(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104345555 B
(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201410359511.2

(22)申请日 2014.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104345555 A

(43)申请公布日 2015.02.11

(30)优先权数据
2013-154949 2013.07.25 JP
2014-102808 2014.04.25 JP

(73)专利权人 山荣化学株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 高濑靖弘 花田和辉 北村和宪

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李英

(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/038(2006.01)
G03F 7/039(2006.01)
H01L 23/488(2006.01)
H01L 21/48(2006.01)

(56)对比文件
US 2008053572 A1,2008.03.06,
US 6420255 B1,2002.07.16,
CN 101821299 A,2010.09.01,
US 5863355 A,1999.01.26,
CN 102244041 A,2011.11.16,

审查员 王碧琛

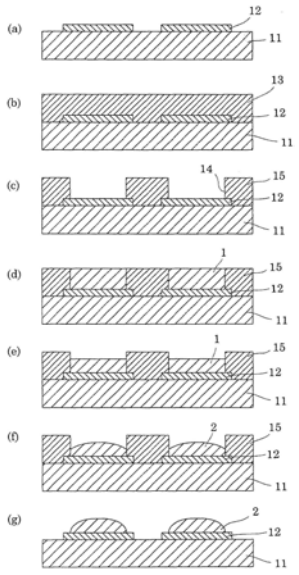
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称

焊料凸点形成用树脂组合物、焊料凸点形成方法和具备焊料凸点的构件

(57)摘要

本发明提供焊料凸点形成用树脂组合物，即使通过回流、烘焙等将基板暴露于高温的情况下也不阻碍抗蚀剂(干膜等)的去除性，并且焊料接合性优异。焊料凸点形成用树脂组合物，其特征在于，包含(A)酸值(mgKOH/g)为110以上的碱显像性热塑性树脂(其中，不饱和脂肪酸聚合物为酸值80以上)，(B)溶剂和(C)焊料粉末，并且不含活性剂。



CN 104345555 B

1.焊料凸点形成方法，其特征在于，所述焊料凸点形成方法使用焊料凸点形成用树脂组合物，所述焊料凸点形成用树脂组合物包含(A)常温下为固体的碱溶解性热塑性树、(B)溶剂、和(C)焊料粉末，并且不含活性剂，成分(A)为酸值为80～110的不饱和脂肪酸聚合物、酸值为110～220的一元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物、酸值为200～215的二元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物和酸值为140～220的松香改性树脂中的一种以上，

其中，在构件上设置具备开口部的抗蚀剂层以使构件的焊点在开口部露出，将所述焊料凸点形成用树脂组合物填充到开口部内，将成分(B)除去，将成分(C)加热熔融，将抗蚀剂层和成分(A)除去。

2.焊料凸点形成用树脂组合物，是在权利要求1所述的焊料凸点形成方法中使用的焊料凸点形成用树脂组合物，所述焊料凸点形成用树脂组合物包含(A)常温下为固体的碱溶解性热塑性树、(B)溶剂、和(C)焊料粉末，并且不含活性剂，成分(A)为酸值为80～110的不饱和脂肪酸聚合物、酸值为110～220的一元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物、酸值为200～215的二元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物和酸值为140～220的松香改性树脂中的一种以上。

3.构件，其具备采用权利要求1所述的焊料凸点形成方法形成的焊料凸点。

焊料凸点形成用树脂组合物、焊料凸点形成方法和具备焊料凸点的构件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在构件(配线基板、电子部件等)的焊点上形成焊料凸点的焊料凸点形成用树脂组合物、使用了该组合物的焊料凸点形成方法和具备采用该形成方法形成的焊料凸点的构件。

背景技术

[0002] 将用于半导体装置等的部件[LSI、WLP(Wafer Level Package)等]安装于印刷配线基板的情况下,一般进行焊接。例如,将部件倒装芯片(flip chip)安装于印刷配线基板的情况下,首先,在基板的安装用焊点表面印刷膏状焊料,通过回流和洗净,在焊点上形成焊料凸点。然后,使在该基板侧形成的焊料凸点与设置于部件侧的焊料凸点相互对向接触,熔融接合并一体化,从而进行部件的焊接。

[0003] 近年来,伴随着安装部件的高密度化,配线微细化,电极焊点也变得微细。因此,对于采用以往的焊料浸渍法、焊料糊剂印刷法形成的凸点,发生焊料量的波动引起的安装不良、邻接的电极间的焊料桥接。

[0004] 因此,作为替代这些焊料浸渍法、焊料糊剂印刷法的工法,提出了使用干膜的方法(参照专利文献1)。该方法中,使用了含有松香、活性剂的焊料糊剂。

[0005] 但是,上述方法中,通过回流、烘焙形成焊料凸点时,将干膜暴露于高温,其结果存在在焊料凸点附近产生干膜的除去残渣的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:特开2000-208911号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 本发明鉴于上述实际情况而完成,其目的在于提供即使通过回流、烘焙等将基板暴露于高温的情况下也不阻碍抗蚀剂(干膜等)的除去性并且焊料接合性优异的焊料凸点形成用树脂组合物。此外,其目的在于提供除了上述基本特性以外而且在凸点表面不产生树脂的除去残渣、也不发生焊料潜渗的焊料凸点形成用树脂组合物。

[0011] 此外,本发明的目的在于提供使用了这样的焊料凸点形成用树脂组合物的焊料凸点形成方法和具备采用该形成方法形成的焊料凸点的构件。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明人为了实现上述目的反复深入研究,结果认为干膜的除去残渣产生的原因和机理如下所述。即,使用了包含活性剂[例如卤化氢酸、有机酸(己二酸等)、有机胺(二乙胺等)、卤化氢酸·有机胺盐等)]的以往的焊料糊剂的情况下,如焊料凸点形成时的回流时、烘焙时那样暴露于高温时,活性剂与干膜中残存的双键发生加成反应。因此,干膜的碱

溶解性降低。其结果，认为干膜的除去残渣产生。

[0014] 因此，发现如果代替活性剂而使用具有酸性基团、在碱中溶解的热塑性树脂，则不阻碍干膜的去除性，而且酸性基团能够将焊料表面的氧化膜除去，因此即使不配合活性剂，也能形成焊料接合性优异的焊料凸点，而且对于配线基板、电子部件，腐蚀性极低等，从而完成本发明。

[0015] 即，本申请第1发明提供焊料凸点形成用树脂组合物，其特征在于，含有(A)酸值(mgKOH/g)为110以上的碱溶解性热塑性树脂(其中，不饱和脂肪酸聚合物中酸值为80以上，不饱和脂肪酸/脂肪族不饱和化合物共聚物中酸值为50以上)、(B)溶剂和(C)焊料粉末，并且不含活性剂。

[0016] 本申请第2发明提供本申请第1发明的焊料凸点形成用树脂组合物，其特征在于，成分(A)是酸值为80～110的不饱和脂肪酸聚合物、酸值为110～220的一元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物、酸值为200～215的二元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物和酸值为140～220的松香改性树脂内的一种以上。

[0017] 本申请第3发明提供焊料凸点形成方法，其特征在于，在构件上设置具备开口部的抗蚀剂层以使构件的焊点在开口部露出，将本申请第1发明或第2发明的焊料凸点形成用树脂组合物填充到开口部内，将成分(B)除去，将成分(C)加热熔融，将抗蚀剂层和成分(A)除去。

[0018] 本申请第4发明提供本申请第1发明或第2发明的焊料凸点形成用树脂组合物，其在本申请第3发明的焊料凸点形成方法中使用。

[0019] 本申请第5发明提供构件，其具备采用本申请第3发明的焊料凸点形成方法形成的焊料凸点。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明，能够提供即使通过回流、烘焙等将基板暴露于高温的情况下也不阻碍抗蚀剂(干膜等)的去除性并且焊料接合性也优异的焊料凸点形成用树脂组合物。此外，能够提供除了上述基本特性以外还在凸点表面不产生树脂的除去残渣、也不产生焊料潜渗的焊料凸点形成用树脂组合物。

[0022] 此外，本发明能够提供使用这样的焊料凸点形成用树脂组合物的焊料凸点形成方法和具备采用该形成方法形成的焊料凸点的构件。

附图说明

[0023] 图1为表示本发明的焊料安装基板的制造方法的一个实例的图。

[0024] 图2为表示本发明的焊料安装基板的制造方法中使用的负型掩模的一个实例的图。

[0025] 图3为表示本发明的焊料安装基板的制造方法的回流条件的一个实例的图。

[0026] 图4为表示实施例15涉及的焊料安装基板的回流后(a)和干膜除去后(b)的照片的图。

[0027] 图5为表示比较例3涉及的焊料安装基板的回流后(a)和干膜除去后(b)的各照片的图。

[0028] 图6为表示实施例10涉及的焊料安装基板的回流后(a)和干膜除去后(b)的各照片

的图。

具体实施方式

[0029] 以下基于最佳的实施方式，使用图1对本发明涉及的焊料凸点形成方法详细说明。

[0030] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物，其特征在于，含有(A)酸值为110以上的碱显像性热塑性树脂(其中，在碱溶解性热塑性树脂内，不饱和脂肪酸聚合物的酸值为80以上，不饱和脂肪酸/脂肪族不饱和化合物共聚物的酸值为50以上)、(B)溶剂和(C)焊料粉末，并且不含活性剂。

[0031] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物中，作为碱显像性热塑性树脂(A)，可列举例如具有酸性基团(具体地，羧酸基、磺酸基、磷酸基等的一种以上)的、在碱显像液中可溶性的热塑性树脂。作为碱显像液，可列举弱碱显像液(碳酸钠水溶液等)、强碱显像液(四甲基氢氧化铵水溶液等)。

[0032] 具体地，作为成分(A)，可列举由包含不饱和脂肪酸的聚合性单体制备的聚合物。作为不饱和脂肪酸，可列举例如一元不饱和脂肪酸[具体地，(甲基)丙烯酸(丙烯酸和/或甲基丙烯酸)、巴豆酸等]、和多元不饱和脂肪酸[具体地，二元不饱和脂肪酸(马来酸、富马酸和它们的酸酐等)]，能够使用它们中的一种以上。

[0033] 作为这样的成分(A)，可列举不具有芳香环的成分和具有芳香环的成分等。作为不具有芳香环的成分，可列举例如只由不饱和脂肪酸制备的聚合物(也称为“不饱和脂肪酸聚合物”。)、以及不饱和脂肪酸和其他脂肪族不饱和化合物[(甲基)丙烯酸烷基酯等]的共聚物(也称为“不饱和脂肪酸/脂肪族不饱和化合物共聚物”。)等。具体地，作为不饱和脂肪酸聚合物，可列举(甲基)丙烯酸树脂等，能够使用它们中的一种以上。作为不饱和脂肪酸/脂肪族不饱和化合物共聚物，可列举(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸乙酯共聚物树脂等，能够使用它们中的一种以上。

[0034] 作为具有芳香环的成分，可列举例如由不饱和脂肪酸和芳香族不饱和化合物制备的共聚物等。作为芳香族不饱和化合物，具体地，可列举苯乙烯类(苯乙烯、α-甲基苯乙烯等)等，能够使用它们中的一种以上。作为上述具有芳香环的共聚物，具体地，可列举一元不饱和脂肪酸或二元不饱和脂肪酸和芳香族不饱和化合物的共聚物(也分别称为“一元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物”和“二元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物”。)等。具体地，作为一元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物，可列举丙烯酸/苯乙烯共聚树脂等，能够使用它们中的一种以上。作为二元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物，可列举马来酸-苯乙烯共聚树脂等，能够使用它们中的一种以上。

[0035] 此外，作为成分(A)，能够使用松香改性树脂。作为松香改性树脂，可列举例如用不饱和脂肪酸改性的树脂、加氢系的树脂等。更具体地，作为松香改性树脂，可列举通过在松香中添加二元不饱和脂肪酸，加入多元醇，在高温下酯化的产物(松香改性马来酸树脂等)；使甲酚型酚醛树脂与松香加成，与多元醇酯化而得到的产物(松香改性酚醛树脂)；使在碱催化剂存在下将松香和EO(环氧乙烷)高温加热而得到的单酯体作为成分的产物(松香的POE酯化物)等。

[0036] 作为成分(A)，能够上述任一种以上。

[0037] 成分(A)的酸值(mgKOH/g)为110以上。不过，在成分(A)内，对于不饱和脂肪酸聚合

物，酸值为80以上，不饱和脂肪酸/脂肪族不饱和化合物共聚物的酸值为50以上。如果酸值过小，则抗蚀剂层的除去变得不完全，具有产生抗蚀剂层的除去残渣(即，抗蚀剂去除性降低)的可能性，此外，具有活性剂功能(例如，焊料凸点的焊料接合性)变得不充分的可能性。此外，成分(A)优选酸值250以下(特别为220以下)。如果酸值过大，则有发生特别是高湿度环境下的腐蚀作用(即，耐腐蚀性降低)的可能性。

[0038] 更优选地，对于酸值，不饱和脂肪酸聚合物为80～115(特别地80～110、尤其是85～105)，不饱和脂肪酸/脂肪族不饱和化合物共聚物为50～100(特别地65～85、尤其是70～80)，一元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物为110～230(特别地110～220、尤其是130～200)，二元不饱和脂肪酸/芳香族不饱和化合物共聚物为190～220(特别地200～215、尤其是205～215)，松香改性树脂为130～250(特别地140～220、尤其是150～200)。如果酸值过小，则有在形成的焊料凸点的表面产生成分(A)的除去残渣(即，树脂去除性降低)的可能性。相反，如果酸值过大，则容易发生在采用回流、烘焙的焊料凸点形成时发生抗蚀剂层的剥离、焊料进入抗蚀剂层下的所谓“焊料潜渗”。

[0039] 成分(A)优选常温下为固体(特别地，软化点50℃以上)。如果软化点过低，在溶剂除去后的组合物中产生粘着性或压粘性，具有处理上的不利情形、异物附着等处理性降低的可能性。

[0040] 此外，成分(A)的软化点优选150℃以下(特别地130℃以下、尤其是100℃以下)。如果软化点过高，后述的焊料粉末(C)的加热熔融时，熔融粘度升高，有阻碍焊料微粒熔融而成为一体(即，微粒合一性降低)的可能性。

[0041] 成分(A)的重均分子量优选15,000以下(特别地1,000～10,000)。如果重均分子量超过15,000，焊料凸点形成用树脂组合物的粘度过度升高，其结果，有在后述的开口部内的树脂组合物的填充变得困难(即，填充性下降)的可能性。

[0042] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物中，溶剂(B)为将成分(A)溶解的物质。如后所述，通过刮平等将焊料凸点形成用树脂组合物填充于开口部后，将成分(B)通过加热等干燥除去。因此，填充物的体积只减少成分(B)的体积部分。其结果，填充物的高度比抗蚀剂层的高度还要低。这样，狭小间距的焊料凸点的形成中也能够防止邻接的电极间的焊料桥接。

[0043] 作为成分(B)，可列举沸点为150～250℃的成分。考虑对于健康、自然环境的影响，优选例如二甘醇醚系溶剂(具体地，二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、一缩二丙二醇单甲醚、一缩二丙二醇单乙醚、一缩二丙二醇单丁醚、一缩二丙二醇单甲醚乙酸酯、一缩二丙二醇单乙醚乙酸酯、一缩二丙二醇单丁醚乙酸酯等)，能够使用它们中的一种以上。

[0044] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物中，作为焊料粉末(C)，优选例如含有90重量％以上(特别地95重量％以上)的锡(Sn)的焊料的微粒、和/或含有50重量％以上(特别地55重量％以上)铋(Bi)的焊料的微粒。焊料粉末中可含有其他金属(铜、银等)，优选无铅焊料。

[0045] 焊料微粒的粒径优选平均粒径(D50)为10μm以下(最大粒径20μm以下)，特别优选5μm以下(最大粒径10μm以下)。平均粒径、最大粒径的测定采用激光衍射法(JIS Z8825-1)。

[0046] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物中，此外，作为添加剂，可配合消泡剂、

流平剂、粘度调节剂等。

[0047] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物中，没有配合活性剂。此外，优选也没有配合松香。如果配合活性剂、松香，有使抗蚀剂去除性降低的可能性，此外，在配线基板、电子部件上残存的情况下，有成为腐蚀原因的可能性。

[0048] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物的配合组成中，成分(A)～(C)的配合比例(质量比)优选成分(A)/成分(B)＝20/80～80/20、[成分(A)+成分(B)]/成分(C)＝5/95～30/70。此外，成分(C)的含量优选80重量％以上，特别优选90重量％以上，尤其是95重量％以上。

[0049] 本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物的粘度(Pa·s)优选10～1,000，特别优选50～800，尤其是100～500。粘度采用JISK7717-2。如果粘度过低，一旦填充于开口部的树脂组合物有向开口部外流出的可能性。相反，如果粘度过高，则有向开口部的填充变得困难，或者填充物产生粘着性，异物附着等处理性下降等的可能性。

[0050] 以下基于最佳的实施方式，使用图1对本发明涉及的焊料凸点形成方法详细说明。

[0051] 本发明涉及的焊料凸点形成方法，其特征在于，在构件上设置具备开口部的抗蚀剂层以使构件的焊点在开口部露出，将上述焊料凸点形成用树脂组合物填充于开口部内，将成分(B)除去，将成分(C)加热熔融，将抗蚀剂层和成分(A)除去。

[0052] 本发明涉及的焊料凸点形成方法中，首先，在构件上设置具备开口部的抗蚀剂层以使构件的焊点在开口部露出。

[0053] 抗蚀剂层，只要是在后工序中能够从构件除去(溶解除去、剥离等)的材质即可。可列举例如能用碱显像液溶解除去的材质，具体为回流抗蚀剂等。抗蚀剂层的层厚为例如30～300μm。如果抗蚀剂层过薄，有时发生焊料桥接，相反如果过厚，有开口部的空气没有被排出、焊料凸点形成用树脂组合物的填充变得不稳定的可能性。

[0054] 作为构件，为部件、物品，此外，只要具有焊点，也包含任何有形物，典型地，可列举部件(配线基板、电子部件等)。

[0055] 作为焊点，可列举例如电极焊点等。对于焊点，只要焊点的至少一部分的区域在开口部露出即可。

[0056] 作为设置具备开口部的抗蚀剂层的方法，可列举经由负型掩模进行曝光和显像的方法。即，在具备焊点的构件上层叠活性能量线固化性树脂层。然后，经由以将焊点正上方遮蔽的方式进行图案化的负型掩模，将活性能量线全面照射到层叠树脂层，使其曝光固化。另一方面，通过碱显像将未曝光部(即，位于焊点正上方的部位的层叠树脂层)除去。这样，在构件上形成焊点在开口部露出的固化抗蚀剂层。

[0057] 作为活性能量线，可列举光(UV等)。

[0058] 更具体地，如图1(a)中所示，准备配线基板(或电子部件；以下为配线基板。)11。配线基板11具备电极焊点12。为了将这样的配线基板11的电极焊点12覆盖，如图1(b)中所示，被覆活性能量线固化性树脂层13。被覆树脂层13能够通过例如将活性能量线固化性干膜层叠于配线基板11，或者将活性能量线固化性树脂墨印刷、涂布于配线基板11而形成。

[0059] 接下来，如图1(c)中所示，经由未图示的负型掩模，对被覆树脂层13全面照射活性能量线，曝光固化。将未曝光部用例如弱碱溶液(碳酸钠水溶液)除去。这样，在配线基板11上形成具备与电极焊点12相通的开口部14的固化抗蚀剂层15。

[0060] 此外，经由正型掩模进行曝光、显像的方法也能应用。即，在具备焊点的构件上层叠活性能量线溶解性树脂层。然后，经由以使焊点正上方透光的方式进行图案化的正型掩模，将活性能量线全面照射于层叠树脂层。然后，将曝光部(即，位于焊点正上方的部位的层叠树脂层)通过碱显像除去。这样，在构件上形成焊点在开口部中露出的抗蚀剂层。

[0061] 作为设置具备开口部的抗蚀剂层的另外的方法，首先，与上述同样地，如图1(b)中所示，层叠抗蚀剂层以将配线基板11的电极焊点12覆盖。抗蚀剂层可不具有固化性。而后，通过采用激光器、钻头等将位于焊点正上方的部位的抗蚀剂层开孔而形成开口。这样，在构件上形成焊点在开口部露出的抗蚀剂层。

[0062] 作为设置具备开口部的抗蚀剂层的另外的方法，首先，预先将抗蚀剂膜的成为焊点正上方的预定的部位开孔，在抗蚀剂膜形成开口部。抗蚀剂膜可不具有固化性。而后，将该抗蚀剂膜对准位置以使开口部到达焊点正上方，在构件上被覆(贴合等)。这样，在构件上形成焊点在开口部露出的抗蚀剂层。

[0063] 接下来，将本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物填充到开口部内。例如，如图1(d)中所示，在固化抗蚀剂层15的开口部14内优选地刮平填充本发明涉及的焊料凸点形成用树脂组合物1。

[0064] 接下来，将(填充树脂组合物1中的)成分(B)除去。例如，如图1(e)中所示，将焊料凸点形成用树脂组合物1干燥，将溶剂除去。干燥能够通过例如80～150℃、10～120分钟的加热进行。由此，开口部14内的填充树脂组合物的体积收缩。

[0065] 接下来，将(填充树脂组合物中的)成分(C)加热熔融[图1(f)]。加热熔融条件可以是例如180～300℃、0.1～1分钟。然后，将该熔融物冷却、固化，形成焊料凸点。

[0066] 接下来，将抗蚀剂层和(填充树脂组合物中的)成分(A)除去。成分(A)由于比重比焊料粉末轻，因此通常附着于焊料凸点表面。抗蚀剂层和成分(A)的除去可同时进行，也可(不按顺序)是逐次进行。例如，通过浸渍于强碱溶液(四甲基氢氧化铵水溶液等)等，从配线基板11和焊料凸点2将固化抗蚀剂层15和成分(A)同时除去[图1(g)]。这样，制造在电极焊点12上具备焊料凸点2的构件(配线基板11)。

[0067] [实施例]

[0068] 以下通过实施例对本发明具体地说明。

[0069] ＜焊料凸点形成用树脂组合物的制备＞

[0070] •各实施例1～18和比较例1～5

[0071] 按照表1、2中所示的配合组成，制备焊料凸点形成用树脂组合物(各实施例1～18和比较例1～5)。

[0072] ＜具备焊料凸点的配线基板的制造＞

[0073] 将覆铜层叠板用稀硫酸洗净，水洗并干燥，将产物用作配线基板。在该配线基板上层叠干膜(紫外线固化性树脂层、日立化成工业制、“HM4035”、膜厚40μm)。

[0074] 然后，在该干膜上载置图2中所示的掩模图案[黑色圆点(遮光部)径30μm、间距50μm、黑色圆点数110个]的负型掩模，用曝光机(オーク制作所制、“EXM-1021”)全面照射紫外线(100mJ/cm^2)，然后将负型掩模剥离。

[0075] 然后，对该配线基板用弱碱性显像液(1wt％碳酸钠水溶液)喷雾(60秒钟)，将干膜的非曝光部显像除去。这样，在配线基板上形成了具备(覆于层叠板的)铜箔层(相当于焊

点)露出的开口部的抗蚀剂层。

[0076] 然后,在该开口部内用刮板刮平填充焊料凸点形成用树脂组合物(各实施例1～18和比较例1～5)。

[0077] 然后,将该配线基板加热(100℃、60分钟),将溶剂干燥除去。其结果,开口部内的填充物的体积收缩,填充物的高度比周围的抗蚀剂层的高度低。

[0078] 然后,将该配线基板在图3的温度条件下通入回流装置(マルコム制"RDT-250C"),形成了焊料凸点。

[0079] 然后,将该配线基板浸渍于强碱性显像液(5wt%四甲基氢氧化铵水溶液)中(50℃、10分钟),将抗蚀剂层和焊料凸点形成用树脂组合物中的树脂成分除去。这样制造得到具备焊料凸点的配线基板。

[0080] ＜各种评价试验＞

[0081] 按照下述的3等级评价标准,判断相当于哪一评价等级,对各种性能进行了评价。将评价结果示于表1、2。

[0082] (抗蚀剂去除性)

[0083] 干膜除去后,在暗室中照射黑光,通过目视评价配线基板上的干膜的去除性。

[0084] "○":无除去残渣。

[0085] "△":在开口部周边,稍微有除去残渣。

[0086] "×":在开口部周边,有相当量的除去残渣。

[0087] (焊料接合性)

[0088] 焊料接合性的评价方法是采用20倍的显微镜,通过目视评价凸点部分的断面。

[0089] "○":全部的焊料球一体化。

[0090] "△":一部分的焊料球没有一体化。

[0091] "×":焊料没有熔融。

[0092] (树脂去除性)

[0093] 树脂成分(A)的去除性的评价方法是在暗室中照射黑光,通过目视评价。

[0094] "○":在焊料表面无树脂的除去残渣。

[0095] "△":在焊料表面稍微有除去残渣。

[0096] "×":在焊料表面全体有除去残渣。

[0097] (防焊料潜渗性)

[0098] 通过目视评价在被干膜覆盖的部分是否有焊料的潜渗。

[0099] "○":无焊料的潜渗。

[0100] "△":稍微有焊料潜渗。

[0101] "×":有相当量的焊料潜渗。

[0102] (处理性)

[0103] 处理性的评价方法是使用旋转粘度计(东机产业制、"RE-215U")测定树脂组合物的粘度(Pa·s)。

[0104] "○":100～500。

[0105] "△":10～100或500～1000。

[0106] "×":小于10或超过1000。

[0107] (微粒合一性)

[0108] 微粒合一性的评价方法是采用20倍的显微镜对凸点部分的表面通过目视评价。

[0109] “○”:焊料微粒熔融,焊料凸点表面成为均一的凸状。

[0110] “△”:焊料粒子中有未熔融的焊料粒子,焊料凸点表面成为不均一的凸状。

[0111] “×”:大量的焊料粒子为未熔融,凸点表面粗糙。

[0112] (填充性)

[0113] 填充性的评价方法是代替覆铜层叠板而使用厚3mm的玻璃板,刮平填充后,从玻璃面使用10倍的放大镜,目视观察。

[0114] “○”:在成为开口部的底的玻璃面侧,无气泡的残存。

[0115] “△”:在成为开口部的底的玻璃面侧,有10μm以内的气泡(开口部的直径的1/3以下)。

[0116] “×”:在成为开口部的底的玻璃面侧,有15μm以上的气泡(开口部的直径的1/2以上)。

[0117] (耐腐蚀性)

[0118] 焊料凸点形成后,不进行干膜和(焊料凸点形成用树脂组合物中的)热塑性树脂成分的除去,放置24小时(85℃、85%RH环境)。然后,在5wt%四甲基氢氧化铵水溶液(50℃)中浸渍10分钟,将干膜和热塑性树脂成分除去。然后,目视观察焊料凸点部。

[0119] “○”:在凸点处完全没有产生锈。

[0120] “△”:在凸点周围,略微有铜生成绿色的锈。

[0121] “×”:凸点周围全体的铜生成绿色的锈。

[0122] 【表1】

[0123]

表1

配合组成	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
树脂种类	AA树脂	AA树脂	AA树脂	AS树脂	AS树脂	AS树脂	AS树脂[4]	AS树脂	AS树脂[5]	AS树脂[6]	AS树脂[7]
酸值(mgKOH/g)	104	106	110	116	137	195	200	213	215	235	240
软化点(℃)	52	91	133	52	101	70	85	73	60	57	102
重均分子量	—	—	20000	—	—	10000	8500	12500	3900	1600	15500
(质量份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
溶剂[1](质量份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
焊料粉末[2](质量份)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
活性剂[3](质量份)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
抗蚀剂去除性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焊料接合性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
树脂去除性	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○	○
防焊料潜渗性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	△	△
处理性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
微粒合一性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
充填性	—	—	△	—	—	○	○	○	○	○	△
耐腐蚀性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0124]

【表 2】

表2

配合组成	实施例								比较例				
	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4	5
树脂种类	MS树脂	MS树脂	MS树脂	松香改性树脂[8]	松香改性树脂[9]	松香改性树脂[10]	松香改性树脂[11]	聚酯树脂[12]	AA树脂[13]	AS树脂[14]	松香	AA树脂
酸值(mgKOH/g)	196	213	285	135	150	200	240	0	74	108	—	104
软化点(℃)	83	77	—	130	90	140	130	—	65	60	—	52
重均分子量	12000	12000	—	3000	3000	1000	—	—	10000	4600	—	—
(质量份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5
溶剂[1](质量份)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
焊料粉末[2](质量份)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
活性剂[3](质量份)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
抗蚀剂去除性	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×	×
焊料接合性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
树脂去除性	△	—	○	△	○	○	○	×	△	△	—	—
防焊料潜渗性	○	○	△	○	○	○	△	○	○	○	—	—
处理性	○	○	—	○	○	○	○	—	○	○	—	—
微粒合一性	○	○	—	○	○	△	○	—	○	○	—	—
无残性	○	○	—	—	—	○	—	—	○	○	—	—
耐腐蚀性	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○	—	×

[0125] 表中、“AA树脂”为丙烯酸树脂，“AS树脂”为丙烯酸/苯乙烯共聚树脂，“MS树脂”为马来酸/苯乙烯共聚树脂。

[0126] 表中，1)协和发酵ケミカル(株)制、“アーコソルブDPM”、一缩二丙二醇单乙醚。

[0127] 表中，2)锡96.5重量％、铜3.0重量％、银0.5重量％的无铅焊料粉末(平均粒径5μm)。

[0128] 表中，3)二乙胺·HBr盐。

[0129] 表中，4)东亚合成(株)制、“アルフォンUC-3910”。

[0130] 表中，5)BASF制、“JONCRYL 680”。

[0131] 表中，6)BASF制、“JONCRYL 682”。

[0132] 表中，7)东亚合成(株)制、“アルフォンUC-3920”。

[0133] 表中，8)ハリマ化成(株)制、“ハリエスターMSR-4”、马来酸改性松香。

[0134] 表中，9)ハリマ化成(株)制、“ハリタックFG-90”。

[0135] 表中，10)荒川化学(株)制、“マルキード31”、马来酸化松香。

[0136] 表中，11)荒川化学(株)制、“淡色ロジンKE-604”、酸改性超炎色加氢系松香。

[0137] 表中，12)东洋纺(株)制、“バイロンGK-250”、芳香族系聚酯树脂。

[0138] 表中，13)东亚合成(株)制、“アルフォンUC-3000”。

[0139] 表中，14)东亚合成(株)制、“アルフォンUC-3900”。

[0140] 由表中所示的结果可知以下的内容。

[0141] 使用了碱溶解性树脂的情况下，与其树脂结构无关，能够发挥良好的基本特性(抗蚀剂去除性、焊料接合性)(实施例1～18)。另一方面，使用了非碱显像性树脂的情况下，不能发挥良好的基本特性(比较例1)。

[0142] 碱溶解性树脂的酸值为规定值以上的情况下，能够发挥良好的抗蚀剂去除性(实施例1～18)。图4中示出实施例15中的、回流后和干膜除去后的各照片(a)和(b)。如其中所示那样，树脂的酸值为规定值以上的情况下，干膜的除去后也没有观察到残渣。另一方面，碱溶解性树脂的酸值不到规定值的情况下，不能发挥良好的抗蚀剂去除性(比较例2、3)。图5中示出比较例3中的、回流后和干膜除去后的各照片(a)和(b)。如其中所示那样，树脂的酸值不到规定值的情况下，干膜除去后观察到残渣。

[0143] 使用了松香或活性剂的情况下，判明不能发挥良好的抗蚀剂去除性(比较例4、5)。

[0144] 碱溶解性树脂的各树脂种类中，酸值过大的情形(实施例3、10、11、14、18)下，可知干膜的密合性下降，焊料潜渗到干膜下。图6示出实施例10中的回流后和干膜除去后的各照片(a)和(b)。如图6中所示，例如对于AS树脂，使用了酸值过大的树脂(实施例10和11)的情形下，回流后和干膜除去后观察到焊料潜渗。另一方面，各树脂种类中，酸值不过大的情形(上述以外的实施例)下，如图4中所示那样，可知对干膜的密合性完全没有影响，而且也不存在焊料潜渗到干膜下，能够形成良好的焊料凸点。

[0145] 附图标记的说明

[0146] 1 凸点形成用树脂组合物

[0147] 2 凸点

[0148] 11 配线基板

[0149] 12 电极焊点

[0150] 13 活性能量线固化性树脂层

[0151] 14 开口部

[0152] 15 固化抗蚀剂层

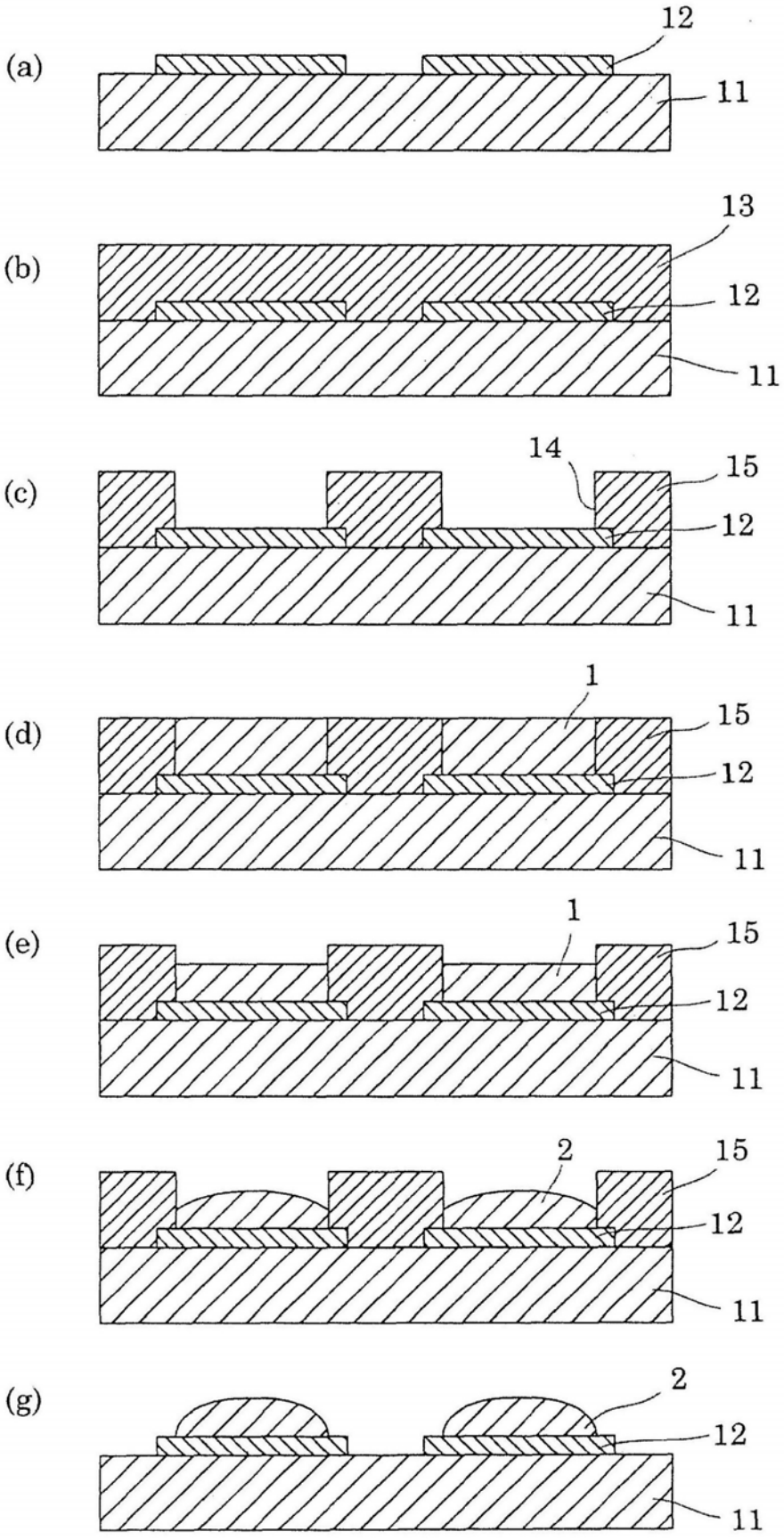

(a)
12
11
(b)
13
12
11
(c)
14
15
12
11
(d)
1
15
12
11
(e)
1
15
12
11
(f)
2
15
12
11
(g)
2
12
11

图1

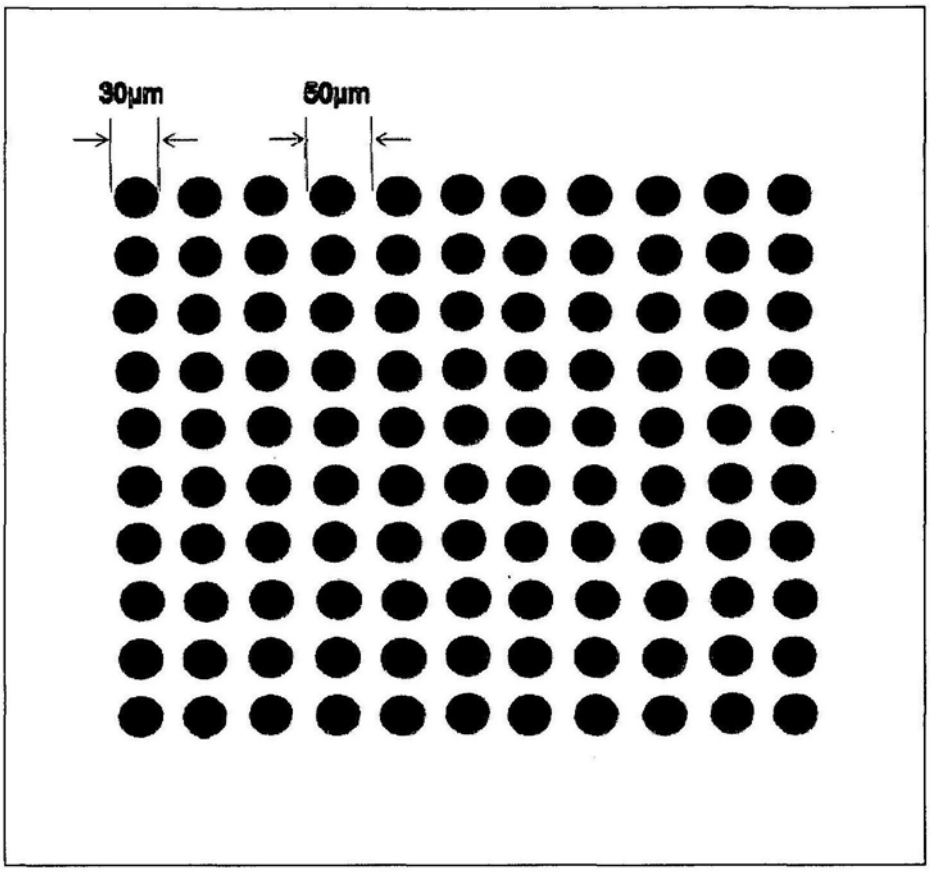

30μm
50μm

图2

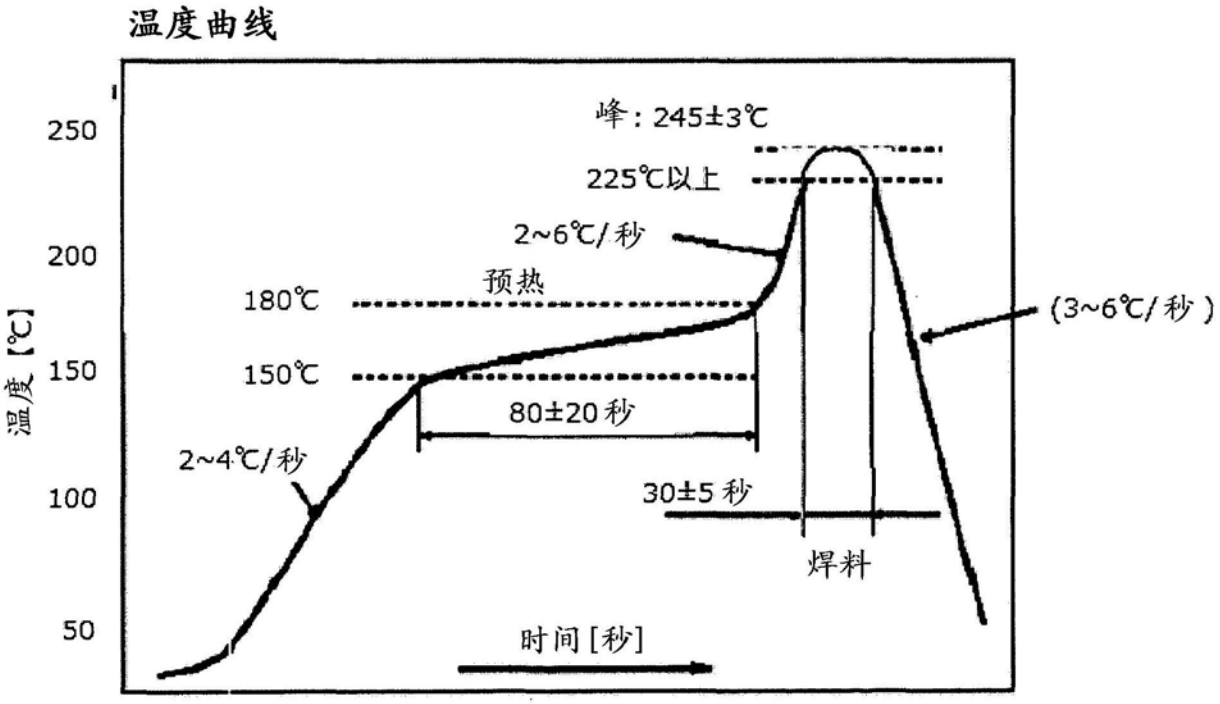
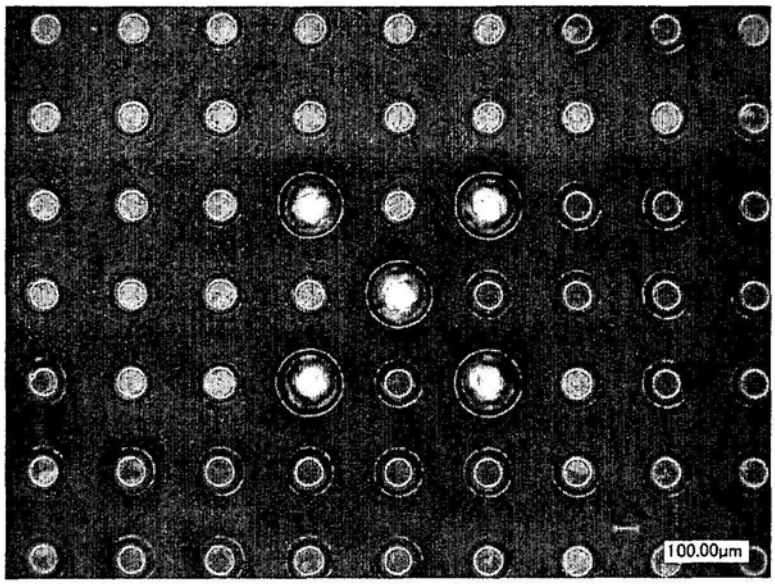

温度曲线
250
200
150
100
50
温度[℃]
峰：245±3℃
225℃以上
2~6℃/秒
预热
180℃
150℃
80±20秒
2~4℃/秒
30±5秒
焊料
(3~6℃/秒)
时间[秒]

图3

（a）



（b）

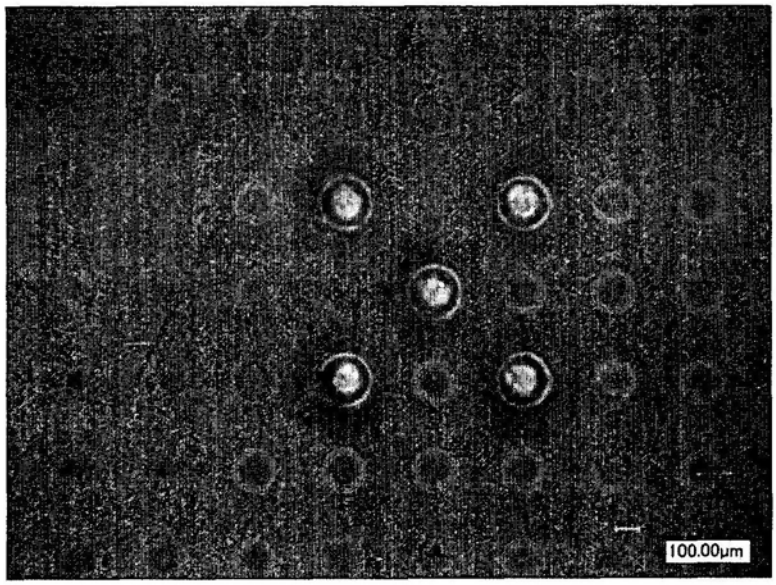
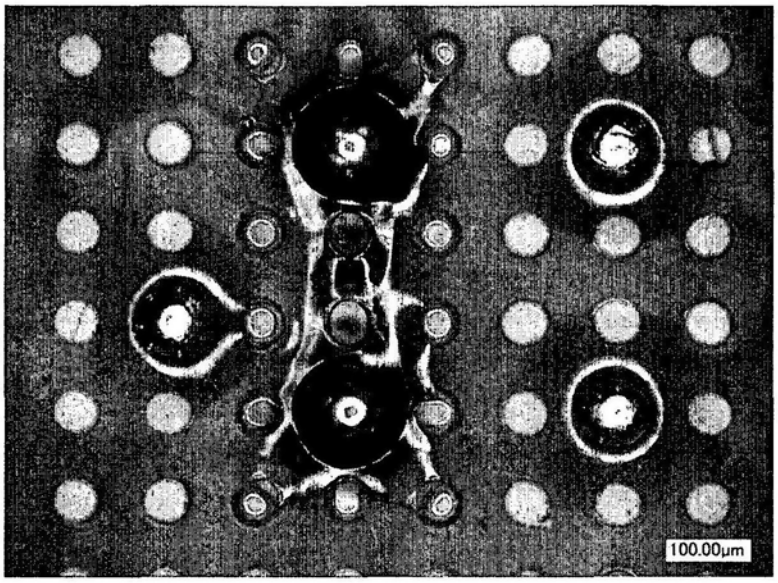


图4

（a）



（b）

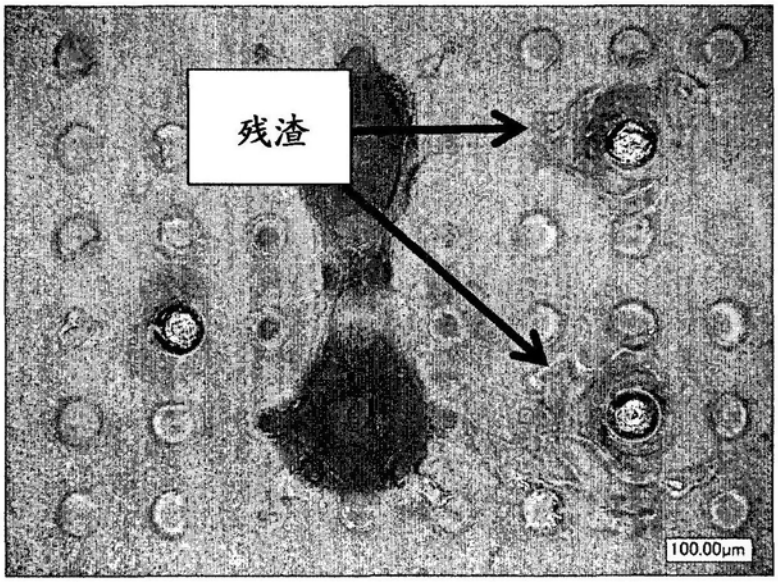
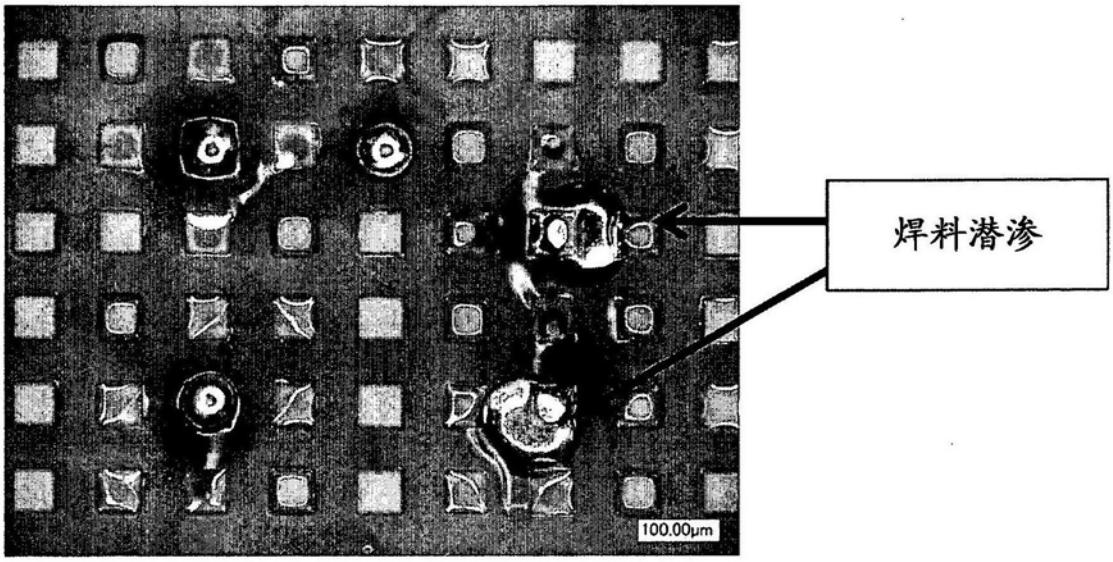


图5

（a）



（b）

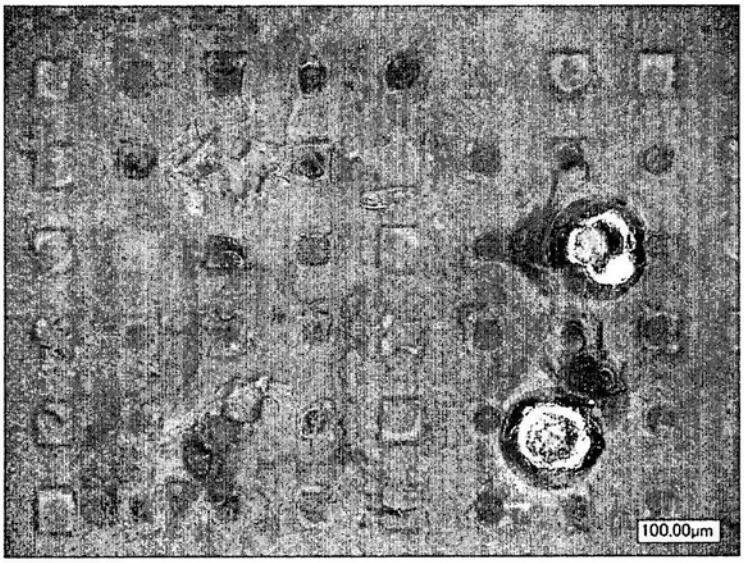


图6