

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月12日(12.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/087882 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 1/03 (2006.01) *H01L 23/12* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H01L 23/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081768
- (22) 国際出願日: 2013年11月26日(26.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-266008 2012年12月5日(05.12.2012) JP
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 敏寛(SATO Toshihiro); 〒1400002 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 Tokyo (JP). 馬場 孝幸(BABA Takayuki); 〒1400002 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 Tokyo (JP). 八木 茂幸(YAGI Shigeyuki); 〒1400002 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 五反田TGビル9階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

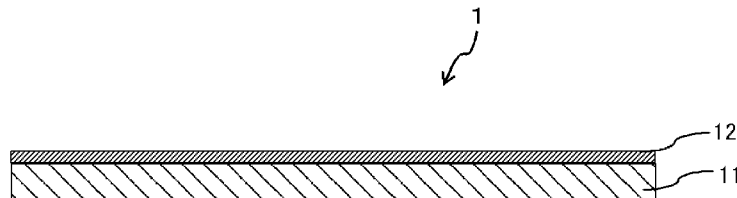
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL LAYER HAVING RESIN LAYER ATTACHED THERETO, LAMINATED BODY, CIRCUIT BOARD, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 樹脂層付き金属層、積層体、回路基板および半導体装置

[図1]



(57) Abstract: A metal layer (1) for a circuit board, said metal layer having a resin layer attached thereto, is provided with a resin layer (11), and a metal layer (12) that is provided on the resin layer (11). The resin layer (11) has thermosetting properties. The storage elastic modulus (E'_{RT}) of the resin layer (11) at a temperature of 25°C, after the resin layer (11) is thermally cured at a temperature of 190°C in two hours, is not lower than 0.1 GPa but not higher than 1.5 GPa. Furthermore, the storage elastic modulus (E'_{HT}) of the resin layer (11) at a temperature of 175°C, after the resin layer (11) is thermally cured at a temperature of 190°C in two hours, is not lower than 10 MPa but not higher than 0.7 GPa.

(57) 要約: 回路基板用の樹脂層付き金属層(1)は、樹脂層(11)と、この樹脂層(11)上に設けられた金属層(12)とを備える。樹脂層(11)は熱硬化性である。樹脂層(11)を190°C、2時間で熱硬化させた後における樹脂層(11)の25°Cの貯蔵弾性率 E'_{RT} は、0.1 GPa以上、1.5 GPa以下である。さらに、樹脂層(11)を190°C、2時間で熱硬化させた後における樹脂層(11)の175°Cの貯蔵弾性率 E'_{HT} は、10 MPa以上、0.7 GPa以下となる。

WO 2014/087882 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂層付き金属層、積層体、回路基板および半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂層付き金属層、積層体、回路基板および半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、回路基板上に半導体素子を積層した半導体装置が使用されている。たとえば、特許文献1には、回路基板と半導体素子とを備え、半導体素子と回路基板とをワイヤにて接続した半導体装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平8—55867号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] このような半導体装置においては、半導体素子と回路基板との間において、様々な環境温度の変化にも耐えうる高い接続信頼性が求められる。

特許文献1では、回路基板のガラス転移点や、線膨張係数を調整することで、接続信頼性を高めている。

これに対し、本発明者は新たな視点から、このような課題を解決する発明を提案した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らが、鋭意検討を行った結果、回路基板の表面側の層に、比較的弾性率の低い層を設けることで、半導体素子の平均線膨張係数と回路基板の平均線膨張係数との差により生じる応力を緩和できることがわかった。これにより、半導体素子と回路基板との間の接続信頼性を高めることができる。

[0006] 本発明はこのような知見に基づいて発案されたものである。

[0007] すなわち、本発明によれば、

回路基板に使用される回路基板用の樹脂層付き金属層であり、

前記樹脂層は熱硬化性であり、

前記樹脂層を190℃、2時間で熱硬化させた後における前記樹脂層の25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} が0.1GPa以上、1.5GPa以下であり、

前記樹脂層を190℃、2時間で熱硬化させた後における前記樹脂層の175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} が10MPa以上、0.7GPa以下である樹脂層付き金属層が提供される。

[0008] 190℃、2時間で熱硬化させた後における樹脂層の25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} を1.5GPa以下、175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} を0.7GPa以下としており、25℃、175℃のいずれにおいても、樹脂層の貯蔵弾性率が低くなっている。

これにより、この樹脂層付き金属層を回路基板に使用し、半導体素子を搭載した場合に、さまざまな温度環境における半導体素子と回路基板との接続信頼性を高めることができる。

[0009] さらに、本発明によれば、上述した樹脂層付き金属層を使用した積層体、さらには回路基板を提供することができる。

[0010] すなわち、本発明によれば、上述した樹脂層付き金属層の前記樹脂層を硬化させた樹脂層付き金属層と、

この樹脂層付き金属層の前記樹脂層側に配置された絶縁性樹脂層とを含む回路基板用の積層体を提供できる。

[0011] また、上述した樹脂層付き金属層の前記樹脂層を硬化させた層と、前記樹脂層付き金属層の前記金属層を選択的に除去して形成された回路層とを備える回路基板であり、

前記回路層は、当該回路基板に形成された回路層のうち、最外層に配置された回路基板も提供できる。

さらには、この回路基板を備えた半導体装置も提供できる。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、半導体素子と回路基板との接続信頼性を向上させることができる回路基板用の樹脂層付き金属層、これを用いた積層体、回路基板および半導体装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] 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。

[0014] [図1]本発明の一実施形態にかかる回路基板用の樹脂層付き金属層の断面図であり、回路基板用の樹脂層付き金属層の厚さ方向に沿った断面図である。

[図2] (A) および (B) は、回路基板の製造工程を示す断面図であり、基板面と直交する方向に沿った断面図である。

[図3]回路基板の断面図である。

[図4]回路基板を使用した半導体装置を示す断面図である。

[図5] (A) および (B) は、樹脂層付き金属層を適用した積層体を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同一符号を付し、その詳細な説明は重複しないように適宜省略される。

はじめに、図1を参照して、本実施形態の回路基板用の樹脂層付き金属層について説明する。

この回路基板用の樹脂層付き金属層1は、樹脂層11と、この樹脂層11上に設けられた金属層12とを備える。

樹脂層11は熱硬化性である。樹脂層11を190℃、2時間で熱硬化させた後における樹脂層11の25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} は、0.1GPa以上、1.5GPa以下である。さらに、樹脂層11を190℃、2時間で熱硬化させた後における樹脂層11の175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} は、10MPa

以上、0.7 GPa以下となる。

[0016] 金属層12は、回路基板において、回路層となるものであり、たとえばCu等で構成される。金属層12の厚みは、たとえば、10～30 μm である。

樹脂層11は、Bステージ（半硬化）である。そして、樹脂層11の厚みはたとえば、5 μm 以上30 μm 以下であり、好ましくは、10 μm 以上20 μm 以下である。この樹脂層11は、回路基板を形成した際に応力緩和層として機能する。樹脂層11の厚みを5 μm 以上とすることで、応力緩和効果を確実に発揮させることができる。一方で、樹脂層11の厚みを30 μm 以下とすることで、回路基板の厚みを抑制することができる。

[0017] 樹脂層11は、熱硬化性樹脂を含む樹脂成分（A）（硬化剤（B）を除く）を含む樹脂組成物を半硬化させたものである。樹脂層11は、本発明の効果を損なわない範囲において、硬化剤（B）と、無機充填材（C）とをさらに含んでもよい。

樹脂成分（A）は、熱硬化性樹脂として、芳香環構造および脂環構造（脂環式の炭素環構造）の少なくともいずれか一方を有する熱硬化性樹脂（A2）を含むことが好ましい。

このような熱硬化性樹脂（A2）を使用することで、ガラス転移点（ T_g ）を高くすることができる。

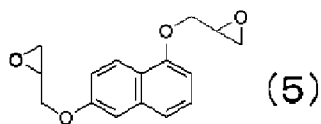
そして、芳香環あるいは脂環構造を有する熱硬化性樹脂（A2）としては、たとえば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル型エポキシ樹脂などのアリールアルキレン型エポキシ樹脂

、ナフタ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種類以上を併用したりすることもできる。

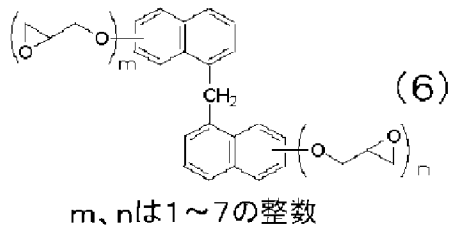
これらの中でもガラス転移点をより一層高くできるとともに、貯蔵弾性率 E'_{RT} および貯蔵弾性率 E'_{HT} を低下できる観点から、ナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。ここで、ナフタレン型エポキシ樹脂とは、ナフタレン環骨格を有し、かつ、グリシジル基を2つ以上有するものを呼ぶ。

ナフタレン型のエポキシ樹脂としては、以下の式(5)～(8)のいずれかを使用できる。なお、式(6)において、 m 、 n はナフタレン環上の置換基の個数を示し、それぞれ独立して1～7の整数を示している。また、式(7)においては、 Me はメチル基を示し、 l 、 m 、 n は1以上の整数である。ただし、 l 、 m 、 n は10以下であることが好ましい。

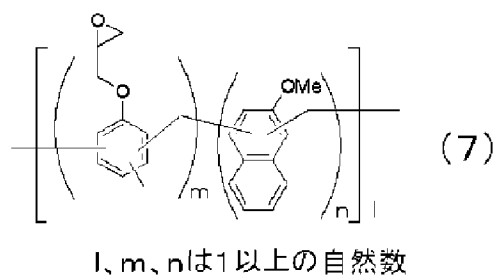
[0018] [化1]



[0019] [化2]

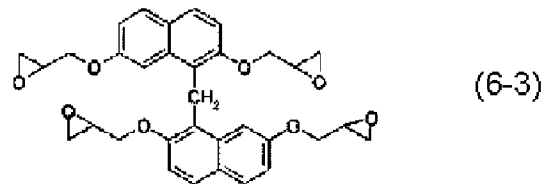
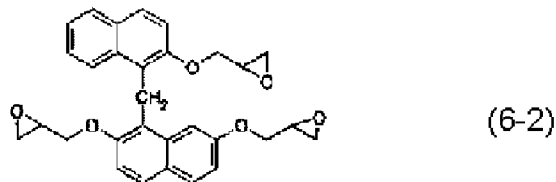
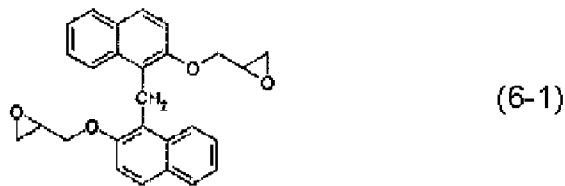


[0020] [化3]



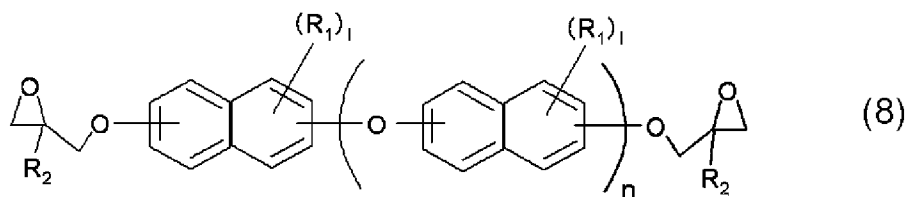
[0021] なお、式（６）の化合物としては、以下のいずれか１種以上を使用することが好ましい。

[0022] [化4]



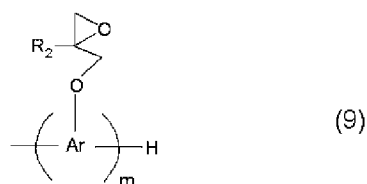
[0023] また、ナフタレン型エポキシ樹脂としては、以下の式（８）で表されるナフチレンエーテル型エポキシ樹脂も使用できる。

[0024] [化5]



（上記式（８）式において、 n は１以上２０以下の整数であり、 l は１以上２以下の整数であり、 R_1 はそれぞれ独立に水素原子、ベンジル基、アルキル基または下記式（９）で表される構造であり、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基である。）

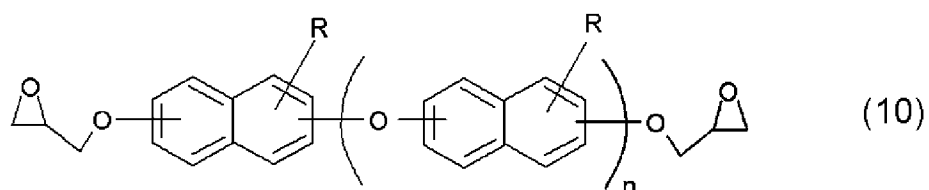
[0025] [化6]



(上記式(9)式において、Arはそれぞれ独立にフェニレン基またはナフチレン基であり、R₂はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、mは1又は2の整数である。)

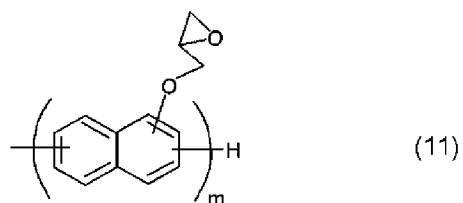
[0026] 上記式(8)で表されるナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、下記式(10)で表されるものが例として挙げられる。

[0027] [化7]



(上記式(10)式において、nは1以上20以下の整数であり、好ましくは1以上10以下の整数であり、より好ましくは1以上3以下の整数である。Rはそれぞれ独立に水素原子または下記式(11)で表される構造であり、好ましくは水素原子である。)

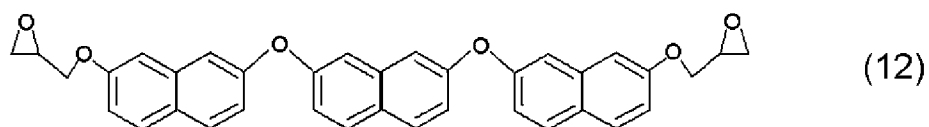
[0028] [化8]



(上記式(11)式において、mは1又は2の整数である。)

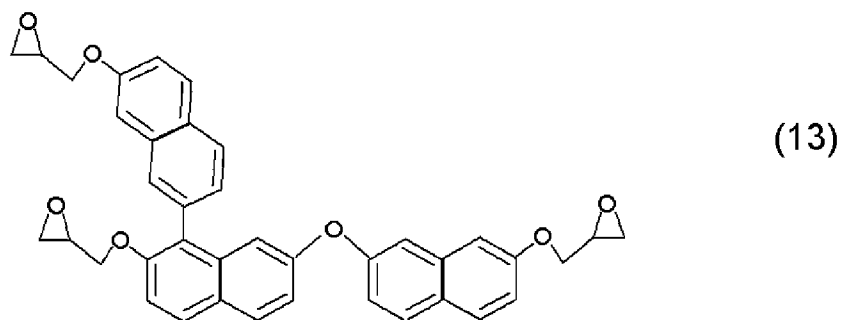
[0029] 上記式(10)で表されるナフチレンエーテル型エポキシ樹脂は、例えば、下記式(12)～(16)で表されるものが例として挙げられる。

[0030] [化9]

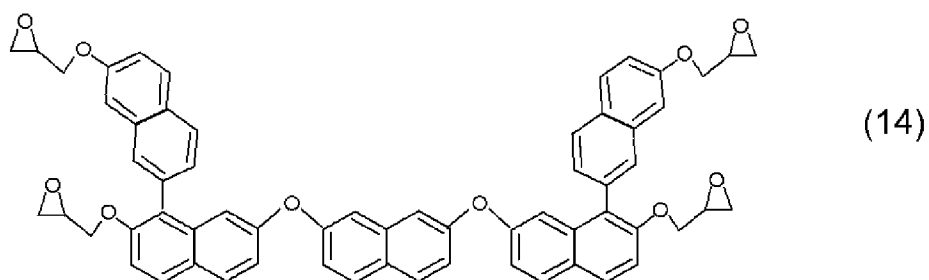


[0031]

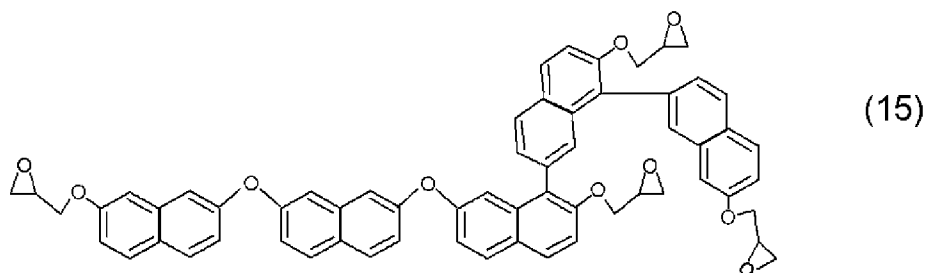
[化10]



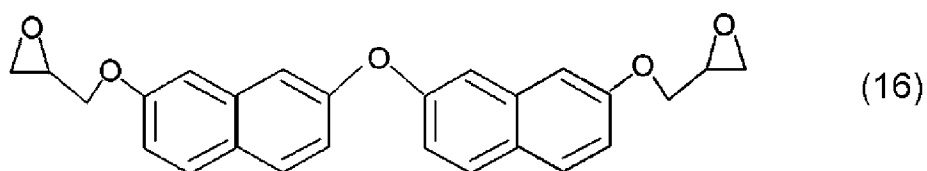
[0032] [化11]



[0033] [化12]



[0034] [化13]

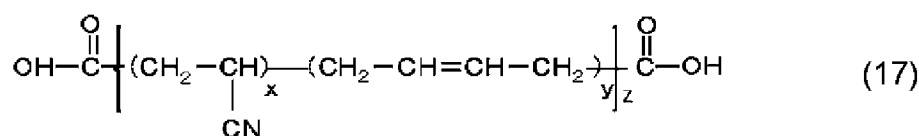


[0035] なお、熱硬化性樹脂（A2）としてシアネート樹脂を使用してもよい。たとえば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等があげられ、これらのうち、いずれか1種以上を使用してもよい。なかでも、ノボラック型シアネート樹脂を使用することが好ましい。

[0036] また、樹脂成分（A）は、熱硬化性樹脂（A 2）に含まれる反応性基（たとえば、グリシジル基）と、反応する反応性基を有する化合物（A 1）を含むことが好ましい。

このような化合物（A 1）としては、芳香環構造および脂環構造（脂環式の炭素環構造）を有しない脂肪族エポキシ樹脂、末端にカルボキシル基を含有する、アクリロニトリルとブタジエンとの共重合体（CTBN、たとえば、下記の式（17）で示され、 x が0.05以上0.2以下、 y が0.8以上0.95以下（ x と y はモル比を示し、 $x+y=1$ である）、 z が50以上70以下である化合物。たとえば、商品名CTBN1300X（宇部興産社製）、フェノール性水酸基含有芳香族ポリアミドーポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）ブロック共重合体（たとえば、商品名KAYAFLEX BPAM-155（日本化薬社製、末端はアミド基））からなる群から選択されるいずれか1種以上を使用することができる。このような化合物（A 1）を適宜選択して使用することで、樹脂層11のガラス転移点の値を維持しつつ、樹脂層11の貯蔵弾性率 E'_{RT} 、 E'_{HT} を低下させることができる。

[0037] [化14]

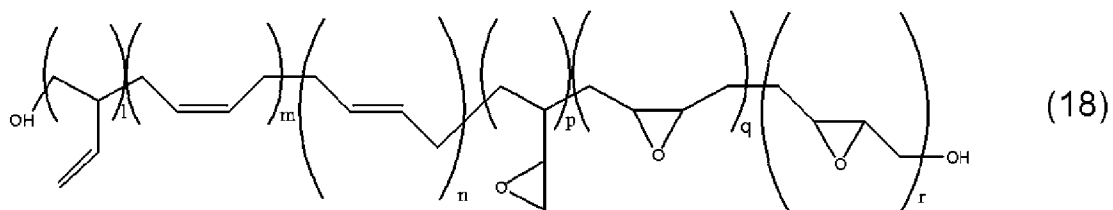


[0038] 樹脂層11の貯蔵弾性率 E'_{RT} 、 E'_{HT} を低下させて前述した所定の範囲とする観点から、上記脂肪族エポキシ樹脂は、グリシジル基以外に環状構造を有しない脂肪族エポキシ樹脂であることが好ましい。また、樹脂層11の貯蔵弾性率 E'_{RT} 、 E'_{HT} を前述した所定の範囲とする観点から、グリシジル基を2以上有する2官能以上の脂肪族エポキシ樹脂が好ましい。

以上のような脂肪族エポキシ樹脂としては、化学式（18）～（27）で示されるものが好ましく、少なくともいずれか1以上を含むことが好ましく、特に化学式（18）で示されるものを含むことが好ましい。このような脂肪族エポキシ樹脂は、エポキシ基が酸化されにくいため、熱履歴による弾性

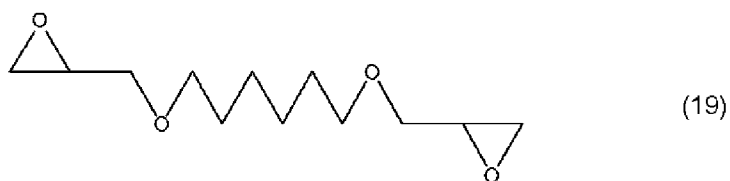
率の上昇が起こりにくいため優れている。

[0039] [化15]

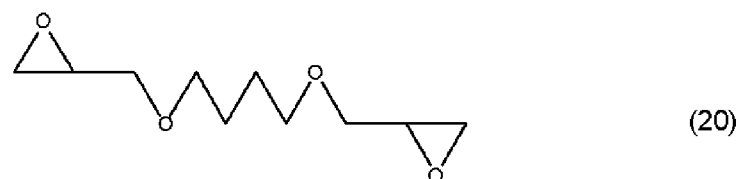


(式(18)において、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 、 r は0以上の整数、ただし、 l 、 m 、 n がすべて0の場合を除く。また、 p 、 q 、 r がすべて0の場合も除く。なかでも、 $l=1\sim5$ 、 $m=5\sim20$ 、 $n=0\sim8$ 、 $p=0\sim8$ 、 $q=3\sim12$ 、 $r=0\sim4$ が好ましい。)

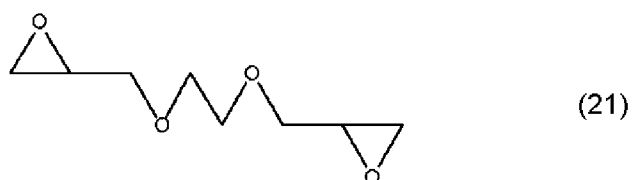
[0040] [化16]



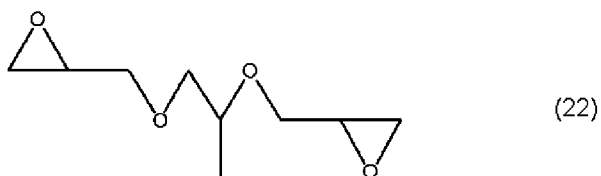
[0041] [化17]



[0042] [化18]



[0043] [化19]



[0049] そして、樹脂層 11 の高いガラス転移点を達成するとともに、樹脂層 11 の貯蔵弾性率 E'_{RT} 、 E'_{HT} を低下させる観点から、化合物 (A1) の含有量は樹脂層 11 を構成する樹脂組成物の全固形分 100 質量%に対し、3 質量%以上 45 質量%以下が好ましく、5 質量%以上 40 質量%以下がより好ましく、熱硬化性樹脂 (A2) の含有量は樹脂層 11 を構成する樹脂組成物の全固形分 100 質量%に対し、30 質量%以上 65 質量%以下が好ましく、33 質量%以上 60 質量%以下がより好ましい。

熱硬化性樹脂 (A2) と、化合物 (A1) とを併用する場合には、化合物 (A1) の合計/熱硬化性樹脂 (A2) の合計で示される質量比を 0.1 以上、1.5 以下とすることが好ましく、0.1 以上 1.1 以下とするのがより好ましい。

また、熱硬化性樹脂 (A2) と化合物 (A1) とを含む樹脂成分 (A) は、樹脂層 11 を構成する樹脂組成物の全固形分 100 質量%に対し、50 質量%以上 90 質量%以下であることが好ましく、なかでも、60 質量%以上 80 質量%以下であることが好ましい。

[0050] 硬化剤 (B) (硬化触媒) としては、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、ジアザビスクロ [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。

[0051] 硬化触媒の含有量は、とくに限定されないが、樹脂層11を構成する樹脂組成物の全固形分100質量%に対し、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。

また、硬化剤(B)として、フェノール系硬化剤を使用してもよいし、硬化触媒と併用してもよい。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、ザ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種以上組み合わせて使用することができる。

フェノール系硬化剤の配合量は、樹脂成分(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。

フェノール系硬化剤の含有量は、とくに限定されないが、樹脂層11を構成する樹脂組成物の全固形分100質量%に対し、5質量%以上45質量%以下が好ましく、10質量%以上40質量%以下がより好ましく、15質量%以上35質量%以下がさらに好ましい。

[0052] 無機充填材(C)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。

[0053] これらの中でも、水酸化アルミニウムが難燃性を付与する効果が優れる点で好ましい。

また、これらの中でも、とくにシリカが好ましく、溶融シリカ（とくに球状溶融シリカ）が低熱膨張性に優れる点で好ましい。

無機充填材（C）の平均粒子径は、とくに限定されないが、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、とくに $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。無機充填材（C）の粒径を $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることで、ワニスを低粘度にし取り扱い性を向上させることができる。また、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで、ワニス中で無機充填材（C）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。

[0054] また、無機充填材（C）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種類以上併用したりすることもできる。

[0055] さらに、平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状シリカ（とくに球状溶融シリカ）または水酸化アルミニウムが好ましく、とくに平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の球状溶融シリカまたは水酸化アルミニウムが好ましい。これにより、無機充填材（C）の充填性を向上させることができる。また、樹脂層11の膜厚均一性を向上させることができる。

[0056] 樹脂層11に含まれる無機充填材（C）の含有量は、樹脂層全体を100質量%としたとき、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下であることが特に好ましい。これにより、樹脂層11の貯蔵弾性率 E'_{RT} 、 E'_{HT} を低下させるとともに、回路加

工性を向上させることができる。

[0057] また、無機充填材 (C) は、樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、5 質量部以上、60 質量部以下であることが好ましい。なかでも、10 質量部以上、50 質量部以下であることが好ましい。5 質量部以上とすることで、樹脂層 11 の平均線膨張係数を低下させることができ、60 質量部以下とすることで、低吸水性の樹脂層 11 とすることができる。

[0058] さらに、樹脂層 11 となる組成物は、カップリング剤 (D) を含んでもよい。カップリング剤 (D) は、樹脂成分 (A) と無機充填材 (C) との界面の濡れ性を向上させる。

[0059] カップリング剤 (D) 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。

カップリング剤 (D) の添加量は無機充填材 (C) の比表面積に依存するので、とくに限定されないが、充填材 (C) 100 質量部に対して 0.05 質量部以上 3 質量部以下が好ましく、とくに 0.1 質量部以上 2 質量部以下が好ましい。

[0060] 樹脂層 11 は、前述した組成物を有機溶剤に添加してワニスを形成し、このワニスを金属層 12 に塗布することで、形成できる。塗布方法としては、特に限定されないが、たとえば、コータで塗布する方法あるいはスプレーにより吹き付ける方法を採用することができる。その後、加熱を行ない溶剤を除去するとともに、樹脂層 11 を半硬化とする。

[0061] このような樹脂層付き金属層 1 において、樹脂層 11 を 190℃、2 時間で熱硬化させた後における樹脂層 11 の 25℃ の貯蔵弾性率 E'_{RT} が 0.1 GPa 以上、1.5 GPa 以下である。

なかでも、貯蔵弾性率 E'_{RT} は、0.3 GPa 以上、1.0 GPa 以下であることが好ましい。

なお、樹脂層 11 を 190℃ 2 時間熱硬化させた後は、樹脂層 11 は C ステージとなっている。

また、樹脂層 11 を 190℃、2 時間で熱硬化させた後における樹脂層 11 の 175℃ の貯蔵弾性率 E'_{HT} が 10 MPa 以上、0.7 GPa 以下である。なかでも、貯蔵弾性率 E'_{HT} は、100 MPa 以上、0.65 GPa 以下であることが好ましい。

[0062] このような貯蔵弾性率を達成するためには、無機充填材 (C) の量や、前述した化合物 (A1) および熱硬化性樹脂 (A2) の量を適宜調整すればよい。

なお、上記貯蔵弾性率は、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'_{RT} は、190℃ 2 時間で硬化させた樹脂層 11 に引張り荷重をかけて、周波数 1 Hz、昇温速度 5～10℃/分で -50℃ から 300℃ で測定した際の、25℃ の貯蔵弾性率の値である。

貯蔵弾性率 E'_{HT} は、190℃ 2 時間で硬化させた樹脂層 11 に引張り荷重をかけて、周波数 1 Hz、昇温速度 5～10℃/分で -50℃ から 300℃ で測定した際の、175℃ の貯蔵弾性率の値である。

[0063] ここで、貯蔵弾性率 E'_{RT} と貯蔵弾性率 E'_{HT} との差 ($E'_{RT} > E'_{HT}$ であり、 $E'_{RT} - E'_{HT}$) が、1 GPa 以下であることが好ましい。このように、貯蔵弾性率 E'_{RT} と貯蔵弾性率 E'_{HT} との差を 1 GPa 以下とすることで、温度変化による貯蔵弾性率の変化を抑制することができる。これにより、環境温度に急激な変化が生じても、回路基板と半導体素子間で生じる線膨張係数差に起因して発生する応力を樹脂層 11 で安定的に緩和することができる。

なお、貯蔵弾性率 E'_{RT} と貯蔵弾性率 E'_{HT} との差の下限值は特に限定されないが、たとえば、0.05 GPa 以上である。

[0064] さらに、樹脂層 11 は、樹脂層 11 を 190℃、2 時間で熱硬化させた後におけるガラス転移点 T_g が 120℃ 以上であることが好ましく、なかでも、130℃ 以上、さらには 140℃ 以上、さらには、175℃ 以上であることが好ましい。また、ガラス転移点 T_g の上限値は特に限定されないが、 T

gが200℃以下、特には、190℃以下であることが好ましい。樹脂層11は、ガラス転移点T_gが120℃以上と比較的高いため、汎用的な回路基板を構成する他の絶縁層22、211（図3参照）よりも、ガラス転移点が高くなる。

そのため、回路基板に対してヒートサイクル試験等を行なった際に、昇温過程において、樹脂層11が回路基板を構成する他の絶縁層22、211（図3参照）よりも先にゴム状となることはなく、樹脂層11の物性が保持され、そのため、樹脂層11により回路基板と半導体素子との間で発生する応力をより一層緩和することが可能となる。また、ガラス転移点を上記範囲内とすることで、半導体素子31を回路基板2に実装する際に、半導体素子31が回路基板2側に沈み込んでしまうこともより一層防止できる。

[0065] また、樹脂層11を190℃、2時間で熱硬化させた後において、樹脂層11の25℃からガラス転移点における樹脂層11の面内方向の平均線膨張係数が200ppm/℃以下であることが好ましい。

[0066] 次に、図2を参照して、このような樹脂層付き金属層1を使用した回路基板の製造方法について説明する。

はじめに、図2（A）に示すように、コア層21となる内層回路基板を用意する。このコア層21は、絶縁層211と、絶縁層211の表裏面に形成された回路層212と、回路層212間を接続するビア213とを備える。

絶縁層211は、図示しない繊維基材と、この繊維基材に含浸した樹脂層とを備える。

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、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織布が好ましい。これにより、低吸水性で、高強度、低熱膨張性のコア層 21 を得ることができる。

[0067] また、樹脂層は、C ステージ状であり、熱硬化性樹脂を含む。

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。

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、ビフェニル型エポキシ樹脂、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などのアリールア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、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。

[0068] また、樹脂層は充填材を含んでいてもよい。充填材としては、前述した無機充填材（C）と同様のものを使用することができる。

[0069] 次に、図2（B）に示すように、このようなコア層21の一方の面にBステージのプリプレグ（絶縁層22）を積層し、プリプレグ上に樹脂層付き金属層1を積層する。このとき、プリプレグと樹脂層11とが対向し、接触するように、樹脂層付き金属層1を積層する。

このプリプレグは、繊維基材と、この繊維基材に含浸した熱硬化性の樹脂層とを含む。ただし、繊維基材を含まず、樹脂層のみからなるものとしてもよい。

繊維基材、樹脂層としては、コア層21と同様のものを使用できる。

さらに、プリプレグは、コア層21と同様の充填材を含んでいてもよい。

次に、コア層21の他方の面にも、同様にプリプレグ（絶縁層22）と、樹脂層付き金属層1とを積層する。

[0070] その後、この積層体を積層方向に加圧しながら、たとえば、190℃2時間加熱する。これにより、絶縁層22および樹脂層11がCステージとなった積層体を得られる。

[0071] 次に、レーザー等で、金属層12、樹脂層11および絶縁層22を貫通するホールを形成する。樹脂層11および絶縁層22を貫通する部分がビアホールとなる。

その後、上記ホールおよび金属層12表面に図示しないシード層を形成し、このシード層上にマスクを形成する。マスクの一部の開口部は、前記ホールに連通するとともに、他の一部の開口部からは、シード層表面が露出する。

次に、めっきにより、マスクの一部の開口部を通じて、前記ホール内に導電膜を形成するとともに、マスクの他の一部の開口部内に導電膜（たとえば、Cu膜）を形成する。

ビアホール内の導電膜は図3のビア23となる。その後、マスクを除去し

、マスクにより被覆されていた部分の金属層 1 2 およびシード層をエッチングで除去することで、図 3 に示す回路層 2 4 が形成される。回路層 2 4 はエッチングされた金属層 1 2 と、この金属層 1 2 上に設けられた導電膜（たとえば、Cu 膜）2 4 1 とで構成される。導電膜 2 4 1 は、ビア 2 3 に接続され、コア層 2 1 の回路層 2 1 2 に接続されている。

[0072] なお、この回路基板 2 においては、樹脂層 1 1 の硬化体とプリプレグ（絶縁層 2 2）の硬化体とでビルドアップ層が形成されることとなる。

その後、図 3 に示すように、回路層 2 4 上にソルダーレジスト S R を設ける。本実施形態の回路基板 2 においては、樹脂層 1 1 上に直接ソルダーレジスト S R が設けられることとなる。従って、金属層 1 2 をエッチングすることで形成された回路層 2 4 は、回路基板 2 における最外層の回路層となる。

[0073] このようにして形成された回路基板 2 においては、コア層 2 1 の絶縁層 2 1 1 の 2 5 °C からガラス転移点における平均線膨張係数は、たとえば、1 0 ~ 5 0 p p m / °C である。また、同様に、絶縁層 2 2 の 2 5 °C からガラス転移点における平均線膨張係数は、たとえば、1 0 ~ 5 0 p p m / °C である。

以上のようにして、ソルダーレジスト S R と、樹脂層 1 1 を硬化させた層と、金属層 1 2 を選択的に除去して得られた回路層 2 4 と、絶縁層 2 2 と、コア層 2 1 とを備える回路基板 2 が得られる。

[0074] 次に、図 4 を参照して、このような回路基板 2 を用いた半導体装置 3 について説明する。

図 4 に示すように、半導体装置 3 は、回路基板 2 と、半導体素子 3 1 とを備える。

半導体素子 3 1 は、回路基板 2 のソルダーレジスト S R 上に接着剤 3 2 を介して固定されている。そして、半導体素子 3 1 は、回路基板 2 に対してボンディングワイヤ W により接続されている。

ボンディングワイヤ W は、半導体素子 3 1 に接続されるとともに、回路基板 2 の回路層 2 4 の一部（パッド）に半田接合されている。

[0075] 半導体装置 3 は、例えば、ハイブリッド車、燃料電池車および電気自動車

などの自動車に搭載するエレクトロニックコントロールユニット、電力変換インバータユニット、スマートフォンなどの携帯端末に搭載するプロセッサユニット等である。

樹脂層 11 は、温度変化が激しい環境下に長時間置かれても、回路基板 2 と電子部品 31 間で生じる線膨張係数差に起因して発生する応力を安定的に緩和することができるため、自動車のエンジンルーム内に使用される半導体装置に対して用いたとき特に効果的である。

[0076] このような半導体装置 3 は、半導体素子 31 と回路基板 2 との接続信頼性が高い。

これは、回路基板 2 に樹脂層 11 が設けられていることによるものである。

前述したように、190℃、2時間で熱硬化させた後における樹脂層 11 の25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} が1.5 GPa以下、175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} が0.7 GPa以下となっており、25℃、175℃のいずれにおいても、貯蔵弾性率が低いものとなっている。

これにより、温度変化により、半導体素子 31 と回路基板 2 との線膨張係数差に起因して発生する応力を樹脂層 11 で緩和することができる。

回路基板 2 は、半導体素子 31 よりも平均線膨張係数が大きく、温度変化により大きく膨張収縮することとなる。一方で、半導体素子 31 の膨張収縮量は少ないため、ボンディングワイヤWや、ボンディングワイヤWと回路層 24 のパッド部分との接続部分に負荷がかかる。しかしながら、樹脂層 11 は貯蔵弾性率が低いため、樹脂層 11 が変形することで、ボンディングワイヤWや、ボンディングワイヤWと回路層 24 との接続部分にかかった負荷を吸収することができる。

そのため、たとえば、回路基板 2 を構成する絶縁層 22、211として、線膨張係数が比較的高いもの、たとえば、25℃～ガラス転移点までの平均線膨張係数が25 ppm/℃以上となるような絶縁層を使用しても、回路基板 2 と半導体素子 31 との接続信頼性を高めることができる。

なお、貯蔵弾性率 E'_{RT} を 0.1 GPa 以上とし、貯蔵弾性率 E'_{HT} を、 10 MPa 以上とすることで、回路基板2を製造する際の物理的研磨耐性（ブラシ、スクラブ、バフの傷耐性）を確保できる。すなわち、回路基板2の製造過程における研磨で、樹脂層が削れてしまうことを防止できる。

さらには、貯蔵弾性率 E'_{RT} を 0.1 GPa 以上とし、貯蔵弾性率 E'_{HT} を、 10 MPa 以上とすることで、樹脂層11が柔らかすぎてしまうことがなく、回路基板2に対する半導体素子31の位置ずれを防止できる。これにより、半導体素子31と回路基板2との接続信頼性を高めることができる。

また、貯蔵弾性率 E'_{RT} を 0.1 GPa 以上とし、貯蔵弾性率 E'_{HT} を、 10 MPa 以上とすることで、半導体素子31を回路基板2に実装する際に、半導体素子31が回路基板2側に沈み込んでしまうことも防止できる。

[0077] さらに、本実施形態では、回路基板2において、ボンディングワイヤWが接続される最外層の回路層24の直下に樹脂層11が配置されているので、樹脂層11の応力緩和効果を効果的に発揮させることができる。

[0078] 半導体素子31と、回路基板2との間の接続信頼性を高めるため、ボンディングワイヤWと回路基板2との接合に使用する半田を多量に塗布する方法や、ボンディングワイヤWと回路基板2との接合部分に樹脂を塗布して固めてしまう方法が考えられる。

しかしながら、半田を多量に塗布する場合や、樹脂を塗布する場合には、回路基板2のパッド部分を大きくする必要がある。そのため、回路基板2の小型化が難しくなる。

これに対し、本実施形態では、樹脂層11を設けることで、半導体素子31と回路基板2との接続信頼性を高めることができるので、回路基板2の小型化を妨げることがない。

[0079] 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。

たとえば、上記実施形態では、回路層212が形成された内層回路基板に対して、樹脂層付き金属層を積層したが、これ限られるものではない。

たとえば、図5（A）に示すように、回路層が形成されていない絶縁層211の表裏面にプリプレグ（絶縁層22）を配置し、その外側に樹脂層付き金属層1を配置してもよい。樹脂層付き金属層1の樹脂層11は、絶縁層22に当接する。

この場合には、コア材となる絶縁層211の表裏面にプリプレグを配置し、その外側に樹脂層付き金属層を積層し、前記実施形態と同様に加圧加熱して、積層板を形成する。

さらには、図5（B）に示すように、絶縁層211に直接、樹脂層付き金属層1を設けてもよい。樹脂層付き金属層1の樹脂層11は、絶縁層211に当接する。この場合にも、絶縁層211の表裏面に、樹脂層付き金属層1を配置してから、前記実施形態と同様に加圧加熱して、積層板を形成する。

いずれの場合も、樹脂層11はCステージとなる。

これらの積層板にスルーホールを形成するとともに、金属層12を回路層となるようにエッチングし、スルーホール内部を充填して、回路層同士を接続することで回路基板が形成されることとなる。

[0080] また、上記実施形態では、半導体素子と、回路基板とをボンディングワイヤで接続したが、これに限られるものではない。たとえば、半導体素子と回路基板とを半田バンプで接続してもよい。

実施例

[0081] 次に、本発明の実施例について説明する。

（実施例1）

（樹脂層付き金属層の製造）

表1に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。なお、表1に示された各材料の量の単位は質量部である。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名EPL-
PB3600：化学式（18）で示した化合物）37質量部、ナフタレン
型エポキシ樹脂（DIC社製、商品名HP4710：化学式（6-3）で示

した化合物) 22質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製、商品名エピコート828EL) 12質量部、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂(CAS30621-65-9、南亜プラスチック社製、品名NPPN431) 0.6質量部、フェノールノボラック樹脂(住友ベークライト社製、商品名PR51714) 28質量部、2-フェニルー4-メチルイミダゾール(四国化成工業社製、2P4MZ) 0.4質量部をメチルエチルケトンに溶解(無機充填材は混合)し、固形分濃度60質量%の樹脂ワニスを調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層(日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μ m)に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μ mの樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

(回路基板の製造)

次に、内層回路基板を用意した。内層回路基板(コア層21)としては、下記のものを使用した。

・絶縁層211: ハロゲンフリー FR-4相当材(住友ベークライト社製)、厚さ0.4mm

・回路層212: 銅箔厚み18 μ m、L/S=120/180 μ m、クリアランスホール1mm ϕ 、3mm ϕ 、スリット2mm

この内層回路基板の表裏面に、プリプレグ(EI-6765、住友ベークライト社製)を重ねあわせ、さらに、各プリプレグに対して樹脂層が接するように、樹脂層付き金属層を配置した。その後、真空加圧式ラミネーター装置を用いて、圧力0.5MPa、温度100℃で60秒間、真空加熱加圧成形を行った。さらに、熱風乾燥機にて温度190℃、2時間で加熱硬化させた。その後、一般的なアディティブ法で銅メッキし、ビア23および回路層24を形成した。回路層24表面にソルダーレジストSR(太陽インキ社製、PSR4000/AUS308)を形成し、回路基板2を得た。

[0082] (半導体装置の製造)

得られた回路基板2の表面に、半導体素子31を搭載し、ボンディングワ

ワイヤWで回路層24と、半導体素子31とを接続した。半導体素子31と回路基板2との間には接着剤32が設けられた。ワイヤWと、回路基板2の回路層24とは鉛フリー半田を介して接合した。

ワイヤボンディングは以下の条件で行った。

ワイヤボンダー：Eagle60（ASM社製）

金線：SGS-H、25 μ m（住友金属鉱山（株）製）

ワイヤボンド温度：130℃

ボンディング荷重：45 g

超音波パワー：120（128 kHz）

[0083]（実施例2）

（樹脂層付き金属層の製造）

表1に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名EPL- PB3600：化学式（18）で示した化合物）12質量部、ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC社製、商品名HP4710：化学式（6-3）で示した化合物）35質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、商品名エピコート828EL）20質量部、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂（CAS30621-65-9、南亜プラスチック社製、品名NPPN431）0.6質量部、フェノールノボラック樹脂（住友ベークライト社製、商品名PR51714）32質量部、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2P4MZ）0.4質量部をメチルエチルケトンに溶解（無機充填材は混合）し、固形分濃度60質量%の樹脂ワニス調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層（日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μ m）に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μ mの樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例1と同様である。

[0084] (実施例3)

(樹脂層付き金属層の製造)

表1に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名EPL- PB3600：化学式（18）で示した化合物）33質量部、ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC社製、商品名HP4710：化学式（6-3）で示した化合物）23質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、商品名エピコート828EL）12質量部、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂（CAS30621-65-9、南亜プラスチック社製、品名NPPN431）0.6質量部、フェノールノボラック樹脂（住友ベークライト社製、商品名PR51714）31質量部、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2P4MZ）0.4質量部をメチルエチルケトンに溶解（無機充填材は混合）し、固形分濃度60質量%の樹脂ワニス調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層（日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μ m）に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μ mの樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例1と同様である。

[0085] (実施例4)

(樹脂層付き金属層の製造)

表1に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名EPL- PB3600：化学式（18）で示した化合物）16質量部、ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC社製、商品名HP4710：化学式（6-3）で示した化合物）33質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、商品名エピコート828EL）19質量部、テトラフェノール基エタンノ

ボラック型エポキシ樹脂（CAS 30621-65-9、南亜プラスチック社製、品名NPPN431）0.6質量部、フェノールノボラック樹脂（住友ベークライト社製、商品名PR51714）3.1質量部、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2P4MZ）0.4質量部をメチルエチルケトンに溶解（無機充填材は混合）し、固形分濃度60質量%の樹脂ワニス調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層（日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μm ）に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μm の樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例1と同様である。

[0086]（実施例5）

（樹脂層付き金属層の製造）

表1に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名EPL- PB3600：化学式（18）で示した化合物）6質量部、ナフタレン型エポキシ樹脂（DIC社製、商品名HP4710：化学式（6-3）で示した化合物）3.7質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、商品名エピコート828EL）2.2質量部、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂（CAS 30621-65-9、南亜プラスチック社製、品名NPPN431）0.6質量部、フェノールノボラック樹脂（住友ベークライト社製、商品名PR51714）3.4質量部、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2P4MZ）0.4質量部をメチルエチルケトンに溶解（無機充填材は混合）し、固形分濃度60質量%の樹脂ワニス調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層（日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μm ）に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μm の樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例 1 と同様である。

[0087] (比較例 1)

(樹脂層付き金属層の製造)

表 1 に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名 E P L - P B 3 6 0 0 : 化学式 (1 8) で示した化合物) 4 6 質量部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (D I C 社製、商品名 N 6 9 0) 1 3 質量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 エピコート 8 2 8 E L) 8 質量部、テトラフェノール基エタンノボラック型エポキシ樹脂 (C A S 3 0 6 2 1 - 6 5 - 9 、南亜プラスチック社製、品名 N P P N 4 3 1) 0 . 4 質量部、フェノールノボラック樹脂 (住友ベークライト社製、商品名 P R 5 1 7 1 4) 3 2 質量部、2-フェニルー4-メチルイミダゾール (四国化成工業社製、2 P 4 M Z) 0 . 6 質量部をメチルエチルケトンに溶解 (無機充填材は混合) し、固形分濃度 6 0 質量 % の樹脂ワニス を調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層 (日本電解株式会社製 商品名 Y G P - 1 8 、厚さ $18 \mu\text{m}$) に塗布した後、 100°C で 2 分間、 180°C で 4 分間乾燥して、厚さ $30 \mu\text{m}$ の樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例 1 と同様である。

[0088] (比較例 2)

(樹脂層付き金属層の製造)

表 1 に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

はじめに、液状エポキシ化ポリブタジエン（ダイセル社製、商品名 E P L - P B 3 6 0 0 : 化学式 (1 8) で示した化合物) 1 0 質量部、ナフタレン型エポキシ樹脂 (D I C 社製、商品名 H P 4 7 1 0 : 化学式 (6 - 3) で示した化合物) 2 0 質量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学社製、商品名 エピコート 8 2 8 E L) 1 1 質量部、テトラフェノール基エタンノ

ボラック型エポキシ樹脂（CAS 30621-65-9、南亜プラスチック社製、品名NPPN431）0.6質量部、フェノールノボラック樹脂（住友ベークライト社製、商品名PR51714）1.8質量部、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2P4MZ）0.3質量部をメチルエチルケトンに溶解し、さらに、無機充填材（シリカフィラー（アドマテックス社製、商品名SO25R））4.0質量部、カップリング剤0.1質量部添加した。これにより、固形分濃度50質量%の樹脂ワニスを調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層（日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μm ）に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μm の樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例1と同様である。

[0089]（比較例3）

表1に示す組成の樹脂層を有する樹脂層付き金属層を製造した。

具体的には以下の通りである。

水酸基含有ポリアミド樹脂（日本化薬社製、商品名KAYAFLEX BP AM01）3.0質量部、メトキシナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂（DIC社製 商品名HP-5000）4.0質量部、フェノールノボラック型シアネート樹脂（ロンザジャパン社製、Primaset PT-30）2.0質量部、2-フェニル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業社製、2P4MZ）0.3質量部をメチルエチルケトンに溶解し、さらに、無機充填材（ナノシリカフィラー、平均粒子径56 nm）9.5質量部、カップリング剤0.2質量部添加した。固形分濃度60質量%の樹脂ワニスを調製した。得られた樹脂ワニスを、金属層（日本電解社製、商品名YGP-18、厚さ18 μm ）に塗布した後、100℃で2分間、180℃で4分間乾燥して、厚さ30 μm の樹脂層を得た。樹脂層は、半硬化の状態であった。

その後の工程は、実施例1と同様である。

[0090]（測定）

（貯蔵弾性率）

各実施例、比較例で得られた樹脂層付き金属層の樹脂層を金属層から剥離して、樹脂層を190℃2時間硬化させた。その後、樹脂層を切削して、8×20mmの試験片を得た。この試験片を用い、動的粘弾性測定装置により、引っ張りモード、周波数1Hz、昇温速度5℃/分として、-50℃～300℃の温度範囲で測定を行った。そして、25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} 、175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} を得た。

(ガラス転移点)

各実施例、比較例で得られた樹脂層付き金属層の樹脂層を金属層から剥離して、樹脂層を190℃2時間硬化させた。その後、樹脂層を切削して、5×20mmの試験片を得た。この試験片をティー・エイ・インスツルメント社製TMA/2940を用いて荷重3g、-50℃から300℃の温度範囲を昇温速度10℃/分の条件で測定し、ガラス転移点 T_g を得た。

[0091] (評価)

各実施例、各比較例につき、半導体装置10個を用意して、ヒートサイクル試験を実施した。ヒートサイクル試験は、-40℃7分～+125℃7分を1サイクルとして30000回行なった。ヒートサイクル試験後のボンディングワイヤと、回路基板との半田接合部を顕微鏡で観察し、クラックが発生していたものをカウントした。

結果を表1に示す。

◎は、半導体装置10個中10個クラックが発生していなかったことを示し、○は、半導体装置10個中6～9個クラックが発生していなかったことを示し、×は、半導体装置10個中0～5個クラックが発生していなかったことを示す。

実施例1～5では、クラックの発生が抑制されており、半導体装置における半導体素子と回路基板との接続信頼性が良好であった。特に、実施例1～3、実施例5では、25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} と175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} との差が1GPa以下と非常に小さく、ガラス転移点も120℃以上であったため、良好な結果が得られた。

一方で、比較例 1 では、25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} および 175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} が小さく、樹脂層が非常に柔らかいため、ヒートサイクル試験時に半導体素子の回路基板に対する位置ずれが起きやすく、これが原因となってクラックが生じたと考えられる。

また、比較例 2, 3 では、25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} および 175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} が非常に大きかったため、樹脂層による応力緩和効果が得られずに、クラックが生じたと考えられる。

[0092] [表1]

表1

樹脂材料		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
(A1)化合物	液状エポキシ化ポリアクリン (タヤセルEPL-PE3600)	37	12	33	16	6	46	10	
	水酸基含有ポリアミド樹脂 (KAYAFLEX BPAM01)								30
(A2)熱硬化性樹脂	ナタレン型エポキシ樹脂 (DIO HP4710)	22	35	23	33	37		20	
	OCN型エポキシ樹脂 (DIO N690)						13		
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (三菱化学 エポコート828EL)	12	20	12	19	22	8	11	
	外キシナフレンアラルキル型エポキシ樹脂 (DIO HP-5000)								40
	フェノールボラック型シアネート樹脂 (Primaset PT-30)								20
	テトラフェノール基エポキシボラック型エポキシ樹脂 (南亜プラスチック NPPN431)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.6	
(B)硬化剤・触媒	フェノールボラック (住友ペークライト PR51714)	28	32	31	31	34	32	18	
	イミダゾール (2P4M2)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.3	0.3
(C)無機充填剤	SO25R							40.0	
	ナシリカ								9.5
(D)カップリング剤	エポキシランカップリング剤 (A187)							0.1	0.2
評価結果	A1/A2	1.1	0.2	0.9	0.3	0.1	2.1	0.3	0.5
	E'_{RT} [GPa]	0.1	1.5	0.8	1.5	1.4	0.05	2.9	2.0
	E'_{HT} [MPa]	12	620	140	390	650	4.8	920	1700
	ERT- E'_{HT} [GPa]	0.098	0.880	0.630	1.110	0.750	0.045	1.980	0.300
	T_g (TMA法)	140	175	160	155	190	90	145	230
	応力緩和効果	◎	◎	◎	○	◎	X	X	X

[0093] この出願は、2012年12月5日に出願された日本出願特願2012-266008号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 回路基板に使用される回路基板用の樹脂層付き金属層であり、
前記樹脂層は熱硬化性であり、
前記樹脂層を190℃、2時間で熱硬化させた後における前記樹脂層の25℃の貯蔵弾性率 E'_{RT} が0.1GPa以上、1.5GPa以下であり、
前記樹脂層を190℃、2時間で熱硬化させた後における前記樹脂層の175℃の貯蔵弾性率 E'_{HT} が10MPa以上、0.7GPa以下である樹脂層付き金属層。
- [請求項2] 請求項1に記載の樹脂層付き金属層において、
前記貯蔵弾性率 E'_{RT} と前記貯蔵弾性率 E'_{HT} との差が1GPa以下である樹脂層付き金属層。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の樹脂層付き金属層において、
前記樹脂層を190℃、2時間で熱硬化させた後における前記樹脂層のガラス転移点が120℃以上である樹脂層付き金属層。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂層付き金属層において、
前記樹脂層は、熱硬化性樹脂と、無機充填材とを含む樹脂層付き金属層。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれかに記載の樹脂層付き金属層において、
前記樹脂層の厚みが30μm以下である樹脂層付き金属層。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれかに記載の樹脂層付き金属層の前記樹脂層を硬化させた樹脂層付き金属層と、
この樹脂層付き金属層の前記樹脂層側に配置された絶縁性樹脂層とを含む回路基板用の積層体。
- [請求項7] 請求項1乃至5のいずれかに記載の樹脂層付き金属層の前記樹脂層を硬化させた層と、前記樹脂層付き金属層の前記金属層を選択的に除去して形成された回路層とを備える回路基板であり、
前記回路層は、当該回路基板に形成された回路層のうち、最外層に

配置された回路基板。

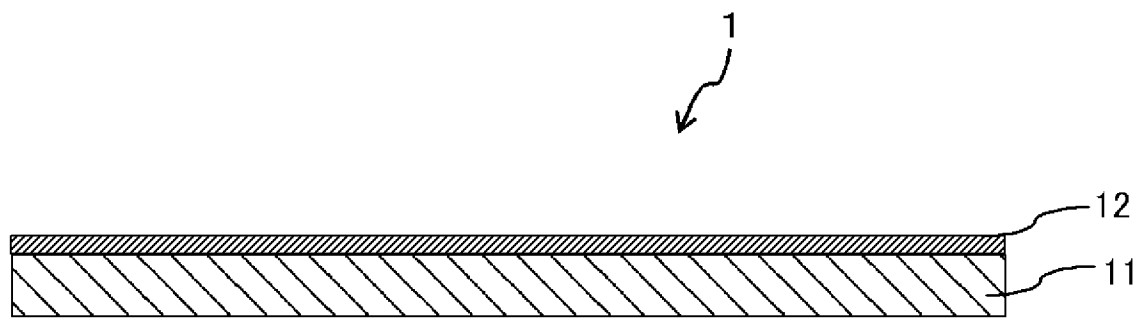
[請求項8]

請求項7に記載の回路基板と、

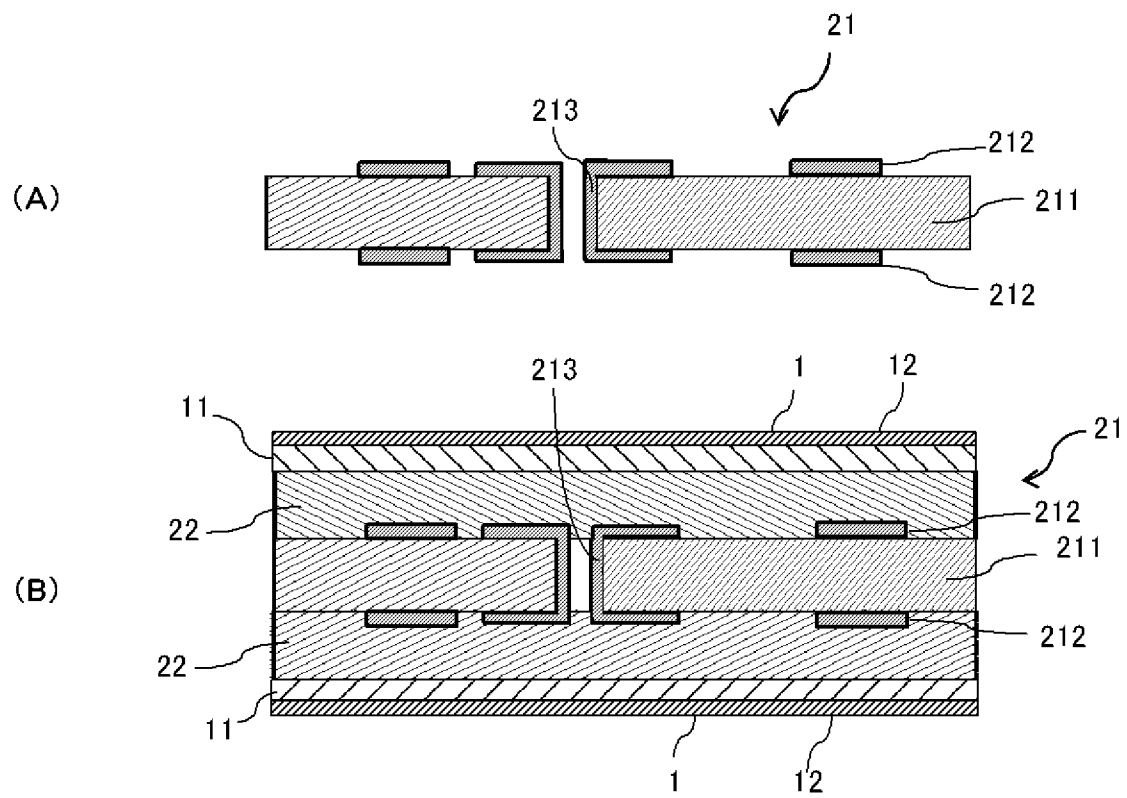
この回路基板上に設けられた半導体素子とを備える半導体装置であって、

前記半導体素子と、前記回路基板の前記最外層の前記回路層とがボンディングワイヤで接続された半導体装置。

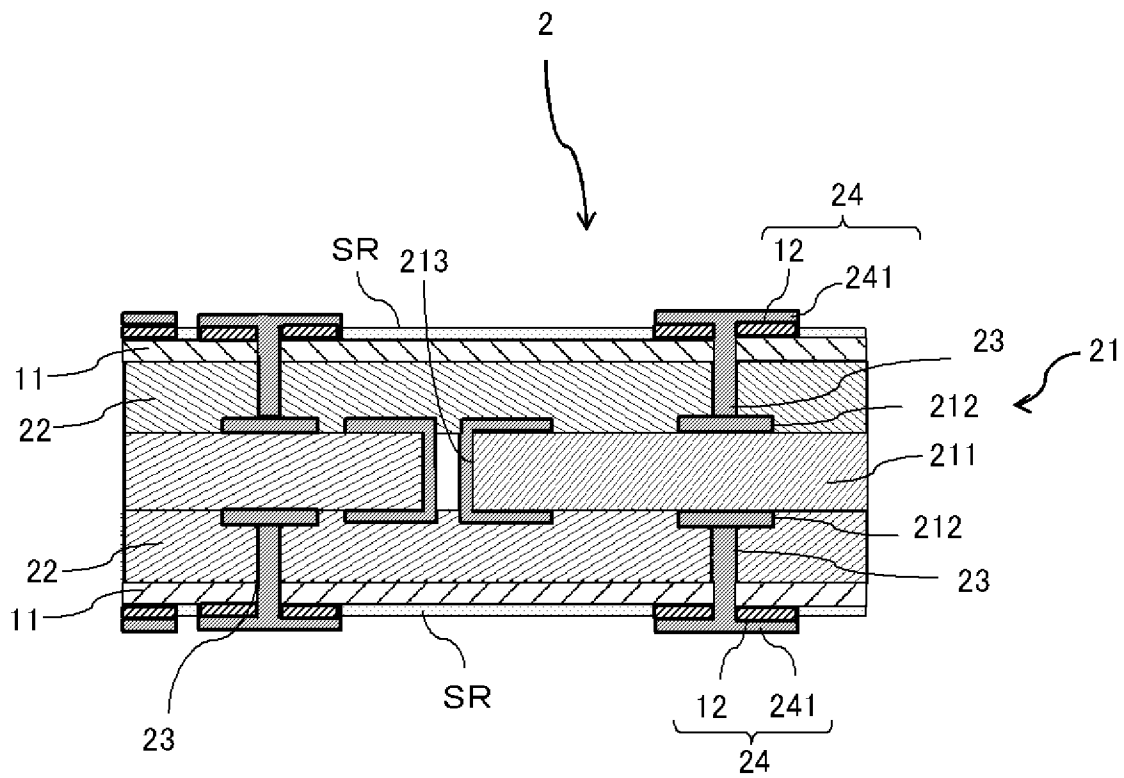
[図1]



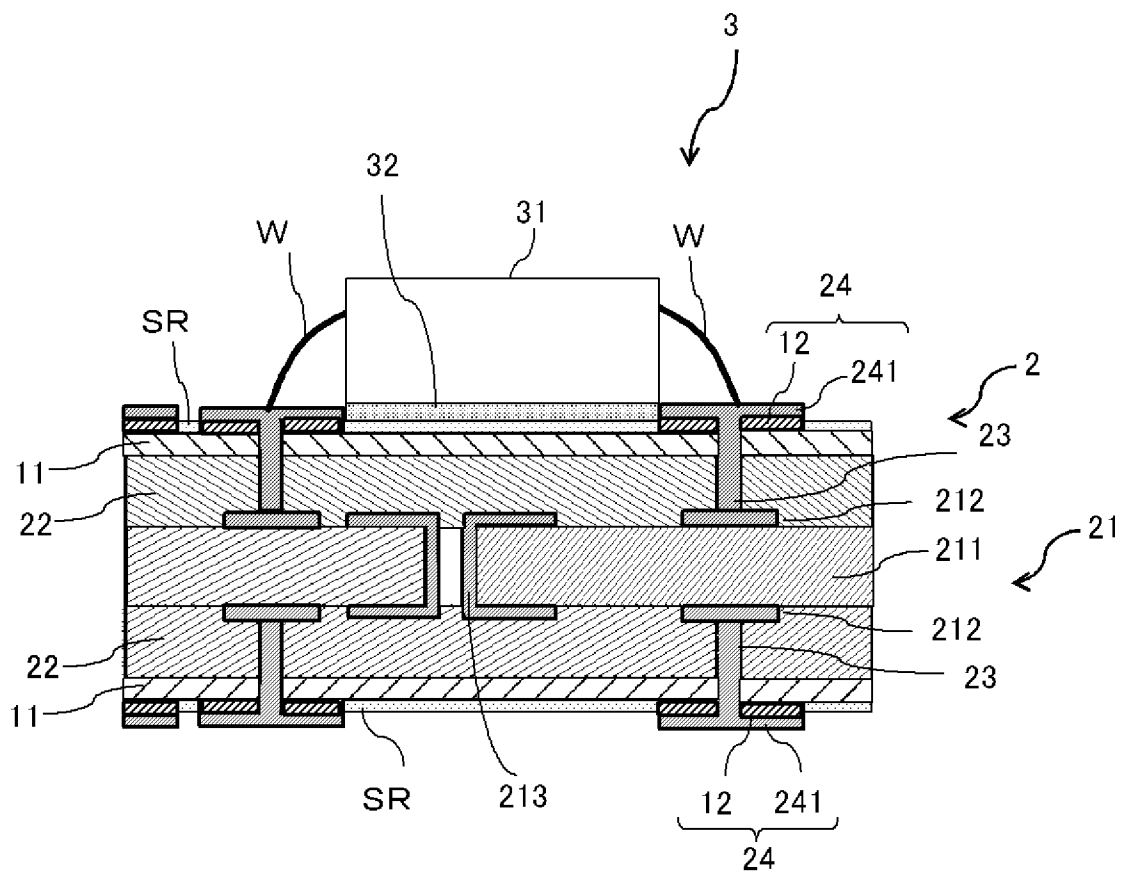
[図2]



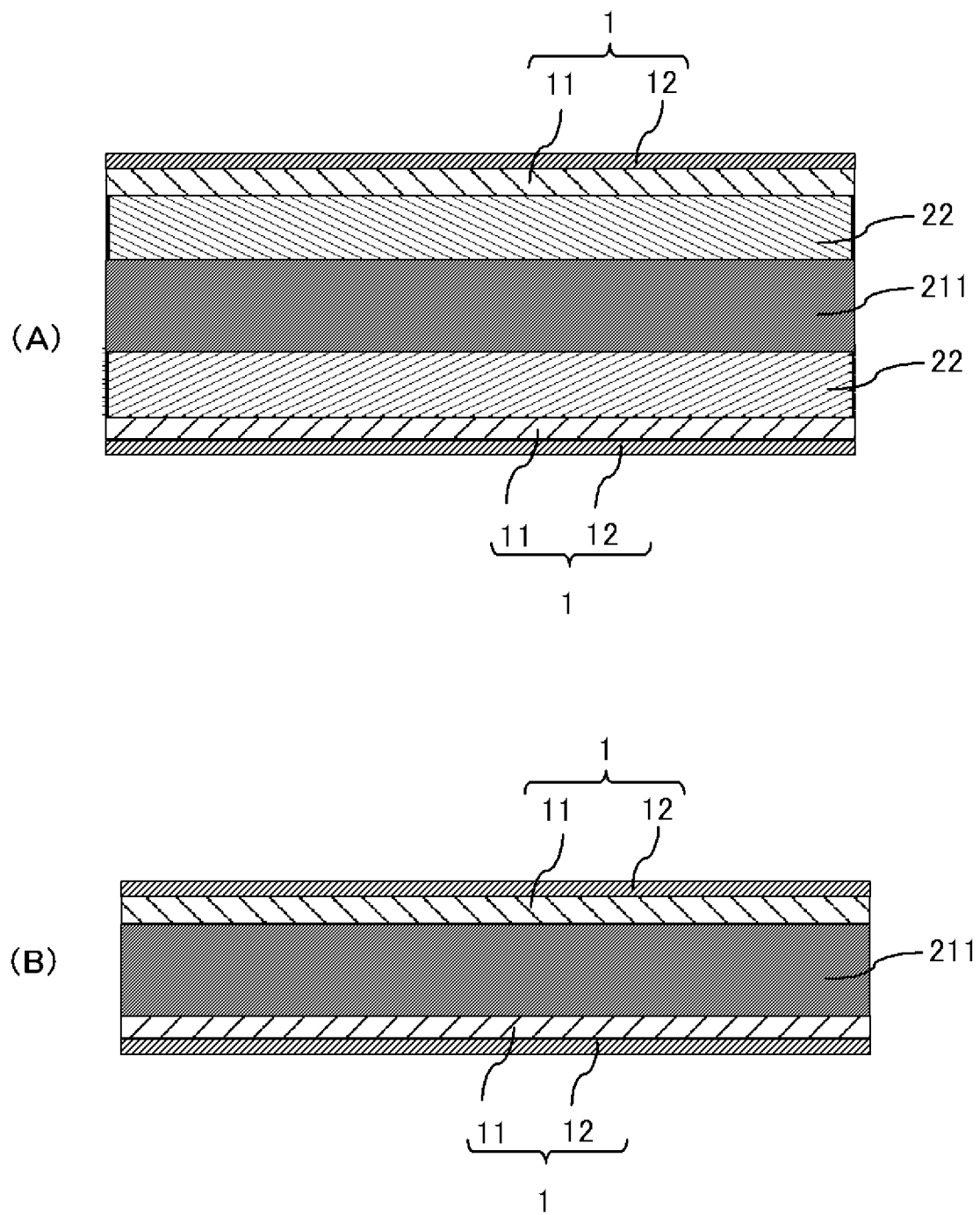
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K1/03(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, H01L23/12(2006.01)i, H01L23/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K1/03, B32B15/08, H01L23/12, H01L23/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-256626 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),	1-8
Y	05 November 2009 (05.11.2009), claims 1, 13, 14, 15; paragraph [0032]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-291802 A (Shinko Electric Industries Co., Ltd.), 19 October 2001 (19.10.2001), paragraph [0074]; fig. 12 & US 2001/0027874 A1 & EP 1143515 A2 & DE 60133429 D	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2014 (20.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K1/03(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, H01L23/12(2006.01)i, H01L23/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K1/03, B32B15/08, H01L23/12, H01L23/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009 - 256626 A（積水化学工業株式会社） 2009. 11. 05, 請求項	1 - 8
Y	1, 13, 14, 15, 【0032】, 実施例（ファミリーなし）	1 - 8
Y	JP 2001 - 291802 A（新光電気工業株式会社） 2001. 10. 19, 【0074】, 図 12 & US 2001/0027874 A1 & EP 1143515 A2 & DE 60133429 D	1 - 8

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

3 S

3 3 0 9

井上 信

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1