

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5904160号
(P5904160)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(51) Int. Cl.

F I

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

C O 8 L 63/00 C

C O 8 G 59/40 (2006. 01)

C O 8 G 59/40

C O 8 K 3/00 (2006. 01)

C O 8 K 3/00

C O 8 K 5/08 (2006. 01)

C O 8 K 5/08

C O 8 K 5/13 (2006. 01)

C O 8 K 5/13

請求項の数 12 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-116277 (P2013-116277)

(22) 出願日 平成25年5月31日 (2013. 5. 31)

(65) 公開番号 特開2014-5464 (P2014-5464A)

(43) 公開日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)

審査請求日 平成27年5月25日 (2015. 5. 25)

(31) 優先権主張番号 特願2012-124032 (P2012-124032)

(32) 優先日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(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 100089118

弁理士 酒井 宏明

(74) 代理人 100113103

弁理士 香島 拓也

(72) 発明者 西村 嘉生

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 川合 賢司

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の

素株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) エポキシ樹脂、(B) 活性エステル化合物、(C) スミア抑制成分及び(D) 無機充填材を含有する樹脂組成物であり、

(C) スミア抑制成分が、顔料、酸化防止剤及び赤外線吸収剤からなる群より選択される1種以上であり、

該樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合に、(C) スミア抑制成分の含有量が0.001~10質量%であり、

該樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合に、(D) 無機充填剤の含有量が40質量%以上であり、

(B) 活性エステル化合物が、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤または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であり、

前記顔料が青色顔料、黄色顔料及び赤色顔料を混合してなる混合顔料、またはカーボンブラックであり、

前記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であり、

前記赤外線吸収剤がフタロシアニン系化合物、アントラキノン化合物、ニッケル錯体から選ばれる化合物であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、(B) 活性エステル化合物の含有量が1~30質量%であ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】

(D) 無機充填材の平均粒径が、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、(D) 無機充填材の含有量が 40 ~ 85 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

(D) 無機充填材の単位重量あたりのカーボン量が、 $0.02 \sim 3\%$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 6】

(D) 無機充填材がシリカであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、該絶縁層表面を粗化处理した後の該絶縁層表面の二乗平均平方根粗さ R_q が 500 nm 以下であり、該絶縁層表面にメッキして得られる導体層と該絶縁層とのピール強度が 0.3 kgf/cm 以上であり、樹脂組成物の硬化物の誘電正接が 0.05 以下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】

20

多層プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物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】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の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 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の硬化物により絶縁層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 11】

請求項 10 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。

30

【請求項 12】

請求項 9 に記載のシート状積層材料を回路基板に積層し、樹脂組成物を熱硬化して絶縁層を形成し、回路基板上に形成された絶縁層に支持体上から穴あけ加工してビアホールを形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物に関する。更にはシート状積層材料、多層プリント配線板、半導体装置に関する。

【背景技術】

40

【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、さらに伝送損失低減のために誘電正接の低い絶縁材料が求められている。

【0003】

特許文献 1 には、エポキシ樹脂、硬化剤、カーボンブラックを含む封止用エポキシ樹脂組成物が開示され、カーボンブラックの凝集防止について記載されている。しかしながら、スミアや低誘電正接という概念は一切開示や指向されるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 1 2 1 0 1 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

多層プリント配線板の絶縁層を穴あけ加工する際には、ビアホール内にスミア（樹脂残渣）が発生し、粗化处理工程でスミアを除去することが必要である。しかしながら、本発明者等の知見によれば、活性エステル化合物を含む低誘電正接の樹脂組成物を用いて多層プリント配線板を作製していたところ、絶縁層の穴あけ加工後にビアホール内を粗化处理しても、ビアホール内のスミア（樹脂残渣）を取り除くことが困難であるという問題が新たに発生した。

10

【 0 0 0 6 】

従って、本発明が解決しようとする課題は、樹脂組成物の硬化物の低誘電正接化を達成でき、かつ硬化物を穴あけ加工して粗化处理した後のビアホール内のスミアを抑制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】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、エポキシ樹脂、活性エステル化合物及びスミア抑制成分を含有する特定の樹脂組成物において、本発明を完成するに至った。

20

【 0 0 0 8 】

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 ）活性エステル化合物及び（ C ）スミア抑制成分を含有する樹脂組成物であり、該樹脂組成物の不揮発成分を 1 0 0 質量％とした場合に、（ C ）スミア抑制成分が 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量％であることを特徴とする樹脂組成物。

〔 2 〕樹脂組成物中の不揮発成分を 1 0 0 質量％とした場合、（ B ）活性エステル化合物の含有量が 1 ~ 3 0 質量％であることを特徴とする上記〔 1 〕に記載の樹脂組成物。

〔 3 〕（ C ）スミア抑制成分が、有機系スミア抑制成分であることを特徴とする上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の樹脂組成物。

〔 4 〕有機系スミア抑制成分が、顔料、染料、ゴム粒子、酸化防止剤及び赤外線吸収剤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〔 3 〕に記載の樹脂組成物。

30

〔 5 〕有機系スミア抑制成分が、顔料及び / 又はゴム粒子であることを特徴とする上記〔 3 〕に記載の樹脂組成物。

〔 6 〕有機系スミア抑制成分が、顔料であることを特徴とする上記〔 3 〕に記載の樹脂組成物。

〔 7 〕有機系スミア抑制成分が、青色顔料、黄色顔料、赤色顔料及び緑色顔料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〔 3 〕に記載の樹脂組成物。

〔 8 〕有機系スミア抑制成分が、青色顔料、黄色顔料及び赤色顔料を混合してなる混合顔料であることを特徴とする上記〔 3 〕に記載の樹脂組成物。

40

〔 9 〕さらに（ D ）無機充填材を含有す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 〕（ D ）無機充填材の平均粒径が、 0 . 0 1 ~ 5 μ mであることを特徴とする上記〔 9 〕に記載の樹脂組成物。

〔 1 1 〕樹脂組成物中の不揮発成分を 1 0 0 質量％とした場合、（ D ）無機充填材の含有量が 4 0 ~ 8 5 質量％であることを特徴とする上記〔 9 〕又は〔 1 0 〕に記載の樹脂組成物。

〔 1 2 〕無機充填材の単位重量あたりのカーボン量が、 0 . 0 2 ~ 3 %であることを特徴とする上記〔 9 〕 ~ 〔 1 1 〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔 1 3 〕樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、該絶縁層表面を粗化处理した後の該絶縁

50

層表面の二乗平均平方根粗さ R_q が 500 nm 以下であり、該絶縁層表面にメッキして得られる導体層と該絶縁層とのピール強度が 0.3 kgf/cm 以上であり、樹脂組成物の硬化物の誘電正接が 0.05 以下であ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〕多層プリント配線板の絶縁層用樹脂組成物であ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〕上記〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の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。

〔16〕上記〔1〕～〔14〕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ていることを特徴とする多層プリント配線板。

〔17〕上記〔16〕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。

〔18〕上記〔15〕に記載のシート状積層材料を回路基板に積層し、樹脂組成物を熱硬化して絶縁層を形成し、回路基板上に形成された絶縁層に支持体上から穴あけ加工してビアホールを形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

エポキシ樹脂、活性エステル化合物及びスミア抑制成分を含有する特定の樹脂組成物により、該樹脂組成物の硬化物の低誘電正接を達成でき、かつ硬化物を穴あけ加工して粗化处理した後のビアホール内のスミアを抑制することができるという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】

【0010】

本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)活性エステル化合物及び(C)スミア抑制成分を含有する樹脂組成物であり、該樹脂組成物の不揮発成分を $100\text{ 質量}\%$ とした場合に、(C)スミア抑制成分が $0.001 \sim 10\text{ 質量}\%$ であることを特徴とする樹脂組成物である。

【0011】

<(A)エポキシ樹脂>

本発明に使用する(A)エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、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。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、ナフト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。

【0012】

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、ナフト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、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」)、ナフトレン型2官能エポキシ樹脂(DIC(株)製「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」、「E

10

20

30

40

50

「X A 4 0 3 2 S S」)、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂(D I C (株)製「H P 4 7 0 0」、「H P 4 7 1 0」)、ナフトール型エポキシ樹脂(東都化成(株)製「E S N - 4 7 5 V」)、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「P B - 3 6 0 0」)、ビフェニル型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製「N C 3 0 0 0 H」、「N C 3 0 0 0 L」、「N C 3 1 0 0」、三菱化学(株)製「Y X 4 0 0 0」、「Y X 4 0 0 0 H」、「Y X 4 0 0 0 H K」、「Y L 6 1 2 1」)、アントラセン型エポキシ樹脂(三菱化学(株)製「Y X 8 8 0 0」)、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂(D I C (株)製「E X A - 7 3 1 0」、「E X A - 7 3 1 1」、「E X A - 7 3 1 1 L」、「E X A 7 3 1 1 - G 3」)、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「E X 7 1 1」、「E X 7 2 1」、(株)プリンテック製「R 5 4 0」)などが挙げられる。

10

【0013】

中でも、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用することが好ましく、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1:0.1~1:4の範囲が好ましく、1:0.1~1:2の範囲がより好ましく、1:0.3~1:1.8の範囲が更に好ましく、1:0.6~1:1.5の範囲が更に好ましい。

20

【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絶縁信頼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、(A)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)活性エステル化合物>

本発明における(B)活性エステル化合物は、1分子中に活性エステル基を1個以上有する化合物であり、樹脂組成物の誘電正接を低くし、二乗平均平方根粗さがRqも小さくすることができる。(B)活性エステル化合物はエポキシ樹脂等と反応することができ、1分子中に活性エステル基を2個以上有する化合物が好ましい。一般的には、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等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。

30

【0016】

耐熱性向上の観点から、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を縮合反応させて得られる活性エステル化合物がより好ましい。そして、カルボン酸化合物と、フェノール化合物、ナフトール化合物、チオール化合物から選択される1種又は2種以上とを反応させて得られる活性エステル化合物が更に好ましい。そして、カルボン酸化合物とフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させて得られる、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物が更に一層好ましい。そして、少なくとも2個以上のカルボキシ基を1分子中に有するカルボン酸化合物と、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とを反応させて得られる芳香族化合物であり、かつ該芳香族化合物の1分子中に2個以上の活性エステル基を有する芳香族化合物が殊更好ましい。また、直鎖状または多岐状であってもよい。また、少なくとも2個以上のカルボキシ基を1分子中に有するカルボン酸化合物が脂肪族鎖を含む化合物であれば樹脂組成物との相溶性を高くすることができ、芳香族環を有する化合物であ

40

50

れば耐熱性を高くすることができる。

【 0 0 1 7 】

カルボン酸化合物としては、具体的には、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。なかでも耐熱性の観点からコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸がより好ましい。チオカルボン酸化合物としては、具体的には、チオ酢酸、チオ安息香酸等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

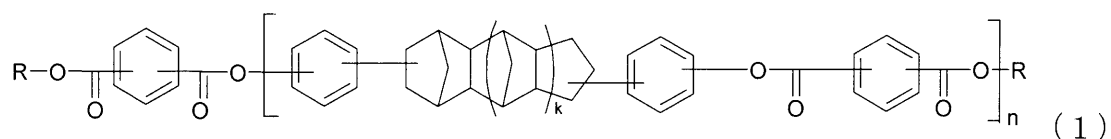
フェノール化合物又はナフトール化合物としては、具体的には、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノール A、メチル化ビスフェノール F、メチル化ビスフェノール S、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、カテコール、 α - ナフトール、 β - ナフトール、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、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。なかでも耐熱性向上、溶解性向上の観点から、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、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、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が好ましく、カテコール、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がより好ましく、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、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が更に好ましく、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、ジシクロペンタジエニルジフェノールが殊更好ましく、ジシクロペンタジエニルジフェノールが特に好ましい。チオール化合物としては、具体的には、ベンゼンジチオール、トリアジンジチオール等が挙げられる。活性エステル化合物は 1 種又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 9 】

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化合物として、より具体的には下式 (1) の化合物が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】



【 0 0 2 1 】

(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数で 0 . 0 5 ~ 2 . 5 である。)

【0022】

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、kは0が好ましく、また、nは0.25～1.5が好ましい。

【0023】

(B) 活性エステル化合物としては、特開2004-277460号公報に開示されている活性エステル化合物を用いてもよく、また市販の活性エステル化合物を用いることもできる。市販されている活性エステル化合物としては、具体的には、ジシクロペンタジエニル構造を含む活性エステル系硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル系硬化剤が好ましく、なかでもナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、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がより好ましい。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、EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T(DIC(株)製)、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤としてEXB9416-70BK(DIC(株)製)、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル系硬化剤としてDC808(三菱化学(株)製)、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル系硬化剤としてYLH1026(三菱化学(株)製)、などが挙げられる。

10

【0024】

(B) 活性エステル化合物の含有量は、耐熱性の向上、さらにはスミア発生を抑制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、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。一方、ピール強度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、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましい。

20

【0025】

また、(A) エポキシ樹脂のエポキシ基数を1とした場合、樹脂組成物の機械特性を向上させるという点から、(B) 活性エステル化合物の反応基数は、0.2～2が好ましく、0.3～1.5がより好ましく、0.4～1が更に好ましい。ここで、「エポキシ樹脂のエポキシ基数」とは、樹脂組成物中に存在する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る。また、「反応基」とはエポキシ基と反応することができる官能基のことを意味し、「活性エステル化合物の反応基数」とは、樹脂組成物中に存在する活性エステル化合物の固形分質量を反応基当量で除した値を全て合計した値である。

30

【0026】

<(C) スミア抑制成分>

本発明において使用されるスミア抑制成分は、樹脂組成物の硬化物を穴あけ加工して粗化处理した後のピアホールのスミアを抑制することが出来る成分である。ここで、スミア抑制とは、穴あけ加工時に発生するスミア量を減らすことと、粗化处理時にスミアをより除去し易くすること、のどちらの意味も包含する。スミア抑制成分としては、有機系スミア抑制成分、無機系スミア抑制成分が挙げられ、絶縁信頼性向上の点で有機系スミア抑制成分が好ましい。具体的には、有機系スミア抑制成分としては、顔料、染料、ゴム粒子、酸化防止剤、赤外線吸収剤等が挙げられ、無機系スミア抑制成分としては、金属化合物粉、金属粉等が挙げられる。(C) スミア抑制成分としては、顔料、染料、ゴム粒子、酸化防止剤及び赤外線吸収剤からなる群より選択される1種以上を用いることが好ましい。これらのうち、スミア抑制能が優れ、ピール強度も優れるという点から、顔料及び/又はゴム粒子がより好ましく、顔料が更に好ましい。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。

40

【0027】

顔料としては、青色顔料、黄色顔料、赤色顔料、黒色顔料、緑色顔料等が挙げられる。

50

青色顔料としては、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジオキサジン系などの顔料が挙げられる。黄色顔料としては、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アントラキノン系などの顔料が挙げられる。赤色顔料としては、モノアゾ系、ジスアゾ系、アゾレーキ系、ベンズイミダゾロン系、ペリレン系、ジケトピロロピロール系、縮合アゾ系、アントラキノン系、キナクリドン系などの顔料が挙げられる。黒色顔料としては、カーボンブラック、黒鉛などが挙げられる。緑色顔料としては、フタロシアニン系などの顔料が挙げられる。顔料は、1種又は2種以上を併用してもよく、青色顔料、黄色顔料、赤色顔料、黒色顔料及び緑色顔料からなる群より選択される1種以上を適宜配合することができる。なかでも、絶縁信頼性を一層向上させることができる点から、青色顔料、黄色顔料、赤色顔料及び緑色顔料からなる群より選択される1種以上を用いることが好ましく、青色顔料、黄色顔料及び赤色顔料を混合してなる混合顔料を用いることがより好ましい。なお、青色顔料、黄色顔料及び赤色顔料を混合してなる混合顔料を調製する際には、穴あけ加工時のレーザーを効率良く吸収し、スミア発生をより抑制できるという観点から、青色顔料、黄色顔料及び赤色顔料の質量比は、2～6：5～9：6～10が好ましく、3～5：6～8：7～9がより好ましい。

10

【0028】

染料としては、アゾ（モノアゾ、ジスアゾ等）染料、アゾ－メチン染料、アントラキノン系染料、キノリン染料、ケトンイミン染料、フルオロン染料、ニトロ染料、キサンテン染料、アセナフテン染料、キノフタロン染料、アミノケトン染料、メチン染料、ペリレン染料、クマリン染料、ペリノン染料、トリフェニル染料、トリアリルメタン染料、フタロ

20

【0029】

ゴム粒子としては、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。

【0030】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。市販品としては、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（チバジャパン（株）製「IRGANOX 1010」）、2，2-チオ-ジエチレンビス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（チバジャパン（株）製「IRGANOX 1035」）、1，3，5-トリス〔〔3，5-ビス（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル〕メチル]-1，3，5-トリアジン-2，4，6（1H，3H，5H）-トリオン（チバジャパン（株）製「IRGANOX 3114」）等が挙げられる。

30

【0031】

赤外線吸収剤としては、フタロシアニン系化合物、アントラキノン化合物、ニッケル錯体、等が挙げられる。市販品としては、IR-14（日本触媒（株）製）、TX-HA-1（日本触媒（株）製）等が挙げられる。

40

【0032】

金属化合物粉としては、酸化チタン等のチタニア類、酸化マグネシウム等のマグネシア類、酸化鉄等の鉄酸化物、酸化ニッケル等のニッケル酸化物、二酸化マンガン、酸化亜鉛等の亜鉛酸化物、二酸化珪素、酸化アルミニウム、希土類酸化物、酸化コバルト等のコバルト酸化物、酸化錫等のスズ酸化物、酸化タングステン等のタングステン酸化物、炭化珪素、炭化タングステン、窒化硼素、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、希土類酸硫化物、またはこれらの混合物の粉末などが挙げられる。

50

【 0 0 3 3 】

金属粉としては、銀、アルミニウム、ビスマス、コバルト、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、パラジウム、アンチモン、ケイ素、錫、チタン、バナジウム、タングステン、亜鉛、またはこれらの合金若しくは混合物の粉末などが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

(C) スミア抑制成分の含有量は、硬化物性の低下を防止するという観点から、樹脂組成物中の不揮発成分 1 0 0 質量% に対して、1 0 質量% 以下が好ましく、5 質量% 以下がより好ましく、4 質量% 以下が更に好ましく、3 質量% 以下が更に一層好ましく、2 質量% 以下が殊更好ましい。また、スミア抑制能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 1 0 0 質量% に対して、0 . 0 0 1 質量% 以上が好ましく、0 . 0 1 質量% 以上がより好ましく、0 . 0 2 質量% 以上が更に好ましく、0 . 0 5 質量% 以上が更に一層好ましく、0 . 0 8 質量% 以上が殊更好ましく、0 . 1 質量% 以上が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

< (D) 無機充填材 >

本発明の樹脂組成物は、線熱膨張率を低下させる目的および粗化处理時のスミア除去性を向上させる目的で、さらに (D) 無機充填材を含有することができる。(D) 無機充填材としては、例えば、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、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。シリカとしては、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シリカが好ましい。これらは 1 種または 2 種以上組み合わせ使用してもよい。市販されている球状熔融シリカとして、(株) アドマテックス製「S O - C 2」、「S O - C 1」が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

(D) 無機充填材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、無機充填材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、無機充填材の総表面積を増大させることで穴あけ加工時のスミア発生を抑制させるという観点から、5 μ m 以下が好ましく、3 μ m 以下がより好ましく、1 μ m 以下が更に好ましく、0 . 7 μ m 以下が更に一層好ましく、0 . 5 μ m 以下が殊更好ましく、0 . 4 μ m 以下が特に好ましく、0 . 3 μ m 以下がとりわけ好ましい。一方、無機充填材の平均粒径の下限値は、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 . 0 1 μ m 以上が好ましく、0 . 0 3 μ m 以上がより好ましく、0 . 0 5 μ m 以上が更に好ましく、0 . 0 7 μ m 以上が殊更好ましく、0 . 1 μ m 以上が特に好ましい。上記無機充填材の平均粒径はミー (M i e) 散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的にはレーザー回折散乱式粒度分布測定装置により、無機充填材の粒度分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材を超音波により水中に分散させたものを好ましく使用することができる。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、(株) 堀場製作所製 L A - 5 0 0、7 5 0、9 5 0 等を使用することができる。

【 0 0 3 7 】

(D) 無機充填材の含有量は、特に制限されないが、樹脂組成物をフィルム形態としたときの可撓性が低下するのを防止するという観点から、樹脂組成物中の不揮発成分を 1 0 0 質量% とした場合、8 5 質量% 以下が好ましく、8 0 質量% 以下がより好ましく、7 5 質量% 以下が更に好ましい。また、絶縁層の熱膨張率を低くするという観点、無機充填材の総表面積を増大させることで穴あけ加工時のスミア発生を抑制させ、粗化处理時にはスミアを除去しやすくするという観点から、樹脂組成物中の不揮発成分を 1 0 0 質量% とし

た場合、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、70質量%以上が更に一層好ましい。

【0038】

(D)無機充填材は、耐湿性、分散性を向上させる観点から、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、メルカプ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されていることが好ましい。なかでも、無機充填材をオルガノシラザン化合物で表面処理後、さらにシランカップリング剤で表面処理することで、無機充填材の耐湿性や分散性が更に向上する。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。

10

【0039】

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メチルジエトキシシラン、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、tert-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ジメトキシシラン、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、1,1,3,3-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*-プロボ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、ジイソプロボキシチタンビス(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

20

30

40

50

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 - 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シ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。これらのなかでもアミノシラン系カップリング剤は耐湿性、分散性、硬化物の特性などに優れていて好ましく、オルガノシラザン化合物は樹脂ワニスの分散性向上に優れていて好ましい。表面処理剤の市販品としては、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）等が挙げられる。

10

【0040】

20

また、表面処理剤で表面処理された無機充填材は、溶剤（例えば、メチルエチルケトン）により洗浄処理した後の無機充填材の単位重量当たりのカーボン量を測定することができる。ここで、「無機充填材の単位重量当たりのカーボン量」とは、無機充填材 1 g に結合しているカーボン量（g）を百分率で表したものである。具体的には、溶剤として十分な量のMEKを表面処理材で表面処理された無機充填材に加えて、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無機充填材の単位重量当たりのカーボン量を測定することができる。カーボン分析計としては、堀場製作所製「EMIA - 320V」等を使用することができる。

【0041】

無機充填材の単位重量当たりのカーボン量は、無機充填材の分散性向上や硬化物の粗化処理後の二乗平均平方根粗さを安定させるという点で、0.02%以上が好ましく、0.05%以上がより好ましく、0.1%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、3%以下が好ましく、2%以下がより好ましく、1%以下が更に好ましい。

30

【0042】

< (E) 硬化促進剤 >

本発明の樹脂組成物は、硬化時間および硬化温度を調整する等の目的でさらに（E）硬化促進剤を含有することができる。（E）硬化促進剤としては、特に限定されないが、イミダゾール系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、有機ホスフィン化合物、有機ホスホニウム塩化合物等が挙げられる。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。

40

【0043】

イミダゾール系硬化促進剤としては、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

50

- [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 - 1 H - 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 種又は 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

10

【 0 0 4 4 】

アミン系硬化促進剤としては、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、 D B U 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 種又は 2 種以上組み合わせて使用してもよい。

【 0 0 4 5 】

有機ホスフィン化合物、有機ホスホニウム塩化合物としては、 T P P、 T P P - K、 T P P - S、 T P T P - S、 T B P - D A、 T P P - S C N、 T P T P - S C N (北興化学工業 (株) 商品名) 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。

20

【 0 0 4 6 】

(E) 硬化促進剤の含有量は、樹脂ワニスの保存安定性や硬化の効率化の点から、樹脂組成物中の不揮発成分 1 0 0 質量 % に対し、 0 . 0 1 ~ 3 質量 % が好ましく、 0 . 1 ~ 2 質量 % がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

< (F) 熱可塑性樹脂 >

発明の樹脂組成物には、さらに (F) 熱可塑性樹脂を含有させることにより、当該樹脂組成物から得られる樹脂ワニスの粘度を好適な範囲に調整することができ、硬化物の可撓性を高めることができる。熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、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、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリブタジエン樹脂、 A B S 樹脂等が挙げられる。なかでも、硬化物の可撓性を高め、密着性に寄与するという観点からフェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂が好ましく、フェノキシ樹脂がより好ましい。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。熱可塑性樹脂はガラス転移温度が 8 0 以上のものが好ましい。

30

【 0 0 4 8 】

熱可塑性樹脂の重量平均分子量は 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 0 の範囲であるのが好ましく、 1 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 の範囲であるのがより好ましく、 1 5 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 0 の範囲であるのが更に好ましく、 2 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 の範囲であるのが更に一層好ましい。この範囲内であることによりフィルム成型能や機械強度向上の効果が十分発揮され、エポキシ樹脂との相溶性を工場させることもできる。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 (G P C) 法 (ポリスチレン換算) で測定される。 G P C 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 L C - 9 A / R I D - 6 A を、カラムとして昭和電工 (株) 社製 S h o d e x K - 8 0 0 P / K - 8 0 4 L / K - 8 0 4 L を、移動相としてクロロホルム等を用いて、カラム温度 4 0 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。

40

【 0 0 4 9 】

50

フェノキシ樹脂としては、ビスフェノールA骨格、ビスフェノールF骨格、ビスフェノールS骨格、ビスフェノールアセトフェノン骨格、ノボラック骨格、ビフェニル骨格、フルオレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格、ノルボルネン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、アダマンタン骨格、テルペン骨格、トリメチルシクロヘキサン骨格から選択される1種以上の骨格を有するものが挙げられる。フェノキシ樹脂は2種以上を混合して用いてもよい。フェノキシ樹脂の末端はフェノール性水酸基、エポキシ基等のいずれの官能基でもよい。市販品としては、例えば、三菱化学(株)製1256、4250(ビスフェノールA骨格含有フェノキシ樹脂)、三菱化学(株)製YX8100(ビスフェノールS骨格含有フェノキシ樹脂)、三菱化学(株)製YX6954(ビスフェノールアセトフェノン骨格含有フェノキシ樹脂)が挙げられる。市販品としてはまた、新日鐵化学(株)製FX280、FX293、三菱化学(株)製YL7553、YL6954、YL6794、YL7213、YL7290、YL7482等が挙げられる。

10

【0050】

ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、電気化学工業(株)製、電化ブチラール4000-2、5000-A、6000-C、6000-EP、積水化学工業(株)製エスレックBHシリーズ、BXシリーズ、KSシリーズ、BLシリーズ、BMシリーズ等が挙げられる。ポリアイミド樹脂の具体例としては、新日本理化(株)製のポリアイミド「リカコートSN20」および「リカコートPN20」が挙げられる。また、2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を反応させて得られる線状ポリアイミド(特開2006-37083号公報記載のもの)、ポリシロキサン骨格含有ポリアイミド(特開2002-12667号公報、特開2000-319386号公報等に記載のもの)等の変性ポリアイミドが挙げられる。ポリアミドイミド樹脂の具体例としては、東洋紡績(株)製のポリアミドイミド「バイロマックスHR11NN」および「バイロマックスHR16NN」が挙げられる。また、日立化成工業(株)製のポリシロキサン骨格含有ポリアミドイミド「KS9100」、「KS9300」等の変性ポリアミドイミドが挙げられる。ポリエーテルスルホン樹脂の具体例としては、住友化学(株)製のポリエーテルスルホン「PES5003P」等が挙げられる。ポリスルホン樹脂の具体例としては、ソルベンアドバンスポリマーズ(株)製のポリスルホン「P1700」、「P3500」等が挙げられる。

20

【0051】

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、シート状積層材料の溶融粘度調整や樹脂ワニス粘度の調整の点から、樹脂組成物中の不揮発成分100質量%に対し、0.5~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。

30

【0052】

<(G)硬化剤>

本発明の樹脂組成物には、さらに(G)硬化剤を含有させることができる。これにより、樹脂組成物の硬化物の絶縁信頼性、ピール強度、機械特性を高めることができる。(G)硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を使用することができる。これらの中でも、スミア除去性の向上、誘電特性の向上という観点から、フェノール系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤が好ましい。

40

【0053】

フェノール系硬化剤としては、特に制限はないが、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等が挙げられる。例えば、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」(明和化成(株)製)、「NHN」、「CBN」、「GPH」(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」、「SN48

50

5」、「SN495」、「SN375」、「SN395」(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として「LA3018」、「LA7052」、「LA7054」、「LA1356」(DIC(株)製)等が挙げられる。フェノール系硬化剤は1種又は2種以上を併用してもよい。

【0054】

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、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、BA230、シアネート当量232)、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。

【0055】

ベンゾオキサジン系硬化剤としては、特に制限はないが、具体的に、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。

【0056】

樹脂組成物中の(G)硬化剤の含有量は特に限定されるものではないが、樹脂組成物の硬化物が脆くなるのを防止するという観点から、樹脂組成物中の不揮発成分100質量%に対して、0.5~10質量%が好ましく、1~6質量%がより好ましい。

【0057】

<その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲でマレイミド化合物、ビスアリルナジイミド化合物、ビニルベンジル樹脂、ビニルベンジエーテル樹脂などの熱硬化成分、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、オルペン、ベントン等の増粘剤、シリコン系、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、シランカップリング剤等の密着性付与剤、リン系化合物、水酸化金属物等の難燃剤、等を挙げることができる。

【0058】

本発明の樹脂組成物は、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、あるいはスーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌手段により混練または混合することにより、樹脂ワニスとして製造することができる。そして、本発明の樹脂組成物の硬化物は、低誘電正接化を達成でき、か

つ硬化物を穴あけ加工して粗化处理した後のビアホール内のスミアを抑制することができる。

【0059】

本発明の樹脂組成物の硬化物の誘電正接は、後述の<誘電正接の測定>に記載の方法により測定することができる。具体的には、空洞共振器摂動法により周波数5．8GHz、測定温度23℃で測定することができる。高周波での発熱防止、信号遅延および信号ノイズの低減という観点から、誘電正接は0．05以下が好ましく、0．04以下がより好ましく、0．03以下が更に好ましく、0．02以下が更に一層好ましく、0．01以下が殊更好ましい。一方、誘電正接の下限値は特に制限は無いが、0．001以上が好ましい。

10

【0060】

本発明の樹脂組成物の硬化物の二乗平均平方根粗さRqは、後述する<二乗平均平方根粗さ(Rq)の測定>に記載の測定方法により把握することができる。粗化处理後の絶縁層表面は、電気信号のロスを軽減するという点で、微細な凹凸になっているのが望まれる。絶縁層表面の凹凸の緻密さを現すものとして、二乗平均平方根粗さRqがある。この指標により、絶縁層表面の凹凸の単なる平均値ではなく、絶縁層表面が緻密な凹凸形状になっていることが分かる。具体的には、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、該絶縁層表面を粗化处理した後の該絶縁層表面の二乗平均平方根粗さRqは、500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下が更に好ましく、200nm以下が更に一層好ましく、100nm以下が殊更好ましい。また、下限値はメッキ導体層との良好な密着性を得るという点から、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、20nm以上が更に好ましい。

20

【0061】

本発明の樹脂組成物の硬化物のピール強度は、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。具体的には、樹脂組成物を硬化して絶縁層を形成し、粗化处理した後の該絶縁層表面にメッキして得られる導体層と該絶縁層とのピール強度が、0．3kgf/cm以上が好ましく、0．5kgf/cm以上がより好ましく、0．6kgf/cm以上が更に好ましい。一方、上限値は特に制限は無いが、一般的に1．2kgf/cm以下となる。

【0062】

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)、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、本発明の樹脂組成物においては、硬化物を穴あけ加工して粗化处理した後のビアホール内のスミアを抑制することができるので、ビアホール内のメッキ密着力が向上することで、ビアホール内のボイド発生を防止し、多段に形成された多層プリント配線板の絶縁層間の導通信頼性を確保することができる。つまり、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。

30

40

【0063】

<シート状積層材料>

(接着フィルム)

一実施形態において、本発明のシート状積層材料は接着フィルムである。該接着フィルムは、支持体上に樹脂組成物層が形成されたものである。該接着フィルムは、当業者に公

50

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。

【0064】

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、カルピトールアセテート等の酢酸エステル類、セロソルブ、ブチルカルピトール等のカルピトール類、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種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0065】

乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層における有機溶剤の含有量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。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30～60質量%の有機溶剤を含むワニスを50～150℃で3～10分間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。

【0066】

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5～70μmの範囲であるので、樹脂組成物層は10～100μmの厚さを有するのが好ましい。薄膜化の観点から、15～80μmがより好ましい。

20

【0067】

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。中でも、汎用性の点から、プラスチックフィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムがより好ましい。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。

30

【0068】

支持体の厚さは特に限定されないが、支持体上から穴あけ加工を行う場合に、レーザー照射のエネルギーが大きい場合にも樹脂残渣が残りにくくなり、スミアの発生を抑制できるという点で、10μm以上が好ましく、20μm以上がより好ましく、30μm以上が更に好ましい。また、コストパフォーマンス向上や支持体上から穴あけを行う場合に効率的な穴あけを行うことができるという観点から、150μm以下が好ましく、100μm以下がより好ましく、50μm以下が更に好ましい。

【0069】

40

樹脂組成物層の支持体が密着している面の反対側の面には、支持体に準じた保護フィルムをさらに積層することができる。この場合、接着フィルムは、支持体と、該支持体の上に形成された樹脂組成物層と、該樹脂組成物層の上に形成された保護フィルムとを含む。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、1～40μmである。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを防止することができる。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。

【0070】

（プリプレグ）

一実施形態において、本発明のシート状積層材料はプリプレグである。該プリプレグは、本発明の樹脂組成物を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

50

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。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。そして支持体上にプリプレグが形成されたものが好適である。

【0071】

ホットメルト法は、樹脂組成物を有機溶剤に溶解することなく、支持体上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を調製し、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。また、接着フィルムをシート状補強基材の両面から加熱、加圧条件下、連続的に熱ラミネートすることで調製することもできる。支持体や保護フィルム等も接着フィルムと同様に用いることができる。

【0072】

<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。

【0073】

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。

【0074】

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。好適な一実施形態では、真空ラミネート法により減圧下で、本発明のシート状積層材料を、回路基板にラミネートする。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70～140℃、圧着圧力（ラミネート圧力）を好ましくは1～11kgf/cm²（9.8×10⁴～107.9×10⁴N/m²）とし、圧着時間（ラミネート時間）を好ましくは5～180秒間とし、空気圧20mmHg（26.7hPa）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、パ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。

【0075】

シート状積層材料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、樹脂組成物を熱硬化して絶縁層を形成する。これにより、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、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150～220℃で20～180分間、より好ましくは160～210℃で30～120分間の範囲で選択される。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。

【0076】

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 1×10^{-2} MPa以下、好ましくは 1×10^{-3} 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 $70 \sim 150$ 、圧力が $1 \sim 15$ kgf/cm²の範囲で行い、2段階目のプレスを、温度が $150 \sim 200$ 、圧力が $1 \sim 40$ kgf/cm²の範囲で行うのが好ましい。各段階の時間は $30 \sim 120$ 分で行うのが好ましい。このように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

【0077】

次いで、回路基板上に形成された絶縁層に穴あけ加工を行ってビアホール、スルーホールを形成する。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の方法を組み合わせて行うことができる。中でも、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。また、本発明のシート状積層材料を回路基板に積層し、樹脂組成物層を熱硬化して絶縁層を形成し、回路基板上に形成された絶縁層に支持体上から穴あけ加工してビアホールを形成することで多層プリント配線板を製造することが好ましく、穴あけ加工後に支持体を剥離することが好ましい。このように、支持体上から穴あけ加工してビアホールを形成することにより、スミアの発生を抑制することができる。また、多層プリント配線板の薄型化に対応するため、ビアホールのトップ径(直径)は $15 \sim 70$ μmが好ましく、 $20 \sim 65$ μmがより好ましく、 $25 \sim 60$ μmが更に好ましい。

20

【0078】

次いで、絶縁層表面の粗化处理を行う。乾式の粗化处理としてはプラズマ処理等が挙げられ、湿式の粗化处理としては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方法が挙げられる。乾式、湿式のいずれの粗化处理を採用してもよいが、湿式の粗化处理の方が、絶縁層表面に凸凹のアンカーを形成しながら、ビアホール内のスミアを除去することができる点で好ましい。膨潤液による膨潤処理は、絶縁層を $50 \sim 80$ で $5 \sim 20$ 分間(好ましくは $55 \sim 70$ で $8 \sim 15$ 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)製のスウェリング・ディップ・セキュリガンSP(Swelling Dip Securigant SP)、スウェリング・ディップ・セキュリガンSBU(Swelling Dip Securigant 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 $60 \sim 80$ で $10 \sim 30$ 分間(好ましくは $70 \sim 80$ で $15 \sim 25$ 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 $5 \sim 10$ 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 セキュリガンSP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、絶縁層を $30 \sim 50$ で $3 \sim 10$ 分間(好ましくは $35 \sim 45$ で $3 \sim 8$ 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

30

40

50

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・セキュリティＰが挙げられる。

【００７９】

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。湿式メッキとしては、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方法、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る。そして、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を製造することができる。本発明においては、スミアの発生が抑制されるため、層間の導通信頼性を確保することができる。そのため、本発明のシート状積層材料は多層プリント配線板のビルドアップ層を形成するために好適に使用することができる。

10

【００８０】

<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。

20

【００８１】

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、パ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。

【実施例】

【００８２】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、これらは本発明をいかなる意味においても制限するものではない。なお、以下の記載において、「部」は「質量部」を意味する。

30

【００８３】

<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。

【００８４】

<スミア評価>

各実施例および各比較例で得られた接着フィルムについて、以下に従ってスミア（樹脂残渣）の評価を行った。

【００８５】

40

（１）回路基板の作製

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０．８mm、松下電工（株）製Ｒ５７１５ＥＳ）の両面にエッチングにより回路パターンを形成し、さらにマイクロエッチング剤（メック（株）製ＣＺ８１００）で粗化処理を行い、回路基板を作製した。

【００８６】

（２）接着フィルムのラミネート

各実施例および各比較例で作製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（商品名、名機（株）製）を用いて、上記（１）で作製した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

50

後 100、30 秒間、圧力 0.74 MPa で圧着させることにより行った。

【0087】

(3) 樹脂組成物層の硬化

実施例 1～8 及び比較例 1 においては、ラミネートされた接着フィルムから PET フィルムを剥離し、170、30 分間の硬化条件で樹脂組成物層を硬化して、絶縁層を形成した。実施例 9 においては、PET フィルムを剥離せず、170、30 分間の硬化条件で樹脂組成物層を硬化して、絶縁層を形成した。

【0088】

(4) ピアホール形成

松下溶接システム(株)製 CO₂ レーザー加工機(YB-HCS03T04)を使用し、周波数 1000 Hz でパルス幅 13 μ秒、ショット数 3 の条件で絶縁層を穴あけして、絶縁層表面におけるピアホールのトップ径(直径)が 60 μm のピアホールを形成した。実施例 9 においては、その後 PET フィルムを剥離した。

【0089】

(5) 粗化处理

回路基板を、膨潤液であるアトテックジャパン(株)のスエリングディップ・セキュリティガント P に 60 で 10 分間浸漬した。次に、粗化液(酸化剤)である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: 60 g/L、NaOH: 40 g/L の水溶液)に 80 で 20 分間浸漬した。最後に、中和液であるアトテックジャパン(株)のリダクションソリューション・セキュリティガント P に 40 で 5 分間浸漬した。

【0090】

(6) ピアホール底部の残渣評価

ピアホール底部の周囲を走査電子顕微鏡(SEM)にて観察し、得られた画像からピアホール底部の壁面からの最大スミア長を測定した。は最大スミア長が 2 μm 未満、は最大スミア長が 2 μm 以上 3.5 μm 未満、は最大スミア長が 3.5 μm 以上 5 μm 未満、× は最大スミア長が 5 μm 以上を表す。

【0091】

<メッキ導体層の引き剥がし強さ(ピール強度)の測定、二乗平均平方根粗さ(Rq)の測定、及び絶縁信頼性の評価>

(1) 積層板の下地処理

内層回路の形成され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 μm、残銅率 60%、基板厚み 0.3 mm、松下電工(株)製 R5715ES)の両面をメック(株)製 CZ8100 に浸漬して銅表面の粗化处理を行った。

【0092】

(2) 接着フィルムのラミネート

各実施例及び各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 MVL P-500((株)名機製作所製、商品名)を用いて、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 13 hPa 以下とし、その後 30 秒間、100、圧力 0.74 MPa で圧着させることにより行った。

【0093】

(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 PET フィルムを剥離し、170、30 分間の硬化条件で樹脂組成物を硬化した。

【0094】

(4) 粗化处理

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エリングディップ・セキュリティガント P に 60 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(KMnO₄: 60 g/L、NaOH: 40 g/L の水溶液)に 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)のリダクションソリューション・セキュリティガント

10

20

30

40

50

Pに40で5分間浸漬した。この粗化処理後の積層板をサンプルAとした。

【0095】

(5) セミアディティブ工法によるメッキ形成

絶縁層表面に回路を形成するために、積層板を、 $PdCl_2$ を含む無電解メッキ用溶液に浸漬し、次に無電解銅メッキ液に浸漬した。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、30 μm の厚さで導体層を形成した。次に、アニール処理を180にて60分間行った。この積層板をサンプルBとした。

【0096】

(6) 二乗平均平方根粗さ(Rq値)の測定

サンプルAについて、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121 $\mu m \times 92 \mu m$ として得られる数値により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値とした。

【0097】

(7) メッキ導体層の引き剥がし強さ(ピール強度)の測定

サンプル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。

【0098】

(8) 絶縁信頼性の評価

円形に切り抜いたレジストテープ(日東電工(株)製、エレップマスキングテープ N380)をサンプルBの導体層上に貼り、塩化第二鉄水溶液にて、30分間浸漬させた。レジストテープの貼っていない部分の導体層を除去し、絶縁層上に円形の導体層が形成された評価基板を作製した。その後、絶縁層の一部分を削ることにより下地の銅箔を露出させた。そして、露出させた銅箔と円形の導体層とを配線(ワイヤー)で接続させた。評価基板の配線に直流電源((株)高砂製作所製、TP018-3D)を接続し、130、85%RHの条件で、200時間、3.3Vの電圧を与えた。200時間後に抵抗値を測定し、抵抗値が 1.0×10^8 以上のものを「 \square 」とし、 1.0×10^7 以上 1.0×10^8 未満のものを「 Δ 」とし、 1.0×10^7 未満のものを「 \times 」とした。

【0099】

< 誘電正接の測定 >

各実施例および各比較例で得られた接着フィルムを190で90分間熱硬化させて、PETフィルムを剥離してシート状の硬化物を得た。その硬化物を、幅2mm、長さ80mmの試験片に切断し、関東電子応用開発(株)製空洞共振器振動法誘電率測定装置CP521およびアジレントテクノロジー(株)製ネットワークアナライザーE8362Bを使用して、空洞共振器振動法で測定周波数5.8GHzにて誘電正接($\tan \delta$)の測定を行った。2本の試験片について測定を行い、平均値を算出した。

【0100】

(実施例1)

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「828US」)10部と、ビスフェニル型エポキシ樹脂(エポキシ当量291、日本化薬(株)製「NC3000H」)20部とをメチルエチルケトン(以下「MEK」と略称する。)15部、シクロヘキサノン15部に攪拌しながら加熱溶解させた。そこへ、活性エステル化合物(DIC(株)製「HPC8000-65T」、活性エステル当量223、固形分65%のトルエン溶液)28部、トリアジン含有クレゾールノボラック樹脂(DIC(株)製「LA3018-50P」、フェノール当量151、固形分50%の2-メトキシプロパノール溶液)7部、硬化促進剤(広栄化学工業(株)製、「4-ジメチルアミノピリジン」)0.1部、球形シリカ(平均粒径0.5 μm 、アミノシラン処理付「SO-C2

10

20

30

40

50

」、(株)アドマテックス製、単位重量あたりのカーボン量0.18%)140部、フェノキシ樹脂(YL7553BH30、固形分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液、重量平均分子量40000)7部、青色顔料(大日精化(株)製、シアニンブルー4920)0.04部、黄色顔料(BASF(株)製、パリオトロールイエローK1841)0.07部、赤色顔料(クラリアントジャパン(株)製、PV Fast Pink E01)0.08部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して、樹脂ワニスを作製した。次に、かかる樹脂ワニスをポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ38 μ m、以下「PETフィルム」と略称する。)上に、乾燥後の樹脂厚みが40 μ mとなるようにダイコーターにて塗布し、80~120(平均100)で6分間乾燥させて、シート状の接着フィルムを得た。

10

【0101】

(実施例2)

実施例1の青色顔料0.04部、黄色顔料0.07部、赤色顔料0.08部を、青色顔料0.4部、黄色顔料0.66部、赤色顔料0.84部に変更したこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

【0102】

(実施例3)

実施例1の青色顔料0.04部、黄色顔料0.07部、赤色顔料0.08部を、青色顔料0.9部、黄色顔料1.4部、赤色顔料1.6部に変更したこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

20

【0103】

(実施例4)

実施例1の青色顔料0.04部、黄色顔料0.07部、赤色顔料0.08部を、カーボンブラック3部に変更したこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

【0104】

(実施例5)

実施例1の青色顔料0.04部、黄色顔料0.07部、赤色顔料0.08部を、ゴム粒子(ガンツ化成(株)製「AC3816N」)3.5部に変更したこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

30

【0105】

(実施例6)

実施例1の青色顔料0.04部、黄色顔料0.07部、赤色顔料0.08部を、酸化防止剤(BASF(株)製「IRGANOX1010」)3.5部に変更したこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

【0106】

(実施例7)

実施例1の青色顔料0.04部、黄色顔料0.07部、赤色顔料0.08部を、赤外線吸収剤((株)日本触媒製「IR-14」)3.5部に変更したこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

40

【0107】

(実施例8)

実施例2の球形シリカ(平均粒径0.5 μ m、アミノシラン処理付「SO-C2」、(株)アドマテックス製、単位重量あたりのカーボン量0.18%)140部を、球形シリカ(平均粒径0.25 μ m、アミノシラン処理付「SO-C1」、(株)アドマテックス製、単位重量あたりのカーボン量0.8%)100部に変更したこと以外は、実施例2と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例1と同様にして接着フィルムを得た。

50

【 0 1 0 8 】

(実施例 9)

実施例 2 と同様の接着フィルムを用いた。

【 0 1 0 9 】

(比較例 1)

実施例 1 の青色顔料 0 . 0 4 部、黄色顔料 0 . 0 7 部、赤色顔料 0 . 0 8 部を添加しないこと以外は、実施例 1 と全く同様にして樹脂ワニスを作製した。次に実施例 1 と同様にして接着フィルムを得た。

【 0 1 1 0 】

結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 1 】

【 表 1 】

不揮発成分換算	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1
(A) 828US	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NC3000H	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(B) HPC8000-65T	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
(C) シアニル-4920	0.04	0.4	0.9					0.4	0.4	
ハリオローイルエロ-K1841	0.07	0.66	1.4					0.66	0.66	
PV Fast Pink E01	0.08	0.84	1.6					0.84	0.84	
カーボンブラック				3						
AC3816N					3.5					
IRGANOX1010						3.5				
IR-14							3.5			
(D) SO-C2	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
SO-C1								100		
(E) DMAP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(F) YL7553BH30	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
(G) LA3018-50P	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
(A) 成分(wt%)	15.5	15.3	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	19.3	15.3	15.5
(B) 成分(wt%)	6.1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.6	6.0	6.1
(C) 成分(wt%)	0.1	1.0	2.0	1.5	1.8	1.8	1.8	1.2	1.0	0.0
(D) 成分(wt%)	72	72	71	71	71	71	71	64	72	72
スミア評価	○	◎	◎○	○	○	○	○	◎○	◎○	×
ピール強度 (kgf)	0.6	0.55	0.55	0.55	0.6	0.55	0.55	0.5	0.55	0.6
誘電正接	0.0052	0.0052	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0052	0.0052
絶縁信頼性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
Rq	50	50	80	80	100	90	100	40	50	50

【 0 1 1 2 】

表 1 から明らかなように実施例においては、低誘電正接であり、かつビアホール内のスミア抑制に優れていることがわかる。さらに、実施例 1 ～ 3、5 ～ 9 では絶縁信頼性も特に優れた結果となり、実施例 3、8、9 ではスミアが一段と抑制された結果となった。一方、比較例 1 は誘電正接は低いものの、スミアが残ってしまう結果となった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 3 】

樹脂組成物の硬化物の低誘電正接化を達成でき、かつ硬化物を穴あけ加工して粗化处理

10

20

30

40

50

した後のビアホール内のスミアを抑制することができる樹脂組成物、シート状積層材料、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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 K	5/3412	(2006.01)	C 0 8 K	5/3412	
H 0 5 K	3/46	(2006.01)	H 0 5 K	3/46	T
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	3/46	B
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 R
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 S
			H 0 5 K	3/46	Q

(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

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 7 1 5 0 1 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 3 0 9 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 9 5 8 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 2 3 6 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8