

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157446 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/46 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058735
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)
- (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 2013-074007 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤村 誠(FUJIMURA, Makoto); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 立石 洋平(IATEISHI, Yohei); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 坂野 豪(SAKANO, Takeshi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 番 2 7 号 西新宿 K N 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE EPOXY COMPOSITION, FILM, MULTILAYER FILM, PREPREG, LAMINATE, CURED PRODUCT, AND COMPOSITE BODY

(54) 発明の名称: 硬化性エポキシ組成物、フィルム、積層フィルム、プリプレグ、積層体、硬化物、及び複合体

(57) Abstract: Provided is a curable epoxy composition which contains (A) an epoxy compound, (B) an active ester compound and (C) a phenolic resin containing a triazine structure. The epoxy compound (A) contains 30% by weight or more of (A-1) a polyvalent epoxy compound that has an alicyclic condensed polycyclic structure.

(57) 要約: エポキシ化合物 (A)、活性エステル化合物 (B) 及びトリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) を含む硬化性エポキシ組成物であって、前記エポキシ化合物 (A) が、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物 (A-1) を 30 重量%以上の含有割合で含む、硬化性エポキシ組成物を提供する。



WO 2014/157446 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性エポキシ組成物、フィルム、積層フィルム、プリプレグ、積層体、硬化物、及び複合体

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性エポキシ組成物、フィルム、積層フィルム、プリプレグ、積層体、硬化物、及び複合体に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、多機能化、通信高速化などの追求に伴い、電子機器に用いられる回路基板のさらなる高密度化が要求されており、このような高密度化の要求に応えるために、回路基板の多層化が図られている。このような多層回路基板は、例えば、電気絶縁層とその表面に形成された導体層とからなる内層基板の上に、電気絶縁層を積層し、この電気絶縁層の上に導体層を形成させ、さらに、これら電気絶縁層の積層と、導体層の形成と、を繰り返しながら行うことにより形成される。

[0003] このような多層回路基板の電気絶縁層を構成するための材料としては、一般的にセラミックや熱硬化性樹脂が用いられている。中でも、熱硬化性樹脂としてのエポキシ樹脂は、経済性と性能のバランスの点で優れるため、広く使用されている。

[0004] 電気絶縁層を構成するためのエポキシ樹脂材料としては、例えば、特許文献1には、(A)エポキシ樹脂、(B)活性エステル化合物、(C)トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が開示されている。当該組成物によれば、粗度が小さいにもかかわらず、めっき導体に対して高い密着力を示し、低線膨張率化・低誘電正接化された絶縁層を形成することができると記載されている。

[0005] ところで、前記多層回路基板において導体層は、電気絶縁層に設けられたビアホールを介して層間接続される。ビアホールの形成では、電気絶縁層に

レーザー照射によってビアホール用穴を設けた後、金属めっき処理が行われるが、その前に、レーザー照射で生じた、下層導体層上や電気絶縁層に残存する樹脂残渣（スミア）を除去するためのデスミア処理が行われる。デスミア処理は、例えば、過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウムといった化学酸化剤の溶液に、ビアホール用穴が形成された多層基板を浸漬し、該穴内のスミアを溶解除去することなどで行われる。デスミア処理が不十分で、デスミア性が十分に確保されていないと、ビアホールに金属めっき処理を行っても、スミアが原因で上層導体層と下層導体層との導通性が十分に確保されなくなるおそれがある。

また、多層回路基板において導体層と電気絶縁層は密着している必要があるが、その密着性が弱いと多層回路基板の作製行程中や実装中、さらには電子材料用基板としての使用中などに剥離が起きてしまい、信頼性が十分に確保されなくなるおそれがある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2011-132507号公報（米国特許出願公開第2011/0120761号明細書）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] そこで、本発明者らが検討したところ、上述した特許文献1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて多層プリント配線板の電気絶縁層を形成した場合、耐熱性や電気特性は概ね良好ではあるものの、デスミア性に劣り、導体層との密着性も未だ不十分であることが明らかになった。
- [0008] 本発明の目的は、耐熱性、電気特性及びデスミア性がバランスよく優れ、さらに導体層との密着性やはんだ耐熱性にも優れた電気絶縁層を形成することができる硬化性エポキシ組成物、並びに、これを用いて得られるフィルム、積層フィルム、プリプレグ、積層体、硬化物、及び複合体を提供すること

にある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物を所定量含むエポキシ化合物に対しトリアジン構造含有フェノール樹脂を配合してなる硬化性エポキシ組成物によれば、所望の特性を有する電気絶縁層が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明によれば、

〔１〕エポキシ化合物（Ａ）、活性エステル化合物（Ｂ）及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）を含む硬化性エポキシ組成物であって、前記エポキシ化合物（Ａ）が、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（Ａ－１）を３０重量％以上の含有割合で含む、硬化性エポキシ組成物、

〔２〕前記エポキシ化合物（Ａ）が脂環式エポキシ化合物（Ａ－２）をさらに含む、前記〔１〕記載の硬化性エポキシ組成物、

〔３〕前記エポキシ化合物（Ａ）が、ビスフェノール型エポキシ化合物の含有割合が３０重量％未満である、前記〔１〕又は〔２〕記載の硬化性エポキシ組成物、

〔４〕前記活性エステル化合物（Ｂ）に対する前記トリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）の含有量比が重量比〔トリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）／活性エステル化合物（Ｂ）〕で０．２未満である、前記〔１〕～〔３〕いずれか記載の硬化性エポキシ組成物、

〔５〕前記脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（Ａ－１）が、脂環式縮合多環構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物である、前記〔１〕～〔４〕いずれかに記載の硬化性エポキシ組成物、

〔６〕芳香環及び／又はヘテロ原子を含有し、かつ、エポキシ基に対する反応性を有さない脂環式オレフィン重合体をさらに含有する前記〔１〕～〔５〕いずれかに記載の硬化性エポキシ組成物、

〔７〕前記〔１〕～〔６〕いずれかに記載の硬化性エポキシ組成物からなる

フィルム、

〔８〕前記〔１〕～〔６〕いずれかに記載の硬化性エポキシ組成物からなる接着層と、被めっき層用樹脂組成物からなる被めっき層と、を有する積層フィルム、

〔９〕被めっき層が、脂環式オレフィン重合体を５０重量％以上含むものである前記〔８〕記載の積層フィルム、

〔１０〕前記〔７〕に記載のフィルム又は前記〔８〕若しくは〔９〕に記載の積層フィルムに、繊維基材を含んでなるプリプレグ、

〔１１〕前記〔７〕に記載のフィルム、前記〔８〕若しくは〔９〕に記載の積層フィルム又は前記〔１０〕に記載のプリプレグを、基材に積層してなる積層体、

〔１２〕前記〔１〕～〔６〕いずれかに記載の硬化性エポキシ組成物、前記〔７〕に記載のフィルム、前記〔８〕若しくは〔９〕に記載の積層フィルム、前記〔１０〕に記載のプリプレグ、又は前記〔１１〕に記載の積層体を硬化してなる硬化物、

〔１３〕前記〔１２〕に記載の硬化物の表面に導体層を形成してなる複合体、並びに

〔１４〕前記〔１２〕に記載の硬化物又は前記〔１３〕に記載の複合体を構成材料として含む電子材料用基板、
が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐熱性、電気特性及びデスミア性がバランスよく優れ、さらに導体層との密着性やはんだ耐熱性にも優れた電気絶縁層を形成することができる硬化性エポキシ組成物、並びに、これを用いて得られるフィルム、積層フィルム、プリプレグ、積層体、硬化物、及び複合体が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の硬化性エポキシ組成物は、エポキシ化合物（Ａ）、活性エステル化合物（Ｂ）及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）を含み、前記エ

ポキシ化合物（A）が、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（A-1）を30重量%以上の含有割合で含む組成物である。

[0013] 本発明の硬化性エポキシ組成物は、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（A-1）を所定量含むエポキシ化合物（A）に対しトリアジン構造含有フェノール樹脂（C）を配合してなることを1つの大きな特徴とする。多価エポキシ化合物（A-1）を、硬化剤として作用する活性エステル化合物（B）で硬化させた場合、得られる硬化樹脂からなる電気絶縁層は、良好な耐熱性、電気特性及びデスミア性を有するが、本発明においては、多価エポキシ化合物（A-1）と共に、さらにトリアジン構造含有フェノール樹脂（C）が用いられており、電気絶縁層は、前記特性を維持したまま、さらに、当該電気絶縁層を積層した導体層との密着性やはんだ耐熱性にも優れたものとなる。

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（A-1）を「多価エポキシ化合物（A-1）」と略記する場合がある。

[0015] 〔エポキシ化合物（A）〕

本発明に用いられるエポキシ化合物（A）は、多価エポキシ化合物（A-1）を30重量%以上の含有割合で含む。

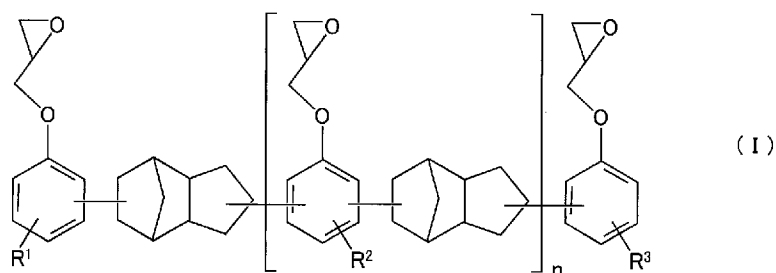
[0016] 〔多価エポキシ化合物（A-1）〕

本発明に用いられる多価エポキシ化合物（A-1）は、1分子中に少なくとも2つのエポキシ基（オキシラン環）を有し、かつ少なくとも1つの脂環式縮合多環構造を有する化合物である。中でも、脂環式縮合多環構造を有し、かつ、1分子中に少なくとも2つのグリシジルエーテル構造を有するものが好ましい。脂環式縮合多環構造を有し、かつ、1分子中に少なくとも2つのグリシジルエーテル構造を有するエポキシ化合物としては、脂環式縮合多環構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物が耐熱性や電気特性の観点で好ましい。

[0017] 前記脂環式縮合多環構造とは、2以上の脂環式単環が縮合（縮環）してな

る構造をいう。当該構造を構成する脂環はヘテロ原子を含んだものであってもよい。縮合環数は特に限定されるものではないが、得られる電気絶縁層の耐熱性や機械的強度を高める観点から、2環以上であるのが好ましく、実用上、その上限としては10環程度である。かかる脂環式縮合多環構造としては、例えば、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、ノルボルナジエン構造、ジシクロペンタジエン構造、及びアダマンタン構造などが挙げられ、ジシクロペンタジエン構造が好ましい。ジシクロペンタジエン構造を有する多価エポキシ化合物（A-1）としては、中でも、以下の一般式（I）：

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を表し、 n は0～50の整数である。 n が2以上の場合、複数の R^2 は、それぞれ同一でも又は相異なってもよい。）

で表される化合物が特に好ましい。

なお、脂環式縮合多環構造は、得られる硬化樹脂において、通常、当該樹脂の主鎖を構成するが、側鎖に存在していてもよい。

[0018] 多価エポキシ化合物（A-1）としては、良好な硬化反応性が得られることから、そのエポキシ当量が、通常、100～1500当量、好ましくは150～500当量のものが好適である。

なお、本明細書において「エポキシ当量」とは1グラム当量のエポキシ基を含むエポキシ化合物のグラム数（g/eq）であり、JIS K 7236の方法に従って測定することができる。

[0019] 本発明に用いられる多価エポキシ化合物（A-1）は、公知の方法に従っ

て適宜製造可能であるが、市販品としても入手可能である。

多価エポキシ化合物（A-1）の市販品の例としては、ジシクロペンタジエン構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物である、例えば、商品名「エピクロンHP7200L、エピクロンHP7200、エピクロンHP7200H、エピクロンHP7200HH、エピクロンHP7200HHH」（以上、DIC社製、「エピクロン」は登録商標）、商品名「Tactix558」（ハンツマン・アドバンスト・マテリアル社製、「Tactix」は登録商標）、商品名「XD-1000-1L、XD-1000-2L」（以上、日本化薬社製）などが挙げられる。

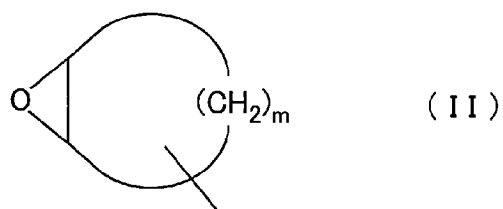
以上の多価エポキシ化合物（A-1）は、それぞれ単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0020] 〔脂環式エポキシ化合物（A-2）〕

本発明に用いられるエポキシ化合物（A）には、得られる電気絶縁層においてデスミア性をより向上させる観点から、脂環式エポキシ化合物（A-2）をさらに含有させるのが好ましい。

[0021] 脂環式エポキシ化合物（A-2）とは、以下の一般式（II）に示すエポキシシクロアルキル基を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

[化2]



（式中、 m は2～10の整数である。）

[0022] 脂環式エポキシ化合物（A-2）としては、中でも、エポキシシクロペンチル基〔上記一般式（II）において $m=3$ のもの〕や、エポキシシクロヘキシル基〔上記一般式（II）において $m=4$ のもの〕を有する化合物が好ましい。また、硬化反応性を高め、得られる電気絶縁層の耐熱性を向上させ

る観点から、エポキシシクロアルキル基を分子内に2個以上有する脂環式多価エポキシ化合物が好適である（上限は、実用的観点から、10個程度）。

[0023] 脂環式エポキシ化合物（A-2）は、良好な硬化反応性が得られることから、そのエポキシ当量が、通常、100～1500当量、好ましくは150～500当量のものが好適である。

[0024] 脂環式エポキシ化合物（A-2）は、公知の方法に従い、少なくとも1個のシクロアルケニル基を有する化合物に対し、m-クロロ過安息香酸、過酢酸、過酸化水素等の過酸化物や酸素等のエポキシ化剤を反応させることにより得ることができるが、市販品としても入手可能である。かかる市販品の例としては、商品名「セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2000、エポリードGT401」（以上、ダイセル化学工業社製、「セロキサイド」及び「エポリード」は登録商標）などが挙げられる。

以上の脂環式エポキシ化合物（A-2）は、それぞれ単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0025] （ビスフェノール型エポキシ化合物）

本発明において、エポキシ化合物（A）として用いられるエポキシ化合物としては、前記多価エポキシ化合物（A-1）を30重量%以上の含有割合で含むこと以外は、特に限定されるものではないが、得られる電気絶縁層のデスミア性を良好に発現させる観点から、エポキシ化合物（A）中、ビスフェノール型エポキシ化合物の含有割合は30重量%未満であることが好ましく、10重量%未満であることがより好ましく、0重量%であることがさらに好ましい（すなわち、本発明の硬化性エポキシ組成物には、ビスフェノール型エポキシ化合物が全く含まれていないことがさらに好ましい）。

[0026] 本明細書においてビスフェノール型エポキシ化合物とは、ビスフェノールとエピハロヒドリンとの反応によって得られるエポキシ化合物の総称である。ビスフェノール型エポキシ化合物は、原料となるビスフェノールの構造により、種々のものが存在する。ビスフェノールとは、2個のヒドロキシフェニル基が、通常、それぞれパラ位で、2価の基を介して結合した化合物であ

る。2価の基の例としては、スルホニル基、スルフィル基、2価の有機基、例えば、炭素数1～6の直鎖状又は分枝状のアルキレン基、炭素数3～6の2価の脂環式炭化水素基、フェニレン基、及びフェニレンジアルキリデン基などが挙げられる。これらの2価の有機基は、ハロゲンやフェニル基等で置換されていてもよい。ビスフェノールの具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAF、ビスフェノールS、ビスフェノールM、ビスフェノールE、ビスフェノールP、ビスフェノールAP、ビスフェノールZなどが挙げられる。

[0027] ビスフェノール型エポキシ化合物の種類は、特に限定されるものではないが、得られる電気絶縁層のデスミア性を良好に発現させる観点から、エポキシ化合物(A)には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールAF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ビスフェノールM型エポキシ化合物、ビスフェノールE型エポキシ化合物、ビスフェノールP型エポキシ化合物、ビスフェノールAP型エポキシ化合物及びビスフェノールZ型エポキシ化合物からなる群から選択される少なくとも1種が30重量%以上の含有割合で含まれないことが好ましい(すなわち、エポキシ化合物(A)中における、これらの含有割合が30重量%未満とされていることが好ましい。)

[0028] (その他のエポキシ化合物)

本発明の硬化性エポキシ組成物には、エポキシ化合物(A)として、上述のエポキシ化合物以外のその他のエポキシ化合物を適宜含有させてもよい。かかるその他のエポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、脂肪族鎖状エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、及びエポキシ変性ゴムなどが挙げられる。これらは適宜市販品として入手可能である。

[0029] 本発明の硬化性エポキシ組成物において、エポキシ化合物(A)中、多価

エポキシ化合物（A-1）の含有割合は30重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上であり、その上限は、通常、95重量%である。多価エポキシ化合物（A-1）の含有割合が30重量%未満では、得られる電気絶縁層において所望の耐熱性、電気特性及びデスミア性が得られない。エポキシ化合物（A）として用いられる多価エポキシ化合物（A-1）以外のエポキシ化合物の含有割合は、特に限定されるものではないが、脂環式エポキシ化合物（A-2）の含有割合としては、得られる電気絶縁層においてデスミア性をより向上させる観点から、通常、10～75重量%、好ましくは20～65重量%である。本発明の効果を良好に発現させる観点から、エポキシ化合物（A）中、ビスフェノール型エポキシ化合物の含有割合は前記の通りであり、その他のエポキシ化合物の含有割合としては、通常、40重量%以下とするのが好適である。本発明の硬化性エポキシ組成物では、エポキシ化合物（A）として上記した種々のエポキシ化合物が、それらの含有割合が、エポキシ化合物（A）中、合計100重量%となるように用いられる。

[0030] 〔活性エステル化合物（B）〕

本発明で用いる活性エステル化合物（B）は、活性エステル基を有するものであればよいが、本発明においては、分子内に少なくとも2つの活性エステル基を有する化合物が好ましい。活性エステル化合物（B）は、本発明で用いるエポキシ化合物（A）の硬化剤として作用する。

[0031] 活性エステル化合物（B）としては、得られる電気絶縁層の耐熱性を高めるなどの観点から、カルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物とを反応させたものから得られる活性エステル化合物が好ましく、カルボン酸化合物と、フェノール化合物及びナフトール化合物からなる群から選択される1種又は2種以上とを反応させたものから得られる活性エステル化合物がより好ましく、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させたものから得られ、かつ、分子内に少なくとも2つの活性エステル基を有する芳香族化合物が特に好ましい。活性エステル化合物（B）は、直鎖状又

は多分岐状であってもよく、活性エステル化合物（B）が、少なくとも2つのカルボン酸を分子内に有する化合物に由来する場合を例示すると、このような少なくとも2つのカルボン酸を分子内に有する化合物が、脂肪族鎖を含む場合には、エポキシ化合物との相溶性を高くすることができ、また、芳香族環を有する場合には、耐熱性を高くすることができる。

[0032] 活性エステル化合物（B）を形成するためのカルボン酸化合物の具体例としては、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。これらのなかでも、得られる電気絶縁層の耐熱性を高める観点より、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸がさらに好ましい。

[0033] 活性エステル化合物（B）を形成するためのヒドロキシ化合物の具体例としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノール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、 α -ナフトール、 β -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。中でも、活性エステル化合物（B）の溶解性を向上させると共に、得られる電気絶縁層の耐熱性を高める観点から、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、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が好ましく、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、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がより好ましく、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がさらに好ましい。

[0034] 活性エステル化合物（B）の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができる。例えば、前記したカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物との縮合反応によって得ることができる。

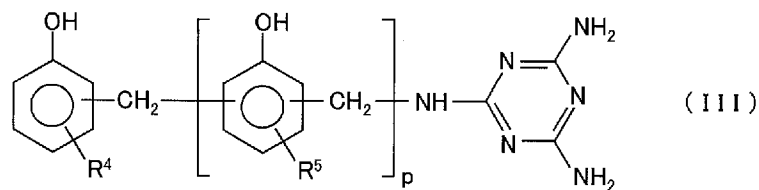
[0035] 本発明においては、活性エステル化合物（B）として、例えば、特開 2002-12650 号公報に開示されている活性エステル基を持つ芳香族化合物及び特開 2004-277460 号公報に開示されている多官能性ポリエステルや、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、商品名「EXB9451、EXB9460、EXB9460S、エピクロン HPC-8000-65T」（以上、DIC 社製、「エピクロン」は登録商標）、商品名「DC808」（ジャパンエポキシレジン社製）、商品名「YLH1026」（ジャパンエポキシレジン社製）などが挙げられる。

[0036] 本発明の硬化性エポキシ組成物中における、活性エステル化合物（B）の配合量は、エポキシ化合物（A）を構成する各エポキシ化合物の合計 100 重量部に対して、好ましくは 20～140 重量部、より好ましくは 40～125 重量部、さらに好ましくは 60～110 重量部の範囲である。また、硬化性エポキシ組成物中の、エポキシ化合物（A）と活性エステル化合物（B）との当量比〔活性エステル化合物（B）の活性エステル基の合計数に対する、エポキシ化合物（A）を構成する各エポキシ化合物のエポキシ基の合計数の比率（エポキシ基量／活性エステル基量）〕は、通常、1 未満、好ましくは 0.6～0.99、より好ましくは 0.65～0.95 の範囲である。活性エステル化合物（B）の配合量を上記範囲とすることにより、得られる電気絶縁層の耐熱性及び電気特性を向上させ、熱膨張率を小さく抑えることができる。なお、上記エポキシ化合物（A）と活性エステル化合物（B）との当量比は、エポキシ化合物（A）の総エポキシ当量と、活性エステル化合物（B）の総活性エステル当量とから求めることができる。

[0037] [トリアジン構造含有フェノール樹脂 (C)]

本発明に用いられるトリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) とは、フェノール、クレゾール及びナフトールなどの芳香族ヒドロキシ化合物と、メラミンやベンゾグアナミンなどのトリアジン環を有する化合物と、ホルムアルデヒドと、の縮合重合体である。トリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) は、典型的には、以下の一般式 (III) で表される構造を有する。

[化3]



(式中、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 p は1～30の整数である。 p が2以上の場合、複数の R^5 は、それぞれ同一であっても又は相異なってもよい。また、式 (III) 中において、少なくとも一方のアミノ基については、アミノ基中に含有される水素原子が、他の基(たとえば、アルキル基等)で置換されていてもよい。)

[0038] トリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) は、前記活性エステル化合物 (B) と同様、フェノール性の活性水酸基の存在により硬化剤として作用するが、本発明の硬化性エポキシ組成物がトリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) を含むことで、得られる電気絶縁層は、当該層が積層された導体層、特に銅からなる導体層に対し優れた密着性を示す。

[0039] トリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) は、公知の方法に従い製造することができるが、市販品としても入手可能である。かかる市販品の例としては、商品名「LA7052、LA7054、LA3018、LA1356」(以上、DIC社製) などが挙げられる。

以上のトリアジン構造含有フェノール樹脂 (C) は、それぞれ単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0040] 本発明の硬化性エポキシ組成物中におけるトリアジン構造含有フェノール

樹脂（Ｃ）の配合量としては、得られる電気絶縁層において電気特性、デスマミア性及び導体層との密着性を良好に発揮させる観点から、前記活性エステル化合物（Ｂ）に対するトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）の含有量比として重量比〔トリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）／活性エステル化合物（Ｂ）〕で０．２未満を満たすのが好ましく、０．１５以下を満たすのがより好ましく、下限としては、通常、０．０１である。

[0041] また、本発明の硬化性エポキシ組成物中、エポキシ化合物（Ａ）と、活性エステル化合物（Ｂ）及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）と、の当量比〔活性エステル化合物（Ｂ）の活性エステル基とトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）の活性水酸基との合計数に対する、エポキシ化合物（Ａ）を構成する各エポキシ化合物のエポキシ基の合計数の比率〔エポキシ基量／（活性エステル基量＋活性水酸基量）〕〕は、通常、１未満、好ましくは０．６～０．９９、より好ましくは０．６５～０．９５の範囲である。上記当量比を上記範囲とすることにより、得られる電気絶縁層において電気特性及びデスマミア性を良好に発揮させることができる。なお、上記エポキシ化合物（Ａ）と、活性エステル化合物（Ｂ）及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）と、の当量比は、エポキシ化合物（Ａ）の総エポキシ当量、活性エステル化合物（Ｂ）の総活性エステル当量及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）の総活性水酸基当量とから求めることができる。

[0042] （その他の成分）

本発明の硬化性エポキシ組成物には、本発明の効果の発現を阻害しない範囲で、適宜、エポキシ化合物（Ａ）、活性エステル化合物（Ｂ）及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（Ｃ）以外の、以下に記載するような、その他の成分をさらに含有させてもよい。

[0043] 本発明の硬化性エポキシ組成物に充填剤を配合することにより、得られる電気絶縁層を低線膨張性のものとすることができる。当該充填剤としては、公知の無機充填剤及び有機充填剤のいずれをも用いることができるが、無機充填剤が好ましい。無機充填剤の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸マ

グネシウム、炭酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、水和アルミナ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、クレーなどを挙げることができる。中でも、耐熱性および電気特性に優れるのでシリカが好ましい。なお、用いる充填剤は、シランカップリング剤等で予め表面処理されたものであってもよい。

本発明の硬化性エポキシ組成物中の充填剤の含有量としては、特に限定されるものではないが、固形分換算で、通常、30～90重量%、好ましくは50～85重量%、より好ましくは60～80重量%である。

[0044] また、本発明の硬化性エポキシ組成物に、芳香環及び／又はヘテロ原子を含有し、かつ、エポキシ基に対する反応性を有さない脂環式オレフィン重合体を配合することにより、該組成物の保存安定性を低下させることなく、該組成物を用いて得られる後述のフィルムや積層フィルムの可撓性を向上させ、それらの取り扱い性を高めることができる。かかる脂環式オレフィン重合体はエポキシ基に対する反応性を有さないものであるが、そのため、エポキシ基に対する反応性を有する官能基を実質的に含有しないものである。ここで、「エポキシ基に対する反応性を有する官能基を実質的に含有しない」とは、脂環式オレフィン重合体が、エポキシ基に対する反応性を有する官能基を、本発明の効果の発現が阻害される程度には含有しないことを意味する。エポキシ基に対する反応性を有する官能基としては、エポキシ基と反応して共有結合を形成可能な構造を有する基が挙げられ、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシ基、及びエポキシ基などの、エポキシ基と反応して共有結合を形成するヘテロ原子含有官能基が挙げられる。

[0045] 上記脂環式オレフィン重合体は、例えば、ヘテロ原子を含有せず芳香環を含有する脂環式オレフィン単量体（a）、芳香環を含有せずヘテロ原子を含有する脂環式オレフィン単量体（b）、芳香環とヘテロ原子とを共に含有する脂環式オレフィン単量体（c）、及び芳香環とヘテロ原子とを共に含有せ

ず、前記脂環式オレフィン単量体（a）～（c）と共重合可能な単量体（d）を適宜組み合わせ、公知の方法に従って重合することで容易に得ることができる。得られる重合体には、さらに水素添加を行ってもよい。

[0046] 前記脂環式オレフィン単量体（a）の具体例としては、5-フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、テトラシクロ[6.5.0.1^{2,5}.0^{8,13}]トリデカ-3,8,10,12-テトラエン（「1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン」ともいう、以下「MTF」と略記する。）、テトラシクロ[6.6.0.1^{2,5}.1^{8,13}]テトラデカ-3,8,10,12-テトラエン（「1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン」ともいう）、8-フェニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンなどが挙げられる。

前記脂環式オレフィン単量体（b）の具体例としては、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン；5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト；5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、N-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド、N-(2-エチルヘキシル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸イミド（以下、「NEHI」と略記する。）、8-メトキシカルボ

ニルテトラシクロ [4. 4. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}. 0] -ドデカ-3-エン、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物（以下、「N D C A」と略記する。）などが挙げられる。

前記脂環式オレフィン単量体（c）の具体例としては、N-（4-フェニル）-（5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド）（以下、「N B P I」と略記する。）、N-（4-メチルフェニル）-（5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド）、2-（4-メトキシフェニル）-5-ノルボルネン、2-ベンジロキシカルボニル-5-ノルボルネンなどが挙げられる。

前記脂環式オレフィン単量体（d）の具体例としては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン（以下、「E d N B」と略記する。）などのノルボルネン類；トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカ-3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）などのジシクロペンタジエン類；テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン、以下「T C D」と略記する。）などのテトラシクロドデセン類；エチレン、プロピレンなどの炭素数2～20の α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエンなどの非共役ジエンなどが挙げられる。

[0047] 本発明の硬化性エポキシ組成物における、芳香環及び／又はヘテロ原子を含有し、かつ、エポキシ基に対する反応性を有さない脂環式オレフィン重合体の配合量としては、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物（A）を構成する各エポキシ化合物の合計100重量部に対して、通常、1～50重量部、好ましくは2～35重量部である。

[0048] 本発明の硬化性エポキシ組成物には、所望により、硬化促進剤を含有させてもよい。硬化促進剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、第2級アミン、第3級アミン、酸無水物、イミダ

ゾール誘導体、有機酸ヒドラジド、ジシアンジアミド及びその誘導体、尿素誘導体などが挙げられる。中でも、イミダゾール誘導体が特に好ましい。

[0049] イミダゾール誘導体としては、イミダゾール骨格を有する化合物であればよく、特に限定されないが、例えば、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ビス-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのアルキル置換イミダゾール化合物；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-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-(2'-シアノエチル)イミダゾールなどのアリール基やアラルキル基などの環構造を含有する炭化水素基で置換されたイミダゾール化合物などが挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0050] 本発明の硬化性エポキシ組成物における、硬化促進剤の配合量としては、エポキシ化合物(A)を構成する各エポキシ化合物の合計100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部である。

[0051] さらに、本発明の硬化性エポキシ組成物には、得られる電気絶縁層の難燃性を向上させる目的で、例えば、ハロゲン系難燃剤やリン酸エステル系難燃剤などの一般の電気絶縁膜形成用の樹脂組成物に配合される難燃剤を適宜配合してもよい。

[0052] また、本発明の硬化性エポキシ組成物には、さらに所望により、難燃助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、紫外線吸収剤(レーザー加工性向上剤)、レベリング剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、磁性体、誘電特性調整剤、靱性剤などの公知の成分を適宜配合してもよい。

[0053] 本発明の硬化性エポキシ組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、上記各成分を、そのまま混合してもよいし、有機溶剤に溶解もし

くは分散させた状態で混合してもよいし、上記各成分の一部を有機溶剤に溶解又は分散させた状態の組成物を調製し、当該組成物に残りの成分を混合してもよい。

[0054] (フィルム)

本発明のフィルムは、上述した本発明の硬化性エポキシ組成物をシート状又はフィルム状に成形してなる成形体である。

[0055] 本発明の硬化性エポキシ組成物を、シート状又はフィルム状に成形して成形体とする際には、本発明の硬化性エポキシ組成物を、所望により有機溶剤を添加して、支持体に塗布、散布又は流延し、次いで乾燥することより得ることが好ましい。

[0056] その際に用いる支持体としては、樹脂フィルムや金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これらのフィルムのうち、耐熱性、耐薬品性、及び剥離性などに優れることから、ポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。金属箔としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。

[0057] シート状又はフィルム状の成形体の厚さは、特に限定されないが、作業性などの観点から、通常、 $1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ である。

[0058] 本発明の硬化性エポキシ組成物を塗布する方法としては、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート、グラビアコートなどが挙げられる。

[0059] なお、本発明においては、シート状又はフィルム状の成形体としては、本発明の硬化性エポキシ組成物が未硬化又は半硬化の状態であることが好ましい。ここで未硬化とは、成形体を、該組成物の調製に用いたエポキシ化合物(A)を構成するエポキシ化合物を溶解可能な溶剤に浸けたときに、実質的

に該エポキシ化合物の全部が溶解する状態をいう。また、半硬化とは、さらに加熱すれば硬化しうる程度に途中まで硬化された状態であり、好ましくは、該組成物の調製に用いたエポキシ化合物を溶解可能な溶剤に該エポキシ化合物の一部（具体的には7重量%以上の量であり、かつ、一部が残存するような量）が溶解する状態であるか、又は、溶剤中に成形体を24時間浸漬した後の体積が、浸漬前の体積の200%以上（膨潤率）になる状態をいう。

[0060] また、本発明の硬化性エポキシ組成物を、支持体上に塗布した後、所望により、乾燥を行ってもよい。乾燥温度は、本発明の硬化性エポキシ組成物が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、20～300℃、好ましくは30～200℃である。乾燥温度が高すぎると、硬化反応が進行すぎて、得られる成形体が未硬化又は半硬化の状態とならなくなるおそれがある。また、乾燥時間は、通常、30秒間～1時間、好ましくは1分間～30分間である。

[0061] そして、このようにして得られる本発明のフィルムは、支持体上に付着させた状態で、又は支持体からはがして、使用される。

[0062] （積層フィルム）

本発明の積層フィルムは、上述した硬化性エポキシ組成物からなる接着層と、被めっき層用樹脂組成物からなる被めっき層と、を有するものである。

[0063] 被めっき層は、特に限定されるものではないが、積層フィルムの電気特性及び耐熱性を向上させる観点から、当該層を構成する樹脂の50重量%以上が脂環式オレフィン重合体からなるものが好ましい。そのような被めっき層を形成するための被めっき層用樹脂組成物としては、通常、極性基を有する脂環式オレフィン重合体、及び硬化剤を含有してなるものが好ましい。

[0064] 極性基を有する脂環式オレフィン重合体としては、特に限定されず、脂環式構造として、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などを有するものが挙げられる。機械的強度や耐熱性などに優れることから、シクロアルカン構造を有するものが好ましい。また、脂環式オレフィン重合体に含有される極性基としては、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル

基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、カルボン酸無水物基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。中でも、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、及びフェノール性水酸基が好ましく、カルボン酸無水物基がより好ましい。

[0065] 被めっき層用樹脂組成物に含有させる硬化剤としては、加熱により極性基を有する脂環式オレフィン重合体に架橋構造を形成させることのできるものであればよく、特に限定されず、一般の電気絶縁膜形成用の樹脂組成物に配合される硬化剤を用いることができる。硬化剤としては、用いる極性基を有する脂環式オレフィン重合体の極性基と反応して結合を形成することができる官能基を2個以上有する化合物を用いるのが好ましい。

[0066] 例えば、極性基を有する脂環式オレフィン重合体として、カルボキシル基やカルボン酸無水物基、フェノール性水酸基を有する脂環式オレフィン重合体を用いる場合に好適に用いられる硬化剤としては、多価エポキシ化合物、多価イソシアナート化合物、多価アミン化合物、多価ヒドラジド化合物、アジリジン化合物、塩基性金属酸化物、有機金属ハロゲン化物などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。また、これらの化合物と、過酸化物とを併用することで硬化剤として用いてもよい。

中でも、硬化剤としては、極性基を有する脂環式オレフィン重合体が有する極性基との反応性が緩やかであり、被めっき層用樹脂組成物の扱いが容易になることから、多価エポキシ化合物が好ましく、グリシジルエーテル型エポキシ化合物や脂環式が多価エポキシ化合物が特に好ましく用いられる。

[0067] 被めっき層用樹脂組成物における、硬化剤の配合量は、極性基を有する脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは10～50重量部の範囲である。硬化剤の配合量を上記範囲とすることにより、本発明の積層フィルムを硬化して得られる硬化物の機械的強度及び電気特性を良好なものとすることができる。

[0068] また、本発明で用いる被めっき層用樹脂組成物は、上記成分以外に、ヒンダードフェノール化合物やヒンダードアミン化合物を含有していてもよい。

[0069] ヒンダードフェノール化合物とは、ヒドロキシル基を有し、かつ、該ヒドロキシル基の β 位の炭素原子に水素原子を有さないヒンダード構造を分子内に少なくとも1つ有するフェノール化合物である。ヒンダードフェノール化合物の具体例としては、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチル・フェニル)プロピオネート、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが挙げられる。

[0070] 被めっき層用樹脂組成物中における、ヒンダードフェノール化合物の配合量は、特に限定されないが、極性基を有する脂環式オレフィン重合体100重量部に対して、好ましくは0.04~10重量部、より好ましくは0.3~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部の範囲である。ヒンダードフェノール化合物の配合量を上記範囲とすることにより、本発明の積層フィルムを硬化して得られる硬化物の機械的強度を良好とすることができる。

[0071] また、ヒンダードアミン化合物とは、4-位に2級アミン又は3級アミンを有する2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン基を分子中に少なくとも一個有する化合物である。アルキルの炭素数としては、通常、1~50である。ヒンダードアミン化合物としては、4-位に2級アミン又は3級アミンを有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル基を分子中に少なくとも一個有する化合物が好ましい。なお、本発明においては、ヒンダードフェノール化合物と、ヒンダードアミン化合物とを併用することが好ましく、これらを併用することにより、本発明の積層フィルムを硬化して得られる硬化物について過マンガン酸塩の水溶液などを用いて、表面粗化処理を行なった

場合に、表面粗化処理条件が変化した場合でも、表面粗化処理後の硬化物を表面粗度の低いものに保つことが可能となる。

[0072] ヒンダードアミン化合物の具体例としては、ビス（２，２，６，６，－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、１〔２－〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕－４－〔３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕－２，２，６，６，－テトラメチルピペリジン、８－ベンジル－７，７，９，９－テトラメチル－３－オクチル－１，２，３－トリアザスピロ〔４，５〕ウンデカン－２，４－ジオンなどが挙げられる。

[0073] ヒンダードアミン化合物の配合量は、特に限定されないが、極性基を有する脂環式オレフィン重合体１００重量部に対して、通常、０．０２～１０重量部、好ましくは０．２～５重量部、より好ましくは０．２５～３重量部である。ヒンダードアミン化合物の配合量を上記範囲とすることにより、本発明の積層フィルムを硬化して得られる硬化物の機械的強度を良好とすることができる。

[0074] また、本発明で用いる被めっき層用樹脂組成物は、上記成分以外に、硬化促進剤を含有していてもよい。硬化促進剤としては、一般の電気絶縁膜形成用の樹脂組成物に配合される硬化促進剤を用いればよいが、例えば、上述した本発明の硬化性エポキシ組成物と同様の硬化促進剤を用いることができる。被めっき層用樹脂組成物中における、硬化促進剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、極性基を有する脂環式オレフィン重合体１００重量部に対して、好ましくは０．００１～３０重量部、より好ましくは０．０１～１０重量部、さらに好ましくは０．０３～５重量部である。

[0075] さらに、本発明で用いる被めっき層用樹脂組成物は、上記成分以外に、充填剤を含有していてもよい。充填剤としては、上述した硬化性エポキシ組成物に用いられる充填剤と同様のものを用いることができる。被めっき層用樹脂組成物中における、充填剤の配合量は、固形分換算で、通常、１～５０重

量％であり、好ましくは2～45重量％、より好ましくは3～35重量％である。

[0076] また、本発明で用いる被めっき層用樹脂組成物は、上記成分以外に、上述した本発明の硬化性エポキシ組成物と同様に、硬化促進剤、難燃剤、難燃助剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、紫外線吸収剤（レーザー加工性向上剤）、レベリング剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、磁性体、誘電特性調整剤、韌性剤などの公知の成分を適宜配合してもよい。これらの任意成分の配合割合は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択すればよい。

[0077] 本発明で用いる被めっき層用樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、上記各成分を、そのまま混合してもよいし、有機溶剤に溶解若しくは分散させた状態で混合してもよいし、上記各成分の一部を有機溶剤に溶解若しくは分散させた状態の組成物を調製し、当該組成物に残りの成分を混合してもよい。

[0078] 本発明の積層フィルムは、このような被めっき層用樹脂組成物と、上述した本発明の硬化性エポキシ組成物とを用いて製造される。具体的には、本発明の積層フィルムは、例えば、以下の2つの方法：（1）上述した被めっき層用樹脂組成物を支持体上に塗布、散布又は流延し、所望により乾燥させ、次いで、その上に、上述した硬化性エポキシ組成物をさらに塗布又は流延し、所望により乾燥させることにより製造する方法；（2）上述した被めっき層用樹脂組成物を支持体上に塗布、散布又は流延し、所望により乾燥させて得られたシート状又はフィルム状に成形してなる被めっき層用成形体と、上述した硬化性エポキシ組成物を支持体上に塗布、散布又は流延し、所望により乾燥させて、シート状又はフィルム状に成形してなる接着層用成形体と、を積層し、これらの成形体を一体化させることにより製造する方法、により製造することができる。これらの製造方法の内、より容易なプロセスであり生産性に優れることから、上記（1）の製造方法が好ましい。

[0079] 上述の（1）の製造方法において、被めっき層用樹脂組成物を支持体に塗

布、散布又は流延する際、及び塗布、散布又は流延された被めっき層用樹脂組成物に硬化性エポキシ組成物を塗布、散布又は流延する際、あるいは上述の（２）の製造方法において、被めっき層用樹脂組成物及び硬化性エポキシ組成物をシート状又はフィルム状に成形して被めっき層用成形体及び接着層用成形体とする際には、被めっき層用樹脂組成物又は硬化性エポキシ組成物を、所望により有機溶剤を添加して、支持体に塗布、散布又は流延することが好ましい。

[0080] その際に用いる支持体としては、樹脂フィルムや金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これらのフィルムのうち、耐熱性、耐薬品性、剥離性などの観点から、ポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。金属箔としては、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。なお、支持体の表面平均粗さ R_a は、通常、 300 nm 以下、好ましくは 150 nm 以下、より好ましくは 100 nm 以下である。

[0081] 上述の（１）の製造方法における、被めっき層用樹脂組成物及び硬化性エポキシ組成物の厚み、あるいは上述の（２）の製造方法における被めっき層用成形体及び接着層用成形体の厚みは、特に限定されないが、積層フィルムとした際における、被めっき層の厚みが、好ましくは $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.5\sim8\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 、また、接着層の厚みが、好ましくは $10\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim60\text{ }\mu\text{m}$ となるような厚みとすることが好ましい。被めっき層の厚みが薄すぎると、積層フィルムを硬化して得られる硬化物上に、無電解めっきにより導体層を形成した際における、導体層の形成性が低下してしまうおそれがあり、一方、被めっき層の厚みが厚すぎると、積層フィルムを硬化して得られる硬化物の線膨張が大きくなるおそれがある。また、接

着層の厚みが薄すぎると、積層フィルムの配線埋め込み性が低下してしまうおそれがある。

[0082] 被めっき層用樹脂組成物及び硬化性エポキシ組成物を塗布する方法としては、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート、グラビアコートなどが挙げられる。

[0083] また、上述の（１）の製造方法における、被めっき層用樹脂組成物を支持体上に塗布、散布又は流延した後、あるいは硬化性エポキシ組成物を被めっき層用樹脂組成物上に塗布、散布又は流延した後、あるいは上述の（２）の製造方法における、被めっき層用樹脂組成物及び硬化性エポキシ組成物を支持体上に塗布した後、所望により、乾燥を行ってもよい。乾燥温度は、被めっき層用樹脂組成物及び硬化性エポキシ組成物が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、 $20\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。また、乾燥時間は、通常、 30 秒間～ 1 時間、好ましくは 1 分間～ 30 分間である。

[0084] 本発明の積層フィルムにおいては、積層フィルムを構成する被めっき層及び接着層が未硬化又は半硬化の状態であることが好ましい。これらを未硬化又は半硬化の状態とすることにより、本発明の積層フィルムを接着性の高いものとすることができる。また、本発明の積層フィルムは、被めっき層により優れためっきのピール強度を発揮しうる。

[0085] （プリプレグ）

本発明のプリプレグは、上述した本発明のフィルム又は本発明の積層フィルムに、繊維基材を含んでなるものである。

[0086] 繊維基材としては、ポリアミド繊維、ポリアラミド繊維やポリエステル繊維等の有機繊維や、ガラス繊維、カーボン繊維等などの無機繊維が挙げられる。また、繊維基材の形態としては、平織りもしくは綾織りなどの織物の形態、または不織布の形態等が挙げられる。繊維基材の厚さは $5\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。薄すぎると取り扱いが困難となり、厚すぎると相対的に樹脂層が薄くなり配線埋め込み性が不十分にな

る場合がある。

[0087] 本発明のプリプレグが、上述した本発明のフィルムに繊維基材を含んでなるものである場合には、本発明のプリプレグは、本発明の硬化性エポキシ組成物を、繊維基材に含浸させることにより、製造することができる。この場合において、本発明の硬化性エポキシ組成物を、繊維基材に含浸させる方法としては、特に限定されないが、粘度などを調整するために本発明の硬化性エポキシ組成物に有機溶剤を添加し、有機溶剤を添加した硬化性エポキシ組成物に繊維基材を浸漬する方法、有機溶剤を添加した硬化性エポキシ組成物を繊維基材に塗布や散布する方法などが挙げられる。塗布又は散布する方法においては、支持体の上に繊維基材を置いて、これに、有機溶剤を添加した硬化性エポキシ組成物を塗布又は散布することができる。なお、本発明においては、シート状又はフィルム状の複合成形体としては、上述したシート状又はフィルム状の成形体と同様に、本発明の硬化性エポキシ組成物が未硬化又は半硬化の状態で含有されていることが好ましい。

[0088] また、本発明の硬化性エポキシ組成物を、繊維基材に含浸させた後、所望により、乾燥を行ってもよい。乾燥温度は、本発明の硬化性エポキシ組成物が硬化しない程度の温度とすることが好ましく、通常、20～300℃、好ましくは30～200℃である。乾燥温度が高すぎると、硬化反応が進行しすぎて、得られる複合成形体が未硬化又は半硬化の状態とならなくなるおそれがある。また、乾燥時間は、通常、30秒間～1時間、好ましくは1分間～30分間である。

[0089] あるいは、本発明のプリプレグが、上述した本発明の積層フィルムに繊維基材を含んでなるものである場合には、本発明のプリプレグは、一方の面に接着層と、他方の面に被めっき層、内部に繊維基材を有するものであることが好ましく、その製造方法は限定されないが、たとえば、以下の方法：（１）支持体付き硬化性エポキシ組成物フィルムと支持体付き被めっき層用樹脂組成物フィルムを、繊維基材を間に挟むように各フィルムの樹脂層側を合わせて、所望により加圧、真空、加熱などの条件のもとで積層して製造する方

法；（２）硬化性エポキシ組成物又は被めっき層用樹脂組成物のいずれかを繊維基材に含浸して、所望により乾燥することでプリプレグを作製し、このプリプレグにもう一方の樹脂組成物を塗布、散布又は流延することにより、若しくはもう一方の支持体付き樹脂組成物フィルムを積層することにより製造する方法；（３）支持体上に硬化性エポキシ組成物又は被めっき層用樹脂組成物のいずれかを塗布、散布又は流延などにより積層し、その上に繊維基材を重ね、さらにその上からもう一方の樹脂組成物を塗布、散布又は流延することにより積層し、所望により乾燥させることで製造することができる。なお、いずれの方法も組成物には所望により有機溶剤を添加して、組成物の粘度を調整することにより、繊維基材への含浸や支持体への塗布、散布又は流延における作業性を制御することが好ましい。

[0090] また、この際に用いる支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどの樹脂フィルムや、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などの金属箔が挙げられ、これらは、プリプレグの一方の面だけでなく、両方の面に付いていてもよい。

[0091] 本発明のプリプレグの厚みは、特に限定されないが、被めっき層の厚みが、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.5 \sim 8 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 、また、接着層の厚みが、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \sim 60 \mu\text{m}$ となるような厚みとすることが好ましい。

[0092] 本発明のプリプレグを製造する際に、被めっき層用樹脂組成物及び硬化性エポキシ組成物を塗布する方法としては、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコート、グラビアコートなどが挙げられる。

[0093] また、本発明のプリプレグにおいては、上記した本発明のフィルム及び積層フィルムと同様に、プリプレグを構成する樹脂組成物が未硬化又は半硬化

の状態であることが好ましい。

[0094] そして、このようにして得られる本発明のプリプレグは、これを加熱し、硬化させることにより硬化物とすることができる。

[0095] 硬化温度は、通常、30～400℃、好ましくは70～300℃、より好ましくは100～200℃である。また、硬化時間は、0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間である。加熱の方法は特に制限されず、例えば、電気オープンなどを用いて行えばよい。

[0096] (積層体)

本発明の積層体は、上述した本発明のフィルム、積層フィルム又はプリプレグを基材に積層してなるものである。本発明の積層体としては、少なくとも、上述した本発明のフィルム、積層フィルム又はプリプレグを積層してなるものであればよいが、表面に導体層を有する基板と、上述した本発明のフィルム、積層フィルム又はプリプレグからなる電気絶縁層とを積層してなるものが好ましい。

[0097] 表面に導体層を有する基板は、電気絶縁性基板の表面に導体層を有するものである。電気絶縁性基板は、公知の電気絶縁材料（例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ化合物、マレイミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテル、ガラス等）を含有する樹脂組成物を硬化して形成されたものである。導体層は、特に限定されないが、通常、導電性金属等の導電体により形成された配線を含む層であって、更に各種の回路を含んでいてもよい。配線や回路の構成、厚み等は、特に限定されない。表面に導体層を有する基板の具体例としては、プリント配線基板、シリコンウェーハ基板等を挙げることができる。表面に導体層を有する基板の厚みは、通常、10μm～10mm、好ましくは20μm～5mm、より好ましくは30μm～2mmである。

[0098] 本発明で用いる表面に導体層を有する基板は、電気絶縁層との密着性を向上させるために、導体層表面に前処理が施されていることが好ましい。前処理の方法としては、公知の技術を、特に限定されず使用することができる。

例えば、導体層が銅からなるものであれば、強アルカリ酸化性溶液を導体層表面に接触させて、導体表面に酸化銅の層を形成して粗化する酸化処理方法、導体層表面を先の方法で酸化した後に水素化ホウ素ナトリウム、ホルマリンなどで還元する方法、導体層にめっきを析出させて粗化する方法、導体層に有機酸を接触させて銅の粒界を溶出して粗化する方法、及び導体層にチオール化合物やシラン化合物などによりプライマー層を形成する方法等が挙げられる。これらのうち、微細な配線パターンの形状維持の容易性の観点から、導体層に有機酸を接触させて銅の粒界を溶出して粗化する方法、及び、チオール化合物やシラン化合物などによりプライマー層を形成する方法が好ましい。

[0099] 本発明の積層体は、通常、表面に導体層を有する基板上に、上述した本発明のフィルム（すなわち、本発明の硬化性エポキシ組成物を、シート状又はフィルム状に成形してなる成形体）、積層フィルム（すなわち、本発明の硬化性エポキシ組成物からなる接着層と、被めっき層とからなるシート状又はフィルム状の成形体）、又はプリプレグ（本発明のフィルムに繊維基材を含んでなる複合成形体、又は、本発明の積層フィルムに繊維基材を含んでなる複合成形体）を加熱圧着することにより、製造することができる。

[0100] 加熱圧着の方法としては、支持体付きの成形体又は複合成形体を、上述した基板の導体層に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着（ラミネーション）する方法が挙げられる。加熱加圧することにより、基板表面の導体層と成形体又は複合成形体との界面に空隙が実質的に存在しないように結合させることができる。前記成形体又は複合成形体は、通常、未硬化又は半硬化の状態で基板の導体層に積層されることになる。

[0101] 加熱圧着操作の温度は、通常、30～250℃、好ましくは70～200℃であり、加える圧力は、通常、10kPa～20MPa、好ましくは100kPa～10MPaであり、時間は、通常、30秒～5時間、好ましくは1分～3時間である。また、加熱圧着は、配線パターンの埋め込み性を向上

させ、気泡の発生を抑えるために減圧下で行うのが好ましい。加熱圧着を行う減圧下の圧力は、通常 $100\text{ kPa} \sim 1\text{ Pa}$ 、好ましくは $40\text{ kPa} \sim 10\text{ Pa}$ である。

[0102] (硬化物)

本発明の硬化物は、本発明の硬化性エポキシ組成物を硬化してなるものであり、当該組成物で構成される、本発明のフィルム、積層フィルム、プリプレグ、及び積層体を硬化してなるいずれのものも含まれる。硬化は、後述する硬化条件にて、本発明の硬化性エポキシ組成物やフィルム等を適宜加熱することで行うことができる。

[0103] 例えば、本発明の積層体については、それを構成する、本発明のフィルム、積層フィルム又はプリプレグを硬化する処理を行なうことで、硬化物とすることができる。硬化は、通常、導体層上に、本発明のフィルム、積層フィルム又はプリプレグが形成された基板全体を加熱することにより行う。硬化は、上述した加熱圧着操作と同時に行うことができる。また、まず加熱圧着操作を硬化の起こらない条件、すなわち比較的低温、短時間で行った後、硬化を行ってもよい。本発明のフィルム等は、本発明の硬化性エポキシ組成物を用いてなるが、多価エポキシ化合物 (A-1) を、硬化剤として作用する活性エステル化合物 (B) で硬化させた場合、加熱時の熔融粘度が低く、優れた樹脂流動性が発揮されるため、得られる硬化樹脂からなる電気絶縁層は、良好な配線埋め込み性を示す。

[0104] また、電気絶縁層の平坦性を向上させる目的や、電気絶縁層の厚みを増す目的で、基板の導体層上に本発明のフィルム、積層フィルム又はプリプレグを2以上接して貼り合わせて積層してもよい。

[0105] 硬化温度は、通常、 $30 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 200^\circ\text{C}$ である。また、硬化時間は、通常、 $0.1 \sim 5$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 3$ 時間である。加熱の方法は特に制限されず、例えば電気オーブンなどを用いて行えばよい。

[0106] (複合体)

本発明の複合体は、上述した、本発明の硬化物の表面に導体層を形成してなるものである。

[0107] 例えば、本発明の積層体が多層基板を形成する場合、本発明の複合体は、該積層体の電気絶縁層上に、さらに別の導体層を形成してなるものである。かかる導体層としては金属めっき又は金属箔を使用することができる。金属めっき材料としては、金、銀、銅、ロジウム、パラジウム、ニッケル又はスズ等、金属箔としては前述のフィルム、積層フィルム又はプリプレグの支持体として使用されるものが挙げられる。なお、本発明においては、導体層としては金属めっきを使用する方法の方が、微細配線が可能であるという点より、好ましい。以下、本発明の複合体の製造方法を、本発明の複合体の一例として、導体層として金属めっきを用いた多層回路基板を例示して、説明する。

[0108] まず、積層体に、電気絶縁層を貫通するビアホールやスルーホールを形成する。ビアホールは、多層回路基板とした場合に、多層回路基板を構成する各導体層を連結するために形成される。ビアホールやスルーホールは、フォトリソグラフィ法のような化学的処理により、又は、ドリル、レーザー、プラズマエッチングなどの物理的処理などにより形成することができる。これらの方法の中でもレーザーによる方法（炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー、UV-YAGレーザーなど）は、より微細なビアホールを電気絶縁層の特性を低下させずに形成できるので好ましい。

[0109] 次に、積層体の電気絶縁層（すなわち、本発明の硬化物）の表面を、粗化する表面粗化処理を行う。表面粗化処理は、電気絶縁層上に形成する導体層との接着性を高めるために行う。

電気絶縁層の表面平均粗度 R_a は、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.3 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ表面十点平均粗さ R_{zj} は、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書において、 R_a は JIS B0601-2001 に示される算術平均粗さであり、表面十点平

均粗さ R_z jis は、JIS B0601-2001 付属書 1 に示される十点平均粗さである。

[0110] 表面粗化処理方法としては、特に限定されないが、電気絶縁層表面と酸化性化合物とを接触させる方法などが挙げられる。酸化性化合物としては、無機酸化性化合物や有機酸化性化合物などの酸化能を有する公知の化合物が挙げられる。電気絶縁層の表面平均粗度の制御の容易さから、無機酸化性化合物や有機酸化性化合物を用いるのが特に好ましい。無機酸化性化合物としては、過マンガン酸塩、無水クロム酸、重クロム酸塩、クロム酸塩、過硫酸塩、活性二酸化マンガ、四酸化オスミウム、過酸化水素、過よう素酸塩などが挙げられる。有機酸化性化合物としてはジクミルパーオキサイド、オクタンイルパーオキサイド、 m -クロロ過安息香酸、過酢酸、オゾンなどが挙げられる。

[0111] 無機酸化性化合物や有機酸化性化合物を用いて電気絶縁層表面を表面粗化処理する方法に格別な制限はない。例えば、上記酸化性化合物を溶解可能な溶媒に溶解して調製した酸化性化合物溶液を電気絶縁層表面に接触させる方法が挙げられる。酸化性化合物溶液を、電気絶縁層の表面に接触させる方法としては、特に限定されないが、例えば、電気絶縁層を酸化性化合物溶液に浸漬するディップ法、酸化性化合物溶液の表面張力を利用して、酸化性化合物溶液を、電気絶縁層に載せる液盛り法、酸化性化合物溶液を、電気絶縁層に噴霧するスプレー法、などいかなる方法であってもよい。表面粗化処理を行うことにより、電気絶縁層の、導体層など他の層との間の密着性を向上させることができる。

[0112] これらの酸化性化合物溶液を電気絶縁層表面に接触させる温度や時間は、酸化性化合物の濃度や種類、接触方法などを考慮して、任意に設定すればよいが、温度は、通常、 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 90^\circ\text{C}$ であり、時間は、通常、 $0.5 \sim 60$ 分間、好ましくは $1 \sim 40$ 分間である。

[0113] なお、表面粗化処理後、酸化性化合物を除去するため、表面粗化処理後の電気絶縁層表面を水で洗浄する。また、水だけでは洗浄しきれない物質が付

着している場合には、その物質を溶解可能な洗浄液でさらに洗浄したり、他の化合物と接触させたりすることにより水に可溶性物質にしてから水で洗浄する。例えば、過マンガン酸カリウム水溶液や過マンガン酸ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液を電気絶縁層と接触させた場合は、発生した二酸化マンガンの皮膜を除去する目的で、硫酸ヒドロキシルアミンと硫酸との混合液などの酸性水溶液により中和還元処理した後に水で洗浄することができる。

[0114] 次いで、積層体の電気絶縁層について表面粗化処理を行った後、電気絶縁層の表面及びビアホールやスルーホールの内壁面に、導体層を形成する。

導体層の形成方法は、密着性に優れる導体層を形成できるという観点より、無電解めっき法により行なうのが好ましい。

[0115] 例えば、無電解めっき法により導体層を形成する際には、まず、金属薄膜を電気絶縁層の表面に形成させる前に、電気絶縁層上に、銀、パラジウム、亜鉛、コバルトなどの触媒核を付着させるのが一般的である。触媒核を電気絶縁層に付着させる方法は特に制限されず、例えば、銀、パラジウム、亜鉛、コバルトなどの金属化合物やこれらの塩や錯体を、水又はアルコールもしくはクロロホルムなどの有機溶剤に0.001～10重量%の濃度で溶解した液（所望により、酸、アルカリ、錯化剤、還元剤などを含有していてもよい。）に浸漬した後、金属を還元する方法などが挙げられる。

[0116] 無電解めっき法に用いる無電解めっき液としては、公知の自己触媒型の無電解めっき液を用いればよく、めっき液中に含まれる金属種、還元剤種、錯化剤種、水素イオン濃度、溶存酸素濃度などは特に限定されない。例えば、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸、水素化硼素アンモニウム、ヒドラジン、ホルマリンなどを還元剤とする無電解銅めっき液；次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルーリンめっき液；ジメチルアミンボランを還元剤とする無電解ニッケルーホウ素めっき液；無電解パラジウムめっき液；次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解パラジウムーリンめっき液；無電解金めっき液；無電解銀めっき液；次亜リン酸ナトリウムを還元剤とす

る無電解ニッケル－コバルト－リンめっき液などの無電解めっき液を用いることができる。

[0117] 金属薄膜を形成した後、基板表面を防錆剤と接触させて防錆処理を施すことができる。また、金属薄膜を形成した後、密着性向上などのため、金属薄膜を加熱することもできる。加熱温度は、通常、50～350℃、好ましくは80～250℃である。なお、この際において、加熱は加圧条件下で実施してもよい。このときの加圧方法としては、例えば、熱プレス機、加圧加熱ロール機などの物理的加圧手段を用いる方法が挙げられる。加える圧力は、通常、0.1～20MPa、好ましくは0.5～10MPaである。この範囲であれば、金属薄膜と電気絶縁層との高い密着性が確保できる。

[0118] このようにして形成された金属薄膜上にめっき用レジストパターンを形成し、更にその上に電解めっきなどの湿式めっきによりめっきを成長させ（厚付けめっき）、次いで、レジストを除去し、更にエッチングにより金属薄膜をパターン状にエッチングして導体層を形成する。従って、この方法により形成される導体層は、通常、パターン状の金属薄膜と、その上に成長させためっきとからなる。

[0119] あるいは、多層回路基板を構成する導体層として、金属めっきの代わりに、金属箔を用いた場合には、以下の方法により製造することができる。

[0120] すなわち、まず、上記と同様にして、フィルム又はプリプレグからなる電気絶縁層と金属箔からなる導体層とから構成される積層体を準備する。このような積層体としては、積層成形した場合に、硬化性エポキシ組成物を各要求特性が保持できる硬化度とし、その後の加工を行なった場合や、多層回路基板とした際に問題のないようなものとするのが望ましく、特に、積層成形を、真空下に行なうことにより形成することが望ましい。なお、このようなフィルム又はプリプレグからなる電気絶縁層と金属箔からなる導体層とから構成される積層体は、例えば、公知のサブトラクティブ法によりプリント配線板にも用いることができる。

[0121] そして、準備した積層体に、上記と同様にして、電気絶縁層を貫通するピ

アホールやスルーホールを形成し、次いで、形成したビアホール内の樹脂残渣を除去するために、スルーホールを形成した積層体について、デスミア処理を行なう。デスミア処理の方法は特に限定されないが、例えば、過マンガン酸塩などの酸化性化合物の溶液（デスミア液）を接触させる方法が挙げられる。具体的には、過マンガン酸ナトリウム濃度 70 g／リットル、水酸化ナトリウム濃度 40 g／リットルになるように調整した 60～90℃の水溶液に、ビアホールを形成した積層体を 1～50 分間揺動浸漬することにより、デスミア処理を行なうことができる。

[0122] 次いで、積層体についてデスミア処理を行った後、ビアホール内壁面に、導体層を形成する。導体層の形成方法は、特に限定されず、無電解めっき法または電解めっき法のいずれも用いることができるが、密着性に優れる導体層を形成できるという観点より、上記した導体層として金属めっきを形成する方法と同様に、無電解めっき法により行なうことができる。

[0123] 次いで、ビアホール内壁面に導体層を形成した後、金属箔上に、めっき用レジストパターンを形成し、更にその上に電解めっきなどの湿式めっきによりめっきを成長させ（厚付けめっき）、次いで、レジストを除去し、更にエッチングにより金属箔をパターン状にエッチングして導体層を形成する。従って、この方法により形成される導体層は、通常、パターン状の金属箔と、その上に成長させためっきとからなる。

[0124] 以上のようにして得られた多層回路基板を、上述した積層体を製造するための基板とし、これを上述した成形体又は複合成形体とを加熱圧着し、硬化して電気絶縁層を形成し、さらにこの上に、上述した方法に従い、導体層の形成を行い、これらを繰り返すことにより、更なる多層化を行うことができ、これにより所望の多層回路基板とすることができる。

[0125] このようにして得られる本発明の複合体（及び本発明の複合体の一例としての多層回路基板）は、本発明の硬化性エポキシ組成物からなる電気絶縁層（本発明の硬化物）を有してなり、該電気絶縁層は、電気特性、耐熱性、配線埋め込み性、可撓性に優れるものであるため、本発明の複合体（及び本発

明の複合体の一例としての多層回路基板)は、各種用途に好適に用いることができる。

[0126] (電子材料用基板)

本発明の電子材料用基板は、上述した本発明の硬化物又は複合体からなるものである。このような本発明の硬化物又は複合体からなる本発明の電子材料用基板は、携帯電話機、PHS、ノート型パソコン、PDA(携帯情報端末)、携帯テレビ電話機、パーソナルコンピューター、スーパーコンピューター、サーバー、ルーター、液晶プロジェクタ、エンジニアリング・ワークステーション(EWS)、ページャ、ワードプロセッサ、テレビ、ビューファインダ型又はモニタ直視型のビデオテープレコーダ、電子手帳、電子卓上計算機、カーナビゲーション装置、POS端末、タッチパネルを備えた装置などの各種電子機器に好適に用いることができる。

実施例

[0127] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り、重量基準である。各種の物性については、以下の方法に従って評価した。

[0128] (1) 脂環式オレフィン重合体の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)

テトラヒドロフランを展開溶媒として、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算値として求めた。

[0129] (2) 脂環式オレフィン重合体の水素添加率

水素添加前における重合体中の不飽和結合のモル数に対する水素添加された不飽和結合のモル数の比率を、400MHzの ^1H -NMRスペクトル測定により求め、これを水素添加率とした。

[0130] (3) ガラス転移温度

フィルム状硬化物から幅6mm、長さ15.4mm、厚さ40 μm の薄片を切り出し、支点間距離10mm、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}$ /分の条件で熱機械分析装置(TMA/SDTA840:メトラー・トレド社製)により測定して得

た応力-温度曲線における変曲点に接線を引き、この接線の交点からフィルム状硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を求め、以下の評価基準に従って評価した。ガラス転移温度が高いほど耐熱性に優れる。

（評価基準）

A：ガラス転移温度が 150°C 以上

B：ガラス転移温度が 150°C 未満

[0131] （４）誘電正接

フィルム状硬化物から幅 2.6 mm 、長さ 80 mm 、厚さ $40\text{ }\mu\text{ m}$ の薄片を切り出し、空洞共振器振動法誘電率測定装置を用いて 10 GHz における誘電正接の測定を行ない、以下の評価基準に従って評価した。

（評価基準）

A：誘電正接が 0.007 未満

B：誘電正接が 0.007 以上、 0.011 未満

[0132] （５）デスミア性

ガラスフィラー及びハロゲン不含エポキシ化合物を含有するワニスを経ガラス繊維に含浸させて得られたコア材の表面に、厚さが $18\text{ }\mu\text{ m}$ の銅が貼られた、厚さ 0.8 mm 、縦 150 mm ×横 150 mm の両面銅張り基板の銅表面をエッチング剤（商品名「CZ-8100」、メック社製）で約 $2\text{ }\mu\text{ m}$ エッチングした後、その両面に、支持体付きのフィルム成形体を積層し、支持体だけを剥がしとり、空気雰囲気下に 180°C で 30 分間加熱してフィルム成形体を硬化させ、フィルム状硬化物からなる樹脂層を形成させた。得られた積層体硬化物に、 CO_2 レーザー装置（LC-2G212/2C、日立製作所社製）を用いて、出力 0.65 W 、ショット回数 3 、加工径（上面） $55\text{ }\mu\text{ m}$ 、加工径（下面） $50\text{ }\mu\text{ m}$ の条件により、該樹脂層に銅表面まで貫通したビアホール用穴を形成したデスミア性評価用基板を作製した。この基板を、膨潤液（「スウェリング ディップ セキュリガント P」、アトテック社製、「セキュリガント」は登録商標） 500 mL/L 、水酸化ナトリウム 3 g/L になるように調製した 60°C の水溶液に 15 分間揺動浸漬した後、

水洗した。次いで、過マンガン酸塩の水溶液（「コンセントレート コンパクト CP」、アトテック社製）640 mL/L、水酸化ナトリウム濃度40 g/Lになるように調製した80℃の水溶液に20分間揺動浸漬をした後、水洗した。続いて、硫酸ヒドロキシルアミン水溶液（「リダクション セキュリガント P 500」、アトテック社製、「セキュリガント」は登録商標）100 mL/L、硫酸35 mL/Lになるように調製した40℃の水溶液に、積層体硬化物を5分間浸漬し、中和還元処理をした後、水洗した。続いて硫酸ヒドロキシルアミン濃度18 g/L、硫酸65 g/Lになるように調整した40℃の水溶液に、基板を5分間浸漬し、中和還元処理をした後、水洗した。このようにして得られた基板のビアホール用穴部分の下面及び断面を電子顕微鏡（倍率：5000倍）で観察し、以下の評価基準に従ってデスミア性を評価した。

（評価基準）

A：樹脂残り無し

B：樹脂残り有り

[0133] （6）密着性

厚さ35 μ mの電解銅箔の表面をエッチング剤（商品名「CZ-8100」、メック社製）で約2 μ mエッチングした。得られた電解銅箔のエッチング処理面に、フィルム成形体の樹脂層側の面が接するように積層し、真空ラミネータにて、真空度1 kPa以下、90℃、30秒間、圧力0.7 MPaの条件で加熱圧着した。次に、フィルム成形体の前記樹脂層と反対側の面から支持体を剥がし、現れた樹脂層の表面に、前記エッチング剤で約2 μ mエッチングしたガラスエポキシ銅張積層板（FR-4）のエッチング処理面を重ね、真空ラミネータにて前記と同条件で加熱圧着した。そのようにして得られた複合成形体をオープンにて180℃で90分間加熱することにより積層体硬化物を得た。得られた積層体硬化物からの銅箔の引きはがし強さをJIS C6481に準じて測定し、以下の評価基準に従って評価した。

（評価基準）

A：ピール強度が5 N／c m以上

B：ピール強度が5 N／c m未満

[0134] (7) はんだ耐熱性

多層プリント配線板から縦50 mm×横50 mmの小片を切り出して試験片とした。当該試験片をはんだ温度260℃のはんだ浴に10秒間浮かべ、室温に30秒間放置し、導体層のふくれの有無を確認する試験を、ふくれが確認されるまで繰り返して行い、以下の評価基準に従って、はんだに対するフィルム状硬化物の耐熱性を評価した。該試験の繰り返し回数が多いほどはんだ耐熱性に優れる。なお、各評価は、5枚の同様の試験片を用いて5回繰り返して行った。

(評価基準)

A：試験の繰り返し回数が、5枚全ての試験片で10回以上である

B：試験の繰り返し回数が、5枚中1～4枚の試験片で10回以上である

C：試験の繰り返し回数が、5枚全ての試験片で10回未満である

[0135] 合成例1

テトラシクロ[6.5.0.1^{2,5}.0^{8,13}]トリデカ-3,8,10,12-テトラエン(MTF)80モル部、N-(4-フェニル)-(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)(NBPI)20モル部、1-ヘキセン6モル部、アニソール590モル部及びルテニウム系重合触媒として4-アセトキシベンジリデン(ジクロロ)(4,5-ジブromo-1,3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム(C1063、和光純薬社製)0.015モル部を、窒素置換した耐圧ガラス反応器に仕込み、攪拌下に80℃で1時間の重合反応を行って開環重合体の溶液を得た。この溶液について、ガスクロマトグラフィーを測定したところ、実質的に単量体が残留していないことが確認され、重合転化率は99%以上であった。

次いで、窒素置換した攪拌機付きオートクレーブに、得られた開環重合体

の溶液を仕込み、150℃、水素圧7MPaで、5時間攪拌させて水素添加反応を行った。得られた水素化反応溶液を濃縮して、脂環式オレフィン重合体(1)の溶液(固形分濃度55.5%)を得た。得られた脂環式オレフィン重合体(1)の重量平均分子量は50000、数平均分子量は20000、水素添加率は97%であった。

[0136] 実施例1

(硬化性エポキシ組成物の調製)

多価エポキシ化合物(A-1)としてのジシクロペンタジエン構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物(商品名「エピクロン HP-7200HH」、DIC社製、エポキシ当量280)100部、活性エステル化合物(B)としての活性エステル化合物(商品名「エピクロン HPC-8000-65T」、不揮発分65%のトルエン溶液、DIC社製、活性エステル基当量223)118.5部(活性エステル化合物換算で77部)、トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)としてのトリアジン構造含有クレゾールノボラック樹脂(商品名「フェノライト LA-3018-50P」、不揮発分50%のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、DIC社製、活性水酸基当量154)15.4部(トリアジン構造含有クレゾールノボラック樹脂換算で7.7部)、合成例1で得られた脂環式オレフィン重合体(1)の溶液9部(脂環式オレフィン重合体(1)換算で5部)、充填剤としてのシリカ(商品名「SC2500-SXJ」、アドマテックス社製)355部、老化防止剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤(商品名「イルガノックス(登録商標)3114」、BASF社製)0.4部、及びアニソール110部を混合し、遊星式攪拌機で3分間攪拌した。さらにこれに、硬化促進剤として1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールをアニソールに30%溶解した溶液を固形分換算で3.3部(硬化促進剤換算で1部)を混合し、遊星式攪拌機で5分間攪拌して硬化性エポキシ組成物のワニスを得た。なお、ワニス中、充填剤の含有量は、固形分換算で65%であった。

[0137] (フィルム成形体の作製)

次いで、上記にて得られた硬化性エポキシ組成物のワニス、ダイコーターを用いて、縦300mm×横300mmの大きさを厚さが38 μ m、表面平均粗度Raが0.08 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム〔支持体：ルミラー（登録商標）T60 東レ社製〕上に塗工し、次いで、窒素雰囲気下、80℃で10分間乾燥し、支持体上に厚さ43 μ mの硬化性エポキシ組成物のフィルム成形体を得た。得られたフィルム成形体を用い、上記方法に従って、デスミア性及び密着性を評価した。結果を表1に示す。

[0138] (フィルム状硬化物の作製)

次いで、厚さ10 μ mの銅箔に、得られた硬化性エポキシ組成物のフィルム成形体から切り出した小片を、支持体が付いた状態で、硬化性エポキシ組成物が内側になるようにして、耐熱性ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネータを用い、200Paに減圧して、温度110℃、圧力0.1MPaで60秒間加熱圧着積層し、その後、支持体を剥がして180℃で120分間空気中で加熱硬化した。硬化後、銅箔付き硬化樹脂を切り出し、銅箔を1mol/Lの過硫酸アンモニウム水溶液にて溶解し、フィルム状の硬化物を得た。得られたフィルム状硬化物を用いて、上記方法に従い、ガラス転移温度及び誘電正接の測定を行った。結果を表1に示す。

[0139] 実施例2～6、比較例1～2

表1の実施例2～6及び比較例1～2における硬化性エポキシ組成物の組成に従って、エポキシ化合物(A)の種類と配合量、活性エステル化合物(B)の配合量、及びトリアジン構造含有フェノール樹脂(C)の配合量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、硬化性エポキシ組成物のワニス、フィルム成形体及びフィルム状硬化物を得て、同様に測定、評価を行った。なお、充填剤は、ワニス中、その含有量が固形分換算で65%となるように配合した。結果を表1に示す。

なお、表1において、脂環式エポキシ化合物(A-2)は商品名「エポリード GT401」（ダイセル化学社製、エポキシ当量220）であり、エ

ポキシ変性ゴムは商品名「エポリード PB3600」（ダイセル化学社製、エポキシ当量200）であり、ビスフェノールA型エポキシ化合物は商品名「JER828EL」（三菱化学社製、エポキシ当量189）である。

[0140] [表1]

表 1

		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
硬化性エポキシ組成物の組成(部)									
エポキシ化合物(A)	多価エポキシ化合物(A-1): ジシクロペンタジエン構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物	100	80	90	50	100	100	0	100
	脂環式エポキシ化合物(A-2)	0	20	0	0	0	0	0	0
	エポキシ変性ゴム: エポキシ化ポリブタジエン	0	0	10	0	0	0	0	0
	ビスフェノールA型エポキシ化合物	0	0	0	50	0	0	100	0
活性エステル化合物(B)		77	81.3	80.2	95.7	88.3	46.3	93.5	88.5
トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)		7.7	8.1	8	9.8	13.7	4.6	9.3	0
脂環式オレフィン重合体		5	5	5	5	5	5	5	5
トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)/活性エステル化合物(B)の重量比		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0
エポキシ化合物/ [活性エステル化合物(B)+トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)]の当量比		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.1	0.9
評価結果									
ガラス転移温度(T _g)		A	A	A	A	A	A	B	A
誘電正接(Tan δ)		A	A	A	A	B	B	A	A
デスミア性		B	A	A	B	B	B	B	B
密着性		A	A	A	A	A	A	A	B

[0141] 表 1 に示すように、本発明の硬化性エポキシ組成物によれば、耐熱性、電気特性、デスミア性、及び密着性に優れたフィルム状硬化物が得られる。従って、該組成物によれば、そのような優れた特性を有する電気絶縁層を形成可能であることが分かる。

[0142] 合成例 2

重合 1 段目として 5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン (EdNB) 35 モル部、1-ヘキセン 0.9 モル部、アニソール 340 モル部及びルテニウム系重合触媒として 4-アセトキシベンジリデン (ジクロロ) (4,5-ジブromo-1,3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウム (C1063、和光純薬社製) 0.005 モル部を、窒素置換した耐圧ガラス反応器に仕込み、攪拌下に 80℃ で 30 分間の重合反応を行ってノルボルネン系開環重合体の溶液を得た。

次いで、重合２段目として重合１段目に得た溶液中にテトラシクロ〔６，５，０，１^２，５，０^８，１^３〕トリデカー３，８，１０，１２－テトラエン（ＭＴＦ）４５モル部、ビスシクロ〔２，２，１〕ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸無水物（ＮＤＣＡ）２０モル部、アニソール２５０モル部及びＣ１０６３０．０１モル部を追加し、攪拌下に８０℃で１．５時間の重合反応を行ってノルボルネン系開環重合体の溶液を得た。この溶液について、ガスクロマトグラフィーを測定したところ、実質的に単量体が残留していないことが確認され、重合転化率は９９％以上であった。

次いで、窒素置換した攪拌機付きオートクレーブに、得られた開環重合体の溶液を仕込み、Ｃ１０６３０．０３モル部を追加し、１５０℃、水素圧７ＭＰａで、５時間攪拌させて水素添加反応を行って、ノルボルネン系開環重合体の水素添加物である脂環式オレフィン重合体（２）の溶液を得た。脂環式オレフィン重合体（２）の重量平均分子量は６００００、数平均分子量は３００００、分子量分布は２であった。また、水素添加率は９５％であり、カルボン酸無水物基を有する繰り返し単位の含有率は２０モル％であった。脂環式オレフィン重合体（２）の溶液の固形分濃度は２２％であった。

[0143] 実施例 7

（被めっき層用樹脂組成物）

合成例２にて得られた脂環式オレフィン重合体（２）の溶液４５４部〔脂環式オレフィン重合体（２）換算で１００部〕、硬化剤としてのジシクロペンタジエン構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物（商品名「エピクロン ＨＰ７２００Ｌ」、ＤＩＣ社製、「エピクロン」は登録商標）３６部、無機充填剤としてのシリカ（商品名「アドマファイン ＳＯ－Ｃ１」、アドマテックス社製、平均粒子径０．２５μｍ、「アドマファイン」は登録商標）２４．５部、老化防止剤としてのトリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－イソシアヌレート（商品名「イルガノックス（登録商標）３１１４」、ＢＡＳＦ社製）１部、紫外線吸収剤としての２－〔２－ヒドロキシ－３，５－ビス（α，α－ジメチルベンジル）フェニル〕－

2-H-ベンゾトリアゾール 0.5 部、及び硬化促進剤としての 1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール 0.5 部を、アニソールに混合して、配合剤濃度が 16% になるように混合することで、被めっき層用樹脂組成物のワニスを得た。

[0144] (積層フィルムの作製)

上記にて得られた被めっき層用樹脂組成物のワニスを、厚さ 38 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) 上にワイヤーバーを用いて塗布し、次いで、窒素雰囲気下、80℃ で 10 分間乾燥させて、未硬化の被めっき層用樹脂組成物からなる、厚み 3 μm の被めっき層が形成された支持体付きフィルムを得た。

[0145] 次に、支持体付きフィルムの被めっき層用樹脂組成物からなる被めっき層の形成面に、実施例 1 において得られた硬化性エポキシ組成物のワニスを、ドクターブレード (テスター産業社製) とオートフィルムアプリーケーター (テスター産業社製) を用いて塗布し、次いで、窒素雰囲気下、80℃ で 10 分間乾燥させて、総厚みが 43 μm である被めっき層及び接着層が形成された支持体付き積層フィルムを得た。当該支持体付き積層フィルムは、支持体、被めっき層用樹脂組成物からなる被めっき層、硬化性エポキシ組成物からなる接着層の順で形成された。

[0146] (積層体硬化物の作製)

次いで、上記とは別に、ガラスフィラー及びハロゲン不含エポキシ化合物を含有するワニスをガラス繊維に含浸させて得られたコア材の表面に、厚みが 18 μm の銅が貼られた、厚み 0.8 mm、150 mm 角 (縦 150 mm、横 150 mm) の両面銅張り基板表面に、配線幅及び配線間距離が 50 μm 、厚みが 18 μm で、表面がエッチング剤 (商品名「CZ-8100」、メック社製) によってマイクロエッチング処理された導体層を形成して内層基板を得た。

[0147] この内層基板の両面に、上記にて得られた支持体付き積層フィルムを 150 mm 角に切断したものを、接着層用樹脂組成物側の面が内側となるように

して貼り合わせた後、一次プレスを行った。一次プレスは、耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネータにて、200Paの減圧下で温度110℃、圧力0.1MPaで90秒間の加熱圧着である。さらに、金属製プレス板を上下に備えた油圧プレス装置を用いて、圧着温度110℃、1MPaで90秒間、加熱圧着した。次いで支持体を剥がすことにより、硬化性エポキシ組成物及び被めっき層用樹脂組成物からなる樹脂層と内層基板との積層体を得た。さらに積層体を空気雰囲気下、180℃で60分間放置し、樹脂層を硬化させて内層基板上に電気絶縁層を形成した。

[0148] (膨潤処理工程)

得られた積層体硬化物を、膨潤液（「スウェリング ディップ セキュリガント P」、アトテック社製、「セキュリガント」は登録商標）500mL/L、水酸化ナトリウム3g/Lになるように調製した60℃の水溶液に15分間揺動浸漬した後、水洗した。

[0149] (酸化処理工程)

次いで、過マンガン酸塩の水溶液（「コンセントレート コンパクト CP」、アトテック社製）640mL/L、水酸化ナトリウム濃度40g/Lになるように調製した80℃の水溶液に15分間揺動浸漬をした後、水洗した。

[0150] (中和還元処理工程)

続いて、硫酸ヒドロキシルアミン水溶液（「リダクション セキュリガント P 500」、アトテック社製、「セキュリガント」は登録商標）100mL/L、硫酸35mL/Lになるように調製した40℃の水溶液に、積層体硬化物を5分間浸漬し、中和還元処理をした後、水洗した。

[0151] (クリーナー・コンディショナー工程)

次いで、クリーナー・コンディショナー水溶液（「アルカップ MCC-6-A」、上村工業社製、「アルカップ」は登録商標）を濃度50mL/Lとなるよう調整した50℃の水溶液に積層体硬化物を5分間浸漬し、クリーナー・コンディショナー処理を行った。次いで40℃の水洗水に積層体硬化

物を1分間浸漬した後、水洗した。

[0152] (ソフトエッチング処理工程)

次いで、硫酸濃度100g/L、過硫酸ナトリウム100g/Lとなるように調製した水溶液に積層体硬化物を2分間浸漬しソフトエッチング処理を行った後、水洗した。

[0153] (酸洗処理工程)

次いで、硫酸濃度100g/Lなるよう調製した水溶液に積層体硬化物を1分間浸漬し酸洗処理を行った後、水洗した。

[0154] (触媒付与工程)

次いで、アルカップ アクチベータ MAT-1-A (商品名、上村工業社製、「アルカップ」は登録商標)が200mL/L、アルカップ アクチベータ MAT-1-B (商品名、上村工業社製、「アルカップ」は登録商標)が30mL/L、水酸化ナトリウムが0.35g/Lになるように調製した60℃のPd塩含有めっき触媒水溶液に積層体硬化物を5分間浸漬した後、水洗した。

[0155] (活性化工程)

続いて、アルカップ レデューサー MAB-4-A (商品名、上村工業社製、「アルカップ」は登録商標)が20mL/L、アルカップ レデューサー MAB-4-B (商品名、上村工業社製、「アルカップ」は登録商標)が200mL/Lになるように調整した水溶液に積層体硬化物を35℃で、3分間浸漬し、めっき触媒を還元処理した後、水洗した。

[0156] (アクセラレータ処理工程)

次いで、アルカップ アクセラレーター MEL-3-A (商品名、上村工業社製、「アルカップ」は登録商標)が50mL/Lになるように調製した水溶液に積層体硬化物を25℃で、1分間浸漬した。

[0157] (無電解めっき工程)

このようにして得られた積層体硬化物を、スルカップ PEA-6-A (商品名、上村工業社製、「スルカップ」は登録商標)100mL/L、スル

カップ PEA-6-B-2X（商品名、上村工業社製）50 mL/L、スルカップ PEA-6-C（商品名、上村工業社製）14 mL/L、スルカップ PEA-6-D（商品名、上村工業社製）15 mL/L、スルカップ PEA-6-E（商品名、上村工業社製）50 mL/L、37%ホルマリン水溶液5 mL/Lとなるように調製した無電解銅めっき液に空気を吹き込みながら、温度36℃で、20分間浸漬して無電解銅めっき処理して積層体硬化物表面（被めっき層用樹脂組成物からなる被めっき層の表面）に無電解めっき膜を形成した。

[0158] 次いで、無電解めっき膜を形成した積層体硬化物を、AT-21（商品名、上村工業社製）が10 mL/Lになるよう調製した防錆溶液に室温で1分間浸漬した後、水洗した。さらに、乾燥することで、防錆処理積層体硬化物を作製した。この防錆処理が施された積層体硬化物を空気雰囲気下において150℃で30分間アニール処理を行った。

[0159] アニール処理が施された積層体硬化物に、電解銅めっきを施し厚さ18 μ mの電解銅めっき膜を形成させた。次いで当該積層体硬化物を180℃で60分間加熱処理することにより、積層体硬化物上に前記金属薄膜層及び電解銅めっき膜からなる導体層で回路を形成した両面2層の多層プリント配線板を得た。得られた多層プリント配線板を用い、上記方法に従って、はんだ耐熱性を評価した。結果を表2に示す。

[0160] 実施例8～12、比較例3～4

接着層の形成に用いる硬化性エポキシ組成物のワニスとして、実施例1において得られたワニスの代わりに、それぞれ実施例2～6及び比較例1～2において得られたワニスを用いたこと以外は、実施例7と同様にして、多層プリント配線板を得て、同様にはんだ耐熱性の測定、評価を行った。結果を表2に示す。

[0161]

[表2]

表 2

		実 施 例						比 較 例	
		7	8	9	10	11	12	3	4
硬化性エポキシ組成物の組成(部)									
エポキシ化合物(A)	多価エポキシ化合物(A-1): シシクロペンタン構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物	100	80	90	50	100	100	0	100
	脂環式エポキシ化合物(A-2)	0	20	0	0	0	0	0	0
	エポキシ変性ゴム: エポキシ化ポリブタジエン	0	0	10	0	0	0	0	0
	ビスフェノールA型エポキシ化合物	0	0	0	50	0	0	100	0
活性エステル化合物(B)		77	81.3	80.2	95.7	88.3	46.3	93.5	88.5
トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)		7.7	8.1	8	9.6	13.7	4.6	9.3	0
脂環式オレフィン重合体		5	5	5	5	5	5	5	5
トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)／活性エステル化合物(B)の重量比		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0
エポキシ化合物／ [活性エステル化合物(B)＋トリアジン構造含有フェノール樹脂(C)]の当量比		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.5	1.1	0.9
評価結果									
はんだ耐熱性		A	A	A	B	A	A	C	B

[0162] 表2に示すように、本発明の硬化性エポキシ組成物によれば、耐熱性、電気特性、デスミア性、及び密着性に優れることに加え、はんだ耐熱性に優れたフィルム状硬化物が得られる。従って、該組成物によれば、そのような優れた特性を有する電気絶縁層を形成可能であることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ化合物（A）、活性エステル化合物（B）及びトリアジン構造含有フェノール樹脂（C）を含む硬化性エポキシ組成物であって、前記エポキシ化合物（A）が、脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（A-1）を30重量%以上の含有割合で含む、硬化性エポキシ組成物。
- [請求項2] 前記エポキシ化合物（A）が脂環式エポキシ化合物（A-2）をさらに含む、請求項1に記載の硬化性エポキシ組成物。
- [請求項3] 前記エポキシ化合物（A）が、ビスフェノール型エポキシ化合物の含有割合が30重量%未満である、請求項1又は2に記載の硬化性エポキシ組成物。
- [請求項4] 前記活性エステル化合物（B）に対する前記トリアジン構造含有フェノール樹脂（C）の含有量比が重量比〔トリアジン構造含有フェノール樹脂（C）／活性エステル化合物（B）〕で0.2未満である、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性エポキシ組成物。
- [請求項5] 前記脂環式縮合多環構造を有する多価エポキシ化合物（A-1）が、脂環式縮合多環構造を有するフェノールノボラック型エポキシ化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性エポキシ組成物。
- [請求項6] 芳香環及び／又はヘテロ原子を含有し、かつ、エポキシ基に対する反応性を有さない脂環式オレフィン重合体をさらに含有する請求項1～5のいずれかに記載の硬化性エポキシ組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の硬化性エポキシ組成物からなるフィルム。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の硬化性エポキシ組成物からなる接着層と、被めっき層用樹脂組成物からなる被めっき層と、を有する積層フィルム。
- [請求項9] 被めっき層が、脂環式オレフィン重合体を50重量%以上含むものである請求項8に記載の積層フィルム。

- [請求項10] 請求項7に記載のフィルム又は請求項8若しくは9に記載の積層フィルムに、繊維基材を含んでなるプリプレグ。
- [請求項11] 請求項7に記載のフィルム、請求項8若しくは9に記載の積層フィルム又は請求項10に記載のプリプレグを、基材に積層してなる積層体。
- [請求項12] 請求項1～6のいずれかに記載の硬化性エポキシ組成物、請求項7に記載のフィルム、請求項8若しくは9に記載の積層フィルム、請求項10に記載のプリプレグ、又は請求項11に記載の積層体を硬化してなる硬化物。
- [請求項13] 請求項12に記載の硬化物の表面に導体層を形成してなる複合体。
- [請求項14] 請求項12に記載の硬化物又は請求項13に記載の複合体を構成材料として含む電子材料用基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/46(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08G59/46, B32B27/38, C08J5/24, H05K1/03, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2012-153885 A (Ajinomoto Co., Inc.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims; paragraphs [0009], [0016] to [0018], [0069]; examples & US 2012/0175159 A1 & KR 10-2012-0080545 A & TW 201235402 A	1-3, 5, 7-14 1-5, 7-14 6
Y A	JP 2011-132507 A (Ajinomoto Co., Inc.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; paragraphs [0020], [0069]; examples & US 2011/0120761 A1 & KR 10-2011-0058691 A & TW 201124465 A	1-5, 7-14 6
A	JP 2008-37957 A (Tamura Kaken Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), the entire specification (Family: none)	1-14

☒ 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
14 April, 2014 (14.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/27732 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), the entire description (Family: none)	1-14
A	JP 2006-278994 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), the entire specification (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/46(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, H05K1/03(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（I P C））

Int.Cl. C08G59/46, B32B27/38, C08J5/24, H05K1/03, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
X Y A	JP 2012-153885 A（味の素株式会社）2012.08.16, 特許請求の範囲、[0009]、[0016]～[0018]、[0069]、実施例 & US 2012/0175159 A1 & KR 10-2012-0080545 A & TW 201235402 A	1-3, 5, 7-14 1-5, 7-14 6
Y A	JP 2011-132507 A（味の素株式会社）2011.07.07, 特許請求の範囲、[0020]、[0069]、実施例 & US 2011/0120761 A1 & KR 10-2011-0058691 A & TW 201124465 A	1-5, 7-14 6

☒ 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

1 4 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

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 請求項の番号
A	JP 2008-37957 A (タムラ化研株式会社) 2008. 02. 21, 明細書全体 ファミリーなし	1-14
A	WO 2013/27732 A1 (日本ゼオン株式会社) 2013. 02. 28, 明細書全体 ファミリーなし	1-14
A	JP 2006-278994 A (住友ベークライト株式会社) 2006. 10. 12, 明細書全体 ファミリーなし	1-14