(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年3 月26 日 (26.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/038166 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08L 71/10* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01) *H05K 3/46* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066965

(22) 国際出願日: 2008 年9 月19 日 (19.09.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-245801 2007 年9 月21 日 (21.09.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 味の素株式会社 (AJINOMOTO CO., INC.) [JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目１５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 茂雄 (NAKAMURA, Shigeo) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１ 味の素株式会社内 Kanagawa (JP). 川合 賢司 (KAWAI, Kenji) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１ 味の素株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目１番１号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) **発明の名称:** エポキシ樹脂組成物

(57) **Abstract:** Disclosed is an epoxy resin composition suitable for an insulating layer of a multilayer printed wiring board. This epoxy resin composition enables to obtain an insulating layer with excellent flame retardance, which insulating layer has a roughened surface exhibiting high adhesion to a plated conductor even though the roughness degree of the roughened surface after roughening treatment is relatively low. Specifically disclosed is an epoxy resin composition characterized by containing (A) an epoxy resin, (B) an epoxy curing agent, (C) a phenoxy resin and/or a polyvinyl acetal resin, and (D) a phosphorus-containing benzoxazine compound.

(57) 要約: 多層プリント配線板の絶縁層に好適なエポキシ樹脂組成物であって、粗化処理後の粗化面の粗度が比較的小さいにもかかわらず、該粗化面がめっき導体に対して高い密着力を示し、かつ難燃性に優れた絶縁層を達成し得るエポキシ樹脂組成物の提供。 （Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）エポキシ硬化剤、（Ｃ）フェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂、並びに（Ｄ）リン含有ベンゾオキサジン化合物を含有することを特徴とする、エポキシ樹脂組成物。

WO 2009/038166 A1

明 細 書

エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、多層プリント配線板の絶縁層形成に好適な、エポキシ樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、高性能化が進み、多層プリント配線板においては、ビルドアップ層が複層化され、配線の微細化及び高密度化も一層進んでいる。高密度の微細配線を形成するのに適した導体形成方法として、絶縁層表面を粗化処理後、無電解めっきで導体層を形成するアディティブ法と、無電解めっきと電解めっきで導体層を形成するセミアディティブ法が知られている。これらの方法においては、絶縁層とめっき導体層との密着性は主に粗化処理によって形成された絶縁層表面の凹凸によって確保している。すなわち、絶縁層表面が凹凸を有することでめっき層との間にアンカー効果が得られる。従って、密着力を高めるには、絶縁層表面の凹凸の程度(粗度)をより大きくすることが考えられる。

[0003] しかしながら、配線のさらなる高密度化のためには絶縁層表面の粗度は小さいのが好ましい。即ち、無電解めっき、電解めっきにより導体層を形成後、フラッシュエッチングにより薄膜のめっき層を取り除いて配線形成を完了させる際、絶縁層表面の粗度が大きいと、凹部に潜り込んだ導体層を取り除くために長時間のフラッシュエッチングが必要となり、フラッシュエッチングを長時間行うと、その影響で微細配線が損傷または断線する危険性が高くなってしまう。従って、高信頼性の高密度配線を形成するためには、絶縁層表面には粗化処理後の粗度が小さくてもめっき導体との密着性に優れることが要求される。

[0004] またさらに、多層プリント基板の絶縁材には難燃性が必要とされ、特に近年は、環境への配慮からノンハロゲン系の難燃剤が使用される傾向にある。ノンハロゲン系難燃剤の例としては、リン系難燃剤が知られており、例えば特開2001-181375号公報には、リン含有エポキシ樹脂と、フェノール系硬化剤、特定のフェノキシ樹脂等を含

むエポキシ樹脂組成物が、多層プリント配線板の絶縁層に使用した場合に、耐熱性、難燃性が高く、メッキにより形成される導体層のピール強度に優れることが開示されている。しかしながら、同明細書の実施例に記載された粗化後絶縁層表面の粗度は大きく、微細配線化に限界があった。

[0005] また例えば特開2003-11269号公報には、フェノール性水酸基含有リン化合物を含有するエポキシ樹脂組成物が、銅箔付き絶縁材として使用した場合に、絶縁性、耐熱性に優れることが開示されている。しかしながら、本特許文献においても、絶縁層として用いた場合に、低粗度かつ高ピール強度が得られる樹脂組成物は開示されておらず、またそのような課題も提示されていない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明らは、上記のような事情に鑑みなされたもので、その解決しようとする課題は、多層プリント配線板の絶縁層としての使用に好適なエポキシ樹脂組成物であって、粗化処理後の粗化面の粗度が比較的小さいにもかかわらず、該粗化面がめっき導体に対して高い密着力を示し、かつ難燃性に優れた絶縁層を達成し得るエポキシ樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤、並びにフェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂と、リン含有ベンゾオキサジン化合物を配合したエポキシ樹脂組成物において、該エポキシ樹脂を硬化して得られる硬化物を粗化処理すると、得られる粗化面は粗度が比較的小さくてもめっき導体と高い密着力で密着し得るものとなる上に、優れた難燃性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

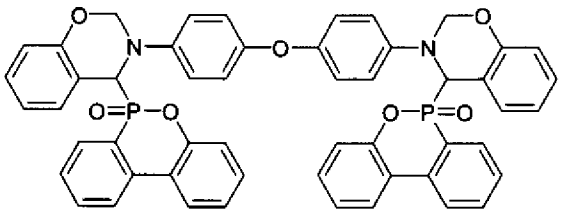
[0008] すなわち、本発明は以下の内容を含むものである。

[1](A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ硬化剤、(C)フェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂、並びに(D)リン含有ベンゾオキサジン化合物を含有することを特徴とする、エポキシ樹脂組成物。

[2]リン含有ベンゾオキサジン化合物が、下式(1)で表されるリン含有ベンゾオキサジ

ン化合物である上記[1]記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



(1)

[3]エポキシ硬化剤が、フェノール系硬化剤、ナフトー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種以上からなるエポキシ硬化剤である、上記[1]又は[2]記載のエポキシ樹脂組成物。

[4]エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、成分(A)の含有量が10～50質量%、成分(C)の含有量が2～20質量%、および成分(D)の含有量が2～20質量%であり、エポキシ樹脂組成物中に存在する1のエポキシ基に対するエポキシ硬化剤の反応基の比率が1:0.5～1:1.1である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[5]さらに無機充填材を含有する、上記[1]～[4]のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[6]エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、無機充填材の含有量が10～60質量%である、上記[5]記載のエポキシ樹脂組成物。

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

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

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

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

リント配線板の製造方法。

[11]内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、絶縁層形成工程、該絶縁層の粗面化工程、及び該粗面へのめっき工程を有し、絶縁層の形成工程が、上記[7]記載の支持フィルム上に層形成されている接着フィルムを内層回路基板上にラミネートするステップと、エポキシ樹脂組成物を熱硬化するステップを有することを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

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

[13]粗化処理が、アルカリ性過マンガン酸溶液を使用して行われる、上記[10]～[12]のいずれかに記載の多層プリント配線板の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、粗化処理後の粗化面の粗度が比較的小さいにもかかわらず、めっきで形成される導体層との密着強度に優れ、優れた難燃性を有する絶縁層を、多層プリント配線板に導入することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] [成分(A)のエポキシ樹脂]

本発明における成分(A)のエポキシ樹脂は特に限定はされず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS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、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0011] エポキシ樹脂は、これらの中でも、耐熱性、絶縁信頼性、金属膜との密着性の観点

から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、例えば、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート828EL」(「jER828EL」))、ナフタレン型2官能エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製「HP4032」、「HP4032D」)、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製「HP4700」)、ナフトール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製「ESN－475V」)、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂(ダイセル化学工業(株)製「PB－3600」)、ビフェニル構造を有するエポキシ樹脂(日本化薬(株)製「NC3000H」、「NC3000L」、ジャパンエポキシレジン(株)製「YX4000」)などが挙げられる。

[0012] エポキシ樹脂は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよいが、通常、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が含有される。エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100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。またさらに、1分子中に2以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状の芳香族系エポキシ樹脂であるエポキシ樹脂、および1分子中に3以上エポキシ基を有し、温度20℃で固体状の芳香族系エポキシ樹脂を含有する態様が好ましい。なお、本発明でいう芳香族系エポキシ樹脂とは、その分子内に芳香環骨格を有するエポキシ樹脂を意味する。またエポキシ当量(g／eq)は、エポキシ基1個当たりの分子量のことである。エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固形エポキシ樹脂を使用することで、エポキシ樹脂組成物を接着フィルムの形態で使用する場合に、十分な可撓性を示し、取扱い性に優れた接着フィルムを形成できると同時に、エポキシ樹脂組成物の硬化物の破断強度が向上し、多層プリント配線板の耐久性が向上する。

[0013] また、エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固形エポキシ樹脂を併用する場合、その配合割合(液状:固形)は質量比で1:0．3～1:2の範囲が好ましい。液状エポキシ樹脂の割合がかかる範囲内であれば、エポキシ樹脂組成物の粘着性が高くなることもなく、接着フィルムの形態で使用する場合に、真空ラミネート時の脱気性が低下してボイドが発生しやすくなることもない。また真空ラミネート時に保護フィルムや支持

フィルムの剥離性の低下や、硬化後の耐熱性が低下することもない。また、エポキシ樹脂組成物の硬化物において十分な破断強度が得られる。一方、固形エポキシ樹脂の割合がかかる範囲内であれば、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、取り扱い性が良好であり、ラミネートの際に十分な流動性が得られる。

[0014] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、エポキシ樹脂の含有量は10～50質量%であるのが好ましく、より好ましくは20～40質量%であり、とりわけ好ましくは20～35質量%である。エポキシ樹脂(A)の含有量がこの範囲であれば、樹脂組成物の硬化性が良好である。

[0015] [成分(B)のエポキシ硬化剤]

本発明で使用するエポキシ硬化剤としては、本発明の効果を十分発揮する上で、フェノール系硬化剤、ナフトー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種以上からなるエポキシ硬化剤が好ましい。フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤としては、耐熱性、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やノボラック構造を有するナフトール系硬化剤が特に好ましい。かかるノボラック構造を有するフェノール系硬化剤やノボラック構造を有するナフトール系硬化剤の市販品としては、例えば、MEH－7700、MEH－7810、MEH－7851(明和化成(株)製)、NHN、CBN、GPH(日本化薬(株)製)、SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395(東都化成(株)製)、LA7052、LA7054(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。活性エステル系硬化剤としては、EXB－9451、EXB－9460(大日本インキ化学工業(株)製)、DC808(ジャパンエポキシレジン(株)製)、などが挙げられる。本発明において、硬化剤は1種を使用しても2種以上を併用してもよいが、特に活性エステル系硬化剤は反応性に劣るためフェノール系硬化剤及び／又はナフトール系硬化剤と併用するのが好ましい。

[0016] 本発明において、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ硬化剤の量は、通常、エポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基の合計数に対するエポキシ硬化剤の反応基の合計数の比率が、エポキシ基の合計数を1としたときに、1:0．5～1:1．1となる量にするのが好ましく、当該比率が1:0．5～1:0．9となる量にするのがより好ましい。

なおエポキシ樹脂組成物中に存在するエポキシ基の合計数とは、各エポキシ樹脂の固形分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、エポキシ硬化剤の反応基（活性水酸基、活性エステル基等）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。硬化剤の含有量をかかる好ましい範囲内にすることにより、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性が良好となる。

[0017] [成分（C）のフェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂]

本発明では、フェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂は、接着フィルムに十分な可撓性を付与すること、及び粗化性の調整の目的で使用される。フェノキシ樹脂の具体例としては東都化成（株）製FX280、FX293、ジャパンエポキシレジン（株）製YX8100、YX6954、YL6974等が挙げられる。ポリビニルアセタール樹脂は特に限定されないが、ポリビニルブチラール樹脂が好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、電気化学工業(株)製、電化ブチラール4000－2、5000－A、6000－C、6000－EP、積水化学工業（株）製エスレック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。

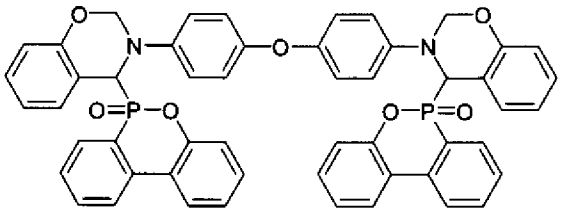
[0018] 当該ポリビニルアセタールはガラス転移温度が80℃以上のものが特に好ましい。ここでいう「ガラス転移温度」はJIS K 7197に記載の方法に従って決定される。なお、ガラス転移温度が分解温度よりも高く、実際にはガラス転移温度が観測されない場合には、分解温度を本発明におけるガラス転移温度とみなすことができる。なお、分解温度とは、JIS K 7120に記載の方法に従って測定したときの質量減少率が5％となる温度で定義される。

[0019] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量％とした場合、当該フェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂の含有量は2～20質量％の範囲であることが好ましい。同範囲内にすることにより、十分な可撓性が得られ、取り扱い性も良好で、メッキにより形成された導体層のピール強度が十分となる。また20質量％を超えると、ラミネートの際の十分な流動性が得られにくく、粗度が大きくなりすぎる傾向がある。

[0020] [成分（D）のリン含有ベンゾオキサジン化合物]

本発明で使用するリン含有ベンゾオキサジン化合物としては、特に下式(1)で表されるリン含有ベンゾオキサジン化合物が好ましい(WO／2008／010429参照)。

[化1]



(1)

本化合物はリンを含有しており、ハロゲンフリーの難燃剤として機能する。また、エポキシ樹脂との反応性を有する。市販されているものとしては、昭和高分子(株)製のHF－BOZ06(式(1)で表されるリン含有ベンゾオキサジン化合物のジオキソラン溶液)、HFB－2006M(式(1)で表されるリン含有ベンゾオキサジン化合物の1－メトキシ－2－プロパノール溶液)等が挙げられる。本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、成分(D)の含有量が2～20質量%であるのが好ましく、より好ましくは2～10質量%であり、とりわけ好ましくは3～6質量%である。成分(D)の含有量を2～20質量%にすることにより、硬化物の難燃性と低吸湿性が向上する。

[0021] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、熱膨張率を低下させる等の目的でさらに無機充填材を含有してもよい。無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられ、これらの中でも無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ等のシリカが特に好適である。シリカとしては球状のものが好ましい。無機充填材の平均粒径は1μm以下であるのが好ましく、0．8μm以下がより好ましく、0．7μm以下がとりわけ好ましい。平均粒径が1μmを超える場合、メッキにより形成される導体層のピール強度が低下する傾向にある。なお、無機充填材の平均粒径が小さくなりすぎると、エポキシ樹脂組成物を樹脂ワニスとした場合に、ワニスの粘度が上昇し、取り扱い性が低下す

る傾向にあるため、平均粒径は0．05μm以上であるのが好ましい。なお、無機充填材は耐湿性を向上させるため、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤で表面処理してあるものが好ましい。

[0022] 上記無機充填材の平均粒径はミー（Mie）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー回折式粒度分布測定装置により、無機充填材の粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折式粒度分布測定装置としては、（株）堀場製作所製 LA－500等を使用することができる。

[0023] 当該無機充填材を配合する場合の、エポキシ樹脂組成物（不揮発成分100質量％）中の含有量は樹脂組成物に要求される特性によっても異なるが、10～60質量％であるのが好ましく、15～50質量％がより好ましく、15～45質量％がとりわけ好ましい。

[0024] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化物の機械強度を高める、応力緩和効果等の目的で固体状のゴム粒子を含有してもよい。本発明におけるゴム粒子は、エポキシ樹脂組成物を調製する際の有機溶媒にも溶解せず、エポキシ樹脂等の樹脂組成物中の成分とも相溶しないものである。従って、本発明におけるゴム粒子はエポキシ樹脂組成物のワニス中では分散状態で存在する。このようなゴム粒子は、一般には、ゴム成分の分子量を有機溶剤や樹脂に溶解しないレベルまで大きくし、粒子状とすることで調製される。ゴム粒子としては、例えば、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリルニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子などが挙げられる。コアシェル型ゴム粒子は、粒子がコア層とシェル層を有するゴム粒子であり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマー、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、または外層のシェル層がガラス状ポリマー、中間層がゴム状ポリマー、コア層がガラス状ポリマーで構成される3層構造のものなどが挙げられる。ガラス層は例えば、メタクリル酸メチルの重合物などで構成され、ゴム状ポリマー層は例えば、ブチルアクリレート重合物（ブチルゴム）などで構成される。コアシェル型ゴム粒子

の具体例としては、スタフィロイドAC3832、AC3816N、(ガンツ化成(株)商品名)、メタブレンKW-4426(三菱レイヨン(株)商品名)が挙げられる。アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)粒子の具体例としては、XER-91(平均粒径0.5μm、JSR(株)製)などが挙げられる。スチレンブタジエンゴム(SBR)粒子の具体例としては、XSK-500(平均粒径0.5μm、JSR(株)製)などが挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、メタブレンW300A(平均粒径0.1μm)、W450A(平均粒径0.5μm)(三菱レイヨン(株)製)を挙げることができる。

[0025] 配合するゴム粒子の平均粒径は0.005～1μmの範囲が好ましく、0.2～0.6μmの範囲がより好ましい。本発明におけるゴム粒子の平均粒径は、動的光散乱法を用いて測定することが出来る。例えば、適当な有機溶剤にゴム粒子を超音波などにより均一に分散させ、FPRA-1000(大塚電子(株)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。

[0026] 当該ゴム粒子を配合する場合の、エポキシ樹脂組成物(不揮発分100質量%)中の含有量は、1～10質量%であるのが好ましく、2～5質量%がより好ましい。

[0027] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化時間を調整する等の目的で硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、有機ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、アミンアダクト化合物、3級アミン化合物などが挙げられる。有機ホスフィン化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン(商品名TPP)、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート(商品名TPP-K)、トリフェニルホスフィントリフェニルボラン(商品名TPP－S)、トリ－p－トリルホスフィン(TPTP－S)以上、北興化学工業(株)製、などが挙げられる。イミダゾール化合物の具体例としては、2－メチルイミダゾール(商品名キュアゾール2MZ)、2－エチル－4－メチルイミダゾール(商品名2E4MZ)、2－ウンデシルイミダゾール(商品名C11Z)、1－シアノエチル－2－ウンデシルイミダゾール(商品名C11Z－CN)、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(商品名C11Z－CNS)、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(商品名C11Z－A)、2MZ－OK、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（商品名2MA－OK、2－フェニル－4，5－ジヒドロキシメチルイミダゾール（商品名2PHZ）以上、四国化成工業（株）製、などが挙げられる。アミンアダクト化合物の具体例としては、ノバキュア（旭化成工業（株）商品名）、フジキュア（富士化成工業（株）商品名）などが挙げられる。3級アミン化合物の具体例としては、DBU（1，8－diazabicyelo[5，4，0]undec－7－ene）などが挙げられる。本発明のエポキシ樹脂組成物において、硬化促進剤の含有量は、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂とフェノール性硬化剤の総量を100質量％（不揮発分）とした場合、通常0.1～5質量％の範囲で使用される。

[0028] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の硬化を損なわない範囲で（D）成分以外の難燃剤を含有しても良い。難燃剤としては、例えば、有機リン系難燃剤、有機系窒素含有リン化合物、窒素化合物、シリコーン系難燃剤、金属水酸化物等が挙げられる。

[0029] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果が発揮される範囲で、上述した以外の他の樹脂を含有しても良い。他の樹脂としては、シアネートエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂等が挙げられる。

[0030] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果が発揮される範囲で、上述した以外の他の樹脂添加剤を含有しても良い。樹脂添加剤としては、例えばシリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の有機充填剤、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、カーボンブラック等の着色剤等を挙げることができる。

[0031] 本発明の樹脂組成物は、支持フィルム上に塗布し樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用の接着フィルムとするか、または繊維からなるシート状繊維基材中に該樹脂組成物を含浸させて多層プリント配線板の層間絶縁層用のプリプレグとすることができる。本発明の樹脂組成物は回路基板に塗布して絶縁層を形成することもできるが、工業的には、一般に、接着フィルムまたはプリプレグの形態として絶縁層形

成に用いられる。

[0032] 本発明の接着フィルムは、当業者に公知の方法、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを調製し、支持フィルムを支持体として、この樹脂ワニスを塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

[0033] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒等を挙げることができる。有機溶剤は1種を使用しても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有割合が通常10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。乾燥条件は、簡単な実験により適宜、好適な乾燥条件を設定することができる。ワニス中の有機溶媒量によっても異なるが、例えば30～60質量%の有機溶剤を含むワニスを50～150℃で3～10分程度乾燥させることができる。

[0035] 接着フィルムにおいて形成される樹脂組成物層の厚さは、通常、導体層の厚さ以上とする。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70μmの範囲であるので、樹脂組成物層の厚さは10～100μmの厚みを有するのが好ましい。樹脂組成物層は、後述する保護フィルムで保護されていてもよい。保護フィルムで保護することにより、樹脂組成物層表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。

[0036] 本発明における支持フィルム及び保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンのフィルム、ポリエチレンテレフタレート(以下「PET」と略称することがある。)、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルのフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、更には離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを挙げることができる。なお、支持フィルム及び保護フィルムはマット処理、コロナ処理の他、離型処理を施してあってもよい。

[0037] 支持フィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～150μmであり、好ましくは25～50μmの範囲で用いられる。また保護フィルムの厚さも特に制限されないが、通常1～40μm、好ましくは10～30μmの範囲で用いられる。なお、後述するように、接着フィルムの製造工程で支持体として用いる支持フィルムを、樹脂組成物層表面を保護する保護フィルムとして使用することもできる。

[0038] 本発明における支持フィルムは、回路基板にラミネートした後に、或いは加熱硬化することにより絶縁層を形成した後に、剥離される。接着フィルムを加熱硬化した後に支持フィルムを剥離すれば、硬化工程でのゴミ等の付着を防ぐことができ、また硬化後の絶縁層の表面平滑性を向上させることができる。硬化後に剥離する場合、通常、支持フィルムには予め離型処理が施される。なお、支持フィルム上に形成される樹脂組成物層は、層の面積が支持フィルムの面積より小さくなるように形成するのが好ましい。また接着フィルムは、ロール状に巻き取って、保存、貯蔵することができる。

[0039] 次に、本発明の接着フィルムを用いて本発明の多層プリント配線板を製造する方法について説明する。樹脂組成物層が保護フィルムで保護されている場合はこれらを剥離した後、樹脂組成物層を回路基板に直接接するように、回路基板の片面又は両面にラミネートする。本発明の接着フィルムにおいては真空ラミネート法により減圧下で回路基板にラミネートする方法が好適に用いられる。ラミネートの方法はバッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。またラミネートを行う前に接着フィルム及び回路基板を必要により加熱(プレヒート)しておいてもよい。

[0040] ラミネートの条件は、圧着温度(ラミネート温度)を好ましくは70～140℃、圧着圧力を好ましくは1～11kgf／cm^2(9．8×10^4～107．9×10^4N／m^2)とし、空気圧が20mmHg(26．7hPa)以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。

[0041] 真空ラミネートは市販の真空ラミネーターを使用して行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン(株)製 バキュームアップリケーター、(株)名機製作所製 真空加圧式ラミネーター、(株)日立インダストリイズ製 ロール式ドライコータ、日立エーアイーシー(株)製真空ラミネーター等を挙げることができる。

[0042] 本発明における内層回路基板とは、主として、ガラスエポキシ、金属基板、ポリエス

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

[0043] このように接着フィルムを回路基板にラミネートした後、支持フィルムを剥離する場合は剥離し、熱硬化することにより回路基板に絶縁層を形成することができる。加熱硬化の条件は150℃～220℃で20分～180分の範囲で選択され、より好ましくは160℃～200℃で30～120分である。

[0044] 絶縁層を形成した後、硬化前に支持フィルムを剥離しなかった場合は、ここで剥離する。次に回路基板上に形成された絶縁層に穴開けを行いビアホール、スルーホールを形成する。穴あけは例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等の公知の方法により、また必要によりこれらの方法を組み合わせて行うことができるが、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー等のレーザーによる穴あけがもっとも一般的な方法である。

[0045] 次いで、絶縁層表面に粗化処理を行う。本発明における粗化処理は通常、酸化剤を使用した湿式粗化方法で行うのが好ましい。酸化剤としては、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等）、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等が挙げられる。好ましくはビルトアップ工法による多層プリント配線板の製造における絶縁層の粗化に汎用されている酸化剤である、アルカリ性過マンガン酸溶液（例えば過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウムの水酸化ナトリウム水溶液）を用いて粗化を行うのが好ましい。

[0046] 絶縁層表面を粗化処理した粗化面の粗度は、微細配線を形成する上で、Ra値で0．5μm以下であるのが好ましい。なお、Ra値とは、表面粗さを表す数値の一種であり、算術平均粗さと呼ばれるものであって、具体的には測定領域内で変化する高さの絶対値を平均ラインである表面から測定して算術平均したものである。例えば、ビ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求めることができる。

[0047] 次に、粗化処理により凸凹のアンカーが形成された樹脂組成物層表面に、無電解メッキと電解メッキを組み合わせた方法で導体層を形成する。また導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成することもできる。なお導体層形成後、150～200℃で20～90分アニール(anneal)処理することにより、導体層のピール強度をさらに向上、安定化させることができる。導体層のピール強度は、0.6kgf／cm以上であるのが好ましい。

[0048] また、導体層をパターン加工し回路形成する方法としては、例えば当業者に公知の、サブトラクティブ法(全面に銅箔を張られた基板から、不要な部分を取り除いて回路を形成する方法)や、セミアディディブ法(絶縁体基板に回路パターンを後から付け加える方法)などを用いることができる。

[0049] 本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物を繊維からなるシート状繊維基材にホットメルト法又はソルベント法により含浸させ、加熱により半硬化させることにより製造することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物が繊維からなるシート状繊維基材に含浸した状態となるプリプレグとすることができる。

[0050] 繊維からなるシート状繊維基材としては、例えばガラスクロスやアラミド繊維等、プリプレグ用繊維として常用されているものを用いることができる。

[0051] ホットメルト法は、樹脂を有機溶剤に溶解することなく、樹脂を樹脂と剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状繊維基材にラミネートする、あるいはダイコーターにより直接塗工するなどして、プリプレグを製造する方法である。またソルベント法は、接着フィルムと同様、樹脂を有機溶剤に溶解した樹脂ワニスにシート状繊維基材を浸漬し、樹脂ワニスをシート状繊維基材に含浸させ、その後乾燥させる方法である。

[0052] 次に本発明のプリプレグを用いて本発明の多層プリント配線板を製造する方法について説明する。回路基板に本発明のプリプレグを1枚あるいは必要により数枚重ね、離型フィルムを介して金属プレートを挟み加圧・加熱条件下でプレス積層する。圧力は好ましくは5～40kgf／cm^2(49×10^4～392×10^4N／m^2)、好ましくは、温度は120～200℃で、時間は20～100分の範囲で成型するのが好ましい。また接着フ

ィルムと同様に真空ラミネート法により回路基板にラミネートした後、加熱硬化することによっても製造可能である。その後、前述の方法と同様、酸化剤により硬化したプリプレグ表面を粗化した後、導体層をメッキにより形成することで、多層プリント配線板を製造することができる。

[0053] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、これらは本発明をいかなる意味においても制限するものではない。なお、以下の記載において、「部」は「質量部」を意味する。

＜実施例1＞

[0054] 液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量180、ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート828EL」）30部と、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量291、日本化薬（株）製「NC3000H」）30部とをメチルエチルケトン（以下「MEK」と略称する。）15部、シクロヘキサノン15部に撹拌しながら加熱溶解させた。そこへ、ナフトール系硬化剤（東都化成（株）製「SN485」、フェノール性水酸基当量215）の固形分50％のMEK溶液100部、硬化触媒（四国化成工業（株）製、「2E4MZ」）0．1部、球形シリカ（平均粒径0．5μm、アミノシラン処理付「SO－C2」（株）アドマテックス製）70部、ポリビニルブチラール樹脂溶液（ガラス転移温度105℃、積水化学工業（株）製「KS-1」）を固形分15％のエタノールとトルエンの1:1溶液）20部、フェノキシ樹脂（分子量38，000、ジャパンエポキシレジン（株）製「YX6954」不揮発分30質量％のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液）20部、式（1）で表されるリン含有ベンゾオキサジン（昭和高分子（株）製HF－BOZ06、固形分65％のジオキソラン溶液）8部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次に、かかる樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ38μm）上に、乾燥後の樹脂厚みが40μmとなるようにダイコーターにて塗布し、80～120℃（平均100℃）で6分間乾燥した（残留溶媒量約2質量％）。次いで樹脂組成物の表面に厚さ15μmのポリプロピレンフィルムを貼り合わせながらロール状に巻き取った。ロール状の接着フィルムを幅507mmにスリット（slit）し、これより507×336mmサイズのシート状の接着フィルムを得た。

＜実施例2＞

[0055] 液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート828EL」)30部と、ビフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量291、日本化薬(株)製「NC3000H」)30部とをMEK15部、シクロヘキサノン15部に撹拌しながら加熱溶解させた。そこへ、ナフトール系硬化剤(東都化成(株)製「SN485」、フェノール性水酸基当量215)の固形分50%のMEK溶液80部、活性エステル系硬化剤(大日本インキ化学工業(株)製「EXB9451」、活性基当量223、固形分が65質量%のトルエン溶液)15部、硬化触媒(四国化成工業(株)製、「2E4MZ」)0.1部、球形シリカ(平均粒径0.5μm、アミノシラン処理付「SO-C2」(株)アドマテックス製)70部、ポリビニルブチラール樹脂溶液(ガラス転移温度105℃、積水化学工業(株)製「KS-1」)を固形分15%のエタノールとトルエンの1:1溶液)20部、フェノキシ樹脂(分子量38,000、ジャパンエポキシレジン(株)製「YX6954」不揮発分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液)20部、式(1)で表されるリン含有ベンゾオキサジン(昭和高分子(株)製HF-BOZ06、固形分65%のジオキソラン溶液)15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次に、かかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0056] <比較例1>

実施例1記載の樹脂ワニスにおいて、リン含有ベンゾオキサジン(昭和高分子(株)製HF-BOZ06、固形分65%のジオキソラン溶液)8部を添加しない以外は、全く同様にして、接着フィルムを得た。

[0057] <比較例2>

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量180、ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート828EL」)30部と、リン含有エポキシ樹脂(エポキシ当量306、東都化成(株)製「FX289」)30部とをMEK15部、シクロヘキサノン15部に撹拌しながら加熱溶解させた。そこへ、ナフトール系硬化剤(東都化成(株)製「SN-485」、フェノール性水酸基当量215)の固形分50%のMEK溶液100部、硬化触媒(四国化成工業(株)製、「2E4MZ」)0.1部、球形シリカ(平均粒径0.5μm、アミノシラン処理付「SO-C2」(株)アドマテックス製)70部、ポリビニルブチラール樹脂溶液(ガラス転移温度105℃、積水化学工業(株)製「KS-1」)を固形分15%のエタノールとトル

エンの1:1溶液)20部、フェノキシ樹脂(分子量38, 000、ジャパンエポキシレジン(株)製「YX6954」不揮発分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液)20部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次に、かかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0058] <比較例3>

実施例1記載の樹脂ワニスにおいて、リン含有ベンゾオキサジン(昭和高分子(株)製HF－BOZ06、固形分65%のジオキソラン溶液)8部を、リン系難燃剤(三光(株)製HCA－HQ－HS)8部に変更する以外は全く同様にして、接着フィルムを得た。

[0059] <ピール強度およびRa値測定用サンプルの調製>

(1)積層板の下地処理

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18μm、基板厚み0.3mm、松下電工(株)製R5715ES]の両面を有機酸系エッチング剤(メック(株)製、CZ8100)に浸漬して銅表面の粗化処理をおこなった。

[0060] (2)接着フィルムのラミネート

実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500(名機(株)商品名)を用いて、積層板の両面にラミネートした。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、100℃、圧力0.74MPaでプレスすることにより行った。

[0061] (3)樹脂組成物の硬化

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

[0062] (4)粗化処理

積層板を、膨潤液である、アトテックジャパン(株)のジエチレングリコールモノブチルエーテル含有のスエリングディップ・セキュリガンドPに浸漬し、次に粗化液として、アトテックジャパン(株)のコンセントレート・コンパクトP($KMnO_4$:60g／L、NaOH:40g／Lの水溶液)に浸漬、最後に中和液として、アトテックジャパン(株)のリダクションショリューシン・セキュリガントPに40℃で5分間浸漬した。粗化条件:膨潤液に60℃で5分間浸漬、粗化液に80℃で20分間浸漬した。この粗化処理後の積層板につい

て、表面粗度(Ra値)の測定を行った。

[0063] (5)セミアディティブ工法によるメッキ

絶縁層表面に回路を形成するために、積層板を、$PdCl_2$を含む無電解メッキ用溶液に浸漬し、次に無電解銅メッキ液に浸漬した。150℃にて30分間加熱してアニール処理を行った後に、エッチングレジストを形成し、エッチングによるパターン形成の後に、硫酸銅電解メッキを行い、30±5μmの厚さで導体層を形成した。次に、アニール処理を180℃にて60分間行った。この積層板についてメッキ銅のピール強度の測定を行った。

[0064] <メッキ導体層の引き剥がし強さ(ピール強度)の測定>

積層板の導体層に、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、積層板に対して略垂直方向に35mmを引き剥がした時の荷重を測定した。

[0065] <粗化後の表面粗度(Ra値)の測定>

非接触型表面粗さ計(ビ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値を求めた。また10点の平均粗度を求めることにより測定した。

[0066] <難燃性試験用サンプルの調製>

(1)積層板の下地処理

ガラス布基材エポキシ樹脂積層板[銅箔エッチアウト品、基板厚み0.3mm、松下電工(株)製R5715ES]の両面に実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーターMVLP-500(名機(株)商品名)を用いて、積層板の両面にラミネートした。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、100℃、圧力0.74Mpaでプレスすることにより行った。ラミネートされた接着フィルムからPETフィルムを剥離した後、その上に同接着フィルムを、同条件にてさらに2回ラミネートした。

[0067] (2)樹脂組成物の硬化

最後にラミネートされた接着フィルムからPETフィルムを剥離し、180℃、90分の硬化条件で樹脂組成物を硬化させた。その後、UL難燃性の試験用として12.7mm×

127mmのサイズに切断し、端面をサンドペーパー(最初に＃1200、その後、＃2800)にて研磨し、基材厚み0．3mm、片側に絶縁層120μmが積層された燃焼性試験用テストピースを作製した。その後、UL耐炎性試験規格に従って、94V0又は94V1の評価を行った。

[0068] 実施例及び比較例で得られた接着フィルムを使用した評価サンプルのメッキ導体層のピール強度及び粗化後の表面粗度(Ra値)の結果について下記の表1に記載した。表1から明らかなように、本発明におけるリン含有ベンゾオキサジン化合物を使用した実施例の評価サンプルは、低粗度かつ高ピール強度であり、難燃性はV0と優れていた。また、リン含有ベンゾオキサジン化合物を使用しない比較例1の場合は、ピール強度は比較的高いものの、難燃性に劣り、粗度も大きくなる結果となった。さらに、本発明におけるリン含有ベンゾオキサジン化合物の代わりに別のリン含有化合物を使用した比較例2、3の場合、難燃性は同等で、ピール強度も比較的高いものの、そのように高いピール強度を得るためには、粗度が大きくなる結果となった。

[0069] [表1]

材料	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
ピール強度(kgf／cm)	0.73	0.61	0.71	0.82	0.72
表面粗さ(nm)	460	380	530	650	550
難燃性	V0	V0	V1	V0	V0

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の樹脂組成物、該樹脂組成物により調製される接着フィルムおよびプリプレグは、多層プリント配線板、特にビルドアップ方式で製造される多層プリント配線板の層間絶縁材料として好適に使用される。

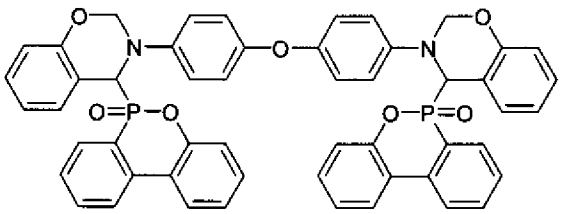
[0071] 本出願は、日本で出願された特願2007－245801を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含されるものである。

請求の範囲

[1] (A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ硬化剤、(C)フェノキシ樹脂及び／又はポリビニルアセタール樹脂、並びに(D)リン含有ベンゾオキサジン化合物を含有することを特徴とする、エポキシ樹脂組成物。

[2] リン含有ベンゾオキサジン化合物が、下式(1)で表されるリン含有ベンゾオキサジン化合物である請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



(1)

[3] エポキシ硬化剤が、フェノール系硬化剤、ナフトー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種以上からなるエポキシ硬化剤である、請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

[4] エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、成分(A)の含有量が10～50質量%、成分(C)の含有量が2～20質量%、および成分(D)の含有量が2～20質量%であり、エポキシ樹脂組成物中に存在する1のエポキシ基に対するエポキシ硬化剤の反応基の比率が1:0．5～1:1．1である、請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[5] さらに無機充填材を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[6] エポキシ樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、無機充填材の含有量が10～60質量%である、請求項5記載のエポキシ樹脂組成物。

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

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

[9] 請求項1～6のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物により絶縁層が

形成されている、多層プリント配線板。

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

[11] 内層回路基板上に絶縁層を形成する工程及び該絶縁層上に導体層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、絶縁層形成工程、該絶縁層の粗面化工程、及び該粗面へのめっき工程を有し、絶縁層の形成工程が、請求項7記載の支持フィルム上に層形成されている接着フィルムを内層回路基板上にラミネートするステップと、エポキシ樹脂組成物を熱硬化するステップを有することを特徴とする、多層プリント配線板の製造方法。

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

[13] 粗化処理が、アルカリ性過マンガン酸溶液を使用して行われる、請求項10～12のいずれか1項に記載の多層プリント配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/066965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/40(2006.01)i, *C08J5/24*(2006.01)i, *C08L29/14*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i, *C08L71/10*(2006.01)i, *H05K3/38*(2006.01)i, *H05K3/46*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/00-59/72, C08J5/24, C08L29/14, C08L63/00-63/10, C08L71/10, H05K3/38, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-528285 A (Vantico AG.), 16 September, 2004 (16.09.04), Claims 1, 11, 17; Par. No. [0072] & US 2004-0054120 A1 & EP 001366053 A & WO 02/057279 A1	1,3-13 2
Y	JP 2003-011269 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claim 3 (Family: none)	1,3-8
Y	JP 2005-272722 A (Tamura Kaken Corp.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims 1 to 3; Par. No. [0053] (Family: none)	1,3-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 December, 2008 (03.12.08)	16 December, 2008 (16.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/066965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-012894 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claim 1; Par. No. [0008] (Family: none)	1,3-8
Y	JP 2001-181375 A (Ajinomoto Co., Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims & US 006403221 B1 & EP 001092739 A1	9-13
P,A	WO 2008/010429 A1 (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 24 January, 2008 (24.01.08), Claims & WO 2008/010430 A1	1-13
P,A	JP 2008-037957 A (Tamura Kaken Corp.), 21 February, 2008 (21.02.08), Claims (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６６９６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/40(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L71/10(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/00-59/72, C08J5/24, C08L29/14, C08L63/00-63/10, C08L71/10, H05K3/38, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA(STN)JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y A	JP 2004-528285 A（バンティコ　アクチエンゲゼルシャフト）2004.09.16, 【請求項１】、【請求項１１】、【請求項１７】、【００７２】 & US 2004-0054120 A1 & EP 001366053 A & WO 02/057279 A1	1,3-13 2
Y	JP 2003-011269 A（日立化成工業株式会社）2003.01.15, 【請求項３】（ファミリーなし）	1,3-8
Y	JP 2005-272722 A（タムラ化研株式会社）2005.10.06, 【請求項１】～【請求項３】、【００５３】（ファミリーなし）	1,3-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．１２．２００８	国際調査報告の発送日 １６．１２．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７６６ 川上　智昭 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	JP 2003-012894 A（日立化成工業株式会社）2003.01.15,【請求項１】、【０００８】（ファミリーなし）	1,3-8
Ｙ	JP 2001-181375 A（味の素株式会社）2001.07.03,【特許請求の範囲】 & US 006403221 B1 & EP 001092739 A1	9-13
Ｐ，Ａ	WO 2008/010429 A1（昭和高分子株式会社）2008.01.24, 請求の範囲 & WO 2008/010430 A1	1-13
Ｐ，Ａ	JP 2008-037957 A（タムラ化研株式会社）2008.02.21,【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1-13