

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6313602号  
(P6313602)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 C

H O 1 L 23/12 (2006. 01)

H O 1 L 23/12 N

H O 5 K 1/03 (2006. 01)

H O 5 K 1/03 6 1 O L

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2014-11397 (P2014-11397)  
 (22) 出願日 平成26年1月24日 (2014. 1. 24)  
 (65) 公開番号 特開2014-208764 (P2014-208764A)  
 (43) 公開日 平成26年11月6日 (2014. 11. 6)  
 審査請求日 平成28年12月15日 (2016. 12. 15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-60689 (P2013-60689)  
 (32) 優先日 平成25年3月22日 (2013. 3. 22)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002174  
 積水化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
 (74) 代理人 110001232  
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所  
 (72) 発明者 國川 智輝  
 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株  
 式会社内  
 (72) 発明者 林 達史  
 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株  
 式会社内

審査官 江間 正起

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂材料及び多層基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 種以上のエポキシ樹脂と、活性エステル化合物と、硬化促進剤と、無機充填材とを含み、

エポキシ樹脂材料全体に含まれている各エポキシ樹脂の固形分重量をそれぞれのエポキシ樹脂の当量で除した値を合計したものと、エポキシ樹脂材料全体に含まれている各活性エステル化合物の固形分重量をそれぞれの活性エステルの当量で除した値を合計したもの（但し、エポキシ樹脂材料が前記活性エステル化合物を 1 種含む場合には、エポキシ樹脂材料全体に含まれている活性エステル化合物の固形分重量を活性エステルの当量で除した値）との比が、1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 であり、

前記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂におけるエポキシ当量が 130 以下であり、

前記 2 種以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量の標準偏差（但し、標準偏差は、下記式（1）で求められる平均エポキシ当量  $m$  を平均値として求められる）が、前記 2 種以上のエポキシ樹脂の下記式（1）で求められる平均エポキシ当量  $m$  の 1 / 3 以上である、エポキシ樹脂材料。

平均エポキシ当量  $m = (w_1 + w_2 + \dots + w_n) / (w_1 / m_1 + w_2 / m_2 + \dots + w_n / m_n)$  …… 式（1）

$m_1$  : 1 種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$m_2$  : 2 種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$m_n$  :  $n$  種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$w_1$  : 1 種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$w_2$  : 2 種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$w_n$  :  $n$  種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

【請求項 2】

エポキシ樹脂材料中で、前記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散している、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂材料。

【請求項 3】

前記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が、窒素原子を含むエポキシ樹脂である、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂材料。

10

【請求項 4】

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 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂材料。

【請求項 5】

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 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のエポキシ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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、例えば、デスミア処理される硬化物を得るために好適に用いることができるエポキシ樹脂材料に関する。また、本発明は、上記エポキシ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。

30

【0003】

上記樹脂組成物の一例として、下記の特許文献 1 には、環状オレフィン系樹脂と、活性エステル基を有する化合物とを含む樹脂組成物が開示されている。

【0004】

下記の特許文献 2 には、エポキシ樹脂と、活性エステル化合物と、脂環式構造含有フェノキシ樹脂とを含む樹脂組成物が開示されている。ここでは、樹脂組成物が無機充填材を含んでいてもよいことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開 2006 - 278994 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 111859 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の樹脂組成物では、該樹脂組成物を硬化させた硬化物の誘電正接が、十分に低くないことがある。

【0007】

また、特許文献 1, 2 に記載のような従来の樹脂組成物を用いて絶縁層を形成する際には、樹脂組成物を硬化させた硬化物層を形成し、次に硬化物層にビアを形成した後、硬化

50

物層がデスミア処理されることがある。

【0008】

しかしながら、従来の樹脂組成物では、デスミア処理によって、ビア内のスミアが十分に除去されないことがある。特に、活性エステル化合物を用いた場合には、ビア内のスミアを十分に除去することが困難であるという問題がある。

【0009】

本発明の目的は、誘電正接が低い硬化物を得ることができ、更にデスミア処理によってスミアを効果的に除去することが可能であるエポキシ樹脂材料を提供すること、並びに該エポキシ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】

10

【0010】

本発明の広い局面によれば、2種類以上のエポキシ樹脂と、活性エステル化合物と、硬化促進剤と、無機充填材とを含み、前記2種類以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量と前記活性エステル化合物の活性エステル基当量との比が、 $1:0.8 \sim 1:1.2$ であり、前記2種類以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量の標準偏差が、前記2種類以上のエポキシ樹脂の下記式(1)で求められる平均エポキシ当量 $m$ の $1/3$ 以上である、エポキシ樹脂材料が提供される。

【0011】

平均エポキシ当量  $m = (w_1 + w_2 + \dots + w_n) / (w_1 / m_1 + w_2 / m_2 + \dots + w_n / m_n)$  ……式(1)

20

$m_1$  : 1種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$m_2$  : 2種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$m_n$  :  $n$ 種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$w_1$  : 1種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$w_2$  : 2種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$w_n$  :  $n$ 種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

【0012】

本発明に係るエポキシ樹脂材料のある特定の局面では、該エポキシ樹脂材料中で、前記2種類以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散している。

30

【0013】

本発明に係るエポキシ樹脂材料のある特定の局面では、前記2種類以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂におけるエポキシ当量が130以下である。

【0014】

本発明に係るエポキシ樹脂材料のある特定の局面では、前記2種類以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が、窒素原子を含むエポキシ樹脂である。

【0015】

本発明に係るエポキシ樹脂材料のある特定の局面では、該エポキシ樹脂材料は、フィルム状に成形されたBステージフィルムである。

【0016】

40

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、上述したエポキシ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】

【0017】

本発明に係るエポキシ樹脂材料は、2種類以上のエポキシ樹脂と活性エステル化合物と硬化促進剤と無機充填材とを含み、更に上記2種類以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量と上記活性エステル化合物の活性エステル基当量との比が、 $1:0.8 \sim 1:1.2$ であるので、誘電正接が低い硬化物を得ることができ、更に上記2種類以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量の標準偏差が、上記2種類以上のエポキシ樹脂の上記式(1)で求められる平均エポ

50

キシ当量 $m$ の $1/3$ 以上であるので、デスマア処理によってスミアを効果的に除去することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係るエポキシ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】

【0019】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0020】

10

(エポキシ樹脂材料)

本発明に係るエポキシ樹脂材料は、2種以上のエポキシ樹脂と、活性エステル化合物と、硬化促進剤と、無機充填材とを含む。本発明に係るエポキシ樹脂材料では、上記2種以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量と上記活性エステル化合物の活性エステル基当量との比は、 $1:0.8 \sim 1:1.2$ である。本発明に係るエポキシ樹脂材料では、上記2種以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量の標準偏差が、下記式(1)で求められる平均エポキシ当量 $m$ の $1/3$ 以上である。

【0021】

平均エポキシ当量 $m = (w_1 + w_2 + \dots + w_n) / (w_1 / m_1 + w_2 / m_2 + \dots + w_n / m_n)$  ……式(1)

20

$m_1$  : 1種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$m_2$  : 2種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$m_n$  :  $n$ 種類目のエポキシ樹脂のエポキシ当量

$w_1$  : 1種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$w_2$  : 2種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$w_n$  :  $n$ 種類目のエポキシ樹脂の固形分重量

$n$ は、本発明に係るエポキシ樹脂材料に含まれるエポキシ樹脂の種類数である。

【0022】

さらに、本発明に係るエポキシ樹脂材料では、上記2種以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量と上記活性エステル化合物の活性エステル基当量との比(エポキシ当量:活性エステル基当量)は、 $1:0.8 \sim 1:1.2$ である。

30

【0023】

本発明に係るエポキシ樹脂材料における上述した構成の採用によって、誘電正接が低い硬化物を得ることができ、更にデスマア処理によってスミアを効果的に除去することが可能になる。本発明に係るエポキシ樹脂材料では、短時間でのデスマア処理で、スミアを十分に除去することができる。硬化物の誘電正接が低くなると、硬化物上に配線を形成した際に配線の伝送損失が小さくなる。ビア又はスルーホールなどの貫通孔のスミアを、デスマア処理によって十分に除去することで、硬化物の一方側の配線と他方側の配線との接続信頼性が向上する。特に、本発明に係るエポキシ樹脂材料における上述した構成の採用によって、硬化物において局所的に架橋密度が上がり、極性も上がるので、デスマア処理によってスミアを効果的に除去することが可能になる。

40

【0024】

本発明に係るエポキシ樹脂材料では、上記2種以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量と上記活性エステル化合物の活性エステル基当量との比(エポキシ当量:活性エステル基当量)は、 $1:0.8 \sim 1:1.2$ である。上記範囲内よりもエポキシ当量が相対的に少なくなると、硬化不良を起こし、樹脂強度の低下や耐熱性が悪くなる。上記範囲内よりも活性エステル基当量が相対的に少なくなると、硬化物中に未反応のエポキシ基が残るか、又はエポキシ基-エポキシ基同士の反応により極性基が発生して、誘電正接が悪くなる。上記比(エポキシ当量:活性エステル基当量)は好ましくは $0.9$ 以上、好ましくは $1.1$ 以下である。

50

## 【 0 0 2 5 】

本発明では、2種以上のエポキシ樹脂を用いており、上記比（エポキシ当量：活性エステル基当量）におけるエポキシ当量は、上記エポキシ樹脂全体でのエポキシ当量を意味し、上記エポキシ樹脂全体でのエポキシ当量はエポキシ樹脂材料全体に含まれている各エポキシ樹脂の固形分重量をそれぞれのエポキシ樹脂の当量で除した値を合計したものを意味する。例えば、エポキシ当量が300であるエポキシ樹脂Aを固形分で30重量部と、エポキシ当量が200であるエポキシ樹脂Bを固形分で20重量部とを用いる場合に、式： $30 / 300 + 20 / 200$ により、上記エポキシ当量が求められる。

## 【 0 0 2 6 】

活性エステル化合物を2種以上用いる場合に、上記比（エポキシ当量：活性エステル基当量）における活性エステル基当量は、上記活性エステル化合物全体での活性エステル基当量を意味し、上記活性エステル化合物全体での活性エステル基当量はエポキシ樹脂材料全体に含まれている各活性エステル化合物の固形分重量をそれぞれの活性エステルの当量で除した値を合計したものを意味する。例えば、活性エステルの当量が300である活性エステル化合物Aを固形分で30重量部と、活性エステルの当量が200である活性エステル化合物Bを固形分で20重量部とを用いる場合に、式： $30 / 300 + 20 / 200$ により、上記活性エステル基当量が求められる。

10

## 【 0 0 2 7 】

デスマ処理によってスマアを効果的に除去する観点から、上記標準偏差は、上記平均エポキシ当量mの $1 / 3$ 以上である。上記標準偏差は、上記平均エポキシ当量mの好ましくは $2 / 5$ 以上である。

20

## 【 0 0 2 8 】

本発明に係るエポキシ樹脂材料は、ペースト状であってもよく、フィルム状であってもよい。本発明に係るエポキシ樹脂材料は、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。

## 【 0 0 2 9 】

本発明に係るエポキシ樹脂材料は、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

上記エポキシ樹脂のエポキシ当量（エポキシ基1つ当たりの分子量）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。上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が上記下限以上であると、硬化不良を起こしにくく、機械強度が確保できる。また硬化物の架橋密度が下がり極性が下がるので誘電正接が改善し、誘電正接が低くなる。上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が上記上限以下であると、架橋点間分子量が低下し、耐熱性が向上し、熱信頼性が向上する。また無機充填材の充填量が増えても流動性の高いエポキシ樹脂材料が得られる。また硬化物の架橋密度が上がり極性が上がるのでデスマ性が向上する。

30

## 【 0 0 3 1 】

2種以上のエポキシ樹脂を使用し、上記標準偏差と上記平均エポキシ当量mとの関係を上述した範囲に制御することで、硬化物全体の架橋密度が下がりがつ極性が下がるので、誘電正接を低くすることができる。一方でエポキシ樹脂のエポキシ当量の標準偏差（バラつき）を大きくすることで硬化物中に局所的に架橋密度が高いところができ、そこを起点としてデスマされるのでデスマ性が確保できる。

40

## 【 0 0 3 2 】

以下、本発明に係るエポキシ樹脂材料に用いられる各成分の詳細を説明する。

## 【 0 0 3 3 】

## 〔エポキシ樹脂〕

上記エポキシ樹脂材料に含まれているエポキシ樹脂（エポキシ化合物）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。本発明では、2種以上の

50

エポキシ樹脂を用いる。

【 0 0 3 4 】

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、ビス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。

10

【 0 0 3 5 】

上記エポキシ樹脂は、ビフェニル骨格を有することが好ましく、ビフェニル型エポキシ樹脂であることが好ましい。上記エポキシ樹脂がビフェニル骨格を有することで、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなる。

【 0 0 3 6 】

上記エポキシ樹脂の分子量は 1 0 0 0 以下であることが好ましい。この場合には、エポキシ樹脂材料における無機充填材の含有量が 6 0 重量 % 以上であっても、流動性が高いエポキシ樹脂材料が得られる。このため、エポキシ樹脂材料を基板上にラミネートした場合に、無機充填材を均一に存在させることができる。

【 0 0 3 7 】

20

上記エポキシ樹脂の分子量及び後述する活性エステル化合物の分子量は、上記エポキシ樹脂又は活性エステル化合物が重合体ではない場合、及び上記エポキシ樹脂又は活性エステル化合物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、上記エポキシ樹脂又は活性エステル化合物が重合体である場合は、重量平均分子量を意味する。

【 0 0 3 8 】

2 種以上のエポキシ樹脂は、エポキシ当量が同じ 2 種以上のエポキシ樹脂を用いると標準偏差 = 0 となり、平均エポキシ当量  $m$  の 3 分の 1 以上を満たさないで、エポキシ当量が異なる 2 種以上のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。エポキシ樹脂材料中で、上記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散していることが好ましい。上記エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散していると、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の存在量が少ない領域の形成が抑えられ、結果としてデスマア処理によってスミアをより一層効果的に除去することが可能になる。また、エポキシ当量が異なる 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散していることで、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の存在量が少ない領域の形成が抑えられ、デスマア処理によってスミアをより一層効果的に除去することが可能になる。なお、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が存在しない領域の面積が  $10 \mu\text{m}^2$  未満であれば、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散していると判断される。

30

【 0 0 3 9 】

40

上記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂におけるエポキシ当量は、好ましくは 1 3 0 以下、より好ましくは 1 0 0 以下である。エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂におけるエポキシ当量が上記上限以下であると、平均エポキシ当量  $m$  を適度に低くし、硬化物において架橋点間分子量の増大が抑えられ、硬化物の耐熱性がより一層向上する。上記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂におけるエポキシ当量の下限は特に限定されない。上記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂におけるエポキシ当量は 4 4 以上であってもよい。

【 0 0 4 0 】

上記 2 種以上のエポキシ樹脂のうち、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂は、窒素原

50

子を含むエポキシ樹脂であることが好ましい。この場合には、硬化物の局所的な極性が高くなる結果、デスミア処理によってスミアをより一層効果的に除去することが可能になる。

【 0 0 4 1 】

上記窒素原子を含むエポキシ化合物としては、アミノ基を有するエポキシ樹脂、及びトリアジン環を有するエポキシ樹脂が挙げられ、市販品としては、三菱化学社製「630」や日本化薬社製「GAN」、「GOT」や東都化成社製「YH-434」、「YH-434L」及び日産化学社製「TEPIC-SP」等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

上記2種以上のエポキシ樹脂の全体100重量%中、エポキシ当量が最も低いエポ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50重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。エポキシ当量が最も低いエポキシ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、硬化物のデスミア処理によって、スミアをより一層効果的に除去することが可能になる。

10

【 0 0 4 3 】

[ 活性エステル化合物 ]

上記エポキシ樹脂材料は、上記エポキシ樹脂を硬化させるために、硬化剤を含む。

【 0 0 4 4 】

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。

20

【 0 0 4 5 】

本発明では、上記硬化剤として、活性エステル化合物を用いる。上記硬化剤として、活性エステル化合物を用いると、他の硬化剤を用いた場合と比べて、硬化後の極性基の発生が抑えられ、硬化物の誘電正接が低くなる。なお、硬化物の誘電正接が増加しすぎない程度に、活性エステル化合物とともに、活性エステル化合物以外の硬化剤を用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

上記活性エステル化合物はエポキシ樹脂の硬化剤として機能し、かつ活性エステルを有する化合物であり、特に制限はない。2個以上の活性エステル基を有する化合物が好ましい。上記活性エステル化合物として、従来公知の活性エステル化合物を使用可能である。上記活性エステル化合物は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。

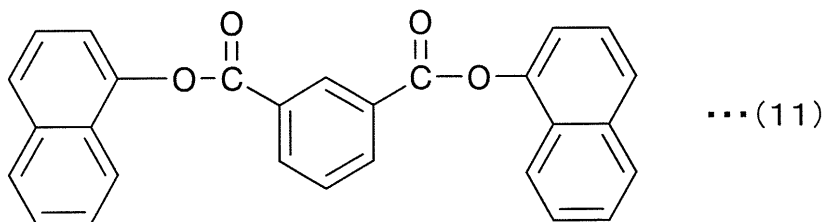
30

【 0 0 4 7 】

上記活性エステル硬化剤の具体例としては、下記式(11)で表される活性エステル化合物及び下記式(12)で表される活性エステル化合物が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

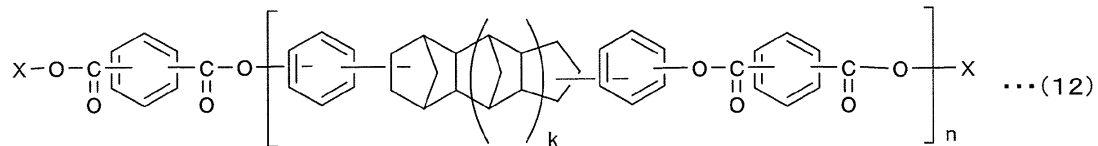
【 化 1 】



40

【 0 0 4 9 】

## 【化 2】



## 【 0 0 5 0 】

上記式 ( 1 2 ) 中、X はそれぞれベンゼン環又はナフタレン環を表し、k は 0 又は 1 を表し、n は繰り返し単位の平均で 0 . 2 5 ~ 1 . 5 を表す。

## 【 0 0 5 1 】

上記活性エステル化合物の市販品としては、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S-65T」、「EXB-9416-70BK」(ナフタレン骨格、DIC 社製、活性エステル基当量約 330)、「HPC-8000-65T」(ジシクロペンタジエン骨格のジフタル酸エステル化物、DIC 社製、活性エステル基当量約 223)、「DC808」(フェノールノボラックのアセチル化物、三菱化学社製、活性エステル基当量約 149)、「YLH1026」(フェノールノボラックのベンゾイル化物、三菱化学社製、活性エステル基当量約 200)、「YLH1030」(三菱化学社製、活性エステル基当量約 201) 、並びに「YLH1048」(三菱化学社製、活性エステル基当量約 245) 等が挙げられる。

## 【 0 0 5 2 】

上記活性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、エポキシ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、流動性が高いエポキシ樹脂材料が得られる。

## 【 0 0 5 3 】

上記活性エステル化合物の分子量は 1000 以下であることが好ましい。この場合には、エポキシ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、流動性が高いエポキシ樹脂材料が得られる。

## 【 0 0 5 4 】

硬化不良をより一層抑えるために樹脂強度をより一層高くする観点からは、上記活性エステル化合物の活性エステル基当量は、好ましくは 500 以下である。硬化物の誘電正接をより一層低くして、硬化物上の金属配線の伝送損失をより一層小さくする観点からは、上記活性エステル化合物の活性エステル基当量は、好ましくは 100 以上である。

## 【 0 0 5 5 】

## [ 硬化促進剤 ]

上記エポキシ樹脂材料が硬化促進剤を含むことにより、硬化速度がより一層速くなる。エポキシ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。

## 【 0 0 5 6 】

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。

## 【 0 0 5 7 】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 5 8 】

10

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。

【 0 0 5 9 】

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。

【 0 0 6 0 】

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 ( I I ) 及びトリスアセチルアセトナートコバルト ( I I I ) 等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

上記硬化促進剤の含有量は特に限定されない。上記エポキシ樹脂材料に含まれている全固形分 1 0 0 重量 % 中、上記硬化促進剤の含有量は好ましくは 0 . 0 1 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、エポキシ樹脂材料が効率的に硬化する。また、上記硬化剤の含有量が上記下限以上であると、硬化不良が起こり難く、耐熱性の低下が抑えられる。上記硬化剤の含有量が上記上限以下であると、エポキシ樹脂材料の保存安定性がより一層良好になる。

20

【 0 0 6 2 】

「固形分」とは、不揮発成分であり、成形又は加熱時に揮発しない成分をいう。

【 0 0 6 3 】

[ 無機充填材 ]

上記エポキシ樹脂材料が無機充填材を含むことにより、硬化物の熱による寸法変化がより一層小さくなる。さらに、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。

30

【 0 0 6 4 】

上記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。

【 0 0 6 5 】

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、上記無機充填材は、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。

40

【 0 0 6 6 】

上記無機充填材の平均粒径は、好ましくは 1 0 n m 以上、より好ましくは 5 0 n m 以上、更に好ましくは 1 5 0 n m 以上、好ましくは 2 0 μ m 以下、より好ましくは 1 0 μ m 以下、更に好ましくは 5 μ m 以下、特に好ましくは 1 μ m 以下である。上記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

50

層高くなる。

【 0 0 6 7 】

上記無機充填材の平均粒径として、50%となるメディアン径(d50)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。

【 0 0 6 8 】

上記無機充填材は、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。上記無機充填材が球状である場合には、上記無機充填材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。

10

【 0 0 6 9 】

上記無機充填材は、表面処理されていることが好ましく、シランカップリング剤により表面処理されていることがより好ましい。これにより、粗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、かつより一層良好な配線間絶縁信頼性及び層間絶縁信頼性を硬化物に付与することができる。

【 0 0 7 0 】

上記カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート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、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。

20

【 0 0 7 1 】

上記エポキシ樹脂材料に含まれる全固形分100重量%中、上記無機充填材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。

30

【 0 0 7 2 】

[ 熱可塑性樹脂 ]

上記エポキシ樹脂材料は、熱可塑性樹脂を含まないか又は含む。上記エポキシ樹脂材料は、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。上記熱可塑性樹脂の使用により、上記エポキシ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。また、上記熱可塑性樹脂の使用により、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、意図しない領域にエポキシ樹脂材料が濡れ拡がり難くなる。上記熱可塑性樹脂は特に限定されない。上記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。

40

【 0 0 7 3 】

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。上記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、意図しない領域にエポキシ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、エポキシ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。

【 0 0 7 4 】

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、ピフェニル骨格、ノボラック骨格、ナフタレン骨

50

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。

【0075】

上記フェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、新日鐵住金化学社製の「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。

【0076】

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10000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。

10

【0077】

上記熱可塑性樹脂の含有量は特に限定されない。本発明に係るエポキシ樹脂材料に含まれる全固形分100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、更により好ましくは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、エポキシ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、エポキシ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、硬化物と金属層との接着強度がより一層高くなる。

20

【0078】

〔溶剤〕

上記エポキシ樹脂材料は、溶剤を含まないか又は含む。上記溶剤の使用により、エポキシ樹脂材料の粘度を好適な範囲に制御でき、樹脂組成物であるエポキシ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。

【0079】

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。

30

【0080】

上記溶剤の多くは、上記エポキシ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200以下、より好ましくは180以下である。上記エポキシ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。エポキシ樹脂材料の塗工性などを考慮して、上記溶剤の含有量は適宜変更可能である。

40

【0081】

〔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、上記エポキシ樹脂材料には、レベリング剤、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エポキシ樹脂以外の他の熱硬化性樹脂を添加してもよい。

【0082】

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

50

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。

【 0 0 8 3 】

上記他の熱硬化性樹脂としては、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。

【 0 0 8 4 】

( B ステージフィルム )

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、溶剤を含む樹脂組成物を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。

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

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。

【 0 0 8 7 】

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。

【 0 0 8 8 】

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。

【 0 0 8 9 】

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、ポリイミド樹脂フィルム、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。

【 0 0 9 0 】

上記エポキシ樹脂材料を回路の絶縁層として用いる場合、エポキシ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。上記エポキシ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  $\mu\text{m}$  以上、好ましくは 200  $\mu\text{m}$  以下である。

【 0 0 9 1 】

( プリント配線板 )

上記エポキシ樹脂材料は、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。

【 0 0 9 2 】

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。

【 0 0 9 3 】

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。

【 0 0 9 4 】

( 銅張り積層板及び多層基板 )

上記エポキシ樹脂材料は、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、上記エポキシ樹脂材料により形成される。

10

【 0 0 9 5 】

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、エポキシ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。

【 0 0 9 6 】

また、上記エポキシ樹脂材料は、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、上記エポキシ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。

20

【 0 0 9 7 】

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処理されていることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

粗化処理方法は、従来公知の粗化処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、粗化処理の前に膨潤処理されていてもよい。

【 0 0 9 9 】

また、上記多層基板は、上記絶縁層の粗化処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。

30

【 0 1 0 0 】

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。

【 0 1 0 1 】

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、上記エポキシ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、上記エポキシ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。

40

【 0 1 0 2 】

図 1 に、本発明の一実施形態に係るエポキシ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。

【 0 1 0 3 】

図 1 に示す多層基板 11 では、回路基板 12 の上面 12 a に、複数層の絶縁層 13 ~ 16 が積層されている。絶縁層 13 ~ 16 は、硬化物層である。回路基板 12 の上面 12 a

50

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。

#### 【0104】

多層基板 11 では、絶縁層 13 ~ 16 が、本発明に係るエポキシ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。

#### 【0105】

(粗化处理及び膨潤処理)

上記エポキシ樹脂材料は、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。

#### 【0106】

本発明に係るエポキシ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。予備硬化の後、かつ粗化处理される前に、硬化物は膨潤処理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。

#### 【0107】

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。

#### 【0108】

上記粗化处理には、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。粗化处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。

#### 【0109】

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。

#### 【0110】

上記粗化处理の方法は特に限定されない。上記粗化处理の方法として、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、硬化物を処理する方法が好適である。上記粗化处理の温度は 50 ~ 85 の範囲内であることが好ましい。上記粗化处理の回数は 1 回又は 2 回であることが好ましい。

## 【 0 1 1 1 】

硬化物の表面の算術平均粗さ  $R_a$  は好ましくは  $50\text{ nm}$  以上、好ましくは  $350\text{ nm}$  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。

## 【 0 1 1 2 】

( デスミア処理 )

上記エポキシ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、 $\text{CO}_2$  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、 $60 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$  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。

10

## 【 0 1 1 3 】

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。デスミア処理が粗化処理を兼ねることもある。

## 【 0 1 1 4 】

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。

20

## 【 0 1 1 5 】

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、 $30 \sim 90\text{ g/L}$  過マンガン酸又は過マンガン酸塩溶液及び  $30 \sim 90\text{ g/L}$  水酸化ナトリウム溶液を用いて、処理温度  $30 \sim 85$  及び  $1 \sim 30$  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  $50 \sim 85$  の範囲内であることが好ましい。

## 【 0 1 1 6 】

上記エポキシ樹脂材料の使用により、スミアを効果的に除去することができ、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。

30

## 【 0 1 1 7 】

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。

## 【 0 1 1 8 】

以下の成分を用いた。

## 【 0 1 1 9 】

( エポキシ樹脂 )

エポキシ樹脂 ( 1 ) ( ビフェニル型エポキシ樹脂 ( 日本化薬社製「 $\text{NC3000-FH-75M}$ 」、エポキシ当量  $315$  )

エポキシ樹脂 ( 2 ) ( ビフェニル型エポキシ樹脂 ( 日本化薬社製「 $\text{NC3000}$ 」、エポキシ当量  $276$  )

40

エポキシ樹脂 ( 3 ) ( ビスA型エポキシ樹脂、日本化薬社製「 $\text{RE-410S}$ 」、エポキシ当量  $178$  )

エポキシ樹脂 ( 4 ) ( トリアジン環エポキシ樹脂、日産化学社製「 $\text{TEPIC-SP}$ 」、エポキシ当量  $100$  )

エポキシ樹脂 ( 5 ) ( p - アミノフェノール型液状エポキシ樹脂、三菱化学社製「 $630$ 」、エポキシ当量  $96$  )

## 【 0 1 2 0 】

( 硬化剤 )

活性エステル化合物 ( 1 ) ( ジシクロペンタジエン骨格のジフタル酸エステル化物、D

50

ＩＣ社製「ＨＰＣ８０００－６５Ｔ」、活性エステル基当量２２３）

活性エステル化合物（２）（ナフタレン骨格型活性エステル、ＤＩＣ社製「ＥＸＢ－９４１６－７０ＢＫ」、活性エステル基当量３３０）

フェノール化合物（アミノトリアジンポラック骨格型フェノール化合物、ＤＩＣ社製「ＬＡ１３５６」、フェノール基当量１４６）

【０１２１】

（硬化促進剤）

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」）

【０１２２】

（無機充填材）

シリカ含有スラリー（シリカ７０重量％：アドマテックス社製「ＳＯ－Ｃ２」、平均粒子径０．５μｍ、アミノシラン処理、シクロヘキサノン３０重量％）

【０１２３】

（熱可塑性樹脂）

フェノキシ樹脂（固形分３０重量％：三菱化学社製「ＹＸ６９５４ＢＨ３０」）

【０１２４】

（実施例１）

エポキシ樹脂（１）５０重量部と、エポキシ樹脂（２）４０重量部と、エポキシ樹脂（４）５重量部と、エポキシ樹脂（５）５重量部と、活性エステル化合物（２）２００重量部と、イミダゾール化合物を７．２重量部と、フェノキシ樹脂１１．９重量部とを、シリカ含有スラリー６６９重量部の中に入れ、攪拌機を用いて１２００ｒｐｍで１時間攪拌し、樹脂組成物を得た。

【０１２５】

離型処理された透明なポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（リンテック社製「ＰＥＴ５０１１５５０」、厚み５０μｍ）の離型処理面に、アブリケーターを用いて、得られた樹脂組成物を乾燥後の厚みが４０μｍとなるように塗工し、１００のギアオープン内で１分間乾燥して、縦２００ｍｍ×横２００ｍｍ×厚み４０μｍの樹脂フィルムの未硬化物を作製した。

【０１２６】

（実施例２～５及び比較例１～９）

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、樹脂組成物及び樹脂フィルムの未硬化物を作製した。

【０１２７】

（評価サンプル１の作製）

ラミネート・半硬化処理：

得られた樹脂フィルムの未硬化物を、ＣＣＬ基板（日立化成工業社製「Ｅ６７９ＦＧ」）に真空ラミネートし、１８０で３０分加熱し、半硬化させた。このようにして、ＣＣＬ基板に樹脂フィルムの半硬化物が積層されている積層体Ａを得た。

【０１２８】

ビア（貫通孔）形成：

得られた積層体Ａの樹脂フィルムの未硬化物に、ＣＯ<sub>2</sub>レーザー（日立ビアメカニクス社製）を用いて、上端での直径が６０μｍ、下端（底部）での直径が４０μｍであるビア（貫通孔）を形成した。このようにして、ＣＣＬ基板に樹脂フィルムの半硬化物が積層されており、かつ樹脂フィルムの半硬化物にビア（貫通孔）が形成されている積層体Ｂを得た。

【０１２９】

ビアの底部の残渣の除去処理：

（ａ）膨潤処理

８０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ガントＰ」

10

20

30

40

50

）に、得られた積層体 B を入れて、10 分間揺動させた。その後、純水で洗浄した。

【0130】

（b）過マンガン酸塩処理（粗化処理及びデスマリア処理）

80 の過マンガン酸カリウム（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」）粗化水溶液に、膨潤処理後の積層体 B を入れて、20 分間揺動させた。次に、25 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」）を用いて 2 分間処理した後、純水で洗浄した。

【0131】

（評価サンプル 2 の作製）

得られた樹脂フィルムの未硬化物を、180 で 90 分加熱し、硬化物を得た。

10

【0132】

（評価）

（1）エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の分布状態

得られた樹脂フィルムの未硬化物をシクロヘキサノンに溶解し、遠心分離でシリカを分離して、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を用いたこと以外は実施例及び比較例と同様にして、樹脂フィルムの未硬化物を作製し、かつ積層体 A を得た。このシリカを含まない樹脂フィルムの未硬化物は、シリカを含む樹脂組成物の未硬化物とシリカの含有の有無のみが相違していた。シリカを含まない樹脂フィルムの未硬化物を用いて得られた積層体 A の表面及び断面をエネルギー分散型 X 線分析（EDX）で測定した。積層体 A において、半硬化物中で、エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散しているか否かを確認した。なお、半硬化物中でのエポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の分散状態は、樹脂フィルムの未硬化物中でのエポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の分散状態に対応する。

20

【0133】

〔エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の分散状態の判定基準〕

：エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が均一に分散（エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が存在しない領域の面積が  $10 \mu\text{m}^2$  未満）

×：エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が不均一に分散（エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂が存在しない領域の面積が  $10 \mu\text{m}^2$  以上）

【0134】

（2）誘電正接の測定

評価サンプル 2 を幅 2 mm、長さ 80 mm の大きさに裁断して 10 枚を重ね合わせて、厚み 400  $\mu\text{m}$  の積層体とし、関東電子応用開発社製「空洞共振摂動法誘電率測定装置 CP521」及びアジレントテクノロジー社製「ネットワークアナライザー E8362B」を用いて、空洞共振法で常温（23）で測定周波数 1 GHz にて誘電正接を測定した。また、誘電正接を下記の基準で判定した。

30

【0135】

〔誘電正接の判定基準〕

：誘電正接が 0.005 未満

：誘電正接が 0.005 以上、0.006 未満

×：誘電正接が 0.006 以上

40

【0136】

（3）ビア底の残渣の除去性の評価

評価サンプル 1 のビアの底部を走査電子顕微鏡（SEM）にて観察し、ビア底の壁面からのスミアの最大長さを測定した。ビア底の残渣の除去性を下記の基準で判定した。

【0137】

〔ビア底の残渣の除去性の判定基準〕

：スミアの最大長さが 3  $\mu\text{m}$  未満

：スミアの最大長さが 3  $\mu\text{m}$  以上 5  $\mu\text{m}$  未満

×：スミアの最大長さが 5  $\mu\text{m}$  以上

50

【 0 1 3 8 】

組成及び結果を下記の表 1 に示す。なお、「 - 」は評価していないことを示す。

【 0 1 3 9 】

【表 1】

| 製品名                       | 固形分濃度<br>(重量%) | 当量  | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 | 比較例<br>7 | 比較例<br>8 | 比較例<br>9 |
|---------------------------|----------------|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| エポキシ樹脂(1)                 | 100            | 315 | 50       | 65       | 70       | 50       | 50       |          |          | 80       |          |          | 100      | 100      | 100      | 100      |
| エポキシ樹脂(2)                 | 100            | 276 | 40       |          |          | 40       | 40       |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| エポキシ樹脂(3)                 | 100            | 178 |          | 20       | 25       |          |          | 70       | 80       | 20       |          | 100      |          |          |          |          |
| エポキシ樹脂(4)                 | 100            | 100 | 5        |          | 5        | 5        | 5        | 30       | 20       |          |          |          |          |          |          |          |
| エポキシ樹脂(5)                 | 100            | 96  | 5        | 15       |          | 5        | 5        |          |          |          | 100      |          |          |          |          |          |
| 活性エステル化合物(1)              | 65             | 223 |          |          |          |          |          |          | 240      |          |          |          |          |          |          |          |
| 活性エステル化合物(2)              | 70             | 330 | 200      | 240      | 200      | 140      | 200      | 300      |          | 180      | 500      | 260      | 150      | 100      | 200      | 150      |
| フェノール化合物                  | 100            | 146 |          |          |          | 20       |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| イミダゾール化合物                 | 100            |     | 7.2      | 8.0      | 7.2      | 7.2      | 8.0      | 9.7      | 7.7      | 5.7      | 13.5     | 8.5      | 6.2      | 5.1      | 7.2      | 6.2      |
| シリカ含有スラリー                 | 70             |     | 669      | 747      | 669      | 669      | 747      | 903      | 713      | 529      | 1254     | 786      | 571      | 474      | 669      | 571      |
| フェノキシ樹脂                   | 30             |     | 11.9     | 13.3     | 11.9     | 11.9     | 13.3     | 16.1     | 12.7     | 9.5      | 22.4     | 14.0     | 10.2     | 8.5      | 11.9     | 10.2     |
| 平均エポキシ当量m                 |                |     | 246.5    | 210.5    | 242.3    | 246.5    | 246.5    | 144.2    | 154.0    | 273.0    | 96.0     | 178.0    | 315.0    | 315.0    | 315.0    | 315.0    |
| エポキシ当量の標準偏差σ              |                |     | 87.7     | 96.5     | 81.9     | 87.7     | 87.7     | 38.6     | 36.0     | 63.2     | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| 標準偏差σ/平均エポキシ当量m           |                |     | 0.36     | 0.46     | 0.34     | 0.36     | 0.36     | 0.27     | 0.23     | 0.23     | -        | -        | -        | -        | -        | -        |
| 当量比(活性エステル基当量/エポキシ当量)     |                |     | 1.0      | 1.1      | 1.0      | 1.1      | 1.0      | 1.0      | 1.1      | 1.0      | 1.0      | 1.0      | 1.0      | 0.7      | 1.3      | 1.0      |
| (1)エポキシ当量が最も低いエポキシ樹脂の分散状態 |                |     | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | -        | ○        | -        | -        | -        | -        | -        |
| (2)誘電正接(1GHz)             |                |     | 0.0043   | 0.0044   | 0.0044   | 0.0045   | 0.0042   | 0.0050   | 0.0055   | 0.0043   | 0.0060   | 0.0050   | 0.0040   | 0.0060   | 0.0044   | 0.0040   |
| (3)ピア底の残渣の除去性             |                |     | ○        | ○        | ○        | ○        | ○        | △        | △        | ○        | ×        | △        | ○        | ×        | ×        | ×        |

【符号の説明】

【 0 1 4 0 】

1 1 ... 多層基板

10

20

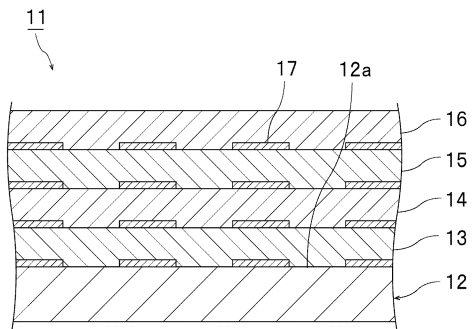
30

40

50

- 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）

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 5 1 1 3 3 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 5 0 1 2 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 3 - 0 1 0 9 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 1 0 8 9 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 0 1 2 7 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 5 6 5 1 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

|         |                       |
|---------|-----------------------|
| C 0 8 L | 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0 |
| H 0 1 L | 2 3 / 0 0 - 2 3 / 6 6 |
| H 0 5 K | 1 / 0 0 - 1 / 1 8     |