



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482501 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080039365. 5

C08K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 07

C08K 5/13 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-213626 2009. 09. 15 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/005492 2010. 09. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/033739 JA 2011. 03. 24

(71) 申请人 太阳控股株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小川勇太 福田晋一郎 邑田胜人

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

热固化性树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供可以降低线膨胀系数并提高处理性的热固化性树脂组合物。本发明的热固化性树脂组合物的特征在于,含有热固化性树脂、酚系固化剂、非结晶性二氧化硅和滑石。

1. 一种热固化性树脂组合物,其特征在于,其含有热固化性树脂、酚系固化剂、非结晶性二氧化硅和滑石。
2. 根据权利要求1所述的热固化性树脂组合物,其特征在于,所述非结晶性二氧化硅和滑石的总量为组合物不挥发成分量中的35~70质量%。
3. 根据权利要求1所述的热固化性树脂组合物,其特征在于,所述酚系固化剂的软化点温度为120℃以上。
4. 一种干膜,其是使用权利要求1~3中的任一项所述的热固化性树脂组合物制作的。
5. 根据权利要求4所述的干膜,其特征在于,在固化温度25~150℃下的固化物的线膨胀系数为17~30ppm/℃。

热固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及热固化性树脂组合物及干膜。

背景技术

[0002] 近年来,伴随半导体封装基板的高密度化、高速性能化,连接半导体芯片和电路板的倒装芯片隆起焊盘 (flip chip bump) 越发窄间隙化。像这样,越发窄间隙化后,存在由于不同材质间的温度变化所引起的膨胀量的不同而产生的应力,在半导体封装基板上产生由弯曲、裂纹引起的断线等不良情况的问题。由于这样的理由,需要将电路板的绝缘层所使用的热固化性树脂的线膨胀系数(热膨胀系数)降低至与电路板所使用的其它材料的线膨胀系数(以铜箔作为基准为 17ppm/°C)接近的数值。此外,进一步就线膨胀系数而言,由于半导体封装基板的用途扩大、性能提高,需要在从玻璃化转变点温度前到常温的宽温度范围内降低线膨胀系数。然而,现有的热固化性树脂的固化物在接近玻璃化转变温度的范围内的线膨胀系数高达 45 ~ 65ppm/°C 左右,线膨胀系数有变高的倾向。

[0003] 另外,伴随半导体封装基板的微细化、多层化,在电路形成中半添加法工艺成为主流,利用镀层形成导体层成为必然,要求提高导体镀层的密合强度。进而,电路板的绝缘层为了缓和由发生膨胀量差而引起的不良情况,要求机械强度(伸长性)。

[0004] 另一方面,在电路基板的绝缘层形成中使用的干膜,为了防止半导体封装基板由在制造时受到的各种各样的机械冲击、热冲击而产生破坏,期望干膜处理性的提高、密合性(层压性)。

[0005] 专利文献 1 公开了通过使用晶体间具有互换性金属阳离子的层状硅酸盐化合物,不配混大量的无机充填剂而降低线膨胀系数的方法。但是,该方法存在伸长率的降低、导体镀层的密合强度的降低较大这样的问题。

[0006] 专利文献 2 公开了在热固化性树脂组合物中填充球状二氧化硅从而降低线膨胀系数的方法。但是,该方法由于含有大量的球状二氧化硅,有固化前的干膜状组合物变脆、处理性降低的可能。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1 :W02005-056632 号公报

[0010] 专利文献 2 :日本国特开 2001-49220 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于,提供实现干膜的处理性的提高、密合性(层压性)的提高,并实现使用该干膜制作的固化物(绝缘层)的线膨胀系数的降低,伸长率、密合性、导体镀层密合性(导体镀层剥离强度)也优异的热固化性树脂组合物。

[0013] 本发明的发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,按照专利文献 1

使热固化性树脂组合物中含有晶体间具有互换性金属阳离子的层状硅酸盐化合物时,与二氧化硅相比使线膨胀系数降低的效果较大,但无法达到提高涂膜的机械强度(伸长率)以及导体镀层的密合强度,与此相对,通过在层状硅酸盐化合物中使用滑石,可以达成线膨胀系数的降低并且提高导体镀层的密合强度而不损害热固化性树脂自身所具有的伸长性。

[0014] 另外发现,按照专利文献 2 向热固化性树脂组合物中填充球状二氧化硅来降低线膨胀系数时,需要填充大量的球状二氧化硅。由此,固化前的干膜状组合物变得脆弱、处理性降低,与此相对,通过组合使用二氧化硅和滑石可以提高处理性,从而完成了本发明。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 即,本发明具有以下技术特征。

[0017] (1) 一种热固化性树脂组合物,其特征在于,其含有热固化性树脂、酚系固化剂、非结晶性二氧化硅和滑石。

[0018] (2) 根据(1)所述的热固化性树脂组合物,其特征在于,所述非结晶性二氧化硅和滑石的总量为组合物不挥发成分量中的 35 ~ 70 质量%。

[0019] (3) 根据(1)所述的热固化性树脂组合物,其特征在于,所述酚系固化剂的软化点温度为 120℃ 以上。

[0020] (4) 根据(1)所述的热固化性树脂组合物,其特征在于,上述非结晶性二氧化硅和滑石的总量中的滑石的量为 5 ~ 90 质量%。

[0021] (5) 一种干膜,其是使用(1) ~ (4)中的任一项所述的热固化性树脂组合物制作的。

[0022] (6) 根据(5)所述的干膜,其特征在于,在固化温度 25 ~ 150℃ 下的固化物的线膨胀系数为 17 ~ 30ppm/℃。

[0023] 发明的效果

[0024] 在本发明的热固化性树脂组合物中,通过在热固化性树脂中组合使用非结晶性二氧化硅和滑石,可以制成实现干膜的处理性的提高、密合性(层压性)的提高,并且实现热固化性树脂组合物的固化物(绝缘层)的线膨胀系数的降低,伸长率、密合性、导体镀层密合性(导体镀层剥离强度)也优异的热固化性树脂组合物。

具体实施方式

[0025] 以下详细说明本发明的具体实施方式。

[0026] 本发明的树脂组合物含有热固化性树脂、酚系固化剂、非结晶性二氧化硅和滑石。

[0027] (热固化性树脂)

[0028] 热固化性树脂只要是通过加热进行热固化性树脂自身及热固化性树脂与其固化剂的固化反应的物质就没有特别限制,其中,可以列举出优选线性热固化性树脂,更优选分子内至少具有 2 个以上环氧基的化合物。例如可以列举出双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆树脂型环氧树脂、甲酚型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘型环氧树脂、及含有杂环的环氧树脂等。通过将这些骨架中的芳香族的全部或一部分加氢,可以使用透明性提高、进行低粘度化的物质。此外,还可以使用将环氧基的氧原子用硫原子取代为环硫化物树脂等。

[0029] 本发明在这些物质中从使线膨胀系数降低的观点出发,特别优选使用双酚 S 型环

氧树脂或具有萘骨架的环氧树脂。其中,本发明中可以使用 1 种热固化性树脂,也可以使用 2 种以上的热固化性树脂。

[0030] 作为市售的多官能环氧化合物,可以列举出例如三菱化学公司制造的 jER828、jER834、jER1001、jER1004、DIC Corporation 制造的 EPICLON 840、EPICLON 850、EPICLON1050、EPICLON 2055、Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 Epo Tohto YD-011、Epo Tohto YD-013、Epo Tohto YD-127、EpoTohto YD-128、The Dow Chemical Company 制造的 D. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664、Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite 6071、Araldite 6084、Araldite GY250、Araldite GY260、住友化学工业公司制造的 Sumiepoxy ESA-011、SumiepoxyESA-014、Sumiepoxy ELA-115、Sumiepoxy ELA-128、旭化成工业公司制造的 A. E. R. 310、A. E. R. 331、A. E. R. 661、A. E. R. 664 等(均为商品名)双酚 A 型环氧树脂;三菱化学公司制造的 jERYL903、DIC Corporation 制造的 EPICLON 152、EPICLON 165、Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 Epo Tohto YDB-400、EpoTohto YDB-500、The Dow Chemical Company 制造的 D. E. R. 542、Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite 8011、住友化学工业公司制造的 Sumiepoxy ESB-400、Sumiepoxy ESB-700、旭化成工业公司制造的 A. E. R. 711、A. E. R. 714 等(均为商品名)溴化环氧树脂;三菱化学公司制造的 jER152、jER154、The Dow Chemical Company 制造的 D. E. R. 431、D. E. R. 438、DIC Corporation 制造的 EPICLON N-730、EPICLON N-770、EPICLON N-865、Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 Epo Tohto YDCN-701、Epo TohtoYDCN-704、Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite ECN1235、AralditeECN1273、Araldite ECN1299、Araldite XPY307、Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造的 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工业公司制造的 SumiepoxyESCN-195X、Sumiepoxy ESCN-220、旭化成工业公司制造的 A. E. R. ECN-235、A. E. R. ECN-299 等(均为商品名)酚醛清漆树脂型环氧树脂;DIC Corporation 制造的 EPICLON 830、三菱化学公司制造的 jER807、Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 Epo Tohto YDF-170、Epo Tohto YDF-175、Epo Tohto YDF-2004、Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite XPY306 等(均为商品名)双酚 F 型环氧树脂;Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 Epo TohtoST-2004、Epo Tohto ST-2007、Epo Tohto ST-3000 等(均为商品名)氢化双酚 A 型环氧树脂;Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 jER604、Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 Epo TohtoYH-434、Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite MY720、住友化学工业公司制造的 Sumiepoxy ELM-100 等(均为商品名)缩水甘油胺型环氧树脂;Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite CY-350(商品名)等乙内酰脲型环氧树脂;DAICEL CHEMICAL INDUS TRIES, LTD. 制造的 CELLOXIDE 2021、Ciba Japan K. K. 制造的 AralditeCY-175、Araldite CY-179 等(均为商品名)脂环式环氧树脂;三菱化学公司制造的 YL-933、The Dow Chemical Company 制造的 T. E. N.、Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造的 EPPN-501、EPPN-502 等(均为商品名)三羟基苯基甲烷型环氧树脂;三菱化学公司制造的 YL-6056、YL-6121、YX-4000 等(均为商品名)联二甲酚型或联苯酚型环氧树脂或它们的混合物;Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造的 EBPS-200、旭电化工业公司制造的 EPX-30、DIC Corporation 制造的 EXA-1517 等(均为商品名)双酚 S 型环氧树脂;三菱化学公司制造的 jER157S(商品名)等双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂;三菱化学公司制造的 jERYL-931、Ciba Japan K. K. 制造的 Araldite 163 等(均为商品名)四羟基苯基乙烷型环氧树脂;Ciba

Japan K. K. 制造的 Araldite PT810、日产化学工业公司制造的 TEPIK 等（均为商品名）杂环式环氧树脂；日油公司制造的 BLEMMER DGT（商品名）等邻苯二甲酸二缩水甘油酯树脂；Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 ZX-1063（商品名）等四缩水甘油基二甲苯酰基乙烷 (tetraglycidyl xylenoyl ethane) 树脂；Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 ESN-175、ESN-355、ESN-375、DIC Corporation 制造的 HP-4032、HP-5000、EXA-4700、EXA-4710、EXA-7311、EXA-9900 等（均为商品名）含有萘基的环氧树脂；三菱化学公司制造的 YX-8800（商品名）等具有葱骨架的环氧树脂；DIC Corporation 制造的 HP-7200、HP-7200H（商品名）等具有二环戊二烯骨架的环氧树脂；日油公司制造的 CP-50S、CP-50M 等（均为商品名）甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚系环氧树脂；以及环己基马来酰亚胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚环氧树脂；环氧改性的聚丁二烯橡胶衍生物（例如 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造的 PB-3600（商品名）等）、CTBN 改性环氧树脂（例如 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造的 YR-102、YR-450 等（均为商品名））等，但不限于这些物质。这些环氧树脂可以单独使用，或将 2 种以上组合使用。此外也可以使用将上述环氧树脂的环氧基的氧原子取代为硫原子的环硫化物树脂等。

[0031] （固化剂）

[0032] 本发明的热固化性树脂组合物中使用的热固化性树脂的固化剂为酚系固化剂。特别是通过使用含有酚性羟基的酚系固化剂作为环氧树脂固化剂，线膨胀系数的降低、处理性、层压性优异。

[0033] 作为酚系固化剂，可以列举出苯酚、邻-甲酚、对-甲酚、双酚 A、双酚 F、双酚 S、双酚、萘二醇等。此外还可列举出作为这些酚类与醛类的缩聚物的苯酚酚醛清漆树脂、邻-甲酚酚醛清漆树脂、间-甲酚酚醛清漆树脂、含有萘骨架的酚系树脂。此外，还可列举出作为这些酚类与醛类与具有三嗪环的化合物的缩聚物的含有三嗪环的酚醛清漆树脂。

[0034] 本发明中优选使用软化点温度为 120°C 以上的酚系固化剂。软化点温度的测定通常使用环球法 (ring-and-ball method)。具有上述值时，通过使固化物的玻璃化转变温度上升，会实现在大温度范围内的线膨胀系数的降低。

[0035] 作为这种市售的酚系固化剂，可以列举出例如 GIFUSHELLAC MANUFACTURING CO., LTD. 制造的 GPX-41（商品名）等甲酚型酚醛清漆树脂、明和化成公司制造的 MEH-7500H（商品名）等三苯酚甲烷型酚类树脂、明和化成公司制造的 MEH-7851-4H 等联苯芳烷基型酚类树脂等。

[0036] 将上述酚系固化剂与环氧树脂组合使用时的配混量分别优选环氧基的摩尔数与酚性羟基的摩尔数比为 3 : 1 ~ 0.75 : 1。配混比超出 3 : 1 ~ 0.75 : 1 的范围时，有层压性的降低、绝缘可靠性降低的可能。更优选为 2.5 : 1 ~ 1 : 1，进一步优选为 2.3 : 1 ~ 1.1 : 1。

[0037] 本发明的热固化性树脂组合物根据需要可以与酚系固化剂及一起含有其以外的热固化性树脂的固化剂。该热固化性树脂固化剂没有特别限定，可以列举出胺类、酸酐、含羧基化合物、含羟基化合物等。

[0038] （固化促进剂）

[0039] 本发明的热固化性树脂组合物可以根据需要含有固化促进剂。作为这种固化促进剂，可以列举出例如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、

4- 苯基咪唑、1- 氰基乙基 -2- 苯基咪唑、1-(2- 氰基乙基) -2- 乙基 -4- 甲基咪唑等咪唑衍生物；双氰氨、苄基二甲基胺、4-(二甲基氨基) -N, N- 二甲基苄基胺、4- 甲氧基 -N, N- 二甲基苄基胺、4- 甲基 -N, N- 二甲基苄基胺等胺化合物、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼等肼化合物；三苯膦等磷化合物等。

[0040] 作为市售的固化促进剂，可以列举出例如四国化成工业公司制造的 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(均为咪唑系化合物的商品名)、San-Apro Ltd. 制造的 U-CAT3503N、U-CAT3502T(都是二甲基胺的封端异氰酸酯(block isocyanate) 化合物的商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(均为二环式脒化合物及其盐) 等。不特别限定于这些物质，只要是热固化性树脂、或促进热固化性树脂与该固化剂的反应的物质即可，也可以单独使用或将 2 种以上混合使用。此外，还可以使用胍胺(guanamine)、甲基胍胺、苯代三聚氰胺、三聚氰胺(melamine)、2, 4- 二氨基 -6- 甲基丙烯酰氧乙基 -S- 三嗪、2- 乙烯基 -4, 6- 二氨基 -S- 三嗪·异氰脲酸加成物、2, 4- 二氨基 -6- 甲基丙烯酰氧乙基 -S- 三嗪·异氰脲酸加成物等 S- 三嗪衍生物。

[0041] (非结晶性二氧化硅)

[0042] 本发明的热固化性树脂组合物中使用的非结晶性二氧化硅为无定形的二氧化硅，可以通过 X 线衍射装置进行辨别。此外，本发明的热固化性树脂组合物中使用的非结晶性二氧化硅为平均粒径 0.1 ~ 10 μm 左右的微粒。作为上述非结晶性二氧化硅，没有特别限定，可以列举出例如球状二氧化硅、球状多孔质二氧化硅、片状二氧化硅、层状二氧化硅、介孔二氧化硅、中空二氧化硅等。其中，球状二氧化硅在树脂中的分散性良好、赋予树脂坚韧性，因此适宜使用。本发明中，将圆球度 0.8 以上的二氧化硅定义为球状二氧化硅。

[0043] 圆球度根据以下方式测定。利用 SEM 拍摄照片，从观察到的颗粒的面积和周长算出的值为圆球度，

[0044] (圆球度) = $\{4\pi \times (\text{面积}) \div (\text{周长})^2\}$

[0045] 具体而言，采用通过图像处理装置测定的 100 个颗粒的平均值。

[0046] 非结晶性二氧化硅颗粒的制造方法没有特别限定，可以适用本领域技术人员所公知的方法。例如，可以通过 VMC(Vap-erized Metal Combustion) 法，燃烧硅粉末从而制造。VMC 法是指在含氧气氛中利用燃烧器形成化学火焰，将作为目标的构成氧化物颗粒的一部分的金属粉末以形成粉尘云的程度的量投入到该化学火焰中，引起爆燃从而得到氧化物颗粒的方法。

[0047] 这些非结晶性二氧化硅可以单独使用或组合 2 种以上使用。其中，结晶性二氧化硅可能对人体有影响，是不理想的。

[0048] (滑石)

[0049] 本发明的热固化性树脂组合物中使用的滑石是指将滑石粉碎而得到的微粒、含水硅酸镁(化学式 : $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。滑石为层状硅酸盐的一种，但由于晶体间不含互换性金属离子，因此具有化学性稳定的特征。

[0050] 作为上述滑石没有特别限定，优选粉碎·分级至平均粒径 2 μm 以下，更优选管理为最大粒径 10 μm 以下。

[0051] 上述非结晶性二氧化硅及滑石也可以通过进行表面处理来提高对热固化性树脂组合物中的成分的分散性。作为表面处理所使用的化合物，已知有硅烷化合物、钛酸盐化合

物等,可以在配混前预先实施表面处理,也可以在组合物的配混时添加。

[0052] (非结晶性二氧化硅及滑石的配混比率)

[0053] 上述非结晶性二氧化硅及滑石优选以非结晶性二氧化硅和滑石的总量(合计质量)为热固化性树脂组合物的不挥发成分中的 35~70 质量%的方式进行配混。总量不足 35 质量%时,降低热固化性树脂组合物的固化物(绝缘层)的线膨胀系数的效果不足。另一方面,超过 70 质量%时,热固化性树脂组合物的固化物(绝缘层)的伸长率降低、耐裂纹性降低。更优选为 55~70 质量%。

[0054] 上述非结晶性二氧化硅和滑石优选设置为相对于非结晶性二氧化硅和滑石的总量(合计质量)、滑石的质量为 5~90 质量%的配混比率。配混比率不足 5 质量%时,干膜的处理性的提高效果不足,超过 90 质量%时,相对于固化物(绝缘层)的线膨胀系数的降低效果达到极限,固化物的伸长率降低的弊端增大,两特性的平衡恶化。更优选的配混比率为 10~70 质量%,进一步优选为 15~60 质量%。

[0055] (其它配混成分)

[0056] 本发明的热固化性树脂组合中,在作为必需成分的上述热固化性树脂、酚系固化剂、非结晶性二氧化硅及滑石的基础上,还可以根据需要含有例如可以与上述热固化性树脂、酚系固化剂聚合的树脂。作为这种可以聚合的树脂,没有特别限定,可以列举出例如氰酸酯树脂、苯氧树脂、苯并噁嗪树脂、改性聚亚苯基醚树脂、热固化型改性酰胺酰亚胺树脂、环氧化聚丁二烯橡胶、橡胶改性环氧树脂等。可以将这些可以聚合的树脂单独配混或组合 2 种以上进行配混。

[0057] 此外,本发明的热固化性树脂组合中为了调整粘度、赋予涂覆特性可以含有有机溶剂。作为有机溶剂,可以列举出例如甲乙酮、环己酮、丙酮、甲基异丁基酮等酮类、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙二醇单甲醚醋酸酯、二乙二醇单乙醚醋酸酯等醋酸酯类、石脑油等芳香族烃类、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。这些有机溶剂可以单独使用或组合 2 种以上使用。

[0058] 本发明的热固化性树脂组合中,可以根据需要配混有机硅系、氟系、高分子系等消泡剂和/或流平剂,咪唑系、噻唑系、三唑系等硅烷偶联剂,磷系阻燃剂、铈系阻燃剂等阻燃剂,抗氧化剂,防锈剂等公知的添加剂类。

[0059] (本发明的干膜)

[0060] 本发明的热固化性树脂组合可以在多层基板的制造中形成绝缘层,平坦性、膜厚的均匀性等工业用途上作为干膜使用。

[0061] 本发明的干膜可以根据公知的方法按照以下方式制造。即,使用薄膜涂布机、涂膜器、棒涂机、模涂布机等将含有有机溶剂的热固化性树脂组合清漆涂覆到作为支撑体的支撑薄膜上,进行暂时干燥、暂时固化,形成干膜。然后,根据需要通过在树脂组合物面上层压保护薄膜,从而形成 3 层结构。

[0062] 上述支撑薄膜或保护薄膜可以列举出由聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙酯等聚酯等形成的膜。支撑薄膜、保护薄膜可以实施压花处理、电晕处理、脱模剂处理等以使其可以在使用时选择性地剥离。

[0063] 本发明的干膜的厚度没有特别限制,但优选为 5~150 μm 。比 5 μm 薄时层压后的平坦性不足,比 150 μm 厚时在支撑薄膜上涂覆的清漆的干燥性降低,干膜的生产率降低。

更优选为 10 ~ 100 μm , 特别优选为 15 ~ 75 μm 。

[0064] 本发明中, 该干膜的固化物的 25 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 之间的线膨胀系数优选为铜的线膨胀系数的 0.5 ~ 2 倍 (8 ~ 40ppm/ $^{\circ}\text{C}$) 左右, 特别优选为 17 ~ 30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 。线膨胀系数超过 30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 时, 通过安装工序、可靠性试验中的热历程, 由不同材质间的温度变化引起的膨胀量的不同而产生应力, 半导体封装基板变得容易发生由弯曲、裂纹而引起的断线等不良情况。

[0065] (印刷电路板)

[0066] 接着, 说明使用如上所述制造的干膜, 经过粗化、镀敷工序制造多层印刷电路板的方法。

[0067] 首先, 利用真空层压装置, 在成为芯基板的布线基板上层压干膜。作为布线基板所使用的基材, 没有特别限制, 通常可以列举出玻璃环氧基板、BT 基板等。上述干膜为卷筒状且施加有保护膜时, 利用除去保护膜、裁断成所需的尺寸、进行暂时粘贴的自动切割层压装置时, 会提高生产率, 但由于通常设置有多个输送辊, 因此需要优异的处理性。

[0068] 将干膜层压至布线基板上之后, 可以通过剥离支撑薄膜, 进行热固化而在布线基板上形成绝缘层。热固化的条件可以根据树脂成分的种类等进行选择, 通常为 140 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 下 15 ~ 180 分钟, 优选为 160 ~ 190 $^{\circ}\text{C}$ 下 30 ~ 120 分钟的范围。

[0069] 绝缘层形成后, 为了获得与芯基板的电连接, 在绝缘层上进行开孔形成导通孔、通孔。开孔工序通常可以通过钻孔机、二氧化碳激光器、UV-YAG 激光等公知的方法进行。

[0070] 接着, 通过镀敷形成导体层。通常进行湿式镀敷, 首先, 进行固化完成的绝缘层表面的粗化处理。粗化液优选使用高锰酸盐的氢氧化钠水溶液。接着, 经过无电解铜镀通过电硫酸铜镀进行导体层形成。此外, 形成微细的电路时, 使用预先利用抗蚀剂进行图案化, 实施无电解镀敷后, 除去抗蚀剂的半添加法。

[0071] 实施例

[0072] 以下, 通过实施例更具体地说明本发明, 但本发明不受这些实施例的限定。其中, 以下的“份”和“%”在无特别说明时均为质量基准。

[0073] < 实施例 1 >

[0074] 作为多官能环氧树脂使用 60 份双酚 S 型环氧树脂 (DIC Corporation 制造、EXA-1517、环氧当量约 237), 作为液态环氧树脂使用 40 份双酚 A 型环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂的混合环氧树脂 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造、ZX-1059、环氧当量约 165), 作为酚系固化剂使用 13 份甲酚酚醛清漆树脂 (GIFU SHELLAC MANUFACTURING CO., LTD. 制造、GPX-41、羟基当量约 120)、12 份苯酚酚醛清漆树脂 (明和化成公司制造、HF-1M、羟基当量约 106、软化点温度 86 $^{\circ}\text{C}$)、144 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、26 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000), 作为固化促进剂配混 0.5 份 1- 苄基 -2- 苄基咪唑 (四国化成工业公司制造、1B2PZ)、20 份有机溶剂 (二乙二醇单甲醚醋酸酯、常用名卡必醇醋酸酯 (carbitol acetate))、1.5 份添加剂 (BYK Japan KK 制造、BYK-352、流平剂), 利用珠磨机均匀地分散, 从而制作热固化性树脂组合物清漆 (不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%, 二氧化硅和滑石合计量中的滑石量约 15%)。

[0075] 接着, 利用棒涂机将得到的清漆均匀地涂布到厚度 38 μm 的聚对苯二甲酸乙酯膜 (以下简称“PET 膜”) 上, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 15 分钟, 从而制作试验用的干膜。其中, 对于膜厚,

以干燥后的热固化性树脂组合物层的厚度达到 25 μm 的方式设定棒涂机的涂覆条件。

[0076] < 实施例 2 >

[0077] 变更为 119 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、51 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000), 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量约 30% 的干膜。

[0078] < 实施例 3 >

[0079] 变更为 68 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、102 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000), 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量约 60% 的干膜。

[0080] < 实施例 4 >

[0081] 作为多官能环氧树脂使用 60 份双酚 S 型环氧树脂 (DIC Corporation 制造、EXA-1517、环氧当量约 237), 作为液态环氧树脂使用 40 份对 - 氨基酚型环氧树脂 (住友化学公司制造、ELM-100、环氧当量约 106), 作为酚系固化剂使用 18 份甲酚酚醛清漆树脂 (GIFU SHELLAC MANUFAC TURING CO., LTD. 制造、GPX-41、羟基当量约 120)、15 份苯酚酚醛清漆树脂 (明和化成公司制造、HF-1M、羟基当量约 106、软化点温度 86 $^{\circ}\text{C}$), 158 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、31 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000), 作为固化促进剂配混 0.5 份 1- 苄基 -2- 苯基咪唑 (四国化成工业公司制造、1B2PZ)、20 份有机溶剂 (二乙二醇单甲醚醋酸酯、常用名卡必醇醋酸酯)、1.5 份添加剂 (BYK Japan KK 制造、BYK-352、流平剂), 利用珠磨机均匀地分散, 从而制作热固化性树脂组合物清漆 (不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 56%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量约 17%)。接着, 利用棒涂机将得到的清漆均匀地涂布到厚度 38 μm 的 PET 膜上, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 15 分钟, 从而制作试验用的干膜。其中, 对于膜厚, 以干燥后的热固化性树脂组合物层的厚度达到 25 μm 的方式设定棒涂机的涂覆条件。

[0082] < 实施例 5 >

[0083] 变更为 158 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、34 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000)、作为高分子树脂配混 11% 的苯氧树脂 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造、FX293AM40、高耐热性等级、不挥发成分 40%), 除此以外与实施例 4 同样地进行, 得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量约 18% 的干膜。

[0084] < 实施例 6 >

[0085] 作为多官能环氧树脂使用 80 份萘型环氧树脂 (DIC Corporation 制造、HP-4032、环氧当量约 140), 作为液态环氧树脂使用 20 份双酚 A 型环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂的混合环氧树脂 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造、ZX-1059、环氧当量约 165), 作为酚系固化剂使用 20 份甲酚酚醛树脂 (GIFU SHELLAC MANUFACTURING CO., LTD. 制造、GPX-41、羟基当量约 120)、18 份苯酚酚醛树脂 (明和化成公司制造、HF-1M、羟基当量约 106、软化点温度 86 $^{\circ}\text{C}$), 150 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、50 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000), 作为固化促进剂配混 0.5 份 1- 苄基 -2- 苯基咪唑 (四国化成工业公司制造、1B2PZ)、20 份有机溶剂 (二乙二醇单甲醚醋酸酯、常用名卡必醇醋酸酯)、1.5 份添加剂 (BYK Japan KK 制造、BYK-352、流平剂), 利用珠磨机均匀地分散, 从而制

作热固化性树脂组合物清漆（不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 59%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量约 25%）。接着，利用棒涂机将得到的清漆均匀地涂布到厚度 38 μm 的 PET 膜上，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 15 分钟，从而制作试验用的干膜。需要说明的是，对于膜厚，以干燥后的热固化性树脂组合物层的厚度达到 25 μm 的方式设定棒涂机的涂覆条件。

[0086] < 实施例 7>

[0087] 变更为 225 份非结晶性二氧化硅 (Admatechs Company Limited 制造、S0-E2)、75 份滑石 (日本滑石公司制造、SG-2000)，除此以外与实施例 6 同样地进行，得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 68%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量 25% 的干膜。

[0088] < 比较例 1>

[0089] 不配混实施例 1 中作为层状硅酸盐的滑石，将滑石部分的质量替代为非结晶性二氧化硅，除此以外同样地进行，得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量为 0% 的干膜。

[0090] < 比较例 2>

[0091] 不配混实施例 1 中作为酚系固化剂的甲酚酚醛清漆树脂 (GIFU SHELLAC MANUFACTURING CO., LTD. 制造、GPX-41、羟基当量约 120)，将其替代为羟基数相同的苯酚酚醛清漆树脂 (明和化成公司制造、HF-1M、羟基当量约 106、软化点温度 86 $^{\circ}\text{C}$)，除此以外同样地进行，得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量为 15% 的干膜。

[0092] < 比较例 3>

[0093] 不配混实施例 1 中的非结晶性二氧化硅，将非结晶性二氧化硅部分的质量替代为滑石，除此以外同样地进行，得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量为 100% 的干膜。

[0094] < 比较例 4>

[0095] 不配混实施例 6 中作为层状硅酸盐的滑石，将滑石部分的质量替代为非结晶性二氧化硅，除此以外同样地进行，得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量为 0% 的干膜。

[0096] < 比较例 5>

[0097] 替代实施例 6 中作为层状硅酸盐的滑石，使用作为晶体间具有互换性金属阳离子的层状硅酸盐化合物的合成锂蒙脱石 (Co-op Chemical Co., Ltd. 制造、Lucentite STN) 替代滑石部分的质量分，除此以外同样地进行，得到不挥发成分中的二氧化硅和滑石合计量约 58%、二氧化硅和滑石合计量中的滑石量 0% 的干膜。

[0098] 构成上述实施例和比较例的热固化性树脂组合物的各成分及其配混量示于表 1。

[0099] [表 1]

组成 (质量份)	实施例							比较例					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	
热固化性树脂 (环氧树脂)	* 1	60	60	60	60	60			60	60	60		
	* 2						80	80				80	80
	* 3	40	40	40			20	20	40	40	40	20	20
	* 4				40	40							
酚系固化剂	* 5	13	13	13	18	18	20	20	13		13	20	20
	* 6	12	12	12	15	15	18	18	12	24	12	18	18
耐热性树脂 *7					11								
非结晶性二氧化硅 *8	144	119	68	147	158	150	225	170	170		200	150	
滑石 *9	26	51	102	34	31	50	75			170			
合成锂蒙脱石 *10												50	
有机溶剂 *11	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
固化促进剂 *12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
添加剂等 *13	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

[0101] [备注]

[0102] *1 :EXA-1517(双酚 S 型环氧树脂 ;DIC Corporation 制造)

[0103] *2 :HP-4032(萘型环氧树脂 ;DIC Corporation 制造)

[0104] *3 :ZX-1059(双酚 A 型环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂的混合物 ;Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造)

[0105] *4 :ELM-100(氨基酚型环氧树脂 ;住友化学公司制造)

[0106] *5 :GPX-41(甲酚酚醛清漆树脂 ;GIFU SHELLAC MANUFACTURING CO., LTD. 制造)

[0107] *6 :HF-1M(苯酚酚醛清漆树脂 ;明和化成公司制造)

[0108] *7 :FX-293AM40(苯氧树脂 ;Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 制造)

[0109] *8 :SO-E2(球状二氧化硅微粒 ;Admatechs Company Limited 制造)

[0110] *9 :SG-2000(滑石 ;日本滑石公司制造)

[0111] *10 :Lucentite STN(合成锂蒙脱石 ;Co-op Chemical Co., Ltd. 制造)

[0112] *11 :二乙二醇单甲醚醋酸酯(神港有机化学工业公司制造)

[0113] *12 :1B2PZ(1- 苄基 -2- 苄基咪唑 ;四国化成工业公司制造)

[0114] *13 :BYK-352(消泡·流平剂 ;BYK Japan KK 制造)

[0115] 使用由实施例和比较例得到的干膜进行以下的评价试验。

[0116] 评价结果示于表 2。

[0117] (评价项目及评价方法)

[0118] 线膨胀系数：

[0119] 利用真空层压装置(Nichigo-Morton Co., Ltd. 制造、CVP-300)将由实施例和比较例得到的干膜层压在铜箔的光泽面上,然后剥离 PET 薄膜,在 180℃ 下固化 60 分钟,得到固化物。从该固化物上除去铜箔,裁切成宽度约 3mm、长度约 15mm 的试验片,使用热机械分析装置(Seiko Instruments Inc. 制造、TMA-6000)测定线膨胀系数。升温速度为 5℃ / 分钟。在 25 ~ 150℃ 的温度范围内求出线膨胀系数 (α 1)。

[0120] 断裂伸长率(机械强度)：

[0121] 利用真空层压装置 (Nichigo-Morton Co., Ltd. 制造、CVP-300) 将由实施例和比较例得到的干膜层压在铜箔的光泽面上, 然后剥离 PET 薄膜, 在 180℃ 下固化 60 分钟, 得到固化物。从该固化物上除去铜箔, 裁切成宽度约 5mm、长度约 80mm 的试验片, 使用拉伸试验机 (岛津制作所制造、AutographAGS-100N) 测定断裂伸长率。测定条件为, 样品宽度约 10mm、支点间距离约 40mm、拉伸速度为 1.0mm/min, 将到断裂为止的伸长率作为断裂伸长率。

[0122] 处理性:

[0123] 将由实施例和比较例得到的干膜裁切成约 50mm× 约 200mm, 使用圆筒型芯棒试验机 (BYK-Gardner Corporation、No. 5710) 进行评价。将涂布有组合物的面配置在外侧, 评价使芯棒向中心弯曲时是否有裂纹产生。芯棒的直径为 2 ~ 16mm、间隔为 2mm。

[0124] ○ ; Φ6mm 以下

[0125] △ ; Φ8mm ~ Φ12mm

[0126] × ; Φ16mm 以上

[0127] 层压性:

[0128] 利用真空层压装置 (Nichigo-Morton Co., Ltd. 制造、CVP-300) 将由实施例和比较例得到的干膜层压在预先进行表面处理 (MEC Corporation 制造、CZ-8101、蚀刻量约 1.0 μm) 的覆铜层叠板上, 然后剥离 PET 薄膜, 在 180℃ 下固化 60 分钟, 从而制作评价基板。层压条件为温度 100℃、层压压力 0.5MPa、真空时间 20 秒、降压 (Step down) 1 秒、加压时间 19 秒、通过目视评价固化后的固化物的状态。

[0129] ○ ; 粘合性上没有问题

[0130] △ ; 能够看见一部分上有固化物的浮起、剥离

[0131] × ; 完全未能粘合

[0132] 导体镀层剥离强度:

[0133] 利用真空层压装置 (Nichigo-Morton Co., Ltd. 制造、CVP-300) 将由实施例和比较例得到的干膜层压在预先进行表面处理 (MEC Corporation 制造、CZ-8101、蚀刻量约 1.0 μm) 的覆铜层叠板上, 然后剥离 PET 薄膜, 在 180℃ 下固化 60 分钟, 从而制作评价基板。

[0134] 在 80℃ 下, 将评价基板浸渍在溶胀液 (Atotech Japan K.K. 制造、Swelling Dip Securigant P 与氢氧化钠水溶液 (400g/L) 的混合液) 中 10 分钟, 接着浸渍在粗化液 (Atotech Japan K.K. 制造、Concentrate Compact CP 和氢氧化钠水溶液 (400g/L) 的混合液) 中 80℃ 下 20 分钟, 最后在 50℃ 下浸渍在还原液 (Atotech Japan K.K. 制造、Reduction solution Securiganth P500 和硫酸的混合液) 中 5 分钟, 进行粗化处理。然后, 浸渍在化学镀用的清洁液、催化液、还原液中, 接着浸渍在化学镀中, 然后在 100℃ 下进行 30 分钟退火处理, 然后进行硫酸铜电镀, 最后在 180℃ 下进行 60 分钟退火处理, 从而形成导体镀层。此时利用测微器测定的导体厚度为 25 μm ± 5 μm。

[0135] 在得到的导体镀层上以约 10mm× 约 80mm 的尺寸以到达干膜层的深度切出切痕, 剥离少许端部确保夹持端之后用夹取用夹具夹取, 使用拉伸试验机 (岛津制作所制造、AutographAGS-100N) 测定导体镀层剥离强度。测定条件为室温下、拉伸速度为 50mm/min、测定拉伸剥离 35mm 时的平均荷重。

[0136] ○ ; 剥离强度超过 4N/cm

[0137] △ ;剥离强度为 2N/cm ~ 4N/cm

[0138] × ;剥离强度不足 2N/cm

[0139] [表 2]

[0140]

评价结果	实施例							比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
线膨胀系数(ppm/°C) (α 1: 25 °C ~ 150 °C)	29	27	25	27	28	29	22	32	36	22	36	34
断裂伸长率(%) 机械强度	2.2	2.1	1.6	2.0	2.3	2.4	1.5	3.2	3.2	0.7	2.5	1.0
处理性	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	○	○
层压性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
导体镀层剥离强度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0141] 由以上的实施例及比较例可知,组合使用非结晶性二氧化硅和滑石的实施例,均兼顾了 25 ~ 150°C 的线膨胀系数 (α 1) 和处理性,可以良好地维持断裂伸长率、层压性、导体镀层剥离强度。与此相对,不含有滑石的比较例 1、滑石量比本发明的配混量少的比较例 2 的线膨胀系数高、处理性也不充分。不含非结晶性二氧化硅的比较例 3 虽可以降低线膨胀系数,但断裂伸长率低、层压性差。不含滑石、将其替代为非结晶性二氧化硅的比较例 4 的线膨胀系数高。替代滑石配混了作为相同层状硅酸盐的合成锂蒙脱石的比较例 5,与相同树脂组成、不含层状硅酸盐的比较例 4 相比,线膨胀系数虽低,但断裂伸长率、导体镀层剥离强度差。