



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113462276 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 21

(21) 申请号 202110339761.X

(22) 申请日 2021.03.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113462276 A

(43) 申请公布日 2021.10.01

(30) 优先权数据
2020-063137 2020.03.31 JP

(73) 专利权人 味之素株式会社
地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

(72) 发明人 池平秀 阪内启之

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 马倩 梅黎

(51) Int.Cl.

C09D 175/14 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/25 (2006.01)

C09D 7/62 (2018.01)

H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110922741 A, 2020.03.27

审查员 毕胜

权利要求书7页 说明书41页

(54) 发明名称

树脂组合物、树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置

(57) 摘要

本发明的课题在于,提供能够得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物的树脂组合物;以及该树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置。本发明的解决手段在于,树脂组合物,其包含(A)环氧树脂和(B)固化剂,固化物的平均线热膨胀系数 α 除以该固化物的交联密度 n 而得到的值 Z_f ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$) 满足 $145 < Z_f < 1300$ 。

1. 树脂组合物,其包含 (A) 环氧树脂、(B) 固化剂、(C) 无机填充材料和 (D) 热塑性树脂,
(B) 成分包含在分子中具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的烷基、和任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基中的至少任一烃链的马来酰亚胺化合物,

(C) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为60质量%以上,

通过使该树脂组合物在180℃下固化90分钟而得到的固化物的平均线热膨胀系数 α (ppm/K) 除以该固化物的交联密度 n (mol/cm³) 而得到的值 Z_f (ppm · cm³/mol · K) 满足下述式:

$$145 < Z_f < 1300.$$

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为70质量%以上。

3. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为71质量%以上。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为95质量%以下。

5. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中 (C) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为93质量%以下。

6. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的平均粒径为20 μ m以下。

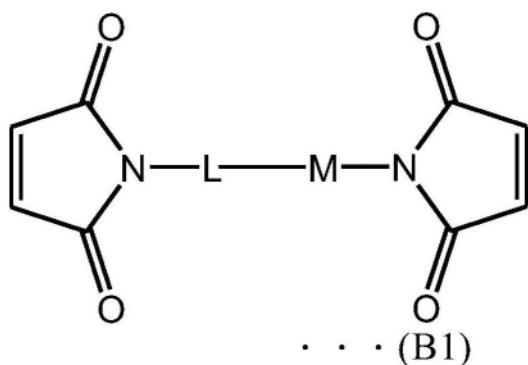
7. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的平均粒径为10 μ m以下。

8. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的平均粒径为2.0 μ m以下。

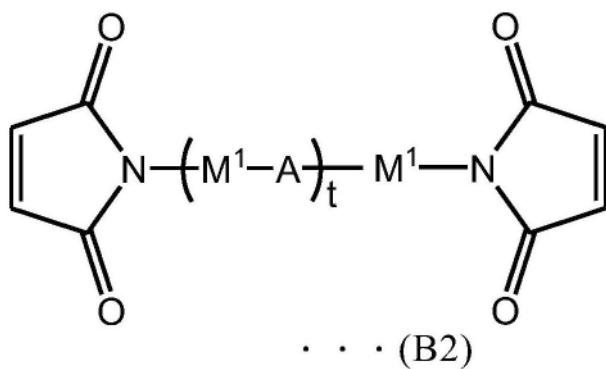
9. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的平均粒径为1nm以上。

10. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (C) 成分的平均粒径为10nm以上。

11. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中, (B) 成分为下述通式 (B1) 所示的马来酰亚胺化合物、或者下述通式 (B2) 所示的马来酰亚胺化合物,

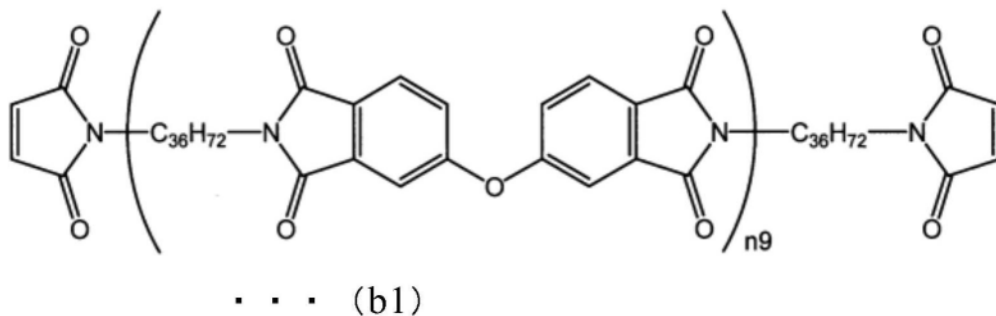


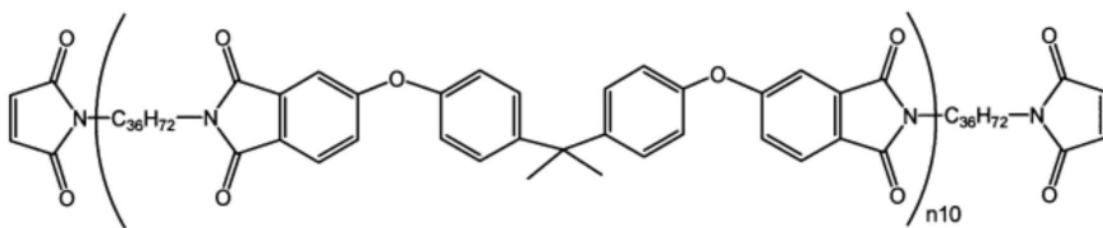
通式 (B1) 中, M 表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基, L 表示单键或2价连结基,



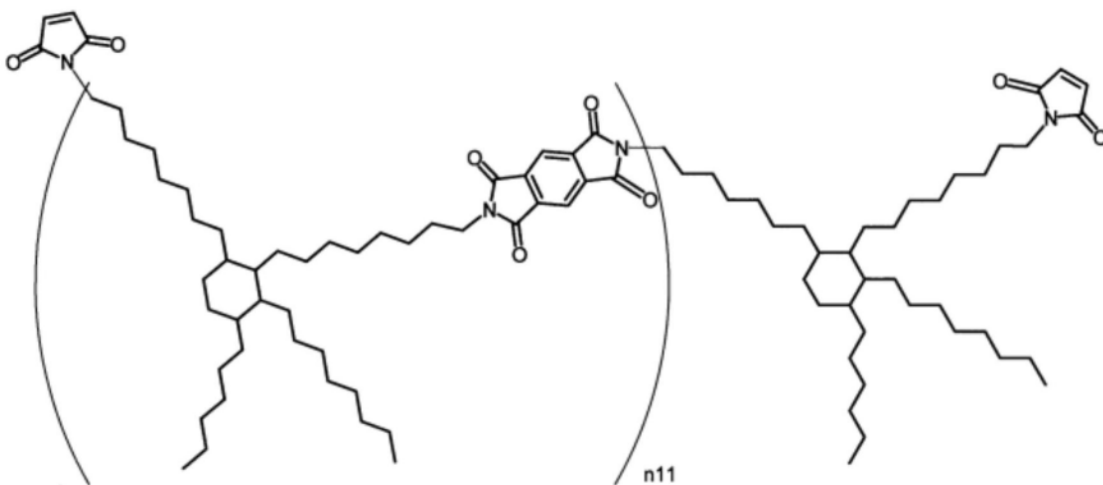
通式 (B2) 中, M^1 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基, A各自独立地表示具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基或任选具有取代基的芳香环的2价基团, t表示1~10的整数。

12. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (B) 成分为下述式 (b1)、(b2)、(b3)、(b4)、(b5) 或 (b6) 所示的化合物,

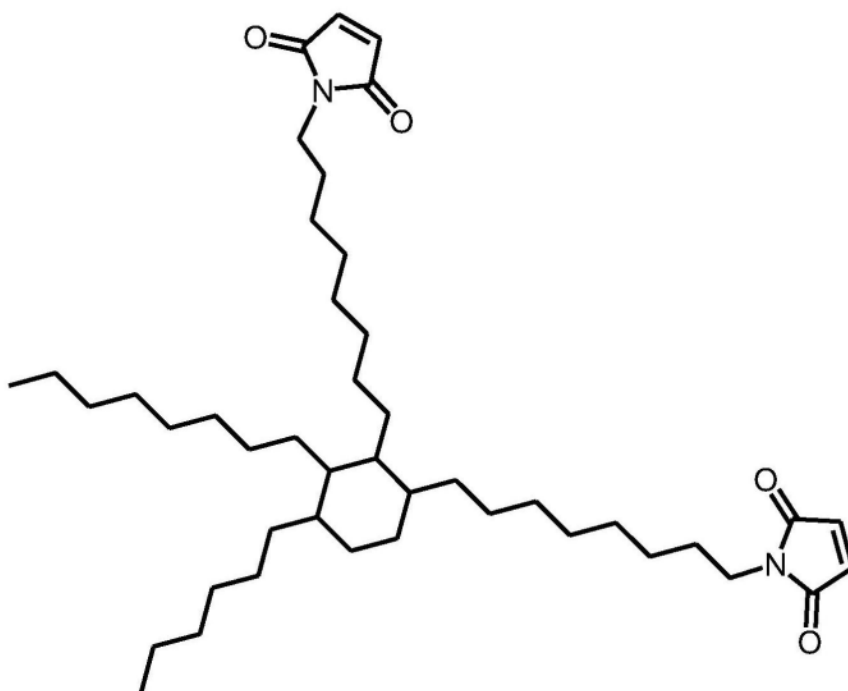




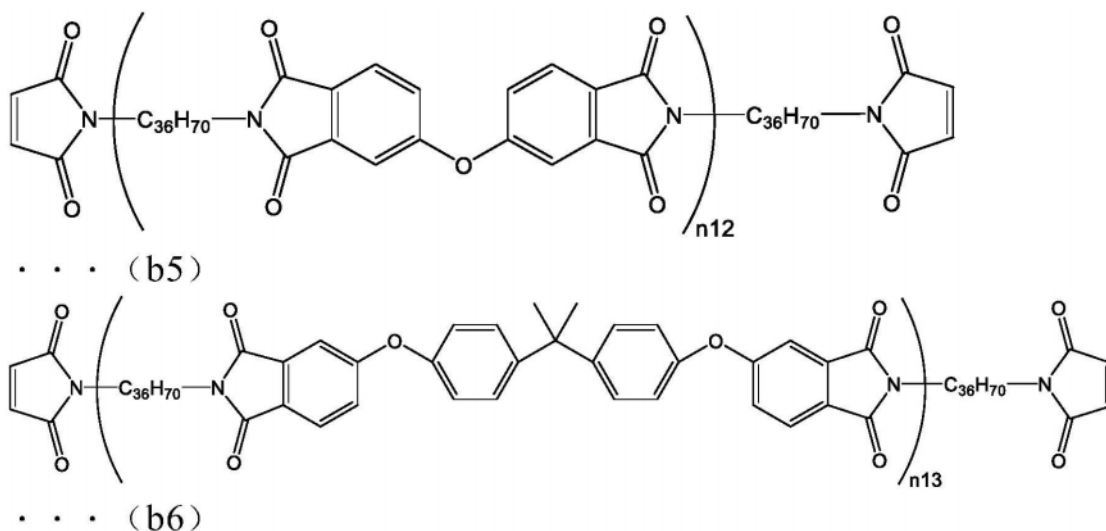
. . . (b2)



. . . (b3)



. . . (b4)



式中, n_9 、 n_{10} 、 n_{11} 、 n_{12} 和 n_{13} 表示1~10的整数。

13. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (B) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.5质量%以上。

14. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (B) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为3质量%以上。

15. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (B) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为50质量%以下。

16. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (B) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为25质量%以下。

17. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (A) 成分包含 (A-1) 液体状环氧树脂。

18. 根据权利要求17所述的树脂组合物, 其中, (A-1) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.1质量%以上。

19. 根据权利要求17所述的树脂组合物, 其中, (A-1) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为2质量%以上。

20. 根据权利要求17所述的树脂组合物, 其中, (A-1) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为40质量%以下。

21. 根据权利要求17所述的树脂组合物, 其中 (A-1) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为25质量%以下。

22. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (A) 成分包含 (A-2) 固体状环氧树脂。

23. 根据权利要求22所述的树脂组合物, 其中, (A-2) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.01质量%以上。

24. 根据权利要求22所述的树脂组合物, 其中, (A-2) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.2质量%以上。

25. 根据权利要求22所述的树脂组合物, 其中, (A-2) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为10质量%以下。

26. 根据权利要求22所述的树脂组合物, 其中, (A-2) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为3质量%以下。

27. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (A) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.1质量%以上。

发成分设为100质量%的情况下为0.5质量%以上。

28. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为3质量%以上。

29. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为70质量%以下。

30. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为35质量%以下。

31. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为25质量%以下。

32. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为15质量%以下。

33. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.1质量%以上。

34. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为5质量%以上。

35. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%的情况下为65质量%以下。

36. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%的情况下为55质量%以下。

37. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%的情况下为0.1质量%以上。

38. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%的情况下为30质量%以上。

39. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分包含在分子内具有选自聚丁二烯结构、聚硅氧烷结构、聚(甲基)丙烯酸酯结构、聚亚烷基结构、聚亚烷基氧基结构、聚异戊二烯结构、聚异丁烯结构、和聚碳酸酯结构中的1种以上的结构的树脂。

40. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分具有选自羟基、羧基、氨基、乙烯基、丙烯酰基、和甲基丙烯酰基中的官能团。

41. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.5质量%以上且25质量%以下。

42. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其进一步包含(E)固化促进剂。

43. 根据权利要求42所述的树脂组合物,其中,

(E)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.001质量%以上。

44. 根据权利要求42所述的树脂组合物,其中,

(E)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.02质量%以上。

45. 根据权利要求42所述的树脂组合物,其中,

(E)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为3质量%以

下。

46. 根据权利要求42所述的树脂组合物, 其中,

(E) 成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为1质量%以下。

47. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的玻璃化转变温度 T_g (°C) 处于150~240°C的范围内。

48. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的玻璃化转变温度 T_g (°C) 为176°C以上。

49. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的玻璃化转变温度 T_g (°C) 为205°C以下。

50. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的平均线热膨胀系数 α 低于30ppm/K。

51. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的平均线热膨胀系数 α 为25ppm/K以下。

52. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的平均线热膨胀系数 α 为20ppm/K以下。

53. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的平均线热膨胀系数 α 为1ppm/K以上。

54. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的平均线热膨胀系数 α 为7ppm/K以上。

55. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的规定的温度 T (K) 下的储能模量 E' 低于 1.50×10^9 Pa, 在此, 规定的温度 T (K) 是表示该固化物的玻璃化转变温度 T_g (°C) 与353 (K) 之和的温度。

56. 根据权利要求55所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的规定的温度 T (K) 下的储能模量 E' 为 1.20×10^9 Pa以下。

57. 根据权利要求55所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的规定的温度 T (K) 下的储能模量 E' 大于 0.30×10^9 Pa。

58. 根据权利要求55所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的规定的温度 T (K) 下的储能模量 E' 为 0.40×10^9 Pa以上。

59. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的交联密度 n 为 0.15mol/cm^3 以下。

60. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的交联密度 n 为 0.07mol/cm^3 以下。

61. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的交联密度 n 为 0.01mol/cm^3 以上。

62. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述固化物的交联密度 n 为 0.03mol/cm^3 以上。

63. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 前述值 Z_f 满足下述式:

$$150 \leq Z_f \leq 1000.$$

64. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,前述值 Z_f 为160以上。
65. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,前述值 Z_f 为500以下。
66. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其用于形成绝缘层。
67. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其用于形成阻焊剂层。
68. 权利要求1~67中任一项所述的树脂组合物的固化物。
69. 树脂片材,其包含支撑体、和在该支撑体上设置的包含权利要求1~67中任一项所述的树脂组合物的树脂组合层。
70. 印刷配线板,其包含由权利要求1~67中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求68所述的固化物形成的绝缘层。
71. 半导体芯片封装,其包含权利要求70所述的印刷配线板、和在该印刷配线板上搭载的半导体芯片。
72. 半导体芯片封装,其包含半导体芯片、和将该半导体芯片密封的权利要求1~67中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求68所述的固化物。
73. 半导体装置,其包含权利要求70所述的印刷配线板、或权利要求71或72所述的半导体芯片封装。

树脂组合物、树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。进一步涉及该树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置。

背景技术

[0002] 半导体装置用的印刷配线板通常包含绝缘层。作为构成该绝缘层的绝缘材料,使用树脂组合物。专利文献1中,公开了包含热固性化合物、和固化剂的绝缘材料(参照权利要求1)。这样的树脂组合物有时被用于密封半导体芯片的情况。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2017-188667号公报。

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 在密封半导体芯片的情况(特别是密封半导体芯片的单面的情况)下,因应力的偏倚,有时产生翘曲。因此,要求抑制翘曲。

[0008] 然而,有时在树脂组合物中包含热塑性树脂。并且,因树脂组合物包含热塑性树脂,导致该树脂组合物的固化物的弹性模量降低,其结果是,能够期待半导体芯片中产生的翘曲被抑制。然而,本发明人的研究结果表明,如果使用包含热塑性树脂的树脂组合物,则有时长期可靠性差。在此,长期可靠性可以通过例如对试验片实施HTS试验(High Thermal Storage test,高热储存测试),比较试验前后的物性,其变化度小而确认。即表明,为了抑制翘曲、且使得长期可靠性优异,仅通过调整树脂组合物的固化物的弹性模量,是不充分的。因此,如果得到除了弹性模量之外的调整项目,则无论热塑性树脂的有无或热塑性树脂的含量如何,均期待能够提供树脂组合物,其可以得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物。

[0009] 本发明的课题在于,提供可以得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物的树脂组合物;以及该树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 本发明人等针对包含(A)环氧树脂和(B)固化剂的树脂组合物进行深入研究的结果发现,通过使用树脂组合物的固化物的平均线热膨胀系数 α 、和该固化物的交联密度 n 作为参数,平均线热膨胀系数 α 除以交联密度 n 而得到的值 Z_f ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$)满足 $145 < Z_f < 1300$,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明包括以下内容。

[0013] [1] 树脂组合物,其包含(A)环氧树脂和(B)固化剂,

[0014] 通过使该树脂组合物在180℃下固化90分钟而得到的固化物的平均线热膨胀系数 α (ppm/K)除以该固化物的交联密度 n (mol/cm³)而得到的值 Z_f (ppm·cm³/mol·K)满足下述式:

[0015] $145 < Z_f < 1300$ 。

[0016] [2] 根据[1]所述的树脂组合物,其进一步包含(C)无机填充剂。

[0017] [3] 根据[2]所述的树脂组合物,其中,(C)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为70质量%以上。

[0018] [4] 根据[2]或[3]所述的树脂组合物,其中,(C)成分的平均粒径为10 μ m以下。

[0019] [5] 根据[1]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,(B)成分包含在分子中具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的烷基、和任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基中的至少任一烃链的马来酰亚胺化合物。

[0020] [6] 根据[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,(B)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为0.5质量%以上。

[0021] [7] 根据[1]~[6]中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含(D)热塑性树脂。

[0022] [8] 根据[7]所述的树脂组合物,其中,(D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下为25质量%以下。

[0023] [9] 根据[1]~[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述固化物的玻璃化转变温度 T_g 处于150~240℃的范围内。

[0024] [10] 根据[1]~[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述固化物的平均线热膨胀系数 α 为25ppm/K以下。

[0025] [11] 根据[1]~[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述固化物的规定的温度 T (K)下的储能模量 E' 低于 1.50×10^9 Pa,在此,规定的温度 T (K)是表示该固化物的玻璃化转变温度 T_g (°C)与353 (K)之和的温度。

[0026] [12] 根据[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述固化物的交联密度 n 为0.15mol/cm³以下。

[0027] [13] 根据[1]~[12]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述值 Z_f 满足下述式:

[0028] $150 \leq Z_f \leq 1000$ 。

[0029] [14] 根据[1]~[13]中任一项所述的树脂组合物,其用于形成绝缘层。

[0030] [15] 根据[1]~[14]中任一项所述的树脂组合物,其用于形成阻焊剂层。

[0031] [16] [1]~[15]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0032] [17] 树脂片材,其包含支撑体、和在该支撑体上设置的包含[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物的树脂组合物层。

[0033] [18] 印刷配线板,其包含由[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物的固化物或[16]所述的固化物形成的绝缘层。

[0034] [19] 半导体芯片封装,其包含[18]所述的印刷配线板、和在该印刷配线板上搭载的半导体芯片。

[0035] [20] 半导体芯片封装,其包含半导体芯片、和将该半导体芯片密封的[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物的固化物或[16]所述的固化物。

[0036] [21] 半导体装置,其包含[18]所述的印刷配线板、或[19]或[20]所述的半导体芯片封装。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,能够提供可以得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物的树脂组合物;以及该树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置。

具体实施方式

[0039] 以下,针对本发明的树脂组合物、该树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置进行详细说明。

[0040] [树脂组合物]

[0041] 本发明的树脂组合物是包含(A)环氧树脂和(B)固化剂的树脂组合物,通过使该树脂组合物在180℃下固化90分钟而得到的固化物的平均线热膨胀系数 α 除以该固化物的交联密度 n 而得到的值 Z_f ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$)处于后述数值范围内。根据该树脂组合物,可以得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物。如果使用这样的树脂组合物,能够提供树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置。

[0042] 本发明的树脂组合物与(A)成分和(B)成分组合,可以进一步包含任选的成分。作为任选的成分,可以举出例如(C)无机填充材料、(D)热塑性树脂、(E)固化促进剂和(F)其他添加剂(但是,(A)成分~(E)成分除外)等。以下,针对树脂组合物中包含的各成分进行详细说明。应予说明,本发明中,树脂组合物中的各成分的含量在没有另外明示的情况下,是将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时的值。

[0043] <(A)环氧树脂>

[0044] 树脂组合物含有(A)环氧树脂。环氧树脂是指在分子中具有1个以上的环氧基的树脂。树脂组合物含有(A)环氧树脂,由此能够得到具有交联结构的固化物。

[0045] 作为环氧树脂,可以举出例如联二甲苯酚型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基-邻苯二酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、缩水甘油基酯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线状脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂等。环氧树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0046] 环氧树脂优选包含在分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。在将环氧树脂的不挥发成分设为100质量%的情况下,优选50质量%以上为在分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。

[0047] 环氧树脂可以为(A-1)液体状环氧树脂,也可以为(A-2)固体状环氧树脂。树脂组合物可以组合包含(A-1)液体状环氧树脂、和(A-2)固体状环氧树脂。

[0048] ((A-1)液体状环氧树脂)

[0049] (A-1)液体状环氧树脂是指温度20℃下为液体状的环氧树脂。树脂组合物优选包含(A-1)液体状环氧树脂。在此,液体状环氧树脂是具有降低树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度的倾向的成分之一,但根据本发明,即使树脂组合物包含所述成分,也能够得到平

均线热膨胀系数充分低且耐热性优异的固化物。

[0050] 作为液体状环氧树脂,优选为在分子中具有2个以上的环氧基的液体状环氧树脂,更优选为在分子中具有2个以上的环氧基的芳族系液体状环氧树脂。本发明中,芳族系的环氧树脂是指在其分子内具有芳香环的环氧树脂。

[0051] 作为液体状环氧树脂,优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、萘型环氧树脂、缩水甘油基酯型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、具有酯骨架的脂环式环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、和具有丁二烯结构的环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂。

[0052] 作为液体状环氧树脂的具体例,可以举出DIC公司制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP-4032-SS”(萘型环氧树脂);三菱化学公司制的“828US”、“jER828EL”、“825”、“828EL”(双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX7400”(可挠性环氧树脂);三菱化学公司制的“jER807”、“1750”(双酚F型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER152”(苯酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“630”、“630LSD”(缩水甘油基胺型环氧树脂);新日铁住金化学公司制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂的混合品);ナガセケムテックス公司制的“EX-721”(缩水甘油基酯型环氧树脂);裸片セル公司制的“セロキサイド2021P”(具有酯骨架的脂环式环氧树脂);裸片セル公司制的“PB-3600”(具有丁二烯结构的环氧树脂);新日铁住金化学公司制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液体状1,4-缩水甘油基环己烷型环氧树脂)等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0053] 树脂组合物中的(A-1)成分的含量从得到利用包含(A-1)成分的效果(例如树脂清漆的处理性提高、相容性的提高)的观点出发,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下,优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上、特别优选为2质量%以上。(A-1)成分的含量上限只要没有过度损害本发明的效果,则没有特别限定,可以设为40质量%以下、35质量%以下、30质量%以下或25质量%以下。

[0054] (A-2)固体状环氧树脂

[0055] 固体状环氧树脂是指温度20℃下为固体状的环氧树脂。树脂组合物作为(A)成分,仅包含(A-2)固体状环氧树脂,从降低平均线热膨胀系数的观点或提高交联密度的观点出发,优选与(A-1)液体状环氧树脂组合,包含(A-2)固体状环氧树脂。作为固体状环氧树脂,优选为在分子中具有3个以上的环氧基的固体状环氧树脂。

[0056] 作为固体状环氧树脂,优选为联二甲苯酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘型4官能环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、萘型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂,更优选为萘酚型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、萘型环氧树脂、和联苯型环氧树脂。

[0057] 作为固体状环氧树脂的具体例,可以举出DIC公司制的“HP4032H”(萘型环氧树脂);DIC公司制的“HP-4700”、“HP-4710”(萘型4官能环氧树脂);DIC公司制的“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“HP-7200L”、“HP-7200”、“HP-7200HH”、“HP-7200H”(二环戊二烯型环氧树脂);DIC公司制的“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”、“HP6000L”(萘醚型环氧树脂);日本化药公司制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂);日本化药公司制的

“NC7000L” (萘酚酚醛清漆型环氧树脂) ;日本化药公司制的“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3100” (联苯型环氧树脂) ;新日铁住金化学公司制的“ESN475V” (萘酚型环氧树脂) ;新日铁住金化学公司制的“ESN485” (萘酚酚醛清漆型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“YX4000H”、“YX4000”、“YL6121” (联苯型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“YX4000HK” (联二甲苯酚型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“YX8800” (蒽型环氧树脂) ;大阪气体化学公司制的“PG-100”、“CG-500” ;三菱化学公司制的“157S70” (双酚A酚醛清漆型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“YL7760” (双酚AF型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“YL7800” (茚型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“jER1010” (双酚A型环氧树脂) ;三菱化学公司制的“jER1031S” (四苯基乙烷型环氧树脂) 等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0058] 树脂组合物中的(A-2)成分的含量从得到利用包含(A-2)成分的效果(例如平均线热膨胀系数的降低、耐热性提高、或良好的交联密度)的观点出发,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下,优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.2质量%以上。(A-2)成分的含量上限只要不过度损害本发明的效果,则没有特别限定,从适度抑制交联密度的观点出发,可以设为10质量%以下、8质量%以下、5质量%以下或3质量%以下。

[0059] 在作为(A)成分而组合使用(A-1)液体状环氧树脂和(A-2)固体状环氧树脂的情况下,它们的量比(液体状环氧树脂:固体状环氧树脂)以质量比计优选为1:0.01~1:20的范围。通过将(A-1)液体状环氧树脂与(A-2)固体状环氧树脂的量比设为所述范围,可以得到下述等效果:i)在以树脂片材的形态使用的情况下具有适度的粘合性,ii)在以树脂片材的形态使用的情况下得到充分的可挠性,处理性提高,以及iii)能够得到具有充分的断裂强度的固化物。从得到上述i)~iii)的效果的观点和适度抑制交联密度的观点出发,(A-1)液体状环氧树脂与(A-2)固体状环氧树脂的量比(液体状环氧树脂:固体状环氧树脂)以质量比计更优选为1:0.01~1:10的范围、进一步优选为1:0.01~1:8的范围。

[0060] 树脂组合物中的(A)成分的含量从实现本发明的期望效果的观点出发,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下,优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为2质量%以上、特别优选为3质量%以上。环氧树脂的含量上限只要实现本发明的效果,则没有特别限定,可以设为70质量%以下、60质量%以下、50质量%或35质量%以下。

[0061] (A)成分的环氧当量优选为50g/eq.~5000g/eq.、更优选为50g/eq.~3000g/eq.、进一步优选为70g/eq.~2000g/eq.、进一步更优选为70g/eq.~1000g/eq.。通过达到该范围,能够得到固化物的交联密度充分、强度和耐热性优异的固化物。应予说明,环氧当量可以按照JIS K7236而测定,为包含1当量的环氧基的树脂的质量。

[0062] (A)成分的重均分子量优选为100~5000、更优选为250~3000、进一步优选为400~1500。在此,环氧树脂的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0063] <(B)固化剂>

[0064] 树脂组合物含有(B)固化剂。作为(B)成分,可以使用具有将(A)成分固化的功能。树脂组合物与(A)环氧树脂一起含有(B)固化剂,由此能够得到耐热性优异的固化物。

[0065] 作为(B)固化剂,可以举出例如(B-1)马来酰亚胺系固化剂、以及(B-2)除了马来酰

亚胺系固化剂之外的固化剂。作为(B-2)除了马来酰亚胺系固化剂之外的固化剂,可以举出选自活性酯系固化剂、苯酚系固化剂、萘酚系固化剂、碳二亚胺系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、酸酐系固化剂、胺系固化剂、和氰酸酯系固化剂中的1种以上的固化剂(但是,包含马来酰亚胺基的固化剂除外)等。固化剂可以单独使用1种,或可以组合使用2种以上。

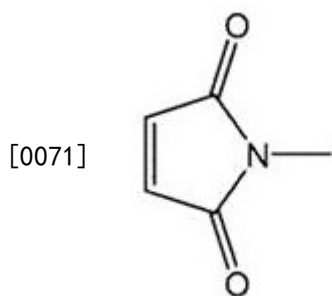
[0066] 其中,从实现本发明的期望效果的观点出发,(B)成分优选包含(B-1)马来酰亚胺系固化剂。此外,(B)成分优选包含(B-1)马来酰亚胺系固化剂、和选自(B-2)除了马来酰亚胺系固化剂之外的固化剂中的1种以上的固化剂。更优选地,(B)成分包含(B-1)马来酰亚胺系固化剂、和作为(B-2)成分的选自活性酯系固化剂和酚系固化剂中的1种以上的固化剂。

[0067] ((B-1)马来酰亚胺系固化剂)

[0068] 作为马来酰亚胺系固化剂,可以举出(B-1a)在分子中具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的烷基、和任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基中的至少任一烃链的马来酰亚胺化合物。此外,作为马来酰亚胺系固化剂,可以举出(B-1b)除了(B-1a)成分之外的马来酰亚胺系固化剂。马来酰亚胺系固化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。马来酰亚胺系固化剂优选包含(B-1a)成分,也可以进一步组合包含(B-1b)成分。

[0069] (B-1)成分是在分子中含有至少1个下述式所示的马来酰亚胺基的化合物,优选为含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物。下述式所示的结构中,氮原子的3个键合位之中未与其他原子键合的1个键合位是指单键。

[0070] 【化1】



[0072] (B-1)成分中的平均1分子的马来酰亚胺基的数量为1个以上,从提高本发明的期望效果的观点出发,优选为2个以上、更优选为3个以上,上限没有特别限定,可以设为10个以下、6个以下、4个以下、或3个以下。

[0073] 含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物所具有的碳原子数为5以上的烷基的碳原子数优选为6以上、更优选为8以上,优选为50以下、更优选为45以下、进一步优选为40以下。该烷基可以为直链状、支链状、环状中任一者,其中,优选为直链状。作为这样的烷基,可以举出例如戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。碳原子数为5以上的烷基可以为碳原子数为5以上的亚烷基的取代基。碳原子数为5以上的烷基可以为烯基中的一部分或链多烯基(双键的数量优选为2)中的一部分。

[0074] 碳原子数为5以上的亚烷基的碳原子数优选为6以上、更优选为8以上,优选为50以下、更优选为45以下、进一步优选为40以下。该亚烷基可以为直链状、支链状、环状中任一者,其中,优选为直链状。在此,环状的亚烷基是指包括仅由环状的亚烷基组成的情况、和包含直链状的亚烷基与环状的亚烷基两者的情况的概念。作为这样的亚烷基,可以举出例如亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十三烷基、亚

十七烷基、亚三十六烷基、具有亚辛基-亚环己基结构的基团、具有亚辛基-亚环己基-亚辛基结构的基团、具有亚丙基-亚环己基-亚辛基结构的基团等。碳原子数为5以上的亚烷基可以为亚烯基中的一部分或亚链多烯基(双键的数量优选为2)中的一部分。

[0075] 含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物从提高本发明的期望效果的观点出发,为(B-1a)在分子中具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的烷基、和任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基中的至少任一烃链的马来酰亚胺化合物,优选为具有碳原子数为5以上的烷基和碳原子数为5以上的亚烷基两者的马来酰亚胺化合物。

[0076] 碳原子数为5以上的烷基和碳原子数为5以上的亚烷基可以为链状,也可以至少一部分碳原子彼此键合而形成环,环结构还包括螺环、稠环。作为彼此键合形成的环,可以举出例如环己烷环等。

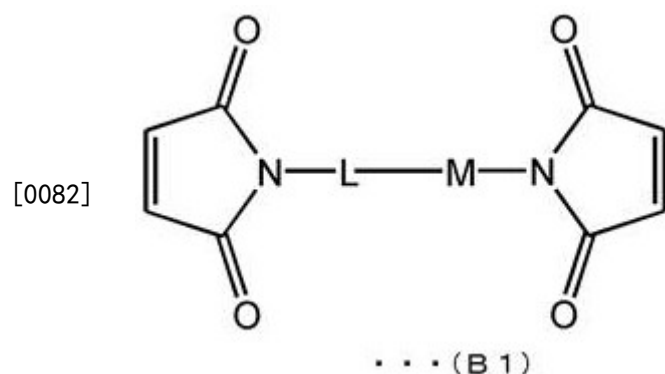
[0077] 碳原子数为5以上的烷基和碳原子数为5以上的亚烷基可以不具有取代基,也可以具有取代基。作为取代基,可以举出例如卤素原子、-OH、-O-C₁₋₁₀烷基、-N(C₁₋₁₀烷基)₂、C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基、-NH₂、-CN、-C(O)O-C₁₋₁₀烷基、-COOH、-C(O)H、-NO₂等。在此,“C_{x-y}”(x和y为正整数,满足x<y)这一术语表示紧接该术语后记载的有机基团的碳原子数为x~y。例如,“C₁₋₁₀烷基”这一表达表示碳原子数1~10的烷基。这些取代基可以彼此键合而形成环,环结构还包括螺环、稠环。在此,取代基的碳原子数不包括在碳原子数为5以上的烷基和碳原子数为5以上的亚烷基的碳原子数中。上述取代基可以进一步具有取代基(以下有时称为“二次取代基”)。作为二次取代基,在没有特别记载的情况下,可以使用与上述取代基相同的基团。

[0078] 含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物中,碳原子数为5以上的烷基和碳原子数为5以上的亚烷基优选与马来酰亚胺基的氮原子直接键合。

[0079] 含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物的平均1分子的马来酰亚胺基的数量可以为1个,优选为2个以上,优选为10个以下、更优选6个以下、特别优选为3个以下。含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物平均1分子具有2个以上的马来酰亚胺基,由此能够提高本发明的期望效果。

[0080] 含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物优选为下述通式(B1)所示的马来酰亚胺化合物。

[0081] 【化2】



[0083] 通式(B1)中,M表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基,L表示单键或2价连结基。

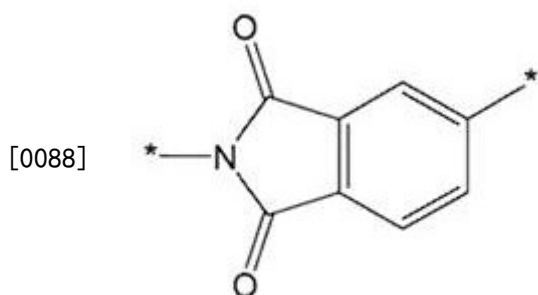
[0084] M表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基。优选

地, M表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基、亚烯基或亚链多烯基(更优选为双键的数量为2)。M的亚烷基与上述碳原子数为5以上的亚烷基相同。作为M的取代基, 可以举出例如卤素原子、-OH、-O-C₁₋₁₀烷基、-N(C₁₋₁₀烷基)₂、C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基、-NH₂、-CN、-C(O)O-C₁₋₁₀烷基、-COOH、-C(O)H、-NO₂等。在此, “C_{x-y}”(x和y为正整数, 满足x<y)这一术语表示紧接该术语后记载的有机基团的碳原子数为x~y。例如, “C₁₋₁₀烷基”这一表达表示碳原子数1~10的烷基。这些取代基可以彼此键合而形成环, 环结构还包括螺环、稠环。上述取代基可以进一步具有取代基(以下有时称为“二次取代基”)。作为二次取代基, 在没有特别记载的情况下, 可以使用与上述取代基相同的基团。M的取代基优选为碳原子数为5以上的烷基。在此, 取代基的碳原子数不包括在碳原子数为5以上的亚烷基的碳原子数中。

[0085] L表示单键或2价连结基。作为2价连结基, 可以举出亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-NR⁰- (R⁰为氢原子、碳原子数1~3的烷基)、氧原子、硫原子、C(=O)NR⁰-、源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团、源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团、和包含它们中2种以上的2价基团的组合的基团等。亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团、源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团、和包含2种以上的2价基团的组合的基团可以具有碳原子数为5以上的烷基作为取代基。

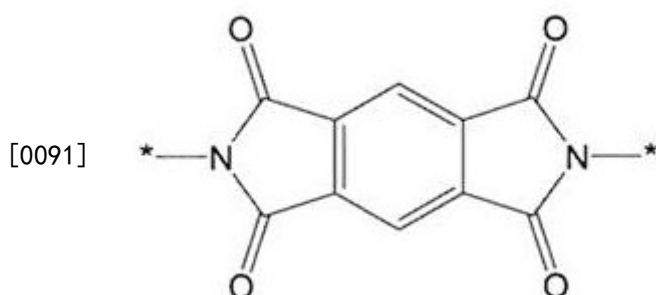
[0086] 源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团是指表示由邻苯二甲酰亚胺衍生的2价基团, 具体而言是以下的通式所示的基团。式中, “*”表示键合位。

[0087] 【化3】



[0089] 源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团是指表示由均苯四甲酸二酰亚胺衍生的2价基团, 具体而言是以下的通式所示的基团。式中, “*”表示键合位。

[0090] 【化4】



[0092] 作为L中的2价连结基的亚烷基优选为碳原子数1~50的亚烷基, 更优选为碳原子数1~45的亚烷基, 特别优选为碳原子数1~40的亚烷基。该亚烷基可以为直链状、支链状、环状中任一者。作为这样的亚烷基, 可以举出例如甲基亚乙基、亚环己基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十三烷基、亚十七烷基、亚三十六

烷基、具有亚辛基-亚环己基结构的基团、具有亚辛基-亚环己基-亚辛基结构的基团、具有亚丙基-亚环己基-亚辛基结构的基团等。

[0093] 作为L中的2价连结基的亚烯基优选为碳原子数2~20的亚烯基,更优选为碳原子数2~15的亚烯基,特别优选为碳原子数2~10的亚烯基。该亚烯基可以为直链状、支链状、环状中任一者。作为这样的亚烯基,可以举出例如甲基亚乙烯基、亚环己烯基、亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基、亚辛烯基等。

[0094] 作为L中的2价连结基的亚炔基优选为碳原子数2~20的亚炔基,更优选为碳原子数2~15的亚炔基,特别优选为碳原子数2~10的亚炔基。该亚炔基可以为直链状、支链状、环状中任一者。作为这样的亚炔基,可以举出例如甲基亚乙炔基、环亚己炔基、亚戊炔基、亚己炔基、亚庚炔基、亚辛炔基等。

[0095] 作为L中的2价连结基的亚芳基优选为碳原子数6~24的亚芳基,更优选为碳原子数6~18的亚芳基,进一步优选为碳原子数6~14的亚芳基,进一步更优选为碳原子数6~10的亚芳基。作为亚芳基,可以举出例如亚苯基、亚萘基、亚蒽基等。

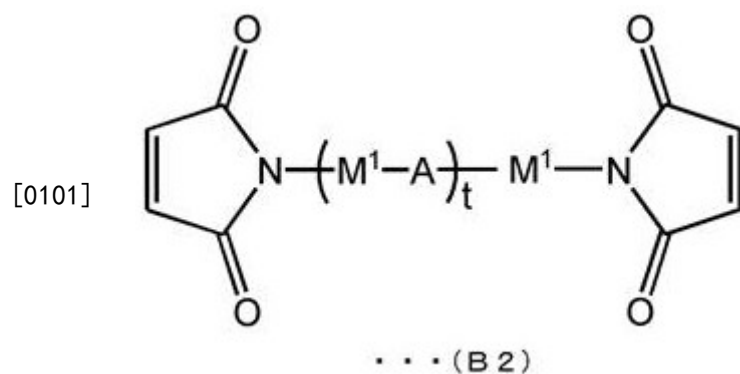
[0096] 作为L中的2价连结基的亚烷基、亚烯基、亚炔基、和亚芳基可以具有取代基。作为取代基,与通式(B1)中的M的取代基同样地,优选为碳原子数为5以上的烷基。

[0097] 作为L中的包含2种以上的2价基团的组合的基团,可以举出例如包含亚烷基、源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团和氧原子的组合的2价基团;包含源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团、氧原子、亚芳基和亚烷基的组合的2价基团;包含亚烷基和源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团的组合的2价基团等。包含2种以上的2价基团的组合的基团可以通过各个基团的组合而形成稠环等环。此外,包含2种以上的2价基团的组合的基团可以为重复单元数为1~10的重复单元。

[0098] 其中,作为通式(B1)中的L,优选为氧原子、任选具有取代基的碳原子数6~24的亚芳基、任选具有取代基的碳原子数为1~50的亚烷基、碳原子数为5以上的烷基、源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团、源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团、或包含这些基团中的2种以上的组合的2价基团。其中,作为L,更优选为亚烷基;具有亚烷基-源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团-氧原子-源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团的结构;具有亚烷基-源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团-氧原子-亚芳基-亚烷基-亚芳基-氧原子-源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团的结构;具有亚烷基-源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团的结构。

[0099] 含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物优选为下述通式(B2)所示的马来酰亚胺化合物。

[0100] 【化5】



[0102] 通式 (B2) 中, M^1 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基, A各自独立地表示具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基或任选具有取代基的芳香环的2价基团。t表示1~10的整数。

[0103] M^1 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基。优选地, M^1 各自独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基、亚烯基或亚链多烯基(更优选为双键的数量为2)。 M^1 更优选与通式 (B1) 中的M相同。

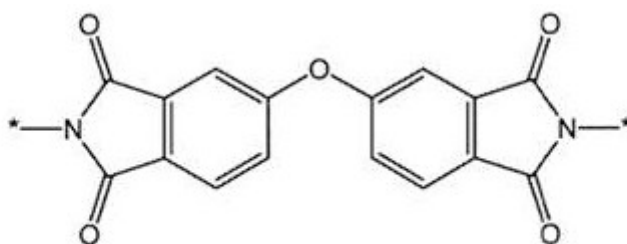
[0104] A各自独立地表示具有任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基或任选具有取代基的芳香环的2价基团。作为A中的亚烷基, 可以为链状、支链状、环状中任一者, 其中, 优选为环状、即任选具有取代基的碳原子数为5以上的环状的亚烷基。亚烷基的碳原子数优选为6以上、更优选为8以上, 优选为50以下、更优选为45以下、进一步优选为40以下。作为这样的亚烷基, 可以举出例如具有亚辛基-亚环己基结构的基团、具有亚辛基-亚环己基-亚辛基结构的基团、具有亚丙基-亚环己基-亚辛基结构的基团等。

[0105] 作为A所表示的具有芳香环的2价基团中的芳香环, 可以举出例如苯环、萘环、蒽环、邻苯二甲酰亚胺环、均苯四甲酸二酰亚胺环、芳族杂环等, 优选为苯环、邻苯二甲酰亚胺环、均苯四甲酸二酰亚胺环。即, 作为具有芳香环的2价基团, 优选为具有任选具有取代基的苯环的2价基团、具有任选具有取代基的邻苯二甲酰亚胺环的2价基团、具有任选具有取代基的均苯四甲酸二酰亚胺环的2价基团。作为具有芳香环的2价基团, 可以举出例如包含源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团和氧原子的组合的基团; 包含源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团、氧原子、亚芳基和亚烷基的组合的基团; 包含亚烷基和源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团的组合的基团; 包含源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团; 源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团和亚烷基的组合的基团等。上述亚芳基和亚烷基与通式 (B1) 中的L所表示的2价连结基中的亚芳基和亚烷基相同。

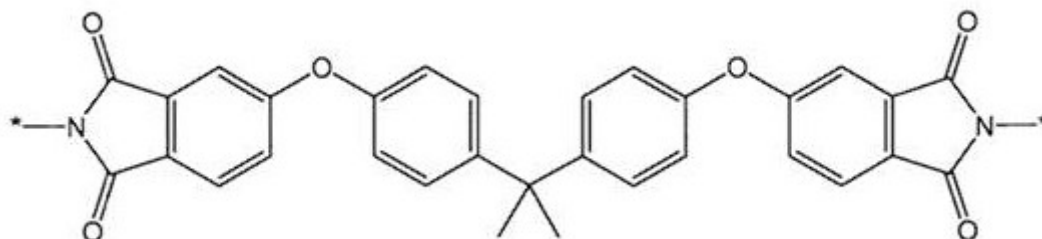
[0106] A所表示的亚烷基和具有芳香环的2价基团可以具有取代基。作为取代基, 与通式 (B1) 中的M的取代基所表示的取代基相同。

[0107] 作为A所表示的基团的具体例, 可以举出以下的基团。式中, “*”表示键合位。

[0108] 【化6】

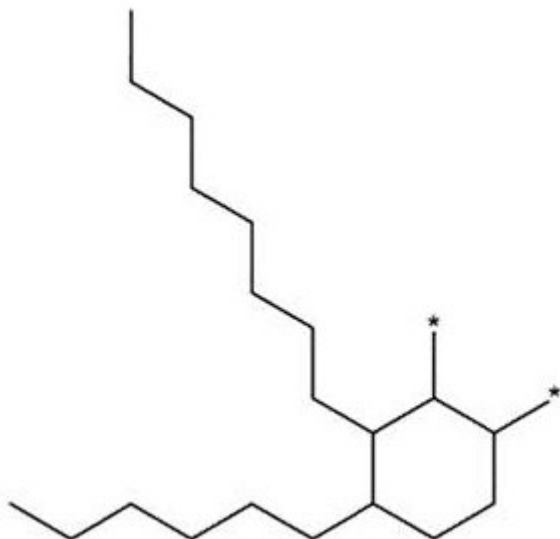


[0109]



[0110] 【化7】

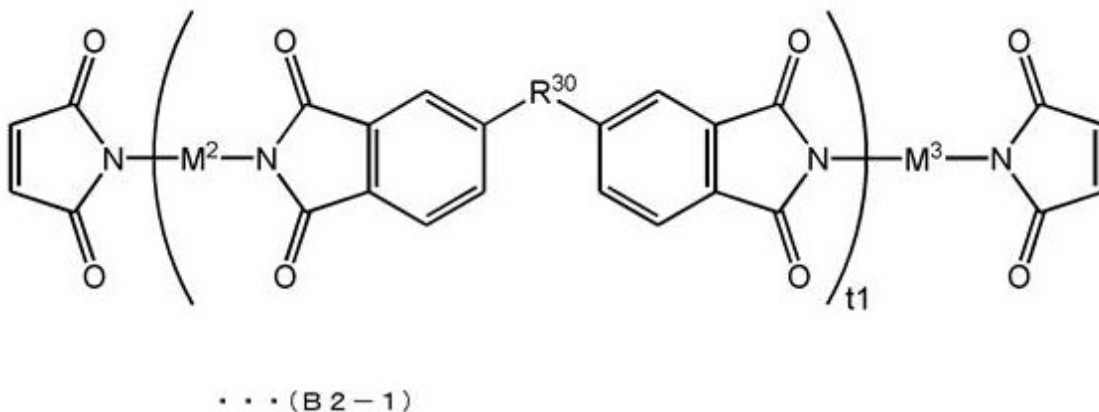
[0111]



[0112] 通式 (B2) 所示的马来酰亚胺化合物优选为下述通式 (B2-1) 所示的马来酰亚胺化合物、和下述通式 (B2-2) 所示的马来酰亚胺化合物中任一者。

[0113] 【化8】

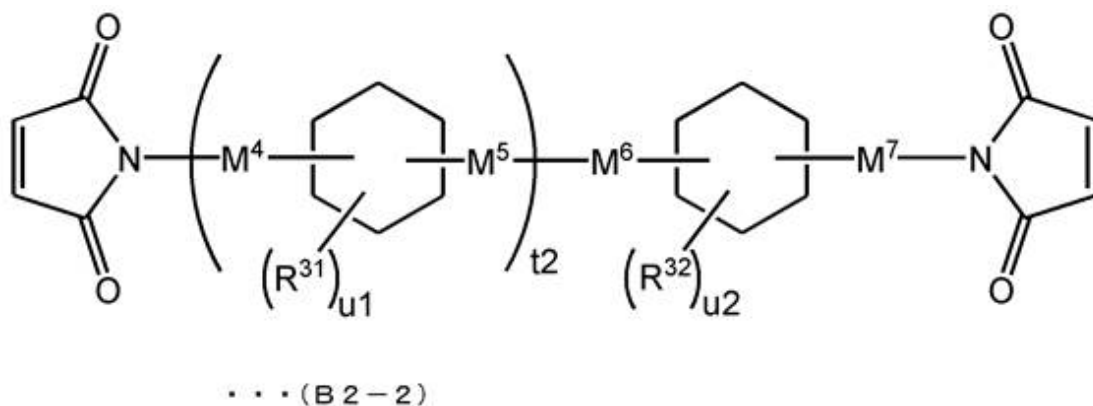
[0114]



[0115] 通式 (B2-1) 中, M^2 和 M^3 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基, R^{30} 各自独立地表示氧原子、亚芳基、亚烷基、或包含这些的基团中的2种以上的组合的2价基团。 t_1 表示1~10的整数。

[0116] 【化9】

[0117]



[0118] 通式 (B2-2) 中, M^4 、 M^6 和 M^7 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基, M^5 各自独立地表示任选具有取代基的具有芳香环的2价基

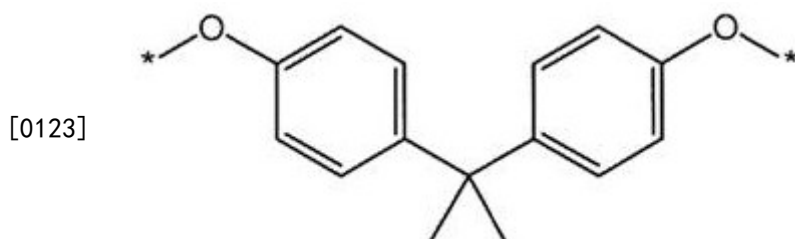
团, R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示碳原子数为5以上的烷基。 t_2 表示0~10的整数, u_1 和 u_2 各自独立地表示0~4的整数。

[0119] M^2 和 M^3 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基。优选地, M^2 和 M^3 各自独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基、亚烯基或亚链多烯基(更优选为双键的数量为2)。 M^2 和 M^3 更优选与通式(B1)中的M所表示的碳原子数为5以上的亚烷基相同,优选为亚三十六烷基。

[0120] R^{30} 各自独立地表示氧原子、亚芳基、亚烷基、或包含这些中的2种以上的2价基团的组合的基团。亚芳基、亚烷基与通式(B1)中的L所表示的2价连结基中的亚芳基和亚烷基相同。作为 R^{30} ,优选为包含2种以上的2价基团的组合的基团或氧原子。

[0121] 作为 R^{30} 中的包含2种以上的2价基团的组合的基团,可以举出氧原子、亚芳基、和亚烷基的组合。作为包含2种以上的2价基团的组合的基团的具体例,可以举出以下的基团。式中,“*”表示键合位。

[0122] 【化10】

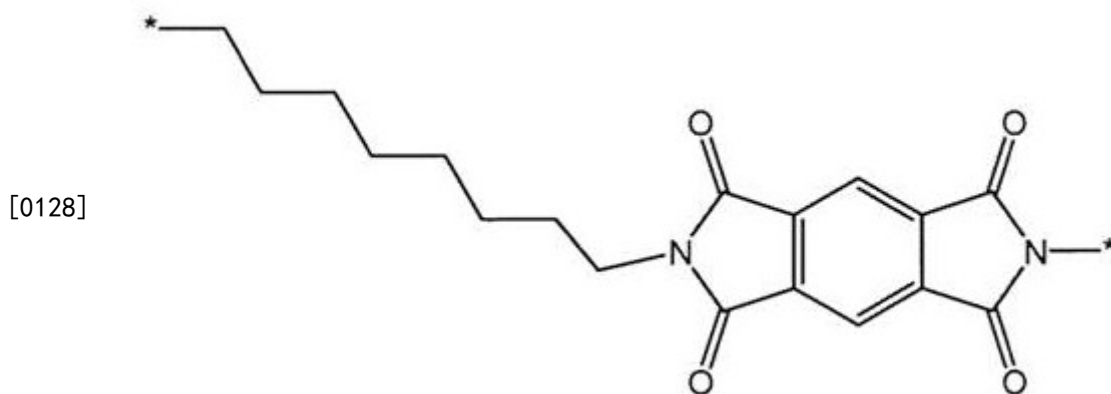


[0124] M^4 、 M^6 和 M^7 各自独立地表示任选具有取代基的包含碳原子数为5以上的亚烷基的2价脂肪族烃基。优选地, M^4 、 M^6 和 M^7 各自独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基、亚烯基或亚链多烯基(更优选为双键的数量为2)。 M^4 、 M^6 和 M^7 与通式(B1)中的M所表示的任选具有取代基的碳原子数为5以上的亚烷基相同,优选为亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基,更优选为亚辛基。

[0125] M^5 各自独立地表示任选具有取代基的具有芳香环的2价基团。 M^5 与通式(B2)中的A所表示的任选具有取代基的具有芳香环的2价基团相同,优选为包含亚烷基和源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团的组合的基团;包含源自邻苯二甲酰亚胺的2价基团和亚烷基的组合的基团,更优选为包含亚烷基和源自均苯四甲酸二酰亚胺的2价基团的组合的基团。

[0126] 作为 M^5 所表示的基团的具体例,可以举出例如以下的基团。式中,“*”表示键合位。

[0127] 【化11】

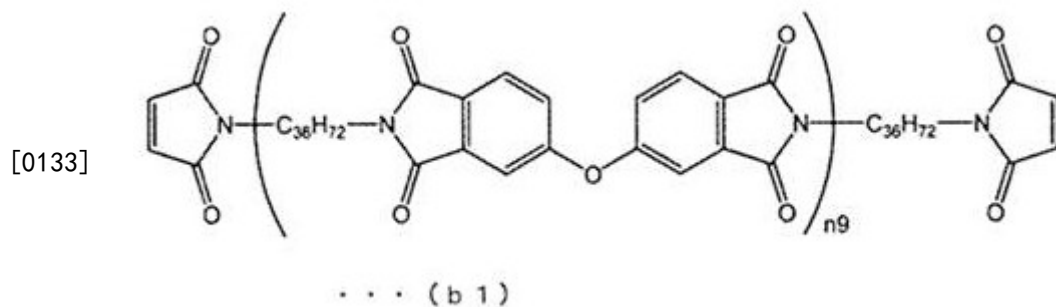


[0129] R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示碳原子数为5以上的烷基。 R^{31} 和 R^{32} 与上述碳原子数为5以上的烷基相同,优选为己基、庚基、辛基、壬基、癸基,更优选为己基、辛基。

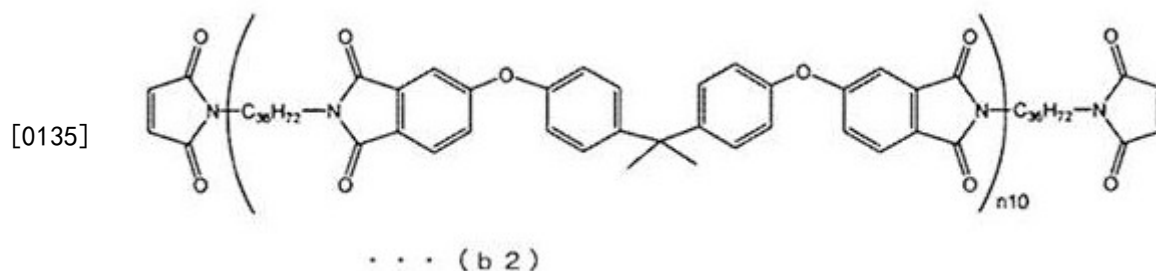
[0130] u_1 和 u_2 各自独立地表示1~15的整数,优选为1~10的整数。

[0131] 作为含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物的具体例,可以举出以下的(b1)、(b2)、(b3)、(b4)、(b5)和(b6)的化合物。但是,含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物不限于这些具体例。式(b1)、(b2)、(b3)、(b5)和(b6)中, n_9 、 n_{10} 、 n_{11} 、 n_{12} 和 n_{13} 表示1~10的整数。

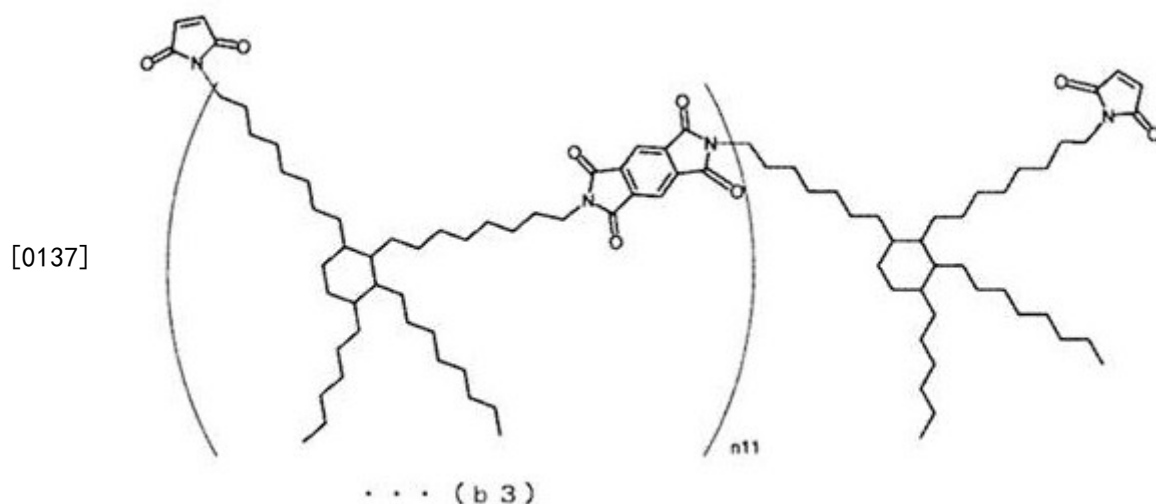
[0132] 【化12】



[0134] 【化13】

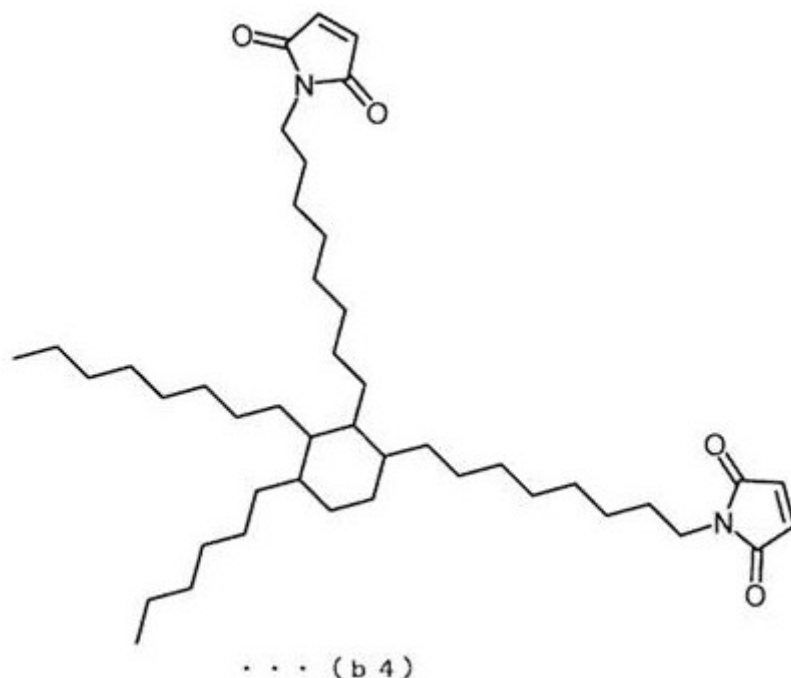


[0136] 【化14】



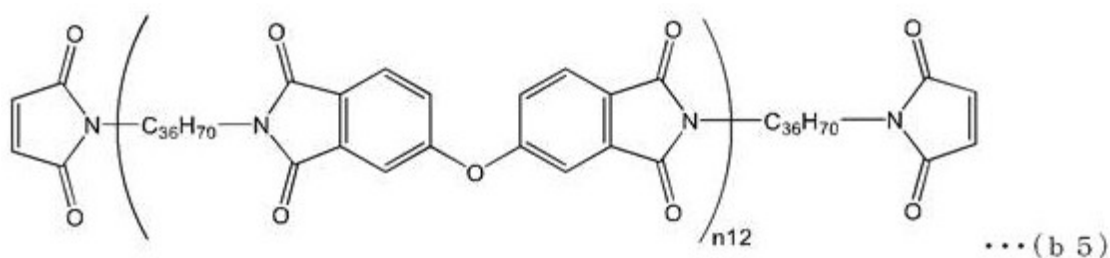
[0138] 【化15】

[0139]



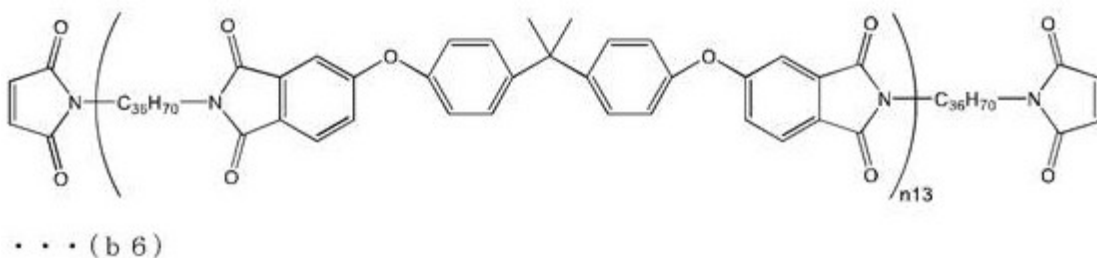
[0140] 【化16】

[0141]



[0142] 【化17】

[0143]



[0144] 作为含脂肪族结构的马来酰亚胺化合物((B-1)成分)的具体例,可以举出デザイナー molecules 公司制的“BMI-1500”(式(b1)的化合物、式(b5)的化合物)、“BMI-1700”(式(b2)的化合物、式(b6)的化合物)、“BMI-3000J”(式(b3)的化合物)和“BMI-689”(式(b4)的化合物)等。

[0145] (B-1)成分的马来酰亚胺基当量从显著得到本发明的期望效果的观点出发,优选为50g/eq.~2000g/eq.、更优选为100g/eq.~1000g/eq.、进一步优选为150g/eq.~500g/eq.。马来酰亚胺基当量为包含1当量的马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物的质量。

[0146] (B-1)成分的含量在树脂组合物的不挥发成分设为100质量%的情况下,尽管取决于除了(A)成分和(B-1)成分之外的成分的含量,但从提高本发明的期望效果的观点出发,可以设为0.2质量%以上、0.5质量%以上、1.0质量%以上或2.0质量%以上。从提高本发明的期

望效果的观点出发,上限优选为15质量%以下、更优选为13质量%以下、进一步优选为10质量%以下。(B-1)成分在(B)成分中所占的比例从提高本发明的期望效果的观点出发,优选为30质量%以上、40质量%以上或50质量%以上,上限为100质量%。

[0147] (B-2)除了马来酰亚胺系固化剂之外的固化剂)

[0148] 作为活性酯系固化剂,没有特别限制,一般而言,优选使用苯酚酯类、硫代苯酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等在1分子中具有2个以上的反应活性高的酯基的化合物。该活性酯系固化剂优选通过羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物与羟基化合物和/或硫醇化合物的缩合反应而得到。特别是从耐热性提高的观点出发,优选由羧酸化合物与羟基化合物得到的活性酯系固化剂,更优选为由羧酸化合物与苯酚化合物和/或萘酚化合物得到的活性酯系固化剂。作为羧酸化合物,可以举出例如苯甲酸、乙酸、丁二酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四甲酸等。作为苯酚化合物或萘酚化合物,可以举出例如氢醌、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、苯酚苯并吡咯烷酮、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯型二酚化合物、苯酚酚醛清漆等。在此,“二环戊二烯型二酚化合物”是指在二环戊二烯1分子上缩合苯酚2分子而得到的二酚化合物。

[0149] 具体而言,优选为包含二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物、包含萘结构的活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物,其中,更优选为包含萘结构的活性酯化合物、包含二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物。“二环戊二烯型二酚结构”是指表示包含亚苯基-二亚环戊基-亚苯基的2价结构单元。

[0150] 作为活性酯系固化剂的市售品,作为包含二环戊二烯型二酚结构的活性酯化合物,可以举出“EXB-9451”、“EXB-9460”、“EXB-9460S”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H-65TM”、“HPC-8000L-65TM”(DIC公司制),作为包含萘结构的活性酯化合物,可以举出“EXB-9416-70BK”、“EXB-8100L-65T”、“EXB-8150-65T”、“EXB-8150L-65T”、“HPC-8150-60T”、“HPC-8150-62T”、“HP-B-8151-62T”(DIC公司制),作为包含苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯化合物,可以举出“DC808”(三菱化学公司制),作为包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物,可以举出“YLH1026”(三菱化学公司制),作为苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系固化剂,可以举出“DC808”(三菱化学公司制),作为苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯系固化剂,可以举出“YLH1026”(三菱化学公司制)、“YLH1030”(三菱化学公司制)、“YLH1048”(三菱化学公司制),作为包含苯乙烯基的活性酯化合物,可以举出“PC1300-02-65MA”(エア・ウォーター公司制)等。

[0151] 作为酚系固化剂(活性酯化合物除外)和萘酚系固化剂(活性酯化合物除外),从耐热性和耐水性的观点出发,优选为具有酚醛清漆结构或甲酚酚醛清漆结构的酚系固化剂、或具有酚醛清漆结构的萘酚系固化剂。此外,从与导体层的密合性的观点出发,优选为含氮酚系固化剂,更优选为含三嗪骨架的酚系固化剂。

[0152] 作为酚系固化剂和萘酚系固化剂的具体例,可以举出例如明和化成公司制的“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”、日本化药公司制的“NHN”、“CBN”、“GPH”、新日铁住金化学公司制的“SN170”、“SN180”、“SN190”、“SN475”、“SN485”、“SN495”、“SN-495V”、

“SN375”、“SN395”、DIC公司制的“TD-2090”、“LA-7052”、“LA-7054”、“LA-1356”、“LA-3018-50P”、“EXB-9500”、“KA-1160”等。

[0153] 作为碳二亚胺系固化剂的具体例,可以举出日清纺化学公司制的“V-03”、“V-05”、“V-07”、“V-09”、“Elastostab H01”等。

[0154] 作为苯并噁嗪系固化剂的具体例,可以举出JFE化学公司制的“JBZ-0P100D”、“ODA-B0Z”、昭和高分子公司制的“HFB2006M”、四国化成工业公司制的“P-d”、“F-a”。苯并噁嗪系固化剂是具有苯并噁嗪结构的化合物。苯并噁嗪结构是指取代或非取代的苯并噁嗪环(例如1,2-苯并噁嗪环、1,3-苯并噁嗪环)、或部分双键被氢化的苯并噁嗪环(例如3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪环)。

[0155] 作为酸酐系固化剂,可以举出在1分子内具有1个以上的酸酐基的固化剂,优选为在1分子内具有2个以上的酸酐基的固化剂。作为酸酐系固化剂的具体例,可以举出邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基丁二酸酐、5-(2,5-二氧化四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、氧基二邻苯二甲酸二酐、3,3'-4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、乙二醇双(无水偏苯三甲酸酯)、苯乙烯与马来酸共聚而得到的苯乙烯·马来酸树脂等聚合物型的酸酐等。作为酸酐系固化剂的市售品,可以举出新日本理化公司制的“HNA-100”、“MH-700”、“MTA-15”、“DDSA”、“OSA”、三菱化学公司制的“YH-306”、“YH-307”、日立化成公司制的“HN-2200”、“HN-5500”等。

[0156] 作为胺系固化剂,可以举出在1分子内具有1个以上、优选为2个以上的氨基的固化剂,可以举出例如脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环式胺类、芳族胺类等,其中,从实现本发明的期望效果的观点出发,优选为芳族胺类。胺系固化剂优选为伯胺或仲胺,更优选为伯胺。作为胺系固化剂的具体例,可以举出4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)、二苯基二氨基砒、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砒、3,3'-二氨基二苯基砒、间苯二胺、间亚二甲苯基二胺、二乙基甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基联苯胺、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷二胺、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砒、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砒等。胺系固化剂可以使用市售品,可以举出例如日本化药公司制的“KAYABOND C-200S”、“KAYABOND C-100”、“カヤハードA-A”、“カヤハードA-B”、“カヤハードA-S”、三菱化学公司制的“エピキュアW”等。

[0157] 作为氰酸酯系固化剂,可以举出例如双酚A二氰酸酯、聚苯酚氰酸酯、低聚(3-亚甲基-1,5-亚苯基氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-乙叉基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰酸酯)苯基丙烷、1,1-双(4-氰酸根合苯基甲烷)、双(4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸根合苯基-1-(甲基乙叉基))苯、双(4-氰酸根合苯基)硫代醚、和双(4-氰酸根合苯基)醚等2官能氰酸酯树脂、由苯酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆等衍生的多官能氰酸酯树脂、这些氰酸酯树脂部分三嗪化而得到的预聚物

等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,可以举出ロンザジャパン公司制的“PT30”和“PT60”(苯酚酚醛清漆型多官能氰酸酯树脂)、“ULL-950S”(多官能氰酸酯树脂)、“BA230”、“BA230S75”(双酚A二氰酸酯中的一部分或全部三嗪化而形成三聚体的预聚物)等。

[0158] (A)环氧树脂与(B)固化剂的量比以[环氧树脂的环氧基的总计数]:[固化剂的反应基的总计数]的比率计,优选为1:0.01~1:2的范围、更优选为1:0.05~1:3、进一步优选为1:0.1~1:1.5。在此,(B)固化剂的反应基是指活性酯基、活性羟基等,根据(B)固化剂的种类而不同。此外,(A)环氧树脂的环氧基的总计数是指将(A)环氧树脂的各个不挥发分质量除以环氧当量而得到的值针对全部环氧树脂总计的值,(B)固化剂的反应基的总计数是指将(B)固化剂的各个不挥发分质量除以反应基当量而得到的值针对全部固化剂总计的值。通过将(A)环氧树脂与(B)固化剂的量比设为所述范围,能够提高本发明的期望效果。

[0159] (B)成分的含量优选以满足上述(A)环氧树脂与(B)固化剂的量比的范围的方式确定。从提高本发明的期望效果的观点出发,(B)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发分设为100质量%的情况下,可以设为0.5质量%以上、1质量%以上、2质量%以上或3质量%以上、50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下或25质量%以下。

[0160] <(C)无机填充材料>

[0161] 树脂组合物可以含有(C)无机填充材料。从减小树脂组合物的固化物的平均线热膨胀系数的观点出发,树脂组合物优选包含无机填充材料。

[0162] 无机填充材料的材料只要是无机化合物,则没有特别限定,可以举出例如二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、硫酸钡、碳酸钡、滑石、粘土、云母粉、氧化锌、水滑石、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化锰、硼酸铝、碳酸锶、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、钛酸锆酸钡、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆、和磷酸钨酸锆等。这些之中,特别适合为二氧化硅。作为二氧化硅,可以举出例如无定形二氧化硅、熔融二氧化硅、晶体二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅等。此外,作为二氧化硅,优选为球状二氧化硅。无机填充材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为二氧化硅的市售品,可以举出アドマテックス公司制“S0-C2”、“S0-C1”、デンカ公司制“UFP-30”、“UFP-40”等。

[0163] 无机填充材料的平均粒径通常为20 μm 以下,从提高本发明的期望效果的观点出发,优选为10 μm 以下、更优选为5.0 μm 以下、进一步优选为2.5 μm 以下、进一步优选为2.0 μm 以下。平均粒径的下限没有特别限定,可以设为1nm(0.001 μm)以上、或5nm以上、或10nm以上等。

[0164] 无机填充材料的平均粒径可以通过基于Mie散射理论的激光衍射·散射法而测定。具体而言,通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积基准制作无机填充材料的粒径分布,将其中值直径作为平均粒径,由此能够测定。测定样品可以优选使用将无机填充材料通过超声分散在甲基乙基酮中而得到的物质。作为激光衍射散射式粒径分布测定装置,可以使用堀场制作所公司制“LA-500”、岛津制作所公司制“SALD-2200”等。

[0165] 无机填充材料从使埋设性达到良好的观点等出发,优选使用表面处理剂进行处理,更优选使用含氟的硅烷偶联剂、氨基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、烷氧基硅烷化合物、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂等中的1种以上的表面处理剂进行处理,进一步优选使用氨基硅烷系硅烷偶联剂进行处理。表面处理剂优选具

有其他成分、例如与树脂反应的官能团、例如具有环氧基、氨基或巯基,更优选该官能团与末端基团键合。作为表面处理剂的市售品,可以举出例如信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)、信越化学工业公司制烷氧基硅烷化合物“KBM103”(苯基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“KBM-4803”(长链环氧型硅烷偶联剂)、信越化学工业公司制硅烷系偶联剂“KBM-7103”(3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷)等。

[0166] 利用表面处理剂的表面处理的程度从使埋设性达到良好的观点等出发,相对于(C)成分100质量份,优选0.2质量份~5质量份的表面处理剂进行表面处理,优选0.2质量份~4质量份进行表面处理,优选0.3质量份~3质量份进行表面处理。

[0167] 利用表面处理剂的表面处理的程度可以通过无机填充材料的单位表面积의碳量而评价。无机填充材料的单位表面积의碳量从使埋设性达到良好的观点等出发,优选为 $0.02\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。另一方面,从抑制树脂清漆的熔融粘度和片材形态下的熔融粘度的上升的观点出发,优选为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、进一步优选为 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0168] 无机填充材料的单位表面积의碳量可以将表面处理后的无机填充材料通过溶剂(例如甲基乙基酮(MEK))进行洗涤处理后测定。具体而言,作为溶剂,将充分量的MEK添加至用表面处理剂进行了表面处理的无机填充材料,在 25°C 下进行5分钟超声洗涤。去除上清液,使不挥发成分干燥后,可以使用碳分析计而测定无机填充材料的单位表面积의碳量。作为碳分析计,可以使用堀场制作所公司制“EMIA-320V”等。

[0169] 作为(C)成分的比表面积,优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。上限没有特别限制,优选为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下或 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积通过按照BET法,使用BET全自动比表面积测定装置(マウンテック公司制“Macisorb HM-1210”),在试样表面上吸附氮气,使用BET多点法,算出比表面积,从而得到。

[0170] (C)成分的含量从减小树脂组合物的固化物的平均线热膨胀系数的观点等出发,将树脂组合物中的不挥发分设为100质量%的情况下,优选为40质量%以上、更优选为50质量%以上、进一步优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上或71质量%以上。上限没有特别限定,通常为95质量%以下,可以设为94质量%以下或93质量%以下。本发明中如实施例中的例证那样,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下,(C)成分的含量即使为70质量%以上,也确认得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物。

[0171] <(D)热塑性树脂>

[0172] 树脂组合物作为任意的成分,可以含有(D)热塑性树脂。在将树脂组合物以树脂片材或膜形状处理的情况下,树脂组合物优选包含(D)成分。但是,只要后述值 Z_f 处于规定的范围,则树脂组合物也可以不含(D)成分。

[0173] (D)成分的聚苯乙烯换算的重均分子量(M_w)优选为1000以上、更优选为1500以上、进一步优选为2000以上、3000以上。上限优选为1000000以下、更优选为900000以下。(D)成分的聚苯乙烯换算的数均分子量(M_n)优选为1000以上、更优选为1500以上、进一步优选为

2000以上、3000以上。上限优选为1000000以下、更优选为900000以下。(D)成分的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定。具体而言,(D)成分的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)可以作为测定装置而使用岛津制作所公司制LC-9A/RID-6A,作为柱而使用昭和电工公司制Shodex K-800P/K-804L/K-804L,作为流动相而使用氯仿等,将柱温度设为40℃而测定,使用标准聚苯乙烯的标准曲线算出。

[0174] 作为(D)热塑性树脂,可以举出例如苯氧基树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚烯烃树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚酯树脂等,优选为苯氧基树脂。热塑性树脂可以单独使用1种,或也可以组合使用2种以上。

[0175] 作为苯氧基树脂,可以举出例如具有双酚A骨架、双酚F骨架、双酚S骨架、双酚苯乙酮骨架、酚醛清漆骨架、联苯骨架、茛骨架、二环戊二烯骨架、降冰片烯骨架、萘骨架、蒽骨架、金刚烷骨架、萘烯骨架、和三甲基环己烷骨架中的1种以上的骨架的苯氧基树脂。苯氧基树脂的末端可以为酚性羟基、环氧基等中任一官能团。苯氧基树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为苯氧基树脂的具体例,可以举出三菱化学公司制的“1256”和“4250”(均为含双酚A骨架的苯氧基树脂)、“YX8100”(含双酚S骨架的苯氧基树脂)、和“YX6954”(含双酚苯乙酮骨架的苯氧基树脂),除此之外,还可以举出日铁化学&マテリアル公司制的“FX280”和“FX293”、三菱化学公司制的“YX7200B35”、“YL7500BH30”、“YX6954BH30”、“YX7553”、“YX7553BH30”、“YL7769BH30”、“YL6794”、“YL7213”、“YL7290”和“YL7482”等。

[0176] 作为聚乙烯醇缩醛树脂,可以举出例如聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂,优选为聚乙烯醇缩丁醛树脂。作为聚乙烯醇缩醛树脂的具体例,可以举出例如电气化学工业公司制的“电化ブチラル4000-2”、“电化ブチラル5000-A”、“电化ブチラル6000-C”、“电化ブチラル6000-EP”、积水化学工业公司制的エスレックBH系列、BX系列(例如BX-5Z)、KS系列(例如KS-1)、BL系列、BM系列等。

[0177] 作为聚酰亚胺树脂的具体例,可以举出新日本理化公司制的“リカコートSN20”和“リカコートPN20”。

[0178] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,可以举出东洋纺公司制的“バイロマックスHR11NN”和“バイロマックスHR16NN”。作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,此外可以举出日立化成工业公司制的“KS9100”、“KS9300”(含聚硅氧烷骨架的聚酰胺酰亚胺)等改性聚酰胺酰亚胺。

[0179] 作为聚醚砜树脂的具体例,可以举出住友化学公司制的“PES5003P”等。作为聚苯醚树脂的具体例,可以举出三菱气体化学公司制的低聚苯醚·苯乙烯树脂“OPE-2St 1200”等。作为聚醚醚酮树脂的具体例,可以举出住友化学公司制的“スミプロイK”等。作为聚醚酰亚胺树脂的具体例,可以举出GE公司制的“ウルテム”等。

[0180] 作为聚砜树脂的具体例,可以举出ソルベイアドバンストポリマーズ公司制的聚砜“P1700”、“P3500”等。

[0181] 作为聚烯烃树脂,可以举出例如低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物等乙烯基系共

聚树脂;聚丙烯、乙烯-丙烯嵌段共聚物等聚烯烃系弹性体等。

[0182] 作为聚酯树脂,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸三亚甲基酯树脂、聚萘二甲酸三亚甲基酯树脂、聚环己烷对苯二甲酸二甲酯树脂等。

[0183] 作为(D)成分,优选为在分子内具有选自聚丁二烯结构、聚硅氧烷结构、聚(甲基)丙烯酸酯结构、聚亚烷基结构、聚亚烷基氧基结构、聚异戊二烯结构、聚异丁烯结构、和聚碳酸酯结构中的1种以上的结构的树脂,更优选为具有选自聚丁二烯结构、聚(甲基)丙烯酸酯结构、聚亚烷基氧基结构、聚异戊二烯结构、聚异丁烯结构和聚碳酸酯结构中的1种或2种以上的结构的树脂,进一步优选为具有选自聚丁二烯结构和聚碳酸酯结构中的1种以上的结构的树脂。应予说明,“(甲基)丙烯酸酯”是指包含甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及它们的组合的术语。这些的结构可以包含在主链中,也可以包含在侧链中。

[0184] (D)成分优选具有具备反应性的官能团(以下也称为“反应性官能团”),由此能够并入由(A)成分和(B)成分构成的交联结构中。应予说明,反应性官能团中,也可以是通过加热或光照射而表现出反应性的物质。

[0185] 作为(D)成分所具有的反应性基团,可以举出羟基、羧基、氨基、乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基。替代乙烯基,也可以是在碳-碳间具有双键的基团。羟基从提高交联结构的耐热性的观点出发,优选为酚性羟基。

[0186] (D)成分的适合的一个实施方式是含有聚丁二烯结构的树脂,聚丁二烯结构可以包含在主链中,也可以包含在侧链中。应予说明,聚丁二烯结构可以部分或全部被加氢。含有聚丁二烯结构的树脂被称为聚丁二烯树脂。

[0187] 作为聚丁二烯树脂的具体例,可以举出クレイバレー公司制的“Ricon 130MA8”、“Ricon 130MA13”、“Ricon 130MA20”、“Ricon 131MA5”、“Ricon 131MA10”、“Ricon 131MA17”、“Ricon 131MA20”、“Ricon 184MA6”(含酸酐基的聚丁二烯)、日本曹达公司制的“GQ-1000”(导入羟基、羧基的聚丁二烯)、“G-1000”、“G-2000”、“G-3000”(两末端羟基聚丁二烯)、“GI-1000”、“GI-2000”、“GI-3000”(两末端羟基氢化聚丁二烯)、ナガセケムテックス公司制的“FCA-061L”(氢化聚丁二烯骨架环氧树脂)等。此外,作为聚丁二烯树脂,可以使用后述<热塑性树脂溶液A的制备>中制备的热塑性树脂溶液A中包含的具有反应性官能团的热塑性树脂A或其改性物。此外,作为聚丁二烯树脂,可以使用日本特开2006-037083号公报中公开的去除了2官能性羟基末端聚丁二烯的羟基而具有残基的树脂或其改性物,其中,从得到柔软性优异的固化物的观点出发,优选使用去除平均分子量800~1000的2官能性羟基末端聚丁二烯的羟基而具有残基的树脂或其改性物、或聚丁二烯结构的含有率为45质量%以上的树脂或其改性物。此外,作为聚丁二烯树脂,可以使用国际公开第2008/153208号中公开的在1分子中具有2个以上的醇性羟基的聚丁二烯多元醇化合物作为原料的具有聚丁二烯结构的树脂或其改性物,其中,从得到柔软性优异的固化物的观点出发,优选使用数均分子量为300~5000的聚丁二烯多元醇化合物作为原料的具有聚丁二烯结构的树脂或其改性物。聚丁二烯树脂中的丁二烯结构的含有率优选为40质量%以上、更优选为50质量%以上、进一步优选为60质量%以上、65质量%以上或70质量%以上,丁二烯结构的含有率的上限根据分子中的其他结构部位而大概确定。

[0188] (D)成分的适合的一个实施方式是含有聚(甲基)丙烯酸酯结构的树脂。含有聚(甲

基)丙烯酸酯结构的树脂被称为聚(甲基)丙烯酸树脂。作为聚(甲基)丙烯酸树脂,可以举出ナガセケムテックス公司制的テイサン树脂、根上工业公司制的“ME-2000”、“W-116.3”、“W-197C”、“KG-25”、“KG-3000”等。

[0189] (D)成分的适合的实施方式是含有聚碳酸酯结构的树脂。含有聚碳酸酯结构的树脂被称为聚碳酸酯树脂。作为聚碳酸酯树脂,可以使用旭化成化学ズ公司制的“T6002”、“T6001”(聚碳酸酯二醇)、クラレ公司制的“C-1090”、“C-2090”、“C-3090”(聚碳酸酯二醇)等。此外,作为聚碳酸酯树脂,可以使用后述<热塑性树脂溶液B的制备>中制备的热塑性树脂溶液B中包含的具有反应性官能团的热塑性树脂B或其改性物。此外,作为聚碳酸酯树脂,可以使用国际公开第2016/129541号中公开的去除聚碳酸酯二醇的羟基的具有残基的树脂或其改性物,其中,从得到柔软性和耐药品性优异的固化物的观点出发,优选使用去除羟基当量为250~1250的聚碳酸酯二醇的羟基而具有残基的树脂或其改性物。此外,作为聚碳酸酯树脂,可以使用去除聚碳酸酯多元醇的羟基而具有残基的树脂或其改性物。聚碳酸酯树脂中的碳酸酯结构的含有率优选为60质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为75质量%以上,碳酸酯结构的含有率的上限根据分子中的其他结构部位而大概确定。

[0190] 此外,作为(D)成分的其他实施方式,是含有硅氧烷结构的树脂。含有硅氧烷结构的树脂被称为硅氧烷树脂。作为硅氧烷树脂,可以举出例如信越硅酮公司制的“SMP-2006”、“SMP-2003PGMEA”、“SMP-5005PGMEA”、胺基末端聚硅氧烷和四元酸酐作为原料的线状聚酰亚胺(国际公开第2010/053185号公报、日本特开2002-012667号公报和日本特开2000-319386号公报等)等。

[0191] 作为(D)成分的其他实施方式,是含有亚烷基结构、亚烷基氧基结构的树脂。含有亚烷基结构的树脂被称为亚烷基树脂,含有亚烷基氧基结构的树脂被称为亚烷基氧基树脂。聚亚烷基氧基结构优选为碳原子数2~15的聚亚烷基氧基结构,更优选为碳原子数3~10的聚亚烷基氧基结构,进一步优选为碳原子数5~6的聚亚烷基氧基结构。作为亚烷基树脂、亚烷基氧基树脂的具体例,可以举出旭化成せんい公司制的“PTXG-1000”、“PTXG-1800”等。

[0192] 作为(D)成分的其他实施方式,是含有异戊二烯结构的树脂。含有异戊二烯结构的树脂被称为异戊二烯树脂。作为异戊二烯树脂的具体例,可以举出クラレ公司制的“KL-610”、“KL613”等。

[0193] 作为(D)成分的其他实施方式,是含有异丁烯结构的树脂。含有异丁烯结构的树脂被称为异丁烯树脂。作为异丁烯树脂的具体例,可以举出カネカ公司制的“SIBSTAR-073T”(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物)、“SIBSTAR-042D”(苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物)等。

[0194] (D)成分的含量在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%的情况下,可以设为0.1质量%以上、0.3质量%以上或0.5质量%以上。下限从实现含有(D)成分的期望效果的观点出发,优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上。上限从得到长期可靠性优异的固化物的观点出发,优选为65质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为55质量%以下。树脂成分是指从树脂组合物中包含的全部成分中排除(C)无机填充材料和(F)其他添加剂的成分。

[0195] (D)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下,可以设为0.1质量%以上、0.3质量%以上或0.5质量%以上。下限从实现含有(D)成分的期望效果的观

点出发,优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上。上限从得到长期可靠性优异的固化物的观点出发,优选为25质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下。

[0196] < (E) 固化促进剂 >

[0197] 树脂组合物可以含有 (E) 固化促进剂。作为固化促进剂,可以举出例如磷系固化促进剂、胺系固化促进剂、咪唑系固化促进剂、胍系固化促进剂、金属系固化促进剂等,优选为磷系固化促进剂、胺系固化促进剂、咪唑系固化促进剂、金属系固化促进剂,更优选为胺系固化促进剂。固化促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0198] 作为磷系固化促进剂,可以举出例如三苯基膦、磷鎓硼酸盐化合物、四苯基磷鎓四苯基硼酸盐、正丁基磷鎓四苯基硼酸盐、四丁基磷鎓癸酸盐、(4-甲基苯基)三苯基磷鎓硫氰酸酯、四苯基磷鎓硫氰酸酯、丁基三苯基磷鎓硫氰酸酯等,优选为三苯基膦、四丁基磷鎓癸酸盐。

[0199] 作为胺系固化促进剂,可以举出例如三乙基胺、三丁基胺等三烷基胺、4-二甲基氨基吡啶 (DMAP)、苯甲基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一碳烯等,优选为4-二甲基氨基吡啶、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一碳烯。

[0200] 作为咪唑系固化促进剂,可以举出例如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-苯甲基-2-甲基咪唑、1-苯甲基-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-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三甲酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三甲酸盐、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苯甲基咪唑鎓氯化物、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑化合物和咪唑化合物与环氧树脂的加合物体,优选为2-乙基-4-甲基咪唑、1-苯甲基-2-苯基咪唑。

[0201] 作为咪唑系固化促进剂,可以使用市售品,可以举出例如四国化成公司制咪唑化合物“1B2PZ”、三菱化学公司制的“P200-H50”等。

[0202] 作为胍系固化促进剂,可以举出例如二氰二胺、1-甲基胍、1-乙基胍、1-环己基胍、1-苯基胍、1-(邻甲苯基)胍、二甲基胍、二苯基胍、三甲基胍、四甲基胍、五甲基胍、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1-甲基双胍、1-乙基双胍、1-正丁基双胍、1-正十八烷基双胍、1,1-二甲基双胍、1,1-二乙基双胍、1-环己基双胍、1-烯丙基双胍、1-苯基双胍、1-(邻甲苯基)双胍等,优选为二氰二胺、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯。

[0203] 作为金属系固化促进剂,可以举出例如钴、铜、锌、铁、镍、锰、锡等金属的有机金属络合物或有机金属盐。作为有机金属络合物的具体例,可以举出乙酰丙酮合钴(II)、乙酰丙酮合钴(III)等有机钴络合物、乙酰丙酮合铜(II)等有机铜络合物、乙酰丙酮合锌(II)等有机锌络合物、乙酰丙酮合铁(III)等有机铁络合物、乙酰丙酮合镍(II)等有机镍络合物、乙

酰丙酮合锰(II)等有机锰络合物等。作为有机金属盐,可以举出例如辛酸锌、辛酸锡、环烷酸锌、环烷酸钴、硬脂酸锡、硬脂酸锌等。

[0204] 树脂组合物含有(E)成分的情况下,(E)成分的含量在将树脂组合物中的不挥发分设为100质量%的情况下,通常为0.001质量%以上,优选为0.01质量%以上、更优选为0.02质量%以上。上限优选为3质量%以下、更优选为2质量%以下、进一步优选为1质量%以下。由此,能够切实促进树脂组合物的固化。

[0205] <(F)任选的添加剂>

[0206] 一个实施方式中,树脂组合物进一步根据需要,可以包含(F)其他添加剂(但是,(A)成分~(E)成分除外),作为所述其他添加剂,可以举出例如有机填充材料、有机铜化合物、有机锌化合物和有机钴化合物等有机金属化合物、以及增稠剂、消泡剂、流平剂、密合性赋予剂、和着色剂等树脂添加剂等。

[0207] 作为有机填充材料,可以使用在形成印刷配线板的绝缘层时能够使用的任意的有机填充材料,可以举出例如橡胶颗粒、聚酰胺微粒、硅酮颗粒等。作为橡胶颗粒,可以使用市售品,可以举出例如ダウ・化学日本公司制的“EXL2655”、アイカ工业公司制的“AC3401N”、“AC3816N”等。

[0208] (F)成分的含量只要不过度损害本发明的期望效果,则是任意的,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%的情况下,可以设为例如0.1质量%以上、0.3质量%以上或0.5质量%以上、例如15质量%以下、13质量%以下或10质量%以下。

[0209] <树脂组合物的特性>

[0210] (值 Z_f)

[0211] 本发明的树脂组合物针对在180℃下固化90分钟而得到的固化物,满足平均线热膨胀系数 α 除以交联密度 n 而得到的值 Z_f ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 为 $145 < Z_f < 1300$,优选满足 $150 \leq Z_f \leq 1000$ 。由此,本发明的树脂组合物如实施例一栏中例示性证实那样,与比较例相比,可以得到翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物。优选地,在此, Z_f 可以按照后述<值 Z_f 的获取>而获取。 Z_f 通常大于145 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$)、优选为150 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 以上,从提高本发明的期望效果(翘曲的抑制和长期可靠性)的观点出发,优选为155 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 以上、更优选为160 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 以上,通常低于1300 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$)、优选为1000 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 以下,从提高本发明的期望效果的观点出发,优选为700 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 以下、更优选为500 ($\text{ppm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) 以下。在此,值 Z_f 可以通过例如树脂组合物所包含的(A)成分和(B)成分等成分的种类和量而调整。值 Z_f 是平均线热膨胀系数 α 与交联密度 n 的关系式所示的参数,是翘曲的抑制和长期可靠性相关的参数,因此可以把握为已经反映与下述相关的参数的指标之一:(i)一般而言降低平均线热膨胀系数 α 的成分、即(C)成分的有无和其含量;(ii)能够抑制由环氧树脂和固化剂形成的交联结构的形成、或能够抑制交联密度的提高的成分或部位(例如(C)成分和(D)成分)的有无和其含量;和(iii)能够促进前述交联结构的形成的成分(例如(E)成分)的有无和其含量。

[0212] (玻璃化转变温度 T_g)

[0213] 本发明的树脂组合物从得到耐热性优异的固化物的观点出发,在180℃下固化90分钟而得到的固化物的玻璃化转变温度 T_g (℃) 优选处于150~240℃的范围内。玻璃化转变温度 T_g (℃) 可以在后述<动态弹性模量的测定>时获取。玻璃化转变温度 T_g (℃) 通常为

150℃以上,从得到耐热性优异的固化物的观点出发,优选大于165℃、更优选为176℃以上。玻璃化转变温度 T_g (℃)的上限通常为240℃以下,例如从得到处理性优异的固化物的观点出发,可以设为210℃以下、209℃以下、或205℃以下。

[0214] (平均线热膨胀系数 α)

[0215] 本发明的树脂组合物从提高本发明的期望效果的观点出发,在180℃下固化90分钟而得到的固化物的平均线热膨胀系数 α 优选小。在此,平均线热膨胀系数 α 的值可以例如通过树脂组合物所包含的(A)成分和(B)成分等成分的种类和量而进行降低的调整。平均线热膨胀系数 α 可以按照后述<平均线热膨胀系数(CTE) α 的测定>来测定。所述固化物的平均线热膨胀系数 α 通常低于30ppm/K、优选为25ppm/K以下、更优选为20ppm/K以下,下限没有特别限定,可以设为例如1ppm/K以上或2ppm/K以上。所述固化物的平均线热膨胀系数 α 从上述值 Z_f 满足上述数值范围的观点出发,可以设为例如5ppm/K以上或7ppm/K以上。

[0216] (规定的温度 T (K)下的储能模量 E')

[0217] 本发明的树脂组合物针对在180℃下固化90分钟而得到的固化物,规定的温度 T (K)下的储能模量 E' 通常为 2.00×10^9 Pa以下。规定的温度 T (K)是表示该固化物的玻璃化转变温度 T_g (℃)与353(K)之和的温度(即,应当将玻璃化转变温度 T_g (℃)换算为单位K而加算273K,且加算80K的值)。在此,规定的温度 T (K)下的储能模量 E' 的值可以通过例如树脂组合物所包含的(A)成分和(B)成分等成分的种类和量而调整。从提高本发明的期望效果的观点出发,所述储能模量 E' 优选低于 1.50×10^9 Pa、更优选为 1.40×10^9 Pa以下、进一步优选为 1.30×10^9 Pa以下或 1.20×10^9 Pa以下,通常为 0.10×10^9 Pa以上,从提高本发明的期望效果的观点出发,优选大于 0.30×10^9 Pa、更优选为 0.35×10^9 Pa以上、进一步优选为 0.40×10^9 Pa以上。所述固化物从上述值 Z_f 满足上述数值范围而提高本发明的期望效果的观点出发,优选平均线热膨胀系数 α 为25ppm/K以下、且规定的温度 T (K)下的储能模量 E' 低于 1.50×10^9 Pa,或优选平均线热膨胀系数 α 为25ppm/K以下、且规定的温度 T (K)下的储能模量 E' 大于 0.30×10^9 Pa。规定的温度 T (K)处于例如473K~673K的范围内。

[0218] (交联密度 n)

[0219] 本发明的树脂组合物从提高本发明的期望效果的观点出发,在180℃下固化90分钟而得到的固化物的交联密度 n 优选为 $0.15\text{mol}/\text{cm}^3$ 以下。在此,交联密度 n 的值可以通过例如树脂组合物所包含的(A)成分和(B)成分等成分的种类和量而调整。交联密度 n 可以通过使用后述<动态弹性模量的测定>中的测定结果而获取。从提高本发明的期望效果的观点出发,所述交联密度 n 优选为 $0.15\text{mol}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $0.07\text{mol}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $0.05\text{mol}/\text{cm}^3$ 以下或 $0.04\text{mol}/\text{cm}^3$ 以下,通常为 $0.01\text{mol}/\text{cm}^3$ 以上,从提高本发明的期望效果的观点出发,优选为 $0.02\text{mol}/\text{cm}^3$ 以上、更优选为 $0.03\text{mol}/\text{cm}^3$ 以上。

[0220] 本发明的树脂组合物可以得到由翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物形成的绝缘层。因此,本发明的树脂组合物可以适合用作用于形成印刷配线板的绝缘层的树脂组合物(印刷配线板的绝缘层形成用树脂组合物),可以更适合用作用于形成印刷配线板的层间绝缘层的树脂组合物(印刷配线板的层间绝缘层形成用树脂组合物)。此外,本发明的树脂组合物具有由翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物形成的绝缘层,因此也可以适合用于印刷配线板为部件内藏电路板的情况。进一步,本发明的树脂组合物具有由翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物形成的绝缘层,因此可以更适合用作用于形成阻焊剂层的

树脂组合物(印刷配线板的阻焊剂层形成用树脂组合物)。此外,本发明的树脂组合物具有由翘曲被抑制的固化物形成的绝缘层,因此可以适合用作用于形成将半导体芯片封装用的半导体芯片密封的密封层的树脂组合物(半导体芯片封装的密封层形成用树脂组合物)。此外,本发明的树脂组合物可以适合用作用于形成半导体芯片封装的再配线形成层的树脂组合物(半导体芯片封装用的再配线形成层形成用的树脂组合物)。

[0221] 包含再配线形成层的半导体芯片封装经过例如以下的(1)~(6)步骤而制造。

[0222] (1)在基材上层叠预固定膜的步骤,

[0223] (2)将半导体芯片在预固定膜上预固定的步骤,

[0224] (3)在半导体芯片上形成密封层的步骤,

[0225] (4)将基材和预固定膜从半导体芯片上剥离的步骤,

[0226] (5)在将半导体芯片的基材和预固定膜剥离的面上形成作为绝缘层的再配线形成层的步骤,和

[0227] (6)在再配线形成层上形成作为导体层的再配线层的步骤

[0228] 此外,在制造包含密封层的半导体芯片封装时,可以在密封层上进一步形成再配线层。

[0229] <树脂组合物的制造方法>

[0230] 本发明的树脂组合物的制造方法没有特别限定,可以举出例如将配合成分与根据需要的溶剂等混合,使用旋转混合机等分散的方法等。在制造本发明的树脂组合物时,通过调整(A)成分和(B)成分的选择、以及(A)成分的含量和(B)成分的含量,能够使上述值 Z_f 落入上述范围内。

[0231] 树脂组合物通过包含例如溶剂,能够制成树脂清漆。此外,从实现本发明的期望效果的观点出发,使树脂清漆干燥,优选将树脂组合物以B台的状态下或膜形状而使用。

[0232] <树脂组合物的固化物的物性、用途>

[0233] (长期可靠性)

[0234] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物通常长期可靠性优异。长期可靠性可以按照后述<长期可靠性的评价>的记载而评价。例如,将树脂组合物在180℃下90分钟的条件热固化而得到的固化物优选HTS试验的前后的拉伸断裂点强度的变化度的绝对值小(例如低于20%或10%以下)。

[0235] (翘曲的抑制)

[0236] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物在基板上形成的情况下,通常基板的翘曲被抑制。翘曲可以按照后述<翘曲的评价>的记载而评价。例如,将树脂组合物在180℃下90分钟的条件热固化而得到的形成有厚度300 μm 的固化物的基板中可产生的最大翘曲量可以为2000 μm 以下。

[0237] (耐药品性)

[0238] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物通常示出耐药品性优异这一特性。耐药品性可以按照后述<耐药品性的评价>的记载而评价。例如,将树脂组合物在180℃下90分钟的条件热固化而得到的厚度100 μm 的固化物即使在强碱水溶液(例如氢氧化钾水溶液、氢氧化四甲基铵溶液、氢氧化钠水溶液或碳酸钠水溶液)中浸渍,其前后的质量减少率可以为1质量%以下。

[0239] (玻璃化转变温度 T_g)

[0240] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物从耐热性优异的观点出发,玻璃化转变温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$)优选处于 $150\sim 240^{\circ}\text{C}$ 的范围内。更优选的范围等针对树脂组合物如前所述。

[0241] (平均线热膨胀系数 α)

[0242] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物从提高本发明的期望效果的观点出发,平均线热膨胀系数 α 优选小。更优选的范围等针对树脂组合物如前所述。

[0243] (规定的温度 T (K)下的储能模量 E')

[0244] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物的规定的温度 T (K)下的储能模量 E' 通常为 $2.00\times 10^9\text{Pa}$ 以下。优选的范围等针对树脂组合物如前所述。

[0245] (交联密度 n)

[0246] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物从提高本发明的期望效果的观点出发,交联密度 n 优选为 $0.15\text{mol}/\text{cm}^3$ 以下。更优选的范围等针对树脂组合物如前所述。

[0247] (值 Z_f)

[0248] 将本发明的树脂组合物热固化而得到的固化物优选满足前述平均线热膨胀系数 α 除以前述交联密度 n 而得到的值 Z_f ($\text{ppm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$)为 $145<Z_f<1300$,更优选满足 $150\leq Z_f\leq 1000$ 。这样的固化物如实施例一栏中例示性证实那样,翘曲被抑制,且长期可靠性优异。更优选的范围等针对树脂组合物如前所述。

[0249] 本发明的树脂组合物的固化物的翘曲被抑制、且长期可靠性优异。因此,本发明的树脂组合物的固化物可以适合用作印刷配线板的绝缘层,可以更适合用作印刷配线板的层间绝缘层。此外,本发明的树脂组合物的固化物具有翘曲被抑制、且长期可靠性优异的绝缘层,因此还可以适合用于印刷配线板为部件内藏电路板的情况。进一步,本发明的树脂组合物的固化物具有由翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物形成的绝缘层,因此可以更适合用作阻焊剂层。此外,本发明的树脂组合物的固化物具有由翘曲被抑制的固化物形成的绝缘层,因此可以适合用作将半导体芯片封装用的半导体芯片密封的密封层。此外,本发明的树脂组合物的固化物可以适合用于形成半导体芯片封装的再配线层的再配线形成层(绝缘层)。

[0250] [树脂片材]

[0251] 本发明的树脂片材包含支撑体、和在该支撑体上设置的包含本发明的树脂组合物的树脂组合层。树脂组合层可以为B台的状态。

[0252] 树脂片材的树脂组合层的厚度通常为 $150\mu\text{m}$ 以下、优选为 $110\mu\text{m}$ 以下,从印刷配线板的薄型化的观点出发,可以设为 $50\mu\text{m}$ 以下或 $40\mu\text{m}$ 以下。进一步可以减小厚度。树脂组合层的厚度的下限没有特别限定,通常可以设为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $1.5\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以上等。

[0253] 作为支撑体,可以举出例如包含塑料材料的膜、金属箔、脱模纸,优选为包含塑料材料的膜、金属箔。

[0254] 作为支撑体而使用包含塑料材料的膜的情况下,作为塑料材料,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PEN”)等聚酯、聚碳酸酯(以下有时简称为“PC”)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸酯、环状聚烯烃、三乙酰基纤维素(TAC)、聚醚硫醚(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别优选为廉价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0255] 作为支撑体而使用金属箔的情况下,作为金属箔,可以举出例如铜箔、铝箔等,优选为铜箔。作为铜箔,可以使用包含铜的单金属的箔,也可以使用包含铜与其他金属(例如锡、铬、银、镁、镍、钴、硅、钛等)的合金的箔。

[0256] 支撑体可以对与树脂组合物层接合的面实施哑光处理、电晕处理、抗静电处理。

[0257] 此外,作为支撑体,可以使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带脱模层的支撑体。作为带脱模层的支撑体的脱模层中使用的脱模剂,可以举出例如选自醇酸树脂、聚烯烃树脂、氨基甲酸酯树脂、和硅酮树脂中的1种以上的脱模剂。带脱模层的支撑体可以使用市售品,可以举出例如具有以醇酸树脂系脱模剂作为主成分的脱模层的PET膜的リンテック公司制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”、东レ公司制的“ルミラーT60”、帝人公司制的“ピュールレックス”、ユニチカ公司制的“ユニピール”等。

[0258] 作为支撑体的厚度,没有特别限定,优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $75\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 的范围。应予说明,在使用带脱模层的支撑体的情况下,带脱模层的支撑体全体的厚度优选为上述范围。

[0259] 一个实施方式中,树脂片材进一步根据需要,可以包含其他层。作为所述其他层,可以举出例如在未与树脂组合物层的支撑体接合的面(即与支撑体相对侧的面)上设置的按照支撑体的保护膜等。保护膜的厚度没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 。通过层叠保护膜,可以抑制在树脂组合物层的表面上的污物等的附着、伤痕。

[0260] 树脂片材可以通过例如制备在溶剂中溶解有树脂组合物的树脂清漆,将该树脂清漆使用模涂机等而在支撑体上涂布,进一步干燥而形成树脂组合物层,从而制造。

[0261] 作为有机溶剂,可以举出例如丙酮、甲基乙基酮(MEK)和环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯和卡必醇乙酸酯等乙酸酯类;溶纤剂和丁基卡必醇等卡必醇类;甲苯和二甲苯等芳族烃类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)和N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0262] 干燥可以通过加热、吹附热风等公知的方法而实施。干燥条件没有特别限定,以树脂组合物层中的有机溶剂的含量达到10质量%以下、优选达到5质量%以下的方式干燥。根据树脂清漆中的有机溶剂的沸点而不同,在使用例如包含30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂清漆的情况下,通过在 50°C ~ 150°C 下干燥3分钟~10分钟,能够形成树脂组合物层。

[0263] 树脂片材可以卷取为辊状而保存。在树脂片材具有保护膜的情况下,可以通过剥离保护膜而使用。

[0264] 本发明的树脂片材具有由翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物形成的绝缘层。因此,本发明的树脂片材可以适合用作用于形成印刷配线板的绝缘层的树脂片材(印刷配线板的绝缘层形成用树脂片材),可以更适合用作用于形成印刷配线板的层间绝缘层的树脂片材(印刷配线板的层间绝缘层用树脂片材)。此外,本发明的树脂片材可以适合用作用于形成印刷配线板的阻焊剂层的树脂片材(印刷配线板的阻焊剂层形成用树脂片材)。此外,本发明的树脂片材具有由翘曲被抑制固化物形成的绝缘层,因此可以适合用作用于形成将半导体芯片封装用的半导体芯片密封的密封层的树脂组合物(半导体芯片封装的密封层形成用树脂片材)。此外,本发明的树脂片材可以适合用作用于形成半导体芯片封装的再配线形成层(绝缘层)的树脂片材(半导体芯片封装用的再配线形成层形成用树脂片材)。

[0265] <印刷配线板>

[0266] 本发明的印刷配线板包括包含本发明的树脂组合物的固化物而形成的绝缘层。该印刷配线板可以通过例如包括下述步骤(1)和步骤(2)的制造方法而制造。

[0267] (1)在基材上,使用本发明的树脂组合物,形成包含树脂组合物的树脂组合物层的步骤。

[0268] (2)将树脂组合物层热固化而形成绝缘层的步骤。

[0269] 步骤(1)中,准备基材。作为基材,可以举出例如玻璃环氧基板、金属基板(不锈钢、冷轧钢板(SPCC)等)、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固型聚苯醚基板等基板。此外,基材可以作为该基材中的一部分而在表面上具有铜箔等金属层。例如,可以使用在两个表面上具有可剥离的第一金属层和第二金属层的基材。在使用这样的基材的情况下,通常作为能够作为电路配线而发挥功能的配线层的导体层在第二金属层与第一金属层相反侧的面上形成。作为具有这样的金属层的基材,可以举出例如三井金属矿业公司制的带载体铜箔的极薄铜箔“Micro Thin”。

[0270] 此外,在基材的一个或两个表面上,可以形成导体层。以下的说明中,包含基材、和在该基材表面上形成的导体层的构件有时适当称为“带配线层的基材”。作为导体层中包含的导体材料,可以举出包含例如选自金、铂、钯、银、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和钨中的1种以上的金属的材料。作为导体材料,可以使用单金属,也可以使用合金。作为合金,可以举出例如选自上述组中的2种以上的金属的合金(例如镍·铬合金、铜·镍合金和铜·钛合金)。其中,从导体层形成的通用性、成本、图案形成的容易性的观点出发,优选为作为单金属的铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜;和作为合金的镍·铬合金、铜·镍合金、铜·钛合金的合金。其中,更优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属;和、镍·铬合金,特别优选为铜的单金属。

[0271] 导体层为了例如作为配线层而发挥功能,可以进行图案加工。此时,导体层的线(电路宽度)/间距(电路间的宽度)比没有特别限制,优选为20/20 μm 以下(即间距为40 μm 以下)、更优选为10/10 μm 以下、进一步优选为5/5 μm 以下、更进一步优选为1/1 μm 以下、特别优选为0.5/0.5 μm 以上。间距不需要跨导体层的整体相同。导体层的最小间距可以为例如40 μm 以下、36 μm 以下、或30 μm 以下。

[0272] 导体层的厚度根据印刷配线板的设计而不同,优选为3 μm ~35 μm 、更优选为5 μm ~30 μm 、进一步优选为10 μm ~20 μm 、特别优选为15 μm ~20 μm 。

[0273] 导体层可以例如通过包括下述的方法而形成:在基材上层叠干膜(光敏性阻蚀剂膜)的步骤;使用光掩模对干膜在规定的条件下进行曝光和显影从而形成图案,得到图案干膜的步骤;以经显影的图案干膜作为镀敷掩模,通过电解镀敷法等镀敷法,形成导体层的步骤;和将图案干膜剥离的步骤。作为干膜,可以使用包含光刻胶组合物的光敏性的干膜,可以使用例如由酚醛清漆树脂、丙烯酸树脂等树脂形成的干膜。基材与干膜的层叠条件可以与后述基材和树脂片材的层叠的条件相同。干膜的剥离可以使用例如氢氧化钠溶液等碱性的剥离液而实施。

[0274] 在准备基材后,在基材上形成树脂组合物层。在基材的表面上形成导体层的情况下,树脂组合物层的形成优选以导体层埋入树脂组合物层中的方式而进行。

[0275] 树脂组合物层的形成通过例如将树脂片材和基材层叠而进行。该层叠可以通过例如从支撑体侧将树脂片材在基材上加热压接,在基材上贴合树脂组合物层,由此进行。作为

将树脂片材在基材上加热压接的构件(以下有时称为“加热压接构件”),可以举出例如经加热的金属板(SUS镜面板等)或金属辊(SUS辊等)等。应予说明,优选不将加热压接构件在树脂片材上直接加压,以对基材的表面凹凸树脂片材充分追随的方式,经由耐热橡胶等弹性材料而加压。

[0276] 基材与树脂片材的层叠可以例如通过真空层压法而实施。真空层压法中,加热压接温度优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的范围。加热压接压力优选为 $0.098\text{MPa}\sim 1.77\text{MPa}$ 、更优选为 $0.29\text{MPa}\sim 1.47\text{MPa}$ 的范围。加热压接时间优选为20秒 \sim 400秒、更优选为30秒 \sim 300秒的范围。层叠优选在压力 13hPa 以下的减压条件下实施。

[0277] 层叠后,可以在常压下(大气压下),通过例如将加热压接构件从支撑体侧加压,进行经层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的加压条件可以设为与上述层叠的加热压接条件相同的条件。应予说明,层叠和平滑化处理可以使用真空层压机而连续进行。

[0278] 此外,树脂组合物层的形成可以通过例如压缩成型法进行。成型条件可以采用与在形成后述半导体芯片封装的密封层的步骤中的树脂组合物层的形成方法相同的条件。

[0279] 在基材上形成树脂组合物层后,将树脂组合物层热固化而形成绝缘层。树脂组合物层的热固化条件根据树脂组合物的种类而不同,固化温度通常为 $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 的范围(优选为 $150^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的范围、更优选为 $170^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围),固化时间为5分钟 \sim 120分钟的范围(优选为10分钟 \sim 100分钟、更优选为15分钟 \sim 90分钟)。

[0280] 在使树脂组合物层热固化前,可以对树脂组合物层,实施在与固化温度相比更低的温度下加热的预加热处理。例如,可以在使树脂组合物层热固化之前,在通常 50°C 以上且低于 120°C (优选为 60°C 以上且 110°C 以下、更优选为 70°C 以上且 100°C 以下)的温度下,将树脂组合物层进行通常5分钟以上(优选为5分钟 \sim 150分钟、更优选为15分钟 \sim 120分钟)预加热。

[0281] 以上述的方式,可以制造具有绝缘层的印刷配线板。此外,印刷配线板的制造方法可以进一步包含任意的步骤。

[0282] 例如,在使用树脂片材而制造印刷配线板的情况下,印刷配线板的制造方法可以包括将树脂片材的支撑体剥离的步骤。支撑体可以在树脂组合物层的热固化前剥离,也可以在树脂组合物层的热固化后剥离。

[0283] 印刷配线板的制造方法可以例如在形成绝缘层后,可以包括对其绝缘层的表面进行研磨的步骤。研磨方法没有特别限定。例如,可以使用平面研削盘,对绝缘层的表面进行研磨。

[0284] 印刷配线板的制造方法可以包括例如将导体层进行层间连接的步骤(3)、例如在绝缘层中开孔的步骤。由此,可以在绝缘层中形成导通孔、通孔等孔。作为导通孔的形成方法,可以举出例如激光照射、蚀刻、机械钻孔等。导通孔的尺寸、形状可以根据印刷配线板的设计而适当决定。应予说明,步骤(3)可以通过绝缘层的研磨或研削而进行层间连接。

[0285] 导通孔的形成后,优选进行去除导通孔内的钻污的步骤。该步骤有时被称为去钻污步骤。例如,在通过镀敷步骤而进行在绝缘层上的导体层的形成的情况下,可以对导通孔,进行湿式的去钻污处理。此外,在通过溅射步骤进行在绝缘层上的导体层的形成的情况下,可以进行等离子体处理步骤等干式去钻污步骤。进一步,通过去钻污步骤,可以对绝缘层实施粗糙化处理。

[0286] 此外,在绝缘层上形成导体层前,可以对绝缘层进行粗糙化处理。根据该粗糙化处理,通常,将包含导通孔内的绝缘层的表面进行粗糙化。作为粗糙化处理,可以进行干式和湿式中任一粗糙化处理。作为干式的粗糙化处理的例子,可以举出等离子体处理等。此外,作为湿式的粗糙化处理的例子,可以举出按顺序进行利用溶胀液的溶胀处理、利用氧化剂的粗糙化处理、和利用中和液的中和处理的方法。

[0287] 在形成导通孔后,可以在绝缘层上形成导体层。通过在形成导通孔的位置处形成导体层,新形成的导体层与基材表面的导体层导通,进行层间连接。导体层的形成方法可以举出例如镀敷法、溅射法、蒸镀法等,其中,优选为镀敷法。适合的实施方式中,通过半加成法、全加成法等适当的方法而在绝缘层的表面上镀敷,形成具有期望的配线图案的导体层。此外,在树脂片材中的支撑体为金属箔的情况下,通过减成法,可以形成具有期望的配线图案的导体层。所形成的导体层的材料可以为单金属,也可以为合金。此外,该导体层可以具有单层结构,也可以具有包含2层以上的不同种类的材料的多层结构。

[0288] 在此,详细说明在绝缘层上形成导体层的实施方式的例子。在绝缘层的表面上,通过无电解镀敷而形成镀敷籽晶层。接着,在所形成的镀敷籽晶层上,根据期望的配线图案,形成使镀敷籽晶层中的一部分露出的掩模图案。露出的镀敷籽晶层上,通过电解镀敷形成电镀层后,去除掩模图案。其后,通过蚀刻等处理去除不需要的镀敷籽晶层,能够形成具有期望的配线图案的导体层。应予说明,形成导体层时,掩模图案的形成中使用的干膜与上述干膜相同。

[0289] 印刷配线板的制造方法可以包括去除基材的步骤(4)。通过去除基材,得到具有绝缘层、和在该绝缘层中埋入的导体层的印刷配线板。该步骤(4)可以例如在使用具有能够剥离的金属层的基材的情况下进行。

[0290] <半导体芯片封装>

[0291] 本发明的第一个实施方式所涉及的半导体芯片封装包含上述印刷配线板、和在该印刷配线板上搭载的半导体芯片。该半导体芯片封装可以通过在印刷配线板上接合半导体芯片,从而制造。

[0292] 印刷配线板与半导体芯片的接合条件可以采用能够将半导体芯片的端子电极与印刷配线板的电路配线导体连接的任意的条件。例如,可以采用半导体芯片的倒装芯片安装中使用的条件。此外,例如在半导体芯片与印刷配线板之间,可以经由绝缘性的粘接剂而接合。

[0293] 作为接合方法的例子,可以举出将半导体芯片在印刷配线板上压接的方法。作为压接条件,压接温度通常为120℃~240℃的范围(优选为130℃~200℃的范围、更优选为140℃~180℃的范围),压接时间通常为1秒~60秒的范围(优选为5秒~30秒)。

[0294] 此外,作为接合方法的另一例,可以举出将半导体芯片在印刷配线板上回流而接合的方法。回流条件可以设为120℃~300℃的范围。

[0295] 在将半导体芯片在印刷配线板上接合后,可以将半导体芯片用模具底部填充材料填充。作为该模具底部填充材料,可以使用上述树脂组合物,此外也可以使用上述树脂片材。

[0296] 本发明的第二实施方式所涉及的半导体芯片封装包含半导体芯片、和将该半导体芯片密封的前述树脂组合物的固化物。这样的半导体芯片封装中,通常树脂组合物的固化

物作为密封层而发挥功能。作为第二实施方式所涉及的半导体芯片封装,可以举出例如 Fan-out (扇出) 型 WLP。

[0297] 这样的半导体芯片封装的制造方法可以包括:

[0298] (A) 在基材上层叠预固定膜的步骤;

[0299] (B) 将半导体芯片在预固定膜上预固定的步骤;

[0300] (C) 在半导体芯片上形成密封层的步骤;

[0301] (D) 将基材和预固定膜从半导体芯片上剥离的步骤;

[0302] (E) 在将半导体芯片的基材和预固定膜剥离的面上形成作为绝缘层的再配线形成层的步骤;

[0303] (F) 在再配线形成层上形成作为导体层的再配线层的步骤;以及

[0304] (G) 在再配线层上形成阻焊剂层的步骤。

[0305] 此外,前述的半导体芯片封装的制造方法可以包括:

[0306] (H) 将多个半导体芯片封装切割为各个半导体芯片封装而单片化的步骤。

[0307] (步骤(A))

[0308] 步骤(A)是在基材上层叠预固定膜的步骤。基材与预固定膜的层叠条件可以与印刷配线板的制造方法中的基材与树脂片材的层叠条件相同。

[0309] 作为基材,可以举出例如硅晶片;玻璃晶片;玻璃基板;铜、钛、不锈钢、冷轧钢板 (SPCC) 等金属基板;FR-4基板等在玻璃纤维中渗入环氧树脂等而进行热固化处理的基板;包含BT树脂等双马来酰亚胺三嗪树脂的基板等。

[0310] 预固定膜能够使用可以从半导体芯片上剥离,且可以将半导体芯片预固定的任意的材料。作为市售品,可以举出日东电工公司制“リヴァ α ”等。

[0311] (步骤(B))

[0312] 步骤(B)是将半导体芯片在预固定膜上预固定的步骤。半导体芯片的预固定可以使用例如倒装芯片焊接机、裸片焊接机等装置而进行。半导体芯片的配置的布局 and 配置数可以根据预固定膜的形状、大小、目标半导体芯片封装的生产数等而适当设定。例如,可以以多行且多列的矩阵状排列半导体芯片,进行预固定。

[0313] (步骤(C))

[0314] 步骤(C)是在半导体芯片上形成密封层的步骤。密封层通过上述树脂组合物的固化物而形成。密封层通常通过包括:在半导体芯片上形成树脂组合物层的步骤、和使该树脂组合物层热固化而形成密封层的步骤的方法而形成。

[0315] 树脂组合物层的形成优选通过压缩成型法而进行。压缩成型法中,通常将半导体芯片和树脂组合物配置在模具中,在该模具内对树脂组合物施加压力和根据需要的热,形成覆盖半导体芯片的树脂组合物层。

[0316] 压缩成型法的具体操作可以例如如下述进行。作为压缩成型用的模具,准备上模和下模。此外,如前述那样在预固定膜上预固定的半导体芯片上,涂布树脂组合物。将涂布有树脂组合物的半导体芯片与基材和预固定膜一起,安装在下模中。其后,将上模和下模合模,对树脂组合物施加热和压力,进行压缩成型。

[0317] 此外,压缩成型法的具体操作可以例如如下述那样进行。作为压缩成型用的模具,准备上模和下模。在下模中载置树脂组合物。此外,在上模中将半导体芯片与基材和预固定

膜一起安装。其后,以在下模中载置的树脂组合物与在上模中安装的半导体芯片接触的方式,将上模和下模合模,施加加热和压力,进行压缩成型。

[0318] 成型条件根据树脂组合物的组成而不同,可以实现良好的密封的方式采用适当的条件。例如,成型时的模具的温度优选为70℃以上、更优选为80℃以上、特别优选为90℃以上、优选为200℃以下、更优选为170℃以下、特别优选为150℃以下。此外,成型时施加的压力优选为1MPa以上、更优选为3MPa以上、特别优选为5MPa以上、优选为50MPa以下、更优选为30MPa以下、特别优选为20MPa以下。固化时间优选为1分钟以上、更优选为2分钟以上、特别优选为3分钟以上、优选为60分钟以下、更优选为30分钟以下、特别优选为20分钟以下。通常,在树脂组合物层的形成后,拆卸模具。模具的拆卸可以在树脂组合物层的热固化前进行,也可以在热固化后进行。

[0319] 树脂组合物层的形成可以通过将树脂片材与半导体芯片层叠而进行。例如,通过将树脂片材的树脂组合物层与半导体芯片加热压接,能够在半导体芯片上形成树脂组合物层。树脂片材与半导体芯片的层叠通常替代基材而使用半导体芯片,能够以与印刷配线板的制造方法中的树脂片材与基材的层叠相同的方式进行。

[0320] 在半导体芯片上形成树脂组合物层后,使该树脂组合物层热固化,得到覆盖半导体芯片的密封层。由此,利用树脂组合物的固化物进行半导体芯片的密封。树脂组合物层的热固化条件可以采用与印刷配线板的制造方法中的树脂组合物层的热固化条件相同的条件。进一步,在使树脂组合物层热固化前,对树脂组合物层,可以实施在与固化温度相比更低的温度下加热的预加热处理。该预加热处理的处理条件可以采用与印刷配线板的制造方法中的预加热处理相同的条件。

[0321] (步骤(D))

[0322] 步骤(D)是将基材和预固定膜从半导体芯片上剥离的步骤。剥离方法期望采用与、预固定膜的材质对应的适当的方法。作为剥离方法,可以举出例如将预固定膜加热、发泡或膨胀而剥离的方法。此外,作为剥离方法,可以举出例如通过基材而对预固定膜照射紫外线,降低预固定膜的粘合力而剥离的方法。

[0323] 将预固定膜加热、发泡或膨胀而剥离的方法中,加热条件通常在100℃~250℃下为1秒~90秒或5分钟~15分钟。此外,照射紫外线降低预固定膜的粘合力而剥离的方法中,紫外线的照射量通常为10mJ/cm²~1000mJ/cm²。

[0324] (步骤(E))

[0325] 步骤(E)是在将半导体芯片的基材和预固定膜剥离的面上形成作为绝缘层的再配线形成层的步骤。

[0326] 再配线形成层的材料可以使用具有绝缘性的任意的材料。其中,从半导体芯片封装的制造容易性的观点出发,优选为光敏性树脂和热固性树脂。此外,作为该热固性树脂,可以使用本发明的树脂组合物。

[0327] 形成再配线形成层后,为了将半导体芯片与再配线层进行层间连接,可以在再配线形成层中形成导通孔。

[0328] 再配线形成层的材料为光敏性树脂的情况的导通孔的形成方法中,通常对再配线形成层的表面,通过掩模图案而照射活性能量射线,使照射部的再配线形成层光固化。作为活性能量射线,可以举出例如紫外线、可见光线、电子射线、X射线等,特别优选为紫外线。紫

外线的照射量和照射时间可以根据光敏性树脂而适当设定。作为曝光方法,可以举出例如将掩模图案与再配线形成层密合而曝光的接触曝光法、将掩模图案不与再配线形成层密合而使用平行光线曝光的非接触曝光法等。

[0329] 使再配线形成层光固化后,将再配线形成层显影,去除未曝光部,形成导通孔。显影可以进行湿式显影、干式显影中任一者。作为显影的方式,可以举出例如浸渍方式、桨式方式、喷雾方式、刷拭方式、擦洗方式等,从分辨率的观点出发,适合为桨式方式。

[0330] 作为再配线形成层的材料为热固性树脂的情况的导通孔的形成方法,可以举出例如激光照射、蚀刻、机械钻孔等。其中,优选为激光照射。激光照射可以使用利用二氧化碳激光、UV-YAG激光、准分子激光等光源的适当的激光加工机来进行。

[0331] 导通孔的形状没有特别限定,一般而言设为圆形(近似圆形)。导通孔的顶部直径优选为50 μm 以下、更优选为30 μm 以下、进一步优选为20 μm 以下。在此,导通孔的顶部直径是指再配线形成层的表面处的导通孔的开口的直径。

[0332] (步骤(F))

[0333] 步骤(F)是在再配线形成层上形成作为导体层的再配线层的步骤。在再配线形成层上形成再配线层的方法可以与印刷配线板的制造方法中的在绝缘层上的导体层的形成方法相同。此外,也可以反复进行步骤(E)和步骤(F),交替堆叠再配线层和再配线形成层(积层)。

[0334] (步骤(G))

[0335] 步骤(G)是在再配线层上形成阻焊剂层的步骤。阻焊剂层的材料可以使用具有绝缘性的任意的材料。其中,从半导体芯片封装的制造容易性的观点出发,优选为光敏性树脂和热固性树脂。此外,作为热固性树脂,可以使用本发明的树脂组合物。

[0336] 此外,步骤(G)中,根据需要,可以进行形成凸块的凸块加工。凸块加工可以通过焊球、焊接镀敷等方法而进行。此外,凸块加工中的导通孔的形成可以与步骤(E)同样地进行。

[0337] (步骤(H))

[0338] 半导体芯片封装的制造方法除了步骤(A)~(G)之外,还可以包括步骤(H)。步骤(H)是将多个半导体芯片封装切割为各个半导体芯片封装而单片化的步骤。将半导体芯片封装切割为各个半导体芯片封装的方法没有特别限定。

[0339] <半导体装置>

[0340] 半导体装置具有半导体芯片封装。作为半导体装置,可以举出例如供于电气制品(例如计算机、移动电话、智能手机、平板电脑型设备、可穿戴设备、数字相机、医疗器械、和电视等)和乘用工具(例如自动二轮车、汽车、列车、船舶和飞机等)等的各种半导体装置。

实施例

[0341] 以下,针对本发明,示出实施例而具体说明。但是,本发明不限于以下的实施例。以下的说明中,表示量的“份”和“%”在没有另外明确说明的情况下,各自是指“质量份”和“质量%”。此外,以下说明的操作在没有另外明确说明的情况下,在常温常压的环境下进行。

[0342] <热塑性树脂溶液A的制备>

[0343] 在反应容器中,加入2官能性羟基末端聚丁二烯(日本曹达公司制“G-3000”、数均分子量:3000、羟基当量:1800g/eq.)69g、芳族烃系混合溶剂(出光石油化学公司制“イプゾ

ール150”) 40g、和二丁基锡月桂酸盐0.005g,混合而均匀溶解。由此,得到溶液。将溶液升温至60℃,进一步在搅拌的同时添加异氟尔酮二异氰酸酯(エポニックデグサジャパン公司制“IPDI”、异氰酸酯基当量:113g/eq.) 8g,进行约3小时反应。由此,得到第1反应溶液。

[0344] 接着,向第1反应溶液中,添加甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”、羟基当量:117g/eq.) 23g、和乙基二乙二醇乙酸酯(ダイセル公司制) 60g,在搅拌的同时升温至150℃,进行约10小时反应。由此,得到第2反应溶液。通过FT-IR,进行 2250cm^{-1} 的NCO峰的消失的确认。根据NCO峰的消失的确认而视为反应的终点,将第2反应溶液降温至室温。并且,将第2反应溶液用100目的滤布过滤。由此,作为滤液,得到包含具有反应性官能团的热塑性树脂A(含酚性羟基的聚丁二烯树脂)作为不挥发成分的溶液(不挥发成分50质量%;以下记作“热塑性树脂溶液A”)。热塑性树脂A的数均分子量为5900,玻璃化转变温度为-7℃。

[0345] <热塑性树脂溶液B的制备>

[0346] 向安装了搅拌装置、温度计和电容器的烧瓶中,作为溶剂,投入乙基二乙二醇乙酸酯368.41g和エクソンモービル公司制“ソルベッソ150(注册商标)”(芳族系溶剂) 368.41g。进一步,向前述的烧瓶中,投入二苯基甲烷二异氰酸酯100.1g(0.4摩尔)、和聚碳酸酯二醇(クラレ公司制“C-2015N”、数均分子量:约2000、羟基当量:1000g/eq.、不挥发成分:100质量%) 400g(0.2摩尔),在70℃下进行4小时反应。由此,得到第1反应溶液。

[0347] 接着,向前述的烧瓶中,进一步投入壬基苯酚酚醛清漆树脂(羟基当量:229.4g/eq、平均4.27官能、平均计算分子量:979.5g/摩尔) 195.9g(0.2摩尔)、和乙二醇双无水偏苯三甲酸酯41.0g(0.1摩尔),耗费2小时,升温至150℃,进行12小时反应。由此,得到第2反应溶液。通过FT-IR而进行 2250cm^{-1} 的NCO峰的消失的确认。根据NCO峰的消失的确认,视为反应的终点,将第2反应溶液降温至室温。并且,将第2反应溶液用100目的滤布过滤。由此,作为滤液,得到包含具有反应性官能团的热塑性树脂B(含酚性羟基的聚碳酸酯树脂)作为不挥发成分的溶液(不挥发成分50质量%;以下记作“热塑性树脂溶液B”)。热塑性树脂B的数均分子量为6100,玻璃化转变温度为5℃。

[0348] [实施例1]

[0349] <树脂清漆A的制备>

[0350] 将作为(A)成分的双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“JER828EL”、环氧当量:184~194g/eq.) 3份、作为(A)成分的联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”、环氧当量:276g/eq.) 1份、作为(A)成分的缩水甘油基胺型环氧树脂(三菱化学公司制“630”、环氧当量:95g/eq.) 2份、作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”、酚性羟基当量:117g/eq.) 2份、作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”、活性基当量:约223、不挥发成分65质量%的甲苯溶液) 1.54份、作为(B-1)成分的马来酰亚胺化合物(デザイナーモレキュールズ制“BMI-689”) 4份、作为(C)成分的无机填充材料A70份、作为(D)成分的热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%) 20份、作为(E)成分的固化促进剂(四国化成工业公司制、“1B2PZ”) 0.05份、和作为溶剂的甲基乙基酮15份混合,用高速旋转混合机均匀分散。以这样的方式,制备树脂清漆。以下,也将如下所述制备的树脂清漆总称,称为“树脂清漆A”。

[0351] 在此,无机填充材料A是用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业公司制“KBM573”)进行表面处理的球形二氧化硅(アドマテックス公司制“SO-C2”),测定其平均粒径的结果是

0.5 μm ,测定其比表面积的结果是5.8 m^2/g 。

[0352] <树脂片材B的制作>

[0353] 作为支撑体,准备将一个主面用醇酸树脂系脱模剂(リンテック公司制“AL-5”)进行脱模处理的PET膜(东レ公司制“ルミラーR80”;厚度:38 μm 、软化点:130 $^{\circ}\text{C}$ 、以下有时称为“脱模PET”)。

[0354] 将树脂清漆A以干燥后的树脂组合物层的厚度达到100 μm 的方式,在脱模PET的脱模处理面上通过该膜涂机均匀涂布。其后,将树脂清漆A在80 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ (平均100 $^{\circ}\text{C}$)下干燥6分钟。由此,得到包含支撑体、和在该支撑体上设置的包含树脂组合物的包含树脂组合物层的树脂片材。以下,也将以这样的方式制作的树脂片材称为“树脂片材B”。

[0355] <评价用固化物C的制作>

[0356] 切出树脂片材B中的一部分,在180 $^{\circ}\text{C}$ 下进行90分钟加热,使树脂组合物层热固化。其后,将支撑体剥离,得到评价用固化物。以下,也将以这样的方式制作的评价用固化物称为“评价用固化物C”。

[0357] <树脂组合物的固化物的各种参数的获取和评价>

[0358] 使用树脂片材B的树脂组合物层或评价用固化物C,针对树脂组合物的固化物,获取各种参数,同时从翘曲和长期可靠性的观点出发,按照后述评价方法而评价。进一步,使用评价用固化物C,从耐药品性的观点出发,按照后述评价方法而评价。

[0359] [实施例2]

[0360] 实施例1中,作为(A)成分的无机填充材料A70份变更为无机填充材料B115份。在此,作为无机填充材料B,为用信越化学工业公司制“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)进行处理的球状氧化铝,使用最大切割直径为5 μm 的物质。测定的结果是,无机填充材料B的平均粒径为1.5 μm ,比表面积为2.0 m^2/g 。

[0361] 除了以上的事项之外,以与实施例1相同的方式,制备包含树脂组合物的树脂清漆A。并且,使用树脂清漆A,以与实施例1相同的方式,得到树脂片材B和评价用固化物C,使用树脂片材B的树脂组合物层和评价用固化物C,以与实施例1相同的方式,供于对树脂组合物的固化物进行评价。

[0362] [实施例3]

[0363] 实施例1中,变更为作为(A)成分的双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”)3份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”)1份和缩水甘油基胺型环氧树脂(三菱化学公司制“630”)2份、双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”、环氧当量:184~194g/eq.)2份、萘型环氧树脂(DIC公司制“HP4032”、环氧当量:135~165g/eq.)2份和联苯型环氧树脂(三菱化学公司制“YX4000”、环氧当量:约185g/eq.)2份。

[0364] 进一步,实施例1中,变更为作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”)2份、作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)1.54份和作为(B-1)成分的马来酰亚胺化合物(デザイナームレキユールズ制“BMI-689”)4份、作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”)1份和作为(B-1)成分的马来酰亚胺化合物(デザイナームレキユールズ制“BMI-689”)4份。

[0365] 进一步,实施例1中,变更为作为(D)成分的热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%)20份、作为(D)成分的热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%)12份和作为(D)成分的热塑性树脂

溶液B(不挥发成分:50%)12份。此外,实施例1中,变更为作为(E)成分的固化促进剂(四国化成工业公司制、“1B2PZ”)0.05份、作为(E)成分的固化促进剂(4-二甲氨基吡啶(DMAP))0.05份。

[0366] 除了以上的事项之外,以与实施例1相同的方式,制备包含树脂组合物的树脂清漆A。并且,使用树脂清漆A,以与实施例1相同的方式,得到树脂片材B和评价用固化物C,使用树脂片材B的树脂组合物层和评价用固化物C,以与实施例1相同的方式,供于对树脂组合物的固化物进行评价。

[0367] [比较例1]

[0368] 实施例1中,变更为作为(A)成分的双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”)3份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”)1份和缩水甘油基胺型环氧树脂(三菱化学公司制“630”)2份、双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”、环氧当量:184~194g/eq.)1份、萘型环氧树脂(DIC公司制“HP4032”、环氧当量:135~165g/eq.)6份和联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”、环氧当量:276g/eq.)1份。

[0369] 进一步,实施例1中,变更为作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”)2份、作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)1.54份和作为(B-1)成分的马来酰亚胺化合物(デザイナーモレキュールズ制“BMI-689”)4份、作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)4.62份。不使用(B-1)成分。

[0370] 进一步,实施例1中,变更为作为(C)成分的无机填充材料A70份、无机填充材料A60份。进一步,实施例1中,变更为作为(D)成分的热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%)20份、作为(D)成分的热塑性树脂溶液B(不挥发成分:50%)16份。此外,实施例1中,变更为作为(E)成分的固化促进剂(四国化成工业公司制、“1B2PZ”)0.05份、固化促进剂(四国化成工业公司制、“1B2PZ”)0.10份。

[0371] 除了以上的事项之外,以与实施例1相同的方式,制备包含树脂组合物的树脂清漆A。并且,使用树脂清漆A,以与实施例1相同的方式,得到树脂片材B和评价用固化物C,使用树脂片材B的树脂组合物层和评价用固化物C,以与实施例1相同的方式,供于对树脂组合物的固化物进行评价。

[0372] [比较例2]

[0373] 实施例1中,变更为作为(A)成分的双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”)3份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”)1份和缩水甘油基胺型环氧树脂(三菱化学公司制“630”)2份、双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”、环氧当量:184~194g/eq.)1份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”、环氧当量:276g/eq.)4份、联苯型环氧树脂(三菱化学公司制“YX4000”、环氧当量:约185g/eq.)2份。

[0374] 进一步,实施例1中,变更为作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”、酚性羟基当量:117g/eq.)2份、作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)1.54份和作为(B-1)成分的马来酰亚胺化合物(デザイナーモレキュールズ制“BMI-689”)4份、作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”、酚性羟基当量:117g/eq.)2份和作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)6.16份。不使用(B-1)成分。

[0375] 进一步,实施例1中,变更为作为(C)成分的无机填充材料A70份、无机填充材料A50

份。进一步,实施例1中,替代作为(D)成分的热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%)20份,使用含环氧基的苯氧基树脂(三菱化学公司制“YX7200B35”、环氧当量:3000~16000g/eq.、不挥发成分:35%)5.71份。实施例1中,变更为作为(E)成分的固化促进剂(四国化成工业公司制、“1B2PZ”)0.05份、固化促进剂(四国化成工业公司制、“1B2PZ”)0.10份。

[0376] 除了以上的事项之外,以与实施例1相同的方式,制备包含树脂组合物的树脂清漆A。并且,使用树脂清漆A,以与实施例1相同的方式,得到树脂片材B和评价用固化物C,使用树脂片材B的树脂组合物层和评价用固化物C,以与实施例1相同的方式,供于对树脂组合物的固化物进行评价。

[0377] [比较例3]

[0378] 实施例1中,变更为作为(A)成分的双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”)3份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”)1份和缩水甘油基胺型环氧树脂(三菱化学公司制“jER630”)2份、双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”、环氧当量:184~194g/eq.)2份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”、环氧当量:276g/eq.)1份和缩水甘油基胺型环氧树脂(三菱化学公司制“630”、环氧当量:95g/eq.)1份。

[0379] 进一步,实施例1中,变更为作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”)2份、作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)1.54份和作为(B-1)成分的马来酰亚胺化合物(デザイナーモレキュールズ制“BMI-689”)4份、作为(B-2)成分的甲酚酚醛清漆树脂(DIC公司制“KA-1160”、酚性羟基当量:117g/eq.)2份和作为(B-2)成分的活性酯树脂(DIC公司制、“HPC-8000-65T”)1.54份。不使用(B-1)成分。

[0380] 进一步,实施例1中,变更为作为(C)成分的无机填充材料A70份、无机填充材料A40份。进一步,实施例1中,变更为作为(D)成分的热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%)20份、热塑性树脂溶液A(不挥发成分:50%)32份。

[0381] 除了以上的事项之外,以与实施例1相同的方式,制备包含树脂组合物的树脂清漆A。并且,使用树脂清漆A,以与实施例1相同的方式,得到树脂片材B和评价用固化物C,使用树脂片材B的树脂组合物层和评价用固化物C,以与实施例1相同的方式,供于对树脂组合物的固化物进行评价。

[0382] [评价方法]

[0383] 使用上述实施例和比较例中得到的树脂片材B的树脂组合物层或评价用固化物C,针对树脂组合物的固化物,在获取各种参数的同时,从耐热性、翘曲和长期可靠性的观点出发,通过下述方法而评价。进一步,使用评价用固化物C,从耐药品性的观点出发,通过下述方法而评价。应予说明,表1中,所获取的参数之中,记载了评价中使用的参数。此外,评价结果为表1所示。

[0384] <各种参数的获取>

[0385] (平均线热膨胀系数(CTE) α 的测定)

[0386] 评价用固化物C裁切为宽度约5mm、长度约15mm,得到试验片D。针对试验片D,使用热机械分析装置(リガク公司制“Thermo Plus TMA8310”),通过拉伸加重法进行热机械分析。详细而言,将试验片D装配上前述热机械分析装置上后,在载重1g、升温速度5℃/分钟的测定条件下连续测定2次热膨胀率。并且基于第2次的测定结果,算出从25℃(298K)至150℃(423K)的范围中的平均线热膨胀系数 α (ppm/K)。

[0387] (动态弹性模量的测定;玻璃化转变温度 T_g 、储能模量 E' 和交联密度 n 的获取)

[0388] 将评价用固化物C裁切为宽度5mm、长度15mm,得到试验片E。针对该试验片E,使用粘弹性测定装置(日立ハイテクサイエンス公司制“DMA7100”),通过该拉伸加重法,进行热机械分析。具体而言,将试验片E装配上前述热机械分析装置后,在载重200mN、升温速度5℃/分钟的测定条件下,测定储能模量和损耗模量。

[0389] 首先,根据作为测定结果而得到的 $\tan\delta$ (储能模量和损耗模量的比的温度依赖曲线)的峰位,获取玻璃化转变温度 T_g (℃)。

[0390] 接着,确定规定的温度 T (K)。具体而言,将规定的温度 T (K)为了将已获取的玻璃化转变温度 T_g (℃)换算为单位K而加算273K,且加算80K的温度,由此确定。应予说明,规定的温度 T (K)附近的温度区域中,储能模量的值存在不会大幅变动的倾向,因此关于确定的规定的温度 T (K),允许在-5℃~+5℃的范围内中可以生成误差。并且,获取确定的规定的温度 T (K)下的储能模量的测定值 E' (单位:GPa、即 10^9 Pa)。

[0391] 接着,将所获取的储能模量的 E' (Pa)代入以下的式中,由此算出交联密度 n (mol/cm³)。在此,交联密度 n 可以考虑作为表示单位体积存在的交联分子的数量指标。

[0392] $n=E'/3RT$

[0393] (上述式中, T 是规定的温度 T (K), E' 是规定的温度 T (K)下的储能模量的测定值(Pa), R 是作为气体常数的8310000(Pa·cm³/mol·K)。应予说明,作为 $E'/3$,可以使用规定的温度 T (K)下的剪切弹性模量 G' 的测定值(10^9 Pa))。

[0394] (值 Z_f 的获取)

[0395] 值 Z_f 被定义为固化物的平均线热膨胀系数 α (ppm/K)除以该固化物的交联密度 n (mol/cm³)而得到的值,获取该值 Z_f (ppm·cm³/mol·K)作为树脂组合物的固化物的参数。所获取的值 Z_f 与后述各评价的评价结果对照,由此研究了能够解决本发明的课题的范围。

[0396] <长期可靠性的评价>

[0397] 长期可靠性的评价对树脂组合物的固化物实施HTS试验,在HTS试验的前后测定断裂点强度,算出断裂点强度的变化度(%),由此进行。

[0398] (HTS试验)

[0399] 评价用固化物C供于HTS试验(High Thermal Storage test)。HTS试验中,将150℃下1000小时的条件下保持评价用固化物C。由此,得到HTS试验后的评价用固化物C'。

[0400] (HTS试验前后的断裂点强度的测定)

[0401] 通过将评价用固化物C切出为顶视图哑铃形状的1号形状,由此得到5个的试验片F。同样地,将评价用固化物C'切出为顶视图哑铃形状的1号形状,由此得到5个的试验片F'。针对各个试验片F、F',使用オリエンテック公司制拉伸试验机“RTC-1250A”,在23℃、试验速度5mm/min的测定条件下进行拉伸试验,根据应力-应变曲线,求出拉伸断裂点强度(以下也简称为“断裂点强度”)。测定按照JIS K7127:1999实施。5个试验片F的断裂点强度的平均值除以HTS试验前的拉伸断裂点强度 σ_0 。5个试验片F'的断裂点强度的平均值除以HTS试验后的拉伸断裂点强度 σ_1 。

[0402] (变化度(%)的算出)

[0403] 接着,HTS试验前后的拉伸断裂点强度的变化度(%)基于下述式算出。

[0404] 变化度(%)= $\{(\sigma_1-\sigma_0)/\sigma_0\} \times 100$

[0405] (评价)

[0406] 如上述那样得到的变化度(%)按照以下的基准,进行评价。

[0407] “○”:变化度(%)处于-10%~+10%的范围内,变化度小,长期可靠性优异

[0408] “×”:变化度(%)不在-10%~+10%的范围内,变化度大,长期可靠性差

[0409] 此外,如果观察评价为长期可靠性差的比较例3的试验片F’,则确认利用氧化的劣化。

[0410] <翘曲的评价>

[0411] (翘曲测定用的带绝缘层的硅晶片的制作)

[0412] 树脂片材B以在12英寸圆盘状的硅晶片(厚度775 μm)的单面全体上接合树脂组合物层的方式,使用间歇式真空加压层压机(ニッコー・マテリアルズ公司制2台积层层压机“CVP700”)来层压,其后,剥离支撑体。在硅晶片上层压的树脂组合物层上,可以进一步反复进行2次利用相同的流程的树脂片材的层压和支撑体的剥离。由此,在硅晶片上,形成包含总计3层的树脂组合物层的厚度300 μm 的树脂组合物层的层叠体。将带所得树脂组合物层的层叠体的硅晶片在烘箱内在180℃和90分钟的条件下进行热处理。由此,得到带进行了固化的树脂组合物层的硅晶片(即带绝缘层的硅晶片)。

[0413] (翘曲的测定)

[0414] 将所得带绝缘层的硅晶片的一端按压在平坦的台上的状态下,将带绝缘层的硅晶片的端部的下面与台的上面之间的铅直方向上的距离测定为翘曲量,确定示出最大翘曲量(μm)的端部。

[0415] (评价)

[0416] 如上述那样,按照以下的基准,评价特定的最大翘曲量(μm)。

[0417] “○”:最大翘曲量处于0 μm 以上且2000 μm 以下的范围内的情况下,翘曲小,翘曲被充分抑制。

[0418] “×”:最大翘曲量大于2000 μm 的情况下,翘曲大,难以充分翘曲。

[0419] <耐药品性的评价>

[0420] (药品浸渍试验)

[0421] 将评价用固化物C切断为1边5cm的正方形,由此得到多个试验片G。将试验片G在70℃的强碱水溶液中浸渍1小时。作为强碱水溶液,使用1质量%的氢氧化钾水溶液。其后,取出试验片G,用蒸馏水洗涤,在130℃的烘箱内进行1小时干燥。由此,得到药品浸渍试验后的试验片G’。

[0422] (药品浸渍试验前后的质量的测定和质量减少率的算出)

[0423] 测定试验片G的质量,将其记作药品浸渍试验前的质量 M_0 。此外,测定试验片G’的质量,将其记作药品浸渍试验后的质量 M_1 。

[0424] 接着,药品浸渍试验前后的质量减少率(%)基于下述式而算出。

[0425] 质量减少率(%) = $\{(M_0 - M_1) / M_0\} \times 100$

[0426] (评价)

[0427] 如上述那样得到的质量减少率(%)按照以下的基准进行评价。

[0428] “○”:质量减少率(%)低于1质量%的情况下,相对于药品而言溶解的部分充分少,耐药品性优异

[0429] “×”:质量减少率(%)为1质量%以上的情况下,相对于药品而言溶解的部分多,耐药品性差。

[0430] [结果]

[0431] 上述实施例和比较例的结果示于下述表1。下述表1中,各成分的量表示不挥发成分换算量。此外,表1所示的“无机填充材料含有比例”表示将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%的情况下的(C)成分的含量。此外, α 表示平均线热膨胀系数,T表示规定的温度,E'表示规定的温度T下的储能模量,n表示交联密度, Z_f 表示平均线热膨胀系数 α 除以在规定的温度T下的储能模量E'而得到的值,Tg表示玻璃化转变温度。

[0432] 【表1】

[表1: 实施例1~3和比较例1~3]

		实施例			比较例		
		1	2	3	1	2	3
(A)成分	jER828EL	3	3	2	1	1	2
	HP4032	—	—	2	6	—	—
	NC3000L	1	1	—	1	4	1
	630	2	2	—	—	—	1
	YX4000	—	—	2	—	2	—
(B)成分	BMI-689	4	4	4	—	—	—
	KA-1160	2	2	1	—	2	2
	HPC-8000-65T	1	1	—	3	4	1
(C)成分	无机填充材料A	70	—	70	60	50	40
	无机填充材料B	—	115	—	—	—	—
(D)成分	热塑性树脂A	10	10	6	—	—	16
	热塑性树脂B	—	—	6	8	—	—
	YX7200B35	—	—	—	—	3	—
(E)成分	1B2PZ	0.05	0.05	—	0.10	—	0.05
	DMAP	—	—	0.05	—	0.10	—
不挥发成分总计(质量份)		93.05	138.05	93.05	79.10	66.10	63.05
无机填充材料含有比例(质量%)		75.2	83.3	75.2	75.9	75.6	63.4
α (ppm/K)		19	12	17	16	9	30
Tg (°C)		198	191	180	174	175	198
T (K)		551	544	533	527	528	551
E' (10^9 Pa)		0.58	1.00	0.72	1.50	1.50	0.30
n (mol/cm ³)		0.04	0.07	0.05	0.11	0.11	0.02
Zf (ppm·mol/cm ³ ·K)		450	163	314	140	79	1374
长期可靠性	断裂点强度的变化度(%)	0	0	0	0	0	-20
	评价	○	○	○	○	○	×
翘曲	最大翘曲量(μ m)	1000	800	1300	2500	> 3000	1500
	评价	○	○	○	×	×	○
耐药品性	质量减少度(质量%)	0.9	0.6	0.9	4.8	2.8	0.8
	评价	○	○	○	×	×	○

[0434] <研究>

[0435] 由表1可知,根据实施例与比较例的对比,实施例中,在包含(A)成分和(B)成分的树脂组合物中,固化物的平均线热膨胀系数 α (ppm/K)除以该固化物的交联密度 n (mol/cm³)而得到的值 Z_f (ppm·cm³/mol·K)满足下述式:

[0436] $145 < Z_f < 1300$

[0437] 从而存在可以提供能够翘曲被抑制、且长期可靠性优异的固化物的树脂组合物的倾向。

[0438] 进一步,值 Z_f 满足上述式,由此还可知可以提供能够得到耐药品性优异的固化物的树脂组合物。此外,可知还能够提供实施例所涉及的树脂组合物的固化物、该树脂组合物的固化物、树脂片材、印刷配线板、半导体芯片封装和半导体装置。

[0439] 应予说明,实施例1~3中,即使在不含(C)成分~(E)成分的情况下,虽然程度存在差异,但确认到归属于与上述实施例相同的结果。此外,实施例1~3中,将耐药品性的评价中使用的强碱水溶液替代氢氧化钾水溶液,使用氢氧化四甲基铵溶液、氢氧化钠水溶液和碳酸钠水溶液中任一者,也确认到归属于与上述实施例相同的结果。