

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6778889号
(P6778889)

(45) 発行日 令和2年11月4日 (2020.11.4)

(24) 登録日 令和2年10月15日 (2020.10.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/24 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C E Q

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C F C

B 3 2 B 17/04 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 J

B 3 2 B 15/092 (2006.01)

B 3 2 B 17/04 A

B 3 2 B 15/098 (2006.01)

B 3 2 B 15/092

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-84032 (P2016-84032)
 (22) 出願日 平成28年4月19日 (2016.4.19)
 (65) 公開番号 特開2017-193614 (P2017-193614A)
 (43) 公開日 平成29年10月26日 (2017.10.26)
 審査請求日 平成31年2月12日 (2019.2.12)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニック I P マネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区域見2丁目1番61号
 (74) 代理人 110002527
 特許業務法人北斗特許事務所
 (74) 代理人 100087767
 弁理士 西川 恵清
 (74) 代理人 100155745
 弁理士 水尻 勝久
 (74) 代理人 100143465
 弁理士 竹尾 由重
 (72) 発明者 小畑 心平
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグ、金属張積層板及びプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強化繊維の基材と、
 前記強化繊維の基材に含浸された樹脂組成物の半硬化物と
 を備えるプリプレグであって、
 硬化後において、ガラス転移温度 (T_g) が 220 以下であり、かつ 260 におけ
 る動的貯蔵弾性率が 10 GPa 以下であり、
 前記樹脂組成物は、
 (A) エポキシ樹脂と、
 (B) フェノール樹脂と、
 (C) 低弾性成分と、
 (D) 無機充填材と

を含有し、

前記 (A) 成分は、エポキシ当量が 180 g / eq 以上であるエポキシ樹脂を含み、
 前記 (B) 成分は、水酸基当量が 180 g / eq 以上 290 g / eq 以下であるフェノ
ール樹脂を含み、

前記 (D) 成分の含有量は、前記 (A) 及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 1
 30 質量部以下であることを特徴とするプリプレグ。

【請求項 2】

前記 (C) 成分が アクリルゴムを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 3】

さらに、硬化後において、200 における動的貯蔵弾性率が10GPa以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のプリプレグ。

【請求項 4】

前記強化繊維がガラス繊維を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のプリプレグ。

【請求項 5】

前記ガラス繊維は、Eガラス繊維、Tガラス繊維、Sガラス繊維、NEガラス繊維、及び石英繊維(Qガラス)から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項4に記載のプリプレグ。

10

【請求項 6】

請求項1乃至5のいずれか1項に記載のプリプレグの1枚の硬化物又は複数枚の積層物の硬化物と、

前記硬化物の片面又は両面に接着された金属箔とを備えることを特徴とする金属張積層板。

【請求項 7】

請求項1乃至5のいずれか1項に記載のプリプレグの1枚の硬化物又は複数枚の積層物の硬化物と、

前記硬化物の片面又は両面に設けられた導体配線とを備えることを特徴とするプリント配線板。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリプレグ、金属張積層板及びプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板は、電子機器、通信機器、計算機など、各種の分野において広く使用されている。近年、特に携帯通信端末やノート型PC等の小型携帯機器の多機能化、高性能化、薄型化・小型化が急速に進んでいる。これに伴い、これらの製品に用いられるプリント配線板においても、導体配線の微細化、導体配線層の多層化、薄型化、機械特性等の高性能化が要求されている。特に、プリント配線板の薄型化が進むにつれ、プリント配線板に半導体チップを搭載した半導体パッケージに反りが発生し、実装不良が発生しやすくなるという問題がある。

30

【0003】

プリント配線板に半導体チップを搭載した半導体パッケージの反りを抑制するために、特許文献1には、エポキシ樹脂組成物と繊維基材とを含む絶縁層の両面に金属箔を有する金属張積層板であって、エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、ビスマレイミド化合物、及び無機充填材を含有し、30 から260 の範囲における金属張積層板の寸法変化のヒステリシスの度合いが所定範囲内である金属張積層板が開示されている。このエポキシ樹脂組成物はビスマレイミド化合物を含み、上記ヒステリシスの度合いが所定範囲内であるので、絶縁層のガラス転移温度を超えるような大きな温度変化が生じても絶縁層の平面方向(XY方向)の30~260 の範囲において算出した平均線膨張係数が小さく、プリント配線板に半導体素子を搭載した半導体装置の常温(23)及び260 での反り量を低減できることが開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2015-63040号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献 1 に記載の金属張積層板では、半導体パッケージの反りを十分に抑制できないという問題があった。

【 0 0 0 6 】

そこで、プリント配線板の厚みが薄くても、温度変化による半導体パッケージの反り量を低減することができるプリプレグ、金属張積層板及びプリント配線板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明のプリプレグは、強化繊維の基材と、前記強化繊維の基材に含浸された樹脂組成物の半硬化物とを備えるプリプレグであって、

硬化後において、ガラス転移温度 (T_g) が 220 以下であり、かつ 260 における動的貯蔵弾性率が 10 GPa 以下であり、

前記樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、(B) フェノール樹脂と、(C) 低弾性成分と、(D) 無機充填材とを含有し、

前記 (A) 成分は、エポキシ当量が 180 g / eq 以上であるエポキシ樹脂を含み、

前記 (B) 成分は、水酸基当量が 180 g / eq 以上 290 g / eq 以下であるフェノール樹脂を含み、

前記 (D) 成分の含有量は、前記 (A) 及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 130 質量部以下であることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明の金属張積層板は、前記プリプレグの 1 枚の硬化物又は複数枚の積層物の硬化物と、前記硬化物の片面又は両面に接着された金属箔とを備えることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

本発明のプリント配線板は、前記プリプレグの 1 枚の硬化物又は複数枚の積層物の硬化物と、前記硬化物の片面又は両面に設けられた導体配線とを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、プリント配線板の厚みが薄くても、温度変化による半導体パッケージの反り量を低減することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【 0 0 1 2 】

〔プリプレグ〕

本実施形態に係るプリプレグ (以下、単にプリプレグという場合がある) は、強化繊維の基材と、強化繊維の基材に含浸された樹脂組成物の半硬化物とを備え、硬化後において、ガラス転移温度 (T_g) が 220 以下であり、かつ 260 における弾性率が 10 GPa 以下である。樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、(B) フェノール樹脂と、(C) 低弾性成分と、(D) 無機充填材とを含有する。(A) 成分のエポキシ当量は 180 g / eq 以上である。(B) 成分の水酸基当量は 180 g / eq 以上である。(D) 成分の含有量は、(A) 及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 130 質量部以下である。本実施形態に係るプリプレグを、プリント配線板に半導体チップを搭載した半導体パッケージの材料として用いれば、プリプレグの硬化物の熱膨張係数が所定範囲内で、かつプリプレグの硬化物の 260 における弾性率が高くなるように、樹脂組成物を調整しなくても、半導体チップとプリント配線板に生じる応力を効果的に緩和し、温度変化による半導体パッケージの反り量を低減することができる。

【 0 0 1 3 】

ここで、エポキシ当量とは、エポキシ基 1 つあたりの化合物の平均質量数であり、実施

10

20

30

40

50

例記載のエポキシ当量はカタログ値である。水酸基当量とは、水酸基 1 つあたりの化合物の平均質量数であり、実施例記載の水酸基当量はカタログ値である。

【 0 0 1 4 】

プリプレグの硬化物のガラス転移温度 (T_g) は、220 以下であり、好ましくは 200 ~ 160 、より好ましくは 200 ~ 180 である。

【 0 0 1 5 】

プリプレグの硬化物の 260 における弾性率は、10 GPa 以下、好ましくは 5 GPa 以下である。プリプレグの硬化物の 260 における弾性率が 10 GPa 超であると、温度変化による反り量が大きい半導体パッケージとなるおそれがある。さらに、プリプレグの硬化物の 260 における弾性率が低く、かつプリプレグの硬化物の厚み方向と直交する方向 (面内方向) の熱膨張係数 (Coefficient of Thermal Expansion、以下 CTE (X , Y) という) が低ければ、温度変化による半導体パッケージの反りをより抑制することができる。

10

【 0 0 1 6 】

プリプレグの硬化物の 200 における弾性率は、好ましくは 10 GPa 以下である。プリプレグの硬化物の 200 における弾性率が上記範囲内であれば、温度変化による反り量がより小さい半導体パッケージとすることができる。

【 0 0 1 7 】

プリプレグの硬化物の CTE (X , Y) は、好ましくは 5 ppm / 以下である。プリプレグの硬化物の CTE (X , Y) が上記範囲内であれば、温度変化による反り量がより小さい半導体パッケージとすることができる。

20

【 0 0 1 8 】

プリプレグの厚みは、両面銅張積層板の使用用途等により要求される特性に応じて適宜選定すればよく、好ましくは 0 . 010 ~ 0 . 200 mm である。プリプレグのレジンコンテンツ (樹脂組成物の含有量) は、プリプレグ 100 質量部に対して、好ましくは 30 ~ 80 質量部である。

【 0 0 1 9 】

プリプレグの硬化物のガラス転移温度 (T_g) を 220 以下、かつ 260 における弾性率を 10 GPa 以下 (200 における弾性率を 10 GPa 以下) 、かつ CTE (X , Y) を 5 ppm / 以下とするには、例えば、実施例 1 ~ 7 のようにすればよい。

30

【 0 0 2 0 】

[樹脂組成物の半硬化物]

樹脂組成物の半硬化物は、樹脂組成物を半硬化させたものである。

【 0 0 2 1 】

(エポキシ樹脂 (A))

樹脂組成物は、エポキシ樹脂 (A) を含有する。エポキシ樹脂 (A) としては、エポキシ当量が 180 g / eq 以上であるエポキシ樹脂であれば特に限定されず、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂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、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、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、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のアリールアルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格変性クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンジオールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、メトキシナフタレン変性クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、メトキシナフタレンジメチレン型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格変性エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、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、フルオレン型エポキシ樹脂、上記エポキシ樹脂をハロゲン化した難燃化エポキシ樹脂

40

50

などを用いることができる。これらのうちの1種のみを用いてもよいし、これら2種以上を組み合わせ用いてもよい。エポキシ樹脂(A)がエポキシ当量の異なる2種以上を組み合わせたものである場合、エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量は、エポキシ樹脂毎に、エポキシ当量と、エポキシ樹脂(A)の総質量に対するエポキシ樹脂の配合割合との積を算出し、算出した積の総和とすればよい。

【0022】

エポキシ樹脂(A)のエポキシ当量は、180 g/e q以上であり、好ましくは200 ~ 290 g/e qである。エポキシ当量が180 g/e q未満であると、樹脂組成物の硬化物の架橋密度が高くなり、プリプレグの硬化物のガラス転移温度が220 超となるおそれがある。

10

【0023】

樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A)の他に熱硬化性成分を含んでもよい。以下、樹脂組成物が熱硬化性成分を含む場合、エポキシ樹脂(A)及び熱硬化性成分を熱硬化性樹脂という。熱硬化性成分としては、熱によって硬化する樹脂であれば特に限定されず、例えば、イミド樹脂、シアネートエステル樹脂、イソシアネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂などを用いることができる。これらのうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

(フェノール樹脂(B))

樹脂組成物は、フェノール樹脂(B)を含有する。フェノール樹脂(B)は、エポキシ樹脂(A)の硬化剤として機能し、電気的特性が良好で、さらに強靱性、可撓性、接着力、加熱時の応力緩和に優れたプリプレグの硬化物とすることができる。

20

【0025】

フェノール樹脂(B)としては、水酸基当量が180 g/e q以上であるフェノール樹脂であれば特に限定されず、例えば、ビフェニルアラルキル型フェノール樹脂、フェニルアラルキル型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂などを用いることができる。これらのうちの1種のみを用いてもよいし、これら2種以上を組み合わせ用いてもよい。フェノール樹脂が水酸基当量の異なる2種以上を組み合わせたものである場合、フェノール樹脂(B)の水酸基当量は、フェノール樹脂毎に、水酸基当量と、フェノール樹脂(B)の総質量に対するフェノール樹脂の配合割合との積を算出し、算出した積の総和とすればよい。

30

【0026】

樹脂組成物のうち、フェノール樹脂(B)の含有割合は、エポキシ樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは40 ~ 120質量部である。

【0027】

フェノール樹脂(B)の水酸基当量は、180 g/e q以上であり、好ましくは200 ~ 290 g/e qである。水酸基当量が180 g/e q未満であると、樹脂組成物の硬化物の架橋密度が高くなり、プリプレグの硬化物のガラス転移温度が高くなるおそれがある。

【0028】

樹脂組成物は、フェノール樹脂(B)の他に硬化剤を含有してもよい。硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミドなどを用いることができる。

40

【0029】

(低弾性成分(C))

樹脂組成物は低弾性成分(C)を含有する。低弾性成分(C)の材質としては、30 ~ 260 の温度範囲においてプリプレグの硬化物の弾性率を低下させることができる成分であれば特に限定されず、例えば、アクリルゴム、シリコーンゴム、コアシエルゴムなどのエラストマーなどを用いることができる。これらのうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、低弾性成分(C)の材質はアクリルゴムであるのが好ましい。

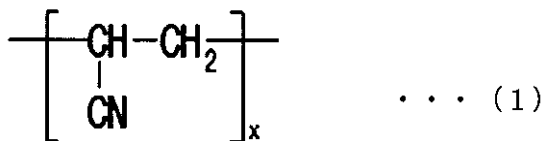
50

【 0 0 3 0 】

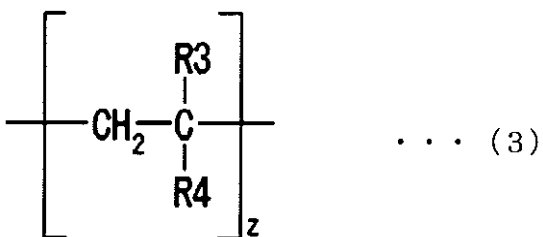
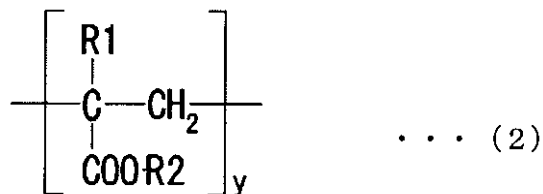
アクリルゴムとしては、下記式 (1) , (2) , (3) で表される構造を有するアクリルゴム (a) を用いることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

【 化 1 】



10



20

【 0 0 3 2 】

x は 0 又は 0 より大きい整数である。y は 0 又は 0 より大きい整数である。z は 0 又は 0 より大きい整数である (ただし、x, y, z のすべてが 0 の場合は除く)。(2) 中、R 1 は水素原子又はメチル基、R 2 は水素原子又はアルキル基である。式 (3) 中、R 3 は水素原子又はメチル基、R 4 は - P h (フェニル基)、- C O O C H ₂ P h 及び - C O O (C H ₂) ₂ P h から選ばれる少なくとも 1 種である。

30

【 0 0 3 3 】

すなわち、アクリルゴム (a) の主鎖は、前記式 (1)、式 (2) 及び式 (3) のうちの少なくとも前記式 (2) 及び式 (3) で表される構造からなるのが好ましく、主鎖にはエポキシ基が結合している。

【 0 0 3 4 】

アクリルゴム (a) の主鎖が前記式 (1)、式 (2) 及び式 (3) で表される構造からなる場合、前記式 (1)、式 (2) 及び式 (3) で表される構造の配列順序は特に限定されない。この場合、アクリルゴム (a) の主鎖において、前記式 (1) で表される構造同士が連続していても連続していなくてもよく、また前記式 (2) で表される構造同士が連続していても連続していなくてもよく、また前記式 (3) で表される構造同士が連続していても連続していなくてもよい。

40

【 0 0 3 5 】

アクリルゴム (a) の主鎖が前記式 (2) 及び式 (3) で表される構造からなる場合も、前記式 (2) 及び式 (3) で表される構造の配列順序は特に限定されない。この場合、アクリルゴム (a) の主鎖において、前記式 (2) で表される構造同士が連続していても連続していなくてもよく、また前記式 (3) で表される構造同士が連続していても連続していなくてもよい。

【 0 0 3 6 】

前記式 (3) で表される構造は、P h (フェニル基)、- C O O C H ₂ P h 及び - C O O (C H ₂) ₂ P h を有していてもよい。アクリルゴム (a) は、炭素原子間に二重結合

50

や三重結合のような不飽和結合を有しないことが好ましい。すなわち、アクリルゴム（a）の炭素原子同士は飽和結合（単結合）により結合されていることが好ましい。アクリルゴム（a）の重量平均分子量（Mw）は好ましくは20万～85万である。

【0037】

低弾性成分（C）の含有割合は、エポキシ樹脂（A）及びフェノール樹脂（B）の合計100質量部に対して、好ましくは30～100質量部である。低弾性成分（C）の含有割合が上記範囲内であれば、半導体パッケージの良好な反り特性とすることができる。

【0038】

（無機充填材（D））

樹脂組成物は無機充填材（D）を含有する。無機充填材（D）としては、例えば、溶融シリカ（SiO₂）、結晶シリカ（SiO₂）などのシリカ、ペーナイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、タルク、クレー、マイカ等を用いることができる。これらのうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】

無機充填材（D）の平均粒子径は、特に限定されず、好ましくは0.5～2.0μm、より好ましくは0.5～1.0μmである。無機充填材（D）の平均粒子径が上記範囲内であれば、成型性が良好な無機充填材（D）とすることができる。無機充填材（D）の平均粒子径は、レーザ回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。

【0040】

無機充填材（D）の含有量は、エポキシ樹脂（A）及びフェノール樹脂（B）の合計100質量部に対して130質量部以下、好ましくは100質量部以下である。本実施形態では、無機充填材（D）の含有量が130質量部以下であり、かつプリプレグの硬化物のガラス転移温度（Tg）が220以下であるので、CTE（X，Y）が低く、かつ260において弾性率が低いプリプレグの硬化物とすることができる。また、無機充填材（D）の含有量が130質量部超であると、温度変化による反り量が大きい半導体パッケージとなってしまうおそれがある。

【0041】

樹脂組成物は、硬化促進剤をさらに含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール化合物、アミン系化合物、チオール化合物、金属石鹸等の有機酸金属塩などを用いることができる。樹脂組成物は、上記の成分の他に、熱可塑性樹脂、難燃剤、着色剤、カップリング剤などをさらに含んでもよい。

【0042】

〔樹脂組成物の調製方法〕

樹脂組成物の調製方法としては、例えば、エポキシ樹脂（A）、フェノール樹脂（B）、低弾性成分（C）、無機充填材（D）、その他必要に応じて配合する成分を、それぞれ所定の配合量準備し、これらを有機溶媒中で配合し、さらに攪拌、混合する方法などが挙げられる。この際、無機充填材（D）以外の成分を、有機溶媒中に配合してワニス状のベース樹脂を得、得られたベース樹脂に無機充填材（D）を配合するようにしてもよい。有機溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン等を用いることができる。

【0043】

〔強化繊維の基材〕

プリプレグは、強化繊維の基材を備える。強化繊維としては、例えば、ガラス繊維、芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、ポリ（パラフェニレンベンゾビスオキサゾール）（PBO）、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）などを用いることができ、なかでもガラス繊維を用いることが好ましい。

【0044】

ガラス繊維としては、例えば、E ガラス繊維、D ガラス繊維、S ガラス繊維、T ガラス繊維、NE ガラス繊維、石英繊維（Q ガラス）等を用いることができる。なかでも、ガラス繊維は、E ガラス繊維、T ガラス繊維、S ガラス繊維、NE ガラス繊維及び石英繊維（Q ガラス）から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。これにより、電気絶縁性、誘電特性により優れるプリプレグの硬化物とすることができる。

【0045】

強化繊維の表面はカップリング剤で改質されていてもよい。カップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシ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、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを用いることができる。

10

【0046】

強化繊維の基材の形態としては、例えば、平織等のように縦糸及び横糸がほぼ直交するように織られた織布；不織布などが挙げられる。強化繊維の基材の厚みは、好ましくは15～100 μm である。

【0047】

〔プリプレグ製造方法〕

プリプレグの製造方法としては、例えば、上記の樹脂組成物を強化繊維の基材に含浸して樹脂含浸基材を得、得られた樹脂含浸基材を加熱乾燥して樹脂組成物中の溶媒を除去することにより、樹脂組成物を半硬化させる方法などが挙げられる。加熱乾燥する温度は、好ましくは110～140℃である。

20

【0048】

〔金属張積層板〕

本実施形態の金属張積層板（以下、金属張積層板という場合がある）は、プリプレグの1枚の硬化物又は複数枚の積層物の硬化物（以下、第一絶縁層という場合がある）と、この硬化物の片面又は両面に接着された金属箔とを備える。すなわち、金属張積層板の構成は、第一絶縁層と、この第一絶縁層の片面に接着された金属箔との2層構成、又は第一絶縁層と、この第一絶縁層の両面に接着された金属箔との3層構成である。

【0049】

第一絶縁層は上記のプリプレグの硬化物からなるので、第一絶縁層の材料特性は上記のプリプレグの硬化物の材料特性と同等となる。すなわち、第一絶縁層は、ガラス転移温度（ T_g ）が220℃以下であり、かつ260℃における弾性率が10 GPa以下である。そのため、本実施形態に係る金属張積層板を半導体パッケージの材料として用いれば、温度変化による半導体パッケージの反り量を低減することができる。

30

【0050】

第一絶縁層のCTE（ X, Y ）は、好ましくは5 ppm/℃以下である。第一絶縁層のCTE（ X, Y ）が上記範囲内であれば、金属張積層板は、CTE（ X, Y ）が低く、かつ260℃における弾性率が低い第一絶縁層を備えるので、温度変化によっても反りがより生じにくくなる。

【0051】

金属張積層板の厚みは、特に限定されず、好ましくは20～400 μm である。

40

【0052】

金属箔としては、例えば、銅箔、銀箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などを用いることができ、なかでも、銅箔を用いることが好ましい。金属箔の厚みは、好ましくは2～12 μm である。

【0053】

金属張積層板の製造方法としては、例えば、プリプレグを複数枚重ね合わせて積層物を得、得られた積層物の片側又は両側に金属箔を配置して金属箔付きの積層物を得、この金属箔付きの積層物を加熱加圧成形して、積層一体化する方法；1枚のプリプレグの片面又は両面に金属箔を配置して金属箔付きのプリプレグを得、この金属箔付きのプリプレグを加熱加圧成形して、積層一体化する方法などが挙げられる。加熱加圧成形の条件は、例え

50

ば、140～220、0.5～5.0MPa、40～240分間である。

【0054】

〔プリント配線板〕

本実施形態のプリント配線板（以下、プリント配線板という）は、プリプレグの1枚の硬化物又は複数枚の積層物の硬化物（以下、第二絶縁層という場合がある）と、硬化物の片面又は両面に設けられた導体配線とを備える。プリント配線板は、第二絶縁層と、この第二絶縁層の片面又は両面に導体配線とからなる単層構造のプリント配線板（以下、コア基板という場合がある）；コア基板の導体配線が形成された面上に、第二絶縁層（以下、層間絶縁層という場合がある）と内層の導体配線（以下、内層導体配線という場合がある）とが交互に形成されて構成され、最外層に導体配線が形成された多層構造のプリント配線板などを含む。多層構造のプリント配線板の層数は特に限定されない。

10

【0055】

第二絶縁層は上記のプリプレグの硬化物からなるので、第二絶縁層の材料特性は上記のプリプレグの硬化物の材料特性と同等となる。すなわち、第二絶縁層は、ガラス転移温度（ T_g ）が220以下であり、かつ260における弾性率が10GPa以下である。そのため、本実施形態に係るプリント配線板を半導体パッケージの材料として用いれば、温度変化による半導体パッケージの反り量を低減することができる。

【0056】

第二絶縁層のCTE（ X, Y ）は、好ましくは5ppm/以下である。第二絶縁層のCTE（ X, Y ）が上記範囲内であれば、プリント配線板は、CTE（ X, Y ）が低く、かつ260における弾性率が低い第一絶縁層を備えるので、温度変化によっても反りがより生じにくくなる。

20

【0057】

単層構造のプリント配線板の製造方法としては、特に限定されず、例えば、上記の金属張積層板の金属箔の一部をエッチングにより除去して導体配線を形成するサブトラクティブ法；上記の金属張積層板の金属箔の全てをエッチングにより除去して積層体の硬化物を得、得られた積層体の硬化物の片面又は両面に無電解めっきによる薄い無電解めっき層を形成し、めっきレジストにより非回路形成部を保護した後、電解めっきにより回路形成部に電解めっき層を厚付けし、その後めっきレジストを除去し、回路形成部以外の無電解めっき層をエッチングにより除去して導体配線を形成するセミアディティブ法などが挙げられる。多層構造のプリント配線板の製造方法としては、特に限定されず、例えば、ビルドアッププロセスなどが挙げられる。

30

【実施例】

【0058】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0059】

〔実施例1～7及び比較例1～3〕

（樹脂組成物）

樹脂組成物の原料として、以下のものを用意した。

<エポキシ樹脂（A）>

40

- ・品名「NC3000」（ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、エポキシ当量：275g/eq）
 - ・品名「N690」（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、DIC株式会社製、エポキシ当量：215g/eq）
 - ・品名「HP9500」（ナフタレン型エポキシ樹脂、DIC株式会社製、エポキシ当量：230g/eq）
 - ・品名「EPPN502H」（トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、エポキシ当量：170g/eq）
- エポキシ当量はカタログ値である。

<フェノール樹脂（B）>

50

- ・品名「GPH-103」(ビフェニルアラキル型フェノール樹脂、日本化薬株式会社、水酸基当量：230 g / eq)
- ・品名「MEH-7800」(クレゾールノボラック型フェノール樹脂、明和化成株式会社、水酸基当量：180 g / eq)
- ・品名「TD2090」(ノボラック型フェノール樹脂、DIC株式会社製、水酸基当量：105 g / eq)

水酸基当量はカタログ値である。

<低弾性成分(C)>

- ・品名「SG-P3 Mw1」(アクリルゴム、ナガセケムテックス株式会社製)

このアクリルゴム(品名「SG-P3 Mw1」)は、分子中に上記式(1)及び(2)で表される繰り返し単位(式(1)におけるR1は水素原子、式(2)におけるR2はブチル基、エチル基である)を有し、エポキシ基を有し、炭素原子間に不飽和結合を有さない樹脂である。このアクリルゴム(品名「SG-P3 Mw1」)は、エポキシ価が0.21 eq / kgであり、重量平均分子量が26万である。

- ・品名「SG-P3改197」(アクリルゴム、ナガセケムテックス株式会社製)

このアクリルゴム(品名「SG-P3改197」)は、エポキシ価が0.17 eq / kgであり、重量平均分子量が70万である。

<無機充填材(D)>

- ・品名「SC-2500 GNO」(球状シリカ、株式会社アドマテックス製、平均粒径0.5 μm)

<硬化促進剤>

- ・品名「2E4MZ」(イミダゾール、四国化成工業株式会社製)。

【0060】

エポキシ樹脂(A)、フェノール樹脂(B)、低弾性成分(C)、無機充填材(D)及び硬化促進剤を表1に示す割合で配合して、溶媒(メチルエチルケトン)で希釈し、これを攪拌、混合して均一化することにより、樹脂組成物を調製した。

【0061】

(プリプレグ)

ガラスクロス(日東紡績株式会社製の2118タイプ、WTX2118T-107-S199、Tガラス)を、プリプレグの硬化物の厚みが100 μmとなるように樹脂組成物に含浸させた。ガラスクロスに含浸された樹脂組成物を半硬化状態となるまで非接触タイプの加熱ユニットによって加熱乾燥した。加熱温度は150~160であった。これにより、樹脂組成物中の溶媒を除去し、ガラスクロスと、このガラスクロスに含浸された樹脂組成物の半硬化物とを備えるプリプレグを製造した。プリプレグのレジンコンテンツ(樹脂量)は、プリプレグ100質量部に対して41質量部であった。

【0062】

(金属張積層板)

プリプレグを2枚重ねて積層物を得、得られた積層物の両面に金属箔として銅箔(厚み：12 μm)を重ねて、銅箔付きの積層物を得た。この銅箔付きの積層物を、加熱加圧成形することによって、厚み0.2 mmの両面金属張積層板を製造した。加熱加圧成形の条件は、210、4 MPa、120分間であった。

【0063】

[材料特性の測定及び反り特性の評価]

下記方法により、厚み方向と直交する方向の熱膨張係数(CTE(X, Y))、ガラス転移温度(Tg)、弾性率を測定した。さらに、成形性、反り量及びスウィング量を評価した。材料特性の測定及び反り特性の評価の結果を表1に示す。

【0064】

(熱膨張係数)

両面金属張積層板の両面に接着された銅箔をエッチングにより除去し、積層物の硬化物を得た。TMA法(Thermal Mechanical Analysis method)によって、50~260の

10

20

30

40

50

10 昇温条件における厚み方向と直交する方向の積層物の硬化物の熱膨張係数を測定し、測定値を平均化して熱膨張係数（CTE（X，Y））とした。

【0065】

（ガラス転移温度（T_g））

両面金属張積層板の両面に接着された銅箔をエッチングにより除去し、積層物の硬化物を得た（板厚0.2mm）。上記ガラスクロスは縦系及び横系がほぼ直交するように織られた織布からなる。この縦系又は横系に対して斜め45°方向に、この積層物の硬化物を切断して、サイズが50mm×5mmの試料を作製した。この試料について、動的粘性測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「DMS6100」）を用い、引張モードの5ノ分昇温条件（DMA法）で、tanδを測定し、そのピーク温度をガラス転移温度（T_g）とした。

10

【0066】

（弾性率）

両面金属張積層板の両面に接着された銅箔をエッチングにより除去し、積層物の硬化物を得た。この積層物の硬化物をガラスクロスの縦系又は横系に対して斜め45°方向に切断して、サイズが50mm×5mmの試料を作製した。DMA測定により、30、200又は260の雰囲気下で試料の弾性率（動的貯蔵弾性率）を測定した。

【0067】

（成形性）

両面金属張積層板を、厚み方向に切断した。この切断面を目視及び走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）によって観察した。切断面におけるボイド及びカスレの有無により、成形性を下記の判断基準で評価した。

20

「A」：切断面におけるボイドが存在しないもの

「B」：切断面における極少量のボイドが存在するもの

「C」：切断面における多くのボイドがあるもの、又は金属張積層板を製造することができなかったもの。

【0068】

（反り量）

両面金属張積層板の両面に接着された銅箔の一部をサブトラクティブ法によりエッチング除去し、導体配線を形成することによってプリント配線板を製造した。半導体チップ（サイズ：10mm×10mm×厚さ0.10mm）をフリップチップ実装にて、リフロー処理（260）後、アンダーフィル（パナソニック株式会社製「CV5300」）を用いて接着固定し、半導体パッケージ（12.5mm×12.5mm×厚さ0.27mm）を製造した。

30

【0069】

そして、反り測定装置（AKROMETRIX社製「THERMOIRE PS200」）内に、半導体チップを搭載した面が下側になるように半導体パッケージを配置し、シャドウモアレ測定理論に基づいた3次元形状測定による30～260における半導体パッケージの反り量を測定した。表1において、「+」は半導体パッケージが上に凸に反っている状態（クライ形状）を指す。「-」は、半導体パッケージが下に凸に反っている状態（スマイル形状）を指す。

40

【0070】

（スウィング量）

半導体パッケージのスウィング量は、上記反り量の測定値に基づき、（+）及び（-）の変位量とした。具体的には、半導体パッケージを30から260まで加熱し、その後30まで冷却したときの反り量の最大値と最小値の差をとって、半導体パッケージのスウィング量を求めた。このスウィング量が小さいほど低反り特性を有すると考えられる。

【0071】

【 表 1 】

内容	品名	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂(A)	NC3000	エポキシ当量:275g/eq	質量部	55		55	55	61	61	26		34
	N690	エポキシ当量:215g/eq	質量部		49							
	HP9500	エポキシ当量:230g/eq	質量部			50						
	EPPN502H	エポキシ当量:170g/eq	質量部							40	62	34
	GPH103	水酸基当量:230g/eq	質量部	45	51	50	45					
フェノール樹脂(B)	MEH7800	水酸基当量:180g/eq	質量部					39	39			
	TD2090	水酸基当量:105g/eq	質量部							34	38	32
	(A)及び(B)成分の合計		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	SG-P3 Mw1	アクリルゴム	質量部	35	35	35	35	35	35	35	35	35
無機充填材(D)	SG-P3 改197		質量部									
硬化促進剤	SC-2500GNO	球状シリカ	質量部	60	60	60	30	60	60	60	60	150
	2E4MZ	—	質量部	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	熱膨張係数(CTE(X,Y))	50-260℃	ppm/℃	3.1	3.6	3.5	3.1	3.6	3.5	4.6	5.2	5.5
測定結果	ガラス転移温度(Tg)	DMA法	℃	161	179	192	161	185	201	252	301	220
	弾性率	30℃	GPa	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		200℃	GPa	3	6	6	3	6	6	11	12	8
		260℃	GPa	3	3	3	3	3	3	6	8	6
評価結果	成形性	—	—	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	反り量	30℃	μm	+44	+46	+44	+45	+44	+45	+56	+60	+59
		260℃	μm	-30	-35	-36	-25	-34	-35	-45	-51	-60
	スウイング量	30-260℃	μm	74	81	80	70	78	80	101	111	119

実施例 1 ~ 7 のプリプレグは、強化繊維の基材と、強化繊維の基材に含浸された樹脂組成物の半硬化物とを備え、硬化後において、ガラス転移温度 (T_g) が 220 以下であり、かつ 260 における弾性率が 10 GPa 以下であり、樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂と、(B) フェノール樹脂と、(C) 低弾性成分と、(D) 無機充填材とを含有し、(A) 成分のエポキシ当量は 180 g / eq 以上であり、(B) 成分の水酸基当量は 180 g / eq 以上であり、(D) 成分の含有量は、(A) 及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 130 質量部以下であった。そのため、表 1 によると、成形性に優れ、CTE (X, Y) が低く、実施例 1 ~ 7 のプリプレグの硬化物を用いた半導体パッケージは、スウィング量が低かった。すなわち、実施例 1 ~ 7 のプリプレグを半導体パッケージの材料として用いれば、温度変化による半導体パッケージの反り量を低減することができることがわかった。

10

【 0073 】

一方、比較例 1 , 2 のプリプレグは、水酸基当量が 180 g / eq 未満のフェノール樹脂 (B) を用い、硬化後において、ガラス転移温度 (T_g) が 220 超であった。そのため、260 における弾性率が 10 GPa 以下であるものの、実施例 1 ~ 7 に対してガラス転移温度が高い分、200 における弾性率が 10 GPa 超であった。すなわち、比較例 1 , 2 のパッケージは実施例 1 ~ 7 のパッケージよりもスウィング量が高く、大きな反りが生じた。

【 0074 】

比較例 3 のプリプレグは、水酸基当量が 180 g / eq 未満のフェノール樹脂 (B) を用い、(D) 成分の含有量は、(A) 及び (B) 成分の合計 100 質量部に対して 130 質量部超であった。そのため、260 における弾性率が 10 GPa 以下であったが、比較例 3 のパッケージは実施例 1 ~ 7 のパッケージよりもスウィング量が高く、大きな反りが生じた。

20

【 0075 】

実施例 1 , 4 , 5 を比較すると、無機充填材 (D) の含有量が少ないほど、温度変化による半導体パッケージの反り量がより減少する傾向にあることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	27/20	(2006.01)	B 3 2 B	15/098	
B 3 2 B	27/38	(2006.01)	B 3 2 B	27/20	Z
B 3 2 B	27/42	(2006.01)	B 3 2 B	27/38	
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	B 3 2 B	27/42	1 0 1
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 H

- (72)発明者 高橋 龍史
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 藤田 茂利
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 星野 泰範
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

審査官 鶴 剛史

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 0 9 0 4 5 7 (U S , A 1)
特開 2 0 1 4 - 1 9 3 9 9 4 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 6 3 0 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 5 / 2 4
B 3 2 B 1 5 / 0 8
B 3 2 B 1 5 / 0 9 2
B 3 2 B 1 5 / 0 9 8
B 3 2 B 1 7 / 0 4
B 3 2 B 2 7 / 2 0
B 3 2 B 2 7 / 3 8
B 3 2 B 2 7 / 4 2
W P I