

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100435 A1

(51) 国際特許分類: **C08G 59/62**, H01L 23/14, H05K 1/03

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007202

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 14 日 (14.04.2005)

(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2004-119513 2004 年 4 月 14 日 (14.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ナミックス株式会社 (NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 俊昭 (YAMADA, Toshiaki). 藤野 拓 (FUJINO, Taku). 寺木 慎 (TERAKI, Shin). 吉田 真樹 (YOSHIDA, Masaki). 鈴木 憲一 (SUZUKI, Kenichi).

(74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 2 番 1 2 号 SVAX TSB ビル Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(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 which is capable of forming a cured product having a low dielectric constant and a dielectric loss tangent in a high frequency range. Also disclosed is a film obtained by using such an epoxy resin composition. The epoxy resin composition contains (A) one or more epoxy resins selected from the group consisting of novolac epoxy resins having a phenol skeleton and a biphenyl skeleton and bifunctional linear epoxy resins having a hydroxyl group with a weight average molecular weight of 10,000-200,000, and (B) a modified phenol novolac wherein at least a part of a phenolic hydroxyl group is esterified with a fatty acid.

(57) 要約: 高周波領域で低誘電率・低誘電正接を有する硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムを提供する。(A) フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、及び重量平均分子量が 10,000~200,000 であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂よりなる群から選択される 1 種以上のエポキシ樹脂、並びに (B) フェノール性水酸基の少なくとも一部を脂肪酸でエステル化した変性フェノールノボラック、を含むエポキシ樹脂組成物である。



WO 2005/100435 A1

明 細 書

エポキシ樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、高周波領域で低誘電正接を有する硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムに関する。また本発明は、無機フィラーを添加することにより、所望の電氣的、物理的性質が付与された硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムに関する。

背景技術

- [0002] 近年の高度情報化社会では、携帯電話に代表されるように、情報の高速・大容量伝送に向けた高周波化が着実に進んでいる。これに対応すべく、情報末端機器等の電子機器に使用されるプリント配線板やモジュール基板なども、高周波領域で伝送損失を低減させる低誘電正接を有する材料を用いたものであることが必要とされている。
- [0003] 従来、プリント配線板用の材料としては、エポキシ樹脂が汎用されている。エポキシ樹脂は、高温・高湿下での寸法安定性、耐熱性、耐薬品性に優れ、従来の500MHz以下といった周波数領域では、良好な電気特性を示し、実用面で最もバランスのとれた材料とされている。
- [0004] しかし、エポキシ樹脂は、それを超える周波数領域、例えば、1～5GHzという高周波数領域では、電気特性の低下、すなわち誘電正接の上昇という傾向を示すようになる。例えば、基板として使用する市販のエポキシ樹脂の誘電特性(25℃、5GHz)は、誘電率3.2以上、誘電正接0.02以上にもなるため、特に、低誘電正接が求められる、高周波領域での使用が予定されるプリント配線板用の材料としては、好ましくない。
- [0005] 高周波数領域におけるエポキシ樹脂の誘電特性を改善するために、これまでも様々な技術が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、これらには、樹脂の硬化物としてフィルム形状に加工することが極めて困難という問題がある。

具体的には、1)フィルム化操作中に樹脂組成物が凝集するため、均一なフィルム化が困難である;2)フィルム化操作中に巻き込み気泡が発生し、フィルムにピンホール状の穴が発生する;3)フィルム化ができて、生フィルムを所定の硬化条件で、硬化させる時に樹脂の溶解に伴う凝集が発生し、フィルムの特性が損なわれることがある;4)生フィルムを支持体のPETフィルムから適度な剥離性をもって、被着体に対し均一なフィルムとして施工することが困難なことがある、といった問題が指摘される。一般に、フィルム化に効果のある化合物は、誘電特性のうち誘電正接を悪化させる傾向があるため、フィルム形状の加工に適し、かつ低誘電正接を有するエポキシ樹脂組成物の開発が期待されていた。

[0006] 加えて、近年の電子機器の小型化に伴い、使用されるプリント配線板やモジュール基板などの各種回路部品にもまた、薄型化、高密度化することが求められている。

[0007] 通常、プリント配線板の製造にあたり、導電体(例えば、銅箔)と、絶縁基材(例えば、ポリイミドフィルム)とを貼り合わせるのに、接着剤が使用される。すなわち、一般的なプリント配線板は、導電体層、接着剤層及び基材層の少なくとも三層から構成されている。しかし、従来の接着剤層は、一般的に $18\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ と、基材層とほぼ同等の厚さを有することから、プリント配線板の薄型化という観点から、充分ではない。したがって、接着剤層を薄膜化することにより、物理的・電気的特性を損なうことなくプリント配線板の薄型化の要望に対応することが求められていた。

[0008] 一方、回路部品の高密度化に伴い、ベースフィルムや層間絶縁膜として用いられる樹脂の放熱性の問題も顕在化してきている。例えば、放熱性に乏しい樹脂フィルムを使用すると蓄熱が起こり、電子機器そのものの信頼性が低下することがある。したがって樹脂フィルムの放熱性を高めるため、熱伝導性の無機フィラーを添加した樹脂組成物が、種々報告されている(例えば、特許文献2参照。)。しかしながら、そのような樹脂組成物は、加工性が悪く、所望の熱伝導性と絶縁性を両立させつつ、薄い(例えば、 $200\mu\text{m}$ 厚以下)フィルムを形成するのが困難という問題がある。

特許文献1:特開平8-34835号公報

特許文献2:特開2003-243835号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、これらの問題を解決し、高周波数領域(1～5GHz)において低誘電正接を有する硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムを提供することに関する。また本発明の目的は、無機フィラーを添加することにより、所望の電氣的、物理的性質が付与された硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムを提供することに関する。特に本発明の目的は、プリント配線板用の材料として、その薄型化、高密度化に寄与し得る、加工性に優れたエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られる、絶縁性、接着性に優れたフィルムを提供することに関する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、
- (A)フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、及び重量平均分子量が10,000～200,000であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂、並びに
- (B)フェノール性水酸基の少なくとも一部を脂肪酸でエステル化した変性フェノールノボラック、を含むエポキシ樹脂組成物により、高周波数領域における誘電正接の低下が図られること、さらに該エポキシ樹脂組成物より得られるフィルムが、優れた絶縁性、接着性を備え、プリント配線板用の材料として有用であること、さらに、所望により熱伝導性などの特性を付与する無機フィラーを含有させても、薄型フィルムを形成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の効果

- [0011] 本発明の樹脂組成物では、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、及び重量平均分子量が10,000～200,000であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂に、フェノール性水酸基の少なくとも一部を脂肪酸エステル化した変性フェノールノボラックをエポキシ樹脂の硬化剤として組み合わせることにより、硬化後のポリマーに嵩高い脂肪酸由来の基を導入して、ポリマーの運動性を落とし、ひいては誘

電率や誘電正接を低下させることが可能となるものと考えられる。本発明によれば、高周波数領域(1～5GHz)において低誘電率・低誘電正接を有する硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

[0012] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、フィルムの形成、特にプリント配線板に用いられる接着フィルムの形成に適している。なお、従来技術において、エポキシ樹脂系のフィルムは、ガラス繊維、不織布等を使用したプリプレグの形態とされることが多かったが、本発明は、ガラス繊維等を用いずに、フィルム化することに適したものである。ガラス繊維等を用いずにフィルム化した場合、ガラス繊維等による誘電特性への影響が排除され、低誘電率・低誘電正接を実現しやすくなる。また、本発明によれば、誘電特性(25℃、5GHz)として、誘電率3.2未満、誘電正接0.02未満を有するフィルムを形成するエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

[0013] 本発明のフィルムは、導電体(好ましくは、銅箔)及びポリイミドなどの絶縁基材に対し十分な接着性を有するため、プリント配線板用の接着フィルムとして好適である。本発明によれば、物理的・電気的特性を損なうことなく薄いフィルムを形成することが可能であるため、プリント配線板の薄型化に寄与することができる。例えば、本発明によれば、何ら煩雑な前処理を必要とせず、予め導電体、好ましくは銅箔に本発明の樹脂組成物を常法により塗布し、乾燥させ、接着フィルム層を形成させた銅箔付接着フィルムを製造することができ、そして所望により、この銅箔付接着フィルムに、連続的に回路を形成することもできる。すなわち、連続的且つ一体的な工程(例えば、ロールトゥロール(Roll to Roll)方式など)により銅箔付接着フィルムを製造することができるため、製造工程の短縮化や低コスト化が図れる。同時に、このような連続的且つ一体的な工程においては、銅箔の取り扱いも容易になることから、従来技術で汎用されている厚さ18 μ mの銅箔よりも、さらに薄い銅箔(例えば、2～12 μ m)を使用することも可能となり、プリント配線板の更なる薄型化に寄与することができる。

[0014] さらに、本発明の樹脂組成物は、無機フィラーにより所望の性質を付与するのに好適である。例えば、本発明の樹脂組成物に、無機フィラーとして熱伝導性物質又は不要輻射吸収性物質を添加することにより、当該樹脂組成物より得られるフィルムは、当該無機フィラーの性質である熱伝導性又は不要輻射吸収性が付与されたものと

なる。また、本発明の樹脂組成物に、無機フィラーとしてセラミック誘電体物質を添加することにより、低誘電率・低誘電正接を有する当該樹脂組成物より得られるフィルムの誘電特性、特に誘電率を、所望により高誘電率へと変化させることもできる。さらに本発明の樹脂組成物は、優れた加工性を有し、従来の無機フィラー含有樹脂組成物では形成が困難であった200 μ m以下の薄型フィルムを形成するのに適している。したがって、該樹脂組成物を用いて得られる電気絶縁性フィルムは、ガラス基板、ガラスエポキシ基板、フェノール基板、BT基板、ポリイミド基板及びセラミック基板等の各種多層配線板用表面に熱伝導性、不要輻射吸収性などの機能を付与するフィルム中間層として、あるいは所望の誘電特性を有するフィルムとして使用することができ、近年の情報の高速・大容量伝送に対応し得ると同時に、電子機器の小型化・軽量化(小型化による部品の発熱を防止、又は回路内に所望の誘電特性を付与するなど)にも対応し得るものである。

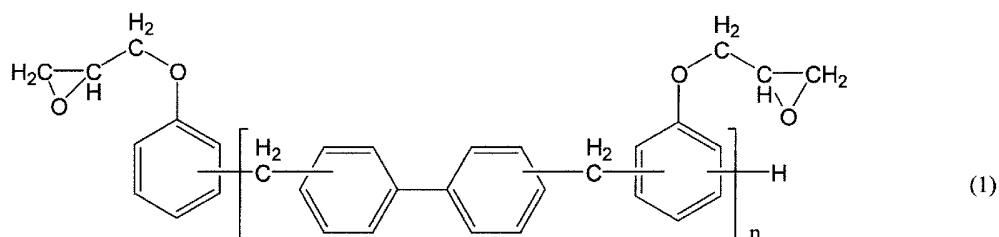
図面の簡単な説明

- [0015] [図1]電磁波吸収測定装置の模式図であり、1:ネットワークアナライザー、2:信号発生器、3:ホーンアンテナ、4:入射波、5:反射波、6:金属反射板、7:試料を示す。
[図2]図1の装置で測定した各周波数の減衰量を示す。

発明を実施するための最良の形態

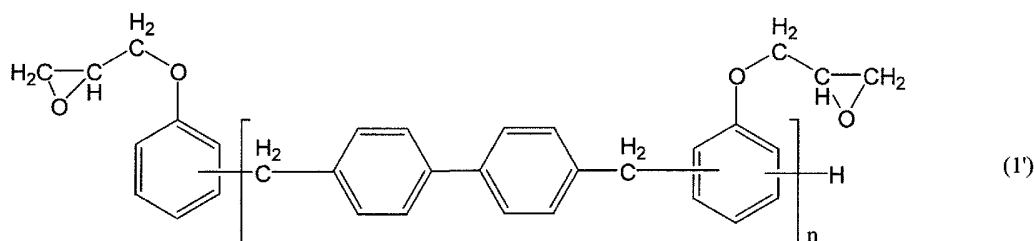
- [0016] 以下に、本発明をより詳細に説明するが、これらは本発明をいかなる意味においても限定するものではない。
- [0017] 本発明の樹脂組成物は、(A)フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、及び重量平均分子量が10,000～200,000であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を含む。
- [0018] フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂は、分子骨格及び側鎖が剛直で、硬化後のポリマーの運動性を落とす方向に働くものといえる。
- [0019] 具体的には、式(1):

[0020]



[0021] で示され、式中、 n は平均値を表し、1～10、好ましくは1～5、特に好ましくは1である、エポキシ樹脂が挙げられ、中でも、式(1'):

[0022]

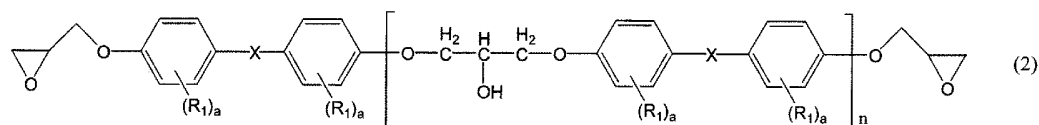


[0023] で示され、式中、 n は式(1)で定義したとおりである、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0024] 重量平均分子量が10,000～200,000であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂は、好ましくは、重量平均分子量が15,000～70,000である。数平均分子量は、好ましくは、3,700～74,000、より好ましくは、5,500～26,000であり、エポキシ当量が、5000g/当量以上のものである。重量平均分子量、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、標準ポリスチレンによる検量線を用いた値とする。重量平均分子量/数平均分子量が2～3の範囲のものが特に好ましい。

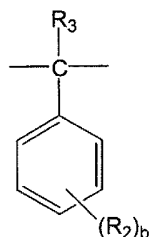
[0025] このようなエポキシ樹脂としては、具体的には、式(2):

[0026]



[0027] で示され、式中、 X は、同一であっても、異なってもよく、単結合、炭素数1～7の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は基:

[0028]



[0029] であり、ここで、

R_2 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり；

R_3 は、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり、；

b は、同一であっても、異なってもよく、0～5の整数であり；

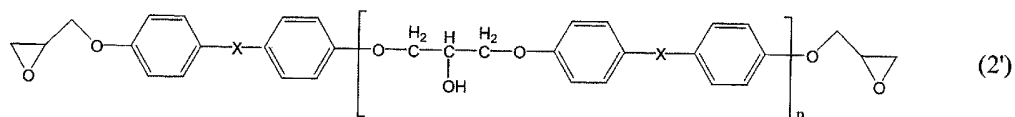
R_1 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり；

a は、同一であっても、異なってもよく、0～4の整数であり；

n は、平均値を表し、25～500である、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0030] 特に、式(2)において、 a が0である、式(2')：

[0031]

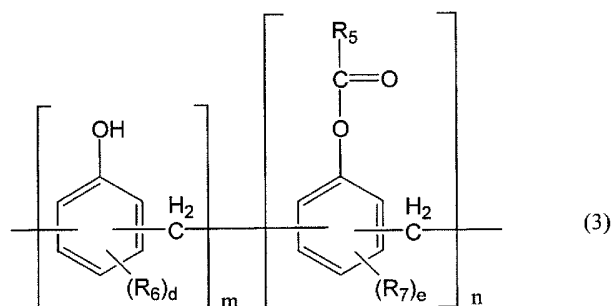
[0032] で示され、式中、 X 、 n は式(2)と同義である、エポキシ樹脂が好ましい。

[0033] これらのエポキシ樹脂は、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0034] 本発明の樹脂組成物は、(B)フェノール性水酸基の少なくとも一部を脂肪酸エステル化した変性フェノールノボラックを含む。

[0035] (B)成分としては、例えば、式(3)：

[0036]



[0037] で示され、式中、 R_5 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくはメチル基であり、

R_6 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～5のアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、

R_7 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～5のアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、

d は、同一であっても、異なってもよく、0～3の整数であり、

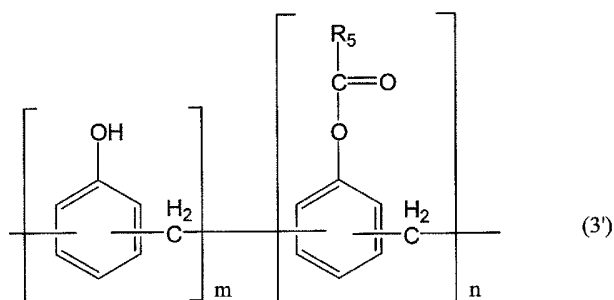
e は、同一であっても、異なってもよく、0～3の整数であり、

$n:m$ は、1:1～1.2:1であることができる。式(3)における n 、 m は、繰り返し単位の平均値であり、繰り返し単位の順序は限定されず、ブロックでもランダムでもよい。

[0038] 式(3)において、 n と m の比は、約1:1であることがより好ましい。 n と m の合計としては、例えば2～4とすることができる。

[0039] 好ましくは、式(3)において、 d 及び e が0である：式(3')

[0040]



[0041] で示され、式中、 R_5 、 n 及び m は上記と同義である、変性フェノールノブロックが挙げ

られる。特に好ましくは、R₅がメチル基のアセチル化フェノールノボラックである。

[0042] これらの変性フェノールノボラックは、単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0043] 本発明の樹脂組成物には、(A)成分100重量部に対して、(B)成分を30～200重量部で配合することができる。配合量がこの範囲であると、硬化性が良好で、フィルム化しやすく、かつ良好な誘電特性が期待できる。好ましくは、(A)成分100重量部に対して、(B)成分が50～180重量部である。なお、(A)成分が上記のフェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂の場合、(B)成分を30～70重量部で配合することが特に好ましく、上記の二官能性直鎖状エポキシ樹脂の場合、(B)成分を120～180重量部で配合することが特に好ましい。

[0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、場合により(C)イソシアナート化合物を含む。エポキシ樹脂中に水酸基がある場合はその水酸基や、エポキシ樹脂が開環した際に生成する水酸基と、イソシアナート化合物中のイソシアナト基が反応して、ウレタン結合を形成し、硬化後のポリマーの架橋密度を上げ、分子の運動性をさらに低下させるとともに、極性の大きい水酸基が減少するため、一層の誘電率の低下、誘電正接の低下が可能になると考えられるので、このような誘電特性が要求されるような場合、特に好ましい。さらに、一般にエポキシ樹脂は分子間力が大きく、フィルム化する場合に均一な成膜が困難であり、かつフィルム化してもフィルム強度が弱く、フィルム形成時にクラックが入りやすい傾向があるが、イソシアナート化することにより、これらの欠点を除くことができるため、加工性の点からも好ましい。

[0045] (C)成分としては、2個以上のイソシアナト基を有するイソシアナート化合物が挙げられる。例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、シクロヘキシルレンジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、リンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリ(イソシアナトフェニル)トリホスファート等である。好まし

くは、HMDI(ヘキサメチレンジイソシアナート)、DPMDI(ジフェニルメタンジイソシアナート)である。また、イソシアナート化合物には、イソシアナート化合物の一部が環化反応により、イソシアヌレート環を形成したプレポリマーを含むものとする。例えば、イソシアナート化合物の3量体を含むプレポリマーが挙げられる。

[0046] (C)成分は、特に上記の二官能性直鎖状エポキシ樹脂との組み合わせで使用する事が好ましい。上記の二官能性直鎖状エポキシ樹脂中には水酸基が存在するため、この水酸基と(C)成分のイソシアナト基が反応することができるためである。さらにエポキシ樹脂の開環反応に伴う生成した水酸基との反応も並行しているため、効果の向上が見込めるからである。

[0047] (C)成分は、(A)成分100重量部に対して、100～400重量部で使うことができる、好ましくは300～350重量部である。配合量がこの範囲であると、フィルム形成時に、発泡が抑えられ均一なフィルムになりやすく、またハジキ現象が生じにくい。さらに、形成したフィルムを乾燥させた後クラックが生じにくく、フィルムの操作性に優れ、誘電特性も良好であることが期待できる。

[0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、場合により(D)無機フィラーを含む。無機フィラーは、成分(A)～(C)を含むエポキシ樹脂組成物に、さらに所望の電氣的及び／又は物理的性質を付与するものであり、本発明の樹脂組成物の用途に応じて適宜選択されるが、例えば、熱伝導性物質、不要輻射吸収性物質、セラミック誘電体物質などである。

[0049] 具体的に、例えば熱伝導性物質としては、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素などの酸化物、窒化アルミニウム、窒化ホウ素などの窒化物、不要輻射吸収性物質としては、フェライトなどの酸化鉄が挙げられ、さらにセラミック誘電体物質としてはチタン酸バリウム、酸化チタンなどが挙げられる。好適には、要求される機能性フィルムに応じて窒化アルミニウム、窒化ホウ素、フェライト、セラミック誘電体物質から選択される。

[0050] なお、本発明の樹脂組成物は、それ自身は高周波領域で低誘電率・低誘電正接を有する硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物であるが、セラミック誘電体物質を添加することにより、低誘電正接を維持しながら、誘電率を低誘電率から高誘電率へと変化させることが可能である。高誘電率・低誘電正接を有するプリント配線板用の材

料は、一般に高周波領域でのプリント配線板の小型化の点から有用である。

- [0051] これらの無機フィラーの使用量は、所望の性質を発揮させるのに必要な量であって、かつフィルム形成が可能な量であれば、特に制限されるものではないが、成分(A)～(C)の合計100重量部に対して、200～500重量部であり、特に、350～470重量部、より特定のには380～420重量部使用することが、無機フィラーの樹脂組成物に対する分散性や、得られる樹脂組成物の加工性の点から好ましい。
- [0052] 本発明で使用し得る無機フィラーは、粒状、粉末状、りん片等のいずれの形態であってもよいが、その平均粒径(粒状でない場合は、その平均最大径)が、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが、無機フィラーの樹脂組成物に対する分散性や、得られる樹脂組成物の加工性の点から好ましい。特に $0.3\mu\text{m}$ 以下のものが、薄型フィルムを成形する点から好ましい。
- [0053] 本発明で使用し得る無機フィラーは、必要に応じて、表面処理を施されたものであってもよい。例えば、粒子表面に酸化皮膜を形成させたものであってもよい。
- [0054] 本発明の樹脂組成物には、任意の成分として硬化促進剤を配合することができる。硬化促進剤としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の複素環化合物イミダゾール類のエポキシ樹脂組成物の硬化促進剤として公知のものを使用することができる。硬化促進剤は、(A)成分100重量部に対して、1～10重量部で使用することが好ましい。また、重合開始剤を配合することでき、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノート等公知のものを使用することができる。重合開始剤は、(A)成分100重量部に対して、1～10重量部で使用することが好ましい。
- [0055] 本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、粘着性付与剤、消泡剤、流動調整剤、成膜補助剤及び／又は分散助剤等の添加剤を配合することができる。成膜補助剤としては、例えばジビニルベンゼンを使用することができる。成膜補助剤は、(A)成分100重量部に対して、50～150重量部で使用することが好ましい。
- [0056] また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、弾性率の向上、膨張係数の低下、ガラス転移温度(T_g 値)の変更等のために、必要に応じて、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、脂環式エポキシ樹

脂、ビフェニルエポキシ樹脂等の(A)成分以外のエポキシ樹脂を各種選択して配合することができる。

[0057] また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、脂肪酸エステル化されていないフェノールノボラック、クレゾールノボラック樹脂、フェノール数核体、例えば3～5核体程度等のフェノール類等の公知エポキシ樹脂硬化剤を配合することができる。

[0058] 本発明の樹脂組成物は、慣用の方法により製造することができる。例えば溶媒の存在下又は非存在下に(A)、(B)及び場合により(C)成分の各々を加熱真空混合ニーダーにより混合した後、場合により(D)成分を添加してもよく、あるいは、全ての成分を同時に混合してもよい。樹脂成分は所定の溶剤濃度に溶解し、それらを40～60℃に加温された反応釜に所定量投入し、回転数500rpm～1000rpmで回転させながら、常圧混合を30分行うことができる。その後、真空下(最大1トール)で更に30分～60分混合攪拌することができる。ただし(D)成分を他の成分と同時に攪拌する場合は、真空下での混合攪拌時間を30～60分延長するのが好ましい。

[0059] 本発明のフィルムは、本発明の樹脂組成物より、公知の方法により得ることができる。例えば本発明の樹脂組成物を、溶剤で希釈してワニスとし、これを支持体の少なくとも片面に塗布し、乾燥及び／又は硬化の後、支持体付の未硬化／硬化フィルム、又は支持体を剥離した硬化フィルムとして提供することができる。

[0060] ワニスに使用可能な溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類;更に、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の高沸点溶媒等が挙げられる。溶剤の使用量は、特に限定されず、従来から使用されている量とすることができるが、好ましくは、固形分に対して20～90重量%である。

[0061] 支持体は、フィルムの製造方法における所望の形態により適宜選択され、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム等の金属箔、ポリエステル、ポリエチレン等の樹脂のキャリアフィルム等が挙げられる。本発明の樹脂組成物により形成されるフィルムを、支持体から剥離したフィルムの形態として得る場合、支持体は、シリコン化合物等で離型処理されていることが好ましい。

- [0062] ワニスを塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、スロットダイ方式、マイクログラビア方式、ドクターコーター方式等が挙げられ、所望のフィルムの厚みなどに応じて適宜選択されるが、特にマイクログラビア方式が、フィルムの厚みを薄く設計しうることから好ましい。塗布は、乾燥及び／又は硬化後に形成されるフィルムの厚みが、本発明のフィルムの厚みとなるように行われる。このような厚みは、当業者であれば、溶剤含有量から導くことができる。
- [0063] 本発明の樹脂組成物が、(D)成分を含まない場合、フィルムの厚みは、用途に応じて要求される機械的強度などの特性に基づいて適宜設計されるが、一般に18～30 μm 、特には10～30 μm であり、また特に薄型化が要求されるような場合には、10 μm ～20 μm であるのが好ましい。本発明のフィルムは、このような範囲においても、プリント配線板の材料として、十分な物理的・電気的特性を保持することができる。
- [0064] 本発明の樹脂組成物が、(D)成分を含む場合、フィルムの厚みは、無機フィラーの含有量等を勘案し、用途に応じて要求される機械的強度などの特性に基づいて適宜設計されるが、一般に20～200 μm の厚みとすることができ、好ましくは30～90 μm の厚みとすることができる。
- [0065] 乾燥の条件は、ワニスに使用される溶剤の種類や量、ワニスの使用量や塗布の厚みなどに応じて適宜設計され、特に限定されるものではないが、例えば、60℃～120℃であり、大気圧下で行うことが好ましい。
- [0066] 硬化の条件は、特に限定されないが、例えば、硬化温度を段階的に上昇させることができ、具体的には80℃、100℃、150℃、180℃に段階的に温度を引き上げることができる。また、硬化時間はフィルムの完全な硬化状態を維持する条件とすることができる。
- [0067] さらに本発明は、上記本発明のフィルムと、導電体(好ましくは、銅箔)とを含む、導電体付フィルムにも関する。本発明の導電体付フィルムは、本発明のフィルムと、導電体とを含むものであれば、いかなるものであってもよく、これらは常法により得ることができるが、例えば、上述のフィルムを形成する方法で述べた支持体として導電体である金属箔を使用することが好ましい。本発明のフィルムは、乾燥及び／又は硬化後には、導電体である金属箔及びポリイミドなどの絶縁基材に対し十分な接着強度を

有するものであり、具体的に本発明の導電体付フィルムは、硬化後には、導電体層と接着フィルム層との間の剥離強度が、 $3\text{N}/\text{cm}$ 以上、好ましくは $5\text{N}/\text{cm}$ 以上、より好ましくは $5\sim 10\text{N}/\text{cm}$ と実用上十分な接着強度を有している。

- [0068] 本発明の導電体付フィルムに用いられる導電体は、銅、アルミニウム、銀又はプラチナあるいはこれらの金属の合金など、導電層を形成できるものであればよいが、導電性や、入手が容易であることなどのから、銅の使用が好ましい。導電層の厚みは、導電体の種類や、プリント配線板の製造方法などに依存するが、例えば、銅箔を使用する場合、 $12\sim 35\mu\text{m}$ 厚の銅箔（電解銅箔又は圧延銅箔のいずれでもよい）であり、特に $12\sim 18\mu\text{m}$ 厚の銅箔であるのが好ましい。
- [0069] 一般に、銅箔と絶縁基材とを、接着剤を介して接着させる場合、銅箔の厚みは $18\sim 35\mu\text{m}$ であるのが好ましい。銅箔の厚みが $18\mu\text{m}$ より薄い場合、例えば $12\mu\text{m}$ の銅箔を、接着剤を介して絶縁基材と接着させようとする、銅箔のしわや破断といった問題が生じやすくなり、一般的に取り扱いが困難となる。したがって、銅箔自体は従来から薄厚のものが市販されていたものの、それを用いることは実質的に困難であった。
- [0070] 一方本発明では、上記に述べたように、例えば銅箔を支持体として、本発明の樹脂組成物のワニス直接塗布し、乾燥させ、さらに場合により回路を形成するという工程も含めて、一連の作業を連続的且つ一体的に行うことが可能である。ここで得られた（場合により、回路が形成されている）銅箔付接着フィルムを絶縁基材と接着させようとする場合、銅箔付接着フィルムを、絶縁基材に配し、接着フィルム層を硬化させることにより、所望の位置に固定させればよく、新たに接着剤を塗布する必要はない。したがって、銅箔も、ワニスを塗布する際に破断しない範囲であれば使用することができ、しわや破断といった上記のような問題点が生じ難くなるため、上記に挙げたものよりもさらに薄い銅箔、例えば $2\sim 12\mu\text{m}$ 厚のものも使用可能となり、プリント配線板の更なる薄型化を図ることができる。
- [0071] 本発明のエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムは、プリント配線板、モジュール基板等に用いることができる。より具体的には、本発明のフィルムは、例えばフレキシブルプリント配線板といった、前述したプリント

配線板の導電体層と基材との間の接着剤層として、あるいはプリント配線板の基板の上下側の保護膜、多層配線板の層間絶縁膜として、または導体パターンの保護層のカバーフィルム、アース部分に相当する多層プリント基板(有機材料製、無機材料製)の最外装に高周波回路形成層を付与するための絶縁膜等として、電子部品の製造に使用することができる。

実施例

[0072] 以下、本発明を、実施例によってさらに詳細に説明する。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、配合量の単位は、特に断らない限り、重量部である。

[0073] 実施例1～2、比較例1～5

表1に示す配合で、樹脂組成物のワニスを調製した。次いで、得られたワニスからフィルムを形成し、以下の評価1～9に従って試験した。結果を表1に示す。

[0074] 評価1(誘電特性)

支持体である離型剤付フィルム(シリコン系離型剤、PETフィルム)上に、ドクターコーター、スロットダイコーター又はマイクログラビヤコーターを用いて、硬化後の厚みが2～90 μm となるよう塗布し、乾燥後、未硬化のフィルムを得た。

[0075] その後、80℃で30分、100℃で60分、150℃で60分、180℃で60分の条件で硬化させ、支持体を剥した後、150℃に加熱したガラス板ではさみ平らな状態にしたフィルムを得た。この硬化フィルムに、さらに同じ組成の未硬化のフィルムをスタックし、真空加熱硬化を行った。得られたフィルムを幅1.5mm、長さ80mm、厚さ0.5mmに加工し、試料とした。

[0076] 試料を、室温で、空洞共振器(機器名:摂動法誘電体測定装置、関東電子応用開発(株)製)を用いて、誘電率、誘電正接を測定した。結果を表1に示す。

[0077] 評価2(塗布厚さ)

各種の厚さの電解銅箔(2、5、12、18及び35 μm)上に、マイクログラビヤコーターを用いて、得られたワニスを硬化後の厚みが2～90 μm となるよう塗布した。その後、80℃で30分、100℃で60分、150℃で60分、180℃で60分の条件で硬化させた。銅箔付フィルムがカール無しで維持できる樹脂層の塗布厚さを評価した。結果を

表1に示す。

[0078] 評価3(剥離強度)

各種の厚さの電解銅箔(2、5、12、18及び35 μm)に、得られたワニス塗布し、90°Cで乾燥させ、次いで150°Cで硬化させ、樹脂層の厚さが50 μm である銅箔付フィルムを得た。得られた銅箔付フィルムの剥離強度をJIS C5016 8.3に従って測定した。結果を表1に示す。なお、銅破断とは、フィルムとの剥離以前に銅自体が破断したことを意味する。

[0079] 評価4(せん断接着強度)

評価は、評価1と同様の方法で得られた未硬化フィルムを用いて、JIS C6481 5.7に沿って実施した。このとき未硬化フィルム厚さは30 μm のものを用いた。基板の幅は20mm、貼り合わせ長さも20mmとした。PMID(ポリイミド)は厚さ250 μm 、他は1mmの厚さの材料を使用した。結果を表1に示す。

[0080] 評価5(保存性)

評価1と同様の方法で得られたPET上に作成した未硬化のフィルム(厚さ30 μm)を、25°Cで、65から85RH%の環境下に所定の時間放置した後、FR-4上に重ね、クリップで留める。この状態で150°Cの乾燥機に入れ20分後に取り出し、PET基板からはがれるかを見た。またPET基板から剥離、AlとAlの間に挟み150°Cで20分硬化し、ラップシエア強度を測定した。初期値の $\pm 5\%$ 以内であれば変化なしとした。この時間を保存性として示した。結果を表1に示す。

[0081] 評価6(転写性)

評価1と同様の方法で得られたPET上に作成した未硬化のフィルム(厚さ30 μm)を、25°Cで、65から85RH%の環境下に放置した後、FR-4上に重ね、クリップで留める。この状態で150°Cの乾燥機に入れ、20分後取り出し、PET基板からはがれるかを見た。結果を表1に示す。

[0082] 評価7(絶縁破壊電圧)

500 μm の銅箔に、評価1と同様の方法で得られた厚さ30 μm の未硬化フィルムを張り、150°Cで、20分硬化した。銅面にリード線をはんだ付けし、シリコンオイルに浸漬する。直径20mmのステンレスボールにリード線を付けた電極をフィルム上に接地

させ、電流が流れるまで電圧を毎秒100Vであげる。電流が流れた電圧を絶縁破壊電圧とし、位置をずらして5回測定し平均値を求めた。結果を表1に示す。

[0083] 評価8(吸水率)

評価1と同様の方法で得られた、厚さ125 μ m、大きさ100×100mmの硬化フィルムを100℃1時間乾燥し、初期重量を求める。その後120℃、85RH%に24時間放置、重量変化から吸水率を求める。結果を表1に示す。

[0084] 評価9(半田リフロー)

260℃のはんだ浴に、評価1と同様の方法で得られた、厚さ25 μ m、大きさ20×20 mmの硬化フィルムを10秒浸漬を3回繰返し、外観のふくれ、クラックなどの有無を観察した。結果を表1に示す。

[0085] 表1

組成		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		(重量部)						
(A)	エポキシ樹脂1	100						
	エポキシ樹脂2		100					
	エポキシ樹脂3			100				
	エポキシ樹脂4				100	100		
	エポキシ樹脂5				100	70		
	エポキシ樹脂6						60	
	エポキシ樹脂7						100	
	エポキシ樹脂8							100
(B)	アセチル化フェノールノック	50	155					
	硬化剤(酸無水物1)				80	80	80	
	硬化剤(酸無水物2)							80
(C)	ヘキサメチレンジイソシアナート		315					
	硬化剤(2-エチル-4-メチルイミダゾール)	3	9	3	3	3	3	3
	成膜補助剤(ジビニルベンゼン)	67	102					
	開始剤(1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノート)	3	9					
	溶剤(エチルメチルケトン)	97	340		90	90	100	100
評価1:		誘電特性						
誘電率	1GHz	2.52	2.71	2.9	3.0	3.3	3.3	3.3
	2GHz	2.52	2.69	3.0	3.0	3.4	3.4	3.2
	5GHz	2.43	2.68	3.3	3.0	3.5	3.3	3.2
誘電正接 ($\tan \delta$)	1GHz	0.0087	0.0109	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
	2GHz	0.0091	0.0104	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02
	5GHz	0.0095	0.0098	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02
評価2:		塗布厚さ(μm)						
銅箔厚さ(μm)	35	5~90	5~90	不均一	不均一	不均一	不均一	不均一
	18	5~50	5~50	〃	〃	〃	〃	〃
	12	3~20	3~20	塗布不可	塗布不可	塗布不可	塗布不可	塗布不可
	5	3~15	3~15	〃	〃	〃	〃	〃
	2	2~10	2~10	〃	〃	〃	〃	〃
評価3:		剥離強度(N/cm)						
銅箔厚さ(μm)	35	5~8	5~10	10<	10<	10<	10<	10<
	18	5~8	5~10	10<	—	—	—	—
	12	銅破断	銅破断	—	—	—	—	—
	5	銅破断	銅破断	—	—	—	—	—
	2	銅破断	銅破断	—	—	—	—	—

評価4:		せん断接着強度 (Kg/cm ²)						
被着体	ポリイミド	20	20	20	30	30	20	20
	AL/AL	80	80	80	100	100	80	80
	鉄/鉄	80	80	120	130	110	90	90
	ガラスエポキシ基板;銅無し	70	60	120	130	110	80	60
評価5:		フィルムの保存性 (at 25°C)						
期間		9ヶ月	9ヶ月	4時間	8時間	8時間	6時間	6時間
評価6:		フィルムの転写性 (at 150°C)						
銅はく		可	可	不可	不可	不可	不可	不可
ポリイミド		可	可	不可	不可	不可	不可	不可
ガラスエポキシ基板;銅無し		可	可	不可	不可	不可	不可	不可
評価7:		絶縁破壊電圧 (DC、単位 Kv)						
		20	20	60	60	90	90	100
評価8:		吸水率 (24時間) wt%						
		0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2
評価9:		半田リフロー (260°C/10秒浸漬); 外観						
評価フィルム厚さ (25 μm)		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

* 溶剤は固形分に対しての重量%表示

* エポキシ樹脂1: フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂。式(1')でn=1~1.2のもの。

* エポキシ樹脂2: 重量平均分子量が39000であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂。エポキシ当量12000g/当量、数平均分子量14500。

* エポキシ樹脂3: 大日本インキ化学工業社製 EP828

* エポキシ樹脂4: 大日本インキ化学工業社製 EP1001

* エポキシ樹脂5: 大日本インキ化学工業社製 EP1007

* エポキシ樹脂6: 日本化薬社製 EOCN1020

* エポキシ樹脂7: ジャパンエポキシレジン社製 YX4000H

* エポキシ樹脂8: 大日本インキ化学工業社製 HP4032D

* アセチル化フェノールノボラック(n:m=1:1)

* 酸無水物1: ジャパンエポキシレジン社製 YH306

* 酸無水物2: 大日本インキ化学工業社製 B650

* ジビニルベンゼン: 新日鉄化学(株)製 DVB960

[0086] 表1に示されるように、本発明の組成物によるフィルムは、誘電特性に優れているこ

とが確認された。一方、従来の組成物によるフィルムは、その特性は、誘電率(5GHz)では3.0以上、誘電正接(5GHz)は0.02以上であった。また、フィルム厚が、2 μ mと薄いものであっても、表1に示した十分な電氣的・物理的特性を有することが確認された。

[0087] 実施例3～10、比較例6～7

表2に示す配合で、無機フィラーを添加した樹脂組成物のワニス調製した。次いで、得られたワニスからフィルムを形成し、上記の評価1及び2～9、並びに以下の評価10～13に従って試験した。結果を表2に示す。

[0088] 評価10(フィルム成形性)

スロットダイコーターを使用して、20から200 μ mのフィルムをPET上に作成した。乾燥厚み精度 $\pm 5\%$ の未硬化フィルムを作成できた。結果を表2に示す。

[0089] 評価11(フィルムの巻き取り性)

10mの未硬化フィルム(厚さ30 μ m)を、37mmの芯に巻き取り、その後広げたフィルムにクラックなどを観察する。結果を表2に示す。

[0090] 評価12(熱伝導率)

熱伝導性フィラーを添加した、実施例6及び7の樹脂組成物のワニスより、評価1の方法に従って得られた100 μ m厚の硬化フィルムの熱伝導性をNETZSCH社製 LFA 447 Nanoflashにより熱拡散係数を算出し、熱伝導率に変換した。結果を表2に示す。

[0091] 評価13(不要輻射吸収性)

ネットワークアナライザー(アジレント・テクノロジー社製、8757D Scalar Network Analyzer/E8247C PSG CW Signal Generator)を用い、図1の模式図に従い、不要輻射吸収性を評価した。電磁波吸収測定は自由空間法を用い、図1に示すように測定試料(無機フィラーとしてフェライトを添加した実施例8の樹脂組成物のワニスより、評価1の方法に従って得られた硬化フィルム:100 μ m厚)を送信アンテナから30cmの距離の位置において反射減衰量 S_{11} を測定することにより電波吸収特性を求めた。結果を図2に示す。

[0092] 表2

組成		実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
		(重量部)				
樹脂組成物 固形分	実施例1	100	100	100	100	100
	実施例2					
	比較例2					
(D)	チタン酸バリウム	380	420			
	酸化チタン			380		
	窒化アルミニウム				380	
	窒化ホウ素					400
	フェライト					
分散助剤(シランカップリング剤)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
評価1;		誘電特性				
誘電率	5GHz	10	20	7	—	—
誘電正接($\tan \delta$)	5GHz	0.010	0.005	0.006	—	—
評価4;		せん断接着強度(Kg/cm ²)				
被着 体	ホリイミド	5	3	5	3	5
	鉄/鉄	15	10	15	10	7
	ガラスエポキシ基板;銅無し	10	10	10	7	5
評価5;		フィルムの保存性(at25°C)				
期間		4ヶ月	4ヶ月	4ヶ月	4ヶ月	4ヶ月
評価6;		フィルムの転写性(at150°C);25°C保存後の転写性を示す。				
銅はく		可	可	可	可	可
ホリイミド		可	可	可	可	可
ガラスエポキシ基板;銅無し		可	可	可	可	可
評価7;		絶縁破壊電圧(DC、単位Kv)				
		15	10	10	10	10
評価8;		吸水率(24時間) wt%				
		0.2	0.3	0.3	0.3	0.5
評価9;		半田ワロー(260°C/10秒浸漬);外観				
評価フィルム厚さ(100μm)		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
評価10;		フィルムの成形性				
20μm~200μm		可	可	可	可	可
評価11;		フィルムの巻き取り性				
紙管径:37mm		可	可	可	可	可
評価12;		熱伝導率(W)				
評価フィルム厚さ(100μm)		—	—	—	7	10

組成		実施例8	実施例9	実施例10	比較例6	比較例7
		(重量部)				
樹脂組成物 固形分	実施例1	100				
	実施例2		100	100		
	比較例2				100	100
(D)	チタン酸バリウム		380	420	380	420
	酸化チタン					
	窒化アルミニウム					
	窒化ホウ素					
	フェライト	420				
分散助剤(シランカップリング剤)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
評価1:		誘電特性				
誘電率	5GHz	—	12	20	10	20
誘電正接($\tan \delta$)	5GHz	—	0.010	0.005	0.6	0.3
評価4:		せん断接着強度(Kg/cm^2)				
被着 体	ポリイミド	5	7	5	10	7
	鉄/鉄	15	15	12	—	—
	ガラスエポキシ基板:銅無し	7	15	12	15	10
評価5:		フィルムの保存性(at25°C)				
期間		4ヶ月	9ヶ月	9ヶ月	6時間	6時間
評価6:		フィルムの転写性(at150°C); 25°C保存後の転写性を示す。				
銅はく		可	可	可	可	可
ポリイミド		可	可	可	可	可
ガラスエポキシ基板:銅無し		可	可	可	可	可
評価7:		絶縁破壊電圧(DC、単位Kv)				
		5	15	10	15	10
評価8:		吸水率(24時間) wt%				
		0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
評価9:		半田リフロー(260°C/10秒浸漬); 外観				
評価フィルム厚さ(100 μm)		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
評価10:		フィルムの成形性				
20 μm ~ 200 μm		可	可	可	不可	不可
評価11:		フィルムの巻き取り性				
紙管径: 37mm		可	可	可	不可	不可
評価12:		熱伝導率(W)				
評価フィルム厚さ(100 μm)		—	—	—	—	—

[0093] *チタン酸バリウム(誘電率75、 $\tan \delta$ 0.05):平均粒径 2 μm 、

*酸化チタン:石原産業株式会社社製、平均粒径 1 μm 、

- * 窒化ホウ素:電気化学工業社製(SP-2)平均粒径 $0.8(\pm 0.4) \mu\text{m}$ 、
- * 不要輻射材料(フェライト):戸田工業株式会社製、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、
- * 窒化アルミニウム:電気化学工業製(WF)、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 。

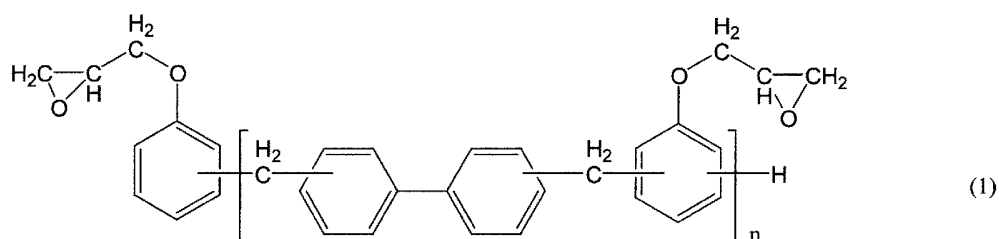
[0094] 表2に示されるように、本発明の無機フィラーを添加した樹脂組成物により形成されたフィルムは、誘電特性に優れていることが確認された。一方、従来の組成物によるフィルムは、薄型のフィルムを形成しようと同時に、接着性その他の特性を大きく損なうことなく、無機フィラーにより所望の特性を付与しうることが確認された。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、高周波数領域(1~5GHz)において低誘電正接を有する硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物を提供することができ、該樹脂組成物を用いて得られるフィルムは、近年の情報の高速・大容量伝送に対応し、且つプリント配線板などの薄型化、高密度化に寄与し得るものである。また本発明によれば、無機フィラーを添加することにより、所望の電氣的、物理的性質が付与され、加工性に優れた硬化物を形成するエポキシ樹脂組成物を提供することができ、該エポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルムは、所望の電氣的、物理的性質に加えて、絶縁性、接着性に優れているため、例えば多層プリント配線板の層間絶縁膜などに有用である。

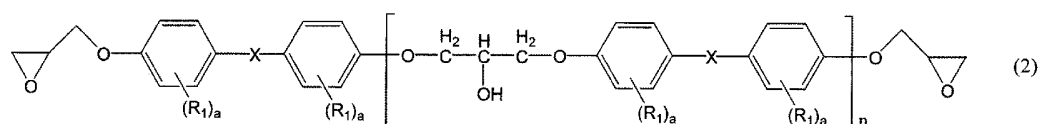
請求の範囲

- [1] (A)フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、及び重量平均分子量が10,000～200,000であり、かつ水酸基を有する二官能性直鎖状エポキシ樹脂よりなる群から選択される1種以上のエポキシ樹脂、並びに
- (B)フェノール性水酸基の少なくとも一部を脂肪酸でエステル化した変性フェノールノボラック、を含むエポキシ樹脂組成物。
- [2] (A)成分100重量部に対して、(B)成分が30～200重量部である、請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。
- [3] (A)成分のノボラック型エポキシ樹脂が、式(1)：

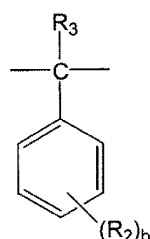


で示され、式中、nは平均値を表し、1～10である、
エポキシ樹脂である、請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

- [4] (A)成分の二官能性直鎖状エポキシ樹脂が、式(2)：



で示され、式中、Xは、同一であっても、異なってもよく、単結合、炭素数1～7の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 又は基：



であり、ここで、

R_2 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり；

R_3 は、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり；

b は、同一であっても、異なってもよく、0～5の整数であり；

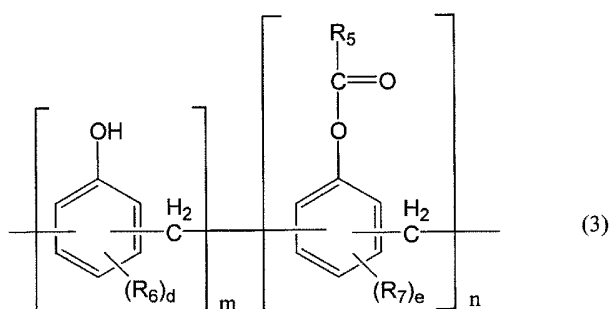
R_1 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～10の炭化水素基又はハロゲン原子であり；

a は、同一であっても、異なってもよく、0～4の整数であり；

n は、平均値を表し、25～500である、

エポキシ樹脂である、請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

[5] (B)成分が、式(3)：



で示され、式中、 R_5 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～5のアルキル基であり、

R_6 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～5のアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、

R_7 は、同一であっても、異なってもよく、炭素数1～5のアルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子であり、

d は、同一であっても、異なってもよく、0～3の整数であり、

e は、同一であっても、異なってもよく、0～3の整数であり、

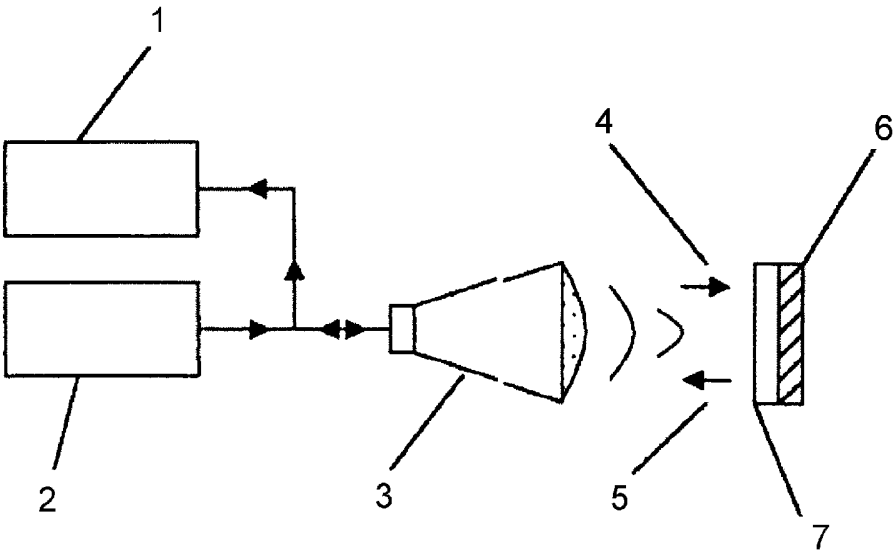
$n:m$ は、1:1～1. 2:1である、

変性フェノールノボラックである、請求項1～4のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組

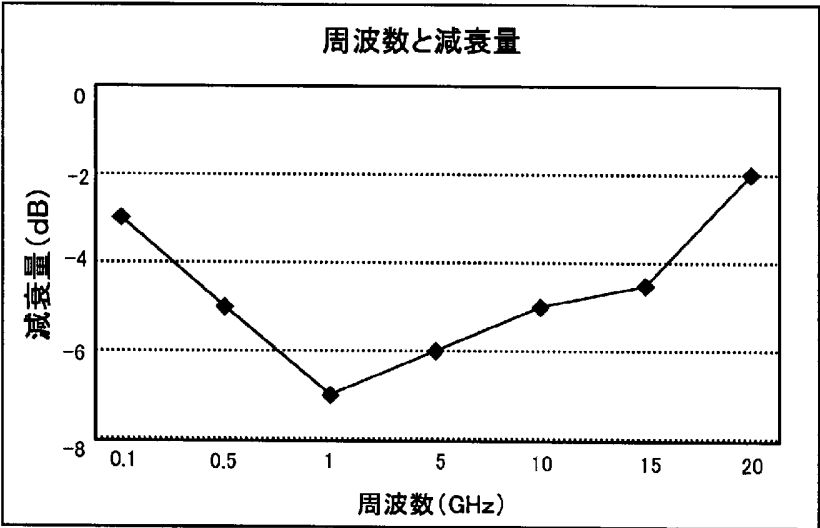
成物。

- [6] (B)成分が、 R_5 がメチルである、式(3)で示される変性フェノールノボラックである、請求項5記載のエポキシ樹脂組成物。
- [7] さらに、(C)イソシアナート化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物。
- [8] さらに、(D)無機フィラーを含む、請求項1～7のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物。
- [9] (D)成分の無機フィラーが、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のものである、請求項8記載のエポキシ樹脂組成物。
- [10] 請求項1～9のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物を含むワニス。
- [11] 請求項1～9のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルム。
- [12] 多層基板の保護膜、層間絶縁膜又はカバーフィルムとしての請求項8記載のフィルム。
- [13] 請求項1～9のいずれか1項記載のエポキシ樹脂組成物を用いて得られるフィルム層が、銅箔上に直接形成されることを特徴とする、銅箔付フィルム。
- [14] フィルム層と、銅箔との剥離強度が、 $5\text{N}/\text{cm}$ 以上である、請求項13記載の銅箔付フィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08G59/62, H01L23/14, H05K1/03 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) Int.Cl. ⁷ C08G59/62, H01L23/14, H05K1/03 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-252957 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-3, 8-14 5-7
Y	JP 10-237162 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Full text (Family: none)	1-3, 5-14
Y	JP 2003-342350 A (Japan Epokishirejin Kabushiki Kaisha), 03 December, 2003 (03.12.03), Full text (Family: none)	1-2, 4-14
☒ 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 12 July, 2005 (12.07.05)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2005 (02.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007202

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 11-140166 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Full text & US 6160078 A	1-3, 5-6, 8
Y	JP 8-34835 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Full text (Family: none)	5-6
Y	JP 9-296026 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 November, 1997 (18.11.97), Full text (Family: none)	5-6
Y	JP 11-60677 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 March, 1999 (02.03.99), Full text (Family: none)	7
A	JP 2003-253018 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/62, H01L23/14, H05K1/03

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.⁷ C08G59/62, H01L23/14, H05K1/03

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

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
X	JP 2003-252957 A (大日本インキ化学工業株式会社)	1-3, 8-14
Y	2003. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	5-7
Y	JP 10-237162 A (日本化薬株式会社) 1998. 09. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-14

☒ 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

12. 07. 2005

国際調査報告の発送日

02. 8. 2005

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)

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9843

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	J P 2003-342350 A (ジャパンエポキシレジン株式会社) 2003. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4- 14
Y	J P 11-140166 A (信越化学工業株式会社) 1999. 05. 25, 全文 & US 6160078 A	1-3, 5- 6, 8
Y	J P 8-34835 A (日立化成工業株式会社) 1996. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	5-6
Y	J P 9-296026 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 11. 18, 全文 (ファミリーなし)	5-6
Y	J P 11-60677 A (日立化成工業株式会社) 1999. 03. 02, 全文 (ファミリーなし)	7
A	J P 2003-253018 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-14