

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5915610号  
(P5915610)

(45) 発行日 平成28年5月11日 (2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日 (2016.4.15)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>C O 8 L 63/00 (2006.01)</b>	C O 8 L 63/00	C
<b>C O 8 K 5/3432 (2006.01)</b>	C O 8 K 5/3432	
<b>C O 8 K 5/3445 (2006.01)</b>	C O 8 K 5/3445	
<b>C O 8 G 59/50 (2006.01)</b>	C O 8 G 59/50	
<b>H O 5 K 1/03 (2006.01)</b>	H O 5 K 1/03	6 1 0 L
請求項の数 21 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-193389 (P2013-193389)	(73) 特許権者	000000066
(22) 出願日	平成25年9月18日 (2013.9.18)		味の素株式会社
(65) 公開番号	特開2015-59170 (P2015-59170A)		東京都中央区京橋1丁目15番1号
(43) 公開日	平成27年3月30日 (2015.3.30)	(74) 代理人	100089118
審査請求日	平成27年6月15日 (2015.6.15)		弁理士 酒井 宏明
早期審査対象出願		(74) 代理人	100113103
			弁理士 香島 拓也
		(72) 発明者	渡邊 真俊
			神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社内
		(72) 発明者	西村 嘉生
			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	佐藤 のぞみ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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) 活性エステル硬化剤、及び(C) 硬化促進剤を含む樹脂組成物であって、

(C) 成分が、4 位に電子求引基を有するピリジン化合物及び1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物からなる群から選択される1 種以上を含み、

1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物が、1 位にシアノ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物である樹脂組成物。

【請求項 2】

電子求引基が、ハメットの置換基定数  $\sigma$  値が0 より大きい基である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

4 位に電子求引基を有するピリジン化合物が、4 位にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、若しくはホスホリル基を有するピリジン化合物である請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

4 位に電子求引基を有するピリジン化合物が、4 位にシアノ基若しくはカルボニル基を

有するピリジン化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物が、1 位に置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

(C) 成分が、4 - ベンゾイルピリジン、4 - シアノピリジン、イソニコチン酸エチル、1, 1' - スルホニルジイミダゾール、1 - (4 - シアノフェニル) イミダゾール、及び 1 - (4 - ニトロフェニル) - 1H - イミダゾールからなる群から選択される 1 種以上を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

10

【請求項 7】

(A) 成分のエポキシ基の合計数と (B) 成分の反応基の合計数との比が、1 : 0.2 ~ 1 : 2 である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

さらに (D) 無機充填材を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、(D) 成分の含有量が 30 ~ 90 質量%である請求項 8 記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、(D) 成分の含有量が 50 ~ 90 質量%である請求項 8 記載の樹脂組成物。

20

【請求項 11】

(D) 成分の平均粒径が、0.01 ~ 5  $\mu\text{m}$  である請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

(A) 成分がビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、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なる群から選択される 1 種以上を含む請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 13】

さらに (E) 熱可塑性樹脂を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

30

【請求項 14】

多層プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 15】

多層プリント配線板のビルドアップ絶縁層用樹脂組成物である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物の層を含むシート状積層材料。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を熱硬化して得られる硬化物。

40

【請求項 18】

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 100 ~ 250 である請求項 17 記載の硬化物。

【請求項 19】

粗化处理後の硬化物表面にメッキにより導体層を形成したとき、該硬化物表面と該導体層とのピール強度が、0.25 ~ 0.8  $\text{kgf/cm}$  であり、

前記粗化处理が、硬化物を、30 ~ 90 の膨潤液に 1 分間 ~ 20 分間浸漬し、60 ~ 80 の酸化剤溶液に 10 分間 ~ 30 分間浸漬し、30 ~ 80 の中和液に 5 分間 ~ 30 分間浸漬することにより行われ、

前記ピール強度が、導体層を硬化物表面に対して垂直方向に引き剥がしたときの硬化物

50

表面と導体層とのピール強度である、請求項 17 又は 18 記載の硬化物。

【請求項 20】

請求項 17 ~ 19 のいずれか 1 項記載の硬化物により形成された絶縁層を含む多層プリント配線板。

【請求項 21】

請求項 20 記載の多層プリント配線板を含む半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

多層プリント配線板の製造技術として、絶縁層と導体層を交互に積み重ねるビルドアップ方式による製造方法が知られている。ビルドアップ方式による製造方法において、一般に、絶縁層は樹脂組成物を熱硬化させて形成される。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、エポキシ樹脂と、活性エステル化合物と、4 - ジメチルアミノピリジンを含む硬化促進剤とを含有する樹脂組成物を熱硬化させて絶縁層を形成する技術が開示されている。特許文献 2 には、エポキシ樹脂と、活性エステル化合物とを含有する樹脂組成物を熱硬化させて絶縁層を形成する技術が開示されており、硬化促進剤として 1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾールを含む樹脂組成物が具体的に開示されている（実施例）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011 - 178857 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2013 / 027732 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

多層プリント配線板の製造に際し、絶縁層を形成するための樹脂組成物は、熱硬化時に速やかに硬化することが望まれ、硬化促進剤が好適に使用される。しかしながら、硬化促進剤を含む従来の樹脂組成物に関しては、樹脂組成物の保管時に徐々に硬化が進み粘度が増す場合があり、多層プリント配線板を製造するにあたって所期の回路埋め込み性、部品埋め込み性等を達成し難い場合があることを本発明者らは見出した。

【0006】

本発明の課題は、保管時には硬化の進行が抑制され、熱硬化時には速やかに硬化して絶縁層をもたらすことのできる、硬化潜在性に優れる樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

40

本発明者らは、上記の課題につき鋭意検討した結果、特定の化合物を含む硬化促進剤を用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は以下の内容を含む。

[1] (A) エポキシ樹脂、(B) 活性エステル硬化剤、及び (C) 硬化促進剤を含む樹脂組成物であって、

(C) 成分が、4 位に電子求引基を有するピリジン化合物及び 1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物からなる群から選択される 1 種以上を含む樹脂組成物。

[2] 電子求引基が、ハメットの置換基定数  $\sigma_m$  値が 0 より大きい基である [1] に記載の樹脂組成物。

50

[ 3 ] 4 位に電子求引基を有するピリジン化合物が、4 位にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、若しくはホスホリル基を有するピリジン化合物である [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の樹脂組成物。

[ 4 ] 1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物が、1 位にシアノ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 又は 3 のシアノアルキレン基、カルボニル基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物である [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 5 ] 4 位に電子求引基を有するピリジン化合物が、4 位にシアノ基若しくはカルボニル基を有するピリジン化合物である [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

[ 6 ] 1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物が、1 位に置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物である [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 7 ] ( C ) 成分が、4 - ベンゾイルピリジン、4 - シアノピリジン、イソニコチン酸エチル、1, 1' - カルボニルジイミダゾール、1, 1' - スルホニルジイミダゾール、1 - ( 4 - シアノフェニル ) イミダゾール、及び 1 - ( 4 - ニトロフェニル ) - 1 H - イミダゾールからなる群から選択される 1 種以上を含む [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 8 ] ( A ) 成分のエポキシ基の合計数と ( B ) 成分の反応基の合計数との比が、1 : 0 . 2 ~ 1 : 2 である [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

20

[ 9 ] さらに ( D ) 無機充填材を含む [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 10 ] 樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量 % とした場合、( D ) 成分の含有量が 30 ~ 90 質量 % である [ 9 ] に記載の樹脂組成物。

[ 11 ] 樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量 % とした場合、( D ) 成分の含有量が 50 ~ 90 質量 % である [ 9 ] に記載の樹脂組成物。

[ 12 ] ( D ) 成分の平均粒径が、0 . 01 ~ 5  $\mu$  m である [ 9 ] ~ [ 11 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 13 ] ( A ) 成分がビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、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なる群から選択される 1 種以上を含む [ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

30

[ 14 ] さらに ( E ) 熱可塑性樹脂を含む [ 1 ] ~ [ 13 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 15 ] 多層プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物である [ 1 ] ~ [ 14 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 16 ] 多層プリント配線板のビルドアップ絶縁層用樹脂組成物である [ 1 ] ~ [ 15 ] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[ 17 ] [ 1 ] ~ [ 16 ] のいずれかに記載の樹脂組成物の層を含むシート状積層材料。

40

[ 18 ] [ 1 ] ~ [ 16 ] のいずれかに記載の樹脂組成物を熱硬化して得られる硬化物。

[ 19 ] ガラス転移温度 ( T g ) が 100 ~ 250 である [ 18 ] に記載の硬化物。

[ 20 ] 粗化处理後の硬化物表面にメッキにより導体層を形成したとき、該硬化物表面と該導体層とのピール強度が、0 . 25 ~ 0 . 8 k g f / c m である [ 18 ] 又は [ 19 ] に記載の硬化物。

[ 21 ] [ 18 ] ~ [ 20 ] のいずれかに記載の硬化物により形成された絶縁層を含む多層プリント配線板。

[ 22 ] [ 21 ] に記載の多層プリント配線板を含む半導体装置。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明によれば、保管時には硬化の進行が抑制され、熱硬化時には速やかに硬化して絶縁層をもたらすことのできる、硬化潜在性に優れる樹脂組成物を提供することができる。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の樹脂組成物を熱硬化して得られる硬化物は、高いガラス転移温度 (  $T_g$  ) と低い線熱膨張係数を示す。すなわち、本発明の樹脂組成物は、熱硬化時には優れた硬化特性をもたらすことができる。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

## &lt; 用語の説明 &gt;

本明細書において、「4位に電子求引基を有するピリジン化合物」という用語は、4位が電子求引基で置換されており、2位、3位、5位及び6位が未置換であるピリジンと、4位が電子求引基で置換されており、2位、3位、5位及び6位の1以上の位置が置換基で置換されているピリジンの双方を意味する。

## 【 0 0 1 2 】

本明細書において、「1位に電子求引基を有するイミダゾール化合物」という用語は、1位が電子求引基で置換されており、2位、4位及び5位が未置換であるイミダゾールと、1位が電子求引基で置換されており、2位、4位及び5位の1以上の位置が置換基で置換されているイミダゾールの双方を意味する。

## 【 0 0 1 3 】

本明細書において、化合物又は基についていう「置換基を有していてもよい」という用語は、該化合物又は基の水素原子が置換基で置換されていない場合、及び、該化合物又は基の水素原子の一部又は全部が置換基で置換されている場合の双方を意味する。

## 【 0 0 1 4 】

本明細書において、「置換基」という用語は、特に説明のない限り、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、1価の複素環基、アミノ基、シリル基、アシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びオキソ基を意味する。

## 【 0 0 1 5 】

置換基として用いられるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

置換基として用いられるアルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。該アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~14、さらに好ましくは1~12、さらにより好ましくは1~6、特に好ましくは1~3である。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル、及びウンデシル基が挙げられる。後述するように、置換基として用いられるアルキル基は、さらに置換基(「二次置換基」)を有していてもよい。斯かる二次置換基を有するアルキル基としては、例えば、ハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられ、具体的には、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、テトラフルオロエチル基、テトラクロロエチル基等が挙げられる。

## 【 0 0 1 7 】

置換基として用いられるシクロアルキル基の炭素原子数は、好ましくは3~20、より好ましくは3~12、さらに好ましくは3~6である。該シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

置換基として用いられるアルコキシ基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。

該アルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6である。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、及びデシルオキシ基が挙げられる。

【0019】

置換基として用いられるシクロアルキルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは3～20、より好ましくは3～12、さらに好ましくは3～6である。該シクロアルキルオキシ基としては、例えば、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、及びシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

10

【0020】

置換基として用いられるアリール基は、芳香族炭化水素から芳香環上の水素原子を1個除いた基である。置換基として用いられるアリール基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～10である。該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。

【0021】

置換基として用いられるアリールオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～14、さらにより好ましくは6～10である。置換基として用いられるアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、及び2-ナフチルオキシ基が挙げられる。

20

【0022】

置換基として用いられるアリールアルキル基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～11である。該アリールアルキル基としては、例えば、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、及びアントラセニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基が挙げられる。

【0023】

置換基として用いられるアリールアルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは7～25、より好ましくは7～19、さらに好ましくは7～15、さらにより好ましくは7～11である。該アリールアルコキシ基としては、例えば、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、及びナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基が挙げられる。

30

【0024】

置換基として用いられる1価の複素環基とは、複素環式化合物の複素環から水素原子1個を除いた基をいう。該1価の複素環基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好ましくは3～9である。該1価の複素環基には、1価の芳香族複素環基（ヘテロアリール基）も含まれる。該1価の複素環としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フラニル基、フリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、及びイソキノリル基が挙げられる。

40

【0025】

置換基として用いられるアシル基は、式： $-C(=O)-R$ で表される基（式中、Rはアルキル基又はアリール基）をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシル基の炭素原子数は、好ましくは2～20、より好ましくは2～13、さらに好ましくは2～7である。該アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、及びベンゾイル基が挙げられる。

【0026】

置換基として用いられるアシルオキシ基は、式： $-O-C(=O)-R$ で表される基（

50

式中、Rはアルキル基又はアリール基)をいう。Rで表されるアルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。Rで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントラセニル基が挙げられる。該アシルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは2~20、より好ましくは2~13、さらに好ましくは2~7である。該アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基が挙げられる。

【0027】

上述の置換基は、さらに置換基(以下、「二次置換基」という場合がある。)を有していてもよい。二次置換基としては、特に記載のない限り、上述の置換基と同じものを用いてよい。

10

【0028】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0029】

[樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、(A)エポキシ樹脂、(B)活性エステル硬化剤、及び(C)硬化促進剤を含み、(C)成分が、4位に電子求引基を有するピリジン化合物及び1位に電子求引基を有するイミダゾール化合物からなる群から選択される1種以上を含むことを特徴とする。

【0030】

先述のとおり、硬化促進剤を含有する従来の樹脂組成物においては、保管時に徐々に硬化が進み粘度が増す場合があった。保管時であっても硬化が進むほどに極めて反応し易い部分と、熱硬化処理に伴う加熱によってはじめて硬化が進むような適度な反応性を呈する部分とが混在する従来の樹脂組成物の系においては、硬化潜在性が不良であることに加えて、熱硬化により得られる硬化物の特性にも改善の余地があった。すなわち、このような反応性の大きく異なる部分が混在する樹脂組成物においては、相分離が生じ易く相分離構造が粗大化し易い傾向にあり、例えば、高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)等の所期の物性を得るには不利な場合があった。これに対し、本発明の樹脂組成物は、上記特定の(A)乃至(C)成分を組み合わせることで使用することにより、保管時には硬化の進行が抑制され、熱硬化時には速やかに硬化して硬化物をもたらすことができる。このように、反応性にムラのない本発明の樹脂組成物においては、樹脂組成物全体をほぼ同時に硬化させることができ、相分離が起こった場合であっても相分離構造が粗大化する前に硬化反応を終了し得る。詳しくは後述することとするが、本発明の樹脂組成物は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)や線熱膨張係数等の特性において一層優れる硬化物をもたらす。斯かる効果は、硬化剤として活性エステル硬化剤を使用した場合にとりわけ顕著に奏されることを確認しており、活性エステル硬化剤と上記特定の硬化促進剤との組み合わせにより相乗的に発現するものである。

20

30

【0031】

以下、(A)乃至(C)成分について説明する。

【0032】

<(A)成分>

40

本発明の樹脂組成物に含まれる(A)成分は、エポキシ樹脂である。

【0033】

エポキシ樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、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、トリスフェノールエポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、複素環

50

式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサン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、ビスフェノール類のジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のグリシジルエーテル化物、及びアルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びにこれらのエポキシ樹脂のアルキル置換体、ハロゲン化物及び水素添加物等が挙げられる。中でも、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、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なる群から選択されるエポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0034】

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 2 個以上（好ましくは 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、樹脂組成物を硬化して形成される絶縁層の破断強度も向上する。

#### 【0035】

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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、又はグリシジルエステル型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、ナフタレン型エポキシ樹脂、又はグリシジルエステル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」（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂）、「JER828EL」（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂）、「JER807」（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）、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）等が挙げられる。これらは 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。

#### 【0036】

固体状エポキシ樹脂としては、4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトールノボラックエポキシ樹脂、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、トリスフェノールエポキシ樹脂、ビ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又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が好ましく、4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフト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、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂がより好ましく、ナフト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、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂又はジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂がさらに好ましい。固体状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC（株）製の「HP-4700」、「HP-4710」（4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂）、「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）、「EXA7311」、「EXA7311-G3」、「HP6000」、「EXA7311-G4」、「EXA7311-G4S」（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」（トリスフェノールエポキシ樹脂）、「NC7000L」（ナフトールノボラックエポキシ樹脂）、「NC3000H」、「NC3000」、「NC3000L」、「NC3100」（ビフェニル型エポキシ樹脂）、新日鉄住金化学（株）製の「ESN475V」（



ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、 「 E S N 4 8 5 」 ( ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、 三菱化学(株)製の「 Y L 6 1 2 1 」 ( ビフェニル型エポキシ樹脂)、 「 Y X 4 0 0 0 H 」、 「 Y X 4 0 0 0 H K 」 ( ビキシレノール型エポキシ樹脂)、 大阪ガスケミカル(株)製の「 P G - 1 0 0 」、 「 C G - 5 0 0 」、 三菱化学(株)製の「 Y L 7 8 0 0 」 ( フルオレン型エポキシ樹脂) 等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

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、1:0.1~1:6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) 接着フィルム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) 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、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絶縁層を得ることができるなどの効果が得られる。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、1:0.3~1:5の範囲がより好ましく、1:0.6~1:4.5の範囲がさらに好ましく、1:0.8~1:4の範囲が特に好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

樹脂組成物中の(A)成分の含有量は、3~50質量%が好ましく、5~45質量%がより好ましく、5~40質量%が更に好ましく、7~35質量%が特に好ましい。

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の合計を100質量%としたときの値である。

20

【 0 0 3 9 】

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは50~3000、より好ましくは80~2000、さらに好ましくは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度の低い絶縁層をもたらす。なお、エポキシ当量は、JIS K 7 2 3 6 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。

【 0 0 4 0 】

< ( B ) 成分 >

本発明の樹脂組成物に含まれる(B)成分は、活性エステル硬化剤である。

【 0 0 4 1 】

活性エステル硬化剤としては、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。活性エステル硬化剤は、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られるものが好ましい。中でも、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硬化剤がより好ましい。

30

【 0 0 4 2 】

カルボン酸化合物としては、例えば、炭素原子数1~20(好ましくは2~10、より好ましくは2~8)の脂肪族カルボン酸、炭素原子数7~20(好ましくは7~10)の芳香族カルボン酸が挙げられる。好適な脂肪族カルボン酸としては、例えば、酢酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。好適な芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、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。

40

【 0 0 4 3 】

フェノール化合物としては、例えば、炭素原子数6~40(好ましくは6~30、より好ましくは6~23、さらに好ましくは6~22)のフェノール化合物が挙げられ、好適な具体例としては、ハイドロキノン、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

50

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、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等が挙げられる。フェノール化合物としてはまた、フェノールノボラックを使用してもよい。

【0044】

ナフトール化合物としては、例えば、炭素原子数10～40（好ましくは10～30、より好ましくは10～20）のナフトール化合物が挙げられ、好適な具体例としては、  
- 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等が挙げられる。ナフトール化合物とし

10

【0045】

活性エステル硬化剤の好適な具体例としては、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、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挙げられ、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。なお本発明において、「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-ジシクロペンタレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

【0046】

20

活性エステル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」（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）などが挙げられる。

【0047】

活性エステル硬化剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【0048】

樹脂組成物中における（A）成分と（B）成分との量比は、（A）成分のエポキシ基の合計数と（B）成分の反応基の合計数との比（〔（A）成分のエポキシ基の合計数〕：〔（B）成分の反応基の合計数〕）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。ここで、（A）成分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、（B）成分の反応基の合計数とは、各活性エステル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活性エステル硬化剤について合計した値である。

【0049】

40

<（C）成分>

本発明の樹脂組成物に含まれる（C）成分は、4位に電子求引基を有するピリジン化合物及び1位に電子求引基を有するイミダゾール化合物からなる群から選択される1種以上を含む硬化促進剤である。

【0050】

本発明においては、斯かる特定の硬化促進剤を（A）成分及び（B）成分と組み合わせ用いることによって、硬化潜在性に優れる樹脂組成物を実現したものである。

【0051】

4位に電子求引基を有するピリジン化合物及び1位に電子求引基を有するイミダゾール化合物において、電子求引基としては、ピリジン環及びイミダゾール環に対して電子求引

50

性を示す限り特に制限はないが、ハメットの置換基定数  $\rho_m$  値が 0 より大きい基が好ましい。

#### 【0052】

ここで、ハメットの置換基定数について説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために、ハメットが提唱した経験則である(1935年)。ハメット則において求められた置換基定数には  $\rho_p$  値と  $\rho_m$  値があり、これらの値は種々の基について明らかにされている。例えば、岩波理化学辞典第5版(1999年)、Chem. Rev., vol. 91, pp. 165-195(1991)等の文献において、各基の  $\rho_p$  値と  $\rho_m$  値を確認することができる。 $\rho_p$  値及び  $\rho_m$  値ともに、その値が大きいほど強い電子求引性を示す傾向にある。本発明においては、 $\rho_m$  値に着目したものであり、(A)成分及び(B)成分との組み合わせにおいて硬化潜在性に優れる樹脂組成物を得る観点から、電子求引基は、ハメットの置換基定数  $\rho_m$  値が、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上、さらにより好ましくは0.15以上、特に好ましくは0.2以上、0.25以上、0.3以上、又は0.35以上である。該  $\rho_m$  値の上限は特に制限はないが、通常、2以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.4以下、さらにより好ましくは1.2以下、特に好ましくは1.1以下又は1.0以下である。

10

#### 【0053】

なお、従来技術において硬化促進剤として用いられる4-ジメチルアミノピリジンに関しては、4位にジメチルアミノ基を有するピリジン化合物である。ジメチルアミノ基は電子供与基であり、その  $\rho_m$  値は-0.16である。同様に従来技術において硬化促進剤として用いられる1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールに関しては、1位にベンジル基を有するイミダゾール化合物である。ベンジル基は電子供与基であり、その  $\rho_m$  値は-0.08である。

20

#### 【0054】

ハメットの置換基定数  $\rho_m$  値が0より大きい基としては、例えば、ハロゲン原子(種類に応じておよそ0.34~0.39の範囲)、シアノ基(0.56)、ニトロ基(0.71)、置換基を有していてもよいフェニル基(種類に応じておよそ0.06~0.30の範囲)、置換基を有していてもよいビニル基(種類に応じておよそ0.02~0.77の範囲)、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基(種類に応じて0.07以上)、置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基(種類に応じておよそ0.05~0.97の範囲)、カルボニル基(他方の結合手に結合する基の種類に応じておよそ0.23~0.63の範囲)、チオカルボニル基(他方の結合手に結合する基の種類に応じておよそ0.25~0.30の範囲)、スルホニル基(他方の結合手に結合する基の種類に応じておよそ0.51~1.10の範囲)、及びホスホリル基(他方の結合手に結合する基の種類に応じておよそ0.13~0.81)が挙げられる。括弧内の値は、ハメットの置換基定数  $\rho_m$  値を示す。

30

#### 【0055】

(A)成分及び(B)成分との組合せにおいて優れた硬化潜在性を有する樹脂組成物を得る観点から、4位に電子求引基を有するピリジン化合物は、

40

4位にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、若しくはホスホリル基を有するピリジン化合物であることが好ましく；

4位にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、若しくはホスホリル基を有するピリジン化合物であることがより好ましく；

4位にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、スルホニル基、若しくはホスホリル基を有するピリジン化合物であることが

50

さらに好ましく；

4 位にシアノ基若しくはカルボニル基を有するピリジン化合物であることがさらにより好ましく；

4 位にカルボニル基を有するピリジン化合物であることが特に好ましい。

【0056】

(A) 成分及び (B) 成分との組合せにおいて優れた硬化潜在性を有する樹脂組成物を得る観点から、1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物は、

1 位にハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 又は 3 のシアノアルキレン基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、若しくはホスホリル基を有するイミダゾール化合物であることが好ましく；

1 位にシアノ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 又は 3 のシアノアルキレン基、カルボニル基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物であることがより好ましく；

1 位にシアノ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 又は 3 のシアノアルキレン基、カルボニル基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物であることがさらに好ましく；

1 位に置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基、若しくはスルホニル基を有するイミダゾール化合物であることがさらにより好ましく；

1 位にカルボニル基を有するイミダゾール化合物であることが特に好ましい。

【0057】

(C) 成分が 4 位に置換基を有していてもよいフェニル基を有するピリジン化合物又は 1 位に置換基を有していてもよいフェニル基を有するピリジン化合物を含む場合、フェニル基が有していてもよい置換基の例は先述のとおりである。フェニル基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なってもよい。中でも、フェニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基及びアルデヒド基からなる群から選択される 1 以上の基が好ましく、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びアルデヒド基からなる群から選択される 1 以上の基がより好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。従ってトリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基も当然本願の置換基に含まれる。

【0058】

(C) 成分が 4 位に置換基を有していてもよいビニル基を有するピリジン化合物又は 1 位に置換基を有していてもよいビニル基を有するピリジン化合物を含む場合、ビニル基が有していてもよい置換基の例は先述のとおりである。ビニル基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なってもよい。中でも、ビニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基及びアルデヒド基からなる群から選択される 1 以上の基が好ましく、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びアルデヒド基からなる群から選択される 1 以上の基がより好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。従ってトリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基も当然本願の置換基に含まれる。

【0059】

(C) 成分が 4 位に置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基を有するピリジン化合物又は 1 位に置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基を有するイミダゾール化合物を含む場合、カルボキシメチレン基が有していてもよい置換基の例は先述のとおりである。カルボキシメチレン基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なってもよい。中でも、カルボキシメチレン基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基及びニトロ基からなる群から選択される 1 以上の基が好ましい。

【0060】

(C)成分が4位に置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基を有するピリジン化合物又は1位に置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基を有するイミダゾール化合物を含む場合、炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基が有していてもよい置換基の例は先述のとおりである。炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なってもよい。なお、炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基とは、シアノメチレン基、シアノエチレン基を意味し、その炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基及びニトロ基からなる群から選択される1以上の基が好ましい。

【0061】

10

(C)成分が4位にカルボニル基を有するピリジン化合物又は1位にカルボニル基を有するイミダゾール化合物を含む場合、カルボニル基の他方の結合手(すなわち、ピリジン4位又はイミダゾール1位とは反対側の結合手)に結合する基(以下、「カルボニル基に結合する1価の基」ともいう。)は特に限定されないが、好ましくは水素原子、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリアル基、置換基を有していてもよいアリアルオキシ基、置換基を有していてもよい1価の複素環基、置換基を有していてもよい複素環オキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルカルボニル基、置換基を有していてもアリアルカルボニル基、置換基を有していてもよい複素環カルボニル基、置換基を有していてもよいアルキルジチオ基、置換基を有していてもよいアリールジチオ基、又は置換基を有していてもよい複素環ジチオ基である。

20

【0062】

カルボニル基に結合する1価の基において、アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~15、さらに好ましくは1~12、さらにより好ましくは1~9、特に好ましくは1~6、1~4、又は1~3である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びイコシル基が挙げられる。

30

【0063】

カルボニル基に結合する1価の基において、アルコキシ基の炭素原子数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~15、さらに好ましくは1~12、さらにより好ましくは1~9、特に好ましくは1~6、1~4、又は1~3である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基及びイコシルオキシ基が挙げられる。

40

【0064】

カルボニル基に結合する1価の基において、アリアル基の炭素原子数は、好ましくは6~18、より好ましくは6~14、さらに好ましくは6~12、さらにより好ましくは6~10である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

【0065】

カルボニル基に結合する1価の基において、アリアルオキシ基の炭素原子数は、好ましくは6~18、より好ましくは6~14、さらに好ましくは6~12、さらにより好ましくは6~10である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アリアルオ

50

キシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基が挙げられ、中でもフェノキシ基が好ましい。

【0066】

カルボニル基に結合する1価の基において、1価の複素環基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好ましくは3～9、さらにより好ましくは3～5である。該1価の複素環基には、1価の芳香族複素環基（ヘテロアリール基）も含まれる。該1価の複素環基としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フラニル基、イミダゾリル基、フリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、及びイソキノリル基が挙げられ、中でもイミダゾリル基、ピリジル基が好ましい。

10

【0067】

カルボニル基に結合する1価の基において、複素環オキシ基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好ましくは3～9、さらにより好ましくは3～5である。該複素環オキシ基には、芳香族複素環オキシ基（ヘテロアリールオキシ基）も含まれる。該複素環オキシ基としては、例えば、チエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フラニルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジニルオキシ基、トリアジニルオキシ基、ピロリジルオキシ基、ピペリジルオキシ基、キノリルオキシ基、及びイソキノリルオキシ基が挙げられ、中でもイミダゾリルオキシ基、ピリジルオキシ基が好ましい。

20

【0068】

カルボニル基に結合する1価の基において、アルキルカルボニル基の炭素原子数は、好ましくは2～21、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～13、さらにより好ましくは2～10、特に好ましくは2～7、2～5、又は2～4である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、ヘキシルカルボニル基、ヘプチルカルボニル基、オクチルカルボニル基、ノニルカルボニル基、及びデシルカルボニル基が挙げられる。

【0069】

カルボニル基に結合する1価の基において、アリールカルボニル基の炭素原子数は、好ましくは7～19、より好ましくは7～15、さらに好ましくは7～13、さらにより好ましくは7～11である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、アントラセニルカルボニル基が挙げられる。

30

【0070】

カルボニル基に結合する1価の基において、複素環カルボニル基の炭素原子数は、好ましくは4～22、より好ましくは4～16、さらに好ましくは4～10、さらにより好ましくは4～6である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該複素環カルボニル基には、芳香族複素環カルボニル基（ヘテロアリールカルボニル基）も含まれる。該複素環カルボニル基としては、例えば、チエニルカルボニル基、ピロリルカルボニル基、フラニルカルボニル基、イミダゾリルカルボニル基、フリルカルボニル基、ピリジルカルボニル基、ピリダジニルカルボニル基、ピリミジルカルボニル基、ピラジニルカルボニル基、トリアジニルカルボニル基、ピロリジルカルボニル基、ピペリジルカルボニル基、キノリルカルボニル基、及びイソキノリルカルボニル基が挙げられ、中でもイミダゾリルカルボニル基、ピリジルカルボニル基が好ましい。

40

【0071】

カルボニル基に結合する1価の基において、アルキルジチオ基の炭素原子数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～15、さらに好ましくは1～12、さらにより好ましくは1～9、特に好ましくは1～6、1～4、又は1～3である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アルキルジチオ基としては、例えば、メチルジチオ基、エチルジチオ基、プロピルジチオ基、ブチルジチオ基、ペンチルジチオ基、ヘキシルジチ

50

オ基、ヘプチルジチオ基、オクチルジチオ基、ノニルジチオ基、及びデシルジチオ基が挙げられる。

【0072】

カルボニル基に結合する1価の基において、アリールジチオ基の炭素原子数は、好ましくは6～18、より好ましくは6～14、さらに好ましくは6～12、さらにより好ましくは6～10である。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。該アリールジチオ基としては、例えば、フェニルジチオ基、ナフチルジチオ基、アントラセニルジチオ基が挙げられる。

【0073】

カルボニル基に結合する1価の基において、複素環ジチオ基の炭素原子数は、好ましくは3～21、より好ましくは3～15、さらに好ましくは3～9、さらにより好ましくは3～5である。該複素環ジチオ基には、芳香族複素環ジチオ基（ヘテロアリールジチオ基）も含まれる。該複素環ジチオ基としては、例えば、チエニルジチオ基、ピロリルジチオ基、フラニルジチオ基、イミダゾリルジチオ基、フリルジチオ基、ピリジルジチオ基、ピリダジニルジチオ基、ピリミジルジチオ基、ピラジニルジチオ基、トリアジニルジチオ基、ピロリジルジチオ基、ピペリジルジチオ基、キノリルジチオ基、及びイソキノリルジチオ基が挙げられる。

【0074】

カルボニル基に結合する1価の基が有していてもよい置換基の例は先述のとおりである。カルボニル基に結合する1価の基が複数の置換基を有する場合、それらは同一でも相異なっていてよい。中でも、カルボニル基に結合する1価の基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アミノ基及びアリール基からなる群から選択される1種以上の基が好ましい。このうち、アリール基の場合は、炭素原子数6～14のアリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基がより好ましく、アントラセニル基がさらに好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよい。従ってアントラキノリル基等のオキシアリール基も当然本願の置換基に含まれる。

【0075】

（C）成分が4位にチオカルボニル基を有するピリジン化合物又は1位にチオカルボニル基を有するイミダゾール化合物を含む場合、チオカルボニル基の他方の結合手（すなわち、ピリジン4位又はイミダゾール1位とは反対側の結合手）に結合する基（以下、「チオカルボニル基に結合する1価の基」ともいう。）は特に限定されないが、好ましくは水素原子、メルカプト基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい1価の複素環基、又は置換基を有していてもよいアミノ基である。

【0076】

チオカルボニル基に結合する1価の基において、アルキル基、アリール基、複素環基は、カルボニル基に結合する1価の基について説明したとおりである。

【0077】

チオカルボニル基に結合する1価の基が有していてもよい置換基の例は、カルボニル基に結合する1価の基について説明したとおりである。

【0078】

（C）成分が4位にスルホニル基を有するピリジン化合物又は1位にスルホニル基を有するイミダゾール化合物を含む場合、スルホニル基の他方の結合手（すなわち、ピリジン4位又はイミダゾール1位とは反対側の結合手）に結合する基（以下、「スルホニル基に結合する1価の基」ともいう。）は特に限定されないが、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい1価の複素環基、又は置換基を有していてもよいアミノ基である。

【0079】

スルホニル基に結合する1価の基において、アルキル基、アリール基、複素環基は、カルボニル基に結合する1価の基について説明したとおりである。

## 【 0 0 8 0 】

スルホニル基に結合する 1 価の基が有していてもよい置換基の例は、カルボニル基に結合する 1 価の基について説明したとおりである。

## 【 0 0 8 1 】

( C ) 成分が 4 位にホスホリル基を有するピリジン化合物又は 1 位にホスホリル基を有するイミダゾール化合物を含む場合、ホスホリル基の他方の 2 つの結合手 ( すなわち、ピリジン 4 位又はイミダゾール 1 位とは結合していない 2 つの結合手 ) に結合する基 ( 以下、「ホスホリル基に結合する 1 価の基」ともいう。 ) は特に限定されないが、好ましくは個々独立して水素原子、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい 1 価の複素環基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、又は置換基を有していてもよい複素環オキシ基である。

10

## 【 0 0 8 2 】

ホスホリル基に結合する 1 価の基において、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基は、カルボニル基に結合する 1 価の基について説明したとおりである。

## 【 0 0 8 3 】

ホスホリル基に結合する 1 価の基が有していてもよい置換基の例は、カルボニル基に結合する 1 価の基について説明したとおりである。

## 【 0 0 8 4 】

20

( C ) 成分に使用される 1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物は、酸塩の形態であってもよい。酸塩の形成に使用される酸としては、有機酸が挙げられる。好適な有機酸としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価又は多価のカルボン酸 ( 例えば、グルコール酸、クエン酸、トリメリット酸など )、メチル硫酸、エチル硫酸、p - トルエンスルホン酸が挙げられる。1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物が酸塩の形態である場合、炭素原子数 1 ~ 10 の 1 価又は多価のカルボン酸の塩であることが好ましく、中でもトリメリット酸塩であることが好ましい。

## 【 0 0 8 5 】

先述のとおり、( C ) 成分に使用される 4 位に電子求引基を有するピリジン化合物は、4 位以外の位置 ( すなわち、2 位、3 位、5 位、6 位 ) に置換基を有していてもよい。また、( C ) 成分に使用される 1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物は、1 位以外の位置 ( すなわち、2 位、4 位、5 位 ) に置換基を有していてもよい。これらの置換基は先述のとおりであるが、中でもアルキル基及びアリール基からなる群から選択される 1 以上の基が好ましい。このうち、アルキル基の場合は、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基が好ましい。アリール基の場合は、炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。これらの置換基は二次置換基を有していてもよく、例えば、トリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基、パーフルオロフェニル基等のフルオロアリール基も当然本願の置換基に含まれる。

30

## 【 0 0 8 6 】

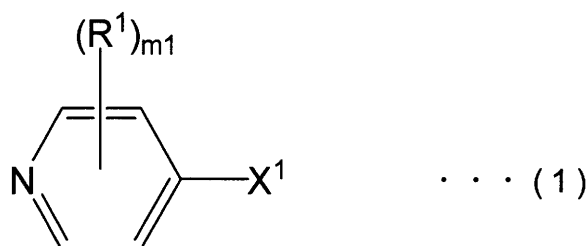
一実施形態において、( C ) 成分に使用される 4 位に電子求引基を有するピリジン化合物及び 1 位に電子求引基を有するイミダゾール化合物はそれぞれ下記式 ( 1 ) 及び式 ( 2 ) で表される。

40

## 【 0 0 8 7 】



## 【化 1】

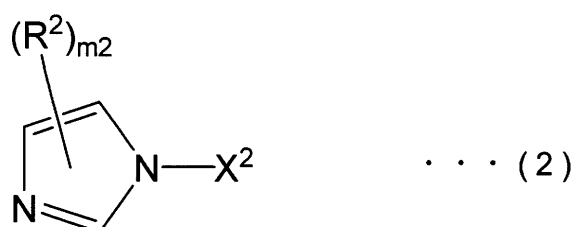


〔式 (1) 中、 $X^1$  は電子求引基を表し、 $R^1$  は置換基を表し、 $m_1$  は 0 ~ 4 の整数を表す。〕

10

【 0 0 8 8 】

## 【化 2】



〔式 (2) 中、 $X^2$  は電子求引基を表し、 $R^2$  は置換基を表し、 $m_2$  は 0 ~ 3 の整数を表す。〕

20

【 0 0 8 9 】

式 (1) 及び式 (2) 中、 $X^1$  及び  $X^2$  は電子求引基を表し、ハメットの置換基定数  $m$  値が 0 より大きい基が好ましい。(A) 成分及び (B) 成分との組み合わせにおいて優れた硬化潜在性を有する樹脂組成物を得る観点から、 $X^1$  及び  $X^2$  のハメットの置換基定数  $m$  値は、より好ましくは 0.05 以上、さらに好ましくは 0.1 以上、さらにより好ましくは 0.15 以上、特に好ましくは 0.2 以上、0.25 以上、0.3 以上、又は 0.35 以上である。該  $m$  値の上限は特に制限はないが、通常、2 以下、好ましくは 1.8 以下、より好ましくは 1.6 以下、さらに好ましくは 1.4 以下、さらにより好ましくは 1.2 以下、特に好ましくは 1.1 以下又は 1.0 以下である。

30

【 0 0 9 0 】

式 (1) 中、 $X^1$  としては、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 又は 3 のシアノアルキレン基、式：  $-C(=O)-R^3$  で表される基、式：  $-C(=S)-R^4$  で表される基、式：  $-S(=O)_2-R^5$  で表される基、又は式：  $-P(=O)(-R^6)_2$  で表される基が好ましく；

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、式：  $-C(=O)-R^3$  で表される基、式：  $-C(=S)-R^4$  で表される基、式：  $-S(=O)_2-R^5$  で表される基、又は式：  $-P(=O)(-R^6)_2$  で表される基がより好ましく；

40

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、式：  $-C(=O)-R^3$  で表される基、式：  $-S(=O)_2-R^5$  で表される基、又は式：  $-P(=O)(-R^6)_2$  で表される基がさらに好ましく；

シアノ基又は式：  $-C(=O)-R^3$  で表される基がさらにより好ましく；

式：  $-C(=O)-R^3$  で表される基が特に好ましい。

ここで、 $R^3$  は上記「カルボニル基に結合する 1 価の基」について説明したとおりであり、 $R^4$  は上記「チオカルボニル基に結合する 1 価の基」について説明したとおりであり、 $R^5$  は上記「スルホニル基に結合する 1 価の基」について説明したとおりであり、 $R^6$  は上記「ホスホリル基に結合する 1 価の基」について説明したとおりである。

50

## 【0091】

式(2)中、 $X^2$ としては、

ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基、式： $-C(=O)-R^3$ で表される基、式： $-C(=S)-R^4$ で表される基、式： $-S(=O)_2-R^5$ で表される基、又は式： $-P(=O)(-R^6)_2$ で表される基が好ましく；

シアノ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよいカルボキシメチレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基、式： $-C(=O)-R^3$ で表される基、又は式： $-S(=O)_2-R^5$ で表される基がより好ましく；

シアノ基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいビニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2又は3のシアノアルキレン基、式： $-C(=O)-R^3$ で表される基、又は式： $-S(=O)_2-R^5$ で表される基がさらに好ましく；

置換基を有していてもよいフェニル基、式： $-C(=O)-R^3$ で表される基、又は式： $-S(=O)_2-R^5$ で表される基がさらに好ましく；

式： $-C(=O)-R^3$ で表される基が特に好ましい。

ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、上記のとおりである。

## 【0092】

式(1)及び式(2)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は置換基を表し、アルキル基及びアリール基からなる群から選択される基が好ましい。このうち、アルキル基の場合は、炭素原子数1～12のアルキル基が好ましい。アリール基の場合は、炭素原子数6～12のアリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。

## 【0093】

式(1)中、 $m_1$ は0～4の整数を表し、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0～2の整数、さらに好ましくは0又は1である。

## 【0094】

式(2)中、 $m_2$ は0～3の整数を表し、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1である。

## 【0095】

(C)成分において、4位に電子求引基を有するピリジン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【0096】

(C)成分において、1位に電子求引基を有するイミダゾール化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

## 【0097】

(C)成分に好適に使用し得る4位に電子求引基を有するピリジン化合物の具体例としては、4-ニトロピリジン、4-シアノピリジン、4-フルオロピリジン、イソニアジド、イソニコチン酸、4-ピリジンカルボキシアルデヒド、チオイソニコチンアミド、4-アセチルピリジン、エチル-4-ピリジルケトン、ジ(4-ピリジル)-ケトン、イソニコチン酸メチル、イソニコチン酸ドデシル、イソニコチン酸フェニル、イソニコチン酸アミド、N-エチルイソニコチン酸アミド、4-メチルスルホニルピリジン、4-フェニルスルホニルピリジン、4-トシルピリジン、4-メシルピリジン、4-ピリジンスルホンアミド、4-フェニルピリジン、4-(p-トリル)-ピリジン、及びジフェニル(4-ピリジニル)ホスフィンオキシドが挙げられる。

## 【0098】

(C)成分に好適に使用し得る1位に電子求引基を有するイミダゾール化合物の具体例としては、1-アセチルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-イミダゾール酢酸、N-tert-ブトキシカルボニルイミダゾール、1-(4-ホルミルフェニル)イミ

10

20

30

40

50

ダゾール、1, 1' - オキサリルジイミダゾール、1 - (4 - シアノフェニル) イミダゾール、1 - シアノイミダゾール、1, 1' - チオカルボニルビス - 1 H - イミダゾール、1 - (メチルジチオカルボニル) イミダゾール、1, 1' - スルホニルジイミダゾール、N - メタンスルホニルイミダゾール、1 - (p - トルエンスルホニル) イミダゾール、1 - (2, 4, 6 - トリメチルベンゼンスルホニル) イミダゾール、1 - (2, 4, 6 - トリイソプロピルベンゼンスルホニル) イミダゾール、1 - (トリフルオロメタンスルホニル) イミダゾール、1 - (2 - トリフルオロメチルフェニル) イミダゾール、1 - (3 - トリフルオロメチルフェニル) イミダゾール、1 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) イミダゾール、及び 1 - (4 - ニトロフェニル) - 1 H - イミダゾールが挙げられる。

【0099】

10

中でも、(A) 成分及び (B) 成分との組合せにおいて特に優れた硬化潜在性を有する樹脂組成物を得る観点から、(C) 成分は、4 - ベンゾイルピリジン、4 - シアノピリジン、イソニコチン酸エチル、1, 1' - スルホニルジイミダゾール、1 - (4 - シアノフェニル) イミダゾール、及び 1 - (4 - ニトロフェニル) - 1 H - イミダゾールからなる群から選択される 1 種以上を含むことが好ましく、4 - ベンゾイルピリジン、及びイソニコチン酸エチルからなる群から選択される 1 種以上を含むことがより好ましい。

【0100】

樹脂組成物中の (C) 成分の含有量は、(A) 成分と (B) 成分の不揮発成分合計量を 100 質量% としたとき、好ましくは 0.05 ~ 3 質量% の範囲、より好ましくは 0.1 ~ 2 質量% の範囲で使用することが好ましい。

20

【0101】

< (D) 成分 >

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、さらに (D) 無機充填材を含んでもよい。

【0102】

無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、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、窒化アルミニウム、窒化マンガン、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、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タンゲステン酸ジルコニウム等が挙げられる。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、中空シリカ等のシリカが特に好適である。またシリカとしては球状シリカが好ましい。無機充填材は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。市販されている球状溶融シリカとして、(株) アドマテックス製「SOC2」、

30

「SOC1」が挙げられる。

【0103】

無機充填材の平均粒径は、樹脂組成物の流動性を高めて十分な回路埋め込み性、部品埋め込み性を実現する観点から、0.01  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、0.05  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$  の範囲がより好ましく、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲がさらに好ましく、0.3  $\mu\text{m}$  ~ 0.8  $\mu\text{m}$  がさらにより好ましい。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。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、株式会社堀場製作所製 LA - 500 等を使用することができる。

40

【0104】

無機充填材は、耐湿性及び分散性を高める観点から、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などの 1 種以上の表面処理剤で処理されていることが好ましい。表面処理剤の市販品としては、例えば、信越化

50

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）等が挙げられる。

#### 【0105】

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やシート形態での溶融粘度の上昇を防止する観点から、 $1\text{ mg/m}^2$ 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。

10

#### 【0106】

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、堀場製作所製「EMIA-320V」等を使用することができる。

20

#### 【0107】

樹脂組成物中の（D）成分の含有量は、線熱膨張係数の低い絶縁層を得る観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上、さらにより好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。（D）成分の含有量の上限は、得られる絶縁層の機械強度の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。したがって一実施形態において、樹脂組成物中の（D）成分の含有量は、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40～90質量%、さらに好ましくは50～90質量%である。

#### 【0108】

30

一実施形態において、本発明の樹脂組成物は、上述の（A）成分、（B）成分、（C）成分及び（D）成分を含む。樹脂組成物は、（A）成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ピ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なる群から選択される1種以上を、（D）成分としてシリカを、それぞれ含むことが好ましい。特に優れた硬化潜在性を実現する観点から、本発明の樹脂組成物は、（A）成分としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ピ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なる群から選択される1種以上を、（B）成分として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硬化剤を、（C）成分として4位にシアノ基若しくはカルボニル基を有するピリジン及び/又は1位に置換基を有していてもよいフェニル基、カルボニル基若しくはスルホニル基を有するイミダゾールを含む硬化促進剤を、（D）成分としてシリカを、それぞれ含むことが好ましい。

40

#### 【0109】

<（E）成分>

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、さらに（E）熱可塑性樹脂を含んでもよい。

#### 【0110】

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

50

テルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及びポリスルホン樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂は１種単独で用いてもよく、又は２種以上を併用してもよい。

【０１１１】

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、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４０

10

【０１１２】

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、又は２種以上を併用してもよい。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、東都化成（株）製の「ＦＸ２８０」及び「ＦＸ２９３」、三菱化学（株）製の「ＹＬ７５５３」、「ＹＬ６７９４」、「ＹＬ７２１３」、「ＹＬ７２９０」及び「ＹＬ７４８２」等が挙げられる。

20

【０１１３】

ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、電気化学工業（株）製の電化ブチラル４０００－２、５０００－Ａ、６０００－Ｃ、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、ＫＳシリーズ、ＢＬシリーズ、ＢＭシリーズ等が挙げられる。

30

【０１１４】

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号公報記載のもの）、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号公報等に記載のもの）等の変性ポリイミドが挙げられる。

【０１１５】

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「バイロマックスＨＲ１１ＮＮ」及び「バイロマックス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）製のポリシロキサン骨格含有ポリアミドイミド「ＫＳ９１００」、「ＫＳ９３００」等の変性ポリアミドイミドが挙げられる。

40

【０１１６】

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。

【０１１７】

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。

【０１１８】

樹脂組成物中の（Ｅ）成分の含有量は、好ましくは０．１～２０質量％、より好ましく

50

は 0.5 ~ 10 質量% である。

【0119】

<その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、さらに (F) 活性エステル硬化剤以外の硬化剤、(G) 難燃剤及び (H) ゴム粒子等の添加剤を含んでもよい。

【0120】

- (F) 活性エステル硬化剤以外の硬化剤 -

活性エステル硬化剤以外の硬化剤としては、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ないが、例えば、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、及びシアネートエステル系硬化剤が挙げられる。斯かる硬化剤は 1 種単独で使用してもよく、又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0121】

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 (回路配線) 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 (剥離強度) 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樹脂が好ましい。

【0122】

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」、日本化薬 (株) 製の「NHN」、「CBN」、「GPH」、東都化成 (株) 製の「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN375」、「SN395」、DIC (株) 製の「LA7052」、「LA7054」、「LA3018」等が挙げられる。

【0123】

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。

【0124】

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」 (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。

【0125】

本発明の樹脂組成物が (F) 成分を含む場合、良好な硬化潜在性を得る観点から、(B) 成分の反応基の合計数に対する (F) 成分の反応基の合計数の比率 ( $[(F) 成分の反応基の合計数] / [(B) 成分の反応基の合計数]$ ) は、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0.8 以下、さらに好ましくは 0.6 以下、さらにより好ましくは 0.5 以下、特に好ましくは 0.4 以下である。

【0126】

- (G) 難燃剤 -

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種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。樹脂組成物層中の(G)成分の含有量は特に限定されないが、0.5~10質量%が好ましく、1~9質量%がより好ましい。

【0127】

- (H) ゴム粒子 -

ゴム粒子としては、例えば、後述する有機溶剤に溶解せず、上述の(A)成分及び(B)成分(含む場合は(E)成分及び(F)成分)などとも相溶しないものが使用される。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。

10

【0128】

ゴム粒子としては、例えば、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリロ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、コア層とシェル層と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で構成され、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、又は外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、中間層がゴム状ポリマーで構成され、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。ガラス状ポリマー層は、例えば、メチルメタクリレート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。ゴム粒子は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。

20

【0129】

ゴム粒子の平均粒径は、好ましくは0.005 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲であり、より好ましくは0.2 $\mu$ m~0.6 $\mu$ mの範囲である。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できる。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、濃厚系粒径アナライザー(FPAR-1000;大塚電子(株)製)を用いて、ゴム粒子の粒度分布を質量基準で作成し、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。

【0130】

樹脂組成物中の(H)成分の含有量は、好ましくは1~10質量%、より好ましくは2~5質量%である。

30

【0131】

本発明の樹脂組成物は、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が挙げられる。

【0132】

本発明の樹脂組成物は、多層プリント配線板の絶縁層を形成するための樹脂組成物(多層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る。本発明の樹脂組成物は硬化潜在性に優れることから、多層プリント配線板の製造に際し所期の回路埋め込み性を実現し得る。中でも、ビルドアップ方式による多層プリント配線板の製造において、絶縁層を形成するための樹脂組成物(多層プリント配線板のビルドアップ絶縁層用樹脂組成物)として好適に使用することができ、その上にメッキにより導体層が形成される絶縁層を形成するための樹脂組成物(メッキにより導体層を形成する多層プリント配線板のビルドアップ絶縁層用樹脂組成物)としてさらに好適に使用することができる。また、本発明の樹脂組成物は、所期の流動性及び部品埋め込み性を実現し得ることから、多層プリント配線板が部品内蔵回路板である場合にも好適に使用することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物は、部品内蔵回路板の部品を埋め込むための樹脂組成物(部品埋め込み用樹脂組成物)として好適に使用することができる。

40

【0133】

50

## 〔シート状積層材料〕

本発明の樹脂組成物は、ワニス状態で塗布して各種用途に使用することもできるが、工業的には一般に、該樹脂組成物の層を含むシート状積層材料の形態で用いることが好適である。

## 【0134】

シート状積層材料としては、以下に示す接着フィルム、プリプレグが好ましい。

## 【0135】

一実施形態において、接着フィルムは、支持体と、該支持体と接合している樹脂組成物層（接着層）とを含んでなり、樹脂組成物層（接着層）が本発明の樹脂組成物から形成される。

10

## 【0136】

樹脂組成物層の厚さは、用途によっても異なるが、多層プリント配線板の絶縁層として使用する場合、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。樹脂組成物層の厚さの下限は、用途によっても異なるが、多層プリント配線板の絶縁層として使用する場合、通常、 $10\mu\text{m}$ 以上である。

## 【0137】

支持体としては、プラスチック材料からなるフィルムが好適に用いられる。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、ポリイミドなどが挙げられる。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。好適な一実施形態において、支持体は、ポリエチレンテレフタレートフィルムである。

20

## 【0138】

支持体は、樹脂組成物層と接合する側の表面にマット処理、コロナ処理を施してあってもよい。また、支持体としては、樹脂組成物層と接合する側の表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。

30

## 【0139】

支持体の厚さは、特に限定されないが、 $5\sim 75\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\sim 60\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、支持体が離型層付き支持体である場合、離型層付き支持体全体の厚みが上記範囲であることが好ましい。

## 【0140】

接着フィルムは、例えば、有機溶剤に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塗布し、更に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。

## 【0141】

有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）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ビ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ビトール等のカルビトール類、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（DMAc）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種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

## 【0142】

乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の公知の方法により実施してよい。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層中の有機溶剤の含有量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。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

50



ば30質量%～60質量%の有機溶剤を含む樹脂ワニスを用いる場合、50～150で3～10分間乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

【0143】

接着フィルムにおいて、樹脂組成物層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）には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $1\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ である。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。接着フィルムは、ロール状に巻きとって保管することが可能である。接着フィルムが保護フィルムを有する場合、保護フィルムを剥がすことによって使用可能となる。

10

【0144】

一実施形態において、プリプレグは、シート状繊維基材に本発明の樹脂組成物を含浸させて形成される。

【0145】

プリプレグに用いるシート状繊維基材は特に限定されず、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー不織布等のプリプレグ用基材として常用されているものを用いることができる。多層プリント配線板の絶縁層の形成に用いる場合には、厚さが $50\mu\text{m}$ 以下の薄型のシート状繊維基材が好適に用いられ、特に厚さが $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ のシート状繊維基材が好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ のシート状繊維基材がより好ましく、 $10\sim 20\mu\text{m}$ のシート状繊維基材が更に好ましい。

20

【0146】

プリプレグは、ホットメルト法、ソルベント法等の公知の方法により製造することができる。

【0147】

プリプレグの厚さは、上述の接着フィルムにおける樹脂組成物層と同様の範囲とし得る。

【0148】

シート状積層材料において、樹脂組成物層の最低溶融粘度は、多層プリント配線板の具体的な設計（内層回路基板の回路厚さ、ライン/スペース比、部品内蔵回路板の製造に際しては部品収容のためのキャピティ寸法等）に応じて、良好な回路埋め込み性、部品埋め込み性を達成するための最適値が異なる。よって、シート状積層材料を製造するにあたっては、樹脂組成物層が所期の最低溶融粘度を示すように設計する。しかしながら、硬化促進剤を含む従来の樹脂組成物を使用したシート状積層材料に関しては、保管時に徐々に樹脂組成物の硬化が進み粘度が増す場合があり、多層プリント配線板の製造に使用する際には所期の値よりも著しく高い最低溶融粘度を示す場合があった。

30

【0149】

これに対し、本発明の樹脂組成物の層を含むシート状積層材料は、保管時の樹脂組成物の硬化の進行が抑制され、所期の最低溶融粘度を有利に保つことができる。一実施形態において、本発明のシート状積層材料は、その製造直後の樹脂組成物層の最低溶融粘度を $V_1$ （ポイズ）とし、室温（25）にて7日間保管した後の樹脂組成物層の最低溶融粘度を $V_2$ （ポイズ）とするとき、 $V_2/V_1$ の比（以下、「増粘倍率」ともいう。）は、好ましくは2以下、より好ましくは1.8以下、さらに好ましくは1.6以下、さらにより好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下、1.3以下又は1.2以下である。増粘倍率の下限は好ましくは1である。

40

【0150】

ここで、樹脂組成物層の「最低溶融粘度」とは、樹脂組成物層の樹脂が溶融した際に樹脂組成物層が呈する最低の粘度をいう。詳細には、一定の昇温速度で樹脂組成物層を加熱して樹脂を溶融させると、初期の段階は溶融粘度が温度上昇とともに低下し、その後、ある温度を超えると温度上昇とともに溶融粘度が上昇する。「最低溶融粘度」とは、斯かる極小点の溶融粘度をいう。樹脂組成物層の最低溶融粘度は、動的粘弾性法により測定する

50

ことができる。具体的には、樹脂組成物層の最低溶融粘度は、測定開始温度 60、昇温速度 5 / 分、振動数 1 Hz、ひずみ 1 deg の条件で動的粘弾性測定を行うことにより得ることができる。動的粘弾性測定装置としては、例えば、(株)ユー・ビー・エム社製の「Rheosol-G3000」が挙げられる。

#### 【0151】

##### [硬化物]

本発明の硬化物は、本発明の樹脂組成物を熱硬化して得られる。

#### 【0152】

樹脂組成物の熱硬化条件は特に限定されず、例えば、多層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よい。

10

#### 【0153】

例えば、樹脂組成物の熱硬化条件は、樹脂組成物の組成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 ~ 210 の範囲、より好ましくは 170 ~ 190 の範囲)、硬化時間は 5 分間 ~ 90 分間の範囲(好ましくは 10 分間 ~ 75 分間、より好ましくは 15 分間 ~ 60 分間)とすることができる。

#### 【0154】

樹脂組成物を熱硬化させる前に、樹脂組成物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。

20

#### 【0155】

先述のとおり、本発明の樹脂組成物は、保管時には硬化の進行が抑制されるが、熱硬化時には速やかに硬化して所期の特性を有する硬化物をもたらす。詳細には、本発明の硬化物は、高いガラス転移温度(Tg)を示すことができる。例えば、本発明の硬化物は、好ましくは 100 以上、より好ましくは 120 以上、さらに好ましくは 140 以上、さらにより好ましくは 160 以上、特に好ましくは 165 以上、170 以上、175 以上、180 以上又は 185 以上の Tg を示すことができる。本発明の硬化物の Tg の上限は特に制限されないが、通常、250 以下である。したがって、一実施形態において、本発明の硬化物の Tg は 100 ~ 250 である。

30

硬化物の Tg は、例えば、熱機械分析等の公知の方法により測定することができる。熱機械分析装置としては、例えば、(株)リガク製の「Thermo Plus TMA 8310」が挙げられる。

#### 【0156】

本発明の硬化物はまた、低い線熱膨張係数を示すことができる。例えば、本発明の硬化物は、好ましくは 25 ppm 以下、より好ましくは 20 ppm 以下、さらに好ましくは 20 ppm 未満、さらにより好ましくは 18 ppm 以下、特に好ましくは 17 ppm 以下、16 ppm 以下、15 ppm 以下、14 ppm 以下又は 13 ppm 以下の線熱膨張係数を示すことができる。硬化物の線熱膨張係数の下限は特に制限されないが、通常、1 ppm 以上である。

40

硬化物の線熱膨張係数は、例えば、熱機械分析等の公知の方法により測定することができる。熱機械分析装置としては、例えば、(株)リガク製の「Thermo Plus TMA 8310」が挙げられる。本発明において、硬化物の線熱膨張係数は、引張加重法で熱機械分析を行った際の、平面方向の 25 ~ 150 の線熱膨張係数である。

#### 【0157】

本発明の硬化物は、その表面を粗化处理した後に、メッキにより導体層を形成することができる。本発明の硬化物に関しては、粗化处理後の硬化物表面にメッキにより導体層を形成したとき、該硬化物表面と該導体層とのピール強度が、好ましくは 0.25 kgf / cm 以上、より好ましくは 0.3 kgf / cm 以上、さらに好ましくは 0.35 kgf / cm 以上、さらにより好ましくは 0.4 kgf / cm 以上、特に好ましくは 0.45 kg

50

f / cm 以上、0.5 kgf / cm 以上、0.55 kgf / cm 以上又は 0.6 kgf / cm 以上である。該ピール強度の上限は特に制限されないが、通常、1.0 kgf / cm 以下、0.8 kgf / cm 以下などとなる。したがって、一実施形態において、粗化処理後の硬化物表面にメッキにより導体層を形成したとき、該硬化物表面と該導体層とのピール強度は 0.25 ~ 0.8 kgf / cm である。なお、硬化物表面と導体層とのピール強度とは、導体層を硬化物表面に対して垂直方向（90 度方向）に引き剥がしたときのピール強度（90 度ピール強度）をいい、導体層を硬化物表面に対して垂直方向（90 度方向）に引き剥がしたときのピール強度を引っ張り試験機で測定することにより求めることができる。引っ張り試験機としては、例えば、（株）T S E 製の「AC - 50 C - S L」等が挙げられる。

10

粗化処理の手順及び導体層の詳細については後述することとする。

#### 【0158】

##### 〔多層プリント配線板〕

本発明の多層プリント配線板は、本発明の硬化物により形成された絶縁層を含む。

#### 【0159】

一実施形態において、本発明の多層プリント配線板は、上述の接着フィルムを用いて、下記（Ⅰ）乃至（Ⅴ）の工程を含む方法により製造することができる。

（Ⅰ）内層回路基板上に、接着フィルムを、該接着フィルムの樹脂組成物層が基板と接合するように積層する工程

（ⅠⅠ）接着フィルムの樹脂組成物層を熱硬化して硬化物を形成する工程

（ⅠⅠⅠ）硬化物の表面を粗化処理する工程

（ⅠⅤ）硬化物の粗化面に導体層を形成する工程

20

#### 【0160】

工程（Ⅰ）で用いる「内層回路基板」とは、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、ガラス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）を有し、多層プリント配線板を製造する際に、さらに絶縁層及び導体層が形成されるべき中間製造物をいう。

#### 【0161】

工程（Ⅰ）における接着フィルムと内層回路基板との積層は、ロール圧着やプレス圧着等で、接着フィルムの樹脂組成物層が内層回路基板と接合するようにラミネート処理することが好ましい。中でも、減圧下でラミネートする真空ラミネート法がより好ましい。ラミネートの方法は、バッチ式でも連続式であってもよい。

30

#### 【0162】

ラミネート処理は、一般に、圧着圧力を  $1 \text{ kgf / cm}^2 \sim 11 \text{ kgf / cm}^2$ （0.098 MPa ~ 1.078 MPa）の範囲とし、圧着温度を 70 ~ 120 の範囲とし、圧着時間を 5 ~ 180 秒の範囲とし、空気圧が 20 mmHg（26.7 hPa）以下の減圧下で実施することが好ましい。

ラミネート処理は、市販されている真空ラミネーターを用いて実施することができる。市販されている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、ニチゴー・モートン（株）製のバキュームアップリケーター等が挙げられる。

40

#### 【0163】

工程（ⅠⅠ）において、接着フィルムの樹脂組成物層を熱硬化して硬化物（絶縁層）を形成する。

#### 【0164】

斯かる工程（ⅠⅠ）の条件は、上記〔硬化物〕欄において説明したとおりである。なお、支持体は、該工程（ⅠⅠ）の前（すなわち、樹脂組成物層を熱硬化させる前）に樹脂組成物層から剥離してもよいし、該工程（ⅠⅠ）の後（すなわち、樹脂組成物層を熱硬化して硬化体を形成した後）に硬化体から剥離してもよい。

50

## 【 0 1 6 5 】

工程 ( I I I ) において、硬化物の表面を粗化处理する。

## 【 0 1 6 6 】

粗化处理の手順、条件は特に限定されず、多層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硬化物表面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・セキュリガンス P、スウェリング・ディップ・セキュリガンス S B U 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 の膨潤液に硬化物を1分間 ~ 20分間浸漬することにより行うことができる。硬化物の樹脂の膨潤を適度なレベルに抑える観点から、40 ~ 80 の膨潤液に硬化物を5秒 ~ 15分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硬化物を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 P、ドージングソリューション セキュリガンス P 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) 製のリダクションショリューシン・セキュリガント P が挙げられる。中和液による処理は、酸化剤溶液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、酸化剤溶液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 ~ 20分浸漬する方法が好ましい。

## 【 0 1 6 7 】

工程 ( I V ) において、硬化物の粗化面に導体層を形成する。

## 【 0 1 6 8 】

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、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、スズ及びビ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、パターン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、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、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。

## 【 0 1 6 9 】

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、硬化体の粗化面と接する層は、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。

## 【 0 1 7 0 】

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

## 【 0 1 7 1 】

導体層は、所望の配線パターンを有する。例えば、セミアディティブ法等の従来公知の技術により、硬化物の粗化面に、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。

【0172】

まず、硬化物の粗化面に、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、電界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などにより除去して、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。

【0173】

他の実施形態において、本発明の多層プリント配線板は、上述のプリプレグを用いて製造することができる。製造方法は基本的に接着フィルムを用いる場合と同様である。

【0174】

〔半導体装置〕

本発明の多層プリント配線板を用いて、半導体装置を製造することができる。

【0175】

かかる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。

【実施例】

【0176】

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。以下において実施例8及び9は参考例である。

【0177】

<測定方法・評価方法>

まず各種測定方法・評価方法について説明する。

【0178】

〔測定・評価用サンプルの調製〕

（1）内層回路基板の下地処理

内層回路を形成し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 $\mu$ m、基板の厚さ0.4mm、パナソニック（株）製「R1515A」）の両面を、メック（株）製「CZ8101」に浸漬し1 $\mu$ mエッチングして銅表面の粗化処理をおこなった。

【0179】

（2）接着フィルムのラミネート処理

実施例及び比較例で作製した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーター（名機（株）製「MVL P-500」）を用いて、樹脂組成物層が内層回路基板と接合するように、内層回路基板の両面にラミネート処理した。ラミネート処理は、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とした後、100、圧力0.74MPaで30秒間圧着することにより行った。

【0180】

（3）樹脂組成物層の硬化

ラミネート処理された接着フィルムから支持体であるPETフィルムを剥離した。次いで、80にて30分間予備加熱した後、180にて30分間樹脂組成物層を熱硬化して、内層回路基板の両面上に硬化物（絶縁層）を形成した。

【0181】

（4）硬化物の粗化処理

両面上に硬化物が形成された内層回路基板を、膨潤液（アトテックジャパン（株）「スエリングディップ・セキュリティガントP」、ジエチレングリコールモノブチルエーテル含有

10

20

30

40

50

の水酸化ナトリウム水溶液)に60で10分間浸漬し、次いで粗化液(アトテックジャパン(株)「コンセントレート・コンパクトP」、過マンガン酸カリウム濃度約6質量%、水酸化ナトリウム濃度約4質量%の水溶液)に80で20分間浸漬し、最後に中和液(アトテックジャパン(株)「リダクションシヨリューション・セキユリガントP」、硫酸ヒドロキシルアミン水溶液)に40で5分間浸漬した。次いで、80で30分間乾燥させた。

#### 【0182】

##### (5) 導体層の形成

セミアディティブ法に従って、硬化物の粗化面に導体層を形成した。

すなわち、粗化处理後の基板を、 $PdCl_2$ を含む無電解メッキ液に40で5分間浸漬した後、無電解銅メッキ液に25で20分間浸漬した。次いで、150にて30分間加熱してアニール処理を行った後、エッチングレジストを形成し、エッチングによりパターン形成した。その後、硫酸銅電解メッキを行い、厚さ30 $\mu m$ の導体層を形成した。アニール処理を190にて60分間行い、評価基板を得た。

#### 【0183】

##### 〔硬化物表面と導体層とのピール強度の測定〕

評価基板の導体層に、幅10mm、長さ100mm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、50mm/分の速度で垂直方向に35mmを引き剥がした時の荷重(kgf/cm)を測定し、ピール強度を求めた。測定には、引っ張り試験機((株)TSE製のオートコム型試験機「AC-50C-SL」)を使用した。

#### 【0184】

##### 〔硬化物のガラス転移温度(Tg)及び線熱膨張係数の測定〕

実施例及び比較例で作製した接着フィルムを200で90分間加熱して樹脂組成物層を熱硬化させた。得られた硬化物を、幅約5mm、長さ約15mmの試験片に切断し、熱機械分析装置((株)リガク製「Thermo Plus TMA8310」)を使用して、引張加重法にて熱機械分析を行った。詳細には、試験片を前記熱機械分析装置に装着した後、荷重1g、昇温速度5/分の測定条件にて連続して2回測定した。そして2回目の測定において、ガラス転移温度(Tg)と、25から150までの範囲における平均線熱膨張係数(ppm)を算出した。

#### 【0185】

##### 〔樹脂組成物層の熔融粘度の測定〕

実施例及び比較例で作製した接着フィルムの樹脂組成物層について、動的粘弾性測定装置((株)ユー・ビー・エム社製「Rheosol-G3000」)を使用して熔融粘度を測定した。試料樹脂組成物1gについて、直径18mmの平行プレートを使用して、開始温度60から200まで昇温速度5/分にて昇温し、測定間隔温度2.5、振動数1Hz、歪み1degの測定条件にて動的粘弾性率を測定し、最低熔融粘度(ボイズ)を算出した。各樹脂組成物層について、接着フィルム作製直後の初期の最低熔融粘度 $V_1$ (ボイズ)と、25で7日間保管した後の最低熔融粘度 $V_2$ (ボイズ)を求め、増粘倍率( $V_2/V_1$ )を算出した。

#### 【0186】

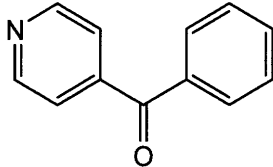
##### <実施例1>

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「828US」、エポキシ当量約180)10部、ビフェニル型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製「NC3000L」、エポキシ当量約269)20部、ビスヒレノール型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「YX4000HK」、エポキシ当量約185)10部、ナフトール型エポキシ樹脂(新日鉄住金化学(株)製「ESN475V」、エポキシ当量約330)5部、及びフェノキシ樹脂(三菱化学(株)製「YL7553BH30」、固形分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液)10部を、ソルベントナフサ25部に攪拌しながら加熱溶解させた。室温にまで冷却した後、そこへトリアジン骨格含有フェノールノボラック系硬化剤(DIC(株)製「LA3018-50P」、水酸基当量約151、固形分50%の2-メト

キシプロパノール溶液) 10部、活性エステル硬化剤(DIC(株)製「HPC8000-65T」、活性基当量約223、不揮発成分65質量%のトルエン溶液) 40部、硬化促進剤(下記構造を有する4-ベンゾイルピリジン、固形分10質量%のMEK溶液) 5部、アミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製「KBM573」)で表面処理された球形シリカ(平均粒径0.5 μm、(株)アドマテックス製「SOC2」) 225部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを調製した。

【0187】

【化3】



〔ピリジン4位に結合するベンゾイル基の  $m$  値は0.34〕

【0188】

次いで、離型層付きPETフィルム(リンテック(株)製「AL5」、厚さ38 μm)の離型層上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが30 μmとなるように樹脂ワニスを均一に塗布し、80~120 (平均100) で4分間乾燥させて、接着フィルムを作製した。

【0189】

得られた接着フィルムを用いて、上記〔測定・評価用サンプルの調製〕の手順に従って評価基板を製造した。各評価結果を表1に示す。

【0190】

<実施例2>

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「828US」、エポキシ当量約180) 10部を、グリシジルエステル型エポキシ樹脂(ナガセケムテックス(株)製「EX-721」、エポキシ当量約154) 10部に変更した以外は、実施例1と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表1に示す。

【0191】

<実施例3>

ビフェニル型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製「NC3000L」、エポキシ当量約269)の配合量を20部から10部に変更した点、並びにビキシレノール型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「YX4000HK」、エポキシ当量約185) 10部及びナフトール型エポキシ樹脂(新日鉄住金化学(株)製「ESN475V」、エポキシ当量約330) 5部を、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂(DIC(株)製「HP6000」、エポキシ当量約250) 20部及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(DIC(株)製「HP7200HH」、エポキシ当量約283) 5部に変更した点以外は、実施例1と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表1に示す。

【0192】

<実施例4>

活性エステル硬化剤(DIC(株)製「HPC8000-65T」、活性基当量約223、不揮発成分65質量%のトルエン溶液) 40部を、活性エステル硬化剤(DIC(株)製「EXB9416-70BK」、活性基当量約330、不揮発成分70質量%のメチルイソブチルケトン溶液) 40部に変更した点、及び硬化促進剤(4-ベンゾイルピリジン、固形分10質量%のMEK溶液)の配合量を5部から8部に変更した点以外は、実施例1と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表1に示す。

【0193】

<実施例5>

硬化促進剤(4-ベンゾイルピリジン、固形分10質量%のMEK溶液) 5部を、硬化

10

20

30

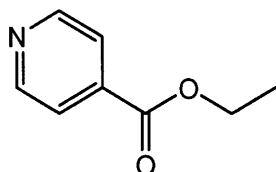
40

50

促進剤（下記構造を有するイソニコチン酸エチル、固形分 10 質量%の MEK 溶液）5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【0194】

【化 4】



〔ピリジン 4 位に結合するエトキシカルボニル基の  $m$  値は 0.37〕

【0195】

< 実施例 6 >

アミノシラン系カップリング剤（信越化学工業（株）製、「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$ 、（株）アドマテックス製「SOC2」）の配合量を 225 部から 300 部に変更した以外は、実施例 5 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【0196】

< 実施例 7 >

アミノシラン系カップリング剤（信越化学工業（株）製、「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$ 、（株）アドマテックス製「SOC2」）225 部を、アミノシラン系カップリング剤（信越化学工業（株）製、「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（平均粒径 0.3  $\mu\text{m}$ 、（株）アドマテックス製「SOC1」）225 部に変更した点、及び硬化促進剤（イソニコチン酸エチル、固形分 10 質量%の MEK 溶液）の配合量を 5 部から 8 部に変更した点以外は、実施例 5 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

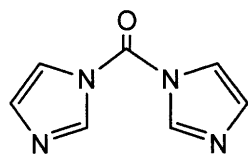
【0197】

< 実施例 8 >

硬化促進剤（4-ベンゾイルピリジン、固形分 10 質量%の MEK 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する 1,1'-カルボニルジイミダゾール、固形分 5 質量%の MEK 溶液）15 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【0198】

【化 5】



〔イミダゾール 1 位に結合するイミダゾリルカルボニル基の  $m$  値は 0.34 程度〕

【0199】

< 実施例 9 >

硬化促進剤（イソニコチン酸エチル、固形分 10 質量%の MEK 溶液）8 部を、硬化促進剤（1,1'-カルボニルジイミダゾール、固形分 5 質量%の MEK 溶液）20 部に変更した以外は、実施例 7 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【0200】

< 実施例 10 >

硬化促進剤（4-ベンゾイルピリジン、固形分 10 質量%の MEK 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する 4-シアノピリジン、固形分 10 質量%の MEK 溶液）5 部に

10

20

30

40

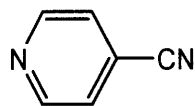
50



変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 1 】

【 化 6 】



〔ピリジン 4 位に結合するシアノ基の  $m$  値は 0 . 5 6 〕

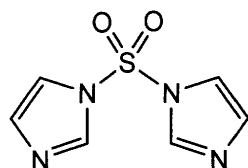
【 0 2 0 2 】

< 実施例 1 1 >

硬化促進剤（4 - ベンゾイルピリジン、固形分 1 0 質量 % の M E K 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する 1 , 1 ' - スルホニルジイミダゾール、固形分 5 質量 % の D M A c 溶液）1 5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 3 】

【 化 7 】



〔イミダゾール 1 位に結合するイミダゾリルスルホニル基の  $m$  値は 0 . 6 2 程度〕

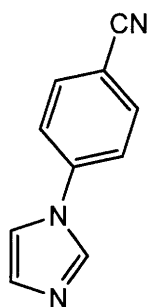
【 0 2 0 4 】

< 実施例 1 2 >

硬化促進剤（4 - ベンゾイルピリジン、固形分 1 0 質量 % の M E K 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する 1 - （4 - シアノフェニル）イミダゾール、固形分 5 質量 % の M E K 溶液）1 5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 5 】

【 化 8 】



〔イミダゾール 1 位に結合する 4 - シアノフェニル基の  $m$  値は 0 . 2 0 程度〕

【 0 2 0 6 】

< 実施例 1 3 >

硬化促進剤（4 - ベンゾイルピリジン、固形分 1 0 質量 % の M E K 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する 1 - （4 - ニトロフェニル） - 1 H - イミダゾール、固形分 5 質量 % の M E K 溶液）1 5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 7 】

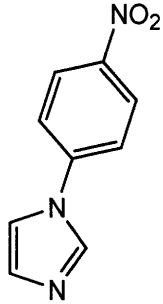
10

20

30

40

## 【化 9】



10

〔イミダゾール 1 位に結合する 4 - ニトロフェニル基の  $m$  値は 0 . 2 5 〕

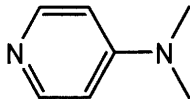
## 【 0 2 0 8 】

< 比較例 1 >

硬化促進剤（4 - ベンゾイルピリジン、固形分 1 0 質量 % の M E K 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する N , N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、固形分 1 0 質量 % の M E K 溶液）5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 2 0 9 】

## 【化 1 0】



20

〔ピリジン 4 位に結合するジメチルアミノ基の  $m$  値は - 0 . 1 6 〕

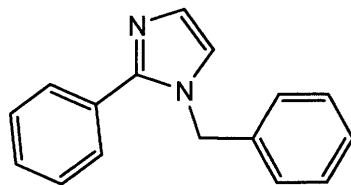
## 【 0 2 1 0 】

< 比較例 2 >

硬化促進剤（4 - ベンゾイルピリジン、固形分 1 0 質量 % の M E K 溶液）5 部を、硬化促進剤（下記構造を有する 1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、固形分 5 質量 % の M E K 溶液）1 5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして接着フィルムを作製し、評価基板を製造した。各評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 2 1 1 】

## 【化 1 1】



30

〔イミダゾール 1 位に結合するベンジル基の  $m$  値は - 0 . 0 8 〕

## 【 0 2 1 2 】

【表 1】

(表1)			実施例															比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2		
樹脂組成物層	(A)	828US EX-721	10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
		NC3000L	20	20	10	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
		YX4000HK	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
		ESN475V	5	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
		HP6000			20														
	(B)	HP7200HH			5														
		HPC8000-65T EXB9416-70BK	26	26	26		26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26		
	(C)	4-ベンゾイルピリジン	0.5	0.5	0.5	0.8													
		イソコチン酸エチル					0.5	0.5	0.8										
		4-アゾピリジン																	
		1,1-カルボニルシタゾール																	
		1,1-スルホニルシタゾール																	
		1-(4-シアノフェニル)イミダゾール																	
	(C') <sup>*1</sup>	1-(4-ニトロフェニル)-1H-イミダゾール																	
		NN-ジメチル-4-アゾピリジン 1-ベンゾイル-2-フェニルイミダゾール														0.5			
(D)	SOC2	225	225	225	225	300		225		225	225	225	225	225	225	225			
	SOC1							225		225									
(E)	YL7553BH30	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
(F)	LA3018-50P	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	計	304.5	304.5	304.5	306.8	304.5	379.5	304.8	304.75	305	304.5	304.75	304.75	304.75	304.5	304.75			
(D)成分含有量(質量%)		74	74	74	73	74	79	74	74	74	74	74	74	74	74	74			
評価結果	ピール強度 (kgf/cm)		0.55	0.5	0.55	0.5	0.6	0.5	0.5	0.55	0.5	0.5	0.5	0.6	0.55	0.5	0.5		
	ガラス転移温度T <sub>g</sub> (°C)		180	180	185	175	165	165	165	165	165	165	165	165	165	155	150		
	線熱膨張係数 (ppm)		17	17	16	17	18	13	18	17	17	18	18	17	17	20	20		
	最低溶融粘度V <sub>1</sub> (ポイズ) <sup>*2</sup>		800	1000	500	700	1100	2500	3800	600	2000	700	700	1000	900	1200	1000		
	最低溶融粘度V <sub>2</sub> (ポイズ) <sup>*3</sup>		1200	1300	800	1000	1600	3000	4500	900	2500	1000	1000	1500	1300	3500	2500		
	増粘倍率 V <sub>2</sub> /V <sub>1</sub>		1.5	1.3	1.6	1.4	1.5	1.2	1.2	1.5	1.3	1.4	1.4	1.5	1.4	2.9	2.5		

\* 不揮発成分換算

\*<sup>1</sup> (C)成分の比較成分\*<sup>2</sup> 初期の最低溶融粘度\*<sup>3</sup> 室温(25°C)で7日間保管後の最低溶融粘度

【 0 2 1 3 】

表 1 から、4 位に電子供与基を有するピリジン化合物又は 1 位に電子供与基を有するイミダゾール化合物を硬化促進剤として使用する比較例 1 及び 2 においては、保管時に樹脂

10

20

30

40

50

組成物層の硬化が進み樹脂組成物層の粘度が大きく上昇した。

これに対し、４位に電子求引基を有するピリジン化合物又は１位に電子求引基を有するイミダゾール化合物を硬化促進剤として使用する実施例１～１３においては、保管時の樹脂組成物層の粘度の上昇が抑制されることが確認された。さらには、実施例１～１３においては、比較例１及び２に比して高いガラス転移温度（ $T_g$ ）及び低い線熱膨張係数を有する硬化物（絶縁層）が形成され、熱硬化時の硬化特性にも極めて優れることが確認された。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 5 K 3/46 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 1 0 S  
H 0 5 K 3/46 T

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 1 2 7 4 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 7 4 0 8 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 3 5 6 3 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 6 8 7 7 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 8 9 8 2 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2  
C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
H 0 5 K 1 / 0 3  
H 0 5 K 3 / 4 6