

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193690

(P2017-193690A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/00 (2006.01)	C09J 7/00	4 J 0 0 4
C09J 161/10 (2006.01)	C09J 161/10	4 J 0 4 0
C09J 163/00 (2006.01)	C09J 163/00	5 E 3 1 6
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	
H05K 3/46 (2006.01)	H05K 3/46	T
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 50 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-86584 (P2016-86584)
 (22) 出願日 平成28年4月22日 (2016.4.22)

(71) 出願人 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (74) 代理人 100193976
 弁理士 澤山 要介
 (72) 発明者 松浦 雅晴
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
 立化成株式会社内
 (72) 発明者 富岡 健一
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
 立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板用の接着フィルム

(57) 【要約】

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

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

【選択図】なし

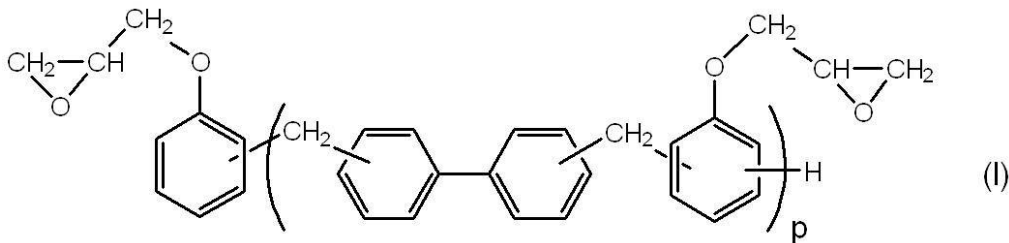
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

10

【化 1】



(式中、p は、1 ~ 5 の整数を示す。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層プリント配線板用の接着フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

【0004】

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

40

【0005】

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

50

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

【 0 0 0 6 】

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

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

【 0 0 0 7 】

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

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 4 0 2 9 8 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 9 0 2 3 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特表 2 0 0 6 - 5 2 7 9 2 0 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 7 - 8 7 9 8 2 号 公 報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 9 - 2 8 0 7 5 8 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

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

【 0 0 1 0 】

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

【 0 0 1 1 】

[2] 上記のとおり、シアネート樹脂とエポキシ樹脂とを併用することで、硬化温度の低減を図ることができる一方、樹脂組成物としての保存安定性は低下する傾向にある。保存安定性の低下に伴い、該樹脂組成物を層間絶縁層用樹脂フィルムとして保管又は使用する際に、フィルムの割れが発生する等の取り扱い性の問題が生じる場合がある。特に、低CTE化及び電気特性の向上を目的として無機充填材を高充填する場合、フィルムの割れはより一層発生し易くなることから、層間絶縁層用樹脂フィルムとしての取り扱い性の向上が望まれている。

【 0 0 1 2 】

第2の発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、優れた電気特性、耐熱性及び難燃性を有する層間絶縁層が得られ、取り扱い性に優れる層間絶縁層用樹脂

10

20

30

40

50

フィルム、該層間絶縁層用樹脂フィルムを用いた多層樹脂フィルム及び多層プリント配線板を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

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

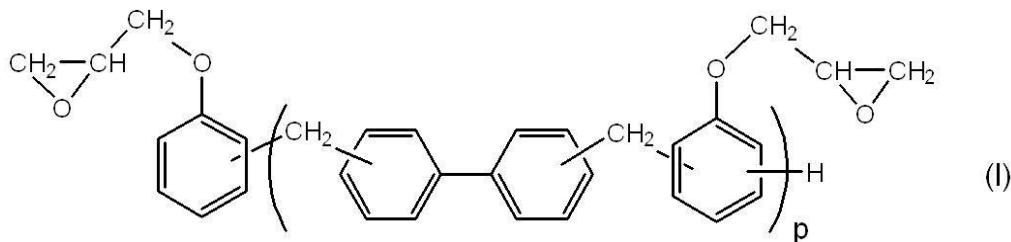
【0014】

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

10

【0015】

【化1】



20

(式中、 p は、 $1 \sim 5$ の整数を示す。)

【0016】

[2] 本発明者らは、前記第2の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記の発明により上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、第2の発明は、次の(1)～(16)を提供する。

30

<1> (A) エポキシ樹脂、(B) シアネート樹脂、(C) 無機充填材及び(D) リン含有化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物を用いて形成される層間絶縁層用樹脂フィルムであり、

(D) リン含有化合物が、芳香族リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

(C) 無機充填材の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、 $50 \sim 85$ 質量部である、層間絶縁層用樹脂フィルム。

<2> 前記熱硬化性樹脂組成物中における(D)リン含有化合物の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、 $0.1 \sim 20$ 質量部である、上記<1>に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

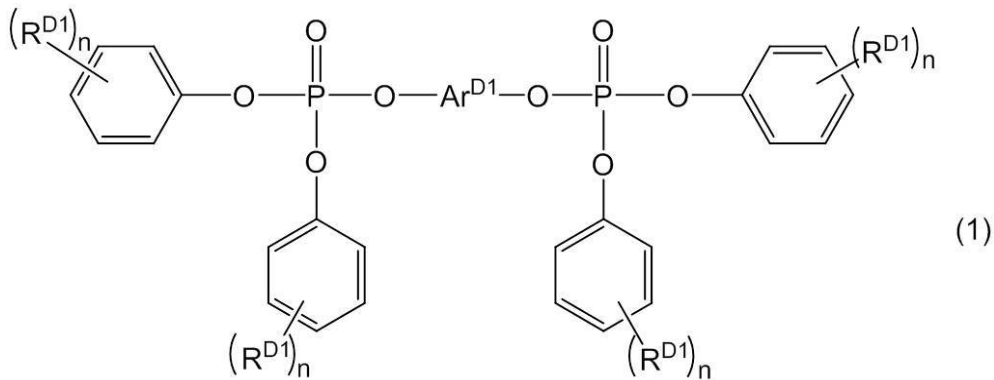
40

<3> (D) リン含有化合物が、ヒドロキシ基及びアミノ基を含有しない、上記<1>又は<2>に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

<4> (D) リン含有化合物が、下記一般式(1)で表される化合物である、上記<1>～<3>のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

【0017】

【化 2】



10

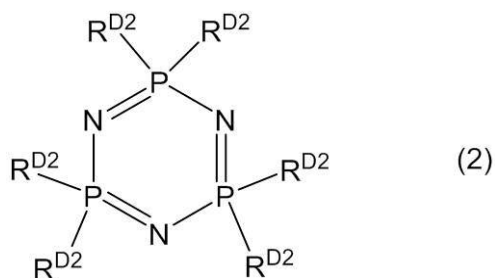
(式中、 R^{D1} は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 n は各々独立に、1 ~ 5 の整数を示し、 Ar^{D1} は、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を示す。)

【0018】

< 5 > (D) リン含有化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物である、上記 < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

【0019】

【化 3】



20

(式中、 R^{D2} は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基を示す。)

30

【0020】

< 6 > (D) リン含有化合物が、前記一般式 (2) で表される化合物であり、前記一般式 (2) 中の R^{D2} が、フェノキシ基である、上記 < 5 > に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

< 7 > 前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、(E) フェノキシ樹脂を含有する、上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

< 8 > (E) フェノキシ樹脂が、脂環式構造を含有する、上記 < 7 > に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

< 9 > 前記熱硬化性樹脂組成物中における (E) フェノキシ樹脂の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、0.2 ~ 10 質量部である、上記 < 7 > 又は < 8 > に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

40

< 10 > 前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、(F) 活性エステル硬化剤を含有する、上記 < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

< 11 > 前記熱硬化性樹脂組成物中における (F) 活性エステル硬化剤の含有量が、(A) エポキシ樹脂の平均当量に対して、0.1 ~ 0.7 当量である、上記 < 10 > に記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

< 12 > 多層プリント配線板のビルドアップ層形成用である、上記 < 1 > ~ < 11 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム。

< 13 > 上記 < 1 > ~ < 12 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルムと、有機樹

50

脂フィルムと、を有する、多層樹脂フィルム。

< 1 4 > 前記有機樹脂フィルムの厚みが $10 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、前記層間絶縁層用樹脂フィルムの厚みが $1 \sim 70 \mu\text{m}$ である、上記 < 1 3 > に記載の多層樹脂フィルム。

< 1 5 > 上記 < 1 > ~ < 1 2 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム及び上記 < 1 3 > 若しくは < 1 4 > に記載の多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも 1 種を用いて得られる、多層プリント配線板。

< 1 6 > 上記 < 1 > ~ < 1 2 > のいずれかに記載の層間絶縁層用樹脂フィルム及び上記 < 1 3 > 若しくは < 1 4 > に記載の多層樹脂フィルムからなる群から選択される少なくとも 1 種を用いる多層プリント配線板の製造方法であって、以下の工程を有する、多層プリント配線板の製造方法。

(1) 前記層間絶縁層用樹脂フィルム又は前記多層樹脂フィルムを回路基板の片面又は両面にラミネートする工程。

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

(3) 工程 (2) で絶縁層を形成した回路基板に穴あけする工程。

(4) 絶縁層の表面を酸化剤によって粗化处理する工程。

(5) 粗化された絶縁層の表面にめっきにより導体層を形成する工程。

(6) セミアディティブ法により、導体層に回路形成する工程。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

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

【 0 0 2 2 】

[2] 第 2 の発明によれば、優れた電気特性、耐熱性及び難燃性を有する層間絶縁層が得られ、取り扱い性に優れた層間絶縁層用樹脂フィルム、該層間絶縁層用樹脂フィルムを用いた多層樹脂フィルム及び多層プリント配線板を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

[1] 第 1 の発明

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

【 0 0 2 4 】

[接着フィルム用樹脂組成物]

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

【 0 0 2 5 】

< (a) ノボラック型フェノール樹脂 >

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

【 0 0 2 6 】

このような (a) ノボラック型フェノール樹脂は、例えば、特許第 4 2 8 3 7 7 3 号公報に記載の製造方法により製造することができる。

10

20

30

40

50

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

次に、例えば、非水溶性有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合して前記の縮合物を溶解し、かき混ぜ混合を止めて静置し、有機相（有機溶剤相）と水相（リン酸水溶液相）とに分離させ、水相を除去して回収を図る一方、有機相については湯水洗及び／又は中和した後、有機溶剤を蒸留回収することによって（a）ノボラック型フェノール樹脂を製造することができる。

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

【0027】

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

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

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

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

【0028】

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

【0029】

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

【0030】

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

リン酸化合物の含有量は、相分離効果を制御する観点から、例えば、フェノール化合物100質量部に対して、5質量部以上、好ましくは25質量部以上、より好ましくは50

10

20

30

40

50

～ 100 質量部である。なお、70 質量部以上のリン酸化合物を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが好ましい。

【0031】

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

アルコール化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の一価アルコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコールなどが挙げられる。

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

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

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

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

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

【0032】

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

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

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

【0033】

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

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

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

【 0 0 3 5 】

また、反応環境としては、通常は常圧であるが、本発明の特長である不均一反応を維持する観点からは、加圧下又は減圧下で反応を行ってもよい。例えば、0 . 03 ~ 1 . 50 MPa の加圧下においては、反応速度を上げることができ、さらに、反応補助溶媒としてメタノール等の低沸点溶媒の使用が可能となる。

10

【 0 0 3 6 】

前記 (a) ノボラック型フェノール樹脂の製造方法により、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との分散比 (Mw / Mn) が、1 . 05 ~ 1 . 8 であるノボラック型フェノール樹脂を製造することができる。

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

配合モル比 (F / P) が0 . 33 以上0 . 80 未満の範囲では、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の面積法による測定法で、フェノール化合物のモノマー成分の含有量が、例えば、3 質量 % 以下、好ましくは1 質量 % 以下であり、フェノール化合物のダイマー成分の含有量が、例えば、5 ~ 95 質量 %、好ましくは10 ~ 95 質量 % であり、さらにGPC 測定による重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との分散比 (Mw / Mn) が、1 . 05 ~ 1 . 8、好ましくは1 . 1 ~ 1 . 7 であるノボラック型フェノール樹脂を高収率で製造することができる。

20

【 0 0 3 7 】

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

【 0 0 3 8 】

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

30

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

40

【 0 0 3 9 】

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

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

(a) ノボラック型フェノール樹脂以外のノボラック型フェノール樹脂は、市販品を用いてよく、例えば、「TD2090」(DIC 株式会社製、商品名) 等のフェノールノボラック樹脂、「KA - 1165」(DIC 株式会社製、商品名) 等のクレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。また、トリアジン環含有ノボラック型フェノール樹脂の市販品

50

としては、例えば、「フェノライトLA-1356」(DIC株式会社製、商品名)、「フェノライトLA7050シリーズ」(DIC株式会社製、商品名)等が挙げられ、トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂の市販品としては、例えば、「フェノライトLA-3018」(商品名、DIC株式会社製)等が挙げられる。

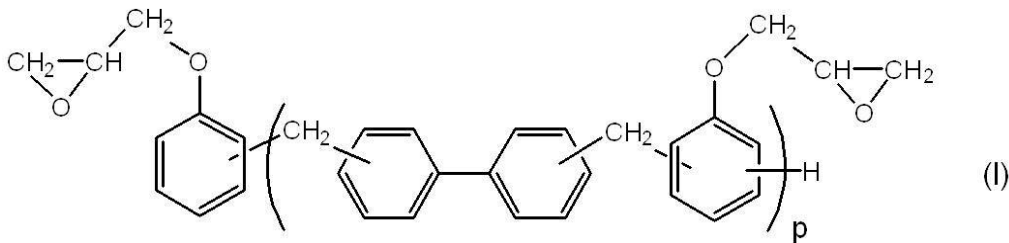
【0040】

<(A)エポキシ樹脂>

(A)エポキシ樹脂は、下記一般式(I)で表されるエポキシ樹脂である。

【0041】

【化2】



10

【0042】

(式中、pは、1～5の整数を示す。)

【0043】

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

20

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

【0044】

<硬化促進剤>

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

30

【0045】

<(c)無機充填材>

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

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

40

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

【0046】

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

50

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

【0047】

(c) 無機充填材としては、市販品を用いてもよい。市販品の(c) 無機充填材としては、例えば、球形のシリカである「SO-C1」(平均粒径： $0.25 \mu\text{m}$)、「SO-C2」(平均粒径： $0.5 \mu\text{m}$)、「SO-C3」(平均粒径： $0.9 \mu\text{m}$)、「SO-C5」(平均粒径： $1.6 \mu\text{m}$)、「SO-C6」(平均粒径： $2.2 \mu\text{m}$) (すべて株式会社アドマテックス製) 等が挙げられる。

10

【0048】

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

【0049】

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

20

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

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

30

【0050】

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

40

【0051】

< 難燃剤 >

接着フィルム用樹脂組成物は、さらに、難燃剤を含んでもよい。

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

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

樹脂難燃剤としては、ハロゲン系樹脂であっても、非ハロゲン系樹脂であってもよいが、環境負荷への配慮から、非ハロゲン系樹脂を用いることが好ましい。樹脂難燃剤は、充

50

填材として配合するものであってもよく、熱硬化性樹脂と反応する官能基を有するものであってもよい。

樹脂難燃剤は、市販品を使用することができる。充填材として配合する樹脂難燃剤の市販品としては、例えば、芳香族リン酸エステル系難燃剤である「P X - 2 0 0」（大八化学工業株式会社製、商品名）、ポリリン酸塩化合物である「Exolit OP 930」（クラリアントジャパン株式会社製、商品名）等が挙げられる。

熱硬化性樹脂と反応する官能基を有する樹脂難燃剤の市販品としては、エポキシ系リン含有難燃剤、フェノール系リン含有難燃剤等が挙げられる。エポキシ系リン含有難燃剤としては、例えば、「F X - 3 0 5」（新日鐵住金化学株式会社製、商品名）等が挙げられ、フェノール系リン含有難燃剤としては、例えば、「H C A - H Q」（三光株式会社製、商品名）、「X Z 9 2 7 4 1」（ダウ・ケミカル社製、商品名）等が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 5 2 】

< 溶剤 >

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

【 0 0 5 3 】

< 残留溶剤量 >

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

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

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

【 0 0 5 4 】

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

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

溶剤の割合（質量％）＝（１－（（ W_c ）－（ W_a ））／（（ W_b ）－（ W_a ）））×１００

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

<その他の成分>

本発明の接着フィルムは、本発明の効果を阻害しない範囲で、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、オルペン、ベントン等の増粘剤；チアゾール系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤；シランカップリング剤等の密着付与剤；フタロシアニンブルー、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；上記以外の任意の樹脂成分などが挙げられる。

【0056】

[支持体フィルム]

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

【0057】

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

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

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

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

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

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

【0058】

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

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

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

【0059】

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

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

【0060】

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

10

20

30

40

50

と、剥離又は除去される層（２層以上でもよい）とに分離されてもよい。

【００６１】

[保護フィルム]

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

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

10

【００６２】

[接着フィルムの製造方法]

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

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

20

【００６３】

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

【００６４】

[２] 第２の発明

次に、第２の発明に係る層間絶縁層用樹脂フィルム、多層樹脂フィルム及び多層プリント配線板について説明する。

30

【００６５】

[層間絶縁層用樹脂フィルム]

第２の発明に係る層間絶縁層用樹脂フィルムは、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）シアネート樹脂、（Ｃ）無機充填材及び（Ｄ）リン含有化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物（以下、「層間絶縁層用樹脂組成物」ともいう）を用いて形成される層間絶縁層用樹脂フィルムであり、（Ｄ）リン含有化合物が、芳香族リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、（Ｃ）無機充填材の含有量が、前記熱硬化性樹脂組成物の固形分１００質量部に対して、５０～８５質量部である、層間絶縁層用樹脂フィルムである。

40

本明細書において、「固形分」とは、溶剤等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。ここで、本明細書において室温とは２５℃を示す。

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

【００６６】

< 層間絶縁層用樹脂組成物 >

第２の発明に係る層間絶縁層用樹脂フィルムの形成に用いられる層間絶縁層用樹脂組成物は、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）シアネート樹脂、（Ｃ）無機充填材及び（Ｄ）リン含有化合物を含有する。以下、各成分について説明する。

50

【 0 0 6 7 】

〔 (A) エポキシ樹脂 〕

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

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

(A) エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても分類され、上記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアルキルフェノール共重合ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F ノボラック型エポキシ樹脂、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；トリアジン骨格含有エポキシ樹脂；フルオレン骨格含有エポキシ樹脂；ナフタレン型エポキシ樹脂；トリフェニルメタン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂などに分類される。前記アラルキルノボラック型エポキシ樹脂としては、ナフトール骨格を有するアラルキルクレゾール共重合ノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。(A) エポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。また、同様の観点から、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂とを併用することが好ましい。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂とを併用する場合、その質量比(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂)は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、40/60~90/10が好ましく、50/50~80/20がより好ましく、60/40~70/30がさらに好ましい。

【 0 0 6 8 】

また、(A) エポキシ樹脂は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性向上の観点から、室温で液状のエポキシ樹脂を含有していてもよい。液状のエポキシ樹脂としては、特に制限されないが、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂等の2官能の液状エポキシ樹脂などが挙げられる。(A) エポキシ樹脂が液状エポキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性向上の観点から、(A) エポキシ樹脂に対して、好ましくは2~30質量%、より好ましくは4~20質量%、さらに好ましくは6~15質量%である。

【 0 0 6 9 】

(A) エポキシ樹脂のエポキシ当量は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、120~500 g/e q が好ましく、150~350 g/e q がより好ましく、180~250 g/e q がさらに好ましい。

ここで、エポキシ当量は、エポキシ基あたりの樹脂の質量(g/e q)であり、J I S K 7236(2001年)に規定された方法に従って測定することができる。具体的には、株式会社三菱化学アナリテック製の自動滴定装置「G T - 200型」を用いて、200 m l ビーカーにエポキシ樹脂2 g を秤量し、メチルエチルケトン90 m l を滴下し、超音波洗浄器溶解後、氷酢酸10 m l 及び臭化セチルトリメチルアンモニウム1.5 g を

添加し、 0.1 mol/L の過塩素酸 / 酢酸溶液で滴定することにより求められる。

【0070】

層間絶縁層用樹脂組成物中における (A) エポキシ樹脂の含有量は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、5 ~ 50 質量部が好ましく、10 ~ 35 質量部がより好ましく、15 ~ 25 質量部がさらに好ましい。

【0071】

〔(B) シアネート樹脂〕

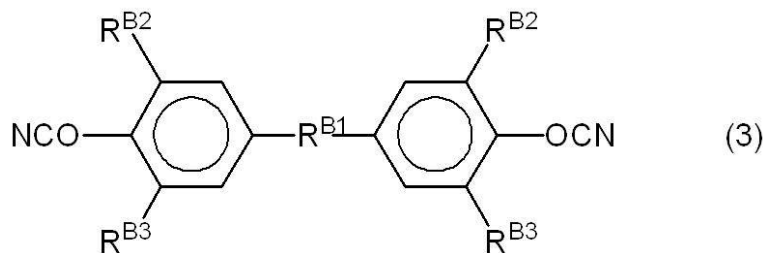
(B) シアネート樹脂としては、特に限定されないが、例えば、1 分子中に 2 個以上のシアナト基を有するシアネート樹脂が好ましく挙げられる。

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

これらの中でも、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、ビスフェノール型シアネート樹脂、ノボラック型シアネート樹脂、及びこれらのプレポリマーが好ましい。ビスフェノール型シアネート樹脂としては、下記一般式(3)で表されるジシアネート樹脂が好ましい。

【0072】

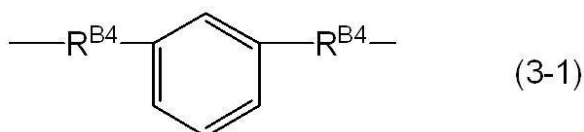
【化3】



(式中、 R^{B1} は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基、硫黄原子、下記一般式(3-1)又は下記式(3-2)で表される 2 価の基を示す。 R^{B2} 及び R^{B3} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

【0073】

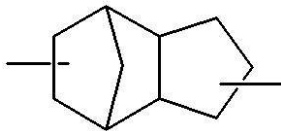
【化4】



(式中、 R^{B4} は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基又は炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基を示す。)

【0074】

【化 5】



(3-2)

【0075】

一般式(3)中、 R^{B1} が示す炭素数1～5のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、1,2-ジメチレン基、1,3-トリメチレン基、1,4-テトラメチレン基、1,5-ペンタメチレン基等が挙げられる。

一般式(3)中、 R^{B1} が示す炭素数2～5のアルキリデン基としては、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

前記炭素数1～5のアルキレン基を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

一般式(3-1)中、 R^{B4} が示す炭素数1～5のアルキレン基及び炭素数2～5のアルキリデン基は、一般式(3)中の R^{B1} の場合と同様に説明される。

これらの R^{B1} が示す基の中でも、メチレン基、プロピリデン基が好ましく、プロピリデン基がより好ましい。

一般式(3)中、 R^{B2} 及び R^{B3} が示す炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。 R^{B2} 及び R^{B3} としては、水素原子であることが好ましい。

【0076】

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

シアネートプレポリマーとしては、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、1分子中に2個のシアナト基を有するジシアネート化合物のプレポリマーが好ましく、前記一般式(3)で表されるジシアネート樹脂のプレポリマーがより好ましく、ビスフェノールA型シアネート樹脂の少なくとも一部がトリアジン化されて3量体となった下記式(4)で表されるプレポリマーがさらに好ましい。

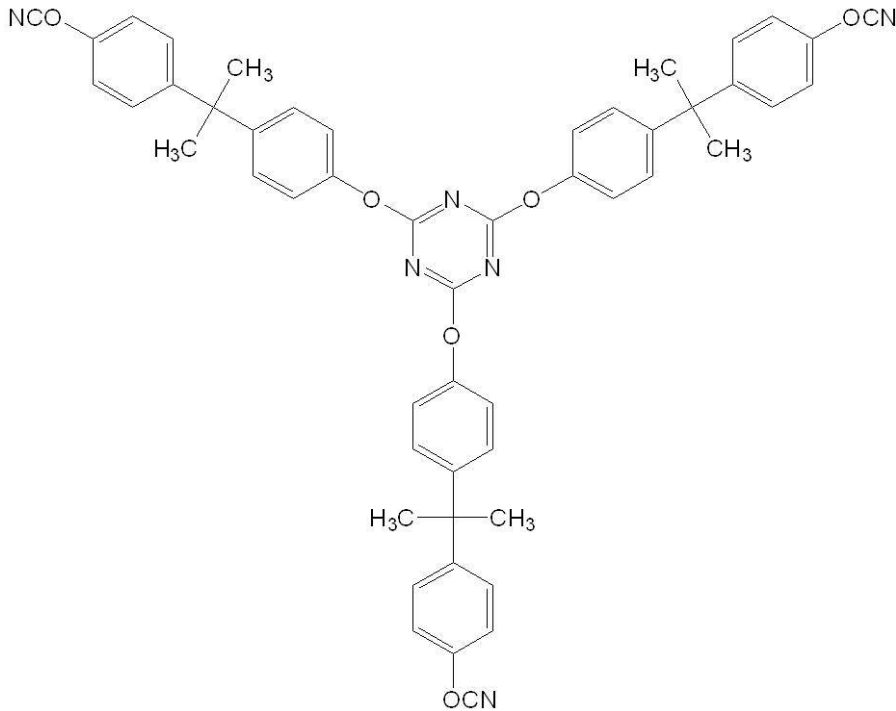
【0077】

10

20

30

【化 6】



10

20

【0078】

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

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

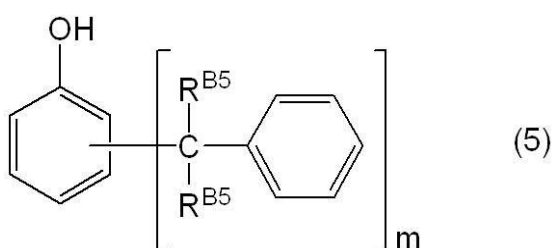
【0079】

シアネートプレポリマーは、単官能フェノール化合物の存在下でシアネート樹脂をプレポリマー化したものであってもよい。これにより、得られる硬化物中の未反応のシアナト基を低減することができ、耐湿性及び電気特性が優れる傾向にある。

単官能フェノール化合物としては、*p*-ノニルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-*tert*-アミルフェノール、*p*-*tert*-オクチルフェノール等のアルキル基置換フェノール系化合物；*p*-（ α -クミル）フェノール、モノ-、ジ-又はトリ-（ α -メチルベンジル）フェノール等の下記一般式（5）で表されるフェノール系化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0080】

【化 7】



40

（式中、 R^{B5} は、各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、 m は $1 \sim 3$ の整数を示す。）

50

【 0 0 8 1 】

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

【 0 0 8 2 】

シアネートプレポリマーの製造に単官能フェノール化合物を用いる場合、単官能フェノール化合物の使用量は、単官能フェノール化合物が有するフェノール性水酸基と、シアネートプレポリマーの原料として用いるシアネート樹脂が有するシアナト基との当量比（水酸基／シアナト基）が、 $0.01 \sim 0.30$ になる量が好ましく、 $0.01 \sim 0.20$ になる量がより好ましく、 $0.01 \sim 0.15$ になる量がさらに好ましい。単官能フェノール化合物の使用量が前記範囲内であると、特に高周波数帯域での誘電正接が十分低いものが得られる傾向にあることに加えて、良好な耐湿性が得られる傾向にある。

【 0 0 8 3 】

（Ｂ）シアネート樹脂としては、市販品を用いてもよい。（Ｂ）シアネート樹脂の市販品としては、ビスフェノールＡ型シアネート樹脂である「プリマセット（Primaset）BADCY」（ロンザ社製）及び「アロシー（Arocy）B-10」（ハンツマン社製）、ビスフェノールＥ型シアネート樹脂である「アロシー（Arocy）L10」（ハンツマン社製）及び「プリマセット（Primaset）LECY」（ロンザ社製）、テトラメチルビスフェノールＦ型シアネート樹脂である「プリマセット（Primaset）METHYLCY」（ロンザ社製）、フェノールノボラック型シアネート樹脂である「プリマセット（Primaset）PT30」（ロンザ社製）等が挙げられる。

また、シアネート樹脂のプレポリマーの市販品としては、ビスフェノールＡ型シアネート樹脂をプレポリマー化した「プリマセット（Primaset）BA200」、「プリマセット（Primaset）BA230S」、「プリマセット（Primaset）BA3000S」（以上、ロンザ社製）等が挙げられる。

上記以外のシアネート樹脂としては、「アロシー（Arocy）XU-371」（ハンツマン社製）、ジシクロペンタジエン構造を含有するシアネート樹脂である「アロシー（Arocy）XP71787.02L」（ハンツマン社製）、「プリマセット（Primaset）DT-4000」（ロンザ社製）、「プリマセット（Primaset）DT7000」（ロンザ社製）等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

層間絶縁層用樹脂組成物中における（Ｂ）シアネート樹脂の含有量は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分 100 質量部に対して、 $1 \sim 30$ 質量部が好ましく、 $2 \sim 22$ 質量部がより好ましく、 $3 \sim 10$ 質量部がさらに好ましい。

【 0 0 8 5 】

層間絶縁層用樹脂組成物中における、（Ａ）エポキシ樹脂と（Ｂ）シアネート樹脂との質量比 $[(A)/(B)]$ は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、 $1 \sim 10$ が好ましく、 $2 \sim 7$ がより好ましく、 $2.5 \sim 4$ がさらに好ましい。質量比 $[(A)/(B)]$ が 1 以上であると、（Ｂ）シアネート樹脂の含有量が多くなりすぎず、硬化温度の上昇を抑制できる傾向にあり、また、 10 以下であると、得られる層間絶縁層中における未反応のエポキシ基の量を低減できる傾向にある。

【 0 0 8 6 】

〔（Ｃ）無機充填材〕

（Ｃ）無機充填材としては、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母

10

20

30

40

50

粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、シリカが好ましい。(C)無機充填材は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0087】

(C)無機充填材の体積平均粒径は、良好な回路基板の埋め込み性を得る観点及び絶縁信頼性の観点から、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

なお、体積平均粒径とは、粒子の全体積を100%として粒径による累積度数分布曲線を求めたとき、体積50%に相当する点の粒径のことであり、レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

(C)無機充填材の形状は、パターン埋め込み性の観点から、球状であることが好ましい。

【0088】

(C)無機充填材は、市販品を用いてもよい。市販品の(C)無機充填材としては、球状シリカである「SO-C1」(体積平均粒径： $0.25 \mu\text{m}$)、「SO-C2」(体積平均粒径： $0.5 \mu\text{m}$)、「SO-C3」(体積平均粒径： $0.9 \mu\text{m}$)、「SO-C5」(体積平均粒径： $1.6 \mu\text{m}$)、「SO-C6」(体積平均粒径： $2.2 \mu\text{m}$)(以上、株式会社アドマテックス製)等が挙げられる。

【0089】

(C)無機充填材は、耐湿性を向上させる観点から、シランカップリング剤で表面処理されたものであってもよい。シランカップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、メルカプ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等が挙げられる。これらの中でも、層間絶縁層用樹脂組成物の保存安定性の観点から、アミノシラン系カップリング剤が好ましい。

シランカップリング剤による表面処理の方式は、配合前の無機充填材に対して乾式又は湿式で表面処理する方式であってもよく、表面未処理の無機充填材を、他の成分に配合して組成物とした後、該組成物にシランカップリング剤を添加する、いわゆるインテグラルブレンド処理方式であってもよい。

【0090】

層間絶縁層用樹脂組成物中における(C)無機充填材の含有量は、低熱膨張性、高周波特性及び配線パターンへの埋め込み性の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分100質量部に対して、50～85質量部であり、55～80質量部が好ましく、60～75質量部がより好ましい。(C)無機充填材の含有量が、50質量部以上であると、良好な低熱膨張性及び高周波特性が得られる傾向にあり、85質量部以下であると、良好な配線パターンへの埋め込み性が得られる傾向にある。

【0091】

〔(D)リン含有化合物〕

層間絶縁層用樹脂組成物は、芳香族リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル及び環状ホスファゼンからなる群から選ばれる少なくとも1種の(D)リン含有化合物を含有する。本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、(D)リン含有化合物を含有する層間絶縁層用樹脂組成物を用いて形成することにより、得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性に優れ、樹脂フィルムとして取り扱い性に優れたものとなる。

(D)リン含有化合物は、得られる層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性を向上させる観点から、ヒドロキシ基及びアミノ基を含有しないことが好ましい。

【 0 0 9 2 】

(芳香族リン酸エステル)

芳香族リン酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ - 2 , 6 - キシレニルホスフェート等が挙げられる。これらの中でも、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェートが好ましい。

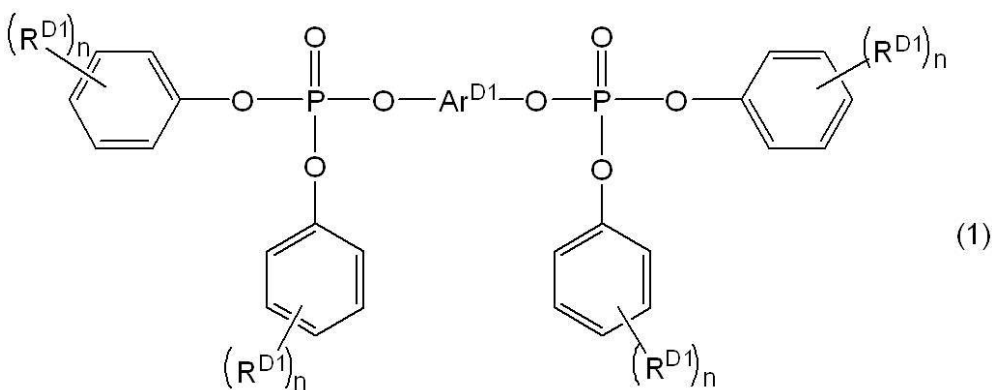
【 0 0 9 3 】

(芳香族縮合リン酸エステル)

芳香族縮合リン酸エステルとしては、下記一般式 (1) で表される化合物等が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

【化 8】



(式中、 R^{D1} は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 n は各々独立に、1 ~ 5 の整数を示し、 Ar^{D1} は、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を示す。)

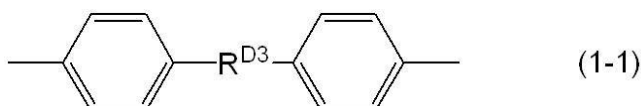
【 0 0 9 5 】

一般式 (1) 中、 R^{D1} が示す炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、イソブチル基、 t - ブチル基等が挙げられる。 R^{D1} としては、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

一般式 (1) 中、 Ar^{D1} が示す炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、下記一般式 (1 - 1) で表される 2 価の基等が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

【化 9】



(式中、 R^{D3} は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基を示す。)

【 0 0 9 7 】

一般式 (1 - 1) 中、 R^{D3} が示す炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、1, 2 - ジメチレン基、1, 3 - トリメチレン基、1, 4 - テトラメチレン基、1, 5 - ペンタメチレン基等が挙げられる。

一般式 (1 - 1) 中、 R^{D3} が示す炭素数 2 ~ 5 のアルキリデン基としては、エチリデ

10

20

30

40

50

ン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、イソペンチリデン基等が挙げられる。

R^{D3} としては、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、メチレン基又はイソプロピリデン基が好ましい。

【0098】

一般式(1)中、 Ar^{D1} が示す基の中でも、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、フェニレン基、ビフェニレン基、一般式(1-1)における R^{D3} がイソプロピリデン基である2価の基が好ましい。

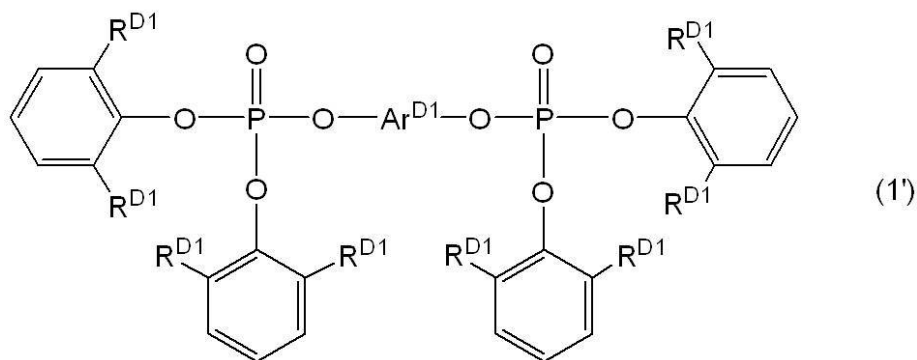
10

【0099】

一般式(1)で表される化合物は、層間絶縁層用樹脂フィルムの取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、下記一般式(1')で表される化合物であることが好ましい。

【0100】

【化10】



20

(式中、 R^{D1} 及び Ar^{D1} は、一般式(1)中の R^{D1} 及び Ar^{D1} と同様である。)

【0101】

芳香族縮合リン酸エステルの具体例としては、1,3-フェニレン-ビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルホスフェート)、1,3-フェニレン-ビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)、1,4-フェニレン-ビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルホスフェート)、4,4'-ビフェニレン-ビス(ジ-2,6-ジメチルフェニルホスフェート)等が挙げられる。

30

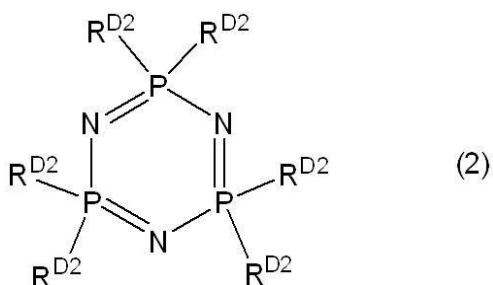
【0102】

(環状ホスファゼン)

環状ホスファゼンとしては、下記一般式(2)で表される化合物等が挙げられる。

【0103】

【化11】



40

(式中、 R^{D2} は、各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ

50

基を示す。)

【0104】

一般式(2)中、 R^{D2} が示すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

一般式(2)中、 R^{D2} が示す炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

一般式(2)中、 R^{D2} が示す炭素数6~20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピフェニル基等が挙げられる。

一般式(2)中、 R^{D2} が示す炭素数1~10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等が挙げられる。

一般式(2)中、 R^{D2} が示す炭素数6~20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アントリルオキシ基、ピフェニルオキシ基等が挙げられる。

これらの R^{D2} が示す基の中でも、炭素数6~20のアリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基がより好ましい。

【0105】

層間絶縁層用樹脂組成物中における(D)リン含有化合物の含有量は、層間絶縁層用樹脂フィルム取り扱い性、並びに得られる層間絶縁層の電気特性、耐熱性及び難燃性の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましく、1~5質量部がさらに好ましく、1.5~3質量部が特に好ましい。

【0106】

また、同様の観点から、層間絶縁層用樹脂組成物中におけるリン含有量は、(C)無機充填材を除く層間絶縁層用樹脂組成物の固形分100質量部に対して、0.01~3質量部が好ましく、0.1~2質量部がより好ましく、0.2~1.5質量部がさらに好ましく、0.3~1質量部が特に好ましい。

【0107】

〔(E)フェノキシ樹脂〕

層間絶縁層用樹脂組成物は、(E)フェノキシ樹脂を含有することが好ましい。

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

【0108】

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

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

トリメチルシクロヘキサン構造を含有するフェノキシ樹脂としては、特開2006-176658号公報に開示されている、ビスフェノールTMC(ビス(4-ヒドロキシフェ

ニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン) を原料とするフェノキシ樹脂等が挙げられる。

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

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

【0109】

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

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

【0110】

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

【0111】

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

【0112】

層間絶縁層用樹脂組成物が(E)フェノキシ樹脂を含有する場合、その含有量は、層間絶縁層用樹脂組成物の固形分100質量部に対して、0.2 ~ 10質量部が好ましく、1 ~ 7質量部がより好ましく、2 ~ 4質量部がさらに好ましい。(E)フェノキシ樹脂の含有量が、0.2質量部以上であると、可撓性、取り扱い性に優れると共に、導体層のピール強度が優れる傾向にあり、10質量部以下であると、保存安定性、流動性に優れると共に、適切な粗度が得られる傾向にある。

【0113】

[(F) 活性エステル硬化剤]

層間絶縁層用樹脂組成物は、(F) 活性エステル硬化剤を含有することが好ましい。(F) 活性エステル硬化剤を含有することで、誘電正接が低減される傾向にある。

(F) 活性エステル硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、1 分子中にエステル基を 2 個以上有する化合物が好ましく挙げられる。

具体的には、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N - ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等が挙げられる。

【0114】

(F) 活性エステル硬化剤は、カルボン酸化合物及びチオカルボン酸化合物から選ばれる 1 種以上と、ヒドロキシ化合物及びチオール化合物から選ばれる 1 種以上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ナフトール化合物から選ばれる 1 種以上とから得られる活性エステル硬

10

20

30

40

50

化剤がより好ましい。

カルボン酸化合物としては、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

フェノール化合物としては、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノール A、メチル化ビスフェノール F、メチル化ビスフェノール S、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、カテコール、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。

ナフトール化合物としては、 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等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0115】

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

市販品の(F) 活性エステル硬化剤としては、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むもの、フェノールノボラックのアセチル化物、フェノールノボラックのベンゾイル化物等が挙げられる。

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は、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S-65T」、「HPC-8000-65T」(以上、DIC株式会社製、活性基当量223 g/e q)等が挙げられる。

フェノールノボラックのアセチル化物としては、「DC808」(三菱化学株式会社製、活性基当量149 g/e q)等が挙げられる。

フェノールノボラックのベンゾイル化物としては、「YLH1026」(活性基当量200 g/e q)、「YLH1030」(活性基当量201 g/e q)、「YLH1048」(活性基当量245 g/e q)(以上、三菱化学株式会社製)等が挙げられる。

これらの中でも、ワニスの保存安定性及び硬化物の熱膨張率の観点、並びにリフロー耐熱性、保存安定性及びスミア除去性に優れる層間絶縁層を得る観点から、ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む「HPC-8000-65T」が好ましい。

【0116】

層間絶縁層用樹脂組成物が(F) 活性エステル硬化剤を含有する場合、その含有量は、優れた電気特性を得る観点から、(A) エポキシ樹脂の平均当量に対して、0.1~0.7当量となる量が好ましく、0.2~0.6当量となる量がより好ましく、0.3~0.5当量となる量がさらに好ましい。

【0117】

[(G) 硬化促進剤]

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

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

【0118】

(金属系硬化促進剤)

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

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

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

10

20

30

40

50

ン酸スズ、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。

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

【0119】

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

【0120】

(有機系硬化促進剤)

有機系硬化促進剤(但し、前記有機金属系硬化促進剤を含まない。)としては、有機リン化合物、イミダゾール化合物、第二級アミン、第三級アミン等のアミン系化合物；第四級アンモニウム塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、ビアホール内のスミア除去性の観点から、有機リン化合物、イミダゾール化合物、アミン系化合物が好ましく、有機リン化合物がより好ましい。有機系硬化促進剤は、一度に又は複数回に分けて配合してもよい。

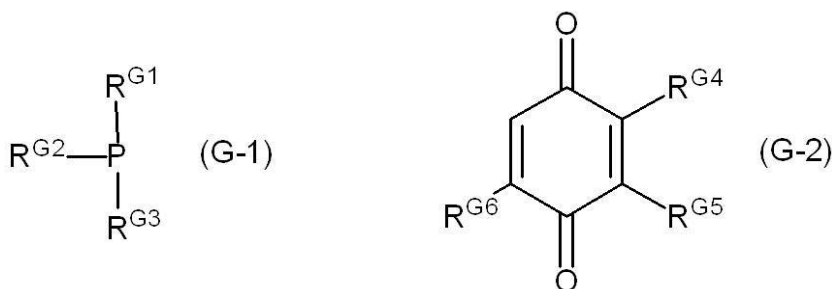
【0121】

有機リン化合物としては、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、リン原子に少なくとも1つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物等が挙げられる。これらの中でも、トリフェニルホスフィン、リン原子に少なくとも1つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物が好ましい。

リン原子に少なくとも1つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物としては、下記一般式(G-1)で表されるリン原子に1つ以上のアルキル基が結合したホスフィン化合物と、下記一般式(G-2)で表されるキノン化合物との付加反応物であることが好ましい。

【0122】

【化10】



(一般式(G-1)中、 $\text{R}^{\text{G}1}$ は炭素数1～12のアルキル基を示し、 $\text{R}^{\text{G}2}$ 及び $\text{R}^{\text{G}3}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を示す。一般式(G-2)中

、 $R^{G4} \sim R^{G6}$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基を示し、 R^{G4} と R^{G5} は互いに結合して環状構造となっていてよい。）

【0123】

前記一般式 (G - 1) 中の R^{G1} で表される炭素数 1 ～ 12 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基；ベンジル基等のアリール基置換アルキル基；メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基；水酸基置換アルキル基などが挙げられる。

また、 R^{G2} 及び R^{G3} で表される炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基としては、例えば、前記 R^{G1} で表される炭素数 1 ～ 12 のアルキル基と同様の基が挙げられる。

炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、これらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。

炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基；ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基等のハロゲン置換アリール基；フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリーロキシ基；フェニルチオ基、トリルチオ基、ジフェニルアミノ基、これらにアミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。中でも、置換又は非置換のアルキル基及びアリール基が好ましい。

【0124】

前記一般式 (G - 1) で表されるホスフィン化合物としては、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン；シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、オクチルジフェニルホスフィン、ジオクチルフェニルホスフィン等のアルキルジフェニルホスフィン；ジアルキルフェニルホスフィンなどが挙げられるが、ワニス溶解性の観点からは、トリブチルホスフィン、トリ(*p*-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(*m*-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(*o*-メチルフェニル)ホスフィンが特に好ましい。

【0125】

前記一般式 (G - 2) 中の $R^{G4} \sim R^{G6}$ で表される炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 18 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 18 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ～ 18 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 18 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ドデシルチオ基等のアルキルチオ基；アミノ基置換アルキル基、アルコキシ置換ア

10

20

30

40

50

ルキル基、水酸基置換アルキル基、アリール基置換アルキル基等の置換アルキル基；アミノ基置換アルコキシ基、水酸基置換アルコキシ基、アリール基置換アルコキシ基等の置換アルコキシ基などが挙げられる。

炭素数 1 ～ 18 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、これらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。

炭素数 1 ～ 18 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基等のアリール基；ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基等のアルキル基置換アリール基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基等のアルコキシ基置換アリール基；フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリーロキシ基；フェニルチオ基、トリルチオ基、ジフェニルアミノ基、これらにアミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。

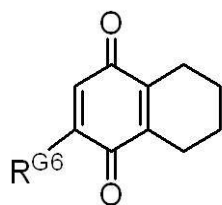
なかでも、水素原子、置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアリーロキシ基、置換又は非置換のアリール基、置換又は非置換のアルキルチオ基及び置換又は非置換のアリールチオ基が好ましい。

【0126】

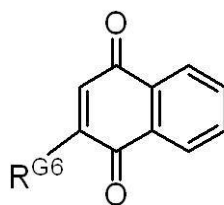
また、前記一般式 (G-2) で表されるキノン化合物は、 R^{G4} と R^{G5} が結合し環状構造となってもよい。 R^{G4} と R^{G5} が結合して環状構造を形成するキノン化合物としては、置換したテトラメチレン基、テトラメチン基等が結合した下記一般式 (G-3) ～ (G-5) のいずれかで表される多環式キノン化合物等が挙げられる。

【0127】

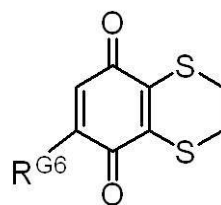
【化11】



(G-3)



(G-4)



(G-5)

(一般式 (G-3) ～ (G-5) 中、 R^{G6} は、前記一般式 (G-2) と同様である。)

【0128】

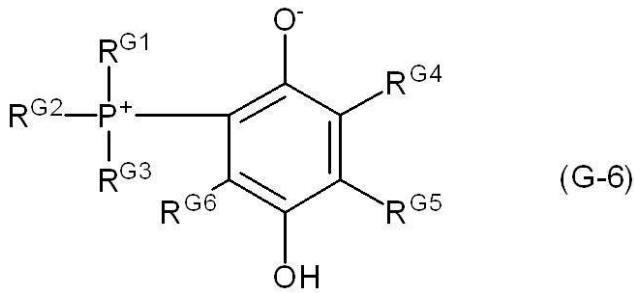
前記一般式 (G-2) で表されるキノン化合物の中でも、ホスフィン化合物との反応性の観点からは、1,4-ベンゾキノン及びメチル-1,4-ベンゾキノンが好ましく、吸湿時の硬化性の観点からは、2,3-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン、2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン、メトキシ-1,4-ベンゾキノン等のアルコキシ基置換1,4-ベンゾキノン；2,3-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、2,5-ジメチル-1,4-ベンゾキノン、メチル-1,4-ベンゾキノン等のアルキル基置換1,4-ベンゾキノンが好ましく、保存安定性の観点からは、2,5-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン、*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノン、フェニル-1,4-ベンゾキノンが好ましい。

【0129】

前記一般式 (G-1) で表されるホスフィン化合物と前記一般式 (G-2) で表されるキノン化合物との付加反応物としては、下記一般式 (G-6) で表される化合物等が挙げられる。

【0130】

【化 1 2】



10

(一般式 (G - 6) 中、 $R^{G1} \sim R^{G6}$ は、前記一般式 (G - 1) 及び (G - 2) と同様である。)

【0 1 3 1】

リン原子に少なくとも 1 つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物の製造方法としては、例えば、原料として用いられるホスフィン化合物とキノン化合物とを、両者が溶解する有機溶媒中で付加反応させた後、単離する方法が挙げられる。

リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物は、1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0 1 3 2】

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

【0 1 3 3】

< その他の成分 >

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

【0 1 3 4】

(他の樹脂成分)

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

【0 1 3 5】

(添加剤)

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

【0 1 3 6】

(難燃剤)

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

【0 1 3 7】

層間絶縁層用樹脂組成物は、(A) ~ (D) 成分、必要に応じて含有される (E) ~ (G) 成分及びその他の成分を混合することにより製造することができる。混合方法としては、公知の方法を適用することができ、例えば、ビーズミル等を用いて混合すればよい。

【0 1 3 8】

< 層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さ >

40

50

層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さは、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、 $1 \sim 70 \mu\text{m}$ であってもよい。また、層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さは、プリント配線板に形成される導体層の厚みによって決定してもよく、導体層の厚さは、通常、 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ であるため、層間絶縁層用樹脂フィルムの厚さは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、多層プリント配線板の薄型化を可能とする観点からは、 $15 \sim 80 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0139】

< 支持体 >

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

支持体としては、有機樹脂フィルム、金属箔、離型紙等が挙げられる。

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

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

本発明の一態様として、前記層間絶縁層用樹脂フィルムと、上記有機樹脂フィルムとを有する多層樹脂フィルムが挙げられる。該多層樹脂フィルムは、後述するように、層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層（層間絶縁層用樹脂組成物層）と共に、接着補助層を有していてもよい。

【0140】

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

支持体の厚さは、取り扱い性及び経済性の観点から、 $5 \sim 120 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

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

【0141】

< 保護フィルム >

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

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

【0142】

< 層間絶縁層用樹脂フィルムの製造方法 >

本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、例えば、支持体上に層間絶縁層用樹脂組成物を塗工した後、乾燥して製造することができる。その際、層間絶縁層用樹脂組成物は有機溶剤に溶解及び／又は分散させてワニスの状態にすることが好ましい。

【0143】

（有機溶剤）

有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン（以下、「MEK」ともいう）、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビト

10

20

30

40

50

ールアセテート等の酢酸エステル系溶剤；セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド系溶剤などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも、溶解性の観点から、ケトン系溶剤が好ましく、MEK、メチルイソブチルケトンがより好ましい。

【0144】

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

10

【0145】

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

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

【0146】

[接着補助層を有する多層樹脂フィルム]

次に、本発明の多層樹脂フィルムの一態様として、接着補助層を有する多層樹脂フィルムについて説明する。

20

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

【0147】

< 層間絶縁層用樹脂組成物層 >

層間絶縁層用樹脂組成物層は、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムからなる層であり、その好適な態様は、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムの説明のとおりである。

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

30

【0148】

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

40

【0149】

< 接着補助層 >

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

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

接着補助層は、接着補助層用樹脂組成物を用いて形成することができる。

【0150】

(接着補助層用樹脂組成物)

50

接着補助層用樹脂組成物は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、(H)シアネート樹脂を含有することが好ましい。

【0151】

〔(H)シアネート樹脂〕

(H)シアネート樹脂としては、前記層間絶縁層用樹脂組成物が含有する(B)シアネート樹脂と同様のものが挙げられ、好適な態様も同様である。

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

10

【0152】

〔(J)エポキシ樹脂〕

接着補助層用樹脂組成物は、さらに、(J)エポキシ樹脂を含有することが好ましい。

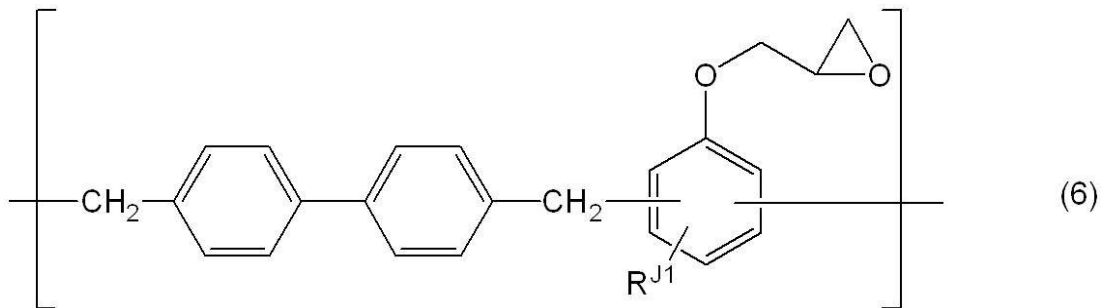
(J)エポキシ樹脂としては、前記層間絶縁層用樹脂組成物が含有することができる(A)エポキシ樹脂と同様のものが挙げられる。これらの中でも、得られる層間絶縁層のリフロー耐熱性が優れる観点から、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、ビフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂がより好ましい。

ビフェニル骨格を有するアラルキルノボラック型エポキシ樹脂とは、分子中にビフェニル誘導体の芳香族環を含有するアラルキルノボラック型のエポキシ樹脂をいい、下記一般式(6)で表される構造単位を含有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

20

【0153】

【化12】



30

(式中、 R^{J1} は水素原子又はメチル基を示す。)

【0154】

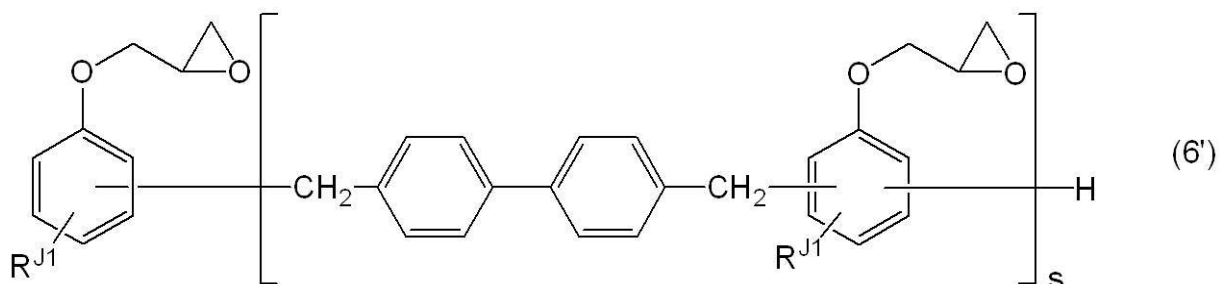
一般式(6)で表される構造単位を含有するエポキシ樹脂中における、一般式(6)で表される構造単位の含有量は、デスミア後の表面粗さが小さく、めっき法によって形成した導体層との接着強度に優れる層間絶縁層を得る観点から、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、80～100質量%がさらに好ましい。

一般式(6)で表される構造単位を含有するエポキシ樹脂は、同様の観点から、下記一般式(6')で表されるエポキシ樹脂であることが好ましい。

40

【0155】

【化13】



50

(式中、 R^{J1} は、一般式(6)中における R^{J1} と同様であり、 s は、1～20の整数を示す。)

【0156】

一般式(6')中、 s は、デスミア後の表面粗さを小さくする観点から、1～10の整数が好ましく、1～8の整数がより好ましい。

【0157】

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

10

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

【0158】

[(K)ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリベンゾオキサゾール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種]

接着補助層用樹脂組成物は、さらに、(K)ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリベンゾオキサゾール樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。これらの中でも、表面粗さが小さく、めっき法によって形成した導体層との接着強度に優れる層間絶縁層を得る観点から、ポリアミド樹脂を含有することが好ましい。

20

【0159】

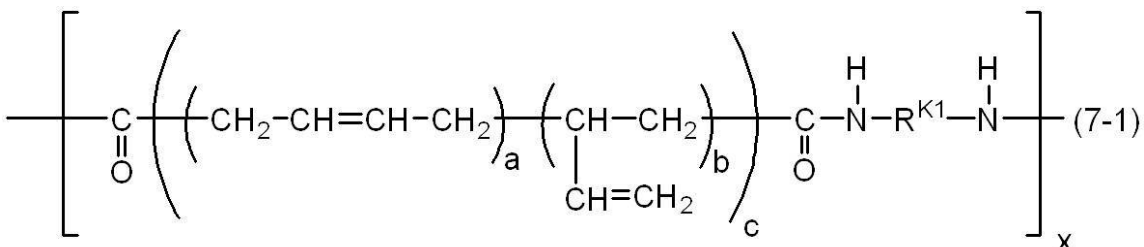
(K)成分として用いるポリアミド樹脂は、表面粗さが小さく、めっき法によって形成した導体層との接着強度に優れる層間絶縁層を得る観点から、熱硬化性樹脂(例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基)と反応する官能基(フェノール性水酸基、アミノ基等)を含有するものが好ましく、フェノール性水酸基を含有するものがより好ましい。また、同様の観点から、(K)成分として用いるポリアミド樹脂は、さらに、ポリブタジエン骨格を含有するものが好ましい。

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

30

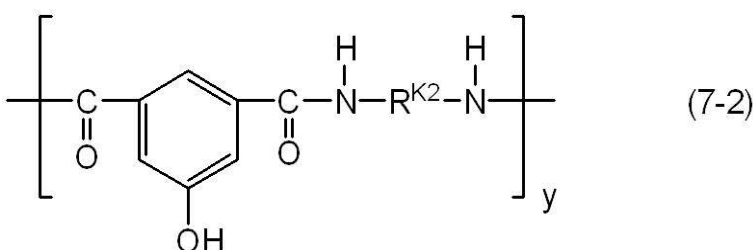
【0160】

【化14】



【0161】

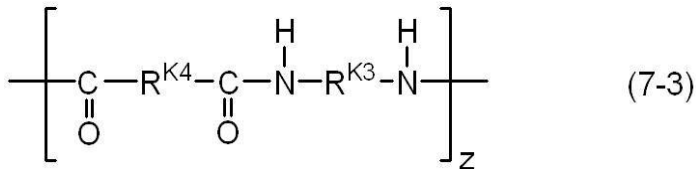
【化15】



40

【0162】

【化 1 6】



【0 1 6 3】

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

10

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

【0 1 6 4】

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂の製造に用いられる芳香族ジアミンとしては、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、ジアミノフェノール、ジアミノジメチルベンゼン、ジアミノメシチレン、ジアミノニトロベンゼン、ジアミノジアゾベンゼン、ジアミノナフタレン、ジアミノビフェニル、ジアミノジメトキシビフェニル、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル、メチレンジアミン、メチレンビス(ジメチルアニリン)、メチレンビス(メトキシアニリン)、メチレンビス(ジメトキシアニリン)、メチレンビス(エチルアニリン)、メチレンビス(ジエチルアニリン)、メチレンビス(エトキシアニリン)、メチレンビス(ジエトキシアニリン)、イソプロピリレンジアニン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンゾフェノン、ジアミノアントラキノン、ジアミノジフェニルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノフルオレン等が挙げられる。

20

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

30

【0 1 6 5】

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

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

40

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

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

【0 1 6 6】

50

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

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

【0167】

10

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

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

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

【0168】

20

接着補助層用樹脂組成物がポリアミド樹脂を含有する場合、その含有量は、平滑な表面を有し、導体層との接着性が高い層間絶縁層を得る観点から、接着補助層用樹脂組成物の固形分100質量部に対して、2~15質量部が好ましく、4~13質量部がより好ましく、6~12質量部がさらに好ましい。ポリアミド樹脂の含有量が2質量部以上であると、めっき法によって形成した導体層との接着強度が優れる傾向にあり、15質量部以下であると酸化剤により層間絶縁層を粗化处理した際に、層間絶縁層の表面粗さが大きくなる傾向にあり、リフロー耐熱性にも優れる傾向にある。

【0169】

〔（L）比表面積が20~500m²/gである無機充填材〕

接着補助層用樹脂組成物は、さらに、（L）比表面積が20~500m²/gである無機充填材（以下、単に「（L）無機充填材」ともいう）を含有することが好ましい。

30

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

【0170】

（L）無機充填材としては、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレイ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、優れたワニスの取扱い性及び低熱膨張係数が得られる観点から、シリカが好ましい。（L）無機充填材は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0171】

（L）無機充填材は、微細配線を形成する観点から、粒子径が小さいものが好ましい。同様の観点から、（L）無機充填材の比表面積は、20~500m²/gであり、60~200m²/gが好ましく、90~130m²/gがより好ましい。

（L）無機充填材の形状は、任意の形状であり、特に、後述するヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等は球形でないため、適度な粗化面の形成、接着強度に優れる導体層の形

50

成等の効果を発現させるために、比表面積を上記の範囲に調整することが好ましい。

比表面積は、窒素等の不活性気体の低温低湿物理吸着によるBET法で求めることができる。具体的には、粉体粒子表面に、窒素等の吸着占有面積が既知の分子を液体窒素温度で吸着させ、その吸着量から粉体粒子の比表面積を求めることができる。

【0172】

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

(L)無機充填材は、耐湿性を向上させるために、シランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理している無機充填材であってもよい。また、(L)無機充填材は、有機溶剤に溶解又は均一に分散するものであることが好ましい。

【0173】

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

【0174】

〔(M)硬化促進剤〕

接着補助層用樹脂組成物は、さらに、(M)硬化促進剤を含有することが好ましい。

(M)硬化促進剤としては、前記(G)硬化促進剤と同様のものが挙げられる。これらの中でも、有機リン化合物が好ましく、トリフェニルホスフィンがより好ましい。

接着補助層用樹脂組成物が(M)硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、(M)硬化促進剤の種類によっても異なるが、例えば、(M)硬化促進剤として有機リン化合物を含有する場合、(A)エポキシ樹脂の固形分100質量部に対して、0.001~1質量部が好ましく、0.002~0.1質量部がより好ましく、0.003~0.05質量部がさらに好ましい。

【0175】

〔その他の成分〕

接着補助層用樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記各成分以外の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、層間絶縁層用樹脂組成物が含有していてもよいその他の成分と同様のものが挙げられる。

【0176】

<接着補助層を有する多層樹脂フィルムの製造方法>

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

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

【0177】

接着補助層用樹脂組成物及び層間絶縁層用樹脂組成物を塗工する方法及び乾燥条件とし

ては、本発明の層間絶縁層用樹脂組成物フィルム of 製造に用いることができる方法及び条件と同様である。

【0178】

[多層プリント配線板]

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

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

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

【0179】

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

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

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

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

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

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

【0180】

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

【0181】

樹脂フィルムに保護フィルムが設けられている場合には、保護フィルムを剥離又は除去した後、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムが回路基板と接するように、加圧及び加熱しながら回路基板に圧着してラミネートすることができる。

該ラミネートは、例えば、樹脂フィルム及び回路基板を必要に応じて予備加熱してから、圧着温度60~140、圧着圧力0.1~1.1MPa($9.8 \times 10^4 \sim 1.07 \times 10^5$ N/m²)、空気圧20mmHg(26.7hPa)以下の減圧下で実施することができる。また、ラミネートの方法は、バッチ式であっても、ロールでの連続式であってもよい。

【0182】

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

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

加熱硬化は、2段階で行ってもよく、その条件としては、例えば、1段階目は100~

200 で5～30分間であり、2段階目は140～220 で20～80分間である。離型処理の施された支持体を使用した場合には、熱硬化させた後に、支持体を剥離してもよい。

【0183】

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

【0184】

粗化処理工程(4)では、絶縁層の表面を酸化剤により粗化処理を行う。また、絶縁層及び回路基板にビアホール、スルーホール等が形成されている場合には、これらを形成する際に発生する、所謂「スミア」を、酸化剤によって除去してもよい。粗化処理と、スミアの除去は同時に行うことができる。

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

粗化処理により、絶縁層の表面に凹凸のアンカーが形成する。

【0185】

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

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

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

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

回路形成工程(6)において、導体層をパターン加工し、回路形成する方法としては、サブトラクティブ法、フルアディティブ法、セミアディティブ法(SAP: Semi Additive Process)、モディファイドセミアディティブ法(m-SAP: modified Semi Additive Process)等の公知の方法を利用することができる。

【0186】

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

【0187】

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

10

20

30

40

50

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

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

【実施例】

10

【0188】

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

【0189】

実施例1

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

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

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

20

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

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

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

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

30

【0190】

実施例2～6、8、比較例1～4

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

40

【0191】

実施例7

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

【0192】

上記で使用した樹脂ワニスAは、以下の手順で作製した。

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

エポキシ樹脂硬化剤として、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂である「LA-

50

1356-60M」(DIC株式会社製、商品名、溶剤；MEK、固形分濃度60質量%)を18.0質量部、

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

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

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

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

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

【0193】

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

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

【0194】

[評価方法]

得られた接着フィルム1~12は以下の方法により評価した。

【0195】

(接着フィルムの取扱い性試験用試料の作製及び試験方法)

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

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

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

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

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

【0196】

(熱膨張係数測定用試料の作製及び試験方法)

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

室温に冷却後、支持体フィルムを剥がし(接着フィルム7については、支持体フィルム

10

20

30

40

50

2のうち、PETとその上に形成した樹脂層の間に剥がれた)、180の乾燥機中で120分間硬化した。その後、塩化第二鉄液で銅箔を除去し、幅3mm、長さ8mmに切り出したものを、熱膨張係数測定用試料1~12とした。

【0197】

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

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

10

【0198】

(埋め込み性評価基板の作製及び試験方法)

埋め込み性評価基板に使用した内層回路は次のとおりである。銅箔厚が12μm、板厚が0.15mm(銅箔厚を含む)の銅張積層板である「MCL-E-679FG(R)」(日立化成株式会社製、商品名)に直径が0.15mmのスルーホールを5mm間隔で25個×25個の群になるようにドリル穴あけ法によって作製した。次いで、デスミア及び無電解めっきを施し、電解めっきを用いてスルーホール中に電解めっきを施した。

その結果、銅厚を含む板厚が0.2mm、直径が0.1mm、5mm間隔で25個×25個のスルーホールを有する回路基板を得た。

次に、保護フィルムを剥がした接着フィルム1~12を、樹脂組成物層が回路基板の回路面側と対向するように配置した後、パッチ式の真空ラミネーター「MVL-500」(株式会社名機製作所製、商品名)を用いてラミネートによって積層した。この際の真空度は30mmHgであり、温度は90、圧力は0.5MPaの設定とした。

20

室温に冷却後、両面に接着フィルムが付いたスルーホールを有する回路基板を1mmの厚さのアルミ板2枚で挟み、前記真空ラミネーターを用いてラミネートを行った。この際の真空度は30mmHgであり、温度は90、圧力は0.7MPaの設定とした。

室温に冷却後、支持体フィルムを剥がし(接着フィルム7については、支持体フィルム2のうち、PETとその上に形成した樹脂層の間に剥がれた)、180の乾燥機中で120分間硬化した。こうして、埋め込み性評価基板1~12を得た。

【0199】

30

作製した埋め込み性評価基板1~12を用いて、次の方法により埋め込み性を評価した。

株式会社ミットヨ製の接触式の表面粗さ計「SV2100」(商品名)を用い、埋め込み性評価基板1~12のスルーホール部分表面の段差を測定した。段差は、スルーホールの表面の中心部分が10個入るように測定し、10個の凹みの平均値を計算した。

【0200】

【表 1】

配合表及び接着フィルムの材料													
評価項目	評価方法	目標	単位 (標記)	評価結果									
				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂	NC-3000-H	100	質量部	25.8	25.8	25.8	25.8	18.4	33.2	25.8	25.8	25.8	25.8
			固形分質量部	25.8	25.8	25.8	25.8	18.4	33.2	25.8	25.8	25.8	25.8
			質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ノボラック型フェノール樹脂	N673-80M	80	質量部	6.3	0.0	6.3	6.3	4.5	8.0	6.3	6.3	0.0	6.3
			固形分質量部	6.3	0.0	6.3	6.3	4.5	8.0	6.3	6.3	0.0	6.3
			質量部	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
トリアジン蜜性フェノールノボラック樹脂	PAPS-PN2	100	質量部	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
無機充填材	HP-850	100	質量部	4.9	4.8	4.9	4.9	3.5	6.2	4.9	4.9	4.9	12.5
			固形分質量部	2.9	2.9	2.9	2.9	2.1	3.7	2.9	2.9	2.9	7.5
			質量部	92.9	92.9	0.0	92.9	107.1	78.6	92.9	92.9	92.9	0.0
			固形分質量部	65.0	65.0	0.0	65.0	75.0	55.0	65.0	65.0	65.0	0.0
硬化促進剤	SO-C2 (平均粒径:0.5μm)	70	質量部	0.0	0.0	92.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	65.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
追加溶剤	SO-C6 (平均粒径:2.2μm)	70	質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			固形分質量部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
樹脂固形分のうち無機充填材の含有量	アエロジルR972 (平均粒径:0.02μm)	40	質量部	0.026	0.026	0.026	0.026	0.018	0.033	0.026	0.026	0.026	0.026
			固形分質量部	0.026	0.026	0.026	0.026	0.018	0.033	0.026	0.026	0.026	0.026
			質量部	13.1	13.1	13.1	13.1	9.3	16.8	13.1	13.1	13.1	56.6
			固形分質量部	77.0	77.0	77.0	77.0	74.9	79.3	77.0	77.0	77.0	91.5
無機充填材の平均粒径	2E4MZ	100	質量部	65.0	65.0	65.0	65.0	75.0	55.0	65.0	65.0	65.0	10.0
			固形分質量部	0.5	0.5	2.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
			質量部	50	50	50	38	50	50	60	9	50	50
			固形分質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
残留溶剤量	MEK	-	質量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
			質量%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
			質量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
			質量%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
支持体フィルム厚さ	-	-	質量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
			質量%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
			質量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
			質量%	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	8.0	8.0	17.0
接着フィルム	TMA	<2.5	質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量%	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量%	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
熱膨張係数	TMA	<40	質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量%	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量%	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
ラミネートによる埋め込み性	TMA	<2.5	質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量%	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量部	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2
			質量%	1.8	2.1	0.9	1.8	2.3	1.2	2.0	1.8	3.1	7.2

10

20

30

40

【0201】

表1の成分について以下に示す。

50

[エポキシ樹脂]

・NC-3000-H：ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%）

・N-673-80M：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（DIC株式会社製、商品名、溶剤；MEK、固形分濃度80質量%）

[ノボラック型フェノール樹脂]

・PAPS-PN2：ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%、 $M_w/M_n = 1.17$ ）

・PAPS-PN3：ノボラック型フェノール樹脂（旭有機材工業株式会社製、商品名、固形分濃度100質量%、 $M_w/M_n = 1.50$ ）

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

[トリアジン変性フェノールノボラック樹脂]

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

[無機充填材]

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

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

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

[硬化促進剤]

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

【 0202 】

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

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

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

【 0203 】

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

【 0204 】

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

・装置：ポンプ：880-PU〔日本分光株式会社製〕

RI検出器：830-RI〔日本分光株式会社製〕

恒温槽：860-CO〔日本分光株式会社製〕

オートサンプラー：AS-8020〔東ソー株式会社製〕

・溶離液：テトラヒドロフラン

・試料濃度：30mg/5mL

- ・注入量：20 μ L
- ・流量：1.00 mL / 分
- ・測定温度：40

【0205】

[シアネートプレポリマーの合成]

製造例 1

(シアネートプレポリマー A の合成)

ディーンスターク還流冷却器、温度計及び攪拌器を備えた5 Lのセパラブルフラスコに、ビスフェノール A 型の2官能のシアネート樹脂である「アロシー（登録商標）B-10」（ハンツマン社製、分子量278）を3,000 g、p-（ - クミル）フェノール（三井化学ファイン株式会社製、分子量212）を45.8 g、トルエンを1,303 g 投入して反応溶液とした。反応溶液の昇温を開始し、反応溶液の温度が90 になるまで攪拌した。90 に到達した時点で、ナフテン酸亜鉛（和光純薬工業株式会社製、固形分濃度8質量%、ミネラルスピリット溶液カット品）を反応溶液に2.799 g 添加した。その後、さらに110 に昇温し、110 で180分間攪拌させた。続いて、反応溶液の固形分濃度が70質量%になるようにトルエンを追加配合することによって、トルエンに溶解したシアネートプレポリマー A（重量平均分子量：約3,200）を作製した。

10

【0206】

[支持体付き接着補助層の作製]

製造例 2

20

表2に示す配合組成（表中の数値は固形分の質量部であり、溶液（有機溶剤を除く）又は分散液の場合は固形分換算量である。）に従って組成物を配合し、樹脂成分が溶解するまで攪拌し、ビーズミル処理によって分散することによって、ワニス状の接着補助層用樹脂組成物（固形分濃度：20質量%）を得た。

上記で得られた接着補助層用樹脂組成物を、厚さ38 μ mの支持体である片面に離型処理が施されたPETフィルム（帝人・デュボンフィルム株式会社製、NR-1、製品名）の離型処理面の上にダイコーターを用いて塗工し、130 で2分間乾燥させることで、接着補助層の膜厚が3 μ mの支持体付き接着補助層を得た。使用した原料を表2に示す。

【0207】

【表2】

30

表2

成分名	材料名	配合量	
(H)シアネート樹脂	シアネートプレポリマーA	質量部	30.7
(J)エポキシ樹脂	NC-3000-H	質量部	51.1
(K)ポリアミド樹脂	BPAM-155	質量部	9.1
(L)無機充填材	アエロゾルR972	質量部	8.8
(M)硬化促進剤	トリフェニルホスフィン	質量部	0.0026
有機溶剤	ジメチルアセトアミド	質量部	305
固形分総量		質量部	100

40

【0208】

接着補助層用樹脂組成物の配合に用いた材料を下記に示す。

【0209】

[(H) シアネート樹脂]

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

【0210】

[(J) エポキシ樹脂]

- ・NC-3000-H：ビスフェニルアラルキル構造含有ノボラック型エポキシ樹脂（日

50

本化薬株式会社製「NC-3000-H」、エポキシ当量：289 g / eq、固形分濃度 100 質量 %)

【0211】

〔(K) ポリアミド樹脂〕

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

【0212】

〔(L) 無機充填材〕

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

【0213】

〔(M) 硬化促進剤〕

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

【0214】

〔層間絶縁層用樹脂フィルム及び多層樹脂フィルムの作製〕

（参考）実施例 1

表 3 に示す配合組成（表中の数値は固形分の質量部であり、溶液（有機溶剤を除く）又は分散液の場合は固形分換算量である。）に従って組成物を配合し、ビーズミル処理によって分散し、ワニス状の層間絶縁層用樹脂組成物 1（固形分濃度：71 質量 %）を得た。

次に、層間絶縁層用樹脂組成物 1 を、支持体である厚さ 38 μm の片面に離型処理が施された PET フィルム（帝人・デュポンフィルム株式会社製、NR-1、製品名）の離型処理面の上にダイコーターを用いて塗工し、100 で 1.5 分間乾燥させることで、PET フィルム上に膜厚が 40 μm の層間絶縁層用樹脂フィルムを得た。

また、上記で得た層間絶縁層用樹脂組成物 1 を、製造例 2 で得られた支持体付き接着補助層の接着補助層の上にダイコーターを用いて塗工し、100 で 1.5 分間乾燥させることで、膜厚が 37 μm の層間絶縁層用樹脂組成物層を形成し、接着補助層を有する多層樹脂フィルムを得た。

【0215】

（参考）実施例 2 ~ 11、（参考）比較例 1 ~ 3

（参考）実施例 1 において、層間絶縁層用樹脂組成物の組成を表 3 に示す組成に変更した以外は、（参考）実施例 1 と同様にして、層間絶縁層用樹脂フィルム及び接着補助層を有する多層樹脂フィルムを得た。

【0216】

〔評価方法〕

（1）難燃性

両面銅張り積層板（日立化成株式会社製、商品名：MCL-E-679F、0.8 mm 厚）の銅箔をエッチングにより取り除き、その両面に、各例で得られた層間絶縁層用樹脂フィルムを、樹脂面が積層板に対向するように配置してラミネートした後、190 で 120 分間熱硬化させて試験片を作製した。得られた試験片について、UL-94 規格に基づく垂直燃焼試験（V 法）に準じて、難燃性を評価した。

【0217】

（2）樹脂フィルムの取り扱い性の評価

各例で得られた樹脂フィルムを室温（25）で 5 日間放置した後、樹脂面を外側（支持体を内側）にして 180° に折り曲げ、割れの有無を目視にて確認した。層間絶縁層用樹脂フィルム 20 枚について確認し、表 3 に「割れが生じた層間絶縁層用樹脂フィルムの数 / 20」として示した。

【0218】

（3）ガラス転移温度（T_g）（耐熱性の評価）

10

20

30

40

50

ガラス転移温度（ T_g ）は、各例で得られた樹脂フィルムからシート状の硬化物を作製し、この硬化物について熱機械分析（TMA）を行って評価した。

シート状の硬化物は、樹脂フィルムをラミネートにより1枚ずつ積層させ、合計5枚積層させた積層体を作製し、該積層体を190℃で180分間熱硬化させて作製した。

該硬化物を、縦40mm（X方向）、横4mm（Y方向）、厚さ80mm（Z方向）に切り出したものを評価基板とし、該評価基板について、熱機械分析装置（TAインスツルメント社製、Q400）を用い、圧縮法で熱機械分析を行った。具体的には、前記評価基板を前記装置に引っ張り方向（x-y方向）に装着後、荷重5g、昇温速度10℃/分の測定条件にて連続して2回測定し、2回目の測定における熱膨張曲線の異なる接線の交点で示される T_g を求め、耐熱性の指標とした。結果を表3に示す。

10

【0219】

（4）誘電正接（電気特性の評価）

ガラス転移温度の評価に用いた樹脂フィルムの硬化物の作製方法と同様の方法によりシート状の硬化物を作製し、該硬化物を、長さ70mm、幅2mmに切り出したものを評価サンプルとした。この評価サンプルについてアジレントテクノロジーズ（Agilent Technologies）社製の「HP8362B」を用い、空洞共振摂動法により、測定周波数5GHz、測定温度23℃にて誘電正接を測定した。結果を表3に示す。

【0220】

（5）表面粗さ

表面粗さを測定するに当たり、以下の手順で表面粗さ測定用基板を作製した。

20

両面銅張り積層板（日立化成株式会社製、商品名：MCL-E-679F、0.8mm厚）をメック株式会社製のエッチング剤「CZ8101」（商品名）を用いて1μmエッチングして粗化处理を施した後、その両面に、各例で得られた接着補助層を有する多層樹脂フィルムを、樹脂面が積層板に対向するように配置してラミネートした。その後、支持体フィルムをつけた状態で190℃で60分間熱硬化させ、支持体フィルムを剥離した。得られた試料を、縦60mm（X方向）、横120mm（Y方向）に切り出したものを試験片とし、該試験片を80℃に加温した膨潤液「CIRCUPOSIT MLB CONDIT IONER 211」（ローム・アンド・ハース電子材料社製）に3分間浸漬処理した。次に、80℃に加温した粗化液「CIRCUPOSIT MLB PROMOTER 213」（ローム・アンド・ハース電子材料社製）に8分間浸漬処理した。引き続き、45℃に加温した中和液「CIRCUPOSIT MLB NEUTRALIZER MLB 216」（ローム・アンド・ハース電子材料社製）に5分間浸漬処理して中和した。このようにして、表面を粗化处理した表面粗さ測定用基板を得た。

30

得られた表面粗さ測定用基板について、比接触式表面粗さ計「WykoNT9100」（ブルカー・エイエックスエス株式会社製、商品名）を用い、内部レンズ1倍、外部レンズ50倍を用いて、接着補助層の表面粗さの測定を行い、算術平均粗さ（ R_a ）を得た。算術平均粗さ（ R_a ）は、表面粗さ測定用基板中の任意の部分（ただし、レーザーによるピアホールが形成されていない領域）について5箇所の平均粗さを測定し、これらの平均値とした。結果を表3に示す。算術平均粗さ（ R_a ）は本発明の主旨から、小さいほうが好ましい。

40

【0221】

【表 3】

【 0 2 2 2 】

表 3 の各成分について以下に示す。

		実施例															比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3				
(A)エポキシ樹脂	N-673	質量部	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.7	12.2	11.6	11.9			
	JER157S70	質量部	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	4.5	6.6	6.2	6.4			
	JER828	質量部											1.6						
	シアネートポリマー-A	質量部	5.6		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6		5.6	5.9	5.6	5.7			
(B)シアネート樹脂	BA3000S	質量部		5.6								5.6							
(C)無機充填材	アミノカapping剤処理SO-C2	質量部	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7	64.7			
	PX-200 (リン含有量=9.0質量%)	質量部	1.9	1.9								1.9	1.9						
	CR-741 (リン含有量=8.9質量%)	質量部			1.9														
	PX-201 (リン含有量=9質量%)	質量部				1.9													
(D)リン含有化合物	PX-202 (リン含有量=8.1質量%)	質量部					1.9												
	TPP (リン含有量=9.5質量%)	質量部						1.9											
	TCP (リン含有量=8.4質量%)	質量部							1.9										
	TXP (リン含有量=7.6質量%)	質量部								1.9									
	SPB100 (リン含有量=13質量%)	質量部									1.9								
	HCA-HQ-HS (リン含有量=9.6質量%)	質量部													1.8				
(D)リン含有化合物 (比較用成分)	OP-930 (リン含有量=23質量%)	質量部																	
(E)フェノキシ樹脂	YX7200B35	質量部	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.5	2.3	2.4			
(F)活性エステル硬化剤	HPC-8000-65T	質量部	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	8.0	7.6	7.7			
(G)硬化促進剤	トリフェノルスフィン	質量部	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.12	0.13			
	硬化促進剤1	質量部											0.12						
	ナフチン酸亜鉛	質量部	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014			
追加溶剤	シクロヘキサリン	質量部	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3			
固形分総量		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
リン含有量 *1		質量%	0.47	0.47	0.47	0.47	0.43	0.50	0.44	0.40	0.68	0.47	0.47	-	0.50	0.71			
(F)活性エステル硬化剤の含有量 *2		当量比	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40			
(D)リン含有化合物の溶解性(溶け残り有無)		-	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	-	有り	有り			
難燃性		-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	V-0	V-0			
樹脂フィルムの取り扱い性		-	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	17/20	0/20			
ガラス転移温度(T _g)		℃	168	169	172	170	171	165	164	163	167	168	163	176	175	165			
誘電正接 Df (5GHz)		-	0.0063	0.0064	0.0063	0.0062	0.0067	0.0066	0.0068	0.0067	0.0069	0.0065	0.0061	0.0071	0.0064	0.0069			
表面粗さ		nm	108	109	105	102	99	167	172	188	203	87	114	72	102	461			

*1: (C)無機充填材を除く熱硬化性樹脂組成物の固形分中の含有量を意味する。

*2: (A)エポキシ樹脂の平均当量に対する、(F)活性エステル硬化剤の活性基当量の当量比を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 3 】

[(A) エポキシ樹脂]

- ・ N - 6 7 3 : クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製「エピクロン (登録商標) N - 6 7 3 」、エポキシ当量 : 2 1 0 g / e q、固形分濃度 1 0 0 質量 %)
- ・ j E R 1 5 7 S 7 0 : ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製「j E R (登録商標) 1 5 7 S 7 0 」、エポキシ当量 : 2 1 0 g / e q、固形分濃度 1 0 0 質量 %)
- ・ j E R 8 2 8 : ビスフェノール A 型の液状エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製「j E R (登録商標) 8 2 8 」、固形分濃度 1 0 0 質量 %、エポキシ当量 : 1 8 5 g / e q)

【 0 2 2 4 】

[(B) シアネート樹脂]

- ・ シアネートプレポリマー A : 製造例 1 で合成したシアネートプレポリマー A
- ・ B A 3 0 0 0 S : ビスフェノール A 型シアネート樹脂のプレポリマー (ロンザ社製「プリマセット B A 3 0 0 0 S 」)

【 0 2 2 5 】

[(C) 無機充填材]

- ・ アミノシランカップリング剤処理 S O - C 2 : アミノシランカップリング剤 (信越化学株式会社製、商品名 : K B M 5 7 3) で処理を施した球状シリカ「S O - C 2」(株式会社アドマテックス製、平均粒径 : 0 . 5 μ m) を M E K 溶剤中に固形分濃度が 7 0 質量 % になるように分散させたシリカスラリー

【 0 2 2 6 】

[(D) リン含有化合物]

- ・ P X - 2 0 0 : 1 , 3 - フェニレン - ビス (ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルホスフェート) (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 9 質量 %、一般式 (1) で表される化合物)
- ・ C R - 7 4 1 : ビスフェノール A ビス (ジフェニルホスフェート) (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 8 . 9 質量 %、一般式 (1) で表される化合物)
- ・ P X - 2 0 1 : 1 , 4 - フェニレン - ビス (ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルホスフェート) (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 9 質量 %、一般式 (1) で表される化合物)
- ・ P X - 2 0 2 : 4 , 4 ' - ビフェニレン - ビス (ジ - 2 , 6 - ジメチルフェニルホスフェート) (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 8 . 1 質量 %、一般式 (1) で表される化合物)
- ・ T P P : トリフェニルホスフェート (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 9 . 5 質量 %)
- ・ T C P : トリクレジルホスフェート (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 8 . 4 質量 %)
- ・ T X P : トリキシレニルホスフェート (大八化学工業株式会社製、リン含有量 : 7 . 6 質量 %)
- ・ S P B 1 0 0 : フェノキシホスファゼン (大塚化学株式会社製、リン含有量 : 1 3 質量 %、一般式 (2) で表される化合物)

【 0 2 2 7 】

[(D ') リン含有化合物 (比較用成分)]

- ・ H C A - H Q - H S : 1 0 - (2 , 5 - ジヒドロキシフェニル) - 9 , 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 1 0 - ホスファフェナントレン - 1 0 - オキサイド (三光株式会社製)
- ・ O P - 9 3 0 : ポリリン酸塩化合物 (クラリアントジャパン株式会社製、リン含有量 : 2 3 質量 %、平均粒子径 ; 約 5 μ m)

【 0 2 2 8 】

[(E) フェノキシ樹脂]

- ・ Y X 7 2 0 0 B 3 5 : フェノキシ樹脂 (三菱化学株式会社製「j E R (登録商標) Y

10

20

30

40

50

X 7 2 0 0 B 3 5」、エポキシ当量：3,000～16,000 g / e q、固形分濃度 3 5 質量%、MEK カット)

【0229】

[(F) 活性エステル硬化剤]

・HPC-8000-65T：活性エステル樹脂(DIC株式会社製「EPICLON (登録商標) HPC-8000-65T」、固形分濃度 65 質量%、トルエンカット品)

【0230】

[(G) 硬化促進剤]

・トリフェニルホスフィン(関東化学株式会社製)

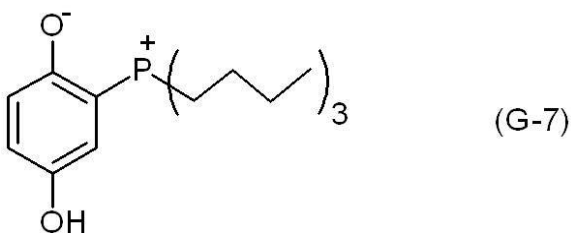
・ナフテン酸亜鉛：(和光純薬工業株式会社製、固形分濃度 8 質量%、ミネラルスピリット溶液)

10

・硬化促進剤 1：特開 2011-179008 号公報を参考にして合成した下記式(G-7)で表されるトリブチルホスフィンと 1,4-ベンゾキノンの付加反応物(固形分濃度 100 質量%)

【0231】

【化 19】



20

【0232】

表 3 の結果より、(参考)実施例 1～11 で得られた層間絶縁層用樹脂フィルムにより形成された層間絶縁層は、難燃性に優れ、ガラス転移温度が高く、低い誘電正接を有しており、さらに、樹脂フィルムの取り扱い性にも優れていた。すなわち、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムは、取り扱い性に優れ、本発明の層間絶縁層用樹脂フィルムにより形成される層間絶縁層は、電気特性、耐熱性及び難燃性に優れることが分かる。

一方、(D)リン含有化合物を含有しない(参考)比較例 1 の層間絶縁層用樹脂フィルムは、難燃性に劣っていた。また、環状ホスファゼン、芳香族リン酸エステル及び芳香族縮合リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種とは異なる(D')リン含有化合物を含有する(参考)比較例 2 及び 3 では、いずれもリン含有化合物の溶け残りが確認され、(参考)比較例 2 は樹脂フィルムの取り扱い性が悪く、(参考)比較例 3 は、表面粗さが劣っていた。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 横島 廣幸
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 菅原 郁夫
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 鈴川 喬之
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 手塚 祐貴
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 笠原 彩
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内

F ターム(参考) 4J004 AA12 AA13 AA18 AB05 BA02 CA06 CB03 CC02 EA06 FA08
4J040 EB051 EB052 EC021 EC051 EC081 HA116 HA136 HA196 HA256 HA306
JA09 JB02 KA16 KA42 LA01 LA03 LA08 LA09 MA02 MA10
MB03 NA19 PA30
5E316 CC08 CC09 CC13 CC32 CC34 CC35 CC37 CC38 CC39 DD02
DD23 DD24 DD25 DD32 DD33 EE33 FF13 FF14 GG02 GG28
HH40