

(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7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136253 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/12 (2006.01) H01L 23/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000390
- (22) 国際出願日: 2023年1月11日(11.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-003660 2022年1月13日(13.01.2022) JP
- (71) 出願人: 味の素株式会社 (AJINOMOTO CO., INC.) [JP/JP]; 〒1048315 東京都中央区京橋一丁目15番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 池平 秀 (IKEHIRA, Shu); 〒2108681 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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, CV, 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, ME, 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).

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CIRCUIT BOARD, AND RESIN SHEET USED THEREIN

(54) 発明の名称: 回路基板の製造方法及びそれに用いる樹脂シート

(57) Abstract: Provided are: a method for manufacturing a circuit board; and a resin sheet used therein, wherein even when using a substrate having a large area, it is possible to suppress an increase in the surface potential of a support while suppressing the generation of interfacial voids. The method for manufacturing a circuit board comprises (X) a step in which a resin sheet including a support having first and second surfaces and a resin composition layer disposed on the second surface of the support is laminated onto a substrate such that the resin composition layer is bonded to the substrate, wherein the following conditions (i), (ii-1), and (ii-2) are satisfied. (i) The atmospheric pressure is reduced at the same time as or before the resin composition layer and the substrate are bonded. (ii-1) The total specific surface area of an inorganic filler in the resin composition layer is $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ or more (in terms of non-volatile components). (ii-2) The surface resistivity of the first surface of the support is $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ or less.

(57) 要約: 大面積の基材を使用する場合であっても、界面バイドの発生を抑制しつつ、支持体の表面電位の増大を抑制することのできる回路基板の製造方法及びそれに用いる樹脂シートを提供する。該回路基板の製造方法は、(X) 第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含み、下記条件(i)、(ii-1)及び(ii-2)を満たす。(i) 樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する(ii-1) 樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上(不揮発成分換算)である(ii-2) 支持体の第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 以下である

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：回路基板の製造方法及びそれに用いる樹脂シート

技術分野

[0001] 本発明は、回路基板の製造方法及びそれに用いる樹脂シートに関する。

背景技術

[0002] ウェハレベルパッケージ（WLP）やパネルレベルパッケージ（PLP）といった回路基板の製造において、再配線層は、一般に、硬化性樹脂材料をスピコート法によりウェハやパネル基板等の基材上に設け硬化させて絶縁層を形成した後、導体層を形成し、これを繰り返して多層化することにより形成される（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-87986号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 電子機器の高性能化に伴い、半導体パッケージの回路基板には更なる微細配線化が求められており、それを実現すべく表面平坦性の良好な絶縁層を形成することが要求されている。また回路基板の絶縁層には、高周波環境で作動させる際の伝送損失を抑えるべく誘電特性に優れることや、WLPやPLPの製造において大面積の絶縁層を形成する場合に反りの発生を抑制し得ることなど、種々の特性が要求されており、さらに斯かる要求は今後ますます厳しさを増す傾向にある。

[0005] 本発明者らは、良好な誘電特性や低反り性など絶縁層の高機能化を達成すると共に表面平坦性の良好な絶縁層をもたらすべく、樹脂シート形態の絶縁材料の使用を試みた。詳細には、支持体上に樹脂組成物層を設けた樹脂シートを用いて、該樹脂組成物層をウェハ等の基材上に積層し硬化させて絶縁層を形成する技術につき検討した。その結果、基材の面積が大きい場合、樹脂

組成物層と基材との界面にボイド（以下、「界面ボイド」ともいう。）が生じる傾向にあり、硬化の際に絶縁層の膨れやクラックの発生を惹起して所期の回路基板を製造できない場合があることを確認した。

[0006] 大面積の基材に樹脂シート形態の絶縁材料を適用する場合にも界面ボイドの発生を抑制し得る技術につき検討した結果、（a）樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧すると共に、（b）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）となるように無機充填材の寸法や含有量を調整することによって、界面ボイドの発生を抑制し得ることを見出した。

[0007] その一方で、上記（a）及び（b）の技術を採用すると、界面ボイドの発生は抑制し得るものの、特に基材の面積が大きい場合に、半導体チップの破損が懸念される程度に支持体の表面電位が高まることを知見した。斯かる表面電位の増大は、更なる低誘電正接化や低反り化を志向した樹脂組成物層の組成において顕著となる傾向にあった。

[0008] 本発明の課題は、大面積の基材を使用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制しつつ、支持体の表面電位の増大を抑制することのできる回路基板の製造方法及びそれに用いる樹脂シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成を有する回路基板の製造方法及び樹脂シートにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は以下の内容を含む。

[1] （X）第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含み、

下記条件（i）、（ii-1）及び（ii-2）を満たす、回路基板の製造方法。

(i) 樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する

(ii-1) 樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）である

(ii-2) 支持体の第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以下である

[2] 基材が、(a) 電極パッド面を備えた半導体ウェハ、(b) (a) の半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面が露出するように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板、(c) (b) のキャリア基板上に半導体チップを封止する封止樹脂がさらに設けられた基板、(d) (c) の基板の封止樹脂上に再配線層がさらに設けられた基板、(e) (a) の半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面がキャリア基板と向かい合うように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板、(f) (e) のキャリア基板上に半導体チップを封止する封止樹脂をさらに設けた後にキャリア基板を剥離してなる、電極パッド面が露出した半導体チップ封止基板、(g) (f) の半導体チップ封止基板の電極パッド面側に再配線層がさらに設けられた基板である、[1]に記載の方法。

[3] 基材が、剥離層付き基板である、[1]に記載の方法。

[4] 基材の主面寸法（最小寸法）が 150 mm 以上である、[1]～[3]の何れかに記載の方法。

[5] 工程(X)の後に、

(1) 樹脂組成物層を硬化させて絶縁層を形成する工程、

(2) 絶縁層を穴あけ加工する工程、

(3) 絶縁層をデスミア処理する工程、及び

(4) 絶縁層表面に導体層を形成する工程

から選択される1以上の工程を含む、[1]～[4]の何れかに記載の方法。

〔６〕 樹脂組成物層が、応力緩和材を含む、〔１〕～〔５〕の何れかに記載の方法。

〔７〕 回路基板が、ウェハレベルパッケージ又はパネルレベルパッケージである、〔１〕～〔６〕の何れかに記載の方法。

〔８〕 樹脂組成物層を含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含み、下記条件（ｉ）：

（ｉ）樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する

を満たす、回路基板の製造方法に使用される樹脂シートであって、

第１及び第２の表面を有する支持体と該支持体の第２の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含み、

（ｉ－１）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）であり、

（ｉ－２）支持体の第１の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以下である、樹脂シート。

〔９〕 基材の主面寸法（最小寸法）が 150 mm 以上である、〔８〕に記載の樹脂シート。

〔１０〕 樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）である、〔８〕又は〔９〕に記載の樹脂シート。

〔１１〕 支持体の第２の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以下である、〔８〕～〔１０〕の何れかに記載の樹脂シート。

〔１２〕 樹脂組成物層が、応力緩和材を含む、〔８〕～〔１１〕の何れかに記載の樹脂シート。

〔１３〕 樹脂組成物層の 100°C での熔融粘度が $50,000 \text{ poise}$ 以下である、〔８〕～〔１２〕の何れかに記載の樹脂シート。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、大面積の基材を使用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制しつつ、支持体の表面電位の増大を抑制することのできる回路基

板の製造方法及びそれに用いる樹脂シートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は、下記実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施され得る。

[0013] [回路基板の製造方法]

本発明の回路基板の製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」ともいう。）は、

（X）第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含み、

下記条件（i）、（i i - 1）及び（i i - 2）を満たすことを特徴とする。

（i）樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する

（i i - 1）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）である

（i i - 2）支持体の第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以下である

[0014] 先述のとおり、回路基板の絶縁層には、高周波環境で作動させる際の伝送損失を抑えるべく誘電特性に優れることや、WLPやPLPの製造において大面積の絶縁層を形成する場合に反りの発生を抑制し得ることなど、種々の特性が要求されており、さらに斯かる要求は今後ますます厳しさを増す傾向にある。これらの要求に応えるには、絶縁材料の組成面でのアプローチが考えられるが、従来のインク形態や顆粒形態の絶縁材料においては、上記要求に応えつつ基材への適用時の塗布性・熔融流動性を十分に調整することは困

難な場合があり、回路基板の更なる微細配線化を実現すべく表面平坦性の良好な絶縁層を形成するには限界があった。

[0015] 本発明者らは、回路基板の絶縁層に要求される特性を高度に満足すると共に表面平坦性が良好である絶縁層をもたらすべく、樹脂シート形態の絶縁材料の使用を試みたものである。この点、樹脂シート形態の絶縁材料に関しては、大面積の基材に適用する場合、界面ボイドが生じ、所期の回路基板を製造できない場合があることを確認した。この界面ボイドの発生は、装置・プロセス面や絶縁材料の組成面での改良、すなわち、（a）樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧すると共に、（b）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）となるように無機充填材の寸法や含有量を調整することによって、抑制し得ることを見出した。その一方で、上記（a）及び（b）の技術を採用すると、特に基材の面積が大きい場合に、半導体チップの破損が懸念される程度に支持体の表面電位が高まるという新たな課題が生じることを知見した。また斯かる表面電位の増大の問題は、更なる低誘電正接化や低反り化を志向した樹脂組成物層の組成において顕著となる傾向にあることを見出した。

[0016] これに対し、上記特定の条件（i）、（i i - 1）及び（i i - 2）を全て満たす本発明の製造方法では、樹脂シート形態の絶縁材料を大面積の基材に適用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制し得ると共に、支持体の表面電位の増大を抑制することが可能である。回路基板の絶縁層に要求される特性を高度に満足させるべく組成面での改良を施した場合にも表面平坦性の良好な絶縁層を形成し易いとの樹脂シート形態での絶縁材料を採用するアプローチの本来的な特長も相俟って、本発明の製造方法は、回路基板の絶縁層に要求される特性を高度に満足させつつ、更なる微細配線化を実現することに著しく寄与するものである。

[0017] <工程（X）>

本発明の回路基板の製造方法は、

(X) 第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含む。

[0018] 工程(X)において用いる「基材」は、回路基板をチップ1st (Chip-1st) 工法で製造する場合には、所定の機能を有する回路素子およびこの回路素子上に電氣的に接続されている複数の電極パッドを形成した電極パッド面を備えた半導体ウェハを用いればよい。半導体ウェハとしては、シリコン(Si)系ウェハが好適に挙げられるが、それに限定されるものではなく、例えば、ガリウムヒ素(GaAs)系、インジウムリン(InP)系、ガリウムリン(GaP)系、ガリウムナイトライド(GaN)系、ガリウムテルル(GaTe)系、亜鉛セレン(ZnSe)系、シリコンカーバイド(SiC)系などのウェハを用いてもよい。チップ1st工法とは、最初に半導体チップを設け、その電極パッド面に再配線層を形成する工法である(例えば、特開2002-289731号公報、特開2006-173345号公報など)。斯かるチップ1st工法において、特にファンアウト(Fan-out)構造のパッケージを製造する場合には、まず半導体ウェハを個片化し、各半導体チップをキャリア基板に互いに離間させて配置した後、樹脂封止し、露出した電極パッド面とその周囲の封止樹脂層の上に再配線層を形成すればよい(例えば、特開2012-15191号公報、特開2015-126123号公報など)。キャリア基板としては、ファンアウト構造のパッケージを製造する際に使用される公知の基板を用いてよく、その種類は特に限定されないが、例えば、ガラス基板、金属基板、プラスチック基板等が挙げられる。斯かる態様では、工程(X)でいう「基材」は、個片化した半導体チップがその電極パッド面が露出するように周囲を封止樹脂で封止されてなる基板を用いればよい。例えば、半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面が露出するように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板であって、該キャリア基板上に半導体チップを封止する

封止樹脂がさらに設けられた基板を用いればよい。後述のとおり、本発明の回路基板の製造方法は、樹脂シートを基材に積層する工程を含む回路基板の製造に広く適用可能であり、上記のように再配線層（の絶縁層）を形成する場合のほか、封止層やソルダーレジスト層を形成する場合にも適用し得る。例えば、チップ1 s t 工法でファンアウト構造のパッケージを製造するにあたって封止層を形成する場合、工程（X）でいう「基材」は、半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを互いに離間させてその上に配置したキャリア基板を用いればよい。回路基板の製造方法は、後述のとおり、チップ搭載方向の観点からもF a c e - u p 型とF a c e - d o w n 型とに分類し得るが、F a c e - u p 型では電極パッド面が露出するように半導体チップを配置すればよく、F a c e - d o w n 型では電極パッド面がキャリア基板と向かい合うように半導体チップを配置すればよい。また、ソルダーレジスト層を形成する場合には、再配線層（導体層の形成を含めた製造手順は後述する。）を形成した後に、保護層を形成するにあたって工程（X）を実施すればよい。

[0019] したがって一実施形態において、基材は、（a）電極パッド面を備えた半導体ウェハ、（b）（a）の半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面が露出するように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板、（c）（b）のキャリア基板上に半導体チップを封止する封止樹脂がさらに設けられた基板、（d）（c）の基板の封止樹脂上に再配線層がさらに設けられた基板、（e）（a）の半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面がキャリア基板と向かい合うように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板、（f）（e）のキャリア基板上に半導体チップを封止する封止樹脂をさらに設けた後にキャリア基板を剥離してなる、電極パッド面が露出した半導体チップ封止基板、（g）（f）の半導体チップ封止基板の電極パッド面側に再配線層がさらに設けられた基板である。ここで、（a）はファンイン（F a n - i n）構造のパッケージを製造するにあたって再配線層（の絶縁層）を形成する場合に該当し、（c）

と（f）はファンアウト構造のパッケージを製造するにあたって再配線層（の絶縁層）を形成する場合に該当し、（b）と（e）は封止層を形成する場合、（d）と（g）はソルダーレジスト層を形成する場合に、それぞれ該当する。また、（b）～（d）がFace-up型の工法を採用する場合に該当し、（e）～（g）がFace-down型の工法を採用する場合に該当する。

[0020] また、回路基板を再配線層1st（RDL-1st）工法で製造する場合には、工程（X）において用いる「基材」は、剥離層付き基板を用いればよい。再配線層1st工法とは、最初に再配線層を設け、該再配線層に、その電極パッド面が再配線層と電気接続し得るような状態にて、半導体チップを設ける工法である（例えば、特開2015-35551号公報、特開2015-170767号公報など）。再配線層1st工法では、再配線層に半導体チップを設けた後、剥離層付き基板を剥離することにより、再配線層が露出する。斯かる再配線層1st工法は、とりわけファンアウト構造のパッケージを製造する場合に適している。剥離層付き基板としては、再配線層1st工法で回路基板を製造する際に使用される公知の基板を用いてよく、その種類は特に限定されないが、例えば、剥離層付きガラス基板、剥離層付き金属基板、剥離層付きプラスチック基板等が挙げられる。

[0021] したがって一実施形態において、基材は、剥離層付き基板である。

[0022] 基材の寸法は、特に限定されず、所期のパッケージ設計に応じて決定してよい。基材の主面に平行な方向における寸法（X-Y方向における寸法；単に「主面寸法」ともいう。）について、円形又は略円形の基材（以下、単に「円形基材」ともいう。）の場合、その直径は、例えば100mm（4インチ）以上、125mm（5インチ）以上とし得る。本発明の製造方法によれば、界面ボイドの発生や支持体の表面電位の増大を抑制しつつ更に大面積の基材を使用し得る。例えば、円形基材の直径は150mm（6インチ）以上、200mm（8インチ）以上、300mm（12インチ）以上、450mm（18インチ）以上としてよい。円形基材の直径の上限は、特に限定され

ず、例えば、600 mm（24インチ）以下などとし得る。また、角形又は略角形の基材（以下、「角形基材」ともいう。）の場合、その主面寸法（長方形の場合はその短辺の寸法）は、例えば50 mm以上、75 mm以上、100 mm以上、125 mm以上とし得る。本発明の製造方法によれば、角形基材を用いる場合であっても、界面ボイドの発生や支持体の表面電位の増大を抑制しつつ更に大面積の基材を使用し得る。例えば、角形基材の主面寸法（長方形の場合はその短辺の寸法）は150 mm以上、200 mm以上、300 mm以上、450 mm以上としてよい。角形基材の主面寸法の上限は、特に限定されず、例えば、1000 mm以下などとし得る。

[0023] したがって一実施形態において、基材の主面寸法（最小寸法）は150 mm以上である。なお、基材についていう「主面寸法（最小寸法）」とは、円形基材の場合はその直径を、角形基材の場合は主面の短辺の寸法をいう。

[0024] 先述のとおり、本発明の製造方法によれば、界面ボイドの発生や支持体の表面電位の増大を抑制しつつ大面積の基材を使用し得る。例えば、基材の面積（基材の主面に垂直な方向からみた場合の投影面積）は、150 cm²以上、200 cm²以上、300 cm²以上、500 cm²以上、700 cm²以上、1000 cm²以上、1500 cm²以上などとし得る。基材の面積の上限は、特に限定されず、例えば、10000 cm²以下、8000 cm²以下などとし得る。

[0025] 工程（X）において、樹脂シート（詳細は後述する。）を、該樹脂シートの樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する。

[0026] 本発明の製造方法では、樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する（「条件（i）」）。樹脂シートについて後述する条件（i i - 1）との組み合わせにおいて、条件（i）を満たすように工程（X）を実施することにより、大面積の基材を使用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制することができる。

[0027] 工程（X）は、斯かる条件（i）を達成し得る限りにおいて、任意の積層装置を用いて実施してよい。例えば、特開2013-229515号公報、

特開2006-310338号公報などに記載される積層装置（シート貼り付け装置）を用いてよい。

[0028] 後述する条件（ $i \geq 1$ ）との組み合わせにおいて界面ボイドを好適に抑制し得る観点から、雰囲気圧力（処理対象の樹脂シートと基材が格納されるチャンバ内の雰囲気圧力）が好ましくは200hPa以下、より好ましくは150hPa以下、さらに好ましくは100hPa以下、80hPa以下、60hPa以下、50hPa以下、40hPa以下又は30hPa以下となるように減圧する。樹脂組成物層と基材が接合すると同時に雰囲気圧力を減圧して上記雰囲気圧力を達成してもよく、樹脂組成物層と基材が接合する前に減圧して上記雰囲気圧力を達成してから樹脂組成物層と基材とを接合させてもよい。

[0029] 工程（X）において、樹脂シートと基材との積層は、加熱条件下で実施することが好ましい。樹脂シートを基材に積層する際の加熱温度は、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上又は90℃以上であり、該加熱温度の上限は、好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下又は120℃以下である。

[0030] 工程（X）において、樹脂シートと基材との積層時の圧力（圧着圧力）は、好ましくは0.098MPa以上、より好ましくは0.29MPa以上であり、該圧着圧力の上限は、好ましくは1.77MPa以下、より好ましくは1.47MPa以下である。

[0031] 工程（X）において、樹脂シートと基材との積層時の時間（圧着時間）は、好ましくは20秒間以上、より好ましくは30秒間以上であり、該圧着時間の上限は、好ましくは400秒間以下、より好ましくは300秒間以下である。

[0032] 樹脂シートと基材とを圧着する部材（以下、「圧着部材」ともいう。）は、積層装置の構成に応じて適宜決定してよいが、例えば、ゴム等の弾性材、金属板等が挙げられる。

[0033] <他の工程>

本発明の製造方法においては、樹脂シートについて後述する条件（ $i-i-1$ ）及び（ $i-i-2$ ）を満たすと共に、上記の条件（ i ）が達成されるように工程（X）を実施する限り、所期の回路基板を製造するための従来公知の任意の工程をさらに含んでもよい。

[0034] 以下、本発明の製造方法がさらに含んでもよい他の工程について一例を示す。

[0035] 一実施形態において、本発明の製造方法は、上記の工程（X）の後に、

（1）樹脂組成物層を硬化させて絶縁層を形成する工程、

（2）絶縁層を穴あけ加工する工程、

（3）絶縁層をデスミア処理する工程、及び

（4）絶縁層表面に導体層を形成する工程

から選択される1以上の工程を含む。例えば、工程（X）が再配線層（の絶縁層）を形成する工程であれば、工程（X）の後に、工程（1）～（4）を全て実施してよく、工程（X）が封止層やソルダーレジスト層を形成する工程であれば、工程（X）の後に、工程（1）を実施すればよい。

[0036] ー工程（1）ー

工程（1）において、樹脂組成物層を硬化させて絶縁層を形成する。

[0037] 樹脂組成物層の硬化条件は特に限定されず、回路基板の絶縁層を形成するに際して通常採用される条件を使用してよい。

[0038] 例えば、樹脂組成物層の硬化条件は、樹脂組成物の種類等によっても異なるが、一実施形態において、硬化温度は好ましくは 120°C ～ 250°C 、より好ましくは 150°C ～ 240°C 、さらに好ましくは 180°C ～ 230°C である。硬化時間は好ましくは5分間～240分間、より好ましくは10分間～150分間、さらに好ましくは15分間～120分間とすることができる。

[0039] 樹脂組成物層を硬化させる前に、樹脂組成物層を硬化温度よりも低い温度にて予備加熱してもよい。例えば、樹脂組成物層を硬化させるのに先立ち、 50°C ～ 120°C 、好ましくは 60°C ～ 115°C 、より好ましくは 70°C ～

110℃の温度にて、樹脂組成物層を5分間以上、好ましくは5分間～150分間、より好ましくは15分間～120分間、さらに好ましくは15分間～100分間予備加熱してもよい。予備加熱を行うことにより、デスミア処理後に表面粗度の低い絶縁層を実現し易いため有利である。

[0040] ー工程（2）ー

工程（2）において、絶縁層を穴あけ加工する。

[0041] これにより絶縁層にビアホール等の導通のためのホールを形成することができる。工程（2）は、絶縁層の形成に使用する樹脂組成物の組成等に応じて、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等を使用して実施してよい。ホールの寸法や形状は、回路基板のデザインに応じて適宜決定してよい。

[0042] ー工程（3）ー

工程（3）において、絶縁層をデスミア処理する。

[0043] これにより穴あけ加工によってビアホール内に生じたスミアを除去することができる。デスミア処理は、特に限定はされず、公知の各種方法により行うことができる。一実施形態において、デスミア処理は、乾式デスミア処理、湿式デスミア処理又はこれらの組み合わせとし得る。

[0044] 乾式デスミア処理としては、例えば、プラズマを用いたデスミア処理等が挙げられる。プラズマを用いたデスミア処理は、プラズマ発生装置内にガスを導入して発生させたプラズマを用いて絶縁層を処理することで、ビアホール内に生じたスミアを除去する。プラズマの発生方法としては特に制限はなく、マイクロ波によりプラズマを発生させるマイクロ波プラズマ、高周波を用いた高周波プラズマ、大気圧下で発生させる大気圧プラズマ、真空下で発生させる真空プラズマ等が挙げられ、真空下で発生させる真空プラズマが好ましい。また、デスミア処理で用いるプラズマは、高周波で励起するRFプラズマであることが好ましい。

[0045] プラズマ化するガスとしては、ビアホール内のスミアを除去し得る限り特に限定されず、例えば、SF₆を含むガスを用いてよい。この場合、プラズマ化するガスは、SF₆に加えて、例えばAr、O₂等の他のガスを含んでもよ

い。中でも、デスミア処理後に表面粗度の小さい絶縁層を実現し易い観点から、プラズマ化するガスとしては、 SF_6 と、 Ar 及び O_2 の少なくとも一方を含む混合ガスが好ましく、 SF_6 、 Ar 及び O_2 を含む混合ガスがより好ましい。

[0046] SF_6 と他のガスとの混合ガスを用いる場合、その混合比（ SF_6 ／その他のガス：単位は sccm ）としては、デスミア処理後に表面粗度の小さい絶縁層を実現し易い観点から、好ましくは $1/0.01 \sim 1/1$ 、より好ましくは $1/0.05 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1/0.1 \sim 1/1$ である。

[0047] プラズマを用いたデスミア処理の時間は特に限定されないが、好ましくは30秒間以上、より好ましくは60秒間以上、90秒間以上又は120秒間以上である。該デスミア処理の時間の上限は、デスミア処理後に表面粗度の小さい絶縁層を実現し易い観点から、好ましくは10分間以下、より5分間以下である。

[0048] プラズマを用いたデスミア処理は、市販のプラズマデスミア処理装置を使用して実施することができる。市販のプラズマデスミア処理装置の中でも、回路基板の製造用途に好適な例として、オックスフォード・インストゥルメンツ社製のプラズマドライエッチング装置、ニッシン社製のマイクロ波プラズマ装置、積水化学工業社製の常圧プラズマエッチング装置等が挙げられる。

[0049] 乾式デスミア処理としてはまた、研磨材をノズルから吹き付けて処理対象を研磨し得る乾式サンドブラスト処理を用いてもよい。乾式サンドブラスト処理は、市販の乾式サンドブラスト処理装置を用いて実施することができる。研磨材として、水溶性の研磨材を使用する場合には、乾式サンドブラスト処理後に水洗処理することにより、研磨材がビアホール内部に残留することもなく、スミアを効果的に除去することができる。

[0050] 樹脂組成物層の組成等によらず、表面粗度の小さい絶縁層を実現し易い観点から、デスミア処理は、乾式デスミア処理が好ましく、中でもプラズマを用いたデスミア処理がより好ましい。したがって好適な一実施形態において

絶縁層を乾式デスミア処理し、特に好ましくは絶縁層をプラズマを用いてデスミア処理する。

[0051] 湿式デスミア処理としては、例えば、酸化剤溶液を用いたデスミア処理等が挙げられる。酸化剤溶液を用いてデスミア処理する場合、膨潤液による膨潤処理、酸化剤溶液による酸化処理、中和液による中和処理をこの順に行うことが好ましい。膨潤液としては、例えば、アトテックジャパン（株）製の「スウェリング・ディップ・セキュリガンズP（Swelling Dip Securigant h P）」、「スウェリング・ディップ・セキュリガンズSBU（Swelling Dip Securigant h SBU）」等を挙げることができる。膨潤処理は、ビアホール形成された基板を、60℃～80℃に加熱した膨潤液に5分間～10分間浸漬させることにより行うことが好ましい。酸化剤溶液としては、アルカリ性過マンガン酸水溶液が好ましく、例えば、水酸化ナトリウムの水溶液に過マンガン酸カリウムや過マンガン酸ナトリウムを溶解した溶液を挙げることができる。酸化剤溶液による酸化処理は、膨潤処理後の基板を、60℃～80℃に加熱した酸化剤溶液に10分間～30分間浸漬させることにより行うことが好ましい。アルカリ性過マンガン酸水溶液の市販品としては、例えば、アトテックジャパン（株）社製の「コンセントレート・コンパクトP」、「コンセントレート・コンパクトCP」、「ドージングソリューション・セキュリガンズP」等が挙げられる。中和液による中和処理は、酸化処理後の基板を、30℃～50℃の中和液に3分間～10分間浸漬させることにより行うことが好ましい。中和液としては、酸性の水溶液が好ましく、市販品としては、例えば、アトテックジャパン（株）製の「リダクションソリューション・セキュリガンズP」が挙げられる。

[0052] 湿式デスミア処理としてはまた、研磨材と分散媒とをノズルから吹き付けて処理対象を研磨し得る湿式サンドブラスト処理を用いてもよい。湿式サンドブラスト処理は、市販の湿式サンドブラスト処理装置を用いて実施することができる。

[0053] 好適な一実施形態において絶縁層を湿式デスミア処理し、特に好ましくは

絶縁層を酸化剤溶液を用いてデスミア処理する。

[0054] 乾式デスミア処理と湿式デスミア処理を組み合わせる場合、乾式デスミア処理を先に実施してもよく、湿式デスミア処理を先に実施してもよい。

[0055] 樹脂シートの支持体は、工程（４）の前に除去すればよく、工程（X）と工程（１）の間に除去してもよく、工程（１）と工程（２）の間に除去してもよく、工程（２）と工程（３）の間に除去してもよく、工程（３）の後に除去してもよい。デスミア処理後に表面粗度の小さい絶縁層を実現し易い観点から、支持体は、工程（２）の後に除去することが好ましく、工程（３）の後に除去することがより好ましい。

[0056] ー工程（４）ー

工程（４）において、絶縁層表面に導体層を形成する。

[0057] ー実施形態において、導体層は、めっきにより形成してよい。例えば、セミアディティブ法、フルアディティブ法等の従来公知の技術により絶縁層の表面にメッキして、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができ、製造の簡便性の観点から、セミアディティブ法により形成することが好ましい。以下、導体層をセミアディティブ法により形成する例を示す。

[0058] まず、絶縁層の表面に、無電解めっきによりめっきシード層を形成する。めっきシード層は、少なくとも導電シード層を含む。導電シード層は、電解めっき法で電極として機能する層である。導電シード層を構成する導体材料としては、十分な導電性を呈する限り特に限定されないが、好適な例としては、銅、パラジウム、金、白金、銀、アルミニウム及びそれらの合金が挙げられる。めっきシード層はまた、拡散バリア層を含んでもよい。拡散バリア層は、導電シード層を構成する導体材料が絶縁層に拡散して絶縁破壊を生じることを防止する層である。また、拡散バリア層を構成する材料としては、導電シード層を構成する導体材料の拡散を抑制・防止し得る限り特に限定されないが、好適な例としては、チタン、タングステン、タンタル及びそれらの合金が挙げられる。めっきシード層は、その上に所望のパターンにて導体

層を形成した後、導体層形成部以外の不要部分はエッチングなどにより除去される。このとき、めっきシード層の厚さが小さいほど、めっきシード層の不要部分を容易に除去することが可能であり、不要部分を除去する際の導体パターンの浸食を最低限に抑えることができるため微細配線化を実現する上で有利である。めっきシード層の厚さは、好ましくは1000nm(1 μ m)以下、より好ましくは800nm以下、600nm以下、500nm以下、400nm以下又は300nm以下である。本発明の製造方法では、表面平坦性の良好な絶縁層を実現し得ることから、めっきシード層の厚さはさらに薄くてもよい。例えば、めっきシード層の厚さは、250nm以下、200nm以下、150nm以下、140nm以下、120nm以下又は100nm以下としてもよい。めっきシード層が拡散バリア層を含む場合、本発明における「めっきシード層の厚さ」とは、導電シード層のみならず拡散バリア層も含めためっきシード層全体の平均厚さをいう。めっきシード層が拡散バリア層を含む場合、該拡散バリア層の厚さは、導電シード層を構成する導体材料の拡散を抑制・防止し得る限り特に限定されないが、微細配線化に寄与する観点から、好ましくは20nm以下、より好ましくは15nm以下、さらに好ましくは10nm以下である。拡散バリア層の厚さの下限は特に限定されず、例えば、1nm以上、3nm以上、5nm以上などとし得る。この場合、めっきシード層の残部は、導電シード層であることが好ましく、該導電シード層の厚さは、拡散バリア層の厚さとの関連でめっきシード層全体の厚さが上記の好適範囲となるように決定してよい。

[0059] めっきシード層は、乾式めっきにより形成してもよく、湿式めっきにより形成してもよい。乾式めっきとしては、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法等の物理気相成長(PVD)法、熱CVD、プラズマCVD等の化学気相成長(CVD)法が挙げられる。また、湿式めっきとしては、無電解めっき法が挙げられる。より均一な厚さを有する薄いめっきシード層を形成できる観点から、乾式めっき法が好ましく、中でも、密着強度に優れる微細配線を実現できる観点から、スパッタリング法が特に

好ましい。

[0060] 次いで、形成されためっきシード層上に、所望の配線パターンに対応してめっきシード層の一部を露出させるマスクパターンを形成する。露出しためっきシード層上に、電解めっきにより金属層を形成した後、マスクパターンを除去する。金属層に使用する導体材料は特に限定されない。好適な実施形態では、金属層は、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タングステン、鉄、スズ及びインジウムからなる群から選択される1種以上の金属を含む。金属層は、単金属層であっても合金層であってもよく、合金層としては、例えば、上記の群から選択される2種以上の金属の合金（例えば、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金及び銅・チタン合金）から形成された層が挙げられる。

[0061] その後、不要なめっきシード層をエッチング等により除去して、所望の配線パターンを有する導体層（以下、「導体パターン」ともいう。）を形成することができる。

[0062] 本発明の製造方法によれば、 L/S が、好ましくは $5/5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4/4\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3/3\ \mu\text{m}$ 以下又は $2/2\ \mu\text{m}$ 以下の導体パターンを形成することができ、 L/S が $1/1\ \mu\text{m}$ の導体パターンであっても好適に形成可能である。本発明の製造方法によれば、斯かる L/S が小さい導体パターンを、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下、 $2\ \mu\text{m}$ 以下、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下又は $1\ \mu\text{m}$ 以下の厚さにて形成することができる。導体パターンの厚さの下限は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上などとし得る。

[0063] 上記の工程（X）や工程（1）～（4）を総称して再配線形成工程ともいう。再配線形成工程を繰り返し行うことで、多層構造の再配線層を形成することができる。多層構造の再配線層を形成する場合において、半導体チップ側の再配線層（一般に、チップ1st工法では最初に形成する再配線層、再配線1st工法では最後に形成する再配線層）を形成する場合に本発明の製造方法を適用することが好ましく、多層の再配線層の全てにおいて本発明の

製造方法を適用してもよい。

[0064] 本発明の製造方法によれば、界面ボイドの発生と支持体の表面電位の増大を抑制しつつ、大面積の基材を用いてWLP、PLPといった回路基板を実現することができる。

[0065] WLPやPLPといった回路基板の製造方法は、特許文献を示しつつ先述したとおりである。例えば、ファンイン構造のWLPを製造する場合、「基材」として、所定の機能を有する回路素子およびこの回路素子上に電氣的に接続されている複数の電極パッドを形成した電極パッド面を備えた半導体ウェハを用いて、その電極パッド面と樹脂組成物層が接合するように、工程（X）を実施すればよい。そして、工程（1）、工程（2）、工程（3）、工程（4）を順に実施し、半導体ウェハの電極パッド面に再配線層を形成することができる。これらの工程を繰り返し実施することにより、多層の再配線層を形成することも可能である。そして、再配線層の半導体ウェハとは反対側の面にバンプ等のボード接続端子を形成し、個片化することにより、ファンイン構造のWLPを製造することができる。

[0066] 例えば、ファンアウト構造のWLPを製造する場合、所定の機能を有する回路素子およびこの回路素子上に電氣的に接続されている複数の電極パッドを形成した半導体ウェハをまず個片化する。そして各半導体チップをキャリア基板（ガラス基板、金属基板、プラスチック基板等）に互いに離間させて配置した後、樹脂封止することにより、個片化した半導体チップがその電極パッド面が露出するように周囲を封止樹脂で封止されてなる基板を得る。斯かる基板を「基材」として用い、その電極パッド面側の基板の表面と樹脂組成物層が接合するように、工程（X）を実施すればよい。そして、工程（1）、工程（2）、工程（3）、工程（4）を順に実施し、半導体チップの電極パッド面とその周囲の封止樹脂層の上に再配線層を形成することができる。これらの工程を繰り返し実施することにより、多層の再配線層を形成することも可能である。そして、再配線層の基板とは反対側の面にバンプ等のボード接続端子を形成し、改めて個片化することにより、ファンアウト構造の

WLPを製造することができる。

[0067] 特に、本発明の製造方法で得られたファンアウト構造のWLPやPLPは、再配線層を大面積で形成し得るというファンアウト構造の本来的な特長も相俟って、誘電特性や低反り性等を高度に満たす絶縁層を備えつつ、極めて微細かつ高密度の配線の大面積にて形成し得ることから有利である。したがって、一実施形態において、本発明の製造方法により製造される回路基板は、WLP又はPLPであり、より好適には、ファンアウト構造のWLP（FOWLP）又はファンアウト構造のPLP（FOPLP）である。

[0068] WLPやPLPといった回路基板の製造方法は、先述のチップ1st工法、再配線層1st工法の観点をはじめ、チップ搭載方向（Face-down型、Face-up型）の観点からも、多種多様な発展を遂げているが、本発明は、その製造過程において、樹脂シートを基材に積層する工程を含む回路基板の製造に広く適用可能であり、極めて汎用性の高い技術に関するものである。例えば、本発明の回路基板の製造方法が、再配線層の形成のほか、封止層やソルダーレジスト層の形成にも適用し得ることは先述のとおりである。

[0069] [樹脂シート]

以下、本発明の製造方法において用いられる樹脂シート（以下、単に「本発明の樹脂シート」ともいう。）について説明する。

[0070] 本発明の樹脂シートは、第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含み、下記条件（i i - 1）及び（i i - 2）を満たす。

（i i - 1）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）である

（i i - 2）支持体の第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以下である

[0071] <樹脂組成物層>

先述の条件（i）との組み合わせにおいて界面ボイドの発生を抑制する観

点から、樹脂組成物層は、上記条件（ $i \leq i-1$ ）を満たすように無機充填材を含有する。

[0072] ー無機充填材ー

条件（ $i \leq i-1$ ）についていう「樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積」とは、樹脂組成物層の不揮発成分 1 g 当たりに含まれる無機充填材の総表面積を意味する。樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は、無機充填材の比表面積を A [m^2/g] とし、樹脂組成物層中の不揮発成分を 100 質量%とした場合の無機充填材の含有量を B [質量%] としたとき、式： $(A \times B) / 100$ にて算出することができる。ここで、無機充填材を複数種組み合わせる場合、樹脂組成物層に含まれる全ての無機充填材に係る比表面積を A とし、同様に全ての無機充填材に係る含有量を B として、算出すればよい。

[0073] 先述の条件（ i ）との組み合わせにおいて界面ボイドの発生を抑制する観点から、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。先述の条件（ i ）との組み合わせにおいて条件（ $i \leq i-1$ ）を満たし、さらに条件（ $i \leq i-2$ ）を満たす本発明の製造方法によれば、支持体の表面電位の増大を抑制しつつ、さらに無機充填材の総比表面積を高めることができる。例えば、樹脂組成物中の無機充填材の総比表面積は、 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上又は $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上にまで高めてもよい。したがって好適な一実施形態において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。形成される絶縁層の低誘電正接化、低熱膨張率化をはじめとする特性を改善するにあたり、無機充填材を高い含有量にて配合することが有益であり、支持体の表面電位の増大を抑制しつつ樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積を高めることができる本発明の製造方法は、回路基板の絶縁層に要求される各機能を高度に満足させるにあたり著しく寄与するものである。

- [0074] 樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積の上限は、支持体の表面電位の増大を抑制する観点から、好ましくは $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下又は $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。
- [0075] 無機充填材の材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ベーマイト、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、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マンガン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム、及びリン酸タングステン酸ジルコニウム等が挙げられる。これらの中でも、シリカが特に好適である。シリカとしては、例えば、無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等が挙げられる。また、シリカとしては球状シリカが好ましい。無機充填材は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0076] 無機充填材の市販品としては、例えば、日鉄ケミカル&マテリアル社製の「SP60-05」、「SP507-05」；アドマテックス社製の「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」、「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」；デンカ社製の「UFP-30」、「DAW-03」、「FB-105FD」；トクヤマ社製の「シルフィルNSS-3N」、「シルフィルNSS-4N」、「シルフィルNSS-5N」；太平洋セメント社製の「セルスフィアーズ」、「MGH-005」；日揮触媒化成社製の「エスフェリーク」、「BA-1」などが挙げられる。
- [0077] 無機充填材の平均粒径は、デスミア処理後に表面粗度が小さい絶縁層を実現し易い観点から、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下、さ

らに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.8\mu\text{m}$ 以下、 $0.6\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、 $0.4\mu\text{m}$ 以下又は $0.3\mu\text{m}$ 以下である。該平均粒径の下限は、特に限定されるものではないが、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以上又は $0.2\mu\text{m}$ 以上である。無機充填材の平均粒径は、ミー（Mie）散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的には、レーザー回折散乱式粒径分布測定装置により、無機充填材の粒径分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径とすることで測定することができる。測定サンプルは、無機充填材 100mg 、メチルエチルケトン 10g をバイアル瓶に秤取り、超音波にて 10 分間分散させたものを使用することができる。測定サンプルを、レーザー回折式粒径分布測定装置を使用して、使用光源波長を青色及び赤色とし、フローセル方式で無機充填材の体積基準の粒径分布を測定し、得られた粒径分布からメディアン径として平均粒径を算出した。レーザー回折式粒径分布測定装置としては、例えば堀場製作所社製「LA-960」等が挙げられる。

[0078] 無機充填材の比表面積（A）は、樹脂組成物中の無機充填材の含有量（B）との関係で上記の「樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積」の好適範囲を満たす限りにおいて特に限定されるものではないが、好ましくは $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $6\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上又は $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。該比表面積の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下又は $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。無機充填材の比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置（マウンテック社製Mac sorb HM-1210）を使用して試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出することで得られる。

[0079] 無機充填材は、空孔率 0 体積%の非中空無機充填材（好ましくは非中空シリカ）であっても、空孔率 0 体積%超の中空無機充填材（好ましくは中空シ

リカ)であってもよく、両方を含んでもよい。無機充填材は、非中空無機充填材(好ましくは非中空シリカ)のみを含んでもよく、中空無機充填材(好ましくは中空シリカ)のみを含んでもよく、非中空無機充填材(好ましくは非中空シリカ)と中空無機充填材(好ましくは中空シリカ)を組み合わせ含んでもよい。無機充填材が中空無機充填材を含む場合、誘電率をより低く抑えていっそう良好な誘電特性を呈する硬化物をもたらす樹脂組成物を実現し易いため好適である。中空無機充填材の空孔率は、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上、さらに好ましくは20体積%以上であり、その上限は、好ましくは90体積%以下、より好ましくは85体積%以下、さらに好ましくは80体積%以下、75体積%以下、70体積%以下、65体積%以下、60体積%以下、55体積%以下又は50体積%以下である。無機充填材の空孔率 P (体積%)は、粒子の外面を基準とした粒子全体の体積に対する粒子内部に1個又は2個以上存在する空孔の合計体積の体積基準割合(空孔の合計体積/粒子の体積)として定義され、例えば、無機充填材の実際の密度の測定値 D_M (g/cm^3)、及び無機充填材を形成する材料の物質密度の理論値 D_T (g/cm^3)を用いて、下記式(1)により算出される。

[0080] [数1]

$$P = \left(1 - \frac{D_M}{D_T}\right) \times 100 \quad \cdots (1)$$

[0081] 無機充填材の実際の密度は、例えば、真密度測定装置を用いて測定することができる。真密度測定装置としては、例えば、QUANTACHROME社製のULTRAPYCNOMETER1000等が挙げられる。測定ガスとしては、例えば、窒素を使用する。

[0082] 無機充填材は、適切な表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。表面処理されることにより、無機充填材の耐湿性及び分散性を高めることができる。表面処理剤としては、例えば、ビニル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、スチリル系シランカップリング剤、(メタ

）アクリル系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、イソシアヌレート系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、イソシアネート系シランカップリング剤、酸無水物系シランカップリング剤等のシランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等の非シランカップリングーアルコキシシラン化合物；シラザン化合物等が挙げられる。表面処理剤は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] 表面処理剤の市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「KBM403」（３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、「KBM803」（３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン）、「KBE903」（３－アミノプロピルトリエトキシシラン）、「KBM573」（N－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン）、「SZ-31」（ヘキサメチルジシラザン）等が挙げられる。

[0084] 表面処理剤による表面処理の程度は、無機充填材の分散性向上の観点から、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、無機充填材１００質量％は、好ましくは０．２～５質量％の表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。

[0085] 表面処理剤による表面処理の程度は、無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量によって評価することができる。無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、無機充填材の分散性向上の観点から、 0.02 mg/m^2 以上が好ましく、 0.1 mg/m^2 以上がより好ましく、 0.2 mg/m^2 以上がさらに好ましい。一方、樹脂組成物層の溶融粘度の上昇を防止する観点から、 1.0 mg/m^2 以下が好ましく、 0.8 mg/m^2 以下がより好ましく、 0.5 mg/m^2 以下がさらに好ましい。無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、表面処理後の無機充填材を溶剤（例えば、メチルエチルケトン（MEK））により洗浄処理した後に測定することができる。具体的には、溶剤として十分な量のMEKを表面処理剤で表面処理された無機充填材に加えて、 25°C で５分間超音波洗浄する。上澄液を除去し、固形分を乾燥させた

後、カーボン分析計を用いて無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量を測定することができる。カーボン分析計としては、堀場製作所社製「E M I A-320V」等を使用することができる。

[0086] 樹脂組成物層中の無機充填材の含有量（B）は、無機充填材の比表面積（A）との関係で上記の「樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積」の好適範囲を満たす限りにおいて特に限定されるものではないが、低誘電正接や低熱膨張率など各特性の良好な絶縁層を実現する観点から、樹脂組成物層中の不揮発成分を100質量%としたとき、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは45質量%以上、50質量%以上、55質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、66質量%以上、68質量%以上、70質量%以上、72質量%以上、74質量%以上又は75質量%以上である。無機充填材の含有量の上限は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、84質量%以下、82質量%以下又は80質量%以下である。

[0087] ー硬化性樹脂ー

本発明の樹脂シートにおいて、樹脂組成物層は、樹脂として、硬化性樹脂を含む。硬化性樹脂としては、硬化して絶縁層を形成する限り、その種類は特に限定されない。絶縁性や耐熱性をはじめとする諸特性が良好であるため、硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂及びラジカル重合性樹脂からなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

[0088] 熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、良好な誘電特性や低反り性など回路基板の絶縁層に要求される特性を良好に満たす観点から、硬化性樹脂は、エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0089] エポキシ樹脂は、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のエポキシ

基を有する限り、その種類は特に限定されない。エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノール A F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、t e r t -ブチルーカテコール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、グリシジル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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、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、フルオレン骨格型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0090] エポキシ樹脂は、温度 20℃で液状のエポキシ樹脂（以下「液状エポキシ樹脂」という。）と、温度 20℃で固体状のエポキシ樹脂（以下「固体状エポキシ樹脂」という。）に分類し得るが、本発明の樹脂シートにおいて、樹脂組成物層は、硬化性樹脂として、液状エポキシ樹脂のみを含んでもよく、固体状エポキシ樹脂のみを含んでもよく、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを組み合わせ含んでもよい。液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを組み合わせ含む場合、配合割合（液状：固体状）は質量比で 20：1～1：20 の範囲（好ましくは 10：1～1：10、より好ましくは 3：1～1：3）としてよい。

[0091] 固体状エポキシ樹脂としては、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有する固体状エポキシ樹脂が好ましく、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有する芳香族系の固体状エポキシ樹脂がより好ましい。固体状エポキシ樹脂としては、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型 4 官能エポキシ樹脂、ナフト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、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A F 型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、フェノールフタルイミジン型エポキシ樹脂、フェノールフタレイン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0092] 固体状エポキシ樹脂の具体例としては、D I C 社製の「HP 4 0 3 2 H」（ナフタレン型エポキシ樹脂）；D I C 社製の「HP - 4 7 0 0」、「HP - 4 7 1 0」（ナフタレン型 4 官能エポキシ樹脂）；D I C 社製の「N - 6 9 0」（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）；D I C 社製の「N - 6 9 5」（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）；D I C 社製の「HP - 7 2 0 0」、「HP - 7 2 0 0 H H」、「HP - 7 2 0 0 H」、「HP - 7 2 0 0 L」（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）；D I C 社製の「EXA - 7 3 1 1」、「EXA - 7 3 1 1 - G 3」、「EXA - 7 3 1 1 - G 4 S」、「HP 6 0 0 0」、「HP 6 0 0 0 L」（ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂）；日本化薬社製の「E P P N - 5 0 2 H」（トリスフェノール型エポキシ樹脂）；日本化薬社製の「NC 7 0 0 0 L」（ナフトールノボラック型エポキシ樹脂）；日本化薬社製の「NC 3 0 0 0 H」、「NC 3 0 0 0」、「NC 3 0 0 0 L」、「NC 3 0 0 0 F H」、「NC 3 1 0 0」（ビフェニル型エポキシ樹脂）；日鉄ケミカル&マテリアル社製の「E S N 4 7 5 V」（ナフタレン型エポキシ樹脂）；日鉄ケミカル&マテリアル社製の「E S N 4 8 5」（ナフトール型エポキシ樹脂）；日鉄ケミカル&マテリアル社製の「E S N 3 7 5」（ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂）；三菱ケミカル社製の「Y X 4 0 0 0 H」、「Y X 4 0 0 0」、「Y X 4 0 0 0 H K」、「Y L 7 8 9 0」（ビキシレノール型エポキシ樹脂）；三菱ケミカル社製の「Y L 6 1 2 1」（ビフェニル型エポキシ樹脂）；三菱ケミカル社製の「Y X 8 8 0 0」（アントラセン型エポキシ樹脂）；三菱ケミカル社製の「Y X

7700」(フェノールアラルキル型エポキシ樹脂) ; 大阪ガスケミカル社製の「PG-100」、「CG-500」 ; 三菱ケミカル社製の「YX7760」(ビスフェノールAF型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「YL7800」(フルオレン型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「jER1010」(ビスフェノールA型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「jER1031S」(テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂) ; 日本化薬社製の「WHR991S」(フェノールフタルイミジン型エポキシ樹脂) 等が挙げられる。これらは、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0093] 液状エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂が好ましい。液状エポキシ樹脂としては、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AF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。

[0094] 液状エポキシ樹脂の具体例としては、DIC社製の「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」(ナフタレン型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「828US」、「828EL」、「jER828EL」、「825」、(ビスフェノールA型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「jER807」、「1750」(ビスフェノールF型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「jER152」(フェノールノボラック型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「630」、「630LSD」、「604」(グリシジルアミン型エポキシ樹脂) ; ADEKA社製の「ED-523T」(グリシロール型エポキシ樹脂) ; ADEKA社製の「EP-3950L」、「EP-3980S」(グリシジルアミン型エポキシ樹脂) ; ADEKA社製の「EP-4088S」(ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂) ; 日鉄

ケミカル&マテリアル社製の「ZX1059」（ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品）；ナガセケムテックス社製の「EX-721」（グリシジルエステル型エポキシ樹脂）；ダイセル社製の「セロキサイド2021P」（エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂）；ダイセル社製の「PB-3600」、日本曹達社製の「JP-100」、「JP-200」（ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂）；日鉄ケミカル&マテリアル社製の「ZX1658」、「ZX1658GS」（1,4-グリシジルシクロヘキサン型エポキシ樹脂）、三菱ケミカル社製の「YX8000」（水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、信越化学社製「KF-101」（エポキシ変性シリコーン樹脂）等が挙げられる。これらは、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0095] エポキシ樹脂のエポキシ基当量は、好ましくは50g/eq.～2000g/eq.、より好ましくは60g/eq.～1000g/eq.、さらに好ましくは80g/eq.～500g/eq.である。エポキシ基当量は、1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量であり、JIS K7236に従って測定することができる。

[0096] エポキシ樹脂の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは100～5,000、より好ましくは250～3,000、さらに好ましくは400～1,500である。エポキシ樹脂のMwは、GPC法により、ポリスチレン換算の値として測定できる。

[0097] ラジカル重合性樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のラジカル重合性不飽和基を有する限り、その種類は特に限定されない。ラジカル重合性樹脂としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基として、マレイミド基、ビニル基、アリル基、スチリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フマロイル基、及びマレオイル基から選ばれる1種以上を有する樹脂が挙げられる。中でも、良好な誘電特性や低反り性など回路基板の絶縁層に要求される特性を良好に満たす観点から、硬化性樹脂は、マレイミド樹脂、（メタ）アクリル樹脂及びスチリル樹脂から選ばれ

る1種以上を含むことが好ましい。

[0098] マレイミド樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のマレイミド基（2,5-ジヒドロ-2,5-ジオキソ-1H-ピロール-1-イル基）を有する限り、その種類は特に限定されない。マレイミド樹脂としては、例えば、（1）「BMI-3000J」、「BMI-5000」、「BMI-1400」、「BMI-1500」、「BMI-1700」、「BMI-689」（いずれもデジクナーモレキュールズ社製）などの、ダイマージアミン由来の炭素原子数36の脂肪族骨格を含むマレイミド樹脂；（2）発明協会公開技報公技番号2020-500211号に記載される、インダン骨格を含むマレイミド樹脂（市販品としては、「MIR-5000-60T」（日本化薬社製）などが挙げられる）；（3）「MIR-3000-70MT」（日本化薬社製）、「BMI-4000」（大和化成社製）、「BMI-80」（ケイアイ化成社製）などの、マレイミド基の窒素原子と直接結合している芳香環骨格を含むマレイミド樹脂が挙げられる。

[0099] （メタ）アクリル樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）の（メタ）アクリロイル基を有する限り、その種類は特に限定されず、モノマー、オリゴマーであってもよい。ここで、「（メタ）アクリロイル基」という用語は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の総称である。メタクリル樹脂としては、（メタ）アクリレートモノマーのほか、例えば、「A-DOG」（新中村化学工業社製）、「DCP-A」（共栄社化学社製）、「NPDGA」、「FM-400」、「R-687」、「THE-330」、「PET-30」、「DPHA」（何れも日本化薬社製）などの、（メタ）アクリル樹脂が挙げられる。

[0100] スチリル樹脂としては、1分子中に1個以上（好ましくは2個以上）のスチリル基又はビニルフェニル基を有する限り、その種類は特に限定されず、モノマー、オリゴマーであってもよい。スチリル樹脂としては、スチレンモノマーのほか、例えば、「OPE-2St」、「OPE-2St 1200」、「OPE-2St 2200」（何れも三菱ガス化学社製）などの、ス

チリル樹脂が挙げられる。

[0101] 本発明の樹脂シートにおいて、樹脂組成物層は、硬化性樹脂として、熱硬化性樹脂のみ含んでもよく、ラジカル重合性樹脂のみ含んでもよく、熱硬化性樹脂とラジカル重合性樹脂を組み合わせ含んでもよい。

[0102] 樹脂組成物層中の硬化性樹脂の含有量は、樹脂組成物層中の樹脂成分を 100 質量%とした場合、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上、さらに好ましくは 12 質量%以上、14 質量%以上又は 15 質量%以上である。該含有量の上限は、特に限定されず、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、例えば、80 質量%以下、70 質量%以下、60 質量%以下又は 50 質量%以下などとし得る。

[0103] 本発明において、「樹脂成分」とは、樹脂組成物層を構成する不揮発成分のうち、後述する無機充填材を除いた成分をいう。

[0104] 樹脂組成物層において、硬化性樹脂の不揮発成分を 100 質量%とした場合、エポキシ樹脂の含有量は、好ましくは 40 質量%以上、より好ましくは 50 質量%以上、さらに好ましくは 55 質量%以上、60 質量%以上、65 質量%以上又は 70 質量%以上である。硬化性樹脂に占めるエポキシ樹脂の含有量の上限は特に限定されず、100 質量%であってもよいが、例えば、95 質量%以下、90 質量%以下などとしてもよい。

[0105] ー硬化剤ー

本発明の樹脂シートにおいて、樹脂組成物層は、硬化剤を含んでもよい。硬化剤は、通常、硬化性樹脂と反応して樹脂組成物を硬化させる機能を有する。

[0106] 硬化剤としては、例えば、活性エステル系硬化剤、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤、アミン系硬化剤などが挙げられる。硬化剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0107] 中でも、誘電特性、導体密着性に優れる硬化物（絶縁層）をもたらすことができる観点から、硬化剤は、活性エステル系硬化剤、フェノール系硬化剤

、ナフトール系硬化剤からなる群から選択される１種以上を含むことが好ましく、とりわけ誘電特性に優れる硬化物をもたらすことができる観点から、活性エステル系硬化剤を含むことが好ましい。したがって一実施形態において、硬化剤は、活性エステル系硬化剤、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤からなる群から選択される１種以上を含み、より好適には活性エステル系硬化剤を含む。

[0108] 活性エステル系硬化剤としては、１分子中に１個以上の活性エステル基を有する化合物を用いることができる。中でも、活性エステル系硬化剤としては、フェノールエステル類、チオフェノールエステル類、*N*-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の、反応活性の高いエステル基を１分子中に２個以上有する化合物が好ましい。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及び／又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び／又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に、耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び／又はナフトール化合物とから得られる活性エステル系硬化剤がより好ましい。

[0109] カルボン酸化合物としては、例えば、安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

[0110] フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、カテコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベ

ンゼントリオール、ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック等が挙げられる。ここで、「ジシクロペンタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペンタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

[0111] 活性エステル系硬化剤の好ましい具体例としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル系硬化剤が挙げられる。中でも、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤がより好ましい。「ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレンジシクロペンチレンーフェニレンからなる2価の構造単位を表す。

[0112] 活性エステル化合物の市販品としては、ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000L-65TM」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、(DIC社製)；ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB-8100L-65T」、「EXB-9416-70BK」、「HPC-8150-62T」(DIC社製)、；リン含有活性エステル化合物として、「EXB9401」(DIC社製)、フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル化合物として「DC808」(三菱ケミカル社製)、フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル化合物として「YLH1026」、「YLH1030」、「YLH1048」(三菱ケミカル社製)、スチリル基及びナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「PC1300-02-65MA」(エア・ウォーター社製)等が挙げられる。

[0113] フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤としては、耐熱性及び耐水性の観点から、ノボラック構造を有するものが好ましい。また、導体層との密着性の観点から、含窒素フェノール系硬化剤、含窒素ナフトール系硬化剤が

好ましく、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤、トリアジン骨格含有ナフトール系硬化剤がより好ましい。

[0114] フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤の具体例としては、例えば、明和化成社製の「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、「MEH-8000H」；日本化薬社製の「NHN」、「CBN」、「GPH」；日鉄ケミカル&マテリアル社製の「SN-170」、「SN-180」、「SN-190」、「SN-475」、「SN-485」、「SN-495」、「SN-495V」、「SN-375」、「SN-395」；DIC社製の「TD-2090」、「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-1356」、「LA-3018-50P」、「EXB-9500」、「HPC-9500」、「KA-1160」、「KA-1163」、「KA-1165」；群栄化学社製の「GDP-6115L」、「GDP-6115H」、「ELPC75」等が挙げられる。

[0115] 酸無水物系硬化剤としては、1分子内中に1個以上の酸無水物基を有する硬化剤が挙げられる。酸無水物系硬化剤の具体例としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3,3'-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、スチレンとマレイン酸とが共重合したスチレン・マレイン酸樹脂などのポリマー型の酸無水物などが挙げられる。酸無

水物系硬化剤の市販品としては、新日本理化社製の「MH-700」等が挙げられる。

[0116] シアネートエステル系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート、オリゴ（3-メチレン-1, 5-フェニレンシアネート）、4, 4'-メチレンビス（2, 6-ジメチルフェニルシアネート）、4, 4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2, 2-ビス（4-シアネート）フェニルプロパン、1, 1-ビス（4-シアネートフェニルメタン）、ビス（4-シアネート-3, 5-ジメチルフェニル）メタン、1, 3-ビス（4-シアネートフェニル-1-（メチルエチリデン））ベンゼン、ビス（4-シアネートフェニル）チオエーテル、及びビス（4-シアネートフェニル）エーテル、等の2官能シアネート樹脂；フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹脂；これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマー；などが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、ロンザジャパン社製の「PT30」及び「PT60」（フェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂）、「ULL-950S」（多官能シアネートエステル樹脂）、「BA230」、「BA230S75」（ビスフェノールAジシアネートの一部又は全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー）等が挙げられる。

[0117] カルボジイミド系硬化剤の具体例としては、日清紡ケミカル社製のカルボジライト（登録商標）V-03（カルボジイミド基当量：216 g/eq.）、V-05（カルボジイミド基当量：262 g/eq.）、V-07（カルボジイミド基当量：200 g/eq.）；V-09（カルボジイミド基当量：200 g/eq.）；ラインケミー社製のスタバクゾール（登録商標）P（カルボジイミド基当量：302 g/eq.）が挙げられる。

[0118] アミン系硬化剤としては、1分子内中に1個以上のアミノ基を有する硬化剤が挙げられ、例えば、脂肪族アミン類、ポリエーテルアミン類、脂環式アミン類、芳香族アミン類等が挙げられる。アミン系硬化剤の具体例としては

、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルアニリン)、ジフェニルジアミノスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-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、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、等が挙げられる。アミン系硬化剤は市販品を用いてもよく、例えば、日本化薬社製の「KAYABOND C-200S」、「KAYABOND C-100」、「カヤハードA-A」、「カヤハードA-B」、「カヤハードA-S」、三菱ケミカル社製の「エピキュアW」等が挙げられる。

[0119] 誘電特性、導体密着性に優れる硬化物をもたらすことができる観点から、樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、20質量%以上、25質量%以上又は30質量%以上である。該含有量の上限は、特に限定されず、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、例えば、70質量%以下、60質量%以下又は55質量%以下などとし得る。

[0120] 先述のとおり、誘電特性に優れる硬化物をもたらす観点から、硬化剤は活性エステル系硬化剤を含むことが好ましい。樹脂組成物層が硬化剤として活

性エステル系硬化剤を含む場合、硬化剤中の活性エステル系硬化剤の含有量は、一際優れた誘電特性を呈する硬化物を得る観点から、硬化剤の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、75質量%以上又は80質量%以上である。硬化剤に占める活性エステル系硬化剤の含有量の上限は特に限定されず、100質量%であってもよいが、例えば、95質量%以下、90質量%以下などとしてもよい。

[0121] 樹脂組成物層が硬化剤として活性エステル系硬化剤を含む場合、硬化性樹脂に対する活性エステル系硬化剤の質量比（活性エステル系硬化剤／硬化性樹脂）は、一際優れた誘電特性を呈する観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7以上又は0.8以上である。該質量比（活性エステル系硬化剤／硬化性樹脂）の上限は、例えば、2以下、1.8以下、1.6以下、1.5以下などとしてよい。

[0122] 好適な一実施形態において、樹脂組成物層は、無機充填材、硬化性樹脂及び硬化剤を含み、かつ、上記条件（i i - 1）を満たす。樹脂組成物層は、上記条件（i i - 1）を満たし本発明の効果を阻害しない範囲において、応力緩和材、硬化促進剤からなる群から選択される1種以上をさらに含んでもよい。

[0123] ー応力緩和材ー

樹脂組成物層は、応力緩和材をさらに含んでもよい。応力緩和材を含むことにより、大面積の基材に絶縁層を形成する場合であっても反りを抑制することができる。

[0124] 応力緩和材としては、分子内に、ポリブタジエン構造、ポリシロキサン構造、ポリ（メタ）アクリレート構造、ポリアルキレン構造、ポリアルキレンオキシ構造、ポリイソプレン構造、ポリイソブチレン構造、及びポリカーボネート構造から選択される1種以上の構造を有する樹脂であることが好ましく、ポリブタジエン構造、ポリ（メタ）アクリレート構造、ポリアルキレンオキシ構造、ポリイソプレン構造、ポリイソブチレン構造、及びポリカーボ

ネート構造から選択される１種または２種以上の構造を有する樹脂であることがより好ましい。なお、「（メタ）アクリレート」とは、メタクリレート及びアクリレートの双方を包含する用語である。これらの構造は主鎖に含まれていても側鎖に含まれていてもよい。

[0125] 応力緩和材は、反りを抑制し得る観点から高分子量であることが好ましい。応力緩和材の数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは１，０００以上、より好ましくは１，５００以上、さらに好ましくは２，０００以上、２，５００以上、３，０００以上、４，０００以上又は５，０００以上である。 M_n の上限は、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは９００，０００以下、８００，０００以下又は７００，０００以下である。数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリスチレン換算の値として測定できる。

[0126] 応力緩和材は、反りを抑制し得る観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が２５℃以下の樹脂、及び２５℃で液状である樹脂から選択される１種以上であることが好ましい。ここで、 T_g が複数観測される樹脂について、最も低温の T_g が２５℃以下であれば「 T_g が２５℃以下の樹脂」に該当する。

[0127] T_g が２５℃以下である樹脂について、 T_g は、好ましくは２０℃以下、より好ましくは１５℃以下である。 T_g の下限は特に限定されないが、通常－５０℃以上とし得る。また、２５℃で液状である樹脂について、好ましくは２０℃以下で液状であり、より好ましくは１５℃以下で液状である。

[0128] 応力緩和材は、硬化性樹脂等と反応して凝集力（層内密着強度）の高い絶縁層を実現する観点から、硬化性樹脂等と反応し得る官能基を有することが好ましい。なお、硬化性樹脂等と反応し得る官能基としては、加熱によって現れる官能基も包含する。

[0129] 一実施形態において、硬化性樹脂等と反応し得る官能基は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、フェノール性水酸基、エポキシ基、イソシアネート基及びウレタン基からなる群から選択される１種以上の官能基である。中でも、当該官能基としては、ヒドロキシ基、酸無水物基、フェノール性

水酸基、エポキシ基、イソシアネート基及びウレタン基が好ましく、ヒドロキシ基、酸無水物基、フェノール性水酸基、エポキシ基がより好ましい。ただし、官能基としてエポキシ基を含む場合、数平均分子量（ M_n ）は、5,000以上であることが好ましい。

[0130] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリブタジエン構造を含有する樹脂（以下、「ポリブタジエン樹脂」ともいう。）を含む。なお、ポリブタジエン構造は、一部又は全てが水素添加されていてもよい。

[0131] ポリブタジエン樹脂の具体例としては、クレイバレー社製の「Ricon 130MA8」、「Ricon 130MA13」、「Ricon 130MA20」、「Ricon 131MA5」、「Ricon 131MA10」、「Ricon 131MA17」、「Ricon 131MA20」、「Ricon 184MA6」（酸無水物基含有ポリブタジエン）、日本曹達社製の「JP-100」、「JP-200」（エポキシ化ポリブタジエン）、「GQ-1000」（水酸基、カルボキシル基導入ポリブタジエン）、「G-1000」、「G-2000」、「G-3000」（両末端水酸基ポリブタジエン）、「GI-1000」、「GI-2000」、「GI-3000」（両末端水酸基水素化ポリブタジエン）、ダイセル社製の「PB3600」、「PB4700」（ポリブタジエン骨格エポキシ樹脂）、「エポフレンドA1005」、「エポフレンドA1010」、「エポフレンドA1020」（スチレンとブタジエンとスチレンブロック共重合体のエポキシ化物）、ナガセケムテックス社製の「FCA-061L」（水素化ポリブタジエン骨格エポキシ樹脂）、「R-45EPT」（ポリブタジエン骨格エポキシ樹脂）等が挙げられる。ポリブタジエン樹脂としてはまた、ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を原料とする線状ポリマー（特開2006-37083号公報、国際公開第2008/153208号に記載のポリマー）、フェノール性水酸基含有ブタジエン等が挙げられる。該ポリマーのブタジエン構造の含有率は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%～95質量%である。該

ポリマーの詳細は、特開2006-37083号公報、国際公開第2008/153208号の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

- [0132] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリ（メタ）アクリレート構造を含有する樹脂（以下、「ポリ（メタ）アクリル樹脂」ともいう。）を含む。ポリ（メタ）アクリル樹脂の具体例としては、ナガセケムテックス社製のティサンレジン「SG-70L」、「SG-708-6」、「WS-023」、「SG-700AS」、「SG-280TEA」（カルボキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂、酸価5～34mg KOH/g、重量平均分子量40万～90万、T_g-30～5℃）、「SG-80H」、「SG-80H-3」、「SG-P3」（エポキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂、エポキシ当量4761～14285g/eq、重量平均分子量35万～85万、T_g11～12℃）、「SG-600TEA」、「SG-790」（ヒドロキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂、水酸基価20～40mg KOH/g、重量平均分子量50万～120万、T_g-37～-32℃）、根上工業社製の「ME-2000」、「W-116.3」（カルボキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂）、「W-197C」（水酸基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂）、「KG-25」、「KG-3000」（エポキシ基含有アクリル酸エステル共重合体樹脂）等が挙げられる。
- [0133] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリカーボネート構造を含有する樹脂（以下、「ポリカーボネート樹脂」ともいう。）を含む。ポリカーボネート樹脂の具体例としては、旭化成ケミカルズ社製の「T6002」、「T6001」（ポリカーボネートジオール）、クラレ社製の「C-1090」、「C-2090」、「C-3090」（ポリカーボネートジオール）等が挙げられる。またヒドロキシル基末端ポリカーボネート、ジイソシアネート化合物及び四塩基酸無水物を原料とする線状ポリイミドを使用することもできる。該ポリイミド樹脂のカーボネート構造の含有率は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%～95質量%である。該ポリイミ

ド樹脂の詳細は、国際公開第2016/129541号の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

- [0134] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリシロキサン構造を含有する樹脂（以下、「ポリシロキサン樹脂」ともいう。）を含む。ポリシロキサン樹脂の具体例としては、例えば、信越シリコン社製の「SMP-2006」、「SMP-2003PGMEA」、「SMP-5005PGMEA」、アミン基末端ポリシロキサンおよび四塩基酸無水物を原料とする線状ポリイミド（国際公開第2010/053185号、特開2002-12667号公報及び特開2000-319386号公報等）等が挙げられる。
- [0135] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリアルキレン構造、ポリアルキレンオキシ構造を含有する樹脂（以下、それぞれ「ポリアルキレン樹脂」、「ポリアルキレンオキシ樹脂」ともいう。）を含む。ポリアルキレン樹脂、ポリアルキレンオキシ樹脂の具体例としては、旭化成せんい社製の「PTXG-1000」、「PTXG-1800」等が挙げられる。
- [0136] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリイソプレン構造を含有する樹脂（以下、「ポリイソプレン樹脂」ともいう。）を含む。ポリイソプレン樹脂の具体例としては、クラレ社製の「KL-610」、「KL613」等が挙げられる。
- [0137] 一実施形態において、応力緩和材は、ポリイソブチレン構造を含有する樹脂（以下、「ポリイソブチレン樹脂」ともいう。）を含む。ポリイソブチレン樹脂の具体例としては、カネカ社製の「SIBSTAR-073T」（スチレン-イソブチレン-スチレントリブロック共重合体）、「SIBSTAR-042D」（スチレン-イソブチレンジブロック共重合体）等が挙げられる。
- [0138] 他の好適な一実施形態において、応力緩和材は、有機充填材を含む。有機充填材としては、ゴム成分を含む有機充填材を広く用いることができる。有機充填材に含まれるゴム成分としては、例えば、ポリジメチルシロキサン等のシリコン系エラストマー；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロ

ロブタジエン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、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、スチレンーイソブチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、イソプレンーイソブチレン共重合体、イソブチレンーブタジエン共重合体、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、エチレンープロピレンーブテン三元共重合体等のオレフィン系熱可塑性エラストマー；ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、ポリ（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、ポリ（メタ）アクリル酸オクチル等のアクリル系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー等が挙げられる。さらにゴム成分には、ポリオルガノシロキサンゴム等のシリコン系ゴムを混合してもよい。ゴム粒子に含まれるゴム成分は、 T_g が例えば 0°C 以下であり、 -10°C 以下が好ましく、 -20°C 以下がより好ましく、 -30°C 以下がさらに好ましい。

[0139] 一実施形態において、有機充填材は、上記で挙げたゴム成分を含むコア粒子と、コア粒子に含まれるゴム成分と共重合可能なモノマー成分をグラフト共重合させたシェル部からなるコアーシェル型ゴム粒子である。ここでコアーシェル型とは、必ずしもコア粒子とシェル部が明確に区別できるもののみを指しているわけではなく、コア粒子とシェル部の境界が不明瞭なものも含み、コア粒子はシェル部で完全に被覆されていなくてもよい。

[0140] ゴム成分を含む有機充填材の具体例としては、例えば、チェイルインダストリーズ社製の「CHT」；UMGABS社製の「B602」；呉羽化学工業社製の「パラロイドEXL-2602」、「パラロイドEXL-2603」、「パラロイドEXL-2655」、「パラロイドEXL-2311」、「パラロイドEXL2313」、「パラロイドEXL-2315」、「パラロイドKM-330」、「パラロイドKM-336P」、「パラロイドKCZ-201」、三菱レイヨン社製の「メタブレンC-223A」、「メタブレンE-901」、「メタブレンS-2001」、「メタブレンW-450A」、「メタブレンSRK-200」、カネカ社製の「カネエースM-511」、「カネエースM-600」、「カネエースM-400」、「カネエー

スM-580」、「カネエースMR-01」、アイカ工業社製の「スタフィロイドAC3355」、「スタフィロイドAC3816」、「スタフィロイドAC3832」、「スタフィロイドAC4030」、「スタフィロイドAC3364」等が挙げられる。これらは、コアシェル型ゴム粒子である。

[0141] 樹脂組成物層が応力緩和材を含む場合、樹脂組成物層中の応力緩和材の含有量は、反りを抑制し得る絶縁材料を実現する観点から、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%としたとき、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上、さらにより好ましくは4質量%以上又は5質量%以上である。この点、樹脂組成物層中の応力緩和材の含有量を高めると、反りを抑制し得る一方で、先述の条件(i)との組み合わせにおいて条件(ii-1)を満たし界面ボイドの発生の抑制を図った回路基板の製造方法においては、半導体チップの破損が懸念される程度に支持体の表面電位の増大が顕著となる傾向にあることを本発明者らは見出した。これに対し、条件(i)との組み合わせにおいて条件(ii-1)を満たし、さらに条件(ii-2)を満たす本発明の製造方法によれば、支持体の表面電位の増大を抑制しつつ、さらに応力緩和材の含有量を高めることができる。例えば、樹脂組成物層中の応力緩和材の含有量は、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%としたとき、6質量%以上、8質量%以上、10質量%以上、12質量%以上、14質量%以上、15質量%以上にまで高めてよい。該含有量の上限は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下又は30質量%以下である。

[0142] 樹脂組成物層中の応力緩和材の含有量はまた、硬化性樹脂と硬化剤の合計に対する応力緩和材の質量比、すなわち、応力緩和材/[硬化性樹脂+硬化剤]として、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.06以上、0.08以上又は0.1以上である。該質量比の上限は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、1.8以下、1.6以下又は1.5以下である。

[0143] ー硬化促進剤ー

樹脂組成物層は、硬化促進剤をさらに含んでもよい。硬化促進剤を含むこ

とにより、硬化時間及び硬化温度を効率的に調整することができる。

[0144] 硬化促進剤としては、例えば、「TPP」、「TPP-K」、「TPP-S」、「TPTP-S」（北興化学工業社製）などの有機ホスフィン化合物；「キュアゾール2MZ」、「2E4MZ」、「CI1Z」、「CI1Z-CN」、「CI1Z-CNS」、「CI1Z-A」、「2MZ-OK」、「2MA-OK」、「2PHZ」（四国化成工業社製）などのイミダゾール化合物；ノバキュア（旭化成工業社製）、フジキュア（富士化成工業社製）などのアミンアダクト化合物；1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデセン-7，4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物；コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の有機金属錯体又は有機金属塩等が挙げられる。

[0145] 樹脂組成物層が硬化促進剤を含む場合、樹脂組成物中の硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物に要求される特性に応じて決定してよいが、樹脂組成物中の樹脂成分を100質量%とした場合、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、下限は、0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上などとし得る。

[0146] ーその他の添加剤ー

本発明の樹脂シートにおいて、樹脂組成物層は、さらに他の添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、例えば、過酸化物系ラジカル重合開始剤、アゾ系ラジカル重合開始剤等のラジカル重合開始剤；フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂；有機銅化合物、有機亜鉛化合物、有機コバルト化合物等の有機金属化合物；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオディングリーン、ジアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；ハイドロキノン、カテコール

、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤；シリコン系レベリング剤、アクリルポリマー系レベリング剤等のレベリング剤；ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤；シリコン系消泡剤、アクリル系消泡剤、フッ素系消泡剤、ビニル樹脂系消泡剤等の消泡剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；尿素シラン等の接着性向上剤；トリアゾール系密着性付与剤、テトラゾール系密着性付与剤、トリアジン系密着性付与剤等の密着性付与剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の酸化防止剤；スチルベン誘導体等の蛍光増白剤；フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等の界面活性剤；リン系難燃剤（例えばリン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、赤リン）、窒素系難燃剤（例えば硫酸メラミン）、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤（例えば三酸化アンチモン）等の難燃剤；リン酸エステル系分散剤、ポリオキシアルキレン系分散剤、アセチレン系分散剤、シリコン系分散剤、アニオン性分散剤、カチオン性分散剤等の分散剤；ボレート系安定剤、チタネート系安定剤、アルミネート系安定剤、ジルコネート系安定剤、イソシアネート系安定剤、カルボン酸系安定剤、カルボン酸無水物系安定剤等の安定剤等が挙げられる。斯かる添加剤の含有量は、樹脂組成物層に要求される特性に応じて決定してよい。

[0147] 本発明の樹脂シートにおいて、樹脂組成物層の厚さは、回路基板の所期の設計に応じて決定してよいが、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、 $35\mu\text{m}$ 以下、 $30\mu\text{m}$ 以下、 $25\mu\text{m}$ 以下又は $20\mu\text{m}$ 以下である。樹脂組成物層の厚さの下限は、特に限定されないが、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上などとし得る。

[0148] 基材に積層する際の取り扱い性の観点から、樹脂組成物層の 100°C での熔融粘度は、好ましくは $50,000\text{poise}$ 以下、より好ましくは $45,000\text{poise}$ 以下、さらに好ましくは $40,000\text{poise}$ 以下、 $35,000\text{poise}$ 以下、又は $30,000\text{poise}$ 以下である。先述のとおり、反りを抑制する観点から、樹脂組成物層は応力緩和材を含むことが好ましい。この点、樹脂組成物層中の応力緩和材の含有量を高める場合

など、積層温度域での樹脂組成物層の溶融粘度が低下すると、先述の条件（ i ）との組み合わせにおいて条件（ $i - 1$ ）を満たし界面ボイドの発生の抑制を図った回路基板の製造方法においては、半導体チップの破損が懸念される程度に支持体の表面電位の増大が顕著となる傾向にあることを本発明者らは見出した。これに対し、条件（ i ）との組み合わせにおいて条件（ $i - 1$ ）を満たし、さらに条件（ $i - 2$ ）を満たす本発明の製造方法によれば、応力緩和材の含有量を高めるなどして樹脂組成物層の溶融粘度がさらに低下しても支持体の表面電位の増大を抑制することが可能である。例えば、樹脂組成物層の 100°C での溶融粘度は、 $25,000\text{ poise}$ 以下、 $20,000\text{ poise}$ 以下、 $18,000\text{ poise}$ 以下、 $16,000\text{ poise}$ 以下、 $15,000\text{ poise}$ 以下、 $14,000\text{ poise}$ 以下、 $12,000\text{ poise}$ 以下、 $10,000\text{ poise}$ 以下であってもよい。樹脂組成物層の 100°C での溶融粘度は、界面ボイドの発生をいっそう抑制する観点から、好ましくは $1,000\text{ poise}$ 以上、 $1,500\text{ poise}$ 以上、又は $2,000\text{ poise}$ 以上である。本発明において、樹脂組成物層の 100°C での溶融粘度は、後述する＜溶融粘度の測定＞欄に記載の方法に従って測定することができる。

[0149] ＜支持体＞

本発明の樹脂シートにおいて、支持体は、第1及び第2の表面を有し、その第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega / \text{sq.}$ 以下であること（上記の「条件（ $i - 2$ ）」）を特徴とする。

[0150] 本発明において、支持体の第1の表面とは、樹脂組成物層と接合しない露出表面をいい、支持体の第2の表面とは、樹脂組成物層と接合する表面をいう。

[0151] 先述のとおり、条件（ $i - 1$ ）を満たす樹脂組成物層を備える樹脂シートを用いて、条件（ i ）を満たすように工程（X）を実施することにより、大面積の基材を使用する場合であっても界面ボイドの発生を抑制し得ることを見出した。その一方で、特に基材の面積が大きい場合に、半導体チップの

破損が懸念される程度に支持体の表面電位が高まるという新たな課題が生じることを知見した。また斯かる表面電位の増大の問題は、更なる低誘電正接化や低反り化を志向した樹脂組成物層の組成において顕著となる傾向にあることも先述のとおりである。本発明者らは、条件 (i) 及び (i i - 1) との組み合わせにおいて、条件 (i i - 2) を満たすことにより、樹脂シート形態の絶縁材料を大面積の基材に適用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制し得ると共に、支持体の表面電位の増大を抑制することを可能としたものである。

[0152] 回路基板の製造において、支持体の表面電位の増大を抑制する観点から、支持体の第1の表面の表面抵抗率は、 $1.0 \times 10^{10} \Omega / sq.$ 以下であり、好ましくは $1.0 \times 10^9 \Omega / sq.$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^8 \Omega / sq.$ 以下、さらに好ましくは $5.0 \times 10^7 \Omega / sq.$ 以下、 $1.0 \times 10^7 \Omega / sq.$ 以下、 $5.0 \times 10^6 \Omega / sq.$ 以下、 $1.0 \times 10^6 \Omega / sq.$ 以下又は $5.0 \times 10^5 \Omega / sq.$ 以下である。該表面抵抗率の下限は、特に限定されないが、通常、 $1.0 \times 10^1 \Omega / sq.$ 以上、 $5.0 \times 10^1 \Omega / sq.$ 以上、 $1.0 \times 10^2 \Omega / sq.$ 以上などとし得る。本発明において、支持体の表面の表面抵抗率は、後述する〈表面抵抗率の測定〉欄に記載の方法に従って測定することができる。

[0153] 支持体の第2の表面の表面抵抗率は、特に限定されず、例えば、 $1.0 \times 10^{15} \Omega / sq.$ 以下、 $1.0 \times 10^{14} \Omega / sq.$ 以下、 $5.0 \times 10^{13} \Omega / sq.$ 以下などであってよいが、支持体の表面電位の増大をよりいっそう抑制する観点から、好ましくは $1.0 \times 10^{12} \Omega / sq.$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega / sq.$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{10} \Omega / sq.$ 以下、 $1.0 \times 10^9 \Omega / sq.$ 以下、 $1.0 \times 10^8 \Omega / sq.$ 以下又は $5.0 \times 10^7 \Omega / sq.$ 以下である。該表面抵抗率の下限は、特に限定されないが、通常、 $1.0 \times 10^1 \Omega / sq.$ 以上、 $5.0 \times 10^1 \Omega / sq.$ 以上、 $1.0 \times 10^2 \Omega / sq.$ 以上などとし得る。

[0154] 支持体としては、上記の条件 (i i - 2) を満たす限り、その材質や構成

は特に限定されない。支持体としては、例えば、熱可塑性樹脂フィルム、金属箔、離型紙が挙げられ、熱可塑性樹脂フィルムが好ましい。

[0155] 支持体として熱可塑性樹脂フィルムを使用する場合、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエーテルサルファイド（PES）、ポリエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

[0156] 支持体は、樹脂組成物層と接合する面（「第2の表面」）にマット処理、コロナ処理、帯電防止処理を施してあってもよい。支持体としてはまた、第2の表面に離型層を有する離型層付き支持体を使用してもよい。離型層付き支持体の離型層に使用する離型剤としては、例えば、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、及びシリコン樹脂からなる群から選択される1種以上の離型剤が挙げられる。

[0157] 先述のとおり、本発明の樹脂シートにおいて、支持体は、その第1の表面の表面抵抗率が所期の範囲にあることを特徴とする（条件（ii-2））。

[0158] 斯かる条件（ii-2）を満たすにあたり、本発明の樹脂シートにおいて、支持体は帯電防止処理を施されていることが好ましい。斯かる帯電防止処理としては、例えば、（a）帯電防止剤を含有する帯電防止層を支持体の第1の表面側（及び必要に応じて第2の表面側）に設けること、（b）支持体を構成する材料に帯電防止剤を添加すること等が挙げられる。

[0159] 帯電防止剤としては、例えば、導電性高分子、導電性微粒子、イオン性化合物及び4級アンモニウム塩系化合物から選択される従来公知のものを1種以上使用してよい。導電性高分子の好適な例としては、ポリチオフェン系導電性高分子、ポリアニリン系導電性高分子、ポリピロール系導電性高分子が挙げられ、ポリチオフェン系導電性高分子としては、例えば、ポリチオフェン、ポリ（3-アルキルチオフェン）、ポリ（3-チオフェン- β -エタンスル

ホン酸)、ポリアルキレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホネート (PSS) との混合物 (ドーブされたものを含む) 等が挙げられ; ポリアニリン系導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリメチルアニリン、ポリメトキシアニリン等が挙げられ; ポリピロール系導電高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリ3-メチルピロール、ポリ3-オクチルピロール等が挙げられる。また、導電性微粒子の好適な例としては、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、酸化インジウム-酸化錫 (ITO)、酸化亜鉛、五酸化アンチモン等の導電性の無機微粒子; シリコーン微粒子などの有機微粒子の表面が導電性化合物で被覆された微粒子; カーボン微粒子等の導電性の微粒子が挙げられる。イオン性化合物の好適な例としては、含窒素オニウム塩、含硫黄オニウム塩、含リンオニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられる。4級アンモニウム塩系化合物の好適な例としては、ピロリジウム環、アルキルアミンの4級化物、さらにこれらをアクリル酸やメタクリル酸と共重合したもの、N-アルキルアミノアクリルアミドの4級化物、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩、2-ヒドロキシ3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0160] 支持体の帯電防止処理として、支持体の第1の表面側 (及び必要に応じて第2の表面側) に帯電防止層を設ける場合、帯電防止層は、帯電防止剤に加えて、バインダー成分を含むことが好ましい。バインダー成分としては、帯電防止剤を分散させると共に製膜可能な成分であれば特に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等の硬化性樹脂を用いればよい。

[0161] 帯電防止層中の帯電防止剤の含有量は、所期の表面抵抗率を達成し得る限り特に限定されず適宜決定すればよい。例えば、該帯電防止剤の含有量は、帯電防止層の全体を100質量%としたとき、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上又は0.1質量%以上であり、その上限は好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

[0162] したがって一実施形態において、本発明の樹脂シートにおいて、支持体は

、該支持体の第1の表面に接合した帯電防止層を有する帯電防止層付き支持体である。

[0163] 以下、帯電防止層付き支持体を用いた本発明の樹脂シートの好適な態様（層構成）の例を示す。

- （1）樹脂組成物層／支持体／帯電防止層
- （2）樹脂組成物層／離型層／支持体／帯電防止層
- （3）樹脂組成物層／帯電防止層／支持体／帯電防止層
- （4）樹脂組成物層／離型層／帯電防止層／支持体／帯電防止層

[0164] 上記（1）～（4）の態様は何れも、その第1の表面に接合した帯電防止層を有する帯電防止層付き支持体を用いた態様である。これらのうち（3）、（4）の態様では、支持体の第2の表面側にも帯電防止層が設けられているため、支持体の第2の表面の表面抵抗率も低下させることが可能である。

[0165] なお、支持体の第2の表面側に離型層を設ける場合にあっては、離型層中に上記の帯電防止剤を添加し、帯電防止特性を呈する離型層としてもよい。斯かる場合、離型層が帯電防止層を兼ねることとなる。

[0166] 支持体の帯電防止処理としてはまた、支持体を構成する材料に上記の帯電防止剤を添加し、帯電防止特性を呈する支持体を形成することも挙げられる。例えば、支持体が熱可塑性樹脂フィルムである場合、熱可塑性樹脂に帯電防止剤を添加し、それをフィルム化することにより、帯電防止特性を呈する熱可塑性樹脂フィルムを形成することができる。

[0167] 以下、帯電防止特性を呈する支持体を用いた本発明の樹脂シートの好適な態様（層構成）の例を示す。

- （5）樹脂組成物層／帯電防止支持体
- （6）樹脂組成物層／離型層／帯電防止支持体

[0168] 本発明の樹脂シートにおいて、支持体の厚さは、特に限定されないが、 $5\mu\text{m}$ ～ $75\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、帯電防止層や離型層を有する支持体を使用する場合、帯電防止層や離型層の厚さを含めた支持体全体の厚さが上記範囲であることが好ましい

。

[0169] 本発明の樹脂シートは、例えば、有機溶剤に樹脂組成物を溶解した樹脂ワニス調製し、この樹脂ワニスを、ダイコーター等を用いて支持体の第2の表面側に塗布し、更に乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

[0170] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）及びシクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びカルビトールアセテート等の酢酸エステル類；セロソルブ及びブチルカルビトール等のカルビトール類；トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAc）及びN-メチルピロリドン等のアミド系溶剤等を挙げることができる。有機溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0171] 乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の公知の方法により実施してよい。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層中の残留溶剤量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。樹脂ワニス中の有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30質量%～60質量%の有機溶剤を含む樹脂ワニスを用いる場合、50℃～150℃で3分間～10分間乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

[0172] 上記のとおり、本発明の樹脂シートは、第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含み、以下の条件（ii-1）及び（ii-2）を満たす。

（ii-1）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）である

（ii-2）支持体の第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ 以下である

[0173] 斯かる本発明の樹脂シートは、本発明の回路基板の製造方法、すなわち、樹脂組成物層を含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように

、基材に積層する工程を含み、下記条件（i）：

（i）樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する

を満たす、回路基板の製造方法に好適に使用することができる。

[0174] これにより、大面積の基材に適用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制し得ると共に、支持体の表面電位の増大を抑制することが可能である。回路基板の絶縁層に要求される特性を高度に満足させるべく組成面での改良を施した場合にも表面平坦性の良好な絶縁層を形成し易いとの樹脂シート形態での絶縁材料を採用するアプローチの本来的な特長も相俟って、本発明の樹脂シートは、回路基板の絶縁層に要求される特性を高度に満足させつつ、更なる微細配線化を実現することに著しく寄与するものである。

実施例

[0175] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、量を表す「部」及び「％」は、別途明示のない限り、それぞれ「質量部」及び「質量％」を意味する。特に指定が無い場合の温度条件、圧力条件及び湿度条件は、室温（25℃）、大気圧（1atm）及び50％RHである。

[0176] まず各種測定方法・評価方法について説明する。

[0177] ＜溶融粘度の測定＞

実施例及び比較例で作製した樹脂シートの樹脂組成物層について、動的粘弾性測定装置（ユー・ビー・エム社製「Rheosol-G3000」）を使用して溶融粘度を測定した。樹脂組成物層から採取した試料樹脂組成物1gについて、直径18mmの平行プレートを使用して、開始温度60℃から200℃まで昇温速度5℃／分にて昇温し、測定温度間隔2.5℃、振動数1Hz、ひずみ1degの測定条件にて動的粘弾性率を測定し、100℃における溶融粘度（poise）を測定した。

[0178] ＜表面抵抗率の測定＞

実施例及び比較例で使用した支持体の表面抵抗率（ $\Omega/\text{sq.}$ ）は、表面

抵抗率測定装置（シムコジャパン株式会社製「S T - 4」、二重リング電極法）を用いて測定した。

[0179] <界面ボイドの評価>

（１）樹脂シートの積層

実施例及び比較例で作製した樹脂シートを、シート貼り付け装置を用いて、樹脂組成物層が基材と接合するように、基材の片面に積層した。比較例１においては、樹脂組成物層と基材とを接合させた後、処理対象の樹脂シートと基材が格納されるチャンバ内を減圧して雰囲気圧力を 1 3 h P a 以下とした。他方、実施例 1 ～ 8 及び比較例 2 においては、処理対象の樹脂シートと基材が格納されるチャンバ内を減圧して雰囲気圧力を 1 3 h P a 以下とした後に、樹脂組成物層と基材とを接合させた。そして温度 1 0 0 ° C 、圧着圧力 5 M P a にて 1 0 0 秒間圧着することにより樹脂シートを基材に積層した。

[0180] 本評価においては、基材として、８インチのシリコンウェハ（表１中「8 i n c h w a f e r」）と、5 c m 角の銅張積層板（表１中「5 c m C C L」）を用意した。

[0181] （２）界面ボイドの評価

得られた樹脂シートと基材の積層体について、支持体を剥離した後、光学顕微鏡（1 5 0 倍）で観察し、樹脂組成物層と基材との界面にボイドが存在するか否かを評価し、以下の基準で評価した。

[0182] 評価基準：

○：ボイドが存在しない。

△：ボイドが存在する（面内のボイド数が 1 0 個未満）

×：ボイドが存在する（面内のボイド数が 1 0 個以上）

[0183] <表面電位の評価>

（１）樹脂シートの積層

上記<界面ボイドの評価>と同様にして、樹脂シートと基材の積層体を得た。

[0184] （２）表面電位の評価

得られた積層体について、支持体の表面電位（k V）を、表面電位計（シムコジャパン株式会社製「FMX-004」）を用いて測定した。そして、以下の基準で表面電位を評価した。

[0185] 評価基準：

○：表面電位が2 k V以下

△：表面電位が2 k V超4 k V以下

×：表面電位が4 k V超

[0186] <反りの評価>

（１）樹脂シートの積層

基材として８インチのシリコンウェハに代えて１２インチのシリコンウェハ（表１中「12 inch wafer」）を使用した以外は、上記<界面ボイドの評価>と同様にして、樹脂シートと基材の積層体を得た。

[0187] （２）樹脂組成物層の硬化

得られた積層体を、１８０℃のオーブンに投入して９０分間加熱し樹脂組成物層を硬化した。得られた基板を「評価基板Ａ」と称する。

[0188] （３）反りの評価

得られた評価基板Ａの端部を水平な台に押さえつけ、押さえつけた箇所の逆側の基材端部と台との距離を反り量として測定した。そして、以下の基準で反りを評価した。

[0189] 反りの評価基準：

○：反り量が0 mm以上2 mm以下

×：反り量が2 mmより大きい

[0190] <使用した支持体>

実施例及び比較例において使用した支持体の層構成は以下のとおりである。以下において、支持体（PETフィルム）の右側が「第１の表面」側であり、左側が「第２の表面」側である。

[0191] 支持体１：PETフィルム／帯電防止層

（第１の表面の表面抵抗率 $1.0 \times 10^5 \Omega / sq.$ 、第２の表面の表面抵抗

率 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$ 、厚さ約 $38 \mu\text{m}$)

支持体2：離型層／PETフィルム／帯電防止層

(第1の表面の表面抵抗率 $1.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$ 、第2の表面の表面抵抗率 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$ 、厚さ約 $38 \mu\text{m}$)

支持体3：離型層／帯電防止層／PETフィルム／帯電防止層

(第1の表面の表面抵抗率 $1.0 \times 10^5 \Omega/\text{sq.}$ 、第2の表面の表面抵抗率 $1.0 \times 10^7 \Omega/\text{sq.}$ 、厚さ約 $38 \mu\text{m}$)

支持体4：離型層／PETフィルム

(第1の表面の表面抵抗率 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$ 、第2の表面の表面抵抗率 $>1.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq.}$ 、厚さ約 $38 \mu\text{m}$)

[0192] <合成例1> (中空シリカ粒子Aの製造)

反応槽に、メタノール40g、固形分25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液0.3g、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド0.7g、ヘキサン0.4gを入れて攪拌し、溶解した。そのメタノール溶液に、イオン交換水120gを添加し、ヘキサンの乳化滴を析出させた。その後、テトラメトキシシラン0.85gをゆっくりと加え、室温(25℃)で8時間攪拌した後、12時間熟成させた。次いで、得られた白色沈殿物を、アドバンテック製ろ紙(5C)でろ過した後、300mLの水で洗浄し、90℃の温度条件で8時間乾燥し、シリカ粒子の乾燥粉末を得た。

[0193] 得られた乾燥粉末を、高速昇温電気炉(モトヤマ社製「SK-2535E」)を用いて、エアーフロー(3L/min)しながら1℃/分の速度で600℃まで昇温し、600℃で2時間焼成することにより有機成分を除去し、中空シリカ前駆体粒子を得た。この中空シリカ前駆体粒子0.5gをアルミナ製の坩堝に移し、前記電気炉を用いて、空気下1000℃で72時間焼成することで、中空シリカ粒子A(平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $12 \text{m}^2/\text{g}$ 、空孔率50体積%)を得た。

[0194] <合成例2> (中空シリカ粒子Bの製造)

特許第5940188号公報の記載に従い、中空シリカ粒子Bを合成した

。具体的には、下記の手順により、中空シリカ粒子Bを合成した。

[0195] 水ガラス水溶液 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.2、 SiO_2 濃度24重量%) 300gを用い、2流体ノズルの一方に0.12kg/hの流量で、他方のノズルに空気を31800L/h (空/液体積比31800)の流量で、入口温度400℃の熱風に噴霧してシリカ系粒子前駆体粒子(1)を得た。この時、出口温度は150℃であった。ついで、シリカ系粒子前駆体粒子(1)50gを濃度10重量%の硫酸水溶液500gに浸漬して2時間攪拌した。ついで、乾燥機にて、90℃で12時間乾燥・加熱処理して、中空シリカ粒子を得た。

[0196] 得られた中空シリカ粒子を、高速昇温電気炉(モトヤマ社製「SK-2535E」)を用いて、エアフロー(3L/min)しながら1℃/分の速度で600℃まで昇温し、600℃で2時間焼成後、この中空シリカ粒子0.5gをアルミナ製るつぼに移し、前記電気炉を用いて、空気下1000℃で72時間焼成することで、中空シリカ粒子B(平均粒径2.0μm、BET比表面積3.8m²/g、空孔率20体積%)を得た。

[0197] <合成例3>(応力緩和材Aの合成)

反応容器に、2官能性ヒドロキシ基末端ポリブタジエン(日本曹達社製「G-3000」、数平均分子量:3000、ヒドロキシ基当量:1800g/eq.)69gと、芳香族炭化水素系混合溶剤(出光石油化学社製「イプゾール150」)40gと、ジブチル錫ラウレート0.005gとを入れ、混合して均一に溶解させた。得られた溶液を60℃に昇温し、更に攪拌しながらイソホロンジイソシアネート(エポニックデグサジャパン社製「IPDI」、イソシアネート基当量:113g/eq.)8gを添加し、約3時間反応を行った。これにより、第1の反応溶液を得た。

[0198] 次いで、第1の反応溶液に、クレゾールノボラック樹脂(DIC社製「KA-1160」、水酸基当量:117g/eq.)23gと、エチルジグリコールアセテート(ダイセル社製)60gとを添加し、攪拌しながら150℃まで昇温し、約10時間反応を行った。これにより、第2の反応溶液を得

た。FT-IRによって 2250 cm^{-1} のNCOピークの消失の確認を行った。NCOピークの消失の確認をもって反応の終点とみなし、第2の反応溶液を室温まで降温した。そして、第2の反応溶液を、100メッシュの濾布で濾過した。これにより、濾液として、反応性官能基を有する応力緩和材A（フェノール性水酸基含有ポリブタジエン樹脂）を不揮発成分として含む溶液（不揮発成分50質量%）を得た。応力緩和材Aの数平均分子量は5,900、ガラス転移温度は -7°C であった。

[0199] [実施例1. 樹脂シート1の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製「828EL」、エポキシ当量 189 g/eq. ）3部、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（DIC社製「HP6000」、エポキシ当量 250 g/eq. ）4部、ビキシレノール型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製「YX4000H」、エポキシ当量 185 g/eq. ）4部、応力緩和材（ダウ・ケミカル社製「パラロイド EXL2655」）2部、無機充填材（アミン系シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（アドマテックス社製「SOC2」、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $5.8\text{ m}^2/\text{g}$ ））76部、フェノキシ樹脂（三菱化学社製「YX7553BH30」、不揮発分30質量%のMEKとシクロヘキサノンの1:1溶液）3部、フェノール系硬化剤（DIC社製「KA-1160」、フェノール性水酸基当量 117 g/eq. ）3部、活性エステル系硬化剤（DIC社製「HPC-8000-65T」、活性基当量 223 g/eq. 、固形分65質量%のトルエン溶液）11部、硬化促進剤（4-ジメチルアミノピリジン（DMAP））0.05部、及びメチルエチルケトン15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して樹脂組成物のワニス調製した。

[0200] (2) 樹脂シートの作製

支持体1の第2の表面上に、調整したワニスを、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ となるように均一に塗布した。その後、ワニスを $80^{\circ}\text{C}\sim 1$

20℃（平均100℃）で4分間乾燥させて、支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含む樹脂シート1を作製した。得られた樹脂シート1において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は4.4 m²/gであった。

[0201] [実施例2. 樹脂シート2の作製]

支持体1に代えて支持体2を使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂シート2を作製した。得られた樹脂シート2において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は4.4 m²/gであった。

[0202] [実施例3. 樹脂シート3の作製]

支持体1に代えて支持体3を使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂シート3を作製した。得られた樹脂シート3において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は4.4 m²/gであった。

[0203] [実施例4. 樹脂シート4の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

(i) 無機充填材（アミン系シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（アドマテックス社製「S O-C2」、平均粒径0.5 μm、比表面積5.8 m²/g））の配合量を76部から50部に変更した点、(ii) さらに無機充填材（アミン系シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM573」で表面処理された球形シリカ（デンカ社製「UFP-30」、平均粒径0.3 μm、比表面積30.7 m²/g）20部を使用した点、以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物のワニス調製した。

[0204] (2) 樹脂シートの作製

支持体1に代えて支持体2を使用し、該支持体2の第2の表面に調製した樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例1と同様にして、樹脂シート4を作製した。得られた樹脂シート4において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は9.6 m²/gであった。

[0205] [実施例5. 樹脂シート5の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製「828EL」、エポキシ当量189 g/eq.）3部、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂（DIC社製「HP6000」、エポキシ当量250 g/eq.）1部、ビスシレノール型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製「YX4000H」、エポキシ当量185 g/eq.）4部、応力緩和材（ダウ・ケミカル社製「パラロイド EXL2655」）2部、応力緩和材（日本曹達社製「JP-100」、エポキシ化ポリブタジエン樹脂）3部、応力緩和材A 3部、無機充填材（アミン系シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（アドマテックス社製「SOC2」、平均粒径0.5 μm 、比表面積5.8 m^2/g ））76部、フェノール系硬化剤（DIC社製「KA-1160」、フェノール性水酸基当量117 g/eq.）2部、活性エステル系硬化剤（DIC社製「HPC-8000-65T」、活性基当量223 g/eq.、固形分65質量%のトルエン溶液）11部、硬化促進剤（4-ジメチルアミノピリジン（DMAP））0.05部、及びメチルエチルケトン15部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散して樹脂組成物のワニス調製した。

[0206] (2) 樹脂シートの作製

支持体1に代えて支持体2を使用し、該支持体2の第2の表面に調製した樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例1と同様にして、樹脂シート5を作製した。得られた樹脂シート5において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は4.4 m^2/g であった。

[0207] [実施例6. 樹脂シート6の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

無機充填材（アミン系シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM573」）で表面処理された球形シリカ（アドマテックス社製「SOC2」、平均粒径0.5 μm 、比表面積5.8 m^2/g ））76部に代えて、無機充填材（KBM573で表面処理された球形アルミナ（平均粒径2 μm 、比

表面積 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$)) 110部を使用した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物のワニスを調製した。

[0208] (2) 樹脂シートの作製

支持体1に代えて支持体3を使用し、該支持体3の第2の表面に調製した樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例1と同様にして、樹脂シート6を作製した。得られた樹脂シート6において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0209] [実施例7. 樹脂シート7の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

(i) 無機充填材 (アミン系シランカップリング剤 (信越化学工業社製「KBM573」)) で表面処理された球形シリカ (アドマテックス社製「SO-C2」、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$)) の配合量を76部から66部に変更した点、(ii) 中空シリカ粒子A10部を使用した点以外は、実施例5と同様にして、樹脂組成物のワニスを調製した。

[0210] (2) 樹脂シートの作製

支持体1に代えて支持体3を使用し、該支持体3の第2の表面に調製した樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例1と同様にして、樹脂シート7を作製した。得られた樹脂シート7において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0211] [実施例8. 樹脂シート8の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

(i) 無機充填材 (アミン系シランカップリング剤 (信越化学工業社製「KBM573」)) で表面処理された球形シリカ (アドマテックス社製「SO-C2」、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$)) の配合量を76部から66部に変更した点、(ii) 中空シリカ粒子B10部を使用した点以外は、実施例5と同様にして、樹脂組成物のワニスを調製した。

[0212] (2) 樹脂シートの作製

支持体1に代えて支持体3を使用し、該支持体3の第2の表面に調製した

樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂シート 8 を作製した。得られた樹脂シート 8 において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0213] [比較例 1. 樹脂シート C 1 の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

(i) 応力緩和材（ダウ・ケミカル社製「パラロイド EXL 2655」）2 部を使用しなかった点、(ii) 無機充填材（アミン系シランカップリング剤（信越化学工業社製「KBM 573」）で表面処理された球形シリカ（アドマテックス社製「SOC 2」、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、比表面積 $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）の配合量を 76 部から 20 部に変更した点、以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物のワニスを調製した。

[0214] (2) 樹脂シートの調製

支持体 1 に代えて支持体 4 を使用し、該支持体 4 の第 2 の表面に調製した樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂シート C 1 を作製した。得られた樹脂シート C 1 において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0215] [比較例 2. 樹脂シート C 2 の作製]

(1) 樹脂組成物の調製

応力緩和材（ダウ・ケミカル社製「パラロイド EXL 2655」）2 部を使用しなかった点以外は、実施例 4 と同様にして、樹脂組成物のワニスを調製した。

[0216] (2) 樹脂シートの作製

支持体 1 に代えて支持体 4 を使用し、該支持体 4 の第 2 の表面に調製した樹脂組成物のワニスを塗布した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂シート C 2 を作製した。得られた樹脂シート C 2 において、樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積は $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0217] 実施例 1 ～ 8 及び比較例 1、2 の結果を表 1 に示す。

[0218]

[表1]

(表1)	樹脂シート	樹脂組成物層	配合成分(質量部)	不燃発分(質量%)	実施例								比較例	
					1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
					1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
評価結果	界面ボイド	表面電位	反り	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価
	表面抵抗率(Ω/sq.)	第2の表面	第1の表面	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価	評価
	支持体	No.	100℃での溶融粘度 (poise)	100.1	76	4.4	10.000	30.000	5.000	3.000	7.000	5.000	500	30.000
	樹脂組成物層	不燃発分(質量%)	100.1	76	4.4	10.000	30.000	5.000	3.000	7.000	5.000	500	30.000	30.000
	樹脂組成物層	不燃発分(質量%)	100.1	76	4.4	10.000	30.000	5.000	3.000	7.000	5.000	500	30.000	30.000
	樹脂組成物層	不燃発分(質量%)	100.1	76	4.4	10.000	30.000	5.000	3.000	7.000	5.000	500	30.000	30.000

[0219] 樹脂シートを用いて樹脂組成物層を基材上に積層し硬化させて絶縁層を形成する技術につき検討した結果、基材の面積が大きい場合に、界面ボイドが生じる傾向にあることを確認した（比較例1；比較例1では、樹脂組成物層

と基材とを接合させた後、処理対象の樹脂シートと基材が格納されるチャンバ内を減圧した。）。

[0220] 大面積の基材に樹脂シート形態の絶縁材料を適用する場合にも界面ボイドの発生を抑制し得る技術につき検討した結果、（a）樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧すると共に、（b）樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上（不揮発成分換算）となるように無機充填材の寸法や含有量を調整することによって、界面ボイドの発生を抑制できることを見出した（比較例2）。しかしその一方で、特に基材の面積が大きい場合に、支持体の表面電位が高まることを知見した（比較例2）。なお、比較例2や実施例1～8では、樹脂組成物層と基材が接合する前に雰囲気圧力を所期の値に減圧したが、樹脂組成物層と基材が接合すると同時に雰囲気圧力を減圧する場合にも、同様の傾向（界面ボイドの発生は抑制されるが支持体の表面電位が高まる）ことを確認している。

[0221] これに対し、先述の条件（i）、（ii-1）及び（ii-2）を全て満たす本発明の製造方法では、樹脂シート形態の絶縁材料を大面積の基材に適用する場合であっても、界面ボイドの発生を抑制し得ると共に、支持体の表面電位の増大を抑制することが可能であることを確認した（実施例1～8）。

請求の範囲

[請求項1] (X) 第1及び第2の表面を有する支持体と該支持体の第2の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含み、

下記条件(i)、(i i - 1)及び(i i - 2)を満たす、回路基板の製造方法。

(i) 樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する

(i i - 1) 樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上(不揮発成分換算)である

(i i - 2) 支持体の第1の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 以下である

[請求項2] 基材が、(a) 電極パッド面を備えた半導体ウェハ、(b) (a)の半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面が露出するように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板、(c) (b)のキャリア基板上に半導体チップを封止する封止樹脂がさらに設けられた基板、(d) (c)の基板の封止樹脂上に再配線層がさらに設けられた基板、(e) (a)の半導体ウェハを個片化してなる複数の半導体チップを電極パッド面がキャリア基板と向かい合うように互いに離間させてその上に配置したキャリア基板、(f) (e)のキャリア基板上に半導体チップを封止する封止樹脂をさらに設けた後にキャリア基板を剥離してなる、電極パッド面が露出した半導体チップ封止基板、(g) (f)の半導体チップ封止基板の電極パッド面側に再配線層がさらに設けられた基板である、請求項1に記載の方法。

[請求項3] 基材が、剥離層付き基板である、請求項1に記載の方法。

[請求項4] 基材の主面寸法(最小寸法)が 150 mm 以上である、請求項1に

記載の方法。

[請求項5]

工程 (X) の後に、

- (1) 樹脂組成物層を硬化させて絶縁層を形成する工程、
- (2) 絶縁層を穴あけ加工する工程、
- (3) 絶縁層をデスミア処理する工程、及び
- (4) 絶縁層表面に導体層を形成する工程

から選択される 1 以上の工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項6]

樹脂組成物層が、応力緩和材を含む、請求項 1 に記載の方法。

[請求項7]

回路基板が、ウェハレベルパッケージ又はパネルレベルパッケージである、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

[請求項8]

樹脂組成物層を含む樹脂シートを、該樹脂組成物層が基材と接合するように、基材に積層する工程を含み、下記条件 (i) :

(i) 樹脂組成物層と基材が接合すると同時に又はそれより前に雰囲気圧力を減圧する

を満たす、回路基板の製造方法に使用される樹脂シートであって、

第 1 及び第 2 の表面を有する支持体と該支持体の第 2 の表面上に設けられた樹脂組成物層とを含み、

(i i - 1) 樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 (不揮発成分換算) であり、

(i i - 2) 支持体の第 1 の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 以下である、樹脂シート。

[請求項9]

基材の主面寸法 (最小寸法) が 150 mm 以上である、請求項 8 に記載の樹脂シート。

[請求項10]

樹脂組成物層中の無機充填材の総比表面積が $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 (不揮発成分換算) である、請求項 8 に記載の樹脂シート。

[請求項11]

支持体の第 2 の表面の表面抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ 以下である、請求項 8 に記載の樹脂シート。

[請求項12]

樹脂組成物層が、応力緩和材を含む、請求項 8 に記載の樹脂シート

。

[請求項13] 樹脂組成物層の100℃での溶融粘度が50,000 poise以下である、請求項8～12の何れか1項に記載の樹脂シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 23/12**(2006.01)i; **H01L 23/14**(2006.01)i

FI: H01L23/14 R; H01L23/12 501P

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)

H01L23/12; H01L23/14

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2018-012748 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 25 January 2018 (2018-01-25) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2018-168354 A (AJINOMOTO KK) 01 November 2018 (2018-11-01) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2019-183070 A (AJINOMOTO KK) 24 October 2019 (2019-10-24) entire text, all drawings	1-13



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

09 March 2023

Date of mailing of the international search report

20 March 2023

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/000390

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-012748	A	25 January 2018	(Family: none)	
JP	2018-168354	A	01 November 2018	CN 108690459	A
				entire text, all drawings	
				KR 10-2018-0110629	A
				TW 201900761	A
JP	2019-183070	A	24 October 2019	KR 10-2019-0120704	A
				entire text, all drawings	
				TW 201945482	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/12(2006.01)i; H01L 23/14(2006.01)i FI: H01L23/14 R; H01L23/12 501P										
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）） H01L23/12; H01L23/14										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 2018-012748 A（日立化成株式会社）25.01.2018（2018 - 01 - 25） 全文, 全図	1-13								
A	JP 2018-168354 A（味の素株式会社）01.11.2018（2018 - 11 - 01） 全文, 全図	1-13								
A	JP 2019-183070 A（味の素株式会社）24.10.2019（2019 - 10 - 24） 全文, 全図	1-13								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 09.03.2023		国際調査報告の発送日 20.03.2023								
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） 多賀 和宏 5F 4451 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/JP2023/000390

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-012748	A	25.01.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-168354	A	01.11.2018	CN 108690459 A	
				全文, 全図	
				KR 10-2018-0110629 A	
				TW 201900761 A	
JP	2019-183070	A	24.10.2019	KR 10-2019-0120704 A	
				全文, 全図	
				TW 201945482 A	