

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6286820号  
(P6286820)

(45) 発行日 平成30年3月7日(2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日(2018.2.16)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C08J</b>	<b>5/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J 5/24
<b>B32B</b>	<b>17/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 17/04 A
<b>H01L</b>	<b>23/12</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L 23/12 N
<b>H05K</b>	<b>1/03</b>	<b>(2006.01)</b>	H05K 1/03 610R
<b>H05K</b>	<b>3/46</b>	<b>(2006.01)</b>	H05K 1/03 610T

請求項の数 11 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-254865 (P2012-254865)	(73) 特許権者	000002141
(22) 出願日	平成24年11月21日(2012.11.21)		住友ベークライト株式会社
(65) 公開番号	特開2013-129827 (P2013-129827A)		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(43) 公開日	平成25年7月4日(2013.7.4)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成27年9月8日(2015.9.8)		弁理士 速水 進治
(31) 優先権主張番号	特願2011-257093 (P2011-257093)	(72) 発明者	梅野 邦治
(32) 優先日	平成23年11月25日(2011.11.25)		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	村上 陽生
			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	佐藤 玲奈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグ、積層板、多層プリント配線板、および半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維基材と、充填材を含む熱硬化性樹脂組成物とを含むプリプレグであって、  
前記繊維基材がガラスクロスであり、  
前記ガラスクロスの糸束幅 A と、糸束厚み B との比  $B/A$  である扁平率が 0.07 以下  
であり、

前記熱硬化性樹脂組成物中の前記充填材の含有量が 35 質量%以上、80 質量%以下で  
あり、

JIS Z 8741 に準拠して、入射角 60° で測定した表面の光沢度が 30 以上で  
あるプリプレグ。

【請求項2】

請求項1に記載のプリプレグにおいて、  
前記ガラスクロスに対し、前記熱硬化性樹脂組成物のワニスを含浸させたものであるプ  
リプレグ。

【請求項3】

請求項1または2に記載のプリプレグにおいて、  
200 60分 で硬化させた後、周波数 1 Hz で測定した際の 25 の貯蔵弾性率  $E'$   
が 13 GPa 以上、50 GPa 以下であり、かつ、  
200 60分 で硬化させた後、周波数 1 Hz で測定した際の 260 の貯蔵弾性率  $E'$   
が 5 GPa 以上、20 GPa 以下であるプリプレグ。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプリプレグにおいて、厚みが 20  $\mu\text{m}$  以上、100  $\mu\text{m}$  以下であるプリプレグ。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のプリプレグにおいて、前記充填材は、無機充填材であり、前記無機充填材の平均粒径が 5  $\mu\text{m}$  以下であるプリプレグ。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のプリプレグにおいて、前記ガラスクロス繊維の織り密度が、たて糸 40 本 / 25 mm 以上、よこ糸 40 本 / 25 mm 以上であるプリプレグ。 10

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のプリプレグにおいて、前記ガラスクロスは、E ガラス、T ガラス、S ガラス、NE ガラス、UT ガラス、L ガラスおよび石英ガラスから選ばれるガラスで構成されるプリプレグ。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のプリプレグにおいて、 $(\text{プリプレグ質量} - \text{繊維基材質量}) / \text{プリプレグの質量}$  で示される値 (RC) が、 $\frac{0.67}{}$  以上、0.85 以下であるプリプレグ。

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のプリプレグと、このプリプレグ上に設けられた金属層とを有する積層板。 20

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の積層板を有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と、この多層プリント配線板上に設けられた半導体素子とを有する半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プリプレグ、積層板、多層プリント配線板、および半導体装置に関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、炭酸カルシウムやタルク等の充填材（フィラー）入りの樹脂組成物を使用したプリプレグが使用されている。たとえば、特許文献 1 には、ガラスフィラーを 15 質量% 程度含有した樹脂組成物を使用したプリプレグが開示されている。

このようなプリプレグでは、フィラー含有量が低いため、プリプレグの強度が不足する可能性がある。

## 【0003】

そこで、特許文献 2 に示すように、フィラー含有量が比較的高い樹脂組成物を使用したプリプレグが開発されている。 40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開平 5 - 222221 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 254819 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、フィラー含有量の高い樹脂組成物を使用した場合には、加熱加圧成形し 50

た際の外観異常が発生しやすいことがわかった。

本発明者らが鋭意検討した結果、外観異常は、以下のことが原因であると推測された。

加熱加圧成形した際、フィラーと樹脂とが流動性の違いにより分離して移動する。そして、樹脂成分のみが繊維基材に沿って流れ、この流れの跡がスジ状となり外観異常（成形スジ）となる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以上の知見に基づいて発案されたものである。

本発明によれば、繊維基材と、充填材を含む熱硬化性樹脂組成物とを含むプリプレグであって、前記繊維基材がガラスクロスであり、前記ガラスクロスの糸束幅Aと、糸束厚みBとの比 $B/A$ である扁平率が0.07以下であり、前記熱硬化性樹脂組成物中の前記充填材の含有量が35質量%以上、80質量%以下であり、JIS Z 8741に準拠して、入射角60°で測定した表面の光沢度が30以上であるプリプレグが提供される。

10

【0007】

前述したように、成形スジは、樹脂成分と、充填材とが分離して流れることで、発生するものと考えられるため、本発明者らは、充填材と樹脂成分とのなじみを良好とすることで成形スジの発生が防止できると考えた。そして、充填材と樹脂成分とのなじみ度合いと、プリプレグの表面の光沢度とが関連していることを見出し、光沢度が一定値以上のプリプレグは成形スジが発生しにくいことを見出した。

本発明では、光沢度が30以上のプリプレグであるため、成形スジの発生を抑制することができる。

20

【0008】

さらに、本発明によれば、上述したプリプレグと、このプリプレグ上に設けられた金属層とを有する積層板も提供できる。

また、この積層板を有する多層プリント配線基板、さらには、多層プリント配線板と、この多層プリント配線板上に設けられた半導体素子とを有する半導体装置も提供できる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、成形した際に発生する外観異常を抑制できるプリプレグ、積層板、多層プリント配線板、および半導体装置が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

【0011】

【図1】(A)はプリプレグの断面図であり、(B)は繊維基材の平面図である。

【図2】比較例におけるプリプレグの断面図である。

【図3】(A)は、実施例1におけるプリプレグの表面を示す図であり、(B)は、比較例1におけるプリプレグの表面を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態のプリプレグは、繊維基材と、充填材を含む熱硬化性樹脂組成物とを含むプリプレグであって、前記熱硬化性樹脂組成物中の前記充填材の含有量が35質量%以上、80質量%以下であり、JIS Z 8741に準拠して、入射角60°で測定した表面の光沢度が30以上である。

【0013】

プリプレグの繊維基材としては、とくに限定されないが、ガラス織布、ガラス不織布などのガラス繊維基材（ガラスクロス）、ポリアミド樹脂繊維、芳香族ポリアミド樹脂繊維、全芳香族ポリアミド樹脂繊維などのポリアミド系樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維、芳

50

香族ポリエステル樹脂繊維、全芳香族ポリエステル樹脂繊維などのポリエステル系樹脂繊維、ポリイミド樹脂繊維、フッ素樹脂繊維のいずれかを主成分とする織布または不織布で構成される合成繊維基材、クラフト紙、コットンリントー紙、あるいはリントーとクラフトパルプの混抄紙などを主成分とする紙基材などの有機繊維基材などが挙げられる。これらのうち、いずれかを使用することができる。これらの中でもガラスクロスが好ましい。これにより、低吸水性で、高強度、低熱膨張性のプリプレグを得ることができる。

#### 【0014】

ガラスクロスを構成するガラスは、例えばEガラス、Cガラス、Aガラス、Sガラス、Dガラス、NEガラス、Tガラス、Hガラス、UTガラス、Lガラス、石英ガラスなどが挙げられ、これらのうち、いずれか1種以上を採用できる。これらの中でもEガラス、Tガラス、Sガラス、NEガラス、UTガラス、Lガラス、石英ガラスのいずれかが好ましい。これにより、プリプレグの高弾性化を達成することができ、またプリプレグの熱膨張係数を小さくすることができる。

10

繊維基材がガラスクロスである場合には、糸束幅Aと、糸束厚みBとの比 $B/A$ である扁平率が0.07以下であることが好ましい。

扁平率を0.07以下とすることで、ガラス繊維を扁平形状とすることができ、表面平滑性に優れたプリプレグとすることができ、また、扁平率の下限値は、製造性の観点から、0.03以上であることが好ましい。

ここで、 $B/A$ は、ガラスクロスを構成するヤーンの糸束幅、糸束厚みのそれぞれについて3束のヤーンの平均値を算出し、平均の糸束幅Aと平均の糸束厚みBとの比 $B/A$ により得られるものである。

20

#### 【0015】

さらに、繊維基材がガラスクロスである場合には、織り密度が、たて糸40本/25mm以上、よこ糸40本/25mm以上であることが好ましい。このようなプリプレグを使用することで、強度の高いプリプレグとすることができる。

たて糸及びよこ糸の織り密度の上限値は、特に制限されないが、扁平率との兼ね合いより110本/25mm以下であることが好ましい。これはヤーンにもよるが、織り密度を高くしすぎると開織が困難な傾向になる。つまり扁平率の上限値を満たせなくなり、プリプレグの表面平滑性が損なわれる。なかでも、たて糸50本/25mm以上、よこ糸50本/25mm以上であることが好ましい。

30

更に、たて糸の織り密度とよこ糸の織り密度との比率は、特に制限されないが、基板の寸法安定性という観点から、よこ糸織り密度/たて糸織り密度が0.90~1.10であることが好ましい。

繊維基材の厚みは、たとえば、10 $\mu$ m以上、140 $\mu$ m以下、好ましくは100 $\mu$ m以下である。

#### 【0016】

熱硬化性樹脂組成物は、(A)熱硬化性樹脂と、(B)充填材とを含む。

熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、たとえば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、シアネート樹脂等があげられる。そして、これらのうちの1種以上を使用できる。なかでも、エポキシ樹脂またはシアネート樹脂が好ましい。

40

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E型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ピフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂などのアリーラルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、2種

50

類以上を併用したりすることもできる。

シアネート樹脂の種類としては、とくに限定されないが、例えば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型シアネート樹脂などのビスフェノール型シアネート樹脂などを挙げることができる。これらの中でも、フェノールノボラック型シアネート樹脂が低熱膨張性の点から好ましい。また、更に他のシアネート樹脂を1種類あるいは2種類以上併用したりすることもでき、とくに限定されない。

【0017】

(A) 熱硬化性樹脂の含有量は、とくに限定されないが、熱硬化性樹脂組成物全体の15質量%以上65質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは18質量%以上60質量%以下である。また、液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などの液状のエポキシ樹脂を併用すると、繊維基材への含浸性を向上させることができるため好ましい。また、固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を併用すると、導体への密着性を向上させることができる。

10

【0018】

(B) 充填材は、無機充填材、有機充填材のいずれであってもよい。

無機充填材としては、例えばタルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラスなどのケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ、熔融シリカなどの酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウムなどの硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素などの窒化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどのチタン酸塩などを挙げることができる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併用したりすることもできる。

20

【0019】

これらの中でも、とくにシリカが好ましく、熔融シリカ(とくに球状熔融シリカ)が低熱膨張性に優れる点で好ましい。その形状は破碎状、球状があるが、繊維基材への含浸性を確保するために熱硬化性樹脂組成物の熔融粘度を下げるには球状シリカを使うなど、その目的にあわせた使用方法が採用される。

30

【0020】

無機充填材の平均粒子径は、とくに限定されないが、0.01 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、とくに0.5 $\mu\text{m}$ 以上2 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。無機充填材の粒径を0.01 $\mu\text{m}$ 以上とすることで、ワニスに低粘度にし、繊維基材に熱硬化性樹脂組成物を良好に含浸させることができる。また、5 $\mu\text{m}$ 以下とすることで、ワニス中で無機充填材の沈降などを抑制することができる。この平均粒子径は、例えば粒度分布計(島津製作所社製、製品名:レーザー回折式粒度分布測定装置SALDシリーズ)により測定することができる。

平均粒径が5 $\mu\text{m}$ 以下という小さい無機充填材を使用したプリプレグにおいては、樹脂成分と無機充填材の流動性の違いにより、成形スジが発生しやすいが、所定値以上の光沢度を有するため、積層時の加熱加圧の際の外観異常を抑制できる。

40

【0021】

また、無機充填材は、とくに限定されないが、平均粒子径が単分散の無機充填材を用いることもできるし、平均粒子径が多分散の無機充填材を用いることができる。さらに平均粒子径が単分散および/または、多分散の無機充填材を1種類または2種類以上を併用したりすることもできる。

【0022】

さらに、平均粒子径5 $\mu\text{m}$ 以下の球状シリカ(とくに球状熔融シリカ)が好ましく、とくに平均粒子径0.5 $\mu\text{m}$ 以上2 $\mu\text{m}$ 以下の球状熔融シリカが好ましい。これにより、無機充填材の充填性を向上させることができる。

一方で、有機充填材としては、フッ素樹脂類、アラミド樹脂繊維などが挙げられる。

50

## 【 0 0 2 3 】

熱硬化性樹脂組成物中の ( B ) 充填材の含有量は、35 質量%以上、80 質量%以下である。35 質量%以上とすることで、プリプレグの強度を確保することができる。また、35 質量%以上とすることで、耐熱性も確保できる。一方で、80 質量%以下、さらには、76 質量%以下、とくには70 質量%以下とすることで、加熱加圧成形に必要な流動特性を確保することができる。

なかでも、低熱膨張という観点から ( B ) 充填材の含有量を40 質量%以上とすることが好ましく、特に好ましくは、50 質量%以上である。

## 【 0 0 2 4 】

熱硬化性樹脂組成物は、( C ) カップリング剤を含むことが好ましい。( C ) カップリング剤は、( A ) 熱硬化性樹脂と、( B ) 充填材との界面の濡れ性を向上させることにより、繊維基材に対して( A ) 熱硬化性樹脂および( B ) 充填材を均一に定着させ、耐熱性、とくに吸湿後の半田耐熱性を改良することができる。

## 【 0 0 2 5 】

( C ) 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、具体的にはエポキシシランカップリング剤、カチオニックシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤およ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好ましい。これにより、( B ) 充填材の界面との濡れ性を高くすることができ、それによって耐熱性をより向上させることができる。

## 【 0 0 2 6 】

( C ) カップリング剤の添加量は( B ) 充填材の比表面積に依存するので、とくに限定されないが、( B ) 充填材100 質量部に対して0.05 質量%以上3 質量%以下が好ましく、とくに0.1 質量%以上2 質量%以下が好ましい。含有量を0.05 質量%以上とすることで、( B ) 充填材を十分に被覆でき、耐熱性を向上させることができる。3 質量%以下とすることで、反応が良好に進行し、曲げ強度などの低下を防ぐことができる。

## 【 0 0 2 7 】

熱硬化性樹脂組成物は、さらに( D ) フェノール系硬化剤を使用することができる。フェノール系硬化剤としてはフェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、サイロック型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類など公知慣用のものを単独あるいは2種以上組み合わせ使用することができる。

( D ) フェノール系硬化剤の配合量は、( A ) にエポキシ樹脂が含まれる場合、エポキシ樹脂との当量比(フェノール性水酸基当量/エポキシ基当量)が0.1 ~ 1.0であると好ましい。これにより、未反応のフェノール硬化剤の残留がなくなり、吸湿耐熱性が向上する。

## 【 0 0 2 8 】

熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて( E ) 硬化触媒を用いてもよい。( E ) 硬化触媒としては公知の物を用いることができる。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( I I )、トリスアセチルアセトナートコバルト( I I I )などの有機金属塩、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 ] オクタンなどの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 - 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などのイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、トリ - p - トリルホスフィン、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン、1 , 2 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) エタンなどの有機リン化合物、フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノールなど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などの有機酸など、またはこの混合物が挙げら

10

20

30

40

50

れる。硬化触媒として、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、これらの誘導体も含めて2種類以上を併用したりすることもできる。

【0029】

(E) 硬化触媒の含有量は、とくに限定されないが、熱硬化性樹脂組成物全体の0.05質量%以上5質量%以下が好ましく、とくに0.2質量%以上2質量%以下が好ましい。

【0030】

熱硬化性樹脂組成物は、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂などの熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体などのポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどの熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、エポキシ変性ポリブタジエン、アクリル変性ポリブタジエン、メタクリル変性ポリブタジエンなどのジエン系エラストマーを併用してもよい。これらのうち、いずれか1種以上を使用できる。これらの中でも、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等の耐熱性の高分子樹脂が好ましく、いずれか1種以上を使用できる。これによって、プリプレグの厚み均一性に優れ、配線基板として、耐熱性、および微細配線の絶縁性に優れる。また、この熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、顔料、染料、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、発泡剤、酸化防止剤、難燃剤、イオン捕捉剤などの上記成分以外の添加物を添加してもよい。

【0031】

次に、以上のようなプリプレグの製造方法について説明する。

上述した熱硬化性樹脂組成物を繊維基材に含浸させることで、上述したプリプレグを得ることができる。

より、詳細に説明すると、熱硬化性樹脂組成物を溶媒に溶解させて、樹脂ワニスを得る。

樹脂ワニスに用いられる溶媒は、熱硬化性樹脂組成物中の樹脂成分を良好に溶解するものであることが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒は、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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、カルピトール系などが挙げられる。これらのうち、いずれか1種以上を使用することができる。

【0032】

ここで、熱硬化性樹脂組成物と溶媒とを混合した後、加熱しながら、所定時間以上熟成させる。たとえば、樹脂ワニスを40~80とし、2時間以上、好ましくは、5時間以上、12時間以下で攪拌させる。または、室温下で調合した後の樹脂ワニスを40~80とし、2時間以上、好ましくは、20時間以上、48時間以下この温度で放置する。樹脂ワニスの温度、熟成時間を適宜調整することで、上述した光沢を有するプリプレグを得ることができる。

以上のような熟成を行うことで、充填材表面に付着した水分が除去され、樹脂成分中に分散し、充填材と熱硬化性樹脂とのなじみを良くすることができるかと推測され、上述した光沢を有するプリプレグを得ることができると考えられる。

このようにして得られた樹脂ワニスに、繊維基材を含浸させて、その後たとえば、90以上220以下で乾燥させてプリプレグを得る。

【0033】

樹脂ワニスを繊維基材に含浸させる方法は、たとえば、繊維基材を樹脂ワニス中に浸漬する方法、各種コーターにより樹脂ワニスを繊維基材に塗布する方法、樹脂ワニスを繊維基材に対しスプレーにより吹き付ける方法のいずれかが挙げられる。

プリプレグの熱硬化性樹脂組成物は、繊維基材に対して、樹脂ワニスを含浸し、乾燥させたものであり、熱硬化性樹脂組成物のフィルムを繊維基材に対して貼りつけたものではない。また、プリプレグの表面は、他の部材により加圧された面ではない。そのため、JIS B 0601に基づく算術平均表面粗さ  $R_a$  は、 $0.15 \mu\text{m}$  以上、特に  $0.20 \mu\text{m}$  以上となる。なお、算術平均表面粗さ  $R_a$  の上限値は特に規定されないが、たとえば、 $2 \mu\text{m}$  以下となる。

樹脂ワニスの固形分は、とくに限定されないが、熱硬化性樹脂組成物の固形分 20 質量% 以上 85 質量% 以下が好ましく、とくに 50 質量% 以上 75 質量% 以下が好ましい。これにより、樹脂ワニスの繊維基材への含浸性を更に向上できる。プリプレグの厚みは、半導体装置の薄型化の観点から、 $20 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下であるのが好ましい。なかでも、プリプレグの厚みは、 $60 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。なお、プリプレグの熱硬化性樹脂は、B - ステージ (半硬化) の状態である。

本実施形態では、繊維基材の表裏面を熱硬化性樹脂組成物で構成される樹脂層が被覆している。たとえば、プリプレグの厚みは、繊維基材の厚みの 1.1 ~ 2.5 倍となる。

#### 【0034】

以上のようにして得られたプリプレグは、充填材の含有量が、35 質量% 以上、80 質量% 以下である。このように充填材の充填率が高いプリプレグでは、多層積層する際等において、加熱成形を行った際に、加熱加圧後の成形体の外周部に成形スジが発生しやすい。プリプレグの強度を確保するためには、充填材を一定量以上添加する必要があるが、充填材の充填率が高いプリプレグでは、成形スジが発生しやすいため、従来、外観異常発生防止と、プリプレグ強度確保とは両立することが非常に難しかった。特に、プリプレグを構成する無機充填材を含めた熱硬化性樹脂組成物の割合 (以下 RC と略す) が小さくなるにつれてこの傾向は顕著であった。

#### 【0035】

本発明者らが検討した結果、成形スジは、樹脂成分と、充填材とが分離して流れることで、発生することがわかった。したがって、充填材と樹脂成分とのなじみが良好であれば、成形スジの発生を抑制できると考えられる。

充填材と樹脂成分とのなじみ度合いについて検討を行った結果、充填材と樹脂成分とのなじみ度合いは、プリプレグの表面の光沢度と関連していることがわかった。プリプレグの表面の光沢度が高いプリプレグは、表面に充填材が露出しておらず、充填材と樹脂成分とのなじみが良好となっている。このように樹脂成分と充填材とのなじみが良好である光沢度が 30 以上のプリプレグでは、充填材の含有量を 35 質量% 以上としても、成形スジの発生を抑制することができることがわかった。これにより、外観異常の発生防止と、プリプレグの強度確保との両立を図ることができる。特に RC が 0.50 ~ 0.85 (好ましくは 0.55 以上) とした場合に、外観異常の発生防止と、プリプレグの強度確保との両立を図ることができる。

ここで RC は、以下に示す計算式により求められる。

$$\text{RC} = (\text{プリプレグ質量} - \text{繊維基材質量}) / \text{プリプレグの質量}$$

なお、表面の光沢度が 30 未満、特に 10 未満のプリプレグは、表面に充填材が露出し、充填材が樹脂成分をはじいてしまっており、充填材と樹脂成分とのなじみが悪い。そのため、多層積層する際等において、加熱成形を行った際に、樹脂成分と、充填材とが分離して流れやすくなっている。

#### 【0036】

なかでも、確実に成形スジの発生を抑制する観点から、JIS Z 8741 に準拠して、入射角  $60^\circ$  で測定した表面の光沢度は、65 以上であることが好ましい。入射角  $60^\circ$  で測定した表面の光沢度の上限値は、特に限定されないが 100 以下であることが好ましい。

入射角は、プリプレグ表面に直交する線 (垂線) と、光軸とがなす角度である。

また、JIS Z 8741 に準拠して、入射角  $20^\circ$  で測定した表面の光沢度は 25 以上であることが好ましい。このようにすることで、より確実に成形スジの発生を抑制で

10

20

30

40

50

きる。JIS Z 8741に準拠して、入射角 $20^\circ$ で測定した表面の光沢度の上限値は、特に限定されないが100以下であることが好ましい。

なお、光沢度は、HORIBA社製のIG-331を使用して測定できる。

さらに、上述したような光沢度の高いプリプレグは、高湿度下での絶縁信頼性を高めることができる。光沢度が高い場合には、吸湿しにくくなるので、高湿度下での絶縁信頼性を高めることができる。

#### 【0037】

また、本実施形態のプリプレグは、その表面に充填材が露出してないことが好ましい。この点を図1(A)、(B)を参照して説明する。符号1は、本実施形態のプリプレグ、符号11は、本実施形態の繊維基材、符号12は樹脂層であり、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物で構成されたものである。符号Fは、本実施形態の充填材を示す。図1(A)は、プリプレグの表面と直交する方向の断面図であり、図1(B)は、繊維基材の平面図でありたて糸と横糸とが交差した状態を示している。符号Bはバスケットホールを示す。樹脂層12は、繊維基材11内部にまで含浸するとともに、繊維基材11の一方の表面および他方の表面を覆っている。充填材Fは、プリプレグ1の表面に形成されるうねりに沿って配置されるが、樹脂に覆われており、プリプレグ1表面からは露出してない。

ここで、プリプレグ表面の任意の箇所を $3.50\mu\text{m} \times 2.85\mu\text{m}$ で、SEMにより3500倍で、観察した際に、観察された充填材Fの本数のうち90%が露出していなければよいが、観察されたすべての充填材Fが露出してないことが好ましい。さらには、プリプレグ表面の全面から、充填材Fが露出してないことが好ましい。

充填材Fと樹脂成分とがなじむことで、プリプレグ表面から充填材Fが露出しにくくなる。従って、このようなプリプレグは、成形スジが発生しにくいものとなる。

なお、図2のプリプレグ900に示すように、充填材Fがプリプレグ表面から露出する場合には、充填材の表面にあたる光が乱反射して、光沢度が低くなりやすい。

#### 【0038】

また、以上のようにして製造されたプリプレグは、200 60分(200 に到達した後、60分間加熱)で硬化させた後の周波数1Hzで測定した際の温度25 での貯蔵弾性率 $E'(25)$ が13GPa以上、50GPa以下であり、かつ、200 60分で硬化させた後の周波数1Hzで測定した際の260 での貯蔵弾性率 $E'(260)$ が5GPa以上、20GPa以下であることが好ましい。

このような弾性率とするためには、充填材の量や、プリプレグ中における樹脂組成物の量を適宜調整すればよい。

なお、貯蔵弾性率 $E'(25)$ および貯蔵弾性率 $E'(260)$ は、動的粘弾性測定装置で測定したものである。貯蔵弾性率 $E'(25)$ および貯蔵弾性率 $E'(260)$ はそれぞれ、200 60分で硬化させたプリプレグに引張り荷重をかけて、周波数1Hz、昇温速度5~10 /分で-50 から300 で測定した際の、25、260の貯蔵弾性率の値である。

#### 【0039】

貯蔵弾性率 $E'(25)$ を13GPa以上とすることで、プリプレグの強度を確保することができる。また、貯蔵弾性率 $E'(25)$ を50GPa以下とすることで、応力緩和させることができるという効果がある。

貯蔵弾性率 $E'(260)$ を5GPa以上とすることで、加熱時、たとえば、リフロー等を行う場合に、プリプレグにそりが発生することを防止できる。また、貯蔵弾性率 $E'(260)$ を20GPa以下とすることで、加熱時、たとえば、リフロー等を行う場合に発生する応力を緩和し、クラックが発生してしまうことを防止できる。

#### 【0040】

貯蔵弾性率 $E'(25)$ が13GPa以上、貯蔵弾性率 $E'(260)$ が5GPa以上といったプリプレグは、一般的に充填材量が比較的高くなる傾向にあり、従来、このようなプリプレグでは、成形スジが顕著に発生していた。成形スジの発生を抑制しつつ、所定値以上の貯蔵弾性率を得ようとした場合、充填材の含有量を低くし、かつ、繊維基材に

10

20

30

40

50

対する樹脂組成物の割合を低くすることが考えられる。しかしながら、この場合には、回路の埋め込み性が悪化する可能性がある。

【0041】

これに対し、本実施形態では、プリプレグの表面の光沢度を30以上としているため、充填材の含有量を35質量%以上とし、貯蔵弾性率 $E'$ (25)を13GPa以上、貯蔵弾性率 $E'$ (260)を5GPa以上としても、成形スジの発生を抑制できる。これにより、外観異常の発生防止と、高弾性率とを両立することができる。また、充填材の含有量を35質量%以上と比較的高くすることができるので、繊維基材に対する樹脂組成物の割合を低くしなくても、貯蔵弾性率 $E'$ (25)が13GPa以上、貯蔵弾性率 $E'$ (260)が5GPa以上という高い弾性率を確保することができる。

10

たとえば、プリプレグのRCを上記した0.50~0.85(好ましくは0.55以上)と高いものとすることができる。これにより、回路の埋め込み性にすぐれたプリプレグとすることができ、ビルドアップ層用のプリプレグとすることができる。

なかでも、貯蔵弾性率 $E'$ (25)は、15GPa以上、40GPa以下であることが好ましい。また、貯蔵弾性率 $E'$ (260)は、7GPa以上、16GPa以下であることが好ましい。

【0042】

以上のようなプリプレグを使用して積層板を形成することができる。

前記プリプレグ上に金属層を設け、加熱加圧して、プリプレグを硬化し、積層板を得ることができる。前記プリプレグを複数枚重ね合わせた後、最外層に金属層を設けた積層板としてもよい。

20

金属層としては、銅、アルミニウム、ステンレス等があげられる。

以上のようにして得られた積層板を使用して多層プリント配線板を得ることができる。

たとえば、あらかじめ、前記積層板にドリル加工、または炭酸ガスレーザー、YAGレーザーなどのレーザーを照射して、スルーホールを形成し、さらにスルーホール内にメッキを施し表裏を電氣的に接続する。その後、前記積層板の金属層をエッチングし回路を形成し、内層回路板(コア層)とする。

【0043】

次に、前記プリプレグを内層回路板の表裏面に配置し、更に最外層に金属層を配置して加熱加圧成形する。これにより、プリプレグの硬化が進行する。その後、内層回路板の外側のプリプレグにビアを形成し、メッキを施し内層回路と最外の金属層を電氣的に接続する。また、プリプレグ表面に外層回路を形成する。以上により、多層プリント配線板を得ることができる。その後、多層プリント配線板上に半導体素子を搭載することで、半導体装置を得ることができる。

30

【0044】

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。

この出願は、2011年11月25日に提出された日本特許出願2011-257093を基礎とする優先権を主張し、その開示をすべてここに取り込む。

以下、参考形態の例を付記する。

40

1.

繊維基材と、充填材を含む熱硬化性樹脂組成物とを含むプリプレグであって、  
前記熱硬化性樹脂組成物中の前記充填材の含有量が35質量%以上、80質量%以下であり、  
JIS Z 8741に準拠して、入射角60°で測定した表面の光沢度が30以上であるプリプレグ。

2.

1.に記載のプリプレグにおいて、  
前記繊維基材に対し、前記熱硬化性樹脂組成物のワニスを含浸させたものであるプリプレグ。

50

3 .

1 . または 2 . に記載のプリプレグにおいて、  
 200 60分で硬化させた後、周波数1Hzで測定した際の25 の貯蔵弾性率 E ' が13GPa以上、50GPa以下であり、かつ、  
 200 60分で硬化させた後、周波数1Hzで測定した際の260 の貯蔵弾性率 E ' が5GPa以上、20GPa以下であるプリプレグ。

4 .

1 . から 3 . のいずれかに記載のプリプレグにおいて、  
 厚みが20μm以上、100μm以下であるプリプレグ。

5 .

1 . から 4 . のいずれかに記載のプリプレグにおいて、  
 前記充填材は、無機充填材であり、  
 前記無機充填材の平均粒径が5μm以下であるプリプレグ。

10

6 .

1 . から 5 . のいずれかに記載のプリプレグにおいて、  
 前記繊維基材がガラスクロスであり、  
 糸束幅Aと、糸束厚みBとの比B/Aである扁平率が0.07以下であるプリプレグ。

7 .

1 . から 6 . のいずれかに記載のプリプレグにおいて、  
 前記繊維基材は、ガラスクロスであり、  
 織り密度が、たて糸40本/25mm以上、よこ糸40本/25mm以上であるプリプレグ。

20

8 .

1 . から 7 . のいずれかに記載のプリプレグにおいて、  
 前記繊維基材はガラスクロスであり、前記ガラスクロスは、Eガラス、Tガラス、Sガラス、NEガラス、UTガラス、Lガラスおよび石英ガラスから選ばれるガラスで構成されるプリプレグ。

9 .

1 . から 8 . のいずれかに記載のプリプレグにおいて、  
 (プリプレグ質量 - 繊維基材質量) / プリプレグの質量で示される値(RC)が、0.5以上、0.85以下であるプリプレグ。

30

10 .

1 . から 9 . のいずれかに記載のプリプレグと、このプリプレグ上に設けられた金属層とを有する積層板。

11 .

10 . に記載の積層板を有する多層プリント配線板。

12 .

11 . に記載の多層プリント配線板と、この多層プリント配線板上に設けられた半導体素子とを有する半導体装置。

40

#### 【実施例】

#### 【0045】

次に、本発明の実施例について説明する。

#### <製造工程>

(実施例1)

(ワニスの調合)

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬社製、NC-3000)28質量部、ノボラック型シアネート樹脂(ロンザジャパン(株)製、PT-30)12質量部、球状溶融シリカ(アドマテックス社製 SO-25R、平均粒径0.5μm)60質量部、有機リン化合物(北興化学製、TPP-S)0.2質量部、エポ

50

キシシラン型カップリング剤（信越化学工業社製、KBM-403E）0.5質量部を、メチルエチルケトンに含有溶解・混合させた。次いで、高速攪拌装置を用い内温45で6時間攪拌して、不揮発分72質量%の樹脂ワニスAを調製した。

なお、無機充填材の平均粒径は、水中に無機充填材を1分間超音波処理することにより分散させ、粒度分布計（島津製作所社製、製品名：レーザー回折式粒度分布測定装置SALDシリーズ）により測定した（D50）ものである。以下の実施例、比較例においても同様である。

#### 【0046】

（プリプレグの製造）

繊維基材としてガラス織布（日東紡績社製、Tガラス織布、WTX-1027、坪質量 $20\text{ g/m}^2$ 、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、扁平率0.036、たて糸の織り密度75本/25mm、よこ糸の織り密度75本/25mm、よこ糸織り密度/たて糸織り密度1.00）に、前記で調整したワニスAにガラス織布を含浸させ、余剰のワニスをコーターで除去し、180の加熱炉で2分乾燥させて、厚さ0.04mm、RC0.73のプリプレグを得た。

なお、扁平率は、前述したように、ガラスクロスを構成するヤーンの糸束幅、糸束厚みのそれぞれについて3束のヤーンの平均値を算出し、平均の糸束幅Aと平均の糸束厚みBとの比 $B/A$ により得られたものである。後述する実施例、比較例においても同様である。

#### 【0047】

（銅張板の製造）

前記で得られたプリプレグの両面に、 $12\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔（三井金属鉱業社製）を重ねて、圧力 $3\text{ MPa}$ 、温度200で60分（200に到達した後、60分間加熱）加熱加圧成形することによって両面に銅箔を有する銅張板を得た。

#### 【0048】

（多層積層板の製造）

表裏面に、銅箔が設けられた内層基板（住友ベークライト社製、ELC-4785GS、 $0.15\text{ mm}$ ）を用意した。そして、この内層基板の各銅箔表面を $L/S = 30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$ 、残銅率70%で回路加工し、銅回路の表面粗化を施した。各銅回路上に前記で得られたプリプレグを重ね、更にその各プリプレグ上に $12\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔（三井金属鉱業社製）を重ねて、圧力 $3\text{ MPa}$ 、温度200で60分（200に到達した後、60分間加熱）加熱加圧成形した。これにより、 $530\text{ mm} \times 530\text{ mm}$ サイズの多層積層板を得た。

#### 【0049】

（実施例2）

繊維基材としてガラス織布（日東紡績社製、Tガラス織布、WTX-1037、坪質量 $23\text{ g/m}^2$ 、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、扁平率0.037、たて糸の織り密度69本/25mm、よこ糸の織り密度72本/25mm、よこ糸織り密度/たて糸織り密度1.04）を用いる以外は実施例1と同様の手順でワニスを調整し、実施例1と同様の方法で厚さ $0.04\text{ mm}$ 、RC0.67のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

#### 【0050】

（実施例3）

繊維基材としてガラス織布（日東紡績社製、Tガラス織布、WTX-1078、坪質量 $48\text{ g/m}^2$ 、厚さ $45\text{ }\mu\text{m}$ 、扁平率0.046、たて糸の織り密度53本/25mm、よこ糸の織り密度53本/25mm、よこ糸織り密度/たて糸織り密度1.00）を用いる以外は実施例1と同様の手順でワニスを調整し、実施例1と同様の方法で厚さ $0.06\text{ mm}$ 、RC0.58のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

#### 【0051】

（実施例4）

室温下で、ワニス内温25で6時間攪拌後に、50環境下で24時間放置する以外は実施例1と同様の手順でワニスを調整し（樹脂ワニスBとする）、実施例1と同様の方

10

20

30

40

50

法で、厚さ0.04mm、RC0.73のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

【0052】

(実施例5)

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬社製、NC-3000FH)20質量部、ナフタレン型エポキシ樹脂(DIC(株)製、HP4032D)5質量部、ナフトール型シアネート樹脂(東都化成社製、SN485の誘導体)17質量部、ビスマレイミド樹脂(ケイアイ化成工業社製、BMI-70)7.5質量部、シリカ粒子(トクヤマ社製NSS-5N、平均粒径70nm)7質量部、球状溶融シリカ(アドマテックス社製SO-25R、平均粒径0.5μm)35.5質量部、シリコン粒子(信越化学工業社製、KMP600、平均粒径5μm)7.5質量部、オクチル酸亜鉛0.01質量部、エポキシシラン型カップリング剤(信越化学工業社製、KBM-403E)0.5質量部を、メチルエチルケトンに含有溶解・混合させた点以外は実施例1と同様の手順でワニス(樹脂ワニスCとする)を調整し、この樹脂ワニスCを使用して、実施例1と同様に、厚さ0.04mm、RC0.73のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

10

【0053】

(実施例6)

(ワニスの調査)

実施例1で使用したワニスAにおける各成分の配合量をワニスAとは異なるものとした。具体的には、以下の通りである。

20

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬社製、NC-3000)21質量部、ノボラック型シアネート樹脂(ロンザジャパン(株)製、PT-30)9質量部、球状溶融シリカ(アドマテックス社製SO-25R、平均粒径0.5μm)9.5質量部、有機リン化合物(北興化学製、TPP-S)0.15質量部、エポキシシラン型カップリング剤(信越化学工業社製、KBM-403E)1.3質量部を、メチルエチルケトンに含有溶解・混合させた。次いで、高速攪拌装置を用い内温45で6時間攪拌して、不揮発分70質量部の樹脂ワニスFを調製した。

このワニスFを用いて、実施例1と同様に、厚さ0.04mm、RC0.73のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

30

【0054】

(実施例7)

(ワニスの調査)

実施例1で使用したワニスAにおける各成分の配合量をワニスAとは異なるものとした。具体的には、以下の通りである。

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬社製、NC-3000)5.6質量部、ノボラック型シアネート樹脂(ロンザジャパン(株)製、PT-30)2.4質量部、球状溶融シリカ(アドマテックス社製SO-25R、平均粒径0.5μm)5.5質量部、有機リン化合物(北興化学製、TPP-S)0.15質量部、エポキシシラン型カップリング剤(信越化学工業社製、KBM-403E)0.15質量部を、メチルエチルケトンに含有溶解・混合させた。次いで、高速攪拌装置を用い内温45

40

で6時間攪拌して、不揮発分70質量部の樹脂ワニスGを調製した。

このワニスGを用いて、実施例1と同様に、厚さ0.04mm、RC0.73のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

【0055】

(比較例1)

室温下で、ワニス内温25で6時間攪拌する以外は実施例1と同様の手順でワニスを調整(樹脂ワニスDとする)し、この樹脂ワニスDを使用して、実施例1と同様に、厚さ0.04mm、RC0.73のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

【0056】

(比較例2)

50

繊維基材としてガラス織布（日東紡績社製、Tガラス織布、WTX-1078、坪質量 $48\text{ g/m}^2$ 、厚さ $45\text{ }\mu\text{m}$ 、扁平率 $0.046$ 、たて糸の織り密度 $53\text{ 本}/25\text{ mm}$ 、よこ糸の織り密度 $53\text{ 本}/25\text{ mm}$ 、よこ糸織り密度/たて糸織り密度 $1.00$ ）を用いる以外は比較例1と同様の手順でワニス进行调整、厚さ $0.06\text{ mm}$ 、RC $0.58$ のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

【0057】

（比較例3）

ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製、NC-3000） $52$ 質量部、ノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン（株）製、PT-30） $23$ 質量部、球状熔融シリカ（アドマテックス社製 SO-25R、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ） $25$ 質量部、有機リン化合物（北興化学製、TPP-S） $0.35$ 質量部、エポキシシラン型カップリング剤（信越化学工業社製、KBM-403E） $0.2$ 質量を用いる以外は実施例1と同様の手順でワニス进行调整し（樹脂ワニスEとする）、樹脂ワニスEを使用して、実施例1と同様に、厚さ $0.06\text{ mm}$ 、RC $0.73$ のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

10

【0058】

（比較例4）

各成分の配合量を、実施例6のワニスFと同様としたが、各成分をメチルエチルケトンに含有溶解・混合させた後、高速攪拌装置を用い内温 $35$  で2時間攪拌した。これにより、不揮発分 $70$ 質量%の樹脂ワニスHを調製した。

20

その後、このワニスHを用いて、実施例1と同様に、厚さ $0.06\text{ mm}$ 、RC $0.73$ のプリプレグ、銅張板、多層積層板を得た。

【0059】

【表1】

表1

		樹脂ワニスA		樹脂ワニスB		樹脂ワニスD		樹脂ワニスE	
		(質量部)	(質量%)	(質量部)	(質量%)	(質量部)	(質量%)	(質量部)	(質量%)
ビフェニル骨格を有する フェノールアルキル型エポキシ樹脂	NC-3000	28	27.81	28	27.81	28	27.81	52	51.72
ノボラック型シアネート樹脂	PT-30	12	11.92	12	11.92	12	11.92	23	22.87
球状溶融シリカ	SO-25R	60	59.58	60	59.58	60	59.58	25	24.86
有機リン化合物	TPP-S	0.2	0.20	0.2	0.20	0.2	0.20	0.35	0.35
エポキシラン型カップリング剤	KBM-403E	0.5	0.50	0.5	0.50	0.5	0.50	0.2	0.20
	合計	100.7	100.00	100.7	100.00	100.7	100.00	100.55	100.00
ワニス調合条件	調合	45°C/6時間		25°C/6時間		25°C/6時間		45°C/6時間	
	エーシング	無し		50°C/24時間		無し		無し	

10

		樹脂ワニスF		樹脂ワニスG		樹脂ワニスH	
		(質量部)	(質量%)	(質量部)	(質量%)	(質量部)	(質量%)
ビフェニル骨格を有する フェノールアルキル型エポキシ樹脂	NC-3000	21	16.61	56	41.39	21	16.61
ノボラック型シアネート樹脂	PT-30	9	7.12	24	17.74	9	7.12
球状溶融シリカ	SO-25R	95	75.13	55	40.65	95	75.13
有機リン化合物	TPP-S	0.15	0.12	0.15	0.11	0.15	0.12
エポキシラン型カップリング剤	KBM-403E	1.3	1.03	0.15	0.11	1.3	1.03
	合計	126.45	100.00	135.3	100.00	126.45	100.00
ワニス調合条件	調合	45°C/6時間		45°C/6時間		35°C/2時間	
	エーシング	無し		無し		無し	

		樹脂ワニスC	
		(質量部)	(質量%)
ビフェニル骨格を有する フェノールアルキル型エポキシ樹脂	NC-3000FH	20	19.9980
ナフレン型エポキシ樹脂	HP4032D	5	4.9995
ナフトール型シアネート樹脂	SN485誘導体	17	16.9983
ビスマレイト樹脂	BMI-70	7.5	7.4993
シリカ粒子	NSS-5N	7	6.9993
球状溶融シリカ	SO-25R	35.5	35.4965
シリコン粒子	KMP600	7.5	7.4993
オクテリ酸亜鉛		0.01	0.0100
エポキシラン型カップリング剤	KBM-403E	0.5	0.5000
	合計	100.01	100
ワニス調合条件	調合	45°C/6時間	
	エーシング	無し	

20

## 【0060】

## &lt;評価方法&gt;

## (光沢度測定)

前記で得られたプリプレグの表面光沢度をHORI B A社製のIG-331(入射角60°および20°)を用いて、JIS Z 8741に準拠して測定した。尚、測定はプリプレグの同じ箇所、IG-331の測定部の向きをガラス織布の繊維の向きに対して、たて糸方向とよこ糸方向でそれぞれ測定した値の平均値をとった。

## 【0061】

## (表面状態)

前記で得られたプリプレグの表面状態(=充填材(フィラー)露出の有無)を、SEM(電子顕微鏡)で3500倍の倍率で観察した。観察した箇所は、熱硬化性樹脂組成物のワニスに繊維基材を含浸させた時の、繊維基材幅方向の中央部に該当する部分であり、3.5μm×2.85μmの範囲を観察した。

40

## 【0062】

## (貯蔵弾性率)

DMA装置(TAインスツルメント社製DMA983)を用いて、周波数1Hz、昇温速度5/分の条件で測定し、25と260の貯蔵弾性率E'を測定した。

尚、評価サンプルは、前記で得られた銅張板の銅箔(プリプレグが20060分加熱されたもの)をエッチング除去後、所定の大きさに切断し用いた。

## 【0063】

## (最大成形スジ長さ)

50

各実施例、各比較例で得られた530mm×530mmサイズの多層積層板の外周部を裁断して500mm×500mmサイズとし、外層銅箔をエッチング除去した。次いで、外周部に見られる成形スジの最大長さを直尺で測定した。

【0064】

(基板歩留まり)

前記の最大成形スジ長さを測定したサンプルを50mm×50mmサイズに裁断し100個に個片化した。個片化したサンプルに成形スジが混入しているものをカウントして、スジが入っているものをNGとし、基板歩留まりを求めた。

【0065】

(半田耐熱性)

前記で得られた多層積層板を、121 / 100% / 2 atm / 2 hrのPCT環境下に曝した後、288の半田浴に30秒浸漬して、銅箔・絶縁層の膨れの有無を観察した。尚、評価サンプルは、前記で得られた両面に銅箔を有する積層板を所定の大きさに切断し用いた。

【0066】

以下の表2に実施例1～7、比較例1～4の結果を示す。

なお、すべての実施例で得られたプリプレグの表面を光学式の表面粗さ計で測定したところ、表面粗さRaは、0.15μm以上であった。実施例1のプリプレグは、算術平均表面粗さRaは、0.6μm、実施例3のプリプレグは、算術平均表面粗さRaは、1.2μmであった。実施例2では、算術平均表面粗さRaは、0.6μmと、1.2μmとの間の値であった。

レーザー顕微鏡(Veeco社製、WYKO NT1100、条件；サンプリング808.15nm、観察視野面594μm×452μm)にて、JIS B0601:2001に準じて表面粗さ(算術平均表面粗さRa)を測定した。

【0067】

10

20

【表 2】

	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
ワニス	ワニスA(加温調合) ワニスE(ワニスAより充填材増+加温調合) ワニスH(ワニスFで底層を+加温調合) ワニスG(ワニスAより充填材減+加温調合) ワニスB(加温調合) ワニスC(加温調合) ワニスD(加温調合) ワニスE(充填材少ない)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
樹脂組成物	#1027 0.036 1.00 75.00 40um	#1037 0.037 1.04 69.72 40um	#1078 0.046 1.00 53.00 60um	#1027 0.036 1.00 75.00 40um								
充填材含有量(質量%)	59.58 0.73	59.58 0.67	59.58 0.58	59.58 0.73								
プリプレグRC	85 52	80 41	68 27	83 50	85 51	83 50	85 51	83 50	85 51	83 50	85 51	
光沢度60°	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	
表面状態(フタ一露出)	18GPa	20GPa	25GPa	18GPa	16GPa	24GPa	13GPa	18GPa	25GPa	12GPa	24GPa	
弾性率(25°C)	9GPa	10GPa	13GPa	9GPa	8GPa	12GPa	5GPa	9GPa	13GPa	4GPa	12GPa	
弾性率(260°C)	5mm	7mm	10mm	5mm	5mm	12mm	0mm	30mm	65mm	100	67	
最大成形スジ長さ	99	94	93	97	98	88	100	61	52	100	67	
基板歩留まり	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	
半田耐熱性	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	

表2

【0068】

樹脂組成物中の充填材の含有量が多いワニスを加温処理した実施例1～7では、いずれも、入射角60°で測定したプリプレグ表面の光沢度が30以上であった。これらのプリプレグを用いて多層成形した4層の積層板は、成形スジが短く、基板歩留まりが高い結果であった。また半田耐熱性にも優れており、外観異常防止と半田耐熱性との両立ができた。これらのプリプレグは、構成する樹脂組成物中の充填材の含有量が多い為、弾性率が高いことより、プリプレグ自体の強度が確保されている。そのため、外観異常防止と強度のバランスに優れたプリプレグとなっている。

そして、これらのプリプレグを用いて作られる多層プリント配線板もまた、弾性率の高いものとなり、強度に優れ、リフロー等の加熱時の反りも抑制できるものと思われる。

また、入射角60°で測定したプリプレグ表面の光沢度が30以上である実施例1～7

10

20

30

40

50

のプリプレグでは、表面状態を観察した際、プリプレグ表面に充填材が露出しておらず、観察された充填材すべての表面が樹脂成分により覆われていた。図3(A)に、実施例1で製造したプリプレグの表面を、SEMにより観察した図を示す(3500倍)。図3(A)に示すように、充填材が露出していないことがわかる。

【0069】

これに対し、樹脂組成物中の充填材の含有量が多いワニスを加温処理しなかった比較例1と2では、入射角60°で測定したプリプレグ表面の光沢度が低い結果であり、成形スジが長く、基板歩留まりが悪く、外観異常防止と半田耐熱性との両立、および外観異常防止と強度確保との両立が出来ない結果となった。

さらに、充填材の含有量が約25質量%と非常に低い比較例3では、弾性率が低く、また、半田耐熱性が悪いものとなった。

また、比較例4では、入射角60°で測定したプリプレグ表面の光沢度が30未満であり、成形スジが長く、基板歩留まりが悪く、外観異常防止と半田耐熱性との両立、および外観異常防止と強度確保との両立が出来ない結果となった。

なお、入射角60°で測定したプリプレグ表面の光沢度が30未満である比較例1, 2, 4のプリプレグでは、その表面にほとんどの充填材(観察された充填材の本数のうち、90%以上)が露出しており、充填材が樹脂成分により覆われていなかった。図3(B)に、比較例1で製造したプリプレグの表面を、SEMにより観察した図を示す(3500倍)。図3(B)に示すように、充填材が露出していることがわかる。

【符号の説明】

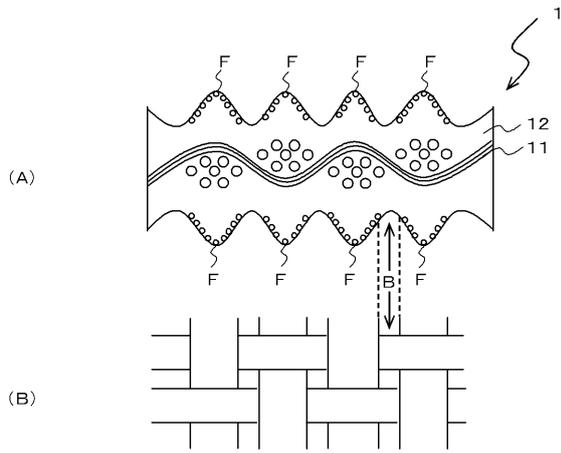
【0070】

- 1 プリプレグ
- 1 1 繊維基材
- 1 2 樹脂層
- F 充填材
- B バスケットホール
- 9 0 0 プリプレグ

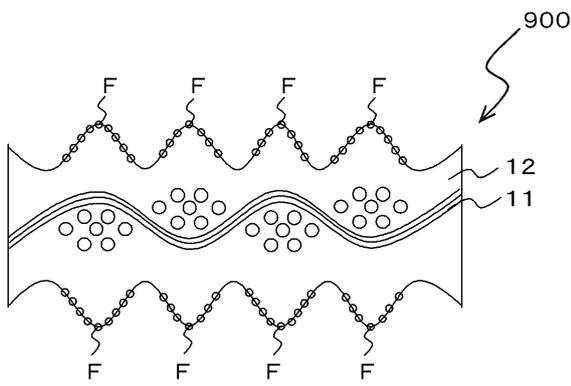
10

20

【図1】

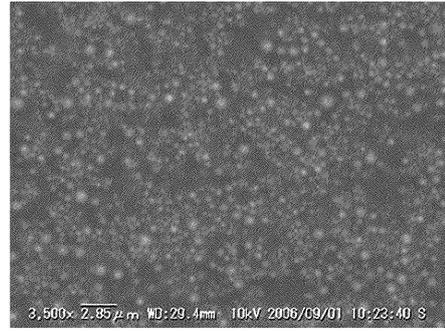


【図2】

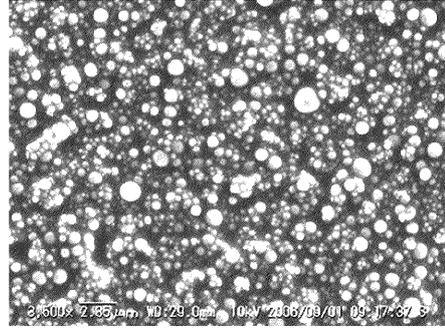


【図3】

(A)



(B)



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 5 K 3/46 T

(56)参考文献 特開平11-071475(JP,A)  
特開平07-330928(JP,A)  
特開2001-205740(JP,A)  
特開2006-182900(JP,A)  
国際公開第2010/098037(WO,A1)  
特開2001-240687(JP,A)  
特開2011-195644(JP,A)  
特開2009-067852(JP,A)  
特開平05-222221(JP,A)  
特開2001-1336(JP,A)  
特開平10-309755(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 B	1 1 / 1 6		
B 2 9 B	1 5 / 0 8	-	1 5 / 1 4
C 0 8 J	5 / 0 4	-	5 / 1 0
C 0 8 J	5 / 2 4		
B 3 2 B	1 7 / 0 4		
H 0 1 L	2 3 / 1 2		
H 0 5 K	1 / 0 3		
H 0 5 K	3 / 4 6		