

(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2019-123799

(P2019-123799A)

(43) 公開日 令和1年7月25日(2019.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00 Z N M	4 F 1 0 0
C O 8 K 3/00 (2018.01)	C O 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C O 8 K 7/18 (2006.01)	C O 8 K 7/18	5 E 3 1 6
C O 8 K 3/36 (2006.01)	C O 8 K 3/36	5 E 3 4 3
C O 8 K 9/06 (2006.01)	C O 8 K 9/06	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-5115 (P2018-5115)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成30年1月16日 (2018.1.16)		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	100119666
			弁理士 平澤 賢一
		(74) 代理人	100193976
			弁理士 澤山 要介
		(72) 発明者	鈴木 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	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
		最終頁に続く	

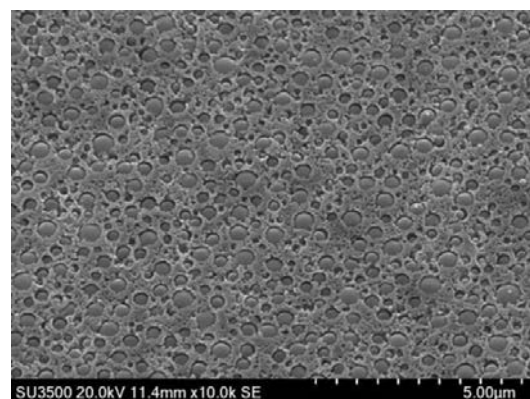
(54) 【発明の名称】 層間絶縁層用樹脂組成物、層間絶縁層用樹脂フィルム、多層プリント配線板、半導体パッケージ及び多層プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】低熱膨張性と導体層との密着性を両立させた層間絶縁層用樹脂組成物、該層間絶縁層用樹脂組成物を用いた層間絶縁層用樹脂フィルム、多層プリント配線板、半導体パッケージ及び多層プリント配線板の製造方法を提供する。

【解決手段】(A)熱硬化性樹脂と、(B)無機充填材と、を含有する層間絶縁層用樹脂組成物であり、該層間絶縁層用樹脂組成物中における(B)無機充填材の含有量が、55～90体積%であり、(B)無機充填材が、(B1)ナノフィラーと、該(B1)ナノフィラーよりも大きい平均粒径を有する(B2)球状フィラーと、を含有し、前記層間絶縁層用樹脂組成物中における(B1)ナノフィラーの含有量が、0.3～2体積%である、層間絶縁層用樹脂組成物、該層間絶縁層用樹脂組成物を用いた層間絶縁層用樹脂フィルム、多層プリント配線板、半導体パッケージ及び多層プリント配線板の製造方法である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 熱硬化性樹脂と、(B) 無機充填材と、を含有する層間絶縁層用樹脂組成物であり、

該層間絶縁層用樹脂組成物中における(B) 無機充填材の含有量が、55～90体積%であり、

(B) 無機充填材が、(B1) ナノフィラーと、該(B1) ナノフィラーよりも大きい平均粒径を有する(B2) 球状フィラーと、を含有し、

前記層間絶縁層用樹脂組成物中における(B1) ナノフィラーの含有量が、0.3～2体積%である、層間絶縁層用樹脂組成物。

10

【請求項 2】

(B1) ナノフィラーの平均粒径が、150nm以下である、請求項1に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記層間絶縁層用樹脂組成物中における(B2) 球状フィラーの含有量が、54～88体積%である、請求項1又は2に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

【請求項 4】

(B1) ナノフィラーが、シリカである、請求項1～3のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

【請求項 5】

(B1) ナノフィラーが、表面処理を施されていないもの、又はシランカップリング剤で表面処理されてなるものである、請求項1～4のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

20

【請求項 6】

(B2) 球状フィラーの平均粒径が、0.25～3μmである、請求項1～5のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

【請求項 7】

(B2) 球状フィラーが、球状シリカである、請求項1～6のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

【請求項 8】

(B2) 球状フィラーが、アミノシランカップリング剤で表面処理されてなるものである、請求項1～7のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

30

【請求項 9】

支持体と層間絶縁層用樹脂組成物層とを有し、該層間絶縁層用樹脂組成物層が、請求項1～8のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物を層形成してなる層である、層間絶縁層用樹脂フィルム。

【請求項 10】

前記支持体が、ポリエチレンテレフタレートフィルムであり、その厚さが、75μm以下である、請求項9に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

【請求項 11】

前記層間絶縁層用樹脂組成物層の厚さが、1～50μmである、請求項9又は10に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

40

【請求項 12】

請求項1～8のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂組成物、及び請求項9～11のいずれか1項に記載の層間絶縁層用樹脂フィルムが有する層間絶縁層用樹脂組成物層からなる群から選択される1種以上の硬化物を含有する、多層プリント配線板。

【請求項 13】

請求項12に記載の多層プリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

【請求項 14】

50

請求項 1 2 に記載の多層プリント配線板を製造する方法であって、前記硬化物を湿式粗化处理する工程を有し、該湿式粗化处理する工程における、硬化物の重量減少量が、 1.3 g/m^2 以下である、多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層間絶縁層用樹脂組成物、層間絶縁層用樹脂フィルム、多層プリント配線板、半導体パッケージ及び多層プリント配線板の製造方法に関する。

【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。

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 C T E 化）が求められており、低 C T E 化に向けた取り組みが行われている（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照）。その最も主流な方法としては、熱硬化性樹脂に無機充填材を高充填化（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）する方法である。

【0003】

しかしながら、無機充填材を高充填したビルドアップ層においては、湿式の粗化处理工程後に無機充填材が表面に露出し、その後にビルドアップ層上に形成される導体層との密着性が低くなる問題が生じる。

上記の問題に対しては、例えば、ビルドアップ層を、層間絶縁層と接着補助層とに 2 層化して機能分離することで、低 C T E と導体層との密着性を両立させる方法が検討されている（例えば、特許文献 4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特表 2006-527920 号公報

【特許文献 2】特開 2007-87982 号公報

【特許文献 3】特開 2009-280758 号公報

【特許文献 4】特開 2016-060881 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、ビルドアップ層を 2 層化する方法は、コストが高くなる問題があり、作業性及び生産性の観点から、単層でも低 C T E と導体層との密着性を両立できる材料が求められている。

【0006】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、低熱膨張性と導体層との密着性を両立させた層間絶縁層用樹脂組成物、該層間絶縁層用樹脂組成物を用いた層間絶縁層用樹脂フィルム、多層プリント配線板、半導体パッケージ及び多層プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の無機充填材を特定量含有する層間絶縁層用樹脂組成物が、低熱膨張性と導体層との密着性を両立することを見出した。すなわち、本発明は、下記 [1] ～ [14] に関する。

[1] (A) 熱硬化性樹脂と、(B) 無機充填材と、を含有する層間絶縁層用樹脂組成物

10

20

30

40

50

であり、

該層間絶縁層用樹脂組成物中における (B) 無機充填材の含有量が、55～90体積%であり、

(B) 無機充填材が、(B1) ナノフィラーと、該 (B1) ナノフィラーよりも大きい平均粒径を有する (B2) 球状フィラーと、を含有し、

前記層間絶縁層用樹脂組成物中における (B1) ナノフィラーの含有量が、0.3～2体積%である、層間絶縁層用樹脂組成物。

[2] (B1) ナノフィラーの平均粒径が、150nm以下である、上記 [1] に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[3] 前記層間絶縁層用樹脂組成物中における (B2) 球状フィラーの含有量が、54～88体積%である、上記 [1] 又は [2] に記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[4] (B1) ナノフィラーが、シリカである、上記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[5] (B1) ナノフィラーが、表面処理を施されていないもの、又はシランカップリング剤で表面処理されてなるものである、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[6] (B2) 球状フィラーの平均粒径が、0.25～3μmである、上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[7] (B2) 球状フィラーが、球状シリカである、上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[8] (B2) 球状フィラーが、アミノシランカップリング剤で表面処理されてなるものである、上記 [1] ～ [7] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物。

[9] 支持体と層間絶縁層用樹脂組成物層とを有し、該層間絶縁層用樹脂組成物層が、上記 [1] ～ [8] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物を層形成してなる層である、層間絶縁層用樹脂フィルム。

[10] 前記支持体が、ポリエチレンテレフタレートフィルムであり、その厚さが、75μm以下である、上記 [9] に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

[11] 前記層間絶縁層用樹脂組成物層の厚さが、1～50μmである、上記 [9] 又は [10] に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

[12] 上記 [1] ～ [8] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂組成物、及び上記 [9] ～ [11] のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルムが有する層間絶縁層用樹脂組成物層からなる群から選択される1種以上の硬化物を含有する、多層プリント配線板。

[13] 上記 [12] に記載の多層プリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

[14] 上記 [12] に記載の多層プリント配線板を製造する方法であって、前記硬化物を湿式粗化处理する工程を有し、該湿式粗化处理する工程における、硬化物の重量減少量が、1.3g/m²以下である、多層プリント配線板の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、低熱膨張性と導体層との密着性を両立させた層間絶縁層用樹脂組成物、該層間絶縁層用樹脂組成物を用いた層間絶縁層用樹脂フィルム、多層プリント配線板、半導体パッケージ及び多層プリント配線板の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1で得られた層間絶縁層（湿式粗化处理後）の表面SEM写真（10,000倍）である。

【図2】実施例1で得られた層間絶縁層（湿式粗化处理後）の表面SEM写真（35,000倍）である。

【図3】比較例1で得られた層間絶縁層（湿式粗化处理後）の表面SEM写真（10,000倍）である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

〔層間絶縁層用樹脂組成物〕

本発明の層間絶縁層用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう）は、（A）熱硬化性樹脂と、（B）無機充填材と、を含有する層間絶縁層用樹脂組成物であり、該層間絶縁層用樹脂組成物中における（B）無機充填材の含有量が、55～90体積％であり、（B）無機充填材が、（B1）ナノフィラーと、該（B1）ナノフィラーよりも大きい平均粒径を有する（B2）球状フィラーと、を含有し、前記層間絶縁層用樹脂組成物中における（B1）ナノフィラーの含有量が、0.3～2体積％である。

本発明の層間絶縁層用樹脂組成物から形成される層間絶縁層は、低熱膨張性と導体層との密着性を両立するため、プリント配線板用の層間絶縁層、特にビルドアップ層用の層間絶縁層として好適である。

以下、本発明の樹脂組成物が含有する各成分について説明する。

【0011】

<（A）熱硬化性樹脂>

（A）熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和イミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、導体層との密着性、成形性及び電気絶縁性の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

（A）熱硬化性樹脂は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】

エポキシ樹脂としては、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。エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、アントラセン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、ビスフェノールS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、ナフトー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；ビフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、tert-ブチルーカテコール型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、キサントレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性及びスミア加工性の観点から、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、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がより好ましい。

【0013】

（A）熱硬化性樹脂として固形エポキシ樹脂を使用する場合、得られる樹脂フィルムの取り扱い性の観点から、固形エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の液状エポキシ樹脂と併用することが好ましい。その場合、含有量比（固形エポキシ樹脂／液状エポキシ樹脂）（質量比）は、得られる樹脂フィルムの取り扱い性、電気特性及び耐熱性の観点から、0.5～5が好ましく、1～3がより好ましく、1.2～2がさらに好ましい。なお、上記固形エポキシ樹脂としては、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

本明細書における「固形」、「液状」等の性状は、室温（25℃）における状態を意味する。

【0014】

エポキシ樹脂は、市販品を用いてもよい。市販品のエポキシ樹脂としては、「NC-3000-H」、「NC-3000-L」、「NC-3100」、「NC-3000」（以上、商品名、日本化薬株式会社製、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)、「NC-7000-L」(商品名、日本化薬株式会社製、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂)、「エピクロン(登録商標)N673」(商品名、DIC株式会社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、「エピクロン(登録商標)840S」(商品名、DIC株式会社製、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂)等が挙げられる。

【0015】

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、表面粗さが小さく、導体層との密着性に優れる層間絶縁層を得る観点から、150~500 g/eqが好ましく、170~400 g/eqがより好ましく、180~300 g/eqがさらに好ましい。

ここで、エポキシ当量は、エポキシ樹脂が有するエポキシ基あたりのエポキシ樹脂の質量(g/eq)を意味し、JIS K 7236に規定された方法に従って測定することができる。

10

【0016】

本発明の樹脂組成物中における(A)熱硬化性樹脂の含有量は、スミア除去性、誘電正接及び耐熱性の観点から、樹脂組成物の固形分換算100質量部に対して、3~30質量部が好ましく、4~20質量部がより好ましく、5~15質量部がさらに好ましく、6~12質量部が特に好ましい。

ここで、本明細書において、「固形分換算」とは、有機溶剤等の揮発性成分を除いた不揮発分のみを基準とすることを意味する。つまり、固形分換算100質量部とは、不揮発分100質量部相当を意味する。

本発明の樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂の含有量は、上記(A)熱硬化性樹脂の好ましい含有量と同じである。

20

【0017】

<(B)無機充填材>

本発明の樹脂組成物は、(B)無機充填材を55~90体積%含有するものである。

(B)無機充填材の含有量が55体積%以上であると、低熱膨張性を高めつつ、導体層との密着性を高めることができる。また、(B)無機充填材の含有量が90体積%以下であると、良好な配線パターンへの埋め込み性及び良好な導体層との密着性が得られる。

上記の観点から、本発明の樹脂組成物中における(B)無機充填材の含有量は、56~80体積%が好ましく、57~70体積%がより好ましく、58~65体積%がさらに好ましい。

30

【0018】

(B)無機充填材は、(B1)ナノフィラーと、該(B1)ナノフィラーよりも大きい平均粒径を有する(B2)球状フィラーと、を含有し、層間絶縁層用樹脂組成物中における(B1)ナノフィラーの含有量は、0.3~2体積%である。

(B)無機充填材は、(B1)ナノフィラー及び(B2)球状フィラー以外のその他の無機充填材を含有していてもよいが、(B1)ナノフィラー及び(B2)球状フィラー以外の無機充填材を含有しないものであってもよい。

(B)無機充填材中における、(B1)ナノフィラー及び(B2)球状フィラーの合計含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、98質量%以上が特に好ましく、100質量%であってもよい。

40

【0019】

((B1)ナノフィラー)

本発明において、「ナノフィラー」とは、平均粒径が200nm未満であるフィラーを指す。(B1)ナノフィラーとしては、平均粒径が200nm未満である、シリカ(ナノシリカ)、アルミナ、酸化チタン等が挙げられ、より熱膨張係数を低減させる点からは、シリカ(ナノシリカ)が好ましい。シリカとしては、例えば、球状シリカ、無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ等が挙げられる。

(B1)ナノフィラーは、樹脂組成物中における分散性向上及び良好な導体層との密着性を得る観点から、球状であることが好ましい。

【0020】

50

(B1) ナノフィラーの平均粒径は、150 nm以下が好ましく、100 nm以下がより好ましく、60 nm以下がさらに好ましい。(B1) ナノフィラーの平均粒径が上記範囲であると、(B1) ナノフィラーが湿式粗化時に脱落して形成される微細アンカーの形成が適切になり導体層との密着性を高めることが可能となる。また、取り扱い性等の観点から、(B1) ナノフィラーの平均粒径は、4 nm以上が好ましく、6 nm以上がより好ましく、8 nm以上がさらに好ましい。

なお、平均粒径は、体積平均粒径を意味し、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。また、ナノフィラーの平均粒径とは、平均一次粒径を意味するものである。

10

【0021】

(B1) ナノフィラーは、市販品を用いてもよい。例えば、平均粒径が100 nm以下のナノフィラーの市販品としては、日本アエロジル株式会社製の「AEROSIL R972」及び「AEROSIL R202」（商品名）、扶桑化学工業株式会社製の「PL-1」（商品名、比表面積181 m²/g）及び「PL-7」（商品名、比表面積36 m²/g）、CIKナノテック株式会社製の「AL-A06」（商品名、比表面積55 m²/g）、アドマテックス社製の「アドマナノ」シリーズ（平均粒径が10 nmで比表面積300 m²/gのもの、平均粒径が50 nmで比表面積が60 m²/gのもの、平均粒径が100 nmで比表面積が30 m²/gのもの）等が挙げられる。

20

【0022】

(B1) ナノフィラーは、表面処理を施されていないもの、又は耐湿性を向上させる観点から、シランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理されたものであってもよく、分散性を向上させるために疎水性化処理されていてもよい。シランカップリング剤としては、フェニルシランカップリング剤、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。

【0023】

本発明の樹脂組成物中における(B1) ナノフィラーの含有量は、0.3~2体積%であり、0.5~1.5体積%が好ましく、0.6~1.3体積%がより好ましい。(B1) ナノフィラーの含有量が、上記下限値以上であると、(B1) ナノフィラーが湿式粗化時に脱落して形成される微細アンカーが適切になり、導体層との密着性を顕著に高めることが可能となる。また、(B1) ナノフィラーの含有量が、上記上限値以下であると、(B1) ナノフィラーの脱落が多くなりすぎて樹脂層自体が脆くなることを抑制し、(B1) ナノフィラーの添加による導体層との密着性の向上効果を良好に保つことができる。さらに、(B1) ナノフィラーの含有量が上記範囲であると、樹脂流動性を高めることもできる。

30

【0024】

(B2) 球状フィラー

(B2) 球状フィラーは、(B1) ナノフィラーよりも大きい平均粒径を有する球状フィラーである。本発明の樹脂組成物は、(B2) 球状フィラーを含有することで、低熱膨張性を良好にすることができる。また、その形状が球状であることにより、得られる樹脂フィルムをラミネートする際の流動性（パターン埋め込み性）も優れたものとなる。

40

なお、本明細書において、「球状」とは、真球状、楕円状等の略球状、これらの表面に凹凸があるものなども含む。球状フィラーのアスペクト比（長径/短径）は、例えば、2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.2以下がさらに好ましい。アスペクト比は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて任意の50個の粒子の形状を観察し、これらの粒子の長径と短径を測定し、そのアスペクト比を平均した値として求めることができる。

【0025】

(B2) 球状フィラーとしては、球状である、シリカ（球状シリカ）、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレイ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カ

50

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、安価である点から、シリカ（球状シリカ）が好ましい。

（B2）球状フィラーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0026】

（B2）球状フィラーの平均粒径は（B1）ナノフィラーよりも大きいものであり、良好な回路基板の埋め込み性と層間及び配線間の絶縁信頼性の観点から、0.25～3 μmが好ましく、0.3～2 μmがより好ましく、0.35～1 μmがさらに好ましく、0.4～0.8 μmが特に好ましい。

10

【0027】

（B2）球状フィラーは、市販品を用いてもよい。市販品の（B2）球状フィラーとしては、球状シリカである、株式会社アドマテックス製の「SOC1」（平均粒径：0.25 μm）、「SOC2」（平均粒径：0.5 μm）、「SOC3」（平均粒径：0.9 μm）、「SOC5」（平均粒径：1.6 μm）、「SOC6」（平均粒径：2.2 μm）（以上、すべて商品名）等が挙げられる。

【0028】

（B2）球状フィラーは、耐湿性を向上させる観点から、上記したシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理されたものであってもよい。シランカップリング剤としては、得られる層間絶縁層を湿式粗化处理した後の樹脂表面の均一性を高める観点から、アミノシランカップリング剤で表面処理されてなるものが好ましい。

20

【0029】

（B1）ナノフィラー及び（B2）球状フィラーは予め溶剤中に分散させたスラリーの状態で使用してもよい。

【0030】

本発明の樹脂組成物中における（B2）球状フィラーの含有量は、54～88体積%が好ましく、55～80体積%がより好ましく、56～70体積%がさらに好ましく、58～65体積%が特に好ましい。（B2）球状フィラーの含有量が、54体積%以上であると、良好な低熱膨張性及び高周波特性が得られる傾向にあり、88体積%以下であると、良好な配線パターンへの埋め込み性及び良好な導体層との密着性が得られる傾向にある。

30

【0031】

本発明の樹脂組成物は、さらに、（C）硬化剤、（D）フェノキシ樹脂及び（E）硬化促進剤からなる群から選択される1種以上を含有することが好ましい。

【0032】

<（C）硬化剤>

（C）硬化剤は特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ樹脂の硬化剤としては、活性エステル硬化剤、フェノール樹脂、酸無水物、アミン類、ヒドラジット類等が挙げられる。これらの中でも、得られる層間絶縁層の機械特性、硬化時間及び誘電特性の観点から、活性エステル硬化剤、フェノール樹脂が好ましい。

（C）硬化剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0033】

（活性エステル硬化剤）

（C）硬化剤として用いられる活性エステル硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、活性エステル基を有するものであれば特に制限はない。

活性エステル硬化剤としては、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。

【0034】

活性エステル硬化剤としては、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

50

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、活性エステル硬化剤には、直鎖状又は多分岐状高分子が含まれていてもよい。

上記少なくとも 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) 熱硬化性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、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、活性エステル硬化剤は、カルボン酸化合物とフェノ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。

10

【0035】

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。

【0036】

フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノール A、メチル化ビスフェノール F、メチル化ビスフェノール S、フェノール、
o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -
ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2,
6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェ
ノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシク
ロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラック等が挙げられる。これらの中でも、
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、ジシクロペンタジ
エニルジフェノール、フェノールノボラックがより好ましく、ジシクロペンタジエニルジ
フェノールがさらに好ましい。

20

30

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。

【0037】

活性エステル硬化剤としては、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。

市販品の活性エステル硬化剤としては、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むもの、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ものが
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ものとして「E
XB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S-65T」、「HPC-80
00-65T」（以上、商品名、DIC 株式会社製、エステル基当量 223 g/e q）、
フェノールノボラックのアセチル化物として「DC808」（商品名、三菱ケミカル株式
会社製、エステル基当量 149 g/e q）、フェノールノボラックのベンゾイル化物とし
て「YLH1026」（商品名、三菱ケミカル株式会社製、エステル基当量 200 g/e
q）等が挙げられる。

40

【0038】

活性エステル硬化剤は特に制限はなく、公知の方法により製造することができる。具体

50

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。

【0039】

本発明の樹脂組成物が活性エステル硬化剤を含有する場合、その含有量は、得られる層間絶縁層の機械特性、硬化時間及び誘電特性の観点から、樹脂組成物の固形分換算100質量部に対して、2～30質量部が好ましく、3～25質量部がより好ましく、4～20質量部がさらに好ましい。

【0040】

(フェノール樹脂)

(C) 硬化剤として用いられるフェノール樹脂としては、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂が好ましい。具体的には、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF及び置換又は非置換のビフェノール等の1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する化合物；アラルキル型フェノール樹脂；ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂；トリフェニルメタン型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、アミノトリアジン変性ノボラック型フェノール樹脂等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；ベンズアルデヒド型フェノールとアラルキル型フェノールとの共重合型フェノール樹脂；p-キシリレン及び／又はm-キシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；ジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；多環芳香環変性フェノール樹脂；ビフェニル型フェノール樹脂などが挙げられる。これらの中でも、信頼性を向上させる観点から、ノボラック型フェノール樹脂が好ましく、クレゾールノボラック樹脂がより好ましい。

【0041】

本発明の樹脂組成物がフェノール樹脂を含有する場合、その含有量は、得られる層間絶縁層の機械特性、硬化時間及び誘電特性の観点から、樹脂組成物の固形分換算100質量部に対して、2～30質量部が好ましく、3～15質量部がより好ましく、4～10質量部がさらに好ましい。

【0042】

<(D) フェノキシ樹脂>

本発明の樹脂組成物は、(D) フェノキシ樹脂を含有することが好ましい。(D) フェノキシ樹脂を含有することによって、得られる層間絶縁層と導体層との密着性が向上する傾向にあり、また、層間絶縁層の表面の粗化形状が小さく、緻密になる傾向にある。また、無電解めっき法を用いて層間絶縁層上に導体層を形成する場合、めっきブリストアの発生が抑制され、層間絶縁層とソルダーレジストとの接着強度が向上する傾向にある。

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

【0043】

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(D) フェノキシ樹脂と分類し、重量平均分子量が10,000未満のものはエポキシ樹脂と分類する。

(D) フェノキシ樹脂の重量平均分子量は、有機溶剤への溶解性並びに層間絶縁層の機械的強度及び耐薬品性を向上させる観点から、10,000～100,000が好ましい。重量平均分子量が上記範囲であると、導体層のブリストアの発生が抑制される傾向にある。

なお、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る。

【0044】

(D) フェノキシ樹脂としては、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビス

フェノール S 骨格、ビスフェノール A F 骨格、ビスフェノールトリメチルシクロヘキサン骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、ノボラック骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、ノルボルネン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、アダマンタン骨格、テルペン骨格、トリメチルシクロヘキサン骨格、スチレンとグリシジルメタクリレートの共重合体骨格から選択される 1 種類以上の骨格を有するものが挙げられる。これらの中でも、層間絶縁層の耐薬品性を向上させる観点及び粗化、デスミア処理等において、酸化剤によって層間絶縁層に適度な凹凸を付与することを容易とする観点から、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂が好ましい。

(D) フェノキシ樹脂の末端は、フェノール性水酸基又はエポキシ基のいずれであってもよい。

【0045】

(D) フェノキシ樹脂としては、市販品を用いてもよい。市販品の (D) フェノキシ樹脂としては、ビスフェノール A F 骨格含有フェノキシ樹脂である「YL7383」、「YL7384」、ビスフェノール A 骨格含有フェノキシ樹脂である「1256」、「4250」(以上、商品名、三菱ケミカル株式会社製)、「YP-50」(商品名、新日鐵住金化学株式会社製)、ビスフェノール S 骨格含有フェノキシ樹脂である「YX8100」、ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂である「YX6954」(以上、商品名、三菱ケミカル株式会社製)、フルオレン骨格含有フェノキシ樹脂である「FX-293」(商品名、新日鐵住金化学株式会社製)、ビスフェノールトリメチルシクロヘキサン骨格含有フェノキシ樹脂である「YL7213」(商品名、三菱ケミカル株式会社製)、その他、「FX-280」(商品名、新日鐵住金化学株式会社製)、「YL7553」、「YL6794」、「YL7290」、「YL7482」(以上、商品名、三菱ケミカル株式会社製)等が挙げられる。

【0046】

(D) フェノキシ樹脂は、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 官能エポキシ樹脂を原料として、公知のフェノキシ樹脂の製法に準じてエポキシ基とフェノール性水酸基の当量比が約 1 : 0.9 ~ 1 : 1.1 となる範囲で反応させて製造することができる。

【0047】

本発明の樹脂組成物が (D) フェノキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、樹脂組成物の固形分換算 100 質量部に対して、0.5 ~ 20 質量部が好ましく、1 ~ 10 質量部がより好ましい。(D) フェノキシ樹脂の含有量が、0.5 質量部以上であると十分な可撓性が得られ、取り扱い性に優れると共に、めっきにより形成された導体層との密着性が優れる傾向にあり、20 質量部以下であると、ラミネートの際に十分な流動性が得られ、適切な粗度を得られる傾向にある。

【0048】

< (E) 硬化促進剤 >

本発明の樹脂組成物は、低温及び短時間での硬化を可能にする観点から、(E) 硬化促進剤を含有することが好ましい。

(E) 硬化促進剤としては、2-フェニルイミダゾール、4-ジメチルアミノピリジン、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、4-ジメチルアミノピリジンなどが挙げられる。

(E) 硬化促進剤は 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0049】

本発明の樹脂組成物が (E) 硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、樹脂組成物の固形分換算 100 質量部に対して、0.01 ~ 0.5 質量部が好ましく、0.015 ~ 0.4 質量部がより好ましく、0.02 ~ 0.3 質量部がさらに好ましい。(E) 硬化促進

10

20

30

40

50

剤の含有量が、上記下限値以上であると、十分な硬化速度が得られ、内層パターン上の樹脂層の平坦性、支持体付きで硬化して得られた層間絶縁層の外観に優れる。また、(E) 硬化促進剤の含有量が、上記上限値以下であると、得られる樹脂フィルムのハンドリング及び埋め込み性が優れる。

【0050】

<その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、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、例えば、上記各成分以外の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、添加剤、有機溶剤等が挙げられる。

【0051】

(添加剤)

添加剤としては、無機難燃剤、樹脂難燃剤等の難燃剤；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；難燃剤；ゴム粒子；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、カーボンブラック等の着色剤などが挙げられる。

【0052】

(有機溶剤)

本発明の樹脂組成物は、取り扱いを容易にする観点及び樹脂フィルムを形成し易くする観点から、有機溶剤を含有させたワニス状の樹脂組成物（以下、「樹脂ワニス」ともいう）にしてもよい。

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。有機溶剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。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。

【0053】

本発明の樹脂組成物は、上記各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、ニーダー、ボールミル、ビーズミル、3本ロール、ナノマイザー等の既知の混練及び分散方法を適用することができる。

【0054】

[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（以下、単に「樹脂フィルム」ともいう）は、支持体と、層間絶縁層用樹脂組成物層（以下、単に「樹脂組成物層」ともいう）と、を有する層間絶縁層用樹脂フィルムであって、前記層間絶縁層用樹脂組成物層が、本発明の層間絶縁層用樹脂組成物を層形成してなる層である。

本発明の樹脂フィルムは、ビルドアップ方式の多層プリント配線板に用いられ、平滑な層間絶縁層上に高い接着強度を有する導体層を形成することができる。なお、本発明において、「平滑」とは、表面粗さRaが0.3 μm未満であることを意味する。

【0055】

<層間絶縁層用樹脂組成物層>

樹脂組成物層は、本発明の樹脂組成物を層形成してなる層であり、本発明の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、ラミネートの際に回路基板に直接接し、溶融して、配線パターンに流動して回路基板を埋め込む役割を果たす層である。また、回路基板にスルーホール、ビアホール等が存在する場合、それらの中へ流動して、該ホール内を充填する役割を果たす。

樹脂組成物層は、本発明の樹脂組成物を層形成することにより得られる。層形成は、例

10

20

30

40

50

えば、本発明の樹脂組成物を上記有機溶剤に溶解及び／又は分散して樹脂ワニスとした後、塗布及び乾燥することで行うことができる。

【0056】

樹脂組成物層の厚さは、所望する性能に応じて適宜決定することができる。例えば、プリント配線板に形成される導体層の厚さは、通常、 $5\sim70\mu\text{m}$ であるため、樹脂組成物層の厚さは、導体層以上の厚さを有しつつ、 $10\sim100\mu\text{m}$ が好ましく、 $15\sim80\mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\sim50\mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、多層プリント配線板を、より薄型化する観点からは、樹脂組成物層の厚さは、 $1\sim50\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim45\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0057】

<支持体>

本発明の樹脂フィルムに用いられる支持体としては、特に限定されないが、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、 $2\sim36\mu\text{m}$ 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。

【0058】

支持体には、マット処理、コロナ処理、離型処理等を施してあってもよい。

支持体の厚さは、通常、 $10\sim150\mu\text{m}$ であり、好ましくは $25\sim50\mu\text{m}$ である。支持体の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上であると、取り扱い性が容易となる。一方、支持体は、通常、最終的に剥離又は除去されるため、省エネ等の観点からは、 $75\mu\text{m}$ 以下の厚さとするのが好ましい。

支持体としては、価格及び取り扱い性の観点から、ポリエチレンテレフタレートフィルムであり、その厚さが、 $75\mu\text{m}$ 以下であるものが好ましい。

【0059】

<保護フィルム>

本発明の樹脂フィルムは、保護フィルムを有していてもよい。保護フィルムは、本発明の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、樹脂フィルムへの異物等の付着及び傷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、例えば、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、 $1\sim40\mu\text{m}$ である。

【0060】

<樹脂フィルムの製造方法>

本発明の樹脂フィルムの製造方法としては、例えば、支持体上にワニス状の本発明の樹脂組成物を塗工した後、乾燥して、樹脂組成物層を形成する方法が挙げられる。

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が挙げられる。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。

【0061】

本発明の樹脂組成物を塗工した後の乾燥条件としては、乾燥後の樹脂フィルム中の有機溶剤の含有量が、 $10\text{質量}\%$ 以下となる条件が好ましく、 $5\text{質量}\%$ 以下となる条件がより好ましい。乾燥条件は、本発明の樹脂組成物の温度－溶融粘度曲線にも影響を与えるため

10

20

30

40

50

、フィルムの取り扱い性を満たすように乾燥条件を設定することが好ましい。

具体的な乾燥条件は、樹脂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、30～80質量%の有機溶剤を含む樹脂ワニスであれば、50～150℃で3～10分間程度乾燥させることにより、樹脂フィルムを形成することができる。

乾燥条件は、簡単な実験により適宜、好適な乾燥条件を設定することが好ましい。

また、樹脂フィルムは、ロール状に巻き取って、保存及び貯蔵することができる。

【0062】

[多層プリント配線板]

本発明の多層プリント配線板は、本発明の樹脂組成物、及び本発明の樹脂フィルムが有する樹脂組成物層からなる群から選択される1種以上の硬化物を含有するものである。

本発明の多層プリント配線板は、例えば、本発明の樹脂フィルムを回路基板にラミネートすることにより、製造することができる。具体的には、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。

【0063】

(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) ラミネートされた樹脂フィルムの樹脂組成物層を熱硬化し、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) 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) 導体層に回路形成する工程〔以下、回路形成工程(6)と称する〕。

【0064】

ラミネート工程(1)は、真空ラミネーター等を用いて、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、市販品の真空ラミネーターを使用することができる。市販品の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。

【0065】

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、該保護フィルムを剥離又は除去した後、樹脂フィルムの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することによりラミネートすることができる。

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（プレヒート）してから、圧着温度（ラミネート温度）を60～140℃、圧着圧力を0.1～1.1MPa（ $9.8 \times 10^4 \sim 1.079 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ ）、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。

【0066】

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が有する樹脂組成物層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。

加熱硬化の条件は、150～220℃で20～120分間の範囲で選択され、より好ましくは、160～200℃で30～120分間の範囲で選択される。離型処理を施された

10

20

30

40

50

支持体を使用した場合には、熱硬化させた後に、支持体を剥離してもよい。

また、熱硬化は２段階以上に分けてもよく、例えば、１５０℃以下で３０分間程度加熱した後、１６０～２００℃で２０～１２０分間の範囲で加熱し、硬化させてもよい。

【００６７】

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、ビアホール、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。

支持体はこの工程（３）の後に剥離してもよい。近年はレーザーの強度を強くして、短時間で穴あけ加工を行うため、支持体を付けた状態で、炭酸ガスレーザーを用いて穴あけ加工を行い、穴あけ加工後に支持体フィルムを剥離してもよい。

【００６８】

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。また、絶縁層及び回路基板にビアホール、スルーホール等が形成されている場合には、これら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。粗化処理と、スミアの除去は同時に行うことができる。

本発明の多層プリント配線板の製造方法は、湿式粗化処理を行うことが好ましい。

酸化剤としては、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム等）、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素、硫酸、硝酸等が挙げられる。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。

本発明の多層プリント配線板の製造方法においては、上記湿式粗化処理における、層間絶縁層用樹脂組成物の硬化物の重量減少量は、１．３ｇ／ｍ^２以下が好ましく、１．２ｇ／ｍ^２以下がより好ましく、１．１ｇ／ｍ^２以下がさらに好ましい。重量減少量が１．３ｇ／ｍ^２以下である場合において、十分にデスミア後の粗化表面に樹脂層が残っており、（Ｂ１）ナノフィラーによるピール強度向上効果が顕著に発現する。一方、適度なアンカーを形成する観点から、上記湿式粗化処理における、層間絶縁層用樹脂組成物の硬化物の重量減少量は、０．５ｇ／ｍ^２以上であってもよく、０．６ｇ／ｍ^２以上であってもよい。

湿式粗化処理における硬化物の重量減少量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【００６９】

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。

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、例えば、１５０～２００℃で２０～９０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密着性がさらに向上及び安定化する傾向にある。

回路形成工程（６）において、導体層をパターン加工する方法としては、サブトラクティブ法、セミアディティブ法（ＳＡＰ：ＳｅｍｉＡｄｄｉｔｉｖｅ Ｐｒｏｃｅｓｓ）等の公知の方法を適用することができる。

作製された導体層の表面は、導体層に接する樹脂との密着性を向上させる観点から、粗化してもよい。

10

20

30

40

50

【0070】

本発明の多層プリント配線板に用いられる回路基板は、特に限定されないが、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）を有するもの等も回路基板に含まれる。

10

回路基板の導体層の表面は、層間絶縁層の回路基板への接着性の観点から、黒化处理等の粗化处理が施されていてもよい。

【0071】

[半導体パッケージ]

本発明の半導体パッケージは、本発明の多層プリント配線板に半導体を搭載してなるものである。本発明の半導体パッケージは、本発明の多層プリント配線板の所定の位置に、公知に方法により、半導体チップ、メモリ等を搭載して製造することができる。

【実施例】

【0072】

20

以下、本発明を実施例により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。

【0073】

[層間絶縁層用樹脂フィルムの作製]

実施例1～10、比較例1～3、参考例1

表1に示す配合組成（単位：質量部。但し、溶液又は分散液の場合は固形分換算量を示す。）で配合し、混合及びビーズミル分散処理を施して樹脂ワニスを作製した。該樹脂ワニスを、支持体であるPETフィルム（東レフィルム加工株式会社製、商品名：SY-RX、厚さ：38 μ m）上に塗工した後、乾燥して、支持体上に樹脂組成物層を有する樹脂フィルムを作製した。なお、塗工厚さは乾燥後の樹脂組成物層の厚さが40 μ mとなるように調整し、乾燥は樹脂組成物層中の残留溶剤が3.0質量%になるように行った。乾燥後、樹脂組成物層面側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 μ m）を積層し、得られたフィルムをロール状に巻き取った。

30

上記で得られた樹脂フィルムを以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0074】

[デスマア処理後の重量減少量]

各例で得られた樹脂フィルムを200mm角に切り出した後、保護フィルムを剥がし、樹脂組成物層がプリント配線板の回路面と対向するように配置した後、ラミネートを行った。

40

プリント配線板は35 μ m厚の銅層を有する銅張積層板「MCL-E-679FG」（商品名、日立化成株式会社製）に、サブトラクティブ法にて、残銅率0～95%の任意の回路加工がされたものを使用した。

ラミネートは真空加圧式ラミネーター「MVLP-500/600IIA」（商品名、株式会社名機製作所製）を用いて、110℃で30秒間真空引きをした後、0.5MPaで30秒間加圧した。その後、110℃で60秒間、0.5MPaでホットプレスを行った。次に、室温に冷却後、支持体を付けたまま、130℃で20分間、次いで、180℃で40分間、防爆乾燥機中で硬化を行い、硬化基板を作製した。

得られた硬化基板を60mm×40mmに切断し、105℃で30分間乾燥させた後、重量を測定し、ここで測定された重量を「重量A」とした。

50

次いで、重量を測定した硬化基板を、70℃に加温した膨潤液「スウェリングディップセキュリガントP」（商品名）に10分間浸漬処理した。次に、80℃に加温した粗化液「コンセントレートコンパクトCP」（商品名）に20分間浸漬処理し、引き続き、40℃に加温した中和液「リダクション セキュリガント P500」（商品名）に5分間浸漬処理して中和した。これによって、デスミア処理基板を得た。なお、上記膨潤液、粗化液及び中和液はすべてアトテックジャパン株式会社製のものを使用した。

得られたデスミア処理基板を105℃で30分間乾燥させた後、重量を測定し、ここで測定された重量を「重量B」とした。

上記で得られた重量A及び重量Bから、下記式に基づいてデスミア処理における重量減少量を計算した。

重量減少量 (g/m²) = [重量A (g) - 重量B (g)] / [2 * 0.04 (m) * 0.06 (m)]

【0075】

[デスミア処理後の表面粗さ (Ra)]

上記デスミア処理基板の樹脂表面の算術平均粗 (Ra) を、非接触式表面粗さ計 (Bruker社製、商品名: Contour GT-X) を用いて3回測定し、その平均値をデスミア処理後の表面粗さとした。

【0076】

[ピール強度 (導体層との密着性)]

上記で得られたデスミア処理基板を、クリーナーとして「クリーナーセキュリガント902」（商品名）に60℃で5分間浸漬処理し、次いで、プリディップ液として「プリディップネオガントB」（商品名）に25℃で2分間、シーダーとして「アクチベーターネオガント834」（商品名）に40℃で5分間、リデューサーとして「リデューサーネオガントWA」（商品名）に30℃で5分間、無電解めっきとして「MSK-DK」（商品名）に30℃で30分間浸漬処理を施し、200～250nmの無電解めっき層を形成した。さらに硫酸銅めっき浴にて、2A/dm²の電流密度にて、めっき厚さ25～30μmの電気めっき層を形成した。なお、上記クリーナー、プリディップ液、シーダー、リデューサー及び無電解めっきは、すべてアトテックジャパン株式会社製のものを使用した。

次いで、電気めっき層を形成した基板を190℃で90分間加熱処理し、処理後のめっき表面に10mm幅のアクリルテープを貼り付けた後、過硫酸アンモニウム水溶液でめっき銅をエッチング除去した。エッチング後、アクリルテープを剥がし、10mm幅の銅層を有するピール強度測定用基板を得た。

ピール強度測定用基板の銅層の一端を、銅層と層間絶縁層との界面で剥がしてつかみ具でつかみ、小型卓上試験機（株式会社島津製作所製、商品名: EZT Test）を用いて、JISC 6481に準拠してピール強度を測定した。

【0077】

[熱膨張率 (CTE)]

各例で得られた樹脂フィルムを、190℃で90分間加熱することで熱硬化させた後、支持体を剥離することによりシート状の硬化物を得た。該硬化物について、熱機械分析機 (TA Instruments社製、商品名: TMA-2940) を用いて、0～50℃の範囲における平均熱膨張率 (ppm/℃) を測定した。

【0078】

10

20

30

40

【表 1】

表1		実施例										比較例			参考例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	
(A) 熱硬化性樹脂	JER828US	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	14.0	13.9	21.6	13.9	13.9	13.9	1
	NC-3000-H	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.8	21.7		21.7	21.7	21.7	13.9
	N673										24.5				21.7
(B1) ナノファイラー	ナノファイラー1 (平均粒径:10nm、フェニルシラン処理)	3.3				1.0	5.0			3.3	3.5		8.3	0.3	3.3
	ナノファイラー2 (平均粒径:10nm、フェニルシラン処理)		3.3												
	ナノファイラー3 (平均粒径:10nm、エポキシジシラン処理)			3.3											
	ナノファイラー4 (平均粒径:10nm、処理なし)				3.3										
	ナノファイラー5 (平均粒径:50nm、フェニルシラン処理)							3.3							
	ナノファイラー6 (アエロジルR972)								3.3						
(B2) 球状ファイラー	球状シリカ	279.4	279.4	279.4	279.4	282.7	277.0	279.4	280.8	279.4	298.7	284.1	272.3	283.6	279.4
(C) 硬化剤	HPG-8000-65T	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.5	51.7	51.4		51.5	51.5	51.5	51.6
	KA1165										27.8				
(D) フェノキシ樹脂	YX6954B30	10.24	10.24	10.24	10.24	10.24	10.24	10.24	10.29	10.24	10.95	10.24	10.24	10.24	10.24
(E) 硬化促進剤	4-DMAP	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.320		0.213	0.213	0.213	0.071
	2PZ-GN-PW										0.230				
(B1) ナノファイラー含有量(体積%)		1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	2.5	0.1	1.0
(B2) 球状ファイラー含有量(体積%)		59.0	59.0	59.0	59.0	59.7	58.5	59.0	59.0	59.0	59.0	60.0	57.5	59.9	59.0
(B1) ナノファイラーと(B2) 球状ファイラーの合計含有量(体積%)		60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
評価結果	デスミア処理後の重量減少量(g/m ²)	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	1.0	0.9	0.9	0.7	1.1	0.9	0.9	0.8	1.8
	デスミア処理後の表面粗さ Ra (nm)	110	115	113	114	104	121	116	120	91	151	119	116	114	360
	ピール強度(kN/m)	0.45	0.45	0.42	0.44	0.41	0.46	0.42	0.42	0.45	0.46	0.21	0.19	0.20	0.20
	熱膨張率 (0-50℃)(ppm/℃)	15.5	15.3	15.4	15.4	15.3	15.4	15.5	15.6	15.4	16.2	15.6	15.4	15.7	15.6

【0079】

表1に示す各材料の詳細を下記に示す。

〔(A) 熱硬化性樹脂〕

10

20

30

40

50

・j E R 8 2 8 U S : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱ケミカル株式会社製、商品名、固形分濃度 100 質量%、エポキシ当量: 184~194 g/e q)

・N C - 3 0 0 0 - H : ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製、商品名、固形分濃度 100 質量%、エポキシ当量: 288 g/e q)

・N 6 7 3 : 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、エポキシ当量: 211 g/e q)

[(B 1) ナノフィラー]

・ナノフィラー 1 : ナノシリカ「アドマナノ ϕ 10 nm」(商品名、株式会社アドマテックス製、平均粒径: 10 nm) の表面をフェニルシランカップリング剤で処理したもの (固形分濃度 100 質量%)

・ナノフィラー 2 : 上記「アドマナノ ϕ 10 nm」の表面をビニルシランカップリング剤で処理したもの (固形分濃度 100 質量%)

・ナノフィラー 3 : 上記「アドマナノ ϕ 10 nm」の表面をエポキシシランカップリング剤で処理したもの (固形分濃度 100 質量%)

・ナノフィラー 4 : 上記「アドマナノ ϕ 10 nm」(表面処理なし)

・ナノフィラー 5 : ナノシリカ「アドマナノ ϕ 50 nm」(商品名、株式会社アドマテックス製、平均粒径: 50 nm) の表面をフェニルシランカップリング剤で処理したもの (固形分濃度 100 質量%)

・ナノフィラー 6 : ヒュームドシリカ (日本アエロジル株式会社製、商品名、平均粒径: 20 nm、固形分濃度 100 質量%)

[(B 2) 球状フィラー]

・球状シリカ「S O - C 2」(商品名、株式会社アドマテックス製、平均粒径: 0.5 μ 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、M E K 中に分散させたシリカ (固形分濃度 70 質量%)

[(C) 硬化剤]

・H P C - 8 0 0 0 - 6 5 T : 活性エステル硬化剤 (ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物) (D I C 株式会社製、商品名、固形分濃度 65 質量%、エステル基当量: 223 g/m o l、トルエンカット)

・K A 1 1 6 5 : クレゾールノボラック型フェノール樹脂 (D I C 株式会社製、商品名、固形分濃度 100 質量%)

[(D) フェノキシ樹脂]

・Y X 6 9 5 4 B 3 0 : ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂 (三菱ケミカル株式会社製、商品名、固形分濃度 30 質量%、M E K カット)

[(E) 硬化促進剤]

・4 - D M A P : 4 - ジメチルアミノピリジン (和光純薬工業株式会社製、固形分濃度 100 質量%)

・2 P Z - C N - P W : 1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾリウムトリメリテイト (四国化成工業株式会社製、固形分濃度 100 質量%)

【0080】

表 1 から、本発明の樹脂組成物を用いた実施例 1~10 で得られた層間絶縁層は、(B 1) ナノフィラーを含有しない比較例 1 よりも、ピール強度が大幅も向上していることが分かる。さらに、(B 1) ナノフィラーの含有量が 2 体積%を超える比較例 2、及び (B 1) ナノフィラーの含有量が 0.2 体積%未満である比較例 3、はいずれもピール強度が低かった。

デスミア処理後の重量減少量が 1.3 g/m² を超えた参考例 1 は、表面粗さが大きくなり、ピール強度の向上が見られなかった。

図 1 及び 2 に実施例 1 で形成された湿式粗化処理後の層間絶縁層の表面 S E M 写真を、図 3 に比較例 1 で形成された湿式粗化処理後の層間絶縁層の表面 S E M 写真を示す。いずれの S E M 写真においても、平均粒径が大きい (B 2) 球状フィラーが表面に露出していることが明確に確認されるが、図 1 及び 2 においては、樹脂部分が (B 1) ナノフィラー

10

20

30

40

50

の脱落等に起因して緻密な粗化形状が形成されていることが分かる。一方、比較例 1 の図 3 では、樹脂部分が滑らかな形状を有しており、実施例 1 のような緻密な粗化形状が形成されていないことが分かる。これらの結果より、本発明の樹脂組成物から形成される層間絶縁層は、無機充填材を大量に充填させた場合においても、樹脂部分が緻密な粗化形状を有するために、ピール強度を高めることができ、これによって、優れた低熱膨張性と導体層との密着性を両立できることが分かる。

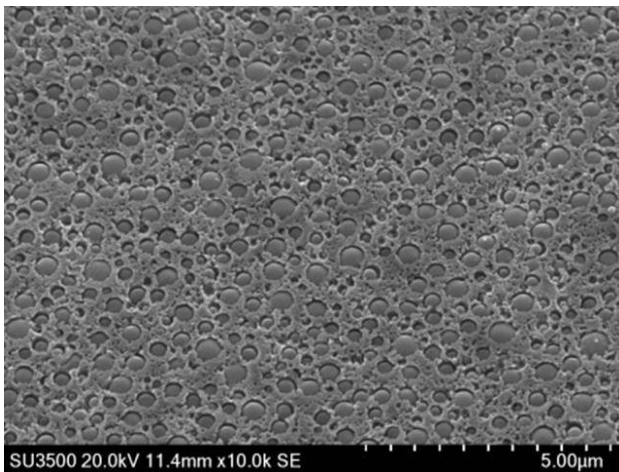
【産業上の利用可能性】

【0081】

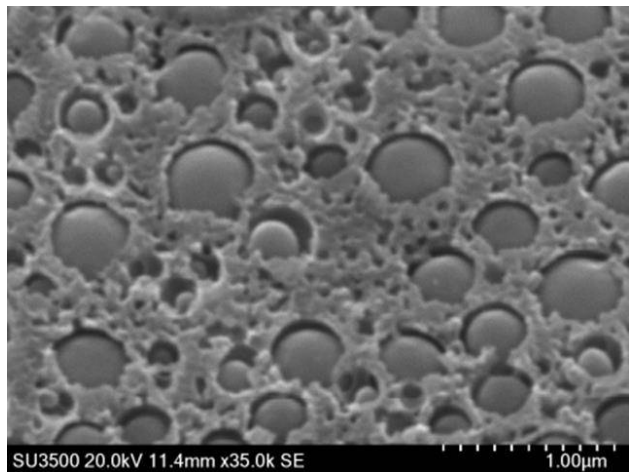
本発明の樹脂組成物により、低熱膨張性と導体層との密着性を両立させた層間絶縁層を形成することができる。そのため、本発明の樹脂組成物は、コンピューター、携帯電話、デジタルカメラ、テレビ等の電気製品；自動二輪車、自動車、電車、船舶、航空機等の乗り物などに、幅広く利用可能である。

10

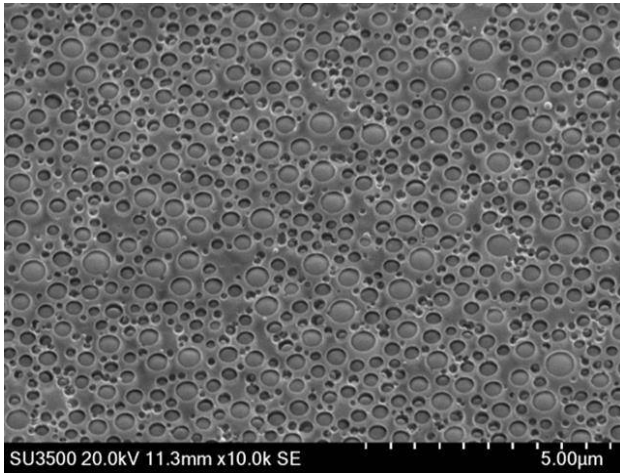
【図 1】



【図 2】



【図 3】



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 8 K 7/00 (2006.01)	C 0 8 K	7/00	
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B	27/18	Z
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B	27/36	
H 0 5 K 3/46 (2006.01)	H 0 5 K	3/46	T
H 0 5 K 1/03 (2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 R
H 0 5 K 3/38 (2006.01)	H 0 5 K	3/46	B
	H 0 5 K	3/38	A
	H 0 5 K	3/46	Q

(72)発明者 田端 栞

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) 4F100 AA01A AA20A AH06A AK01A AK04 AK42B AK53 BA02 BA10A BA10B
CA02 CA23A DE01A EJ67A GB43 JA02 JB13A JG04A JK06 YY00A
YY00B
4J002 AA021 BE01W BH02W BK00W CC03W CC10W CC17W CD04Y CD05X CD06W
CF21W CK00W CM02W CM05W CP00W DE040 DE070 DE080 DE130 DE140
DE230 DE240 DJ016 DJ017 DJ030 DJ040 DJ050 DK000 FA086 FA087
FB097 FB148 FD010 FD016 FD017 FD018 FD200 FD206 FD207 FD208
GQ00 GQ01
5E316 AA02 AA12 CC06 CC08 CC32 CC34 CC54 DD02 DD12 DD23
DD24 DD32 DD33 DD47 EE33 FF03 FF04 GG15 GG17 GG22
GG27 GG28 GG40 HH11 JJ02
5E343 AA02 AA12 BB24 BB28 BB67 CC33 CC34 CC45 CC47 CC48
DD33 DD43 EE38 EE41 ER33 GG02