

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組成物、印刷電路板用絕緣層及印刷電路板

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION, INSULATION LAYER FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND PRINTED CIRCUIT BOARD

【技術領域】

【0001】

本發明係關於印刷電路板用絕緣層。

【先前技術】

【0002】

近年來隨著電子設備、通訊器材、個人電腦等廣為使用之半導體封裝體之高機能化、小型化進展，導體封裝體用之各零件之高整合化、高密度封裝化在近年已日益加速。伴隨於此，因為半導體元件與半導體塑膠封裝體用印刷電路板間的熱膨脹率之差造成之半導體塑膠封裝體之翹曲成為問題，已有人提倡各種對策。

【0003】

其中一對策可列舉印刷電路板使用之絕緣層之低熱膨脹化。其係使印刷電路板之熱膨脹率接近半導體元件之熱膨脹率以抑制翹曲的方法，現在已被積極地採用(例如參照專利文獻1~3)。

【0004】

作為抑制半導體塑膠封裝體之翹曲之方法，除了印刷電路板之低熱膨脹化以外，尚有提高疊層板之剛性(高剛性化)、提高疊層板之玻璃轉移溫度(高Tg化)在探討當中(例如：參照專利文獻4及5)。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0005】

【專利文獻1】 日本特開2013-216884號公報

【專利文獻2】 日本專利第3173332號公報

【專利文獻3】 日本特開2009-035728號公報

【專利文獻4】 日本特開2013-001807號公報

【專利文獻5】 日本特開2011-178992號公報

【發明內容】

【發明欲解決之課題】

【0006】

但是專利文獻1~3記載之利用習知方法所獲致之印刷電路板之低熱膨脹化已接近極限，進一步低熱膨脹化困難。

【0007】

疊層板之高剛性化，可藉由在疊層板使用之樹脂組成物中多量填充填料、使用氧化鋁等高彈性係數之無機填充材以達成。但是填料之高填充化會使疊層板之成形性惡化，氧化鋁等無機填充材之使用會使疊層板之熱膨脹率惡化，成為問題。因此疊層板之高剛性化無法充分達成半導體塑膠封裝體之翹曲之抑制。

【0008】

又，利用疊層板之高Tg化的方法會使回流(reflow)時之彈性係數提高，故顯示半導體塑膠封裝體之翹曲減低效果。但是利用高Tg化之方法會因交聯密度之上昇造成吸濕耐熱性惡化、因成形性惡化導致出現空隙，在須要非常高可靠性的電子材料領域，於實用上常成為問題。因此希望有解決該等問題的方法。

【0009】

本發明之目的在於使用和以往為不同的方法，提供可減低例如半導體塑膠封裝體製造時之翹曲的印刷電路板用絕緣層。

【0010】

又，本發明之另一目的在於提供成形性良好、且耐熱性、熱彈性係數優異之印刷電路板用絕緣層。

【解決課題之方式】

【0011】

本案發明人等為了解決上述課題而努力研究，結果發現：25°C之彎曲彈性係數與250°C之熱彎曲彈性係數之差為20%以內的印刷電路板用絕緣層(例如：覆金屬箔疊層板)可有效地抑制例如半導體塑膠封裝體之翹曲，並達成本發明。

【0012】

又，尤其發現：印刷電路板用絕緣層使用之樹脂組成物，若使用含有烯基取代納迪克醯亞胺(nadiimide)(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯化合物(C)及無機填充材(D)，且該氰酸酯化合物(C)之含量相對於成分(A)~(C)之合計100質量份為5~15質量份，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比($[\beta/\alpha]$)為0.9~4.3之樹脂組成物，可提供成形性良好、且耐熱性、熱彈性係數優異之印刷電路板用絕緣層，乃完成本發明。

【0013】

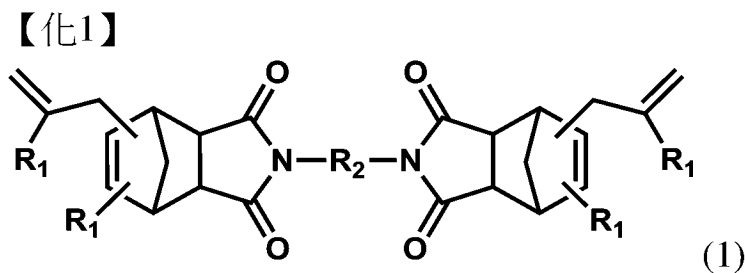
亦即，本發明係關於以下。

[1] 一種印刷電路板用絕緣層，其於25°C之彎曲彈性係數與於250°C之熱彎曲彈性係數間的差為20%以下。

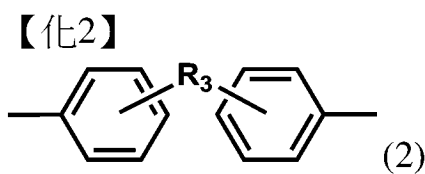
[2] 如[1]之印刷電路板用絕緣層，其中，該絕緣層含有樹脂組成物，

該樹脂組成物含有烯基取代納迪克醯亞胺(nadiimide)(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯化合物(C)及無機填充材(D)，該氰酸酯化合物(C)之含量相對於成分(A)~(C)之合計100質量份為5~15質量份，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比($[\beta/\alpha]$)為0.9~4.3。

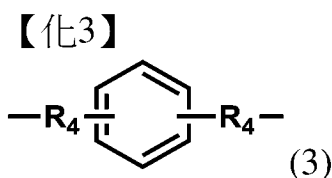
[3] 如[2]之印刷電路板用絕緣層，其中，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)為下列通式(1)表示之化合物；



(式(1)中， R_1 各自獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基， R_2 表示碳數1~6之伸烷基、伸苯基、聯伸苯基、伸萘基、或下列通式(2)或(3)表示之基)



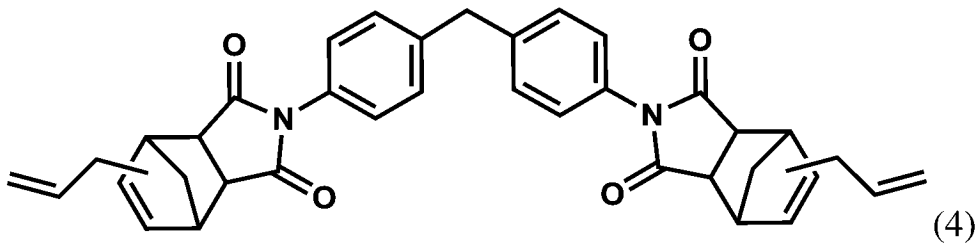
(式(2)中， R_3 代表亞甲基、亞異丙基、CO、O、S、或 SO_2 表示之取代基)



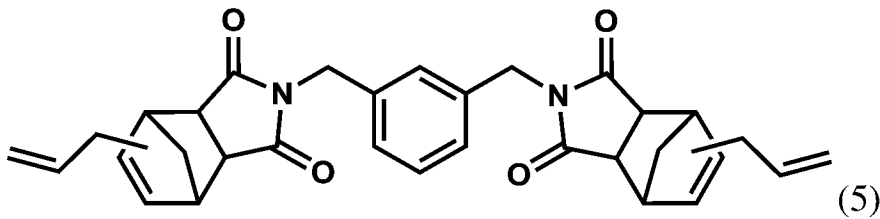
(式(3)中， R_4 各自獨立地表示碳數1~4之伸烷基、或碳數5~8之環伸烷基)。

[4] 如[2]之印刷電路板用絕緣層，其中，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)為下列式(4)及/或(5)表示之化合物；

【化4】

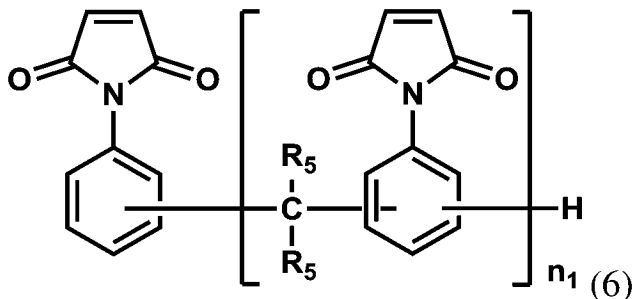


【化5】



[5] 如[2]至[4]中任一項之印刷電路板用絕緣層，其中，該馬來醯亞胺化合物(B)係選自於由雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷及下列通式(6)表示之馬來醯亞胺化合物構成之群組中之至少1種；

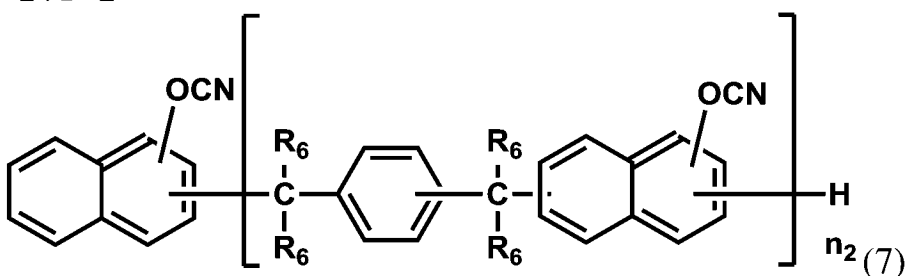
【化6】



(式(6)中， R_5 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_1 表示1以上之整數)。

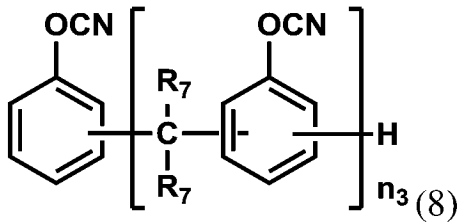
[6] 如[2]至[5]中任一項之印刷電路板用絕緣層，其中，該氰酸酯化合物(C)為下列通式(7)及/或式(8)表示之化合物；

【化7】



(式(7)中， R_6 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_2 表示1以上之整數)

【化8】



(式(8)中， R_7 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_3 表示1以上之整數)。

[7] 如[1]至[6]中任一項之印刷電路板用絕緣層，其中，該絕緣層係將樹脂組成物含浸或塗佈於基材而得之預浸體。

[8] 如[7]之印刷電路板用絕緣層，其中，該基材係選自於由E玻璃布、T玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布及有機纖維構成之群組中之至少1種。

[9] 如[1]至[6]中任一項之印刷電路板用絕緣層，其中，該絕緣層係將樹脂組成物塗佈於支持體而得之樹脂片。

[10] 如[1]至[6]中任一項之印刷電路板用絕緣層，其中，該絕緣層係將選自於由樹脂片及預浸體構成之群組中之至少1種重疊1片以上並對其進行硬化而獲得之疊層板。

[11] 如[1]至[6]中任一項之印刷電路板用絕緣層，其中，該絕緣層係將選自於由樹脂片及預浸體構成之群組中之至少1種、與金屬箔予以疊層並對其進行硬化而得之覆金屬箔疊層板。

[12] 一種印刷電路板，係使用如[1]至[11]中任一項之印刷電路板用絕緣層。

[13] 一種印刷電路板，包含：如[1]至[11]中任一項之印刷電路板用絕緣層、與形成在該絕緣層表面的導體層。

【發明之效果】

【0014】

依照本發明，例如藉由於半導體塑膠封裝體使用之印刷電路板材料使用25°C之彎曲彈性係數與250°C之熱彎曲彈性係數之差為20%以內的絕緣層，能抑制半導體塑膠封裝體之翹曲，製成製造時之良率及可靠性優異之半導體塑膠封裝體。

【0015】

又，依照本發明，可提供成形性良好、且耐熱性、熱彈性係數優異之印刷電路板用絕緣層(例如：疊層板、覆銅疊層板)。再者，如此的印刷電路板用絕緣層，成形性良好，且可提供即使在接近半導體封裝時之回流溫度之250°C之高溫下仍維持優良的彈性係數的印刷電路板。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0016】

以下就本發明之實施形態(以下也記載為「本實施形態」)。又，以下實施形態係用於說明本發明之例示，本發明並未僅限於此實施形態。

【0017】

本實施形態之印刷電路板用絕緣層(以下也簡稱為「絕緣層」)，於25°C之彎曲彈性係數與於250°C之熱彎曲彈性係數之差為20%以下，0~20%較佳，0~15%更佳。

【0018】

本實施形態中，印刷電路板用絕緣層之形態不特別限定，例如：於玻璃纖維布、有機纖維布、玻璃纖維不織布、有機纖維不織布等印刷電路板用絕緣層

使用之周知基材含浸任意之熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂等而得之預浸體，及將其和金屬箔疊層而作成之覆金屬箔疊層板、將該等絕緣性樹脂塗佈於金屬箔、薄膜之形態之填充片、聚醯亞胺等樹脂片及薄膜、及該等片、薄膜與金屬箔疊層而作成之覆金屬箔疊層板。填充片具體而言不特別限定，例如：CRS(將樹脂塗佈於銅箔，乾燥而得之片)、FRS(味之素ABF：將樹脂塗佈於薄膜，乾燥而得之片)等。又，樹脂片、及薄膜具體而言不特別限定，例如：於薄膜、樹脂直接鍍敷並配線之可撓性基板。

【0019】

用以使本實施形態之絕緣層於25°C之彎曲彈性係數與250°C之熱彎曲彈性係數之差成為20%以內之方法不特別限定，例如：適當調整絕緣層使用之樹脂組成物之各成分之種類及含量的方法。

【0020】

該方法以外，只要不妨礙本發明之目的，也可使用現有方法。例如：利用導入奈米填料以拘束分子運動之方法、利用溶膠-凝膠法將奈米二氧化矽混成於絕緣層使用之樹脂之交聯點的方法、或將絕緣層使用之樹脂本身高Tg化、或使於400°C以下之範圍內無Tg化等方法。

【0021】

又，本實施形態中，併用以往使用的翹曲減低的技術的話，從考量進一步抑制翹曲之觀點較理想。如此的技術不特別限定，例如：藉由添加無機填充材、應力緩和成分而賦予低熱膨脹性、高彈性係數之技術等。藉由使用1種或組合2種以上的該等技術，可進一步有效地減小半導體塑膠封裝體的翹曲。

【0022】

作為用以使本實施形態之絕緣層於25°C之彎曲彈性係數與250°C之熱彎曲彈性係數之差成為20%以內之方法，當採用使絕緣層使用之樹脂本身高Tg化、

於400°C以下的範圍無Tg化的方法時，絕緣層使用之樹脂不特別限制，考量絕緣可靠性、耐熱性、耐藥品性、密合性之觀點，宜為由氰酸酯化合物、馬來醯亞胺化合物、環氧樹脂、苯并呋啉、烯基取代納迪克醯亞胺、BT樹脂、胺化合物、乙烯基化合物等構成的熱硬化性樹脂為較佳。該等樹脂可使用1種或組合使用2種以上。

【0023】

本實施形態之絕緣層中，除了上述樹脂以外，視需要也可使用含有無機填充材及有機填充材之樹脂組成物。無機填充材及有機填充材之種類不特別限定，例如：天然二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶二氧化矽、中空二氧化矽等二氧化矽類、氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、軟水鋁石、氧化鋁、氧化鈦、矽酮橡膠、矽酮複合粉、硼酸鋅、錫酸鋅、黏土、高嶺土、滑石、煨燒黏土、煨燒高嶺土、煨燒滑石、雲母、玻璃短纖維(E玻璃、D玻璃等玻璃微粉末類)、中空玻璃、球狀玻璃等。此等可使用1種或適當混用2種以上。該等之中，考量低熱膨脹之觀點，宜使用二氧化矽較佳，考量高熱傳導性之觀點，宜使用氧化鋁、氮化鋁較佳。

【0024】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，為了使填充材之分散性、樹脂與填充材、玻璃布間的黏著強度提高，也可以添加矽烷偶聯劑、濕潤分散劑。該等矽烷偶聯劑只要是一般使用在無機物之表面處理的矽烷偶聯劑即可，並未特別限定。矽烷偶聯劑之具體例可列舉： γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷系、N- β -(N-乙基苄胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等陽離子矽烷系、苯基矽烷系等。此等可使用1種或適當組合使用2種以上。又，濕潤分散劑只要是塗料用途

使用的分散安定劑即可，不特別限定。例如日本畢克化學(股)製之Disperbyk-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等濕潤分散劑。

【0025】

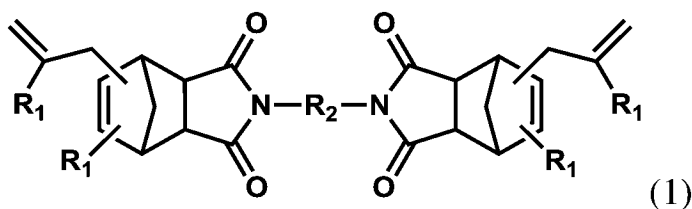
其中，本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物宜為含有烯基取代納迪克醯亞胺(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯化合物(C)及無機填充材(D)，且該氰酸酯化合物(C)之含量相對於成分(A)~(C)之合計100質量份為5~15質量份，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比($[\beta/\alpha]$)為0.9~4.3之樹脂組成物較佳。以下針對該樹脂組成物詳細說明。

【0026】

本實施形態使用之烯基取代納迪克醯亞胺(A)，只要是分子中具有1個以上之烯基取代納迪克醯亞胺基之化合物即可，並不特別限定。其具體例可以列舉下列通式(1)表示之化合物。

【0027】

【化9】

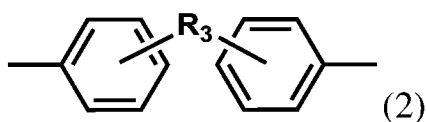


【0028】

式(1)中， R_1 各自獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基， R_2 表示碳數1~6之伸烷基、伸苯基、聯伸苯基、伸萘基、或下列通式(2)或(3)表示之基。

【0029】

【化10】

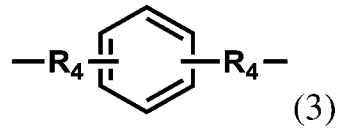


【0030】

式(2)中， R_3 表示亞甲基、亞異丙基、CO、O、S、或 SO_2 表示之取代基。

【0031】

【化11】



【0032】

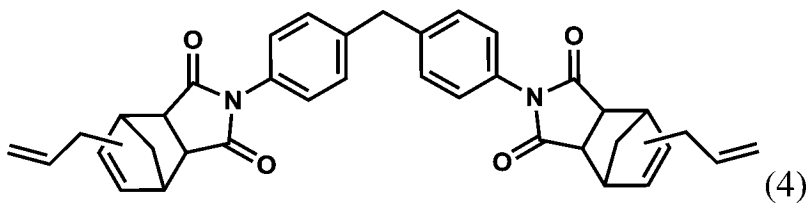
式(3)中， R_4 各自獨立地表示選出的碳數1~4之伸烷基、或碳數5~8之環伸烷基。

【0033】

又，式(1)表示之烯基取代納迪克醯亞胺(A)亦可使用市售品。市售品不特別限定，例如：下式(4)表示之化合物(BANI-M(丸善石油化學(股)製))、下式(5)表示之化合物(BANI-X(丸善石油化學(股)製))等。此等可使用1種或組合使用2種以上。

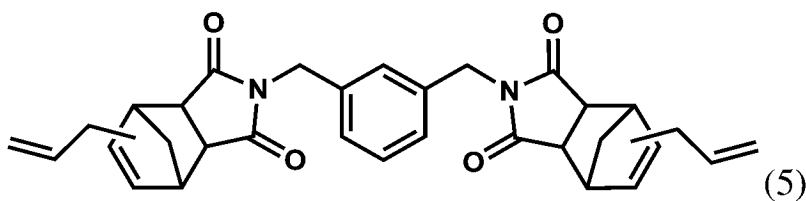
【0034】

【化12】



【0035】

【化13】



【0036】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，烯基取代納迪克醯亞胺(A)之含量，如後述，係利用為其官能基之一的烯基與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基的官能基數之比決定，相對於樹脂組成物之成分(A)~(C)之合計100質量份為25~45質量份較佳。成分(A)之含量藉由為如此的範圍，可獲得即使填料填充時仍有優良成形性，且硬化性、熱彈性係數、耐除膠渣性、耐藥品性優異的印刷電路板。

【0037】

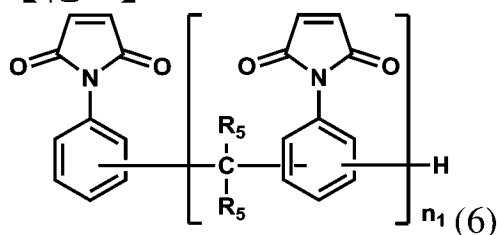
本實施形態使用之馬來醯亞胺化合物(B)只要是分子中具有1個以上之馬來醯亞胺基之化合物即可，不特別限定。其具體例可列舉N-苯基馬來醯亞胺、N-經基苯基馬來醯亞胺、雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3,5-二甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二乙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、下式(6)表示之馬來醯亞胺化合物、此等馬來醯亞胺化合物之預聚物、或馬來醯亞胺化合物と胺化合物之預聚物等。此等可以使用1種或適當混用2種以上。

【0038】

其中，雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、下列通式(6)表示之馬來醯亞胺化合物較理想，尤其下列通式(6)表示之馬來醯亞胺化合物為較佳。

【0039】

【化14】



【0040】

式(6)中， R_5 各自獨立地表示氫原子或甲基，其中氫原子為較佳。

【0041】

式中， n_1 表示1以上之整數。 n_1 之上限值較佳為10，更佳為7。

【0042】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，馬來醯亞胺化合物(B)之含量，如後述，係利用為烯基取代納迪克醯亞胺(A)之官能基之一之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之官能基數之比($[\beta/\alpha]$)決定，相對於樹脂組成物之成分(A)~(C)之合計100質量份為45~70質量份較佳。成分(B)之含量藉由為如此的範圍內，於填料填充時仍有優良成形性，可獲得硬化性、熱彈性係數、耐除膠渣性、耐藥品性優異之印刷電路板。

【0043】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，烯基取代納迪克醯亞胺(A)及馬來醯亞胺化合物(B)之含量各自依指定之官能基數之比規定。在此指定之烯基取代納迪克醯亞胺(A)之官能基係鍵結於分子末端之烯基，馬來醯亞胺化合物(B)之官能基為馬來醯亞胺基。

【0044】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比($[\beta/\alpha]$)為0.9~4.3較佳，1.5~4.0更佳。該官能基之比($[\beta/\alpha]$)藉由為如此的範圍內，可獲得低熱膨脹、熱彈性係數、耐熱性、吸濕耐熱性、耐除膠渣性、耐藥品性、易硬化性優異之印刷電路板。

【0045】

本實施形態使用之氰酸酯化合物(C)之種類不特別限定，例如下列通式(7)表示之萘酚芳烷基型氰酸酯、下列通式(8)表示之酚醛清漆型氰酸酯、聯苯芳烷基

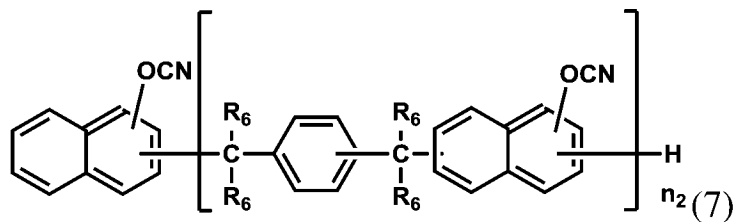
型氰酸酯、雙(3,3-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、雙(4-氰氧基苯基)甲烷、1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,3,5-三氰氧基苯、1,3-二氰氧基萘、1,4-二氰氧基萘、1,6-二氰氧基萘、1,8-二氰氧基萘、2,6-二氰氧基萘、2,7-二氰氧基萘、1,3,6-三氰氧基萘、4,4'-二氰氧基聯苯、雙(4-氰氧基苯基)醚、雙(4-氰氧基苯基)硫醚、雙(4-氰氧基苯基)砜、2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷等。

【0046】

其中下列通式(7)表示之萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、下列通式(8)表示之酚醛清漆型氰酸酯、聯苯芳烷基型氰酸酯，阻燃性優異、硬化性高，且硬化物之熱膨脹係數低，故特別理想。

【0047】

【化15】



【0048】

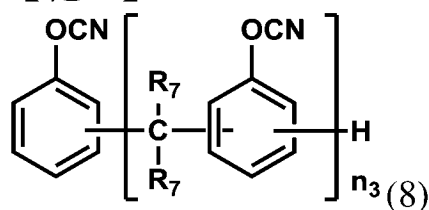
式(7)中， R_6 各自獨立地表示表示氫原子或甲基，其中氫原子為較佳。

【0049】

式(7)中， n_2 表示1以上之整數。 n_2 之上限值較佳為10，更佳為6。

【0050】

【化16】



【0051】

式(8)中， R_7 各自獨立地表示氫原子或甲基，其中氫原子為較佳。

【0052】

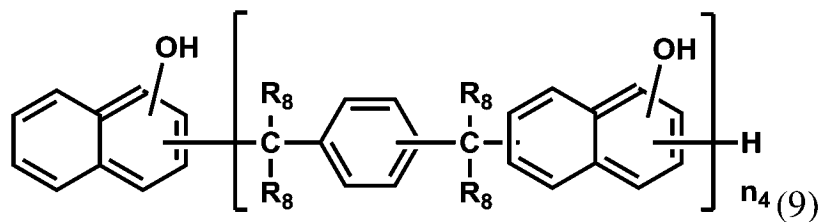
式(8)中， n_3 表示1以上之整數。 n_3 之上限值較佳為10，更佳為7。

【0053】

該等氰酸酯化合物之製法不特別限定，亦可就現有的任意方法作為氰酸酯合成法製造。具體例示的話，可利用使下列通式(9)表示之萘酚芳烷基型苯酚樹脂與鹵化氰於鈍性有機溶劑中，在鹼性化合物存在下使其反應以獲得。又，也可採用於含水之溶液中使同樣的萘酚芳烷基型苯酚樹脂與鹼性化合物形成鹽，之後和鹵化氰進行2相系界面反應並合成之方法。

【0054】

【化17】



【0055】

式(9)中， R_8 各自獨立地表示氫原子或甲基，其中氫原子為較佳。

【0056】

式(9)中， n_4 表示1以上之整數。 n_4 之上限值較佳為10，更佳為6。

【0057】

又，萘酚芳烷基型氰酸酯化合物，可以從 α -萘酚或 β -萘酚等萘酚類與對亞二甲苯二醇、 α,α' -二甲氧基-對二甲苯、1,4-二(2-羥基-2-丙基)苯等的反應獲得之萘酚芳烷基樹脂與氰酸予以縮合而獲得者當中選擇。

【0058】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，氰酸酯化合物(C)之含量相對於成分(A)~(C)之合計100質量份宜為5~15質量份較佳。氰酸酯化合物(C)之含量藉由為如此的範圍內，填料填充時仍然成形性優異，可獲得熱彈性係數、耐除膠渣性、耐藥品性優異之印刷電路板。

【0059】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，在不損害所期待特性之範圍內，除了前述成分(A)~(C)以外還可添加其他樹脂。該其他樹脂之種類，只要有絕緣性者則不特別限定，例如：環氧樹脂、苯并呋喃化合物、苯酚樹脂、熱塑性樹脂等樹脂。藉由將該等樹脂適當併用，能賦予金屬密合性、應力緩和性這些特性。

【0060】

本實施形態使用之無機填充材(D)只要是有絕緣性者即可，不特別限定，例如：天然二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶二氧化矽、中空二氧化矽等二氧化矽類、氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、軟水鋁石、氧化鋁、氧化鈦、矽酮橡膠、矽酮複合粉、硼酸鋅、錫酸鋅、黏土、高嶺土、滑石、煨燒黏土、煨燒高嶺土、煨燒滑石、雲母、玻璃短纖維(E玻璃、D玻璃等玻璃微粉末類)、中空玻璃、球狀玻璃等。此等可使用1種或適當混用2種以上。

【0061】

該等之中，考量低熱膨脹之觀點，宜使用二氧化矽，考量高熱傳導性之觀點，宜使用氧化鋁、氮化鋁較佳。

【0062】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，無機填充材(D)之含量不特別限定，相對於成分(A)~(C)之合計100質量份為100~1000質量份的話，考量低熱膨脹、高熱傳導這些特性之觀點較理想，其中，200~800質量份尤佳。

【0063】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，為了使微粒之分散性、樹脂與微粒、玻璃布之黏著強度提高，也可併用矽烷偶聯劑、濕潤分散劑。該等矽烷偶聯劑只要是一般用在無機物之表面處理的矽烷偶聯劑即可，無特殊限定。具體例可列舉 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系、 γ -丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷等丙烯酸基矽烷系、N- β -(N-乙烯基苄胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等陽離子矽烷系、苯基矽烷系等，可使用1種或適當組合使用2種以上。又，濕潤分散劑只要是塗料用途使用之分散安定劑即可，無特殊限定。例如日本畢克化學(股)製之DISPER-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等濕潤分散劑。

【0064】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物中，在不損及所期待特性之範圍內，也可併用硬化促進劑。例如：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯、過氧化對氯苯甲醯、二過酞酸二第三丁酯等例示之有機過氧化物；偶氮雙脞等之偶氮化合物；N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2-N-乙基苯胺基乙醇、三正丁胺、吡啶、喹啉、N-甲基咪啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁二胺、N-甲基哌啶等三級胺類；苯酚、二甲酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚等苯酚類；環烷酸鉛、硬脂酸鉛、環烷酸鋅、辛酸鋅、油酸錫、蘋果酸二丁基錫、環烷酸錳、環烷酸鈷、乙醯基丙酮鐵等有機金屬鹽；此等有機金屬鹽溶於苯酚、雙酚等含羥基之化合物而成者；氯化錫、氯化鋅、氯化鋁等無機金屬鹽；二辛基氧化錫、其他之烷基錫、烷基氧化錫之等有機錫化合物等。

【0065】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物視需要也可含有溶劑。例如：若使用有機溶劑，樹脂組成物製備時之黏度下降，操作性提高，且向玻璃布之含浸性提高。溶劑之種類只要能將樹脂組成物中之部分或全部樹脂溶解即可，不特別限定。具體例，例如：丙酮、甲乙酮、甲基賽路蘇等酮類、甲苯、二甲苯等芳香族烴類、二甲基甲醯胺等醯胺類、丙二醇單甲醚及其乙酸酯等，但不特別限定於此等。溶劑可以單獨使用1種或組合使用2種以上。

【0066】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物可依循常法製備。例如宜為可獲得均勻含有前述烯基取代納迪克醯亞胺(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯樹脂(C)及無機填充材(D)及上述其他任意性成分的樹脂組成物的方法為較佳。具體而言，例如將烯基取代納迪克醯亞胺(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯樹脂(C)及無機填充材(D)按順序摻合於溶劑並充分攪拌，可輕易地製備本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物。

【0067】

本實施形態之絕緣層使用之樹脂組成物製備時，視需要可以使用有機溶劑。有機溶劑之種類只要能將樹脂組成物中之樹脂溶解即可，無特殊限定。其具體例如上述。

【0068】

又，樹脂組成物製備時，可實施用以將各成分均勻地溶解或分散的公知處理(攪拌、混合、混練處理等)。例如：將無機填充材(D)均勻分散時，藉由使用設置有適當攪拌能力之攪拌機的攪拌槽實施攪拌分散處理，能使對於樹脂組成物之分散性提高。上述攪拌、混合、混練處理例如可使用球磨機、珠磨機等以混合為目的之裝置、或公轉或自轉型之混合裝置等公知裝置適當進行。

【0069】

另一方面，本實施形態之絕緣層也可為將樹脂組成物含浸於或塗佈於基材而得之預浸體。該預浸體，例如可藉由將上述樹脂組成物和基材組合，具體而言藉由將上述樹脂組成物含浸或塗佈於基材而得。預浸體之製作方法可依循常法進行，無特殊限制。例如：使上述樹脂組成物含浸或塗佈於基材後，於100~200℃之乾燥機中進行1~30分鐘加熱等而使其半硬化(B階段化)，可製成預浸體。又，本實施形態中，上述樹脂組成物(包括無機填充劑)相對於預浸體之總量之量不特別限定，宜為30~90質量%之範圍較佳。

【0070】

預浸體使用之基材無特殊限定，可將各種印刷電路板材料使用之公知品，視目的用途、性能適當選用。其具體例，例如：E玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃、球狀玻璃、NE玻璃、T玻璃等玻璃纖維、石英等玻璃以外之無機纖維、聚對伸苯基對苯二甲醯胺 (Kevlar(註冊商標)、杜邦(股)公司製)、共聚對伸苯·3,4'氧基二伸苯·對苯二甲醯胺 (Technora(註冊商標)、Teijin technoproducts (股)公司製)等全芳香族聚醯胺、2,6-羥基萘甲酸(naphthoic acid)·對羥基苯甲酸(Vectran (註冊商標)、可樂麗(股)公司製)等聚酯、聚對伸苯苯并喹啉 (Zylon (註冊商標)、東洋紡(股)公司製)、聚醯亞胺等有機纖維，但不特別限定於此等。

【0071】

該等之中，考量低熱膨脹性之觀點，宜為E玻璃布、T玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布及有機纖維較佳。

【0072】

此等基材可單獨使用1種或組合使用2種以上。

【0073】

基材之形狀不特別限定，例如：織布、不織布、粗紗、切股氈、表面氈等。織布之織法不特別限定，例如已知平織、斜子織、斜紋織等，可從此等公知品

當中依目的用途、性能適當選用。又，將此等施以開纖處理者、經矽烷偶聯劑等表面處理而得的玻璃織布可理想地使用。基材之厚度、質量不特別限定，通常宜使用約0.01~0.3mm者。尤其考量強度與吸水性之觀點，基材宜為厚度200 μm 以下、質量250g/m²以下之玻璃織布，由E玻璃、S玻璃、及T玻璃之玻璃纖維構成之玻璃織布更理想。

【0074】

另外，本實施形態之絕緣層也可為將1片以上的預浸體重疊並對其進行硬化而得之疊層板，將預浸體與金屬箔予以疊層並硬化而得之覆金屬箔疊層板較佳。該覆金屬箔疊層板例如可將上述預浸體至少1片以上重疊，於其單面或兩面配置金屬箔而疊層成形以獲得。具體而言，將前述預浸體1片或數片以上重疊，視所須在其單面或兩面配置銅、鋁等金屬箔，並將其視需要予以疊層成形，可製成覆金屬箔疊層板。在此使用之金屬箔只要是能在印刷電路板材料使用者即可，不特別限定，壓延銅箔、電解銅箔等公知之銅箔為較佳。又，金屬箔之厚度不特別限定，宜為1~70 μm ，更佳為1.5~35 μm 。覆金屬箔疊層板之成形方法及其成形條件也不特別限定，可採用一般的印刷電路板用疊層板及多層板之方法及條件。例如：覆金屬箔疊層板成形時可使用多段壓製機、多段真空壓製機、連續成形機、高壓釜成形機等。又，覆金屬箔疊層板成形時，溫度一般為100~300 $^{\circ}\text{C}$ ，壓力一般為面壓2~100kgf/cm²，加熱時間一般為0.05~5小時之範圍。再者，視需要亦可於150~300 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度實施後硬化。又，藉由將上述預浸體和另外製作之內層用配線板予以組合而疊層成形，也可製成多層板。

【0075】

上述覆金屬箔疊層板可藉由形成規定之配線圖案，而理想地作為印刷電路板。又，上述覆金屬箔疊層板有低熱膨脹率、良好成形性及耐藥品性，可特別有效地使用在要求如此的性能的半導體封裝體用印刷電路板。

【0076】

又，本實施形態之絕緣層除了上述預浸體的形態以外，也可以就將樹脂組成物塗佈於金屬箔、薄膜之形態之填埋片之形態使用。

【0077】

本實施形態之絕緣層也可為將樹脂組成物塗佈於支持體之單面或兩面而成的樹脂片。該樹脂片係作為薄片化的一種方式使用，例如可於金屬箔、薄膜等支持體直接、塗佈預浸體等使用之熱硬化性樹脂(包括無機填充材)並乾燥而製造。

【0078】

製造樹脂片時使用之支持體不特別限定，可使用在各種印刷電路板材料使用的公知品。例如聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、鋁箔、銅箔、金箔等。其中，電解銅箔、PET薄膜為較佳。

【0079】

樹脂片，尤其宜為將含有上述烯基取代納迪克醯亞胺(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯化合物(C)及無機填充材(D)之樹脂組成物塗佈於支持體後，使其半硬化(B階段化)而得者較佳。此樹脂片之製造方法，一般宜為製造B階段樹脂及支持體之複合體之方法為較佳。具體而言，例如：將上述樹脂組成物塗佈在銅箔等支持體後，於100~200°C之乾燥機中加熱1~60分鐘之方法等，以此方法使其半硬化，並製造樹脂片之方法等，樹脂組成物對於支持體之附著量，以樹脂片之樹脂厚計為1~300 μm 之範圍較佳。

【0080】

本實施形態之絕緣層也可為將樹脂片1片以上重疊並對其進行硬化而得之疊層板，宜為將樹脂片與金屬箔疊層並對其進行硬化而得之覆金屬箔疊層板較

佳。該覆金屬箔疊層板例如可藉由使用上述樹脂片並於其單面或兩面配置金屬箔而後疊層形成以獲得。例如：將1片前述樹脂片或數片依所望剝離其支持體後的樹脂片重疊，於其單面或兩面配置銅、鋁等金屬箔，將其視需要疊層成形，可製成覆金屬箔疊層板。在此使用之金屬箔只要是印刷電路板材料使用者即可，不特別限定，宜為壓延銅箔、電解銅箔等公知銅箔為較佳。覆金屬箔疊層板之成形方法及其成形條件也不特別限定，可以採用一般的印刷電路板用疊層板及多層板的方法及條件。例如：覆金屬箔疊層板成形時可使用多段壓製機、多段真空壓製機、連續成形機、高壓釜成形機等。又，覆金屬箔疊層板成形時，一般而言，溫度為100~300°C、壓力為面壓2~100kgf/cm²、加熱時間為0.05~5小時之範圍。再者，視需要也可於150~300°C的溫度實施後硬化。

【0081】

上述樹脂片可作為印刷電路板之堆積材料。

【0082】

又，本實施形態之絕緣層也可為將樹脂片與預浸體各1片以上重疊並對其進行硬化而得之疊層板，也可為將樹脂片與預浸體與金屬箔疊層並對其進行硬化而得之覆金屬箔疊層板。

【0083】

本實施形態之絕緣層不採取覆金屬箔疊層板的形態時，形成成為電路之導體層並製作印刷電路板時，也可使用無電解鍍敷的方法。

【0084】

本實施形態之印刷電路板係使用了上述絕緣層之印刷電路板，例如宜為包括上述絕緣層與形成在該絕緣層表面之導體層的印刷電路板較佳。

【0085】

本實施形態之印刷電路板例如係藉由在上述絕緣層形成金屬箔、以無電解鍍敷而形成成為電路之導體層而製成。導體層一般由銅、鋁構成。已形成導體層之印刷電路板用絕緣層藉由形成規定的配線圖案，可理想地使用於印刷電路板。又，本實施形態之印刷電路板，藉由上述絕緣層於半導體封裝時之回流溫度下仍維持優良的彈性係數，能有效地抑制半導體塑膠封裝體之翹曲，故可特別有效地使用於作為半導體封裝體用印刷電路板。

【0086】

本實施形態之印刷電路板具體而言可依例如以下方法製造。首先準備上述覆金屬箔疊層板(覆銅疊層板等)。對於覆金屬箔疊層板之表面施以蝕刻處理，而形成內層電路，製成內層基板。對於此內層基板之內層電路表面視需要施以用以提高黏著強度之表面處理，其次於此內層電路表面重疊所須片數的上述預浸體，再於其外側疊層外層電路用之金屬箔，加熱加壓並一體成形。以此方式，製造於內層電路與外層電路用金屬箔之間形成有基材及由熱硬化性樹脂組成物之硬化物構成之絕緣層的多層疊層板。然後，對於此多層疊層板施以貫穿孔(through hole)、通孔(via hole)用之開孔加工後，實施用以去除來自硬化物層所含之樹脂成分的樹脂的殘渣的係膠渣的除膠渣處理。之後在此孔之壁面形成使內層電路與外層電路用金屬箔導通之鍍敷金屬皮膜，再對於外層電路用金屬箔施以蝕刻處理並形成外層電路，製成印刷電路板。

【0087】

例如：上述預浸體(基材及附著於此基板的上述樹脂組成物)、覆金屬箔疊層板之樹脂組成物層(由上述樹脂組成物構成之層)構成含上述樹脂組成物之絕緣層。

【0088】

以下依實施例及比較例對於本發明具體說明，但本發明不受限於該等實施例。

【實施例】

【0089】

(實施例1)

於 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(三菱瓦斯化學(股)製)10質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300、大和化成工業(股)製)55質量份及雙烯丙基納迪克醯亞胺(BANI-M、丸善石油化學(股)製)35質量份中，將二氧化矽漿料(SC-5050MOB、1.5 μ m、Admatechs(股)製)150質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161、日本畢克化學(股)製)1質量份、矽烷偶聯劑(Z6040、東麗·道康寧(股)製)1份予以混合，以甲乙酮稀釋，獲得清漆。將此清漆含浸塗佈於E玻璃織布，於160°C進行3分鐘加熱乾燥，獲得樹脂組成物含量46質量%之預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為2.42。又， $[\beta/\alpha]$ 以下列計算式表示。

【0090】

$[\beta/\alpha]=((B)\text{之質量份數}/(B)\text{之官能基當量})/((A)\text{之質量份數}/(A)\text{之官能基當量})$

【0091】

又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0092】

(實施例2)

於 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(三菱瓦斯化學(股)製)10質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300、大和化成工業(股)製)65質量份及雙烯丙基納迪克醯亞胺(BANI-M、丸善石油化學(股)製)25質量份中，將二氧化矽漿料(SC-5050MOB、1.5 μ m、Admatechs(股)製)150質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161、日本畢克

化學(股)製)1質量份、矽烷偶聯劑(Z6040、東麗·道康寧(股)製)1份予以混合，以甲乙酮稀釋，獲得清漆。將此清漆含浸塗佈於E玻璃織布，於160°C進行3分鐘加熱乾燥，獲得樹脂組成物含量46質量%之預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為4.00。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0093】

(比較例1)

於 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(三菱瓦斯化學(股)製)35質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300、大和化成工業(股)製)30質量份及伸萘醯型環氧樹脂(HP-6000、DIC(股)製)35質量份中，將二氧化矽漿料(SC-5050MOB、1.5 μ m、Admatechs(股)製)150質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161、日本畢克化學(股)製)1質量份、矽烷偶聯劑(Z6040、東麗·道康寧(股)製)1份予以混合，以甲乙酮稀釋，獲得清漆。將此清漆含浸塗佈於E玻璃織布，於160°C進行3分鐘加熱乾燥，獲得樹脂組成物含量46質量%之預浸體。

【0094】

(比較例2)

於 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(三菱瓦斯化學(股)製)35質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300、大和化成工業(股)製)35質量份及苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(N-770、DIC(股)製)25質量份、萘基甲烷型環氧樹脂(HP-4710、DIC(股)製)5質量份中，將二氧化矽漿料(SC-5050MOB、1.5 μ m、Admatechs(股)製)150質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161、日本畢克化學(股)製)1質量份、矽烷偶聯劑(Z6040、東麗·道康寧(股)製)1份予以混合，以甲乙酮稀釋，獲得清漆。將此清漆含浸塗佈於E玻璃織布，於160°C進行3分鐘加熱乾燥，獲得樹脂組成物含量46質量%之預浸體。

【0095】

(比較例3)

於 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(三菱瓦斯化學(股)製)35質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300、大和化成工業(股)製)40質量份及伸萘基醚型環氧樹脂(HP-4710、DIC(股)製)10質量份、萘基甲烷型環氧樹脂(HP-4710、DIC(股)製)5質量份、雙烯丙基納迪克醯亞胺(BANI-M、丸善石油化學(股)製)10質量份中，將二氧化矽漿料(SC-5050MOB、1.5 μ m、Admatechs(股)製)150質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161、日本畢克化學(股)製)1質量份、矽烷偶聯劑(Z6040、東麗·道康寧(股)製)1份予以混合，以甲乙酮稀釋，獲得清漆。將此清漆含浸塗佈於E玻璃織布，於160 $^{\circ}$ C進行3分鐘加熱乾燥，獲得樹脂組成物含量46質量%之預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為6.15。

【0096】

(覆金屬箔疊層板之製作)

將實施例1~2及比較例1~3獲得之預浸體各重疊1片或8片，將12 μ m厚的電解銅箔(3EC-III、三井金屬礦業(股)製)配置在上下，以壓力30kgf/cm²、溫度220 $^{\circ}$ C實施120分鐘之疊層成型，獲得絕緣層厚度0.1mm或0.8mm之覆銅疊層板。

【0097】

使用獲得之覆銅疊層板，實施線熱膨脹係數、彎曲彈性係數之測定，結果示於表1。

【0098】

(覆銅疊層板之物性評價方法)

線熱膨脹係數：將覆銅疊層板之銅箔利用蝕刻除去後，以熱機械分析裝置(TA Instrument製)從40°C以每分鐘10°C升溫到340°C，測定60°C至120°C之面方向之線熱膨脹係數。測定方向係測定疊層板之玻璃布之縱方向(Warp)。

【0099】

彎曲彈性係數：使用50mm×25mm×0.8mm之樣本，依據JIS規格C6481，以Autograph(島津製作所(股)製AG-Xplus)分別於25°C、250°C測定。

【0100】

彈性係數損失率：利用下式計算依上述方法測得之25°C之彎曲彈性係數(a)與250°C之熱彎曲彈性係數之彈性係數(b)間的差。

【0101】

$$\text{彈性係數損失率} = \{ (a) - (b) \} / (a) \times 100$$

【0102】

翹曲評價：使用AKROMETRIX公司製TherMoiréPS200LShadow Moire分析評價基板之翹曲量。基板之樣本尺寸設為40mm×40mm，測定面積設為36mm×36mm。測定基板之樣本從室溫加熱到260°C之後冷卻至50°C時之翹曲量。相對於比較例1，翹曲改善15%以上者評為○，改善5%以上未達15%者評為△。

【0103】

【表1】

			實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
線熱膨脹係數	TMA	[ppm]	7	7	7	7	7
彎曲彈性係數	25°C	[GPa]	33	33	34	34	34
	250°C	[GPa]	29	27	22	24	25
彈性係數損失率		[%]	12	18	35	29	26
翹曲量	25°C~260°C	[μm]	40	41	50	47	46
		判定	○	○	×	△	△

【0104】

(合成例1 α-萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂之合成)

將已安裝溫度計、攪拌器、滴加漏斗及回流冷卻器的反應器預先以滷水冷卻至0~5°C，於其中裝入氯化氫7.47g(0.122mol)、35%鹽酸9.75g(0.0935mol)、水76ml、及二氯甲烷44ml。

【0105】

保持此反應器內之溫度為-5~+5°C、pH為1以下的狀態，於攪拌下以滴加漏斗費時1小時滴加式(9)中之R₈均為氫原子之 α -萘酚芳烷基型苯酚樹脂(SN485、OH基當量：214g/eq.軟化點：86°C、新日鐵化學(股)製)20g(0.0935mol)、及三乙胺14.16g(0.14mol)溶於二氯甲烷92ml而得之溶液，滴加結束後，再費時15分鐘滴加三乙胺4.72g(0.047mol)。

【0106】

滴加結束後於同溫度攪拌15分鐘後將反應液分液，分取有機層。將獲得之有機層以水100ml洗滌2次後，以蒸發器於減壓下餾去二氯甲烷，最後於80°C進行1小時濃縮乾固，獲得 α -萘酚芳烷基型苯酚樹脂之氰酸酯化物(α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂)23.5g。

【0107】

(實施例3)

將合成例1獲得之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(氰酸酯當量：261g/eq.)10質量份、式(6)中之R₅均為氫原子，n₁為1~3之馬來醯亞胺化合物(BMI-2300、大和化成工業(股)製)35質量份、式(4)表示之烯基取代納迪克醯亞胺化合物(BANI-M、丸善石油化學(股)製)55質量份、二氧化矽漿料(SC-5050MOB、平均粒徑：1.5 μ m、Admatechs(股)製)100質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161、日本畢克化學(股)製)1質量份、矽烷偶聯劑(Z6040、東麗·道康寧(股)製)5質量份混合，獲得清漆。將此清漆以甲乙酮稀釋，含浸塗佈於E玻璃織布，於140°C進行3分鐘加熱乾燥，獲得樹脂組成物含量44質量%之預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基

數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為0.98。又， $[\beta/\alpha]$ 以下列計算式表示。

【0108】

$[\beta/\alpha]=((B)\text{之質量份數}/(B)\text{之官能基當量})/((A)\text{之質量份數}/(A)\text{之官能基當量})$

【0109】

又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0110】

(實施例4)

各設實施例3使用之馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)為65質量份、25質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為4.00。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0111】

(實施例5)

各設實施例3使用之馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)為55質量份、35質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為2.42。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0112】

(實施例6)

各設實施例3使用之馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)為45質量份、45質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。

此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(a)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(b)之比表示之 $[b/a]$ 為1.54。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0113】

(實施例7)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為11質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)為47質量份、式(4)表示之烯基取代納迪克醯亞胺化合物(BANI-M)替換為使用式(5)表示之烯基取代納迪克醯亞胺化合物(BANI-X、丸善石油化學(股)製)42質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為1.53。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0114】

(實施例8)

不使用實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂，各設馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)為50質量份、50質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為1.54。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0115】

(比較例4)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為30質量份、各設馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)為55質量份、15質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為5.64。

【0116】

(比較例5)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為25質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)各為55質量份、20質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為4.23。

【0117】

(實施例9)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為20質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)各為55質量份、25質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為3.38。又，獲得之預浸體於400°C以下的範圍內無玻璃轉移溫度(Tg)。

【0118】

(比較例6)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為30質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)各為45質量份、25質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為2.77。

【0119】

(比較例7)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為20質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)各為45質量份、35質量份，除

此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為1.98。

【0120】

(比較例8)

設實施例3使用之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂為10質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-2300)、烯基取代納迪克醯亞胺(BANI-M)各為35質量份、65質量份，除此以外和實施例3同樣進行，獲得預浸體。此時烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比表示之 $[\beta/\alpha]$ 為0.83。

【0121】

(覆金屬箔疊層板之製作)

將實施例3~9及比較例4~8獲得之預浸體各重疊1片、4片、或8片，將12 μ m厚之電解銅箔(3EC-III、三井金屬礦業(股)製)配置在上下，以壓力30kgf/cm²、溫度220°C實施120分鐘之疊層成型，獲得絕緣層厚度0.1mm、0.4mm或0.8mm之覆銅疊層板。

【0122】

使用獲得之覆銅疊層板實施成形性、耐藥品性、耐除膠渣性、彎曲彈性係數之評價，結果示於表2、表3。

【0123】

(覆金屬箔疊層板之物性評價方法)

成形性：利用蝕刻去除覆銅疊層板之銅箔後，觀察表面，並評價是否有空隙。

【0124】

○：無空隙、外觀良好 ×：有空隙

【0125】

耐藥品性：將50mm×50mm×0.4mm之樣本浸於調整成1N的70°C的氫氧化鈉水溶液，測定樣本乾燥後之重量減少量(質量%)。重量減少率為-0.2以下者評為◎，重量減少率比-0.2%大且為-0.3%以下者評為○，重量減少率比-0.3%大者評為×。

【0126】

耐除膠渣性：為了評價於除膠渣步驟之耐藥品性，利用蝕刻去除覆銅疊層板之銅箔後，於80°C浸於為膨潤液之Atotech Japan (股)之Swelling Dip Securiganth P中10分鐘，然後於80°C浸於為粗糙化液之Atotech Japan (股)之Concentrate compact CP中5分鐘，最後於45°C浸於為中和液之Atotech Japan (股)之Reduction conditioner Securiganth P500中10分鐘。評價實施此處理3次後之質量減少量(質量%)。重量減少率為-0.3以下者評為◎，重量減少率為大於-0.3%且為-0.5%以下者評為○，重量減少率大於-0.5%者評為×。

【0127】

彎曲彈性係數：使用50mm×25mm×0.8mm之樣本，依據JIS規格C6481，以Autograph (島津製作所(股)製AG-Xplus)各於25°C、250°C實施測定。

【0128】

彈性係數損失率：利用下式計算依上述方法測得之25°C之彎曲彈性係數(a)與250°C之熱彎曲彈性係數之彈性係數(b)間的差。

【0129】

彈性係數損失率= $\frac{\{(a)-(b)\}}{(a)} \times 100$

【0130】

又，彈性係數損失率大於20%者評為×，彈性係數損失率為20%以上至10%以下者評為○，彈性係數損失率未達10%者評為◎。

【0131】

【表2】

		實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
氰酸酯化合物	[質量份]	10	10	10	10	11
官能基比	[β/α]	0.98	4.00	2.42	1.54	1.53
成形性	判定	○	○	○	○	○
耐藥品性	[%]	-0.25	-0.1	-0.19	-0.2	-0.19
	判定	○	◎	◎	◎	◎
耐除膠渣性	[%]	-0.31	-0.47	-0.46	-0.28	-0.27
	判定	○	○	○	◎	◎
25°C 彎曲彈性係數	[GPa]	30	32	32	31	32
250°C 彎曲彈性係數	[GPa]	26	28	29	29	29
彈性係數損失率	[%]	13	13	9	6	9
	判定	○	○	◎	◎	◎

【0132】

【表3】

		實施例8	比較例4	比較例5	實施例9	比較例6	比較例7	比較例8
氰酸酯化合物	[質量份]	0	30	25	20	30	20	10
官能基比	[β/α]	1.54	5.64	4.23	3.38	2.77	1.98	0.83
成形性	判定	x	○	○	○	○	○	○
耐藥品性	[%]	-0.17	-0.15	-0.2	-0.13	-0.13	-0.23	-0.35
	判定	◎	◎	◎	◎	◎	○	x
耐除膠渣性	[%]	-0.25	-0.64	-0.71	-0.54	-0.54	-0.46	-0.4
	判定	◎	x	x	x	x	○	○
25°C 彎曲彈性係數	[GPa]	30	34	34	31	32	35	31
250°C 彎曲彈性係數	[GPa]	28	24	27	25	24	27	20
彈性係數損失率	[%]	7	29	21	19	25	23	35
	判定	◎	x	x	○	x	x	x

【產業利用性】

【0133】

依照本發明，能利用和以往不同的要素製造翹曲少、製造良率及可靠性優異的半導體塑膠封裝體。



公告本

I642718

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物、印刷電路板用絕緣層及印刷電路板

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION, INSULATION LAYER FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND PRINTED CIRCUIT BOARD

【中文】

本發明係於25°C之彎曲彈性係數與於250°C之熱彎曲彈性係數之差為20%以內的印刷電路板用絕緣層。

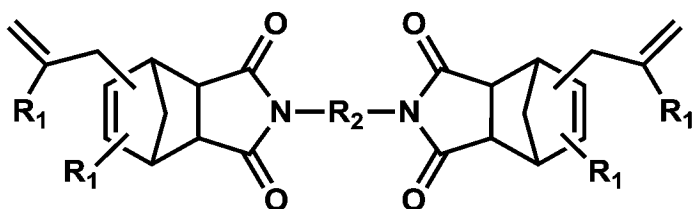
【英文】

This invention provides an insulation layer for printed circuit board of which the difference between the flexural modulus at 25°C and the hot flexural modulus at 250°C is within 20%.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種樹脂組成物，含有烯基取代納迪克醯亞胺(nadiimide)(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、氰酸酯化合物(C)及無機填充材(D)，該氰酸酯化合物(C)之含量相對於成分(A)~(C)之合計100質量份為5~15質量份，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)之烯基數(α)與該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基數(β)之比($[\beta/\alpha]$)為0.9~4.3。

【第2項】

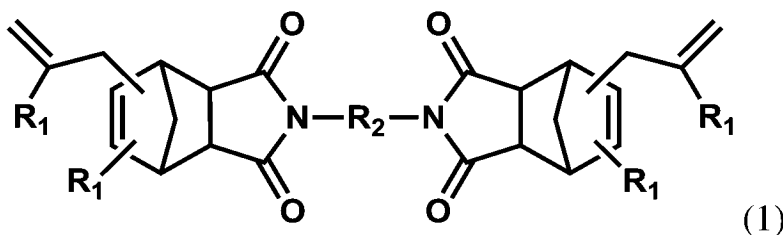
如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，於25°C之彎曲彈性係數(a)與於250°C之熱彎曲彈性係數(b)間的差，即利用下式算出之彈性係數損失率為20%以下，
 彈性係數損失率 = $\{ (a) - (b) \} / (a) \times 100$

此處，該於25°C之彎曲彈性係數(a)及該於250°C之熱彎曲彈性係數(b)，係使用50mm×25mm×0.8mm之樣本，依據JIS規格C6481，分別於25°C、250°C測得的值；且該樣本係重疊8片將樹脂組成物含浸塗佈於E玻璃織布，並於160°C進行3分鐘加熱乾燥而獲得的預浸體，將12 μ m厚的電解銅箔配置在上下，以壓力30kgf/cm²、溫度220°C實施120分鐘之疊層成型而獲得的絕緣層厚度0.8mm之覆銅疊層板。

【第3項】

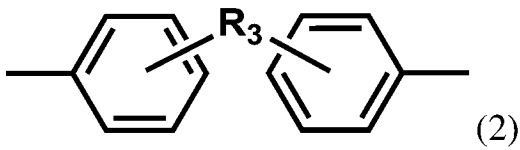
如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)為下列通式(1)表示之化合物；

【化1】



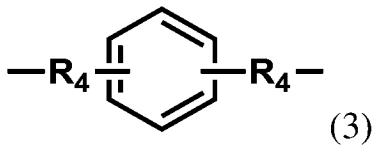
式(1)中，R₁各自獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基，R₂表示碳數1~6之伸烷基、伸苯基、聯伸苯基、伸萘基、或下列通式(2)或(3)表示之基；

【化2】



式(2)中， R_3 代表亞甲基、亞異丙基、CO、O、S、或 SO_2 表示之取代基；

【化3】

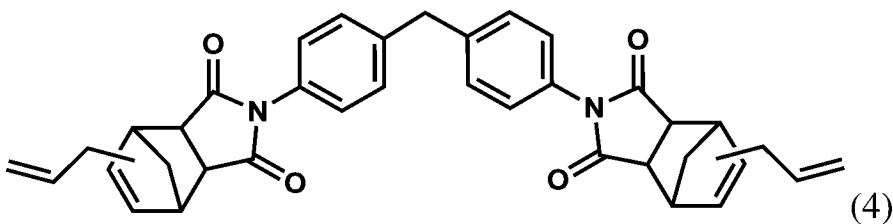


式(3)中， R_4 各自獨立地表示碳數1~4之伸烷基、或碳數5~8之環伸烷基。

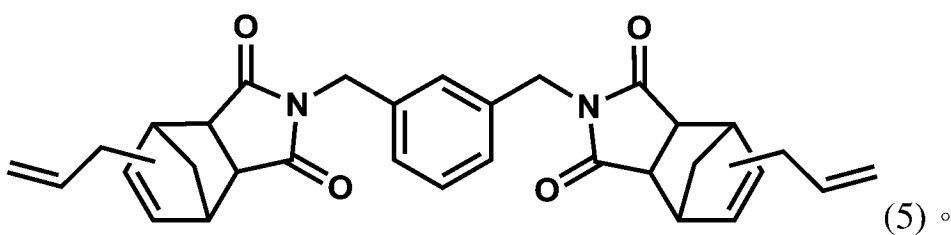
【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該烯基取代納迪克醯亞胺(A)為下式(4)及/或(5)表示之化合物；

【化4】

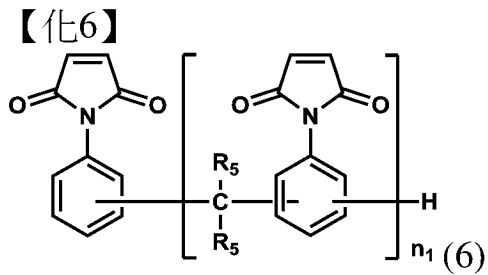


【化5】



【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該馬來醯亞胺化合物(B)係選自於由雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷及下列通式(6)表示之馬來醯亞胺化合物構成之群組中之至少1種；

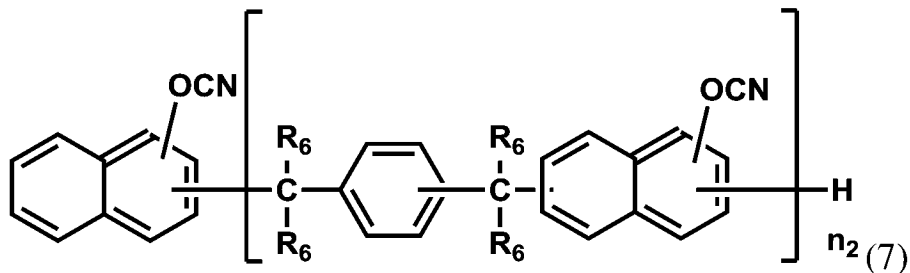


式(6)中， R_5 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_1 表示1以上之整數。

【第6項】

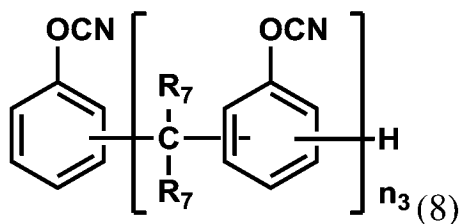
如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(C)為下列通式(7)及/或式(8)表示之化合物；

【化7】



式(7)中， R_6 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_2 表示1以上之整數；

【化8】



式(8)中， R_7 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_3 表示1以上之整數。

【第7項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該無機填充材(D)係選自於由二氧化矽、氧化鋁、及氮化鋁構成之群組中之1種以上。

【第8項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該無機填充材(D)之含量，相對於該成分(A)~(C)之合計100質量份為100~1000質量份。

【第9項】

一種印刷電路板用絕緣層，含有如申請專利範圍第1至8項中任一項之樹脂組成物。

【第10項】

一種預浸體，係將如申請專利範圍第1至8項中任一項之樹脂組成物含浸於或塗佈於基材而得。

【第11項】

如申請專利範圍第10項之預浸體，其中，該基材係選自於由E玻璃布、T玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布及有機纖維構成之群組中之至少1種。

【第12項】

一種印刷電路板用絕緣層，含有如申請專利範圍第10或11項之預浸體。

【第13項】

一種樹脂片，係將如申請專利範圍第1至8項中任一項之樹脂組成物塗佈於支持體而得。

【第14項】

一種印刷電路板用絕緣層，含有如申請專利範圍第13項之樹脂片。

【第15項】

一種疊層板，係將選自於由如申請專利範圍第10或11項之預浸體及如申請專利範圍第13項之樹脂片構成之群組中之至少1種重疊1片以上並對其進行硬化而得。

【第16項】

一種覆金屬箔疊層板，係將選自於由如申請專利範圍第10或11項之預浸體及如申請專利範圍第13項之樹脂片構成之群組中之至少1種、與金屬箔予以疊層並對其進行硬化而得。

【第17項】

一種印刷電路板，係使用如申請專利範圍第9、12或14項之印刷電路板用絕緣層。

【第18項】

一種印刷電路板，包含：如申請專利範圍第9、12或14項之印刷電路板用絕緣層、與形成在該絕緣層表面的導體層。



公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物、印刷電路板用絕緣層及印刷電路板

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION, INSULATION LAYER FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND PRINTED CIRCUIT BOARD

【中文】

本發明係於25°C之彎曲彈性係數與於250°C之熱彎曲彈性係數之差為20%以內的印刷電路板用絕緣層。

【英文】

This invention provides an insulation layer for printed circuit board of which the difference between the flexural modulus at 25°C and the hot flexural modulus at 250°C is within 20%.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

