(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 3 月 7 日 (07.03.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/045159 A1

(51) 国际专利分类号:
H01B 3/44 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/116732

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 2 日 (02.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深 圳 先 进 技 术 研 究 院 **(SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 罗遂斌 **(LUO, Suibin)**; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 于淑会 **(YU, Shuhui)**; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 于均益 **(YU, Junyi)**; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 徐鹏鹏 **(XU, Pengpeng)**; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 孙蓉 **(SUN, Rong)**; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北 京 市 诚 辉 律 师 事 务 所 **(BEIJING CHENGHUI LAW FIRM)**; 中国北京市朝阳区朝阳北路99号楼2单元905, Beijing 100123 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): 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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

WO 2024/045159 A1

(54) **Title:** EPOXY RESIN ADHESIVE FILM MATERIAL APPLIED TO SEMICONDUCTOR SYSTEM-LEVEL PACKAGING

(54) 发明名称: 应用于半导体系统级封装用的环氧树脂胶膜材料

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is an epoxy resin adhesive film material applied to semiconductor system-level packaging. The insulating adhesive film material consists of a lower carrier film, an intermediate dielectric film, and an upper covering film, wherein the dielectric film is located between the carrier film and the covering film to form a sandwich structure. The dielectric film is made from ethylene resin, a cross-linking agent, epoxy resin, a filler and the like, the high-frequency dielectric loss of a cured product is lower than 0.003, and the glass transition temperature is higher than 200°C.

(57) 摘要: 本发明公开一种应用于半导体系统级封装用的环氧树脂胶膜材料。绝缘胶膜材料由下层载体膜、中间层介质膜以及上层覆盖膜三层结构组成，其中介质膜位于载体膜和覆盖膜中间从而形成三明治结构，其特征在于，介质膜由乙烯树脂、交联剂、环氧树脂、填料等组成，固化物高频介电损耗低于0.003，玻璃化转变温度高于200℃。

应用于半导体系统级封装用的环氧树脂胶膜材料

技术领域

本发明属于新型电子封装材料技术领域，更具体地，本发明涉及一种应用于半导体系统级封装用的环氧树脂胶膜材料。

背景技术

随着电子信息技术的发展，特别是近年来以可穿戴电子、智能手机、超薄电脑、无人驾驶、物联网技术和 5G 通讯技术为主的快速发展，对电子系统的小型化、轻薄化、多功能、高性能等方面提出了越来越高的要求。绝缘电介质材料是电子封装技术的一种重要材料。其高频特性对电子封装器件信号的传输具有很多的影响。环氧树脂基于其良好的耐热性、耐化学腐蚀性、易加工、价格低廉等优势在印刷线路板中具有非常多的应用，常规的基材如 FR-4 都是采用环氧树脂作为聚合物基体制备的。一般地，环氧树脂复合材料经热固化后因存在较多的羟基导致在高频（1 GHz~20 GHz）条件下产生较大的介电损耗，为 0.04~0.06，不利于高频应用。通常，添加非极性化合物如超支化聚合物等增加树脂体系的自由体积可降低环氧树脂复合材料的高频介电损耗，但同时降低复合材料的玻璃化转变温度。

发明内容

基于此，本发明提供一种在高频下具有低介电损耗且玻璃化转变温度高于 200℃的环氧树脂复合材料，该复合材料经热固化后在高频 1 GHz~20 GHz 频率范围内的介电损耗小于 0.003，适用于高频半导体封装领域。

为了克服现有技术的缺陷，本发明提供一种可用于高频半导体封装领域的低介电损耗环氧树脂复合材料。

为了实现上述发明目的，本发明采取了以下技术方案。

本发明一个方面提供了绝缘电介质浆料，所述绝缘电介质浆料中包含乙烯改性树脂、交联剂、环氧树脂、填料和溶剂；

所述乙烯改性树脂为苯乙烯基或乙烯基改性的树脂，且所述乙烯改性树脂中包含两个以上苯乙烯和或乙烯基；乙烯改性树脂为非环氧树脂；

所述环氧树脂为一种环氧树脂或多种环氧树脂的组合，所述环氧树脂中至少包含一种含乙烯结构的环氧树脂；

所述交联剂为第一交联剂、第二交联剂以及第三交联剂的组合，其中第一交联剂为酚醛树脂、氰酸酯树脂、活性酯树脂中的一种或一种以上的组合；第二交联剂为三烯丙基异三聚氰酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲代烯丙基异氰酸酯中的一种或一种以上的组合；第三交联剂为过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧异丙基苯、过氧化二苯甲酰中的一种或一种以上的组合。

进一步地，所述乙烯改性树脂选自苯乙烯改性酚醛树脂、苯乙烯改性醇酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、苯乙烯改性萜烯树脂、乙烯改性酚醛树脂。

进一步地，所述苯乙烯改性酚醛树脂或乙烯改性酚醛树脂通过将酚醛树脂的羟基与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的酚醛树脂。

进一步地，所述苯乙烯改性醇酸树脂或乙烯改性醇酸树脂通过将醇酸树脂的羟基与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的醇酸树脂。

进一步地，所述苯乙烯改性丙烯酸树脂或乙烯改性丙烯酸树脂通过将丙烯酸树脂的丙烯酸基团与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的酚醛树脂。

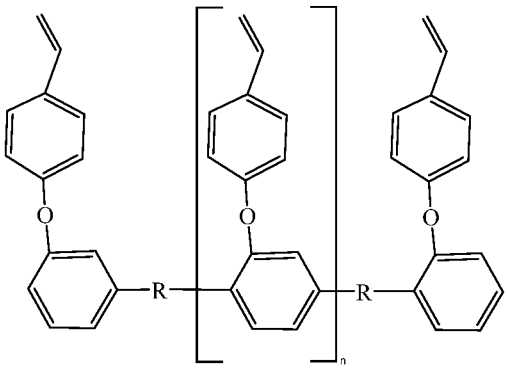
进一步地，所述苯乙烯改性萜烯树脂或乙烯改性萜烯树脂通过将萜烯树脂的羟基基团与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的萜烯树脂。

在本发明中，所述的乙烯改性指树脂的两端和或侧链上修饰乙烯基团或苯乙烯基团。

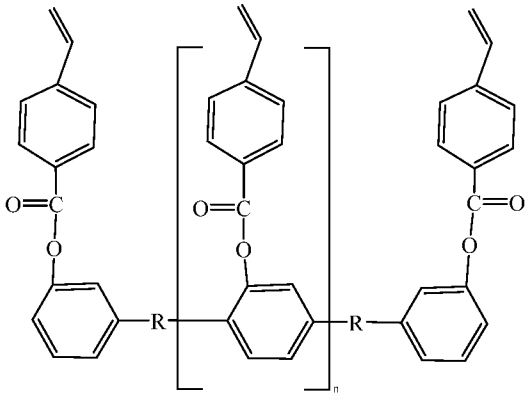
进一步地，所述乙烯改性树脂中苯乙烯基或乙烯基在树脂分子结构的端位，或在分子链段的支链上，或同时在端位和支链；优选地在苯乙烯基或乙烯基在端位和支链上或具有两种分子结构树脂的混合使用。

进一步地，所述乙烯改性树脂为具有苯乙烯基和或乙烯基改性的酚醛树脂，优选地，所

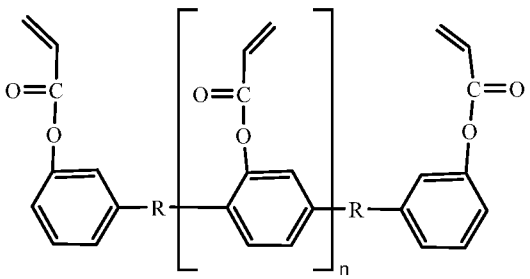
述乙烯改性树脂如下结构式（1）、（2）或（3）所示：



（1）



（2）



（3）

其中，R 选自双环戊二烯、烷基、芳环、取代的芳环、杂芳环，n 为 1-100。

进一步地，所述芳环选自萘环、蒽、联苯；杂芳环选自吡啶环、吡咯环、吡唑环、嘧啶环、吡嗪环、哒嗪环、噻吩环、呋喃环；

进一步地，在结构式（1）、（2）或（3）中，R 基优选为联苯、双环戊二烯、萘环、蒽。

进一步地，在结构式（1）、（2）或（3）中，n 选自 2-200，例如 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190。

进一步地，所述乙烯改性树脂的使用量为总树脂质量的 20%~50%，所述总树脂质量为乙

烯改性树脂、交联剂、环氧树脂的总质量。例如 20%、25%、30%、35%、40%、45%或 50%。当乙烯改性树脂添加量低于 20%时，对复合材料高频介电损耗的降低效用体现不明显，当乙烯改性树脂添加量高于 50%时，复合材料与金属基材之间的结合力将明显降低。

在本发明中，所述总树脂质量为乙烯改性树脂、交联剂和环氧树脂的总质量。

进一步地，乙烯改性树脂分子结构中至少含有两个以上乙烯基团且分子量≥245。优选地乙烯改性树脂的分子量 2000~10000。

进一步地，乙烯改性树脂分子结构中通过包含乙烯基分子与非环氧树脂的树脂中的羟基偶联获得；更优选地，非环氧树脂的树脂中的 50%以上的羟基通过包含乙烯基分子进行改性，或者 60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%以上或 100%。

从热学和电学性能角度出发，当分子结构中乙烯基团数量为 1 时，固化物分子结构中以线性结构为主，玻璃化转变温度较低，而当乙烯改性树脂的分子量低于 245 时，乙烯改性树脂的引入对复合材料极性的降低效果难以体现。因此，乙烯改性树脂分子结构必须具有两个以上乙烯基团且分子量高于 245。优选地乙烯改性树脂的分子量 2000~10000，利于成膜。

进一步地，作为交联剂的酚醛树脂选自线性苯酚甲醛树脂且其羟基当量为 100~115 g/eq；线性双酚 A 甲醛树脂且其羟基当量 115~125 g/eq；XYLOK 酚醛树脂且其羟基当量 170~185 g/eq；联苯酚醛树脂且其羟基当量 190~250 g/eq；含氮酚醛树脂且其羟基当量 110~140 g/eq；含磷酚醛树脂且其羟基当量 250~350 g/eq 中的一种或多种混合使用。

进一步地，作为交联剂的氰酸酯树脂选自双酚 A 型氰酸酯、双酚 F 型氰酸酯、双酚 E 型氰酸酯、双酚 M 型氰酸酯、双环戊二烯型氰酸酯、酚醛型氰酸酯、四甲基双酚 F 型氰酸酯中的一种或多种混合使用。

进一步地，作为交联剂的活性酯树脂选自线性苯酚甲醛活性酯树脂、双酚 A 甲醛活性酯树脂、双 XYLOK 活性酯树脂、联苯活性酯树脂、双环戊二烯活性酯树脂、含磷活性酯树脂、含双键活性酯树脂等中的一种或多种混合使用；优选含双键活性酯树脂。

进一步地，第一交联剂、第二交联剂以及第三交联剂之间的质量比为 50-100：20-60：1，优选为 55-65:25-50:1。

本发明介质膜中所使用的环氧树脂指分子结构中含有一个及以上环氧官能团有机树脂。

进一步地，所述环氧树脂中含乙烯结构的环氧树脂选自烯丙基双酚 A 环氧树脂、烯丙基酚醛环氧树脂。

进一步地，所述环氧树脂中除含乙烯结构的环氧树脂外还包含至少一种其他环氧树脂，所述其他环氧树脂选自为双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、邻甲酚醛型环氧树脂、邻甲酚醛型环氧树脂、多官能团环氧树脂、脂环族环氧树脂、间苯二酚环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、联苯环氧树脂、双环戊二烯环氧树脂中的至少一种或多种的组合。

在本发明中，双酚 A 型环氧树脂，如南亚 NPEL-128、NPEL-127、NPEL-144、NPES-609、NPES-901、NPES-902、NPES-903、NPES-904、NPES-907、NPES-909, 如国都化工 YD-001、YD-012、YD-013k、YD-014、YD-134、YD-134D、YD-134L、YD-136、YD-128、YD-127，亨斯迈生产的 Araldite® GY 2600、Araldite® GY 6010、Araldite® GY 6020、Araldite® MY 790-1、Araldite® LY 1556、Araldite® GY 507 等，双酚 F 型环氧树脂如南亚生产的 NPEF-170、CVC 生产的 EPALLOY 8220、EPALLOY 8220E、EPALLOY 8230，亨斯迈生产的 Araldite® GY 281、Araldite® GY 282、Araldite® GY 285、Araldite® PY 306、Araldite® PY 302-2、Araldite® PY 313 等，酚醛型环氧树脂如南亚生产的 NPPN-638S、NPPN-631，CVC 生产的 EPALLOY 8240、EPALLOY 8240、EPALLOY 8250、EPALLOY 8330 等，邻甲酚醛型环氧树脂如南亚生产的 NPCN-701、NPCN-702、NPCN-703、NPCN-704、NPCN-704L、NPCN-704K80 等，多官能团环氧树脂如南亚生产的 NPPN-431A70、CVC 生产的 ERISYS GA-240 等，脂环族环氧树脂如 CVC 生产的 EPALLOY 5000、EPALLOY 5200、JE-8421 等，间苯二酚环氧树脂如 CVC 生产的 ERISYS RDGE，橡胶改性环氧树脂 CVC 生产的 HyPox RA 95、HyPox RA 840、HyPox

RA 1340、HyPox RF 928、HyPox RM 20、HyPox RM 22、HyPox RK 84L、HyPox RK 820 等，聚氨酯改性环氧树脂，联苯环氧树脂如日本三井化学生产的 YX4000、YX4000K、YX4000H、YX4000HK、YL6121H、YL6121HN，双环戊二烯环氧树脂，如岳阳巴陵石化生产的 CYDB-500、CYDB-700、CYDB-900、CYDB -400、CYDB-450A80 等中的一种或多种。

进一步地，环氧树脂占总树脂质量的 10-30%。

在本发明中，所述填料为球形，最大粒径小于 3 μm，最小粒径大于 10 nm，不溶于有机溶剂。

进一步地，所述填料选自熔融二氧化硅、水热二氧化硅、沉淀法二氧化硅、氧化铝、氮化硼、二氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化镁、碳酸钙等中的一种或多种混合物的例子。

进一步地，所述填料粒子的添加量占介质层不含溶剂的总质量的 65%以上，例如 70%-95%，例如 75%、80%、85%、90%。

本发明所述的介质层中还包括助剂，添加量均低于总质量的 1%；所述助剂选自偶联剂、分散剂、消泡剂、色素、阻燃剂。

本发明另一个方面提供了一种绝缘电介质层，所述绝缘电介质层为由上述绝缘电介质浆料制成的层状复合材料。

进一步地，绝缘电介质层的在高频条件下的介电损耗为 0.003 以下，所述高频为 1-20GHz。优选为 0.001-0.0025。

进一步地，绝缘电介质层的在高频条件下的玻璃转化温度为 210℃以上，优选为 210℃-230℃。

本发明又一个方面提供了一种环氧树脂复合材料，所述环氧树脂复合材料由载体膜、介质层、覆盖膜三部分组成，其中所述介质层位于载体膜和覆盖膜中间形成三明治结构，所述介质层为上述绝缘电介质层。

本发明又一个方面提供了上述环氧树脂复合材料的制备方法，将上述绝缘电介质浆料用

搅拌机混合均匀，经过砂磨机分散后使用涂布机将分散的绝缘电介质浆料涂覆于载体膜表面，经溶剂烘干后与覆盖膜复合，形成本发明所述环氧树脂复合材料。

进一步地，载体膜材料聚合物薄膜材料或纸基膜材料，所述聚合物薄膜材料为聚酯薄膜(PET)、聚醚醚酮薄膜（PEEK）、聚醚酰亚胺薄膜（PEI）、聚酰亚胺薄膜（PI）、聚碳酸酯薄膜（PC）；所述纸基膜材料选自离型纸、淋膜纸。

进一步地，载体膜材料厚度为 10 μm~300 μm，优选为 20 μm~100 μm，更优选为 30 μm~60 μm。

所述绝缘电介质浆料能够在支撑薄膜材料表面形成均匀、光滑的薄膜。

进一步地，覆盖膜材料选自聚合物薄膜材料；优选为聚酯薄膜(PET)、聚丙烯薄膜（OPP）、聚乙烯薄膜（PE）。

进一步地，保护薄膜材料的厚度为 10 μm~300 μm，优选为 20 μm~100 μm，更优选为 30 μm~60 μm。介于载体膜和覆盖膜之间的绝缘聚合物复合物的厚度为 1 μm ~300 μm，优选为 10 μm ~20 μm，更优选为 15 μm ~100 μm。

本发明再一个方面提供了上述绝缘电介质层或环氧树脂复合材料在半导体电子封装领域作为封装介质层中的用途。

进一步地，所述半导体电子封装领域选自 FC-BGA 高密度封装基板、芯片再布线介质层、芯片塑封、芯片粘结、芯片凸点底部填充领域。

有益效果

本发明通过添加乙烯改性树脂以及具有 乙烯基的环氧树脂制备介质层浆料，由此制备的介质层具有在高频下介电损耗更低，而玻璃转化温度更高的优势。能够应用于先进制造领域，作为芯片封装。

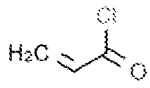
具体实施方式

为了使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面对本发明的具体实施方式做详细的说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

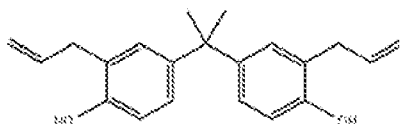
为了使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

本实施例提供了一种可应用于先进封装领域诸如 FC-BGA 高密度封装基板、芯片再布线介质层、芯片塑封、芯片粘结、芯片凸点底部填充等半导体电子封装领域中介质层的复合材料及其制备方法。

合成例 1 含乙烯结构的酚醛树脂合成物 A 的制备：

将 200 g 双环戊二烯酚醛树脂 SH7117 (山东圣泉，羟基当量 200 g/eq，由双环戊二烯苯酚与甲醛聚合的产物)和 90g 丙烯酰氯  溶解于 300 g 甲苯当中，加入反应器并通氮气，升温至 50℃，滴加 250 g 浓度为 20%的氢氧化钠水溶液，滴加完毕后继续反应 2 小时。此后，静置分层，去除水层，然后加水搅拌，重复 3 次以上，待合成物 pH 值为 7 时，加热减压蒸馏去除溶剂，得到含乙烯结构的酚醛树脂合成物 A。

合成例 2 含乙烯结构的环氧树脂合成物 B 的制备：

将 30.8 g 2,2'-二烯丙基双酚 A  和 100 g 环氧氯丙烷  溶解至 200 g 二甲苯中，加热至 120℃反应 2 小时，然后降温至 60℃。滴加 200 g 浓度为 20%的氢氧化钠水溶液，滴加完毕后继续反应 2 小时。此后，静置分层，去除水层，然后加水搅拌，重复 3 次以上，待合成物 pH 值为 7 时，加热减压蒸馏去除溶剂，得到含乙烯结构的环氧树脂合成物 B。

实施例 1：

根据表 1 中的原料制备绝缘电介质浆料，用搅拌机混合均匀，经过砂磨机分散后使用涂布机将分散的绝缘电介质浆料涂覆于载体膜表面，经溶剂烘干后获得介质层。

制备获得的介质层进一步进行测试，检测其在 10 GHz 下的介电损耗，以及玻璃化转变温度（Tg*）。

实时例 2-3 和对比例 1-3 采用实施例 1 的方法，区别仅在于采用表 1 所示的原料制备进行替换。

表 1

组分（质量份）	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
含乙烯结构的酚醛树脂合成物 A	100	100	50	0	100	100
双环戊二烯活性酯树脂 HPC-8000-65T（第一交联剂）	60	60	60	60	60	60
三烯丙基异三聚氰酸酯（第二交联剂）	25	25	50	50	25	0
过氧化二异丙苯（第三交联剂）	1	1	1	1	1	1
含乙烯结构的环氧树脂合成物 B	20	20	20	20	0	20
联苯环氧树脂 YX4000	20	20	20	20	20	20
二氧化硅（填料）	620	1000	820	592	843	820
丁酮（溶剂）	200	230	200	150	200	200
介电损耗(10 GHz)	0.0025	0.002	0.0015	0.006	0.0035	0.004
玻璃化转变温度（Tg*）	223℃	225℃	218℃	135℃	200℃	180℃

由上述结果可知，介质膜由乙烯树脂、交联剂、环氧树脂、填料等组成可获得高频低介电损耗和高玻璃化转变温度。

本发明进一步在实施例 1-3 的组合物中添加偶联剂、分散剂、消泡剂、色素、阻燃剂等助剂，并检测确认增加助剂对于介电损耗和玻璃转化温度的影响，实验结果显示当助剂总含量低于介质层含量 1%时，对介电损耗和玻璃转化温度几乎没有影响。

权利要求

1、一种绝缘电介质浆料，其特征在于，所述绝缘电介质浆料中包含乙烯改性树脂、交联剂、环氧树脂、填料和溶剂；

所述乙烯改性树脂为苯乙烯基或乙烯基改性的树脂，且所述乙烯改性树脂中包含两个以上苯乙烯和或乙烯基；乙烯改性树脂为非环氧树脂；

所述环氧树脂为一种环氧树脂或多种环氧树脂的组合，所述环氧树脂中至少包含一种含乙烯结构的环氧树脂；

所述交联剂为第一交联剂、第二交联剂以及第三交联剂的组合，其中第一交联剂为酚醛树脂、氰酸酯树脂、活性酯树脂中的一种或一种以上的组合；第二交联剂为三烯丙基异三聚氰酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲代烯丙基异氰酸酯中的一种或一种以上的组合；第三交联剂为过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧异丙基苯、过氧化二苯甲酰中的一种或一种以上的组合。

2、权利要求 1 所述的绝缘电介质浆料，其特征在于，所述乙烯改性树脂选自苯乙烯改性酚醛树脂、苯乙烯改性醇酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、苯乙烯改性萜烯树脂、乙烯改性酚醛树脂；

优选地，所述苯乙烯改性酚醛树脂或乙烯改性酚醛树脂通过将酚醛树脂的羟基与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的酚醛树脂；

优选地，所述苯乙烯改性醇酸树脂或乙烯改性醇酸树脂通过将醇酸树脂的羟基与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的醇酸树脂；

优选地，所述苯乙烯改性丙烯酸树脂或乙烯改性丙烯酸树脂通过将丙烯酸树脂的丙烯酸基团与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的酚醛树脂；

优选地，所述苯乙烯改性萜烯树脂或乙烯改性萜烯树脂通过将萜烯树脂的羟基基团与含有苯乙烯基团或乙烯基团的化合物进行偶联获得带有苯乙烯或乙烯基的萜烯树脂。

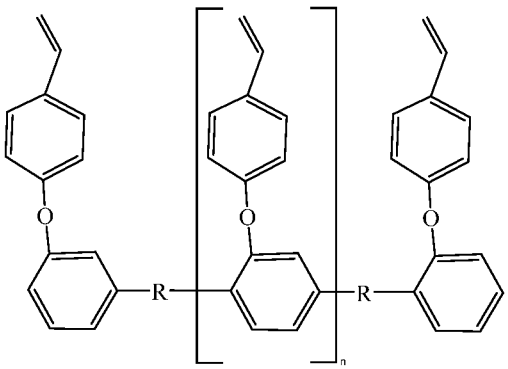
3、权利要求 1 所述的绝缘电介质浆料，其特征在于，所述的乙烯改性指树脂的两端和或侧链上修饰乙烯基团或苯乙烯基团；

优选地，所述乙烯改性树脂中苯乙烯基或乙烯基在树脂分子结构的端位，或在分子链段的支链上，或同时在端位和支链；

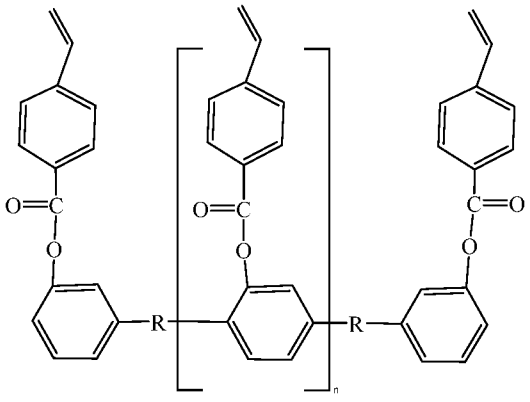
优选地，在苯乙烯基或乙烯基在端位和支链上或具有两种分子结构树脂的混合使用。

4、权利要求 1 所述的绝缘电介质浆料，其特征在于，所述乙烯改性树脂为具有苯乙烯基和或乙烯基改性的酚醛树脂；

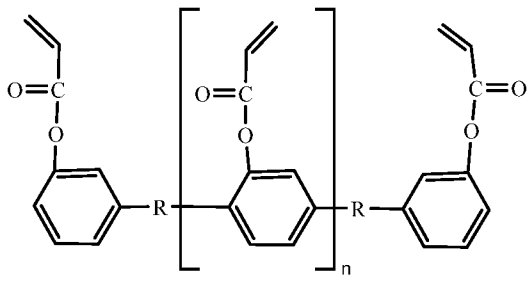
优选地，所述乙烯改性树脂如下结构式（1）、（2）或（3）所示：



（1）



（2）



（3）

其中，R 选自双环戊二烯、烷基、芳环、取代的芳环、杂芳环，n 为 1-100；

更优选地，所述芳环选自萘环、蒽、联苯；杂芳环选自吡啶环、吡咯环、吡唑环、嘧啶环、吡嗪环、哒嗪环、噻吩环、呋喃环；

更优选地，在结构式（1）、（2）或（3）中，R 基为联苯、双环戊二烯、萘环、蒽；

更优选地，在结构式（1）、（2）或（3）中，n 选自 2-200。

5、权利要求 1 所述的绝缘电介质浆料，其特征在于，所述乙烯改性树脂的使用量为总树脂质量的 20%~50%，所述总树脂质量为乙烯改性树脂、交联剂、环氧树脂的总质量；

所述总树脂质量为乙烯改性树脂、交联剂和环氧树脂的总质量；

优选地，乙烯改性树脂分子结构中至少含有两个以上乙烯基团且分子量≥245，更优选地乙烯改性树脂的分子量 2000~10000；

优选地，乙烯改性树脂分子结构中通过包含乙烯基分子与非环氧树脂的树脂中的羟基偶联获得；更优选地，非环氧树脂的树脂中的 50%以上的羟基通过包含乙烯基分子进行改性，或者 60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%以上或 100%；

优选地，作为交联剂的酚醛树脂选自线性苯酚甲醛树脂且其羟基当量为 100~115 g/eq；线性双酚 A 甲醛树脂且其羟基当量 115~125 g/eq；XYLOK 酚醛树脂且其羟基当量 170~185 g/eq；联苯酚醛树脂且其羟基当量 190~250 g/eq；含氮酚醛树脂且其羟基当量 110~140 g/eq；含磷酚醛树脂且其羟基当量 250~350 g/eq 中的一种或多种混合使用；

优选地，作为交联剂的氰酸酯树脂选自双酚 A 型氰酸酯、双酚 F 型氰酸酯、双酚 E 型氰

酸酯、双酚 M 型氰酸酯、双环戊二烯型氰酸酯、酚醛型氰酸酯、四甲基双酚 F 型氰酸酯中的一种或多种混合使用；

优选地，作为交联剂的活性酯树脂选自线性苯酚甲醛活性酯树脂、双酚 A 甲醛活性酯树脂、双 XYLOK 活性酯树脂、联苯活性酯树脂、双环戊二烯活性酯树脂、含磷活性酯树脂、含双键活性酯树脂等中的一种或多种混合使用；优选含双键活性酯树脂；

优选地，第一交联剂、第二交联剂以及第三交联剂之间的质量比为 50-100：20-60：1，优选为 55-65:25-50:1；

优选地，所述环氧树脂中含乙烯结构的环氧树脂选自烯丙基双酚 A 环氧树脂、烯丙基酚醛环氧树脂；

优选地，所述环氧树脂中除含乙烯结构的环氧树脂外还包含至少一种其他环氧树脂，所述其他环氧树脂选自为双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、邻甲酚醛型环氧树脂、邻甲酚醛型环氧树脂、多官能团环氧树脂、脂环族环氧树脂、间苯二酚环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、联苯环氧树脂、双环戊二烯环氧树脂中的至少一种或多种的组合；

优选地，环氧树脂占总树脂质量的 10-30%；

优选地，所述填料选自熔融二氧化硅、水热二氧化硅、沉淀法二氧化硅、氧化铝、氮化硼、二氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化镁、碳酸钙中的一种或多种混合物；

优选地，所述填料粒子的添加量占介质层不含溶剂的总质量的 65%以上。

6、权利要求 1 所述的绝缘电介质浆料，其特征在于，绝缘电介质浆料还包括助剂，添加量均低于总质量的 1%；所述助剂选自偶联剂、分散剂、消泡剂、色素、阻燃剂。

7、一种绝缘电介质层，其特征在于，所述绝缘电介质层为由权利要求 1-6 任一项所述的

绝缘电介质浆料制成的层状复合材料；

优选地，绝缘电介质层的在高频条件下的介电损耗为 0.003 以下，所述高频为 1-20GHz；

优选地，绝缘电介质层在高频条件下的玻璃转化温度为 210℃以上，更优选为 210℃-230℃。

8、一种环氧树脂复合材料，其特征在于，所述环氧树脂复合材料由载体膜、介质层、覆盖膜三部分组成，其中所述介质层位于载体膜和覆盖膜中间形成三明治结构，所述介质层为权利要求 7 所述的绝缘电介质层；

优选地，载体膜材料聚合物薄膜材料或纸基膜材料，所述聚合物薄膜材料为聚酯薄膜(PET)、聚醚醚酮薄膜（PEEK）、聚醚酰亚胺薄膜（PEI）、聚酰亚胺薄膜（PI）、聚碳酸酯薄膜（PC）；所述纸基膜材料选自离型纸、淋膜纸；

优选地，载体膜材料厚度为 10 μm~300 μm；

优选地，覆盖膜材料选自聚合物薄膜材料；优选为聚酯薄膜(PET)、聚丙烯薄膜（OPP）、聚乙烯薄膜（PE）；

优选地，保护薄膜材料的厚度为 10 μm~300 μm；

优选地，介于载体膜和覆盖膜之间的绝缘聚合物复合物的厚度为 1 μm ~300 μm。

9、权利要求 8 所述的环氧树脂复合材料的制备方法，其特征在于，将权利要求 1-6 任一项所述的绝缘电介质浆料用搅拌机混合均匀，经过砂磨机分散后使用涂布机将分散的绝缘电介质浆料涂覆于载体膜表面，经溶剂烘干后与覆盖膜复合，形成权利要求 8 所述环氧树脂复合材料。

10、权利要求 7 所述的绝缘电介质层或权利要求 8 所述的环氧树脂复合材料在半导体电

子封装领域作为封装介质层中的用途；

优选地，所述半导体电子封装领域选自 FC-BGA 高密度封装基板、芯片再布线介质层、芯片塑封、芯片粘结、芯片凸点底部填充领域。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/116732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B3/44(2006.01)i;H01B3/30(2006.01)i

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)

IPC:H01B

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

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

CNTXT, ENTXTC, WPABSC, VEN, DWPI, CJFD, CNKI, 百度, BAIDU, 万方, WANFANG, 读秀, DUXIU, web of science: 深圳先进技术研究院, 罗遂斌, 于淑会, 于均益, 徐鹏鹏, 孙蓉, 绝缘, 介电, 电介质, 介电损耗, 半导体, 封装, 环氧树脂, 乙烯, 烯丙基, 不饱和, 烯基, 苯乙烯基, 聚合性, 反应性, 交联, 酚醛, 氰酸酯树脂, 活性酯, 三烯丙基, 三聚氰酸酯, 三羟甲基丙烷, 丙烯酸酯, 异氰酸酯, 聚氰酸酯, 三羟甲基丙烷三, TMPTA, TMPTM, TAIC, 过氧化二异丙苯, 双叔丁基过氧异丙基苯, 过氧化二苯甲酰, 过氧化, 酚醛树脂, 醇酸树脂, 丙烯酸树脂, 萜烯, 三明治, 载体膜, 覆盖膜, 保护膜, +alkenyl+, +allyl+, +styryl+, epoxy resin, Phenolic resin, +alkyd resin, +acrylic, +acrylate, terpene, Phenolic, cyanate ester, ester, polycyanate, isocyanate, trimethylolpropane, semiconductor, packaging, dielectric.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113088039 A (SHENZHEN NIUFEISI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 July 2021 (2021-07-09) description, embodiment 2	1-10
Y	CN 105400377 A (NANTONG MATERIAL ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE OF NANJING UNIVERSITY) 16 March 2016 (2016-03-16) description, paragraph 6	1-10
Y	CN 114369437 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS) 19 April 2022 (2022-04-19) description, paragraphs 28-32, 34-38, and 42	8-10
Y	CN 114891454 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS) 12 August 2022 (2022-08-12) description, paragraphs 7-9 and 19-29	8-10

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
27 April 2023	**06 May 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113956819 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS) 21 January 2022 (2022-01-21) description, paragraphs [0023]-[0035]	8-10
Y	CN 111806016 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 October 2020 (2020-10-23) description, paragraphs 6-14 and 21-26	8-10
A	CN 102643543 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 22 August 2012 (2012-08-22) entire document	1-10
A	CN 110511718 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 November 2019 (2019-11-29) entire document	1-10
A	CN 114479734 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS) 13 May 2022 (2022-05-13) entire document	1-10
A	CN 1618830 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 25 May 2005 (2005-05-25) entire document	1-10
A	JP 2001247654 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 11 September 2001 (2001-09-11) entire document	1-10
A	JP 2007146171 A (NIPPON KAYAKU K. K.) 14 June 2007 (2007-06-14) entire document	1-10
A	US 4173592 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD.) 06 November 1979 (1979-11-06) entire document	1-10
A	US 4771085 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13 September 1988 (1988-09-13) entire document	1-10
A	US 5397401 A (CANON K. K.) 14 March 1995 (1995-03-14) entire document	1-10
A	US 5910548 A (SHELL OIL CO.) 08 June 1999 (1999-06-08) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/116732

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113088039 A	09 July 2021	None	
CN 105400377 A	16 March 2016	CN 105400377 B	19 December 2017
CN 114369437 A	19 April 2022	None	
CN 114891454 A	12 August 2022	None	
CN 113956819 A	21 January 2022	None	
CN 111806016 A	23 October 2020	None	
CN 102643543 A	22 August 2012	CN 102643543 B	17 September 2014
CN 110511718 A	29 November 2019	CN 110511718 B	25 June 2021
CN 114479734 A	13 May 2022	None	
CN 1618830 A	25 May 2005	CN 1247652 C	29 March 2006
JP 2001247654 A	11 September 2001	JP 3957942 B2	15 August 2007
JP 2007146171 A	14 June 2007	None	
US 4173592 A	06 November 1979	DE 2818091 A1	16 November 1978
		DE 2818091 B2	09 August 1979
		DE 2818091 C3	10 April 1980
		JPS 53134087 A	22 November 1978
		JPS 553364 B2	24 January 1980
US 4771085 A	13 September 1988	None	
US 5397401 A	14 March 1995	DK 0578091 T3	31 May 1999
		AU 4157093 A	10 February 1994
		AU 659010 B2	04 May 1995
		DE 69320725 D1	08 October 1998
		DE 69320725 T2	01 April 1999
		KR 940006295 A	23 March 1994
		KR 970005152 B1	12 April 1997
		AT 170669 T	15 September 1998
		ES 2121900 T3	16 December 1998
		EP 0578091 A2	12 January 1994
		EP 0578091 A3	19 January 1994
		EP 0578091 B1	02 September 1998
US 5910548 A	08 June 1999	ZA 9503337 B	09 January 1996
		JPH 07292067 A	07 November 1995
		JP 3497560 B2	16 February 2004
		ZA 953337 B	09 January 1996
		AU 2522395 A	16 November 1995
		WO 9529472 A1	02 November 1995

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/116732

A. 主题的分类

H01B3/44(2006.01)i;H01B3/30(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT,ENTXTC,WPABSC,VEN,DWPI,CJFD,CNKI,百度,万方,读秀,web of science：深圳先进技术研究院，罗遂斌，于淑会，于均益，徐鹏鹏，孙蓉，绝缘，介电，电介质，介电损耗，半导体，封装，环氧树脂，乙烯，烯丙基，不饱和，烯基，苯乙烯基，聚合性，反应性，交联，酚醛，氰酸酯树脂，活性酯，三烯丙基，三聚氰酸酯，三羟甲基丙烷，丙烯酸酯，异氰酸酯，聚氰酸酯，三羟甲基丙烷三，TMPTA，TMPTM，TAIC，过氧化二异丙苯，双叔丁基过氧异丙基苯，过氧化二苯甲酰，过氧化，酚醛树脂，醇酸树脂，丙烯酸树脂，萜烯，三明治，载体膜，覆盖膜，保护膜，+alkenyl+，+allyl+，+styryl+，epoxy resin，Phenolic resin，+alkyd resin，+acrylic，+acrylate，terpene，Phenolic，cyanate ester，ester，polycyanate，isocyanate，trimethylolpropane，semiconductor，packaging，dielectric.

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 113088039 A (深圳市纽菲斯新材料科技有限公司) 2021年7月9日 (2021-07-09) 说明书实施例2	1-10
Y	CN 105400377 A (南通南京大学材料工程技术研究院) 2016年3月16日 (2016-03-16) 说明书第6段	1-10
Y	CN 114369437 A (深圳先进电子材料国际创新研究院) 2022年4月19日 (2022-04-19) 说明书第28-32,34-38,42段	8-10
Y	CN 114891454 A (深圳先进电子材料国际创新研究院) 2022年8月12日 (2022-08-12) 说明书第7-9,19-29段	8-10
Y	CN 113956819 A (深圳先进电子材料国际创新研究院) 2022年1月21日 (2022-01-21) 说明书第23-35段	8-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年4月27日	2023年5月6日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 王碧云 电话号码 (+86) 020-28957004

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/116732

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 111806016 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2020年10月23日 (2020 - 10 - 23) 说明书第6-14,21-26段	8-10
A	CN 102643543 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2012年8月22日 (2012 - 08 - 22) 全文	1-10
A	CN 110511718 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年11月29日 (2019 - 11 - 29) 全文	1-10
A	CN 114479734 A (深圳先进电子材料国际创新研究院) 2022年5月13日 (2022 - 05 - 13) 全文	1-10
A	CN 1618830 A (北京化工大学) 2005年5月25日 (2005 - 05 - 25) 全文	1-10
A	JP 2001247654 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 2001年9月11日 (2001 - 09 - 11) 全文	1-10
A	JP 2007146171 A (NIPPON KAYAKU KK) 2007年6月14日 (2007 - 06 - 14) 全文	1-10
A	US 4173592 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 1979年11月6日 (1979 - 11 - 06) 全文	1-10
A	US 4771085 A (DU PONT) 1988年9月13日 (1988 - 09 - 13) 全文	1-10
A	US 5397401 A (CANON KK) 1995年3月14日 (1995 - 03 - 14) 全文	1-10
A	US 5910548 A (SHELL OIL CO) 1999年6月8日 (1999 - 06 - 08) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/116732

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113088039	A	2021年7月9日	无			
CN	105400377	A	2016年3月16日	CN	105400377	B	2017年12月19日
CN	114369437	A	2022年4月19日	无			
CN	114891454	A	2022年8月12日	无			
CN	113956819	A	2022年1月21日	无			
CN	111806016	A	2020年10月23日	无			
CN	102643543	A	2012年8月22日	CN	102643543	B	2014年9月17日
CN	110511718	A	2019年11月29日	CN	110511718	B	2021年6月25日
CN	114479734	A	2022年5月13日	无			
CN	1618830	A	2005年5月25日	CN	1247652	C	2006年3月29日
JP	2001247654	A	2001年9月11日	JP	3957942	B2	2007年8月15日
JP	2007146171	A	2007年6月14日	无			
US	4173592	A	1979年11月6日	DE	2818091	A1	1978年11月16日
				DE	2818091	B2	1979年8月9日
				DE	2818091	C3	1980年4月10日
				JPS	53134087	A	1978年11月22日
				JPS	553364	B2	1980年1月24日
US	4771085	A	1988年9月13日	无			
US	5397401	A	1995年3月14日	DK	0578091	T3	1999年5月31日
				AU	4157093	A	1994年2月10日
				AU	659010	B2	1995年5月4日
				DE	69320725	D1	1998年10月8日
				DE	69320725	T2	1999年4月1日
				KR	940006295	A	1994年3月23日
				KR	970005152	B1	1997年4月12日
				AT	170669	T	1998年9月15日
				ES	2121900	T3	1998年12月16日
				EP	0578091	A2	1994年1月12日
				EP	0578091	A3	1994年1月19日
				EP	0578091	B1	1998年9月2日
US	5910548	A	1999年6月8日	ZA	9503337	B	1996年1月9日
				JPH	07292067	A	1995年11月7日
				JP	3497560	B2	2004年2月16日
				ZA	953337	B	1996年1月9日
				AU	2522395	A	1995年11月16日
				WO	9529472	A1	1995年11月2日