

(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2017-59779

(P2017-59779A)

(43) 公開日 平成29年3月23日(2017.3.23)

| (51) Int.Cl.                | F I          | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|--------------|-------------|
| <b>H05K 3/18 (2006.01)</b>  | H05K 3/18 K  | 5E316       |
| <b>H05K 3/46 (2006.01)</b>  | H05K 3/46 B  | 5E343       |
| <b>H01L 23/12 (2006.01)</b> | H01L 23/12 N |             |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

|           |                              |          |  |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2015-185806 (P2015-185806) | (71) 出願人 | 000000066<br>味の素株式会社<br>東京都中央区京橋1丁目15番1号   |
| (22) 出願日  | 平成27年9月18日 (2015.9.18)       | (74) 代理人 | 100089118<br>弁理士 酒井 宏明   |
|           |                              | (74) 代理人 | 100113103<br>弁理士 香島 拓也   |
|           |                              | (72) 発明者 | 川合 賢司<br>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) | 5E316 AA26 CC08 CC09 CC31 CC32<br>CC34 CC37 CC38 CC39 DD02<br>DD22 DD25 DD33 EE33 EE35<br>GG17 GG28 HH31 |
|           |                              |          | 最終頁に続く   |

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】誘電正接が低いにもかかわらず、ドライフィルムの密着性を向上させることができる、プリント配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】(A) 支持体と樹脂組成物層とを備える接着フィルムの樹脂組成物層を、内層基板の一方の面又は両面と接合するように積層する工程と、(B) 樹脂組成物層を熱硬化して、誘電正接が0.005以下である絶縁層を形成する絶縁層形成工程と、(C) 支持体を剥離する剥離工程と、(D) 絶縁層の表面の算術平均粗さ $Ra_2$ が200~800nmとなるように粗化する粗化处理工程と、を含み、(A) 積層工程における、支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ $Ra_1$ が200nm以上である、プリント配線板の製造方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 支持体と樹脂組成物層とを備える接着フィルムの樹脂組成物層を、内層基板の一方の面又は両面と接合するように積層する工程と、

(B) 樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する工程と、

(C) 支持体を剥離する工程と、

(D) 絶縁層の表面を粗化处理する工程と、を含み、

(A) 工程における、支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ  $Ra_1$  が  $200\text{nm}$  以上であり、

(B) 工程により形成された絶縁層の誘電正接が  $0.005$  以下であり、

(D) 工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  が  $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$  である、プリント配線板の製造方法。

10

## 【請求項 2】

(E)  $20\mu\text{m}$  以下の配線パターンを形成する工程をさらに含む、請求項 1 に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【請求項 3】

支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ  $Ra_1$  と、(D) 工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  との差が、 $100\text{nm}$  以下である、請求項 1 または 2 に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【請求項 4】

誘電正接が  $0.005$  以下で、かつ、表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  が  $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$  の絶縁層を含む、プリント配線板。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプリント配線板の製造方法により得られたプリント配線板、もしくは、請求項 4 に記載の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、プリント配線板の製造方法、プリント配線板及び半導体装置に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

近年、プリント配線板においては、ビルドアップ層が複層化され、配線の微細化及び高密度化が求められている。ビルドアップ層は、絶縁層と導体層とを交互に積み重ねるビルドアップ方式により形成され、ビルドアップ方式による製造方法において、絶縁層は、樹脂組成物を熱硬化させることにより形成されるのが一般的である。

プリント配線板においては、電気信号ロスを低減することも求められており、絶縁層を低誘電正接とすることが必要とされている。そこで、例えば特許文献 1 においては、絶縁層を低誘電正接としたプリント配線板の製造方法が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

40

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2014 - 7403 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

絶縁層の誘電正接を低下させる方法としては、絶縁層において低誘電正接を発現する活性エステル等の化合物を添加するという手法が考えられる。しかしながら、低誘電正接の化合物を添加すると疎水性が高くなるため、デスミア耐性が高く低粗度になりすぎてしまい、配線形成時にドライフィルムの密着性が悪く、微細配線形成に悪影響を及ぼすことがあった。

50

本発明が解決しようとする課題は、誘電正接が低いにもかかわらず、ドライフィルムの密着性を向上させることができる、プリント配線板の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題につき鋭意検討した結果、表面の算術平均粗さ  $Ra_1$  が  $200\text{nm}$  以上の支持体を用いて誘電正接  $0.005$  以下の絶縁層の表面に凹凸を形成することで、粗化処理後の絶縁層表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  が適度な大きさになることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明はかかる新規な知見に基づくものである。

【0006】

すなわち、本発明は以下の内容を含む。

10

[1] (A) 支持体と樹脂組成物層とを備える接着フィルムの樹脂組成物層を、内層基板の一方の面又は両面と接合するように積層する工程と、(B) 樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する工程と、(C) 支持体を剥離する工程と、(D) 絶縁層の表面を粗化処理する工程と、を含み、(A) 工程における、支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ  $Ra_1$  が  $200\text{nm}$  以上であり、(B) 工程により形成された絶縁層の誘電正接が  $0.005$  以下であり、(D) 工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  が  $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$  である、プリント配線板の製造方法。

[2] (E)  $20\mu\text{m}$  以下の配線パターンを形成する工程をさらに含む、[1] に記載のプリント配線板の製造方法。

[3] 支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ  $Ra_1$  と、(D) 工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  との差が、 $100\text{nm}$  以下である、[1] または [2] に記載のプリント配線板の製造方法。

20

[4] 誘電正接が  $0.005$  以下で、かつ、表面の算術平均粗さ  $Ra_2$  が  $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$  の絶縁層を含む、プリント配線板。

[5] [1] ~ [3] のいずれかに記載のプリント配線板の製造方法により得られたプリント配線板、もしくは、[4] に記載のプリント配線板を含む、半導体装置。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、誘電正接が低いにもかかわらず、ドライフィルムの密着性を向上させることができるプリント配線板の製造方法を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のプリント配線板の製造方法について詳細に説明する前に、プリント配線板の製造に用いる、支持体と樹脂組成物層とを備える接着フィルムの、樹脂組成物層に含まれる樹脂組成物について説明する。

【0009】

(樹脂組成物)

接着フィルムにおける樹脂組成物層を形成する樹脂組成物は、特に限定されず、その硬化物が十分な硬度と絶縁性を有するものであればよい。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、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。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、難燃剤及びゴム粒子等の添加剤を含んでいてもよい。

40

【0010】

以下、樹脂組成物の材料として使用し得るエポキシ樹脂、硬化剤、無機充填材及び添加剤について説明する。

【0011】

(a) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F

50

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型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、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て用いてもよい。

10

## 【0012】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フッ素系エポキシ樹脂（例えばビスフェノール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、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これらのエポキシ樹脂の混合物からなる群から選択される一種または二種以上のエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。

## 【0013】

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。

20

## 【0014】

溶解粘度を低下させる観点から、液状エポキシ樹脂が好ましい。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、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、及びブタジエン構造を有する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、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。特に芳香族骨格含有エポキシ樹脂は、平均線熱膨張係数を低下させるのにも好ましい。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」（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）、「YL7760」（ビスフェノールAF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）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て用いてもよい。

30

40

## 【0015】

平均線熱膨張係数を低下させる観点から、固体状エポキシ樹脂が好ましい。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、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、

50

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、及びビフェニル型エポキシ樹脂がより好ましい。特に多官能エポキシ樹脂は、架橋点が多くなり、平均線熱膨張係数を低下させるのに好ましい。固体状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC(株)製の「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-7200H」、「EXA7311」、「EXA7311-G3」、「EXA7311-G4」、「EXA7311-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」(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」、「YL6121」(ビフェニル型エポキシ樹脂)、「YX4000HK」(ビ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「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。

10

20

## 【0016】

エポキシ樹脂が、固形エポキシ樹脂と液状エポキシ樹脂を含んでいる場合、液状エポキシ樹脂の質量 $M_L$ に対する固形エポキシ樹脂の質量 $M_S$ の比( $M_S/M_L$ )は、0.5~1.0の範囲が好ましい。 $M_S/M_L$ 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。

## 【0017】

樹脂組成物中の(a)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50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは42質量%以下である。

30

したがって樹脂組成物中の(a)エポキシ樹脂の含有量は、好ましくは0.1~50質量%、より好ましくは10~45質量%、さらに好ましくは20~42質量%である。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。

## 【0018】

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。

40

## 【0019】

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。

## 【0020】

50

## (b) 硬化剤

(b) 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、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が挙げられ、静電正接を0.005以下とする観点から、活性エステル系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤が好ましい。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。

## 【0021】

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、トリアジン構造含有フェノール樹脂およびトリアジン構造含有アルキルフェノール樹脂がより好ましい。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、トリアジン構造含有フェノール系硬化剤を用いることが好ましい。

10

## 【0022】

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。

20

## 【0023】

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、-ナフトール、-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラック等が挙げられる。

30

40

## 【0024】

具体的には、ジシクロペンタジエニル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ニル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。

## 【0025】

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ニル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」、「EXB9

50

460S」、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。

【0026】

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。

【0027】

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」、「PT30S」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。

10

20

【0028】

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。

【0029】

本発明において(b)硬化剤は、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される1種以上を含んでいるのが好ましく、トリアジン構造含有フェノール系樹脂、トリアジン構造含有アルキルフェノール系樹脂、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される1種以上を含んでいることがより好ましい。

30

【0030】

樹脂組成物中の(b)硬化剤の含有量は特に限定されないが、ピール強度が高く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%以上である。(b)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30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

したがって樹脂組成物中の(b)硬化剤の含有量は、好ましくは0.1~30質量%、より好ましくは1~25質量%である。

【0031】

(a)エポキシ樹脂と(b)硬化剤との量比は、[(a)エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数]:[(b)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。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。

40

【0032】

50

## (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、ハイドロタルサイト、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、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、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種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。無機充填材の市販品としては、例えば(株)アドマテックス製「SO-C2」、「SO-C1」、「SO-C4」等が挙げられる。

10

## 【0033】

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、5 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、4 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、3 $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、1 $\mu\text{m}$ 以下、0.7 $\mu\text{m}$ 以下、0.5 $\mu\text{m}$ 以下、又は0.3 $\mu\text{m}$ 以下がさらにより好ましい。一方、樹脂組成物を使用して樹脂ワニスを形成する際に適度な粘度を有し取り扱い性の良好な樹脂ワニスを得る観点、樹脂シートの溶融粘度の上昇を防止する観点から、無機充填材の平均粒径は、0.01 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.03 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、0.05 $\mu\text{m}$ 以上、0.07 $\mu\text{m}$ 以上、又は0.1 $\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。したがって樹脂組成物中の(c)無機充填材の平均粒径は、好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以下、又は0.3 $\mu\text{m}$ 以下である。

20

## 【0034】

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)堀場製作所製「LA-500」等を使用することができる。

30

## 【0035】

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等の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。

40

## 【0036】

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 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、0.1 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以上がより好ましく、0.2 $\text{mg}/\text{m}^2$ 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 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、0.8 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以下がより好ましく、0.5 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以下が更に好ましい。

## 【0037】

50



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。

【0038】

樹脂組成物中の（c）無機充填材の含有量は、その上に微細な配線を形成し得る絶縁層を得る観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。樹脂組成物中の（c）無機充填材の含有量の下限は特に限定されず、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上などとし得る。

10

【0039】

樹脂組成物は上記（a）、（b）、（c）以外に、熱可塑性樹脂、硬化促進剤、難燃剤及びゴム粒子等の有機充填材を含んでいてもよい。

【0040】

- 熱可塑性樹脂 -

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、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのうち、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用いてもよい。

20

【0041】

熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は5,000～100,000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気（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。

30

【0042】

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「YL6954BH30」、「YL7553」、「YL7769BH30」、「YL6794」、「YL7213」、「YL7290」及び「YL7482」等が挙げられる。

40

【0043】

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

50

ル樹脂の具体例としては、例えば、電気化学工業（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、KSシリーズ、BLシリーズ、BMシリーズ等が挙げられる。

【0044】

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。

10

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

20

【0048】

中でも、他の成分との組み合わせにおいて、表面粗度がさらに低く導体層との密着性により優れる絶縁層を得る観点から、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、熱可塑性樹脂成分は、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。

【0049】

樹脂組成物中の熱可塑性樹脂の含有量は、樹脂組成物の熔融粘度を適度に調整する観点から、好ましくは0質量%～20質量%、より好ましくは0.5質量%～10質量%、さらに好ましくは1質量%～8質量%である。

30

【0050】

- 硬化促進剤 -

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。

【0051】

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。

40

【0052】

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-ジアザピシクロ（5,4,0）

50

- 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。

【0053】

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 - 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

20

【0054】

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。

【0055】

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 - トリアザビシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [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 - トリアザビシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エンが好ましい。

30

【0056】

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。

40

【0057】

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、0.02質量% ~ 3質量%の範囲で使用することが好ましい。

50

## 【 0 0 5 8 】

- 難燃剤 -

樹脂組成物は、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。

## 【 0 0 5 9 】

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「H C A - H Q」等が挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

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0.5質量%~20質量%、より好ましくは1質量%~15質量%、さらに好ましくは1.5質量%~10質量%がさらに好ましい。

10

## 【 0 0 6 1 】

- 有機充填材 -

樹脂組成物は、さらに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、ゴム粒子が好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

ゴム粒子としては、市販品を用いてもよく、例えば、アイカ工業(株)製の「A C 3 8 1 6 N」等が挙げられる。

20

## 【 0 0 6 3 】

樹脂組成物中の有機充填材の含有量は、好ましくは1質量%~20質量%、より好ましくは2質量%~10質量%である。

## 【 0 0 6 4 】

樹脂組成物は、さらに必要に応じて、難燃剤、及び有機充填材以外の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。

## 【 0 0 6 5 】

< プリント配線板の製造方法 >

本発明のプリント配線板の製造方法は、(A)支持体と樹脂組成物層とを備える接着フィルムの樹脂組成物層を、内層基板の一方の面又は両面と接合するように積層する工程と、(B)樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する工程と、(C)支持体を剥離する工程と、(D)絶縁層の表面を粗化处理する工程と、を含む。

30

## 【 0 0 6 6 】

(A)工程

(A)工程は、内層基板の一方の面又は両面に、接着フィルムを積層する積層工程である。接着フィルムは、支持体と、支持体上に形成された樹脂組成物を含む樹脂組成物層と、を備える。樹脂組成物層に含まれる樹脂組成物については上述した通りである。

## 【 0 0 6 7 】

(樹脂組成物層)

樹脂組成物層の厚みは、絶縁層の薄層化の観点から、好ましくは100 $\mu$ m以下、より好ましくは80 $\mu$ m以下、さらに好ましくは50 $\mu$ m以下、又は40 $\mu$ m以下である。樹脂組成物層の厚みの下限は、特に限定されないが、通常、1 $\mu$ m以上、3 $\mu$ m以上、5 $\mu$ m以上、10 $\mu$ m以上等とし得る。したがって、樹脂組成物層の厚みは、1~100 $\mu$ mが好ましく、3~80 $\mu$ mがより好ましく、5~50 $\mu$ mがさらに好ましい。

40

## 【 0 0 6 8 】

樹脂組成物層の最低熔融粘度は、良好な回路埋め込み性を得る観点から、5000poise(500Pa $\cdot$ s)以下が好ましく、4000poise(400Pa $\cdot$ s)以下がより好ましく、3000poise(300Pa $\cdot$ s)以下、2000poise(2

50

00 Pa・s)以下、又は1500 poise (150 Pa・s)以下がさらに好ましい。該最低溶融粘度の下限は、600 poise (60 Pa・s)以上が好ましく、800 poise (80 Pa・s)以上がより好ましく、900 poise (90 Pa・s)以上がさらに好ましい。

【0069】

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、ある程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ことができる。

10

【0070】

(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。

【0071】

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。

20

【0072】

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。

【0073】

支持体は、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。

30

【0074】

また、支持体としては、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い。

【0075】

支持体の厚みとしては、特に限定されないが、5 $\mu$ m~75 $\mu$ mの範囲が好ましく、10 $\mu$ m~60 $\mu$ 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。

40

【0076】

本発明においては、樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ $Ra_1$ が200nm以上である支持体を用いる。表面の算術平均粗さ $Ra_1$ が200nm以上の支持体を用いて、後述する誘電正接0.005以下の絶縁層の表面に凹凸を形成することで、粗化処理後の絶縁層表面の算術平均粗さ $Ra_2$ が適度な大きさになるのである。支持体表面の算術平均粗さ( $Ra_1$ )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、ビーコインスツルメンツ社製の「WYKO NT3300」が挙げられる。

【0077】

支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ $Ra_1$ は、好ましくは250nm

50

以上であり、より好ましくは300nm以上である。支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ $Ra_1$ の上限値は、特に限定されないが、1000nm以下であるのが好ましく、800nm以下であるのがより好ましい。なお、支持体は、両面の算術平均粗さが200nm以上であってもよい。表面の算術平均粗さ $Ra_1$ が200nm以上である支持体としては、市販品を用いてもよく、例えば、非シリコン樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有するPETフィルムである帝人デュポンフィルム(株)製「U2-NR1」や「U4-NR1」、東レ(株)製「#26 X42」等が挙げられる。

#### 【0078】

接着フィルムは、例えば、有機溶剤に、上述した樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスとを調製し、この樹脂ワニスを、ダイコーター等を用いて支持体上に塗布し、更に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。

10

#### 【0079】

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(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て使用してもよい。

#### 【0080】

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分間~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。

20

#### 【0081】

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 $\mu$ m~40 $\mu$ 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存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。

30

#### 【0082】

さらに、本発明においては、例えば、保護フィルム上に樹脂組成物層を形成した後に、樹脂組成物層上に支持体を積層して接着フィルムを作製してもよい。

#### 【0083】

##### [内層基板]

(A)工程にて用いる内装基板は、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すればよい。

40

#### 【0084】

内層基板と接着フィルムとの積層は、例えば、支持体側から接着フィルム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。接着フィルム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、接着フィルムが保護フィルムを備える状態である場合、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、加熱圧着部材を接着フィルムに直接プレスするのではなく

50

、内層基板の表面凹凸に接着フィルム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。

【0085】

内層基板と接着フィルムとの積層は、真空ラミネート法により実施してよい。真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。

【0086】

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。

【0087】

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、積層された接着フィルム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。

【0088】

(B)工程

(B)工程は、(A)工程により内層基板に積層された接着フィルムを熱硬化して、絶縁層を形成する工程である。

【0089】

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よい。

【0090】

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。

【0091】

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。

【0092】

樹脂組成物層(樹脂組成物)の熱硬化により形成される絶縁層の誘電正接は、0.005以下である。絶縁層の誘電正接は、電気信号のロスを低減するという観点から、好ましくは0.0045以下である。絶縁層の誘電正接の下限値は特に限定されないが、0.001以上、0.003以上などとなる。

【0093】

(C)工程

(C)工程は、支持体を剥離する剥離工程である。本発明においては、樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成した後に、支持体を剥離する(C)工程を実施することにより、絶縁層表面の粗さが適切なものとなる。

【0094】

(C)工程を実施した後、後述する(D)工程を実施する前に、絶縁層に穴あけする工程[(C')工程]、を実行してもよい。絶縁層に穴あけする工程[(C')工程]、に

10

20

30

40

50

より絶縁層にビアホール、スルーホール等のホールを形成することができる。(C')工程は、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よい。

【0095】

(D)工程

(D)工程は、絶縁層の表面を粗化处理する粗化处理工程である。本発明においては、(D)工程を実施した後の絶縁層の表面の算術平均粗さ $Ra_2$ が $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$ となるように(D)工程を実施する。

【0096】

(D)工程において、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、 $30 \sim 90$ 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、 $40 \sim 80$ 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、 $60 \sim 80$ 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」、「ドージ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P」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 $30 \sim 80$ 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、 $40 \sim 70$ の中和液に5分間～20分間浸漬する方法が好ましい。

【0097】

本発明において、(D)工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ $Ra_2$ は、 $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$ である。(D)工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ $Ra_2$ は、ドライフィルムの密着性が向上するという観点から、好ましくは $200\text{nm} \sim 700\text{nm}$ 以下、より好ましくは $250 \sim 650\text{nm}$ 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。

【0098】

支持体の樹脂組成物層に接する側の面の算術平均粗さ $Ra_1$ と、(D)工程後の絶縁層の表面の算術平均粗さ $Ra_2$ との差は、 $100\text{nm}$ 以下であるのが好ましく、 $800\text{nm}$ 以下であるのがより好ましい。

【0099】

(E)工程

本発明のプリント配線板の製造方法は、(E) $20\mu\text{m}$ 以下の配線パターン(ピッチ)を有する導体層を形成する工程[(E)工程]を含んでいてもよい。

【0100】

10

20

30

40

50



導体層に使用する導体材料は特に限定されない。好ましくは、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、タンゲステン、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、パターン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。

10

## 【0101】

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。

## 【0102】

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。

## 【0103】

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。

20

## 【0104】

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。

30

## 【0105】

(E)工程において、配線パターンは $20\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

## 【0106】

本発明においては、粗化処理後のドライフィルムレジスト密着性に優れる。一実施形態において、 $L$ (ライン)/ $S$ (スペース) =  $6/10$ という微細配線であっても露光・現像後のレジスト剥がれがない。なお、この場合、ピッチは $16\mu\text{m}$ ということになる。

## 【0107】

## [プリント配線板]

本発明のプリント配線板は、誘電正接が $0.005$ 以下で、かつ、表面の算術平均粗さ $Ra_2$ が $200\text{nm}$ 以上の絶縁層を含む。本発明のプリント配線板は、例えば、上述の本発明のプリント配線板の製造方法により製造することができる。

40

## 【0108】

## [半導体装置]

本発明の半導体装置は、上記本発明のプリント配線板の製造方法により製造されたプリント配線板もしくは上記本発明のプリント配線板を含むことを特徴とする。本発明の半導体装置は、本発明の製造方法により得られたプリント配線板また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。

## 【0109】

50

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。

【0110】

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づれでも構わない。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。

【0111】

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。

【実施例】

【0112】

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。

【0113】

[接着フィルムの作製]

以下の方法により実施例および比較例で用いる接着フィルム1～4を作製した。

【0114】

<作製例1：実施例1で用いる接着フィルム1の作製>

ビスフェノール型エポキシ樹脂（新日鐵化学（株）製「ZX1059」、ビスフェノールA型とビスフェノールF型の1：1混合品、エポキシ当量169）5部、ビスフェニル型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製「NC3000L」、エポキシ当量280）15部、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（DIC（株）製「HP7200H」、エポキシ当量275）20部を、ソルベントナフサ15部に攪拌しながら加熱溶解させた。室温（25）にまで冷却後、そこへ、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「YX7553BH30」）を5部、活性エステル硬化剤（DIC（株）製「HPC8000-65T」、不揮発成分65質量%のトルエン溶液）30部、硬化促進剤（4-ジメチルアミノピリジン（DMAP）、固形分10質量%のMEK溶液）5部、フェニル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 $\mu$ m、（株）アドマテックス製「SOC2」、単位面積当たりのカーボン量0.39mg/m<sup>2</sup>）95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を作製した。次いで、離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュボンフィルム（株）製、離型PET「U2-NR1」、厚み38 $\mu$ m、算術平均粗さRa<sub>1</sub>250nm）の離型面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが30 $\mu$ mとなるように樹脂ワニス1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1を作製した。

【0115】

<作製例2：実施例2で用いる接着フィルム2の作製>

作製例1で用いた離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュボンフィルム（株）製、離型PET「U2-NR1」、厚さ38 $\mu$ m）を、離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュボンフィルム（株）製、離型PET「U4-NR1」、厚み38 $\mu$ m）に変更したこと以外は、作製例1と同様にして、接着フィルム2

を作製した。

【0116】

<作製例3：実施例3で用いる接着フィルム3の作製>

作製例1で用いた樹脂ワニス1に代えて、下記方法により作製した樹脂ワニス2を用いたこと以外は、作製例1と同様にして接着フィルム3を作製した。

【0117】

(樹脂ワニス2の作製)

液状ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量144、DIC(株)製「HP4032SS」)5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331)25部を、ソルベントナフサ30部に攪拌しながら加熱溶解させた。室温(25)にまで冷却後、そこへ、フェノキシ樹脂(三菱化学(株)製「YX7553BH30」)を5部、ビスフェノールAジシアネートのプレポリマー(ロンザジャパン(株)製「BA230S75」、シアネート当量約232、不揮発分75質量%のMEK溶液)20部、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(ロンザジャパン(株)製「PT30S」、シアネート当量約133、不揮発分85質量%のMEK溶液)7部、硬化促進剤(4-ジメチルアミノピリジン、固形分2.5質量%のMEK溶液)1部、硬化促進剤(東京化成(株)製、コバルト(III)アセチルアセトナート(Co(III)acac)、固形分1質量%のMEK溶液)3部、フェニル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 $\mu$ m、(株)アドマテックス製「SOC2」、単位面積当たりのカーボン量0.39mg/m<sup>2</sup>)110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を作製した。

10

20

【0118】

<作製例4：実施例4で用いる接着フィルム4の作製>

作製例3で用いた離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム(株)製、離型PET「U2-NR1」、厚さ38 $\mu$ m)を、離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム(株)製、離型PET「U4-NR1」、厚み38 $\mu$ m)に変更したこと以外は、作製例3と同様にして、接着フィルム4を作製した。

【0119】

<作製例5：比較例1及び2で用いる接着フィルム5の作製>

作製例1で用いた離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム(株)製、離型PET「U2-NR1」、厚さ38 $\mu$ m)を離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム(株)製、離型PET「X3」、算術平均粗さRa<sub>1</sub>20 $\mu$ m、厚さ31 $\mu$ m)に変更したこと以外は、作製例1と同様にして、接着フィルム5を作製した。

30

【0120】

<作製例6：比較例3及び4で用いる接着フィルム6の作製>

作製例3で用いた離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム(株)製、離型PET「U2-NR1」、厚さ38 $\mu$ m)を離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人デュボンフィルム(株)製、離型PET「X3」、厚さ31 $\mu$ m)に変更したこと以外は、作製例3と同様にして、接着フィルム6を作製した。

40

【0121】

接着フィルムの作製に用いた樹脂ワニスの不揮発成分の組成を表1に示す。

【0122】

【表 1】

表1

| 樹脂ワニス              |             | 1    | 2     |
|--------------------|-------------|------|-------|
| (a)エポキシ樹脂          | HP4032SS    | 0    | 5     |
|                    | ESN475V     | 0    | 25    |
|                    | ZX1059      | 5    | 0     |
|                    | NC3000L     | 15   | 0     |
|                    | HP7200H     | 20   | 0     |
| (b)硬化剤             | HPC8000-65T | 19.5 | 0     |
|                    | BA230S75    | 0    | 15    |
|                    | PT30S       | 0    | 5.95  |
| (c)無機充填材<br>熱可塑性樹脂 | SOC2        | 95   | 110   |
| 硬化促進剤              | YX7553BH30  | 5    | 5     |
|                    | Co(III)acac | 0    | 0.03  |
|                    | DMAP-2.5M   | 0    | 0.025 |
|                    | DMAP-10M    | 0.5  | 0     |

10

## 【 0 1 2 3 】

## [ 評価試験 ]

20

上記方法により作製した接着フィルム 1 ~ 6 を用いて、下記方法により実施例および比較例のプリント配線板を作製し、評価を行った。

## 【 0 1 2 4 】

< 算術平均粗さ (  $R a_2$  値 ) 測定用の評価基板 A、及びドライフィルムレジスト密着性調査用サンプルの作製 >

## ( 1 ) 内層基板の下地処理

内層基板としてガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板 ( 銅箔の厚さ  $18 \mu m$ 、基板厚み  $0.4 mm$ 、松下電工 ( 株 ) 製 R 1 5 1 5 A ) を用い、その両面をメック ( 株 ) 製 CZ 8 1 0 1 にて  $1 \mu m$  エッチングして銅表面の粗化処理をおこなった。

## 【 0 1 2 5 】

30

## ( 2 ) 接着フィルムのラミネート ( 接着フィルムの積層 )

各接着フィルムを、パッチ式真空加圧ラミネーター M V L P - 5 0 0 ( ( 株 ) 名機製作所製 ) を用いて、上記粗化処理したエポキシ樹脂両面銅張積層板の両面にラミネートし積層した。ラミネートは、30 秒間減圧して気圧を  $13 hPa$  以下とし、その後 30 秒間、 $100$ 、圧力  $0.74 MPa$  で圧着することにより行った。

## 【 0 1 2 6 】

## ( 3 ) 絶縁層の形成および支持体の剥離

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 及び 3 については、接着フィルムをラミネートした積層板を  $100$  で 30 分加熱し、続けて  $180$ 、30 分の硬化条件で樹脂組成物層を硬化して絶縁層を形成した後、離型 PET フィルム ( 支持体 ) を剥離した。

40

比較例 2 及び 4 については、積層板にラミネートした接着フィルムから離形 PET フィルム ( 支持体 ) を剥離してから、積層板を  $100$  で 30 分加熱し、続けて  $180$ 、30 分の硬化条件で樹脂組成物層を硬化して絶縁層を形成した。

## 【 0 1 2 7 】

## ( 4 ) 粗化処理

絶縁層を形成した各積層板を、膨潤液である、アトテックジャパン ( 株 ) 製のジエチレングリコールモノブチルエーテル含有のスウェリング・ディップ・セキュリティント P ( グリコールエーテル類、水酸化ナトリウムの水溶液 ) に、 $60$  で 5 分間浸漬した。次に粗化液として、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 (  $KMnO_4$  :  $60 g/L$ 、 $NaOH$  :  $40 g/L$  の水溶液 ) を用い、当該粗化液に各積層板を  $80$

50

で20分間浸漬した。次に中和液として、アトテックジャパン(株)製のリダクションシヨリューション・セキュリガントP(硫酸の水溶液)を用い、当該中和液に各積層板を40で5分間浸漬した。次いで積層板を80で30分乾燥後、当該基板を評価基板Aとした。

【0128】

(5) セミアディティブ工法によるめっき

評価基板Aをめっきして導体層を形成した。具体的には、評価基板Aを、PdCl<sub>2</sub>を含む無電解めっき用溶液に40で5分間浸漬し、次に無電解銅めっき液に25で20分間浸漬した。150にて30分間加熱してアニール処理を行ったものを、ドライフィルムレジスト密着性調査用サンプルとした。

10

【0129】

< 評価試験 >

(1) 粗化処理後の絶縁層の算術平均粗さ(Ra<sub>2</sub>)の測定

評価基板Aの絶縁層の表面の算術平均粗さRa<sub>2</sub>を、非接触型表面粗さ計(ピーコインスツルメンツ社製WYKO NT3300)を用いて、VSIコンタクトモード、50倍レンズにより測定範囲を121μm×92μmとして得られる数値によりRa<sub>2</sub>を求めた。それぞれ10点の平均値を求めることにより測定し、結果を表2に示した。表2には、支持体として用いた各離型PETフィルムの樹脂組成物層側の面の算術平均粗さRa<sub>1</sub>を併せて示した(表2中、支持体表面の算術平均粗さRa<sub>1</sub>(nm)と記載)。支持体の算術平均粗さRa<sub>1</sub>についても、上記絶縁層の算術平均粗さRa<sub>2</sub>と同じ条件で測定を行った。

20

【0130】

(2) 誘電正接の測定

誘電正接測定用のサンプルを、幅2mm、長さ80mmの試験片に切断し、関東応用電子開発(株)製空洞共振器摂動法誘電率測定装置CP521およびアジレントテクノロジー(株)製ネットワークアナライザーE8362Bを使用して、空洞共振法で測定周波数5.8GHzにて誘電正接(tan)の測定を行った。2本の試験片について測定を行い、平均値を算出し、表2に示した。

【0131】

(3) ドライフィルムレジスト密着性(DFR密着性)の評価

ドライフィルムレジスト密着性調査用サンプルに、日立化成(株)製ドライフィルムレジストRY5725を、ロールラミネーターにてラミネートし、L/S=6/10の部分について露光・現像後のレジスト剥がれの有無を光学顕微鏡にて確認し、レジスト剥がれが認められなかったものを○とし、レジスト剥がれが認められたものを×として評価し、結果を表2に示した。

30

【0132】

表2には、実施例および比較例で用いた樹脂ワニスの種類、支持体として用いた離型PETフィルムの種類、及び、樹脂組成物層の硬化の条件についても併せて記載した。硬化の条件において、支持体を付けたまま硬化を行ったものには「yes」と記載し、支持体を剥離した状態で硬化を行ったものには「no」と記載した。

40

【0133】

【表 2】

表2

|                                  | 実施例    |        |        |        | 比較例    |        |       |       |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
|                                  | 1      | 2      | 3      | 4      | 1      | 2      | 3     | 4     |
| 樹脂ワニスの種類                         | 1      | 1      | 2      | 2      | 1      | 1      | 2     | 2     |
| 絶縁層の誘電正接<br>( $\tan \delta$ )    | 0.0045 | 0.0045 | 0.005  | 0.005  | 0.0045 | 0.0045 | 0.005 | 0.005 |
| 支持体の種類                           | U2-NR1 | U4-NR1 | U2-NR1 | U4-NR1 | X3     | X3     | X3    | X3    |
| 支持体表面の算術<br>平均粗さ $Ra_1$ (nm)     | 250    | 550    | 250    | 550    | 20     | 20     | 20    | 20    |
| 硬化条件                             | yes    | yes    | yes    | yes    | yes    | no     | yes   | no    |
| 粗化処理後の絶縁層の算<br>術平均粗さ $Ra_2$ (nm) | 260    | 560    | 260    | 560    | 30     | 30     | 80    | 100   |
| DFR密着性                           | ○      | ○      | ○      | ○      | ×      | ×      | ×     | ×     |

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E343 AA12 AA17 AA36 BB22 BB23 BB24 BB25 BB28 BB35 BB38  
BB44 BB52 DD33 DD43 GG03 GG04