

(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2017-179012

(P2017-179012A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

|                                       |               |             |
|---------------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                          | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C O 8 G 59/62 (2006.01)</b>        | C O 8 G 59/62 | 4 J 0 0 2   |
| <b>C O 8 L 21/00 (2006.01)</b>        | C O 8 L 21/00 | 4 J 0 3 6   |
| <b>C O 8 L 63/00 (2006.01)</b>        | C O 8 L 63/00 | A           |
| <b>C O 8 K 3/00 (2006.01)</b>         | C O 8 K 3/00  |             |
| <b>C O 8 K 5/13 (2006.01)</b>         | C O 8 K 5/13  |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 32 頁) 最終頁に続く |               |             |

(21) 出願番号 特願2016-64638 (P2016-64638)  
 (22) 出願日 平成28年3月28日 (2016. 3. 28)

(71) 出願人 000000066  
 味の素株式会社  
 東京都中央区京橋1丁目15番1号  
 (74) 代理人 110002147  
 特許業務法人酒井国際特許事務所  
 (72) 発明者 阪内 啓之  
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
 素株式会社内  
 (72) 発明者 真子 玄迅  
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の  
 素株式会社内  
 Fターム(参考) 4J002 AC00W FD016 FD147 GQ05  
 4J036 AD08 DB05 FB05 FB06 FB19  
 JA07

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】反りの発生が抑制され、ピール強度及び耐熱性に優れる樹脂組成物、樹脂シート、回路基板、及び半導体チップパッケージの提供。

【解決手段】(a) エラストマー、(b) エポキシ樹脂、(c) 無機充填材、及び(d) ジヒドロキシナフタレン化合物を含有する樹脂組成物であって、(a) 成分の含有量が、(c) 成分を除いた樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、30質量%～85質量%であり、(c) 成分の含有量が、樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、50質量%～95質量%であり、樹脂組成物を180℃で1時間熱硬化させた熱硬化物の23℃における弾性率が18GPa以下である、樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) エラストマー、(b) 芳香族構造を有するエポキシ樹脂、(c) 無機充填材、及び (d) ジヒドロキシナフタレン化合物を含有する樹脂組成物であって、

(a) 成分の含有量が、(c) 成分を除いた樹脂組成物の不揮発成分を 100 質量%とした場合、30 質量%～85 質量%であり、

(c) 成分の含有量が、樹脂組成物の不揮発成分を 100 質量%とした場合、50 質量%～95 質量%であり、

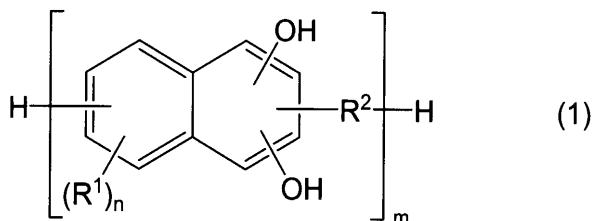
樹脂組成物を 180℃で 1 時間熱硬化させた熱硬化物の 23℃における弾性率が 18 GPa 以下である、樹脂組成物。

10

## 【請求項 2】

(d) 成分が、下記式 (1) で表される、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【化 1】



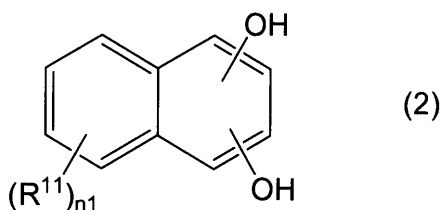
(式 (1) 中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のアリール基を表し、 $n$  は 0～4 の整数を表す。 $R^1$  が複数存在する場合、それぞれの  $R^1$  は同一であってもよく、互いに異なってもよい。 $R^2$  は、単結合又は置換基を有していてもよい 2 価の連結基を表し、 $m$  は 1～6 の整数を表す。 $R^2$  が複数存在する場合、それぞれの  $R^2$  は同一であってもよく、互いに異なってもよい。)

20

## 【請求項 3】

(d) 成分が、下記式 (2) で表される、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

## 【化 2】



30

(式 (2) 中、 $R^{11}$  は、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数 6～10 のアリール基を表し、 $n_1$  は 0～6 の整数を表す。 $R^{11}$  が複数存在する場合、それぞれの  $R^{11}$  は同一であってもよく、互いに異なってもよい。)

## 【請求項 4】

40

(a) 成分が、ブタジエン構造単位、ポリシロキサン構造単位、(メタ) アクリレート構造単位、アルキレン構造単位、アルキレンオキシ構造単位、イソブレン構造単位、イソブチレン構造単位、およびポリカーボネート構造単位から選択される 1 種以上の構造単位を有する、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 5】

(a) 成分が、ガラス転移温度が 25℃以下の樹脂、および 25℃で液状である樹脂から選択される 1 種以上である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 6】

(a) 成分が、(b) 成分と反応し得る官能基を有する、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

50

## 【請求項 7】

(a) 成分が、イミド構造を有する、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 8】

(a) 成分が、フェノール性水酸基を有する、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 9】

支持体と、該支持体上に設けられた、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む樹脂組成物層と、を有する樹脂シート。

## 【請求項 10】

半導体チップが搭載される面が、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物により形成された絶縁層を含む、回路基板。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載の回路基板上に、半導体チップが搭載された、半導体チップパッケージ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、樹脂組成物に関する。さらには、樹脂組成物を使用した、樹脂シート、回路基板、及び半導体チップパッケージに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、スマートフォン、タブレット PC といった小型の高機能電子機器の需要が増大しており、それに伴い、これら小型の電子機器に用いられる半導体パッケージ用絶縁材料（絶縁層）も更なる高機能化が求められている。

## 【0003】

このような絶縁層は、樹脂組成物を硬化して形成されるもの等が知られている（例えば特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2015-82535 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

ところで、ウエハレベルチップサイズパッケージ、又は埋め込み型の配線層を備える配線板に使用される絶縁層は、絶縁層を形成する際に発生する反りの抑制、及びピール強度が求められていることから、柔軟な樹脂に無機充填材を高充填させた材料の使用が検討されている。

## 【0006】

しかし、要求される、反りの抑制及びピール強度を満たすまでには至っていないのが現状である。

## 【0007】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、反りの発生が抑制され、ピール強度及び耐熱性に優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を使用した、樹脂シート、回路基板、及び半導体チップパッケージを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

すなわち、本発明は以下の内容を含む。

[1] (a) エラストマー、(b) 芳香族構造を有するエポキシ樹脂、(c) 無機充填

10

20

30

40

50

材、及び（d）ジヒドロキシナフタレン化合物を含有する樹脂組成物であって、

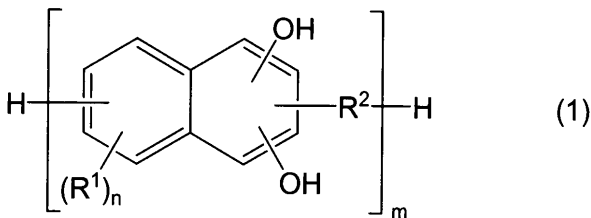
（a）成分の含有量が、（c）成分を除いた樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、30質量%～85質量%であり、

（c）成分の含有量が、樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、50質量%～95質量%であり、

樹脂組成物を180℃で1時間熱硬化させた熱硬化物の23℃における弾性率が18GPa以下である、樹脂組成物。

〔2〕 （d）成分が、下記式（1）で表される、〔1〕に記載の樹脂組成物。

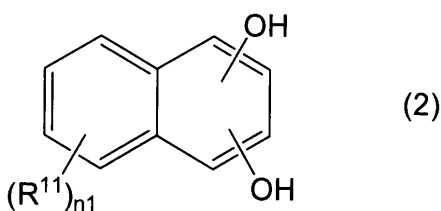
【化1】



（式（1）中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表し、 $n$ は0～4の整数を表す。 $R^1$ が複数存在する場合、それぞれの $R^1$ は同一であってもよく、互いに異なってもよい。 $R^2$ は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表し、 $m$ は1～6の整数を表す。 $R^2$ が複数存在する場合、それぞれの $R^2$ は同一であってもよく、互いに異なってもよい。）

〔3〕 （d）成分が、下記式（2）で表される、〔1〕又は〔2〕に記載の樹脂組成物。

【化2】



（式（2）中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表し、 $n_1$ は0～6の整数を表す。 $R^1$ が複数存在する場合、それぞれの $R^1$ は同一であってもよく、互いに異なってもよい。）

〔4〕 （a）成分が、ブタジエン構造単位、ポリシロキサン構造単位、（メタ）アクリレート構造単位、アルキレン構造単位、アルキレンオキシ構造単位、イソプレン構造単位、イソブチレン構造単位、およびポリカーボネート構造単位から選択される1種以上の構造単位を有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔5〕 （a）成分が、ガラス転移温度が25℃以下の樹脂、および25℃で液状である樹脂から選択される1種以上である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔6〕 （a）成分が、（b）成分と反応し得る官能基を有する、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔7〕 （a）成分が、イミド構造を有する、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔8〕 （a）成分が、フェノール性水酸基を有する、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔9〕 支持体と、該支持体上に設けられた、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む樹脂組成物層と、を有する樹脂シート。

〔10〕 半導体チップが搭載される面が、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物により形成された絶縁層を含む、回路基板。

〔11〕 〔10〕に記載の回路基板上に、半導体チップが搭載された、半導体チップパッケージ。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、反りの発生が抑制され、ピール強度及び耐熱性に優れる樹脂組成物、該樹脂組成物を使用した、樹脂シート、回路基板、及び半導体チップパッケージを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0010】

【図1】図1は、本発明の半導体チップパッケージの一例を示した概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の樹脂組成物、樹脂シート、回路基板、及び半導体チップパッケージについて詳細に説明する。

【0012】

〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、(a) エラストマー、(b) 芳香族構造を有するエポキシ樹脂、(c) 無機充填材、及び(d) ジヒドロキシナフタレン化合物を含有する樹脂組成物であって、(a) 成分の含有量が、(c) 成分を除いた樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、30質量%～85質量%であり、(c) 成分の含有量が、樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、50質量%～95質量%であり、樹脂組成物を180℃で1時間熱硬化させた熱硬化物の23℃における弾性率が18GPa以下である。

20

【0013】

本発明の樹脂組成物は、ピール強度及び耐熱性が向上し、さらに反りの発生を抑制する観点から、樹脂組成物は、(a) エラストマー、(b) 芳香族構造を有するエポキシ樹脂、(c) 無機充填材、及び(d) ジヒドロキシナフタレン化合物を含有する。樹脂組成物は、必要に応じて、さらに(e) 硬化剤、(f) 硬化促進剤、および(g) 難燃剤を含んでいてもよい。以下、樹脂組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

30

【0014】

<(a) エラストマー>

樹脂組成物は(a) エラストマーを含む。本発明においてエラストマーとは、柔軟性を有する樹脂を意味し、特に限定されないが、例えば分子内に、ブタジエン構造単位、ポリシロキサン構造単位、(メタ) アクリレート構造単位、アルキレン構造単位、アルキレンオキシ構造単位、イソプレン構造単位、イソブチレン構造単位、およびポリカーボネート構造単位から選択される1種または2種以上の構造を有することで柔軟性を示す樹脂が挙げられる。(a) 成分のような柔軟な樹脂を含むことで、銅等に対するめっきピール強度が向上し、さらに反り等の発生を抑制することができる。

【0015】

40

より具体的には、(a) 成分は、ポリブタジエン及び水添ポリブタジエン等のブタジエン構造単位、シリコーンゴム等のポリシロキサン構造単位、(メタ) アクリレート構造単位、アルキレン構造単位(好ましくは炭素原子数2～15、より好ましくは炭素原子数3～10、さらに好ましくは炭素原子数5～6)、アルキレンオキシ構造単位(好ましくは炭素原子数2～15、より好ましくは炭素原子数3～10、さらに好ましくは炭素原子数5～6)、イソプレン構造単位、イソブチレン構造単位、及びポリカーボネート構造単位から選択される1種または2種以上の構造単位を有することが好ましく、ブタジエン構造単位、ポリシロキサン構造単位、(メタ) アクリレート構造単位、イソプレン構造単位、イソブチレン構造単位、またはポリカーボネート構造単位から選択される1種または2種以上の構造単位を有することが好ましく、ブタジエン構造単位、(メタ) アクリレート構

50

造単位から選択される1以上の構造単位を有することがより好ましい。なお、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレート及びアクリレートを指す。

【0016】

(a)成分は柔軟性を示すために高分子量であることが好ましく、数平均分子量(Mn)は、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは5,000~9,000,000である。数平均分子量(Mn)は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を使用して測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0017】

(a)成分は柔軟性を示すために、ガラス転移温度が25℃以下の樹脂、及び25℃で液状である樹脂から選択される1種以上である樹脂であることが好ましい。

10

【0018】

ガラス転移温度(Tg)が25℃以下である樹脂のガラス転移温度は、好ましくは20℃以下、より好ましくは15℃以下である。ガラス転移温度の下限は特に限定されないが、通常-15℃以上とし得る。また、25℃で液状である樹脂としては、好ましくは20℃以下で液状である樹脂、より好ましくは15℃以下で液状である樹脂である。

【0019】

(a)成分としては、柔軟な樹脂であれば特に限定されないが、後述する(b)成分と反応し得る官能基を有することが好ましい。なお、(b)成分と反応し得る官能基としては、加熱によって現れる官能基も含めるものとする。

【0020】

好適な一実施形態において、(b)成分と反応し得る官能基は、ヒドロキシ基(より好ましくはフェノール性水酸基)、カルボキシ基、酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基及びウレタン基からなる群から選択される1種以上の官能基である。中でも、当該官能基としては、ヒドロキシ基、酸無水物基、エポキシ基、イソシアネート基が好ましく、ヒドロキシ基、酸無水物基、エポキシ基がより好ましい。ただし、官能基としてエポキシ基を含む場合、(a)成分は芳香族構造を有さない。

20

【0021】

(a)成分の好適な一実施形態は、ブタジエン樹脂である。ブタジエン樹脂としては25℃で液状またはガラス転移温度が25℃以下のブタジエン樹脂が好ましく、水素化ポリブタジエン骨格含有樹脂(例えば水素化ポリブタジエン骨格含有エポキシ樹脂)、ヒドロキシ基含有ブタジエン樹脂(より好ましくはフェノール性水酸基含有ブタジエン樹脂)、カルボキシ基含有ブタジエン樹脂、酸無水物基含有ブタジエン樹脂、エポキシ基含有ブタジエン樹脂、イソシアネート基含有ブタジエン樹脂及びウレタン基含有ブタジエン樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂がより好ましい。ここで、「ブタジエン樹脂」とは、ブタジエン構造を含有する樹脂をいい、これらの樹脂においてブタジエン構造は主鎖に含まれていても側鎖に含まれていてもよい。ブタジエン構造は一部または全てが水素添加されていてもよい。ここで、「水素化ポリブタジエン骨格含有樹脂」とは、ポリブタジエン骨格の少なくとも一部が水素化された樹脂をいい、必ずしもポリブタジエン骨格が完全に水素化された樹脂である必要はない。

30

【0022】

ブタジエン樹脂の数平均分子量(Mn)は、好ましくは1,000~100,000、より好ましくは5,000~50,000、より好ましくは7,500~30,000、さらに好ましくは10,000~15,000である。ここで、樹脂の数平均分子量(Mn)は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を使用して測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

40

【0023】

ブタジエン樹脂が官能基を有する場合の官能基当量は、好ましくは100~10000、より好ましくは200~5000である。なお、官能基当量とは、1グラム当量の官能基を含む樹脂のグラム数である。例えば、エポキシ基当量は、JIS K7236に従って測定することができる。水酸基当量はJIS K1557-1に従って測定した水酸基

50

価でKOHの分子量を割ることで算出することができる。

#### 【0024】

ブタジエン樹脂の具体例としては、クレイバレー社製の「Ricon 657」（エポキシ基含有ポリブタジエン）、「Ricon 130MA8」、「Ricon 130MA13」、「Ricon 130MA20」、「Ricon 131MA5」、「Ricon 131MA10」、「Ricon 131MA17」、「Ricon 131MA20」、「Ricon 184MA6」（酸無水物基含有ポリブタジエン）、日本曹達（株）製の「JP-100」、「JP-200」（エポキシ化ポリブタジエン）、「GQ-1000」（水酸基、カルボキシ基導入ポリブタジエン）、「G-1000」、「G-2000」、「G-3000」（両末端水酸基ポリブタジエン）、「GI-1000」、「GI-2000」、「GI-3000」（両末端水酸基水素化ポリブタジエン）、（株）ダイセル製の「PB3600」、「PB4700」（ポリブタジエン骨格エポキシ樹脂）、「エポフレンドA1005」、「エポフレンドA1010」、「エポフレンドA1020」（スチレンとブタジエンとスチレンブロック共重合体のエポキシ化物）、ナガセケムテックス（株）製の「FCA-061L」（水素化ポリブタジエン骨格エポキシ樹脂）、「R-45EPT」（ポリブタジエン骨格エポキシ樹脂）、等が挙げられる。

10

#### 【0025】

また（a）成分の他の好適な一実施形態として、ヒドロキシ基末端ポリブタジエン、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を原料とする線状ポリイミド（特開2006-37083号公報、国際公開第2008/153208号記載のポリイミド）を使用することもできる。該ポリイミド樹脂のブタジエン構造の含有率は、好ましくは60質量%～95質量%、より好ましくは75質量%～85質量%である。該ポリイミド樹脂の詳細は、特開2006-37083号公報、国際公開第2008/153208号の記載を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

20

#### 【0026】

（a）成分の他の好適な一実施形態は、アクリル樹脂である。アクリル樹脂としては、Tgが25℃以下のアクリル樹脂が好ましく、ヒドロキシ基含有アクリル樹脂（より好ましくはフェノール性水酸基含有アクリル樹脂）、カルボキシ基含有アクリル樹脂、酸無水物基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、イソシアネート基含有アクリル樹脂及びウレタン基含有アクリル樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂がより好ましい。ここで、「アクリル樹脂」とは、（メタ）アクリレート構造を含有する樹脂をいい、これらの樹脂において（メタ）アクリレート構造は主鎖に含まれていても側鎖に含まれていてもよい。

30

#### 【0027】

アクリル樹脂の数平均分子量（Mn）は、好ましくは10,000～1,000,000、より好ましくは30,000～900,000である。ここで、樹脂の数平均分子量（Mn）は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）を使用して測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

#### 【0028】

アクリル樹脂が官能基を有する場合の官能基当量は、好ましくは1000～50000、より好ましくは2500～30000である。

40

#### 【0029】

アクリル樹脂の具体例としては、ナガセケムテックス（株）製のテイサンレジン「SG-70L」、「SG-708-6」、「WS-023」「SG-700AS」「SG-280TEA」（カルボキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂、酸価5～34mg KOH/g、重量平均分子量40万～90万、Tg-30～5℃）、「SG-80H」、「SG-80H-3」、「SG-P3」（エポキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂、エポキシ当量4761～14285g/eq、重量平均分子量35万～85万、Tg11～12℃）、「SG-600TEA」、「SG-790」（ヒドロキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂、水酸基価20～40mg KOH/g、重量平均分子量50万～

50

120万、 $T_g$ -37~-32℃)、根上工業(株)製の「ME-2000」、「W-116.3」(カルボキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂)、「W-197C」(水酸基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂)、「KG-25」、「KG-3000」(エポキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂)等が挙げられる。

#### 【0030】

また、(a)成分の好適な一実施形態は、カーボネート樹脂である。カーボネート樹脂としてはガラス転移温度が25℃以下のカーボネート樹脂が好ましく、ヒドロキシ基含有カーボネート樹脂(より好ましくはフェノール性水酸基含有カーボネート樹脂)、カルボキシ基含有カーボネート樹脂、酸無水物基含有カーボネート樹脂、エポキシ基含有カーボネート樹脂、イソシアネート基含有カーボネート樹脂及びウレタン基含有カーボネート樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂が好ましい。ここで、「カーボネート樹脂」とは、カーボネート構造を含有する樹脂をいい、これらの樹脂においてカーボネート構造は主鎖に含まれていても側鎖に含まれていてもよい。

10

#### 【0031】

カーボネート樹脂の数平均分子量(Mn)、官能基当量はブタジエン樹脂と同様であり、好ましい範囲も同様である。

#### 【0032】

カーボネート樹脂の具体例としては、旭化成ケミカルズ(株)製の「T6002」、「T6001」(ポリカーボネートジオール)、クラレ(株)製の「C-1090」、「C-2090」、「C-3090」(ポリカーボネートジオール)等が挙げられる。

20

#### 【0033】

またヒドロキシル基末端ポリカーボネート、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を原料とする線状ポリイミド(PCT/JP2016/053609)を使用することもできる。該ポリイミド樹脂のカーボネート構造の含有率は、好ましくは60質量%~95質量%、より好ましくは75質量%~85質量%である。該ポリイミド樹脂の詳細は、PCT/JP2016/053609の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

#### 【0034】

また、さらなる(a)成分の好適な一実施形態は、ポリシロキサン樹脂、アルキレン樹脂、アルキレンオキシ樹脂、例えば、三菱化学(株)製の「YX-7180」(エーテル結合を有するアルキレン構造を含有する樹脂)、イソブレン樹脂、イソブチレン樹脂である。

30

#### 【0035】

ポリシロキサン樹脂の具体例としては信越シリコン(株)製の「SMP-2006」、「SMP-2003PGMEA」、「SMP-5005PGMEA」。またアミン基末端ポリシロキサン、四塩基酸無水物を原料とする線状ポリイミド(WO2010/053185)等が挙げられる。アルキレン樹脂の具体例としては旭化成せんい(株)製の「PTXG-1000」、「PTXG-1800」等が挙げられる。イソブレン樹脂の具体例としてはクラレ(株)製の「KL-610」、「KL613」等が挙げられる。イソブチレン樹脂の具体例としてはカネカ(株)製の「SIBSTAR-073T」(スチレンーイソブチレンースチレントリブロック共重合体)、「SIBSTAR-042D」(スチレンーイソブチレンジブロック共重合体)等が挙げられる。

40

#### 【0036】

またさらなる(a)成分の好適な実施形態として、アクリルゴム粒子、ポリアミド微粒子、シリコン粒子などが挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴムなどのゴム弾性を示す樹脂に化学的架橋処理を施し、有機溶剤に不溶かつ不融とした樹脂の微粒子体が挙げられ、具体的には、XER-91(日本合成ゴム(株)製)、スタフィロイドAC3355、AC3816、AC3832、AC4030、AC3364、IM101(以上、ガンツ化成(株)製)、パラロイドEXL2655、EXL2602(以上、呉羽化学工業(株)製)等が

50

挙げられる。ポリアミド微粒子の具体例としては、ナイロンのような脂肪族ポリアミド、さらには、ポリアミドイミド等柔軟な骨格であればどのようなものでも良く、具体的には、VESTOSINT 2070（ダイセルヒュルス（株）製）や、SP500（東レ（株）製）等が挙げられる。

#### 【0037】

樹脂組成物中の（a）成分の含有量は、柔軟性付与の観点から（c）成分を除いた樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合、30質量%～85質量%であり、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下である。また、下限は、好ましくは35質量%以上、より好ましくは45質量%以上、さらに好ましくは55質量%以上である。

10

#### 【0038】

<（b）芳香族構造を有するエポキシ樹脂>

樹脂組成物は（b）芳香族構造を有するエポキシ樹脂を含む。芳香族構造を有するエポキシ樹脂（以下、単に「エポキシ樹脂」ともいう）は、芳香族構造を有していれば特に限定されない。芳香族構造とは、一般に芳香族と定義される化学構造であり、多環芳香族及び芳香族複素環をも含む。

#### 【0039】

芳香族構造を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するグリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、芳香族構造を有する線状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族構造を有するブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、芳香族構造を有する脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、芳香族構造を有するスピロ環含有エポキシ樹脂、芳香族構造を有するシクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するトリメチロール型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂等が挙げられる。エポキシ樹脂は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。（b）成分は、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂から選択される1種以上であることがより好ましく、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、及びナフタレン型エポキシ樹脂であることがさらに好ましい。

20

30

#### 【0040】

エポキシ樹脂は、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を含むことが好ましい。エポキシ樹脂の不揮発成分を100質量%とした場合に、少なくとも50質量%以上は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であるのが好ましい。中でも、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状のエポキシ樹脂（以下「液状エポキシ樹脂」という。）と、1分子中に3個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で固体状のエポキシ樹脂（以下「固体状エポキシ樹脂」という。）とを含むことが好ましい。エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用することで、優れた可撓性を有する樹脂組成物が得られる。また、樹脂組成物の硬化物の破断強度も向上する。

40

#### 【0041】

液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するグリシジルエステル型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するエステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、芳香族構造を有するシクロヘキサジメタノール型エポキ

50

シ樹脂及び芳香族構造を有するブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましく、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AF型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂がさらに好ましい。液状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC（株）製の「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」（ナフタレン型エポキシ樹脂）、三菱化学（株）製の「828US」、「JER828EL」（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、「JER806」、「JER807」（ビスフェノールF型エポキシ樹脂）、「JER152」（フェノールノボラック型エポキシ樹脂）、「630」、「630LSD」（グリシジルアミン型エポキシ樹脂）、新日鉄住金化学（株）製の「ZX1059」（ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品）、ナガセケムテックス（株）製の「EX-721」（グリシジルエステル型エポキシ樹脂）、（株）ダイセル製の「セロキサイド2021P」（エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂）、新日鐵化学（株）製の「ZX1658」、「ZX1658GS」（液状1，4-グリシジルシクロヘキサン）が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

#### 【0042】

液状エポキシ樹脂としては1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状の芳香環構造を有するエポキシ樹脂が好ましく、固体状エポキシ樹脂としては1分子中に3個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で固体状の芳香環構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。

20

#### 【0043】

固体状エポキシ樹脂としては、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、芳香族構造を有するジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、及びビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂がより好ましく、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂がさらに好ましい。固体状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC（株）製の「HP4032H」（ナフタレン型エポキシ樹脂）、「HP-4700」、「HP-4710」（ナフタレン型4官能エポキシ樹脂）、「N-690」（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「N-695」（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、「HP-7200」、「HP-7200L」、「HP-7200HH」、「HP-7200H」、「HP-7200HHH」（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）、「EXA7311」、「EXA7311-G3」、「EXA7311-G4」、「EXA7311-G4S」、「HP6000」（ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）、日本化薬（株）製の「EPPN-502H」（トリスフェノール型エポキシ樹脂）、「NC7000L」（ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、「NC3000H」、「NC3000」、「NC3000L」、「NC3100」（ビフェニル型エポキシ樹脂）、新日鉄住金化学（株）製の「ESN475V」（ナフトール型エポキシ樹脂）、「ESN485」（ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）、三菱化学（株）製の「YX4000H」、「YL6121」（ビフェニル型エポキシ樹脂）、「YX4000HK」（ビキシレノール型エポキシ樹脂）、「YL7760」（ビスフェノールAF型エポキシ樹脂）、「YX8800」（アントラセン型エポキシ樹脂）、大阪ガスケミカル（株）製の「PG-100」、「CG-500」、三菱化学（株）製の「YL7800」（フルオレン型エポキシ樹脂）、三菱化学（株）製の「JER1010」（固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、「JER1031S」（テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）、「157S70」（ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂）、三菱化学（株）製の「YX4000HK」（ビキシレノール型エポキシ樹脂）、「YX8800」（アントラセン型エポキシ樹脂）、大阪ガスケミカル（株）製の「PG-100」、「CG-5

30

40

50

00」、三菱化学（株）製の「YL7800」（フルオレン型エポキシ樹脂）、三菱化学（株）製の「jER1031S」（テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂）等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0044】

エポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用する場合、それらの量比（固体状エポキシ樹脂：液状エポキシ樹脂）は、質量比で、1：0.1～1：15の範囲が好ましい。液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂との量比を斯かる範囲とすることにより、i）樹脂シートの形態で使用する場合に適度な粘着性がもたらされる、ii）樹脂シートの形態で使用する場合に十分な可撓性が得られ、取り扱い性が向上する、並びにiii）十分な破断強度を有する硬化物を得ることができる等の効果が得られる。上記i）～iii）の効果の観点から、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂の量比（固体状エポキシ樹脂：液状エポキシ樹脂）は、質量比で、1：0.3～1：10の範囲がより好ましく、1：0.6～1：8の範囲がさらに好ましい。

#### 【0045】

樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量は、良好な機械強度、絶縁信頼性を示す絶縁層を得る観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上である。エポキシ樹脂の含有量の上限は、本発明の効果が奏される限りにおいて特に限定されないが、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

#### 【0046】

なお、本発明において、樹脂組成物中の各成分の含有量は、別途明示のない限り、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%としたときの値である。

#### 【0047】

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは50～5000、より好ましくは50～3000、さらに好ましくは80～2000、さらにより好ましくは110～1000である。この範囲となることで、硬化物の架橋密度が十分となり表面粗さの小さい絶縁層をもたらすことができる。なお、エポキシ当量は、JIS K7236に従って測定することができ、1当量のエポキシ基を含む樹脂の質量である。

#### 【0048】

エポキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは100～5000、より好ましくは250～3000、さらに好ましくは400～1500である。ここで、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

#### 【0049】

<（c）無機充填材>

樹脂組成物は（c）無機充填材を含む。無機充填材の材料は特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ベーマイト、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、窒化アルミニウム、窒化マンガン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タングステン酸ジルコニウム等が挙げられる。これらの中でもシリカが特に好適である。またシリカとしては球形シリカが好ましい。無機充填材は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0050】

無機充填材の平均粒径は、回路埋め込み性を向上させ、表面粗度の低い絶縁層を得る観点から、好ましくは5μm以下、より好ましくは2.5μm以下、さらに好ましくは2.2μm以下、より好ましくは2μm以下である。該平均粒径の下限は、特に限定されない

が、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上である。このような平均粒径を有する無機充填材の市販品としては、例えば、(株)アドマテックス製「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」、電気化学工業(株)製「UFP-30」、(株)トクヤマ製「シルフィルNSS-3N」、「シルフィルNSS-4N」、「シルフィルNSS-5N」、(株)アドマテックス製「SC2500SQ」、「SO-C6」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」等が挙げられる。

#### 【0051】

無機充填材の平均粒径はミー(Mie)散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー回折散乱式粒度分布測定装置により、無機充填材の粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、(株)堀場製作所製「LA-500」等を使用することができる。

10

#### 【0052】

無機充填材は、耐湿性及び分散性を高める観点から、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物、チタネート系カップリング剤等の1種以上の表面処理剤で処理されていることが好ましい。表面処理剤の市販品としては、例えば、信越化学工業(株)製「KBM403」(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM803」(3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBE903」(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM573」(N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「SZ-31」(ヘキサメチルジシラザン)、信越化学工業(株)製「KBM103」(フェニルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM-4803」(長鎖エポキシ型シランカップリング剤)等が挙げられる。

20

#### 【0053】

表面処理剤による表面処理の程度は、無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量によって評価することができる。無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、無機充填材の分散性向上の観点から、 $0.02\text{mg}/\text{m}^2$ 以上が好ましく、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上がより好ましく、 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上が更に好ましい。一方、樹脂ワニスの溶融粘度やシート形態での溶融粘度の上昇を防止する観点から、 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下が更に好ましい。

30

#### 【0054】

無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、表面処理後の無機充填材を溶剤(例えば、メチルエチルケトン(MEK))により洗浄処理した後に測定することができる。具体的には、溶剤として十分な量のMEKを表面処理剤で表面処理された無機充填材に加えて、 $25^\circ\text{C}$ で5分間超音波洗浄する。上澄液を除去し、固形分を乾燥させた後、カーボン分析計を用いて無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量を測定することができる。カーボン分析計としては、(株)堀場製作所製「EMIA-320V」等を使用することができる。

40

#### 【0055】

樹脂組成物中の無機充填材の含有量は、熱膨張率が低い絶縁層を得る観点から、50質量%~95質量%である。好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは65質量%以上である。上限は、絶縁層の機械強度、特に伸びの観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下である。

#### 【0056】

<(d)ジヒドロキシナフタレン化合物>

樹脂組成物は、(d)ジヒドロキシナフタレン化合物を含む。(d)成分を含むことで

50

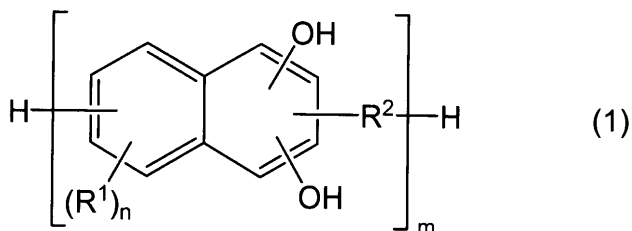
、反りの発生が抑制され、ピール強度及び耐熱性に優れる樹脂組成物を提供可能となる。

(d) 成分が有する2つのヒドロキシ基は、熱硬化時に(b)成分と反応し、(b)成分と(d)成分との結合が強固なものとなることでピール強度及び耐熱性が向上する。また、熱硬化時に(d)成分は(b)成分と反応し揮発することがないので、揮発に伴って発生する反りが抑制される。

#### 【0057】

(d) 成分は、2つのヒドロキシ基を有するナフタレン化合物であれば特に限定されず、市販品を用いてもよい。中でも、(d) 成分は、下記式(1)で表されるジヒドロキシナフタレン化合物であることが好ましい。

#### 【化3】



(式(1)中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表し、 $n$ は0～4の整数を表す。 $R^1$ が複数存在する場合、それぞれの $R^1$ は同一であってもよく、互いに異なってもよい。 $R^2$ は、単結合又は置換基を有していてもよい2価の連結基を表し、 $m$ は1～6の整数を表す。 $R^2$ が複数存在する場合、それぞれの $R^2$ は同一であってもよく、互いに異なってもよい。)

#### 【0058】

$R^1$ は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表す。炭素原子数1～6のアルキル基は、炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～4のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～3のアルキル基がさらに好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。炭素原子数1～6のアルキル基の例としては、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、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

#### 【0059】

炭素原子数1～6のアルコキシ基は、炭素原子数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～4のアルコキシ基がより好ましく、炭素原子数1～3のアルコキシ基がさらに好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。炭素原子数1～6のアルキル基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。炭素原子数1～6のアルキル基及び炭素原子数1～6のアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖又は分岐のアルキル基、アルコキシ基が好ましい。

#### 【0060】

炭素原子数6～10のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

#### 【0061】

式(1)中、2つのOH基、 $-H$ 、 $-R^2-$ 、および $n$ 個の $R^1$ は、ナフタレン環の1位から8位のいずれに結合していてもよい。

#### 【0062】

$R^1$ が表す、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は

10

20

30

40

50

炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基は置換基を有していてもよい。

#### 【0063】

置換基としては、特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-6}$  アルキル基、 $-\text{N}(\text{C}_{1-6} \text{ アルキル基})_2$ 、 $\text{C}_{1-6}$  アルキル基、 $\text{C}_{6-10}$  アリール基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}_{1-6}$  アルキル基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$  等が挙げられる。

#### 【0064】

ここで、「 $\text{C}_{p-q}$ 」( $p$  及び  $q$  は正の整数であり、 $p < q$  を満たす。) という用語は、この用語の直後に記載された有機基の炭素原子数が  $p \sim q$  であることを表す。例えば、「 $\text{C}_{1-6}$  アルキル基」という表現は、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基を示す。

10

#### 【0065】

上述の置換基は、さらに置換基（以下、「二次置換基」という場合がある。）を有していてもよい。二次置換基としては、特に記載のない限り、上述の置換基と同じものを用いてよい。

#### 【0066】

$n$  は 0 ～ 4 の整数を表し、0 ～ 3 の整数を表すことが好ましく、0 ～ 2 の整数を表すことがより好ましく、0 がさらに好ましい。

#### 【0067】

$\text{R}^2$  は、単結合又は置換基を有していてもよい 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、酸素原子、硫黄原子、 $\text{C}(=\text{O})\text{NR}-$ 、 $-\text{NR}-$  ( $\text{R}$  は水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 のアルキル基)、及びこれらの組み合わせからなる基等が挙げられる。

20

#### 【0068】

アルキレン基としては、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基が好ましく、炭素原子数 1 ～ 5 のアルキレン基がより好ましく、炭素原子数 1 ～ 3 のアルキレン基が特に好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。また、 $\text{R}^2$  が表すアルキレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖のアルキレン基が好ましい。このようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

30

#### 【0069】

アルケニレン基としては、炭素原子数 2 ～ 6 のアルケニレン基が好ましく、炭素原子数 2 ～ 5 のアルケニレン基がより好ましく、炭素原子数 2 ～ 4 のアルケニレン基が特に好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。また、 $\text{R}^2$  が表すアルケニレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖のアルケニレン基が好ましい。このようなアルケニレン基としては、例えば、エチレニレン基、プロピニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基等が挙げられる。

#### 【0070】

アルキニレン基としては、炭素原子数 2 ～ 6 のアルキニレン基が好ましく、炭素原子数 2 ～ 5 のアルキニレン基がより好ましく、炭素原子数 2 ～ 4 のアルキニレン基が特に好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。また、 $\text{R}^2$  が表すアルキニレン基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖のアルキニレン基が好ましい。このようなアルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基等が挙げられる。

40

#### 【0071】

アリーレン基としては、炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基が好ましい。上記炭素原子数に置換基の炭素原子数は含まれない。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

#### 【0072】

これらの中でも、 $\text{R}^2$  としては、単結合、アルキレン基とアリーレン基との組み合わせ

50

からなる基が好ましく、単結合、メチレン基とフェニレン基との組み合わせからなる基がより好ましい。

【0073】

$R^2$  が表す2価の連結基は置換基を有していてもよい。置換基としては、 $R^1$  が表す炭素原子数1～6のアルキル基が有していてもよい置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

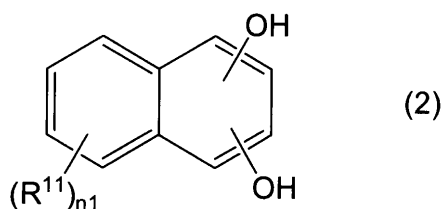
【0074】

$m$  は1～6の整数を表し、1～5の整数を表すことが好ましく、1～3の整数を表すことがより好ましく、1を表すことがさらに好ましい。

【0075】

また、(d)成分としては、下記式(2)で表されるジヒドロキシナフタレン化合物であることが好ましい。

【化4】



(式(2)中、 $R^1$  は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表し、 $n_1$  は0～6の整数を表す。 $R^1$  が複数存在する場合、それぞれの $R^1$  は同一であってもよく、互いに異なってもよい。)

【0076】

$R^1$  は、式(1)中の $R^1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $n_1$  は、0～6の整数を表し、0～4の整数を表すことが好ましく、0～3の整数を表すことがより好ましく、0～2の整数、0又は1、もしくは0を表すことがさらに好ましい。

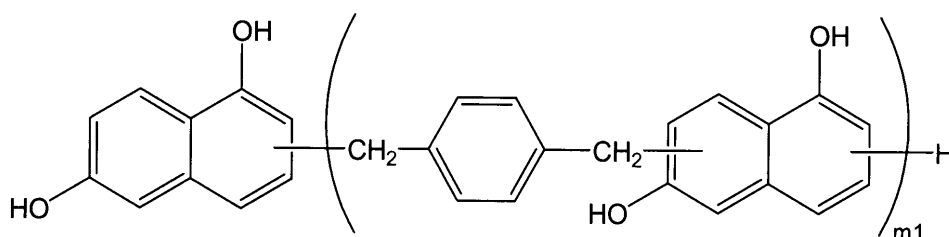
【0077】

式(2)中、2つのOH基および $n_1$ 個の $R^1$ は、ナフタレン環の1位から8位のいずれに結合していてもよい。

【0078】

(d)成分の具体例としては、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、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、下記に示したジヒドロキシナフタレン化合物などが挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【化5】



式中、 $m_1$  は0から6の整数を表す。

【0079】

(d)成分の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、又は0.5質量%以下である。また、下限は特に制限はないが好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。

【0080】

## &lt; (e) 硬化剤 &gt;

樹脂組成物は (e) 硬化剤を含んでいてもよい。硬化剤としては、(b) 成分等の樹脂を硬化する機能を有する限り特に限定されず、例えば、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、及びカルボジイミド系硬化剤などが挙げられる。硬化剤は 1 種単独で用いてもよく、又は 2 種以上を併用してもよい。(e) 成分は、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤及びシアネートエステル系硬化剤から選択される 1 種以上であることが好ましい。

## 【0081】

フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤としては、耐熱性及び耐水性の観点から、ノボラック構造を有するフェノール系硬化剤、又はノボラック構造を有するナフトール系硬化剤が好ましい。また、配線層との密着性の観点から、含窒素フェノール系硬化剤が好ましく、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤がより好ましい。中でも、耐熱性、耐水性、及び配線層との密着性を高度に満足させる観点から、トリアジン骨格含有フェノールノボラック硬化剤が好ましい。

## 【0082】

フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤の具体例としては、例えば、明和化成(株)製の「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、日本化薬(株)製の「NHN」、「CBN」、「GPH」、新日鉄住金(株)製の「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495V」、「SN375」、「SN395」、DIC(株)製の「TD-2090」、「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-1356」、「LA-3018-50P」、「EXB-9500」、「HPC-9500」、「KA-1160」、「KA-1163」、「KA-1165」、群栄化学(株)製の「GDP-6115L」、「GDP-6115H」等が挙げられる。

## 【0083】

配線層との密着性に優れる絶縁層を得る観点から、活性エステル系硬化剤も好ましい。活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物が好ましく用いられる。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル系硬化剤がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、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、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン 1 分子にフェノール 2 分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

## 【0084】

具体的には、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活

性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物が好ましく、中でもナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレンージシクロペンチレンーフェニレンからなる2個の構造単位を表す。

#### 【0085】

活性エステル系硬化剤の市販品としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L-65TM」（DIC（株）製）、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB9416-70BK」（DIC（株）製）、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物として「DC808」（三菱化学（株）製）、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物として「YLH1026」（三菱化学（株）製）、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として「DC808」（三菱化学（株）製）、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル系硬化剤として「YLH1026」（三菱化学（株）製）、「YLH1030」（三菱化学（株）製）、「YLH1048」（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

#### 【0086】

ベンゾオキサジン系硬化剤の具体例としては、昭和高分子（株）製の「HFB2006M」、四国化成工業（株）製の「P-d」、「F-a」が挙げられる。

#### 【0087】

シアネートエステル系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート、オリゴ（3-メチレン-1, 5-フェニレンシアネート）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジメチルフェニルシアネート）、4, 4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2, 2-ビス（4-シアネート）フェニルプロパン、1, 1-ビス（4-シアネートフェニルメタン）、ビス（4-シアネート-3, 5-ジメチルフェニル）メタン、1, 3-ビス（4-シアネートフェニル-1-（メチルエチリデン））ベンゼン、ビス（4-シアネートフェニル）チオエーテル、及びビス（4-シアネートフェニル）エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、ロンザジャパン（株）製の「PT30」及び「PT60」（いずれもフェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂）、「BA230」、「BA230S75」（ビスフェノールAジシアネートの一部又は全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー）等が挙げられる。

#### 【0088】

カルボジイミド系硬化剤の具体例としては、日清紡ケミカル（株）製の「V-03」、「V-07」等が挙げられる。

#### 【0089】

樹脂組成物中の硬化剤の含有量は特に限定されないが、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。また、下限は特に制限はないが1質量%以上が好ましい。

#### 【0090】

##### <（f）硬化促進剤>

樹脂組成物は、（f）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、リン系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、グアニジン系硬化促進剤、金属系硬化促進剤等が挙げられ、リン系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、金属系硬化促進剤が好ましく、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、金属系硬化促進剤がより好ましい。硬化促進剤は、1種単独で用いても

よく、2種以上を組み合わせてもよい。

#### 【0091】

リン系硬化促進剤としては、例えば、トリフェニルホスフィン、ホスホニウムボレート化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩、(4-メチルフェニル)トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等が挙げられ、トリフェニルホスフィン、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩が好ましい。

#### 【0092】

アミン系硬化促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6, -トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン等が挙げられ、4-ジメチルアミノピリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセンが好ましい。

#### 【0093】

イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられ、2-エチル-4-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が好ましい。

#### 【0094】

イミダゾール系硬化促進剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、三菱化学(株)製の「P200-H50」等が挙げられる。

#### 【0095】

グアニジン系硬化促進剤としては、例えば、ジシアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(*o*-トリル)グアニジン、ジメチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、1-メチルビグアニド、1-エチルビグアニド、1-*n*-ブチルビグアニド、1-*n*-オクタデシルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1, 1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-(*o*-トリル)ビグアニド等が挙げられ、ジシアンジアミド、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エンが好ましい。

#### 【0096】

金属系硬化促進剤としては、例えば、コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属の、有機金属錯体又は有機金属塩が挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、コバルト（ⅠⅠ）アセチルアセトナート、コバルト（ⅠⅠⅠ）アセチルアセトナート等の有機コバルト錯体、銅（ⅠⅠ）アセチルアセトナート等の有機銅錯体、亜鉛（ⅠⅠ）アセチルアセトナート等の有機亜鉛錯体、鉄（ⅠⅠⅠ）アセチルアセトナート等の有機鉄錯体、ニッケル（ⅠⅠ）アセチルアセトナート等の有機ニッケル錯体、マンガン（ⅠⅠ）アセチルアセトナート等の有機マンガン錯体等が挙げられる。有機金属塩としては、例えば、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

#### 【0097】

樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は特に限定されないが、（b）成分と硬化剤の不揮発成分合計量を100質量%としたとき、0.01質量%～3質量%が好ましい。

#### 【0098】

##### <（g）難燃剤>

樹脂組成物は、（g）難燃剤を含んでいてもよい。難燃剤としては、例えば、有機リン系難燃剤、有機系窒素含有リン化合物、窒素化合物、シリコン系難燃剤、金属水酸化物等が挙げられる。難燃剤は1種単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

#### 【0099】

難燃剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、三光（株）製の「HCA-HQ」等が挙げられる。

#### 【0100】

樹脂組成物が難燃剤を含有する場合、難燃剤の含有量は特に限定されないが、好ましくは0.5質量%～20質量%、より好ましくは0.5質量%～15質量%、さらに好ましくは0.5質量%～10質量%がさらに好ましい。

#### 【0101】

##### <（h）任意の添加剤>

樹脂組成物は、さらに必要に応じて、他の添加剤を含んでいてもよく、斯かる他の添加剤としては、例えば、有機銅化合物、有機亜鉛化合物及び有機コバルト化合物等の有機金属化合物、並びに、バインダー、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤、及び着色剤等の樹脂添加剤等が挙げられる。

#### 【0102】

本発明の樹脂組成物は、反りを抑制する観点から、180℃で1時間熱硬化させた熱硬化物の23℃における弾性率が18GPa以下であり、15GPa以下であることが好ましく、13GPa以下、11GPa以下、10GPa以下、9GPa以下、又は8GPa以下であることがより好ましい。下限については特に限定されないが、例えば、0.01GPa以上、0.5GPa以上、1GPa以上等とし得る。上記弾性率は、後述する<樹脂組成物の弾性率>に記載の方法に従って測定することができる。

#### 【0103】

本発明の樹脂組成物（又は樹脂組成物層）は、反りの発生が抑制されるという特性を示す。反りの大きさは、好ましくは3cm未満、さらに好ましくは1.5cm以下である。反りの測定は、後述する<反りの評価>に記載の方法に従って測定することができる。

#### 【0104】

本発明の樹脂組成物（又は樹脂組成物層）の硬化物（例えば180℃で90分間硬化させて得られる硬化物）は良好なピール強度を示す。即ち良好なピール強度を示す絶縁層をもたらす。樹脂組成物（又は樹脂組成物層）の硬化物のピール強度は、好ましくは1.5kgf/cm以下、より好ましくは1kgf/cm以下、さらに好ましくは0.7kgf/cm以下である。上限は、0.1kgf/cm以上等とし得る。ピール強度の測定方法は、後述する<ピール強度の評価>に記載の方法に従って測定することができる。

#### 【0105】

本発明の樹脂組成物（又は樹脂組成物層）を180℃で90分間熱硬化させた樹脂組成

10

20

30

40

50

物層の弾性率と、210℃で90分間熱硬化させた樹脂組成物（又は樹脂組成物層）の弾性率との差が、好ましくは2 GPa未満、より好ましくは1.5 GPa以下、さらに好ましくは1 GPa以下である。下限は、好ましくは0 GPa以上である。このため、本発明の樹脂組成物（又は樹脂組成物層）を熱硬化させて得られる硬化物（例えば180℃で90分間、又は210℃で90分間硬化させて得られる硬化物）は良好な耐熱性を示す。即ち良好な耐熱性を示す絶縁層をもたらし。耐熱性は、後述する実施例の＜耐熱性の評価＞に記載の方法に従って測定することができる。

#### 【0106】

##### [樹脂シート]

本発明の樹脂シートは、支持体と、該支持体と接合している樹脂組成物層とを含んでなり、樹脂組成物層が本発明の樹脂組成物から形成される。

10

#### 【0107】

樹脂組成物層の厚さは、薄型化の観点から、好ましくは100 μm以下、より好ましくは80 μm以下、さらに好ましくは60 μm以下、さらにより好ましくは50 μm以下又は40 μm以下である。樹脂組成物層の厚さの下限は、特に限定されないが、通常、1 μm以上、5 μm以上、10 μm以上等とし得る。

#### 【0108】

支持体としては、例えば、プラスチック材料からなるフィルム、金属箔、離型紙が挙げられ、プラスチック材料からなるフィルム、金属箔が好ましい。

#### 【0109】

支持体としてプラスチック材料からなるフィルムを使用する場合、プラスチック材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。））、ポリエチレンナフタレート（以下「PEN」と略称することがある。）等のポリエステル、ポリカーボネート（以下「PC」と略称することがある。））、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルサルファイド（PES）、ポリエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、安価なポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

20

#### 【0110】

支持体として金属箔を使用する場合、金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられ、銅箔が好ましい。銅箔としては、銅の単金属からなる箔を用いてもよく、銅と他の金属（例えば、スズ、クロム、銀、マグネシウム、ニッケル、ジルコニウム、ケイ素、チタン等）との合金からなる箔を用いてもよい。

30

#### 【0111】

支持体は、樹脂組成物層と接合する面にマット処理、コロナ処理を施してあってもよい。

#### 【0112】

また、支持体としては、樹脂組成物層と接合する面に離型層を有する離型層付き支持体を使用してもよい。離型層付き支持体の離型層に使用する離型剤としては、例えば、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、及びシリコン樹脂からなる群から選択される1種以上の離型剤が挙げられる。離型層付き支持体は、市販品を用いてもよく、例えば、アルキド樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有するPETフィルムである、リンテック（株）製の「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」、東レ（株）製「ルミラーT6AM」等が挙げられる。

40

#### 【0113】

支持体の厚みとしては、特に限定されないが、5 μm～75 μmの範囲が好ましく、10 μm～60 μmの範囲がより好ましい。なお、離型層付き支持体を使用する場合、離型層付き支持体全体の厚さが上記範囲であることが好ましい。

#### 【0114】

樹脂シートは、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解した樹脂ワニスを調製し、この樹

50

脂ワニス、ダイコーター等を用いて支持体上に塗布し、更に乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

【0115】

有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）及びシクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びカルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ及びブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAc）及びN-メチルピロリドン等のアミド系溶媒等を挙げることができる。有機溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

10

【0116】

乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の公知の方法により実施してよい。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層中の有機溶剤の含有量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。樹脂ワニス中の有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30質量%～60質量%の有機溶剤を含む樹脂ワニスを用いる場合、50℃～150℃で3分間～10分間乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

【0117】

樹脂シートにおいて、樹脂組成物層の支持体と接合していない面（即ち、支持体とは反対側の面）には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、1μm～40μmである。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。樹脂シートは、ロール状に巻きとって保存することが可能である。樹脂シートが保護フィルムを有する場合、保護フィルムを剥がすことによって使用可能となる。

20

【0118】

本発明の樹脂シートの代わりに、シート状繊維基材に本発明の樹脂組成物を含浸させて形成されたプリプレグを用いてもよい。

【0119】

プリプレグに用いるシート状繊維基材は特に限定されず、ガラスクロス、アラミド不織布、液晶ポリマー不織布等のプリプレグ用基材として常用されているものを用いることができる。薄型化の観点から、シート状繊維基材の厚さは、好ましくは900μm以下であり、より好ましくは800μm以下、さらに好ましくは700μm以下、さらにより好ましくは600μm以下である。特に本発明はめっきもぐり深さを小さく抑えることができるため、30μm以下が好ましく、20μm以下がより好ましく、10μm以下がさらに好ましい。シート状繊維基材の厚さの下限は特に限定されないが、通常、1μm以上、1.5μm以上、2μm以上等とし得る。

30

【0120】

プリプレグは、ホットメルト法、ソルベント法等の公知の方法により製造することができる。

【0121】

プリプレグの厚さは、上述の樹脂シートにおける樹脂組成物層と同様の範囲とし得る。

40

【0122】

本発明の樹脂シートは、半導体チップパッケージの製造において回路基板の絶縁層を形成するために好適に使用することができる。本発明の樹脂シートはまた、高い絶縁信頼性が要求される他の広範な用途、例えば、半導体チップパッケージを実装することとなるプリント配線板等の回路基板の絶縁層を形成するために好適に使用することができる。中でも、本発明の樹脂シートは、本発明の樹脂組成物を含み、本発明の樹脂組成物は反りを抑制することから、WLP（Wafer Level Package）、MUF（Molding Under Filling）等の配線方法に好適に使用することができる。したがって、一実施形態において、本発明の樹脂シートは回路基板の絶縁層用として使用することができる。

50

## 【0123】

[半導体チップパッケージ]

本発明の半導体チップパッケージは、回路基板上に、半導体チップが搭載されており、回路基板の半導体チップが搭載される面が、本発明の樹脂組成物の硬化物により形成された絶縁層を含む。

## 【0124】

本発明の半導体パッケージは、WLPの配線方法に好適に使用することができ、WLPの配線方法は、図1に一例を示すように、半導体パッケージ1は、回路基板14と半導体チップ15を備え、回路基板14は、基板11と、基板11上に設けられた配線層12、及び配線層12の基板11側の面とは反対側の面に設けられた絶縁層13を備える。

10

## 【0125】

例えば、本発明の半導体チップパッケージは、上述の樹脂シートを用いて、下記(I)～(II)の工程を含む方法により製造することができる。

(I) 樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を含む回路基板を準備する工程

(II) 半導体チップを回路基板上に接合する工程

## 【0126】

&lt;工程(I)&gt;

工程(I)において、樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を含む回路基板を準備する。回路基板は、回路配線を有し、且つ絶縁層が本発明の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層を備える限りにおいて特に限定されない。回路基板に絶縁層が複数含まれる場合は、少なくとも1つの絶縁層が本発明の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁層であればよい。

20

## 【0127】

回路基板の回路幅(ライン; L)と回路間の幅(スペース; S)の比(L/S)が $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ 以下(すなわち、配線ピッチ $40\mu\text{m}$ 以下)の回路配線を有する回路基板の使用が可能である。さらには、 $L/S=15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ 以下(配線ピッチ $30\mu\text{m}$ 以下)、 $L/S=10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 以下(配線ピッチ $20\mu\text{m}$ 以下)の回路配線を有する回路基板の使用が可能である。なお、回路配線の配線ピッチは、回路基板の全体にわたって同一である必要はない。配線ピッチとは、ラインとスペースとを合わせた距離をいう。

## 【0128】

回路基板の製造方法は特に限定されないが、例えば、下記(1)～(3)の工程を含む方法により製造することができる。

30

(1) 基板上に配線層を形成する工程

(2) 配線層上に、樹脂シートを、該樹脂シートの樹脂組成物層が配線層と接合するように積層する工程

(3) 樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する工程

## 【0129】

基板としては、例えば、ガラスエポキシ基板、金属基板、ポリエステル基板、ポリイミド基板、BTレジン基板、熱硬化型ポリフェニレンエーテル基板等の基板が挙げられ、基板は、表面に銅箔等の金属層が形成されていてもよい。

40

## 【0130】

配線層の形成は、所望のパターンを形成したドライフィルムをめっきマスクとして使用し、めっき法により実施することができる。

## 【0131】

ドライフィルムとしては、フォトレジスト組成物からなる感光性のドライフィルムである限り特に限定されず、例えば、ノボラック樹脂、アクリル樹脂等のドライフィルムを用いることができる。ドライフィルムは市販品を用いてもよく、例えば、PETフィルム付きドライフィルムであるニッコー・マテリアルズ(株)製「ALPHO 20A263」を用いることができる。ドライフィルムは、支持基板の一方の面に積層させてもよく、支持基板の両面に積層させてもよい。

50

## 【0132】

基板とドライフィルムとの積層条件は、後述する工程（２）における積層条件と同様であり、好ましい範囲も同様である。

## 【0133】

ドライフィルムを基板上に積層後、ドライフィルムに所望のパターンを形成するためにフォトリソを用いて所定の条件で露光、現像を行う。

## 【0134】

配線層に使用する導体材料は特に限定されない。好適な実施形態では、導体層は、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ及びインジウムからなる群から選択される１種以上の金属を含む。導体層は、単金属層であっても合金層であってもよく、合金層としては、例えば、上記の群から選択される２種以上の金属の合金（例えば、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金及び銅・チタン合金）から形成された層が挙げられる。中でも、導体層形成の汎用性、コスト、パターニングの容易性等の観点から、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金、銅・チタン合金の合金層が好ましく、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層がより好ましく、銅の単金属層が更に好ましい。

10

## 【0135】

配線層の厚さは、所望の半導体チップパッケージのデザインによるが、好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $7\sim 20\mu\text{m}$ 、又は $15\mu\text{m}$ である。

20

## 【0136】

配線層を形成後、ドライフィルムを剥離する。ドライフィルムの剥離は、例えば、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ性の剥離液を使用して実施することができる。必要に応じて、不要な配線層をエッチング等により除去して、所望の配線パターンを有する配線層を形成することもできる。

## 【0137】

配線層を形成後、必要に応じて配線の表面粗化処理をすることが出来る。表面粗化処理剤としては例えばメック(株)製の「CZ-8000シリーズ」等が使用できる。配線層上に、樹脂シートを、該樹脂シートの樹脂組成物層が配線層と接合するように積層する。樹脂シートは、配線層が樹脂組成物層に埋め込まれるように、基材上に積層することが好ましい。

30

## 【0138】

樹脂シートの積層は、例えば、支持体側から樹脂シートを配線層に加熱圧着することにより行うことができる。樹脂シートを配線層に加熱圧着する部材（以下、「加熱圧着部材」ともいう。）としては、例えば、加熱された金属板（SUS鏡板等）又は金属ロール（SUSロール）等が挙げられる。なお、加熱圧着部材を樹脂シートに直接プレスするのではなく、配線層の表面凹凸に樹脂シートが十分に追随するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスするのが好ましい。

40

## 【0139】

樹脂シートの積層は、真空ラミネート法により実施してよい。真空ラミネート法において、加熱圧着温度は、好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ ～ $160^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ ～ $140^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、加熱圧着圧力は、好ましくは $0.098\text{MPa}$ ～ $1.77\text{MPa}$ 、より好ましくは $0.29\text{MPa}$ ～ $1.47\text{MPa}$ の範囲であり、加熱圧着時間は、好ましくは $20$ 秒間～ $400$ 秒間、より好ましくは $30$ 秒間～ $300$ 秒間の範囲である。積層は、好ましくは圧力 $13\text{hPa}$ 以下の減圧条件下で実施する。

## 【0140】

積層は、市販の真空ラミネーターによって行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、ニッコー・マテリアルズ(株)製の真空加圧式ラミネーター、名機製

50

作所製の真空加圧式ラミネーター、ニッコー・マテリアルズ（株）製のバキュームアップリケーター等が挙げられる。

【0141】

積層の後に、常圧下（大気圧下）、例えば、加熱圧着部材を支持体側からプレスすることにより、積層された樹脂シートの平滑化処理を行ってもよい。平滑化処理のプレス条件は、上記積層の加熱圧着条件と同様の条件とすることができる。平滑化処理は、市販のラミネーターによって行うことができる。なお、積層と平滑化処理は、上記の市販の真空ラミネーターを用いて連続的に行ってもよい。

【0142】

支持体は、樹脂シートの積層前に除去してもよく、積層後に除去してもよい。

10

【0143】

樹脂組成物層の積層後、樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成する。樹脂組成物層の熱硬化条件は特に限定されず、回路基板の絶縁層を形成するに際して通常採用される条件を使用してよい。

【0144】

例えば、樹脂組成物層の熱硬化条件は、樹脂組成物の種類等によっても異なるが、硬化温度は120℃～240℃の範囲（好ましくは150℃～220℃の範囲、より好ましくは170℃～200℃の範囲）、硬化時間は5分間～120分間の範囲（好ましくは10分間～100分間、より好ましくは15分間～90分間）とすることができる。

【0145】

樹脂組成物層を熱硬化させる前に、樹脂組成物層を硬化温度よりも低い温度にて予備加熱してもよい。例えば、樹脂組成物層を熱硬化させるのに先立ち、50℃以上120℃未満（好ましくは60℃以上110℃以下、より好ましくは70℃以上100℃以下）の温度にて、樹脂組成物層を5分間以上（好ましくは5分間～150分間、より好ましくは15分間～120分間）予備加熱してもよい。

20

【0146】

他の実施形態において、本発明では、上述の樹脂シートに変えてプリプレグを用いて製造することができる。製造方法は基本的に樹脂シートを用いる場合と同様である。

【0147】

絶縁層を形成後、絶縁層を研磨又は研削し、配線層を露出させる。また、絶縁層に穴あけを行うことで絶縁層にビアホールを形成し、配線層を露出させてもよい。

30

【0148】

<工程（I I）>

工程（I）終了後、工程（I I）において、半導体チップを回路基板に接合する。

【0149】

半導体チップの端子電極が回路基板の回路配線と導体接続する限り、接合条件は特に限定されず、半導体チップのフリップチップ実装において使用される公知の条件を使用してよい。また、半導体チップと回路基板間に絶縁性の接着剤を介して接合してもよい。

【0150】

好適な一実施形態は、半導体チップを回路基板に圧着する。圧着条件としては、例えば、圧着温度は120℃～240℃の範囲（好ましくは130℃～200℃の範囲、より好ましくは140℃～180℃の範囲）、圧着時間は1秒間～60秒間の範囲（好ましくは5秒間～30秒間）とすることができる。

40

【0151】

また、他の好適な一実施形態は、半導体チップを回路基板にリフローして接合する。リフロー条件としては、例えば、120℃～300℃の範囲とすることができる。

【0152】

半導体チップを回路基板に接合した後、例えば、MUF（Molding Under Filling）法にて、半導体チップをモールドアンダーフィル材で充填することで半導体チップパッケージを得る。モールドアンダーフィル材で充填する方法は公知の方法

50

で実施することができる。

### 【0153】

#### [半導体装置]

本発明の半導体チップパッケージを実装することとなる半導体装置としては、電気製品（例えば、コンピューター、携帯電話、スマートフォン、タブレットPC、デジタルカメラ及びテレビ等）及び乗物（例えば、自動二輪車、自動車、電車、船舶及び航空機等）等に供される各種半導体装置が挙げられる。

### 【実施例】

### 【0154】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載において、「部」及び「%」は、別途明示のない限り、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

### 【0155】

#### <エラストマーAの製造>

反応容器にG-3000（2官能性ヒドロキシ基末端ポリブタジエン、数平均分子量＝5047（GPC法）、ヒドロキシ基当量＝1798 g/eq、固形分100質量%：日本曹達（株）製）50 gと、イブゾール150（芳香族炭化水素系混合溶媒：出光石油化学（株）製）23.5 g、ジブチル錫ラウレート0.005 gを混合し均一に溶解させた。均一になったところで50℃に昇温し、更に攪拌しながら、トルエン-2,4-ジイソシアネート（イソシアネート基当量＝87.08 g/eq）4.8 gを添加し約3時間反応を行った。次いで、この反応物を室温まで冷却してから、これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（酸無水物当量＝161.1 g/eq）8.96 gと、トリエチレンジアミン0.07 gと、エチルジグリコールアセテート（（株）ダイセル製）40.4 gを添加し、攪拌しながら130℃まで昇温し、約4時間反応を行った。FT-IRより2250 cm<sup>-1</sup>のNCOピークの消失の確認を行った。NCOピーク消失の確認をもって反応の終点とみなし、反応物を室温まで降温してから100 μmメッシュの濾布で濾過して、ブタジエン構造および酸無水物基を有するエラストマーAを得た。

粘度：7.5 Pa・s（25℃、E型粘度計）

酸価：16.9 mg KOH/g

固形分：50質量%

数平均分子量：13723

ガラス転移温度：-10℃

ポリブタジエン構造部分の含有率：50 / (50 + 4.8 + 8.96) × 100 = 78.4質量%。

官能基当量：45943 g/eq

### 【0156】

#### <エラストマーBの製造>

反応容器にポリカーボネートジオール（数平均分子量：約1000、水酸基当量：500、不揮発分：100%、（クラレ（株）製「C-1015N」）80 g及びジブチル錫ジラウレート0.01 gを、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（（株）ダイセル製「エチルジグリコールアセテート」）37.6 g中に均一に溶解させ混合物とした。次いで、該混合物を50℃に昇温し、さらに攪拌しながら、トルエン-2,4-ジイソシアネート（イソシアネート基当量：87.08）27.8 gを添加し、約3時間反応を行った。この反応物を室温まで冷却してから、これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（酸無水物当量：161.1）14.3 g、トリエチレンジアミン0.12 g、及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（（株）ダイセル製「エチルジグリコールアセテート」）84.0 gを添加し、攪拌しながら130℃まで昇温し、約4時間反応を行った。FT-IRより2250 cm<sup>-1</sup>のNCOピークの消失の確認を行った。NCOピーク消失の確認をもって反応の終点とみなし、反応物を室温まで降温してから目開きが100 μmである濾布で濾過して、カーボネート構造及び酸無水物基を有

するエラストマー B を得た。

粘度：3 Pa・s (25℃、E 型粘度計)

固形分：50 質量%

数平均分子量：8500

ガラス転移温度：3℃

官能基当量：15241 g/eq

#### 【0157】

[製造例 1：樹脂ワニス 1 の製造]

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 160~170、三菱化学 (株) 製「JER806」3 部、ナフタレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 151、DIC (株) 製「HP4032」) 3 部、イミダゾール誘導体 (2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成 (株) 製、「2P4MZ」) 0.05 部、1,4-ジヒドロキシナフタレン (東京化成工業 (株) 製) 0.15 部、エラストマー A 30 部、フェニルアミノシラン系カップリング剤 (信越化学工業 (株) 製、「KBM573」) で表面処理された球形シリカ ((株) アドマテックス製、「SOC6」、平均粒径 2 μm) 90 部、クレゾールノボラック樹脂 (DIC (株) 製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量：118 g/eq) 4 部、メチルエチルケトン 15 部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス 1 を作製した。

#### 【0158】

[製造例 2：樹脂ワニス 2 の製造]

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 160~170、三菱化学 (株) 製「JER806」3 部、ナフタレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 151、DIC (株) 製「HP4032」) 3 部、イミダゾール誘導体 (2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成 (株) 製、「2P4MZ」) 0.05 部、1,6-ジヒドロキシナフタレン (東京化成工業 (株) 製) 0.15 部、エラストマー A 30 部、フェニルアミノシラン系カップリング剤 (信越化学工業 (株) 製、「KBM573」) で表面処理された球形シリカ ((株) アドマテックス製、「SOC6」、平均粒径 2 μm) 95 部、クレゾールノボラック樹脂 (DIC (株) 製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量：118 g/eq) 4 部、メチルエチルケトン 15 部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス 2 を作製した。

#### 【0159】

[製造例 3：樹脂ワニス 3 の製造]

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 160~170、三菱化学 (株) 製「JER806」3 部、ナフタレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 151、DIC (株) 製「HP4032」) 3 部、イミダゾール誘導体 (2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成 (株) 製、「2P4MZ」) 0.05 部、1,4-ジヒドロキシナフタレン (東京化成工業 (株) 製) 0.15 部、エポキシ基含有アクリル酸エステル共重合樹脂 (ナガセケムテックス (株) 製、「テイサンレジン SG-80H」、固形分 20%、MEK/トルエン溶液、Tg 11℃、官能基等量 14285 g/eq、重量平均分子量 Mw 35 万) 75 部、フェニルアミノシラン系カップリング剤 (信越化学工業 (株) 製、「KBM573」) で表面処理された球形シリカ ((株) アドマテックス製、「SOC6」、平均粒径 2 μm) 100 部、クレゾールノボラック樹脂 (DIC (株) 製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量：118 g/eq) 4 部、メチルエチルケトン 15 部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス 3 を作製した。

#### 【0160】

[製造例 4：樹脂ワニス 4 の製造]

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 160~170、三菱化学 (株) 製「JER806」3 部、ナフタレン型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 151、DIC (株) 製「HP4032」) 3 部、イミダゾール誘導体 (2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成 (株) 製、「2P4MZ」) 0.05 部、1,5-ジヒドロキシナフタレン

10

20

30

40

50

(東京化成工業(株)製) 0.15部、アクリル酸エステル共重合樹脂(ナガセケムテックス(株)製、「テイサンレジンSG-80H」、固形分20%、MEK/トルエン溶液、 $T_g$  11℃、官能基等量14285 g/e q、重量平均分子量 $M_w$  35万) 75部、フェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ((株)アドマテックス製、「SO-C6」、平均粒径2  $\mu$ m) 100部、クレゾールノボラック樹脂(DIC(株)製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量:118 g/e q) 4部、メチルエチルケトン15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス4を作製した。

#### 【0161】

[製造例5:樹脂ワニス5の製造]

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量160~170、三菱化学(株)製「JER806」3部、ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量151、DIC(株)製、「HP4032」)3部、イミダゾール誘導体(2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成(株)製、「2P4MZ」)0.05部、1,4-ジヒドロキシナフタレン(東京化成工業(株)製)0.15部、エラストマーB30部、フェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ((株)アドマテックス製、「SO-C6」、平均粒径2  $\mu$ m) 100部、クレゾールノボラック樹脂(DIC(株)製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量:118 g/e q) 4部、メチルエチルケトン15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス5を作製した。

#### 【0162】

[製造例6:樹脂ワニス6の製造]

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量160~170、三菱化学(株)製「JER806」3部、ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量151、DIC(株)製、「HP4032」)3部、イミダゾール誘導体(2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成(株)製、「2P4MZ」)0.05部、エラストマーA30部、フェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ((株)アドマテックス製、「SO-C6」、平均粒径2  $\mu$ m) 90部、クレゾールノボラック樹脂(DIC(株)製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量:118 g/e q) 4部、メチルエチルケトン15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス6を作製した。

#### 【0163】

[製造例7:樹脂ワニス7の製造]

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量160~170、三菱化学(株)製「JER806」3部、ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量151、DIC(株)製、「HP4032」)3部、イミダゾール誘導体(2-フェニル-4-メチルイミダゾール、四国化成(株)製、「2P4MZ」)0.05部、アクリル酸エステル共重合樹脂(ナガセケムテックス(株)製、「テイサンレジンSG-80H」、固形分20% MEK/トルエン溶液) 75部、フェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ((株)アドマテックス製、「SO-C6」、平均粒径2  $\mu$ m) 100部、クレゾールノボラック樹脂(DIC(株)製「KA-1163」、フェノール性水酸基当量:118 g/e q) 4部、メチルエチルケトン15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニス7を作製した。

#### 【0164】

<樹脂組成物の弾性率>

離型PETフィルム(リンテック(株)製「501010」、厚さ38  $\mu$ m、240 mm角)の未処理面がガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板(松下電工(株)製「R5715ES」、厚さ0.7 mm、250 mm角)に接するように、ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板上に設置し、該離型フィルムの四辺をポリイミド接着テープ(幅10 mm)で固定した。

10

20

30

40

50

## 【0165】

実施例及び比較例で作製した各樹脂シート（230mm角）を、バッチ式真空加圧ラミネーター（ニッコー・マテリアルズ（株）製 2ステージビルドアップラミネーター CVP700）を用いて、樹脂組成物層が離型PETフィルムの離型面と接するように、中央にラミネート処理した。ラミネート処理は、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とした後、100℃、圧力0.74MPaにて30秒間圧着させることにより実施した。

## 【0166】

次いで、支持体を剥離し、180℃で60分間の硬化条件で樹脂組成物層を熱硬化させた。

## 【0167】

熱硬化後、ポリイミド接着テープを剥がし、樹脂組成物層をガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板から取り外した。更に樹脂組成物層から離型PETフィルムを剥離して、シート状の硬化物を得た。シート状の硬化物を評価用硬化物と称する。得られた評価用硬化物をダンベル状1号形に切り出し、試験片を得た。該試験片を、オリエンテック社製引張試験機「RTC-1250A」を用いて引張強度測定を行い、23℃における弾性率を求めた。測定は、JIS K7127に準拠して実施した。この操作を5回行い、上位3点の平均値を表に示した。

## 【0168】

〔実施例1：樹脂シート1の作製〕

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ75μm、以下「PETフィルム」と略称する。）上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが60μmとなるようにダイコーターにて樹脂ワニス1を塗布し、80～120℃（平均100℃）で10分間乾燥し樹脂シート1を得た。

## 【0169】

〔実施例2：樹脂シート2の作製〕

実施例1において、樹脂ワニス1を樹脂ワニス2に変えた。以上の事項以外は実施例1と同様にして樹脂シート2を得た。

## 【0170】

〔実施例3：樹脂シート3の作製〕

実施例1において、樹脂ワニス1を樹脂ワニス3に変えた。以上の事項以外は実施例1と同様にして樹脂シート3を得た。

## 【0171】

〔実施例4：樹脂シート4の作製〕

実施例1において、樹脂ワニス1を樹脂ワニス4に変えた。以上の事項以外は実施例1と同様にして樹脂シート4を得た。

## 【0172】

〔実施例5：樹脂シート5の作製〕

実施例1において、樹脂ワニス1を樹脂ワニス5に変えた。以上の事項以外は実施例1と同様にして樹脂シート5を得た。

## 【0173】

〔比較例1：樹脂シート6の作製〕

実施例1において、樹脂ワニス1を樹脂ワニス6に変えた。以上の事項以外は実施例1と同様にして樹脂シート6を得た。

## 【0174】

〔比較例2：樹脂シート7の作製〕

実施例1において、樹脂ワニス1を樹脂ワニス7に変えた。以上の事項以外は実施例1と同様にして樹脂シート7を得た。

## 【0175】

〔評価〕

<反りの評価>

10

20

30

40

50

実施例、比較例で作製した樹脂シートを銅箔（J X日鉱日石金属（株）製「J T C箔」、銅箔厚み18  $\mu$ m、大きさ15 cm×18 cm）の片面全面に配置し、バッチ式真空加圧ラミネーター（ニッコー・マテリアルズ（株）製2ステージビルドアップラミネーター「C V P 7 0 0」）でラミネートした後P E Tフィルムを剥がし、オープン中180℃90分の条件で樹脂シートを熱硬化させ評価サンプルを得た。得られた樹脂シート付き銅箔の四辺のうち、三辺をポリイミドテープによりS U S板に固定し、S U S板から最も高い点の高さを求めることにより反りの値を求め、反りの大きさが0 cm以上1.5 cm未満の場合を「○」、1.5 cm以上3 cm未満を「△」、3 cm以上の場合を「×」と評価した。

#### 【0176】

<ピール強度の評価>

実施例、比較例で作製した樹脂シートを銅箔（J X日鉱日石金属（株）製「J T C箔」、銅箔厚み18  $\mu$ m）へラミネートした後、P E Tフィルムを除去した。得られた樹脂付き銅箔をガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ18  $\mu$ m、基板厚み0.3 mm、松下電工（株）製R 5 7 1 5 E S）の両面をメック（株）製粗化处理剤（C Z 8 1 0 0）により1  $\mu$ m、エッチングして銅表面の粗化处理を行ったものへバッチ式真空加圧ラミネーター（ニッコー・マテリアルズ（株）製2ステージビルドアップラミネーター「C V P 7 0 0」）でラミネートした。その後、180℃90分熱硬化し、サンプルを作製した。作製したサンプルに幅10 mm、長さ100 mmの部分の切込みをいれ、銅箔の一端を剥がしてつかみ具（（株）ティー・エス・イー製、オートコム型試験機、A C - 5 0 C - S L）で掴み、室温（25℃）にて、50 mm/分の速度で垂直方向に35 mmを引き剥がした時の荷重（k g f / c m）を測定した。

#### 【0177】

<耐熱性の評価>

（180℃90分硬化後の弾性率）

実施例、比較例で作製した樹脂シートを銅箔（J X日鉱日石金属（株）製、「J T C箔」、銅箔厚み18  $\mu$ m）へラミネートした後、P E Tフィルムを除去した。得られた樹脂付き銅箔を180℃90分間ホットエアーオープンで熱処理し樹脂シートを熱硬化させ硬化フィルムを得た。硬化フィルムが形成された銅箔を、塩化第2鉄溶液に浸漬させてエッチング除去し、その後、100℃、10分間乾燥することで銅箔が除去された硬化フィルム単体を作製した。銅箔が除去された硬化フィルムを、日本工業規格（J I S K 7 1 2 7）に準拠し、テンシロン万能試験機（（株）エー・アンド・デイ製）を用いて引っ張り試験し弾性率を測定した。

#### 【0178】

（210℃90分硬化後の弾性率）

実施例、比較例で作製した樹脂シートを銅箔（J X日鉱日石金属（株）製「J T C箔」、銅箔厚み18  $\mu$ m）へラミネートした後、P E Tフィルムを除去した。得られた樹脂付き銅箔を210℃90分間ホットエアーオープンで熱処理し樹脂シートを熱硬化させ硬化フィルムを得た。硬化フィルムが形成された銅箔を、塩化第2鉄溶液に浸漬させてエッチング除去し、その後、100℃、10分間乾燥することで銅箔が除去された硬化フィルム単体を作製した。銅箔が除去された硬化フィルムを、日本工業規格（J I S K 7 1 2 7）に準拠し、テンシロン万能試験機（（株）エー・アンド・デイ製）を用いて引っ張り試験し弾性率を測定した。

#### 【0179】

180℃90分間硬化後の弾性率、及び210℃90分間硬化後の弾性率の差が0～2 G p a未満を「○」、2 G p a以上を「×」とした。

#### 【0180】

10

20

30

40

【表 1】

(表1)

|                |                       | 実施例  |      |      |      |      | 比較例  |      |
|----------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                |                       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 1    | 2    |
| (a)成分          | SG-80H                |      |      | 15   | 15   |      |      | 15   |
|                | エラストマーA               | 15   | 15   |      |      |      | 15   |      |
|                | エラストマーB               |      |      |      |      | 15   |      |      |
| (b)成分          | JER806                | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
|                | HP4032                | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| (c)成分          | SO-C6                 | 90   | 95   | 100  | 100  | 100  | 90   | 100  |
| (d)成分          | 1,4-ジヒドロキシナフタレン       | 0.15 |      | 0.15 |      | 0.15 |      |      |
|                | 1,5-ジヒドロキシナフタレン       |      |      |      | 0.15 |      |      |      |
|                | 1,6-ジヒドロキシナフタレン       |      | 0.15 |      |      |      |      |      |
| (e)成分          | KA-1163               | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| (f)成分          | 2P4MZ                 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| (a)成分の含有量(質量%) |                       | 13   | 12.4 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 13   | 12   |
| (c)成分の含有量(質量%) |                       | 78   | 79   | 80   | 80   | 80   | 78   | 80   |
| 評価             | 樹脂組成物の弾性率 (GPa)       | 9.1  | 9.3  | 10.5 | 10.9 | 11.3 | 9.2  | 11   |
|                | 反り                    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | △    |
|                | ピール強度 (kgf/cm)        | 0.6  | 0.6  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.4  | 0.4  |
|                | 180°C90分硬化後の弾性率 (GPa) | 9    | 10   | 8    | 8    | 8    | 9    | 8    |
|                | 210°C90分硬化後の弾性率 (GPa) | 10   | 10   | 9    | 8    | 9    | 12   | 11   |
|                | 耐熱性                   | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ×    |

※全て固形分換算

## 【符号の説明】

## 【0181】

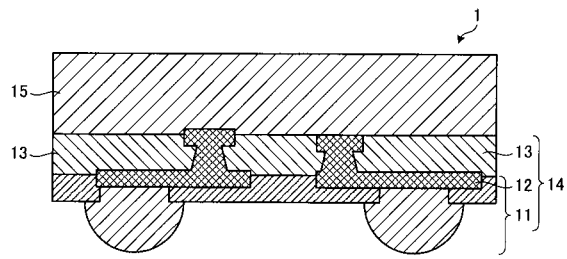
- 1 半導体チップパッケージ
- 1 1 基板
- 1 2 配線層
- 1 3 絶縁層
- 1 4 回路基板
- 1 5 半導体チップ

10

20

30

【図 1】



---

フロントページの続き

| (51)Int.Cl.    |              |                  | F I     |       |         | テーマコード (参考) |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|---------|-------------|
| <i>H 0 1 L</i> | <i>23/14</i> | <i>(2006.01)</i> | H 0 1 L | 23/14 |         | R           |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>23/12</i> | <i>(2006.01)</i> | H 0 1 L | 23/12 | 5 0 1 C |             |
| <i>H 0 5 K</i> | <i>1/03</i>  | <i>(2006.01)</i> | H 0 5 K | 1/03  | 6 1 0 L |             |
|                |              |                  | H 0 5 K | 1/03  | 6 1 0 S |             |