

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6695074号
(P6695074)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月23日(2020.4.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 A

C O 8 L 61/12 (2006.01)

C O 8 L 61/12

C O 8 L 33/06 (2006.01)

C O 8 L 33/06

C O 8 K 3/36 (2006.01)

C O 8 K 3/36

C O 8 J 5/24 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C F C

請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-184680 (P2015-184680)

(22) 出願日 平成27年9月18日 (2015.9.18)

(65) 公開番号 特開2017-57331 (P2017-57331A)

(43) 公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)

審査請求日 平成30年7月10日 (2018.7.10)

(73) 特許権者 314012076

パナソニックIPマネジメント株式会社

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司

(74) 代理人 100115381

弁理士 小谷 昌崇

(74) 代理人 100162765

弁理士 宇佐美 綾

(72) 発明者 星野 泰範

大阪府門真市大字門真1006番地 パナ

ソニック株式会社内

(72) 発明者 岸野 光寿

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】 樹脂組成物、プリプレグ、樹脂付き金属箔、金属張積層板及び配線板

(57) 【特許請求の範囲】

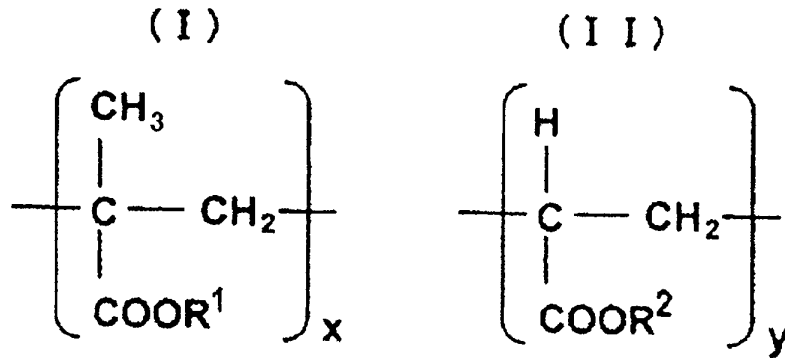
【請求項1】

(A) 熱硬化性樹脂、

(B) 無機充填材、及び

(C) 下記構造式(I)で表記される構造を有するモノマーと下記構造式(II)で表記される構造を有するモノマーとの共重合体であって、xとyとの比が $x : y = 20 : 80 \sim 50 : 50$ である共重合体を含み、前記(A)熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂とフェノール樹脂を含み、前記(B)無機充填材がシリカを含み、前記(A)熱硬化性樹脂：前記(B)無機充填材：前記(C)共重合体との比が、10 10
0質量部：100～300質量部：30～60質量部であり、前記(C)共重合体の重量平均分子量が70万～ 1.0×10^6 である、樹脂組成物。

【化 1】



10

(上記式 (I) 及び上記式 (II) 中、
 R^1 は CH_3 であり、
 R^2 は、炭素数が 2 以上であるアルキル基である)

【請求項 2】

前記 (A) 熱硬化性樹脂のガラス転移温度が 270 以上である、請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (A) 熱硬化性樹脂が、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、分子内に 2 個以上の水酸基を有するフェノール樹脂を含有する、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記 (C) 共重合体における、前記構造式 (I) で表記される構造を有するモノマーの比率が 20 ~ 50 質量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (C) 共重合体が前記 (A) 熱硬化性樹脂と反応し得る反応基を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記反応基がエポキシ基である、請求項 5 に記載の樹脂組成物。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層と、前記樹脂層内に設けられた繊維質基材とを備えるプリプレグ。

【請求項 8】

金属箔上に、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層を備える樹脂付き金属箔。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その上下の両面又は片面に金属層とを有する、金属張積層板。

【請求項 10】

40

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その表面に回路としての導体パターンとを有する、配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、並びに、それを用いたプリプレグ、樹脂付き金属箔、金属張積層板及び配線板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子機器の小型化及び薄型化に伴い、電子機器に備えられる電子部品として、表面実装

50

型パッケージのものが用いられることが多くなっている。このようなパッケージ（PKG）としては、具体的には、BOC（Chip On Board）等の、半導体チップを基板上に実装するパッケージが挙げられる。このようなパッケージは、半導体チップと基板とが接合した構造となっている。このため、半導体チップと基板との熱膨張率（Coefficient of Thermal Expansion：CTE）の相違により、温度変化によるパッケージの反り等の変形が発生することがあった。また、このようなパッケージは、反りが大きくなると、半導体チップと基板とを引き剥がす力が大きくなり、半導体チップと基板との接続信頼性も低下することになる。

【0003】

また、電子機器は、小型化及び薄型化のさらなる要求がある。このような要求を満たすために、電子部品の小型化及び薄型化が図られ、それに伴い、電子部品のパッケージを構成する基板の薄型化が検討されている。このように薄型化された基板の場合、上記反りが発生しやすい傾向があり、反りの発生を抑制することがより求められるようになってきている。

【0004】

さらに、電子機器を多機能化するためには、搭載される電子部品の数を増加する必要がある。この要求を満たすために、複数のサブパッケージを積層して基板上に実装して、さらにパッケージ化するパッケージ・オン・パッケージ（Package on Package：PoP）というパッケージの形態が採用されている。例えば、スマートフォンやタブレットコンピュータ等の携帯端末装置等に、このPoPが多く採用されている。また、このPoPは、複数のサブパッケージが積層する形態であるため、サブパッケージ毎の接続信頼性等が重要となってくる。この接続信頼性を高めるためには、サブパッケージとして用いられている各パッケージの反りの低減が求められる。

【0005】

現在、パッケージの反りを小さくする基板材料として提案されているのは、高剛性、低熱膨張率という方向性で開発した材料である（例えば、特許文献1～3）。すなわち、剛性が高ければ高いほど、熱膨張率（CTE：coefficient of thermal expansion）が低ければ低いほど、パッケージの反りが小さくなるという提案である。

【0006】

しかし、上記特許文献1～3に記載されているような高剛性、低熱膨張率の材料は、特定のパッケージ形態には反りを低減する効果が確認されているものの、パッケージ形態が変わると全く異なる反り挙動となるため、汎用性に欠けるという問題があった。

【0007】

また、基板材料の熱膨張率を低下させる手法として、アクリル酸エステル共重合体などのエラストマー成分を添加する手法が報告されているが（例えば、特許文献4）、エラストマー成分を添加することで、基材材料（樹脂組成物）の耐薬品性を低下させるおそれがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-137942号公報

【特許文献2】特開2007-138152号公報

【特許文献3】特開2008-007756号公報

【特許文献4】特開2014-193994号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、得られるパッケージの反りを低減することができると共に、耐薬品性及び成形性を兼ね備えた樹脂組成物、並びにそれを用いた

10

20

30

40

50

プリプレグ、樹脂付き金属箔、金属張積層板、配線板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

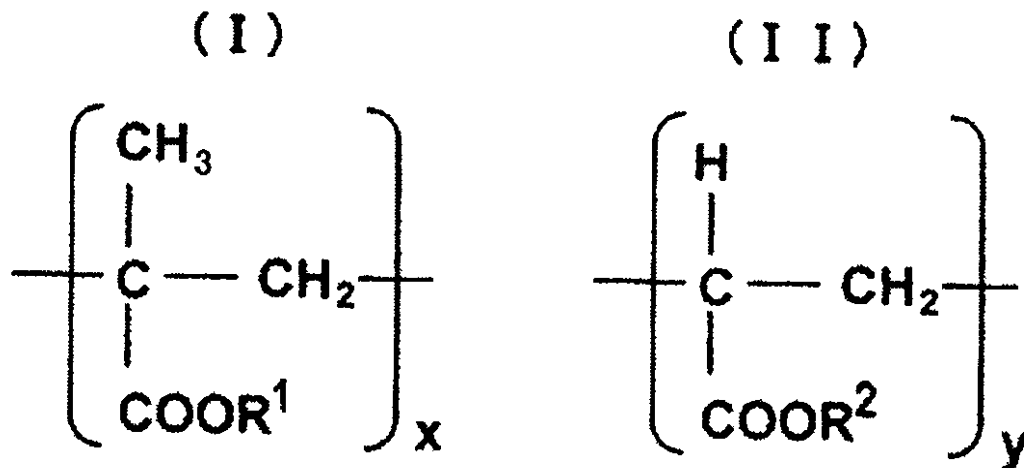
【0010】

本発明の一態様に係る樹脂組成物は、(A)熱硬化性樹脂、(B)無機充填材、及び(C)下記構造式(I)で表記される構造を有するモノマーと下記構造式(II)で表記される構造を有するモノマーとの共重合体であって、xとyとの比が $x:y = 20:80 \sim 50:50$ である共重合体を含み、前記(A)熱硬化性樹脂：前記(B)無機充填材：前記(C)共重合体との比が、100質量部：100～300質量部：30～60質量部であることを特徴とする。

10

【0011】

【化1】



20

(上記式(I)及び上記式(II)中、
 R^1 は CH_3 であり、
 R^2 は、炭素数が2以上であるアルキル基である)

【0012】

また、前記樹脂組成物において、前記(A)熱硬化性樹脂のガラス転移温度が270

30

以上であることが好ましい。

【0013】

さらに、前記(A)熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂と硬化剤とを含むことが好ましい。

【0014】

さらに、前記樹脂組成物において、前記(A)熱硬化性樹脂が、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、分子内に2個以上の水酸基を有するフェノール樹脂を含有することが好ましい。

【0015】

また、前記樹脂組成物において、前記(C)共重合体が前記(A)熱硬化性樹脂と反応し得る反応基を有することが好ましい。

40

【0016】

また、前記反応基がエポキシ基であることが好ましい。

【0017】

本発明の他の一態様に係るプリプレグは、前記樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層と、前記樹脂層内に設けられた繊維質基材とを備えることを特徴とする。

【0018】

また、本発明の他の一態様に係る樹脂付き金属箔は、金属箔上に、前記樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層を備えることを特徴とする。

【0019】

さらに、本発明の他の一態様に係る金属張積層板は、前記樹脂組成物の硬化物からなる

50

樹脂層と、その上下の両面又は片面に金属層とを有することを特徴とする。

【0020】

また、本発明の他の一態様に係る配線板は、前記樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その表面に回路としての導体パターンとを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、パッケージの反りを低減することができると共に、耐薬品性及び成形性を兼ね備えた樹脂組成物、並びにそれを用いたプリプレグ、樹脂付き金属箔、金属張積層板、配線板を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0023】

本実施形態の樹脂組成物は、(A)熱硬化性樹脂、(B)無機充填材、及び(C)下記構造式(I)で表記される構造を有するモノマーと下記構造式(II)で表記される構造を有するモノマーとの共重合体であって、xとyとの比が $x:y=20:80\sim50:50$ である共重合体を含み、前記(A)熱硬化性樹脂：前記(B)無機充填材：前記(C)共重合体との比が、100質量部：100～300質量部：30～60質量部であることを特徴とする。

【0024】

前記樹脂組成物は、以下の(A)熱硬化性樹脂と、(B)無機充填材と、(C)共重合体とを、100質量部：100～300質量部：30～60質量部という配合比で含有する樹脂組成物である。

【0025】

本実施形態の樹脂組成物を用いることにより、弾性を下げて応力を緩和させることができるのでパッケージの形態に依存することなく汎用的にパッケージの反りを低減することができるものである。また、本実施形態の樹脂組成物を用いたプリプレグは、耐薬品性及び耐熱性に優れ、また成形性においても優れているため、各電子部品用の材料として有用である。

【0026】

次に、各成分について詳しく説明する。

【0027】

〔(A)成分：熱硬化性樹脂〕

本実施形態の(A)成分として使用される熱硬化性樹脂としては、配線板等の用途に使用されている熱硬化性樹脂を特に限定なく使用することができる。

【0028】

熱硬化性樹脂としては、例えば、少なくともエポキシ樹脂が含まれる樹脂を使用することができる。熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂とこれ以外の熱硬化性樹脂を含む混合物であってもよいし、エポキシ樹脂のみを含むものであってもよい。

【0029】

上記エポキシ樹脂としては、配線板用の各種基板材料を形成するために用いられるエポキシ樹脂であれば、特に限定されない。例えば、ビナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物のエポキシ化物、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオ

10

20

30

40

50

ールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のグリシジルエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、トリグリシジリスジアヌレート等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】

さらに、上記エポキシ樹脂にそれ以外のエポキシ樹脂、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、酸化型エポキシ樹脂等を適宜配合することもできる。

【0031】

特に、硬化性に優れるという点では、1分子中に2以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を使用することが好ましい。

10

【0032】

また、本実施形態の熱硬化性樹脂組成物に使用する硬化剤としては、上記エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の硬化剤として使用できるものであれば、特に限定なく使用することができる。

【0033】

具体的には、例えば、第1アミンや第2アミンなどのジアミン系硬化剤、2官能以上のフェノール化合物、酸無水物系硬化剤、ジシアンジアミド、ポリフェニレンエーテル化合物(PPE)が挙げられる。

【0034】

前記硬化剤としては、特に2官能以上のフェノール樹脂が好ましく用いられる。このような2官能以上のフェノール樹脂としては、例えば、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、クレゾールノボラック樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノールアララルキル樹脂、クレゾールアララルキル樹脂、ナフトールアララルキル樹脂、ピフェニル変性フェノールアララルキル樹脂、フェノールトリメチロールメタン樹脂、テトラフェニロールエタン樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック樹脂、ピフェニル変性フェノール樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂、ピフェノール、グリオキサールテトラフェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ビスフェノールFノボラック樹脂等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0035】

なお、熱硬化性樹脂中におけるエポキシ樹脂と硬化剤との配合比は、特に限定はされないが、通常、質量比で70:30~30:70程度である。

【0036】

〔(B)成分：無機充填材〕

本実施形態で(B)成分として使用できる無機充填材は、特に限定されるものではない。具体的には、無機充填材としては、例えば、球状シリカ、硫酸バリウム、酸化ケイ素粉、破碎シリカ、焼成タルク、チタン酸バリウム、酸化チタン、クレー、アルミナ、マイカ、ベーマイト、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、その他の金属酸化物や金属水和物等が挙げられる。このような無機充填材が樹脂組成物に含有されていると、得られるプリプレグや積層板の耐熱性を高めることができるものである。

40

【0037】

なかでもシリカを用いることが、積層板の電気特性を向上させるという利点もあるため好ましい。

【0038】

本実施形態の樹脂組成物中の(B)成分は、前記熱硬化性樹脂100質量部に対して、100質量部~300質量部であることが好ましい。樹脂組成物中の(B)成分が前記熱硬化性樹脂100質量部に対して、100質量部未満となると、樹脂系の耐熱性が低下することや、基板の低CTE化が達成できなくなるおそれがある。また、前記熱硬化性樹脂100質量部に対して、300質量部を超える場合は、樹脂組成成分中の樹脂成分の比率が

50

低下するため、ボイドや樹脂分離の発生等、成型性を確保できなくなるおそれがある。

【0039】

〔(C)成分：共重合体〕

本実施形態の(C)成分である共重合体は、低弾性成分として含有されており、具体的には上記式(I)(II)で表される構造を有するアクリルゴムである。

【0040】

すなわち、(C)成分の共重合体は、上記構造式(I)で表記される構造を有するモノマーと下記構造式(II)で表記される構造を有するモノマーとの共重合体であり、上記構造式(I)で表記される構造を有するモノマーの配合比率が20質量%以上である共重合体である。より具体的には、上記構造式(I)および(II)において、xとyの比率が、 $x:y=20:80\sim50:50$ であり、式(I)(II)で表される構造の配列順序は特に限定されない。上記式(I)(II)で表される構造は、ブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。

10

【0041】

また、好ましくは、(C)成分の共重合体は、上記(A)成分の熱硬化性樹脂と反応し得る反応基を有する。特に、当該反応基がエポキシ基であることが望ましい。それにより熱硬化性樹脂とネットワークを形成することで可能となり樹脂の耐熱性、耐薬品性等の改善が期待出来ると考えられる。

【0042】

(C)成分の共重合体の分子量は、例えば、重量平均分子量(Mw)が $1.0\times10^4\sim1.0\times10^6$ 程度である高分子量体であることが好ましい。重量平均分子量がこの範囲であれば、優れた耐薬品性と成形性がより確実に得られると考えられる。

20

【0043】

本実施形態の樹脂組成物中の(C)成分は、前記熱硬化性樹脂100質量部に対して、30質量部～60質量部であることが好ましい。樹脂組成物中の(C)成分が前記熱硬化性樹脂100質量部に対して、30質量部未満となると、熱硬化性樹脂に十分な応力緩和効果を付与することが出来ず期待される低CTE化の効果が発現しないおそれがある。また、前記熱硬化性樹脂100質量部に対して、60質量部を超える場合は、熱硬化性樹脂の樹脂と共重合体が相溶出来なくなり、十分な成型性を確保できなくなるおそれがある。

【0044】

〔その他〕

また、本実施形態の樹脂組成物は、上記以外の成分を含有していてもよい。例えば、硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤としては、特に限定されるものではない。例えば、イミダゾール類及びその誘導体、有機リン系化合物、オクタン酸亜鉛等の金属石鹸類、第二級アミン類、第三級アミン類、第四級アンモニウム塩等を用いることができる。また、樹脂組成物には、光安定剤、粘度調整剤、及び難燃剤等を含有していてもよい。

30

【0045】

〔プリプレグ〕

本実施形態のプリプレグは、上述したような樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層と、前記樹脂層内に設けられた繊維質基材とを備えることを特徴とする。本実施形態において、樹脂組成物の半硬化物とは、硬化反応の中間の段階にあるものをさす。

40

【0046】

すなわち、本実施形態のプリプレグは、前記樹脂組成物を繊維質基材に含浸させて、それを半硬化状態(いわゆるBステージ状態)となるまで加熱乾燥することによって形成されている。

【0047】

本実施形態で用いられる繊維質基材としては、具体的には、例えば、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、ポリエステル不織布、パルプ紙、及びリントー紙等が挙げられる。なお、ガラスクロスを用いると、機械強度が優れた積層板が得られ、特に偏平処理加工したガラスクロスが好ましい。偏平処理加

50

工としては、具体的には、例えば、ガラスクロスに適宜の圧力でプレスロールにて連続的に加圧してヤーンを偏平に圧縮することにより行うことができる。なお、織布基材の厚みとしては、例えば、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ のものを使用できる。

【0048】

本実施形態のプリプレグは以下のようにして得ることができる。まず、上記の(A)成分、(B)成分および(C)成分、あるいは、そこへ必要に応じて硬化促進剤等の添加剤を配合することによって樹脂組成物を調製することができ、さらにこれを溶剤で希釈することによって樹脂組成物のワニス調製することができる。

【0049】

具体的には、例えば、まず、前記樹脂組成物のうちの、有機溶媒に溶解できる各成分を、有機溶媒に投入して溶解させる。この際、必要に応じて、加熱してもよい。その後、必要に応じて用いられ、有機溶媒に溶解しない成分、例えば、無機充填材等を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミル等を用いて、所定の分散状態になるまで分散させることにより、ワニス状の樹脂組成物が調製される。ここで用いられる有機溶媒としては、特に限定されない。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン及びキシレン等の芳香族系溶剤、ジメチルホルムアミド等の窒素含有溶剤等が挙げられる。

【0050】

得られた樹脂ワニスを用いてプリプレグを製造する方法としては、例えば、得られた樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。すなわち、本実施形態に係るプリプレグは、前記樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させて得られたものである。このようなプリプレグであれば、パッケージの反りの発生を十分に抑制できるとともに耐薬品性と成形性に優れている。また、これを用いて反りが抑制された配線板などを得ることができる。

【0051】

樹脂ワニスを上述したような繊維質基材へ含浸させる手段としては、浸漬、塗布、ロールコート、ダイコート、噴霧、バーコート等によって行うことができる。この含浸は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。また、この際、組成や濃度の異なる複数の樹脂ワニスを用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする組成及び樹脂量に調整することも可能である。

【0052】

樹脂ワニスが含浸された繊維質基材は、所望の加熱条件、例えば、 $120 \sim 190$ で $3 \sim 15$ 分間加熱されることにより半硬化状態(Bステージ)のプリプレグが得られる。

【0053】

さらに、プリプレグの別の実施形態として、半硬化させることなく、前記樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させた状態であってもよい。この場合、樹脂組成物はBステージではなく、いわゆるAステージの状態である。

【0054】

〔樹脂付き金属箔〕

本実施形態の樹脂付き金属箔は、金属箔の上に上述したような樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層を備えている。

【0055】

樹脂付き金属箔を作成する方法としては、例えば、上述したような樹脂ワニスを、硬化後の厚みが $10 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように、銅箔等の金属箔のマット面上に塗布させた後、乾燥する方法が挙げられる。すなわち、本実施形態に係る樹脂付き金属箔は、前記樹脂ワニスを金属箔上に塗布させて半硬化させることにより、金属箔上に半硬化樹脂層を備えている。このような樹脂付き金属箔であれば、得られるパッケージの反りの発生を十分に抑制できるとともに耐薬品性と成形性に優れている。また、これを用いて反りが十分に抑制された配線板などを得ることができる。

【0056】

樹脂ワニスの金属箔上への塗布は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。また、この際、組成や濃度の異なる複数の樹脂ワニスをを用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする組成及び樹脂厚みに調整することも可能である。

【0057】

樹脂ワニスが塗布された金属箔は、所望の加熱条件、例えば、120～190 で3～15分間加熱されることにより半硬化状態（Bステージ）の樹脂付き金属箔が得られる。なお、本実施形態の樹脂付き金属箔の樹脂層は通常Bステージの状態であるが、本発明には樹脂ワニスを金属箔に塗布して乾燥させただけのもの、すなわち、樹脂層がAステージの状態であるものを包括される。

【0058】

さらに、本実施形態の樹脂付き金属箔は、半硬化物からなる樹脂層中に前記プリプレグと同様の繊維質基材を有していてもよい。

【0059】

〔金属張積層板および配線板〕

本実施形態に係る金属張積層板は、前記樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その上下の両面又は片面に金属層とを有することを特徴とする。このような金属張積層板であれば、パッケージの反りの発生を十分に抑制でき、かつ耐薬品性に優れた配線板を製造できる。

【0060】

本実施形態の樹脂組成物を用いて金属張積層板を作製する具体的な方法としては、例えば、上述したようなプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加熱加圧成形して積層一体化することによって、両面金属箔張り又は片面金属箔張りの積層体を作製する方法などが挙げられる。

【0061】

そして、本実施形態に係る配線板は、前記樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その表面に回路として導電パターンを有することを特徴とする。本実施形態の樹脂組成物を用いて配線板を作製する具体的な方法としては、例えば、上述の金属張積層体の表面の金属箔をエッチング加工等して部分的に除去し、回路形成をすることによって、積層体の表面に回路として導電パターンを設けた配線板を得ることができる。なお、回路形成の手段としては、様々な手法を用いることができ、例えば、サブトラクティブ法、アディティブ法、セミアディティブ法、Chemical mechanical polishing（CMP）法、トレンチ工法、インクジェット法や、導電ペーストを用いる方法などが具体的手段として挙げられる。

【0062】

本実施形態の配線板であれば、半導体チップを接合したパッケージの形態にしても、反りの発生を十分に抑制でき、さらに優れた耐薬品性を兼ね備えている。

【0063】

本明細書は、上述したように、様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

【0064】

本発明の一態様に係る樹脂組成物は、（A）熱硬化性樹脂、（B）無機充填材、及び（C）下記構造式（I）で表記される構造を有するモノマーと下記構造式（II）で表記される構造を有するモノマーとの共重合体であって、xとyとの比が $x:y=20:80\sim50:50$ である共重合体を含み、前記（A）熱硬化性樹脂：前記（B）無機充填材：前記（C）共重合体との比が、100質量部：100～300質量部：30～60質量部であることを特徴とする。

【0065】

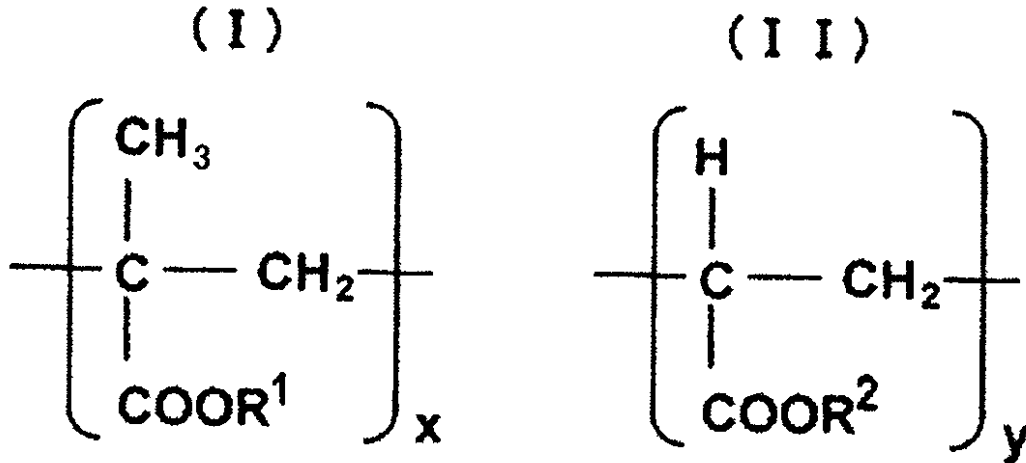
10

20

30

40

【化 2】



10

(上記式 (I) 及び上記式 (II) 中、
 R^1 は CH_3 であり、
 R^2 は、炭素数が 2 以上であるアルキル基である)

【0066】

このような構成の樹脂組成物を用いることによって、積層板の弾性を低下させて応力を緩和することができ、パッケージの反りを低減することができると共に、優れた耐薬品性、成形性等を兼ね備えたプリプレグ等の電子材料を提供することができる。

20

【0067】

また、前記樹脂組成物において、前記 (A) 熱硬化性樹脂のガラス転移温度が 270 以上であることが好ましい。それにより、パッケージの反りをより確実に低減することができると考えられる。

【0068】

さらに、前記樹脂組成物において、前記 (A) 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂と硬化剤とを含むことが好ましく、また、前記エポキシ樹脂が分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含み、前記硬化剤が分子内に 2 個以上の水酸基を有するフェノール樹脂を含有することが好ましい。

30

【0069】

そのような構成とすることにより、上記効果をより確実に得ることができる。

【0070】

また、前記 (C) 共重合体における、前記構造式 (I) で表記される構造を有するモノマーの比率が 20 ~ 50 質量%であることが好ましい。それにより、上記効果をより確実に得ることができる。

【0071】

さらに、前記樹脂組成物において、前記 (C) 共重合体が前記 (A) 熱硬化性樹脂と反応し得る反応基を有することが好ましく、また、前記反応基がエポキシ基であることが好ましい。それにより、上記効果をより確実に得ることができる。

40

【0072】

本発明の他の一態様に係るプリプレグは、前記樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層と、前記樹脂層内に設けられた繊維質基材とを備えることを特徴とする。このような構成により、パッケージの反りを低減することができると共に、優れた耐薬品性、成形性等を兼ね備えたプリプレグを提供することができる。

【0073】

また、本発明の他の一態様に係る樹脂付き金属箔は、金属箔上に、前記樹脂組成物の半硬化物からなる樹脂層を備えることを特徴とする。このような構成により、パッケージの反りを低減することができると共に、優れた耐熱性と耐薬品性、成形性等を兼ね備えた樹脂付き金属箔を提供することができる。

50

【 0 0 7 4 】

さらに、本発明の他の一態様に係る金属張積層板は、前記樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その上下の両面又は片面に金属層とを有することを特徴とする。

【 0 0 7 5 】

また、本発明の他の一態様に係る配線板は、前記樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層と、その表面に回路としての導体パターンとを有することを特徴とする。

【 0 0 7 6 】

このような構成によれば、半導体チップ等を接合したパッケージの形態にしても、反りの発生を十分に抑制でき、優れた耐薬品性を有する金属張積層板ひいては配線板を提供することができる。

10

【 0 0 7 7 】

以下に、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 7 8 】

まず、本実施例において、樹脂組成物を調製する際に用いた各成分について説明する。

【 0 0 7 9 】

(A 成分・熱硬化性樹脂)

- ・ナフタレン環含有エポキシ樹脂：D I C 社製「H P 4 7 1 0」、エポキシ当量 1 7 3、
- ・トリフェニルメタン型エポキシ樹脂：日本化薬製「E P P N 5 0 2 H」、エポキシ当量 1 7 1
- ・フェノール樹脂硬化剤：D I C 社製「T D - 2 0 9 0 6 0 M」、水酸基当量 1 0 5

20

(B 成分・無機充填材)

- ・球状シリカ：表面をイソシアネートシランで表面処理された球状シリカ S C 6 5 0 0 - G N D (株式会社アドマテックス製)

(C 成分・共重合体)

- ・共重合体 1：アクリルゴム、ナガセケムテックス社製「S G - P 3 改 1 9 7」(式中、 R^1 はメチル、 R^2 としてブチル基を有し、 $x : y = 4 7 : 5 3$ である。エポキシ価 0 . 1 7 e q / k g、M w 7 0 万)
- ・共重合体 2：アクリルゴム、ナガセケムテックス社製「S G - P 3 改 2 0 4」(式中、 R^1 はメチル、 R^2 としてブチル基とエチル基を有し、 $x : y = 2 0 : 8 0$ である。エポキシ価 0 . 2 1 e q / k g、M w 8 0 万)
- ・共重合体 3：アクリルゴム、ナガセケムテックス社製「S G - P 3 改 2 1 5」(式中、 R^1 はメチル、 R^2 としてブチル基とエチル基を有し、 $x : y = 1 5 : 8 5$ である。エポキシ価 0 . 2 0 e q / k g、M w 8 5 万)
- ・共重合体 4：アクリルゴム、ナガセケムテックス社製「S G - P 3 - M w 1」(式中、アクリロニトリル基および R^2 としてブチル基、エチル基を有し、 $x = 0$ である。エポキシ価 0 . 2 e q / k g、M w 2 6 万)
- ・共重合体 5：・共重合体 4：アクリルゴム、ナガセケムテックス社製「S G - P 3 改 2 2 5」(式中、 R^1 はメチル、 R^2 としてメチル基を有し、 $x : y = 3 \sim 8 : 9 2 \sim 9 7$ である。エポキシ価 0 . 2 1 e q / k g、M w 6 5 万)

30

40

【 0 0 8 0 】

[実施例 1]

(プリブレグ)

まず、表 1 に記載の配合割合になるように、溶剤 (メチルエチルケトン) にエポキシ樹脂 (ナフタレン環含有エポキシ樹脂：トリフェニルメタン型エポキシ樹脂が質量比で 2 : 1)、硬化剤および共重合体を添加した後、ディスパーを用いて 6 0 分間攪拌することによって、完全に溶解させた (固形分濃度：5 0 ~ 6 0 質量 %)。そして、さらに、無機充填材を添加して、分散させることによって、ワニス状の樹脂組成物 (樹脂ワニス) が得られた。

50

【0081】

次に、繊維質基材として、日東紡績株式会社製の 2118T タイプのガラスクロスを用いた。そして、上記の樹脂ワニスを繊維質基材に硬化後の厚みが $105\text{ }\mu\text{m}$ となるように含浸させると共に、これを半硬化状態となるまで 130 で 3 分間加熱乾燥することによってプリプレグを得た。

【0082】

(金属張積層板)

上記のプリプレグを 2 枚重ね、その両側に厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔 (三井金属鉱業社製の MT18Ex-3) を配置して被圧体とし、温度 210、圧力 40 kg/cm^2 の条件で 120 分加熱・加圧して両面に銅箔が接着された、厚み 210 mm の銅張積層板を得た。

10

【0083】

[実施例 2 ~ 4 および比較例 1 ~ 8]

樹脂組成物の配合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグおよび銅張積層板を得た。

【0084】

上記のようにして得られたそれぞれのプリプレグおよび銅張積層板を評価用サンプルとして用いて、以下に示す方法により各評価試験を行った。

【0085】

[評価]

(熱膨張率 (CTE))

20

上記の銅張積層板の銅箔を除去したものを試料とし、50 ~ 100 という温度における、面方向の熱膨張係数を、JIS C 6481 に従って TMA 法 (Thermo-mechanical analysis) により測定した。測定には、TMA 装置 SS7100 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製「TMA」) を用いた。CTE については、本実施例では、5 ppm 以下を合格とした。

【0086】

(耐薬品性)

耐薬品性は、ローム & ハース社製の FR-4 推奨条件で 2 回処理し、その測定前後の重量変化量の単位面積当たりの数値で評価を行った。この数値が、 0.7 mg/cm^2 以下であれば合格とした。

30

【0087】

(銅張積層板の銅箔をエッチングした後の外観)

上記の銅張積層板の銅箔をエッチング液を用いて取り除いた $340 \times 510\text{ mm}$ の積層板を目視で観察して、ボイドやカスレを確認することにより評価した。ボイドやカスレがないものを合格とした。

【0088】

以上の結果を、下記表 1 にまとめる。なお、表中の各成分の数値は質量部を示す。

【0089】

【 表 1 】

	実施例①	実施例②	実施例③	実施例④	比較例①	比較例②	比較例③	比較例④	比較例⑤	比較例⑥	比較例⑦	比較例⑧
エポキシ樹脂	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
硬化剤	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
共重合体1	40	30	30						40	40	20	80
共重合体2				40								
共重合体3						40						
共重合体4							40					
共重合体5								40				
シリカ	250	250	120	250	200	250	250	250	80	350	250	250
CTE(ppm)	4	5	5	4	9	4	4	4	7	5	7	3
耐薬品性	0.4	0.4	0.6	0.6	0.7	0.9	1.1	1.3	0.7	0.8	0.5	0.5
成形性(ボイド、カスレ)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	カスレ発生	○	カスレ発生

(考 察)

以上のことから、本発明の樹脂組成物を用いることにより、低熱膨張率の金属張積層板が得られることがわかり、これによりパッケージ等の反りを抑えられることが明らかとなった。また、実施例で得られた、本発明の樹脂組成物を用いたプリプレグはいずれも、耐薬品性および成形性にも優れていた。

【 0 0 9 1 】

これに比べて、本発明に係る共重合体を有さない比較例 1 ~ 4 の樹脂組成物を用いたプリプレグでは、熱膨張率、あるいは耐薬品性の少なくともいずれかにおいて劣る結果となった。

【 0 0 9 2 】

また、無機充填材の配合が少ない比較例 5 では、熱膨張率が上がってしまい、一方の無機充填材の配合の多い比較例 6 では、成形性に劣る結果となった。

【 0 0 9 3 】

さらに、共重合体の配合が少ない比較例 7 でも、熱膨張率が上がってしまい、共重合体の配合の多い比較例 8 では、成形性に劣る結果となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	7/02	(2006.01)	C 0 8 K 7/02
B 3 2 B	15/08	(2006.01)	B 3 2 B 15/08 J
B 3 2 B	5/28	(2006.01)	B 3 2 B 5/28 A

(72)発明者 田宮 裕記
 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 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 白木 啓之
 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

審査官 阪▲崎▼ 裕美

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 6 6 3 6 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 9 / 1 0 1 9 6 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 4 - 1 9 3 9 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 6 8 7 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 L 3 3 / 、 C 0 8 L 6 3 /
 C 0 8 L 1 0 1 / 、 C 0 8 K 3 /