(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月23日(23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/042305 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/14 (2006.01)　*H01L 23/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/033952

(22) 国際出願日：　2021年9月15日(15.09.2021)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

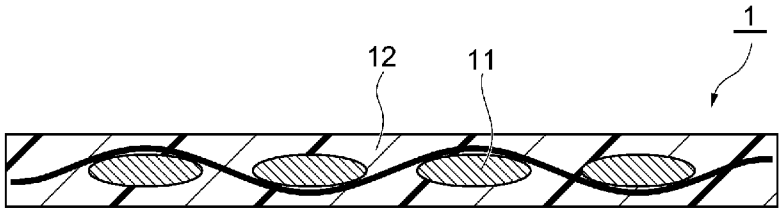
(72) 発明者: 大竹　俊亮 (**OTAKE Shunsuke**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 満倉　一行 (**MITSUKURA Kazuyuki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 島岡 伸治 (**SHIMAOKA Shinji**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 広明 (**FUJITA Hiroaki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 正樹 (**TAKAHASHI Masaki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外 (**HASEGAWA Yoshiki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR PACKAGE, PREPREG, AND APPLICATION FOR PREPREG

(54) 発明の名称： 半導体パッケージ用基板材料を製造する方法、プリプレグ、及びプリプレグの応用



(57) **Abstract:** Disclosed is a method for manufacturing a substrate material for a semiconductor package that has an insulating substrate, said method including forming the insulating substrate from prepregs by performing a molding process, which includes increasing the temperature of a layered body that includes two or more layered prepregs while applying pressure to said layered body. The molding process includes increasing the temperature of the layered body under heating conditions in which the melt viscosity of the prepregs increases to 1000×10^3 Pa · s at a speed of 55×10^3 Pa · s/min or greater from the time at which minimum melt viscosity is demonstrated.

(57) 要約：積層された２枚以上のプリプレグを含む積層体の温度を、積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、プリプレグから絶縁基板を形成することを含む、絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法が開示される。成形処理が、積層体の温度を、プリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で上昇させることを含む。

WO 2023/042305 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

半導体パッケージ用基板材料を製造する方法、プリプレグ、及びプリプレグの応用

技術分野

[0001] 本開示は、絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法、プリプレグ、及び、半導体パッケージ用基板材料を製造するためのプリプレグの応用に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高速伝送及び小型化を実現するために、半導体パッケージ用配線基板と半導体チップとを高密度に接続することが求められている。半導体パッケージ用配線基板として、微細配線層によって異種の半導体チップを並列に接続できる構造、及び、微細なバンプを有する半導体チップを実装できる構造を有するものが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平１１－１２６９７８号公報

特許文献2：特開平８－１９８９８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体チップが搭載される半導体パッケージ用配線基板は、半導体パッケージ用基板材料の絶縁基板上に配線を形成することによって製造されることが多い。半導体パッケージ用基板材料は、一般に、積層された数枚のプリプレグを含む積層体を加熱及び加圧することを含む方法によって製造される。

[0005] 高密度化のために、半導体パッケージ用配線基板は、幅１０μｍ以下の微細な配線を有することが求められることがある。しかし、そのような微細な

配線を形成する場合、配線の幅の微小なばらつきが、無視できない問題として顕在化することがある。

[0006] 本開示の一側面は、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成することを可能にする半導体パッケージ用基板材料に関する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一側面は、積層された２枚以上のプリプレグを含む積層体の温度を、前記積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、前記プリプレグから絶縁基板を形成することを含む、絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法に関する。前記プリプレグが、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含み、前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として４０質量％以上８０質量％以下である。前記成形処理が、前記積層体の温度を、前記プリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で上昇させることを含む。

[0008] 一般に、プリプレグの溶融粘度は、温度の上昇に伴って低下し、最低値（最低溶融粘度）を示した後、上昇する。溶融粘度の上昇速度は、加熱条件等の影響によって変化する。本発明者らの知見によれば、基板材料を形成するための成形処理において、特定の樹脂含有量のプリプレグを含む積層体を、プリプレグの溶融粘度の上昇速度が最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で加熱すると、厚みのばらつきが極めて小さい基板材料が形成される。そして、厚みのばらつきが小さい基板材料を用いて配線を形成すると、配線幅のばらつきが従来よりも抑制される。

[0009] 本開示の別の一側面は、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含むプリプレグに関する。前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として４０～８０質量％である。昇温速度４℃／分で測定される当該プリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を

示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する。

[0010] 本開示の一側面に係るプリプレグを上記方法において用いることにより、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成することを可能にする半導体パッケージ用基板材料を容易に製造することができる。

発明の効果

[0011] 本開示の一側面によれば、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成することを可能にする半導体パッケージ用基板材料が提供される。配線幅のばらつきが小さいことから、高密度の微細は配線を容易に形成することができる。本開示の一側面に係る半導体パッケージ用基板材料は、反り低減の点でも優れている。本開示の一側面に係る半導体パッケージ用基板材料から形成される配線基板は、微細なバンプを有する半導体チップを高い信頼性及び良好な生産性で搭載することを可能にする。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]プリプレグの一例を示す断面図である。

[図2]半導体パッケージ用基板材料を製造する方法の一例を示す断面図である。

[図3]半導体パッケージ用基板材料を製造する方法の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は以下に説明される例に限定されるものではない。

[0014] 図１は、プリプレグの一例を示す断面図である。図１に示されるプリプレグ１は、無機繊維基材１１と、無機繊維基材１１に含浸された熱硬化性樹脂組成物１２とを含む。

[0015] 無機繊維基材１１は、例えば無機繊維を含む織布又は不織布であることができる。無機繊維基材１１を構成する無機繊維は、ガラス繊維、炭素繊維又はこれらの組み合わせであってもよい。無機繊維基材１１が、ガラス繊維から構成されるガラスクロスであってもよい。無機繊維基材を構成する無機繊

維のうちガラス繊維の割合が８０～１００質量％、９０～１００質量％、９５～１００質量％、又は９９～１００質量％であってもよい。ガラス繊維は、例えば、Ｅガラス、Ｓガラス、又は石英ガラスであってもよい。無機繊維基材１１の厚みは、０．０１～０．２０μｍであってもよい。

[0016] 昇温速度４℃／分で測定されたときに、プリプレグ１が、最低溶融粘度を示した時点から５５×10^3Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×10^3Ｐａ・ｓまで上昇する溶融粘度を示してもよい。ここでの速度は、溶融粘度が最低溶融粘度を示した時点から１０００×10^3Ｐａ・ｓまで上昇するまでの間における、１分当たりに上昇する溶融粘度の割合の平均値であり、本明細書では「溶融粘度上昇速度」ということがある。溶融粘度が最低溶融粘度［Ｐａ・ｓ］を示した時点から１０００×10^3Ｐａ・ｓまで上昇するまで時間がＴ分である場合、溶融粘度上昇速度は下記式で算出される。

溶融粘度上昇速度［Ｐａ・ｓ／分］＝（１０００×10^3－最低溶融粘度）／Ｔ

[0017] 配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、溶融粘度上昇速度が６０×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、６５×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、７０×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、７５×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、８０×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、８５×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、９０×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、９５×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、１００×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、１０５×10^3Ｐａ・ｓ／分以上、又は１１０×10^3Ｐａ・ｓ／分以上であってもよく、２００×10^3Ｐａ・ｓ／分以下、１９０×10^3Ｐａ・ｓ／分以下、１８０×10^3Ｐａ・ｓ／分以下、１７０×10^3Ｐａ・ｓ／分以下、又は１６０×10^3Ｐａ・ｓ／分以下であってもよい。

[0018] プリプレグの溶融粘度は、プリプレグの試験片を直径８ｍｍの２枚の平行プレートの間に挟み、２０℃から２００℃以上の温度まで所定の昇温速度（例えば４℃／分）で昇温しながら、せん断モードで周波数１０Ｈｚの動的粘弾性を測定する方法によって測定される複素粘性率の値である。測定用の試験片の厚みは１０～４００μｍであり、必要により２枚以上のプリプレグを

積層することによって試験片が作製される。測定のために、例えば粘弾性測定装置のＡＲＥＳ（レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製）を用いることができる。

[0019] 配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、昇温速度４℃／分で測定されるプリプレグ１の最低溶融粘度が、１０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、９．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、８．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、７．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、６．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、５．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、又は４．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下であってもよく、１．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以上であってもよい。

[0020] プリプレグ１が最低溶融粘度を示す温度は、プリプレグの取り扱い性の観点から８０℃以上であってもよく、保存安定性の観点から１２０℃以上であってもよい。プリプレグ１が最低溶融粘度を示す温度は、生産性の観点から２００℃以下であってもよく、反り低減の観点から１８０℃以下であってもよい。

[0021] プリプレグ１における熱硬化性樹脂組成物１２の含有量は、４０～８０質量％であってもよい。熱硬化性樹脂組成物１２を４０～８０質量％の割合で含むプリプレグを用い、後述の方法によって、厚みのばらつきの小さい半導体パッケージ用基板材料を容易に製造することができる。熱硬化性樹脂組成物１２の含有量は、例えば無機繊維基材１１の厚みに応じた硬化性樹脂組成物の塗布量によって調整することができる。

[0022] プリプレグ１における熱硬化性樹脂組成物１２の含有量は、例えば、プリプレグ１の断面写真において、二値化処理によって無機繊維基材１１の領域と熱硬化性樹脂組成物１２の領域とに分割し、それぞれの面積を算出することを含む方法によって求めることができる。その場合、無機繊維基材１１の密度と熱硬化性樹脂組成物１２の密度とが同一であるとみなしてもよい。

[0023] 熱硬化性樹脂組成物１２は、熱硬化性の樹脂成分の他、無機成分を含み得る。熱硬化性樹脂組成物１２における樹脂成分の割合は、熱硬化性樹脂組成物１２の質量に対して２０～１００質量％であってもよく、線膨張係数低減

の観点から２０～８０質量％であってもよく、積層後のボイド低減の観点から３０～１００質量％であってもよく、基板材料の平坦性のより一層の向上の観点から４０～１００質量％であってもよい。以上より、熱硬化性樹脂組成物１２における樹脂成分の割合は、熱硬化性樹脂組成物１２の質量に対して４０～８０質量％であってもよい。つまり、プリプレグ１における樹脂成分の割合が、１６～６４質量％であってもよい。

[0024] 熱硬化性樹脂組成物１２に含まれる樹脂成分の割合は、灰分測定等の方法で算出できる。灰分測定とは、高温で樹脂成分を炭化することにより、樹脂成分の割合を算出する方法である。

[0025] 熱硬化性樹脂組成物１２において、無機成分を除いた成分を樹脂成分とみなしてもよい。無機成分の例は無機フィラーである。熱硬化性樹脂組成物１２において、無機フィラーを除いた成分を樹脂成分とみなしてもよい。

[0026] プリプレグ１の溶融粘度上昇速度及び最低溶融粘度は、例えば、プリプレグ１における熱硬化性樹脂組成物の含有量、及び樹脂成分の構成によって制御することができる。樹脂成分における無機成分の比率、樹脂成分に含まれる高分子量成分の分子量及びガラス転移温度、熱硬化樹脂の種類及びその配合比率、硬化促進剤の種類及び配合比率を調整することによって、プリプレグ１の溶融粘度上昇速度及び最低溶融粘度を制御することができる。熱硬化性樹脂組成物の含有量が大きいと、溶融粘度上昇速度が大きくなる傾向がある。

[0027] 特に、樹脂成分に含まれる高分子量成分の分子量及びガラス転移温度、並びに硬化促進剤の種類及び配合比率は、プリプレグの溶融粘度の挙動に大きく影響し得る。例えば、高分子量成分のガラス転移温度が、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも低くてもよい。高分子量成分のガラス転移温度は、高分子量成分の短冊状成形体の動的粘弾性を、チャック間距離２０ｍｍ、周波数１０Ｈｚ、昇温速度５℃／分の条件で４０～３５０℃の温度範囲で測定し、そのときのｔａｎδの最大値を示す温度であってもよい。動的粘弾性の測定のために、例えば、ユービーエム製の動的粘弾性測定装

置を用いることができる。熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度は、例えば、熱硬化性樹脂組成物の示差走査熱量測定を、昇温速度５℃／分で４０～３５０℃の温度範囲で行ったときに、硬化反応による発熱量が最大値を示す温度であってもよい。示差走査熱量測定のために、例えばパーキンエルマー社製の示差走査熱量測定装置を用いることができる。

[0028] 高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも１０～８０℃低くてもよい。プリプレグを積層する際の温度ばらつきによる影響を低減できる観点から、高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも２０～８０℃低くてもよい。プリプレグを積層する際のボイドを抑制できる観点から、高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも１０～６０℃低くてもよい。以上より、高分子量成分のガラス転移温度は、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が活性化する温度よりも２０～６０℃低くてもよい。

[0029] 熱硬化性樹脂組成物１２は、高分子量成分として熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂は、加熱によって軟化する樹脂であれば特に限定はなく、分子末端又は分子鎖中に１種以上の反応性官能基を有していてもよい。反応性官能基の例としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、及び無水マレイン酸基が挙げられる。

[0030] 熱可塑性樹脂は、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、及びポリウレタン樹脂から選ばれる少なくとも１種であってもよい。

[0031] 熱可塑性樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物１２のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、例えば２０～８０質量％であってもよい。

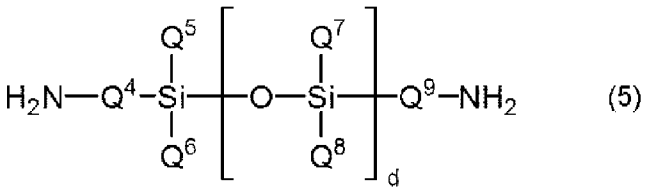
[0032] 吸湿抑制の点で、熱可塑性樹脂がシロキサン基を有する樹脂を含んでもよい。例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、又はポリウレタン樹脂がシロキサン基を有していてもよい。シロキサン基を有する樹脂

がシリコーン樹脂であってもよい。

[0033] 加熱時のアウトガスの抑制と接着性の観点から、熱可塑性樹脂がシロキサン基を有するポリイミド樹脂を含んでもよい。シロキサン基を有するポリイミド樹脂は、例えばシロキサンジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応により生成する重合体、又は、シロキサンジアミンとビスマレイミドとの反応により生成する重合体であってもよい。

[0034] シロキサンジアミンは、例えば、下記一般式（５）で表される化合物であってもよい。

[化1]



(5)

式中、Q^4及びQ^9は各々独立に、炭素数１～５のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、Q^5、Q^6、Q^7及びQ^8は各々独立に、炭素数１～５のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、ｄは１～５の整数を示す。

[0035] 式（５）で表され、ｄが１であるシロキサンジアミンの例として、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ビス（４－アミノフェニル）ジシロキサン、１，１，３，３－テトラフェノキシ－１，３－ビス（４－アミノエチル）ジシロキサン、１，１，３，３－テトラフェニル－１，３－ビス（２－アミノエチル）ジシロキサン、１，１，３，３－テトラフェニル－１，３－ビス（３－アミノプロピル）ジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ビス（２－アミノエチル）ジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ビス（３－アミノプロピル）ジシロキサン、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ビス（３－アミノブチル）ジシロキサン、及び１，３－ジメチル－１，３－ジメトキシ－１，３－ビス（４－アミノブチル）ジシロキサンが挙げられる。式（５）で表され、ｄが２であるシロキサン

ジアミンの例として、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチル－１，５－ビス（４－アミノフェニル）トリシロキサン、１，１，５，５－テトラフェニル－３，３－ジメチル－１，５－ビス（３－アミノプロピル）トリシロキサン、１，１，５，５－テトラフェニル－３，３－ジメトキシ－１，５－ビス（４－アミノブチル）トリシロキサン、１，１，５，５－テトラフェニル－３，３－ジメトキシ－１，５－ビス（５－アミノペンチル）トリシロキサン、１，１，５，５－テトラメチル－３，３－ジメトキシ－１，５－ビス（２－アミノエチル）トリシロキサン、１，１，５，５－テトラメチル－３，３－ジメトキシ－１，５－ビス（４－アミノブチル）トリシロキサン、１，１，５，５－テトラメチル－３，３－ジメトキシ－１，５－ビス（５－アミノペンチル）トリシロキサン、１，１，３，３，５，５－ヘキサメチル－１，５－ビス（３－アミノプロピル）トリシロキサン、１，１，３，３，５，５－ヘキサエチル－１，５－ビス（３－アミノプロピル）トリシロキサン、及び１，１，３，３，５，５－ヘキサプロピル－１，５－ビス（３－アミノプロピル）トリシロキサンが挙げられる。

[0036] シロキサンジアミンの市販品の例としては、両末端にアミノ基を有する「ＰＡＭ－Ｅ」（アミノ基当量１３０ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８０１０」（アミノ基当量４３０ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－１６１Ａ」（アミノ基当量８００ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」（アミノ基当量１５００ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８０１２」（アミノ基当量２２００ｇ／ｍｏｌ）、「ＫＦ－８００８」（アミノ基当量５７００ｇ／ｍｏｌ）、「Ｘ－２２－９４０９」（アミノ基当量７００ｇ／ｍｏｌ、側鎖フェニルタイプ）、「Ｘ－２２－１６６０Ｂ－３」（アミノ基当量２２００ｇ／ｍｏｌ、側鎖フェニルタイプ）（以上、信越化学工業株式会社製）、「ＢＹ－１６－８５３Ｕ」（アミノ基当量４６０ｇ／ｍｏｌ）、「ＢＹ－１６－８５３」（アミノ基当量６５０ｇ／ｍｏｌ）、及び「ＢＹ－１６－８５３Ｂ」（アミノ基当量２２００ｇ／ｍｏｌ）（以上、東レダウコーニング株式会社製）が挙げられる。これらは単独で又は２種以上を混合して使用できる。これらの中でも、マレイミド基

との反応性の点で、「ＰＡＭ－Ｅ」、「ＫＦ－８０１０」、「Ｘ－２２－１６１Ａ」、「Ｘ－２２－１６１Ｂ」、及び「ＢＹ－１６－８５３Ｕ」及び「ＢＹ－１６－８５３」からシロキサンジアミンを選択してもよい。誘電特性の点では「ＰＡＭ－Ｅ」、「ＫＦ－８０１０」、「Ｘ－２２－１６１Ａ」、「ＢＹ－１６－８５３Ｕ」、「ＢＹ－１６－８５３」からシロキサンジアミンを選択してもよい。ワニスの相溶性の点から「ＫＦ－８０１０」、「Ｘ－２２－１６１Ａ」及び「ＢＹ－１６－８５３」からシロキサンジアミンを選択してもよい。

[0037] シロキサン基を有するポリイミド樹脂におけるシロキサン基の含有量は、特に限定されないが、反応性及び相溶性の観点から、ポリイミド樹脂の質量を基準として５～５０質量％であってもよい。シロキサン基の含有量は、耐熱性の観点から５～３０質量％であってもよく、より吸湿率を低減できる点で１０～３０質量％であってもよい。

[0038] ポリイミド樹脂は、シロキサンジアミン以外のジアミンから合成される重合体であってもよく、シロキサンジアミン及びその他のジアミンの組み合わせから合成される重合体であってもよい。

[0039] ポリイミド樹脂の原料として用いられるその他のジアミンは、特に制限はなく、その例としては、ｏ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテメタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジイソプロピルフェニル）メタン、３，３’－ジアミノジフェニルジフルオロメタン、３，４’－ジアミノジフェニルジフルオロメタン、４，４’－ジアミノジフェニルジフルオロメタン、３，３’－ジアミノジフェニルスルフォン、３，４’－ジアミノジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフォン、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，４’－ジアミノ

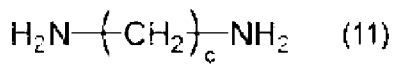
ジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルケトン、３，４’－ジアミノジフェニルケトン、４，４’－ジアミノジフェニルケトン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２’－（３，４’－ジアミノジフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－（３，４’－ジアミノジフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、３，３’－（１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン））ビスアニリン、３，４’－（１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン））ビスアニリン、４，４’－（１，４－フェニレンビス（１－メチルエチリデン））ビスアニリン、２，２－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェニル）スルフィド、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）スルフィド、ビス（４－（３－アミノフェノキシ）フェニル）スルフォン、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）スルフォン、３，３’－ジヒドロキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、及び３，５－ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、２，２－ビス（４－アミノフェノキシフェニル）プロパン、下記一般式（４）で表される脂肪族エーテルジアミン、下記一般式（１１）で表される脂肪族ジアミン、並びに、カルボキシル基及び／又は水酸基を有するジアミンが挙げられる。

[化2]

$$H_2N—Q^1—\left(O—Q^2\right)_b—O—Q^3—NH_2 \quad (4)$$

式（４）中、Ｑ[1]、Ｑ[2]及びＱ[3]は各々独立に、炭素数１～１０のアルキレン基を示し、ｂは２～８０の整数を示す。

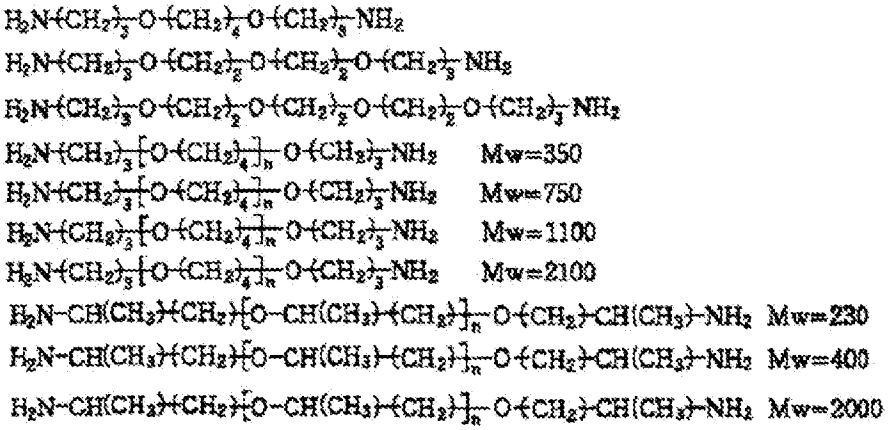
[化3]



式（１１）中、ｃは５～２０の整数を示す。

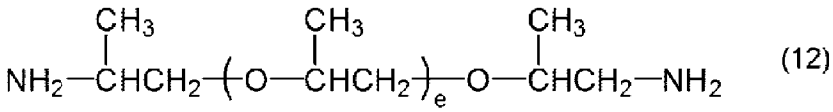
[0040] 上記一般式（４）で表される脂肪族エーテルジアミンの例としては、下記一般式；

[化4]



で表される脂肪族ジアミン、並びに、下記一般式（１２）で表される脂肪族エーテルジアミンが挙げられる。

[化5]



式（１２）中、ｅは０～８０の整数を示す。

[0041] 上記一般式（１１）で表される脂肪族ジアミンの例としては、１，２－ジアミノエタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン、１，１２－ジアミノドデカ

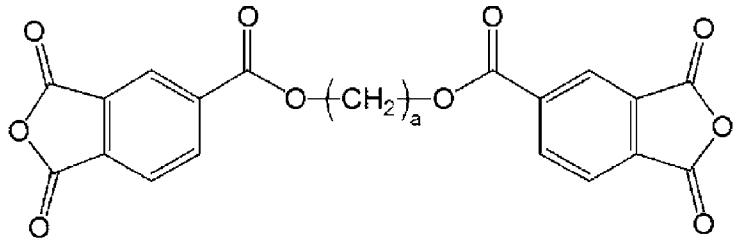
ン、及び１，２－ジアミノシクロヘキサンが挙げられる。

[0042] 以上例示されたジアミンは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0043] ポリイミド樹脂の原料としてテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。テトラカルボン酸二無水物の例としては、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、１，１－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ベンゼン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、３，４，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，２’，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，６－ジクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，７－ジクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－テトラクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン－１，８，９，１０－テトラカルボン酸二無水物、ピラジン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、チオフェン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，４，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２

，３，２’，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メチルフェニルシラン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン二無水物、１，４－ビス（３，４－ジカルボキシフェニルジメチルシリル）ベンゼン二無水物、１，３－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，３，３－テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、ｐ－フェニレンビス（トリメリテート無水物）、エチレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、４，８－ジメチル－１，２，３，５，６，７－ヘキサヒドロナフタレン－１，２，５，６－テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン－２，３，４，５－テトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス（エキソ－ビシクロ［２，２，１］ヘプタン－２，３－ジカルボン酸二無水物、ビシクロ－［２，２，２］－オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェニル）フェニル］プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェニル）フェニル］ヘキサフルオロプロパン二無水物、４，４’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、１，４－ビス（２－ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼンビス（トリメリット酸無水物）、１，３－ビス（２－ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼンビス（トリメリット酸無水物）、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン－２，３，４，５－テトラカルボン酸二無水物、及び、下記一般式（７）で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[化6]



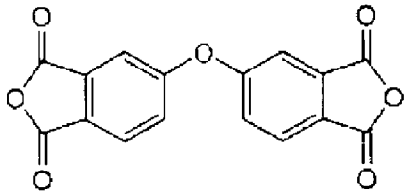
(7)

式（７）中、ａは２～２０の整数を示す。

[0044] 上記一般式（７）で表されるテトラカルボン酸二無水物の例としては、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができ、具体的には１，２－（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，３－（トリメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，４－（テトラメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，５－（ペンタメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，６－（ヘキサメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，７－（ヘプタメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，８－（オクタメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，９－（ノナメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，１０－（デカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，１２－（ドデカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、１，１６－（ヘキサデカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）、及び１，１８－（オクタデカメチレン）ビス（トリメリテート無水物）が挙げられる。

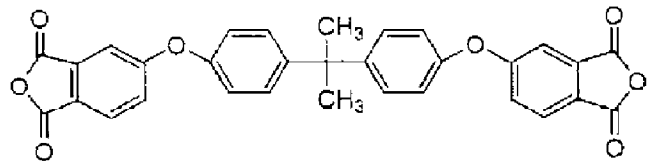
[0045] テトラカルボン酸二無水物は、溶剤への良好な溶解性及び耐湿信頼性を付与する観点から、下記一般式（６）又は（８）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むことができる。

[化7]



(6)

[化8]



(8)

[0046] 以上のようなテトラカルボン酸二無水物は、１種を単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0047] ポリイミド樹脂の原料としてビスマレイミドを使用することができる。ビスマレイミドは、特に限定されないが、その例としては、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ポリフェニルメタンマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３－ジメチル－５，５－ジエチル－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、及び２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパンが挙げられる。これらは１種又は２種以上を混合して使用できる。ビスマレイミドは、反応性が高く、より誘電特性及び布線性が向上できるビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、３，３－ジメチル－５，５－ジエチル－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、及び２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパンから選択してもよく、溶剤への溶解性の点から、３，３－ジメチル－５，５－ジエチル－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、及び２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパンから選択してもよく、安価である点からビス（４－マレイミドフェニル）メタンを選択してもよく、布線性の点から２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン及びデジグナーモレキュールズインコーポレイテッド社のＢＭＩ－３０００（製品名）を選択してもよい。

[0048] 熱硬化性樹脂組成物１２は、加熱によって架橋重合体を形成する化合物で

ある熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂は、通常、架橋反応を生じる反応性官能基を有する。反応性官能基は、例えば、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、無水マレイン酸基、又はこれらの組み合わせであってもよい。

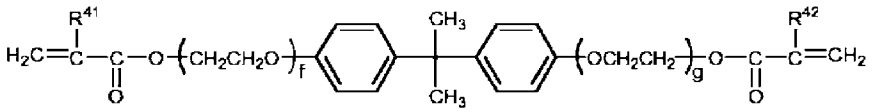
[0049] 熱硬化性樹脂の含有量は、熱硬化性樹脂組成物１２のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、例えば２０～８０質量％であってもよい。

[0050] 熱硬化性樹脂組成物１２は、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を含んでもよい。エポキシ樹脂は、２個以上のエポキシ基を含む化合物であってもよい。エポキシ樹脂は、硬化性及び硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂であってもよい。フェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂の例としては、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型（又はＡＤ型、Ｓ型、Ｆ型）のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールＡ型のグリシジルエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールＡ型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールＡ型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールＡノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、３官能型（又は４官能型）のグリシジルエーテル、及びジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテルが挙げられる。エポキシ樹脂のその他の例としては、ダイマー酸のグリシジルエステル、３官能型（又は４官能型）のグリシジルアミン、及びナフタレン樹脂のグリシジルアミン等が挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて用いられる。

[0051] 熱硬化性樹脂組成物１２は、熱硬化性樹脂として、アクリレート化合物を含んでもよい。アクリレート化合物は２個以上の（メタ）アクリロイル基を有していてもよい。アクリレート化合物の例としては、ジエチレングリコー

ルジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、１，３－アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、１，２－メタクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、トリス（β－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリアクリレート、下記一般式（１３）で表される化合物、ウレタンアクリレート若しくはウレタンメタクリレート、及び尿素アクリレートが挙げられる。

[化9]



(13)

[0052] 式（１３）中、Ｒ^{41}及びＲ^{42}は各々独立に、水素原子又はメチル基を示し、ｆ及びｇは各々独立に、１以上の整数を示す。式（１３）で示されるような、グリコール骨格を有する放射線重合性化合物は、硬化後の耐溶剤性を付与できる。ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、イソシアヌル酸変性ジ／トリアクリレート及びメタクリレートは、硬化後の高接着性を付

与できる。

[0053] 熱硬化性樹脂組成物１２は、熱硬化性樹脂として、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ウレタン系エラストマ、ポリエステル系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、アクリル系エラストマ、及びシリコーン系エラストマから選ばれる熱硬化性エラストマを含んでもよい。熱硬化性エラストマは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から構成され、一般にハードセグメント成分が耐熱性及び強度に寄与し、ソフトセグメント成分が柔軟性及び強靭性に寄与する。これら熱硬化性エラストマは、１種単独で又は２種以上を混合して使用できる。熱硬化性エラストマは、耐熱性、絶縁信頼性の点から、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、及びシリコーン系エラストマから選択してもよく、誘電特性の点から、スチレン系エラストマ及びオレフィン系エラストマから選択してもよい。

[0054] 熱硬化性エラストマは、分子末端又は分子鎖中に反応性官能基を有する。反応性官能基の例としては、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、及び無水マレイン酸基が挙げられる。熱硬化性エラストマの反応性官能基は、相溶性及び布線性などの点から、エポキシ基、アミノ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、又は無水マレイン酸基であってもよく、エポキシ基、アミノ基、又は無水マレイン酸基であってもよい。熱硬化性エラストマの含有量は、熱硬化性樹脂組成物の質量を基準として、１０～７０質量％であってもよく、誘電特性及びワニスの相溶性の点から２０～６０質量％であってもよい。

[0055] 熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進する硬化促進剤を含んでもよい。硬化促進剤の例としては、過酸化物、イミダゾール化合物、有機リン系化合物、第二アミン、三級アミン、及び第四級アンモニウム塩が挙げられる。これらは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、硬化促進剤が例

えばイミダゾール化合物であってもよい。

[0056] 硬化促進剤の含有量は、熱硬化性脂組成物のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、０．１～１０質量％であってもよく、誘電特性及びプリプレグの取り扱い性の点から０．５～５質量％、又は０．７５～３質量％であってもよい。

[0057] 熱硬化性樹脂組成物１２は、密着助剤を含んでもよい。密着助剤の例としては、シランカップリング剤、トリアゾール化合物、及びテトラゾール化合物が挙げられる。

[0058] シランカップリング剤は、金属との密着性を向上させるため、窒素原子を有する化合物であってもよい。シランカップリング剤の例としては、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、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、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－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルーブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、３－ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、及び３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0059] シランカップリング剤の含有量は、添加による効果、耐熱性及び製造コスト等の観点から、熱硬化性樹脂組成物１２のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、０．１～２０質量％であってもよい。

[0060] トリアゾール化合物の例としては、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ｔｅｒｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス［６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール］、６－（２

－ベンゾトリアゾリル）－４－ｔｅｒｔ－オクチル－６’－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－メチル－２，２’－メチレンビスフェノール、１，２，３－ベンゾトリアゾール、１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）アミノメチル］ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、１－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－エチルヘキシル）アミノメチル］メチルベンゾトリアゾール、及び２，２’－［［（メチル－１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－イル）メチル］イミノ］ビスエタノールが挙げられる。

[0061] テトラゾール化合物の例としては、１Ｈ－テトラゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾール、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール、１－メチル－５－エチル－１Ｈ－テトラゾール、１－メチル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、１－フェニル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、１－（２－ジメチルアミノエチル）－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、２－メトキシ－５－（５－トリフルオロメチル－１Ｈ－テトラゾール－１－イル）－ベンズアルデヒド、４，５－ジ（５－テトラゾリル）－［１，２，３］トリアゾール、及び１－メチル－５－ベンゾイル－１Ｈ－テトラゾールが挙げられる。

[0062] トリアゾール化合物及びテトラゾール化合物の含有量は、添加による効果、耐熱性及び製造コストの観点から、熱硬化性樹脂組成物１２のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、０．１～２０質量％であってもよい。

[0063] シランカップリング剤、トリアゾール化合物、及びテトラゾール化合物は、それぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。

[0064] 熱硬化性樹脂組成物１２は、イオン捕捉剤を含んでもよい。イオン捕捉剤によって有機絶縁層中のイオン性不純物を吸着することにより、吸湿時の絶縁信頼性を向上できる。イオン捕捉剤の例としては、トリアジンチオール化合物及びフェノール系還元剤等の銅がイオン化して溶け出すのを防止するための銅害防止剤として知られる化合物、並びに、ビスマス系、アンチモン系、マグネシウム系、アルミニウム系、ジルコニウム系、カルシウム系、チタ

ン系、スズ系、又はこれらの混合系の無機化合物が挙げられる。

[0065] イオン捕捉剤の市販品の例としては、東亜合成株式会社製の無機イオン捕捉剤（商品名：ＩＸＥ－３００（アンチモン系）、ＩＸＥ－５００（ビスマス系）、ＩＸＥ－６００（アンチモン、ビスマス混合系）、ＩＸＥ－７００（マグネシウム、アルミニウム混合系）、ＩＸＥ－８００（ジルコニウム系）、及びＩＸＥ－１１００（カルシウム系））が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

[0066] イオン捕捉剤の含有量は、添加による効果、耐熱性及び製造コスト等の観点から、熱硬化性樹脂組成物１２のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、０．０１～１０質量％であってもよい。

[0067] 熱硬化性樹脂組成物１２は、低吸湿性、低透湿性を付与するために、フィラーを含んでもよい。フィラーは、無機フィラー、有機フィラー又はこれらの組み合わせであってもよい。無機フィラーは、絶縁基板に熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を付与する目的で添加することができる。有機フィラーは絶縁基板に靭性等を付与する目的で添加することができる。

[0068] 無機フィラーの例としては、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック、及びカーボンが挙げられる。有機フィラーの例としては、ゴム系フィラーが挙げられる。これら無機フィラー又は有機フィラーは、１種を単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。熱硬化性樹脂組成物１２が、シリカフィラー及び／又はアルミナフィラーを含んでもよい。

[0069] フィラーの平均粒子径が１０μｍ以下又は５μｍ以下であってもよい。フィラーの最大粒子径が３０μｍ以下、又は２０μｍ以下であってもよい。平均粒子径が１０μｍを超え、かつ最大粒子径が３０μｍを超えると、破壊靭性向上の効果が得られ難い傾向がある。平均粒子径及び最大粒子径の下限は

特に制限はないが、通常、０．００１μｍである。

[0070] フィラーは、平均粒子径１０μｍ以下、最大粒子径は３０μｍ以下の両方を満たしてもよい。最大粒子径が３０μｍ以下であるが平均粒子径が１０μｍを超えるフィラーは、接着強度を相対的に減少させる傾向がある。平均粒子径は１０μｍ以下であるが最大粒子径が３０μｍを超えるフィラーは、接着強度のばらつきを大きくする傾向がある。

[0071] フィラーの平均粒子径及び最大粒子径は、例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて、個程度のフィラーの粒径を測定する方法で測定することができる。ＳＥＭを用いた測定方法の場合、例えば、熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化して得た硬化物を作製し、硬化物の中心部分の断面をＳＥＭで観察してもよい。粒子径３０μｍ以下のフィラーの存在確率が全フィラーの８０％以上であってもよい。

[0072] フィラー（特に無機フィラー）の含有量は、熱硬化性樹脂組成物１２のうちフィラー以外の成分の合計質量を基準として、例えば４０～３００質量％であってもよい。

[0073] 保存安定性、エレクトロマイグレーション防止、及び金属導体回路の腐食防止のために、熱硬化性樹脂組成物が酸化防止剤を含んでもよい。酸化防止剤の例としては、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ヒンダートアミン系、ベンゾトリアゾール系、又はフェノール系の酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤の含有量は、添加による効果、耐熱性及びコスト等の点から、熱硬化性樹脂組成物１２のうち無機フィラー以外の成分の合計質量を基準として、０．０１～１０質量％であってもよい。

[0074] 熱硬化性樹脂組成物１２の硬化物の１０ＧＨｚでの誘電率が、３．０以下であってもよく、更に電気信号の信頼性を向上できる点で２．８以下であってもよい。熱硬化性樹脂組成物１２の硬化物の１０ＧＨｚでの誘電正接０．００５以下であってもよい。誘電率は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物である長さ６０ｍｍ、幅２ｍｍ、厚み３００μｍの試験片を用いて測定することができる。試験片を、測定前に３０℃で６時間真空乾燥してもよい。誘電正接

は１０ＧＨｚにおいて得られる共振周波数と無負荷Ｑ値から算出することができる。測定装置はキーサイトテクノロジー製ベクトル型ネットワークアナライザＥ８３６４Ｂ、関東電子応用開発性ＣＰ５３１（１０ＧＨｚ共振器）及びＣＰＭＡＶ２（プログラム）であってもよい。測定温度は２５℃であってもよい。

[0075] 熱硬化性樹脂組成物１２の熱硬化によって形成される硬化物のガラス転移温度は、温度サイクル時のクラックを抑制する観点から１２０℃以上であってもよく、配線への応力を緩和できる点で１４０℃以上であってもよい。硬化物のガラス転移温度は、低温でのラミネートを可能にする点で２４０℃以下であってもよく、硬化収縮を抑制できる点で２２０℃以下であってもよい。

[0076] プリプレグ１の幅は、例えば２００～１，３００ｍｍであってもよい。プリプレグ１の厚みは、例えば１５～３００μｍであってもよい。プリプレグ１の厚みが１５μｍを下回ると無機繊維基材１１に由来する凹凸が残存して平坦性が相対的に低下する傾向がある。プリプレグ１の厚みが３００μｍを上回ると反りが大きくなる傾向がある。

[0077] プリプレグ１は、例えば、無機繊維基材１１に熱硬化性樹脂組成物１２及び溶剤を含む樹脂ワニスを含浸させることと、樹脂ワニスから溶剤を除去することとを含む方法によって得ることができる。

[0078] 図２及び図３は、半導体パッケージ用基板材料を製造する方法の一例を示す断面図である。図２及び図３に示される方法は、金属箔３、２枚以上のプリプレグ１、及び金属箔３を有し、これらがこの順で積層された積層体５の温度を、積層体５を加圧しながら上昇させることを含む成形処理により、２枚以上のプリプレグ１が一体化することによって形成された絶縁基板１０、及び絶縁基板１０の両面上に設けられた金属箔３を有する半導体パッケージ用基板材料１００を形成する工程を含む。金属箔３と積層体５との間に絶縁樹脂層が設けられてもよい。

[0079] 半導体パッケージ用基板材料１００を形成するための成形処理において、

プリプレグ１の溶融粘度が最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で、積層体５が加熱及び加圧される。このような加熱条件の成形処理によれば、厚みのばらつきの小さい半導体パッケージ用基板材料１００を容易に製造することができる。半導体パッケージ用基板材料１００を用いて、微細な配線を形成し、微細なバンプを有するチップが接続された、周波数の高い信号を伝送する半導体装置を高い信頼性及び生産性で製造することができる。得られる半導体パッケージ用基板材料１００は、反りの低減の点でも優れる。

[0080] 配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、半導体パッケージ用基板材料１００を形成するための成形処理の加熱条件においてプリプレグ１が示す溶融粘度上昇速度が、６０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、６５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、７０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、７５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、８０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、８５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、９０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、９５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、１００×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、１０５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上、又は１１０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上であってもよく、２００×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以下、１９０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以下、１８０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以下、１７０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以下、又は１６０×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以下であってもよい。

[0081] 配線幅の更なるばらつき抑制の観点から、半導体パッケージ用基板材料１００を形成するための成形処理の加熱条件においてプリプレグ１が示す最低溶融粘度が、１０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、９．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、８．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、７．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、６．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、５．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下、又は４．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下であってもよく、１．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以上であってもよい。

[0082] 成形処理においてプリプレグ１が最低溶融粘度を示す温度は、８０℃以上又は１２０℃以上であってもよく、２００℃以下又は１８０℃以下であってもよい。

[0083] ２枚以上のプリプレグ１は、互いに同じでも異なっていてもよい。異なる

２枚以上のプリプレグ１が用いられる場合、それらのうち少なくとも最も外側（金属箔３側）に位置するプリプレグ１の溶融粘度上昇速度及び最低溶融粘度が、上記の範囲内にあってもよい。

[0084] 半導体パッケージ用基板材料１００を形成するための成形処理の加熱条件において、プリプレグ１の溶融粘度は最低溶融粘度まで低下した後、硬化反応の進行にともなって上昇する。一般に、昇温速度が大きいと、プリプレグ１の最低溶融粘度が低くなる傾向がある。昇温速度は、例えば２℃／分以上、３℃／分以上又は４℃／分以上であってもよく、８℃／分以下、７℃／分以下、又は６℃／分以下であってもよい。昇温速度は、一定であっても、変動してもよい。積層体５の温度を、例えば、例えば２０～１２０℃の範囲の温度から出発して上昇させてもよい。

[0085] 半導体パッケージ用基板材料１００を形成するための成形処理の加熱条件が、積層体５の温度を所定の昇温速度で成形温度まで上昇させることと、積層体５の温度を成形温度で保持することとを含んでもよい。この場合の成形温度は、例えば１００～２５０℃、又は１５０～００℃であってもよい。成形温度での加熱及び加圧の時間は、例えば０．１～５時間であってもよい。

[0086] 成形処理の間、通常、積層体５は継続的に加圧される。成形処理の間、積層体５に対して加えられる圧力は、例えば０．２～１０ＭＰａであってもよい。

[0087] 金属箔３は、導電性の観点から、銅、金、銀、ニッケル、白金、モリブデン、ルテニウム、アルミニウム、タングステン、鉄、チタン、クロム、又はこれらの金属元素のうちの少なくとも１種を含む合金を含んでもよい。金属箔３が、銅箔、又はアルミニウム箔であってもよく、銅箔であってもよい。金属箔３のプリプレグ１側の表面上に絶縁樹脂層が設けられてもよい。

[0088] 積層体５を加熱及び加圧する成形処理のための装置は、熱プレス装置であることができ、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、又はオートクレーブ成形機であってもよい。

[0089] プリプレグ１を構成する無機繊維基材１１が、無機繊維を含む織布である

場合、２枚以上のプリプレグが、無機繊維の方向が揃う向きで積層されてもよいし、無機繊維の方向が直角になる向きで積層されてもよい。

[0090] 半導体パッケージ用基板材料を形成するための成形処理が熱プレスである場合、金属箔３のプリプレグ１とは反対側の表面上に金属板が配置されてもよい。金属板の厚さは、０．５ｍｍ～７ｍｍであってもよい。金属板が０．５ｍｍより薄いと、金属板が移動し易くなる可能性がある。金属板が７ｍｍよりも厚いと、ハンドリング性が低下する可能性がある。金属板は、例えばステンレス板であってもよい。

[0091] 金属板内の任意のサイズの面積の中の任意の数の箇所において測定される厚さの標準偏差が、４μｍ以下であってもよい。金属板の厚さの標準偏差は、例えば、金属板の任意のｎ箇所の厚さを測定したときのそれらの厚さをそれぞれT_1、T_2、・・・、T_nとし、金属板の平均厚さをＴとするとき、下記式から求めることができる。

[数1]

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(T_i - T\right)^2}$$

[0092] 半導体パッケージ用基板材料を形成するための熱プレスにおいて、金属箔３のプリプレグ１とは反対側の表面上にクッション材を配置してもよい。クッション材は、例えば厚さが０．２ｍｍ程度の紙材であてもよい。クッション材と金属板の両方を用いてもよい。

[0093] 半導体パッケージ用基板材料を形成するための成形処理は、複数回に分けて行ってもよい。例えば、半導体パッケージ用基板材料を製造する方法が、１回目の成形処理によって形成された絶縁基板上に１枚以上の追加のプリプレグを積層し、２回目の積層体を形成する工程と、２回目の積層体の温度を、２回目の積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、追加のプリプレグから形成された部分を含む、２回の積層後の絶縁基板を形成する工程とを更に含んでもよい。この場合、追加のプリプレグも、無機繊

維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含んでいてもよい。熱硬化性樹脂組成物の含有量が、追加のプリプレグの質量を基準として４０質量％以上８０質量％以下であってもよい。追加のプリプレグは、１回目の成形処理における積層体を構成するプリプレグと同じでも異なってもよい。２回の積層後の絶縁基板を形成するための成形処理において、２回目の積層体の温度を、追加のプリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で上昇させる。通常、追加のプリプレグが絶縁基板に積層される前に、１回目の積層体から金属箔が除去される。

[0094] 半導体パッケージ用基板材料１００の幅は、生産性の観点から２００～１，３００ｍｍであってもよい。半導体パッケージ用基板材料１００の厚みは２００～１５００μｍであってもよい。

[0095] 半導体パッケージ用基板材料１００は、ばらつきの小さい厚みを有することができる。例えば、半導体パッケージ用基板材料の厚みの標準偏差が４μｍ以下、３．５μｍ以下、３μｍ以下、２．５μｍ以下又は２μｍ以下であってもよく、０．１μｍ以上であってもよい。半導体パッケージ用基板材料１００の厚みの標準偏差は、半導体パッケージ用基板材料の主面全体を１辺５０ｍｍの正方形の複数のエリアに分割し、それぞれのエリアの四隅の角から内側に２ｍｍの位置の４箇所の厚みを測定することと、各エリアにおいて測定された４箇所の厚みの値を母集団として厚みの標準偏差の値を算出することと、各エリアにおいて算出された厚みの標準偏差の値のうちの最大値を、半導体パッケージ用基板材料１００の厚みの標準偏差とすることとを含む方法によって、決定される値であることができる。厚みは例えばマイクロメータを用いて測定される。

[0096] 半導体パッケージ用基板材料１００は、例えば、半導体チップが搭載される半導体パッケージ用配線基板を形成するためのコア材として用いることができる。半導体パッケージ用基板材料１００の金属箔３を利用して、又は金属箔３を除去し、露出した絶縁基板上に配線を形成することにより、微細な

配線を有する半導体パッケージ用配線基板を製造することができる。

[0097] 半導体パッケージ用配線基板は、例えば、金属箔３上にサブトラクティブ法によって配線を形成することを含む方法、又は、金属箔３を必要により除去してからセミアディティブ法によって配線を形成することを含む方法によって得ることができる。必要により、絶縁基板１０を貫通するスルーホールを形成し、スルーホールを充填する導電性ビアを形成してもよい。

[0098] 半導体パッケージ用配線基板の所定の位置に、半導体チップ、メモリ等を搭載することにより、半導体パッケージが製造される。本開示に係る半導体パッケージ用基板材料を用いて得られた半導体パッケージ用配線基板は、厚みのばらつきが小さいため、半導体チップを搭載する工程の歩留まりが向上する傾向がある。また、微小なソルダーバンプを有する半導体チップを、より容易に配線基板に搭載することができる。

[0099] 半導体パッケージ用配線基板上にビルドアップ層を形成してもよい。その場合、ビルドアップ層上に、半導体チップに接続される配線を形成することができる。ビルドアップ層の形成方法は、例えば、サブトラクティブ法、フルアディティブ法、セミアディティブ法（ＳＡＰ：Ｓｅｍｉ　Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）、モディファイドセミアディティブ法（ｍ－ＳＡＰ：ｍｏｄｉｆｉｅｄ　Ｓｅｍｉ　Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）、又はトレンチ法であってもよい。

[0100] トレンチ法は、配線基板上に、溝部を含むパターンを有するビルドアップ材又は感光性絶縁材層を形成することと、溝部に導電材料を充填することとを含む方法である。溝部以外に形成された導電材料はＣＭＰ又はフライカット法等の方法によって除去される。半導体パッケージ用基板材料の厚みのばらつきが小さいと、溝部に充填された導電材料を残存させたまま、溝部以外に形成された導電材料を容易に除去することができる。

実施例

[0101] 本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0102] １．プリプレグの作製

プリプレグＡ

攪拌機、温度計、及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、ジリコーンジアミン（商品名「ＫＦ－８０１０」、信越シリコーン製）２４ｇ、ビス（４－マレイミドフェニル）メタンを２４０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルを４００ｇ投入した。形成された反応液を１１５℃で４時間加熱することによってポリイミド樹脂１を生成させた。その後、反応液を常圧で１３０℃まで昇温して濃縮し、濃度６０質量％のポリイミド樹脂溶液を得た。

[0103] 得られたポリイミド樹脂溶液（ポリイミド樹脂含有量：５０ｇ）と、４０ｇのビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（商品名「ＮＣ－３０００－Ｈ」、日本化薬製）がプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解したエポキシ樹脂溶液と、０．５ｇの硬化促進剤（商品名「２Ｐ４ＭＨＺ－ＰＷ」、四国化成製）と、４０ｇのシリカフィラーを含むシリカスラリー（商品名「ＳＣ２０５０－ＫＮＫ」、アドマテックス製）と、Ｎ－メチルピロリドンとを混合し、混合物を３０分間撹拌して、樹脂ワニスを得た。樹脂ワニスにおけるポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂の合計濃度は６５質量％であった。得られた樹脂ワニスを、Ｅガラス繊維によって形成されたガラスクロス（厚み０．１ｍｍ）に含浸させ、１５０℃で１０分間の加熱乾燥により、樹脂含有量（熱硬化性樹脂組成物の含有量）が５０質量％のプリプレグＡを得た。

[0104] プリプレグＢ

樹脂含有量を７０質量％に変更したこと以外はプリプレグＡと同様にして、プリプレグＢを作製した。

[0105] プリプレグＣ

攪拌機、温度計、及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、２，２－ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）プロパン１０．３ｇ、１，４－ブタンジオール　ビス（３－アミノプロピル）エーテル（商品名「Ｂ－１２」、東京化成製）４．１ｇ、及び、Ｎ－メチルピロリドン１０１ｇを投入した。次いで、１，２－（エチレン）ビス（トリメリテート無水物）２０．５

ｇを添加した。形成された反応液を室温で１時間撹拌した後、フラスコに水分受容器付の還流冷却器を取り付けた。窒素ガスを吹き込みながら反応液を１８０℃に昇温させ、その温度を５時間保持して水を除去しながら反応を進行させることにより、ポリイミド樹脂２を生成させた。ポリイミド樹脂溶液を室温まで冷却した。

[0106] 得られたポリイミド樹脂溶液（ポリイミド樹脂含有量：５０ｇ）と、４０ｇのビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（商品名「ＮＣ－３０００－Ｈ」、日本化薬製）がＮ－メチルピロリドンに溶解したエポキシ樹脂溶液と、０．５ｇの硬化促進剤（イミダゾール化合物、商品名「２Ｐ４ＭＨＺ－ＰＷ」、四国化成製）と、４０ｇのシリカフィラーを含むシリカスラリー（商品名「ＳＣ２０５０－ＫＮＫ」、アドマテックス製）と、Ｎ－メチルピロリドンとを混合し、混合物を３０分間撹拌して、樹脂ワニスを得た。樹脂ワニスにおけるポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂の合計濃度は６５質量％であった。得られた樹脂ワニスを、Ｅガラス繊維によって形成されたガラスクロス（厚み０．１ｍｍ）に含浸させ、１５０℃で１０分間の加熱乾燥により、樹脂含有量５０質量％のプリプレグＣを得た。

[0107] プリプレグＤ

樹脂含有量を７０質量％に変更したこと以外はプリプレグＣと同様にして、プリプレグＤを作製した。

[0108] プリプレグＥ

樹脂含有量を３５質量％に変更したこと以外はプリプレグＡと同様にして、プリプレグＥを作製した。

[0109] プリプレグＦ

ポリイミド樹脂１を含むポリイミド溶液（ポリイミド含有量：５０ｇ）と、６０ｇのビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（商品名「ＮＣ－３０００－Ｈ」、日本化薬製）がプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解したエポキシ樹脂溶液と、１．５ｇの硬化促進剤（イミダゾール化合物、商品名「２Ｐ４ＭＺ」、四国化成製）と、５０ｇのシリカフィラーを含むシリカ

スラリー（商品名「ＳＣ２０５０－ＫＮＫ」、アドマテックス製）と、Ｎ－メチルピロリドンとを混合し、混合物を３０分間撹拌して、樹脂ワニスを得た。樹脂ワニスにおけるポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂の合計濃度は６５質量％であった。得られた樹脂ワニスを、Ｅガラス繊維によって形成されたガラスクロス（厚み０．１ｍｍ）に含浸させ、１５０℃で１０分間の加熱乾燥により、樹脂含有量が５０質量％のプリプレグＦを得た。

[0110] プリプレグＧ

樹脂含有量を４０質量％に変更したこと以外はプリプレグＡと同様にして、プリプレグＧを作製した。

[0111] プリプレグＨ

樹脂含有量を８０質量％に変更したこと以外はプリプレグＡと同様にして、プリプレグＨを作製した。

[0112] ２．プリプレグの最低溶融粘度、及び溶融粘度上昇速度

作製したプリプレグを、直径８ｍｍの２枚の平行プレートの間に挟み、粘弾性測定装置（ＡＲＥＳ、レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製）を用いて、下記条件Ａの昇温条件で、積層体の溶融粘度（複素粘性率）を、周波数１０Ｈｚのせん断モードで測定した。測定結果から、最低溶融粘度を求めた。更に、溶融粘度が最低溶融粘度を示した時点から１０００×10^3Ｐａ・ｓまで上昇する間における、１分当たりの溶融粘度上昇速度を求めた。プリプレグＡ及びＤについては、昇温条件を以下の条件Ｂに変更した場合の最低溶融粘度及び溶融粘度上昇速度を測定した。測定結果を表１に示す。

条件Ａ：昇温速度４℃／分で２０℃から２５０℃まで昇温

条件Ｂ：昇温速度６℃／分で２０℃から２５０℃まで昇温

プリプレグＡが最低溶融粘度を示した温度は、条件Ａの場合に１３５℃で、条件Ｂの場合に１４５℃であった。

[0113]

[表1]

プリプレグ		A	B	C	D	E	F	G	H
ポリイミド樹脂１		50	50			50	50	50	50
ポリイミド樹脂２				50	50				
エポキシ樹脂（NC-3000-H）		40	40	40	40	40	50	40	40
硬化促進剤	2P4MHZ-PW	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	2P4MZ						1.5		
シリカフィラー		40	40	40	40	40	50	40	40
樹脂含有量[wt.%]		50	70	50	70	35	50	40	80
最低溶融粘度[Pa・s]	条件Ａ	4500	2500	2000	1500	5500	7000	5000	2000
	条件Ｂ	3500							
溶融粘度上昇速度[kPa・s/min]	条件Ａ	60	110	120	150	50	40	55	125
	条件Ｂ	80			160				

[0114] ３．基板材料の作製

プリプレグＡ～Ｈのいずれかを１辺２５０ｍｍの正方形のサイズに裁断した。裁断後のプリプレグ４枚を重ね、その両面上に銅箔（三井金属鉱業製、ＭＴ１８ＥＸ－５）を配置した。プリプレグ及び銅箔の積層体を、熱プレス装置（名機製作所製、ＭＨＰＣ－ＶＦ－３５０－３５０－３－７０）を用いて、積層体の両側に配置された厚み０．２ｍｍのクッション材（王子製紙製、ＫＳ１９０）５枚を挟みながら、圧力３ＭＰａ、真空度４０ｈＰａで加圧した。加圧しながら、熱プレス装置の温度を下記の条件Ａ又はＢによって２３０℃の成形温度まで昇温した後、２３０℃に保持しながら、２時間、積層体を加熱及び加圧した。その後、積層体の４辺に沿う幅２５ｍｍの端部をカットソーを用いて切り落として、絶縁基板及びその両面上に積層された銅箔し、１辺２００ｍｍの正方形の主面を有する基板材料を得た。表２に、各実施例又は比較例において適用されたプリプレグと昇温条件との組み合わせが示される。

条件Ａ：昇温速度４℃／分で室温（約２５℃）から２３０℃まで昇温

条件Ｂ：昇温速度６℃／分で室温（約２５℃）から２３０℃まで昇温

[0115] ４．基板材料の評価

基板材料の平坦性（厚みのばらつき）、反り、ソルダーバンプの接続性、

微細配線形成性及び配線幅のばらつきを以下の方法により評価した。評価結果が表２に示される。表２中に示されるプリプレグの最低溶融粘度及び溶融粘度上昇速度は、各実施例又は比較例において採用された昇温条件に相当する昇温条件で測定された値である。

[0116] 平坦性（厚みのばらつき）

基板材料の主面を１辺５０ｍｍの１６個の正方形のエリアに分割し、それぞれのエリアの四隅の角から内側に２ｍｍの位置の４箇所の厚みを、マイクロメータ（ミツトヨ製、ＩＤ－Ｃ１１２Ｘ）を用いて測定した。１６個の各エリアにおいて測定された４箇所の厚みの最大値と最小値の差を算出し、１６個のエリアにおける厚みの最大値と最小値の差の平均値（厚みの差の平均値）を算出した。１６個の各エリアにおいて測定された４箇所の厚みの値を母集団として、厚みの標準偏差の値を算出した。１６個の各エリアにおける厚みの標準偏差のうち最大値を、基板材料の標準偏差として記録した。

[0117] 反り

基板材料を水平な台の上に静置し、２００ｍｍ角の基板材料の４辺と台の表面との距離を測定した。測定された４つの距離のうち最大値を基板材料の反りの値として記録した。

[0118] ソルダーバンプの接続性

基板材料から、１辺５０ｍｍの正方形の主面を有する試験用の基板材料をダイシングによって切り出した。基板材料を濃度１０質量％の硫酸水溶液に１分間浸漬した。水洗後、基板材料の表面にフラックス剤（千住金属工業製、ＳＰＡＲＫＬＥ ＦＬＵＸ ＷＦ－６３１７）を塗布した。フラックス剤が塗布された基板材料の表面にソルダーバンプを有する半導体チップを載せ、窒素雰囲気下、最高温度が２６０℃に設定されたリフロー装置（千住金属工業製、ＳＮＲ－１０６５ＧＴ）中での加熱により、半導体チップを基板材料に搭載した。ここで用いられた半導体チップは、７５μｍ径で高さ４５μｍの銅ピラーとその上に設けられた高さ１５μｍのソルダーバンプ（ＳｎＡｇ）とを有し、１５０μｍピッチで配置された接続端子を有する。半導体チッ

プは、７２５μｍ厚のシリコンウェハ（ウォルツ製、ＦＢＷ１５０－００ＳｎＡｇ０１ＪＹ）のダイシングによって得られた、１辺２５ｍｍの正方形の主面を有するものである。

[0119] 基板材料及びそこに搭載されたチップを、超音波洗浄機を用いて、周波数４５ｋＨｚ、洗浄時間１０分の条件を洗浄することよってフラックス剤を除去し、次いで１００℃で３０分間の加熱により乾燥した。続いて、１１０℃に加熱したホットプレート上で基板材料と半導体チップとの間にアンダーフィルを注入し、１５０℃で２時間更に加熱して、評価用の半導体パッケージを得た。得られた半導体パッケージにおける半導体チップの角の四隅に位置する各ソルダーバンプの断面を、走査型電子顕微鏡で１０か所ずつ観察し、ソルダーバンプと基板材料の銅箔との接続を確認した。同様の手順で作製された３つの半導体パッケージについて、合計１２０カ所を観察した。そのうち、ソルダーバンプと基板材料の銅箔との接続が確認された場所の割合を算出した。この割合が９０％以上の場合を「Ａ」、この割合が９０％未満の場合を「Ｂ」と判定した。

[0120] 微細配線形成性

基板材料から、１辺５０ｍｍの正方形の主面を有する試験用の基板材料をダイシングによって切り出した。過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬するエッチングにより、基板材料から銅箔を除去した。露出した絶縁基板に、感光性絶縁材料（日立化成製、ＡＲ５１００）をスリットコータで塗布し、塗膜を１２０℃で１分間の加熱により乾燥し、続いて２３０℃で２時間、窒素雰囲気下での加熱により硬化させて、厚み５μｍの絶縁樹脂層を形成した。絶縁樹脂層上に、スパッタリングによってチタン層（厚み５０ｎｍ）、及び銅層（厚み１５０ｎｍ）から構成されるシード層を形成した。シード層上に、フォトレジスト（日立化成製、ＲＹ－５１０７ＵＴ）の層を形成し、投影露光装置（株式会社サーマプレシジョン製、Ｓ６Ｃｋ露光機）を用いて、フォトレジストの７０ｍｍ角の範囲をＵＶで露光した。露光後のフォトレジストを、スピン現像機（ブルーオーシャンテクノロジー株式会社製、超高圧スピン

現像装置）を用いて、炭酸ナトリウム１質量％水溶液のスプレーによって現像した。このような露光及び現像により、長さ４００μｍの２０本の直線部分がレジスト幅／スペース幅＝２μｍ／２μｍで並んだパターンを２０組形成した。露出したシード層の表面を、プラズマアッシャー（ノードソン・アドバンスト・テクノロジー株式会社製、ＡＰシリーズ バッチ式プラズマ処理装置）を用いて、出力５００Ｗ、圧力１５０ｍＴｏｒｒ、ガス量１００ｓｃｍの条件の酸素プラズマによって１分間処理した。その後、電解銅めっき法により、シード層上に厚み３μｍの銅めっきを形成した。２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてフォトレジストを剥離した。露出したシード層を、銅のエッチング液（三菱ガス化学製、ＷＬＣ－Ｃ２）と純水とを１：１の質量比で混合することによって調整された水溶液を用いて２３℃で３０秒間洗浄した。続いて、チタンのエッチング液（三菱ガス化学製、ＷＬＣ－Ｔ）と２３％のアンモニア水溶液とを５０：１の質量比で混合することによって調整された２３℃の水溶液に１０分間浸漬して、銅層及びチタン層を除去した。以上の操作により、２０本の直線部分から構成される２０組の配線が形成された。形成された配線の合計４００本の直線部分のうち、倒れが確認されたものの割合を算出した。この割合が８０％以上１００％以下であった場合を「Ａ」、この割合が５０％以上８０％未満であった場合を「Ｂ」、この割合が０％以上５０％未満であった場合を「Ｃ」と判定した。

[0121] 配線幅のばらつき

レジスト幅／スペース幅を５μｍ／５μｍに変更したこと以外は「微細配線形成性」の評価と同様にして、基板材料上に配線を形成した。配線の断面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ、ＳＵ８２００形走査電子顕微鏡）を用いて観察することにより、配線の任意の３カ所における幅を測定し、その標準偏差を算出した。

[0122]

[表2]

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
プリプレグ		A	A	B	C	D	D	G	H	E	F
プリプレグ 樹脂含有量[wt%]		50	50	70	50	70	70	40	80	35	50
昇温条件		A	B	A	A	A	B	A	A	A	A
プリプレグ 最低溶融粘度[Pa･s]		4500	3500	2500	2000	1500		5000	2000	5500	7000
溶融粘度上昇速度[kPa･s/min]		60	80	110	120	150	160	55	125	50	40
平坦性 [μm]	厚みの差の平均値	4	3	2	2	3	5	5	2	7	8
	標準偏差	3	2	1	1	2	4	4	1	5	7
反り[μm]		1.8	0.8	0.5	1	1.2	2.3	2.8	0.4	4.2	6.2
ソルダーバンプの接続性		A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
微細配線形成性		A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
配線幅の標準偏差 [μm]		0.8	0.4	0.2	0.3	0.4	0.9	1	0.2	1.4	2.1

[0123] 表２に示されるように、プリプレグの溶融粘度上昇速度が５５×１０^{3}Ｐａ・ｓ／分以上となる加熱条件で形成された各実施例の基板材料を用いることにより、配線幅のばらつきを抑制しながら、微細な配線を安定して形成できることが確認された。

符号の説明

[0124] １…プリプレグ、３…金属箔、５…積層体、１０…絶縁基板、１１…無機繊維基材、１２…熱硬化性樹脂組成物、１００…半導体パッケージ用基板材料。

請求の範囲

[請求項1] 積層された２枚以上のプリプレグを含む積層体の温度を、前記積層体を加圧しながら上昇させることを含む成形処理によって、前記プリプレグから絶縁基板を形成することを含み、

前記プリプレグが、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含み、前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として４０質量％以上８０質量％以下であり、

前記成形処理が、前記積層体の温度を、前記プリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・s／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で上昇させることを含む、

絶縁基板を有する半導体パッケージ用基板材料を製造する方法。

[請求項2] 前記加熱条件が、前記プリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から２００×１０^{3}Ｐａ・s／分以下の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する条件である、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記加熱条件が、前記プリプレグが１０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下の最低溶融粘度を示す条件である、請求項１又は２に記載の方法。

[請求項4] 前記加熱条件が、前記プリプレグが５．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以下の最低溶融粘度を示す条件である、請求項１又は２に記載の方法。

[請求項5] 前記加熱条件が、前記プリプレグが１．０×１０^{3}Ｐａ・ｓ以上の最低溶融粘度を示す条件である、請求項３又は４に記載の方法。

[請求項6] 当該方法が、

形成された前記絶縁基板上に１枚以上の追加のプリプレグを積層し、２回目の積層体を形成することと、

前記２回目の積層体の温度を、前記２回目の積層体を加圧しながら上昇させることを含む２回目の成形処理によって、前記追加のプリプレグから形成された部分を含む、２回の積層後の絶縁基板を形成する

ことと、

を更に含み、

前記追加のプリプレグが、無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含み、前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記追加のプリプレグの質量を基準として４０質量％以上８０質量％以下であり、

前記２回目の成形処理が、前記２回目の積層体の温度を、前記追加のプリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・s／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する加熱条件で上昇させることを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

[請求項7] 無機繊維基材、及び該無機繊維基材に含浸された熱硬化性樹脂組成物を含むプリプレグであって、

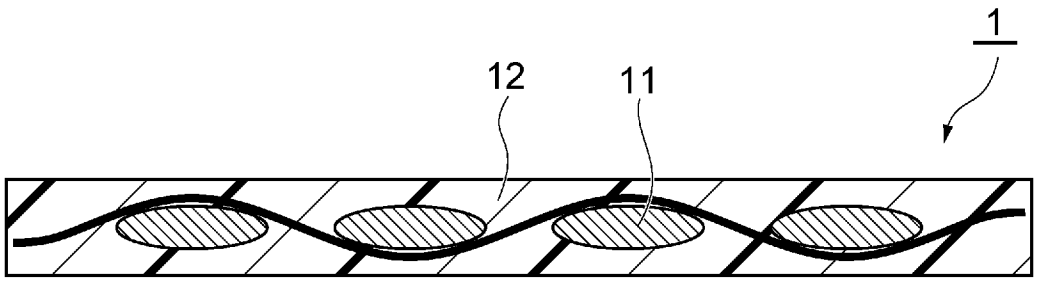
前記熱硬化性樹脂組成物の含有量が、前記プリプレグの質量を基準として４０～８０質量％であり、

昇温速度４℃／分で測定される前記プリプレグの溶融粘度が、最低溶融粘度を示した時点から５５×１０^{3}Ｐａ・s／分以上の速度で１０００×１０^{3}Ｐａ・ｓまで上昇する、プリプレグ。

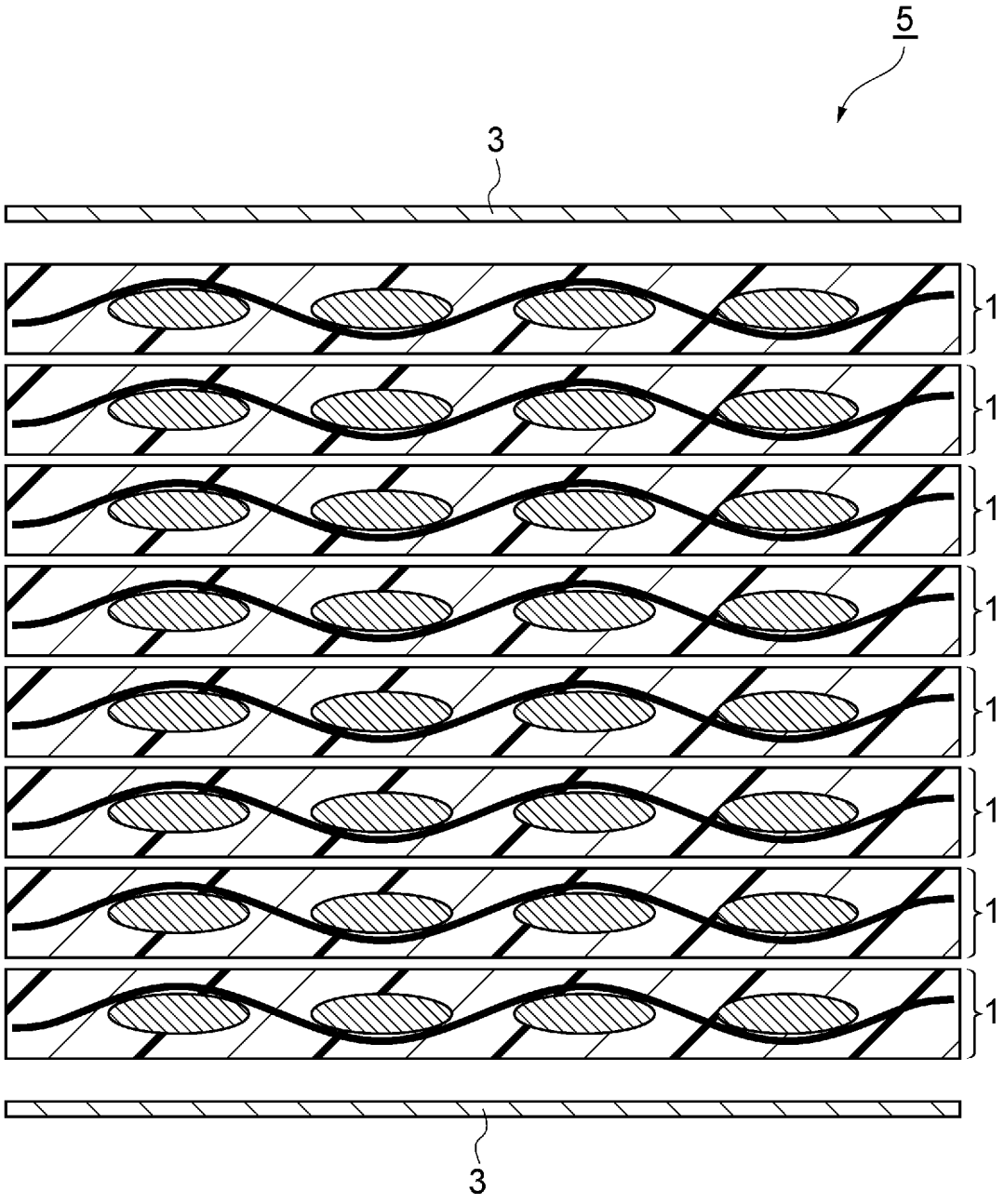
[請求項8] 請求項１～６のいずれか一項に記載の方法によって半導体パッケージ用基板材料を製造するためのプリプレグとして用いられる、請求項７に記載のプリプレグ。

[請求項9] 請求項７に記載のプリプレグの、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法によって半導体パッケージ用基板材料を製造するための応用。

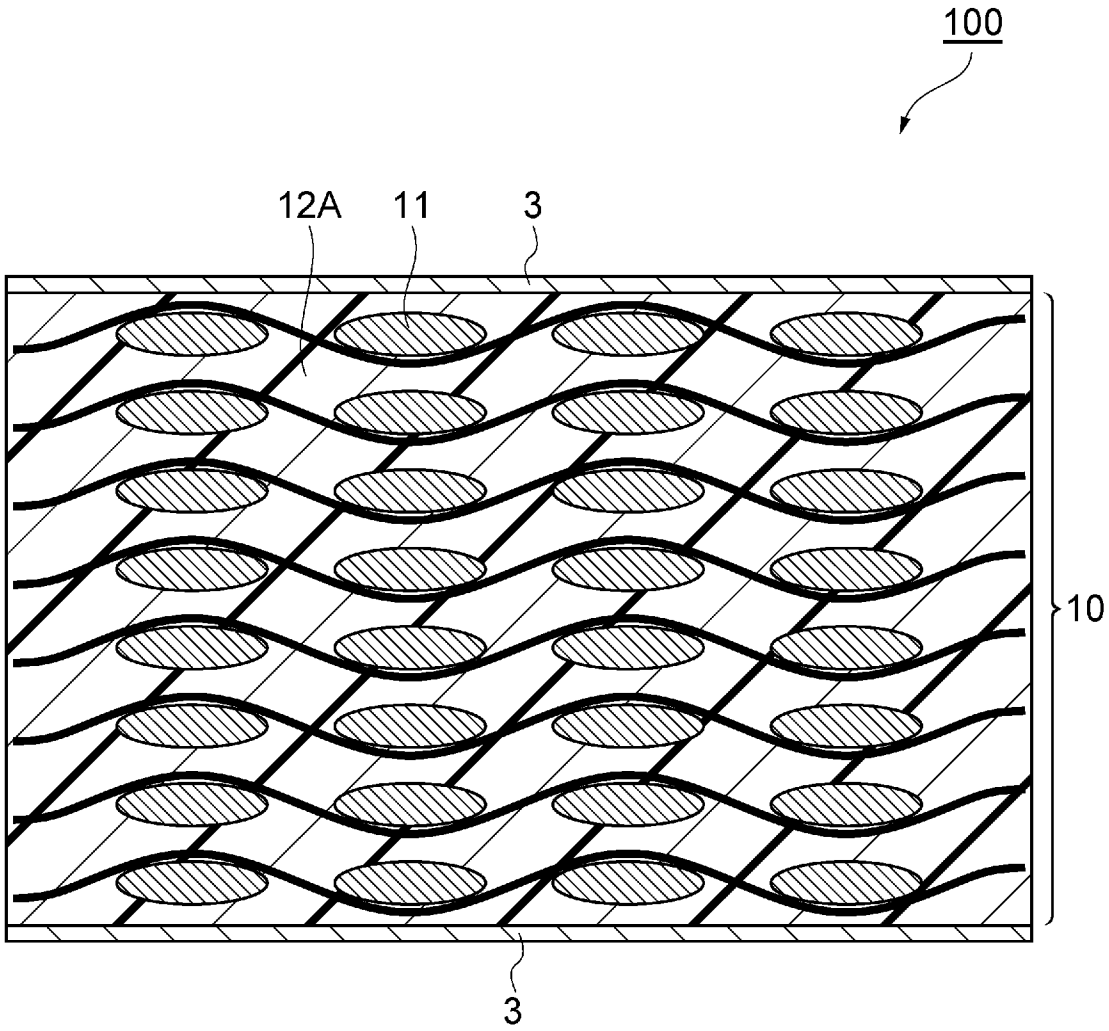
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/033952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/14(2006.01)i; ***H01L 23/12***(2006.01)i
FI: H01L23/14 R; H01L23/12 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L23/14; H01L23/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-60870 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 25 April 2016 (2016-04-25) paragraphs [0003], [0009]-[0093]	1-9
A	JP 2017-8174 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 12 January 2017 (2017-01-12) paragraphs [0017]-[0087]	1-9
A	JP 2021-88654 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 10 June 2021 (2021-06-10) paragraphs [0017]-[0121], fig. 1-4	1-9
A	JP 2016-69389 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 09 May 2016 (2016-05-09) paragraphs [0027]-[0124], fig. 1	1-9
A	JP 9-117987 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 06 May 1997 (1997-05-06) paragraphs [0008]-[0024]	1-9
A	JP 2004-63991 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraphs [0005]-[0024]	1-9

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 November 2021	**07 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-49616 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 16 February 2006 (2006-02-16) paragraphs [0007]-[0028]	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/033952

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-60870 A	25 April 2016	(Family: none)	
JP 2017-8174 A	12 January 2017	(Family: none)	
JP 2021-88654 A	10 June 2021	(Family: none)	
JP 2016-69389 A	09 May 2016	US 2016/0090457 A1 paragraphs [0027]-[0129], fig. 2 CN 105462168 A	
JP 9-117987 A	06 May 1997	(Family: none)	
JP 2004-63991 A	26 February 2004	(Family: none)	
JP 2006-49616 A	16 February 2006	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/033952

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 23/14(2006.01)i; H01L 23/12(2006.01)i
FI: H01L23/14 R; H01L23/12 D

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L23/14; H01L23/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2016-60870 A (日立化成株式会社) 25.04.2016 (2016-04-25) 段落[0003],[0009]-[0093]	1-9
A	JP 2017-8174 A (日立化成株式会社) 12.01.2017 (2017-01-12) 段落[0017]-[0087]	1-9
A	JP 2021-88654 A (住友ベークライト株式会社) 10.06.2021 (2021-06-10) 段落[0017]-[0121],図1-4	1-9
A	JP 2016-69389 A (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 09.05.2016 (2016-05-09) 段落[0027]-[0124],図1	1-9
A	JP 9-117987 A (松下電工株式会社) 06.05.1997 (1997-05-06) 段落[0008]-[0024]	1-9
A	JP 2004-63991 A (日立化成工業株式会社) 26.02.2004 (2004-02-26) 段落[0005]-[0024]	1-9
A	JP 2006-49616 A (日立化成工業株式会社) 16.02.2006 (2006-02-16) 段落[0007]-[0028]	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
29.11.2021	07.12.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
平林　雅行 5F 6310
電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/033952

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-60870 A	25.04.2016	（ファミリーなし）	
JP 2017-8174 A	12.01.2017	（ファミリーなし）	
JP 2021-88654 A	10.06.2021	（ファミリーなし）	
JP 2016-69389 A	09.05.2016	US 2016/0090457 A1 段落[0027]-[0129],図2 CN 105462168 A	
JP 9-117987 A	06.05.1997	（ファミリーなし）	
JP 2004-63991 A	26.02.2004	（ファミリーなし）	
JP 2006-49616 A	16.02.2006	（ファミリーなし）	