的光散乱法を用いて測定することが出来る。例えば、適当な有機溶剤にゴム粒子を超音波などにより均一に分散させ、FPRA-1000(大塚電子(株)社製)を用いて、ゴム粒子の粒度分布を重量基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。

10

【0029】

当該ゴム粒子を配合する場合の、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100重量%とすると、エポキシ樹脂組成物中の含有量は、0.5~10重量%であるのが好ましく、1~4重量%がより好ましい。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で難燃剤を含有しても良い。難燃剤としては、例えば、有機リン系難燃剤、有機系窒素含有リン化合物、窒素化合物、シリコン系難燃剤、金属水酸化物等が挙げられる。有機リン系難燃剤としては、三光(株)製のHCA、HCA-HQ、HCA-NQ等のホスフィン化合物、昭和高分子(株)製のHFB-2006M等のリン含有ベンゾオキサジン化合物、味の素ファインテック(株)製のレオフォス30、50、65、90、110、TPP、RPD、BAPP、CPD、TCP、TXP、TBP、TOP、KP140、TIBP、北興化学工業(株)製のPPQ、クラリアント(株)製のOP930、大八化学(株)製のPX200等のリン酸エステル化合物、東都化成(株)製のFX289、FX310等のリン含有エポキシ樹脂、東都化成(株)製のERF001等のリン含有フェノキシ樹脂等が挙げられる。有機系窒素含有リン化合物としては、四国化成工業(株)製のSP670、SP703等のリン酸エステルミド化合物、大塚化学(株)社製のSPB100、SPE100等のホスファゼン化合物等が挙げられる。金属水酸化物としては、宇部マテリアルズ(株)製のUD65、UD650、UD653等の水酸化マグネシウム、巴工業(株)社製のB-30、B-325、B-315、B-308、B-303、UFH-20等の水酸化アルミニウム等が挙げられる。難燃剤は2種以上を併用してもよい。

20

30

【0031】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果が発揮される範囲で、上述した以外の他の各種樹脂添加剤を任意で含有しても良い。樹脂添加剤としては、例えばシリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の有機充填剤、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、カーボンブラック等の着色剤等を挙げることができる。

40

【0032】

本発明の樹脂組成物は、支持フィルム上に塗布し樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用の接着フィルムとするか、または繊維からなるシート状繊維基材中に該樹脂組成物を含浸させて多層プリント配線板の層間絶縁層用のプリプレグとすることができる。本発明の樹脂組成物は回路基板に塗布して絶縁層を形成することもできるが、工業的には、一般に、接着フィルムまたはプリプレグの形態として絶縁層形成に用いられる。

【0033】

本発明の接着フィルムは、当業者に公知の方法、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解

50

した樹脂ワニスを調製し、支持フィルムを支持体として、この樹脂ワニスを塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

【0034】

有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、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アミド系溶媒等を挙げることができる。有機溶剤は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0035】

乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有割合が通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下となるように乾燥させる。乾燥条件は、簡単な実験により適宜、好適な乾燥条件を設定することができる。ワニス中の有機溶媒量によっても異なるが、例えば30~60重量%の有機溶剤を含むワニスを50~150で3~10分程度乾燥させることができる。

【0036】

接着フィルムにおいて形成される樹脂組成物層の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする。回路基板が有する導体層の厚さは通常5~80 μm の範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは10~100 μm の厚みを有するのが好ましい。樹脂組成物層は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

20

【0037】

本発明における支持フィルム及び保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(以下「PET」と略称することがある。)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマッド処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。

【0038】

支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10~150 μm であり、好ましくは25~50 μm の範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さも特に制限されないが、通常1~40 μm 、好ましくは10~30 μm の範囲で用いられる。なお、後述するように、接着フィルムの製造工程で支持体として用いる支持フィルムを、樹脂組成物層表面を保護する保護フィルムとして使用することもできる。

30

【0039】

本発明における支持フィルムは、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。接着フィルムを加熱硬化した後に支持フィルムを剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができ、また硬化後の絶縁層の表面平滑性を向上させることができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。なお、支持フィルム上に形成される樹脂組成物層は、層の面積が支持フィルムの面積より小さくなるように形成するのが好ましい。また接着フィルムは、ロール状に巻き取って、保存、貯蔵することができる。

40

【0040】

次に、本発明の接着フィルムを用いて本発明の多層プリント配線板を製造する方法について説明する。樹脂組成物層が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、樹脂組成物層を回路基板に直接接するように、回路基板の片面又は両面にラミネートする。本発明の接着フィルムにおいては真空ラミネート法により減圧下で回路基板にラミネートする方法が好適に用いられる。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。またラミネートを行う前に接着フィルム及び回路基板を必要により

50

加熱（プレヒート）しておいてもよい。

【0041】

ラミネートの条件は、圧着温度（ラミネート温度）を好ましくは70～140、圧着圧力を好ましくは1～11kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²）とし、空気圧が20mmHg（26.7hPa）以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。

【0042】

真空ラミネートは市販の真空ラミネーターを使用して行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン（株）製 パキュームアップリケーター、（株）名機製作所製 真空加圧式ラミネーター、（株）日立インダストリイズ製 ロール式ドライコータ、日立エーアイシー（株）製真空ラミネーター等を挙げることができる。

10

【0043】

本発明における内層回路基板とは、主として、ガラスエポキシ、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等の基板の片面又は両面にパターン加工された導体層（回路）が形成されたものをいう。また導体層と絶縁層が交互に層形成され、片面又は両面がパターン加工された導体層（回路）となっている、多層プリント配線板を製造する際に、さらに絶縁層および導体層が形成されるべき中間製造物も本発明における内層回路基板に含まれる。内層回路基板において、導体回路層表面は黒化处理等により予め粗化处理が施されていた方が絶縁層の内層回路基板への密着性の観点から好ましい。

20

【0044】

このように接着フィルムを回路基板にラミネートした後、支持フィルムを剥離する場合は剥離し、熱硬化することにより回路基板に絶縁層を形成することができる。加熱硬化の条件は150～220で20分～180分の範囲で選択され、より好ましくは160～200で30～120分である。

【0045】

絶縁層を形成した後、硬化前に支持フィルムを剥離しなかった場合は、ここで剥離する。次に回路基板上に形成された絶縁層に穴開けを行いビアホール、スルーホールを形成する。穴あけは例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等の公知の方法により、また必要によりこれらの方法を組み合わせて行うことができるが、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー等のレーザーによる穴あけがもっとも一般的な方法である。

30

【0046】

次いで、絶縁層表面に粗化处理を行う。本発明における粗化处理は通常、酸化剤を使用した湿式粗化方法で行うのが好ましい。酸化剤としては、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等）、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素/硫酸、硝酸等が挙げられる。好ましくはビルトアップ工法による多層プリント配線板の製造における絶縁層の粗化に汎用されている酸化剤である、アルカリ性過マンガン酸溶液（例えば過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムの水酸化ナトリウム水溶液）を用いて粗化を行うのが好ましい。

40

【0047】

絶縁層表面を粗化处理した粗化面の粗さは、微細配線を形成する上で、Ra値で0.5μm以下であるのが好ましい。なお、Ra値とは、表面粗さを表す数値の一種であり、算術平均粗さと呼ばれるものであって、具体的には測定領域内で変化する高さの絶対値を平均ラインである表面から測定して算術平均したものである。例えば、ピーコインストルメンツ社製WYKO NT3300を用いて、VSIコンタクトモード、50倍レンズにより測定範囲を12.1μm×9.2μmとして得られる数値により求めることができる。

【0048】

次に、粗化处理により凸凹のアンカーが形成された樹脂組成物層表面に、無電解メッキと電解メッキを組み合わせた方法で導体層を形成する。また導体層とは逆パターンのメッ

50

キレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成することもできる。なお導体層形成後、150～200 で20～90分アニール(anneal)処理することにより、導体層のピール強度をさらに向上、安定化させることができる。導体層のピール強度は、0.6 kgf/cm以上であるのが好ましい。

【0049】

また、導体層をパターン加工し回路形成する方法としては、例えば当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。

【0050】

本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物を繊維からなるシート状繊維基材にホットメルト法又はソルベント法により含浸させ、加熱により半硬化させることにより製造することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物が繊維からなるシート状繊維基材に含浸した状態となるプリプレグとすることができる。

10

【0051】

繊維からなるシート状繊維基材としては、例えばガラスクロスやアラミド繊維等、プリプレグ用繊維として常用されているものを用いることができる。

【0052】

ホットメルト法は、樹脂を有機溶剤に溶解することなく、樹脂を樹脂と剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状繊維基材にラミネートする、あるいはダイコーターにより直接塗工するなどして、プリプレグを製造する方法である。またソルベント法は、接着フィルムと同様、樹脂を有機溶剤に溶解した樹脂ワニスにシート状繊維基材を浸漬し、樹脂ワニスをシート状繊維基材に含浸させ、その後乾燥させる方法である。

20

【0053】

次に本発明のプリプレグを用いて本発明の多層プリント配線板を製造する方法について説明する。回路基板に本発明のプリプレグを1枚あるいは必要により数枚重ね、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧・加熱条件下でプレス積層する。圧力は好ましくは5～40 kgf/cm² (49×10⁴～392×10⁴ N/m²)、温度は好ましくは120～200 で20～100分の範囲で成型するのが好ましい。また接着フィルムと同様に真空ラミネート法により回路基板にラミネートした後、加熱硬化することによっても製造可能である。その後、前述の方法と同様、酸化剤により硬化したプリプレグ表面を粗化した後、導体層をメッキにより形成することで、多層プリント配線板を製造することができる。

30

【0054】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、これらは本発明をいかなる意味においても制限するものではない。なお、以下の記載において、「部」は「重量部」を意味する。

【実施例1】

【0055】

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、ジャパンエポキシレジン(株)製「jER828EL」)30部と、ビフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量291、日本化薬(株)製「NC3000H」)30部、マレイミド化合物として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(ケイ・アイ化成(株)製BMI-70)5部とをメチルエチルケトン(以下「MEK」と略称する。)15部、シクロヘキサノン15部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、活性エステル化合物(DIC(株)製「EXB9460-65T」、活性エステル当量223、固形分65%のトルエン溶液)40部、トリアジン構造を有するフェノール樹脂(DIC(株)製「LA7052」、フェノール水酸基当量120、固形分60%のMEK溶液)15部、硬化触媒(広栄化学工業(株)製、「4-ジメチルアミノピリジン」)0.5部、球形シリカ(平均粒径0.5 μm、アミノシラン処理付「SO-C2」(株)アドマテックス製)110部、フェノキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「YX6954BH30」不揮発分30重量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液)40部を混合

40

50

し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した（固形分 22.2 部、シリカ 50 重量%、エポキシ基と硬化剤の反応基の比率 1 : 0.72）。

次に、かかる樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレート（厚さ 38 μm、以下「PET」と略称する。）上に、乾燥後の樹脂厚みが 40 μm となるようにダイコーターにて塗布し、80 ~ 120（平均 100）で 6 分間乾燥した（残留溶媒量約 2 重量%）。次いで樹脂組成物の表面に厚さ 15 μm のポリプロピレンフィルムを貼り合わせながらロール状に巻き取った。ロール状の接着フィルムを幅 507 mm にスリット（slit）し、これより 507 × 336 mm サイズのシート状の接着フィルムを得た。

【0056】

（比較例 1）

液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 180、ジャパンエポキシレジン（株）製「jER828EL」）30 部と、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量 291、日本化薬（株）製「NC3000H」）30 部、マレイミド化合物として 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（ケイ・アイ化成（株）製 BMI-70）5 部とをメチルエチルケトン（以下「MEK」と略称する。）15 部、シクロヘキサノン 15 部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、トリアジン構造を有するフェノール樹脂（DIC（株）製「LA7052」、フェノール水酸基当量 120、固形分 60% の MEK 溶液）40 部、硬化触媒（広栄化学工業（株）製、「4-ジメチルアミノピリジン」）0.5 部、球形シリカ（平均粒径 0.5 μm、アミノシラン処理付「SO-C2」（株）アドマテックス製）100 部、フェノキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「YX6954BH30」不揮発分 30 重量% の MEK 溶液）40 部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した（固形分 20.1 部、シリカ 50 重量%、エポキシ基と硬化剤の反応基の比率 1 : 0.75）。次に、かかる樹脂ワニスを使用し、実施例 1 と全く同様にして接着フィルムを得た。

【0057】

（比較例 2）

液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 180、ジャパンエポキシレジン（株）製「jER828EL」）30 部と、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量 291、日本化薬（株）製「NC3000H」）30 部とをメチルエチルケトン（以下「MEK」と略称する。）15 部、シクロヘキサノン 15 部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、活性エステル化合物（DIC（株）製「EXB9460-65T」、活性エステル当量 223、固形分 65% のトルエン溶液）40 部、フェノール系硬化剤 LA7052（DIC（株）製、フェノール水酸基当量 120、固形分 60% の MEK 溶液）15 部、硬化触媒（広栄化学工業（株）製、「4-ジメチルアミノピリジン」）0.5 部、球形シリカ（平均粒径 0.5 μm、アミノシラン処理付「SO-C2」（株）アドマテックス製）100 部、フェノキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「YX6954BH30」不揮発分 30 重量% の MEK 溶液）40 部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した（固形分 20.7 部、シリカ 48 重量%、エポキシ基とエポキシ硬化剤の反応基の比率 1 : 0.72）。次に、かかる樹脂ワニスを使用し、実施例 1 と全く同様にして接着フィルムを得た。

【0058】

（比較例 3）

液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 180、ジャパンエポキシレジン（株）製「jER828EL」）30 部と、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量 291、日本化薬（株）製「NC3000H」）30 部、マレイミド化合物として 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（ケイ・アイ化成（株）製 BMI-70）5 部とをメチルエチルケトン（以下「MEK」と略称する。）15 部、シクロヘキサノン 15 部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、フェノール系硬化剤 SN485（東都化成（株）製、フェノール水酸基当量 215）の 50% MEK 溶液 60 部、硬化触媒（広栄化学工業（株）製、「4-ジメチルアミノピリジン」）0

10

20

30

40

50

． 5 部、球形シリカ（平均粒径 0 . 5 μm 、アミノシラン処理付「SO-C2」（株）アドマテックス製）120 部、フェノキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製「YX6954BH30」不揮発分 30 質量%の MEK 溶液）30 部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した（固形分 24.9、シリカ 48 重量%、エポキシ基とエポキシ硬化剤の反応基の比率 1 : 0 . 87）。次に、かかる樹脂ワニスを使用し、実施例 1 と全く同様にして接着フィルムを得た。

【0059】

<ピール強度および Ra 値測定用サンプルの調製>

【0060】

(1) 積層板の下地処理

内層回路の形成されたガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板 [銅箔の厚さ 18 μm 、基板厚み 0 . 3 mm、松下電工（株）製 R5715ES] の両面をメック（株）製 CZ8100 に浸漬して銅表面の粗化処理をおこなった。

【0061】

(2) 接着フィルムのラミネート

実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーター MVL P-500（（株）名機製作所製、商品名）を用いて、積層板の両面にラミネートした。ラミネートは、30 秒間減圧して気圧を 13 hPa 以下とし、その後 30 秒間、100、圧力 0 . 74 MPa でプレスすることにより行った。

【0062】

(3) 樹脂組成物の硬化

ラミネートされた接着フィルムから PET フィルムを剥離し、180、30 分の硬化条件で樹脂組成物を硬化した。

【0063】

(4) 粗化処理

積層板を、膨潤液である、アトテックジャパン（株）のジエチレングリコールモノブチルエーテル含有のスエリングディップ・セキュリガント P に 60 で 5 分間浸漬し、次に粗化液として、アトテックジャパン（株）のコンセントレート・コンパクト P (KMnO₄ : 60 g/L、NaOH : 40 g/L の水溶液) に 80 で 20 分間浸漬、最後に中和液として、アトテックジャパン（株）のリダクションシヨリユーション・セキュリガント P に 40 で 5 分間浸漬した。この粗化処理後の積層板について、絶縁層の算術表面粗さ (Ra) の測定を行った。

【0064】

(5) セミアディティブ工法によるメッキ

絶縁層表面に回路を形成するために、積層板を、PdCl₂ を含む無電解メッキ用溶液に浸漬し、次に無電解銅メッキ液に浸漬した。150 にて 30 分間加熱してアニール処理を行った後に、エッチングレジストを形成し、エッチングによるパターン形成の後に、硫酸銅電解メッキを行い、30 ± 5 μm の厚さで導体層を形成した。次に、アニール処理を 180 にて 60 分間行った。この積層板についてメッキ銅のピール強度の測定を行った。

【0065】

[メッキ導体層の引き剥がし強さ (ピール強度)]

積層板の導体層に、幅 10 mm、長さ 100 mm の部分の切込みをいれ、この一端を剥がしてつかみ具で掴み、室温中にて、50 mm / 分の速度で垂直方向に 35 mm を引き剥がした時の荷重を測定した。

【0066】

[粗化後の算術表面粗さ (Ra)]

非接触型表面粗さ計 (ピーコインスツルメンツ社製 WYKO NT3300) を用いて、VSI コンタクトモード、50 倍レンズにより測定範囲を 121 μm × 92 μm として得られる数値により Ra の値を求めた。また 10 点の平均粗さを求めることにより測定した

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

[線膨張係数の評価]

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 4 で得られた接着フィルムを 190 で 90 分熱硬化させてシート状の硬化物を得た。その硬化物を、幅約 5 mm、長さ約 15 mm の試験片に切断し、(株)リガク製熱機械分析装置 (Thermo Plus TMA8310) を使用して、引張加重法で熱機械分析を行った。試験片を前記装置に装着後、荷重 1 g、昇温速度 5 / 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 25 から 150 までの平均線熱膨張率を算出した。

【 0 0 6 8 】

実施例及び比較例で得られた接着フィルムを使用した評価サンプルのメッキ導体層のピール強度及び粗化後の表面粗さ (Ra 値) の結果および線膨張率測定の結果について下記の表 1 に記載した。表 1 から明らかなように実施例の評価サンプルは、表面粗度が低いにもかかわらずめっき導体層が高いピール強度を示し、さらに線膨張率も低い値となっている。一方、活性エステル化合物を含まない比較例 1 では表面粗度が高い値となっており、マレイミド化合物を含まない比較例 2 では、粗度及び線膨張率もが高い値となっており、トリアジン構造含有フェノール樹脂を含まず、活性エステル化合物で代用した比較例 3 では、表面粗度が実施例より高い値にもかかわらずピール強度が低く、また線膨張率が高い値を示している。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

配合 (固形成分換算 重量部)		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂	jER828EL	30	30	30	30
	NC3000H	30	30	30	30
活性エステル化合物	EXB9460-65T	40		40	80
マレイミド化合物	BMI-70	5	5		5
トリアジン構造含有フェノール化合物	LA7052	15	40	15	
フェノキシ樹脂	YX6954BH30	40	40	40	40
硬化促進剤	4-ジメチルアミルピリジン	0.5	0.5	0.5	0.5
無機充填材	SOC2	110	100	100	120
ピール強度 (kgf/cm)		0.7	0.7	0.6	0.3
表面粗度 (nm)		330	600	400	480
線膨張率 (ppm)		35	35	40	55

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/3415</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/3415</i>	
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/46</i>	<i>T</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>6 1 0 T</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>6 1 0 L</i>
			<i>H 0 5 K</i>	<i>3/18</i>	<i>K</i>

- (56) 参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 5 4 7 2 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 3 7 9 5 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 0 4 6 9 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 9 8 6 4 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 8 9 6 3 3 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 0 5 9 6 8 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 1 3 3 4 5 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 7 3 6 1 6 (J P , A)
 特開平 0 2 - 1 1 5 2 4 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 3 2 4 2 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 7 - 0 7 7 2 4 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 1 1 1 4 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 1 1 2 8 4 8 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4