

(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
2007年5月31日 (31.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/061086 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 10/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)

(74) 代理人: 菊間 忠之 (KIKUMA, Tadayuki); 〒2470063
神奈川県鎌倉市梶原二丁目 25 番 10 号 菊間特許
事務所 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/323536

(22) 国際出願日: 2006年11月27日 (27.11.2006)

(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 2005-341186
2005年11月25日 (25.11.2005) 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, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD,
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, 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, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, 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:

— 國際調査報告書

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
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物およびその利用

(57) Abstract: Disclosed is a curable resin composition containing an insulating polymer such as an alicyclic olefin polymer, a curing agent and an inorganic filler. The inorganic filler is obtained by bonding an alkoxy group-containing silane-modified epoxy resin (I) having a weight average molecular weight of not less than 2,000 to the surfaces of silica particles in an amount of 0.1-30% by weight relative to the silica particles. Also disclosed is a molded article obtained by molding such a composition. A multilayer printed wiring board is obtained by bonding such a molded article on a substrate, which has a semiconductor layer on the surface, by thermal compression and then curing the molded article, thereby forming an electrically insulating layer.

(57) 要約: 脂環式オレフィン重合体などの絶縁性重合体、硬化剤、および無機充填剤を含有する硬化性樹脂組成物であって、前記無機充填剤がシリカ粒子の表面に重量平均分子量 2,000 以上のアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂 (I) をシリカ粒子に対して 0.1 ~ 30 重量%結合させたものである硬化性樹脂組成物、ならびに該組成物を成形してなる成形物を得る。表面に導体層を有する基板上に、前記成形物を加熱圧着し、硬化して電気絶縁層を形成して多層プリント配線板を得る。

A1

WO 2007/061086

明細書

硬化性樹脂組成物およびその利用

技術分野

[0001] 本発明は硬化性樹脂組成物およびその利用に関する。更に詳しくは、その中におけるシリカ粒子の分散が良好で、膜形成性に優れ、プリント配線板の電気絶縁層等に好適な硬化性樹脂組成物、これを用いて得られる成形物、該成形物を硬化して得られる硬化物、ならびに耐熱衝撃性に優れた電気絶縁層を有する積層体に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられているプリント配線板にも、より高密度化が要求されるようになってきている。プリント配線板を高密度化するための手段として、プリント配線板を多層化する方法が知られている。多層化されたプリント配線板(以下、多層プリント配線板という事がある)は、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することによって得られる。電気絶縁層および導体層は、必要に応じて、数段積層することができる。

[0003] 多層プリント配線板は、通電時の素子または基板自体からの発熱による温度上昇と、非通電時の温度低下とにより、膨張と収縮を繰り返す。そのため、導体層であるところの金属配線と、その周囲に形成された電気絶縁層との間で、各々の熱膨張係数の違いなどに起因する応力が発生し、金属配線の接続不良や断線、電気絶縁層の亀裂生成などを起こす場合がある。電気絶縁層の熱膨張係数を小さくして金属配線の熱膨張係数に近づけて、熱膨張係数の差に起因する不具合を低減することが考えられる。そのために、電気絶縁層にシリカ粒子等の無機充填剤を添加し、その熱膨張係数を小さくすることが提案されている。ここでかかる電気絶縁層は通常、絶縁性重合体、硬化剤および無機充填剤を含有する硬化性樹脂組成物をフィルム状またはシート状に成形し、硬化して得られることが一般的である。

[0004] しかし無機充填剤としてシリカ粒子を表面処理せずにそのまま用いた場合、絶縁性重合体中のシリカ粒子の分散が不均一となり、得られる電気絶縁層の強度が低下

する場合があった。そこで、シリカ粒子を表面処理して使用することが提案されている。特許文献1には、表面がアルキル基で修飾されたシリカ粒子を用い、樹脂との相互作用を高めることが開示されているが、しかし、耐熱衝撃性は未だ不十分であった。

[0005] 一方、特許文献2および3には、絶縁性重合体としてアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を用い、これをゾルーゲル硬化させてシロキサン結合を網目状に形成し、ゲル化した微細なシリカ部位を持つ硬化物として電気絶縁層を得る方法が開示されている。しかしこの方法で得られる電気絶縁層は、その内部に気泡が発生し、表面平滑性が低下する場合があった。

[0006] 特許文献1:特開平4-114065号公報

特許文献2:特開2001-261776号公報

特許文献3:特開2004-331787号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、その中における無機充填剤の分散性に優れる硬化性樹脂組成物を提供する事にある。また、該組成物を成形してなるフィルム状又はシート状成形物、該成形物を硬化してなる耐熱衝撃性に優れる硬化物、ならびに該硬化物からなる電気絶縁層を有する積層体および多層プリント配線板を提供する事にある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は鋭意検討の結果、無機充填剤として、特定の分子量を有するアルコキシ基含有シラン変性樹脂を比較的少量結合させたシリカ粒子を用いることで上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

[0009] かくして本発明の第一によれば、絶縁性重合体、硬化剤、および無機充填剤を含有する硬化性樹脂組成物であって、前記無機充填剤がシリカ粒子の表面に重量平均分子量2,000以上のアルコキシ基含有シラン変性樹脂(I)をシリカ粒子に対して0.1~30重量%結合させたものである、硬化性樹脂組成物が提供される。

上記アルコキシ基含有シラン変性樹脂(I)はアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂であることが好ましい。

上記絶縁性重合体は脂環式オレフイン重合体であることが好ましい。

上記無機充填剤は、シリカ粒子に湿式分散法によりアルコキシ基含有シラン変性樹脂を結合させたものであることが好ましい。

上記硬化性樹脂組成物は、さらに有機溶剤を含有しワニスにしたものであることが好ましい。

- [0010] 本発明の第二によれば、上記硬化性樹脂組成物を成形してなる成形物が提供される。

上記成形物は、フィルム状またはシート状であることが好ましい。

本発明の第三によれば、上記ワニスにした硬化性樹脂組成物を支持体に塗布し、乾燥する工程を含む上記成形物の製造方法が提供される。

- [0011] 本発明の第四によれば、上記成形物を硬化してなる硬化物が提供される。

本発明の第五によれば、表面に導体層を有する基板と、上記硬化物からなる電気絶縁層とを積層してなる積層体、および表面に導体層を有する基板上に、上記成形物を加熱圧着し、硬化して電気絶縁層を形成する工程を含む該積層体の製造方法が提供される。

本発明の第六によれば、上記積層体を含有する多層プリント配線板が提供される。

発明の効果

- [0012] 本発明の硬化性樹脂組成物は、その中のシリカ粒子の分散性に優れているので、該組成物を硬化してなる硬化物、およびこの硬化物を電気絶縁層として用いた積層体および多層プリント配線板は耐熱衝撃性等に優れている。

本発明の多層プリント配線板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器における、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品用基板として好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明の硬化性樹脂組成物は、絶縁性重合体、硬化剤、および無機充填剤を含有するものである。

本発明に用いる無機充填剤は、シリカ粒子の表面に重量平均分子量2,000以上のアルコキシ基含有シラン変性樹脂(I)をシリカ粒子に対して0.1～30重量%結合させたものである。

- [0014] シリカ粒子を、前記シラン変性樹脂(I)で表面処理することによって、シリカ粒子の表面に該シラン変性樹脂(I)が物理的または化学的に結合したものとなる。このことは、該無機充填剤を、シラン変性樹脂(I)を溶解可能な溶剤で抽出したときに、該シラン変性樹脂(I)が抽出されないことでシラン変性樹脂がシリカ粒子に結合していることを確認できる。
- [0015] 本発明に用いる無機充填剤は、粒子状であればその形状は限定されないが、ワニスの流動性の観点からは、球形であることが好ましい。無機充填剤の体積平均粒子径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。体積平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると電気絶縁層の平滑性が失われたり、電気絶縁性が損なわれたりするおそれがある。
- さらに、粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子は、シリカ粒子の表面処理前又は後に、分級またはろ過等によって、除去されていることが好ましい。一方、無機充填剤の体積平均粒子径は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。体積平均粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、得られるワニスの流動性が損なわれる場合がある。
- また、表面処理が施されるシリカ粒子は、特に制限されないが、不純物含有量が少ないという観点から、高純度の球状溶融シリカ粒子が好ましい。
- [0016] 本発明に用いられるシラン変性樹脂(I)は、アルコキシ基を含有するシラン変性樹脂である。シラン変性樹脂(I)はアルコキシ基を有するので、シリカ粒子表面のシラノール基と反応してシロキサン結合を形成することができる。
- アルコキシ基を含有するシラン変性樹脂は、水酸基を含有する樹脂(ベース樹脂)と、アルコキシシラン部分縮合物とを脱アルコール縮合反応させて得られる。
- ベース樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、およびポリアミドイミド樹脂などが挙げられる。これらのうち、絶縁性重合体との相溶性および反応性の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。
- [0017] エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンまたは β -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシドとの反応により得られる、ビスフェノール型エポキシ樹脂が挙げられる。ビスフェノール類としてはフェノールとホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、シクロヘキサン、ベンゾフェノン等のアルデヒド類

もしくはケトン類との反応の他、ジヒドロキシフェニルスルフィドの過酸による酸化、ハイドロキノン同士のエーテル化反応等により得られるものが挙げられる。また、上記のビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂を加圧下、水素添加して得られる水添エポキシ樹脂も使用できる。中でも、ビスフェノール類としてビスフェノールAを用いた、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

さらに、ノボラックをグリシジルエーテル化して得られるノボラック型エポキシ樹脂もベース樹脂として好適に使用できる。

- [0018] シラン変性樹脂(I)の重量平均分子量(Mw)は2,000以上、好ましくは2,000～50,000、より好ましくは2,000～30,000である。Mwが低すぎると、表面処理による耐熱衝撃性の改良の効果が小さい。Mwが高すぎると、溶剤に対する溶解性が低下したり、絶縁性重合体との相溶性が低下し、結果的に分散性が低下したり、表面処理による機械的特性の改良の効果が不十分となるおそれがある。
- [0019] 本発明に用いる無機充填剤は、前記シラン変性樹脂(I)が0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～15重量%結合されているシリカ粒子である。

シラン変性樹脂の結合量(樹脂結合量)は、表面処理を行う前のシリカ粒子100重量部に対して、シリカ粒子表面に結合させたシラン変性樹脂量の割合であり、以下の式で求めることができる。

樹脂結合量(重量%)

$$= \frac{\text{表面処理に使用したシラン変性樹脂量} - \text{非結合のシラン変性樹脂量}}{\text{表面処理前のシリカ粒子量} \times 100}$$

なお、非結合のシラン変性樹脂の量は、表面処理後の無機充填剤を抽出溶剤と混合してスラリー状とし、これを遠心分離して上澄みを除去する操作を繰り返し、該上澄み液中のシラン変性樹脂(I)の量から求めることができる。抽出溶剤にはシラン変性樹脂(I)を溶解可能な溶剤が用いられる。

- [0020] シラン変性樹脂(I)による樹脂結合量の好適な範囲はシリカ粒子の粒子径によっても異なる。得られる硬化性樹脂組成物を硬化する時の加熱により、ゾルーゲル反応や脱アルコール反応が起こって高次のシロキサンの網目構造(微細シリカ)が形成さ

れうるが、樹脂結合量が多すぎると、これらの反応の時に低沸点のアルコールが多量に生成するので、これにより得られるフィルム状またはシート状成形物の内部に気泡が発生したり、表面の平滑性が低下したりする。また、樹脂結合量が少なすぎると、硬化性樹脂組成物中での無機充填剤の分散が不十分となり、得られるワニスの粘度が高くなったり、得られるフィルム状またはシート状成形物の耐熱衝撃性が低下したりする。

- [0021] 表面処理に用いたシラン変性樹脂(I)のシリカ粒子との結合率は、表面処理に使用したシラン変性樹脂(I)の量に対して、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。結合率が少なすぎると非結合のシラン変性樹脂(I)が多くあることにより、ワニスとした場合の相分離やフィルム状成形物とした場合の気泡が発生するおそれがある。
- [0022] シリカ粒子の表面処理方法は、シリカ粒子の表面にシラン変性樹脂(I)を結合させられる限り限定されないが、シリカ粒子とシラン変性樹脂(I)と有機溶剤とを混合してシリカ粒子のスラリーを作製する湿式分散法が好ましい。湿式分散法において、シリカ粒子のスラリーには、絶縁性重合体や硬化剤などの硬化性組成物を構成する他の成分を含んでいてもよいが、これら他の成分がシリカ粒子に吸着するなどして表面処理の効率が低下するおそれがあるので、他の成分が実質的に存在しない条件で表面処理を行うことが好ましい。
- [0023] 湿式分散法において、シリカ粒子のスラリーを作製するための有機溶剤は、常温常圧下で液体の有機化合物であればよく、シリカ粒子、およびシラン変性樹脂(I)の種類に応じて適宜選択できる。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤; n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤; シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系有機溶剤; クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤; メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサンなどのケトン系有機溶剤; などが挙げられる。

また、有機溶剤は蒸留、吸着、乾燥などの手段で該有機溶剤中に含まれる水分を

除去して用いるのが好ましい。

[0024] 表面処理時の温度は、通常20～100°C、好ましくは30～90°C、より好ましくは40～80°Cである。表面処理温度が低すぎると、スラリーの粘度が高くなつてシリカ粒子の解碎が不十分となり、表面が未処理のシリカ粒子を含むシリカ粒子凝集体が発生する場合がある。また、結露による水分の混入で、シラン変性樹脂(I)のアルコキシ基が加水分解し、表面処理が不十分になるおそれがあり、好ましくない。一方、表面処理温度が高すぎるとスラリー中に含まれる溶剤の蒸気圧が高くなり、耐圧容器が必要になつたり、溶剤の揮発による衛生性の低下の問題が発生し好ましくない。表面処理温度は、シラン変性樹脂(I)が自己反応せずにシリカ粒子の表面と効率よく反応し、なおかつ使用している溶剤の沸点以下の温度範囲で適宜選択する事が出来る。

処理時間は、通常1分間～300分間、好ましくは2分間～200分間、より好ましくは3分間～120分間である。

[0025] 表面処理に用いる装置は、上記処理条件でシリカ粒子とシラン変性樹脂(I)とを接触させることができるものであれば限定されず、マグネチックスターーラーを使用した攪拌、ホバートミキサー、リボンブレンダー、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星式攪拌機、ボールミル、ビーズミル、インクロールなどが挙げられる。中でも、シリカ粒子を十分に分散させる観点から、ビーズミルや超音波分散装置などを用いて凝集したシリカ粒子を解碎しつつ表面処理を行うことが好ましい。

[0026] 本発明に用いられる絶縁性重合体は、電気絶縁性を有する重合体である。絶縁性重合体は、ASTM D257による体積固有抵抗が、好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。絶縁性重合体としては、エポキシ樹脂、マレイイミド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネットエステル重合体、液晶ポリマー、およびポリイミド樹脂などが挙げられる。これらの中でも、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネットエステル重合体およびポリイミド樹脂が好ましく、脂環式オレフィン重合体および芳香族ポリエーテル重合体がより好ましく、脂環式オレフィン重合体が特に好ましい。

[0027] 本発明において、脂環式オレフィン重合体は、脂環式オレフィンの単独重合体及び共重合体並びにこれらの誘導体(水素添加物等)のほか、これらと同等の構造を有する重合体の総称である。また、重合の様式は、付加重合であっても開環重合であってもよい。

具体的には、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エンなどのノルボルネン環を有する单量体(以下、ノルボルネン系单量体という)の開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン系单量体の付加重合体、ノルボルネン系单量体とビニル化合物との付加共重合体、单環シクロアルケン付加重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物を挙げることができる。更に、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物等の、重合後の水素化によって脂環構造が形成されて、脂環式オレフィン重合体と同等の構造を有するに至った重合体も含まれる。これらの中でも、ノルボルネン系单量体の開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン系单量体の付加重合体、ノルボルネン系单量体とビニル化合物との付加共重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系单量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。脂環式オレフィンや芳香族オレフィンの重合方法、及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

[0028] 脂環式オレフィン重合体はさらに極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、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、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基およびカルボン酸無水物基が好適である。極性基を有する脂環式オレフィン重合体を得る方法は特に限定されないが、例えば、(i)極性基を含有する脂環式オレフィン单量体を、単独重合し、又は、これと共に重合可能な单量体と共に重合する方法；(ii)極性基を含有しない脂環式オレフィン重合体に、極性基を有する炭素-炭素不飽和結合含有化合物を、例えばラジカル開始剤存在下で、グラフト結合させることにより、極性基を導入する方法；等が挙げられる。

[0029] 本発明に用いる硬化剤としては、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等、一般的なものを用いることができ、特にビスフ

エノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテルのようなグリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物などの多価エポキシ化合物が好ましい。また、エポキシ化合物の他に、1,3-ジアリル-5-[2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル]イソシアヌレートなどの炭素-炭素二重結合を有して架橋反応に寄与する非エポキシ系硬化剤を用いることもできる。

[0030] 本発明の硬化性樹脂組成物において、硬化剤の使用量は、絶縁性重合体100重量部に対して、通常1~100重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~50重量部の範囲である。

また、無機充填剤の使用量は、絶縁性重合体と硬化剤との合計量を100重量部とした場合、好ましくは3~300重量部、より好ましくは5~150重量部、更に好ましくは7~100重量部である。

[0031] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに硬化促進剤や硬化助剤を含有していてよい。例えば、硬化剤として多価エポキシ化合物を用いた場合には、硬化反応を促進させるために、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールなどの第3級アミン化合物や、三弗化ホウ素錯化合物などの、硬化促進剤や硬化助剤を使用するのが好ましい。硬化促進剤および硬化助剤の合計量は、硬化剤100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~7重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。

[0032] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述した各成分の他、所望により、難燃剤、レザーアップ性向上剤、軟質重合体、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、紫外線吸収剤などを含有させることができる。

[0033] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記各成分の他、さらに有機溶剤を含有してなるワニスとして用いることが好ましい。有機溶剤としては、前記湿式分散法によるシリカ粒子の表面処理に用いられる有機溶剤として例示したものをいずれも用いることができる。これら有機溶剤のなかでも、芳香族炭化水素系有機溶剤や脂環式炭化水素系有機溶剤のような非極性有機溶剤と、ケトン系有機溶剤のような極性有機溶剤とを混合した混合有機溶剤が好ましい。非極性有機溶剤と極性有機溶剤との混合割合は

適宜選択できるが、重量比で、通常5:95～95:5、好ましくは10:90～90:10、より好ましくは20:80～80:20の範囲である。このような混合有機溶剤を用いることで、電気絶縁層形成時に微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないフィルム状又はシート状成形物を得ることができる。

有機溶剤の使用量は、ワニスが塗布に好適な粘度を示す固形分濃度となるように適宜選択される。ワニス中の有機溶剤量は通常20～80重量%、好ましくは30～70重量%である。

[0034] 本発明の硬化性樹脂組成物を得る方法に格別な制限はなく、常法に従い上記各成分を混合すればよい。各成分を混合する際の温度は、硬化剤による反応が作業性に影響を及ぼさない温度で行うのが好ましく、安全性の点から混合時に使用する有機溶剤の沸点以下で行うのがより好ましい。

混合に用いられる装置としては、例えば、攪拌子とマグネットスターラーとの組み合わせ、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、ビーズミル、アトライター三本ロールなどが挙げられる。

[0035] 本発明の成形物は、上記本発明の硬化性樹脂組成物を成形してなる。成形の方法に格別の制限はなく、押出成形法や加圧成形法により成形してもよいが、操作性の観点から溶液キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法は、ワニス状硬化性樹脂組成物を支持体に塗布し、乾燥することによって有機溶剤を除去して、支持体付きの成形物を得る方法である。

[0036] 溶液キャスト法に使用する支持体として、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、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエチレンテレフタートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタートフィルム、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。これら樹脂フィルムのうち、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性などの観点からポリエチレンテレフタートフィルム、ポリエチレンナフタートフィルムが好ましい。金属箔としては、例えば、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。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の

観点から、通常 $1\text{ }\mu\text{m}\sim200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}\sim50\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0037] 塗布方法として、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、スリットコートなどの方法が挙げられる。また乾燥の条件は、有機溶剤の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常 $20\sim300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30\sim200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70\sim140^\circ\text{C}$ である。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。

[0038] 本発明の成形物は、フィルム状またはシート状であることが好ましい。その厚さは、通常 $0.1\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0\sim80\text{ }\mu\text{m}$ である。なお、フィルム状またはシート状の成形物を単独で得たい場合には、上記の方法により支持体上にフィルム状またはシート状の成形物を形成した後、支持体から剥離する。

このほか、本発明のワニス状硬化性樹脂組成物を有機合成纖維やガラス纖維などの纖維基材に含浸させてプリプレグを形成することもできる。

[0039] 本発明の硬化物は、上記本発明の成形物を硬化してなる。成形物の硬化は、通常、成形物を加熱することにより行う。硬化条件は硬化性樹脂組成物の組成に応じて適宜選択される。硬化温度は、通常 $30\sim400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70\sim300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim200^\circ\text{C}$ である。硬化時間は、 $0.1\sim5$ 時間、好ましくは $0.5\sim3$ 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を用いて行えばよい。

[0040] 本発明の積層体は、表面に導体層を有する基板(以下、内層基板という)と前記本発明の硬化物からなる電気絶縁層とを積層してなる。内層基板は、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を含有する硬化性樹脂組成物を硬化して形成されたものである。該電気絶縁材料としては、例えば、脂環式オレфин重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、ポリフェニルエーテル、ガラス等が挙げられる。また、上記本発明の硬化物も用いることができる。これらはさらにガラス纖維、樹脂纖維などを強度向上のために含有させたものであっても良い。

[0041] 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、

厚さ等は、特に限定されない。内層基板の具体例としては、プリント配線基板、シリコンウエハー基板等を挙げることができる。内層基板の厚さは、通常、 $20\ \mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ 、好ましくは $30\ \mu\text{m} \sim 1.5\text{mm}$ 、より好ましくは $50\ \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ である。

- [0042] 内層基板は、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、公知の技術が特に限定されずを使用できる。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；およ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。これらの内、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。
- [0043] 本発明の積層体を得る方法としては、(A)本発明のワニス状硬化性樹脂組成物を、内層基板に塗布した後、有機溶剤を除去して上記本発明の成形物を得、次いで硬化させる方法、および(B)内層基板上に、本発明のフィルム状又はシート状の成形物を積層し、次いで加熱圧着等により密着させ、更に硬化させる方法が挙げられる。得られる電気絶縁層の平滑性が高く、多層形成が容易な点から、(B)の方法が好ましい。形成される電気絶縁層の厚さは、通常 $0.1 \sim 200\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 100\ \mu\text{m}$ である。
- [0044] (A)の方法では、支持体の代わりに内層基板を用いる点を除いて、前記溶液キャスト法で本発明の成形物を得る方法と同様である。ワニス状硬化性樹脂組成物を内層基板に塗布する方法、および有機溶剤を除去する条件は、いずれも前記と同様である。得られる成形物を、加熱や光照射によって硬化させることで積層体が得られる。加熱により硬化する条件は、温度が通常 $30 \sim 400^\circ\text{C}$ 、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。加熱時間は、通常 $0.1 \sim 5$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 3$ 時間である。必要な場合には、塗膜を乾燥した後にプレス装置などを用いて成形物の

表面を平滑化してから硬化させてもよい。

- [0045] (B)の方法において、加熱圧着の方法の具体例としては、フィルム状又はシート状の成形物を、内層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圧と同時に加熱して圧着(ラミネーション)し、導体層上に電気絶縁層を形成する方法が挙げられる。加熱圧着することにより、内層基板表面の導体層と電気絶縁層との界面に空隙が実質的に存在しないように接合させることができる。成形物として支持体付きのものを用いる場合は、通常は支持体を剥がしてから硬化を行うが、支持体を剥がさずにそのまま加熱圧着および硬化を行ってもよい。特に、前記支持体として金属箔を用いた場合は、得られる電気絶縁層と金属箔との密着性も向上するので、該金属箔をそのまま後述する多層プリント配線板の導体層として用いることができる。
- [0046] 加熱圧着操作の温度は、通常30～250°C、好ましくは70～200°Cである。成形物に加える圧力は、通常10kPa～20MPa、好ましくは100kPa～10MPaである。加熱圧着の時間は、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。加熱圧着を行う雰囲気の圧力は、通常1Pa～100kPa、好ましくは10Pa～40kPaである。
- [0047] 加熱圧着される成形物の硬化を行い、電気絶縁層を形成して本発明の積層体が製造される。硬化は、通常、導体層上に成形物が積層された基板全体を加熱することにより行う。硬化は、前記加熱圧着操作と同時に行うことができる。また、先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。電気絶縁層の平坦性を向上させる目的や、電気絶縁層の厚さを増す目的で、内層基板の導体層上に成形物を2以上接して貼り合わせて積層してもよい。
- [0048] 本発明の多層プリント配線板は、上記の積層体を含有する。本発明の積層体は、単層のプリント配線板として用いることもできるが、好適には、前記電気絶縁層上にさらに導体層を形成した多層プリント配線板として使用される。前記積層体の製造において、成形物の支持体として樹脂フィルムを用いた場合は、樹脂フィルムを剥離した

後に、電気絶縁層上にめっき等により導体層を形成して本発明の多層プリント配線板を製造できる。また、成形物の支持体として金属箔を用いた場合は、公知のエッチング法により該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ことができる。

本発明の多層プリント配線板における層間の絶縁抵抗は、JIS C5012に規定される測定法に基づき、好ましくは $10^8\Omega$ 以上である。また、直流電圧10Vを印加した状態で、温度130°C、湿度85%の条件下に100時間放置した後の層間の絶縁抵抗が、 $10^8\Omega$ 以上であることがより好ましい。

[0049] めっきにより導体層を形成する方法としては、まず、電気絶縁層にビアホール形成用の開口を形成し、次いで、この電気絶縁層表面とビアホール形成用開口の内壁面にスパッタリング等のドライプロセス(乾式めっき法)により金属薄膜を形成し、金属薄膜上にめっきレジストを形成させ、更にその上に電解めっき等の湿式めっきによりめっき膜を形成する。次いで、このめっきレジストを除去し、エッチングすることにより金属薄膜と電解めっき膜からなる第二の導体層を形成することができる。電気絶縁層と第二の導体層との密着力を高めるために、電気絶縁層の表面を過マンガン酸やクロム酸等の液と接触させ、あるいはプラズマ処理等を施すことができる。

[0050] 第一の導体層と第二の導体層との間を接続するビアホール形成用の開口を電気絶縁層に形成させる方法に格別な制限はなく、例えば、ドリル、レーザ、プラズマエッチング等の物理的処理等によって行う。電気絶縁層の特性を低下させず、より微細なビアホールを形成することができるという観点から、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、UV-YAGレーザ等のレーザによる方法が好ましい。

[0051] このようにして得られた多層プリント配線板を新たな内層基板として用いて、上述の電気絶縁層形成と導体層形成の工程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プリント配線板を得ることができる。また、上記プリント配線板において、導体層の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になっていても良い。

実施例

[0052] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例における部および%

は、特に断りのない限り重量基準である。

[0053] 各特性の定義及び評価方法は、以下のとおりである。

(1) 重合体の分子量

アルコキシ基含有シラン変性樹脂および絶縁性重合体の、数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)は、ゲル・ペーミエーション・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。展開溶媒としては、極性基を含有しない重合体の分子量測定にはトルエンを使用し、極性基を含有する重合体の分子量測定にはテトラヒドロフランを使用した。

[0054] (2) 無水マレイン酸基含有率

重合体中の総単量体単位数に対する、重合体に含まれる無水マレイン酸基のモル数の割合をいい、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定により求めた。

[0055] (3) 重合体のガラス移転温度(T_g)

示差走査熱量法(DSC法)により昇温速度10°C／分で測定した。

[0056] (4) 樹脂結合量

無機充てん剤が分散したスラリーの一部をサンプリングし、これを遠心分離して上澄みを除去する。さらに表面処理に用いた有機溶剤を添加して、遠心分離および上澄みの除去を繰り返す。上澄みに抽出されたシラン変性樹脂(I)の量をシリカ粒子に結合しなかったシラン変性樹脂(I)の量とし、これを表面処理に用いたシラン変性樹脂(I)の量から差し引いて、樹脂結合量を求めた。

[0057] (5) 硬化性ワニスの粘度

無機充填剤を含有するワニスの粘度を25°Cにて、E型粘度計により測定し、無機充填剤の分散性の指標とした。ワニスの粘度が低いほど、無機充填剤の分散性が良いことを表す。

[0058] (6) 欠陥の数

フィルム状成形物を用いて得られる積層体の電気絶縁層の、無作為に選択した10cm×10cmの領域について、気泡の数を目視で測定し、下記の基準で評価した。

A: 気泡が2個以下

B: 気泡が3～10個

C:気泡が11～20個

D:気泡が21個以上

[0059] (7)熱衝撃試験

実施例および比較例で得られた積層体を50mm×50mmに切り出し、その電気絶縁層上に、厚さ約 $400\text{ }\mu\text{m}$ で20mm角のシリコンウエハーをアンダーフィル剤によつて接着し、シリコンウエハー付き積層体を形成した。該シリコンウエハー付き積層体を用いて、低温条件: $-65^{\circ}\text{C} \times 5$ 分間、高温条件: $+150^{\circ}\text{C} \times 5$ 分間を一サイクルとする条件で液相法による熱衝撃試験を行い、500サイクル経過時に、電気絶縁層上に発生したクラックを顕微鏡によって観察し、その数を計測した。

[0060] (シリカの表面処理例1)

シラン変性樹脂(I)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂をベース樹脂とするメキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の70%溶液を用意した。このメキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂は「コンポセランE102」(荒川化学工業社製)であり、Mwは10,000である。溶液に用いた溶媒はメチルエチルケトン(MEK)とメタノールとの混合溶媒である。

体積平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粒子70部、キシレン22.5部、シクロヘンタノン7.5部、及びメキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の70%溶液5部を混合し、均一なスラリーとした。

このスラリー80部と直径0.3mmのジルコニアビーズ360部とを250容量部のジルコニアポットに充填し、遊星ボールミル(P-5:フリッチュ社製)を用いて遠心加速度=5G(ディスク回転数(公転速度)=200rpm、ポット回転数(自転速度)=434rpm)にて、3分間攪拌しスラリーAを得た。スラリーAの一部をサンプリングし、得られた無機充填剤の樹脂結合量を測定したところ、用いたシラン変性樹脂(I)の90%がシリカ粒子と結合しており、樹脂結合量は4.5%であった。結果を表1に示す。

[0061] [表1]

表1

表面処理例		1	2	3	4
シラン変性樹脂溶液	品番	コンボセラン E102	コンボセラン E112M	コンボセラン E113M	コンボセラン E103
	ベース樹脂	ビスフェノールA型 エボキシ樹脂	ノボラック型 エボキシ樹脂	ノボラック型 エボキシ樹脂	ビスフェノールA型 エボキシ樹脂
	Mw	10,000	3,200	5,000	9,000
	溶媒	MEK・メタノール	MEK・メタノール	MIBK・トルエン	MEK
	濃度(%)	70	57	54	60
使用量 (固体分%:対シリカ粒子)		5	5	5	5
スラリー		A	B	C	D
樹脂結合量(%)		4.5	4.7	4.6	4.4

[0062] (シリカの表面処理例2～4)

シラン変性樹脂(I)の種類および使用量を表1の通りとした他は、シリカの表面処理例1と同様にしてスラリーB～Dを得た。各スラリーについて、無機充填剤の樹脂結合量を測定した結果を表1に示す。なお、用いたシラン変性樹脂(I)はいずれも荒川化学工業社製である。

[0063] (シリカの表面処理例5)

シラン変性樹脂(I)に代えて、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(分子量236)1部を用いた他は、シリカの表面処理例1と同様にしてスラリーEを得た。

[0064] (表面未処理シリカスラリーの調製例)

シラン変性樹脂(I)を使用しない他は、シリカの表面処理例1と同様にしてスラリーFを得た。

[0065] 製造例1

8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ードデカ-3-エンの開環重合体水素化物(Mn=31, 200, Mw=55, 800, Tg=140°C、水素化率99%以上)100部、無水マレイン酸40部及びジクミルパーオキシド5部をt-ブチルベンゼン250部に溶解し、140°Cで6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を1, 000部のイ

ソプロピルアルコール中に注いで反応生成物を析出させ、析出物を100°Cで20時間真空乾燥して無水マレイン酸変性水素化重合体を得た。この変性水素化重合体の分子量はMn=33, 200、Mw=68, 300、Tg=170°Cであった。無水マレイン酸基含有率は25モル%であった。

[0066] 製造例2

絶縁性重合体として製造例1で得た変性水素化重合体100部、硬化剤としてビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル37.5部および1, 3-ジアリル-5-[2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル]イソシアヌレート12.5部、硬化促進剤としてジクミルペルオキシド6部および1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部、レーザ加工性向上剤として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]ベンゾトリアゾール5部、ならびに熱安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン1部を、キシレン147部及びシクロヘンタノン49部からなる混合有機溶剤に溶解させてワニスaを得た。

[0067] 製造例3

製造例1で得た変性水素化重合体100部、硬化剤としてポリオキシプロピレンビスフェノールAジグリシジルエーテル(EP-4000S:旭電化工業社製)30部、軟質重合体として液状ポリブタジエン(日石ポリブタジエンB-1000:新日本石油化学社製)10部、硬化促進剤として1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部、レーザ加工性向上剤として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]ベンゾトリアゾール5部、ならびに熱安定剤として1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン1部を、キシレン147部及びシクロヘンタノン49部からなる混合有機溶剤に溶解させてワニスbを得た。

[0068] 実施例1

製造例2で得たワニスaに、当該ワニスに含まれる変性水素化重合体100部に対して無機充填剤の量が30部となるように、スラリーAを添加し、シリカの表面処理例1と同様に遊星攪拌機で3分間攪拌して硬化性ワニスを得た。得られた硬化性ワニスの

粘度を測定した結果を表2に示す。この硬化性ワニスをダイコーターを用いて、300ミリメートル角、厚さ50 μ mのポリエチレンナフタレートフィルム(支持フィルム)に塗工し、窒素雰囲気下オーブン中で60°Cで10分間乾燥し、引き続き80°Cで10分間乾燥し、厚さ40 μ mのフィルム状成形物を支持フィルム上に得た。

[0069] このフィルム状成形物を、支持フィルムが最上面になるように内層基板としての銅張り積層板上に載せ、温度120°C、圧力1MPaで5分間真空プレスした。支持フィルムを剥がし、窒素雰囲気下オーブン中で180°Cで120分間加熱して成形物を硬化させ、本発明の積層体である硬化物付き銅張り積層板を得た。なお、銅張り積層板としては、三菱ガス化学社製の両面銅張り積層板「CCL-HL830」(厚さ0.8mm、銅厚さ各18 μ m)を、メック社製の表面処理剤「メックエッチボンドCZ-8100」にて表面処理したものを用いた。得られた積層体について、欠陥の数および熱衝撃試験によるクラック数を測定した結果を表2に示す。

[0070] [表2]

表2

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ワニス	a	a	a	b	b	
スラリー	A	B	C	A	D	
硬化性ワニス粘度 mPa·s		1,820	1,740	1,700	1,590	1,750
クラック数 個		4	10	5	2	4
欠陥		A	A	A	B	A

[0071] 実施例2, 3

スラリーAに代えてスラリーB又はスラリーCをそれぞれ用いた他は、実施例1と同様にして積層体を作製し、各特性を測定した。結果を表2に示す。

[0072] 実施例4

ワニスaに代えて製造例3で得たワニスbを用いた他は実施例1と同様にして硬化性ワニスを作製した。この硬化性ワニスを用いて実施例1と同様にして積層体を作製し、

各特性を測定した。結果を表2に示す。

[0073] 実施例5

スラリーAに代えてスラリーDを用いた他は、実施例4と同様にして積層体を作製し、各特性を測定した。結果を表2に示す。

[0074] 比較例1～2

スラリーAに代えてスラリーE又はFをそれぞれ用いた他は、実施例1と同様にして積層体を作製し、各特性を測定した。結果を表3に示す。

[0075] [表3]

表3

比較例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ワニス	a	a	b	b	
スラリー	E	F	E	F	
硬化性ワニス 粘度	mPa·s	1,650	6,830	1,570	5,920
クラック数	個	55	138	48	119
欠陥		A	A	A	A

[0076] 比較例3, 4

スラリーAに代えてスラリーE又はスラリーFをそれぞれ用いた他は、実施例4と同様にして積層体を作製し、各特性を測定した。結果を表3に示す。

[0077] 以上の結果から、本発明の硬化性樹脂組成物は無機充填剤の分散が良好であり、該硬化性樹脂組成物を用いて得られる積層体は、欠陥が少なく、かつ耐熱衝撃性に優れることが分かる(実施例1～5)。一方、表面処理に用いた処理剤の分子量が低すぎる場合は、耐熱衝撃性が不十分であった(比較例1, 3)。さらに、無機充填剤として表面処理を施していないシリカを用いた場合は、無機充填剤の分散が不十分となり、耐熱衝撃性もさらに低下した(比較例2, 4)。

請求の範囲

- [1] 絶縁性重合体、硬化剤、および無機充填剤を含有する硬化性樹脂組成物であつて、
前記無機充填剤が、シリカ粒子の表面に重量平均分子量2,000以上のアルコキシ基含有シラン変性樹脂(I)をシリカ粒子に対して0.1～30重量%結合させたものである、硬化性樹脂組成物。
- [2] アルコキシ基含有シラン変性樹脂(I)がアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [3] 絶縁性重合体が脂環式オレフィン重合体である請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。
- [4] 前記無機充填剤が、前記シリカ粒子に湿式分散法により前記アルコキシ基含有シラン変性樹脂を結合させたものである請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [5] さらに有機溶剤を含有してなるワニスである請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を成形してなる成形物。
- [7] フィルム状またはシート状である請求項6に記載の成形物。
- [8] 請求項5に記載の硬化性樹脂組成物を支持体に塗布し、乾燥する工程を含む請求項6または7に記載の成形物の製造方法。
- [9] 請求項6または7に記載の成形物を硬化してなる硬化物。
- [10] 表面に導体層を有する基板と、請求項9に記載の硬化物を含む電気絶縁層とを積層してなる積層体。
- [11] 表面に導体層を有する基板上に、請求項6または7に記載の成形物を加熱圧着し、硬化して電気絶縁層を形成する工程を含む請求項10に記載の積層体の製造方法。
- [12] 請求項10に記載の積層体を含有する多層プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, C08L65/00(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)

C08L101/12, C08K9/06, C08L45/00, C08L65/00, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 A	JP 2005-146240 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 09 June, 2005 (09.06.05), Claims; Par. Nos. [0001], [0007] to [0089] (Family: none)	1-2, 4-12 3
P, A	JP 2006-249342 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims (Family: none)	1-12
P, A	JP 2006-096908 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 April, 2006 (13.04.06), Claims (Family: none)	1-12

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
22 January, 2007 (22.01.07)

Date of mailing of the international search report
30 January, 2007 (30.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2006/323536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P , A	JP 2006-036900 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2004-146754 A (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 2005-008898 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L45/00(2006.01)i, C08L65/00(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（IPC））

Int.Cl. C08L101/12, C08K9/06, C08L45/00, C08L65/00, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 2005-146240 A (荒川化学工業株式会社)2005.06.09, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0007]-[0089] (ファミリーなし)	1-2, 4-12
A		3
P, A	JP 2006-249342 A (住友電気工業株式会社)2006.09.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2006-096908 A (日本ゼオン株式会社)2006.04.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

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」国際出願目前で、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

22.01.2007

国際調査報告の発送日

30.01.2007

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

8930

佐々木 秀次

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
P , A	JP 2006-036900 A (荒川化学工業株式会社) 2006. 02. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-146754 A (日立化成ポリマー株式会社) 2004. 05. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-008898 A (荒川化学工業株式会社) 2005. 01. 13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12