



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202342603 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：112104939

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/18 (2006.01)

C08L53/00 (2006.01)

H01L23/14 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

H05K3/46 (2006.01)

(30)優先權：2022/02/21

日本

2022-024798

(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：阪內啓之 SAKAUCHI, HIROYUKI (JP)；佐佐木成 SASAKI, MINORU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 60 頁

(54)名稱

樹脂組成物

(57)摘要

本發明係以提供以下樹脂組成物等作為課題，該樹脂組成物為，即使半導體晶片封裝經大型化等，亦可得到裂紋及脫層之產生以及彎曲量受到抑制之硬化物者。

解決上述課題的手段之樹脂組成物，其中含有(A)環氧樹脂及(B)無機填充材，作成將樹脂組成物在 150℃進行 60 分鐘熱硬化的硬化物之應變(%)作為 X 軸，將樹脂組成物在 150℃進行 60 分鐘熱硬化之硬化物的彎曲強度(MPa)作為 Y 軸之 SS 曲線，作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往 X 軸為止的垂直線，及自該垂直線與 X 軸之交點至 X 軸與 Y 軸之交點為止的直線之 2 邊的三角形之情況時，該三角形之面積所示韌性值超過 30MPa，(B)成分的每單位表面積中之碳量為 0.35mg/m² 以上。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物

【中文】

本發明係以提供以下樹脂組成物等作為課題，該樹脂組成物為，即使半導體晶片封裝經大型化等，亦可得到裂紋及脫層之產生以及彎曲量受到抑制之硬化物者。

解決上述課題的手段之樹脂組成物，其中含有(A)環氧樹脂及(B)無機填充材，作成將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化的硬化物之應變(%)作為X軸，將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化之硬化物的彎曲強度(MPa)作為Y軸之SS曲線，作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往X軸為止的垂直線，及自該垂直線與X軸之交點至X軸與Y軸之交點為止的直線之2邊的三角形之情況時，該三角形之面積所示韌性值超過30MPa，(B)成分的每單位表面積中之碳量為0.35mg/m²以上。

【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】本發明係關於樹脂組成物。進一步有關含有該樹脂組成物之樹脂薄片、半導體晶片封裝及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】作為半導體晶片封裝之絕緣層而可使用的絕緣材料，例如已知有將樹脂組成物經硬化而形成者(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本特開2013-237715號公報

【發明內容】

[發明所解決的問題]

【0004】由近年來的高功能化之觀點來看，要求半導體晶片封裝之大型化。若使半導體晶片封裝大型化時，會因由樹脂組成物之硬化物所成的絕緣層相關應力增大而產生紋，或由絕緣層與金屬等所成的導體層或絕緣層與半導

體晶片等零件之間有時會產生脫層。因此，期待樹脂組成物之硬化物相對於溫度變化具有高強度。若要提高樹脂組成物之硬化物的強度時，考慮到提高樹脂組成物之硬化物的彈性率之方法。

【0005】然而，若提高樹脂組成物之硬化物的彈性率，會損失到樹脂組成物之硬化物的柔軟性，使得硬化物之彎曲量變大。

【0006】因此，裂紋及脫層的產生的抑制與彎曲量之抑制具有權衡關係，欲使絕緣層對應半導體晶片封裝之大型化，取得裂紋產生及彎曲量之抑制的平衡為重要。

【0007】本發明為有鑑於前述課題而創造者，以提供即使使半導體晶片封裝大型化等，可得到裂紋及脫層產生以及彎曲量受到抑制的硬化物之樹脂組成物；使用該樹脂組成物的樹脂薄片；半導體晶片封裝；及半導體裝置為目的。

[解決課題的手段]

【0008】本發明者們進行詳細檢討結果，發現作成顯示樹脂組成物的硬化物之彎曲強度與應變之關係的SS曲線，作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往X軸為止的垂直線，及自該垂直線與X軸之交點至X軸與Y軸之交點為止的直線之2邊的三角形之情況時，調整環氧樹脂及無機填充材而使該三角形之面積所示韌性值超過30MPa，且進一步藉由調整至無機填充材的每單位表面積之碳量成為所定

值以上，可解決上述課題，而完成本發明。

【0009】即，本發明含有以下內容。

[1] 含有(A)環氧樹脂及(B)無機填充材之樹脂組成物，

作為將樹脂組成物在 150°C 進行60分鐘熱硬化的硬化物之應變(%)作為X軸，將樹脂組成物在 150°C 進行60分鐘熱硬化之硬化物的彎曲強度(MPa)作為Y軸之SS曲線，作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往X軸為止的垂直線，及自該垂直線與X軸之交點至X軸與Y軸之交點為止的直線之2邊的三角形之情況時，該三角形之面積((最大彎曲強度(MPa) $\times$ 最大彎曲強度中之應變(%))/2)所示韌性值超過30MPa，(B)成分的每單位表面積中之碳量為 $0.35\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

[2] 將樹脂組成物以 180°C 進行90分鐘熱硬化之硬化物在 245°C 中之彈性率為、0.5GPa以上、[1]所記載的樹脂組成物。

[3] (B)成分的每單位表面積中之碳量為 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的如[1]或[2]所記載的樹脂組成物。

[4] 進一步含有(C)硬化劑之如[1]～[3]中任一所記載的樹脂組成物。

[5] (C)成分含有選自胺系硬化劑、氰酸酯系硬化劑及酸酐系硬化劑的1種以上之如[4]所記載的樹脂組成物。

[6] 具備面積為 100mm^2 以上之半導體晶片封裝的半導體裝置用之如[1]～[4]中任一所記載的樹脂組成物。

[7] 含有支持體，與設置於該支持體上的如[1]～[6]中任一所記載的樹脂組成物所形成的樹脂組成物層之樹脂薄片。

[8] 含有由如[1]～[6]中任一所記載的樹脂組成物的硬化物所形成的硬化物層，與於載持於該硬化物層上的半導體晶片之半導體晶片封裝。

[9] 含有如[8]所記載的半導體晶片封裝之半導體裝置。

[發明之效果]

【0010】依據本發明提供即使使半導體晶片封裝大型化等，亦可得到裂紋及脫層之產生及彎曲量受到抑制的硬化物之樹脂組成物；使用該樹脂組成物之樹脂薄片；半導體晶片封裝；及半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0011】[圖1]圖1表示欲說明韌性值之SS曲線的一例子圖表。

【實施方式】

[實施發明的型態]

【0012】以下表示實施形態及例示物，對於本發明進行詳細說明。但，本發明並非僅限定於以下所舉出的實施形態及例示物者，在不脫離本發明之申請專利範圍及其均

等範圍之範圍下可任意變更而實施。

【0013】

[樹脂組成物]

本發明之樹脂組成物係含有(A)環氧樹脂及(B)無機填充材之樹脂組成物，作成將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化的硬化物之應變(%)作為X軸，將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化之硬化物的彎曲強度(MPa)作為Y軸之SS曲線，作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往X軸為止的垂直線，及自該垂直線與X軸之交點至X軸與Y軸之交點為止的直線之2邊的三角形之情況時，該三角形之面積((最大彎曲強度(MPa)×最大彎曲強度中之應變(%))/2)所示韌性值超過30MPa，(B)成分的每單位表面積中之碳量為0.35mg/m²以上。依據滿足如此要件之樹脂組成物，即使使半導體晶片封裝大型化等，亦可得到裂紋及脫層之產生及彎曲量受到抑制之硬化物。又，一般樹脂組成物可得到彈性率高之硬化物。

【0014】如上述隨著半導體晶片封裝之大型化而形成大型化的絕緣層，欲抑制樹脂組成物的硬化物之裂紋及脫層的產生而提高彈性率時會使絕緣層之彎曲量變大，故強度與彎曲量之間有著權衡關係。

【0015】一般將含於樹脂組成物的無機填充材經表面處理的表面處理劑之量若多時，藉由經時變化的表面處理劑彼此會藉由水解等而形成寡聚物。本發明者們經詳細檢討結果，發現該寡聚物存在於樹脂組成物中時韌性值會降

低，該結果硬化物之強度會劣化。

【0016】在本發明中，發現將(B)成分的每單位面積之碳量調整為所定值以上，且調整(A)成分及(B)成分使韌性值成為所定範圍，藉此可抑制對樹脂組成物的硬化物施予過剩應力，進而抑制裂紋及脫層之產生，更可抑制彎曲量。對於韌性值、碳量如後述。

【0017】本發明之樹脂組成物中除組合(A)環氧樹脂及(B)無機填充材以外，亦可含有(C)硬化劑、(D)硬化促進劑、(E)矽烷偶合劑及(F)其他添加劑。以下對於可含於樹脂組成物之各成分進行詳細說明。

【0018】

<(A)環氧樹脂>

樹脂組成物含有作為(A)成分之(A)環氧樹脂。作為(A)環氧樹脂，例如可舉出雙酚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、參酚型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、tert-丁基-鄰苯二酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂、縮水甘油基酯型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯基型環氧樹脂、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、螺環含有環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、亞萘基醚型環氧樹脂及三羥甲基型環氧樹脂等。環氧樹脂可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使

用。

【0019】環氧樹脂以含有於1分子中具有2個以上環氧基之環氧樹脂者為佳。由可顯著本發明之所望效果的觀點來看，相對於環氧樹脂之不揮發成分100質量%而言，於1分子中具有2個以上環氧基之環氧樹脂的比例以50質量%以上為佳，較佳為60質量%以上，特佳為70質量%以上。

【0020】環氧樹脂可分類為在溫度20℃為液狀之環氧樹脂(以下稱為「液狀環氧樹脂」)，與在溫度20℃為固體狀之環氧樹脂(以下稱為「固體狀環氧樹脂」)。樹脂組成物含有作為環氧樹脂，可僅含有液狀環氧樹脂，亦可僅含有固體狀環氧樹脂，亦可組合液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂而含有，由可顯著本發明之效果的觀點來看，僅含有液狀環氧樹脂者為佳。

【0021】作為液狀環氧樹脂，以含有於1分子中具有2個以上環氧基的液狀環氧樹脂者為佳，以含有於1分子中具有3個以上環氧基的液狀環氧樹脂者為較佳，以含有於1分子中具有4個以上環氧基之液狀環氧樹脂者為更佳。

【0022】作為液狀環氧樹脂，可舉出雙酚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、縮水甘油基酯型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、具有酯骨架之脂環式環氧樹脂、環己烷型環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂及具有丁二烯結構的環氧樹脂、多官能脂肪族型環氧樹脂(多價縮水甘油基化合物)為佳，以選

自蔡型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂、多官能脂肪族型環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂及雙酚F型環氧樹脂的1種以上為較佳。

【0023】作為液狀環氧樹脂之具體例子，可舉出DIC公司製之「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」（蔡型環氧樹脂）；三菱化學公司製之「828US」、「jER828EL」、「825」、「EPICOAT828EL」（雙酚A型環氧樹脂）；三菱化學公司製之「jER807」、「1750」（雙酚F型環氧樹脂）；三菱化學公司製之「jER152」（酚酚醛清漆型環氧樹脂）；三菱化學公司製之「JER630」、「JER630LSD」（縮水甘油基胺型環氧樹脂）；日鐵化學&材料公司製之「ZX1059」（雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂之混合品）；Nagase Chemtex公司製之「EX-721」（縮水甘油基酯型環氧樹脂）；Daicel Chemical Industries, Ltd.製之「CELLOXIDE2021P」（具有酯骨架的脂環式環氧樹脂）；Daicel Chemical Industries, Ltd.製之「PB-3600」（具有丁二烯結構的環氧樹脂）；日鐵化學&材料公司製之「ZX1658」、「ZX1658GS」（液狀1,4-縮水甘油基環己烷型環氧樹脂）；昭和電工公司製之「PETG」、「BATG」（多價縮水甘油基化合物）；住友化學公司製之「ELM-434VL」（縮水甘油基胺型環氧樹脂）等。此等可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0024】作為固體狀環氧樹脂，以於1分子中具有3個以上環氧基的固體狀環氧樹脂為佳，以於1分子中具有3個

以上環氧基的芳香族系之固體狀環氧樹脂為較佳。

【0025】作為固體狀環氧樹脂，以雙二甲酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘型4官能環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、參酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、聯苯基型環氧樹脂、亞萘基醚型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、雙酚A型環氧樹脂、雙酚AF型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂為佳，以酚醛清漆型環氧樹脂為較佳。

【0026】作為固體狀環氧樹脂之具體例子，可舉出DIC公司製之「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」、「HP-7200HH」、「HP-7200H」（二環戊二烯型環氧樹脂）、「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP6000」、「HP6000L」（亞萘基醚型環氧樹脂）；日本化藥公司製之「EPPN-502H」（參酚型環氧樹脂）、「NC7000L」（萘酚酚醛清漆型環氧樹脂）、「NC3000H」、「NC3000」、「NC3000L」、「NC3100」（聯苯基型環氧樹脂）；日鐵化學&材料公司製之「ESN475V」（萘型環氧樹脂）、「ESN485」（萘酚酚醛清漆型環氧樹脂）；三菱化學公司製之「YX4000H」、「YL6121」（聯苯基型環氧樹脂）、「YX4000HK」（雙二甲酚型環氧樹脂）、「YX8800」（蒽型環氧樹脂），

「157S70」(酚醛清漆型環氧樹脂)；大阪氣體化學公司製之「PG-100」、「CG-500」、三菱化學公司製之「YX7760」(雙酚AF型環氧樹脂)、「YL7800」(芴型環氧樹脂)、「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，亦可組合2種以上而使用。

【0027】作為環氧樹脂，組合固體狀環氧樹脂與液狀環氧樹脂而使用之情況時，此等質量比(固體狀環氧樹脂：液狀環氧樹脂)以1：0.01～1：50為佳，較佳為1：0.05～1：20，特佳為1：0.1～1：10。藉由將液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂之量比設定在該範圍時可得到以下效果，1)在樹脂薄片之形態下使用時可得到適度黏著性、2)在樹脂薄片之形態下使用時可得到充分可撓性，提高處理性，以及3)可得到具有充分斷裂強度之硬化物等。

【0028】環氧樹脂之環氧當量以50g/eq.～5000g/eq.為佳，較佳為50g/eq.～3000g/eq.，更佳為80g/eq.～2000g/eq.、更較佳為110g/eq.～1000g/eq.。藉由在此範圍時，可達成交聯密度充分的樹脂組成物之硬化物。環氧當量為含有1當量之環氧基的環氧樹脂之質量。該環氧當量可依據JIS K7236而測定。

【0029】環氧樹脂之重量平均分子量(Mw)，由可顯著本發明之所望效果的觀點來看，以100～5000為佳，較佳為250～3000，更佳為400～1500。環氧樹脂之重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析法(GPC)法所測定的聚苯乙烯

換算之重量平均分子量。

【0030】環氧樹脂之含有量由可得到良好機械強度、顯示絕緣信賴性的硬化物之觀點來看，將樹脂組成物中之不揮發成分作為100質量%之情況時，以1質量%以上為佳，較佳為3質量%以上，更佳為5質量%以上。環氧樹脂之含有量的上限，由可顯著本發明之所望效果的觀點來看，以20質量%以下為佳，較佳為15質量%以下，更佳為10質量%以下。且，本發明中，樹脂組成物中之各成分的含有量僅在未另外說明下，其為將樹脂組成物中之不揮發成分作為100質量%時之值，所謂不揮發成分表示除去樹脂組成物中之溶劑的不揮發成分全體。

【0031】

<(B)無機填充材>

樹脂組成物含有作為(B)成分之(B)無機填充材。使(B)無機填充材含於樹脂組成物時，變得可抑制樹脂組成物之硬化物的彎曲量。

【0032】作為(B)無機填充材之材料，使用無機化合物。作為無機填充材之材料的例子，可舉出二氧化矽、氧化鋁、玻璃、堇青石、矽酸化物、硫酸鋇、碳酸鋇、滑石、黏土、雲母粉、氧化鋅、水滑石、勃姆石、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、碳酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鈣、鈦酸鎂、鈦酸鉍、氧化鈦、氧化鋯、鈦酸鋇、鈦酸鋯酸鋇、鋯酸鋇、鋯酸鈣、磷酸鋯及磷酸鎢酸鋯等。此等中亦以碳酸

鈣、二氧化矽為佳，以二氧化矽為特佳。作為二氧化矽，例如可舉出無定形二氧化矽、熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、合成二氧化矽、中空二氧化矽等。又，作為二氧化矽，以球狀二氧化矽為佳。(B)無機填充材可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

【0033】作為(B)無機填充材之販售品，例如可舉出日鐵化學&材料公司製「ST7030-20」；龍森公司製「MSS-6」、「AC-5V」；新日鐵住金材料公司製「SP60-05」、「SP507-05」；Admatechs公司製「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」；Denka公司製「UFP-30」、「SFP-130MC」、「FB-7SDC」、「FB-5SDC」、「FB-3SDC」；Tokuyama公司製「SilfirNSS-3N」、「SilfirNSS-4N」、「SilfirNSS-5N」；Admatechs公司製「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」、「FE9」等。

【0034】(B)無機填充材之粒徑分布可依據米氏(Mie)散射理論藉由雷射衍射·散射法而測定。具體而言，藉由雷射衍射散射式粒徑分布測定裝置，將無機填充材之粒徑分布依據體積基準而作成，可測定出30%粒徑(D30)、50%粒徑(D50)及65%粒徑(D65)。測定試樣可使用秤取無機填充材100mg、甲基乙基酮10g於樣品瓶中，經超音波進行10分鐘分散所得者。將測定試樣使用雷射衍射式粒徑分布測定裝置，將使用光源波長作為藍色及紅色，以流動池方式測定無機填充材之體積基準的粒徑分布，由所得的粒徑

分布算出作為中位直徑之平均粒徑。作為雷射衍射式粒徑分布測定裝置，例如可舉出堀場製作所公司製「LA-960」等。

【0035】所謂30%粒徑(D30)表示藉由上述方法測定粒徑分布之結果，粒徑分布曲線中，自粒徑小側開始累積至體積的積分量成為30%時的粒徑。所謂50%粒徑(D50)表示藉由上述方法測定粒徑分布之結果，粒徑分布曲線中，自粒徑小側開始累積至體積的積分量成為50%時的粒徑。所謂65%粒徑(D65)表示藉由上述方法測定粒徑分布之結果，粒徑分布曲線中，自粒徑小側開始累積至體積之積分量成為65%時的粒徑。(B)無機填充材之平均粒徑表示50%粒徑(D50)之粒徑。

【0036】粒徑分布中之50%粒徑(D50)，由可顯著本發明之所望效果的觀點來看，以 $0.3\mu\text{m}$ 以上為佳，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $3\mu\text{m}$ 以上，以 $10\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $8\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $6\mu\text{m}$ 以下。

【0037】作為粒徑分布中之30%粒徑(D30)，由可顯著本發明之所望效果的觀點來看為 $0.1\mu\text{m}$ 以上，以 $0.15\mu\text{m}$ 以上為佳，較佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上。上限為 $8\mu\text{m}$ 以下，以 $6\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $4\mu\text{m}$ 以下。

【0038】作為粒徑分布中之65%粒徑(D65)，由可顯著本發明之所望效果的觀點來看為 $0.2\mu\text{m}$ 以上，以 $0.3\mu\text{m}$ 以上為佳，較佳為 $0.4\mu\text{m}$ 以上。上限為 $15\mu\text{m}$ 以下，以 $13\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $11\mu\text{m}$ 以下。

【0039】作為(B)無機填充材之比表面積，以 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上為佳，較佳為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特佳為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。上限雖無特別限制，以 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下或 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面積依據BET法，使用比表面積測定裝置(Mountech公司製 Macsorb HM-1210)，使於試料表面吸附氮氣，使用BET多點法算出比表面積而得。

【0040】(B)無機填充材由裂紋及脫層之抑制，以及得到彎曲量受到抑制之硬化物的觀點來看，以表面處理劑進行處理者為佳。表面處理劑可單獨使用1種類，亦可任意組合2種類以上而使用。作為表面處理劑，可舉出矽烷偶合劑、烷氧基矽烷化合物等，以矽烷偶合劑為佳。

【0041】所謂矽烷偶合劑表示，具有貢獻於與無機填充材之鍵結的官能基，與貢獻於與環氧樹脂等有機成分之鍵結的官能基之矽烷化合物。

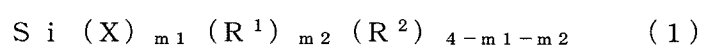
【0042】作為貢獻於與無機填充材之鍵結的官能基，例如可舉出羥基、烷氧基。此等可單獨含有1種，亦可組合2種以上而含有。其中，由可顯著本發明之效果的觀點來看，以烷氧基為佳。該烷氧基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一者。該烷氧基之碳原子數以1~10為佳，較佳為1~6，更佳為1~4、更較佳為1或2。矽烷偶合劑中，於1分子中所具有的貢獻於與無機填充材的鍵結之官能基數目，以1~3個為佳，較佳為2或3個。

【0043】作為貢獻於與有機成分之鍵結的官能基，例如可舉出胺基、環氧基、巰基、(甲基)丙烯酸基、乙烯

基、異氰酸酯基、咪唑基、脲基、硫醚基及異氰脲酸酯基。此等可單獨含有1種，亦可組合2種以上而含有。其中亦由可顯著本發明之效果的觀點來看，以選自由胺基、環氧基、巰基、(甲基)丙烯酸基、乙烯基、異氰酸酯基及咪唑基所成群的1種以上為佳，以胺基及環氧基中任一者為較佳。矽烷偶合劑中，於1分子中所具有的貢獻於與有機成分的鍵結之官能基數目，以1～3個為佳，較佳為1或2個。

【0044】矽烷偶合劑之分子量由可抑制表面處理時或乾燥時的揮發之觀點來看，以100以上為佳，較佳為120以上，更佳為140以上、160以上、180以上或200以上。該分子量的上限由適當反應性之觀點來看，以800以下為佳，較佳為750以下，更佳為700以下、650以下、600以下、550以下、500以下、450以下或400以下。

【0045】一實施形態中，矽烷偶合劑為下式(1)所示矽烷化合物。



[式中，

X表示含有選自由胺基、環氧基、巰基、(甲基)丙烯酸基、乙烯基、異氰酸酯基、咪唑基、脲基、硫醚基及異氰脲酸酯基所成群的官能基之1價基，

R^1 表示羥基或烷氧基，

R^2 表示氫原子、烷基或芳基，

m_1 及 m_2 在 m_1 與 m_2 之和為4以下的條件下，各表示1～

3的整數。X以複數存在之情況時，此等可相同亦可相異， R^1 以複數存在之情況時，此等可相同亦可相異， R^2 以複數存在之情況時，此等可相同亦可相異。]

【0046】X所示1價基之碳原子數，以20以下為佳，較佳為14以下，更佳為12以下、10以下、9以下、8以下、7以下或6以下。該碳原子數之下限亦依據X所示1價基所含有的官能基而相異，以1以上為佳，較佳為2以上或3以上。欲得到可更進一步抑制零件的實裝步驟中之彎曲的觀點來看，作為X所示1價基，以含有選自胺基、環氧基、巰基、(甲基)丙烯酸基、乙烯基、異氰酸酯基及咪唑基所成群的1種以上官能基之1價基為佳，以含有選自胺基及環氧基的1種以上官能基之1價基為較佳。

【0047】作為X所示1價基之具體例子，可舉出N-(胺基 C_{1-10} 烷基)-胺基 C_{1-10} 烷基、N-(苯基)-胺基 C_{1-10} 烷基、N-(C_{1-10} 亞烷基)-胺基 C_{1-10} 烷基、(環氧基 C_{3-10} 環烷基) C_{1-10} 烷基、環氧丙氧基 C_{1-10} 烷基、縮水甘油基 C_{1-10} 烷基、巰基 C_{1-10} 烷基、丙烯氧基 C_{1-10} 烷基、甲基丙烯酸氧基 C_{1-10} 烷基、乙烯基、苯乙烯基、異氰酸酯 C_{1-10} 烷基、咪唑基 C_{1-10} 烷基、脲 C_{1-10} 烷基、三(C_{1-10} 烷氧基)矽基 C_{1-10} 烷基四硫化物 C_{1-10} 烷基及二[三(C_{1-10} 烷氧基)矽基 C_{1-10} 烷基]異氰脲酸酯 C_{1-10} 烷基。其中亦以N-(胺基 C_{1-10} 烷基)-胺基 C_{1-10} 烷基、N-(苯基)-胺基 C_{1-10} 烷基、N-(C_{1-10} 亞烷基)-胺基 C_{1-10} 烷基、(環氧基 C_{3-10} 環烷基) C_{1-10} 烷基、環氧丙氧基 C_{1-10} 烷基、縮水甘油基 C_{1-10} 烷基、巰基 C_{1-10} 烷基、丙烯氧基 C_{1-10}

烷基、甲基丙烯酸氧基 C_{1-10} 烷基、乙烯基、苯乙烯基及異氰酸酯 C_{1-10} 烷基、咪唑基 C_{1-10} 烷基為佳，以 N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基、N-(苯基)-3-胺基丙基、N-(1,3-二甲基-丁亞基)胺基丙基、(3,4-環氧環己基)乙基、環氧丙氧基丙基、縮水甘油基丙基、巯基丙基、丙烯氧基丙基、甲基丙烯酸氧基丙基、乙烯基、苯乙烯基及異氰酸酯丙基為特佳。本說明書中，「 C_{p-q} 」(p及q為正整數，符合 $p < q$) 之用語表示，在該用語後所記載的有機基之碳原子數為 $p \sim q$ 。例如所謂「 C_{1-6} 烷基」之表現方式表示碳原子數 1～6 的烷基。

【0048】 R^1 所示烷氧基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一者。該烷氧基之碳原子數以 1～10 為佳，較佳為 1～6，更佳為 1～4、更較佳為 1 或 2。

【0049】作為 R^1 ，由可有效率地進行表面處理無機填充材之觀點來看，以烷氧基為佳。

【0050】 R^2 所示烷基可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中任一者。該烷基之碳原子數以 1～10 為佳，較佳為 1～6，更佳為 1～4。

【0051】 R^2 所示芳基之碳原子數以 6～20 為佳，較佳為 6～14，更佳為 6～10。

【0052】作為 R^2 以烷基為佳。

【0053】式 (1) 中， m_1 及 m_2 在 m_1 與 m_2 的和在 4 以下之條件下，各表示 1～3 的整數。 m_1 以 1 或 2 為佳， m_2 以 2 或 3 為佳。

【0054】作為較佳矽烷偶合劑之例子，可舉出N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-丁亞基)丙基胺、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯酸氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯酸氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、p-苯乙烯三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、[3-(1-咪唑基)丙基]三甲氧基矽烷、3-脲丙基三乙氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫化物及參(三甲氧基矽基丙基)異氰脲酸酯。

【0055】表面處理劑亦可使用販售品。作為表面處理劑之販售品，例如可舉出信越化學工業公司製「KBM1003」(乙烯基三乙氧基矽烷)、信越化學工業公司製「KBM503」(3-甲基丙烯酸鹽氧基丙基三乙氧基矽烷)、信越化學工業公司製「KBM403」(3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷)、信越化學工業公司製「KBM803」(3-巰基丙基三甲氧基矽烷)、信越化學工業公司製「KBE903」(3-胺基丙基三乙氧基矽烷)、信越化學工業公司製「KBM573」

(N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷)、信越化學工業公司製「SZ-31」(六甲基二矽氮烷)、信越化學工業公司製「KBM103」(苯基三甲氧基矽烷)、信越化學工業公司製「KBM-4803」(長鏈環氧基型矽烷偶合劑)、信越化學工業公司製「KBM-7103」(3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷)等。

【0056】(B)成分之每單位表面積的碳量，由可顯著本發明之效果的觀點來看為 $0.35\text{mg}/\text{m}^2$ 以上，以 $0.4\text{mg}/\text{m}^2$ 以上為佳，較佳為 $0.41\text{mg}/\text{m}^2$ 以上，更佳為 $0.42\text{mg}/\text{m}^2$ 以上，以 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下為佳，較佳為 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，更佳為 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。本說明書中，所謂每單位表面積之碳量表示與(B)無機填充材之表面進行鍵結的成分之每單位表面積之碳原子的總量，與(B)無機填充材之表面進行鍵結的成分為亦含有表面處理劑以外的成分之情況的概念。

【0057】無機填充材的每單位表面積之碳量為，將無機填充材(無機填充材係由表面處理劑進行表面處理之情況時為表面處理後之無機填充材)藉由溶劑(例如甲基乙基酮(MEK))洗淨處理後進行測定。具體為作為溶劑將充分量的MEK加入於無機填充材(無機填充材係由表面處理劑進行表面處理之情況時為以表面處理劑進行表面處理的無機填充材)30g，在 25°C 進行5分鐘超音波洗淨。藉由離心分離經固液分離後除去澄清液。進行複數次超音波洗淨及固液分離，乾燥固體成分後，使用碳分析計，可測定無機填充材之每單位表面積之碳量。作為碳分析計，可使用堀場

製作所公司製「EMIA-321V2」、「EMIA-320V」等。碳量之測定的詳細內容可藉由後述實施例所記載的方法而測定。

【0058】無機填充材之含有量由抑制樹脂組成物之硬化物的彎曲量之觀點來看，將樹脂組成物中之不揮發成分作為100質量%時，以50質量%以上為佳，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上或80質量%以上。上限以95質量%以下為佳，較佳為93質量%以下，更佳為90質量%以下。

【0059】

<(C)硬化劑>

樹脂組成物中作為任意成分亦可進一步含有可組合於上述(A)～(B)成分中之(C)硬化劑。作為該(C)成分之(C)硬化劑中未含有相當於上述(A)～(B)成分者。

【0060】作為(C)硬化劑，僅具有使(A)環氧樹脂之硬化功能者即可，並無特別限定，例如可舉出酸酐系硬化劑、氰酸酯系硬化劑、胺系硬化劑、酚系硬化劑、萘酚系硬化劑、活性酯系硬化劑及苯並噁嗪系硬化劑。其中作為硬化劑，亦由可顯著本發明之效果的觀點來看，以含有選自酸酐系硬化劑、氰酸酯系硬化劑及胺系硬化劑的1種以上者為佳。硬化劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0061】作為酸酐系硬化劑，可舉出於1分子內中具有1個以上酸酐基之硬化劑。作為酸酐系硬化劑之具體例

子，可舉出鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、甲基納迪克酸酐、氫化甲基納迪克酸酐、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二氧代四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、偏苯三酸酐、苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、聯苯基四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、氧代二鄰苯二甲酸二酐、3,3'-4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘並[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、乙二醇雙(脫水偏苯三酸酯)、苯乙烯與馬來酸進行共聚合的苯乙烯·馬來酸樹脂等聚合物型酸酐等。

【0062】酸酐系硬化劑可使用販售品。作為販售品，可舉出新日本理化公司製之「HNA-100」(酸酐當量179g/eq.)等。

【0063】作為氰酸酯系硬化劑，例如可舉出雙酚E氰酸酯、雙酚A二氰酸酯、聚酚氰酸酯、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)硫代醚及雙(4-氰酸酯苯基)醚等2官能氰酸酯樹脂、由酚酚醛清漆及甲酚酚醛清漆等所衍生的多官能氰酸酯樹脂、此等氰酸酯樹脂的一部分經三嗪化的預聚物等。作為氰酸酯系硬化劑之具體例子，

可舉出Lonza Japan公司製之「PT30」及「PT60」(酚酚醛清漆型多官能氰酸酯之酯樹脂)、「ULL-950S」(多官能氰酸酯之酯樹脂)、「BA230」、「BA230S75」(雙酚A二氰酸酯的一部分或全部經三嗪化成為三聚體之預聚物)、Lonza公司製之「LECy」(雙酚E型氰酸酯)等。

【0064】作為胺系硬化劑，可舉出於1分子內中具有1個以上胺基之硬化劑，例如可舉出脂肪族胺類、聚醚胺類、脂環式胺類、芳香族胺類等，其中亦由達成本發明之所望效果之觀點來看，以芳香族胺類為佳。胺系硬化劑以第1級胺或第2級胺為佳，以第1級胺為較佳。作為胺系硬化劑之具體例子，可舉出4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯胺)、二苯基二胺基砒、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基砒、m-苯二胺、m-亞二甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、3,3'-二羥基聯苯胺、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷二胺、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、雙(4-(4-胺基苯氧基)苯基)砒、雙(4-(3-胺基苯氧基)苯基)砒等。胺系硬化劑可使用販售品，例如可舉出日本化藥公司製之「KAYABOND C-200S」、「KAYABOND C-100」、「KayahardA-A」、「KayahardA-B」、

「KayahardA-S」、三菱化學公司製之「EpicureW」等。

【0065】作為酚系硬化劑及萘酚系硬化劑，由耐熱性及耐水性之觀點來看，以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為佳。又，由與導體層之密著強度的觀點來看，以含氮酚系硬化劑或含氮萘酚系硬化劑為佳，以三嗪骨架含有酚系硬化劑或三嗪骨架含有萘酚系硬化劑為較佳。其中，亦由耐熱性、耐水性及與導體層之密著強度可高度令人滿足的觀點來看，以含有三嗪骨架之酚醛清漆樹脂為佳。此等可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0066】作為酚系硬化劑及萘酚系硬化劑之具體例子，例如可舉出明和化成公司製之「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、日本化藥公司製之「NHN」、「CBN」、「GPH」、日鐵化學&材料公司製之「SN170」、「SN180」、「SN190」、「SN475」、「SN485」、「SN495」、「SN-495V」、「SN375」、「SN395」、DIC公司製之「TD-2090」、「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-1356」、「LA-3018-50P」、「EXB-9500」等。

【0067】作為活性酯系硬化劑，雖無特別限制，一般使用酚酯類、硫代酚酯類、N-羥基胺酯類、雜環羥基化合物之酯類等反應活性高之酯基在1分子中具有2個以上之化合物為佳。該活性酯化合物係以藉由羧酸化合物及/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

而得者為佳。特別由提高耐熱性之觀點來看，由羧酸化合物與羥基化合物所得之活性酯化合物為佳，由羧酸化合物與酚化合物及/或萘酚化合物所得的活性酯化合物為較佳。作為羧酸化合物，例如可舉出安息香酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、衣康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、苯四酸等。作為酚化合物或萘酚化合物，例如可舉出氫醌、間苯二酚、雙酚A、雙酚F、雙酚S、酚酞嗪、甲基化雙酚A、甲基化雙酚F、甲基化雙酚S、酚、o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、鄰苯二酚、 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、酚酚醛清漆等。其中，所謂「二環戊二烯型二酚化合物」表示二環戊二烯1分子與酚2分子進行縮合所得的二酚化合物。

【0068】作為活性酯系硬化劑，具體以二環戊二烯型活性酯化合物、含有萘結構的萘型活性酯化合物、含有酚酚醛清漆之乙醯化物的活性酯化合物、含有酚酚醛清漆之苯甲醯基化物的活性酯化合物為佳，其中亦以選自二環戊二烯型活性酯化合物及萘型活性酯化合物的至少1種者為較佳。作為二環戊二烯型活性酯化合物，以含有二環戊二烯型二酚結構之活性酯化合物為佳。

【0069】作為活性酯系硬化劑之販售品，作為含有二環戊二烯型二酚結構之活性酯化合物，可舉出「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-

8000L-65TM」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H」、「HPC-8000H-65TM」(DIC公司製)；作為含有萘結構的活性酯化合物，可舉出「HP-B-8151-62T」、「EXB-8100L-65T」、「EXB-9416-70BK」、「HPC-8150-62T」、「EXB-8」(DIC公司製)；作為含有磷的活性酯化合物，可舉出「EXB9401」(DIC公司製)，作為酚酚醛清漆之乙醯化物的活性酯化合物，可舉出「DC808」(三菱化學公司製)、作為酚酚醛清漆之苯甲醯基化物的活性酯化合物，可舉出「YLH1026」、「YLH1030」、「YLH1048」(三菱化學公司製)，作為含有苯乙烯基及萘結構之活性酯化合物，可舉出「PC1300-02-65MA」(air water公司製)等。

【0070】作為苯並噁嗪系硬化劑之具體例子，可舉出昭和高分子公司製之「HFB2006M」、四國化成工業公司製之「P-d」、「F-a」。

【0071】碳二亞胺系硬化劑為於1分子中具有碳二亞胺基(-N=C=N-)1個以上之化合物，碳二亞胺系硬化劑以於1分子中具有碳二亞胺基2個以上之化合物為佳。

【0072】作為碳二亞胺系硬化劑之具體例子，作為販售之碳二亞胺系硬化劑，例如可舉出日清紡化學公司製之碳輝石V-03(碳二亞胺基當量：216)、V-05(碳二亞胺基當量：262)、V-07(碳二亞胺基當量：200)；V-09(碳二亞胺基當量：200)；Line化學公司製之StabaxolP(碳二亞胺基當量：302)。

【0073】環氧樹脂與硬化劑之量比以[環氧樹脂之環

氧基的合計數]：[硬化劑之活性基的合計數]之比率表示時以1：0.01～1：5的範圍為佳，以1：0.3～1：3為較佳，以1：0.5～1：2為更加。其中所謂「環氧樹脂之環氧基數」表示，將存在樹脂組成物中之環氧樹脂的不揮發成分之質量除去環氧當量所得之值作為全合計之值。又，所謂「硬化劑之活性基數」表示，將存在樹脂組成物中之硬化劑的不揮發成分之質量除以活性基當量之值作為全合計之值。作為硬化劑，藉由將與環氧樹脂之量比設定在該範圍內時，可得到顯著本發明之效果。

【0074】硬化劑之含有量由可顯著本發明之效果的觀點來看，將樹脂組成物中之不揮發成分作為100質量%之情況時，以1質量%以上為佳，更佳為2質量%以上為佳，較佳為3質量%以上。上限以20質量%以下為佳，較佳為15質量%以下，更佳為10質量%以下。

【0075】

<(D)硬化促進劑>

樹脂組成物中作為任意成分，亦可進一步含有組合於上述(A)～(B)成分之(D)硬化促進劑。作為該(D)成分之(D)硬化促進劑中未含有相當於上述(A)～(C)成分者。(D)硬化促進劑為具有作為促進(A)環氧樹脂之硬化的硬化觸媒之功能。

【0076】作為(D)硬化促進劑，可使用促進(A)環氧樹脂之硬化的化合物。作為如此(D)硬化促進劑，例如可舉出磷系硬化促進劑、脲系硬化促進劑、胍系硬化促進劑、

咪唑系硬化促進劑、金屬系硬化促進劑、胺系硬化促進劑等。(D)硬化促進劑可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

【0077】作為磷系硬化促進劑，例如可舉出四丁基磷溴化物、四丁基磷氯化物、四丁基磷乙酸酯、四丁基磷癸酸酯、四丁基磷月桂酸酯、雙(四丁基磷)均苯四酸酯、四丁基磷氫六氫鄰苯二甲酸酯、四丁基磷2,6-雙[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚、二-*tert*-丁基二甲基磷四苯基硼酸鹽等脂肪族磷鹽；甲基三苯基磷溴化物、乙基三苯基磷溴化物、丙基三苯基磷溴化物、丁基三苯基磷溴化物、苯甲基三苯基磷氯化物、四苯基磷溴化物、*p*-甲苯三苯基磷四-*p*-甲苯硼酸鹽、四苯基磷四苯基硼酸鹽、四苯基磷四*p*-甲苯硼酸鹽、三苯基乙基磷四苯基硼酸鹽、參(3-甲基苯基)乙基磷四苯基硼酸鹽、參(2-甲氧基苯基)乙基磷四苯基硼酸鹽、(4-甲基苯基)三苯基磷硫代氰酸酯、四苯基磷硫代氰酸酯、丁基三苯基磷硫代氰酸酯等芳香族磷鹽；三苯基磷·三苯基硼烷等芳香族磷·硼烷複合體；三苯基磷·*p*-苯醌加成反應物等芳香族磷·醌加成反應物；三丁基磷、三-*tert*-丁基磷、三辛基磷、二-*tert*-丁基(2-丁烯基)磷、二-*tert*-丁基(3-甲基-2-丁烯基)磷、三環己基磷等脂肪族磷；二丁基苯基磷、二-*tert*-丁基苯基磷、甲基二苯基磷、乙基二苯基磷、丁基二苯基磷、二苯基環己基磷、三苯基磷、三-鄰甲苯基磷、三-*m*-甲苯磷、三-*p*-甲苯磷、參(4-乙基苯基)磷、參(4-丙基苯基)磷、參(4-異丙基苯基)

膦、參(4-丁基苯基)膦、參(4-tert-丁基苯基)膦、參(2,4-二甲基苯基)膦、參(2,5-二甲基苯基)膦、參(2,6-二甲基苯基)膦、參(3,5-二甲基苯基)膦、參(2,4,6-三甲基苯基)膦、參(2,6-二甲基-4-乙氧基苯基)膦、參(2-甲氧基苯基)膦、參(4-甲氧基苯基)膦、參(4-乙氧基苯基)膦、參(4-tert-丁氧基苯基)膦、二苯基-2-吡啶基膦、1,2-雙(二苯基膦)乙烷、1,3-雙(二苯基膦)丙烷、1,4-雙(二苯基膦)丁烷、1,2-雙(二苯基膦)乙炔、2,2'-雙(二苯基膦)二苯基醚等芳香族膦等。

【0078】作為脲系硬化促進劑，例如可舉出1,1-二甲基尿素；1,1,3-三甲基尿素、3-乙基-1,1-二甲基尿素、3-環己基-1,1-二甲基尿素、3-環辛基-1,1-二甲基尿素等脂肪族二甲基脲；3-苯基-1,1-二甲基尿素、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(2-甲基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(4-甲基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(3,4-二甲基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(4-異丙基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(4-甲氧基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-(4-硝基苯基)-1,1-二甲基尿素、3-[4-(4-甲氧基苯氧基)苯基]-1,1-二甲基尿素、3-[4-(4-氯苯氧基)苯基]-1,1-二甲基尿素、3-[3-(三氟甲基)苯基]-1,1-二甲基尿素、N,N-(1,4-伸苯基)雙(N',N'-二甲基尿素)、N,N-(4-甲基-1,3-伸苯基)雙(N',N'-二甲基尿素)[甲苯雙二甲基脲]等芳香族二甲基脲等。

【0079】作為脲系硬化促進劑，例如可舉出二氰二

胺、1-甲基胍、1-乙基胍、1-環己基胍、1-苯基胍、1-(鄰甲苯基)胍、二甲基胍、二苯基胍、三甲基胍、四甲基胍、五甲基胍、1,5,7-三氮唑聯環[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮唑聯環[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-(鄰甲苯基)雙胍等。

【0080】作為咪唑系硬化促進劑，例如可舉出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-2-十一烷基咪唑鎧偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎧偏苯三酸酯、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-三嗪異氰脲酸加成物、2-苯基咪唑異氰脲酸加成物、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-吡咯並[1,2-a]苯並咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苯甲基咪唑鎧氯化物、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑化合物及咪唑化合物與環氧樹脂之加成體。作為咪唑系硬化促進劑之販售品，

例如可舉出四國化成工業公司製之「1B2PZ」、「2E4MZ」、「2MZA-PW」、「2MZ-OK」、「2MA-OK」、「2MA-OK-PW」、「2PHZ」、「2PHZ-PW」、「C11Z」、「C11Z-CN」、「C11Z-CNS」、「C11Z-A」；三菱化學公司製之「P200-H50」等。

【0081】作為金屬系硬化促進劑，例如可舉出鈷、銅、鋅、鐵、鎳、錳、錫等金屬的有機金屬錯體或有機金屬鹽。作為有機金屬錯體之具體例子，可舉出鈷(II)乙醯丙酮、鈷(III)乙醯丙酮等有機鈷錯體、銅(II)乙醯丙酮等有機銅錯體、鋅(II)乙醯丙酮等有機鋅錯體、鐵(III)乙醯丙酮等有機鐵錯體、鎳(II)乙醯丙酮等有機鎳錯體、錳(II)乙醯丙酮等有機錳錯體等。作為有機金屬鹽，例如可舉出辛基酸鋅、辛基酸錫、環烷烴酸鋅、環烷烴酸鈷、硬脂酸錫、硬脂酸鋅等。

【0082】作為胺系硬化促進劑，例如可舉出三乙基胺、三丁基胺等三烷基胺、4-二甲基胺基吡啶、苯甲基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基胺基)酚、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)-十一碳烯等。作為胺系硬化促進劑，可使用販售品，例如可舉出Ajinomoto Fine Techno公司製之「MY-25」等。

【0083】(D)硬化促進劑之含有量，由可顯著本發明之效果的觀點來看，將樹脂組成物中之不揮發成分作為100質量%之情況時，以0.01質量%以上為佳，較佳為0.03質量%以上，更佳為0.05質量%以上，以1質量%以下為

佳，較佳為0.5質量%以下，更佳為0.1質量%以下。

【0084】

<(E)矽烷偶合劑>

樹脂組成物中作為任意成分亦可進一步含有組合於上述(A)～(B)成分之(E)矽烷偶合劑。(E)矽烷偶合劑並非使(B)無機填充材進行表面處理之表面處理劑，其為未使(B)無機填充材進行表面處理的矽烷偶合劑。(E)矽烷偶合劑亦可與使(B)無機填充材進行表面處理之表面處理劑相同，亦可為相異。又，(E)矽烷偶合劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。(E)矽烷偶合劑係如上述所說明者。

【0085】 作為(E)矽烷偶合劑之含有量，由可顯著本發明之效果的觀點來看，將樹脂組成物中之不揮發成分作為100質量%之情況時，以0.01質量%以上為佳，較佳為0.03質量%以上，更佳為0.05質量%以上，以1質量%以下為佳，較佳為0.5質量%以下，更佳為0.1質量%以下。

【0086】

<(F)任意之添加劑>

樹脂組成中作為任意不揮發成分，可進一步含有組合於上述(A)～(E)成分之(F)任意之添加劑。作為(F)任意之添加劑，例如可舉出熱塑性樹脂；聚合起始劑；有機銅化合物、有機鋅化合物、有機鈷化合物等有機金屬化合物；酞菁藍、酞菁綠、碘綠、重氮黃、水晶紫、氧化鈦、碳黑等著色劑；氫醌、鄰苯二酚、鄰苯三酚、吩噻嗪等聚合禁

止劑；矽氧系塗平劑、丙烯酸聚合物系塗平劑等塗平劑；膨潤土、蒙脫石等增黏劑；矽氧系消泡劑、丙烯酸系消泡劑、氟系消泡劑、乙烯基樹脂系消泡劑等消泡劑；苯並三唑系紫外線吸收劑等紫外線吸收劑；尿素矽烷等接著性提高劑；三唑系密著性賦予劑、四唑系密著性賦予劑、三嗪系密著性賦予劑等密著性賦予劑；受阻酚系抗氧化劑等抗氧化劑；芪衍生物等螢光增白劑；氟系界面活性劑、矽氧系界面活性劑等界面活性劑；磷系難燃劑(例如磷酸酯化合物、磷腈化合物、膦酸化合物、紅磷)、氮系難燃劑(例如硫酸三聚氰胺)、鹵素系難燃劑、無機系難燃劑(例如三氧化銻)等難燃劑；磷酸酯系分散劑、聚氧化烯系分散劑、乙炔系分散劑、矽氧系分散劑、負離子性分散劑、陽離子性分散劑等分散劑；硼酸鹽系安定劑、鈦酸鹽系安定劑、鋁酸鹽系安定劑、鉍酸鹽系安定劑、異氰酸酯系安定劑、羧酸系安定劑、羧酸酐系安定劑等安定劑；第三級胺類等光聚合開始助劑；吡唑啉類、蔥類、香豆素類、咕嗶酮類、噻嗪酮類等光增感劑。(F)任意之添加劑可單獨使用1種類，亦可組合2種以上而使用。

【0087】樹脂組成物中作為揮發性成分亦可進一步含有任意溶劑。作為溶劑，例如可舉出有機溶劑。又，溶劑可單獨使用1種，亦可以任意比率下組合2種類以上而使用。溶劑的量越少越佳。溶劑之量相對於樹脂組成物中之不揮發成分100質量%，以3質量%以下為佳，較佳為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，更佳為0.1質量%以下，更

佳為0.01質量%以下，以未含有者(0質量%)特佳。又，樹脂組成物在如此溶劑量少之情況時，可為糊狀。糊狀之樹脂組成物在25℃中之黏度在 $20\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之範圍內者為佳。且，且本發明之樹脂組成物中溶劑的量即使在上述範圍內其以液狀或糊狀者為佳。

【0088】樹脂組成物可藉由適宜地混合上述成分中之必要成分，又視必要藉由三根輥、球磨機、珠磨機、砂磨機等混練手段，或者超級攪拌機、行星式混合機等攪拌手段進行混練或混合後而調製。

【0089】

<樹脂組成物之物性等>

作成將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化的硬化物之應變(%)作為X軸，將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化之硬化物的彎曲強度(MPa)作為Y軸之SS曲線。然而，作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往X軸為止的垂直線，及自該垂直線與X軸之交點至X軸與Y軸之交點為止的直線之2邊的三角形。前述「X軸與Y軸之交點」相當於作成前述SS曲線之X-Y座標系的原點。此時，將該三角形之面積((最大彎曲強度(MPa) $\times$ 最大彎曲強度中之應變(%))/2)稱為「韌性值」。本發明之樹脂組成物超過韌性值超過30MPa。因此，可形成裂紋及脫層之產生受到抑制之絕緣層。

【0090】圖1表示SS曲線之一例子，其中X軸表示將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化的硬化物之應變

(%)，Y軸表示將樹脂組成物在150℃進行60分鐘熱硬化的硬化物之彎曲強度(MPa)。SS曲線為(α)之情況時，韌性值為，作成具有自彎曲強度的最大點(最大彎曲強度)M1垂直線往X軸為止的垂直線A1，及自該垂直線A1與X軸之交點P1至X軸與Y軸之交點O為止的直線B1之2邊的三角形，該三角形之面積S1所示。即，具有SS曲線(α)之樹脂組成物的韌性值為，將最大點M1、交點P1及交點O作為頂點之三角形的面積S1所示。又，SS曲線為(β)之情況時，韌性值為，作成具有自彎曲強度的最大點M2垂直線往X軸為止的垂直線A2，及該垂直線A2與X軸之交點P2至X軸與Y軸之交點O為止的直線B2之2邊的三角形，該三角形之面積S2所示。即，具有SS曲線(β)之樹脂組成物的韌性值為，最大點M2、交點P2及交點O作為頂點的三角形之面積S2所示。

【0091】韌性值超過30MPa，以33MPa以上為佳，較佳為35MPa以上，更佳為40MPa、41MPa以上。上限雖無特別限制，以100MPa以下為佳，較佳為90MPa以下，更佳為80MPa以下、70MPa以下、60MPa以下。韌性值可藉由後述之實施例所記載的方法進行測定。

【0092】將樹脂組成物在180℃進行90分鐘熱硬化的硬化物顯示彎曲量受到抑制之特性。因此，可形成彎曲量受到抑制之絕緣層。厚度為100 μ m之絕緣層的彎曲量以1500 μ m以下為佳，較佳為1250 μ m以下，更佳為1000 μ m以下。下限並無特別限制，可為0 μ m以上、1 μ m以上等。彎

曲量可藉由後述實施例所記載的方法進行測定。

【0093】將樹脂組成物在 180°C 進行90分鐘熱硬化的硬化物顯示彎曲量受到抑制之特性。因此，可形成彎曲量受到抑制之絕緣層。厚度為 $300\mu\text{m}$ 之絕緣層的彎曲量，以 $5000\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $4500\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4000\mu\text{m}$ 以下。下限並無特別限制，可為 $0\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以上等。彎曲量可藉由後述實施例所記載的方法進行測定。

【0094】將樹脂組成物在 180°C 進行90分鐘熱硬化的硬化物顯示在 245°C 的貯藏彈性率高之特性。因此，可形成裂紋的產生受到抑制之絕緣層。貯藏彈性率以 0.5GPa 以上為佳，較佳為 0.8GPa 以上，更佳為 1GPa 以上。上限並無特別限制，可為 10GPa 以下、 5GPa 以下等。貯藏彈性率可藉由後述實施例所記載的方法進行測定。

【0095】將樹脂組成物在 150°C 進行60分鐘熱硬化的硬化物因具有優異韌性值及貯藏彈性率，顯示裂紋之產生及脫層之產生受到抑制之特性。因此，可形成裂紋之產生及脫層之產生受到抑制之絕緣層。具體為，將樹脂組成物壓縮成形至厚度成為 $400\mu\text{m}$ ，對於晶片零件可進行模具底層填料。其後，將樹脂組成物在 150°C 進行60分鐘熱硬化處理而得到硬化物。即使進行硬化物之熱循環試驗，不會產生與晶片零件之間的脫層或者硬化物之裂紋。詳細可藉由後述實施例所記載的方法進行測定。

【0096】如上述，過去若使半導體晶片封裝之面積大型化時，施予樹脂組成物之硬化物的應力增大，有著裂紋

容易產生的傾向。然而，依據本發明之樹脂組成物，即使在容易增大如此應力之用途中，裂紋亦可有效果地被抑制。因此，本發明之樹脂組成物可作為具備面積 100mm^2 以上的半導體晶片封裝之半導體裝置用樹脂組成物(使用於含有具有面積為 100mm^2 以上之基材的半導體晶片封裝之半導體裝置的樹脂組成物)使用為佳。又，本發明之樹脂組成物可使用於，含有具有銅柱等突出電極之半導體晶片封裝之半導體裝置用樹脂組成物(使用於含有具有突出電極之半導體晶片封裝之半導體裝置之樹脂組成物)、含有具有研磨突出電極之步驟的半導體封裝之半導體裝置用樹脂組成物(使用於含有具有研磨突出電極之步驟的半導體封裝之半導體裝置的樹脂組成物)等必要用途之廣範圍中。

【0097】

[樹脂薄片]

本發明之樹脂薄片含有支持體，與設置於該支持體上的本發明之樹脂組成物所形成的樹脂組成物層。

【0098】樹脂組成物層之厚度由即使印刷配線板之薄型化及該樹脂組成物之硬化物為薄膜，亦可提供優異絕緣性之硬化物的觀點來看，以 $100\mu\text{m}$ 以下為佳，較佳為 $70\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $55\mu\text{m}$ 以下。樹脂組成物層之厚度的下限雖無特別限定，一般可為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以上等。

【0099】作為支持體，例如可舉出由塑質材料所成的薄膜、金屬箔、脫模紙，以由塑質材料所成的薄膜、金屬

箔為佳。

【0100】作為支持體使用由塑質材料所成的薄膜之情況時，作為塑質材料，例如可舉出聚乙烯對苯二甲酸酯(以下有時簡稱為「PET」。)、聚乙烯萘二甲酸酯(以下有時簡稱為「PEN」。)等聚酯、聚碳酸酯(以下有時簡稱為「PC」。)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸、環狀聚烯烴、三乙醯纖維素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚醯亞胺等。其中亦以聚乙烯對苯二甲酸酯、聚乙烯萘二甲酸酯為佳，以簡便的聚乙烯對苯二甲酸酯為特佳。

【0101】作為支持體使用金屬箔之情況時，作為金屬箔，例如可舉出銅箔、鋁箔等，以銅箔為佳。作為銅箔，可使用由銅之單金屬所成的箔，亦可使用由銅與其他金屬(例如錫、鉻、銀、鎂、鎳、鋅、矽、鈦等)的合金所成的箔。

【0102】支持體亦可對於與樹脂組成物層接合的面施予消光處理、電暈處理、帶電防止處理。

【0103】又，作為支持體，亦可使用於樹脂組成物層接合的面上具有脫模層之附有脫模層的支持體。作為使用於附有脫模層的支持體之脫模層的脫模劑，例如可舉出選自由醇酸樹脂、聚烯烴樹脂、胺基甲酸酯樹脂及矽氧樹脂所成群的1種以上脫模劑。附有脫模層之支持體可使用販售品，例如可舉出具有將醇酸樹脂系脫模劑作為主成分的脫模層之PET薄膜的Lintec公司製之「SK-1」、「AL-5」、「AL-7」、Toray公司製之「Lumirror T60」、帝人

公司製之「Purex」、Unitika公司製之「Unipeel」等。

【0104】作為支持體之厚度，雖無特別限定，但以 $5\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$ 的範圍為佳，以 $10\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ 的範圍為較佳。且，使用附有脫模層之支持體的情況時，附有脫模層之支持體全體的厚度在上述範圍者為佳。

【0105】一實施形態中，樹脂薄片配合所需亦可進一步含有其他層。作為該其他層，例如可舉出設置於未與樹脂組成物層之支持體接合的面(即，與支持體相反側之面)之以支持體為準的保護薄膜等。保護薄膜之厚度雖非特別經限定者，例如為 $1\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。藉由層合保護薄膜，可抑制對於樹脂組成物層之表面的垃圾等附著或傷痕。

【0106】樹脂薄片，例如可藉由調製出於有機溶劑溶解樹脂組成物的樹脂塗漆，將該樹脂塗漆使用模具塗布等對支持體上進行塗布，進一步乾燥後形成樹脂組成物層而製造。

【0107】作為有機溶劑，例如可舉出丙酮、甲基乙基酮(MEK)及環己酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯及卡必醇乙酸酯等乙酸酯類；溶纖劑及丁基卡必醇等卡必醇類；甲苯及二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺(DMAc)及N-甲基吡咯酮等醯胺系溶劑等。有機溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上而使用。

【0108】乾燥可藉由加熱、吹熱風等公知方法實施。乾燥條件雖無特別限定，但樹脂組成物層中之有機溶劑的

含有量為10質量%以下，乾燥至5質量%以下者為佳。雖依據樹脂塗漆中之有機溶劑的沸點而相異，但例如使用含有30質量%～60質量%之有機溶劑的樹脂塗漆之情況時，藉由在50℃～150℃進行3分鐘～10分鐘乾燥而可形成樹脂組成物層。

【0109】樹脂薄片可藉由捲成滾筒狀而保存。樹脂薄片若具有保護薄膜之情況時，經剝離保護薄膜後變得可使用。

【0110】

[半導體晶片封裝及其製造方法]

本發明之半導體晶片封裝含有藉由本發明之樹脂組成物之硬化物所形成的硬化物層，與載持於該硬化物層上的半導體晶片。硬化物層可成為絕緣層或封止層。該半導體晶片封裝，例如可藉由含有下述步驟(1)至步驟(2)的製造方法而製造。又，以步驟(1)至步驟(2)的順序含有為佳。

(1)於基材上形成樹脂組成物層之步驟。

(2)將樹脂組成物層進行熱硬化而形成絕緣層之步驟。

【0111】半導體晶片封裝之製造方法在步驟(2)之後含有步驟(3)者為佳。

(3)研磨絕緣層之步驟。

【0112】

<步驟(1)>

步驟(1)中，於基材上形成樹脂組成物層。樹脂組成

物層可與樹脂薄片之樹脂組成物層相同。樹脂組成物層可藉由層合樹脂薄片使樹脂薄片之樹脂組成物層與基材進行接合而形成。

【0113】作為基材之材料，例如可舉出玻璃環氧基板、金屬基板、聚酯基板、聚醯亞胺基板、BT樹脂基板、熱硬化型聚仲苯基醚基板等。又，作為基材，具有複數的金屬柱等突出電極之附有金屬柱(metal post)的基板為佳。附有金屬柱之基板因複數個半導體晶片可配置於金屬柱上，可大面積化者為佳。作為附有金屬柱之基板的面積，與半導體晶片封裝之面積相同，以 100mm^2 以上為佳，較佳為 150mm^2 以上，更佳為 200mm^2 以上。上限並無特別限制，可為 1000mm^2 以下等。

【0114】附有金屬柱之基板例如可藉由含有以下步驟的方法形成，該步驟為，於基材上層合乾薄膜之步驟、使用光罩對乾薄膜以所定條件下進行曝光及顯影，形成圖型而得到圖型乾薄膜之步驟、將經顯影的圖型乾薄膜作為鍍敷光罩藉由電鍍法等鍍敷法形成金屬柱之步驟，及剝離圖型乾薄膜之步驟。作為乾薄膜，可使用由光阻劑組成物所成的感光性之乾薄膜，例如可使用藉由酚醛清漆樹脂、丙烯酸樹脂等樹脂所形成的乾薄膜。基材與乾薄膜之層合條件可與後述基材與樹脂薄片之層合的條件相同。乾薄膜之剝離，例如可使用氫氧化鈉溶液等鹼性剝離液而實施。

【0115】作為金屬柱之高度，由可顯著本發明之效果的觀點來看，以 $1\mu\text{m}$ 以上為佳，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為

10 μm 以上、15 μm 以上、20 μm 以上、25 μm 以上。上限並無特別限制，可為100 μm 以下、50 μm 以下等。

【0116】作為金屬柱之寬度，由可顯著本發明之效果的觀點來看，以1 μm 以上為佳，較佳為5 μm 以上，更佳為8 μm 以上、10 μm 以上、20 μm 以上、30 μm 以上、40 μm 以上、50 μm 以上、100 μm 以上、150 μm 以上或200 μm 以上。上限並無特別限制，可為1000 μm 以下、500 μm 以下等。

【0117】金屬柱以含有選自由金、鉑、鈮、銀、銅、鋁、鈷、鉻、鋅、鎳、鈦、鎢、鐵、錫及銮所成群的1種以上金屬者為佳。金屬柱可為單金屬層亦可為合金層，作為合金層，例如可舉出由選自由上述群的2種以上金屬之合金(例如鎳·鉻合金、銅·鎳合金及銅·鈦合金)所形成的層。其中亦由金屬柱形成之泛用性、成本、製圖之容易性等觀點來看，以鉻、鎳、鈦、鋁、鋅、金、鈮、銀或者銅之單金屬層，或鎳·鉻合金、銅·鎳合金、銅·鈦合金之合金層為佳，以鉻、鎳、鈦、鋁、鋅、金、鈮、銀或者銅之單金屬層或鎳·鉻合金之合金層為較佳，以銅之單金屬層(銅柱)為更佳。

【0118】準備基材後，於基材上形成樹脂組成物層。於基材之表面形成金屬柱之情況時，樹脂組成物層之形成可將金屬柱鑲入樹脂組成物層之形式進行者為佳。

【0119】樹脂組成物層之形成可藉由壓縮成模型法進行。壓縮成型法之具體操作，例如可準備作為模型之上模及下模。於基材上塗布液狀或糊狀之樹脂組成物。將塗布

樹脂組成物之基材連接於下模。其後，將上模與下模進行合模，對樹脂組成物施予熱及壓力而進行壓縮成型。

【0120】又，壓縮成型法之具體操作，例如可如下述所示。作為壓縮成型用之模型，準備上模及下模。於下模載持樹脂組成物。又，於上模連接基材。其後，上模與下模進行合模成連接於以下基材，基材為載持於下模之樹脂組成物連接於上模的基材，施予熱及壓力而進行壓縮成型。

【0121】壓縮成型法中之成型條件依據樹脂組成物之組成而相異。成型時之模型溫度以可發揮樹脂組成物的優異壓縮成型性的溫度為佳，例如以80℃以上為佳，較佳為100℃以上，更佳為120℃以上，以200℃以下為佳，較佳為170℃以下，更佳為150℃以下。又，於成形時施予的壓力，以1MPa以上為佳，較佳為3MPa以上，更佳為5MPa以上，以50MPa以下為佳，較佳為30MPa以下，更佳為20MPa以下。硬化時間以1分鐘以上為佳，較佳為2分鐘以上，特佳為5分鐘以上，以60分鐘以下為佳，較佳為30分鐘以下，特佳為20分鐘以下。一般樹脂組成物層之形成後，取出模型。模型的取出可於樹脂組成物層之熱硬化前進行，亦可於熱硬化後進行。

【0122】又，作為樹脂組成物層之形成的其他實施形態，可藉由層合樹脂薄片與基材而進行。該層合為例如藉由於基材貼合樹脂組成物層而進行，該於基材貼合樹脂組成物層係藉由自支持體側將樹脂薄片於基材上進行加熱壓

著。作為將樹脂薄片於基材上進行加熱壓著之構件(以下有時稱為「加熱壓著構件」)，例如可舉出經加熱的金屬板(SUS鏡板等)或金屬輥(SUS輥等)等。且，並非將加熱壓著構件於樹脂薄片上直接加壓，其為欲於基材的表面凹凸上樹脂薄片可充分追隨，以隔著耐熱橡膠等彈性材進行加壓者為佳。又，作為樹脂組成物層之形成的其他實施形態，取代樹脂薄片可將樹脂組成物塗布於基材而形成樹脂組成物層，亦可藉由將含有本發明之樹脂組成物的預浸料與基材層合而進行。

【0123】基材與樹脂薄片之層合，例如可藉由真空層合法而實施。對於真空層合法，加熱壓著溫度以 $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 為佳，較佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 的範圍。加熱壓著壓力以 $0.098\text{MPa} \sim 1.77\text{MPa}$ 為佳，較佳為 $0.29\text{MPa} \sim 1.47\text{MPa}$ 的範圍。加熱壓著時間以20秒 $\sim$ 400秒為佳，較佳為30秒 $\sim$ 300秒之範圍。層合較佳為在壓力 13hPa 以下之減壓條件下實施。

【0124】於層合後，常壓下(大氣壓下)，例如亦可藉由將加熱壓著構件自支持體側進行加壓，進而進行經層合的樹脂薄片之平滑化處理。平滑化處理之加壓條件，可與上述層合之加熱壓著條件的同樣條件。且，層合與平滑化處理可使用真空層合體而連續性地進行。

【0125】支持體可於步驟(1)之後步驟(2)之前除去，亦可在步驟(2)之後步驟(3)之前除去。

【0126】又，取代使用樹脂薄片形成絕緣層，於基材

表面上直接塗布樹脂組成物，形成樹脂組成物層。塗布的樹脂組成物如上述說明。

【0127】

<步驟(2)>

在步驟(2)中，使樹脂組成物層進行熱硬化形成絕緣層。樹脂組成物層之熱硬化條件亦會依據樹脂組成物之種類而相異，硬化溫度一般為 $120^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 之範圍(以 $150^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 的範圍為佳，較佳為 $170^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的範圍)、硬化時間為5分鐘 $\sim$ 120分鐘之範圍(以10分鐘 $\sim$ 100分鐘為佳，較佳為15分鐘 $\sim$ 90分鐘)。

【0128】在將樹脂組成物層進行熱硬化之前，對於樹脂組成物層亦可施予在比硬化溫度低的溫度下進行加熱的預備加熱處理。例如先熱硬化樹脂組成物層，一般在 50°C 以上且未達 120°C (以 60°C 以上 110°C 以下為佳，較佳為 70°C 以上 100°C 以下)的溫度下，可將樹脂組成物層一般進行5分鐘以上(以5分鐘 $\sim$ 150分鐘為佳，較佳為15分鐘 $\sim$ 120分鐘)的預備加熱。

【0129】

<步驟(3)>

在步驟(3)中，研磨絕緣層，將金屬柱表面露出於絕緣層之主要表面，視必要合併研磨金屬柱至金屬柱高度成為所定範圍內。絕緣層因藉由本發明之樹脂組成物所形成，故可抑制絕緣層與金屬柱之間的剝離。作為絕緣層之研磨方法，可使用研磨絕緣層之方法。作為如此研磨方

法，例如可舉出CMP(化學的機械研磨)、拋光研磨、砂帶拋光等。作為經販售的拋光研磨裝置，可舉出石井表記公司製「NT-700IM」等。研磨條件亦可依據斯業者所公知方法而實施。

【0130】作為絕緣層之研磨面的算術平均粗度(Ra)，由提高密著性之觀點來看，以1000nm以下為佳，較佳為900nm以下，更佳為800nm以下。下限並無特別限定，可為1μm以上、10μm以上等。表面粗度(Ra)例如可使用非接觸型表面粗度計而測定。

【0131】製造半導體晶片封裝之方法中可在步驟(3)之後，進一步含有(4)於基材上接合半導體晶片之步驟。

(5)於半導體晶片上形成封止層之步驟。

可以步驟(4)及步驟(5)之順序進行為佳。

【0132】基材與半導體晶片之接合，例如可採用於基材之金屬柱上形成半導體晶片之方法。於金屬柱上形成半導體晶片之方法可依據使用於半導體晶片封裝之製造的斯業者公知方法而實施。

【0133】封止層一般藉由使用於形成印刷配線板之封止層或絕緣層的組成物之硬化物所形成。封止層一般藉由含有於半導體晶片上形成含有前述組成物之層的步驟，與使含有該組成物之層經熱硬化而形成封止層之步驟的方法所形成。

【0134】作為於半導體晶片上的含有組成物之層的形成方法，一般使用具有含有支持體與組成物之層的封止用

樹脂薄片而進行。具體而言，藉由層合含有封止用樹脂薄片之組成物的層與半導體晶片，於半導體晶片上形成含有組成物之層。

【0135】半導體晶片與封止用樹脂薄片之層合與步驟(1)中之基材與樹脂薄片之層合條件的相同。

【0136】含有組成物的層之熱硬化條件，與步驟(2)中之樹脂組成物層的熱硬化條件相同。

【0137】又，步驟(5)後配合所需亦可進行研磨封止層之步驟。封止層之研磨以與步驟(3)之相同條件下進行。

【0138】

[半導體裝置]

本發明之半導體裝置含有本發明之印刷配線板。本發明之半導體裝置可使用本發明之印刷配線板而製造。

【0139】作為半導體裝置，可舉出提供於電製品(例如，電腦、手機、數位照相機及電視等)及交通工具(例如，機車、汽車、電車、船舶及飛機等)等之各種半導體裝置。

【0140】本發明之半導體裝置可藉由於印刷配線板之導通處安裝零件(半導體晶片)而製造。所謂「導通處」表示「傳達印刷配線板中之電訊息的處所」，該處所可在表面，亦可在鑲入處。又，半導體晶片若為將半導體作為材料的電路元件者即可並無特別限定。

【0141】製造本發明之半導體裝置時的半導體晶片之

安裝方法，若為有效地使半導體晶片發揮其功能者即可，並無特別限定，具體可舉出引線鍵合實裝方法、倒裝晶片實裝方法、藉由無顛簸層合層(BBUL)之安裝方法、藉由各向異性導電薄膜(ACF)之安裝方法、藉由非導電性薄膜(NCF)之安裝方法等。其中，所謂「藉由無顛簸的層合層(BBUL)之安裝方法」表示，「直接將半導體晶片鑲入印刷配線板之凹部，連接半導體晶片與印刷配線板上之配線的安裝方法」。

[實施例]

【0142】以下藉由實施例而具體說明本發明。本發明並非限定於到此等實施例。且，以下中之「份」及「%」若無特別說明，各表示「質量份」及「質量%」。

【0143】

<碳量之測定>

將各下述各無機填充材3g作為試料使用。將試料與30g之MEK(甲基乙基酮)放入離心分離機之離心管中，攪拌使固體成分懸浮，將500W之超音波在25℃照射5分鐘。其後，藉由離心分離進行固液分離，除去澄清液20g。進一步補足20g之MEK(甲基乙基酮)，經攪拌使固體成分懸浮，將500W的超音波在25℃照射5分鐘。其後藉由離心分離進行固液分離摒除去澄清液26g。將殘餘懸浮液在160℃乾燥30分鐘。將該乾燥試料0.3g正確量取於測定用坩堝中，於測定用坩堝進一步放入助燃劑(鎢3.0g及錫0.3g)。

將測定用坩堝安裝碳分析計(堀場製作所公司製「EMIA-321V2」)，測定碳量。將碳量之測定值除以使用的無機填充材之比表面積後，算出每單位表面積之碳量。

【0144】

<使用的無機填充材>

・對於無機填充材1：球形二氧化矽($D_{30}=1.3\mu\text{m}$ 、 $D_{65}=2.0\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.5\text{m}^2/\text{g}$)，將環氧矽烷系偶合劑(信越化學工業公司製「KBM-403」)以混合機進行處理，在 23°C 下保管1週後得到無機填充材1。每單位表面積之碳量為 $0.44\text{mg}/\text{m}^2$ 。

・對於無機填充材2：球形二氧化矽($D_{30}=1.3\mu\text{m}$ ， $D_{65}=2.0\mu\text{m}$ ，比表面積 $3.5\text{m}^2/\text{g}$)，將胺基矽烷系偶合劑(信越化學工業公司製「KBM-573」)以混合機進行處理，在 23°C 保管1週後得到無機填充材2。每單位表面積之碳量為 $0.43\text{mg}/\text{m}^2$ 。

・對於無機填充材3：球形二氧化矽($D_{30}=3.4\mu\text{m}$ ， $D_{65}=4.4\mu\text{m}$ ，比表面積 $2.8\text{m}^2/\text{g}$)，將胺基矽烷系偶合劑(信越化學工業公司製「KBM-573」)以混合機進行處理，在 23°C 保管1週後得到無機填充材3。每單位表面積之碳量為 $0.57\text{mg}/\text{m}^2$ 。

・對於無機填充材4：球形二氧化矽($D_{30}=1.2\mu\text{m}$ ， $D_{65}=1.7\mu\text{m}$ ，比表面積 $2.4\text{m}^2/\text{w}$)，將胺基矽烷系偶合劑(信越化學工業公司製「KBM-573」)以混合機進行處理，在 23°C 保管1週後得到無機填充材4。每單位表面積之碳量為

0.32mg/m²。

【0145】

<實施例 1>

混合萘型環氧樹脂(DIC公司製「HP4032D」，環氧當量140g/eq.)10份、無機填充材190份、酸酐系硬化劑(新日本理化公司製之「HNA-100」，酸酐當量179g/eq.)10份、硬化促進劑(四國化成公司製之「1B2PZ」)0.1份，及矽烷偶合劑(信越化學工業公司製之「KBM-403」)0.1份並以混合機進行均勻地分散後得到樹脂組成物。

【0146】

<實施例 2>

實施例1中，

1)將萘型環氧樹脂(DIC公司製「HP4032D」，環氧當量140g/eq.)之量自10份變更為5份，

2)使用縮水甘油基胺型環氧樹脂(三菱化學公司製「JER630LSD」，環氧當量95g/eq.)5份，

3)將無機填充材190份變更為無機填充材290份。

以上事項以外與實施例1同樣地得到樹脂組成物。

【0147】

<實施例 3>

實施例2中，

1)將萘型環氧樹脂(DIC公司製「HP4032D」，環氧當量140g/eq.)5份變更為多價縮水甘油基化合物(昭和電工公司製「PETG」，環氧當量92g/eq.)5份，

2)將無機填充材290份變更為無機填充材190份。

以上事項以外與實施例2同樣地得到樹脂組成物。

【0148】

<實施例4>

混合環氧樹脂混合物(雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂之混合物，日鐵化學&材料公司製「ZX-1059」，環氧當量170g/eq.)3份、縮水甘油基胺型環氧樹脂(三菱化學公司製「JER630LSD」，環氧當量95g/eq.)5份、多價縮水甘油基化合物(昭和電工公司製「BATG」，環氧當量119g/eq.)2份、無機填充材290份、胺系硬化劑(日本化藥公司製「KayahardA-A」)3份、矽烷偶合劑(信越化學工業公司製之「KBM-403」)0.1份，及硬化促進劑(四國化成公司製「2E4MZ」)0.1份並以混合機下均勻分散後得到樹脂組成物。

【0149】

<實施例5>

混合萘型環氧樹脂(DIC公司製「HP4032D」，環氧當量140g/eq.)5份、縮水甘油基胺型環氧樹脂(三菱化學公司製「JER630LSD」，環氧當量95g/eq.)4份、縮水甘油基胺型環氧樹脂(住友化學公司製「ELM-434VL」)1份、無機填充材190份、氰酸酯系硬化劑(Lonza公司製之雙酚E型氰酸酯「LECy」)3份、硬化促進劑(四國化成公司製之「1B2PZ」)0.1份、矽烷偶合劑(信越化學工業公司製之「KBM-403」)0.1份，以混合機進行均勻分散後得到樹脂

組成物。

【 0150】

<實施例 6>

實施例 1 中，將無機填充材 1 90 份變更為無機填充材 3 110 份。以上事項以外與實施例 1 同樣地得到樹脂組成物。

【 0151】

<比較例 1>

實施例 1 中，

1) 使用多價縮水甘油基化合物 (昭和電工公司製「PETG」，環氧當量 92g/eq.) 3 份，

2) 將無機填充材 1 90 份變更為無機填充材 4 90 份。

以上事項以外，與實施例 1 同樣地得到樹脂組成物。

【 0152】

<比較例 2>

實施例 4 中，

1) 將縮水甘油基胺型環氧樹脂 (三菱化學公司製「JER630LSD」，環氧當量 95g/eq.) 之量將 5 份變更為 10 份，

2) 環氧樹脂混合物 (雙酚 A 型環氧樹脂與雙酚 F 型環氧樹脂之混合物，日鐵化學 & 材料公司製「ZX1059」，環氧當量 170g/eq.) 之量將 3 份變更為 5 份，

3) 未使用多價縮水甘油基化合物 (昭和電工公司製「BATG」，環氧當量 119g/eq.) 2 份，

4) 將無機填充材 2 90 份變更為無機填充材 3 90 份，

5)將胺系硬化劑(日本化藥公司製「KayahardA-A」)之量自3份變更為5份。

以上事項以外，與實施例4同樣地得到樹脂組成物。

【0153】

<245℃之貯藏彈性率的測定>

於進行脫模處理之12英吋矽晶圓上將在實施例及比較例所製作的樹脂組成物使用壓縮模具裝置(模子溫度：130℃，壓力：6MPa，硬化時間：10分鐘)進行壓縮成型後形成厚度300 μ m之樹脂組成物層。其後，自經脫模處理之矽晶圓剝離樹脂組成物層，在180℃進行90分鐘加熱後使樹脂組成物層熱硬化後製造出硬化物試樣。切斷成上述硬化物的寬度7mm，長度40mm之試驗片，使用動態機械分析裝置DMS-6100(精工電子(股)製)，以拉伸模型進行動態機械分析。將試驗片安裝於前述裝置後，以頻率1Hz，昇溫速度5℃/分鐘的測定條件下進行測定。該測定中可讀取到在245℃的貯藏彈性率(E')GPa之值。

【0154】

<韌性值之測定>

將在實施例及比較例所調製的樹脂組成物，在經脫模處理的SUS板上壓縮模具裝置形成厚度1mm之樹脂組成物層。其後自SUS板剝離樹脂組成物層後在150℃之60分鐘的條件下進行熱硬化。將經熱硬化的樹脂組成物層切出寬度10mm、長度40mm且厚度1mm者，得到3點彎曲強度測定用之試驗片。使用Orientec公司製拉伸試驗機

「 tensilonUCT-5T 」，在壓子半徑 $3.2R_d$ ，支點半徑 $2R$ ，支點間距離 30mm ，試驗速度 $100\mu\text{m}/\text{sec}$ ，實施在 245°C 中之3點彎曲試驗。

【0155】作成橫軸表示應變(%)，縱軸表示彎曲強度(MPa)之圖表(SS曲線)，試樣達到斷裂為止的應變(%) $\times$ 最大彎曲強度 $\div 2$ 定義為韌性值，藉由以下基準進行評估。且，試驗實施5次而使用此等平均值。

○：韌性值為 30MPa 以上

×：韌性值未達 30MPa

【0156】

<裂紋、脫層評估>

於厚度 $775\mu\text{m}$ 之12英吋矽晶圓上將附有銅顛簸之晶片零件(晶片尺寸 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、晶片厚度 $300\mu\text{m}$ 、銅顛簸尺寸徑 $20\mu\text{m}$ 、高度 $30\mu\text{m}$ 、銅顛簸勾配 $40\mu\text{m}$ 、waltz company 製 WALTTS-TEG FBW40A-0001JY)，載持成4邊使用接著劑而於矽晶圓上接觸銅顛簸。使用壓縮模具裝置(模子溫度： 130°C ，壓力： 6MPa ，硬化時間： 10 分鐘)進行壓縮成型而使在實施例、比較例所調製的樹脂組成物成為樹脂厚度 $400\mu\text{m}$ ，對於晶片零件進行模具底層填料(MUF)。將樹脂組成物進行 150°C 60 分鐘的熱硬化處理後，實施熱循環試驗 ($-55^\circ\text{C} \sim 125^\circ\text{C}$ ， 500cycles)而依據以下基準進行評估。

○：於試驗後，無產生與晶片零件之脫層，或者樹脂裂紋。

×：於試驗後，產生與晶片零件之脫層，或者樹脂裂紋。

【0157】

<彎曲之評估>

於12英吋矽晶圓上，將在實施例及比較例所調整的樹脂組成物使用壓縮模具裝置(模子溫度：130℃，壓力：6MPa，硬化時間：10分鐘)進行壓縮成型，形成厚度100μm及300μm之樹脂組成物層。其後，在180℃進行90分鐘加熱，使樹脂組成物層熱硬化。藉此，得到含有矽晶圓與樹脂組成物之硬化物層的試料基板。使用陰影雲紋測定裝置(Akorometrix公司製「ThermoireAXP」)，測定前述試料基板在25℃之彎曲量。測定係以電子情報技術產業協會規格之JEITA EDX-7311-24為基準進行。具體為將藉由測定區域的基板面之全數據最小二乘法所算出的假平面作為基準面，由該基準面的垂直線方向之最小值與最大值的差作為彎曲量而求得。

【0158】

【表 1】

		實施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
(A)成分	630LSD		5	5	5	4			10
	HP4032D	10	5			5	10	10	
	ZX1059				3				5
	PETG			5				3	
	ELM-434VL					1			
(B)成分	BATG				2				
	無機填充材1	90		90		90			
	無機填充材2		90		90				
	無機填充材3						110		90
	無機填充材4							90	
(C)成分	HNA-100	10	10	10			10	10	
	Kayahard A-A				3				5
(D)成分	LEcy					3			
	1B2PZ	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	
	2E4MZ				0.1				0.1
(E)成分	KBM403	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
彈性率(GPa)	評估	1	1.2	1.4	1.3	1.4	1.9	1.2	1.3
	(MPa)	53	55	35	38	42	53	27	27
	評估	○	○	○	○	○	○	×	×
彎曲量	裂紋、分層	○	○	○	○	○	○	×	×
	樹脂厚度 100 μm (μm)	848	821	960	946	1021	884	946	1549
	樹脂厚度 300 μm (μm)	2990	3010	3600	3757	4910	2871	3691	>5000

【 0159】實施例 1～6 中，即使未含有 (C)～(E) 成分，雖有著程度上的差異，但可確認其亦可得到與上述實施例之同樣結果。

【符號說明】

【 0160】

- A1:垂直線
- A2:垂直線
- B1:直線
- B2:直線
- S1:三角形的面積
- S2:三角形之面積
- P1:交點
- P2:交點
- M1:彎曲強度的最大點
- M2:彎曲強度的最大點

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種樹脂組成物，其中含有(A)環氧樹脂及(B)無機填充材，

作成將樹脂組成物在 150°C 進行60分鐘熱硬化的硬化物之應變(%)作為X軸，將樹脂組成物在 150°C 進行60分鐘熱硬化之硬化物的彎曲強度(MPa)作為Y軸之SS曲線，其中作成具有自彎曲強度的最大點垂直線往X軸為止的垂直線，及自該垂直線與X軸之交點至X軸與Y軸之交點為止的直線之2邊的三角形之情況時，該三角形之面積((最大彎曲強度(MPa) $\times$ 最大彎曲強度中之應變(%))/2)所示韌性值超過30MPa，

(B)成分的每單位表面積中之碳量為 $0.35\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

【請求項2】如請求項1之樹脂組成物，其中將樹脂組成物以 180°C 進行90分鐘熱硬化之硬化物在 245°C 中之彈性率為0.5GPa以上。

【請求項3】如請求項1之樹脂組成物，其中(B)成分的每單位表面積中之碳量為 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

【請求項4】如請求項1之樹脂組成物，其中進一步含有(C)硬化劑。

【請求項5】如請求項4之樹脂組成物，其中(C)成分含有選自胺系硬化劑、氰酸酯系硬化劑及酸酐系硬化劑的1種以上。

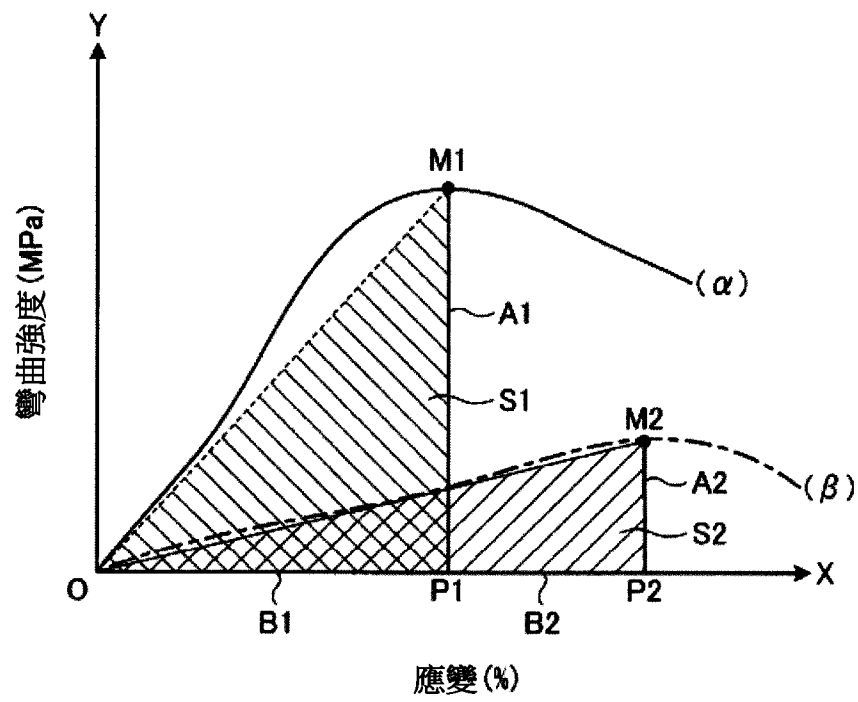
【請求項6】如請求項1之樹脂組成物，其為使用具備面積為 100mm^2 以上的半導體晶片封裝之半導體裝置上。

【請求項7】一種樹脂薄片，其中含有支持體，與設置於該支持體上之以如請求項1～6中任一項之樹脂組成物所形成的樹脂組成物層。

【請求項8】一種半導體晶片封裝，其中含有藉由如請求項1～6中任一項之樹脂組成物的硬化物所形成的硬化物層，與載持於該硬化物層上之半導體晶片。

【請求項9】一種半導體裝置，其中含有如請求項8之半導體晶片封裝。

【發明圖式】



【圖 1】