



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I776801 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：106107405

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 07 日

(51) Int. Cl. :	<i>C08L63/00 (2006.01)</i>	<i>C08K5/5415 (2006.01)</i>
	<i>C08L101/04 (2006.01)</i>	<i>H05K1/03 (2006.01)</i>
	<i>H05K3/46 (2006.01)</i>	<i>H05K3/38 (2006.01)</i>
	<i>G06F21/00 (2013.01)</i>	<i>G06K9/00 (2006.01)</i>
	<i>H01L23/12 (2006.01)</i>	

(30) 優先權：2016/03/16 日本 2016-052904

(71) 申請人：日商味之素股份有限公司 (日本) AJINOMOTO CO., INC. (JP)
日本

(72) 發明人：渡邊真俊 WATANABE, MASATOSHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201315751A

JP 1-144438A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：1 共 63 頁

(54) 名稱

樹脂組成物

(57) 摘要

本發明係提供比一種可帶來介電率低，與導體層之密著性優異之薄層之絕緣層的樹脂組成物。

本發明之樹脂組成物係含有(A)環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)含氟原子之烷氧基矽烷化合物、及(D)有機填充材。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物

【中文】

本發明係提供比一種可帶來介電率低，與導體層之密著性優異之薄層之絕緣層的樹脂組成物。

本發明之樹脂組成物係含有（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）含氟原子之烷氧基矽烷化合物、及（D）有機填充材。

【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

【技術領域】

[0001] 本發明係有關樹脂組成物。此外，本發明係有關含有該樹脂組成物之薄片狀層合材料、含有藉由該樹脂組成物之硬化物所形成之絕緣層的印刷電路板及指紋認證感測器及半導體裝置。

【先前技術】

[0002] 近年，由於電子機器之小型化、訊號之高速化及配線之高密度化之需求，而要求絕緣層之薄層化。為了使絕緣層薄層化時，為了控制阻抗而需要低介電率化。

[0003] 為了使絕緣層低介電率化時，使用比介電率低的填料為佳，例如使用聚四氟乙烯等之氟樹脂粉末已為人知（參照專利文獻 1）。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0004]

〔專利文獻 1〕日本特開平 11-269530 號公報

【發明內容】

〔發明之概要〕

〔發明所欲解決之課題〕

[0005] 但是專利文獻 1 所記載之聚四氟乙烯，因疏水性強，因此分散性有問題。又，使用聚四氟乙烯粒子形成絕緣層的情形，因粒子之分散性不足，熔融黏度變高，使用困難，且絕緣層與導體層之密著性也會產生問題。

[0006] 本發明所欲解決之課題係提供一種可帶來比介電率低、與導體層之密著性優異之薄層之絕緣層的樹脂組成物。

〔用以解決課題之手段〕

[0007] 本發明人等對於上述課題精心檢討的結果，發現藉由使用（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）含氟原子之烷氧基矽烷化合物、及（D）有機填充材，可解決上述課題，遂完成本發明。

[0008] 亦即，本發明包含以下的內容。

〔1〕一種樹脂組成物，其係含有（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）含氟原子之烷氧基矽烷化合物、及（D）有機填充材。

〔2〕前述〔1〕項之樹脂組成物，其中（D）成分之平均粒徑為 $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

〔3〕前述〔1〕或〔2〕項之樹脂組成物，其中（D）成分係在測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 2.8 以下的粒子。

〔4〕前述〔1〕~〔3〕之任一項之樹脂組成物，其中

(D) 成分為含有氟樹脂的粒子。

[5] 前述 [1] ~ [4] 之任一項之樹脂組成物，其中 (C) 成分 1 分子中之氟原子之數為 1~10。

[6] 前述 [1] ~ [5] 之任一項之樹脂組成物，其中 (C) 成分 1 分子中之烷氧基之數為 1~5。

[7] 前述 [1] ~ [6] 之任一項之樹脂組成物，其中 (C) 成分為 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷。

[8] 前述 [1] ~ [7] 之任一項之樹脂組成物，其係進一步含有 (E) 無機填充劑。

[9] 前述 [8] 項之樹脂組成物，其中 (D) 成分與 (E) 成分之合計含量係樹脂組成物中之不揮發成分設為 100 質量%時，為 50 質量%以上。

[10] 前述 [1] ~ [9] 之任一項之樹脂組成物，其係使樹脂組成物硬化所成之硬化物之測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 3.0 以下，由 25°C 至 150°C 之平均線熱膨脹率為 55ppm/°C 以下。

[11] 前述 [1] ~ [10] 之任一項之樹脂組成物，其係印刷電路板之絕緣層形成用。

[12] 前述 [1] ~ [11] 之任一項之樹脂組成物，其係印刷電路板之增層 (Build-up) 絕緣層用。

[13] 一種薄片狀層合材料，其係包含 [1] ~ [12] 之任一項的樹脂組成物。

[14] 一種薄片狀層合材料，其係包含以 [1] ~ [12] 之任一項的樹脂組成物所形成的樹脂組成物層。

〔15〕前述〔14〕項之薄片狀層合材料，其中樹脂組成物層之厚度為 $30\mu\text{m}$ 以下。

〔16〕一種印刷電路板，其係包含藉由〔1〕～〔12〕之任一項的樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層。

〔17〕一種指紋認證感測器，其係包含藉由〔1〕～〔12〕之任一項的樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層。

〔18〕一種半導體裝置，其係包含〔16〕項之印刷電路板或〔17〕項之指紋認證感測器。

〔發明效果〕

[0009] 依據本發明時，可提供一種可帶來比介電率低，與導體層之密著性優異之薄層之絕緣層的樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

[0010]

〔圖 1〕圖 1 係以示意地表示本發明之指紋認證感測器的剖面圖。

【實施方式】

〔實施發明之形態〕

[0011] 以下，詳細地說明本發明之樹脂組成物、含有該樹脂組成物之薄片狀層合材料、印刷電路板、指紋認證感測器及半導體裝置。

[0012]

〔樹脂組成物〕

本發明之樹脂組成物係含有 (A) 環氧樹脂、(B) 硬化劑、(C) 含氟原子之烷氧基矽烷化合物、及 (D) 有機填充材。

[0013] 以下，詳細地說明本發明之樹脂組成物中所含之各成分。

[0014]

< (A) 環氧樹脂 >

環氧樹脂可列舉例如雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AF 型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、三苯酚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、tert-丁基-兒茶酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂、環氧丙基酯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、線狀脂肪族環氧樹脂、具有丁二烯結構之環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、含有螺環之環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、仲萘醚型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、雙二甲苯酚型環氧樹脂等。環氧樹脂可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。(A) 成分選自雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、及聯苯型環氧樹脂之 1 種以上為佳。

[0015] 環氧樹脂係包含 1 分子中具有 2 個以上之環

氧基的環氧樹脂為佳。環氧樹脂之不揮發成分為 100 質量%的情形時，至少 50 質量%以上係 1 分子中具有 2 個以上之環氧基的環氧樹脂為佳。其中，包含 1 分子中具有 2 個以上之環氧基，溫度 20°C 下為液狀的環氧樹脂（以下稱為「液狀環氧樹脂」）與 1 分子中具有 3 個以上之環氧基，溫度 20°C 下為固體狀之環氧樹脂（以下稱為「固體狀環氧樹脂」）為佳。藉由併用液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂作為環氧樹脂，可得到具有優異可撓性的樹脂組成物。又，也可提高樹脂組成物之硬化物的斷裂強度。

[0016] 液狀環氧樹脂較佳為雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AF 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、環氧丙基酯型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、具有酯骨架之脂環式環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂、及具有丁二烯結構之環氧樹脂，更佳為環氧丙基胺型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AF 型環氧樹脂及萘型環氧樹脂。液狀環氧樹脂之具體例，可列舉 DIC（股）製之「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」（萘型環氧樹脂）、三菱化學（股）製之「828US」、「jER828EL」（雙酚 A 型環氧樹脂）、「jER807」（雙酚 F 型環氧樹脂）、「jER152」（苯酚酚醛清漆型環氧樹脂）、「630」、「630LSD」（環氧丙基胺型環氧樹脂）、新日鐵住金化學（股）製之「ZX1059」（雙酚 A 型環氧樹脂與雙酚 F 型環氧樹脂之混合品）、

Nagasechemtex (股) 製之「EX-721」(環氧丙基酯型環氧樹脂)、(股) DAICEL 製之「CELLOXID2021P」(具有酯骨架之脂環式環氧樹脂)、「PB-3600」(具有丁二烯結構之環氧樹脂)、新日鐵化學(股)製之「ZX1658」、「ZX1658GS」(液狀 1,4-環氧丙基環己烷)、三菱化學(股)製之「630LSD」(環氧丙基胺型環氧樹脂)等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0017] 固體狀環氧樹脂較佳為萘型 4 官能環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、三苯酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、伸萘醚型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂，更佳為萘型 4 官能環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、及聯苯型環氧樹脂。固體狀環氧樹脂之具體例，可列舉 DIC (股) 製之「HP4032H」(萘型環氧樹脂)、「HP-4700」、「HP-4710」(萘型 4 官能環氧樹脂)、「N-690」(甲酚酚醛清漆型環氧樹脂)、「N-695」(甲酚酚醛清漆型環氧樹脂)、「HP-7200」(二環戊二烯型環氧樹脂)、「HP-7200HH」、「HP-7200H」、「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP6000」(伸萘醚型環氧樹脂)、日本化藥(股)製之「EPPN-502H」(三苯酚型環氧樹脂)、「NC7000L」(萘酚酚醛清漆型環氧樹脂)、「NC3000H」、「NC3000」、「NC3000L」、「NC3100」。

(聯苯型環氧樹脂)、新日鐵住金化學(股)製之「ESN475V」(萘型環氧樹脂)、「ESN485」(萘酚醌醛清漆型環氧樹脂)、三菱化學(股)製之「YX4000H」、「YL6121」(聯苯型環氧樹脂)、「YX4000HK」(雙二甲苯酚型環氧樹脂)、「YX8800」(蒽型環氧樹脂)、大阪氣體化學(股)製之「PG-100」、「CG-500」、三菱化學(股)製之「YL7760」(雙酚AF型環氧樹脂)、「YL7800」(萸型環氧樹脂)、三菱化學(股)製之「jER1010」(固體狀雙酚A型環氧樹脂)、「jER1031S」(四苯基乙烷型環氧樹脂)等。此等可單獨使用1種或組合2種以上使用。

[0018] 環氧樹脂為併用液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂的情形，彼等之量比(液狀環氧樹脂：固體狀環氧樹脂)係以質量比表示，較佳為1：0.1~1：15之範圍。藉由將液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之量比設在此範圍，可得到 i) 在樹脂薄片的形態使用時，可帶來適度的黏著性，ii) 在樹脂薄片的形態使用的情形，可得到充分的可撓性，提高操作性，及 iii) 可得到具有充分的斷裂強度的硬化物等的效果。自上述 i) ~iii) 之效果的觀點，液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之量比(液狀環氧樹脂：固體狀環氧樹脂)係以質量比表示，更佳為1：0.3~1：10之範圍，又更佳為1：0.6~1：8之範圍，又更佳為1：1.5~1：5之範圍。環氧樹脂也可僅使用固體狀環氧樹脂。

[0019] 樹脂組成物中之環氧樹脂之含量，從得到顯

示良好的機械強度、絕緣信賴性之絕緣層的觀點，較佳為 1 質量%以上，更佳為 2 質量%以上，又更佳為 3 質量%以上，又更佳為 10 質量%以上。環氧樹脂之含量之上限，只要可發揮本發明效果的範圍內，無特別限定，較佳為 50 質量%以下，更佳為 40 質量%以下，又更佳為 30 質量%以下或 25 質量%以下。

[0020] 又，本發明中，在無特別明示時，樹脂組成物中之各成分之含量係樹脂組成物中之不揮發成分設為 100 質量%時之值。

[0021] 環氧樹脂之環氧當量，較佳為 50~5000，更佳為 50~3000，又更佳為 80~2000，又更佳為 110~1000。藉由在此範圍內，可帶來硬化物之交聯密度充分，表面粗糙度小的絕緣層。又，環氧當量可依據 JIS K7236 測量，為含有 1 當量之環氧基之樹脂的質量。

[0022] 環氧樹脂之重量平均分子量，較佳為 100~5000，更佳為 150~3000，又更佳為 200~1500。在此，環氧樹脂之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析（GPC）法測量之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。

[0023]

< (B) 硬化劑 >

硬化劑只要是具有使環氧樹脂硬化的功能時，即無特別限定，可列舉例如酚系硬化劑、萘酚系硬化劑、活性酯系硬化劑、苯並噁嗪系硬化劑、氰酸酯系硬化劑、及碳二亞胺系硬化劑等。硬化劑可 1 種單獨使用或併用 2 種以

上。(B)成分係選自酚系硬化劑、萘酚系硬化劑、活性酯系硬化劑及氰酸酯系硬化劑之1種以上為佳。

[0024] 酚系硬化劑及萘酚系硬化劑，從耐熱性及耐水性的觀點，較佳為具有酚醛清漆結構之酚系硬化劑、或具有酚醛清漆結構之萘酚系硬化劑。又，從與導體層之密著性的觀點，較佳為含氮酚系硬化劑，更佳為含有三嗪骨架之酚系硬化劑。其中，從高度滿足耐熱性、耐水性、及與導體層之密著性的觀點，較佳為含有三嗪骨架之苯酚酚醛清漆硬化劑。

[0025] 酚系硬化劑及萘酚系硬化劑之具體例，可列舉例如明和化成(股)製之「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、日本化藥(股)製之「NHN」、「CBN」、「GPH」、新日鐵住金(股)製之「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN375」、「SN395」、DIC(股)製之「TD-2090」、「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-1356」、「LA-3018-50P」、「EXB-9500」等。

[0026] 從得到與導體層之密著性優異之絕緣層的觀點，較佳為活性酯系硬化劑。活性酯系硬化劑無特別限定，一般較佳為使用酚酯類、苯硫酚(Thiophenol)酯類、N-羥基胺酯類、雜環羥基化合物之酯類等之1分子中具有2個以上之反應活性高之酯基的化合物。該活性酯系硬化劑係藉由羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物之縮合反應所得者。特別是從提高

耐熱性的觀點，較佳為由羧酸化合物與羥基化合物所得之活性酯系硬化劑，更佳為由羧酸化合物與苯酚化合物及/或萘酚化合物所得之活性酯系硬化劑。羧酸化合物可列舉例如苯甲酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、依康酸、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、均苯四甲酸等。苯酚化合物或萘酚化合物，可列舉例如氫醌、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、酚系、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、兒茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三醇、二環戊二烯型二酚化合物、苯酚酚醛清漆等。在此，「二環戊二烯型二酚化合物」係指對於二環戊二烯 1 分子，有苯酚 2 分子產生縮合所得之二酚化合物。

[0027] 具體而言，含有二環戊二烯型二酚結構之活性酯化合物、含有萘結構之活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆之乙醯化物之活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆之苯甲醯化物之活性酯化合物為佳，其中更佳為含有萘結構之活性酯化合物、含有二環戊二烯型二酚結構之活性酯化合物。「二環戊二烯型二酚結構」係表示由伸苯基-二伸環戊基-伸苯基所成之 2 價的結構單位。

[0028] 活性酯系硬化劑之市售品，其中含有二環戊二烯型二酚結構之活性酯化合物，可列舉「EXB9451」、
「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000-65T」、

「HPC-8000H-65TM」、 「EXB-8000L-65TM」 (DIC (股) 製) , 含有萘結構之活性酯化合物, 可列舉「EXB9416-70BK」 (DIC (股) 製) , 包含苯酚酚醛清漆之乙醯化物之活性酯化合物, 可列舉「DC808」 (三菱化學 (股) 製) , 包含苯酚酚醛清漆之苯甲醯化物之活性酯化合物, 可列舉「YLH1026」 (三菱化學 (股) 製) 、 苯酚酚醛清漆之乙醯化物的活性酯系硬化劑, 可列舉「DC808」 (三菱化學 (股) 製) 、 苯酚酚醛清漆之苯甲醯化物的活性酯系硬化劑, 可列舉「YLH1026」 (三菱化學 (股) 製) 、 「YLH1030」 (三菱化學 (股) 製) 、 「YLH1048」 (三菱化學 (股) 製) 等。

[0029] 苯並噁嗪系硬化劑之具體例, 可列舉昭和高分子 (股) 製之「HFB2006M」、 四國化成工業 (股) 製之「P-d」、 「F-a」。

[0030] 氰酸酯系硬化劑, 可列舉例如雙酚 A 二氰酸酯、 多酚氰酸酯、 寡 (3-亞甲基-1,5-伸苯基氰酸酯) 、 4,4'-亞甲基雙 (2,6-二甲基苯基氰酸酯) 、 4,4'-亞乙基二苯基二氰酸酯、 六氟雙酚 A 二氰酸酯、 2,2-雙 (4-氰酸酯) 苯基丙烷、 1,1-雙 (4-氰酸酯苯基甲烷) 、 雙 (4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基) 甲烷、 1,3-雙 (4-氰酸酯苯基-1-(甲基亞乙基)) 苯、 雙 (4-氰酸酯苯基) 硫醚、 及雙 (4-氰酸酯苯基) 醚等之 2 官能氰酸酯樹脂、 由苯酚酚醛清漆及甲酚酚醛清漆等所衍生之多官能氰酸酯樹脂、 此等氰酸酯樹脂一部分經三嗪化的預聚物等。 氰酸酯系硬化

劑之具體例，可列舉 Lonza Japan (股) 製之「PT30」及「PT60」(均為苯酚酚醛清漆型多官能氰酸酯樹脂)、「BA230」、「BA230S75」(雙酚 A 二氰酸酯一部分或全部經三嗪化之三聚物的預聚物)等。

[0031] 碳二亞胺系硬化劑之具體例，可列舉 Nisshinbo Chemical (股) 製之「V-03」、「V-07」等。

[0032] 環氧樹脂與硬化劑之量比係〔環氧樹脂之環氧基之合計數〕：〔硬化劑之反應基之合計數〕之比率表示，較佳為 1：0.01~1：2 之範圍，更佳為 1：0.015~1：1.5，又更佳為 1：0.02~1：1。在此，硬化劑之反應基係指活性羥基、活性酯基等，因硬化劑之種類而異。又，環氧樹脂之環氧基之合計數係指對於全部之環氧樹脂將各環氧樹脂之固體成分質量除以環氧當量之值合計之值，硬化劑之反應基的合計數係指對於全部之硬化劑將各硬化劑之固體成分質量除以反應基當量之值合計之值。藉由將環氧樹脂與硬化劑之量比設為此範圍，而更提高樹脂組成物之硬化物的耐熱性。

[0033] 一實施形態中，樹脂組成物包含前述 (A) 環氧樹脂及 (B) 硬化劑。樹脂組成物係含有作為 (A) 環氧樹脂之液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之混合物 (液狀環氧樹脂：固體狀環氧樹脂之質量比，較佳為 1：0.1~1：15，更佳為 1：0.3~1：10，又更佳為 1：0.6~1：8)，及含有作為 (B) 硬化劑之選自由酚系硬化劑、萘酚系硬化劑、活性酯系硬化劑及氰酸酯系硬化劑所成群之 1 種以

上（較佳為選自由酚系硬化劑、萘酚系硬化劑及活性酯系硬化劑所成群之 1 種以上）為佳。

[0034] 樹脂組成物中之硬化劑之含量無特別限定，較佳為 30 質量%以下，更佳為 25 質量%以下，又更佳為 20 質量%以下，又更佳為 10 質量%以下。又，下限無特別限制，較佳為 0.5 質量%以上。

[0035]

< (C) 含氟原子之烷氧基矽烷化合物 >

本發明之樹脂組成物含有 (C) 含氟原子之烷氧基矽烷化合物。藉由含有 (C) 成分，而提高後述 (D) 成分之分散性，降低樹脂組成物層之熔融黏度，可提高藉由樹脂組成物之硬化所形成之絕緣層與導體層之密著性。

(C) 成分具有強化異種材料之界面的作用，故對氧化劑（除膠渣液）之耐性高。因含有 (C) 成分，而降低絕緣層之粗度，可提高絕緣層與導體層之密著性。

[0036] (C) 成分從提高對粗化處理用之氧化劑之耐性的觀點，(C) 成分 1 分子中之氟原子數，較佳為 1~10，更佳為 1~5，又更佳為 1~3。

[0037] (C) 成分從提高對粗化處理用之氧化劑之耐性的觀點，具有氟化烷基為佳，氟化烷基在末端具有氟原子為佳。氟化烷基係碳原子數 1~20 之氟化烷基為佳，更佳為碳原子數 1~10 之氟化烷基，又更佳為碳原子數 1~6 之氟化烷基。這種氟化烷基，可列舉例如 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 等，較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 。

[0038] 又，從提高反應性的觀點，(C) 成分 1 分子中之烷氧基之數，較佳為 1~5，更佳為 1~3，又更佳為 2~3。

[0039] (C) 成分中之烷氧基，從提高反應性的觀點，較佳為碳原子數 1~20 之烷氧基，更佳為碳原子數 1~10 之烷氧基，又更佳為碳原子數 1~6 之烷氧基。這種烷氧基，可列舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、s-丁氧基、異丁氧基、t-丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、及癸氧基，較佳為甲氧基。

[0040] 烷氧基可具有取代基。取代基無特別限制，可列舉例如鹵素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{1-6}$ 烷基、 $-\text{N}(\text{C}_{1-6}$ 烷基)₂、 C_{1-6} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}_{1-6}$ 烷基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等。

[0041] 在此，「 C_{p-q} 」(p 及 q 為正整數，滿足 $p < q$ 。) 的用語表示此用語隨後所記載之有機基的碳原子數為 $p \sim q$ 。例如「 C_{1-6} 烷基」的描述係表示碳原子數 1~6 之烷基。

[0042] 上述取代基也可再具有取代基(以下有稱為「二次取代基」的情形。)。二次取代基無特別記載時，可使用與上述取代基相同者。

[0043] (C) 成分之分子量，從提高相溶性的觀點，較佳為 50~2000，更佳為 75~100，又更佳為 100~500。

[0044] 此等之中，(C)成分可列舉 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、含有全氟(聚)醚基之烷氧基矽烷化合物等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。其中，(C)成分較佳為 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷。(C)成分也可使用市售品，可列舉例如信越化學工業(股)製「KBM-7103」、「optool DSX」。

[0045] (C)成分也可單獨包含於本發明之樹脂組成物中，(C)成分之一部分或全部可作為(E)無機填充材(後述)之表面處理劑，而包含於樹脂組成物中。

[0046] (C)成分之含量，較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.15 質量%以上，又更佳為 0.2 質量%以上。上限無特別限定，較佳為 10 質量%以下，更佳為 8 質量%以下，又更佳為 6 質量%以下。

[0047]

<(D)有機填充材>

本發明之樹脂組成物含有(D)有機填充材((D)成分)。本發明中，(D)成分係降低使樹脂組成物硬化而成之絕緣層之比介電率(使絕緣層低介電率化)的成分。從絕緣層之低介電率化的觀點，(D)成分係在測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 3.2 以下的粒子為佳，該比介電率為 3.0 以下的粒子更佳，該比介電率為 2.8 以下的粒子又更佳。(D)成分之該比介電率之下限無特別限定，可為 1.1 以上。

[0048] (D)成分之粒徑無特別限定，從樹脂組成物

中之分散性優異的觀點，平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下者為佳， $4\mu\text{m}$ 以下者更佳， $3\mu\text{m}$ 以下者又更佳。(D) 成分之平均粒徑之下限無特別限定，較佳為 $0.05\mu\text{m}$ 以上者，更佳為 $0.08\mu\text{m}$ 以上者，又更佳為 $0.10\mu\text{m}$ 以上者。因此，(D) 成分的粒子，其平均粒徑為 $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 者較佳， $0.08\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 者更佳， $0.10\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 者又更佳。

[0049] (D) 成分只要是使絕緣層之低介電率化者時，即無特別限定，可列舉例如選自氟樹脂、氟橡膠、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、降苡烯系樹脂、與烯烴類之加成共聚合型樹脂、聚苯醚、雙馬來醯亞胺·三嗪·樹脂、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚醚醯酮、及液晶聚合物等之 1 種或 2 種以上。此等之中，含有氟樹脂的粒子為佳。

[0050] 氟樹脂可列舉例如聚四氟乙烯 (PTFE)、全氟烷氧基烷烴 (PFA)、全氟乙烯丙烯共聚物 (FEP)、乙烯·四氟乙烯共聚物 (ETFE)、四氟乙烯-全氟二氧雜環戊烯共聚物 (TFE/PDD)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE)、聚氟化乙烯基 (PVF) 等。此等之樹脂可 1 種單獨使用或組合 2 種以上使用。從絕緣層之低介電率化的觀點，較佳為 PTFE。PTFE 粒子之重量平均分子量，較佳為 5,000,000 以下，更佳為 4,000,000 以下，又更佳為 3,000,000 以下。

[0051] PTFE 之具體例，可列舉 DAIKIN INDUSTRIES

(股)製「ruburonL-2」、DAIKIN INDUSTRIES (股)製「ruburonL-5」、DAIKIN INDUSTRIES (股)製「ruburonL-5F」、旭硝子(股)製「FluonPTFE L-170JE」、旭硝子(股)製「FluonPTFE L-172JE」、旭硝子(股)製「FluonPTFE L-173JE」、(股)喜多村製「KTL-500F」、(股)喜多村製「KTL-2N」、(股)喜多村製「KTL-1N」、三井·Dupont Fluorochemicals (股)「TLP10F-1」等。

[0052] (D)成分也可含有例如經表面處理的粒子。表面處理可列舉以表面處理劑之表面處理等。表面處理劑無特別限定，也可包含非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑等之界面活性劑及無機微粒子等。(D)成分為含有氟樹脂之粒子的情形，從親和性的觀點，較佳為氟系界面活性劑等。氟系界面活性劑之具體例，可列舉 AGC 清美化學(股)製「SurflonS-243」(全氟烷基環氧乙烷加成物)、DIC (股)製「Megafac F-251」、DIC (股)製「Megafac F-477」、DIC (股)製「Megafac F-553」、DIC (股)製「Megafac R-40」、DIC (股)製「Megafac R-43」、DIC (股)製「Megafac R-94」、Neos (股)製「FTX-218」、Neos (股)製「Ftergent 610FM」、Neos (股)製「Ftergent 730LM」等。

[0053] (D)成分之含量，從絕緣層之低介電率化的觀點，較佳為 5 質量%以上，更佳為 10 質量%以上，又更

佳為 15 質量%以上。(D) 成分之含量之上限無特別限定，較佳為 40 質量%以下，更佳為 35 質量%以下，又更佳為 30 質量%以下。因此，(D) 成分之含量，較佳為 5 質量%~40 質量%，更佳為 10 質量%~35 質量%以上，又更佳為 15 質量%~30 質量%。

[0054]

<(E) 無機填充材>

本發明之樹脂組成物可進一步含有(E) 無機填充材。

[0055] (E) 成分(無機填充材)之材料無特別限定，可列舉例如二氧化矽、氧化鋁、玻璃、堇青石、矽氧化物、硫酸鋇、碳酸鋇、滑石、黏土、雲母粉、氧化鋅、水滑石、水鋁石、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鎂、氮化硼、氮化鋁、氮化鎂、硼酸鋁、碳酸鋁、鈦酸鋁、鈦酸鈣、鈦酸鎂、鈦酸鈹、氧化鈦、氧化鋯、鈦酸鋇、鈦酸鋯、鈦酸鋁、鈦酸鈣、磷酸鋁、及磷酸鎢酸鋁等。此等之中，特佳為二氧化矽、氧化鋁。又，二氧化矽較佳為球狀二氧化矽。無機填充材可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0056] 無機填充材之平均粒徑無特別限定，從得到表面粗糙度小之絕緣層的觀點或提高微細配線形成性的觀點，較佳為 3 μm 以下，更佳為 2 μm 以下，又更佳為 1 μm 以下。該平均粒徑之下限無特別限定，較佳為 0.01 μm 以上，更佳為 0.1 μm 以上，又更佳為 0.3 μm 以上。具有這種

平均粒徑之無機填充材之市售品，可列舉例如（股）admatechs 製「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」、電化學工業（股）製「UFP-30」、（股）德山製「SilFile NSS-3N」、「SilFile NSS-4N」、「SilFile NSS-5N」、（股）admatechs 製「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」等。

[0057] 無機填充材之平均粒徑可藉由依據米氏（Mie）散射理論之雷射繞射·散射法來測量。具體而言，可藉由雷射繞射散射式粒度分布測量裝置，以體積基準製作無機填充材之粒度分布，以其中值粒徑作為平均粒徑來測量。測量樣品較佳為使用將無機填充材藉由超音波分散於水中者。雷射繞射散射式粒度分布測量裝置可使用（股）堀場製作所製「LA-500」等。

[0058] 無機填充材係經以表面處理劑表面處理為佳。表面處理劑可列舉例如胺基矽烷系偶合劑、環氧基矽烷系偶合劑、巰基矽烷系偶合劑、烷氧基矽烷化合物、有機矽氮烷化合物、鈦酸酯系偶合劑等。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。這種表面處理劑之市售品，可列舉例如信越化學工業（股）製「KBM-403」（3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷）、信越化學工業（股）製「KBM-803」（3-巰基丙基三甲氧基矽烷）、信越化學工業（股）製「KBE-903」（3-胺基丙基三乙氧基矽烷）、信越化學工業（股）製「KBM-573」（N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷）、信越化學工業（股）製「SZ-31」（六

甲基二矽氮烷)、信越化學工業(股)製「KBM-103」(苯基三甲氧基矽烷)、信越化學工業(股)製「KBM-4803」(長鏈環氧基型矽烷偶合劑)、(C)成分(氟含有矽烷化合物)等。

[0059] 藉由表面處理劑之表面處理的程度係以無機填充材之每單位表面積之碳量來評價。無機填充材之每單位表面積之碳量，從提高無機填充材之分散性的觀點，較佳為 $0.05\text{mg}/\text{m}^2$ 以上，更佳為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上，又更佳為 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。此外，從防止樹脂清漆之熔融黏度或薄片形態下之熔融黏度之上昇的觀點，較佳為 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，更佳為 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，又更佳為 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。無機填充材之每單位表面積之碳量可依據後述之<每單位表面積之碳量之算出>所記載的方法來測量。

[0060] 樹脂組成物中之無機填充材之含量，從得到熱膨脹率低之絕緣層的觀點，較佳為 5 質量%~60 質量%，更佳為 10 質量%~50 質量%以上，又更佳為 15 質量%~40 質量%。又，(E)成分為經(C)成分表面處理的情形，上述無機填充材之含量係包含(C)成分的含量。

[0061] 樹脂組成物中之(D)成分與(E)成分之合計含量，從得到比介電率與熱膨脹率低之絕緣層的觀點，較佳為 40 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，又更佳為 60 質量%以上。

[0062]

<(F)熱可塑性樹脂>

本發明之樹脂組成物進一步也可含有 (F) 熱可塑性樹脂。

[0063] 熱可塑性樹脂可列舉例如苯氧基樹脂、聚乙烯醇縮乙醛樹脂、聚烯烴樹脂、聚丁二烯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚苯醚樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚酯樹脂，較佳為苯氧基樹脂。熱可塑性樹脂，可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0064] 熱可塑性樹脂之聚苯乙烯換算之重量平均分子量，較佳為 8,000~70,000 之範圍，更佳為 10,000~60,000 之範圍，又更佳為 20,000~60,000 之範圍。熱可塑性樹脂之聚苯乙烯換算之重量平均分子量係以凝膠滲透層析 (GPC) 法測量。具體而言，熱可塑性樹脂之聚苯乙烯換算之重量平均分子量，可使用作為測量裝置之 (股) 島津製作所 LC-9A/RID-6A，使用作為管柱之昭和電工 (股) 製 Shodex K-800P/K-804L/K-804L，使用氫仿等作為移動相，於管柱溫度 40℃ 進行測量，使用標準聚苯乙烯檢量線來算出。

[0065] 苯氧基樹脂可列舉例如具有選自由雙酚 A 骨架、雙酚 F 骨架、雙酚 S 骨架、雙酚苯乙酮骨架、酚醛清漆骨架、聯苯骨架、萘骨架、二環戊二烯骨架、降莖烯骨架、萘骨架、蔥骨架、金剛烷骨架、萘烯骨架、及三甲基環己烷骨架所成群之 1 種以上之骨架的苯氧基樹脂。苯氧基樹脂之末端，可為酚性羥基、環氧基等之任一的官能

基。苯氧基樹脂可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。苯氧基樹脂之具體例，可列舉三菱化學（股）製之「1256」及「4250」（均為含有雙酚 A 骨架之苯氧基樹脂）、「YX8100BH30」（含有雙酚 S 骨架之苯氧基樹脂）、及「YX6954BH30」（含有雙酚苯乙酮骨架之苯氧基樹脂），其他可列舉新日鐵住金化學（股）製之「FX280」及「FX293」、三菱化學（股）製之「YX6954BH30」、「YX7553BH30」、「YL7769BH30」、「YL6794BH30」、「YL7213BH30」、「YL7290BH30」及「YL7482BH30」等。

[0066] 聚乙烯醇縮乙醛樹脂可列舉例如聚乙烯醇縮甲醛樹脂、聚乙烯基丁醛樹脂，較佳為聚乙烯基丁醛樹脂。聚乙烯醇縮乙醛樹脂之具體例，可列舉例如電化學工業（股）製之「電化丁醛 4000-2」、「電化丁醛 5000-A」、「電化丁醛 6000-C」、「電化丁醛 6000-EP」、積水化學工業（股）製之 S-LEC BH 系列、BX 系列（例如 BX-5Z）、KS 系列（例如 KS-1）、BL 系列、BM 系列等。

[0067] 聚醯亞胺樹脂之具體例，可列舉新日本理化（股）製之「RikacoatSN20」及「RikacoatPN20」。聚醯亞胺樹脂之具體例，可列舉 2 官能性羥基末端聚丁二烯、二異氰酸酯化合物及四元酸酐反應所得之直鏈聚醯亞胺（LINEAR POLYIMIDE）（日本特開 2006-37083 號公報記載之聚醯亞胺）、含有聚矽氧烷骨架之聚醯亞胺（日本

特開 2002-12667 號公報及日本特開 2000-319386 號公報等所記載之聚醯亞胺)等之改質聚醯亞胺。

[0068] 聚醯胺醯亞胺樹脂之具體例，可列舉東洋紡績(股)製之「Vylomax HR11NN」及「Vylomax HR16NN」。又，聚醯胺醯亞胺樹脂之具體例，可列舉日立化成工業(股)製之「KS9100」、「KS9300」(含有聚矽氧烷骨架之聚醯胺醯亞胺)等之改質聚醯胺醯亞胺。

[0069] 聚醚砜樹脂之具體例，可列舉住友化學(股)製之「PES5003P」等。

[0070] 聚砜樹脂之具體例子，可列舉 Solvay Advanced Polymers(股)製之聚砜「P1700」、「P3500」等。

[0071] 其中，熱可塑性樹脂較佳為苯氧基樹脂、聚乙烯縮醛樹脂。因此，較適合之一實施形態中，熱可塑性樹脂包含選自由苯氧基樹脂及聚乙烯縮醛樹脂所成群之 1 種以上。

[0072] 樹脂組成物含有熱可塑性樹脂的情形，熱可塑性樹脂的含量，較佳為 0.5 質量%~15 質量%、更佳為 0.6 質量%~12 質量%、又更佳為 0.7 質量%~10 質量%。

[0073]

<(G) 硬化促進劑>

本發明之樹脂組成物也可再含有(G)硬化促進劑。

[0074] 硬化促進劑可列舉例如磷系硬化促進劑、胺系硬化促進劑、咪唑系硬化促進劑、胍系硬化促進劑、金屬系硬化促進劑、有機過氧化物系硬化促進劑等，較佳為

磷系硬化促進劑、胺系硬化促進劑、咪唑系硬化促進劑、金屬系硬化促進劑，更佳為胺系硬化促進劑、咪唑系硬化促進劑、金屬系硬化促進劑。硬化促進劑可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0075] 磷系硬化促進劑可列舉例如三苯基磷、磷硼酸氯化物、四苯基磷四苯基硼酸鹽、n-丁基磷四苯基硼酸鹽、四丁基磷癸酸鹽、(4-甲基苯基)三苯基磷硫代氰酸鹽、四苯基磷硫代氰酸鹽、丁基三苯基磷硫代氰酸鹽等，較佳為三苯基磷、四丁基磷癸酸鹽。

[0076] 胺系硬化促進劑可列舉例如三乙胺、三丁胺等之三烷胺；4-二甲基胺基吡啶 (DMAP)、苄基二甲胺、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)-十一碳烯等，較佳為 4-二甲基胺基吡啶、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)-十一碳烯。

[0077] 咪唑系硬化促進劑，可列舉例如 2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎊偏苯三甲酸鹽、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎊偏苯三甲酸鹽、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')] -乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')] -乙基-s-三

嗪、2,4-二胺基-6-〔2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')〕-乙基-s-三嗪、2,4-二胺基-6-〔2'-甲基咪唑基-(1')〕-乙基-s-三嗪異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯并〔1,2-a〕苯并咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎘氯化物、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等之咪唑化合物及咪唑化合物與環氧樹脂之加合物，較佳為2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑。

[0078] 咪唑系硬化促進劑，亦可使用市售品，可列舉例如三菱化學(股)製之「P200-H50」等。

[0079] 胍系硬化促進劑，可列舉例如雙氰胺、1-甲基胍、1-乙基胍、1-環己基胍、1-苯基胍、1-(o-甲苯基)胍、二甲基胍、二苯基胍、三甲基胍、四甲基胍、五甲基胍、1,5,7-三氮雜雙環〔4.4.0〕癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環〔4.4.0〕癸-5-烯、1-甲基雙胍、1-乙基雙胍、1-n-丁基雙胍、1-n-十八烷基雙胍、1,1-二甲基雙胍、1,1-二乙基雙胍、1-環己基雙胍、1-烯丙基雙胍、1-苯基雙胍、1-(o-甲苯基)雙胍等，較佳為雙氰胺、1,5,7-三氮雜雙環〔4.4.0〕癸-5-烯。

[0080] 金屬系硬化促進劑，可列舉例如鈷、銅、鋅、鐵、鎳、錳、錫等之金屬之有機金屬錯合物或有機金屬鹽。有機金屬錯合物之具體例，可列舉乙醯丙酮鈷(II)、乙醯丙酮鈷(III)等之有機鈷錯合物、乙醯丙酮銅(II)等之有機銅錯合物、乙醯丙酮鋅(II)等之有機

鋅錯合物、乙醯丙酮鐵（III）等之有機鐵錯合物、乙醯丙酮鎳（II）等之有機鎳錯合物、乙醯丙酮錳（II）等之有機錳錯合物等。有機金屬鹽可列舉例如辛酸鋅（Zinc octoate）、辛酸錫、萘烷酸鋅、萘烷酸鈷、硬脂酸錫、硬脂酸鋅等。

有機過氧化物系硬化促進劑，可列舉例如二枯基過氧化物、環己酮過氧化物、tert-丁基過氧苯甲酸酯、甲基乙基酮過氧化物、二枯基過氧化物、tert-丁基枯基過氧化物、二-tert-丁基過氧化物、二異丙基苯過氧化氫、異丙苯過氧化氫（cumene hydroperoxide）、tert-丁基過氧化氫等。有機過氧化物系硬化促進劑，可使用市售品，可列舉例如日油公司製之「Percumyl D」等。

[0081] 樹脂組成物中之硬化促進劑的含量，無特別限定，以環氧樹脂與硬化劑之不揮發成分為 100 質量%時，較佳為 0.01 質量%~5 質量%。

[0082]

< (H) 難燃劑 >

本發明之樹脂組成物，亦可再含有 (H) 難燃劑。難燃劑可列舉例如有機磷系難燃劑、含有有機系氮之磷化合物、氮化合物、金屬氫氧化物等。難燃劑可 1 種單獨使用、或可併用 2 種以上。

[0083] 難燃劑亦可使用市售品，可列舉例如三光（股）製之「HCA-HQ」、大八化學工業（股）製之「PX-200」等。

[0084] 樹脂組成物含有難燃劑時，難燃劑的含量並無特別限定，較佳為 0.5 質量%~20 質量%，更佳為 0.5 質量%~15 質量%，又更佳為 0.5 質量%~10 質量%。

[0085]

< (I) 其他的填充材 >

樹脂組成物從提高延伸的觀點，亦可含有 (D) 成分及 (E) 成分以外之 (I) 其他的填充材。(I) 其他的填充材可使用形成印刷電路板之絕緣層時可使用之任意的填充材，可列舉例如橡膠粒子、聚醯胺微粒子、矽氧粒子等。

[0086] 橡膠粒子亦可使用市售品，可列舉例如陶氏化學日本(股)製之「EXL2655」、aica 工業(股)製之「AC3816N」等。

[0087] 樹脂組成物含有 (I) 成分的情形，其含量，較佳為 0.1 質量%~20 質量%，更佳為 0.2 質量%~10 質量%，又更佳為 0.3 質量%~5 質量%，或 0.5 質量%~3 質量%。

[0088]

< (J) 任意之添加劑 >

樹脂組成物必要時可再含有其他的添加劑，此其他的添加劑，可列舉例如有機銅化合物、有機鋅化合物及有機鈷化合物等之有機金屬化合物、及增黏劑、消泡劑、平坦劑、密著性賦予劑、及著色劑等之樹脂添加劑等。

[0089] 又，樹脂組成物從製造可撓性的印刷電路板的觀點，可再含有分子內具有聚丁二烯結構、胺基甲酸酯

結構、醯亞胺結構、及分子末端具有酚結構的聚醯亞胺樹脂。該聚醯亞胺之詳細，可參酌國際公開第 2008/153208 號之記載，此內容被納入本說明書中。

[0090] 本發明之樹脂組成物，也可帶來比介電率低的硬化物。使本發明之樹脂組成物硬化而成之硬化物之在測量頻率 5.8GHz 下的比介電率，較佳為 3.0 以下，更佳為 2.98 以下，又更佳為 2.96 以下。該比介電率之下限，無特別限定，通常可為 2.0 以上、2.2 以上等。本發明之樹脂組成物，如此可帶來比介電率低的硬化物，故可明顯有助於絕緣層之薄層化。硬化物之比介電率，可依據後述「1.比介電率之測量」所記載的方法進行測量。

[0091] 本發明之樹脂組成物，也可帶來熱膨脹率低的硬化物。使本發明之樹脂組成物硬化而成之硬化物之由 25°C 至 150°C 之平均線熱膨脹率，較佳為 55ppm/°C 以下，更佳為 50ppm/°C 以下，又更佳為 48ppm/°C 以下、46ppm/°C 以下、或 45ppm/°C 以下。該平均線熱膨脹率之下限，無特別限定，通常可為 10ppm/°C 以上、15ppm/°C 以上等。硬化物之平均線熱膨脹率，可依據後述「2.平均線熱膨脹率之評價」所記載的方法進行測量。

[0092] 本發明之樹脂組成物，適合作為形成印刷電路板之絕緣層用之樹脂組成物（印刷電路板之絕緣層形成用樹脂組成物）使用。其中，藉由增層方式製造印刷電路板時，適合作為形成絕緣層用之樹脂組成物（印刷電路板之增層絕緣層用樹脂組成物）使用。藉由使用本發明之樹

脂組成物，形成印刷電路板之絕緣層，可實現比介電率低，與導體層之密著性優異之薄層的絕緣層。

[0093]

〔薄片狀層合材料〕

本發明之樹脂組成物，也可以清漆狀態塗佈使用，但是工業上，一般以含有該樹脂組成物之薄片狀層合材料的形態使用為佳。

[0094] 本發明之薄片狀層合材料，包含本發明之樹脂組成物。本發明中，薄片狀層合材料，較佳為以下所示之樹脂薄片、預浸體。

[0095] 一實施形態中，樹脂薄片係包含支撐體及與該支撐體接合之樹脂組成物層而成，樹脂組成物層為藉由本發明之樹脂組成物而形成。

[0096] 樹脂組成物層之厚度，較佳為 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $25\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。樹脂組成物層之厚度的下限，無特別限定，通常可為 $1\mu\text{m}$ 以上、 $1.5\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以上等。

[0097] 支撐體可列舉例如由塑膠材料所成之薄膜、金屬箔、脫模紙，較佳為由塑膠材料所成之薄膜、金屬箔。

[0098] 支撐體使用由塑膠材料所成之薄膜的情形，塑膠材料可列舉例如聚對苯二甲酸乙二酯（以下有時簡稱為「PET」）、聚萘二甲酸乙二酯（以下有時簡稱為「PEN」）等之聚酯、聚碳酸酯（以下有時簡稱為

「PC」）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等之丙烯酸、環狀聚烯烴、三乙醯基纖維素（TAC）、聚醚硫化物（PES）、聚醚酮、聚醯亞胺等。其中，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯，特佳為廉價之聚對苯二甲酸乙二酯。

[0099] 支撐體使用金屬箔的情形，金屬箔可列舉例如銅箔、鋁箔等，較佳為銅箔。銅箔可使用由銅之單金屬所成之箔，也可使用由銅與其他之金屬（例如錫、鉻、銀、鎂、鎳、鋅、矽、鈦等）之合金所成之箔。

[0100] 支撐體可對於與樹脂組成物層接合之面施予霧面處理、電暈處理。

[0101] 又，支撐體可使用在與樹脂組成物層接合之面具有脫模層之附脫模層之支撐體。附脫模層之支撐體的脫模層所使用的脫模劑，可列舉例如選自由醇酸樹脂、聚烯烴樹脂、胺基甲酸酯樹脂、及矽氧樹脂所成群組之 1 種以上的脫模劑。附脫模層之支撐體可使用市售品，可列舉例如具有以醇酸樹脂系脫模劑為主成分之脫模層的 PET 薄膜，即 Lintec（股）製之「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」、東麗（股）製「LumirrorT6AM」等。

[0102] 支撐體的厚度雖並未特別限定，但較佳為 $5\mu\text{m}\sim 75\mu\text{m}$ 的範圍，更佳為 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的範圍。又，使用附脫模層之支撐體的情形，附脫模層之支撐體全體的厚度為上述範圍為佳。

[0103] 樹脂薄片例如調製將樹脂組成物溶解於有機

溶劑的樹脂清漆，可藉由將此樹脂清漆使用模塗佈機等塗佈於支撐體上，使其乾燥而形成樹脂組成物層來製造。

[0104] 有機溶劑可列舉例如丙酮、甲基乙基酮（MEK）及環己酮等之酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯及卡必醇乙酸酯等之乙酸酯類、溶纖劑及丁基卡必醇等之卡必醇類、甲苯及二甲苯等之芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺（DMAc）及 N-甲基吡咯烷酮等之醯胺系溶劑等。有機溶劑可 1 種單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0105] 乾燥可藉由加熱、吹送熱風等之習知的方法來實施。乾燥條件雖並未特別限定，但樹脂組成物層中之有機溶劑的含量成為 10 質量%以下，較佳為成為 5 質量%以下進行乾燥。因樹脂清漆中之有機溶劑的沸點而異，但例如使用包含 30 質量%~60 質量%之有機溶劑的樹脂清漆時，藉由在 50℃~150℃ 下乾燥 3 分鐘~10 分鐘，可形成樹脂組成物層。

[0106] 在樹脂薄片，在未與樹脂組成物層之支撐體接合的面（亦即，與支撐體相反側的面）中，可進一步層合依照支撐體的保護薄膜。保護薄膜的厚度無特別限定者，例如為 1 μ m~40 μ m。藉由層合保護薄膜，可防止對樹脂組成物層之表面之塵埃等之附著或傷痕。樹脂薄片可捲繞成捲筒狀來保存。樹脂薄片具有保護薄膜的情形，可藉由剝離保護薄膜來使用。

[0107] 一實施形態中，預浸體係於薄片狀纖維基材

含浸本發明之樹脂組成物而形成。

[0108] 預浸體所使用之薄片狀纖維基材並未特別限定，可使用作為玻璃布、芳香族聚醯胺不織布、液晶聚合物不織布等之預浸體用基材常用者。從印刷電路板之薄型化的觀點，薄片狀纖維基材的厚度，較佳為 $900\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $800\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $700\mu\text{m}$ 以下，又再更佳為 $600\mu\text{m}$ 以下。尤其是由於本發明可將鍍敷潛入深度壓低，故較佳為 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $20\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $10\mu\text{m}$ 以下。薄片狀纖維基材的厚度之下限無特別限定，通常可為 $1\mu\text{m}$ 以上、 $1.5\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以上等。

[0109] 預浸體可藉由熱熔法、溶劑法等之習知方法來製造。

[0110] 預浸體的厚度可與上述樹脂薄片中之樹脂組成物層相同的範圍。

[0111] 薄片狀層合材料中之樹脂組成物層（預浸體的情形時，薄片狀纖維基材所含浸的樹脂組成物）之最低熔融黏度，從得到良好電路埋入性的觀點，較佳為 12000poise ($1200\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以下，更佳為 10000poise ($1000\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以下，又更佳為 8000poise ($800\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以下、 5000poise ($500\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以下、或 4000poise ($400\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以下。該最低熔融黏度之下限，從即使樹脂組成物層較薄，厚度安定維持的觀點，較佳為 100poise ($10\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以上，更佳為 200poise ($20\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以上，又更佳為 250poise ($25\text{Pa}\cdot\text{s}$) 以上。

[0112] 樹脂組成物層之最低熔融黏度係指樹脂組成物層之樹脂產生熔融時，樹脂組成物層所呈現之最低的黏度。詳細而言，以一定之昇溫速度加熱樹脂組成物層使樹脂熔融時，初期階段熔融黏度伴隨溫度上昇而下降，然後，當超過某種程度時，與溫度上昇一起熔融黏度上升。最低熔融黏度係指這種極小點的熔融黏度。樹脂組成物層之最低熔融黏度，可使用動態黏彈性法測定，例如可依後述 3.樹脂組成物層之最低熔融黏度的測定所記載的方法測定。

[0113]

[印刷電路板]

本發明之印刷電路板包含藉由本發明之樹脂組成物之硬化物而形成的絕緣層。

[0114] 本發明之印刷電路板，例如可藉由使用上述樹脂薄片，包含下述 (I) 及 (II) 之步驟的方法來製造。

(I) 在內層基板上，使該樹脂薄片之樹脂組成物層與內層基板接合，以進行層合樹脂薄片的步驟，

(II) 將樹脂組成物層熱硬化形成絕緣層的步驟。

[0115] 步驟 (I) 所使用的「內層基板」主要係指主玻璃環氧基板、金屬基板、陶瓷基板、聚酯基板、聚醯亞胺基板、BT 樹脂基板、熱硬化型聚苯醚基板等之基板、PTFE 基板、LCP (液晶聚合物) 基板、或該基板之單面或兩面形成有經圖型加工之導體層 (電路) 的電路基板。又，製造印刷電路板時，此外，應形成絕緣層及/或導體

層之中間製造物的內層電路基板也包含於本發明的「內層基板」。印刷電路板為零件內藏電路板的情形，使用內藏零件的內層基板即可（導體層也稱為配線層）。

[0116] 內層基板與樹脂薄片之層合，例如可藉由自支撐體側將樹脂薄片加熱壓接於內層基板來進行。將樹脂薄片加熱壓接於內層基板的構件（以下亦稱為「加熱壓接構件」），可列舉例如經加熱之金屬板（SUS 鏡板等）或金屬滾筒（SUS 滾筒）等。又，並非將加熱壓接構件直接壓製（press）於樹脂薄片上，而是經由耐熱橡膠等之彈性材，使樹脂薄片充分追隨於內層基板之表面凹凸來進行壓製為佳。

[0117] 內層基板與樹脂薄片之層合，可藉由真空層合法實施。真空層合法中，加熱壓接溫度，較佳為 60°C ~ 160°C ，更佳為 80°C ~ 140°C 之範圍，加熱壓接壓力，較佳為 0.098MPa ~ 1.77MPa ，更佳為 0.29MPa ~ 1.47MPa 之範圍，加熱壓接時間，較佳為 20 秒鐘 ~ 400 秒鐘，更佳為 30 秒鐘 ~ 300 秒鐘之範圍。層合較佳為在壓力 26.7hPa 以下的減壓條件下實施。

[0118] 層合可藉由市售之真空層合機來進行。市售之真空層合機，可列舉例如（股）名機製作所製之真空加壓式層合機、Nichigo-Morton（股）製之真空塗佈機等。

[0119] 層合後，亦可藉由於常壓下（大氣壓下），例如將加熱壓接構件自支撐體側進行壓製，經層合後之樹脂薄片進行平滑化處理。平滑化處理之壓製條件，可為與

上述層合之加熱壓接條件相同的條件。平滑化處理可藉由市售之層合機進行。又，層合與平滑化處理，亦可使用上述市售之真空層合機連續地進行。

[0120] 支撐體可於步驟（I）與步驟（II）之間去除，亦可於步驟（II）之後去除。

[0121] 步驟（II）中，使樹脂組成物層熱硬化而形成絕緣層。

[0122] 樹脂組成物層之熱硬化條件無特別限定，可使用形成印刷配線板之絕緣層時通常採用的條件。

[0123] 例如，樹脂組成物層之熱硬化條件，也因樹脂組成物之種類等而異，但是硬化溫度可為 $120^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 之範圍（較佳為 $150^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 之範圍、更佳為 $170^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍），硬化時間可為 5 分鐘 \sim 120 分鐘之範圍（較佳為 10 分鐘 \sim 100 分鐘、更佳為 15 分鐘 \sim 90 分鐘）。

[0124] 使樹脂組成物層熱硬化之前，也可將樹脂組成物層以低於硬化溫度的溫度進行預備加熱。例如，使樹脂組成物層熱硬化之前，可以 50°C 以上、未達 120°C （較佳為 60°C 以上 110°C 以下、更佳為 70°C 以上 100°C 以下）的溫度，將樹脂組成物層預備加熱 5 分鐘以上（較佳為 5 分鐘 \sim 150 分鐘、更佳為 15 分鐘 \sim 120 分鐘）。

[0125] 於製造印刷電路板時，亦可進一步實施（III）於絕緣層開孔的步驟、（IV）將絕緣層粗化處理的步驟、（V）形成導體層的步驟。此等之步驟（III）至（V）可依照印刷電路板製造所用之所屬技術領域中具有

通常知識者公知的各種方法來實施。又，於步驟（II）之後去除支撐體時，該支撐體之去除，可於步驟（II）與步驟（III）之間、步驟（III）與步驟（IV）之間、或步驟（IV）與步驟（V）之間實施。

[0126] 步驟（III）為於絕緣層開孔的步驟，藉此可於絕緣層形成導通孔（via hole）、通孔（through hole）等之孔。步驟（III）可依照絕緣層之形成所使用的樹脂組成物之組成等，例如使用鑽頭、雷射、電漿等來實施。孔之尺寸或形狀，可依印刷電路板之設計來適當決定。

[0127] 步驟（IV）為將絕緣層粗化處理的步驟。粗化處理之順序、條件無特別限定，可採用形成印刷電路板之絕緣層時通常所使用的公知順序、條件。例如，可依序實施利用膨潤液之膨潤處理、以氧化劑之粗化處理、以中和液之中和處理，將絕緣層進行粗化處理。膨潤液無特別限定，可列舉鹼溶液、界面活性劑溶液等，較佳為鹼溶液，該鹼溶液更佳為氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液。市售之膨潤液，可列舉例如 Atotech Japan（股）製之「Swelling Dip Securiganth P」、 「Swelling Dip Securiganth SBU」等。藉由膨潤液之膨潤處理，並無特別限定，例如可藉由將絕緣層於 30°C~90°C 之膨潤液中浸漬 1 分鐘~20 分鐘來進行。從將絕緣層之樹脂的膨潤抑制在適度水準的觀點，較佳為使硬化體於 40°C~80°C 之膨潤液中浸漬 5 分鐘~15 分鐘。氧化劑（粗化液）並無特別限定，可列舉例如於氫氧化鈉之水溶液中溶解有過錳酸鉀或

過錳酸鈉的鹼性過錳酸溶液。藉由鹼性過錳酸溶液等之氧化劑的粗化處理，較佳為將絕緣層於加熱至 60°C ~80°C 之氧化劑溶液中浸漬 10 分鐘~30 分鐘來進行。又，鹼性過錳酸溶液中之過錳酸鹽的濃度較佳為 5 質量%~10 質量%。市售之氧化劑可列舉例如 Atotech Japan (股) 製之「Concentrate Compact CP」、「Concentrate Compact P」、「Dosing Solution Securiganth P」等之鹼性過錳酸溶液。又，中和液較佳為酸性之水溶液，市售品可列舉例如 Atotech Japan (股) 製之「Reduction solution Securiganth P」。以中和液之處理，可藉由將以氧化劑進行了粗化處理的處理面於 30°C ~80°C 之中和液中浸漬 5 分鐘~30 分鐘來進行。由作業性等之觀點，較佳為將以氧化劑進行了粗化處理的對象物，於 40°C ~70°C 之中和液中浸漬 5 分鐘~20 分鐘的方法。

[0128] 步驟 (V) 為形成導體層的步驟。

[0129] 導體層所使用之導體材料並無特別限定。較適合的實施形態中，導體層含有選自由金、鉑、鈮、銀、銅、鋁、鈷、鉻、鋅、鎳、鈦、鎢、鐵、錫及銮所成群之 1 種以上的金屬。導體層可為單金屬層亦可為合金層，合金層可列舉例如由選自上述群之 2 種以上之金屬的合金（例如鎳·鉻合金、銅·鎳合金及銅·鈦合金）所形成之層。其中就導體層形成之泛用性、成本、圖型化之容易性等之觀點，較佳為鉻、鎳、鈦、鋁、鋅、金、鈮、銀或銅之單金屬層；或鎳·鉻合金、銅·鎳合金、銅·鈦合金之合

金屬，更佳為鉻、鎳、鈦、鋁、鋅、金、鈮、銀或銅之單金屬層或鎳·鉻合金之合金層，又更佳為銅之單金屬層。

[0130] 導體層可為單層構造、亦可為由不同種類之金屬或合金所成之單金屬層或層合有 2 層以上之合金層的複層構造。導體層為複層構造時，與絕緣層鄰接之層，較佳為鉻、鋅或鈦之單金屬層，或鎳·鉻合金之合金層。

[0131] 導體層之厚度，雖亦依所期望之印刷電路板之設計而異，但一般為 $3\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ ，較佳為 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0132] 一實施形態中，導體層可藉由鍍敷而形成。例如，可藉由半加成法、全加成法等之以往公知的技術，對絕緣層之表面鍍敷，形成具有所期望之配線圖型的導體層。以下，顯示以半加成法形成導體層之例。

[0133] 首先，於絕緣層之表面，藉由無電電鍍 (Electroless plating) 形成鍍敷防護層 (shield layer)。接著，於形成之鍍敷防護層上，形成對應於所期望之配線圖型，使鍍敷防護層之一部分露出的遮罩圖型。露出之鍍敷防護層上，藉由電鍍形成金屬層後，去除遮罩圖型。然後，藉由蝕刻等而去除不要的鍍敷防護層，可形成具有所期望之配線圖型的導體層。

[0134] 使用支撐體為金屬箔之樹脂薄片的情形，利用來自樹脂薄片之金屬箔，可藉由減去性製程或模擬半加成法形成導體層。

[0135] 本發明之樹脂組成物，即使印刷電路板為零件內藏電路板的情形也可使用。零件內藏電路板，可藉由

習知的方法製造。

[0136] 其他之實施形態中，本發明之印刷電路板，可使用上述預浸體來製造。製造方法基本上，與使用樹脂薄片的情形同樣。

[0137] 藉由本發明之樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層，在粗化處理後之表面粗度低。具體而言，粗化處理後之絕緣層表面的算術平均粗糙度 (Ra) 及均方根 (root mean square) 粗糙度 (Rq) 表示良好的結果。該算術平均粗糙度 (Ra)，較佳為 500nm 以下，更佳為 450nm 以下，又更佳為 400nm 以下。對於下限無特別限定，可為 100nm 以上。絕緣層表面之均方根粗糙度 (Rq)，較佳為 600nm 以下，更佳為 550nm 以下，又更佳為 530nm 以下。對於下限無特別限定，可為 100nm 以上。算術平均粗糙度 (Ra) 及均方根粗糙度 (Rq) 之評價，可依照後述之 (算術平均粗糙度 (Ra)、均方根粗糙度 (Rq) 之測量) 所記載的方法來測量。

[0138] 本發明之印刷電路板，包含藉由本發明之樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層。因此，粗化處理後之絕緣層與導體層之密著性 (剝離強度 (peel strength))，表示良好的結果。該剝離強度較佳為 0.3kgf/cm 以上，更佳為 0.4kgf/cm 以上，又更佳為 0.45kgf/cm 以上。上限無特別限定，可為 1.2kgf/cm 以下、0.9kgf/cm 以下等。本發明即使粗化處理後之絕緣層之算術平均粗糙度 (Ra) 及均方根粗糙度 (Rq) 低，也可形成呈現如此高剝離強度的導

體層，故明顯有助於印刷電路板之微細配線化者。剝離強度之評價，可依照後述之（剝離強度之測量）所記載的方法來測量。

[0139]

〔指紋認證感測器〕

本發明之指紋認證感測器 1，其特徵係包含藉由本發明之樹脂組成物之硬化物而形成的絕緣層 3。以下，參照圖 1 說明指紋認證感測器 1。

指紋認證感測器 1 如圖 1 所示，在印刷電路板 2 之表面，經由藉由本發明之樹脂組成物之硬化物而形成的絕緣層 3，配置金屬電極 5，以絕緣被膜 4 覆蓋絕緣層 3 之金屬電極 5 側之面的構成者。

本發明之指紋認證感測器 1 中，絕緣層 3 可藉由與上述印刷電路板之絕緣層同樣的方法來形成。

[0140] 指紋認證感測器 1 係直接將手指（無圖示）放在絕緣被膜 4 之上，檢測該指紋的凹凸者。藉由導體的手指、金屬電極 5、絕緣被膜 4，形成電容器，因指紋之凹部與凸部至金屬電極 5 之距離不同，故該距離不同而成為形成之電容器之容量值之差。在此，指紋之凸部係因絕緣被膜 4 之比介電率決定容量值，但是指紋之凹部，更有空氣層進入，故凸部與凹部之容量值，因距離之不同而變更大。

[0141] 指紋認證感測器 1 係利用如上述之公知原理者，且包含使本發明之樹脂組成物硬化所得之比介電率

低，可薄層化的絕緣層 3，故可小型化。

[0142]

〔半導體裝置〕

本發明之半導體裝置包含本發明之印刷電路板或本發明之指紋認證感測器。

[0143] 半導體裝置可列舉供於電氣製品（例如電腦、手機、數位相機及電視等）及交通工具（例如摩托車、汽車、電車、船舶及飛機等）等之各種半導體裝置。

[0144] 本發明之半導體裝置可藉由於印刷電路板之導通處實裝零件（半導體晶片）來製造。「導通處」係指「傳達在印刷電路板之電氣信號之處」，該場所可為表面，亦可為埋入之處皆無妨。又，半導體晶片若為以半導體作為材料之電氣電路元件則無特別限定。

[0145] 製造本發明之半導體裝置時之半導體晶片的實裝方法，只要是半導體晶片能有效地發揮功能時，即無特別限定，具體而言，可列舉引線接合實裝方法、覆晶實裝方法、以無凸塊增層（BBUL）之實裝方法、以各向異性導電薄膜（ACF）之實裝方法、以非導電性薄膜（NCF）之實裝方法等。在此，「以無凸塊增層（BBUL）之實裝方法」係指「將半導體晶片直接埋入於印刷電路板的凹部，使半導體晶片與印刷電路板上之配線連接的實裝方法」。

〔實施例〕

[0146] 以下，藉由實施例具體說明本發明，但本發明並不限定於此等之實施例。又，在以下記載中，「份」及「%」在無另外明示時，分別表示「質量份」及「質量%」。

[0147]

[實施例 1]

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂（環氧當量 187、三菱化學（股）製「jER828US」）20 份、雙二甲苯酚型環氧樹脂（環氧當量 190、三菱化學（股）製「YX4000HK」）10 份、聯苯基芳烷基型環氧樹脂（環氧當量 276、日本化藥（股）製「NC3000」）30 份、萘酚型環氧樹脂（環氧當量 332、新日鐵住金化學（股）製「ESN475V」）10 份、及苯氧基樹脂（固體成份 30%之 MEK/環己酮=1/1 溶液、三菱化學（股）製「YX7553BH30」20 份，使於邊攪拌下加熱溶解於 MEK 60 份、環己酮 20 份中。於其中混合活性酯硬化劑（活性基當量 223、不揮發成份 65 質量%之甲苯溶液、DIC（股）製「HPC8000-65T」）15 份、含有三嗪骨架之甲酚酚醛清漆型硬化劑（酚當量 151、固體成份 50%之 2-甲氧基丙醇溶液、DIC（股）製「LA3018-50P」）25 份、硬化促進劑（4-二甲基胺基吡啶（DMAP）、固體成份 5 質量%之 MEK 溶液）4 份、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業（股）製、「KBM-7103」）4 份、以 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製「KBM573」）表面處理的球狀二氧化矽（admatechs（股）製「SO-C2」、平均粒徑

0.5 μm) 100 份、PTFE 粒子 (DAIKIN INDUSTRIES (股) 製「ruburonL-2」、平均粒徑 3 μm 、測量頻率 5.8GHz 下之比介電率 2.0~2.2) 80 份，使用高速旋轉混合機均勻分散，製作樹脂清漆。其次，準備作為支撐體之附醇酸樹脂系脫模層之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜 (厚度 38 μm 、Lintec (股) 製、「AL5」)。將上述調製之樹脂清漆以模塗佈機 (die coating) 均勻塗佈於該支撐體上，在 80~120 $^{\circ}\text{C}$ (平均 100 $^{\circ}\text{C}$) 下使乾燥 6 分鐘形成樹脂組成物層。樹脂組成物層之厚度為 50 μm ，樹脂組成物中之殘留溶劑量約 2 質量%。其次，在樹脂組成物層之表面貼合厚度 15 μm 之聚丙烯薄膜，同時捲成捲筒狀。將捲筒狀之樹脂薄片薄切成寬 507mm，藉此得到 507mm \times 336mm 尺寸之薄片狀的樹脂薄片。

[0148]

[實施例 2]

除了替代 PTFE 粒子 (DAIKIN INDUSTRIES (股) 製「ruburonL-2」、平均粒徑 3 μm) 80 份，而使用預先混合有氟系界面活性劑 (全氟烷基環氧乙烷加成物、AGC 清美化學 (股) 製「SurflonS-243」) 4 份與 PTFE 粒子 (DAIKIN INDUSTRIES (股) 製「ruburonL-2」、平均粒徑 3 μm) 80 份而得者之 84 份外，與實施例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0149]

[實施例 3]

除了替代聯苯基芳烷基型環氧樹脂（環氧當量 276、日本化藥（股）製「NC3000」）30份，而使用伸萘醌型環氧樹脂（環氧當量 250、DIC（股）製「HP6000」）27份外，與實施例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0150]

〔實施例 4〕

除了替代活性酯硬化劑（活性基當量 223、不揮發成分 65 質量%之甲苯溶液、DIC（股）製「HPC8000-65T」）15份、及含有三嗪骨架之甲酚酚醛清漆型硬化劑（酚當量 151、固體成分 50%之 2-甲氧基丙醇溶液、DIC（股）製「LA3018-50P」）25份，而使用萘型硬化劑（酚當量 215、新日鐵住金化學（股）製「SN485」）15份及含有三嗪骨架之苯酚酚醛清漆型硬化劑（酚當量 125、固體成分 60%之 MEK 溶液、DIC（股）製「LA7054」）12份外，與實施例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0151]

〔實施例 5〕

除了對於實施例 1 製作的清漆，再添加 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製「KBM573」）2份後，以高速旋轉混合機均勻分散製作樹脂清漆外，與實施例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0152]

〔比較例 1〕

除了未使用 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業（股）製、「KBM-7103」）4 份外，與實施例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0153]

〔比較例 2〕

除了替代以 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製「KBM573」）進行了表面處理的球狀二氧化矽（admatechs（股）製「SO-C2」、平均粒徑 0.5 μm ）100 份、及 PTFE 粒子（DAIKIN INDUSTRIES（股）製「ruburonL-2」、平均粒徑 3 μm ）80 份，而使用以 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製「KBM573」）進行了表面處理之球狀二氧化矽（admatechs（股）製「SO-C2」、平均粒徑 0.5 μm ）180 份外，與比較例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0154]

〔比較例 3〕

除了將以 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製「KBM573」）進行了表面處理之球狀二氧化矽（admatechs（股）製「SO-C2」、平均粒徑 0.5 μm ）之調配量變更為 80 份外，與比較例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0155]

〔比較例 4〕

除了對於比較例 1 製作的清漆，再添加氟系界面活性

劑（AGC 清美化學（股）製「SurflonS-243」）4份後，以高速旋轉混合機均勻分散製作樹脂清漆外，與比較例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0156]

[比較例 5]

除了對於比較例 1 製作的清漆，再添加 N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製「KBM573」）2份後，以高速旋轉混合機均勻分散製作樹脂清漆外，與比較例 1 同樣製作樹脂清漆，得到樹脂薄片。

[0157]

<測量方法·評價方法>

說明各種測量方法·評價方法。

1. 比介電率之測量

將實施例及比較例所得之樹脂清漆，以模塗佈機均勻塗佈於經脫模處理後之 PET 薄膜（Lintec（股）製、「PET501010」）上，使乾燥後之樹脂組成物層之厚度成為 50 μ m，並於 80~110 $^{\circ}$ C（平均 95 $^{\circ}$ C）乾燥 6 分鐘。然後，於 200 $^{\circ}$ C 下進行 90 分鐘熱處理，由支撐體剝離後得硬化物薄膜。將該硬化物薄膜切取長度為 80mm、寬度為 2mm 作為作為評價樣品。此評價樣品使用安捷倫科技（Agilent Technologies）公司製 HP8362B 裝置，以共振腔微擾法（Cavity Perturbation Method）於測定頻率 5.8GHz、測定溫度 23 $^{\circ}$ C 測量比介電率。對 2 個試驗片進

行測量，算出其平均值，如表 1 所示。

[0158]

2. 平均線熱膨脹係數之評估>

將實施例及比較例所得之樹脂清漆，以模塗佈機均勻塗佈於經脫模處理後之 PET 薄膜（Lintec（股）製、「PET501010」）上，使乾燥後之樹脂組成物層之厚度成為 50 μ m，並於 80~110 $^{\circ}$ C（平均 95 $^{\circ}$ C）乾燥 6 分鐘。然後，於 200 $^{\circ}$ C 下進行 90 分鐘熱處理，由支撐體剝離後得硬化物薄膜。將該硬化物薄膜切成寬度約 5mm、長度約 15mm 的試驗片，使用（股）理學製熱機械分析裝置（Thermo Plus TMA8310），以拉伸加重法進行熱機械分析。將試驗片裝設於前述裝置後，以荷重 1g、昇溫速度 5 $^{\circ}$ C/分鐘的測量條件連續測量 2 次。第 2 次測量時，算出由 25 $^{\circ}$ C 至 150 $^{\circ}$ C 之平均線熱膨脹率，由表 1 所示。

[0159]

3. 樹脂組成物層之最低熔融黏度之測量

測量在實施例及比較例製作之樹脂薄片中之樹脂組成物層之最低熔融黏度。使用動態黏彈性測定裝置（（股）UBM 製型式 Rheosol-G3000），樹脂量 1g，使用直徑 18mm 之平行板，自開始溫度 60 $^{\circ}$ C 至 200 $^{\circ}$ C，以昇溫速度 5 $^{\circ}$ C/分鐘，測定溫度間隔 2.5 $^{\circ}$ C、振動 1Hz/deg 之測定條件下，測量最低熔融黏度，如表 1 所示。

[0160]

4. 樹脂清漆之分散性之評價

將實施例及比較例所得之樹脂清漆中之凝聚物，使用顯微鏡（VH-2250、（股）KEYENCE製）以觀察倍率1000倍進行觀察。50 μm 以上之凝聚物於3視野中為0個，且40 μm 以上之凝聚物於3視野中未達6個時，以○表示，50 μm 以上之凝聚物於3視野中為1個以上者，或40 μm 以上之凝聚物為6個以上者，以×表示，結果如表1所示。

[0161]

5. 藉由半加成法之鍍敷導體層之密著性（剝離強度）之測量

（1）內層電路基板之底層處理

將形成有內層電路之玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅層合板（銅箔之厚度18 μm 、基板厚度0.8mm、松下電工（股）製R5715ES）的兩面使用mec（股）製CZ8100，蝕刻1 μm ，進行銅表面之粗化處理。

[0162]

（2）接著薄膜之層合

將實施例及比較例製作之樹脂薄片使用分批式真空加壓層合機（nikko-materials（股）製2階段增層層合機CVP700），使樹脂組成物層與內層基板接觸，層合於內層基板之兩面。層合係藉由經30秒鐘減壓，使氣壓為13hPa以下後，以100 $^{\circ}\text{C}$ 、壓力0.74MPa，使30秒鐘壓接來實施。接著，以100 $^{\circ}\text{C}$ 、壓力0.5MPa，進行60秒鐘熱壓製。

[0163]

(3) 樹脂組成物之硬化

將層合後之樹脂薄片以 100°C、30 分鐘，再以 180°C、30 分鐘的硬化條件，硬化樹脂組成物，形成絕緣層。然後，將 PET 薄膜剝離。

[0164]

(4) 粗化處理

將形成有絕緣層之內層電路基板於膨潤液：Atotech Japan (股) 之含有二乙二醇單丁基醚之 Swelling Dip Securiganth P 中，在 60°C 下浸漬 5 分鐘，接著於作為粗化液：atotechJapan (股) 之 Concentrate CompactP (KMnO₄ : 60g/L、NaOH : 40g/L 之水溶液) 中，在 80°C 下浸漬 10 分鐘，最後，於作為中和液：Atotech Japan (股) 之 Reduction solution Securiganth P 中，40°C 下浸漬 5 分鐘。

[0165]

(5) 藉由半加成法之鍍敷

為了在絕緣層表面形成電路，而將經 (4) 處理之內層電路基板，於含有 PdCl₂ 之無電電鍍液中，以 40°C 浸漬 5 分鐘，其次於無電銅鍍液以 25°C 浸漬 20 分鐘。在 150°C 加熱 30 分鐘，進行退火處理後，形成蝕刻阻劑，藉由蝕刻形成圖型後，進行硫酸銅電鍍，以 25μm 厚度形成導體層。其次，以 180°C 進行 30 分鐘退火處理。將所得之電路基板作為評價基板 A，對於此評價基板 A，測量鍍敷

導體層之拉剝離強度（剝離強度）。

[0166]

（6）藉由半加成法之鍍敷導體層之拉剝離強度（剝離強度）之測量

在（5）製作之評價基板 A 之導體層上，施予寬 10mm、長度 100mm 之部分的割割，將此一端剝離，以挾具（（股）TSE、Autocom 型試驗機 AC-50CSL）挾住，室溫中，測量以 50mm/分鐘的速度，往垂直方向拉剝離 35mm 時之荷重（kgf/cm），如表 1 所示。

[0167]

6. 與金屬箔導體層之密著性（剝離強度）之測量

（1）內層基板之準備

將形成有電路之玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅層合板（銅箔之厚度 18 μ m、基板厚度 0.8mm、松下電工（股）製「R1515A」）的兩面以微蝕刻劑（MEC（股）製「CZ8100」）蝕刻 1 μ m，進行銅表面之粗化處理。

[0168]

（2）附有樹脂的銅箔之層合

將實施例及比較例所得之樹脂清漆，以模塗佈機均勻塗佈於三井金屬工業（股）製 MT18Ex 箔上，使乾燥後之樹脂組成物層之厚度成為 50 μ m，並於 80~110 $^{\circ}$ C（平均 95 $^{\circ}$ C）乾燥 6 分鐘，得到附樹脂之銅箔（形成有樹脂組成物之銅箔）。將此附樹脂之銅箔，使用批次式真空加壓層合機（nikko-materials（股）製 2 階段增層層合機

CVP700)，使樹脂組成物層與內層基板接觸，層合於內層基板之兩面。層合係藉由經 30 秒鐘減壓，使氣壓為 13hPa 以下後，以 100°C、壓力 0.74MPa，使 30 秒鐘壓接來實施。接著，以 100°C、壓力 0.5MPa，進行 60 秒鐘熱壓製。

[0169]

(3) 附有樹脂的銅箔之硬化

將層合後之附樹脂的銅箔於 200°C、90 分鐘的硬化條件下，使樹脂組成物硬化，形成附銅箔的硬化體（形成有硬化體的銅箔）。

[0170]

(4) 電鍍

(3) 自所得之附銅箔之硬化體中，將載體銅箔剝離後，進行硫酸銅電解鍍銅，使厚度成為 25 μ m，形成導體層。其次，以 180°C 進行 30 分鐘退火處理。將所得之電路基板作為評價基板 B，對於此評價基板 B，測量導體層之拉剝離強度（剝離強度）。

[0171]

(5) 導體層之密著性（剝離強度）之測量

在 (4) 製作之評價基板 B 之導體層上，施予寬 10mm、長度 100mm 之割劃，將此一端剝離，以挾具（（股）TSE、Autocom 型試驗機 AC-50CSL）挾住，室溫中，測量以 50mm/分鐘的速度，往垂直方向拉剝離 35mm 時之荷重（kgf/cm），如表 1 所示。

[0172] 表 1 中表示上述評價結果及測量結果，同時揭示各樹脂清漆之製作用的材料及其調配量（不揮發成分之質量份）及不揮發成分設為 100 質量%時之（D）成分與（E）成分之合計之比例（質量%）。

[0173]

表 1

不揮發成分換算	實施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A) 成分	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
YK4000HK	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
NC3000	30	30		30	30	30	30	30	30	30
HP6000			27							
ESN-475V	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
HPC8000-65T	9.75	9.75	9.75		9.75	9.75	9.75	9.75	9.75	9.75
SM485				15						
LA3018-50P	12.5	12.5	12.5		12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
LA7054				7.2						
(B) 成分										
(C) 成分	4	4	4	4	4					
矽烷偶合劑										2
界面活性劑									4	
(D) 成分	80	80	80	80	80	80			80	80
(E) 成分	100	100	100	100	100	100	180	80	100	100
苯氧樹脂	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
硬化促進劑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計 (不揮發成分換算)	282.45	286.45	279.45	282.4	284.45	278.45	278.45	178.45	282.45	280.25
(D) 成分與 (E) 成分之含有比例 (%)	53.7	54.2	64.4	53.7	53.3	54.6	54.6	44.8	53.7	54.2
比介電率	2.9	2.88	2.97	2.96	2.92	2.91	3.26	3.14	2.91	2.92
平均線熱膨脹率 (ppm/°C)	46	48	43	41	46	47	28	41	48	46
最低溶融黏度 (poise)	3800	3600	5000	2000	3700	6800	2400	1100	4700	5800
樹脂清漆之分散性	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×
與鍍敷導電層之密著性 (kgf/cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	×	○	○	×	×
與金屬箔導電層之密著性 (kgf/cm)	0.7	0.6	0.6	0.8	0.8	0.3	0.6	0.5	0.1	0.3

*1: 與ruburon L-2混合使用

【符號說明】

[0174]

- 1：指紋認證感測器
- 2：印刷電路板
- 3：絕緣層
- 4：絕緣被膜
- 5：金屬電極

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種樹脂組成物，其係含有（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）含氟原子之烷氧基矽烷化合物、及（D）有機填充材，

前述（D）成分為選自氟樹脂及氟橡膠之 1 種或 2 種以上，

前述（C）成分之含量係樹脂組成物中之不揮發成分設為 100 質量%時，0.1 質量%~10 質量%，

前述（D）成分之含量係樹脂組成物中之不揮發成分設為 100 質量%時，為 5~40 質量%。

【第 2 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其中（D）成分之平均粒徑為 $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。

【第 3 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其中（D）成分係在測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 2.8 以下的粒子。

【第 4 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其中（D）成分為含有氟樹脂的粒子。

【第 5 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其中（C）成分 1 分子中之氟原子之數為 1~10。

【第 6 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其中 (C) 成分 1 分子中之烷氧基之數為 1~5。

【第 7 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其中 (C) 成分為 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷。

【第 8 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其係進一步含有 (E) 無機填充劑。

【第 9 項】

如請求項 8 之樹脂組成物，其中 (D) 成分與 (E) 成分之合計含量係樹脂組成物中之不揮發成分設為 100 質量%時，為 50 質量%以上。

【第 10 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其係使樹脂組成物硬化所成之硬化物之測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 3.0 以下，由 25℃ 至 150℃ 之平均線熱膨脹率為 55ppm/℃ 以下。

【第 11 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其係印刷電路板之絕緣層形成用。

【第 12 項】

如請求項 1 之樹脂組成物，其係印刷電路板之增層 (Build-up) 絕緣層用。

【第 13 項】

一種樹脂組成物，其係含有（A）環氧樹脂、（B）硬化劑、（C）含氟原子之烷氧基矽烷化合物及（D）有機填充材的樹脂組成物，

使樹脂組成物硬化所成之硬化物之測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 3.0 以下，由 25°C 至 150°C 之平均線熱膨脹率為 55ppm/°C 以下。

【第 14 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中（D）成分之平均粒徑為 0.05 μm ~5 μm 。

【第 15 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中（D）成分係在測量頻率 5.8GHz 下之比介電率為 2.8 以下的粒子。

【第 16 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中（D）成分為包含選自氟樹脂及氟橡膠之 1 種或 2 種以上。

【第 17 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中（D）成分為包含氟樹脂的粒子。

【第 18 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中（C）成分 1 分子中之氟原子之數為 1~10。

【第 19 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中（C）成分 1 分子中之烷氧基之數為 1~5。

【第 20 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其中 (C) 成分為 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷。

【第 21 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其係進一步含有 (E) 無機填充劑。

【第 22 項】

如請求項 21 之樹脂組成物，其中 (D) 成分與 (E) 成分之合計含量係樹脂組成物中之不揮發成分設為 100 質量%時，為 50 質量%以上。

【第 23 項】

如請求項 13 之樹脂組成物，其係印刷電路板之絕緣層形成用。

【第 24 項】

請求項 13 之樹脂組成物，其係印刷電路板之增層絕緣層用。

【第 25 項】

一種薄片狀層合材料，其係包含如請求項 1~24 之任一項的樹脂組成物。

【第 26 項】

一種薄片狀層合材料，其係包含以如請求項 1~24 之任一項的樹脂組成物所形成的樹脂組成物層。

【第 27 項】

如請求項 26 之薄片狀層合材料，其中樹脂組成物層

之厚度為 30 μ m 以下。

【第 28 項】

一種印刷電路板，其係包含藉由如請求項 1~24 之任一項的樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層。

【第 29 項】

一種指紋認證感測器，其係包含藉由如請求項 1~24 之任一項的樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層。

【第 30 項】

一種指紋認證感測器，其係包含藉由含有 (A) 環氧樹脂、(B) 硬化劑、(C) 含氟原子之烷氧基矽烷化合物及 (D) 有機填充材的樹脂組成物之硬化物所形成的絕緣層。

【第 31 項】

一種半導體裝置，其係包含如請求項 28 之印刷電路板。

【第 32 項】

一種半導體裝置，其係包含如請求項 29 之指紋認證感測器。

【第 33 項】

一種半導體裝置，其係包含如請求項 30 之指紋認證感測器。

【發明圖式】

圖 1

