

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7078138号

(P7078138)

(45)発行日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(24)登録日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 63/00 (2006.01)

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 K 3/013(2018.01)

C 0 8 K 3/013

C 0 8 K 3/22 (2006.01)

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 5/541(2006.01)

C 0 8 K 5/541

請求項の数 12 (全48頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-561481(P2020-561481)

(86)(22)出願日 令和1年12月18日(2019.12.18)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/049527

(87)国際公開番号 WO2020/130012

(87)国際公開日 令和2年6月25日(2020.6.25)

審査請求日 令和3年4月20日(2021.4.20)

(31)優先権主張番号 特願2018-236604(P2018-236604)

(32)優先日 平成30年12月18日(2018.12.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-25899(P2019-25899)

(32)優先日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2019-25900(P2019-25900)

最終頁に続く

(73)特許権者 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(74)代理人 100110928

弁理士 速水 進治

(72)発明者 光田 昌也

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

(72)発明者 遠藤 将

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 藤井 明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子をLDS(LASER DIRECT STRUCTURING)用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、

前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、

前記封止材の前記活性エネルギー線が照射される領域を含む前記表面を親水化処理する工程と、

前記封止材の前記表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、

を含み、

親水化処理する前記工程が、前記封止材の前記表面に、グリコールエーテルおよびグリコールエーテルアセートからなる群から選択される少なくとも一種を含む処理液を適用する工程を含み、

前記LDS用熱硬化性樹脂組成物が、

(A)熱硬化性樹脂と、

(B)無機充填材と、

(C)活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(D)カップリング剤と、を含み、

前記成分(A)が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含み、

前記成分（Ｃ）が、（ｉ）スピネル型の金属酸化物から選択される１種以上であり、
前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が以下の条件１をさらに満たす、半導体装置の製造方法。

（条件１）前記成分（Ｂ）中、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の割合が前記成分（Ｂ）の全体に対して４０体積％以上９５体積％以下である

【請求項２】

親水化処理する前記工程が、活性エネルギー線を照射する前記工程の後、前記封止材の表面の前記特定の部位を親水化する工程である、請求項１に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項３】

金属層を選択的に形成する前記工程が、
前記領域に金属を適用する工程と、
前記領域に前記金属のめっき層を成長させる工程と、
を含む、請求項１または２に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項４】

前記活性エネルギー線の波長が 240nm 以上 1100nm 以下である、請求項１乃至３いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項５】

前記成分（Ｂ）の d_{10} 粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下である、請求項１乃至４いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項６】

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が（Ｅ）硬化促進剤をさらに含む、請求項１乃至５いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項７】

前記成分（Ｂ）がシリカを含む、請求項１乃至６いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項８】

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物中の前記成分（Ｂ）および前記成分（Ｃ）の含有量の合計が、前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物全体に対して７０質量％以上９８質量％以下である、請求項１乃至７いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項９】

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物がカーボンブラックを含有しない、請求項１乃至８いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項１０】

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物の平均粒径 d_{50} が $1.0\mu\text{m}$ 以下である、請求項１乃至９いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項１１】

前記成分（Ｂ）の平均粒径 d_{50} が $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項１乃至１０いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項１２】

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物中の前記成分（Ｂ）および前記成分（Ｃ）の含有量の合計が、前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物全体に対して８０質量％以上９８質量％以下である、請求項１乃至１１いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

LASER DIRECT STRUCTURING（ＬＤＳ）に用いられる樹脂材料に関する技術として、特許文献１～３に記載のものがある。

10

20

30

40

50

特許文献 1 (特開 2015 - 134903 号公報) には、LDS 添加剤を含む熱可塑性樹脂組成物を連続繊維に含浸させてなる繊維強化樹脂材料について記載されており、熱可塑性樹脂としてポリアミド樹脂が使用されている。

【0003】

特許文献 2 (特開 2015 - 163682 号公報) には、3 環以上の環を有する多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を有する結晶性環状オレフィン開環重合体水素添加物に対し、ガラスフィラーおよび金属酸化物をそれぞれ特定量含んでなる重合体組成物について記載されており、これにより、良好な電気特性 (低誘電正接) とめっき密着性、さらにリフロー耐熱性をかなえることができるとされている。

【0004】

また、特許文献 3 (特表 2017 - 513794 号公報) には、レーザーダイレクトストラクチャリングのプロセスおよび当技術分野で立証された多くの追加機能に関するような、色、難燃性、プロセス修正、煙の削減、抗菌特性、レーザーマーキング、もしくは「活性化」を与えるための添加物として潜在的に使用される、金属酸化物、混合金属酸化物、および金属化合物の無機封入に関する技術として、特定の成分で作られたコア - シェル複合材料について記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2015 - 134903 号公報

特開 2015 - 163682 号公報

特表 2017 - 513794 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、LDS に適用される樹脂組成物について発明者が検討したところ、LDS による微細加工時のめっき付き特性、および、回路形成時の微細化の点で改善の余地があることが明らかになった。

また、本発明者らは、成形回路部品 (Molded Interconnect Device : MID) 等の半導体装置の製造に LDS による微細加工を用いることを検討した。

そこで、本発明は、LDS による微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、たとえば、

LASER DIRECT STRUCTURING (LDS) に用いる LDS 用熱硬化性樹脂組成物であって、

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 無機充填材と、

(C) 活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(D) カップリング剤と、を含み、

前記成分 (A) が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される 1 種以上を含み、

以下の条件 2 を満たす、LDS 用熱硬化性樹脂組成物を提供することもできる。

(条件 2) 当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物が顆粒状であり、当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物の崩壊角が 35 ° 以下である

【0008】

本発明によれば、たとえば、

半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子を LDS (LASER DIRECT STRUCTURING) 用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、

10

20

30

40

50

前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、
前記封止材の前記表面を親水化处理する工程と、
前記封止材の前記表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、
を含み、
前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が、前記本発明におけるＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物である、半導体装置の製造方法を提供することもできる。

【０００９】

本発明によれば、
半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子をＬＤＳ（LASER DIRECT STRUCTURING）用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、
前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、
前記封止材の前記活性エネルギー線が照射される領域を含む前記表面を親水化处理する工程と、
前記封止材の前記表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、
を含み、

親水化处理する前記工程が、

前記封止材の前記表面に、グリコールエーテルおよびグリコールエーテルアセートからなる群から選択される少なくとも一種を含む処理液を適用する工程を含み、

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が、

（Ａ）熱硬化性樹脂と、

（Ｂ）無機充填材と、

（Ｃ）活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

（Ｄ）カップリング剤と、を含み、

前記成分（Ａ）が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される１種以上を含み、

前記成分（Ｃ）が、（ｉ）スピネル型の金属酸化物から選択される１種以上であり、

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が以下の条件１をさらに満たす、半導体装置の製造方法が提供される。

（条件１）前記成分（Ｂ）中、１μm以上２０μm以下の粒径を有する粒子の割合が前記成分（Ｂ）の全体に対して４０体積％以上９５体積％以下である

【００１０】

なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本発明の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本発明の態様として有効である。

たとえば、本発明によれば、前記本発明におけるＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物の硬化物を備える、樹脂成形品が提供される。

【００１１】

また、本発明によれば、

三次元構造を有する前記本発明における樹脂成形品と、

前記樹脂成形品の表面に形成された三次元回路と、を備える、三次元成形回路部品が提供される。

【００１２】

また、本発明によれば、前記本発明における半導体装置の製造方法により得られる半導体装置を提供することもできる。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、ＬＤＳによる微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる技術を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】実施形態における半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【図 2】実施形態における半導体装置の構成を示す断面図である。

【図 3】崩壊角 () および安息角 () の測定方法を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には共通の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは必ずしも一致していない。また、以下、本発明の実施形態について、各成分の具体例を挙げて説明する。なお、本実施形態において、組成物は、各成分をい

10

【 0 0 1 6 】

(第 1 の実施形態)

LDS に適用される樹脂組成物について発明者が検討したところ、LDS による微細加工時のめっき付き特性、および、回路形成時の微細化の点で改善の余地があることが明らかになった。

本実施形態は、成形性および LDS による微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる樹脂組成物を提供する。

【 0 0 1 7 】

20

本実施形態によれば、

LASER DIRECT STRUCTURING (LDS) に用いる LDS 用熱硬化性樹脂組成物であって、

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 無機充填材と、

(C) 活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(D) カップリング剤と、を含み、

前記成分 (A) が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される 1 種以上を含み、

前記成分 (B) 中、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の割合が前記成分 (B) の全体に対して 40 体積 % 以上 95 体積 % 以下である、LDS 用熱硬化性樹脂組成物が提供される。

30

【 0 0 1 8 】

なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本実施形態の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本実施形態の態様として有効である。

たとえば、本実施形態によれば、前記実施形態における LDS 用熱硬化性樹脂組成物の硬化物を備える、樹脂成形品が提供される。

【 0 0 1 9 】

また、本実施形態によれば、

三次元構造を有する前記実施形態における樹脂成形品と、

40

前記樹脂成形品の表面に形成された三次元回路と、を備える、三次元成形回路部品が提供される。

【 0 0 2 0 】

本実施形態によれば、成形性および LDS による微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる樹脂組成物を提供することができる。

【 0 0 2 1 】

本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物は、レーザーダイレクトストラクチャリング (LASER DIRECT STRUCTURING : LDS) に用いる LDS 用熱硬化性樹脂組成物である。LDS とは、三次元成形回路部品 (Molded Interconnect Device : MID) の製造方

50

法の一つである。LDSにおいては、具体的には、LDS添加剤を含有する樹脂成形品の表面に活性エネルギー線を照射して金属核を生成し、その金属核をシードとして、無電解めっき等のめっき処理により、エネルギー線照射領域にめっきパターンを形成する。このめっきパターンに基づき配線、回路等の導電性部材を形成することができる。

【0022】

本実施形態において、LDS用熱硬化性樹脂組成物（以下、単に「熱硬化性樹脂組成物」ともよぶ。）は、以下の成分（A）～（D）を含む。

（A）熱硬化性樹脂

（B）無機充填材

（C）活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物

10

（D）カップリング剤

そして、成分（A）が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含み、成分（B）中、1 μm 以上20 μm 以下の粒径を有する粒子の割合が前記成分（B）の全体に対して40体積%以上95体積%以下である。

本実施形態においては、熱硬化性樹脂組成物において、成分（A）の種類および成分（B）の大きさを適切に選択することにより、熱硬化性樹脂組成物の成形性に優れるとともに熱硬化性樹脂組成物の硬化物をLDSにより微細加工した際のめっき付き特性を優れたものとし、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる。

以下、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の各成分について説明する。

【0023】

20

（成分（A））

成分（A）は、熱硬化性樹脂である。成分（A）を特定の大きさの成分（B）と組み合わせるにより、LDSによる微細加工時のめっき付き特性を向上し、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくする観点から、成分（A）は、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含む。

また、硬化性、保存性、耐熱性、耐湿性、および耐薬品性を向上させる観点から、成分（A）は好ましくはエポキシ樹脂を含み、より好ましくはエポキシ樹脂である。

一方、より優れた耐熱性を得る観点からは、成分（A）は好ましくはビスマレイミド樹脂を含み、より好ましくはビスマレイミド樹脂である。

【0024】

30

エポキシ樹脂として、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量や分子構造は限定されない。

エポキシ樹脂は、たとえばビフェニル型エポキシ樹脂；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、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；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等のノボラック型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等に例示されるトリスフェノール型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂；フェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、フェニレン骨格を有するナフトールアララルキル型エポキシ樹脂、ピフェニレン骨格を有するフェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ピフェニレン骨格を有するナフトールアララルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアララルキル型エポキシ樹脂；ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレンの2量体をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂等のナフトール型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等のトリアジン核含有エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂等の有橋環状炭化水素化合物変性フェノール型エポキシ樹脂からなる群から選択される1種類または2種類以上を含む。

40

熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる成形体の反り抑制や、充填性、耐熱性、耐湿性等の諸特性のバランスを向上させる観点から、これらのうち、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、およびフェノールアララルキル型エポキシ樹脂を好ましく用いること

50

ができる。また、同様の観点から、エポキシ樹脂は、好ましくはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、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およびトリフェニルメタン型エポキシ樹脂からなる群から選択される１種以上を含み、より好ましくはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂および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からなる群から選択される１種以上を含む。

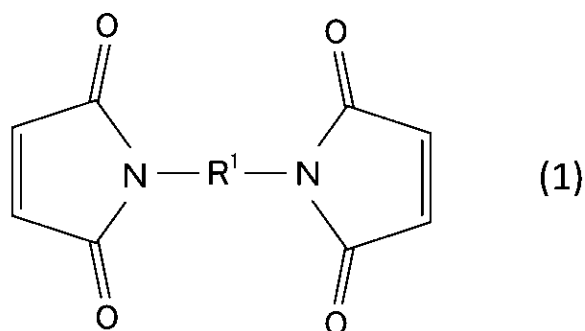
【００２５】

また、ビスマレイミド樹脂は、マレイミド基を２つ以上有する化合物の（共）重合体である。

マレイミド基を２つ以上有する化合物は、たとえば下記一般式（１）に示す化合物および下記一般式（２）に示す化合物のうちの少なくとも一方を含む。これにより、熱硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を高めることができ、硬化物の耐熱性をより効果的に向上させることができる。

【００２６】

【化１】

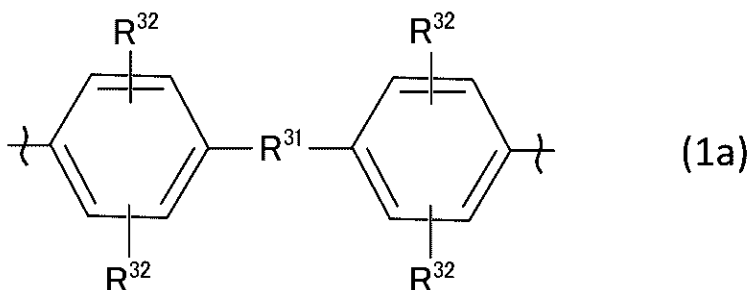


【００２７】

上記一般式（１）において、 R^1 は炭素数１以上３０以下の２価の有機基であり、酸素原子および窒素原子のうちの１種以上を含んでもよい。硬化物の耐熱性を向上させる観点からは、 R^1 が芳香環を含む有機基であることがより好ましい。本実施形態においては、 R^1 として、たとえば下記一般式（１ａ）または（１ｂ）のような構造が例示できる。

【００２８】

【化２】



【００２９】

上記一般式（１ａ）において、 R^{31} は、酸素原子および窒素原子のうちの１種以上を含んでもよい炭素数１以上１８以下の２価の有機基である。また、複数の R^{32} は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１以上４以下の置換もしくは無置換の炭化水素基である。

【００３０】

10

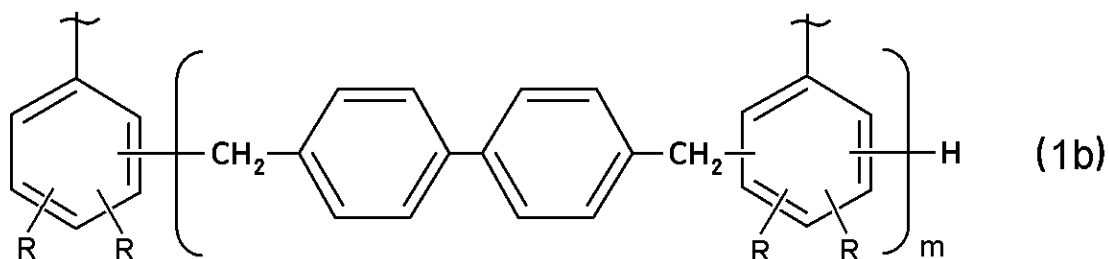
20

30

40

50

【化 3】



10

【 0 0 3 1】

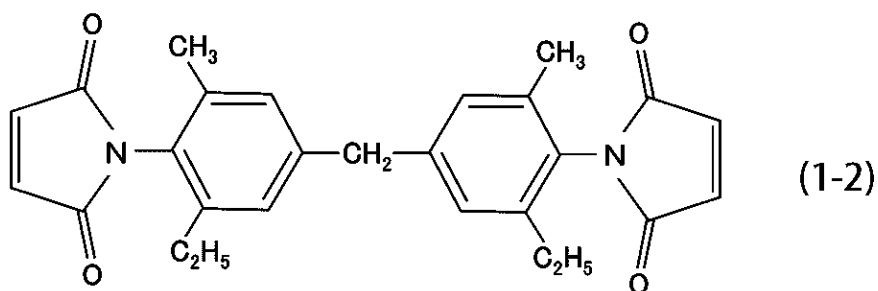
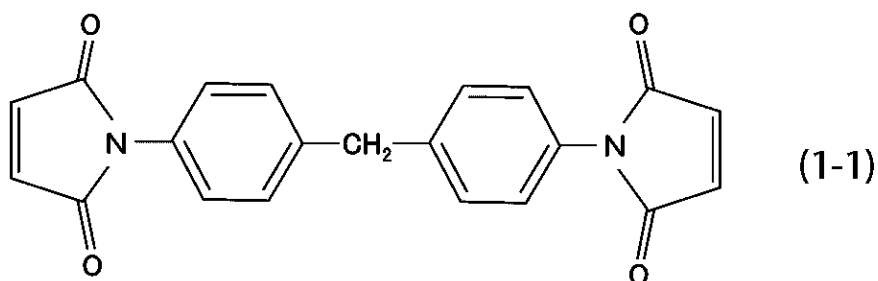
上記一般式(1b)において、複数存在するRはそれぞれ独立して存在し、Rは水素原子、炭素数1～5のアルキル基もしくはフェニル基を表し、好ましくは水素原子である。また、mは平均値であり、1以上5以下の数であり、好ましくは1より大きく5以下の数、より好ましくは1より大きく3以下の数、さらに好ましくは1より大きく2以下の数である。

【 0 0 3 2】

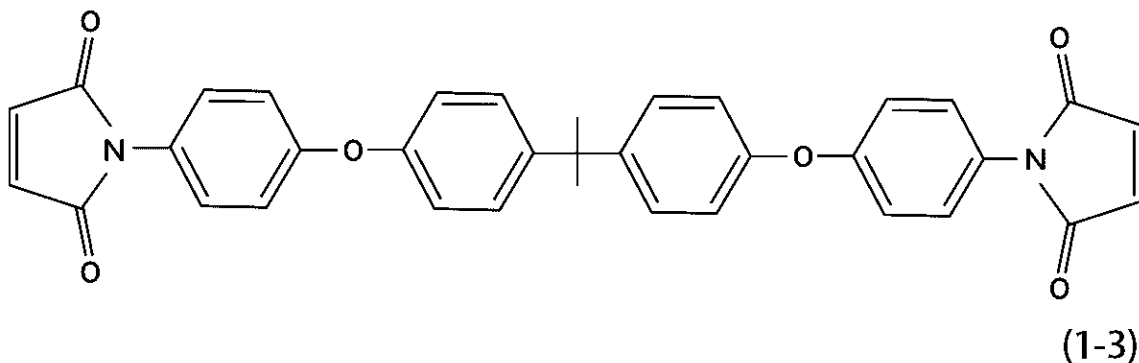
本実施形態において適用することができる上記一般式(1)に示した化合物としては、たとえば、下記式(1-1)～(1-3)に示す化合物が挙げられる。

【化 4】

20



30

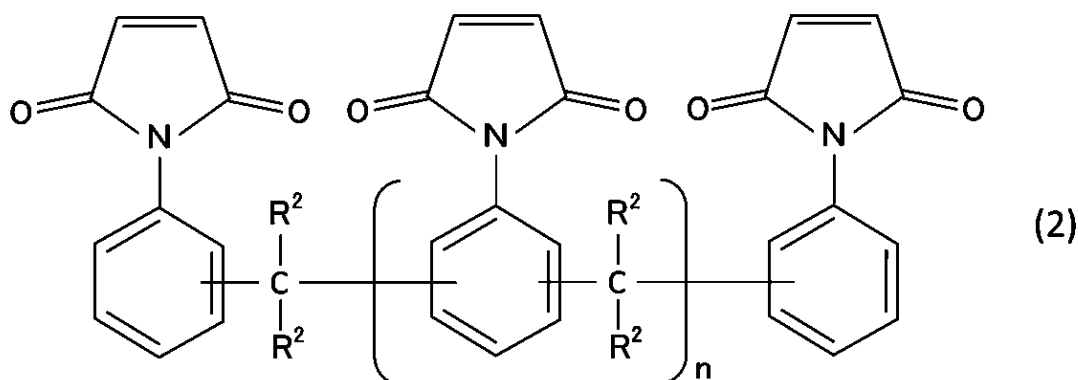


40

【 0 0 3 3】

50

【化 5】



10

【0034】

上記一般式(2)において、複数の R^2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1以上4以下の置換もしくは無置換の炭化水素基である。 n は平均値であり、0以上10以下の数であり、好ましくは0以上5以下の数である。

【0035】

また、成分(A)は、他の熱硬化性樹脂をさらに含んでもよい。このような熱硬化性樹脂としては、たとえば、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、ユリア(尿素)樹脂、メラミン樹脂等、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、シアネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、およびベンゾシクロブテン樹脂からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

20

また、成分(A)は、後述するフェノール樹脂硬化剤等の樹脂硬化剤を含むことができる。

【0036】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(A)の含有量は、成形時における流動性を向上させて、充填性や成形安定性の向上を図る観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは2.5質量%以上である。

30

一方、耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点、および、成形体の反りを抑制する観点から、成分(A)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは14質量%以下、さらに好ましくは13質量%以下である。ここで、本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物全体に対する含有量とは、熱硬化性樹脂組成物が溶媒を含む場合には、熱硬化性樹脂組成物のうちの溶媒を除く固形分全体に対する含有量を指す。熱硬化性樹脂組成物の固形分とは、熱硬化性樹脂組成物中における不揮発分を指し、水や溶媒等の揮発成分を除いた残部を指す。

【0037】

(成分(B))

成分(B)は、無機充填材である。成分(B)は、たとえば、熔融破碎シリカ、熔融球状シリカ等の熔融シリカ；結晶シリカ、非晶質シリカ等のシリカ；二酸化ケイ素；アルミナ；水酸化アルミニウム；窒化珪素；および窒化アルミからなる群から選択される1種または2種以上の材料を含む。熱硬化性樹脂組成物の硬化物の機械特性または熱特性を好ましいものとする観点から、成分(B)は、好ましくは熔融破碎シリカ、熔融球状シリカ、結晶シリカ等のシリカを含み、より好ましくはシリカである。

40

【0038】

成分(B)中、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の割合は、LDSによる微細加工時のめっき付き特性を向上する観点、および、回路を形成する際に配線幅および配線間隔(ラインアンドスペース)を小さくする観点から、成分(B)の全体に対して40体積%以上であり、より好ましくは70体積%以上である。

50

また、成分(B)中の $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子の割合は、成形性を向上する観点から、95体積%以下である。

【0039】

成分(B)の d_{10} 粒径は、成形性を向上する観点から、たとえば $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

一方、レーザー加工後のメッキ配線幅を小さくする観点から、成分(B)の d_{10} 粒径は、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0040】

成分(B)の d_{50} 粒径は、成形性を向上する観点から、好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

一方、レーザー加工後のメッキ配線幅を小さくする観点から、成分(B)の d_{50} 粒径は、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0041】

成分(B)の最大径 d_{max} は、成形性を向上する観点から、好ましくは $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

一方、回路を形成する際に配線幅および配線間隔(ラインアンドスペース)を小さくする観点から、成分(B)の最大径 d_{max} は、好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、同様の観点から、成分(B)の最大径 d_{max} を好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下としてもよい。

【0042】

ここで、無機充填材の粒径分布は、市販のレーザー回折式粒度分布測定装置(たとえば、島津製作所社製、SALD-7000)を用いて粒子の粒度分布を体積基準で測定することができる。

【0043】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、硬化物の耐熱性や耐湿性を向上する観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは65質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%以上である。

一方、熱硬化性樹脂組成物の成形時における流動性や充填性をより効果的に向上させる観点から、成分(B)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。

【0044】

(成分(C))

成分(C)は、活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物である。かかる化合物は、LDS添加剤として作用する。成分(C)は、活性エネルギー線の照射により金属核を形成できるものであれば限定されない。詳細なメカニズムは定かでないが、このような非導電性金属化合物は、吸収可能な波長領域を有するYAGレーザー等の活性エネルギー線が照射されると、金属核が活性化して(たとえば、還元されて)、金属めっきが可能な金属核が生成される、と考えられる。そして、非導電性金属化合物が分散された熱硬化性樹脂組成物の硬化物の表面に対して活性エネルギー線を照射すると、その照射面に、金属めっきが可能な金属核を有するシード領域が形成される。得られたシード領域を利用することにより、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の表面に、回路などのめっきパターンを形成することが可能になる。

【0045】

成分(C)は、たとえば、(i)スピネル型の金属酸化物、(ii)周期表第3族~第12族の中から選択されており、かつ当該族が隣接する2以上の遷移金属元素を有する金属酸化物、および、(iii)錫含有酸化物からなる群から選択される1種以上を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

上記 (i) において、スピネル型の構造とは、複酸化物で AB_2O_4 型の化合物 (A と B は金属元素) にみられる代表的結晶構造型の一つである。スピネル構造は、順スピネル構造、 (A と B が一部入れ替わった) 逆スピネル構造 ($B(AB)O_4$) のいずれでもよいが、順スピネル構造がより好ましく使用できる。この場合、順スピネル構造の A が銅であってもよい。

【 0 0 4 7 】

スピネル型の金属酸化物を構成する金属原子としては、たとえば、銅やクロムを用いることができる。つまり、成分 (C) は、銅またはクロムを含むスピネル型の金属酸化物を含有することができる。たとえば、銅メッキパターンとの密着性を高める観点から、金属原子として銅を用いることができる。

10

【 0 0 4 8 】

また、金属原子として、銅やクロムの他に、アンチモン、スズ、鉛、インジウム、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、カドミウム、銀、ビスマス、ヒ素、マンガン、マグネシウム、カルシウムなどの金属原子を微量含有していてもよい。これらの微量金属原子は酸化物として存在していてもよい。また、微量金属原子の含有量は、それぞれ、金属酸化物中の金属原子全体に対して、0.001 質量 % 以下とすることができる。

【 0 0 4 9 】

スピネル型の金属酸化物は、熱的に高安定性があり、酸性またはアルカリ性の水性金属化浴において耐久性を有することができる。スピネル型の金属酸化物は、たとえば、熱硬化性樹脂組成物の分散性を適切に制御することにより、高酸化物の状態で、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の表面における未照射領域に存在することができる。以上のようなスピネル型の金属酸化物の一例として、たとえば、特表 2 0 0 4 - 5 3 4 4 0 8 号公報に記載されているものが挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

上記 (i i) の遷移金属元素を有する金属酸化物としては、周期表第 3 族 ~ 第 1 2 族の中から選択されており、かつ当該族が隣接する 2 以上の遷移金属元素を有する金属酸化物である。ここで、上記遷移金属元素に属する金属は、周期表の n 族の金属と、n + 1 族の金属とを含有すると表すことができる。上記遷移金属元素を有する金属酸化物は、これら金属の酸化物を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【 0 0 5 1 】

周期表の n 族に属する金属としては、たとえば、3 族 (スカンジウム、イットリウム) 、4 族 (チタン、ジルコニウムなど) 、5 族 (バナジウム、ニオブなど) 、6 族 (クロム、モリブテンなど) 、7 族 (マンガンなど) 、8 族 (鉄、ルテニウムなど) 、9 族 (コバルト、ロジウム、イリジウムなど) 、10 族 (ニッケル、パラジウム、白金) 、11 族 (銅、銀、金など) 、12 族 (亜鉛、カドミウムなど) 、13 族 (アルミニウム、ガリウム、インジウムなど) が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

周期表の n + 1 族の金属としては、たとえば、4 族 (チタン、ジルコニウムなど) 、5 族 (バナジウム、ニオブなど) 、6 族 (クロム、モリブテンなど) 、7 族 (マンガンなど) 、8 族 (鉄、ルテニウムなど) 、9 族 (コバルト、ロジウム、イリジウムなど) 、10 族 (ニッケル、パラジウム、白金) 、11 族 (銅、銀、金など) 、12 族 (亜鉛、カドミウムなど) 、13 族 (アルミニウム、ガリウム、インジウムなど) が挙げられる。

40

以上のような遷移金属元素を有する金属酸化物の一例として、たとえば、特表 2 0 0 4 - 5 3 4 4 0 8 号公報に記載されているものが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、上記 (i i i) の錫含有酸化物としては、少なくとも錫を含有する金属酸化物である。錫含有酸化物を構成する金属原子が、錫のほかにアンチモンを含んでもよい。このような錫含有酸化物は、酸化錫、酸化アンチモンを含有することができる。さらに具体的には、錫含有酸化物に含まれる金属成分中、90 質量 % 以上が錫であり、5 質量 % 以上がア

50

ンチモンであってもよい。この錫含有酸化物は、金属成分として、鉛および／または銅をさらに含有してもよい。具体的には、錫含有酸化物に含まれる金属成分においては、たとえば、90質量%以上が錫であり、5～9質量%がアンチモンであり、0.01～0.1質量%の範囲で鉛を含み、0.001～0.01質量%の範囲で銅を含むことができる。このような錫含有酸化物は、たとえば、酸化錫および酸化アンチモンと、酸化鉛および酸化銅の1種以上とを含有することができる。なお、錫含有酸化物は、スピネル型の金属酸化物で例示された微量金属原子を含有してもよい。

また、錫含有酸化物は、上記(i)のスピネル型の金属酸化物または上記(ii)の遷移金属元素を有する金属酸化物と併用して使用してもよい。

【0054】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(C)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、熱硬化性樹脂組成物の硬化物において、めっき付き特性を良好なものとする観点から、たとえば2質量%以上であり、好ましくは4質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。また、熱硬化性樹脂組成物の硬化物において、絶縁性の低下や誘電正接の増加を抑制する観点、および、成分(C)の形状が非球形の場合において、熱硬化性樹脂組成物の流動性を良好なものとする観点から、成分(C)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、たとえば20質量%以下であり、好ましくは18質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

【0055】

また、熱硬化性樹脂組成物中の成分(B)および成分(C)の含有量の合計は、樹脂機械特性、樹脂強度の向上の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは75質量%以上である。

一方、成形性を向上する観点から、成分(B)および成分(C)の含有量の合計は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは95質量%以下である。

【0056】

(成分(D))

成分(D)は、カップリング剤である。成分(D)は、熱硬化性樹脂組成物の粘度を最適にすることにより、金型成形性を向上させる観点から、好ましくはメルカプトシラン、アミノシランおよびエポキシシランからなる群から選択される1種以上を含む。連続成形性という観点では、メルカプトシランが好ましく、流動性の観点では、2級アミノシランが好ましく、密着性という観点ではエポキシシランが好ましい。

【0057】

このうち、エポキシシランとして、たとえば、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられ、好ましくは γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランである。

【0058】

アミノシランとして、たとえば、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(3-(トリメトキシシリルプロピル)-1,3-ベンゼンジメタナン等が挙げられ、好ましくはN-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランである。アミノシランの1級アミノ部位をケトンまたはアルデヒドを反応させて保護した潜在性アミノシランカップリング剤として用いてもよい。また、アミノシランは、2級アミノ基を有してもよい。

【0059】

10

20

30

40

50

また、メルカプトシランとして、たとえば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランのほか、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィドのような熱分解することによってメルカプトシランカップリング剤と同様の機能を発現するシランカップリング剤などが挙げられ、好ましくは γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランである。

【0060】

これらのシランカップリング剤は予め加水分解反応させたものを配合してもよい。これらのシランカップリング剤は1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0061】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(D)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物のフロー流動長を長くすることにより射出成形性を向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。

一方、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の吸水性の増大を抑制し、良好な防錆性を得る観点から、成分(D)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.6質量%以下である。

【0062】

(その他の成分)

本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物は、上述の成分(A)~(D)以外の成分を含んでもよい。

たとえば、熱硬化性樹脂組成物は、(E)硬化促進剤をさらに含んでもよい。

【0063】

(成分(E))

【0064】

成分(E)は、硬化促進剤である。硬化促進剤は、熱硬化性樹脂と硬化剤との架橋反応を促進させるものであればよく、一般の熱硬化性樹脂組成物に使用するものを用いることができる。

【0065】

成分(E)は、たとえば有機ホスフィン、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等のリン原子含有化合物；1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が例示されるアミジンや3級アミン、上記アミジンやアミンの4級塩等の窒素原子含有化合物から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。これらの中でも、硬化性を向上させる観点からはリン原子含有化合物を含むことがより好ましい。また、成形性と硬化性のバランスを向上させる観点からは、テトラ置換ホスホニウム化合物、ホスホベタイン化合物、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物等の潜伏性を有するものを含むことがより好ましい。同様の観点から、成分(E)は、好ましくはテトラフェニルホスホニウムビス(ナフタレン-2,3-ジオキシ)フェニルシリケートおよびトラフェニルホスホニウム-4,4'-スルフォニルジフェノレートから選択される1以上を含む。

【0066】

有機ホスフィンとしては、たとえばエチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィンが挙げられる。

【0067】

テトラ置換ホスホニウム化合物としては、たとえば下記一般式(6)で表される化合物等が挙げられる。

10

20

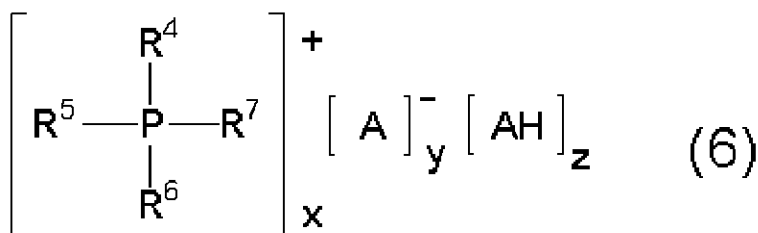
30

40

50

【 0 0 6 8 】

【 化 6 】



10

【 0 0 6 9 】

(上記一般式 (6) において、P はリン原子を表す。R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は芳香族基またはアルキル基を表す。A はヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸のアニオンを表す。AH はヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基から選ばれる官能基のいずれかを芳香環に少なくとも1つ有する芳香族有機酸を表す。x、y は1～3の数、z は0～3の数であり、かつx = yである。)

【 0 0 7 0 】

一般式 (6) で表される化合物は、たとえば以下のようにして得られるがこれに限定されるものではない。まず、テトラ置換ホスホニウムハライドと芳香族有機酸と塩基を有機溶剤に混ぜ均一に混合し、その溶液系内に芳香族有機酸アニオンを発生させる。次いで水を加えると、一般式 (6) で表される化合物を沈殿させることができる。一般式 (6) で表される化合物において、リン原子に結合するR⁴、R⁵、R⁶およびR⁷がフェニル基であり、かつAH はヒドロキシル基を芳香環に有する化合物、すなわちフェノール類であり、かつA は該フェノール類のアニオンであるのが好ましい。上記フェノール類としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコールなどの単環式フェノール類、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、アントラキノールなどの縮合多環式フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどのビスフェノール類、フェニルフェノール、ピフェノールなどの多環式フェノール類などが例示される。

20

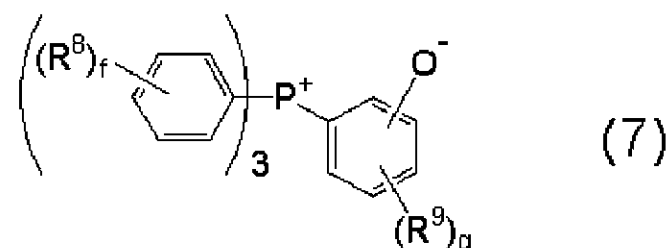
【 0 0 7 1 】

ホスホベタイン化合物としては、たとえば、下記一般式 (7) で表される化合物等が挙げられる。

30

【 0 0 7 2 】

【 化 7 】



40

【 0 0 7 3 】

(上記一般式 (7) において、P はリン原子を表す。R⁸は炭素数1～3のアルキル基、R⁹はヒドロキシル基を表す。f は0～5の数であり、g は0～3の数である。)

【 0 0 7 4 】

一般式 (7) で表される化合物は、たとえば以下のようにして得られる。まず、第三ホスフィンであるトリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩とを接触させ、トリ芳香族置換ホスフィンとジアゾニウム塩が有するジアゾニウム基とを置換させる工程を経て得られる。しかしこれに限定されるものではない。

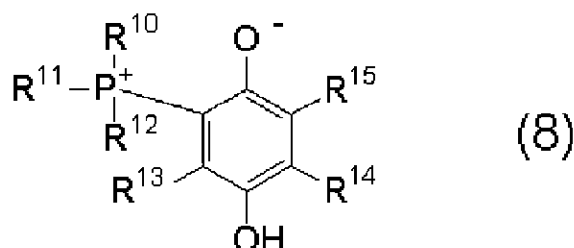
50

【 0 0 7 5 】

ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物としては、たとえば、下記一般式（ 8 ）で表される化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

【 化 8 】



10

【 0 0 7 7 】

（ 上記一般式（ 8 ）において、 P はリン原子を表す。 R 10、 R 11および R 12は炭素数 1 ～ 1 2 のアルキル基または炭素数 6 ～ 1 2 のアリール基を表し、互いに同一であっても異なっているもよい。 R 13、 R 14および R 15は水素原子または炭素数 1 ～ 1 2 の炭化水素基を表し、互いに同一であっても異なっているもよく、 R 14と R 15が結合して環状構造となっているもよい。 ）

【 0 0 7 8 】

20

ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるホスフィン化合物としては、たとえばトリフェニルホスフィン、トリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリス（ベンジル）ホスフィン等の芳香環に無置換またはアルキル基、アルコキシ基等の置換基が存在するものが好ましく、アルキル基、アルコキシ基等の置換基としては 1 ～ 6 の炭素数を有するものが挙げられる。入手しやすさの観点からはトリフェニルホスフィンが好ましい。

【 0 0 7 9 】

また、ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物に用いるキノン化合物としては、ベンゾキノ、アントラキノ類が挙げられ、中でも p - ベンゾキノが保存安定性の点から好ましい。

30

【 0 0 8 0 】

ホスフィン化合物とキノン化合物との付加物の製造方法としては、有機第三ホスフィンとベンゾキノ類の両者が溶解することができる溶媒中で接触、混合させることにより付加物を得ることができる。溶媒としてはアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類で付加物への溶解性が低いものがよい。しかしこれに限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

一般式（ 8 ）で表される化合物において、リン原子に結合する R 10、 R 11および R 12がフェニル基であり、かつ R 13、 R 14および R 15が水素原子である化合物、すなわち 1 , 4 - ベンゾキノとトリフェニルホスフィンを付加させた化合物が熱硬化性樹脂組成物の硬化物の熱時弾性率を低下させる点で好ましい。

40

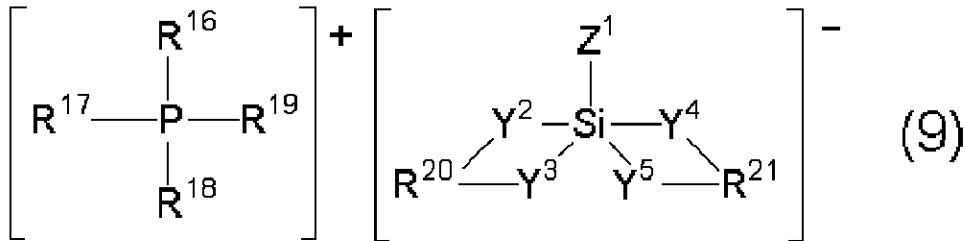
【 0 0 8 2 】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物で用いることができるホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物としては、たとえば下記一般式（ 9 ）で表される化合物等が挙げられ、好ましくはテトラフェニルホスホニウムビス（ナフタレン - 2 , 3 - ジオキシ）フェニルシリケートが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

50

【化 9】



【0084】

(上記一般式(9)において、Pはリン原子を表し、Siは珪素原子を表す。R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹は、それぞれ、芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。式中R²⁰は、基Y²およびY³と結合する有機基である。式中R²¹は、基Y⁴およびY⁵と結合する有機基である。Y²およびY³は、プロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基Y²およびY³が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Y⁴およびY⁵はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基を表し、同一分子内の基Y⁴およびY⁵が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。R²⁰、およびR²¹は互いに同一であっても異なってもよく、Y²、Y³、Y⁴およびY⁵は互いに同一であっても異なってもよい。Z¹は芳香環または複素環を有する有機基、あるいは脂肪族基である。)

【0085】

一般式(9)において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸およびR¹⁹としては、たとえば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ベンジル基、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-オクチル基およびシクロヘキシル基等が挙げられ、これらの中でも、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等のアルキル基、アルコキシ基、水酸基などの置換基を有する芳香族基もしくは無置換の芳香族基がより好ましい。

【0086】

また、一般式(9)において、R²⁰は、Y²およびY³と結合する有機基である。同様に、R²¹は、基Y⁴およびY⁵と結合する有機基である。Y²およびY³はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基Y²およびY³が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。同様にY⁴およびY⁵はプロトン供与性基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の基Y⁴およびY⁵が珪素原子と結合してキレート構造を形成するものである。基R²⁰およびR²¹は互いに同一であっても異なってもよく、基Y²、Y³、Y⁴、およびY⁵は互いに同一であっても異なってもよい。このような一般式(9)中の-Y²-R²⁰-Y³-、およびY⁴-R²¹-Y⁵-で表される基は、プロトン供与体が、プロトンを2個放出してなる基で構成されるものであり、プロトン供与体としては、分子内にカルボキシル基、または水酸基を少なくとも2個有する有機酸が好ましく、さらには芳香環を構成する隣接する炭素にカルボキシル基または水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物が好ましく、芳香環を構成する隣接する炭素に水酸基を少なくとも2個有する芳香族化合物がより好ましく、たとえば、カテコール、ピロガロール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ピフェノール、1,1'-ビ-2-ナフトール、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、クロラニル酸、タンニン酸、2-ヒドロキシベンジルアルコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,2-プロパンジオールおよびグリセリン等が挙げられるが、これらの中でも、カテコール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレンがより好ましい。

【0087】

また、一般式(9)中のZ¹は、芳香環または複素環を有する有機基または脂肪族基を表

し、これらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基およびオクチル基等の脂肪族炭化水素基や、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基およびビフェニル基等の芳香族炭化水素基、グリシジルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、アミノプロピル基等のグリシジルオキシ基、メルカプト基、アミノ基を有するアルキル基およびビニル基等の反応性置換基等が挙げられるが、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ナフチル基およびビフェニル基が熱安定性の面から、より好ましい。

【 0 0 8 8 】

ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物の製造方法としては、メタノールを入れたフラスコに、フェニルトリメトキシシラン等のシラン化合物、2, 3 - ジヒドロキシナフタレン等のプロトン供与体を加えて溶かし、次に室温攪拌下ナトリウムメトキシド - メタノール溶液を滴下する。さらにそこへ予め用意したテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のテトラ置換ホスホニウムハライドをメタノールに溶かした溶液を室温攪拌下滴下すると結晶が析出する。析出した結晶を濾過、水洗、真空乾燥すると、ホスホニウム化合物とシラン化合物との付加物が得られる。しかし、これに限定されるものではない。

【 0 0 8 9 】

熱硬化性樹脂組成物が成分 (E) を含むとき、成分 (E) の含有量は、成形時における硬化性を効果的に向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物の全体に対して好ましくは 0 . 1 質量 % 以上であり、より好ましくは 0 . 1 5 質量 % 以上、さらに好ましくは 0 . 2 5 質量 % 以上である。

一方、成形時における流動性の向上を図る観点から、硬化促進剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物の全体に対して好ましくは 1 質量 % 以下であり、より好ましくは 0 . 8 質量 % 以下である。

【 0 0 9 0 】

また、熱硬化性樹脂組成物は、成分 (C) の非導電性金属化合物のほかに、少なくとも 1 種類の有機性の熱安定性金属キレート錯塩を含有していてもよい。

【 0 0 9 1 】

また、熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤をさらに含んでもよい。硬化剤としては、たとえば重付加型の硬化剤、触媒型の硬化剤、および縮合型の硬化剤の 3 タイプに大別することができる。これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 9 2 】

重付加型の硬化剤は、たとえば、ジエチレントリアミン (D E T A)、トリエチレンテトラミン (T E T A)、メタキシレリレンジアミン (M X D A) などの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン (D D M)、m - フェニレンジアミン (M P D A)、ジアミノジフェニルスルホン (D D S) などの芳香族ポリアミンのほか、ジシアンジアミド (D I C Y)、有機酸ジヒドラジドなどを含むポリアミン化合物；ヘキサヒドロ無水フタル酸 (H H P A)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (M T H P A) などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸 (T M A)、無水ピロメリット酸 (P M D A)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (B T D A) などの芳香族酸無水物などを含む酸無水物；ノボラック型フェノール樹脂、ポリビニルフェノール、アラルキル型フェノール樹脂などのフェノール樹脂系硬化剤；ポリサルファイド、チオエステル、チオエーテルなどのポリメルカプタン化合物；イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネートなどのイソシアネート化合物；カルボン酸含有ポリエステル樹脂などの有機酸類からなる群から選択される 1 種または 2 種以上を含む。

【 0 0 9 3 】

触媒型の硬化剤は、たとえば、ベンジルジメチルアミン (B D M A)、2, 4, 6 - トリスジメチルアミノメチルフェノール (D M P - 3 0) などの 3 級アミン化合物；2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール (E M I 2 4) などのイミダゾール化合物；B F₃ 錯体などのルイス酸からなる群から選択される 1 種または 2 種以上を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

縮合型の硬化剤は、たとえば、レゾール型フェノール樹脂；メチロール基含有尿素樹脂などの尿素樹脂；メチロール基含有メラミン樹脂などのメラミン樹脂からなる群から選択される1種または2種以上を含む。

【 0 0 9 5 】

これらの中でも、耐燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、および保存安定性等についてのバランスを向上させる観点から、フェノール樹脂系硬化剤を含むことがより好ましい。フェノール樹脂系硬化剤としては、たとえば、一分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量、分子構造は限定されない。

10

フェノール樹脂系硬化剤は、たとえば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック等のノボラック型フェノール樹脂；ポリビニルフェノール、トリフェノールメタン型フェノール樹脂等の多官能型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂等の変性フェノール樹脂；フェニレン骨格及び/又はビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、フェニレン及び/又はビフェニレン骨格を有するナフトールアラルキル樹脂等のフェノールアラルキル型フェノール樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール化合物からなる群から選択される1種または2種以上を含む。これらの中でも、成形体の反りを抑制する観点からは、ノボラック型フェノール樹脂、多官能型フェノール樹脂およびフェノールアラルキル型フェノール樹脂を含むことがより好ましい。また、フェノールノボラック樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラルキル樹脂、ホルムアルデヒドで変性したトリフェニルメタン型フェノール樹脂を好ましく使用することもできる。

20

【 0 0 9 6 】

熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、成形時において、優れた流動性を実現し、充填性や成形性の向上を図る観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上である。

一方、電子部品の耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点、および、得られる成形体の反りを抑制する観点から、硬化剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは9質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下である。

30

【 0 0 9 7 】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、たとえば、離型剤、難燃剤、イオン捕捉剤、着色剤、低応力剤および酸化防止剤等の添加剤を含有することができる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

熱硬化性樹脂組成物中のこれら各成分の量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、それぞれ、0.01～2質量%程度の量とすることができる。

【 0 0 9 8 】

離型剤は、たとえばカルナバワックス等の天然ワックス；グリセリントリモンタン酸エステル等のモンタン酸エステルワックス、酸化ポリエチレンワックス等の合成ワックス；ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸およびその金属塩類；ならびにパラフィンから選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

40

難燃剤は、たとえば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、ホスファゼンから選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

イオン捕捉剤は、ハイドロタルサイト類またはマグネシウム、アルミニウム、ビスマス、チタン、ジルコニウムから選ばれる元素の含水酸化物から選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

着色剤は、カーボンブラック、ベンガラ、酸化チタンから選択される1種類または2種類以上を含むことができる。

低応力剤は、ポリブタジエン化合物；アクリロニトリルブタジエン共重合化合物；シリコ

50

ーンオイル、シリコンゴム等のシリコン化合物から選択される１種類または２種類以上を含むことができる。

【００９９】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、めっき付き特性を向上させる観点から、好ましくは、上記着色剤として用いるカーボンブラックなどのカーボンを含む構成である。

【０１００】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、たとえば、熱硬化性樹脂組成物の各成分を、公知の手段で混合することにより混合物を得る。さらに、混合物を溶融混練することにより、混練物を得る。混練方法としては、たとえば、１軸型混練押出機、２軸型混練押出機等の押出混練機や、ミキシングロール等のロール式混練機を用いることができるが、２軸型混練押出機を用いることが好ましい。冷却した後、混練物を所定の形状とすることができる。

10

【０１０１】

本実施形態において得られる熱硬化性樹脂組成物は、成分（Ａ）～（Ｄ）を含み、成分（Ａ）の種類および成分（Ｂ）の大きさが適切に選択されているため、その硬化物をＬＤＳにより微細加工した際のめっき付き特性を優れたものとし、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる。

【０１０２】

熱硬化性樹脂組成物の形状としては、たとえば、粉粒状、顆粒状、タブレット状またはシート状等の所定の形状を有していてもよい。これにより、トランスファー成形、射出成形、および圧縮成形等の公知の成形方法に適する熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。ここで、粉粒状の熱硬化性樹脂組成物とは、得られた混練物を粉砕した粉砕物であり、顆粒状の熱硬化性樹脂組成物とは、熱硬化性樹脂組成物の粉末（粉粒状の混練物）同士を固めた凝集体または公知の造粒法で得られた造粒物であり、タブレット状の熱硬化性樹脂組成物とは、熱硬化性樹脂組成物を高圧で打錠成形することによって所定形状を有するように造形された造形体であり、シート状の熱硬化性樹脂組成物とは、たとえば、枚葉状または巻き取り可能なロール状を有する熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂膜であることを意味する。

20

本実施形態において、粉粒状、顆粒状、タブレット状またはシート状の、熱硬化性樹脂組成物は、半硬化状態（Ｂステージ状態）であってもよい。

30

【０１０３】

本実施形態における熱硬化性樹脂組成物の成形方法としては、たとえば、射出成形やトランスファー成形などの金型形成が挙げられる。このような成形方法を使用することにより、上記熱硬化性樹脂組成物の硬化物を備える樹脂成形品を製造することができる。

【０１０４】

本実施形態において、樹脂成形品は、ＬＤＳ添加剤を含む熱硬化性樹脂組成物の硬化物であり、具体的には、三次元構造の樹脂成形品である。三次元構造を有していれば樹脂成形品の形状は限定されず、たとえば一部に曲面を有していてもよい。

樹脂成形品をＬＤＳに供することにより、ＭＩＤを得ることができる。

40

ＭＩＤは、三次元形状、上記樹脂成形品、三次元回路の３要素を有するものであり、たとえば、三次元構造の樹脂成形品の表面に金属膜で回路形成された部品である。ＭＩＤは、具体的には、三次元構造を有する樹脂成形品と、この樹脂成形品の表面に形成された三次元回路と、を備えることができる。このようなＭＩＤを使用することにより、空間を有効活用でき、部品点数の削減や軽薄短小化が可能である。

【０１０５】

本実施形態において、ＭＩＤの製造工程は、ＬＤＳに用いる熱硬化性樹脂組成物の作製、この熱硬化性樹脂組成物の成形、得られた樹脂成形品に対する活性エネルギー線の照射、およびめっき処理による回路形成、の各工程を含むことができる。また、めっき処理前に表面洗浄工程を追加してもよい。

50

【 0 1 0 6 】

樹脂成形品に照射する活性エネルギー線としては、たとえば、レーザーを用いることができる。レーザーは、たとえば、YAGレーザー、エキシマレーザー、電磁線等の公知のレーザーから適宜選択することができ、YGAレーザーが好ましい。また、レーザーの波長も定めるものではないが、たとえば、200nm～12000nmである。この中でも、好ましくは248nm、308nm、355nm、532nm、1064nmまたは10600nmを使用してもよい。

本実施形態においては、熱硬化性樹脂組成物が成分(A)～(D)を含み、成分(A)の種類および成分(B)の大きさが適切に選択されているため、硬化物から構成される樹脂成形品にレーザー照射により回路を形成する際の配線幅および配線間隔を小さくすることができる。

10

【 0 1 0 7 】

めっき処理としては、電界めっきまたは無電解めっきのいずれを用いてもよい。上述のレーザーが照射された領域に、めっき処理を施すことにより、回路(めっき層)を形成することができる。めっき液としては、定めるものではなく、公知のめっき液を広く採用することができ、金属成分として銅、ニッケル、金、銀、パラジウムが混合されているめっき液を用いてもよい。

本実施形態においては、熱硬化性樹脂組成物が成分(A)～(D)を含み、成分(A)の種類および成分(B)の大きさが適切に選択されているため、熱硬化性樹脂組成物の成形性に優れるとともに硬化物から構成される樹脂成形品のめっき付き特性に優れる。

20

【 0 1 0 8 】

本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物の硬化物から構成される樹脂成形品は、最終製品に限らず、複合材料や各種部品も含むことができる。樹脂成形品は、携帯電子機器、車両および医療機器の部品や、その他の電気回路を含む電子部品、半導体封止材ならびに、これらを形成するための複合材料として用いることができる。また、MIDとしては、携帯電話やスマートフォンと内臓アンテナ、センサー、半導体装置に適用することもできる。

【 0 1 0 9 】

以下の実施形態においては、第1の実施形態と異なる点を中心に説明する。

【 0 1 1 0 】

(第2の実施形態)

LDSに適用される樹脂組成物について発明者が検討したところ、樹脂組成物の硬化物の製造安定性、LDSによる微細加工時のめっき付き特性、および、回路形成時の微細化の点で改善の余地があることが明らかになった。

本実施形態は、樹脂組成物の硬化物の製造安定性およびLDSによる微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる樹脂組成物を提供する。

【 0 1 1 1 】

本実施形態によれば、

LASER DIRECT STRUCTURING (LDS) に用いる顆粒状のLDS用熱硬化性樹脂組成物であって、

熱硬化性樹脂と、

無機充填材と、

活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

カップリング剤と、を含み、

前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含み、

当該LDS用熱硬化性樹脂組成物の崩壊角が35°以下である、LDS用熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【 0 1 1 2 】

なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本実施形態の表現を方法、装置などの間で

30

40

50

変換したものもまた本実施形態の態様として有効である。

たとえば、本実施形態によれば、前記本実施形態におけるＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物の硬化物を備える、樹脂成形品を得ることもできる。

【０１１３】

また、本実施形態によれば、

三次元構造を有する前記本実施形態における樹脂成形品と、

前記樹脂成形品の表面に形成された三次元回路と、を備える、三次元成形回路部品を得ることもできる。

【０１１４】

本実施形態によれば、樹脂組成物の硬化物の製造安定性およびＬＤＳによる微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる樹脂組成物を提供することができる。

10

【０１１５】

本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物は、ＬＤＳに用いる顆粒状のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物である。

【０１１６】

本実施形態において、ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物（以下、単に「熱硬化性樹脂組成物」ともよぶ。）は、顆粒状であって、以下の成分（Ａ）～（Ｄ）を含む。

（Ａ）熱硬化性樹脂

（Ｂ）無機充填材

20

（Ｃ）活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物

（Ｄ）カップリング剤

成分（Ａ）は、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される１種以上を含む。また、熱硬化性樹脂組成物の崩壊角が３５°以下である。

【０１１７】

本実施形態においては、ＬＤＳ用の樹脂組成物として、熱硬化性樹脂組成物を用い、その構成成分を適切に選択するとともに、熱硬化性樹脂組成物の形状を顆粒状とし、熱硬化性樹脂組成物の崩壊角を適切に選択することにより、熱硬化性樹脂組成物の成形時の製造安定性に優れるとともに、熱硬化性樹脂組成物の硬化物をＬＤＳにより微細加工した際のめっき付き特性を優れたものとし、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる。

30

【０１１８】

本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物の崩壊角は、流動性を表す指標となるものであり、３５°以下である。これにより、振動フィーダー等の搬送手段を用いて顆粒状の熱硬化性樹脂組成物が搬送される際、固着や目詰まり等を起こしにくく安定して搬送することができる。これにより、成形の安定性を向上することができる。同様の観点から、熱硬化性樹脂組成物の崩壊角は、好ましくは３５°以下であり、より好ましくは３０°以下、さらに好ましくは２５°以下である。

また、崩壊角の下限値については限定されるものではないが、上記崩壊角は、低いほど固着や目詰まり等を起こし難くなるための、たとえば１°以上であり、好ましくは１０°以上である。

40

【０１１９】

ここで、崩壊角は以下の方法で測定される。すなわち、まず、顆粒状の熱硬化性樹脂組成物を、漏斗の孔から一定面積の水平板の上に一定形状となるまで落下堆積させ、円錐状の顆粒体を形成させる。次いで、水平板と同じ台座上にある一定の重さの分銅を落下させることにより、該顆粒体に一定の衝撃を与え、一部顆粒状の熱硬化性樹脂組成物が自然流動し水平板から脱落した後、残った円錐状の顆粒体について、底面外周の点から円錐の頂点までの仰角として、崩壊角を求めることができる。また、衝撃を与える前の顆粒体における仰角を安息角といい、安息角と崩壊角との差を差角という。

崩壊角、安息角の測定装置としては、パウダーテスター（ホソカワミクロン社製）が挙げ

50

られる。

【0120】

熱硬化性樹脂組成物の差角は、振動フィーダー等の搬送装置からの振動等による顆粒状の熱硬化性樹脂組成物の崩れ易さを表す指標となるものであり、輸送安定性を向上して成形の安定性を高める観点から、たとえば 5° 以上であってよく、好ましくは 10° 以上であり、より好ましくは 12° 以上、さらに好ましくは 15° 以上である。また、熱硬化性樹脂組成物の差角は、具体的には安息角以下である。

【0121】

熱硬化性樹脂組成物の d_{50} 粒径は、レーザー加工後のメッキ配線幅を小さくする観点から、好ましくは 1.0 mm 以下であり、より好ましくは 0.5 mm 以下、さらに好ましくは 0.3 mm 以下である。

10

また、熱硬化性樹脂組成物の取り扱い性をより好ましいものとする観点から、熱硬化性樹脂組成物の d_{50} 粒径は、たとえば $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以上であり、好ましくは $200\text{ }\mu\text{ m}$ 以上である。

【0122】

ここで、熱硬化性樹脂組成物の粒径分布は、市販のレーザー回折式粒度分布測定装置（たとえば、島津製作所社製、SALD-7000）を用いて粒子の粒度分布を体積基準で測定することができる。

次に、熱硬化性樹脂組成物に含まれる成分について説明する。

【0123】

20

（成分（A））

成分（A）は、熱硬化性樹脂である。LDSによる微細加工時のめっき付き特性を向上し、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくする観点から、成分（A）は、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含む。

また、硬化性、保存性、耐熱性、耐湿性、および耐薬品性を向上させる観点から、成分（A）は好ましくはエポキシ樹脂を含み、より好ましくはエポキシ樹脂である。

一方、より優れた耐熱性を得る観点からは、成分（A）は好ましくはビスマレイミド樹脂を含み、より好ましくはビスマレイミド樹脂である。

【0124】

エポキシ樹脂として、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量や分子構造は限定されない。

30

エポキシ樹脂は、たとえば第1の実施形態にて前述した各種エポキシ樹脂からなる群から選択される1種類または2種類以上を含む。

熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる成形体の反り抑制や、充填性、耐熱性、耐湿性等の諸特性のバランスを向上させる観点から、これらのうち、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、およびフェノールアラルキル型エポキシ樹脂を好ましく用いることができる。また、同様の観点から、エポキシ樹脂は、好ましくはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、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およびトリフェニルメタン型エポキシ樹脂からなる群から選択される1種以上を含み、より好ましくはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂および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からなる群から選択される1種以上を含む。

40

【0125】

また、ビスマレイミド樹脂は、マレイミド基を2つ以上有する化合物の（共）重合体である。

マレイミド基を2つ以上有する化合物は、たとえば第1の実施形態にて前述した一般式（1）に示す化合物および一般式（2）に示す化合物のうちの少なくとも一方を含む。これにより、熱硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を高めることができ、硬化物の耐熱性をより効果的に向上させることができる。

【0126】

また、成分（A）は、他の熱硬化性樹脂をさらに含んでもよい。このような熱硬化性樹脂

50

としては、たとえば、第1の実施形態にて前述した各種樹脂からなる群から選択される1種または2種以上が挙げられる。

また、成分(A)は、後述するフェノール樹脂硬化剤等の樹脂硬化剤を含むことができる。

【0127】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(A)の含有量は、成形時における流動性を向上させて、充填性や成形安定性の向上を図る観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは2.5質量%以上である。

一方、耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点、および、成形体の反りを抑制する観点から、成分(A)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは14質量%以下、さらに好ましくは13質量%以下である。ここで、本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物全体に対する含有量とは、熱硬化性樹脂組成物が溶媒を含む場合には、熱硬化性樹脂組成物のうちの溶媒を除く固形分全体に対する含有量を指す。熱硬化性樹脂組成物の固形分とは、熱硬化性樹脂組成物中における不揮発分を指し、水や溶媒等の揮発成分を除いた残部を指す。

【0128】

(硬化剤)

熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤を含んでもよい。硬化剤としては、たとえば重付加型の硬化剤、触媒型の硬化剤、および縮合型の硬化剤の3タイプに大別することができる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0129】

重付加型の硬化剤は、たとえば、第1の実施形態にて前述した各種酸無水物；第1の実施形態にて前述した各種フェノール樹脂系硬化剤；第1の実施形態にて前述した各種ポリメルカプタン化合物；第1の実施形態にて前述した各種イソシアネート化合物；第1の実施形態にて前述した各種有機酸類からなる群から選択される1種または2種以上を含む。

【0130】

触媒型の硬化剤は、たとえば、第1の実施形態にて前述した各種からなる群から選択される1種または2種以上を含む。

【0131】

縮合型の硬化剤は、たとえば、第1の実施形態にて前述した各種樹脂からなる群から選択される1種または2種以上を含む。

【0132】

これらの中でも、耐燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、および保存安定性等についてのバランスを向上させる観点から、フェノール樹脂系硬化剤を含むことがより好ましい。フェノール樹脂系硬化剤としては、たとえば、第1の実施形態にて前述したものが挙げられる。フェノール樹脂系硬化剤は、成形体の反りを抑制する観点からは、ノボラック型フェノール樹脂、多官能型フェノール樹脂およびフェノールアラキル型フェノール樹脂を含むことがより好ましい。また、フェノールノボラック樹脂、ピフェニレン骨格を有するフェノールアラキル樹脂、ホルムアルデヒドで変性したトリフェニルメタン型フェノール樹脂を好ましく使用することもできる。

【0133】

熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、成形時において、優れた流動性を実現し、充填性や成形性の向上を図る観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上である。

一方、電子部品の耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点、および、得られる成形体の反りを抑制する観点から、硬化剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは9質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下である。

【0134】

(成分(B))

成分(B)は、無機充填材である。成分(B)は、たとえば、第1の実施形態にて前述した各種からなる群から選択される1種または2種以上の材料を含む。熱硬化性樹脂組成物の硬化物の機械特性または熱特性を好ましいものとする観点から、成分(B)は、好ましくは溶融破碎シリカ、溶融球状シリカ、結晶シリカ等のシリカを含み、より好ましくはシリカである。

【0135】

成分(B)の d_{50} 粒径は、レーザー加工後のメッキ配線幅を小さくする観点から、たとえば $10\mu\text{m}$ 以下であってよく、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。

10

一方、成形性を向上する観点から、成分(B)の d_{50} 粒径は、たとえば $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。

【0136】

ここで、無機充填材の粒径分布は、市販のレーザー回折式粒度分布測定装置(たとえば、島津製作所社製、SALD-7000)を用いて粒子の粒度分布を体積基準で測定することができる。

【0137】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、硬化物の耐熱性や耐湿性を向上する観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは65質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%以上である。

20

一方、熱硬化性樹脂組成物の成形時における流動性や充填性をより効果的に向上させる観点から、成分(B)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。

【0138】

(成分(C))

成分(C)は、活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物である。かかる化合物は、LDS添加剤として作用する。成分(C)について、具体的には、第1の実施形態にて前述した構成を適用することができる。

【0139】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(C)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、熱硬化性樹脂組成物の硬化物において、めっき付き特性を良好なものとする観点から、たとえば2質量%以上であり、好ましくは4質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。また、熱硬化性樹脂組成物の硬化物において、絶縁性の低下や誘電正接の増加を抑制する観点、および、成分(C)の形状が非球形の場合において、熱硬化性樹脂組成物の流動性を良好なものとする観点から、成分(C)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、たとえば20質量%以下であり、好ましくは18質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

30

【0140】

また、熱硬化性樹脂組成物中の成分(B)および成分(C)の含有量の合計は、樹脂機械特性、樹脂強度の向上の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは70質量%以上であり、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上である。

40

一方、成形性を向上する観点から、成分(B)および成分(C)の含有量の合計は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは98質量%以下であり、より好ましくは95質量%以下である。

【0141】

(成分(D))

成分(D)は、カップリング剤である。成分(D)について、具体的には、第1の実施形態にて前述した構成を適用することができる。

【0142】

50

熱硬化性樹脂組成物中の成分（Ｄ）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物のフロー流動長を長くすることにより成形性を向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは０．０１質量％以上であり、より好ましくは０．０５質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上である。

一方、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の吸水性の増大を抑制し、良好な防錆性を得る観点から、成分（Ｄ）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．８質量％以下、さらに好ましくは０．６質量％以下である。

【０１４３】

（その他の成分）

本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外の成分を含んでもよい。

10

たとえば、熱硬化性樹脂組成物は、（Ｅ）硬化促進剤をさらに含んでもよい。

【０１４４】

（成分（Ｅ））

成分（Ｅ）は、硬化促進剤である。硬化促進剤として、具体的には、第１の実施形態にて前述した構成を適用することができる。

【０１４５】

熱硬化性樹脂組成物が成分（Ｅ）を含むとき、成分（Ｅ）の含有量は、成形時における硬化性を効果的に向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物の全体に対して好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．１５質量％以上、さらに好ましくは０．２５質量％以上である。

20

一方、成形時における流動性の向上を図る観点から、硬化促進剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物の全体に対して好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．８質量％以下である。

【０１４６】

また、熱硬化性樹脂組成物は、成分（Ｃ）の非導電性金属化合物のほかに、少なくとも１種類の有機性の熱安定性金属キレート錯塩を含有していてもよい。

【０１４７】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、たとえば、離型剤、難燃剤、イオン捕捉剤、着色剤、低応力剤および酸化防止剤等の添加剤を含有することができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの添加剤について、具体的には、第１の実施形態で前述した構成を適用することができる。

30

熱硬化性樹脂組成物中のこれら各成分の量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、それぞれ、０．０１～２質量％程度の量とすることができる。

【０１４８】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、めっき付き特性を向上させる観点から、好ましくは、上記着色剤として用いるカーボンブラックなどのカーボンを含有しない構成である。

【０１４９】

本実施形態の熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、たとえば、熱硬化性樹脂組成物の各成分を、公知の手段で混合することにより混合物を得る。さらに、混合物を溶融混練することにより、混練物を得る。混練方法としては、たとえば、１軸型混練押出機、２軸型混練押出機等の押出混練機や、ミキシングロール等のロール式混練機を用いることができるが、２軸型混練押出機を用いることが好ましい。冷却した後、混練物を顆粒状とすることができる。

40

【０１５０】

ここで、顆粒状の熱硬化性樹脂組成物とは、具体的には、熱硬化性樹脂組成物の粉末（粉粒状の混練物）同士を固めた凝集体または造粒物である。顆粒状の熱硬化性樹脂組成物は、半硬化状態（Ｂステージ状態）であってもよい。

そして、本実施形態においては、混練物を造粒する際に、得られた粉末、造粒物を篩分することにより、崩壊角が所定の範囲にある顆粒状の熱硬化性樹脂組成物を得ることができ

50

る。

顆粒形状とした熱硬化性樹脂組成物を作製する成形工程としては、たとえば、熔融混練後、冷却した混合物を粉碎する工程が挙げられる。なお、たとえば、顆粒形状とした熱硬化性樹脂組成物をふるい分けして、顆粒の大きさを調節してもよい。また、たとえば、顆粒形状とした熱硬化性樹脂組成物を、遠心製粉法またはホットカット法などの方法で処理し、分散度または流動性などを調整してもよい。

また、粉碎形状とした熱硬化性樹脂組成物を作製する成形工程としては、たとえば、混合物を粉碎し顆粒形状の熱硬化性樹脂組成物とした後、該顆粒形状の熱硬化性樹脂組成物をさらに粉碎する工程が挙げられる。

【0151】

本実施形態において得られる熱硬化性樹脂組成物は、所定の成分を含むとともに所定の崩壊角を示す顆粒状であるため、樹脂組成物の硬化物の製造安定性に優れており、たとえば、樹脂組成物の成形時の供給安定性、成形性に優れるものとすることができる。また、本実施形態において得られる熱硬化性樹脂組成物は、硬化物をLDSにより微細加工した際のめっき付き特性に優れ、回路を形成する際の配線幅および配線間隔を小さくすることができる。

【0152】

本実施形態における熱硬化性樹脂組成物の成形方法としては、たとえば、トランスファー成形、射出成形、圧縮成形等の金型形成が挙げられる。このような成形方法を使用することにより、上記熱硬化性樹脂組成物の硬化物を備える樹脂成形品を製造することができる。

【0153】

本実施形態において、樹脂成形品は、LDS添加剤を含有する熱硬化性樹脂組成物の硬化物であり、具体的には、三次元構造の樹脂成形品である。三次元構造を有していれば樹脂成形品の形状は限定されず、たとえば一部に曲面を有していてもよい。

また、熱硬化性樹脂組成物の硬化物から構成される樹脂成形品は、最終製品に限らず、複合材料や各種部品も含むことができる。樹脂成形品は、携帯電子機器、車両および医療機器の部品や、その他の電気回路を含む電子部品、半導体封止材ならびに、これらを形成するための複合材料として用いることができる。

【0154】

また、樹脂成形品をLDSに供することにより、MIDを得ることができる。

MIDは、三次元形状、上記樹脂成形品、三次元回路の3要素を有するものであり、たとえば、三次元構造の樹脂成形品の表面に金属膜で回路形成された部品である。MIDは、具体的には、三次元構造を有する樹脂成形品と、この樹脂成形品の表面に形成された三次元回路と、を備えることができる。このようなMIDを使用することにより、空間を有効活用でき、部品点数の削減や軽薄短小化が可能である。MIDとしては、携帯電話やスマートフォンと内臓アンテナ、センサー、半導体装置に適用することもできる。

【0155】

本実施形態において、MIDの製造工程は、たとえば第1の実施形態にて前述の各工程を含むことができる。また、めっき処理前に表面洗浄工程を追加してもよい。

【0156】

樹脂成形品に照射する活性エネルギー線としては、たとえば、レーザーを用いることができる。レーザーとしては、たとえば、第1の実施形態にて前述のものをを用いることができる。

本実施形態においては、LDS用の樹脂組成物が成分(A)～(D)を含む熱硬化性樹脂組成物であり、その形状が、所定の崩壊角を示す顆粒状であるため、硬化物から構成される樹脂成形品にレーザー照射により回路を形成する際の配線幅および配線間隔を小さくすることができる。

【0157】

めっき処理としては、電界めっきまたは無電解めっきのいずれを用いてもよい。上述のレーザーが照射された領域に、めっき処理を施すことにより、回路(めっき層)を形成する

10

20

30

40

50

ことができる。めっき液としては、定めるものではなく、公知のめっき液を広く採用することができ、金属成分として銅、ニッケル、金、銀、パラジウムが混合されているめっき液を用いてもよい。

本実施形態においては、ＬＤＳ用の樹脂組成物が成分（Ａ）～（Ｄ）を含む熱硬化性樹脂組成物であり、その形状が、所定の崩壊角を示す顆粒状であるため、熱硬化性樹脂組成物の供給安定性や成形性に優れる等、樹脂組成物の硬化物の製造安定性に優れるとともに硬化物から構成される樹脂成形品のめっき付き特性に優れる。

【０１５８】

（第３の実施形態）

本発明者らは、ＭＩＤ等の半導体装置の製造にＬＤＳによる微細加工を用いることを検討した。

10

本実施形態は、封止材の成形性およびＬＤＳによる微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる半導体装置の製造方法を提供する。

【０１５９】

本実施形態によれば、
半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子をＬＤＳ（LASER DIRECT STRUCTURING）用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、
前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、
前記封止材の前記表面を親水化処理する工程と、
前記封止材の表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、
を含み、

20

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が、

（Ａ）熱硬化性樹脂と、

（Ｂ）無機充填材と、

（Ｃ）活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

（Ｄ）カップリング剤と、を含み、

前記成分（Ａ）が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される１種以上を含む、半導体装置の製造方法が提供される。

30

【０１６０】

なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本実施形態の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本実施形態の態様として有効である。

たとえば、本実施形態によれば、前記本実施形態における半導体装置の製造方法により得られる半導体装置を提供することもできる。

【０１６１】

本実施形態によれば、封止材の成形性およびＬＤＳによる微細加工時のめっき付き特性に優れ、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる半導体装置の製造方法を提供することができる。

【０１６２】

40

（半導体装置の製造方法）

図１（ａ）～図１（ｄ）および図２は、本実施形態における半導体装置の製造工程を示す断面図である。図２には、かかる製造方法で得られる半導体装置１００の構成があわせて示されている。

【０１６３】

半導体装置１００（図２）は、基板１０１、基板１０１に搭載された半導体素子１０３、半導体素子１０３を封止する封止材１０５、および、封止材１０５の表面の所定の領域に選択的に設けられた金属層１１１を有する。ここで、封止材１０５は、ＬＤＳ添加剤を含む熱硬化性樹脂組成物の硬化物である。

【０１６４】

50

半導体装置 100 の具体例として、成形回路部品、各種半導体パッケージが挙げられる。成形回路部品の具体例として、自動車用の部材に用いられるものなどが挙げられる。また、半導体パッケージの具体例として、MAP (Mold Array Package)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、CSP (Chip Size Package)、QFN (Quad Flat Non-leaded Package)、SON (Small Outline Non-leaded Package)、BGA (Ball Grid Array)、LF-BGA (Lead Flame BGA)、FCBGA (Flip Chip BGA)、MAPBGA (Molded Array Process BGA)、eWLB (Embedded Wafer-Level BGA)、Fan-In 型 eWLB、Fan-Out 型 eWLB などの半導体パッケージ；SIP (System In package) などが挙げられる。

【0165】

10

半導体装置 100 の製造方法は、以下の工程 1 ～ 工程 4 を含む。

(工程 1) 半導体素子 103 の表面を覆うように半導体素子 103 を LDS (LASER DIRECT STRUCTURING) 用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材 105 を形成する工程

(工程 2) 封止材 105 の表面の特定の部位に活性エネルギー線 (レーザー 109) を照射する工程

(工程 3) 封止材 105 の表面を親水化处理する工程

(工程 4) 封止材 105 の表面のレーザー 109 が照射された領域に金属層 111 を選択的に形成する工程

ここで、LDS 用熱硬化性樹脂組成物 (以下、単に「熱硬化性樹脂組成物」とも呼ぶ。) は、(A) 熱硬化性樹脂と、(B) 無機充填材と、(C) 活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、(D) カップリング剤と、を含む。そして、成分 (A) は、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される 1 種以上を含む。

20

以下、はじめに各工程を具体的に説明し、LDS 用熱硬化性樹脂組成物の構成については後述する。

【0166】

(工程 1)

工程 1 においては、半導体素子 103 を封止する封止材 105 を形成する (図 1 (a))。ここで、工程 1 に先立ち、基板 101 に半導体素子 103 を搭載することができる。基板 101 は、たとえば、インターポーザ等の配線基板、またはリードフレームである。また、半導体素子 103 は、ワイヤボンディングまたはフリップチップ接続等により、基板 101 に電氣的に接続される。

30

封止材 105 の成形方法は、熱硬化性樹脂組成物に含まれる成分、熱硬化性樹脂組成物の形状等に応じて選択することができ、具体例として、圧縮成形、トランスファー成形が挙げられる。

【0167】

(工程 2)

工程 2 においては、封止材 105 の表面の特定の部位にレーザー 109 等の活性エネルギー線を選択的に照射する (図 1 (b))。

40

レーザー 109 照射により、たとえば、封止材 105 のレーザー照射部に凹部 113 を形成することができる (図 1 (c))。

レーザー 109 は、たとえば、YAG レーザー、エキシマレーザー、電磁線等の公知のレーザーから適宜選択することができ、YGA レーザーが好ましい。また、レーザー 109 の波長も定めるものではないが、たとえば、200 nm 以上 2000 nm 以下であり、細線化の観点から、好ましくは 240 nm 以上 1100 nm 以下である。この中でも、好ましくは 248 nm、308 nm、355 nm、515 nm、532 nm、1064 nm または 1060 nm のものがレーザー 109 として挙げられる。

【0168】

(工程 3)

50

工程 3 においては、封止材 105 の表面の少なくとも一部を親水化処理して親水化面 107 を形成する（図 1（d））。

親水化面 107 は、封止材 105 の表面の一部であってもよいし全体であってもよい。また、親水化面 107 は、平面、曲面のいずれでもよく、これらの両方を含んでもよい。また、親水化面 107 は、LDS による微細加工時のめっき付き特性を向上する観点、および、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくする観点から、好ましくは、工程 2 においてレーザー 109 が照射される領域全体を含む。

【0169】

工程 3 は、具体的には、工程 2 の前または後におこなうことができる。

工程 2 で生じた残渣を除去し、工程 4 において金属層 111 をさらに安定的に形成する観点から、工程 3 は、好ましくは、工程 2 の後、封止材 105 の表面のレーザー照射部位、具体的には凹部 113 の内表面を親水化する工程である。

【0170】

また、封止材 105 の表面を安定的に親水化処理する観点から、工程 3 は、好ましくは封止材 105 の表面に処理液を適用する工程を含む。また、工程 3 において、たとえば、封止材 105 の表面に処理液を適用し、40～60 程度に加温しながら超音波処理を施してもよい。

処理液として、たとえば、グルコール系有機溶剤、アルコール系有機溶媒、ラクトン系有機溶剤が挙げられる。

グルコール系有機溶剤の具体例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類が挙げられる。

アルコール系有機溶媒の具体例として、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等の炭素数 3 以上 8 以下のアルコールエーテルが挙げられる。

ラクトン系有機溶剤としては、-ブチロラクトン、-メチル- -ブチロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、-ラウロラクトン、-バレロラクトン、ヘキサノラクトン等が挙げられる。

封止材 105 の表面の好適な親水化の観点から、処理液は好ましくはグルコール系有機溶剤を含み、より好ましくはグリコール系親水性有機溶剤を含む。

【0171】

親水化面 107 を形成した後、LDS により親水化面 107 に所定の領域に選択的に金属層 111 が形成される。LDS においては、具体的には、LDS 添加剤を含有する樹脂成形品の表面に活性エネルギー線を照射して金属核を生成し、その金属核をシードとして、無電解めっき等のめっき処理により、エネルギー線照射領域にめっきパターンを形成する。このめっきパターンに基づき配線、回路等の導電性部材を形成することができる。以下、さらに具体的に説明する。

【0172】

（工程 4）

工程 4 では、封止材 105 の表面のレーザー照射部位、具体的には凹部 113 に金属層 111 を選択的に形成する（図 2）。金属層 111 は、具体的にはめっき膜である。

また、工程 4 は、具体的には、凹部 113 に金属を適用する工程と、凹部 113 に金属のめっき層を成長させる工程と、を含む。

【0173】

めっき処理としては、電界めっきまたは無電解めっきのいずれを用いてもよい。工程 2 においてレーザー 109 が照射された領域に、めっき処理を施すことにより、回路（めっき

10

20

30

40

50

層)を形成することができる。めっき液としては、定めるものではなく、公知のめっき液を広く採用することができ、金属成分として銅、ニッケル、金、銀、パラジウムが混合されているめっき液を用いてもよい。

【0174】

以上の工程により、半導体装置100が得られる。本実施形態においては、成分(A)~(D)を含む熱硬化性樹脂組成物の硬化物である封止材105にレーザー109を照射し、レーザー照射領域を含む封止材105の表面を親水化处理した後、親水化面107に金属層111を形成することにより、半導体パッケージ等の半導体装置100の所望の領域に直接回路を形成することができ、その際の配線幅および配線間隔を小さくすることができる。また、封止材105の成形性およびDSによる微細加工時のめっき付き特性に優れた半導体装置100を得ることができる。

10

【0175】

なお、以上においては、レーザー照射部位に凹部113を形成し、凹部113内に金属層111を成長させて配線とする構成を例に説明したが、凹部113およびこれに対応する金属層111の形状や機能はこれに限られず、たとえば凹部113としてビアを形成してもよい。本実施形態においては、レーザー109の照射部位を親水化するため、ビアを形成する場合にも、レーザー照射後の残渣を効果的に除去することができる。これにより、所望の大きさおよびピッチで安定的にビアを形成することができる。

【0176】

また、以上においては、レーザー109を照射する工程2の後、親水化面107を形成する工程3をおこなう場合を例に説明したが、工程2と工程3との前後はこれに限られず、工程2の前に工程3をおこなって親水化面107を形成し、その後工程2において親水化面107の特定の領域に選択的にレーザー109を照射してもよい。

20

【0177】

(LDS用熱硬化性樹脂組成物)

次に、LDS用熱硬化性樹脂組成物の構成を説明する。本実施形態において、LDS用熱硬化性樹脂組成物は、前述した成分(A)~(D)を含む。

本実施形態においては、封止材105を親水化处理するとともに、熱硬化性樹脂組成物に含まれる成分の種類を適切に選択することにより、熱硬化性樹脂組成物の成形性、および、熱硬化性樹脂組成物の硬化物をLDSにより微細加工した際のめっき付き特性を優れたものとし、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくすることができる。熱硬化性樹脂組成物の成形性をさらに向上する観点では、好ましくは熱硬化性樹脂組成物を第1の実施形態に記載の構成とする。

30

また、熱硬化性樹脂組成物の成形時の製造安定性をさらに向上する観点では、好ましくは熱硬化性樹脂組成物を第2の実施形態に記載の構成とする。

【0178】

(成分(A))

成分(A)は、熱硬化性樹脂である。LDSによる微細加工時のめっき付き特性を向上し、また、回路を形成する際に配線幅および配線間隔を小さくする観点から、成分(A)は、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含む。

40

また、硬化性、保存性、耐熱性、耐湿性、および耐薬品性を向上させる観点から、成分(A)は好ましくはエポキシ樹脂を含み、より好ましくはエポキシ樹脂である。

一方、より優れた耐熱性を得る観点からは、成分(A)は好ましくはビスマレイミド樹脂を含み、より好ましくはビスマレイミド樹脂である。

【0179】

エポキシ樹脂として、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を用いることができ、その分子量や分子構造は限定されない。

エポキシ樹脂は、たとえば第1の実施形態にて前述した各種エポキシ樹脂からなる群から選択される1種類または2種類以上を含む。

熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られる成形体の反り抑制や、充填性、耐熱性、耐湿性等

50

の諸特性のバランスを向上させる観点から、これらのうち、ノボラック型エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、およびフェノールアラルキル型エポキシ樹脂を好ましく用いることができる。また、同様の観点から、エポキシ樹脂は、好ましくはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、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およびトリフェニルメタン型エポキシ樹脂からなる群から選択される１種以上を含み、より好ましくはオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂および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からなる群から選択される１種以上を含む。

【０１８０】

また、ビスマレイミド樹脂は、マレイミド基を２つ以上有する化合物の（共）重合体である。

10

マレイミド基を２つ以上有する化合物は、たとえば第１の実施形態にて前述した一般式（１）に示す化合物および一般式（２）に示す化合物のうちの少なくとも一方を含む。これにより、熱硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を高めることができ、硬化物の耐熱性をより効果的に向上させることができる。

【０１８１】

また、成分（Ａ）は、他の熱硬化性樹脂をさらに含んでもよい。このような熱硬化性樹脂としては、たとえば、第１の実施形態にて前述した各種樹脂からなる群から選択される１種または２種以上が挙げられる。

また、成分（Ａ）は、後述するフェノール樹脂硬化剤等の樹脂硬化剤を含むことができる。

【０１８２】

20

熱硬化性樹脂組成物中の成分（Ａ）の含有量は、成形時における流動性を向上させて、充填性や成形安定性の向上を図る観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは２質量％以上、さらに好ましくは２．５質量％以上である。

一方、耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点、および、成形体の反りを抑制する観点から、成分（Ａ）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１４質量％以下、さらに好ましくは１３質量％以下である。ここで、本実施形態において、熱硬化性樹脂組成物全体に対する含有量とは、熱硬化性樹脂組成物が溶媒を含む場合には、熱硬化性樹脂組成物のうちの溶媒を除く固形分全体に対する含有量を指す。熱硬化性樹脂組成物の固形分とは、熱硬化性樹脂組成物中における不揮発分を指し、水や溶媒等の揮発成分を除いた残部を指す。

30

【０１８３】

（硬化剤）

熱硬化性樹脂組成物は、硬化剤を含んでもよい。硬化剤としては、たとえば重付加型の硬化剤、触媒型の硬化剤、および縮合型の硬化剤の３タイプに大別することができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。

【０１８４】

重付加型の硬化剤は、たとえば、第１の実施形態にて前述した各種酸無水物；第１の実施形態にて前述した各種フェノール樹脂系硬化剤；第１の実施形態にて前述した各種ポリメルカプタン化合物；第１の実施形態にて前述した各種イソシアネート化合物；第１の実施形態にて前述した各種有機酸類からなる群から選択される１種または２種以上を含む。

40

【０１８５】

触媒型の硬化剤は、たとえば、第１の実施形態にて前述した各種からなる群から選択される１種または２種以上を含む。

【０１８６】

縮合型の硬化剤は、たとえば、第１の実施形態にて前述した各種樹脂からなる群から選択される１種または２種以上を含む。

【０１８７】

これらの中でも、耐燃性、耐湿性、電気特性、硬化性、および保存安定性等についてのバランスを向上させる観点から、フェノール樹脂系硬化剤を含むことがより好ましい。フェ

50

ノール樹脂系硬化剤としては、たとえば、第1の実施形態にて前述したものが挙げられる。フェノール樹脂系硬化剤は、成形体の反りを抑制する観点からは、ノボラック型フェノール樹脂、多官能型フェノール樹脂およびフェノールアラキル型フェノール樹脂を含むことがより好ましい。また、フェノールノボラック樹脂、ビフェニレン骨格を有するフェノールアラキル樹脂、ホルムアルデヒドで変性したトリフェニルメタン型フェノール樹脂を好ましく使用することもできる。

【0188】

熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、成形時において、優れた流動性を実現し、充填性や成形性の向上を図る観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上である。

10

一方、電子部品の耐湿信頼性や耐リフロー性を向上させる観点、および、得られる成形体の反りを抑制する観点から、硬化剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは9質量%以下であり、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下である。

【0189】

(成分(B))

成分(B)は、無機充填材である。成分(B)は、たとえば、第1の実施形態にて前述した各種からなる群から選択される1種または2種以上の材料を含む。熱硬化性樹脂組成物の硬化物の機械特性または熱特性を好ましいものとする観点から、成分(B)は、好ましくは溶融破碎シリカ、溶融球状シリカ、結晶シリカ等のシリカを含み、より好ましくはシリカである。

20

【0190】

成分(B)の d_{50} 粒径は、レーザー加工後のメッキ配線幅を小さくする観点から、たとえば $10\mu\text{m}$ 以下であってよく、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。

一方、成形性を向上する観点から、成分(B)の d_{50} 粒径は、たとえば $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。

【0191】

ここで、無機充填材の粒径分布は、市販のレーザー回折式粒度分布測定装置(たとえば、島津製作所社製、SALD-7000)を用いて粒子の粒度分布を体積基準で測定することができる。

30

【0192】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(B)の含有量は、硬化物の耐熱性や耐湿性を向上する観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは65質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは75質量%以上である。

一方、熱硬化性樹脂組成物の成形時における流動性や充填性をより効果的に向上させる観点から、成分(B)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは95質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下である。

【0193】

(成分(C))

成分(C)は、活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物である。かかる化合物は、LDS添加剤として作用する。成分(C)について、具体的には、第1の実施形態にて前述した構成を適用することができる。

【0194】

熱硬化性樹脂組成物中の成分(C)の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、熱硬化性樹脂組成物の硬化物において、めっき付き特性を良好なものとする観点から、たとえば2質量%以上であり、好ましくは4質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上である。また、熱硬化性樹脂組成物の硬化物において、絶縁性の低下や誘電正接の増加を抑制する観点、および、成分(C)の形状が非球形の場合において、熱硬化性樹脂組成物の流動

50

性を良好なものとする観点から、成分（Ｃ）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、たとえば２０質量％以下であり、好ましくは１８質量％以下、さらに好ましくは１５質量％以下である。

【０１９５】

また、熱硬化性樹脂組成物中の成分（Ｂ）および成分（Ｃ）の含有量の合計は、樹脂機械特性、樹脂強度の向上の観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは７０質量％以上であり、より好ましくは７５質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、さらにより好ましくは８５質量％以上である。

一方、成形性を向上する観点から、成分（Ｂ）および成分（Ｃ）の含有量の合計は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して好ましくは９８質量％以下であり、より好ましくは９５質量％以下である。

10

【０１９６】

（成分（Ｄ））

成分（Ｄ）は、カップリング剤である。成分（Ｄ）について、具体的には、第１の実施形態にて前述した構成を適用することができる。

【０１９７】

熱硬化性樹脂組成物中の成分（Ｄ）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物のフロー流動長を長くすることにより成形性を向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは０．０１質量％以上であり、より好ましくは０．０５質量％以上、さらに好ましくは０．１質量％以上である。

20

一方、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の吸水性の増大を抑制し、良好な防錆性を得る観点から、成分（Ｄ）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．８質量％以下、さらに好ましくは０．６質量％以下である。

【０１９８】

（その他の成分）

熱硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外の成分を含んでもよい。

たとえば、熱硬化性樹脂組成物は、（Ｅ）硬化促進剤をさらに含んでもよい。

【０１９９】

（成分（Ｅ））

成分（Ｅ）は、硬化促進剤である。硬化促進剤として、具体的には、第１の実施形態にて前述した構成を適用することができる。

30

【０２００】

熱硬化性樹脂組成物が成分（Ｅ）を含むとき、成分（Ｅ）の含有量は、成形時における硬化性を効果的に向上させる観点から、熱硬化性樹脂組成物の全体に対して好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．１５質量％以上、さらに好ましくは０．２５質量％以上である。

一方、成形時における流動性の向上を図る観点から、硬化促進剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物の全体に対して好ましくは１質量％以下であり、より好ましくは０．８質量％以下である。

【０２０１】

40

また、熱硬化性樹脂組成物は、成分（Ｃ）の非導電性金属化合物のほかに、少なくとも１種類の有機性の熱安定性金属キレート錯塩を含有していてもよい。

【０２０２】

また、熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、たとえば、離型剤、難燃剤、イオン捕捉剤、着色剤、低応力剤および酸化防止剤等の添加剤を含有することができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの添加剤について、具体的には、第１の実施形態で前述した構成を適用することができる。

熱硬化性樹脂組成物中のこれら各成分の量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、それぞれ、０．０１～２質量％程度の量とすることができる。

【０２０３】

50

また、熱硬化性樹脂組成物は、めっき付き特性を向上させる観点から、好ましくは、上記着色剤として用いるカーボンブラックなどのカーボンを含有しない構成である。

【0204】

熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、たとえば、熱硬化性樹脂組成物の各成分を、公知の手段で混合することにより混合物を得る。さらに、混合物を熔融混練することにより、混練物を得る。混練方法としては、たとえば、1軸型混練押出機、2軸型混練押出機等の押出混練機や、ミキシングロール等のロール式混練機を用いることができるが、2軸型混練押出機を用いることが好ましい。冷却した後、混練物を所定の形状とすることができる。

【0205】

熱硬化性樹脂組成物の形状としては、たとえば、粉粒状、顆粒状、タブレット状またはシート状等の所定の形状を有していてもよい。これにより、トランスファー成形、射出成形、および圧縮成形等の公知の成形方法に適する熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。ここで、粉粒状の熱硬化性樹脂組成物とは、得られた混練物を粉砕した粉砕物であり、顆粒状の熱硬化性樹脂組成物とは、熱硬化性樹脂組成物の粉末（粉粒状の混練物）同士を固めた凝集体または公知の造粒法で得られた造粒物であり、タブレット状の熱硬化性樹脂組成物とは、熱硬化性樹脂組成物を高圧で打錠成形することによって所定形状を有するように造形された造形体であり、シート状の熱硬化性樹脂組成物とは、たとえば、枚葉状または巻き取り可能なロール状を有する熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂膜であることを意味する。

本実施形態において、粉粒状、顆粒状、タブレット状またはシート状の、熱硬化性樹脂組成物は、半硬化状態（Bステージ状態）であってもよい。

【0206】

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

以下、参考形態の例を付記する。

1. LASER DIRECT STRUCTURING (LDS) に用いる LDS 用熱硬化性樹脂組成物であって、

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 無機充填材と、

(C) 活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(D) カップリング剤と、を含み、

前記成分 (A) が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される 1 種以上を含み、

以下の条件 1 または条件 2 の少なくとも 1 つを満たす、LDS 用熱硬化性樹脂組成物。

(条件 1) 前記成分 (B) 中、1 μm 以上 20 μm 以下の粒径を有する粒子の割合が前記成分 (B) の全体に対して 40 体積% 以上 95 体積% 以下である

(条件 2) 当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物が顆粒状であり、当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物の崩壊角が 35 ° 以下である

2. 当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物が前記条件 1 を満たす、1. に記載の LDS 用熱硬化性樹脂組成物。

3. 前記成分 (B) の d₁₀ 粒径が 0.05 μm 以上 3 μm 以下である、2. に記載の LDS 用熱硬化性樹脂組成物。

4. (E) 硬化促進剤をさらに含む、2. または 3. に記載の LDS 用熱硬化性樹脂組成物。

5. 前記成分 (B) がシリカを含む、2. 乃至 4. いずれか 1 つに記載の LDS 用熱硬化性樹脂組成物。

6. 当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物中の前記成分 (B) および前記成分 (C) の含有量の合計が、当該 LDS 用熱硬化性樹脂組成物全体に対して 70 質量% 以上 98 質量% 以下である、2. 乃至 5. いずれか 1 つに記載の LDS 用熱硬化性樹脂組成物。

7. 当該LDS用熱硬化性樹脂組成物が前記条件2を満たす、1.に記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

8. 当該LDS用熱硬化性樹脂組成物の差角が5°以上である、7.に記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

9. 当該LDS用熱硬化性樹脂組成物の平均粒径 d_{50} が1.0mm以下である、7.または8.に記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

10. 前記成分(B)の平均粒径 d_{50} が10 μ m以下である、7.乃至9.いずれか1つに記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

11. 当該LDS用熱硬化性樹脂組成物中の前記成分(B)および前記成分(C)の含有量の合計が、当該LDS用熱硬化性樹脂組成物全体に対して80質量%以上98質量%以下である、7.乃至10.いずれか1つに記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

12. 半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子をLDS(LASER DIRECT STRUCTURING)用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、

前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、

前記封止材の前記表面を親水化处理する工程と、

前記封止材の前記表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、

を含み、

前記LDS用熱硬化性樹脂組成物が、1.乃至11.いずれか1つに記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物である、半導体装置の製造方法。

13. 半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子をLDS(LASER DIRECT STRUCTURING)用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、

前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、

前記封止材の前記表面を親水化处理する工程と、

前記封止材の前記表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、

を含み、

前記LDS用熱硬化性樹脂組成物が、

(A)熱硬化性樹脂と、

(B)無機充填材と、

(C)活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(D)カップリング剤と、を含み、

前記成分(A)が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含む、半導体装置の製造方法。

14. 前記封止材の表面を親水化处理する前記工程が、活性エネルギー線を照射する前記工程の後、前記封止材の表面の前記特定の部位を親水化する工程である、12.または13.に記載の半導体装置の製造方法。

15. 親水化处理する前記工程が、

前記封止材の前記表面に、グリコール系有機溶剤を含む処理液を適用する工程を含む、

12.乃至14.いずれか1つに記載の半導体装置の製造方法。

16. 金属層を選択的に形成する前記工程が、

前記領域に金属を適用する工程と、

前記領域に前記金属のめっき層を成長させる工程と、

を含む、12.乃至15.いずれか1つに記載の半導体装置の製造方法。

17. 前記活性エネルギー線の波長が240nm以上1100nm以下である、12.乃至16.いずれか1つに記載の半導体装置の製造方法。

【実施例】

【0207】

以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 8 】

(実施例 A 1 ~ A 4、比較例 A 1 および A 2)

表 1 に記載の配合にて各例の L D S 用熱硬化性樹脂組成物を調製し、評価した。各例で用いた成分は以下のとおりである。

【 0 2 0 9 】

(無機充填材)

無機充填材 A 1 : 非晶質シリカ / 結晶質シリカ、M U F - 4 V、龍森社製、平均粒子径 3 . 8 μ m、比表面積 4 . 0 m² / g

無機充填材 A 2 : 二酸化珪素、S C - 2 5 0 0 - S Q、アドマテックス社製、平均粒子径 0 . 6 μ m、比表面積 6 . 4 m² / g

10

無機充填材 A 3 : 二酸化珪素、S C - 5 5 0 0 - S Q、アドマテックス社製、平均粒子径 1 . 6 μ m、比表面積 4 . 4 m² / g

無機充填材 A 4 : 二酸化珪素、T S - 6 0 2 6、マイクロンカンパニー社製 平均粒子径 9 . 0 μ m、比表面積 3 . 4 m² / g

無機充填材 A 5 : 二酸化珪素、T S - 6 0 2 1、マイクロンカンパニー社製 平均粒子径 1 0 . 0 μ m、比表面積 3 . 5 m² / g

無機充填材 A 6 : シリカ、F B - 5 6 0、デンカ社製 平均粒子径 2 7 . 2 μ m、比表面積 1 . 5 m² / g

無機充填材 A 7 : シリカ、U F - 3 0 5、トクヤマ社製 平均粒子径 2 . 7 μ m、比表面積 2 . 1 m² / g

20

(着色剤)

着色剤 A 1 : カーボンブラック、カーボン # 5、三菱化学社製

(カップリング剤)

カップリング剤 A 1 : 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、S 8 1 0、チッソ社製

カップリング剤 A 2 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、S 5 1 0、チッソ社製

カップリング剤 A 3 : N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、C F - 4 0 8 3、東レダウコーニング社製

(熱硬化性樹脂)

エポキシ樹脂 A 1 : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、E O C N - 1 0 2 0、日本化薬社製

30

エポキシ樹脂 A 2 : ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、N C 3 0 0 0、日本化薬社製

(硬化剤)

硬化剤 A 1 : ノボラック型フェノール樹脂、P R - H F - 3、住友ベークライト社製

硬化剤 A 2 : ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型樹脂、M E H - 7 8 5 1 S S、明和化成社製

(硬化促進剤)

硬化促進剤 A 1 : テトラフェニルホスホニウムビス (ナフタレン - 2 , 3 - ジオキシ) フェニルシリケート

40

硬化促進剤 A 2 : テトラフェニルホスホニウム - 4 , 4 ' - スルフォニルジフェノラート

(離型剤)

離型剤 A 1 : グリセリントリモンタン酸エステル、リコルブ - W E - 4、クラリアント・ジャパン社製

(添加剤：非導電性金属化合物)

添加剤 A 1 : 無機複合酸化物、3 0 C 9 6 5、シェファードカラー社製

(シリコーン)

シリコーン A 1 : ポリオキシアリケンエポキシ変性ジメチルポリシロキサン、F Z - 3 7 3 0、東レダウコーニング社製

(低応力剤)

50

低応力剤 A 1 : エポキシ化ポリブタジエン、J P - 2 0 0、日本曹達社製

【 0 2 1 0 】

(熱硬化性樹脂組成物の調製)

表 1 に示す配合量の各原材料を、常温でミキサーを用いて混合した後、70 ~ 100 でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉砕して、粉粒状の熱硬化性樹脂組成物を得た。次いで、一部の例については、篩を用いて粗粒と微粉の除去を行って粉粒状の熱硬化性樹脂組成物を得た。

【 0 2 1 1 】

(無機充填材のサイズの測定)

各例で用いた無機充填材全体の粒度分布、 d_{10} 、 d_{50} および d_{max} をレーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所社製、S A L D - 7 0 0 0) により測定した。

10

【 0 2 1 2 】

(熱硬化性樹脂組成物の崩壊角の測定)

図 3 (a) および図 3 (b) を参照して後述する方法でおこなった。

【 0 2 1 3 】

(評価方法)

(成形性)

各例で得られた樹脂組成物を 175 の条件で、トランスファー成形機を用いて、50 mm x 50 mm x 厚さ 2 μ m の成形物を得た。得られた成形物のサンプルを観察し、以下の判断基準で評価した。

20

：内部ボイド、外部ボイドともになし

：外部ボイドが観察される

x : 未充填がある

【 0 2 1 4 】

(メッキ性)

各例で得られた樹脂組成物を 175 の条件で成形硬化し硬化物を得た。得られた硬化物の表面に、Y A G レーザーを照射し、そのレーザー照射領域におけるメッキ付き性について、以下の判断基準で評価した。

：めっき表面にムラなし

：めっき表面に多少のムラが見えるがめっき未着部分はなし

：めっき表面にムラが見えるがめっき未着部分はなし

x : めっき表面にひどいムラが見えめっき未着部あり

30

【 0 2 1 5 】

(L / S)

上述のめっき付き性評価と同様にして、成形物を作成し、得られた樹脂成形物の表面に対して、UV レーザーを照射し、それぞれのライン幅の回路を作成し、導通のとれたもので最も狭ピッチのものを表 1 中に、それぞれの例の結果として記載した。

評価水準は、L / S = 20、30、40、50、75、100 および 200 μ m の 7 水準とした。

【 0 2 1 6 】

40

【表 1】

表1

		実施例A1	実施例A2	実施例A3	実施例A4	比較例A1	比較例A2
成分 (質量%)	無機充填材A1	65.00	66.25				
	無機充填材A2	10.00	5.00	5.00	5.00		
	無機充填材A3		5.00	5.00	5.00	5.00	
	無機充填材A4			66.25			
	無機充填材A5				66.25		
	無機充填材A6					71.25	
	無機充填材A7						76.25
	着色剤A1	0.30					
	カップリング剤A1	0.10					
	カップリング剤A2	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	カップリング剤A3		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	エポキシ樹脂A1	8.99					
	エポキシ樹脂A2		8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	硬化剤A1	3.99					
	硬化剤A2		4.56	4.56	4.56	4.56	4.56
	硬化促進剤A1	0.50	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	硬化促進剤A2	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	離型剤A1	0.20	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	添加剤A1	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	シリコーンA1	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	低応力剤A1	0.50					
合計 (質量%)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
((B)+(C)) (質量%)		85.00	86.25	86.25	86.25	86.25	86.25
無機充填材の サイズ	d ₁₀ (μm)	0.60	0.05	0.90	0.90	0.41	1.30
	d ₅₀ (μm)	3.00	3.60	8.00	8.60	21.60	2.40
	d _{max} (μm)	21.00	43.00	69.00	78.00	110.00	5.00
	1-20 μm の粒子の割合	78%	75%	89%	90%	38%	96%
生産方法	篩分	あり	あり	あり	あり	なし	なし
評価結果	崩壊角 (°)	25	25	28	30	38	40
	成形性	◎	◎	◎	◎	◎	×
	メッキ性	◎	◎	◎	○	○	◎
	L/S ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	20/20	20/20	30/30	50/50	100/100	20/20

【 0 2 1 7 】

表 1 より、各実施例で得られた樹脂組成物は、比較例で得られたものに対し、成形性、メッキ性および L / S の狭ピッチ化の各効果のバランスに優れていた。

【 0 2 1 8 】

(実施例 B 1、B 2)

表 2 に記載の配合にて各例の L D S 用熱硬化性樹脂組成物を調製し、評価した。各例で用いた成分は以下のとおりである。

【 0 2 1 9 】

(原料)

(無機充填材)

無機充填材 B 1 : 非晶質シリカ / 結晶質シリカ、MUF - 4 V、龍森社製、平均粒子径 3 . 8 μm

無機充填材 B 2 : 二酸化珪素、SC - 2 5 0 0 - S Q、アドマテックス社製、平均粒子径 0 . 6 μm

無機充填材 B 3 : 二酸化珪素、SC - 5 5 0 0 - S Q、アドマテックス社製、平均粒子径 1 . 6 μm

無機充填材 B 4 : 二酸化珪素、TS - 6 0 2 6、マイクロンカンパニー社製、平均粒子径 9 . 0 μm

(カップリング剤)

カップリング剤 B 1 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、S 5 1 0、チッソ社製

カップリング剤 B 2 : N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、C F - 4 0 8 3、東レダウコーニング社製

(熱硬化性樹脂)

エポキシ樹脂 B 1 : ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、N C 3 0 0 0、日本化薬社製

(硬化剤)

硬化剤 B 1 : ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型樹脂、M E H - 7 8 5 1 S S、明和化成社製

(硬化促進剤)

硬化促進剤 B 1 : テトラフェニルホスホニウムビス(ナフタレン - 2 , 3 - ジオキシ)フェニルシリケート

硬化促進剤 B 2 : テトラフェニルホスホニウム - 4 , 4' - スルフォニルジフェノラート

(離型剤)

離型剤 B 1 : グリセリントリモンタン酸エステル、リコルブ - W E - 4、クラリアント・ジャパン社製

(添加剤：非導電性金属化合物)

添加剤 B 1 : 無機複合酸化物、3 0 C 9 6 5、シェファードカラー社製

(シリコーン)

シリコーン B 1 : ポリオキシアリケンエポキシ変性ジメチルポリシロキサン、F Z - 3 7 3 0、東レダウコーニング社製

【0 2 2 0】

(熱硬化性樹脂組成物の調製)

表 2 に示す配合量の各原材料を、常温でミキサーを用いて混合した後、7 0 ~ 1 0 0 でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎して、粉粒状の熱硬化性樹脂組成物を得た。次いで、一部の例については、篩を用いて粗粒と微粉の除去を行って粉粒状の熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0 2 2 1】

(熱硬化性樹脂組成物の崩壊角、差角の測定)

図 3 (a) に示したとおり、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製、型式 P T - E) に備え付けた直径 8 0 m m の円板状である水平板 5 0 5 の中心に向けて、漏斗 5 0 1 を用いて垂直方向から、顆粒状の熱硬化性樹脂組成物 5 0 2 を投入し、水平板 5 0 5 上に円錐状の顆粒体 5 0 4 を形成した。顆粒状の熱硬化性樹脂組成物の投入は円錐が一定形状を保つまで行い、分度器を用いて図 3 (a) のように仰角 () を求め安息角とした。次に、図 3 (b) に示すように、水平板 5 0 5 と同じ台座 5 0 6 上にある 1 0 9 g の分銅 5 0 3 を高さ 1 6 0 m m のところから三回落下させ、衝撃によって一部の顆粒状の熱硬化性樹脂組成物が崩壊して脱落した後、分度器を用いて図 3 (b) のように、顆粒体 5 0 7 の仰角 () を求め崩壊角を測定した。そして、安息角と崩壊角との差を差角とした。

【0 2 2 2】

(熱硬化性樹脂組成物の平均粒径 d_{50} の測定)

各例で得られた熱硬化性樹脂組成物の d_{50} をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製、S A L D - 7 0 0 0) により測定した。

【0 2 2 3】

(無機充填材のサイズの測定)

各例で用いた無機充填材全体の粒度分布、 d_{50} をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製、S A L D - 7 0 0 0) により測定した。

【0 2 2 4】

(評価方法)

(樹脂組成物の供給安定性)

10

20

30

40

50

各例で得られた樹脂組成物について、圧縮成形機（TOWA社製）を用いて、自動樹脂供給モードで、樹脂を供試させ、キャビティ内を減圧しながら、金型温度175℃、クランプ圧力9.6MPa、注入（圧縮）時間20秒、硬化時間120秒で、MapBGA（回路やビア配線を有しないBT樹脂基板、PKG外寸：234mm×71mm×0.2mm、チップマウント無し）を、離型フィルムを使用して成形した。連続して10枚成形できた場合は○、樹脂供給部でのエラーが発生して成形が中断した場合は×とした。

【0225】

（成形性）

各例で得られた樹脂組成物を175℃の条件で、トランスファー成形機を用いて、50mm×50mm×厚さ2μmの成形物を得た。得られた成形物のサンプルを観察し、以下の判断基準で評価した。

○：内部ボイド、外部ボイドともになし

○：外部ボイドが観察される

×：未充填がある

【0226】

（メッキ性）

各例で得られた樹脂組成物を175℃の条件で成形硬化し硬化物を得た。得られた硬化物の表面に、YAGレーザーを照射し、そのレーザー照射領域におけるメッキ付き性について、以下の判断基準で評価した。

○：めっき表面にムラなし

○：めっき表面に多少のムラが見えるがめっき未着部分はなし

○：めっき表面にムラが見えるがめっき未着部分はなし

×：めっき表面にひどいムラが見えめっき未着部あり

【0227】

（L/S）

上述のめっき付き性評価と同様にして、成形物を作成し、得られた樹脂成形物の表面に対して、UVレーザーを照射し、それぞれのライン幅の回路を作成し、導通のとれたもので最も狭ピッチのものを表2中に、それぞれの例の結果として記載した。

評価水準は、L/S=20、30、40、50、75、100および200μmの7水準とした。

【0228】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

		実施例B1	実施例B2
成分 (質量%)	無機充填材B1	66.25	
	無機充填材B2	5.00	5.00
	無機充填材B3	5.00	5.00
	無機充填材B4		66.25
	カップリング剤B1	0.10	0.10
	カップリング剤B2	0.20	0.20
	エポキシ樹脂B1	8.00	8.00
	硬化剤B1	4.56	4.56
	硬化促進剤B1	0.40	0.40
	硬化促進剤B2	0.04	0.04
	離型剤B1	0.25	0.25
	添加剤B1	10.00	10.00
	シリコーンB1	0.20	0.20
	合計 (質量%)	100.00	100.00
無機充填材の d_{50} (μm)		3.60	8.00
無機充填材中の1-20 μm の粒子の割合(体積%)		75%	89%
生産方法	篩分	あり	あり
評価結果	$d_{50}(\text{mm})$	0.40	0.40
	崩壊角($^{\circ}$)	25	25
	差角($^{\circ}$)	8	8
	樹脂供給安定性	◎	◎
	成形性	◎	◎
	メッキ性	◎	◎
	L/S($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	20/20	30/30

10

20

【0229】

表2より、各実施例で得られた樹脂組成物は、比較例で得られたものに対し、樹脂組成物の供給安定性、成形性、メッキ性およびL/Sの狭ピッチ化の各効果のバランスに優れていた。

【0230】

30

(実施例C1～C4)

表3に記載の配合にて各例の熱硬化性樹脂組成物を調製し、得られた熱硬化性樹脂組成物を用いて封止材の作製および評価をおこなった。各例で用いた原料成分は以下のとおりである。

【0231】

(原料)

(無機充填材)

無機充填材C1：非晶質シリカ/結晶質シリカ、MUF-4V、龍森社製、平均粒子径3.8 μm

無機充填材C2：二酸化珪素、SC-2500-SQ、アドマテックス社製、平均粒子径0.6 μm

40

無機充填材C3：二酸化珪素、SC-5500-SQ、アドマテックス社製、平均粒子径1.6 μm

無機充填材C4：二酸化珪素、TS-6026、マイクロンカンパニー社製 平均粒子径9.0 μm

無機充填材C5：二酸化珪素、TS-6021、マイクロンカンパニー社製 平均粒子径10.0 μm

(着色剤)

着色剤C1：カーボンブラック、カーボン#5、三菱化学社製

(カップリング剤)

50

カップリング剤 C 1 : 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、S 8 1 0、チッソ社製
 カップリング剤 C 2 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、S 5 1 0、チッソ社製

カップリング剤 C 3 : N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、C F - 4 0 8 3、東レダウコーニング社製

(熱硬化性樹脂)

エポキシ樹脂 C 1 : オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、E O C N - 1 0 2 0、日本化薬社製

エポキシ樹脂 C 2 : ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、N C 3 0 0 0、日本化薬社製

(硬化剤)

硬化剤 C 1 : ノボラック型フェノール樹脂、P R - H F - 3、住友ベークライト社製

硬化剤 C 2 : ビフェニレン骨格含有フェノールアララルキル型樹脂、M E H - 7 8 5 1 S S、明和化成社製

(硬化促進剤)

硬化促進剤 C 1 : テトラフェニルホスホニウムビス(ナフタレン - 2 , 3 - ジオキシ)フェニルシリケート

硬化促進剤 C 2 : テトラフェニルホスホニウム - 4 , 4' - スルフォニルジフェノラート

(離型剤)

離型剤 C 1 : グリセリントリモンタン酸エステル、リコルブ - W E - 4、クラリアント・ジャパン社製

(添加剤：非導電性金属化合物)

添加剤 C 1 : 無機複合酸化物、3 0 C 9 6 5、シェファードカラー社製

(シリコーン)

シリコーン C 1 : ポリオキシアラルキレンエポキシ変性ジメチルポリシロキサン、F Z - 3 7 3 0、東レダウコーニング社製

(低応力剤)

低応力剤 C 1 : エポキシ化ポリブタジエン、J P - 2 0 0、日本曹達社製

【0 2 3 2】

(無機充填材のサイズの測定)

各例で用いた無機充填材全体の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製、S A L D - 7 0 0 0)により測定した。

【0 2 3 3】

(熱硬化性樹脂組成物の調製)

表 3 に示す配合量の各原材料を、常温でミキサーを用いて混合した後、7 0 ~ 1 0 0 でロール混練した。次いで、得られた混練物を冷却した後、これを粉碎して、粉粒状の熱硬化性樹脂組成物を得た。次いで、一部の例については、篩を用いて粗粒と微粉の除去を行って粉粒状の熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0 2 3 4】

(熱硬化性樹脂組成物の崩壊角の測定)

図 3 (a) および図 3 (b) を参照して前述した方法でおこなった。

【0 2 3 5】

(封止材の作製)

各例で得られた樹脂組成物を 1 7 5 の条件で、トランスファー成形機を用いて、5 0 m m × 5 0 m m × 厚さ 2 μ m の成形物を得た。

【0 2 3 6】

(評価)

(成形性)

「封止材の作製」により得られた各例の成形物のサンプルを観察し、以下の判断基準で評価した。

10

20

30

40

50

：内部ボイド、外部ボイドともになし

：外部ボイドが観察される

×：未充填がある

【0237】

(メッキ性)

各例で得られた樹脂組成物を175の条件で成形硬化し硬化物を得た。

得られた硬化物を親水化处理した例においては、硬化物を得た後、レーザー照射前に、処理液としてジブロピレングリコールモノメチルエーテルを用いて50に加熱しながら超音波洗浄(周波数40kHz、出力110W)を5分間おこない、硬化物の表面全体をリンスした。

その後、硬化物の表面に、YAGレーザー(波長1064nm)を照射し、そのレーザー照射領域におけるメッキ付き性について、以下の判断基準で評価した。

：めっき表面にムラなし

：めっき表面に多少のムラが見えるがめっき未着部分はなし

：めっき表面にムラが見えるがめっき未着部分はなし

×：めっき表面にひどいムラが見えめっき未着部あり

【0238】

(L/S)

メッキ性の評価結果が「×」であった例以外の例について、上述のめっき付き性評価と同様に、成形物を作成し、得られた樹脂成形物の表面に対して、UVレーザーを照射し、それぞれのライン幅の回路を作成し、導通のとれたもので最も狭ピッチのものを表3中に、それぞれの例の結果として記載した。

評価水準は、 $L/S = 20$ 、 30 、 40 、 50 、 75 、 100 および $200\mu m$ の7水準とした。

【0239】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

		実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4
成分 (質量%)	無機充填材C1	65.00	66.25		
	無機充填材C2	10.00	5.00	5.00	5.00
	無機充填材C3		5.00	5.00	5.00
	無機充填材C4			66.25	
	無機充填材C5				66.25
	着色剤C1	0.30			
	カップリング剤C1	0.10			
	カップリング剤C2	0.20	0.10	0.10	0.10
	カップリング剤C3		0.20	0.20	0.20
	エポキシ樹脂C1	8.99			
	エポキシ樹脂C2		8.00	8.00	8.00
	硬化剤C1	3.99			
	硬化剤C2		4.56	4.56	4.56
	硬化促進剤C1	0.50	0.40	0.40	0.40
	硬化促進剤C2	0.07	0.04	0.04	0.04
	離型剤C1	0.20	0.25	0.25	0.25
	添加剤C1	10.00	10.00	10.00	10.00
	シリコーンC1	0.15	0.20	0.20	0.20
	低応力剤C1	0.50			
合計 (質量%)		100.00	100.00	100.00	100.00
生産方法	篩分	あり	あり	あり	あり
樹脂組成物の崩壊角 (°)		25	25	28	30
無機充填材中の1-20 μm の粒子の割合 (体積%)		78%	78%	75%	89%
親水化処理 (50°Cに加熱しながら超音波洗浄5分)		あり	あり	あり	あり
評価結果	成形性	◎	◎	◎	◎
	メッキ性	◎	◎	◎	○
	L/S ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	20/20	20/20	30/30	50/50

【0240】

表3より、各実施例で得られた樹脂組成物は、比較例で得られたものに対し、成形性、メッキ性およびL/Sの狭ピッチ化の各効果のバランスに優れていた。

【0241】

以下、参考形態の例を付記する。

A1. LASER DIRECT STRUCTURING (LDS) に用いるLDS用熱硬化性樹脂組成物であって、

(A) 熱硬化性樹脂と、

(B) 無機充填材と、

(C) 活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(D) カップリング剤と、を含み、

前記成分(A)が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される1種以上を含み、

前記成分(B)中、1 μm 以上20 μm 以下の粒径を有する粒子の割合が前記成分(B)の全体に対して40体積%以上95体積%以下である、LDS用熱硬化性樹脂組成物。

A2. 前記成分(B)の d_{10} 粒径が0.05 μm 以上3 μm 以下である、A1.に記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

A3. (E) 硬化促進剤をさらに含む、A1.またはA2.に記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

A4. 前記成分(B)がシリカを含む、A1.乃至A3.いずれか1項に記載のLDS用熱硬化性樹脂組成物。

A5. 当該LDS用熱硬化性樹脂組成物中の前記成分(B)および前記成分(C)の含

有量の合計が、当該ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物全体に対して７０質量％以上９８質量％以下である、Ａ１．乃至Ａ４．いずれか１項に記載のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物。

【０２４２】

Ｂ１． LASER DIRECT STRUCTURING (ＬＤＳ) に用いる顆粒状のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物であって、

熱硬化性樹脂と、

無機充填材と、

活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

カップリング剤と、を含み、

前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される１種以上を含み、

10

当該ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物の崩壊角が３５°以下である、ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物。

Ｂ２． 当該ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物の差角が５°以上である、Ｂ１．に記載のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物。

Ｂ３． 当該ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物の平均粒径 d_{50} が１．０ｍｍ以下である、Ｂ１．またはＢ２．に記載のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物。

Ｂ４． 前記無機充填材の平均粒径 d_{50} が１０μｍ以下である、Ｂ１．乃至Ｂ３．いずれか１項に記載のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物。

Ｂ５． 当該ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物中の前記無機充填材および前記非導電性金属化合物の含有量の合計が、当該ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物全体に対して８０質量％以上９８質量％以下である、Ｂ１．乃至Ｂ４．いずれか１項に記載のＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物。

20

【０２４３】

Ｃ１． 半導体素子の表面を覆うように前記半導体素子をＬＤＳ (LASER DIRECT STRUCTURING) 用熱硬化性樹脂組成物の硬化物により封止して封止材を形成する工程と、

前記封止材の表面の特定の部位に活性エネルギー線を照射する工程と、

前記封止材の前記表面を親水化処理する工程と、

前記封止材の表面の前記活性エネルギー線が照射された領域に金属層を選択的に形成する工程と、

30

を含み、

前記ＬＤＳ用熱硬化性樹脂組成物が、

(Ａ) 熱硬化性樹脂と、

(Ｂ) 無機充填材と、

(Ｃ) 活性エネルギー線の照射により金属核を形成する非導電性金属化合物と、

(Ｄ) カップリング剤と、を含み、

前記成分(Ａ) が、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂からなる群から選択される１種以上を含む、半導体装置の製造方法。

Ｃ２． 前記封止材の表面を親水化処理する前記工程が、活性エネルギー線を照射する前記工程の後、前記封止材の表面の前記特定の部位を親水化する工程である、Ｃ１．に記載の半導体装置の製造方法。

40

Ｃ３． 親水化処理する前記工程が、

前記封止材の前記表面に、グリコール系有機溶剤を含む処理液を適用する工程を含む、Ｃ１．またはＣ２．に記載の半導体装置の製造方法。

Ｃ４． 金属層を選択的に形成する前記工程が、

前記領域に金属を適用する工程と、

前記領域に前記金属のめっき層を成長させる工程と、

を含む、Ｃ１．乃至Ｃ３．いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

Ｃ５． 前記活性エネルギー線の波長が２４０ｎｍ以上１１００ｎｍ以下である、Ｃ１．乃至Ｃ４．いずれか１項に記載の半導体装置の製造方法。

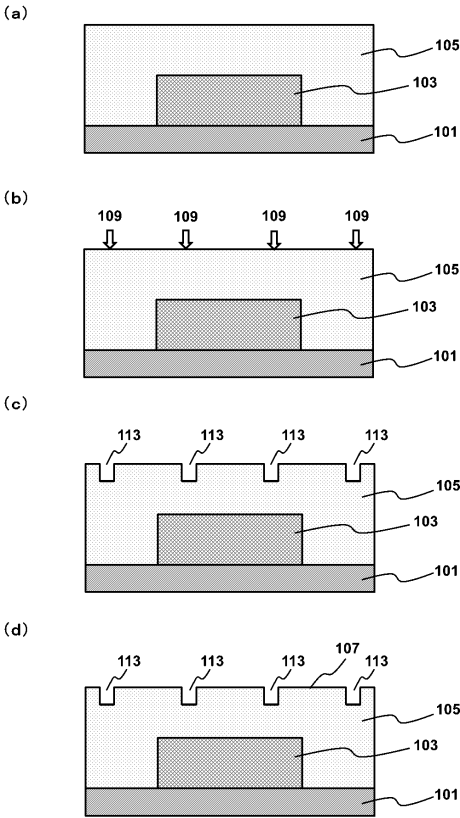
50

【 0 2 4 4 】

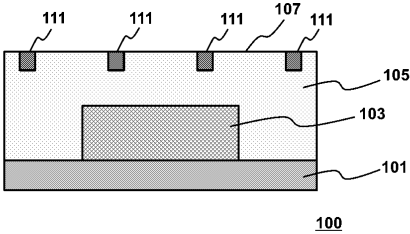
この出願は、２０１８年１２月１８日に出願された日本出願特願２０１８－２３６６０４号、２０１９年２月１５日に出願された日本出願特願２０１９－０２５８９９号および２０１９年２月１５日に出願された日本出願特願２０１９－０２５９００号を基礎とする優先権を主張し、その開示のすべてをここに取り込む。

【 図 面 】

【 図 １ 】



【 図 ２ 】



10

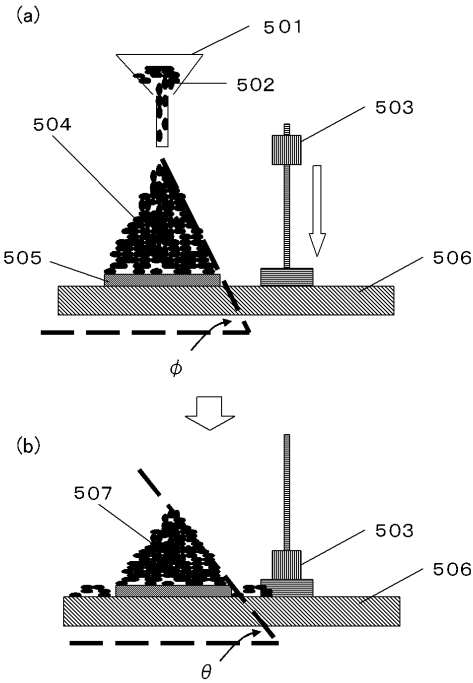
20

30

40

50

【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>C 0 8 L</i>	<i>35/00 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>35/00</i>	
<i>C 2 3 C</i>	<i>18/20 (2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>18/20</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>23/29 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>23/30</i>	<i>R</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>23/31 (2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03</i>	<i>6 1 0 L</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>1/03 (2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/10</i>	<i>C</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/10 (2006.01)</i>			

(32)優先日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 7 / 1 9 9 6 3 9 (W O , A 1)

特開 2 0 1 4 - 0 8 8 6 1 8 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 9 8 4 1 5 (J P , A)

特表 2 0 1 7 - 5 1 3 7 9 4 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 1 7 9 1 8 4 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 2 4 8 1 2 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 1 3 4 9 0 3 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 1 6 3 6 8 2 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 3 3 3 3 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4*C 0 8 K* 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8*C 2 3 C* 1 8 / 2 0*H 0 1 L* 2 3 / 2 9*H 0 5 K* 1 / 3 0、3 / 1 0