



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201700565 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：105110527

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(51) Int. Cl. :

C08J5/24 (2006.01)

C08J5/04 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08K5/3415 (2006.01)

C08K5/357 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

C08K7/14 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

H01L23/12 (2006.01)

(30) 優先權：2015/04/03 日本

2015-076546

(71) 申請人：住友電木股份有限公司 (日本) SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：大東範行 OHIGASHI, NORIYUKI (JP)；橘賢也 TACHIBANA, KENYA (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 65 頁

(54) 名稱

預浸體、樹脂基板、金屬覆蓋積層板、印刷佈線基板及半導體裝置

PREPREG, RESIN SUBSTRATE, METAL CLAD LAMINATED BOARD, PRINTED WIRING BOARD AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57) 摘要

本發明之預浸體係將熱硬化性樹脂組成物含浸於纖維基材而成者。而且，對於將該預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物，進行了熱機械分析測定時，硬化物面內方向在 150°C 至 250°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_2 相對於在 50°C 至 150°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_1 的比 (α_2/α_1) 為 0.7 以上且 2.0 以下，且平均線膨脹係數 α_2 為 8.0 ppm/°C 以下。

A prepreg of the present invention is formed by impregnating a thermosetting resin composition into a fiber base material. When a thermomechanical analysis measurement is performed on a cured product obtained by heating the prepreg at 230°C for 2 hours, a ratio " α_2 "/" α_1 " of a mean coefficient of linear expansion " α_2 " of the cured product in an in-plane direction thereof calculated within 150 to 250 °C to a mean coefficient of linear expansion " α_1 " of the cured product in the in-plane direction thereof calculated within 50 to 150°C is in the range of 0.7 to 2.0, and the mean coefficient of linear expansion " α_2 " is 8.0 ppm/°C or less.

201700565

發明摘要

※ 申請案號：105110527

※ 申請日：105/04/01

※ IPC 分類：

C08J5/24(2006.01)
 C08J5/04(2006.01)
 C08L63/00(2006.01)
 C08K5/3415(2006.01)
 C08K5/357(2006.01)
 C08K3/00(2006.01)
 C08K7/14(2006.01)
 B32B15/08(2006.01)
 H05K1/03(2006.01)
 H01L23/12(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

預浸體、樹脂基板、金屬覆蓋積層板、印刷佈線基板及半導體裝置 /PREPREG, RESIN SUBSTRATE, METAL CLAD LAMINATED BOARD, PRINTED WIRING BOARD AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

本發明之預浸體係將熱硬化性樹脂組成物含浸於纖維基材而成者。而且，對於將該預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物，進行了熱機械分析測定時，硬化物面內方向在 150°C 至 250°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_2 相對於在 50°C 至 150°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_1 的比(α_2/α_1)為 0.7 以上且 2.0 以下，且平均線膨脹係數 α_2 為 8.0ppm/°C 以下。

【英文】

A prepreg of the present invention is formed by impregnating a thermosetting resin composition into a fiber base material. When a thermomechanical analysis measurement is performed on a cured product obtained by heating the prepreg at 230°C for 2 hours, a ratio " α_2 "/" α_1 " of a mean coefficient of linear expansion " α_2 " of the cured product in an in-plane direction thereof calculated within 150 to 250 °C to a mean coefficient of linear expansion " α_1 " of the cured product in the in-plane direction thereof calculated within 50 to 150°C is in the range of 0.7 to 2.0, and the mean coefficient of linear expansion " α_2 " is 8.0 ppm/°C or less.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

預浸體、樹脂基板、金屬覆蓋積層板、印刷佈線基板及半導體裝置 /PREPREG, RESIN SUBSTRATE, METAL CLAD LAMINATED BOARD, PRINTED WIRING BOARD AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】本發明係關於預浸體、樹脂基板、金屬覆蓋積層板、印刷佈線基板及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】近年來隨著電子機器之高機能化的要求，正進行電子零件之高密度積體化及高密度安裝化。又，由於電子零件之高密度積體化及高密度安裝化，使用於此等電子機器之半導體裝置的小型化急速進展。而且，對於半導體裝置所使用之印刷佈線基板係要求高密度且微細的電路。

作為形成微細電路之方法，提案有 SAP(半加成製程)法。SAP法係對絕緣層表面施行粗化處理，於上述絕緣層表面上形成成為基底的無電解金屬鍍覆膜。接著，藉由抗鍍劑保護非電路形成部，藉由電鍍進行電路形成部的銅之增厚。接著，去除抗鍍劑，其後，將上述電路形成部以外之無解金屬鍍覆層藉快速蝕刻予以去除，而於絕緣層上形成電路。根據 SAP 法，由於可使絕緣層上所積層之金屬層薄膜化，故可作成更微細的電路佈線。

【0003】半導體裝置係例如藉由於印刷佈線基板上搭載半導體元件而形成。作為關於此種印刷佈線基板的技術，可舉例如以下

專利文獻 1 記載的技術。專利文獻 1 記載一種印刷佈線基板，係使用了含有具二氫苯并喹啉環之熱硬化性樹脂及具有順丁烯二醯亞胺環之熱硬化性樹脂作為必須成分的熱硬化性樹脂組成物。此種熱硬化性樹脂組成物中，具有順丁烯二醯亞胺環之熱硬化性樹脂的含有比例，係相對於具有二氫苯并喹啉環之熱硬化性樹脂及具有順丁烯二醯亞胺環之熱硬化性樹脂的合計量為 3~30 重量%。

[先前專利文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本專利特開平 10-259248 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】對於藉由在印刷佈線基板上搭載半導體元件而形成的半導體裝置，係要求佈線間之絕緣可靠性優越。此種要求係隨著近年來印刷佈線基板之佈線的高密度化而變得尤其顯著。從而，根據本案發明人等的研究，專利文獻 1 記載之技術明顯難以充分獲得高溫高濕下之印刷佈線基板之絕緣可靠性。

(解決問題之技術手段)

【0006】根據本發明，提供一種預浸體，係將熱硬化性樹脂組成物含浸於纖維基材而成者，

對於將該預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物，進行了熱機械分析測定時，硬化物面內方向在 150°C 至 250°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_2 相對於在 50°C 至 150°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_1 的比(α_2/α_1)為 0.7 以上且 2.0 以下，且

上述平均線膨脹係數 α_2 為 8.0ppm/°C 以下。

【0007】再者，根據本發明，提供一種樹脂基板，其含有上述預浸體之硬化物。

【0008】再者，根據本發明，提供一種金屬覆蓋積層板，係於上述預浸體之硬化物之單面或雙面、或將上述預浸體重疊 2 片以上之積層體的硬化物的單面或雙面，設置金屬箔而成。

【0009】再者，根據本發明，提供一種印刷佈線基板，係將上述樹脂基板或上述金屬覆蓋積層板進行電路加工而獲得者，其設置有 1 層或 2 層以上之電路層。

【0010】再者，根據本發明，提供一種半導體裝置，係於印刷佈線基板之上述電路層上搭載了半導體元件。

(對照先前技術之功效)

【0011】根據本發明，可提供能夠實現具有微細電路尺寸、且高溫高濕下之絕緣可靠性優越之印刷佈線基板的預浸體、樹脂基板及金屬覆蓋積層板。再者，可提供高溫高濕下之絕緣可靠性優越的印刷佈線基板及半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 為表示本實施形態之金屬覆蓋積層板之構成一例的剖面圖。

圖 2 為表示本實施形態之印刷佈線基板之構成一例的剖面圖。

圖 3 為表示本實施形態之印刷佈線基板之構成一例的剖面圖。

圖 4 為表示本實施形態之半導體裝置之構成一例的剖面圖。

圖 5 為表示本實施形態之半導體裝置之構成一例的剖面圖。

【實施方式】

【0013】 以下使用圖式說明本發明實施形態。又，所有圖式中，對相同構成要件係加註共通符號，並適當省略說明。又，圖為概略圖，與實際尺寸比率並不一致。又，在未特別限定之下，文中數字之間的「~」係表示以上至以下。

【0014】 首先，說明本實施形態之預浸體。

【0015】 預浸體係用於形成印刷佈線基板之絕緣層。預浸體為例如將本實施形態中之熱硬化性樹脂組成物(P)(以下亦稱為樹脂組成物(P))含浸於纖維基材，其後，使其半硬化而獲得的片材狀材料。

【0016】 又，樹脂基板係用於形成印刷佈線基板之絕緣層。

於此，樹脂基板係包含預浸體之硬化物。此種樹脂基板例如可藉由將 1 片預浸體進行加熱硬化而獲得。又，樹脂基板亦可藉由對將 2 片以上之預浸體積層的積層體進行加熱硬化而獲得。再者，作為樹脂基板，亦可於預浸體之單面或雙面，設置由構成預浸體之纖維基材及樹脂組成物(P)以外之絕緣性材料所構成的層。作為此種層，可舉例如用於使樹脂基板之耐擦傷性提升的硬塗層。具有硬塗層之樹脂基板係例如藉由於上述預浸體之硬化物的單面或雙面經由底塗層使硬塗層密黏而可獲得。再者，可依在硬化前之預浸體之單面或雙面密黏了硬塗層的狀態，進行加熱處理，使預浸體硬化，同時使預浸體與硬塗層融黏，亦可獲得樹脂基板。

【0017】 預浸體例如可用於形成印刷佈線基板中之增建層中的絕緣層或芯層中之絕緣層。

在將預浸體用於形成印刷佈線基板中之芯層中之絕緣層的情況，例如將 2 片以上之預浸體重疊，對所得積層體進行加熱硬化，

藉此亦可作成芯層用之絕緣層。

【0018】由提高印刷佈線基板於高溫高濕下的絕緣可靠性、或半導體元件與印刷佈線基板間之連接可靠性的觀點而言，預浸體係滿足以下條件。亦即，對於將預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物(以下亦簡稱為「硬化物」)，進行熱機械分析測定時，硬化物面內方向在 150°C 至 250°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_2 相對於在 50°C 至 150°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_1 的比(α_2/α_1)為 0.7 以上且 2.0 以下。又， α_2/α_1 較佳為 0.75 以上且 1.5 以下、更佳 0.8 以上且 1.2 以下。

尚且，上述預浸體之硬化物可單純地將預浸體以既定溫度(230°C)進行加熱而獲得，但較佳係於加壓條件下進行加熱而獲得的硬化物。此係由於將預浸體進行加熱加壓所形成的硬化物，其物性更穩定，可進行正確的物性評價所致。尚且，在將預浸體進行加熱加壓而形成硬化物的情況，例如藉由依 4MPa、230°C 進行加熱加壓 2 小時，可獲得硬化物。

再者，僅由預浸體之硬化物所構成的樹脂基板，係滿足與上述預浸體之硬化物相同的條件。又，在樹脂基板具有預浸體之硬化物以外之層的情況，若僅預浸體之硬化物滿足上述條件即可。以下說明中，列舉為預浸體之硬化物之條件的事項，亦為樹脂基板所具有之預浸體之硬化物所應滿足的條件。

本實施形態中，平均線膨脹係數 α_1 及 α_2 ，係使用 TMA(熱機械分析)裝置(TA Instruments 公司製，Q400)，對於對象物，依溫度範圍 30°C~260°C、升溫速度 10°C/min、負重 10g、壓縮模式的條件所測定，為平面方向(XY 方向)之線膨脹係數(CTE)的平均值。

硬化物中，若 α_2/α_1 滿足上述範圍，則即使所得印刷佈線基板之環境溫度發生大幅變化，仍可減低以電路層與絕緣層間之線膨脹係數差為起因而發生的應力變化。因此，即使在將所得印刷佈線基板或半導體裝置長期間放置於溫度變化激烈的狀況下，仍可維持電路層與絕緣層間之密黏性。由以上，可認為藉由使用此種預浸體，可提高所得印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性。

再者，硬化物中，若 α_2/α_1 滿足上述範圍，則即使所得半導體裝置之環境溫度發生大幅變化，仍可減低以印刷佈線基板與半導體元件間之線膨脹係數差為起因而發生的應力變化。其結果，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移，可進一步提高半導體元件與印刷佈線基板之間於高溫下之絕緣可靠性或溫度周期可靠性。

【0019】 又，由進一步提高印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性、或半導體元件與印刷佈線基板間之連接可靠性的觀點而言，預浸體係進一步滿足以下條件。亦即，對於硬化物進行了熱機械分析測定時，硬化物面內方向在 150°C 至 250°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_2 為 8.0ppm/°C 以下。又，平均線膨脹係數 α_2 較佳為 7.5ppm/°C 以下，特佳 7.2ppm/°C 以下。關於下限值並無特別限定，例如可設為 0.1ppm/°C 以上。

硬化物中，若平均線膨脹係數 α_2 滿足上述範圍，則即使所得印刷佈線基板曝露於焊錫回焊等高溫度時，仍可減低以電路層與絕緣層間之線膨脹係數差為起因而發生的應力。因此，即使在將所得印刷佈線基板或半導體裝置長期間放置於溫度變化激烈的狀況下，仍可維持電路層與絕緣層間之密黏性。藉此，可更加提高所得印刷佈

線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性。

再者，硬化物中，若平均線膨脹係數 α_2 滿足上述範圍，則即使所得半導體裝置曝露於焊錫回焊等高溫度時，仍可減低以印刷佈線基板與半導體元件間之線膨脹係數差為起因而發生的應力。其結果，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移，可進一步提高半導體元件與印刷佈線基板之間於高溫下之絕緣可靠性或溫度周期可靠性。

【0020】又，由提高印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性、或半導體元件與印刷佈線基板間之連接可靠性的觀點而言，預浸體較佳係滿足以下條件。亦即，對於硬化物進行了熱機械分析測定時，硬化物面內方向之在 50°C 至 150°C 之範圍所算出之平均線膨脹係數 α_1 為 $7.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下，較佳為 $7.2\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下，特佳 $6.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。關於下限值並無特別限定，例如可設為 $0.1\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上。

硬化物中，若平均線膨脹係數 α_1 滿足上述範圍，則即使所得印刷佈線基板之環境溫度發生大幅變化，仍可減低以電路層與絕緣層間之線膨脹係數差為起因而發生的應力。因此，即使在將所得印刷佈線基板或半導體裝置長期間放置於溫度變化激烈的狀況下，仍可維持電路層與絕緣層間之密黏性。藉此，可更加提高所得印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性。

再者，硬化物中，若平均線膨脹係數 α_1 滿足上述範圍，則即使所得半導體裝置曝露於高溫度時，仍可減低以印刷佈線基板與半導體元件間之線膨脹係數差為起因而發生的應力。其結果，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移，可進一步提高半導體元件與印刷佈線基板之間於高溫下之絕緣可靠性或溫度周期可

靠性。

【0021】為了達成此種平均線膨脹係數 α_1 或 α_2 、 α_2/α_1 ，重要的是適當設定預浸體之樹脂組成物(P)的構成成分的種類或各成分的調配量、預浸體之製造方法等。又，樹脂組成物(P)之構成成分具體而言為後述之順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并噁吡化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等。

【0022】又，由進一步提高半導體元件與印刷佈線基板間之連接可靠性的觀點而言，預浸體較佳係滿足以上條件。亦即，對於硬化物，使用熱機械分析裝置，進行具有由 30°C 至 260°C 依 10°C/min 進行升溫之過程、與在 260°C 保持 1 小時之過程的熱機械分析測定時，在將熱機械分析測定前之硬化物之縱方向長度設為基準長 L_0 ，將硬化物之自基準長 L_0 起的最大熱膨脹量設為 L_1 ，將使硬化物於 260°C 保持了 1 小時下之自基準長 L_0 起的熱膨脹量設為 L_2 的情況，由 $100 \times (L_1 - L_2) / L_0$ 所示的尺寸收縮率較佳為 0.15% 以下，更佳 0.10% 以下。關於下限值並無特別限定，例如可設為 0.00% 以上。

尚且，硬化物之縱方向係指預浸體之搬送方向(所謂 MD)。

一般而言，在半導體裝置曝露於高溫時，印刷佈線基板中蓄積於絕緣層的應力(例如使預浸體加熱硬化時蓄積於纖維基材之應力)受到解放，使絕緣層收縮。又，在由高溫冷卻為常溫時，絕緣層之樹脂成分發生收縮。相對於此，硬化物中，若尺寸收縮率滿足上述範圍，在所得半導體裝置曝露於高溫時，可減低以印刷佈線基板中之絕緣層收縮為起因而發生的應力。因此，即使在將所得半導體裝置長期間放置於溫度變化激烈的狀況下，仍可維持絕緣層與電路層

間之密黏性。其結果，可更加提高所得印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性。又，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移，可更加提高半導體元件與印刷佈線基板間於高溫下的連接可靠性或溫度周期可靠性。

【0023】為了達成此種尺寸收縮率，重要的是分別適當控制樹脂組成物(P)的構成成分的順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并嘔吡化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等的種類或調配量、預浸體之製造方法等。

【0024】又，對於硬化物，使用熱機械分析裝置，進行具有自 30°C 至 300°C 以 10°C/min 進行升溫之過程、與自 300°C 至 30°C 以 10°C/min 進行降溫之過程的壓縮模式下的面方向之熱機械分析測定時，在將熱機械分析測定前之硬化物之縱方向長度設為基準長 L_0 ，將降溫過程之 30°C 下之硬化物之縱方向長度設為 L_1 情況，由 $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ 所示的尺寸變化率較佳為 -0.20% 以上，更佳 -0.15% 以上。關於下限值並無特別限定，例如可設為 0.00% 以下。

尚且，硬化物之縱方向係指預浸體之搬送方向(所謂 MD)。

硬化物中，若尺寸變化率滿足上述範圍，在所得半導體裝置曝露於激烈的溫度變化時，可減低以印刷佈線基板中之絕緣層之尺寸變化為起因而發生的應力。因此，即使在將所得半導體裝置長期間放置於溫度變化激烈的狀況下，仍可維持絕緣層與電路層間之密黏性。其結果，可更加提高所得印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性。又，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移，可更加提高半導體元件與印刷佈線基板間於高溫下的連接可靠性或溫度周期可靠性。

【0025】為了達成此種尺寸變化率，重要的是分別適當控制樹脂組成物(P)的構成成分的順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并喹啉化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等的種類或調配量、預浸體之製造方法等。

【0026】另外，由提升所得印刷佈線基板之剛性或耐熱性的觀點而言，預浸體較佳係滿足以下條件。亦即，對於硬化物，依升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、頻率 1Hz 之條件進行了動態黏彈性測定時，硬化物之玻璃轉移溫度較佳為 260°C 以上、更佳 270°C 以上、再更佳 280°C 以上。關於上限，較佳為 400°C 以下。玻璃轉移溫度可使用動態黏彈性分析裝置(DMA)進行測定。

若由動態黏彈性測定所測得之硬化物的玻璃轉移溫度滿足上述範圍，可提高所得印刷佈線基板之剛性，更加減低安裝時之印刷佈線基板的翹曲。其結果，於所得半導體裝置中，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移，可更加提高半導體元件與印刷佈線基板間的連接可靠性。

為了達成此種玻璃轉移溫度，重要的是分別適當控制樹脂組成物(P)的構成成分之順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并喹啉化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等的種類或調配量、預浸體之製造方法等。

【0027】另外，由更加提升使用預浸體所得之印刷佈線基板之剛性或耐熱性、應力緩和能力及之平衡的觀點而言，預浸體較佳係滿足以下條件。亦即，在對硬化物進行了動態黏彈性測定時，硬化物於 30°C 下之儲存彈性模數 E'_{30} 較佳為 10GPa 以上、更佳 20GPa 以上。關於上限值並無特別限定，可設為例如 40GPa 以下。

若於 30°C 下之硬化物的儲存彈性模數 E'_{30} 滿足上述範圍，則可提升所得印刷佈線基板之剛性或耐熱性、應力緩和能力的性能平衡，可更加減低安裝時之印刷佈線基板的翹曲。因此，對於所得之半導體裝置，可更加抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移。其結果，可更加提高半導體元件與印刷佈線基板間的連接可靠性。

【0028】 另外，由更加提升使用預浸體所得之印刷佈線基板之剛性或耐熱性、應力緩和能力的平衡的觀點而言，預浸體較佳係滿足以下條件。亦即，在對硬化物進行了動態黏彈性測定時，硬化物於 30°C 下之儲存彈性模數 E'_{30} 相對於 250°C 下之儲存彈性模數 E'_{250} 的比(E'_{30}/E'_{250})較佳為 1.05 以上且 1.75 以下。

硬化物中，若 E'_{30}/E'_{250} 滿足上述範圍，則可更加抑制印刷佈線基板對溫度變化的彈性係數變化。藉此，即使發生大幅溫度變化，仍不易發生絕緣層變形等，可抑制半導體元件相對於印刷佈線基板的位置偏移。其結果，可更加提高半導體元件與印刷佈線基板間的連接可靠性。

【0029】 為了達成此種儲存彈性模數 E'_{30} 或 E'_{30}/E'_{250} ，重要的是分別適當控制樹脂組成物(P)的構成成分的順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并喹啉化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等的種類或調配量、預浸體之製造方法等。

【0030】 由更加提高預浸體之硬化物或樹脂基板之微細佈線加工性的觀點而言，預浸體較佳係滿足以下條件。亦即，在將硬化物之以 120°C 乾燥 1 小時後之質量設為第 1 質量，將該硬化物依下

述條件進行處理後、硬化物之以 120°C 乾燥 1 小時後之質量設為第 2 質量時，由 $\frac{[(第 1 質量)-(第 2 質量)]}{(該硬化物之表背兩面之面積和)} \times 100$ 所定義的減膜量較佳為 1.2g/m² 以下。

<條件>

將硬化物於 3g/L 氫氧化鈉水溶液(溶媒：二乙二醇單丁基醚 11.1 體積%，乙二醇 3.6 體積%，純水 85.3 體積%)以 60°C 浸漬 5 分鐘，藉此使硬化物膨潤。接著，將經膨潤之硬化物於粗化處理水溶液(過錳酸鈉 60g/L，氫氧化鈉 45g/L)於 80°C 浸漬 5 分鐘，藉此對硬化物進行粗化處理。接著，將經粗化處理之硬化物於中和液(98 質量%硫酸 5.0 體積%，硫酸羥基胺 0.8 體積%，純水 94.2 體積%)於 40°C 浸漬 5 分鐘，藉此中和硬化物。

【0031】在上述硬化物之減膜量滿足上述範圍時，可提升預浸體之硬化物或樹脂基板之微細佈線加工性。此係由於由上式所定義之減膜量為上述上限值以下的預浸體之硬化物或樹脂基板，即使於表面施行粗化處理，仍可對金屬層(電路層)維持密黏性所致。

【0032】為了達成此種減膜量，重要的是分別適當控制樹脂組成物(P)的構成成分之順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并噁吡化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等的種類或調配量、預浸體之製造方法等。

【0033】預浸體之厚度為例如 20μm 以上且 220μm 以下。若預浸體之厚度為上述範圍內，可得到機械強度及生產性之平衡特別優越、適合薄形印刷佈線基板的樹脂基板。

【0034】圖 1 為表示本實施形態之金屬覆蓋積層板 200 之構成一例的剖面圖。如圖 1 所示，金屬覆蓋積層板 200 係於由預浸體之

硬化物所構成的絕緣層 301 之雙面設置金屬箔 105。金屬覆蓋積層板 200 可用於形成印刷佈線基板之絕緣層。又，圖 1 中，係於絕緣層 301 之雙面設置了金屬箔 105，但本實施形態之金屬覆蓋積層板 200 亦可為將金屬箔 105 設於絕緣層 301 之單一面的構成。又，絕緣層 301 亦可由使複數片(2 片以上)預浸體重疊之積層體的硬化物所構成。

【0035】由更加提高所得印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性的觀點而言，金屬覆蓋積層板 200 較佳係滿足以下條件。亦即，將金屬覆蓋積層板 200 於 135°C、濕度 85%RH 之環境下保管 100 小時下的剝離強度變化率較佳為 30%以下。於此，剝離強度變化率係由 $100 \times (P_1 - P_2) / P_1$ 所示。 P_1 係根據 JIS C-6481:1996 所測定，為保管前之預浸體之硬化物(絕緣層 301)與金屬箔 105 間之剝離強度， P_2 為保管後之預浸體之硬化物(絕緣層 301)與金屬箔 105 間之剝離強度。

【0036】印刷佈線基板 200 中，若剝離強度變化率滿足上述範圍，可提升所得印刷佈線基板於高溫高濕下之絕緣可靠性。此係由於由上式所定義之剝離強度變化率為上述上限值以下的金屬覆蓋積層板 200，即使長期間曝露於高溫高濕下，仍可維持對金屬層(電路層)的密黏性所致。

【0037】為了達成此種剝離強度變化率，重要的是分別適當控制樹脂組成物(P)的構成成分的順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并噁吡啶化合物(B)、無機填充材(C)、環氧樹脂(D)、低應力材(E)、纖維基材、硬化促進劑等的種類或調配量、預浸體之製造方法、金屬覆蓋積層板 200 之製造方法等。

【0038】接著說明預浸體之製造方法。

預浸體係例如將本實施形態之樹脂組成物(P)浸漬於纖維基材，其後使其半硬化而獲得的片材狀之材料。此種構造之片材狀材料係介電特性、高溫高濕下之機械性、電氣性連接可靠性等各種特性優越，適合於製造印刷佈線基板之絕緣層。

【0039】作為使樹脂組成物(P)含浸於纖維基材的方法，並無特別限定，可舉例如將樹脂組成物(P)溶解於溶劑而調製樹脂清漆，將纖維基材浸漬於上述樹脂清漆的方法；藉由各種塗佈機將上述樹脂清漆塗佈於纖維基材的方法；藉噴塗器將上述樹脂清漆吹附於纖維基材的方法；由纖維基材之雙面藉由以樹脂組成物(P)所構成之樹脂層(P)對纖維基材進行層合的方法等。

【0040】接著，說明使用了上述所得預浸體之金屬覆蓋積層板 200 的製造方法。使用了預浸體之金屬覆蓋積層板 200 的製造方法係如以下敘述。

首先，在預浸體或使預浸體 2 片以上重疊之積層體之外側的上下雙面或單面，重疊金屬箔 105。又，亦可作為不使用層合裝置或貝克勒裝置，僅單純地於預浸體或使預浸體 2 片以上重疊之積層體之外側的上下雙面或單面重疊了金屬箔 105 的狀態。

接著，對使預浸體(或 2 片以上之預浸體之積層體)與金屬箔 105 重疊的積層體進行加熱加壓成形，可得到金屬覆蓋積層板 200。於此，加熱加壓成形時，較佳係持續加壓至冷卻結束為止。

【0041】上述加熱加壓成形時之加熱溫度，較佳為 120°C 以上且 250°C 以下，更佳 150°C 以上且 240°C 以下。

又，上述加熱加壓成形時之壓力，較佳為 0.5MPa 以上且 5MPa

以下，更佳 2.5MPa 以上且 5MPa 以下。

【0042】又，加熱加壓成形後，視需要亦可於恆溫槽等進行後硬化。後硬化之溫度較佳為 150°C 以上且 300°C 以下，更佳 250°C 以上且 300°C 以下。

【0043】又，使用此金屬覆蓋積層板 200 或樹脂基板作為芯基板可獲得印刷佈線基板。

【0044】以下詳細說明製造預浸體、金屬覆蓋積層板 200 及樹脂基板時所使用的各材料。

【0045】作為構成金屬箔 105 之金屬，可舉例如銅、銅系合金、鋁、鋁系合金、銀、銀系合金、金、金系合金、鋅、鋅系合金、鎳、鎳系合金、錫、錫系合金、鐵、鐵系合金、科伐合金(商標名)、42 合金、鈹鋼、超鈹鋼等之 Fe-Ni 系之合金、W、Mo 等。此等之中，作為構成金屬箔 105 的金屬，由導電性優越、藉蝕刻所進行之電路形成容易、且廉價而言，較佳為銅或銅系合金。亦即，作為金屬箔 105 較佳為銅箔。

又，作為金屬箔 105，亦可使用附載體之金屬箔等。

金屬箔 105 之厚度較佳為 0.5 μ m 以上且 20 μ m 以下，更佳為 1.5 μ m 以上且 18 μ m 以下。

【0046】接著說明本實施形態所使用之纖維基材。

作為纖維基材並無特別限定，可舉例如以玻璃織布、玻璃不織布等之玻璃纖維基材；聚醯胺樹脂纖維、芳香族聚醯胺樹脂纖維、全芳香族聚醯胺樹脂纖維等之聚醯胺系樹脂纖維；聚酯樹脂纖維、芳香族聚酯樹脂纖維、全芳香族聚酯樹脂纖維等之聚酯系樹脂纖維；聚醯亞胺樹脂纖維、氟樹脂纖維之任一種作為主成分的織布或

不織布所構成的合成纖維基材；以牛皮紙、木棉紙、或木棉與牛皮紙漿之混合紙等為主成分的紙基材；等。此等之中，可使用任一種。此等之中較佳為玻璃纖維基材。藉此，可得到低吸水性、高強度、低熱膨脹性之樹脂基板。

【0047】纖維基材之厚度並無特別限定，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $12\mu\text{m}$ 以上且 $90\mu\text{m}$ 以下。藉由使用具有此種厚度的纖維基材，可更加提升預浸體製造時之操作性。

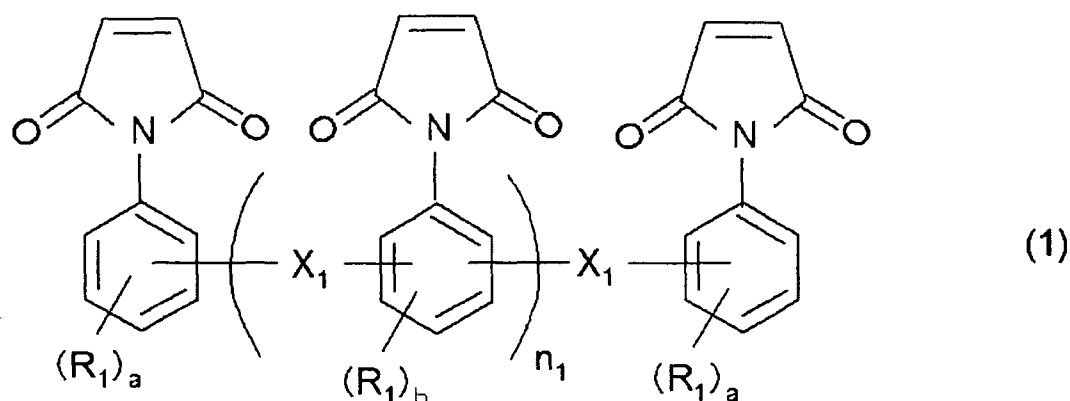
若纖維基材之厚度為上述上限值以下，則可提升纖維基材中之樹脂組成物(P)的含浸性，可抑制股線空隙(strand void)發生或絕緣可靠性降低。又，可輕易藉由碳酸氣體、UV、準分子等之雷射進行樹脂基材或絕緣層 301 的貫通孔形成。又，若纖維基材之厚度為上述下限值以上，可提升纖維基材或預浸體之強度。其結果，可提升操作性，預浸體之製作變得容易，可抑制樹脂基板之翹曲。

【0048】作為玻璃纖維基材，適合使用例如由 E 玻璃、S 玻璃、D 玻璃、T 玻璃、NE 玻璃、UT 玻璃、L 玻璃、HP 玻璃及石英玻璃所選擇之一種或二種以上的玻璃所形成的玻璃纖維基材。

【0049】樹脂組成物(P)係用於形成印刷佈線基板之絕緣層的熱硬化性樹脂組成物，較佳係含有順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并噁吡啶化合物(B)、與無機填充材(C)。

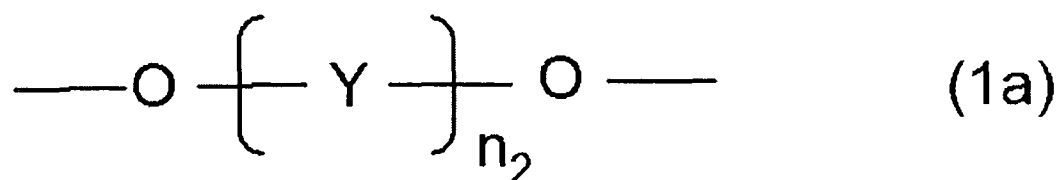
【0050】作為順丁烯二醯亞胺化合物(A)，較佳係含有下式(1)所示之順丁烯二醯亞胺化合物(A1)。

【0051】[化 1]



(式(1)中， n_1 為 0 以上且 10 以下之整數， X_1 分別獨立為碳數 1 以上且 10 以下之伸烷基、由下式(1a)所示之基、由式「 $-\text{SO}_2-$ 」所示之基、由「 $-\text{CO}-$ 」所示之基、氧原子或單鍵， R_1 分別獨立為碳數 1 以上且 6 以下之烴基， a 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數， b 分別獨立為 0 以上且 3 以下之整數。)

【0052】 [化 2]



(上式(1a)中， Y 為具有芳香族環之碳數 6 以上且 30 以下的烴基， n_2 為 0 以上之整數。)

【0053】 作為 X_1 中碳數 1 以上且 10 以下的伸烷基，並無特別限定，較佳為直鏈狀或分枝鏈狀的伸烷基。

【0054】 作為此直鏈狀之伸烷基，具體可舉例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等。

【0055】 又，作為分枝鏈狀之伸烷基，具體可舉例如 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ (亞異丙基)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 般之烷基

亞甲基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 般之烷基伸乙基等。

【0056】尚且， X_1 中之伸烷基的碳數若為1以上且10以下即可，較佳為1以上且7以下，更佳為1以上且3以下。具體而言，作為具有此種碳數之伸烷基，可舉例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基。

【0057】又， R_1 分別獨立為碳數1以上且6以下之烴基，以碳數1或2之烴基、具體而言例如甲基或乙基為較佳。

【0058】再者， a 為0以上且4以下之整數，較佳為0以上且2以下之整數，更佳為0。又， b 為0以上且3以下之整數，較佳為0或1，更佳為0。

【0059】又， n_1 為0以上且10以下之整數，較佳為0以上且6以下之整數，更佳為0以上且4以下之整數，特佳為0以上且3以下之整數。又，順丁烯二醯亞胺化合物(A)較佳係至少含有上式(1)中 n_1 為1以上之化合物。藉此，由樹脂組成物(P)所得之絕緣層將發揮更優越的耐熱性。

再者，上式(1a)中， Y 為具有芳香族環之碳數6以上且30以下的烴基， n_2 為0以上之整數。

【0060】此具有芳香族環之碳數6以上且30以下的烴基，可為僅由芳香族環所構成的烴基，亦可具有芳香族環以外的烴基。 Y 所具有之芳香族基可為1個，亦可為2個以上，在2個以上的情況，此等芳香族環可為相同或相異。又，上述芳香族環可為單環構造及多環構造之任一種。

【0061】具體而言，作為具有芳香族環之碳數6以上且30以

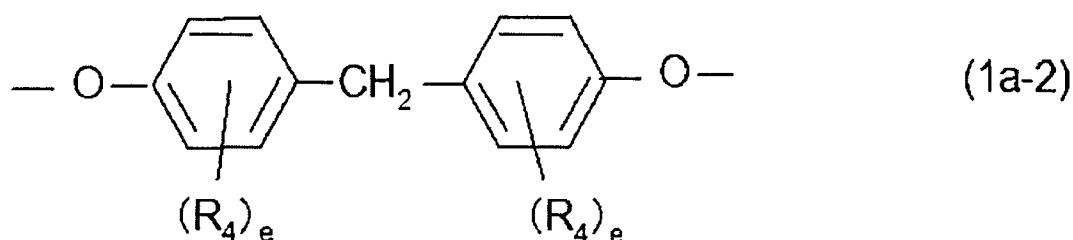
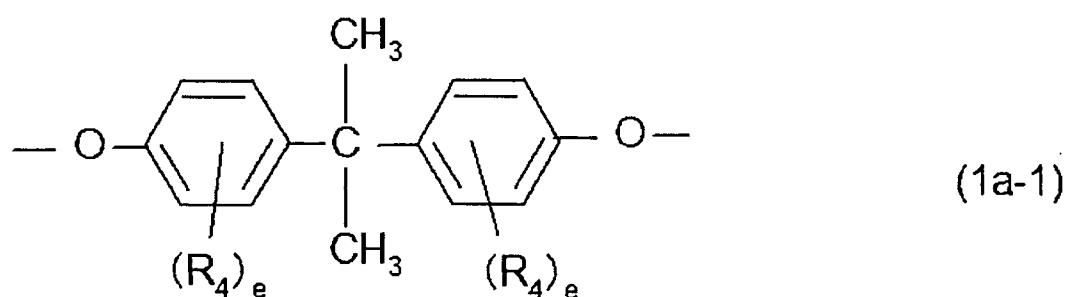
下的烴基，可舉例如由苯、聯苯、萘、蔥、蒾、菲、二環戊二烯并苯(indacene)、聯三苯、茈、萵等具有芳香族性的化合物的核去除了二個氫原子的 2 價基。

【0062】又，此等芳香族烴基亦可具有取代基。於此，所謂芳香族烴基具有取代基，係指構成芳香族烴基之氫原子之一部分或全部被取代基所取代。作為取代基，可舉例如烷基。

【0063】作為此取代基之烷基，較佳為鏈狀之烷基。又，其碳數較佳為 1 以上且 10 以下，更佳 1 以上且 6 以下，特佳 1 以上且 4 以下。具體可舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、第二丁基等。

【0064】此種基 Y 較佳係具有由苯或萘去除了 2 個氫原子的基，作為上式(1a)所示之基，較佳為下式(1a-1)、(1a-2)之任一者所示的基。藉此，由樹脂組成物(P)所得之絕緣層將發揮更優越的耐熱性。

【0065】[化 3]



上式(1a-1)、(1a-2)中， R_4 分別獨立為碳數 1 以上且 6 以下之烴

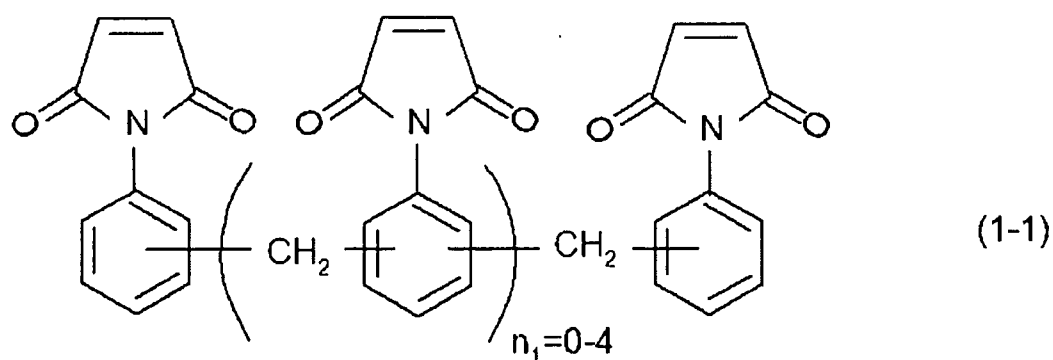
基。e 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數，更佳為 0。

【0066】再者，上式(1a)所示之基中， n_2 若為 0 以上之整數即可，較佳為 0 以上且 5 以下之整數，更佳為 1 以上且 3 以下之整數，特佳為 1 或 2。

【0067】由以上，上式(1)所示之順丁烯二醯亞胺化合物(A1)較佳係 X_1 為碳數 1 以上且 3 以下之直鏈狀或分枝鏈狀的伸烷基， R_1 為碳數 1 或 2 之烴基，a 為 0 以上且 2 以下之整數，b 為 0 或 1， n_1 為 1 以上且 4 以下之整數。又，較佳係 X_1 為上式(1a-1)、(1a-2)之任一者所示之基，e 為 0。藉此，由樹脂組成物(P)所得之絕緣層將發揮更優越的低熱收縮性及耐藥品性。

【0068】作為上式(1)所示之順丁烯二醯亞胺化合物(A1)的較佳具體例，特佳可使用例如下式(1-1)所示的順丁烯二醯亞胺化合物。

【0069】[化 4]



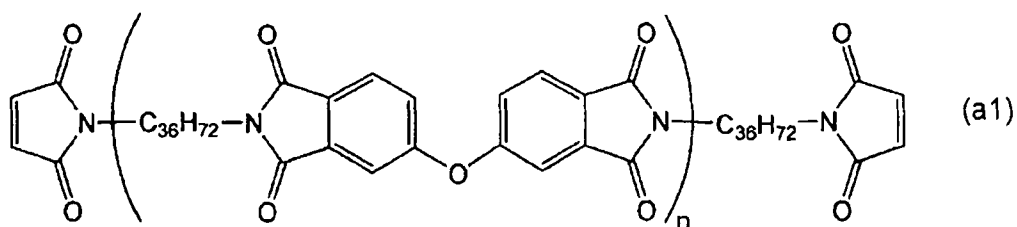
【0070】又，順丁烯二醯亞胺化合物(A)亦可含有與上式(1)所示順丁烯二醯亞胺化合物(A1)相異種類的順丁烯二醯亞胺化合物(A2)。

作為此種順丁烯二醯亞胺化合物(A2)，可舉例如 1,6'-雙順丁烯二醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、六亞甲基二胺雙順丁烯二醯亞胺、

N,N'-1,2-伸乙基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-1,3-伸丙基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-1,4-四亞甲基雙順丁烯二醯亞胺等之脂肪族雙順丁烯二醯亞胺化合物；醯亞胺擴張型雙順丁烯二醯亞胺等。此等之中，特佳為 1,6'-雙順丁烯二醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、醯亞胺擴張型雙順丁烯二醯亞胺。順丁烯二醯亞胺化合物(A2)可單獨使用，亦可併用二種以上。

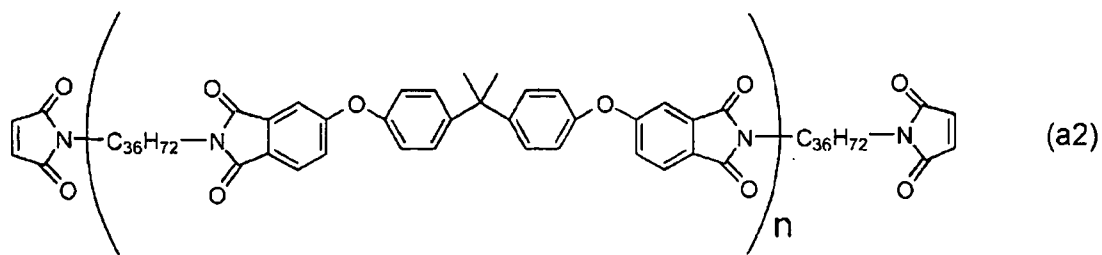
作為醯亞胺擴張型雙順丁烯二醯亞胺，可舉例如以下式(a1)所示之雙順丁烯二醯亞胺化合物、以下式(a2)所示之雙順丁烯二醯亞胺化合物、以下式(a3)所示之雙順丁烯二醯亞胺化合物(A)等。作為式(a1)所示之雙順丁烯二醯亞胺化合物的具體例，可舉例如 BMI-1500(Designer Molecules 公司製，分子量 1500)等。作為式(a2)所示之雙順丁烯二醯亞胺化合物的具體例，可舉例如 BMI-1700(Designer Molecules 公司製，分子量 1700)、BMI-1400(Designer Molecules 公司製，分子量 1400)等。作為式(a3)所示之雙順丁烯二醯亞胺化合物的具體例，可舉例如 BMI-3000(Designer Molecules 公司製，分子量 3000)等。

【0071】 [化 5]



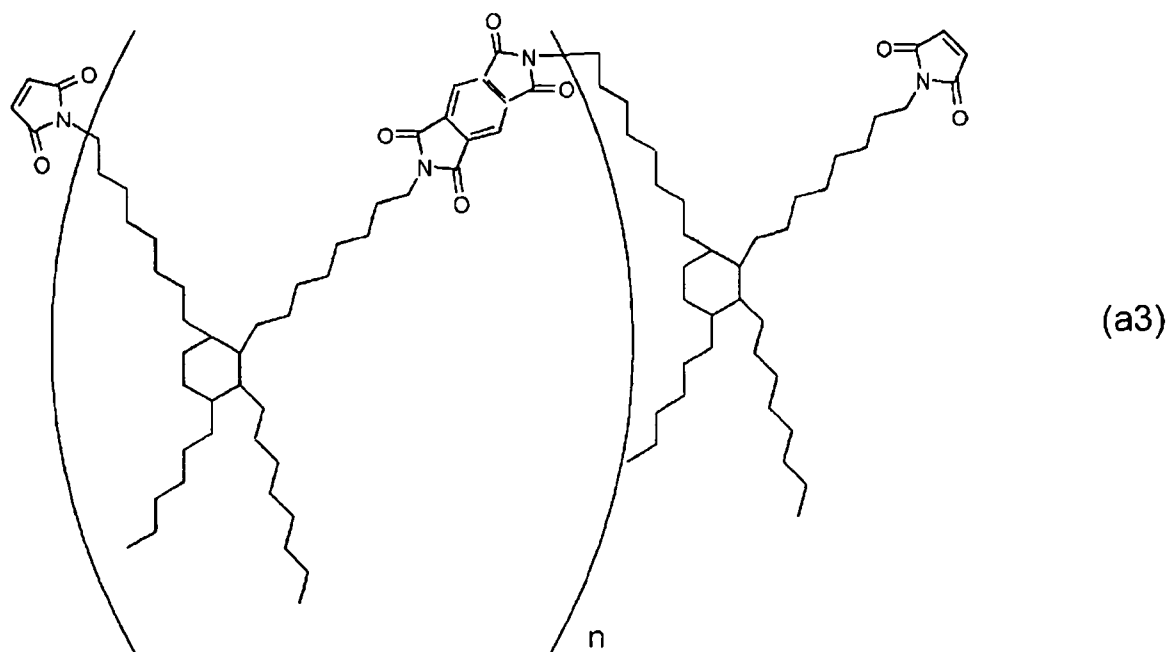
上式(a1)中，n 表示 1 以上且 10 以下之整數。

【0072】 [化 6]



上式(a2)中， n 表示 1 以上且 10 以下之整數。

【0073】 [化 7]



上式(a3)中， n 表示 1 以上且 10 以下之整數。

【0074】 樹脂組成物(P)中所含之順丁烯二醯亞胺化合物(A)的含量並無特別限定，在將樹脂組成物(P)之總固形份(亦即除了溶媒以外的成分)設為 100 質量%時，較佳為 1.0 質量%以上且 25.0 質量%以下，更佳 2.0 質量%以上且 22.0 質量%以下，再更佳 5.0 質量%以上且 20.0 質量%以下。若順丁烯二醯亞胺化合物(A)之含量為上述範圍內，可更進一步提升所得預浸體之硬化物或樹脂基板的低熱收縮性及耐藥品性的平衡。

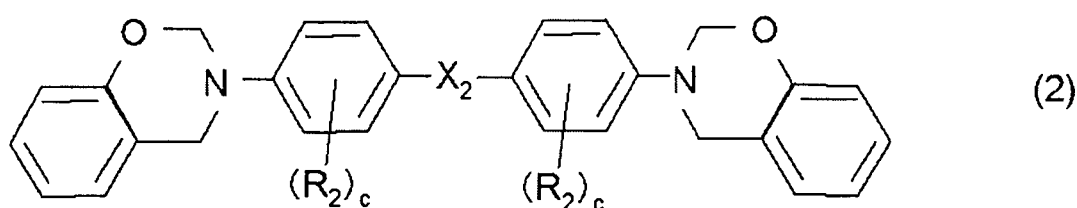
【0075】 順丁烯二醯亞胺化合物(A)中所含之順丁烯二醯亞胺化合物(A1)的含量並無特別限定，在將樹脂組成物(P)中所含的順丁

烯二醯亞胺化合物(A)設為 100 質量%時，較佳為 30.0 質量%以上且 100.0 質量%以下，更佳 50.0 質量%以上且 100.0 質量%以下。若順丁烯二醯亞胺化合物(A1)之含量為上述範圍內，可更進一步提升所得預浸體之硬化物或樹脂基板之低熱收縮性及耐藥品性的平衡。

【0076】順丁烯二醯亞胺化合物(A1)之重量平均分子量(Mw)之下限並無特別限定，較佳為 400 以上、特佳 800 以上。若 Mw 為上述下限值以上，可抑制預浸體發生黏性。又，Mw 之上限並無特別限定，較佳為 4000 以下、更佳 2500 以下。若 Mw 為上述上限值以下，於樹脂基板製作時，對纖維基材之浸漬提升，可得到更均勻的樹脂基板。順丁烯二醯亞胺化合物(A1)之 Mw 可藉由例如 GPC(凝膠滲透層析法，標準物質：聚苯乙烯換算)所測定。

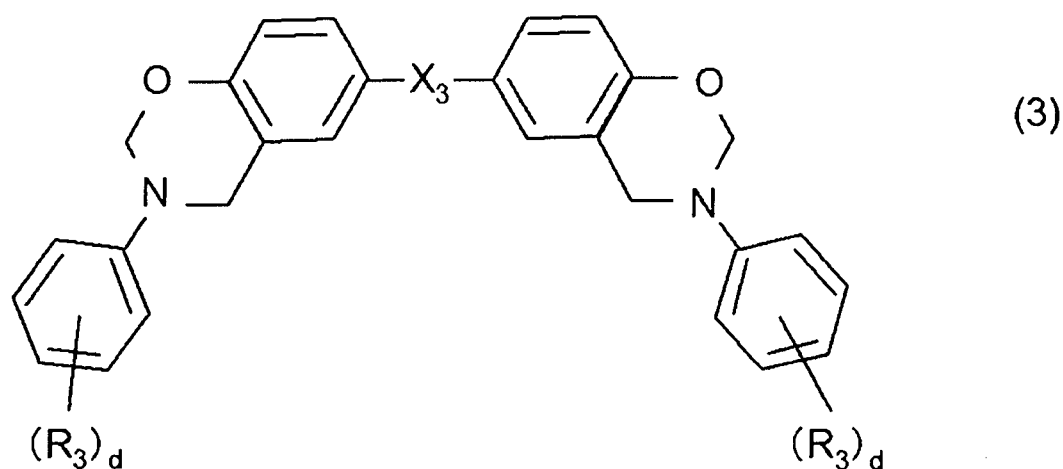
【0077】苯并噁吡啶化合物(B)為具有苯并噁吡啶環之化合物。作為苯并噁吡啶化合物(B)，可舉例如選自下式(2)所示化合物、下式(3)所示化合物之一種或二種以上。

【0078】[化 8]



(上式(2)中，X₂分別獨立為碳數 1 以上且 10 以下之伸烷基、上式(1a)所示之基、式「-SO₂-」所示之基、「-CO-」所示之基、氧原子或單鍵，R₂分別獨立為碳數 1 以上且 6 以下之烴基，c 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數。)

【0079】[化 9]



(上式(3)中， X_3 分別獨立為碳數 1 以上且 10 以下之伸烷基、上式(1a)所示之基、式「 $-SO_2-$ 」所示之基、「 $-CO-$ 」所示之基、氧原子或單鍵， R_3 分別獨立為碳數 1 以上且 6 以下之烴基， d 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數。)

【0080】作為上式(2)及上式(3)中之 X_2 及 X_3 ，可舉例如於上式(1)之 X_1 所說明者相同的基。又，作為上式(2)及上式(3)中之 R_2 及 R_3 ，可設為與上式(1)之 R_1 所說明者相同，進而作為上式(2)及上式(3)中之 c 及 d ，可設為與上式(1)之 a 所說明者相同。

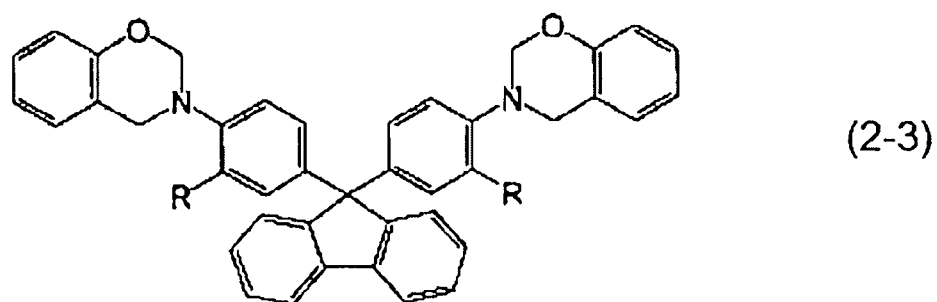
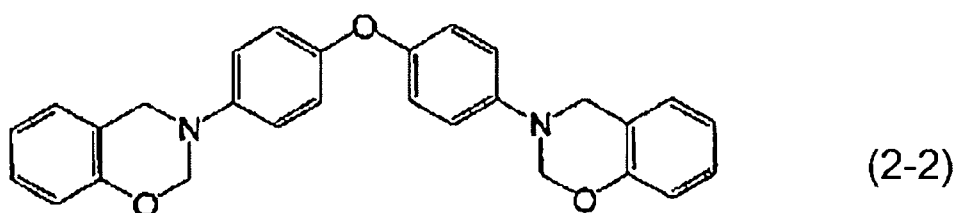
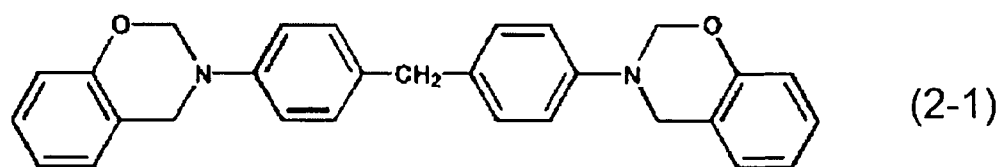
【0081】作為此種苯并咪唑化合物(B)，上式(2)所示化合物及上式(3)所示化合物中，較佳為上式(2)所示化合物。藉此，由樹脂組成物(P)所得之絕緣層將發揮更優越的低熱收縮性及耐藥品性。

【0082】又，上式(2)所示之化合物較佳係上述 X_2 為碳數 1 以上且 3 以下之直鏈狀或分枝鏈狀的伸烷基， R_2 為碳數 1 或 2 之烴基， c 為 0 以上且 2 以下之整數。又，較佳係上述 X_2 為上式(1a-1)、(1a-2)之任一者所示之基， c 為 0。藉此，由樹脂組成物(P)所得之絕緣層將發揮更優越的低熱收縮性及耐藥品性。

【0083】作為苯并咪唑化合物(B)的較佳具體例，可舉例如選自下式(2-1)所示之化合物、下式(2-2)所示之化合物、下式(2-3)所示

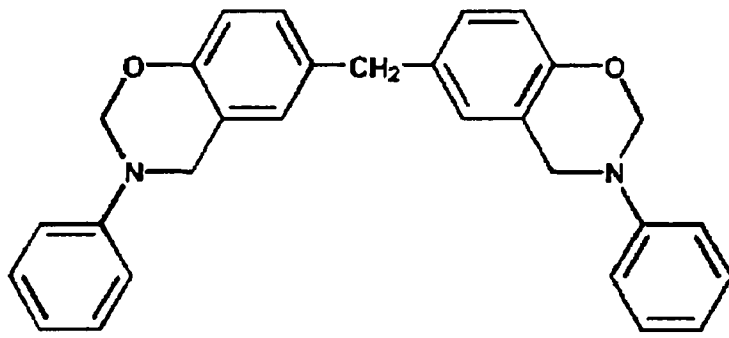
之化合物、下式(3-1)所示之化合物、下式(3-2)所示之化合物及下式(3-3)所示之化合物的一種或二種以上。

【0084】 [化 10]

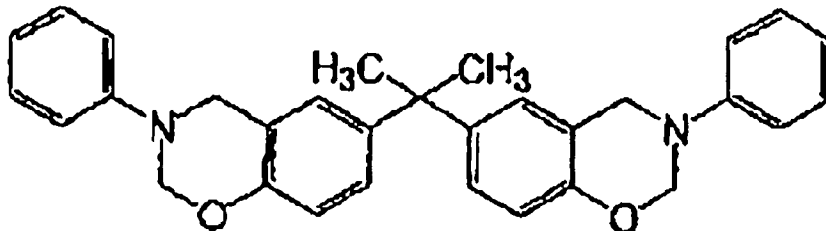


(上式(2-3)中，R 分別獨立為碳數 1~4 之烴基。)

【0085】 [化 11]

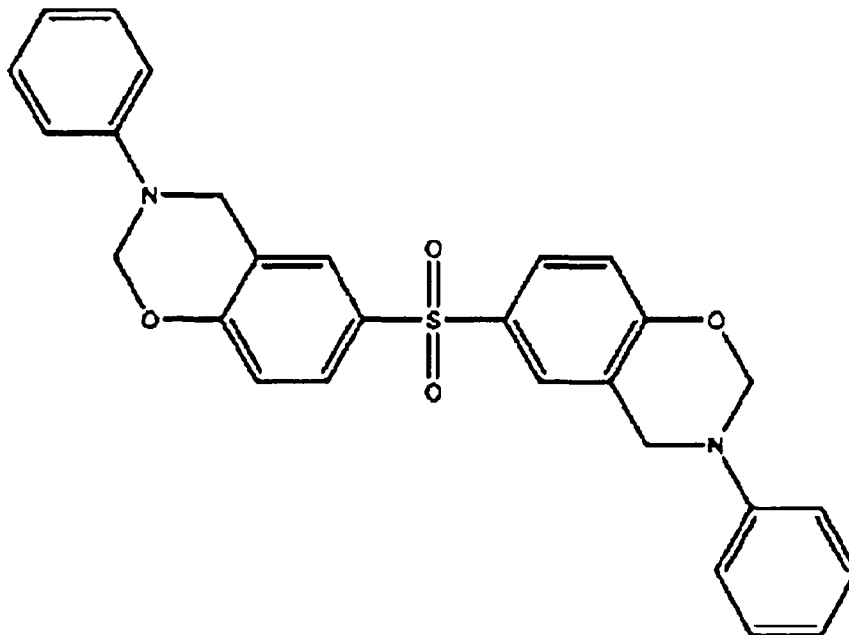


(3-1)



(3-2)

【0086】 [化 12]



(3-3)

【0087】 樹脂組成物(P)中所含之苯并咪唑化合物(B)的含量並無特別限定，在將樹脂組成物(P)之總固形份(亦即除了溶媒以外的成分)設為 100 質量%時，較佳為 1.0 質量%以上且 25.0 質量%以下，更佳 2.0 質量%以上且 15.0 質量%以下。若苯并咪唑化合物(B)之含量為上述範圍內，可更進一步提升所得預浸體之硬化物或樹脂基板

的低熱收縮性及耐藥品性。

【0088】樹脂組成物(P)中所含之順丁烯二醯亞胺化合物(A)的含量，係相對於順丁烯二醯亞胺化合物(A)及苯并嘔吡化合物(B)的合計 100 質量%，較佳為 35 質量%以上且 80 質量%以下。藉此，可更進一步提升所得預浸體之硬化物或樹脂基板的耐熱性、低熱收縮性及耐藥品性。

【0089】本實施形態之樹脂組成物(P)可進一步含有環氧樹脂(D)。

作為環氧樹脂(D)，可舉例如雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 E 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 M 型環氧樹脂(4,4'-(1,3-伸苯基二異丙二烯)雙酚型環氧樹脂)、雙酚 P 型環氧樹脂(4,4'-(1,4-伸苯基二異丙二烯)雙酚型環氧樹脂)、雙酚 Z 型環氧樹脂(4,4'-環己二烯雙酚型環氧樹脂)等之雙酚型環氧樹脂；苯酚酚醛清漆樹脂型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂型環氧樹脂、四酚基乙烷型酚醛清漆樹脂型環氧樹脂、具有縮合環芳香族烴構造之酚醛清漆樹脂型環氧樹脂等之酚醛清漆樹脂型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂；萘型環氧樹脂、聯苯基芳烷基型環氧樹脂等之芳烷基型環氧樹脂；萘醌型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘二醇型環氧樹脂、2 官能至 4 官能環氧基型萘樹脂、聯萘基環氧樹脂、萘芳烷基型環氧樹脂等之萘型環氧樹脂；蒽型環氧樹脂；苯氧基型環氧樹脂；二環戊二烯型環氧樹脂；降伯烯型環氧樹脂；金剛烷型環氧樹脂；萘型環氧樹脂等。

【0090】作為環氧樹脂(D)，可單獨使用此等中之一種，亦可併用二種以上，亦可將一種或二種以上及此等之預聚物併用。

【0091】環氧樹脂(D)中，由更加提升所得印刷佈線基板之耐熱性及絕緣可靠性的觀點而言，較佳為選自雙酚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、芳烷基型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂所組成群的一種或二種以上，更佳為選自芳烷基型環氧樹脂、具有縮合環芳香族烴構造之酚醛清漆型環氧樹脂及萘型環氧樹脂所組成群的一種或二種以上。

【0092】作為雙酚 A 型環氧樹脂，可使用三菱化學公司製之「Epikote 828EL」及「YL980」等。作為雙酚 F 型環氧樹脂，可使用三菱化學公司製之「jER806H」及「YL983U」、DIC 公司製之「EPICLON 830S」等。作為 2 官能萘型環氧樹脂，可使用 DIC 公司製之「HP4032」、「HP4032D」及「HP4032SS」等。作為 4 官能萘型環氧樹脂，可使用 DIC 公司製之「HP4700」及「HP4710」等。作為萘酚型環氧樹脂，可使用新日鐵化學公司製之「ESN-475V」、日本化藥公司製之「NC7000L」等。作為芳烷基型環氧樹脂，可使用日本化藥公司製之「NC3000」、「NC3000H」、「NC3000L」、「NC3000S」、「NC3000S-H」、「NC3100」、新日鐵化學公司製之「ESN-170」及「ESN-480」等。作為聯苯型環氧樹脂，可使用三菱化學公司製之「YX4000」、「YX4000H」、「YX4000HK」及「YL6121」等。作為蔥型環氧樹脂，可使用三菱化學公司製之「YX8800」等。作為萘醌型環氧樹脂，可使用 DIC 公司製之「HP6000」、「EXA-7310」、「EXA-7311」、「EXA-7311L」及「EXA7311-G3」等。

【0093】作為環氧樹脂(D)，可單獨使用此等中之一種，亦可併用二種以上，亦可將一種或二種以上與此等之預聚物併用。

【0094】此等環氧樹脂(D)中，特佳為芳烷基型環氧樹脂。藉此，可更加提升樹脂基板之吸濕焊錫耐熱性及難燃性。

【0095】環氧樹脂(D)之重量平均分子量(Mw)之下限並無特別限定，較佳為 300 以上、特佳 800 以上。若 Mw 為上述下限值以上，可抑制預浸體發生黏性。Mw 之上限並無特別限定，較佳為 20,000 以下、更佳 15,000 以下。若 Mw 為上述上限值以下，於預浸體製作時，對纖維基材之含浸性提升，可得到更均勻的預浸體。環氧樹脂之 Mw 可藉由例如 GPC 進行測定。

【0096】樹脂組成物(P)中所含之環氧樹脂(D)的含量，可配合其目的而適當調整，並無特別限定。其中，在將樹脂組成物(P)中除了無機填充材(C)以外之成分的總量設為 100 質量%時，較佳為 1 質量%以上且 50 質量%以下。若環氧樹脂(D)之含量為上述下限值以上，則操作性提升、容易形成預浸體。若環氧樹脂(D)之含量為上述上限值以下，則所得印刷佈線基板之強度或難燃性提升、或印刷佈線基板之線膨脹係數降低，有提升翹曲之減低效果的情形。

【0097】本實施形態之樹脂組成物(P)較佳係含有無機填充材(C)。藉此，可提升所得預浸體之硬化物或樹脂基板的儲存彈性模數 E'。進而可使所得絕緣層 301 的線膨脹係數減小。

【0098】作為無機填充材(C)，可舉例如滑石、燒成黏土、未燒成黏土、雲母、玻璃等之矽酸鹽；氧化鈦、氧化鋁、水鋁石、二氧化矽、熔融二氧化矽等之氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、水滑石等之碳酸鹽；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣等之氫氧化物；硫酸鋇、硫酸鈣、亞硫酸鈣等之硫酸鹽或亞硫酸鹽；硼酸鋅、甲硼酸鋇、硼酸鋁、硼酸鈣、硼酸鈉等之硼酸鹽；氮化鋁、氮化硼、氮化矽、氮

化碳等之氮化物；鈦酸鋇、鈦酸鋇等之鈦酸鹽等。

此等之中，較佳為滑石、氧化鋁、玻璃、二氧化矽、雲母、水鋁石、氫氧化鋁、氫氧化鎂，特佳為二氧化矽。作為無機填充材(C)，可單獨使用此等中之一種，亦可併用二種以上。

【0099】無機填充材(C)之平均粒徑並無特別限定，較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上、更佳 $0.05\mu\text{m}$ 以上。若無機填充材(C)之平均粒徑為上述下限值以上，則可抑制清漆之黏度變得過高、可提升預浸體製作時之作業性。又，無機填充材(C)之平均粒徑並無特別限定，較佳為 $5.0\mu\text{m}$ 以下、更佳 $2.0\mu\text{m}$ 以下、再更佳 $1.0\mu\text{m}$ 以下。若無機填充材(C)之平均粒徑為上述上限值以下，可抑制無機填充材(C)之沉降等現象，可得到更均勻的樹脂層。又，在印刷佈線基板之電路尺寸L/S(line and space)小於 $20/20\mu\text{m}$ 時，可抑制對佈線間之絕緣性造成影響的情形。無機填充材(C)之平均粒徑係例如藉由雷射繞射式粒度分佈測定裝置(HORIBA 公司製，LA-500)，依體積基準測定粒子之粒度分佈，以其中徑(D_{50})作為平均粒徑。

【0100】又，無機填充材(C)並無特別限定，可使用平均粒徑為單分散之無機填充材，亦可使用平均粒徑為多分散的無機填充材。進而亦可將平均粒徑為單分散及/或多分散之無機填充材以一種或二種以上併用。

【0101】無機填充材(C)較佳為二氧化矽粒子，較佳為平均粒徑 $5.0\mu\text{m}$ 以下的二氧化矽粒子，更佳為平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4.0\mu\text{m}$ 以下的二氧化矽粒子，特佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下之二氧化矽粒子。藉此，可進一步提升無機填充材(C)對纖維基材的填充性。

【0102】樹脂組成物(P)中所含無機填充材(C)的含量並無特別

限定，在將樹脂組成物(P)之總固形份(亦即，溶媒除外之成分)設為 100 質量%時，較佳為 50.0 質量%以上且 85.0 質量%以下，更佳為 60.0 質量%以上且 80.0 質量%以下。若無機填充材(C)之含量為上述範圍內，可使所得預浸體之硬化物或樹脂基板更加地低熱膨脹、低吸收。

【0103】樹脂組成物(P)較佳係進一步含有低應力材(E)。藉此，可使所得預浸體之硬化物或樹脂基板的應力緩和，或使其與電路層等其他構件間之密黏性更加提升。

作為低應力材(E)，可舉例如選自(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體；聚矽氧化合物；藉羧基、胺基、乙烯基丙烯酸酯基或環氧基所改質的丙烯腈·丁二烯橡膠；脂肪族環氧樹脂；及橡膠粒子等所選擇之一種或二種以上。

【0104】(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體係含有(甲基)丙烯酸系單體作為必須單體成分的嵌段共聚合體。作為上述丙烯酸系單體，可舉例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯等之(甲基)丙烯酸烷基酯；丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯等之具有脂環構造的(甲基)丙烯酸酯；甲基丙烯酸苄酯等之具有芳香環的(甲基)丙烯酸酯；甲基丙烯酸 2-三氟乙酯等之(甲基)丙烯酸的(氟)烷基酯；於丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐等之分子中具有羧基的含羧基丙烯酸單體；丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯

酸 4-羥基丁酯、甘油之單(甲基)丙烯酸酯等之於分子中具有羥基的含羥基丙烯酸單體；甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸甲基環氧丙酯、甲基丙烯酸 3,4-環氧基環己基甲酯等之於分子中具有環氧基的丙烯酸單體；丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等之於分子中具有烯丙基的含烯丙基丙烯酸單體； γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等之於分子中具有水解性矽基的含矽烷基丙烯酸單體；2-(2'-羥基-5'-甲基丙烯氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑等之具有苯并三唑系紫外線吸收性基的紫外線吸收性丙烯酸單體等。

【0105】尚且，上述(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體中，亦可使用上述丙烯酸系單體以外之單體作為單體成分。作為上述丙烯酸系單體以外的單體，可舉例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等之芳香族乙烯基化合物、丁二烯、異戊二烯等之共軛二烯、乙烯、丙烯、異丁烯等之烯烴等。

【0106】作為上述(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體並無特別限定，可舉例如由 2 個聚合體嵌段所構成的二嵌段共聚合體、或由 3 個聚合體嵌段所構成之三嵌段共聚合體、由 4 個以上聚合體嵌段所構成之多嵌段共聚合體等。

【0107】其中，作為上述(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體，由提升耐熱性、耐光性、及耐龜裂性的觀點而言，較佳係使玻璃轉移溫度(Tg)較低之聚合體嵌段(S)(軟嵌段)、與具有較聚合體嵌段(S)高之 Tg 之聚合體嵌段(H)(硬嵌段)交互排列的嵌段共聚合體，更佳係於中間具有聚合體嵌段(S)、於兩端具有聚合體嵌段(H)的 H-S-H 構造之三嵌段共聚合體。

【0108】作為樹脂組成物(P)中之(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體的較佳具體例，可舉例如上述聚合體嵌段(S)為以丙烯酸丁酯(BA)作為主要單體而構成的聚合體、上述聚合體嵌段(H)為以甲基丙烯酸甲酯(MMA)作為主要單體而構成的聚合體、亦即聚甲基丙烯酸甲酯嵌段-聚丙烯酸丁酯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯三聚物(PMMA-b-PBA-b-PMMA)等。

【0109】又，作為上述(甲基)丙烯酸系嵌段共聚合體，亦可使用例如商品名「Nanostrength M52N」、「Nanostrength M22N」、「Nanostrength M51」、「Nanostrength M52」、「Nanostrength M53」(Arkema 公司製，PMMA-b-PBA-b-PMMA)、商品名「Nanostrength E21」、「Nanostrength E41」(Arkema 公司製，PSt(聚苯乙烯)-b-PBA-b-PMMA)等之市售物。

【0110】作為聚矽氧化合物，可舉例如聚矽氧橡膠、聚矽氧油、聚矽氧粉末、聚矽氧樹脂、聚矽氧環氧樹脂、胺改質聚矽氧樹脂、含有環氧基及苯基之 3 維交聯型聚矽氧樹脂等。

【0111】作為上述脂肪族環氧樹脂，較佳為除了環氧丙基以外不具有環狀構造的脂肪族環氧樹脂，更佳為具有 2 個以上環氧丙基之 2 官能以上 脂肪族環氧樹脂。此種脂肪族環氧樹脂由於環氧基不易被氧化，故不易發生因熱履歷所造成的彈性係數上升，而較優越。

【0112】作為上述橡膠粒子，可舉例如核殼型橡膠粒子、交聯丙烯腈丁二烯橡膠粒子、交聯苯乙烯丁二烯橡膠粒子、丙烯酸橡膠粒子、聚矽氧粒子等。

【0113】核殼型橡膠粒子為具有核層與殼層的橡膠粒子，可舉

例如外層之殼層由玻璃狀聚合物所構成、內層之核層由橡膠狀聚合物所構成的 2 層構造，或外層之殼層由玻璃狀聚合物所構成、中間層由橡膠狀聚合物所構成、核層由玻璃狀聚合物所構成的 3 層構造的粒子等。玻璃狀聚合物係例如由甲基丙烯酸甲酯之聚合物等所構成，橡膠狀聚合物係由例如丙烯酸丁酯聚合物(丁基橡膠)等所構成。作為核殼型橡膠粒子之具體例，可舉例如 Staphyloid AC3832、AC3816N(商品名，GANTSU 化成公司製)、METABLEN KW-4426(商品名，三菱嫫縈公司製)。作為交聯丙烯腈丁二烯橡膠(NBR)粒子的具體例，可舉例如 XER-91(平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，JSR 公司製)等。

【0114】作為交聯苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)粒子的具體例，可舉例如 XSK-500(平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，JSR 公司製)等。作為丙烯酸橡膠粒子之具體例，可舉例如 METABLEN W300A(平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$)、W450A(平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$)(三菱嫫縈公司製)等。

【0115】聚矽氧粒子若為由有機聚矽氧烷所形成之橡膠彈性微粒子則無特別限定，可舉例如由聚矽氧橡膠(有機聚矽氧烷交聯彈性體)所構成之微粒子、及將由 2 維交聯主體之聚矽氧所構成之核部藉由 3 維交聯型主體之聚矽氧所被覆的核殼構造粒子等。作為聚矽氧橡膠微粒子，可使用 KMP-605、KMP-600、KMP-597、KMP-594(信越化學公司製)、TORAYFIL E-500、TORAYFIL E-600(東麗道康寧公司製)等之市售物。

【0116】樹脂組成物(P)中所含之低應力材(E)的含量並無特別限定，在將樹脂組成物(P)之總固形份(亦即，溶媒除外的成分)設為 100 質量%時，較佳為 0.1 質量%以上且 10.0 質量%以下，更佳 1.0 質量%以上且 8.0 質量%以下。若低應力材(E)之含量為上述範圍

內，可使所得預浸體之硬化物或樹脂基板的應力更加緩和，或使其與電路層等其他構件間之密黏性更加提升。

【0117】此外，視需要對樹脂組成物(P)中亦可適當調配硬化促進劑、偶合劑。

【0118】作為硬化促進劑並無特別限定，可舉例如磷化合物、具有磷鹽之化合物、咪唑系化合物等。可使用此等中之一種或組合使用二種以上。此等之中較佳為咪唑系化合物。咪唑系化合物由於為具有特別優越之觸媒機能的化合物，故可更確實地促進順丁烯二醯亞胺化合物(A)與苯并噁吡啶化合物(B)之聚合反應。

【0119】作為咪唑系化合物並無特別限定，可舉例如 2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-十二烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基咪唑、1-乙基-2-甲基咪唑、1-丙基-2-甲基咪唑、2-異丙基咪唑、1-氰基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑等，此等可使用一種或組合使用二種以上。此等之中，較佳為 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑及 2-乙基-4-甲基咪唑。藉由使用此等化合物，可更加促進順丁烯二醯亞胺化合物(A)與苯并噁吡啶化合物(B)之反應，提升成形加工性，同時可獲得提升所得硬化物之耐熱性的優點。

【0120】作為磷化合物，可舉例如乙基磷、丙基磷般之烷基磷、苯基磷等之 1 級磷；二甲基磷、二乙基磷般之二烷基磷、二苯基磷、甲基苯基磷、乙基苯基磷等之 2 級磷；三甲基磷、三乙基磷、三丁基磷、三辛基磷般之三烷基磷、三環己基磷、三苯基磷、烷基

二苯基磷、二烷基苯基磷、三苄基磷、三甲苯基磷、三對苯乙烯基磷、參(2,6-二甲氧基苯基)磷、三-4-甲基苯基磷、三-4-甲氧基苯基磷、三-2-氰基乙基磷等之 3 級磷等。此等之中，較佳為使用 3 級磷。

【0121】又，作為具有磷鹽的化合物，可舉例如具有四苯基磷鹽、烷基三苯基磷鹽等的化合物，具體可舉例如硫氰酸四苯基磷、四對甲基苯基硼酸四苯基磷、硫氰酸丁基三苯基磷等。

【0122】硬化促進劑之含量係相對於順丁烯二醯亞胺化合物(A)與苯并噁吡啶化合物(B)之合計 100 質量份，較佳為 0.01~5.0 質量份，更佳 0.05~3.0 質量份，特佳 0.1~1.5 質量份。藉由將硬化促進劑之含量設定為此種範圍內，可更加提升由樹脂組成物(P)所得之硬化物的耐熱性。

【0123】再者，樹脂組成物(P)亦可含有偶合劑。偶合劑可於樹脂組成物(P)之調製時直接添加，在樹脂組成物(P)含有無機填充材(C)的情況，亦可事先添加於無機填充材(C)。藉由偶合劑之使用，可提升纖維基材或無機填充材(C)與各樹脂間之界面的濕潤性。從而，較佳係使用偶合劑，可改良所得預浸體之硬化物或樹脂基板的耐熱性。

【0124】作為偶合劑，可舉例如環氧基矽烷偶合劑、陽離子矽烷偶合劑、胺基矽烷偶合劑等之矽烷偶合劑，鈦酸酯系偶合劑及聚矽氧油型偶合劑等。偶合劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

藉此，可提高纖維基材或無機填充材(C)與各樹脂間之界面的濕潤性，可更加提升所得預浸體之硬化物或樹脂基板的耐熱性。

【0125】作為矽烷偶合劑，可使用各種化合物，可舉例如環氧基矽烷、胺基矽烷、烷基矽烷、脲矽烷、巰基矽烷、乙烯基矽烷等。

【0126】作為具體之化合物，可舉例如 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-6-(胺基己基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(3-(三甲氧基矽基丙基)-1,3-苯二甲烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 β -(3,4 環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、 γ -脲丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等，此等之中可使用一種或組合二種以上。此等之中，較佳為環氧基矽烷、巰基矽烷、胺基矽烷，作為胺基矽烷更佳為 1 級胺基矽烷或苯胺基矽烷。

【0127】偶合劑之添加量係配合無機填充材(C)之比表面積適當調整，並無特別限定，在將樹脂組成物(P)之總固形份(亦即，溶媒除外之成分)設為 100 質量%時，較佳為 0.01 質量%以上且 1 質量%以下，更佳 0.05 質量%以上且 0.5 質量%以下。

若偶合劑之含量為上述下限值以上，可充分被覆無機填充材(C)，可使所得預浸體之硬化物或樹脂基板之耐熱性提升。又，若偶合劑之含量為上述上限值以下，可抑制對反應造成影響的情形，可抑制所得預浸體之硬化物或樹脂基板之彎曲強度等的降低。

【0128】再者，於樹脂組成物(P)中，在不損及本發明目的之範圍內，亦可添加顏料、染料、消泡劑、均平劑、紫外線吸收劑、發泡劑、抗氧化劑、難燃劑、離子捕捉劑等之上述成分以外的添加物。

【0129】作為顏料，可舉例如高嶺土、合成氧化鐵紅、鎘黃、鎳鈦黃、錳黃、含氫氧化鉻、氧化鉻、鋁酸鈷、合成群青等之無機顏料，酞青等之多環顏料、偶氮顏料等。

【0130】作為染料，可舉例如異吲哚啉酮、異吲哚啉、喹啉黃、吡啶、二酮吡咯基吡咯、芘、芘、蔥、靛、嘔咩、喹吡酮、苯并咪唑酮、紫蔥酮、酞青、次甲基偶氮染料等。

【0131】樹脂組成物(P)係於各種有機溶劑中，使用超音波分散方式、高壓衝突式分散方式、高速旋轉分散方式、珠磨方法、高速剪切分散方式、自轉公轉式分散方式等各種混合機進行溶解、混合、攪拌，可作成樹脂清漆(I)。

作為樹脂清漆(I)所使用之有機溶劑，可舉例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯、醋酸乙酯、環己烷、庚烷、環己烷、環己酮、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、乙二醇、賽路蘇系、卡必醇系、苯甲醚、N-甲基吡咯啉酮等。

樹脂清漆(I)之固形份並無特別限定，較佳為 40 質量%以上且 80 質量%以下，特佳為 50 質量%以上且 70 質量%以下。藉此，可進一步提升樹脂清漆(I)對纖維基材的含浸性。

【0132】以上之樹脂組成物(P)中，各成分的比例係例如如下般。

在將樹脂組成物(P)之總固形份(亦即，溶媒除外之成分)設為 100 質量%時，較佳係順丁烯二醯亞胺化合物(A)之比例為 1.0 質量%以上且 25.0 質量%以下，苯并嘔咩化合物(B)之比例為 1.0 質量%以上且 25.0 質量%以下，無機填充材(C)之比例為 50.0 質量%以上且 85.0 質量%以下。

又，更佳係順丁烯二醯亞胺化合物(A)之比例為 5.0 質量%以上且 20.0 質量%以下，苯并噁吡化合物(B)之比例為 2.0 質量%以上且 15.0 質量%以下，無機填充材(C)之比例為 60.0 質量%以上且 80.0 質量%以下。

【0133】接著說明本實施形態之印刷佈線基板 300。圖 2 及圖 3 係表示本實施形態之印刷佈線基板 300 之構成一例的剖面圖。

【0134】印刷佈線基板 300 係至少具有設有通孔 307 之絕緣層 301、與設於絕緣層 301 之至少一面的金屬層 303。尚且，本實施形態中，通孔 307 係指用於將層間電氣性連接的孔，可為貫通孔及非貫通孔。

【0135】本實施形態之印刷佈線基板 300 係如圖 2 所示般，可為單面印刷佈線基板，亦可為雙面印刷佈線基板或多層印刷佈線基板。所謂雙面印刷佈線基板，係指於絕緣層 301 之雙面積層了金屬層 303 的印刷佈線基板。又，所謂多層印刷佈線基板，係指藉由鍍覆貫通孔法或增建法等，於絕緣層 301 上經由層間絕緣層(亦稱為增建層)積層了 2 層以上之金屬層 303 的印刷佈線基板。

於此，本實施形態之印刷佈線基板 300 中，絕緣層 301 係相當於本實施形態之樹脂基板或金屬覆蓋積層板 200 之絕緣層 301。

【0136】金屬層 303 為例如電路層，具有金屬箔 105 及/或無電解金屬鍍覆膜 308、與電解金屬鍍覆層 309。

【0137】在印刷佈線基板 300 為圖 3 所示般之多層印刷佈線基板的情況，金屬層 303 為芯層 311 或增建層 317 中之電路層。

【0138】金屬層 303 係例如於經藥液處理或電漿處理之金屬箔 105 或絕緣層 301 之面上，藉由 SAP(半加成製程)法所形成。在

對金屬箔 105 或絕緣層 301 上施行無電解金屬鍍覆膜 308 後，藉由抗鍍劑保護非電路形成部，藉電鍍進行電解金屬鍍覆層 309 之施加。其後，去除抗鍍劑與以快速蝕刻去除無電解金屬鍍覆膜 308，藉此於金屬箔 105 或絕緣層 301 上形成金屬層 303。

【0139】金屬層 303 之電路尺寸，係在以線距(line and space，L/S)表示時，可作為 $25\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 以下，尤其可作為 $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ 以下。一般而言，減小電路尺寸、作成微細佈線時則佈線間之絕緣可靠性降低。然而，本實施形態之印刷佈線基板 300 可作成線距(L/S) $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ 以下的微細佈線，並可達成線距(L/S) $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 以下左右的微細化。

【0140】金屬層 303 之厚度並無特別限定，通常為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。

【0141】增建層 317 中之絕緣層 305 若由絕緣性材料所構成，則無特別限定，可由例如樹脂薄膜、預浸體之任一者所構成。此等之中，預浸體為片材狀材料，介電特性、高溫高濕下之機械性、電氣連接可靠性等各種特性優越，適合於印刷佈線基板之增建層 317 的製造，而較佳。

作為預浸體，特佳為上述預浸體。

【0142】芯層 311 中之絕緣層 301(亦包括不含增建層 317 之印刷佈線基板 300 中的絕緣層 301)的厚度，較佳為 0.025mm 以上且 0.3mm 以下。若絕緣層 301 之厚度為上述範圍內，可得到絕緣層 301 之機械強度及生產性之平衡特別優越、適合薄型印刷佈線基板的絕緣層 301。

【0143】增建層 317 中之絕緣層 305 的厚度較佳為 0.015mm

以上且 0.05mm 以下。若絕緣層 305 之厚度為上述範圍內，可得到絕緣層 305 之機械強度及生產性之平衡特別優越、適合薄型印刷佈線基板的絕緣層 305。

【0144】接著說明印刷佈線基板 300 之製造方法之一例。惟，本實施形態之印刷佈線基板 300 之製造方法並不限定於以下例子。

【0145】首先，準備金屬覆蓋積層板 200。

接著，藉由蝕刻處理，將金屬覆蓋積層板 200 之金屬箔 105 之一部分或全部去除。

【0146】接著，於絕緣層 301 形成通孔 307。通孔 307 可例如使用鑽孔機或雷射照射而形成。用於雷射照射之雷射可舉例如準分子雷射、UV 雷射、碳酸氣體雷射等。通孔 307 形成後的樹脂殘渣等，亦可藉由過錳酸鹽、重鉻酸鹽等之氧化劑等予以去除。

尚且，在以蝕刻處理去除金屬箔 105 前，亦可於絕緣層 301 形成通孔 307。

【0147】接著，對金屬箔 105 或絕緣層 301 之表面，進行藥液處理或電漿處理。

作為藥液處理並無特別限定，可舉例如使用具有有機物分解作用的氧化劑溶液等的方法等。又，作為電漿處理，可舉例如對對象物直接照射氧化作用強之活性種(電漿、自由基等)以去除有機物殘渣的方法等。

【0148】接著，形成金屬層 303。金屬層 303 可例如藉由半加成製程(SAP)或改良半加成製程(MSAP)所形成。以下具體說明。

【0149】首先，使用無電解鍍覆法，於金屬箔 105 或絕緣層 301 之表面或通孔 307 內形成無電解金屬鍍覆膜 308，達成印刷佈

線基板 300 之雙面導通。又，通孔 307 可藉導體糊料、或樹脂糊料予以適當埋填。接著說明無電解鍍覆法之例子。例如，首先，於金屬箔 105 或絕緣層 301 之表面上或通孔 307 內賦予觸媒核。作為此觸媒核，並無特別限定，例如可使用貴金屬離子或鈮膠體。接著，以此觸媒核作為核，藉無電解鍍覆處理形成無電解金屬鍍覆膜 308。於無電解鍍覆處理時，可使用例如含有硫酸銅、甲醛、錯化劑、氫氧化鈉等的溶液。又，無電解鍍覆後，較佳係施行 100~250℃ 的加熱處理，使鍍覆被膜穩定化。由可形成能抑制氧化之被膜的觀點而言，特佳為 120℃~180℃ 的加熱處理。又，無電解金屬鍍覆膜 308 之平均厚度為例如 0.1~2μm 左右。

【0150】接著，於金屬箔 105 及/或無電解金屬鍍覆膜 308 上形成具有既定開口圖案的抗鍍劑。此開口圖案相當於例如電路圖案。作為抗鍍劑並無特別限定，可使用公知材料，可使用液狀及乾式薄膜。在形成微細佈線的情況，作為抗鍍劑，較佳為使用感光性乾式薄膜。以下說明使用了感光性乾式薄膜之一例。例如，於無電解金屬鍍覆膜 308 上積層感光性乾式薄膜，對非電路形成區域進行曝光使其光硬化，藉顯影液溶解、去除未曝光部。藉由使經硬化之感光性乾式薄膜殘存，形成抗鍍劑。

【0151】接著，於至少抗鍍劑之開口圖案內部且金屬箔 105 及/或無電解金屬鍍覆膜 308 上，藉由電鍍處理，形成電解金屬鍍覆層 309。作為電鍍處理並無特別限定，可使用通常印刷佈線基板所使用的公知方法，例如可使用：依於硫酸銅等鍍液中浸漬了如上述般處理的金屬覆蓋積層板 200 的狀態，對鍍液流通電流等的方法。電解金屬鍍覆層 309 可為單層、亦可具有多層構造。作為電解金屬鍍

覆層 309 的材料並無特別限定，例如可使用銅、銅合金、42 合金、鎳、鐵、鉻、鎢、金、錫之任一種以上。

【0152】接著，使用鹼性剝離液或硫酸或市售之阻劑剝離液等，去除抗蝕劑。

【0153】接著，將形成了電解金屬鍍覆層 309 之區域以外的金屬箔 105 及/或無電解金屬鍍覆膜 308 去除。例如，藉由使用軟蝕刻(快速蝕刻)等，可去除金屬箔 105 及/或無電解金屬鍍覆膜 308。於此，軟蝕刻處理可藉由使用含硫酸及過氧化氫之蝕刻液的蝕刻進行。藉此，可形成金屬層 303。金屬層 303 係由金屬箔 105 及/或無電解金屬鍍覆膜 308、與電解金屬鍍覆層 309 所構成。

【0154】再者，於印刷佈線基板 300 上，視需要可積層增建層 317，藉由重複以半加成製程進行層間連接及電路形成的步驟，可作成多層。

【0155】如以上，可得到本實施形態之印刷佈線基板 300。

【0156】接著，說明本實施形態之半導體裝置 400。圖 4 及圖 5 為表示本實施形態之半導體裝置 400 之構成一例的剖面圖。印刷佈線基板 300 可使用於圖 4 及圖 5 所示之半導體裝置 400。作為半導體裝置 400 之製造方法並無特別限制，例如有以下方法。

【0157】首先，準備藉上述方法所得的印刷佈線基板 300。接著，於印刷佈線基板 300 之金屬層 303(電路層)上，視需要積層增建層，重複藉半加成法進行層間接連及電路形成的步驟。然後，視需要將抗焊層 401 積層於印刷佈線基板 300 的雙面或單面。

【0158】作為抗焊層 401 的形成方法並無特別限定，可舉例如層合乾式薄膜型之抗焊劑，藉由曝光及顯影而形成的方法，或在藉

液狀阻劑進行圖案印刷後，藉由曝光及顯影而形成圖案的方法。

【0159】接著，在屬於印刷佈線基板 300 之電路層一部分的連接端子上，經由焊錫凸塊 410 載置半導體元件 407。接著，進行回焊處理，藉此使半導體元件 407 經由焊錫凸塊 410 固黏於連接端子上。其後，將半導體元件 407、焊錫凸塊 410 等以密封材 413 密封，藉此得到圖 4 及圖 5 所示般之半導體裝置 400。

【0160】以上敘述了本發明實施形態，但此等為本發明之例示，亦可採用上述以外的各種構成。例如，本實施形態中，雖表示了預浸體為 1 層的情況，但亦可製造積層了 2 層以上預浸體的絕緣層。

又，上述實施形態中，係以焊錫凸塊 410 連接了半導體元件 407 與印刷佈線基板 300 之電路層，但並不限定於此。例如亦可藉由接合導線連接半導體元件 407 與印刷佈線基板 300 之電路層。

[實施例]

【0161】以下藉由實施例及比較例說明本發明，但本發明並不限定於此等。又，實施例中，在未特別限定之下，「份」係表示「質量份」。又，各個厚度係由平均膜厚所表示。

【0162】實施例及比較例中，係使用以下原料。

順丁烯二醯亞胺化合物 1：式(1)中， n_1 為 0 以上且 3 以下， X_1 為「 $-\text{CH}_2-$ 」所示之基， a 為 0、 b 為 0 之化合物(BMI-2300，大和化成工業公司製， $M_w=750$)

順丁烯二醯亞胺化合物 2：雙酚 A 二苯基醚順丁烯二醯亞胺(BMI-4000，大和化成工業公司製)

順丁烯二醯亞胺化合物 3：4,4'-二苯基甲烷順丁烯二醯亞胺(式

(1)中， n_1 為 0， X_1 為「-CH₂-」所示之基，a 為 0、b 為 0 之化合物，BMI-1000，大和化成工業公司製)

順丁烯二醯亞胺化合物 4：1,6'-順丁烯二醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷(BMI-TMH，大和化成工業公司製)

順丁烯二醯亞胺化合物 5：醯亞胺擴張型順丁烯二醯亞胺(BMI-1500，式(a1)所示之順丁烯二醯亞胺化合物，Designer Molecules 公司製，分子量 1500)

氰酸酯樹脂：雙酚 A 二氰酸酯之預聚物(固形份 75 質量%之 MEK 溶液，LONZA 公司製，BA230S)

【0163】

苯并噁吡化合物 1：式(2-1)所示之苯并噁吡化合物(P-d 型苯并噁吡，四國化成工業公司製)

苯并噁吡化合物 2：式(3-1)所示之苯并噁吡化合物(F-a 型苯并噁吡，四國化成工業公司製)

【0164】

環氧樹脂 1：芳烷基型環氧樹脂(NC3000L，日本化藥公司製)

環氧樹脂 2：雙酚 F 型環氧樹脂(EPICLON 830S，DIC 公司製)

環氧樹脂 3：萘二醇型環氧樹脂(EPICLON HP-4032D，DIC 公司製)

環氧樹脂 4：倍半矽氧烷型環氧樹脂(COMPOCERAN SQ502-8，荒川化學工業公司製)

酚樹脂 1：酚醛清漆型酚樹脂(PR-HF-3，住友電木公司製)

【0165】

無機填充材 1：二氧化矽(Admatechs 公司製，SC4050，平均粒徑 1.1 μ m，苯基胺基矽烷處理的二氧化矽漿料)

【0166】

低應力材 1：羧酸末端丙烯酸腈・丁二烯橡膠(PTI JAPAN 公司製，CTBN1008SP)

低應力材 2：胺基末端丙烯酸腈・丁二烯橡膠(PTI JAPAN 公司製，ATBN1300X16)

低應力材 3：聚矽氧化合物(含環氧基及苯基之 3 維交聯型聚矽氧樹脂，東麗道康寧公司製，AY42-119)

低應力材 4：聚矽氧化合物(聚矽氧環氧樹脂，東麗道康寧公司製，BY16-115)

低應力材 5：聚矽氧化合物(於分子鏈兩末端具有胺基之改質聚矽氧樹脂，東麗道康寧公司製，BY16-853)

低應力材 6：丙烯酸系嵌段共聚合體(丙烯酸系單體之嵌段共聚合體(PMMA-b-PBA-b-PMMA，b=嵌段)，數量平均分子量：約 10,000，Arkema 公司製，Nanostrength M51)

【0167】

硬化促進劑 1：2-苯基咪唑(四國化成公司製，2PZ-PW)

硬化促進劑 2：四對甲苯基硼酸四苯基鎘(北興化學工業公司製，TPP-MK)

【0168】 接著說明預浸體之製造。將所使用之樹脂清漆的組成示於表 1(質量份)，將所得預浸體 1~22 之評價結果等示於表 2。又，表 2 記載之 P1~P20 係指預浸體 1~預浸體 22。

【0169】

[1] 預浸體 1

1. 樹脂清漆 1 之調製

依表 1 所示固形份比例使各成分溶解或分散，準備藉甲基乙基酮調整為不揮發份 70 質量%的混合液。其後，將此混合液使用高速攪拌裝置，進行攪拌而調製樹脂清漆 1。

【0170】

2. 預浸體之製造

(預浸體 1)

對玻璃織布(布型式#2118，T 玻璃，基重 114g/m^2)藉塗佈裝置含浸樹脂清漆 1。其後，藉 140°C 之熱風乾燥裝置對玻璃織布進行乾燥 10 分鐘，得到厚 $107\mu\text{m}$ 的預浸體 1(P1)。

【0171】

(預浸體 2~22)

預浸體 2~22 係除了將樹脂清漆之種類變更如表 1 所示般以外，與預浸體 1 同樣地進行製造。其中，由溶解性的觀點而言，清漆 19 係藉二甲基甲醯胺調整固形份濃度。

【0172】

(實施例 1)

1. 樹脂基板之製造

於預浸體 1 之雙面重疊極薄銅箔(三井金屬鑛業公司製，Micro Thin Ex， $2.0\mu\text{m}$)。接著，以 4MPa 、 230°C 進行加熱加壓成形 2 小時，得到樹脂基板。所得之附有金屬箔之樹脂基板的芯層(由樹脂基板所構成的部分)的厚度為 0.107mm 。

【0173】

2. 印刷佈線基板之製造

首先，對前項所得之附有金屬箔之樹脂基板之表面的極薄銅箔

層施行約 $1\mu\text{m}$ 的粗化處理。其後，藉碳酸氣體雷射，形成層間連接用的 $\phi 80\mu\text{m}$ 的貫通孔。接著，在裝入了 60°C 膨潤液(Atotech Japan 公司製，Swelling Dip Securiganth P)的容器中置入附有金屬箔之樹脂基板，浸漬 5 分鐘後，將附有金屬箔之樹脂基板由容器取出。其後，在裝入了 80°C 過錳酸鉀水溶液(atotech Japan 公司製，Concentrate Compact CP)的容器中置入附有金屬箔之樹脂基板，浸漬 2 分鐘後，進行中和而進行貫通孔內之除膠渣處理。接著，對除膠渣處理後之附有金屬箔之樹脂基板，進行無電解鍍銅使厚度成為 $0.5\mu\text{m}$ 。接著，使厚度成為 $18\mu\text{m}$ 而形成電解鍍銅用之抗鍍劑，進行圖案鍍銅。其後，以 150°C 加熱 30 分鐘而進行後硬化。接著，剝離抗鍍劑並對全面進行快速蝕刻，形成 $L/S=15/15\mu\text{m}$ 的圖案。

【0174】

(實施例 2~18 及比較例 1~4)

除了如圖 2 所示般取代預浸體的種類以外，與實施例 1 同樣地製作樹脂基板、印刷佈線基板。

【0175】又，針對由各實施例及比較例所得之樹脂基板，進行下述各評價。評價結果示於表 2。

【0176】

(1)玻璃轉移溫度

玻璃轉移溫度之測定係使用動態黏彈性分析裝置(DMA 裝置，TA Instrument 公司製，Q800)進行。

首先，由所得樹脂基板切出 $8\text{mm}\times 40\text{mm}$ 之試驗片。接著，藉蝕刻液(氯化鐵溶液， 35°C)去除試驗片之銅箔，得到預浸體之硬化物。接著，使用所得之預浸體的硬化物，以升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、頻

率 1Hz 進行動態黏彈性測定。又，玻璃轉移溫度係設為於頻率 1Hz 下 $\tan\delta$ 顯示最大值的溫度。

【0177】

(2) 儲存彈性模數 E'

儲存彈性模數 E' 之測定係使用動態黏彈性分析裝置(DMA 裝置，TA Instrument 公司製，Q800)進行。

首先，由所得樹脂基板切出 8mm×40mm 之試驗片。接著，藉蝕刻液(氯化鐵溶液，35°C)去除試驗片之銅箔，得到預浸體之硬化物。

接著，對所得之預浸體的硬化物，以升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz，進行 30°C 及 250°C 下的儲存彈性模數測定，算出 30°C 下之儲存彈性模數 E'_{30} 、250°C 下之儲存彈性模數 E'_{250} 及 E'_{30}/E'_{250} 。

【0178】

(3) 尺寸收縮率

首先，由所得樹脂基板切出 4mm×15mm 之試驗片。接著，藉蝕刻液(氯化鐵溶液，35°C)去除試驗片之銅箔，得到預浸體之硬化物。

接著，對所得之預浸體的硬化物，使用熱機械分析裝置 TMA(TA Instrument 公司製，Q400)，依升溫速度 10°C/min、負重 10g、壓縮模式之條件，進行具有自 30°C 升溫至 260°C 之過程、與於 260°C 保持 1 小時之過程的熱機械分析測定。然後，求得預浸體硬化物之自基準長 L_0 起的最大熱膨脹量 L_1 及將使預浸體硬化物於 260°C 保持了 1 小時下之自基準長 L_0 起的熱膨脹量 L_2 。接著，算出由 $100 \times (L_1 - L_2) / L_0$ 所示的尺寸收縮率。

【0179】

(4)線膨脹係數

首先，由所得樹脂基板切出 4mm×15mm 之試驗片。接著，藉蝕刻液(氯化鐵溶液，35℃)去除試驗片之銅箔，得到預浸體之硬化物。

接著，對所得之預浸體的硬化物，使用熱機械分析裝置 TMA(TA Instrument 公司製，Q400)，依溫度範圍 30~260℃、升溫速度 10℃/min、負重 10g、壓縮模式之條件進行熱機械分析(TMA)測定 2 個周期。算出 50℃至 150℃之範圍中平面方向(XY 方向)之線膨脹係數的平均值 α_1 及 150℃至 250℃之範圍中平面方向(XY 方向)之線膨脹係數的平均值 α_2 。

又，膨脹係數係採用第 2 周期之值。

【0180】

(5)減膜量

首先，由所得樹脂基板切出 4mm×15mm 之試驗片。接著，藉蝕刻液(氯化鐵溶液，35℃)去除試驗片之銅箔，得到預浸體之硬化物。

接著，將所得預浸體之硬化物於 120℃乾燥 1 小時後之質量設為第 1 質量，依下述條件處理該硬化物後，將該硬化物於 120℃乾燥 1 小時後之質量設為第 2 質量時，算出由[{(第 1 質量)-(第 2 質量)}/(該硬化物之表背兩面之面積和)]×100 所定義的減膜量。

<條件>

將硬化物於 3g/L 氫氧化鈉溶液(溶媒：二乙二醇單丁基醚 11.1 體積%、乙二醇 3.6 體積%、純水 85.3 體積%)於 60℃浸漬 5 分鐘，

藉此使硬化物膨潤。接著，將經膨潤之硬化物於粗化處理水溶液(過錳酸鈉 60g/L，氫氧化鈉 45g/L)於 80°C 浸漬 5 分鐘，藉此對硬化物進行粗化處理。接著，將經粗化處理之硬化物於中和液(98 質量% 硫酸 5.0 體積%，硫酸羥基胺 0.8 體積%，純水 94.2 體積%)於 40°C 浸漬 5 分鐘，藉此中和硬化物。

【0181】

(6)尺寸變化率

首先，由所得樹脂基板切出 4mm×15mm 之試驗片。接著，藉蝕刻液(氯化鐵溶液，35°C)去除試驗片之銅箔，得到預浸體之硬化物。

接著，對所得之預浸體的硬化物，使用熱機械分析裝置 TMA(TA Instrument 公司製，Q400)，依升溫速度 10°C/min、負重 10g、壓縮模式之條件，進行具有自 30°C 以 10°C/min 升溫至 300°C 之過程、與自 300°C 以 10°C/min 降溫至 30°C 之過程的熱機械分析測定。然後，測定熱機械分析前之硬化物之縱方向長度作為基準長 L_0 及降溫過程中 30°C 下之硬化物之縱方向長度 L_1 。接著，由所得 L_0 及 L_1 算出 $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ 所示的尺寸變化率。

【0182】

(7)剝離強度變化率

算出將所得樹脂基板(金屬覆蓋積層板)於 135°C、濕度 85%RH 之環境下保管 100 小時下之由 $100 \times (P_1 - P_2) / P_1$ 所示的剝離強度變化率。

上式中， P_1 係保管前之根據 JIS C-6481：1996 所測定、預浸體之硬化物與金屬箔間的剝離強度。又， P_2 係保管後之根據 JIS

C-6481：1996 所測定、預浸體之硬化物與金屬箔間的剝離強度。

【0183】

(8)細線間絕緣可靠性評價

於印刷佈線基板之 $L/S=15/15\mu\text{m}$ 的微細電路圖案上，積層增建材(住友電木公司製，BLA-3700GS)後，製作經硬化的試驗樣本。使用此試驗樣本，依 130°C 、濕度 85%、施加電壓 3.3V 之條件評價連續濕中絕緣電阻。又，將電阻值 $10^6\Omega$ 以下視為故障。評價基準係如以下。

○：500 小時以上無故障

△：200~未滿 500 小時中有故障

×：未滿 200 小時中有故障

【0184】

(9)細線加工性評價

藉由雷射顯微鏡，對形成了 $L/S=15/15\mu\text{m}$ 之微細電路圖案後的印刷佈線基板的細線加工性，以細線(電路)之外觀檢查及導通檢查進行評價。評價基準如以下。

◎：細線之形狀、導通均無問題。

○：細線之一部分形狀有問題，但無短路、佈線斷路，實質上無問題。

×：有短路、佈線斷路。

【0185】

(10)貫通孔絕緣可靠性評價

於上述印刷佈線基板之製造中，依壁間成為 $80\mu\text{m}$ 之方式形成 20 對之層間連接的 $\phi 80\mu\text{m}$ 的貫通孔。接著，於電路圖案上，積層

增建材(住友電木公司製，BLA-3700GS)後，製作經硬化的試驗樣本。使用此試驗樣本，依 130°C、濕度 85%、施加電壓 5.5V 的條件評價連續潮濕中之絕緣電阻。又，將電阻值 $10^6\Omega$ 以下視為故障。評價基準如以下。

- ◎：500 小時以上無故障(良好)
- ：200~未滿 500 小時中有故障(實質上無問題)
- △：未滿 200 小時中有故障(實質上無法使用)
- ×：未滿 100 小時中有故障(無法使用)

【0186】

(11)半導體裝置之翹曲評價

在形成了電路圖案後之印刷佈線基板積層增建材(住友電木公司製，BLA-3700GS)後，予以硬化。接著，對此硬化物，以半加成法進行電路加工。於其上，安裝縱 10mm×橫 10mm×厚 100 μ m 之具焊錫凸塊的半導體元件。接著，將半導體元件以底部填充劑(住友電木公司製，CRP-4160G)密封，於 150°C 硬化 2 小時。最後，切割為 15mm×15mm 而製作半導體裝置。

使用溫度可變雷射三維測定機(日立 Technology and Service 公司製，形式 LS220-MT100MT50)，評價所得半導體裝置之 260°C 下的翹曲。評價係於上述測定機之樣本室以半導體元件面朝下而設置半導體裝置所進行，測定高度方向之變位，以變位差最大之值作為翹曲量。評價基準如以下。

- ◎：翹曲量未滿 30 μ m
- ：翹曲量為 30 μ m 以上且未滿 50 μ m
- ×：翹曲量為 50 μ m 以上

【0187】

(12)熱循環試驗

首先，準備 4 個由(11)所得的半導體裝置。將此等半導體裝置於 85°C、溫度 85%RH 之條件下處理 168 小時後，以 IR 回焊爐(高峰溫度：260°C)處理 3 次。其後，於大氣中，以 -55°C (15 分鐘)、125°C (15 分鐘)之條件作為 1 周期，將此種條件進行 500 周期。接著，使用超音波映像裝置(日立建機 FINETECH 公司製，FS300)，觀察半導體元件、焊錫凸塊有無異常。

◎：半導體元件、焊錫凸塊均無異常

○：於半導體元件及/或焊錫凸塊之一部分見到裂痕，但實用上無問題

×：於半導體元件及/或焊錫凸塊之一部分或全部見到裂痕，實用上有問題

【0188】 [表1]

	清漆 1	清漆 2	清漆 3	清漆 4	清漆 5	清漆 6	清漆 7	清漆 8	清漆 9	清漆 10	清漆 11	清漆 12	清漆 13	清漆 14	清漆 15	清漆 16	清漆 17	清漆 18	清漆 19	清漆 20	清漆 21	清漆 22	
順丁烯二醴亞胺化合物 1	50	75	35	35	35	45	45	45	50	75	75	75	75	75	75	50							
順丁烯二醴亞胺化合物 2			30																				
順丁烯二醴亞胺化合物 3																			72				
順丁烯二醴亞胺化合物 4				30																			
順丁烯二醴亞胺化合物 5					30														60				
氨酸醴樹脂																							50
苯并咪唑化合物 1	50	25	35	35	35	25	25	25	50	25	25	25	25	25	25					28	5	90	
苯并咪唑化合物 2																50							
環氧樹脂 1						30											44						
環氧樹脂 2							30																
環氧樹脂 3								30											40				50
環氧樹脂 4																							
酚樹脂 1																							
無機填充材 1	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
低應力劑 1										20													
低應力劑 2											20												
低應力劑 3												20											
低應力劑 4													20										
低應力劑 5														20									
低應力劑 6															20								
硬化促進劑 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化促進劑 2									0.5														

【0189】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
清潔係數	清潔 1	清潔 2	清潔 3	清潔 4	清潔 5	清潔 6	清潔 7	清潔 8	清潔 9	清潔 10	清潔 11	清潔 12	清潔 13	清潔 14	清潔 15	清潔 16	清潔 17	清潔 18	清潔 19	清潔 20	清潔 21	清潔 22	
預交應變率	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	
評價結果																							
玻璃轉移溫度 [°C]	280	330	300	310	300	295	285	300	290	335	310	330	310	300	330	260	140	30	310	490	185	240	
儲存彈性模數(E _w) [GPa]	35	35	34	34	32	34	34	34	35	33	32	34	32	31	34	34	35	25	34	36	35	34	
儲存彈性模數(E ₃₀₀) [GPa]	22	33	29	30	28	24	22	26	24	29	27	31	28	25	30	20	21	15	28	35	17	19	
E _w /E ₃₀₀ [-]	1.6	1.1	1.2	1.1	1.1	1.4	1.5	1.3	1.5	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.1	1.7	1.7	1.7	1.2	1.0	2.1	1.8	
尺寸收縮率 [%]	0.08	0.02	0.04	0.03	0.05	0.05	0.06	0.04	0.06	0.01	0.04	0.03	0.05	0.05	0.02	0.06	0.10	0.08	1.6	0.03	0.17	0.16	
平均玻璃轉移溫度(T _g) [ppm/°C]	6.8	6.0	6.5	6.2	5.9	6.9	7.1	6.5	6.2	5.5	5.7	5.9	5.5	5.5	5.8	7.2	7.1	4.5	7.5	8.5	7.5	8.5	
平均玻璃轉移溫度(T _g) [ppm/°C]	7.5	7.0	7.2	6.9	6.2	7.2	7.4	6.9	6.5	5.7	5.9	6.2	5.8	5.7	6.1	7.8	7.9	4.8	8.9	8.7	8.5	9.5	
α _g /α _l [-]	1.10	1.17	1.11	1.11	1.05	1.04	1.04	1.06	1.05	1.04	1.04	1.05	1.05	1.04	1.05	1.08	1.11	1.07	1.19	1.02	1.13	1.12	
減熱量 [g/m ²]	0.8	1.0	0.8	0.9	0.9	0.6	0.7	0.8	0.9	0.9	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	2.1	1.4	1.3	0.5	
尺寸變化率 [%]	-0.10	-0.11	-0.12	-0.08	-0.07	-0.09	-0.09	-0.08	-0.13	-0.03	-0.09	-0.07	-0.19	-0.04	-0.07	-0.12	-0.11	-0.10	-0.17	-0.02	-0.25	-0.21	
熱膨脹係數變化率 [%]	5	10	8	6	12	6	8	10	11	9	6	4	25	4	5	15	10	5	10	35	10	50	
細孔形成率可塑性評價	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	×	×	○
細孔加工性評價	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	×	○	○	○	
實測孔形成率可塑性評價	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	×	×	×	○	
半導體裝置之翹曲評價	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	×	×	×	×	
熱解理試驗	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	×	×	×	×	



【符號說明】

【0190】

105	金屬箔
200	金屬覆蓋積層板
300	印刷佈線基板
301	絕緣層
303	金屬層
305	絕緣層
307	通孔
308	無電解金屬鍍覆膜
309	電解金屬鍍覆膜
311	芯層
317	增建層
400	半導體裝置
401	抗焊層
407	半導體元件
410	焊錫凸塊
413	密封材

申請專利範圍

1. 一種預浸體，係將熱硬化性樹脂組成物含浸於纖維基材而成者，

對於將該預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物，進行熱機械分析測定時，硬化物面內方向在 150°C 至 250°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_2 相對於在 50°C 至 150°C 之範圍內所算出之平均線膨脹係數 α_1 的比(α_2/α_1)為 0.7 以上且 2.0 以下，且上述平均線膨脹係數 α_2 為 8.0ppm/°C 以下。

2. 如請求項 1 之預浸體，其中，對於將該預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物，進行具有自 30°C 至 260°C 以 10°C/min 進行升溫之過程、與在 260°C 保持 1 小時之過程的熱機械分析測定時，

在將上述熱機械分析測定前之上述硬化物之縱方向長度設為基準長 L_0 ，將上述硬化物之自上述基準長 L_0 起的最大熱膨脹量設為 L_1 ，將使上述硬化物於 260°C 保持了 1 小時下之自上述基準長 L_0 起的熱膨脹量設為 L_2 的情況，

由 $100 \times (L_1 - L_2) / L_0$ 所示的尺寸收縮率為 0.15% 以下。

3. 如請求項 1 之預浸體，其中，對於將該預浸體以 230°C、2 小時進行加熱處理而得的硬化物，進行具有自 30°C 至 300°C 以 10°C/min 進行升溫之過程、與自 300°C 至 30°C 以 10°C/min 進行降溫之過程的壓縮模式下的面方向之熱機械分析測定時，

在將熱機械分析測定前之上述硬化物之縱方向長度設為基準長 L_0 ，將上述降溫過程之 30°C 下之上述硬化物之縱方向長度設為 L_1 的情況，

由 $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ 所示的尺寸變化率為 -0.20% 以上。

4. 如請求項 1 之預浸體，其中，對於上述硬化物，依升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、頻率 1Hz 之條件進行了動態黏彈性測定時，上述硬化物之玻璃轉移溫度為 260°C 以上。

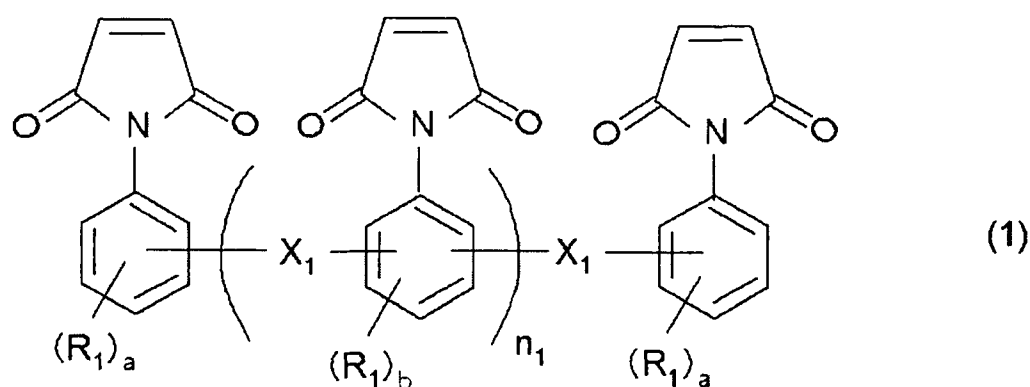
5. 如請求項 1 之預浸體，其中，在對上述硬化物進行了動態黏彈性測定時，上述硬化物於 30°C 下之儲存彈性模數 E'_{30} 相對於 250°C 下之儲存彈性模數 E'_{250} 的比 (E'_{30}/E'_{250}) 為 1.05 以上且 1.75 以下。

6. 如請求項 1 之預浸體，其中，該預浸體之厚度為 $20\mu\text{m}$ 以上且 $220\mu\text{m}$ 以下。

7. 如請求項 1 之預浸體，其中，上述熱硬化性樹脂組成物含有順丁烯二醯亞胺化合物(A)、苯并吡啶化合物(B)與無機填充材(C)。

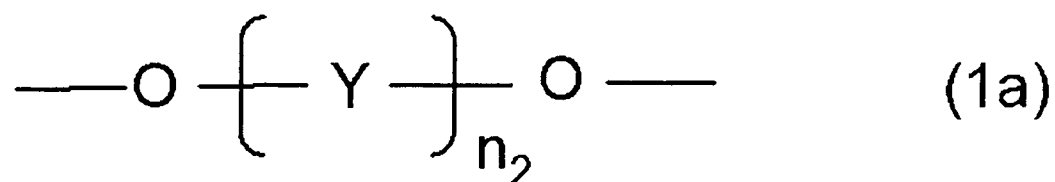
8. 如請求項 7 之預浸體，其中，順丁烯二醯亞胺化合物(A)係含有下式(1)所示之順丁烯二醯亞胺化合物(A1)；

[化 1]



(上式(1)中， n_1 為 0 以上且 10 以下之整數， X_1 分別獨立為碳數 1 以上且 10 以下之伸烷基、由下式(1a)所示之基、由式「 $-\text{SO}_2-$ 」所示之基、由「 $-\text{CO}-$ 」所示之基、氧原子或單鍵， R_1 分別獨立為碳數 1 以上且 6 以下之烴基， a 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數， b 分別獨立為 0 以上且 3 以下之整數；)

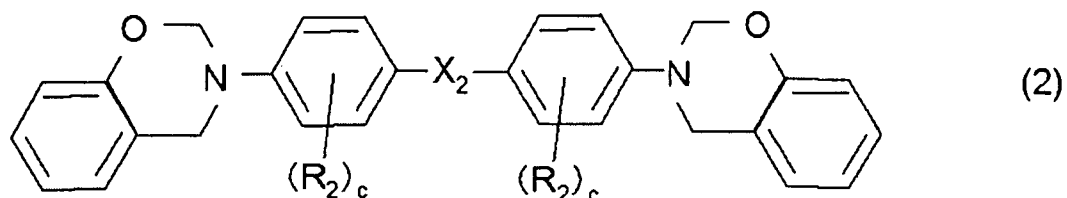
[化 2]



(上式(1a)中，Y 為具有芳香族環之碳數 6 以上且 30 以下的烴基， n_2 為 0 以上之整數)。

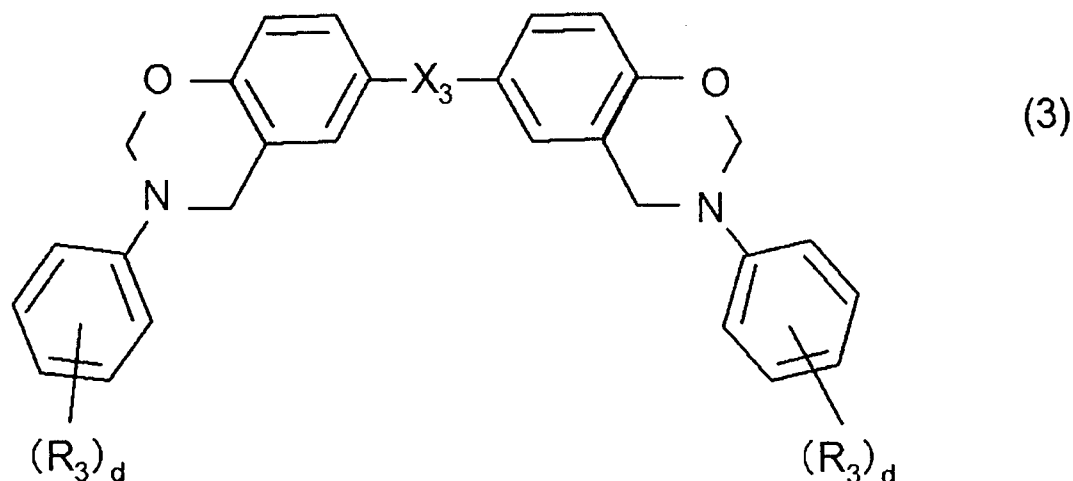
9. 如請求項 7 之預浸體，其中，上述苯并噁啉化合物(B)係包括選自下式(2)所示化合物、下式(3)所示化合物之一種或二種以上；

[化 3]



(上式(2)中， X_2 分別獨立為碳數 1 以上且 10 以下之伸烷基、上式(1a)所示之基、式「 $-\text{SO}_2-$ 」所示之基、「 $-\text{CO}-$ 」所示之基、氧原子或單鍵， R_2 分別獨立為碳數 1~6 之烴基， c 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數；)

[化 4]



(上式(3)中， X_3 分別獨立為碳數 1 以上且 10 以下之伸烷基、上式 (1a)所示之基、式「-SO₂-」所示之基、「-CO-」所示之基、氧原子或單鍵， R_3 分別獨立為碳數 1~6 之烴基， d 分別獨立為 0 以上且 4 以下之整數)。

10. 如請求項 7 之預浸體，其中，上述無機填充材(C)係包括選自滑石、氧化鋁、玻璃、二氧化矽、雲母、水鋁石、氫氧化鋁及氫氧化鎂之一種或二種以上。

11. 一種樹脂基板，其含有請求項 1 至 10 中任一項之預浸體之硬化物。

12. 一種金屬覆蓋積層板，係於請求項 1 至 10 中任一項之預浸體之硬化物的單面或雙面、或將上述預浸體重疊 2 片以上之積層體的硬化物的單面或雙面，設置有金屬箔。

13. 如請求項 12 之金屬覆蓋積層板，其中，將該金屬覆蓋積層板於 135°C、濕度 85%RH 之環境下保管 100 小時下，

將上述保管前之根據 JIS C-6481:1996 所測定之上述預浸體之硬化物與上述金屬箔間之剝離強度設為 P_1 ，

將上述保管後之根據 JIS C-6481:1996 所測定之上述預浸體之硬化物與上述金屬箔間之剝離強度設為 P_2 時，

由 $100 \times (P_1 - P_2) / P_1$ 所示之剝離強度變化率為 30% 以下。

14. 一種印刷佈線基板，係將請求項 11 之樹脂基板或請求項 12 之金屬覆蓋積層板進行電路加工而獲得者，其設置有 1 層或 2 層以上之電路層。

15. 一種半導體裝置，係於請求項 14 之印刷佈線基板之上述電路層上搭載了半導體元件。

圖式

圖 1

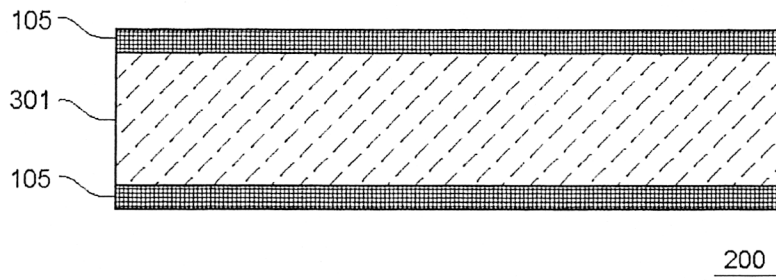


圖 2

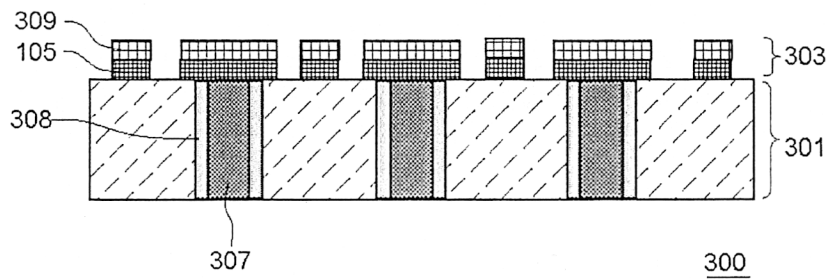


圖 3

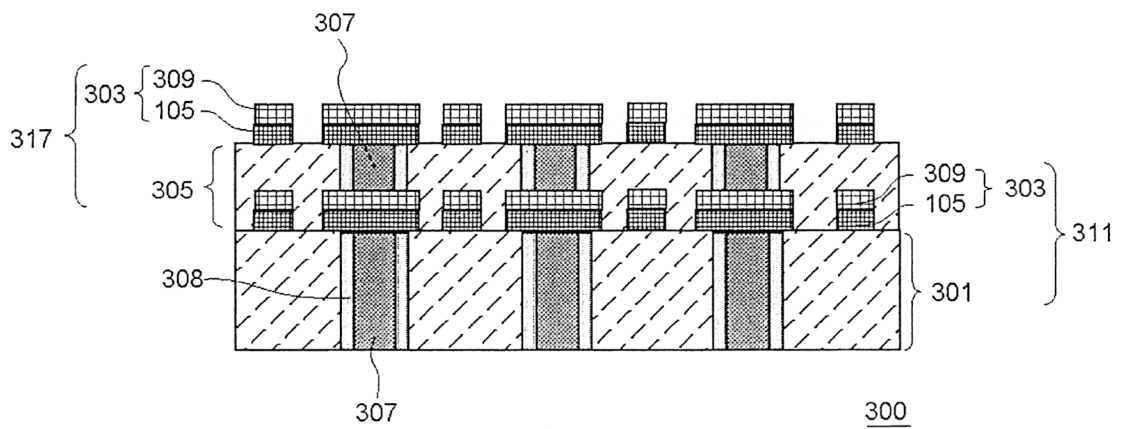


圖 4

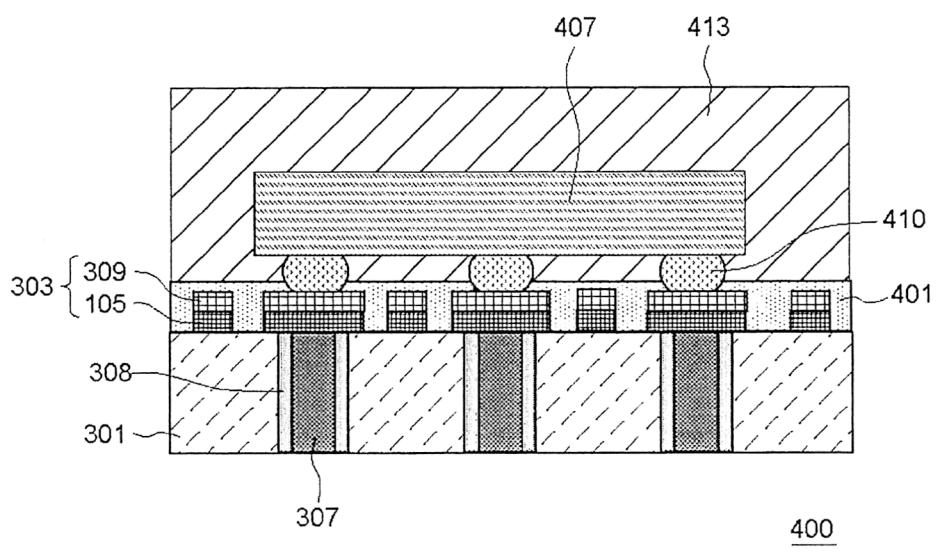


圖 5

