

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4983341号  
(P4983341)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

**B 3 2 B** 15/08 (2006. 01)**H 0 5 K** 3/46 (2006. 01)**H 0 5 K** 1/03 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 N

H 0 5 K 3/46 T

H 0 5 K 1/03 6 1 0 Q

H 0 5 K 3/46 G

H 0 5 K 3/46 N

請求項の数 14 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-91395 (P2007-91395)  
 (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007. 3. 30)  
 (65) 公開番号 特開2008-246858 (P2008-246858A)  
 (43) 公開日 平成20年10月16日 (2008. 10. 16)  
 審査請求日 平成21年9月30日 (2009. 9. 30)

(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  
 (72) 発明者 大東 範行  
 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 奥野 剛規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、多層プリント配線板の製造方法および半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0 μmの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔の電解銅箔層上に多層プリント配線板の絶縁層となる樹脂組成物を積層して得られ、

前記樹脂組成物は、熱硬化性樹脂及び無機充填材を含むものであり、

前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂及びシアネートエステル樹脂を含むものであり、

前記無機充填材はシリカを含むものである銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項 2】

前記無機充填材は、タルクを含む請求項 1 に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項 3】

前記無機充填材は、金属水酸化物を含む請求項 1 又は 2 に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項 4】

前記無機充填材は、予め表面処理された球状シリカを含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項 5】

前記予め表面処理された球状シリカは、全無機充填材中の5～50重量%である請求項 4 に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項 6】

10

20

前記予め表面処理された球状シリカの表面処理剤が、官能基含有シラン類、環状オリゴシロキサン類、オルガノハロシラン類、およびアルキルシラザン類からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物である請求項4または5に記載の銅箔付き絶縁シート。

【請求項7】

前記官能基含有シラン類が、エポキシシラン、(メタ)アクリルシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、ビニルシラン、イソシアネートシラン、ウレイドシラン、(5-ノルボルネン-2-イル)アルキルシラン、およびフェニルシランからなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物である請求項6に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項8】

前記樹脂組成物は、さらにリン含有エポキシ、縮合リン酸エステル、有機リン化合物、およびモリブデン酸亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の難燃剤を含むものである請求項1ないし7のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

10

【請求項9】

前記樹脂組成物は、さらにヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、クマリン系、およびホスフィン系、からなる群から選ばれる少なくとも1種類の酸化防止剤及び／または紫外線吸収剤を含むものである請求項1ないし8のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

【請求項10】

請求項1ないし9のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シートを、内層回路板の内層回路パターンが形成された面に重ね合わせて積層する絶縁層形成工程と、前記絶縁層をレーザー照射により開孔する工程と、導体回路層を形成する工程とを含む多層プリント配線板の製造方法。

20

【請求項11】

銅箔付き絶縁樹脂シートを、内層回路板の内層回路パターンが形成された面に重ね合わせて積層する絶縁層形成工程は、真空下で加熱加圧ラミネートを用いて行う工程である請求項10に記載の多層プリント配線板の製造方法。

【請求項12】

前記絶縁層をレーザー照射により開孔する工程は、銅箔のキャリア箔層を剥離した状態で、かつ電解銅箔層表面はレーザーエネルギーの吸収性がある処理を施した状態である請求項10または11に記載の多層プリント配線板の製造方法。

30

【請求項13】

請求項10ないし12のいずれか1項に記載の製造方法により得られる多層プリント配線板。

【請求項14】

請求項13に記載の多層プリント配線板にチップ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、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、多層プリント配線板の製造方法および半導体装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高速伝送化・小型化・軽量化の要求が高まる中でプリント配線板の高密度集積化が進んでいる。そのため、プリント配線板の層間部分のみをビアホール(VH)で接続しながら配線を積み重ねるビルドアッププロセスが多く採用されている。中でも、樹脂付き銅箔を用いたプロセスが主流となっている。しかし、現状では厚みが9~18μmの銅箔を用いるため微細配線回路形成には制約があった。(特許文献1、2)次に、セミアディティブ法によるビルドアッププロセスが微細配線回路形成可能であるため注目されている。このセミアディティブ法は、絶縁層の表面にレーザー等でVHを形成した後

50

、VHのスミアをプラズマ処理や化学処理により除去すると共に続く無電解銅メッキとの密着性を向上させることができる。(特許文献3、4、5)しかしながら、樹脂表面に全体に無電解メッキ用の触媒であるPdが付着するため微細配線回路間の絶縁信頼性が低下するという問題があった。また、化学処理による樹脂表面の粗化は制御が難しく薬液の選定および条件の検討が必要であるなど汎用性に乏しく、高周波対応のため更に微細粗化を行うと密着性が低下する等の問題があった。そのため、微細配線回路形成性、高周波特性、および絶縁層との密着性に優れた銅箔付き絶縁樹脂シートが必要とされている。

#### 【0003】

【特許文献1】特開平7-224252号公報

【特許文献2】特開2002-299834号公報

【特許文献3】特開2001-181375号公報

【特許文献4】特開2001-196743号公報

【特許文献5】特開2005-285540号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

本発明の目的は、前記多層プリント配線板の絶縁層を形成した場合に、絶縁層との密着性に優れた銅箔付き絶縁樹脂シートを提供する。また、加工性に優れる銅箔付き絶縁樹脂シート、並びに、前記絶縁樹脂シートを用いた薄型で微細配線回路形成が可能な多層プリント配線板およびその製造方法、更には前記多層プリント配線板を用いた信頼性に優れる半導体装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

このような目的は、以下の[1]～[14]に記載の本発明により達成される。

[1] 剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0μmの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔の電解銅箔層上に多層プリント配線板の絶縁層となる樹脂組成物を積層して得られ、

前記樹脂組成物は、熱硬化性樹脂及び無機充填材を含むものであり、

前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂及びシアネートエステル樹脂を含むものであり、

前記無機充填材はシリカを含むものである銅箔付き絶縁樹脂シート。

[2] 前記無機充填材は、タルクを含む[1]項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

[3] 前記無機充填材は、金属水酸化物を含む[1]又は[2]項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

[4] 前記無機充填材は、予め表面処理された球状シリカを含む[1]ないし[3]項のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

[5] 前記予め表面処理された球状シリカは、全無機充填材中の5～50重量%である[4]項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

[6] 前記予め表面処理された球状シリカの表面処理剤が、官能基含有シラン類、環状オリゴシロキサン類、オルガノハロシラン類、およびアルキルシラザン類からなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物である[4]または[5]項に記載の銅箔付き絶縁シート。

[7] 前記官能基含有シラン類が、エポキシシラン、(メタ)アクリルシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、ビニルシラン、イソシアネートシラン、ウレイドシラン、(5-ノルボルネン-2-イル)アルキルシラン、およびフェニルシランからなる群から選ばれる少なくとも1種類の化合物である[6]項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

[8] 前記樹脂組成物は、さらにリン含有エポキシ、縮合リン酸エステル、有機リン化合物、およびモリブデン酸亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の難燃剤を含むものである[1]ないし[7]項のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

[9] 前記樹脂組成物は、さらにヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、クマリン系、およびホスフィン系、からなる群から選

10

20

30

40

50

ばれる少なくとも1種類の酸化防止剤及び／または紫外線吸収剤を含むものである〔1〕ないし〔8〕項のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シート。

〔10〕〔1〕ないし〔9〕項のいずれか1項に記載の銅箔付き絶縁樹脂シートを、内層回路板の内層回路パターンが形成された面に重ね合わせて積層する絶縁層形成工程と、前記絶縁層をレーザー照射により開孔する工程と、導体回路層を形成する工程とを含む多層プリント配線板の製造方法。

〔11〕銅箔付き絶縁樹脂シートを、内層回路板の内層回路パターンが形成された面に重ね合わせて積層する絶縁層形成工程は、真空中で加熱加圧ラミネートを用いて行う工程である〔10〕項に記載の多層プリント配線板の製造方法。

〔12〕前記絶縁層をレーザー照射により開孔する工程は、銅箔のキャリア箔層を剥離した状態で、かつ電解銅箔層表面はレーザーエネルギーの吸収性がある処理を施した状態である〔10〕又は〔11〕項に記載の多層プリント配線板の製造方法。

〔13〕〔10〕ないし〔12〕項のいずれか1項に記載の製造方法により得られる多層プリント配線板。

〔14〕〔13〕項に記載の多層プリント配線板にチップを搭載してなる半導体装置。

【発明の効果】

【0006】

本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートは、高周波特性、スミア除去性、微細配線形成性、線間接続信頼性、半導体装置の実装信頼性に優れている。

本発明によれば、絶縁層として必要な高信頼性と加工性を合わせ持った絶縁樹脂シートを得ることができ、高密度化のための微細加工を必要とする多層プリント配線板などの銅箔付き絶縁材として用いることができる。また、部品の小型化や信号の高速伝送性、および高信頼性が要求される電子機器用の多層プリント配線板が得られるので、高密度化、薄型化、および信頼性に優れた半導体装置などに適用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明の銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、多層プリント配線板の製造方法および半導体装置について説明する。

【0008】

本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートは、剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0μmの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔を用いるものである。前記銅箔付き絶縁樹脂シートを用い多層プリント配線板の絶縁層を形成した場合、導体回路と絶縁層との密着性に優れる。よって多層プリント配線板の絶縁樹脂層間の接続信頼性に優れる。更に、微細配線回路形成が可能なため多層プリント配線板、および前記多層プリント配線板を用いた半導体装置は薄型化、軽量化が可能になる。

【0009】

本発明の多層プリント配線板は、前記銅箔付き絶縁樹脂シートをビルドアッププロセスで積層した場合に、絶縁樹脂層の表面平滑性、レーザー照射によりVH形状、およびスミア除去性に優れるため、加工性に優れる。また、微細配線回路間は無電解銅メッキで用いるPd触媒の付着がないため、絶縁信頼性に優れる。また、半導体装置製造時において鉛フリー半田実装を行う場合においても、多層プリント配線板と半導体素子との接続信頼性に優れる。

【0010】

以下、銅箔付き絶縁樹脂シートについて説明する。

【0011】

本発明に使用する銅箔は、剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0μmの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔である。キャリア箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、銅合金箔、ステンレス箔、およびメッキ処理された複合金属箔が挙げられる。中でも剥離後に再利用が容易ことから、特に銅箔をキャリア箔に用いることが好適である。このようなキャリア箔の厚みは、5～100μmのものが好ましい

10

20

30

40

50

。5  $\mu\text{m}$ 未満であると銅箔のハンドリング性が悪く、100  $\mu\text{m}$ 以上では製造コストの増加する。また、剥離可能とは、多層プリント配線板を製造時にかかる温度80～200℃、圧力0.1～5 MPaを加えた後に、キャリア箔が容易に剥離できることである。そのため、キャリア箔と電解銅箔層との間に接合界面層が設けられていてもよいものである。

#### 【0012】

前記接合界面層は、銅箔をたやすく剥離しない程度の接着強度で、キャリア箔に接着していれば、特に制限はない。例えば、無機系接合界面として、クロム、鉛、銀、亜鉛、およびニッケルなどの金属、これらの金属酸化物、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム、硫化銅などの硫化物、クロム酸塩などを挙げることができる。また、有機系接合界面として、窒素化合物、硫黄化合物、有機シリコン化合物、およびカルボン酸などを挙げることができ

10

#### 【0013】

前記電解銅箔層は、一般に公知の電解法で製造でき、粒子の析出速度等をコントロールして得られるものである。また、重量法による電解銅箔層の実質的厚みは、0.5～5.0  $\mu\text{m}$ のものを使用する。これ以上厚い場合は微細回路形成性に劣る。

#### 【0014】

本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートに用いる樹脂組成物は、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用できる。例えば、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノール樹脂などが挙げられ、1種類あるいは2種類以上組合せ使用され、特に制限されない。その中でも、耐熱性、耐薬品性、および加工性等の面から汎用性の高いエポキシ樹脂を使用するのが好ましい。さらに耐熱性、および耐マイグレーション性を高めたい場合には、シアネートエステル樹脂を併用することができる。

20

#### 【0015】

本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートに用いるエポキシ樹脂は、分子内に3つ以上のエポキシ基を有していれば特に限定されない。例えば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、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂、アリーラルアルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂などを挙げることができる。難燃性を向上させたい場合は、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂、アリーラルアルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂等を好適に用いることができる。また、吸湿半田耐熱性を向上させてい場合は、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のエポキシ樹脂を好適に用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、1種類あるいは2種類以上組合せ使用され、特に制限されない。

30

#### 【0016】

前記エポキシ樹脂の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物の5～70重量%が好ましく、特に15～50重量%が好ましい。含有量が前記下限値未満であると絶縁層の密着性が低下したり、耐熱性が低下したりする場合があります、前記上限値を超えると機械強度が低下したり、得られる製品の耐湿性が低下したりする場合がある。

40

#### 【0017】

前記シアネートエステル樹脂とは、分子内に2個以上のシアネート基(—O—CN)を有する樹脂である。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,

50

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、およびその他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エステル樹脂等が挙げられる。

#### 【0018】

さらに前記シアネートエステル樹脂は、これをプレポリマー化したものも用いることができる。すなわち、前記シアネートエステル樹脂を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エステル樹脂を併用したり、前記シアネートエステル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。

前記プレポリマーは、通常、前記シアネートエステル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。

#### 【0019】

前記シアネートエステル樹脂の含有量は、特に限定されないが、前記絶縁樹脂材料全体の5～50重量%が好ましく、特に10～30重量%が好ましい。含有量が前記下限値未満であると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絶縁樹脂層の強度が低下する場合があります。

#### 【0020】

本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートに用いられる無機充填材は、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、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。これらの中でも特に、タルク、シリカ、水酸化アルミニウム、および水酸化マグネシウムが好ましい。汎用性、および安価の点でタルクが好ましく、耐熱性、および層間接続信頼性の点でシリカが好ましい。また、難燃性の点で水酸化アルミニウム、および水酸化マグネシウムが好ましい。

#### 【0021】

前記シリカは球状シリカであることが好ましく、球状シリカはさらに予め表面処理する処理剤で処理されたものであることが好ましい。前記処理剤は、官能基含有シラン類、環状オリゴシロキサン類、オルガノハロシラン類、およびアルキルシラザン類からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物であることが好ましい。

#### 【0022】

また、前記処理剤の中でも、オルガノハロシラン類又はアルキルシラザン類を用いて球状シリカの表面処理することは、シリカ表面を疎水化するのに好適であり、前記樹脂組成物中における球状シリカの分散性に優れる点において好ましい。通常の官能基含有シラン類と、前記オルガノハロシラン類またはアルキルシラザン類の組合せで使用する場合、いずれを先に表面処理に用いても良いが、オルガノハロシラン類またはアルキルシラザン類を先に分散させる方が、球状シリカ表面に有機物親和性を与え、次の官能基含有シラン類の表面処理を効果的にすることができるので好ましい。ここで用いる通常の官能基含有シラン類と、前記オルガノハロシラン類またはアルキルシラザン類の使用量の比は、500/1～50/1（重量比）であることが好ましい。前記範囲を外れると機械的強度が低下する場合があります。

## 【0023】

前記官能基含有シラン類は、特に限定されないが、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、および2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシランなどのエポキシシラン化合物、3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン、および3-メタクロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの(メタ)アクリルシラン、3-メルカトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカトプロピルトリエトキシシラン、および3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプトシラン、N-フェニル-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、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、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、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、およびN-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、およびビニルトリクロロシランなどのビニルシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、および3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのウレイドシラン、(5-ノルボルネン-2-イル)トリメトキシシラン、(5-ノルボルネン-2-イル)トリエトキシシラン、および(5-ノルボルネン-2-イル)エチルトリメトキシシランなどの(5-ノルボルネン-2-イル)アルキルシラン、およびフェニルトリメトキシシランなどのフェニルシランなどを挙げることができる。これらの官能基含有シラン類は、無機充填材の分散性向上および樹脂組成物の成形性を向上するために好適に選択される。

10

20

## 【0024】

前記環状オリゴシロキサン類は、特に限定されないが、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オリタメチルシクロテトラシロキサンなどを挙げることができる。

## 【0025】

前記オルガノハロシラン類は、特に限定されないが、例えばトリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシランおよびメチルトリクロロシランなどを挙げることができる。これらの中で、ジメチルジクロロシランがより好ましい。

30

## 【0026】

前記アルキルシラザン類は、特に限定されないが、例えばヘキサメチルジシラザン、1,3-ジビニル1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、オクタメチルトリシラザンおよびヘキサメチルシクロトリシラザンなどを挙げることができる。これらの中でヘキサメチルジシラザンがより好ましい。

## 【0027】

前記球状シリカを予め表面処理剤を用い処理する方法は、公知の方法により行うことができる。例えば、球状シリカをミキサーに入れ、窒素雰囲気下で、攪拌しながら前記処理剤を噴霧し、所定温度で一定時間保持することにより行うことができる。前記噴霧する処理剤は予め溶剤に溶かしておいても良い。また、球状シリカと処理剤とをミキサーに入れ、さらに溶剤を添加し攪拌したり、シリカ表面のシラノールとカップリング剤の反応を促進するために、加温したり、少量の水を添加したり、酸やアルカリを用いることもできる。

40

## 【0028】

前記処理時の温度は、処理剤の種類によるが、処理剤の分解温度以下で行うことが必要である。また、処理温度が低すぎると処理剤と球状シリカの結合力が低く、処理の効果が得られない。よって処理剤にあわせた適切な温度で処理を行う必要がある。更に、保持時間は、処理剤の種類または処理温度により適宜調製できる。

## 【0029】

前記無機充填材の平均粒子径は、特に限定されないが、0.01~10.0 μmであるこ

50

とが好ましい。さらに好ましくは0.1～5.0 μmである。無機充填材の平均粒子径が前記下限値未満であると、前記樹脂組成物を用いて樹脂ワニスを調製する際に、樹脂ワニスの粘度が高くなるため、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製する際の作業性に影響を与える場合がある。一方、前記上限値を超えると、樹脂ワニス中で無機充填材の沈降等の現象が起こる場合がある。無機充填材の平均粒子径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。

#### 【0030】

また前記無機充填材は、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種類以上とを併用したりすることもでき、特

10

#### 【0031】

前記無機充填材の含有量は、特に限定されないが、前記樹脂組成物全体の20～80重量%が好ましい。さらに好ましくは35～70重量%とすることで、低吸水性、および低熱膨張性を付与する効果が発現できる。

#### 【0032】

前記予め表面処理された球状シリカの含有量は、全無機充填材中の5～50重量%であることが好ましい。これにより成形性および機械強度に優れる。前記下限値未満では、機械強度が低下する恐れがある。また、前記上限値より多いと、無機充填材が凝集し成形性が低下する恐れがある。

20

#### 【0033】

前記樹脂組成物は、さらに難燃剤を含むことが好ましい。これにより、多層プリント配線板の難燃性を向上することができる。難燃剤として、リン含有エポキシ、縮合リン酸エステル、有機リン化合物、モリブデン酸亜鉛などが挙げられる。また、環境安全面から、非ハロゲン系の難燃剤を使用することが好ましい。これらの中で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、特に制限されない。

#### 【0034】

前記樹脂組成物は、さらに酸化防止剤及び／又は紫外線吸収剤を含むことが好ましい。これにより、プリント配線板の長期耐候性の向上、紫外線劣化を防ぐことができる。酸化防止剤、および紫外線吸収剤として、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、クマリン系、およびホスフィ系を挙げることが、これらの中で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、特に制限されない。

30

#### 【0035】

前記樹脂組成物は、さらに熱可塑性樹脂を含有することができる。これにより、銅箔付き絶縁樹脂シートの可とう性を向上させることができる。また、前記樹脂組成物から得られる硬化物の機械強度を向上させることができる。

#### 【0036】

前記熱可塑性樹脂として、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンオキサライド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等の熱可塑性樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体等のポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン、エポキシ変性ポリブタジエン、アクリル変性ポリブタジエン、およびメタクリル変性ポリブタジエン等のジエン系エラストマーを挙げることができるが、本発明は何らこれらに限定さない。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種類以上を併用したり、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したりすることもできる。これらの中でも、フェノキシ系樹脂が好ましい。これにより、耐熱性および機械強度を向上させることができる。

40

#### 【0037】

50

前記フェノキシ樹脂は、特に限定はされないが、例えば、ビスフェノールA骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールF骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールS骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールM (4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプリジエン)ビスフェノール) 骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールP (4, 4'-(1, 4)-フェニレンジイソプリジエン) ビスフェノール) 骨格を有するフェノキシ樹脂、ビスフェノールZ (4, 4'-シクロヘキシジエンビスフェノール) 骨格を有するフェノキシ樹脂等ビスフェノール骨格を有するフェノキシ樹脂、ノボラック骨格を有するフェノキシ樹脂、アントラセン骨格を有するフェノキシ樹脂、フルオレン骨格を有するフェノキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノキシ樹脂、ノルボルネン骨格を有するフェノキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するフェノキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するフェノキシ樹脂、アダマンタン骨格を有するフェノキシ樹脂等が挙げられる。またフェノキシ樹脂として、これら中の骨格を複数種類有した構造を用いることもできるし、それぞれの骨格の比率が異なるフェノキシ樹脂を用いることができる。さらに異なる骨格のフェノキシ樹脂を複数種類用いることもできるし、異なる重量平均分子量を有するフェノキシ樹脂を複数種類用いたり、それらのプレポリマーを併用したりすることもできる。

10

#### 【0038】

前記樹脂組成物は、必要に応じて硬化促進剤を用いても良い。前記硬化促進剤は、特に限定されないが、例えばイミダゾール化合物、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト (II)、トリスアセチルアセトナートコバルト (III) 等の有機金属塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロ [2, 2, 2] オクタン等の3級アミン類、フェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノール等のフェノール化合物、酢酸、安息香酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸等、またはこの混合物が挙げられる。これらの中の誘導体も含めて1種類を単独で用いることもできるし、これらの誘導体も含めて2種類以上を併用したりすることもできる。

20

#### 【0039】

前記硬化促進剤の中でも特にイミダゾール化合物が好ましい。これにより、前記樹脂組成物の保存安定性、および絶縁層を形成した際の吸湿半田耐熱性を向上させることができる。前記イミダゾール化合物は、前記エポキシ樹脂と共に有機溶剤に溶解したさいに、実質的に分子レベルまで溶解、または、それに近い状態まで分散することができるような性状を指すものである。

30

#### 【0040】

前記樹脂組成物は、このようなイミダゾール化合物を用いることにより、エポキシ樹脂の反応を効果的に促進させることができ、また、イミダゾール化合物の配合量を少なくしても同等の特性を付与することができる。さらに、このようなイミダゾール化合物を用いた樹脂組成物は、樹脂成分との間で微小なマトリックス単位から高い均一性で硬化させることができる。これにより、多層プリント配線板に形成された絶縁樹脂層の絶縁性、耐熱性を高めることができる。

#### 【0041】

そして、このような本発明の樹脂組成物からなる絶縁樹脂層は、例えば過マンガン酸塩、重クロム酸塩等の酸化剤を用いてスミア除去を行う際に、効果的に除去できる。スミア除去した後、VH壁面、および電解銅箔層表面に金属メッキ処理を行うことで、微細回路形成性に優れる。また、電解銅箔層は超微小な凹凸形状であると共に絶縁層と導体回路との密着性が高いため、層間接続信頼性に優れる。

40

#### 【0042】

本発明の樹脂組成物で用いられる前記イミダゾール化合物は、例えば、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル) -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-

50

6-〔2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')〕-エチル-s-トリアジン、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールなどを挙げることができる。

#### 【0043】

これらの中でも、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、及び、2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれるイミダゾール化合物であることが好ましい。これらのイミダゾール化合物は、特に優れた相溶性を有することで、均一性の高い硬化物が得られるとともに、微細かつ均一な粗化面を形成することができるので、微細な導体回路を容易に形成することができるとともに、多層プリント配線板に高い耐熱性を発現させることができる。

10

#### 【0044】

前記イミダゾール化合物の含有量は、特に限定されないが、前記樹脂組成物全体に対して、0.01~5.00重量%が好ましく、特に0.05~3.00重量%が好ましい。これにより、特に耐熱性を向上させることができる。

#### 【0045】

前記樹脂組成物は、さらにカップリング剤を用いることが好ましい。前記カップリング剤は、特に限定されないが、シラン系、チタネート系、アルミニウム系カップリング剤などが挙げられる。例えば、N-フェニル-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-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランおよびN-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシラン化合物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランおよび2-(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などのエポキシシラン化合物、その他として、3-メルカトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカトプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、及び3-メタクロキシプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、2種類以上を併用することもできる。カップリング剤を用いることで、前記エポキシ樹脂、およびシアネートエステル樹脂と無機充填材との界面の濡れ性を向上させることができる。そのことにより、耐熱性、特に吸湿半田耐熱性を向上させることができる。

20

30

#### 【0046】

前記カップリング剤の含有量は、特に限定されないが、無機充填材100重量部に対して0.05~5.00重量部であることが好ましい。特に0.01~2.5重量部がより好ましい。カップリング剤の含有量が前記下限値未満であると、無機充填材を被覆して耐熱性を向上させる効果が充分でないことがある。一方、前記上限値を超えると、絶縁層の曲げ強度が低下することがある。カップリング剤の含有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。

40

#### 【0047】

また、本発明の樹脂組成物は、樹脂の相溶性、安定性、作業性等の各種特性向上のため、各種添加剤、例えば、レベリング剤、消泡剤、顔料、染料、消泡剤、イオン捕捉剤、非反応性希釈剤、反応性希釈剤、揺変性付与剤、増粘剤等を適宜添加しても良い。

#### 【0048】

本発明の銅箔付き絶縁シートの製造方法について説明する。まず前記樹脂組成物を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、酢酸エチル、シクロヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンシクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、セルソルブ系、カルビトール系、アニソール等の有機溶剤中で、超音波分散方式、高圧衝突

50

式分散方式、高速回転分散方式、ビーズミル方式、高速せん断分散方式、および自転公転式分散方式などの各種混合機を用いて溶解、混合、攪拌して樹脂ワニスを作製する。

【0049】

前記樹脂ワニス中の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55～75重量%が好ましい。これにより、ピーラブルタイプの銅箔に絶縁樹脂シートを形成するための好適な粘度の樹脂ワニスにすることができる。

【0050】

次に前記樹脂ワニスを、各種塗工装置を用いて、ピーラブルタイプの銅箔の電解銅箔層上に塗工した後、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フィルム若しく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フィルム付きまたは

10

金属箔付き絶縁樹脂シートを作製することができる。  
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、均一な絶縁樹脂層の厚みを有するフィルム付きまたは金属箔付き絶縁樹脂シートを効率よく製造することができる

【0051】

図1は、本発明の銅箔付き絶縁樹脂シート（図1）の一例を模式的に示す断面図である。銅箔付き絶縁樹脂シート1は、前記樹脂組成物で構成される絶縁樹脂層2を、剥離可能な

20

【0052】

キャリア箔層3と0.5～5.0μmの厚みの電解銅箔層4とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔5上に積層してなるものである。前記樹脂組成物で構成される絶縁樹脂層は、回路段差の埋め込み性、および埋め込み後の平坦性、およびレーザー加工性に優れる。

【0053】

次に、多層プリント配線板の製造方法について説明する。

【0054】

図2～図3にフィルム付き絶縁樹脂シートを用いた多層プリント配線板を製造する方法を例示する。図2（a）は、コア基板（例えばFR-4の両面銅箔）に回路パターン形成を行った内層回路基板6である。ドリル機で開孔して開口部8を設けた後、無電解めっきにより、開口部8にメッキ処理を行い、内層回路基板6の両面の導通を図る。そして、前記銅箔をエッチングすることにより内層回路7を形成する。

なお、前記多層プリント配線板を得る際に用いられる内層回路板は、例えば、内層回路部分を黒化処理等の粗化処理したものを好適に用いることができる。また開口部8は、導体ペースト、または樹脂ペーストで適宜埋めることができる。

40

【0055】

内層回路7の材質は、この製造方法に適するものであれば、どのようなものでも良いが、内層回路の形成においてエッチングや剥離などの方法により除去可能であることが好ましく、前記エッチングにおいては、これに使用される薬液などに対し、耐薬品性を有するものが好ましい。そのような内層回路7の材質は、例えば、銅箔、銅板、銅合金板、42合金およびニッケル等が挙げられる。特に、銅箔、銅板および銅合金板は、電解めっき品や圧延品を選択できるだけでなく、様々な厚みのものを容易に入手できるため、内層回路7として使用するのに最も好ましい。

【0056】

50

次に銅箔付き絶縁樹脂シートを用い、内層回路7を覆うように、積層する(図2(b))。銅箔付き絶縁樹脂シートの積層(ラミネート)方法は、特に限定されないが、真空プレス、常圧ラミネーター、および真空下で加熱加圧するラミネーターを用いて積層する方法が好ましく、更に好ましくは、真空下で加熱加圧するラミネーターを用いる方法である。

#### 【0057】

次に、形成した絶縁樹脂層3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、100℃～250℃の範囲が好ましい。特に、150℃～200℃が好ましい。また、次のレーザー照射および樹脂残渣の除去を容易にするため半硬化状態にしておく場合もある。尚、次工程においてレーザーを照射し、樹脂にビアホール9を形成するが、その前にキャリア箔3を剥離する必要がある(図2(c))。キャリア箔3の剥離は、絶縁樹脂層を形成後、加熱硬化の前、または加熱硬化後のいずれに行っても特に問題はない。尚、キャリア箔3ごと直接レーザー照射してビアホールを形成できる場合は、キャリア箔3は、無電解メッキ後に剥離させることもできる。

#### 【0058】

次に、絶縁樹脂層3に、レーザーを照射して、ビアホール9を形成する(図2(d))。前記レーザーは、エキシマレーザー、UVレーザーおよび炭酸ガスレーザー等の公知の方法が使用できる。前記レーザーによるビアホール9の形成は、絶縁樹脂層2の材質が、感光性・非感光性に関係なく、微細なビアホール9を容易に形成することができる。したがって、絶縁樹脂層2に微細な開口部を形成することが必要とされる場合に、特に好ましい。

なお、レーザー照射後のVH(ビアホール)内の樹脂残渣等は過マンガン酸塩、重クロム酸塩等の酸化剤などにより除去することが好ましい。本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートを用いると、VH内のスミア除去のみを行うだけでよいと、効率的にスミア除去ができる。また、平滑な絶縁樹脂層が得られるため、薄型化、および微細回路形成性に優れる。また、電解銅箔層との密着性が高いため、層間接続信頼性に優れる。また、微細粗化のため高周波特性に優れる。

#### 【0059】

次に、VH内部、および表面に層間接続用の無電解銅メッキ層10を形成する(図2(e))。無電解銅メッキ層10の厚みは、0.2～5μmであり、メッキ層の厚み均一性のため0.5μmが好ましい。尚、キャリア箔3を無電解メッキ後に剥離した場合は、更に微細回路形成することができる。

#### 【0060】

次に、外層回路11を形成する(図3(f))。外層回路11の形成方法は、例えば、公知の方法であるセミアディティブ法などで形成することができるが、本発明は何らこれらに限定されない。例えば、電解銅メッキでVH内をビアフィルメッキ、およびパターンメッキで外層回路11を形成する(図3(f))。最後に、給電層で使用した無電解メッキ層、および前記0.5～5.0μmの厚みの電解銅箔層4をフラッシュエッチング等で除去して外層回路11を形成する。前記工程において、前記図2(b)～図3(g)で示した工程を繰り返すことにより、さらに多層にすることができる(図3(h))。尚、前記で絶縁樹脂層を半硬化状態にした場合は、後硬化(ポストキュア)を行う場合もある。

本発明の銅箔付き絶縁樹脂シートを用いると、VH壁面以外の絶縁樹脂層は銅箔に覆われているため、微細回路を形成時に無電解メッキのためのPd触媒の付着はない。よって、絶縁信頼性に優れる。また、従来のサブトラクティブ法に比べ、微細配線形成性に優れる。

#### 【0061】

次に、ソルダーレジスト19を形成する(図3(i))。ソルダーレジスト19の形成方法は、特に限定されないが、例えば、ドライフィルムタイプのソルダーレジストをラミネートし、露光、および現像により形成する方法、または液状レジストを印刷したものを露光、および現像により形成する方法によりなされる。なお、接続用電極部は、金めっき、ニッケルメッキおよび半田めっき等の金属皮膜で適宜被覆することができる。このような

方法により多層配線板を製造することができる。

#### 【0062】

また、別の方法として、電解銅箔層4にビア形成位置となるところをエッチンで穴パターンを形成したマスク（コンフォーマルマスク）を用いてレーザー照射してVHを形成し、その後は、図2（e）～図3（f）と同様の方法で製造する方法がある。また、更に電解銅箔を薄くするハーフエッチングする場合もある。

一方、電解銅箔表面の微細な凹凸が絶縁樹脂層表面に転写されることを利用し、銅箔を全面エッチングする場合は、フィルム付き絶縁樹脂シートを用いたときと同様ににして多層プリント配線板を製造することもできる。しかしながら、絶縁樹脂層と無電解銅メッキ層との密着性や、絶縁樹脂層表面全部に無電解銅メッキ用のPd触媒が付着するため微細配線回路の接続信頼性が低下する恐れがある。

10

#### 【0063】

次に半導体装置について説明する。

図4は、本発明の半導体装置12の一例を示す断面図である。

図4に示すように、多層プリント配線板16の片面は、複数の接続用電極部15が設けられている。この多層プリント配線板の接続用電極部に対応して設けられた半田バンプ14を有する半導体素子13は、半田バンプ14を介して、多層プリント配線板16と接続される。そして、多層プリント配線板16と半導体素子13との間には液状封止樹脂20を充填し、半導体装置を形成する。尚、多層プリント配線板16は、内層回路基板23上に内層回路7、絶縁層22、および外層回路18が形成されており、内層回路21と外層回路18は導体ポスト17を介して接続されている。また、最外層はソルダーレジスト19で覆われている。半田バンプ14は、錫、鉛、銀、銅、ビスマスなどからなる合金で構成されることが好ましい。半導体素子と多層プリント配線板の接続方法は、フリップチップボンダーなどを用いて基板上の接続用電極部と半導体素子の金属バンプの位置合わせを行ったあと、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、基板上の多層プリント配線板と半田バンプとを溶融接合することにより接続する。尚、接続信頼性を良くするため、あらかじめ多層プリント配線板上の接続用電極部に半田ペースト等、比較的融点の低い金属の層を形成しておいても良い。この接合工程に先んじて、半田バンプおよび、または多層プリント配線板上の接続用電極部の表層にフラックスを塗布することで接続性を向上させることもできる。

20

30

#### 【0064】

以下、本発明の銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、および半導体装置の実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### （参考例1）

##### 1、銅箔付き絶縁樹脂シートの製造

熱硬化性樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、EOCN-1020-75）100重量部、硬化剤としてフェノールノボラック（明和化成社製、HF-4）53重量部、金属水酸化物として水酸化アルミニウム（日本軽金属社製、BE033）100重量部、その他カップリング剤（GE東芝シリコン社製、A-187）1重量部、硬化促進剤（四国化成社製、2E4MZ）0.5重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて60分間攪拌して、固形分70重量%の樹脂ワニス調整した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約39重量%であった。

40

#### 【0065】

前記で得られた樹脂ワニスを、剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0μmの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔（日本電解社製、YSNAP-3B、キャリア箔層：銅箔（18μm）、電解銅箔層（3μm））の電解銅箔層に、コンマコーターを用いて乾燥後の樹脂層が40μmとなるように塗工し、これを150℃の乾燥装置で10分間乾燥して、銅箔付き絶縁樹脂シートを製造した。

#### 【0066】

50

次に、前記で得られた銅箔付き絶縁樹脂シートを用いて作製した多層プリント配線板について説明する。

#### 【0067】

##### 1、内層回路および絶縁樹脂層の形成

総厚さが0.3mmで銅箔厚さが12μmの両面銅張り積層板（住友ベークライト（株）製ELC-4785GS）を用いて、ドリル機で開孔後、無電解めっきで上下銅箔間の導通を図り、前記両面の銅箔をエッチングすることにより内層回路を両面に形成した。

次に内層回路を粗化处理（アトテックジャパン社製、ボンドフィルム）による凹凸形成を行った。次に前記で得られた銅箔付き絶縁樹脂シートを内層回路上に真空積層装置を用いて積層した。次に、温度200℃、時間60分間加熱し、絶縁樹脂層を形成後、キャリア箔層を剥離した。尚、銅箔付き絶縁樹脂シートを積層する条件は、温度100℃、圧力1MPa、時間30秒とした。

10

#### 【0068】

##### 2、レーザー加工および外層回路の形成

次に、表面の電解銅箔層に黒化处理を施した後、炭酸ガスレーザーで、層間接続用のφ60μmのVH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5分浸漬後、中和してVH内のデスミア処理を行った。次に、フラッシュエッチングにより電解銅箔層表面を1μm程度エッチングした後、無電解銅メッキを厚さ0.5μmで行い、電解銅メッキ用レジスト層を厚さ18μm形成し、パターン銅メッキ、次いでニッケルメッキ、金メッキの順にメッキし、最終的にメッキレジストを剥離した。次に、全面をフラッシュエッチングして、L/S=20/20μmのパターンを形成した。

20

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40μm形成し多層プリント配線板を得た。

#### 【0069】

参考例1の銅箔付き絶縁樹脂シートに関して、次の評価を行い、その結果を表1に示した。

#### 【0070】

##### <表面粗度>

表面粗度（Ra）を非接触型3次元光干渉式表面粗さ計で測定した。（日本ビーコ社製、WYKO NT1100）尚、評価サンプルは銅箔付き絶縁樹脂シートを積層後、電解銅箔層を全面エッチングしたものをを用いた。

30

#### 【0071】

##### <加工性（スミア除去性）>

炭酸ガスレーザーでVH形成、およびデスミア後に、VH底を走査型電子顕微鏡（SEM）でスミアの残渣を確認した。尚、評価サンプルは前記レーザー加工および外層回路の形成時のデスミア処理を行ったVHを任意に50個選んだ。

各符号は、以下の通りである。

◎：良好 残渣が全く存在しない

○：実質上問題なし VH壁面から2μm未満の残渣あり

△：実質上使用不可 VH壁面から2μm以上の残渣あり

×：使用不可 VH底全面に残渣あり

40

#### 【0072】

##### <微細配線形成性>

外層回路パターンの断線の有無を金属顕微鏡で観察、および断面カット後の配線形状の評価を行った。尚、評価サンプルは、レーザー加工および外層回路において、L/S=20/20μmパターン形成したものをを用いた。尚、配線形状は、配線の根元配線幅からくびれ率を算出する。（くびれ率=（設計値-根元の配線幅）/設計値÷2×100）、各符号は、以下の通りである。

50

◎：良好 断線なし、くびれ率10%未満  
 ○：実質上問題なし 断線なし、くびれ率10%以上20%未満  
 △：実質上使用不可 断線なし、くびれ率20%以上35%未満 ×：使用不可 断線あり、くびれ率35%以上

#### 【0073】

＜線間絶縁信頼性＞

印加電圧50VDC、温度85℃、湿度85%の条件で、線間絶縁信頼性試験を行った。尚、評価サンプルは、前記L/S=20/20μmパターンで作製した基板上に、ソルダーレジストを厚さ40μm形成した多層プリント配線板を用いた。

絶縁抵抗値が、 $1 \times 10^8 \Omega$ 未満で終了とした。

10

各符号は、以下の通りである。

◎：良好 500時間以上  
 ○：実質上問題なし 200時間以上500時間未満  
 △：実質上使用不可 100時間以上200時間未満  
 ×：使用不可 100時間未満

#### 【0074】

次に、前記で得た多層プリント配線板を用いて製造した半導体装置について説明する。

#### 【0075】

前記多層プリント配線板は、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50mm×50mmの大きさに切断し使用した。半導体素子（TEGチップ、サイズ15mm×15mm、厚み0.8mm）は、半田バンプはSn/Pb組成の共晶で形成され、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熔融接合した後、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。

20

#### 【0076】

前記で得られた銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置について、以下の評価項目の評価を行った。また、その結果を表1に示す。

30

#### 【0077】

（3）実装信頼性

実装信頼性は、前記で得られた半導体装置を、温度85℃、湿度85%の雰囲気下で100時間放置後、260℃リフローを3回行い、超音波深傷検査装置で半導体素子裏面の剥離、および半田バンプの欠損を調べた。

各符号は以下の通りである。

◎：良好 剥離、バンプ欠損なし  
 ○：実質上問題なし アンダーフィル周辺に微小剥離のみ、バンプ欠損なし  
 △：実質上使用不可 10%以上の剥離およびバンプ欠損  
 ×：使用不可 80%以上の剥離、およびバンプ欠損

40

#### 【0078】

（参考例2）

酸化防止剤、および紫外線吸収剤としてクマリン系（関東化学社製、3-（2'-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン）2重量部を添加した以外は、参考例1と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表1に示した。尚、樹脂組成物中の無機充填材の比率は約39重量%であった。

#### 【0079】

（参考例3）

50

熱硬化性樹脂として、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、E O C N - 1 0 2 0 - 7 5）5 0 重量部、シアネートエステル樹脂（1,1'-ビス（4-シアナトフェニル）エタン）5 0 重量部、無機充填材としてタルク（富士タルク工業社製、L M S - 4 0 0）1 0 0 重量部、熱可塑性樹脂としてフェノキシ樹脂（J E R 社製、E P - 4 2 7 5）1 5 重量部、その他カップリング剤（G E 東芝シリコン社製、A - 1 8 7）1 重量部、硬化促進剤（四国化成社製、2 E 4 M Z）0. 5 重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて6 0 分間攪拌して、固形分7 0 重量%の樹脂ワニスを調整した。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 4 6 重量%であった。

10

## 【0080】

## （参考例 4）

熱硬化性樹脂として、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ工業社製、E P I C L O N N 8 6 5）7 0 重量部、硬化剤としてフェノールノボラック（明和化成社製、H F - 4）4 6 重量部、無機充填材として平均粒径 0. 5  $\mu\text{m}$ の球状シリカ（アドマテックス社製、S O - 2 5 H）1 8 0 重量部、熱可塑性樹脂としてフェノキシ樹脂（J E R 社製、E P - 4 2 7 5）2 0 重量部、リン含有エポキシ（特開平11-279258実施例 1 に記載のエポキシ樹脂）3 0 重量部、その他カップリング剤（G E 東芝シリコン社製、A - 1 8 7）1 重量部、硬化促進剤（四国化成社製、2 E 4 M Z）0. 5 重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて6 0 分間攪拌して、固形分7 0 重量%の樹脂ワニスを調整した。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 5 2 重量%であった。

20

## 【0081】

## （実施例 5）

熱硬化性樹脂として、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製、N C 3 0 0 0）5 0 重量部、シアネートエステル樹脂（フェノールノボラック型シアネートエステル、P T 3 0）5 0 重量部、無機充填材として平均粒径 0. 5  $\mu\text{m}$ の球状シリカ（アドマテックス社製、S O - 2 5 H）1 5 0 重量部、熱可塑性樹脂としてフェノキシ樹脂（J E R 社製、E P - 4 2 7 5）2 0 重量部、その他カップリング剤（G E 東芝シリコン社製、A - 1 8 7）1 重量部、硬化促進剤（四国化成社製、1 B 2 P Z）0. 5 重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて6 0 分間攪拌して、固形分7 0 重量%の樹脂ワニスを調整した。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 5 5 重量%であった。

30

## 【0082】

## （実施例 6）

無機充填材として、平均粒径 0. 5  $\mu\text{m}$ の球状シリカ（アドマテックス社製、S O - 2 H）1 3 5 重量部、表面を予めアミノシラン処理を行った平均粒径 0. 5  $\mu\text{m}$ の球状シリカ（アドマテックス社製、S C 2 0 5 0 - K M F）を 1 5 重量部（シリカ換算）を用いた以外は、実施例 5 と同じにした。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 5 5 重量%であった。

40

## 【0083】

## （実施例 7）

無機充填材として、平均粒径 0. 5  $\mu\text{m}$ の球状シリカ（アドマテックス社製、S O - 2 H）7 5 重量部、表面を予めアミノシラン処理を行った平均粒径 0. 5  $\mu\text{m}$ の球状シリカ（アドマテックス社製、S C 2 0 5 0 - K M F）を 7 5 重量部（シリカ換算）を用いた以外は、実施例 5 と同じにした。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示

50

した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 55 重量%であった。

#### 【0084】

(実施例 8)

無機充填材として、表面を予めエポキシシラン処理を行った平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の球状シリカ (アドマテック社製、SC2050-SE) を 150 重量部 (シリカ換算) を用いた以外は、実施例 5 と同じにした。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 55 重量%であった。

#### 【0085】

(参考例 9)

金属水酸化物として、水酸化アルミニウム (日本軽金属社製、BE033) 120 重量部、縮合リン酸エステル (大八化学社製、PX-200) 30 重量部を用いた以外は参考例 1 と同じにした。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。

尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 39 重量%であった。

#### 【0086】

(参考例 10)

熱硬化性樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、ECON-1020-75) 100 重量部、硬化剤としてフェノールノボラック (明和化成社製、HF-4) 53 重量部、無機充填材としてタルク (富士タルク工業社製、LMS-400) 120 重量部、モリブデン酸亜鉛 (和光純薬社製) 5 重量部、その他カップリング剤 (GE 東芝シリコン社製、A-187) 1 重量部、硬化促進剤 (四国化成社製、2E4MZ) 0.5 重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて 60 分間攪拌して、固形分 70 重量%の樹脂ワニス进行调整した。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 43 重量%であった。

#### 【0087】

(参考例 11)

無機充填材として、球状シリカの代わりにタルク (富士タルク工業社製、LMS-400) 150 重量部を用いた以外は、実施例 5 と同じにした。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 55 重量%であった。

#### 【0088】

(参考例 12)

無機充填材として、球状シリカの代わりにタルク (富士タルク工業社製、LMS-400) 75 重量部、金属水酸化物として水酸化アルミニウム (日本軽金属社製、BE033) 75 重量部を用いた以外は、実施例 5 と同じにした。参考例 1 と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表 1 に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約 55 重量%であった。

#### 【0089】

(実施例 13)

熱硬化性樹脂として、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、NC3000) 50 重量部、シアネートエステル樹脂 (フェノールノボラック型シアネートエステル、PT30) 50 重量部、無機充填材として平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の球状シリカ (アドマテック社製、SO-25H) 100 重量部、熱可塑性樹脂としてフェノキシ樹脂 (JER 社製、EP-4275) 20 重量部、酸化防止剤、および紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系化合物 (チバスペシャリティケミカル社製、TINUVIN 234) 2 重量

10

20

30

40

50

部、その他カップリング剤（GE東芝シリコン社製、A-187）1重量部、硬化促進剤（四国化成社製、1B2PZ）0.5重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて60分間攪拌して、固形分70重量%の樹脂ワニスを調整した。参考例1と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表1に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約44重量%であった。

#### 【0090】

##### （実施例14）

熱硬化性樹脂として、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製、NC3000）50重量部、シアネートエステル樹脂（フェノールノボラック型シアネートエステル、PT30）50重量部、無機充填材として平均粒径0.5 $\mu$ mの球状シリカ（アドマテック社製、SO-25H）100重量部、熱可塑性樹脂としてフェノキシ樹脂（JER社製、EP-4275）20重量部、酸化防止剤、および紫外線吸収剤としてヒンダードフェノール系化合物（チバスペシャリティケミカル社製、Irganox 1076）2重量部、ホスフィン系化合物（チバスペシャリティケミカル社製、Irgafos 168）0.5重量部、その他カップリング剤（GE東芝シリコン社製、A-187）1重量部、硬化促進剤（四国化成社製、1B2PZ）0.5重量部とを、メチルエチルケトンに混合溶解させた。次いで、高速攪拌装置を用いて60分間攪拌して、固形分70重量%の樹脂ワニスを調整した。参考例1と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表1に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約44重量%であった。

#### 【0091】

##### （比較例1）

剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0 $\mu$ mの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔に変えて、通常の銅箔（三井金属鉱山社製、3EC-M3-VLP-18）を用いた以外は、参考例3と同じにした。参考例1と同じように、銅箔付き絶縁樹脂シートを作製し、パネルメッキにて、22 $\mu$ m厚みまで銅メッキした。次いで、公知のサブトラクティブ法により、L/S=20/20の回路パターンを形成し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表1に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約46重量%であった。

#### 【0092】

##### （比較例2）

剥離可能なキャリア箔層と0.5～5.0 $\mu$ mの厚みの電解銅箔層とを張り合わせたピーラブルタイプの銅箔に変えて、絶縁樹脂層の支持体としてポリエチレンテレフタレート（三菱ポリエステルフィルム社製、38 $\mu$ m）を用いた以外は、参考例4と同じにした。公知のセミアディティブ法により、L/S=20/20の回路パターン形成し、銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板、半導体装置を評価し、その結果を表1に示した。尚、樹脂組成物の無機充填材の比率は、約52重量%であった。また、デスマア条件等は、参考例1と同じにした。

#### 【0093】

表1に参考例1～4、実施例5～8、参考例9～12、実施例13、14及び比較例1～2銅箔付き絶縁樹脂シート、多層プリント配線板及び半導体装置の評価結果を示した。

#### 【0094】

10

20

30

40

【表 1】

| 表 1                | 参考例1 | 参考例2  | 参考例3  | 参考例4  | 実施例5  | 実施例6  | 実施例7 | 実施例8 |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 表面粗度 $\mu\text{m}$ | 0.29 | 0.27  | 0.26  | 0.29  | 0.28  | 0.27  | 0.29 | 0.28 |
| 加工性(スミア除去性)        | ○    | ○     | ○     | ○     | ◎     | ◎     | ◎    | ◎    |
| 微細配線形成性(LS=20/20)  | ◎    | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎    | ◎    |
| 線間絶縁信頼性            | ○    | ○     | ○     | ○     | ◎     | ◎     | ◎    | ◎    |
| 実装信頼性              | ◎    | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎    | ◎    |
|                    | 参考例9 | 参考例10 | 参考例11 | 参考例12 | 実施例13 | 実施例14 | 比較例1 | 比較例2 |
| 表面粗度 $\mu\text{m}$ | 0.28 | 0.26  | 0.28  | 0.26  | 0.28  | 0.27  | 0.64 | 0.36 |
| 加工性(スミア除去性)        | ○    | ○     | ○     | ○     | ◎     | ◎     | △    | △    |
| 微細配線形成性(LS=20/20)  | ◎    | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ×    | ○    |
| 線間絶縁信頼性            | ◎    | ◎     | ○     | ○     | ◎     | ◎     | ×    | ×    |
| 実装信頼性              | ○    | ○     | ○     | ○     | ◎     | ◎     | △    | ○    |

## 【0095】

表1から明らかなように、参考例1～4、実施例5～8、参考例9～12、実施例13、14は、絶縁層の表面粗度(Ra)が $0.3\mu\text{m}$ 以下の良好な値であった。その結果、銅箔付き絶縁樹脂シートは高周波特性に優れる。また、参考例1～4、実施例5～8、参考例9～12、実施例13、14はスミア除去性に優れていた。実施例5～8、13、および14は特に、スミア除去性に優れていた。また、参考例1～4、実施例5～8、参考例9～12、実施例13、14は、微細配線形成性に優れていた。また多層プリント配線板の線間接続信頼性、半導体装置の実装信頼性に優れていた。これに対して、比較例1は、表面粗度が大きいため高周波特性に劣り、銅箔が厚いためレーザー照射しても完全に樹脂を貫通することができないためスミア除去性に劣り、サブトラクティブ法のため微細配線形成性に劣り、微細配線の形状が悪いため多層プリント配線板の線間絶縁信頼性に劣り、多層プリント配線板の工程異常が多いため半導体装置の実装信頼性も劣る結果となった。比較例2は、表面粗度は小さいが、短時間でのスミア除去性にやや劣り、表面全体にPd

10

20

30

40

50

触媒を付着させるため多層プリント配線板線間絶縁信頼性に劣る結果となった。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明によれば、絶縁層として必要な高信頼性と加工性を合わせ持った銅箔付き絶縁樹脂シートを得ることができる。高密度化のための微細加工を必要とする多層プリント配線板などの銅箔付き絶縁樹脂シートとして用いることができる。また、部品の小型化や信号の高速伝送性、および高信頼性が要求される電子機器用の多層プリント配線板が得られるので、高密度化、薄型化、および信頼性に優れた半導体装置などに適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0097】

10

【図1】銅箔付き絶縁樹脂シート（模式的断面図）の例

【図2】銅箔付き絶縁樹脂シートを用いた多層プリント配線板を製造する方法（模式的断面図）の例

【図3】銅箔付き絶縁樹脂シートを用いた多層プリント配線板を製造する方法（模式的断面図）の例＝図2の続き

【図4】半導体装置の模式的断面図の例

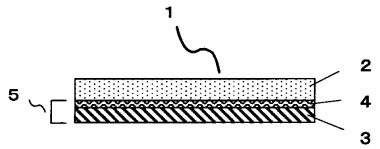
【符号の説明】

【0098】

- |    |             |    |
|----|-------------|----|
| 1  | 銅箔付き絶縁樹脂シート |    |
| 2  | 絶縁樹脂層       | 20 |
| 3  | キャリア箔層      |    |
| 4  | 電解銅箔層       |    |
| 5  | ピーラブルタイプの銅箔 |    |
| 6  | 内層回路基板      |    |
| 7  | 内層回路        |    |
| 8  | 開口部         |    |
| 9  | ビアホール       |    |
| 10 | 無電解銅メッキ層    |    |
| 11 | 外層回路        |    |
| 12 | 半導体装置       | 30 |
| 13 | 半導体素子       |    |
| 14 | 半田バンプ       |    |
| 15 | 接続用電極部      |    |
| 16 | 多層プリント配線板   |    |
| 17 | 導体ポスト       |    |
| 18 | 外層回路        |    |
| 19 | ソルダーレジスト    |    |
| 20 | 液状封止樹脂      |    |
| 21 | 内層回路        |    |
| 22 | 絶縁層         | 40 |
| 23 | 内層回路基板      |    |

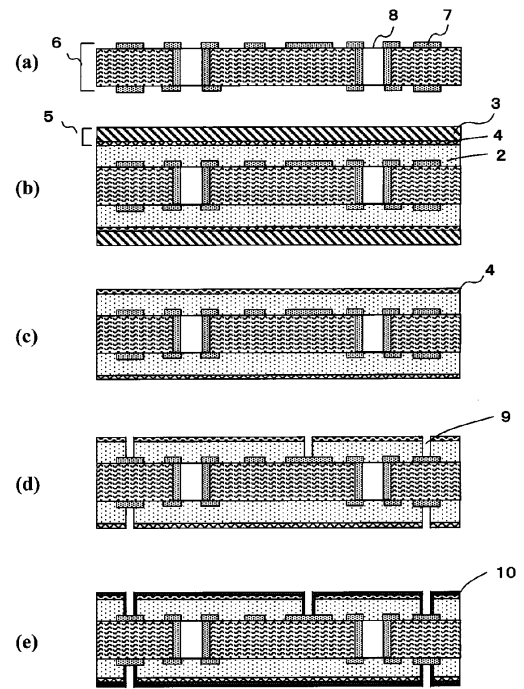
【図 1】

図1



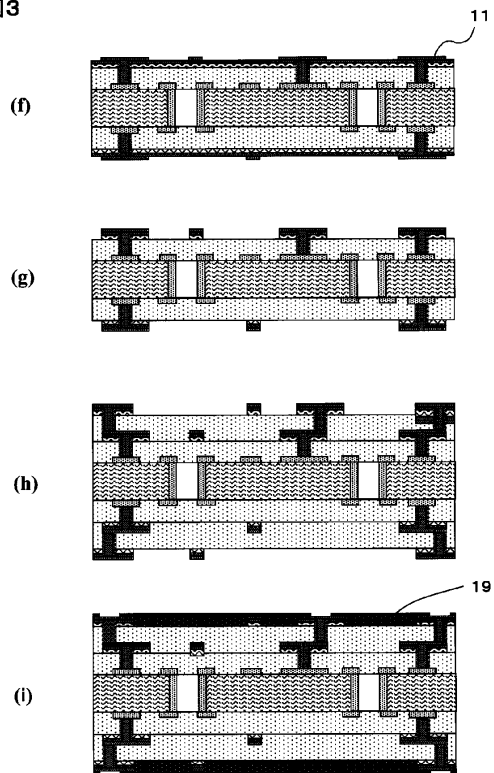
【図 2】

図2



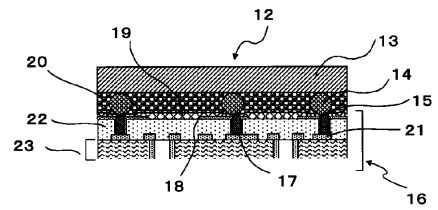
【図 3】

図3



【図 4】

図4



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-262506 (JP, A)  
特開2000-043188 (JP, A)  
特開2004-202895 (JP, A)  
特開2007-059838 (JP, A)  
特開2007-051267 (JP, A)  
特開2001-181375 (JP, A)  
特開平10-279779 (JP, A)  
特開2004-131547 (JP, A)  
特開2001-313471 (JP, A)  
特開2004-289109 (JP, A)  
特開平08-064963 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00  
H05K 3/46