(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6048193号
(P6048193)
(45)発行日　平成28年12月21日(2016.12.21)　(24)登録日　平成28年12月2日(2016.12.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 59/20	(2006.01)	C08G	59/20	
C08G 59/40	(2006.01)	C08G	59/40	
H01L 23/12	(2006.01)	H01L	23/12	N
B32B 15/08	(2006.01)	B32B	15/08	U
B32B 27/18	(2006.01)	B32B	15/08	J

請求項の数 16　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-25507(P2013-25507)
(22)出願日　平成25年2月13日(2013.2.13)
(65)公開番号　特開2014-152306(P2014-152306A)
(43)公開日　平成26年8月25日(2014.8.25)
審査請求日　平成27年9月4日(2015.9.4)

(73)特許権者　000000066
味の素株式会社
東京都中央区京橋１丁目１５番１号
(72)発明者　中村　茂雄
神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１
味の素株式会社内
(72)発明者　巽　志朗
神奈川県川崎市川崎区鈴木町１－１
味の素株式会社内

審査官　藤代　亮

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）無機充填材を含有する樹脂組成物であって、
前記（Ａ）エポキシ樹脂が（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含み、
前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量が０．１～５質量％である樹脂組成物を用いてなるシート状積層材料。
【請求項２】
該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂のエポキシ当量が、１００～３０００である請求項１記載のシート状積層材料。
【請求項３】
該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の２５℃での粘度が、１～２００ｍＰａ・ｓである請求項１又は２記載のシート状積層材料。
【請求項４】
前記（Ｂ）硬化剤が、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上である請求項１～３のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項５】
前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、前記（Ｃ）無機充填材の含

有量が３０～９０質量％である請求項１～４のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項６】
前記（Ｃ）無機充填材の平均粒径が、０．０１～５μｍである請求項１～５のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項７】
前記（Ａ）エポキシ樹脂として（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含み、該（Ａ２）他の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、ビフェニル型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上を含み、前記（Ｂ）硬化剤としてフェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上を含み、前記（Ｃ）無機充填材としてシリカを含む請求項１～６のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項８】
前記（Ａ）エポキシ樹脂として（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含み、該（Ａ２）他の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、及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上を含み、前記（Ｂ）硬化剤として活性エステル系硬化剤を含み、前記（Ｃ）無機充填材としてシリカを含む請求項１～７のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項９】
更に（Ｄ）高分子樹脂を含有する請求項１～８のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項１０】
多層プリント配線板の絶縁層形成用樹脂組成物である請求項１～９のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項１１】
多層プリント配線板のビルドアップ層形成用樹脂組成物である請求項１～１０のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項１２】
接着フィルム又はプリプレグである請求項１～１１のいずれか１項記載のシート状積層材料。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか１項記載のシート状積層材料を熱硬化してなる硬化物。
【請求項１４】
粗化処理後の硬化物表面の算術平均粗さが１０～２００ｎｍであり、二乗平均平方根粗さが２０～３００ｎｍである請求項１３記載の硬化物。
【請求項１５】
請求項１３又は１４記載の硬化物により絶縁層が形成された多層プリント配線板。
【請求項１６】
請求項１５記載の多層プリント配線板を用いることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、樹脂組成物に関する。さらに当該樹脂組成物を含有する、シート状積層材料、多層プリント配線板、半導体装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、電子機器の小型化、高性能化が進み、半導体パッケージ基板においては、ビルドアップ層が複層化され、配線の微細化及び高密度化が求められていた。
【０００３】
これに対して様々な取組みがなされていた。例えば、特許文献１には、実質的にシラノ

ール基を含まないエポキシ基含有シルセスキオキサンならびにエポキシ樹脂用硬化剤を必須成分として含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物が開示されており、硬化性組成物の安定性が非常に悪いという欠点を解消した硬化が可能な硬化性樹脂組成物を提供することが記載されている。しかし、回路埋め込み性や長期密着信頼性についてはなんら検討されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０１２－１８０４６３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明者等の知見によれば、回路の埋め込み性に優れた樹脂組成物を用いて多層プリント配線板を作製していたところ、高温高湿下での環境試験により長期密着信頼性を確認すると、樹脂組成物の硬化物と該硬化物上に形成された導体層との密着強度が低くなってしまうということが分かった。

【０００６】

従って、本発明が解決しようとする課題は、樹脂組成物の硬化物と該硬化物上に形成された導体層との長期密着信頼性に優れ、かつ回路埋め込み性にも優れた樹脂組成物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】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）無機充填材を含有する樹脂組成物であって、前記（Ａ）エポキシ樹脂が該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含み、該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量が特定の範囲である樹脂組成物において、本発明を完成するに至った。

【０００８】

すなわち、本発明は以下の内容を含むものである。

〔１〕　（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）無機充填材を含有する樹脂組成物であって、前記（Ａ）エポキシ樹脂が（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含み、前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量が０．１～５質量％である樹脂組成物。

〔２〕　該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂のエポキシ当量が、１００～３０００である〔１〕記載の樹脂組成物。

〔３〕　該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の２５℃での粘度が、１～２００ｍＰａ・ｓである〔１〕又は〔２〕記載の樹脂組成物。

〔４〕　該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂が、（ａ１）水酸基を有するエポキシ樹脂と（ａ２）シルセスキオキサン誘導体とを脱水縮合により反応させた化合物である〔１〕～〔３〕のいずれか記載の樹脂組成物。

〔５〕　前記（Ｂ）硬化剤が、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上である〔１〕～〔４〕のいずれか記載の樹脂組成物。

〔６〕　前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、前記（Ｃ）無機充填材の含有量が３０～９０質量％である〔１〕～〔５〕のいずれか記載の樹脂組成物。

〔７〕　前記（Ｃ）無機充填材の平均粒径が、０．０１～５μｍである〔１〕～〔６〕のいずれか１項記載の樹脂組成物。

〔８〕　前記（Ａ）エポキシ樹脂として（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含み、該（Ａ２）他の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、ビフェニル型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上を

含み、前記（Ｂ）硬化剤としてフェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上を含み、前記（Ｃ）無機充填材としてシリカを含む〔１〕～〔７〕のいずれか記載の樹脂組成物。
〔９〕　前記（Ａ）エポキシ樹脂として（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含み、該（Ａ２）他の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、及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上を含み、前記（Ｂ）硬化剤として活性エステル系硬化剤を含み、前記（Ｃ）無機充填材としてシリカを含む〔１〕～〔８〕のいずれか記載の樹脂組成物。
〔１０〕　更に（Ｄ）高分子樹脂を含有する〔１〕～〔９〕のいずれか記載の樹脂組成物。
〔１１〕　多層プリント配線板の絶縁層形成用樹脂組成物である〔１〕～〔１０〕のいずれか記載の樹脂組成物。
〔１２〕　多層プリント配線板のビルドアップ層形成用樹脂組成物である〔１〕～〔１１〕のいずれか記載の樹脂組成物。
〔１３〕　〔１〕～〔１２〕のいずれか記載の樹脂組成物を用いてなるシート状積層材料。
〔１４〕　〔１〕～〔１２〕のいずれか記載の樹脂組成物を用いてなる接着フィルム又はプリプレグ。
〔１５〕　〔１〕～〔１２〕のいずれか記載の樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物。
〔１６〕　粗化処理後の硬化物表面の算術平均粗さが１０～２００ｎｍであり、二乗平均平方根粗さが２０～３００ｎｍである〔１５〕記載の硬化物。
〔１７〕　粗化処理後の硬化物表面にメッキにより導体層を形成し、該硬化物表面と該導体層との環境試験後のメッキピール強度が、０．２５～０．８ｋｇｆ／ｃｍである〔１５〕又は〔１６〕記載の硬化物。
〔１８〕　〔１５〕～〔１７〕のいずれか記載の硬化物により絶縁層が形成された多層プリント配線板。
〔１９〕　〔１８〕記載の多層プリント配線板を用いることを特徴とする半導体装置。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、樹脂組成物の硬化物と該硬化物上に形成された導体層との長期密着信頼性に優れ、かつ回路埋め込み性にも優れた樹脂組成物を提供できるようになった。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明は、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）無機充填材を含有する樹脂組成物であって、前記（Ａ）エポキシ樹脂がシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含み、前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、該シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量が０．１～５質量％である樹脂組成物である。以下、樹脂組成物の配合成分について詳述する。
【００１１】
＜（Ａ）エポキシ樹脂＞
本発明に使用する（Ａ）エポキシ樹脂は、（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含むことで長期密着信頼性を向上させることができる。（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂としては、特に限定されるものではなく、シルセスキオキサン構造を含むエポキシ樹脂であればよい。例えば、（ａ１）水酸基を有するエポキシ樹脂と（ａ２）シルセスキオキサン誘導体とを脱水縮合により反応させた化合物が挙げられる。
【００１２】
（ａ１）水酸基を有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型（ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型等）エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられるが、シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂自体の粘度を下げて、樹脂組成物の回路埋め込み性を確保するために

ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【００１３】

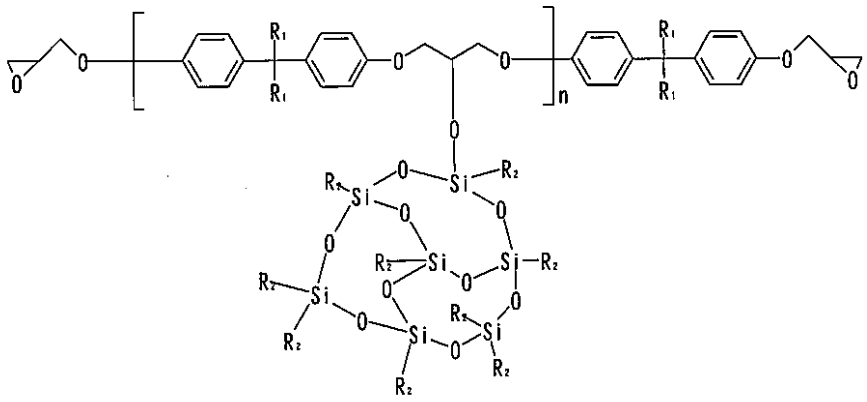
（ａ２）シルセスキオキサン誘導体としては、［ＲＳｉＯ$_{1.5}$］$_n$の基本構成単位を有するシルセスキオキサンであればよく、ランダム型シルセスキオキサン、はしご型シルセスキオキサン、かご型シルセスキオキサン等が挙げられ、シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂自体の粘度を下げて、樹脂組成物の回路埋め込み性を確保するためにランダム型シルセスキオキサンを用いることが好ましい。また、（ａ２）シルセスキオキサン誘導体がエポキシ基を有することで、樹脂組成物の硬化物の架橋部位が増加し、硬化物の耐熱性が向上して長期密着信頼性が向上するため、エポキシ基を有するシルセスキオキサン誘導体が好ましい。また、（ａ２）シルセスキオキサン誘導体がアルコキシ基を有することで、金属との密着性が向上して長期密着信頼性が向上するため、アルコキシ基を有するシルセスキオキサン誘導体が好ましい。つまり、エポキシ基とアルコキシ基とを有するシルセスキオキサン誘導体がより好ましい。

【００１４】

（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の一実施形態として、水酸基を有するビスフェノール型エポキシ樹脂とランダム型シルセスキオキサンとが脱水縮合により反応した化合物が好ましく、下記一般式（１）が挙げられる。

【００１５】

【化１】



(1)

（Ｒ$_1$は水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基等が挙げられ、水素原子、メチル基が好ましい。Ｒ$_2$は水酸基、アルコキシ基、グリシドキシアルキル基等が挙げられ、アルコキシ基、グリシドキシアルキル基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、グリシドキシプロピル基がより好ましい。特にＲ$_2$におけるアルコキシ基とグリシドキシアルキル基との数の比が平均値として０．１：１～０．５：１となるのが好ましい。ｎは平均値として１～１０が挙げられ、１～８がより好ましい。）

【００１６】

市販されている（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂としては、荒川化学工業（株）製「コンポセランＥ１５０」（荒川化学工業（株）製、上記一般式（１）において、Ｒ$_1$がメチル基であり、Ｒ$_2$のうちの２つがメトキシ基であり、７つがグリシドキシプロピル基である）などが挙げられる。

【００１７】

（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は、とくに制限されないが、１００～３０００が好ましく、３００～２０００がより好ましく、５００～１５００が更に好ましく、７００～１２００が特に好ましい。これにより、回路埋め込み性を向上させることができる点、樹脂組成物の硬化物の架橋密度が十分となり、耐熱性が向上することで長期密着信頼性を向上させることができる点、接着フィルム形態の際に脆くならずに取り扱い性を向上させることができる点などが優れることになる。なお、エポキシ当量（ｇ／ｅｑ）は、１当量のエポキシ基を含む樹脂の質量であり、ＪＩＳ　Ｋ７２３６：２

００１に従って測定することができる。
【００１８】
（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の２５℃での粘度は、とくに制限されないが、１～２００ｍＰａ・ｓが好ましく、５～１００ｍＰａ・ｓがより好ましく、１０～５０ｍＰａ・ｓが更に好ましい。これにより、回路埋め込み性を向上させることができる点、接着フィルム形態の際のタック防止により取り扱い性を向上させることができる点などが優れることになる。なお、粘度の測定は、Ｅ型粘度計（東機産業（株）社製　ＲＥ－８０）を用いて、２５℃に調整した装置内に、シリンジを用いて該エポキシ樹脂を約０．２ｍｌ計りとり、５～２０ｒｐｍに設定した回転数にて測定できる。
【００１９】
（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量は、樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、０．１～５質量％となる。長期密着信頼性を向上させるという観点から、０．２質量％以上が好ましく、０．３質量％以上がより好ましく、０．５質量％以上が更に好ましい。一方、回路埋め込み性を確保する観点から、４．５質量％以下が好ましく、４質量％以下がより好ましく、３．５質量％以下が更に好ましい。
【００２０】
本発明の樹脂組成物においては、本発明の効果が発揮される範囲で、必要に応じて（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂と（Ａ２）他のエポキシ樹脂を併用することができる。（Ａ２）他のエポキシ樹脂としては、例えば、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、ビスフェノールＡＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ｔｅｒｔ-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾ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、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、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられ、なかでもビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上が好ましい。これらは１種又は２種以上組み合わせて使用してもよい。
【００２１】
（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂と（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含む場合、樹脂組成物としての相溶性を向上させる点から、（Ａ）エポキシ樹脂の不揮発成分を１００質量％とした場合、（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂が２～３０質量％であることが好ましく、３～２５質量％であることがより好ましく、４～２０質量％であることが更に好ましい。
【００２２】
＜（Ｂ）硬化剤＞
本発明に使用する（Ｂ）硬化剤としては、特に限定されないが、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤等が挙げられ、低粗度化に寄与するという観点から、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上を用いることが好ましく、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上を用いることがより好ましく、活性エステル系硬化剤を用いることが更に好ましい。これらは１種又は２種以上組み合わせて使用してもよい。
【００２３】
フェノール系硬化剤としては、特に制限はないが、ビフェニル型硬化剤、ナフタレン型硬化剤、フェノールノボラック型硬化剤、ナフチレンエーテル型硬化剤、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤から選択される１種以上を用いることが好ましい。具体的には、

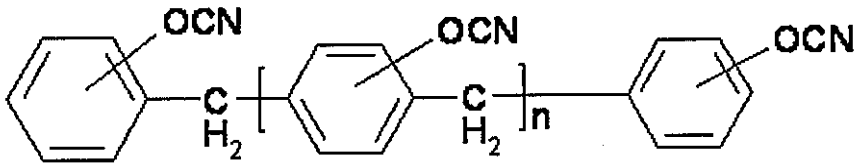
ビフェニル型硬化剤のＭＥＨ－７７００、ＭＥＨ－７８１０、ＭＥＨ－７８５１（明和化成（株）製）、ナフタレン型硬化剤のＮＨＮ、ＣＢＮ、ＧＰＨ（日本化薬（株）製）、ＳＮ１７０、ＳＮ１８０、ＳＮ１９０、ＳＮ４７５、ＳＮ４８５、ＳＮ４９５、ＳＮ３７５、ＳＮ３９５（新日鐵化学（株）製）、ＥＸＢ９５００（ＤＩＣ（株）製）、フェノールノボラック型硬化剤のＴＤ２０９０（ＤＩＣ（株）製）、ナフチレンエーテル型硬化剤のＥＸＢ－６０００（ＤＩＣ（株）製）、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤のＬＡ３０１８、ＬＡ７０５２、ＬＡ７０５４、ＬＡ１３５６（ＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。これらは１種又は２種以上を併用してもよい。

【００２４】

シアネートエステル系硬化剤としては、特に制限はないが、ノボラック型（フェノールノボラック型、アルキルフェノールノボラック型など）シアネートエステル系硬化剤、ジシクロペンタジエン型シアネートエステル系硬化剤、ビスフェノール型（ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、ビスフェノールＳ型など）シアネートエステル系硬化剤、及びこれらが一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、５００～４５００が好ましく、６００～３０００がより好ましい。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、例えば、ビスフェノールＡジシアネート、ポリフェノールシアネート（オリゴ（３－メチレン－１，５－フェニレンシアネート）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジメチルフェニルシアネート）、４，４’－エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールＡジシアネート、２，２－ビス（４－シアネート）フェニルプロパン、１，１－ビス（４－シアネートフェニルメタン）、ビス（４－シアネート－３，５－ジメチルフェニル）メタン、１，３－ビス（４－シアネートフェニル－１－（メチルエチリデン））ベンゼン、ビス（４－シアネートフェニル）チオエーテル、ビス（４－シアネートフェニル）エーテル等の２官能シアネート樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ジシクロペンタジエン構造含有フェノール樹脂等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。これらは１種又は２種以上組み合わせて使用してもよい。市販されているシアネートエステル樹脂としては、下式（２）で表されるフェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂（ロンザジャパン（株）製、ＰＴ３０Ｓ、シアネート当量１２４）、下式（３）で表されるビスフェノールＡジシアネートの一部又は全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー（ロンザジャパン（株）製、ＢＡ２３０Ｓ、シアネート当量２３２）、下式（４）で表されるジシクロペンタジエン構造含有シアネートエステル樹脂（ロンザジャパン（株）製、ＤＴ－４０００、ＤＴ－７０００）等が挙げられる。

【００２５】

【化２】

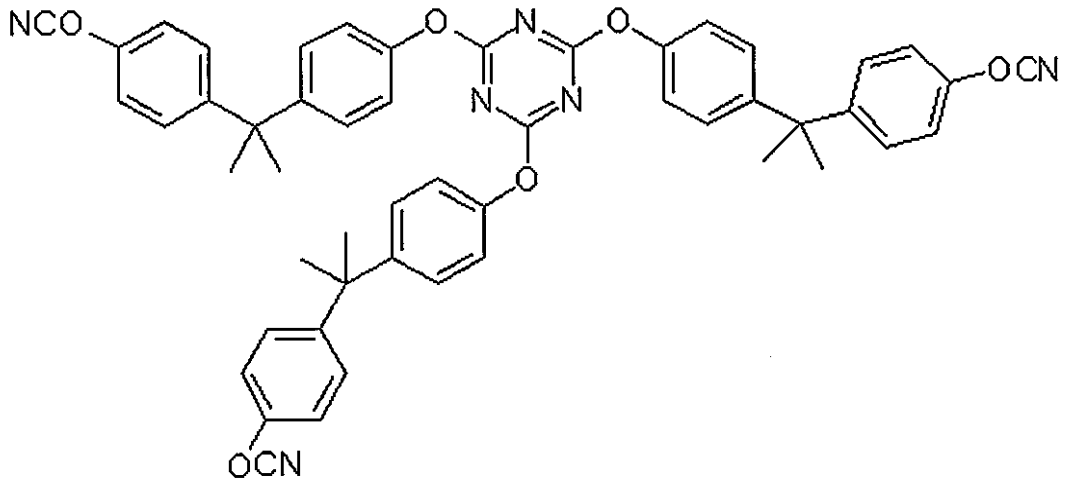


(2)

［式中、ｎは平均値として任意の数（好ましくは０～２０）を示す。］

【００２６】

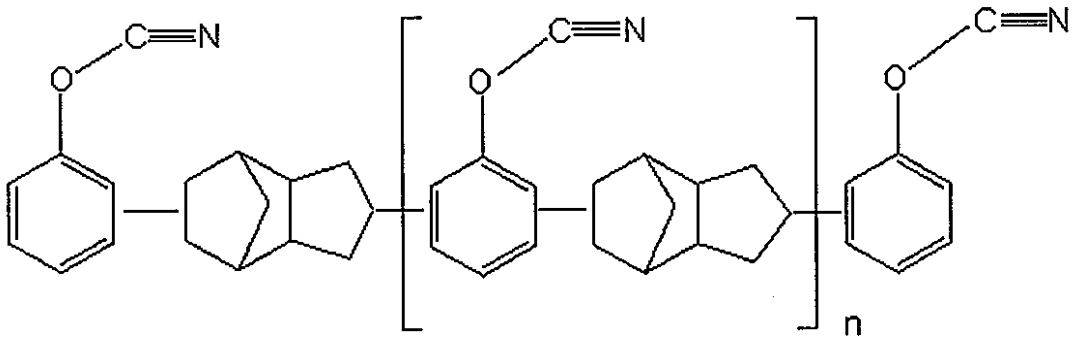
【化３】



(3)

【００２７】

【化４】



(4)

（式中、ｎは平均値として０～５の数を表す。）

【００２８】

活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、一般に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、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を１分子中に２個以上有する化合物が好ましく用いられる。当該活性エステル系硬化剤は、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られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル系硬化剤がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、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。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。活性エステル系硬化剤は１種又は２種以上を使用することができる。活性エステル系硬化剤として、具体的にはジシクロペンタジエ

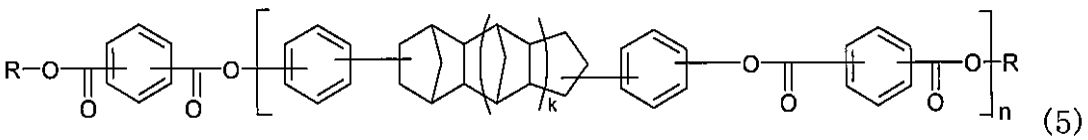
ニルジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル系硬化剤等が好ましく、なかでもピール強度の向上に優れるという点で、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤がより好ましい。活性エステル系硬化剤としては、特開２００４－２７７４６０号公報に開示されている活性エステル系硬化剤を用いてもよく、また市販のものを用いることもできる。市販品としてはジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むものとしてＥＸＢ９４５１、ＥＸＢ９４６０、ＥＸＢ９４６０Ｓ－６５Ｔ、ＨＰＣ８０００－６５Ｔ（ＤＩＣ（株）製、活性基当量約２２３）、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤としてＤＣ８０８（三菱化学（株）製、活性基当量約１４９）、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル系硬化剤としてＹＬＨ１０２６（三菱化学（株）製、活性基当量約２００）、ＹＬＨ１０３０（三菱化学（株）製、活性基当量約２０１）、ＹＬＨ１０４８（三菱化学（株）製、活性基当量約２４５）等が挙げられる。

【００２９】

ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤として、より具体的には下式（５）の化合物が挙げられる。

【００３０】

【化５】



(5)

（式中、Ｒはフェニル基、ナフチル基であり、ｋは０又は１を表し、ｎは繰り返し単位の平均で０．０５～２．５である。）

【００３１】

誘電正接を低下させ、耐熱性を向上させるという観点から、Ｒはナフチル基が好ましく、一方、ｋは０が好ましく、また、ｎは０．２５～１．５が好ましい。

【００３２】

ベンゾオキサジン系硬化剤としては、特に制限はないが、具体例としては、Ｆ－ａ、Ｐ－ｄ（四国化成（株）製）、ＨＦＢ２００６Ｍ（昭和高分子（株）製）などが挙げられる。

【００３３】

（Ｂ）硬化剤の含有量は、低粗度化の観点から、樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、２～３０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

【００３４】

本発明の樹脂組成物において、樹脂組成物の硬化物の機械強度や耐水性を向上させるという観点から、エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数と、硬化剤の反応基の合計数との比が、１：０．２～１：２が好ましく、１：０．３～１：１．５がより好ましく、１：０．４～１：１が更に好ましい。なお樹脂組成物中に存在するエポキシ樹脂のエポキシ基の合計数とは、各エポキシ樹脂の固形分質量をエポキシ当量で除した値をすべてのエポキシ樹脂について合計した値であり、硬化剤の反応基の合計数とは、各硬化剤の固形分質量を反応基当量で除した値をすべての硬化剤について合計した値である。

【００３５】

＜（Ｃ）無機充填材＞

本発明に使用する（Ｃ）無機充填材としては、特に限定されないが、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

酸マグネシウム、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などが挙げられる。なかでも、無定形シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ、球状シリカ等のシリカが好ましく、とくに絶縁層の表面粗さを低下させるという点で溶融シリカ、球状シリカがより好ましく、球状溶融シリカが更に好ましい。これらは１種または２種以上組み合わせて使用してもよい。市販されている球状溶融シリカとして、（株）アドマテックス製「ＳＯＣ２」、「ＳＯＣ１」等が挙げられる。

【００３６】

（Ｃ）無機充填材の平均粒径は、特に限定されないが、絶縁層表面が低粗度となり、微細配線形成を行うことを可能にするという観点から、５μｍ以下が好ましく、３μｍ以下がより好ましく、２μｍ以下が更に好ましく、１μｍ以下が更に一層好ましく、０．８μｍ以下が殊更好ましく、０．６μｍ以下が特に好ましい。一方、樹脂組成物を樹脂ワニスとした場合に、ワニスの粘度が上昇し、取り扱い性が低下するのを防止するという観点から、０．０１μｍ以上が好ましく、０．０３μｍ以上がより好ましく、０．０５μｍ以上が更に好ましく、０．０７μｍ以上が更に一層好ましく、０．１μｍ以上が殊更好ましい。上記無機充填材の平均粒径はミー（Ｍｉｅ）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー回折散乱式粒度分布測定装置により、無機充填材の粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、（株）堀場製作所製　ＬＡ－９５０等を使用することができる。

【００３７】

（Ｃ）無機充填材の含有量は、多層プリント配線板のクラックを防止するという点から、樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上が更に好ましく、６０質量％以上が更に一層好ましい。一方、硬化物が脆くなるのを防止する点やピール強度低下を防止する点から、９０質量％以下が好ましく、８５質量％以下がより好ましく、８０質量％以下が更に好ましい。特に本発明においては、無機充填材が５０質量％以上を含む樹脂組成物において、環境試験後のピール強度が低下しやすいにもかかわらず、長期密着信頼性を向上させることが可能となる。

【００３８】

（Ｃ）無機充填材は、表面処理剤で表面処理することが好ましく、具体的には、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、メルカプトシラン系カップリング剤、スチリルシラン系カップリング剤、アクリレート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、スルフィドシラン系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物及びチタネート系カップリング剤より選択される１種以上の表面処理剤で表面処理することがより好ましい。これにより、（Ｃ）無機充填材の分散性や耐湿性を向上させることが出来る。

【００３９】

具体的には、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルジエトキシメチルシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２（－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルジメトキシメチルシラン等のアミノシラン系カップリング剤、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、グリシジルブチルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、１１－メルカプトウン

デシルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤、ｐ－スチリルトリメトキシシラン等のスチリルシラン系カップリング剤、３－アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリルオキシプロピルジメトキシシラン、３－メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリルオキシプロピルジエトキシシラン等のアクリレートシラン系カップリング剤、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン系カップリング剤、ビス（トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィドシラン系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、t-ブチルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、ヘキサメチルジシラザン、１，３－ジビニル－1，１，３，３－テトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリシラザン、シクロトリシラザン、２，２，４，４，６，６－ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサオクチルジシラザン、１，３－ジエチルテトラメチルジシラザン、１，３－ジ－ｎ－オクチルテトラメチルジシラザン、１，３－ジフェニルテトラメチルジシラザン、１，３－ジメチルテトラフェニルジシラザン、１，３－ジエチルテトラメチルジシラザン、１，１，３，３－テトラフェニル－１，３－ジメチルジシラザン、１，３－ジプロピルテトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジメチルアミノトリメチルシラザン、テトラメチルジシラザン等のオルガノシラザン化合物、テトラ-n-ブチルチタネートダイマー、チタニウム-i-プロポキシオクチレングリコレート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、チタンオクチレングリコレート、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、ジヒドロキシチタンビスラクテート、ジヒドロキシビス（アンモニウムラクテート）チタニウム、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、トリ－ｎ－ブトキシチタンモノステアレート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（Ｎ－アミドエチル・アミノエチル）チタネート等のチタネート系カップリング剤等が挙げられる。これらのなかでも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、メルカプトシラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物が好ましい。市販品としては、信越化学工業（株）製「ＫＢＭ４０３」（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、信越化学工業（株）製「ＫＢＭ８０３」（３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン）、信越化学工業（株）製「ＫＢＥ９０３」（３－アミノプロピルトリエトキシシラン）、信越化学工業（株）製「ＫＢＭ５７３」（Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン）、信越化学工業（株）製「ＳＺ－３１」（ヘキサメチルジシラザン）等が挙げられる。

【００４０】

また、表面処理剤で表面処理された無機充填材において、該無機充填材の表面組成を分析することで、該無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量を求めることができる。具体的には、ＭＥＫに表面処理剤で表面処理された無機充填材を添加し、２５℃で５分間超音波洗浄した後、上澄液を除去し、固形分を乾燥させる。その後、カーボン分析計を用いて該無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量を測定することができる。カーボン分析計としては、堀場製作所製「ＥＭＩＡ－３２０Ｖ」等が挙げられる。

【００４１】

無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、無機充填材の分散性向上や硬化物の湿式粗化工程後の二乗平均平方根粗さを安定させるという点で、０．０５ｍｇ／ｍ^{2}以上が好ましく、０．１ｍｇ／ｍ^{2}以上がより好ましく、０．１５ｍｇ／ｍ^{2}以上が更に好ましく、０．２ｍｇ／ｍ^{2}以上が更に一層好ましい。一方、樹脂ワニスの溶融粘度や接着フィルム形態での溶融粘度の上昇を防止するという点で、１ｍｇ／ｍ^{2}以下が好ましく、０．７５ｍｇ／ｍ^{2}以下がより好ましく、０．５ｍｇ／ｍ^{2}以下が更に好ましい。

【００４２】

表面処理剤で表面処理された無機充填材は、無機充填材を表面処理剤により表面処理した後、樹脂組成物に添加することが好ましい。この場合には、無機充填材の分散性をより一層高めることが出来る。

【００４３】

表面処理剤で表面処理された無機充填材への表面処理方法は、特に限定されないが、乾式法や湿式法が挙げられる。乾式法としては、回転ミキサーに無機充填材を仕込んで、攪拌しながら表面処理剤のアルコール溶液又は水溶液を滴下又は噴霧した後、さらに攪拌し、ふるいにより分級する。その後、加熱により表面処理剤と無機充填材とを脱水縮合させることにより得ることができる。湿式法としては、無機充填材と有機溶媒とのスラリーを攪拌しながら表面処理剤を添加し、攪拌した後、濾過、乾燥及びふるいによる分級を行う。その後、加熱により表面処理剤と無機充填材とを脱水縮合させることにより得ることができる。さらに、樹脂組成物中に表面処理剤を添加するインテグラルブレンド法でも可能である。

【００４４】

本発明の樹脂組成物の好適な一実施態様は、樹脂組成物の硬化物と該硬化物上に形成された導体層との長期密着信頼性に優れ、かつ回路埋め込み性にも優れた樹脂組成物を提供するという点から、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）無機充填材を含有する樹脂組成物であって、前記（Ａ）エポキシ樹脂が（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含み、前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量が０．１～５質量％であり、前記（Ａ）エポキシ樹脂として（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含み、該（Ａ２）他の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、ビフェニル型エポキシ樹脂、及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上を含み、前記（Ｂ）硬化剤としてフェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及び活性エステル系硬化剤から選択される１種以上を含み、前記（Ｃ）無機充填材としてシリカを含む樹脂組成物の態様が好ましい。

【００４５】

また、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、及び（Ｃ）無機充填材を含有する樹脂組成物であって、前記（Ａ）エポキシ樹脂が（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を含み、前記樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、該（Ａ１）シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量が０．１～５質量％であり、前記（Ａ）エポキシ樹脂として（Ａ２）他のエポキシ樹脂を含み、該（Ａ２）他の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及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂から選択される１種以上を含み、前記（Ｂ）硬化剤として活性エステル系硬化剤を含み、前記（Ｃ）無機充填材としてシリカを含む樹脂組成物の態様がより好ましい。

【００４６】

＜（Ｄ）高分子樹脂＞

本発明の樹脂組成物には、さらに（Ｄ）高分子樹脂を含有させることにより、硬化物の機械強度を向上させることができ、更に接着フィルムの形態で使用する場合のフィルム成型能を向上させることもできる。（Ｄ）高分子樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂を挙げることができ

、特にフェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。これらは各々単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。（Ｄ）高分子樹脂の重量平均分子量は８０００～２０００００の範囲であるのが好ましく、１２０００～１００００００の範囲がより好ましく、２００００～６００００の範囲が更に好ましい。なお本発明における重量平均分子量は、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）で測定される。ＧＰＣ法による重量平均分子量は、具体的には、測定装置として（株）島津製作所製ＬＣ－９Ａ／ＲＩＤ－６Ａを、カラムとして昭和電工（株）社製Ｓｈｏｄｅｘ　Ｋ－８００Ｐ／Ｋ－８０４Ｌ／Ｋ－８０４Ｌを、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度４０℃にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

【００４７】

本発明の樹脂組成物に（Ｄ）高分子樹脂を配合する場合には、樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、０．１～１０質量％が好ましく、０．５～５質量％がより好ましい。この範囲内であると、フィルム成型能や機械強度向上の効果が発揮され、更に溶融粘度の上昇や湿式粗化工程後の絶縁層表面の粗度を低下させることができる。

【００４８】

＜（Ｅ）硬化促進剤＞

本発明の樹脂組成物には、さらに（Ｅ）硬化促進剤を含有させることにより、（Ａ）エポキシ樹脂と（Ｂ）硬化剤を効率的に硬化させることができる。（Ｅ）硬化促進剤としては、特に限定されないが、アミン系硬化促進剤、グアニジン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、ホスホニウム系硬化促進剤、金属系硬化促進剤等が挙げられる。これらは１種又は２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００４９】

アミン系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、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、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）－ウンデセン（以下、ＤＢＵと略記する。）などのアミン化合物などが挙げられる。これらは１種または２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５０】

グアニジン系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、ジシアンジアミド、１－メチルグアニジン、１－エチルグアニジン、１－シクロヘキシルグアニジン、１－フェニルグアニジン、１－（ｏ－トリル）グアニジン、ジメチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、７－メチル－１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、１－メチルビグアニド、１－エチルビグアニド、１－ｎ－ブチルビグアニド、１－ｎ－オクタデシルビグアニド、１，１－ジメチルビグアニド、１，１－ジエチルビグアニド、１－シクロヘキシルビグアニド、１－アリルビグアニド、１－フェニルビグアニド、１－（ｏ－トリル）ビグアニド等が挙げられる。これらは１種または２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５１】

イミダゾール系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、２－メチルイミダゾール、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、１，２－ジメチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１，２－ジ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－シアノエチル－２－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－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－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５ヒドロキシメチルイミダゾール、２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ピロロ［１，２－ａ］ベンズイミダゾール、１－ドデシル－２－メチル－３－ベンジルイミダゾリウムクロライド、２－メチルイミダゾリン、２－フェニルイミダゾリン等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられる。これらは１種または２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５２】

ホスホニウム系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、トリフェニルホスフィン、ホスホニウムボレート化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ｎ－ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩、（４－メチルフェニル）トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等が挙げられる。これらは１種または２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５３】

本発明の樹脂組成物に硬化促進剤（金属系硬化促進剤を除く）を配合する場合には、エポキシ樹脂と硬化剤の合計を１００質量部とした場合、０．００５～１質量部の範囲が好ましく、０．０１～０．５質量部の範囲がより好ましい。この範囲内であると、熱硬化をより効率的にでき、樹脂ワニスの保存安定性も向上する。

【００５４】

金属系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属の、有機金属錯体又は有機金属塩が挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、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。有機金属塩としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。これらは１種又は２種以上組み合わせて使用してもよい。

【００５５】

本発明の樹脂組成物に金属系硬化促進剤を配合する場合には、樹脂組成物中の不揮発成分を１００質量％とした場合、金属系硬化触媒に基づく金属の含有量が２５～５００ｐｐｍの範囲が好ましく、４０～２００ｐｐｍの範囲がより好ましい。この範囲内であると、絶縁層表面への密着性により優れる導体層が形成され、樹脂ワニスの保存安定性も向上する。

【００５６】

＜他の成分＞

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて他の成分を配合することができる。他の成分としては、ビニルベンジル化合物、アクリル化合物、マレイミド化合物、ブロックイソシアネート化合物のような熱硬化性樹脂、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー、ゴム粒子等の有機充填剤、オルベン、ベントン等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、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、リン系化合物、金属水酸化物等の難燃剤、を挙げることができる。

【００５７】

本発明の樹脂組成物は、上記成分を適宜混合し、また、必要に応じて三本ロール、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等の混練手段、あるいはスーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の撹拌手段により混練または混合することにより調整することができる。また、上記成分を有機溶剤に溶解して樹脂組成物中に添加してもよいし、樹脂組成物中にさらに有機溶剤を加えることで樹脂ワニスとして調整することもできる。

【００５８】

本発明の樹脂組成物は、長期密着信頼性に優れ、かつ回路埋め込み性に優れるため、多層プリント配線板の絶縁層形成用樹脂組成物として好適に使用することができる。更に、メッキにより導体層を形成するための樹脂組成物（メッキにより導体層を形成する多層プリント配線板の絶縁層形成用樹脂組成物）として好適に使用することができ、更に多層プリント配線板の回路埋め込み用樹脂組成物、多層プリント配線板のビルドアップ層形成用樹脂組成物として好適である。

【００５９】

本発明の樹脂組成物は、熱硬化してなる硬化物として使用することができる。熱硬化の条件は、樹脂組成物中の樹脂成分の種類、含有量などに応じて適宜選択すればよいが、好ましくは９０℃～２２０℃で２０分～１８０分、より好ましくは１５０℃～２１０℃で３０～１２０分の範囲で選択される。また、２段階以上に分けて熱硬化を行っても良い。

【００６０】

本発明の樹脂組成物の形態としては、特に限定されないが、接着フィルム、プリプレグ等のシート状積層材料、回路基板（積層板用途、多層プリント配線板用途等）に適用することが出来る。本発明の樹脂組成物は、ワニス状態で回路基板に塗布して絶縁層を形成することもできるが、工業的には一般に、接着フィルム、プリプレグ等のシート状積層材料の形態で用いるのが好ましい。樹脂組成物の軟化点は、シート状積層材料のラミネート性の観点から４０～１５０℃が好ましい。

【００６１】

＜シート状積層材料＞

（接着フィルム）

本発明の接着フィルムは、支持体上に樹脂組成物層が形成されたものであり、当業者に公知の方法、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを調製し、この樹脂ワニスを、ダイコーターなどを用いて、支持体に塗布し、更に加熱、あるいは熱風吹きつけ等により有機溶剤を乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

【００６２】

有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、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類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、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媒等を挙げることができる。有機溶剤は２種以上を組みわせて用いてもよい。

【００６３】

乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有量が１０質量％以下、好ましくは５質量％以下となるように乾燥させる。ワニス中の有機溶剤量、有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば３０～６０質量％の有機溶剤を含むワニスを５０～１５０℃で３～１０分程度乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

【００６４】

接着フィルムにおいて形成される樹脂組成物層の厚さは、導体層の厚さ以上とするのが好ましい。回路基板が有する導体層の厚さは通常５～７０μｍの範囲であるので、樹脂組成物層は１０～１００μｍの厚さを有するのが好ましい。薄膜化の観点から、１５～８０μｍがより好ましく、２０～５０μｍが更に好ましい。

【００６５】

支持体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンのフィルム、ポリエチレンテレフタレート（以下「ＰＥＴ」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルのフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルムなどの各種プラスチックフィルムが挙げられる。また離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを使用してもよい。中でも、汎用性の点から、プラスチックフィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムがより好ましい。支持体及び後述する保護フィルムには、マッド処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また、シリコーン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等の離型剤で離型処理が施してあってもよい。

【００６６】

支持体の厚さは特に限定されないが、１０～１５０μｍが好ましく、２５～５０μｍがより好ましい。

【００６７】

樹脂組成物層の支持体が密着していない面には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。保護フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、１～４０μｍである。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。接着フィルムは、ロール状に巻きとって貯蔵することもできる。

【００６８】

（プリプレグ）

本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物をシート状補強基材にホットメルト法又はソルベント法により含浸させ、加熱して半硬化させることにより製造することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物がシート状補強基材に含浸した状態となるプリプレグとすることができる。シート状補強基材としては、例えば、ガラスクロスやアラミド繊維等のプリプレグ用繊維として常用されている繊維からなるものを用いることができる。そして支持体上にプリプレグが形成されたものが好適である。

【００６９】

ホットメルト法は、樹脂組成物を有機溶剤に溶解することなく、支持体上に一旦コーティングし、それをシート状補強基材にラミネートする、あるいはダイコーターによりシート状補強基材に直接塗工するなどして、プリプレグを製造する方法である。またソルベント法は、接着フィルムと同様にして樹脂を有機溶剤に溶解して樹脂ワニスを調製し、このワニスにシート状補強基材を浸漬し、樹脂ワニスをシート状補強基材に含浸させ、その後乾燥させる方法である。また、接着フィルムをシート状補強基材の両面から加熱、加圧条件下、連続的に熱ラミネートすることでプリプレグを調製することもできる。支持体や保護フィルム等も接着フィルムと同様に用いることができる。

【００７０】

＜シート状積層材料を用いた多層プリント配線板＞

次に、上記のようにして製造したシート状積層材料を用いて多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

【００７１】

まず、シート状積層材料を、真空ラミネーターを用いて回路基板の片面又は両面にラミネート（積層）する。回路基板に用いられる基板としては、例えば、ガラスエポキシ基板、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、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等が挙げられる。なお、ここで回路基板とは、上記のような基板の片面又は両面にパターン加工された導体層（回路）が形成されたものをいう。また導体層と絶縁層とを交互に積層してなる多層プリント配線板において、該多層プリント配線板の最外層の片面又は両面がパターン加工された導体層（回路）となっているものも、ここでいう回路基板に含まれる。なお導体層表面には、黒化処理、銅エッチング等により予め粗化処理が施されていてもよい。

【００７２】

上記ラミネートにおいて、シート状積層材料が保護フィルムを有している場合には該保護フィルムを除去した後、必要に応じてシート状積層材料及び回路基板をプレヒートし、シート状積層材料を加圧及び加熱しながら回路基板にラミネートする。本発明のシート状積層材料においては、真空ラミネート法により減圧下で回路基板にラミネートする方法が好適に用いられる。ラミネートの条件は、特に限定されるものではないが、例えば、圧着温度（ラミネート温度）を好ましくは７０～１４０℃、圧着圧力（ラミネート圧力）を好ましくは１～１１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}（９．８×１０^{4}～１０７．９×１０^{4}Ｎ／ｍ^{2}）とし、圧着時間（ラミネート時間）を好ましくは５～１８０秒とし、空気圧２０ｍｍＨｇ（２６．７ｈＰａ）以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。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。真空ラミネートは、市販の真空ラミネーターを使用して行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン（株）製バキュームアップリケーター、（株）名機製作所製真空加圧式ラミネーター、（株）日立インダストリイズ製ロール式ドライコータ、日立エーアイーシー（株）製真空ラミネーター等を挙げることができる。

【００７３】

シート状積層材料を回路基板にラミネートした後、室温付近に冷却してから、支持体を剥離する場合は剥離し、樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物を形成することで、回路基板上に絶縁層を形成することができる。熱硬化の条件は、前述したとおりである。絶縁層を形成した後、硬化前に支持体を剥離しなかった場合は、必要によりここで剥離することもできる。

【００７４】

また、シート状積層材料を、真空プレス機を用いて回路基板の片面又は両面に積層することもできる。減圧下、加熱及び加圧を行う積層工程は、一般の真空ホットプレス機を用いて行うことが可能である。例えば、加熱されたＳＵＳ板等の金属板を支持体層側からプレスすることにより行うことができる。プレス条件は、減圧度を通常１×１０$^{-2}$ＭＰａ以下、好ましくは１×１０$^{-3}$ＭＰａ以下の減圧下とする。加熱及び加圧は、１段階で行うことも出来るが、樹脂のしみだしを制御する観点から２段階以上に条件を分けて行うのが好ましい。例えば、１段階目のプレスを、温度が７０～１５０℃、圧力が１～１５ｋｇｆ／ｃｍ２の範囲、２段階目のプレスを、温度が１５０～２００℃、圧力が１～４０ｋｇｆ／ｃｍ２の範囲で行うのが好ましい。各段階の時間は３０～１２０分で行うのが好ましい。このように樹脂組成物層を熱硬化することにより回路基板上に絶縁層を形成することができる。市販されている真空ホットプレス機としては、例えば、ＭＮＰＣ－Ｖ－７５０－５－２００（株）名機製作所製）、ＶＨ１－１６０３（北川精機（株）製）等が挙げられる。

【００７５】

次いで、回路基板上に形成された絶縁層に穴開け加工を行ってビアホール、スルーホールを形成する。穴あけ加工は、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等の公知の方法により、また必要によりこれらの方法を組み合わせて行うことができるが、炭酸ガスレーザー、ＹＡＧレーザー等のレーザーによる穴あけ加工が最も一般的な方法である。穴あけ加工前に支持体を剥離しなかった場合は、ここで剥離することになる。

【００７６】

次いで、絶縁層表面に粗化処理を行う。乾式の粗化処理の場合はプラズマ処理等が挙げられ、湿式の粗化処理の場合は膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化処理及び中和液による中和処理をこの順に行う方法が挙げられる。湿式の粗化処理の方が、絶縁層表面に凸凹のアンカーを形成しながら、ビアホール内のスミアを除去することができる点で好ましい。膨潤液による膨潤処理は、絶縁層を５０～８０℃で５～２０分間（好ましくは５５～７０℃で８～１５分間）、膨潤液に浸漬させることで行われる。膨潤液としてはアルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられ、好ましくはアルカリ溶液であり、該アルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液等が挙げられる。市販されている膨潤液としては、例えば、アトテックジャパン（株）製のスウェリング・ディッ

プ・セキュリガンスＰ（Swelling Dip Securiganth P）、スウェリング・ディップ・セキュリガンスＳＢＵ（Swelling Dip Securiganth SBU）等を挙げることができる。酸化剤による粗化処理は、絶縁層を６０～８５℃で１０～３０分間（好ましくは７０～８０℃で１５～２５分間）、酸化剤溶液に浸漬させることで行われる。酸化剤としては、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液に過マンガン酸カリウムや過マンガン酸ナトリウムを溶解したアルカリ性過マンガン酸溶液、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素／硫酸、硝酸等を挙げることができる。また、アルカリ性過マンガン酸溶液における過マンガン酸塩の濃度は５～１０重量％とするのが好ましい。市販されている酸化剤としては、例えば、アトテックジャパン（株）製のコンセントレート・コンパクト　ＣＰ、ドージングソリューション　セキュリガンスＰ等のアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。中和液による中和処理は、３０～５０℃で３～１０分間（好ましくは３５～４５℃で３～８分間）、中和液に浸漬させることで行われる。中和液としては、酸性の水溶液が好ましく、市販品としては、アトテックジャパン（株）製のリダクションソリューシン・セキュリガントＰが挙げられる。

【００７７】

ここで、粗化処理後の硬化物表面の算術平均粗さ（Ｒａ値）は、微細配線形成の観点から、２００ｎｍ以下が好ましく、１５０ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下が更に好ましい。また、算術平均粗さ（Ｒａ値）の下限値は、特に制限は無く、１０ｎｍ以上、３０ｎｍ以上などとなる。さらに、硬化物表面の二乗平均平方根粗さ（Ｒｑ値）は硬化物表面の局所的な状態が反映されるため、Ｒｑ値の把握により緻密で平滑な硬化物表面になっていることが確認できる。二乗平均平方根粗さ（Ｒｑ値）は緻密で平滑な硬化物表面とするために、３００ｎｍ以下が好ましく、２００ｎｍ以下がより好ましく、１５０ｎｍ以下が更に好ましく、１００ｎｍ以下が特に好ましい。また、二乗平均平方根粗さ（Ｒｑ値）の下限値は、ピール強度を安定化させるという観点から、２０ｎｍ以上が好ましく、３０ｎｍ以上がより好ましい。具体的には、後述する「算術平均粗さ（Ｒａ値）、二乗平均平方根粗さ（Ｒｑ値）の測定」で記載しているように、非接触型表面粗さ計（ビーコインスツルメンツ社製ＷＹＫＯ　ＮＴ３３００）を用いて、ＶＳＩコンタクトモード、５０倍レンズにより測定範囲を１２１μｍ×９２μｍとして測定することができる。

【００７８】

次いで、乾式メッキ又は湿式メッキにより、粗化処理後の絶縁層上に導体層を形成する。乾式メッキとしては、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の公知の方法を使用することができる。湿式メッキとしては、無電解メッキと電解メッキとを組み合わせて導体層を形成する方法、導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成する方法、等が挙げられる。粗化処理後の絶縁層上に導体層を形成した後は、密着向上のためにアニール処理を行うことが好ましい。アニール処理は、１４０～２００℃で３０～９０分間行うことが好ましく、１５０～２００℃で３０～６０分間行うことがより好ましい。

【００７９】

ここで、本発明において長期密着信頼性は、回路基板について高温高湿下での環境試験を行い、その環境試験後のメッキピール強度を測定することで確認することができ、環境試験装置としては高度加速寿命試験装置ＰＭ４２２(楠本化成(株)製)を使用することができる。具体的には、粗化処理後の硬化物表面にメッキにより導体層を形成し、該硬化物表面と該導体層との環境試験後のメッキピール強度を測定する。環境試験条件としては、１３０℃、８５％ＲＨ、１００時間放置する条件等が挙げられる。

【００８０】

環境試験後のメッキピール強度は、硬化物（絶縁層）と導体層とを十分に密着させておくために０．２５ｋｇｆ／ｃｍ以上が好ましく、０．２６ｋｇｆ／ｃｍ以上がより好ましく、０．２７ｋｇｆ／ｃｍ以上が更に好ましい。環境試験後のめっきピール強度の上限値は高いほどよく、特に制限は無いが、一般的に０．８ｋｇｆ／ｃｍ以下、０．７ｋｇｆ／ｃｍ以下、０．６ｋｇｆ／ｃｍ、０．５ｋｇｆ／ｃｍ以下などとなる。

【００８１】
その後のパターン形成の方法として、例えば、当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができ、上述の一連の工程を複数回繰り返すことで、ビルドアップ層を多段に積層した多層プリント配線板とすることができる。
【００８２】
また、上記のようにして製造したシート状積層材料を用いて多層プリント配線板を製造する方法の他の例を説明する。
【００８３】
上述と同様にして、シート状積層材料を、真空ラミネーターを用いて回路基板の片面又は両面にラミネートした後、室温付近に冷却してから、支持体を剥離し、さらに銅箔をラミネートする。ラミネートは上述した条件と同様である。
【００８４】
次いで、上述と同様にして、樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物を形成することで、回路基板上に絶縁層を形成する。これにより、硬化物表面に銅箔が積層されたことになる。熱硬化の条件は上述した条件と同様である。
【００８５】
ここで、本発明における長期密着信頼性は、環境試験後の銅箔ピール強度を測定することで確認することもできる。具体的には、硬化物表面と銅箔との環境試験後の銅箔ピール強度を測定する。環境試験条件としては、１３０℃、８５％ＲＨ、１００時間放置する条件等が挙げられる。
【００８６】
環境試験後の銅箔ピール強度は、絶縁層と導体層とを十分に密着させておくために０．３ｋｇｆ／ｃｍ以上が好ましく、０．３３ｋｇｆ／ｃｍ以上がより好ましい。環境試験後の銅箔ピール強度の上限値は高いほどよく、特に制限は無いが、一般的に０．８ｋｇｆ／ｃｍ以下、０．７ｋｇｆ／ｃｍ以下、０．６ｋｇｆ／ｃｍ、０．５ｋｇｆ／ｃｍ以下などとなる。
【００８７】
その後、適宜、穴開け加工等を行い、サブトラクティブ法等で配線パターンを形成し、ビルドアップ層を多段に積層した多層プリント配線板とすることができる。
【００８８】
＜半導体装置＞
本発明の多層プリント配線板を用いることで半導体装置を製造することができる。本発明の多層プリント配線板の導通箇所に、半導体チップを実装することにより半導体装置を製造することができる。「導通箇所」とは、「多層プリント配線板における電気信号を伝える箇所」であって、その場所は表面であっても、埋め込まれた箇所であってもいずれでも構わない。また、半導体チップは半導体を材料とする電気回路素子であれば特に限定されない。
【００８９】
本発明の半導体装置を製造する際の半導体チップの実装方法は、半導体チップが有効に機能しさえすれば、特に限定されないが、具体的には、ワイヤボンディング実装方法、フリップチップ実装方法、バンプなしビルドアップ層（ＢＢＵＬ）による実装方法、異方性導電フィルム（ＡＣＦ）による実装方法、非導電性フィルム（ＮＣＦ）による実装方法、などが挙げられる。
【実施例】
【００９０】
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。なお、「部」は質量部を意味する。まずは各種測定方法・評価方法について説明する。
【００９１】
＜メッキ試験による長期密着信頼性評価＞

（１）内層回路基板の下地処理
内層回路を形成したガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ１８μｍ、基板厚み０．３ｍｍ、松下電工（株）製Ｒ５７１５ＥＳ）の両面をメック（株）製ＣＺ８１００にて１ｕｍエッチングして銅表面の粗化処理をおこなった。
【００９２】
（２）接着フィルムのラミネート
実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーターＭＶＬＰ-５００（名機（株）製商品名）を用いて、内層回路基板の両面にラミネートした。ラミネートは、３０秒間減圧して気圧を１３ｈＰａ以下とし、その後３０秒間、１００℃、圧力０．７４ＭＰａで圧着することにより行った。
【００９３】
（３）樹脂組成物の硬化
ラミネートされた基板を１００℃、３０分続けて１８０℃、３０分の硬化条件で樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成した。その後、ポリエチレンテレフタレート(ＰＥＴ)支持フィルムを剥離した。
【００９４】
（４）粗化処理
絶縁層を形成した内層回路基板を、膨潤液である、アトテックジャパン（株）のジエチレングリコールモノブチルエーテル含有のスエリングディップ・セキュリガントＰ（グリコールエーテル類、水酸化ナトリウムの水溶液）に、６０℃で１０分間浸漬した。次に粗化液として、アトテックジャパン（株）のコンセントレート・コンパクトＰ（ＫＭｎＯ４：６０ｇ／Ｌ、ＮａＯＨ：４０ｇ／Ｌの水溶液）に、８０℃で２０分間浸漬した。最後に中和液として、アトテックジャパン（株）のリダクションショリューシン・セキュリガントＰ（硫酸の水溶液）に４０℃で５分間浸漬した。８０℃で３０分乾燥後、この基板を評価基板Ａとした。
【００９５】
（５）セミアディティブ工法によるメッキ
評価基板Ａを、$PdCl_2$を含む無電解メッキ用溶液に４０℃で５分間浸漬し、次に無電解銅メッキ液に２５℃で２０分間浸漬した。１５０℃にて３０分間加熱してアニール処理を行った後に、エッチングレジストを形成し、エッチングによるパターン形成の後に、硫酸銅電解メッキを行い、３０μｍの厚さで導体層を形成した。次に、アニール処理を１９０℃にて６０分間行った。この基板を評価基板Ｂとした。
【００９６】
（６）算術平均粗さ（Ｒａ値）、二乗平均平方根粗さ（Ｒｑ値）の測定
評価基板Ａを、非接触型表面粗さ計（ビーコインスツルメンツ社製ＷＹＫＯ　ＮＴ３３００）を用いて、ＶＳＩコンタクトモード、５０倍レンズにより測定範囲を１２１μｍ×９２μｍとして得られる数値によりＲａ値、Ｒｑ値を求めた。それぞれ１０点の平均値を求めることにより測定した。
【００９７】
（７）メッキ導体層の引き剥がし強さ（メッキピール強度）の測定
評価基板Ｂを高度加速寿命試験装置ＰＭ４２２(楠本化成(株)製)にて、１３０℃、８５％ＲＨの条件で１００時間の加速環境試験に晒した。その後、評価基板Ｂの導体層に、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍの部分の切込みをいれ、この一端を剥がしてつかみ具（株式会社ティー・エス・イー、オートコム型試験機　ＡＣ－５０Ｃ－ＳＬ）で掴み、インストロン万能試験機を用いて、室温中にて、５０ｍｍ／分の速度で垂直方向に３５ｍｍを引き剥がした時の荷重（ｋｇｆ／ｃｍ）を測定し、環境試験後のメッキピール強度とした。環境試験後のメッキピール強度が０．２５ｋｇｆ／ｃｍ以上のものを「○」と評価し、０．２５ｋｇｆ／ｃｍ未満のものを「×」と評価した。
【００９８】
＜銅箔試験による長期密着信頼性評価＞

（１）内層回路基板の下地処理
内層回路を形成したガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ１８μｍ、基板厚み０．３ｍｍ、松下電工（株）製Ｒ５７１５ＥＳ）の両面をメック（株）製ＣＺ８１００にて１ｕｍエッチングして銅表面の粗化処理をおこなった。
【００９９】
（２）接着フィルムのラミネート
実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーターＭＶＬＰ-５００（名機（株）製商品名）を用いて、積層板の両面にラミネートした。ラミネートは、３０秒間減圧して気圧を１３ｈＰａ以下とし、その後３０秒間、１００℃、圧力０．７４ＭＰａで圧着することにより行った。
【０１００】
（３）銅箔の下地処理
三井金属鉱山(株)製３ＥＣ－ＩＩＩ（電界銅箔、３５μｍ）の光沢面をメック(株)製メックエッチボンドＣＺ－８１００に浸漬して銅表面に粗化処理（１ｕｍエッチング）を行った。
【０１０１】
（４）銅箔のラミネートと絶縁層形成
上記（２）においてラミネートされた接着フィルムからＰＥＴフィルムを剥離し、上記（３）で処理した銅箔の光沢面を樹脂組成物層側にし、上記（２）と同様の条件で、銅箔を、回路基板両面に形成された樹脂組成物層上にラミネートを行った。１００℃、３０分続けて１８０℃、３０分、さらに１９０℃、６０分の硬化条件で樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成することで、評価基板Ｃを作製した。
【０１０２】
（５）銅箔導体層の引き剥がし強さ（銅箔ピール強度）の測定＞
評価基板Ｃを高度加速寿命試験装置ＰＭ４２２(楠本化成(株)製)にて、１３０℃、８５％ＲＨの条件で１００時間の加速環境試験に晒した。その後、評価基板Ｃの銅箔に、幅１０ｍｍ、長さ１００ｍｍの部分の切込みをいれ、この一端を剥がしてつかみ具（株式会社ティー・エス・イー、オートコム型試験機　ＡＣ－５０Ｃ－ＳＬ）で掴み、インストロン万能試験機を用いて、室温中にて、５０ｍｍ／分の速度で垂直方向に３５ｍｍを引き剥がした時の荷重（ｋｇｆ／ｃｍ）を測定し、環境試験後の銅箔ピール強度とした。環境試験後の銅箔ピール強度が０．３ｋｇｆ／ｃｍ以上のものを「○」と評価し、０．３ｋｇｆ／ｃｍ未満のものを「×」と評価した。
【０１０３】
〔樹脂埋め込み性の評価〕
（１）基板の下地処理
ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板［銅箔の厚さ３５μｍ、基板厚み０．３ｍｍ、松下電工（株）製Ｒ５７１５ＥＳ］にＩＰＣ　ＭＵＬＴＩ－ＰＵＲＰＯＳＥ　ＴＥＳＴ　ＢＯＡＲＤ　ＮＯ．　ＩＰＣ　Ｂ－２５のパターン（ライン／スペース＝１７５／１７５ｕｍの櫛歯パターン（残銅率５０％））を形成し、両面をメック（株）製ＣＺ８１００に浸漬して銅表面の粗化処理をおこなった。
（２）接着フィルムのラミネート
実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーターＭＶＬＰ－５００（名機（株）製商品名）を用いて、樹脂組成物面に接するように、ラミネートした。ラミネートは、３０秒間減圧して気圧を１３ｈＰａ以下とし、その後３０秒間、１００℃、圧力０．７４ＭＰａで圧着させることにより行った。次いで、１００℃、圧力０．５ＭＰａの条件で６０秒間ホットプレスした。
（３）樹脂組成物の硬化
ラミネートされた基板を１００℃、３０分続けて１８０℃、３０分の硬化条件で樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成した。その後、ポリエチレンテレフタレート(ＰＥＴ)支持フィルムを剥離した。

（４）樹脂表面の埋め込み性
ライン／スペース＝１７５／１７５ｕｍの櫛歯パターン上の絶縁層を表面からマイクロ光学顕微鏡で観察し、ボイドなくしっかりと埋め込まれているものを「○」とし、ボイド発生や樹脂の浮きがあるものを「×」とした。

【０１０４】
＜実施例１＞
ビスフェノール型エポキシ樹脂（新日鐵化学（株）製「ＺＸ１０５９」、ビスフェノールＡ型とビスフェノールＦ型の１：１混合品、エポキシ当量約１６９）３部、ナフタレン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ（株）製「ＨＰ４０３２ＳＳ」、エポキシ当量約１４４）３部、結晶性２官能エポキシ樹脂（三菱化学（株）製「ＹＸ４０００ＨＫ」、エポキシ当量約１８５）１２部、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ（株）製「ＨＰ７２００Ｈ」、エポキシ当量約２７５）９部、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「ＹＬ７５５３ＢＨ３０」、固形分３０質量％のＭＥＫ溶液）１０部を、ソルベントナフサ３０部に撹拌しながら加熱溶解させた。室温にまで冷却後、そこへ、活性エステル化合物（ＤＩＣ（株）製「ＨＰＣ８０００－６５Ｔ」、活性基当量約２２３の不揮発分６５質量％のトルエン溶液）４０部、硬化促進剤（４－ジメチルアミノピリジン、固形分５質量％のＭＥＫ溶液）３部、シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂（荒川化学工業（株）製「コンポセランＥ１５０」、固形分５０％のメチルイソブチルケトンとメタノールの混合溶液、エポキシ当量９１０、２５℃の粘度２０ｍＰａ・ｓ）５部、フェニルアミノシラン系カップリング剤（信越化学工業（株）製、「ＫＢＭ５７３」）で表面処理された球形シリカ（平均粒径０．２５μｍ、（株）アドマテックス製「ＳＯＣ１」、単位表面積当たりのカーボン量０．３６ｍｇ／ｍ^2）１４０部、を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。
次いで、離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム（リンテック（株）製「ＡＬ５」、厚さ３８μｍ）の離型面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが３０μｍとなるように樹脂ワニスを均一に塗布し、８０～１２０℃（平均１００℃）で４分間乾燥させて、接着フィルムを作製した。

【０１０５】
＜実施例２＞
ナフタレン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ（株）製「ＨＰ４０３２ＳＳ」、エポキシ当量約１４４）５部、結晶性２官能エポキシ樹脂（三菱化学（株）製「ＹＸ４０００ＨＫ」、エポキシ当量約１８５）５部、ビフェニル型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製「ＮＣ３０００Ｈ」、エポキシ当量約２８８）１２部、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「ＹＬ７５５３ＢＨ３０」、固形分３０質量％のＭＥＫ溶液）１０部を、ソルベントナフサ３０部に撹拌しながら加熱溶解させた。室温にまで冷却後、そこへ、ビスフェノールＡジシアネートのプレポリマー（ロンザジャパン（株）製「ＢＡ２３０Ｓ７５」、シアネート当量約２３２、不揮発分７５質量％のＭＥＫ溶液）２０部、フェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂（ロンザジャパン（株）製「ＰＴ３０Ｓ」、シアネート当量約１３３、不揮発分８５質量％のＭＥＫ溶液）６部、硬化促進剤（４－ジメチルアミノピリジン、固形分５質量％のＭＥＫ溶液）０．４部、硬化促進剤（東京化成（株）製、コバルト（III）アセチルアセトナート、固形分１質量％のＭＥＫ溶液）３部、シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂（荒川化学工業（株）製「コンポセランＥ１５０」、固形分５０％のメチルイソブチルケトンとメタノールの混合溶液、エポキシ当量９１０、２５℃の粘度２０ｍＰａ・ｓ）２部、フェニルアミノシラン系カップリング剤（信越化学工業（株）製、「ＫＢＭ５７３」）で表面処理された球形シリカ（平均粒径０．５μｍ、（株）アドマテックス製「ＳＯＣ２」、単位表面積当たりのカーボン量０．３９ｍｇ／ｍ^2）１００部、を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次いで、実施例１と同様にして、接着フィルムを作製した。

【０１０６】
＜実施例３＞

ビスフェノール型エポキシ樹脂（新日鐵化学（株）製「ＺＸ１０５９」、ビスフェノールＡ型とビスフェノールＦ型の１：１混合品、エポキシ当量約１６９）３部、ナフタレン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ（株）製「ＨＰ４０３２ＳＳ」、エポキシ当量約１４４）３部、結晶性２官能エポキシ樹脂（三菱化学（株）製「ＹＸ４０００ＨＫ」、エポキシ当量約１８５）５部、ビフェニル型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製「ＮＣ３０００Ｈ」、エポキシ当量約２８８）１２部、フェノキシ樹脂（三菱化学（株）製「ＹＬ７５５３ＢＨ３０」、固形分３０質量％のＭＥＫ溶液）１０部を、ソルベントナフサ３０部に撹拌しながら加熱溶解させた。室温にまで冷却後、そこへ、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤（ＤＩＣ（株）製「ＬＡ－１３５６」水酸基当量１４６の固形分６０％のＭＥＫ溶液）１０部、ナフタレン型硬化剤（新日鐵化学（株）製「ＳＮ－４８５」水酸基当量２１５の固形分６０％のＭＥＫ溶液）１０部、硬化促進剤（４－ジメチルアミノピリジン、固形分５質量％のＭＥＫ溶液）１部、シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂（荒川化学工業（株）製「コンポセランＥ１５０」、固形分５０％のメチルイソブチルケトンとメタノールの混合溶液、エポキシ当量９１０、２５℃の粘度２０ｍＰａ・ｓ）１０部、フェニルアミノシラン系カップリング剤（信越化学工業（株）製、「ＫＢＭ５７３」）で表面処理された球形シリカ（平均粒径０．５μｍ、（株）アドマテックス製「ＳＯＣ２」、単位表面積当たりのカーボン量０．３９ｍｇ／ｍ^2）１００部、を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次いで、実施例１と同様にして、接着フィルムを作製した。

【０１０７】

＜実施例４＞

実施例１のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂５部を、１．２部に変更すること以外は、実施例１と全く同様にして接着フィルムを作製した。

【０１０８】

＜比較例１＞

実施例１のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を添加しないこと以外は、実施例１と全く同様にして接着フィルムを作製した。

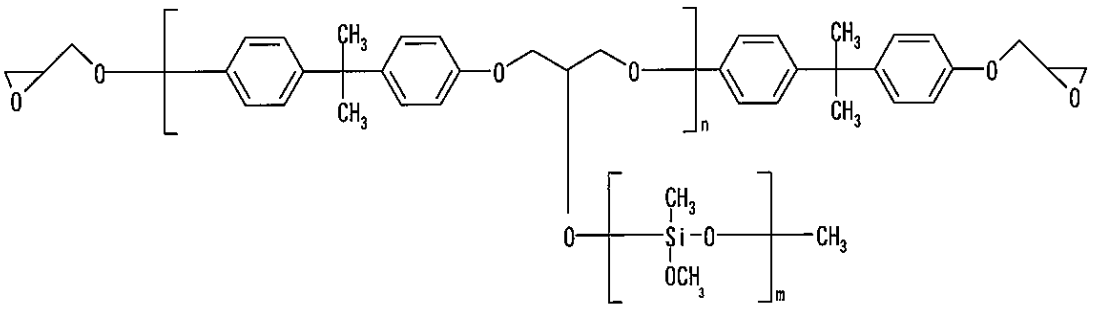
【０１０９】

＜比較例２＞

実施例１のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂５部を添加せず、エポキシ樹脂シリカハイブリッド（荒川化学工業（株）製「コンポセランＥ２０１」、固形分９０％のメチルイソブチルケトンとメタノールの混合溶液、エポキシ当量２８５）２．５部、フェノール樹脂シリカハイブリッド（荒川化学工業（株）製「コンポセランＰ５０２」（下式（６））、固形分７３％のメチルイソブチルケトンとメタノールの混合溶液、水酸基当量３００）２．５部を添加する以外は、実施例１と全く同様にして接着フィルムを作製した。

【０１１０】

【化６】

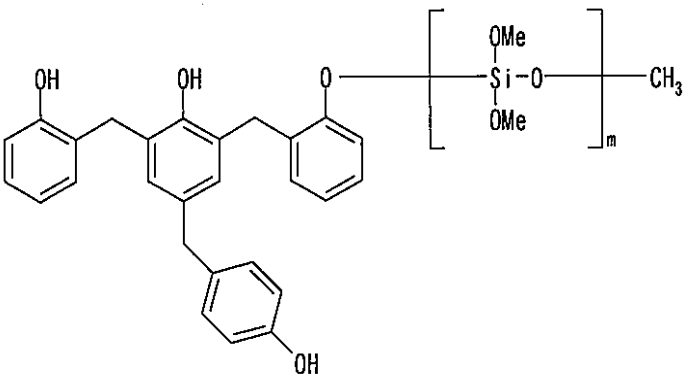


（６）

（式中、ｎは１～１０、ｍは１～１０を表す。）

【０１１１】

【化７】



(7)

（式中、ｍは１～１０を表す。）

【０１１２】

＜比較例３＞

実施例２のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂を添加しないこと以外は、実施例２と全く同様にして接着フィルムを作製した。

【０１１３】

＜比較例４＞

実施例３のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂１０部を、２０部に増量すること以外は、実施例３と全く同様にして接着フィルムを作製した。

【０１１４】

結果を表１に示す。

【０１１５】

【表１】

不揮発成分換算		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)エポキシ樹脂	HP4032SS	3	5	3	3	3	3	5	3
	ZX1059	3		3	3	3	3		3
	YX4000HK	12	5	5	12	12	12	5	5
	NC3000H		12	12				12	12
	HP-7200H	9			9	9	9		
	E150	2.5	1	5	0.6				10
	E201						2.25		
(B)硬化剤	HPC8000-65T	26			26	26	26		
	LA-1356			6					6
	SN485			6					6
	P502						1.825		
	BA-230S75		15					15	
	PT-30S		5.1					5.1	
(C)無機充填材	SOC2		100	100				100	100
	SOC1	140			140	140	140		
(D)高分子樹脂	YL7553BH30	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)硬化促進剤	DMAP	0.15	0.02	0.05	0.15	0.15	0.15	0.02	0.05
	Co(III)		0.03					0.03	
樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量(質量%)		1.3	0.7	3.5	0.3	0.0	0.0	0.0	6.8
エポキシ樹脂を100質量%とした場合のシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂の含有量(質量%)		8.5	4.3	17.9	2.2	0.0	0.0	0.0	30.3
樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合の硬化剤の含有量(質量%)		13.1	13.8	8.4	13.2	13.3	13.9	13.8	8.1
樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合の無機充填材の含有量(質量%)		70.5	68.4	69.9	71.2	71.4	69.9	68.9	67.5
評価結果	Ra (nm)	60	180	190	65	70	160	210	230
	Rq (nm)	70	260	280	80	90	230	320	350
	環境試験後めっきピール強度 (kgf/cm)	○ 0.32	○ 0.27	○ 0.35	○ 0.30	× 0.20	× 0.16	× 0.20	× 0.21
	環境試験後銅箔ピール強度 (kgf/cm)	○ 0.33	○ 0.31	○ 0.36	○ 0.34	× 0.26	× 0.21	× 0.18	× 0.26
	回路埋め込み性	○	○	○	○	○	×	○	×

【０１１６】

表１に示したとおり、実施例は回路埋め込み性に優れ、かつ長期密着信頼性に優れるこ

とがわかる。一方、比較例１、２、３はシルセスキオキサン変性エポキシ樹脂が添加されておらず、長期密着信頼性が劣っている。比較例２では、シルセスキオキサン構造とは異なるシリカハイブイリッド樹脂を添加しているが、回路埋め込み性が悪く、長期密着信頼性も劣っている。また比較例４は、シルセスキオキサン変性エポキシ樹脂が多すぎるため、回路埋め込み性が悪く、硬化物でのバランスを害し、長期密着信頼性が劣っている。

【産業上の利用可能性】

【０１１７】

樹脂組成物の長期密着信頼性に優れ、かつ回路埋め込み性に優れた樹脂組成物を提供できるようになった。更にそれを用いたシート状積層材料、多層プリント配線板、半導体装置を提供できるようになった。更にこれらを搭載した、コンピューター、携帯電話、デジタルカメラ、テレビ、等の電気製品や、自動二輪車、自動車、電車、船舶、航空機、等の乗物も提供できるようになった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
B32B	***27/20***	***(2006.01)***	B32B	27/18	Z
H05K	***3/46***	***(2006.01)***	B32B	27/20	Z
			H05K	3/46	S

(56)参考文献 国際公開第２０１１／０３２１２０（WO，Ａ１）
特開２０１３－０１０９３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１３２５４１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１７７５５２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１７９７６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２１２２６２（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５０４６８４（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２３３１５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

・ＩＰＣ

Ｃ０８Ｇ	５９／２０
Ｂ３２Ｂ	１５／０８
Ｂ３２Ｂ	２７／１８
Ｂ３２Ｂ	２７／２０
Ｃ０８Ｇ	５９／４０
Ｈ０１Ｌ	２３／１２
Ｈ０５Ｋ	３／４６