



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103347938 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201280006279. 3

C08K 3/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 19

H05K 1/03 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-012166 2011. 01. 24 JP

(56) 对比文件

US 20060089070 A1, 2006. 04. 27, 权利要求 6, 第 0016 和 0031 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 24

US 5368921 A, 1994. 11. 29, 实施例 1-4.

JP 2006-36916 A, 2006. 02. 09, 说明书第

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/000316 2012. 01. 19

0019, 0025, 0027-0033.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/101991 JA 2012. 08. 02

审查员 安娜

(73) 专利权人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大东范行

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08J 5/24 (2006. 01)

B32B 5/28 (2006. 01)

B32B 15/08 (2006. 01)

C08J 5/08 (2006. 01)

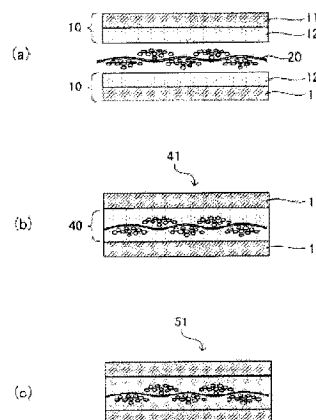
权利要求书1页 说明书30页 附图8页

(54) 发明名称

半固化片、层压板、印刷电路板及半导体装置

(57) 摘要

本发明的半固化片是使由原丝构成的纤维织布含浸树脂组合物而成的半固化片(40)。另外, 在本发明的半固化片中, 前述原丝中存在二氧化硅颗粒。由此, 可以得到树脂组合物对纤维织布的含浸性优异的半固化片。另外, 使用前述半固化片和 / 或用前述半固化片制造的覆金属层压板, 可以制造印刷电路板和半导体装置。



1. 一种半固化片,其是使由原丝构成的纤维织布含浸树脂组合物而成的半固化片,所述纤维织布的体积密度为 $1.05 \sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$,所述树脂组合物至少包含热固性树脂和填充材料,以相对于所述树脂组合物的固体成分为 $50 \sim 85$ 质量%的比例含有所述填充材料,且以相对于所述填充材料为 $1 \sim 20$ 质量%的比例含有平均粒径为 $5 \sim 100\text{nm}$ 的二氧化硅颗粒,所述原丝中存在所述二氧化硅颗粒。
2. 根据权利要求 1 所述的半固化片,其中,在所述原丝中,在构成所述原丝的纤维延伸的方向不存在具有 $50\mu\text{m}$ 以上的长度的空隙。
3. 根据权利要求 1 所述的半固化片,其中,其整体厚度为 $30 \sim 220\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的半固化片,其中,所述原丝由玻璃纤维构成,所述玻璃纤维至少以 $50 \sim 100$ 质量%的比例含有 SiO_2 、以 $0 \sim 30$ 质量%的比例含有 Al_2O_3 、以 $0 \sim 30$ 质量%的比例含有 CaO 。
5. 根据权利要求 4 所述的半固化片,其中,所述玻璃纤维使用选自 T 玻璃、D 玻璃、E 玻璃、NE 玻璃、石英玻璃组成的组中的至少一种玻璃形成。
6. 根据权利要求 4 所述的半固化片,其中,所述玻璃纤维做成板状时的杨氏模量为 $50 \sim 100\text{GPa}$ 、做成板状时的拉伸强度为 25GPa 以上、做成纤维织布时的长度方向的拉伸强度为 $30\text{N}/25\text{mm}$ 以上。
7. 根据权利要求 4 所述的半固化片,其中,所述纤维织布的透气度为 $1 \sim 80\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 。
8. 根据权利要求 1 所述的半固化片,其中,利用含官能团的硅烷类或烷基硅氮烷类对所述二氧化硅颗粒实施了表面处理。
9. 一种层压板,其是将权利要求 1 所述的半固化片固化而得到的。
10. 根据权利要求 9 所述的层压板,其中,在所述半固化片的至少一个外侧的面设置有导体层。
11. 一种印刷电路板,其是将权利要求 1 所述的半固化片、或者权利要求 9 所述的层压板用于内层电路基板而成的。
12. 根据权利要求 11 所述的印刷电路板,其中,权利要求 1 所述的半固化片作为绝缘层而设置在所述内层电路基板上。
13. 一种半导体装置,其是在权利要求 11 所述的印刷电路板上搭载半导体元件而成的。

半固化片、层压板、印刷电路板及半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及半固化片、层压板、印刷电路板及半导体装置。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备的高功能化等的要求,电子部件的高密度集成化、以及高密度安装化等加快。因此,对于其中所使用的应对高密度安装的印刷电路板,要求电路布线的微细化、以及通孔及导通孔的缩小化。

[0003] 通孔及导通孔可使用钻孔机、二氧化碳激光等激光来形成,特别是小直径的打孔可使用激光。在利用激光进行的打孔加工中,形成孔的绝缘层壁面的凹凸越大,孔径、形状越容易产生偏差,加工精度降低。

[0004] 印刷电路板的绝缘层可以通过对 1 片半固化片或多片重叠的半固化片进行加热加压来形成。通常情况下,半固化片可通过如下方法来制作,即,使玻璃布等基材含浸溶剂中含有以热固性树脂为主要成分的树脂组合物而成的清漆,并对其进行加热使其干燥,由此制作。在利用激光加工形成孔的绝缘层壁面中,在基材部分和树脂组合物部分,利用激光的熔融性存在差异。因此,基材的密度小而孔粗时,有孔径、形状容易产生偏差的倾向。另一方面,通过使用紧凑的高密度的基材,可以提高绝缘层利用激光的打孔加工性(专利文献 1、2)。

[0005] 另外,为了应对在印刷电路板上的部件安装的高密度化,要求减小印刷电路板因热膨胀而导致的翘曲以确保连接可靠性。半导体装置(半导体封装体)是在印刷电路板上搭载半导体元件而成的,半导体元件的热膨胀率为 $3 \sim 6\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,比普通半导体封装体用印刷电路板的热膨胀率小。因此,在对半导体封装体施加热冲击时,有时半导体封装体会因半导体元件和半导体封装体用印刷电路板的热膨胀率差而发生翘曲。这时,在半导体元件和半导体封装体用印刷电路板之间、半导体封装体和所安装的印刷电路板之间,有时会发生连接不良。

[0006] 通过将热膨胀率小的绝缘性材料用于绝缘层,可以减小印刷电路板因热膨胀而导致的翘曲。为了使成为绝缘性材料的半固化片低线膨胀化,作为用于制造半固化片的树脂组合物,可使用高度填充有无机填充材料的树脂组合物(专利文献 3)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1: 日本特开 2001-38836 号公报

[0010] 专利文献 2: 日本特开 2000-22302 号公报

[0011] 专利文献 3: 日本特开 2009-138075 号公报

发明内容

[0012] 然而,当使用高密度的基材制作半固化片时,树脂组合物对基材的含浸性差,尤其是含有大量填充材料的树脂组合物,因填充材料未进入基材的纤维间而难以进行树脂组合

物的含浸。另外,为了提高含浸性,例如降低填充材料的含量等时,有时难以维持半固化片具有的其它各种特性。

[0013] 本发明是为了解决上述问题而完成的,本发明的目的在于,提供可维持半固化片具有的各种特性、而且热固性树脂组合物对纤维织布的含浸性优异的半固化片。另外,本发明的目的在于,提供使用该半固化片的覆金属层压板、以及使用它们得到的印刷电路板以及半导体装置。

[0014] 根据本发明,可提供一种半固化片,其是使由原丝(strand)构成的纤维织布含浸树脂组合物而成的半固化片,前述原丝中存在二氧化硅颗粒。

[0015] 根据本发明,可以提供可维持半固化片具有的各种特性、而且热固性树脂组合物对纤维织布的含浸性优异的半固化片。

[0016] 另外,根据本发明,可以使用前述半固化片和/或使用用前述半固化片制造的覆金属层压板制造印刷电路板和半导体装置。

附图说明

[0017] 通过以下所述的优选实施方式、及其附带的以下附图可进一步明确上述目的、及其它目的、特征及优点。

[0018] 图1是表示本发明的覆金属层压板的制造方法的一例的概略图。

[0019] 图2是表示本发明的覆金属层压板的制造方法的另外一例的概略图。

[0020] 图3是实施例1得到的半固化片的剖面图的照片。

[0021] 图4是比较例4得到的半固化片的剖面图的照片。

[0022] 图5是将实施例1得到的覆金属层压板的铜箔整面蚀刻了的表面的照片。

[0023] 图6是将比较例6得到的覆金属层压板的铜箔整面蚀刻了的表面的照片。

[0024] 图7是图6中观察到的空隙的放大图的SEM照片。

[0025] 图8是图7中观察到的空隙的剖面的放大图的SEM照片。

[0026] 图9是表示构成实施例1得到的半固化片的纤维织布的一部分原丝的剖面图的SEM照片。

[0027] 图10是表示构成实施例1得到的半固化片的纤维织布的一部分原丝的剖面图的SEM照片。

[0028] 图11是表示构成实施例1得到的半固化片的纤维织布的一部分原丝的剖面图的SEM照片。

[0029] 图12是表示构成实施例1得到的半固化片的纤维织布的一部分原丝的剖面图的SEM照片。

具体实施方式

[0030] 下面,详细地对本发明的半固化片、覆金属层压板、印刷电路板及半导体装置进行说明。

[0031] 1. 半固化片

[0032] 本发明的半固化片是使由原丝构成的纤维织布含浸树脂组合物而成的半固化片。另外,构成纤维织布的原丝中存在二氧化硅颗粒。需要说明的是,原丝是构成纤维织布的纤

维束。通过对原丝进行编织以使其成为后述的编织结构,形成纤维织布。

[0033] 本发明人发现,在原丝中存在二氧化硅颗粒来形成半固化片时,可维持半固化片具有的各种特性,而且可以提高树脂组合物对纤维织布的含浸性。这里,各种特性是指例如后述的印刷电路板的绝缘可靠性、半固化片的激光加工性、或半固化片的低热膨胀性等。

[0034] 在树脂组合物对纤维织布的含浸性良好时,可以抑制得到的半固化片中产生空隙。由此,在绝缘层使用该半固化片的印刷电路板中,可以谋求提高绝缘可靠性。

[0035] 另外,即使在使用高密度的纤维织布时,也可以得到较高的含浸性。因此,使用高密度的纤维织布,可以形成激光加工性优异的半固化片。

[0036] 进而,通过提高树脂组合物对纤维织布的含浸性,可在纤维织布内高度填充填充材料。因此,可以谋求半固化片的低热膨胀化。由此,可以抑制绝缘层使用该半固化片的印刷电路板产生翘曲。因而,能提高半导体装置的连接可靠性。

[0037] 构成半固化片的树脂组合物为至少包含热固性树脂及填充材料的热固性树脂组合物(以下有时简称为“树脂组合物”)。

[0038] 对于构成半固化片的树脂组合物,例如优选以填充材料的1~20质量%的比例含有平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒。本发明人发现,即使是使高密度的纤维织布含浸含有大量填充材料的树脂组合物得到的半固化片,通过使前述填充材料以1~20质量%的比例含有平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒,树脂组合物的含浸性也良好。认为这是由于,前述平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒进入纤维织布的纤维间、即原丝内而使纤维间扩展,所以平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒以外的填充材料也可进入纤维织布。这样一来,通过使用平均粒径5~100nm的纳米尺寸的二氧化硅颗粒作为填充材料,可以得到原丝中具有二氧化硅颗粒的半固化片。

[0039] 另外,平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒的表面电位与其它填充材料的表面电位不同,因此平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒和前述填充材料因相互作用而吸引。因此,平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒存在于前述填充材料的周围,平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒具有间隔物的作用。这样一来,平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒存在于前述填充材料的周围,作为间隔物起作用,由此,使前述填充材料的由范德华力带来的相互吸引力降低,防止凝聚。由此,前述填充材料成为更高分散状态,可以防止流动性降低。

[0040] 前述平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒优选以预先分散在有机溶剂中而成的浆料的形式使用。由此,可以提高填充材料的分散性,可以抑制使用其它填充材料时发生的流动性降低。认为其理由如下。首先,纳米尺寸的二氧化硅那样的纳米尺寸的颗粒容易发生凝聚,配混在树脂组合物中时往往形成2次凝聚体等,通过使用浆料状的颗粒,可以防止这样的2次凝聚,可以防止由此导致的流动性降低。另外,对于用于本发明的填充材料,为了防止凝聚和提高分散性,优选预先实施表面处理。

[0041] 需要说明的是,本发明中所谓高密度的纤维织布,是指不仅增加纱的纬密根数,而且进行了均质地每1根纤维高开纤化、通过扁平化使厚度降低等处理的纤维织布。高密度的纤维织布的体积密度例如为1.05g/cm³以上。由此,可以进一步使每1根纤维之间含浸树脂组合物,可以进一步谋求填充材料的高度填充。进而,由于可以充分确保纤维织布上的树脂量,因此,可以维持在半固化片上层压铜箔而做成覆铜箔层压板时或使覆铜箔层压板的表面平滑化时的成型性。

[0042] 这样一来,本发明的半固化片由于树脂组合物对纤维织布的含浸性良好,因此,产生的空隙少。另外,由于树脂组合物中含有大量的填充材料,因此为低热膨胀性,使用本发明的半固化片得到的印刷电路板的翘曲小。需要说明的是,本发明中半固化片的热膨胀性是指使半固化片固化了的状态下的热膨胀性。

[0043] 另外,本发明的半固化片通过高度填充填充材料,耐热性优异且为高刚性。进而,构成本发明的半固化片的纤维织布的体积密度优选为 $1.05 \sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过使用体积密度为 $1.05 \sim 1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 这样的高密度的纤维织布,在用作印刷电路板的绝缘层时,通过激光加工,可以形成孔径及形状的精度良好、并且可抑制纤维突出的孔。

[0044] 另外,通常情况下,对于使用含有大量填充材料的树脂组合物得到的半固化片而言,由于树脂组合物对基材的含浸性恶化,因此,基材难以以均匀的厚度保持树脂组合物,在将该半固化片用于绝缘层做成印刷电路板时,存在前述绝缘层的表面平滑性差、与导体层的密合性差、难以进行微细布线加工之类的问题。这些问题在使半固化片薄型化时可能会进一步恶化。另一方面,对于本发明的半固化片而言,由于树脂组合物对纤维织布的含浸性良好,因此,纤维织布可以以均匀的厚度保持树脂组合物,表面平滑性、与导体层的密合性良好,而且可以应对薄型化。另外,本发明的半固化片通过使用含有大量填充材料的树脂组合物而成为高耐热性、高刚性。

[0045] 首先,对本发明中所使用的纤维织布进行说明。

[0046] 作为本发明中所使用的纤维织布,没有特别限制,例如,可举出由玻璃纤维、芳纶(aramid)、聚酯、芳香族聚酯、氟树脂等合成纤维、金属纤维、碳纤维、矿物纤维等形成的纤维织布。其中,由于为低热膨胀性、高刚性、且尺寸稳定性优异,因此,优选由玻璃纤维形成的玻璃纤维织布。

[0047] 对前述玻璃纤维没有特别限制,优选至少以 50 质量%~100 质量%的比例含有 SiO_2 、以 0 质量%~30 质量%的比例含有 Al_2O_3 、以 0 质量%~30 质量%的比例含有 CaO ,特别优选使用选自 T 玻璃(有时也称为“S 玻璃”)、D 玻璃、E 玻璃、NE 玻璃、石英玻璃组成的组中的至少 1 种玻璃形成,其中,更优选为 T 玻璃(S 玻璃)、石英玻璃、D 玻璃,从低热膨胀性优异、高强度方面考虑,进一步优选为 T 玻璃(S 玻璃)、石英玻璃。

[0048] 需要说明的是,在本发明中,T 玻璃(S 玻璃)是以如下比例含有以下物质的组成的玻璃: SiO_2 为 62 质量%~65 质量%、 Al_2O_3 为 20 质量%~25 质量%、 CaO 为 0 质量%~0.01 质量%、 MgO 为 10 质量%~15 质量%、 B_2O_3 为 0 质量%~0.01 质量%、 Na_2O 及 K_2O 合计为 0 质量%~1 质量%;D 玻璃是以如下比例含有以下物质的组成的玻璃: SiO_2 为 72 质量%~76 质量%、 Al_2O_3 为 0 质量%~5 质量%、 CaO 为 0 质量%~1 质量%、 MgO 为 0 质量%~1 质量%、 B_2O_3 为 20 质量%~25 质量%、 Na_2O 及 K_2O 合计为 3 质量%~5 质量%;E 玻璃是以如下比例含有以下物质的组成的玻璃: SiO_2 为 52 质量%~56 质量%、 Al_2O_3 为 12 质量%~16 质量%、 CaO 为 15 质量%~25 质量%、 MgO 为 0 质量%~6 质量%、 B_2O_3 为 5 质量%~10 质量%、 Na_2O 及 K_2O 合计为 0~0.8 质量%;NE 玻璃是以如下比例含有以下物质的组成的玻璃: SiO_2 为 52 质量%~56 质量%、 Al_2O_3 为 10 质量%~15 质量%、 CaO 为 0 质量%~10 质量%、 MgO 为 0 质量%~5 质量%、 B_2O_3 为 15 质量%~20 质量%、 Na_2O 及 K_2O 合计为 0 质量%~1 质量%、 TiO_2 为 0.05 质量%~5 质量%,石英玻璃是以 99.0 质量%~100 质量%的比例含有 SiO_2 的组成的玻璃。

[0049] 对前述玻璃纤维没有特别限制,优选做成板状时的杨氏模量为 50 ~ 100GPa、做成板状时的拉伸强度为 25GPa 以上、做成纤维织布时的长度方向的拉伸强度为 30N/25mm 以上,更优选做成板状时的杨氏模量为 80 ~ 100GPa、做成板状时的拉伸强度为 35GPa 以上、做成纤维织布时的长度方向的拉伸强度为 45N/25mm 以上。由此,可得到尺寸稳定性优异的半固化片。需要说明的是,前述杨氏模量是依照 JIS R1602 利用通常所使用的公知的三点弯曲试验机测定的值,前述拉伸强度是依照 JIS R3420 利用通常所使用的公知的恒速拉伸型拉伸试验机测定的值,前述长度方向的拉伸强度是依照 JISR3420 将玻璃纤维做成织布并利用与前述同样的恒速拉伸型拉伸试验机测定的值。

[0050] 需要说明的是,在前述杨氏模量的测定及前述拉伸强度的测定中,“板状”是指将与玻璃纤维相同组成的玻璃组合物做成厚度 0.5 ~ 1.0mm 的玻璃板的状态。另外,在前述长度方向的拉伸强度的测定中,“长度方向”是指经丝(纵纱)方向。

[0051] 对前述玻璃纤维没有特别限制,依照 JIS R3102 测定的经丝方向的热膨胀系数优选为 10ppm/°C 以下、特别优选为 3ppm/°C 以下。由此可以减小印刷电路板因热膨胀而导致的翘曲。

[0052] 对前述纤维织布的厚度没有特别限制,优选为 10 ~ 200 μm、更优选为 10 ~ 140 μm、进一步优选为 20 ~ 90 μm。由此,树脂组合物对纤维织布的含浸性变得良好,还能应对薄型化。

[0053] 前述纤维织布的体积密度优选为 1.05 ~ 1.30g/cm³、特别优选为 1.10 ~ 1.25g/cm³。当体积密度低于前述下限值时,绝缘层的激光加工性差,当体积密度超过前述上限值时,树脂组合物对纤维织布的含浸性恶化。需要说明的是,通过调节经丝和纬丝的纬密根数、经开纤·扁平处理过的纤维的厚度,调节纤维织布的体积密度。

[0054] 对前述纤维织布没有特别限制,透气度优选为 1 ~ 80cc/cm²/sec、特别优选为 3 ~ 50cc/cm²/sec。当透气度低于前述下限值时,树脂组合物对纤维织布的含浸性恶化,当透气度超过前述上限值时,绝缘层的激光加工性差。

[0055] 对前述纤维织布没有特别限制,单位面积质量优选为 10 ~ 160g/m²、特别优选为 15 ~ 130g/m²。当单位面积质量低于前述下限值时,半固化片的低热膨胀性差,当单位面积质量超过前述上限值时,树脂组合物对纤维织布的含浸性恶化,或绝缘层的激光加工性差。

[0056] 另外,对前述纤维织布中所使用的纤维没有特别限制,扁平率优选为 1:2 ~ 1:50、特别优选为 1:5 ~ 1:30。通过使纤维织布中所使用的纤维的扁平率为前述范围内,树脂组合物对前述纤维织布的含浸性·润湿性更优异,因而可以提高通孔间的绝缘可靠性,及提高绝缘层的激光加工性。需要说明的是,本发明中扁平率是以丝的厚度:丝的宽度表示的值。

[0057] 另外,对前述纤维织布的编织结构没有特别限制,例如,可举出平纹编织、方平编织、缎纹编织、斜纹编织等编织结构等,其中,从激光加工性、强度、导通孔的层间绝缘可靠性优异方面考虑,优选为平纹编织结构。

[0058] 其次,对本发明中所使用的热固性树脂组合物进行说明。

[0059] 本发明中所使用的热固性树脂组合物至少包含热固性树脂及填充材料。以前述热固性树脂组合物的固体成分的 50 ~ 85 质量 % 的比例含有前述填充材料。另外,前述热固性树脂组合物以前述填充材料的 1 ~ 20 质量 % 的比例含有平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒。进而,前述热固性树脂组合物还可以根据需要包含固化剂、偶联剂等。

[0060] (填充材料)

[0061] 前述填充材料以前述填充材料整体的 1 ~ 20 质量 % 的比例含有平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒。

[0062] 作为前述二氧化硅颗粒,没有特别限制,例如,可以使用通过 VMC (Vaporized Metal Combustion) 法、PVS (Physical Vapor Synthesis) 法等燃烧法、对破碎二氧化硅进行火焰熔融的熔融法、沉淀法、凝胶法等方法制造的二氧化硅颗粒。其中,特别优选 VMC 法。前述 VMC 法是通过在含氧气体中形成的化学火焰中投入硅粉末使其燃烧后进行冷却来形成二氧化硅微粒的方法。在所述 VMC 法中,通过调节投入的硅粉末的粒径、投入量、火焰温度等,可以调节得到的二氧化硅微颗粒的粒径。另外,作为前述二氧化硅颗粒,还可以使用 NSS-5N (Tokuyama Corporation 制造)、Sicastar43-00-501 (Micromod Partikeltechnologie GmbH 制造) 等市售品。

[0063] 对于前述平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒,从含浸性方面考虑,尤其特别优选平均粒径为 10 ~ 75nm。认为,二氧化硅颗粒的平均粒径低于 5nm 时,不能扩展纤维织布的纤维间,另外,大于 100nm 时,有时不能进入纤维间。

[0064] 前述二氧化硅颗粒的平均粒径可以通过例如激光衍射散射法和动态光散射法等进行测定。在所述平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒的情况下,在水中利用超声波使颗粒分散,利用动态光散射式粒度分布测定装置 (HORIBA 制造、LB-550),以体积基准计测定颗粒的粒度分布,将其中值粒径 (D50) 设为平均粒径。

[0065] 另外,对前述二氧化硅颗粒没有特别限制,优选为疏水性。由此,可以抑制二氧化硅颗粒凝聚,可以使二氧化硅颗粒良好地分散在本发明的树脂组合物中。另外,由于热固性树脂和二氧化硅颗粒的亲水性提高,前述热固性树脂和前述二氧化硅颗粒的表面的密合性提高,因此,可得到机械强度优异的绝缘层。

[0066] 作为使二氧化硅颗粒为疏水性的方法,例如,可举出预先用含官能团的 硅烷类和 / 或烷基硅氮烷类对二氧化硅颗粒进行表面处理的方法等。作为前述含官能团的硅烷类,可以使用公知的物质,例如,可举出环氧硅烷、氨基硅烷、乙烯基硅烷、丙烯酸类硅烷、巯基硅烷、异氰酸酯硅烷、硫醚硅烷、脲基硅烷等。作为前述烷基硅氮烷类,例如,可举出六甲基二硅氮烷 (HMDS)、1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氮烷、八甲基三硅氮烷、六甲基环三硅氮烷等。另外,通过对二氧化硅颗粒进行前述表面处理,还可发挥防止填充材料凝聚、及提高分散性的效果。

[0067] 对于预先对前述二氧化硅颗粒进行表面处理的含官能团的硅烷类和 / 或烷基硅氮烷类的量,没有特别限制,相对于前述二氧化硅颗粒 100 重量份,优选为 0.01 重量份以上且为 5 重量份以下。进一步优选为 0.1 重量份以上且为 3 重量份以下。当含官能团的硅烷类和 / 或烷基硅氮烷类的含量超过前述上限值时,有时在制造印刷电路板时绝缘层会产生裂纹,低于前述下限值时,有时树脂成分和二氧化硅颗粒的结合力降低。

[0068] 对于预先用含官能团的硅烷类和 / 或烷基硅氮烷类对前述二氧化硅颗粒进行表面处理的方法,没有特别限制,优选为湿式方式或干式方式。特别优选为湿式方式。湿式方式与干式方式相比,可以均匀地对前述二氧化硅颗粒的表面进行处理。

[0069] 另外,优选对比表面积的 50% 以上进行前述表面处理。

[0070] 以填充材料整体的 1 ~ 20 质量 % 的比例含有前述平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化

硅颗粒。当含量低于前述下限值时,提高含浸性的效果不充分,当含量超过前述上限值时,相反地,担心含浸性恶化、半固化片的成型性差。需要说明的是,前述平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒的含量更优选为填充材料整体的 3 ~ 15 质量 %。

[0071] 对于本发明中所使用的填充材料,除了前述平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒以外,没有特别限制,可以含有例如:滑石、焙烧粘土、未焙烧粘土、云母、玻璃等硅酸盐;氧化钛、氧化铝、平均粒径大于 100nm 的二氧化硅颗粒等氧化物;碳酸钙、碳酸镁、铝碳酸镁等碳酸盐;氢氧化铝、勃姆石($\text{AlO}(\text{OH})$)、通常称为“假”勃姆石的勃姆石(即, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,这里, $x=1 \sim 2$)、氢氧化镁、氢氧化钙等金属氢氧化物;硫酸钡、硫酸钙、亚硫酸钙等硫酸盐或亚硫酸盐;硼酸锌、偏硼酸钡、硼酸铝、硼酸钙、硼酸钠等硼酸盐;氮化铝、氮化硼、氮化硅、氮化碳等氮化物;钛酸锶、钛酸钡等钛酸盐等无机填充材料。对于前述无机填充材料,可以单独使用其中的 1 种,也可以并用 2 种以上。其中,优选为氢氧化镁、氢氧化铝、勃姆石、平均粒径大于 100nm 的球状二氧化硅颗粒、滑石、焙烧滑石、氧化铝,在低热膨胀性、含浸性方面,特别优选为勃姆石、平均粒径大于 100nm 的球状二氧化硅颗粒、球状氧化铝。

[0072] 作为前述平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒以外的无机填充材料(以下有时称为“其它无机填充材料”),没有特别限制,可以使用平均粒径单分散的无机填充材料,也可以使用平均粒径多分散的无机填充材料。进而,也可以并用 1 种或 2 种以上平均粒径单分散及 / 或多分散的无机填充材料。本发明中平均粒径为单分散是指粒径的标准偏差为 10% 以下,多分散是指粒径的标准偏差为 10% 以上。

[0073] 对前述其它无机填充材料的平均粒径没有特别限制,优选为 $0.1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、特别优选为 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。当其它无机填充材料的粒径低于前述下限值时,由于树脂组合物的粘度变高,因此,有时会对制作半固化片时的作业性带来影响。另外,当超过前述上限值时,有时会在树脂组合物中无机填充材料沉淀等现象。需要说明的是,平均粒径可以使用激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置(岛津制作所制造的 SALD-7000 等普通设备)进行测定。

[0074] 进而,在进行小径孔的加工、孔的窄节距加工、及细线加工时,优选对前述其它无机填充材料进行粗粒切(coarse particle cut)。其中,优选进行 $45 \mu\text{m}$ 以上的粗粒切,进一步优选进行 $20 \mu\text{m}$ 以上的粗粒切,特别优选进行 $10 \mu\text{m}$ 以上的粗粒切。需要说明的是,“粗粒切”是指排除所述粒径以上的大小的粗颗粒。

[0075] 另外,对于本发明中所使用的填充材料而言,优选除了前述无机填充材料以外还含有橡胶颗粒等有机填充材料等。作为本发明中可以使用的橡胶颗粒的优选例,可举出芯壳型橡胶颗粒、交联丙烯腈丁二烯橡胶颗粒、交联苯乙烯丁二烯橡胶颗粒、丙烯酸类橡胶颗粒、有机硅颗粒等。

[0076] 芯壳型橡胶颗粒是具有芯层和壳层的橡胶颗粒,例如,可举出:外层的壳层由玻璃状聚合物构成、内层的芯层由橡胶状聚合物构成的 2 层结构的橡胶颗粒;或外层的壳层由玻璃状聚合物构成、中间层由橡胶状聚合物构成、芯层由玻璃状聚合物构成的 3 层结构的橡胶颗粒等。玻璃状聚合物层例如由甲基丙烯酸甲酯的聚合物等构成,橡胶状聚合物层例如由丙烯酸丁酯聚合物(丁基橡胶)等构成。作为芯壳型橡胶颗粒的具体例,可举出:Sutafiroido AC3832、AC3816N(商品名,Ganz Chemical Co.,Ltd. 制造)、METABLEN KW-4426(商品名,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd. 制造)。作为交联丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)颗粒的具

体例,可举出 XER-91 (平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、JSR Corporation 制造)等。

[0077] 作为交联苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)颗粒的具体例,可举出 XSK-500 (平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、JSR Corporation 制造)等。作为丙烯酸类橡胶颗粒的具体例,可举出:METABLEN W300A (平均粒径 $0.1\mu\text{m}$)、W450A (平均粒径 $0.2\mu\text{m}$) (Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制造)等。

[0078] 对于前述有机硅颗粒,只要是由有机聚硅氧烷形成的橡胶弹性微粒即可,没有特别限制,例如,可举出:由有机硅橡胶(有机聚硅氧烷交联弹性体)其本身形成的微粒、及用三维交联型主体的有机硅包覆由二维交联主体的有机硅形成的芯部而成的芯壳结构颗粒等。作为前述有机硅颗粒,可以使用:KMP-605、KMP-600、KMP-597、KMP-594 (信越化学株式会社制造)、Trefil E-500、Trefil E-600 (Dow Corning Toray Co., Ltd. 制造)等市售品。

[0079] 在本发明所使用的填充材料中,对于平均粒径为 $5\sim 100\text{nm}$ 的二氧化硅颗粒以外的填充材料,为了防止凝聚、及提高分散性,优选预先实施表面处理。表面处理剂可以使用公知的硅烷偶联剂,例如,可举出:环氧硅烷、氨基硅烷、乙烯基硅烷、丙烯酸类硅烷、巯基硅烷等。另外,优选对比表面积的 50% 以上进行表面处理。

[0080] 对于本发明所使用的树脂组合物中的填充材料的含量,以树脂组合物整体的固体成分基准计,优选为 $50\sim 85$ 质量%,特别优选为 $65\sim 75$ 质量%。当填充材料含量超过前述上限值时,树脂组合物的流动性非常差,制造半固化片时的作业性差。当填充材料含量低于上述下限值时,有时热膨胀率高,绝缘层的强度不充分。

[0081] (热固性树脂)

[0082] 作为前述热固性树脂,没有特别限制,可使用环氧树脂、氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂、酚醛树脂、苯并噁嗪树脂、乙烯基苄基醚树脂、苯并环丁烯树脂等,通常情况下,使环氧树脂适当组合其它热固性树脂来使用。

[0083] 作为前述环氧树脂,没有特别限制,优选为实际上不含卤原子的环氧树脂。这里,所谓“实际上不含卤原子”,是指允许源于环氧树脂的合成过程中使用的卤素系成分的卤素即使经过卤素除去工序仍残留在环氧树脂中。通常情况下,优选环氧树脂中不含超过 30ppm 的卤原子。

[0084] 作为前述实际上不含卤原子的环氧树脂,可举出例如:双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 E 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、双酚 Z 型环氧树脂(4,4'-亚己基二苯酚型环氧树脂,4,4'-cyclohexyldiene bisphenol type epoxy resin)、双酚 P 型环氧树脂(4,4'-(1,4)-亚苯基二异丙基)二苯酚型环氧树脂,4,4'-(1,4)-phenylene diisopropylidene)bisphenol type epoxy resin)、双酚 M 型环氧树脂(4,4'-(1,3-亚苯基二异丙基)二苯酚型环氧树脂)等双酚型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂;联苯型环氧树脂、二甲苯型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、联苯二亚甲基型环氧树脂、三苯酚甲烷酚醛清漆型环氧树脂、1,1,2,2-(四苯酚)乙烷的缩水甘油醚类、3 官能或 4 官能的缩水甘油基胺类、四甲基联苯型环氧树脂等芳基亚烷基型环氧树脂;萘骨架改性环氧树脂、甲氧基萘改性甲酚酚醛清漆型环氧树脂、甲氧基萘二亚甲基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂等萘型环氧树脂;蒽型环氧树脂、苯氧基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、降冰片烯型环氧树脂、金刚烷型环氧树脂、茛型环氧树脂、将上述环氧树脂卤化而得到的阻燃化环氧树脂等。

[0085] 既可以单独使用这些环氧树脂中的 1 种环氧树脂,也可以并用具有不同的重均分子量的 2 种以上环氧树脂,还可以并用 1 种或 2 种以上环氧树脂、和环氧树脂的预聚物。

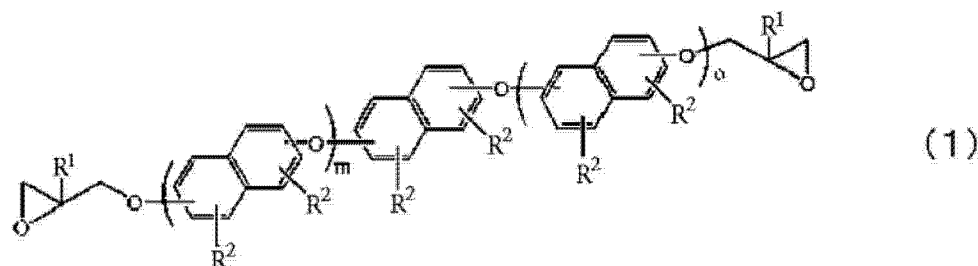
[0086] 在这些环氧树脂中,特别优选选自由联苯二亚甲基型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、萘改性甲酚酚醛清漆型环氧树脂、及蒽型环氧树脂组成的组中的至少 1 种。通过使用这些环氧树脂,可以提高得到的层压板及印刷电路板的吸湿焊料耐热性及阻燃性。

[0087] 另外,在这些环氧树脂中,通过使用亚萘基醚型环氧树脂,可以提高得到的层压板及印刷电路板的耐热性、低热膨胀性、及低热收缩性。

[0088] 亚萘基醚型环氧树脂可以用例如下述通式(1)表示。

[0089] [化学式 1]

[0090]



[0091] (式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 分别独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、芳烷基、萘基、或含缩水甘油醚基的萘基, n 及 m 分别为 0 ~ 2 的整数,并且 n 或 m 中的任一个为 1 以上。)

[0092] 对前述环氧树脂的含量没有特别限制,以前述树脂组合物整体的固体成分基准计,优选为 5 ~ 60 重量%。当含量低于前述下限值时,有时树脂组合物的固化性降低,或使用该树脂组合物得到的半固化片、或印刷电路板的耐湿性降低。另外,当含量超过前述上限值时,有时半固化片、或印刷电路板的线热膨胀率变大,或耐热性降低。以树脂组合物整体的固体成分基准计,前述环氧树脂的含量特别优选为 10 ~ 50 重量%。

[0093] 对前述环氧树脂的重均分子量没有特别限制,优选为 $1.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ 。当重均分子量低于前述下限值时,有时半固化片的表面产生粘性,当重均分子量超过前述上限值时,有时半固化片的焊料耐热性降低。通过将重均分子量设为前述范围内,可以使这些特性的平衡优异。

[0094] 在本发明中,前述环氧树脂的重均分子量可以用例如凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,以聚苯乙烯换算的重量分子量来特定。

[0095] 对前述树脂组合物没有特别限制,通过包含氰酸酯树脂,可以提高阻燃性,减小热膨胀系数,进而,可以提高半固化片的电特性(低介电常数、低介质损耗角正切)等。

[0096] 对前述氰酸酯树脂没有特别限制,例如,可以通过用使卤化氰化合物与苯酚类或萘酚类反应并根据需要加热等方法进行预聚物化来得到。另外,也可以使用这样操作制备的市售品。

[0097] 作为前述氰酸酯树脂的种类,没有特别限制,例如,可以举出酚醛清漆型氰酸酯树脂、双酚 A 型氰酸酯树脂、双酚 E 型氰酸酯树脂、四甲基双酚 F 型氰酸酯树脂等双酚型氰酸酯树脂等。

[0098] 对于前述氰酸酯树脂,优选分子内具有 2 个以上氰酸酯基($-O-CN$)。例如,可举出:

2,2'-双(4-氰酸根合苯基)异丙叉(2,2'-bis(4-cyanatophenyl)isopropylidene)、1,1'-双(4-氰酸根合苯基)乙烷、双(4-氰酸根合-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸根合苯基-1-(1-甲基乙叉基))苯、二环戊二烯型氰酸酯、苯酚酚醛清漆型氰酸酯、双(4-氰酸根合苯基)硫醚、双(4-氰酸根合苯基)醚、1,1,1-三(4-氰酸根合苯基)乙烷、三(4-氰酸根合苯基)亚磷酸酯、双(4-氰酸根合苯基)砜、2,2-双(4-氰酸根合苯基)丙烷、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-或2,7-二氰酸根合萘、1,3,6-三氰酸根合萘、4,4-二氰酸根合联苯、及通过苯酚酚醛清漆型、甲酚酚醛清漆型多元酚类与卤化氰的反应得到的氰酸酯树脂、通过萘酚芳烷基型多元萘酚类与卤化氰的反应得到的氰酸酯树脂等。

[0099] 其中,苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂的阻燃性、及低热膨胀性优异,2,2'-双(4-氰酸根合苯基)异丙叉、及二环戊二烯型氰酸酯的交联密度控制、及耐湿可靠性优异。从低热膨胀性方面考虑,特别优选苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂。另外,也可以进一步并用1种或者2种以上其它氰酸酯树脂,没有特别限制。

[0100] 前述氰酸酯树脂可以单独使用。另外,也可以并用2种以上重均分子量不同的氰酸酯树脂,或并用前述氰酸酯树脂和其预聚物。

[0101] 通常情况下,前述预聚物是通过利用加热反应等将前述氰酸酯树脂例如三聚化而得到的物质,是为了调节树脂组合物的成型性、流动性而优选使用的物质。

[0102] 对前述预聚物没有特别限制,在使用例如三聚率为20~50重量%的预聚物时,可以显现出良好的成型性、流动性。

[0103] 对前述氰酸酯树脂的含量没有特别限制,以树脂组合物整体的固体成分基准计,优选为5~60重量%,更优选为10~50重量%。当氰酸酯树脂的含量为前述范围内时,可以更有效地提高半固化片的耐热性及阻燃性。当氰酸酯树脂的含量低于前述下限时,有时半固化片的热膨胀性增大、耐热性降低,当氰酸酯树脂的含量超过前述上限值时,有时半固化片的强度降低。

[0104] 对前述氰酸酯树脂的重均分子量没有特别限制,优选为 $5.0 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^3$,特别优选为 $6.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$ 。当重均分子量低于前述下限值时,有时半固化片的表面产生粘性,或机械强度降低。另外,当重均分子量超过前述上限值时,有时树脂组合物的固化反应加快,与导体层的密合性恶化。

[0105] 在本发明中,前述氰酸酯树脂的重均分子量可以用例如凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,以聚苯乙烯换算的重量分子量来特定。

[0106] 对前述树脂组合物没有特别限制,通过包含双马来酰亚胺树脂,可以提高耐热性。

[0107] 作为前述双马来酰亚胺树脂,没有特别限制,可举出:N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷等双马来酰亚胺树脂。前述双马来酰亚胺树脂也可以进一步并用1种或者2种以上其它双马来酰亚胺树脂,没有特别限制。另外,前述双马来酰亚胺树脂可以单独使用。另外,也可以并用重均分子量不同的双马来酰亚胺树脂,或并用前述双马来酰亚胺树脂和其预聚物。

[0108] 对前述双马来酰亚胺树脂的含量没有特别限制,以树脂组合物整体的固体成分基准计,优选为1~35重量%,特别优选为5~20重量%。

[0109] (固化剂、固化促进剂)

[0110] 本发明中所使用的树脂组合物可以并用固化剂。作为固化剂,没有特别限制,例如,在使用环氧树脂作为前述热固性树脂时,可以使用作为环氧树脂的固化剂通常所使用的苯酚系固化剂、脂肪族胺、芳香族胺、双氰胺、二羧酸二酰肼化合物、酸酐等。

[0111] 另外,本发明中所使用的树脂组合物可以根据需要添加固化促进剂。对前述固化促进剂没有特别限制,例如,可举出:有机金属盐、叔胺类、咪唑类、有机酸、鎓盐化合物等。作为固化促进剂,既可以单独使用包含这些物质的衍生物在内的1种,也可以包含这些物质的衍生物在内的2种以上。

[0112] (偶联剂)

[0113] 前述树脂组合物还可以含有偶联剂。偶联剂是为了提高热固性树脂和填充材料的界面润湿性而配混的。由此,可使树脂及填充材料均匀地固定在纤维织布上,可以改良半固化片的耐热性、尤其是吸湿后的焊料耐热性。

[0114] 对前述偶联剂没有特别限制,例如,可举出:环氧硅烷偶联剂、阳离子硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂、硅油型偶联剂等。由此,可以提高与填充材料的界面的润湿性,由此可以进一步提高半固化片的耐热性。

[0115] 对前述偶联剂的添加量没有特别限制,相对于填充材料100重量份,优选为0.05~3重量份,特别优选为0.1~2重量份。当含量低于前述下限值时,有时因不能充分被覆填充材料而提高耐热性的效果降低。另外,当含量超过前述上限值时,有时对反应带来影响,弯曲强度等降低。

[0116] (其它)

[0117] 另外,前述树脂组合物还可以根据需要添加消泡剂、流平剂、紫外线吸收剂、发泡剂、抗氧化剂、阻燃剂、磷系、磷腈等阻燃助剂、离子捕捉剂等上述成分以外的添加物。

[0118] 本发明的半固化片可通过如下方法来得到,即,使纤维织布保持在溶剂中含有上述热固性树脂组合物的清漆,然后,除去前述溶剂。对前述清漆的制备方法没有特别限制,优选的方法是,例如,制备在溶剂中分散有热固性树脂及填充材料的浆料,在该浆料中添加其它树脂组合物的成分,进而加入前述溶剂使其溶解·混合。由此,可提高填充材料的分散性,可以使前述填充材料中所含的平均粒径5~100nm的二氧化硅颗粒易于进入纤维织布,可以提高树脂组合物对纤维织布的含浸性。

[0119] 需要说明的是,本发明中所谓溶剂中含有热固性树脂组合物,是指前述热固性树脂组合物中所含的可溶性的树脂等溶解于溶剂,不溶性的填充材料等分散在溶剂中。

[0120] 作为前述溶剂,没有特别限制,优选为对前述树脂组合物显示出良好的溶解性的溶剂,例如,可举出丙酮、甲基乙基酮(MEK)、环己酮(ANON)、甲基异丁基酮(MIBK)、环戊酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。需要说明的是,在不带来不良影响的范围内也可以使用不良溶剂。

[0121] 对前述清漆包含的树脂组合物的固体成分(从清漆中去除溶剂后的成分)没有特别限制,优选为30~80重量%,特别优选为40~70重量%。由此,可提高树脂组合物对纤维织布的含浸性。另外,可以抑制涂布时的表面平滑性、厚度偏差等。

[0122] 对于使前述纤维织布含浸前述清漆的方法,可举出例如:在清漆中浸渍纤维织布的方法;利用各种涂布机进行涂布的方法;通过喷射进行喷涂的方法;在基材上涂布清漆并使其干燥而制作树脂薄片,将该树脂薄片以树脂层与纤维织布接触的方式配置并使其压

接的方法等。在这些方法中,优选在清漆中浸渍纤维织布的方法。由此,可以提高热固性树脂组合物对纤维织布的含浸性。需要说明的是,在清漆中浸渍纤维织布时,可以使用通常的含浸涂布设备。另外,通过使前述清漆的溶剂在例如 $90 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $1 \sim 10$ 分钟,可以得到半固化的半固化片。

[0123] 前述半固化片由下述层构成:由纤维织布形成的纤维织布层、形成于该纤维织布层的两面的由树脂组合物形成的树脂层。对前述纤维织布层的厚度没有特别限制,优选为 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更优选为 $10 \sim 140 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $20 \sim 90 \mu\text{m}$ 。对前述树脂层的厚度(仅单面的一层的厚度)没有特别限制,优选为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$,特别优选为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 。通过使纤维织布层的厚度及树脂层的厚度为前述范围内,与导体层的密合性及表面平滑性更加良好。

[0124] 对前述半固化片的整体厚度没有特别限制,优选为 $30 \sim 220 \mu\text{m}$,特别优选为 $40 \sim 165 \mu\text{m}$ 。由此,半固化片的操作性良好,还可应对薄型化。

[0125] 在前述半固化片中,构成纤维织布的原丝中,在构成原丝的纤维延伸的方向不存在具有 $50 \mu\text{m}$ 以上的长度的空隙。由此,可以提高绝缘层使用半固化片的印刷电路板的绝缘可靠性。进而,在构成纤维织布的原丝中,优选在构成原丝的纤维延伸的方向不存在具有 $20 \mu\text{m}$ 以上、尤其 $10 \mu\text{m}$ 以上的长度的空隙。

[0126] 另外,在前述半固化片中,构成纤维织布的原丝中的直径为 $50 \mu\text{m}$ 以上的空隙的数密度为 50cm^{-3} 以下。这时也可以提高绝缘层使用半固化片的印刷电路板的绝缘可靠性。进而,优选构成纤维织布的原丝中的直径为 $50 \mu\text{m}$ 以上的空隙的数密度为 20cm^{-3} 以下、尤其是 10cm^{-3} 以下。

[0127] 需要说明的是,通过适当调节原丝中存在的二氧化硅颗粒的平均粒径、纤维织布的体积密度等,可实现上述的原丝中的空隙的长度、数密度。

[0128] 2. 层压板

[0129] 接下来,对层压板进行说明。

[0130] 本发明的层压板的特征在于,其是将前述本发明的半固化片固化而得到的。另外,本发明的层压板优选的是,在所述本发明的半固化片的至少一个外侧的面设置有导体层。

[0131] 前述半固化片既可以使用 1 片,也可以使用 2 片以上层压而得到的层压体。在设置导体层而成的层压板(以下有时称为“覆金属层压板”。)的情况下,可通过在上述半固化片上层压金属箔并进行加热加压而得到。在使用 1 片半固化片时,可在其上下两面或者单面重叠金属箔,在使用将 2 片以上半固化片层压而得到的层压体时,可在该层压体的最外侧的上下两面或者单面重叠金属箔。接着,对重叠半固化片和金属箔而成的重叠体进行加热加压成型,由此可以得到覆金属层压板。

[0132] 作为前述金属箔,例如,可举出铜、铜系合金、铝、铝系合金、银、银系合金、金、金系合金、锌、锌系合金、镍、镍系合金、锡、锡系合金、铁、铁系合金等金属箔。另外,也可以通过镀覆来形成如上所述的铜、铜系合金等导体层。

[0133] 在制造覆金属层压板时,对进行加热的温度没有特别限制,优选为 $120 \sim 220^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。对进行加压的压力没有特别限制,优选为 $0.5 \sim 5\text{MPa}$,特别优选为 $1 \sim 3\text{MPa}$ 。另外,也可以根据需要在高温槽等中在 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行后固化。

[0134] 另外,作为制造本发明的覆金属层压板的另一种方法,可举出图 1 所示的使用带

树脂层的金属箔的覆金属层压板的制造方法。首先,准备用涂布机在金属箔 11 上涂布了均匀的树脂层 12 的带树脂层的金属箔 10。接着,在纤维织布 20 的两侧,配置带树脂层的金属箔 10、10 并使树脂层 12 为内侧(图 1 的(a)),在真空中加热 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、加压 $0.1 \sim 5\text{MPa}$ 的条件下使其层压含浸。由此,得到带金属箔的半固化片 41(图 1 的(b))。接着,对带金属箔的半固化片 41 直接进行加热加压成型,由此可以得到覆金属层压板 51(图 1 的(c))。

[0135] 进而,作为制造本发明的覆金属层压板的另一种方法,还可举出图 2 所示的使用带树脂层的高分子膜薄片的覆金属层压板的制造方法。首先,准备用涂布机在高分子膜薄片 31 上涂布了均匀的树脂层 32 的带树脂层的高分子膜薄片 30。接着,在纤维织布 20 的两侧配置带树脂层的高分子膜薄片 30、30 并使树脂层 32 为内侧(图 2 的(a)),在真空中、加热 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、加压 $0.1 \sim 5\text{MPa}$ 的条件下使其层压含浸。由此,可以得到带高分子膜薄片的半固化片 42(图 2 的(b))。接着,将带高分子膜薄片的半固化片 42 的至少单面的高分子膜薄片 31 剥离后(在图 2 的(c)中为剥离两面),在剥离了高分子膜薄片 31 的面配置金属箔 11(图 2 的(d)),进行加热加压成型。由此,可以得到覆金属层压板 52(图 2 的(e))。进而,在剥离两面的高分子膜薄片时,与前述的半固化片同样,也可以层压 2 片以上。在层压 2 片以上半固化片时,在层压的半固化片的最外侧的上下两面或者单面配置金属箔或高分子膜薄片,进行加热加压成型,由此可以得到覆金属层压板。通过上述制造方法得到的覆金属层压板的厚度精度高、厚度均匀,而且表面平滑性优异。而且由于可以得到成型变形小的覆金属层压板,因此,使用通过该制造方法得到的覆金属层压板制作的印刷电路板和半导体装置的翘曲小、翘曲偏差也小。进而可以成品率良好地制造印刷电路板和半导体装置。

[0136] 作为前述加热加压成型的条件,对温度没有特别限制,优选为 $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 。对前述进行加压的压力没有特别限制,优选为 $0.1 \sim 5\text{MPa}$,特别优选为 $0.5 \sim 3\text{MPa}$ 。进而也可以根据需要在高温槽等中在 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行后固化。

[0137] 对图 1 ~ 2 等的覆金属层压板没有特别限制,例如,可使用制造带树脂层的金属箔的装置及制造覆金属层压板的装置来制造。

[0138] 在制造前述带树脂层的金属箔的装置中,金属箔例如可以通过使用将长条的片状品做成卷状物形式的金属箔等、并由此连续送出来供给。通过树脂的供给装置,树脂清漆被以规定量连续供给至金属箔上。这里,作为树脂清漆,可使用使本发明的树脂组合物溶解、分散在溶剂中而得到的涂布液。树脂清漆的涂布量可以通过逗号辊和该逗号辊的支承辊的间隙来控制。涂布了规定量的树脂清漆的金属箔在横向输送型的热风干燥装置的内部输送,实际上干燥除去树脂清漆中含有的有机溶剂等,可以根据需要形成固化反应进行至途中的带树脂层的金属箔。带树脂层的金属箔也可以直接卷绕,但利用层压辊,在形成有树脂层之侧重叠保护膜,卷绕层压了该保护膜的带树脂层的金属箔,得到卷状物形式的带绝缘树脂层的金属箔。在使用图 1 ~ 2 等的制造方法时,与以往的含浸清漆的制造方法相比,可控制均匀的树脂量,面内厚度精度优异,因此,搭载有半导体元件的半导体装置的翘曲偏差小,成品率提高。

[0139] 另外,在通过上述制造方法得到覆金属层压板时,需要考虑树脂组合物对纤维织布的含浸性。填充材料通过使用平均粒径 $5 \sim 100\text{nm}$ 的二氧化硅颗粒,尤其对纤维基材的含浸性提高,因此,在加热加压成型时,可抑制覆金属层压板内的树脂组合物流动,可抑制熔融树脂的不均匀的移动,因此,可以防止覆金属层压板表面的条纹状不均,并且可以形成

均匀的厚度。

[0140] 3. 印刷电路板

[0141] 接下来,对本发明的印刷电路板进行说明。

[0142] 本发明的印刷电路板是将上述的半固化片和 / 或上述的层压板用于内层电路基板而成的。

[0143] 或者,本发明的印刷电路板是将上述的半固化片用于内层电路上的绝缘层而成的。

[0144] 需要说明的是,在内层电路基板使用本发明的半固化片或本发明的层压板的印刷电路板的情况下,内层电路基板内的半固化片固化形成的层为绝缘层。

[0145] 在本发明中,印刷电路板是在绝缘层上设置金属箔等导体层来形成导体电路层的印刷电路板,可以是单面印刷电路板(一层板)、两面印刷电路板(二层板)、及多层印刷电路板(多层板)中的任一种。多层印刷电路板是利用镀通孔法(plated through-hole)、积层法等重叠了3层以上的印刷电路板,可以通过在内层电路基板上重叠绝缘层并进行加热加压成型来得到。作为前述内层电路基板,例如,可以使用用本发明的层压板和 / 或本发明的半固化片得到的内层电路基板。作为用本发明的层压板得到的内层电路基板,例如,可以优选使用通过如下操作形成的内层电路基板:在没有金属箔的本发明的层压板上,利用半添加法等形成规定图案的导体电路,并对该导体电路部分进行黑化处理;在本发明的覆金属层压板的金属箔上形成规定图案的导体电路,并对该导体电路部分进行黑化处理。

[0146] 另外,作为用本发明的半固化片得到的内层电路基板,还可以使用通过如下操作形成的内层电路基板:在由固化树脂等形成的绝缘性支撑体上搭载电容器、电阻、芯片等电气 / 电子部件,在其上层压本发明的半固化片,并进行加热加压固化,在由此得到的部件内置基板上,利用半添加法等形成规定图案的导体电路,并对该导体电路部分进行黑化处理。

[0147] 进而,在本发明中,也可以将使用上述本发明的层压板和 / 或本发明的半固化片得到的内层电路基板或在以往公知的内层电路基板的导体电路上进一步层压本发明的半固化片、进行加热加压固化而得到的电路基板设为内层电路基板。作为前述内层电路上的绝缘层,可以使用本发明的半固化片。需要说明的是,在使用本发明的半固化片作为前述内层电路上的绝缘层时,前述内层电路基板也可以不是使用本发明的半固化片或层压板得到的内层电路基板。

[0148] 下面,作为本发明的印刷电路板的代表例,对使用本发明的覆金属层压板作为内层电路基板、使用本发明的半固化片作为绝缘层时的多层印刷电路板进行说明。

[0149] 通过在前述覆金属层压板的单面或两面形成规定图案的导体电路,并对该导体电路部分进行黑化处理,制作内层电路基板。对前述导体电路的形成方法没有特别限制,可以利用减去法、添加法、半添加法等公知的方法来进行。另外,在内层电路基板上,可以利用钻孔机加工、激光加工等形成通孔,通过镀覆等实现两面的电连接。由于前述内层电路基板包含本发明的覆金属层压板,因此,尤其通过激光加工,可以形成孔径、形状等的精度优异的通孔。前述激光可以使用准分子激光、UV 激光及二氧化碳激光等。

[0150] 接着,在该内层电路基板上重叠前述半固化片并进行加热加压成型,进一步进行加热固化,由此形成绝缘层。具体而言,使前述半固化片和前述内层电路基板重叠,用真空加压式层压机装置等进行真空加热加压成型,其后,用热风干燥装置等使绝缘层加热固

化。这里,作为进行加热加压成型的条件,没有特别限制,作为其中一例,可以在温度 60 ~ 160℃、压力 0.2 ~ 3MPa 的条件下实施。另外,作为使其加热固化的条件,没有特别限制,作为其中一例,可以在温度 140 ~ 240℃、时间 30 ~ 120 分钟的条件下实施。

[0151] 接着,对层压的绝缘层照射激光,形成开孔部(导通孔)。前述激光可以使用与通孔形成中所使用的激光相同的激光。由于前述绝缘层包含本发明的半固化片,因此,通过激光加工,可以形成孔径、形状等的精度优异的开孔部。

[0152] 对于激光照射后的树脂残渣(污点)等,优选进行利用高锰酸盐、重铬酸盐等氧化剂等等来除去的处理,即进行去污处理。如果去污处理不充分而不能充分确保去污性,则即使对开孔部进行金属镀覆处理,也会担心因污点的原因而不能充分确保上层导体电路层和下层导体电路层的通电性。另外,通过进行去污处理,可以同时将平滑的绝缘层的表面粗化,因此,在通过金属电镀处理在绝缘层表面形成导体层时,绝缘层表面和导体层的密合性优异。需要说明的是,也可以在通过激光照射来形成开孔部之前在绝缘层表面形成导体层。

[0153] 接着,在开孔部及绝缘层表面进行金属电镀处理,形成导体层。在前述绝缘层表面,进一步利用前述的公知的方法等来形成导体电路。需要说明的是,通过在开孔部进行金属电镀处理来形成导体层,可以谋求上层导体电路层和下层导体电路层的导通。

[0154] 可以进一步层压绝缘层,与前述同样形成导体电路,在多层印刷电路板中,在形成导体电路后,在最外层形成阻焊膜。对阻焊膜的形成方法没有特别限制,例如,可通过如下方法来形成:重叠(层压)干膜型的阻焊剂,利用曝光和显影来形成的方法;或对印刷了液状抗蚀剂的物质利用曝光和显影来形成的方法。在将得到的多层印刷电路板用于半导体装置时,为了安装半导体元件而设置连接用电极部。可以用镀金、镀镍及镀焊料等的金属被膜适当被覆连接用电极部。

[0155] 4. 半导体装置

[0156] 接下来,对本发明的半导体装置进行说明。

[0157] 在前述得到的印刷电路板上,安装具有焊料凸块的半导体元件,借助焊料凸块,实现与前述印刷电路板的连接。然后,在印刷电路板和半导体元件之间填充密封树脂,形成半导体装置。优选焊料凸块由包含锡、铅、银、铜、铋等的合金构成。

[0158] 对于半导体元件和印刷电路板的连接方法,使用倒装焊接器等进行印刷电路板上的连接用电极部和半导体元件的焊料凸块的位置对准后,用 IR 回焊装置、热板、其它加热装置将焊料凸块加热至熔点以上,将印刷电路板和焊料凸块熔融接合,由此进行连接。需要说明的是,为了使连接可靠性良好,可以预先在印刷电路板上的连接用电极部形成焊膏等熔点比较低的金属的层。在该接合工序之前,也可以通过在焊料凸块和 / 或印刷电路板上的连接用电极部的表层涂布焊剂来提高连接可靠性。

[0159] 实施例

[0160] 下面,基于实施例及比较例详细地说明本发明,但本发明并不限于此。

[0161] 实施例及比较例中使用的纤维织布是将 JIS R3413 规定的玻璃纤维平纹编织织造的织布,为以下的玻璃纤维织布 A ~ L。

[0162] A:使用 T 玻璃、E1101/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 44.5 根、42 根,开纤・扁平处理后的厚度为 130 μ m,单位面积质量为 155g/m²

[0163] B:使用 E 玻璃、DE1501/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 46.5

根、44 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $95\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $121\text{g}/\text{m}^2$

[0164] C:使用 T 玻璃、E2251/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 65 根、64 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $95\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $121\text{g}/\text{m}^2$

[0165] D:使用 D 玻璃、E2251/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 65 根、64 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $95\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $121\text{g}/\text{m}^2$

[0166] E:使用 T 玻璃、D4501/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 59 根、59 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $46\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $53\text{g}/\text{m}^2$

[0167] F:使用 T 玻璃、BC15001/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 90 根、90 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $20\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $24\text{g}/\text{m}^2$

[0168] G:使用 T 玻璃、C12001/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 74 根、77 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $25\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $31\text{g}/\text{m}^2$

[0169] H:使用 T 玻璃、E1101/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 44.5 根、42 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $115\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $155\text{g}/\text{m}^2$

[0170] I:使用 T 玻璃、E1101/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 43 根、40 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $145\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $150\text{g}/\text{m}^2$

[0171] J:使用 T 玻璃、E2251/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 59 根、54 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $97\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $100\text{g}/\text{m}^2$

[0172] K:使用 T 玻璃、D4501/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 60 根、47 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $48\text{g}/\text{m}^2$

[0173] L:使用 T 玻璃、C12001/0 的玻璃纤维纱,经丝和纬丝的每 25mm 的纬密根数为 68 根、72 根,开纤·扁平处理后的厚度为 $27\text{ }\mu\text{m}$,单位面积质量为 $25\text{g}/\text{m}^2$

[0174] 实施例及比较例中使用的清漆是通过以下的清漆制造例 1~7 使溶剂中含有·混合树脂组合物而制造的清漆。

[0175] (清漆制造例 1)

[0176] 使甲基乙基酮中含有·混合环氧树脂(DIC 公司制造的 HP-5000)6 重量份、苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂(LONZA 公司制造的 PT30)12 重量份、苯酚系固化剂(明和化成公司制造的 MEH-7851-4L)6 重量份、二氧化硅颗粒(Tokuyama Corporation 制造的 NSS-5N、平均粒径 70nm)10 重量份、球状二氧化硅(Admatechs Co.,Ltd. 制造的 SO-31R、平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$)65 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E)1.0 重量份,用高速搅拌装置进行搅拌,得到环氧树脂组合物以固体成分基准计为 70 重量%的清漆。需要说明的是,将清漆中含有·混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量%时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 13 质量%、球状二氧化硅为 87 质量%。

[0177] (清漆制造例 2)

[0178] 使二甲基甲酰胺中含有·混合作为环氧树脂的联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药公司制造的 NC-3000)9 重量份、双马来酰亚胺树脂(KI Chemical Industry Co.,Ltd. 制造的 BMI-70)17 重量份、4,4'-二氨基二苯基甲烷 3 重量份、二氧化硅颗粒(Tokuyama Corporation 制造的 NSS-5N、平均粒径 70nm)10 重量份、勃姆石(河合石灰公司制造的 BMB、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$)60 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E)1.0 重量份。接着,用高速搅拌装置进行搅拌,以使不挥发成分为 70 重量%的方式进行调节,制备树脂清

漆。需要说明的是,将清漆中含有・混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量 % 时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 14 质量 %、勃姆石为 86 质量 %。

[0179] (清漆制造例 3)

[0180] 使甲基乙基酮中含有・混合联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药公司制造的 NC-3000FH) 20 重量份、萘型环氧树脂(DIC Corporation 制造的 HP4032D) 5 重量份、氰酸酯树脂(东都化成株式会社制造的 SN485 的衍生物、萘酚型) 17 重量份、双马来酰亚胺树脂(KI Chemical Industry Co., Ltd. 制造的 BMI-70) 7.5 重量份、二氧化硅颗粒(Tokuyama Corporation 制造的 NSS-5N、平均粒径 70nm) 7 重量份、球状二氧化硅(Admatechs Co., Ltd. 制造的 SO-31R、平均粒径 1.0 μm) 35.5 重量份、有机硅颗粒(信越化学工业株式会社制造的 KMP600、平均粒径 5 μm) 7.5 重量份、辛酸锌 0.01 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E) 0.5 重量份。接着,用高速搅拌装置进行搅拌,以使不挥发成分为 70 重量 % 的方式进行调节,制备树脂清漆。需要说明的是,将清漆中含有・混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量 % 时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 14 质量 %、球状二氧化硅为 71 质量 %、有机硅颗粒为 15 质量 %。

[0181] (清漆制造例 4)

[0182] 使二甲基甲酰胺中含有・混合作为环氧树脂的联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药公司制造的 NC-3000) 18.5 重量份、双马来酰亚胺树脂(KI Chemical Industry Co., Ltd. 制造的 BMI-70) 34.9 重量份、4,4'-二氨基二苯基甲烷 6.1 重量份、二氧化硅颗粒(Tokuyama Corporation 制造的 NSS-5N、平均粒径 70nm) 5 重量份、勃姆石(河合石灰公司制造的 BMB、平均粒径 0.5 μm) 35 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E) 0.5 重量份。接着,用高速搅拌装置进行搅拌,以使不挥发成分为 70 重量 % 的方式进行调节,制备树脂清漆。需要说明的是,将清漆中含有・混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量 % 时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 12.5 质量 %、勃姆石为 87.5 质量 %。

[0183] (清漆制造例 5)

[0184] 使二甲基甲酰胺中含有・混合作为环氧树脂的联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药公司制造的 NC-3000) 2.80 重量份、双马来酰亚胺树脂(KI Chemical Industry Co., Ltd. 制造的 BMI-70) 5.27 重量份、4,4'-二氨基二苯基甲烷 0.93 重量份、二氧化硅颗粒(Tokuyama Corporation 制造的 NSS-5N、平均粒径 70nm) 10 重量份、勃姆石(河合石灰公司制造的 BMB、平均粒径 0.5 μm) 80 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E) 1.0 重量份。接着,用高速搅拌装置进行搅拌,以使不挥发成分为 70 重量 % 的方式进行调节,制备树脂清漆。需要说明的是,将清漆中含有・混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量 % 时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 11 质量 %、勃姆石为 89 质量 %。

[0185] (清漆制造例 6)

[0186] 使甲基乙基酮中含有・混合环氧树脂(DIC Corporation 制造的 HP-5000) 6 重量份、苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂(LONZA 公司制造的 PT30) 12 重量份、苯酚系固化剂(明和化成公司制造的 MEH-7851-4L) 6 重量份、二氧化硅颗粒(Tokuyama Corporation 制造的 NSS-5N、平均粒径 70nm) 30 重量份、球状二氧化硅(Admatechs Co., Ltd. 制造的 SO-31R、平均粒径 1.0 μm) 45 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E) 1.0 重量份,用高速搅拌装置进行搅拌,得到环氧树脂组合物以固体成分基准计为 70 重量 % 的清漆。需要

说明的是,将清漆中含有・混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量 % 时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 40 质量 %、球状二氧化硅为 60 质量 %。

[0187] (清漆制造例 7)

[0188] 使甲基乙基酮中含有・混合环氧树脂(日本化药公司制造的 NC-3000)6 重量份、苯酚酚醛清漆型氰酸酯树脂(LONZA 公司制造的 PT30)12 重量份、苯酚系固化剂(明和化成公司制造的 MEH-7851-4L)6 重量份、球状二氧化硅(Admatechs Co., Ltd. 制造的 SO-31R、平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$)75 重量份、环氧硅烷(信越化学工业公司制造的 KBM-403E)1.0 重量份,用高速搅拌装置进行搅拌,得到环氧树脂组合物以固体成分基准计为 70 重量 % 的清漆。需要说明的是,将清漆中含有・混合的树脂组合物中所含的填充材料整体设为 100 质量 % 时,该填充材料中所含的二氧化硅颗粒为 0 质量 %、球状二氧化硅为 100 质量 %。

[0189] 将清漆制造例 1 ~ 7 中所使用的树脂组合物的组成示于表 1。需要说明的是,各成分的配混量以重量份表示。

[0190] [表 1]

[0191]

表 1

	清漆制造例						
	1	2	3	4	5	6	7
环氧树脂	HP-5000	6					
	NC-3000	9	20	18.5	2.8	6	6
	HP4032D		5				
氰酸酯树脂	PT30	12				12	12
	SN485的衍生物		17				
双马来酰亚胺树脂	BMI-70		7.5	34.9	5.27		
固化剂	苯酚系固化剂	17				6	6
	4,4'-二氨基二苯基甲烷	6	3	6.1	0.93		
固化促进剂	辛酸锌		0.01				
	球状二氧化硅 (平均粒径 1.0 μ m)	65	35.5			45	75
填充材料	硅粉末 (平均粒径 5 μ m)		7.5				
	勃姆石 (平均粒径 0.5 μ m)	60		35	80		
	二氧化硅颗粒 (平均粒径 70nm)	10	7	5	10	30	
偶联剂	环氢硅烷	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0
	合计	100	100.01	100	100	100	100

[0192] 使用上述玻璃纤维织布及上述清漆,制作半固化片、覆金属层压板、印刷电路板(内层电路基板)、多层印刷电路板及半导体装置。

[0193] <实施例 1>

[0194] (1) 半固化片的制作

[0195] 将由制造例 1 得到的清漆流延涂布在厚度 38 μ m 的聚对苯二甲酸乙二醇酯基材(以下称为 PET 基材)上,在温度 140℃、时间 10 分钟的条件使溶剂挥发干燥,以使树脂层的厚度为 30 μ m。将前述带树脂层的基材配置在玻璃织布 A 的两面以使树脂层与玻璃织布接触,在压力 0.5MPa、温度 140℃、1 分钟的条件利用真空加压式层压机(株式会社名机制作所制造的 MLVP-500)进行加热加压,使树脂组合物含浸。由此,得到两面具有 PET 基材的厚度 150 μ m 的半固化片(树脂层(单面):10 μ m、纤维织布层:130 μ m)。

[0196] (2) 覆金属层压板的制作

[0197] 在前述半固化片的两面重叠带载体的 $2\mu\text{m}$ 的铜箔(三井金属矿业公司制造、Micro Thin MT18Ex-2),在压力 3MPa 、温度 220°C 的条件下加热加压成型2小时。由此,得到半固化片固化而成的厚度 $150\mu\text{m}$ 的绝缘层的两面具有铜箔的覆金属层压板。

[0198] (3) 多层印刷电路板绝缘层用半固化片的制作

[0199] 使玻璃织布(厚度 $16\mu\text{m}$ 、UNITIKA LTD. 制造的E玻璃织布、E02Z、单位面积质量 $17.5\text{g}/\text{m}^2$)含浸前述制造例1得到的清漆,用 180°C 的加热炉干燥2分钟,得到半固化片中的树脂组合物以固体成分基准计为约78重量%的半固化片(厚度 $40\mu\text{m}$)。需要说明的是,前述玻璃织布的体积密度为 $1.09\text{g}/\text{cm}^3$ 、透气度为 $41\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 、扁平率(厚度:宽度)为1:16。另外,前述玻璃织布由做成板状时的杨氏模量为 93GPa 、做成板状时的拉伸强度为 48GPa 、做成纤维织布时的长度方向的拉伸强度为 $90\text{N}/25\text{mm}$ 的玻璃纤维形成。

[0200] (4) 印刷电路板(内层电路基板)的制造

[0201] 从前述覆金属层压板上剥离载体箔,用二氧化碳激光(三菱电机公司制造、ML605GTX3-5100U2),在孔径 $\phi 1.4\text{mm}$ 、光束直径约 $120\mu\text{m}$ 、能量 $7\sim 9\text{mJ}$ 、照射数(number of shots)6的条件下,形成 $\phi 100\mu\text{m}$ 的贯通孔。接着,将该覆金属层压板在 70°C 的溶胀液(Atotech Japan K.K. 制造、Swelling Dip Securiganth P)中浸渍5分钟,进而在 80°C 的高锰酸钾水溶液(Atotech Japan K.K. 制造、Concentrate Compact CP)中浸渍10分钟,然后进行中和并进行粗化处理。接着,通过化学镀(上村工业公司制造、Thru-cup PEA process)实现上下铜箔间的导通。

[0202] 接着,在该化学镀层的表面,利用热辊层压机粘贴厚度 $25\mu\text{m}$ 的紫外线感光性干膜(旭化成公司制造、San Fort UFG-255)。接着,对准描绘有最小线宽/间距为 $20/20\mu\text{m}$ 的图案的玻璃掩模(TOPIK CO., LTD 制造)的位置。接着,使用该玻璃掩模,用曝光装置(小野测器公司制造的EV-0800)进行曝光后,用碳酸钠水溶液进行显影,形成抗蚀剂掩模。接着,以化学镀层为供电层电极,以 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 进行电解镀铜(奥野制药公司制造的81-HL)25分钟。由此,形成厚度约 $20\mu\text{m}$ 的铜布线的图案。接着,使用剥离机,利用单乙醇胺溶液(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 制造的R-100),剥离前述抗蚀剂掩模。然后,利用快速蚀刻(荏原电产公司制造的SAC-702M和SAC-701R35的纯水溶液)除去作为给电层的图案形状以外的无用的铜箔及化学镀层,形成 $L/S=20/20\mu\text{m}$ 的图案。

[0203] 接着,进行导体电路的粗化处理(MEC CO., LTD. 制造、MEC etch BOND CZ-8100)。通过在液温 35°C 、喷射压 0.15MP 的条件下进行喷射喷雾处理,对铜表面实施粗糙度 $3\mu\text{m}$ 左右的粗面化来进行该粗化处理。接着,进行导体电路的表面处理(MEC CO., LTD. 制造、MEC etch BOND CL-8300)。在该表面处理中,在液温 25°C 、浸渍时间20秒的条件下浸渍,对铜表面进行防锈处理。由此制作印刷电路板(内层电路基板)。

[0204] (5) 多层印刷电路板的制造

[0205] 接着,以前述得到的印刷电路板为内层电路基板,在其两面重叠配置前述多层印刷电路板绝缘层用半固化片和带载体的 $2\mu\text{m}$ 的铜箔(三井金属矿业公司制造、Micro Thin MT18Ex-2),用层压真空层压装置进行层压,在温度 200°C 、压力 3MPa 、时间120分钟的条件下进行加热固化,得到多层层压体。接着,与前述(4)印刷电路板(内层电路基板)的制造方法同样地进行外层电路形成,最后,在电路表面形成阻焊剂(TAIYO INK MFG, CO., LTD. 制

造、PSR4000/AUS308),得到多层印刷电路板。

[0206] 对于前述多层印刷电路板,对半导体元件的相当于焊料凸块排列的连接用电极部实施 ENEPIG 处理。通过 [1] 清洗处理、[2] 软蚀刻处理、[3] 酸洗处理、[4] 预浸处理、[5] 赋予钯催化剂、[6] 无电解镀镍处理、[7] 无电解镀钯处理、[8] 无电解镀金处理的工序来进行 ENEPIG 处理。

[0207] (6) 半导体装置的制造

[0208] 半导体装置可通过如下方法来得到,即,在实施了 ENEPIG 处理的印刷电路板上,利用倒装焊接器装置,通过加热压接搭载具有焊料凸块的半导体元件(TEG 芯片、尺寸 10mm×10mm、厚度 0.1mm),接着,用 IR 回焊炉将焊料凸块熔融接合,然后,填充液状密封树脂(SUMITOMO BAKELITE CO.,LTD. 制造、CRP-4152S),并使液状密封树脂固化。需要说明的是,在温度 150℃、120 分钟的条件使液状密封树脂固化。需要说明的是,前述半导体元件的焊料凸块使用由 Sn/Pb 组成的共晶形成的焊料凸块。最后,用刨削机单片化为 14mm×14mm 的尺寸,得到半导体装置。

[0209] <实施例 2 ~ 3、及比较例 1 ~ 6 >

[0210] 使用表 4 所示的纤维织布及通过清漆的制造例得到的清漆,与实施例 1 同样地得到半固化片、厚度 150 μm 的绝缘层的两面具有铜箔的覆金属层压板、印刷电路板(内层电路基板)、多层印刷电路板及半导体装置。

[0211] <实施例 4 ~ 6、及比较例 7 >

[0212] 在制作半固化片时,使带树脂层的基材的树脂层的厚度如表 5 所记载,除此以外,使用表 5 所示的纤维织布及通过清漆的制造例得到的清漆,与实施例 1 同样地操作,得到半固化片、厚度 100 μm 的绝缘层的两面具有铜箔的覆金属层压板、印刷电路板(内层电路基板)、多层印刷电路板及半导体装置。

[0213] 需要说明的是,对于印刷电路板的贯通孔形成,使用二氧化碳激光(三菱电机公司制造、ML605GTX3-5100U2),在孔径 $\phi 1.1\text{mm}$ 、光束直径约 110 μm、能量 7 ~ 9mJ、照射数 6 的条件下来进行,形成直径 100 μm 的贯通孔。

[0214] <实施例 7、8 及比较例 8 >

[0215] 对于实施例 7 及比较例 8 而言,在制作半固化片时,使带树脂层的基材的树脂层的厚度如表 6 所记载,除此以外,使用表 6 所示的纤维织布及通过清漆的制造例得到的清漆,与实施例 1 同样地得到半固化片、厚度 60 μm 的绝缘层的两面具有铜箔的覆金属层压板、印刷电路板(内层电路基板)、多层印刷电路板及半导体装置。

[0216] 对于实施例 8 而言,在制作半固化片时,使带树脂层的基材的树脂层的厚度如表 6 所记载,除此以外,使用表 6 所示的纤维织布及通过清漆的制造例得到的清漆,与实施例 1 同样地得到半固化片(整体厚度 30 μm)、将 2 片该 30 μm 的半固化片层压并固化而成的厚度 60 μm 的绝缘层的两面具有铜箔的覆金属层压板、内层电路基板、多层印刷电路板及半导体装置。

[0217] 需要说明的是,对于印刷电路板的贯通孔形成,使用二氧化碳激光(三菱电机公司制造、ML605GTX3-5100U2),在孔径 $\phi 1.1\text{mm}$ 、光束直径约 110 μm、能量 6 ~ 8mJ、照射数 6 的条件下来进行,形成直径 100 μm 的贯通孔。

[0218] <实施例 9、及比较例 9>

[0219] 在制作半固化片时,使带树脂层的基材的树脂层的厚度如表 7 所记载,除此以外,使用表 7 所示的纤维织布及通过清漆的制造例得到的清漆,与实施例 1 同样地得到半固化片、厚度 40 μm 的绝缘层的两面具有铜箔的覆金属层压板、印刷电路板(内层电路基板)、多层印刷电路板及半导体装置。

[0220] 需要说明的是,对于印刷电路板的贯通孔形成,使用二氧化碳激光(三菱电机公司制造、ML605GTX3-5100U2),在孔径 $\phi 1.1\text{mm}$ 、光束直径约 110 μm 、能量 6 ~ 8mJ、照射数 6 的条件下来进行,形成直径 100 μm 的贯通孔。

[0221] 对于实施例及比较例得到的半固化片、覆金属层压板、印刷电路板(内层电路基板)及半导体装置,进行以下的评价。将评价项目与内容一起示出。将得到的评价结果示于表 4 ~ 7。

[0222] 需要说明的是,由于后述的 PKG 翘曲的测定结果依赖于覆金属层压板的绝缘层的厚度,因此,将覆金属层压板的绝缘层的厚度为 150 μm 的实施例及比较例的评价结果示于表 4,将覆金属层压板的绝缘层的厚度为 100 μm 的实施例及比较例的评价结果示于表 5,将覆金属层压板的绝缘层的厚度为 60 μm 的实施例及比较例的评价结果示于表 6,将覆金属层压板的绝缘层的厚度为 40 μm 的实施例及比较例的评价结果示于表 7。

[0223] 另外,表 4 ~ 7 中,树脂组合物中的填充材料量(质量%)表示将树脂组合物整体设为 100 质量%时的填充材料量,填充材料的组成(质量)%表示将填充材料整体设为 100 质量%时的各成分的比例。

[0224] <评价方法>

[0225] (1) 树脂组合物的含浸性

[0226] 将前述实施例及比较例得到的半固化片在 170℃ 的温度下固化 1 小时后,利用 SEM(扫描型电子显微镜)观察剖面(对于宽度方向的剖面约 300mm 的范围),评价纤维内部有无空隙。在图像上,纤维剖面的白色粒状的点被视为空隙。

[0227] 各符号如下所述。

[0228] ○ :树脂组合物全部良好地含浸,纤维内部没有空隙的情况

[0229] × :纤维内部有空隙的情况

[0230] (2) 成型性

[0231] 将前述实施例及比较例得到的覆金属层压板的铜箔整面蚀刻后,利用 SEM(扫描型电子显微镜)观察 500mm×500mm 的范围,评价绝缘层(位于纤维织布层的表面的树脂层)的表面有无空隙。在图像上,白色粒状的点的被视为空隙。

[0232] 各符号如下所述。

[0233] ○ :没有空隙

[0234] × :有空隙

[0235] (3) 吸湿焊料耐热性

[0236] 使用将前述实施例及比较例得到的覆金属层压板裁切成 50mm×50mm 见方而得到的样品,基于 JIS C-6481,蚀刻除去前述样品的单面的一半以外的全部铜箔,用压力锅试验机(ESPEC CORP 制造)在 121℃、2 个大气压的条件下处理 2 小时后,在 260℃ 的焊料槽中浸渍 30 秒,目测观察外观变化有无异常。

[0237] 各符号如下所述。

[0238] ○ :没有异常的情况

[0239] × :有溶胀、剥落

[0240] (4) 线热膨胀系数(CTE) (ppm/K)

[0241] 对于线热膨胀系数(CTE),使用 TMA (热机械分析) 装置(TA Instruments 公司制造、Q400),制作 4mm×20mm 的试验片,在温度范围 30 ~ 300℃、10℃ / 分钟、负荷 5g 的条件下,测定第 2 次循环的 50 ~ 100℃的 CTE。需要说明的是,样品使用将各实施例及比较例得到的覆金属层压板的铜箔蚀刻除去后的样品。

[0242] (5) 激光加工性

[0243] 使用前述实施例及比较例得到的印刷电路板(内层电路基板),测定二氧化碳激光加工后的贯通孔的交叉突出量(cross protrusions)、孔径的圆度。对于交叉突出量及圆度的测定,使用彩色 3D 激光显微镜(KEYENCE CORPORATION 制造、装置名 VK-9710),从激光入射侧的孔的正上方观察,测定自孔壁面的突出长度,由此进行交叉突出量的测定,从激光入射侧的孔的正上方观察,测定孔顶部直径的长径和短径,计算长径 ÷ 短径,由此进行圆度的测定。需要说明的是,样品使用前述实施例及比较例得到的印刷电路板(内层电路基板),在下述表 2 所示的二氧化碳激光条件下,从正上方观察直径 100 μm 的孔加工刚结束后的基板,取 10 个贯通孔的平均值。

[0244] [表 2]

[0245]

表 2

覆金属层压板的绝缘层厚度 (μm)	孔径 (mm)	光束直径 (μm)	能量 (mJ)	照射数
150	φ 1.4	约 120	7-9	6
100	φ 1.1	约 110	7-9	6
60	φ 1.1	约 110	6-8	6
40	φ 1.1	约 110	6-8	6

装置: 三菱电机公司制造、ML605GTX3-5100U2
脉冲长度: 10μsec / 1shot + 97μsec / 2 ~ 6shot

[0246] 各符号如下所述。

[0247] ○ :交叉突出量为 10 μm 以内、并且圆度为 0.85 以上的情况

[0248] △ :交叉突出量为 10 μm 以上、或圆度低于 0.85 的情况

[0249] × :交叉突出量为 10 μm 以上、并且圆度低于 0.85 的情况

[0250] (6) 贯通孔的绝缘可靠性

[0251] 使用前述实施例及比较例得到的印刷电路板(内层电路基板),评价贯通孔间的绝缘可靠性。

[0252] 使用印刷电路板的通孔壁间 0.1mm 部分,通过在施加电压 10V、温度 130℃、湿度 85% 的条件下连续测定进行评价。需要说明的是,使用高度加速寿命试验装置(ESPEC CORP 制造的 EHS-211 (M)、AMI 离子迁移测试系统)进行测定,在绝缘电阻值变得低于 10⁸ Ω 的时刻结束。

[0253] 各符号如下所述。

[0254] ◎ :超过 200 小时。

[0255] ○ :为 100 小时以上且为 200 小时以下。

[0256] △ :为 50 小时以上且低于 100 小时。

[0257] × :低于 50 小时。

[0258] (7) PKG 翘曲

[0259] 将实施例及比较例得到的半导体装置(14mm×14mm)设置在温度可变激光三维测量仪(Hitachi Technologies and Services, Ltd. 制造、型号 LS220-MT100MT50)的样品室内并使半导体元件面为下,使用上述测定机,测定半导体装置在室温(25℃)及 260℃下的翘曲。对于翘曲的测定而言,测定高度方向的位移,将位移差的最大值设为翘曲量。需要说明的是,测定范围为尺寸 13mm×13mm。

[0260] 各符号如以下的表 3 所述。需要说明的是,PKG 翘曲的测定依赖于覆金属层压板的绝缘层的厚度,因此,对各个覆金属层压板的绝缘层的厚度,如表 3 所示进行判定。

[0261] [表 3]

[0262]

表 3

覆金属层压板的绝缘层厚度 (μm)	25℃ 翘曲	260℃ 翘曲
150	○ : 150 μm 以下 × : 超过 150 μm	○ : 80 μm 以下 × : 超过 80 μm
100	○ : 200 μm 以下 × : 超过 200 μm	○ : 100 μm 以下 × : 超过 100 μm
60	○ : 250 μm 以下 × : 超过 250 μm	○ : 120 μm 以下 × : 超过 120 μm
40	○ : 320 μm 以下 × : 超过 320 μm	○ : 150 μm 以下 × : 超过 150 μm

[0263] [表 4]

[0264]

[表4]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
纤维织布	玻璃基材符号	A	A	A	A	A	A	A	H	I
	玻璃种类	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃
	单位面积质量 (g/m ²)	155	155	155	155	155	155	155	155	150
	厚度 (μm)	130	130	130	130	130	130	130	115	145
	体积密度 (g/cm ³)	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19	1.35	1.03
	透气度 (cc/cm ² /s)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.0	7.0
	扁平率 (厚度: 宽度)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
清漆制造例	玻璃的拉伸强度 (GPa)	46	46	46	46	46	46	46	46	46
	玻璃的杨氏模量 (GPa)	93	93	93	93	93	93	93	93	93
	织布的长度的拉伸强度 (N/25mm)	750	750	750	750	750	750	750	735	735
	树脂组合物中的填充材料量 (质量 %)	1	2	3	4	5	6	7	1	1
	球状二氧化硅 (平均粒径 1.0 μm)	75	70	50	40	90	75	75	75	75
	有机硅颗粒 (平均粒径 5 μm)	87		71			60	100	87	87
	填充材料的组成 (质量 %)			15						
带树脂层的基材	二氧化硅颗粒 (平均粒径 70nm)	13	86	14	87.5	89	40		13	13
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	树脂层的厚度 (μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	树脂层 (单面) 厚度 (μm)	10	10	10	10	10	10	10	17.5	2.5
	纤维织布厚度 (μm)	130	130	130	130	130	130	130	115	145
	整体厚度 (μm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	覆金属层压板的绝缘层厚度 (μm)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
评价	PP 的含浸性	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	成型性	○	○	○	○	×	×	×	○	×
	吸湿焊料耐热性	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	CTE (ppm/K)	3.2	4.9	5.1	9.5	3.7	4.4	6.6	4.9	5.5
	激光加工性	○	○	○	○	△	×	×	△	△
	贯通孔的绝缘可靠性	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	△
	PKG 翘曲	◎	○	○	×	×	×	×	○	×

[0265] [表 5]

[0266]

表5

		实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 7
纤维织布	玻璃基材符号	B	C	D	J
	玻璃种类	E 玻璃	T 玻璃	D 玻璃	T 玻璃
	单位面积质量 (g)	121	114	114	100
	厚度 (μm)	95	95	95	97
	体积密度 (g/cm^3)	1.27	1.20	1.20	1.03
	透气度 ($\text{cc}/\text{cm}^2/\text{s}$)	4.2	7.1	7.2	11.0
	扁平率 (厚度 : 宽度)	1:8	1:8	1:8	1:10
	玻璃的拉伸强度 (GPa)	46	32	25	46
	玻璃的杨氏模量 (GPa)	93	85	60	93
织布的长度方向的拉伸强度 (N/25mm)		395	350	390	730
清漆制造例		1	1	1	7
树脂组合物中的填充材料量 (质量 %)		75	75	75	75
填充材料的组成 (质量 %)	球状二氧化硅 (平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)	87	87	87	100
	二氧化硅颗粒 (平均粒径 70nm)	13	13	13	0
	合计	100	100	100	100
带树脂层的基材的树脂层厚度 (μm)		27	29	29	31
半固化片	树脂层 (单面) 厚度 (μm)	2.5	2.5	2.5	1.5
	纤维织布层厚度 (μm)	95	95	95	97
	整体厚度 (μm)	100	100	100	100
覆金属层压板的绝缘层厚度 (μm)		100	100	100	100
评价	PP 的含浸性	○	○	○	×
	成型性	○	○	○	×
	吸湿焊料耐热性	○	○	○	×
	CTE (ppm/K)	5.6	5.9	4.9	4.7
	激光加工性	○	○	○	△
	贯通孔的绝缘可靠性	⊙	⊙	○	△
	PKG 翘曲	○	○	○	×

[0267] [表 6]

[0268]

表6

		实施例 7	实施例 8	比较例 8
纤维织布	玻璃基材符号	E	F	K
	玻璃种类	T 玻璃	T 玻璃	T 玻璃
	单位面积质量 (g)	54	24	48
	厚度(μm)	50	20	50
	体积密度(g/cm^3)	1.08	1.2	0.96
	透气度($\text{cc}/\text{cm}^2/\text{s}$)	8.8	9.0	20.0
	扁平率(厚度:宽度)	1:17	1:15	1:20
	玻璃的拉伸强度(GPa)	46	46	46
	玻璃的杨氏模量(GPa)	93	93	93
	织布的长度方向的拉伸强度(N/25mm)	320	140	120
清漆制造例		1	1	7
树脂组合物中的填充材料量(质量%)		75	75	75
填充材料的组成(质量%)	球状二氧化硅(平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)	87	87	100
	二氧化硅颗粒(平均粒径70nm)	13	13	0
	合计	100	100	100
带树脂层的基材的树脂层厚度(μm)		19.5	11	21
半固化片	树脂层(单面)厚度(μm)	5	5	5
	纤维织布层厚度(μm)	50	20	50
	整体厚度(μm)	60	30	60
覆金属层压板的绝缘层厚度(μm) [层数]		60[1]	60[2]	60[1]
评价	PP 的含浸性	○	○	×
	成型性	○	○	○
	吸湿焊料耐热性	○	○	○
	CTE (ppm/K)	4.5	4.9	6.5
	激光加工性	○	○	△
	贯通孔的绝缘可靠性	◎	○	○
	PKG翘曲	○	○	×

[0269] [表 7]

[0270]

表 7

		实施例 9	比较例 9
纤维织布	玻璃基材符号	G	L
	玻璃种类	T 玻璃	T 玻璃
	单位面积质量 (g)	31	25
	厚度 (μm)	27	27
	体积密度 (g/cm^3)	1.15	0.93
	透气度 ($\text{cc}/\text{cm}^2/\text{s}$)	14.0	70.0
	扁平率 (厚度: 宽度)	1:29	1:25
	玻璃的拉伸强度 (GPa)	46	46
	玻璃的杨氏模量 (GPa)	93	93
	织布的长度方向的拉伸强度 (N/25mm)	240	190
清漆制造例		1	7
树脂组合物中的填充材料量 (质量%)		75	75
填充材料的组成 (质量%)	球状二氧化硅 (平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)	87	100
	二氧化硅颗粒 (平均粒径 70nm)	13	0
	合计	100	100
带树脂层的基材的树脂层厚度 (μm)		14	15
半固化片	树脂层 (单面) 厚度 (μm)	6.5	6.5
	纤维织布层厚度 (μm)	27	27
	整体厚度 (μm)	40	40
覆金属层压板的绝缘层厚度 (μm)		40	40
评价	PP 的含浸性	○	×
	成型性	○	○
	吸湿焊料耐热性	○	○
	CTE (ppm/K)	4.8	6.2
	激光加工性	○	△
	贯通孔的绝缘可靠性	◎	◎
	PKG 翘曲	○	×

[0271] 作为前述(1)树脂组合物的含浸性的观察结果的代表例,将实施例 1 得到的半固化片的剖面图的照片示于图 3,将比较例 4 得到的半固化片的剖面图的照片示于图 4。

[0272] 由图 4 可知,由于比较例 4 的树脂组合物的含浸性差,因此,纤维织布中可观察到空隙。另一方面,由图 3 可知,由于实施例 1 的树脂组合物的含浸性良好,因此,纤维织布中没有空隙。

[0273] 在实施例 1 中,可认为通过使纳米尺寸的二氧化硅颗粒进入原丝中,树脂组合物的含浸性提高。相对于此,在比较例 4 中,由于不含有纳米尺寸的二氧化硅颗粒,因此,不能谋求树脂组合物的含浸性的提高。

[0274] 作为前述(2)覆金属层压板的成型性观察结果的代表例,将实施例 1 得到的覆金属层压板的铜箔整面蚀刻了的表面的照片示于图 5,将比较例 6 得到的覆金属层压板的铜箔整面蚀刻了的表面的照片示于图 6,进而将图 6 中观察到的空隙(图像上的白色粒状的点)的放大图的 SEM 照片示于图 7,将图 7 中观察到的空隙的剖面的放大图的 SEM 照片示于图 8。由图 6、7、8 可知,在比较例 6 中,将覆金属层压板整面蚀刻了的表面可观察到空隙。另一方面,由图 5 可知,在实施例 1 中,整面蚀刻了的表面没有空隙。

[0275] 图 9 ~ 12 是表示构成实施例 1 得到的半固化片的纤维织布的一部分原丝的剖面图的 SEM 照片。图 9 表示与原丝的延伸方向平行的剖面。图 10 ~ 12 表示与原丝的延伸方向垂直的剖面。

[0276] 如图 9 ~ 12 所示可知,在实施例 1 得到的半固化片中,原丝中存在二氧化硅颗粒。

[0277] 在表 4 ~ 7 所示的实施例 1 ~ 9 中,可得到良好的半固化片含浸性。另外,对于其它各种特性,可知也全部可得到良好的结果。认为这是由于在二氧化硅颗粒进入构成纤维织布的原丝中的条件下进行半固化片的制作。

[0278] 需要说明的是,作为控制二氧化硅颗粒进入原丝中的因子,可举出例如:二氧化硅颗粒的平均粒径、填充材料中的二氧化硅颗粒的含量、树脂组合物中的填充材料的含量、纤维织布的体积密度等多种因子。

[0279] 由表 4 ~ 7 可知,在实施例 1 ~ 9 中,清漆中所含有的树脂组合物含有占该树脂组合物整体的 50 ~ 85 质量 % 的填充材料,该填充材料中含有 1 ~ 20 质量 % 的平均粒径 5 ~ 100nm 的二氧化硅颗粒,并且纤维织布的体积密度为 1.05 ~ 1.30g/cm³。这时,上述所有的评价项目的评价结果优异。即,对于本实施例的半固化片而言,可知树脂组合物对纤维织布的含浸性优异,为低热膨胀性,用作印刷电路板的绝缘层时激光加工性优异,通过激光形成的孔的孔径及形状的精度良好,并且可以形成可抑制纤维突出的孔。进而,对于本实施例的半固化片而言,可以说由于吸湿焊料耐热性优异,因此为高耐热性,由于成型性优异,因此表面平滑性也优异,进而与导体层的密合性优异。另外,由于本发明的半导体装置的 PKG 翘曲小,因此,可知本实施例的半固化片为低热膨胀性,而且为高刚性。

[0280] 比较例 1 也可得到良好的半固化片含浸性。

[0281] 然而,在比较例 1 中,CTE 及封装体翘曲不能得到良好的结果。认为这是由于填充材料的含量低故仅树脂组合物的树脂成分进入原丝内而抑制了二氧化硅颗粒进入原丝中。由此,认为,不能高度填充填充材料,半固化片的 CTE 升高,产生了封装体翘曲。

[0282] 另外,在比较例 6 中,不能得到良好的结果。认为这是由于因体积密度低而不能使足够量的树脂组合物含浸,因此也抑制了树脂组合物中所含的二氧化硅颗粒进入原丝中。另外,由于因纤维织布的体积密度小而成为较厚的纤维基材,因此,半固化片的表层的树脂层的厚度变薄。因此,认为成型性、吸湿焊料耐热性差,虽然 CTE 良好但产生了 PKG 翘曲。

[0283] 在比较例 4 及 7 ~ 9 中,对于半固化片的含浸性,不能得到良好的结果。在比较例 4 及 7 ~ 9 中,构成半固化片的树脂组合物中不含有纳米尺寸的二氧化硅颗粒。因此,认为二氧化硅颗粒未进入原丝中,不能谋求树脂组合物的含浸性的提高。由此,CTE 及封装体翘曲等其它各种特性也不能得到良好的结果。

[0284] 在比较例 7 中,因纤维织布的体积密度小故激光加工性差,因含浸性差故贯通孔的绝缘可靠性差。另外,因使用了比较厚的纤维织布故半固化片的树脂层的厚度变薄,成型性、吸湿焊料耐热性差,产生了 PKG 翘曲。

[0285] 在比较例 8 及 9 中,由于覆金属层压板的绝缘层厚度比较薄,因此,成型性、吸湿焊料耐热性、贯通孔的绝缘可靠性优异。然而,由于纤维织布的体积密度小,因此激光加工性不能得到良好的结果。

[0286] 在比较例 2、3、及 5 中,对于半固化片的含浸性,也不能得到良好的结果。另外,对于其它各种特性,也不能得到良好的结果。在比较例 2 中,认为由于填充材料的含量过高,因此,不能得到树脂组合物中的二氧化硅颗粒的流动性,结果抑制了二氧化硅颗粒进入原丝中。在比较例 3 中,认为由于纳米尺寸的二氧化硅颗粒的含量高,因此,纳米尺寸的二氧化硅颗粒发生了凝聚,结果抑制了二氧化硅颗粒进入原丝中。在比较例 5 中,认为由于纤

维织布的体积密度大,因此,抑制了二氧化硅颗粒进入原丝中。

[0287] 在比较例 5 中,由于纤维织布的体积密度过大,因此,树脂组合物的含浸性差,吸湿焊料耐热性差,激光加工性及贯通孔的绝缘可靠性均差。

[0288] 在比较例 6 中,由于纤维织布的体积密度小,因此,激光加工性及贯通孔的绝缘可靠性差。进而,由于因纤维织布的体积密度小而成为较厚的纤维基材,因此,半固化片的表层的树脂层的厚度变薄。因此,成型性、吸湿焊料耐热性差,产生了 PKG 翘曲。

[0289] 本申请要求了以 2011 年 1 月 24 日提交的日本申请特愿 2011-012166 号为基础的优先权,将其内容全部引入本申请中。

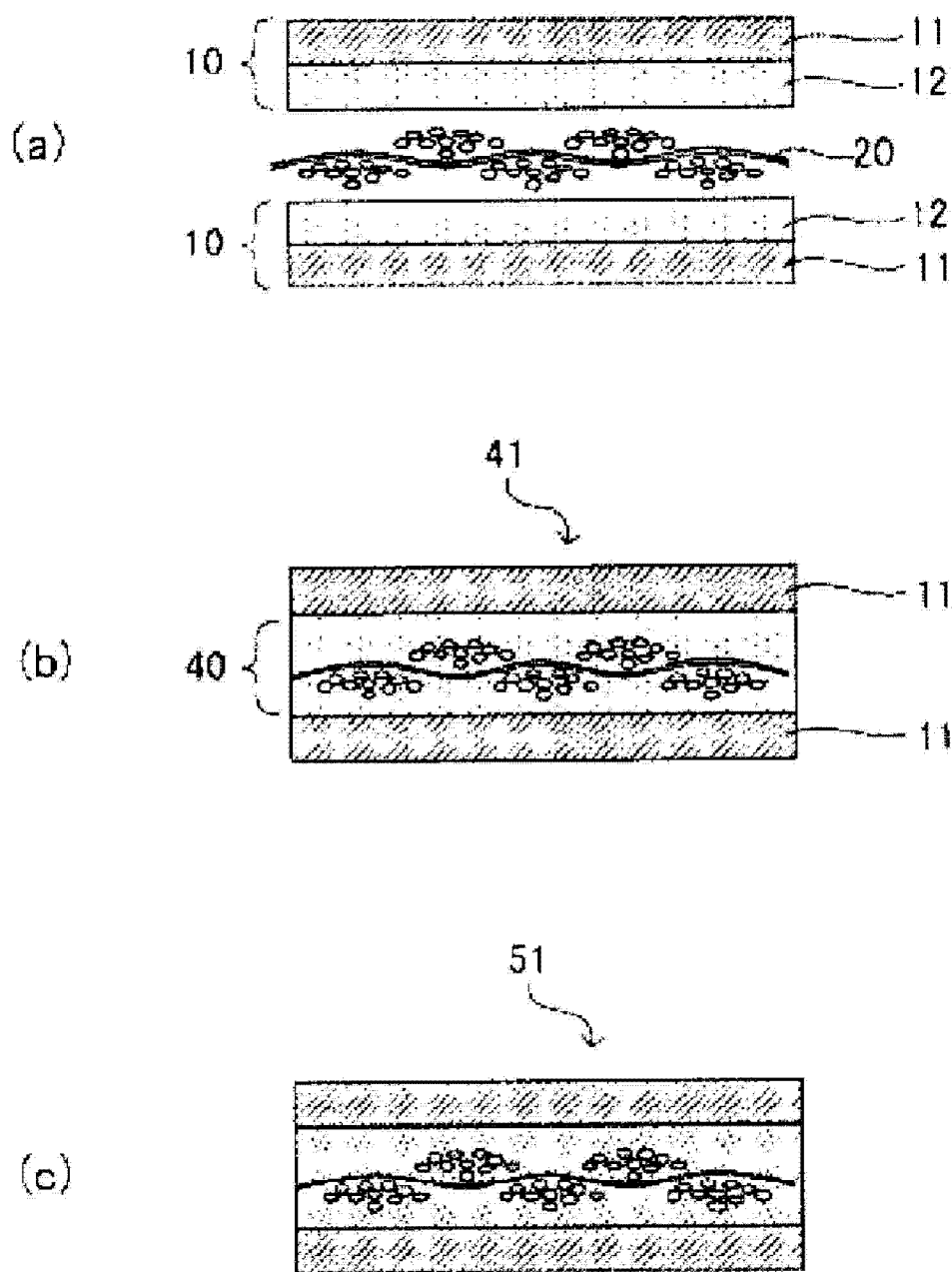


图 1

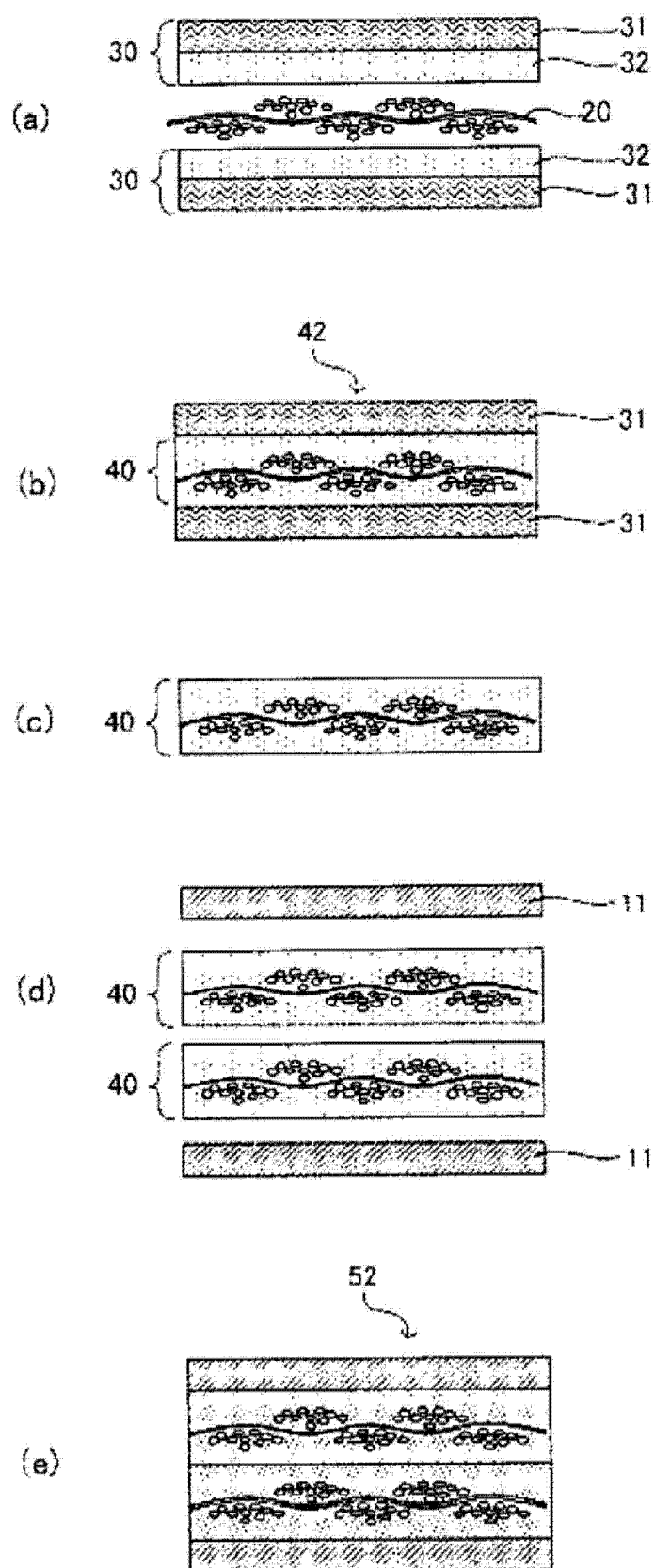


图 2

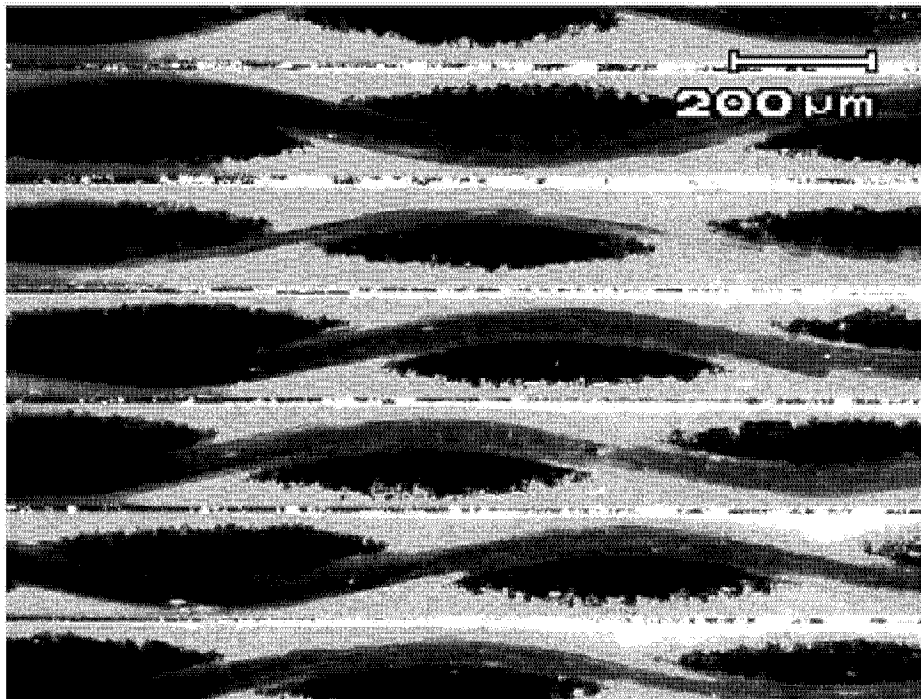


图 3

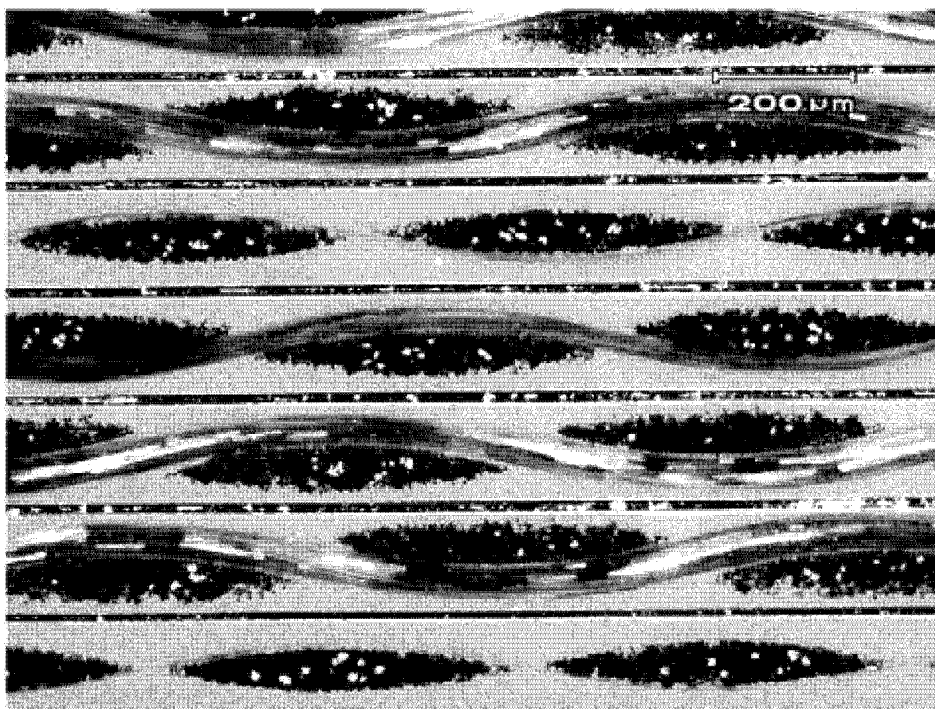


图 4

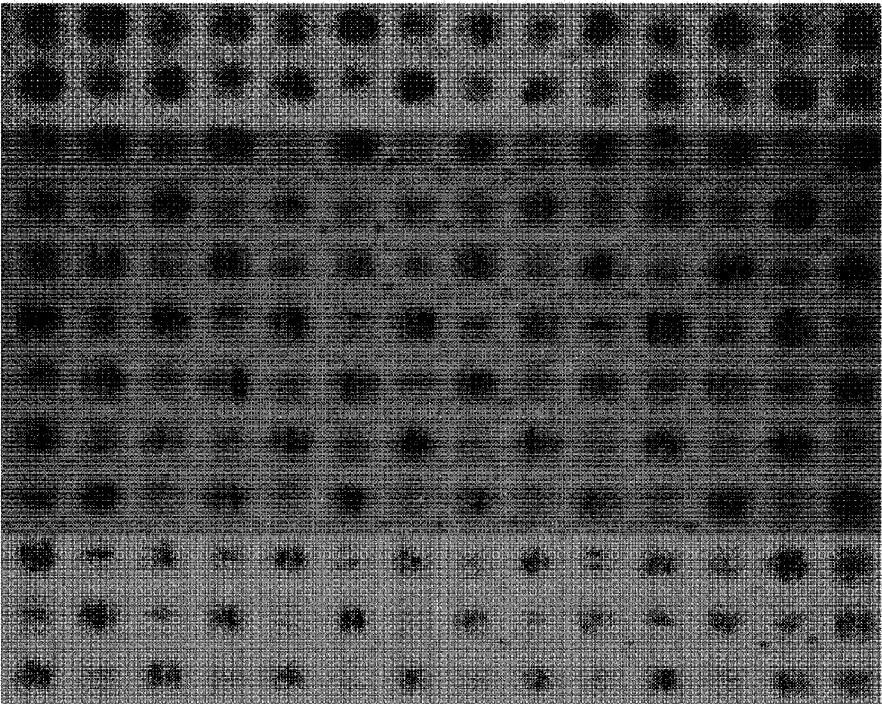


图 5

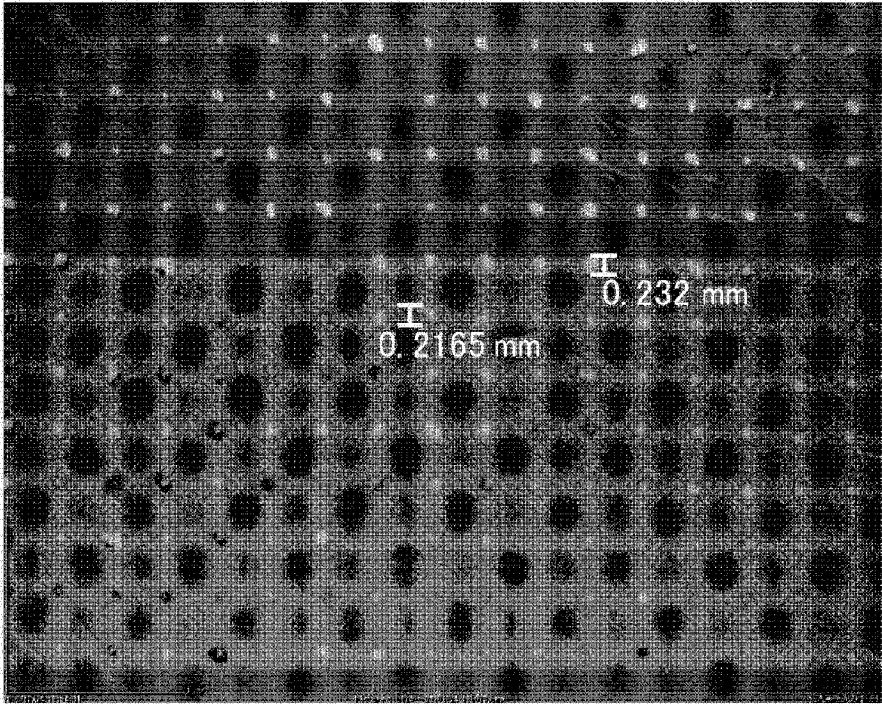


图 6

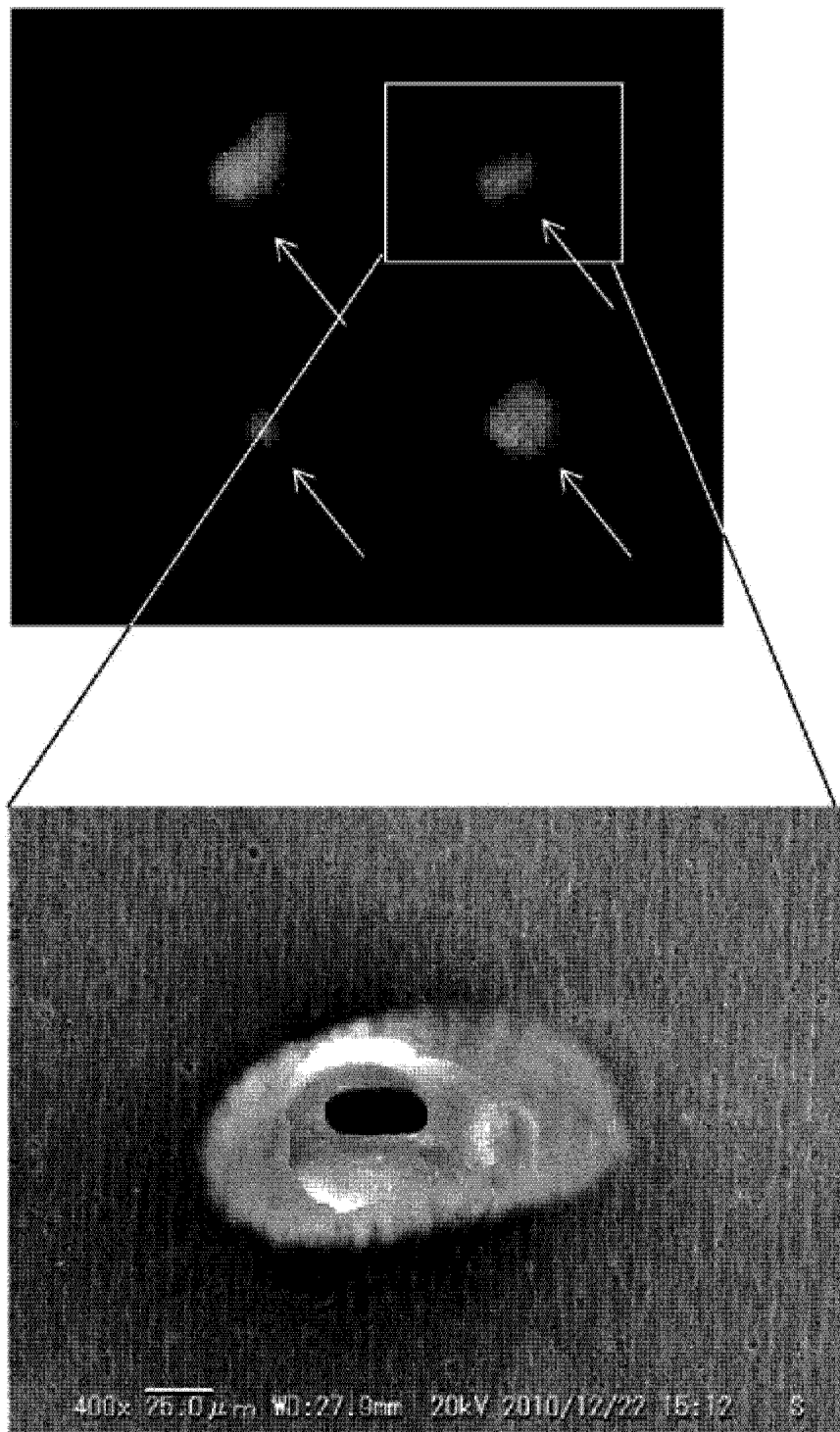


图 7

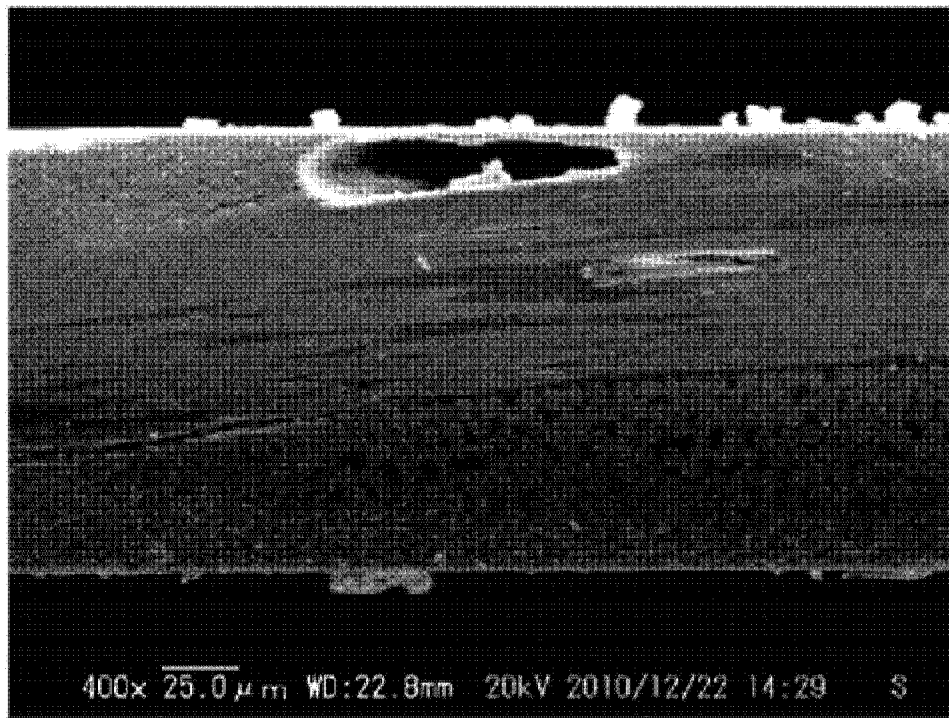


图 8

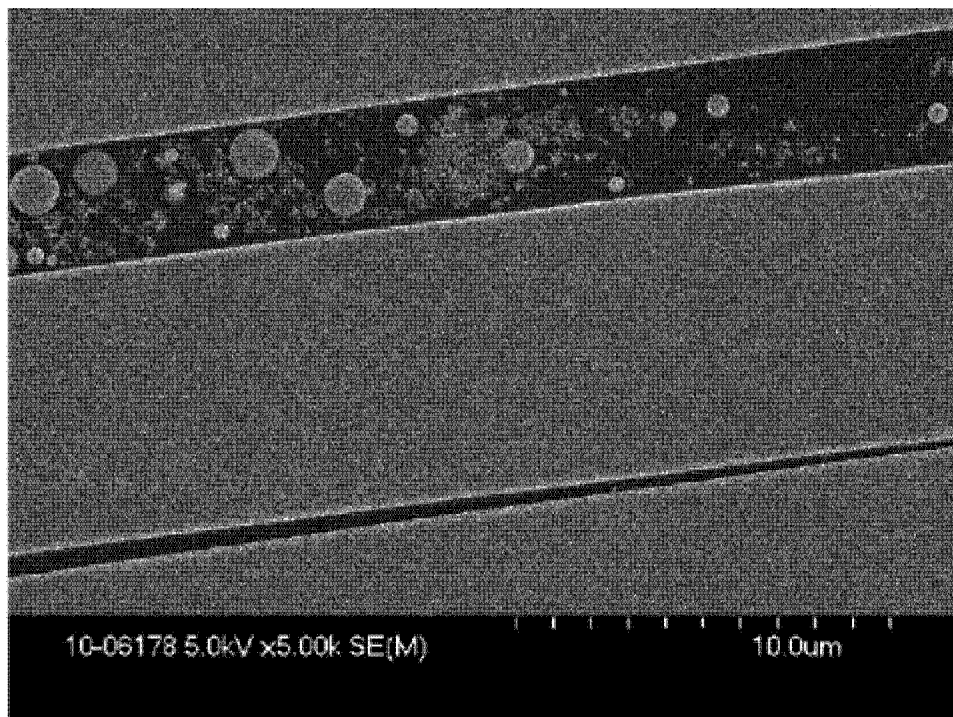


图 9

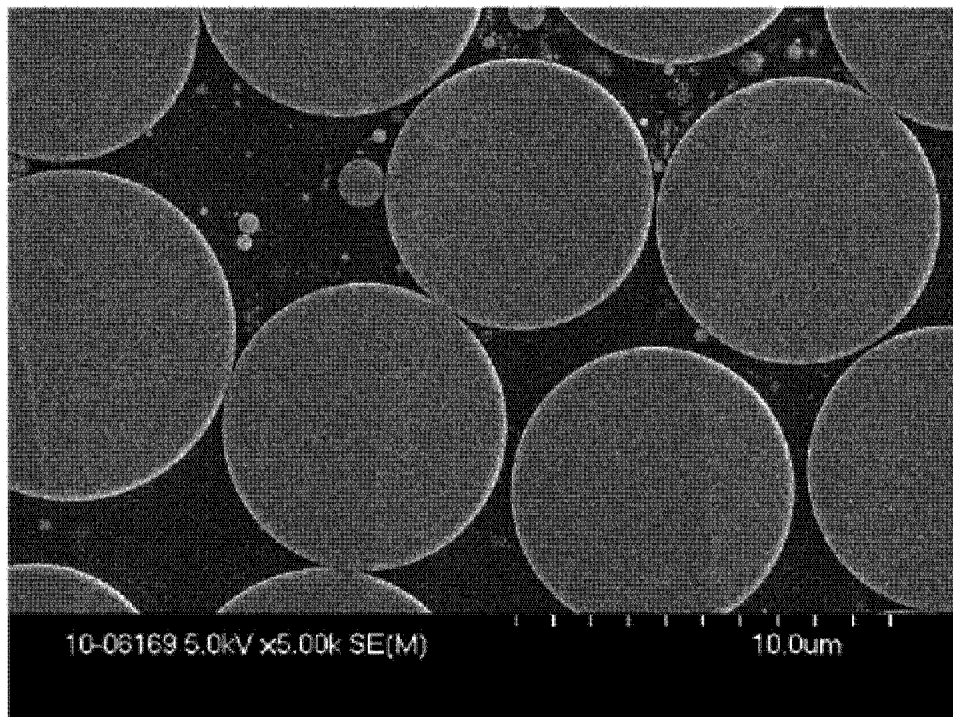


图 10

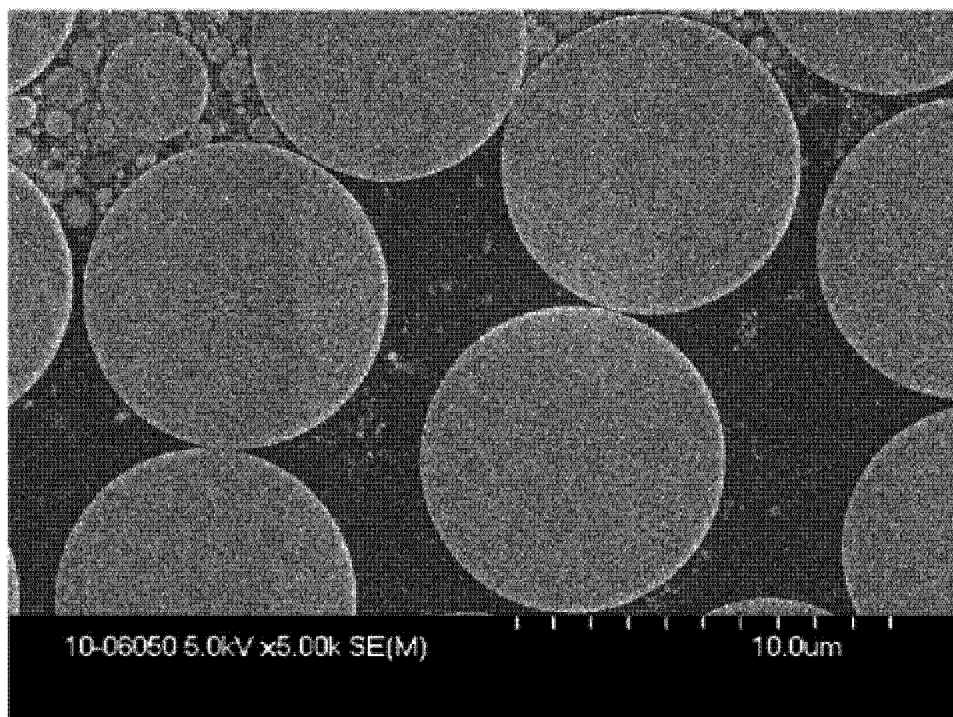


图 11

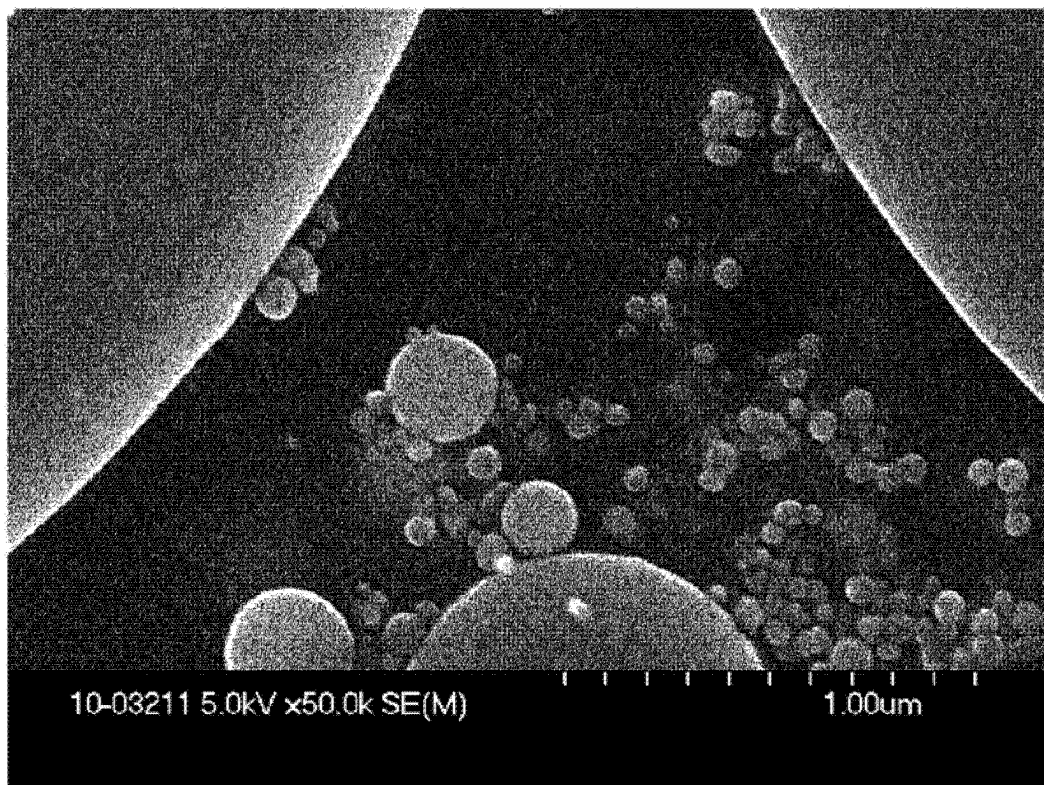


图 12