

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-154397

(P2017-154397A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**B 3 2 B 27/08 (2006.01)** B 3 2 B 27/08 4 F 1 0 0  
**H 0 5 K 1/03 (2006.01)** H 0 5 K 1/03 6 3 0 G

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2016-40236 (P2016-40236)  
 (22) 出願日 平成28年3月2日 (2016.3.2)

(71) 出願人 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 110002147  
 特許業務法人酒井国際特許事務所  
 (72) 発明者 宮本 亮  
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
 素株式会社内  
 Fターム(参考) 4F100 AA01C AK01B AK01C AL05B AT00A  
 BA03 BA25 BA26 CA23C GB43  
 JB13B JB13C JB16B JD04B JD04C

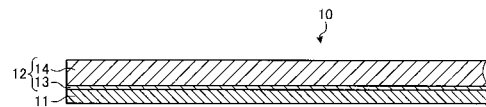
(54) 【発明の名称】 支持体付き樹脂シート

(57) 【要約】

【課題】熱履歴が増大しても、硬化した各樹脂組成物層の界面に生じるデラミネーションの発生を抑制できる支持体付き樹脂シート、プリント配線板、及び半導体装置の提供。

【解決手段】支持体と、支持体上に設けられた樹脂シートと、を備える支持体付き樹脂シートであって、樹脂シートは、支持体側に設けられた、第1の樹脂組成物により形成される第1の樹脂組成物層と、支持体側とは反対側に設けられた、第2の樹脂組成物により形成される第2の樹脂組成物層と、を有し、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物の組成はそれぞれ相違し、第1の樹脂組成物の熱硬化物の透湿係数M1と、第2の樹脂組成物の熱硬化物の透湿係数M2との差が0~4 (g/mm/m<sup>2</sup>/24h)であり、樹脂シートの硬化物の平均線熱膨張率が30ppm/以下である。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体と、支持体上に設けられた樹脂シートと、を備える支持体付き樹脂シートであって、

樹脂シートは、支持体側に設けられた、第 1 の樹脂組成物により形成される第 1 の樹脂組成物層と、

支持体側とは反対側に設けられた、第 2 の樹脂組成物により形成される第 2 の樹脂組成物層と、を有し、

第 1 の樹脂組成物及び第 2 の樹脂組成物の組成はそれぞれ相違し、

第 1 の樹脂組成物を 200 で 90 分間熱硬化させて得られる第 1 の熱硬化物の透湿係数  $M_1$  と、第 2 の樹脂組成物を 200 で 90 分間熱硬化させて得られる第 2 の熱硬化物の透湿係数  $M_2$  との差が  $0 \sim 4$  ( $g/mm/m^2/24h$ ) であり、

樹脂シートを 200 で 90 分間熱硬化させて得られる熱硬化物の平均線熱膨張率が  $30 ppm/$  以下である、支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 2】

樹脂シートの厚みが、 $30 \mu m$  以下である、請求項 1 に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 3】

第 1 の樹脂組成物層の厚みが、 $5 \mu m$  以下である、請求項 1 又は 2 に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 4】

$M_1$  及び  $M_2$  が、 $M_1 > M_2$  の関係を満たす、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 5】

$M_1$  が、 $2$  ( $g/mm/m^2/24h$ ) 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 6】

第 2 の樹脂組成物は、無機充填材を含み、無機充填材の含有量が、第 2 の樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、60 質量%以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 7】

第 1 の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含み、熱可塑性樹脂の含有量が、第 1 の樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、10 質量%以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 8】

$M_1$  と  $M_2$  との差が、 $3$  ( $g/mm/m^2/24h$ ) 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 9】

第 1 及び第 2 の樹脂組成物は、無機充填材を含み、第 1 の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径を  $R_1$  ( $\mu m$ )、第 2 の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径を  $R_2$  ( $\mu m$ ) としたとき、 $R_1$  と  $R_2$  の比 ( $R_2/R_1$ ) が、 $1 \sim 15$  である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 10】

第 1 の樹脂組成物及び第 2 の樹脂組成物は、無機充填材を含み、第 1 の樹脂組成物中の無機充填材の含有量を  $A_1$  (質量%)、第 2 の樹脂組成物中の無機充填材の含有量を  $A_2$  (質量%) としたとき、 $A_1 < A_2$  の関係を満たす、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 11】

プリント配線板の絶縁層形成用である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シート。

## 【請求項 12】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の支持体付き樹脂シートにより形成された絶縁層を含む、プリント配線板。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のプリント配線板を備える、半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、支持体付き樹脂シートに関する。さらには、プリント配線板、及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板（以下、「配線板」ともいう。）の製造方法としては、回路形成された導体層と絶縁層を交互に積み上げていくビルドアップ方式が広く用いられており、絶縁層は、導体層と接する側とめっき加工を施す側の 2 層からなる樹脂組成物層を硬化して形成されることが知られている（例えば特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014 - 17301 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、情報通信量が増大していることから、プリント配線板に実装する部品の数が増大してきており、それに伴い、プリント配線板内の絶縁層に与える、リフロー処理による熱履歴が増大している。

【0005】

また、近年小型の高機能電子機器の需要が増大していることから、絶縁層の単位体積当たりに係る、リフロー処理による熱履歴も増大している。

【0006】

本発明者らは、2 層からなる樹脂組成物層を硬化して形成された絶縁層は、熱履歴が増大することで、硬化した各樹脂組成物層の界面に層間剥離（デラミネーション）が生じる場合があることを見出した。

【0007】

本発明の課題は、リフロー処理による熱履歴が増大しても、硬化した各樹脂組成物層の界面に生じるデラミネーションの発生を抑制できる支持体付き樹脂シート、プリント配線板、及び半導体装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題につき鋭意検討した結果、第 1 の樹脂組成物層の熱硬化物の透湿係数、及び第 2 の樹脂組成物層の熱硬化物の透湿係数の差を小さくし、さらに、第 1 及び第 2 の樹脂組成物層からなる樹脂シートの熱硬化物の平均線熱膨張率（以下、「平均線熱膨張係数」、「熱膨張係数」、「熱膨張率」、又は「CTE」ともいう）を 30 ppm / 以下とすることにより、熱履歴が増大しても、硬化した各樹脂組成物層の界面に生じるデラミネーションの発生を抑制できることを見出し、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。

[1] 支持体と、支持体上に設けられた樹脂シートと、を備える支持体付き樹脂シートであって、

樹脂シートは、支持体側に設けられた、第 1 の樹脂組成物により形成される第 1 の樹脂組成物層と、

10

20

30

40

50

支持体側とは反対側に設けられた、第2の樹脂組成物により形成される第2の樹脂組成物層と、を有し、

第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物の組成はそれぞれ相違し、

第1の樹脂組成物を200で90分間熱硬化させて得られる第1の熱硬化物の透湿係数M1と、第2の樹脂組成物を200で90分間熱硬化させて得られる第2の熱硬化物の透湿係数M2との差が0~4(g/mm/m<sup>2</sup>/24h)であり、

樹脂シートを200で90分間熱硬化させて得られる熱硬化物の平均線熱膨張率が30ppm/以下である、支持体付き樹脂シート。

[2] 樹脂シートの厚みが、30μm以下である、[1]に記載の支持体付き樹脂シート。

[3] 第1の樹脂組成物層の厚みが、5μm以下である、[1]又は[2]に記載の支持体付き樹脂シート。

[4] M1及びM2が、M1>M2の関係を満たす、[1]~[3]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[5] M1が、2(g/mm/m<sup>2</sup>/24h)以上である、[1]~[4]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[6] 第2の樹脂組成物は、無機充填材を含み、無機充填材の含有量が、第2の樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、60質量%以上である、[1]~[5]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[7] 第1の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含み、熱可塑性樹脂の含有量が、第1の樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、10質量%以上である、[1]~[6]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[8] M1とM2との差が、3(g/mm/m<sup>2</sup>/24h)以下である、[1]~[7]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[9] 第1及び第2の樹脂組成物は、無機充填材を含み、第1の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径をR1(μm)、第2の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径をR2(μm)としたとき、R1とR2の比(R2/R1)が、1~15である、[1]~[8]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[10] 第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物は、無機充填材を含み、第1の樹脂組成物中の無機充填材の含有量をA1(質量%)、第2の樹脂組成物中の無機充填材の含有量をA2(質量%)としたとき、A1<A2の関係を満たす、[1]~[9]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[11] プリント配線板の絶縁層形成用である、[1]~[10]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シート。

[12] [1]~[10]のいずれかに記載の支持体付き樹脂シートにより形成された絶縁層を含む、プリント配線板。

[13] [12]に記載のプリント配線板を備える、半導体装置。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、熱履歴が増大しても、硬化した各樹脂組成物層の界面に生じるデラミネーションの発生を抑制できる支持体付き樹脂シート、プリント配線板、及び半導体装置を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の支持体付き樹脂シート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】

【0012】

以下、本発明の支持体付き樹脂シート、プリント配線板、及び半導体装置について詳細に説明する。

【0013】

10

20

30

40

50

本発明の支持体付き樹脂シートについて詳細に説明する前に、本発明の支持体付き樹脂シートにおいて、樹脂シートに含まれる第1の樹脂組成物層及び第2の樹脂組成物層を形成する際に使用する、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物について説明する。

【0014】

(第1の樹脂組成物)

第1の樹脂組成物層を形成する第1の樹脂組成物は、特に限定されず、その硬化物が十分な絶縁性を有するものであればよい。第1の樹脂組成物としては、例えば、硬化性樹脂とその硬化剤を含む組成物が挙げられる。硬化性樹脂としては、プリント配線板の絶縁層を形成する際に使用される従来公知の硬化性樹脂を用いることができ、中でもエポキシ樹脂が好ましい。したがって一実施形態において、第1の樹脂組成物は、(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤及び(c)無機充填材を含む。第1の樹脂組成物は、必要に応じて、さらに、熱可塑性樹脂、硬化促進剤、難燃剤及び有機充填剤を含んでいてもよい。

10

【0015】

以下、第1の樹脂組成物の材料として使用し得る各成分について詳細に説明する。

【0016】

- (a) エポキシ樹脂 -

エポキシ樹脂としては、例えば、ビシレノール型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、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、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、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、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(a)成分は、平均線熱膨張率を低下させる観点から、芳香族骨格含有エポキシ樹脂が好ましく、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、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される1種以上であることが好ましい。芳香族骨格とは、一般に芳香族と定義される化学構造であり、多環芳香族及び芳香族複素環をも含む。

20

30

【0017】

エポキシ樹脂は、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を含むことが好ましい。エポキシ樹脂の不揮発成分を100質量%とした場合に、少なくとも50質量%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。中でも、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状のエポキシ樹脂(以下「液状エポキシ樹脂」という。)と、1分子中に3個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で固体状のエポキシ樹脂(以下「固体状エポキシ樹脂」という。)とを含むことが好ましい。エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用することで、優れた可撓性を有する樹脂組成物が得られる。また、樹脂組成物の硬化物の破断強度も向上する。

40

【0018】

液状エポキシ樹脂としては、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AF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましく、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

50

、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂がより好ましい。液状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC(株)製の「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」(ナフタレン型エポキシ樹脂)、三菱化学(株)製の「828US」、「jER828EL」、「825」、「エピコート828EL」(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、「jER807」、「1750」(ビスフェノールF型エポキシ樹脂)、「jER152」(フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、「630」、「630LSD」(グリシジルアミン型エポキシ樹脂)、新日鉄住金化学(株)製の「ZX1059」(ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品)、ナガセケムテックス(株)製の「EX-721」(グリシジルエステル型エポキシ樹脂)、(株)ダイセル製の「セロキサイド2021P」(エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂)、「PB-3600」(ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂)、新日鐵化学(株)製の「ZX1658」、「ZX1658GS」(液状1,4-グリシジルシクロヘキサン)、三菱化学(株)製の「630LSD」(グリシジルアミン型エポキシ樹脂)等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0019】

固体状エポキシ樹脂としては、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、及びピフェニル型エポキシ樹脂がより好ましい。固体状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC(株)製の「HP4032H」(ナフタレン型エポキシ樹脂)、「HP-4700」、「HP-4710」(ナフタレン型4官能エポキシ樹脂)、「N-690」(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、「N-695」(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、「HP-7200」(ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂)、「HP-7200HH」、「HP-7200H」、「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP6000」(ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂)、日本化薬(株)製の「EPPN-502H」(トリスフェノール型エポキシ樹脂)、「NC7000L」(ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、「NC3000H」、「NC3000」、「NC3000L」、「NC3100」(ピフェニル型エポキシ樹脂)、新日鉄住金化学(株)製の「ESN475V」(ナフタレン型エポキシ樹脂)、「ESN485」(ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、三菱化学(株)製の「YX4000H」、「YX4000」、「YL6121」(ピフェニル型エポキシ樹脂)、「YX4000HK」(ピキシレノール型エポキシ樹脂)、「YX8800」(アントラセン型エポキシ樹脂)、大阪ガスケミカル(株)製の「PG-100」、「CG-500」、三菱化学(株)製の「YL7760」(ビスフェノールAF型エポキシ樹脂)、「YL7800」(フルオレン型エポキシ樹脂)、三菱化学(株)製の「jER1010」(固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、「jER1031S」(テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂)等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0020】

エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用する場合、それらの量比(液状エポキシ樹脂:固体状エポキシ樹脂)は、質量比で、0:0.1~1:1.5の範囲が好ましい。液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂との量比を斯かる範囲とすることにより、i)樹脂シートの形態で使用する場合に適度な粘着性がもたらされる、ii)樹脂シートの形態で使用する場合に十分な可撓性が得られ、取り扱い性が向上する、並びにiii)十分な破断強度を有する硬化物を得ることができる等の効果が得られる。上記i)~iii)の効果の観点から、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂の量比(液状エポキシ樹脂:固体状エポキシ樹脂)は、質量比で、1:1~1:10の範囲がより

好ましく、1 : 1 . 1 ~ 1 : 8 の範囲がさらに好ましい。

【0021】

第1の樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量は、良好な機械強度、絶縁信頼性を示す絶縁層を得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上である。エポキシ樹脂の含有量の上限は、本発明の効果が奏される限りにおいて特に限定されないが、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

【0022】

なお、本発明において、樹脂組成物中の各成分の含有量は、別途明示のない限り、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%としたときの値である。

10

【0023】

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは50~5000、より好ましくは50~3000、さらに好ましくは80~2000、さらにより好ましくは110~1000である。この範囲となることで、硬化物の架橋密度が十分となり表面粗さの小さい絶縁層をもたらすことができる。なお、エポキシ当量は、JIS K7236に従って測定することができ、1当量のエポキシ基を含む樹脂の質量である。

【0024】

エポキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは100~5000、より好ましくは250~3000、さらに好ましくは400~1500である。ここで、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

20

【0025】

- (b) 硬化剤 -

硬化剤としては、エポキシ樹脂を硬化する機能を有する限り特に限定されず、例えば、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、及びカルボジイミド系硬化剤などが挙げられる。硬化剤は1種単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。(b)成分は、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤及びシアネートエステル系硬化剤から選択される1種以上であることが好ましい。

30

【0026】

フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤としては、耐熱性及び耐水性の観点から、ノボラック構造を有するフェノール系硬化剤、又はノボラック構造を有するナフトール系硬化剤が好ましい。また、導体層との密着性の観点から、含窒素フェノール系硬化剤が好ましく、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤がより好ましい。中でも、耐熱性、耐水性、及び導体層との密着性を高度に満足させる観点から、トリアジン骨格含有フェノールノボラック硬化剤が好ましい。

【0027】

フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤の具体例としては、例えば、明和化成(株)製の「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、「MEH-7851H」、日本化薬(株)製の「NHN」、「CBN」、「GPH」、新日鉄住金(株)製の「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN375」、「SN395」、DIC(株)製の「TD-2090」、「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-1356」、「LA-3018-50P」、「LA-3018」、「EXB-9500」等が挙げられる。

40

【0028】

導体層との密着性に優れる絶縁層を得る観点から、活性エステル系硬化剤も好ましい。活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の、反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく用いられる。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及び/又はチオカルボン酸

50

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られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び/又はナフトール化合物とから得られる活性エステル系硬化剤がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、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、例えば、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、*o*-ナフトール、*p*-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、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

10

## 【0029】

具体的には、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物が好ましく、中でもナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレン-ジシクロペンチレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

20

## 【0030】

活性エステル系硬化剤の市販品としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」(DIC(株)製)、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」(DIC(株)製)、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」(三菱化学(株)製)、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」(三菱化学(株)製)、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として「DC808」(三菱化学(株)製)、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル系硬化剤として「YLH1026」(三菱化学(株)製)、「YLH1030」(三菱化学(株)製)、「YLH1048」(三菱化学(株)製)等が挙げられる。

30

## 【0031】

ベンゾオキサジン系硬化剤の具体例としては、昭和高分子(株)製の「HFB2006M」、四国化成工業(株)製の「P-d」、「F-a」が挙げられる。

40

## 【0032】

シアネートエステル系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート、オリゴ(3-メチレン-1,5-フェニレンシアネート)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェニルシアネート)、4,4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2,2-ビス(4-シアネート)フェニルプロパン、1,1-ビス(4-シアネートフェニルメタン)、ビス(4-シアネート-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,3-ビス(4-シアネートフェニル-1-(メチルエチリデン))ベンゼン、ビス(4-シアネートフェニル)チオエーテル、及びビス(4-シアネートフェニル)エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹

50

脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、ロンザジャパン（株）製の「PT30」及び「PT60」（いずれもフェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂）、「BA230」、「BA230S75」（ビスフェノールAジシアネートの一部又は全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー）等が挙げられる。

【0033】

カルボジイミド系硬化剤の具体例としては、日清紡ケミカル（株）製の「V-03」、「V-07」等が挙げられる。

【0034】

エポキシ樹脂と硬化剤との量比は、[エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数]：[硬化剤の反応基の合計数]の比率で、1：0.01～1：2の範囲が好ましく、1：0.015～1：1.5がより好ましく、1：0.02～1：1がさらに好ましい。ここで、硬化剤の反応基とは、活性水酸基、活性エステル基等であり、硬化剤の種類によって異なる。また、エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数とは、各エポキシ樹脂の固形分質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、硬化剤の反応基の合計数とは、各硬化剤の固形分質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。エポキシ樹脂と硬化剤との量比を斯かる範囲とすることにより、樹脂組成物の硬化物の耐熱性がより向上する。

10

【0035】

一実施形態において、第1の樹脂組成物は、先述の（a）エポキシ樹脂及び（b）硬化剤を含む。樹脂組成物は、（a）エポキシ樹脂として液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂との混合物（液状エポキシ樹脂：固体状エポキシ樹脂の質量比は好ましくは0：0.1～1：1.5、より好ましくは0：0.3～1：1.2、さらに好ましくは0：0.6～1：1.0）を、（b）硬化剤としてフェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤及びシアネートエステル系硬化剤からなる群から選択される1種以上を、それぞれ含むことが好ましい。

20

【0036】

第1の樹脂組成物中の硬化剤の含有量は特に限定されないが、好ましくは4.5質量%以下、より好ましくは4.3質量%以下、さらに好ましくは4.0質量%以下である。また、下限は特に制限はないが好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上である。

30

【0037】

-（c）無機充填材-

無機充填材の材料は特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーデイエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ヒドロタルサイト、ベーマイト、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、窒化アルミニウム、窒化マンガン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、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、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコニウム、ジルコニウム酸バリウム、ジルコニウム酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タングステン酸ジルコニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。これらの中でも炭化ケイ素、シリカが好適であり、シリカが特に好適である。またシリカとしては球形シリカが好ましい。無機充填材は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【0038】

無機充填材の平均粒径は特に限定されないが、表面粗さの小さい絶縁層を得る観点や微細配線形成性向上の観点から、好ましくは2μm以下、より好ましくは1.5μm以下、さらに好ましくは1μm以下である。該平均粒径の下限は、特に限定されないが、好ましくは0.01μm以上、より好ましくは0.1μm以上、さらに好ましくは0.3μm以上である。このような平均粒径を有する無機充填材の市販品としては、例えば、デンカ（

50

株)製「UFP-30」、新日鉄住金マテリアルズ(株)製「SPH516-05」、信濃電気製錬(株)製「SER-A06」等が挙げられる。

【0039】

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散乱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メチルエチルケトン中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、(株)島津製作所製「SALD-2200」等を使用することができる。

【0040】

無機充填材は、耐湿性及び分散性を高める観点から、シランカップリング剤、アルコキシシラン化合物、及びオルガノシラザン化合物の少なくとも1種の表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。これらは、オリゴマーであってもよい。表面処理剤の例としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物、チタネート系カップリング剤等が挙げられる。表面処理剤の市販品としては、例えば、信越化学工業(株)製「KBM403」(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM803」(3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBE903」(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM573」(N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「SZ-31」(ヘキサメチルジシラザン)、信越化学工業(株)製「KBM103」(フェニルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM-4803」(長鎖エポキシ型シランカップリング剤)等が挙げられる。表面処理剤は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】

表面処理剤による表面処理の程度は、無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量によって評価することができる。無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、無機充填材の分散性向上の観点から、 $0.02\text{ mg/m}^2$ 以上が好ましく、 $0.1\text{ mg/m}^2$ 以上がより好ましく、 $0.2\text{ mg/m}^2$ 以上が更に好ましい。一方、樹脂ワニスの溶融粘度及びシート形態での溶融粘度の上昇を抑制する観点から、 $1\text{ mg/m}^2$ 以下が好ましく、 $0.8\text{ mg/m}^2$ 以下がより好ましく、 $0.5\text{ mg/m}^2$ 以下が更に好ましい。

【0042】

無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、表面処理後の無機充填材を溶剤(例えば、メチルエチルケトン(MEK))により洗浄処理した後に測定することができる。具体的には、溶剤として十分な量のMEKを表面処理剤で表面処理された無機充填材に加えて、25℃で5分間超音波洗浄する。上澄液を除去し、固形分を乾燥させた後、カーボン分析計を用いて無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量を測定することができる。カーボン分析計としては、(株)堀場製作所製「EMIA-320V」等を使用することができる。

【0043】

第1の樹脂組成物中の無機充填材の含有量は、めっきピール強度を向上させる観点から、第1の樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%としたとき、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは45質量%以下である。第1の樹脂組成物中の(c)成分の含有量の下限は特に限定されず、0質量%であってもよいが、通常、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上などとし得る。

【0044】

- (d)熱可塑性樹脂 -

第1の樹脂組成物は、(a)~(c)成分の他に(d)熱可塑性樹脂を含有していてもよい。

【0045】

10

20

30

40

50

熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられ、フェノキシ樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂は、1種単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0046】

熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は8,000~70,000の範囲が好ましく、10,000~60,000の範囲がより好ましく、20,000~60,000の範囲がさらに好ましい。熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、  
10  
ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定される。具体的には、熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、測定装置として（株）島津製作所製LC-9A/RID-6Aを、カラムとして昭和電工（株）製Shodex K-800P/K-804L/K-804Lを、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度を40にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

【0047】

フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビスフェノールS骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、ノボラック骨格、ピフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、ノルボルネン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、アダマンタン骨格、テルペン骨格、及びトリメチルシクロヘキサン骨格からなる群から選択される1種以上の骨格を有するフェノキシ樹脂が挙げられる。フェノキシ樹脂の末端は、フェノール性水酸基、エポキシ基等のいずれの官能基でもよい。フェノキシ樹脂は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。フェノキシ樹脂の具体例としては、三菱化学（株）製の「1256」及び「4250」（いずれもビスフェノールA骨格含有フェノキシ樹脂）、「YX8100」（ビスフェノールS骨格含有フェノキシ樹脂）、及び「YX6954」（ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂）が挙げられ、その他にも、新日鉄住金化学（株）製の「FX280」及び「FX293」、三菱化学（株）製の「YX6954BH30」、「YX7553」  
20  
、「YX7553BH30」、「YL7553BH30」、「YL7769BH30」、「YL6794」、「YL7213」、「YL7290」、「YL7891BH30」  
30  
及び「YL7482」等が挙げられる。

【0048】

ポリビニルアセタール樹脂としては、例えば、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂が挙げられ、ポリビニルブチラール樹脂が好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、例えば、デンカ（株）製の「電化ブチラール4000-2」、「電化ブチラール5000-A」、「電化ブチラール6000-C」、「電化ブチラール6000-EP」、積水化学工業（株）製のエスレックBHシリーズ、BXシリーズ（例えばBX-5Z）、KSシリーズ（例えばKS-1）、BLシリーズ、BMシリーズ等が挙げられる。

【0049】

ポリイミド樹脂の具体例としては、新日本理化（株）製の「リカコートSN20」及び「リカコートPN20」が挙げられる。ポリイミド樹脂の具体例としてはまた、2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を反応させて得られる線状ポリイミド（特開2006-37083号公報記載のポリイミド）、ポリシロキサン骨格含有ポリイミド（特開2002-12667号公報及び特開2000-319386号公報等に記載のポリイミド）等の変性ポリイミドが挙げられる。

【0050】

ポリアミドイミド樹脂の具体例としては、東洋紡績（株）製の「パイロマックスHR11NN」及び「パイロマックスHR16NN」が挙げられる。ポリアミドイミド樹脂の具体例としてはまた、日立化成工業（株）製の「KS9100」、「KS9300」（ポリ  
40  
50

シロキサン骨格含有ポリアミドイミド)等の変性ポリアミドイミドが挙げられる。

【0051】

ポリエーテルスルホン樹脂の具体例としては、住友化学(株)製の「PES5003P」等が挙げられる。

【0052】

ポリスルホン樹脂の具体例としては、ソルベイアドバンストポリマーズ(株)製のポリスルホン「P1700」、「P3500」等が挙げられる。

【0053】

ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、三菱ガス化学(株)製のオリゴフェニレンエーテル・スチレン樹脂「OPE-2St1200」等が挙げられる。

10

【0054】

中でも、熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。したがって好適な一実施形態において、熱可塑性樹脂は、フェノキシ樹脂及びポリビニルアセタール樹脂からなる群から選択される1種以上を含む。

【0055】

第1の樹脂組成物が熱可塑性樹脂を含有する場合、熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上である。上限については特に限定されないが、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下等とし得る。

【0056】

- (e) 硬化促進剤 -

第1の樹脂組成物は、(a)~(c)成分の他に(e)硬化促進剤を含有していてもよい。

20

【0057】

硬化促進剤としては、例えば、リン系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、グアニジン系硬化促進剤、金属系硬化促進剤等が挙げられ、リン系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、金属系硬化促進剤が好ましく、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、金属系硬化促進剤がより好ましい。硬化促進剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0058】

リン系硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン、ホスホニウムボレート化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩、(4-メチルフェニル)トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等が挙げられ、トリフェニルホスフィン、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩が好ましい。

30

【0059】

アミン系硬化促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、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、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン等が挙げられ、4-ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセンが好ましい。

40

【0060】

イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-

50

2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2' - メチルイミダゾリル - ( 1' ) ] - エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2' - ウンデシルイミダゾリル - ( 1' ) ] - エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - ( 1' ) ] - エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [ 2' - メチルイミダゾリル - ( 1' ) ] - エチル - s - トリアジンイソシアヌル酸付加物、2 - フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3 - ジヒドロ - 1H - ピロロ [ 1, 2 - a ] ベンズイミダゾール、1 - ドデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド、2 - メチルイミダゾリン、2 - フェニルイミダゾリン等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられ、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾールが好ましい。

10

## 【0061】

イミダゾール系硬化促進剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、三菱化学(株)製の「P200-H50」等が挙げられる。

## 【0062】

グアニジン系硬化促進剤としては、例えば、ジシアンジアミド、1 - メチルグアニジン、1 - エチルグアニジン、1 - シクロヘキシルグアニジン、1 - フェニルグアニジン、1 - ( o - トリル ) グアニジン、ジメチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカ - 5 - エン、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカ - 5 - エン、1 - メチルピグアニド、1 - エチルピグアニド、1 - n - ブチルピグアニド、1 - n - オクタデシルピグアニド、1, 1 - ジメチルピグアニド、1, 1 - ジエチルピグアニド、1 - シクロヘキシルピグアニド、1 - アリルピグアニド、1 - フェニルピグアニド、1 - ( o - トリル ) ピグアニド等が挙げられ、ジシアンジアミド、1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] デカ - 5 - エンが好ましい。

20

## 【0063】

金属系硬化促進剤としては、例えば、コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属の、有機金属錯体又は有機金属塩が挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等の有機コバルト錯体、銅(II)アセチルアセトナート等の有機銅錯体、亜鉛(II)アセチルアセトナート等の有機亜鉛錯体、鉄(III)アセチルアセトナート等の有機鉄錯体、ニッケル(II)アセチルアセトナート等の有機ニッケル錯体、マンガン(II)アセチルアセトナート等の有機マンガン錯体等が挙げられる。有機金属塩としては、例えば、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

30

## 【0064】

第1の樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は特に限定されないが、エポキシ樹脂と硬化剤の不揮発成分を100質量%としたとき、0.01質量%~3質量%が好ましい。

40

## 【0065】

- ( f ) 難燃剤 -

第1の樹脂組成物は、( f ) 難燃剤を含んでもよい。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。難燃剤は1種単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

## 【0066】

難燃剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、三光(株)製の「HCA-HQ」、大八化学工業(株)製の「PX-200」等が挙げられる。

## 【0067】

第1の樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、難燃剤の含有量は特に限定されないが、好

50

ましくは0.5質量%～20質量%、より好ましくは0.5質量%～15質量%、さらに好ましくは0.5質量%～10質量%がさらに好ましい。

【0068】

- (g) 有機充填材 -

樹脂組成物は、伸びを向上させる観点から、(g) 有機充填材を含んでもよい。有機充填材としては、プリント配線板の絶縁層を形成するに際し使用し得る任意の有機充填材を使用してよく、例えば、ゴム粒子、ポリアミド微粒子、シリコン粒子等が挙げられる。

【0069】

ゴム粒子としては、市販品を用いてもよく、例えば、ダウ・ケミカル日本(株)製の「EXL2655」、ガンツ化成(株)製の「AC3816N」等が挙げられる。

10

【0070】

第1の樹脂組成物が有機充填材を含有する場合、有機充填材の含有量は、好ましくは0.1質量%～20質量%、より好ましくは0.2質量%～10質量%、さらに好ましくは0.3質量%～5質量%、又は0.5質量%～3質量%である。

【0071】

- (h) 任意の添加剤 -

第1の樹脂組成物は、さらに必要に応じて、他の添加剤を含んでもよく、斯かる他の添加剤としては、例えば、有機銅化合物、有機亜鉛化合物及び有機コバルト化合物等の有機金属化合物、並びに増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤、及び着色剤等の樹脂添加剤等が挙げられる。

20

【0072】

また、第1の樹脂組成物は、フレキシブルなプリント配線板を製造する観点から、分子内にポリブタジエン構造、ウレタン構造、イミド構造、及び分子末端にフェノール構造を有するポリイミド樹脂をさらに含有させることが好ましい。該ポリイミド樹脂を含有する場合、含有量は好ましくは10質量%～85質量%、より好ましくは12質量%～50質量%、さらに好ましくは15質量%～30質量%である。

【0073】

該ポリイミドの詳細は、国際公開第2008/153208号の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0074】

(第2の樹脂組成物)

第2の樹脂組成物層を形成する第2の樹脂組成物は、第1の樹脂組成物と組成が相違すればよく、特に限定されないが、第2の樹脂組成物としては無機充填材を含むものが好ましく、無機充填材、エポキシ樹脂、及び硬化剤を含むものがより好ましい。

30

【0075】

第2の樹脂組成物中の無機充填材としては(第1の樹脂組成物)欄において説明した無機充填材と同様のものが挙げられる。

【0076】

第2の樹脂組成物としては、平均線熱膨張率の低い絶縁層を得る観点から、第2の樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合の無機充填材の含有量が、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは67質量%以上である。第2の樹脂組成物中の無機充填材の含有量の上限は、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。

40

【0077】

第1の樹脂組成物中の無機充填材の含有量をA1(質量%)、第2の樹脂組成物中の無機充填材の含有量をA2(質量%)としたとき、 $A1 < A2$ の関係を満たすことが好ましい。また、A1及びA2の差( $A2 - A1$ )は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上である。差( $A2 - A1$ )の上限は特に限定されないが、通常、90質量%以下、80質量%以下等とし得る。

【0078】

50

第2の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径は特に限定されないが、埋め込み性を向上させる観点から、好ましくは $2.5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以下である。該平均粒径の下限は、特に限定されないが、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以上である。このような平均粒径を有する無機充填材の市販品としては、例えば、新日鉄住金マテリアルズ(株)製「SP60-05」、「SP507-05」、(株)アドマテックス製「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」、デンカ(株)製「UFP-30」、(株)トクヤマ製「シルフィルNSS-3N」、「シルフィルNSS-4N」、「シルフィルNSS-5N」、(株)アドマテックス製「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」等が挙げられる。

10

## 【0079】

第1の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径を $R1\ (\mu\text{m})$ 、第2の樹脂組成物中の無機充填材の平均粒径を $R2\ (\mu\text{m})$ としたとき、 $R1 > R2$ の関係を満たすことが好ましい。また、 $R1$ と $R2$ の比( $R2/R1$ )は、好ましくは1以上、より好ましくは1.1以上、さらに好ましくは1.5以上、又は2以上である。 $R2/R1$ の上限は特に限定されないが、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。なお、例えば第1の樹脂組成物に複数の無機充填材が含有する場合、複数の無機充填材の各平均粒径の平均値を $R1$ とする(第2の樹脂組成物についても同様である。)

## 【0080】

一実施形態において、第2の樹脂組成物は、無機充填材とともに、エポキシ樹脂及び硬化剤を含む。第2の樹脂組成物は、必要に応じて、さらに、熱可塑性樹脂、硬化促進剤、難燃剤及び有機充填材等の添加剤を含んでいてもよい。

20

## 【0081】

第2の樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂、硬化剤及び添加剤としては(第1の樹脂組成物)欄において説明した(b)エポキシ樹脂、(c)硬化剤、及び添加剤と同様のものが挙げられる。

## 【0082】

第2の樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量は、良好な機械強度、絶縁信頼性を示す絶縁層を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上である。エポキシ樹脂の含有量の上限は、本発明の効果が奏される限りにおいて特に限定されないが、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは22質量%以下である。したがって第2の樹脂組成物の(a)エポキシ樹脂の含有量は、好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは5~25質量%、さらに好ましくは8~22質量%である。

30

## 【0083】

第1の樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量を $B1$ (質量%)、第2の樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量を $B2$ (質量%)としたとき、 $B1 > B2$ の関係を満たすことが好ましい。また、 $B1$ 及び $B2$ の差( $B1 - B2$ )は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上である。差( $B1 - B2$ )の上限は特に限定されないが、通常、60質量%以下、50質量%以下等とし得る。

40

## 【0084】

エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用する場合、それらの量比(液状エポキシ樹脂:固体状エポキシ樹脂)は、質量比で、 $0:0.1 \sim 1:1.5$ の範囲が好ましい。液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂との量比を斯かる範囲とすることにより、i)樹脂シートの形態で使用する場合に適度な粘着性がもたらされる、ii)樹脂シートの形態で使用する場合に十分な可撓性が得られ、取り扱い性が向上する、並びにiii)十分な破断強度を有する硬化物を得ることができる等の効果が得られる。上記i)~iii)の効果の観点から、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂の量比(液状エポキシ樹脂:固体状エポキシ樹脂)は、 $1:1 \sim 1:10$ の範囲がより好ましく、 $1:1.1 \sim 1:8$ の範囲がさらに好ましい。

50

## 【0085】

なお、第2の樹脂組成物中の、エポキシ樹脂のエポキシ当量及びエポキシ樹脂の重量平均分子量の好適な範囲は、第1の樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂と同様である。

## 【0086】

第2の樹脂組成物中の硬化剤の含有量は特に限定されないが、低誘電正接の絶縁層を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。硬化剤の含有量の上限は、本発明の効果が奏される限りにおいて特に限定されないが、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは12質量%以下である。したがって第2の樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは1~15質量%、さらに好ましくは5~12質量%である。

10

## 【0087】

第2の樹脂組成物中の、エポキシ樹脂と硬化剤との量比は、[エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数]：[硬化剤の反応基の合計数]の比率で、1：0.2~1：2の範囲が好ましく、1：0.3~1：1.5がより好ましく、1：0.4~1：1がさらに好ましい。エポキシ樹脂と硬化剤との量比を斯かる範囲とすることにより、第2の樹脂組成物の硬化物の耐熱性がより向上する。

## 【0088】

第2の樹脂組成物中の熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されないが、好ましくは0質量%~10質量%、より好ましくは0.2質量%~8質量%、さらに好ましくは0.5質量%~5質量%である。

20

## 【0089】

第2の樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は特に限定されないが、0.001質量%~3質量%の範囲で使用することが好ましい。

## 【0090】

第2の樹脂組成物中の難燃剤の含有量は特に限定されないが、好ましくは0.2質量%~20質量%、より好ましくは0.5質量%~15質量%、さらに好ましくは0.8質量%~10質量%がさらに好ましい。

## 【0091】

第2の樹脂組成物中の有機充填材の含有量は、好ましくは0.1質量%~20質量%、より好ましくは0.2質量%~10質量%である。

30

## 【0092】

第2の樹脂組成物は、第1の樹脂組成物と同様に、必要に応じ、任意の添加剤、例えば、有機銅化合物、有機亜鉛化合物及び有機コバルト化合物等の有機金属化合物、並びに有機フィラー、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤、及び着色剤等の樹脂添加剤等を含んでいてもよい。

## 【0093】

## [支持体付き樹脂シート]

本発明の支持体付き樹脂シートは、支持体と、支持体上に設けられた樹脂シートと、を備える支持体付き樹脂シートであって、樹脂シートは、支持体側に設けられた、第1の樹脂組成物により形成される第1の樹脂組成物層と、支持体側とは反対側に設けられた、第2の樹脂組成物より形成される第2の樹脂組成物層と、を有し、第1の樹脂組成物及び第2の樹脂組成物の組成はそれぞれ相違し、第1の樹脂組成物を200で90分間熱硬化させて得られる第1の熱硬化物の透湿係数M1と、第2の樹脂組成物を200で90分間熱硬化させて得られる第2の熱硬化物の透湿係数M2との差が0~4(g/mm/m<sup>2</sup>/24h)であり、樹脂シートを200で90分間熱硬化させて得られる熱硬化物の平均線熱膨張率が30ppm以下である。

40

## 【0094】

本発明の支持体付き樹脂シートの一例を図1に示す。図1において、支持体付き樹脂シート10は、支持体11と、支持体11の上に設けられた樹脂シート12と、を備える。

50

図 1 において、樹脂シート 12 は、支持体側に設けられた第 1 の樹脂組成物層 13 と、支持体とは反対側に設けられた第 2 の樹脂組成物層 14 とからなる。

【0095】

以下、本発明の支持体付き樹脂シートの支持体及び樹脂シートについて詳細に説明する。

【0096】

< 支持体 >

支持体としては、例えば、プラスチック材料からなるフィルム、金属箔、離型紙が挙げられ、プラスチック材料からなるフィルム、金属箔が好ましい。

【0097】

支持体としてプラスチック材料からなるフィルムを使用する場合、プラスチック材料としては、例えば、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（以下「PEN」と略称することがある。）等のポリエステル、ポリカーボネート（以下「PC」と略称することがある。））、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルサルファイド（PES）、ポリエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、安価なポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0098】

支持体として金属箔を使用する場合、金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられ、銅箔が好ましい。銅箔としては、銅の単金属からなる箔を用いてもよく、銅と他の金属（例えば、スズ、クロム、銀、マグネシウム、ニッケル、ジルコニウム、ケイ素、チタン等）との合金からなる箔を用いてもよい。

【0099】

支持体は、第 1 の樹脂組成物層と接合する面にマット処理、コロナ処理を施してあってもよい。

【0100】

また、支持体としては、第 1 の樹脂組成物層と接合する面に離型層を有する離型層付き支持体を使用してもよい。離型層付き支持体の離型層に使用する離型剤としては、例えば、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、及びシリコン樹脂からなる群から選択される 1 種以上の離型剤が挙げられる。離型層付き支持体は、市販品を用いてもよく、例えば、アルキド樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有する PET フィルムである、リンテック（株）製の「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」などが挙げられる。

【0101】

支持体の厚みとしては、特に限定されないが、 $5\mu\text{m}$ ～ $75\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、離型層付き支持体を使用する場合、離型層付き支持体全体の厚さが上記範囲であることが好ましい。

【0102】

< 樹脂シート >

樹脂シートは、支持体側に設けられた第 1 の樹脂組成物層と、支持体とは反対側に設けられ、第 1 の樹脂組成物層を形成する第 1 の樹脂組成物とは相違する組成の第 2 の樹脂組成物により形成される第 2 の樹脂組成物層と、を有する。

【0103】

本発明の支持体付き樹脂シートにおいて、樹脂シートの厚みは、好ましくは  $10\mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $15\mu\text{m}$  以上である。樹脂シートの厚みの上限は、導体上樹脂層の厚み設定の観点から、好ましくは  $30\mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $25\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $20\mu\text{m}$  以下である。

【0104】

第 1 の樹脂組成物からなる第 1 の樹脂組成物層の厚みは、好ましくは  $10\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $7\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $5\mu\text{m}$  以下である。第 1 の樹脂組成物

10

20

30

40

50

層の厚みの下限は、特に限定されないが、粗化处理後に導体層に対し優れた剥離強度を呈する絶縁層を得る観点、支持体付き樹脂シートの製造容易性の観点から、通常、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上などとし得る。第1の樹脂組成物層が存在することにより、めっきピール性を向上させることができる。

**【0105】**

第2の樹脂組成物からなる第2の樹脂組成物層の厚みは、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上である。第2の樹脂組成物層の厚みの上限は、好ましくは $28\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $27\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下である。第2の樹脂組成物層が存在することにより、反りが抑制することができる。

10

**【0106】**

本発明において、樹脂シートは、第1の樹脂組成物層（支持体側）と第2の樹脂組成物層（支持体とは反対側）との間に、第1及び第2の樹脂組成物層とは相違する組成の樹脂組成物層（図示せず）を含んでいてもよい。斯かる追加の樹脂組成物層は、（第1の樹脂組成物）欄において説明した成分と同様の材料を使用して形成してよい。

**【0107】**

本発明の支持体付き樹脂シートは、樹脂シートの支持体と接合していない面（即ち、支持体とは反対側の面）に、保護フィルムをさらに含んでもよい。保護フィルムは、樹脂シートの表面へのゴミ等の付着やキズの防止に寄与する。保護フィルムの材料としては、支持体について説明した材料と同じものを用いてよい。保護フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、 $1\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ である。支持体付き樹脂シートは、プリント配線板を製造する際には、保護フィルムを剥がすことによって使用可能となる。

20

**【0108】**

第1の樹脂組成物を $200^\circ\text{C}$ で90分間熱硬化させて得られる第1の熱硬化物の透湿係数 $M_1$ は、好ましくは $2\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上、より好ましくは $2.5\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上、さらに好ましくは $3\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上である。上限については特に限定されないが、好ましくは $7\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下、より好ましくは $6\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下、さらに好ましくは $5\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下とし得る。透湿係数は、後述する（透湿係数の測定）の手順に従って測定することができる。

30

**【0109】**

第2の樹脂組成物を $200^\circ\text{C}$ で90分間熱硬化させて得られる第2の熱硬化物の透湿係数 $M_2$ は、好ましくは $0.1\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上、より好ましくは $0.5\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上、さらに好ましくは $1\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上である。上限については特に限定されないが、好ましくは $5\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下、より好ましくは $3\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下、さらに好ましくは $2\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下とし得る。透湿係数は、後述する（透湿係数の測定）の手順に従って測定することができる。

**【0110】**

本発明では、 $M_1$ と $M_2$ との差としては、 $0 \sim 4\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ であり、上限は $3\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下が好ましく、 $2\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以下がより好ましい。該差をこのような範囲とすることにより、熱硬化の際に発生するガスが抜けやすくなる。このため、第1及び第2の熱硬化物の界面にかかる圧力を抑制することができ、デラミネーションの発生を抑制することができる。

40

**【0111】**

第1の熱硬化物の透湿係数は、熱硬化の際に発生するガスが抜けやすく、第1及び第2の熱硬化物の界面にかかる圧力をより抑制する観点から、第2の熱硬化物の透湿係数よりも大きい、即ち $M_1 > M_2$ の関係を満たすことが好ましい。詳細は、 $M_1$ が $M_2$ よりも $1\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上大きいことが好ましく、 $1.2\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上大きいことがより好ましく、 $1.5\ (\text{g}/\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h})$ 以上大きいこと

50

がさらに好ましい。上限については特に限定されないが、 $4 \text{ (g/mm/m}^2/24\text{h)}$ 以下等とし得る。

【0112】

本発明では、樹脂シートの寸法変化に伴う、第1及び第2の熱硬化物の界面に起こるデラミネーションを抑制する観点から、樹脂シートを200で90分間熱硬化させて得られる熱硬化物の平均線熱膨張率が $30 \text{ ppm/}$ 以下であり、好ましくは $25 \text{ ppm/}$ 以下、より好ましくは $23 \text{ ppm/}$ 以下である。下限については特に限定されないが、 $1 \text{ ppm/}$ 以上等とし得る。平均線熱膨張率は、後述する(樹脂シートの平均線熱膨張率(CTE)の測定)の手順に従って測定することができる。

【0113】

本発明の支持体付き樹脂シートは、第1及び第2の樹脂組成物層の界面のデラミネーションを抑制することができることから、リフロー後の膨れが抑制されるという良好な結果を示す。即ち、リフロー工程を10回繰り返しても第1の熱硬化物と第2の熱硬化物との剥離の箇所が3未満、好ましくは0である。リフロー後の膨れは、後述する(リフロー耐性の評価)の手順に従って測定することができる。

【0114】

本発明の支持体付き樹脂シートは、第1及び第2の樹脂組成物層の界面のデラミネーションを抑制することができることから、リフロー後の膨れが抑制された絶縁層をもたらす。したがって本発明の樹脂組成物は、プリント配線板の絶縁層を形成するための樹脂組成物(プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物)として好適に使用することができ、プリント配線板の層間絶縁層を形成するための樹脂組成物(プリント配線板の層間絶縁層用樹脂組成物)としてより好適に使用することができる。

【0115】

[支持体付き樹脂シートの製造方法]

以下、本発明の支持体付き樹脂シートの製造方法の例を説明する。

【0116】

まず、支持体上に、第1の樹脂組成物からなる第1の樹脂組成物層と、第2の樹脂組成物からなる第2の樹脂組成物層とを形成する。

【0117】

第1の樹脂組成物層及び第2の樹脂組成物層を形成する方法としては、例えば、第1の樹脂組成物層と第2の樹脂組成物層とを互いに接合するように積層する方法が挙げられる。第1の樹脂組成物層と第2の樹脂組成物層とを互いに接合するように積層する方法としては、例えば、支持体に第1の樹脂組成物を塗布して塗布膜を乾燥して第1の樹脂組成物層を形成した後、第1の樹脂組成物層上に第2の樹脂組成物を塗布し、塗布膜を乾燥して第2の樹脂組成物層を設ける方法が挙げられる。

【0118】

この方法において、第1の樹脂組成物層は、有機溶剤に第1の樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを用意し、この樹脂ワニスを、ダイコーターなどを用いて支持体上に塗布し、樹脂ワニスを乾燥させることによって作製することができる。

【0119】

有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン及び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及びカルピトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ及びブチルカルピトール等のカルピトール類、トルエン及び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及び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1種単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

【0120】

樹脂ワニスの乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の公知の乾燥方法により実施してよい。樹脂ワニス中の有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30質量%~60質量%の有機

10

20

30

40

50

溶剤を含む樹脂ワニスを用いる場合、50 ~ 150 で1分間~10分間乾燥させることにより、支持体上に第1の樹脂組成物層を形成することができる。

【0121】

上記方法において、第2の樹脂組成物層は、有機溶剤に第2の樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを調製し、この樹脂ワニスを、ダイコーターなどを用いて支持体上に形成した第1の樹脂組成物層上に塗布し、樹脂ワニスを乾燥させることによって作製することができる。

【0122】

第2の樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスの調製に用いる有機溶剤としては第1の樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスの調製に用いたものと同様のものを用いることができ、第2の樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスは、第1の樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスの乾燥方法と同様の方法により乾燥することができる。

10

【0123】

なお、樹脂シートは、上記の塗工法以外に、2種類の樹脂ワニスを同時に塗工する同時塗工法により形成してもよく、1つの塗工ライン上で2種類の樹脂ワニスを順次塗工するタンデム塗工法により形成してもよい。また、樹脂シートは、第2の樹脂組成物層上に第1の樹脂組成物を塗布し、塗布膜を乾燥して第1の樹脂組成物層を設ける方法、ならびに、別個に用意した第1の樹脂組成物層と第2の樹脂組成物層とを互いに接合するように積層する方法等により形成することもできる。

20

【0124】

さらに、本発明においては、例えば、保護フィルム上に第2の樹脂組成物層及び第1の樹脂組成物層を順に形成した後に、第1の樹脂組成物層上に支持体を積層して支持体付き樹脂シートを作製してもよい。

【0125】

[プリント配線板]

本発明のプリント配線板は、本発明の支持体付き樹脂シートにおける樹脂シートの硬化物により形成された絶縁層を含む。

【0126】

本発明のプリント配線板は、上述の支持体付き樹脂シートを用いて、下記(I)及び(II)の工程を含む方法により製造することができる。

30

(I)内層基板上に、支持体付き樹脂シートの樹脂組成物層が内層基板と接合するように積層する工程

(II)樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する工程

【0127】

工程(I)で用いる「内層基板」とは、主として、ガラスエポキシ基板、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、又は該基板の片面又は両面にパターン加工された導体層(回路)が形成された回路基板をいう。またプリント配線板を製造する際に、さらに絶縁層及び/又は導体層が形成されるべき中間製造物の内層回路基板も本発明でいう「内層基板」に含まれる。プリント配線板が部品内蔵回路板である場合、部品を内蔵した内層基板を使用し得る。

40

【0128】

内層基板と支持体付き樹脂シートの積層は、例えば、支持体側から支持体付き樹脂シートを内層基板に加熱圧着することにより行うことができる。支持体付き樹脂シートを内層基板に加熱圧着する部材(以下、「加熱圧着部材」ともいう。)としては、例えば、加熱された金属板(SUS鏡板等)又は金属ロール(SUSロール)等が挙げられる。なお、加熱圧着部材を支持体付き樹脂シートに直接プレスするのではなく、内層基板の表面凹凸に支持体付き樹脂シートが十分に追従するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスするのが好ましい。

【0129】

内層基板と支持体付き樹脂シートの積層は、真空ラミネート法により実施してよい。真

50

空ラミネート法において、加熱圧着温度は、好ましくは60 ~ 160、より好ましくは80 ~ 140の範囲であり、加熱圧着圧力は、好ましくは0.098 MPa ~ 1.77 MPa、より好ましくは0.29 MPa ~ 1.47 MPaの範囲であり、加熱圧着時間は、好ましくは20秒間 ~ 400秒間、より好ましくは30秒間 ~ 300秒間の範囲である。積層は、好ましくは圧力26.7 hPa以下の減圧条件下で実施する。

【0130】

積層は、市販の真空ラミネーターによっ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、(株)名機製作所製の真空加圧式ラミネーター、ニッコー・マテリアルズ(株)製のパキュムアップリケーター等が挙げられる。

【0131】

積層の後に、常圧下(大気圧下)、例えば、加熱圧着部材を支持体側からプレスすることにより、積層された支持体付き樹脂シートの平滑化処理を行ってもよい。平滑化処理のプレス条件は、上記積層の加熱圧着条件と同様の条件とすることができる。平滑化処理は、市販のラミネーターによって行うことができる。なお、積層と平滑化処理は、上記の市販の真空ラミネーターを用いて連続的に行ってもよい。

【0132】

支持体は、工程(I)と工程(II)の間に除去してもよく、工程(II)の後に除去してもよい。

【0133】

工程(II)において、樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する。

【0134】

樹脂組成物層の熱硬化条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して通常採用される条件を使用してもよい。

【0135】

例えば、樹脂組成物層の熱硬化条件は、樹脂組成物の種類等によっても異なるが、硬化温度は120 ~ 240の範囲(好ましくは150 ~ 220の範囲、より好ましくは170 ~ 200の範囲)、硬化時間は5分間 ~ 120分間の範囲(好ましくは10分間 ~ 100分間、より好ましくは15分間 ~ 90分間)とすることができる。

【0136】

樹脂組成物層を熱硬化させる前に、樹脂組成物層を硬化温度よりも低い温度にて予備加熱してもよい。例えば、樹脂組成物層を熱硬化させるのに先立ち、50以上120未満(好ましくは60以上110以下、より好ましくは70以上100以下)の温度にて、樹脂組成物層を5分間以上(好ましくは5分間 ~ 150分間、より好ましくは15分間 ~ 120分間)予備加熱してもよい。

【0137】

プリント配線板を製造するに際しては、(III)絶縁層に穴あけする工程、(IV)絶縁層を粗化処理する工程、(V)導体層を形成する工程をさらに実施してもよい。これらの工程(III)乃至(V)は、プリント配線板の製造に用いられる、当業者に公知の各種方法に従って実施してもよい。なお、支持体を工程(II)の後に除去する場合、該支持体の除去は、工程(II)と工程(III)との間、工程(III)と工程(IV)の間、又は工程(IV)と工程(V)との間に実施してもよい。また、必要に応じて、工程(II) ~ (V)の絶縁層及び導体層の形成を繰り返して実施し、多層配線板を形成してもよい。この場合、それぞれの導体層間の絶縁層の厚み(図1のt1)は上記範囲内であることが好ましい。

【0138】

工程(III)は、絶縁層に穴あけする工程であり、これにより絶縁層にピアホール、スルーホール等のホールを形成することができる。工程(III)は、絶縁層の形成に使用した樹脂組成物の組成等に応じて、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等を使用して実施してもよい。ホールの寸法や形状は、プリント配線板のデザインに応じて適宜決定してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0139】

工程（IV）は、絶縁層を粗化处理する工程である。粗化处理の手順、条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して通常使用される公知の手順、条件を採用することができる。例えば、膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化处理、中和液による中和処理をこの順に実施して絶縁層を粗化处理することができる。膨潤液としては特に限定されないが、アルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられ、好ましくはアルカリ溶液であり、該アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液がより好ましい。市販されている膨潤液としては、例えば、アトテックジャパン（株）製の「スウェリング・ディップ・セキュリティガンSP」、「スウェリング・ディップ・セキュリティガンSBU」等が挙げられる。膨潤液による膨潤処理は、特に限定されないが、例えば、30～90の膨潤液に絶縁層を1分間～20分間浸漬することにより行うことができる。絶縁層の樹脂の膨潤を適度なレベルに抑える観点から、40～80の膨潤液に硬化体を5分間～15分間浸漬させることが好ましい。酸化剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液に過マンガン酸カリウムや過マンガン酸ナトリウムを溶解したアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。アルカリ性過マンガン酸溶液等の酸化剤による粗化处理は、60～80に加熱した酸化剤溶液に絶縁層を10分間～30分間浸漬させて行うことが好ましい。また、アルカリ性過マンガン酸溶液における過マンガン酸塩の濃度は5質量%～10質量%が好ましい。市販されている酸化剤としては、例えば、アトテックジャパン（株）製の「コンセントレート・コンパクトCP」、「ドーピングソリューション・セキュリティガンSP」等のアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。また、中和液としては、酸性の水溶液が好ましく、市販品としては、例えば、アトテックジャパン（株）製の「リダクションソリューション・セキュリティガンTP」が挙げられる。中和液による処理は、酸化剤による粗化处理がなされた処理面を30～80の中和液に5分間～30分間浸漬させることにより行うことができる。作業性等の点から、酸化剤による粗化处理がなされた対象物を、40～70の中和液に5分間～20分間浸漬する方法が好ましい。

10

20

## 【0140】

一実施形態において、粗化处理後の絶縁層表面の算術平均粗さRaは、好ましくは400nm以下、より好ましくは350nm以下、さらに好ましくは300nm以下、250nm以下、200nm以下、150nm以下、又は100nm以下である。絶縁層表面の算術平均粗さ（Ra）は、非接触型表面粗さ計を用いて測定することができる。非接触型表面粗さ計の具体例としては、ピーコインストルメンツ社製の「WYKO NT3300」が挙げられる。

30

## 【0141】

工程（V）は、導体層を形成する工程である。内層基板に導体層が形成されていない場合、工程（V）は第1の導体層を形成する工程であり、内層基板に導体層が形成されている場合、該導体層が第1の導体層であり、工程（V）は第2の導体層を形成する工程である。

## 【0142】

導体層に使用する導体材料は特に限定されない。好適な実施形態では、導体層は、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ及びインジウムからなる群から選択される1種以上の金属を含む。導体層は、単金属層であっても合金層であってもよく、合金層としては、例えば、上記の群から選択される2種以上の金属の合金（例えば、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金及び銅・チタン合金）から形成された層が挙げられる。中でも、導体層形成の汎用性、コスト、パターニングの容易性等の観点から、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金、銅・チタン合金の合金層が好ましく、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層がより好ましく、銅の単金属層が更に好ましい。

40

50

## 【0143】

導体層は、単層構造であっても、異なる種類の金属若しくは合金からなる単金属層又は合金層が2層以上積層した複層構造であってもよい。導体層が複層構造である場合、絶縁層と接する層は、クロム、亜鉛若しくはチタンの単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層であることが好ましい。

## 【0144】

導体層の厚さは、所望のプリント配線板のデザインによるが、一般に $3\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ である。

## 【0145】

一実施形態において、導体層は、めっきにより形成してよい。例えば、セミアディティブ法、フルアディティブ法等の従来公知の技術により絶縁層の表面にめっきして、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。以下、導体層をセミアディティブ法により形成する例を示す。

10

## 【0146】

まず、絶縁層の表面に、無電解めっきによりめっきシード層を形成する。次いで、形成されためっきシード層上に、所望の配線パターンに対応してめっきシード層の一部を露出させるマスクパターンを形成する。露出しためっきシード層上に、電解めっきにより金属層を形成した後、マスクパターンを除去する。その後、不要なめっきシード層をエッチング等により除去して、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。

## 【0147】

20

## [半導体装置]

本発明の半導体装置は、本発明のプリント配線板を含む。本発明の半導体装置は、本発明のプリント配線板を用いて製造することができる。

## 【0148】

半導体装置としては、電気製品（例えば、コンピューター、携帯電話、デジタルカメラ及びテレビ等）及び乗物（例えば、自動二輪車、自動車、電車、船舶及び航空機等）等に供される各種半導体装置が挙げられる。

## 【0149】

本発明の半導体装置は、プリント配線板の導通箇所、部品（半導体チップ）を実装することにより製造することができる。「導通箇所」とは、「プリント配線板における電気信号を伝える箇所」であって、その場所は表面であっても、埋め込まれた箇所であってもいずれでも構わない。また、半導体チップは半導体を材料とする電気回路素子であれば特に限定されない。

30

## 【0150】

本発明の半導体装置を製造する際の半導体チップの実装方法は、半導体チップが有効に機能しさえすれば、特に限定されないが、具体的には、ワイヤボンディング実装方法、フリップチップ実装方法、パンブなしビルドアップ層（BBUL）による実装方法、異方性導電フィルム（ACF）による実装方法、非導電性フィルム（NCF）による実装方法、等が挙げられる。ここで、「パンブなしビルドアップ層（BBUL）による実装方法」とは、「半導体チップをプリント配線板の凹部に直接埋め込み、半導体チップとプリント配線板上の配線とを接続させる実装方法」のことである。

40

## 【実施例】

## 【0151】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載において、「部」及び「%」は、別途明示のない限り、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

## 【0152】

## &lt;樹脂ワニス1の調製&gt;

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量180、三菱化学（株）製「エピコート828EL」）16部と、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量269、日本

50

化薬（株）製「NC3000」）18部、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂（エポキシ当量163、DIC（株）製「HP-4710」）1部、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「YL7553BH30」、固形分30質量%のシクロヘキサノン：メチルエチルケトン（MEK）の1：1溶液）30部とポリビニルブチラル樹脂（積水化学（株）製「KS-1」固形分15%のエタノールとトルエンの1：1溶液）30部を、MEK30部、シクロヘキサノン10部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、トリアジン含有フェノールノボラック樹脂（水酸基当量125、DIC（株）製「LA-7054」、窒素含有量約12重量%）の固形分60重量%のMEK溶液12部、ナフトール系硬化剤（水酸基当量215、新日鉄住金（株）製「SN485」）の固形分60重量%のMEK溶液12部、球形シリカ（平均粒径0.1 $\mu$ m、（株）デンカ製「UFP-30」、アミノシラン処理付き）45部、アダクト型硬化促進剤（三菱化学（株）製P200-H50、不揮発成分50%）をシクロヘキサノンで不揮発分25%に調整した溶液5部、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（（DMAP）、東京化成工業（株）製）をMEKで不揮発分5%に調整した溶液1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1を調製した。

10

## 【0153】

## &lt;樹脂ワニス2の調製&gt;

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量180、三菱化学（株）製「エピコート828EL」）5部と、ピフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量269、日本化薬（株）製「NC3000」）20部、ピフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量185、三菱化学（株）製「YX4000」）10部、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂（エポキシ当量163、DIC（株）製「HP-4710」）3部、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「YL7553BH30」、固形分30質量%のシクロヘキサノン：メチルエチルケトン（MEK）の1：1溶液）5部を、MEK10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、トリアジン含有フェノールノボラック樹脂（水酸基当量125、DIC（株）製「LA-7054」、窒素含有量約12重量%）の固形分60重量%のMEK溶液6部、トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂（水酸基当量151、DIC（株）製「LA-3018」、窒素含有量約18重量%）の固形分50重量%の1-メトキシ-2-プロパノール溶液6部、ナフトール系硬化剤（水酸基当量215、新日鉄住金（株）製「SN485」）の固形分60重量%のMEK溶液12部、反応型難燃剤（水酸基当量162、（株）三光製「HCA-HQ」、リン含有量9.5%）3部、球形シリカ（平均粒径1.4 $\mu$ m、新日鉄住金マテリアルズ製「SP60-05」、アミノシラン処理付き）190部、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（（DMAP）、東京化成工業（株）製）をMEKで不揮発分5%に調整した溶液1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2を調製した。

20

30

## 【0154】

## &lt;樹脂ワニス3の調製&gt;

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量180、三菱化学（株）製「エピコート828EL」）5部と、ピフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量269、日本化薬（株）製「NC3000」）20部、ピフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量185、三菱化学（株）製「YX4000」）10部、ナフタレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量283、新日鉄住金化学（株）製「ESN475V」）5部、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「YL7553BH30」、固形分30質量%のシクロヘキサノン：メチルエチルケトン（MEK）の1：1溶液）15部を、MEK10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、トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂（水酸基当量151、DIC（株）製「LA-3018」、窒素含有量約18重量%）の固形分50重量%の1-メトキシ-2-プロパノール溶液6部、活性エステル硬化剤（DIC（株）製「HPC-8000-65T」、活性基当量約223の不揮発分65質量%のトルエン溶液）25部、反応型難燃剤（水酸基当量162、（株）三光製「HCA-HQ」、リン含有量9.5%）3部、球形シリカ（平均粒径1.0 $\mu$ m、新日鉄住金マテリアル

40

50

ズ製「SP507-05」、アミノシラン処理付き) 160部、水酸化マグネシウム(平均粒径0.8 $\mu$ m、堺化学(株)製「MGZ-5R」) 10部、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン((DMA P)、東京化成工業(株)製)をMEKで不揮発分5%に調整した溶液1部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール(四国化成(株)製「1B2PZ」)をMEKで不揮発分5%に調整した溶液5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3を調製した。

#### 【0155】

<樹脂ワニス4の調製>

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、三菱化学(株)製「エピコート828EL」) 5部と、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(エポキシ当量277、DIC(株)製「HP-7200H」) 10部を、MEK 20部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂(水酸基当量151、DIC(株)製「LA-3018」、窒素含有量約18重量%)の固形分50重量%の1-メトキシ-2-プロパノール溶液10部、活性エステル硬化剤(DIC(株)製「HPC-8000-65T」、活性基当量約223の不揮発分65質量%のトルエン溶液) 5部、下記のように合成した変性ポリブタジエン樹脂(以下、「樹脂A」ともいう) 40部、球形シリカ(平均粒径0.2 $\mu$ m、新日鉄住金マテリアルズ製「SP516-05」、アミノシラン処理付き) 90部、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン((DMA P)、東京化成工業(株)製)をMEKで不揮発分5%に調整した溶液2部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール(四国化成(株)製「1B2PZ」)をMEKで不揮発分5%に調整した溶液15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4を調製した。

10

20

#### 【0156】

<変性ポリブタジエン(樹脂A)の合成>

反応容器にG-3000(2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、数平均分子量=5047(GPC法)、ヒドロキシル基当量=1798g/eq、固形分100w%:日本曹達(株)製) 50gと、イブゾール150(芳香族炭化水素系混合溶媒:出光石油化学(株)製) 23.5g、ジブチル錫ラウレート0.005gを混合し均一に溶解させた。均一になったところで50に昇温し、更に攪拌しながら、トルエン-2,4-ジイソシアネート(イソシアネート基当量=87.08g/eq) 4.8gを添加し約3時間反応を行った。次いで、この反応物を室温まで冷却してから、これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(酸無水物当量=161.1g/eq) 8.96gと、トリエチレンジアミン0.07gと、エチルジグリコールアセテート(ダイセル化学工業(株)製) 40.4gを添加し、攪拌しながら130まで昇温し、約4時間反応を行った。FT-IRより2250 $\text{cm}^{-1}$ のNCOピークの消失の確認を行った。NCOピーク消失の確認をもって反応の終点とみなし、反応物を室温まで降温してから100メッシュの濾布で濾過してブタジエン系エラストマーを得た。

30

ブタジエン系エラストマーの性状:

粘度=7.5Pa $\cdot$ s(25、E型粘度計)

酸価=16.9mg KOH/g

固形分=50質量%

数平均分子量=13723

ポリブタジエン構造部分の含有率=50 $\times$ 100/(50+4.8+8.96)=78.4質量%

40

#### 【0157】

<樹脂ワニス5の調製>

ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量144、DIC(株)製「HP4032」) 5部、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、三菱化学(株)製「エピコート828EL」) 10部と、ピフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量269、日本化薬(株)製「NC3000」) 25部、ピフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量

50

185、三菱化学(株)製「YX4000」)5部、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(エポキシ当量163、DIC(株)製「HP4710」)3部、フェノキシ樹脂(三菱化学(株)製「YL7553BH30」、固形分30質量%のシクロヘキサノン：メチルエチルケトン(MEK)の1：1溶液)15部と、ポリビニルブチラル樹脂(積水化学(株)製「KS-1」固形分15%のエタノールとトルエンの1：1溶液)10部を、MEK15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、トリアジン含有フェノールノボラック樹脂(水酸基当量125、DIC(株)製「LA7054」、窒素含有量約12重量%)の固形分60重量%のMEK溶液12部、ナフトール系硬化剤(水酸基当量215、新日鉄住金(株)製「SN485」)の固形分60重量%のMEK溶液12部、球形シリカ(平均粒径0.2μm、新日鉄住金マテリアルズ製「SP516-05」、アミノシラン処理付き)120部、反応型難燃剤(水酸基当量162、(株)三光製「HCA-HQ」、リン含有量9.5%)3部、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン((DMAP)、東京化成工業(株)製)をMEKで不揮発分5%に調整した溶液2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5を調製した。

10

## 【0158】

## &lt;樹脂ワニス6の調製&gt;

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、三菱化学(株)製「エピコート828EL」)16部と、ビフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量269、日本化薬(株)製「NC3000」)18部、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(エポキシ当量163、DIC(株)製「HP-4710」)1部、フェノキシ樹脂(三菱化学(株)製「YL7553BH30」、固形分30質量%のシクロヘキサノン：メチルエチルケトン(MEK)の1：1溶液)15部と、ポリビニルブチラル樹脂(積水化学(株)製「KS-1」固形分15%のエタノールとトルエンの1：1溶液)30部を、MEK15部、シクロヘキサノン10部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、トリアジン含有フェノールノボラック樹脂(水酸基当量125、DIC(株)製「LA-7054」、窒素含有量約12重量%)の固形分60重量%のMEK溶液12部、ナフトール系硬化剤(水酸基当量215、新日鉄住金(株)製「SN485」)の固形分60重量%のMEK溶液12部、難燃剤(水酸基当量162、(株)三光製「HCA-HQ」、リン含有量9.5%)3部、球形シリカ(平均粒径0.3μm、アドマテクス(株)製「SO-C1」、アミノシラン処理付き)45部、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン((DMAP)、東京化成工業(株)製)をMEKで不揮発分5%に調整した溶液1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6を調製した。

20

30

## 【0159】

各樹脂ワニスの作製に用いた材料とその配合量(不揮発分の質量部)を下記表に示した。

## 【0160】

【表 1】

(表1)

		樹脂ワニス					
		1	2	3	4	5	6
(a) エポキシ樹脂	エピコート828EL	16	5	5	5	10	16
	NC3000	18	20	20		25	18
	YX4000		10	10		5	
	HP-4710	1	3			3	1
	HP4032					5	
	ESN475v			5			
	HP-7200H				10		
(b) 硬化剤	LA-7054	7.2	3.6			7.2	7.2
	LA-3018		3	3	5		
	SN485	7.2	7.2			7.2	7.2
	HPC-8000-65T			16.25	3.25		
(c) 無機充填剤	UFP30	45					
	SPH516-05				90	120	
	SP507-05			160			
	SP60-05		190				
	SO-C1						45
	MGZ-5R			10			
(d) 熱可塑性樹脂	YL7553BH30	9	1.5	4.5		4.5	4.5
	KS-1	4.5				1.5	4.5
	樹脂A				20		
	KS-1						
(e) 硬化促進剤	P200-H50	1.25					
	DMAP	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1	0.05
	1B2PZ				0.75		
(f) 難燃剤	HCA-HQ		3	3		3	3
合計		109.2	246.35	237.05	134.1	191.5	106.45

\*不揮発性成分表示

## 【0161】

&lt;実施例1：支持体付き樹脂シート1の作製&gt;

樹脂ワニス1を離型処理されたPETフィルム（リンテック（株）製、「PET501010」、厚さ50 $\mu$ m）上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが5 $\mu$ mとなるようにダイコーターにて均一に塗布し、80～100（平均90）で5分間乾燥した後、180～200分で仮硬化させ、PETフィルム（支持体）上に第1の樹脂組成物層を形成した。第1の樹脂組成物層の面に樹脂ワニス2の厚みが20 $\mu$ mとなるようにダイコーターで均一の塗布し、80～100（平均90）で5分間乾燥し、支持体付樹脂シート1を作製した。

## 【0162】

&lt;実施例2：支持体付き樹脂シート2の作製&gt;

実施例1において、樹脂ワニス1を乾燥後の樹脂組成物層の厚みが3 $\mu$ mとなるように塗布したこと以外は実施例1と同様にして支持体付樹脂シート2を作製した。

## 【0163】

&lt;実施例3：支持体付き樹脂シート3の作製&gt;

実施例1において、樹脂ワニス1を乾燥後の樹脂組成物層の厚みが7 $\mu$ mとなるように

塗布したこと以外は実施例 1 と同様にして支持体付樹脂シート 3 を作製した。

【0164】

<実施例 4：支持体付き樹脂シート 4 の作製>

実施例 1 において、樹脂ワニス 2 を樹脂ワニス 3 に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして支持体付樹脂シート 4 を作製した。

【0165】

<実施例 5：支持体付き樹脂シート 5 の作製>

実施例 1 において、樹脂ワニス 1 を樹脂ワニス 4 に変え、樹脂ワニス 2 を樹脂ワニス 5 に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして支持体付樹脂シート 5 を作製した。

【0166】

<比較例 1：支持体付き樹脂シート 6 の作製>

実施例 1 において、樹脂ワニス 1 をワニス 4 に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして支持体付樹脂シート 6 を作製した。

【0167】

<比較例 2：支持体付き樹脂シート 7 の作製>

実施例 1 において、樹脂ワニス 1 を樹脂ワニス 4 に変え、樹脂ワニス 2 を樹脂ワニス 6 に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして支持体付樹脂シート 7 を作製した。

【0168】

<評価>

(樹脂シートの平均線熱膨張率 (CTE) の測定)

各実施例及び各比較例で作製した支持体付き樹脂シートを治具により四辺を固定してオープンで 200 °C にて 90 分間硬化させて取り出し、幅約 5 mm、長さ約 15 mm の試験片に切断した。支持体を剥離し、熱機械分析装置 (Thermo Plus TMA 8310、(株)リガク製) を使用して、引張加重法 (JIS K 7197) 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 °C / 分、30 ~ 150 °C まで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 ~ 150 °C までの平均の線熱膨張率 (ppm / °C) を算出し、結果を表に示した。

【0169】

(透湿係数の測定)

各樹脂ワニスを離型処理された PET フィルム (リンテック (株) 製、「PET 501010」、厚さ 50 μm) 上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが 5 μm となるようにダイコーターにて均一に塗布し、80 ~ 100 °C (平均 90 °C) で 5 分間乾燥した後、180 ~ 10 分で仮硬化させ、支持体上に樹脂組成物層を形成した。

【0170】

形成した支持体上に樹脂組成物層を 200 °C 90 分で熱硬化して、評価用硬化物を得た。評価用硬化物を直径 70 mm の円状に切断し、JIS Z 0208 の透湿度試験方法 (カップ法) に従って、透湿度の測定を行った。具体的には、60 °C、85% RH、24 時間でサンプルを透過した水分重量を測定することにより透湿度 (g / m<sup>2</sup> · 24 h) を求め、膜厚で除して透湿係数 (g · mm / m<sup>2</sup> · 24 h) を算出した。3 つの試験片の平均値を下記表に示した。

【0171】

(リフロー耐性の評価)

導体層付き積層板について、ピーク温度 260 °C のリフロー装置 (日本アトム (株) 製「HAS-6116」) を用い、IPC / JEDEC J-STD-020C に準拠した温度プロファイルで模擬的なリフロー工程を 10 回繰り返した。その後、第 1 の熱硬化物と第 2 の熱硬化物の密着状態、すなわち剥離の有無を視覚的に確認し、以下の基準で評価した。導体層付積層板の製造は下記の通りに行った。

[評価基準]

：剥がれがなかった。

：10 回中、剥がれが表裏合わせて 1 以上 3 未満。

10

20

30

40

50

x : 10回中、剥がれが表裏合わせて3以上。

【0172】

( ( 導体層付積層板の製造 ) )

- 内層回路基板の作製 -

ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板 [ 銅箔の厚さ  $18 \mu\text{m}$ 、基板厚み  $0.8 \text{mm}$ 、松下電工 (株) 製 R5715ES ] に IPC MULTI - PURPOSE TEST BOARD NO. IPC C - 25 のパターン ( ライン / スペース =  $600 / 660 \mu\text{m}$  の櫛歯パターン ( 残銅率  $48\%$  ) ) を形成し、さらにマイクロエッチング剤 ( メック (株) 製 CZ8100 ) で粗化処理を行い、内層回路基板を作製した。

【0173】

- 支持体付き樹脂シートの圧着 -

各実施例および比較例で作製した支持体付き樹脂シートを、2チャンバープレス付きラミネーター ( 名機 (株) 製 MVL P500 / 600 - IIB ) を用いて内層回路基板の両面にラミネートした。1stチャンバーでのラミネートは、30秒間減圧して気圧を  $13 \text{hPa}$  以下とし、その後100、30秒間、圧力  $0.74 \text{MPa}$  で圧着させることにより行った。2ndチャンバーでは減圧は行わず、100、圧力  $0.55 \text{MPa}$  で圧着した。

【0174】

- 支持体の剥離 -

内層回路基板へ樹脂シートを圧着後、形成された第1及び第2の樹脂組成物層から支持体を剥離した。その後、180 30分の条件で熱硬化し、積層体を得た。

【0175】

- デスマリア処理を兼ねる粗化処理 -

得られた積層体を、まず膨潤液である、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10分間浸漬した。次に粗化液である、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 (  $\text{KMnO}_4$  :  $60 \text{g/L}$  及び  $\text{NaOH}$  :  $40 \text{g/L}$  の水溶液 ) に80 で20分間 ( 実施例1~4 )、10分間 ( 実施例5、比較例1、2 ) 浸漬した。積層体の水洗処理後、最後に中和液として、アトテックジャパン (株) のリダクションソリューション・セキュリガントPに40 で5分間浸漬した。その後、130 で15分間乾燥した。以上の処理により第1の樹脂組成物層の表面を粗化処理 ( 及びデスマリア処理 ) した。

【0176】

- 導体層の形成 -

粗化処理された積層板の表面に導体層を形成するため、無電解銅めっき工程 ( アトテックジャパン (株) 製の薬液を使用した無電解銅めっき工程 ) を行った。この工程は無電解銅めっき層の厚さが  $1 \mu\text{m}$  となるように行った。無電解銅めっき工程及び電解銅めっき工程の詳細は下記のとおりである。

【0177】

- - 無電解銅めっき工程 - -

1. アルカリクリーニング ( 積層板の表面の洗浄及び電荷調整 )

Cleaning Cleaner Securiganth 902 ( 商品名 ) を用いて60 で5分間洗浄した。

2. ソフトエッチング ( 無電解銅めっき層の洗浄 )

硫酸酸性ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を用いて30 で1分間洗浄した。

3. プレディップ ( Pd付与のための積層板の表面の電荷調整 )

Pre. Dip Neoganth B ( 商品名 ) を用いて室温で1分間処理した。

4. アクティベーター ( 積層板の表面へのPd付与 )

Activator Neoganth 834 ( 商品名 ) を用いて35 で5分間処理した。

5. 還元 ( 積層板に付与されたPdの還元 )

10

20

30

40

50

Reducer Neoganth WA (商品名) 及び Reducer Accelerator 810 mod. (商品名) の混合液を用いて 30 で 5 分間処理した。

6. 無電解銅めっき (積層板の表面 (付与された Pd の表面) に銅を析出させる)

Basic Solution Printganth MSK-DK (商品名)、Copper Solution Printganth MSK (商品名)、Stabilizer Printganth MSK-DK (商品名) 及び Reducer Cu (商品名) の混合液を用いて 35 で 20 分間処理した。

【0178】

- 電解銅めっき工程 -

次いで、電解銅めっき工程を行い、厚さの総計が 30  $\mu\text{m}$  となるように厚膜化された導体層 (銅層) を形成した。さらに 190 で 60 分間のアニール処理を行い、導体層付き積層板を製造した。

【0179】

【表 2】

(表2)

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5		1	2
支持体付き樹脂シート	1	2	3	4	5		1	2
樹脂ワニス	樹脂ワニス1	樹脂ワニス1	樹脂ワニス1	樹脂ワニス1	樹脂ワニス4		樹脂ワニス4	樹脂ワニス4
厚み (μm)	5	3	7	5	5		5	5
透湿係数M1 (g/mm/m <sup>2</sup> /24h)	3.2	3.2	3.2	3.2	6.2		6.2	6.2
樹脂ワニス	樹脂ワニス2	樹脂ワニス2	樹脂ワニス2	樹脂ワニス3	樹脂ワニス5		樹脂ワニス2	樹脂ワニス6
厚み (μm)	20	20	20	20	20		20	20
透湿係数M2 (g/mm/m <sup>2</sup> /24h)	1.4	1.4	1.4	1.6	2.6		1.4	3.2
無機充填材の含有量 (質量%)	77.1	77.1	77.1	72.4	62.7		77.1	43.4
透湿係数の差 (M1-M2)	1.8	1.8	1.8	1.6	3.6		4.8	3
樹脂シートの変形 (30°C~150°C) (ppm/°C)	13.0	12.5	14.5	22.0	25.0		12.0	42.0
リフロー後膨れ	○	○	○	○	△		×	×

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【 0 1 8 0 】

- 1 0 支持体付き樹脂シート
- 1 1 支持体
- 1 2 樹脂シート
- 1 3 第 1 の樹脂組成物層
- 1 4 第 2 の樹脂組成物層

【 図 1 】

