

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165012 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01) *H01L 21/52* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *H01L 23/14* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058005
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 27 日(27.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-119400 2011 年 5 月 27 日(27.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 味の素株式会社 (Ajinomoto Co., Inc.) [JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目 1 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 茂雄 (NAKAMURA, Shigeo) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP). 鶴井 一彦 (TSURUI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP). 依田 正応 (YODA, Masanori) [JP/JP]; 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外 (SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition comprising an epoxy resin, an alkoxy oligomer and an inorganic filler. According to the resin composition, it becomes possible to produce an insulation layer of which the surface has a small arithmetic mean roughness and also has a small root-mean square roughness in a wet-mode roughening step while keeping the glass transition temperature and the coefficient of thermal expansion thereof, and it also becomes possible to form a plated conductive layer having sufficient peel strength on the insulation layer.

(57) 要約: エポキシ樹脂、アルコキシオリゴマー及び無機充填剤を含有する樹脂組成物。該樹脂組成物は、ガラス転移温度、熱膨張率を維持しながら、湿式粗化工程において絶縁層表面の算術平均粗さが低いのみならず、二乗平均平方根粗さも小さく、その上に十分なピール強度を有するメッキ導体層を形成することができる。



WO 2012/165012 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関する。さらに当該樹脂組成物を含有する、接着フィルム、プリプレグ、多層プリント配線板、半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、高性能化が進み、多層プリント配線板においては、ビルドアップ層が複層化され、配線の微細化及び高密度化が求められている。

[0003] これに対して様々な取組みがなされてきた。例えば、特許文献1には、シリコンアルコキシオリゴマーを含む樹脂組成物が開示されている。これらの組成物により形成される絶縁材料は、接着性を具備しうることが記載されている。また、特許文献2～4では一般的な配合検討もされている。しかし、特殊な樹脂系であるなど、その性能は必ずしも満足いくものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-117826号公報

特許文献2：特許第4674730号

特許文献3：特許第4686750号

特許文献4：特許第4782870号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、ガラス転移温度、熱膨張率を維持しながら、湿式粗化工程において絶縁層表面の算術平均粗さが低いのみならず、二乗平均平方根粗さも小さく、その上に十分なピール強度を有するメッキ導体層を形成することができる樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A) エポキシ樹脂、(B) アルコキシオリゴマー及び(C) 無機充填剤を含有することを特徴とする樹脂組成物において、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は以下の内容を含むものである。

[1] (A) エポキシ樹脂、(B) アルコキシオリゴマー及び(C) 無機充填剤を含有することを特徴とする樹脂組成物。

[2] (B) アルコキシオリゴマーの少なくとも一部が(C) 無機充填剤と反応して反応物を形成していることを特徴とする上記[1]に記載の樹脂組成物。

[3] (B) アルコキシオリゴマーと(C) 無機充填剤とを予め反応させてから、(A) エポキシ樹脂に添加してなることを特徴とする上記[2]に記載の樹脂組成物。

[4] (B) アルコキシオリゴマーと(C) 無機充填剤とを、50～150℃で、0.5～3時間予め反応させてから、(A) エポキシ樹脂に添加してなることを特徴とする上記[3]に記載の樹脂組成物。

[5] (C) 無機充填剤の単位表面積当たりのカーボン量が0.05 mg/m²以上であることを特徴とする上記[2]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] [(C) 無機充填剤と反応した(B) アルコキシオリゴマーが有する炭素原子の量(mg) / (C) 無機充填剤の表面積(m²)]の値が、0.05 mg/m²以上である、上記[5]に記載の樹脂組成物。

[7] (C) 無機充填剤を100質量%とした場合、(B) アルコキシオリゴマーが0.1～5質量%であることを特徴とする上記[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] (B) アルコキシオリゴマーの粘度(25℃)が10 mm²/s～2000 mm²/sであることを特徴とする上記[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9] (B) アルコキシオリゴマーが、メチル基含有アルコキシシリル樹脂、フェニル基含有アルコキシシリル樹脂、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂、アクリル基含有アルコキシシリル樹脂、メタクリル基含有アルコキシシリル樹脂、ウレイド基含有アルコキシシリル樹脂、イソシアネート基含有アルコキシシリル樹脂、ビニル基含有アルコキシシリル樹脂からなる群より選択される 1 種以上であることを特徴とする上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の樹脂組成物。

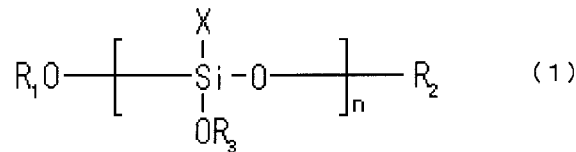
[1 0] (B) アルコキシオリゴマーが、グリシドキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メタクリロキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アクリロキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、ウレイドプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、イソシアネートプロピル基含有アルコキシシリル樹脂からなる群より選択される 1 種以上であることを特徴とする上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[1 1] (B) アルコキシオリゴマーが、グリシドキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有エトキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、メタクリロキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アクリロキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有メトキシシリル樹脂、ウレイドプロピル基含有エトキシシリル樹脂、イソシアネートプロピル基含有エトキシシリル樹脂からなる群より選択される 1 種以上であることを特徴とする上記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[1 2] (B) アルコキシオリゴマーが、下記一般式 (1) の構造で表さ

れることを特徴とする上記[1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化1]



式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、 X は低級アルキル基、グリシドキシアルキル基、アミノアルキル基、メルカプトアルキル基、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ウレイドアルキル基、イソシアネートアルキル基又はビニルアルキル基であり、 n は2～10の整数である。複数存在する X は互いに同じでも異なってもよく、複数存在する R_3 は互いに同じでも異なってもよい。

[13] 更に(D)硬化促進剤を含有することを特徴とする、上記[1]～[12]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[14] 更に(E)硬化剤を含有することを特徴とする、上記[1]～[13]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[15] 更に(F)熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする、上記[1]～[14]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[16] 更に(G)ゴム粒子を含有することを特徴とする、上記[1]～[15]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[17] 更に(H)難燃剤を含有することを特徴とする、上記[1]～[16]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[18] 樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理し、メッキして得られる導体層と絶縁層とのピール強度が0.4kgf/cm～1.0kgf/cmであり、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理した後の算術平均粗さが10nm～300nmであり、二乗平均平方根粗さが10～520nmであることを特徴とする上記[1]～[17]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[19] 上記[1]～[18]のいずれかに記載の樹脂組成物が支持体上に層形成された接着フィルム。

[20] 上記[1]～[18]のいずれかに記載の樹脂組成物がシート状補強基材中に含浸されたプリプレグ。

[21] 上記[1]～[18]のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物により絶縁層が形成された多層プリント配線板。

[22] 上記[21]に記載の多層プリント配線板を用いることを特徴とする、半導体装置。

発明の効果

[0008] (A) エポキシ樹脂、(B) アルコキシオリゴマー及び(C) 無機充填剤を含有する樹脂組成物を用いることにより、ガラス転移温度、熱膨張率を維持しながら、湿式粗化工程において絶縁層表面の算術平均粗さが低いのみならず、二乗平均平方根粗さも小さく、その上に十分なピール強度を有するメッキ導体層を形成することができる樹脂組成物を提供できるようになった。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) アルコキシオリゴマー及び(C) 無機充填剤を含有することを特徴とする樹脂組成物である。

[0010] <(A) エポキシ樹脂>

本発明に使用するエポキシ樹脂としては、特に限定されないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、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、アントラセン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロ

ゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0011] これらの中でも、耐熱性向上、絶縁信頼性向上、金属箔との密着性向上の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、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、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製「エピコート828EL」、「YL980」）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製「JER806H」、「YL983U」）、ナフタレン型2官能エポキシ樹脂（DIC（株）製「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」、「EXA4032SS」）、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂（DIC（株）製「HP4700」、「HP4710」）、ナフトール型エポキシ樹脂（東都化成（株）製「ESN-475V」）、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂（ダイセル化学工業（株）製「PB-3600」）、ビフェニル構造を有するエポキシ樹脂（日本化薬（株）製「NC3000H」、「NC3000L」、「NC3100」、三菱化学（株）製「YX4000」、「YX4000H」、「YX4000HK」、「YL6121」）、アントラセン型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製「YX8800」）、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（DIC（株）製「EXA-7310」、「EXA-7311」、「EXA-7311L」、「EXA7311-G3」）などが挙げられる。

[0012] エポキシ樹脂は2種以上を併用してもよいが、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有するのが好ましい。中でも、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、温度20℃で液状の芳香族系エポキシ樹脂（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℃で固体状の芳香族系エポキシ樹脂（以下、「固体状エポキシ樹脂」という。）とを含有する態様がより好ましい。なお、本発明でいう芳香族系エポキシ樹脂とは、その分子内に芳香環構造を有するエポキシ

樹脂を意味する。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を併用する場合、樹脂組成物を接着フィルム形態で使用する場合に適度な可撓性を有する点や樹脂組成物の硬化物が適度な破断強度を有する点から、その配合割合（液状エポキシ樹脂：固体状エポキシ樹脂）は質量比で 1 : 0.1 ~ 1 : 2 の範囲が好ましく、1 : 0.3 ~ 1 : 1.8 の範囲がより好ましく、1 : 0.6 ~ 1 : 1.5 の範囲が更に好ましい。

[0013] 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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、又はナフタレン型エポキシ樹脂が好ましく、ナフタレン型エポキシ樹脂がより好ましい。これらは 1 種または 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

固体状エポキシ樹脂としては、4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノールエポキシ樹脂、ナフトールノボラックエポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、又はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂が好ましく、4 官能ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、又はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂がより好ましい。これらは 1 種または 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

[0014] 本発明の樹脂組成物において、樹脂組成物の硬化物の機械強度や耐水性を向上させるという観点から、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、エポキシ樹脂の含有量は 3 ~ 40 質量%であるのが好ましく、5 ~ 35 質量%であるのがより好ましく、10 ~ 30 質量%であるのが更に好ましい。

[0015] < (B) アルコキシオリゴマー >

本発明に使用する (B) アルコキシオリゴマーとしては、特に限定されないが、有機基とアルコキシシリル基を併せ持つ低分子樹脂のことを言い、メチル基含有アルコキシシリル樹脂、フェニル基含有アルコキシシリル樹脂、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂、アクリル基含有アルコキシシリル

ル樹脂、メタクリル基含有アルコキシシリル樹脂、ウレイド基含有アルコキシシリル樹脂、イソシアネート基含有アルコキシシリル樹脂、ビニル基含有アルコキシシリル樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂が好ましく、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂がより好ましい。これらは1種または2種以上組み合わせて使用してもよい。アルコキシオリゴマー中に、有機基は1種または2種以上を有していても良い。

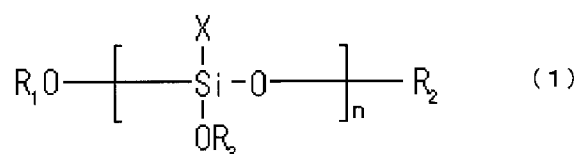
[0016] 具体的には、グリシドキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メタクリロキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アクリロキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、ウレイドプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、イソシアネートプロピル基含有アルコキシシリル樹脂等が挙げられ、好ましくはグリシドキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有アルコキシシリル樹脂であり、より好ましくは3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂であり、更に好ましくはN-フェニル-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂である。

[0017] より具体的には、グリシドキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有エトキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、メタクリロキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アクリロキシプロピル

基含有メトキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有メトキシシリル樹脂、ウレイドプロピル基含有エトキシシリル樹脂、イソシアネートプロピル基含有エトキシシリル樹脂等が挙げられ、好ましくはグリシドキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有エトキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有メトキシシリル樹脂であり、より好ましくは3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、3-アミノプロピル基含有エトキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂であり、更に好ましくはN-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂である。

[0018] 更に具体的には、(B) アルコキシオリゴマーは、下記一般式(1)の構造で表すことができる。

[0019] [化2]



[0020] 式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に、炭素数1~10の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~5の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~4の直鎖または分岐鎖であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはtert-ブチル基であり、更に一層好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基であり、殊更好ましくはメチル基またはエチル基である。複数存在する R_3 は互いに同じでも異なってもよい。

[0021] 式(1)中、Xは低級アルキル基、グリシドキシアルキル基、アミノアルキル基、メルカプトアルキル基、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシ

アルキル基、ウレイドアルキル基、イソシアネートアルキル基、ビニルアルキル基であり、グリシドキシプロピル基、アミノプロピル基、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、メタクリロキシプロピル基、アクリロキシプロピル基、メルカプトプロピル基、ウレイドプロピル基、イソシアネートプロピル基が好ましく、グリシドキシプロピル基、アミノプロピル基、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、メルカプトプロピル基がより好ましく、3-アミノプロピル基、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基が更に好ましく、N-フェニル-3-アミノプロピル基が更に一層好ましい。Xは1種または2種以上であっても良い。すなわち複数存在するXは、互いに同じでも異なってもよい。

[0022] 式(1)中、nは2~10の整数であり、好ましくは2~8の整数であり、より好ましくは2~6の整数であり、更に好ましくは3~5の整数である。

[0023] (B) アルコキシオリゴマーの重量平均分子量は、揮発性を低減させて取り扱い性を向上させるという観点や分散性向上という観点やアルコールの副生量低減という観点から、350~10000が好ましく、400~5000がより好ましく、500~3000が更に好ましい。本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(ポリスチレン換算)で測定される。GPC法による重量平均分子量は、具体的には、測定装置として(株)島津製作所製LC-9A/RID-6Aを、カラムとして昭和電工(株)社製Shodex K-800P/K-804L/K-804Lを、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度40℃にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

[0024] (B) アルコキシオリゴマーの粘度(25℃)は、揮発を防止し、取り扱い性を向上させるという観点から、10mm²/s以上が好ましく、20mm

$2/s$ 以上がより好ましく、 $30\text{ mm}^2/s$ 以上が更に好ましく、 $40\text{ mm}^2/s$ 以上が更に一層好ましく、 $50\text{ mm}^2/s$ 以上が殊更好ましく、 $100\text{ mm}^2/s$ 以上が特に好ましく、 $150\text{ mm}^2/s$ 以上がとりわけ好ましく、 $200\text{ mm}^2/s$ 以上がなおさら好ましい。一方で、無機充填剤を効率的に被覆するという観点から、 $2000\text{ mm}^2/s$ 以下が好ましく、 $1800\text{ mm}^2/s$ 以下がより好ましく、 $1600\text{ mm}^2/s$ 以下が更に好ましく、 $1500\text{ mm}^2/s$ 以下が更に一層好ましく、 $1400\text{ mm}^2/s$ 以下が殊更好ましく、 $1300\text{ mm}^2/s$ 以下が特に好ましく、 $1200\text{ mm}^2/s$ 以下がとりわけ好ましい。本発明における粘度 (25°C) は、E 型粘度計 (東機産業 (株) 社製 RE-80) を用いて、 25°C に調整した装置内に、シリンジを用いて該アルコキシオリゴマーを約 0.2 ml 計りとり、 $5\sim 20\text{ rpm}$ に設定した回転数にて測定できる。

[0025] アルコキシオリゴマーの製造方法は特に制限はなく、特許第 3474007 号等の公知の方法により製造することができ、モノマーであるシランカップリング剤のアルコキシ基を部分加水分解し、重縮合させる反応によって得ることができる。例えば、反応容器にシランカップリング剤と有機溶媒を入れ、 $20\sim 80^\circ\text{C}$ で、 $0.1\sim 10$ 時間加水分解、縮合反応を行う。その際、塩酸水溶液や含フッ素化合物などを触媒として使用することもできる。反応後、使用した触媒は除去するが、副生したアルコールを溜去した後濾別するか、疎水性の高い有機溶媒系に変更した後、水洗すればよい。生成物中の微量水分は、乾燥剤或いは共沸脱水等で除去した後、溶媒を揮発させる等、公知の後処理法を採用できる。

[0026] アルコキシオリゴマーは市販品を使用してもよく、市販されているアルコキシオリゴマーとしては、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂 (信越化学工業 (株) 製「X-41-1053」、「X-41-1059A」)、メチル基及びエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂 (信越化学工業 (株) 製「X-41-1056」)、1 級アミノ基含有アルコキシシリル樹脂 (信越化学工業 (株) 製「X-40-2651」)、アミノフェニル基含有アルコキシ

シリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-40-9281」）、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-40-1805」、「X-41-1818」）、メチル基及びメルカプト基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1810」）、メチル基及びアミノ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-40-2651」）、メチル基及びメタクリル基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-40-2655A」）、メチル基及びアクリル基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「KR-513」）、メチル基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「KC-89S」、「KR-500」、「X-40-9225」、「X-40-9246」、「X-40-9250」）、メチル基及びフェニル基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「KR-401N」、「X-40-9227」、「X-40-9247」、「KR-510」、「KR-9218」、「KR-213」）等が挙げられる。

[0027] <（C）無機充填剤>

本発明に使用する（C）無機充填剤としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレイ、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、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウムなどが挙げられる。なかでも、シリカが好ましい。また、無定形シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等のシリカが好ましく、熔融シリカがより好ましい。また、シリカとしては球状のものが好ましい。これらは1種または2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0028] 無機充填剤の平均粒径は、特に限定されるものではないが、無機充填剤の平均粒径の上限値は、絶縁層上へ微細配線形成を行うという観点から、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく

、 $0.7\ \mu\text{m}$ 以下が更に一層好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下が殊更好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下がとりわけ好ましい。一方、無機充填剤の平均粒径の下限値は、エポキシ樹脂組成物を樹脂組成物ワニスとした場合に、ワニスの粘度が上昇し、取り扱い性が低下するのを防止するという観点から、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $0.07\ \mu\text{m}$ 以上が殊更好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。上記無機充填剤の平均粒径はミー（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式粒度分布測定装置により、無機充填剤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、無機充填剤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。レーザー回折式粒度分布測定装置としては、（株）堀場製作所製 LA-500、750、950等を使用することができる。

[0029] 無機充填剤を配合する場合の含有量は、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、樹脂組成物に要求される特性によっても異なるが、20～85質量%であるのが好ましく、30～80質量%がより好ましく、40～75質量%が更に好ましく、50～70質量%が更に一層好ましい。無機充填剤の含有量が少なすぎると、硬化物の熱膨張率が高くなる傾向にあり、含有量が大きすぎると硬化物が脆くなるという傾向やピール強度が低下する傾向にある。

[0030] 本発明の樹脂組成物において、（B）アルコキシオリゴマーの少なくとも一部は（C）無機充填剤と反応して反応物を形成していてもよい。

[0031] 本明細書において、（B）アルコキシオリゴマーと（C）無機充填剤との「反応」とは、（B）アルコキシオリゴマーのアルコキシ基と（C）無機充填剤の表面水酸基との間の縮合反応を表し、具体的には加水分解・脱水縮合反応、脱アルコール縮合反応を表す。よって、（B）アルコキシオリゴマーが（C）無機充填剤と反応して形成される「反応物」とは、（B）アルコキ

シオリゴマーと（Ｃ）無機充填剤との縮合物を表す。斯かる縮合物において、（Ｂ）アルコキシオリゴマーは（Ｃ）無機充填剤の表面に共有結合している。

[0032] （Ｂ）アルコキシオリゴマーと（Ｃ）無機充填剤との反応物（すなわち縮合物）の形成は、例えば、カーボン分析計を用いて無機充填剤の表面組成を分析することによって、炭素原子の存在から確認することができる。カーボン分析計としては、堀場製作所製「E M I A - 3 2 0 V」等を使用することができる。

[0033] また、（Ｂ）アルコキシオリゴマーと（Ｃ）無機充填剤との反応の程度は、（Ｂ）アルコキシオリゴマー及び（Ｃ）無機充填剤の２成分系をモデル反応系として、該モデル反応系を溶剤（例えば、メチルエチルケトン（M E K））により洗浄処理した後の（Ｃ）無機充填剤の単位表面積当たりのカーボン量をもって定量化できる。具体的には、以下の手順で実施することができる。溶剤として十分な量のM E Kを（Ｂ）アルコキシオリゴマー及び（Ｃ）無機充填剤の２成分系によるモデル反応系に加えて、25℃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（Ｃ）無機充填剤の単位表面積当たりのカーボン量を測定する。斯かるカーボン量の測定値は、（Ｃ）無機充填剤の単位表面積当たりにおける、（Ｃ）無機充填剤と反応（縮合物を形成）した（Ｂ）アルコキシオリゴマーが有する炭素原子の量、すなわち $\left[\left(\text{Ｃ）無機充填剤と反応した（Ｂ）アルコキシオリゴマーが有する炭素原子の量（mg）} \right) / \left(\text{（Ｃ）無機充填剤の表面積（m}^2\text{）} \right) \right]$ の値を表す。よって、カーボン量の測定値を有する場合は、「（Ｂ）アルコキシオリゴマーの少なくとも一部は（Ｃ）無機充填剤と反応して反応物を形成されたこと」に相当する。

[0034] （Ｂ）アルコキシオリゴマー及び（Ｃ）無機充填剤の種類やそれらの量比によっても変化するが、（Ｃ）無機充填剤の単位表面積当たりのカーボン量は、無機充填剤の分散性向上や硬化物の湿式粗化工程後の算術平均粗さ、二乗平均平方根粗さを安定させるという点で、0.05 mg/m²以上が好まし

く、 0.10 mg/m^2 以上がより好ましく、 0.15 mg/m^2 以上が更に好ましい。一方、樹脂ワニスの溶融粘度や接着フィルム形態での溶融粘度の上昇を防止するという点で、 1.00 mg/m^2 以下が好ましく、 0.75 mg/m^2 以下がより好ましく、 0.50 mg/m^2 以下が更に好ましい。

[0035] また、(B) アルコキシオリゴマーと (C) 無機充填剤との反応物（すなわち縮合物）の反応率は、FT-IR（フーリエ変換赤外線分析装置）によって、(C) 無機充填剤の表面水酸基（例えば (C) 無機充填剤としてシリカを用いた場合は $3747 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$ に固有ピークを示すシラノール基）に着目して、 $\left[(\text{反応前定量値} - \text{反応後定量値}) / \text{反応前定量値} \times 100 \right]$ として示すこともできる。(B) アルコキシオリゴマーと (C) 無機充填剤との反応率の下限值としては、10%が好ましく、30%がより好ましく、50%が更に好ましく、70%が更に一層好ましく、80%が殊更好ましく、90%が特に好ましい。(B) アルコキシオリゴマーと (C) 無機充填剤との反応率の上限値としては、98%が好ましく、99%がより好ましく、100%が特に好ましい。

[0036] 本発明の (C) 無機充填剤、または、(B) アルコキシオリゴマーの少なくとも一部が反応して反応物を形成された (C) 無機充填剤は、本発明の効果を阻害しない範囲において、エポキシシラン系カップリング剤、アミノ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表面処理剤で表面処理したものを用いることができる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用してもよい。具体的に表面処理剤としては、アミノプロピルメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシジルブチルトリメトキシシラン、（3，4-エポ

キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン等のシラン系カップリング剤、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリシラザン、シクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン等のオルガノシラザン化合物、ブチルチタネートダイマー、チタンオクチレングリコレート、ジイソプロポキシチタンビス(トリエタノールアミネート)、ジヒドロキシチタンビスラクテート、ジヒドロキシビス(アンモニウムラクテート)チタニウム、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリーn-ブトキシチタンモノステアレート、テトラn-ブチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート等のチタネート系カップリング剤等が挙げられる。市販品としては、信越化学工業(株)製「KBM403」(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBM803」(3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)、信越化学工業(株)製「KBE

903」(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)等が挙げられる。

[0037] これらの中でも、(C)無機充填剤をオルガノシラザン化合物で表面処理したものをを用いると、樹脂ワニスの分散性向上、アルコキシオリゴマーによる無機充填剤の被覆率向上の観点から有利となる。特に、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。なお、表面処理剤で表面処理した(C)無機充填剤を用いる場合には、(B)アルコキシオリゴマーは該表面処理剤を介して(C)無機充填剤の表面に共有結合してもよい。

[0038] 後述するように、(A)エポキシ樹脂、(B)アルコキシオリゴマー及び(C)無機充填剤を含有してなる本発明の樹脂組成物を硬化して形成される絶縁層は、湿式粗化処理後の表面粗さが低い場合にも該絶縁層表面に十分なピール強度を呈するメッキ導体層を形成することができる。斯かる効果は、(B)アルコキシオリゴマーの少なくとも一部が(C)無機充填剤と反応して反応物を形成している樹脂組成物を用いることによって、より享受することができる。なお、(B)アルコキシオリゴマーの少なくとも一部が(C)無機充填剤と反応して反応物を形成している樹脂組成物は、後述するように(B)アルコキシオリゴマーと(C)無機充填剤とを予め反応させてから、(A)エポキシ樹脂(及び必要に応じて用いられる他の成分)に添加することによって好適に得ることができる。

[0039] 本発明の樹脂組成物において、(B)アルコキシオリゴマーと(C)無機充填剤とを樹脂組成物中にそのまま添加しても良いし、(B)アルコキシオリゴマーと(C)無機充填剤とを予め反応させてから添加してもよい。樹脂組成物中での分散性向上の点から、(B)アルコキシオリゴマーと(C)無機充填剤とを予め反応させてから樹脂組成物中に添加することが好ましい。また(B)アルコキシオリゴマーと(C)無機充填剤とを予め反応させてから樹脂組成物中に添加することにより、上述のような(B)アルコキシオリゴマーの少なくとも一部が(C)無機充填剤と反応して反応物を形成してい

る樹脂組成物を好適に得ることができる。(B) アルコキシオリゴマーと (C) 無機充填剤とを予め反応させる方法は、例えば以下の方法が挙げられる。

[0040] (C) 無機充填剤を回転ミキサーに投入し、(B) アルコキシオリゴマーを予めメチルエチルケトン (MEK) と混合したものを噴霧しながら、(C) 無機充填剤を 5～30 分間攪拌し、さらに 50～150℃で 0.5～3 時間攪拌して、予め反応させる。より好ましくは 55～130℃で 0.5～3 時間攪拌し、更に好ましくは 60～110℃で 0.5～3 時間攪拌し、更に一層好ましくは 70～80℃で 1～3 時間攪拌する。その後、揮発成分を除去する方法が挙げられる。回転ミキサーの他にも、ドラムミキサー、ロッキングミキサー、振動流動層、粉体乾燥機などを用いることができるが、簡便に行えるという点で回転ミキサーが好ましい。回転ミキサーとしてはヘンシェル型混粉機が挙げられる。

[0041] (B) アルコキシオリゴマーの含有量は、溶融粘度の上昇を防止するという観点から、(C) 無機充填剤 100 質量%に対し、5 質量%以下が好ましく、4 質量%以下がより好ましく、3 質量%以下が更に好ましく、2 質量%以下が更に一層好ましい。また、樹脂ワニスの分散性向上、無機充填剤の被覆率向上という観点から、0.1 質量%以上が好ましく、0.2 質量%以上がより好ましく、0.3 質量%以上が更に好ましく、0.4 質量%以上が更に一層好ましい。

なお、上記の含有量は、樹脂組成物の製造に使用される (B) アルコキシオリゴマー及び (C) 無機充填剤の仕込み量を基準とする。

[0042] 本発明の樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化処理し、メッキして得られる導体層と絶縁層とのピール強度は、後述する＜メッキ導体層の引き剥がし強さ（ピール強度）の測定＞に記載の測定方法により把握することができる。

[0043] ピール強度の上限値は、0.8 kgf/cm以下が好ましく、0.9 kgf/cm以下がより好ましく、1.0 kgf/cm以下が更に好ましい。ピ

ール強度の下限值は、 0.4 kgf/cm 以上が好ましく、 0.5 kgf/cm 以上がより好ましい。

[0044] 本発明の樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理した後の算術平均粗さ（ R_a 値）、二乗平均平方根粗さ（ R_q 値）は、後述する＜粗化後の算術平均粗さ（ R_a 値）、二乗平均平方根粗さ（ R_q 値）の測定＞に記載の測定方法により把握することができる。

[0045] 算術平均粗さ（ R_a 値）の上限値は、電気信号の伝送ロスを軽減するために、 300 nm 以下が好ましく、 260 nm 以下がより好ましく、 240 nm 以下が更に好ましく、 220 nm 以下が更に一層好ましく、 200 nm 以下が殊更好ましく、 170 nm 以下が特に好ましく、 160 nm 以下がとりわけ好ましく、 150 nm 以下がなおさら好ましい。算術平均粗さ（ R_a 値）の下限值は、ピール強度を向上させるという観点から、 10 nm 以上が好ましく、 20 nm 以上がより好ましく、 30 nm 以上が更に好ましく、 40 nm 以上が更に一層好ましく、 50 nm 以上が殊更好ましい。

[0046] 二乗平均平方根粗さ（ R_q 値）は絶縁層表面の局所的な状態が反映されるため、 R_q 値により緻密で平滑な絶縁層表面になっていることが確認できることを見出した。二乗平均平方根粗さ（ R_q 値）の上限値は、緻密で平滑な絶縁層表面とするために、 520 nm 以下が好ましく、 480 nm 以下がより好ましく、 440 nm 以下が更に好ましく、 400 nm 以下が更に一層好ましく、 360 nm 以下が殊更好ましく、 320 nm 以下が特に好ましく、 280 nm 以下がとりわけ好ましく、 240 nm 以下がなおさら好ましい。二乗平均平方根粗さ（ R_q 値）の下限值は、ピール強度を向上させるという観点から、 10 nm 以上が好ましく、 30 nm 以上がより好ましく、 40 nm 以上が更に好ましく、 50 nm 以上が更に一層好ましく、 60 nm 以上が殊更好ましい。

[0047] 好適な一実施形態において、本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理し、メッキして得られる導体層と絶縁層とのピール強度が $0.4 \text{ kgf/cm} \sim 1.0 \text{ kgf/cm}$ であ

り、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理した後の算術平均粗さが10nm～300nmであり、二乗平均平方根粗さが10～520nmである。

[0048] より好適な実施形態において、本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理し、メッキして得られる導体層と絶縁層とのピール強度が0.5kgf/cm～1.0kgf/cmであり、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理した後の算術平均粗さが10nm～150nmであり、二乗平均平方根粗さが10～240nmである。

[0049] < (D) 硬化促進剤 >

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

[0050] アミン系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン(以下、DBUと略記する。)などのアミン化合物などが挙げられる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0051] グアニジン系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、ジシアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(α -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-(α -トリル)ビグアニド等が挙げられる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0052] イミダゾール系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられる。これらは1種または2種以上組み合わ

せて使用してもよい。

[0053] ホスホニウム系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、トリフェニルホスフィン、ホスホニウムボレート化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラブチルホスホニウムデカン酸塩、(4-メチルフェニル)トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等が挙げられる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0054] 本発明の樹脂組成物において、硬化促進剤（金属系硬化促進剤を除く）の含有量は、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、0.005～1質量%の範囲が好ましく、0.01～0.5質量%の範囲がより好ましい。0.005質量%未満であると、硬化が遅くなり熱硬化時間が長く必要となる傾向にあり、1質量%を超えると樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向となる。

[0055] 金属系硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属の、有機金属錯体又は有機金属塩が挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等の有機コバルト錯体、銅(II)アセチルアセトナート等の有機銅錯体、亜鉛(II)アセチルアセトナート等の有機亜鉛錯体、鉄(III)アセチルアセトナート等の有機鉄錯体、ニッケル(II)アセチルアセトナート等の有機ニッケル錯体、マンガン(II)アセチルアセトナート等の有機マンガン錯体などが挙げられる。有機金属塩としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛などが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0056] 本発明の樹脂組成物において、金属系硬化促進剤の添加量は、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、金属系硬化触媒に基づく金属の含有量が25～500ppmの範囲が好ましく、40～200ppmの範囲

がより好ましい。25 ppm未満であると、低算術平均粗さの絶縁層表面への密着性に優れる導体層の形成が困難となる傾向にあり、500 ppmを超えると、樹脂組成物の保存安定性、絶縁性が低下する傾向となる。

[0057] < (E) 硬化剤 >

本発明の樹脂組成物は、さらに硬化剤を含有させることにより、絶縁性や機械特性を向上させることができる。(E) 硬化剤としては、特に限定されないが、フェノール系硬化剤、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、酸無水物系硬化剤等が挙げられ、算術平均粗さ (Ra 値)、二乗平均平方根粗さ (Rq 値) をより低下させるという観点から、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が好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

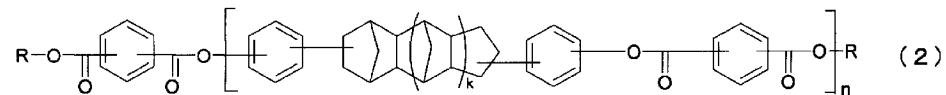
[0058] フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤としては、特に制限はないが、ノボラック構造を有するフェノール系硬化剤やノボラック構造を有するナフトール系硬化剤が挙げられ、フェノールノボラック樹脂、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル型樹脂、トリアジン骨格含有ナフトール樹脂、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂が好ましい。市販品としては、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂として、「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、「MEH7851-4H」(明和化成(株)製)、「GPH」(日本化薬(株)製)、ナフトールノボラック樹脂として、「NHN」、「CBN」(日本化薬(株)製)、ナフトールアラルキル型樹脂として、「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN395」、「SN375」(東都化成(株)製)、フェノールノボラック樹脂として「TD2090」(DIC(株)製)、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂「LA3018」、「LA7052」、「LA7054」、「LA1356」(DIC(株)製)等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用してもよい。

[0059] 活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく用いられる。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル系硬化剤がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペンタジエニルジフェノール、フェノールノボラック等が挙げられる。活性エステル系硬化剤は1種又は2種以上を使用することができる。活性エステル系硬化剤としては、特開2004-277460号公報に開示されている活性エステル系硬化剤を用いてもよく、また市販のものをを用いることもできる。市販されている活性エステル系硬化剤としては、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好ましく、なかでもジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含むものがより好ましい。具体的には、ジシクロペンタジエニルジフ

エノール構造を含むものとしてEXB9451、EXB9460、EXB9460S-65T、HPC-8000-65T（DIC（株）製、活性基当量約223）、フェノールノボラックのアセチル化物としてDC808（ジャパンエポキシレジン（株）製、活性基当量約149）、フェノールノボラックのベンゾイル化物としてYLH1026（ジャパンエポキシレジン（株）製、活性基当量約200）、YLH1030（ジャパンエポキシレジン（株）製、活性基当量約201）、YLH1048（ジャパンエポキシレジン（株）製、活性基当量約245）、等が挙げられ、中でもEXB9460Sがワニスの保存安定性、硬化物の熱膨張率の観点から好ましい。

[0060] ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤として、より具体的には下式（2）の化合物が挙げられる。

[0061] [化3]



（式中、Rはフェニル基、ナフチル基であり、kは0又は1を表し、nは繰り返し単位の平均で0.05～2.5である。）

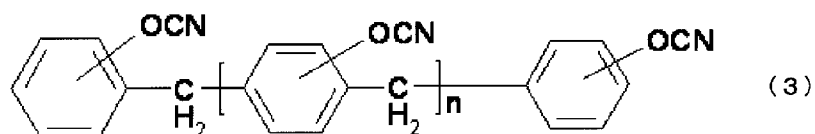
[0062] 誘電正接を低下させ、耐熱性を向上させるという観点から、Rはナフチル基が好ましく、一方、kは0が好ましく、また、nは0.25～1.5が好ましい。

[0063] ベンゾオキサジン系硬化剤としては、特に制限はないが、具体例としては、F-a、P-d（四国化成（株）製）、HFB2006M（昭和高分子（株）製）などが挙げられる。

[0064] シアネートエステル系硬化剤としては、特に制限はないが、ノボラック型（フェノールノボラック型、アルキルフェノールノボラック型など）シアネートエステル系硬化剤、ジシクロペンタジエン型シアネートエステル系硬化剤、ビスフェノール型（ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型など）シアネートエステル系硬化剤、及びこれらが一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の

重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、500～4500が好ましく、600～3000がより好ましい。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート（オリゴ（3-メチレン-1,5-フェニレンシアネート）、4,4'-メチレンビス（2,6-ジメチルフェニルシアネート）、4,4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2,2-ビス（4-シアネート）フェニルプロパン、1,1-ビス（4-シアネートフェニルメタン）、ビス（4-シアネート-3,5-ジメチルフェニル）メタン、1,3-ビス（4-シアネートフェニル-1-（メチルエチリデン））ベンゼン、ビス（4-シアネートフェニル）チオエーテル、ビス（4-シアネートフェニル）エーテル等の2官能シアネート樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ジシクロペンタジエン構造含有フェノール樹脂等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。市販されているシアネートエステル樹脂としては、下式（3）で表されるフェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂（ロンザジャパン（株）製、PT30、シアネート当量124）、下式（4）で表されるビスフェノールAジシアネートの一部又は全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー（ロンザジャパン（株）製、BA230、シアネート当量232）、下式（5）で表されるジシクロペンタジエン構造含有シアネートエステル樹脂（ロンザジャパン（株）製、DT-4000、DT-7000）等が挙げられる。

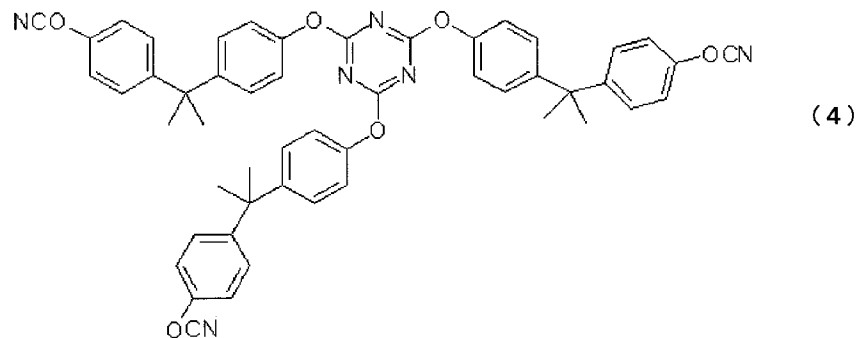
[0065] [化4]



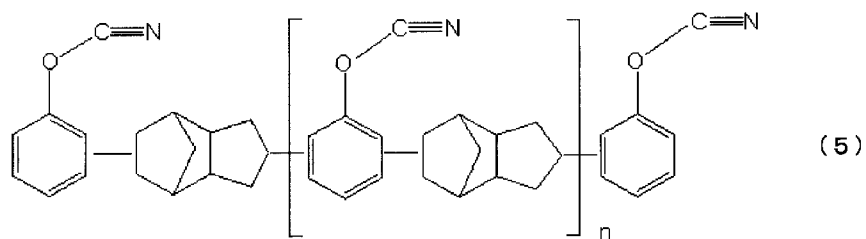
[式中、nは平均値として任意の数（好ましくは0～20）を示す。]

[0066]

[化5]



[0067] [化6]



(式中、 n は平均値として0～5の数を表す。)

[0068] 酸無水物系硬化剤としては、特に限定されるものではないが、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルトetraカルボン酸二無水物、ナフタレントetraカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3,3'-4,4'-ジフェニルスルホントetraカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、スチレンとマレイン酸が共重合したスチレン・マレイン酸樹脂などのポリマー型の酸無水物などが挙げられる。

[0069] 本発明の樹脂組成物において、樹脂組成物の硬化物の機械強度や耐水性を

向上させるという観点から、(A) エポキシ樹脂のエポキシ基の合計数と、(E) 硬化剤の反応基の合計数との比が、1 : 0.2 ~ 1 : 2 が好ましく、1 : 0.3 ~ 1 : 1.5 がより好ましく、1 : 0.4 ~ 1 : 1 が更に好ましい。なお樹脂組成物中に存在するエポキシ樹脂のエポキシ基の合計数とは、各エポキシ樹脂の固形分質量をエポキシ当量で除した値をすべてのエポキシ樹脂について合計した値であり、硬化剤の反応基の合計数とは、各硬化剤の固形分質量を反応基当量で除した値をすべての硬化剤について合計した値である。

[0070] <(F) 熱可塑性樹脂>

本発明の樹脂組成物には、更に(F) 熱可塑性樹脂を含有させる事により硬化物の機械強度を向上させることができ、更に接着フィルムの形態で使用する場合のフィルム成型能を向上させることもできる。このような熱可塑性樹脂としては、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂を挙げることができる。これらの熱可塑性樹脂は各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。熱可塑性樹脂の重量平均分子量は5000~200000の範囲であるのが好ましい。この範囲よりも小さいとフィルム成型能や機械強度向上の効果が十分発揮されない傾向にあり、この範囲よりも大きいとシアネートエステル樹脂およびナフトール型エポキシ樹脂との相溶性が十分でなく、硬化後の表面凹凸が大きくなり、高密度微細配線の形成が困難となる傾向にある。なお本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(ポリスチレン換算)で測定される。GPC法による重量平均分子量は、具体的には、測定装置として(株)島津製作所製LC-9A/RID-6Aを、カラムとして昭和電工(株)社製Shodex K-800P/K-804L/K-804Lを、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度40℃にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算

出することができる。

[0071] 本発明の樹脂組成物に、(F)熱可塑性樹脂を配合する場合には、樹脂組成物中の熱可塑性樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発分100質量%に対し、0.1～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が少なすぎるとフィルム成型能や機械強度向上の効果が発揮されない傾向にあり、多すぎると熔融粘度の上昇と、湿式粗化工程後の絶縁層表面の算術平均粗さが増大する傾向にある。

[0072] <(G)ゴム粒子>

本発明の樹脂組成物は、更に(G)ゴム粒子を含有させる事により、メッキピール強度を向上させることができ、ドリル加工性の向上、誘電正接の低下、応力緩和効果を得ることもできる。本発明において使用され得るゴム粒子は、例えば、当該樹脂組成物のワニス調製の際に使用する有機溶剤にも溶解せず、必須成分であるシアネートエステル樹脂やエポキシ樹脂などとも相溶しないものである。従って、該ゴム粒子は、本発明の樹脂組成物のワニス中では分散状態で存在する。このようなゴム粒子は、一般には、ゴム成分の分子量を有機溶剤や樹脂に溶解しないレベルまで大きくし、粒子状とすることで調製される。

[0073] 本発明で使用され得るゴム粒子の好ましい例としては、コアシェル型ゴム粒子、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子などが挙げられる。コアシェル型ゴム粒子は、コア層とシェル層とを有するゴム粒子であり、例えば、外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、内層のコア層がゴム状ポリマーで構成される2層構造、又は外層のシェル層がガラス状ポリマーで構成され、中間層がゴム状ポリマーで構成され、コア層がガラス状ポリマーで構成される3層構造のものなどが挙げられる。ガラス状ポリマー層は、例えば、メタクリル酸メチルの重合体などで構成され、ゴム状ポリマー層は、例えば、ブチルアクリレート重合体(ブチルゴム)などで構成される。ゴム粒子は2種以上を組み合

わせて使用してもよい。コアシェル型ゴム粒子の具体例としては、スタフィロイドAC3832、AC3816N、IM-401改1、IM-401改7-17（商品名、ガンツ化成（株）製）、メタブレンKW-4426（商品名、三菱レイヨン（株）製）が挙げられる。架橋アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）粒子の具体例としては、XER-91（平均粒径0.5 μm 、JSR（株）製）などが挙げられる。架橋スチレンブタジエンゴム（SBR）粒子の具体例としては、XSK-500（平均粒径0.5 μm 、JSR（株）製）などが挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、メタブレンW300A（平均粒径0.1 μm ）、W450A（平均粒径0.2 μm ）（三菱レイヨン（株）製）を挙げることができる。

[0074] 配合するゴム粒子の平均粒径は、好ましくは0.005～1 μm の範囲であり、より好ましくは0.2～0.6 μm の範囲である。本発明で使用されるゴム粒子の平均粒径は、動的光散乱法を用いて測定することができる。例えば、適当な有機溶剤にゴム粒子を超音波などにより均一に分散させ、濃厚系粒径アナライザー（FPAR-1000；大塚電子（株）製）を用いて、ゴム粒子の粒度分布を質量基準で作成し、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。

[0075] ゴム粒子の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分100質量%に対し、好ましくは0.05～10質量%であり、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0076] <（H）難燃剤>

本発明の樹脂組成物は、更に（H）難燃剤を含有させる事により、難燃性を付与することができる。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、シリコーン系難燃剤、金属水酸化物等が挙げられる。有機リン系難燃剤としては、三光（株）製のHCA、HCA-HQ、HCA-NQ等のフェナントレン型リン化合物、昭和高分子（株）製のHFB-2006M等のリン含有ベンゾオキサジン化合物、味の素ファインテクノ（株）製のレオフォス30、50、65、90、110、TP

P、RPD、BAPP、CPD、TCP、TXP、TBP、TOP、KP140、TIBP、北興化学工業（株）製のTPPO、PPQ、クラリアント（株）製のOP930、大八化学（株）製のPX200等のリン酸エステル化合物、東都化成（株）製のFX289、FX305、TX0712等のリン含有エポキシ樹脂、東都化成（株）製のERF001等のリン含有フェノキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）製のYL7613等のリン含有エポキシ樹脂等が挙げられる。有機系窒素含有リン化合物としては、四国化成工業（株）製のSP670、SP703等のリン酸エステルアミド化合物、大塚化学（株）社製のSPB100、SPE100、（株）伏見製薬所製FP-series等のホスファゼン化合物等が挙げられる。金属水酸化物としては、宇部マテリアルズ（株）製のUD65、UD650、UD653等の水酸化マグネシウム、巴工業（株）社製のB-30、B-325、B-315、B-308、B-303、UFH-20等の水酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0077] 難燃剤の含有量は、樹脂組成物中の不揮発分100質量%に対し、好ましくは0.5～10質量%であり、より好ましくは1～5質量%である。

[0078] <他の成分>

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて他の成分を配合することができる。他の成分としては、ビニルベンジル化合物、アクリル化合物、マレイミド化合物、ブロックイソシアネート化合物のような熱硬化性樹脂、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等の有機充填剤、オルベン、ベントンの増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系の消泡剤又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シラン系カップリング剤等の密着性付与剤、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等を挙げることができる。

[0079] 本発明の樹脂組成物の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば、配合成分を、必要により溶媒等を添加し、回転ミキサーなどを用いて混合

する方法などが挙げられる。

[0080] 本発明の樹脂組成物の用途は、特に限定されないが、接着フィルム、プリプレグ等の絶縁樹脂シート、回路基板（積層板用途、多層プリント配線板用途等）、ソルダーレジスト、アンダーフィル材、ダイボンディング材、半導体封止材、穴埋め樹脂、部品埋め込み樹脂等、樹脂組成物が必要とされる用途の広範囲に使用できる。なかでも、多層プリント配線板の製造において、絶縁層を形成するための樹脂組成物（多層プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物）として好適に使用することができ、メッキにより導体層を形成するための樹脂組成物（メッキにより導体層を形成する多層プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物）としてより好適に使用することが出来る。本発明の樹脂組成物は、ワニス状態で回路基板に塗布して絶縁層を形成することもできるが、工業的には一般に、接着フィルム、プリプレグ等のシート状積層材料の形態で用いるのが好ましい。樹脂組成物の軟化点は、シート状積層材料のラミネート性の観点から40～150℃が好ましい。

[0081] <接着フィルム>

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

[0082] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルビトール等のカルビトール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒等を挙げることができる。有機溶剤は2種以上を組みわせて用いてもよい。

[0083] 乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有量が1

0質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。ワニス中の有機溶剂量、有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30～60質量%の有機溶剤を含むワニスを50～150℃で3～10分程度乾燥させることにより、樹脂組成物層が形成することができる。

[0084] 接着フィルムにおいて形成される樹脂組成物層の厚さは、導体層の厚さ以上とするのが好ましい。回路基板が有する導体層の厚さは通常5～70 μm の範囲であるので、樹脂組成物層は10～100 μm の厚さを有するのが好ましい。

[0085] 支持体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のポリオレフィンのフィルム、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルムなどの各種プラスチックフィルムが挙げられる。また離型紙や銅箔、アルミニウム箔等の金属箔などを使用してもよい。支持体及び後述する保護フィルムには、マッド処理、コロナ処理等の表面処理が施してあってもよい。また、シリコーン樹脂系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤等の離型剤で離型処理が施してあってもよい。

[0086] 支持体の厚さは特に限定されないが、10～150 μm が好ましく、25～50 μm がより好ましい。

[0087] 樹脂組成物層の支持体が密着していない面には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。保護フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、例えば、1～40 μm である。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。接着フィルムは、ロール状に巻きとって貯蔵することもできる。

[0088] <接着フィルムを用いた多層プリント配線板>

次に、上記のようにして製造した接着フィルムを用いて多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

[0089] まず、接着フィルムを、真空ラミネーターを用いて回路基板の片面又は両

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

[0090] 上記ラミネートにおいて、接着フィルムが保護フィルムを有している場合には該保護フィルムを除去した後、必要に応じて接着フィルム及び回路基板をプレヒートし、接着フィルムを加圧及び加熱しながら回路基板に圧着する。本発明の接着フィルムにおいては、真空ラミネート法により減圧下で回路基板にラミネートする方法が好適に用いられる。ラミネートの条件は、特に限定されるものではないが、例えば、圧着温度（ラミネート温度）を好ましくは $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、圧着圧力を好ましくは $1 \sim 11 \text{ kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) とし、空気圧 20 mmHg (26.7 hPa) 以下の減圧下でラミネートするのが好ましい。また、ラミネートの方法は、バッチ式であってもロールでの連続式であってもよい。真空ラミネートは、市販の真空ラミネーターを使用して行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン（株）製バキュームアップリケーター、（株）名機製作所製真空加圧式ラミネーター、（株）日立インダストリイズ製ロール式ドライコータ、日立エーアイシー（株）製真空ラミネーター等を挙げることができる。

[0091] また、減圧下、加熱及び加圧を行う積層工程は、一般の真空ホットプレス機を用いて行うことも可能である。例えば、加熱されたSUS板等の金属板を支持体層側からプレスすることにより行うことができる。プレス条件は、減圧度を通常 $1 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 以下の減

圧下とする。加熱及び加圧は、１段階で行うことも出来るが、樹脂のしみだしを制御する観点から２段階以上に条件を分けて行うのが好ましい。例えば、１段階目のプレスを、温度が $70\sim150^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $1\sim15\text{ kg f / cm}^2$ の範囲、２段階目のプレスを、温度が $150\sim200^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $1\sim40\text{ kg f / cm}^2$ の範囲で行うのが好ましい。各段階の時間は $30\sim120$ 分で行うのが好ましい。市販されている真空ホットプレス機としては、例えば、MNP C-V-750-5-200（株）名機製作所製）、VH1-1603（北川精機（株）製）等が挙げられる。

[0092] 接着フィルムを回路基板にラミネートした後、室温付近に冷却してから、支持体を剥離する場合は剥離し、熱硬化することにより回路基板に絶縁層を形成することができる。熱硬化の条件は、樹脂組成物中の樹脂成分の種類、含有量などに応じて適宜選択すればよいが、好ましくは $150^{\circ}\text{C}\sim220^{\circ}\text{C}$ で 20 分～ 180 分、より好ましくは $160^{\circ}\text{C}\sim210^{\circ}\text{C}$ で $30\sim120$ 分の範囲で選択される。

[0093] 絶縁層を形成した後、硬化前に支持体を剥離しなかった場合は、ここで剥離する。次いで必要により、回路基板上に形成された絶縁層に穴開けを行ってビアホール、スルーホールを形成する。穴あけは、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等の公知の方法により、また必要によりこれらの方法を組み合わせて行うことができるが、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー等のレーザーによる穴あけが最も一般的な方法である。

[0094] 次いで、乾式メッキ又は湿式メッキにより絶縁層上に導体層を形成する。乾式メッキとしては、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の公知の方法を使用することができる。湿式メッキの場合は、絶縁層表面を、膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化处理及び中和液による中和処理をこの順に行うことによって凸凹のアンカーを形成する。膨潤液による膨潤処理は、絶縁層を $50\sim80^{\circ}\text{C}$ で $5\sim20$ 分間膨潤液に浸漬させることで行われる。膨潤液としてはアルカリ溶液、界面活性剤溶液等が挙げられ、好ましくはアルカリ溶液であり、該アルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウ

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

[0095] 次いで、無電解メッキと電解メッキとを組み合わせることで導体層を形成する。また導体層とは逆パターンのメッキレジストを形成し、無電解メッキのみで導体層を形成することもできる。その後のパターン形成の方法として、例えば、当業者に公知のサブトラクティブ法、セミアディティブ法などを用いることができる。

[0096] <プリプレグ>

本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物を繊維からなるシート状補強基材にホットメルト法又は溶剤法により含浸させ、加熱して半硬化させることにより製造することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物が繊維からなるシート状補強基材に含浸した状態となるプリプレグとすることができる。繊維からなるシート状補強基材としては、例えば、ガラスクロスや

アラミド繊維等のプリプレグ用繊維として常用されている繊維からなるものを用いることができる。

[0097] ホットメルト法は、樹脂を、有機溶剤に溶解することなく、該樹脂との剥離性の良い塗工紙に一旦コーティングし、それをシート状補強基材にラミネートする、あるいは樹脂を、有機溶剤に溶解することなく、ダイコーターによりシート状補強基材に直接塗工するなどして、プリプレグを製造する方法である。またソルベント法は、接着フィルムと同様にして樹脂を有機溶剤に溶解して樹脂ワニス調製し、このワニスにシート状補強基材を浸漬し、樹脂ワニスをシート状補強基材に含浸させ、その後乾燥させる方法である。

[0098] <プリプレグを用いた多層プリント配線板>

次に、上記のようにして製造したプリプレグを用いて多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。回路基板に本発明のプリプレグを1枚あるいは必要により数枚重ね、離型フィルムを介して金属プレートで挟み、加圧・加熱条件下で真空プレス積層する。加圧・加熱条件は、好ましくは、圧力が $5 \sim 40 \text{ kgf/cm}^2$ ($49 \times 10^4 \sim 392 \times 10^4 \text{ N/m}^2$)、温度が $120 \sim 200^\circ\text{C}$ で $20 \sim 100$ 分である。また接着フィルムと同様に、プリプレグを真空ラミネート法により回路基板にラミネートした後、加熱硬化することも可能である。その後、上記で記載した方法と同様にして、硬化したプリプレグ表面を粗化した後、導体層をメッキにより形成して多層プリント配線板を製造することができる。

[0099] <半導体装置>

本発明の多層プリント配線板を用いることで半導体装置を製造することができる。本発明の多層プリント配線板の導通箇所、半導体チップを実装することにより半導体装置を製造することができる。「導通箇所」とは、「多層プリント配線板における電気信号を伝える箇所」であって、その場所は表面であっても、埋め込まれた箇所であってもいずれでも構わない。また、半導体チップは半導体を材料とする電気回路素子であれば特に限定されない。

[0100] 本発明の半導体装置を製造する際の半導体チップの実装方法は、半導体チ

ップが有効に機能しさえすれば、特に限定されないが、具体的には、ワイヤボンディング実装方法、フリップチップ実装方法、バンプなしビルドアップ層（BBUL）による実装方法、異方性導電フィルム（ACF）による実装方法、非導電性フィルム（NCF）による実装方法、などが挙げられる。

[0101] 「バンプなしビルドアップ層（BBUL）による実装方法」とは、「半導体チップを多層プリント配線板の凹部に直接埋め込み、半導体チップとプリント配線板上の配線とを接続させる実装方法」のことであり、更に、以下のBBUL方法1）、BBUL方法2）の実装方法に大別される。

BBUL方法1）アンダーフィル剤を用いて多層プリント配線板の凹部に半導体チップを実装する実装方法

BBUL方法2）接着フィルム又はプリプレグを用いて多層プリント配線板の凹部に半導体チップを実装する実装方法

[0102] BBUL方法1）は、具体的には以下の工程を含む。

工程1）多層プリント配線板の両面から導体層を除去したものを設け、レーザー、機械ドリルによって貫通孔を形成する。

工程2）多層プリント配線板の片面に粘着テープを貼り付けて、貫通孔の中に半導体チップの底面を粘着テープ上に固定するように配置する。このときの半導体チップは貫通孔の高さより低くすることが好ましい。

工程3）貫通孔と半導体チップの隙間にアンダーフィル剤を注入、充填することによって、半導体チップを貫通孔に固定する。

工程4）その後粘着テープを剥がして、半導体チップの底面を露出させる。

工程5）半導体チップの底面側に本発明の接着フィルム又はプリプレグをラミネートし、半導体チップを被覆する。

工程6）接着フィルム又はプリプレグを硬化後、レーザーによって穴あけし、半導体チップの底面にあるボンディングパッドを露出させ、上記で示した粗化处理、無電解メッキ、電解メッキを行うことで、配線と接続する。必要に応じて更に接着フィルム又はプリプレグを積層してもよい。

[0103] BBUL方法2）は、具体的には以下の工程を含む。

工程 1) 多層プリント配線板の両面の導体層上に、フォトレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィー工法でフォトレジスト膜の片面のみに開口部を形成する。

工程 2) 開口部に露出した導体層をエッチング液により除去し、絶縁層を露出させ、その後両面のレジスト膜を除去する。

工程 3) レーザーやドリルを用いて、露出した絶縁層を全て除去して穴あけを行い、凹部を形成する。レーザーのエネルギーは、銅のレーザー吸収率を低くし、絶縁層のレーザー吸収率を高くするようにエネルギーが調整できるレーザーが好ましく、炭酸ガスレーザーがより好ましい。このようなレーザーを用いることで、レーザーは導体層の開口部の対面の導体層を貫通することがなく、絶縁層のみを除去することが可能となる。

工程４）半導体チップの底面を開口部側に向けて凹部に配置し、本発明の接着フィルム又はプリプレグを開口部の側から、ラミネートし、半導体チップを被覆して、半導体チップと凹部の隙間を埋め込む。このときの半導体チップは凹部の高さより低くすることが好ましい。

工程5) 接着フィルム又はプリプレグを硬化後、レーザーによって穴あけし、半導体チップの底面のボンディングパットを露出させる。

工程 6) 上記で示した粗化处理、無電解メッキ、電解メッキを行うことで、配線を接続し、必要に応じて更に接着フィルム又はプリプレグを積層する。

[0104] 半導体チップの実装方法の中でも、半導体装置の小型化、伝送損失の軽減という観点や、半田を使用しないため半導体チップにその熱履歴が掛からず、さらに半田と樹脂とのひずみを将来的に生じ得ないという観点から、バンプなしビルドアップ層（BBUL）による実装方法が好ましく、BBUL方法1）、BBUL方法2）がより好ましく、BBUL方法2）が更に好ましい。

实施例

[0105] 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。

[0106] <測定方法・評価方法>

まずは各種測定方法・評価方法について説明する。

[0107] <ピール強度、算術平均粗さ（ R_a 値）、二乗平均平方根粗さ（ R_q 値）測定用サンプルの調製>

（１）内層回路基板の下地処理

内層回路を形成したガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ $18\mu\text{m}$ 、基板厚み 0.3mm 、松下電工（株）製 $R5715ES$ ）の両面をメック（株）製 $CZ8100$ にて $1\mu\text{m}$ エッチングして銅表面の粗化処理をおこなった。

[0108] （２）接着フィルムのラミネート

実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーター $MVLP-500$ （名機（株）製商品名）を用いて、内層回路基板の両面にラミネートした。ラミネートは、 30 秒間減圧して気圧を 13hPa 以下とし、その後 30 秒間、 100°C 、圧力 0.74MPa でプレスすることにより行った。

[0109] （３）樹脂組成物の硬化

ラミネートされた接着フィルムを、実施例 $1\sim 9$ については PET フィルムを剥離した後に、 100°C 、 30 分続けて 180°C 、 30 分の硬化条件で樹脂組成物を硬化し、実施例 10 については同条件で熱硬化させた後に PET フィルムを剥離して、絶縁層を形成した。

[0110] （４）粗化処理

絶縁層を形成した内層回路基板を、膨潤液である、アトテックジャパン（株）のジエチレングリコールモノブチルエーテル含有のスエリングディップ・セキュリガント P （グリコールエーテル類、水酸化ナトリウムの水溶液）に、実施例 $1\sim 9$ については 60°C で 5 分間、実施例 10 については 60°C で 10 分間、浸漬し、次に粗化液として、アトテックジャパン（株）のコンセントレート・コンパクト P （ $\text{KMnO}_4 : 60\text{g/L}$ 、 $\text{NaOH} : 40\text{g/L}$ の水溶液）に実施例 $1\sim 9$ については 80°C で 15 分間、実施例 10 に

については80℃で20分間、浸漬、最後に中和液として、アトテックジャパン（株）のリダクションショリューション・セキュリガントP（グリオキザール、硫酸の水溶液）に40℃で5分間浸漬した。80℃で30分乾燥後、この粗化処理後の絶縁層表面について、算術平均粗さ（Ra値）の測定を行った。

[0111] （５）セミアディティブ工法によるメッキ

絶縁層表面に回路を形成するために、内層回路基板を、PdCl₂を含む無電解メッキ用溶液に40℃で5分間浸漬し、次に無電解銅メッキ液に25℃で20分間浸漬した。150℃にて30分間加熱してアニール処理を行った後に、エッチングレジストを形成し、エッチングによるパターン形成の後に、硫酸銅電解メッキを行い、35±5μmの厚さで導体層を形成した。次に、アニール処理を200℃にて60分間行った。この回路基板についてメッキ導体層の引き剥がし強さ（ピール強度）の測定を行った。

[0112] ＜メッキ導体層の引き剥がし強さ（ピール強度）の測定＞

回路基板の導体層に、幅10mm、長さ100mmの部分の切込みをいれ、この一端を剥がしてつかみ具（株式会社ティー・エス・イー、オートコム型試験機 AC-50C-SL）で掴み、室温中にて、50mm/分の速度で垂直方向に35mmを引き剥がした時の荷重（kgf/cm）を測定した。

[0113] ＜粗化後の算術平均粗さ（Ra値）、二乗平均平方根粗さ（Rq値）の測定＞

非接触型表面粗さ計（ビーコインスツルメンツ社製WYKO NT3300）を用いて、VSIコンタクトモード、50倍レンズにより測定範囲を121μm×92μmとして得られる数値によりRa値、Rq値を求めた。そして、それぞれ10点の平均値を求めることにより測定した。

[0114] ＜平均熱膨張率及びガラス転移温度の測定＞

実施例及び比較例において得られた接着フィルムを200℃で90分間加熱することで熱硬化させ、PETフィルムを剥離することによりシート状の

硬化物を得た。その硬化物を、幅約 5 mm、長さ約 15 mm の試験片に切断し、熱機械分析装置 Thermo Plus TMA8310（（株）リガク製）を使用して、引張加重法で熱機械分析を行った。試験片を前記装置に装着後、荷重 1 g、昇温速度 5℃/分の測定条件にて連続して 2 回測定した。2 回目の測定における 25℃から 150℃までの平均熱膨張率（ppm）を算出した。また 2 回目の測定における寸法変化シグナルの傾きが変化する点からガラス転移温度（℃）を算出した。

[0115] <単位表面積当たりのカーボン量の算出>

製造例において得られた各製造物の 3 g をそれぞれ試料として用いた。試料と 30 g の MEK（メチルエチルケトン）とを遠心分離機の遠心管に入れ、攪拌し固形分を懸濁させて、500W の超音波を 5 分間照射した。その後、遠心分離により固液分離し、上澄液を除去した。さらに、30 g の MEK を足し、攪拌して固形分を懸濁させて、500W の超音波を 5 分間照射した。その後、遠心分離により固液分離し、上澄液を除去した。固形分を 150℃にて 30 分間乾燥させた。この乾燥試料 0.3 g を測定用坩堝に正確に量りとり、さらに測定用坩堝に助燃剤（タングステン 3.0 g 及びスズ 0.3 g）を入れた。測定用坩堝をカーボン分析計（（株）堀場製作所製「EMI A-320V」）にセットし、カーボン量を測定した。カーボン量の測定値を、使用した無機充填剤の比表面積で除すことにより、単位表面積当たりのカーボン量を算出した。

[0116] <製造例 1>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 0.5 μm）100 質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」、グリシドキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、粘度 40 mm²/s）0.6 質量部を噴霧しながら球状シリカを 10 分間攪拌し、さらに 75℃で 1 時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物 1（単位表面積あたりのカーボン量 0.30 mg/m²）を作製した。

[0117] <製造例2>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1805」、メルカプトプロピル基含有メトキシシリル樹脂及びメルカプトプロピル基含有エトキシシリル樹脂、粘度 $30\text{mm}^2/\text{s}$ ）0.6質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに 75°C で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物2（単位表面積あたりのカーボン量 $0.25\text{mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0118] <製造例3>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-40-2651」、3-アミノプロピル基含有エトキシシリル樹脂、粘度 $20\text{mm}^2/\text{s}$ ）0.6質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに 75°C で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物3（単位表面積あたりのカーボン量 $0.18\text{mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0119] <製造例4>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「KBM573」とメチルトリメトキシシランのアルコキシ基を部分加水分解し、重縮合させる反応によって得たもの、粘度 $234\text{mm}^2/\text{s}$ ）0.6質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに 75°C で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物4（単位表面積あたりのカーボン量 $0.16\text{mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0120] <製造例5>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、N-フェニル-3-アミノ

プロピル基含有メトキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「KBM573」）のアルコキシ基を部分加水分解し、重縮合させる反応によって得たもの、粘度 $1045 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）0.6 質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに75℃で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物5（単位表面積あたりのカーボン量 $0.20 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0121] <製造例6>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ）100 質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「KBM573」）とメチルトリメトキシシランのアルコキシ基を部分加水分解し、重縮合させる反応によって得たもの、粘度 $1392 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）0.6 質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに75℃で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物6（単位表面積あたりのカーボン量 $0.15 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0122] <製造例7>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ）100 質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、エポキシ基含有シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「KBM403」）0.6 質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに75℃で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物7（単位表面積あたりのカーボン量 $0.22 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0123] <製造例8>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ）100 質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、メルカプト基含有シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「KBM803」）0.6 質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに75℃で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物8（単位表面積あたりのカーボン量 $0.17 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0124] <製造例 9>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、アミノ基含有シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「KBE903」）0.6質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに 75°C で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物9（単位表面積あたりのカーボン量 $0.12\text{mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0125] <製造例 10>

球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部をヘンシェル型混粉機に投入し、反応性シリコンオイル（信越化学工業（株）製「KF-857」、アルコキシ基の代わりにアルキル基が結合しているもの、粘度 $65\text{mm}^2/\text{s}$ ）0.6質量部を噴霧しながら球状シリカを10分間攪拌し、さらに 75°C で1時間攪拌後、揮発成分を留去して、製造物10（単位表面積あたりのカーボン量 $0.26\text{mg}/\text{m}^2$ ）を作製した。

[0126] <実施例 1>

ナフタレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量144、DIC（株）製「HP4700」）5質量部、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量180、三菱化学（株）製「JER828EL」）14質量部、ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量269、日本化薬（株）製「NC3000H」）14質量部を溶剤ナフサ30質量部に攪拌しながら加熱溶解させ、その後室温にまで冷却し、混合物1を作製した。次いで、ゴム粒子（ガンツ化成（株）製、スタフィロイドAC3816N）1.5質量部を、溶剤ナフサ6質量部に12時間、 20°C で静置膨潤し、混合物2を作製した。混合物1に、混合物2と、球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」、エポキシ当量280）0.6質量部をそのまま添加し、さらに難燃剤（三光（株）製「H

CA-HQ」、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10-ヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイド、平均粒径1 μm) 5質量部を添加し、3本ロールで混練し分散させた。そこへ、フェノールノボラック系硬化剤(DIC(株)製「LA-7054」、フェノール性水酸基当量124の不揮発分60質量%のメチルエチルケトン(以下「MEK」と略称する)溶液)10質量部、ナフタレン系フェノール樹脂(フェノール性水酸基当量215、新日鐵化学(株)製「SN485」、不揮発分60質量%のMEK溶液)10質量部、フェノキシ樹脂(重量平均分子量35000、三菱化学(株)製「YL7553」不揮発分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液)7質量部、硬化促進剤として4-ジメチルアミノピリジンの5質量%のMEK溶液2質量部、メチルエチルケトン(MEK)4質量部を混合し、回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次に、かかる樹脂ワニスをアルキド系離型処理付きポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ38 μm)の離型面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが40 μm となるようにダイコーターにて均一に塗布し、80~110℃(平均95℃)で5分間乾燥した(樹脂組成物層中の残留溶媒量:約2質量%)。次いで、樹脂組成物層の表面に厚さ15 μm のポリプロピレンフィルムを貼り合わせながらロール状に巻き取った。ロール状の接着フィルムを幅507mmにスリットし、507×336mmサイズのシート状の接着フィルムを得た。

[0127] <実施例2>

実施例1のエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製「X-41-1056」)0.6質量部を、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製「X-41-1805」、メルカプト当量800)0.6質量部に変更した以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0128] <実施例3>

実施例1のエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製

「X-41-1056」) 0.6質量部を、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製「X-40-2651」) 0.6質量部に変更した以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0129] <実施例4>

実施例1の球状シリカ((株)アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$) 100質量部と、エポキシ基含有メトキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製「X-41-1056」) 0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物1を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0130] <実施例5>

実施例1の球状シリカ((株)アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$) 100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製「X-41-1056」) 0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物2を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0131] <実施例6>

実施例1の球状シリカ((株)アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$) 100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂(信越化学工業(株)製「X-41-1056」) 0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物3を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0132] <実施例7>

実施例1の球状シリカ((株)アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$) 100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂(信越

化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物4を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0133] <実施例8>

実施例1の球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物5を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0134] <実施例9>

実施例1の球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物6を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0135] <実施例10>

ナフタレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量144、DIC（株）製「EXA4032SS」）8質量部と、ビキシレノール型エポキシ樹脂（エポキシ当量190、三菱化学（株）製「YX4000HK」）11質量部、変性ナフタレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量約330、新日鐵化学（株）製「ESN475V」）9質量部を溶剤ナフサ32質量部に攪拌しながら加熱溶解させ、その後室温にまで冷却した。その混合溶液に、ゴム粒子としてスタフィロイド（ガンツ化成（株）製、AC3816N）1.5質量部を、溶剤ナフサ6質量部に12時間、 20°C で静置膨潤したもの、球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ）140

質量部、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-40-2651」）0.7質量部を混合し、3本ロールで混練、均一に分散させた。そこへ、活性エステル硬化剤（DIC（株）製「HPC-8000-65T」、活性基当量約223の不揮発分65質量%のトルエン溶液）45質量部、フェノキシ樹脂（重量平均分子量35000、三菱化学（株）製「YL7553」不揮発分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1：1溶液）5質量部、硬化促進剤として1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールの10質量%のMEK溶液3質量部、メチルエチルケトン（MEK）7質量部を混合し、回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0136] <比較例1>

実施例1のエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）を添加しなかったこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0137] <比較例2>

実施例1のエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をエポキシ基含有シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「KBM403」）0.6質量部に変更したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0138] <比較例3>

実施例1のエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をエポキシ基含有シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「KBM803」）0.6質量部に変更したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0139] <比較例4>

実施例1のエポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をアミノ基含有シランカップリング剤（信越化学工業（株）製「KBM903」）0.6質量部に変更したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0140] <比較例5>

実施例1の球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径0.5 μ m）100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物7を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0141] <比較例6>

実施例1の球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径0.5 μ m）100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物8を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0142] <比較例7>

実施例1の球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径0.5 μ m）100質量部と、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物9を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0143] <比較例8>

実施例1の球状シリカ（（株）アドマテックス製「SOC2」、平均粒径

0.5 μm) 100質量部と、エポキシ基含有メトキシシリル樹脂（信越化学工業（株）製「X-41-1056」）0.6質量部をそのまま添加する代わりに、製造物10を添加したこと以外は、全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次にかかる樹脂ワニスを使用し、実施例1と全く同様にして接着フィルムを得た。

[0144] 実施例1～3、10及び比較例1～4の結果を表1に示す。実施例4～9及び比較例5～8の結果を表2に示す。

[0145]

[表1]

		実施例							比較例			
		1	2	3	10	1	2	3	4			
樹脂組成物	配合成分（＊質量部）	(A)エポキシ樹脂	NC3000H	14	14	14		14	14	14	14	14
			HP4700	5	5	5		5	5	5	5	
			JER828EL	14	14	14		14	14	14	14	
			ESN475V				9					
			YX4000HK				11					
		(B)アルコキシオリゴマー	EXA4032SS				8					
			X-41-1056	0.6								
			X-41-1805		0.6							
			X-40-2651			0.6	0.7					
			(B)' シランカップリング剤*1	KBM-403					0.6			
各試験測定	シリカ含有量(質量%)	(C)無機充填剤	KBM-803									
			KBM-903									
		(D)硬化促進剤	SOC2	100	100	100	140	100	100	100	100	100
			DMAPI	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
			1B2PZ				0.3					
		(E)硬化剤	LA7054	6	6	6		6	6	6	6	6
			SN485	6	6	6		6	6	6	6	6
			HPC8000-65T				29.25					
		(F)熱可塑性樹脂	YL7553	2.1	2.1	2.1	1.5	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
		(G)ゴム成分	AC3816N	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱膨張率 (ppm)	(H)難燃剤	HCA-HQ	5	5	5		5	5	5	5	5	
	熱膨張率 (ppm)		64.8	64.8	64.8	69.6	65.1	64.8	64.8	64.8	64.8	
	ビール強度 (kgf/cm)		153	158	157	149	154	154	159	157	157	
	算術平均粗さ (Ra値) (nm)		26	24	26	23	25	25	25	24	24	
	二乗平均平方根粗さ (Rq値) (nm)		0.53	0.52	0.53	0.50	0.32	0	0	0	0	
			235	281	172	50	350	520	552	545	545	
			352	412	313	65	522	765	812	723	723	

＊ 不揮発成分換算

＊¹ 「(B)アルコキシオリゴマー」の比較成分

[表2]

				実施例										比較例			
				4	5	6	7	8	9	5	6	7	8				
(A) エポキシ樹脂	NC3000H	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14				
	HP4700	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	IER828EL	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14				
	ESN475V																
	YX4000HK																
	EXA4032SS																
	製造物1	100.6															
	製造物2		100.6														
	製造物3			100.6													
	製造物4				100.6												
(B) シランカップリング剤と (C) 無機充填剤との反応物	製造物5							100.6									
	製造物6								100.6								
	製造物7									100.6							
	製造物8										100.6						
	製造物9											100.6					
	製造物10												100.6				
	DMAP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
	1B2PZ																
	LA7054	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
	SN485	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
(F) 熱可塑性樹脂 (G) ゴム成分 (H) 難燃剤	HPIC8000-65T																
	YL7553	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1				
	AC3816N	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
	HCA-HQ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
	シリカ含有量(質量%)	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2				
各試験測定	ガラス転移温度(℃)	155	160	159	156	155	156	155	156	156	161	158	154				
	熱膨張率(ppm)	25	23	23	24	24	24	23	24	24	24	24	26				
	ピール強度(kgf/cm)	0.56	0.52	0.54	0.55	0.54	0.55	0.54	0.55	0.54	0.15	0	0				
	算術平均粗さ(Ra値)(nm)	220	262	165	104	101	104	101	108	480	535	562	612				
	二乗平均平方根粗さ(Rq値)(nm)	336	390	295	141	139	141	139	177	612	788	743	937				

* 不揮発成分換算

*1 「(B)アルコキシゴマーと(C)無機充填剤との反応物」の比較成分

[0147] 表 1 及び表 2 の結果から、実施例 1 ～ 10 の樹脂組成物は、低算術平均粗さ、低二乗平均平方根粗さでピール強度が十分な値が得られていることが分かる。なお、 R_q 値は絶縁層表面の局所的な状態が反映されるため、 R_q 値の減少により緻密な粗面になっていることがわかる。一方、比較例 1 ～ 8 では、算術平均粗さ、二乗平均平方根粗さが大きくなり、メッキが膨れてピール強度が著しく小さい値となった。

産業上の利用可能性

[0148] ガラス転移温度、熱膨張率を維持しながら、湿式粗化工程において絶縁層表面の算術平均粗さが低いのみならず、二乗平均平方根粗さも小さく、その上に十分なピール強度を有するメッキ導体層を形成することができる樹脂組成物を提供できるようになった。更にそれを用いた接着フィルム、プリプレグ、多層プリント配線板、半導体装置を提供できるようになった。更にこれらを搭載した、コンピューター、携帯電話、デジタルカメラ、テレビ、等の電気製品や、自動二輪車、自動車、電車、船舶、航空機、等の乗物も提供できるようになった。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂、(B) アルコキシオリゴマー及び(C) 無機充填剤を含有することを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] (B) アルコキシオリゴマーの少なくとも一部が(C) 無機充填剤と反応して反応物を形成していることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] (B) アルコキシオリゴマーと(C) 無機充填剤とを予め反応させてから、(A) エポキシ樹脂に添加してなることを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] (B) アルコキシオリゴマーと(C) 無機充填剤とを、50～150℃で、0.5～3時間予め反応させてから、(A) エポキシ樹脂に添加してなることを特徴とする請求項3に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] (C) 無機充填剤の単位表面積当たりのカーボン量が0.05 mg/m²以上であることを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] [(C) 無機充填剤と反応した(B) アルコキシオリゴマーが有する炭素原子の量(mg) / (C) 無機充填剤の表面積(m²)]の値が、0.05 mg/m²以上である、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] (C) 無機充填剤を100質量%とした場合、(B) アルコキシオリゴマーが0.1～5質量%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] (B) アルコキシオリゴマーの粘度(25℃)が10 mm²/s～2000 mm²/sであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] (B) アルコキシオリゴマーが、メチル基含有アルコキシシリル樹脂、フェニル基含有アルコキシシリル樹脂、エポキシ基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプト基含有アルコキシシリル樹脂、アミノ基含有アルコキシシリル樹脂、アクリル基含有アルコキシシリル樹脂、メ

タクリル基含有アルコキシシリル樹脂、ウレイド基含有アルコキシシリル樹脂、イソシアネート基含有アルコキシシリル樹脂、ビニル基含有アルコキシシリル樹脂からなる群より選択される１種以上であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項10]

(B) アルコキシオリゴマーが、グリシドキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メタクリロキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、アクリロキシプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、ウレイドプロピル基含有アルコキシシリル樹脂、イソシアネートプロピル基含有アルコキシシリル樹脂からなる群より選択される１種以上であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

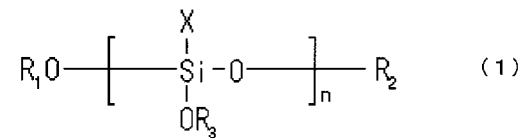
[請求項11]

(B) アルコキシオリゴマーが、グリシドキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アミノプロピル基含有エトキシシリル樹脂、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、N-フェニル-3-アミノプロピル基含有メトキシシリル樹脂、メタクリロキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、アクリロキシプロピル基含有メトキシシリル樹脂、メルカプトプロピル基含有メトキシシリル樹脂、ウレイドプロピル基含有エトキシシリル樹脂、イソシアネートプロピル基含有エトキシシリル樹脂からなる群より選択される１種以上であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項12]

(B) アルコキシオリゴマーが、下記一般式(１)の構造で表されることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[化1]



式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、 X は低級アルキル基、グリシドキシアルキル基、アミノアルキル基、メルカプトアルキル基、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ウレイドアルキル基、イソシアネートアルキル基又はビニルアルキル基であり、 n は2～10の整数である。複数存在する X は互いに同じでも異なってもよく、複数存在する R_3 は互いに同じでも異なってもよい。

[請求項13] 更に(D)硬化促進剤を含有することを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 更に(E)硬化剤を含有することを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 更に(F)熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする、請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 更に(G)ゴム粒子を含有することを特徴とする、請求項1～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項17] 更に(H)難燃剤を含有することを特徴とする、請求項1～16のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項18] 樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理し、メッキして得られる導体層と絶縁層とのピール強度が0.4 kgf/cm～1.0 kgf/cmであり、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、その絶縁層表面を粗化处理した後の算術平均粗さが10 nm～300 nmであり、二乗平均平方根粗さが10～520 nmであることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

- [請求項19] 請求項1～18のいずれか1項に記載の樹脂組成物が支持体上に層形成された接着フィルム。
- [請求項20] 請求項1～18のいずれか1項に記載の樹脂組成物がシート状補強基材中に含浸されたプリプレグ。
- [請求項21] 請求項1～18のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物により絶縁層が形成された多層プリント配線板。
- [請求項22] 請求項21に記載の多層プリント配線板を用いることを特徴とする、半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H01L23/14(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L63/00, B32B27/38, C08J5/24, C08K3/00, C08K5/5415, C08L83/06, H01L21/52, H01L23/14, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-131749 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006),	1-9, 12-14, 17, 18, 20, 21
Y	claims; paragraphs [0027], [0030], [0031], [0033], [0035], [0041]; examples (Family: none)	10, 11, 13, 15-17, 19-22
X	JP 2003-012892 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 January 2003 (15.01.2003),	1-9, 12-14, 17, 18, 20, 21
Y	claims; paragraphs [0016], [0020], [0022], [0023]; examples (Family: none)	10, 11, 13, 15-17, 19-22
X	JP 11-060951 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 March 1999 (05.03.1999),	1, 2, 5-9, 12, 14, 18, 20, 21
Y	claims; paragraphs [0012] to [0014], [0017]; examples (Family: none)	10, 11, 13, 15-17, 19-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2012 (15.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058005

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-270001 A (Nitto Denko Corp.), 19 November 2009 (19.11.2009), claims; paragraphs [0023], [0036], [0045] to [0047]; examples (Family: none)	1, 2, 5-14, 17, 18 10, 11, 13, 15-17, 19-22
X Y	JP 2004-352956 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; paragraphs [0023], [0026], [0041], [0044], [0078], [0079]; examples (Family: none)	1, 2, 5-9, 12-18 10, 11, 13, 15-17, 19-22
Y A	JP 2003-082306 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 March 2003 (19.03.2003), claims (Family: none)	19 1-18, 20-22
Y A	WO 2008/126825 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims & US 2010/0044090 A1 & CN 101652425 A & KR 10-2009-0125810 A & TW 200914527 A	22 1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/5415(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H01L23/14(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L63/00, B32B27/38, C08J5/24, C08K3/00, C08K5/5415, C08L83/06, H01L21/52, H01L23/14, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-131749 A (日立化成工業株式会社) 2006.05.25, 【特許請求の範囲】、【0027】、【0030】、【0031】、【0033】、【0035】、【0041】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9, 12-14, 17, 18, 20, 21
Y		10, 11, 13, 15-17, 19-22

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

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

4 J

4 6 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-012892 A (日立化成工業株式会社) 2003. 01. 15, 【特許請求の範囲】、【0016】、【0020】、【0022】、【0023】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9, 12-14, 17, 18, 20, 21
Y		10, 11, 13, 15-17, 19-22
X	JP 11-060951 A (日立化成工業株式会社) 1999. 03. 05, 【特許請求の範囲】、【0012】～【0014】、【0017】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-9, 12, 14, 18, 20, 21
Y		10, 11, 13, 15-17, 19-22
X	JP 2009-270001 A (日東電工株式会社) 2009. 11. 19, 【特許請求の範囲】、【0023】、【0036】、【0045】～【0047】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-14, 17, 18
Y		10, 11, 13, 15-17, 19-22
X	JP 2004-352956 A (信越化学工業株式会社) 2004. 12. 16, 【特許請求の範囲】、【0023】、【0026】、【0041】、【0044】、【0078】、【0079】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-9, 12-18
Y		10, 11, 13, 15-17, 19-22
Y A	JP 2003-082306 A (日立化成工業株式会社) 2003. 03. 19, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	19 1-18, 20-22
Y A	WO 2008/126825 A1 (住友ベークライト株式会社) 2008. 10. 23, 請求の範囲 & US 2010/0044090 A1 & CN 101652425 A & KR 10-2009-0125810 A & TW 200914527 A	22 1-21