

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193691

(P2017-193691A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/24 (2006.01)	CO8G 59/24	4J002
CO8L 63/02 (2006.01)	CO8L 63/02	4J004
CO8L 61/10 (2006.01)	CO8L 61/10	4J036
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	4J040
CO9J 161/04 (2006.01)	CO9J 161/04	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-86586 (P2016-86586)
 (22) 出願日 平成28年4月22日 (2016.4.22)

(71) 出願人 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (74) 代理人 100193976
 弁理士 澤山 要介
 (72) 発明者 松浦 雅晴
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
 立化成株式会社内
 (72) 発明者 横島 廣幸
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
 立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板用の接着フィルム

(57) 【要約】

【課題】シリカフィラーを高充填化しても凹凸の埋め込み性に優れる多層プリント配線板用の接着フィルムを提供すること。

【解決手段】(A)重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との分散比(Mw/Mn)が、1.05~1.8であるノボラック型フェノール樹脂と、(B)一般式(1)で表されるエポキシ樹脂と、(C)無機充填材と、を含む樹脂組成物を、支持体フィルム上に層形成してなる樹脂組成物層を有し、該樹脂組成物層中の(C)無機充填材の平均粒径が0.1μm以上であり、(C)無機充填材の含有量が、樹脂固形分のうち20~95質量%である、多層プリント配線板用の接着フィルム。

【選択図】なし

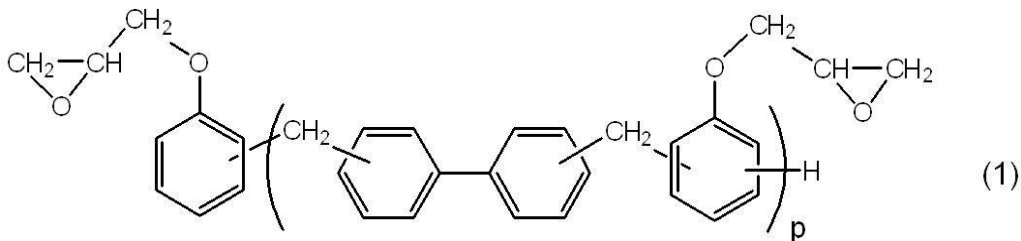
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との分散比 (Mw/Mn) が、
 1.05 ~ 1.8 であるノボラック型フェノール樹脂と、
 (B) 下記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂と、
 (C) 無機充填材と、
 を含む樹脂組成物を、支持体フィルム上に層形成してなる樹脂組成物層を有し、
 該樹脂組成物層中の (C) 無機充填材の平均粒径が 0.1 μm 以上であり、
 (C) 無機充填材の含有量が、樹脂固形分のうち 20 ~ 95 質量% である、多層プリン
 ト配線板用の接着フィルム。

10

【化 1】



(1)

(式中、p は、1 ~ 5 の整数を示す。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層プリント配線板用の接着フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器、通信機器等に用いられる多層プリント配線板には、小型化、軽量化及び配線の高密度化だけでなく、演算処理速度の高速化の要求が強まっている。それに伴い、多層プリント配線板の製造方法として、回路基板の配線層上に層間絶縁層を交互に積み上げていくビルドアップ方式の製造技術が注目されている。

30

【0003】

ビルドアップ方式の製造技術において、層間絶縁層と配線層の製造方法としては、層間絶縁層を形成するための樹脂組成物 (以下、「層間絶縁層用樹脂組成物」ともいう) と、配線層を形成するための銅箔とを、プレス装置を用いて高温で長時間加圧することによって、層間絶縁層用樹脂組成物を熱硬化し、銅箔を有する層間絶縁層を得た後、必要に応じてドリル法、レーザー法等を用いて層間接続用のビアホールを形成し、次いで、銅箔を必要な部分を残してエッチングによって除去する、所謂「サブトラクティブ法」を用いて配線を形成する方法が、従来一般的であった。

【0004】

しかし、上記のような多層プリント配線板の小型化、軽量化、配線の高密度化等の要求に伴って、層間絶縁層用樹脂組成物と銅箔とを真空ラミネーターを用いて高温で短時間加圧した後、乾燥機等を用いて高温下で層間絶縁層用樹脂組成物を熱硬化し、必要に応じてドリル法、レーザー法等を用いて層間接続用のビアホールを形成し、めっき法によって必要な部分に配線層を形成する所謂「アディティブ法」が注目されるようになっている。

40

【0005】

ビルドアップ方式で使用されている層間絶縁層用樹脂組成物としては、芳香族系エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂に対する活性水素を有する硬化剤 (例えば、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、カルボン酸系硬化剤等) とを組み合わせたものが主に用いられてきた。これらの硬化剤を用いて硬化させて得られる硬化物は、物性面のバランスに優れたものの、エポキシ基と活性水素との反応によって、極性の高いヒドロキシ基が発生することに

50

より、吸水率の上昇、比誘電率、誘電正接等の電気特性の低下を招くという問題があった。また、これらの硬化剤を使用した場合、樹脂組成物の保存安定性が損なわれるという問題が生じていた。

【0006】

一方、熱硬化性のシアナト基を有するシアネート化合物が電気特性に優れた硬化物を与えることが知られている。しかしながら、シアナト基が熱硬化によってS-トリアジン環を形成する反応は、例えば、230 で120分以上という高温で比較的長時間の硬化を必要とするため、前述のビルドアップ方式で作製する多層プリント配線板用の層間絶縁層用樹脂組成物としては不適であった。

シアネート化合物の硬化温度を下げる方法としては、シアネート化合物とエポキシ樹脂とを併用し、硬化触媒を使用して硬化させる方法が知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。

【0007】

また、ビルドアップ層には、加工寸法安定性、半導体実装後の反り量低減の需要から、低熱膨張係数化（低CTE化）が求められており、低CTE化に向けた取り組みが行われている（例えば、特許文献3～5参照）。最も主流な方法として、シリカフィラーを高充填化（例えば、ビルドアップ層中の40質量%以上をシリカフィラーとする）することによって、ビルドアップ層の低CTE化を図っているものが多い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-40298号公報

【特許文献2】特開2010-90237号公報

【特許文献3】特表2006-527920号公報

【特許文献4】特開2007-87982号公報

【特許文献5】特開2009-280758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

[a]ビルドアップ層の低CTE化を図るためにシリカフィラーを高充填化させると、ビルドアップ材料によって、内層回路の配線パターンの凹凸を埋め込むことが難しくなる傾向にある。また、スルーホールのような内層回路を、ビルドアップ材料によって凹凸が小さくなるように埋め込むことが要求されている。ビルドアップ材料の低CTE化を図るためにシリカフィラーを高充填化すると、これらの要求を満たすことが難しくなる傾向にある。

【0010】

第1の発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、シリカフィラーを高充填化しても凹凸の埋め込み性に優れる多層プリント配線板用の接着フィルムを提供することを目的とする。

【0011】

[b]また、従来の多層プリント配線板用の樹脂組成物では、支持体又は接着補助層上へ塗工した後に、支持体上又は接着補助層上でハジキが発生することがあり、膜厚の調整が困難となることがあった。特に、樹脂フィルムの硬化の際には、ゴミ等の不純物の混入を防ぐために支持体を付けたままで硬化することが求められることから、その後に支持体を剥離し易くするために支持体に離型処理が施されることが多く、この場合には、さらにハジキが発生し易くなる。また、本発明者等の検討によると、使用する硬化剤の種類によっても、例えば、活性エステル系硬化剤等を含有する樹脂組成物の場合にはハジキがより一層発生し易くなることがあることが判明した。本発明者等の更なる検討によると、特定の表面処理を行なった無機充填材を含有する樹脂組成物の場合にも、ハジキがより一層発生し易くなることがあることが判明した。

10

20

30

40

50

このようなハジキを回避するために、ハジキ増大の一因となる特定の硬化剤及び特定の表面処理が施された無機充填材の使用自体を避けようとする、リフロー耐熱性等の諸特性が低下するという問題があり、両立が困難であった。

さらには、デスミア後の表面粗さが小さく、導体層との接着強度に優れる層間絶縁層用樹脂フィルムが求められている。

【0012】

第2の発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、支持体又は接着補助層上へ塗工した後に、支持体上又は接着補助層上でハジキが発生し難く、且つリフロー耐熱性に優れる熱硬化性樹脂組成物（層間絶縁層用樹脂組成物）を提供することを目的とする。さらに、該熱硬化性樹脂組成物を用いて形成される層間絶縁層用樹脂フィルムを提供すること、該層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層間絶縁層用樹脂組成物層と、接着補助層とを含有する、デスミア後の表面粗さが小さく、導体層との接着強度に優れる多層樹脂フィルムを提供すること、前記層間絶縁層用樹脂フィルム及び前記多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも1種を用いて得られる多層プリント配線板及びその製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

[a] 本発明者らは、前記第1の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のノボラック型フェノール樹脂と、特定のエポキシ樹脂と、特定の無機充填材とを含む樹脂組成物を用いることにより、前記第1の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、第1の発明は次の接着フィルムを提供する。

20

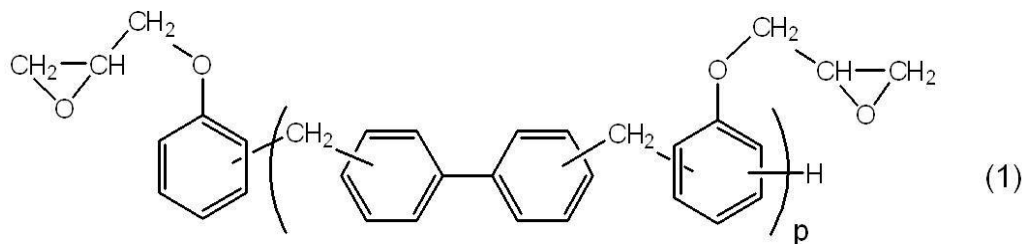
【0014】

(1) (A) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との分散比 (Mw/Mn) が、1.05 ~ 1.8 であるノボラック型フェノール樹脂と、(B) 下記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂と、(C) 無機充填材と、を含む樹脂組成物を、支持体フィルム上に層形成してなる樹脂組成物層を有し、該樹脂組成物層中の (C) 無機充填材の平均粒径が 0.1 μm 以上であり、(C) 無機充填材の含有量が、樹脂固形分のうち 20 ~ 95 質量% である、多層プリント配線板用の接着フィルム。

【0015】

【化1】

30



【0016】

(式中、p は、1 ~ 5 の整数を示す。)

【0017】

40

[b] 本発明者らは、前記第2の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記特定の樹脂組成物により、前記第2の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、第2の発明は、次の [1] ~ [20] を提供する。

【0018】

[1] (a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、(c) 無機充填材及び (d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、

前記 (c) 無機充填材の含有量が、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して 50 ~ 90 質量% であり、

前記 (d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量が、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して 0.01 ~ 1 質量% である、熱硬化性樹脂組成物。

50

[2] 前記 (b) 硬化剤が、(b 1) 活性エステル系硬化剤及び (b 2) シアネート系硬化剤からなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する、上記 [1] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[3] 前記 (b) 硬化剤が、(b 3) トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤を含有する、上記 [1] 又は [2] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[4] 前記 (a) エポキシ樹脂が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種を有する、上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[5] 前記 (c) 無機充填材がシリカを含有する、上記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[6] 前記 (c) 無機充填材が、表面処理されたシリカを含有する、上記 [1] ~ [5] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[7] 前記 (c) 無機充填材が、アミノシラン系カップリング剤で表面処理されたシリカを含有する、上記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[8] さらに (e) フェノキシ樹脂を含有する、上記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[9] さらに (f) 硬化促進剤を含有する、上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

[10] 前記 (f) 硬化促進剤が、有機リン化合物、イミダゾール化合物及びアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の有機系硬化促進剤を含有する、上記 [9] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[11] 前記 (f) 硬化促進剤が、金属系硬化促進剤を含有する、上記 [9] 又は [10] に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[12] 上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて形成される層間絶縁層用樹脂フィルム。

[13] 多層プリント配線板のビルドアップ層形成用である、上記 [12] に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

[14] 上記 [1] ~ [11] のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物からなる層間絶縁層用樹脂組成物層と、接着補助層とを含有する、多層樹脂フィルム。

[15] 上記 [12] に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム又は上記 [14] に記載の多層樹脂フィルムと、離型処理が施された有機樹脂フィルムと、を含有する、多層樹脂フィルム。

[16] 上記 [12] に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム、並びに上記 [14] 又は [15] に記載の多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも 1 種を用いて得られる、多層プリント配線板。

[17] 上記 [15] に記載の多層樹脂フィルムを用いた多層プリント配線板の製造方法であって、以下の工程を有する、多層プリント配線板の製造方法。

(1) 支持体付き層間絶縁層用樹脂フィルム及び支持体付き多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも 1 種を、回路基板の片面又は両面にラミネートする工程。

(2) 工程 (1) でラミネートされた樹脂フィルムを熱硬化し、絶縁層を形成する工程。

(3) 工程 (2) で絶縁層を形成した回路基板に穴あけする工程。

(4) 絶縁層の表面を酸化剤によって粗化处理する工程。

(5) 粗化された絶縁層の表面にめっきにより導体層を形成する工程。

(6) セミアディティブ法により、導体層に回路形成する工程。

[18] 前記支持体が、離型処理が施された支持体である、上記 [17] に記載の多層プリント配線板の製造方法。

[19] 前記工程 (2) において、工程 (1) でラミネートされた樹脂フィルムを、離型処理が施された支持体が付いた状態のまま熱硬化する、上記 [18] に記載の多層プリント配線板の製造方法。

10

20

30

40

50

[20] 前記工程 (2) ~ (5) のいずれかの前に、離型処理が施された支持体を剥離除去する、上記 [18] に記載の多層プリント配線板の製造方法。

[20] 前記工程 (3) ~ (5) のいずれかの前に、離型処理が施された支持体を剥離除去する、上記 [19] に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の効果】

【 0019 】

[a] 第 1 の発明によれば、シリカフィラーを高充填化しても凹凸の埋め込み性に優れた多層プリント配線板用の接着フィルムを提供することができる。

【 0020 】

[b] 第 2 の発明によれば、支持体又は接着補助層上へ塗工した後に、支持体上又は接着補助層上でハジキが発生し難く、且つリフロー耐熱性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、該熱硬化性樹脂組成物を用いて形成される、デスミア後の表面粗さが小さく、導体層との接着強度に優れた層間絶縁層用樹脂フィルムを提供することができる。さらに、該層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層間絶縁層用樹脂組成物層と、接着補助層とを含有する多層樹脂フィルムを提供することができ、前記層間絶縁層用樹脂フィルム及び前記多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも 1 種を用いて得られる多層プリント配線板及びその製造方法を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0021 】

[a] 第 1 の発明

20

本発明の多層プリント配線板用の接着フィルムは、(A) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との分散比 (M_w / M_n) が、1.05 ~ 1.8 であるノボラック型フェノール樹脂 (以下、単に「(A) ノボラック型フェノール樹脂」ともいう) と、(B) 前記一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂 (以下、単に「(B) エポキシ樹脂」ともいう) と、(C) 無機充填材と、を含む樹脂組成物 (以下、「接着フィルム用樹脂組成物」ともいう) を、支持体フィルム上に層形成してなる樹脂組成物層を有し、該樹脂組成物層中の (C) 無機充填材の平均粒径が 0.1 μm 以上であり、(C) 無機充填材の含有量が、樹脂固形分のうち 20 ~ 95 質量 % である、多層プリント配線板用の接着フィルムである。

【 0022 】

30

[接着フィルム用樹脂組成物]

接着フィルム用樹脂組成物は、(A) ノボラック型フェノール樹脂と、(B) エポキシ樹脂と、(C) 無機充填材とを含むものである。以下、これらの各成分について説明する。

【 0023 】

< (A) ノボラック型フェノール樹脂 >

(A) ノボラック型フェノール樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるものであり、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との分散比 (M_w / M_n) が、1.05 ~ 1.8 の範囲のものである。

【 0024 】

40

このような (A) ノボラック型フェノール樹脂は、例えば、特許第 4283773 号公報に記載の製造方法により製造することができる。

すなわち、原料としてフェノール化合物及びアルデヒド化合物、酸触媒としてリン酸化合物、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒を用い、これらから形成される二層分離状態を、例えば、機械的攪拌、超音波等によりかき混ぜ混合して、二層 (有機相と水相) が交じり合った白濁状の不均一反応系 (相分離反応) として、フェノール化合物とアルデヒド化合物との反応を進め、縮合物 (樹脂) を合成することができる。

次に、例えば、非水溶性有機溶剤 (例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等) を添加混合して前記の縮合物を溶解し、かき混ぜ混合を止めて静置し、有機相 (有機溶剤相) と水相 (リン酸水溶液相) とに分離させ、水相を除去して回収を図る一方、

50

有機相については湯水洗及び/又は中和した後、有機溶剤を蒸留回収することによって (A) ノボラック型フェノール樹脂を製造することができる。

上記のノボラック型フェノール樹脂の製造方法は、相分離反応を利用しているため、攪拌効率は極めて重要であり、反応系中の両相を微細化して界面の表面積をできる限り増加させることが反応効率の面から望ましく、これによりフェノール化合物の樹脂への転化が促進される。

【0025】

原料として用いられるフェノール化合物としては、例えば、フェノール、オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、キシレノール、ビスフェノール化合物、オルト位に炭素数3以上、好ましくは炭素数3~10の炭化水素基を有するオルト置換フェノール化合物、パラ位に炭素数3以上、好ましくは炭素数3~18の炭化水素基を有するパラ置換フェノール化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

10

ここで、ビスフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(2-メチルフェノール)A、ビス(2-メチルフェノール)F、ビスフェノールS、ビスフェノールE、ビスフェノールZ等が挙げられる。

オルト置換フェノール化合物としては、例えば、2-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-ノニルフェノール、2-ナフチルフェノール等が挙げられる。

20

パラ置換フェノール化合物としては、例えば、4-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-ノニルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-ドデシルフェノール、4-オクタデシルフェノール等が挙げられる。

【0026】

原料として用いられるアルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒド等が挙げられる。これらの中でも、反応速度の観点から、パラホルムアルデヒドが好ましい。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0027】

アルデヒド化合物(F)とフェノール化合物(P)との配合モル比(F/P)は、好ましくは0.33以上、より好ましくは0.40~1.0、さらに好ましくは0.50~0.90である。配合モル比(F/P)を前記範囲内とすることにより、優れた収率を得ることができる。

【0028】

酸触媒として用いるリン酸化合物は、水の存在下、フェノール化合物との間で相分離反応の場を形成する重要な役割を果たすものである。リン酸化合物としては、例えば、89質量%リン酸、75質量%リン酸等の水溶液タイプを用いることができる。また、必要に応じて、例えば、ポリリン酸、無水リン酸等を用いてもよい。

40

リン酸化合物の含有量は、相分離効果を制御する観点から、例えば、フェノール化合物100質量部に対して、5質量部以上、好ましくは25質量部以上、より好ましくは50~100質量部である。なお、70質量部以上のリン酸化合物を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが好ましい。

【0029】

反応補助溶媒としての非反応性含酸素有機溶媒は、相分離反応の促進に極めて重要な役割を果たすものである。反応補助溶媒としては、アルコール化合物、多価アルコール系エーテル、環状エーテル化合物、多価アルコール系エステル、ケトン化合物、スルホキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を用いることが好ましい。

アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の一価

50

アルコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコールなどが挙げられる。

多価アルコール系エーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールグリコールエーテル等が挙げられる。

環状エーテル化合物としては、例えば、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン等が挙げられ、多価アルコール系エステルとしては、例えば、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル化合物などが挙げられる。ケトン化合物としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン(以下、「MEK」ともいう)、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

これらの中でも、エチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、1,4-ジオキサンが好ましい。

反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有し、かつ反応時に液状を呈するものであれば、固体であってもよく、それぞれ単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

反応補助溶媒の配合量としては、特に限定されないが、例えば、フェノール化合物100質量部に対して、5質量部以上、好ましくは10~200質量部である。

【0030】

前記不均一反応工程中に、さらに、界面活性剤を用いることによって、相分離反応を促進し、反応時間を短縮することが可能となり、収率向上にも寄与できる。

界面活性剤としては、例えば、石鹼、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、フェニルエーテルエステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸塩等のアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレントリプロピレングリコール、脂肪酸アルキロールアמיד等のノニオン系界面活性剤；モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、アミン酸塩化合物等のカチオン系界面活性剤などが挙げられる。

界面活性剤の配合量は、特に限定されないが、例えば、フェノール化合物100質量部に対して、0.5質量部以上、好ましくは1~10質量部である。

【0031】

反応系中の水の量は相分離効果、生産効率に影響を与えるが、一般的には質量基準で、40質量%以下である。水の量を40質量%以下とすることにより、生産効率を良好に保つことができる。

【0032】

フェノール化合物とアルデヒド化合物との反応温度は、フェノール化合物の種類、反応条件等によって異なり、特に限定されないが、一般的には40以上、好ましくは80~還流温度、より好ましくは還流温度である。反応温度が40以上であると、十分な反応速度が得られる。反応時間は、反応温度、リン酸の配合量、反応系中の含水量等によって異なるが、一般的には1~10時間程度である。

【0033】

また、反応環境としては、通常は常圧であるが、本発明の特長である不均一反応を維持

10

20

30

40

50

する観点からは、加圧下又は減圧下で反応を行ってもよい。例えば、0.03～1.50 MPaの加圧下においては、反応速度を上げることができ、さらに、反応補助溶媒としてメタノール等の低沸点溶媒の使用が可能となる。

【0034】

前記(A)ノボラック型フェノール樹脂の製造方法により、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との分散比(Mw/Mn)が、1.05～1.8であるノボラック型フェノール樹脂を製造することができる。

フェノール化合物の種類によって異なるものの、アルデヒド化合物(F)とフェノール化合物(P)の配合モル比(F/P)の範囲によって、例えば、以下のような(A)ノボラック型フェノール樹脂が得られる。

配合モル比(F/P)が0.33以上0.80未満の範囲では、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の面積法による測定法で、フェノール化合物のモノマー成分の含有量が、例えば、3質量%以下、好ましくは1質量%以下であり、フェノール化合物のダイマー成分の含有量が、例えば、5～95質量%、好ましくは10～95質量%であり、さらにGPC測定による重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との分散比(Mw/Mn)が、1.05～1.8、好ましくは1.1～1.7であるノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造することができる。

【0035】

(A)ノボラック型フェノール樹脂としては、市販品を使用することができ、例えば、「PAPS-PN2」(旭有機材工業株式会社製、商品名)、「PAPS-PN3」(旭有機材工業株式会社製、商品名)等が挙げられる。

【0036】

接着フィルム用樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、(A)ノボラック型フェノール樹脂以外のエポキシ樹脂硬化剤(以下、単に「エポキシ樹脂硬化剤」ともいう)を併用してもよい。

エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、(A)ノボラック型フェノール樹脂以外の各種フェノール樹脂化合物、酸無水物化合物、アミン化合物、ヒドラジット化合物等が挙げられる。フェノール樹脂化合物としては、例えば、(A)ノボラック型フェノール樹脂以外のノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等が挙げられ、酸無水物化合物としては、例えば、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が挙げられる。また、アミン化合物としては、例えば、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が挙げられる。

【0037】

これらのエポキシ樹脂硬化剤の中でも、信頼性を向上させる観点から、(A)ノボラック型フェノール樹脂以外のノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

また、金属箔の引き剥がし強さ及び化学粗化後の無電解めっきの引き剥がし強さが向上する観点からは、トリアジン環含有ノボラック型フェノール樹脂及びジシアンジアミドが好ましい。

(A)ノボラック型フェノール樹脂以外のノボラック型フェノール樹脂は、市販品を用いてよく、例えば、「TD2090」(DIC株式会社製、商品名)等のフェノールノボラック樹脂、「KA-1165」(DIC株式会社製、商品名)等のクレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。また、トリアジン環含有ノボラック型フェノール樹脂の市販品としては、例えば、「フェノライトLA-1356」(DIC株式会社製、商品名)、「フェノライトLA7050シリーズ」(DIC株式会社製、商品名)等が挙げられ、トリアジン環含有クレゾールノボラック樹脂の市販品としては、例えば、「フェノライトLA-3018」(商品名、DIC株式会社製)等が挙げられる。

【0038】

<(B)エポキシ樹脂>

(B)エポキシ樹脂は、下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂である。

【0039】

10

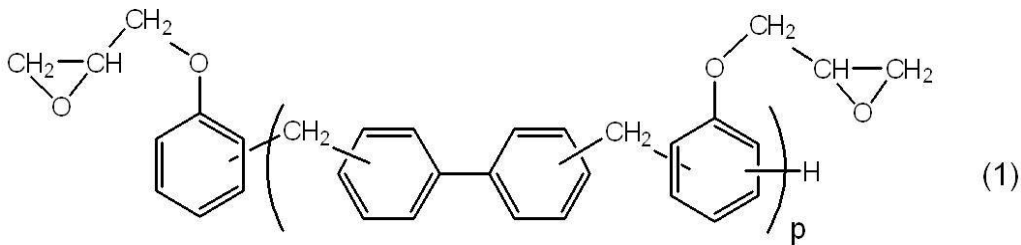
20

30

40

50

【化 2】



【0040】

(式中、pは、1～5の整数を示す。)

10

【0041】

(B)エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよい。市販品の(B)エポキシ樹脂としては、例えば、「NC-3000」(式(1)におけるpが1.7であるエポキシ樹脂)、「NC-3000-H」(式(1)におけるpが2.8であるエポキシ樹脂)(いずれも日本化薬株式会社製、商品名)等が挙げられる。

接着フィルム用樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、(B)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂等の高分子タイプのエポキシ樹脂などを含んでいてもよい。

【0042】

<硬化促進剤>

20

接着フィルム用樹脂組成物は、(A)ノボラック型フェノール樹脂と(B)エポキシ樹脂との反応を速める観点から、硬化促進剤を含んでいてもよい。硬化促進剤としては、例えば、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等のイミダゾール化合物；トリフェニルホスフィン等の有機リン化合物；ホスホニウムボレート等のオニウム塩；1,8-ジアザビシクロウンデセン等のアミン類；3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレアなどが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0043】

<(C)無機充填材>

30

接着フィルム用樹脂組成物は、平均粒径が0.1μm以上の(C)無機充填材を含む。

(C)無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、接着フィルムを硬化して形成される層間絶縁層の熱膨張係数を下げる観点から、シリカであることが好ましい。

(C)無機充填材の形状は、特に限定されないが、内層回路に形成されたスルーホール及び回路パターンの凹凸を埋め込み易くする観点から、球形であることが好ましい。

【0044】

40

(C)無機充填材の平均粒径は0.1μm以上であり、優れた埋め込み性を得る観点から、0.2μm以上であることが好ましく、0.3μm以上であることがより好ましい。

平均粒径が0.1μm未満の無機充填材の含有量は、埋め込み性の観点から、固形分で、3vol%以下であることが好ましく、1vol%以下であることがより好ましく、平均粒径が0.1μm未満の無機充填材を含有しないことがさらに好ましい。なお、(C)無機充填材は、1種を単独で用いてもよく、異なる平均粒径のものを混合して使用してもよい。

【0045】

(C)無機充填材としては、市販品を用いてもよい。市販品の(C)無機充填材としては、例えば、球形のシリカである「SO-C1」(平均粒径：0.25μm)、「SO-

50

C 2」(平均粒径：0.5 μm)、 「SO-C 3」(平均粒径：0.9 μm)、 「SO-C 5」(平均粒径：1.6 μm)、 「SO-C 6」(平均粒径：2.2 μm)(すべて株式会社アドマテックス製)等が挙げられる。

【0046】

(C)無機充填材は表面処理を施したものであってもよい。例えば、(C)無機充填材としてシリカを使用する場合、表面処理として、シランカップリング剤処理を施していてもよい。シランカップリング剤としては、例えば、アミノシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤等が挙げられる。これらの中でも、アミノシランカップリング剤で表面処理を施したシリカが好ましい。

【0047】

接着フィルム用樹脂組成物中における(C)無機充填材の量は次のように定義する。まず、支持体フィルム上に層形成する樹脂組成物を、200 で30分間乾燥し、樹脂組成物に含まれる溶剤を除去して、溶剤を除去した後の重さ(固形分)を測定する。この固形分中に含まれる(C)無機充填材の量を、樹脂固形分のうちの(C)無機充填材の量と定義する。

また、(C)無機充填材の測定方法として、予め配合する(C)無機充填材の固形分の量を計算しておく、固形分中の割合を容易に求めることができる。溶剤に分散した(C)無機充填材(以下、「(C)無機充填材分散液」ともいう)を使用する場合における計算例を以下に示す。

(C)無機充填材分散液中における(C)無機充填材の固形分は、200 で30分間乾燥して計算した結果、70質量%であった。この(C)無機充填材分散液40gを用いて樹脂組成物を配合した結果、得られた樹脂組成物の総量は100gであった。100gの樹脂組成物を200 で30分乾燥し、乾燥後の固形分の重量を測定した結果60gであった。固形分中に含まれる(C)無機充填材の量は、 $40\text{g} \times 70\text{質量}\% = 28\text{g}$ であるため、樹脂固形分のうちの(C)無機充填材の量は、 $28 / 60 = 47\text{質量}\%$ (46.6質量%)と求められる。

【0048】

接着フィルム用樹脂組成物中における(C)無機充填材の量は、熱硬化後の層間絶縁層の熱膨張係数を低くする観点からは、多いほど好ましいが、形成する内層回路基板の配線パターンの凹凸及びスルーホールを埋め込む観点から、適切な無機充填材の量がある。このような観点から、(C)無機充填材の含有量は、樹脂固形分のうち20~95質量%であり、30~90質量%であることが好ましく、50~90質量%であることがより好ましい。(C)無機充填材の含有量が20質量%以上であると、熱膨張係数を低くすることができ、95質量%以下であると、埋め込み性を良好に保つことができる。

【0049】

<難燃剤>

接着フィルム用樹脂組成物は、さらに、難燃剤を含んでもよい。

難燃剤としては、特に限定されないが、例えば、無機難燃剤、樹脂難燃剤等が挙げられる。

無機難燃剤としては、例えば、(C)無機充填材として例示される水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。

樹脂難燃剤としては、ハロゲン系樹脂であっても、非ハロゲン系樹脂であってもよいが、環境負荷への配慮から、非ハロゲン系樹脂を用いることが好ましい。樹脂難燃剤は、充填材として配合するものであってもよく、熱硬化性樹脂と反応する官能基を有するものであってもよい。

樹脂難燃剤は、市販品を使用することができる。充填材として配合する樹脂難燃剤の市販品としては、例えば、芳香族リン酸エステル系難燃剤である「PX-200」(大八化学工業株式会社製、商品名)、ポリリン酸塩化合物である「Exolit OP 930」(クラリアントジャパン株式会社製、商品名)等が挙げられる。

熱硬化性樹脂と反応する官能基を有する樹脂難燃剤の市販品としては、エポキシ系リン

10

20

30

40

50

含有難燃剤、フェノール系リン含有難燃剤等が挙げられる。エポキシ系リン含有難燃剤としては、例えば、「FX-305」（新日鐵住金化学株式会社製、商品名）等が挙げられ、フェノール系リン含有難燃剤としては、例えば、「HCA-HQ」（三光株式会社製、商品名）、「XZ92741」（ダウ・ケミカル社製、商品名）等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0050】

< 溶剤 >

接着フィルム用樹脂組成物は、層形成を効率的に行う観点から、溶剤を含むことが好ましい。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル化合物；セロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール化合物；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0051】

< 残留溶剤量 >

本発明の接着フィルム中における残留溶剤量は、取り扱う材料によって異なるが、1～20質量%であることが好ましく、2～15質量%であることがより好ましく、2～10質量%であることがさらに好ましい。残留溶剤量が1質量%以上であると、接着フィルムの取り扱い性が向上し、例えば、カッターで切断をする際の粉落ちの発生、割れの発生等を抑制することができる。一方、20質量%以下であると、ベトつきを抑制し、フィルムの巻き取り及び巻きだしが容易になる。また、巻きだしを可能にするため、乾燥後に接着フィルムのワニス塗工面に保護フィルムを設けることが多いが、残留溶剤量が20質量%以下であると、保護フィルムと本発明の接着フィルムとの間の剥離が容易になる。

20

また、残留溶剤は、多層プリント配線板を作製する工程で、乾燥及び熱硬化によって除去されるものであるため、環境負荷の観点から少ないほうが好ましく、乾燥及び熱硬化の前後の膜厚変化を小さくするためにも少ないほうが好ましい。

なお、本発明の接着フィルムの製造にあたっては、目標とする残留溶剤量になるように、乾燥条件を決定することが好ましい。乾燥条件は、前述の樹脂組成物中に含まれる溶剤の種類、溶剤の量等によって異なるため、それぞれの塗工装置によって、予め条件出しを行った後、決定することが好ましい。

30

【0052】

ここで、本発明における残留溶剤量とは、支持体フィルムの樹脂組成物層中に含まれる、溶剤の割合（質量%）であり、次のように定義できる。

まず、支持体フィルムの重量（ W_a ）を測定し、その上に樹脂組成物層を形成した後の重量（ W_b ）を測定する。その後、支持体フィルムとその上に形成した樹脂組成物層を200の乾燥機の中に10分間放置し、乾燥後の重量（ W_c ）を測定する。得られた重量（ W_a ）～（ W_c ）を用いて下記式により計算することができる。

40

$$\text{溶剤の割合（質量\%）} = \left(1 - \left(\frac{W_c - W_a}{W_b - W_a} \right) \right) \times 100$$

【0053】

< その他の成分 >

本発明の接着フィルムは、本発明の効果を阻害しない範囲で、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、オルベン、ベントン等の増粘剤；チアゾール系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤；シランカップリング剤等の密着付与剤；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、カーボンブラック等の着色剤；上記以外の任意の樹脂成分などが挙げられる。

【0054】

50

[支持体フィルム]

本発明における支持体フィルムとは、本発明の接着フィルムを製造する際の支持体となるものであり、多層プリント配線板を製造する際に、通常、最終的に剥離又は除去されるものである。

【 0 0 5 5 】

支持体フィルムとしては、特に限定されないが、例えば、有機樹脂フィルム、金属箔、離型紙等が挙げられる。

有機樹脂フィルムの材質としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」ともいう）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリカーボネート、ポリイミドなどが挙げられる。これらの中でも、価格及び取り扱い性の観点から、PETが好ましい。

金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。支持体に銅箔を用いる場合には、銅箔をそのまま導体層とし、回路を形成することもできる。この場合、銅箔としては、圧延銅、電解銅箔等を用いることができる。また、銅箔の厚さは、特に限定されないが、例えば、2～36 μm の厚さを有するものを使用することができる。厚さの薄い銅箔を用いる場合には、作業性を向上させる観点から、キャリア付き銅箔を使用してもよい。

これらの支持体フィルム及び後述する保護フィルムには、離型処理、プラズマ処理、コロナ処理等の表面処理が施されていてもよい。離型処理としては、シリコン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等による離型処理などが挙げられる。

支持体フィルムの厚さは、特に限定されないが、取り扱い性の観点から、10～120 μm であることが好ましく、15～80 μm であることがより好ましく、15～70 μm であることがさらに好ましい。

支持体フィルムは、上述のように単一の成分である必要はなく、複数層（2層以上）の別材料で形成されていてもよい。

【 0 0 5 6 】

支持体フィルムが2層構造である例を示すと、例えば、1層目の支持体フィルムとして、上記で挙げられた支持体フィルムを用い、2層目として、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、充填材等から形成される層を有するものが挙げられる。2層目に用いられる材料は、本発明の接着フィルムに使用する材料において挙げられた材料も使用できる。

1層目の支持体フィルムの上に形成される層（2層目以降、2層以上の複数層あってもよい）は、機能を付与することを意図して作製される層であり、例えば、メッキ銅との接着性の向上等を目的として用いることができる。

2層目の形成方法としては、特に制限されないが、例えば、各材料を溶媒中に溶解及び分散したワニス、1層目の支持体フィルム上に塗工及び乾燥させる方法が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

支持体フィルムが複数層から形成される場合、1層目の支持体フィルムの厚さは、10～100 μm であることが好ましく、10～60 μm であることがより好ましく、13～50 μm であることがさらに好ましい。

1層目の支持体フィルムの上に形成される層（2層目以降、2層以上の複数層あってもよい）の厚さは、1～20 μm であることが好ましい。1 μm 以上であると、意図する機能を果たすことができ、また、20 μm 以下であると、支持体フィルムとしての経済性に優れる。

【 0 0 5 8 】

支持体フィルムが複数層で形成されている場合、支持体フィルムを剥離する際には、本発明の接着フィルムと共に多層プリント配線板側に形成して残す層（2層以上でもよい）と、剥離又は除去される層（2層以上でもよい）とに分離されてもよい。

【 0 0 5 9 】

[保護フィルム]

本発明の接着フィルムは、保護フィルムを有していてもよい。保護フィルムは、接着フィルムの支持体が設けられている面とは反対側の面に設けられるものであり、接着フィル

10

20

30

40

50

ムへの異物等の付着及びキズ付きを防止する目的で使用される。保護フィルムは、本発明の接着フィルムをラミネート、熱プレス等で回路基板等に積層する前に剥離される。

保護フィルムとしては、特に限定されないが、支持体フィルムと同様の材料を用いることができる。保護フィルムの厚さは、特に限定されないが、例えば、1～40 μmの厚さを有するものを使用することができる。

【0060】

[接着フィルムの製造方法]

本発明の接着フィルムは、支持体フィルム上に接着フィルム用樹脂組成物を塗工及び乾燥することにより製造することができる。得られた接着フィルムは、ロール状に巻き取って、保存及び貯蔵することができる。より具体的には、例えば、前記有機溶剤に前記各樹脂成分を溶解した後、(C)無機充填材等を混合して接着フィルム用樹脂組成物を調製し、該ワニス支持体フィルム上に塗工し、加熱、熱風吹きつけ等によって、有機溶剤を乾燥させて、支持体フィルム上に樹脂組成物層を形成することにより製造することができる。

なお、本発明の接着フィルムにおいて、支持体フィルム上に形成した樹脂組成物層は、乾燥させて得られる未硬化の状態であってもよく、半硬化(Bステージ化)した状態であってもよい。

【0061】

支持体フィルムにワニスを塗工する方法としては、特に限定されないが、例えば、コンマコーター、パーコーター、キスコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の公知の塗工装置を用いて塗工する方法を適用することができる。塗工装置は、目標とする膜厚に応じて、適宜選択すればよい。

【0062】

[b]第2の発明

次に、第2の発明に係る熱硬化性樹脂組成物、層間絶縁層用樹脂フィルム、多層樹脂フィルム、並びに多層プリント配線板及びその製造方法について説明する。

【0063】

本発明の熱硬化性樹脂組成物(以下、層間絶縁層用樹脂組成物と称することがある。)は、(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤、(c)無機充填材及び(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、

前記(c)無機充填材の含有量が、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して50～90質量%であり、

前記(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量が、熱硬化性樹脂組成物の固形分に対して0.01～1質量%である。

以下、各成分について説明する。

【0064】

<熱硬化性樹脂組成物(層間絶縁層用樹脂組成物)>

[(a)エポキシ樹脂]

(a)エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

このような(a)エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

【0065】

(a)エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても分類され、上記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(好ましくはビスフェノールA型液状エポキシ樹脂)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂;フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアルキルフェノール共重合ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボ

10

20

30

40

50

ラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；トリアジン骨格含有エポキシ樹脂；フルオレン骨格含有エポキシ樹脂；ナフタレン型エポキシ樹脂；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；ピフェニル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂などに分類される。(a)エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記アラルキルノボラック型エポキシ樹脂としては、ナフトール骨格を有するアラルキルクレゾール共重合ノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

10

【0066】

これらの中でも、リフロー耐熱性等の観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。さらに、該アラルキルノボラック型エポキシ樹脂としては、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂であることがより好ましい。

【0067】

(a)エポキシ樹脂を2種以上混合して使用する場合、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアラルキルノボラック型エポキシ樹脂(特に、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂)との組み合わせ、又は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂との組み合わせが好ましい。

20

ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアラルキルノボラック型エポキシ樹脂(特に、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂)とを組み合わせる場合、その含有割合(ビスフェノールA型エポキシ樹脂/アラルキルノボラック型エポキシ樹脂)は、リフロー耐熱性等の観点から、15/85~50/50が好ましく、15/85~45/55がより好ましく、20/80~40/60がさらに好ましい。

また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂との組み合わせで使用する場合、その含有割合(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂)は、耐熱性、絶縁信頼性、及びフィルムとしたときの取り扱い性の観点から、50/50~85/15が好ましく、45/55~85/15がより好ましく、55/45~75/25がさらに好ましい。

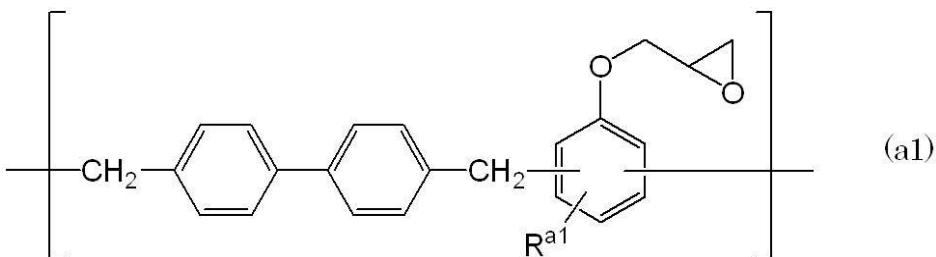
30

【0068】

ここで、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂とは、分子中にピフェニル誘導体の芳香族環を含有するアラルキルノボラック型のエポキシ樹脂をいい、下記一般式(a1)で表される構造単位を含むエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0069】

【化3】



40

一般式(a1)中、 R^{a1} は水素原子又はメチル基を示す。

【0070】

一般式(a1)で表される構造単位を含むエポキシ樹脂中における、一般式(a1)で表される構造単位の含有量は、リフロー耐熱性等の観点から、50~100質量%である

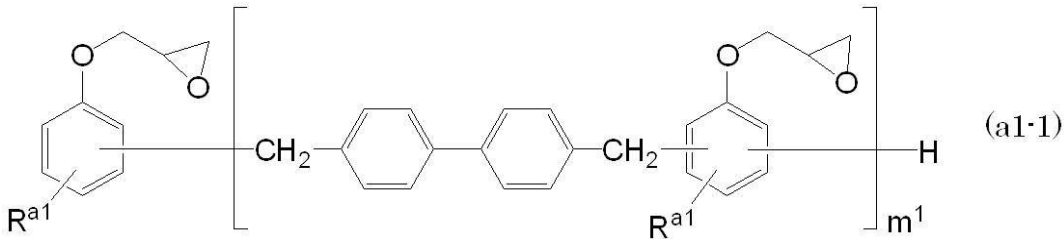
50

ことが好ましく、70～100質量%であることがより好ましく、80～100質量%であることがさらに好ましい。

一般式(a1)で表される構造単位を含むエポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式(a1-1)で表されるエポキシ樹脂が挙げられる。

【0071】

【化4】



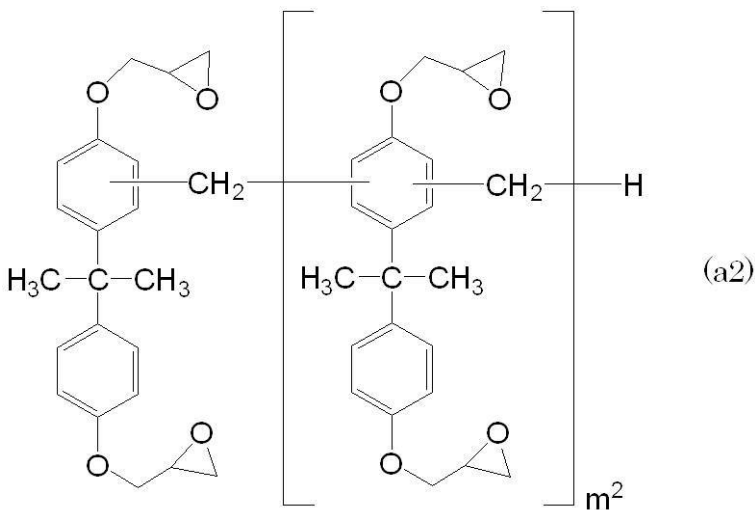
10

一般式(a1-1)中、 R^{a1} は前記と同様であり、 m^1 は1～20の整数を示す。複数の R^{a1} 同士は、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0072】

また、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂は、下記一般式(a2)で表すことができる。

【化5】



20

30

一般式(a2)中、 m^2 は1～10の整数を示す。

【0073】

また、(a)エポキシ樹脂は、フィルムとしたときの取り扱い性向上の観点から、室温で液状のエポキシ樹脂(以下、液状エポキシ樹脂と略称することがある。)を含有してもよい。液状エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂等の2官能の液状エポキシ樹脂などが挙げられる。(a)エポキシ樹脂が液状エポキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の取り扱い性向上の観点から、(a)エポキシ樹脂に対して、好ましくは10～60質量%、より好ましくは10～50質量%、さらに好ましくは10～40質量%である。

40

【0074】

(a)エポキシ樹脂としては、市販品を用いてもよい。市販品の(a)エポキシ樹脂としては、「NC-3000-H」、「NC-3000-L」、「NC-3100」、「NC-3000」(以上、日本化薬株式会社製、商品名、ピフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂)、「NC-7000-L」(日本化薬株式会社製、商品名、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、「jER828」(三菱化学株式会社製、商

50

品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)、 「jER157S70」 (三菱化学株式会社製、商品名、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂)等が挙げられる。

【0075】

(a)エポキシ樹脂のエポキシ当量は、リフロ-耐熱性等の観点から、150~500g/eqであることが好ましく、150~400g/eqであることがより好ましく、170~350g/eqであることがさらに好ましく、200~320g/eqであることが特に好ましく、また、170~230g/eqであつてもよいし、250~320g/eqであつてもよい。

ここで、エポキシ当量は、エポキシ基あたりの樹脂の質量(g/eq)であり、JISK7236(2001年)に規定された方法に従って測定することができる。具体的には、株式会社三菱化学アナリテック製の自動滴定装置「GT-200型」を用いて、200mlビーカーにエポキシ樹脂2gを秤量し、メチルエチルケトン90mlを滴下し、超音波洗浄器溶解後、氷酢酸10ml及び臭化セチルトリメチルアンモニウム1.5gを添加し、0.1mol/Lの過塩素酸/酢酸溶液で滴定することにより求められる。

10

【0076】

層間絶縁層用樹脂組成物中における(a)エポキシ樹脂の含有量は、リフロ-耐熱性等の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分(ここでは、(c)無機充填材を除く。)100質量部に対して、20~80質量部であることが好ましく、30~70質量部であることがより好ましく、35~60質量部であることがさらに好ましい。

ここで、本発明における「固形分」とは、有機溶剤等の揮発性成分を除いた不揮発分のことであり、層間絶縁層用樹脂組成物を乾燥させた際に揮発せずに残る成分を示し、室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。ここで、本明細書において、室温とは25を示す。

20

【0077】

〔(b)硬化剤〕

本発明では、(b)硬化剤が、(b1)活性エステル系硬化剤及び(b2)シアネート系硬化剤からなる群から選択される少なくとも1種を含むか、又は、(b3)トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤を含む。

(b1)~(b3)について以下に説明する。

【0078】

<(b1)活性エステル系硬化剤>

(b1)活性エステル系硬化剤は、(a)エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、活性エステルを有するものであれば特に制限はない。(b1)活性エステル系硬化剤を含有すると、誘電正接が低減される傾向にある。

(b1)活性エステル系硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ類のエステル化合物等の、反応性の高いエステル基を有し、エポキシ樹脂の硬化作用を有する化合物等を用いることができる。

30

【0079】

(b1)活性エステル系硬化剤としては、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物が好ましく、多価カルボン酸を有する化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とから得られる1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物がより好ましく、少なくとも2個以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とから得られる芳香族化合物であり、かつ該芳香族化合物の分子中に2個以上のエステル基を有する芳香族化合物がさらに好ましい。また、(b1)活性エステル系硬化剤には、直鎖状又は多分岐状高分子が含まれていてもよい。

40

前記少なくとも2個以上のカルボン酸を1分子中に有する化合物が、脂肪族鎖を含む化合物であれば、(a)エポキシ樹脂及び(b2)シアネート樹脂との相溶性を高くすることができ、芳香族環を有する化合物であれば、リフロ-耐熱性を高くすることができる。特に耐熱性等の観点から、(b1)活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物とフェノ

50

ール化合物又はナフトール化合物とから得られる活性エステル化合物が好ましい。

【0080】

カルボン酸化合物としては、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。これらの中でも、耐熱性の観点から、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、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましい。

チオカルボン酸化合物としては、チオ酢酸、チオ安息香酸等が挙げられる。

【0081】

フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、*1*-ナフトール、*2*-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。これらの中でも、リフロー耐熱性及び溶解性の観点から、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、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、カテコール、*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が好ましく、カテコール、*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がより好ましく、*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さらに好ましく、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特に好ましく、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極めて好ましく、ジシクロペンタジエニルジフェノールが最も好ましい。

チオール化合物としては、ベンゼンジチオール、トリアジンジチオール等が挙げられる。

【0082】

(b1) 活性エステル系硬化剤としては、特開2004-277460号公報に開示されている活性エステル系硬化剤を用いてもよく、また、市販品を用いることもできる。

市販品の(b1) 活性エステル系硬化剤としては、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む化合物、フェノールノボラックのアセチル化物、フェノールノボラックのベンゾイル化物等が挙げられ、これらの中でも、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む化合物が好ましい。具体的には、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む化合物として「EXB9451」(活性エステル基当量：約220g/eq)、「EXB9460」、「EXB9460S-65T」、「HPC-8000-65T」(活性エステル基当量：約223g/eq)(以上、DIC株式会社製、商品名)、フェノールノボラックのアセチル化物として「DC808」(三菱化学株式会社製、活性エステル基当量：約149g/eq)、フェノールノボラックのベンゾイル化物として「YLH1026」(三菱化学株式会社製、活性エステル基当量：約200g/eq)等が挙げられる。

【0083】

(b1) 活性エステル系硬化剤の製造方法に特に制限はなく、公知の方法により製造す

10

20

30

40

50

ることができる。具体的には、カルボン酸化合物及び/又はチオカルボン酸化合物と、ヒドロキシ化合物及び/又はチオール化合物との縮合反応によって得ることができる。

【0084】

((b2) シアネート系硬化剤)

(b2) シアネート系硬化剤としては、公知のシアネート樹脂を用いることができ、該シアネート樹脂としては、例えば、1分子中に2個以上のシアナト基を有するシアネート樹脂が好ましく挙げられる。

(b2) シアネート系硬化剤としては、具体的には、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン[ビスフェノールA型シアネート樹脂]、ビス(4-シアナトフェニル)エタン[ビスフェノールE型シアネート樹脂]、ビス(3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン[テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂]、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン[ヘキサフルオロビスフェノールA型シアネート樹脂]等のビスフェノール型シアネート樹脂；フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物等のジシクロペンタジエン型シアネート樹脂；フェノールノボラック型シアネートエステル化合物、クレゾールノボラック型シアネートエステル化合物等のノボラック型シアネート樹脂；、'-ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン；これらのシアネート樹脂のプレポリマー（以下、「シアネートプレポリマー」ともいう）などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

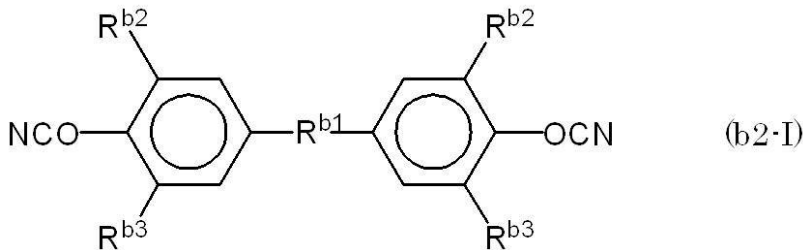
10

これらの中でも、リフロー耐熱性等の観点から、下記一般式(b2-I)で表されるシアネート樹脂、下記一般式(b2-IV)で表されるシアネート樹脂及びこれらのプレポリマーが好ましく、下記一般式(b2-I)で表されるシアネート樹脂及びこれのプレポリマーがより好ましい。

20

【0085】

【化6】



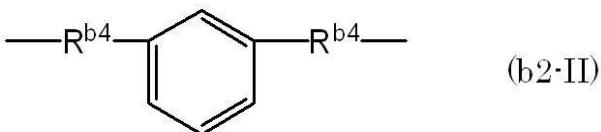
30

【0086】

一般式(b2-I)中、 R^{b1} は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~3のアルキレン基、硫黄原子、下記一般式(b2-II)又は下記一般式(b2-III)で表される2価の基を示す。 R^{b2} 及び R^{b3} は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す。複数の R^{b2} 同士又は R^{b3} 同士は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0087】

【化7】



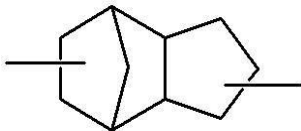
40

【0088】

一般式(b2-II)中、 R^{b4} は炭素数1~3のアルキレン基を示す。複数の R^{b4} 同士は、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0089】

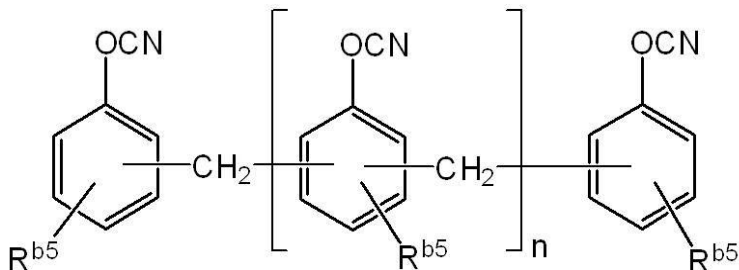
【化 8】



(b2-III)

【0090】

【化 9】



(b2-IV)

10

【0091】

一般式 (b2-IV) 中、 R^{b5} は、水素原子又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。 n は 1 以上の整数を示す。複数の R^{b5} 同士は、同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0092】

前記一般式 (b2-I) 中、 R^{b1} で表される炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、2, 2-プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$) 等が挙げられる。これらの中でも、リフロー耐熱性等の観点から、メチレン基又は 2, 2-プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$) が好ましく、2, 2-プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$) がより好ましい。

前記炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

前記一般式 (b2-II) 中、 R^{b4} で表される炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、2, 2-プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$) 等が挙げられる。

これらの R^{b1} で表される基の中でも、リフロー耐熱性等の観点から、メチレン基又は 2, 2-プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$) が好ましく、2, 2-プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$) がより好ましい。

前記一般式 (b2-I) 中、 R^{b2} 又は R^{b3} で表される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

【0093】

前記一般式 (b2-IV) 中、 R^{b5} で表される炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

前記炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

一般式 (b2-IV) 中、 n は 1 以上の整数を示し、リフロー耐熱性等の観点から、1 ~ 7 であることが好ましく、1 ~ 4 であることがより好ましい。

【0094】

前記シアネートプレポリマーとは、シアネート樹脂同士が環化反応によりトリアジン環を形成したポリマーをいい、主にシアネートエステル化合物の 3、5、7、9、11 量体等が挙げられる。このシアネートプレポリマーにおいて、シアナト基の転化率は、特に限定されないが、有機溶剤に対する良好な溶解性を得る観点から、20 ~ 70 質量%であることが好ましく、30 ~ 65 質量%であることがより好ましい。

シアネートプレポリマーとしては、前記一般式 (b2-I) で表されるシアネート樹脂のプレポリマー、前記一般式 (b2-IV) で表されるシアネート樹脂のプレポリマー等が

20

30

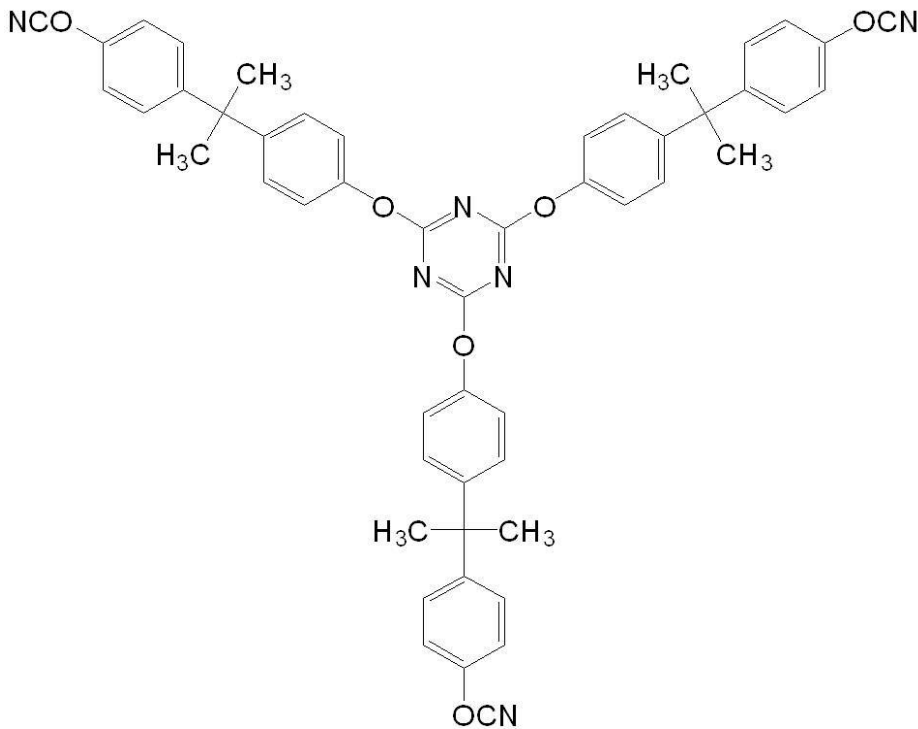
40

50

挙げられる。これらの中でも、リフロ-耐熱性等の観点から、1分子中に2個のシアナト基を有するジシアネート化合物のプレポリマーであることが好ましく、前記一般式(b2-I)で表されるシアネート樹脂のプレポリマーであることがより好ましく、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンの少なくとも一部がトリアジン化されて3量体となったプレポリマー(下記式(b2-V)参照)であることがさらに好ましい。

【0095】

【化10】



(b2-V)

10

20

【0096】

シアネートプレポリマーの重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、有機溶剤に対する溶解性及び作業性の観点から、500~4,500であることが好ましく、600~4,000であることがより好ましく、1,000~4,000であることがさらに好ましく、1,500~4,000であることが特に好ましい。シアネートプレポリマーの重量平均分子量(Mw)が500以上であれば、シアネートプレポリマーの結晶化が抑制され、有機溶剤に対する溶解性が良好になる傾向にあり、また、4,500以下であれば、粘度の増大が抑制され、作業性に優れる傾向にある。

30

なお、本発明において、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー株式会社製)により、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したものであり、詳細には、実施例に記載の方法に従って測定したものである。

【0097】

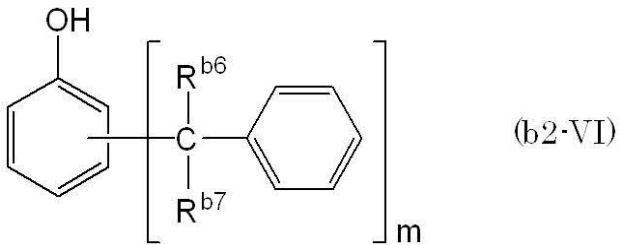
シアネートプレポリマーは、単官能フェノール化合物の存在下で前記シアネート樹脂をプレポリマー化したものであってもよい。シアネートプレポリマーを製造する際に、単官能フェノール化合物を配合することにより、得られる硬化物中の未反応のシアナト基を減少させることができるため、耐湿性及び電気特性が優れる傾向にある。

40

前記単官能フェノール化合物としては、p-ノニルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-tert-オクチルフェノール等のアルキル基置換フェノール系化合物；p-(-クミル)フェノール、モノ-、ジ-又はトリ-(-メチルベンジル)フェノール等の下記一般式(b2-VI)で表されるフェノール系化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0098】

【化 1 1】



【0099】

一般式 (b2-VI) 中、 R^{b6} 及び R^{b7} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、 m は 1 ~ 3 の整数を示す。 m が 2 又は 3 の整数の場合、複数の R^{b6} 同士又は R^{b7} 同士は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0100】

単官能フェノール化合物の使用量は、単官能フェノール化合物が有するフェノール性水酸基と、シアネート樹脂が有するシアナト基との当量比 (水酸基 / シアナト基) が、0.01 ~ 0.30 になる量とすることが好ましく、0.01 ~ 0.20 になる量とすることがより好ましく、0.01 ~ 0.15 になる量とすることがさらに好ましい。単官能フェノール化合物の使用量が上記範囲内であると、特に高周波数帯域での誘電正接が十分低いものが得られる傾向にあることに加えて、良好な耐湿性が得られる傾向にある。

【0101】

シアネートプレポリマーの製造方法としては、特に制限はなく、公知の製造方法を適用することができる。

シアネートプレポリマーは、例えば、前記ジシアネート化合物と前記単官能フェノール化合物とを反応することにより、好適に製造することができる。ジシアネート化合物と単官能フェノール化合物との反応により、 $-O-C(=NH)-O-$ で表される基を有する化合物 (つまりイミノカーボネート) が形成され、さらに該イミノカーボネート同士が反応するか、又は該イミノカーボネートとジシアネート化合物とが反応することにより、単官能フェノール化合物が脱離する一方で、トリアジン環を有するシアネートプレポリマーが得られる。前記反応は、例えば、前記ジシアネート化合物と前記単官能フェノール化合物とを、トルエン等の溶媒の存在下で混合して溶解し、80 ~ 120 に保持しながら、必要に応じてナフテン酸亜鉛等の反応促進剤を添加して行うことができる。

【0102】

シアネート樹脂としては、市販品を用いてもよい。市販品のシアネート樹脂としては、ビスフェノール型のシアネート樹脂、ノボラック型のシアネート樹脂、これらのシアネート樹脂の一部又は全部がトリアジン化され 3 量体となったプレポリマー等がある。

ビスフェノール A 型 (2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン型) のシアネート樹脂の市販品としては、「プリマセット (Primaset) BADCy」(ロンザ社製、商品名)、「アロシー (Arocy) B-10」(ハンツマン社製、商品名) 等を用いてもよい。また、ビスフェノール E 型 (1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン型) のシアネート樹脂の市販品としては、「アロシー (Arocy) L10」(ハンツマン社製、商品名)、「プリマセット (Primaset) LECy」(ロンザ社製、商品名) 等を用いてもよく、2, 2' - ビス (4 - シアネート - 3, 5 - メチルフェニル) エタン型のシアネート樹脂の市販品としては、「プリマセット (Primaset) METHYLCy」(ロンザ社製) 等を用いてもよい。

ノボラック型のシアネート樹脂の市販品としては、フェノールノボラック型のシアネート樹脂である「プリマセット (Primaset) PT30」(ロンザ社製、商品名) 等を用いてもよい。

シアネート樹脂のプレポリマーの市販品としては、ビスフェノール A 型のシアネート樹脂をプレポリマー化した「プリマセット (Primaset) BA200」(ロンザ社製

、商品名)、「プリマセット (Primaset) BA230S」(ロンザ社製、商品名)等を用いてもよく、「プリマセット (Primaset) BA3000」等を用いてもよい。

他に、「アロシー (Arocy) XU-371」(ハンツマン社製、商品名)、ジシクロペンタジエン構造を含有したシアネート樹脂である「アロシー (Arocy) XP71787.02L」(ハンツマン社製、商品名)、「プリマセット (Primaset) DT-4000」(ロンザ社製、商品名)、「プリマセット (Primaset) DT-7000」(ロンザ社製、商品名)等を用いてもよい。

【0103】

((b3) トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤)

(b3) トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるノボラック型フェノール樹脂のうち、トリアジン環を含有するものを用いることができる。トリアジン環を含有するノボラック型フェノール樹脂は、アミノトリアジン環構造とフェノール構造とがメチレン基を介してランダムに結合したものである。トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤としては、トリアジン環を含有するフェノールノボラック樹脂、トリアジン環を含有するクレゾールノボラック樹脂等が好ましい。

トリアジン環を含有するノボラック型フェノール樹脂は、例えば、特開2002-226556号公報に記載の製造方法を利用することにより製造できる。すなわち、フェノール化合物、アミノトリアジン化合物及びアルデヒド化合物を、アルキルアミン等の弱アルカリ性触媒の存在下又は無触媒において中性付近で共縮合反応させることにより製造することができる。

【0104】

原料として用いられるフェノール化合物としては、フェノール、オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、キシレノール、ビスフェノール化合物、オルト位に炭素数3以上、好ましくは炭素数3~10の炭化水素基を有するオルト置換フェノール化合物、パラ位に炭素数3以上、好ましくは炭素数3~18の炭化水素基を有するパラ置換フェノール化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

ここで、ビスフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(2-メチルフェノール)A、ビス(2-メチルフェノール)F、ビスフェノールS、ビスフェノールE、ビスフェノールZ等が挙げられる。

オルト置換フェノール化合物としては、2-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-ノニルフェノール、2-ナフチルフェノール等が挙げられる。

パラ置換フェノール化合物としては、4-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-ノニルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-ドデシルフェノール、4-オクタデシルフェノール等が挙げられる。

【0105】

原料として用いられるアミノトリアジン化合物としては、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等が挙げられる。

原料として用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒド等が挙げられる。これらの中でも、反応速度の観点から、パラホルムアルデヒドが好ましい。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0106】

アルデヒド化合物(F)とフェノール化合物(P)との配合モル比(F/P)は、好ましくは0.33以上、より好ましくは0.40~1.0、さらに好ましくは0.50~0.90である。配合モル比(F/P)を前記範囲内とすることにより、優れた収率を得る

10

20

30

40

50

ことができる。

また、(b3)トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤中の窒素原子含有量は、好ましくは8~30%、より好ましくは8~20%である。

【0107】

(b3)トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤としては、市販品を使用することができ、「PAPS-PN2」(旭有機材工業株式会社製、商品名)、「PAPS-PN3」(旭有機材工業株式会社製、商品名)、「フェノライトLA-1356」(DIC株式会社製、商品名)、「フェノライトLA-7054」(トリアジン含有フェノールノボラック樹脂、DIC株式会社製、商品名)、「フェノライトLA-3018」(トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂、DIC株式会社製、商品名)等が挙げられる。

10

【0108】

本発明の層間絶縁層用樹脂組成物の(b)硬化剤は、本発明の効果を阻害しない範囲において、前記(b1)~(b3)の硬化剤以外のエポキシ樹脂硬化剤(以下、単に「エポキシ樹脂硬化剤」ともいう)を含有してもよい。

エポキシ樹脂硬化剤としては、トリアジン環を含有しないフェノール樹脂、リン含有フェノール化合物、酸無水物化合物、アミン化合物、ヒドラジット化合物等が挙げられる。

トリアジン環を含有しないフェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等が挙げられる。リン含有フェノール化合物は、フェノール性水酸基を2つ以上有し、且つリン原子を含有する化合物であり、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド[HCA-HQ又はHCA-HQ-HS(三光株式会社製、商品名)]等が挙げられる。酸無水物化合物としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が挙げられる。また、アミン化合物としては、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が挙げられる。

20

これらのエポキシ樹脂硬化剤の中でも、信頼性を向上させる観点から、トリアジン環を含有しないフェノール樹脂、リン含有フェノール化合物が好ましく、難燃性の観点からは、リン含有フェノール化合物がより好ましい。

なお、本発明においては、硬化剤としての機能と共に他の機能も有するものについては、硬化剤としての機能を有することを優先して、「硬化剤」に分類する。例えば、前記リン含有フェノール化合物は、硬化剤としての機能を有すると同時に、難燃剤としての機能をも有するが、硬化剤に分類する。

30

【0109】

特に、(b)硬化剤は、誘電特性の観点から、(b1)活性エステル系硬化剤を含むことが好ましく、(b1)活性エステル系硬化剤と共に、(b2)シアネート系硬化剤又は(b3)トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤を含有することも好ましい。

【0110】

(b)硬化剤中の、(b1)活性エステル系硬化剤、(b2)シアネート系硬化剤及び(b3)トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤それぞれの含有量に特に制限はないが、(b1)成分と、(b2)成分又は(b3)成分とを組み合わせる場合には、誘電特性の観点から、使用する(b1)~(b3)成分の総量に対して、(b1)成分が40~70質量%であることが好ましく、50~65質量%であることがより好ましい。

40

(b)硬化剤における、前記(b1)~(b3)成分の総量の質量比は、リフロー耐熱性及び誘電特性等の観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上、特に好ましくは80質量%以上である。上限値に特に制限はなく、100質量%であってもよい。

【0111】

層間絶縁層用樹脂組成物中における、(a)エポキシ樹脂と(b)硬化剤との含有割合

50

は、リフロー耐熱性等の観点から、(a)エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数に対する前記(b)硬化剤の官能基の合計数の割合[(b)硬化剤の官能基の合計数/(a)エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数]が0.2~2となるように調整することが好ましい。該割合が0.2以上であると、得られる層間絶縁層中における未反応のエポキシ基の量を低減できる傾向にあり、2以下であると、(b)硬化剤の配合量が多くなりすぎず、硬化温度の上昇を抑制できる傾向にある。同様の観点から、該割合は、より好ましくは0.4~1.5である。

【0112】

[(c)無機充填材]

層間絶縁層用樹脂組成物は、さらに(c)無機充填材を含有する。(c)無機充填材は、層間絶縁層用樹脂組成物を熱硬化して形成される層間絶縁層をレーザー加工する際に、樹脂の飛散を防止し、レーザー加工の形状を整えることを可能にする観点から重要である。また、層間絶縁層の表面を酸化剤で粗化する際に、適度な粗化面を形成し、めっきによって接着強度に優れる導体層の形成を可能にする観点から重要であり、そのような観点から選択することが好ましい。

10

【0113】

(c)無機充填材としては、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、熱膨張係数、ワニスの取扱い性及び絶縁信頼性の観点から、シリカ、特に球状シリカ、溶融シリカが好ましい。無機充填材は単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

20

【0114】

(c)無機充填材は、微細配線を形成する観点から、粒径が小さいものが好ましい。同様の観点から、(c)無機充填材は、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものが好ましく、 $3\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、 $3\sim 130\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、 $3\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよく、 $3\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。比表面積は、不活性気体の低温低湿物理吸着によるBET法で求めることができる。具体的には、粉体粒子表面に、窒素等の吸着占有面積が既知の分子を液体窒素温度で吸着させ、その吸着量から粉体粒子の比表面積を求めることができる。

30

また、(c)無機充填材の体積平均粒径は、良好な回路基板の埋め込み性を得る観点及び絶縁信頼性の観点から、 $0.01\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。体積平均粒径とは、粒子の全体積を100%として粒径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積50%に相当する点の粒径のことであり、レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

(c)無機充填材としては、市販品を用いてもよく、ヒュームドシリカである「AEROSIL(アエロジル)(登録商標)R972」(日本アエロジル株式会社製、商品名、比表面積 $110\pm 20\text{ m}^2/\text{g}$)及び「AEROSIL(アエロジル)(登録商標)R202」(日本アエロジル株式会社製、商品名、比表面積 $100\pm 20\text{ m}^2/\text{g}$)、コロイダルシリカである「PL-1」(扶桑化学工業株式会社製、商品名、比表面積 $181\text{ m}^2/\text{g}$)及び「PL-7」(扶桑化学工業株式会社製、商品名、比表面積 $36\text{ m}^2/\text{g}$)等が挙げられる。

40

【0115】

(c)無機充填材としては、リフロー耐湿性の観点から、表面処理剤で表面処理された無機充填材を用いてもよい。表面処理剤としては、例えば、カップリング剤等が挙げられる。該カップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シ

50

ラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、(メタ)アクリルシラン系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤等が挙げられる。これらの中でも、リフロー耐熱性、無機充填材の高充填化、低熱膨張率化、誘電特性、耐デスマア性及びスミア除去性の観点から、アミノシラン系カップリング剤が好ましい。つまり、(c)無機充填材が、アミノシラン系カップリング剤で表面処理された無機充填材を含有することが好ましい。

表面処理された無機充填材としては、市販品を用いてもよく、アミノシランカップリング剤で表面処理されたシリカフィラーである「SO-C2」(株式会社アドマテックス製、商品名)、フェニルシランカップリング剤で表面処理されたシリカフィラーである「YC100C」(株式会社アドマテックス製、商品名)、エポキシシランカップリング剤で表面処理されたシリカフィラーである「Sciqasシリーズ」(堺化学工業株式会社製、商品名、0.1 μ mグレード)等が挙げられる。

【0116】

層間絶縁層用樹脂組成物における、(c)無機充填材の含有量は、得られる層間絶縁層のレーザー加工性及び導体層との接着強度の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分((c)無機充填材自体も含む。)に対して50~90質量%であることが好ましく、50~80質量%であることがより好ましく、60~80質量%であることがさらに好ましい。層間絶縁層用樹脂組成物の固形分に対して50質量%以上であると、良好なレーザー加工性が得られる傾向にあり、90質量%以下であると、めっき法によって形成した導体層との接着強度が優れる傾向にある。

【0117】

〔(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂〕

層間絶縁層用樹脂組成物は、さらに(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂を含有する。(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂によって、ハジキが効率的に抑制されるため、膜厚の調整が容易となる。特に、前記(b1)活性エステル系硬化剤を用いた場合にはハジキが生じ易くなり、また、前記(c)無機充填材が表面処理(特にアミノシランカップリング剤によって表面処理)されたシリカを含有する場合にはハジキが生じ易くなる。このようなハジキを回避するために、原因となる硬化剤の使用、及び表面処理が施された無機充填材の使用自体を避けようとする、リフロー耐熱性、無機充填材の高充填化、低熱膨張率化、誘電特性、耐デスマア性及びスミア除去性等の諸特性が低下するという問題があり、両立が困難であったが、(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂によって、これらの不利益を解消するほどのハジキ抑制効果が得られる。

【0118】

ポリシロキサン骨格は、より正確にはポリオルガノシロキサン骨格であり、当該骨格としては、単官能性の $R_3SiO_{1/2}$ で表される単位、二官能性の $R_2SiO_{2/2}$ で表される単位、三官能性の $RSiO_{3/2}$ で表される単位、四官能性の $SiO_{4/2}$ で表される単位で形成されたポリオルガノシロキサンが挙げられる。これらの中でも、二官能性の $R_2SiO_{2/2}$ で表される単位で形成されたポリオルガノシロキサンが好ましい。

ポリオルガノシロキサンの上記有機基(R)としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基等の炭化水素基の中から選択できる。通常、炭素数1~4のアルキル基、炭素数6~12のアリール基であり、メチル基、フェニル基が好ましく、メチル基がより好ましい。シロキサン単位の繰返し数(重合度)は、好ましくは2~3,000、より好ましくは3~2,000、更に好ましくは5~1,000である。

【0119】

(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン、アラルキル変

10

20

30

40

50

性ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサンなどが挙げられる。これらの中でも、ハジキ抑制の観点から、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

【0120】

(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂として使用可能なポリシロキサン骨格を有する樹脂の具体例として、以下に示す上市品を用いることができる。例えば、BYK-354、BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-313、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-342、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-370、BYK-378、BYK-3455（以上、ビッグケミー・ジャパン株式会社製）、Tegorad-2100、Tegorad-2200、Tegorad-2250、Tegorad-2500、Tegorad-2700（以上、テゴケミー社製）、サーフロンS-611（AGCセイメケミカル社製）、トレスリコーンDC3PA、トレスリコーンDC7PA、トレスリコーンSH11PA、トレスリコーンSH21PA、トレスリコーンSH28PA、トレスリコーンSH29PA、トレスリコーンSH30PA、トレスリコーンSH-190、トレスリコーンSH-193、トレスリコーンSZ-6032、トレスリコーンSF-8428、トレスリコーンDC-57、トレスリコーンDC-190（以上、東レ・ダウコーニング株式会社製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製）などが挙げられる。

上述したポリシロキサン骨格を有する樹脂は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0121】

層間絶縁層用樹脂組成物における、(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分（(c) 無機充填材も含む。）に対して、0.01～1質量%である。層間絶縁層用樹脂組成物の固形分（(c) 無機充填材も含む。）に対して0.01質量%以上であると、ハジキの抑制効果が得られる。この観点から、(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分（(c) 無機充填材も含む。）に対して、好ましくは0.03質量%以上、より好ましくは0.04質量%以上である。

一方で、本発明者等の検討により、1質量部を超えると、リフロー耐熱性が低下するだけでなく、後述するデスミア処理後の表面粗さが大きくなると共に、未粗化部位が発生することが判明した。特に、接着補助層も含有する多層樹脂フィルムを利用して多層プリント配線板を製造する場合には、正確な理由は不明であるが、層間絶縁層用樹脂組成物中の(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量を変更し、接着補助層中のポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量を変えなかったとしても、接着補助層の表面に未粗化部位が発生することが判明した。

このような問題を解消する観点から、(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分（(c) 無機充填材も含む。）に対して、好ましくは0.7質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.40質量%以下、特に好ましくは0.30質量%以下である。

以上より、(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分（(c) 無機充填材も含む。）に対して、好ましくは0.01～0.7質量%、より好ましくは0.03～0.7質量%、さらに好ましくは0.03～0.5質量%、特に好ましくは0.03～0.40質量%、最も好ましくは0.03～0.30である。

【0122】

〔(e) フェノキシ樹脂〕

本発明の層間絶縁層用樹脂組成物は、さらに(e) フェノキシ樹脂を含有することが好

ましい。

ここで、「フェノキシ樹脂」とは、主鎖が芳香族ジオールと芳香族ジグリシジルエーテルとの重付加構造である高分子の総称であり、本明細書においては、重量平均分子量が、10,000以上のものを指す。なお、主鎖が芳香族ジオールと芳香族ジグリシジルエーテルの重付加構造である高分子がエポキシ基を有する場合、重量平均分子量が10,000以上のものは(e)フェノキシ樹脂と分類し、重量平均分子量が10,000未満のものは(a)エポキシ樹脂と分類する。

【0123】

(e)フェノキシ樹脂は、層間絶縁層用フィルムの取り扱い性の観点から、脂環式構造を含有することが好ましい。ここで、「脂環式構造」とは、「炭素原子が環状に結合した構造の有機化合物のうち芳香族化合物を除いたもの」を意味する。これらの中でも、環状の飽和炭化水素(シクロアルカン)及び環状の不飽和炭化水素で二重結合を環内に1個含むもの(シクロアルケン)から選ばれる1種以上が好ましい。

10

(e)フェノキシ樹脂としては、シクロヘキサン構造を含有するフェノキシ樹脂、トリメチルシクロヘキサン構造を含有するフェノキシ樹脂、テルペン構造を含有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、フィルムとしたときの取り扱い性を向上させる観点から、テルペン構造及びトリメチルシクロヘキサン構造から選ばれる1種以上を含有するフェノキシ樹脂が好ましく、トリメチルシクロヘキサン構造を含有するフェノキシ樹脂がより好ましい。

トリメチルシクロヘキサン構造を含有するフェノキシ樹脂としては、特開2006-176658号公報に開示されている、ビスフェノールTMC(ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン)を原料とするフェノキシ樹脂等が挙げられる。

20

テルペン構造を含有するフェノキシ樹脂としては、例えば、特開2006-176658号公報に開示されているフェノキシ樹脂において、原料の2価フェノール化合物として、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンの代わりにテルペンジフェノールを使用して合成されるフェノキシ樹脂等が挙げられる。

(e)フェノキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0124】

(e)フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、10,000~60,000が好ましく、12,000~50,000がより好ましく、15,000~45,000がさらに好ましく、17,000~40,000が特に好ましく、20,000~37,000が極めて好ましい。(e)フェノキシ樹脂の重量平均分子量が前記下限値以上であると、優れた導体層とのピール強度が得られる傾向にあり、前記上限値以下であると、粗度の増加及び熱膨張率の増加を防止することができる。

30

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(ポリスチレン換算)で測定した値であり、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0125】

(e)フェノキシ樹脂の製造方法としては、例えば、トリメチルシクロヘキサン構造を含有するビスフェノール化合物又はテルペン構造を含有するビスフェノール化合物と2官能エポキシ樹脂とを原料として、公知のフェノキシ樹脂の製法に準じて、フェノール性水酸基とエポキシ基の当量比(フェノール性水酸基/エポキシ基)が、例えば、1/0.9~1/1.1となる範囲で反応させることにより製造することができる。

40

【0126】

(e)フェノキシ樹脂は、市販品を用いることができる。市販品の(e)フェノキシ樹脂としては、ピフェニル型エポキシ樹脂とトリメチルシクロヘキサン構造を含有するビスフェノール化合物(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン)とに由来する骨格を含有する「YX7200B35」(三菱化学株式会社製、商品名)が好ましい。

50

【0127】

層間絶縁層用樹脂組成物が(e)フェノキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分(ここでは、(c)無機充填材を除く。)100質量部に対して、0.2~30質量部が好ましく、1~20質量部がより好ましく、5~20質量部がさらに好ましい。(e)フェノキシ樹脂の含有量が、0.2質量部以上であると、可撓性、取り扱い性に優れると共に、導体層のピール強度が優れる傾向にあり、30質量部以下であると、保存安定性、流動性に優れると共に、適切な粗度が得られる傾向にある。

【0128】

(f)硬化促進剤)

層間絶縁層用樹脂組成物は、低温で短時間の硬化を可能にする観点から、(f)硬化促進剤を含有していてもよい。

(f)硬化促進剤としては、金属系硬化促進剤、有機系硬化促進剤等が挙げられる。

【0129】

(金属系硬化促進剤)

金属系硬化促進剤としては、例えば、有機金属系硬化促進剤を使用することができる。有機金属系硬化促進剤は、(b2)シアネート系硬化剤の自己重合反応の促進作用及び(a)エポキシ樹脂と(b)硬化剤との反応の促進作用を有するものである。

有機金属系硬化促進剤としては、遷移金属、12族金属の有機金属塩及び有機金属錯体等が挙げられる。金属としては、銅、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、亜鉛、スズ等が挙げられる。

有機金属塩としては、カルボン酸塩が挙げられ、その具体例としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛等のナフテン酸塩、2-エチルヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の2-エチルヘキサン酸塩、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。

有機金属錯体としては、アセチルアセトン錯体等のキレート錯体が挙げられ、その具体例としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等の有機コバルト錯体；銅(II)アセチルアセトナート等の有機銅錯体；亜鉛(II)アセチルアセトナート等の有機亜鉛錯体；鉄(III)アセチルアセトナート等の有機鉄錯体、ニッケル(II)アセチルアセトナート等の有機ニッケル錯体；マンガン(II)アセチルアセトナート等の有機マンガン錯体などが挙げられる。これらの中でも、硬化性及び溶解性の観点から、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート、亜鉛(II)アセチルアセトナート、鉄(III)アセチルアセトナート、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルトが好ましく、ナフテン酸コバルトがより好ましい。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0130】

層間絶縁層用樹脂組成物が金属系硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、反応性及び保存安定性の観点から、(b2)シアネート系硬化剤に対して1~500質量ppmが好ましく、10~500質量ppmがより好ましく、50~400質量ppmがさらに好ましく、150~300質量ppmが特に好ましい。金属系硬化促進剤は、一度に又は複数回に分けて配合してもよい。

【0131】

(有機系硬化促進剤)

有機系硬化促進剤(但し、前記有機金属系硬化促進剤を含まない。)としては、有機リン化合物、イミダゾール化合物、アミン系化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。ビアホール内のスミア除去性の観点から、有機リン化合物、イミダゾール化合物及びアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、有機リン化合物及びアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい。有機系硬化促進剤は、一度に又は複数回に分けて配合してもよい。

【0132】

有機リン化合物としては、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン

10

20

30

40

50

、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等が挙げられる。これらの中でも、トリフェニルホスフィンが好ましい。

また、リン系化合物としては、特開2011-179008号公報に示されているような、リン原子に少なくとも1つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物であってもよく、トリス(p-メチルフェニル)ホスフィンと1,4-ベンゾキノンの付加反応物であることが好ましい。

【0133】

イミダゾール化合物としては、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等が挙げられる。

アミン系化合物としては、第二級アミン、第三級アミン等のアミン系化合物；第四級アンモニウム塩などが挙げられる。具体的には、アミンアダクト化合物、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン7、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。これらの中でも、第三級アミンが好ましく、4-ジメチルアミノピリジンがより好ましい。

【0134】

層間絶縁層用樹脂組成物が有機系硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、反応性及び保存安定性の観点から、(a)エポキシ樹脂100質量部に対して、0.01~5質量部が好ましく、0.01~3質量部がより好ましく、0.01~2質量部がさらに好ましい。

【0135】

<その他の成分>

層間絶縁層用樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記各成分以外の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、上記各成分以外の樹脂成分(以下、「他の樹脂成分」ともいう)、添加剤、難燃剤等が挙げられる。

【0136】

(他の樹脂成分)

他の樹脂成分としては、ビスマレイミド化合物とジアミン化合物との重合体、ビスマレイミド化合物、ビスアリルナジド樹脂、ベンゾオキサジン化合物等が挙げられる。

【0137】

(添加剤)

添加剤としては、酸化防止剤；オルベン、ベントン等の増粘剤；イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着付与剤；ゴム粒子；着色剤などが挙げられる。

【0138】

(難燃剤)

難燃剤としては、無機難燃剤、樹脂難燃剤等が挙げられる。無機難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。樹脂難燃剤は、ハロゲン系樹脂であっても、非ハロゲン系樹脂であってもよいが、環境負荷への配慮から、非ハロゲン系樹脂が好ましい。

【0139】

層間絶縁層用樹脂組成物は、(a)~(d)成分、必要に応じて、(e)~(f)成分及びその他の成分を混合することにより製造することができる。混合方法としては、公知の方法を適用することができ、例えば、ペースミル等を用いて混合すればよい。

【0140】

[層間絶縁層用樹脂フィルム]

本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、前記本発明の熱硬化性樹脂組成物(層間絶縁層用樹脂組成物)を用いて形成されるものである。

10

20

30

40

50

なお、層間絶縁層用樹脂フィルムは、一般的に、層間絶縁フィルムと称することもある。

【0141】

<層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さ>

層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さは、プリント配線板に形成される導体層の厚みによって決定することができる。導体層の厚さは、通常、5～70 μm であるため、層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さは、10～100 μm が好ましく、多層プリント配線板の薄型化を可能とする観点からは、15～80 μm がより好ましく、20～50 μm がさらに好ましい。

【0142】

<支持体>

本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、支持体の上に形成されたものであってもよい。

支持体としては、有機樹脂フィルム、金属箔、離型紙等が挙げられる。本発明においては、後述する様に、支持体を付けたまま多層樹脂フィルムを硬化させる観点から、支持体は、離型処理が施された有機樹脂フィルムであることが好ましい。

有機樹脂フィルムの材質としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」ともいう）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリカーボネート、ポリイミドなどが挙げられる。これらの中でも、価格及び取り扱い性の観点から、PETが好ましい。

金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。支持体に銅箔を用いる場合には、銅箔をそのまま導体層とし、回路を形成することもできる。この場合、銅箔としては、圧延銅、電解銅箔等を用いることができる。また、銅箔の厚さは、例えば、2～36 μm とすることができる。厚さの薄い銅箔を用いる場合には、作業性を向上させる観点から、キャリア付き銅箔を使用してもよい。

本発明の一態様として、前記層間絶縁層用樹脂フィルムと、上記有機樹脂フィルムとを有する多層樹脂フィルムが挙げられる。該多層樹脂フィルムは、後述するように、層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層（層間絶縁層用樹脂組成物層）と、接着補助層とを含有しているもよい。なお、接着補助層の詳細については、後述する。

以上より、本発明は、前記層間絶縁層用樹脂フィルム又は上記接着補助層を有する多層樹脂フィルムと、離型処理が施された有機樹脂フィルムと、を有する多層樹脂フィルムも提供する。

【0143】

これらの支持体及び後述する保護フィルムには、前記離型処理、プラズマ処理、コロナ処理等の表面処理が施されていてもよい。離型処理としては、シリコン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤又はフッ素樹脂系離型剤等による離型処理などが挙げられる。

支持体の厚さは、取扱い性及び経済性の観点から、10～120 μm が好ましく、15～80 μm がより好ましく、25～50 μm がさらに好ましい。

支持体は、多層プリント配線板を製造する際に、通常、最終的に剥離又は除去される。

【0144】

<保護フィルム>

本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムの支持体とは反対側の面には、保護フィルムを配してもよい。保護フィルムは、層間絶縁層用樹脂フィルムの支持体が設けられている面とは反対側の面に設けられるものであり、層間絶縁層用樹脂フィルムへの異物等の付着及びキズ付きを防止する目的で使用される。保護フィルムは、層間絶縁層用樹脂フィルムをラミネート、熱プレス等で回路基板等に積層する前に剥離される。

保護フィルムとしては、支持体と同様の材料を用いることができる。保護フィルムの厚さは、例えば、1～40 μm の厚さを有するものを使用することができる。

【0145】

<層間絶縁層用樹脂フィルムの製造方法>

本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、例えば、支持体上に層間絶縁層用樹脂組成物を

10

20

30

40

50

塗工した後、乾燥して製造することができる。その際、層間絶縁層用樹脂組成物は有機溶剤に溶解及び/又は分散させてワニスの状態にすることが好ましい。

【0146】

(有機溶剤)

有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン(以下、「MEK」ともいう)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル系溶剤；セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、溶解性の観点から、ケトン系溶剤が好ましく、MEK、メチルイソブチルケトンがより好ましい。

10

【0147】

層間絶縁層用樹脂組成物を塗工する方法としては、コンマコーター、バーコーター、キスコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の公知の塗工装置を用いて塗工する方法を適用することができる。塗工装置は、目標とする膜厚に応じて、適宜選択すればよい。

【0148】

層間絶縁層用樹脂組成物を塗工した後の乾燥条件としては、得られる層間絶縁層用樹脂フィルム中の有機溶剤の含有量が、10質量%以下となるように乾燥させることが好ましく、5質量%以下となるように乾燥させることがより好ましい。

20

乾燥条件は、ワニス中の有機溶剤の量及び種類によっても異なるが、例えば、20~80質量%の有機溶剤を含むワニスであれば、50~150で1~10分間乾燥すればよい。

【0149】

[層間絶縁層用樹脂組成物層と接着補助層とを含有する多層樹脂フィルム]

次に、本発明の多層樹脂フィルムの一態様として、層間絶縁層用樹脂組成物層と接着補助層とを含有する多層樹脂フィルムについて説明する。

該多層樹脂フィルムは、有機樹脂フィルムと、接着補助層と、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層間絶縁層用樹脂組成物層とを、この順に含有する多層樹脂フィルムである。

30

【0150】

<層間絶縁層用樹脂組成物層>

層間絶縁層用樹脂組成物層は、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層である。

層間絶縁層用樹脂組成物層は、接着補助層を有する多層樹脂フィルムを用いて多層プリント配線板を製造する場合において、回路基板と接着補助層との間に設けられる層であり、該層間絶縁層用樹脂組成物層を硬化して得られる絶縁層は、例えば、多層プリント配線板において、多層化された回路パターン同士を絶縁する役割を果たす。また、層間絶縁層用樹脂組成物層は、回路基板にスルーホール、ビアホール等が存在する場合、それらの中に流動し、該ホール内を充填する役割も果たす。

40

【0151】

層間絶縁層用樹脂組成物層の厚さは、プリント配線板に形成される導体層の厚みによって決定することができる。導体層の厚さは、通常、5~70 μm であるため、層間絶縁層用樹脂組成物層の厚さは、10~100 μm が好ましく、多層プリント配線板の薄型化を可能とする観点からは、15~80 μm がより好ましく、20~50 μm がさらに好ましい。

【0152】

<接着補助層>

接着補助層は、ビルドアップ方式によって多層化された多層プリント配線板において、多層化された回路パターン同士を絶縁し、かつ平滑でめっきピール強度を高くする役割を

50

果たす層である。

接着補助層の厚さは、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ がより好ましい。

接着補助層は、接着補助層用樹脂組成物を用いて形成することができる。

【0153】

(接着補助層用樹脂組成物)

接着補助層用樹脂組成物は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤及び(C)無機充填材を含有することが好ましい。(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤及び(C)無機充填材については、それぞれ、層間絶縁層用樹脂組成物における(a)エポキシ樹脂、(b)硬化剤及び(c)無機充填材の説明と同様に説明される。

10

【0154】

接着補助層用樹脂組成物が(A)エポキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、接着補助層用樹脂組成物の固形分((C)無機充填材も含む。)100質量部に対して、20~80質量部が好ましく、30~70質量部がより好ましく、40~60質量部がさらに好ましい。

接着補助層用樹脂組成物が(B)硬化剤を含有する場合、その含有量は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、接着補助層用樹脂組成物の固形分((C)無機充填材も含む。)100質量部に対して、5~50質量部が好ましく、10~40質量部がより好ましく、20~35質量部がさらに好ましい。

20

また、接着補助層用樹脂組成物中における、(A)エポキシ樹脂と(B)硬化剤との質量比[(A)/(B)]は、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、0.5~5が好ましく、1~3がより好ましく、1.2~2.5がさらに好ましい。

【0155】

接着補助層用樹脂組成物が(C)無機充填材を含有する場合、その含有量は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、接着補助層用樹脂組成物の固形分((C)無機充填材も含む。)100質量部に対して、3~40質量部が好ましく、5~30質量部がより好ましく、7~20質量部がさらに好ましい。(C)無機充填材の含有量が3質量部以上であると、レーザー加工の際に樹脂飛散の防止、及び層間絶縁層のレーザー加工形状を整えることができ、40質量部以下であると、高いめっきピール強度を得ることが可能となる。

30

【0156】

接着補助層用樹脂組成物は、さらに(D)ポリシロキサン骨格を有する樹脂、(E)フェノキシ樹脂及び(F)硬化促進剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有していてもよい。また、さらに、その他の樹脂成分、添加剤及び難燃剤等を含有していてもよい。それぞれ、層間絶縁層用樹脂組成物における(d)ポリシロキサン骨格を有する樹脂、(e)フェノキシ樹脂及び(f)硬化促進剤、さらにその他の樹脂成分、添加剤及び難燃剤の説明と同様に説明される。

【0157】

接着補助層用樹脂組成物が(D)ポリシロキサン骨格を有する樹脂を含有する場合、その含有量は、接着補助層用樹脂組成物の固形分に対して、0.01~1質量%が好ましく、0.05~1質量%がより好ましく、0.05~0.5質量%がさらに好ましい。

40

【0158】

特に、(F)硬化促進剤としては有機リン化合物が好ましく、トリフェニルホスフィンがより好ましい。接着補助層用樹脂組成物が(F)硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、(F)硬化促進剤の種類によっても異なるが、例えば、(F)硬化促進剤として有機リン化合物を含有する場合、(A)エポキシ樹脂の固形分100質量部に対して、0.001~2質量部が好ましく、0.002~1質量部がより好ましく、0.01~1質量部がさらに好ましい。

【0159】

50

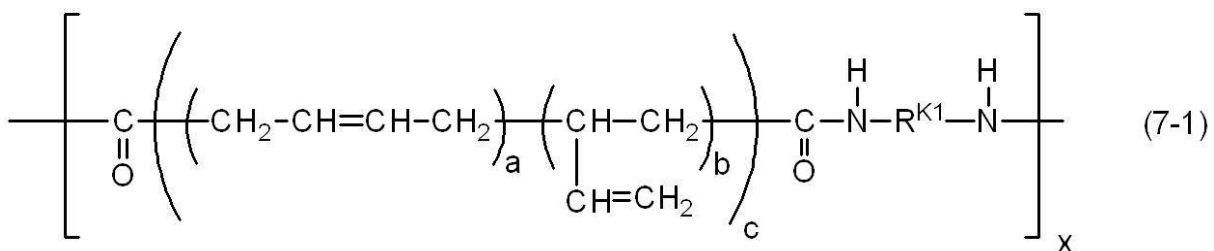
特に、その他の樹脂成分としては、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリベンゾオキサゾール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。これらの中でも、表面粗さが小さく、めっき法によって形成した導体層との接着強度に優れた層間絶縁層を得る観点から、ポリアミド樹脂を含有することが好ましい。

該ポリアミド樹脂は、表面粗さが小さく、めっき法によって形成した導体層との接着強度に優れた層間絶縁層を得る観点から、熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基）と反応する官能基（フェノール性水酸基、アミノ基等）を含有するものが好ましく、フェノール性水酸基を含有するものがより好ましい。また、同様の観点から、ポリアミド樹脂は、さらに、ポリブタジエン骨格を含有するものが好ましい。

このようなポリアミド樹脂としては、下記一般式（7-1）で表される構造単位、下記一般式（7-2）で表される構造単位及び下記一般式（7-3）で表される構造単位を含有するフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂が好ましい。

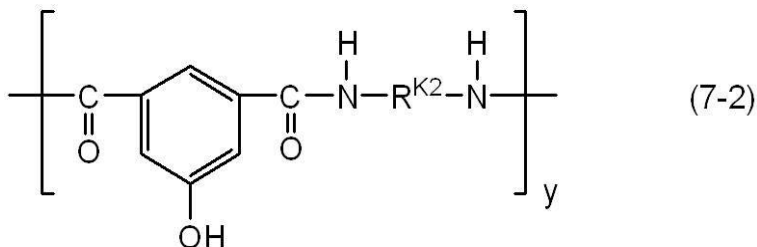
【0160】

【化12】



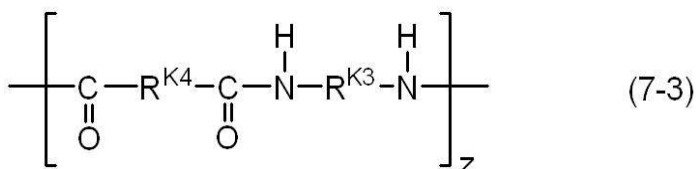
【0161】

【化13】



【0162】

【化14】



【0163】

一般式（7-1）～（7-3）中、a、b、c、x、y及びzは、それぞれ平均重合度であって、aは2～10、bは0～3、cは3～30の整数を示し、x=1に対しy+z=2～300（（y+z）/x）であり、さらにy=1に対しz=20（z/y）である。

R^{K1}、R^{K2}及びR^{K3}は、それぞれ独立に、芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンに由来する2価の基であり、R^{K4}は、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸又は両末端にカルボキシ基を有するオリゴマーに由来する2価の基である。

【0164】

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂の製造に用いられる芳香族ジアミンとしては、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、ジアミノフェノール、ジアミノジメチルベンゼン、ジアミノメシチレン、ジアミノニトロベンゼン、ジアミノジアゾベンゼン、ジアミノナフタレン、ジアミノビフェニル、ジアミノジメトキシビフェニル、ジ

10

20

30

40

50

アミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル、メチレンジアミン、メチレンビス(ジメチルアニリン)、メチレンビス(メトキシアニリン)、メチレンビス(ジメトキシアニリン)、メチレンビス(エチルアニリン)、メチレンビス(ジエチルアニリン)、メチレンビス(エトキシアニリン)、メチレンビス(ジエトキシアニリン)、イソプロピリデンジアニリン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンゾフェノン、ジアミノアントラキノン、ジアミノジフェニルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノフルオレン等が挙げられる。

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂の製造に用いられる脂肪族ジアミンとしては、エチレンジアミン、プロパングジアミン、ヒドロキシプロパングジアミン、ブタングジアミン、ヘプタングジアミン、ヘキサングジアミン、ジアミノジエチルアミン、ジアミノプロピルアミン、シクロペンタングジアミン、シクロヘキサングジアミン、アザペンタングジアミン、トリアザウンデカジアミン等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0165】

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂の製造に用いられるフェノール性水酸基含有ジカルボン酸としては、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシイソフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸等が挙げられる。

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂の製造に用いられるフェノール性水酸基を含有しないジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、両末端にカルボキシ基を有するオリゴマー等が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、メチレン二安息香酸、チオ二安息香酸、カルボニル二安息香酸、スルホニル安息香酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、りんご酸、酒石酸、(メタ)アクリロイルオキシコハク酸、ジ(メタ)アクリロイルオキシコハク酸、(メタ)アクリロイルオキシりんご酸、(メタ)アクリルアミドコハク酸、(メタ)アクリルアミドリんご酸等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0166】

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂としては、市販品を用いてもよく、市販品としては、日本化薬株式会社製のポリアミド樹脂「BPAM-01」、「BPAM-155」等が挙げられる。

ポリアミド樹脂としては、表面粗さが小さく、めっき法によって形成した導体層との接着強度に優れる層間絶縁層を得る観点から、「BPAM-01」及び「BPAM-155」が好ましく、「BPAM-155」がより好ましい。「BPAM-155」は、末端にアミノ基を有するゴム変性ポリアミド樹脂であり、エポキシ基との反応性を有するため、「BPAM-155」を含有する熱硬化性樹脂組成物から得られる層間絶縁層は、めっき法によって形成した導体層との接着強度により優れ、表面粗さが小さくなる傾向にある。

【0167】

ポリアミド樹脂の数平均分子量は、溶剤への溶解性と、ラミネート後の接着補助層の膜厚保持性の観点から、20,000~30,000が好ましく、22,000~29,000がより好ましく、24,000~28,000がさらに好ましい。

ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、同様の観点から、100,000~140,000が好ましく、103,000~130,000がより好ましく、105,000~120,000がさらに好ましい。

なお、数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー株式会社製)により、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定したものであり、詳細には、実施例に記載の方法に従って測定したものである。

10

20

30

40

50

【0168】

接着補助層用樹脂組成物がポリアミド樹脂を含有する場合、その含有量は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、接着補助層用樹脂組成物の固形分（（C）無機充填材も含む。）100質量部に対して、2～15質量部が好ましく、2～13質量部がより好ましく、2～10質量部がさらに好ましい。ポリアミド樹脂の含有量が2質量部以上であると、めっき法によって形成した導体層との接着強度が優れる傾向にあり、15質量部以下であると酸化剤により層間絶縁層を粗化处理した際に、層間絶縁層の表面粗さが大きくなる傾向にあり、リフロー耐熱性にも優れる傾向にある。

【0169】

<層間絶縁層用樹脂組成物層と接着補助層とを有する多層樹脂フィルムの製造方法>

層間絶縁層用樹脂組成物層と接着補助層とを有する多層樹脂フィルムの製造方法としては、例えば、支持体上にワニスの状態とした接着補助層用樹脂組成物を塗工した後、乾燥して、支持体上に接着補助層を形成した後、該接着補助層の上に、ワニス状態とした層間絶縁層用樹脂組成物を塗工した後、乾燥して、層間絶縁層用樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。

別の方法としては、例えば、上述の方法で支持体上に接着補助層を形成し、別途、層間絶縁層用樹脂組成物層を剥離可能なフィルムの上に形成し、支持体上に形成された接着補助層と、フィルム上に形成された層間絶縁層用樹脂組成物層とを、接着補助層が形成された面と層間絶縁層用樹脂組成物層が形成された面とが接するようにラミネートする方法も挙げられる。この場合、層間絶縁層用樹脂組成物層を剥離可能なフィルムは、保護フィルムとしての役割も果たすことができる。

【0170】

接着補助層用樹脂組成物及び層間絶縁層用樹脂組成物を塗工する方法及び乾燥条件としては、本発明の層間絶縁層用樹脂組成物フィルムの製造に用いることができる方法及び条件と同様である。

【0171】

[多層プリント配線板]

本発明の多層プリント配線板は、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルム及び多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも1種を用いて得られるものである。つまり、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、多層プリント配線板用として有用である。さらには、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、多層プリント配線板、特にビルドアップ配線板のビルドアップ層形成用としても有用である。

本発明の多層プリント配線板は、例えば、下記工程（1）～（6）[但し、工程（3）は任意である。]を含む製造方法により製造することができ、工程（1）、（2）又は（3）の後で支持体を剥離又は除去してもよい。

なお、以下、単に「樹脂フィルム」と称する場合は、「層間絶縁層用樹脂フィルム」及び「多層樹脂フィルム」の両者を指すものとする。

【0172】

（1）本発明の樹脂フィルムを回路基板の片面又は両面にラミネートする工程[以下、ラミネート工程（1）と称する]。

（2）工程（1）でラミネートされた樹脂フィルムを熱硬化し、絶縁層を形成する工程[以下、絶縁層形成工程（2）と称する]。

（3）工程（2）で絶縁層を形成した回路基板に穴あけする工程[以下、穴あけ工程（3）と称する]。

（4）絶縁層の表面を酸化剤によって粗化处理する工程[以下、粗化处理工程（4）と称する]。

（5）粗化された絶縁層の表面にめっきにより導体層を形成する工程[以下、導体層形成工程（5）と称する]。

（6）セミアディティブ法により、導体層に回路形成する工程[以下、回路形成工程（6

10

20

30

40

50

)と称する]。

【0173】

ラミネート工程(1)は、真空ラミネーターを用いて、本発明の樹脂フィルムを回路基板の片面又は両面にラミネートする工程である。真空ラミネーターとしては、ニチゴー・モートン株式会社製のバキュームアップリケーター、株式会社名機製作所製の真空加圧式ラミネーター、株式会社日立製作所製のロール式ドライコーター、日立化成エレクトロニクス株式会社製の真空ラミネーター等が挙げられる。

【0174】

樹脂フィルムに保護フィルムが設けられている場合には、保護フィルムを剥離又は除去した後、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルム又は本発明の多層樹脂フィルムの層間絶縁層用樹脂組成物層が回路基板と接するように、加圧及び加熱しながら回路基板に圧着してラミネートすることができる。このとき、離型処理が施された有機樹脂フィルム等の支持体は、本発明の樹脂フィルムに付いたままでよい。

該ラミネートは、例えば、樹脂フィルム及び回路基板を必要に応じて予備加熱してから、圧着温度60~140、圧着圧力0.1~1.1MPa(9.8×10⁴~107.9×10⁴N/m²)、空気圧20mmHg(26.7hPa)以下の減圧下で実施することができる。また、ラミネートの方法は、バッチ式であっても、ロールでの連続式であってもよい。

【0175】

絶縁層形成工程(2)では、まず、ラミネート工程(1)で回路基板にラミネートされた樹脂フィルムを室温付近に冷却する。

支持体を剥離する場合は、剥離した後、回路基板にラミネートされた樹脂フィルムを加熱硬化させて絶縁層、つまり後に「層間絶縁層」となる絶縁層を形成する。多層樹脂フィルムを用いる場合、ここで形成される絶縁層は、層間絶縁層用樹脂組成物層の硬化物と接着補助層の硬化物とから構成される層になる。

加熱硬化は、2段階で行ってもよく、その条件としては、例えば、1段階目は100~200で5~30分間であり、2段階目は140~220で20~80分間である。支持体として、離型処理の施された有機樹脂フィルム等の支持体を使用した場合には、ゴミ等の不純物の混入を予防する観点から、離型処理の施された有機樹脂フィルム等の支持体が付いた状態のまま熱硬化することが好ましい。離型処理の施された有機樹脂フィルム等の支持体を使用すると、このようにゴムの混入の予防ができるが、その一方で、離型処理が施されているがゆえに、ハジキが増大する傾向にある。しかし、本発明の熱硬化性樹脂組成物(層間絶縁層用樹脂組成物)、層間絶縁層用樹脂フィルム及び多層樹脂フィルムであれば、このハジキも効果的に抑制することができる。

なお、上記熱硬化の後、該支持体を剥離してもよい。

【0176】

上記の方法により絶縁層を形成した後、必要に応じて穴あけ工程(3)を経てもよい。穴あけ工程(3)は、回路基板及び形成された絶縁層に、ドリル、レーザー、プラズマ、これらの組み合わせ等の方法により穴あけを行い、ピアホール、スルーホール等を形成する工程である。レーザーとしては、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、UVレーザー、エキシマレーザー等が用いられる。

【0177】

粗化処理工程(4)では、絶縁層の表面を酸化剤により粗化処理を行う。このとき、絶縁層及び回路基板にピアホール、スルーホール等を形成する際に発生する、所謂「スミア」を、酸化剤によって除去してもよい。つまり、該粗化処理とスミアの除去は同時に行うことができる。

前記酸化剤としては、過マンガン酸塩(過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等)、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素、硫酸、硝酸等が挙げられる。これらの中でも、ビルドアップ工法による多層プリント配線板の製造における絶縁層の粗化に汎用されている酸化剤である、アルカリ性過マンガン酸溶液(例えば、過マンガン酸カリウム、過

10

20

30

40

50

マンガン酸ナトリウムの水酸化ナトリウム水溶液)を用いることができる。

粗化処理により、絶縁層の表面に凹凸のアンカーが形成する。

【0178】

導体層形成工程(5)では、粗化されて凹凸のアンカーが形成された絶縁層の表面に、めっきにより導体層を形成する。

めっき方法としては、無電解めっき法、電解めっき法等が挙げられる。めっき用の金属は、めっきに使用し得る金属であれば特に制限されない。めっき用の金属は、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、又はこれらの金属元素のうち少なくとも1種を含む合金の中から選択することができ、銅、ニッケルであることが好ましく、銅であることがより好ましい。

10

なお、先に導体層(配線パターン)とは逆パターンのめっきレジストを形成しておき、その後、無電解めっきのみで導体層(配線パターン)を形成する方法を採用することもできる。

導体層の形成後、150~200 で20~120分間アニール処理を施してもよい。アニール処理を施すことにより、層間絶縁層と導体層との間の接着強度がさらに向上及び安定化する傾向にある。また、このアニール処理によって、層間絶縁層の硬化を進めてもよい。

ここで、前記工程(2)~(5)のいずれの前に離型処理の施された有機樹脂フィルム等の支持体を剥離除去してもよく、前記工程(3)~(5)のいずれかの前に離型処理の施された有機樹脂フィルム等の支持体を剥離除去することが好ましい。

20

回路形成工程(6)では、導体層をパターン加工し、回路形成する方法として、セミアドィティブ法(SAP: Semi Additive Process)を利用する。導体層形成工程(5)で形成した導体層(シード層)上にめっきレジストのパターンを形成した後、電解銅めっき等のめっきを行って回路を成長させる。その後、めっきレジストを除去し、次いで回路間のシード層をエッチングすることで配線板が完成する。

【0179】

このようにして作製された導体層(回路)の表面を粗化(黒化処理)してもよい。導体層の表面を粗化することにより、導体層に接する樹脂との密着性が向上する傾向にある。導体層を粗化するには、有機酸系マイクロエッチング剤である「CZ-8100」、「CZ-8101」、「CZ-5480」(全てメック株式会社製、商品名)等を用いることができる。

30

【0180】

本発明の多層プリント配線板に用いられる回路基板としては、ガラスエポキシ、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化性ポリフェニレンエーテル基板等の基板の片面又は両面に、パターン加工された導体層(回路)が形成されたものが挙げられる。

また、導体層と絶縁層とが交互に層形成され、片面又は両面にパターン加工された導体層(回路)を有する多層プリント配線板、上記回路基板の片面又は両面に、本発明の樹脂フィルムから形成された層間絶縁層を有し、その片面又は両面にパターン加工された導体層(回路)を有するもの、本発明の樹脂フィルムを張り合わせて硬化して形成した硬化物の片面又は両面にパターン加工された導体層(回路)を有するものなども本発明における回路基板に含まれる。

40

層間絶縁層の回路基板への接着性の観点からは、回路基板の導体層の表面は、前述の通り、黒化処理等により、予め粗化処理が施されていてもよい。

【実施例】

【0181】

[a]次に、第1の発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、第1の発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0182】

実施例1

50

エポキシ樹脂として、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂である「NC-3000-H」（日本化薬株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%）を25.8質量部、

ノボラック型フェノール樹脂として、「PAPS-PN2」（旭有機材工業株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%、 $Mw/Mn = 1.17$ ）を6.3質量部、

エポキシ樹脂硬化剤として、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂である「LA-1356-60M」（DIC株式会社製、商品名、溶剤：MEK、固形分濃度60質量%）を4.9質量部、

無機充填材として、「SO-C2」（株式会社アドマテックス製、商品名、平均粒径； $0.5\ \mu\text{m}$ ）の表面をアミノシランカップリング剤で処理し、さらに、MEK中に分散させたシリカ（固形分濃度70質量%）を92.9質量部、

硬化促進剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾールである「2E4MZ」（四国化成工業株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%）を0.026質量部、

追加溶剤としてMEKを13.1質量部配合し、混合及びビーズミル分散処理を施して接着フィルム用樹脂組成物ワニス1を作製した。

上記で得られた接着フィルム用樹脂組成物ワニス1を、支持体フィルムであるPET（帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名：G2、フィルム厚： $50\ \mu\text{m}$ ）上に塗工した後、乾燥して、樹脂組成物層を形成した。なお、塗工厚さは $40\ \mu\text{m}$ として、乾燥は、樹脂組成物層中の残留溶剤が8.0質量%になるように行った。乾燥後、樹脂組成物層面に保護フィルムとして、ポリエチレンフィルム（タマポリ株式会社製、商品名：NF-13、厚さ： $25\ \mu\text{m}$ ）を積層した。その後、得られたフィルムをロール状に巻き取り、接着フィルム1を得た。

【0183】

実施例2～6、8、比較例1～4

実施例1において、原料組成、製造条件を表1に記載のとおりに変更した以外は、実施例1と同様にして、接着フィルム2～6、8～12を得た。

【0184】

実施例7

支持体フィルムであるPET（帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名：G2、フィルム厚： $50\ \mu\text{m}$ ）の上に、 $10\ \mu\text{m}$ の膜厚になるように、以下の手順で作製した樹脂ワニスAを塗工及び乾燥して得られた $60\ \mu\text{m}$ 厚さの支持体フィルム2を準備した。

【0185】

上記で使用した樹脂ワニスAは、以下の手順で作製した。

エポキシ樹脂として、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂である「NC-3000-H」（日本化薬株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%）を63.9質量部、

エポキシ樹脂硬化剤として、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂である「LA-1356-60M」（DIC株式会社製、商品名、溶剤；MEK、固形分濃度60質量%）を18.0質量部、

コアシェルゴム粒子である「EXL-2655」（ローム・アンド・ハース電子材料株式会社製、商品名）を15.2質量部、

無機充填材として、ヒュームドシリカである「アエロジルR972」（日本アエロジル株式会社製、商品名、平均粒径； $0.02\ \mu\text{m}$ 、固形分濃度100質量%）を8.8質量部、

硬化促進剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾールである「2E4MZ」（四国化成工業株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%）を1.28質量部、

追加溶剤として、シクロヘキサノン 226.1 質量部配合し、混合及びビーズミル分散処理を施して樹脂ワニスAを作製した。

上記で得られた樹脂ワニスAを、支持体フィルムであるPET（帝人デュポンフィルム株式会社製、商品名：G2、フィルム厚： $50\ \mu\text{m}$ ）上に、 $10\ \mu\text{m}$ の膜厚になるように塗工した後、乾燥して、フィルム厚が $60\ \mu\text{m}$ の支持体フィルム2を得た。

【0186】

10

20

30

40

50

次に、上記で得た支持体フィルム 2 上に塗工する接着フィルム用樹脂組成物ワニス、表 1 に記載の原料組成、製造条件で、実施例 1 と同様にして作製した。

支持体フィルム 2 と、接着フィルム用樹脂組成物ワニスを用いて、実施例 1 と同様にして接着フィルム 7 を得た。

【0187】

[評価方法]

得られた接着フィルム 1 ~ 12 は以下の方法により評価した。

【0188】

(接着フィルムの取扱い性試験用試料の作製及び試験方法)

得られた接着フィルム 1 ~ 12 を 500 mm × 500 mm のサイズに切断し、接着フィルム 10 の取扱い性試験用試料 1 ~ 12 を作製した。

作製した接着フィルムの取扱い性試験用試料 1 ~ 12 を用いて、次の (1) ~ (3) の方法により取扱い性を評価し、いずれかの試験において不良とされたものを「取扱い性不良」、いずれの試験でも不良でなかったものを「取扱い性良好」とした。

(1) 接着フィルムの取扱い性試験用試料 1 ~ 12 について、まず、保護フィルムを剥離した。保護フィルムを剥離する際に、塗工及び乾燥した樹脂が一部、保護フィルム側に付着したもの、又は粉落ちが発生したものを、取扱い性不良とした。

(2) フィルムの中央端 2 点 (500 mm × 250 mm になるように、端部の 2 点) を持ち、塗工及び乾燥した樹脂に割れが発生したものを、取扱い性不良とした。

(3) 表面の銅箔に黒化及び還元処理を施した銅張積層板である「MCL-E-679FG(R)」(日立化成株式会社製、銅箔厚 12 μm、板厚 0.41 mm) に、バッチ式の真空加圧式ラミネーター「MVL-500」(株式会社名機製作所製、商品名) を用いてラミネートによって積層した。この際の真空度は 30 mmHg 以下であり、温度は 90 20、圧力は 0.5 MPa の設定とした。室温に冷却後、支持体フィルムを剥がした(接着フィルム 7 については、支持体フィルム 2 のうち、PET とその上に形成した樹脂層の間で剥がれた)。この際に、粉落ちが発生したり、PET が途中で破れた材料を取り扱い性不良とした。

【0189】

(熱膨張係数測定用試料の作製及び試験方法)

得られた接着フィルム 1 ~ 12 をそれぞれ 200 mm × 200 mm のサイズに切断し、保護フィルムを剥がし、18 μm 厚さの銅箔に、バッチ式の真空加圧式ラミネーター「MVL-500」(株式会社名機製作所製、商品名) を用いてラミネートによって積層した。この際の真空度は 30 mmHg 以下であり、温度は 90 30、圧力は 0.5 MPa の設定とした。

室温に冷却後、支持体フィルムを剥がし(接着フィルム 7 については、支持体フィルム 2 のうち、PET とその上に形成した樹脂層の間で剥がれた)、180 の乾燥機中で 120 分間硬化した。その後、塩化第二鉄液で銅箔を除去し、幅 3 mm、長さ 8 mm に切り出したものを、熱膨張係数測定用試料 1 ~ 12 とした。

【0190】

作製した熱膨張係数測定用試料 1 ~ 12 を用いて、次の方法により熱膨張係数を測定した。 40

得られた熱膨張係数測定用試料 1 ~ 12 をセイコーインスツル株式会社製の熱機械分析装置を用い、昇温速度 10 /分 で 240 まで昇温させ、-10 まで冷却後、昇温速度 10 /分 で 300 まで昇温させた際の膨張量の変化曲線を得て、該膨張量の変化曲線の 0 ~ 150 の平均熱膨張係数を求めた。

【0191】

(埋め込み性評価基板の作製及び試験方法)

埋め込み性評価基板に使用した内層回路は次のとおりである。銅箔厚が 12 μm、板厚が 0.15 mm (銅箔厚を含む) の銅張積層板である「MCL-E-679FG(R)」(日立化成株式会社製、商品名) に直径が 0.15 mm のスルーホールを 5 mm 間隔で 2 50

5 個 × 2 5 個の群になるようにドリル穴あけ法によって作製した。次いで、デスミア及び無電解めっきを施し、電解めっきを用いてスルーホール中に電解めっきを施した。

その結果、銅厚を含む板厚が 0 . 2 mm、直径が 0 . 1 mm、5 mm 間隔で 2 5 個 × 2 5 個のスルーホールを有する回路基板を得た。

次に、保護フィルムを剥がした接着フィルム 1 ~ 1 2 を、樹脂組成物層が回路基板の回路面側と対向するように配置した後、パッチ式の真空ラミネーター「MVL-500」（株式会社名機製作所製、商品名）を用いてラミネートによって積層した。この際の真空度は 3 0 mmHg であり、温度は 9 0 、圧力は 0 . 5 MPa の設定とした。

室温に冷却後、両面に接着フィルムが付いたスルーホールを有する回路基板を 1 mm の厚さのアルミ板 2 枚で挟み、前記真空ラミネーターを用いてラミネートを行った。この際の真空度は 3 0 mmHg であり、温度は 9 0 、圧力は 0 . 7 MPa の設定とした。

室温に冷却後、支持体フィルムを剥がし（接着フィルム 7 については、支持体フィルム 2 のうち、PET とその上に形成した樹脂層の間で剥がれた）、1 8 0 の乾燥機中で 1 2 0 分間硬化した。こうして、埋め込み性評価基板 1 ~ 1 2 を得た。

【 0 1 9 2 】

作製した埋め込み性評価基板 1 ~ 1 2 を用いて、次の方法により埋め込み性を評価した。

株式会社ミットヨ製の接触式の表面粗さ計「SV2100」（商品名）を用い、埋め込み性評価基板 1 ~ 1 2 のスルーホール部分表面の段差を測定した。段差は、スルーホールの表面の中心部分が 1 0 個入るように測定し、1 0 個の凹みの平均値を計算した。

【 0 1 9 3 】

【 表 1 】

表1

		配合表及び接着フィルムの材料													
		濃度 (%)	配合量	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ樹脂	NC-3000-H	100	質量部	25.8	25.8	25.8	25.8	18.4	33.2	25.8	25.8	25.8	25.8	66.4	1.5
			固形分質量部	25.8	25.8	25.8	25.8	18.4	33.2	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	66.4
	N673-80M	80	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ノボラック型フェノール樹脂	PAPS-PN2	100	質量部	6.3	0.0	6.3	6.3	4.5	8.0	6.3	6.3	0.0	6.3	16.1	0.4
			固形分質量部	6.3	0.0	6.3	6.3	4.5	8.0	6.3	6.3	0.0	6.3	16.1	0.4
	PAPS-PN3	100	質量部	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	HP-850	100	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	0.0	0.0
トリアジン変性フェノールノボラック樹脂	LA-1356-80M	60	質量部	4.9	4.8	4.9	4.9	3.5	6.2	4.9	4.9	4.9	4.9	12.5	0.3
			固形分質量部	2.9	2.9	2.9	2.9	2.1	3.7	2.9	2.9	2.9	2.9	7.5	0.2
無機充填材	SO-C2 (平均粒径:0.5 μm)	70	質量部	92.3	92.3	0.0	92.9	107.1	78.6	92.3	92.3	92.9	0.0	14.3	140.0
			固形分質量部	85.0	85.0	0.0	85.0	75.0	55.0	85.0	85.0	85.0	0.0	10.0	98.0
	SO-C6 (平均粒径:2.2 μm)	70	質量部	0.0	0.0	92.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	85.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	アエロジルR972 (平均粒径:0.02 μm)	40	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	182.5	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	85.0	0.0	0.0
硬化促進剤	2EAMZ	100	0.026	0.026	0.026	0.026	0.018	0.033	0.026	0.026	0.026	0.026	0.066	0.001	
追加溶剤	MEK	-	13.1	13.1	13.1	13.1	9.3	16.8	13.1	13.1	13.1	13.1	56.6	33.6	
固形分濃度	-	-	質量%	77.0	77.0	77.0	77.0	74.9	78.3	77.0	77.0	77.0	50.1	91.5	
樹脂固形分のうち無機充填材の含有量	-	-	質量%	85.0	85.0	85.0	85.0	75.0	55.0	85.0	85.0	85.0	65.0	10.0	
無機充填材の平均粒径	-	-	μm	0.5	0.5	2.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.02	0.5	
支持体フィルム厚さ	-	-	μm	50	50	50	38	50	50	60	9	50	50	50	
残留溶剤量	-	-	質量(wt)%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0	6.0	
評価結果															
評価項目	評価方法	目標	単位 (標記)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
接着フィルムの取扱い性	ハンドリング性	良好	良・不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良
熱膨張係数	TMA	<40	p pm/°C	28	28	28	28	24	35	30	27	28	27	52	9
ラミネートによる埋め込み性	段差系	<2.5	μm	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2	0.6	6.9

【 0 1 9 4 】

表 1 の成分について以下に示す。

[エポキシ樹脂]

・ NC - 3 0 0 0 - H : ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製、商品名、固形分濃度 1 0 0 質量 %)

・ N - 6 7 3 - 8 0 M : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製、商品名、溶剤 ; M E K、固形分濃度 8 0 質量 %)

[ノボラック型フェノール樹脂]

・ P A P S - P N 2 : ノボラック型フェノール樹脂 (旭有機材工業株式会社製、商品名、固形分濃度 1 0 0 質量 %、M w / M n = 1 . 1 7)

・ P A P S - P N 3 : ノボラック型フェノール樹脂 (旭有機材工業株式会社製、商品名

10

20

30

40

50

、固形分濃度 100 質量%、 $M_w / M_n = 1.50$)

・HP-850：リン酸ではなく塩酸を使用して製造したノボラック型フェノール樹脂 (日立化成株式会社製、商品名、固形分濃度 100 質量%)

[トリアジン変性フェノールノボラック樹脂]

・LA-1356-60M：トリアジン変性フェノールノボラック樹脂 (DIC 株式会社製、商品名、溶剤；MEK、固形分濃度 60 質量%)

[無機充填材]

・SO-C2：株式会社アドマテックス製のシリカ「SO-C2」(商品名、平均粒径； $0.5 \mu\text{m}$)の表面をアミノシランカップリング剤で処理し、さらに、MEK 溶剤中に分散させたシリカ (固形分濃度 70 質量%)

・SO-C6：株式会社アドマテックス製のシリカ「SO-C6」(商品名、平均粒径； $2.2 \mu\text{m}$)の表面をアミノシランカップリング剤で処理し、さらに、MEK 溶剤中に分散させたシリカ (固形分濃度 70 質量%)

・アエロジル R972：ヒュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、商品名、固形分濃度 100 質量%、比表面積： $100 \text{m}^2/\text{g}$)

[硬化促進剤]

・2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール (四国化成工業株式会社製、商品名、固形分濃度 100 質量%)

【 0195 】

表 1 から、本発明の接着フィルムは、取扱い性が良好であり、本発明の接着フィルムから、熱膨張係数が低く、埋め込み性に優れた層間絶縁層が得られることが分かる。

一方、本発明の接着フィルムを用いなかった場合、取扱い性、熱膨張係数、埋め込み性のいずれかが劣っていた。

すなわち、第 1 の発明によれば、熱膨張係数が低く、埋め込み性に優れ、取扱い性に優れた接着フィルムを提供でき、硬化後の熱膨張係数が低い層間絶縁層を提供できることが分かる。

【 0196 】

[b] 次に、第 2 の発明についてさらに詳細に説明するが、第 2 の発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0197 】

シアネートプレポリマーの重量平均分子量、ポリアミド樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算して求めた。検量線は、標準ポリスチレン：TSK gel (SuperHZ2000、SuperHZ3000 [東ソー株式会社製]) を用いて 3 次式で近似した。GPC の条件を、以下に示す。

・装置：ポンプ：880-PU [日本分光株式会社製]

RI 検出器：830-RI [日本分光株式会社製]

恒温槽：860-CO [日本分光株式会社製]

オートサンプラー：AS-8020 [東ソー株式会社製]

・溶離液：テトラヒドロフラン

・試料濃度： $30 \text{mg} / 5 \text{mL}$

・注入量： $20 \mu\text{L}$

・流量： $1.00 \text{mL} / \text{分}$

・測定温度：40

【 0198 】

製造例 1

(シアネートプレポリマー B の合成)

ディーンスターク還流冷却器、温度計及び攪拌器を備えた 5 L のセパラブルフラスコに、ビスフェノール A 型の 2 官能のシアネート樹脂である「アロシー (登録商標) B-10」(ハンツマン社製、分子量 278) を $3,000 \text{g}$ 、p-(-クミル)フェノール(

10

20

30

40

50

三井化学ファイン株式会社製、分子量 212) を 45.8 g、トルエンを 1,303 g 投入して反応溶液とした。反応溶液の昇温を開始し、反応溶液の温度が 90 になるまで撹拌した。90 に到達した時点で、ナフテン酸亜鉛（和光純薬工業株式会社製、固形分濃度 8 質量%、ミネラルスピリット溶液カット品）を反応溶液に 2.799 g 添加した。その後、さらに 110 に昇温し、110 で 180 分間撹拌させた。続いて、反応溶液の固形分濃度が 70 質量%になるようにトルエンを追加配合することによって、トルエンに溶解したシアネートプレポリマー B（重量平均分子量：約 3,200）を作製した。

【0199】

[支持体付き接着補助層の作製]
製造例 2

表 2 に示す配合組成（表中の数値は固形分の質量部であり、溶液（有機溶剤を除く）又は分散液の場合は固形分換算量である。）に従って組成物を配合し、樹脂成分が溶解するまで撹拌し、ビーズミル処理によって分散することによって、ワニス状の接着補助層用樹脂組成物（固形分濃度：25 質量%）を得た。

上記で得られた接着補助層用樹脂組成物を、離型処理が施された厚さ 38 μm の PET フィルム「ピューレックス（登録商標）NR-1」（支持体、帝人デュポンフィルム株式会社製）上にダイコーターを用いて乾燥後の膜厚が 3 μm になるように塗工し、接着補助層の膜厚が 3 μm である、支持体付き接着補助層を得た。使用した原料を表 2 に示す。

【0200】

【表 2】

表 2

成分		含有量
(A) エポキシ樹脂	HC-3000-H	480.4
(B) 硬化剤	シアネートプレポリマー-B	288.8
(C) 無機充填材	アエロジル R972	88.0
(D) ポリシロキサン骨格を有する樹脂	BYK-310	1.4
(E) フェノキシ樹脂	YX7200B35	93.5
(F) 硬化促進剤	TPP	2.4
その他の樹脂（ホリアミド樹脂）	BPAM-155	45.5
追加有機溶剤	N,N-ジメチルアセトアミド	2292
固形分総量		1000

【0201】

表 2 に記載の接着補助層用樹脂組成物の配合に用いた材料を下記に示す。

[(A) エポキシ樹脂]

・NC-3000-H：ビフェニルアラキル構造含有ノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製「NC-3000-H」、エポキシ当量：289 g / eq、固形分濃度 100 質量%）

[(B) 硬化剤]

・シアネートプレポリマー B：製造例 1 で合成したシアネートプレポリマー B

[(C) 無機充填材]

・アエロジル R972：ヒュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製「アエロジル（登録商標）R972」、比表面積：100 m² / g、固形分濃度 100 質量%）

[(D) ポリシロキサン骨格を有する樹脂]

・BYK-310：ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン株式会社製）

【0202】

10

20

30

50

〔(E)フェノキシ樹脂〕

・YX7200B35：フェノキシ樹脂（三菱化学株式会社製「jER（登録商標）YX7200B35」、エポキシ当量：3,000～16,000g/eq、固形分濃度35質量%、MEKカット）

〔(F)硬化促進剤〕

・TPP：トリフェニルホスフィン（東京化成工業株式会社製、固形分濃度100質量%）

〔その他の樹脂；ポリアミド樹脂〕

・BPAM-155：末端にアミノ基を有するゴム変性ポリアミド樹脂（日本化薬株式会社製「BPAM-155」、数平均分子量：26,000、重量平均分子量：110,000、固形分濃度100質量%）を予めジメチルアセトアミドに固形分濃度が10質量%になるように溶解したもの。

10

【0203】

〔多層樹脂フィルムの作製〕

（参考）実施例1～9、（参考）比較例1～4

表3に示す配合組成（表中の数値は固形分の質量部であり、溶液（有機溶剤を除く）又は分散液の場合は固形分換算量である。）に従って組成物を配合し、シクロヘキサノン（株式会社ゴードー製）を追加有機溶剤として混合し、ビーズミル処理によって分散し、ワニス状の層間絶縁層用樹脂組成物（固形分濃度：約70質量%）を得た。

上記で得られた層間絶縁層用樹脂組成物を、製造例2で得た支持体付き接着補助層の接着補助層の上にダイコーターを用いて塗工し、100で1.5分間乾燥させることで、膜厚37 μ mの層間絶縁層用樹脂組成物層を形成し、層間絶縁層用樹脂組成物層と接着補助層とを有する多層樹脂フィルム（厚み40 μ m）を得た。

20

該多層樹脂フィルムを用い、下記方法に従って各評価を行った。結果を表3に示す。

【0204】

〔(1)ハジキの有無の評価〕

接着補助層の表面に形成された層間絶縁層用樹脂組成物層の塗布状態（乾燥後の塗布状態）を目視により評価した。接着補助層の表面に形成された層間絶縁層用樹脂組成物層の膜厚不足部分（いわゆる、ハジキ）の有無を観察し、観察されなかったものは「A」、観察されたものは「C」と評価した。

30

【0205】

〔(2)デスマリア処理後の表面粗さの評価〕

表面粗さを評価するに当たり、以下の手順で表面粗さ評価用基板を作製した。なお、上記(1)の評価にてハジキが発生した場合は、ハジキが発生していない領域を用いて表面粗さ評価用基板を作製した。

「MCL-E-700G」（タイプR、両面銅張り積層板、厚み0.8mm、それぞれの銅箔の厚み18 μ m、日立化成株式会社製）の両面を「メックエッチボンドCZ-8101」（メック株式会社製）で銅箔を1 μ mエッチングすることによって粗化処理した。得られた積層板の両面に対して、各例で得られた多層樹脂フィルム2枚を用いて、それぞれの面に層間絶縁層用樹脂組成物層側で1枚ずつラミネートし、支持体であるPETフィルムが付いたまま、180で60分間熱硬化させた。その後、PETフィルムを剥離除去した。

40

得られた試料を、縦60mm（X方向）、横120mm（Y方向）に切り出したものを試験片とし、該試験片を膨潤液「スウェリングディップセキュリガントP」（アトテックジャパン株式会社製）に70で5分浸漬させ、次に粗化液「コンセートレートコンパクトCP」（NaMnO₄含有酸化剤、アトテックジャパン株式会社製）に80で20分浸漬させ、次いで、中和液「リダクションコンディショナーセキュリガントP500」（アトテックジャパン株式会社製）に40で5分浸漬させることによってデスマリア処理し、表面粗さ評価用基板を作製した。

(2-1) 得られた表面粗さ評価用基板について、比接触式表面粗さ計「WykoNT

50

9100」(ブルカー・エイエックスエス株式会社製、商品名)を用い、内部レンズ1倍、外部レンズ50倍を用いて、接着補助層の表面粗さの測定を行い、算術平均粗さ(Ra)を得た。算術平均粗さ(Ra)は、表面粗さ測定用基板中の任意の部分(ただし、レーザーによるピアホールが形成されていない領域)について5箇所の平均粗さを測定し、これらの平均値とした。算術平均粗さ(Ra)は、本発明の主旨から、小さい方が好ましい。

(2-2) また一方で、得られた表面粗さ評価用基板について、走査型電子顕微鏡(SEM)(倍率:1,000倍)によって、接着補助層の表面を観察し、未粗化部位が無い場合には「A」、有る場合には「C」と評価した。

【0206】

〔(3)リフロー耐熱性の評価〕

リフロー耐熱性を評価するに当たり、以下の手順でリフロー耐熱性評価用基板を作製した。なお、上記(1)の評価にてハジキが発生した場合は、ハジキが発生していない領域を用いてリフロー耐熱性評価用基板を作製した。

上記(2)で作製した表面粗さ評価用基板に無電解めっき処理を行って膜厚0.8μmのめっきを形成し、さらに電解めっき処理を行なって20μmのめっきを形成した。次いで、190で120分加熱処理し、50mm×50mmのサイズに切断することによって、リフロー耐熱性評価用基板を10個作製した。

得られたリフロー耐熱性評価用基板10個についてそれぞれ、最高温度が260となるように設定したエアリフロー炉「TAR30-366PN」(株式会社タムラ製作所製、送り速度0.61m/min)を30回通過させ、ふくれ(プリスター)が発生するまでの平均回数をリフロー耐熱性の指標とした。該平均回数が多いほど、リフロー耐熱性に優れることを示し、好ましくは10回以上、より好ましくは15回以上、さらに好ましくは20回以上である。

【0207】

【表3】

表3

			実施例									比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
(a) エポキシ樹脂	N-673	質量部	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	118	119	119
	JER157S70	質量部	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	63	64	64
(b) 硬化剤	シアネートエポキシ樹脂-B	質量部	59		58	59	59	59	58	58	58	59	56	57	57
	BA3000S	質量部		59											
	HPC-8000-65T	質量部	80	80	79	80	80	80	79	79	79	80	77	78	78
(c) 無機充填材	アミンカプアリング剤処理SO-C2	質量部	647	647	647	647	647	647	647	647	647	647	647	647	647
(d) ホリソキサノ骨格を有する樹脂	BYK-310	質量部	1.1	1.1	3.5	0.5							13.6		
	BYK-330	質量部					1.1								
	BYK-307	質量部						1.1							
	Borchi Gol LA2	質量部							2.8						
	Borchi Gol LA200	質量部								2.8					
(d)成分との対比用の樹脂	Borchi Gol 1376	質量部									2.8				
	LHP-90	質量部												8.6	
(e) フェキシ樹脂	LHP-95	質量部													8.6
	YX7200B35	質量部	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	24	24	24
(f) 硬化促進剤	リン系硬化促進剤	質量部	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	ナフテン酸カバルト	質量部	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
(c) 無機充填材の含有量	質量%	64.7									64.7				
(d) ホリソキサノ骨格を有する樹脂の含有量	質量%	0.11	0.11	0.35	0.05	0.11	0.11	0.28	0.28	0.28	0	1.36	0.86	0.86	
評価結果															
(1) ハジキ		回	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	C
(2-1) デスマリア処理後の表面粗さ(Ra)	nm		198	203	249	127	220	232	245	212	202	102	374	172	188
(2-2) デスマリア処理後の表面粗さ			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A
(3) リフロー耐熱性		回	26	25	17	27	22	23	23	21	25	29	7	27	24

【0208】

表3中に記載の成分について以下に示す。

〔(a) エポキシ樹脂〕

・N-673:クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「EPICLON(登録商標)N-673」、固形分濃度100質量%、エポキシ当量:210g/eq)

10

20

30

40

50

・j E R 1 5 7 S 7 0 : ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製、エポキシ当量 : 2 1 0 g / e q 、 固形分濃度 1 0 0 質量 %)

【 0 2 0 9 】

[(b) 硬化剤]

・シアネートプレポリマー B : 製造例 1 で合成したシアネートプレポリマー B 、 (b 2) 成分

・ B A 3 0 0 0 S : ビスフェノール A 型シアネート樹脂のプレポリマー (ロンザ社製「プリマセット B A 3 0 0 0 S」) 、 (b 2) 成分

・ H P C - 8 0 0 0 - 6 5 T : 活性エステル樹脂 (D I C 株式会社製「 E P I C L O N (登録商標) H P C - 8 0 0 0 - 6 5 T」) 、 固形分濃度 6 5 質量 % 、 トルエンカット品)

、 (b 1) 成分

【 0 2 1 0 】

[(c) 無機充填材]

・ S O - C 2 : アミノシランカップリング剤処理を施した球状シリカ (株式会社アドマテックス製、体積平均粒径 0 . 5 μ m 、 固形分濃度 1 0 0 質量 %)

【 0 2 1 1 】

[(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂]

・ B Y K - 3 1 0 : ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン (ビックケミー・ジャパン株式会社製)

・ B Y K - 3 3 0 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (ビックケミー・ジャパン株式会社製)

・ B Y K - 3 0 7 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (ビックケミー・ジャパン株式会社製)

・ B o r c h i G o l L A 2 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (B o r c h e r s 社製)

・ B o r c h i G o l L A 2 0 0 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (B o r c h e r s 社製)

・ B o r c h i G o l 1 3 7 6 : フェニル変性ポリジメチルシロキサン (B o r c h e r s 社製)

((d) 成分との対比用)

・ L H P - 9 0 : ビニル系重合体 (楠本化成株式会社製) 、 表面調整剤

・ L H P - 9 5 : アクリル系重合体 (楠本化成株式会社製) 、 表面調整剤

【 0 2 1 2 】

[(e) フェノキシ樹脂]

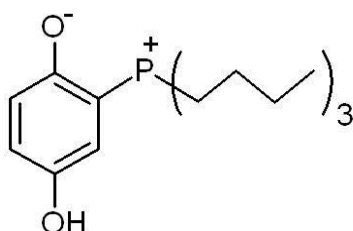
・ Y X 7 2 0 0 B 3 5 : フェノキシ樹脂 (三菱化学株式会社製「 j E R (登録商標) Y X 7 2 0 0 B 3 5」) 、 エポキシ当量 : 3 , 0 0 0 ~ 1 6 , 0 0 0 g / e q 、 固形分濃度 3 5 質量 % 、 M E K カット)

【 0 2 1 3 】

[(f) 硬化促進剤]

・リン系硬化促進剤 : 特開 2 0 1 1 - 1 7 9 0 0 8 号公報を参考にして合成したトリス (p - メチルフェニル) ホスフィンと 1 , 4 - ベンゾキノンの付加反応物 (固形分濃度 1 0 0 質量 %) 、 下記 (f - 1) で表される。

【 化 1 5 】



(f-1)

10

20

30

40

50

・ナフテン酸コバルト：（和光純薬工業株式会社製、固形分濃度 6 質量 %、ミネラルスピリット溶液）、金属系硬化促進剤

【 0 2 1 4 】

表 3 の結果より、（参考）実施例 1 ~ 9 で使用した層間絶縁層用樹脂組成物では、塗工後のハジキが無く、また、（参考）実施例 1 ~ 9 で得た多層樹脂フィルムでは、デスミア処理後の接着補助層の表面粗さが小さく、未粗化部位は存在していなかった。さらに、（参考）実施例 1 ~ 9 で得た多層樹脂フィルムは、リフロー耐熱性に優れていた。

一方、（参考）比較例 1、2 及び 4 で使用した層間絶縁層用樹脂組成物では、塗工後にハジキが有るものがあり、また、（参考）比較例 2 で得た多層樹脂フィルムでは、デスミア処理後の接着補助層の表面粗さが大きく、且つ、未粗化部位が存在していた。さらに、（参考）比較例 2 で得た多層樹脂フィルムでは、リフロー耐熱性に乏しかった。

「接着補助層」中の（d）ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量は、（参考）比較例 2 と（参考）実施例 1 とで同じにも関わらず、（参考）比較例 2 においては、接着補助層の表面に未粗化部位が存在する結果となった。これは、層間絶縁層用樹脂組成物の影響があったと考えざるを得ない。

【 0 2 1 5 】

[支持体付き接着補助層の作製]

製造例 3

表 4 に示す配合組成（表中の数値は固形分の質量部であり、溶液（有機溶剤を除く）又は分散液の場合は固形分換算量である。）に従って組成物を配合し、樹脂成分が溶解するまで攪拌し、ビーズミル処理によって分散することによって、ワニス状の接着補助層用樹脂組成物（固形分濃度：25 質量 %）を得た。

上記で得られた接着補助層用樹脂組成物を、離型処理が施された厚さ 38 μm の PET フィルム「ピューレックス（登録商標）NR-1」（支持体、帝人デュボンフィルム株式会社製）上にダイコーターを用いて乾燥後の膜厚が 3 μm になるように塗工し、接着補助層の膜厚が 3 μm である、支持体付き接着補助層を得た。使用した原料を表 4 に示す。

【 0 2 1 6 】

【表 4】

表4

成分		含有量
(A) エポキシ樹脂	HC-3000-H	454.5
(B) 硬化剤	HPC-8000-65T	210.4
	PAPS-PN2	49.1
(C) 無機充填材	アエロゾル R972	88.0
(D) ポリシロキサン骨格を有する樹脂	BYK-310	5.4
(E) フェノキシ樹脂	YX7200B35	145.0
(F) 硬化促進剤	4-ジメチルアミルピリジン	2.3
その他の樹脂（ホリアミド樹脂）	BPAM-155	45.3
追加有機溶剤	N,N-ジメチルアセトアミド	2040
固形分総量		950

【 0 2 1 7 】

表 4 に記載の接着補助層用樹脂組成物の配合に用いた材料を下記に示す。

[(A) エポキシ樹脂]

・NC-3000-H：ビフェニルアラールキル構造含有ノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製「NC-3000-H」、エポキシ当量：289 g / eq、固形分濃度

100質量%)

[(B) 硬化剤]

・ H P C - 8 0 0 0 - 6 5 T : 活性エステル樹脂 (D I C 株式会社製「 E P I C L O N (登録商標) H P C - 8 0 0 0 - 6 5 T」、固形分濃度 6 5 質量%、トルエンカット品)

・ P A P S - P N 2 : トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤 (旭有機材工業株式会社製)

[(C) 無機充填材]

・ アエロジル R 9 7 2 : ヒュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製「アエロジル (登録商標) R 9 7 2」、比表面積: $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、固形分濃度 100 質量%)

[(D) ポリシロキサン骨格を有する樹脂]

・ B Y K - 3 1 0 : ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン (ビックケミー・ジャパン株式会社製)

【 0 2 1 8 】

[(E) フェノキシ樹脂]

・ Y X 7 2 0 0 B 3 5 : フェノキシ樹脂 (三菱化学株式会社製「 j E R (登録商標) Y X 7 2 0 0 B 3 5」、エポキシ当量: 3, 0 0 0 ~ 1 6, 0 0 0 g / e q、固形分濃度 3 5 質量%、M E K カット)

[(F) 硬化促進剤]

・ 4 - ジメチルアミノピリジン: 東京化成工業株式会社製、メチルエチルケトンで 1 0 % に希釈して使用した。

[その他の樹脂; ポリアミド樹脂]

・ B P A M - 1 5 5 : 末端にアミノ基を有するゴム変性ポリアミド樹脂 (日本化薬株式会社製「 B P A M - 1 5 5」、数平均分子量: 2 6, 0 0 0、重量平均分子量: 1 1 0, 0 0 0、固形分濃度 100 質量%) を予めジメチルアセトアミドに固形分濃度が 1 0 質量% になるように溶解したもの。

【 0 2 1 9 】

[多層樹脂フィルムの作製]

(参考) 実施例 1 0 ~ 1 2、(参考) 比較例 5 ~ 6

表 4 に示す配合組成 (表中の数値は固形分の質量部であり、溶液 (有機溶剤を除く) 又は分散液の場合は固形分換算量である。) に従って組成物を配合し、シクロヘキサノン (株式会社ゴードー製) を追加有機溶剤として混合し、それからビーズミル処理によって分散し、ワニス状の層間絶縁層用樹脂組成物 (固形分濃度: 約 6 6 ~ 6 9 質量%) を得た。

上記で得られた層間絶縁層用樹脂組成物を、製造例 3 で得た支持体付き接着補助層の接着補助層の上にダイコーターを用いて塗工し、100 で 1.5 分間乾燥させることで、膜厚 3 7 μm の層間絶縁層用樹脂組成物層を形成し、層間絶縁層用樹脂組成物層と接着補助層とを有する多層樹脂フィルム (厚み 4 0 μm) を得た。

該多層樹脂フィルムを用い、前記 (参考) 実施例 1 と同じ方法にて各評価を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 2 2 0 】

10

20

30

【表 5】

表5

			実施例			比較例	
			10	11	12	5	6
(a) エポキシ樹脂	NC-3000-H	質量部	114	113	114	115	104
	jER828	質量部	49	48	49	49	45
(b) 硬化剤	LA-7054	質量部	16	15	16	16	14
	HPC-8000-65T	質量部	56	55	56	56	51
	PAPS-PN2	質量部	26	26	26	26	24
(c) 無機充填材	アミノシランカップリング剤 処理SO-C2	質量部	691	691	691	691	691
(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂	BYK-310	質量部	2.1	4.6			24
	BYK-330	質量部			2.1		
(e) フェノキシ樹脂	YX7200B35	質量部	46	46	46	46	46
(f) 硬化促進剤	4-ジメチルアミノピリジン	質量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(c) 無機充填材の含有量		質量%	69.1			69.1	
(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量		質量%	0.21	0.46	0.21	0	2.38
評価結果							
(1) ハジキ			A	A	A	C	A
(2-1) デスマリア処理後の表面粗さ(Ra)		nm	102	173	128	76	354
(2-2) デスマリア処理後の表面粗さ			A	A	A	A	C
(3) リフロー耐熱性		回	29	21	25	30	7

10

20

【0221】

表 5 中に記載の成分について以下に示す。

〔(a) エポキシ樹脂〕

- ・NC-3000-H：ビフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、固形分濃度100質量%、エポキシ当量：289g/eq）
- ・jER828：ビスフェノールA型の液状エポキシ樹脂（三菱化学株式会社製、固形分濃度100質量%、エポキシ当量：185g/eq）

30

【0222】

〔(b) 硬化剤〕

- ・LA-7054：トリアジン含有フェノールノボラック樹脂（DIC株式会社製「フェノライト（登録商標）LA-7054」）、(b3)成分
- ・HPC-8000-65T：活性エステル樹脂（DIC株式会社製「EPICLON（登録商標）HPC-8000-65T」）、固形分濃度65質量%、トルエンカット品）、(b1)成分
- ・PAPS-PN2：トリアジン環を含有するフェノールノボラック系硬化剤（旭有機材工業株式会社製、固形分濃度100質量%、Mw/Mn=1.17）、(b3)成分

【0223】

〔(c) 無機充填材〕

- ・SO-C2：アミノシランカップリング剤処理を施した球状シリカ（株式会社アドマテックス製、体積平均粒径0.5μm、固形分濃度100質量%）

40

【0224】

〔(d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂〕

- ・BYK-310：ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン株式会社製）
- ・BYK-330：ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミー・ジャパン株式会社製）

【0225】

〔(e) フェノキシ樹脂〕

50

・ Y X 7 2 0 0 B 3 5 : フェノキシ樹脂 (三菱化学株式会社製「j E R (登録商標) Y X 7 2 0 0 B 3 5」、エポキシ当量: 3, 0 0 0 ~ 1 6, 0 0 0 g / e q、固形分濃度 3 5 質量%、M E K カット)

【 0 2 2 6 】

[(f) 硬化促進剤]

・ 4 - ジメチルアミノピリジン: 関東化学株式会社製、メチルエチルケトンで 1 0 % に希釈して使用した。

【 0 2 2 7 】

表 5 の結果より、(参考)実施例 1 0 ~ 1 2 で使用した層間絶縁層用樹脂組成物では、塗工後のハジキが無く、また、(参考)実施例 1 0 ~ 1 2 で得た多層樹脂フィルムでは、デスミア処理後の接着補助層の表面粗さが小さく、未粗化部位は存在していなかった。さらに、(参考)実施例 1 0 ~ 1 2 で得た多層樹脂フィルムは、リフロー耐熱性に優れていた。

10

一方、(参考)比較例 5 で使用した層間絶縁層用樹脂組成物では、塗工後にハジキがあるものがあり、また、(参考)比較例 6 で得た多層樹脂フィルムでは、デスミア処理後の接着補助層の表面粗さが大きく、且つ、未粗化部位が存在していた。さらに、(参考)比較例 6 で得た多層樹脂フィルムでは、リフロー耐熱性に乏しかった。「接着補助層」中の (d) ポリシロキサン骨格を有する樹脂の含有量は、(参考)比較例 6 と (参考)実施例 1 0 とで同じにも関わらず、(参考)比較例 6 においては、接着補助層の表面に未粗化部位が存在する結果となった。これは、層間絶縁層用樹脂組成物の影響があったと考えざるを得ない。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J	163/00	
C 0 9 J 11/04	(2006.01)	C 0 9 J	11/04	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J	7/02	Z
H 0 5 K 1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 K
		H 0 5 K	1/03	6 1 0 L

(72)発明者 富岡 健一
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

(72)発明者 菅原 郁夫
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

(72)発明者 鈴川 喬之
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

(72)発明者 手塚 祐貴
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CC042 CC282 CD051 CD061 DJ016 EU117 FB146 FD016 FD157 GQ01
4J004 AA12 AA13 CB03 FA05
4J036 AD07 AF06 FA05 FB08 JA08
4J040 EB031 EC051 JA09 KA16 KA23 KA42 NA20