

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6195219号  
(P6195219)

(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)

(51) Int.Cl.

F 1

**C08L 63/00 (2006.01)**  
**C08K 5/5313 (2006.01)**  
**C08K 3/36 (2006.01)**  
**H05K 1/03 (2006.01)**  
**H01L 23/12 (2006.01)**

C08L 63/00  
C08K 5/5313  
C08K 3/36  
H05K 1/03  
H01L 23/12

請求項の数 14 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2013-130626 (P2013-130626)

(22) 出願日

平成25年6月21日(2013.6.21)

(65) 公開番号

特開2015-4010 (P2015-4010A)

(43) 公開日

平成27年1月8日(2015.1.8)

審査請求日

平成28年3月17日(2016.3.17)

(73) 特許権者 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(74) 代理人 100092093

弁理士 辻居 幸一

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 賢男

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74) 代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74) 代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

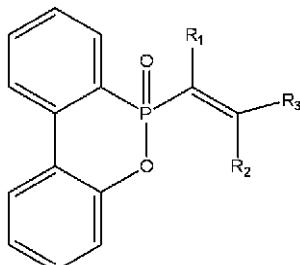
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬化性樹脂組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)で表される化合物の1種以上、



(1)

10

[式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基である。]

(B) エポキシ樹脂、

(C) 前記エポキシ樹脂用の硬化剤、および、

(D) 無機充填剤

を含有することを特徴とする多層プリント配線板の絶縁層用硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

無機充填剤を除く前記硬化性樹脂組成物に含まれる樹脂成分を100質量%とした場合、リン含有量が0.2～5質量%である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

20

**【請求項 3】**

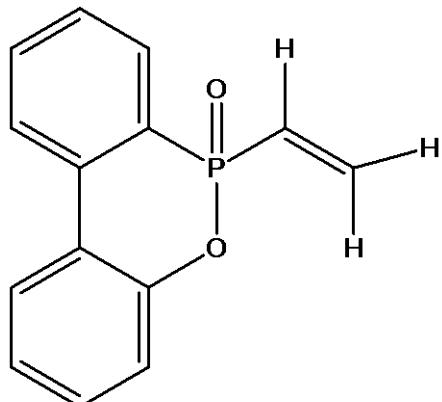
前記硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(A)成分が0.5~15質量%である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 4】**

前記硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(B)成分が5~40質量%である、請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 5】**

前記(A)成分が、下記一般式(2)で表される化合物である、請求項1~4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。



(2)

10

**【請求項 6】**

(C)成分が、シアネートエステル型硬化剤及び/又は活性エステル型硬化剤である、請求項1~5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 7】**

前記(D)無機充填剤がシリカである、請求項1~6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 8】**

前記(D)無機充填剤が、アミノ基を有するシランカップリング剤で表面処理されている、請求項1~7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

**【請求項 9】**

前記硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(D)成分が50~85質量%である、請求項1~8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

30

**【請求項 10】**

前記(A)成分が、下記一般式(2)で表される化合物であり、

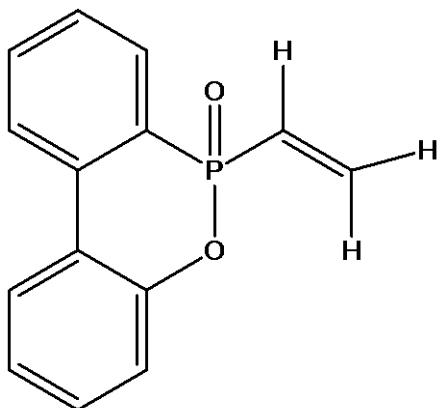
前記(B)成分が、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂およびビキシレノール型エポキシ樹脂から選択される1種以上のエポキシ樹脂であり、

前記(C)成分が、シアネートエステル樹脂及び/又は活性エステル樹脂であり、

前記(D)成分が、シリカである、

請求項1~9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

40



(2)

10

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とする、多層プリント配線板のビルトアップ層用硬化性樹脂組成物。

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とする、シート状積層材料。

**【請求項 13】**

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物又は請求項 12 に記載のシート状積層材料を熱硬化して得られた絶縁層を含むことを特徴とする、多層プリント配線板。

20

**【請求項 14】**

請求項 13 記載の多層プリント配線板を含むことを特徴とする、半導体装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。さらに本発明は、当該硬化性樹脂組成物を含有する、絶縁層用の硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を含むシート状積層材料、該難燃性樹脂組成物を硬化した絶縁層を含む多層プリント配線板、該多層プリント配線板を含む半導体装置に関する。

**【背景技術】**

30

**【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、ビルト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。配線の微細化等を追求するために、多層プリント配線板用の絶縁層にも種々の性能が求められている。

例えば、特許文献 1 には、(A) ホスファフェナントレン骨格を有する(メタ)アクリレート化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) シアネートエステル樹脂を含有することを特徴とする樹脂組成物が開示されており、絶縁層の誘電正接及び熱膨張率が低く、導体層と絶縁樹脂の密着性をより安定的に保ちながら、難燃性が向上した樹脂組成物を提供することが記載されている(請求項 1、段落番号 0007 等参照)。また、特許文献 2 には、難燃剤としてアルケニルリン化合物が開示されている。しかし、該アルケニルリン化合物と特定のラジカル重合性樹脂とを組み合わせた場合の具体的な難燃性能については何ら検討されていない。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2011 - 32389 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 202718 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

50

本発明は、樹脂組成物の硬化物に難燃性を付与するとともに、低粗度かつ十分なピール強度を有し、低線熱膨張係数、低誘電正接を達成できる硬化物を調製することができる硬化性樹脂組成物に関する。

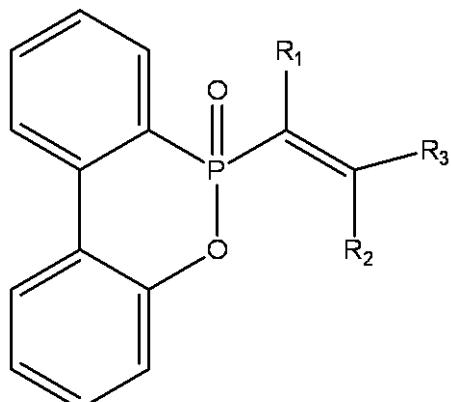
また、本発明は、多層プリント配線板の絶縁層の調製に好適な、難燃性を有する硬化性樹脂組成物に関する。

さらに、本発明は、当該多層プリント配線板の絶縁層を含む半導体装置に関する。

**【課題を解決するための手段】**

**【0005】**

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)下記一般式(1)で表される化合物の1種以上、

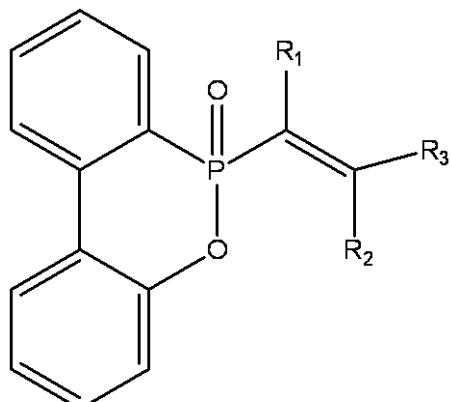


(1)

[式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基である。] (B)エポキシ樹脂、(C)前記エポキシ樹脂用の硬化剤、および、(D)無機充填剤を含有する樹脂組成物が、十分な難燃性を保持しつつ、十分な低粗度とピール強度を有し、かつ優れた低線熱膨張係数、低誘電正接を達成できる硬化物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の態様を含むものである。

[1] (A)下記一般式(1)で表される化合物の1種以上、



(1)

[式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基である。]

(B)エポキシ樹脂、

(C)前記エポキシ樹脂用の硬化剤、および、

(D)無機充填剤

を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[2]

無機充填剤を除く前記硬化性樹脂組成物に含まれる樹脂成分を100質量%とした場合、リン含有量が0.2～5質量%である、[1]に記載の硬化性樹脂組成物。

[3]

前記硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(A)成分が0.5～

10

20

30

40

50

15 質量%である、[1]又は[2]に記載の硬化性樹脂組成物。

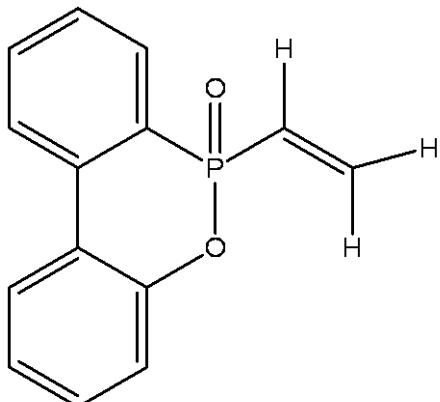
[4]

前記硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(B)成分が5~40質量%である、[1]~[3]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[0006]

[5]

前記(A)成分が、下記一般式(2)で表される化合物である、[1]~[4]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。



(2)

[6]

(C)成分が、シアネートエステル型硬化剤及び/又は活性エステル型硬化剤である、[1]~[5]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[7]

前記(D)無機充填剤がシリカである、[1]~[6]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[8]

前記(D)無機充填剤が、アミノ基を有するシランカップリング剤で表面処理されている、[1]~[7]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[9]

前記硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(D)成分が50~85質量%である、[1]~[8]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[10]

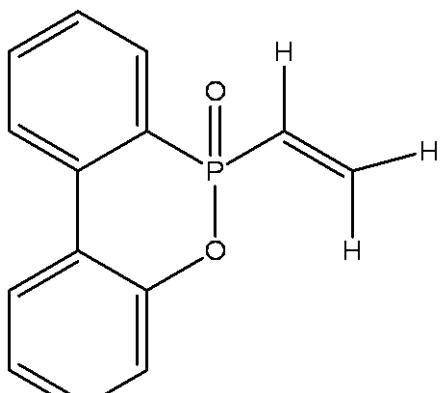
前記(A)成分が、下記一般式(2)で表される化合物であり、

前記(B)成分が、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂およびビキシレノール型エポキシ樹脂から選択される1種以上のエポキシ樹脂であり、

前記(C)成分が、シアネートエステル樹脂及び/又は活性エステル樹脂であり、

前記(D)成分が、シリカである、

[1]~[9]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。



(2)

10

20

30

40

50

## 【0007】

[11]

[1]～[10]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とする、多層プリント配線板の絶縁層用硬化性樹脂組成物。

[12]

[1]～[10]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とする、多層プリント配線板のビルドアップ層用硬化性樹脂組成物。

[13]

[1]～[12]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含有することを特徴とする、シート状積層材料。

10

[14]

[1]～[12]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物又は[13]に記載のシート状積層材料を熱硬化して得られた絶縁層を含むことを特徴とする、多層プリント配線板。

[15]

[14]記載の多層プリント配線板を含むことを特徴とする、半導体装置。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明は、樹脂組成物の硬化物に難燃性を付与するとともに、低粗度かつ十分なピール強度を有し、低線熱膨張係数、低誘電正接を達成できる硬化物を調製することができる硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明は、多層プリント配線板の絶縁層の調製に好適な、難燃性を有する硬化性樹脂組成物を提供することができる。さらに、本発明は、当該多層プリント配線板の絶縁層を含む半導体装置を提供することができる。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

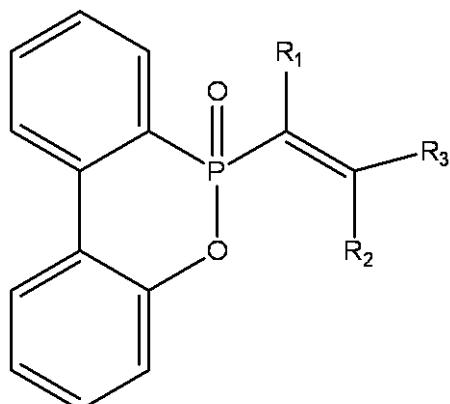
## 【硬化性樹脂組成物】

本発明の態様の一つである硬化性樹脂組成物は、(A)上記一般式(1)で表される化合物の1種以上、(B)エポキシ樹脂、(C)前記エポキシ樹脂用の硬化剤、(D)無機充填剤、および、任意に(E)その他の成分、を含有する硬化性樹脂組成物である。以下、本発明の硬化性樹脂組成物について、詳細に説明する。

## (A)成分

30

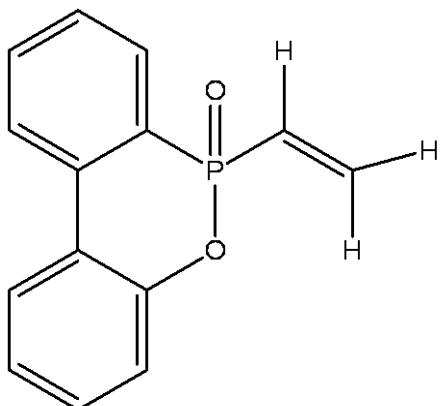
(A)成分は、本発明において難燃性を付与できる難燃剤として使用される。(A)成分は、具体的には、1種以上の下記一般式(1)で表される化合物である。



(1)

40

式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子又は炭素数1～5の炭化水素基である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、好ましくは、水素、メチル基、より好ましくは水素である。(A)成分は、以下の一般式(2)で表される化合物であることがより好ましい。



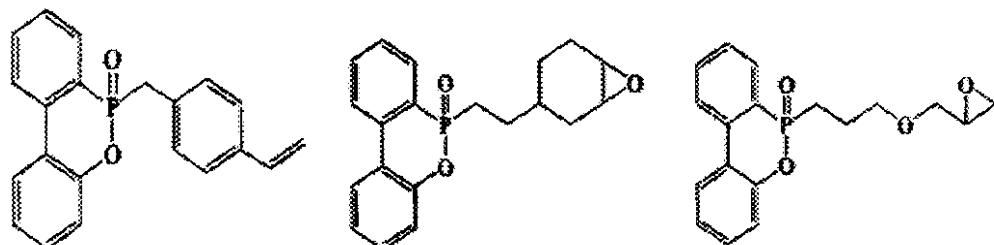
10

(2)

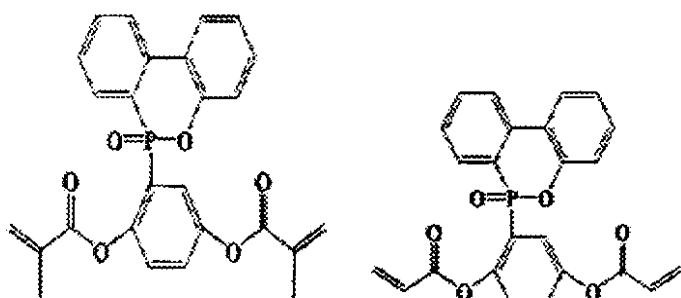
## 【0010】

上記式(2)の構造を有する化合物としては、例えば、片山化学(株)製「V-5」(分子量242.21g/mol)が市場から入手可能である。

その他、(A)成分と同様にして、以下の化合物も使用可能である。



20



30

## 【0011】

本発明の硬化性樹脂組成物において、硬化性樹脂組成物の硬化物の難燃性を発現させつつ、表面粗さを低下させることができるという観点から、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(A)成分の含有量は0.5~15質量%が好ましく、0.8~10質量%がより好ましく、1~5質量%が更に好ましい。

## 【0012】

40

## (B)エポキシ樹脂

本発明で使用し得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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹

50

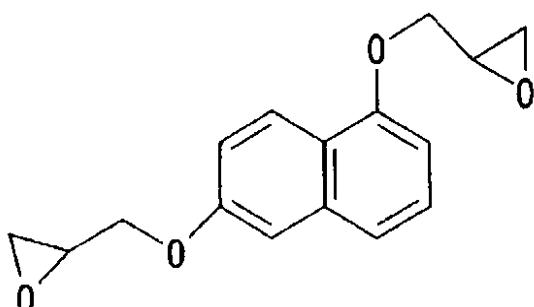
脂等が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

**【0013】**

これらの中でも、表面粗さを低下させながらもピール強度を向上させるという観点から、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、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、グリシジルエステル型エポキシ樹脂及びアントラセン型エポキシ樹脂より選択される1種以上を用いることが好ましい。具体的には、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(新日鐵化学(株)製「ESN-475V」)、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」)、グリシジルエステル型エポキシ樹脂(ナガセケムテックス(株)製「EX711」、「EX721」)、(株)プリンテック製「R540」)などが挙げられる。ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂およびビキシレノール型エポキシ樹脂から選択される1種以上がエポキシ樹脂としては好ましい。より好ましくは、ビフェニル型エポキシ樹脂は、低粗度かつ高ピール強度を発揮するため、好適である。

**【0014】**

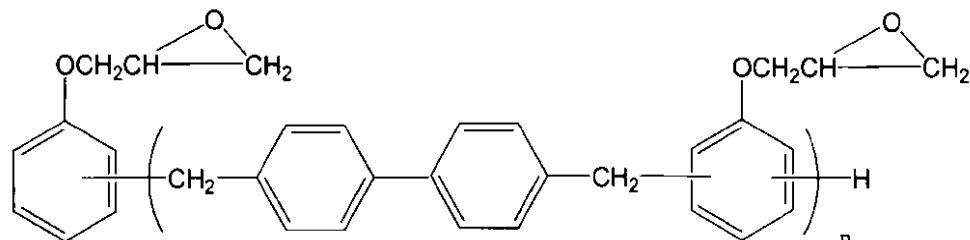
好ましいエポキシ樹脂であるEXA4032SSの構造式は以下の通りである。



30

**【0015】**

別の好ましいエポキシ樹脂であるNC3000Hの構造式は以下の通りである。



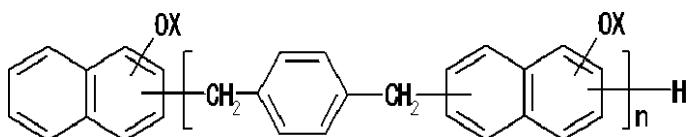
40

(式中、nは1~20までの整数。)

**【0016】**

また、別の好ましいエポキシ樹脂であるESN-475Vの構造式は以下の通りである。

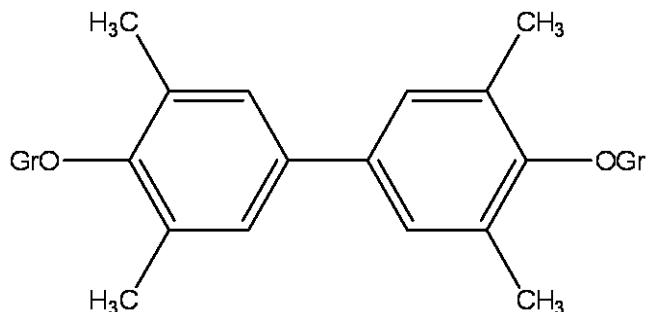
50



(*n* は平均値として 1 ~ 6 の数を示し、X はグリシジル基又は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、炭化水素基 / グリシジル基の比率は 0 . 0 5 ~ 2 . 0 である。)

【 0 0 1 7 】

また、別の好ましいエポキシ樹脂である Y X 4 0 0 0 H K の構造式は以下の通りである。



10

【 0 0 1 8 】

本発明の硬化性樹脂組成物において、硬化性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、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を 1 0 0 質量 % とした場合、エポキシ樹脂の含有量は 5 ~ 4 0 質量 % が好ましく、7 ~ 3 0 質量 % がより好ましく、1 0 ~ 2 0 質量 % が更に好ましい。

20

【 0 0 1 9 】

(C) エポキシ樹脂用の硬化剤

上述したエポキシ樹脂を硬化するために本発明で使用し得る硬化剤としては、特に限定されないが、活性エステル型硬化剤、シアネットエステル型硬化剤、フェノール型硬化剤、ベンゾオキサジン型硬化剤等が挙げられ、表面粗さをより低下させ、かつ誘電正接を低下させることができるという観点から、シアネットエステル型硬化剤及び / 又は活性エステル型硬化剤を用いることが好ましく、活性エステル型硬化剤を用いることがより好ましい。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。

30

活性エステル型硬化剤としては、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 個以上有する活性エステル樹脂が好ましく用いられる。当該活性エステル型硬化剤は、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活性エステル樹脂が好ましい。

【 0 0 2 0 】

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型硬化剤が好ましく、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型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、-ナフトール、-ナフто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、フロロゲルシン、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、フェ

40

50

ノールノボラック等が挙げられる。活性エステル型硬化剤としては、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル型硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル型硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル型硬化剤、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル型硬化剤が好ましく、なかでもピール強度の向上に優れるという点で、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル型硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル型硬化剤がより好ましく、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル型硬化剤が更に好ましい。

### 【0021】

活性エステル型硬化剤としては、特開2004-277460号公報に開示されている活性エステル型硬化剤を用いてもよく、また市販のものを用いることもできる。具体的には、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル型硬化剤としてEXB9451、EXB9460、EXB9460S-65T、HPC-8000-65T(DIC(株)製、活性基当量約223)、ナフタレン構造を含む活性エステル型硬化剤としてEXB9416-70BK(DIC(株)製、活性基当量約274)、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型硬化剤としてDC808(三菱化学(株)製、活性基当量約149)、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル型硬化剤としてYLH1026(三菱化学(株)製、活性基当量約200)、YLH1030(三菱化学(株)製、活性基当量約201)、YLH1048(三菱化学(株)製、活性基当量約245)等が挙げられる。

### 【0022】

シアネートエステル型硬化剤としては、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型硬化剤、ジシクロペニタジエン型シアネートエステル型硬化剤、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型硬化剤、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型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型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、ジシクロペニ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、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)、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、BA230S75、シアネート当量232)、ジシクロペニ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。

### 【0023】

フェノール型硬化剤としては、特に制限はないが、ビフェニル型硬化剤、ナフタレン型硬化剤、フェノールノボラック型硬化剤、ナフチレンエーテル型硬化剤、トリアジン骨格含有フェノール型硬化剤が好ましい。具体的には、ビフェニル型硬化剤のMEH-7700、MEH-7810、MEH-7851(明和化成(株)製)、ナフタレン型硬化剤のNHN、CBN、GPH(日本化薬(株)製)、SN170、SN180、SN190、

10

20

30

40

50

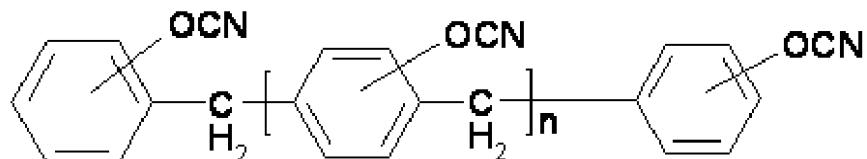
S N 4 7 5、S N 4 8 5、S N 4 9 5、S N 3 7 5、S N 3 9 5（新日鐵化学（株）製）、EXB 9500（D I C（株）製）、フェノールノボラック型硬化剤のT D 2 0 9 0（D I C（株）製）、ナフチレンエーテル型硬化剤のE X B - 6 0 0 0（D I C（株）製）、トリアジン骨格含有フェノール型硬化剤のL A 3 0 1 8、L A 7 0 5 2、L A 7 0 5 4、L A 1 3 5 6（D I C（株）製）等が挙げられる。

【0024】

ベンゾオキサジン型硬化剤としては、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）、H F B 2 0 0 6 M（昭和高分子（株）製）などが挙げられる。

【0025】

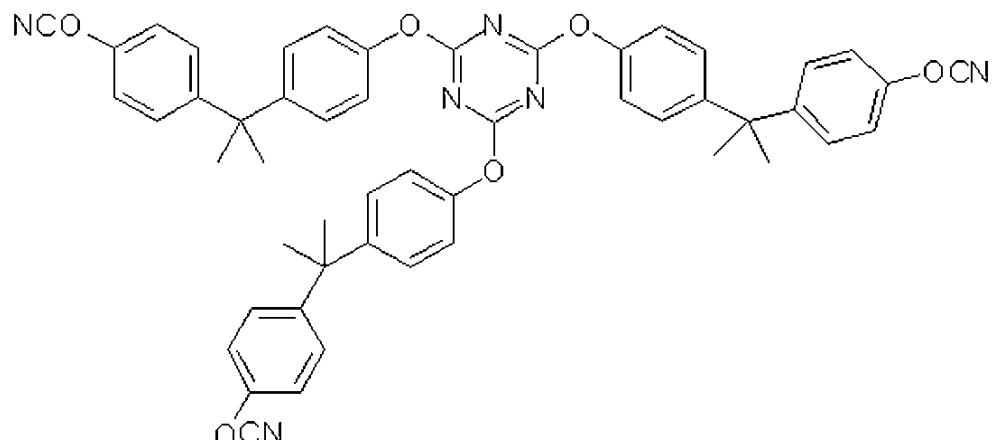
好ましい硬化剤であるP T 3 0 の構造式は以下の通りである。 10



[式中、nは平均値として任意の数（好ましくは0～20、より好ましくは1～10）を示す。] 20

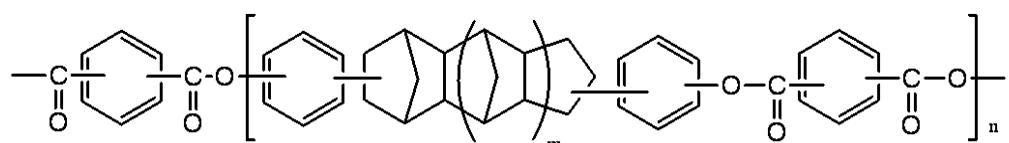
【0026】

また、別の好ましい硬化剤であるB A 2 3 0 S 7 5 の構造式は以下の通りである。 20



【0027】

また、別の好ましい硬化剤であるH P C - 8 0 0 0 - 6 5 T の構造式は以下の通りである。 30



(式中、mは0又は1であり、nが平均値として0.4～1.2である)

【0028】

硬化剤の含有量は、特に制限されないが、硬化性樹脂組成物の硬化物の誘電正接を低下させるという観点から、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、1～40質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましく、10～20質量%が更に好ましい。 40

## 【0029】

## (D) 無機充填剤

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに無機充填剤を含有させることにより、誘電正接を低下させることができる。無機充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、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、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ、メソポーラスシリカ等のシリカが好ましく、溶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。市販されている球状溶融シリカとして、(株)アドマテックス製「SOC2」、「SOC1」が挙げられる。

## 【0030】

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、絶縁層上へ微細配線形成を行うという観点から、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に一層好ましい。一方、硬化性樹脂組成物を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、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。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散乱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して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。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、(株)堀場製作所製 LA-950等を使用することができる。

## 【0031】

無機充填剤の含有量は、特に制限されないが、誘電正接を低下させ、かつフィルム形態の可撓性が低下するのを防止するという観点から、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、50~85質量%が好ましく、55~80質量%がより好ましく、60~75質量%が更に好ましい。

## 【0032】

無機充填剤は、アクリル、メタクリル、スチリル、アミノ、エポキシ、ビニルから選ばれる1種以上の官能基を有するシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。例えば、無機充填剤は、アミノシラン系カップリング剤、ウレイド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、メルカブトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、ビニルシラン系カップリング剤、スチリルシラン系カップリング剤、アクリレートシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、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てその耐湿性、分散性を向上させたものが好ましい。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。

## 【0033】

具体的には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン等のアミノシラン系カップリング剤、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン系カップリング剤、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピル(ジメトキシ)メチルシラン、グリシジルブチルトリメトキシシラン、2-(3,4-

エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、11 - メルカプトウンデシルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、t-ブチルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等のビニルシラン系カップリング剤、p - スチリルトリメトキシシラン等のスチリルシラン系カップリング剤、3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピルジエトキシシラン等のアクリレートシラン系カップリング剤、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン系カップリング剤、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシリルプロピル)テトラスルフィド等のスルフィドシラン系カップリング剤、ヘキサメチルジシラザン、1 , 3 - ジビニル - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリシラザン、シクロトリシラザン、2 , 2 , 4 , 4 , 6 , 6 - ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサオクチルジシラザン、1 , 3 - ジエチルテトラメチルジシラザン、1 , 3 - ジ - n - オクチルテトラメチルジシラザン、1 , 3 - ジフェニルテトラメチルジシラザン、1 , 3 - ジメチルテトラフェニルジシラザン、1 , 3 - ジエチルテトラメチルジシラザン、1 , 1 , 3 , 3 - テトラフェニル - 1 , 3 - ジメチルジシラザン、1 , 3 - ジプロピルテトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ジメチルアミノトリメチルシラザン、テトラメチルジシラザン等のオルガノシラザン化合物、テトラ-n-ブチルチタネートダイマー、チタニウム-i-プロポキシオクチレングリコレート、テトラ - n - ブチルチタネート、チタンオクチレングリコレート、ジイソプロポキシチタンビス(トリエタノールアミネート)、ジヒドロキシチタンビスラクテート、ジヒドロキシビス(アンモニウムラクテート)チタニウム、ビス(ジオクチルパイルホスフェート)エチレンチタネート、ビス(ジオクチルパイルホスフェート)オキシアセテートチタネート、トリ - n - ブトキシチタンモノステアレート、テトラ - n - ブチルチタネート、テトラ(2 - エチルヘキシル)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2 , 2 - ジアリルオキシメチル - 1 - ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイルホスフェート)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「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「KBM1403」(p - スチリルトリメトキシシラン)等が挙げられる。これらのなかでも、無機充填剤がスチリルシラン系カップリング剤で表面処理されている場合は、誘電正接を低下させることに優れていて好ましい。

## 【0034】

## (E) その他の成分

本発明の硬化性樹脂組成物には、上述した成分の他、その他の成分として、熱可塑性樹

10

20

30

40

50

脂、硬化促進剤、有機充填剤、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、重合開始剤、有機溶媒、増粘剤、消泡剤、密着性付与剤、着色剤、添加剤などを適宜配合することができる。これらの他の成分は、少なくとも1種類、例えば2種類以上を混合して使用し得る。

本発明で使用し得る熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、シクロオレフィンポリマー及びポリスルホン樹脂等が挙げられ、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は8000~70000の範囲が好ましく、10000~60000の範囲がより好ましく、20000~60000の範囲が更に好ましい。熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)法で測定することができる。具体的には、熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、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)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。また、熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂の場合、当該フェノキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば10000~20000(g/当量)となる。市場で入手可能なフェノキシ樹脂としては、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とシクロヘキサンの1:1溶液)を挙げることができる。10

熱可塑性樹脂の含有量は、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分の合計を100質量%とした場合、0.01~5質量%の範囲で使用することが好ましく、0.5~3質量%の範囲で使用することがより好ましい。20

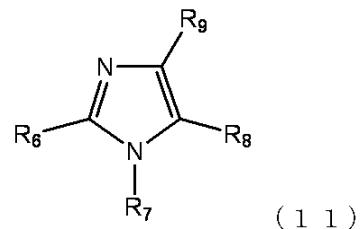
#### 【0035】

硬化促進剤としては、上記硬化剤による上記エポキシ樹脂の架橋及び硬化を促進することができるものであればいかなる硬化促進剤も使用することができるが、例えば、アミン化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、ホスホニウム化合物及び金属系硬化促進剤などが挙げられる。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。

本発明で使用し得るアミン化合物としては、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(DMAP)、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。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。30

#### 【0036】

本発明で使用し得るイミダゾール化合物としては、以下の一般式(11)40



(式中、R<sub>6</sub>~R<sub>9</sub>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、C<sub>1~20</sub>アルキル基、C<sub>2~20</sub>アルケニル基、C<sub>2~20</sub>アルキニル基、C<sub>3~20</sub>アリル基、C<sub>4~20</sub>アルキルジエニル基、C<sub>4~20</sub>ポリエニル基、C<sub>6~20</sub>アリール基、C<sub>6~20</sub>アルキルアリール基、C<sub>6~20</sub>アリールアルキル基、C<sub>4~20</sub>シクロアルキル基、C<sub>4~20</sub>シクロアルケニル基、(C<sub>5~10</sub>シクロアルキル)C<sub>1~10</sub>アルキル基、C<sub>1~10</sub>炭化水素基を有していてもよいシリル基、エポキシ樹脂に由来するヒドロキシエチル基である)で表される化合物であってもよい。50

## 【0037】

より具体的には、イミダゾール化合物は、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、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-フェニル-4-メチルイミダゾール、イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体及び2,4-ジアミノ-6-ビニル-S-トリアジンからなる群から選択される化合物であり得る。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。

## 【0038】

本発明で使用し得る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(Co(III))、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。

## 【0039】

硬化促進剤の含有量は、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分の合計を100質量%とした場合、0.005~3質量%の範囲で使用することが好ましく、0.01~1質量%の範囲で使用することがより好ましい。

## 【0040】

本発明で使用し得る有機充填剤としては、例えば、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー、ゴム粒子等が挙げられる。特にゴム粒子が好ましく、市場で入手可能なゴム粒子としては、ガンツ化成(株)製、スタフィロイドIM-401等を挙げることができる。

有機充填剤の含有量は、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分の合計を100質量%とした場合、0.01~10質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1~5質量%の範囲で使用することがより好ましい。

本発明で使用し得るエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂としては、例えば、ビニルベンジル樹脂、アクリル樹脂、マレイミド樹脂、ブロックイソシアネート樹脂が挙げられる。

## 【0041】

重合開始剤は、効率的に(A)成分の硬化を行うために使用できる。重合開始剤の種類は、特に限定されないが、シクロヘキサンノンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンなどのラジカル発生剤が挙げられる。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。好ましい重合開始剤としては、ジアルキルパーオキサイド系有機過酸化物(日油(株)製「パークミルD」)を挙げることができる。

重合開始剤を配合する場合の含有量は、特に制限されないが、硬化性樹脂組成物中の不

10

20

30

40

50

揮発成分を100質量%とした場合、0.005~2質量%が好ましく、0.01~1質量%がより好ましい。この範囲内であると、誘電正接の上昇を防止することができる。

#### 【0042】

本発明で使用し得る(A)成分以外の難燃剤としては、例えば、(A)成分以外の、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。

本発明に使用し得る粗化成分としては、デスマニア処理により粗化されることで、ピール強度を付与することができるものであれば、特に限定されない。例えば、粗化成分としては、ポリブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂から選択される1種以上を用いることが好ましく、なかでも低誘電正接と粗化性とを有する点からポリブタジエン樹脂がより好ましい。

本発明で使用し得る有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサン等のケトン類、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、ソルベントナフサ、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が挙げられる。

本発明で使用し得る増粘剤としては、例えば、オルベン、ベントン等が挙げられる。

本発明で使用し得る消泡剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤、フッ素系消泡剤、高分子系消泡剤等が挙げられる。

本発明で使用し得る密着性付与剤としては、例えば、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等が挙げられる。

本発明で使用し得る着色剤としては、例えば、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が挙げられる。

上述した他の成分の合計量は、成分によっても異なるが、特に制限されることなく、硬化性樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、0.001~20質量%が好ましく、0.01~10質量%がより好ましく、0.05~5質量%が更に好ましい。

#### 【0043】

上記各成分を含有する硬化性樹脂組成物は、上記無機充填剤を除く硬化性樹脂組成物に含まれる樹脂成分を100質量%とした場合、リン含有量が0.2~5質量%、好ましくは、0.3~4質量%、より好ましくは、0.4~3質量%であることが適当である。リン含有量が0.2質量%以上であれば、難燃性を十分に発揮できるので好ましく、また、リン含有量が5質量%以下であれば、線熱膨張係数を低くすることもできるので好ましい。

#### 【0044】

##### [硬化性樹脂組成物の調製]

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記成分を適宜混合し、また、必要に応じて三本ロール、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等の混練手段、あるいは高速回転ミキサー、スーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の搅拌手段により混練または混合することにより調製することができる。また、さらに上述した有機溶剤を加えることで樹脂ワニスとしても調製することができる。

#### 【0045】

本発明の硬化性樹脂組成物においては、低粗度かつ十分なピール強度を有し、低線熱膨張係数、低誘電正接を達成できる硬化物を形成することができるので、多層プリント配線板の製造において、多層プリント配線板の絶縁層用硬化性樹脂組成物として好適に使用することができる。更に、めっきにより導体層を形成するための樹脂組成物(めっき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硬化性樹脂組成物)として好適に使用することができ、更に多層プリント配線板のビルドアップ層用硬化性樹脂組成物として好適

10

20

30

40

50

である。

本発明の硬化性樹脂組成物の形態としては、特に限定されないが、接着フィルム、プリプレグ等のシート状積層材料、回路基板（積層板用途、多層プリント配線板用途等）に適用することが出来る。本発明の硬化性樹脂組成物は、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。硬化性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。

#### 【 0 0 4 6 】

##### [ 多層プリント配線板 ]

本発明の硬化性樹脂組成物は、多層プリント配線板の絶縁層用硬化性樹脂組成物として用いることができる。本発明で使用され得る多層プリント配線板は、本発明の硬化性樹脂組成物やシート状積層材料を熱硬化して得られた絶縁層を含む、多層プリント配線板である。

10

ここで、熱硬化の条件は、樹脂組成物中のエポキシ樹脂の種類、含有量などに応じて適宜選択すればよいが、例えば硬化温度は 90 ~ 220 、好ましくは 160 ~ 210 であり、硬化時間は 10 分 ~ 180 分、好ましくは 20 ~ 120 分として加熱されることによって行う。また、2段階に分けて熱硬化を行ってもよい。

絶縁層表面は粗化処理してもよい。乾式の粗化処理としてはプラズマ処理等が挙げられる。湿式の粗化処理は、例えば、種々の処理液を適用することによって行われる。膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化処理及び中和液による中和処理をこの順に行う方法が挙げられる。従って、処理液はこれら膨潤液、酸化剤、中和液のキットであってもよい。湿式の粗化処理の方が、大面積や複数枚を一度に処理でき生産性が高い点で好ましい。

20

膨潤液による膨潤処理は、絶縁層を 50 ~ 80 で 5 ~ 20 分間（好ましくは 55 ~ 70 で 8 ~ 15 分間）、膨潤液に浸漬させることで行われる。膨潤液としては、例えばアルカリ溶液、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る。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）製のスウェーリング・ディップ・セキュリガント P (Swelling Dip Securiganth P)、スウェーリング・ディップ・セキュリガント S B U (Swelling Dip Securiganth SBU) 等を挙げることができる。

30

酸化剤による粗化処理は、絶縁層を 60 ~ 80 で 10 ~ 30 分間（好ましくは 70 ~ 80 で 15 ~ 25 分間）、酸化剤溶液に浸漬させることで行われる。酸化剤としては、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液に過マンガン酸カリウムや過マンガン酸ナトリウムを溶解したアルカリ性過マンガン酸溶液、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素 / 硫酸、硝酸等を挙げることができる。また、アルカリ性過マンガン酸溶液における過マンガン酸塩の濃度は 5 ~ 10 質量 % 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 C P、ドージングソリューション セキュリガント P 等のアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。

中和液による中和処理は、30 ~ 50 で 3 ~ 10 分間（好ましくは 35 ~ 45 で 3 ~ 8 分間）、中和液に浸漬させることで行われる。中和液としては、酸性の水溶液が好ましく、市販品としては、アトテックジャパン（株）製のリダクションソリューション・セキュリガント P が挙げられる。

40

粗化処理後、絶縁層を 50 ~ 120 で 10 ~ 60 分間（好ましくは 60 ~ 100 で 20 ~ 40 分間）乾燥してもよい。

#### 【 0 0 4 7 】

粗化処理後の絶縁層表面の表面粗さは、微細配線形成向上のために、算術平均粗さ (R<sub>a</sub>) が 300 nm 以下となるのが好ましく、200 nm 以下となるのがより好ましく、150 nm 以下となるのがさらに好ましく、100 nm 以下となるのが特に好ましい。算術平均粗さ (R<sub>a</sub>) の下限値に制限はないが、一般的に 10 nm 以上、40 nm 以上、70 nm 以上などとなる。なお、表面粗さは、JIS - B 0601 を参考にすることが出来る

50

。

**【0048】**

ピール強度は、絶縁層とこれに隣接する層、例えば導体層とを十分に密着させておくために $0.49\text{ kg f/cm}$  ( $4.80\text{ N/cm}$ ) 以上が好ましく、 $0.50\text{ kg f/cm}$  ( $4.90\text{ N/cm}$ ) 以上がより好ましい。ピール強度の上限値は高いほどよく、特に制限は無いが、一般的に $1.5\text{ kg f/cm}$  ( $14.7\text{ N/cm}$ ) 以下、 $1.2\text{ kg f/cm}$  ( $11.8\text{ N/cm}$ ) 以下、 $1.0\text{ kg f/cm}$  ( $9.81\text{ N/cm}$ ) 以下、 $0.8\text{ kg f/cm}$  ( $7.85\text{ N/cm}$ ) 以下などとなる。なお、ピール強度は J I S - C 6 4 8 1 により測定され得る。

**【0049】**

10

**[シート状積層材料]**

本発明で用いられるシート状積層材料は、上記硬化性樹脂組成物を層形成した、硬化前のシート状材料である。当該シート状積層材料は、当業者に公知の方法、例えば、上述した有機溶剤に硬化性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支持体上に樹脂組成物層(シート状積層材料)を形成させることにより支持体付きシート状積層材料として製造することができる。また、樹脂ワニスをガラスクロス等のシート状補強基材にホットメルト法又はソルベント法により含浸、乾燥させることで、シート状積層材料をプリプレグとすることもできる。なお、支持体付きシート状積層材料を接着フィルムという場合もある。

20

**【0050】**

乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層への有機溶剤の含有量が $10\text{ 質量\%}$ 以下、好ましくは $5\text{ 質量\%}$ 以下となるように乾燥させる。ワニス中の有機溶剤量、有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば $30\sim60\text{ 質量\%}$ の有機溶剤を含むワニスを $50\sim150\text{ 分}$ で $3\sim10\text{ 分}$ 程度乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

得られたシート状積層材料(樹脂組成物層)の厚さは特に限定されないが、例えば $1\sim150\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $2\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $3\sim70\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましく、 $5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

当該シート状積層材料は、樹脂組成物層が複数層になっていてもよく、樹脂組成物層の一方の面に支持体を有していてもよく、他方の面に保護フィルム有していても良い。

30

**【0051】****[支持体]**

本発明で使用し得る支持体としては、プラスチックフィルムや金属箔が挙げられる。具体的に、プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート(以下「P E T」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、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチセルロース、ポリエーテルサルファイド、ポリエーテルケトン、ポリイミドなどが挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましく、特に安価で入手容易なポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔などが挙げられる。

40

**【0052】**

汎用性の点から、プラスチックフィルムが好ましく、プラスチックフィルムを使用する場合、剥離性を向上させるために、硬化性樹脂組成物を含む層と接する面が離型処理された支持体を使用するのが好ましい。離型処理に使用する離型剤としては、硬化性樹脂組成物を含む層が支持体から剥離可能であれば特に限定されず、例えば、シリコン系離型剤、アルキッド樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。なお、離型処理された支持体として、市販されている離型層付きプラスチックフィルムを用いてもよく、好ましいものとしては、例えば、アルキッド樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有するP E TフィルムであるP E T 5 0 1 0 1 0、S K - 1、A L - 5、A L - 7(リンテック(株)製)などが挙げられる。また、プラスチックフィルムは、マツ

50

ト処理又はコロナ処理を施してあってもよく、当該処理面上に離型層を形成してもよい。一方、金属箔はエッティング溶液により除去することもできるし、除去せずに該金属箔を導体層として利用してもよい。

支持体の厚さは特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $25 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。

本発明で使用し得る保護フィルムは、硬化性樹脂組成物を含む層へのごみ等の付着防止等を目的として設けられてもよい。当該保護フィルムとしては、支持体と同様のプラスチックフィルムを使用することができる。また保護フィルムには、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く、上記と同様の離型処理が施してあってもよい。保護フィルムの厚みは、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。

10

#### 【0053】

##### [シート状積層材料を用いた多層プリント配線板]

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

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

20

#### 【0054】

上記ラミネートにおいて、シート状積層材料が保護フィルムを有している場合には該保護フィルムを除去した後、必要に応じてシート状積層材料及び回路基板をプレヒートし、シート状積層材料を加圧及び加熱しながら回路基板にラミネートする。本発明のシート状積層材料においては、真空ラミネート法により減圧下で回路基板にラミネートする方法が好適に用いられる。ラミネートの条件は、特に限定されるものではないが、例えば、空気圧 $20 \text{ mmHg}$  ( $26.7 \text{ hPa}$ ) 以下に $10 \sim 120$ 秒間程度減圧し、その後圧着温度（ラミネート温度）を好ましくは $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 、圧着圧力（ラミネート圧力）を好ましくは $0.1 \sim 1.5 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1.2 \text{ MPa}$ とし、圧着時間（ラミネート時間）を好ましくは $5 \sim 180$ 秒として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）日立インダストリーズ製ロール式ドライコーナ、日立エーアイーシー（株）製真空ラミネーター等を挙げることができる。

30

その後、室温( $25^\circ\text{C}$ )付近に冷却してから、支持体を剥離する場合は剥離し、硬化性樹脂組成物を熱硬化して硬化物を形成することで、回路基板上に絶縁層を形成することができる。熱硬化の条件は、硬化性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、たとえば硬化温度は $100 \sim 220^\circ\text{C}$ 、好ましくは $160 \sim 210^\circ\text{C}$ であり、硬化時間は $20$ 分～ $180$ 分、好ましくは $30 \sim 120$ 分として加熱されることによって行う。また、2段階に分けて熱硬化を行っても良い。絶縁層を形成した後、硬化前に支持体を剥離しなかった場合は、必要によりここで剥離することもできる。

40

#### 【0055】

また、シート状積層材料を、真空プレス機を用いて回路基板の片面又は両面に積層することもできる。減圧下、加熱及び加圧を行う積層工程は、一般の真空ホットプレス機を用いて行うことが可能である。例えば、加熱されたS U S板等の金属板を支持体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、 $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 200^\circ\text{C}$

50

~230 の温度で、減圧度を通常0.01 MPa以下、好ましくは0.001 MPa以下の減圧下とし、プレス圧力が0.5~4 MPaの範囲、プレス時間を30~150分間として行うのが好ましい。加熱及び加圧は、1段階で行うことも出来るが、樹脂のしみだしを制御する観点から2段階以上に条件を分けて行うのが好ましい。例えば、1段階目のプレスを、温度が70~150、プレス圧力が0.1~1.5 MPaの範囲、2段階目のプレスを、温度が150~200、圧力が0.5~4 MPaの範囲で行うのが好ましい。各段階の時間は20~120分間で行うのが好ましく、である。このように硬化性樹脂組成物層を熱硬化することにより回路基板上に絶縁層を形成することができる。市販されている真空ホットプレス機としては、例えば、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。

10

#### 【0056】

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

次いで、絶縁層表面に上述した粗化処理を行い、さらに乾式めっき又は湿式めっきにより絶縁層上に導体層を形成し得る。乾式めっきとしては、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。湿式めっきとしては、無電解めっきと電解めっきとを組み合わせて導体層を形成する方法、導体層とは逆パターンのめっきレジストを形成し、無電解めっきのみで導体層を形成する方法、等が挙げられる。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、上述の一連の工程を複数回繰り返すことで、ビルドアップ層を多段に積層した多層プリント配線板となる。本発明においては、低粗度、高ピールであるため、多層プリント配線板のビルドアップ層として好適に使用することができる。

20

#### 【0057】

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の線熱膨張係数(JIS K7197)は、25~150の平均の線熱膨張係数で測定して、30 ppm/以下となるのが好ましく、25 ppm/以下となるのがより好ましく、23 ppm/以下となるのがより好ましい。下限値に特に制限はないが、一般的に4 ppm/以上となる。これにより、絶縁層(ビルドアップ層)と導体層(配線)とのひずみを防止し、信頼性の高い多層プリント配線板を得ることができる。

30

絶縁層となる本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の誘電正接(ASTM D2520)は、空洞共振摂動法により測定周波数5.8 GHz、測定温度23にて測定して、例えば、0.0054以下、好ましくは0.0052以下、より好ましくは0.005以下、特に好ましくは0.0047以下であることが適当である。これにより、消費電力ロスが少なくなる。

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の難燃性は、UL-94垂直(V)難燃性試験に基づいて評価できる。具体的には、得られた硬化性樹脂組成物の硬化物を、積層板(銅箔なし、基板厚み0.2 mm、日立化成(株)製679FG)の両側に貼りあわせ、12.7 mm×12.7 mm×0.36 mmの大きさ、エッジが1.27 mmとなるよう切断して試験片を得、試験片をクランプに垂直に取り付け、炎を試験片の下端中央に10秒間接炎し、その後の燃焼時間を計測した。再び10秒間接炎し、その後の燃焼時間を計測した。その燃焼挙動により以下の基準に基づいて評価できる。

40

V-0：燃焼物の落下、試験片の全焼がなく、試験片の燃焼時間が50秒以下

V-1：燃焼物の落下、試験片の全焼がなく、試験片の燃焼時間が50秒以上250秒以下

Not：燃焼物の落下、試験片の全焼、または試験片の燃焼時間が250秒以上

50

## 【0058】

## 【半導体装置】

上述のようにして製造された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。本発明で使用され得る多層プリント配線板の導通箇所に、半導体チップを実装することにより半導体装置を製造することができる。「導通箇所」とは、「多層プリント配線板における電気信号を伝える箇所」であって、その場所は表面であっても、埋め込まれた箇所であってもいざれでも構わない。また、導通するのであれば、導体層の一部であってもそれ以外のコネクタ等の導電部分であってもよい。「半導体チップ」とは、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。

## 【0059】

10

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（BBL）による実装方法、異方性導電フィルム（ACF）による実装方法、非導電性フィルム（NCF）による実装方法、などが挙げられる。

## 【実施例】

## 【0060】

&lt;測定方法・評価方法&gt;

&lt;硬化物の作成&gt;

実施例及び比較例において得られた樹脂ワニスを、離型処理されたPETフィルム（リンクテック（株）製、「PET501010」）上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚みが40μm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6分間乾燥した。その後、窒素雰囲気下にて200で90分間熱処理し、支持体から剥離することで硬化物フィルム（厚さ40μm）を得た。

20

## 【0061】

&lt;線熱膨張係数の測定&gt;

上記硬化物フィルム（厚さ40μm）を、幅約5mm、長さ約15mm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（JIS K7197）で熱機械分析を行った。試験片を前記装置に装着後、荷重1g、昇温速度5/分、30から250まで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までの平均の線熱膨張係数（ppm）を算出した。

30

&lt;誘電正接の測定&gt;

上記で得られた硬化物フィルム（厚さ40μm）を長さ80mm、幅2mmに切り出し評価サンプルとした。この評価サンプルについてアジレントテクノロジーズ（Agilent Technologies）社製HP8362B装置を用い空洞共振摂動法（ASTM D2520）により測定周波数5.8GHz、測定温度23にて誘電正接を測定した。2本の試験片について測定を行い、平均値を算出した。

## 【0062】

40

&lt;難燃性の測定&gt;

## (1)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（厚さ40μm）を2枚重ねあわせ、バッチ式真空加圧ラミネーターMVL-P-500（名機（株）製商品名）を用いてラミネートした。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、100、圧力0.74MPaで圧着することにより行った。重ねあわせた接着フィルムをバッチ式真空加圧ラミネーターMVL-P-500（名機（株）製商品名）を用いて、積層板（銅箔なし、基板厚み0.2mm、日立化成（株）製679FG）の両面にラミネートした。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、100、圧力0.74MPaで圧着することにより行った。

## 【0063】

50

(2) 接着フィルムの硬化

ラミネートされた接着フィルム(厚さ40μm)のP E Tを剥離し、200、90分の硬化条件で樹脂組成物を窒素オープン中で硬化して積層体を形成した。

【0064】

(3) 難燃試験

U L - 94 Vに従い実施した。得られた積層体(厚さ約380μm)を12.7mm×127mmの大きさ、エッジが1.27mmとなるよう切断し、70±1オープン中で168時間処理後、デシケーターで4時間以上放冷した。

得られた試験片をバーナーを試験片真下に移動して、炎を試験片の下端中央に10秒間接炎し、その後の燃焼時間を計測した。再び10秒間接炎し、その後の燃焼時間を計測した。これを5回繰り返し、以下の基準に基づいて評価した。

V-0：燃焼物の落下、試験片の全焼がなく、試験片の燃焼時間が50秒以下

V-1：燃焼物の落下、試験片の全焼がなく、試験片の燃焼時間が50秒以上250秒以下

Not：燃焼物の落下、試験片の全焼、または試験片の燃焼時間が250秒以上

【0065】

(ピール強度及び算術平均粗さ(Ra値)測定用サンプルの調製)

(1) 積層板の下地処理

ガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板(銅箔の厚さ18μm、基板厚み0.3mm、松下電工(株)製R5715ES)の両面をメック(株)製CZ8100にて1μmエッチングして銅表面の粗化処理をおこなった。

(2) 接着フィルムのラミネート

実施例及び比較例で作成した接着フィルムを、バッチ式真空加圧ラミネーターM V L P-500(名機製作所製)を用いて、上記粗化処理したエポキシ樹脂両面銅張積層板の両面にラミネートした。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、100、圧力0.74MPaで圧着することにより行った。

【0066】

(3) 樹脂組成物の硬化

ラミネートされた接着フィルムから支持体であるポリエチレンテレフタレート(P E T)フィルムを剥離した後、100、30分続けて180、30分の硬化条件で樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成した。

(4) 粗化処理

絶縁層を形成した積層板を、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ウェリング・ディップ・セキュリガントP(グリコールエーテル類、水酸化ナトリウムの水溶液)に、60で10分間浸漬した。次に粗化液として、アトテックジャパン(株)のコンセントレート・コンパクトP(KMnO4:60g/L、NaOH:40g/Lの水溶液)に、80で20分間浸漬した。最後に中和液として、アトテックジャパン(株)のリダクションショリューション・セキュリガントP(硫酸の水溶液)に40で5分間浸漬した。80で30分乾燥後、この基板を評価基板Aとした。

【0067】

(5) セミアディティブ工法によるめっき

評価基板Aをめっきして導体層を形成した。具体的には、評価基板Aを、PdC12を含む無電解めっき用溶液に40で5分間浸漬し、次に無電解銅めっき液に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、エッティングレジストを形成し、エッティングによるパターン形成の後に、硫酸銅電解めっきを行い、30μmの厚さで導体層を形成した。次に、アニール処理を190にて60分間行った。この基板を評価基板Bとした。

【0068】

[粗化後の算術平均粗さ(Ra値)]

10

20

30

40

50

評価基板Aを、非接触型表面粗さ計(ビーコインスツルメンツ社製WYKO NT3 300)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 $121\mu\text{m} \times 92\mu\text{m}$ として得られる数値によりRa値を求めた。測定は、JIS-B0601を参考にすることが出来る。それぞれ10点の平均値を求ることにより測定した。

〔めっき導体層の引き剥がし強さ(ピール強度)の測定〕

評価基板Bの導体層に、幅10mm、長さ100mmの部分の切込みをいれ、この一端を剥がしてつかみ具(株式会社ティー・エス・イー、オートコム型試験機AC-50C-SL)で掴み、室温(25℃)中にて、50mm/minの速度で垂直方向に35mmを引き剥がした時の荷重(kgf/cm(N/cm))を測定した。なお、測定は、JIS-C6481に基づく。

10

【0069】

<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「EXA4032S-S」)6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」)12質量部、ビフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量約290、日本化薬(株)製「NC3000H」)9質量部をメチルエチルケトン(MEK)4質量部、ソルベントナフサ25質量部に搅拌しながら加熱溶解させた。室温(25℃)にまで冷却後、そこへ、ビニル基含有難燃剤(片山化学(株)製「V-5」(分子量242.21g/mol))の固形分50%のジメチルアセトアミド溶液6質量部、さらに活性エステル硬化剤(DIC(株)製「HPC8000-65T」、活性基当量約223の不揮発分65質量%のトルエン溶液)45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5質量部、及びフェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ(平均粒径0.5μm、(株)アドマテックス製「SOC2」、単位表面積当たりのカーボン量0.39mg/m²)160質量部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、熱硬化性樹脂組成物のワニスを作製した。

20

【0070】

<実施例2>

ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量144、DIC(株)製「EXA4032S-S」)6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」)12質量部、ビフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量約290、日本化薬(株)製「NC3000H」)9質量部をメチルエチルケトン(MEK)4質量部、ソルベントナフサ25質量部に搅拌しながら加熱溶解させた。室温(25℃)にまで冷却後、そこへ、ビニル基含有難燃剤(片山化学(株)製「V-5」(分子量242.21g/mol))の固形分50%のジメチルアセトアミド溶液12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とシクロヘキサンの1:1溶液)5質量部、さらに活性エステル硬化剤(DIC(株)製「HPC8000-65T」、活性基当量約223の不揮発分65質量%のトルエン溶液)45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5質量部、有機過酸化物架橋剤(日油(株)製「パークミルD」)の不揮発分10質量%のMEK溶液)0.6部、及びフェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ(平均粒径0.5μm、(株)アドマテックス製「SOC2」、単位表面積当たりのカーボン量0.39mg/m²)160質量部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、熱硬化性樹脂組成物のワニスを作製した。

30

【0071】

<実施例3>

ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量144、DIC(株)製「EXA4032S-S」)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」)10質量部、変性ナフタレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量

40

50

約 330、新日鐵化学(株)製「ESN-475V」)9質量部をメチルエチルケトン(MEK)4質量部、ソルベントナフサ25質量部に攪拌しながら加熱溶解させた。室温(25)にまで冷却後、そこへ、ビニル基含有難燃剤(片山化学(株)製「V-5」(分子量242.21g/mol))の固形分50%のジメチルアセトアミド溶液9質量部、さらにビスフェノールAジシアネットのプレポリマー(ロンザジャパン(株)製「BA230S75」、シアネット当量約232、不揮発分75質量%のMEK溶液)30質量部、フェノールノボラック型多官能シアネットエステル樹脂(ロンザジャパン(株)製「PT30」、シアネット当量約124、不揮発分80質量%のMEK溶液)5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とシクロヘキサンの1:1溶液)5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0.5質量部、コバルト(III)アセチルアセトナート(東京化成(株)製)の1質量%のMEK溶液4.5質量部、ゴム粒子(ガンツ化成(株)製、スタフィロイドIM-401)2質量部を、ソルベントナフサ8質量部に12時間室温(25)で静置膨潤しておいたもの、及びフェニルアミノシラン系カップリング剤(信越化学工業(株)製、「KBM573」)で表面処理された球形シリカ(平均粒径0.5μm、(株)アドマテックス製「SOC2」、単位表面積当たりのカーボン量0.39mg/m<sup>2</sup>)150質量部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、熱硬化性樹脂組成物のワニスを作製した。  
10

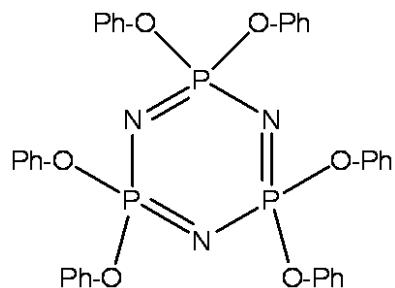
## 【0072】

## &lt;比較例1&gt;

20

実施例3において、ビニル基含有難燃剤(V-5)の固形分50%のジメチルアセトアミド溶液9質量部を添加せず、ホスファゼン系難燃剤(大塚化学(株)製「SPS-100」、活性基非含有、P含量13wt%)4.5質量部をエポキシ樹脂と共に加熱溶解させて使用する以外は全く同様にして樹脂組成物ワニスを作製した。

なお、SPS-100の構造式は以下の通りである。



## 【0073】

## &lt;比較例2&gt;

30

実施例2において、ビニル基含有難燃剤(V-5)の固形分50%のジメチルアセトアミド溶液12質量部を添加せず、難燃剤(昭和高分子製「HFA-6007M」、ホスフェナントレン含有アクリレート)6.5質量部をエポキシ樹脂と共に加熱溶解させて使用する以外は全く同様にして樹脂組成物ワニスを作製した。

## 【0074】

40

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
(A)難燃剤化合物	V-5	3	6	4.5	4.5	
(A)以外の難燃剤化合物	SPS-100 HFA-6007M					
(B)エポキシ樹脂	EXA403SS NC3000H	6 9	6 9	8 9	8 9	6 9
(C)硬化剤	ESN-475V YX4000HK PT30	12	12	10	10	12
(D)無機充填材	BA230S75 HPC-8000-65T SOC2 YL7553 Co(III)	29.25 29.25 160 160	29.25 160	150 150	22.5 150	22.5 160
熱可塑性樹脂	DMAP	0.25	0.25	0.045 0.025	0.045 0.025	1.5 1.5
硬化促進剤	IM-401			2	2	0.25
ゴム粒子	ハーキミルD		0.06			0.06
過酸化物	不揮発成分合計	219.50	222.56	211.57	211.57	223.06
無機充填剤を除く樹脂組成物に含まれる樹脂成分を100質量%に対する 不揮発成分量(質量%)	0.645	1.228	0.935	0.95	0	上記数値の単位は質量部
不揮発成分100質量%に対する(A)成分の量(質量%)	1.37	2.70	2.13	0.00	0.00	
不揮発成分100質量%に対する(B)成分の量(質量%)	12.30	12.13	12.76	12.76	12.10	
不揮発成分100質量%に対する(C)成分の量(質量%)	13.33	13.14	12.53	12.53	13.11	
不揮発成分100質量%に対する(D)成分の量(質量%)	72.89	71.89	70.90	70.90	71.73	
線熱膨張係数(ppm/°C)	22	23	18	24	24	
Ra(nm)	90	110	200	320	190	
ピール強度(kgf/cm(N/cm))	0.53(5.20)	0.51(5.00)	0.53(5.20)	0.48(4.71)	0.47(4.61)	
効果	誘電正接 難燃性	0.0046 V-0	0.0044 V-0	0.0052 V-0	0.0055 V-0	0.005 V-0

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 23/12

N

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 中村 茂雄

神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社内

(72)発明者 異 志朗

神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社内

(72)発明者 宮本 亮

神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社内

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2012-064952 (JP, A)

特開2007-146131 (JP, A)

片山化学工業株式会社, 環境対応難燃化処理剤 5種, 日本, 2010年 6月25日

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 3 / 4 0

C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9

H 0 1 L 2 3 / 1 2

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )