

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5581640号  
(P5581640)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G</b> 59/70	(2006.01)	CO8G	59/70
<b>CO8J</b> 5/24	(2006.01)	CO8J	5/24 CEZ
<b>B32B</b> 15/08	(2006.01)	B32B	15/08 J
<b>H05K</b> 1/03	(2006.01)	H05K	1/03 610L

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-226000 (P2009-226000)	(73) 特許権者	000002141
(22) 出願日	平成21年9月30日 (2009.9.30)		住友ベークライト株式会社
(65) 公開番号	特開2011-74175 (P2011-74175A)		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(43) 公開日	平成23年4月14日 (2011.4.14)	(72) 発明者	佐藤 康二
審査請求日	平成24年6月20日 (2012.6.20)		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	飛澤 晃彦
			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	繁田 えい子

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) シアネート樹脂、および (B) アセチルアセトナートビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムもしくはトリス(8-キノリラト)アルミニウム、および (C) エポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とするシアネート樹脂組成物。

【請求項 2】

前記シアネート樹脂組成物は、さらに (D) 無機充填材を含むものである請求項 1 に記載のシアネート樹脂組成物。

【請求項 3】

前記請求項 1 もしくは 2 のいずれかに記載のシアネート樹脂組成物を基材に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のプリプレグを少なくとも 1 枚以上重ね合わせた積層体の少なくとも片面に金属箔を有する積層板。

【請求項 5】

前記請求項 1 もしくは 2 のいずれかに記載のシアネート樹脂組成物よりなる絶縁層をフィルム上、又は金属箔上に形成してなる樹脂シート。

【請求項 6】

請求項 3 に記載のプリプレグ、請求項 4 に記載の積層板、および請求項 5 に記載の樹脂シートからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを用いて作製されるプリント配線板。

10

20

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のプリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、樹脂組成物、プリプレグ、積層板、多層プリント配線および半導体装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電子機器の高機能化等の要求に伴い、電子部品の高密度集積化、更には高密度実装化等が進んでいる。そのため、これらに使用される高密度実装対応のプリント配線板等は、従来にも増して、小型薄型化かつ高密度化が進んでいる。

特に薄型化の場合、基板自体の剛性が低いため、リフローで部品を接続する際に反りが問題となる。そのため、用いられる樹脂組成物の熱膨張率を下げ、ガラス転移温度を上昇させる方法が様々検討されている。

## 【0003】

低熱膨張率と高耐熱性とを兼ね備えた樹脂組成物として、シアネート樹脂を用いた樹脂組成物が一般に知られている（例えば、特許文献 1、2 及び 3 に記載。）。低熱膨張率と高耐熱性を十分に発現するためには、シアネート樹脂のシアネート基が完全に反応し、環状構造を形成することが必要であるが、完全に反応させるためには高温で反応させることが必要であり、低温では十分に反応が進まないことから、低熱膨張率で十分な高耐熱性を有する樹脂組成物を得ることができなかった。

## 【0004】

また、硬化触媒として、ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸錫、ジブチル錫マレート、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、アセチルア鉄等を用いることも知られているが（例えば、特許文献 4）、硬化性、その他の特性のバランスを高い水準で発現できるものはなかった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2007 - 277334 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 138075 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 59463 号公報

【特許文献 4】特開 2009 - 132886 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の目的は、シアネート基の反応を低温で促進し、得られる硬化物は、低線熱膨張であり、半田耐熱性に優れるシアネート樹脂組成物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の目的は、下記 [1] ~ [7] 項に記載の本発明により達成される。

[1] (A) シアネート樹脂、および (B) アセチルアセトナートビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムもしくはトリス(8-キノリルト)アルミニウム、および (C) エポキシ樹脂を必須成分とすることを特徴とするシアネート樹脂組成物。

[2] 前記シアネート樹脂組成物は、さらに (D) 無機充填材を含むものである [1] に記載のシアネート樹脂組成物。

[3] [1] もしくは [2] のいずれかに記載のシアネート樹脂組成物を基材に含浸させてなるプリプレグ。

10

20

30

40

50

[4][3]に記載のプリプレグを少なくとも1枚以上重ね合わせた積層体の少なくとも片面に金属箔を有する積層板。

[5][1]もしくは[2]のいずれかに記載のシアネート樹脂組成物よりなる絶縁層をフィルム上、又は金属箔上に形成してなる樹脂シート。

[6][3]に記載のプリプレグ、[4]に記載の積層板、および[5]に記載の樹脂シートからなる群より選ばれる少なくとも1つを用いて作製されるプリント配線板。

[7][6]に記載のプリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明のシアネート樹脂組成物は、低温でも硬化し、硬化物は、低線熱膨張であり、半田耐熱性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明のシアネート樹脂組成物、プリプレグ、積層板、プリント配線板、及び半導体装置について説明する。

【0010】

本発明のシアネート樹脂組成物は、ガラス繊維基材等の基材に含浸させプリプレグ、前記プリプレグを用いた積層板に用いることができる。

また、本発明のシアネート樹脂組成物は、優れた絶縁性を有することから、例えばプリント配線板の絶縁層に用いることができる。

さらに本願発明のシアネート樹脂組成物は、低線膨張であり、耐熱性、及び導体回路との密着性に優れることから、半導体装置のインターポーザとして用いることができる。

【0011】

半導体装置のプリント配線板としては、マザーボード及びインターポーザが知られている。インターポーザは、マザーボードと同様のプリント配線板であるが、半導体素子（ベアチップ）又は半導体パッケージとマザーボードの間に介在し、マザーボード上に搭載される。

インターポーザは、マザーボードと同様に、半導体パッケージを実装する基板として用いても良いが、マザーボードと異なる特有の使用方法としては、パッケージ基板又はモジュール基板として用いられる。

【0012】

パッケージ基板とは、半導体パッケージの基板としてインターポーザが用いられるという意味である。半導体パッケージには、半導体素子をリードフレーム上に搭載し、両者をワイヤボンディングで接続し、樹脂で封止するタイプと、インターポーザをパッケージ基板として用い、半導体素子を当該インターポーザ上に搭載し、両者をワイヤボンディング等の方法で接続し、樹脂で封止するタイプとがある。

【0013】

次に本発明のシアネート樹脂組成物について詳細を説明する。

【0014】

本発明のシアネート樹脂組成物は、(A)シアネート樹脂、および(B)アルミニウム錯体を必須成分とする。このことにより、低温でも硬化反応が促進され、得られる硬化物は、低熱膨張率であり、耐熱性に優れる。

【0015】

また前記シアネート樹脂組成物は、さらに(C)エポキシ樹脂を含んでもよい。

このことによりプリント配線板等に用いられた場合、導体回路との密着性に優れる。

さらに、前記シアネート樹脂組成物は、(D)無機充填材を含んでもよい。このことにより更に硬化物の熱膨張率を下げることができ、また弾性率を高くすることもできる。

【0016】

10

20

30

40

50

前記(A)シアネート樹脂は、特に限定されないが、例えば、ハロゲン化シアン化合物とフェノール類とを反応させ、必要に応じて加熱等の方法でプレポリマー化することにより得ることができる。また、このようにして調製された市販品を用いることもできる。これにより、得られるシアネート樹脂組成物の硬化物の線熱膨張を下げることができ、また耐熱性に優れるものとなる。さらに難燃性をより向上させることができる。

【0017】

前記(A)シアネート樹脂の種類としては特に限定されないが、例えば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂などを挙げることができる。

10

【0018】

前記(A)シアネート樹脂は、分子内に2個以上のシアネート基(-O-CN)を有することが好ましい。例えば、2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)イソプロピリデン、1,1'-ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(4-シアナト-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,3-ビス(4-シアナトフェニル-1-(1-メチルエチリデン))ベンゼン、ジシクロペンタジエン型シアネートエステル、フェノールノボラック型シアネートエステル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、1,1,1-トリス(4-シアナトフェニル)エタン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、およびフェノールのノボラック型、クレゾールノボラック型の多価フェノール類とハロゲン化シアンとの反応で得られるシアネート樹脂等が挙げられる。これらの中で、フェノールノボラック型シアネート樹脂が難燃性、および低熱膨張性に優れ、2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)イソプロピリデン、およびジシクロペンタジエン型シアネートエステルが架橋密度の制御、および耐湿信頼性に優れている。特に、フェノールノボラック型シアネート樹脂が低熱膨張性の点から好ましい。また、更に他のシアネート樹脂を1種類あるいは2種類以上併用したりすることもでき、特に限定されない。

20

【0019】

前記(A)シアネート樹脂は、単独で用いてもよいし、重量平均分子量の異なるシアネート樹脂を併用したり、前記シアネート樹脂とそのプレポリマーとを併用したりすることもできる。

30

前記プレポリマーは、通常、前記シアネート樹脂を加熱反応などにより、例えば3量化することで得られるものであり、樹脂組成物の成形性、流動性を調整するために好ましく使用されるものである。

前記プレポリマーは、特に限定されないが、例えば3量化率が20~50重量%のプレポリマーを用いた場合、良好な成形性、流動性を発現できる。

【0020】

前記(A)シアネート樹脂の含有量は、特に限定されないが、シアネート樹脂組成物全体の1~50重量%であることが好ましい。さらに好ましくは3~30重量%である。これにより、シアネート樹脂は、効果的に耐熱性、および難燃性を発現させることができる。シアネート樹脂の含有量が前記下限値未満であると熱膨張性が大きくなり、耐熱性が低下する場合があります。前記上限値を超えると樹脂組成物を用いたプリプレグの強度が低下する場合があります。シアネート樹脂の含有量は、特に好ましくはシアネート樹脂組成物の中に5~25重量%である。

40

【0021】

前記(B)アルミニウム錯体は、特に限定されないが、3価のアルミニウム錯体が好ましい。1価、及び2価のアルミニウム錯体に比べ、保存安定性に優れる。

【0022】

前記(B)アルミニウム錯体の配位子は、特に限定されないが、例えば、ナフテン酸、ア

50

セチルアセトナート、エチレンジアミン、ピペリジン、シクロヘキサンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、シクロヘキサジアミン、グリシン、トリグリシン、ナフチジリン、フェナントロリン、ペンタンジアミン、ピリジン、サリチル酸、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ポリフィリン、チオ尿素錯体等が挙げられる。

これらの中でも、アセチルアセトナートが好ましい。

#### 【0023】

前記(C)エポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂(4,4'-シクロヘキシジエンビスフェノール型エポキシ樹脂)、ビスフェノールP型エポキシ樹脂(4,4'-(1,4)-フェニレンジイソプリジエン)ビスフェノール型エポキシ樹脂)、ビスフェノールM型エポキシ樹脂(4,4'-(1,3-フェニレンジイソプリジエン)ビスフェノール型エポキシ樹脂)等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルジメチレン型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタンノボラック型エポキシ樹脂、1,1,2,2-(テトラフェノール)エタンのグリシジルエーテル類、3官能、または4官能のグリシジルアミン類、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のアリーラルキレン型エポキシ樹脂、ナフトレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、異なる重量平均分子量を有する2種類以上を併用もでき、1種類または2種類以上と、それらのプレポリマーを併用することもできる。

これら(C)エポキシ樹脂の中でも特に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これにより、吸湿半田耐熱性が向上し、ガラス転移温度が高くなる。

#### 【0024】

前記(C)エポキシ樹脂の含有量は、特に限定されないが、前記樹脂組成物全体の5重量%以上、50重量%以下とすることが好ましい。含有量が前記下限値未満であると樹脂組成物の硬化性が低下したり、当該樹脂組成物より得られるプリプレグ、または多層プリント配線板の耐湿性が低下したりする場合がある。また、前記上限値を超えるとプリプレグ、または多層プリント配線板の線熱膨張率が大きくなったり、耐熱性が低下したりする場合がある。前記エポキシ樹脂の含有量は、好ましくは樹脂組成物全体の10重量%以上、40重量%以下である。

#### 【0025】

前記(C)エポキシ樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量 $1.0 \times 10^2$ 以上、 $2.0 \times 10^4$ 以下が好ましい。重量平均分子量が前記下限値未満であると絶縁樹脂層の表面にタック性が生じる場合があり、前記上限値を超えると半田耐熱性が低下する場合がある。重量平均分子量を前記範囲内とすることにより、これらの特性のバランスに優れたものとすることができる。

前記エポキシ樹脂の重量平均分子量は、例えばGPCで測定することができる。

#### 【0026】

前記(D)無機充填材は、特に限定されないが、例えばタルク、焼成クレー、未焼成クレー、マイカ、ガラス等のケイ酸塩、酸化チタン、アルミナ、シリカ、溶融シリカ等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩または亜硫酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化炭素等の窒化物、チタン酸ストロンチウム、

10

20

30

40

50

チタン酸バリウム等のチタン酸塩等を挙げることができる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併用することもできる。これらの中でも、低熱膨張性、および絶縁信頼性の点で特にシリカが好しく、更に好ましくは、球状の熔融シリカである。また、耐燃性の点で、水酸化アルミニウムが好ましい。

#### 【0027】

前記(D)無機充填材の粒径は、特に限定されないが、平均粒子径が単分散の無機充填材を用いることもできるし、平均粒子径が多分散の無機充填材を用いることができる。さらに平均粒子径が単分散及び/または、多分散の無機充填材を1種類または2種類以上併用したりすることもできる。これらの中でも、多層プリント配線板の導体回路幅と導体回路間の幅(L/S)が15/15 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、絶縁信頼性の観点から、平均粒径1.2 $\mu\text{m}$ 以下0.1 $\mu\text{m}$ 以上で且つ5 $\mu\text{m}$ 以上の粗粒カットされたものが好ましい。L/Sが15 $\mu\text{m}$ 以上の場合は、平均粒径が5 $\mu\text{m}$ 以下0.2 $\mu\text{m}$ 以上で且つ20 $\mu\text{m}$ 以上の粗粒が0.1%以下であることが好ましい。平均粒径が、前記下限値未満であると、流動性が著しく悪化し成形性が低下したりする。また、前記上限値を超えると、導体回路の絶縁性が低下したりする場合がある。尚、平均粒子径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(島津製作所SALD-7000等の一般的な機器)を用いて測定することができる。

10

#### 【0028】

前記(D)無機充填材の含有量は、特に限定されないが、前記シアネート樹脂組成物全体の40~80重量%が好ましく、60~75重量%が好ましい。含有量が前記範囲内であると、特にプリプレグの含浸性、および成形性に優れる。

20

#### 【0029】

次に、プリプレグについて説明する。

#### 【0030】

本発明のプリプレグは、前記シアネート樹脂組成物を基材に含浸させてなるものである。これにより、耐熱性等の各種特性に優れたプリプレグを得ることができる。

本発明のプリプレグで用いる基材としては、例えばガラス繊維、ガラス不織布等のガラス繊維基材、あるいはガラス以外の無機化合物を成分とする繊維又は不織布等の無機繊維基材、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂等の有機繊維で構成される有機繊維基材等が挙げられる。これら基材の中でも強度、吸水率の点でガラス繊維に代表されるガラス繊維基材が好ましい。

30

#### 【0031】

前記シアネート樹脂組成物を前記基材に含浸させる方法は、例えば、溶剤を用いシアネート樹脂組成物を樹脂ワニスにし、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法、各種コーターにより塗布する方法、スプレーにより吹き付ける方法等が挙げられる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する樹脂組成物の含浸性を向上することができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常含浸塗布設備を使用することができる。

#### 【0032】

前記樹脂ワニスに用いられる溶媒は、前記シアネート樹脂組成物に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒としては、例えばN-メチルピロリドン等が挙げられる。

40

前記樹脂ワニス中の固形分は、特に限定されないが、前記シアネート樹脂組成物の固形分40~85重量%が好ましく、特に65~80重量%が好ましい。これにより、樹脂ワニスの基材への含浸性を更に向上できる。

前記基材に前記シアネート樹脂組成物を含浸させ、所定温度、例えば80~200で乾燥させることによりプリプレグを得ることができる。

#### 【0033】

次に、樹脂シートについて説明する。

50

前記シアネート樹脂組成物を用いた樹脂シートは、前記樹脂ワニスからなる絶縁層をキャリアフィルム、又は金属箔上に形成することにより得られる。

【0034】

前記樹脂ワニス中のシアネート樹脂組成物の含有量は、特に限定されないが、45～85重量%が好ましく、特に65～80重量%が好ましい。

【0035】

次に前記樹脂ワニスを、各種塗工装置を用いて、キャリアフィルム上または金属箔上に塗工した後、これを乾燥する。または、樹脂ワニスをスプレー装置によりキャリアフィルムまたは金属箔に噴霧塗工した後、これを乾燥する。これらの方法により樹脂シートを製作することができる。

10

【0036】

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

前記キャリアフィルムは、キャリアフィルムに絶縁層を形成するため、取扱いが容易であるものを選択することが好ましい。また、樹脂シートの絶縁層を内層回路基板面に積層後、キャリアフィルムを剥離することから、内層回路基板に積層後、剥離が容易であるものであることが好ましい。したがって、前記キャリアフィルムは、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂などの耐熱性を有した熱可塑性樹脂フィルムなどを用いることが好ましい。これらキャリアフィルムの中でも、ポリエステルで構成されるフィルムが最も好ましい。これにより、絶縁層から適度な強度で剥離することが容易となる。

20

【0037】

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

【0038】

前記金属箔は、前記キャリアフィルム同様、内層回路基板に樹脂シートを積層後、剥離して用いても良いし、また、金属箔をエッチングし導体回路として用いても良い。前記金属箔は、特に限定されないが、例えば、銅及び/又は銅系合金、アルミ及び/又はアルミ系合金、鉄及び/又は鉄系合金、銀及び/又は銀系合金、金及び金系合金、亜鉛及び亜鉛系合金、ニッケル及びニッケル系合金、錫及び錫系合金等の金属箔などを用いることができる。

30

【0039】

前記金属箔の厚さは、特に限定されないが、0.1 $\mu\text{m}$ 以上、70 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらには1 $\mu\text{m}$ 以上35 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは1.5 $\mu\text{m}$ 以上18 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。前記金属箔の厚さが上記下限値未満であると、金属箔の傷つきピンホールの発生し、金属箔をエッチングし導体回路として用いて場合、回路パターン成形時のメッキバラツキ、回路断線、エッチング液やデスミア液等の薬液の染み込みなどが発生する恐れがあり、前記上限値を超えると、金属箔の厚みバラツキが大きくなったり、金属箔粗化面の表面粗さバラツキが大きくなったりする場合がある。

40

【0040】

また、前記金属箔は、キャリア箔付き極薄金属箔を用いることもできる。キャリア箔付き極薄金属箔とは、剥離可能なキャリア箔と極薄金属箔とを張り合わせた金属箔である。キャリア箔付き極薄金属箔を用いることで前記絶縁層の両面に極薄金属箔層を形成できることから、例えば、セミアディティブ法などで回路を形成する場合、無電解メッキを行うことなく、極薄金属箔を直接給電層として電解メッキすることで、回路を形成後、極薄銅箔をフラッシュエッチングすることができる。キャリア箔付き極薄金属箔を用いることによ

50

って、厚さ10 μm以下の極薄金属箔でも、例えばプレス工程での極薄金属箔のハンドリング性の低下や、極薄銅箔の割れや切れを防ぐことができる。前記極薄金属箔の厚さは、0.1 μm以上10 μm以下が好ましい。さらに、0.5 μm以上5 μm以下が好ましく、さらに1 μm以上3 μm以下が好ましい。前記極薄金属箔の厚さが前記下限値未満であると、キャリア箔を剥離後の極薄金属箔の傷つき、極薄金属箔のピンホールの発生、ピンホールの発生による回路パターン成形時のメッキバラツキ、回路配線の断線、エッチング液やデスミア液等の薬液の染み込みなどが発生する恐れがあり、前記上限値を超えると、極薄金属箔の厚みバラツキが大きくなったり、極薄金属箔粗化面の表面粗さのバラツキが大きくなったりする場合がある。

【0041】

次に、積層板について説明する。

【0042】

本発明の積層板は、上述のプリプレグを少なくとも1枚成形してなるものである。これにより、優れた耐熱性と密着性を有し、誘電率や誘電正接が低い積層板を得ることができる。

【0043】

プリプレグ1枚のときは、その上下両面もしくは片面に金属箔あるいはキャリアフィルムを重ねる。

また、プリプレグを2枚以上積層することもできる。プリプレグ2枚以上積層するときは、積層したプリプレグの最も外側の上下両面もしくは片面に金属箔あるいはフィルムを重ねる。尚、積層板に用いる金属箔あるいはキャリアフィルムは、前記樹脂シートに用いるものを用いることができる。

【0044】

次に、プリプレグと金属箔、及び/またはキャリアフィルムとを重ねたものを加熱、加圧して成形することで積層板を得ることができる。

前記加熱する温度は、特に限定されないが、150～240 が好ましく、特に180～220 が好ましい。

また、前記加圧する圧力は、特に限定されないが、2～5 MPaが好ましく、特に2.5～4 MPaが好ましい。

【0045】

次に、プリント配線板について説明するが、プリント配線板の製造方法は特に限定されるものでない。例えば、以下のように製造することができる。

【0046】

前記で得られた両面に銅箔を有する積層板を用意し、ドリル等によりスルーホールを形成し、メッキにより前記スルーホールを充填した後、積層板の両面に、エッチング等により所定の導体回路(内層回路)を形成し、導体回路を黒化処理等の粗化処理することにより内層回路基板を作製する。

【0047】

本発明のシアネート樹脂組成物を用いた場合、従来に比べ微細スルーホールを歩留まり良く形成することができ、また従来にスルーホール形成後の壁の凹凸が非常に小さなものとなる。

【0048】

次に内層回路基板の上下面に、前述した樹脂シート、または前述したプリプレグを形成し、加熱加圧成形する。

具体的には、前記樹脂シート、またはプリプレグと内層回路基板とを合わせて、真空加圧式ラミネーター装置などを用いて真空加熱加圧成形させる。その後、熱風乾燥装置等で加熱硬化させることにより内層回路基板上に絶縁層を形成することができる。

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

10

20

30

40

50

分間で実施することができる。

【0049】

または、前記樹脂シート、またはプリプレグを内層回路基板に重ね合わせ、これを平板プレス装置などを用いて加熱加圧成形することにより内層回路基板上に絶縁層を形成することもできる。

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

【0050】

上述した方法にて得られた積層体は、絶縁層表面を過マンガン酸塩、重クロム酸塩等の酸化剤などにより粗化处理した後、金属メッキにより新たな導電配線回路を形成することができる。

10

【0051】

本発明のシアネート樹脂組成物を用いた場合、従来に比べ微細配線加工に優れ、導体回路を形成した際の導体幅(ライン)、及び導体間(スペース)が非常に狭い配線を歩留まり良く形成することができる。

【0052】

その後、前記絶縁層を加熱することにより硬化させる。硬化させる温度は、特に限定されないが、例えば、150～240の範囲で硬化させることができる。好ましくは180～220で硬化させることである。

次に、絶縁層に、炭酸レーザー装置を用いて開口部を設け、電解銅めっきにより絶縁層表面に外層回路形成を行い、外層回路と内層回路との導通を図る。なお、外層回路には、半導体素子を実装するための接続用電極部を設ける。

20

その後、最外層にソルダーレジストを形成し、露光・現像により半導体素子を実装できるよう接続用電極部を露出させ、ニッケル金メッキ処理を施し、所定の大きさに切断し、多層プリント配線板を得ることができる。

【0053】

本発明のシアネート樹脂組成物を用いた場合、ニッケル金メッキの際に従来のエポキシ樹脂組成物を用いた場合に比べ、絶縁層にニッケル金メッキが残ることがないため、電気信頼性に優れる。

【0054】

30

次に、半導体装置について説明する。

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

【実施例】

40

【0055】

以下、実施例および比較例にあり、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0056】

(参考例1)

1. 樹脂ワニスの調製

ノボラック型シアネート樹脂(ロンザジャパン株式会社製、プリマセットPT-30)2

2.0重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製N-690)13.0重量%、無機充填剤として球状シリカ(平均粒子径1μm)65.0重量%、トリス(アセチルアセトナ-ト)アルミニウム0.11重量%に固形分が78%と

50

なるようにメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンと混合し、樹脂ワニスを得た。

【0057】

#### 2. プリプレグの作製

上記により調製した樹脂ワニスを基材に含浸して、150 で5分間乾燥させて、0.1 mmのプリプレグを得た。

【0058】

#### 3. 積層板の作製

上記により作成したプリプレグの両面に厚み12 μmの銅箔(三井金属製3EC-M3VLP)を重ねあわせて、220、3MPaで加熱加圧成型し、0.1 mmの銅箔を両面に有する積層板を得た。

積層板の厚みは、0.4 mmであった。

【0059】

#### 4. プリント配線板の作製

前記で得られた積層板に、0.1 mmのドリルビットを用いてスルーホール加工を行った後、メッキによりスルーホールを充填した。さらに、両面をエッチングにより回路形成し、内層回路基板として用いた。前記内層回路基板の表裏に、前記で得られたプリプレグを重ね合わせ、これを、真空加圧式ラミネーター装置を用いて、温度100、圧力1MPaにて真空加熱加圧成形させた。これを、熱風乾燥装置にて170 で60分間加熱し硬化させて、積層体を得た。

【0060】

次に、表面の電解銅箔層に黒化処理を施した後、炭酸ガスレーザーで、層間接続用の60 μmのビアホールを形成した。次いで、70 の膨潤液(アトテックジャパン社製、スウェリングディップ セキュリガント P)に5分間浸漬し、さらに80 の過マンガン酸カリウム水溶液(アトテックジャパン社製、コンセントレート コンパクト CP)に15分浸漬後、中和してビアホール内のデスマリア処理を行った。次に、フラッシュエッチングにより電解銅箔層表面を1 μm程度エッチングした後、無電解銅メッキを厚さ0.5 μmで行い、電解銅メッキ用レジスト層を厚さ18 μm形成しパターン銅メッキし、温度200 時間60分加熱してポストキュアした。次いで、メッキレジストを剥離し全面をフラッシュエッチングして、L/S=20/20 μmのパターンを形成した。

最後に回路表面にソルダーレジスト(太陽インキ社製PSR4000/AUS308)を厚さ20 μm形成しプリント配線板を得た。

【0061】

#### 5. 半導体装置の製造

半導体装置の製造に用いるプリント配線板は、前記で得られたプリント配線板であって、半導体素子の半田バンプ配列に相当するニッケル金メッキ処理が施された接続用電極部を配したものを50 mm×50 mmの大きさに切断し使用した。半導体素子(TEGチップ、サイズ15 mm×15 mm、厚み0.8 mm)は、Sn/Pb組成の共晶で形成された半田バンプを有し、半導体素子の回路保護膜はポジ型感光性樹脂(住友ベークライト社製CRC-8300)で形成されたものを使用した。半導体装置の組み立ては、まず、半田バンプにフラックス材を転写法により均一に塗布し、次にフリップチップボンダー装置を用い、多層プリント配線板上に加熱圧着により搭載した。次に、IRリフロー炉で半田バンプを溶融接合した後、液状封止樹脂(住友ベークライト社製、CRP-4152S)を充填し、液状封止樹脂を硬化させることで半導体装置を得た。尚、液状封止樹脂の硬化条件は、温度150、120分の条件であった。

【0062】

(参考例2)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムを0.15重量部とした以外は、参考例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

【0063】

10

20

30

40

50

## (参考例 3)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムを0.06重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

【0064】

## (参考例 4)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりにトリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムを0.14重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

10

【0065】

## (実施例 5)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりにアセチルアセトナートビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムを0.13重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

【0066】

## (実施例 6)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりにトリス(8-キノリラト)アルミニウムを0.16重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

20

【0067】

## (参考例 7)

2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)イソプロピリデン(ハンツマン株式会社製、B-40S、3量化率40%)22.0重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製 N-690)13.0重量%、無機充填剤として球状シリカ(平均粒子径1 $\mu$ m)65.0重量%、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム0.06重量%に固形分が78%となるようにメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンと混合し、樹脂ワニスを得た。

30

【0068】

## (比較例 1)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりにトリス(アセチルアセトナート)コバルト(III)を0.12重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

【0069】

## (比較例 2)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりにビス(アセチルアセトナート)亜鉛(II)を0.09重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

40

【0070】

## (比較例 3)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりに塩化アルミニウムを0.11重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

【0071】

## (比較例 4)

トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムの代わりに2-フェニルイミダゾール(日本合成化学社製)を0.09重量部とした以外は、参考例 1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ、樹脂シート、積層板、プリント配線板、及び半導体装置を得た。

50

【 0 0 7 2 】

各実施例および参考例および比較例により得られた樹脂ワニス、プリプレグ、積層板、プリント配線板、半導体装置について、次の各評価を行った。その評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

項目	参考例1	参考例2	参考例3	実施例4	実施例5	実施例6	参考例7
配合量 (重量部)	ノボラック型シアネート樹脂	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
	2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)イソプロピリデン クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム	0.11	0.15	0.06			0.06
	トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム				0.14		
	アセチルアセトナートビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム					0.13	
	トリス(8-キノリト)アルミニウム						0.16
	溶解シカ	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
積層板特性	(1)ガラス転移温度(℃)	257	261	260	257	257	237
	(2)半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	(3)吸水率(%)	1.1	1.1	1.0	1.2	1.1	1.3
	(4)ピール強度(kN/m)	0.74	0.72	0.71	0.67	0.69	0.67
	(5)反応率(%)	100	100	99	99	99	100
項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4			
配合量 (重量部)	ノボラック型シアネート樹脂	22.0	22.0	22.0	22.0		
	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂						
	トリス(アセチルアセトナート)コバルト	0.11	0.15	0.06			
	ビス(アセチルアセトナート)亜鉛				0.14		
	塩化アルミニウム						
	2-フェニルイミダゾール						
	溶解シカ	65.0	65.0	65.0	65.0		
積層板特性	(1)ガラス転移温度(℃)	265	263	248	244		
	(2)半田耐熱性	膨れあり	膨れあり	異常なし	異常なし		
	(3)吸水率(%)	1.6	1.6	1.0	1.2		
	(4)ピール強度(kN/m)	0.71	0.72	0.63	0.70		
	(5)反応率(%)	100	100	91	94		

10

20

【 0 0 7 4 】

(評価方法)

前記評価は、以下の方法により行った。

【 0 0 7 5 】

(1) ガラス転移温度

前記で得られた両面に銅箔を有する積層板の銅箔を全面エッチングし、所定のサイズの試料を切り出し、DMA装置(TAインスツルメント社製DMA 2980)を用いて5 / 分の割合で昇温しながら、周波数1 Hzの歪みを与えて動的粘弾性の測定を行った。ガラス転移温度は、tan δが最大値を示す温度とした。

【 0 0 7 6 】

(2) 半田耐熱性

得られた積層板を50 mm x 50 mmにグラインダーソーでカットした後、エッチングにより銅箔を1 / 4だけ残した試料を作製し、JIS C 6481に準拠して測定した。測定は、121℃、100%、2時間、PCT吸湿処理を行った後に、288℃の半田槽に30秒間浸漬した後で外観の異常の有無を調べた。

【 0 0 7 7 】

(3) 吸水率

吸水率は、得られた積層板を50 mm x 50 mmにグラインダーソーでカットした後、全面をエッチングしたサンプルで、JIS C 6481に準拠して測定した。測定は、130℃、2時間オープン中で乾燥させた後の重量を測定し、121℃、100%、2時間吸湿処理を行った後に重量を測定し、その差を吸湿量として、吸水率を求めた。

【 0 0 7 8 】

(4) ピール強度

前記実施例、及び比較例で得られた厚さ0.4 mmの両面銅張積層板から100 mm x 2

30

40

50

0 mmの試験片を作製し、23におけるピール強度を測定した。

尚、ピール強度の測定は、JIS C 6481に準拠して行った。

【0079】

(5) 反応率

反応率は、DSC装置(TAインストルメント社製示差走査熱量測定DSC2920)を用い測定することにより求めた。

未反応のシアネート樹脂組成物と、シアネート樹脂組成物の硬化物の双方についてDSCの反応による発熱ピークの面積を比較することにより、次式(I)により求めた。なお、測定は昇温速度10 /分、窒素雰囲気下で行った。

反応率(%) = (1 - シアネート樹脂組成物の硬化物の反応ピークの面積 / 未反応のシアネート樹脂組成物の反応ピーク面積) × 100 (I)

ここで、未反応のシアネート樹脂組成物の硬化物の発熱ピークは、本発明の実施例および比較例の樹脂組成物からなるワニス基材に含浸し、40 で10分風乾後、40 、1 kPaの真空下、1時間で、溶剤を除去したものを試料として、DSC測定を行った際に得られた発熱ピークである。

シアネート樹脂組成物の硬化物の発熱ピークは、前記実施例および比較例の両面銅張積層板の銅箔をエッチングし、表面より樹脂を削り取ったものを試料としてDSC測定を行った際の発熱ピークである。

【0080】

表1から明らかかなように、実施例1~7は、いずれもシアネート樹脂およびアルミニウム錯体を必須成分とすることを特徴とする本発明のシアネート樹脂組成物を用いた積層板であり半田耐熱性、その他の性能に優れていた。

【0081】

これに対し、アルミニウム錯体の代わりに異なる金属錯体を触媒として用いた比較例1および2は、吸水率が大きく、また半田耐熱性試験において、膨れが発生した。

【0082】

また、アルミニウム錯体の代わりに、無機アルミニウム化合物を触媒として用いた比較例3は、反応率の結果から、反応が十分でなく、220 で180分のプレス条件では、成形できないことが分かった。

【0083】

また、アルミニウム錯体の代わりに、イミダゾール化合物を触媒として用いた比較例4は、反応率の結果から、反応が十分でなく、220 で180分のプレス条件では、成形できないことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明のシアネート樹脂組成物は、低線熱膨張であり、半田耐熱性に優れるのでにより薄型で高性能が要求されるインターポーザ、半導体装置に有用に用いることができる。

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-009004(JP,A)  
国際公開第2009/028224(WO,A1)  
特開2007-308683(JP,A)  
特開2007-238744(JP,A)  
特開2003-253125(JP,A)  
特開平01-043527(JP,A)  
特開昭55-043130(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 59、73  
C08K  
C08L