



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I820542 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：110147698

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08G59/40 (2006.01)

C08G59/06 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2020/12/22 日本

2020-212769

2021/01/18 日本

2021-005649

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本(72)發明人：鬼塚賢三 ONIZUKA, KENZO (JP)；上村直弥 KAMIMURA, NAOYA (JP)；吉田
真典 YOSHIDA, MASANORI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201434948A

JP 60-079031A

JP 2017-095570A

審查人員：洪郁馨

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

環氧樹脂組合物、接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、半導體裝置、及接著膜之使用方法

(57)摘要

本發明之環氧樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、及
潛在性硬化劑(B)，且
上述潛在性硬化劑(B)於 25°C 下為固體。



I820542

【發明摘要】

【中文發明名稱】

環氧樹脂組合物、接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、半導體裝置、及接著膜之使用方法

【中文】

本發明之環氧樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、及
潛在性硬化劑(B)，且

上述潛在性硬化劑(B)於 25°C 下為固體。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

環氧樹脂組合物、接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、半導體裝置、及接著膜之使用方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種環氧樹脂組合物、接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、半導體裝置、及接著膜之使用方法。

【先前技術】

【0002】

先前，作為半導體元件之接著劑或印刷電路板之接著劑，使用接著性優異且表現較高可靠性之包含環氧樹脂等之熱硬化性樹脂組合物。作為上述熱硬化性樹脂組合物之構成成分，通常使用：環氧樹脂、與上述環氧樹脂具有反應性之酚樹脂等硬化劑、及促進上述環氧樹脂與上述硬化劑之反應之硬化觸媒。

近年來，半導體元件或印刷電路板之高性能化正在發展，該等使用增層且多層化，從而要求配線之微細化及高密度化，進而要求低介電損耗因數化。又，隨著半導體元件或印刷電路板之多層化安裝，正在尋求一種能夠於低溫條件下進行硬化之接著劑。

【0003】

業界對此正在進行各種努力。

例如，於專利文獻 1 中揭示一種多層印刷電路板之絕緣層形成用環氧樹脂組合物，其係含有(A)環氧樹脂、(B)作為環氧樹脂之硬化劑之活性酯

化合物、(C)含三吡之甲酚酚醛清漆樹脂、及(D)平均粒徑為 1 μm 以下之無機填充材的環氧樹脂組合物，且於將上述環氧樹脂組合物中之不揮發成分設為 100 質量%之情形時，(D)平均粒徑為 1 μm 以下之無機填充材之含量為 48 質量%以上 85 質量%以下。於該專利文獻 1 中記載有上述環氧樹脂組合物對鍍覆導體表現較高之密接力，且可達成絕緣層之低線膨脹率化、低介電損耗因數化。

【0004】

又，於專利文獻 2 中，作為即便印刷電路板為薄型亦在零件之安裝步驟中表現良好回焊行為之印刷配線用樹脂組合物，揭示一種含有(A)環氧樹脂、(B)硬化劑、及(C)經特定表面處理劑進行表面處理之無機填充材的環氧樹脂組合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本專利第 6190092 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2020-045501 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

然而，專利文獻 1 及 2 所揭示之環氧樹脂組合物具有如下問題：膜化後之保存穩定性不充分，微配線之嵌入性較差，又，由於硬化時需要高溫，故基板之翹曲性較差，硬化性能不足以實際應用，該等特性有改善餘地。

【0007】

因此，本發明之目的在於提供一種膜化後之保存穩定性良好、微配線之嵌入性及基板之翹曲性良好、且硬化性能優異之環氧樹脂組合物、具有包含上述環氧樹脂組合物之樹脂層的接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、及半導體裝置等。

[解決問題之技術手段]

【0008】

本發明者為了解決上述課題，反覆進行銳意研究，結果發現，藉由於含有環氧樹脂(A)、及潛在性硬化劑(B)之樹脂組合物中採用滿足特定條件之潛在性硬化劑(B)，可解決上述課題，從而完成本發明。

即，本發明如下所示。

【0009】

[1]

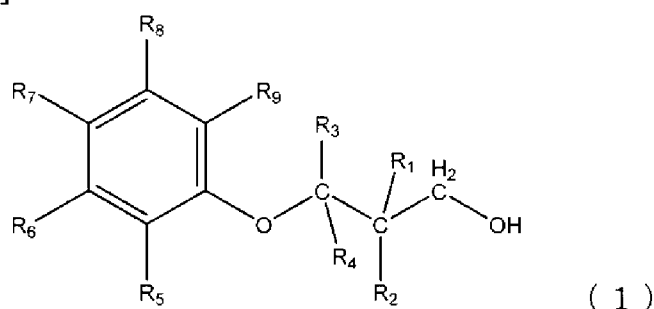
一種環氧樹脂組合物，其含有
環氧樹脂(A)、及
潛在性硬化劑(B)，且
上述潛在性硬化劑(B)於 25℃ 下為固體。

[2]

如上述[1]所記載之環氧樹脂組合物，其進而包含下述式(1)所示之醇(C)。

【0010】

[化 1]



第 3 頁(發明說明書)

【0011】

上述式(1)中， $R_1 \sim R_9$ 分別獨立地為選自由氫原子、羥基、烷基、芳香族基、包含雜原子之取代基、及包含鹵素原子之取代基所組成之群中之一種， $R_1 \sim R_9$ 分別可相同亦可不同，又，選自 $R_5 \sim R_9$ 之任一者可相互鍵結而形成環結構，該環結構可為與式中所示之苯環之縮合環。

【0012】

[3]

如上述[1]或[2]所記載之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)為具有胺部位之胺系硬化劑。

[4]

如上述[1]至[3]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)之篩下物累計分率 50%之粒徑 D50 超過 0.3 μm 且為 10 μm 以下，

以篩下物累計分率 99%之粒徑 D99 與上述篩下物累計分率 50%之上述粒徑 D50 的比率(D99/D50)所示之粒度分佈為 6 以下。

[5]

如上述[1]至[4]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)之比表面積值(= $Y(\text{m}^2/\text{g})$)與上述篩下物累計分率 50%之上述粒徑 D50(= $X(\mu\text{m})$)滿足下述式(2)所示之關係：

$$4.0X^{-1} \leq Y \leq 8.3X^{-1} \quad (2)$$

(於上述潛在性硬化劑(B)為藉由膠囊化劑使硬化劑成分膠囊化而成者之情形時，膠囊化前之上述硬化劑成分滿足上述式(2))。

[6]

如上述[1]至[5]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)具有作為硬化劑成分之核(c)、及被覆上述核(c)之殼(s)，

上述殼(s)至少具有吸收波數 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(x)、吸收波數 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(y)、及吸收波數 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(z)。

[7]

如上述[2]至[6]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其中上述式(1)中之 R_1 為羥基。

[8]

如上述[2]至[7]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，

其相對於上述環氧樹脂(A)與上述潛在性硬化劑(B)之合計 100 質量份含有 0.001 質量份以上 20 質量份以下之上述醇(C)。

[9]

如上述[2]至[8]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，

其相對於上述環氧樹脂(A)與上述潛在性硬化劑(B)之合計 100 質量份含有 0.1 質量份以上 20 質量份以下之上述醇(C)。

[10]

如上述[1]至[9]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其除了包含上述潛在性硬化劑(B)以外，進而包含選自由酚系硬化劑、活性酯硬化劑、胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、及硫醇系硬化劑所組成之群中之一種以上之硬化劑。

[11]

如上述[1]至[10]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其進而包含膜形

成性聚合物(D)。

[12]

如上述[1]至[11]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其進而包含填充劑(E)。

[13]

如上述[1]至[12]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其中上述填充劑(E)為無機填充劑。

[14]

如上述[1]至[13]中任一項所記載之環氧樹脂組合物，其進而包含添加劑(F)。

[15]

一種接著膜，其具有：支持體；及

樹脂層，其於上述支持體上包含如上述[1]至[14]中任一項所記載之環氧樹脂組合物。

[16]

如上述[15]所記載之接著膜，其厚度為 20 μm 以下。

[17]

如上述[15]或[16]所記載之接著膜，其為印刷電路板之增層形成用接著膜。

[18]

如上述[15]或[16]所記載之接著膜，其為半導體晶片封裝之絕緣層用接著膜。

[19]

一種印刷電路板，其包含使如上述[15]或[16]所記載之接著膜硬化而成之層。

[20]

一種半導體晶片封裝，其包含如上述[15]或[16]所記載之接著膜硬化而成之層。

[21]

一種半導體裝置，其具備如上述[19]所記載之印刷電路板及/或如上述[20]所記載之半導體晶片封裝。

[22]

一種接著膜之使用方法，其將如上述[15]或[16]所記載之接著膜於壓接壓力 40 MPa 以下之條件下層壓，其後，於溫度 220℃ 以下之加熱條件下製造積層材或半導體晶片封裝。

[發明之效果]

【0013】

根據本發明，可獲得膜化後之保存穩定性良好、微配線之嵌入性或硬化性能優異、且可兼具保存穩定性及反應性之環氧樹脂組合物。

【實施方式】

【0014】

以下，對用於實施本發明之形態(以下，亦簡稱為「本實施方式」)詳細地進行說明。

本實施方式係用於說明本發明之例示，本發明並不僅限定於該本實施方式。即，本發明可於不脫離其主旨之範圍內進行各種變形。

再者，於本說明書中，於使用「～」在其前後夾入數值或物性值來表

現之情形時，作為包含其前後之值者來使用。

【0015】

[環氧樹脂組合物]

本實施方式之環氧樹脂組合物含有

環氧樹脂(A)、及

潛在性硬化劑(B)，且

上述潛在性硬化劑(B)於 25℃ 下為固體。

藉由具有上述構成，可獲得膜化後之保存穩定性良好、微配線之嵌入性或硬化性能優異、且保存穩定性及反應性優異之環氧樹脂組合物。

又，藉由使用本實施方式之環氧樹脂組合物，可提高要求多層化、配線之微細化及高密度化、低介電損耗因數化等之接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、及半導體裝置等中之可靠性。

【0016】

(環氧樹脂(A))

本實施方式之環氧樹脂組合物含有環氧樹脂(A)。

環氧樹脂(A)可適當選擇各種公知者來使用，並無特別限定。

環氧樹脂(A)可單獨使用 1 種，或亦可組合 2 種以上使用。

【0017】

作為環氧樹脂(A)，例如可例舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、雙酚 AF 型環氧樹脂、四溴雙酚 A 型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂、四氟聯苯型環氧樹脂、四溴聯苯型環氧樹脂、二苯醚型環氧樹脂、二苯甲酮型環氧樹脂、苯甲酸苯酯型環氧樹脂、二苯硫醚型環氧樹脂、二苯基亞砷型環氧樹脂、二苯基砷

型環氧樹脂、二苯二硫醚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、對苯二酚型環氧樹脂、甲基對苯二酚型環氧樹脂、二丁基對苯二酚型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、甲基間苯二酚型環氧樹脂、鄰苯二酚型環氧樹脂、N,N-二縮水甘油基苯胺型環氧樹脂等 2 官能型環氧樹脂類，但不限定於以上。

【0018】

又，作為環氧樹脂(A)，例如可例舉：N,N-二縮水甘油基胺基苯型環氧樹脂、鄰(N,N-二縮水甘油基胺基)甲苯型環氧樹脂、三吡型環氧樹脂等 3 官能型環氧樹脂類；四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷型環氧樹脂、二胺基苯型環氧樹脂等 4 官能型環氧樹脂類；酚系酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、溴化酚系酚醛清漆型環氧樹脂等多官能型環氧樹脂類。

【0019】

進而，作為環氧樹脂(A)，例如可例舉：(聚)乙二醇二縮水甘油醚、(聚)丙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷二縮水甘油醚、聚四亞甲基醚二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、環己烷型二縮水甘油醚、二環戊二烯型二縮水甘油醚之類的二環氧樹脂；三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚之類的三環氧樹脂。

【0020】

進而，又，作為環氧樹脂(A)，例如可例舉：乙烯基(3,4-環己烯)二氧化物、2-(3,4-環氧環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧環己基)-間二噁烷之類的脂環

式環氧樹脂；1,3-二縮水甘油基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲之類的乙內醯脲型環氧樹脂；及 1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之類的具有矽酮骨架之環氧樹脂。

【0021】

又，進而，作為環氧樹脂(A)，例如可例舉：2-乙基己基縮水甘油醚、環己烷二甲醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、乙二醇二縮水甘油醚、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、矽酮改性環氧樹脂、(聚)乙二醇二縮水甘油醚、(聚)丙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷二縮水甘油醚、聚四亞甲基醚二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、環己烷型二縮水甘油醚、二環戊二烯型二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、乙烯基(3,4-環己烯)二氧化物、2-(3,4-環氧環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧環己基)-間二噁烷、四縮水甘油基雙(胺基甲基)環己烷之類的縮水甘油胺型環氧樹脂、1,3-二縮水甘油基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲型環氧樹脂、1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷型環氧樹脂、苯基縮水甘油醚、甲苯酚基縮水甘油醚、對第二丁基苯基縮水甘油醚、環氧苯乙烷、對第三丁基苯基縮水甘油醚、鄰苯基苯酚縮水甘油醚、對苯基苯酚縮水甘油醚、N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺、正丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、 α -氧化蒎烯、烯丙基縮水甘油醚、1-乙烯基-3,4-環氧環己烷、1,2-環氧-4-(2-甲基環氧乙烷基)-1-甲基環己烷、1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、新癸酸縮水甘油酯等亦可用作反應性稀釋劑之各種環氧樹脂類；等。

【0022】

本實施方式之環氧樹脂組合物可併用液狀環氧樹脂及固體狀環氧樹脂作為環氧樹脂(A)。

於併用液狀環氧樹脂及固體狀環氧樹脂之情形時，該等之質量比(液狀環氧樹脂：固體狀環氧樹脂)較佳為 1：0.1～1：6 之範圍，但並無特別限定。藉由將液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之質量比設為上述範圍，可獲得如下效果：(i)於具有支持體及樹脂層之接著膜即樹脂層中使用本實施方式之環氧樹脂組合物之接著膜中，可獲得適度之黏著性；(ii)於以上述接著膜之形態進行使用之情形時，可獲得充分之可撓性，從而提高操作性；以及(iii)可獲得具有充分之斷裂強度之硬化物；等。

就上述(i)～(iii)之效果之觀點而言，液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之質量比(液狀環氧樹脂：固體狀環氧樹脂)更佳為 1：0.3～1：5 之範圍，進而較佳為 1：0.6～1：4 之範圍。

【0023】

本實施方式之環氧樹脂組合物中之環氧樹脂(A)之含量可根據針對本實施方式之環氧樹脂所需之性能而適當地進行設定，但並無特別限定，就硬化性之觀點而言，本實施方式之環氧樹脂組合物中之環氧樹脂(A)之含量較佳為 2.5 質量%以上，更佳為 5 質量%以上，進而較佳為 10 質量%以上。又，就成膜性之觀點而言，本實施方式之環氧樹脂組合物中之環氧樹脂(A)之含量較佳為 99 質量%以下，更佳為 95 質量%以下，進而較佳為 90 質量%以下。

【0024】

(潛在性硬化劑(B))

本實施方式之環氧樹脂組合物含有潛在性硬化劑(B)。

潛在性硬化劑(B)於常溫(25℃)下為固體。

本實施方式之環氧樹脂組合物藉由包含在常溫(25℃)下為固體之潛在性硬化劑(B)，室溫下之穩定性提高，與上述環氧樹脂(A)之反應性良好。又，於除了潛在性硬化劑(B)以外亦併用其他硬化劑之情形時，可成為硬化觸媒，故較佳。

【0025】

作為在常溫(25℃)下為固體之潛在性硬化劑(B)，較佳為具有胺部位之胺系硬化劑。

「胺部位」係氮之有機衍生物，係作為鹼發揮作用之官能基。

藉由使用具有胺部位之胺系硬化劑作為潛在性硬化劑(B)，可發揮於特定溫度下獲得較高之反應性之效果。

【0026】

作為潛在性硬化劑(B)，例如可例舉：咪唑類、咪唑系加成物或胺加成物、及使該等膠囊化而成者等，但並不限定於以上。

具體而言，可例舉：Amicure PN-23J、PN-40J、MY-24(Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製造)、Fujicure FXR-1020、FXR-1030(富士化成工業股份有限公司製造)等。

潛在性硬化劑(B)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0027】

進而，就獲得本實施方式之環氧樹脂組合物之均質硬化物的觀點、及防止潛在性硬化劑(B)之粒子彼此凝集而確保環氧樹脂組合物之硬化物之良好物性的觀點而言，潛在性硬化劑(B)較佳為包含篩下物累計分率 50%之粒徑 D50 超過 0.3 μm 且為 10 μm 以下之粒子者，更佳為包含篩下物累計

分率 50%之粒徑 D50 為 1 μm 以上 8 μm 以下之粒子者，進而較佳為包含篩下物累計分率 50%之粒徑 D50 為 1.5 μm 以上 5 μm 以下之粒子者。若潛在性硬化劑(B)之粒徑 D50 為 10 μm 以下，則有可在環氧樹脂組合物中獲得均質硬化物之傾向，若粒徑 D50 超過 0.3 μm ，則有可抑制潛在性硬化劑間之凝集，不會產生硬化不均，硬化物之耐熱性提高之傾向。

作為使潛在性硬化劑(B)之粒徑 D50 超過 0.3 μm 且為 10 μm 以下之方法，可例舉：進行力學粉碎之方法、於溶劑中進行粒子生長之方法。

【0028】

關於潛在性硬化劑(B)，就防止粒子彼此之凝集之觀點而言，潛在性硬化劑(B)之篩下物累計分率 99%之粒徑 D99 相對於篩下物累計分率 50%之粒徑 D50 的比率(以下，有時簡單記載為「D99/D50」)所示之粒度分佈較佳為 6.0 以下，更佳為 5.5 以下，進而較佳為 5.0 以下。

藉由 D99/D50 為 6.0 以下，而有如下傾向，即，潛在性硬化劑(B)之粉體粒子中之粗大粒子較少，抑制凝集物之生成，抑制環氧樹脂組合物之硬化物之物性受到損害。

D99/D50 之值越小，意指潛在性硬化劑(B)之粒度之分佈越陡峭，有如下傾向，即，容易於本實施方式之環氧樹脂組合物中獲得均質之硬化物，可獲得良好之硬化性能。

又，藉由 D99/D50 之值為 6.0 以下，而有如下傾向，即，由於潛在性硬化劑(B)之粒度分佈較窄，不易存在粒徑相對較大之粒子，故當使本實施方式之環氧樹脂組合物膜化時，該膜之對特定間隙之浸透性變得優異。

【0029】

又，D99/D50 較佳為 1.2 以上。

藉由 D99/D50 為 1.2 以上，而有如下傾向，即，抑制在潛在性硬化劑(B)之粒子間可形成較多間隙。D99/D50 更佳為 1.5 以上，進而較佳為 1.7 以上，進而更佳為 2.0 以上。

【0030】

潛在性硬化劑(B)之 D99/D50 可藉由粗大粒子或微粒系粒子之去除等分級操作而控制在 6 以下。

【0031】

再者，潛在性硬化劑(B)可為單層之粒子，亦可為具有硬化劑成分之核及被覆上述核之殼的核殼型硬化劑粒子。

將用作上述核之環氧樹脂用之硬化劑粒子(硬化劑成分)稱為「環氧樹脂用硬化劑粒子(H)」、「硬化劑粒子(H)」、或「硬化劑(H)」。

作為潛在性硬化劑(B)之核殼型硬化劑粒子較佳為具有由環氧樹脂用硬化劑粒子(H)等所形成之核(以下，亦稱為「核(c)」)、及被覆上述核(c)之殼(以下，亦稱為「殼(s)」)，且上述殼(s)至少於其表面具有吸收波數 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(以下，亦稱為「鍵結基(x)」)、吸收波數 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(以下，亦稱為「鍵結基(y)」)、及吸收波數 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(以下，亦稱為「鍵結基(z)」)。

若以此方式構成，則有如下傾向，即，潛在性硬化劑(B)之粒子彼此之凝集比率降低，本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化性、儲藏穩定性、及間隙浸透性均優異。

作為獲得潛在性硬化劑(B)之方法，可例舉：選擇特定膠囊化劑使該等與核之硬化劑成分反應之方法，上述潛在性硬化劑(B)係如上所述之核殼型

硬化劑粒子，即上述殼 (s)具有如上所述之特定之鍵結基(x)、鍵結基(y)、鍵結基(z)。

【0032】

又，潛在性硬化劑(B)之比表面積值(= $Y(\text{m}^2/\text{g})$)與上述篩下物累計分率 50%之上述粒徑 $D50(=X(\mu\text{m}))$ 較佳滿足下述式(2)所示之關係：

$$4.0X^{-1} \leq Y \leq 8.3X^{-1} \quad (2)$$

下述式(2)中，X 表示潛在性硬化劑(B)之篩下物累計分率 50%之粒徑 $D50(\mu\text{m})$ ，Y 表示比表面積值(m^2/g)。

作為使比表面積值與粒徑 $D50$ 滿足上述式(2)之關係之方法，例如可例舉：使潛在性硬化劑(B)之表面改質之方法。

又，藉由 Y 為 $4.0X^{-1}$ 以上，可抑制潛在性硬化劑(B)之粒子彼此之凝集，藉由 Y 為 $8.3X^{-1}$ 以下，可提高使潛在性硬化劑(B)與環氧樹脂(A)混合後之穩定性。

再者，於潛在性硬化劑(B)為具有硬化劑成分之核及被覆上述核之殼之核殼型硬化劑粒子之情形時，例如，於潛在性硬化劑(B)為藉由膠囊化劑而使硬化劑成分膠囊化而成者之情形時，膠囊化前之上述硬化劑成分滿足上述式(2)即可。

【0033】

本實施方式之環氧樹脂組合物中之潛在性硬化劑(B)之含量可根據所需性能而適當地進行設定，但並無特別限定，就反應性之觀點而言，本實施方式之環氧樹脂組合物中之潛在性硬化劑(B)之含量較佳為 0.2 質量%以上，更佳為 1.0 質量%以上，進而較佳為 2.0 質量%以上。又，就穩定性之觀點而言，本實施方式之環氧樹脂組合物中之潛在性硬化劑(B)之含量較佳

為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，進而較佳為 30 質量%以下。

【0034】

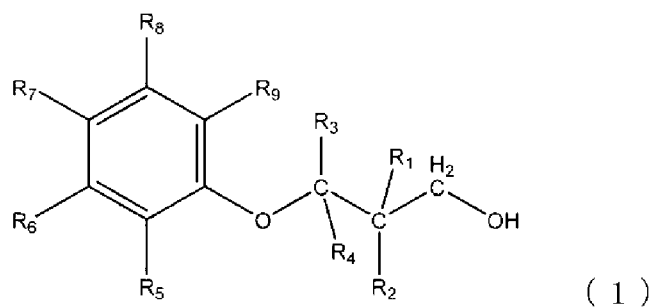
(醇(C))

本實施方式之環氧樹脂組合物較佳為進而含有下述通式(1)所示之醇(C)。

藉由含有醇(C)，而有如下傾向，即，本實施方式之環氧樹脂組合物維持穩定性且反應性得到提高。

【0035】

[化 2]



【0036】

上述式(1)中， $R_1 \sim R_9$ 分別獨立地為選自由氫原子、羥基、烷基、芳香族基、包含雜原子之取代基、及包含鹵素原子之取代基所組成之群中之一種， $R_1 \sim R_9$ 分別可相同亦可不同，又，選自 $R_5 \sim R_9$ 之任一者可相互鍵結而形成環結構，該環結構可為與式中所示之苯環之縮合環。

【0037】

上述式(1)所示之醇(C)兼具對上述潛在性硬化劑(B)優異之配位性、及因具有芳香環所致之與環氧樹脂(A)之相容性，具有提高本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化性之功能。

【0038】

於潛在性硬化劑(B)係在 25°C 下為固體之胺系硬化劑之情形時，醇(C)於室溫條件下不會作用於潛在性硬化劑(B)。然而，若處於特定溫度以上之條件下，則具有如下作用，即，醇(C)對環氧樹脂(A)之溶解性得到提高，作為溶解度參數之 SP 值接近作為胺系硬化劑之潛在性硬化劑(B)，容易使潛在性硬化劑(B)溶解於環氧樹脂(A)中，藉由該作用，使硬化性得到提高。因此，於在 25°C 下為固體之作為胺系硬化劑之潛在性硬化劑(B)之存在下，藉由添加醇(C)，而可達成本實施方式之環氧樹脂組合物兼具室溫穩定性、及加溫時之硬化性。若潛在性硬化劑(B)為膠囊型，則可更加顯著地表現該效果。

【0039】

又，就提高對潛在性硬化劑(B)之配位性，更加提高本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化性之觀點而言，表示上述醇(C)之式(1)中之 R_1 較佳為羥基。

【0040】

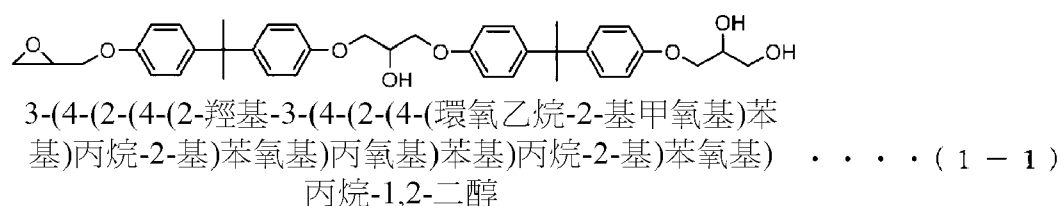
進而，就不會因立體障礙而阻礙羥基之配位性之觀點而言，上述式(1)中之 R_2 、 R_3 及 R_4 較佳為氫原子。

【0041】

作為上述式(1)所示之醇(C)，例如可例舉：3-苯氧基-1-丙醇、3-苯氧基-1,2-丙二醇、3-苯氧基-1,3-丙二醇、美芬新(3-(2-甲基苯氧基)-1,2-丙二醇)、哌芬那辛(3-(2-甲氧基苯氧基)丙烷-1,2-二醇)、雙酚 A(3-羥基丙基)縮水甘油醚、雙酚 A(2,3-二羥基丙基)縮水甘油醚、及下述式(1-1)所表示之化合物(以下，亦記載為「化合物 1」)，但不限定於以上。

【0042】

[化 3]



【0043】

又，作為上述式(1)所示之醇(C)，例如可例舉：具有藉由雙酚 F 型環氧樹脂之末端環氧基開環所生成之 1-丙醇結構之化合物、具有藉由雙酚 F 型環氧樹脂之末端環氧基開環所生成之 1,2-丙二醇結構之化合物(例如，雙酚 F 縮水甘油基 2,3-二羥基丙基醚)、具有藉由萘型環氧樹脂末端環氧基開環所生成之 1-丙醇結構之化合物、具有藉由萘型環氧樹脂末端環氧基開環所生成之 1,2-丙二醇結構之化合物、具有藉由酚系酚醛清漆型環氧樹脂末端環氧基開環所生成之 1-丙醇結構之化合物、具有藉由酚系酚醛清漆型環氧樹脂末端環氧基開環所生成之 1,2-丙二醇結構之化合物、具有藉由甲酚酚醛清漆型環氧樹脂末端環氧基開環所生成之 1-丙醇結構之化合物、具有藉由甲酚酚醛清漆型環氧樹脂末端環氧基開環所生成之 1,2-丙二醇結構之化合物等。

特別是，就降低本實施方式之環氧樹脂組合物之增黏起始溫度之效果較高，且因與環氧樹脂(A)之相容性良好而可獲得均勻之環氧樹脂組合物之觀點而言，作為醇(C)，較佳為 3-苯氧基-1-丙醇、3-苯氧基-1,2-丙二醇、雙酚 A(3-羥基丙基)縮水甘油醚、雙酚 A(2,3-二羥基丙基)縮水甘油醚、上述化合物 1。

【0044】

本實施方式之環氧樹脂組合物中之醇(C)之含量可根據所需性能而適

當地進行設定，就提高反應性之觀點而言，本實施方式之環氧樹脂組合物中之醇(C)之含量相對於環氧樹脂(A)與潛在性硬化劑(B)之合計 100 質量份，較佳為 0.001 質量份以上，更佳為 0.005 質量份以上，進而較佳為 0.01 質量份以上，進而更佳為 0.1 質量份以上，但並無特別限定。

又，就穩定性或硬化後之物性之觀點而言，本實施方式之環氧樹脂組合物中之醇(C)之含量較佳為 20 質量份以下，更佳為 15 質量份以下，進而較佳為 10 質量份以下。

【0045】

(其他硬化劑成分)

本實施方式之環氧樹脂組合物亦可包含選自由酚系硬化劑、活性酯硬化劑、胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、及硫醇系硬化劑所組成之群中之一種以上之硬化劑作為除上述潛在性硬化劑(B)以外之其他硬化劑成分。

【0046】

< 酚系硬化劑 >

作為酚系樹脂系硬化劑，只要能夠使環氧樹脂(A)硬化，則並無特別限定，例如可例舉：酚系酚醛清漆、雙酚 A 酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、萘酚酚醛清漆、含三吡環之酚系酚醛清漆等。

就提高本實施方式之環氧樹脂組合物之介電損耗因數之觀點而言，作為酚系硬化劑，較佳為含三吡環之酚系酚醛清漆。具體而言，可例舉：LA3018、LA3018-50P、EXB9808、EXB9829(DIC 股份有限公司製造)等。

【0047】

< 活性酯硬化劑 >

作為活性酯硬化劑，只要作為環氧樹脂(A)之硬化劑發揮功能，具有活

性酯，則並無特別限定，較佳為 1 分子中具有 2 個以上之活性酯基之化合物。

就本實施方式之環氧樹脂組合物之耐熱性等觀點而言，活性酯硬化劑更佳為由使羧酸化合物及/或硫羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物反應所得者所獲得之活性酯化合物，進而較佳為由使羧酸化合物與選自由苯酚化合物、萘酚化合物、及硫醇化合物所組成之群中之 1 種或 2 種以上反應所得者所獲得之活性酯化合物。並且，進而更佳為由使羧酸化合物與具有酚性羥基之芳香族化合物反應所得者所獲得的 1 分子中具有 2 個以上之活性酯基之芳香族化合物。並且，進而更佳為由使 1 分子中具有至少 2 個以上之羧酸之化合物與具有酚性羥基之芳香族化合物反應所得者所獲得之芳香族化合物，且上述芳香族化合物之 1 分子中具有 2 個以上之活性酯基。

活性酯硬化劑可為直鏈狀或支鏈狀。又，於上述「1 分子中具有至少 2 個以上之羧酸之化合物」為包含脂肪族鏈之化合物之情形時，使用該「1 分子中具有至少 2 個以上之羧酸之化合物」所獲得之活性酯硬化劑與環氧樹脂(A)之相容性變高。又，若該活性酯硬化劑為具有芳香族環之化合物，則可提高本實施方式之環氧樹脂組合物之耐熱性。

【0048】

此處，作為活性酯硬化劑之生成所使用之羧酸化合物，例如可例舉：苯甲酸、乙酸、琥珀酸、順丁烯二酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、均苯四甲酸等，但不限定於以上。特別是，就本實施方式之環氧樹脂組合物之耐熱性之觀點而言，較佳為琥珀酸、順丁烯二酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸，更佳為間苯二甲酸、對苯二

甲酸。

【0049】

作為活性酯硬化劑之生成所使用之硫羧酸化合物，例如可例舉：硫乙酸、硫代苯甲酸等，但不限定於以上。

【0050】

作為活性酯硬化劑之生成所使用之酚化合物或萘酚化合物，例如可例舉：對苯二酚、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、還原酚酞、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三酚、二環戊二烯基二酚、酚系酚醛清漆等，但不限定於以上。該等之中，就由本實施方式之環氧樹脂組合物所獲得之硬化物之耐熱性、活性酯硬化劑之溶解性之觀點而言，較佳為雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、鄰苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三酚、二環戊二烯基二酚、酚系酚醛清漆，更佳為鄰苯二酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三酚、二環戊二烯基二酚、酚系酚醛清漆，進而較佳為 1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、二環戊二烯基二酚、酚系酚醛清漆，進而更佳為二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、二環戊二烯基二酚、酚系酚醛清漆，特佳為二環戊二烯基二酚、酚系酚醛清漆，進而更佳為二環戊二烯基二酚。

【0051】

作為活性酯硬化劑之生成所使用之硫醇化合物，例如可例舉：苯二硫醇、三吡二硫醇等，但不限定於以上。

【0052】

作為上述活性酯硬化劑，可使用日本專利特開 2004-277460 號公報所揭示之活性酯化合物，又，亦可使用市售者。作為市售之活性酯化合物，例如較佳為包含二環戊二烯基二酚結構者、酚系酚醛清漆之乙醯化物、酚系酚醛清漆之苯甲醯基化合物，特別更佳為包含二環戊二烯基二酚結構者，但不限定於以上。作為包含二環戊二烯基二酚結構者，例如可例舉：EXB9451、EXB9460、EXB9460S(DIC 股份有限公司製造)、作為酚系酚醛清漆之乙醯化物之 DC808(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造)、作為酚系酚醛清漆之苯甲醯基化合物之 YLH1026(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造)等。

【0053】**<胺系硬化劑>**

作為胺系硬化劑，例如可例舉：雙氰胺、雙氰胺-苯胺加成物、雙氰胺-甲基苯胺加成物、雙氰胺-二胺基二苯基甲烷加成物、雙氰胺-二胺基二苯醚加成物等雙氰胺衍生物、硝酸胍、碳酸胍、磷酸胍、胺基磺酸胍、重碳酸胺基胍等胍鹽、乙醯胍、二乙醯胍、丙醯胍、二丙醯胍、氰基乙醯胍、琥珀酸胍、二乙基氰基乙醯胍、雙氰胺、N-氧基甲基-N'-氰基胍、N,N'-二羧基乙氧基胍、間苯二胺、對苯二胺、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚等，但不限定於以上。

再者，於上述潛在性硬化劑(B)為具有胺部位之胺系硬化劑之情形時，

除該等(B)成分以外之胺系硬化劑可根據是否具有潛在性而被區分。

【0054】

<酸酐系硬化劑>

作為酸酐系硬化劑，例如可例舉：鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、順丁烯二酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基耐地酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐等，但不限定於以上。

【0055】

<硫醇系硬化劑>

作為硫醇系硬化劑，只要 1 分子中含有 2 個以上之硫醇基即可，例如可例舉：3,3'-二硫代二丙酸、三羥甲基丙烷三(巰基乙酸酯)、季戊四醇四(巰基乙酸酯)、乙二醇二巰基乙酸酯、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、異氰尿酸三[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-酯、1,3,5-三(3-巰基丁基氧基乙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯)、1,3,4,6-四(2-巰基乙基)甘脲、4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、1,10-癸二硫醇等，但不限定於以上。就由本實施方式之環氧樹脂組合物所獲得之硬化物之耐衝擊性之觀點而言，較佳為 1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巰基丁基氧基乙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)，就本實施方式之環氧樹脂組合物之低溫硬化性之觀點而言，更佳為季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)。

【0056】

本實施方式之環氧樹脂組合物中之除上述潛在性硬化劑(B)以外之其他硬化劑成分之含量可根據所需之性能而適當地進行設定，但並無特別限定，就反應性之觀點，本實施方式之環氧樹脂組合物中之除上述潛在性硬化劑(B)以外之其他硬化劑成分之含量較佳為 0.01 質量%以上，更佳為 0.1 質量%以上，進而較佳為 1.0 質量%以上。又，就穩定性之觀點而言，較佳為 50 質量%以下，更佳為 45 質量%以下，進而較佳為 40 質量%以下。

【0057】

(膜形成性聚合物(D))

本實施方式之環氧樹脂組合物亦可含有膜形成性聚合物(D)。

作為膜形成性聚合物(D)，於藉由流延或以某固定厚度進行塗佈乾燥而形成為膜狀之情形時，可防止產生裂縫或開裂，可使用具有能夠維持膜形狀之功能之所有聚合物。

作為膜形成性聚合物(D)，例如可例舉：苯氧基樹脂、聚乙炔醇縮丁醛樹脂、聚乙炔醇縮醛樹脂、以及具有羧基、羥基、乙烯基及胺基等官能基之彈性體類等，但不限定於以上。

膜形成性聚合物(D)可單獨使用 1 種，或亦可組合 2 種以上使用。

作為膜形成性聚合物(D)，較佳為長期連接可靠性優異之苯氧基樹脂。作為苯氧基樹脂，例如可例舉：雙酚 A 型苯氧基樹脂、雙酚 F 型苯氧基樹脂、雙酚 A 雙酚 F 混合型苯氧基樹脂、雙酚 A 聯苯混合型苯氧基樹脂、雙酚 A 雙酚 S 混合型苯氧基樹脂、含萸環之苯氧基樹脂、己內酯改性雙酚 A 型苯氧基樹脂等，但不限定於以上。

【0058】

膜形成性聚合物(D)之分子量並無特別限定，數量平均分子量較佳為

9,000 以上 23,000 以下，更佳為 9,500 以上 21,000 以下，進而較佳為 10,000 以上 20,000 以下。此處，數量平均分子量係利用凝膠滲透層析法(以下，稱為 GPC)所得之聚苯乙烯換算之數量平均分子量，係對聚苯乙烯換算分子量為 728 以上之區域計算平均值所得之值。

藉由使膜形成性聚合物(D)之數量平均分子量為 9,000 以上，可抑制膜形成性聚合物(D)自經硬化之環氧樹脂(A)之交聯結構脫離，可抑制本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化物之凝集力降低，因此，可抑制印刷電路板內之基板彼此或印刷電路板與半導體封裝之連接可靠性降低，故較佳。

另一方面，藉由使膜形成性聚合物(D)之數量平均分子量為 23,000 以下，使用本實施方式之環氧樹脂組合物作為接著層之材料之接著膜可維持與特定基板或 IC(Integrated Circuit，積體電路)晶片等被接著物之較高密接性，又，可抑制連接時產生局部硬化不良，不易產生配線及電極腐蝕，可獲得較高之絕緣可靠性，故較佳。

【0059】

本實施方式之環氧樹脂組合物中之膜形成用聚合物(D)之含量可根據所需性能而適當設定，並無特別限定，就防止使本實施方式之環氧樹脂組合物膜化後破裂之觀點而言，較佳為 5 質量%以上，更佳為 10 質量%以上，進而較佳為 15 質量%以上。又，就清漆之操作性或膜之製作容易性之觀點而言，較佳為 90 質量%以下，更佳為 80 質量%以下，進而較佳為 70 質量%以下。

藉由將膜形成用聚合物(D)之含量設為上述數值範圍，可獲得膜化時之保存穩定性良好且嵌入性及硬化性能優異之環氧樹脂組合物。

【0060】

(填充劑(E))

本實施方式之環氧樹脂組合物較佳為進而包含填充劑(E)。

作為填充劑(E)，並無特別限定，就熱膨脹係數或導熱性之觀點而言，可例舉：無機填充劑、藉由矽烷偶合劑對無機填充劑進行處理所得之無機填充劑，以及就提高接著強度及提高耐龜裂性之觀點而言，可例舉有機填充劑等。

填充劑(E)可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。又，填充劑(E)之形狀並無特別限定，例如可為不定形狀、球狀、鱗片狀中之任一形態。

【0061】

藉由本實施方式之環氧樹脂組合物含有無機填充劑，而有如下傾向，即，可調整熱膨脹係數，耐熱性及耐濕性得到提高。

作為無機填充劑，例如可例舉：滑石、煅燒黏土、未煅燒黏土、雲母、玻璃等矽酸鹽；氧化鈦、氧化鋁(alumina)、熔融二氧化矽(熔融球狀二氧化矽、熔融破碎二氧化矽)、合成二氧化矽、結晶二氧化矽等氧化二氧化矽等氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、鋁碳酸鎂等碳酸鹽；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣等氫氧化物；硫酸鋇、硫酸鈣等硫酸鹽；亞硫酸鈣等亞硫酸鹽；硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸鋁、硼酸鈣、硼酸鈉等硼酸鹽；氮化鋁、氮化硼、氮化矽等氮化物，但不限定於以上。該等之中，就可提高由本實施方式之環氧樹脂組合物所獲得之硬化物之耐熱性、耐濕性、及強度之觀點而言，較佳為熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、及合成二氧化矽粉末，又，較佳為氧化矽、氧化鋁、及氮化硼中之任一者。藉由使用該等，可抑制由本實施方式之環氧樹脂組合物所獲得之硬化物之熱膨脹係數，因此可預測到冷熱循環試驗之改善等。

【0062】

於使用無機填充劑作為填充劑(E)之情形時，本實施方式之環氧樹脂組合物中之無機填充劑之含量可根據所需性能而適當地進行設定，但並無特別限定，本實施方式之環氧樹脂組合物中之無機填充劑之含量相對於環氧樹脂組合物之總量，較佳為 10 質量%以上 90 質量%以下，更佳為 20 質量%以上 85 質量%以下。

藉由將無機填充劑之含量設為 10 質量%以上，而有如下傾向，即，可實現優異之低熱膨脹係數。藉由將無機填充劑之含量設為 90 質量%以下，而有如下傾向，即，可更加抑制彈性模數上升。

【0063】

無機填充劑較佳為藉由矽烷偶合劑進行表面處理。

矽烷偶合劑即便包含於本實施方式之環氧樹脂組合物中，亦可發揮其性能，但藉由利用矽烷偶合劑進行無機填充劑之表面處理，而有如下傾向，即，可於本實施方式之環氧樹脂組合物中實現進一步之低黏度化。

【0064】

作為矽烷偶合劑，例如可例舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)3-胺基丙基甲基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、N-(2-(乙烯基苄基胺基)乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑等，但不限定於以上。

該等之中，就本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化後之接著強度之觀點而言，較佳為具有聚合性官能基之矽烷偶合劑。

【0065】

有機填充劑具有於本實施方式之環氧樹脂組合物中作為具有應力緩和性之耐衝擊緩和劑之功能。

藉由本實施方式之環氧樹脂組合物含有有機填充劑，而使與各種連接構件之接著性進一步提高。又，有如下傾向，即，可抑制龜裂之產生及發展。

【0066】

作為有機填充劑，例如可例舉：丙烯酸樹脂、矽酮樹脂、丁二烯橡膠、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯醇縮丁醛、聚芳酯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸系橡膠、聚苯乙烯、NBR(Nitrile Butadiene Rubber，丁腈橡膠)、SBR(Styrene Butadiene Rubber，丁苯橡膠)、矽酮改性樹脂、及包含該等作為成分之共聚物之有機微粒子等，但不限定於以上。

就提高接著性之觀點而言，作為上述有機微粒子，例如較佳為(甲基)丙烯酸烷基酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯-矽酮共聚物、矽酮-(甲基)丙烯酸系共聚物、矽酮與(甲基)丙烯酸之複合體、(甲基)丙烯酸烷基酯-丁二烯-苯乙烯與矽酮之複合體及(甲基)丙烯酸烷基酯與矽酮之複合體。

【0067】

作為上述有機填充劑，亦可使用具有核殼型結構且核層與殼層之組成不同之有機微粒子。

作為核殼型有機微粒子，例如可例舉：將矽酮-丙烯酸系橡膠作為核且

接枝丙烯酸樹脂而成之粒子、及在丙烯酸系共聚物中接枝丙烯酸樹脂而成之粒子等，但不限定於以上。

藉由因含有核殼型有機微粒子所得之低彈性模數化，而有如下傾向，即，可降低填角部所產生之應力，可抑制龜裂之產生。又，於產生龜裂之情形時，有如下傾向，即，所含之核殼型有機微粒子作為應力緩和劑發揮作用，抑制龜裂之發展。

【0068】

作為上述核層之構成材料，較佳使用柔軟性優異之材料。作為核層之構成材料，例如可例舉：矽酮系彈性體、丁二烯系彈性體、苯乙烯系彈性體、丙烯酸系彈性體、聚烯烴系彈性體、及矽酮/丙烯酸系複合系彈性體等，但不限定於以上。

另一方面，作為上述殼層之構成材料，較佳為對半導體樹脂密封材之其他成分之親和性、特別是對環氧樹脂之親和性優異之材料。作為殼層之構成材料，例如可例舉：丙烯酸樹脂、及環氧樹脂等，但不限定於以上。該等之中，就對本實施方式之環氧樹脂組合物中之其他成分之親和性、特別是對環氧樹脂(A)之親和性之觀點而言，尤佳為丙烯酸樹脂。

【0069】

於使用有機填充劑作為填充劑(E)之情形時，本實施方式之環氧樹脂組合物中之有機填充劑之含量可根據所需之性能而適當地進行設定，本實施方式之環氧樹脂組合物中之有機填充劑之含量相對於環氧樹脂組合物之總量，較佳為 1 質量%以上 20 質量%以下，更佳為 2 質量%以上 18 質量%以下，進而較佳為 3 質量%以上 16 質量%以下，但並無特別限定。

藉由有機填充劑之含量為 1 質量%以上，而可獲得如下效果，即，應

力緩和發揮作用，本實施方式之環氧樹脂組合物之接著力得到提高。藉由有機填充劑之含量為 20 質量%以下，而可獲得如下效果，即，於本實施方式之環氧樹脂組合物中，耐熱回焊性得到提高。

【0070】

(添加劑(F))

本實施方式之環氧樹脂組合物除了包含上述醇(C)、膜形成性聚合物(D)、及填充劑(E)以外，亦可進而包含其他添加劑(F)。

作為添加劑(F)，就本實施方式之環氧樹脂組合物之黏度調整等觀點而言，例如可使用反應性稀釋劑、溶劑、熱塑性聚合物、穩定劑、液狀低應力劑、阻燃劑、及調平劑等。

添加劑(F)可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

添加劑(F)之含量可根據所需之性能而適當地進行設定，添加劑(F)之含量相對於本實施方式之整體環氧樹脂組合物，較佳為 0.00001 質量%以上，更佳為 0.0001 質量%以上，進而較佳為 0.001 質量%以上，但並無特別限定。又，添加劑(F)之含量相對於本實施方式之整體環氧樹脂組合物，較佳為未達 20 質量%，更佳為未達 15 質量%，進而較佳為未達 10 質量%，進而更佳為未達 8 質量%，進而更佳為未達 7 質量%，尤佳為未達 6 質量%，進而更佳為未達 5 質量%，進而極佳為未達 3 質量%，特別極佳為未達 2 質量%。

【0071】

<反應性稀釋劑>

反應性稀釋劑可降低本實施方式之環氧樹脂組合物之黏度，且與潛在性硬化劑(B)反應而成為硬化物之一部分。

反應性稀釋劑可使用其分子內含有 1 個以上之縮水甘油基之化合物。作為反應性稀釋劑，例如可例舉：丁基縮水甘油醚、二縮水甘油基苯胺、N,N'-縮水甘油基-鄰甲苯胺、苯基縮水甘油醚、氧化苯乙烯、乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、及 1,6-己二醇二縮水甘油醚等，但不限定於以上。

又，可例舉：可用作先前所述之反應性稀釋劑之環氧樹脂。即，作為反應稀釋劑，例如亦可例舉：2-乙基己基縮水甘油醚、環己烷二甲醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、矽酮改性環氧樹脂、(聚)乙二醇二縮水甘油醚、(聚)丙二醇二縮水甘油醚、丁二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷二縮水甘油醚、聚四亞甲基醚二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、環己烷型二縮水甘油醚、二環戊二烯型二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、乙基(3,4-環己烯)二氧化物、2-(3,4-環氧環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧環己基)-間二噁烷、四縮水甘油基雙(胺基甲基)環己烷之類的縮水甘油胺型環氧樹脂、1,3-二縮水甘油基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲型環氧樹脂、1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷型環氧樹脂、苯基縮水甘油醚、甲苯酚基縮水甘油醚、對第二丁基苯基縮水甘油醚、對第三丁基苯基縮水甘油醚、鄰苯基苯酚縮水甘油醚、對苯基苯酚縮水甘油醚、N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺、正丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、 α -氧化蒎烯、烯丙基縮水甘油醚、1-乙基-3,4-環氧環己烷、1,2-環氧-4-(2-甲基環氧乙烷基)-1-甲基環己烷、1,3-雙(3-縮水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、新癸酸縮水甘油酯等各種環氧樹脂類等。

再者，作為反應性稀釋劑，亦可使用各種單環氧化合物或多元醇之縮

水甘油醚化合物，但該等之有助於與潛在性硬化劑(B)之反應之官能基(環氧基、縮水甘油基)於 1 分子中僅為 1 個，無法於硬化時形成三維之交聯，因此有如下傾向，即，無法使本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化物之玻璃轉移溫度(Tg)或強韌性變得充分。因此，作為反應性稀釋劑，由於 1 分子中包含 2 個以上之縮水甘油基之化合物可於硬化時三維地形成交聯，故較佳。藉此，有如下傾向，即，抑制硬化時之玻璃轉移溫度(Tg)或強韌性降低。

反應性稀釋劑可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

【0072】

本實施方式之環氧樹脂組合物中之反應性稀釋劑之含量可根據所需之性能而適當地進行設定，但並無特別限定，本實施方式之環氧樹脂組合物中之反應性稀釋劑之含量相對於環氧樹脂(A)100 質量份，較佳為 1.0 質量份以上 30 質量份以下。藉由反應性稀釋劑之含量為 1.0 質量份以上，而有如下傾向，即，抑制常溫下之環氧樹脂組合物之黏度上升，於使用本實施方式之環氧樹脂組合物作為配線嵌入用膜之情形時，可獲得良好之嵌入性。又，有如下傾向，即，抑制本實施方式之環氧樹脂組合物之硬化時之玻璃轉移溫度(Tg)或強韌性降低，抑制填角龜裂之產生及發展。

另一方面，藉由反應性稀釋劑之含量相對於環氧樹脂(A)100 質量份為 30 質量份以下，而有如下傾向，即，抑制與被接著體之密接性降低，抑制吸濕回焊試驗時之剝離。

又，當使填充劑(E)高填充化時，亦可將反應性稀釋劑之含量調整得較多，用以抑制環氧樹脂組合物之黏度上升。

【0073】

< 溶劑 >

作為溶劑，例如可例舉：二氯甲烷、氯仿等鹵素系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等脂肪族酮、苯乙酮等芳香族酮等酮類溶劑；等；但不限定於以上。

又，亦可將乙酸乙酯、二甲基甲醯胺、甲基溶纖劑、丙二醇單甲醚等溶劑與上述溶劑組合使用。該等之中，就本實施方式之環氧樹脂組合物之溶解性及沸點之觀點而言，較佳使用乙酸乙酯作為酯類。

作為與乙酸乙酯組合之上述溶劑，較佳為甲苯之類的沸點為 120℃ 以下之芳香族系溶劑。再者，溶劑可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

【0074】

< 熱塑性聚合物 >

作為熱塑性聚合物，例如可例舉：聚醯胺樹脂、聚醯亞胺、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、羧酸乙烯酯、及聚醚樹脂等，但不限定於以上。該等之中，較佳為丙烯酸樹脂，更佳為羧酸乙烯酯。再者，熱塑性聚合物可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

再者，作為丙烯酸樹脂，較佳為玻璃轉移溫度(T_g)為 25℃ 以下之丙烯酸樹脂，更佳為選自由含羟基之丙烯酸樹脂、含羧基之丙烯酸樹脂、含酸酐基之丙烯酸樹脂、含環氧基之丙烯酸樹脂、含異氰酸基之丙烯酸樹脂、及含胺基甲酸酯基之丙烯酸樹脂所組成之群中之 1 種以上之樹脂，進而較佳為含酚性羟基之丙烯酸樹脂。此處，「丙烯酸樹脂」係指含有(甲基)丙烯酸酯結構之樹脂，於該等樹脂中，(甲基)丙烯酸酯結構可包含於主鏈中，亦可包含於側鏈中。

丙烯酸樹脂之數量平均分子量(Mn)較佳為 10,000 以上 1,000,000 以下，更佳為 30,000 以上 900,000 以下。此處，丙烯酸樹脂之數量平均分子量(Mn)係使用 GPC(凝膠滲透層析法)所測得之以聚苯乙烯換算之數量平均分子量。

又，於丙烯酸樹脂具有官能基之情形時，官能基當量較佳為 1000 以上 50000 以下，更佳為 2500 以上 30000 以下。

羧酸乙烯酯亦可包含能夠與上述羧酸乙烯酯共聚合之單體作為單體單元。作為此種單體，例如可例舉：羧酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸烷基酯，具體而言，可例舉：乙酸烯丙基、(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸乙酯。

【0075】

<穩定劑>

作為穩定劑，可使用提高儲藏穩定性之材料，例如可例舉：硼酸、及環狀硼酸酯化合物等，但不限定於以上。

環狀硼酸酯化合物係硼包含於環式結構中者。作為環狀硼酸酯化合物，較佳為 2,2'-氧基雙(5,5'-二甲基-1,3,2-氧雜硼雜環己烷)。

再者，穩定劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0076】

<液狀低應力劑>

作為液狀低應力劑，例如可例舉：聚伸烷基二醇類及其胺改性體、聚丁二烯、丙烯酸腈等有機橡膠；二甲基矽氧烷等矽酮橡膠；矽酮油等；但不限定於以上。

再者，液狀低應力劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

液狀低應力劑之含量相對於環氧樹脂(A)之質量(100 質量份)較佳為

5.0 質量份以上 40 質量份以下，更佳為 10 質量份以上 20 質量份以下，但並無特別限定。

【0077】

<阻燃劑>

作為阻燃劑，例如可例舉：溴系阻燃劑、磷系阻燃劑、及無機系阻燃劑等，但不限定於以上。

作為溴系阻燃劑，例如可例舉：四溴苯酚等，但不限定於以上。

作為磷系阻燃劑，例如可例舉：9,10-二氫-9-噁-10-磷雜菲-10-氧化物及其環氧衍生物、三苯基磷或其衍生物、磷酸酯、縮合磷酸酯、磷氮基化合物等，但不限定於以上。

作為氮系阻燃劑，例如可例舉：胍系阻燃劑、含三吡結構之苯酚、聚磷酸三聚氰胺酯、及異三聚氰酸等，但不限定於以上。

作為無機系阻燃化合物，例如可例舉：氫氧化鎂、及氫氧化鋁等，但不限定於以上。就耐熱性之觀點而言，無機系阻燃化合物較佳為氫氧化鎂。

再者，阻燃劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

阻燃劑之含量相對於環氧樹脂(A)之質量(100 質量份)較佳為 5.0 質量份以上 200 質量份以下，更佳為 10 質量份以上 100 質量份以下，但並無特別限定。

【0078】

<調平劑>

作為調平劑，例如可例舉：矽酮系調平劑、及丙烯酸系調平劑等，但不限定於以上。

再者，調平劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0079】**[接著膜]**

本實施方式之接著膜具有支持體，及上述支持體上包含本實施方式之環氧樹脂組合物之樹脂層。

作為支持體，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二酯(以下，有時簡稱為「PET」、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、進而離型紙或銅箔、鋁箔等金屬箔等，但不限定於以上，亦可對該等進行消光處理、電暈處理、及離型處理。支持體之厚度較佳為 10 μm 以上 150 μm 以下。

就可靠性之觀點而言，較佳為樹脂層含有 50 質量%以上 100 質量%以下之本實施方式之環氧樹脂組合物。樹脂層亦可含有其他導電粒子。

本實施方式之接著膜可設為印刷電路板之增層形成用接著膜、或半導體晶片封裝之絕緣層用接著膜。

本實施方式之印刷電路板具備上述接著膜之硬化物，本實施方式之半導體晶片封裝具備上述接著膜之硬化物。

本實施方式之半導體裝置具備上述印刷電路板及/或半導體晶片封裝。

【0080】**[環氧樹脂組合物之製造方法]**

本實施方式之環氧樹脂組合物可藉由如下方式製造，即，將上述環氧樹脂(A)、潛在性硬化劑(B)、視需要之除上述潛在性硬化劑(B)以外之其他硬化劑、醇(C)、膜形成用聚合物(D)、填充劑(E)、添加劑(F)等加以混合。混合方法可應用業界所公知之方法。例如可例舉如下方法，即，加溫至未硬化之程度之溫度進行混合，或使各樹脂組合物溶解於有機溶劑中，或使

各樹脂組合物分散於有機溶劑中，或者使之清漆化。

【0081】

[接著膜之製作方法]

作為接著膜之製造方法，例如，藉由加溫使環氧樹脂(A)、潛在性硬化劑(B)、及視需要之除上述潛在性硬化劑以外之其他硬化劑、醇(C)、膜形成用聚合物(D)、填充劑(E)、及添加劑(F)等溶解於溶劑中，或使之均勻分散，其後視需要冷卻至 50℃ 以下，獲得環氧樹脂組合物之清漆。清漆中之固形物成分濃度較佳為 30 以上 80 質量%以下，但並無特別限定。

【0082】

作為溶劑，例如可例舉：二氯甲烷、氯仿等鹵素系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等脂肪族酮、苯乙酮等芳香族酮等酮類溶劑；等；但不限定於以上。又，亦可一併使用乙酸乙酯、二甲基甲醯胺、甲基溶纖劑、丙二醇單甲醚等其他溶劑。該等之中，就環氧樹脂組合物之溶解性及沸點之觀點而言，較佳組合使用乙酸乙酯作為其他溶劑。作為與乙酸乙酯組合之上述溶劑，較佳使用甲苯之類的沸點為 120℃ 以下之芳香族系溶劑。再者，溶劑可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

【0083】

於本實施方式之接著膜之製造步驟中，較佳為使本實施方式之環氧樹脂組合物於室溫下溶解於包含乙酸乙酯類之混合溶劑中。此處所指之於室溫下溶解意指，當固形物成分濃度以 10 質量%進行混合時，可於室溫下獲得溶液狀態，係指實質上不存在固形物成分之狀態保持 1 天以上、較佳保持 30 天以上之狀態。

【0084】

本實施方式之接著膜可藉由如下方式製造，即，將上述環氧樹脂組合物之清漆塗佈於支持膜之上，進行加熱乾燥，藉此去除溶劑使之膜化。藉此，可獲得半硬化狀之接著膜。如上所述，加熱乾燥後之接著膜之厚度較佳為 5 μm 以上 200 μm 以下，更佳為 5 μm 以上 120 μm 以下，進而較佳為 7 μm 以上 70 μm 以下，進而更佳為 10 μm 以上 20 μm 以下。

關於本實施方式之接著膜，就可減小使用構件之觀點而言，本實施方式之接著膜之厚度較佳為 200 μm 以下。更佳為 120 μm 以下，進而較佳為 70 μm 以下，進而較佳為 20 μm 以下。又，就確保嵌入性、絕緣性之觀點而言，厚度較佳為 5 μm 以上。更佳為 7 μm 以上，進而較佳為 10 μm 以上。

【0085】

作為上述加熱乾燥條件，加熱溫度為 60°C 以上 150°C 以下，較佳為 90°C 以上 120°C 以下，加熱時間為 1 分鐘以上 20 分鐘以下，較佳為 2 分鐘以上 10 分鐘以下。

若加熱乾燥條件處於該範圍內，則所獲得之接著膜中所殘留之溶劑可被充分去除，可將接著膜中之揮發分設為 1 質量%以下。又，可抑制由成膜所引起之接著膜之硬化，於將本實施方式之接著膜積層於特定內層電路基板上進行使用之情形時，可確保配線間之嵌入性。

【0086】

作為在接著膜之製造步驟中將含有本實施方式之環氧樹脂組合物之清漆塗佈於支持體之方法，可應用公知之方法，可例舉：棒式塗佈機、模唇塗佈機、模嘴塗佈機、輥式塗佈機、刮刀塗佈機等，但並無特別限定。

【0087】

[印刷電路板]

本實施方式之印刷電路板包含使上述本實施方式之接著膜硬化而成之層。於使用接著膜製造印刷電路板之情形時，使藉由上述方法所製造之接著膜貼合於經圖案加工之內層電路基板，一面自支持體側進行加壓、加熱，一面進行層壓。內層電路表面亦可預先進行粗化處理。層壓係於常壓或減壓下以批次式或輥之連續式而進行，較佳為雙面同時進行層壓。此時之層壓條件較佳為壓接溫度為 $70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、壓接壓力為 $0.1 \sim 60 \text{ MPa}$ 之範圍。又，就減小空隙之觀點而言，較佳為於 2 KPa 以下之減壓下進行層壓。就保持壓接後之接著膜之厚度之觀點而言，壓接壓力較佳為 40 MPa 以下。

層壓後，冷卻至室溫後，自接著膜剝離支持體，其後使積層於內層電路基板之樹脂層加熱硬化。作為硬化之條件，較佳為硬化溫度為 $130 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、硬化時間為 $30 \text{ 分鐘} \sim 180 \text{ 分鐘}$ 之範圍內。

其次，藉由二氧化碳氣體雷射等雷射而形成成為導通孔之部位，其後，藉由過錳酸鹽、重鉻酸鹽、臭氧等氧化劑進行表面粗糙化處理，用以去除污跡且提高與鍍覆之密接性。其後，藉由無電解鍍覆、電解鍍覆而選擇性地於緣層之樹脂層上形成導體電路，同時於導通孔之內壁形成導體層，藉此形成外層電路。其後，藉由於 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍之溫度下進行 $30 \text{ 分鐘} \sim 60 \text{ 分鐘}$ 之範圍之時間退火處理，可提高導體層與樹脂層之密接性。於以此方式所獲得之導體電路層之上進一步使用本實施方式之接著膜反覆進行上述製造方法，藉此可形成多段之增層而製造多層印刷電路板。

當加熱硬化時，就使有機化合物揮發且抑制分解之觀點而言，較佳為

於 220℃ 以下之條件下進行。

【0088】

[半導體晶片封裝、半導體裝置]

本實施方式之半導體晶片封裝具備上述接著膜之硬化物。

本實施方式之半導體裝置具備上述印刷電路板及/或半導體晶片封裝。

【0089】

[接著膜之使用方法]

關於本實施方式之接著膜，較佳為如上述[印刷電路板]所記載，於壓接壓力 40 MPa 以下之條件下進行層壓，其後，於溫度 220℃ 以下之加熱條件下進行加熱硬化，製作特定之積層材、或半導體晶片封裝。

壓接壓力更佳為 20 MPa 以下，進而較佳為 10 MPa 以下。

加熱硬化之溫度更佳為 200℃ 以下，進而較佳為 180℃ 以下。

藉由將壓接壓力設為 40 MPa 以下，可確保壓接後具有實際應用方面足夠之厚度。

又，藉由將加熱硬化之溫度設為 220℃ 以下，可使有機化合物充分揮發，進而可防止接著膜之樹脂層之分解。

[實施例]

【0090】

以下，例舉實施例及比較例，進一步詳細地說明本實施方式，但該等為例示，本發明並不受以下之實施例及比較例限定。即，業者可對以下所示之實施例進行各種變更而實施本發明。

再者，於以下內容中，只要沒有特別說明，則「份」為質量基準。

又，以下之實施例中之各種製造條件或評價結果之值具有作為本發明

之實施態樣中之上限或下限之較佳之值之含義。較佳之範圍具有作為上述上限或下限之較佳之值之含義，較佳之範圍亦可為上述上限或下限之值與下述實施例之值或實施例彼此之值的組合所規定之範圍。

【0091】

[環氧樹脂組合物之構成材料之製造]

以下，表示下述實施例及比較例之環氧樹脂組合物所使用之構成材料之製造例。

((製造例 1)環氧樹脂用硬化劑 1 之製造)

使雙酚 A 型環氧樹脂(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造：商品名「jER828EL」)1 當量、及 2-乙基-4-甲基咪唑 1 當量(以活性氫換算計)於 80℃ 下於正丁醇與甲苯之 1：1 混合溶劑中反應。其後，於減壓下蒸餾去除過量之胺及溶劑，獲得在 25℃ 下為固體之塊狀環氧樹脂用硬化劑。

其次，藉由噴射磨機粉碎上述塊狀環氧樹脂硬化劑，進而實施分級機之分級操作，獲得如下之環氧樹脂用硬化劑 1，即，比表面積值為 3.63 m²/g、篩下物平均粒徑 D50 為 2.50 μm、具有 D99/D50 為 5.4 之分佈之環氧樹脂用硬化劑。

【0092】

((製造例 2)經膠囊化之環氧樹脂用硬化劑 2 之製造)

使 100 質量份之上述環氧樹脂用硬化劑 1 均勻分散於己烷 200 質量份中，加入 30 質量份之膠囊化劑(東曹股份有限公司製造：商品名「MR-400」)，一面於 50℃ 下進行攪拌，一面反應 3 小時，獲得在 25℃ 下為固體之經膠囊化之環氧樹脂用硬化劑 2。

進行所獲得之環氧樹脂用硬化劑 2 之 IR(Infrared Radiation，紅外線

光譜)測定，結果在殼中確認有由吸收波數 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(x)、吸收波數 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(y)、吸收波數 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(z)所引起的波峰。

【0093】

((製造例 3)環氧樹脂用硬化劑 3 之製造)

使用上述(製造例 1)所獲得之環氧樹脂用硬化劑 1，使用 EarthTechnica 股份有限公司製造之 KRYPTRON Orb，於溫度 10°C 、濕度 30%之環境下、旋轉速度 13500 rpm、供給速度 10 kg/hr、風量 $3\text{ m}^3/\text{min}$ 下進行形狀修正處置。使分級機附帶旋風分離器式捕獲機、過濾袋進行分級操作，獲得如下環氧樹脂用硬化劑 3，即，比表面積值為 $2.67\text{ m}^2/\text{g}$ 、D50 為 $3.1\text{ }\mu\text{m}$ 、具有 D99/D50 為 4.5 之粒度之分佈之環氧樹脂用硬化劑。

【0094】

((製造例 4)經膠囊化之環氧樹脂用硬化劑 4 之製造)

使 100 質量份之上述環氧樹脂用硬化劑 3 均勻分散於己烷 200 質量份中，加入 20 質量份之膠囊化劑(東曹股份有限公司製造：商品名「Coronate T100」)，一面於 50°C 下進行攪拌，一面繼續反應 3 小時，獲得在 25°C 下為固體之經膠囊化之環氧樹脂用硬化劑 4。

進行所獲得之環氧樹脂用硬化劑 4 之 IR 測定，結果在殼中確認有由吸收波數 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(x)、吸收波數 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(y)、吸收波數 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(z)所引起的波峰。

【0095】

((製造例 5)環氧樹脂用硬化劑 5 之製造)

使雙酚 A 型環氧樹脂(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造：商品名「jER828EL」)1 當量、2-甲基咪唑 1 當量(以活性氫換算計)於 80℃下於正丁醇與甲苯之 1：1 混合溶劑中反應。其後，於減壓下蒸餾去除過量之咪唑及溶劑，獲得在 25℃下為固體之塊狀環氧樹脂用硬化劑。藉由渦輪式粉碎機對所獲得之環氧樹脂用硬化劑進行粉碎，獲得比表面積值為 0.36 m²/g、篩下物平均粒徑 D50 為 9.80 μm、D99/D50 為 4.2 之環氧樹脂用硬化劑 5。

【0096】

((製造例 6)膜形成用聚合物 D-1 之製造)

將聯苯型環氧樹脂(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造：商品名「YX4000」)170 質量份、聯苯酚：110 質量份、二甲苯：30 質量份及三乙胺：0.05 質量份加以混合，於氮氣氛圍下，一面進行攪拌一面於 170℃下反應 2 小時。反應結束後，一面自系統中去除二甲苯，一面耗時 3 小時升溫至 200℃，於 200℃下進而繼續反應 7 小時，獲得數量平均分子量：22,500 之膜形成聚合物 D-1。

【0097】

((製造例 7)醇 C-1 之製造)

將雙酚 A 二縮水甘油醚(BADGE, Aldrich 試劑，環氧當量 172 g/eq)：50 質量份、甲醇：10 質量份、水：1 質量份、及氯化三甲基銨：0.005 質量份加以混合，於氮氣氛圍下，一面進行攪拌，一面於 60℃下反應 2 小時。

反應結束後，於減壓下於 140℃下蒸餾去除甲醇及殘留之水，獲得醇性羥基當量約 20000 g/eq 之醇 C-1。

【0098】**[特性之評價方法]**

以下，表示下述實施例及比較例之樹脂組合物之特性之評價方法。

((1)膜保存穩定性之評價)

製作實施例及比較例之環氧樹脂組合物之 50% MEK(甲基乙基酮)溶液設為清漆。剛製備清漆後，使用塗佈機於 PET 膜上以厚度約 50 μm 進行塗佈，其後藉由烘箱於 100℃ 下乾燥 5 分鐘，獲得接著膜。

對所獲得之接著膜進行 FT-IR(Fourier Transform Infrared Radiation，傅立葉轉換紅外線光譜)測定，計算源自環氧基之 926 cm^{-1} 之波峰(P1)與源自苯基之 1510 cm^{-1} 之波峰(P2)的波峰比率 F1(P1/P2)。

進而，於 9℃ 下將該接著膜保存 30 天，其後藉由同樣之方法進行 FT-IR 測定，計算保存後之波峰比率 F2(P1/P2)。

為了比較上述 F1 與 F2，計算環氧基之波峰比率殘存量 $((F2/F1) \times 100)$ 。若環氧基之波峰比率殘存量為 90%以上 99%以上，則評價為「◎」，若環氧基之波峰比率殘存量為 70%以上且未達 90%，則評價為「○」，若環氧基之波峰比率殘存量為 50%以上且未達 70%，則評價為「△」，若環氧基之波峰比率殘存量未達 50%，則評價為「×」。

【0099】**((2)嵌入性之評價)**

於實施了藉由使用乾膜光阻之直接成像處理所描繪之配線之線/間隙為 10 μm /10 μm 、配線厚度為 7 μm 之配線線路的 FR-5 基板(17 cm×34 cm、厚度 0.4 mm)上，使用輥式貼合機，於壓接溫度 90℃、壓接壓力 0.3～0.5 MPa、層壓速度 0.4 m/分鐘之條件下，將上述(1)中所製作之接著膜

在附 PET 膜之狀態下層壓於基板之單面。

將配線間不包含樹脂之間隙判斷為氣泡，以目測調查氣泡之存在，將不存在氣泡之情形評價為「○」，將存在氣泡之情形評價為「×」。

【0100】

((3)翹曲性之評價)

於上述((2)嵌入性)之試驗中進行層壓後，自接著膜剝離 PET 膜，進而於 175℃×45 分鐘、40 MPa 之條件下進行壓接硬化，獲得試驗片。硬化後，於室溫下，以向下凸出之狀態放置，將試驗片之 17 cm 之一邊壓抵於桌上時，測定另一邊自桌子隆起之高度。

將此時距離桌子之高度未達 1.0 cm 評價為「◎」，將距離桌子之高度為 1.0 cm 以上且未達 1.5 cm 評價為「○」，將距離桌子之高度為 1.5 以上且未達 3 cm 評價為「△」，將距離桌子之高度為 3 cm 以上評價為「×」。

【0101】

((4)耐熱性之評價)

於上述((3)翹曲性)中所製作之試驗片中，將不存在氣泡之部分切割成 0.5 cm×0.5 cm 之大小，使用測定機器 TMAQ400(TA Instruments 公司製造)，於固定溫度 288℃下進行加熱，測定直至產生鼓出為止之時間。

將直至產生鼓出為止之時間為 60 分鐘以上者評價為「○」，將直至產生鼓出為止之時間為 45 分鐘以上且未達 60 分鐘者評價為「△」，將直至產生鼓出為止之時間為 45 分鐘以下者評價為「×」。

【0102】

((5)剝離強度之評價)

將剝離了 PET 膜之膜狀接著劑夾在 FR-5 基板與箔厚 1/2 oz 之銅箔之

間，於 165℃、30 分鐘、40 MPa 之條件下進行壓接。其次，對基板上之銅箔切割出寬度 10 mm、長度 150 mm 之部分，實施 90 度剝離強度測定。

將剝離強度為 1.0 kgf/cm 以上評價為「◎」，將剝離強度為 0.8 以上且未達 1.0kgf/cm 評價為「○」，將剝離強度為 0.6 以上且未達 0.8 評價為「△」，將剝離強度為 0.4 以上且未達 0.6 評價為「×」，將剝離強度未達 0.4 評價為「××」。

【0103】

((6)介電常數、介電損耗因數之測定)

將剝離了 PET 膜之膜狀接著劑重疊 40 片，於減壓下，於 180℃下硬化 60 分鐘，獲得硬化物。

將所獲得之硬化物切割成寬度 2 mm、長度 80 mm，獲得試驗片。對該試驗片使用關東應用電子開發股份有限公司製造之共振腔微擾法介電常數測定裝置、及安捷倫科技股份有限公司製造之 Network analyzer E8362B，藉由空腔共振法，於測定頻率 1.0 GHz 下進行介電常數(ϵ)、介電損耗因數($\tan\delta$)之測定。

對 5 條試驗片進行測定，計算平均值，將 $\sqrt{\epsilon \times \tan\delta}$ 之值未達 0.01 評價為「◎」，將 $\sqrt{\epsilon \times \tan\delta}$ 之值為 0.01 以上且未達 0.012 評價為「○」，將 $\sqrt{\epsilon \times \tan\delta}$ 之值為 0.012 以上且未達 0.015 評價為「△」，將 $\sqrt{\epsilon \times \tan\delta}$ 之值為 0.015 以上評價為「×」。

【0104】

[實施例 1～10]、[比較例 1、2]

藉由表 1 及表 2 所記載之調配比率，使(A)成分、(B)成分、(D)成分、其他硬化劑成分、填充劑(E)、及添加劑(F)溶解或均勻地分散至加溫至 60

℃之溶劑中，其後，冷卻至 30℃，進而混合(C)成分，使之均勻分散，藉此獲得環氧樹脂組合物。

又，藉由模嘴塗佈機將上述環氧樹脂組合物以厚度約 50 μm 塗佈至 PET 膜上，其後，藉由烘箱於 100℃ 下乾燥 5 分鐘，藉此製作上述評價中所使用之接著膜。

【0105】

[環氧樹脂組合物之構成材料]

以下表示下述表 1、表 2 所記載之各成分。

((A)環氧樹脂)

A-1：EPICLON 850CRP(雙酚 A 型環氧樹脂，DIC 股份有限公司製造，環氧當量 175 g/eq)

A-2：YX4000(聯苯型環氧樹脂，Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造，環氧當量 170 g/eq)

A-3：NC3000H(聯苯芳烷基型環氧樹脂，日本化藥股份有限公司製造，環氧當量 269 g/eq)

A-4：HP4710(萘型環氧樹脂，DIC 股份有限公司製造，環氧當量 170 g/eq)

A-5：YX7760(含氟之環氧樹脂，Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造，環氧當量 235 g/eq)

【0106】

((B)成分)

B-1：製造例 1 之環氧樹脂用硬化劑 1

B-2：製造例 2 之環氧樹脂用硬化劑 2

B-3：製造例 3 之環氧樹脂用硬化劑 3

B-4：製造例 4 之環氧樹脂用硬化劑 4

B-5：製造例 5 之環氧樹脂用硬化劑 5

【0107】

(其他硬化劑成分)

DMAP：4-二甲胺基吡啶(廣榮化學股份有限公司製造，水分量為 1.7%，比表面積值 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，篩下物平均粒徑 D50 為 $15.4 \text{ }\mu\text{m}$ ，D99/D50 為 6.4)

LA7054：(酚系酚醛清漆型樹脂，DIC 股份有限公司製造，羥基當量 125 g/eq)

LA3018：(酚系酚醛清漆型樹脂，DIC 股份有限公司製造，羥基當量 150 g/eq)

EXB9460S：(活性酯樹脂，DIC 股份有限公司製造，酯當量 223 g/eq)

HPC8000：(活性酯樹脂，DIC 股份有限公司製造，酯當量 223 g/eq)

【0108】

((C)成分)

C-1：製造例 7 之醇

C-2：3-苯氧基-1-丙醇(試劑，東京化成股份有限公司製造)

C-3：3-苯氧基-1,2-丙二醇(試劑，東京化成股份有限公司製造)

【0109】

((D)膜形成聚合物)

D-1：製造例 6 之膜形成聚合物

D-2：YP50(苯氧基樹脂(Nippon Steel Chemical & Material 股份有限

公司製造))

【0110】

((E)成分)

E-1：胺基矽烷處理合成球狀二氧化矽 SO-C2(Admatechs 股份有限公司製造)

【0111】

((F)成分)

F-1：YED216L(1,6-己二醇二縮水甘油醚，Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造)

F-2：CDMDG(1,4-環己烷二甲醇二縮水甘油醚，昭和電工股份有限公司製造)

【0112】

[表 1]

		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
A-1	質量份		5	5		8	15	5	5	5	5
A-2	質量份	15	10	5	20	7		10	10	5	5
A-3	質量份	10	15	10		10	5			5	5
A-4	質量份	5		5	5	5	10				
A-5	質量份							15	15	10	10
B-1	質量份	4									
B-2	質量份		5				5				
B-3	質量份			4							
B-4	質量份				5			3	3	3	3
B-5	質量份					10					
DMAP	質量份										
LA7054	質量份	20		7		10					
LA3018	質量份		6		6		6	10	10	6	6
EXB9460S	質量份		20		20		20	20	20		
HPC8000	質量份			20						20	20
C-1	質量份	1	1		1						
C-2	質量份			1		1					12
C-3	質量份							0.001	0.0005	10	
D-1	質量份	10	10		10						
D-2	質量份			10		10	10	20	20	20	20
E-1	質量份	90	90	120	130	120	90	140	140	120	120
F-1	質量份			5	6					5	5
F-2	質量份							5	5		
合計		155.0	162.0	192.0	203.0	181.0	161.0	228.0	228.0	209.0	211.0
膜保存穩定性		△	○	○	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
嵌入性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
翹曲性		△	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○
耐熱性		○	△	△	○	△	△	○	○	△	×
剝離強度		○	○	◎	◎	◎	×	△	×	△	△
介電常數		3.6	3.7	3.6	3.5	3.6	3.7	3.3	3.3	3.8	3.7
介電損耗因數		0.007	0.006	0.005	0.0045	0.007	0.006	0.004	0.004	0.007	0.008
$\sqrt{\varepsilon \times \tan \delta}$		△	○	◎	◎	△	○	◎	◎	△	×

【0113】

[表 2]

		比較例 1	比較例 2
A-1	質量份		
A-2	質量份	10	
A-3	質量份	20	20
A-4	質量份		10
A-5	質量份		
B-1	質量份		
B-2	質量份		
B-3	質量份		
B-4	質量份		
B-5	質量份		
DMAP	質量份	1	
LA7054	質量份		
LA3018	質量份	8	7
EXB9460S	質量份	15	20
HPC8000	質量份		
C-1	質量份		
C-2	質量份		
C-3	質量份		
D-1	質量份	10	
D-2	質量份		10
E-1	質量份	70	90
F-1	質量份		
F-2	質量份		
合計		134.0	157.0
膜保存穩定性		×	◎
嵌入性		×	×
翹曲性		△	○
耐熱性		△	×
剝離強度		×	××
介電常數		3.5	3.7
介電損耗因數		0.009	0.009
$\sqrt{\epsilon \times \tan \delta}$		×	×

【0114】

如表 1 及表 2 所示，於實施例 1～10 中，可獲得膜化後之保存穩定性良好、微配線之嵌入性或硬化性能優異且可兼具保存穩定性及反應性之環氧樹脂組合物。

【0115】

本申請係基於在 2020 年 12 月 22 日被提交給日本專利局之日本專利申請(特願 2020-212769)、及在 2021 年 1 月 18 日被提交給日本專利局之日本專利申請(特願 2021-5649)者，其內容以參照之形式併入文中。

[產業上之可利用性]

【0116】

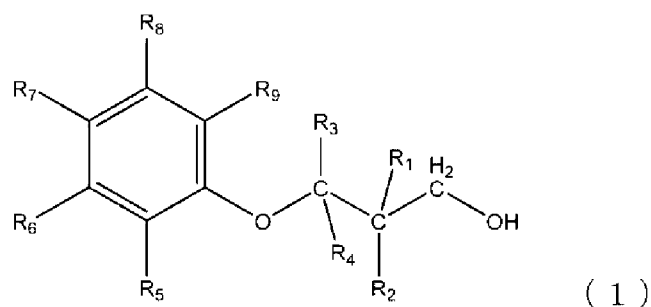
本發明之環氧樹脂組合物於要求多層化、配線之微細化及高密度化、低介電損耗因數化等之接著膜、印刷電路板、半導體晶片封裝、及半導體裝置等領域中，具有產業上之可利用性。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種環氧樹脂組合物，其含有環氧樹脂(A)、潛在性硬化劑(B)、及下述式(1)所示之醇(C)，

上述潛在性硬化劑(B)於 25℃ 下為固體且為具有硬化劑成分之核及被覆上述核之殼的核殼型硬化劑粒子，



(上述式(1)中， $R_1 \sim R_9$ 分別獨立地為選自由氫原子、羥基、烷基、芳香族基、包含雜原子之取代基、及包含鹵素原子之取代基所組成之群中的一種， $R_1 \sim R_9$ 分別可相同亦可不同，又，選自 $R_5 \sim R_9$ 之任一者可相互鍵結而形成環結構，該環結構可為與式中所示之苯環之縮合環)。

【請求項 2】

如請求項 1 之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)為具有胺部位之胺系硬化劑。

【請求項 3】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)之篩下物累計分率 50%之粒徑 D50 超過 0.3 μm 且為 10 μm 以下，

以篩下物累計分率 99%之粒徑 D99 與上述篩下物累計分率 50%之上述粒徑 D50 的比率(D99/D50)所示之粒度分佈為 6 以下。

【請求項 4】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)之比表面積值(= $Y(m^2/g)$)與上述篩下物累計分率 50%之上述粒徑 D50(= $X(\mu m)$)滿足下述式(2)所示之關係：

$$4.0X^{-1} \leq Y \leq 8.3X^{-1} \quad (2)$$

(於上述潛在性硬化劑(B)為藉由膠囊化劑使硬化劑成分膠囊化而成者之情形時，膠囊化前之上述硬化劑成分滿足上述式(2))。

【請求項 5】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其中上述潛在性硬化劑(B)具有作為硬化劑成分之核(c)、及被覆上述核(c)之殼(s)，且

上述殼(s)至少具有吸收波數 1630 cm^{-1} 以上 1680 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(x)、吸收波數 1680 cm^{-1} 以上 1725 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(y)、及吸收波數 1730 cm^{-1} 以上 1755 cm^{-1} 以下之紅外線之鍵結基(z)。

【請求項 6】

如請求項 2 之環氧樹脂組合物，其中上述式(1)中之 R_1 為羥基。

【請求項 7】

如請求項 2 之環氧樹脂組合物，其相對於上述環氧樹脂(A)與上述潛在性硬化劑(B)之合計 100 質量份，含有 0.001 質量份以上 20 質量份以下之上述醇(C)。

【請求項 8】

如請求項 2 之環氧樹脂組合物，其相對於上述環氧樹脂(A)與上述潛在性硬化劑(B)之合計 100 質量份，含有 0.1 質量份以上 20 質量份以下之上述醇(C)。

【請求項 9】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其除了包含上述潛在性硬化劑(B)以外，進而包含選自由酚系硬化劑、活性酯硬化劑、胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、及硫醇系硬化劑所組成之群中之一種以上之硬化劑。

【請求項 10】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其進而包含膜形成性聚合物(D)。

【請求項 11】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其進而包含填充劑(E)。

【請求項 12】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其中上述填充劑(E)為無機填充劑。

【請求項 13】

如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組合物，其進而包含添加劑(F)。

【請求項 14】

一種接著膜，其具有：支持體；及

樹脂層，其於上述支持體上包含如請求項 1 至 13 中任一項之環氧樹脂組合物。

【請求項 15】

如請求項 14 之接著膜，其厚度為 20 μm 以下。

【請求項 16】

如請求項 14 或 15 之接著膜，其為印刷電路板之增層形成用接著膜。

【請求項 17】

如請求項 14 或 15 之接著膜，其為半導體晶片封裝之絕緣層用接著膜。

【請求項 18】

一種印刷電路板，其包含使如請求項 14 或 15 之接著膜硬化而成之層。

【請求項 19】

一種半導體晶片封裝，其包含使如請求項 14 或 15 之接著膜硬化而成之層。

【請求項 20】

一種半導體裝置，其具備如請求項 18 之印刷電路板及/或如請求項 19 之半導體晶片封裝。

【請求項 21】

一種接著膜之使用方法，其將如請求項 14 或 15 之接著膜於壓接壓力 40 MPa 以下之條件下層壓，其後，於溫度 220℃ 以下之加熱條件下製造積層材或半導體晶片封裝。