

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7239064号
(P7239064)

(45)発行日 令和5年3月14日(2023.3.14)

(24)登録日 令和5年3月6日(2023.3.6)

| | |
|-------------------------|----------------------|
| (51)国際特許分類 | F I |
| H 0 1 L 23/14 (2006.01) | H 0 1 L 23/14 R |
| H 0 1 L 23/12 (2006.01) | H 0 1 L 23/12 D |
| H 0 5 K 1/03 (2006.01) | H 0 5 K 1/03 6 1 0 T |

請求項の数 8 (全27頁)

| | | | |
|-------------|-----------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2022-534399(P2022-534399) | (73)特許権者 | 000004455 株式会社レゾナック 東京都港区芝大門1丁目13番9号 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年9月15日(2021.9.15) | (74)代理人 | 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2021/033952 | (74)代理人 | 100128381 弁理士 清水 義憲 |
| 審査請求日 | 令和4年6月7日(2022.6.7) | (74)代理人 | 100169454 弁理士 平野 裕之 |
| 早期審査対象出願 | | (74)代理人 | 100140578 弁理士 沖田 英樹 |
| | | (72)発明者 | 大竹 俊亮 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 満倉 一行 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体パッケージ用基板材料を製造する方法、プリプレグ、及びプリプレグの応用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

積層された2枚以上のプリプレグを含む積層体の温度を、前記積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、前記プリプレグから絶縁基板を形成することを含み、

前記プリプレグが、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含み、前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として40質量%以上80質量%以下であり、

前記成形処理が、前記積層体の温度を、前記プリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から $5.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する加熱条件で上昇させることを含む、
絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法。

【請求項2】

前記加熱条件が、前記プリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から $200 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以下の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する条件である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記加熱条件が、前記プリプレグが $10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の最低熔融粘度を示す条件である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記加熱条件が、前記プリプレグが $5.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の最低熔融粘度を示す条件である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記加熱条件が、前記プリプレグが $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の最低熔融粘度を示す条件である、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

当該方法が、

形成された前記絶縁基板上に 1 枚以上の追加のプリプレグを積層し、2 回目の積層体を形成することと、

前記 2 回目の積層体の温度を、前記 2 回目の積層体を加圧しながら上昇させることを含む 2 回目の成形処理によって、前記追加のプリプレグから形成された部分を含む、2 回の積層後の絶縁基板を形成することと、

を更に含み、

前記追加のプリプレグが、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含み、前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記追加のプリプレグの質量を基準として 40 質量%以上 80 質量%以下であり、

前記 2 回目の成形処理が、前記 2 回目の積層体の温度を、前記追加のプリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する加熱条件で上昇させることを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含むプリプレグであって、

前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として 40 ~ 80 質量%であり、

昇温速度 4 / 分で測定される前記プリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する、プリプレグ。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法によって半導体パッケージ用基板材料を製造するためのプリプレグとして用いられる、請求項 7 に記載のプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法、プリプレグ、及び、半導体パッケージ用基板材料を製造するためのプリプレグの応用に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の高速伝送及び小型化を実現するために、半導体パッケージ用配線基板と半導体チップとを高密度に接続することが求められている。半導体パッケージ用配線基板として、微細配線層によって異種の半導体チップを並列に接続できる構造、及び、微細なバンプを有する半導体チップを実装できる構造を有するものが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平 11 - 126978 号公報
特開平 8 - 198982 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

半導体チップが搭載される半導体パッケージ用配線基板は、半導体パッケージ用基板材料の絶縁基板上に配線を形成することによって製造されることが多い。半導体パッケージ用基板材料は、一般に、積層された数枚のプリプレグを含む積層体を加熱及び加圧することを含む方法によって製造される。

【0005】

高密度化のために、半導体パッケージ用配線基板は、幅10 μ m以下の微細な配線を有することが求められることがある。しかし、そのような微細な配線を形成する場合、配線の幅の微小なばらつきが、無視できない問題として顕在化することがある。

【0006】

本開示の一側面は、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成することを可能にする半導体パッケージ用基板材料に関する。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示の一側面は、積層された2枚以上のプリプレグを含む積層体の温度を、前記積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、前記プリプレグから絶縁基板を形成することを含む、絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法に関する。前記プリプレグが、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含み、前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として40質量%以上80質量%以下である。前記成形処理が、前記積層体の温度を、前記プリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から55 $\times 10^3$ Pa \cdot s/分以上の速度で1000 $\times 10^3$ Pa \cdot sまで上昇する加熱条件で上昇させることを含む。

20

【0008】

一般に、プリプレグの熔融粘度は、温度の上昇に伴って低下し、最低値(最低熔融粘度)を示した後、上昇する。熔融粘度の上昇速度は、加熱条件等の影響によって変化する。本発明者らの知見によれば、基板材料を形成するための成形処理において、特定の樹脂含有量のプリプレグを含む積層体を、プリプレグの熔融粘度の上昇速度が最低熔融粘度を示した時点から55 $\times 10^3$ Pa \cdot s/分以上の速度で1000 $\times 10^3$ Pa \cdot sまで上昇する加熱条件で加熱すると、厚みのばらつきが極めて小さい基板材料が形成される。そして、厚みのばらつきが小さい基板材料を用いて配線を形成すると、配線幅のばらつきが従来よりも抑制される。

30

【0009】

本開示の別の側面は、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含むプリプレグに関する。前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として40~80質量%である。昇温速度4 /分で測定される当該プリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から55 $\times 10^3$ Pa \cdot s/分以上の速度で1000 $\times 10^3$ Pa \cdot sまで上昇する。

【0010】

本開示の一側面に係るプリプレグを上記方法において用いることにより、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成することを可能にする半導体パッケージ用基板材料を容易に製造することができる。

40

【発明の効果】

【0011】

本開示の一側面によれば、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成することを可能にする半導体パッケージ用基板材料が提供される。配線幅のばらつきが小さいことから、高密度の微細な配線を容易に形成することができる。本開示の一側面に係る半導体パッケージ用基板材料は、反り低減の点でも優れている。本開示の一側面に係る半導体パッケージ用基板材料から形成される配線基板は、微細なバンプを有する半導体チップを高い信頼性及び良好な生産性で搭載することを可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0012】

50

【図 1】プリプレグの一例を示す断面図である。

【図 2】半導体パッケージ用基板材料を製造する方法の一例を示す断面図である。

【図 3】半導体パッケージ用基板材料を製造する方法の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は以下に説明される例に限定されるものではない。

【0014】

図 1 は、プリプレグの一例を示す断面図である。図 1 に示されるプリプレグ 1 は、無機繊維基材 11 と、無機繊維基材 11 に含浸された熱硬化性樹脂組成物 12 とを含む。

【0015】

無機繊維基材 11 は、例えば無機繊維を含む織布又は不織布であることができる。無機繊維基材 11 を構成する無機繊維は、ガラス繊維、炭素繊維又はこれらの組み合わせであってもよい。無機繊維基材 11 が、ガラス繊維から構成されるガラスクロスであってもよい。無機繊維基材を構成する無機繊維のうちガラス繊維の割合が 80 ~ 100 質量%、90 ~ 100 質量%、95 ~ 100 質量%、又は 99 ~ 100 質量%であってもよい。ガラス繊維は、例えば、E ガラス、S ガラス、又は石英ガラスであってもよい。無機繊維基材 11 の厚みは、0.01 ~ 0.20 μm であってもよい。

【0016】

昇温速度 4 / 分で測定されたときに、プリプレグ 1 が、最低熔融粘度を示した時点から $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する熔融粘度を示してもよい。ここでの速度は、熔融粘度が最低熔融粘度を示した時点から $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇するまでの間における、1 分当たりを上昇する熔融粘度の割合の平均値であり、本明細書では「熔融粘度上昇速度」ということがある。熔融粘度が最低熔融粘度 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] を示した時点から $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇するまで時間が T 分である場合、熔融粘度上昇速度は下記式で算出される。

熔融粘度上昇速度 [$\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$] = (1000×10^3 - 最低熔融粘度) / T

【0017】

配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、熔融粘度上昇速度が $60 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $65 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $70 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $75 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $80 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $85 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $90 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $95 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $100 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、 $105 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上、又は $110 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上であってもよく、 $200 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以下、 $190 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以下、 $180 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以下、 $170 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以下、又は $160 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以下であってもよい。

【0018】

プリプレグの熔融粘度は、プリプレグの試験片を直径 8 mm の 2 枚の平行プレートの間で挟み、20 から 200 以上の温度まで所定の昇温速度（例えば 4 / 分）で昇温しながら、せん断モードで周波数 10 Hz の動的粘弾性を測定する方法によって測定される複素粘性率の値である。測定用の試験片の厚みは 10 ~ 400 μm であり、必要により 2 枚以上のプリプレグを積層することによって試験片が作製される。測定のために、例えば粘弾性測定装置の ARES（レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製）を用いることができる。

【0019】

配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、昇温速度 4 / 分で測定されるプリプレグ 1 の最低熔融粘度が、 $10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $9.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $8.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $7.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $6.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、又は $4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であってもよく、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であってもよい。

【0020】

10

20

30

40

50

プリプレグ 1 が最低溶融粘度を示す温度は、プリプレグの取り扱い性の観点から 80 以上であってもよく、保存安定性の観点から 120 以上であってもよい。プリプレグ 1 が最低溶融粘度を示す温度は、生産性の観点から 200 以下であってもよく、反り低減の観点から 180 以下であってもよい。

【0021】

プリプレグ 1 における熱硬化性樹脂組成物 12 の含有量は、40 ~ 80 質量%であってもよい。熱硬化性樹脂組成物 12 を 40 ~ 80 質量%の割合で含むプリプレグを用い、後述の方法によって、厚みのばらつきの小さい半導体パッケージ用基板材料を容易に製造することができる。熱硬化性樹脂組成物 12 の含有量は、例えば無機繊維基材 11 の厚みに応じた硬化性樹脂組成物の塗布量によって調整することができる。

10

【0022】

プリプレグ 1 における熱硬化性樹脂組成物 12 の含有量は、例えば、プリプレグ 1 の断面写真において、二値化処理によって無機繊維基材 11 の領域と熱硬化性樹脂組成物 12 の領域とに分割し、それぞれの面積を算出することを含む方法によって求めることができる。その場合、無機繊維基材 11 の密度と熱硬化性樹脂組成物 12 の密度とが同一であるとみなしてもよい。

【0023】

熱硬化性樹脂組成物 12 は、熱硬化性の樹脂成分の他、無機成分を含み得る。熱硬化性樹脂組成物 12 における樹脂成分の割合は、熱硬化性樹脂組成物 12 の質量に対して 20 ~ 100 質量%であってもよく、線膨張係数低減の観点から 20 ~ 80 質量%であってもよく、積層後のボイド低減の観点から 30 ~ 100 質量%であってもよく、基板材料の平坦性のより一層の向上の観点から 40 ~ 100 質量%であってもよい。以上より、熱硬化性樹脂組成物 12 における樹脂成分の割合は、熱硬化性樹脂組成物 12 の質量に対して 40 ~ 80 質量%であってもよい。つまり、プリプレグ 1 における樹脂成分の割合が、16 ~ 64 質量%であってもよい。

20

【0024】

熱硬化性樹脂組成物 12 に含まれる樹脂成分の割合は、灰分測定等の方法で算出できる。灰分測定とは、高温で樹脂成分を炭化することにより、樹脂成分の割合を算出する方法である。

【0025】

熱硬化性樹脂組成物 12 において、無機成分を除いた成分を樹脂成分とみなしてもよい。無機成分の例は無機フィラーである。熱硬化性樹脂組成物 12 において、無機フィラーを除いた成分を樹脂成分とみなしてもよい。

30

【0026】

プリプレグ 1 の溶融粘度上昇速度及び最低溶融粘度は、例えば、プリプレグ 1 における熱硬化性樹脂組成物の含有量、及び樹脂成分の構成によって制御することができる。樹脂成分における無機成分の比率、樹脂成分に含まれる高分子量成分の分子量及びガラス転移温度、熱硬化樹脂の種類及びその配合比率、硬化促進剤の種類及び配合比率を調整することによって、プリプレグ 1 の溶融粘度上昇速度及び最低溶融粘度を制御することができる。熱硬化性樹脂組成物の含有量が大きいと、溶融粘度上昇速度が大きくなる傾向がある。

40

【0027】

特に、樹脂成分に含まれる高分子量成分の分子量及びガラス転移温度、並びに硬化促進剤の種類及び配合比率は、プリプレグの溶融粘度の挙動に大きく影響し得る。例えば、高分子量成分のガラス転移温度が、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも低くてもよい。高分子量成分のガラス転移温度は、高分子量成分の短冊状成形体の動的粘弾性を、チャック間距離 20 mm、周波数 10 Hz、昇温速度 5 / 分の条件で 40 ~ 350 の温度範囲で測定し、そのときの $\tan \delta$ の最大値を示す温度であってもよい。動的粘弾性の測定のために、例えば、ユービーエム製の動的粘弾性測定装置を用いることができる。熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度は、例えば、熱硬化性樹脂組成物の示差走査熱量測定を、昇温速度 5 / 分で 40 ~ 350 の温度範囲で行ったときに

50

、硬化反応による発熱量が最大値を示す温度であってもよい。示差走査熱量測定のために、例えばパーキンエルマー社製の示差走査熱量測定装置を用いることができる。

【0028】

高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも10～80 低くてもよい。プリプレグを積層する際の温度ばらつきによる影響を低減できる観点から、高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも20～80 低くてもよい。プリプレグを積層する際のポイドを抑制できる観点から、高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも10～60 低くてもよい。以上より、高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも20～60 低くてもよい。

10

【0029】

熱硬化性樹脂組成物12は、高分子量成分として熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂は、加熱によって軟化する樹脂であれば特に限定はなく、分子末端又は分子鎖中に1種以上の反応性官能基を有していてもよい。反応性官能基の例としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、及び無水マレイン酸基が挙げられる。

【0030】

熱可塑性樹脂は、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、及びポリウレタン樹脂から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

20

【0031】

熱可塑性樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物12のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、例えば20～80質量%であってもよい。

【0032】

吸湿抑制の点で、熱可塑性樹脂がシロキサン基を有する樹脂を含んでもよい。例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリウレタン樹脂がシロキサン基を有していてもよい。シロキサン基を有する樹脂がシリコーン樹脂であってもよい。

【0033】

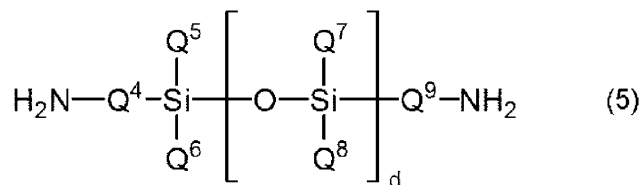
加熱時のアウトガスの抑制と接着性の観点から、熱可塑性樹脂がシロキサン基を有するポリイミド樹脂を含んでもよい。シロキサン基を有するポリイミド樹脂は、例えばシロキサンジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応により生成する重合体、又は、シロキサンジアミンとビスマレイミドとの反応により生成する重合体であってもよい。

30

【0034】

シロキサンジアミンは、例えば、下記一般式(5)で表される化合物であってもよい。

【化1】



40

式中、 Q^4 及び Q^9 は各々独立に、炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 及び Q^8 は各々独立に、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 d は1～5の整数を示す。

【0035】

式(5)で表され、 d が1であるシロキサンジアミンの例として、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェノキシ-1,3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1,1,3,3-テトラ

50

メチル - 1, 3 - ビス (2 - アミノエチル) ジシロキサン、 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) ジシロキサン、 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - ビス (3 - アミノブチル) ジシロキサン、 及び 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジメトキシ - 1, 3 - ビス (4 - アミノブチル) ジシロキサンが挙げられる。式 (5) で表され、 d が 2 であるシロキサンジアミンの例として、 1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 5 - ビス (4 - アミノフェニル) トリシロキサン、 1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメチル - 1, 5 - ビス (3 - アミノプロピル) トリシロキサン、 1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス (4 - アミノブチル) トリシロキサン、 1, 1, 5, 5 - テトラフェニル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス (5 - アミノペンチル) トリシロキサン、 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス (2 - アミノエチル) トリシロキサン、 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス (4 - アミノブチル) トリシロキサン、 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジメトキシ - 1, 5 - ビス (5 - アミノペンチル) トリシロキサン、 1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサメチル - 1, 5 - ビス (3 - アミノプロピル) トリシロキサン、 1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサエチル - 1, 5 - ビス (3 - アミノプロピル) トリシロキサン、 及び 1, 1, 3, 3, 5, 5 - ヘキサプロピル - 1, 5 - ビス (3 - アミノプロピル) トリシロキサンが挙げられる。

10

【 0 0 3 6 】

シロキサンジアミンの市販品の例としては、両末端にアミノ基を有する「 P A M - E 」 (アミノ基当量 1 3 0 g / m o l)、 「 K F - 8 0 1 0 」 (アミノ基当量 4 3 0 g / m o l)、 「 X - 2 2 - 1 6 1 A 」 (アミノ基当量 8 0 0 g / m o l)、 「 X - 2 2 - 1 6 1 B 」 (アミノ基当量 1 5 0 0 g / m o l)、 「 K F - 8 0 1 2 」 (アミノ基当量 2 2 0 0 g / m o l)、 「 K F - 8 0 0 8 」 (アミノ基当量 5 7 0 0 g / m o l)、 「 X - 2 2 - 9 4 0 9 」 (アミノ基当量 7 0 0 g / m o l 、 側鎖フェニルタイプ)、 「 X - 2 2 - 1 6 6 0 B - 3 」 (アミノ基当量 2 2 0 0 g / m o l 、 側鎖フェニルタイプ) (以上、 信越化学工業株式会社製)、 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 U 」 (アミノ基当量 4 6 0 g / m o l)、 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 」 (アミノ基当量 6 5 0 g / m o l)、 及び 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 B 」 (アミノ基当量 2 2 0 0 g / m o l) (以上、 東レダウコーニング株式会社製) が挙げられる。これらは単独で又は 2 種以上を混合して使用できる。これらの中でも、マレイミド基との反応性の点で、「 P A M - E 」、 「 K F - 8 0 1 0 」、 「 X - 2 2 - 1 6 1 A 」、 「 X - 2 2 - 1 6 1 B 」、 及び 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 U 」 及び 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 」 からシロキサンジアミンを選択してもよい。誘電特性の点では「 P A M - E 」、 「 K F - 8 0 1 0 」、 「 X - 2 2 - 1 6 1 A 」、 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 U 」、 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 」 からシロキサンジアミンを選択してもよい。ワニスの相溶性の点から「 K F - 8 0 1 0 」、 「 X - 2 2 - 1 6 1 A 」 及び 「 B Y - 1 6 - 8 5 3 」 からシロキサンジアミンを選択してもよい。

20

30

【 0 0 3 7 】

シロキサン基を有するポリイミド樹脂におけるシロキサン基の含有量は、特に限定されないが、反応性及び相溶性の観点から、ポリイミド樹脂の質量を基準として 5 ~ 5 0 質量 % であってもよい。シロキサン基の含有量は、耐熱性の観点から 5 ~ 3 0 質量 % であってもよく、より吸湿率を低減できる点で 1 0 ~ 3 0 質量 % であってもよい。

40

【 0 0 3 8 】

ポリイミド樹脂は、シロキサンジアミン以外のジアミンから合成される重合体であってもよく、シロキサンジアミン及びその他のジアミンの組み合わせから合成される重合体であってもよい。

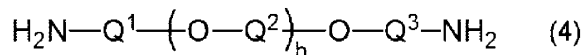
【 0 0 3 9 】

ポリイミド樹脂の原料として用いられるその他のジアミンは、特に制限はなく、その例としては、 o - フェニレンジアミン、 m - フェニレンジアミン、 p - フェニレンジアミン、 3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、 3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、 3, 4' - ジア

50

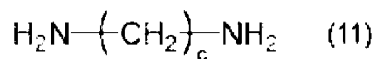
ミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテメタン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジメチルフェニル)メタン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジイソプロピルフェニル)メタン、3, 3' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルケトン、3, 4' - ジアミノジフェニルケトン、4, 4' - ジアミノジフェニルケトン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)プロパン、2, 2' - (3, 4' - ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - (3, 4' - ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4' - (1, 4 - フェニレンビス(1 - メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2 - ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル、及び3, 5 - ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)プロパン、下記一般式(4)で表される脂肪族エーテルジアミン、下記一般式(11)で表される脂肪族ジアミン、並びに、カルボキシル基及び/又は水酸基を有するジアミンが挙げられる。

【化2】



式(4)中、 Q^1 、 Q^2 及び Q^3 は各々独立に、炭素数1~10のアルキレン基を示し、 b は2~80の整数を示す。

【化3】



式(11)中、 c は5~20の整数を示す。

【0040】

上記一般式(4)で表される脂肪族エーテルジアミンの例としては、下記一般式；

10

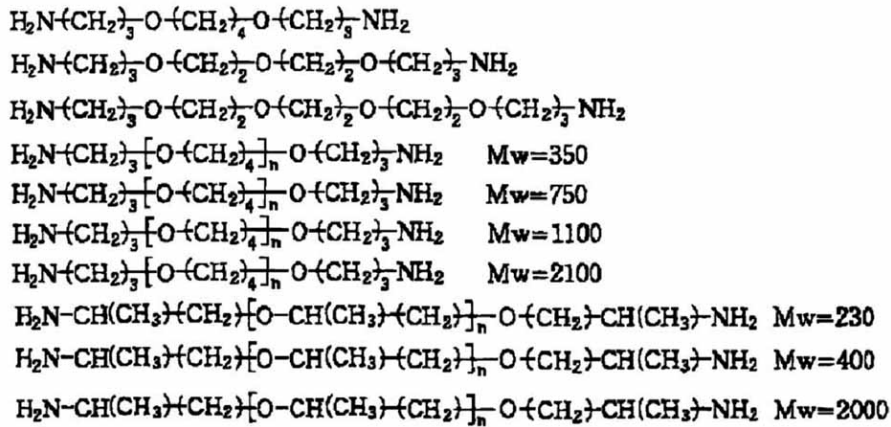
20

30

40

50

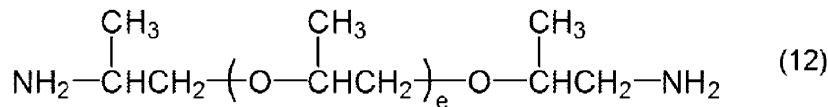
【化4】



10

で表される脂肪族ジアミン、並びに、下記一般式(12)で表される脂肪族エーテルジアミンが挙げられる。

【化5】



20

式(12)中、eは0~80の整数を示す。

【0041】

上記一般式(11)で表される脂肪族ジアミンの例としては、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、及び1,2-ジアミノシクロヘキサンが挙げられる。

【0042】

以上例示されたジアミンは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

30

【0043】

ポリイミド樹脂の原料としてテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。テトラカルボン酸二無水物の例としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,2',3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,8,9,10

40

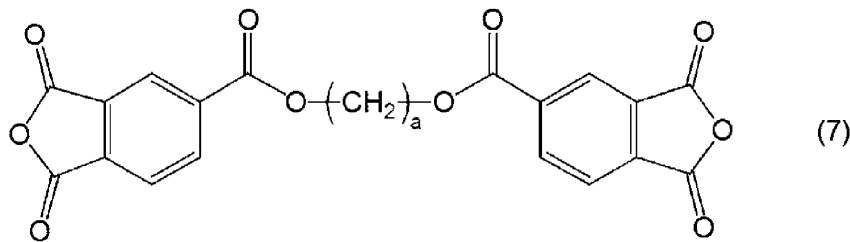
50

- テトラカルボン酸二無水物、ピラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、チオフェン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p - フェニレンビス(トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン - 1, 4, 5, 8 - テトラカルボン酸二無水物、4, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 5, 6, 7 - ヘキサヒドロナフタレン - 1, 2, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸二無水物、ビシクロ - [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4 - ビス(2 - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、及び、下記一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

10

20

【化6】



30

式(7)中、aは2~20の整数を示す。

【0044】

上記一般式(7)で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができ、具体的には1, 2 - (エチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 3 - (トリメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 4 - (テトラメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 5 - (ペンタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 6 - (ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 7 - (ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 8 - (オクタメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 9 - (ノナメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 10 - (デカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 12 - (ドデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、1, 16 - (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)、及び1, 18 - (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート無水物)が挙げられる。

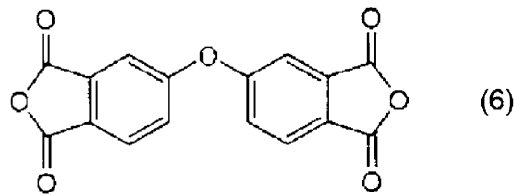
40

【0045】

50

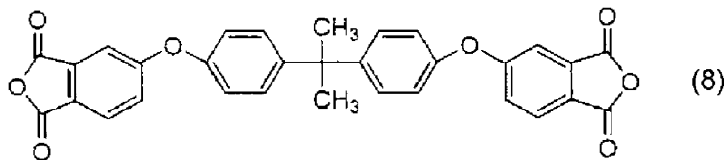
テトラカルボン酸二無水物は、溶剤への良好な溶解性及び耐湿信頼性を付与する観点から、下記一般式(6)又は(8)で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むことができる。

【化7】



10

【化8】



【0046】

以上のようなテトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

20

【0047】

ポリイミド樹脂の原料としてビスマレイミドを使用することができる。ビスマレイミドは、特に限定されないが、その例としては、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)エーテル、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、3,3-ジメチル-5,5-ジエチル-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、及び2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンが挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して使用できる。ビスマレイミドは、反応性が高く、より誘電特性及び布線性が向上できるビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、3,3-ジメチル-5,5-ジエチル-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、及び2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンから選択してもよく、溶剤への溶解性の点から、3,3-ジメチル-5,5-ジエチル-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン、及び2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパンから選択してもよく、安価である点からビス(4-マレイミドフェニル)メタンを選択してもよく、布線性の点から2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン及びデジグナーモレキュールズインコーポレイテッド社のBMI-3000(製品名)を選択してもよい。

30

【0048】

熱硬化性樹脂組成物12は、加熱によって架橋重合体を形成する化合物である熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂は、通常、架橋反応を生じる反応性官能基を有する。反応性官能基は、例えば、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、無水マレイン酸基、又はこれらの組み合わせであってもよい。

40

【0049】

熱硬化性樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物12のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、例えば20~80質量%であってもよい。

【0050】

熱硬化性樹脂組成物12は、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を含んでもよい。エポ

50

キシ樹脂は、2個以上のエポキシ基を含む化合物であってもよい。エポキシ樹脂は、硬化性及び硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂であってもよい。フェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂の例としては、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型（又はAD型、S型、F型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルエーテル、及びジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテルが挙げられる。エポキシ樹脂のその他の例としては、ダイマー酸のグリシジルエステル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルアミン、及びナフタレン樹脂のグリシジルアミン等が挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて用いられる。

10

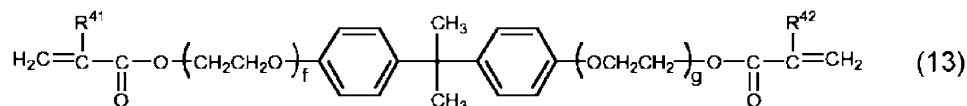
【0051】

熱硬化性樹脂組成物12は、熱硬化性樹脂として、アクリレート化合物を含んでもよい。アクリレート化合物は2個以上の（メタ）アクリロイル基を有していてもよい。アクリレート化合物の例としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1,3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1,2-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリス（-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、下記一般式（13）で表される化合物、ウレタンアクリレート若しくはウレタンメタクリレート、及び尿素アクリレートが挙げられる。

20

30

【化9】



【0052】

式（13）中、R⁴¹及びR⁴²は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、f及びgは各々独立に、1以上の整数を示す。式（13）で示されるような、グリコール骨格を有する放射線重合性化合物は、硬化後の耐溶剤性を付与できる。ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、イソシアヌル酸変性ジノトリアクリレート及びメタクリレートは、硬化後の高接着性を付与できる。

40

【0053】

熱硬化性樹脂組成物12は、熱硬化性樹脂として、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ウレタン系エラストマ、ポリエステル系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、アクリル系エラストマ、及びシリコン系エラストマから選ばれる熱硬化性エラストマを含んでもよい。熱硬化性エラストマは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から構成され、一般にハードセグメント成分が耐熱性及び強度に寄与し、ソフトセグ

50

メント成分が柔軟性及び強靱性に寄与する。これら熱硬化性エラストマは、1種単独で又は2種以上を混合して使用できる。熱硬化性エラストマは、耐熱性、絶縁信頼性の点から、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、及びシリコン系エラストマから選択してもよく、誘電特性の点から、スチレン系エラストマ及びオレフィン系エラストマから選択してもよい。

【0054】

熱硬化性エラストマは、分子末端又は分子鎖中に反応性官能基を有する。反応性官能基の例としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、及び無水マレイン酸基が挙げられる。熱硬化性エラストマの反応性官能基は、相溶性及び布線性などの点から、エポキシ基、アミノ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、又は無水マレイン酸基であってもよく、エポキシ基、アミノ基、又は無水マレイン酸基であってもよい。熱硬化性エラストマの含有量は、熱硬化性樹脂組成物の質量を基準として、10～70質量%であってもよく、誘電特性及びワニスの相溶性の点から20～60質量%であってもよい。

10

【0055】

熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進する硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤の例としては、過酸化物、イミダゾール化合物、有機リン系化合物、第二アミン、三級アミン、及び第四級アンモニウム塩が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化促進剤が例えばイミダゾール化合物であってもよい。

20

【0056】

硬化促進剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、0.1～10質量%であってもよく、誘電特性及びプリプレグの取り扱い性の点から0.5～5質量%、又は0.75～3質量%であってもよい。

【0057】

熱硬化性樹脂組成物12は、密着助剤を含んでもよい。密着助剤の例としては、シランカップリング剤、トリアゾール化合物、及びテトラゾール化合物が挙げられる。

【0058】

シランカップリング剤は、金属との密着性を向上させるため、窒素原子を有する化合物であってもよい。シランカップリング剤の例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、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-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、及び3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

30

【0059】

シランカップリング剤の含有量は、添加による効果、耐熱性及び製造コスト等の観点から、熱硬化性樹脂組成物12のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、0.1～20質量%であってもよい。

40

【0060】

トリアゾール化合物の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール]、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-tert-オクチル-6'-tert-ブチル-4'-メチル-2,2'-メチレンビスフェノール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-

50

[N , N - ビス (2 - エチルヘキシル) アミノメチル] メチルベンゾトリアゾール、及び 2 , 2 ' - [[(メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イル) メチル] イミノ] ビスエタノールが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

テトラゾール化合物の例としては、1 H - テトラゾール、5 - アミノ - 1 H - テトラゾール、5 - メチル - 1 H - テトラゾール、5 - フェニル - 1 H - テトラゾール、1 - メチル - 5 - エチル - 1 H - テトラゾール、1 - メチル - 5 - メルカプト - 1 H - テトラゾール、1 - フェニル - 5 - メルカプト - 1 H - テトラゾール、1 - (2 - ジメチルアミノエチル) - 5 - メルカプト - 1 H - テトラゾール、2 - メトキシ - 5 - (5 - トリフルオロメチル - 1 H - テトラゾール - 1 - イル) - ベンズアルデヒド、4 , 5 - ジ (5 - テトラゾリル) - [1 , 2 , 3] トリアゾール、及び 1 - メチル - 5 - ベンゾイル - 1 H - テトラゾールが挙げられる。

10

【 0 0 6 2 】

トリアゾール化合物及びテトラゾール化合物の含有量は、添加による効果、耐熱性及び製造コストの観点から、熱硬化性樹脂組成物 1 2 のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、0 . 1 ~ 2 0 質量%であってもよい。

【 0 0 6 3 】

シランカップリング剤、トリアゾール化合物、及びテトラゾール化合物は、それぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。

【 0 0 6 4 】

熱硬化性樹脂組成物 1 2 は、イオン捕捉剤を含んでもよい。イオン捕捉剤によって有機絶縁層中のイオン性不純物を吸着することにより、吸湿時の絶縁信頼性を向上できる。イオン捕捉剤の例としては、トリアジンチオール化合物及びフェノール系還元剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するための銅害防止剤として知られる化合物、並びに、ピスマス系、アンチモン系、マグネシウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、カルシウム系、チタン系、スズ系、又はこれらの混合系の無機化合物が挙げられる。

20

【 0 0 6 5 】

イオン捕捉剤の市販品の例としては、東亜合成株式会社製の無機イオン捕捉剤 (商品名 : I X E - 3 0 0 (アンチモン系) 、 I X E - 5 0 0 (ピスマス系) 、 I X E - 6 0 0 (アンチモン、ピスマス混合系) 、 I X E - 7 0 0 (マグネシウム、アルミニウム混合系) 、 I X E - 8 0 0 (ジルコニウム系) 、及び I X E - 1 1 0 0 (カルシウム系)) が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

30

【 0 0 6 6 】

イオン捕捉剤の含有量は、添加による効果、耐熱性及び製造コスト等の観点から、熱硬化性樹脂組成物 1 2 のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、0 . 0 1 ~ 1 0 質量%であってもよい。

【 0 0 6 7 】

熱硬化性樹脂組成物 1 2 は、低吸湿性、低透湿性を付与するために、フィラーを含んでもよい。フィラーは、無機フィラー、有機フィラー又はこれらの組み合わせであってもよい。無機フィラーは、絶縁基板に熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を付与する目的で添加することができる。有機フィラーは絶縁基板に靱性等を付与する目的で添加することができる。

40

【 0 0 6 8 】

無機フィラーの例としては、アルミナ、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、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック、及びカーボンが挙げられる。有機フィラーの例としては、ゴム系フィラーが挙げられる。これら無機フィラー又は有機フィラーは、1 種を単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。熱硬化性樹脂組成物 1 2 が、シリカフィラー及び / 又はアルミナフィラーを含んでもよい。

50

【 0 0 6 9 】

フィラーの平均粒子径が 1 0 μm 以下又は 5 μm 以下であってもよい。フィラーの最大粒子径が 3 0 μm 以下、又は 2 0 μm 以下であってもよい。平均粒子径が 1 0 μm を超え、かつ最大粒子径が 3 0 μm を超えると、破壊靱性向上の効果が得られ難い傾向がある。平均粒子径及び最大粒子径の下限は特に制限はないが、通常、0 . 0 0 1 μm である。

【 0 0 7 0 】

フィラーは、平均粒子径 1 0 μm 以下、最大粒子径は 3 0 μm 以下の両方を満たしてもよい。最大粒子径が 3 0 μm 以下であるが平均粒子径が 1 0 μm を超えるフィラーは、接着強度を相対的に減少させる傾向がある。平均粒子径は 1 0 μm 以下であるが最大粒子径が 3 0 μm を超えるフィラーは、接着強度のばらつきを大きくする傾向がある。

10

【 0 0 7 1 】

フィラーの平均粒子径及び最大粒子径は、例えば、走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いて、個程度のフィラーの粒径を測定する方法で測定することができる。S E M を用いた測定方法の場合、例えば、熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化して得た硬化物を作製し、硬化物の中心部分の断面を S E M で観察してもよい。粒子径 3 0 μm 以下のフィラーの存在確率が全フィラーの 8 0 % 以上であってもよい。

【 0 0 7 2 】

フィラー (特に無機フィラー) の含有量は、熱硬化性樹脂組成物 1 2 のうちフィラー以外の成分の合計質量を基準として、例えば 4 0 ~ 3 0 0 質量 % であってもよい。

【 0 0 7 3 】

保存安定性、エレクトロマイグレーション防止、及び金属導体回路の腐食防止のために、熱硬化性樹脂組成物が酸化防止剤を含んでもよい。酸化防止剤の例としては、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ヒンダートアミン系、ベンゾトリアゾール系、又はフェノール系の酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤の含有量は、添加による効果、耐熱性及びコスト等の点から、熱硬化性樹脂組成物 1 2 のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、0 . 0 1 ~ 1 0 質量 % であってもよい。

20

【 0 0 7 4 】

熱硬化性樹脂組成物 1 2 の硬化物の 1 0 G H z での誘電率が、3 . 0 以下であってもよく、更に電気信号の信頼性を向上できる点で 2 . 8 以下であってもよい。熱硬化性樹脂組成物 1 2 の硬化物の 1 0 G H z での誘電正接 0 . 0 0 5 以下であってもよい。誘電率は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物である長さ 6 0 mm、幅 2 mm、厚み 3 0 0 μm の試験片を用いて測定することができる。試験片を、測定前に 3 0 で 6 時間真空乾燥してもよい。誘電正接は 1 0 G H z において得られる共振周波数と無負荷 Q 値から算出することができる。測定装置はキーサイトテクノロジー製ベクトル型ネットワークアナライザ E 8 3 6 4 B、関東電子応用開発性 C P 5 3 1 (1 0 G H z 共振器) 及び C P M A V 2 (プログラム) であってもよい。測定温度は 2 5 であってもよい。

30

【 0 0 7 5 】

熱硬化性樹脂組成物 1 2 の熱硬化によって形成される硬化物のガラス転移温度は、温度サイクル時のクラックを抑制する観点から 1 2 0 以上であってもよく、配線への応力を緩和できる点で 1 4 0 以上であってもよい。硬化物のガラス転移温度は、低温でのラミネートを可能にする点で 2 4 0 以下であってもよく、硬化収縮を抑制できる点で 2 2 0 以下であってもよい。

40

【 0 0 7 6 】

プリプレグ 1 の幅は、例えば 2 0 0 ~ 1 , 3 0 0 mm であってもよい。プリプレグ 1 の厚みは、例えば 1 5 ~ 3 0 0 μm であってもよい。プリプレグ 1 の厚みが 1 5 μm を下回ると無機繊維基材 1 1 に由来する凹凸が残存して平坦性が相対的に低下する傾向がある。プリプレグ 1 の厚みが 3 0 0 μm を上回ると反りが大きくなる傾向がある。

【 0 0 7 7 】

プリプレグ 1 は、例えば、無機繊維基材 1 1 に熱硬化性樹脂組成物 1 2 及び溶剤を含む樹脂ワニスを含浸させることと、樹脂ワニスから溶剤を除去することを含む方法によっ

50

て得ることができる。

【0078】

図2及び図3は、半導体パッケージ用基板材料を製造する方法の一例を示す断面図である。図2及び図3に示される方法は、金属箔3、2枚以上のプリプレグ1、及び金属箔3を有し、これらがこの順で積層された積層体5の温度を、積層体5を加圧しながら上昇させることを含む成形処理により、2枚以上のプリプレグ1が一体化することによって形成された絶縁基板10、及び絶縁基板10の両面上に設けられた金属箔3を有する半導体パッケージ用基板材料100を形成する工程を含む。金属箔3と積層体5との間に絶縁樹脂層が設けられてもよい。

【0079】

半導体パッケージ用基板材料100を形成するための成形処理において、プリプレグ1の熔融粘度が最低熔融粘度を示した時点から $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する加熱条件で、積層体5が加熱及び加圧される。このような加熱条件の成形処理によれば、厚みのばらつきの小さい半導体パッケージ用基板材料100を容易に製造することができる。半導体パッケージ用基板材料100を用いて、微細な配線を形成し、微細なバンプを有するチップが接続された、周波数の高い信号を伝送する半導体装置を高い信頼性及び生産性で製造することができる。得られる半導体パッケージ用基板材料100は、反りの低減の点でも優れる。

【0080】

配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、半導体パッケージ用基板材料100を形成するための成形処理の加熱条件においてプリプレグ1が示す熔融粘度上昇速度が、 $60 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $65 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $70 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $75 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $80 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $85 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $90 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $95 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $100 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、 $105 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上、又は $110 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上であってよく、 $200 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以下、 $190 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以下、 $180 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以下、 $170 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以下、又は $160 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以下であってよい。

【0081】

配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、半導体パッケージ用基板材料100を形成するための成形処理の加熱条件においてプリプレグ1が示す最低熔融粘度が、 $10 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $9.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $8.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $7.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $6.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、又は $4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であってよく、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であってよい。

【0082】

成形処理においてプリプレグ1が最低熔融粘度を示す温度は、80 以上又は120 以上であってよく、200 以下又は180 以下であってよい。

【0083】

2枚以上のプリプレグ1は、互いに同じでも異なってもよい。異なる2枚以上のプリプレグ1が用いられる場合、それらのうち少なくとも最も外側(金属箔3側)に位置するプリプレグ1の熔融粘度上昇速度及び最低熔融粘度が、上記の範囲内にあってもよい。

【0084】

半導体パッケージ用基板材料100を形成するための成形処理の加熱条件において、プリプレグ1の熔融粘度は最低熔融粘度まで低下した後、硬化反応の進行にともなって上昇する。一般に、昇温速度が大きいと、プリプレグ1の最低熔融粘度が低くなる傾向がある。昇温速度は、例えば2 /分以上、3 /分以上又は4 /分以上であってよく、8 /分以下、7 /分以下、又は6 /分以下であってよい。昇温速度は、一定であっても、変動してもよい。積層体5の温度を、例えば、例えば20 ~ 120 の範囲の温度から出発して上昇させてもよい。

【0085】

10

20

30

40

50

半導体パッケージ用基板材料 100 を形成するための成形処理の加熱条件が、積層体 5 の温度を所定の昇温速度で成形温度まで上昇させることと、積層体 5 の温度を成形温度で保持することを含んでもよい。この場合の成形温度は、例えば 100 ~ 250 、又は 150 ~ 00 であってもよい。成形温度での加熱及び加圧の時間は、例えば 0 . 1 ~ 5 時間であってもよい。

【0086】

成形処理の間、通常、積層体 5 は継続的に加圧される。成形処理の間、積層体 5 に対して加えられる圧力は、例えば 0 . 2 ~ 10 MPa であってもよい。

【0087】

金属箔 3 は、導電性の観点から、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、又はこれらの金属元素のうちの少なくとも 1 種を含む合金を含んでもよい。金属箔 3 が、銅箔、又はアルミニウム箔であってもよく、銅箔であってもよい。金属箔 3 のプリプレグ 1 側の表面上に絶縁樹脂層が設けられてもよい。

10

【0088】

積層体 5 を加熱及び加圧する成形処理のための装置は、熱プレス装置であることができ、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、又はオートクレーブ成形機であってもよい。

【0089】

プリプレグ 1 を構成する無機繊維基材 11 が、無機繊維を含む織布である場合、2 枚以上のプリプレグが、無機繊維の方向が揃う向きで積層されてもよいし、無機繊維の方向が直角になる向きで積層されてもよい。

20

【0090】

半導体パッケージ用基板材料を形成するための成形処理が熱プレスである場合、金属箔 3 のプリプレグ 1 とは反対側の表面上に金属板が配置されてもよい。金属板の厚さは、0 . 5 mm ~ 7 mm であってもよい。金属板が 0 . 5 mm より薄いと、金属板が移動し易くなる可能性がある。金属板が 7 mm よりも厚いと、ハンドリング性が低下する可能性がある。金属板は、例えばステンレス板であってもよい。

【0091】

金属板内の任意のサイズの面積の中の任意の数の箇所において測定される厚さの標準偏差が、4 μm 以下であってもよい。金属板の厚さの標準偏差は、例えば、金属板の任意の n 箇所の厚さを測定したときのそれらの厚さをそれぞれ T_1 、 T_2 、 \dots 、 T_n とし、金属板の平均厚さを T とするとき、下記式から求めることができる。

30

【数 1】

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (T_i - T)^2}$$

【0092】

半導体パッケージ用基板材料を形成するための熱プレスにおいて、金属箔 3 のプリプレグ 1 とは反対側の表面上にクッション材を配置してもよい。クッション材は、例えば厚さが 0 . 2 mm 程度の紙材であってもよい。クッション材と金属板の両方を用いてもよい。

40

【0093】

半導体パッケージ用基板材料を形成するための成形処理は、複数回に分けて行ってもよい。例えば、半導体パッケージ用基板材料を製造する方法が、1 回目の成形処理によって形成された絶縁基板の上に 1 枚以上の追加のプリプレグを積層し、2 回目の積層体を形成する工程と、2 回目の積層体の温度を、2 回目の積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、追加のプリプレグから形成された部分を含む、2 回の積層後の絶縁基板を形成する工程とを更に含んでもよい。この場合、追加のプリプレグも、無機繊維基

50

材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含んでいてもよい。熱硬化性樹脂組成物の含有量が、追加のプリプレグの質量を基準として40質量%以上80質量%以下であってもよい。追加のプリプレグは、1回目の成形処理における積層体を構成するプリプレグと同じでも異なってもよい。2回の積層後の絶縁基板を形成するための成形処理において、2回目の積層体の温度を、追加のプリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する加熱条件で上昇させる。通常、追加のプリプレグが絶縁基板に積層される前に、1回目の積層体から金属箔が除去される。

【0094】

半導体パッケージ用基板材料100の幅は、生産性の観点から200~1,300mmであってよい。半導体パッケージ用基板材料100の厚みは200~1500 μm であってよい。

10

【0095】

半導体パッケージ用基板材料100は、ばらつきの小さい厚みを有することができる。例えば、半導体パッケージ用基板材料の厚みの標準偏差が4 μm 以下、3.5 μm 以下、3 μm 以下、2.5 μm 以下又は2 μm 以下であってもよく、0.1 μm 以上であってもよい。半導体パッケージ用基板材料100の厚みの標準偏差は、半導体パッケージ用基板材料の主面全体を1辺50mmの正方形の複数のエリアに分割し、それぞれのエリアの四隅の角から内側に2mmの位置の4箇所の厚みを測定することと、各エリアにおいて測定された4箇所の厚みの値を母集団として厚みの標準偏差の値を算出することと、各エリアにおいて算出された厚みの標準偏差の値のうちの最大値を、半導体パッケージ用基板材料100の厚みの標準偏差とすることとを含む方法によって、決定される値であることができる。厚みは例えばマイクロメータを用いて測定される。

20

【0096】

半導体パッケージ用基板材料100は、例えば、半導体チップが搭載される半導体パッケージ用配線基板を形成するためのコア材として用いることができる。半導体パッケージ用基板材料100の金属箔3を利用して、又は金属箔3を除去し、露出した絶縁基板上に配線を形成することにより、微細な配線を有する半導体パッケージ用配線基板を製造することができる。

【0097】

半導体パッケージ用配線基板は、例えば、金属箔3上にサブトラクティブ法によって配線を形成することを含む方法、又は、金属箔3を必要により除去してからセミアディティブ法によって配線を形成することを含む方法によって得ることができる。必要により、絶縁基板10を貫通するスルーホールを形成し、スルーホールを充填する導電性ビアを形成してもよい。

30

【0098】

半導体パッケージ用配線基板の所定の位置に、半導体チップ、メモリ等を搭載することにより、半導体パッケージが製造される。本開示に係る半導体パッケージ用基板材料を用いて得られた半導体パッケージ用配線基板は、厚みのばらつきが小さいため、半導体チップを搭載する工程の歩留まりが向上する傾向がある。また、微小なソルダーバンプを有する半導体チップを、より容易に配線基板に搭載することができる。

40

【0099】

半導体パッケージ用配線基板上にビルドアップ層を形成してもよい。その場合、ビルドアップ層上に、半導体チップに接続される配線を形成することができる。ビルドアップ層の形成方法は、例えば、サブトラクティブ法、フルアディティブ法、セミアディティブ法(SAP: Semi Additive Process)、モディファイドセミアディティブ法(m-SAP: modified Semi Additive Process)、又はトレンチ法であってもよい。

【0100】

トレンチ法は、配線基板上に、溝部を含むパターンを有するビルドアップ材又は感光性

50

絶縁材層を形成することと、溝部に導電材料を充填することを含む方法である。溝部以外に形成された導電材料はCMP又はフライカット法等の方法によって除去される。半導体パッケージ用基板材料の厚みのばらつきが小さいと、溝部に充填された導電材料を残存させたまま、溝部以外に形成された導電材料を容易に除去することができる。

【実施例】

【0101】

本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0102】

1. プリプレグの作製

プリプレグA

攪拌機、温度計、及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、ジリコーンジアミン（商品名「KF-8010」、信越シリコン製）24g、ビス（4-マレイミドフェニル）メタンを240g、プロピレングリコールモノメチルエーテルを400g投入した。形成された反応液を115℃で4時間加熱することによってポリイミド樹脂1を生成させた。その後、反応液を常圧で130℃まで昇温して濃縮し、濃度60質量%のポリイミド樹脂溶液を得た。

【0103】

得られたポリイミド樹脂溶液（ポリイミド樹脂含有量：50g）と、40gのビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂（商品名「NC 3000-H」、日本化薬製）がプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解したエポキシ樹脂溶液と、0.5gの硬化促進剤（商品名「2P4MHZ-PW」、四国化成製）と、40gのシリカフィラーを含むシリカスラリー（商品名「SC2050-KNK」、アドマテックス製）と、N-メチルピロリドンとを混合し、混合物を30分間攪拌して、樹脂ワニスを得た。樹脂ワニスにおけるポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂の合計濃度は65質量%であった。得られた樹脂ワニスを、Eガラス繊維によって形成されたガラスクロス（厚み0.1mm）に含浸させ、150℃で10分間の加熱乾燥により、樹脂含有量（熱硬化性樹脂組成物の含有量）が50質量%のプリプレグAを得た。

【0104】

プリプレグB

樹脂含有量を70質量%に変更したこと以外はプリプレグAと同様にして、プリプレグBを作製した。

【0105】

プリプレグC

攪拌機、温度計、及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、2,2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン10.3g、1,4-ブタンジオールビス（3-アミノプロピル）エーテル（商品名「B-12」、東京化成製）4.1g、及び、N-メチルピロリドン101gを投入した。次いで、1,2-（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）20.5gを添加した。形成された反応液を室温で1時間攪拌した後、フラスコに水分受容器付の還流冷却器を取り付けた。窒素ガスを吹き込みながら反応液を180℃に昇温させ、その温度を5時間保持して水を除去しながら反応を進行させることにより、ポリイミド樹脂2を生成させた。ポリイミド樹脂溶液を室温まで冷却した。

【0106】

得られたポリイミド樹脂溶液（ポリイミド樹脂含有量：50g）と、40gのビフェニルアララルキル型エポキシ樹脂（商品名「NC 3000-H」、日本化薬製）がN-メチルピロリドンに溶解したエポキシ樹脂溶液と、0.5gの硬化促進剤（イミダゾール化合物、商品名「2P4MHZ-PW」、四国化成製）と、40gのシリカフィラーを含むシリカスラリー（商品名「SC2050-KNK」、アドマテックス製）と、N-メチルピロリドンとを混合し、混合物を30分間攪拌して、樹脂ワニスを得た。樹脂ワニスにおけるポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂の合計濃度は65質量%であった。得られた樹脂ワニスを、Eガラス繊維によって形成されたガラスクロス（厚み0.1mm）に含浸させ、1

10

20

30

40

50

50 で10分間の加熱乾燥により、樹脂含有量50質量%のプリプレグCを得た。

【0107】

プリプレグD

樹脂含有量を70質量%に変更したこと以外はプリプレグCと同様にして、プリプレグDを作製した。

【0108】

プリプレグE

樹脂含有量を35質量%に変更したこと以外はプリプレグAと同様にして、プリプレグEを作製した。

【0109】

プリプレグF

ポリイミド樹脂1を含むポリイミド溶液(ポリイミド含有量:50g)と、60gのビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(商品名「NC 3000-H」、日本化薬製)がブロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解したエポキシ樹脂溶液と、1.5gの硬化促進剤(イミダゾール化合物、商品名「2P4MZ」、四国化成製)と、50gのシリカフィラーを含むシリカスラリー(商品名「SC2050-KNK」、アドマテックス製)と、N-メチルピロリドンとを混合し、混合物を30分間攪拌して、樹脂ワニスを得た。樹脂ワニスにおけるポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂の合計濃度は65質量%であった。得られた樹脂ワニスを、Eガラス繊維によって形成されたガラスクロス(厚み0.1mm)に含浸させ、150 で10分間の加熱乾燥により、樹脂含有量が50質量%のプリプレグFを得た。

【0110】

プリプレグG

樹脂含有量を40質量%に変更したこと以外はプリプレグAと同様にして、プリプレグGを作製した。

【0111】

プリプレグH

樹脂含有量を80質量%に変更したこと以外はプリプレグAと同様にして、プリプレグHを作製した。

【0112】

2. プリプレグの最低溶融粘度、及び溶融粘度上昇速度

作製したプリプレグを、直径8mmの2枚の平行プレートの間挟み、粘弾性測定装置(ARES、レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製)を用いて、下記条件Aの昇温条件で、積層体の溶融粘度(複素粘性率)を、周波数10Hzのせん断モードで測定した。測定結果から、最低溶融粘度を求めた。更に、溶融粘度が最低溶融粘度を示した時点から1000 x 10³ Pa・sまで上昇する間における、1分当たりの溶融粘度上昇速度を求めた。プリプレグA及びDについては、昇温条件を以下の条件Bに変更した場合の最低溶融粘度及び溶融粘度上昇速度を測定した。測定結果を表1に示す。

条件A: 昇温速度4 /分で20 から250 まで昇温

条件B: 昇温速度6 /分で20 から250 まで昇温

プリプレグAが最低溶融粘度を示した温度は、条件Aの場合に135 で、条件Bの場合に145 であった。

【0113】

10

20

30

40

50

【表 1】

| プリプレグ | | A | B | C | D | E | F | G | H |
|-----------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ポリイミド樹脂 1 | | 50 | 50 | | | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ポリイミド樹脂 2 | | | | 50 | 50 | | | | |
| エポキシ樹脂 (NC-3000-H) | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 50 | 40 | 40 |
| 硬化促進剤 | 2P4MHZ-PW | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | 0.5 | 0.5 |
| | 2P4MZ | | | | | | 1.5 | | |
| シリカフィラー | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 50 | 40 | 40 |
| 樹脂含有量 [wt.%] | | 50 | 70 | 50 | 70 | 35 | 50 | 40 | 80 |
| 最低熔融粘度 [Pa·s] | 条件 A | 4500 | 2500 | 2000 | 1500 | 5500 | 7000 | 5000 | 2000 |
| | 条件 B | 3500 | | | | | | | |
| 熔融粘度 上昇速度 [kPa·s/min] | 条件 A | 60 | 110 | 120 | 150 | 50 | 40 | 55 | 125 |
| | 条件 B | 80 | | | 160 | | | | |

【0114】

3. 基板材料の作製

プリプレグ A ~ H のいずれかを 1 辺 250 mm の正方形のサイズに裁断した。裁断後のプリプレグ 4 枚を重ね、その両面上に銅箔（三井金属鉱業製、MT18EX-5）を配置した。プリプレグ及び銅箔の積層体を、熱プレス装置（名機製作所製、MHPC-VF-350-350-3-70）を用いて、積層体の両側に配置された厚み 0.2 mm のクッション材（王子製紙製、KS190）5 枚を挟みながら、圧力 3 MPa、真空度 40 hPa で加圧した。加圧しながら、熱プレス装置の温度を下記の条件 A 又は B によって 230 の成形温度まで昇温した後、230 に保持しながら、2 時間、積層体を加熱及び加圧した。その後、積層体の 4 辺に沿う幅 25 mm の端部をカットソーを用いて切り落として、絶縁基板及びその両面上に積層された銅箔し、1 辺 200 mm の正方形の主面を有する基板材料を得た。表 2 に、各実施例又は比較例において適用されたプリプレグと昇温条件との組み合わせが示される。

条件 A：昇温速度 4 / 分で室温（約 25 ）から 230 まで昇温

条件 B：昇温速度 6 / 分で室温（約 25 ）から 230 まで昇温

【0115】

4. 基板材料の評価

基板材料の平坦性（厚みのばらつき）、反り、ソルダーバンプの接続性、微細配線形成性及び配線幅のばらつきを以下の方法により評価した。評価結果が表 2 に示される。表 2 中に示されるプリプレグの最低熔融粘度及び熔融粘度上昇速度は、各実施例又は比較例において採用された昇温条件に相当する昇温条件で測定された値である。

【0116】

平坦性（厚みのばらつき）

基板材料の主面を 1 辺 50 mm の 16 個の正方形のエリアに分割し、それぞれのエリアの四隅の角から内側に 2 mm の位置の 4 箇所の厚みを、マイクロメータ（ミットヨ製、ID-C112X）を用いて測定した。16 個の各エリアにおいて測定された 4 箇所の厚みの最大値と最小値の差を算出し、16 個のエリアにおける厚みの最大値と最小値の差の平均値（厚みの差の平均値）を算出した。16 個の各エリアにおいて測定された 4 箇所の厚みの値を母集団として、厚みの標準偏差の値を算出した。16 個の各エリアにおける厚みの標準偏差のうち最大値を、基板材料の標準偏差として記録した。

【0117】

反り

基板材料を水平な台の上に静置し、200 mm 角の基板材料の 4 辺と台の表面との距離を測定した。測定された 4 つの距離のうち最大値を基板材料の反りの値として記録した。

【 0 1 1 8 】

ソルダーバンプの接続性

基板材料から、1辺50mmの正方形の主面を有する試験用の基板材料をダイシングによって切り出した。基板材料を濃度10質量%の硫酸水溶液に1分間浸漬した。水洗後、基板材料の表面にフラックス剤（千住金属工業製、SPARKLE FLUX WF-6317）を塗布した。フラックス剤が塗布された基板材料の表面にソルダーバンプを有する半導体チップを載せ、窒素雰囲気下、最高温度が260℃に設定されたリフロー装置（千住金属工業製、SNR-1065GT）中での加熱により、半導体チップを基板材料に搭載した。ここで用いられた半導体チップは、75μm径で高さ45μmの銅ピラーとその上に設けられた高さ15μmのソルダーバンプ（SnAg）とを有し、150μmピッチで配置された接続端子を有する。半導体チップは、725μm厚のシリコンウェハ（ウォルツ製、FBW150-00SnAg01JY）のダイシングによって得られた、1辺25mmの正方形の主面を有するものである。

10

【 0 1 1 9 】

基板材料及びそこに搭載されたチップを、超音波洗浄機を用いて、周波数45kHz、洗浄時間10分の条件を洗浄することによってフラックス剤を除去し、次いで100℃で30分間の加熱により乾燥した。続いて、110℃に加熱したホットプレート上で基板材料と半導体チップとの間にアンダーフィルを注入し、150℃で2時間更に加熱して、評価用の半導体パッケージを得た。得られた半導体パッケージにおける半導体チップの角の四隅に位置する各ソルダーバンプの断面を、走査型電子顕微鏡で10か所ずつ観察し、ソルダーバンプと基板材料の銅箔との接続を確認した。同様の手順で作製された3つの半導体パッケージについて、合計120カ所を観察した。そのうち、ソルダーバンプと基板材料の銅箔との接続が確認された場所の割合を算出した。この割合が90%以上の場合を「A」、この割合が90%未満の場合を「B」と判定した。

20

【 0 1 2 0 】

微細配線形成性

基板材料から、1辺50mmの正方形の主面を有する試験用の基板材料をダイシングによって切り出した。過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬するエッチングにより、基板材料から銅箔を除去した。露出した絶縁基板に、感光性絶縁材料（日立化成製、AR5100）をスリットコートで塗布し、塗膜を120℃で1分間の加熱により乾燥し、続いて230℃で2時間、窒素雰囲気下での加熱により硬化させて、厚み5μmの絶縁樹脂層を形成した。絶縁樹脂層上に、スパッタリングによってチタン層（厚み50nm）、及び銅層（厚み150nm）から構成されるシード層を形成した。シード層上に、フォトレジスト（日立化成製、RY-5107UT）の層を形成し、投影露光装置（株式会社サーマプレジジョン製、S6Ck露光機）を用いて、フォトレジストの70mm角の範囲をUVで露光した。露光後のフォトレジストを、スピン現像機（ブルーオーシャンテクノロジー株式会社製、超高圧スピン現像装置）を用いて、炭酸ナトリウム1質量%水溶液のスプレーによって現像した。このような露光及び現像により、長さ400μmの20本の直線部分がレジスト幅/スペース幅=2μm/2μmで並んだパターンを20組形成した。露出したシード層の表面を、プラズマアッシャー（ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社製、APシリーズバッチ式プラズマ処理装置）を用いて、出力500W、圧力150mTorr、ガス量100sccmの条件の酸素プラズマによって1分間処理した。その後、電解銅めっき法により、シード層上に厚み3μmの銅めっきを形成した。2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてフォトレジストを剥離した。露出したシード層を、銅のエッチング液（三菱ガス化学製、WLC-C2）と純水とを1:1の質量比で混合することによって調整された水溶液を用いて23℃で30秒間洗浄した。続いて、チタンのエッチング液（三菱ガス化学製、WLC-T）と23%のアンモニア水溶液とを50:1の質量比で混合することによって調整された23℃の水溶液に10分間浸漬して、銅層及びチタン層を除去した。以上の操作により、20本の直線部分から構成される20組の配線が形成された。形成された配線の合計400本の直線部分のうち、倒れが

30

40

50

確認されたものの割合を算出した。この割合が 80%以上 100%以下であった場合を「A」、この割合が 50%以上 80%未満であった場合を「B」、この割合が 0%以上 50%未満であった場合を「C」と判定した。

【0121】

配線幅のばらつき

レジスト幅/スペース幅を 5 μ m / 5 μ m に変更したこと以外は「微細配線形成性」の評価と同様にして、基板材料上に配線を形成した。配線の断面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ、SU8200 形走査電子顕微鏡）を用いて観察することにより、配線の任意の 3 カ所における幅を測定し、その標準偏差を算出した。

【0122】

10

20

30

40

50

【表 2】

| | 実施例 | | | | | | | | 比較例 | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 |
| プリプレグ | A | A | B | C | D | D | G | H | E | F |
| プリプレグ 樹脂含有量[wt%] | 50 | 50 | 70 | 50 | 70 | 70 | 40 | 80 | 35 | 50 |
| 昇温条件 | A | B | A | A | A | B | A | A | A | A |
| プリプレグ 最低溶融粘度[Pa·s] | 4500 | 3500 | 2500 | 2000 | 1500 | | 5000 | 2000 | 5500 | 7000 |
| 溶融粘度上昇速度[kPa·s/min] | 60 | 80 | 110 | 120 | 150 | 160 | 55 | 125 | 50 | 40 |
| 平坦性 厚みの差の平均値 標準偏差 | 4 | 3 | 2 | 2 | 3 | 5 | 5 | 2 | 7 | 8 |
| [μm] | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 4 | 4 | 1 | 5 | 7 |
| 反り[μm] | 1.8 | 0.8 | 0.5 | 1 | 1.2 | 2.3 | 2.8 | 0.4 | 4.2 | 6.2 |
| ソルダーハンクの接続性 | A | A | A | A | A | A | A | A | B | B |
| 微細配線形成性 | A | A | A | A | A | A | A | A | B | C |
| 配線幅の標準偏差 | 0.8 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.9 | 1 | 0.2 | 1.4 | 2.1 |
| [μm] | | | | | | | | | | |

【0123】

表 2 に示されるように、プリプレグの溶融粘度上昇速度が $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{分}$ 以上となる加熱条件で形成された各実施例の基板材料を用いることにより、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成できることが確認された。

【符号の説明】

【0124】

1 ... プリプレグ、3 ... 金属箔、5 ... 積層体、10 ... 絶縁基板、11 ... 無機繊維基材、12 ... 熱硬化性樹脂組成物、100 ... 半導体パッケージ用基板材料。

10

20

30

40

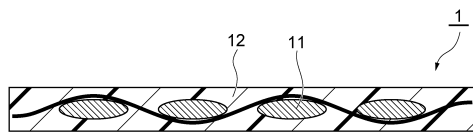
50

【要約】

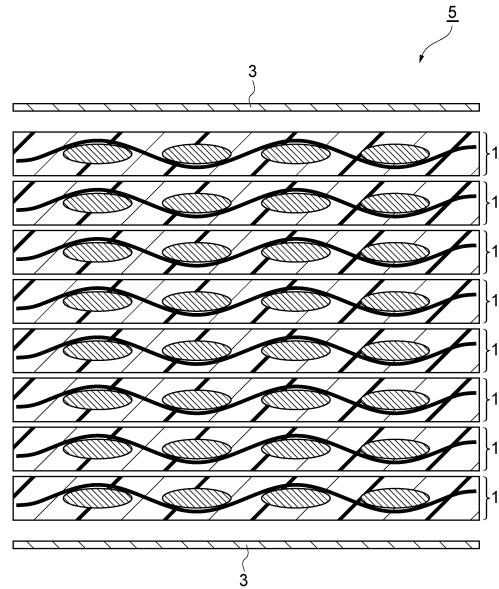
積層された2枚以上のプリプレグを含む積層体の温度を、積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、プリプレグから絶縁基板を形成することを含む、絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法が開示される。成形処理が、積層体の温度を、プリプレグの熔融粘度が、最低熔融粘度を示した時点から $55 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /分以上の速度で $1000 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ まで上昇する加熱条件で上昇させることを含む。

【図面】

【図1】



【図2】



10

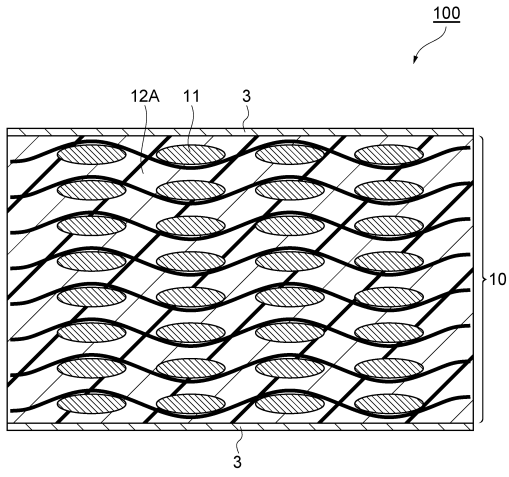
20

30

40

50

【 図 3 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 島岡 伸治
- 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 藤田 広明
- 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 高橋 正樹
- 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
- 審査官 平林 雅行
- (56)参考文献 特開2016-060870(JP,A)
特開2017-008174(JP,A)
特開2021-088654(JP,A)
特開2016-069389(JP,A)
特開平09-117987(JP,A)
特開2004-063991(JP,A)
特開2006-049616(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- B29B 11/16
B29B 15/08 - 15/14
C08J 5/04 - 5/10
C08J 5/24
H01L 23/12 - 23/15
H05K 1/03