

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月13日(13.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/038534 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 3/40 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)
H01B 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073636
- (22) 国際出願日: 2013年9月3日(03.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-196853 2012年9月7日(07.09.2012) JP
特願 2013-030007 2013年2月19日(19.02.2013) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 林 達史(HAYASHI, Tatsushi); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 國川 智輝(KUNIKAWA, Tomoki); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 横田 玲夫奈(YOKOTA, Reona); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 鳥取

大輔(TOTTORI, Daisuke); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 白波瀬 和孝(SHIRAHASE, Kazutaka); 〒3004292 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).

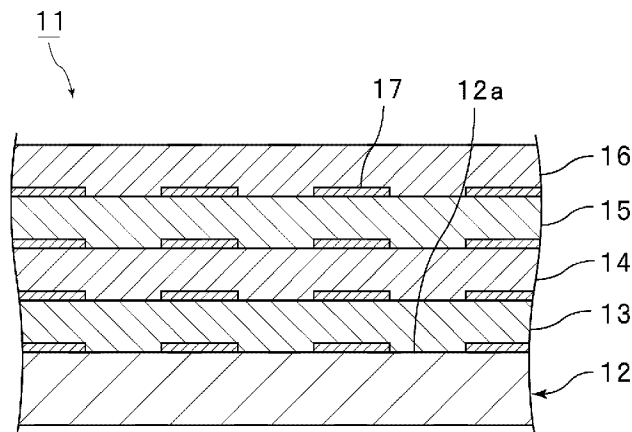
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: INSULATING RESIN MATERIAL AND MULTILAYER SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 絶縁樹脂材料及び多層基板



(57) Abstract: Provided is an insulating resin material that is capable of reducing the surface roughness of the surface of a cured product, and that is capable of increasing the bonding strength between a cured product and a metal layer when the metal layer is formed on the surface of the cured product. This insulating resin material comprises: a thermosetting resin; a curing agent; a first inorganic filler, the surface of which is treated using a first silane coupling agent; and a second inorganic filler, the surface of which is treated using a second silane coupling agent. When the absolute value of the difference between the SP value of the thermosetting resin that is the component constituting the largest proportion of the insulating resin material and the SP value of the organic groups of the first silane coupling agent is represented by SP(A) and the absolute value of the difference between the SP value of the thermosetting resin that is the component constituting the largest proportion of the insulating resin material and the SP value of the organic groups of the second silane coupling agent is represented by SP(B), (SP(A) - SP(B)) is 0.5-3.5.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/038534 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

硬化物の表面の表面粗さを小さくすることができ、更に硬化物の表面に金属層を形成した場合に、硬化物と金属層との接着強度を高めることができる絶縁樹脂材料を提供する。本発明に係る絶縁樹脂材料は、熱硬化性樹脂と、硬化剤と、第 1 のシランカップリング剤で表面処理された第 1 の無機充填材と、第 2 のシランカップリング剤で表面処理された第 2 の無機充填材とを含む。最も含有量が多い熱硬化性樹脂の S P 値と上記第 1 のシランカップリング剤の有機基の S P 値との差の絶対値を S P (A) とし、最も含有量が多い熱硬化性樹脂の S P 値と上記第 2 のシランカップリング剤の有機基の S P 値との差の絶対値を S P (B) としたときに、 $(S P (A) - S P (B))$ は 0.5 以上、3.5 以下である。

明 細 書

発明の名称：絶縁樹脂材料及び多層基板

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、多層基板において絶縁層を形成するために好適に用いることができる絶縁樹脂材料に関する。また、本発明は、該絶縁樹脂材料を用いた多層基板に関する。

背景技術

[0002] 従来、積層板及びプリント配線板等の電子部品を得るために、様々な樹脂組成物が用いられている。例えば、多層プリント配線板では、内部の層間を絶縁するための絶縁層を形成したり、表層部分に位置する絶縁層を形成したりするために、樹脂組成物が用いられている。上記絶縁層の表面には、一般に金属層である配線が積層される。

[0003] また、上記樹脂組成物には、熱膨張率を低くすることなどを目的として、無機充填材が配合されることが多い。近年、電子機器の小型化及び高性能化に伴って、上記電子部品においても、配線の微細化や絶縁層における熱膨張率の更なる低下などが求められている。このような要求に対応するために、絶縁層を形成するための上記樹脂組成物に無機充填材が多く配合されることがある。

[0004] 上記樹脂組成物の一例として、下記の特許文献1には、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フェノキシ樹脂と、平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である無機充填材とを含む樹脂組成物が開示されている。さらに、特許文献1には、エポキシ樹脂と、硬化剤と、平均粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である無機充填材とを含む樹脂組成物も開示されている。

[0005] 特許文献1では、2層の積層構造を有する多層フィルムの各層が、上述の異なる2種類の樹脂組成物を用いて形成されている。この多層フィルムは、基板に設けられた隙間などに良好に埋め込まれることが記載されている。

[0006] 下記の特許文献2には、硬化性樹脂と、無機フィラーと、硬化促進剤とを

含む絶縁樹脂材料が開示されている。該無機フィラーは、異なる体積平均粒径を有する少なくとも2種のフィラーを含有する。小さい粒径の粒子（b1）の粒径は $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、次に小さい粒子（b2）の粒径は $0.30 \sim 10 \mu\text{m}$ である。粒子（b1）と粒子（b2）との体積平均粒径の比は $1/2 \sim 1/100$ であり、重量含有量の比は $90/10 \sim 10/90$ である。粒子（b1）と粒子（b2）との内の少なくとも一方は、シランカップリング剤により表面処理されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-302677号公報

特許文献2：特開2004-277735号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1では、2種類の樹脂組成物を用意し、多層フィルムを作製しているため、多層フィルムの作製に手間がかかり、コストが高くなるという問題がある。

[0009] また、特許文献1に記載の多層フィルム及び特許文献2に記載の絶縁樹脂材料では、硬化物の表面の表面粗さが十分に小さくないことがある。さらに、上記硬化物の表面に、めっき処理などにより金属層を形成した場合に、硬化物と金属層との接着強度を十分に高くすることが困難なことがある。

[0010] 本発明の目的は、硬化物の表面の表面粗さを小さくすることができ、更に硬化物の表面に金属層を形成した場合に、硬化物と金属層との接着強度を高めることができる絶縁樹脂材料、並びに該絶縁樹脂材料を用いた多層基板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の広い局面によれば、少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、硬化剤と、第1のシランカップリング剤で表面処理された第1の無機充填材と、第2

のシランカップリング剤で表面処理された第2の無機充填材とを含み、絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値と前記第1のシランカップリング剤の珪素原子に直接結合しておりかつアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基のSP値との差の絶対値をSP(A)とし、絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値と前記第2のシランカップリング剤の珪素原子に直接結合しておりかつアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基のSP値との差の絶対値をSP(B)としたときに、 $(SP(A) - SP(B))$ が0.5以上、3.5以下である、絶縁樹脂材料が提供される。

[0012] 本発明に係る絶縁樹脂材料のある特定の局面では、絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である。

[0013] 本発明に係る絶縁樹脂材料のある特定の局面では、該絶縁樹脂材料は、前記第1の無機充填材と前記第2の無機充填材とを重量比で3:97~50:50で含む。

[0014] 本発明に係る絶縁樹脂材料のある特定の局面では、絶縁樹脂材料に含まれる前記熱硬化性樹脂の全体100重量%中、絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂の含有量が50重量%以上、100重量%以下である。

[0015] 本発明に係る絶縁樹脂材料のある特定の局面では、該絶縁樹脂材料が溶剤を含まないか又は含み、絶縁樹脂材料に含まれる前記無機充填材と前記溶剤とを除く成分100重量%中、前記熱硬化性樹脂の全体の含有量が10重量%以上、95重量%以下である。

[0016] 本発明に係る絶縁樹脂材料のある特定の局面では、該絶縁樹脂材料が溶剤を含まないか又は含み、絶縁樹脂材料に含まれる前記溶剤を除く成分100重量%中、前記無機充填材の含有量が40重量%以上、85重量%以下である。

[0017] 本発明に係る絶縁樹脂材料は、粗化处理又はデスミア処理される硬化物を

得るために好適に用いられる。

[0018] 本発明に係る絶縁樹脂材料のある特定の局面では、該絶縁樹脂材料は、フィルム状に成形されたBステージフィルムである。

[0019] 本発明の広い局面によれば、回路基板と、前記回路基板上に配置された絶縁層とを備え、前記絶縁層が、上述した絶縁樹脂材料を硬化させることにより形成されている、多層基板が提供される。

発明の効果

[0020] 本発明に係る絶縁樹脂材料は、少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、硬化剤と、第1のシランカップリング剤で表面処理された第1の無機充填材と、第2のシランカップリング剤で表面処理された第2の無機充填材とを含み、更に $(SP(A) - SP(B))$ が0.5以上、3.5以下であるので、硬化物の表面の表面粗さを小さくすることができる。さらに、本発明に係る絶縁樹脂材料の硬化物の表面に金属層を形成した場合に、硬化物と金属層との接着強度を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る絶縁樹脂材料を用いた多層基板を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0023] (絶縁樹脂材料)

本発明に係る絶縁樹脂材料は、少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、硬化剤と、無機充填材とを含む。本発明に係る絶縁樹脂材料は、上記無機充填材として、第1のシランカップリング剤で表面処理された第1の無機充填材と、第2のシランカップリング剤で表面処理された第2の無機充填材とを含む。

[0024] 上記第1のシランカップリング剤は、珪素原子に直接結合しており、かつアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基を有する。上記第2のシランカップリング剤は、珪素原子に直接結合しており、かつアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基を有する。該有機基として、アルキル基及びアルコキ

シ基は除かれる。

[0025] 本発明に係る絶縁樹脂材料中の上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値と上記第1のシランカップリング剤の上記有機基のSP値との差の絶対値をSP(A)とする。本発明に係る絶縁樹脂材料中の上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値と上記第2のシランカップリング剤の上記有機基のSP値との差の絶対値をSP(B)とする。本発明に係る絶縁樹脂材料では、 $(SP(A) - SP(B))$ が0.5以上、3.5以下である。上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値を、SP(R)とし、上記第1のシランカップリング剤の上記有機基のSP値をSP(A1)としたときに、SP(A)は、 $|SP(R) - SP(A1)|$ である。上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値を、SP(R)とし、上記第2のシランカップリング剤の上記有機基のSP値をSP(B1)としたときに、SP(B)は、 $|SP(R) - SP(B1)|$ である。

[0026] 本発明に係る絶縁樹脂材料における上述した構成の採用により、硬化物の表面の表面粗さを小さくすることができる。さらに、本発明に係る絶縁樹脂材料の硬化物の表面に金属層を形成した場合に、硬化物と金属層との接着強度を高めることができる。本発明では、無機充填材の含有量が多くても、例えば、絶縁樹脂材料に含まれる溶剤を除く成分100重量%中の上記無機充填材の含有量が40重量%以上であっても、硬化物の表面の表面粗さを小さくすることができ、更に硬化物と金属層との接着強度を高めることができる。この理由は、上記第1の無機充填材は粗化处理により硬化物の表面から比較的脱離しやすいのに対し、上記第2の無機充填材は粗化处理により硬化物の表面から比較的脱離しにくいためである。つまり、1) 接着強度を高めるためのアンカーを粗化处理により容易に形成でき、2) 粗化处理による無機充填材の過度な脱落による粗面形状劣化が抑制され、かつ、3) 粗化处理による無機充填材と樹脂との界面の過度な劣化及び樹脂自体の過度な劣化に伴う絶縁樹脂材料全体の機械強度の低下が抑制されるためである。

[0027] 本発明者らは、2種の異なる第1、第2のシランカップリング剤で表面処理された2種の第1、第2の無機充填材を用いて、更に含有量の多い上記熱硬化性樹脂のSP値と、上記第1のシランカップリング剤の上記有機基のSP値と、上記第2のシランカップリング剤の上記有機基のSP値との関係に関して、 $(SP(A) - SP(B))$ を0.5以上、3.5以下にすることで、硬化物の表面に微細な凹凸を形成でき、かつ硬化物と金属層との接着強度を高めることができることを見出した。

[0028] 硬化物の表面により一層微細な凹凸を形成し、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高める観点からは、上記絶縁樹脂材料中の上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のSP値は、好ましくは9.5以上、好ましくは12.0以下である。

[0029] 上記SP値（溶解度パラメータ）は、Fedors法（R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)）を用いて算出することができる。

[0030] 本発明に係る絶縁樹脂材料は、ペースト状であってもよく、フィルム状であってもよい。本発明に係る絶縁樹脂材料は、樹脂組成物であってもよく、該樹脂組成物がフィルム状に成形されたBステージフィルムであってもよい。

[0031] 本発明に係る絶縁樹脂材料は、熱可塑性樹脂を含んでいてもよく、硬化促進剤を含んでいてもよい。本発明に係る絶縁樹脂材料は溶剤を含まないか又は含む。

[0032] 以下、本発明に係る絶縁樹脂材料に含まれている熱硬化性樹脂、硬化剤及び無機充填材などの各成分の詳細を説明する。

[0033] [熱硬化性樹脂]

上記絶縁樹脂材料は、少なくとも1種の熱硬化性樹脂を含む。上記絶縁樹脂材料に含まれている熱硬化性樹脂は特に限定されない。絶縁樹脂材料中の上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂であることが好ましい。上記熱硬化性樹脂は、1種のみが用いられてもよく、

2種以上が併用されてもよい。

[0034] 硬化物の表面に微細な凹凸を効果的に形成し、かつ硬化物と金属層との接着強度を効果的に高める観点からは、上記絶縁樹脂材料に含まれる上記熱硬化性樹脂の全体100重量%中、絶縁樹脂材料中の上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂の含有量は好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上、100重量%以下である。絶縁樹脂材料中の上記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂の含有量が多いほど、上記SP(A)と上記SP(B)とが上述した関係を満足することにより得られる効果がより一層高くなる。2種以上の熱硬化性樹脂を用いたとしても、上記SP(A)と上記SP(B)とが上述した関係を満足する場合には、上記SP(A)と上記SP(B)とが上述した関係を満足しない場合と比べて、硬化物の表面の表面粗さを小さくすることができ、かつ硬化物と金属層との接着強度を高めることができる。

[0035] 上記エポキシ樹脂は特に限定されない。該エポキシ樹脂として、従来公知のエポキシ樹脂を使用可能である。該エポキシ樹脂は、少なくとも1個のエポキシ基を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0036] 上記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、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニル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、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するエポキシ樹脂、トリシクロデカン骨格を有するエポキシ樹脂、及びトリアジン核を骨格に有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0037] 上記エポキシ樹脂は、常温(23℃)で液状であってもよく、固形であってもよい。上記絶縁樹脂材料は、常温(23℃)で液状であるエポキシ樹脂

を含むことが好ましい。本発明に係る絶縁樹脂材料に含まれる上記無機充填材と上記溶剤とを除く成分（以下、成分Aと記載することがある）100重量%中、常温で液状であるエポキシ樹脂の含有量は好ましくは10重量%以上、より好ましくは25重量%以上である。常温で液状であるエポキシ樹脂の含有量が上記下限以上であると、絶縁樹脂材料における無機充填材の含有量を多くした場合でもBステージフィルムのハンドリング性が良好になる。

[0038] 硬化物の表面の表面粗さをより一層小さくし、硬化物と金属層との接着強度をより一層高くする観点からは、上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは90以上、より好ましくは100以上、好ましくは1000以下、より好ましくは800以下である。

[0039] 上記熱硬化性樹脂の分子量は1000以下であることが好ましい。この場合には、絶縁樹脂材料における無機充填材の含有量を多くすることが容易である。さらに、無機充填材の含有量が多くても、流動性が高い絶縁樹脂材料が得られる。一方で、重量平均分子量が1000以下である熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との併用により、絶縁樹脂材料の溶融粘度の低下が抑えられる。このため、絶縁樹脂材料を基板上にラミネートした場合に、無機充填材が均一に存在しやすくなる。

[0040] 上記熱硬化性樹脂の分子量及び後述する硬化剤の分子量は、上記熱硬化性樹脂又は上記硬化剤が重合体ではない場合、及び上記熱硬化性樹脂又は上記硬化剤の構造式が特定できる場合は、当該構造式から算出できる分子量を意味する。また、上記熱硬化性樹脂又は上記硬化剤が重合体である場合は、重量平均分子量を意味する。

[0041] 上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されたポリスチレン換算での重量平均分子量を示す。

[0042] 上記成分A 100重量%中、上記熱硬化性樹脂の全体の含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上、好ましくは95重量%以下、より好ましくは80重量%以下である。

[0043] [硬化剤]

上記絶縁樹脂材料に含まれている硬化剤は特に限定されない。該硬化剤として、従来公知の硬化剤を使用可能である。上記硬化剤は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0044] 上記硬化剤としては、シアネートエステル化合物（シアネートエステル硬化剤）、フェノール化合物（フェノール硬化剤）、アミン化合物（アミン硬化剤）、チオール化合物（チオール硬化剤）、イミダゾール化合物、ホスフィン化合物、酸無水物、活性エステル化合物及びジシアンジアミド等が挙げられる。なかでも、熱による寸法変化がより一層小さい硬化物を得る観点からは、上記硬化剤は、シアネートエステル化合物又はフェノール化合物であることが好ましい。上記硬化剤は、シアネートエステル化合物であることが好ましく、フェノール化合物であることも好ましい。上記硬化剤は、上記熱硬化性樹脂の熱硬化性官能基と反応可能な官能基を有することが好ましく、上記エポキシ樹脂のエポキシ基と反応可能な官能基を有することが好ましい。

[0045] 硬化物の表面の表面粗さをより一層小さくし、硬化物と金属層との接着強度をより一層高くし、かつ硬化物の表面により一層微細な配線を形成する観点からは、上記硬化剤は、シアネートエステル化合物、フェノール化合物又は活性エステル化合物であることが好ましい。さらに、硬化剤に、より一層良好な絶縁信頼性を付与する観点からは、上記硬化剤は、シアネートエステル化合物であることがより好ましい。

[0046] 上記シアネートエステル化合物の使用により、硬化物のガラス転移温度がより一層高くなり、熱膨張率を低くすることができる。上記シアネートエステル化合物は特に限定されない。該シアネートエステル化合物として、従来公知のシアネートエステル化合物を使用可能である。上記シアネートエステル化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0047] 上記シアネートエステル化合物としては、ノボラック型シアネートエステル樹脂、ビスフェノール型シアネートエステル樹脂、並びにこれらが一部三量化されたプレポリマー等が挙げられる。上記ノボラック型シアネートエス

テル樹脂としては、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂及びアルキルフェノール型シアネートエステル樹脂等が挙げられる。上記ビスフェノール型シアネートエステル樹脂としては、ビスフェノール A 型シアネートエステル樹脂、ビスフェノール E 型シアネートエステル樹脂及びテトラメチルビスフェノール F 型シアネートエステル樹脂等が挙げられる。

[0048] 上記シアネートエステル化合物の市販品としては、フェノールノボラック型シアネートエステル樹脂（ロンザジャパン社製「PT-30」及び「PT-60」）、及びビスフェノール型シアネートエステル樹脂が三量化されたプレポリマー（ロンザジャパン社製「BA-230S」、「BA-3000S」、「BTP-1000S」及び「BTP-6020S」）等が挙げられる。

[0049] 上記シアネートエステル化合物の分子量は、3000以下であることが好ましい。この場合には、絶縁樹脂材料における無機充填材の含有量を多くすることができ、無機充填材の含有量が多くても、流動性が高い絶縁樹脂材料が得られる。

[0050] 上記フェノール化合物の使用により、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなる。また、上記フェノール化合物の使用により、例えば、硬化物の表面上に設けられた銅の表面を黒化处理又はCz処理したときに、硬化物と銅との接着強度がより一層高くなる。

[0051] 上記フェノール化合物は特に限定されない。該フェノール化合物として、従来公知のフェノール化合物を使用可能である。上記フェノール化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0052] 上記フェノール化合物としては、ノボラック型フェノール、ビフェノール型フェノール、ナフタレン型フェノール、ジシクロペンタジエン型フェノール、アルキル型フェノール及びジシクロペンタジエン型フェノール等が挙げられる。

[0053] 上記フェノール化合物の市販品としては、ノボラック型フェノール（DIC社製「TD-2091」）、ビフェニルノボラック型フェノール（明和化

成社製「MEH-7851」）、アラルキル型フェノール化合物（明和化成社製「MEH-7800」）、並びにアミノトリアジン骨格を有するフェノール（DIC社製「LA1356」及び「LA3018-50P」）等が挙げられる。

[0054] 硬化物の表面の表面粗さをより一層小さくし、硬化物と金属層との接着強度をより一層高くし、かつ硬化物の表面により一層微細な配線を形成する観点からは、上記フェノール化合物は、ビフェニルノボラック型フェノール化合物、又はアラルキル型フェノール化合物であることが好ましい。

[0055] 硬化物の表面の表面粗さをより一層小さくする観点からは、上記フェノール化合物はフェノール性水酸基を2個以上有することが好ましい。

[0056] 上記活性エステル化合物は特に限定されない。上記活性エステル化合物の市販品としては、DIC社製「HPC-8000」、「HPC-8000-65T」及び「EXB9416-70BK」等が挙げられる。

[0057] 硬化物の表面の表面粗さをより一層小さくし、硬化物と金属層との接着強度をより一層高くし、かつ硬化物の表面により一層微細な配線を形成し、かつ硬化剤によって良好な絶縁信頼性を付与する観点からは、上記硬化剤は、当量が250以下である硬化剤を含むことが好ましい。上記硬化剤の当量は、例えば、硬化剤がシアネートエステル化合物である場合にはシアネートエステル基当量を示し、硬化剤がフェノール化合物である場合にはフェノール性水酸基当量を示し、硬化剤が活性エステル化合物である場合には活性エステル基当量を示す。

[0058] 上記硬化剤の全体100重量%中、当量が250以下である硬化剤の含有量は、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。上記硬化剤の全量が、当量が250以下である硬化剤であってもよい。当量が250以下である硬化剤の含有量が上記下限以上であると、硬化物の表面の表面粗さがより一層小さくなり、かつ絶縁層の表面により一層微細な配線が形成される。さらに、当量が250以下である硬化剤の含有量が上記下限以上であると、硬化物のガラス転移温度がより一層高くなる。

[0059] 上記硬化剤の分子量は1000以下であることが好ましい。この場合には、絶縁樹脂材料における無機充填材の含有量が50重量%以上であっても、流動性が高い絶縁樹脂材料が得られる。

[0060] 上記熱硬化性樹脂と上記硬化剤との配合比は特に限定されない。熱硬化性樹脂と硬化剤との配合比は、熱硬化性樹脂と硬化剤との種類により適宜決定される。上記成分A100重量%中、上記熱硬化性樹脂と上記硬化剤との合計の含有量は、好ましくは75重量%以上、より好ましくは80重量%以上、好ましくは99重量%以下、より好ましくは97重量%以下である。

[0061] [無機充填材]

上記絶縁樹脂材料に含まれている上記第1の無機充填材は、第1のシランカップリング剤により表面処理されている。上記絶縁樹脂材料に含まれている上記第2の無機充填材は、第2のシランカップリング剤により表面処理されている。上記SP(A)は上記SP(B)よりも大きい。従って、上記第1のシランカップリング剤と上記第2のシランカップリング剤とは異なる。このため、上記第1のシランカップリング剤により表面処理された第1の無機充填材と上記第2のシランカップリング剤により表面処理された第2の無機充填材とは異なる。

[0062] 上記第1、第2の無機充填材は、上記第1、第2のシランカップリング剤により表面処理されている。これにより、硬化物の表面の表面粗さが小さくなり、硬化物と金属層との接着強度が高くなり、かつ硬化物の表面に微細な配線が形成され、かつ良好な配線間絶縁信頼性及び層間絶縁信頼性が硬化物に付与される。さらに、 $(SP(A) - SP(B))$ が0.5以上、3.5以下であることによって、硬化物の表面の表面粗さが効果的に小さくなり、硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。特に粗化处理を実施した際に、上記第1の無機充填材と熱硬化樹脂との相溶性が、上記第2の無機充填材と熱硬化性樹脂との相溶性よりも悪いため、粗化处理により粗化面近傍の第1の無機充填材は脱離しやすい。無機充填材の脱離により生じた脱落孔はメッキのアンカーとして機能するため、接着強度が高くなる。またその良

好な脱離性より、短時間の粗化处理でもアンカー形成が可能であるため、粗化处理による樹脂の劣化を抑制でき、接着強度を効果的に高くすることができる。また、第2の無機充填材と熱硬化性樹脂との相溶性が、第1の無機充填材と熱硬化性樹脂との相溶性よりも良好であるため、粗化处理により第2の無機充填材は脱落しにくい。このため、無機充填材を多く充填した場合でも、無機充填材の過度な脱落による粗面の不均一化を防止することができ、微細粗面を形成することができる。

[0063] 上記理由により、硬化物の表面の表面粗さが効果的に小さくなり、硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。

[0064] また、シランカップリング剤の組み合わせによりアンカー形成をコントロールすることにより、電気絶縁性及び熱膨張率が良好になる。また粒子径を変更することにより、より微細なファインパターン化、及び絶縁層の薄膜化にも対応できる。

[0065] $(SP(A) - SP(B))$ が0.5未満であると、無機充填材の脱離が生じにくく、アンカー形成が困難となり、接着強度が低くなる、もしくは無機充填材の過度な脱落が生じ、微細粗面形成が困難となる。 $(SP(A) - SP(B))$ が3.5を超えると、無機充填材の一方が凝集する傾向にあり、埋め込み性が悪化したり、微細粗面の形成が困難となったりする。

[0066] $SP(B)$ は好ましくは1.5以下、より好ましくは、1.0以下、更に好ましくは0.5以下である。 $SP(B)$ が上記上限以下であると、樹脂と第2の無機充填材との界面の密着性が良好になることにより、硬化物全体の機械強度が向上し、接着強度をより高くすることができる。

[0067] 上記第1、第2のシランカップリング剤により表面処理されている第1、第2の無機充填材としては、シリカ、タルク、クレイ、マイカ、ハイドロタルサイト、アルミナ、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム及び窒化ホウ素等が挙げられる。

[0068] 硬化物の表面の表面粗さを小さくし、硬化物と金属層との接着強度をより一層高くし、かつ硬化物の表面により一層微細な配線を形成し、かつ硬化物

に、より良好な絶縁信頼性を付与する観点からは、上記第1、第2の無機充填材はそれぞれ、シリカ又はアルミナであることが好ましく、シリカであることがより好ましく、熔融シリカであることが更に好ましい。シリカの使用により、硬化物の熱膨張率がより一層低くなり、かつ硬化物の表面の表面粗さが効果的に小さくなり、硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。シリカの形状は略球状であることが好ましい。

[0069] 上記第1、第2の無機充填材の平均粒径はそれぞれ、好ましくは10 nm以上、より好ましくは50 nm以上、更に好ましくは150 nm以上、好ましくは20 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下、更に好ましくは5 μ m以下、特に好ましくは2 μ m以下である。上記第1、第2の無機充填材の平均粒径が上記下限以上及び上記上限以下であると、粗化处理などにより形成される孔の大きさが微細になり、孔の数が多くなる。この結果、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなる。上記第1、第2の無機充填材の平均粒径はそれぞれ、1 μ m以下であってもよい。

[0070] 上記第1、第2の無機充填材の平均粒径として、50%となるメディアン径（ d_{50} ）の値が採用される。上記平均粒径は、レーザー回折散乱方式の粒度分布測定装置を用いて測定可能である。

[0071] 上記第1、第2の無機充填材はそれぞれ、球状であることが好ましく、球状シリカであることがより好ましい。この場合には、硬化物の表面の表面粗さが効果的に小さくなり、更に絶縁層と金属層との接着強度が効果的に高くなる。上記第1、第2の無機充填材がそれぞれ球状である場合には、上記第1、第2の無機充填材それぞれのアスペクト比は好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下である。

[0072] 上記シランカップリング剤としては、メタクリルシラン、アクリルシラン、アミノシラン、イミダゾールシラン、ビニルシラン及びエポキシシラン等が挙げられる。

[0073] 上記絶縁樹脂材料に含まれる上記溶剤を除く成分（以下、成分Bと記載することがある）100重量%中、上記第1、第2の無機充填材の合計の含有

量は好ましくは25重量%以上、より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上、好ましくは99重量%以下、より好ましくは85重量%以下、更に好ましくは80重量%以下、特に好ましくは75重量%以下である。上記第1、第2の無機充填材の合計の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の表面の表面粗さがより一層小さくなり、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなり、かつ硬化物の表面により一層微細な配線が形成されると同時に、この無機充填材量であれば金属銅並に硬化物の熱膨張率を低くすることも可能である。

[0074] また、本発明に係る絶縁樹脂材料では、上記第1、第2の無機充填材が特定の上記第1、第2のシランカップリング剤により表面処理されているため、上記第1、第2の無機充填材の含有量が多くても、硬化物の表面の表面粗さが効果的に小さくなり、硬化物と金属層との接着強度が効果的に高くなる。

[0075] 硬化物の表面により一層微細な凹凸を形成し、かつ硬化物と金属層との接着強度をより一層高める観点からは、上記絶縁樹脂材料は、上記第1の無機充填材と上記第2の無機充填材とを重量比で1：99～60：40で含むことが好ましく、3：97～50：50で含むことがより好ましい。上記重量比を満たすことにより、粗化处理した後でも樹脂強度の低下が抑えられ、接着強度が効果的に高くなる。上記絶縁樹脂材料は、上記第1の無機充填材と上記第2の無機充填材とを重量比で5：95～60：40で含んでいてもよく、10：90～50：50で含んでいてもよい。上記第1の無機充填材と上記第2の無機充填材との合計100重量%中、上記第1の無機充填材の含有量は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは3重量%以上、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。上記第1の無機充填材と上記第2の無機充填材との合計100重量%中、上記第1の無機充填材の含有量は、5重量%以上であってもよく、10重量%以上であってもよい。

[0076] 上記第1の無機充填材と上記第2の無機充填材との合計100重量%中、上記第1の無機充填材の含有量が1重量%以上であると、第1の無機充填材の脱落によって形成されるアンカー数が多くなるため、接着強度をより一層効果的に高くすることができる。上記第1の無機充填材と上記第2の無機充填材との合計100重量%中、上記第1の無機充填材の含有量が60重量%以下であると、第1の無機充填材の過度な脱落が生じ難くなり、微細粗面の形成がより一層容易になる。また、上記第1の無機充填材の含有量が相対的に少なくなると、絶縁樹脂材料全体の機械強度が低下し難くなり、接着強度がより一層高くなる傾向がある。従って、上記重量比を満たすことにより、粗化处理した後でも接着強度をより一層効果的に高くすることができる。

[0077] 上記第1、第2のシランカップリング剤は、例えば、珪素原子に結合したメチル基などのアルキル基と、アルコキシ基と、アルキル基及びアルコキシ基ではない有機基とを有する。

[0078] 上記第1のシランカップリング剤の好適な例としては、例えば、下記式(1)で表されるシランカップリング剤が挙げられる。

[0079] $YSi(R1)_n(OR2)_{3-n}$ …式(1)

上記式(1)中、R1及びR2はそれぞれアルキル基を表し、Yはアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基を表す。上記式(1)中のR1及びR2が表すアルキル基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。上記式(1)中の上記有機基の炭素数は1~20であることが好ましく、1~10であることがより好ましい。上記式(1)中の上記有機基の炭素原子及び水素原子以外の原子の数は、1以上であってもよく、5以下であってもよく、3以下であってもよい。炭素原子及び水素原子以外の原子は、酸素原子、窒素原子、リン原子又は硫黄原子であることが好ましく、酸素原子又は窒素原子であることがより好ましい。上記式(1)中の上記有機基は、炭素原子と水素原子を含むことが好ましい。

[0080] 上記第2のシランカップリング剤の好適な例としては、例えば、下記式(

2) で表されるシランカップリング剤が挙げられる。

[0081] $YSi(R1)_n(OR2)_{3-n}$ …式(2)

上記式(2)中、R1及びR2はそれぞれアルキル基を表し、Yはアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基を表す。上記式(2)中のR1及びR2が表すアルキル基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。上記式(2)中の上記有機基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。上記式(2)中の上記有機基の炭素原子及び水素原子以外の原子の数は、0以上であり、1以上であってもよく、5以下であってもよく、3以下であってもよい。炭素原子及び水素原子以外の原子は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子であることが好ましく、酸素原子又は窒素原子であることがより好ましい。上記式(2)中の上記有機基は、炭素原子と水素原子を含むことが好ましい。

[0082] 第1、第2のシランカップリング剤による第1、第2の無機充填材の各表面処理量は第1、第2の無機充填材の表面積より算出される理論量以上であることが好ましく、(理論量×2.0)以下であることが好ましい。上記表面処理量が上記下限以上であると、樹脂と無機充填材との界面の密着性がより一層高くなって樹脂強度がより一層高くなり、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなる。上記表面処理量が上記上限以下であると、未反応の異種のシランカップリング剤による相互作用等による高粘度化が抑えられ、埋め込み性及び表面平滑性がより一層良好になる。

[0083] [熱可塑性樹脂]

上記絶縁樹脂材料は、熱可塑性樹脂を含まないか又は含む。上記絶縁樹脂材料は熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。該熱可塑性樹脂は特に限定されない。該熱可塑性樹脂として、従来公知の熱可塑性樹脂を使用可能である。上記熱可塑性樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0084] 上記熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂

、ゴム成分及び有機フィラー等が挙げられる。上記熱可塑性樹脂は、フェノキシ樹脂であることが特に好ましい。該フェノキシ樹脂の使用により、溶融粘度を調整可能であるために無機充填材の分散性が良好になり、かつ硬化過程で、意図しない領域に絶縁樹脂材料が濡れ拡がり難くなる。また、熱可塑性樹脂の使用により、絶縁樹脂材料の回路基板の穴又は凹凸に対する埋め込み性の悪化及び無機充填材の不均一化が抑えられる。

[0085] 上記フェノキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型の骨格、ビスフェノールF型の骨格、ビスフェノールS型の骨格、ビフェニル骨格、ノボラック骨格、ナフタレン骨格及びイミド骨格などの骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。

[0086] 上記フェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、東都化成社製の「YP50」、「YP55」及び「YP70」、並びに三菱化学社製の「1256B40」、「4250」、「4256H40」、「4275」、「YX6954BH30」及び「YX8100BH30」等が挙げられる。

[0087] 上記熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは5000以上、好ましくは100000以下である。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されたポリスチレン換算での重量平均分子量を示す。

[0088] 上記熱可塑性樹脂の含有量は特に限定されない。上記成分A100重量%中、上記熱可塑性樹脂の含有量（熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂である場合にはフェノキシ樹脂の含有量）は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、更に好ましくは15重量%以下である。上記熱可塑性樹脂の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の熱膨張率がより一層低くなる。また、絶縁樹脂材料の回路基板の穴又は凹凸に対する埋め込み性が良好になる。上記熱可塑性樹脂の含有量が上記下限以上であると、絶縁樹脂材料の成膜性が高くなり、より一層良好な絶縁層が得られる。上記熱可塑性樹脂の含有量が上記上限以下であると、硬化物の表面の表面粗さがより一層小さ

くなり、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなる。

[0089] [硬化促進剤]

上記絶縁樹脂材料は、硬化促進剤を含まないか又は含む。上記絶縁樹脂材料は硬化促進剤を含むことが好ましい。上記硬化促進剤の使用により、硬化速度がより一層速くなる。絶縁樹脂材料を速やかに硬化させることで、硬化物における架橋構造が均一になると共に、未反応の官能基数が減り、結果的に架橋密度が高くなる。上記硬化促進剤は特に限定されず、従来公知の硬化促進剤を使用可能である。上記硬化促進剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0090] 上記硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール化合物、リン化合物、アミン化合物及び有機金属化合物等が挙げられる。

[0091] 上記イミダゾール化合物としては、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、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、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール

及び2-フェニル-4-メチル-5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0092] 上記リン化合物としては、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

[0093] 上記アミン化合物としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン及び4,4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

[0094] 上記有機金属化合物としては、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(ⅠⅠ)及びトリスアセチルアセトナートコバルト(ⅠⅠⅠ)等が挙げられる。

[0095] 上記硬化促進剤の含有量は特に限定されない。上記成分A 100重量%中、上記硬化促進剤の含有量は好ましくは0.01重量%以上、好ましくは3重量%以下である。上記硬化促進剤の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、絶縁樹脂材料が効率的に硬化する。

[0096] [溶剤]

上記絶縁樹脂材料は、溶剤を含まないか又は含む。上記溶剤の使用により、絶縁樹脂材料の粘度を好適な範囲に制御でき、樹脂組成物である絶縁樹脂材料の塗工性を高めることができる。また、上記溶剤は、上記無機充填材を含むスラリーを得るために用いられてもよい。上記溶剤は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0097] 上記溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-アセトキシ-1-メトキシプロパン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、N-メチル-ピロリドン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン及び混合物であるナフサ等が挙げられる。

[0098] 上記溶剤の多くは、上記絶縁樹脂材料を硬化させる前又は硬化させるときに、除去されることが好ましい。従って、上記溶剤の沸点は好ましくは20

0℃以下、より好ましくは180℃以下である。上記絶縁樹脂材料における上記溶剤の含有量は特に限定されない。絶縁樹脂材料の塗工性を考慮して、上記溶剤の含有量は適宜変更可能である。

[0099] [他の成分]

耐衝撃性、耐熱性、樹脂の相溶性及び作業性等の改善を目的として、上記絶縁樹脂材料には、難燃剤、カップリング剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、消泡剤、増粘剤、揺変性付与剤及び上述した樹脂以外の他の樹脂等を添加してもよい。

[0100] 上記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤及びアルミニウムカップリング剤等が挙げられる。上記シランカップリング剤としては、ビニルシラン、アミノシラン、イミダゾールシラン及びエポキシシラン等が挙げられる。

[0101] 上記カップリング剤の含有量は特に限定されない。上記成分A100重量%中、上記カップリング剤の含有量は好ましくは0.01重量%以上、好ましくは5重量%以下である。

[0102] 上記他の樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ジビニルベンジルエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ベンゾオキサゾール樹脂、ビスマレイミド樹脂及びアクリレート樹脂等が挙げられる。

[0103] (Bステージフィルムである絶縁樹脂材料)

上記樹脂組成物をフィルム状に成形する方法としては、例えば、押出機を用いて、樹脂組成物を溶融混練し、押出した後、Tダイ又はサーキュラーダイ等により、フィルム状に成形する押出成形法、樹脂組成物を溶剤に溶解又は分散させた後、キャストイングしてフィルム状に成形するキャストイング成形法、並びに従来公知のその他のフィルム成形法等が挙げられる。なかでも、薄型化に対応可能であることから、押出成形法又はキャストイング成形法が好ましい。フィルムにはシートが含まれる。

[0104] 上記樹脂組成物をフィルム状に成形し、熱による硬化が進行し過ぎない程

度に、例えば90～200℃で1～180分間加熱乾燥させることにより、Bステージフィルムを得ることができる。

[0105] 上述のような乾燥工程により得ることができるフィルム状の樹脂組成物をBステージフィルムと称する。上記Bステージフィルムは、半硬化状態にある半硬化物である。半硬化物は、完全に硬化しておらず、硬化がさらに進行され得る。

[0106] 上記Bステージフィルムは、プリプレグでなくてもよい。上記Bステージフィルムがプリプレグではない場合には、ガラスクロスなどに沿ってマイグレーションが生じなくなる。また、Bステージフィルムをラミネート又はプレキュアする際に、表面にガラスクロスに起因する凹凸が生じなくなる。また、本発明に係る絶縁樹脂材料をプリプレグを含まないBステージフィルムとすることで、硬化物の熱による寸法変化が小さくなり、形状保持性が高くなり、セミアディティブプロセス適性が高くなる。

[0107] 上記樹脂組成物は、基材と、該基材の一方の表面に積層されたBステージフィルムとを備える積層フィルムを形成するために好適に用いることができる。積層フィルムのBステージフィルムが、上記樹脂組成物により形成される。

[0108] 上記積層フィルムの上記基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリブチレンテレフタレートフィルムなどのポリエステル樹脂フィルム、ポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムなどのオレフィン樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、銅箔及びアルミニウム箔などの金属箔等が挙げられる。上記基材の表面は、必要に応じて、離型処理されていてもよい。

[0109] 上記絶縁樹脂材料を回路の絶縁層として用いる場合、絶縁樹脂材料により形成された絶縁層の厚さは、回路を形成する導体層（金属層）の厚さ以上であることが好ましい。上記絶縁樹脂材料により形成された絶縁層の厚さは、好ましくは5 μm 以上、好ましくは200 μm 以下である。

[0110] （プリント配線板）

上記絶縁樹脂材料は、プリント配線板において絶縁層を形成するために好適に用いられる。

[0111] 上記プリント配線板は、例えば、上記樹脂組成物により形成されたBステージフィルムを用いて、該Bステージフィルムを加熱加圧成形することにより得られる。

[0112] 上記Bステージフィルムに対して、片面又は両面に金属箔を積層できる。上記Bステージフィルムと金属箔とを積層する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、平行平板プレス機又はロールラミネーター等の装置を用いて、加熱しながら又は加熱せずに加圧しながら、上記Bステージフィルムを金属箔に積層可能である。

[0113] (銅張り積層板及び多層基板)

上記絶縁樹脂材料は、銅張り積層板を得るために好適に用いられる。上記銅張り積層板の一例として、銅箔と、該銅箔の一方の表面に積層されたBステージフィルムとを備える銅張り積層板が挙げられる。この銅張り積層板のBステージフィルムが、上記絶縁樹脂材料により形成される。

[0114] 上記銅張り積層板の上記銅箔の厚さは特に限定されない。上記銅箔の厚さは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、絶縁樹脂材料を硬化させた絶縁層と銅箔との接着強度を高めるために、上記銅箔は微細な凹凸を表面に有することが好ましい。凹凸の形成方法は特に限定されない。上記凹凸の形成方法としては、公知の薬液を用いた処理による形成方法等が挙げられる。

[0115] また、上記絶縁樹脂材料は、多層基板を得るために好適に用いられる。上記多層基板の一例として、回路基板と、該回路基板の表面上に積層された絶縁層とを備える多層基板が挙げられる。この多層基板の絶縁層が、上記絶縁樹脂材料を硬化させることにより形成される。上記絶縁層は、回路基板の回路が設けられた表面上に積層されていることが好ましい。上記絶縁層の一部は、上記回路間に埋め込まれていることが好ましい。

[0116] 上記多層基板では、上記絶縁層の上記回路基板が積層された表面とは反対

側の表面が粗化处理されていることが好ましい。

[0117] 粗化处理方法は、従来公知の粗化处理方法を用いることができ特に限定されない。上記絶縁層の表面は、粗化处理の前に膨潤処理されていてもよい。

[0118] また、上記多層基板は、上記絶縁層の粗化处理された表面に積層された銅めっき層をさらに備えることが好ましい。

[0119] また、上記多層基板の他の例として、回路基板と、該回路基板の表面上に積層された絶縁層と、該絶縁層の上記回路基板が積層された表面とは反対側の表面に積層された銅箔とを備える多層基板が挙げられる。上記絶縁層及び上記銅箔が、銅箔と該銅箔の一方の表面に積層されたBステージフィルムとを備える銅張り積層板を用いて、上記Bステージフィルムを硬化させることにより形成されていることが好ましい。さらに、上記銅箔はエッチング処理されており、銅回路であることが好ましい。

[0120] 上記多層基板の他の例として、回路基板と、該回路基板の表面上に積層された複数の絶縁層とを備える多層基板が挙げられる。上記回路基板上に配置された上記複数層の絶縁層の内の少なくとも1層が、上記絶縁樹脂材料を硬化させることにより形成される。上記多層基板は、上記絶縁樹脂材料を硬化させることにより形成されている上記絶縁層の少なくとも一方の表面に積層されている回路をさらに備えることが好ましい。

[0121] 図1に、本発明の一実施形態に係る絶縁樹脂材料を用いた多層基板を模式的に部分切欠正面断面図で示す。

[0122] 図1に示す多層基板11では、回路基板12の上面12aに、複数層の絶縁層13～16が積層されている。絶縁層13～16は、絶縁層である。回路基板12の上面12aの一部の領域には、金属層17が形成されている。複数層の絶縁層13～16のうち、回路基板12側とは反対の外側の表面に位置する絶縁層16以外の絶縁層13～15には、上面の一部の領域に金属層17が形成されている。金属層17は回路である。回路基板12と絶縁層13の間、及び積層された絶縁層13～16の各層間に、金属層17がそれぞれ配置されている。下方の金属層17と上方の金属層17とは、図示しな

いビアホール接続及びスルーホール接続の内の少なくとも一方により互いに接続されている。

[0123] 多層基板 11 では、絶縁層 13～16 が、本発明に係る絶縁樹脂材料を硬化させることにより形成されている。本実施形態では、絶縁層 13～16 の表面が粗化处理されているので、絶縁層 13～16 の表面に図示しない微細な孔が形成されている。また、微細な孔の内部に金属層 17 が至っている。また、多層基板 11 では、金属層 17 の幅方向寸法（L）と、金属層 17 が形成されていない部分の幅方向寸法（S）とを小さくすることができる。また、多層基板 11 では、図示しないビアホール接続及びスルーホール接続で接続されていない上方の金属層と下方の金属層との間に、良好な絶縁信頼性が付与されている。

[0124] （粗化处理及び膨潤処理）

上記絶縁樹脂材料は、粗化处理又はデスミア処理される硬化物を得るために用いられることが好ましい。上記硬化物には、更に硬化が可能な予備硬化物も含まれる。

[0125] 本発明に係る絶縁樹脂材料を予備硬化させることにより得られた硬化物の表面に微細な凹凸を形成するために、硬化物は粗化处理されることが好ましい。粗化处理の前に、硬化物は膨潤処理されることが好ましい。硬化物は、予備硬化の後、かつ粗化处理される前に、膨潤処理されており、さらに粗化处理の後に硬化されていることが好ましい。ただし、硬化物は、必ずしも膨潤処理されなくてもよい。

[0126] 上記膨潤処理の方法としては、例えば、エチレングリコールなどを主成分とする化合物の水溶液又は有機溶媒分散溶液などにより、硬化物を処理する方法が用いられる。膨潤処理に用いる膨潤液は、一般に pH 調整剤などとして、アルカリを含む。膨潤液は、水酸化ナトリウムを含むことが好ましい。具体的には、例えば、上記膨潤処理は、40 重量%エチレングリコール水溶液等を用いて、処理温度 30～85℃で 1～30 分間、硬化物を処理することにより行なわれる。上記膨潤処理の温度は 50～85℃の範囲内であるこ

とが好ましい。上記膨潤処理の温度が低すぎると、膨潤処理に長時間を要し、更に硬化物と金属層との接着強度が低くなる傾向がある。

[0127] 上記粗化処理には、例えば、マンガン化合物、クロム化合物又は過硫酸化合物などの化学酸化剤等が用いられる。これらの化学酸化剤は、水又は有機溶剤が添加された後、水溶液又は有機溶媒分散溶液として用いられる。粗化処理に用いられる粗化液は、一般にpH調整剤などとしてアルカリを含む。粗化液は、水酸化ナトリウムを含むことが好ましい。

[0128] 上記マンガン化合物としては、過マンガン酸カリウム及び過マンガン酸ナトリウム等が挙げられる。上記クロム化合物としては、重クロム酸カリウム及び無水クロム酸カリウム等が挙げられる。上記過硫酸化合物としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

[0129] 上記粗化処理の方法は特に限定されない。上記粗化処理の方法として、例えば、30～90 g/L 過マンガン酸又は過マンガン酸塩溶液及び30～90 g/L 水酸化ナトリウム溶液を用いて、処理温度30～85℃及び1～30分間の条件で、1回又は2回、硬化物を処理する方法が好適である。上記粗化処理の温度は50～85℃の範囲内であることが好ましい。

[0130] 硬化物の表面の算術平均粗さRaは好ましくは50 nm以上、好ましくは350 nm以下である。この場合には、硬化物と金属層又は配線との接着強度が高くなり、更に絶縁層の表面により一層微細な配線が形成される。

[0131] (デスミア処理)

上記絶縁樹脂材料を予備硬化させることにより得られた硬化物に、貫通孔が形成されることがある。上記多層基板などでは、貫通孔として、ビア又はスルーホール等が形成される。例えば、ビアは、CO₂レーザー等のレーザーの照射により形成できる。ビアの直径は特に限定されないが、60～80 μm程度である。上記貫通孔の形成により、ビア内の底部には、硬化物に含まれている樹脂成分に由来する樹脂の残渣であるスミアが形成されることが多い。

[0132] 上記スミアを除去するために、硬化物の表面は、デスミア処理されること

が好ましい。デスミア処理が粗化処理を兼ねることもある。

[0133] 上記デスミア処理には、上記粗化処理と同様に、例えば、マンガン化合物、クロム化合物又は過硫酸化合物などの化学酸化剤等が用いられる。これらの化学酸化剤は、水又は有機溶剤が添加された後、水溶液又は有機溶媒分散溶液として用いられる。デスミア処理に用いられるデスミア処理液は、一般にアルカリを含む。デスミア処理液は、水酸化ナトリウムを含むことが好ましい。

[0134] 上記デスミア処理の方法は特に限定されない。上記デスミア処理の方法として、例えば、30～90 g/L 過マンガン酸又は過マンガン酸塩溶液及び30～90 g/L 水酸化ナトリウム溶液を用いて、処理温度30～85℃及び1～30分間の条件で、1回又は2回、硬化物を処理する方法が好適である。上記デスミア処理の温度は50～85℃の範囲内であることが好ましい。

[0135] 上記絶縁樹脂材料の使用により、デスミア処理された硬化物の表面の表面粗さが十分に小さくなる。

[0136] 以下、実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0137] (熱硬化性樹脂)

(1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC社製「850-S」、エポキシ当量187、SP値10.42)

(2) ビスフェノールF型エポキシ樹脂(DIC社製「830-S」、エポキシ当量169、SP値10.83)

(3) ビフェニル型エポキシ樹脂(日本化薬社製「NC-3000-H」、エポキシ当量290、SP値11.64)

(4) ビフェニル型エポキシ樹脂含有液(日本化薬社製「NC-3000-FH-75M」、エポキシ当量330、SP値11.64、固形分75重量%とメチルエチルケトン25重量%を含む)

[0138] (硬化剤)

(1) シアネートエステル硬化剤含有液 (ロンザジャパン社製「BA-230S」、固形分75重量%とメチルエチルケトン25重量%とを含む、シアネートエステル当量235)

(2) ビフェニルノボラック型フェノール硬化剤 (明和化成社製「MEH-7851-4H」、水酸基当量240)

(3) 活性エステル化合物含有液 (DIC社製「EXB9416-70BK」、固形分70重量%とメチルイソブチルケトン30重量%とを含む、活性エステル基当量330)

(4) アミノトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤含有液 (DIC社製「LA-1356」、固形分60重量%とメチルエチルケトン40重量%とを含む、フェノール性水酸基当量146)

[0139] (硬化促進剤)

(1) イミダゾール化合物 (2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成工業社製「2P4MZ」)

[0140] (熱可塑性樹脂)

(1) フェノキシ樹脂含有液 (三菱化学社製「YX6954BH30」、固形分30重量%とメチルエチルケトン35重量%とシクロヘキサノン35重量%とを含む)

[0141] (無機充填材)

(1) 球状シリカ1 (アドマテックス社製「SOC2」100重量部をN-フェニル-3-アミノプロピル基 (SP値10.30) を有するシランカップリング剤 (信越化学工業社製「KBM-573」) 0.6重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.5 μm)

(2) 球状シリカ2 (アドマテックス社製「SOC2」100重量部をビニル基 (SP値7.00) を有するシランカップリング剤 (信越化学工業社製「KBM-1003」) 0.6重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.5 μm)

(3) 球状シリカ3 (アドマテックス社製「SOC2」100重量部を3

ーグリシドキシプロピル基（SP値9.29）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-403」）0.6重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.5 μm ）

（4）球状シリカ4（アドマテックス社製「SOC2」100重量部を3-メタクリロキシプロピル基（SP値9.48）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-503」）0.6重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.5 μm ）

（5）球状シリカ5（アドマテックス社製「SOC2」100重量部を特殊骨格イミダゾール基（SP値10.77）を有するシランカップリング剤（JX日鉱日石金属社製「IM-1000」）0.6重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.5 μm ）

（6）球状シリカ6（アドマテックス社製「SOC1」100重量部をN-フェニルー3-アミノプロピル基（SP値10.30）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-573」）1.0重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.25 μm ）

（7）球状シリカ7（アドマテックス社製「SOC1」100重量部をビニル基（SP値7.00）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-1003」）1.0重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.25 μm ）

（8）球状シリカ8（アドマテックス社製「SOC1」100重量部を3-グリシドキシプロピル基（SP値9.29）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-403」）1.0重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径0.25 μm ）

（9）球状シリカ9（アドマテックス社製「SOC4」100重量部をN-フェニルー3-アミノプロピル基（SP値10.30）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-573」）0.4重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径1.0 μm ）

（10）球状シリカ10（アドマテックス社製「SOC5」100重量部

をN-フェニル-3-アミノプロピル基（SP値10.30）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-573」）0.4重量部によって表面処理した球状シリカ、平均粒子径1.5 μ m）

[0142] （溶剤）

（1）溶剤（CHN、シクロヘキサノン、和光純薬工業社製「037-05096」）

[0143] （実施例1）

シアネートエステル硬化剤含有液（ロンザジャパン社製「BA-230S」）6.8重量部（固形分で5.1重量部）に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製「850-S」）7.2重量部と、ビフェニル型エポキシ樹脂含有液（日本化薬社製「NC-3000-FH-75M」）8重量部（固形分で6重量部）と、イミダゾール化合物（四国化成工業社製「2P4MZ」）0.3重量部と、フェノキシ樹脂含有液（三菱化学社製「YX6954BH30」）7.5重量部（固形分で2.25重量部）と、球状シリカ（アドマテックス社製「SOC2」をN-フェニル-3-アミノプロピル基（SP値10.30）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-573」）で表面処理した球状シリカ）35.0重量部と、球状シリカ（アドマテックス社製「SOC1」を3-グリシドキシプロピル基（SP値9.29）を有するシランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM-403」で表面処理した球状シリカ）6.0重量部と、シクロヘキサノン（和光純薬工業社製「037-05096」）29.2重量部とを混合し、均一な溶液となるまで常温で攪拌し、樹脂組成物ワニスを得た。

[0144] アプリケーターを用いて、PETフィルム（東レ社製「XG284」、厚み25 μ m）の離型処理面上に得られた樹脂組成物ワニスを塗工した後、100℃のギアオーブン内で2分間乾燥し、溶剤を揮発させた。このようにして、PETフィルム上に、厚さが40 μ mであり、溶剤の残量が1.0重量%以上、4.0重量%以下であるシート状の成形体（絶縁樹脂材料）を得た。

[0145] (実施例 2 ～ 15 及び比較例 1 ～ 4)

使用した配合成分の種類及び配合量（重量部）を下記の表 1, 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、樹脂組成物ワニス及びシート状の成形体を作製した。

[0146] (評価)

(1) 硬化物の表面の表面粗さ

積層板の下地処理：

エッチングにより内層回路を形成したガラスエポキシ基板（利昌工業社製「CS-3665」）の両面を銅表面粗化剤（メック社製「メックエッチボンド CZ-8100」）に浸漬して、銅表面を粗化処理した。

[0147] ラミネート：

得られた PET フィルムとシート状の成形体との積層体を、シート状の成形体側から上記ガラスエポキシ基板の両面にセットして、ダイアフラム式真空ラミネーター（名機製作所社製「MVL P-500」）を用いて、上記ガラスエポキシ基板の両面にラミネートした。ラミネートは、20 秒減圧して気圧を 13 hPa 以下とし、その後 20 秒間を 100℃、圧力 0.8 MPa でプレスすることにより行った。

[0148] シート状の成形体の硬化：

シート状の成形体から PET フィルムを剥離した。次に、170℃及び 60 分の硬化条件でシート状の成形体を硬化させ、積層サンプルを得た。

[0149] 膨潤処理：

60℃の膨潤液（アトテックジャパン社製「スウェリングディップセキュリティガント P」と和光純薬工業社製「水酸化ナトリウム」とから調製された水溶液）に、上記積層サンプルを入れて、膨潤温度 60℃で 20 分間揺動させた。その後、純水で洗浄した。

[0150] 粗化処理（過マンガン酸塩処理）：

80℃の過マンガン酸ナトリウム粗化水溶液（アトテックジャパン社製「コンセントレートコンパクト CP」、和光純薬工業社製「水酸化ナトリウム

」)に、膨潤処理された上記積層サンプルを入れて、粗化温度80℃で20分間揺動させた。その後、40℃の洗浄液(アトテックジャパン社製「リダクションセキュリガントP」、和光純薬工業社製「硫酸」)により10分間洗浄した後、純水でさらに洗浄した。このようにして、エッチングにより内層回路を形成したガラスエポキシ基板上に、粗化処理された硬化物を形成した。

[0151] 粗化処理された硬化物の表面の算術平均粗さ R_a を、非接触式の表面粗さ計(ビーコ社製「WYKO」)を用いて測定した。算術平均粗さ R_a は、JIS B0601-1994に準拠した。

[0152] [硬化物の表面の表面粗さの判定基準]

○： R_a が100nm未満

△： R_a が100nm以上、200nm未満

×： R_a が200nm以上

[0153] (2) 接着強度(ピール強度)

上記(1)硬化物の表面の表面粗さの測定で得られた粗化処理された硬化物を用意した。

[0154] 無電解めっき処理：

上記粗化処理された硬化物の表面を、60℃のアルカリクリーナ(アトテックジャパン社製「クリーナーセキュリガント902」)で5分間処理し、脱脂洗浄した。洗浄後、上記硬化物を25℃のプリディップ液(アトテックジャパン社製「プリディップネオガントB」)で2分間処理した。その後、上記硬化物を40℃のアクチベーター液(アトテックジャパン社製「アクチベーターネオガント834」)で5分間処理し、パラジウム触媒を付けた。次に、30℃の還元液(アトテックジャパン社製「リデューサーネオガントWA」)により、硬化物を5分間処理した。

[0155] 次に、上記硬化物を化学銅液(全てアトテックジャパン社製「ベーシックプリントガントMSK-DK」、「銅プリントガントMSK」、「スタビライザープリントガントMSK」、「リデューサーCu」)に入れ、無

電解めっきをめっき厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 程度になるまで実施した。無電解めっき後に、残留している水素ガスを除去するため、 120°C の温度で30分間アニールをかけた。無電解めっきの工程までのすべての工程は、ビーカースケールで処理液を2 Lとし、硬化物を揺動させながら実施した。

[0156] 次に、無電解めっき処理された硬化物に、電解めっきをめっき厚さが $25\ \mu\text{m}$ となるまで実施した。電解銅めっきとして硫酸銅溶液（和光純薬工業社製「硫酸銅五水和物」、和光純薬工業社製「硫酸」、アトテックジャパン社製「ベーシックレベラーカパラシド HL」、アトテックジャパン社製「補正剤カパラシド GS」）を用いて、 $0.6\ \text{A}/\text{cm}^2$ の電流を流しめっき厚さが $25\ \mu\text{m}$ 程度となるまで電解めっきを実施した。銅めっき処理後、硬化物を 190°C で2時間加熱し、硬化物を更に硬化させた。このようにして、銅めっき層が上面に積層された硬化物を得た。

[0157] 得られた銅めっき層が積層された硬化物において、銅めっき層の表面に、 $10\ \text{mm}$ 幅に切り欠きを入れた。その後、引張試験機（島津製作所社製「AG-5000B」）を用いて、クロスヘッド速度 $5\ \text{mm}/\text{分}$ の条件で、硬化物と銅めっき層との接着強度（ピール強度）を測定した。

[0158] [接着強度の判定基準]

○： $5.9\ \text{N}/\text{cm}$ 以上

△： $4.9\ \text{N}/\text{cm}$ 以上、 $5.9\ \text{N}/\text{cm}$ 未満

×： $4.9\ \text{N}/\text{cm}$ 未満

[0159] （3）埋め込み性（ラミネート性）

銅張り積層板（厚さ $150\ \mu\text{m}$ のガラスエポキシ基板と厚さ $35\ \mu\text{m}$ の銅箔との積層体）を用意した。銅箔をエッチング処理し、 L/S が $50\ \mu\text{m}/50\ \mu\text{m}$ 及び長さが $1\ \text{cm}$ である銅パターンを26本作製し、凹凸基板を得た。

[0160] 得られたシート状の成形体を凹凸基板の凹凸表面に重ねて、真空加圧式ラミネーター機（名機製作所社製「MVL P-500」）を用いて、ラミネート圧 $0.4\ \text{MPa}$ 及びラミネート温度 90°C で20秒間ラミネートし、更に

プレス圧力0.8 MPa及びプレス温度90℃で20秒間プレスした。このようにして、凹凸基板上にシート状の成形体が積層されている積層体を得た。

[0161] 得られた積層体において、シート状の成形体を170℃で60分間硬化させ、更に190℃で180分間硬化させて、硬化物を得た。

[0162] 積層体の状態で、Veeco社製「WYKO」を用いて、硬化物の上面の凹凸の値を測定した。具体的には、凹凸の隣り合う凹部部分と凸部部分との高低差の最大値を、凹凸の値として採用した。埋め込み性を下記の基準で判定した。

[0163] [埋め込み性の判定基準]

○：凹凸の値が0.3 μm以下

△：凹凸の値が0.3 μmを超え、0.5 μm以下

×：凹凸の値が0.5 μmを超える

[0164] (4) 平均線膨張率 (CTE)

PETフィルム上で得られたシート状の成形体を、170℃及び60分の硬化条件で硬化させ、更に190℃2時間加熱した。その後、PETフィルムを剥離することにより、シート状の硬化物を得た。得られた硬化物を、3 mm×25 mmの大きさに裁断した。熱機械的分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製「EXSTAR TMA/SS6100」）を用いて、引っ張り荷重33 mN、昇温速度5℃/分の条件で、裁断された硬化物の25℃から150℃までの平均線膨張率（ppm/℃）を算出した。

[0165] 結果を下記の表1，2に示す。

[0166]

[表2]

配合成分(重量部)	SP値	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
熱硬化性樹脂	(1)850-S	7.3	7.3	2.0	7.0	7.0	7.2	8.2	4	7.3
	(2)830-S			1.0				2.8	4	
	(3)NC-3000-H	3.7	3.7	3.8	3.6	3.6		2		3.7
	(4)NC-3000-FH-75M	11.64	7.6	7.3	7.3	7.3	8		12.5	7.6
硬化剤	(1)BA-230S	7.7	7.7		7.4	7.4	6.8		7.5	7.7
	(2)MEH-7851-4H							14		
	(3)EXB9416-70BK			15.5						
硬化促進剤	(4)LA-1356			2.9						
	(1)2P4MZ	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
熱可塑性樹脂	(1)YX6954BH30	3.4	3.4	1.2	3.3	3.3	10	2.5	3.5	3.4
	(1)SOC2/KBM-573	24.5	19.6	43.7			35	38		49
	(2)SOC2/KBM-1003	7.00							10	
	(3)SOC2/KBM-403	24.5	29.4	2.3	10.2	10.2				
	(4)SOC2/KBM-503	9.48								
	(5)SOC2/IM-1000	10.77						7	37	
	(6)SOC1/KBM-573	10.30					6			
	(7)SOC1/KBM-1003	7.00								
	(8)SOC1/KBM-403	9.29								
	(9)SOC4/KBM-573	10.30			40.8	40.8				
無機充填材	(10)SOC5/KBM-573	10.30								
	(1)037-05096	21	21	19.8	20.2	20.2	26.7	25.2	21.2	21
溶剤		3	3	3	3	3	6	5	2	-
第1の無機充填材の種類		1	1	1	9	10	1	1	5	-
第2の無機充填材の種類		50:50	60:40	5:95	20:80	20:80	15:85	16:84	21:79	-
第1の無機充填材と第2の無機充填材との重量比		1	1	4	1	1	1	1	4	1
最も含有量(固形分)が多い熱硬化性樹脂の種類		1.13	1.13	2.35	1.13	1.13	0.13	0.35	4.64	-
SP(A)		0.13	0.13	1.34	0.13	0.13	0.13	0.13	0.87	-
SP(B)		1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	0.00	0.22	3.77	-
SP(A)-SP(B)		△	△	△	△	△	△	△	△	△
(1)硬化物の表面粗さ		○	△	△	△	△	○	○	○	○
(2)接着強度		○	△	△	△	△	○	○	○	○
(3)埋め込み性		○	△	△	△	△	○	○	○	○
(4)CTE(ppm/°C、25°C-150°C)		25	25	26	23	23	26	27	26	25

符号の説明

[0168] 1 1…多層基板

1 2…回路基板

1 2 a …上面

1 3 ～ 1 6 …絶縁層

1 7 …金属層（配線）

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種の熱硬化性樹脂と、硬化剤と、第1のシランカップリング剤で表面処理された第1の無機充填材と、第2のシランカップリング剤で表面処理された第2の無機充填材とを含み、
- 絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のS P値と前記第1のシランカップリング剤の珪素原子に直接結合しておりかつアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基のS P値との差の絶対値をS P (A) とし、絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂のS P値と前記第2のシランカップリング剤の珪素原子に直接結合しておりかつアルキル基及びアルコキシ基ではない有機基のS P値との差の絶対値をS P (B) としたときに、 $(S P (A) - S P (B))$ が0.5以上、3.5以下である、絶縁樹脂材料。
- [請求項2] 絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である、請求項1に記載の絶縁樹脂材料。
- [請求項3] 前記第1の無機充填材と前記第2の無機充填材とを重量比で3：97～50：50で含む、請求項1又は2に記載の絶縁樹脂材料。
- [請求項4] 絶縁樹脂材料に含まれる前記熱硬化性樹脂の全体100重量%中、絶縁樹脂材料中の前記熱硬化性樹脂のうち最も含有量が多い熱硬化性樹脂の含有量が50重量%以上、100重量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の絶縁樹脂材料。
- [請求項5] 溶剤を含まないか又は含み、
- 絶縁樹脂材料に含まれる前記無機充填材と前記溶剤とを除く成分100重量%中、前記熱硬化性樹脂の全体の含有量が10重量%以上、95重量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の絶縁樹脂材料。
- [請求項6] 溶剤を含まないか又は含み、
- 絶縁樹脂材料に含まれる前記溶剤を除く成分100重量%中、前記

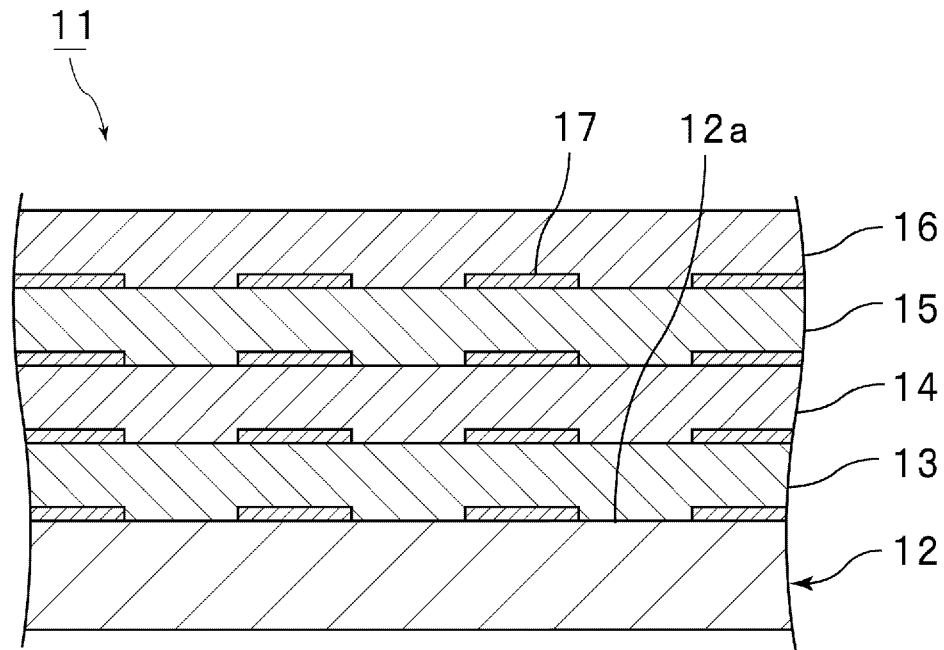
無機充填材の含有量が40重量%以上、85重量%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の絶縁樹脂材料。

[請求項7] 粗化处理又はデスミア処理される硬化物を得るために用いられる、請求項1～6のいずれか1項に記載の絶縁樹脂材料。

[請求項8] フィルム状に成形されたBステージフィルムである、請求項1～7のいずれか1項に記載の絶縁樹脂材料。

[請求項9] 回路基板と、
前記回路基板上に配置された絶縁層とを備え、
前記絶縁層が、請求項1～8のいずれか1項に記載の絶縁樹脂材料を硬化させることにより形成されている、多層基板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B3/40(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01B3/20(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B3/40, C08L63/00, H01B3/20, H05K1/03, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-126636 A (Canon Inc.), 24 May 2007 (24.05.2007), entire text & US 2009/0264552 A1 & EP 1943547 A & WO 2007/043492 A1 & CN 101278211 A	1-9
A	JP 2008-75069 A (Toshiba Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text & EP 2058366 A1 & WO 2008/023692 A1 & KR 10-2009-0054452 A & CN 101506301 A	1-9
A	JP 2009-13384 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), entire text & CN 101343342 A & KR 10-2009-0006000 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2013 (24.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073636

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-13580 A (Toyota Industries Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-516903 A (Fina Technology, Inc.), 26 July 2012 (26.07.2012), entire text & US 2010/0197843 A1 & EP 2393654 A & WO 2010/090802 A1 & CN 102300705 A & KR 10-2011-0121681 A	1-9
P,A	JP 2013-10899 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), entire text (Family: none)	1-9
P,A	WO 2013/121571 A1 (Hitachi, Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B3/40(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, H01B3/20(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B3/40, C08L63/00, H01B3/20, H05K1/03, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-126636 A（キヤノン株式会社）2007.05.24, 全文 & US 2009/0264552 A1 & EP 1943547 A & WO 2007/043492 A1 & CN 101278211 A	1-9
A	JP 2008-75069 A（株式会社東芝）2008.04.03, 全文 & EP 2058366 A1 & WO 2008/023692 A1 & KR 10-2009-0054452 A & CN 101506301 A	1-9
A	JP 2009-13384 A（日本ペイント株式会社）2009.01.22, 全文 & CN 101343342 A & KR 10-2009-0006000 A	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

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

4 X

3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-13580 A (株式会社豊田自動織機) 2010.01.21, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-516903 A (フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド) 2012.07.26, 全文 & US 2010/0197843 A1 & EP 2393654 A & WO 2010/090802 A1 & CN 102300705 A & KR 10-2011-0121681 A	1-9
P, A	JP 2013-10899 A (積水化学工業株式会社) 2013.01.17, 全文 (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2013/121571 A1 (株式会社日立製作所) 2013.08.22, 全文 (ファミリーなし)	1-9