

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5672694号  
(P5672694)

(45) 発行日 平成27年2月18日 (2015. 2. 18)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>CO8J</b> 5/18 (2006.01)	CO8J	5/18	CEZ
<b>B32B</b> 27/38 (2006.01)	B32B	27/38	
<b>B32B</b> 15/08 (2006.01)	B32B	15/08	U
<b>H05K</b> 1/03 (2006.01)	B32B	15/08	J
<b>CO8K</b> 3/34 (2006.01)	H05K	1/03	610L
請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2009-285049 (P2009-285049)  
 (22) 出願日 平成21年12月16日 (2009. 12. 16)  
 (65) 公開番号 特開2011-126963 (P2011-126963A)  
 (43) 公開日 平成23年6月30日 (2011. 6. 30)  
 審査請求日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(73) 特許権者 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (72) 発明者 岡田 亮一  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
 ベークライト株式会社内  
 審査官 増田 亮子

(56) 参考文献 国際公開第2010/082658 (W  
 O, A1)

最終頁に続く

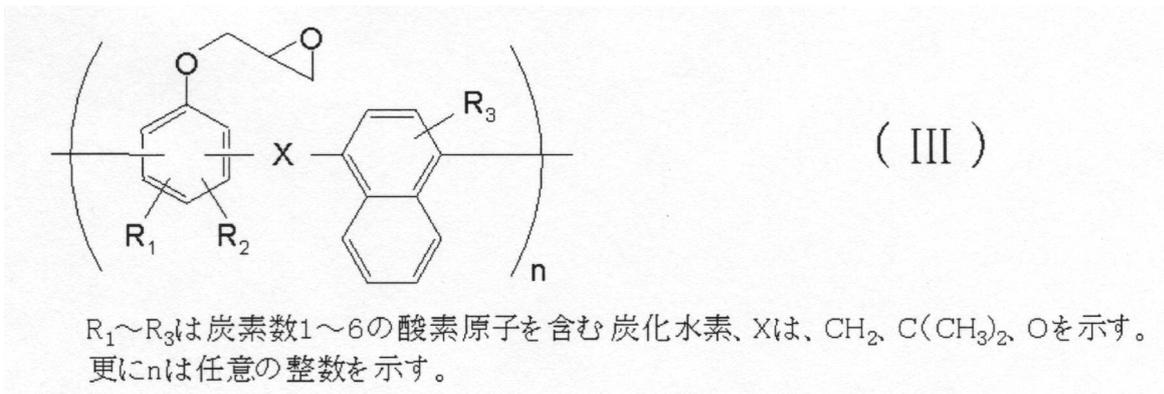
(54) 【発明の名称】 樹脂シート、プリント配線板、および半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂、(B) 下記一般式(3)で表されるナフトレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、及び(C) 無機充填材を必須成分とする樹脂組成物からなる絶縁樹脂層を基材上に形成してなることを特徴とする樹脂シート。

【化1】



【請求項2】

前記(A) ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂は、樹脂組成物全体の5~60重量%である請求項1に記載の樹脂シート。

## 【請求項 3】

前記(C)無機充填材は、平均粒径0.01~5μmの無機充填材である請求項1または2のいずれか一項に記載の樹脂シート。

## 【請求項 4】

前記(C)無機充填材は、球状シリカ、焼成タルク及び一水和アルミナからなる群より選ばれる少なくとも1種の無機充填材である請求項1ないし3のいずれか一項に記載の樹脂シート。

## 【請求項 5】

前記(C)無機充填材は、樹脂組成物全体の30~80重量%である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の樹脂シート。

10

## 【請求項 6】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の樹脂シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなるプリント配線板、

## 【請求項 7】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載の樹脂シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形したのち、デスミア、無電解メッキ、電解メッキ工程を含む回路形成プロセスを用いて回路形成された回路を有するプリント配線板。

## 【請求項 8】

請求項6、または7に記載のプリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体装置。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、樹脂シート、プリント配線板、および半導体装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の電子機器において、より高速伝送化、高密度集積化が進んでおり、これらの電子機器に用いられるプリント配線板はビルドアップ方式のプリント配線板が多く採用されている。

30

## 【0003】

また、プリント配線板は、高密度集積化、薄型化が進んでいるが、薄くすることで強度が低下するという問題が生じている。前記問題を解決すべく、熱硬化性樹脂を用いた樹脂組成物をガラス布に含浸させたプリプレグをプリント配線板の絶縁樹脂層に用いる検討がなされている(特許文献1、2)。しかし、プリプレグを薄くした場合、積層時にプリプレグ上の樹脂厚みが均一とならず、平坦性を保てないため、後の微細配線加工ができない問題があった。また、レーザー照射によるビアの小径化が難しいこと、レーザー開孔が不十分であるために絶縁層間の接続信頼性が低下することなどの問題もあった。そのため、プリント配線板のさらなる薄型化、高密度化の要求に伴い、ガラス布等に含浸させたプリプレグを用いることなく、ハンドリング性、および成形性が容易であることに加え、多層プリント配線板の絶縁層として用いた場合、高強度、および絶縁層間の接続信頼性に優れ、半導体装置に用いた場合、反りが小さく、実装信頼性に優れた絶縁性の樹脂シートが必要とされている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2002-305374号公報

【特許文献2】特開2003-73543号公報

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

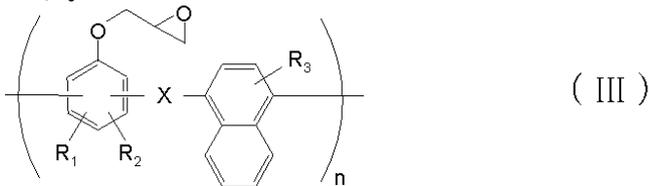
本発明の目的は、ハンドリング性、および成形時の流動性に優れ、低線熱膨張係で低吸水の絶縁層となる樹脂シートを提供する。また、本発明の樹脂シートを用いた信頼性に優れた薄型で、微細配線回路形成が可能なプリント配線板、更には前記プリント配線板を用いた信頼性に優れた半導体装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

このような目的は、下記[1]～[8]に記載の本発明により達成される。

[1] (A) ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂、(B) 下記一般式(3)で表されるナフタレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂、及び(C) 無機充填材を必須成分とする樹脂組成物からなる絶縁樹脂層を基材上に形成してなることを特徴とする樹脂シート。



$R_1 \sim R_3$ は炭素数1～6の酸素原子を含む炭化水素、Xは、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、Oを示す。  
更にnは任意の整数を示す。

[2] 前記(A) ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂は、樹脂組成物全体の5～60重量%である[1]に記載の樹脂シート。

[3] 前記(C) 無機充填材は、平均粒径0.01～5 $\mu\text{m}$ の無機充填材である[1]または[2]のいずれか一項に記載の樹脂シート。

[4] 前記(C) 無機充填材は、球状シリカ、焼成タルク及び一水和アルミナからなる群より選ばれる少なくとも1種の無機充填材である[1]ないし[3]のいずれか一項に記載の樹脂シート。

[5] 前記(C) 無機充填材は、樹脂組成物全体の30～80重量%である[1]ないし[4]のいずれか一項に記載の樹脂シート。

[6] [1]ないし[5]のいずれか一項に記載の樹脂シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形してなるプリント配線板、

[7] [1]ないし[6]のいずれか一項に記載の樹脂シートを、内層回路板の片面または両面に重ね合わせて加熱加圧成形したのち、デスミア、無電解メッキ、電解メッキ工程を含む回路形成プロセスを用いて回路形成された回路を有するプリント配線板、

[8] [6]、または[7]に記載のプリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体装置。

## 【発明の効果】

【0007】

本発明の樹脂シートは、ハンドリング性、および成形性が容易であることに加え、プリント配線板の絶縁層として用いた場合、高強度、および絶縁層間の接続信頼性に優れ、半導体装置に用いた場合、反りが小さく、実装信頼性に優れた絶縁性に優れる。

## 【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に、本発明の樹脂シート、プリント配線板、および半導体装置について詳細に説明する。

【0009】

まず、本発明の樹脂シートについて説明する。

【0010】

本発明の樹脂シートの樹脂層を形成する樹脂組成物は、(A) ジシクロペンタジエン型

10

20

30

40

50

シアネート樹脂（以下、（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂と称することがある。）、（Ｂ）エポキシ樹脂、及び（Ｃ）無機充填材を必須成分とする。

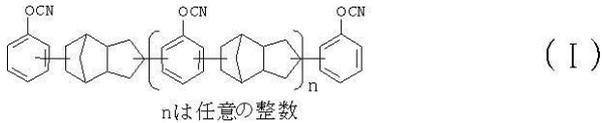
【００１１】

前記（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂は、特に限定されないが、例えばハロゲン化シアン化合物とジシクロペンタジエン型フェノールとを反応させ、必要に応じて加熱等の方法により得ることができる。ＤＣＰＤ型シアネート樹脂を用いることにより、硬化後はトリアジン環架橋構造による低線膨張率と、分子骨格由来の低吸水性、また、誘電特性に優れた硬化物を得ることが出来る。また、低吸水性によって、吸湿耐熱性も向上する。（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂としては、例えば式（Ｉ）で示されるものを使用することができる。

10

【００１２】

【化１】



【００１３】

前記式（Ｉ）で示されるＤＣＰＤ型シアネート樹脂のnは、特に限定されないが、１～１０が好ましく、特に１～７が好ましい。これより少ないとＤＣＰＤ型シアネート樹脂は結晶化しやすくなり、汎用溶媒に対する溶解性が比較的低下するため、取り扱いが困難となる場合がある。また、これより多いと架橋密度が高くなりすぎ、吸水性の低下や、硬化物が脆くなるなどの現象を生じる場合がある。

20

【００１４】

前記（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量 $5.0 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^3$ が好ましく、特に $6.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$ が好ましい。前記下限値より小さいと樹脂シートを作製した場合にタック性が生じ、連続ロール状に樹脂シートを作製した場合ブリード現象が起こる可能性がある。また、前記上限値より大きいと反応が速くなりすぎ、成形不良を生じたり、プリント配線板に用いた場合樹脂層と樹脂層の層間ピール強度が低下したりする場合がある。

【００１５】

なお、前記（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂は、プレポリマー化したものも用いることができる。すなわち、（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂を単独で用いてもよいし、重量平均分子量の異なるシアネート樹脂を併用したり、（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂とそのプレポリマーとを併用したりすることもできる。

30

ここでプレポリマーとは、通常、上記シアネート樹脂を加熱反応などにより、例えば３量化することで得られるものであり、エポキシ樹脂組成物の成形性、流動性を調整するために好ましく使用されるものである。プレポリマーは、特に限定されないが、例えば、３量化率が２０～５０重量％であるものを用いることが好ましい。この３量化率は、例えば赤外分光分析装置を用いて求めることができる。あるいは、分子骨格の異なるその他のシアネート樹脂と併用することもできる。その他のシアネート樹脂としては、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールＡ型シアネート樹脂、ビスフェノールＥ型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールＦ型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂等を挙げることができる。

40

【００１６】

前記（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の５～６０重量％が好ましく、特に１０～５０重量％が好ましい。ＤＣＰＤ型シアネート樹脂及び／またはそのプレポリマーが前記下限値未満では、耐熱性や低熱膨張化する効果が低下する場合があり、前記上限値を超えると架橋密度が高くなり自由体積が増えるため耐湿性が低下する場合がある。

【００１７】

前記樹脂組成物は、（Ａ）ＤＣＰＤ型シアネート樹脂のほかに、シアネート樹脂を併用

50

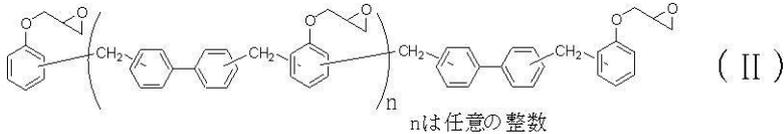
することもできる。中でもノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂を併用することが好ましい。

【0018】

本発明の樹脂シートの樹脂層を形成する樹脂組成物は、(B)ナフタレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂を必須成分とする。前記前記ナフタレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂は、例えば式(III)で示すことができる。

【0019】

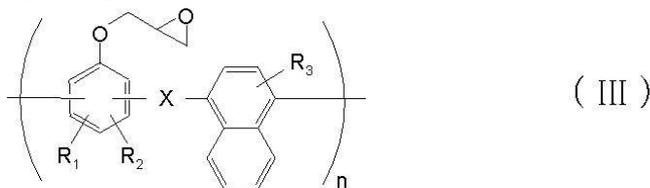
【化2】



10

【0020】

【化3】



20

$R_1 \sim R_3$ は炭素数1~6の酸素原子を含む炭化水素、Xは、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、Oを示す。  
更にnは任意の整数を示す。

【0021】

(A)DCPD型シアネート樹脂と前記式(III)で示されるナフタレン変性フェノールノボラック型エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物を用い樹脂シートを作製した場合、低吸水性であり、プレッシャー・クッカー・テスト(PCT)においても低い吸水率性を達成することができる。

【0022】

前記(B)エポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ が好ましく、特に $8.0 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^4$ が好ましい。重量平均分子量が、前記下限値より小さいと、樹脂シートを作製した場合にタック性が生じ、作業性が低下する。また、連続ロール状に樹脂シートを作製した場合ブリード現象が起こる可能性がある。前記上限値より大きいと熔融粘度が高くなり成形不良を生じたり、プリント配線板に用いた場合、絶縁層と絶縁層の層間ピール強度が低下したりする場合がある。

30

【0023】

前記(B)エポキシ樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物全体の1~55重量%が好ましく、特に2~40重量%が好ましい。樹脂が前記下限値未満では、シアネート樹脂の反応性が低下したり、得られる製品の耐湿性が低下したり場合があり、前記上限値を超えると耐熱性が低下する場合がある。

40

【0024】

本発明の樹脂シートの樹脂層を形成する樹脂組成物は、(C)無機充填材を必須成分とする。前記(C)無機充填材は、特に限定されないが、例えば、タルク、アルミナ、ガラス、シリカ、ベーマイト、マイカ等を挙げることができる。これにより、低熱膨張化、及び難燃性の向上が図られる。また、前述した(A)DCPD型シアネート樹脂と(C)無機充填材との組合せにより、樹脂層の弾性率を高くすることができる。(C)無機充填材は、シリカが好ましく、低熱膨張率にする点で熔融シリカが優れる。一方、タルクと一水和アルミナが高温まで分解しない点、難燃性に優れる点で好ましい。

【0025】

前記(C)無機充填材の形状は、特に限定されないが、例えば、破碎状、板状、球状等

50

が挙げられる。成形時の流動性を確保するために樹脂組成物の熔融粘度を下げるには球状の無機充填材を用いることが好ましい。なお、形状は、その目的、用途、性能に応じて選択できる。

【0026】

前記(C)無機充填材の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。無機充填材の粒径が前記下限値より小さいとワニスの粘度が高くなるため、プリプレグ作製時の作業性に影響を与える場合がある。また、前記上限値より大きいと、ワニス中で無機充填剤の沈降等の現象が起こることがある。

【0027】

前記(C)無機充填材の含有量は、樹脂組成物全体の30～80重量%が好ましく、特に40～70重量%が好ましい。無機充填材が前記範囲内であると低熱膨張であり、高い難燃性と高い耐熱性をすべて満たすことができる。

【0028】

本発明の樹脂シートの樹脂層を形成する樹脂組成物は、特に限定されないが、樹脂成分としてさらにフェノール樹脂を用いることができる。フェノール樹脂としては、特に限定されないが、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、アリアルアルキレン型フェノール樹脂等が挙げられる。

【0029】

本発明の樹脂シートの樹脂層を形成する樹脂組成物は、製膜性樹脂を含有してもよい。製膜性樹脂を用いた場合、樹脂シートを製造する際の製膜性やハンドリング性が、さらに向上する点で好ましい。

【0030】

上記製膜性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、フェノキシ系樹脂、ビスフェノールF系樹脂、オレフィン系樹脂、ビニルエステル樹脂、メラミン樹脂等の他の熱硬化性樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、およびポリエーテルスルホン樹脂等が挙げられる。製膜性樹脂として、これらの中の誘導体も含めて1種類を単独で用いることもできるし、異なる重量平均分子量を有する2種類以上を併用したり、1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーを併用したりすることもできる。これらの中でも、フェノキシ系樹脂が好ましい。これにより、耐熱性および難燃性を向上させることができる。

【0031】

上記フェノキシ樹脂として、特に限定はされないが、例えば、ビスフェノールA骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールF骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールS骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールM骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールP骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールZ骨格を有するフェノキシ樹脂等ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂、ノボラック骨格を有するフェノキシ樹脂、アントラセン骨格を有するフェノキシ樹脂、フルオレン骨格を有するフェノキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノキシ樹脂、ノルボルネン骨格を有するフェノキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフェノキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。

またフェノキシ樹脂として、これら中の骨格を複数種類有した構造を用いることもできるし、それぞれの骨格の比率が異なるフェノキシ樹脂を用いることができる。さらに異なる骨格のフェノキシ樹脂を複数種類用いることもできるし、異なる重量平均分子量を有するフェノキシ樹脂を複数種類用いたり、それらのプレポリマーを併用したりすることもできる。

【0032】

これらの中でも、ビフェニル骨格と、ビスフェノールS骨格とを有するフェノキシ樹脂を用いることができる。これにより、ビフェニル骨格が有する剛直性によりガラス転移温度を高くすることができるとともに、ビスフェノールS骨格により、多層プリント配線板を製造する際のメッキ金属の付着性を向上させることができる。

10

20

30

40

50

また、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するフェノキシ樹脂を用いることができる。これにより、多層プリント配線板の製造時に内層回路基板への密着性を向上させることができる。さらに、上記ビフェニル骨格とビスフェノールS骨格とを有するフェノキシ樹脂と、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するフェノキシ樹脂とを併用してもよい。

**【0033】**

上記製膜性樹脂の分子量としては特に限定されないが、重量平均分子量が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ であることが好ましい。さらに好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^4$ である。製膜性樹脂の重量平均分子量が上記下限値未満であると、製膜性を向上させる効果が充分でない場合がある。一方、上記上限値を超えると、製膜性樹脂の溶解性が低下する場合がある。製膜性樹脂の重量平均分子量を上記範囲内とすることにより、これらの特性のバランスに優れたものとすることができる。

10

**【0034】**

製膜性樹脂の含有量としては特に限定されないが、樹脂組成物全体の1~30重量%であることが好ましい。さらに好ましくは4~20重量%である。製膜性樹脂の含有量が上記下限値未満であると、製膜性を向上させる効果が充分でないことがある。一方、上記上限値を超えると、相対的にシアネート樹脂の含有量が少なくなるため、低熱膨張性を付与する効果が低下することがある。製膜性樹脂の含有量を上記範囲内とすることにより、これらの特性のバランスに優れたものとすることができる。

**【0035】**

前記樹脂組成物は、さらに、カップリング剤を用いることができる。カップリング剤は、(A)DCPD型シアネート樹脂、および/または(B)エポキシ樹脂樹脂と(C)無機充填剤との界面の濡れ性を向上させることにより、基材に対して均一な樹脂組成物からなる樹脂層を定着させることができる。カップリング剤としては通常用いられるものなら何でも使用できるが、これらの中でもエポキシシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アミノシランカップリング剤及びシリコンオイル型カップリング剤の中から選ばれる1種以上のカップリング剤を使用することが無機充填剤界面との濡れ性が高く、耐熱性向上の点で好ましい。中でもアミノシランカップリング剤は、特に吸湿後の耐熱性に優れる。

20

**【0036】**

前記カップリング剤は、(C)無機充填剤に対して0.05重量%以上、3重量%以下が好ましい。これより少ないと充填剤を十分に被覆できず十分な耐熱性が得られない場合があり、これより多いと反応に影響を与え、曲げ強度等が低下するようになるためこの範囲での使用が好ましい。

30

**【0037】**

前記樹脂組成物は、必要に応じて硬化促進剤を用いてもよい。硬化促進剤としては公知の物を用いることができる。特に限定されないが、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(II)、トリスアセチルアセトナートコバルト(III)等の有機金属塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジアザピシクロ[2,2,2]オクタン等の3級アミン類、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシイミダゾール等のイミダゾール類、フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノール等のフェノール化合物、酢酸、安息香酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸等、またはこの混合物が挙げられる。

40

**【0038】**

本発明の樹脂シートの樹脂層を形成する樹脂組成物は、必要に応じて、上記成分以外の添加物を特性を損なわない範囲で添加することができる。

**【0039】**

本発明の樹脂シートは、前記樹脂組成物からなる樹脂層を基材上に形成することにより

50

得られる。まず、樹脂層を形成するには、まず前記樹脂組成物を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、酢酸エチル、シクロヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンシクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、セルソルブ系、カルピトール系、アニソール等の有機溶剤中で、超音波分散方式、高圧衝突式分散方式、高速回転分散方式、ビーズミル方式、高速せん断分散方式、および自転公転式分散方式などの各種混合機を用いて溶解、混合、攪拌して樹脂ワニスを作製する。

【0040】

前記樹脂ワニス中の樹脂組成物の含有量は、特に限定されないが、45～85重量%が好ましく、特に55～75重量%が好ましい。

10

【0041】

次に前記樹脂ワニスを、各種塗工装置を用いて、支持基材上に塗工した後、これを乾燥することにより樹脂シートを作製することができる。基材は、特に限定されないが、例えば、フィルム、または金属箔を用いることができる。

【0042】

フィルムとしては、特に限定されないが、フィルム上に樹脂層を形成するため、取扱いが容易であるものを選択することが好ましい。また、樹脂シートの樹脂層を内層回路基板面に積層後、フィルムを剥離することから、内層回路基板に積層後、剥離が容易であるものであることが好ましい。

【0043】

20

前記フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、ポリアミド樹脂などの耐熱性を有した熱可塑性樹脂フィルムなどを用いることが好ましい。これら基材の中でも、ポリエステルで構成されるフィルムが最も好ましい。これにより、樹脂層から適度な強度で剥離することが容易となる。

【0044】

前記フィルムの厚さは、特に限定されないが、1～100 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に3～50 $\mu\text{m}$ が好ましい。フィルムの厚さが前記範囲内であると、取扱いが容易で、また絶縁層表面の平坦性に優れる。

【0045】

30

前記金属箔は、前記フィルム同様、内層回路基板に樹脂シートを積層後、剥離して用いても良いし、また、金属箔をエッチングし導体回路として用いても良い。

【0046】

前記金属箔は、特に限定されないが、例えば、銅及び/又は銅系合金、アルミ及び/又はアルミ系合金、鉄及び/又は鉄系合金、銀及び/又は銀系合金、金及び金系合金、亜鉛及び亜鉛系合金、ニッケル及びニッケル系合金、錫及び錫系合金等の金属箔などを用いることができる。

【0047】

また、前記金属箔は、キャリア箔付き極薄金属箔を用いることもできる。キャリア箔付き極薄金属箔とは、剥離可能なキャリア箔と極薄金属箔とを張り合わせた金属箔である。キャリア箔付き極薄金属箔を用いることで前記樹脂層の両面に極薄金属箔層を形成できることから、例えば、セミアディティブ法などで回路を形成する場合、無電解メッキを行うことなく、極薄金属箔を直接給電層として電解メッキすることで、回路を形成後、極薄銅箔をフラッシュエッチングすることができる。キャリア箔付き極薄金属箔を用いることによって、厚さ10 $\mu\text{m}$ 以下の極薄金属箔でも、例えばプレス工程での極薄金属箔のハンドリング性の低下や、極薄銅箔の割れや切れを防ぐことができる。前記極薄金属箔の厚さは、1 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに、1 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに1 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。前記極薄金属箔の厚さが前記下限値未満であると、キャリア箔を剥離後の極薄金属箔の傷つき、極薄金属箔のピンホールの発生、ピンホールの発生による回路パターン成形時のメッキバラツキ、回路配線の断線、エッチング液やデス

40

50

ミア液等の薬液の染み込みなどが発生する恐れがあり、前記上限値を超えると、極薄金属箔の厚みバラツキが大きくなったり、極薄金属箔粗化面の表面粗さのバラツキが大きくなったりする場合がある。通常、キャリア箔付き極薄金属箔は、プレス成形後の積層板に回路パターン形成する前にキャリア箔を剥離する。

【0048】

前記塗工装置は、特に限定されないが、例えば、ロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、コンマコーターおよびカーテンコーターなどを用いることができる。これらの中でも、ダイコーター、ナイフコーター、およびコンマコーターを用いる方法が好ましい。これにより、ポイドがなく、均一な樹脂層の厚みを有する樹脂シートを効率よく製造することができる。

10

【0049】

次に、プリント配線板について一例を説明するが、特に限定されるものではなく、公知のプリント配線板の製造方法によりプリント配線板を得ることができる。

尚、本発明の樹脂シートを用い、ビルドアップ工法によりプリント配線板を製造すると歩留まりよくプリント配線板を製造することができ、得られたプリント配線板は信頼性に優れる。

【0050】

以下、ビルドアップ工法によるプリント配線板の製造方法の一例を示す。

【0051】

まず、両面に金属箔を有する積層板（例えば銅張り積層板）を用意し、ドリル加工、レーザー加工等によりスルーホールを形成し、メッキにより前記スルーホールを充填した後、積層板の両面に、エッチング等により所定の導体回路（内層回路）を形成し、導体回路を黒化処理等の粗化処理することにより内層回路基板を作製する。

20

【0052】

次に前記内層回路基板の上下面に、前述した樹脂シートを形成し、加熱加圧成形する。具体的には、前記樹脂シートと内層回路基板とを合わせて、真空加圧式ラミネーター装置などを用いて真空加熱加圧成形させる。その後、熱風乾燥装置等で加熱硬化させることにより内層回路基板上に樹脂層を形成することができる。

ここで加熱加圧成形する条件は、特に限定されないが、一例を挙げると、温度60～160、圧力0.2～3MPaで実施することができる。また、加熱硬化させる条件としては特に限定されないが、一例を挙げると、温度140～240、時間30～120分間で実施することができる。

30

【0053】

また、他の方法としては、前記樹脂シートを内層回路基板に重ね合わせ、平板プレス装置などを用いて加熱加圧成形することにより内層回路基板上に樹脂層を形成することもできる。

ここで加熱加圧成形する条件は、特に限定されないが、一例を挙げると、温度140～240、圧力1～4MPaで実施することができる。

【0054】

その後、前記樹脂層を加熱することにより硬化させる。硬化させる温度は、特に限定されないが、一例を挙げると、100～250の範囲で硬化させることができる。好ましくは150～230で硬化させることである。

40

【0055】

次に、樹脂層に、レーザー装置を用いて開口部を設け、過マンガン酸塩、重クロム酸塩等の酸化剤などによりレーザー開口底のスミア除去および樹脂表面を粗化処理した後、金属メッキにより新たな導電配線回路を形成することができる。例えば、電解銅めっきにより、レーザー開口部を金属で充填するか、開口壁面に金属メッキを行うことで外層回路と内層回路との導通を図る。また、同時に、表面樹脂層表面にも外層回路形成を行い、半導体素子を実装するための接続用電極部を設ける。上記回路形成方法は、一般的に知られているセミアディティブプロセスを用いることができる。前記レーザーは、エキシマレーザ

50

一、UVレーザーおよび炭酸ガスレーザー等が使用できる。

尚、外層回路形成後に、硬化をさらに進めるために、加熱処理を行ってもよい。

【0056】

その後、最外層にソルダーレジストを形成し、露光・現像により半導体素子が実装できるよう接続用電極部を露出させ、ニッケル金メッキ処理を施し、所定の大きさに切断し、プリント配線板を得ることができる。ソルダーレジストの形成方法は、特に限定されないが、例えば、ドライフィルムタイプのソルダーレジストをラミネートし、露光、および現像により形成する方法、または液状レジストを印刷したものを露光、および現像により形成する方法によりなされる。

【0057】

次に、半導体装置について説明する。

半導体装置は、上述した方法にて製造されたプリント配線板に半導体素子を実装し、製造することができる。半導体素子の実装方法、封止方法は特に限定されない。例えば、半導体素子とプリント配線板とを用い、フリップチップボンダーなどを用いてプリント配線板上の接続用電極部と半導体素子の半田バンプの位置合わせを行う。その後、IRリフロー装置、熱板、その他加熱装置を用いて半田バンプを融点以上に加熱し、プリント配線板と半田バンプとを熔融接合することにより接続する。そして、プリント配線板と半導体素子との間に液状封止樹脂を充填し、硬化させることで半導体装置を得ることができる。

【0058】

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

【実施例】

【0059】

以下、本発明の樹脂シート、プリント配線板、半導体装置の実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0060】

(実施例1)

1. 樹脂ワニスの製造

(A) ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂(ロンザジャパン社製、プリマセットDT4000)13.5重量部、(B) エポキシ樹脂としてメトキシナフタレンジメチレン変性フェノールノボラックエポキシ樹脂(DIC社製 EXA-7320L、エポキシ当量246)22.5重量部、(C) 無機充填材として球状シリカ(アドマテックス社製、SO-25R、平均粒子径0.5 $\mu$ m)54.5重量部、硬化促進剤として1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール(四国化成工業社製、キュアゾール1B2PZ)0.2重量部、その他の成分としてフェノキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、YX6954BH30、固形分30重量%)30重量部(固形分は、9重量部である。)、添加剤としてエポキシシラン化合物(GE東芝シリコン株式会社製、A-187)0.3重量部とを、メチルイソブチルケトン、およびシクロヘキサノンに溶解・混合させた。次いで、高速攪拌装置を用いて60分間攪拌して、固形分約65重量%の樹脂ワニスを調製した。尚、樹脂組成物中の(C)無機充填材の比率は55重量%であった。

【0061】

2. 樹脂シートの製造

前記で得られた樹脂ワニスを、厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(三菱ポリエステルフィルム社製、ダイアホイルMRX-50)の片面に、コンマコーター装置を用いて乾燥後の樹脂層が40 $\mu$ mとなるように塗工し、これを150 $^{\circ}$ Cの乾燥装置で10分間乾燥して、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)を基材とした樹脂シートを製造した。

【0062】

3. プリント配線板の製造

まず、総厚さが0.3mmで銅箔厚さが18 $\mu$ mの両面銅張り積層板(住友ベークライ

10

20

30

40

50

ト(株)製 E L C - 4 7 8 5 G S ) を用いて、ドリル機で開孔後、無電解めっきで上下銅箔間の導通を図り、前記両面の銅箔をエッチングすることにより内層回路を両面に形成し内層回路基板を得た。(導体回路幅(L)/回路間幅(S) = 120 / 180 μm、クリアランスホール1mm、3mm、スリット2mm)

#### 【0063】

次に内層回路基板に過酸化水素水と硫酸を主成分とする薬液(旭電化工業(株)製 テックSO-G)をスプレー吹きつけすることにより粗化处理による凹凸形成を行った。次に前記で得られた樹脂シートを真空加圧式ラミネーター(名機製作所製、M V L P - 5 0 0 / 6 0 0 I I A)を用いてラミネートした。真空ラミネートゾーンは100、1MPaの条件で行い、加熱プレスゾーンは100、1.0MPaで行った。  
次に樹脂シートのPETフィルムを剥離し、温度170、時間60分間加熱し、絶縁樹脂層を半硬化させた。

10

#### 【0064】

次に、炭酸レーザー装置を用いて60μmの開口部(ブラインド・ビアホール)を形成し、70の膨潤液(アトテックジャパン社製、スウェリングディップ セキュリガン トP)に10分間浸漬し、さらに80の過マンガン酸カリウム水溶液(アトテックジャパン社製、コンセントレート コンパクト CP)に20分浸漬後、中和して粗化处理を行った。次に脱脂、触媒付与、活性化の工程を経た後、無電解銅メッキ皮膜を約0.5μmの給電層を形成した。次にこの給電層表面に、厚さ25μmの紫外線感光性ドライフィルム(旭化成社製AQ-2558)をホットロールラミネーターにより貼り合わせ、最小線幅/線間が20/20μmのパターンが描画されたクロム蒸着マスク(トウワプロセス社製)を使用して、位置を合わせ、露光装置(ウシオ電機社製UX-1100SM-AJN01)にて露光、炭酸ソーダ水溶液にて現像し、めっきレジストを形成した。

20

#### 【0065】

次に、給電層を電極として電解銅めっき(奥野製薬社製81-HL)を3A/dm<sup>2</sup>、30分間行って、厚さ約25μmの銅配線を形成した。ここで2段階剥離機を用いて、前記めっきレジストを剥離した。各薬液は、1段階目のアルカリ水溶液層にはモノエタノールアミン溶液(三菱ガス化学社製R-100)、2段階目の酸化性樹脂エッチング剤には過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムを主成分とする水溶液(日本マクダーミッド社製マキュダイザー9275、9276)、中和には酸性アミン水溶液(日本マクダーミッド社製マキュダイザー9279)をそれぞれ用いた。

30

#### 【0066】

次に、給電層を過硫酸アンモニウム水溶液(メルテックス(株)製AD-485)に浸漬処理することで、エッチング除去し、配線間の絶縁を確保した。次に樹脂層を温度200時間60分で最終硬化させ、最後に回路表面にソルダーレジスト(太陽インキ社製PSR4000/AUS308)を形成しプリント配線板を得た。

#### 【0067】

#### 4. 半導体装置の製造

半導体装置は、前記で得られたプリント配線板を用い製造した。半導体装置に用いた半導体素子は、半田パンプを有するため、予め用いるプリント配線板は、半田パンプの配列に相当する回路部をニッケル金メッキ処理が施した。なお、用いたプリント配線板は、50mm×50mmの大きさのものである。

40

半導体素子(TEGチップ、サイズ15mm×15mm、厚み0.8mm)は、半田パンプはSn/Pb組成の共晶で形成され、回路保護膜はポジ型感光性樹脂(住友ベークライト社製CRC-8300)で形成されたものを使用した。

#### 【0068】

半導体装置の組み立ては、まず、半田パンプにフラックス材を転写法により均一に塗布し、次にフリップチップボンダー装置を用い、プリント配線板上に加熱圧着により搭載した。次に、IRリフロー炉で半田パンプを溶融接合した後、液状封止樹脂(住友ベークライト社製、CRP-4152S)を充填し、液状封止樹脂を硬化させることで半導体装置

50

を得た。尚、液状封止樹脂の硬化条件は、温度 150、120 分の条件であった。

【0069】

(実施例 2 ~ 5、及び比較例 1)

実施例 2 ~ 5、比較例 1 を、表 1 に記載の配合で実施例 1 と同様に樹脂ワニスを製造し、樹脂シート、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

尚、実施例 3 は、フェノキシ樹脂を YX-6954BH30 の代わりに YX-8100H30 (ジャパンエポキシレジン社製、固形分 30 重量%) 30 重量部 (固形分は、9 重量部である。) を用いた、また実施例 4、5、及び比較例 1 は、基材の PET フィルムに代えて、銅箔 (日本電解社製、YSNAP-3B (3 μm、キャリア付極薄箔)) を用いた。

10

表中の配合は、固形分比率である。

【0070】

表 1 に、樹脂ワニスの配合、実施例、並びに比較例で得られた樹脂シート、多層プリント配線板、並びに半導体装置について行った評価項目、及び評価結果を示す。

【0071】

【表 1】

原料		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
(A)ジシクロペンタジエン型シアネート樹脂	DT-4000	13.5	17.9	13.5	13.5	17.9	
ノボラック型シアネート樹脂	PT-30						13.5
(B)エポキシ樹脂	EXA-7320L	22.5	29.8	22.5	22.5	29.8	22.5
フェノキシ樹脂	YX-6954BH30(*1)	9	12		9	12	9
	YX-8100H30(*1)			9			
(C)無機充填材	SO-25R	54.5	39.75	54.5	54.5	39.75	54.5
カップリング剤	A-187	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬化促進剤	1B2PZ	0.2	0.25	0.2	0.2	0.25	0.2
合計		100	100	100	100	100	100
	基材	PET	PET	PET	銅箔	銅箔	銅箔
(1)ガラス転移温度	(°C)	190	190	190	190	190	205
(2)線膨張係数	(ppm/°C)	32	38	30	32	38	28
(3)比誘電率(1GHz)		3.6	3.4	3.5	3.6	3.4	3.8
(4)誘電正接(1GHz)		0.010	0.011	0.012	0.010	0.011	0.010
(5)吸水率	(%)	0.30	0.35	0.33	0.30	0.35	0.90
(6)ヒール強度	(kN/m)	0.55	0.65	0.71	0.73	0.75	0.55
(7)PCT処理後のヒール強度	(kN/m)	0.45	0.55	0.62	0.67	0.68	0.20
(8)熱衝撃試験		○	○	○	○	○	○

20

30

(\*1)YX-6954BH30、及びYX-8100H30の配合量は、固形分としての重量部を示す。

【0072】

上記評価は以下の方法で行った。

【0073】

<(1)ガラス転移温度>

前記で得られた樹脂シートより支持基材を除去し、続いて窒素雰囲気下の乾燥機により 200 で 1 時間、加熱硬化した樹脂板をサンプルとした。動的粘弾性装置 (TAIN ストルメント社製) を用い、窒素雰囲気下、周波数 10 Hz、昇温速度 5 /min、温度 25 ~ 350 の引っ張り測定を行った。ガラス転移温度は、測定により得られた tan 値が極大値を示すさいの温度とした。

40

【0074】

<(2)線熱膨張係数>

前記で得られた樹脂シートより支持基材を除去し、続いて窒素雰囲気下の乾燥機により 200 で 1 時間、加熱硬化した樹脂板をサンプルとした。熱機械測定装置 (TAIN ストルメント社製) を用い、窒素雰囲気下、引っ張りモードで昇温速度 10 /min、温度 25 ~ 300、荷重 5 g、2 サイクル測定を行った。線熱膨張係数は、2 サイクル目の温度 25 ~ 100 における平均線熱膨張係数とした。

50

## 【 0 0 7 5 】

< ( 3 ) 比誘電率、( 4 ) 誘電正接 >

前記で得られた樹脂シートより基材 ( P E T フィルム、又は銅箔 ) を除去し、続いて窒素雰囲気下の乾燥機により 2 0 0 で 1 時間、加熱硬化した厚み 5 0 μ m 樹脂板を得た。得られた樹脂板から 2 0 m m × 5 0 m m に切り出し 1 6 枚重ねて 1 . 6 m m 厚にしてトリプレート線路共振器法にて 1 G H z の比誘電率、および誘電正接値を測定した。

## 【 0 0 7 6 】

< ( 5 ) 吸水率 >

前記で得られた樹脂シートより基材 ( P E T フィルム、又は銅箔 ) を除去し、続いて窒素雰囲気下の乾燥機により 2 0 0 で 1 時間、加熱硬化した厚み 5 0 μ m 樹脂板を得た。得られた樹脂板 5 0 m m × 5 0 m m に切り出し、J I S 6 4 8 1 に従い測定した。

10

## 【 0 0 7 7 】

< ( 6 ) ピール強度測定 >

前記で作製したプリント配線板製造工程の過程で、ソルダーレジストを形成する前の段階でプリント配線板の一部の外層銅箔のピール強度を J I S 6 4 8 1 に従い測定した。

## 【 0 0 7 8 】

< ( 7 ) P C T 処理後のピール強度測定 >

前記で作製したプリント配線板製造工程の過程で、ソルダーレジストを形成する前の段階でプリント配線板の一部をプレッシャークッカー ( P C T ) 処理 ( 1 2 1 、 1 0 0 % R H 、 2 . 1 a t m m 5 0 時間処理 ) 後のピール強度 J I S 6 4 8 1 に従い測定した。

20

## 【 0 0 7 9 】

< ( 8 ) 熱衝撃試験 >

前記で得られた半導体装置をフロリナートにいれ、フロリナート中で - 5 5 1 0 分、1 2 5 1 0 分、- 5 5 1 0 分を 1 サイクルとして、1 0 0 0 サイクル処理し、テストピースにクラックが発生していないか目視で確認した。

各符号は以下の通りである。

○ : クラック発生なし

× : クラック発生

## 【 0 0 8 0 】

表 1 の実施例 1 ~ 5 の評価結果から明らかなように、1 9 0 以上の高いガラス転移温度を有し、樹脂組成物の線熱膨張係数としても 4 0 p p m 以下の低熱膨張性に優れていた。特に、吸水率が低かった。また、特に耐プレッシャークッカー処理後のピール強度に優れる結果となった。さらに低熱膨張かつ高いガラス転移温度であるため、半導体装置の実装信頼性も結果であった。これに対して、比較例 1 は、特に、吸水率が実施例と比較して高い結果となった。また、プレッシャークッカー処理後のピール強度も低下する結果となった。

30

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 8 1 】

本発明によれば、樹脂層として必要な高信頼性の樹脂組成物を得ることができるので、高密度化のための微細加工を必要とするプリント配線板などの絶縁材として用いることができる。また、部品の小型化や信号の高速伝送性、および高信頼性が要求される電子機器用のプリント配線板が得られるので、高密度化、薄型化、および信頼性に優れた半導体装置などに適用できる。

40

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<i>C 0 8 L 63/00</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 5 K	1/03	6 1 0 R
<i>C 0 8 L 79/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 K	3/34	
		C 0 8 L	63/00	C
		C 0 8 L	79/00	Z

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 J 5 / 1 8  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
H 0 5 K 1 / 0 3