



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202442795 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：113106776

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.：

*C08L47/00 (2006.01)**C08L53/02 (2006.01)**C08L71/12 (2006.01)**C08L79/04 (2006.01)**C09J147/00 (2006.01)**C09J153/02 (2006.01)**C09J171/12 (2006.01)**C09J179/04 (2006.01)**B32B7/12 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)**H01L23/14 (2006.01)*

(30)優先權：2023/03/06

日本

2023-033944

(71)申請人：日商納美仕股份有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：吉田真樹 YOSHIDA, MASAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

樹脂組成物以及使用其之層間絕緣用之接著薄膜、積層基板、電子零件及半導體裝置

(57)摘要

本發明提供低介電特性且對基板之嵌埋性良好之樹脂組成物。該樹脂組成物含有(A)具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂，及(B)具有含 1,2 乙烯基之丁二烯骨架之化合物，(B)成分之數平均分子量為 1000~10000。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物以及使用其之層間絕緣用之接著薄膜、積層基板、電子零件及半導體裝置

【中文】

本發明提供低介電特性且對基板之嵌埋性良好之樹脂組成物。該樹脂組成物含有(A)具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂，及(B)具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架之化合物，(B)成分之數平均分子量為1000~10000。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組成物以及使用其之層間絕緣用之接著薄膜、積層基板、電子零件及半導體裝置

【技術領域】

【0001】本發明有關樹脂組成物以及使用其之層間絕緣用之接著薄膜、積層基板、電子零件及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】近年來，對於智慧型手機、平板等之移動終端、通信基地台、先進駕駛輔助系統(ADAS: Advanced Driving Assistant System)等之通信電子設備，就通信速度的高速化及通信的大容量化不斷進展，使用高頻信號的5G通信網路之構築不斷進展。進而對於6G通信等之使用更高頻信號之檢討亦益發盛行。該等高頻通信中，電子基板係不可或缺之零件。

【0003】另一方面，一般基板材料(例如FR-4)在高頻通信中電信訊號可能有較大的傳輸損失。因此，已進行傳輸損失小的基板材料之開發。此處，「FR-4」係「阻燃4型(Flame Retardant Type 4)」之簡稱，係將環氧樹脂浸透至玻璃纖維布並實施熱硬化處理之材料。為了減低基板材料之傳輸損失，必須降低基板材料中所用之貼銅積層板及層間絕緣用之接著薄膜的介電常數、介電損耗因數。以

下，「層間絕緣用之接著薄膜」有時簡稱為「層間接著薄膜」。

【0004】又，關於該等高頻通信所用之基板，為了輕量化、小型化，亦必須為多層化及高積體化。

【0005】例如，作為高頻用成形材料，提案有包含聚苯醚與具有1,2乙炔基構造之苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之聚苯醚樹脂組成物(例如參見專利文獻1)。專利文獻1中揭示之聚苯醚樹脂組成物為低介電特性且可改善耐熱性及耐水性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]國際公開第2021/024679號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】關於處理高頻信號之基板用的接著薄膜，例如於樹脂組成物中高度填充氧化矽填料等之無機填料時，其熔融黏度變高，而有對基材之嵌埋性變差之問題。例如，若熔融黏度高，則於將基板與基板積層接著時難以對配線圖型嵌埋。

【0008】專利文獻1中，關於對層間接著薄膜所要求之流動性(換言之，對基板之嵌埋性)完全未提及。且，專利文獻1中評價之聚苯醚樹脂組成物僅為甲基丙烯酸改質

聚苯醚。

【0009】作為著眼於高頻通信中使用之樹脂組成物，迫切期望開發低介電特性且對基板之嵌埋性良好的樹脂組成物。

【0010】本發明係鑑於此等先前技術所具有之問題點而完成者。本發明係提供低介電特性且對基板之嵌埋性良好之樹脂組成物。進而，本發明提供使用此種樹脂組成物之層間絕緣用之接著薄膜、積層基板、電子零件及半導體裝置。

[用以解決課題之手段]

【0011】依據本發明，提供以下所示之樹脂組成物以及使用其之層間絕緣用之接著薄膜、積層基板、電子零件及半導體裝置。

【0012】[1] 一種樹脂組成物，其含有(A)具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂，及(B)具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架之化合物，前述(B)成分之數平均分子量為1000~10000。

【0013】[2] 如前述[1]之樹脂組成物，其中前述樹脂組成物之最低熔融黏度未達40,000Pa·s。

【0014】[3] 如前述[1]或[2]之樹脂組成物，其中前述(A)成分係於末端具有乙烯基苄基，且具有聚伸苯基骨架之熱硬化性樹脂。

【0015】[4] 如前述[1]至[3]中任一項之樹脂組成

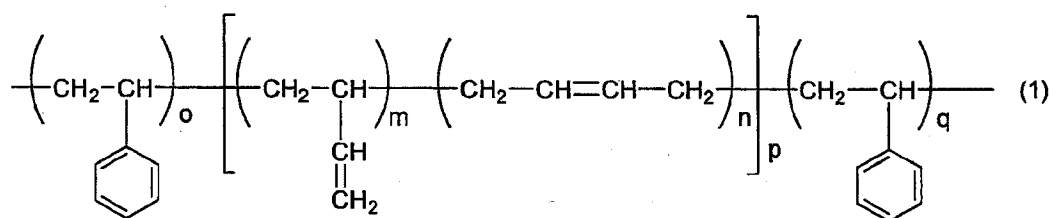
物，其中前述(B)成分係具有苯乙烯骨架之化合物。

【0016】[5] 如前述[1]至[4]中任一項之樹脂組成物，其中前述(B)成分係苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

【0017】[6] 如前述[1]至[5]中任一項之樹脂組成物，其中前述(B)成分係以下述構造式(1)表示之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氫化物，

【0018】

【化1】



(但，前述構造式(1)中，m、o、p、q各獨立為正整數，n為0或正整數，滿足o:p:q=1~20:60~98:1~20之關係，且滿足m:n=100:0~80:20之關係)。

【0019】[7] 如前述[1]至[6]中任一項之樹脂組成物，其中在前述(B)成分之丁二烯骨架中，1,2乙炔基構造為5~95質量%。

【0020】[8] 如前述[1]至[7]中任一項之樹脂組成物，其進而包含(C)熱塑性彈性體成分。

【0021】[9] 如前述[1]至[8]中任一項之樹脂組成物，其進而包含(D)反應促進劑成分。

【0022】[10] 如前述[9]之樹脂組成物，其中前述(D)成分係有機過氧化物。

【0023】[11] 如前述[1]至[10]中任一項之樹脂組成

物，其進而包含(E)無機填料。

【0024】 [12] 如前述[11]之樹脂組成物，其中在樹脂組成物中之不揮發成分100質量%中，前述(E)成分包含50質量%以上。

【0025】 [13] 如前述[11]之樹脂組成物，其中相對於前述(A)成分與前述(B)成分之合計100質量份，前述(E)成分包含200質量份以上。

【0026】 [14] 如前述[1]至[13]中任一項之樹脂組成物，其中相對於前述(A)成分100質量份，前述(B)成分包含10~200質量份。

【0027】 [15] 如前述[1]至[14]中任一項之樹脂組成物，其中前述樹脂組成物之最低熔融溫度未達200℃。

【0028】 [16] 一種層間絕緣用之接著薄膜，係由如前述[1]至[15]中任一項之樹脂組成物所成。

【0029】 [17] 一種積層基板，其包含如前述[1]至[15]中任一項之樹脂組成物或如前述[16]之層間絕緣用之接著薄膜的硬化物。

【0030】 [18] 一種電子零件，其包含如前述[17]之積層基板。

【0031】 [19] 一種半導體裝置，其包含如前述[17]之積層基板或如前述[18]之電子零件。

[發明效果]

【0032】 本發明之樹脂組成物係發揮介電特性優異，

且對於基材之嵌埋性亦優異之效果者。特別藉由含有作為(A)成分之具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂，可減低最低熔融黏度。亦即，認為由於作為上述(A)成分之熱硬化性樹脂之結合能高，故反應緩慢進行，故其結果係最低熔融黏度降低。又，本發明之樹脂組成物在熱硬化後具有優異之介電特性、接著性、熱膨脹係數、耐熱信賴性。且，由於作為(B)成分之具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架的化合物係數平均分子量為1000~10000，故可使流動性及熱膨脹係數成為適當值。

【0033】又，本發明之層間絕緣用之接著薄膜係由本發明之樹脂組成物所成，而發揮介電特性優異且嵌埋性亦優異之效果。進而，本發明之積層基板、電子零件及半導體裝置係包含本發明之樹脂組成物或層間絕緣用之接著薄膜的硬化物，並享有本發明迄今為止所說明之效果。

【實施方式】

【0034】以下針對本發明之實施形態加以說明，但本發明並不限於以下實施形態。因此，在不脫離本發明精神之範圍內，應當理解基於本領域技術人員之通常知識而對以下實施形態進行適當變更、改良等者亦屬於本發明之範圍。

【0035】

[樹脂組成物]

本發明之樹脂組成物之第一實施形態係含有(A)具有

乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂，及(B)具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架之化合物的樹脂組成物。以下，有時將(A)具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂稱為(A)成分。同樣地，有時將(B)具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架之化合物稱為(B)成分。而且，本實施形態之樹脂組成物中，(B)成分之數平均分子量為1000~10000。

【0036】 本實施形態之樹脂組成物係介電特性優異且對基板之嵌埋性良好。特別是藉由包含作為(A)成分之具有乙烯基苄基及馬來醯亞胺基之至少任一者的熱硬化性樹脂，而可降低最低熔融黏度。亦即，認為由於作為上述(A)成分之熱硬化性樹脂的鍵結能高故反應緩慢進行，作為其結果，使最低熔融黏度降低。又，本發明之樹脂組成物在熱硬化後，成為具有優異介電特性、接著性、熱膨脹係數、耐熱信賴性者。又，由於作為(B)成分之具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架的化合物係數平均分子量為1000~10000，故可使流動性及熱膨脹係數成為適當值。

【0037】 又，本實施形態之樹脂組成物，除了上述(A)成分及(B)成分以外，亦可包含(C)熱塑性彈性體成分、(D)反應促進劑成分、(E)無機填料等之其他成分。以下，上述各成分有時適當地稱為(C)成分~(E)成分。當然，本實施形態之樹脂組成物亦可包含(C)成分以外之其他樹脂成分。

【0038】

[(A)成分]

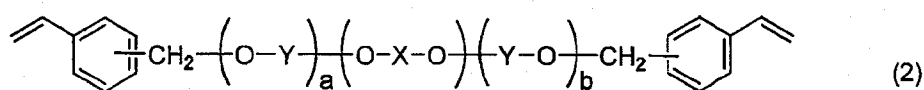
(A)成分係具有乙烯基苄基及馬來醯亞胺基之至少任一者的熱硬化性樹脂。藉由包含(A)成分，可降低最低熔融黏度。亦即，認為由於具有乙烯基苄基及馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂的鍵結能高，故反應緩慢進行，其結果最低熔融黏度降低。另一方面，例如具有甲基丙烯醯基之熱硬化性樹脂，推定由於鍵結能低故反應迅速進行，其結果最低熔融黏度上升。

【0039】(A)成分之具有乙烯基苄基的熱硬化性樹脂可舉例為例如於其末端具有乙烯基苄基之熱硬化性樹脂。作為此等熱硬化性樹脂可舉例為於末端具有乙烯基苄基且具有聚伸苯基骨架之熱硬化性樹脂。

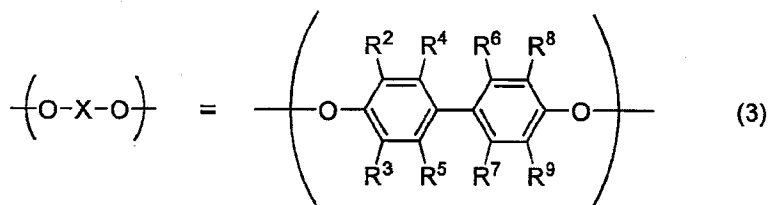
【0040】於末端具有乙烯基苄基且具有聚伸苯基骨架的熱硬化性樹脂可舉例為例如以下述通式(2)表示之構造的化合物。

【0041】

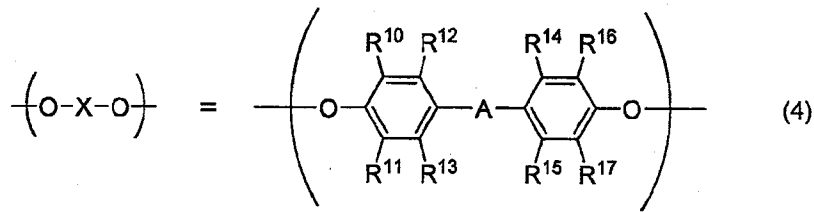
【化2】



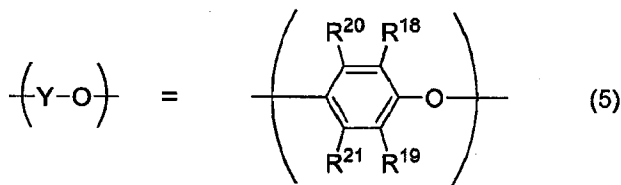
【化3】



【化4】



【化5】



【0042】上述通式(2)中，-(O-X-O)-係以上述構造式(3)或(4)表示。

【0043】構造式(3)中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^8 及 R^9 係碳數6以下之烷基或苯基，且可彼此相同亦可彼此不同。 R^5 、 R^6 及 R^7 係氫原子或碳數6以下之烷基或苯基，可彼此相同亦可彼此不同。

【0044】構造式(4)中， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 係氫原子、碳數6以下之烷基或苯基，且可彼此相同亦可彼此不同。-A-係碳數20以下之直鏈狀、分支狀或環狀之2價烴基。

【0045】且，通式(2)中，-(Y-O)-係以上述構造式(5)表示。-(Y-O)-中，1種構造或2種以上之構造係無規排列。構造式(5)中， R^{18} 及 R^{19} 係碳數6以下之烷基或苯基，可彼此相同亦可彼此不同。 R^{20} 及 R^{21} 為氫原子、碳數6以下之烷基或苯基，且可彼此相同亦可彼此不同。

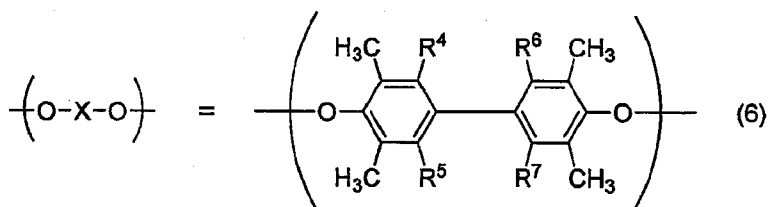
【0046】又，通式(2)中，a及b為0~100之整數。a及b之至少一者不為0。

【0047】作為構造式(4)中之-A-舉例為例如亞甲基、亞乙基、1-甲基亞乙基、1,1-亞丙基、1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)、1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)、亞環己基、苯基亞甲基、萘基亞甲基及1-伸苯基亞乙基等之2價有機基。但，構造式(4)中之-A-並不限定於此。

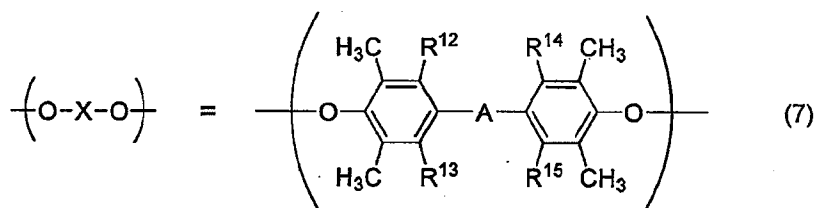
【0048】作為以通式(2)表示之化合物，較佳係R²、R³、R⁴、R⁸、R⁹、R¹⁸及R¹⁹係碳數3以下之烷基，且R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R²⁰及R²¹為氫原子或碳數3以下之烷基。特別是更佳為以構造式(3)或構造式(4)表示之-(O-X-O)-係以下述構造式(6)、構造式(7)或構造式(8)表示之化合物。且同樣地，特別是更佳為以構造式(5)表示之-(Y-O)-係以下述構造式(9)或構造式(10)表示的化合物，或以構造式(9)表示之化合物與以構造式(10)表示之化合物以無規排列成之構造。

【0049】

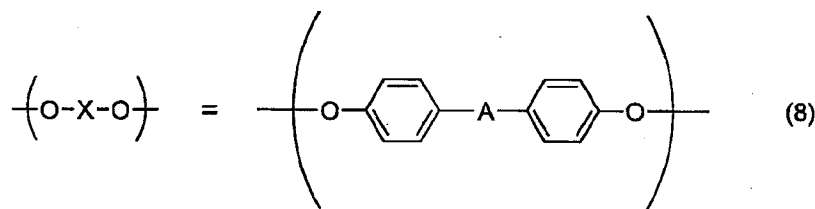
【化6】



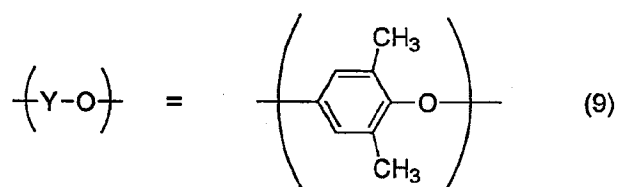
【化7】



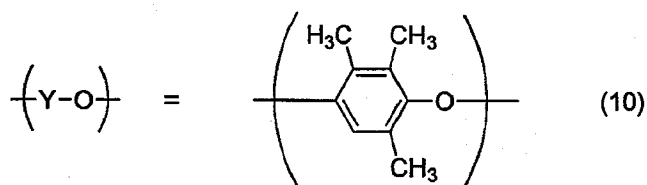
【化8】



【化9】



【化10】



【0050】以通式(2)表示之化合物的製造方法未特別限制。例如以通式(2)表示之化合物可藉由以下方法製造。首先，藉由使2官能酚化合物與1官能酚化合物進行氧化交聯，獲得2官能苯醚寡聚物。其次，將所得之2官能苯醚寡聚物的末端酚性羥基予以乙烯基苄基醚化。如此，可製造以通式(2)表示之化合物。

【0051】以通式(2)表示之化合物的數平均分子量較佳為1,000~3,000，更佳為1,000~2,500，特佳為1,000~2,000。藉由將以通式(2)表示之化合物的數平均分子量設

為上述數值範圍，可成為溶解性、低介電性、流動性、耐熱性更優異者。例如，數平均分子量若為1,000以上，則將樹脂組成物製成塗膜狀時，難以產生黏性。又，數平均分子量若為3,000以下，則可有效抑制對樹脂組成物中之溶劑的溶解性降低。又，藉由使用數平均分子量為上述數值範圍內之化合物作為(A)成分，而提高樹脂組成物之於高頻之電特性及硬化性。此處，上述數平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用利用標準聚苯乙烯作成之校準曲線的值。

【0052】(A)成分可單獨使用以通式(2)表示之化合物，亦可組合2種以上之以通式(2)表示的化合物而使用。

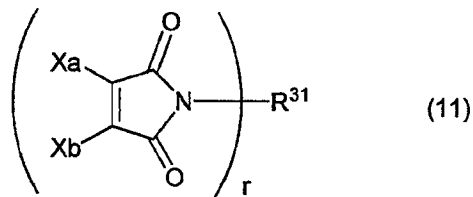
【0053】作為(A)成分之於末端具有乙烯基苄基之熱硬化性樹脂，舉例為三菱氣體化學公司製之商品名「OPE2St-2200」及「OPE2St-1200」。

【0054】又，(A)成分之具有馬來醯亞胺基之熱硬化性樹脂，可舉例為例如於其末端具有馬來醯亞胺基之熱硬化性樹脂。

【0055】作為(A)成分使用之於末端具有馬來醯亞胺基之熱硬化性樹脂可為例如於以下述通式(11)表示之分子中含有1個以上馬來醯亞胺基之化合物。可較佳地使用單馬來醯亞胺化合物或聚馬來醯亞胺化合物，係以下述通式(11)、(12)、(13)、(14)或(15)表示。

【0056】

【化11】

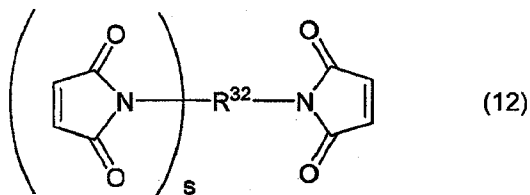


(但，上述通式(11)中， R^{31} 為 r 價的脂肪族性、脂環式、芳香族性、雜環式之任一者的一價或多價有機基。 Xa 及 Xb 為選自氫原子、鹵原子及脂肪族性有機基之相同或不同的一價原子或有機基。又 r 表示1以上之整數)。

【0057】上述通式(11)中， R^{31} 較佳為苯基、烷基苯基、二烷基苯基、烷氧基苯基、苄基、十二烷基、烷基、環烷基。且 Xa 及 Xb 較佳為氫原子。

【0058】

【化12】



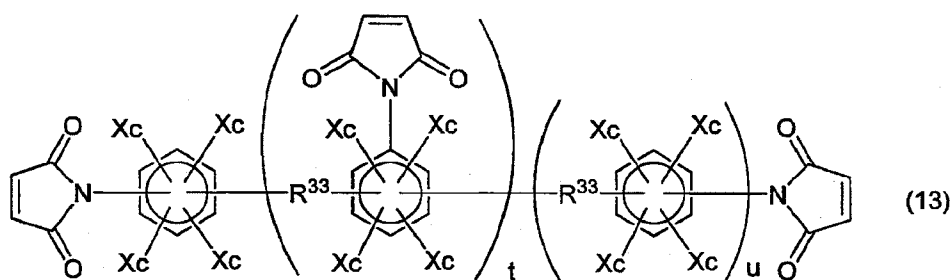
(但，上述通式(12)中， R^{32} 為脂肪族性、脂環式、芳香族性、雜環式之任一者的一價或二價有機基。且 s 為0或1)。

【0059】上述通式(12)中， s 為0， R^{32} 為一價基時，較佳為苯基、烷基苯基、二烷基苯基、烷氧基苯基、苄基、十二烷基、烷基、環烷基。且，上述通式(12)中， s 為1，

R^{32} 為二價基時，較佳為伸烷基、伸苳基、伸環己基-伸烷基-伸環己基。

【0060】

【化13】



(但，上述通式(13)中， R^{33} 為 $-C(Xc)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或連結的鍵，各可相同或可不同。 Xc 表示碳數1~4之烷基、 $-CF_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-NH_2$ 、鹵原子或氫原子，各可相同或可不同，又，上述通式(13)中，各苯環的取代位置係相互獨立。且 t 及 u 表示0或1~10之整數)。

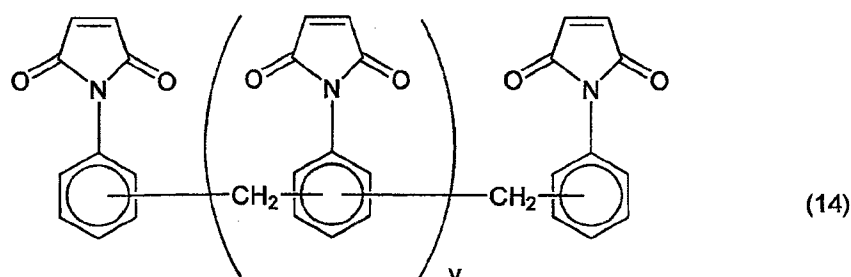
【0061】作為以通式(11)或(12)表示之單馬來醯亞胺化合物之具體例舉例為N-苯基馬來醯亞胺、N-(2-甲基苯基)馬來醯亞胺、N-(4-甲基苯基)馬來醯亞胺、N-(2,6-二甲基苯基)馬來醯亞胺、N-(2,6-二乙基苯基)馬來醯亞胺、N-(2-甲氧基苯基)馬來醯亞胺、N-苄基馬來醯亞胺、N-十二烷基馬來醯亞胺、N-異丙基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等。

【0062】作為以通式(13)或(12)表示之聚馬來醯亞胺化合物之具體例舉例為1,2-二馬來醯亞胺乙烷、1,3-二馬來醯亞胺丙烷、雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-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、2,7-二馬來醯亞胺萸、N,N'-(1,3-伸苯基)雙馬來醯亞胺、N,N'-(1,3-(4-甲基伸苯基))雙馬來醯亞胺、雙(4-馬來醯亞胺苯基)砒、雙(4-馬來醯亞胺苯基)亞砒、雙(4-馬來醯亞胺苯基)醚、1,3-雙(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯、1,3-雙(3-(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯氧基)苯、雙(4-馬來醯亞胺苯基)酮、2,2-雙(4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基)丙烷、雙(4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基)砒、雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]亞砒、4,4'-雙(3-馬來醯亞胺苯氧基)聯苯、1,3-雙(2-(3-馬來醯亞胺苯基)丙基)苯、1,3-雙(1-(4-(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯基)-1-丙基)苯、雙(馬來醯亞胺環己基)甲烷、2,2-雙[4-(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙(馬來醯亞胺苯基)噻吩、如下述通式(14)及(15)等之脂肪族性、脂環式、芳香族性及雜環式的聚馬來醯亞胺等(但，包含各異構物)。

【0063】

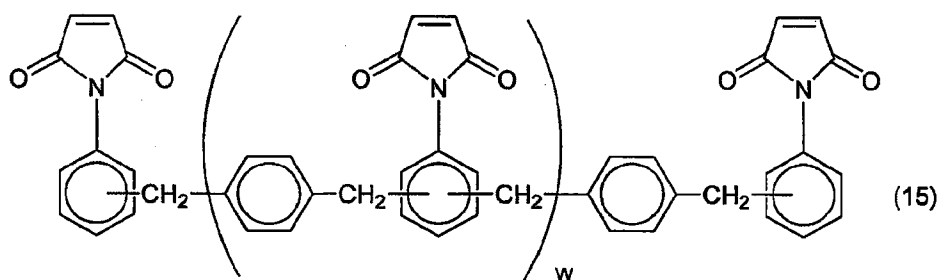
【化14】



(但，上述通式(14)中， v 係平均值，係0~10)。

【0064】

【化15】



(但，上述通式(15)中，w係平均值，係0~10)。

【0065】基於作為印刷配線板時之耐濕性、耐熱性、破壞強度、金屬箔剝離強度及低熱膨脹特性之觀點，較佳為芳香族性之聚馬來醯亞胺。其中，特別是使熱膨脹係數更低之方面，更佳為雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷，就更提高破壞強度及金屬箔剝離強度之方面，更佳為2,2-雙(4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基)丙烷。

【0066】又，就提高作為接著薄膜時之成形性之方面，較佳為緩慢硬化反應的單馬來醯亞胺。其中就成本之方面，更佳為N-苯基馬來醯亞胺。因此，上述馬來醯亞胺化合物可單獨使用，亦可組合兩種以上使用，或亦可將該等至少一種以上之馬來醯亞胺化合物與一種以上的交聯劑併用使用。

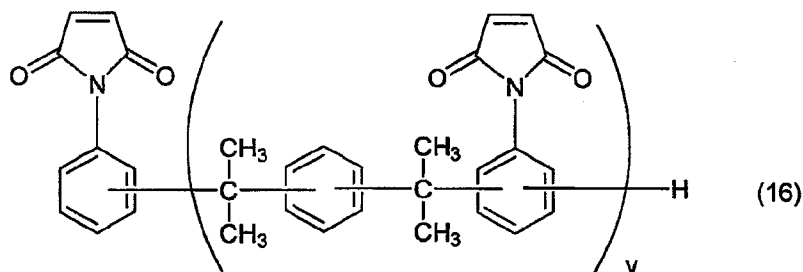
【0067】併用馬來醯亞胺化合物與其他交聯劑而使用時，(A)成分中之馬來醯亞胺化合物的比例較佳為50質量%以上，更佳為80質量%以上。但，相較於與其他交聯劑併用，單獨使用馬來醯亞胺化合物係更佳。

【0068】又，作為(A)成分之於末端具有馬來醯亞胺基之熱硬化性樹脂可為例如以下述通式(16)表示之馬來醯

亞胺化合物。

【0069】

【化16】



(但，上述通式(16)中， y 為重複數，且為 $1 < y < 5$)。

【0070】以通式(16)表示之馬來醯亞胺化合物中之經GPC分析(RI)之 N,N' -(伸苯基-二-(2,2-亞丙基)-二-對伸苯基)雙馬來醯亞胺的含量通常為90面積%以下，較佳為10~80面積%，更佳為20~80面積%，又更佳為30~70面積%之範圍。 N,N' -(伸苯基-二-(2,2-亞丙基)-二-對-伸苯基)雙馬來醯亞胺之含量若為90面積%以下，則由於結晶度降低，故溶劑溶解性提高。另一方面， N,N' -(伸苯基)-二-(2,2-亞丙基)-二-對-伸苯基)雙馬來醯亞胺的下限值亦可為0面積%，但若為10面積%以上，則可抑制反應性的降低。

【0071】以通式(16)表示之馬來醯亞胺化合物中 $y=1$ 之GPC分析(RI)之含量較佳為98面積%以下，更佳為20~98面積%，又更佳為30~90面積%，特佳為40~80面積%之範圍。 $y=1$ 之含量若為98面積%以下，則耐熱性良好。另一方面， $y=1$ 的下限值亦可為0面積%，但若為20面積%以上，則樹脂溶液的黏度降低，含浸性良好。

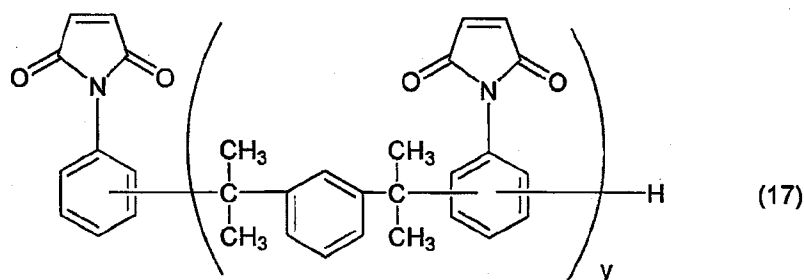
【0072】以通式(16)表示之馬來醯亞胺化合物之軟化

點較佳為 50~150℃，更佳為 80~120℃，又更佳為 90~110℃，特佳為 95~100℃。且於 150℃ 的熔融黏度為 0.05~100Pa·s，較佳為 0.1~40Pa·s。

【0073】以通式(16)表示之馬來醯亞胺化合物更佳為具有以下述通式(17)表示的構造。此係因為與通式(16)中丙基之取代位置相對於未鍵結馬來醯亞胺基之苯環為對位時相比，結晶性降低之故。

【0074】

【化17】



(但，上述通式(17)中， y 為重複數，係 $1 < y < 5$)。

【0075】迄今所說明之作為(A)成分之馬來醯亞胺化合物的數平均分子量較佳為 400~3,000，更佳為 700~2500。藉由將馬來醯亞胺化合物的數平均分子量設為上述數值範圍，而成為溶解性、低介電性、流動性、耐熱性更優異者。此處，上述馬來醯亞胺化合物之數平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用利用標準聚苯乙烯作成的校準曲線之值。

【0076】作為(A)成分之馬來醯亞胺化合物，可單獨使用迄今所說明之馬來醯亞胺化合物，亦可組合2種以上的化合物使用。

【0077】作為(A)成分之具有馬來醯亞胺基的熱硬化性樹脂舉例為例如KI化成公司製之馬來醯亞胺樹脂(商品名「BMI70」)及日本化藥公司製之馬來醯亞胺樹脂(商品名「MIR-5000-60T」)。

【0078】

[(B)成分]

(B)成分係具有含1,2乙烯基之丁二烯骨架的化合物。藉由含有(B)成分，可提高接著性。特別是具有1,2乙烯基之含丁二烯樹脂因成為與苯乙烯之共聚物或嵌段共聚物之構造，而可實現更優異之接著性。又，作為(B)成分之具有含1,2乙烯基之丁二烯骨架的化合物，其數平均分子量為1000~10000。藉由設為此數平均分子量，可使流動性及熱膨脹係數良好。此處，作為(B)成分的化合物之數平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用標準聚苯乙烯作成之校準曲線的值。

【0079】作為(B)成分之化合物可舉例為例如以下之(B1)成分、(B2)成分、(B3)成分。

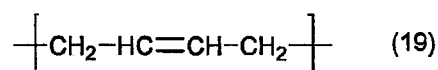
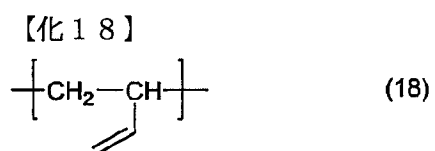
【0080】所謂(B1)成分係具有1,2乙烯基之丁二烯共聚物。例如，藉由使用此種(B1)成分，可減少單體的使用量，例如即使不使用單體亦可獲得合適的硬化體。另一方面，具有1,2乙烯基之丁二烯共聚物由於不具有苯乙烯骨架，故有密著性(特別是粗化面(M面)的剝離強度)變弱之傾向。此等丁二烯共聚物只要具有1,2乙烯基，且其數平均分子量為1000~10000，則未特別限制。

【0081】作為(B1)成分，舉例為日本曹達公司製之1,2-聚丁二烯均聚物(商品名「B-3000」、「B-1000」)或經部分氫化之商品名「BI-3015」。

【0082】(B2)成分係具有1,2乙炔基構造之苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。例如，藉由使用此種(B2)成分，可提高剝離強度且降低熱膨脹係數。

【0083】(B2)成分係包含丁二烯嵌段與苯乙烯嵌段之嵌段共聚物。苯乙烯嵌段係苯乙烯聚合成之嵌段，丁二烯嵌段係丁二烯聚合成之嵌段。此種苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物只要具有1,2乙炔基，且其數平均分子量為1000~10000，則未特別限制。丁二烯嵌段可僅以下述式(18)表示之1,2鍵構造或由以式(18)表示的1,2鍵構造與以式(19)表示之1,4鍵構造所成。

【0084】



【0085】(B2)成分之具有1,2乙炔基構造之苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物中所含之以式(18)表示的1,2鍵構造與以式(19)表示的1,4鍵構造之莫耳比較佳為80：20~100：0。

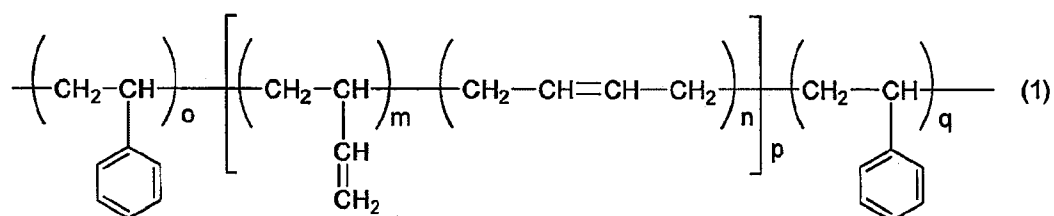
【0086】(B2)成分中之苯乙烯嵌段與丁二烯嵌段之重量比未特別限制，可舉例為10：90~80：20、10：90~70：30、10：90~60：40、10：90~50：50、20：80~80：20、

30 : 70~80 : 20、40 : 60~80 : 20等。該等中，較佳為10 : 90~80 : 20、10 : 90~70 : 30、10 : 90~60 : 40、10 : 90~50 : 50，更佳為10 : 90~50 : 50。

【0087】(B2)成分較佳為以下述構造式(1)表示之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氫化物。

【0088】

【化19】



(但，上述構造式(1)中，m、o、p、q各獨立為正整數，n為0或正整數，且滿足o : p : q=1~20 : 60~98 : 1~20之關係，且滿足m : n=100 : 0~80 : 20之關係)。

【0089】藉由使用如以上述構造式(1)表示之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物作為(B)成分，可提高剝離強度且可減低熱膨脹係數。

【0090】(B2)成分之製造方法未特別限制，但例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物可藉由日本特開平6-192502號公報、日本特表2000-514122號公報、日本特開2007-302901號公報等記載之方法或依據其之方法製造。

【0091】作為(B2)成分可舉例為日本曹達公司製之商品名「1,2-SBS-L42」及「1,2-H-SBS-L」。

【0092】(B3)成分係具有1,2乙烯基之苯乙烯-丁二烯

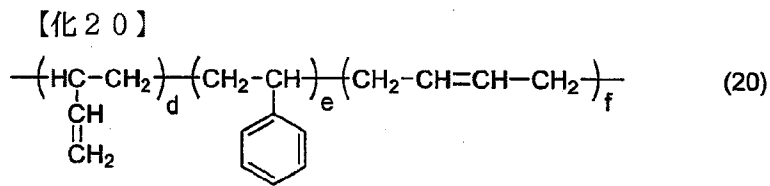
共聚物。此種苯乙烯-丁二烯共聚物只要具有1,2-乙炔基，且其數平均分子量為1000~10000，則未特別限制。此種苯乙烯-丁二烯共聚物為疏水性，極性基極少。因此，藉由添加於樹脂組成物中，可使低介電特性良好。此外，因分子量比較小，為疏水骨架，不僅於甲苯等之非極性有機溶劑中顯示高溶解性，且於甲基乙基酮等之極性有機溶劑中亦顯示高溶解性。因此，作成樹脂組成物時，容易溶解於各種溶劑中，於溶解於溶劑中作成樹脂清漆時，具有清漆安定性優異之優點。另一方面，由於(B3)成分不為嵌段共聚物，而是無規共聚物，故有密著性(光澤面(S面)的剝離強度)較弱之傾向。亦即，推測若苯基未排列，則很難展現平面之強度。

【0093】又，藉由苯乙烯-丁二烯共聚物為液狀，亦有提高樹脂組成物之柔軟性，提高作成半硬化狀態時之樹脂組成物的處理性(掉粉等)之優點。

【0094】(B3)成分特佳為於分子中具有交聯性之1,2-乙炔基的苯乙烯-丁二烯共聚物，藉此與在主鏈中具有較多1,4-鍵的一般苯乙烯-丁二烯聚合物相比，更具有反應性。且，由於數平均分子量為10000以下而較低，故認為苯乙烯-丁二烯共聚物中1,2-乙炔基之反應性亦較高。由此，認為有助於硬化反應，且樹脂不會滲出而在成形後之外觀優異。

【0095】更具體而言，作為(B3)成分可舉例為具有以下述式(20)表示之構造的苯乙烯-丁二烯共聚物等。

【 0096】

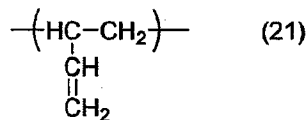


【 0097】 上述式 (20) 係苯乙烯-丁二烯共聚物之一例，但上述式 (20) 中，分別係 d 表示 1,2-乙炔基，e 表示苯乙炔基，f 表示 1,4-鍵。

【 0098】 作為具有 1,2-乙炔基之構造單位舉例為例如下述式 (21) 之構造單位等。且作為具有 1,4-鍵之構造單位舉例為例如下述式 (22) 之構造單位等。進而，作為苯乙炔基舉例為例如下述式 (23) 的構造單位等。

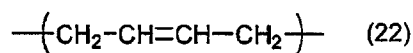
【 0099】

【化 2 1】



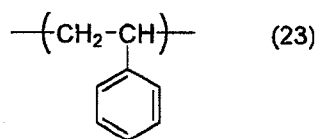
【 0100】

【化 2 2】



【 0101】

【化 2 3】



【 0102】 作為具有 1,2-乙炔基之苯乙烯-丁二烯共聚

物，較佳為具有式(21)之構造單位的重複構造與式(23)之構造單位的重複構造者。進而，亦可包含式(22)之構造單位的重複構造。

【0103】(B3)成分之苯乙烯-丁二烯共聚物中，其分子中之苯乙烯含量較佳為50質量%以下，丁二烯含量為50質量%以上，進而更佳為苯乙烯含量為20~50質量%，丁二烯含量為50~80質量%。亦即，以上述式(20)表示之d、e、f之關係較佳分別為：

$$e / (d + e + f) = 20 \sim 50 \%$$

$$(d + f) / (d + e + f) = 50 \sim 80 \%$$

認為藉由使苯乙烯含量為上述範圍內，可獲得高Tg、密著性等均衡良好之優異樹脂組成物。且，認為藉由使丁二烯含量為上述範圍內，可確實減低樹脂組成物的彈性模數，且作成積層板時可減低面方向的熱膨脹係數。若可減低面方向之熱膨脹係數，則可減低封裝基板等中之基板翹曲。苯乙烯-丁二烯共聚物中的苯乙烯及丁二烯含量例如可藉由核磁共振分光法(NMR)測定。

【0104】作為(B3)成分之苯乙烯-丁二烯共聚物舉例為例如CRAY VALLEY公司製之商品名「Ricon181」及「Ricon100」。

【0105】作為(B)成分的化合物較佳為具有苯乙烯骨架之化合物，例如，於迄今說明之(B1)成分、(B2)成分及(B3)成分中，基於熱膨脹係數、密著強度、耐熱信賴性之觀點，更佳為(B2)成分之具有1,2-乙炔基構造的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

【0106】(B)成分之數平均分子量若為1000~10000，則未特別限制，但例如較佳為1000~8000，更佳為1000~5000，特佳為3500~5000。又在測定由樹脂組成物所成的薄膜的數平均分子量時，只要例如將該薄膜溶解於溶劑中，且測定溶解在溶劑中的成分中的數平均分子量即可。

【0107】此外，作為(B)成分之化合物較佳其丁二烯骨架中1,2乙炔基構造為5~95質量%，更佳為10~95質量%，特佳為20~95質量%。藉由將丁二烯骨架中之1,2乙炔基構造設為上述數值範圍，就降低最低熔融黏度之面具有優點。例如，作為此種化合物可舉例包含5~95質量%之1,2乙炔基構造的丁二烯樹脂。1,2乙炔基構造之含量比可藉由FT-IR、NMR等測定。

【0108】(B)成分之含量，相對於(A)成分100質量份，較佳為10~200質量份。藉由如此構成，因與(A)成分之反應，在耐熱性、耐藥品性方面具有優點。又，雖未特別限制，但(B)成分之含量，相對於(A)成分100質量份，更佳為15~190質量份，又更佳為20~100質量份。

【0109】

[(C)成分]

(C)成分為熱塑性彈性體成分。作為熱塑性彈性體成分較佳為例如苯乙烯系熱塑性彈性體或氫化苯乙烯系熱塑性彈性體。此處，所謂氫化苯乙烯系熱塑性彈性體係經氫化之苯乙烯系熱塑性彈性體，作為氫化苯乙烯系熱塑性彈

性體舉例為例如苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(部分氫化，SBBS)、及苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(完全氫化，SEBS)。藉由使用氫化苯乙烯系熱塑性彈性體，可提高介電特性。又，(C)成分為苯乙烯系熱塑性彈性體時，(C)成分之苯乙烯比率較佳為10~50%，更佳為15~40%，又更佳為20~35%。藉由將(C)成分之苯乙烯比率設為上述數值範圍，而成膜性及作業性優異。

【0110】(C)成分之熱塑性彈性體成分未特別限制，但較佳為苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)。藉由將(C)成分設為苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)，可成為耐熱性及薄膜性優異者。

【0111】(C)成分之熱塑性彈性體成分的數平均分子量未特別限制，但較佳為例如10,000~1,000,000，更佳為20,000~500,000，又更佳為20,000~200,000。又，(C)成分係具有含1,2乙烯基之丁二烯骨架的化合物時，(C)成分之數平均分子量為超過10,000。

【0112】關於(C)成分之含量未特別限制，但例如相對於(A)成分與(B)成分之合計100質量份，(C)成分較佳為10~150質量份，更佳為15~100質量份。藉由使(C)成分之含量在該範圍內，因含有(C)成分所得之效果的耐熱性及薄膜性更加優異。

【0113】

[(D)成分]

(D)成分係反應促進劑成分。作為(D)成分之反應促進

劑成分係用以促進(A)成分及(B)成分之反應的添加劑。藉由包含此(D)成分，使反應開始溫度偏移至低溫側，併促進樹脂組成物之硬化。

【0114】(D)成分之反應促進劑成分只要為可促進(A)成分及(B)成分的反應者即可，可使用以往已知的反應促進劑成分。例如，作為反應促進劑成分可舉例為有機過氧化物、無機過氧化物、偶氮系化合物。作為(D)成分之反應促進劑成分，較佳為有機過氧化物。

【0115】作為有機過氧化物，可使用過氧化苯甲醯、過氧化異丁醯、過氧化異壬醯、過氧化癸醯、過氧化月桂醯、過氧化對氯苯甲醯、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯基)等之二醯基過氧化物類；2,2-二(4,4-二(二-第三丁基過氧基)環己基)丙烷等之過氧縮醛類；過氧二碳酸異丙酯、過氧二碳酸二-第二丁酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧二碳酸二-1-甲基庚酯、過氧二碳酸二-3-甲氧基丁酯、過氧二碳酸二環己酯等之過氧二碳酸酯類；過苯甲酸第三丁酯、過氧乙酸第三丁酯、過氧-2-乙基己酸第三丁酯、過氧異丁酸第三丁酯、過氧特戊酸第三丁酯、二過氧己二酸第三丁酯、過氧苯甲酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯過氧基)己烷等之過氧酯類；甲基乙基酮過氧化物、環己酮過氧化物等之酮過氧化物類；二-第三丁基過氧化物、二戊基過氧化物、第三丁基戊基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己炔-3、1,1-二(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲

基環己烷、二第三己基過氧化物、二(2-第三丁基過氧基異丙基)苯等之二烷基過氧化物類；異丙苯羥基過氧化物、第三丁基過氧化氫、對-異丙苯過氧化氫等之過氧化氫類等。所使用之有機過氧化物未特別限制，但由於在使樹脂組成物硬化時，大多需要在60~80℃左右的乾燥步驟，故較佳使用10小時半衰期溫度為100~140℃者。進而，10小時半衰期溫度更佳為110~130℃。

【0116】作為(D)成分之有機過氧化物，可舉例為日本油脂公司製之有機過氧化物，商品名「PERCUMYL D」及商品名「PERBUTYL C」等。(D)成分可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0117】且，含有(D)成分時，(D)成分之含量，相對於組成物中之樹脂成分100質量份，較佳為0.1~5.0質量份，更佳為0.5~3.0質量份。藉由如此構成，可良好地提高耐熱性及接著性。

【0118】

[(E)成分]

(E)成分為無機填料。無機填料被要求為絕緣性及低熱膨脹係數。作為無機填料，可使用一般無機填料。

例如，作為無機填料可舉例為氧化矽、氧化鋁、氮化鋁、碳酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂、碳酸鎂、硫酸鋇、碳酸鋇、硫酸石灰、氫氧化鋁、矽酸鈣、鈦酸鉀、氧化鈦、氧化鋅、碳化矽、氮化矽、氮化硼等。無機填料可單獨使用，亦可併用2種以上。特別是基於絕緣性之觀點，較佳

為氧化矽填料、氧化鋁填料。且，基於介電特性及熱膨脹係數之觀點，較佳為氧化矽填料。無機填料亦可經具有選自丙烯酸基、甲基丙烯酸基、苯乙烯基、胺基、環氧基、乙烯基之1種以上的官能基的矽烷偶合劑予以表面處理。例如無機填料較佳為以胺基矽烷系偶合劑、脲基矽烷系偶合劑、環氧矽烷系偶合劑、巰基矽烷系偶合劑、矽烷系偶合劑、乙烯基矽烷系偶合劑、苯乙烯基矽烷系偶合劑、丙烯酸酯矽烷系偶合劑、異氰酸酯矽烷系偶合劑、硫醚矽烷系偶合劑、有機矽氮烷化合物、鈦酸酯系偶合劑等之表面處理劑進行表面處理，而提高其耐熱性、耐濕性、分散性者。該等可使用1種或組合2種以上使用。更佳經表面處理之氧化矽填料中，較佳使用以乙烯基矽烷系偶合劑予以表面處理之氧化矽填料。藉由使用以乙烯基矽烷系偶合劑表面處理之氧化矽填料，可使熱膨脹係數良好。

【0119】無機填料之形狀未特別限制，可舉例為球狀、鱗片狀、針狀、不定形等。基於流動性之方面，較佳為球狀。平均粒徑較佳為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ 。藉由無機填料之平均粒徑在該範圍內，使對於微細構造間之嵌埋性優異。平均粒徑係藉由雷射繞射/散射法測定之體積基準的粒度分佈中之累計值50%的粒徑。平均粒徑可藉由例如雷射散射繞射粒度分佈測定裝置：LS13320 (Beckman Coulter公司製，濕式)測定。

【0120】樹脂組成物中含有(E)成分時，在樹脂組成物中之不揮發成分100質量%中，較佳含有50質量%以上的

(E)成分，更佳含有50~90質量%，又更佳為50~85質量%。又，(E)成分之含量以相對於(A)成分與(B)成分之合計量的比率規定時，相對於(A)成分與(B)成分之合計100質量份，較佳包含200質量份以上之(E)成分，更佳包含200~900質量份，又更佳包含400~900質量份。藉由如此構成，可使熱膨脹係數良好。

【0121】

[其他成分]

本實施形態之樹脂組成物亦可進而包含迄今說明之(A)成分~(E)成分以外的成分。例如，作為其他成分可舉例為溶劑、矽烷偶合劑、難燃劑、顏料等之各種添加劑等。又，(A)成分~(C)成分以外，亦可進而含有其他化合物(例如，其他樹脂成分)。作為其他樹脂成分，例如基於使對基板之嵌埋性更良好之觀點，舉例為異氰尿酸(二烯基化異氰尿酸衍生物)，作為市售品舉例為四國化成工業公司製之商品名「L-DAIC」。

【0122】

[樹脂組成物之特性]

本實施形態之樹脂組成物較佳具有例如以下所示之特性。樹脂組成物之最低熔融黏度較佳未達40,000Pa·s。藉由如此構成，成為對基板之嵌埋性極為良好。

【0123】樹脂組成物不含無機填料作為(E)成分時，樹脂組成物之最低熔融黏度更佳為10Pa·s以上且未達40,000Pa·s，又更佳為100Pa·s以上且未達30,000 Pa·s，特

佳為 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $10,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。又，即使樹脂組成物中之不揮發性成分 100 質量 % 中之 (E) 成分含有比例未達 50 質量 % 之情況，樹脂組成物之最低熔融黏度亦與上述情況同樣，更佳為 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $40,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，又更佳為 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $30,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【0124】另一方面，樹脂組成物中之不揮發性成分 100 質量 % 中之 (E) 成分含有比例為 50 質量 % 以上之情況，樹脂組成物之最低熔融黏度更佳為 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $40,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，又更佳為 $1,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $40,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，特佳為 $5,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且未達 $30,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【0125】樹脂組成物之最低熔融溫度較佳未達 200°C ，更佳為 80°C 以上且未達 200°C ，又更佳為 100°C 以上且未達 180°C 。

【0126】樹脂組成物之最低熔融黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) 及最低熔融溫度 ($^\circ\text{C}$) 可藉由以下方法測定。首先，將含有樹脂組成物之溶解液以刮刀方式塗佈於經剝離處理之 PET 薄膜上。隨後，將 PET 薄膜上之溶解液在溫度 80°C 乾燥 2 分鐘，在 100°C 連續乾燥 2 分鐘，在 130°C 乾燥 2 分鐘進行連續乾燥，製作厚度 $50\mu\text{m}$ 的樹脂薄膜。如此製作之樹脂薄膜以成為厚度 $300\mu\text{m}$ 之方式予以積層，利用流變儀測定熔融黏度。讀取此時之最低熔融黏度、最低熔融溫度，將讀取的值設為樹脂組成物之最低熔融黏度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) 及最低熔融溫度 ($^\circ\text{C}$)。測定條件係使用直徑 5mm 的平行板，以荷重 50gf ，應變 1%，頻率為 10Hz ，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 於 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 進行測定。

塗佈於PET薄膜上之溶解液(包含樹脂組成物之溶解液)可將構成樹脂組成物的各成分溶解於作為溶劑的甲苯中而調製。此時，於樹脂組成物不含作為(E)成分之無機填料時，以使溶解液中之固形分濃度為30質量%之方式調製溶解液。另一方面，於樹脂組成物含有作為(E)成分之無機填料時，以使溶解液中之固形分濃度為60質量%之方式溶解、分散各成分，調製溶解液。

【0127】

[樹脂組成物之製造方法]

本實施形態之樹脂組成物可藉由慣用方法製造。本實施形態之樹脂組成物可使用例如搗潰機、罐磨機、三輥磨機、旋轉式混合機、雙軸混合機等將迄今說明之各成分混合而製造。

【0128】

[樹脂組成物之用途]

本實施形態之樹脂組成物可較佳地使用作為電子零件中使用的接著劑或接著薄膜用的樹脂組成物。又，本實施形態之樹脂組成物亦可較佳地使用作為多層配線基板用之層間接著用黏合薄片或層間接著劑。特別是，本實施形態之樹脂組成物可較佳地使用作為層間絕緣用的接著薄膜。本實施形態之樹脂組成物用於電子零件的各種用途時，關於成為接著對象的電子零件未特別限制，可舉例為陶瓷基板或有機基板等之各種印刷配線基板、半導體晶片、半導體裝置等。且，本實施形態之樹脂組成物亦可較佳地使用

作為 FO-WLP(扇出晶圓等級封裝)之再配線層中之介電體層。

【0129】使用本實施形態之樹脂組成物之層間絕緣用之接著薄膜或層間接著劑等，在構成電子零件等的積層基板或半導體裝置中，係作為樹脂組成物之硬化物而包含。因此，在構成電子零件等之積層基板或半導體裝置中，較佳包含本實施形態之樹脂組成物的硬化物。

【0130】又，本實施形態之樹脂組成物亦可使用作為使用樹脂組成物的硬化物之預浸體，或具有樹脂組成物之硬化物的專用於高頻之電子零件。

[實施例]

【0131】以下，藉由實施例更具體說明本發明，但本發明不受該等實施例之任何限定。以下實施例中，除非另有說明，否則份、%表示質量份、質量%。

【0132】

(實施例1~17、比較例1~7)

[樣品製作]

將各成分以成為下述表1~4所示之調配比例(質量份)之方式計量調配後，將該等溶解於作為溶劑之甲苯中，調製包含實施例1~17及比較例1~7之樹脂組成物的溶解液。又溶解液中，樹脂組成物不含作為(E)成分之無機填料時，以使溶解液中之固形分濃度成為30質量%之方式調製溶解液。另一方面，樹脂組成物含有作為(E)成分之無機

填料時，以使溶解液中之固形分濃度成為60質量%之方式溶解、分散各成分，調製溶解液。

【0133】 包含實施例1~17及比較例1~7之樹脂組成物的溶解液之調製中使用的原料如以下。

【0134】

[(A)成分]

A1(1)：三菱氣體化學公司製，商品名「OPE2St-2200」，數平均分子量(Mn)=2200，於末端具有乙烯基苄基之改質聚苯醚樹脂。

A1(2)：三菱氣體化學公司製，商品名「OPE2St-1200」，數平均分子量(Mn)=1200，於末端具有乙烯基苄基之改質聚苯醚樹脂。

A2(1)：K.I.化成公司製，商品名「BMI70」，馬來醯亞胺樹脂。

A2(2)：日本化藥公司製，商品名「MIR-5000-60T」，馬來醯亞胺樹脂(固形分60%，甲苯溶解品)。

【0135】

[(A')成分]

A1'：SABIC公司製，商品名「SA-9000」，數平均分子量(Mn)=1700，於末端具有甲基丙烯酸基之改質聚苯醚樹脂。

【0136】

[(B)成分]

B1(1)：日本曹達公司製，商品名「B-1000」，數平

均分子量(Mn)=1200，丁二烯樹脂(1,2乙烯基構造85%)。

B1(2)：日本曹達公司製，商品名「B-3000」，數平均分子量(Mn)=3200，丁二烯樹脂(1,2乙烯基構造92%)。

B1(3)：日本曹達公司製，商品名「BI-3015」，數平均分子量(Mn)=3200，丁二烯樹脂(1,2乙烯基構造7%)。

B2(1)：日本曹達公司製，商品名「1,2-SBS-L42」，數平均分子量(Mn)=4300，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(苯乙烯20%，1,2乙烯基構造90%)。

B2(2)：日本曹達公司製，商品名「1,2-H-SBS-L」，數平均分子量(Mn)=4300，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(苯乙烯20%，1,2乙烯基構造30%)。

B3：CRAY VALLEY公司製，商品名「Ricon100」，數平均分子量(Mn)=4500，苯乙烯-丁二烯共聚物(1,2乙烯基構造70%)。

【0137】

[其他樹脂成分]

四國化成工業公司製，商品名「L-DAIC」，異氰尿酸(二烯丙基化異氰尿酸衍生物)。

【0138】

[(C)成分]

C1：CLAYTON聚合物公司製，商品名「G1652」，數平均分子量(Mn)：54,000，熱塑性彈性體(SEBS：苯乙烯30%)。

C2：旭化成公司製，商品名「P1500」，數平均分子

量(Mn)：49,000，熱塑性彈性體(SBBS：苯乙烯30%)。

C3：ENEOS Materials公司製，商品名「TR2003」，數平均分子量(Mn)：100,000，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(苯乙烯43%)。

【0139】

[(D)成分]

D1：日本油脂公司製，商品名「PERCUMYL D」，有機過氧化物。

【0140】

[(E)成分]

E1：ADMATEX公司製，商品名「20SV-C9」，氧化矽填料(平均粒徑2 μm ，乙烯基矽烷表面處理)。

E2：ADMATEX公司製，商品名「SC4050SX」，氧化矽填料(平均粒徑1 μm ，胺基矽烷表面處理)。

E3：ADMATEX公司製，商品名「FB-3SDXHOL2」，氧化矽填料(平均粒徑3 μm ，乙烯基矽烷表面處理)。

【0141】於表1~表4之「樹脂成分合計(A+B+C+其他樹脂)」欄中，顯示用於調製樹脂組成物之原料中的(A)成分、(B)成分、(C)成分及其他樹脂成分的合計量(質量份)。表2~表3中之「相對於(A+B)合計100質量份之填料量(質量份)」欄中，顯示用於調製樹脂組成物之(E)成分相對於(A)成分及(B)成分之合計100質量份的比率(質量份)。

【0142】針對如上所得之包含實施例1~17及比較例1~7之樹脂組成物的溶解液，藉以下所示之方法進行「最

低熔融黏度(Pa·s)」及「最低熔融溫度(°C)」之測定。結果示於表1~表4。

【0143】且針對包含實施例6~17及比較例3~7之樹脂組成物的溶解液，藉以下所示之方法進行「銅箔剝離強度M(N/cm)」及「銅箔剝離強度S(N/cm)」之測定。結果示於表2~表4。

【0144】針對包含實施例6~8之樹脂組成物的溶解液，作為「耐熱信賴性」之評價，藉以下所示之方法進行「介電常數(ϵ)」及「介電損耗因數($\tan\delta$)」之評價及測定。結果示於表4。

【0145】

[樹脂薄膜之製作]

首先，使用刮刀方式將包含樹脂組成物的溶解液塗佈於經剝離處理之PET薄膜上。隨後，將PET薄膜上之溶解液在溫度80~130°C乾燥，製作厚度50~100 μ m的樹脂薄膜。

【0146】

[最低熔融黏度(Pa·s)、最低熔融溫度(°C)]

將所製作之樹脂薄膜積層為300 μ m厚度，利用流變儀測定熔融黏度。讀取此時之最低熔融黏度、最低熔融溫度，讀取之值設為樹脂組成物之最低熔融黏度(Pa·s)及最低熔融溫度(°C)。測定條件係使用直徑5mm的平行板，於荷重50gf，應變1%，頻率10Hz，以5°C/min於50~200°C進行測定。

【 0147】

[銅箔剝離強度 $M(N/cm)$]

將所製作之樹脂薄膜夾在厚度 $18\mu m$ 的銅箔粗化面之間，以 $200^{\circ}C$ 、60分鐘、壓力 $1MPa$ 下硬化，製作雙面貼銅板。將製作之雙面貼銅板切割出 $1cm$ 寬，測定將一面的銅箔沿 180 度方向剝下時的強度。測定條件為拉伸速度 $50mm/min$ 。

【 0148】

[銅箔剝離強度 $S(N/cm)$]

將所製作之樹脂薄膜夾在厚度 $18\mu m$ 的銅箔光澤面之間，以 $200^{\circ}C$ 、60分鐘、壓力 $1MPa$ 下硬化，製作雙面貼銅板。將製作之雙面貼銅板切割出 $1cm$ 寬，測定將一面的銅箔沿 180 度方向剝下時的強度。測定條件為拉伸速度 $50mm/min$ 。

【 0149】

[耐熱信賴性]

將所製作之樹脂薄膜在 $200^{\circ}C$ 、60分鐘、壓力 $1MPa$ 下硬化，製作耐熱信賴性之評價用樣品。以介電體共振器法 (SPDR法) 測定所製作之試料的介電常數 (ϵ) 及介電損耗因數 ($\tan\delta$)。如上述於試驗片製作後測定之各值設為耐熱試驗前之初期值。結果示於表 4 的「初期值」欄中。其次將試料放入經加熱至 $125^{\circ}C$ 的烘箱中 24 小時，然後將試料自烘箱取出冷卻至室溫。對於冷卻至室溫的試料，與上述方法同樣測定介電常數 (ϵ) 及介電損耗因數 ($\tan\delta$)。將如此測

定之值設為耐熱試驗後之測定值，並示於表4的「125°C × 24h後」之欄中。又，針對耐熱試驗前後測定之介電常數(ϵ)及介電損耗因數($\tan\delta$)之值，求出自耐熱試驗後之測定值減去初期值所得之值，作為「相對於初期值之變化量」。此外，求出將「相對於初期值之變化量」除以初期值所得之值的百分比，作為「相對於初期值之變化量(%)」。各結果示於表4。利用介電體共振器法之測定，係將測定頻率設為20GHz。

【0150】 又，關於實施例6~17及比較例3~7中的一部分例，藉以下方法進行「熱膨脹係數(ppm/K)」、「熱膨脹係數(厚)(ppm/K)」及「耐焊熱」之評價及測定。且，關於實施例6~16及比較例3~7，進行上述之耐熱信賴性中之介電常數(ϵ)及介電損耗因數($\tan\delta$)之初期值之測定。此外，關於實施例9~16及比較例3~7，將利用介電體共振器法之測定頻率變更為10GHz，並進行上述耐熱信賴性中之介電常數(ϵ)及介電損耗因數($\tan\delta$)之初期值之測定。

【0151】

[熱膨脹係數(ppm/K)]

將所製作之樹脂薄膜積層為厚度100 μm ，在溫度200°C、60分鐘、壓力1MPa下硬化，製作用於測定熱膨脹係數之試料。針對所製作之試料進行利用TMA(熱機械分析裝置)之拉伸法的測定，將90~100°C之平均熱膨脹係數設為讀取值(即熱膨脹係數之測定值)。測定條件係於拉伸荷重2gf、20°C/min燒至230°C後，暫時回到室溫，隨後以5

°C/min 升至 230°C 進行測定。測定之熱膨脹係數係平面方向(即 XY 方向)之熱膨脹係數。

【0152】

[熱膨脹係數(厚)(ppm/K)]

將所製作之樹脂薄膜積層為厚度約 2mm，在溫度 200°C、60 分鐘、壓力 1MPa 下硬化，製作用於測定熱膨脹係數(厚)之試料。針對所製作之試料進行利用 TMA(熱機械分析裝置)之壓縮法的測定，將 90~100°C 之平均熱膨脹係數設為讀取值(即熱膨脹係數(厚)之測定值)。測定條件係於拉伸荷重 1gf、20°C/min 燒至 250°C 後，暫時回到室溫，隨後以 5°C/min 升至 250°C 進行測定。熱膨脹係數係厚度方向(即 Z 方向)之熱膨脹係數。

【0153】

[焊料耐熱]

將銅箔貼於所製作之接著薄膜之兩面後，切出成 2cm×2cm 之正方形製作試驗片。將製作之試驗片在加熱至 260、270、280、290、300°C 之焊料浴中漂浮 1 分鐘，目視確認其外觀。將外觀未見到變化之焊料浴的溫度(最高溫度)設為焊料耐熱之評價值。

【0154】

【表 1】

	比較例1	比較例2	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
(A)成分	A 1 (1)	-	-	-	-	-	-
	A 1 (2)	-	-	33.3	33.3	-	33.3
	A 1'	35.4	33.3	-	-	-	-
	A 2 (1)	-	-	8.3	-	-	-
	A 2 (2)	-	-	-	-	33.3	-
	B 1 (1)	-	-	-	8.3	-	-
	B 1 (2)	-	-	-	-	-	-
	B 1 (3)	22.9	-	-	-	-	-
	B 2 (1)	-	25.0	16.7	16.7	16.7	25.0
(B)成分	B 2 (2)	-	-	-	-	-	-
	B 3	-	-	-	-	-	-
	其他樹脂 成分	-	-	-	-	8.3	-
(C)成分	C 1	-	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7
	C 2	41.7	-	-	-	-	-
	C 3	-	-	-	-	-	-
	D 1	0.83	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
樹脂成分合計(A+B+C+其他樹脂)	100	100	100	100	100	100	100
最低熔融黏度	無法測定	6039	1629	1765	1765	2415	1601
最低熔融溫度	無法測定	142	124	128	128	138	127

【 0155】

【表 2】

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	實施例9	實施例10
(A)成分	A 1 (1)	-	-	-	35.0	-	-
	A 1 (2)	-	-	-	-	48.0	48.0
	A 1'	35.4	35.4	35.4	35.4	-	-
	A 2 (1)	-	-	-	-	-	-
	A 2 (2)	-	-	-	-	-	-
	B 1 (1)	-	-	-	-	-	20.0
(B)成分	B 1 (2)	-	-	-	-	-	20.0
	B 1 (3)	-	-	-	-	-	-
	B 2 (1)	-	-	-	22.9	-	-
	B 2 (2)	-	-	22.9	-	-	-
	B 3	22.9	-	-	-	-	-
	其他樹脂 成分	-	-	-	-	-	-
(C)成分	C 1	41.7	41.7	41.7	41.7	65.0	-
	C 2	-	-	-	-	-	32.0
	C 3	-	22.9	-	-	-	-
(D)成分	D 1	1.67	1.67	1.67	1.67	0.9	0.5
	E 1	312.5	312.5	312.5	312.5	-	-
(E)成分 (填料)	E 2	-	-	-	-	-	146.7
	E 3	-	-	-	-	311.0	-
樹脂成分合計(A+B+C+其他樹脂)	100	100	100	100	100	100	100
相對於(A+B)之合計100質量份 之填料量(質量份)	536.0	882.8	536.0	536.0	888.6	215.7	215.7
最低熔融黏度	Pa · s	42070	72970	550042	40604	362428	11983
最低熔融溫度	°C	138	159	147	138	170	137
剝離強度M	N/cm	7.0	1.9	7.1	5.7	8.6	3.8
剝離強度S	N/cm	0.4	0.0	1.9	0.6	4.5	-

【 0156】

【表 3】

	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	
(A)成分	A 1 (1)	-	-	35.4	-	-	-	
	A 1 (2)	35.4	20.8	45.0	-	35.4	80.0	
	A 1'	-	-	-	-	-	-	
	A 2 (1)	-	-	-	-	-	-	
	A 2 (2)	-	-	-	-	-	-	
	(B)成分	B 1 (1)	-	-	-	-	-	-
		B 1 (2)	-	-	-	-	-	-
		B 1 (3)	-	-	-	-	-	-
		B 2 (1)	22.9	37.5	5.0	22.9	-	20.0
B 2 (2)		-	-	-	-	-	22.9	
B 3	-	-	-	-	22.9	-		
其他樹脂 成分								
(C)成分	C 1	41.7	41.7	50.0	41.7	41.7	-	
	C 2	-	-	-	-	-	-	
	C 3	-	-	-	-	-	-	
(D)成分	D 1	1.7	1.7	2.0	1.7	1.7	0.8	
	E 1	312.5	312.5	375.0	312.5	312.5	-	
(E)成分 (填料)	E 2	-	-	-	-	-	-	
	E 3	-	-	-	-	-	-	
	樹脂成分合計(A+B+C+其他樹脂)	100	100	100	100	100	100	
相對於(A+B)之合計100質量份之填料量(質量份)								
最低熔融黏度	Pa·s	10611	8412	25998	22203	10244	24841	
最低熔融溫度	°C	125	128	125	132	124	127	
剝離強度M	N/cm	6.2	4.8	8.0	4.9	4.1	1.4	
剝離強度S	N/cm	1.7	3.0	1.0	1.3	1.4	3.6	

【 0157】

【表 4】

		實施例6	實施例7	實施例8	
(A)成分	A 1 (1)	-	-	-	
	A 1 (2)	33.3	33.3	33.3	
	A 1'	-	-	-	
	A 2 (1)	-	-	-	
	A 2 (2)	-	-	-	
(B)成分	B 1 (1)	-	-	-	
	B 1 (2)	-	-	25.0	
	B 1 (3)	-	-	-	
	B 2 (1)	25.0	-	-	
	B 2 (2)	-	-	-	
B 3		-	25.0	-	
其他樹脂 成分		-	-	-	
(C)成分	C 1	41.7	41.7	41.7	
	C 2	-	-	-	
	C 3	-	-	-	
(D)成分	D 1	1.7	1.7	1.7	
樹脂成分合計(A+B+C+其他樹脂)		100	100	100	
最低熔融黏度	Pa · s	1601	1711	3365	
最低熔融溫度	°C	127	127	128	
剝離強度M	N/cm	8.1	7.8	5.8	
剝離強度S	N/cm	1.8	2.5	0.2	
耐熱 信賴 性	介電常數 (ϵ)	初期值	2.43	2.44	2.41
		125°C×24 h 後	2.37	2.35	2.30
		相對於初期值之變化量	-0.06	-0.09	-0.11
		相對於初期值之變化率(%)	-2%	-4%	-5%
	介電損耗因數 ($\tan \delta$)	初期值	0.0014	0.0014	0.0015
		125°C×24 h 後	0.0015	0.0020	0.0017
		相對於初期值之變化量	0.0001	0.0006	0.0002
		相對於初期值之變化率(%)	7%	43%	13%

【 0158】

[結果]

如表 1 所示，與比較例 2 之樹脂組成物比較，實施例 1~5 之樹脂組成物係最低熔融黏度低，最低熔融溫度亦低者。又，比較例 1 之樹脂組成物無法測定最低熔融黏度及最低熔融溫度。

【0159】如表2~表3所示，與比較例3~7之樹脂組成物相比，實施例9~17之樹脂組成物係最低熔融黏度極低者。特別是，實施例9~16及比較例3~7之樹脂組成物係含有作為(E)成分之無機填料(氧化矽填料)，比較例3~7之樹脂組成物之最低熔融黏度顯示非常高的值。另一方面，由於實施例9~16之樹脂組成物係包含作為(A)成分之具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者的熱硬化性樹脂，故抑制了最低熔融黏度的上升，為對基板之嵌埋性優異者。

【0160】又，實施例9~17之樹脂組成物均係銅箔剝離強度M(N/cm)及銅箔剝離強度S(N/cm)顯示良好的值，且具有優異接著性者。又，實施例9~16之樹脂組成物係顯示熱膨脹係數及焊料耐熱性均良好之結果。例如，實施例9~16之樹脂組成物的熱膨脹係數(ppm/K)依序為102、123、46、50、56、44、50、55(單位均為ppm/K)。又，實施例9~16之樹脂組成物的熱膨脹係數(厚)(ppm/K)依序為39、55、46、56、50、38、42、59(單位均為ppm/K)。

【0161】實施例9~14之樹脂組成物，於測定頻率10GHz下的介電常數(ϵ)依序為3.05、3.12、3.10、3.10、2.89、3.06，介電損耗因數($\tan\delta$)依序為0.0014、0.0015、0.0013、0.0011、0.0015、0.0014。實施例13~16之樹脂組成物，於測定頻率20GHz下之介電常數(ϵ)依序為3.01、3.08、3.07、3.09，介電損耗因數($\tan\delta$)依序為0.0016、0.0015、0.0015、0.0013。又，實施例9~14之樹脂組成物於焊料耐熱之評價中，亦顯示為300°C或290°C之良好值。

【0162】實施例17之樹脂組成物係不含其他樹脂成分而含有(A)成分及(B)成分作為樹脂成分之樹脂組成物。又，實施例17之樹脂組成物不含作為(E)成分之無機填料。實施例17之樹脂組成物亦係最低熔融黏度低，最低熔融溫度亦低者。實施例17之樹脂組成物的熱膨脹係數(ppm/K)為102ppm/K，熱膨脹係數(厚)(ppm/K)為73ppm/K。實施例17之樹脂組成物例如亦可較佳地使用作為FO-WLP(扇出晶圓等級封裝)之再配線層中的介電體層。

【0163】另一方面，比較例3~7之樹脂組成物，熱膨脹係數(ppm/K)依序為51、35、36、51、50，熱膨脹係數(厚)(ppm/K)依序為37、47、29、37、64(單位均為ppm/K)。比較例3~7之樹脂組成物，於測定頻率10GHz下之介電常數(ϵ)依序為3.12、3.06、3.11、3.12、3.12，介電損耗因數($\tan\delta$)依序為0.0014、0.0012、0.0013、0.0014、0.0019。又，比較例7之樹脂組成物於焊料耐熱評價中顯示為270°C之較低值。

【0164】如表4所示，實施例6之樹脂組成物使用(B2)成分的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物作為(B)成分。實施例8之樹脂組成物使用(B1)成分的丁二烯樹脂作為(B)成分。實施例7之樹脂組成物使用(B3)成分的苯乙烯-丁二烯共聚物作為(B)成分。比較實施例6~8之樹脂組成物時，使用(B2)成分的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之實施例6的樹脂組成物，與其他(B)成分相比，顯示耐熱信賴性($\tan\delta$ 之變化

率)良好，且關於對於電解銅箔之粗面(M面)之剝離強度M亦顯示良好結果。實施例6~8之樹脂組成物，熱膨脹係數(ppm/K)依序為149、146、154，熱膨脹係數(厚)(ppm/K)依序為194、207、196(單位均為ppm/K)。

[產業上之可利用性]

【0165】 本發明之樹脂組成物可使用作為電子零件中使用之接著劑或接著薄膜用的樹脂組成物。且亦可使用作為多層配線基板用之層間接著用黏合薄片或層間接著劑。又，本發明之樹脂組成物亦可使用作為使用樹脂組成物的硬化物之預浸體或具有樹脂組成物的硬化物之專用於高頻之電子零件。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種樹脂組成物，其含有

(A)具有乙烯基苄基、馬來醯亞胺基之至少任一者之熱硬化性樹脂，及

(B)具有含1,2-乙烯基之丁二烯骨架之化合物，

前述(B)成分之數平均分子量為1000~10000。

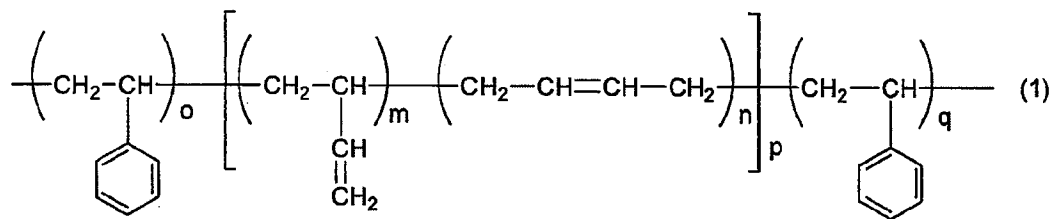
【請求項2】如請求項1之樹脂組成物，其中前述樹脂組成物之最低熔融黏度未達40,000Pa·s。

【請求項3】如請求項1或2之樹脂組成物，其中前述(A)成分係於末端具有乙烯基苄基，且具有聚伸苯基骨架之熱硬化性樹脂。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之樹脂組成物，其中前述(B)成分係具有苯乙烯骨架之化合物。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之樹脂組成物，其中前述(B)成分係苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之樹脂組成物，其中前述(B)成分係以下述構造式(1)表示之苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物或其氫化物，



(但，前述構造式(1)中，m、o、p、q各獨立為正整數，n為0或正整數，滿足o:p:q=1~20:60~98:1~20之關係，

且滿足 $m:n=100:0\sim 80:20$ 之關係)。

【請求項 7】如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物，其中在前述 (B) 成分之丁二烯骨架中，1,2 乙烯基構造為 5~95 質量%。

【請求項 8】如請求項 1 至 7 中任一項之樹脂組成物，其進而包含 (C) 熱塑性彈性體成分。

【請求項 9】如請求項 1 至 8 中任一項之樹脂組成物，其進而包含 (D) 反應促進劑成分。

【請求項 10】如請求項 9 之樹脂組成物，其中前述 (D) 成分係有機過氧化物。

【請求項 11】如請求項 1 至 10 中任一項之樹脂組成物，其進而包含 (E) 無機填料。

【請求項 12】如請求項 11 之樹脂組成物，其中在樹脂組成物中之不揮發成分 100 質量%中，前述 (E) 成分包含 50 質量%以上。

【請求項 13】如請求項 11 之樹脂組成物，其中相對於前述 (A) 成分與前述 (B) 成分之合計 100 質量份，前述 (E) 成分包含 200 質量份以上。

【請求項 14】如請求項 1 至 13 中任一項之樹脂組成物，其中相對於前述 (A) 成分 100 質量份，前述 (B) 成分包含 10~200 質量份。

【請求項 15】如請求項 1 至 14 中任一項之樹脂組成物，其中前述樹脂組成物之最低熔融溫度未達 200°C。

【請求項 16】一種層間絕緣用之接著薄膜，係由如請

求項 1 至 15 中任一項之樹脂組成物所成。

【請求項 17】一種積層基板，其包含如請求項 1 至 15 中任一項之樹脂組成物或如請求項 16 之層間絕緣用之接著薄膜的硬化物。

【請求項 18】一種電子零件，其包含如請求項 17 之積層基板。

【請求項 19】一種半導體裝置，其包含如請求項 17 之積層基板或如請求項 18 之電子零件。